



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

215291

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.3

C 09 D 5/18

(22) Přihlášeno 23 01 80

(21) (PV 468-80)

(40) Zveřejněno 30 10 81

(45) Vydáno 01 08 85

(75)
Autor vynálezu

VAŠÁTKO EDUARD, PRAHA

(54) Směs aditivních složek pro protipožární
zpěňovatelné vrstvy

Směs aditivních složek, určená pro výše uvedené protipožární zpěňovatelné vrstvy na polymerní bázi složená z kombinace nadouvadec, například polyalkoholů nebo sloučenin obsahujících dusík, karbohydrátů a katalytických složek, například na bázi fosforu nebo boru. Podstatou vynálezu je, že její jednotlivé složky, bez ohledu na chemický charakter, jsou zastoupeny ve směsi v určitém zrnění, resp. velikosti částic.

Jednotlivé částice jsou ve směsi obsaženy v zásadě ve třech hlavních frakcích, a to jednak ve frakci pod 70 mikrometrů, jejíž podíl musí ve směsi dosahovat 30 až 75 procent hm., frakce od 70 do 200 mikrometrů, které musí být v celkové směsi obsaženo 20 až 40 procent hm., a konečně frakce 200 až 500 mikrometrů, které musí celková směs obsahovat nejméně 5 až 20 procent hm. Podmínkou ovšem je, aby byly v celkové směsi zároveň zastoupeny všechny tři frakce, a to alespoň v minimálních velikostech svých částic.

Vynález řeší směs aditivních složek pro protipožární zpěňovatelné vrstvy na polymerní bázi.

V posledních letech neustále roste používání různých typů zpěňovatelných ochranných nátěrů a dalších podobných systémů pro protipožární ochranu hořlavých materiálů, popřípadě i pro tepelnou izolaci kovových nebo jiných nosných konstrukcí během požáru. Princip všech těchto systémů, pokud jsou založeny na polymerní bázi, je v zásadě stejný a vzájemně se liší od sebe pouze modifikace jednotlivých komponent a jejich vzájemné poměry. Do polymerního, obvykle lineárně síťovaného pojiva jsou přidávány aditivní směsi složené ze tří základních funkčních částí. Je to především základní uhlíková, jinak také tzv. kostrová složka, tj. látka, která obsahuje značné množství poměrně snadno uvolnitelného uhlíku, který vytváří kostru vznikající pěny. Vedle samotné polymerní pojivové složky, která, jak se nedávno ukázalo při podrobnějších výzkumech, může tuto funkci převzít i sama o sobě, se pro tento účel používá obvykle polysacharidů, popřípadě i polyalkoholů, dextrinů, některých polymerů atd. Další důležitou složkou těchto nátěrů je nadouvadlo, tj. látka, která při zvýšené teplotě snadno odštěpuje těkavé látky nebo plynné složky. Pro tyto účely je užíváno většinou látek obsahujících dusík, ať je to již melamin, dikyandiamid nebo močovina. Stejnou funkci mohou v některých směsích ovšem sehrát i některé karbohydráty, tedy opět např. polyalkoholy, sacharidy, dextriny atd. Obě tyto hlavní složky jsou tedy do určité míry zastupitelné ve své funkci a mohou plnit oba účely zároveň. Je zřejmé, že podstatný vliv bude mít v těchto směsích vzájemný poměr a typ použitých sloučenin a polymerních pojiv.

Jako třetí důležitá složka těchto nátěrů je tzv. reakční činidlo — katalyzátor. Toto činidlo ovlivňuje podstatným způsobem začátek a průběh celé reakce, protože způsobí při dosažení určité teploty rozklad příslušného nadouvadla. Pro tyto účely se nejčastěji užívá kyselina fosforečná a její amonné soli, některé polyfosfáty, v některých směsích lze užívat i kyseliny borité, křemičité, popřípadě jejich kyselých solí atd.

I když jsou reakční principy poměrně jednoduché, jsou vývoj a chování a především výsledné vlastnosti a efekt těchto nátěrů závislé na přesné funkci jednotlivých složek, jejich vzájemného poměru, začátku tepelného rozkladu všech komponent atd. Správné funkce systému totiž může být dosaženo pouze tehdy, jestliže se podaří ve směsi zajistit současný termický rozklad nadouvadla a katalyzátoru, karbohydrátu a příslušného pojiva. V daném okamžiku se tedy musí zároveň uvolnit plyn, který vytvoří pěnu z patřičně připraveného karbohydrátu, přičemž pojivová složka musí vznik této pěny dovolit. Mimo to ovšem závisí celkový efekt systému i na kvalitě této pěny, její struktuře, přilnavosti na podklad, průběhu vypěňování, homogenity atd. Je zajímavé, že naopak účinek pěnové vrstvy není příliš závislý na její výšce, což má po-

měrně značný význam při přípravě těchto ochranných vrstev např. pro prostorově zesíťované reaktoplasty, které vytváření vysokých pěn nedovolují.

Z výše uvedeného vyplývá, že modifikace a formulování těchto zpěňovatelných systémů je záležitost nesmírně náročná, a to jak po stránce ekonomické, tak i z hlediska času. Často jenom velmi malá změna množství kteréhokoliv komponentu nebo záměna jednotlivých derivátů téže sloučeniny může zcela změnit charakter i vlastnosti výsledné směsi. Většinu prací je proto nutno provádět experimentálně a ověřovat postupně závislosti přidávek jednotlivých složek. I když se v současné době již podařilo zjistit v těchto systémech určité závislosti — např. účinnost směsí při vzájemném poměru alditolů látek obsahujících dusík a její změny, nelze dodnes jednotlivé závislosti a funkce složek a nátěrových systémů přesně odvodit.

Vedle funkčních vlastností je vyžadována od navržených směsí i řada dalších vlastností, především pak optimální technologická zpracovatelnost, skladovatelnost, dlouhodobá životnost atd. Tyto požadavky, i když jsou funkční a pro aplikaci zdůvodněné, mohou dále komplikovat požadavky na formulaci celého systému. Velmi často se pak pro zjednodušení např. technologické zpracovatelnosti nebo některých do značné míry netechnických aspektů přehlédnou i některé otázky, které mohou zcela změnit celkové výsledky a účinnost konečné směsi. Pro všechny takové systémy se v současné době vesměs užívá aditiv, která jsou velmi jemně mletá, se zrněním pod 100 mikrometrů. Hlavním důvodem je snaha o dosažení jemně dispergované pevné fáze v polymeru, resp. maximální homogenity výsledné směsi polymeru s aditivem.

Z technologického hlediska je zřejmě výhodnější aplikovat v nátěrových vrstvách co nejjemnější aditiva, protože pojivo může jednotlivá zrna dokonale obalit, nátěrová směs je homogenní po vizuální a estetické stránce dokonalejší atd.

Z jednoho takového aspektu vychází i řešení podle vynálezu. Jeho předmětem je směs aditivních složek, určená pro výše uvedenou protipožární zpěňovatelnou vrstvu na polymerní bázi, složená z kombinace nadouvadla, například polyalkoholů nebo sloučenin obsahujících dusík, karbohydrátů a katalytických složek, například na bázi fosforu nebo boru. Podstatou vynálezu je, že její jednotlivé složky, bez ohledu na chemický charakter, jsou zastoupeny ve směsi v určitém poměru zrnění, resp. velikosti částic. Jednotlivé částice jsou ve směsi obsaženy v zásadě ve třech hlavních frakcích, a to jednak ve frakci pod 70 mikrometrů, jejíž podíl musí ve směsi dosahovat 30 a 75 procent hm., ve frakci od 70 do 200 mikrometrů, které musí být v celkové směsi obsaženo 20 až 40 procent hm., a konečně ve frakci 200 až 500 mikrometrů, které musí celková směs obsahovat nejméně 5 až 20 procent hm. Podmínkou ovšem je, aby byly v celkové směsi zároveň zastoupeny všechny tři frakce, a to alespoň v minimálních velikostech svých částic.

Směs podle vynálezu je možno ekonomicky a bez dodatečných nákladů připravit tak, že se po předběžné homogenizaci všech komponentů společně upravuje na potřebnou velikost maximálního zrna v kolíkovém nebo deskovém desintegrátoru za použití jednoho síta, které vymezuje maximální přípustnost velikosti zrna ve směsi. Po provedení síťové analýzy se pak podle potřeby doplní potřebný rozdíl, chybějící frakce a celek se znovu zhomogenizuje.

Při ověřování závislosti a zejména způsobu zpracování jednotlivých komponentů a jejich směsí však bylo postupně zjištěno, že celková účinnost výsledných směsí je přímo závislá na podílu jednotlivých frakcí z hlediska velikosti zrn. Jinými slovy řečeno, zrna stejné velikosti, popřípadě zrna minimálně dosažitelné velikosti, pokud tvoří převážnou část aditivní složky poskytují při aplikaci konečného nátěru podstatně horší výsledky, než tatáž aditivní směs o zcela stejném složení z hlediska chemického charakteru komponentů, ale lišící se velikostí zrna. Při podrobnějším zkoumání tohoto jevu bylo zjištěno, že aditivní směs musí obsahovat určité procento frakcí, jejichž velikost přesahuje 70 mikronů, a právě tak i určité procento frakcí, jejichž velikost přesahuje 200 mikrometrů. V opačném případě celková účinnost celého nátěrového systému klesá až o 40 procent.

Konkrétním příkladem může být aditivní směs složená z melaminu, monoamoniumfosfátu, pentaerytritolu a škrobu podle čs. AO 197 520. Tato směs je určena pro snížení hořlavosti nenasycených polyesterových pryskyřic a polyesterových nebo epoxidových skelných laminátů. Při porovnání celkové účinnosti směsí v laminátech bylo použito selektivní laboratorní metody podle platné ČSN pro stanovení hořlavosti stavebních hmot. Při přípravě vzorků bylo použito jednak směsí všech uvedených komponentů, jemně práškových tak, aby všechny podíly ve směsi byly menší než 70 mikronů, pro další skupinu vzorků bylo užito směsí frakcionované podle vynálezu.

Je skutečností, že jemně práškováná směs byla vhodněji aplikovatelná pro formulaci nátěru, lépe se homogenizovala a natírala na podložku. Na druhé straně však stoupla i její viskozita, což při poměrně viskózním pojivu činilo určité potíže. V druhé směsi bylo možno po smíchání s pojivem zjistit vyhovující viskozitu, homogenizace však probíhala pomaleji a konečný nátěr měl horší estetický vzhled.

Při funkčních zkouškách však bylo zjištěno, že vzorky s jemně práškovou směsí byly podle platné normy zařazeny do tříd o jeden až dva stupně horší než vzorky ze směsí podle vynálezu, resp. že jemná směs dosáhla v nejlepším případě třídy C1 a při delším tepelném namáhání nedosáhla ani samozhášivosti. Naproti tomu vzorky směsí podle vynálezu byly klasifikovány ve třídě A, tedy jako zcela nehořlavé a plně samozhášivé.

Stejných výsledků bylo dosaženo i podle zahraničních testů při řadě opakovaných zkoušek. Bylo zjištěno, že celkový vývoj a struktura pěnové vrstvy

jsou při různém zrnění aditivních směsí různé a že při použití velmi jemných práškových směsí se tvoří jenom velmi nízká, málo účinná pěna. Podobně byly zkoušeny i některé další aditivní směsi pro různé nátěrové systémy, a to se stejným výsledkem.

Pro správnou funkci zpěňovatelných ochranných protipožárních vrstev je vedle jejich složení velmi důležitá i jejich distribuční křivka, resp. vzájemný podíl velikostí jednotlivých zrn a jejich frakcí. Praktickým efektem tohoto zjištění je vedle možnosti optimálního frakcionování aditivních směsí především možnost značného zvýšení účinku dosavadních aditivních systémů uvedeně báze, což se projeví především ve snížení celkové spotřeby hotové směsi pro nátěry při zachování dosavadní účinnosti, popřípadě zvýšením účinnosti nátěru. Ekonomické důsledky právě tak jako řada dalších aspektů této úpravy jsou zřejmé.

Praktické provádění způsobu podle vynálezu a úprava aditivní směsi do optimálního poměru jsou zřejmé z následujícího příkladu:

Příklad

Do homogenizačního zařízení byly odměřeny v požadovaných hmotnostních poměrech následující složky:

- hexametyléntetramin,
- polyamoniumfosfát,
- bramborový škrob,
- pentaerytritol.

S výjimkou složky c, která byla použita v amorfni formě, byly všechny ostatní komponenty krystalické nebo granulované, resp. velikost zrn se pohybovala od 50 do 2000 mikrometrů. Část směsi byla jemně semleta pomocí kolíkového desintegrátoru na velikost částic pod 70 mikrometrů, druhá část směsi byla upravena v zrnění podle vynálezu pomocí sít, tak, aby obsahovala 49 procent hm. frakce pod 70 mikrometrů, 35 procent hm. frakce 70 až 200 mikrometrů a 16 procent hm. frakce 200 až 500 mikrometrů.

Oba vzorky byly použity jako aditivní zhašedlo do polyesterového skelného laminátu, pro snížení hořlavosti nenasycené polyesterové pryskyřice ortofalového typu.

Ačkoliv byl technologický postup kontaktního kladení a celkový obsah aditiva ve všech detailech při výrobě obou vzorků totožný, byl při zkouškách podle platných československých i zahraničních norm (ČSN 73 0853 a DIN 4102) zjištěn rozdíl ve funkci a účinnosti lišící se rozdílem jedné nebo více tříd. Celkový úbytek hmotnosti byl u vzorků s jemně mletou směsí téměř trojnásobný proti vzorku upravenému podle vynálezu, 1,8 procenta hm. proti 5,6 procenta hm., což představuje zařazení materiálu namísto kategorie „nehořlavé“ do kategorie „těžce hořlavé“ hmoty. Podle zahraniční normy (DIN 4102) došlo při stejném postupu ke změně třídy z B1 do C. V obou případech se značně lišila i struktura vzniklé pěny. Při jemně dispergovaném mle-

tém plnivu o stejné velikosti částic došlo k tvorbě drobných osamělých center pěny, která se ani při delším zahřívání vzájemně neslila — výška vznikající pěny nepřesáhla ani v nejvíce exponovaných místech 5 mm. Naopak při zrnění podle vynálezu vznikala

ihned po zahřátí v místě expozice slitá, masivní pěnová vrstva, která postupně narůstala a dlouhodobě chránila podklad.

Zkoušky byly prováděny v čs. i zahraničních zkušebnách a lze je proto považovat za objektivní.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Směs aditivních složek pro protipožární zpěňovatelné vrstvy na polymerní bázi, složená z kombinace nadouvadec, například polyalkoholů nebo sloučenin obsahujících dusík, karbohydrátů a katalytických složek, například na bázi fosforu nebo boru, vyznačená tím, že obsahuje částice o velikosti 1 až 500 mikrometrů, a to ve třech základních frakcích, kde prachová složka od 1 do 70 mikrometrů činí 30

až 75 procent hmotnostních celé směsi, frakce od 70 mikrometrů do 200 mikrometrů 20 až 40 procent hmotnostních a frakce 200 až 500 mikrometrů 5 až 20 procent hmotnostních celé směsi, přičemž nutnou podmínkou je, aby každá z frakcí byla v celkové směsi obsažena alespoň v minimálních velikostech svých částic.