

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **241539**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **435221**

(22) Data zgłoszenia: **08.09.2020**

(51) Int.Cl.

C09D 133/04 (2006.01)

C09D 167/00 (2006.01)

C09D 7/61 (2018.01)

C09D 7/80 (2018.01)

(54) **Sposób przygotowania kompozycji lakierniczej z dodatkiem nanoditlenku krzemu i nanotlenku glinu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

14.03.2022 BUP 11/22

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

17.10.2022 WUP 42/22

(73) Uprawniony z patentu:

**OPAKOFARB ZAKŁAD PRODUKCJI
OPAKOWAŃ SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Włocławek, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**TOMASZ MIRKIEWICZ, Włocławek, PL
PIOTR LEON KLISOWSKI, Włocławek, PL
PAWEŁ SMOLIŃSKI, Włocławek, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Bartłomiej Tomaszewski

PL 241539 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób przygotowania kompozycji lakierniczej z dodatkiem nanoditlenku krzemu i nanotlenku glinu mający zastosowanie przy powlekaniu arkuszy blach metalowych wysokojakościowych opakowań.

Znane sposoby wytwarzania metalowych arkuszy z nadrukiem obejmują zadruk arkusza w pierwszym etapie odpowiednią – poddrukową kompozycją powłokotwórczą, następnie zadruk różnymi farbami barwnymi, w celu uzyskania docelowego kolorowego obrazu, oraz naniesienie na kolorowy obraz warstwy lakieru uszlachetniającego, nadającego obrazowi odpowiedni połysk i pełniącego funkcję warstwy ochronnej, do zabezpieczania nadruku przed uszkodzeniami mechanicznymi.

Typowo arkusze z nadrukiem wykorzystuje się do produkcji puszek metalowych, przeznaczonych przykładowo na różnego rodzaju kompozycje powłokotwórcze, takie jak farby, lakiery, emalie czy kleje, przy czym proces wytworzenia metalowej puszki obejmuje operacje cięcia, gięcia oraz obróbki plastycznej arkusza z naniesionym oraz utwardzonym uprzednio nadrukiem.

Z literatury patentowej znane są techniki wytwarzania arkuszy metalowych z nadrukiem. Z amerykańskiej publikacji patentowej US5994264 znany jest sposób wytwarzania arkuszy metalowych z nadrukiem, w którym oczyszcza się wybraną powierzchnię arkusza, następnie na oczyszczonej powierzchni nanosi się termoutwardzalną kompozycję powłokotwórczą stanowiącą pierwszą warstwę koloru. Następnie utwardza się termicznie naniesioną kompozycję, po czym na podłożu nanosi się warstwę druku transferowego, a następnie nanosi się kolejną warstwę – termoutwardzalnej kompozycji ochronnej, którą się utwardza. Arkusz z metalowym nadrukiem charakteryzuje się poprawioną wytrzymałością w różnych warunkach środowiskowych, i nadaje się w szczególności do wytwarzania przedmiotów codziennego użytku.

Natomiast z patentu europejskiego EP1839893 znany jest sposób drukowania na powierzchni metalowej, obejmujący następujące etapy: dostarczenie powierzchni metalowej, utworzenie pewnej liczby makroporów na co najmniej części metalowej powierzchni, przy czym te makropory mają w zakresie około 0,1 do 0,5 milimetra w wymiarze poprzecznym oraz w zakresie 0,01 do 0,10 milimetra głębokość, tworzenie pewnej liczby mikroporów w makroporach, przy czym te mikropory mają w zakresie od w przybliżeniu 0,01 mikrometra do 15 mikrometrów głębokości oraz w wymiarze poprzecznym, czyszczenie powierzchni metalowej, nakładanie pierwszej farby drukowej, mającej pewien pierwszy kolor, na te makropory i mikropory, w celu utworzenia co najmniej jednego obrazu na powierzchni metalowej, a także suszenie pierwszej farby drukowej.

Ze względu na fakt, że arkusze metalowe z nadrukiem są produktem przeznaczonym do dalszej obróbki w tym cięcia, gięcia, a nawet obróbki plastycznej, w procesach wytwarzania nadruku na metalowym podłożu dąży się do uzyskiwania możliwie trwałych, odpornych na uszkodzenia mechaniczne nadruków, charakteryzujących się odpowiednią adhezją do metalowego podłoża, ale również odpornością na uszkodzenia mechaniczne, w tym zarysowanie celem ograniczenia tendencji warstwy nadruku do uszkodzeń, bez jednoczesnego pogorszenia jakości uzyskiwanych nadrukowanych kolorowych obrazów.

Celem niniejszego rozwiązania jest modyfikacja technologii wytwarzania metalowych arkuszy z nadrukiem, zwłaszcza przeznaczonych do wytwarzania z nich puszek, charakteryzująca się zwiększoną odpornością na zarysowanie, a jednocześnie lepszą odpornością na uszkodzenia powierzchni zadrukowanej.

Lakierowana powłoka jest poddawana działaniu licznych czynników, które pogarszają zadrukowaną powierzchnię. Uszkodzenia mechaniczne, w tym zadrapania, oprócz negatywnego wpływu na estetykę filmu, mogą również prowadzić do poważniejszych problemów, bowiem zmniejszają one wytrzymałość samej powłoki, powodując powstanie plam korozyjnych, wskutek uszkodzeń rzeczywistej powłoki do podłoża.

Obecnie estetyka opakowań metalowych determinowana jest między innymi przez poziom odporności powłok na zarysowanie, których jakość jest wprost proporcjonalna do odporności ich na starzenie się. W zależności od ilości materiału usuniętego z powierzchni podczas zadrapania, głębokość penetracji może nie tylko pogorszyć widoczną powłokę, co wpływa na estetyczny widok poprzez zmniejszenie połysku lub pozostawienie widocznej linii, ale może również dotrzeć do podłoża, wpływając na integralność powłoki.

Dodatki zwiększające odporność na zarysowanie i zniszczenie pozwalają zmniejszyć degradację powłoki po jej mechanicznym uderzeniu poprzez: tworzenie warstwy ochronnej, zmniejszenie napięcia

powierzchniowego, wprowadzenie materiału wystającego ponad powierzchnię filmu, który może je amortyzować.

W większości przypadków kombinacja tych złożonych mechanizmów zapewnia wymagany poziom odporności.

Istnieją różne środki poprawiające odporność na zarysowania i uszkodzenia, do których należą między innymi: woski, środki na bazie silikonu, środki na bazie fluoru i PTFE, krzemionka i krzemionka koloidalna, tlenki metali i nanocząstki.

Dobór środka poprawiającego odporność na zarysowanie i uszkodzenia powinien być dostosowany do charakteru chemicznego i funkcjonalności układu spoiwowego, końcowego zastosowania farby oraz jej warunków aplikacji. Problemem poruszonym w przedmiotowym rozwiązaniu jest poprawa odporności na zarysowanie powłok poprzez zwiększenie ich twardości dzięki zastosowaniu nanododatków.

Tradycyjnie twardość powłok można poprawić poprzez wpływ na układ spoiwowy i zmianę stopnia jego usieciowania, dzięki zmianie żywicy, utwardzacza, katalizatora lub stosunku stechiometrycznego reagentów wchodzących w skład spoiwa. Im wyższa gęstość sieciowania, tym wyższa twardość i lepsza odporność na zarysowania utworzonych z nich powłok. Rozwiązanie takie jest niemożliwe do zastosowania w przypadku, gdy nie mamy możliwości wpłynięcia na skład farby bazowej.

Tlenek glinu i krzemionka są twardymi substancjami o twardości Mohsa odpowiednio 9 i 7. Dostępne są jako dodatki w postaci płynnej, dzięki zdyspergowaniu ich najczęściej w rozpuszczalniku, co ułatwia ich dozowanie i wprowadzanie do wyrobu. Zastosowanie niewielkich ilości nanotlenków glinu lub krzemu na powierzchni powłoki skutecznie wpływa na poprawę twardości i odporności na zarysowanie powłok, chroniąc tym samym powłoki przed powstawaniem zamgleń spowodowanych uszkodzeniami mechanicznymi, pękaniem, ścieraniem i otarciami. Powłoki dłużej zachowują połysk w rzeczywistych warunkach eksploatacji.

W zależności od rozmiaru cząstek dodatki tlenkowe mogą działać jak środki matujące ze względu na zdolność do rozpraszania światła. Redukcja ich rozmiaru do nanoskali od 20 do 40 nm powoduje, że nie rozpraszają światła, stają się przezroczyste i nie wpływają na wygląd powłoki. Krzemionka, choć nie tak twarda jak tlenek glinu, ma niższy współczynnik refrakcji bardziej zbliżony do żywic, dzięki czemu lepiej zachowuje przezroczystość niż tlenek glinu. Ze względu na wyższą twardość tlenek glinu można stosować w niższej dawce w porównaniu z krzemionką, aby osiągnąć ten sam poziom twardości powierzchni. Inną zaletą zastosowania nanotlenków jako dodatków poprawiających odporność na zarysowanie jest brak ingerencji w sieć chemiczną spoiwa i reakcje sieciowania, pozostawiając szybkość utwardzania bez zmian.

Sposób przygotowania kompozycji lakierniczej na bazie emalii poliestrowej lub lakieru na bazie modyfikowanego poliestru, z dodatkiem nanoditlenku krzemu i nanotlenku glinu, **charakteryzuje się tym, że** emalię poliestrową lub lakier na bazie modyfikowanego poliestru leżakuje się w temperaturze 15–23°C, korzystnie 18°C przez okres 20–28 godzin, następnie dodaje się korzystnie co najwyżej 25% dyspersję rozpuszczalnikową nanocząsteczek modyfikowanej powierzchniowo krzemionki oraz dodaje się korzystnie co najwyżej 30% dyspersję rozpuszczalnikową nanocząsteczek glinu poddanego obróbce powierzchniowej, mieszając stopniowo od około 500 obr./min do około 1500 obr./min aż do uzyskania ujednoliconego roztworu korzystnie przez 20–30 minut.

Korzystnie, dodaje się od 2 do 5% wagowych dyspersji nanocząsteczek modyfikowanej powierzchniowo krzemionki oraz dodaje się od 2 do 5% wagowych dyspersji nanocząsteczek glinu poddanego obróbce powierzchniowej, przy udziale od 95 do 98% wagowych emalii poliestrowej lub lakieru na bazie modyfikowanego poliestru.

Korzystnie, dodaje się dyspersji nanocząsteczek modyfikowanej powierzchniowo krzemionki o zawartości części nielotnych 31% i rozmiarze cząstek D50: 20 nm, lepkości w temperaturze 20°C 10 mPas i gęstości w temperaturze 20°C 1,14 g/cm³, oraz dodaje się dyspersji nanocząsteczek glinu poddanego obróbce powierzchniowej o zawartości części nielotnych 37% i rozmiarze cząstek D50: 20 nm, lepkości w temperaturze 20°C 10 mPas i gęstości w temperaturze 20°C 1,15 g/cm³.

Przy zastosowaniu rozwiązania wedle wynalazku, uzyskuje się zwiększenie odporności litografii na zarysowanie i uszkodzenia, zwiększenie odporności powłoki wewnętrznej na zarysowanie i uszkodzenia, zmniejszenie ilości gazu wykorzystywanego w procesie lakierowania, redukcję czasu przygotowania do realizacji zamówień, zwiększenie elastyczności, wyeliminowanie niekorzystnego zjawiska sklejanego arkuszy blachy.

Sposób przygotowania kompozycji lakierniczej z dodatkiem nanoditlenku krzemu i nanotlenku glinu obejmuje następujące czynności: emalię poliestrową lub lakier na bazie modyfikowanego poliestru

leżakuje się w temperaturze 15–23°C, najkorzystniej w temperaturze 18°C przez okres 20 godzin, następnie dodaje się 25% dyspersję rozpuszczalnikową nanocząsteczek modyfikowanej powierzchniowo krzemionki oraz 30% dyspersję rozpuszczalnikową nanocząsteczek glinu poddanego obróbce powierzchniowej, mieszając stopniowo od około 500 obr./min do około 1500 obr./min aż do uzyskania ujednoliconego roztworu przez 20 minut. Przy czym dodaje się 2% wagowych dyspersji nanocząsteczek modyfikowanej powierzchniowo krzemionki oraz dodaje się 2% wagowych dyspersji nanocząsteczek glinu poddanego obróbce powierzchniowej, przy udziale 96% wagowych email poliestrowej lub lakieru na bazie modyfikowanego poliestru. Dodaje się dyspersji nanocząsteczek modyfikowanej powierzchniowo krzemionki o zawartości części nielotnych 31% i rozmiarze cząstek D50: 20 nm, lepkości w temperaturze 20°C 10 mPas i gęstości w temperaturze 20°C 1,14 g/cm³, oraz dodaje się dyspersji nanocząsteczek glinu poddanego obróbce powierzchniowej o zawartości części nielotnych 37% i rozmiarze cząstek D50: 20 nm, lepkości w temperaturze 20°C 10 mPas i gęstości w temperaturze 20°C 1,25 g/cm³.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób przygotowania kompozycji lakierniczej na bazie emalii poliestrowej lub lakieru na bazie modyfikowanego poliestru, z dodatkiem nanoditlenku krzemu i nanotlenku glinu, w którym to dodaje się od 2 do 5% wagowych dyspersji nanocząsteczek modyfikowanej powierzchniowo krzemionki oraz dodaje się od 2 do 5% wagowych dyspersji nanocząsteczek glinu poddanego obróbce powierzchniowej, przy udziale od 95 do 98% wagowych emalii poliestrowej lub lakieru na bazie modyfikowanego poliestru, ponadto dodaje się dyspersji nanocząsteczek modyfikowanej powierzchniowo krzemionki o zawartości części nielotnych 31% i rozmiarze cząstek D50: 20 nm, lepkości w temperaturze 20°C 10 mPas i gęstości w temperaturze 20°C 1,14 g/cm³, oraz dodaje się dyspersji nanocząsteczek glinu poddanego obróbce powierzchniowej o zawartości części nielotnych 37% i rozmiarze cząstek D50: 20 nm, lepkości w temperaturze 20°C 10 mPas i gęstości w temperaturze 20°C 1,25 g/cm³, w którym to emalię poliestrową lub lakier na bazie modyfikowanego poliestru leżakuje się w temperaturze 15–23°C, korzystnie 18°C przez okres 20–28 godzin, **znamienny tym**, że dodaje się co najwyżej 25% dyspersję rozpuszczalnikową nanocząsteczek modyfikowanej powierzchniowo krzemionki oraz dodaje się co najwyżej 30% dyspersję rozpuszczalnikową nanocząsteczek glinu poddanego obróbce powierzchniowej, mieszając stopniowo od około 500 obr./min do około 1500 obr./min aż do uzyskania ujednoliconego roztworu korzystnie przez 20–30 minut.