

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **235956**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **413710**

(22) Data zgłoszenia: **28.08.2015**

(51) Int.Cl.

C09D 5/26 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

(54) **Sposób modyfikacji nanonapełniaczy węglowych do farby termochronnej,
farba termochronna do podłoży stalowych oraz sposób wytwarzania
farby termochronnej**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

13.03.2017 BUP 06/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

16.11.2020 WUP 18/20

(73) Uprawniony z patentu:

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,
Szczecin, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**KRZYSZTOF KOWALCZYK, Szczecin, PL
TADEUSZ SPYCHAJ, Szczecin, PL
MICHAŁ TOMCZYK, Jastrowie, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Renata Zawadzka

PL 235956 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikacji nanonapełniaczy węglowych farba termochronna do podłoży stalowych zawierająca modyfikowany nanonapełniacz węglowy oraz sposób otrzymywania farby termochronnej do podłoży stalowych zawierającej modyfikowany nanonapełniacz węglowy.

Czas na ewakuację osób i mienia z płonącego budynku (przed jego zawaleniem) wynika zazwyczaj z szybkości nagrzewania się stalowych elementów konstrukcyjnych obiektu. Osiągnięcie temperatury krytycznej elementów stalowych, powyżej której tracą one pierwotną wytrzymałość i sprężystość, można opóźnić stosując ich izolację termiczną. Do najczęściej stosowanych metod ochrony przed nagrzewaniem zaliczamy farby termochronne, które pęcznią w warunkach pożaru. Wytworzona warstwa spieniona chroni podłoże przed wpływem ciepła przez ściśle określony czas. Wydłużenie tego czasu nawet o parę minut może skutkować zmniejszeniem ilości ofiar i szkód w mieniu spowodowanych pożarem.

Termochronne farby pęczniące bazują na substancjach błonotwórczych termoplastycznych i reaktywnych (duroplastycznych) oraz trzech podstawowych komponentach:

- składniku/składnikach stanowiących źródło węgla (najczęściej pentaerytryt);
- składniku/składnikach stanowiących źródło kwasu (środek odwadniający; najczęściej polifosforan amonu);
- składniku/składnikach pełniących funkcję poroforu (najczęściej melamina).

Wszystkie te składniki w podwyższonej temperaturze ($>200^{\circ}\text{C}$) reagują tworząc termochronną warstwę spienionego karbonizatu. Skład tego typu farb termochronnych opisano w wielu patentach, np. WO2015073229, CN104277634, CN104231802, CN103305048, PL175344.

Właściwości (m.in. mechaniczne) farb można poprawić stosując napełniacze nanocząstkowe. Korzystny wpływ dodatku krzemionki nanocząstkowej opisano w patencie US9034221, zaś w patencie US8173734 przedstawiono farby modyfikowane nanorurkami węglowymi wytworzonymi na nośniku glinkowym. Jakkolwiek nanonapełniacze węglowe, np. nanorurki węglowe lub grafen powodują podwyższenie odporności termicznej litych polimerowych materiałów termo- i duroplastycznych (US2011/0095244, CN103012953, CN103724789, US8586665) to bezpośrednie wprowadzenie tego typu napełniaczy do powłok pęczniących może negatywnie wpłynąć na ich cechy termochronne. Prawdopodobnie jest to spowodowane podwyższeniem lepkości substancji błonotwórczej w temperaturze karbonizacji powłoki co utrudnia jej efektywne spienienie. Można tego uniknąć stosując specjalną metodę modyfikacji nanonapełniaczy węglowych.

Sposób modyfikacji nanonapełniaczy węglowych do farby termochronnej, według wynalazku charakteryzuje się tym, że w procesie modyfikacji jako substancję modyfikującą stosuje się stosuje się stale oligoalkohole i/lub polialkohole w ilości od 2 części wagowych do 400 części wagowych w przeliczeniu na 1 część wagową nanonapełniacza węglowego w postaci nanorurek węglowych i/lub grafenu i/lub sadzy i/lub grafitu. Proces modyfikacji prowadzi się susząc zawiesinę nanonapełniacza węglowego w roztworze wodnym lub wodno-alkoholowym substancji modyfikującej lub ochładzając mieszaninę nanonapełniacza węglowego i stopionej substancji modyfikującej.

Jako stale oligoalkohole stosuje się na przykład erytryt, trimetylolopropan, pentaerytryt, dipentaerytryt, tripentaerytryt i ich pochodne, a jako polialkohole na przykład polialkohol winylowy, skrobia i ich pochodne. Korzystnie proces modyfikacji, z wykorzystaniem stopionej substancji modyfikującej, prowadzi się z użyciem wytłaczarki.

Farba termochronna do podłoży stalowych, zawierająca polimerową substancję błonotwórczą termoplastyczną i/lub duroplastyczną oraz porofor, substancję odwadniającą oraz napełniacze i/lub pigmenty i/lub plastyfikatory i/lub współrozpuszczalniki i/lub odpieniacze i/lub sykatywy i/lub uniepalniacze, charakteryzuje się tym, że zawiera nanonapełniacz węglowy w postaci nanorurek węglowych i/lub grafenu i/lub sadzy i/lub grafitu, w ilości od 0,025 części wagowych do 5 części wagowych w przeliczeniu na 100 części wagowych suchej masy pozostałych składników farby, modyfikowany substancją modyfikującą w postaci stałych oligoalkoholi i/lub polialkoholi, w ilości od 2 części wagowych do 400 części wagowych w przeliczeniu na 1 część wagową nanonapełniacza węglowego.

Farba zawiera porofor w postaci związków azotu i substancję odwadniającą w postaci pochodnych kwasu fosforowego i/lub kwasu siarkowego i/lub kwasu borowego, w ilości od 10% wagowych do 80% wagowych suchej masy farby. Związki azotu to na przykład melamina i/lub jej pochodne i/lub dicyjanodiamid i/lub guanidyna i/lub mocznik i/lub glicyna.

Pochodna kwasu fosforowego to np. fosforan amonu, polifosforan amonu, fosforan mocznika, fosforan melaminy.

Farba zawiera napełniacze i/lub pigmenty naturalne i/lub syntetyczne, takie jak fosforany metali, krzemionkę i krzemiany, dwutlenek tytanu, tlenek glinu, wodorotlenek glinu, tlenek cynku, tlenki żelaza, węglan wapnia, talk, kaolin, mika, siarczan baru, boran cynku, boran sodu, w ilości od 0,1% wagowych do 50% wagowych suchej masy farby.

Sposób wytwarzania farby termochronnej do podłoża stalowych, według wynalazku, polegający na łączeniu polimerowej substancji błonotwórczej termoplastycznej i/lub duroplastycznej z poroforem, substancją odwadniającą oraz napełniaczami i/lub pigmentami i/lub plastyfikatorami i/lub współrozpuszczalnikami i/lub odpieniaczami i/lub sykatywy i/lub uniepalniaczami, charakteryzuje się tym, że stosuje się nanonapełniacz węglowy w postaci nanorurek węglowych i/lub grafenu i/lub sadzy i/lub grafitu, w ilości od 0,025 części wagowych do 5 części wagowych w przeliczeniu na 100 części wagowych suchej masy pozostałych składników farby, modyfikowany substancją modyfikującą w postaci stałych oligoalkoholi i/lub polialkoholi, którą w procesie modyfikacji stosuje się w ilości od 2 części wagowych do 400 części wagowych w przeliczeniu na 1 część wagową nanonapełniacza węglowego.

Jako stałe oligoalkohole stosuje się na przykład erytryt, trimetylopropan, pentaerytryt, dipentaerytryt, tripentaerytryt i ich pochodne, a jako polialkohole na przykład polialkohol winylowy, skrobia i ich pochodne.

Nanonapełniacz węglowy dysperguje się w obecności wszystkich składników farby lub wprowadza się go w postaci mieszaniny z wybranym lub wybranymi składnikami farby.

Jako porofor stosuje się związek azotu, a jako substancję odwadniającą stosuje się pochodną kwasu fosforowego i/lub kwasu siarkowego i/lub kwasu borowego. Stosuje się porofor i substancję odwadniającą w ilości od 10% wagowych do 80% wagowych suchej masy farby. Jako porofor stosuje się związki azotu takie jak melaminę i/lub jej pochodne i/lub dicyjanodiamid i/lub guanidynę i/lub mocznik i/lub glicynę. Korzystnie jako porofor stosuje się melaminę. Jako pochodne kwasu fosforowego (np. fosforan amonu, polifosforan amonu, fosforan mocznika, fosforan melaminy).

Jako napełniacze i/lub pigmenty naturalne i/lub syntetyczne stosuje się fosforany metali (np. glinu, wapnia, cynku, magnezu, krzemu, baru, ołowiu i/lub strontu), krzemionkę i krzemiany, dwutlenek tytanu, tlenek glinu, wodorotlenek glinu, tlenek cynku, tlenki żelaza, węglan wapnia, talk, kaolin, mika, siarczan baru, boran cynku, boran sodu, w ilości od 0,1% wagowych do 50% wagowych suchej masy farby.

Jako substancję błonotwórczą farby termochronnej stosuje się polimerowe substancje błonotwórcze termoplastyczne [poli(octan winylu) i jego pochodne, poliakrylany, kopolimery styrenu, kopolimery akrylonitrylu, poliestry nasycone, poliuretany termoplastyczne] i/lub duroplastyczne (epoksydowe, poliuretanowe, akrylowo-poliuretanowe, poliestrowe, schnące oksydacyjnie alkidy i ich pochodne). Korzystne jest, aby farba zawierała jako substancję błonotwórczą polioctanu winylu lub żywicę epoksydową sieciowaną aminami.

Wynalazek opisany jest w przykładach wykonania, w których przedstawiono skład, sposób otrzymywania oraz właściwości termochronne farb zawierających nanonapełniacz węglowy modyfikowany według wynalazku. Dodatkowo w celach porównawczych przedstawiono przykłady odniesienia dotyczące farb zawierających nanonapełniacz węglowy niemodyfikowany metodą wg wynalazku (Przykłady 5 i 9) oraz dotyczące farb niezawierających nanonapełniacza węglowego (Przykłady 6, 10, 12, 14 i 16).

Przykład 1

Modyfikacja nanorurek węglowych za pomocą pentaerytrytu.

Mieszaninę 100 g pentaerytrytu i 383 g wodnej zawiesiny zawierającej 10 g nanorurek węglowych ogrzano do temperatury 80°C i mieszano do momentu rozpuszczenia pentaerytrytu. Następnie układ ciągle mieszając ochłodzono do temperatury otoczenia po czym wysuszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 40°C. Uzyskany produkt zmielono i przesiano przez sito o wymiarze oczek 45 µm.

Przygotowanie farby termochronnej.

Farbę termochronną, zawierającą termoplastyczną substancję błonotwórczą i nanorurki węglowe modyfikowane pentaerytrytem, przygotowano poprzez zmieszanie w disolwerze następujących składników:

- roztwór poli(octanu winylu) w octanie butylu – 47,6 g;
- dyspergator BYK 108 – 2,8 g;
- odpieniacz BYK 066N – 0,2 g;
- biel tytanowa – 3,3 g;
- polifosforan amonu – 27,3 g;
- pentaerytryt – 2,2 g;

- melamina – 13,6 g;
- produkt modyfikacji nanorurek węglowych pentaerytrytem – 7,6 g.

Gotową farbę naniesiono na płytkę stalową regulowanym aplikatorem szczelinowym uzyskując po wyschnięciu powłokę o grubości 1 mm i zawartości ok. 1 cz. wag. nanorurek węglowych/100 cz. wag. pozostałych składników powłoki. Cechy termochronne powłoki przebadano z wykorzystaniem pieca ogrzewanego zgodnie z krzywą dla pożaru celulozowego (wg PN-EN 1991-1-2:2006). W trakcie badania monitorowano czas niezbędny do osiągnięcia przez płytkę stalową temperatury rzędu 450°C. Wyniki badań temperaturowych oraz stopień spęczenia powłoki przedstawiono w tabeli 1.

Przykład 2

Modyfikacja nanorurek węglowych za pomocą pentaerytrytu.

Mieszaninę 50 g pentaerytrytu i 833 g wodnej zawiesiny zawierającej 25 g nanorurek węglowych ogrzano do temperatury 80°C i mieszano do momentu rozpuszczenia pentaerytrytu. Następnie układ mieszając ochłodzono do temperatury otoczenia po czym wysuszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 40°C. Uzyskany produkt zmielono i przesiano przez sito o wymiarze oczek 45 µm.

Przygotowanie farby termochronnej.

Farbę termochronną, zawierającą termoplastyczną substancją błonotwórczą i nanorurki węglowe modyfikowane pentaerytrytem, przygotowano poprzez zmieszanie w disolwerze następujących składników:

- roztwór poli(octanu winylu) w octanie butylu – 48,3 g;
- dyspergator BYK 108 – 2,8 g;
- odpieniacz BYK 066N – 0,2 g;
- biel tytanowa – 3,3 g;
- polifosforan amonu – 27,3 g;
- pentaerytryt – 4,9 g;
- melamina – 13,6 g;
- produkt modyfikacji nanorurek węglowych pentaerytrytem – 6,2 g.

Gotową farbę naniesiono na płytkę stalową regulowanym aplikatorem szczelinowym uzyskując po wyschnięciu powłokę o grubości 1 mm i zawartości ok. 3 cz. wag. nanorurek węglowych/100 cz. wag. pozostałych składników powłoki. Wyniki badań termochronności i stopnia spęczenia powłok (określonych jak w Przykładzie 1) przedstawiono w tabeli 1.

Przykład 3

Modyfikacja grafenu za pomocą pentaerytrytu

Mieszaninę 25 g pentaerytrytu i 250 g wodnej zawiesiny zawierającej 2,5 g grafenu ogrzano do temperatury 80°C i mieszano do momentu rozpuszczenia pentaerytrytu. Następnie układ mieszając ochłodzono do temperatury otoczenia po czym wysuszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 40°C. Uzyskany produkt zmielono i przesiano przez sito o wymiarze oczek 45 µm.

Przygotowanie farby termochronnej.

Farbę termochronną, zawierającą termoplastyczną substancją błonotwórczą i grafen modyfikowany pentaerytrytem, przygotowano poprzez zmieszanie w disolwerze następujących składników:

- roztwór poli(octanu winylu) w octanie butylu – 47,6 g;
- dyspergator BYK 108 – 2,8 g;
- odpieniacz BYK 066N – 0,2 g;
- biel tytanowa – 3,3 g;
- polifosforan amonu – 27,3 g;
- pentaerytryt – 2,2 g;
- melamina – 13,6 g;
- produkt modyfikacji grafenu pentaerytrytem – 7,6 g.

Gotową farbę naniesiono na płytkę stalową regulowanym aplikatorem szczelinowym uzyskując po wyschnięciu powłokę o grubości 1 mm i zawartości ok. 1 cz. wag. grafenu/100 cz. wag. pozostałych składników powłoki. Wyniki badań termochronności i stopnia spęczenia powłok (określonych jak w Przykładzie 1) przedstawiono w tabeli 1.

Przykład 4

Modyfikacja nanorurek węglowych za pomocą pentaerytrytu

Pentaerytryt (81,4 g) i nanorurki węglowe (18,6 g) zmieszano w dwuślimakowej wyciągaczce laboratoryjnej w temperaturze w zakresie 200–260°C (temperatura sekcji wyciągarki). Uzyskany produkt ochłodzono, zmielono i przesiano przez sito o wymiarze oczek 45 µm.

Przygotowanie farby termochronnej.

Farbę termochronną, zawierającą termoplastyczną substancją błonotwórczą i nanorurki węglowe modyfikowane pentaerytrytem, przygotowano poprzez zmieszanie w disolwerze następujących składników:

- roztwór polioctanu winylu) w octanie butylu – 48,3 g;
- dyspergator BYK 108 – 2,8 g;
- odpieniacz BYK 066N – 0,2 g;
- biel tytanowa – 3,3 g;
- polifosforan amonu – 27,3 g;
- melamina – 13,6 g;
- produkt modyfikacji nanorurek węglowych pentaerytrytem – 11,2 g.

Gotową farbę naniesiono na płytkę stalową regulowanym aplikatorem szczelinowym uzyskując po wyschnięciu powłokę o grubości 1 mm i zawartości ok. 3 cz. wag. nanorurek węglowych/100 cz. wag. pozostałych składników powłoki. Wyniki badań termochronności i stopnia spęczenia powłok (określonych jak w Przykładzie 1) przedstawiono w tabeli 1.

Przykład 5

W celach porównawczych przygotowano farbę termochronną (z termoplastyczną substancją błonotwórczą i zawierającą nanorurki węglowe) poprzez zmieszanie w disolwerze następujących składników:

- roztwór poli(octanu winylu) w octanie butylu – 47,6 g;
- dyspergator BYK 108 – 2,8 g;
- odpieniacz BYK 066N – 0,2 g;
- biel tytanowa – 3,3 g;
- polifosforan amonu – 27,3 g;
- pentaerytryt – 9,1 g;
- melamina – 13,6 g;
- nanorurki węglowe – 0,69 g.

Gotową farbę naniesiono na płytkę stalową regulowanym aplikatorem szczelinowym uzyskując po wyschnięciu powłokę o grubości 1 mm i zawartości 1 cz. wag. nanorurek węglowych/100 cz. wag. pozostałych składników powłoki. Wyniki badań termochronności i stopnia spęczenia powłok (określonych jak w Przykładzie 1) przedstawiono w tabeli 1.

Przykład 6

W celach porównawczych przygotowano farbę termochronną (z termoplastyczną substancją błonotwórczą i niezawierającą nanorurek węglowych) poprzez zmieszanie w disolwerze następujących składników:

- roztwór poli(octanu winylu) w octanie butylu – 47,3 g;
- dyspergator BYK 108 – 2,8 g;
- odpieniacz BYK 066N – 0,2 g;
- biel tytanowa – 3,3 g;
- polifosforan amonu – 27,3 g;
- pentaerytryt – 9,1 g;
- melamina – 13,6 g.

Gotową farbę naniesiono na płytkę stalową regulowanym aplikatorem szczelinowym uzyskując po wyschnięciu powłokę o grubości 1 mm. Wyniki badań termochronności i stopnia spęczenia powłok (określonych jak w Przykładzie 1) przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Receptura farby	Nanonapełniacz węglowy		Czas do osiągnięcia 450°C [min]	Stopień spęczenia powłoki [%]
	Rodzaj	Dodatek ²		
Przykład 1	Nanorurki węglowe	1	28,7	1760 ± 270
Przykład 2	Nanorurki węglowe	3	28,8	2000 ± 100
Przykład 3	Grafen	1	26,2	1100 ± 120
Przykład 4	Nanorurki węglowe	3	26,2	1280 ± 60
Przykład 5	Nanorurki węglowe ¹	1	19,6	440 ± 110
Przykład 6	Brak ¹	0	25,4	990 ± 110

1 – przykłady odniesienia; 2 – cz. wag. /100 cz. wag. pozostałych składników powłoki

Przykład 7

Modyfikacja nanorurek węglowych za pomocą pentaerytrytu.

Mieszaninę 100 g pentaerytrytu i 383 g wodnej zawiesiny zawierającej 10 g nanorurek węglowych ogrzano do temperatury 80°C i mieszano do momentu rozpuszczenia pentaerytrytu. Następnie układ mieszając ochłodzono do temperatury otoczenia po czym wysuszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 40°C. Uzyskany produkt zmielono i przesiano przez sito o wymiarze oczek 45 µm.

Przygotowanie farby termochronnej.

Farbę termochronną, zawierającą duroplastyczną substancją błonotwórczą i nanorurki węglowe modyfikowane pentaerytrytem, przygotowano poprzez zmieszanie w disolwerze następujących składników:

- roztwór żywicy epoksydowej Epidian 1 (Z.Ch. „Organika Sarzyna” S.A., Nowa Sarzyna) w mieszaninie ksylenu, octanu butylu oraz butanolu – 48,6 g;
- dyspergator BYK. 108 – 2,3 g;
- odpieniacz BYK 066N – 0,2 g;
- biel tytanowa – 2,9 g;
- polifosforan amonu – 23,4 g;
- pentaerytryt – 1,7 g;
- melamina – 11,7 g;
- produkt modyfikacji nanorurek węglowych pentaerytrytem – 6,7 g.

Do uzyskanej dyspersji wprowadzono 2,66 g utwardzacza PAT 140 (Z.Ch. „Organika-Sarzyna”) i całość wymieszano mechanicznie. Gotową farbę poddano wstępnemu podsieciowaniu w czasie 60 min, po czym naniesiono na płytkę stalową za pomocą pędzla i wyrównano aplikatorem szczelinowym uzyskując po wyschnięciu powłokę o grubości 1 mm i zawartości 1 cz. wag. nanorurek węglowych/100 cz. wag. pozostałych składników powłoki. Cechy termochronne powłoki przebadano z wykorzystaniem pieca ogrzewanego zgodnie z krzywą dla pożaru celulozowego (wg PN-EN 1991-1-2:2006). W czasie badania monitorowano czas niezbędny do osiągnięcia przez płytkę stalową temperatury rzędu 450°C. Wyniki badań temperaturowych oraz stopień spęczenia powłoki przedstawiono w tabeli 2.

Przykład 8

Modyfikacja grafitu i nanorurek węglowych za pomocą pentaerytrytu.

Mieszaninę 12,8 g pentaerytrytu, 190 g wody, 10 g metanolu, 4,5 g grafitu (zawierającego minimum 15 warstw grafenowych w cząstce) i 0,5 g nanorurek węglowych ogrzano do temperatury 95°C i mieszano do momentu rozpuszczenia pentaerytrytu. Następnie układ mieszając ochłodzono do temperatury otoczenia po czym wysuszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 40°C. Uzyskany produkt zmielono i przesiano przez sito o wymiarze oczek 45 µm.

Przygotowanie farby termochronnej.

Farbę termochronną, zawierającą duroplastyczną substancją błonotwórczą oraz grafit i nanorurki węglowe modyfikowane pentaerytrytem, przygotowano poprzez zmieszanie w disolwerze następujących składników:

- roztwór żywicy epoksydowej Epidian 1 (Z.Ch. „Organika-Sarzyna” S.A., Nowa Sarzyna) w mieszaninie ksylenu, octanu butylu oraz butanolu – 48,6 g;
- ksylen – 15 g;
- dyspergator BYK 108 – 2,3 g;
- odpieniacz BYK 066N – 0,2 g;
- biel tytanowa – 2,9 g;
- polifosforan amonu – 23,4 g;
- melamina – 11,68 g;
- produkt modyfikacji grafitu i nanorurek węglowych pentaerytrytem – 10,8 g.

Do uzyskanej dyspersji wprowadzono 2,66 g utwardzacza PAT 140 (Z.Ch. „Organika-Sarzyna”) i całość wymieszano mechanicznie. Gotową farbę poddano wstępnemu podsieciowaniu w czasie 60 min, po czym naniesiono na płytkę stalową za pomocą pędzla i wyrównano aplikatorem szczelinowym uzyskując po wyschnięciu powłokę o grubości 1 mm i zawartości 4,5 cz. wag. grafitu i 0,5 cz. wag. nanorurek węglowych/100 cz. wag. pozostałych składników powłoki. Wyniki badań termochronności i stopnia spęczenia powłok (określonych jak w Przykładzie 7) przedstawiono w tabeli 2.

Przykład 9

W celach porównawczych przygotowano farbę termochronną, zawierającą duroplastyczną substancją błonotwórczą i nanorurki węglowe, poprzez zmieszanie w disolwerze następujących składników:

- roztwór żywicy epoksydowej Epidian 1 (Z.Ch. „Organika Sarzyna”) w mieszaninie ksylenu, octanu butylu oraz butanolu – 48,6 g;
- dyspergator BYK 108 – 2,3 g;
- odpieniacz BYK 066N – 0,2 g;
- biel tytanowa – 2,9 g;
- polifosforan amonu – 23,4 g;
- pentaerytryt – 7,8 g;
- melamina-11,7 g;
- nanorurki węglowe – 0,6 g.

Do uzyskanej dyspersji wprowadzono 2,66 g utwardzacza PAT 140 (Z.Ch. „Organika-Sarzyna”) i całość wymieszano mechanicznie. Gotową farbę poddano wstępnemu podsieciowaniu w czasie 60 min, po czym naniesiono na płytkę stalową za pomocą pędzla i wyrównano aplikatorem szczelinowym uzyskując po wyschnięciu powłokę o grubości 1 mm i zawartości 1 cz. wag. nanorurek węglowych/100 cz. wag. pozostałych składników powłoki. Wyniki badań termochronności i stopnia spęczenia powłok (określonych jak w Przykładzie 7) przedstawiono w tabeli 2.

Przykład 10

W celach porównawczych przygotowano farbę termochronną, zawierającą duroplastyczną substancją błonotwórczą i niezawierającą nanorurek węglowych, poprzez zmieszanie w disolwerze następujących składników:

- roztwór żywicy epoksydowej Epidian 1 (Z.Ch. „Organika Sarzyna”) w mieszaninie ksylenu, octanu butylu oraz butanolu – 48,6 g;
- dyspergator BYK 108 – 2,3 g;
- odpieniacz BYK 066N – 0,2 g;
- biel tytanowa – 2,9 g;
- polifosforan amonu – 23,4 g;
- pentaerytryt – 7,8 g;
- melamina – 11,7 g.

Do uzyskanej dyspersji wprowadzono 2,66 g utwardzacza PAT 140 (Z.Ch. „Organika-Sarzyna”) i całość wymieszano mechanicznie. Gotową farbę poddano wstępnemu podsieciowaniu w czasie 60 min, po czym naniesiono na płytkę stalową za pomocą pędzla i wyrównano aplikatorem szczelinowym uzyskując po wyschnięciu powłokę o grubości 1 mm. Wyniki badań termochronności i stopnia spęczenia powłok (określonych jak w Przykładzie 7) przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Receptura farby	Nanonapełniacz węglowy		Czas do osiągnięcia 450°C [min]	Stopień spęczenia powłoki [%]
	Rodzaj	Dodatek ²		
Przykład 7	Nanorurki węglowe	1	22,2	2200 ± 160
Przykład 8	Grafit + nanorurki węglowe	4,5 + 0,5	21,0	1380 ± 90
Przykład 9	Nanorurki węglowe ¹	1	19,8	930 ± 150
Przykład 10	Brak ¹	0	19,9	985 ± 120

1 – przykłady odniesienia; 2 – cz. wag. /100 cz. wag. pozostałych składników powłoki

Przykład 11

Modyfikacja nanorurek węglowych i sadzy za pomocą trimetylolopropanu.

Mieszaninę 10 g trimetylolopropanu, 150 g wody, 3 g nanorurek węglowych i 0,6 g sadzy ogrzano do temperatury 60°C i mieszano do momentu rozpuszczenia trimetylolopropanu. Następnie układ mieszając ochłodzono do temperatury otoczenia po czym wysuszono w suszarce próżniowej w temperaturze 40°C. Uzyskany produkt zmielono i przesiano przez sito o wymiarze oczek 45 µm.

Przygotowanie farby termochronnej.

Farbę termochronną, zawierającą duroplastyczną substancją błonotwórczą oraz nanorurki węglowe i sadzę modyfikowane trimetylolopropanem, przygotowano poprzez zmieszanie w disolwerze następujących składników:

- roztwór żywicy epoksyestrowej (Worlee, Niemcy) w benzynie lakierniczej – 180 g;
- boran cynku – 0,1 g;
- dyspergator BYK P104S – 1,5 g;
- odpieniacz BYK 067A – 0,2 g.

Następnie do układu wprowadzono mieszaninę obejmującą:

- fosforan melaminy – 55 g;
- siarczan melaminy – 5 g;
- melamina – 20 g;
- dicyjanodiamid – 8 g;
- produkt modyfikacji nanorurek węglowych i sadzy trimetylolopropanem – 2,5 g;

Po utarciu do farby wprowadzono dodatkowo sykatywę kobaltową (0,2 g). Gotową farbę naniesiono na płytkę stalową za pomocą pędzla, po czym wyrównano aplikatorem szczelinowym uzyskując po wyschnięciu powłokę o grubości 1 mm i zawartości ok. 0,5 cz. wag. nanorurek węglowych i 0,1 cz. wag. sadzy/100 cz. wag. pozostałych składników powłoki. Cechy termochronne powłoki przebadano z wykorzystaniem palnika gazowego Bunsena. W czasie badania monitorowano czas niezbędny do osiągnięcia przez płytkę stalową temperatury rzędu 650°C. Wyniki badań temperaturowych oraz stopień spęczenia powłoki przedstawiono w tabeli 3.

Przykład 12

W celach porównawczych przygotowano farbę termochronną, z duroplastyczną substancją błonotwórczą i niezawierającą nanorurek węglowych przygotowano poprzez zmieszanie w disolwerze następujących składników:

- roztwór żywicy epoksyestrowej (Worlee, Niemcy) w benzynie lakierniczej – 180 g;
- boran cynku – 0,1 g;
- dyspergator BYK P104S – 1,5 g;
- odpieniacz BYK 067A – 0,2 g.

Następnie do układu wprowadzono mieszaninę obejmującą:

- fosforan melaminy – 55 g;
- siarczan melaminy – 5 g;
- melamina – 20 g;
- dicyjanodiamid – 8 g;
- trimetylolopropan – 1,84 g.

Po utarciu do farby wprowadzono dodatkowo sykatywę kobaltową (0,2 g). Gotową farbę naniesiono na płytkę stalową za pomocą pędzla, po czym wyrównano aplikatorem szczelinowym uzyskując po wyschnięciu powłokę o grubości 1 mm. Wyniki badań termochronności i stopnia spęczenia powłok (określonych jak w Przykładzie 11) przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3.

Receptura farby	Nanonapełniacz węglowy		Czas do osiągnięcia 650°C [min]	Stopień spęczenia powłoki [%]
	Rodzaj	Dodatek ²		
Przykład 11	Nanorurki węglowe + sadza	0,5 + 0,1	16,2	410 ± 95
Przykład 12	Brak ¹	0	14,6	326 ± 80

1 – przykłady odniesienia; 2 – cz. wag. /100 cz. wag. pozostałych składników powłoki

Przykład 13

Modyfikacja nanorurek węglowych za pomocą polialkoholu winylowego

Mieszaninę 10 g polialkoholu winylowego, 500 g wody i 0,025 g nanorurek węglowych ogrzano do wrzenia i mieszano do momentu rozpuszczenia polialkoholu winylowego. Następnie układ mieszając ochłodzono do temperatury otoczenia po czym wysuszono w suszarce próżniowej w temperaturze 50°C. Uzyskany produkt zmielono i przesiano przez sito o wymiarze oczek 65 µm.

Przygotowanie farby termochronnej.

Farbę termochronną, zawierającą termoplastyczną substancją błonotwórczą i nanorurki węglowe modyfikowane polialkoholem winylowym, przygotowano poprzez zdyspergowanie w młynku perłkowym w mieszaninie wody i metanolu następujących składników:

- dyspergator Disperbyk 180 – 5 g;
- odpieniacz BYK 094 – 0,4 g;
- eter monobutyłowy glikolu dietylenowego – 3 g;
- fosforan glinu – 29 g;
- biel tytanowa – 16 g;
- talk płatkowy – 2,5 g;
- pirofosforan melaminy – 6,6 g;
- cyjanuran melaminy – 2,4 g;
- melamina – 1,1 g;
- organofilizowany montmorylonit wapniowy – 2,6 g;
- produkt modyfikacji nanorurek węglowych polialkoholem winylowym – 10 g.

Do uzyskanej zawiesiny wprowadzono następnie wodny roztwór wodorotlenku amonu, w ilości niezbędnej do osiągnięcia wartości pH 8,5 i całość zmieszano z użyciem disolwera z 44 g dyspersji akrylowej (o zawartości suchej masy 50% wag., Celanese, Niemcy) oraz 0,4 g krzemionki koloidalnej.

Gotową farbę naniesiono na płytkę stalową za pomocą pędzla, po czym wyrównano aplikatorem szczelinowym uzyskując po wyschnięciu powłokę o grubości 1 mm i zawartości ok. 0,025 cz. wag. nanorurek węglowych/100 cz. wag. pozostałych składników powłoki. Cechy termochronne powłoki przebadano z wykorzystaniem palnika gazowego Bunsena. W czasie badania monitorowano czas niezbędny do osiągnięcia przez płytkę stalową temperatury rzędu 650°C. Wyniki badań temperaturowych oraz stopień spęczenia powłoki przedstawiono w tabeli 4.

Przykład 14

W celach porównawczych przygotowano farbę termochronną, zawierającą termoplastyczną substancją błonotwórczą i niezawierającą nanorurek węglowych, przygotowano poprzez zdyspergowanie w młynku perłkowym w mieszaninie wody i metanolu następujących składników:

- dyspergator Disperbyk 180 – 5 g;
- odpieniacz BYK. 094 – 0,4 g;
- eter monobutyłowy glikolu dietylenowego – 3 g;
- fosforan glinu – 29 g;
- biel tytanowa – 16 g;

- talk płatkowy – 2,5 g;
- pirofosforan melaminy – 6,6;
- cyjanuran melaminy – 2,4 g;
- melamina – 1,1 g;
- organofilizowany montmorylonit wapniowy – 2,6 g;
- polialkohol winylowy – 9,97 g.

Do uzyskanej zawiesiny wprowadzono następnie wodny roztwór wodorotlenku amonu, w ilości niezbędnej do osiągnięcia wartości pH 8,5 i całość zmieszano z użyciem disolwera z 44 g dyspersji akrylowej (o zawartości suchej masy 50% wag., Celanese, Niemcy.) oraz 0,4 g krzemionki koloidalnej.

Gotową farbę naniesiono na płytkę stalową za pomocą pędzla, po czym wyrównano aplikatorem szczelinowym uzyskując po wyschnięciu powłokę o grubości 1 mm. Wyniki badań termochronności i stopnia spęczenia powłok (określonych jak w Przykładzie 13) przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4

Receptura farby	Nanonapełniacz węglowy		Czas do osiągnięcia 650°C [min]	Stopień spęczenia powłoki [%]
	Rodzaj	Dodatek ²		
Przykład 13	Nanorurki węglowe	0,025	13,2	388 ± 60
Przykład 14	Brak ¹	0	11,1	295 ± 85

1 – przykłady odniesienia; 2 – cz. wag. /100 cz. wag. pozostałych składników powłoki

Przykład 15

Modyfikacja nanorurek węglowych za pomocą pentaerytrytu i dipentaerytrytu.

Mieszaninę 26 g pentaerytrytu, 4 g dipentaerytrytu, 1100 g wody i 0,075 g nanorurek węglowych ogrzano do temp. 95 °C i mieszano do momentu rozpuszczenia pentaerytrytu i dipentaerytrytu. Następnie układ mieszając ochłodzono do temperatury otoczenia po czym wysuszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 40°C. Uzyskany produkt zmielono i przesiano przez sito o wymiarze oczek 65 µm.

Przygotowanie farby termochronnej.

Farbę termochronną, zawierającą substancję błonotwórczą termoplastyczną i duroplastyczną oraz nanorurki węglowe (modyfikowane mieszaniną pentaerytrytu i dipentaerytrytu) przygotowano poprzez zmieszanie w disolwerze następujących składników:

- roztwór równowagowej mieszaniny polioctanu winylu i żywicy hydroksyakrylowej w mieszaninie ksylenu i octanu butylu (Worlee, Niemcy) – 89,3 g;
- dyspergator Byk-P 104S – 5 g;
- odpieniacz BYK. 067A – 0,4 g;
- tlenek cynku – 3,5 g;
- wollastonit – 2 g;
- fosforan mocznika – 28 g;
- mocznik – 4 g;
- dicyjanodiamid – 8,5 g;
- chloroparafina proszkowa- 5 g;
- produkt modyfikacji nanorurek węglowych pentaerytrytem i dipentaerytrytem – 15,1 g.

Do uzyskanej dyspersji wprowadzono 0,8 g utwardzacza izocyjanianowego Tolonate HDB-LV (Vencorex, Tajlandia) i całość wymieszano. Gotową farbę poddano wstępnemu podsieciowaniu w czasie 30 min, po czym naniesiono na płytkę stalową za pomocą pędzla, i wyrównano nastawnym aplikatorem szczelinowym uzyskując po wyschnięciu powłokę o grubości 1 mm i zawartości ok. 0,035 cz. wag. nanorurek węglowych/100 cz. wag. pozostałych składników powłoki, Cechy termochronne powłoki przebadano z wykorzystaniem palnika gazowego Bunsena. W czasie badania monitorowano czas niezbędny do osiągnięcia przez płytkę stalową temperatury rzędu 650°C. Wyniki badań temperaturowych oraz stopień spęczenia powłoki przedstawiono w tabeli 5.

Przykład 16

W celach porównawczych przygotowano farbę termochronną, bazującą na mieszaninie termoplastycznej i duroplastycznej substancji błonotwórczej (niezawierającą nanorurek węglowych), poprzez zmieszanie w disolwerze następujących składników:

- roztwór równowagowej mieszaniny poli(octanu winylu) i żywicy hydroksyakrylowej w mieszaninie ksylenu i octanu butylu (Worlee, Niemcy) – 89,3 g;
- dyspergator Byk-P 104S – 5 g;
- odpieniacz BYK 067A – 0,4 g;
- tlenek cynku – 3,5 g;
- wollastonit – 2 g;
- fosforan mocznika – 28 g;
- mocznik – 4 g;
- dicyjanodiamid – 8,5 g;
- chloroparafina proszkowa – 5 g;
- pentaerytryt – 13,05 g;
- dipentaerytryt – 2 g.

Do uzyskanej dyspersji wprowadzono 0,8 g utwardzacza izocyjanianowego Tolonate HDB-LV (Vencorex, Tajlandia) i całość wymieszano. Gotową farbę poddano wstępnemu podsieciowaniu w czasie 30 min, po czym naniesiono na płytkę stalową za pomocą pędzla, i wyrównano nastawnym aplikatorem szczelinowym uzyskując po wyschnięciu powłokę o grubości 1 mm. Wyniki badań termochronności i stopnia spęczenia powłok (określonych jak w Przykładzie 15) przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5

Receptura farby	Nanonapełniacz węglowy		Czas do osiągnięcia 650°C [min]	Stopień spęczenia powłoki [%]
	Rodzaj	Dodatek ²		
Przykład 15	Nanorurki węglowe	0,035	16,1	451 ± 75
Przykład 16	Brak ¹	0	12,4	366 ± 65

1 – przykłady odniesienia; 2 – cz. wag. /100 cz. wag. pozostałych składników powłoki

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób modyfikacji nanonapełniaczy węglowych do farby termochronnej, **znamienny tym**, że w procesie modyfikacji, jako substancję modyfikującą, stosuje się stałe oligoalkohole i/lub polialkohole w ilości od 2 części wagowych do 400 części wagowych w przeliczeniu na 1 część wagową nanonapełniacza węglowego w postaci nanorurek węglowych i/lub grafenu i/lub sadzy i/lub grafitu, a proces modyfikacji prowadzi się susząc zawiesinę nanonapełniacza węglowego w roztworze wodnym lub wodno-alkoholowym substancji modyfikującej lub ochładzając mieszaninę nanonapełniacza węglowego i stopionej substancji modyfikującej.
2. Farba termochronna do podłoży stalowych, zawierająca polimerową substancję błonotwórczą termoplastyczną i/lub duroplastyczną oraz porofor, substancję odwadniającą oraz napełniacze i/lub pigmenty i/lub plastyfikatory i/lub współrozpuszczalniki i/lub odpieniacze i/lub sykatywy i/lub uniepalniacze, **znamienna tym**, że zawiera nanonapełniacz węglowy w postaci nanorurek węglowych i/lub grafenu i/lub sadzy i/lub grafitu, w ilości od 0,025 części wagowych do 5 części wagowych w przeliczeniu na 100 części wagowych suchej masy pozostałych składników farby, modyfikowany substancją modyfikującą w postaci stałych oligoalkoholi i/lub polialkoholi w ilości od 2 części wagowych do 400 części wagowych w przeliczeniu na 1 część wagową nanonapełniacza węglowego.
3. Farba termochronna według zastrz. 2, **znamienna tym**, że zawiera porofor w postaci związków azotu i substancję odwadniającą w postaci pochodnych kwasu fosforowego i/lub kwasu siarkowego i/lub kwasu borowego.
4. Farba termochronna według zastrz. 2, **znamienna tym**, że zawiera porofor i substancję odwadniającą w ilości od 10% wagowych do 80% wagowych suchej masy farby.
5. Farba termochronna według zastrz. 2, **znamienna tym**, że zawiera napełniacze i/lub pigmenty naturalne i/lub syntetyczne, takie jak fosforany metali, krzemionkę i krzemiany, dwu-

tlenek tytanu, tlenek glinu, wodorotlenek glinu, tlenek cynku, tlenki żelaza, węglan wapnia, talk, kaolin, mika, siarczan bani, boran cynku, boran sodu, w ilości od 0,1% wagowych do 50% wagowych suchej masy farby.

6. Sposób wytwarzania farby termochronnej do podłoży stalowych polegający na łączeniu polimerowej substancji błonotwórczej termoplastycznej i/lub duroplastycznej z poroforem, substancją odwadniającą oraz napelniającami i/lub pigmentami i/lub plastifikatorami i/lub współrozpuszczalnikami i/lub odpieniaczami i/lub sykatywami i/lub uniepalniaczami, **znamienny tym**, że stosuje się nanonapelniaacz węglowy w postaci nanorurek węglowych i, lub grafenu i/lub sadzy i/lub grafitu, w ilości od 0,025 części wagowych do 5 części wagowych w przeliczeniu na 100 części wagowych suchej masy pozostałych składników farby, modyfikowany substancją modyfikującą w postaci stałych oligoalkoholi i/lub polialkoholi, którą w procesie modyfikacji stosuje się w ilości od 2 części wagowych do 400 części wagowych w przeliczeniu na 1 część wagową nanonapelniaacza węglowego.
7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że nanonapelniaacz węglowy dysperguje się w obecności wszystkich składników farby lub wprowadza się go w postaci mieszaniny z wybranym lub wybranymi składnikami farby.
8. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że jako porofor stosuje się związek azotu, a jako substancję odwadniającą stosuje się pochodną kwasu fosforowego i lub kwasu siarkowego i/lub kwasu borowego.
9. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że stosuje się porofor i substancję odwadniającą w ilości od 10% wagowych do 80% wagowych suchej masy farby.
10. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że jako napelniacze i/lub pigmenty naturalne i lub syntetyczne stosuje się fosforany metali, krzemionkę i krzemiany, dwutlenek tytanu, tlenek glinu, wodorotlenek glinu, tlenek cynku, tlenki żelaza, węglan wapnia, talk, kaolin, mikę, siarczan baru, boran cynku, boran sodu, w ilości od 0,1% wagowych do 50% wagowych suchej masy farby.
11. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że jako substancję błonotwórczą stosuje się polimerowe substancje błonotwórcze termoplastyczne: poli(octan winylu) i jego pochodne, poliakrylany, kopolimery styrenu, kopolimery akrylonitrylu, poliestry nasycone, poliuretany termoplastyczne i/lub duroplastyczne: epoksydowe, poliuretanowe, akrylowo-poliuretanowe, poliestrowe, schnące oksydacyjnie alкиды i ich pochodne.