

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **237603**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **423349**

(22) Data zgłoszenia: **02.11.2017**

(51) Int.Cl.

C09D 11/02 (2014.01)

C09D 7/40 (2018.01)

(54)

**Sposób wytwarzania lakieru do powlekania podłoża celulozowego
oraz lakier o własnościach antybakteryjnych na bazie ZnO**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

06.05.2019 BUP 10/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

04.05.2021 WUP 09/21

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT FIZYKI POLSKIEJ AKADEMII
NAUK, Warszawa, PL**

OPOLGRAF SPÓŁKA AKCYJNA, Opole, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

MAREK GODLEWSKI, Warszawa, PL

JAROSŁAW KASZEWSKI, Warszawa, PL

MICHAŁ GODLEWSKI, Warszawa, PL

JOANNA CYMERYŚ, Łomianki, PL

ANNA SŁOŃSKA-JELONKA, Warszawa, PL

WACŁAW MIROŚLAW SZEWCZYK, Brzeg, PL

**MACIEJ BARTOSZ MAZURKIEWICZ,
Opole, PL**

PL 237603 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania lakieru do powlekania podłoża celulozowego o własnościach antybakteryjnych oraz lakier o własnościach antybakteryjnych na bazie ZnO. Lakier ten przeznaczony jest zwłaszcza do stosowania w charakterze powłoki nanoszonej na papier bądź karton uprzednio zadrukowany.

Powlekanie podłoża celulozowego takiego jak karton czy też papier odpowiednimi preparatami w tym lakierami o własnościach antybakteryjnych jest bardzo istotne. Jednym z powodów jest stosowanie na opakowaniach drukowanych elementów dekoracyjnych czy też informacyjnych, które mogą zawierać związki niepożądane a nawet szkodliwe w kontakcie z żywnością. Innym powodem jest powszechna dostępność opakowanych towarów na półkach sklepowych a tym samym przenoszenie różnych bakterii przez oglądających towar konsumentów i potencjalne rozszerzanie się choroby.

Znanych jest wiele lakierów służących do powlekania podłoża celulozowego jak również znane są lakiery o właściwościach biobójczych. Na przykład ze zgłoszenia P.281822 znany jest lakier do powlekania podłoża celulozowego, który charakteryzuje się tym, że spoiwem jest roztwór wodno-alkoholowy o pH 7.0 – 9.0, zawierający alkohol alifatyczny i produkt kopolimeryzacji emulsyjnej. Z patentu nr 223899 znany jest lakier przeciwwgrzybiczny. Lakier ten zawiera bazę polimerową, którą stanowi fotoreaktywny lakier na bazie uretanoakrylu, metakrylanu alkilowego, kwasu metakrylowego, fotoinicjatora i octanu butylu oraz środek przeciwwgrzybiczny skomponowane w odpowiednich proporcjach. Ze zgłoszenia P.381505 znany jest uniwersalny wodorozcieńczalny lakier, szczególnie do zabezpieczania wydruków. Lakier ten służy do zabezpieczania powierzchni dowolnego wydruku wykonanego dowolną techniką malarską lub poligraficzną przed wpływem warunków zewnętrznych, promieniowaniem UV, wahaniami temperatury, wilgocią itp. Lakier oparty jest na wodnej dyspersji akrylowej i składa się z modyfikowanych polimerów styrenowo-akrylowych, glikolu butylowego oraz z wody. Może zawierać także środki zwilżające, zagęszczacze, blokery UV, środki przeciw wodnym rodnikom, środki grzybobójcze itp., Ze zgłoszenia P.406140 znany jest lakier do pokrywania opakowań mających kontakt z żywnością. Lakier ten zawiera wodorozcieńczalną bazę lakierniczą, którą stanowią wodorozcieńczalne lakiery dyspersyjne składające się z żywicy syntetycznych z grupy aksylantów modyfikowanych tworzących zawiesinę wodną lub lakiery UV przeznaczone do lakierowania papierów, kartonów lub lakiery olejowe na bazie modyfikowanych olejów roślinnych i mineralnych oraz nanocząstki srebra w ilości 20–300 ppm w stosunku do bazy lakierniczej. Znany jest lakier antybakteryjny do zastosowań poligraficznych [Inoue Hidenori, Okayasu Masami, JP2010184986 (A) Antibacterial op varnish agent, antibacterial printed matter, and method of antibacterial printing], gdzie dodatek antybakteryjny stanowi 2–5% masowych. Dodatek taki zawiera tlenek srebra, fosforan cynku i wapnia oraz alkohol izopropylowy. Znana jest także antybakteryjna farba do drukowania [Junqiang Xu; Guoan Wu; Weiping He, CN101538432 (A) – Antibacterial water color ink and method for preparing same] składająca się z: żywicznej bazy 30–60%, stabilizatorów aminowych 0,2–0,6%, dodatkowego rozpuszczalnika 5–12%, fungicydu 0,5–5%, wody dejonizowanej 10–25%, antyspianacza 0,3–0,5%, pigmentu 10–25%, czynnika zwilżającego 0,2–0,5%, modyfikatora reologicznego 0,5–1%, dodatków o specjalnej funkcji 0–5%. Znane jest również antybakteryjne pokrycie [Higo Keizo; Matsushita Isao; Nakamoto Manabu; Matsuzaki Hiroshi, JP2003277686 (A) – Sustained release antibacterial coating material composition] zawierające czwartorzędową sól amonową (taką jak np. chlorki benzalkoniowe), silikon i rozpuszczalnik. Znany jest antybakteryjny tusz drukarski [Pang Zhaohua, CN106634165 (A) – Antibacterial nanometer silver ink printing method] zawierający nanometryczne srebro. W skład takiego tuszu wchodzi: barwnik, proszek nanokrystalicznego srebra o rozmiarach 1–80 nm, proszek tlenku tytanu o rozmiarach 50–100 nm, proszek węglanu wapnia o rozmiarach 50–100 nm, etanol, rozpuszczalna w wodzie żywica akrylowa, ksylen, aceton oraz glikol polialkilenowy. Znana jest żywica antybakteryjna i antygrzybiczna, [Takase Masumi, JP2006206803 (A) – Antibacterial/antifungal resin composition and printed matter using the same] zawierająca glinokrzemiany oraz jony srebra. Z publikacji: Maryam Ataefard i Fereshteh Mirjalili pt. "Using mechanical technique for preparing antibacterial offset lithography ink with ZnO nanoparticles" znany jest sposób wytwarzania nano-ZnO tuszu o własnościach antybakteryjnych. W sposobie tym, komercyjnie dostępne nanocząstki ZnO wprowadza się bezpośrednio do tuszu offsetowego i poddaje się mieszanii. Dokładne wymieszanie stanowi tu duży problem. Zastosowano mieszanie dwuetapowe, najpierw miesza się wstępnie a następnie z użyciem młynków trójrolkowych miesza się pięciokrotnie. Wprawdzie

otrzymany tusz (kompozyt) charakteryzuje się dobrą aktywnością antybakteryjną ale wyniki mikroskopii elektronowej wyraźnie wskazują, że to mechaniczne mieszanie nie jest w stanie zapewnić wystarczającej interakcji pomiędzy matrycą polimerowej farby i nanocząstkami ZnO.

Sposób wytwarzania lakieru według wynalazku polega na tym, że składnik o właściwościach antybakteryjnych wprowadza się do lakieru dyspersyjnego lub offsetowego. W sposobie tym, składnikiem antybakteryjnym są nanocząstki ZnO, które wytwarza się tak, że najpierw rozpuszcza się w wodzie destylowanej związek cynku, korzystnie azotanu(V) cynku, octanu cynku lub chlorek cynku. Następnie ustala się pH mieszaniny na poziomie 8–12 po czym odsącza się frakcję płynną, uzyskany osad płucze się, korzystnie w wodzie destylowanej i poddaje się procesowi solwotermalnemu wspomaganemu mikrofalowo, który prowadzi się przy ciśnieniu 0,2–10 MPa, w wodzie lub etanolu przez co najmniej 1 minutę. W następnym kroku uzyskany produkt suszy się, miele i w postaci proszku rozprasza się w rozpuszczalniku, korzystnie w wodzie lub w etanolu lub w octanie etylu, w proporcji: na 1 litr rozpuszczalnika 10–1000 gramów suchego proszku i miesza się. Korzystnie jest jeżeli rozproszony w wodzie produkt miesza się za pomocą urządzenia ultradźwiękowego przez co najmniej 1 minutę. Później taką zawiesinę wprowadza się do lakieru dyspersyjnego lub offsetowego w ilości 0,1–5 litrów zawiesiny na 10 litrów lakieru i miesza się.

Lakier według wynalazku składa się z bazy lakierniczej w postaci lakieru dyspersyjnego lub offsetowego i z substratu o właściwościach bakteriobójczych zawierającego ZnO. W lakierze tym substratem o właściwościach bakteriobójczych jest zawiesina otrzymanych w procesie solwotermalnym wspomaganym mikrofalowo nanocząstek ZnO w rozpuszczalniku, korzystnie w wodzie, etanolu lub w octanie etylu o stężeniu ZnO 10–1000 gramów na litr rozpuszczalnika. W lakierze zawiesina ta stanowi 1–50% objętościowych.

W wyniku realizacji sposobu według wynalazku otrzymano lakier, w którym parametr definiujący różnice w kolorze po dodaniu nanocząstek ZnO określany jako delta E wynosił 1,8 co oznacza, że zmiany kolorów wydruku są niezauważalne.

Wynalazek zostanie objaśniony na 4 przykładach wykonania.

P r z y k ł a d 1

W przykładzie pierwszym przygotowano lakier przeznaczony do powlekania drukowanych książeczek dla dzieci. Najpierw przystąpiono do wytworzenia nanocząstek ZnO. Nanocząstki te wytwarzano metodą solwotermalną wspomaganą mikrofalowo. W tym celu, w 500 ml wody destylowanej rozpuszczono 12 g azotanu(V) cynku. Następnie przystąpiono do zwiększania pH poprzez wkraplanie 25% wodnego roztworu amoniaku. Uzyskano mieszaninę o pH = 8, następnie odsączono frakcję płynną, a uzyskany osad przepłukano w wodzie destylowanej i poddano procesowi solwotermalnemu wspomaganemu mikrofalowo. Proces ten prowadzono przy ciśnieniu 4 MPa, w wodzie przez 30 minut. Powstały produkt suszono i mielono aż do uzyskania proszku. Następnie suchy proszek rozproszono w wodzie i utworzono jednorodną zawiesinę w następujący sposób: do 1 litra wody wprowadzono 100 gramów suchego proszku i mieszało za pomocą dezintegratora ultradźwiękowego przez 13 minut w cyklach 1 minuta mieszania, 1 minuta przerwy. Uzyskaną zawiesinę wprowadzono w temperaturze pokojowej do lakieru dyspersyjnego matowego. 1 litr zawiesiny wymieszano z 10 litrami lakieru. Całość mieszało z użyciem mieszadła mechanicznego przez 5 minut. Powstałą mieszaninę wprowadzono do drukarki. Otrzymany lakier składał się z wodorozcieńczalnej bazy lakierniczej, którą stanowi lakier dyspersyjny matowy oraz z wodnej zawiesiny odpowiednio spreparowanych nanocząstek ZnO. Stężenie suchego proszku ZnO w lakierze to 10 g/l.

P r z y k ł a d 2

W tym przykładzie przygotowano lakier przeznaczony do drukowania jednorazowych obrusów. Najpierw przystąpiono do wytworzenia nanocząstek ZnO. Nanocząstki te wytwarzano metodą solwotermalną wspomaganą mikrofalowo. W tym celu, w 20 l wody destylowanej rozpuszczono 1200 g octanu cynku. Następnie przystąpiono do zwiększania pH poprzez wkraplanie 1-molowego roztworu wodorotlenku sodu. Uzyskano mieszaninę o pH = 7, następnie odsączono frakcję płynną, a uzyskany osad przepłukano w wodzie destylowanej i poddano procesowi solwotermalnemu wspomaganemu mikrofalowo. Proces ten prowadzono przy ciśnieniu 2 MPa, w etanolu przez 10 minut. Powstały produkt suszono i mielono aż do uzyskania proszku. Następnie suchy proszek rozproszono w etanolu i utworzono jednorodną zawiesinę w następujący sposób: do 5 litrów 50% etanolu wprowadzono 500 gramów suchego proszku i mieszało z użyciem kąpielii ultradźwiękowej przez 50 minut. Uzyskaną zawiesinę wprowadzono w temperaturze pokojowej do lakieru dyspersyjnego błyszczącego.

5 litrów zawiesiny wymieszano z 20 litrami lakieru. Całość mieszano z użyciem mieszadła mechanicznego przez 10 minut. Otrzymany lakier wprowadzono do maszyny poligraficznej. Lakier składał się z wodorozcieńczalnej bazy lakierniczej, którą stanowi lakier dyspersyjny błyszczący oraz z zawiesiny 50% etanolu i odpowiednio spreparowanych nanocząstek ZnO. Stężenie suchego proszku w lakierze to 20 g/l.

Przykład 3

W tym przykładzie przygotowano lakier przeznaczony do drukowania na papierowych jednorazowych talerzach. Najpierw przystąpiono do wytworzenia nanocząstek ZnO. Nanocząstki te wytwarzano metodą solwotermalną wspomaganą mikrofalowo. W tym celu, w 20 l wody destylowanej rozpuszczono 1200 g chlorku cynku. Następnie przystąpiono do zwiększania pH poprzez dolanie 2-molowego wodnego roztworu wodorotlenku potasu. Uzyskano mieszaninę o pH = 9, następnie odsączono frakcję płynną, a uzyskany osad przepłukano w wodzie destylowanej i poddano procesowi solwotermalnemu wspomaganemu mikrofalowo. Proces ten prowadzono przy ciśnieniu 10 MPa, w wodzie przez 2 minuty. Powstały produkt suszono i mielono aż do uzyskania proszku. Następnie suchy proszek rozproszono w octanie etylu i utworzono jednorodną zawiesinę w następujący sposób: do 5 litrów octanu etylu wprowadzono 500 gramów suchego proszku i mieszano z użyciem kąpieli ultradźwiękowej przez 50 minut. Uzyskaną zawiesinę wprowadzono do lakieru offsetowego błyszczącego. 5 litrów zawiesiny wymieszano z 20 litrami lakieru. Całość mieszano z użyciem mieszadła mechanicznego przez 10 minut. Otrzymany lakier wprowadzono do maszyny poligraficznej. Lakier składał się z bazy lakierniczej, którą stanowi lakier offsetowy błyszczący oraz zawiesina octanu etylu i odpowiednio spreparowanych nanocząstek ZnO. Stężenie suchego proszku ZnO w lakierze to 20 g/l.

Przykład 4

W tym przykładzie przygotowano lakier przeznaczony do drukowania plakatów umieszczanych w szpitalach. Najpierw przystąpiono do wytworzenia nanocząstek ZnO. Nanocząstki te wytwarzano metodą solwotermalną wspomaganą mikrofalowo. W tym celu, w 20 l wody destylowanej rozpuszczono 1200 g azotanu(V) cynku. Następnie przystąpiono do zwiększania pH poprzez dolanie 2-molowego wodnego roztworu wodorotlenku potasu. Uzyskano mieszaninę o pH = 12, następnie odsączono frakcję płynną, a uzyskany osad przepłukano w wodzie destylowanej i poddano procesowi solwotermalnemu wspomaganemu mikrofalowo. Proces ten prowadzono przy ciśnieniu 0,2 MPa, w wodzie przez 120 minut. Powstały produkt suszono i mielono aż do uzyskania proszku. Następnie suchy proszek rozproszono w octanie etylu i utworzono jednorodną zawiesinę w następujący sposób: do 5 litrów octanu etylu wprowadzono 500 gramów suchego proszku i mieszano z użyciem kąpieli ultradźwiękowej przez 50 minut. Uzyskaną zawiesinę wprowadzono do lakieru offsetowego matowego. 5 litrów zawiesiny wymieszano z 20 litrami lakieru. Całość mieszano z użyciem mieszadła mechanicznego przez 5 minut. Otrzymany lakier wprowadzono do maszyny poligraficznej. Lakier składał się z bazy lakierniczej, którą stanowi lakier offsetowy matowy oraz z zawiesiny octanu etylu i odpowiednio spreparowanych nanocząstek ZnO. Stężenie suchego proszku ZnO w lakierze to 20 g/l.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania lakieru do powlekania podłoża celulozowego o właściwościach antybakteryjnych, w którym składnik o właściwościach antybakteryjnych jakim jest ZnO wprowadza się do lakieru dyspersyjnego lub offsetowego, **znamienny tym**, że najpierw rozpuszcza się w wodzie destylowanej związek cynku, korzystnie azotanu(V) cynku, octanu cynku lub chlorek cynku, następnie ustala się o pH mieszaniny na poziomie 6–12 po czym odsącza się frakcję płynną, uzyskany osad płucze się, korzystnie w wodzie destylowanej i poddaje procesowi solwotermalnemu wspomaganemu mikrofalowo, który prowadzi się przy ciśnieniu 0,2–0 MPa, w wodzie lub etanolu przez co najmniej 1 minutę, następnie uzyskany produkt suszy się, miele i w postaci proszku rozprasza się w rozpuszczalniku, korzystnie w wodzie lub etanolu lub w octanie etylu, w proporcji: na 1 litr rozpuszczalnika 10–1000 gramów suchego proszku miesza się a później taką zawiesinę wprowadza się do lakieru w ilości 0,1–5 litrów zawiesiny na 10 litrów lakieru i miesza się.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że rozproszony w wodzie produkt procesu solwotermalnego mikrofalowego miesza się za pomocą urządzenia ultradźwiękowego przez co najmniej 1 minutę.
3. Lakier o właściwościach antybakteryjnych do powlekania podłoża celulozowego składający się z bazy lakierniczej w postaci lakieru dyspersyjnego lub offsetowego i z substratu o właściwościach bakteriobójczych zawierających ZnO, **znamienny tym**, że substratem o właściwościach bakteriobójczych jest zawiesina otrzymanych w procesie solwotermalnym wspomaganym mikrofalowo nanocząstek ZnO w rozpuszczalniku, korzystnie w wodzie, etanolu lub w octanie etylu o stężeniu ZnO 10–1000 gramów na litr rozpuszczalnika, która stanowi 1–50% objętościowych w lakierze.