

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **237118**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **426696**

(22) Data zgłoszenia: **20.08.2018**

(51) Int.Cl.

**C09D 175/04 (2006.01)**

**C09D 7/48 (2018.01)**

**C09D 5/26 (2006.01)**

(54)

**Fotoutwardzalny lakier bazowy o zwiększonej adhezji,  
łatwousuwalny poprzez rozpuszczenie**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**24.02.2020 BUP 05/20**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**22.03.2021 WUP 06/21**

(73) Uprawniony z patentu:

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET  
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,  
Szczecin, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**AGNIESZKA KOWALCZYK, Szczecin, PL  
PAULINA BEDNARCZYK, Szczecin, PL  
KONRAD GZIUT, Szczecin, PL**

**PL 237118 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania uretanoakrylowego fotoutwardzalnego lakieru bazowego cechującego się wysoką adhezją oraz możliwością usunięcia go poprzez rozpuszczenie. Tego typu lakiery mogą być stosowane jako powłoki do pokrywania podłoża (baza lakiernicza) np. szkła, drewna, metalu czy tworzyw sztucznych, przed nałożeniem lakieru nawierzchniowego.

Lakiery podkładowe (bazy) znane są od wielu lat. Pierwsze warstwy podkładowe zawierały napełniacze mineralne i kazeinę (US 2104240) i były stosowane przed nakładaniem lakierów nitrocelulozowych. Z opisu wynalazku EP 1634917 znany jest termoutwardzalny lakier bazowy zawierający polimer z grupami hydroksylowymi oraz aminowy związek sieciujący. Nowsze lakiery bazowe, pełniące funkcję primerów, to mieszaniny akrylanów, epoksyakrylanów lub uretanoakrylanów, nieznacznie tylko poprawiające adhezję oraz odporność korozyjną. Kolejna seria lakierów bazowych, znana z patentów EP1179575, WO-A-00/35599 zawierała także nanocząstki tlenku glinu lub dwutlenku krzemu. Nowsze, fotosieciewalne lakiery bazowe, znane z opisu wynalazku US2010/0291327, to zdolne do fotosieciewania akrylany bądź metakrylany zawierające także siarczan baru. Natomiast z opisu wynalazku US4717739A znany jest sam sposób otrzymywania kompozycji uretanoakrylanowej, zdolnej do sieciowania poprzez napromieniowanie, jednakże materiał ten przeznaczony jest na spoiwo do łączenia szkła. Kompozycje bazujące na składniku uretanoakrylanowym oraz rozcieńczalniku, posiadającym nienasycone wiązanie etylenowe w cząsteczce, otrzymuje się poprzez ich konwencjonalne wymieszanie. Z kolei z opisu wynalazku US4141806 znany jest sposób otrzymywania lakierów poprzez fotopolimeryzację w masie nienasyconych monomerów, tj. estrów kwasu akrylowego lub metakrylowego w obecności fotoinicjatora (0–10% wag.). Jako fotoinicjatory stosowane są pochodne benzoiny, acetofenonu oraz benzofenonu. W pierwszym etapie prowadzona jest fotopolimeryzacja w temperaturze poniżej wrzenia mieszaniny składników aż do uzyskania 40% konwersji monomerów, a drugim – reakcja w temperaturze podwyższonej (20–120°C) aż do uzyskania konwersji monomerów na poziomie 90%. Proces może być prowadzony w sposób ciągły lub nieciągły z użyciem lampy zanurzeniowej lub zewnętrznej otaczającej reaktor. Opis patentowy WO 2016052915 przedstawia metodę otrzymywania syropu akrylanowego, na drodze fotopolimeryzacji w masie estrów kwasu akrylowego lub metakrylowego, które mogą zawierać przynajmniej jedną grupę hydroksylową, karboksylową lub aminową. Poprzez syrop określa się roztwór otrzymanego kopolimeru w pozostałym, nieprzereagowanym monomerze. Zgodnie z opisem wynalazku można uzyskać stopień konwersji monomerów na poziomie od ok. 4 do ok. 20%, bez stosowania środka do kontroli masy cząsteczkowej. Z opisu wynalazku US4260703 znany jest sposób otrzymywania nowych uretanoakrylanów i kompozycje uretanoakrylanowe sieciowane promieniowaniem UV. Sposób ich otrzymywania polega na reakcji pochodnych estrowych z dwiema grupami wodorotlenowymi i organicznego poliizocyjanianu. Z kolei z opisu patentowego US5013768 wynika, iż znana jest fotopolimeryzująca kompozycja powłokowa, składająca się z uretanoakrylanowego oligomeru, tlenku acylofosfiny jako fotoinicjatora, pigmentów oraz proszku szklanego, przy czym oligomer akrylanowy jest otrzymywany w konwencjonalnej reakcji poliizocyjanianu z monomerem hydroksyakrylanowym.

Ze zgłoszenia patentowego P.408818 znana jest kompozycja fotoreaktywnego lakieru na bazie akrylanów do drewna, charakteryzująca się tym, że zawiera fotoreaktywny lakier na bazie alifatycznych uretanoakrylanów, zbudowany z 40–80% wagowych alifatycznego uretanoakrylanu, 10–40% wagowych wielofunkcyjnego (met)akrylanu, 5–15% wagowych metakrylanu alkilowego, 3–15% wagowych nienasyconego kwasu karboksylowego, 1–10% wagowych fotoinicjatora rodnikowego, 1–5% wagowych N-winylokaprolaktamu oraz 1–3% wagowych wysokowrzącego rozpuszczalnika. Udział procentowy wszystkich składników wynosi 100%.

Ze zgłoszenia patentowego P.415089 znana jest kompozycja do wytwarzania dualnie utwardzającego bezrozsypczalnikowego lakieru, która charakteryzuje się tym, że składa się z od 50% do 75% wagowych uretanoakrylanów, od 10% do 30% wagowych wielofunkcyjnych monomerów, od 5% do 20% wagowych nienasyconych żywic epoksydowych, od 5% do 10% wagowych nienasyconych kwasów karboksylowych, od 1% do 5% wagowych fotoinicjatorów rodnikowych i od 1% do 5% wagowych reagujących termicznie żywic aminowych. Suma wszystkich komponentów kompozycji wynosi 100% wagowych. Kompozycja, po nałożeniu na powierzchnię, jest utwardzana promieniami UV w zakresie od 200 do 400 nm, a następnie termicznie w temperaturze nie mniejszej niż 130°C. Utwardzanie termiczne przebiega poprzez reakcję grup karboksylowych nienasyconych kwasów z termicznie reaktywnymi grupami żywic aminowych. W kompozycji uretanoakrylan jest mono- lub di- lub trifunkcyjny których reaktywność w procesie utwardzania promieniowaniem UV (fotoutwardzania) wzrasta wraz ze wzrostem

funkcyjności. Wielofunkcyjny monomer stanowi wielofunkcyjny akrylan lub wielofunkcyjny metakrylan. Zastosowanie wielofunkcyjnych akrylanów oraz metakrylanów wzmacnia proces oraz stopień utwardzania bezrozpuszczalnikowych lakierów będących przedmiotem wynalazku. Korzystnie jako wielofunkcyjne monomery stosuje się di-, tri- oraz tetra(met)akrylany. Zastosowanie nienasyconych żywic epoksydowych pozwala na przyspieszenie procesu utwardzania bezrozpuszczalnikowego lakieru, według wynalazku, pod wpływem promieniowania UV. Najbardziej reaktywną nienasyconą żywicę epoksydową stanowi (met)akrylowana żywica epoksydowa, winylokarboksylowy stanowi kwas (met)akrylowy, kwas winylooctowy, kwas fumarowy, kwas  $\beta$ -akryloilooksypropionowy, kwas krotonowy, kwas akonitowy, kwas dimetyloakrylanowy, kwas trichloroakrylanowy lub kwas itakonowy. Pochodzące od tych związków grupy karboksylowe wbudowują się podczas fotoutwardzania w łańcuch polimeru i stanowią aktywne centra procesu utwardzania poprzez zastosowanie w procesie utwardzania żywic aminowych. Fotoinicjator rodnikowy stanowi fotoinicjator rodnikowy I rodzaju, których dodatek dostarcza podczas naświetlania promieniowaniem UV zdolne do inicjacji procesu utwardzania wolne rodniki. Korzystnie jako fotoinicjatory I rodzaju stosuje się fotoinicjatory na bazie benzoiny, hydroksyacetoferonu, benzyloketali, hydroksyalkilofenonu lub halogenoketonów. Reagującą termicznie żywicę aminową stanowi żywica melaminowo-formaldehydowa (całkowicie bądź częściowo metoksyloowane, etoksyloowane oraz butoksyloowane pochodne melaminy), żywica benzoguanidynowa, żywica glikolourilowa lub żywica mocznikowa.

Ze zgłoszenia patentowego P.417974 znana jest kompozycja utwardzalnego w świetle widzialnym bezrozpuszczalnikowego lakieru składająca się z 40–80% wagowych alifatycznego uretanoakrylanu, 10–40% wagowych wielofunkcyjnego (met)akrylanu, 3–10% wagowych nienasyconego kwasu karboksylowego, 2–6% wagowych akrylanu kaprolaktylu, 0,5–10% wagowych fotoinicjatora rodnikowego, przy czym % wagowy wszystkich komponentów wchodzących w skład lakieru stanowi 100% wagowych. Kompozycja lakieru jest utwardzalna w czasie do 25 minut. Wielofunkcyjny (met)akrylan stanowi dwu- lub trzyfunkcyjny (met)akrylan. Kwas karboksylowy stanowi kwas  $\beta$ -akroilooksypropionowy, kwas akrylowy, kwas metakrylowy lub kwas winylooctowy.

Nieoczekiwanie okazało się, iż można uzyskać fotoutwardzalne powłoki uretanoakrylanowo-metakrylowe o wysokiej adhezji poprzez naświetlanie promieniowaniem UV kompozycji składającej się z roztworu kopolimeru uretanoakrylanowego w nieprzereagowanych monomerach (otrzymanego na drodze fotokopolimeryzacji w masie monofunkcyjnych uretanoakrylanów z metakrylanem hydroksyalkilowym w obecności fotoinicjatora rodnikowego) i fotoinicjatora.

Sposób wytwarzania fotoreaktywnej uretanoakrylanowej kompozycji do otrzymywania powłok o zwiększonej adhezji, według wynalazku, charakteryzuje się tym, że monofunkcyjny alifatyczny uretanoakrylan w ilości od 60 do 90% wagowy miesza się z metakrylanem hydroksyalkilowym w ilości od 10 do 40% wagowy oraz fotoinicjatorem rodnikowym w ilości od 0,1 do 3% wagowy, poddaje się procesowi fotopolimeryzacji i do tak otrzymanego roztworu kopolimeru uretanoakrylanowego dodaje się fotoinicjator rodnikowy w ilości od 1 do 7,5% wagowy. Jako monofunkcyjny alifatyczny uretanoakrylan korzystnie stosuje się komercyjne alifatyczne uretanoakrylany o różnej lepkości i gęstości na przykład Genomer 1122, Rhan AG; Ebecryl 1040, Cytec; Photomer 4185, IGM; Unicryl R-7162, Tradekey; Miramer MU9001 oraz Miramer UA5210, Miwon Speciality Chemicals.

Jako metakrylan hydroksyalkilowy stosuje się alifatyczne hydroksylowe estry kwasu metakrylowego o długości łańcucha węglowego od 2 do 5 atomów węgla, to jest metakrylan hydroksypropylu, metakrylan hydroksybutylu, metakrylan hydroksyetylu. Jako fotoinicjatory rodnikowe stosuje się pochodne benzoiny, benzyloketale,  $\alpha$ -hydroksyalkilofenony oraz tlenki acylofosfiny.

Jako źródło promieniowania stosuje się lampy emitujące promieniowanie z zakresu UV-A o długości fali od 310–380 nm.

Reakcję fotopolimeryzacji prowadzi się w obecności gazu obojętnego, w czasie od 1–10 minut do momentu uzyskania konwersji monomerów w zakresie 40–60% wagowy i lepkości mieszaniny porakcyjnej 20÷50 Pa·s. Reakcję prowadzi się w temperaturze pokojowej. W przypadku wystąpienia wzrostu temperatury (efekt egzotermiczny) chłodzi się lodem, tak, aby nie dopuścić do prowadzenia reakcji w temperaturze wyższej niż 40°C.

Sposób wytwarzania powłoki, według wynalazku, polegający na naniesieniu na podłoże uretanoakrylanowej kompozycji i fotoutwardzaniu, charakteryzuje się tym, że stosuje się kompozycję opisaną powyżej.

Otrzymaną kompozycją opisaną powyżej powleka się podłoże szklane, metalowe, drewniane lub z tworzyw sztucznych i naświetla źródłem światła emitującym promieniowanie UV. Uzyskane w ten sposób powłoki charakteryzują się wysoką adhezją do powierzchni ceramicznych (np. szkło), drewnianych,

metalowych czy z tworzyw sztucznych oraz wysokim połyskiem. Kompozycje powłokowe dobrze przylegają do wspomnianych powierzchni, jak również samopoziomują się. Otrzymana w ten sposób powłoka może stanowić lakier bazowy. Dodatkowo charakteryzuje ją zdolność do łatwego usunięcia poprzez rozpuszczenie. Uzyskana z niego powłoka charakteryzuje się wysoką adhezją, spowodowaną obecnością polarnych grup hydroksylowych.

Lakiery bazowe uzyskane w ten sposób są przyjazne dla środowiska, nie zawierają rozpuszczalników organicznych i są praktycznie bezzapachowe (niezbyt uciążliwy zapach zanika całkowicie po utwardzeniu). Dodatkowym ich atutem jest krótszy czas utwardzania w porównaniu z lakierami rozpuszczalnikowymi czy termoutwardzalnymi lakierami bazowymi. Uzyskane utwardzone materiały powłokowe, oprócz podwyższonej adhezji wykazują także obniżoną odporność na rozpuszczalniki organiczne np. aceton. Właściwości te sprawiają, że mogą one zostać łatwo usunięte, w porównaniu do innych lakierów o wysokiej adhezji, które są wysoce chemo odporne i usuwa się je mechanicznie.

Sposób według wynalazku przedstawiony został w przykładach wykonania. Udział wszystkich monomerów i oligomerów wynosi 100%, natomiast dodatek fotoinicjatora odnosi się do 100 cz. wagowych sumy pozostałych komponentów.

#### **Przykład I**

W znajdującym się w łaźni wodnej reaktorze szklanym zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne, termometr oraz kapilarę szklaną dostarczającą azot umieszcza się mieszaninę monomerów wraz z fotoinicjatorem, tj. 6 g monofunkcyjnego uretanoakrylanu Genomer 1122, Rahn, Szwajcaria (60% wag.), 4 g metakrylanu hydroksypropylu (40% wag.) oraz 0,01 g tlenku acylofosfiny jako fotoinicjatora (Lucrin TPOL, BASF, Niemcy) (0,1% wag.). Przed procesem naświetlenia nad mieszaniną składników przepuszcza się gaz obojętny przez 10 min. Po tym czasie rozpoczyna się naświetlanie mieszaniny reakcyjnej za pomocą źródła promieniowania UV-A, tj. punktowej lampy Honle VG UVAHAND 250 GS; natężenie promieniowania wynosi 15 mW/cm<sup>2</sup>, a czas naświetlania 3 minuty. Proces prowadzono w temperaturze pokojowej. Tak otrzymany roztwór kopolimeru uretanoakrylanowego, zawiera 50% wag. nieprzereagowanych monomerów. Do 10 g (100% wag.) tak otrzymanego składnika uretanoakrylanowego dodawano następnie 0,5 g (5% wag.)  $\alpha$ -hydroksyalkilofenonu jako fotoinicjatora rodnikowego (OmniRad 184, IGM Resins). Uzyskaną w ten sposób kompozycję powłokową aplikowano za pomocą aplikatora szczelinowego na podłoże szklane (uzyskując grubość powłoki ok. 90  $\mu$ m) w celu utwardzenia za pomocą średniociśnieniowej lampy UV. Utwardzanie prowadzono przy dawce promieniowania UV wynoszącej 1200 mJ/cm<sup>2</sup> przez 12 s. Adhezja, mierzona metodą odrywową „pull-off” według normy ASTM D4541/D7234, wynosiła 4 MPa, a połysk – według normy ASTM D523 – wynosił 163 GU. Powłokę dało się łatwo usunąć poprzez rozpuszczenie w acetonie.

#### **Przykład II**

W znajdującym się w łaźni wodnej reaktorze szklanym zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne, termometr, kapilarę szklaną dostarczającą azot umieszcza się mieszaninę monomerów wraz z fotoinicjatorem, tj. 9 g monofunkcyjnego uretanoakrylanu Ebecryl 1040, Rahn, Szwajcaria) (90% wag.), 1 g metakrylanu hydroksybutylu (10% wag.) oraz 0,03 g  $\alpha$ -hydroksyalkilofenonu Irgacure 127 (BASF, Niemcy) jako fotoinicjatora (3 wag.). Przed procesem naświetlenia nad mieszaniną składników przepuszczano gaz obojętny przez 10 min. Po tym czasie rozpoczyna się naświetlanie mieszaniny reakcyjnej za pomocą źródła promieniowania UV-A, tj. punktowej lampy Honle VG UVAHAND 250 GS; natężenie promieniowania 10 mW/cm<sup>2</sup>, czas naświetlania 1 minuta. Proces prowadzono w temperaturze pokojowej. Tak otrzymany roztwór kopolimeru uretanoakrylanowego zawiera 60% wag. nieprzereagowanych monomerów. Do 10 g tak otrzymanego składnika uretanoakrylanowego dodawano 0,75 g (7,5% wag.) tlenku acylofosfiny jako fotoinicjatora rodnikowego (Irgacure 819, BASF). Uzyskaną w ten sposób kompozycję powłokową aplikowano za pomocą aplikatora szczelinowego na podłoże szklane (uzyskując grubość powłoki ok. 120  $\mu$ m) w celu utwardzenia za pomocą średniociśnieniowej lampy UV. Utwardzanie prowadzono przy dawce promieniowania UV wynoszącej 900 mJ/cm<sup>2</sup> przez 15 s. Adhezja wynosiła 5,3 MPa, a połysk 165 GU. Powłoka łatwo usuwa się przez traktowanie acetonem.

#### **Przykład III**

W znajdującym się w łaźni wodnej reaktorze szklanym zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne, termometr, kapilarę szklaną dostarczającą azot umieszcza się mieszaninę monomerów wraz z fotoinicjatorem, tj. 7 g monofunkcyjnego uretanoakrylanu Photomer 4185 (IGM) (70% wag.), 3 g metakrylanu hydroksyetylu (30% wag.) oraz 0,02 g benzylodimetyloketalu Irgacure 651 (BASF) jako fotoinicjatora (2% wag.). Przed procesem naświetlenia nad mieszaniną składników przepuszczano gaz obojętny

przez 10 min. Po tym czasie rozpoczynano naświetlanie mieszaniny reakcyjnej za pomocą źródła promieniowania UV-A, tj. punktowej lampy Honle VG UVAHAND 250 GS; natężenie promieniowania  $5 \text{ mW/cm}^2$ , czas naświetlania 5 minut. Proces prowadzono w temperaturze pokojowej. Tak otrzymany roztworu kopolimeru uretanoakrylanowego zawiera 40% wag. nieprzereagowanych monomerów. Do 10 g tak otrzymanego składnika uretanoakrylanowego dodawano następnie 0,1 g (1% wag.) tlenku acylofosfiny jako fotoinicjatora rodnikowego (Irgacure 819, BASF). Uzyskaną w ten sposób kompozycję powłokową aplikowano za pomocą aplikatora szczelinowego na podłoże szklane (uzyskując grubość powłoki ok.  $120 \mu\text{m}$ ) w celu utwardzenia za pomocą średniociśnieniowej lampy UV. Utwardzanie prowadzono przy dawce promieniowania UV wynoszącej  $900 \text{ mJ/cm}^2$  przez 18 s. Adhezja wynosiła  $3,75 \text{ MPa}$ , a połysk 164 GU. Powłoka łatwo usuwa się przez traktowanie acetonem.

#### Przykład IV

W znajdującym się w łaźni wodnej reaktorze szklanym zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne, termometr, kapilarę szklaną dostarczającą azot umieszcza się mieszaninę monomerów wraz z fotoinicjatorem, tj. 6 g monofunkcyjnego uretanoakrylanu Genomer 1122 (Rhan, Szwajcaria) (60% wag.), 4 g metakrylanu hydroksypropylu oraz 0,05  $\alpha$ -hydroksyalkilofenonu Irgacure 2022 (BASF) jako fotoinicjatora (0,1% wag.). Przed procesem naświetlenia nad mieszaniną składników przepuszczano gaz obojętny przez 10 minut. Po tym czasie rozpoczynano naświetlanie mieszaniny reakcyjnej za pomocą źródła promieniowania UV-A, tj. punktowej lampy Honle VG UVAHAND 250 GS; natężenie promieniowania  $10 \text{ mW/cm}^2$ , czas naświetlania 10 min. Proces prowadzono w temperaturze pokojowej. Tak otrzymany roztworu kopolimeru uretanoakrylanowego zawiera 70% wag. nieprzereagowanych monomerów. Do 10 g tak otrzymanego składnika uretanoakrylanowego dodawano następnie 0,2 g (2% wag.) tlenku acylofosfiny jako fotoinicjatora rodnikowego (Irgacure 2100, BASF). Uzyskaną w ten sposób kompozycję powłokową aplikowano za pomocą aplikatora szczelinowego na podłoże szklane (uzyskując grubość powłoki ok.  $90 \mu\text{m}$ ) w celu utwardzenia za pomocą średniociśnieniowej lampy UV. Utwardzanie prowadzono przy dawce promieniowania UV wynoszącej  $1200 \text{ mJ/cm}^2$  przez 12 s. Adhezja wynosiła  $4,75 \text{ MPa}$ , a połysk 166 GU. Powłoka łatwo usuwa się przez traktowanie acetonem.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania fotoreaktywnej uretanoakrylanowej kompozycji do otrzymywania powłok o zwiększonej adhezji, **znamienny tym**, że monofunkcyjny alifatyczny uretanoakrylan w ilości od 60 do 90% wagowej miesza się z metakrylanem hydroksyalkilowym w ilości od 10 do 40% wagowej oraz fotoinicjatorem rodnikowym w ilości od 0,1 do 3% wagowej, poddaje się procesowi fotopolimeryzacji i do tak otrzymanego roztworu kopolimeru uretanoakrylanowego dodaje się fotoinicjator rodnikowy w ilości od 1 do 7,5% wagowej.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako metakrylan hydroksyalkilowy stosuje się alifatyczne hydroksylowe estry kwasu metakrylowego o długości łańcucha węglowego od 2 do 5 atomów węgla, to jest metakrylan hydroksypropylu, metakrylan hydroksybutylu, metakrylan hydroksyetylu.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako fotoinicjatory rodnikowe stosuje się pochodne benzoiny, benzyloketale,  $\alpha$ -hydroksyalkilofenony oraz tlenki acylofosfiny.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako źródło promieniowania stosuje się lampy emitujące promieniowanie z zakresu UV-A o długości fali od 310–380 nm.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję fotopolimeryzacji prowadzi się w obecności gazu obojętnego, w czasie od 1–10 minut do momentu uzyskania konwersji monomerów w zakresie 40–60% wagowej i lepkości mieszaniny poreakcyjnej  $20\div 50 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ .
6. Sposób wytwarzania powłoki polegający na naniesieniu na podłoże uretanoakrylanowej kompozycji i fotoutwardzaniu, **znamienny tym**, że stosuje się kompozycję otrzymaną według zastrz. 1–6.