

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **238541**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **431188**

(51) Int.Cl.

**C09K 21/12 (2006.01)**

**C09K 21/02 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **17.09.2019**

---

(54) **Kompozycja substancji zmniejszających emisję dymu tworzyw polimerowych  
w procesie palenia**

---

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**22.03.2021 BUP 06/21**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**06.09.2021 WUP 23/21**

(73) Uprawniony z patentu:

**CENTRALNY INSTYTUT OCHRONY PRACY  
– PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY,  
Warszawa, PL**

**UNIWERSYTET  
TECHNOLOGICZNO-PRZYRODNICZY  
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH  
W BYDGOSZCZY, Bydgoszcz, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**KAMILA MARIA SAŁASIŃSKA, Piaseczno, PL  
MACIEJ ADRIAN CELIŃSKI,  
Skarżysko-Kamienna, PL**

**STANISŁAW ZAJCHOWSKI, Bydgoszcz, PL  
JOLANTA TOMASZEWSKA, Bydgoszcz, PL  
JACEK MIROWSKI, Bydgoszcz, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Joanna Bocheńska**

---

**PL 238541 B1**

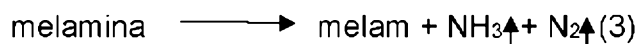
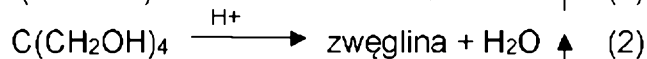
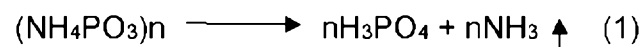
## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja substancji zmniejszających emisję dymu tworzyw polimerowych w procesie palenia.

W raporcie przygotowanym przez organizację Plastics Europe pt. "Plastics and fire safety in buildings and constructions" odnaleźć można informacje, że w latach 2008–2012 w państwach członkowskich Unii Europejskiej (oprócz Luksemburga i Malty) całkowita liczba pożarów wyniosła średnio 3,5 na 1000 mieszkańców. Pomimo faktu, że liczba osób ginących w tego rodzaju zdarzeniach od 1979 do 2007 roku w podanym rejonie uległa obniżeniu o około 60%, odsetek osób ginących w pożarach jest wciąż wysoki. Liczba ofiar śmiertelnych w 19 krajach UE, dla których przeprowadzono tego rodzaju oszacowania w latach 2008–2012 wyniosła 0,8 na 100000 mieszkańców, podczas gdy w USA było to 0,97, zaś w Rosji aż 9,2. Zaobserwowano, że najwięcej zgonów w wyniku pożaru ma miejsce w budynkach, a ich bezpośrednią przyczyną są toksyczne gazy, oparzenia, upadek z wysokości oraz przygniecenie przez elementy konstrukcji itp. [1].

Tworzywa polimerowe ze względu na ich trwałość oraz względy ekonomiczne są powszechnie stosowane w przemyśle budowlanym (9,65 mln ton w 2015 w UE) jako elementy izolacji, instalacji wodno-kanalizacyjnej, stolarki okiennej, czy architektoniczne. Mając na uwadze fakt, że polimery niemodyfikowane są zazwyczaj materiałami łatwopalnymi, a po zapaleniu emitują znaczne ilości dymów, zwiększenie ich ognioodporności jest jednym z kluczowych zadań stawianych przemysłowi tworzyw polimerowych. W celu ograniczenia palności polimery poddaje się chemicznej modyfikacji, lub wprowadza do nich środki uniepalniające, zadaniem których jest zmniejszenie ryzyka wystąpienia pożaru i jego rozprzestrzeniania się, a tym samym ograniczenia liczby ofiar. Ustalono, że użycie w/w środków może 3-krotnie wydłużyć czas przeżycia ofiar i zwiększyć szanse na przeprowadzenie skutecznej akcji ratunkowej. Aktualnie dostępnych jest około 200 tego rodzaju substancji różniących się postacią fizyczną i mechanizmem działania, użycie których uwarunkowane jest m.in. rodzajem tworzywa, czy obszarem zastosowania [1]. Dużym zainteresowaniem jednostek badawczo – rozwojowych cieszą się środki hamujące proces spalania poprzez tworzenie na powierzchni materiałów je zawierających trwałej warstwy zwęglenia o budowie komórkowej, określanych mianem uniepalniaczy intumescent.

Proces tworzenia spęczniałej zwęgliny opiera się na współdziałaniu trzech składników: kwasowego promotora zwęgliny, substancji stanowiącej źródło węgla do tworzenia warstwy ochronnej oraz substancji generującej gazy [2, 3]. Najważniejszym zadaniem pierwszego ze składników, który powinien charakteryzować się znaczną wydajnością wydzielania kwasu o wysokiej temperaturze wrzenia, jest propagowanie procesu dehydratacji w temperaturze powyżej 200°C. Drugi ze składników powinien zawierać powyżej 40% węgla, dużą liczbę grup hydroksylowych oraz reagować z kwasowym promotorem zwęgliny poniżej temperatury, w której zachodzi piroliza. Z kolei rola substancji porotwórczej polega na uwalnianiu niepalnych gazów takich jak: ditlenek węgla, amoniak, gazowy azot, chlorowodór, para wodna [4]. W celu objaśnienia tego mechanizmu poniżej zamieszczono reakcje chemiczne zachodzące między składnikami jednego z najpopularniejszych układów uniepalniaczy intumescent w trakcie tworzenia zwęgliny:



W wyniku rozkładu polifosforanu amonu powstają pochodne kwasu fosforowego (reakcja 1), obecność których determinuje tworzenie się fazy płynnej. W fazie tej zachodzi fosforylacja grup hydroksylowych pentaerytroli i proces sieciowania, a płynna postać tworzącej się zwęgliny ulega spęcznieniu przez wydzielane niepalne gazy (reakcja 2). Ponadto w wyniku rozkładu melaminy uwalniany jest amoniak oraz produkty, które podlegają sublimacji (reakcja 3), dzięki czemu tworzenie spęczniałej warstwy jest spotęgowane i zachodzi w sposób ciągły. Intensywność „puchnięcia” warstwy zależy od lotności wydzielanych gazów, lepkości produktów rozkładu tworzących fazę płynną i możliwości ich przekształcenia w stałą formę o strukturze komórkowej. Natomiast skuteczność działania warstwy zwęglenia warunkowana jest jej grubością i szczelnością, jak również trwałością ze względu na liczne naprężenia mechaniczne, którym podlega oraz narażenie na proces termooksydacji [4].

Obecnie szeroko badane pod kątem ograniczenia palności tworzyw polimerowych są związki chemiczne zawierające pierścienie aromatyczne oraz wysoką zawartość azotu. Wiele publikacji poświęcono melaminie i jej pochodnym jako związkom spęczniającym o właściwościach niepalniących [5, 6]. Dane literaturowe wskazują, że połączenie fosforu i związków azotu wykazuje silny synergiczny efekt niepalniący w przypadku materiałów celulozowych oraz termoplastów [7, 8]. Ustalono, że wiązanie P-N jest bardziej efektywne w procesie fosforylacji niż wiązanie P-O [9], a także uczestniczy w tworzeniu wiązań rozgałęzionych, co sprzyja tworzeniu trwałej zwęgliny. Synergizm fosforowo-azotowy nie jest zjawiskiem powszechnie występującym i zależy od charakteru związków fosforowych oraz azotowych, jak również budowy chemicznej polimeru [10, 11]. Z powodzeniem jako środki zmniejszające palność polimerów stosowane są również sole związków melaminy, łączące zarówno cechy kwasu jak i poroforu. Jednak, pomimo że wykazują dobre właściwości niepalniące, muszą być stosowane w znacznych ilościach (co najmniej 30% mas.), co nie pozostaje bez wpływu na pozostałe właściwości użytkowe materiału. Ponadto efekt niepalniący związków melaminy nie jest uniwersalny i jest obserwowany jedynie w przypadku niektórych tworzyw polimerowych.

Poniżej przedstawiono przegląd rozwiązań z obszaru ograniczania palności oraz emisji dymu tworzyw polimerowych, w tym przede wszystkim poli(chlorku winylu) (PVC):

W międzynarodowym patencie WO2010044671A1 przedstawiono mieszaninę niepalniącą na bazie glinokrzemianów warstwowych (1–10% mas.) i mikrokrzemionki (2–20% mas.). Badania wykonane z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego dla polipropylenu zawierającego 15% mas. mieszaniny niepalniącej potwierdziły obniżenie wartości szybkości wydzielania ciepła z 2300 kW/m<sup>2</sup> dla niemodyfikowanego polimeru do około 600 kW/m<sup>2</sup> przy gęstości promieniowania cieplnego wynoszącej 70 kW/m<sup>2</sup>.

W patencie US 5886072 przedstawiono mieszaniny niepalniące zawierające wodorotlenek glinu, tritlenek diantymonu, bromowane estry ftalowe, fosforan izodecyldifenyłowy, oktamolibdenian amonu oraz boran cynku do zastosowania w poliwinylowych osłonach do kabli elektrycznych. Wytworzone mieszaniny umożliwiają zwiększenie wartości indeksu tlenowego poli(chlorku winylu) do 48%.

W międzynarodowym patencie EP 2875069B1 przedstawiono niepalnione kompozycje PVC zawierające jako środki niepalniące m.in. tritlenek diantymonu, boran cynku oraz podfosforyny glinu i wapnia. Opisane kompozycje uzyskały w teście palności UL-94 klasę V-0 oraz wartość indeksu tlenowego równą 31% V/V.

W amerykańskim patencie o numerze US3962177 przedstawiono serię mieszanin związków niklu i glinu ograniczających dymotwórczość poli(chlorku winylu). Najlepszy wynik uzyskano dla mieszanki szczawianu niklu i siarczynu cynkowoglinowego, która umożliwiała ograniczenie ilości wydzielonego dymu o 75%.

W patencie WO 2014/013284 A1 zgłoszonym w 2014 roku przez francuską firmę o Italmatch Chemicals S.p.A, przedstawiono mieszaninę niepalniącą z możliwością zastosowania w poli(chlorku winylu), w szczególności jako zamiennik tritlenku diantymonu. W skład mieszaniny niepalniącej wchodzi głównie podfosforany metali pierwszych czterech grup układu okresowego, a najbardziej preferowane związki chemiczne to podfosforyny glinu i wapnia. Związki te spowodowały zwiększenie indeksu tlenowego do wartości 25,5–26% V/V oraz umożliwiły na zakwalifikowanie materiału do klasy V-0 w teście UL-94.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest dwuskładnikowa kompozycja substancji zmniejszających emisję dymu tworzyw polimerowych w procesie palenia, składająca się z difosforanu histydyny w ilości 60–87% wagowych oraz glinokrzemianów warstwowych o rozmiarze cząstek  $\leq 20 \mu\text{m}$  w ilości 13–40% wagowych. Całkowita zawartość dwuskładnikowej kompozycji w docelowym tworzywie polimerowym wynosi 10–30% wagowych, korzystnie 30% wagowych.

Korzystny sposób otrzymywania plastyfikowanego PVC (PVC-P) z kompozycją według wynalazku polega na tym, że do mieszalnika szybkoobrotowego ogrzanego do temperatury 90°C, wprowadza się 1000 g proszkowego suspensyjnego poli(chlorku winylu), 40 g cynoorganicznego stabilizatora termicznego, 10 g wosku parafinowego i całość miesza przez 15 minut przy szybkości obrotowej mieszadła wynoszącej 1800 obr/min, aż do osiągnięcia temperatury 120°C. Następnie otrzymaną mieszaninę schładza się w mieszalniku wolnoobrotowym do temperatury  $\leq 90^\circ\text{C}$  i wprowadza 300 g ftalanu diizononylu. Po 15 minutach mieszania do otrzymanej mieszanki wprowadza się układ niepalniący według wynalazku składający się z 116÷502 g difosforanu histydyny oraz 77÷116 g glinokrzemianów warstwowych i miesza całość przez kolejne 5 minut. Otrzymaną w ten sposób mieszkankę wytłacza się na wytłaczarce dwuślimakowej współbieżnej połączonej z granulatorem. Z uzyskanego granulatu formuje się

detale o wymaganej grubości wykorzystując do tego prasę hydrauliczną. Podczas prasowania temperatura i ciśnienie w gnieździe formy powinny wynosić odpowiednio 165°C i 12 MPa, natomiast czas prasowania powinien być równy co najmniej 5 minut dla detalu o grubości 2 mm.

Ograniczenie palności plastyfikowanego poli(chlorku winylu) jest efektem wprowadzenia do niego fosforanowej soli pochodnej imidazolu w postaci difosforanu histydy i glinokrzemianów warstwowych, co sprzyja formowaniu spęczniałej i zwartej warstwy zwęglenia, która pokrywała znaczną powierzchnię materiału poddanego oddziaływaniu strumienia ciepła o zadanej mocy. Dodatkowo ograniczenie szybkości spalania było efektem wydzielania się niepalnych substancji gazowych zmniejszających stężenie gazów palnych i czynnika utleniającego w obszarze spalania. W efekcie opracowany układ uniepalniający ograniczał szybkość uwalniania ciepła, a także redukował ilość dymów.

Wyniki prowadzonych badań wykazały, że plastyfikowany poli(chlorek winylu) zawierający substancję uniepalniającą będącą fosforanową solą pochodnej imidazolu w postaci difosforanu histydy i glinokrzemiany warstwowe jako układ uniepalniający charakteryzował się nie tylko obniżoną palnością, ale również zredukowaną emisją dymu w porównaniu do plastyfikowanego poli(chlorku winylu) bez dodatku uniepalniacza. Podobnie dla plastyfikowanego poli(chlorku winylu) modyfikowanego układem stanowiącym przedmiot zgłoszenia uzyskano niższe wartości parametrów określających zarówno palność, jak i emisję dymu, w porównaniu do plastyfikowanego poli(chlorku winylu) modyfikowanego układem uniepalniającym zawierającym substrat użyty do przygotowania difosforanu histydy, a mianowicie histydy, a także glinokrzemiany warstwowe. Z kolei w porównaniu do plastyfikowanego poli(chlorku winylu) modyfikowanego uniepalniaczem komercyjnym uzyskano zbliżone wartości parametrów określających palność, ale za to znacznie niższe w przypadku parametrów określających emisję dymu. Zasadniczą kwestię stanowi fakt, iż zastosowanie układu uniepalniającego zawierającego substancję uniepalniającą będącą fosforanową solą pochodnej imidazolu w postaci difosforanu histydy i glinokrzemiany warstwowe do modyfikacji plastyfikowanego poli(chlorku winylu) pozwoliło na jednoczesne ograniczenie zarówno palności, jak i emisji dymu tego tworzywa (osiągnięto oba efekty równocześnie). Przedmiot wynalazku został objaśniony szczegółowo za pomocą przykładów.

#### Przykład 1:

Do mieszalnika szybkoobrotowego ogrzanego do temperatury 90°C, wprowadzono 1000 g proszkowego suspensyjnego poli(chlorku winylu), 40 g cynoorganicznego stabilizatora termicznego oraz 10 g wosku parafinowego i całość mieszano przez 15 minut przy szybkości obrotowej mieszadła wynoszącej 1800 obr/min, aż do osiągnięcia temperatury 120°C. Następnie otrzymaną mieszaninę schładzano w mieszalniku wolnoobrotowym do temperatury  $\leq 90^\circ\text{C}$  i wprowadzono 300 g ftalanu diizononylu. Po 15 minutach mieszania do otrzymanej mieszanki wprowadzono układ uniepalniający składający się z 502 g difosforanu histydy oraz 77 g glinokrzemianów warstwowych i mieszano przez kolejne 5 minut. Otrzymaną w ten sposób mieszankę wytłoczono na wytłaczarce dwuślimakowej współbieżnej połączonej z granulATOREM. Z uzyskanego granulatu uformowano próbki do badań o wymaganej grubości wykorzystując w tym celu prasę hydrauliczną. Podczas prasowania temperatura i ciśnienie w gnieździe formy wynosiły odpowiednio 165°C i 12 MPa, natomiast czas prasowania zależał od grubości próbki i przykładowo dla detalu o grubości 2 mm wyniósł 5 minut.

Wycięte próbki po procesie klimatyzacji 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<sup>2</sup>), który umożliwia wyznaczenie parametrów kluczowych z punktu widzenia ochrony przeciwpożarowej tj.: maksymalnej wartości szybkości wydzielania ciepła (peak Heat Release Rate, pHRR) oraz średniej wartości szybkości wydzielania ciepła (Heat Release Rate, HRR), a także wykorzystywanego do prognozowania możliwości rozwoju pożaru w warunkach pełnej skali maksymalnego średniego współczynnika emisji ciepła (Maximum Average Rate of Heat Emission, MARHE), jak również parametrów pozwalających na dokonanie oceny ilości wydzielających się dymów (metoda dynamiczna), a mianowicie powierzchni ekstynkcji właściwej (Specific Extinction Area, SEA) i całkowitej ilości wydzielonego dymu (Total Smoke Release, TSR). Ponadto do badań dymotwórczości użyto komorę (metoda statyczna) firmy Fire Testing Technology Ltd. (sposób postępowania wg ISO 5959, gęstość promieniowania cieplnego 25 kW/m<sup>2</sup>) pozwalającą na określenie wartości maksymalnej gęstości optycznej dymu ( $D_{s,max}$ ). Obniżenie wartości przedstawionych parametrów będzie prowadziło do ograniczenia palności i emisji dymu z tworzywa w trakcie pożaru.

Wyniki badania palności i emisji dymu dla materiałów zawierających 10, 20 i 30% mas. układu niepalniącego (difosforan histydyny i glinokrzemiany warstwowe)

| Zawartość,<br>% mas. | HRR,<br>kW/m <sup>2</sup> | pHRR,<br>kW/m <sup>2</sup> | MARHE,<br>kW/m <sup>2</sup> | SEA,<br>m <sup>2</sup> /kg | TSR,<br>m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> | D <sub>s,max</sub> |
|----------------------|---------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------------------|--------------------|
| 10                   | 104,0<br>(1,4)            | 184,61<br>(21,2)           | 147,17<br>(10,4)            | 558,38<br>(12,2)           | 4417,30<br>(140,4)                     | 961,34<br>(31,8)   |
| 20                   | 91,1<br>(6,5)             | 169,70<br>(6,3)            | 122,47<br>(7,4)             | 498,82<br>(33,3)           | 3878,27<br>(291,7)                     | 877,68<br>(59,5)   |
| 30                   | 64,9<br>(4,4)             | 137,96<br>(3,4)            | 88,60<br>(8,2)              | 351,13<br>(22,6)           | 2674,13<br>(140,1)                     | 775,55<br>(33,3)   |

W nawiasach podano wartości odchylenia standardowego

Przykład 2 – porównawczy:

W przedstawionym przykładzie porównawczym zastosowano tożsamy plastyfikowany poli(chlorek winylu) i podobną metodę wytwarzania materiałów jak podana w przykładzie 1. Niniejszy przykład stanowi plastyfikowany poli(chlorek winylu), a przedstawienie wyników badań palności i emisji dymu miało za zadanie pokazać wpływ opracowanego środka niepalniącego na palność i dymotwórczość tego tworzywa.

Do mieszalnika szybkoobrotowego ogrzanego do temperatury 90°C, wprowadzono 1000 g proszkowego suspensyjnego poli(chloroku winylu), 40 g cynoorganicznego stabilizatora termicznego oraz 10 g wosku parafinowego i całość mieszano 15 minut przy szybkości obrotowej mieszadła wynoszącej 1800 obr/min, aż do osiągnięcia temperatury 120°C. Następnie otrzymaną mieszaninę schładzano w mieszalniku wolnoobrotowym do temperatury ≤ 90°C i wprowadzono 300 g ftalanu diizonyli. Po 15 minutach mieszania otrzymaną mieszaninę wytłoczono na wytłaczarce dwuślimakowej współbieżnej połączonej z granulatorem. Z uzyskanego granulatu uformowano próbki do badań o wymaganej grubości wykorzystując w tym celu prasę hydrauliczną. Podczas prasowania temperatura i ciśnienie w gnieździe formy wynosiły odpowiednio 165°C i 12 MPa, natomiast czas prasowania zależał od grubości próbki i przykładowo dla detalu o grubości 2 mm wyniósł 5 minut.

Wycięte próbki po procesie klimatyzacji 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<sup>2</sup>), który umożliwia wyznaczenie parametrów kluczowych z punktu widzenia ochrony przeciwpożarowej tj.: maksymalnej wartości szybkości wydzielania ciepła (peak Heat Release Rate, pHRR) oraz średniej wartości szybkości wydzielania ciepła (Heat Release Rate, HRR), a także wykorzystywanego do prognozowania możliwości rozwoju pożaru w warunkach pełnej skali maksymalnego średniego współczynnika emisji ciepła (Maximum Average Rate of Heat Emission, MARHE), jak również parametrów pozwalających na dokonanie oceny ilości wydzielających się dymów (metoda dynamiczna), a mianowicie powierzchni ekstynkcji właściwej (Specific Extinction Area, SEA) i całkowitej ilości wydzielonego dymu (Total Smoke Release, TSR). Ponadto do badań dymotwórczości użyto komorę (metoda statyczna) firmy Fire Testing Technology Ltd. (sposób postępowania wg ISO 5959, gęstość promieniowania cieplnego 25 kW/m<sup>2</sup>) pozwalającą na określenie wartości maksymalnej gęstości optycznej dymu (D<sub>s,max</sub>). Obniżenie wartości przedstawionych parametrów będzie prowadziło do ograniczenia palności i emisji dymu z tworzywa w trakcie pożaru.

Wyniki badania palności i emisji dymu dla niemodyfikowanego plastyfikowanego poli(chloroku winylu)

| Zawartość,<br>% mas. | HRR,<br>kW/m <sup>2</sup> | pHRR,<br>kW/m <sup>2</sup> | MARHE,<br>kW/m <sup>2</sup> | SEA,<br>m <sup>2</sup> /kg | TSR,<br>m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> | D <sub>s,max</sub> |
|----------------------|---------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------------------|--------------------|
| 0                    | 141,0<br>(11,3)           | 282,30<br>(10,4)           | 162,97<br>(4,6)             | 679,90<br>(12,6)           | 5034,20<br>(150,0)                     | 1209,11<br>(133,8) |

W nawiasach podano wartości odchylenia standardowego

**Przykład 3 – porównawczy:**

W przedstawionym przykładzie porównawczym zastosowano tożsamy plastyfikowany poli(chlorek winylu) i metodę wytwarzania materiałów oraz te same glinokrzemiany warstwowe, a całkowity udział układu niepalniącego wyniósł 30% względem masy mieszanki plastyfikowanego PVC, czyli tyle samo co w przykładzie 1. Zmianie uległ natomiast jeden ze składników układu niepalniącego. Zamiast difosforanu histydyny zastosowano histydynę, będącą substratem użytym do przygotowania difosforanu histydyny.

Do mieszalnika szybkoobrotowego ogrzanego do temperatury 90°C, wprowadzono 1000 g proszkowego suspensyjnego poli(chlorku winylu), 40 g cynoorganicznego stabilizatora termicznego oraz 10 g wosku parafinowego i całość mieszano 15 minut przy szybkości obrotowej mieszadła wynoszącej 1800 obr/min, aż do osiągnięcia temperatury 120°C. Następnie otrzymaną mieszaninę schładzano w mieszalniku wolnoobrotowym do temperatury  $\leq 90^\circ\text{C}$  i wprowadzono 300 g ftalanu diizononylu. Po 15 minutach mieszania do otrzymanej mieszanki wprowadzono układ niepalniący składający się z 502 g histydyny (CAS: 71-00-1) oraz 77 g glinokrzemianów warstwowych i mieszano przez kolejne 5 minut. Otrzymaną w ten sposób mieszankę wytłoczono na wytłaczarce dwuślimakowej współbieżnej połączonej z granulatorem. Z uzyskanego granulatu uformowano próbki do badań o wymaganej grubości wykorzystując w tym celu prasę hydrauliczną. Podczas prasowania temperatura i ciśnienie w gnieździe formy wynosiły odpowiednio 165°C i 12 MPa, natomiast czas prasowania zależał od grubości próbki i przykładowo dla detalu o grubości 2 mm wyniósł 5 minut.

Wycięte próbki po procesie klimatyzacji 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<sup>2</sup>), który umożliwia wyznaczenie parametrów kluczowych z punktu widzenia ochrony przeciwpożarowej tj.: maksymalnej wartości szybkości wydzielania ciepła (peak Heat Release Rate, pHRR) oraz średniej wartości szybkości wydzielania ciepła (Heat Release Rate, HRR), a także wykorzystywanego do prognozowania możliwości rozwoju pożaru w warunkach pełnej skali maksymalnego średniego współczynnika emisji ciepła (Maximum Average Rate of Heat Emission, MARHE), jak również parametrów pozwalających na dokonanie oceny ilości wydzielających się dymów (metoda dynamiczna), a mianowicie powierzchni ekstynkcji właściwej (Specific Extinction Area, SEA) i całkowitej ilości wydzielonego dymu (Total Smoke Release, TSR). Ponadto do badań dymotwórczości użyto komorę (metoda statyczna) firmy Fire Testing Technology Ltd. (sposób postępowania wg ISO 5959, gęstość promieniowania cieplnego 25 kW/m<sup>2</sup>) pozwalającą na określenie wartości maksymalnej gęstości optycznej dymu ( $D_{s,max}$ ). Obniżenie wartości przedstawionych parametrów będzie prowadziło do ograniczenia palności i emisji dymu z tworzywa w trakcie pożaru.

Wyniki badania palności i emisji dymu dla materiałów zawierających 10, 20 i 30% mas. układu niepalniącego (histydyna i glinokrzemiany warstwowe)

| Zawartość,<br>% mas. | HRR,<br>kW/m <sup>2</sup> | pHRR,<br>kW/m <sup>2</sup> | MARHE,<br>kW/m <sup>2</sup> | SEA,<br>m <sup>2</sup> /kg | TSR,<br>m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> | D <sub>s,max</sub> |
|----------------------|---------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------------------|--------------------|
| 10                   | 104,8<br>(15,8)           | 203,53<br>(11,6)           | 118,37<br>(8,4)             | 591,62<br>(26,9)           | 4703,97<br>(302,4)                     | 905,69<br>(65,1)   |
| 20                   | 106,0<br>(6,3)            | 178,52<br>(35,4)           | 117,17<br>(8,3)             | 646,48<br>(18,0)           | 4898,83<br>(95,1)                      | 850,92<br>(37,6)   |
| 30                   | 111,0<br>(1,9)            | 165,87<br>(22,4)           | 122,00<br>(3,8)             | 577,71<br>(22,0)           | 4289,43<br>(155,6)                     | 888,72<br>(38,4)   |

W nawiasach podano wartości odchylenia standardowego

**Przykład 4 – porównawczy:**

W przedstawionym przykładzie porównawczym zastosowano tożsamy plastyfikowany poli(chlorek winylu) i metodę wytwarzania materiałów, a także całkowity udział środka niepalniącego, który wyniósł 30% względem masy mieszanki plastyfikowanego PVC. Zmianie podlegał natomiast rodzaj użytego środka niepalniącego, który w podanym przykładzie stanowi komercyjny niepalniacz intumescent.

Do mieszalnika szybkoobrotowego ogrzanego do temperatury 90°C, wprowadzono 1000 g proszkowego suspensyjnego poli(chlorku winylu), 40 g cynoorganicznego stabilizatora termicznego oraz 10 g wosku parafinowego i całość mieszano 15 minut przy szybkości obrotowej mieszadła wynoszącej 1800 obr/min, aż do osiągnięcia temperatury 120°C. Następnie otrzymaną mieszaninę schładzano w mieszalniku wolnoobrotowym do temperatury  $\leq 90^\circ\text{C}$  i wprowadzono 300 g ftalanu diizononylu. Po 15 minutach mieszania do otrzymanej mieszanki wprowadzono 579 g polifosforanu amonu (CAS: 68333-79-9) i mieszano przez kolejne 5 minut. Otrzymaną w ten sposób mieszaninę wytłoczono na wytłaczarce dwuślimakowej współbieżnej połączonej z granulatorem. Z uzyskanego granulatu uformowano próbki do badań o wymaganej grubości wykorzystując w tym celu prasę hydrauliczną. Podczas prasowania temperatura i ciśnienie w gnieździe formy wynosiły odpowiednio 165°C i 12 MPa, natomiast czas prasowania zależał od grubości próbki i przykładowo dla detalu o grubości 2 mm wyniósł 5 minut.

Wycięte próbki po procesie klimatyzacji 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<sup>2</sup>), który umożliwia wyznaczenie parametrów kluczowych z punktu widzenia ochrony przeciwpożarowej tj.: maksymalnej wartości szybkości wydzielania ciepła (peak Heat Release Rate, pHRR) oraz średniej wartości szybkości wydzielania ciepła (Heat Release Rate, HRR), a także wykorzystywanego do prognozowania możliwości rozwoju pożaru w warunkach pełnej skali maksymalnego średniego współczynnika emisji ciepła (Maximum Average Rate of Heat Emission, MARHE), jak również parametrów pozwalających na dokonanie oceny ilości wydzielających się dymów (metoda dynamiczna), a mianowicie powierzchni ekstynkcji właściwej (Specific Extinction Area, SEA) i całkowitej ilości wydzielonego dymu (Total Smoke Release, TSR). Ponadto do badań dymotwórczości użyto komorę (metoda statyczna) firmy Fire Testing Technology Ltd. (sposób postępowania wg ISO 5959, gęstość promieniowania cieplnego 25 kW/m<sup>2</sup>) pozwalającą na określenie wartości maksymalnej gęstości optycznej dymu ( $D_{s,max}$ ). Obniżenie wartości przedstawionych parametrów będzie prowadziło do ograniczenia palności i emisji dymu z tworzywa w trakcie pożaru.

Wyniki badania palności i emisji dymu dla materiałów zawierających 10, 20 i 30% mas. komercyjnego uniepalniacza (polifosforan amonu)

| Zawartość,<br>% mas. | HRR,<br>kW/m <sup>2</sup> | pHRR,<br>kW/m <sup>2</sup> | MARHE,<br>kW/m <sup>2</sup> | SEA,<br>m <sup>2</sup> /kg | TSR,<br>m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> | D <sub>s,max</sub> |
|----------------------|---------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------------------|--------------------|
| 10                   | 107,0<br>(1,5)            | 205,88<br>(8,6)            | 140,53<br>(1,8)             | 965,49<br>(31,9)           | 7480,77<br>(272,9)                     | 1027,62<br>(3,3)   |
| 20                   | 79,1<br>(5,3)             | 161,49<br>(7,0)            | 113,30<br>(4,3)             | 849,68<br>(12,9)           | 6160,07<br>(204,9)                     | 953,95<br>(30,7)   |
| 30                   | 74,7<br>(5,2)             | 143,96<br>(7,9)            | 109,27<br>(7,2)             | 684,39<br>(7,3)            | 4613,30<br>(127,8)                     | 917,85<br>(0,0)    |

W nawiasach podano wartości odchylenia standardowego

### Zastrzeżenie patentowe

1. Kompozycja substancji zmniejszających emisję dymu tworzyw polimerowych w procesie palenia, składająca się z układu dwóch substancji, **znamienna tym**, że składa się z difosforanu histydy w ilości 60–87% wagowych oraz glinokrzemianów warstwowych o rozmiarze cząstek  $\leq 20\ \mu\text{m}$  w ilości 13–40% wagowych.