

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **239143**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **431745**

(22) Data zgłoszenia: **08.11.2019**

(51) Int.Cl.

C09D 133/08 (2006.01)

C09D 5/18 (2006.01)

C09D 7/40 (2018.01)

C01B 32/158 (2017.01)

(54) **Wodorozcieńczalna farba termochronna do podłoży stalowych
i sposób wytwarzania wodorozcieńczalnej farby termochronnej do podłoży stalowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

17.05.2021 BUP 10/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

08.11.2021 WUP 32/21

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**BEATA SCHMIDT, Rurzyca, PL
KRZYSZTOF KOWALCZYK, Szczecin, PL
KATARZYNA WILPISZEWSKA, Szczecin, PL
JAKUB ŁOPIŃSKI, Szczecin, PL
JOLANTA JANIK, Szczecin, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Monika Wielecka

PL 239143 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest wodorozcieńczalna farba termochronna do podłoży stalowych i sposób wytwarzania wodorozcieńczalnej farby termochronnej do podłoży stalowych zawierająca nanorurki węglowe.

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 pęcznieją 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 pęczniejące bazują na substancjach błonotwórczych oraz trzech podstawowych komponentach:

- składniku/składnikach stanowiących dodatkowe źródło węgla poza substancją błonotwórczą (poliole);
- składniku/składnikach stanowiących źródło kwasu (środek odwadniający; najczęściej polifosforan amonu);
- składniku/składnikach pełniących funkcję poroforu (najczęściej związki azotu, np. melamina).

Wszystkie te składniki reagują w podwyższonej temperaturze ($>200^{\circ}\text{C}$) tworząc termochronną warstwę spienionego karbonizatu. Skład tego typu farb termochronnych ujawniono w wielu opisach wynalazków, np. WO2015073229 (farba bazująca na polimerach termoplastycznych np. EVA zawierająca pentaerytryt, polifosforan amonu, melaminę oraz wzmocnienie z włókien szklanych), CN103305048 (farba zawierająca pentaerytryt, polifosforan amonu, trifosforan amonu oraz dipolicyljanoamid jako porofor), PL175344 (kompozycja bazująca na żywicach aminowo-formaldehydowych zawierająca melaminę lub mocznik jako porofor, fosforan amonu, fosforan melaminy lub fosforan mocznika, oraz pentaerytryt).

Właściwości (m.in. mechaniczne) farb można poprawić stosując napelniacze nanocząstkowe. Korzystny wpływ dodatku krzemionki nanocząstkowej ujawniono w opisie wynalazku US9034221, zaś w opisie wynalazku US8173734 przedstawiono farby modyfikowane nanorurkami węglowymi wytworzonymi na nośniku glinkowym. Jakkolwiek nanonapelniacze węglowe, np. nanorurki węglowe powodują podwyższenie odporności termicznej litych polimerowych materiałów termo- i duroplastycznych (US2011/0095244, CN103012953, CN103724789, US8586665) to bezpośrednie wprowadzenie tego typu napelniaczy do powłok pęczniejących może negatywnie wpłynąć na ich cechy termochronne. Prawdopodobnie jest to spowodowane podwyższeniem lepkości substancji błonotwórczej w temperaturze karbonizacji powłoki co utrudnia jej efektywne spienienie.

Wodorozcieńczalna farba termochronna do podłoży stalowych, według wynalazku, zawierająca organiczną polimerową substancję błonotwórczą oraz dodatkowe źródło węgla, porofor, substancję odwadniającą oraz napelniacze i/lub pigmenty i/lub plastyfikatory i/lub współrozpuszczalniki i/lub odpieniacze i/lub uniepalniacze oraz wodną dyspersję nanorurek węglowych, charakteryzuje się tym, że zawiera wodną dyspersję nanorurek węglowych z kopolimerem akryloamidowym skrobi. Nanorurki węglowe stosuje się w ilości od 0,01 części wagowych do 0,5 części wagowych w przeliczeniu na 100 części wagowych suchej masy pozostałych składników farby oraz w ilości od 0,01 do 9 części wagowych na 100 części wagowych poliakryloamidu lub (ko)polimeru akryloamidu i kwasu akrylowego. Poliakryloamid lub (ko)polimer akryloamidu i kwasu akrylowego stosuje się w ilości od 0,3 do 0,7 mol/dm^3 , oraz skrobię w ilości od 0,1 do 0,5 mol/dm^3 otrzymanej dyspersji wodnej nanorurek węglowych. Sumaryczna zawartość substancji błonotwórczej oraz dodatkowego źródła węgla w farbie wynosi od 18% wagowych do 40% wagowych suchej masy farby. Zawartość poroforów i substancji odwadniającej wynosi od 20% wagowych do 80% wagowych suchej masy farby. Zawartość napelniaczy i/lub pigmentów i/lub plastyfikatorów i/lub współrozpuszczalników i/lub odpieniaczy i/lub uniepalniaczy wynosi od 0,1% wagowych do 50% wagowych suchej masy farby. Farba zawiera substancję błonotwórczą w postaci wodnej dyspersji lub emulsji polimerów i/lub kopolimerów octanu winylu, monomerów akrylowych, w tym akryloamidu i kwasu akrylowego, i/lub termoplastycznych poliuretanów.

Dodatkowe źródło węgla stanowi pentaerytryt, dipentaerytryt, skrobię, trimetylolopropan i/lub polialkohol winylowy).

Porofor stanowi melaminę, dicyjanodiamid, cyjanuran melaminy i/lub mocznik.

Substancję odwadniającą stanowi polifosforan amonu i/lub fosforan melaminy.

Napełniacz i/lub pigment naturalny i/lub syntetyczny stanowi talk, mika, kaolin, wollastonit, haloizyt, fosforany, krzemionka i krzemiany, dwutlenek tytanu, tlenek glinu, wodorotlenek glinu, tlenek cynku, tlenki żelaza, węglan wapnia i/lub magnezu siarczan baru i/lub borany.

Sposób wytwarzania wodorozcieńczalnej farby termochronnej do podłoża stalowych, według wynalazku, polegający na łączeniu organicznej polimerowej substancji błonotwórczej z dodatkowym źródłem węgla, poroforem, substancją odwadniającą oraz napełniaczami i/lub pigmentami i/lub plastyfikatorami i/lub współrozpuszczalnikami i/lub odpieniaczami i/lub uniepalniaczami oraz z wodną dyspersją nanorurek węglowych, charakteryzuje się tym, że stosuje się wodną dyspersję nanorurek węglowych zawierającą kopolimer akryloamidowy skrobi (szczepiony kopolimer skrobi z hydrofilowym monomerem akrylowym), w którym jako monomer akrylanowy stosuje się akryloamid lub akryloamid i kwas akrylowy. Zawartość nanorurek węglowych w dyspersji wynosi od 0,01 do 9 części wagowych na 100 części wagowych poliakryloamidu lub kopolimeru akryloamidu i kwasu akrylowego. Stosuje się dyspersję wodną o zawartości poliakryloamidu lub kopolimeru akryloamidu i kwasu akrylowego od 0,3 do 0,7 mol/dm³ i o zawartości skrobi od 0,1 do 0,5 mol/dm³. Nanorurki węglowe stosuje się w ilości od 0,01 części wagowych do 0,5 części wagowych w przeliczeniu na 100 części wagowych suchej masy pozostałych składników farby. Stosuje się nanorurki węglowe typu wielościennego lub jednościennego o średnicy od 2 do 20 nm i średnim stosunku długości do średnicy od 100 do 1000. Sumaryczna zawartość substancji błonotwórczej oraz dodatkowego źródła węgla w farbie wynosi od 18% wagowych do 40% wagowych suchej masy farby. Porofor i substancję odwadniającą stosuje się w sumarycznej ilości od 20% wagowych do 80% wagowych suchej masy farby.

Substancję błonotwórczą stosuje się w postaci wodnej dyspersji lub emulsji polimerów i/lub kopolimerów octanu winylu, monomerów akrylowych, w tym akryloamidu i kwasu akrylowego, i/lub termoplastycznych poliuretanów.

Jako dodatkowe źródło węgla stosuje się pentaerytryt, dipentaerytryt, skrobię, trimetylopropan i/lub polialkohol winylowy).

Jako porofor stosuje się melaminę, dicyjanodiamid, cyjanuran melaminy i/lub mocznika.

Jako substancję odwadniającą stosuje się polifosforan amonu i/lub fosforan melaminy.

Jako napełniacze i/lub pigmenty naturalne i/lub syntetyczne stosuje się talk, mikę, kaolin, wollastonit, haloizyt, fosforany, krzemionkę i krzemiany, dwutlenek tytanu, tlenek glinu, wodorotlenek glinu, tlenek cynku, tlenki żelaza, węglan wapnia i/lub magnezu, siarczan baru, borany w ilości od 0,1% wagowych do 50% wagowych suchej masy farby.

Wodną dyspersję nanorurek węglowych otrzymuje się w procesie wolnorodnikowej szczepionej kopolimeryzacji akryloamidu z rozklejoną skrobią w mieszaninie nanorurek węglowych i wody, przy czym skrobię w ilości od 2,28 do 12,1 g miesza się z wodą w ilości 60 g i ogrzewa do temperatury od 82°C do 90°C, następnie dodaje się wcześniej sonifikowaną wodną mieszaninę nanorurek węglowych w ilości od 0,00075 do 0,288 g w 40 g wody, całość ochładza się do temperatury od 25°C do 30°C, następnie wkrapla się wodny roztwór akryloamidu w ilości od 0,54 do 7,46 g w 40 g wody i wodny roztwór nadsiarczanu amonu (inicjator w procesie szczepionej polimeryzacji akryloamidu (AM) oraz skrobi) w ilości od 0,5 części wagowych do 2,5 części wagowych na 100 części wagowych monomerów akrylowych w 10 g wody i całość miesza się, po czym ochładza się otrzymując wodną dyspersję. Dyspersja zawiera nanorurki węglowe typu wielościennego lub jednościennego o średnicy od 2 do 20 nm i średnim stosunku długości do średnicy od 100 do 1000. Podczas otrzymywania dyspersji nanorurek węglowych można, zamiast samego akryloamidu, wkraplać wodny roztwór akryloamidu i kwasu akrylowego, przy czym stosuje się akryloamid w stosunku molowym do kwasu akrylowego w zakresie od 0,7:0 do 0,05:0,65.

Proces kopolimeryzacji (podczas otrzymywania wodnej dyspersji nanorurek węglowych) prowadzi się w temperaturze od 40°C do 46°C w czasie od 2 godzin do 4,5 godziny, przy obrotach mieszadła od 20 do 500 obrotów/minutę.

Według wynalazku nanorurki węglowe, w postaci dyspersji wodnej zawierającej szczepiony poliakryloamid i skrobię lub kopolimer akryloamidu i kwasu akrylowego oraz skrobi, dysperguje się w obecności wszystkich składników farby lub wprowadza się go w postaci mieszaniny lub zawiesiny z wybranym lub wybranymi składnikami farby.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest to, że do dyspergowania nanorurek węglowych w kompozycji farby nie są wymagane specjalne urządzenia dyspergujące, np. sonifikatory (tzn. wprowadzenie

nanonapełniacza węglowego nie wymaga zmiany procesu wytwarzania farby pęczniejącej). Samo zastosowanie w farbach pęczniejących nanorurek węglowych (w postaci dyspersji wodnej) wpływa na poprawę właściwości ogni ochronnych wymalowań.

Wynalazek opisany jest w przykładach wykonania, w których przedstawiono skład, sposób otrzymywania oraz właściwości termochronne farb, według wynalazku, zawierających nanorurki węglowe wprowadzone w postaci dyspersji wodnej. Dodatkowo, w celach porównawczych przedstawiono przykład odniesienia dotyczący farby zawierającej nanorurki węglowe wprowadzone do farby w postaci proszku (Przykłady 7) oraz przykłady farb bez nanorurek węglowych (Przykłady 1, 4 i 6).

Przykład 1 (przykład odniesienia)

Przygotowanie farby termochronnej

Wodorozcieńczalną farbę termochronną, zawierającą mieszaninę wodorozcieńczalnych substancji błonotwórczych, przygotowano poprzez zmieszanie w disolwerze z wodą następujących składników:

- dyspergator Disperbyk 2055 – 4,4 g;
- odpieniacz Byk 019 – 0,5 g;
- dyspersja poli(octanu winylu) (50% s.m.) – 3,2 g;
- dyspersja akrylowa (50% s.m.) – 14 g
- emulsja poliuretanowa (33% s.m.) – 7,58 g
- biel tytanowa – 10 g;
- otoczkowany polifosforan amonu – 30 g;
- pentaerytryt – 10 g;
- melamina – 10 g;
- boran cynku – 5 g;

Do otrzymanej pasty wprowadzono pozostałą część dyspersji akrylowej (37,8 g) oraz zagęstnik poliuretanowy (0,1 g). Gotową farbę naniesiono na płytkę stalową (o gr. 0,8 mm) regulowanym aplikatorem szczelinowym uzyskując po wyschnięciu powłokę o grubości 1 mm. 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 powłoki przedstawiono w Tabeli 1.

Przykład 2

Przygotowanie wodnej dyspersji nanorurek węglowych

Proces otrzymania dyspersji CNT prowadzono w atmosferze azotu w reaktorze szklanym o poj. 250 cm³ wyposażonym w mieszadło mechaniczne, termometr elektryczny i chłodnicę zwrotną. Do reaktora wprowadzono skrobię ziemniaczaną (2,28 g) oraz wodę destylowaną (60 g), całość ogrzano (intensywnie mieszając) do temp. 90°C i dalej mieszano w tej temperaturze przez 30 min. Następnie do układu wprowadzono (w ciągu 10 min) mieszaninę wielościennych nanorurek węglowych (0,053 g, CNT; średnica ~10 nm, stosunek 1/d ~160), w wodzie destylowanej (40 g), poddanej sonifikacji w czasie 10 minut w myjce ultradźwiękowej. Po wprowadzeniu zawiesiny CNT do reaktora całość ochłodzono do temperatury 30°C (przy przepływie azotu), po czym zaczęto wkraplać wodny roztwór akryloamidu (5,33 g AM w 40 g wody destylowanej) a następnie wodny roztwór inicjatora (0,053 g nadsiarczuanu amonu w 10 g wody destylowanej, tj. 1,0 cz. wagowa inicjatora/100 cz. wagowych akryloamidu). Następnie całość mieszano w temperaturze 46°C przez 3 godziny przy prędkości mieszania 250 obr./min. Po tym czasie wsad ochłodzono do temperatury pokojowej. Otrzymana dyspersja zawierała kopolimer AM (0,5 mol/dm³), stężenie skrobi wynosiło 0,1 mol/dm³, zaś zawartość CNT wynosiła 1 część wag./100 części wag. poliakryloamidu.

Przygotowanie farby termochronnej

Wodorozcieńczalną farbę termochronną, zawierającą mieszaninę wodorozcieńczalnych substancji błonotwórczych i wodną dyspersję nanorurek węglowych, przygotowano poprzez zmieszanie w disolwerze z wodą następujących składników:

- dyspergator Disperbyk 2055 – 4,4 g;
- odpieniacz Byk 019 – 0,5 g;
- dyspersja poli(octanu winylu) (50% s.m.) – 3,2 g;
- dyspersja akrylowa (50% s.m.) – 14 g
- emulsja poliuretanowa (33% s.m.) – 7,58 g
- wodna dyspersja nanorurek węglowych – 74,40 g
- biel tytanowa – 10 g;

- otoczkowany polifosforan amonu – 30 g;
- pentaerytryt – 6,41 g;
- melamina – 10 g;
- boran cynku – 5 g;

Do otrzymanej pasty wprowadzono pozostałą część dyspersji akrylowej (37,8 g) oraz zagęstnik poliuretanowy (0,1 g). Gotową farbę naniesiono na płytkę stalową regulowanym 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. Wyniki badań termochronności powłoki (określonych jak w Przykładzie 1) przedstawiono w tabeli 1.

Przykład 3

Przygotowanie wodnej dyspersji nanorurek węglowych

Proces otrzymywania dyspersji CNT przeprowadzono w sposób analogiczny tak jak w przykładzie 2 z tym, że do reaktora zawierającego rozklejona skrobię ziemniaczaną (temperatura rozklejania skrobi 82°C) wprowadzono mieszaninę jednościennych nanorurek węglowych (0,224 g, średnica ~2 nm, stosunek 1/d ~1000) w wodzie destylowanej (40 g), (czas sonifikacji 15 min) i – po ochłodzeniu wsadu reaktora do temp. 30°C – wkroplono wodny roztwór akryloamidu (7,46 g AM w 40 g wody destylowanej), oraz wodny roztwór inicjatora (0,038 g nadsiarczany amonu w 10 g wody destylowanej, tj. 0,5 cz. wagowych inicjatora /100 cz. wagowych akryloamidu). Całość mieszano w temperaturze 42°C przez 2 godziny przy prędkości mieszania 100 obr./min. Otrzymana dyspersja nanorurek węglowych zawierała polimer akryloamidu (0,7 mol/dm³), stężenie skrobi wynosiło 0,1 mol/dm³, zaś zawartość CNT wynosiła 3 części wag./100 części wag. poliakryloamidu.

Przygotowanie farby termochronnej

Wodorozcieńczalną farbę termochronną, zawierającą mieszaninę wodorozcieńczalnych substancji błonotwórczych i wodną dyspersję nanorurek węglowych, przygotowano poprzez zmieszanie w disolwerze z wodą następujących składników:

- dyspergator Disperbyk 2055 – 4,4 g;
- odpieniacz Byk 019 – 0,5 g;
- dyspersja poli(octanu winylu) (50% s.m.) – 3,2 g;
- dyspersja akrylowa (50% s.m.) – 14 g
- emulsja poliuretanowa (33% s.m.) – 7,58 g
- wodna dyspersja nanorurek węglowych – 71,43 g
- biel tytanowa – 10 g;
- otoczkowany polifosforan amonu – 30 g;
- pentaerytryt – 5,65 g;
- melamina – 10 g;
- boran cynku – 5 g;

Do otrzymanej pasty wprowadzono pozostałą część dyspersji akrylowej (37,8 g) oraz zagęstnik poliuretanowy (0,1 g). Gotową farbę naniesiono na płytkę stalową regulowanym aplikatorem szczelinowym uzyskując po wyschnięciu powłokę o grubości 1 mm i zawartości ok. 0,1 cz. wag. nanorurek węglowych/100 cz. wag. pozostałych składników powłoki. Wyniki badań termochronności powłoki (określonych jak w Przykładzie 1) przedstawiono w tabeli 1.

Przykład 4 (przykład odniesienia)

Przygotowanie farby termochronnej

Wodorozcieńczalną farbę termochronną, zawierającą wodorozpuszczalną substancję błonotwórczą, przygotowano w następujący sposób. Poli(alkohol winylowy) (15,95 g) rozpuszczono w 195,3 g wody destylowanej po czym do układu wprowadzono montmorylonit sodowy (0,1 g) i – po wymieszaniu – pozostawiono na 48 h w temp. pokojowej (mieszając okazjonalnie). Następnie, otrzymany komponent zmieszano w disolwerze z następującymi składnikami:

- dyspergator Disperbyk 2055 – 1,5 g;
- odpieniacz Byk 019 – 0,15 g;
- dipentaerytryt – 2 g;
- fosforan melaminy - 60 g
- cyjanuran melaminy – 10 g
- dicyjanodiamid – 10 g;

Do otrzymanej pasty wprowadzono zagęstnik celulozowy (0,3 g). Gotową farbę naniesiono na płytkę stalową regulowanym aplikatorem szczelinowym uzyskując po wyschnięciu powłokę o grubości 1 mm. 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 powłoki przedstawiono w Tabeli 2.

Przykład 5

Przygotowanie wodnej dyspersji nanorurek węglowych

Proces otrzymywania dyspersji CNT przeprowadzono tak jak w przykładzie 2, z tym, że użyto akryloamidu o stężeniu 0,3 mol/dm³ (3,2 g) oraz CNT w ilości 0,288 g (średnica ~20 nm, stosunek 1/d ~100). Czas sonifikacji zawiesiny CNT w wodzie wynosił 30 minut. Skrobię ziemniaczaną rozklejano w temp. 86°C i wkropiono 0,08 g nadsiarczamu amonu w 10 g wody destylowanej (tj. 2,5 cz. wagowych inicjatora/100 cz. wagowych akryloamidu). Całość mieszało w temperaturze 40°C przez 4,5 godziny przy prędkości mieszania 500 obr./min. Otrzymana wodna dyspersja nanorurek węglowych zawierała polimer AM w ilości 0,3 mol/dm³, stężenie skrobi wynosiło 0,1 mol/dm³, zaś zawartość CNT wynosiła 9 części wag./100 części wag. poliakryloamidu.

Przygotowanie farby termochronnej

Wodorozcieńczalną farbę termochronną, zawierającą wodorozpuszczalną substancję błonotwórczą i wodną dyspersję nanorurek węglowych, przygotowano w następujący sposób. Do wodnej dyspersji nanorurek węglowych (270,3 g) wprowadzono polialkohol winylowy (6,46 g) oraz montmorylonit sodowy (0,1 g) i – po wymieszaniu – pozostawiono na 48 h w temp. pokojowej (mieszając okazjonalnie). Otrzymany komponent zmieszano następnie w disolwerze z następującymi składnikami:

- dyspergator Disperbyk 2055 – 1,5 g;
- odpieniacz Byk 019 – 0,15 g;
- dipentaerytryt – 2 g;
- fosforan melaminy – 60 g
- cyjanuran melaminy – 10 g
- dicyjanodiamid – 10 g;

Do otrzymanej pasty wprowadzono zagęstnik celulozowy (0,3 g). Gotową farbę naniesiono na płytkę stalową regulowanym aplikatorem szczelinowym uzyskując po wyschnięciu powłokę o grubości 1 mm i zawartości ok. 0,5 cz. wag. nanorurek węglowych/100 cz. wag. pozostałych składników powłoki. Wyniki badań termochronności powłoki (określonych jak w Przykładzie 4) przedstawiono w tabeli 2.

Przykład 6 (przykład odniesienia)

Przygotowanie farby termochronnej

Wodorozcieńczalną farbę termochronną przygotowano poprzez zdyspergowanie (z użyciem disolwera), w roztworze trimetylopropanu (7,45 g) w wodzie (50 g), następujących składników:

- dyspergator Disperbyk 2055 – 1,5 g;
- odpieniacz Byk 019 – 0,25 g;
- dyspersja kopolimeru poli(octanu winylu) z etylenem i chlorkiem winylu (50% s.m.) – 10 g;
- polifosforan amonu – 18 g;
- mocznik – 2 g;
- talk płytkowy – 2,5 g;
- fryta szklana – 5 g;
- wollastonit – 2,5 g;
- wodorotlenek glinu – 39,75 g;
- boran cynku – 0,25 g;

Do otrzymanej pasty wprowadzono koalescent Texanol (0,5 g), pozostałą część wodnej dyspersji kopolimeru (polioctanu winylu) z etylenem i chlorkiem winylu (50% s.m.) (30 g) oraz zagęstnik poliuretanowy (0,3 g). Gotową farbę naniesiono na płytkę stalową regulowanym aplikatorem szczelinowym uzyskując po wyschnięciu powłokę o grubości 1 mm. 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 powłoki przedstawiono w Tabeli 3.

Przykład 7 (przykład odniesienia z proszkowymi nanorurkami węglowymi)***Przygotowanie farby termochronnej***

Wodorozcieńczalną farbę termochronną przygotowano poprzez zdyspergowanie (z użyciem disolwera), w roztworze trimetylolopropanu (7,45 g) w wodzie (50 g), następujących składników:

- dyspergator Disperbyk 2055 – 1,5 g;
- odpieniacz Byk 019 – 0,25 g;
- nanorurki węglowe – 0,01 g;
- dyspersja kopolimeru poli(octanu winylu) z etylenem i chlorkiem winylu (50% s.m.) – 10 g;
- polifosforan amonu – 18 g;
- mocznik – 2 g;
- talk płytkowy – 2,5 g;
- fryta szklana – 5 g;
- wollastonit – 2,5 g;
- wodorotlenek glinu – 39,75 g;
- boran cynku – 0,25 g;

Do otrzymanej pasty wprowadzono koalescent Texanol (0,5 g), pozostałą część wodnej dyspersji kopolimeru (polioctanu winylu) z etylenem i chlorkiem winylu (50% s.m.) (30 g) oraz zagęstnik poliuretanowy (0,3 g). Gotową farbę naniesiono na płytkę stalową regulowanym aplikatorem szczelinowym uzyskując po wyschnięciu powłokę o grubości 1 mm i zawartości ok. 0,01 cz. wag. nanorurek węglowych/100 cz. wag. pozostałych składników powłoki. Wyniki badań termochronności powłoki (określonych jak w Przykładzie 6) przedstawiono w tabeli 3.

Przykład 8***Przygotowanie wodnej dyspersji nanorurek węglowych***

Proces otrzymywania dyspersji CNT przeprowadzono tak jak w przykładzie 2, z tym, że użyto mieszaninę akryloamidu (5,33 g) i kwasu akrylowego (2,1 g), a także 2,28 g skrobi ziemniaczanej i 0,223 g nanorurek węglowych jednościennych (średnica ~2 nm, stosunek 1/d ~1000). Wkroplono wodny roztwór inicjatora składający się z 0,074 g nadsiarczuanu amonu i 10 g wody destylowanej (1,0 cz. wagowa inicjatora/100 cz. wagowych monomerów akrylowych). Zawartość reaktora mieszano w temperaturze 43°C przez 4 godziny przy prędkości mieszania 250 obr./min. Otrzymana dyspersja zawierała kopolimer akryloamidu (0,5 mol/dm³) i kwasy akrylowego (0,2 mol/dm³), stężenie skrobi wynosiło 0,1 mol/dm³, zaś zawartość CNT wynosiła 3 części wag./100 części wag. kopolimeru AM/AA.

Przygotowanie farby termochronnej

Wodorozcieńczalną farbę termochronną, zawierającą wodną dyspersję nanorurek węglowych, przygotowano w następujący sposób. Trimetylolopropan (7,0 g) rozpuszczono w mieszaninie wody (43,27 g) i wodnej dyspersji nanorurek węglowych (7,174 g). W otrzymanym układzie zdyspergowano (z użyciem disolwera) następujące składniki:

- dyspergator Disperbyk 2055 – 1,5 g;
- odpieniacz Byk 019 – 0,25 g;
- dyspersja kopolimeru poli(octanu winylu) z etylenem i chlorkiem winylu (50% s.m.) – 10 g;
- polifosforan amonu – 18 g;
- mocznik – 2 g;
- talk płytkowy – 2,5 g;
- fryta szklana – 5 g;
- wollastonit – 2,5 g;
- wodorotlenek glinu – 39,75 g;
- boran cynku – 0,25 g;

Do otrzymanej pasty wprowadzono koalescent Texanol (0,5 g), pozostałą część wodnej dyspersji kopolimeru (polioctanu winylu) z etylenem i chlorkiem winylu (50% s.m.) (30 g) oraz zagęstnik poliuretanowy (0,3 g). Gotową farbę naniesiono na płytkę stalową regulowanym aplikatorem szczelinowym uzyskując po wyschnięciu powłokę o grubości 1 mm i zawartości ok. 0,01 cz. wag. nanorurek węglowych/100 cz. wag. pozostałych składników powłoki. Wyniki badań termochronności powłoki (określonych jak w Przykładzie 6) przedstawiono w tabeli 3.

Przykład 9

Przygotowanie wodnej dyspersji nanorurek węglowych o symbolu D8

Proces otrzymywania dyspersji CNT przeprowadzono tak jak w przykładzie 2 z tym, że użyto mieszaninę akryloamidu (0,54 g) i kwasu akrylowego (6,98 g) rozpuszczoną w 40 g wody destylowanej, skrobię kukurydzianą użyto w ilości 7,3 g, a CNT (średnica ~2 nm, stosunek 1/d ~1000) użyto w ilości 0,00075 g. Po wprowadzeniu zawiesiny CNT do reaktora całość ochłodzono i wkroplono mieszaninę monomerów akrylowych w wodzie a następnie wodny roztwór inicjatora obejmujący 0,15 g nadsiarczamu amonu w 10 g wody destylowanej (tj. 2,0 cz. wagowych inicjatora/100 cz. wagowych monomerów akrylowych). Następnie całość mieszano w temperaturze 42°C przez 3,5 godziny przy prędkości mieszania 50 obr./min. Otrzymana dyspersja zawiera kopolimer akryloamidu (0,05 mol/dm³) i kwasu akrylowego (0,65 mol/dm³), stężenie skrobi wynosiło 0,3 mol/dm³, zaś zawartość CNT wynosiła 0,01 części wag./100 części wag. kopolimeru AM/AA.

Przygotowanie farby termochronnej

Wodorozcieńczalną farbę termochronną, zawierającą wodorozcieńczalną substancję błonotwórczą oraz wodną dyspersję nanorurek węglowych, przygotowano w następujący sposób. Trimetylopropa (0,83 g) rozpuszczono w mieszaninie wodnej dyspersji nanorurek węglowych D8 (71,68 g) i wodnej dyspersji nanorurek węglowych otrzymanej wg przykładu 5 (5,23 g). Otrzymany komponent zmieszanie następnie w disolwerze z następującymi składnikami:

- dyspergator Disperbyk 2055 – 1,5 g;
- odpieniacz Byk 019 – 0,25 g;
- dyspersja kopolimeru poli(octanu winylu) z etylenem i chlorkiem winylu (50% s.m.) – 10 g;
- polifosforan amonu – 18 g;
- mocznik – 2 g;
- talk płytkowy – 2,5 g;
- fryta szklana – 5 g;
- wollastonit – 2,5 g;
- wodorotlenek glinu – 39,75 g;
- boran cynku – 0,25 g;

Do otrzymanej pasty wprowadzono koalescent Texanol (0,5 g), pozostałą część wodnej dyspersji kopolimeru (polioctanu winylu) z etylenem i chlorkiem winylu (50% s.m.) (30 g) oraz zagęstnik poliuretanowy (0,3 g). Gotową farbę naniesiono na płytkę stalową regulowanym aplikatorem szczelinowym uzyskując po wyschnięciu powłokę o grubości 1 mm i zawartości ok. 0,01 cz. wag. nanorurek węglowych/100 cz. wag. pozostałych składników powłoki. Wyniki badań termochronności powłoki (określonych jak w Przykładzie 6) przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 1

Receptura farby	Dodatek CNT [cz. wag.] ¹	Czas do osiągnięcia 450°C [min]
Przykład 1	0	12,9
Przykład 2	0,025	13,8
Przykład 3	0,1	15,1

1 – cz. wag. /100 cz. wag. pozostałych składników powłoki

Tabela 2

Receptura farby	Dodatek CNT [cz. wag.] ¹	Czas do osiągnięcia 450°C [min]
Przykład 4	0	17,2
Przykład 5	0,5	18,9

1 – cz. wag. /100 cz. wag. pozostałych składników powłoki

Tabela 3

Receptura farby	Dodatek CNT [cz. wag.] ¹	Czas do osiągnięcia 450°C [min]
Przykład 6	0	16,3
Przykład 7	0,01	11,0
Przykład 8	0,01	17,9
Przykład 9	0,01	17,8

1 – cz. wag. /100 cz. wag. pozostałych składników powłoki

Zastrzeżenia patentowe

1. Wodorozcieńczalna farba termochronna do podłoży stalowych, zawierająca organiczną polimerową substancję błonotwórczą oraz dodatkowe źródło węgla, porofor, substancję odwadniającą oraz napelniacze i/lub pigmenty i/lub plastyfikatory i/lub współrozpuszczalniki i/lub odpieniace i/lub uniepalniacze oraz wodną dyspersję nanorurek węglowych, **znamienna tym**, że zawiera wodną dyspersję nanorurek węglowych z kopolimerem akryloamidowym skrobi, która zawiera nanorurki węglowe w ilości od 0,01 części wagowych do 0,5 części wagowych w przeliczeniu na 100 części wagowych suchej masy pozostałych składników farby oraz w ilości od 0,01 do 9 części wagowych na 100 części wagowych poliakryloamidu lub (ko)polimeru akryloamidu i kwasu akrylowego, poliakryloamid lub (ko)polimer akryloamidu i kwasu akrylowego w ilości od 0,3 do 0,7 mol/dm³, oraz skrobię w ilości od 0,1 do 0,5 mol/dm³ otrzymanej dyspersji wodnej nanorurek węglowych, przy czym sumaryczna zawartość substancji błonotwórczej oraz dodatkowego źródła węgla w farbie wynosi od 18% wagowych do 40% wagowych suchej masy farby, a zawartość poroforów i substancji odwadniającej wynosi od 20% wagowych do 80% wagowych suchej masy farby, zaś zawartość napelniaczy i/lub pigmentów i/lub plastyfikatorów i/lub współrozpuszczalników i/lub odpieniaczy i/lub uniepalniaczy wynosi od 0,1% wagowych do 50% wagowych suchej masy farby.
2. Wodorozcieńczalna farba termochronna według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera substancję błonotwórczą w postaci wodnej dyspersji lub emulsji polimerów i/lub kopolimerów octanu winylu, monomerów akrylowych, w tym akryloamidu i kwasu akrylowego, i/lub termoplastycznych poliuretanów.
3. Wodorozcieńczalna farba termochronna według zastrz. 1, **znamienna tym**, że dodatkowe źródło węgla stanowi pentaerytryt, dipentaerytryt, skrobię, trimetylolopropan i/lub polialkohol winylowy).
4. Wodorozcieńczalna farba termochronna według zastrz. 1, **znamienna tym**, że porofor stanowi melaminę, dicyjanodiamid, cyjanuran melaminy i/lub mocznik.
5. Wodorozcieńczalna farba termochronna według zastrz. 1, **znamienny tym**, że substancję odwadniającą stanowi polifosforan amonu i/lub fosforan melaminy.
6. Wodorozcieńczalna farba termochronna według zastrz. 1, **znamienna tym**, że napelniacz i/lub pigment naturalny i/lub syntetyczny stanowi talk, mika, kaolin, wollastonit, haloizyt, fosforany, krzemionka i krzemiany, dwutlenek tytanu, tlenek glinu, wodorotlenek glinu, tlenek cynku, tlenki żelaza, węglan wapnia i/lub magnezu, siarczan baru i/lub borany.
7. Sposób wytwarzania wodorozcieńczalnej farby termochronnej do podłoży stalowych polegający na łączeniu organicznej polimerowej substancji błonotwórczej z dodatkowym źródłem węgla, poroforem, substancją odwadniającą oraz napelniaczami i/lub pigmentami i/lub plastyfikatorami i/lub współrozpuszczalnikami i/lub odpieniaczami i/lub uniepalniaczami oraz z wodną dyspersją nanorurek węglowych **znamienny tym**, że stosuje się wodną dyspersję nanorurek węglowych zawierającą kopolimerem akryloamidowym skrobi, w którym jako hydrofilowy monomer akrylanowy stosuje się akryloamid lub akryloamid i kwas akrylowy, przy czym zawartość nanorurek węglowych w dyspersji wynosi od 0,01 do 9 części wagowych na 100 części

wagowych poliakryloamidu lub kopolimeru akryloamidu i kwasu akrylowego, przy czym stosuje się dyspersję wodną o zawartość poliakryloamidu lub kopolimeru akryloamidu i kwasu akrylowego od 0,3 do 0,7 mol/dm³ i o zawartości skrobi od 0,1 do 0,5 mol/dm³, przy czym nanorurki węglowe stosuje się w ilości od 0,01 części wagowych do 0,5 części wagowych w przeliczeniu na 100 części wagowych suchej masy pozostałych składników farby, zaś sumaryczna zawartość substancji błonotwórczej oraz dodatkowego źródła węgla w farbie wynosi od 18% wagowych do 40% wagowych suchej masy farby, a porofor i substancję odwadniającą stosuje się w sumarycznej ilości od 20% wagowych do 80% wagowych suchej masy farby.

8. Sposób wytwarzania wodorozcieńczalnej farby według zastrz. 7, **znamienny tym**, że substancję błonotwórczą stosuje się w postaci wodnej dyspersji lub emulsji polimerów i/lub kopolimerów octanu winylu, monomerów akrylowych, w tym akryloamidu i kwasu akrylowego, i/lub termoplastycznych poliuretanów.
9. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że jako dodatkowe źródło węgla stosuje się pentaerytryt, dipentaerytryt, skrobię, trimetyloolopropan i/lub poli(alkohol winylowy).
10. Sposób wytwarzania wodorozcieńczalnej farby według zastrz. 7, **znamienny tym**, że jako porofor stosuje się melaminę, dicyjanodiamid, cyjanuran melaminy i/lub mocznika.
11. Sposób wytwarzania wodorozcieńczalnej farby według zastrz. 7, **znamienny tym**, że jako substancję odwadniającą stosuje się polifosforan amonu i/lub fosforan melaminy.
12. Sposób wytwarzania wodorozcieńczalnej farby według zastrz. 7, **znamienny tym**, że jako wypełniacze i/lub pigmenty naturalne i/lub syntetyczne stosuje się talk, mikę, kaolin, wollastonit, haloizyt, fosforany, krzemionkę i krzemiany, dwutlenek tytanu, tlenek glinu, wodorotlenek glinu, tlenek cynku, tlenki żelaza, węglan wapnia i/lub magnezu, siarczan baru, borany w ilości od 0,1 % wagowych do 50 % wagowych suchej masy farby.
13. Sposób wytwarzania wodorozcieńczalnej farby według zastrz. 7, **znamienny tym**, że wodną dyspersję nanorurek węglowych otrzymuje się w procesie wolnorodnikowej szczepionej kopolimeryzacji akryloamidu z rozklejoną skrobią w mieszaninie nanorurek węglowych i wody, przy czym skrobię w ilości od 2,28 do 12,1 g miesza się z wodą w ilości w ilości 60 g i ogrzewa do temperatury od 82°C do 90°C, następnie dodaje się wcześniej sonifikowaną wodną mieszaninę nanorurek węglowych w ilości od 0,00075 do 0,288 g w 40 g wody, całość ochładza się do temperatury od 25°C do 30°C, następnie wkrapla się wodny roztwór akryloamidu w ilości od 0,54 do 7,46 g w 40 g wody i wodny roztwór nadsiarczanu amonu w ilości w ilości od 0,5 części wagowych do 2,5 części wagowych na 100 części wagowych monomerów akrylowych w 10 g wody i całość miesza się, po czym ochładza się otrzymując wodną dyspersję.
14. Sposób wytwarzania wodorozcieńczalnej farby według zastrz. 13, **znamienny tym**, że wkrapla się z wodny roztwór akryloamidu i kwasu akrylowego, przy czym stosuje się akryloamid w stosunku molowym do kwasu akrylowego w zakresie od 0,7:0 do 0,05:0,65.
15. Sposób wytwarzania wodorozcieńczalnej farby według zastrz. 13, **znamienny tym**, że proces kopolimeryzacji prowadzi się w temperaturze od 40°C do 46°C w czasie od 2 godzin do 4,5 godziny, przy obrotach mieszadła od 20 do 500 obrotów/minutę.
16. Sposób wytwarzania wodorozcieńczalnej farby według zastrz. 13, **znamienny tym**, że stosuje się nanorurki typu wielościennego lub jednościennego o średnicy od 2 do 20 nm i średnim stosunku długości do średnicy od 100 do 1000.