

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **214525**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **398272**

(51) Int.Cl.  
**C08J 3/20 (2006.01)**  
**C08K 13/02 (2006.01)**  
**C09K 21/12 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **29.02.2012**

---

(54) **Kompozycja antypirenów zmniejszająca palność tworzyw sztucznych**

---

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**10.09.2012 BUP 19/12**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**30.08.2013 WUP 08/13**

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**WOJCIECH ZATORSKI, Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Joanna Bocheńska**

---

**PL 214525 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja antypirenów zmniejszająca palność tworzyw sztucznych, zwłaszcza poliuretanów oraz termousieciowanych tworzyw sztucznych.

Zmniejszenie palności tworzyw wykorzystywanych w górnictwie, elektronice, przemyśle elektrycznym, budownictwie, przemyśle konstrukcyjnym, meblarstwie, motoryzacji i transporcie publicznym spowodowało światowy wzrost zapotrzebowania na tego rodzaju materiały w wysokości około 7 milionów ton w skali roku z jego tendencją zdynamizowania. Większość nowych tworzyw stanowią łatwopalne tworzywa masowe, poddane procesom uniepalnienia przez dodanie antypirenów (FR). Praktycznym bodźcem do aplikacji antypirenów do tworzyw masowych są rosnące wymagania w zakresie ich niepalności oraz potrzeba poznania mechanizmów i skuteczności ich działania. Problemem palności tworzyw sztucznych zajmuje się wiele jednostek badawczo-rozwojowych, uniwersytetów oraz koncernów chemicznych, nie tylko działających w dziedzinie tworzyw termousieciowanych, ale także innych polimerów oraz gałęzi przemysłu jak budownictwo, elektronika, sprzęt AGD. Największym rynkiem oferującym substancje pomocnicze do polimerów jest produkcja związków obniżających palność. W chwili obecnej przemysł ten dostarcza w skali rocznej kilka milionów ton produktów zmniejszających palność. Od dziesiątków lat ekonomicznym i praktycznym bodźcem rozwoju prac nad nowymi systemami antypirenów do tworzyw sztucznych jest spełnianie rosnących wymagań dotyczących zmniejszania ich palności i badania zmierzające do poznania mechanizmu i skuteczności ich działania. Największą przeszkodą obecnie dla spełnienia coraz bardziej surowych norm bezpieczeństwa pożarowego jest wzajemna korelacja pomiędzy ogólnym zmniejszeniem palności tworzywa sztucznego, a ilością i toksycznością emitowanych dymów. Klasyczne związki zmniejszające palność zwiększają jednocześnie dymotwórczość polimerów (związki halogenowe, niektóre związki fosforowe, melamina, itp.). Obecnie poszukuje się substancji mogących zastąpić dotychczas stosowane antypireny, lecz pozbawione ich wad. Kolejnym ważnym aspektem jest zastosowanie antypirenów bezpiecznych dla zdrowia ludzi i środowiska naturalnego. Do tej pory zakazano w Unii Europejskiej stosowania tylko dwóch antypirenów na bazie bromu (penta- oraz okta-bromowych eterów difenylowych, które są potencjalnie rakotwórcze). Obecnie trwają prace określające wpływ na zdrowie ludzkie oraz środowisko naturalne kolejnych dwóch związków bromowych: dekabromoeteru difenylowego (powszechnie używanego uniepalniacza w przemyśle elektronicznym) oraz HBCDD heksabromo cyklododekanu). Związki bromowe (zwłaszcza aromatyczne) stosowane łącznie z tritlenkiem antymonu powodują bardzo duże zadymienie, utrudniające prowadzenie akcji ratowniczej przy pożarze. Kolejnym negatywnym skutkiem rozkładu związków halogenowych jest korozja urządzeń, które znalazły się w strefie pożaru, wywołana przez halogenowodory obecne w gazach pożarowych. Straty powstałe na skutek takiej korozji często przekraczają bezpośrednie straty pożarowe. Pożądanym byłoby, aby obok zwiększenia skuteczności działania antypirenów poprawić ich pozostałe właściwości bezpieczeństwa pożarowego: gęstość dymów oraz toksyczność (zarówno samych środków uniepalniających, jak i produktów ich rozkładu).

Syntetyczne polimery organiczne podobnie jak materiały naturalne ulegają rozkładowi w podwyższonej temperaturze. Jednym z wymagań, jakie stawia się związkom wielkocząsteczkowym jest określona stabilność termiczna w warunkach ich przetwarzania i użytkowania. Jeżeli rozkład termiczny następuje w obecności tlenu np. w powietrzu, materiał organiczny ulega zapaleniu i jeśli proces palenia nie zostanie powstrzymany, ulega całkowitemu zniszczeniu. Większość powszechnie stosowanych tworzyw sztucznych charakteryzuje się dużą palnością. Powyżej 400°C prawie wszystkie polimery (z wyjątkiem specjalnych wysokoodpornych tworzyw) ulegają w obecności tlenu rozkładowi termooksydacyjnemu. Ponieważ temperatura płomienia przekracza zwykle 1000°C, tak, więc wszystkie materiały organiczne ulegają w tej temperaturze całkowitemu spalaniu, pod warunkiem, że proces palenia jest podtrzymywany przez dostarczanie do strefy płomienia tlenu.

Palność polimeru jest określona przez jego zdolność do zapłonu i rozprzestrzeniania się procesu palenia. W tym ujęciu spalanie definiuje się jako szybki samopropagujący egzotermiczny proces typu redoks, zdolny do rozprzestrzeniania się w środowisku, podczas którego występuje wydzielanie gazów i dymu. Natura spalania zależy od sposobu inicjowania i rozprzestrzeniania się zjawiska: akumulacji cząstek aktywnych w układzie bądź uwalnianiu ciepła.

Proces palności polimerów jest bardzo skomplikowany i składa się z wielu jeszcze nie do końca poznanych etapów. W trakcie spalania tworzyw sztucznych zarówno wewnątrz jak i na powierzchni fazy skondensowanej (matrycy polimerowej) zachodzą złożone procesy chemiczne i fizyczne: przemiany fazowe, degradacja termiczna i wiele innych. W trakcie procesów tych wyjściowa substancja

ulega przemianie w produkty wysokotemperaturowego spalania. Samorzutnie rozprzestrzeniająca się strefa objętościowa, w której te procesy zachodzą nazywa się falą spalania - jej rozprzestrzenianie się następuje w rezultacie fizycznych procesów przepływu ciepła i dyfuzji. Struktura fali spalania substancji polimerowych jest bardzo złożona i jest funkcją rodzaju układu polimerowego i warunków spalania.

W rezultacie następuje samopropagujące spalanie nawet po usunięciu źródła ognia. W przypadku reakcji bardzo szybkich, efekt postępującego autoprzyspieszenia reakcji chemicznej w efekcie uwalnianego ciepła powoduje eksplozję (cieplną) i jest limitowany warunkami krytycznymi.

Spalanie polimerów jest złożonym procesem przebiegającym w fazie gazowej, podczas którego zachodzą reakcje powodujące formowanie i rozprzestrzenianie się płomienia, oraz w fazie skondensowanej, w której przebiegają reakcje wyzwalające energię dla procesów fazy gazowej. Modyfikacja tworzyw w kierunku opóźnienia palenia dotyczyć może, więc naraz obu tych faz lub każdej z osobna. Reakcje pomiędzy polimerem a tlenem jako gazowym czynnikiem utleniającym mają charakter złożony. Temperatura w strefie niecałkowitego spalania zależy od cząstkowego ciśnienia tlenu (przy powierzchni polimeru) i od jego ułamka molowego w otaczającej atmosferze.

Poliuretany oraz inne tworzywa sztuczne jak wszystkie materiały organiczne mogą stanowić źródło błyskawicznego pożaru. Spalanie określa się jako szybki samopodtrzymujący się proces utleniająco-redukcyjny rozprzestrzeniający się samorzutnie w środowisku, z nieodłącznym tworzeniem się płomienia i świecenia oraz z wydzieleniem się ciepła. Jest to zjawisko bardzo złożone i zależy od wielu czynników, wśród których jako najważniejsze można wymienić: skład, budowę chemiczną objętość i kształt materiału, gęstość i stopień szorstkości powierzchni, strukturę wewnętrzną, sposób oddziaływania z otoczeniem, procesy degradacji i pirolizy, źródło zapłonu.

Zjawiska spalania się poliuretanów (bądź innych tworzyw termousieciowanych) nie można wyeliminować całkowicie, lecz jedynie zredukować do akceptowanego poziomu. W przypadku tworzyw termousieciowanych metody ograniczania palności można podzielić na kilka grup, w których efekt ograniczenia palności uzyskuje się odpowiednio przez:

1. dodawanie do mieszaniny reakcyjnej niepalnych materiałów rozcieńczających;
2. dodawanie organicznych i nieorganicznych środków zmniejszających palność bez ich chemicznego wiązania z polimerem;
3. dodawanie niepalnych środków wchodzących w reakcje z głównymi komponentami pianek;
4. wytwarzanie w procesie spieniania obok grup uretanowych także innych, bardziej stabilnych termicznie fragmentów struktury;
5. stosowanie do reakcji trudnopalnych izocyjanianów i polioli aromatycznych
6. fizyczne powlekanie pianek materiałami niepalnymi bądź stosowanie specjalnych powłok pęczniejących (intumescent layer).
7. wykorzystanie wybranych nanocząstek do zmniejszenia palności.

Szczególnie skuteczne działania wykazują związki zmniejszające palność, które wykazują synergiczny efekt zmniejszenia palności tworzyw sztucznych.

Zjawisko synergizmu można opisać jako występowanie sumarycznego efektu zmniejszenia palności uzyskiwanego przy jednoczesnym stosowaniu dwu i więcej składników, wyższego aniżeli suma efektów tych samych substancji używanych osobno.

Do najbardziej znanych synergizmów pomiędzy elementami uniepalniającymi w antypirenach stosowanych w technologii tworzyw sztucznych należą: halogen - tlenki antymonu, brom - fosfor, fosfor - azot, brom - chlor. Występuje także efekt potęgowania działania uniepalniającego w obrębie tych samych elementów - uniepalniających, np. brom alifatyczny - brom aromatyczny, między różnymi związkami fosforu, itp.

Szczególnie dużo korzyści daje stosowanie antypirenów stanowiących związki fosforowo - azotowe. Pomiedzy fosforem i azotem występuje, bowiem również efekt synergiczny, który znacząco wpływa na poprawę odporności materiałów polimerowych na palenie. Największą rolę wśród tej grupy uniepalniaczy mają wszelkie amonowe pochodne fosforowe. Sugeruje się głównie stosowanie poli(fosforanu amonowego) lub poli(fosforanu melaminy). W przemyśle uzyskano dobre wyniki uniepalniające żywice poliestrowe z wykorzystaniem właśnie połączeń melaminowo - fosforowych. Efekt synergiczny występujący w przypadku omawianych związków nie jest zależny od stosunku wagowego azot - fosfor, a raczej od zastosowanych związków azotowych. Np. użycie zamiast związków aminowych nitryli także zawierających azot spowoduje efekt przeciwny do zamierzonego, a więc zmniejszenie odporności na palenie.

W ostatnich latach zaczęto rozwijać kierunek zmniejszenia palności tworzyw konstrukcyjnych poprzez dodawanie związków boru. Stosuje się tutaj głównie borany cynku i innych metali oraz kwas borowy. Działają one głównie jako antypiryny synergiczne, wzmacniając działanie innych związków zmniejszających palność, głównie chlorowych. Zmniejszają one również emisję dymu w trakcie spalania. W badaniach najnowszych znaleźć można prace wykazujące bardzo dobre efekty uniepalniające oraz zmniejszające dymotwórczość z wykorzystaniem antypirenów cynowo - cynkowych. Skuteczność tej metody modyfikacji, głównie za pomocą heksahydroksycynianu (IV) cynku  $Zn[Sn(OH)_6]$  wykazano w odniesieniu do prawie wszystkich tworzyw, w tym głównie termoplastów. Stabilizujący wpływ tego typu uniepalniaczy tłumaczy się utworzeniem przez związki cyny skutecznej bariery powierzchniowej, blokującej transport ciepła ze strefy spalania do głębszych warstw materiału.

Od wielu lat zwiększone jest zainteresowanie systemami spęczniającymi, które podczas procesu palenia rozwijają na powierzchni polimeru spienioną zwęglinę. Połączenie polifosforanu amonowego, dipentaerytriolu i melaminy jest najpowszechniej używanym systemem spęczniającym. Ogólnie, system taki wymaga źródeł węgla (aktywatora zwęgliny) takich jak poliiole, katalizatorów albo czynnika kwasowego takiego jak fosforany oraz generatora gazów takich jak źródła azotu. Mechanizm ten wymaga rozkładu fosforanu do kwasu fosforowego, estryfikacji polioliu, i później, rozkładu i regeneracji kwasu fosforowego. Poli(fosforan amonowy) o wysokiej zawartości amoniaku pomaga stworzyć spienioną zwęglinę. Ta powierzchniowa powłoka izoluje podłoże przed płomieniem, ciepłem i tlenem. Otrzymywane są również samoistnie pęczniejące powłoki, złożone ze związków, które zawierają wszystkie trzy moduły w jednej cząsteczce potrzebne do otrzymania ognioochronnej zwęgliny. Od niedawna, szczególnie w odniesieniu do żywic poliestrowych stosuje się modyfikacje polegające na otrzymywaniu tzw. węglowych powłok ognioochronnych, które pod wpływem źródła ciepła pęcznieją (powłoki puchnące - intumescent coatings), tworząc porowatą, zwęgloną masę chroniącą materiał nią pokryty przed dostępem ognia. Mechanizm tworzenia powłoki ochronnej nie został jeszcze dokładnie zbadany. Stwierdzono, że aby tworzywo wykazywało tendencję do tworzenia piankowych powłok ochronnych musi zawierać w sobie, co najmniej trzy klasy związków: kwas nieorganiczny (obecny w tworzywie lub tworzący się *in situ* podczas jego ogrzewania), związek polimerowy (posiadający ugrupowania hydroksylowe lub ich pochodne) oraz związek azotowy (aminę lub amid). Przypuszcza się, że powłoka ognioochronna powstaje w wyniku reakcji dehydratacji polimeru zachodzącej w obecności energii cieplnej i kwasu jako promotora zwęglania. Substancje lotne tworzą się podczas degradacji termicznej aminy/amidu, jak również podczas dehydratacji i degradacji samego polimeru i powodują pęcznienie powłoki. Wysuwano również propozycje, że amina/amid katalizuje reakcję dehydratacji polimeru prowadzącą do powstawania zwęglonej bariery. Powłoki puchnące jako opóźniacze palenia nie są jednak pozbawione wad (wyższa cena oraz słabe właściwości elektryczne).

W ostatnich latach obserwuje się duży wzrost zainteresowania dodatkiem nanonapełniaczy, jako modyfikatorów różnych właściwości materiałów polimerowych, w tym również ich cech ognioodpornych. Zwiększoną odporność na palenie uzyskuje się już przy niewielkiej zawartości montmorylonitu, rzędu 2-6%. Ponieważ główną siłą napędową pożaru jest szybkość uwalniania ciepła HRR, wysiłki przy otrzymywaniu nowych rodzajów antypirenów powinny być położone głównie na to, aby w szczególności przyczyniały się do obniżenia wartości HRR podczas spalania tych materiałów. I tak, przeprowadzone badania wskazują wyraźnie, że stosowanie nanonapełniaczy znacznie obniża maksymalną wartość HRR. PS zmodyfikowany tylko 3% montmorylonitu (MMT) wykazuje zmniejszenie wysokości pików HRR o 48%, modyfikacja kopolimeru EVA oraz PA-6 za pomocą 5% MMT obniża wielkość pików HRR o 47% w przypadku EVA, a aż o 63% dla PA-6. Stwierdzono, że już przy zawartości ok. 2% MMT zmniejszeniu ulega nie tylko HRR, ale również ilość wydzielanych produktów lotnych. Zaobserwować można ponadto zmniejszenie szybkości rozprzestrzeniania się płomienia oraz całkowite zahamowanie niebezpiecznego zjawiska spadania kropli płonącego tworzywa. Osiągnięcie znacznej poprawy stabilności termicznej tworzyw polimerowych przy zastosowaniu tak niewielkich ilości nanomodifikatora jest szczególnie atrakcyjne w porównaniu do innych antypirenów. Poprawie ulegają, bowiem niektóre właściwości mechaniczne i fizyczne tak otrzymanych tworzyw polimerowych, takie jak sztywność (bez zmiany udarności), stabilność wymiarowa czy właściwości barierowe. Wzrasta również ich odporność chemiczna. Korzystny efekt stosowania nanonapełniaczy na poprawę właściwości uniepalniających tłumaczy się w literaturze kilkoma podstawowymi mechanizmami. Po pierwsze, podkreśla się zwiększoną zdolność nanokompozytów do tworzenia w procesie spalania ochronnej warstwy koksu, która uniemożliwia swobodny transport odpowiednich składników z i do obszaru spalania. Z drugiej strony, wskazuje się na zwiększoną zdolność wymiatania wolnych rodników przez

dotatki nieorganiczne w podwyższonych temperaturach, co w rezultacie powoduje przerwanie kinetycznego łańcucha palenia. Nanododatki rozmieszczone w nieuporządkowany sposób w tworzywie mogą także powstrzymać proces palenia się poprzez wydłużenie drogi lotnych związków organicznych do granicy płomienia. W wyniku intensywnych prac wykonanych w Turcji stwierdzono synergistyczne oddziaływanie naturalnych zeolitów na polipropylen z dodatkiem poli(fosforanu amonu) (APP) i pentaerytrytu (PER), który służył jako czynnik karbonizujący w efekcie pożaru. Zwiększenie odporności na płomień takich kompozytów zostało potwierdzone przez analizę termo grawimetryczną oraz przez pomiary LOI - indeksu tlenowego.

Dodatek zeolitów ma tu ważne znaczenie, ale gdy stosuje się zeolity bez APP lub kompozycji APP:PER (2:1) wówczas ognioodporność nie wzrasta. Najlepsze wyniki przy badaniach indeksu tlenowego wzrost z 19 do 31% w stosunku do czystego PP uzyskuje się przez dodatek 5% zeolitu do układu APP:PER (2:1). Przeprowadzono optymalizację systemu i w jej wyniku otrzymano maksymalną wartość LOI-38%.

Przeprowadzone ostatnio w Chinach badania wykazały silny synergistyczny efekt spowodowany przez dodatek proszku żelaza na omawiany uprzednio system PP+APP+PER. Pierwszym etapem przygotowania badań było uzyskanie kompozytu wyżej wymienionych składników w stanie stopu. Wpływ na silny wzrost zwęgliny w stosunku do czystego PP potwierdziły badania przeprowadzone kalorymetrem stożkowym oraz metodą termograwimetryczną. Wszystkie parametry uzyskane w wyniku badań w kalorymetrze stożkowym, takie jak szybkość wydzielanego ciepła (HRR), szybkość ubytku masy (MLR), totalna ilość wydzielonego ciepła (THR) i ilość wydzielonego tlenku węgla potwierdzają silnie synergistyczny efekt wywołany przez dodatek proszku żelaza.

Podobne efekty, osiąga się przez dodatek montmorylonitu, najbardziej spektakularne wyniki daje efekt osiągnięty przez dodatek siloksanu boroorganicznego.

ATH najbardziej popularny z antypirenów należy do dodatków działających endotermicznie. Może być modyfikowany powierzchniowo. Dla poprawienia jego mieszalności z polimerem oraz poprawienie płynięcia przy przetwórstwie wtryskowym stosuje się jego modyfikację powierzchniową. Do tego celu służą: kwas stearynowy, amino silany itp. Stosuje się również synergistyczne układy, które poprawiają ognioodporność i dla przykładu dodatek tlenku niklu dla zmodyfikowania ATH pozwala na osiągnięcie w przypadku polipropylenu uniepalnienia rzędu V-O, gdzie efekt V-O osiąga się przy dodaniu 47,6% podczas, gdy bez niklu trzeba dodać 55%. Szczególnie dobry efekt synergistyczny daje mieszanina ATH i boranu cynku i zamiast 65% ATH można zastosować 60% ATH zawierający 5% boranu cynku (dotyczy to kopolimeru EVA). Jeszcze lepszy efekt daje wykorzystanie tej mieszaniny synergistycznej do EPDM. W ostatnim przypadku zamiast boranu cynku można stosować boran baru.

Jeszcze silniejszy efekt synergistyczny występuje w przypadku MDH -wodorotlenku magnezu i w tym przypadku szczególnie aktywnym synergentem jest boran cynku. Boran cynku dodawany jest w ilości od 1 do 10 do 1 do 5 w stosunku wagowym do MDH. W tym przypadku 64% dodatek daje efekt V-O i LOI o wartości 39% w przypadku kopolimeru EVA. Synergizm w przypadku MDH ma większy efekt niż w przypadku ATH. Stwierdzono też defekt synergistyczny przy dodatku silikonów, fosforanu melaminy lub nanobentonitu. Bardzo dobry efekt synergistyczny daje też dodatek naturalnego minerału huntytu, który może być wydobywany w Grecji lub Turcji, a także talku (jest to naturalny krzemian magnezowy).

W przypadku zmniejszenia palności tworzyw termousieciowanych najwięcej doniesień dotyczy sztywnych pianek poliuretanowych. Znana jest z polskiego opisu patentowego nr PL 195392 ekologiczna sztywna pianka poliuretanowa o zmniejszonej palności. Pianka ta jest produktem reakcji przedmieszki polioliowej zawierającej 34-79 części wagowych mieszanych polieteroli, 15-30 części wagowych dibromobutendiolu, 5035 części wagowych 2-(2-hydroksyetoksy)etylo-2-hydroksypropylo-3,4,5,6-tetrabromoftalanu oraz 10-20 części wagowych ekologicznego czynnika spieniającego frakcji pentanowej i wody oraz 5-30 części wagowych addytywnego antypirenu tri(2-chloropropylo)fosforanu, ewentualnie N,N-dimetylocykloheksyloaminę jako katalizator i środek powierzchniowo-czynny - kopolimer krzemorganicznopoliestrowy z czynnikiem izocyjanianowym. Zgodnie z powyższym wynalazkiem stwierdzono, że zastosowanie układu dwóch antypirenów reaktywnych, posiadających funkcyjne grupy hydroksylowe, przy czym jeden z nich zawiera brom połączony z alifatycznym atomem węgla, a drugi zawiera brom połączony z aromatycznym atomem węgla oraz antypirenu addytywnego powoduje powstanie efektu synergicznego między antypirenami. Powstała pianka poliuretanowa posiada indeks tlenowy w granicach 24,0-27,6, podczas gdy znane pianki poliuretanowe posiadały indeks tlenowy na poziomie 20. Do otrzymania pianki poliuretanowej według cytowanego wynalazku

stosuje się czynnik izocyjanianowy, przy czym ilość tego czynnika, wyrażona indeksem izocyjanianowym wynosi 1.1.

Kompozycja antypirenów według wynalazku składa się z poli(fosforanu amonu) w ilości 20-35% wagowych, fosforanu dimetylopropylu w ilości 20-35% wagowych i wodorotlenku glinu III w ilości 30-60% wagowych.

Kompozycja według wynalazku powinna być dodawana do tworzyw sztucznych w ilości 10-50% wagowo w stosunku do masy tworzywa.

Palność tworzyw została ograniczona poprzez zastosowanie synergicznego układu antypirenów bezhalogenowych. Jako podstawowe środki uniepalniające zastosowano klasyczne związki zmniejszające palność z kilku grup. Dzięki zastosowaniu kompozycji antypirenów według wynalazku zmniejszenie palności osiągnięto poprzez powłokę intumescent, wydzielanie gazowych substancji rozcieńczających oraz wykorzystaniu efektu synergicznego użytych antypirenów.

Nieoczekiwanie okazało się, że tworzywa sztuczne o tak dobranej kompozycji antypirenów są mniej palne oraz wydzielają mniej dymów od konwencjonalnych tworzyw oraz wielu używanych na rynku antypirenów oraz ich systemów.

Przedmiot wynalazku objaśniono bliżej w przykładach wykonania.

**P r z y k ł a d 1.**

Przedmieszka polioliowa została wykonana w sposób następujący: zmieszano 100 części wagowych polieterowego polioliu (Slovaprop G 350) z 1,5 części wagowych diazobicyklooktanu w glikolu dipropylenowym oraz bis(2-dimetyloaminoetylo)eteru używanych jako katalizatorów. Do powstałej mieszaniny dodano po 13,3 części wagowych antypirenów: poli(fosforan amonu); fosforan dimetylopropylu; wodorotlenek glinu III. Powstałą mieszaninę homogenizowano około 10 minut. Tak przygotowaną przedmieszkę zmieszano z 130 częściami wagowymi czynnika izocyjanianowego (PMDI),

Otrzymane tworzywo posiada następujące parametry bezpieczeństwa pożarowego:

indeks tlenowy (PN-76/C-89020)-34,84

Badania kalorymetrem stożkowym (ISO 5660-1):

maksymalna szybkość wydzielania ciepła (HRR), [kW/m<sup>2</sup>] - 93,67

średnia szybkość wydzielania ciepła (HRR), [kW/m<sup>2</sup>] - 32,66

całkowite wydzielone ciepło (THR), [MJ/m<sup>2</sup>] - 56,5

ciepło spalania (HOC), [MJ/kg] - 9,03

właściwa powierzchnia ekstynkcji, [m<sup>2</sup>/kg] - 530,825

Badanie dymotwórczości wg normy PN-K-02501:2000 oraz UIC 564-2:

średnia wartość natężenia oświetlenia 4 min. [lx] - 14,4

średnia wartość z pomiaru S [lx\*s] - 9543

**P r z y k ł a d 2.**

Przedmieszka polioliowa została wykonana w sposób następujący: zmieszano 100 części wagowych polieterowego polioliu (Slovaprop G 350) z 1,5 części wagowych diazobicyklooktanu w glikolu dipropylenowym oraz bis(2-dimetyloaminoetylo)eteru używanych jako katalizatorów. Do powstałej mieszaniny dodano po 10 części wagowych antypirenów: poli(fosforan amonu); fosforan dimetylopropylu oraz 20 części wagowych wodorotlenku glinu III. Powstałą mieszaninę homogenizowano około 10 minut. Tak przygotowaną przedmieszkę zmieszano z 130 częściami wagowymi czynnika izocyjanianowego (PMDI),

Otrzymane tworzywo posiada następujące parametry bezpieczeństwa pożarowego:

indeks tlenowy (PN-76/C-89020)-29,36

Badania kalorymetrem stożkowym (ISO 5660-1):

maksymalna szybkość wydzielania ciepła (HRR), [kW/m<sup>2</sup>] - 120,41

średnia szybkość wydzielania ciepła (HRR), [kW/m<sup>2</sup>] - 36,61

całkowite wydzielone ciepło (THR), [MJ/m<sup>2</sup>] - 61,4

ciepło spalania (HOC), [MJ/kg] - 9,87

właściwa powierzchnia ekstynkcji, [m<sup>2</sup>/kg] - 521,12

Badanie dymotwórczości wg normy PN-K-02501:2000 oraz UIC 564-2:

średnia wartość natężenia oświetlenia 4 min. [lx] - 15,2

średnia wartość z pomiaru S [lx\*s] - 1024

**P r z y k ł a d 3. Przykład porównawczy**

Przedmieszka polioliowa została wykonana w sposób następujący: zmieszano 100 części wagowych polieterowego polioliu (Slovaprop G 350) z 1,5 części wagowych diazobicyklooktanu w glikolu

dipropylenowym oraz bis(2-dimetyloaminoetylo)eteru używanych jako katalizatorów. Do powstałej mieszaniny dodano 40 części wagowych Poli(fosforanu amonu) jako antypirenu. Powstałą mieszaninę homogenizowano około 10 minut. Tak przygotowaną przedmieszkę zmieszano z 130 częściami wagowymi czynnika izocyjanianowego (PMDI),

Otrzymane tworzywo posiada następujące parametry bezpieczeństwa pożarowego:

indeks tlenowy (PN-76/C-89020)- 26,81

Badania kalorymetrem stożkowym (ISO 5660-1):

maksymalna szybkość wydzielania ciepła (HRR), [kW/m<sup>2</sup>] - 496,71

średnia szybkość wydzielania ciepła (HRR), [kW/m<sup>2</sup>] - 188,35

całkowite wydzielone ciepło (THR), [MJ/m<sup>2</sup>] - 197,05

ciepło spalania (HOC), [MJ/kg] - 22,51

właściwa powierzchnia ekstynkcji, [m<sup>2</sup>/kg] - 590,21

P r z y k ł a d 4. Przykład porównawczy

Przedmieszka polioliowa została wykonana w sposób następujący: zmieszano 100 części wagowych polieterowego polioliu (Slovaprop G 350) z 1,5 części wagowych diazobicyklooktanu w glikolu dipropylenowym oraz bis(2-dimetyloaminoetylo)eteru używanych jako katalizatorów. Do powstałej mieszaniny dodano 40 części wagowych wodorotlenku glinu III jako antypirenu. Powstałą mieszaninę homogenizowano około 10 minut. Tak przygotowaną przedmieszkę zmieszano z 130 częściami wagowymi czynnika izocyjanianowego (PMDI).

Otrzymane tworzywo posiada następujące parametry bezpieczeństwa pożarowego:

indeks tlenowy (PN-76/C-89020)- 24,82

Badania kalorymetrem stożkowym (ISO 5660-1):

maksymalna szybkość wydzielania ciepła (HRR), [kW/m<sup>2</sup>] - 460,59

średnia szybkość wydzielania ciepła (HRR), [kW/m<sup>2</sup>] - 171,04

całkowite wydzielone ciepło (THR), [MJ/m<sup>2</sup>] - 204,54

ciepło spalania (HOC), [MJ/kg] - 18,68

właściwa powierzchnia ekstynkcji, [m<sup>2</sup>/kg] - 460,04

P r z y k ł a d 5. Przykład porównawczy

Przedmieszka polioliowa została wykonana w sposób następujący: zmieszano 100 części wagowych polieterowego polioliu (Slovaprop G 350) z 1,5 części wagowych diazobicyklooktanu w glikolu dipropylenowym oraz bis(2-dimetyloaminoetylo)eteru używanych jako katalizatorów. Do powstałej mieszaniny dodano 40 części wagowych fosforanu dimetylopropylowego jako antypirenu. Powstałą mieszaninę homogenizowano około 10 minut. Tak przygotowaną przedmieszkę zmieszano z 130 częściami wagowymi czynnika izocyjanianowego (PMDI),

Otrzymane tworzywo posiada następujące parametry bezpieczeństwa pożarowego:

indeks tlenowy (PN-76/C-89020)- 28,57

Badania kalorymetrem stożkowym (ISO 5660-1):

maksymalna szybkość wydzielania ciepła (HRR), [kW/m<sup>2</sup>] - 413,07

średnia szybkość wydzielania ciepła (HRR), [kW/m<sup>2</sup>] - 204,29

całkowite wydzielone ciepło (THR), [MJ/m<sup>2</sup>] - 215,51

ciepło spalania (HOC), [MJ/kg] - 18,90

właściwa powierzchnia ekstynkcji, [m<sup>2</sup>/kg] - 610,89

P r z y k ł a d 6. Przykład porównawczy

Przedmieszka polioliowa została wykonana w sposób następujący: zmieszano 100 części wagowych polieterowego polioliu (Slovaprop G 350) z 1,5 części wagowych diazobicyklooktanu w glikolu dipropylenowym oraz bis(2-dimetyloaminoetylo)eteru używanych jako katalizatorów. Do powstałej mieszaniny dodano po 13,3 części wagowych antypirenów halogenowych: dekabromodifenyleter (DEKA PDE), alkohol tribromoneopentylowy (FR-513) oraz fosforan trichloropropylowy (TCPP). Powstałą mieszaninę homogenizowano około 10 minut. Tak przygotowaną przedmieszkę zmieszano z 130 częściami wagowymi czynnika izocyjanianowego (PMDI),

Otrzymane tworzywo posiada następujące parametry bezpieczeństwa pożarowego:

indeks tlenowy (PN-76/C-89020)- 34,84

Badania kalorymetrem stożkowym (ISO 5660-1):

maksymalna szybkość wydzielania ciepła (HRR), [kW/m<sup>2</sup>] - 122,645

średnia szybkość wydzielania ciepła (HRR), [kW/m<sup>2</sup>] - 15,07

całkowite wydzielone ciepło (THR), [MJ/m<sup>2</sup>] - 12,31

ciepło spalania (HOC), [MJ/kg] - 7,98  
właściwa powierzchnia ekstynkcji, [m<sup>2</sup>/kg] - 817,118  
Badanie dymotwórczości wg normy PN-K-02501:2000 oraz UIC 564-2:  
średnia wartość natężenia oświetlenia 4 min. [lx]- 0,2  
średnia wartość z pomiaru S [lx\*s] - 2106

P r z y k ł a d 7. Przykład porównawczy

Przedmieszka polioliowa została wykonana w sposób następujący: zmieszano 100 części wagowych polieterowego polioliu (Slovaprop G 350) z 1,5 części wagowych diazobicyklooktanu w glikolu dipropylenowym oraz bis(2-dimetyloaminoetylo)eteru używanych jako katalizatorów. Do powstałej mieszaniny dodano po 20 części wagowych antypirenów: fosforanu dimetyiopropylowego oraz boranu cynku. Powstałą mieszaninę homogenizowano około 10 minut. Tak przygotowaną przedmieszkę zmieszano z 130 częściami wagowymi czynnika izocyjanianowego (PMDI),

Otrzymane tworzywo posiada następujące parametry bezpieczeństwa pożarowego:

indeks tlenowy (PN-76/C-89020)- 28,93  
Badania kalorymetrem stożkowym (ISO 5660-1):  
maksymalna szybkość wydzielania ciepła (HRR), [kW/m<sup>2</sup>] - 187,26  
średnia szybkość wydzielania ciepła (HRR), [kW/m<sup>2</sup>] - 62,93  
całkowite wydzielone ciepło (THR), [MJ/m<sup>2</sup>] -106,55  
ciepło spalania (HOC), [MJ/kg] - 15,01  
właściwa powierzchnia ekstynkcji, [m<sup>2</sup>/kg] - 790,475  
Badanie dymotwórczości wg normy PN-K-02501:2000 oraz UIC 564-2:  
średnia wartość natężenia oświetlenia 4 min. [lx]- 0,7  
średnia wartość z pomiaru S [lx\*s] - 4646

P r z y k ł a d 8. Przykład porównawczy

Przedmieszka polioliowa została wykonana w sposób następujący: zmieszano 100 części wagowych polieterowego polioliu (Slovaprop G 350) z 1,5 części wagowych diazobicyklooktanu w glikolu dipropylenowym oraz bis(2-dimetyloaminoetylo)eteru używanych jako katalizatorów. Powstałą mieszaninę homogenizowano około 10 minut. Tak przygotowaną przedmieszkę zmieszano z 130 częściami wagowymi czynnika izocyjanianowego (PMDI),

Otrzymane tworzywo posiada następujące parametry bezpieczeństwa pożarowego:

indeks tlenowy (PN-76/C-89020)- 25,42  
Badania kalorymetrem stożkowym (ISO 5660-1)  
maksymalna szybkość wydzielania ciepła (HRR), [kW/m<sup>2</sup>] - 537.12  
średnia szybkość wydzielania ciepła (HRR), [kW/m<sup>2</sup>] - 255.47  
całkowite wydzielone ciepło (THR), [MJ/m<sup>2</sup>] - 302.73  
ciepło spalania (HOC), [MJ/kg] - 26.02  
właściwa powierzchnia ekstynkcji, [m<sup>2</sup>/kg] - 650,475  
Badanie dymotwórczości wg normy PN-K-02501:2000 oraz UIC 564-2  
średnia wartość natężenia oświetlenia 4 min. [lx]- 2,4  
średnia wartość z pomiaru S [lx\*s] - 3457

## Zastrzeżenie patentowe

Kompozycja antypirenów zmniejszająca palność tworzyw sztucznych składająca się z układu trzech antypirenów, **znamienna tym**, że składa się z poli(fosforanu amonu) w ilości 20-35% wagowych, fosforanu dimetylopropylu w ilości 20-35% wagowych i wodorotlenku glinu III w ilości 30-60% wagowych.