

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **238199**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **426843**

(22) Data zgłoszenia: **30.08.2018**

(51) Int.Cl.

C08L 23/08 (2006.01)

C08K 3/014 (2018.01)

C08K 3/22 (2006.01)

(54) **Barwna kompozycja polimerowa o zwiększonej odporności na starzenie ultrafioletowe**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

09.03.2020 BUP 06/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

19.07.2021 WUP 16/21

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

BOLESŁAW SZADKOWSKI, Płock, PL

ANNA MARZEC, Ruczynów, PL

MARIAN ZABORSKI, Łódź, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Ewa Kaczur-Kaczyńska

PL 238199 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest barwna kompozycja polimerowa o zwiększonej odporności na starzenie ultrafioletowe (UV), sporządzona z kopolimeru etylenowo-norbornenowego.

Wyroby polimerowe, podczas eksploatacji narażone są na działanie różnorodnych czynników (temperatury, tlenu, ozonu, promieniowania UV) mogące prowadzić do ich degradacji. Starzeniu kompozytów polimerowych towarzyszy zazwyczaj zmiana morfologii oraz barwy ich powierzchni, a także pogorszenie właściwości mechanicznych.

W celu zapobieżenia procesom starzenia polimerów, na etapie sporządzania kompozycji wprowadza się substancje przeciwstarzeniowe, jak aminy cykliczne, aminy aromatyczne, polifenole, pochodne antrachinonu, pochodne tiazyny, czy popularne w ostatnich latach naturalne flawonoidy pochodzenia roślinnego.

Z opisu patentowego PL 225134 jest znana kompozycja elastomerowa przeznaczona na wyroby o podwyższonej odporności na starzenie klimatyczne i promieniowanie UV, zawierająca cykliczny kopolimer etylenowo-norbornenowy oraz substancję przeciwstarzeniową w postaci pochodnej antrachinonu, powstałą w wyniku podstawienia antrachinonu w pozycjach 1; 1,4; 1,5; 1,8; 1,4, 5,8 podstawnikami elektronodonorowymi, jak OH, NH₂, NHR, SR jednakowymi w pozycjach 1,4; 1,5; 1,8; 5,8, w których R oznacza grupę alkilową o wzorze ogólnym C_nH_{2n+1}, w którym n = 1–4 lub grupę fenyłową podstawioną tą grupą alkilową, przy czym korzystnie zawiera 0,01–0,8 części wagowych tej substancji przeciwstarzeniowej na 100 części wagowych cyklicznego kopolimeru etylenowo-norbornenowego.

W opisie zgłoszenia patentowego PL420753 ujawniono kompozycję polimerową przeznaczoną na wyroby polimerowe o podwyższonej odporności na działanie promieniowania UV, zawierającą kauczuk etylenowo-norbornenowy oraz substancję przeciwstarzeniową w postaci naturalnego przeciwutleniacza z grupy polifenoli.

Z opisu zgłoszenia patentowego PL422052 jest znana kompozycja elastomerowa przeznaczona na wyroby o podwyższonej odporności na starzenie klimatyczne i promieniowanie UV, na bazie cyklicznego kopolimeru etylenowo-norbornenowego, zawierająca jako substancję przeciwstarzeniową pochodną naftalimidu. W czasopiśmie Mellind Textilberichte 1980, 61, 941–945 oraz Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing, 2004, 12, 91–105 opisano zastosowanie pigmentu organicznego o nazwie chemicznej tetrachloro-1H-izoindol-1-on, o wzorze sumarycznym C₂₂H₆Cl₄N₄O₂, o nazwie handlowej Pigment Yellow 110, jako pigmentu przeciwstarzeniowego w materiałach polimerowych.

Z opisu zgłoszenia patentowego US 20020033560 znane jest zastosowanie pigmentów spinelowych w polimerach – żywicach termoplastycznych w celu zwiększenia szybkości ich nagrzewania.

Natomiast z czasopisma Pigment & Resin Technology, 2000, 29(3), 164–172 znane jest zastosowanie pigmentów spinelowych jako dodatków żaroodpornych w polimerowych antykorozyjnych powłokach żaroodpornych.

Znane jest także zastosowanie brązowego mieszanego tlenku cynku (II) i żelaza (III) o wzorze chemicznym ZnFe₂O₄ i strukturze pigmentu spinelowego, o nazwie handlowej Pigment Yellow 119 jako pigmentu lub dodatku kolorującego.

Barwna kompozycja polimerowa o zwiększonej odporności na starzenie ultrafioletowe, zawierająca kopolimer etylenowo-norbornenowy oraz substancję przeciwstarzeniową **według wynalazku** jako substancję przeciwstarzeniową i jednocześnie nadającą jej barwę zawiera nieorganiczny pigment spinelowy w postaci brązowego mieszanego tlenku cynku (II) i żelaza (III), o wzorze chemicznym ZnFe₂O₄, o nazwie handlowej Pigment Yellow 119. Kompozycja zawiera 1–5 części wagowych pigmentu spinelowego na 100 części wagowych kopolimeru etylenowo-norbornenowego.

W kompozycji według wynalazku stosuje się ceramiczny pigment spinelowy stanowiący nieorganiczny środek barwiący charakteryzujący się zdecydowanie wyższą odpornością termiczną, chemiczną i na działanie promieniowania UV niż pigmenty organiczne. Pigment spinelowy przyczynia się do wzrostu stabilności termicznej i odporności na działanie promieniowania UV kompozycji według wynalazku, przy czym odporność na działanie promieniowania UV kompozycji według wynalazku jest znacznie wyższa niż odporność na promieniowanie UV kompozytów polimerowych zawierających organiczne pigmenty. Jednocześnie składnik chromoforowy zawarty w pigmentcie nadaje kompozycji barwę.

Przedmiot wynalazku ilustrują poniższe przykłady z powołaniem się na rysunek, na którym fig. 1 stanowi wykres ilustrujący zmianę barwy kompozytów otrzymanych w przykładach I-II w funkcji czasu

starzenia, zaś fig. 2 wykres ilustrujący współczynniki starzenia (K) kompozytów otrzymanych w przykładach I-II w funkcji czasu. Części podane w przykładach oznaczają części wagowe.

P r z y k ł a d I.

Sporządzono kompozycję polimerową o składzie:

kopolimer etylenowo-norbornenowy – 100 części,

nieorganiczny pigment spinelowy o nazwie handlowej

Pigment Yellow 119 (PY119) – 1 część,

Jednocześnie dla celów porównawczych przygotowano kompozycję o składzie:

kopolimer etylenowo-norbornenowy – 100 części,

organiczny pigment o nazwie handlowej Pigment Yellow 139 (PY139) – 1 część

oraz kompozycję zawierającą tylko kopolimer etylenowo-norbornenowy.

Z kompozycji tych uformowano próbki kompozytów w czasie 5 minut w temperaturze 120°C.

P r z y k ł a d II.

Przygotowano kompozycję o składzie:

kopolimer etylenowo-norbornenowy – 100 części,

PY119 – 3 części,

oraz kompozycję o składzie:

kopolimer etylenowo-norbornenowy – 100 części,

PY139 – 3 części.

Z kompozycji tych uformowano próbki kompozytów w czasie 5 minut w temperaturze 120°C.

Kompozyty polimerowe sporządzone zgodnie z przykładami I-II poddano analizie zmiany kołom przy użyciu spektrofotometru UV-VIS w zakresie promieniowania 360–740 nm w systemie przestrzeni barw CIELab, zgodnie z którym całkowita zmiana barwy (ΔE) wyznaczana jest na podstawie wzoru:

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2},$$

w którym oznaczają:

L – parametr określający jasność próbki

a – oś czerwieni-zieleni (barwa chromatyczna)

b – oś żółci-błękitów (barwa chromatyczna).

Następnie wykonano pomiar wytrzymałości na rozciąganie próbek z przykładów I-II za pomocą uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell, a następnie przeprowadzono symulację procesu starzenia ultrafioletowego (UV) kompozytów za pomocą aparatu UV2000 firmy Atlas. Po czasie 300 oraz 600 godzin procesu starzenia dokonano ponownych pomiarów zmiany barwy oraz właściwości mechanicznych kompozytów, a uzyskane wyniki przedstawiono w tablicy 1 oraz fig 1. rysunku. Na fig. 1 ΔE oznacza zmianę barwy kompozytu.

Tablica 1.

Kompozycja	TS ₀ [MPa]	TS _{300h} [MPa]	TS _{600h} [MPa]
porównawcza (kopolimer etylenowo-norbornenowy	40.4	7.7	7.7
kopolimer etylenowo-norbornenowy + 1 część PY139	37.9	18.4	13.1
kopolimer etylenowo-norbornenowy + 1 część PY119	40.8	40.5	39.2
kopolimer etylenowo-norbornenowy + 3 części PY139	36.8	33.0	19.3
kopolimer etylenowo-norbornenowy + 3 części PY119	39.9	39.0	39.0

w której oznaczają:

TS₀ – początkowa wytrzymałość na rozciąganie próbek,

TS_{300h} – wytrzymałość na rozciąganie próbek po 300 godzinach starzenia UV,

TS_{600h} – wytrzymałość na rozciąganie próbek po 600 godzinach starzenia UV.

Ponadto na podstawie zmian właściwości mechanicznych kompozytów wyznaczono współczynnik starzenia K z wzoru:

$$K = (TS \cdot EB)_{\text{przed starzeniem}} / (TS \cdot EB)_{\text{po starzeniu}}$$

w którym oznaczają:

TS – wytrzymałość na rozciąganie próbki (MPa),

EB – wydłużenie względne próbki (%).

Uzyskane wyniki współczynnika starzenia K przedstawiono na fig. 2 rysunku.

Zastrzeżenie patentowe

1. Barwna kompozycja polimerowa o zwiększonej odporności na starzenie ultrafioletowe, zawierająca kopolimer etylenowo-norbornenowy oraz substancję przeciwstarzeniową, **znamienna tym**, że jako substancję przeciwstarzeniową i jednocześnie nadającą jej barwę zawiera nieorganiczny pigment spinelowy w postaci brązowego mieszanego tlenku cynku (II) i żelaza (III), o wzorze chemicznym $ZnFe_2O_4$ w ilości 1–5 części wagowych na 100 części wagowych kopolimeru etylenowo-norbornenowego.

Rysunki

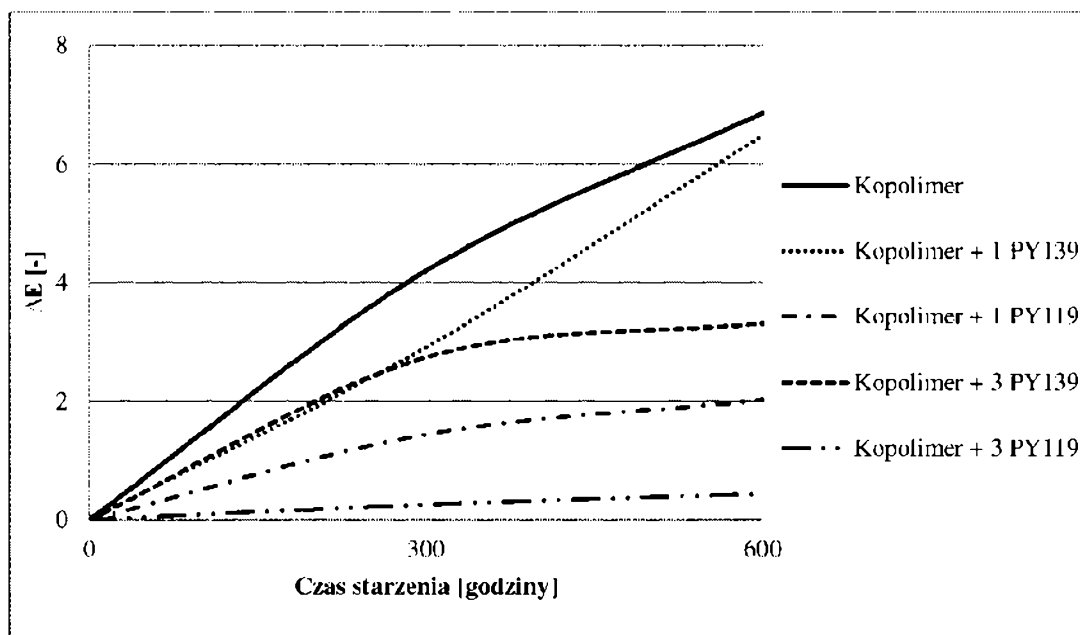


Fig. 1

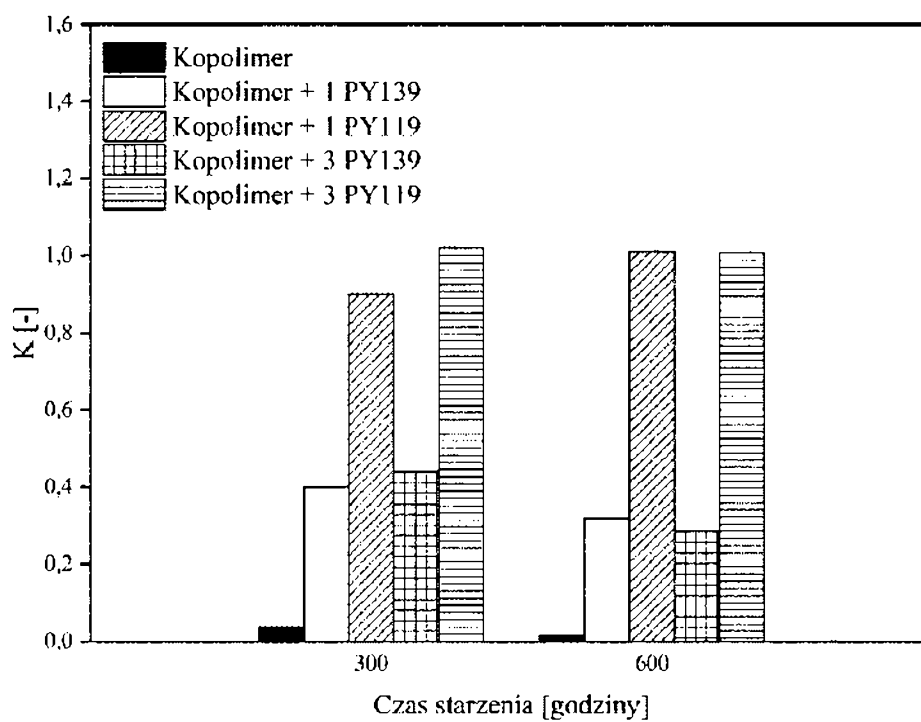


Fig. 2