



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **128835** (13) **C2**
(51) МПК

C09D 5/33 (2006.01)
C09K 11/08 (2006.01)
C09K 11/77 (2006.01)
C09K 11/80 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

<p>(21) Номер заявки: а 2023 01963</p> <p>(22) Дата подання заявки: 26.04.2023</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 31.10.2024</p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: 13.12.2023, Бюл.№ 50</p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 30.10.2024, Бюл.№ 44</p> <p>(72) Винахідник(и): Реброва Надія Василівна (UA), Горбачева Тетяна Євгеніївна (UA), Кудін Олександр Михайлович (UA), Андрющенко Любов Андріївна (UA), Борисенко Віталій Григорович (UA), Горонескуль Маріанна Миколаївна (UA), Мирослав Спринський (PL), Єва Олевнік-Крушковська (PL), Вероніка Бржозовська (PL), Ізабелла Войтчак (PL)</p> <p>(73) Володілець (володільці): ІНСТИТУТ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ, просп. Науки, 60, м. Харків, 61072 (UA)</p> <p>(74) Представник: ДАНИЛЕНКО ЮЛІЯ АНАТОЛІЙВНА</p>	<p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: OLEWNIK-KRUSZKOWSKA E. Effect of Diatomaceous Biosilica and Talc on the Properties of Dielectric Elastomer Based Composites / E. OLEWNIK-KRUSZKOWSKA et al. // Energies, 2020. Vol. 13. P. 5828-5845 WO 2013/173451 A1, 21.11.2013 UA 147605 U, 26.05.2021 UA 102326 C2, 25.06.2012 UA 95212 U, 10.12.2014 RU 2421499 C1, 20.06.2011 RU 2538856 C2, 10.01.2015 WO 2020/162770 A1, 13.08.2020 CN 1908118 A, 20.04.2005 EP 2574653 A2, 03.04.2013 DOBROSIELSKA M. A New Method of Diatomaceous Earth Fractionation - A Bio-Raw Material Source for Epoxy-Based Composites / M. DOBROSIELSKA et al. // Materials. 2021. Vol. 14. P. 1-26 YAMAMOTO H., MATSUZAWAB T. Mechanism of long phosphorescence of SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ and CaAl₂O₄:Eu²⁺, Nd³⁺ / H. YAMAMOTO, T. MATSUZAWAB // Journal of Luminescence. 1997. Vol. 72-74. P. 287-289 АНДРЮЩЕНКО Л. Евакуаційні знаки з люмінесцентним покриттям на основі еластомеру Sylgard-184 / Л. АНДРЮЩЕНКО та ін. // Надзвичайні ситуації: попередження і ліквідація. 2021. Т. 5. №2. С. 5-18</p>
---	---

(54) ЛЮМІНЕСЦЕНТНА КОМПОЗИЦІЯ ДЛЯ ЗАХИСНОГО ПОКРИТТЯ

(57) Реферат:

Винахід стосується люмінесцентних композицій з тривалим післясвіченням та може бути використаний для спорядження пожежних-рятувальників, а також для елементів одягу спеціального призначення. Люмінесцентна композиція для захисного покриття містить, мас. %: люмінофор SrAl₂O₄:Eu, Dy - 35-45, діатомовий біокремнезем пластинчастої форми - 2,2-3,3, мікроволастоніт голчатої форми - 5,0-11,0, зв'язуюче полідиметилсилоксановий еластомер – рещта. Застосування винаходу забезпечує отримання люмінесцентної композиції для захисного покриття, яке має меншу товщину, більш високу термо- та вогнестійкість при збереженні високої інтенсивності і тривалості післясвічення, а також стабільність цих характеристик під час експлуатації.

UA 128835 C2

Винахід стосується люмінесцентних композицій з тривалим післясвіченням та може бути використаний для спорядження пожежних-рятувальників, а також для елементів одягу спеціального призначення, зокрема сигнального одягу, що знаходить застосування для екіпіровки працівників рятувальних, медичних, військових, поліцейських служб, співробітників аеропортів тощо.

Такі композиції здатні після опромінення денним світлом накопичувати велику кількість енергії і тривалий час виділяти її у вигляді післясвічення (фосфоресценції) у видимій області спектра. Крім високої інтенсивності та тривалості післясвічення, вони повинні мати підвищену термо- та вогнестійкість; мінімальну товщину і вагу; максимальну відповідність комплексу захисних, ергономічних, експлуатаційних показників тощо. Відомо, що пожежники-рятувальники часто працюють в екстремальних умовах, де їх одяг та спорядження зазнають жорстких експлуатаційних навантажень. Тому для створення люмінесцентних композицій найбільш широко використовують склади на основі силіконових (кремнійорганічних) полімерів, які завдяки унікальному комплексу властивостей (термо-, морозостійкість, гнучкість, гідрофобність, стійкість до окислення, радіації, низька токсичність і біологічна інертність) в найбільш повній мірі відповідають вимогам, які висуваються до матеріалів, що експлуатуються в екстремальних умовах.

Відома композиція для захисного покриття [Olewnik-Kruszkowska, E; Brzozowska, W; Adamczyk, A; Gierszewska, M; Wojtczak, I.; Sprynsky, M. Effect of Diatomaceous Biosilica and Talc on the Properties of Dielectric Elastomer Based Composites // Energies, 13 (2020) 5828-5845], що містить, як полімерне зв'язуюче, двокомпонентний силіконовий еластомер Sylgard-184 і наповнювач діатомовий біокремнезем (DBS-Diatomaceous BioSilica) в якості термостабілізатора.

Недоліком відомої композиції є те, що незважаючи на її високу термостійкість, вона характеризується повною відсутністю післясвічення, тому не може бути застосована для виготовлення знаків безпеки, сигнальних елементів одягу тощо.

Відома люмінесцентна композиція для захисного покриття [Patent 2013173451A2, МПК C09K11/025], яка містить у якості зв'язуючого, зокрема, епоксидну смолу або пластизол, а у якості люмінофору – пігмент, що вміщує комбінацію порошків Al_2O_3 ; $SrCO_3$ та Eu_2O_3 .

Недоліком відомої люмінесцентної композиції є низька тривалість післясвічення. Також незадовільною є її термічна стійкість навіть при використанні силіконового зв'язуючого замість епоксидної смоли, що призводить до низької вогнестійкості.

Відома люмінесцентна композиція для захисного покриття [Пат. UA 147605, МПК (2021.01) A62B 3/00], яка містить як зв'язуюче - двокомпонентний еластомер Sylgard-184, а в якості люмінофора - $SrAl_2O_4:Eu, Dy$ у кількості 35-45 мас. % від маси зв'язуючого, а відбиваючий шар додатково містить галуазит у кількості 1-3 мас. % від маси зв'язуючого.

Недоліком такої люмінесцентної композиції є те, що вона не містить термостабілізаторів або сповільнювачів горіння, тому її термо- та вогнестійкість визначається лише властивостями полімерної основи. Крім того, композиція складається з двох частин і передбачає нанесення двох шарів покриття (відбиваючого та люмінесцентного), що ускладнює як технологію готування композиції, так і процес нанесення захисного покриття.

Як прототип, за кількістю загальних ознак, нами обрано останній з наведених аналогів.

В основу винаходу поставлено задачу розробити новий склад люмінесцентної композиції з підвищеною термо- та вогнестійкістю, яка дозволяє створювати покриття мінімальної товщини і ваги, за умов збереження високої інтенсивності і тривалості післясвічення і екологічної безпечності під час отримання композиції та експлуатації виробів.

Вирішення поставленої задачі досягається тим, що люмінесцентна композиція для захисного покриття, яка містить як зв'язуюче - двокомпонентний еластомер Sylgard-184, а як люмінофор - $SrAl_2O_4:Eu, Dy$ у кількості 35-45 мас. % від маси зв'язуючого, згідно винаходу, композиція додатково містить діатомовий біокремнезем пластинчастої форми і мікроволластоніт голчатої форми у кількості 2,2-3,3 мас. % та 5,0-11,0 мас. % відповідно.

Діатомовий біокремнезем пластинчастої форми застосовується у кількості (2,2-3,3) мас. % для підвищення термостійкості та вогнестійкості композиції. Він характеризується ідеально впорядкованою 3D структурою, термічною та механічною стабільністю, унікальними оптичними властивостями та біологічною сумісністю. Відомо, що введення діатомового біокремнезему зсуває початок деструкції еластомеру Sylgard-184 в бік високих температур. Підвищення термостійкості полімерної основи пов'язане з морфологією діатомових оболонок і є наслідком чудово збереженої їх 3D структури, а також впорядкованої мережі пір від нано- до мікрометрів. Діатомовий біокремнезем має високу прозорість у видимій області спектру і показник заломлення близький до полімеру, тому він не поглинає і майже не розсіює світло. Наповнювач має малу щільність і не збільшує питому вагу покриття. Передбачається, що пластинчата

форма наповнювача перешкоджає як проникненню кисню в полімерну матрицю, так і виходу горючих газів в зону горіння.

Зазначену кількість діатомового біокремнезему (2,2-3,3) мас. % - та мікроволластоніту (5,0-11,0) мас. %, у складі люмінесцентного покриття визначено експериментально (табл. 1).

5 Зменшення кількості діатомового біокремнезему менш ніж 2,2 мас. % (зразок 1) призводить до погіршення термостійкості композиції. Збільшення кількості діатомового біокремнезему більш ніж 3,3 мас. % (зразок 5) призводить до утворення агрегатів біокремнезему, що призводить до неоднорідного його розподілу по об'єму композиції і обумовлює неоднорідність термічної стійкості покриття по площі після нанесення композиції на підкладку.

10 Мікроволластоніт голчатої форми, що використовується у складі композиції у кількості (5,0-11,0) мас. %, як підсилювач адгезії, аналогічний за дією нанотрубкам галуазиту. Перевага мікроволластоніту полягає у тому, що він є легкодоступним і більш дешевим наповнювачем порівняно з нанотрубками галуазиту. Мікроволластоніт має білий колір і високий коефіцієнт білизни. За цим показником він конкурує з такими типовими відбивачами як TiO_2 або Al_2O_3 ;

15 перевагою голчатого наповнювача є висока покривистість. Таким чином, мікроволластоніт використовується одночасно як відбивач, так і промоутер адгезії.

Зменшення кількості мікроволластоніту менш ніж 5,0 мас. % (зразок 1) призводить до послаблення адгезії композиції до підкладки. Збільшення кількості мікроволластоніту більш ніж 11,0 мас. % (зразок 5) призводить до збільшення в'язкості композиції, що ускладнює технологічний процес нанесення однорідної плівки заданої товщини.

20

У таблиці 1 наведено характеристики покриття залежно від його складу для зразків арамідної тканини з люмінесцентними покриттями.

У таблиці 2 наведено результати кліматичних випробувань зразків арамідної тканини з люмінесцентними покриттями стосовно впливу цих іспитів на погіршення світлотехнічних характеристик.

25

Таблиця 1

№ зразка	Склад покриття, г				Характеристики		
	Sylgard-184	$SrAl_2O_4:Eu, Dy$	DBS	MWT	$J_0, \%$	$T_0, год.$	$d, г/м^2$
1	100	40	1,0	2,0	91,0	8,0	132
2	100	40	2,2	5,0	95,5	8,0	138
3	100	40	2,5	7,5	96,0	8,0	139
4	100	40	3,3	11,0	96,4	8,0	136
5	100	40	4,1	15,0	97,1	8,0	137
6	Прототип				100	8,0	216

Примітка. В таблиці використовують наступні позначення:
 DBS – діатомовий біокремнезем (Diatomaceous BioSilica),
 MWT – мікроволластоніт (microwallastonite).
 d – товщина покриття,
 J_0 – початкова інтенсивність післясвічення
 T_0 – тривалість післясвічення.

Таблиця 2

№ зразка згідно Табл.1	Склад покриття	До випробувань		Після кліматичних випробувань		
		$J_0, \%$	$T_0, год.$	$J_0, \%$	$\Delta J_0, \%$	$T_0, год.$
1	Склад, що заявляється	91,0	8,0	78,3	- 12,7	8,0
2	Склад, що заявляється	95,5	8,0	95,8	+ 0,3	8,0
3	Склад, що заявляється	96,0	8,0	95,8	- 0,2	8,0
4	Склад, що заявляється	96,4	8,0	95,9	- 0,5	8,0
5	Склад, що заявляється	97,1	8,0	84,0	-13,1	8,0
6	За прототипом	100	8,0	99,4	- 0,6	6,0

Примітка.
 В таблиці використовують наступні позначення:
 J_0 – початкову інтенсивність післясвічення;
 T_0 – тривалість післясвічення;
 ΔJ_0 – зміна початкової інтенсивності післясвічення.

У таблиці 3 наведено результати випробувань на вогнестійкість зразків арамідної тканини розмірами 17×21 см з люмінесцентними покриттями порівняно з прототипом.

30

Таблиця 3

№ зразка згідно Табл. 1	Склад покриття	Час експозиції, с			
		120 с	240 с	300 с	360 с
2	Склад, що заявляється	+	+	+	+
3	Склад, що заявляється	+	+	+	+
4	Склад, що заявляється	+	+	+	+
6	За прототипом	+	+	-	-

Примітка. Знак «+» означає, що зразок витримав тест на вогнестійкість.
Знак «-» означає руйнування зразка

Спосіб отримання люмінесцентної композиції, що заявляється, для отримання захисного покриття, ілюструється прикладом.

5 Приклад. Спосіб отримання люмінесцентної композиції для захисного покриття.

Спочатку готують дисперсію діатомового біокремнезему в н-гексані. В скляний стакан зважують 2,2 г діатомового біокремнезему пластинчастої форми, додають н-гексан та проводять диспергування. Потім у дисперговану суміш вводять 90,9 г компоненту А еластомеру Sylgard-184 (виробник "DOW CORNING"). Для рівномірного розподілу діатомового біокремнезему в полімері використовують ультразвукове перемішування. Додають 5 г мікроволластоніту голчатої форми і перемішують склад упродовж ще 40 хвилин. Далі додають 40 г люмінофору $SrAl_2O_4:Eu, Dy$ з розміром частинок 30 мкм і перемішують склад на магнітній мішалці впродовж 5 хвилин. В отриману суміш додають 9,1 г компонента Б еластомеру Sylgard-184. Після ретельного перемішування складу впродовж 5 хвилин отримують композицію з життєздатністю 10 2,2 години. Люмінесцентну композицію наносять на підкладку з арамідної тканини розміром 15 17×21 см пензликом і вирівнюють шпателем. В термошафі проводять отвердіння покриття за температури 150 °С упродовж 10 хв.

Водночас готують композиції при іншому співвідношенні компонентів, що відрізняється від описаного (зразок 2 в табл. 1), і також відповідають заявленому інтервалу концентрацій (зразки 20 3-4), крім того готують композиції, склад яких відрізняється від заявленого меншим (зразок 1) або більшим (зразок 5) вмістом діатомового біокремнезему і мікроволластоніту.

Для визначення товщини покриття (в одиницях $г/м^2$) зразки зважують на електронних вагах з точністю ± 1 мг до нанесення люмінесцентної композиції та після отвердіння покриттів. Зразки 25 витримують протягом доби у темряві, проводять експозицію 30 хвилин світлом ультрафіолетової люмінесцентної лампи А-FT0403 8w/08 фірми Electrum. Далі вимірюють криву згасання інтенсивності післясвічення від часу за допомогою стандартного устаткування, яке складається з фотопомножувача ФЕП-100, підсилювача простійного струму та самописця КСП-4, з кривої згасання визначають початкову інтенсивність J_0 і тривалість післясвічення t_0 . Параметр J_0 визначають відносно прототипу (зразок 6), а t_0 як час, за який інтенсивність 30 післясвічення знижується від 100 % початкової інтенсивності до величини 0,3 мкд/м² (що в 100 разів перевищує чутливість зору).

Як видно з даних табл. 1, світлотехнічні характеристики тонкого одношарового покриття не погіршуються порівняно з прототипом. Тривалість післясвічення для усіх зразків, наведених в 35 табл. 1, залишається однаковою. Що стосується початкової інтенсивності післясвічення, то значення J_0 , враховуючи похибку вимірювань ($\pm 4,5$ %), практично не відрізняються від прототипу для зразків 2-4. Товщина покриття на основі пропонованої композиції (середнє значення $d_{сер} = 137,7$ $г/м^2$) є помітно меншою порівняно з прототипом ($d = 216$ $г/м^2$), що автоматично означає зменшення ваги готових виробів.

Для визначення стабільності параметрів J_0 та t_0 зразки арамідної тканини з люмінесцентними покриттями, що виготовлені відповідно до пропонованого винаходу (зразки 40 № 2-4, табл.1), піддають випробуванням на вплив кліматичних навантажень. Зразки поміщають у камеру сонячної радіації, встановлюють температуру $(+50 \pm 2)$ °С і включають джерела випромінювання. Далі температуру в камері підвищують до $(+80 \pm 2)$ °С. Зразки опромінюють сонячною радіацією впродовж 24 годин, після чого їх переміщують в камеру вологості, де 45 витримують за температури $(+40 \pm 2)$ °С і відносній вологості 95-98 % протягом 48 год. Потім зразки переміщують в камеру тепла і витримують за температури $(+260 \pm 2)$ °С протягом 3-х годин.

З даних табл. 2 видно, що тільки при співвідношенні компонентів, які відповідають заявленим параметрам (зразки 2-4), досягається стабільність параметру J_0 після кліматичних 50 випробувань, що забезпечує можливість використання заявленої композиції для застосування у

якості сигнальних елементів екіпіровки працівників рятувальних, медичних, поліцейських служб, співробітників аеропортів на відкритому повітрі. Зразки 1 та 5, концентрація мікроволластоніту в яких знаходиться за межами заявлених параметрів, частково втрачають початкову інтенсивність післясвічення.

5 Після проведення кліматичних випробувань зразки арамідної тканини з люмінесцентними покриттями на основі запропонованої композиції (зразки 2-4, табл. 1), та зразок за прототипом (зразок 6), піддають випробуванням на вогнестійкість відповідно до існуючих вимог [ДСТУ 4155-2003 Захист від пожеж. Матеріали текстильні. Метод випробовування на займистість].
10 Результати випробувань наведено у табл. 3. Як видно з даних табл. 3, рівень вогнестійкості для зразка, виготовленого за прототипом, відповідає 240 с, після експозиції 300 с зразок (6) втрачає суцільність. В той же час усі зразки, виготовлені на основі запропонованої композиції (зразки № 2-4, табл.3), зберегли суцільність, тобто їх рівень вогнестійкості перевищує 360 с.

15 Таким чином, запропонований винахід забезпечує отримання нової люмінесцентної композиції для захисного покриття, яке має меншу товщину, більш високу термо- та вогнестійкість при збереженні високої інтенсивності і тривалості післясвічення, а також забезпечує стабільність цих характеристик під час експлуатації. На відміну від традиційних антипіренів, застосовані наповнювачі (діатомовий біокремнезем, мікроволластоніт, а також люмінофор $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$) є абсолютно безпечними. Вказані фактори розширюють сферу використання композиції, що заявляється, і забезпечують екологічну безпечність під час
20 отримання композиції та експлуатації виробів.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

25 Люмінесцентна композиція для захисного покриття, яка містить як зв'язуюче двокомпонентний полідиметилсилоксановий еластомер, а як люмінофор - $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$, у кількості 35-45 мас. % від загальної маси суміші покриття, яка **відрізняється** тим, що додатково містить діатомовий біокремнезем пластинчастої форми і мікроволластоніт голчатої форми, при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

діатомовий біокремнезем	2,2-3,3
мікроволластоніт	5,0-11,0
$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$	35-45
полідиметилсилоксановий еластомер	решта.

30