

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **237083**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **419409**

(22) Data zgłoszenia: **09.11.2016**

(51) Int.Cl.

C09D 5/22 (2006.01)

C09K 11/78 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

(54)

Mieszanina fosforescencyjna

43) Zgłoszenie ogłoszono:

21.05.2018 BUP 11/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

08.03.2021 WUP 05/21

(73) Uprawniony z patentu:

WYSOKIŃSKI KAROL TOMASZ, Gdynia, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

KAROL TOMASZ WYSOKIŃSKI, Gdynia, PL

PL 237083 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest mieszanina fosforescencyjna, służąca do nakładania warstw świecących w ciemności na różnego rodzaju obiekty. Warstwa ta może służyć jako środek bezpieczeństwa, informacyjny albo reklamowy. Może zostać wykorzystana do znakowania dróg ewakuacyjnych, pasów drogowych, przejść dla pieszych, schodów, progów, przycisków, paneli sterowania, napisów informacyjnych a także do celów artystycznych.

Znane w chwili obecnej mieszaniny do nakładania warstw świecących w ciemności mają postać farby. Należą one do dwóch zasadniczych grup:

- farby wodne
- farby rozpuszczalnikowe.

Farby należące do pierwszej grupy składają się ze spoiwa polimerowego w rozpuszczalniku będącymi wodnymi emulsjami. Dzięki temu możliwe jest ograniczenie ilości rozpuszczalników organicznych wydzielających się podczas schnięcia farby. Do takiej mieszaniny dodawany jest pigment fosforescencyjny, który emituje światło po wcześniejszym naświetleniu przy użyciu innego źródła światła takiego, jak słońce, żarówka, lampa jarzeniowa, czy też inne o odpowiedniej dla danego pigmentu długości fali emisji. We wszystkich przypadkach nowoczesnych farb o dużej intensywności emisji światła stosowane są gliniany, krzemiany oraz glinokrzemiany domieszkowane jonami metali ziem rzadkich takie, jak $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$, które zostały ujawnione w patencie EP0710709. W starszych kompozycjach spotykane są siarczki domieszkowane jonami metali przejściowych, a w szczególności ZnS:Cu,Co , które są tańsze, ale mają dużo niższą intensywność emisji światła. Niezwykle istotną wadą tego rozwiązania opartego na farbach wodnych jest wrażliwość najsilniejszych pigmentów na wodę, co skutkuje ich powolną degradacją i znaczącym obniżeniem intensywności świecenia niemal do zera. Oznacza to, że raz przygotowane farby będą się pogarszać, przez co na pewnym etapie nie będą już się nadawały do użytku ani do sprzedaży. Ponadto, farby te ze względu na swój wodny charakter a co za tym idzie wysokie napięcie powierzchniowe i lepkość, słabo zwilżają wiele materiałów. Co więcej, w przypadku nieszczelności pojemnika, w którym są przechowywane, woda oraz rozpuszczalnik wyparowują pozostawiając stałą pozostałość, której nie da się w prosty sposób zregenerować. Farba tego typu została ujawniona w patentach US5472737 i US8298441.

Farby rozpuszczalnikowe fosforescencyjne wykonane są ze spoiwa, rozpuszczalnika oraz pigmentu fosforescencyjnego. Spoiwem jest przezroczysta żywica akrylowa, poliuretanowa lub inny podobny materiał. Żywice tego typu charakteryzują się niższą masą cząsteczkową niż polimery, dzięki czemu tworzą lepszej jakości powłoki niż roztwory polimerów o dużej masie cząsteczkowej. Te z kolei mają większą wytrzymałość na ścieranie, ale ich roztwory mają większą lepkość i napięcie powierzchniowe, skutkiem czego mogą powstawać pęcherze oraz nierówności. Do farb na bazie żywic akrylowych oraz poliuretanowych używa się agresywnych rozpuszczalników zawierających np. toluen, przez co nie można ich wykorzystywać do osadzania warstw na wielu podłożach takich, jak np. powierzchnie wcześniej lakierowane, czy też przedmioty wykonane z polistyrenu lub ABS. Do wykonania tych farb używa się takich samych pigmentów, co w przypadku farb wodnych. Ten typ farb cechuje się dużo większą stabilnością w czasie, dzięki brakowi obecności wody.

Rzadko spotykane są także inne mieszaniny i farby, niż te wyszczególnione powyżej. Przykładem takiej może być farba opublikowana w patencie US6005024, która wykonana jest na bazie dwuskładnikowej żywicy epoksydowej zawierającej pigment fosforescencyjny. Wadą takiej mieszaniny jest wrażliwość matrycy w postaci utwardzonej żywicy epoksydowej na działanie promieniowania ultrafioletowego, co skutkuje znaczącym pogorszeniem intensywności emisji światła po naniesieniu mieszaniny na podłoże.

Należy podkreślić, że pigmenty fosforescencyjne domieszkowane jonami metali ziem rzadkich mają z reguły dużą gęstość, przez co łatwo opadają na dno pojemnika z farbą. Ponadto, najlepszą charakterystykę świecenia mają pigmenty o największych rozmiarach ziaren, przekraczających $50\text{ }\mu\text{m}$, co jeszcze bardziej ułatwia opadanie pigmentu. Wynika z tego kolejna wada obu przywoływanych wcześniej rodzajów farb – rozkład pigmentu na pokrytej powierzchni jest bardzo nierównomierny oraz gołym okiem widać dużą ziarnistość warstwy, w szczególności w ciemności, gdy widoczne jest jedynie światło emitowane przez pigment. Rozwiązaniem tego problemu jest nałożenie większej ilości warstw, co jest jednak bardzo czasochłonne oraz kosztowne a ostatecznie i tak nie otrzymuje się warstwy o równej powierzchni i równomiernej charakterystyce świecenia bez ziarnistości.

Fosforescencyjną farbę rozpuszczalnikową ujawniono w patencie US9243151. Nie zawiera ona jednak żadnego wypełniacza pomocniczego, dlatego należy się liczyć w przypadku jej użycia z dużymi niedogodnościami takimi jak opadanie pigmentu i jego nierównomierny rozkład w nałożonej warstwie. Inną mieszaninę fosforescencyjną, którą można wykorzystać do sporządzenia farby ujawniono w zgłoszeniu US20130153118, w którym jako wypełniacz pomocniczy używany jest proszek szklany o wielkości ziaren w zakresie od 100 μm do 300 μm . Tak dobrana wielkość ziaren proszku jest zbyt duża, by dawać gładką i równą powierzchnię pozbawioną pęcherzy. Powierzchnia uzyskana w wyniku zastosowania takiej farby będzie miała bardzo chropowatą budowę, przez co będzie podatna na zużycie i zabrudzenia, szczególnie jeśli wykorzystany będzie proszek szklany o wielkości ziaren powyżej 150 μm .

Kolor światła emitowanego przez warstwę nałożonej farby zależy od bazowego koloru emisji pigmentu. Można go zmodyfikować poprzez dodanie barwnika fluorescencyjnego, który można rozpuścić w rozpuszczalniku, tak by stanowił od 0,005% do 0,5% wagowego mieszaniny w przypadku, gdy barwnikiem tym jest np. rodamina B. Termoplastyczny materiał fosforescencyjny służący do formowania m.in. poprzez wtrysk, termoformowanie lub wytłaczanie opublikowano w patencie US6375864.

W patencie EP1460180 (A1) ujawniono rozwiązanie, w którym zastosowano ciekłą żywicę utwardzalną, utwardzacz, wypełniacz i pigment fosforescencyjny na bazie domieszkowanego glinianu strontu. Zastosowaniem tej mieszaniny było znakowanie dróg.

Istotą niniejszego wynalazku jest odpowiedni dobór spoiwa, rozpuszczalnika, pigmentu fosforescencyjnego, wypełniacza oraz barwnika fluorescencyjnego dzięki którym można otrzymywać pokrycia fosforescencyjne o dobrej jakości już przy jednej warstwie naniesionej mieszaniny. Najważniejszymi cechami wynalazku jest zastosowanie spoiwa polimerowego, wypełniaczy o rozmiarach ziaren mieszczących się w odpowiednim zakresie wielkości oraz barwnika fluorescencyjnego.

W niniejszym wynalazku rozwiązaniem wcześniej omówionego problemu opadania pigmentu jest zamiana spoiwa żywicznego na polimerowe. Dzięki użyciu spoiwa o większej masie cząsteczkowej, uzyskuje się roztwór o większej lepkości. Pozwala to na osiągnięcie równej i równomiernie świecącej warstwy już przy użyciu pojedynczej warstwy farby. Ponadto, polimery charakteryzują się dużą większą wytrzymałością na ścieranie niż wcześniej wymienione żywice. Użycie polimeru zwiększa także napięcie powierzchniowe i lepkość, przez co w farbie podczas mieszania zostają uwiecznione pęcherzyki powietrza, które są potem widoczne na pokrytym farbą podłożu. Podczas obserwacji luminescencji pęcherzyki te są widoczne jako ciemne plamy, co jest dużą wadą tego rodzaju farby.

W opisywanym wynalazku problem rozwiązano poprzez dodanie do mieszaniny wypełniacza pomocniczego w postaci materiałów proszkowych utrudniających powstawanie pęcherzyków oraz ich migrację, dzięki czemu pęcherze nie występują na pokrytej powierzchni i nie pogarszają efektu wizualnego podczas obserwacji fosforescencji w ciemności. Warunki takie spełniają częściowo lub całkowicie przezroczyste wypełniacze charakteryzujące się średnim rozmiarem ziarna, mieszczącym się w zakresie od 5 μm do 150 μm . Główną rolą wypełniacza jest rozbijanie powietrza wprowadzanego na etapie mieszania mieszaniny przed pokrywaniem na małe pęcherze. W sposób mechaniczny utrudniają migrację pęcherzy na powierzchnię pokrywanego przedmiotu. Ponadto, umożliwiają one kontrolowanie lepkości mieszaniny, dzięki czemu możliwe jest sporządzenie zarówno farby w formie ciekłej, jak i pasty. Takie wypełniacze nie były do tej pory stosowane ze względu na możliwość obniżenia intensywności emisji światła na skutek rozpraszania. Zjawisko to można zaobserwować dla wypełniaczy o małej wielkości ziarna, poniżej 5 μm . Warstwa farby zawierająca tak rozdrobniony wypełniacz przybiera barwę wypełniacza, np. białą dla drobnopiękistego TiO_2 , a intensywność emisji światła silnie spada na skutek silnego rozpraszania. Dla wypełniaczy proszkowych o większym rozmiarze ziarna mieszczącym się w zakresie od 5 μm do 150 μm obserwuje się nieznaczną zmianę intensywności świecenia, niedostrzegalną gołym okiem. Warstwy takiej farby niezawierającej pigmentu fosforescencyjnego, przybierają na ogół mętną, półprzezroczystą postać, podczas gdy warstwy zawierające drobny wypełniacz mają wyraźny kolor i są nieprzezroczyste.

Wypełniacze są stosowane w wielu rodzajach farb, ale ich rola z reguły polega na zwiększeniu siły krycia, a nie modyfikacji właściwości reologicznych. Dzięki nim farba jest nieprzezroczysta przy użyciu mniejszej ilości pigmentu lub barwnika. W opisywanym wynalazku używa się wypełniaczy o większych ziarnach po to, by uniknąć powstawania pęcherzy powietrznych i by kontrolować lepkość mieszaniny.

Do sporządzenia mieszaniny wykorzystuje się polimery w postaci poli(octanu winylu), lub (octanu celulozy, lub polistyrenu, lub poli(metakrylanu metylu)) w ilości od 1% do 50% wagowych. Jako rozpusz-

czalnik wykorzystuje się alkohole, estry, ketony w ilości od 20% do 80% wagowych. Jako pigment fosforescencyjny wykorzystuje się gliniany, krzemiany oraz glinokrzemiany domieszkowane jonami metali ziem alkalicznych. Pigment fosforescencyjny stosuje się w ilości od 1% do 70% wagowych. Jako wypełniacze wykorzystuje się materiały: dwutlenek tytanu, dwutlenek krzemu, kaolin, talk, piasek, skałę, ziemia okrzemkowa, poli(tereftalan etylenu) w ilości od 0,25% do 80% wagowych. Wielkość ziarna wypełniacza mieści się w zakresie od 5 do 150 mikrometrów. Do mieszaniny dodaje się barwnik fluorescencyjny rodaminę B w ilości od 0,005% do 0,5% wagowego. Możliwe jest stosowanie więcej niż jednego rodzaju polimeru, rozpuszczalnika, pigmentu fosforescencyjnego lub wypełniacza. Polimer powinien być rozpuszczony w rozpuszczalniku, a sama mieszanina powinna zawierać jak najmniejszą ilość wody i nie powinna mieszać się swobodnie z wodą. Do realizacji wynalazku konieczne jest jednoczesne zastosowanie określonych: polimeru, rozpuszczalnika, pigmentu fosforescencyjnego, wypełniacza i rodminy B.

Ważną zaletą mieszaniny będącej przedmiotem wynalazku jest możliwość takiego doboru składu, że nie będzie ona zawierała agresywnych rozpuszczalników, dzięki czemu można ją stosować do pokrywania różnorodnych materiałów, w tym substancji wrażliwych, np. spienionego polistyrenu.

Mieszanina będąca przedmiotem wynalazku pod wieloma względami przewyższa rozwiązania wcześniej opublikowane, gdyż umożliwia uzyskiwanie dobrej jakości pokryw już przy pierwszej warstwie farby, warstwy świecą równomiernie i nie są ziarniste a przy odpowiedniej kombinacji można je stosować na wrażliwe podłoża.

Poniżej zamieszczono kilka przykładów wykonania oraz użycia mieszaniny fosforescencyjnej będącej przedmiotem wynalazku.

Przykład pomocniczy 1

10 g poli(octanu winylu) umieszcza się w 200 ml naczyniu i rozpuszcza się w 60 g metanolu poprzez mieszanie bagietką szklaną. Następnie dodaje się 25 g kaolinu o wielkości ziaren mieszczącej się w zakresie od 5 μm do 150 μm . Mieszaninę miesza się aż do rozbicia grudek, po czym dodaje się 40 g świecącego na zielono pigmentu fosforescencyjnego w postaci $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$ i ponownie miesza. Tak przygotowana mieszanina jest gotowa do nakładania. Pokrywanie przedmiotu wykonanego z polistyrenu można przeprowadzić nanosząc mieszaninę na przedmiot za pomocą pędzla lub szpательki.

Przykład pomocniczy 2

8 g spienionego polistyrenu umieszcza się w 200 ml naczyniu i rozpuszcza się w 70 g octanu butylu poprzez mieszanie bagietką szklaną. Następnie dodaje się 40 g talku o wielkości ziaren mieszczącej się w zakresie od 5 μm do 150 μm . Mieszaninę miesza się aż do rozbicia grudek, po czym dodaje się 50 g świecącego na zielono pigmentu fosforescencyjnego w postaci $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$ i ponownie miesza. Tak przygotowana mieszanina jest gotowa do nakładania. Można nią pokryć nawierzchnię asfaltową nanosząc na nią mieszaninę za pomocą pędzla lub szpательki.

Przykład pomocniczy 3

5 g polimetakrylanu metylu umieszcza się w 200 ml naczyniu i rozpuszcza się w 60 g octanu etylu poprzez mieszanie bagietką szklaną. Następnie dodaje się 20 g sproszkowanego przezroczystego poli(tereftalanu etylenu) o wielkości ziaren mieszczącej się w zakresie od 5 μm do 150 μm . Mieszaninę miesza się aż do rozbicia grudek, po czym dodaje się 30 g świecącego na niebiesko pigmentu fosforescencyjnego w postaci glinokrzemianu strontu domieszkowanego europem i ponownie miesza. Tak przygotowana mieszanina gotowa jest do nakładania. Można nią pokryć ścianę wewnętrzną budynku za pomocą pędzla lub szpательki.

Przykład pomocniczy 4

10 g octanu celulozy umieszcza się w 200 ml naczyniu i rozpuszcza się w 50 g acetonu poprzez mieszanie bagietką szklaną. Następnie dodaje się 2 g TiO_2 o wielkości ziaren mieszczącej się w zakresie od 5 μm do 150 μm . Mieszaninę miesza się aż do rozbicia grudek, po czym dodaje się 15 g świecącego na zielono pigmentu fosforescencyjnego w postaci domieszkowanego europem i dysprozem glinianu strontu pokrytego barwnikiem absorbującym światło zielone i emitującym żółte oraz ponownie miesza. Tak przygotowana mieszanina jest gotowa do nakładania. Można nią pokryć powierzchnie drewniane lub tekturowe.

Przykład 5

8 g poli(octanu winylu) umieszcza się w 200 ml naczyniu i rozpuszcza się w 65 g etanolu poprzez mieszanie bagietką szklaną. Następnie dodaje się 15 g sproszkowanego kwarcu o wielkości ziaren mieszczącej się w zakresie od 5 μm do 150 μm . Mieszaninę miesza się aż do rozbicia grudek, po czym

dodaje się 35 g świecącego na niebiesko pigmentu fosforescencyjnego w postaci domieszkowanego europem glinokrzemianu strontu i ponownie miesza. Do mieszaniny dodaje się 0,05 g rodaminy B nie przerywając mieszania aż do jej rozpuszczenia. Tak przygotowana mieszanina jest gotowa do nakładania. Można nią pokryć obiekty wykonane z ceramiki.

Zastrzeżenie patentowe

1. Mieszanina fosforescencyjna służąca do nakładania warstw świecących w ciemności, **znamienna tym**, że składa się z polimeru w postaci poli(octanu winylu) lub polistyrenu lub poli(metakrylanu metylu) lub octanu celulozy w ilości od 1% do 50% wagowych, rozpuszczalnika w postaci przynajmniej jednej substancji należącej do grupy alkoholi lub estrów lub ketonów w ilości od 20% do 80% wagowych, pigmentu fosforescencyjnego w postaci substancji należącej do grupy glinianów lub krzemianów lub glinokrzemianów domieszkowanych metalami ziem rzadkich w ilości od 1% do 70% wagowych, wypełniacza w ilości od 0,25% do 80% wagowych o rozmiarze ziarna od 5 do 150 mikrometrów, którym jest dwutlenek tytanu lub dwutlenek krzemu lub kaolin lub talk lub piasek lub skaień lub ziemia okrzemkowa lub poli(tereftalan etylenu) oraz rodaminy B w ilości 0,005% do 0,5% wagowego.