

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 243611 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **431669**

(22) Data zgłoszenia: **2019.10.30**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.05.04 BUP 09/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.09.18 WUP 38/2023**

(51) MKP:

C08L 63/00 (2006.01)

C08K 5/17 (2006.01)

C08K 5/3445 (2006.01)

C08K 5/49 (2006.01)

C09K 21/10 (2006.01)

C09K 21/12 (2006.01)

-
- (73) Uprawniony z patentu:
**CENTRALNY INSTYTUT OCHRONY PRACY –
PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY,
Warszawa, PL**
- (72) Twórca(-y) wynalazku:
**MACIEJ ADRIAN CELIŃSKI,
Skarżysko-Kamienna, PL
KAMILA SAŁASIŃSKA, Piaseczno, PL**
- (74) Pełnomocnik:
Joanna Bocheńska, Warszawa, PL
-

(54) Tytuł:

Sposób otrzymywania żywic epoksydowych o zmniejszonej emisji dymu

PL 243611 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania żywic epoksydowych o zmniejszonej emisji dymu w procesie palenia.

Na podstawie danych statystycznych KG PSPW ustalono, że liczba pożarów w Polsce w roku 2017 wyniosła 125 892, a łączne straty w mieniu osiągnęły wartość 1 169 414 800 PLN. Ocenia się, iż ilość tego rodzaju zdarzeń na przestrzeni ostatnich 30 lat wzrosła, co jest efektem m.in. powszechnego stosowania łatwopalnych materiałów polimerowych. Istotnym problemem stanowi tu znaczna emisja niebezpiecznych dymów, które wydzielają się podczas termicznego rozkładu i spalania tworzyw sztucznych.

Polimery są materiałami palnymi, a poddane działaniu strumienia ciepła ulegają rozkładowi, wydzielając znaczne ilości produktów gazowych, które w kontakcie z tlenem tworzą palną mieszaninę. W trakcie ich spalania zachodzą procesy chemiczne i fizyczne, tj. przemiany fazowe, degradacja termiczna i emisja dymu, których zajście oraz przebieg zależy od budowy oraz składu tworzywa polimerowego. Procesy towarzyszące spalaniu tworzyw polimerowych zachodzą w trzech fazach, gazowej, pośredniej (mezofazie) i skondensowanej, co znane jest z publikacji A. H. Landrock, *Handbook of Plastics Flammability and Combustion Toxicology*, Publications, Park Ridge, NJ, 1983, F. L. Fire, V. N. Reinhold, *Combustibility of Plastics*, New York, 1991 oraz W. J. Hughes *Fire-Resistant Materials: Research Overview*, Federal Aviation Administration Airport and Aircraft Safety Research and Development Technical Center Atlantic City International Airport, NJ 08405.1996. Z kolei strefa spalania jest obszarem na pograniczu fazy gazowej oraz pośredniej, w którym zachodzą reakcje rodnikowe, ograniczonym przez bogaty w paliwo obszar wewnętrzny i ubogi w paliwo obszar zewnętrzny. Procesy zachodzące w obszarze na granicy gazu i mezofazy wskazują, że paliwa gazowe wytwarzane są stosunkowo wolno (ok. 10–3 m/s) w porównaniu z szybkością palenia się mieszaniny paliwowo-powietrznej (1 m/s), a szybkość tworzenia się fazy lotnej jest czynnikiem warunkującym przebieg procesu, co znane jest z publikacji M. Celiński, *Analiza właściwości pianki poliuretanowej pod względem palności w zależności od składu chemicznego*, Praca zbiorowa pod red. D. Brzezińskiej, *Ochrona przeciwpożarowa budynków produkcyjno-magazynowych*. Wydawnictwo Konferencji 2017.

Z publikacji S. Duquesne, S. Bourbigot, *Char formation and characterization*. In: C. Wilkie, A. Morgan, *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, CRC Press, Boca Raton, 2009, p. 239–260, że reakcje rekombinacji rodników, zwłaszcza przy ograniczonym dostępie tlenu, mogą zapoczątkować proces tworzenia się długich łańcuchów węglowych oraz powstawanie zwęgliny. Tworzenie się zwęgliny jest procesem wieloetapowym obejmującym fragmentację łańcucha, tworzenie sprzężonych wiązań podwójnych, cyklizację, aromatyzację, zespolenie pierścieni aromatycznych, grafityzację itd.

Z chemicznego punktu widzenia zwęglina jest gęsto-usieciowanym, porowatym ciałem stałym zbudowanym z węglowodorów aromatycznych, których uporządkowanie wzrasta wraz ze wzrostem temperatury. Służy ona jako bariera chroniąca materiał przed wpływem zewnętrznego promieniowania cieplnego, a jej formowanie się uznawane jest jako jeden z najważniejszych mechanizmów zachodzących w fazie skondensowanej, który wpływa na hamowanie procesu spalania. Rozmiary i struktura zwęgliny są ściśle powiązane ze składem chemicznym tworzywa polimerowego. Zwęglina może przyjmować postać zwartej, lecz cienkiej powłoki, lub spienionej pod wpływem powstających produktów gazowych struktury. Najbardziej pożądana postać zwęgliny to zwarta struktura o budowie komórkowej, wewnątrz której znajduje się niepalny gaz. Aby uzyskać taką postać, cząsteczki gazu muszą zostać zokludowane wewnątrz pęczniejącej i zastygającej półpłynnej fazy, która po zakończonym procesie tworzy strukturę plastra miodu. Taka struktura zapobiega przedostawaniu się palnych cieczy i par do strefy spalania oraz zapewnia wystarczający gradient temperatury tak, aby utrzymać pozostały materiał poniżej temperatury rozkładu, co opisano w publikacji A. Dasari, A., Z.Z Yu, G.P. Cai, et al.: *Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials*. *Prog. Polym. Sci.* 2013;38(9): 1357–1387.

W przypadku, gdy zwęglina nie posiada struktury komórkowej, a w jej wnętrzu tworzy się system kanałów i szczelin, które umożliwiają wydostawanie się produktów rozkład, proces utleniania wolnorodnikowego w strefie spalania nasila się. Przeprowadzone badania wskazują, że do czynników regulujących tworzenie się odpowiedniej struktury zwęgliny zalicza się m.in. lepkość fazy płynnej, napięcie powierzchniowe na granicy gaz-polimer oraz kinetyka procesu gazyfikacji i sieciowania. Środki ograniczające palność polimerów zgodnie z opisanym mechanizmem określane są jako uniepalniacze spęczniające (ang. intumescent).

Bezhalogenowe środki ograniczające palność, stanowiące przedmiot badań licznych ośrodków badawczo-rozwojowych na całym świecie, to w dużej mierze substancje chemiczne oparte na azocie,

fosforze lub związkach organicznych o wysokiej zawartości pierścieni aromatycznych, które otrzymywane są w wyniku wieloetapowych syntez wymagających stosowania znacznych ilości rozpuszczalników organicznych i innych niebezpiecznych substancji. Dodatkowo podczas ich termicznego rozkładu i spalania zachodzi emisja toksycznych substancji chemicznych tj.: amoniaku, związków z grupy amin i amidów oraz substancji z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, które stanowią trwałe zanieczyszczenia organiczne. W związku z powyższym istnieje niekwestionowana potrzeba znalezienia alternatywnych uniepalniaczy, których produkcja i użytkowanie nie stanowiłyby zagrożenia dla środowiska naturalnego. Nowatorskim pomysłem jest zastosowanie surowców naturalnych pochodzących ze źródeł odnawialnych jako składników środków ograniczających palność i emisję dymu podczas spalania tworzyw polimerowych.

Poniżej przedstawiono przegląd rozwiązań z obszaru ograniczania palności oraz emisji dymu tworzyw polimerowych, w tym przede wszystkim żywic epoksydowych.

W zgłoszeniu US2010224331 A1 z 2014 roku przedstawiono zastosowanie soli fosforanów sacharydów, glicerofosforanów i nieorganicznych polifosforanów jako środków uniepalniających z możliwością zastosowania w żywicy epoksydowej. W wyniku przeprowadzonych badań z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego uzyskano obniżenie szybkości wydzielania ciepła z 711 kW/m² do 510 kW/m² dla żywic epoksydowych zawierających około 15% wag. glicerofosforanu magnezu.

Publikacja WO2011100049A2 opisuje zastosowanie szeregu związków z grupy dioksyfosforyn i fosfolidyn jako środków uniepalniających do zastosowania w żywicy epoksydowej. Z opisu wynika, że zastosowanie około 10% wag. 10-tlenku 9,10-dihydro-9-oksa-10-fosfafenantrenu (DOPO) pozwala na uzyskanie klasy V-0 w teście UL-94.

W patencie US 6,291,626 B1 zaprezentowano nowe środki uniepalniające będące produktami reakcji 10-tlenku 9,10-dihydro-9-oksa-10-fosfafenantrenu (DOPO) i benzochinonu, lub naftalenochinonu, bądź metylobenzochinonu do zastosowania w nowolakowej żywicy epoksydowej. Stwierdzono, że dodatek tych środków w ilości pozwalającej osiągnąć całkowitą ilość fosforu w masie na poziomie przekraczającym 1,8% pozwala na uzyskanie klasy palności V-0 w teście UL-94.

Z kolei w patencie o numerze EP1306400A1 przedstawiono serię mieszanin 2(6-oksydo-6H-dibenzo[c,e][1,2]oksafosfinina-6-yl)-1,4-benzenodiolu i silikonu ograniczających palność żywicy epoksydowej. Najlepsze wyniki uzyskano dla mieszanin zawierających od 2,0 do 3,2% wag. fosforu i od 0,5 do 2,2% wag. silikonu w stosunku do całkowitej masy żywicy. Żywica epoksydowa o takiej zawartości poszczególnych pierwiastków uzyskiwała wartość V-0 w teście UL-94.

W publikacji WO 2016/170122 A1 przedstawiono kompozycje uniepalniające intumescent do zastosowania w żywicy epoksydowej będące mieszaninami melaminy, polifosforanu amonu i pentaerytrytolu, przy czym preferowany skład zawierał 10% wag. melaminy, 30% wag. fosforan amonu oraz 10% wag. pentaerytrytolu. Stwierdzono w trakcie testu płomieniowego przeprowadzonego według postępowania opisanego w dokumencie EN1363-1 (standard ISO 834), że temperatura pieca w trakcie 30 minutowego testu wzrosła do 842°C, co jest zjawiskiem korzystnym.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania utwardzonej żywicy epoksydowej, polegający na tym, że do nieutwardzonej żywicy epoksydowej dodaje się difosforan histydyny w ilości 12–20% wagowych, korzystnie 15% wagowych względem masy utwardzonej żywicy i poddaje procesowi mieszania za pomocą mieszadła wyposażonego w przystawkę próżniową, stosując prędkości obrotowe w zakresie od 3000 do 10000 obr./min. W kolejnym etapie do mieszaniny wprowadza się zmielone łupiny orzecha laskowego o rozmiarze cząstek ≤ 250 μm w ilości 3–5% wagowych, korzystnie 5% wagowych względem masy utwardzonej żywicy i poddaje procesowi mieszania za pomocą mieszadła wyposażonego w przystawkę próżniową, stosując prędkości obrotowe w zakresie od 3000 do 10000 obr./min. Następnie do mieszanki dodaje się aminowy utwardzacz w ilości 40–50% wagowych względem masy nieutwardzonej żywicy, korzystnie będący mieszaniną alkoholu benzyloвого i adduktu izoformono-diaminy (CAS: 2855-13-2) i ponownie poddaje procesowi mieszania za pomocą mieszadła wyposażonego w przystawkę próżniową, stosując prędkości obrotowe w zakresie od 3000 do 5000 obr./min. Następnie żywicę utwardza się i kondycjonuje w temperaturze otoczenia. Całkowita zawartość dwuskładnikowej kompozycji w docelowym tworzywie polimerowym wynosi 15–25% wagowych, korzystnie 20% wagowych.

Ograniczenie palności i emisji dymu z żywicy epoksydowej było efektem wprowadzenia do niej dwuskładnikowej kompozycji substancji składającej się z difosforanu histydyny oraz zmielonych łupin orzecha laskowego o rozmiarze cząstek ≤ 250 μm, umożliwiające powstanie spęczniałej warstwy zwęglenia na powierzchni materiału poddanego oddziaływaniu strumienia ciepła. Tworzenie się spęcznianej

warstwy ochronnej pokrywającej całą powierzchnię materiału ograniczało wnikanie ciepła do jego głębszych warstw i zapobiegało powstawaniu małowcząsteczkowych produktów rozkładu, stanowiących paliwo podtrzymujące proces spalania. Tworząca się zwęglina charakteryzowała się znaczną grubością oraz budową komórkową, dzięki czemu skutecznie ograniczała szybkość uwalniania ciepła, a także uwalnianie produktów niecałkowitego spalania, wchodzących w skład dymu. Pomiedzy składnikami kompozycji niepalniającej wystąpił efekt synergiczny, dzięki któremu ograniczenie emisji dymu w przypadku kompozycji stanowiącej przedmiot wynalazku było większe w porównaniu do efektów osiągniętych przez poszczególne składniki układu, jak również sumarycznego efektu poszczególnych składników tego układu.

Zastosowanie dwuskładnikowej kompozycji substancji składającej się z difosforanu histydyny oraz zmielonych łupin orzecha laskowego o rozmiarze cząstek $\leq 250 \mu\text{m}$ jako układu niepalniącego pozwoliło na jednoczesne i znaczne ograniczenie palności oraz emisji dymu żywicy epoksydowej. Wyniki prowadzonych testów wykazały, że wytworzona w podany sposób żywica epoksydowa, zawierająca dwuskładnikową kompozycję substancji składającą się z difosforanu histydyny oraz zmielonych łupin orzecha laskowego o rozmiarze cząstek $\leq 250 \mu\text{m}$ charakteryzowała się zredukowaną palnością oraz emisją dymu w porównaniu do niemodyfikowanej żywicy epoksydowej. Podobne zależności odnotowano w przypadku żywicy, do której wprowadzono taką samą ilość niepalniacza intumescent. Uzyskane wyniki potwierdziły również ograniczenie palności i emisji dymu w porównaniu do żywicy epoksydowej modyfikowanej tożsamą ilością zmielonych łupin orzecha laskowego o rozmiarze $\leq 250 \mu\text{m}$ oraz emisji dymu w porównaniu do żywicy epoksydowej modyfikowanej taką samą ilością difosforanu histydyny. Poszczególne wyniki badań palności i emisji dymu uzyskane dla kompozycji niepalniającej są w większości przypadków lepsze, zaś w pozostałych na podobnym poziomie, do rezultatów uzyskanych dla niemodyfikowanej żywicy epoksydowej, żywicy zawierającej niepalniacz komercyjny, żywicy zawierającej po jednym składniku kompozycji niepalniającej, a także tożsamą kompozycję niepalniącej, ale przy zastosowaniu innych proporcji jej poszczególnych składników. Przedmiot wynalazku został objaśniony szczegółowo za pomocą przykładów.

Przykład 1

Do nieutwardzonej żywicy epoksydowej dodano difosforan histydyny w ilości 15% wagowych względem masy utwardzonej żywicy i poddano procesowi mieszania za pomocą mieszadła szybkoobrotowego wyposażonego w przystawkę próżniową.

W celu uzyskania właściwej homogenizacji mieszanki stosowano cztery prędkości odpowiadające 3000, 5000, 8000 oraz 10000 obr./min, które aplikowano odpowiednio przez 5, 4, 3 oraz 3 minuty (+15 s). W kolejnym etapie do mieszaniny wprowadzono zmielone łupiny orzecha laskowego o rozmiarze cząstek $\leq 250 \mu\text{m}$ w ilości 5% wagowych względem masy utwardzonej żywicy i poddano procesowi mieszania za pomocą mieszadła szybkoobrotowego wyposażonego w przystawkę próżniową, stosując prędkości odpowiadające 3000, 5000, 8000 oraz 10000 obr./min, które aplikowano odpowiednio przez 5, 4, 3 oraz 3 minuty (± 15 s). Następnie do mieszanki dodano utwardzacz aminowy będący mieszaniną alkoholu benzyłowego i adduktu izoformono-diaminy (CAS: 2855-13-2) w ilości 50% wagowych względem masy nieutwardzonej żywicy i ponownie poddano procesowi mieszania za pomocą mieszadła wyposażonego w przystawkę próżniową, stosując prędkości odpowiadające 3000 i 5000 obr./min, które aplikowano odpowiednio przez 1 oraz 0,5 minuty (± 15 s). Następnie żywicę utwardzano i kondycjonowano w temperaturze otoczenia przez łączny okres czasu wynoszący 14 dni.

Przygotowane materiały w postaci próbek o określonych wymiarach poddano badaniom palności i emisji dymu, wykorzystując do tego kalorymetr stożkowy firmy Fire Testing Technology Ltd. (sposób postępowania wg ISO 5660, gęstość promieniowania cieplnego 35 kW/m^2), który umożliwia wyznaczenie parametrów kluczowych z punktu widzenia ochrony przeciwpożarowej tj.: maksymalnej wartości szybkości wydzielania ciepła (peak Heat Release Rate, pHRR) i całkowitej ilości wydzielonego ciepła (Total Heat Release, THR), efektywnego ciepła spalania (Effective Heat of Combustion), jak również wykorzystywanego do prognozowania o możliwości rozwoju pożaru w warunkach pełnej skali maksymalnego średniego współczynnika emisji ciepła (Maximum Average Rate of Heat Emission, MARHE). Emisja dymu natomiast została oceniona za pomocą parametrów takich jak powierzchnia ekstynkcji właściwej (Specific Extinction Area, SEA) oraz całkowita ilość wydzielonego dymu (Total Smoke Release, TSR).

Tabela 1

pHRR, kW/m ²	THR, MJ/m ²	MARHE, kW/m ²	EHC MJ/kg	SEA, m ² /kg	TSR, m ² /m ²
169,2 (13)	34,6 (4)	88,5 (7)	16,8 (3)	434,5 (30)	899,2 (118)

W nawiasach podano wartości odchylenia standardowego

Przykład 2

W przedstawionym przykładzie porównawczym zastosowano tożsamą żywicę epoksydową i podobną technikę wytwarzania materiałów. Niniejszy przykład stanowi niemodyfikowana żywica, a przedstawienie wyników badań palności i emisji dymu miało za zadanie pokazanie wpływu opracowanego środka uniepalniającego na palność i dymotwórczość tego polimeru.

Do nieutwardzonej żywicy epoksydowej dodano utwardzacz aminowy będący mieszaniną alkoholu benzyloвого i adduktu izoformono-diaminy (CAS: 2855-13-2) w ilości 50% wagowych względem masy nieutwardzonej żywicy i poddano procesowi mieszania za pomocą mieszadła wyposażonego w przystawkę próżniową, stosując prędkości odpowiadające 3000 i 5000 obr./min, które aplikowano odpowiednio przez 1 oraz 0,5 minuty (± 15 s). Następnie żywicę utwardzano i kondycjonowano w temperaturze otoczenia przez łączny okres czasu wynoszący 14 dni.

Przygotowane materiały w postaci próbek o określonych wymiarach poddano badaniom palności i emisji dymu, wykorzystując do tego kalorymetr stożkowy firmy Fire Testing Technology Ltd. (sposób postępowania wg ISO 5660, gęstość promieniowania cieplnego 35 kW/m²), który umożliwia wyznaczenie parametrów kluczowych z punktu widzenia ochrony przeciwpożarowej tj.: maksymalnej wartości szybkości wydzielania ciepła (peak Heat Release Rate, pHRR) i całkowitej ilości wydzielonego ciepła (Total Heat Release, THR), efektywnego ciepła spalania (Effective Heat of Combustion), jak również wykorzystywanego do prognozowania o możliwości rozwoju pożaru w warunkach pełnej skali maksymalnego średniego współczynnika emisji ciepła (Maximum Average Rate of Heat Emission, MARHE). Emisja dymu natomiast została oceniona za pomocą parametrów takich jak powierzchnia ekstynkcji właściwej (Specific Extinction Area, SEA) oraz całkowita ilość wydzielonego dymu (Total Smoke Release, TSR).

Tabela 2

pHRR, kW/m ²	THR, MJ/m ²	MARHE, kW/m ²	EHC MJ/kg	SEA, m ² /kg	TSR, m ² /m ²
1062,6 (83)	113,8 (1)	419,8 (16)	26,0 (0)	828,7 (26)	3626,3 (125)

W nawiasach podano wartości odchylenia standardowego

Przykład 3

W przedstawionym przykładzie porównawczym zastosowano tożsamą żywicę epoksydową i podobną metodę wytwarzania materiałów, a także całkowity udział substancji ograniczających palność i emisję dymu, który wyniósł 20% względem masy utwardzonej żywicy. Zmianie podlegał natomiast rodzaj użytego środka uniepalniającego, który w podanym przykładzie stanowi popularny komercyjny uniepalniacz intumscent.

Do nieutwardzonej żywicy epoksydowej dodano polifosforanu amonu (CAS: 68333-79-9) w ilości 20% wagowych względem masy utwardzonej żywicy i poddano procesowi mieszania za pomocą mieszadła szybkoobrotowego wyposażonego w przystawkę próżniową. W celu uzyskania właściwej homogenizacji mieszanki stosowano cztery prędkości odpowiadające 3000, 5000, 8000 oraz 10000 obr./min, które aplikowano odpowiednio przez 5, 4, 3 oraz 3 minuty (± 15 s). Następnie do mieszanki dodano utwardzacz aminowy będący mieszaniną alkoholu benzyloвого i adduktu izoformono-diaminy (CAS: 2855-13-2) w ilości 50% wagowych względem masy nieutwardzonej żywicy i ponownie poddano procesowi mieszania za pomocą mieszadła wyposażonego w przystawkę próżniową, stosując prędkości odpowiadające 3000 i 5000 obr./min, które aplikowano odpowiednio przez 1 oraz 0,5 minuty

(± 15 s). Następnie żywicę utwardzano i kondycjonowano w temperaturze otoczenia przez łączny okres czasu wynoszący 14 dni.

Przygotowane materiały w postaci próbek o określonych wymiarach poddano badaniom palności i emisji dymu, wykorzystując do tego kalorymetr stożkowy firmy Fire Testing Technology Ltd. (sposób postępowania wg ISO 5660, gęstość promieniowania cieplnego 35 kW/m^2), który umożliwia wyznaczenie parametrów kluczowych z punktu widzenia ochrony przeciwpożarowej tj.: maksymalnej wartości szybkości wydzielania ciepła (peak Heat Release Rate, pHRR) i całkowitej ilości wydzielonego ciepła (Total Heat Release, THR), efektywnego ciepła spalania (Effective Heat of Combustion), jak również wykorzystywanego do prognozowania o możliwości rozwoju pożaru w warunkach pełnej skali maksymalnego średniego współczynnika emisji ciepła (Maximum Average Rate of Heat Emission, MARHE). Emisja dymu natomiast została oceniona za pomocą parametrów takich jak powierzchnia ekstynkcji właściwej (Specific Extinction Area, SEA) oraz całkowita ilość wydzielonego dymu (Total Smoke Release, TSR).

Tabela 3

pHRR, kW/m^2	THR, MJ/m^2	MARHE, kW/m^2	EHC MJ/kg	SEA, m^2/kg	TSR, m^2/m^2
262,2 (16)	53,0 (3)	129,2 (8)	20,5 (0)	642,6 (39)	1626,9 (118)

W nawiasach podano wartości odchylenia standardowego

Przykład 4

W przedstawionym przykładzie porównawczym zastosowano tożsamą żywicę epoksydową i podobną metodę wytwarzania materiałów, a także całkowity udział substancji modyfikującej, który wyniósł 20% względem masy utwardzonej żywicy. Zmianie podlegał natomiast rodzaj użytej substancji, którą w podanym przykładzie stanowiły zmielone łupiny orzecha laskowego o rozmiarze cząstek $\leq 250 \mu\text{m}$.

Do nieutwardzonej żywicy epoksydowej dodano zmielone łupiny orzecha laskowego o rozmiarze cząstek $\leq 250 \mu\text{m}$ w ilości 5% wagowych względem masy utwardzonej żywicy i poddano procesowi mieszania za pomocą mieszadła szybkoobrotowego wyposażonego w przystawkę próżniową, stosując prędkości odpowiadające 3000, 5000, 8000 oraz 10000 obr./min, które aplikowano odpowiednio przez 5, 4, 3 oraz 3 minuty (± 15 s). Następnie do mieszanki dodano utwardzacz aminowy będący mieszaniną alkoholu benzyłowego i adduktu izoformono-diaminy (CAS 2855-13-2) w ilości 50% wagowych względem masy nieutwardzonej żywicy i ponownie poddano procesowi mieszania za pomocą mieszadła wyposażonego w przystawkę próżniową, stosując prędkości odpowiadające 3000 i 5000 obr./min, które aplikowano odpowiednio przez 1 oraz 0,5 minuty (± 15 s). Następnie żywicę utwardzano i kondycjonowano w temperaturze otoczenia przez łączny okres czasu wynoszący 14 dni.

Przygotowane materiały w postaci próbek o określonych wymiarach poddano badaniom palności i emisji dymu, wykorzystując do tego kalorymetr stożkowy firmy Fire Testing Technology Ltd. (sposób postępowania wg ISO 5660, gęstość promieniowania cieplnego 35 kW/m^2), który umożliwia wyznaczenie parametrów kluczowych z punktu widzenia ochrony przeciwpożarowej tj. maksymalnej wartości szybkości wydzielania ciepła (peak Heat Release Rate, pHRR) i całkowitej ilości wydzielonego ciepła (Total Heat Release, THR), efektywnego ciepła spalania (Effective Heat of Combustion), jak również wykorzystywanego do prognozowania o możliwości rozwoju pożaru w warunkach pełnej skali maksymalnego średniego współczynnika emisji ciepła (Maximum Average Rate of Heat Emission, MARHE). Emisja dymu natomiast została oceniona za pomocą parametrów takich jak powierzchnia ekstynkcji właściwej (Specific Extinction Area, SEA) oraz całkowita ilość wydzielonego dymu (Total Smoke Release, TSR).

Tabela 4

pHRR, kW/m^2	THR, MJ/m^2	MARHE, kW/m^2	EHC MJ/kg	SEA, m^2/kg	TSR, m^2/m^2
729 (25)	105,6 (1)	402,1 (29)	24,3 (0)	636,5 (16)	2767,7 (69)

W nawiasach podano wartości odchylenia standardowego

Przykład 5

W przedstawionym przykładzie porównawczym zastosowano tożsamą żywicę epoksydową i podobną metodę wytwarzania materiałów, a także całkowity udział substancji modyfikującej, który wyniósł 20% względem masy utwardzonej żywicy. Zmianie podlegał natomiast rodzaj użytej substancji, którą w podanym przykładzie stanowił difosforan histydyny.

Do nieutwardzonej żywicy epoksydowej dodano difosforan histydyny w ilości 20% wagowych względem masy utwardzonej żywicy i poddano procesowi mieszania za pomocą mieszadła szybkoobrotowego wyposażonego w przystawkę próżniową. W celu uzyskania właściwej homogenizacji mieszanki stosowano cztery prędkości odpowiadające 3000, 5000, 8000 oraz 10000 obr./min, które aplikowano odpowiednio przez 5, 4, 3 oraz 3 minuty (+15 s). Następnie do mieszanki dodano utwardzacz aminowy będący mieszaniną alkoholu benzyłowego i adduktu izoformono-diaminy (CAS: 2855-13-2) w ilości 50% wagowych względem masy nieutwardzonej żywicy i ponownie poddano procesowi mieszania za pomocą mieszadła wyposażonego w przystawkę próżniową, stosując prędkości odpowiadające 3000 i 5000 obr./min, które aplikowano odpowiednio przez 1 oraz 0,5 minuty (± 15 s). Następnie żywicę utwardzano i kondycjonowano w temperaturze otoczenia przez łączny okres czasu wynoszący 14 dni.

Przygotowane materiały w postaci próbek o określonych wymiarach poddano badaniom palności i emisji dymu, wykorzystując do tego kalorymetr stożkowy firmy Fire Testing Technology Ltd. (sposób postępowania wg ISO 5660, gęstość promieniowania cieplnego 35 kW/m²), który umożliwia wyznaczenie parametrów kluczowych z punktu widzenia ochrony przeciwpożarowej tj.: maksymalnej wartości szybkości wydzielania ciepła (peak Heat Release Rate, pHRR) i całkowitej ilości wydzielonego ciepła (Total Heat Release, THR), efektywnego ciepła spalania (Effective Heat of Combustion), jak również wykorzystywanego do prognozowania o możliwości rozwoju pożaru w warunkach pełnej skali maksymalnego średniego współczynnika emisji ciepła (Maximum Average Rate of Heat Emission, MARHE). Emisja dymu natomiast została oceniona za pomocą parametrów takich jak powierzchnia ekstynkcji właściwej (Specific Extinction Area, SEA) oraz całkowita ilość wydzielonego dymu (Total Smoke Release, TSR).

Tabela 5

pHRR, kW/m ²	THR, MJ/m ²	MARHE, kW/m ²	EHC MJ/kg	SEA, m ² /kg	TSR, m ² /m ²
166,2 (21)	36,9 (1)	89,7 (8)	16,8 (1)	458,7 (44)	1016,0 (162)

W nawiasach podano wartości odchylenia standardowego

Przykład 6

W przedstawionym przykładzie porównawczym zastosowano tożsamą żywicę epoksydową i metodę wytwarzania materiałów, a także rodzaj i całkowity udział wprowadzanych substancji, który wyniósł 20% względem masy utwardzonej żywicy. Zmianie podlegał natomiast udział poszczególnych substancji w kompozycji uniepalniającej.

Do nieutwardzonej żywicy epoksydowej dodano difosforan histydyny w ilości 5% wagowych względem masy utwardzonej żywicy i poddano procesowi mieszania za pomocą mieszadła szybkoobrotowego wyposażonego w przystawkę próżniową. W celu uzyskania właściwej homogenizacji mieszanki stosowano cztery prędkości odpowiadające 3000, 5000, 8000 oraz 10000 obr./min, które aplikowano odpowiednio przez 5, 4, 3 oraz 3 minuty (± 15 s). W kolejnym etapie do mieszaniny wprowadzono zmielone łupiny orzecha laskowego o rozmiarze cząstek ≤ 250 μm w ilości 15% wagowych względem masy utwardzonej żywicy i poddano procesowi mieszania za pomocą mieszadła szybkoobrotowego wyposażonego w przystawkę próżniową, stosując prędkości odpowiadające 3000, 5000, 8000 oraz 10000 obr./min, które aplikowano odpowiednio przez 5, 4, 3 oraz 3 minuty (± 15 s). Następnie do mieszanki dodano utwardzacz aminowy będący mieszaniną alkoholu benzyłowego i adduktu izoformono-diaminy (CAS 2855-13-2) w ilości 50% wagowych względem masy nieutwardzonej żywicy i ponownie poddano procesowi mieszania za pomocą mieszadła wyposażonego w przystawkę próżniową, stosując prędkości odpowiadające 3000 i 5000 obr./min, które aplikowano odpowiednio przez 1 oraz 0,5 minuty (± 15 s). Następnie żywicę utwardzano i kondycjonowano w temperaturze otoczenia przez łączny okres czasu wynoszący 14 dni.

Przygotowane materiały w postaci próbek o określonych wymiarach poddano badaniom palności i emisji dymu, wykorzystując do tego kalorymetr stożkowy firmy Fire Testing Technology Ltd. (sposób postępowania wg ISO 5660, gęstość promieniowania cieplnego 35 kW/m^2), który umożliwia wyznaczenie parametrów kluczowych z punktu widzenia ochrony przeciwpożarowej tj.: maksymalnej wartości szybkości wydzielania ciepła (peak Heat Release Rate, pHRR) i całkowitej ilości wydzielonego ciepła (Total Heat Release, THR), efektywnego ciepła spalania (Effective Heat of Combustion), jak również wykorzystywanego do prognozowania o możliwości rozwoju pożaru w warunkach pełnej skali maksymalnego średniego współczynnika emisji ciepła (Maximum Average Rate of Heat Emission, MARHE). Emisja dymu natomiast została oceniona za pomocą parametrów takich jak powierzchnia ekstynkcji właściwej (Specific Extinction Area, SEA) oraz całkowita ilość wydzielonego dymu (Total Smoke Release, TSR).

Tabela 6

pHRR, kW/m^2	THR, MJ/m^2	MARHE, kW/m^2	EHC MJ/kg	SEA, m^2/kg	TSR, m^2/m^2
577,3 (95)	80,4 (2)	305,3 (22)	20,6 (0)	624,3 (24)	2440,5 (86)

W nawiasach podano wartości odchylenia standardowego

Przykład 7

W przedstawionym przykładzie porównawczym zastosowano tożsamą żywicę epoksydową i metodę wytwarzania materiałów, a także rodzaj i całkowity udział wprowadzanych substancji, który wyniósł 20% względem masy utwardzonej żywicy. Zmianie podlegał natomiast udział poszczególnych substancji w kompozycji niepalniającej.

Do nieutwardzonej żywicy epoksydowej dodano difosforan histydyny w ilości 10% wagowych względem masy utwardzonej żywicy i poddano procesowi mieszania za pomocą mieszadła szybkoobrotowego wyposażonego w przystawkę próżniową. W celu uzyskania właściwej homogenizacji mieszanki stosowano cztery prędkości odpowiadające 3000, 5000, 8000 oraz 10000 obr./min, które aplikowano odpowiednio przez 5, 4, 3 oraz 3 minuty ($\pm 15 \text{ s}$). W kolejnym etapie do mieszaniny wprowadzono zmielone łupiny orzecha laskowego o rozmiarze cząstek $\leq 250 \mu\text{m}$ w ilości 10% wagowych względem masy utwardzonej żywicy i poddano procesowi mieszania za pomocą mieszadła szybkoobrotowego wyposażonego w przystawkę próżniową, stosując prędkości odpowiadające 3000, 5000, 8000 oraz 10000 obr./min, które aplikowano odpowiednio przez 5, 4, 3 oraz 3 minuty ($\pm 15 \text{ s}$). Następnie do mieszanki dodano utwardzacz aminowy będący mieszaniną alkoholu benzyłowego i adduktu izofofono-diaminy (CAS: 2855-13-2) w ilości 50% wagowych względem masy nieutwardzonej żywicy i ponownie poddano procesowi mieszania za pomocą mieszadła wyposażonego w przystawkę próżniową, stosując prędkości odpowiadające 3000 i 5000 obr./min, które aplikowano odpowiednio przez 1 oraz 0,5 minuty ($\pm 15 \text{ s}$). Następnie żywicę utwardzano i kondycjonowano w temperaturze otoczenia przez łączny okres czasu wynoszący 14 dni.

Przygotowane materiały w postaci próbek o określonych wymiarach poddano badaniom palności i emisji dymu, wykorzystując do tego kalorymetr stożkowy firmy Fire Testing Technology Ltd. (sposób postępowania wg ISO 5660, gęstość promieniowania cieplnego 35 kW/m^2), który umożliwia wyznaczenie parametrów kluczowych z punktu widzenia ochrony przeciwpożarowej tj.: maksymalnej wartości szybkości wydzielania ciepła (peak Heat Release Rate, pHRR) i całkowitej ilości wydzielonego ciepła (Total Heat Release, THR), efektywnego ciepła spalania (Effective Heat of Combustion), jak również wykorzystywanego do prognozowania o możliwości rozwoju pożaru w warunkach pełnej skali maksymalnego średniego współczynnika emisji ciepła (Maximum Average Rate of Heat Emission, MARHE). Emisja dymu natomiast została oceniona za pomocą parametrów takich jak powierzchnia ekstynkcji właściwej (Specific Extinction Area, SEA) oraz całkowita ilość wydzielonego dymu (Total Smoke Release, TSR).

Tabela 7

pHRR, kW/m ²	THR, MJ/m ²	MARHE, kW/m ²	EHC MJ/kg	SEA, m ² /kg	TSR, m ² /m ²
281 (35)	50,5 (9)	145,8 (9)	19,1 (1)	461,2 (11)	1237,9 (197)

W nawiasach podano wartości odchylenia standardowego

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania żywic epoksydowych o zmniejszonej emisji dymu, **znamienny tym**, że do nieutwardzonej żywicy epoksydowej dodaje się difosforan histydyny w ilości 12–20% wagowych względem masy utwardzonej żywicy i poddaje procesowi mieszania za pomocą mieszadła wyposażonego w przystawkę próżniową, stosując prędkości obrotowe w zakresie od 3000 do 10000 obr./min, a w kolejnym etapie do mieszaniny wprowadza się zmielone łupiny orzecha laskowego o rozmiarze cząstek $\leq 250 \mu\text{m}$ w ilości 3–5% wagowych względem masy utwardzonej żywicy i poddaje procesowi mieszania za pomocą mieszadła wyposażonego w przystawkę próżniową, stosując prędkości obrotowe w zakresie od 3000 do 10000 obr./min, po czym do mieszanki dodaje się aminowy utwardzacz w ilości 40–50% wagowych względem masy nieutwardzonej żywicy i ponownie poddaje procesowi mieszania za pomocą mieszadła wyposażonego w przystawkę próżniową, stosując prędkości obrotowe w zakresie od 3000 do 5000 obr./min, a następnie żywicę utwardza się i kondycjonuje w temperaturze otoczenia, przy czym całkowita zawartość difosforanu histydyny i łupin orzecha laskowego w docelowym tworzywie polimerowym wynosi 15–25% wagowych.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się difosforan histydyny w ilości 15% wagowych względem masy utwardzonej żywicy.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się łupiny orzecha laskowego o rozmiarze cząstek $\leq 250 \mu\text{m}$ w ilości 5% wagowych względem masy utwardzonej żywicy.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako aminowy utwardzacz stosuje się mieszaninę alkoholu benzyloвого i adduktu izoformono-diaminy.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że całkowita zawartość difosforanu histydyny i łupin orzecha laskowego w docelowym tworzywie polimerowym wynosi 20% wagowych.