

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **226215**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **408676**

(22) Data zgłoszenia: **26.06.2014**

(51) Int.Cl.

G01K 11/14 (2006.01)

C01C 3/12 (2006.01)

C08G 59/06 (2006.01)

C09K 9/00 (2006.01)

(54)

Termochromowy wskaźnik wysokich temperatur

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

16.02.2015 BUP 04/15

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.06.2017 WUP 06/17

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**GRZEGORZ OWCZAREK, Łódź, PL
ADAM POŚCIK, Łódź, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Joanna Bocheńska

PL 226215 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest termochromowy wskaźnik wysokich temperatur przeznaczony do zastosowania w elementach środków ochrony indywidualnej

Termochromizm definiowany jest jako zjawisko zmiany barwy związków chemicznych indukowane zmianą temperatury, czyli wywołane termicznie przejście pomiędzy dwoma stanami cząsteczki o różnych charakterystykach spektralnych. Mechanizmy rządzące procesami termochromowymi są bardzo różne. Począwszy od przeniesienia fazowego w związkach organicznych, poprzez zmiany geometrii ligandu, czy też liczby cząsteczek rozpuszczalnika w sferze koordynacyjnej (np. kompleksy metali przejściowych), do bardziej skomplikowanych czynników w mieszaninach wieloskładnikowych.

Barwniki termochromowe znajdują zastosowanie w środkach ochrony osobistej czy w codziennych aspektach życia. Przykładowo napisy pojawiające się na butelkach chłodzonych napojów mają wskazywać, że napój posiada odpowiednią temperaturę do spożycia. Przy wzroście temperatury napis znika.

Dla zastosowań w elementach środków ochrony indywidualnej wskazane jest, aby wskaźnik zmieniał barwę w sposób nieodwracalny, gdyż tylko wówczas pozostaje trwały ślad o przebywaniu w temperaturze niebezpiecznej. Podobnie w przypadku produktów spożywczych, które były przechowywane w niewłaściwej temperaturze wskazania barwnika nie powinny znikać po zmianie temperatury przechowywania na właściwą.

Dobór barwnika termochromowego jest, więc z jednej strony uwarunkowany jego zdolnościami do nieodwracalnych lub odwracalnych (w zależności od konkretnej potrzeby) właściwościami termochromowymi a równocześnie zmiana barwy musi odbywać się w takich temperaturach, które w danej sytuacji są wskaźnikiem wystąpienia pożądanej lub niepożądanego temperatury.

Do celu sygnalizacji narażenia na wysoką temperaturę (powyżej 100°C) zastosowano barwniki termochromowych z grupy cyjanożelazianów. Przykłady barwników, dla których występuje zmiana barwy w zależności od temperatury przedstawiono w tabeli 1.

T a b e l a 1. Temperatuzy przemiany i barwy dla analizowanych związków

Lp.	Substancja	Barwa w 25°C	Temperatura przemiany i barwa
1	2	3	4
1	Cyjanożelazian (II) bizmutu (III)	Żółta	121°C – pomarańczowa 149°C – ciemnooliwkowa 177°C – ciemnozielona 204°C – zielonoczarna 260°C – ciemnobrązowa 316°C – rozkład
2	Cyjanożelazian (II) kadmu (II)	Oliwkowa	93°C – żółta 149°C – błękitna 204°C – ciemnoniebieska 316°C – rozkład
3	Cyjanożelazian (II) kobaltu (II)	Oliwkowozielona	66°C – zielona 93°C – ciemnozielona 121°C – ciemnoniebieska 260°C – rozkład
4	Cyjanożelazian (II) ołowiu (II)	Żółta	121°C – ciemnożółta 232°C – zielonożółta 260°C – ciemnozielona 343°C – rozkład
5	Cyjanożelazian (II) manganu (II)	Zielonożółta	121°C – ciemnoniebieska 260°C – rozkład
6	Cyjanożelazian (II) niklu (II)	Zielona	93°C – ciemnozielona 149°C – zielonoczarna 204°C – ciemnobrązowa 260°C – rozkład

cd. tabeli 1

1	2	3	4
7	Cyanożelazian (II) cynku (II)	Jasnooliwkowa	177°C – ciemnozielona 288°C – różowobiała 316°C – fioletoworóżowa 371°C – rozkład
8	Cyanożelazian (III) kadmu (II)	Jasnożółta	121°C – jasnobrązowa 177°C – oliwkowa 204°C – ciemnooliwkowa 282°C – rozkład
9	Cyanożelazian (III) manganu (II)	Jasnobrązowa	121°C – jasnożółta
10	Cyanożelazian (III) cyny (II)	Błękitna	149°C – jasnobrązowa

Substancje te zostały wybrane z uwagi na ich przydatność w konstrukcji sensorów rejestrujących zmiany temperatury powyżej 100°C.

Najniższe temperatury przemiany, w których zachodzą zmiany barwy dla barwników wymienionych w tabeli 1 zawierają się w przedziale od 63°C (cyanożelazian (II) kobaltu (II)) do 177°C (cyanożelazian (II) cynku (II)). Z tabeli wynika również, że potencjalnie największą paletę zmiany barwy uzyskać można dla cyanożelazianu (II) bizmutu (III) (5 temperatur przemiany charakteryzujących się zmianą barwy poniżej temperatury rozkładu w 316°C). Dla tej substancji pierwsza temperatura przemiany wynosi 121°C i jest to zmiana z barwy żółtej na pomarańczową, a więc zmiana, która potencjalnie będzie łatwo rozpoznawalna w ocenie wzrokowej. W przypadku cyanożelazianu manganu (pozycja 5 w tabeli 1) również temperatura przemiany występuje dla 121°C, a zmiana barwy z zielonożółtej na ciemnoniebieską powinna być łatwo obserwowana. Substancja to posiada jednak tylko jedną temperaturę przemiany przed osiągnięciem temperatury rozkładu w 260°C. Dla cyanożelazianu kadmu (pozycja 8 w tabeli 1) zmiana barwy w temperaturze rozkładu 121°C z jasnożółtej na jasnobrązową może nie być dobrze zidentyfikowana w ocenie wzrokowej. Podobnie jest w przypadku cyanożelazianu manganu (pozycja 9 tabeli 1).

Termochromowy wskaźnik wysokich temperatur według wynalazku składa się z:

cyanożelazianów (II) metali, korzystnie cyanożelazianu (II) bizmutu (III), o czystości nie mniejszej niż 99% w ilości od 1% do 5% wagowych oraz od 99% do 95% wagowych produktu reakcji dwuskładnikowej żywicy, gdzie:

- utwardzacz składa się z pentaerytrytol-PO-mercaptolicerolu – 80% wagowych, N-2-(aminoetyl)-piperazyny – 5% wagowych, mieszaniny amin alifatycznych – 5%, fenolo 2,4,6 tri(dimetyloamino)metylu – 5% wagowych, amorficznej krzemionki – 5% wagowych
- żywica składa się z epichlorohydryny-4-4'-isopropylideno difenolu w ilości 99% wagowych oraz eteru fenyloglicydowego w ilości 1% wagowego.

przy czym pierwszy składnik i drugi składnik dwuskładnikowej żywicy stosuje się we wzajemnej proporcji odpowiednio 10% wagowych utwardzacza oraz 90% wagowych żywicy.

Istotę wynalazku stanowi nieoczekiwana nieodwracalna zmiana barwy cyanożelazianów (II) metali wymienionych w tabeli 1 w żywicy epoksydowej.

T a b e l a 2. Wymagania dla składników termochromowego wskaźnika

Substancja	Stawiane wymagania
Barwnik	Identyfikowana nieodwracalna zmiana barwy w ocenie wzrokowej w wyniku oddziaływania podwyższonej temperatury.
Polimer	Brak identyfikowalnej zmiany barwy w ocenie wzrokowej w wyniku oddziaływania podwyższonej temperatury. Temperatura wrzenia powyżej 150°C. Możliwość nanoszenia na tkaniny oraz tworzywa sztuczne wykorzystywane w konstrukcji środków ochrony indywidualnej.

Czystość odczynników chemicznych do przeprowadzenia syntezy barwnika termochromowego powinna być na poziomie 99%. Barwnik termochromowy otrzymany jest w znanej jednoetapowej reakcji syntezy chlorków metali z heksacyjnożelazianem potasu, w roztworze wodnym. Substraty należy mieszać w roztworze wodnym w ilościach stechiometrycznych. W wyniku reakcji otrzymywane są nierozpuszczalne osady, które należy następnie przesączyć przez bibułę filtracyjną. W celu usunięcia

pozostałości substratów oraz chlorku potasu otrzymany barwnik należy przemyć 4-krotnie wodą, do otrzymania czystego roztworu eluentu. Wydajność reakcji w przypadku syntezy cyjanożelazianu (II) bizmutu (III) wynosi 95%.

Polimer, do którego wprowadzany jest barwnik termochromowy, służy do uformowania właściwego kształtu sensora. Polimer bez barwnika musi charakteryzować się tym, że w wyniku oddziaływania promieniowania cieplnego brak jest identyfikowalnej zmiany barwy. Stwierdzono, że zastosowany barwnik termochromowy zmieszany z polimerem według wynalazku charakteryzuje się analogicznymi zmianami barwy w analogicznych temperaturach jak dane charakterystyki barwnika, jednak zmiany te są nieodwracalne.

Barwnik wprowadzano do polimeru mieszając proszek z niezastygniętymi składnikami polimeru – żywicy epoksydowej, w temperaturze pokojowej do uzyskania homogenicznej mieszaniny. Następnie mieszaninę wylewano w specjalnie przygotowane formy tak, aby po zastygnięciu otrzymać pożądaną kształt, np. krążki o średnicy $(15,0 \pm 0,1)$ mm i grubości $(1,0 \pm 0,1)$ mm.

Termochromowe wskaźniki wysokich temperatur według wynalazku umożliwiają indykację krótkotrwałej (powyżej 15 s) ekspozycji użytkownika na temperatury od 100°C do 260°C . Zmiany barwy wskaźników są nieodwracalne, następujące po sobie przemiany barwne są reprezentowane przez kolory łatwo od siebie odróżnialne.

P r z y k ł a d

Termochromowy wskaźnik ekspozycji na temperatury od 120°C do 260°C składa się z:

1. cyjanożelazianu (II) bizmutu (III) o czystości nie mniejszej niż 99% w ilości 5% wagowych,
2. polimeru epoksydowego w ilości 95% wagowych, otrzymanego w wyniku wymieszania:
 - utwardzacza – 10% wagowych (w tym pentaerytrytiol-PO-mercaptolicerolu – 80% wagowych, N-2-(aminoetyl)piperazyny – 5% wagowych, mieszanina amin alifatycznych – 5%, fenolo 2,4,6 tri(dimetyloamino)metyl – 5% wagowych, amorficzna krzemionka – 5%
 - żywicy – 90% wagowych (w tym epichlorohydryno-4-4'-isopropylideno difenol w ilości 99% wagowych oraz eterfenylo glicydowy w ilości 1% wagowego).

Badania skuteczności działania sensorów zamontowanych do aluminiowanej odzieży ochronnej dla hutników przeprowadzone w hucie żelaza wykazały, że termochromowy sensora temperatury działającego na zasadzie zmiany barwy cyjanożelazianu (II) bizmutu (III) wprowadzonego do żywicy epoksydowej wskazuje, że sensor zmienia barwę z żółtej na pomarańczową po ekspozycji przez 15 sekund na działanie temperatury powyżej 100°C oraz na barwę ciemnozieloną po ekspozycji przez 30 s na temperaturę powyżej 150°C . Sensor ten może być wykorzystany do wskazania wystąpienia tzw. szoku termicznego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Termochromowy wskaźnik wysokich temperatur zawierający barwnik termochromowy, **znamienny tym**, że składa się z cyjanożelazianu (II) metalu o czystości nie mniejszej niż 99% w ilości od 1% do 5% wagowych oraz od 99% do 95% wagowych produktu reakcji dwuskładnikowej żywicy, gdzie:

- utwardzacz składa się z pentaerytrytiol-PO-mercaptolicerolu – 80% wagowych, N-2-(aminoetyl)piperazyny – 5% wagowych, mieszaniny amin alifatycznych – 5%, fenolo 2,4,6 tri(dimetyloamino)metylu – 5% wagowych, amorficznej krzemionki – 5% wagowych
- żywica składa się z epichlorohydryny-4-4'-isopropylideno difenolu w ilości 99% wagowych oraz eteru fenylo glicydowego w ilości 1% wagowego,

przy czym pierwszy składnik i drugi składnik dwuskładnikowej żywicy stosuje się we wzajemnej proporcji odpowiednio 10% wagowych utwardzacza oraz 90% wagowych żywicy.

2. Wskaźnik według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako cyjanożelazian (II) metalu stosuje się cyjanożelazian (II) bizmutu (III).