



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **147605** (13) **U**
(51) МПК (2021.01)
A62B 3/00
A62B 17/00
C09D 5/00

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2020 07407</p> <p>(22) Дата подання заявки: 20.11.2020</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 27.05.2021</p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 26.05.2021, Бюл.№ 21</p>	<p>(72) Винахідник(и): Горонескуль Маріанна Миколаївна (UA), Андрющенко Любов Андріївна (UA), Кудін Олександр Михайлович (UA), Луценко Юрій Володимирович (UA), Борисенко Віталій Григорович (UA), Барабаш Ілларіон Олександрович (UA)</p> <p>(73) Володілець (володільці): НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ, вул. Чернишевська, 94, м. Харків, 61023 (UA)</p>
---	---

(54) СПОСІБ НАНЕСЕННЯ ЛЮМІНЕСЦЕНТНОГО ПОКРИТТЯ

(57) Реферат:

Спосіб нанесення люмінесцентного покриття на підкладку з вогнестійкої тканини, на яку почергово наносять відбиваючий шар, що містить оксид металу, і люмінесцентний шар на основі полімерної композиції, яку використовують як зв'язуюче в обох шарах. Як зв'язуюче використано компаунд Sylgard-184, який в люмінесцентному шарі містить люмінофор у кількості 35-45 мас.% від маси зв'язуючого, а відбиваючий шар додатково містить галуазит у кількості 1-3 мас.% від маси зв'язуючого.

UA 147605 U

Корисна модель належить до технології отримання люмінесцентних покриттів, що мають здатність після опромінення денним світлом накопичувати велику кількість енергії і тривалий час виділяти її у вигляді післясвічення у видимій області спектра. Такі покриття зазвичай наносять на різноманітні підкладки і застосовують у різних галузях техніки, а також, у разі нанесення на тканинну підкладку, їх застосовують в елементах одягу спеціального призначення, зокрема сигнального одягу, що знаходить застосування для екіпіровки працівників рятувальних, медичних, військових, поліцейських служб, співробітників аеропортів.

Сфера використання люмінесцентних покриттів з тривалим післясвіченням постійно розширюється. Їх застосування для створення знаків пожежної безпеки, покажчиків спеціального призначення, а також для елементів захисного одягу рятувальників обумовлює підвищені вимоги до них, а саме: підвищену інтенсивність та тривалість післясвічення; вогнестійкість; обмеження на вміст розчинників та інших токсичних летючих органічних компонентів в рецептурах композицій; максимальну відповідність комплексу захисних, ергономічних, експлуатаційних показників тощо.

Відомий матеріал з люмінесцентним покриттям, яке нанесено на одну сторону тканинної підкладки [1], що містить неорганічний люмінофор, вибраний з групи ФК-1, ФК-9, і полімерну основу, причому, для зручності нанесення, полімерна основа вибрана у вигляді гумового клею. В цьому технічному рішенні застосовуються люмінофори з групи ФК-1, ФК-9 на основі сульфідів цинку або суміші цинку і кадмію, активовані важкими металами з добавкою розчинних плавнів. Вони є зручними для використання у творчій сфері при оформленні театральних постановок, костюмів і декорацій, служать ультрафіолетовими маркерами в техніці, входять до складу фарб для друку.

Недоліками відомого матеріалу з люмінесцентним покриттям (аналога 1) є недостатня тривалість після свічення - 0,5-1,0 год, що обумовлено властивостями люмінофорів на основі сульфідів цинку. Слід також зазначити, що спосіб отримання цього покриття передбачає використання гумового клею як зв'язуючого, що містить горючі розчинники, у разі нанесення такого покриття на підкладку з вогнестійкої тканини значно погіршується пожежна безпека отриманих виробів.

Відомий спосіб отримання люмінесцентного полі(алкілен) силоксанового покриття на поверхні волокнистих текстильних матеріалів [2], що включає просочення матеріалу суспензією декаалкілендодекаетоксидекасилоксану і кон'югата рідкоземельних елементів як люмінофора у бутилацетаті при масовому співвідношенні компонентів 10:5:50 відповідно, подальше сушіння на повітрі і термообробку при температурі 140 °С протягом 5 хвилин. Як кон'югат рідкоземельних елементів використовують люмінофор зелений складу $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ (ТУ 2661-015-75272259-2007), люмінофор блакитний складу $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu};\text{Sr}_2\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu},\text{Dy}$ (ТУ 2661-015-75272259-2007), ПЛ-1 (ТУ 2149044-40245042-2003 (за паспортом № 559), ПЛ-2 (ТУ 2149044-40245 042-2003 (за паспортом № 585), а як декаалкілендодекаетоксидекасилоксан використовують декавінілдодекаетоксидекасилоксан або декаалілдодекаетоксидекасилоксан. Просочення матеріалу суспензією, подальше сушіння і термообробку повторюють до отримання приросту тканини за масою: 1%, 5%, 10% або 15%.

Корисна модель найбільш ефективно використовується для виготовлення накладок у вигляді смуг для спортивного одягу і одягу спецпрацівників. У порівнянні з попереднім аналогом цей винахід (аналог 2) забезпечує підвищення тривалості післясвічення. Недоліком відомого матеріалу є склад композиції для нанесення люмінесцентного покриття, яка містить як розчинник бутилацетат. Ця обставина негативно впливає на рівень пожежної безпеки та на вогнестійкість покриття, що обмежує використання відомого способу отримання покриття, зокрема для виготовлення накладок у вигляді смуг для бойового одягу пожежних.

Відомий матеріал з люмінесцентним покриттям [3], яке нанесено на одну сторону підкладки з вогнестійкої тканини і виконано в два шари, кожен з яких складається з суміші двох люмінофорів ФВ-540-1 ($\text{ZnS}:\text{Cu}$) і ФВ-530D ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$) та зв'язуючого - синтетичного термостійкого низькомолекулярного каучуку СКТН, в якому на 100 мас.% СКТН вибрано 15-30 мас.% люмінофора ФВ-540-1 і 15-30 мас. % люмінофора ФВ-530D, для отвердіння суміші використано отверджувач К-10С типу метилтриацетоксисилану в кількості 3,5-5,0 мас.% на 100 мас.% суміші, причому зовнішній шар люмінесцентного покриття має товщину, меншу ніж товщина внутрішнього шару, а між підкладкою і люмінесцентним покриттям розташовано шар, що нанесений безпосередньо на підкладку і містить як зв'язуюче каучук СКТН, як наповнювача - діоксид титану в кількості 2-4 мас.% на 100 мас.% СКТН з утворенням полімерної суміші, для отвердіння якої застосовано отверджувач К-10С в кількості 3,5-5,0 мас.% на 100 мас.% полімерної суміші, причому на іншу сторону тканинної підкладки нанесено шар каучуку СКТН, для отвердіння якого застосовано отверджувач К-10С в кількості 3,5-5,0 мас.% на 100 мас.%

СКТН.

Корисну модель рекомендують для виготовлення накладок у вигляді смуг для бойового одягу пожежних. У порівнянні з попередніми аналогами ця корисна модель надає вогнестійкості матеріалу накладок.

5 Складна структура люмінесцентного шару, який нанесено в два прийоми, обумовлена суттєвим недоліком композицій на основі каучуку СКТН з використанням отверджувача К-10С. Даний недолік пов'язаний з виділенням оцтової кислоти в процесі отвердження, що супроводжується усадкою, тому такі покриття рекомендується наносити в кілька шарів і після кожного нанесення поверхню необхідно просувувати при температурі 160-180 °С. Ця обставина
10 призводить не тільки до ускладнення технологічного процесу нанесення покриттів, але й до збільшення їх товщини, тобто до збільшення ваги готових виробів.

Зауважимо, що матеріали з покриттями, які містять каучук СКТН і отримані за допомогою отверджувача К-10С, є стійкими до згинання. Разом з тим вони мають недостатню механічну міцність. Недоліком технічного рішення також є те, що до складу суміші люмінофорів входить
15 ZnS:Cu, який має недостатню інтенсивність та тривалість післясвічення і характеризується незадовільною фотостійкістю, тобто під дією світла він втрачає світлотехнічні характеристики. Це обмежує сфери використання люмінесцентних матеріалів, особливо в умовах експлуатації на відкритому повітрі.

Крім того недоліком технічного рішення також є те, що відбиваючий шар містить оксид титану, який має в ультрафіолетовій ділянці спектра низьку відбиваючу здатність.
20

Як аналог за кількістю загальних ознак нами вибрано останній з наведених аналогів.

В основу корисної моделі поставлена задача розробки нового способу нанесення люмінесцентного покриття, якому притаманна вогне- і фотостійкість із збереженням високої інтенсивності і тривалості післясвічення та їх стабільності під час експлуатації, а також
25 спрощення технології отримання покриття.

Поставлена задача вирішується тим, що спосіб нанесення люмінесцентного покриття на підкладку з вогнестійкої тканини, на яку почергово наносять відбиваючий шар, що містить оксид металу, і люмінесцентний шар на основі полімерної композиції, яку використовують як зв'язуюче в обох шарах. Як зв'язуюче використано компаунд Sylgard-184, який в люмінесцентному шарі
30 містить люмінофор кількості 35-45 мас.% від маси зв'язуючого, а відбиваючий шар додатково містить галуазит у кількості 1-3 мас.% від маси зв'язуючого.

Двокомпонентний компаунд Sylgard-184, який застосовано як полімерна основа, не містить розчинників, має здатність отвердження в будь-якому об'ємі без виділення тепла і побічних продуктів, має високу міцність на розтяг: 6,2 МПа, тому він забезпечує підвищену міцність
35 люмінесцентного покриття і надає можливість нанесення люмінесцентного шару необхідної товщини за один прийом. Прозорість компаунда у всьому видимому діапазоні забезпечує як ефективне поглинання збуджуючої енергії, так і її випромінювання без оптичних втрат. Відмінною рисою компаунда Sylgard-184 є швидкий, гнучкорегульований, керований температурою час отвердіння: 48 годин при 25 °С; 35 хв при нагріванні до 100 °С; 20 хв при 125
40 °С; 10 хв при нагріванні до 150 °С.

Люмінофор SrAl₂O₄:Eu,Dy, який використано як люмінесцентну добавку у кількості 35-45 мас.% від маси зв'язуючого, забезпечує максимальні на теперішній час світлотехнічні характеристики та їх стабільність в процесі експлуатації.

Введення оксиду алюмінію Al₂O₃ до складу відбиваючого шару підвищує не тільки його відбиваючу здатність, а у поєднанні з додатковим введенням 1-3 мас.% галуазиту сприяє
45 підвищенню термостійкості покриття та його адгезії до підкладки, і сприяє утворенню бар'єрного прошарку на границі полімер-полум'я під час горіння, який сповільнює дифузію кисню та летючих продуктів, ізолює полімерну композицію від джерела тепла, і, тим самим, підвищує вогнестійкість покриття.

Зазначену кількість галуазиту у складі відбиваючого шару вибрано за результатами проведених експериментів. Зменшення його кількості менш ніж 1 мас.% призводить до погіршення адгезії до волокон тканини та зменшення бар'єру на межі полімер-полум'я, тобто до погіршення вогнестійкості. Збільшення кількості галуазиту більш ніж 3 мас.% призводить до збільшення в'язкості відбиваючої композиції, що ускладнює технологічний процес нанесення
50 однорідної плівки заданої товщини.

Зазначений діапазон кількості люмінофора 35-45 мас.% від маси зв'язуючого вибрано за результатами проведених експериментів. Зменшення кількості люмінофора менш ніж 35 мас.% від маси зв'язуючого призводить до зниження кількості запасеної енергії, що зменшує початкову інтенсивність післясвічення. Збільшення кількості люмінофора більш ніж 45 мас.% від маси

зв'язуючого є недоцільним, оскільки призводить до ускладнення технологічного процесу без досягнення позитивного ефекту покращення інтенсивності післясвічення.

Отже, наявність характерних ознак забезпечує досягнення позитивного ефекту, якому притаманна вогне- і фотостійкість із збереженням високої інтенсивності і тривалості післясвічення, а також спрощення технологічного способу отримання покриття.

У таблиці 1 наведено інтенсивність післясвічення та його тривалість для зразків арамідної тканини з люмінесцентними покриттями.

У таблиці 2 наведено результати впливу кліматичних випробувань на характеристики зразків на основі арамідної тканини з люмінесцентним покриттям розмірами 17×21 см.

У таблиці 3 наведено результати випробувань зразків арамідної тканини розмірами 17×21 см з люмінесцентними покриттями, нанесення яких здійснено у відповідності до запропонованої корисної моделі на вогнестійкість.

Спосіб отримання люмінесцентного покриття і його склад ілюструється прикладом Приклад.

а. Композицію для відбиваючого шару готують наступним чином. У скляний стакан зважують 182 г компонента 1 компаунда Sylgard-184 та 4,0 г галуазиту, додають 8,0 г оксиду алюмінію і змішують на магнітному змішувачі суміш протягом 60 хвилин. В отриману суміш додають 18 г компонента 2 (отверджувача) Sylgard-184. Після ретельного перемішування суміші протягом 5 хвилин отримують склад із життєздатністю 2,2 години для нанесення у вигляді першого шару на підкладку з арамідної тканини розміром 17×21 см. Проводять отвердіння відбиваючого шару при кімнатній температурі протягом 48 годин.

б. Готують композицію для люмінесцентного шару наступним чином. В скляний бюкс зважують 182 г компонента 1 Sylgard-184, додають 80 г люмінофору $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ з розміром частинок 30 мкм і змішують на магнітному змішувачі суміш протягом 10 хвилин. В отриману суміш додають 18 г компонента 2 Sylgard-184. Після перемішування суміші протягом 5 хвилин отримують склад з життєздатністю 2,2 години, який наносять в один шар на відбиваючий шар. Склад композиції наведено у табл. 1 (приклад 3). Проводять отвердіння люмінесцентного покриття при температурі 150 °С протягом 10 хвилин.

Водночас готують композиції при іншому співвідношенні компонентів (приклади 1 та 5), а також композиції за прототипом (приклади 6). Після отвердіння покриттів їх витримують протягом доби у темряві, проводять експозицію (30 хвилин, що є достатнім для насичення «накачки») світлом ультрафіолетової люмінесцентної лампи А-FT0403 8w/08 фірми Electrum, далі вимірюють криву згасання J vs t інтенсивності післясвічення від часу за допомогою устаткування для вимірювання термостимульованої люмінесценції, з якої визначають початкову інтенсивність J_0 і тривалість післясвічення τ_0 . Параметр J_0 визначають відносно еталону, а τ_0 як час, за який J знижується від 100% початкової інтенсивності до величини 0,3 мкд/м² (що в 100 разів перевищує чутливість зору).

У таблиці 1 наведено початкову інтенсивність J_0 і тривалість післясвічення τ_0 для зразків розмірами 17×21 см з люмінесцентними покриттями, нанесення яких на підкладку з арамідної тканини (приклад 3) здійснювалось складами у відповідності до запропонованої корисної моделі (приклади 2-4), при інших складах (приклади 1, 5) та прототипом (приклад 6).

Таблиця 1

№	Склад покриття, г							J_0 , %	τ_0 , годин
	Відбиваючий шар				Люмінесцентний шар				
	Sylgard 184		Al_2O_3	Галуазит	Sylgard 184		$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$		
	Компонент 1	Компонент 2			Компонент 1	Компонент 2			
1	182	18	8	0,9	182	18	65	95	8,0
2	182	18	8	1,0	182	18	70	111	8,0
3	182	18	8	4,0	182	18	80	115	8,0
4	182	18	8	6,0	182	18	90	112	8,0
5	182	18	8	6,5	182	18	100	98	8,0
6	Прототип							100	7,5

Примітка: J_0 - початкова інтенсивність; τ_0 - тривалість післясвічення.

Як видно з табл. 1 корисна модель забезпечує отримання нового люмінесцентного покриття, яке сформовано в один шар і має початкову інтенсивність J_0 та тривалість післясвічення τ_0 не менше, ніж у прототипу.

Після визначення параметрів J_0 та τ_0 зразки 2-4, які виготовлено відповідно до корисної моделі, піддають випробуванням на вплив кліматичних навантажень. Зразки арамідної тканини поміщають у камеру сонячної радіації, встановлюють температуру $+(50\pm 2)^\circ\text{C}$ і включають джерела випромінювань. Далі температуру в камері підвищують до $+(80\pm 2)^\circ\text{C}$. Зразки опромінюють протягом 24 годин, після чого їх переміщують в камеру вологості, де витримують за температури $+(40\pm 2)^\circ\text{C}$ і відносній вологості 95-98% протягом 48 год. Потім зразки поміщують у камеру тепла і витримують за температури $+(200\pm 2)^\circ\text{C}$ протягом 3-х годин.

Таблиця 2

№	Склад покриття	До випробувань		Після кліматичних навантажень	
		J_0 , %	τ_0 , год	J_0 , %	τ_0 , год
1		95	8,0	89	8,0
2	Відповідно до корисної моделі	111	8,0	115	8,0
3	Відповідно до корисної моделі	115	8,0	118	8,0
4	Відповідно до корисної моделі	112	8,0	115	8,0
5		98	8,0	96	8,0
6	За прототипом	100	7,5	82	6,0

З даних табл. 2 видно, що тільки при співвідношенні компонентів, які відповідають заявленим параметрам (приклади 2-4), досягається стабільність параметрів J_0 та τ_0 після випробувань на вплив УФ-світла і кліматичних навантажень, що забезпечує можливість використання корисної моделі для застосування сигнальних елементів екіпіровки працівників рятувальних, медичних, поліцейських служб, співробітників аеропортів на відкритому повітрі.

Після проведення кліматичних випробувань зразки (2-4) арамідної тканини, які виготовлені згідно з корисною моделлю, та зразок (6), який виготовлено за аналогом, піддають випробуванням на вогнестійкість протягом 15 сек.; 50 сек. і 120 сек.

Результати випробувань наведені у табл. 3

Таблиця 3

№	Склад покриття	Після випробувань на вогнестійкість протягом:		
		15 с	50 с	120 с
2	Відповідно до корисної моделі	+	+	+
3	Відповідно до корисної моделі	+	+	+
4	Відповідно до корисної моделі	+	+	+
6	За аналогом	+	-	-

Як видно з табл. 3 корисна модель забезпечує більш високий рівень вогнестійкості, яка вища, ніж у аналога в 2,4 разу.

Таким чином, корисна модель забезпечує отримання люмінесцентного покриття новим більш технологічним способом, такому покриттю притаманна більш висока вогне- і фотостійкість та їх стабільність під час експлуатації, що розширює сферу використання корисної моделі.

Джерела інформації

1. Люминесцентные материалы для театральной живописи и сценических эффектов. Каталог-справочник. "Гипроттеатр", М., 1985, С. 9.

2. Пат. 2400584 РФ, МПК D06M 13/513 (2006.01) C09K 11/77 (2006.01). способ получения люминесцирующих поли(алкилен)силоксановых покрытий на поверхности текстильных материалов / Измайлов Б.А., Сафонов В.В., Васнев В.А., Борисова М.Н., Маркова Г.Д.; заявитель и патентообладатель ГОУВПО «МГТУ имени А.Н. Косыгина»; заявл. 01.04.2009; опуб: 27.09.2010, Бюл. № 27. - URL: <http://www.freepatent.ru/images/patents/62/2400584/patent-2400584.pdf>

3. Пат. 2179469 C1, РФ, МПК А62В 17/00. Материал с люминесцентным покрытием / Смирнова Е.Л., Лукашевский А.В., Шемаков А.В.; заявитель и патентообладатель Смирнова Е.Л., Лукашевский А.В., Шемаков А.В.; заявл. 05.09.2000; опуб: 20.02. 2002. - URL: <https://patentimages.storage.googleapis.com/21/c/11/aaf1a4624dba10/RU2179469C1.pdf>

5

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

10 Спосіб нанесення люмінесцентного покриття на підкладку з вогнестійкої тканини, на яку по чергово наносять відбиваючий шар, що містить оксид металу, і люмінесцентний шар на основі полімерної композиції, яку використовують як зв'язуюче в обох шарах, який **відрізняється** тим, що як зв'язуюче використано компаунд Sylgard-184, який в люмінесцентному шарі містить люмінофор у кількості 35-45 мас. % від маси зв'язуючого, а відбиваючий шар додатково містить галуазит у кількості 1-3 мас. % від маси зв'язуючого.

15