

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 244087 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **438543**

(22) Data zgłoszenia: **2021.07.19**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.01.23 BUP 04/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.11.27 WUP 48/2023**

(51) MKP:

C09D 5/18 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

C09D 7/40 (2018.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL
CARBOLINE POLSKA SPÓŁKA
Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ,
Wiślina, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**PIOTR IZAK, Kraków, PL
JOANNA MASTALSKA-POPŁAWSKA,
Kraków, PL
AGATA STEMPKOWSKA, Modlnica, PL
ŁUKASZ WÓJCIK, Bytom, PL
MARCIN GIEREJ, Gdańsk, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Elżbieta Postołek, Kraków, PL

(54) Tytuł:

Farba pęczniąca do ochrony przed działaniem pożaru

PL 244087 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest farba pęczniejąca do ochrony przed działaniem pożaru, która przeznaczona jest do zabezpieczania konstrukcji stalowych i żelbetowych.

Stosowane ogniochronne farby pęczniejące zawierają składniki kwaśne (kwas fosforowy, borowy, ich estry lub sole), karbonizujące (glukoza, pentaerytrytol, ich pochodne), środki pianotwórcze (melamina i jej związki, mocznik, chloroparafina), spoiwo (żywice organiczne) i wypełniacze (kaolinit, montmorylonit, chloryt, włókna mineralne). Substancje te, naniesione w postaci powłoki na powierzchnie metalowe lub żelbetowe, dzięki synergistycznemu działaniu poszczególnych składników, w czasie pożaru tworzą warstwę izolującą przed działaniem wysokiej temperatury. Pod wpływem temperatury powłoka staje się plastyczna i wydziela obojętne chemicznie gazy, które powodują przekształcenie powłoki w porowatą warstwę o grubości nawet 50-krotnie przekraczającej grubość początkową. Miękka półpłynna warstwa ulega zwęgleniu i zostaje tworząc izolację cieplną. Ponadto farby te zapewniają chronionemu materiałowi nie tylko ochronę przed płomieniami, ale także izolują przed nadmiernym wzrostem temperatury i zabezpieczają przed korozją. Wszystkie pęczniejące farby ogniochronne oparte są na żywicach organicznych, które tracą swoje właściwości w temperaturach powyżej 500°C. Z drugiej strony żywice organiczne są na tyle elastyczne, że nie tworzą mikropęknięć w warstwach ochronnych podczas normalnego użytkowania. W szczególności dotyczy to konstrukcji metalowych o wysokich współczynnikach rozszerzalności cieplnej.

W opisie patentowym US4229329A ujawniono skład kompozycji powłokowej do zastosowania jako farba lub masa uszczelniająca zapewniająca ochronę przed ogniem podłoże metalowe, która składa się z popiołu lotnego w ilości 24–50% masowych, polimeru emulsyjnego typu winylowego w ilości 7–31% masowych, wody w ilości 8–48% masowych oraz może korzystnie zawierać środki dyspergujące, przeciwpieniące, plastyfikatory, zagęszczacze, konserwanty, składniki do kontrolowania pH, wypełniacze, barwniki.

Ponadto znana jest z opisu patentowego US4888057A ognioodporna nieorganiczna kompozycja powłokowa, która zawiera masowo: 40–70% wodnego roztworu krzemianu sodu, 40–70% wodnego roztworu krzemianu potasu, 3–15% proszku węgla krzemowego, a także dodatkowo 1–8 części wagowych włókien z węgla krzemowego oraz dodatkowo zawiera 2–8 części wagowych kompozycji włókien z węgla krzemowego i 2–4 części wagowych kompozycji boraksu.

Znana jest z opisu patentowego PL 207152B1 farba do malowania powierzchni na uprzednio określony kolor oprócz spoiwa, składnika barwiącego, wypełniacza i innych dodatków, jako składnik powstrzymujący palenie zawiera melaminę lub jej pochodną w ilości 10–65% masowych, pentaerytrytol lub jego pochodną w ilości 10–65% masowych oraz fosforan lub jego pochodną w ilości 5–75% masowych.

W artykule Wang J.: The protective effects and aging process of the topcoat of intumescent fire-retardant coatings applied to steel structures, Journal of Coating Technology Research, 2016, 13, 143–157 podano, że w celu wzmocnienia efektu ognioochronności do farby na bazie żywicy epoksydowej wprowadzono grafit ekspandowany w ilości 5,8% masowych, polifosforan amonu w ilości 11,76% masowych, melaminę w ilości 5,76% masowych, kwas borowy w ilości 11,5% masowych, żywicę epoksydową w ilości 40,10–43,32% masowych, utwardzacz w postaci trójetylenoczweroaminy w ilości 20,06–21,71% masowych oraz krzemian cyrkonu w ilości 1–5%. Analiza m.in. SEM, XRD i TG/DTA wykazała, że już tak mały dodatek krzemianu cyrkonu podwyższa zawartość węgla w porowatej powłoce po spaleniu do 61% i obniża zawartość tlenu do 28%.

W publikacji Wang J., Wang G.: Influences of montmorillonite on fire protection, water and corrosion resistance of waterborne intumescent fire retardant coating for steel structure, Surface and Coatings Technology, 2014, 239, 177–184, ujawniono badania wpływu montmorylonitu na poprawę właściwości ognioochronnych oraz odporność korozyjną i wodną pęczniejących powłok na bazie żywic epoksydowych, zawierających w swoim składzie w % masowych: żywicę epoksydową w ilości 27,2%, utwardzacz poliamidowy w ilości 4,1%, polifosforan amonu w ilości 30%, melaminę w ilości 18,2%, pentaerytrytol w ilości 14%, tlenek tytanu w ilości 6,5%, montmorylonit w ilości 0–5%, reszta woda.

Ponadto z polskiego zgłoszenia patentowego P.430722 znana jest farba ognioodporna do zabezpieczania konstrukcji żelbetowych zawierająca masowo: 30–70% żywicy epoksydowej, 5–15% mocznika, 5–15% kaolinu, 5–15% czteroboranu amonu, 5–15% fosforanu melaminy, 0–15% boranu cynku, 2–30% grafitu ekspandowego, 0–10% krzemionki oraz 0–10% poliakrylanu sodu.

Znane jest zastosowanie haloizytu jako składnika mieszanin termoizolacyjnych, farb termooizolacyjnych, czy kompozycji zmniejszających palność, przykładowo ujawnione w dokumentach: WO2014011303A2, CN107446389A, US10703975B2.

Z chińskiego zgłoszenia patentowego CN112778864A znana jest pęczniąca powłoka ognioodporna, w której skład wchodzi 30–36% polifosforanu amonu, 10–20% pentaerytrytolu, 10–15% melaminy oraz 1–5% haloizytu. Z innego chińskiego zgłoszenia patentowego CN105647300A, znana jest z kolei ognioodporna farba, w której skład wchodzi 15–25% polifosforanu amonu, 6–11% pentaerytrytolu, 9–12% melaminy oraz 2–6% czerwonego haloizytu.

Celem wynalazku było opracowanie takiego składu farby, która zabezpieczałaby konstrukcje stalowe i żelbetowe przed nadmiernym nagrzaniami, przedłużała proces karbonizacji oraz zachowywała sztywność pęczniącej warstwy ochronnej w temperaturach pożaru.

Istota farby pęczniącej do ochrony przed działaniem pożaru, zawierającej żywicę epoksydową w ilości 15–40% masowych, grafit ekspandowany w ilości 1–15% masowych, polifosforan amonu w ilości 20–40% masowych oraz pentaerytrytol, melaminę i wypełniacz, **polega na tym**, że zawiera 5–8% masowych pentaerytrytolu, 10–20% masowych melaminy oraz wypełniacz, który stanowi 1–10% masowych haloizytu modyfikowanego, przy czym stosuje się haloizyt modyfikowany za pomocą roztworu fosforanu trifenylu w acetonie lub roztworu kwasu siarkowego lub roztworu fosforanu amonu i kwasu siarkowego.

Dodanie czystego haloizytu zmniejsza szybkość degradacji farby w wysokich temperaturach z powodu uwalniania cząsteczek wody, natomiast zastosowanie haloizytu modyfikowanego nie tylko zmniejsza degradację farby w temperaturach pożaru, ale także poprawia właściwości antykorozyjne powłok.

Przykład realizacji wynalazku.

Farba pęczniąca do ochrony przed działaniem pożaru zawiera masowo: żywicę epoksydową w ilości 30% masowych, grafit ekspandowany w ilości 8% masowych, polifosforan amonu w ilości 32%, pentaerytrytol w ilości 8%, melaminę 15% oraz 7% czystego haloizytu (uwodniony krzemian glinu), przy czym taki skład farby oznaczono na rysunku jako M0. Ponadto sporządzono farby zawierające takie same ilości poszczególnych składników, ale zamiast czystego haloizytu wprowadzono haloizyt modyfikowany za pomocą roztworu fosforanu trifenylu w acetonie – M1 lub kwasu siarkowego – M2 lub fosforanu amonu i kwasu siarkowego – M3. Modyfikowany haloizyt uzyskano stosując w równych proporcjach masowych proszek czystego haloizytu i czynnika modyfikującego.

Farbę pęczniącą do uzyskania przeciwpożarowych powłok przygotowano przez zmieszanie ze sobą poszczególnych składników wprowadzonych do żywicy epoksydowej przy użyciu szybkoobrotowego mieszadła. Składniki mieszano z szybkością około 500 obr./min, aż do uzyskania jednorodnej mieszaniny. Kolejność dodawania składników nie ma znaczenia. Przed zastosowaniem farbę ponownie zmieszano przez około 5 minut z szybkością do 20 obr./min i nakładano na chronioną powierzchnię stalową i żelbetową uzyskując warstwę o grubości 1 mm, a następnie suszono w temperaturze pokojowej. Po wysuszeniu próbki poddano normowym testom w temperaturze 500°C.

Powłoki z udziałem haloizytu zmodyfikowanego po teście temperaturowym mają odmienne właściwości w zależności od technologii modyfikacji. Przede wszystkim farby z udziałem haloizytu wykazują zwiększone efekty pęcznienia, ale w zależności od jego modyfikacji różnią się gładkością powierzchni, strukturą i przede wszystkim stopniem spęcznienia. Powłoka zawierająca czysty, czyli niezmodyfikowany haloizyt M0 charakteryzuje się średnią grubością w granicach 15 mm (pęcznienie 15 razy). Jego powierzchnia jest niejednolita i niegładka oraz w objętości można zaobserwować wyraźną niejednorodność. Cechuje się słabą przyczepnością do podłoża stalowego (<0,1 MPa) i nieco większą do podłoża żelbetonowego (0,15 MPa). Powłoki M1 i M2 są bardziej jednorodne oraz mają bardziej jednolitą powierzchnię. Powłoka M2 jest znacząco grubsza i ponadto cechuje się zwiększoną przyczepnością do podłoża stalowego i żelbetonowego (około 0,2 MPa). Grubość powłoki M2 w stosunku do warstwy pierwotnie nałożonej zwiększyła się około 50 razy, podczas gdy powłoka M1 tylko 30 razy. Powłoka farby M3 jest również dobrze zwęglona i zwarta, ale bardziej niejednolita (pęknięcia, prześwity do podłoża stalowego), a przyczepność do podłoża stalowego i betonowego podobna do powłoki M2.

Właściwości powłok pęczniących zilustrowano na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia termogramy TG (zmiany masy w zależności od temperatury), a fig. 2 – wykresy DSC (utrata ciepła w funkcji temperatury).

W przypadku powłoki próbki MO występuje wielostopniowy duży ubytek masy –71,45% masowych, podczas gdy w pozostałych przykładach z udziałem haloizytu zmodyfikowanego ubytek ten

składa się z trzech etapów. W przypadku powłoki próbki M1 ubytek masy nie różni się istotnie od próbki porównawczej M0 i wynosi –69,76% masowych. Zauważalna różnica w ubytku masy występuje w przypadku farby z udziałem modyfikowanego kwasem siarkowym haloizytu, tj. próbki M2 i M3, w których ubytek masy wynosi odpowiednio –58,55% masowych i –57,79% masowych. Różnice wynikają ze sposobu modyfikacji haloizytu oraz efektów pirolizy poszczególnych składników farby. W zakresie temperatur 500–600°C widoczne są egzotermiczne piki związane z ostatecznym rozkładem żywicy epoksydowej i pentaerytrytolu.

Najlepsze wyniki w odniesieniu do zastosowania jako pęczniąca farba ognioochronna do stali wykazała farba z haloizytem modyfikowanym kwasem siarkowym. Poza 50-krotnym spęcznieniem, struktura powstałego pumeksu jest jednorodna, o gładkiej powierzchni bez otwartych porów oraz odpowiedniej przyczepności do podłoża. Pozostałe modyfikacje haloizytu dawały efekty mniej efektywne, ale również wystarczające do ochrony przeciwpożarowej konstrukcji.

Zastrzeżenie patentowe

1. Farba pęczniąca do ochrony przed działaniem pożaru, zawierająca żywicę epoksydową w ilości 15–40% masowych, grafit ekspandowany w ilości 1–15% masowych, polifosforan amonu w ilości 20–40% masowych oraz pentaerytrytol, melaminę i wypełniacz, **znamienna tym**, że zawiera 5–8% masowych pentaerytrytolu, 10–20% masowych melaminy oraz wypełniacz, który stanowi 1–10% masowych haloizytu modyfikowanego, przy czym stosuje się haloizyt modyfikowany za pomocą roztworu fosforanu trifenylu w acetonie lub roztworu kwasu siarkowego lub roztworu fosforanu amonu i kwasu siarkowego.

Rysunki

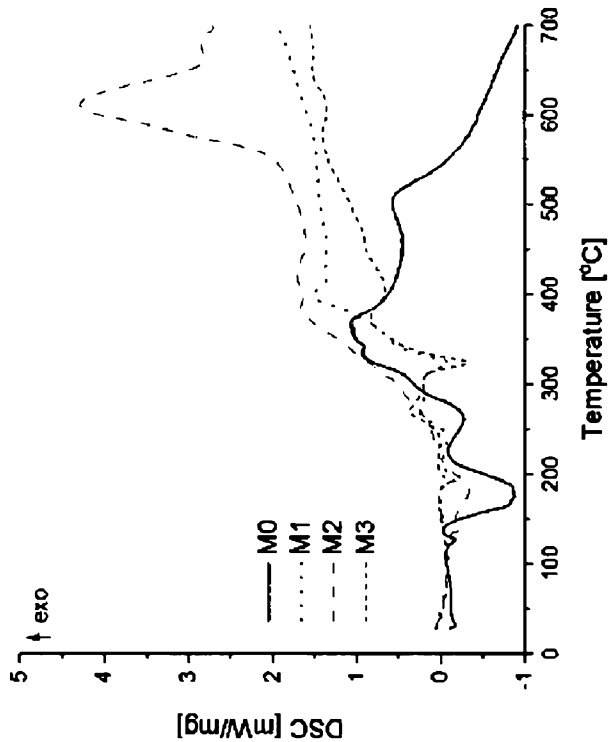


Fig.2

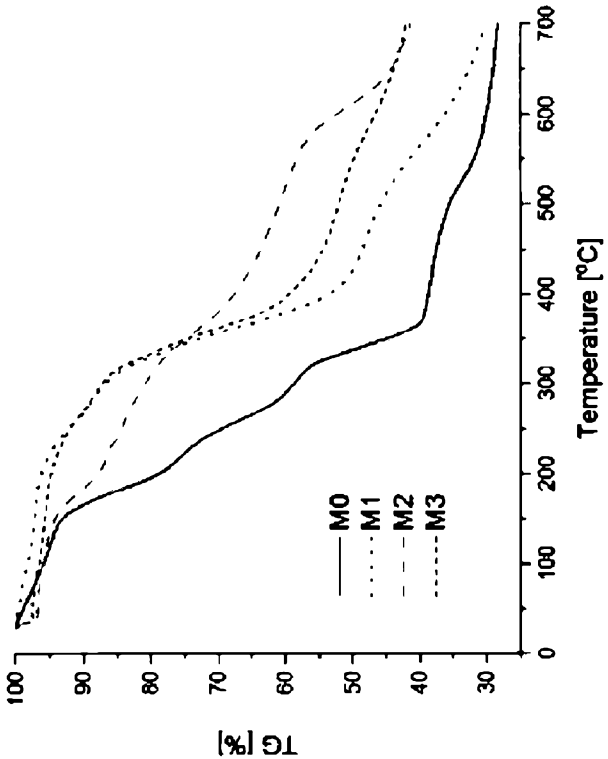


Fig.1