

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 441983 A1

(12)

Opis zgłoszeniowy wynalazku (z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: **441983**

(22) Data zgłoszenia: **2022.08.08**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.02.12 BUP 7/2024**

(51) MKP:

C09D 4/02 (2006.01)

C09D 11/02 (2014.01)

C09D 129/10 (2006.01)

C09D 129/12 (2006.01)

(71) Zgłaszający:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ
- INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁÓW
POLIMEROWYCH I BARWNIKÓW, Toruń, PL**

(72) Twórca(-y):

**BARTOSZ KOPYCIŃSKI, Mikołów, PL
EWA LANGER, Orzesze, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Jan Michalak, Toruń, PL

(54) Tytuł:

Niskomigracyjna kompozycja powłokowa utwardzana promieniowaniem UV i zastosowanie kompozycji powłokowej

(57) Skróć opisu:

Przedmiotem zgłoszenia jest niskomigracyjna kompozycja powłokowa utwardzana promieniowaniem UV charakteryzująca się tym, że kompozycję otrzymuje się dwuetapowo, w pierwszym etapie sporządzana jest mieszanina ketonu aromatycznego w ilości od 2% do 7% wagowych, najkorzystniej w ilości od 3% do 3,5% wagowych i pochodnej aminobenzoesanu w ilości od 2% do 7% wagowych, najkorzystniej w ilości od 1,5% do 2% wagowych, obligatoryjnie zmieszanych w stosunku wagowym 1:0,66 i rozprowadzonych w glikolu propylenowym stanowiącym od 8% do 12% wagowych kompozycji, zaś w drugim etapie dodawane są pozostałe składniki receptury obejmujące oligomery, jako mieszaninę akrylanu polieteru modyfikowanego aminą w ilości od 64% do 79% wagowych z oligomerycznym blokerem inhibicji tlenowej w ilości od 5% do 20% wagowych zmieszane w stosunku wagowym 1:0,28, sumarycznie w ilości od 80% do 87% wagowych, jak również wprowadzane są środki pomocnicze takie jak polidimetylosiloksan modyfikowany polieterem, jako reduktor napięcia powierzchniowego, korzystnie w ilości od 0,05% do 0,5% wagowych oraz inhibitor polimeryzacji w estrze kwasu akrylowego w ilości do 2% wagowych, najkorzystniej od 0,5% do 0,6% wagowych. Przedmiotem zgłoszenia jest również, zastosowanie powyższej niskomigracyjnej kompozycji powłokowej utwardzanej promieniowaniem UV do uszlachetniającego i zabezpieczającego powlekania sztywnych i miękkich opakowań papierowych.

Niskomigracyjna kompozycja powłokowa utwardzana promieniowaniem UV i zastosowanie kompozycji powłokowej

Przedmiotem wynalazku jest niskomigracyjna kompozycja powłokowa utwardzana promieniowaniem UV i zastosowanie kompozycji powłokowej, zwłaszcza do powlekania opakowań papierowych.

Lakiery utwardzane promieniowaniem UV stanowią interesującą alternatywę dla tradycyjnie stosowanych rozwiązań powłokowych. Pozbawione lotnych związków organicznych, szybko schnące, konstituowane w kompaktowych urządzeniach, doskonale wpisują się w koncepcję tzw. Zielonej Chemii. Wysoka zawartość części stałych w formułach UV umożliwia aplikację powłok o niewielkiej grubości, które w zależności od przeznaczenia, mogą być nanoszone na szeroką gamę powierzchni. Na ich atrakcyjność przekłada się również maksymalna wydajność procesu, wynikająca bezpośrednio z bezodpadowego charakteru tej technologii.

Jednym z kluczowych obszarów aplikacyjnych lakierów światłoutwardzalnych jest branża opakowań. Przez wzgląd na szereg korzyści płynących ze stosowania lakierów UV, ich znaczenie oraz udział w rynku stale rosną. Coraz częściej światłoutwardzalne systemy powłokowe znajdują użycie w procesach pakowania żywności i leków, co z uwagi na zjawisko migracji oraz obecność monomeru reszkowego, może budzić uzasadnione obawy. Potwierdzono przypadki skażenia żywności związane z przedostawaniem się fotoinicjatorów z powierzchni opakowań do ich wnętrza. Na intensywność migracji wpływ mają nie tylko charakter chemiczny użytych komponentów, ale również szybkość i stopień utwardzenia powłoki oraz jej odporność na zużycie trybologiczne. Zgodnie z aktualnym stanem wiedzy, możliwe jest jedynie ograniczenie negatywnego oddziaływania lakierów UV na kondycję zdrowotną użytkowników, co można osiągnąć poprzez odpowiedni dobór ilościowy i jakościowy składników kompozycji, zwłaszcza związków pełniących rolę monomerów oraz fotoinicjatorów. Selekcjonowanie poszczególnych surowców wchodzących w skład kompozycji powłokowych tego rodzaju jest regulowane m.in. zapisami szwajcarskiego

rozporządzenia w sprawie materiałów i wyrobów do kontaktu ze środkami spożywczymi *List of permitted substances for the production of packaging inks, and related requirements* oraz wytycznymi dokumentu *Nestlé Guidance Note on Packaging Inks*.

Znane są przykłady niskomigracyjnych kompozycji powłokowych utwardzanych promieniowaniem UV przeznaczonych do uszlachetniającego i zabezpieczającego powlekania opakowań papierowych.

W opisie zgłoszeniowym CN104650646 (A) przedstawiono kompozycję niskomigracyjnego tuszu fleksograficznego zawierającą od 15 do 30% wagowych akrylanu poliestrowego o funkcyjności między 4 a 10, od 10 do 20% wagowych akrylanu epoksydowego, od 10 do 20% wagowych monomeru z grupą alkoksylową lub trzeciorzędową grupą aminową, od 5 do 10% wagowych fotoinicjatora np. pochodnej benzofenonu lub tioksantonu, do 5% wagowych akrylanowego promotora adhezji modyfikowanego kwasem fosforowym, od 15 do 50% wagowych pigmentu oraz do 5% wagowych środków pomocniczych. Kompozycja według wynalazku jest łatwa w przygotowaniu i charakteryzuje się niskim stopniem migracji oraz umiarkowaną lepkością, dzięki czemu nadaje się do aplikacji w druku maszynowym opakowań leków i żywności.

Z opisu zgłoszeniowego CN111548672 (A) znana jest kompozycja przyjaznego dla środowiska, niskomigracyjnego tuszu o podwyższonej odporności na ścieranie, która według wynalazku zawiera od 50 do 60% masowych żywicy akrylowej modyfikowanej kalafonią fumarowaną, akrylan epoksydowy modyfikowany kalafonią oraz monomer akrylowy zmieszane w stosunku masowym od 3:5:0,5 do 5:5:1, od 5 do 13% masowych trudnościeralnego wypełniacza w postaci nanometrycznej krzemionki i tlenku glinu w stosunku masowym od 1:3 do 1:5, od 3 do 5% masowych fotoinicjatora np. na bazie piperazyny lub benzofenonu, od 1 do 3% masowych mieszaniny soli kwasów tłuszczowych, aminy tłuszczowej lub aminy modyfikowanej przyspieszających schnięcie, od 0,5 do 1% masowych silanowego promotora adhezji oraz od 1 do 3% masowych pozostałych środków pomocniczych. Składniki kompozycji według wynalazku wraz z odpowiednio dobranymi pigmentami mineralnymi lub syntetycznymi pigmentami nieorganicznymi rozproszają się ultradźwiękowo w wodzie dejonizowanej, kolejno rozdrabnia ucierając przy użyciu dedykowanego sprzętu.

W opisie patentowym EP2848659 (B1) ujawniono zestaw przezroczystych lub barwnych kompozycji tuszy o lepkości nieprzekraczającej 50 mPas w 25°C przeznaczonych do nadruku opakowań żywności, które zawierają do 4% masowych fotoinicjatora w postaci tlenku bisacylofosfiny w specyficznej kombinacji z tioksantonem w ilości od 5 do 20% masowych, trzeciorzędowymi współinicjatorami aminowymi np. pochodnymi benzoesanu etylu i

trimetylopropanu, monomerem na bazie metakrylanu winylu oraz środkami pomocniczymi. Kompozycje powłokowe według wynalazku utwardza się promieniowaniem UV na drodze łańcuchowej polimeryzacji kationowej lub korzystniej, polimeryzacji wolnorodnikowej i stosuje jako warstwę nawierzchniową bądź podkładową.

Ponadto w opisie zgłoszenia międzynarodowego WO2014126720 (A1) / opisie patentowym EP2956488 (B1) przedstawiono niskomigracyjne kompozycje powłokowe otrzymane z zastosowaniem dwu- lub trójfunkcyjnych fotoinicjatorów takich jak tlenek bisfosfiny, hydroksyketony oraz ich kombinacje, o udziale 6, 8 lub 10% masowych, z których co najmniej 40% masowych posiada masę cząsteczkową mniejszą niż 500 amu. Rzeczne kompozycje powłokowe odznaczają się lepkością nieprzekraczającą 12 mPas w 50°C, co wynika z zastosowania głównie dwufunkcyjnych monomerów np. diakrylanu glikolu dipropylenowego (DPGDA). Kompozycje powłokowe według wynalazku nie powodują zanieczyszczenia opakowanej żywności na poziomie przekraczającym limit migracji specyficznej, są utwardzane na drodze polimeryzacji wolnorodnikowej i nie wymagają stosowania akrylanów o funkcyjności większej niż 3 dla zapewnienia niskiego poziomu migracji.

Celem wynalazku jest opracowanie niskomigracyjnej kompozycji powłokowej utwardzanej promieniowaniem UV, przeznaczonej do uszlachetniającego i zabezpieczającego powlekania sztywnych i miękkich opakowań papierowych.

Niskomigracyjna kompozycja powłokowa utwardzana promieniowaniem UV według wynalazku charakteryzuje się tym, że jest otrzymywana dwuetapowo, w pierwszym etapie jest sporządzana mieszanina ketonu aromatycznego w ilości od 2 do 7% wagowych, najkorzystniej w ilości od 3 do 3,5% wagowych i pochodnej aminobenzoenu w ilości od 2 do 7% wagowych, najkorzystniej w ilości od 1,5 do 2% wagowych, obligatoryjnie zmieszanych w stosunku wagowym 1:0,66 i rozproszonych w glikolu propylenowym stanowiącym od 8 do 12% wagowych kompozycji, zaś w drugim etapie dodawane są pozostałe składniki receptury obejmujące oligomery, jako mieszaninę akrylanu polieteru modyfikowanego aminą w ilości od 64 do 79% wagowych z oligomerycznym blokerem inhibicji tlenowej w ilości od 5 do 20% wagowych zmieszane w stosunku wagowym 1:0,28, sumarycznie w ilości od 80 do 87% wagowych, jak również wprowadzane są środki pomocnicze takie jak polidimetylosiloksan modyfikowany polieterem, jako reduktor napięcia powierzchniowego korzystnie w ilości od 0,05 do 0,5% wagowych oraz inhibitor polimeryzacji w estrze kwasu akrylowego w ilości do 2% wagowych, najkorzystniej od 0,5 do 0,6% wagowych.

Przedmiotem wynalazku jest również zastosowanie niskomigracyjnej kompozycji powłokowej utwardzanej promieniowaniem UV określonej w zastrz. 1 do uszlachetniającego i zabezpieczającego powlekania sztywnych i miękkich opakowań papierowych.

Kompozycja powłokowa według wynalazku posiada doskonałą adhezję do papieru o dowolnej sztywności dzięki czemu może być stosowana w charakterze lakieru OVP (ang. Overprint Varnishes) pełniącego funkcje zabezpieczające, uszlachetniające bądź zdobnicze opakowań wykonanych z papieru powlekanego, niepowlekanego, syntetycznego i ozdobnego – w tym barwionego, o dowolnej klasie, lecz o gramaturze nie mniejszej niż 25 g/m².

Kompozycja powłokowa będąca przedmiotem wynalazku jest wolna od klasycznie stosowanych monomerów, taki jak np. triakrylan trimetylopropanu (TMPTA) czy akrylan izobornylu (IBOA), w zastępstwie których użyto glikol propylenowy. Nietoksyczny i ekologiczny, pochodzący z produkcji biodiesla, stanowi zieloną alternatywę dla wspomnianych surowców. Włączenie glikolu propylenowego w skład receptury niniejszej kompozycji determinuje wysoką elastyczność utwardzonej powłoki oraz ogranicza niedogodności związane ze szkodliwością nieprzereagowanego monomeru.

W kompozycji powłokowej według wynalazku ujęto żywicę pomocniczą w postaci oligomerycznego blokera inhibicji tlenowej, takiego jak EBECRYL® LED 03 bądź EBECRYL® LED 04 firmy Allnex, który odpowiada za wysoki stopień utwardzenia powierzchniowego powłoki i zabezpieczenie jej przed zarysowaniem bez konieczności stosowania napelnaczy lub środków pomocniczych. Nadto formuła kompozycji obejmuje użycie fotoinicjatora GENOCURE* FMP firmy Rahn, który nie jest klasyfikowany jako substancja CMR (z ang. Carcinogenic, Mutagenic, Reprotoxic) o działaniu rakotwórczym, mutagennym lub toksycznym dla rozrodczości, oraz synergetyka GENOPOL* AB-2 firmy Rahn, o niskim potencjale migracyjnym, stosowanego w zastępstwie standardowych aminobenzoesanów. Niska zawartość lotnych związków organicznych oraz wolnej aminy monomerycznej w składnikach kompozycji ogranicza jej szkodliwość dla środowiska, zmniejszając także ryzyko uczulenia.

Kompozycja powłokowa według wynalazku wymaga utwardzania promieniowaniem UV, co przy stosowaniu lamp o mocy 100 W/cm odpowiada czasowi ekspozycji wynoszącemu korzystnie od 15 do 30 sekund. Po spolimeryzowaniu jest ona transparentna, odznacza się wysokim połyskiem, niską palnością i zadowalającą odpornością chemiczną.

Do otrzymania kompozycji powłokowej będącej przedmiotem wynalazku stosuje się typową aparaturę wykorzystywaną w przemyśle wyrobów lakierowych tj. młyn typu attritor oraz mieszadło szybkoobrotowe o dostosowanych parametrach użytkowych. Ciekłą formułę

nakłada się na wysuszone i pozbawione luźno związanych cząstek podłoże papierowe w procesie druku cyfrowego, offsetowego lub za pomocą natrysku hydrodynamicznego.

Powyższa specyfikacja kompozycji powłokowej według zgłoszenia czyni ją odpowiednią także do tzw. wrażliwych zastosowań, takich jak m. in. pośredni kontakt z żywnością czy lekami.

Przedmiot wynalazku objaśniono poniższym przykładem realizacji nie ograniczając jego zakresu.

Przykład. I

Rodzaj surowca	Ilość, kg/100 kg
Akrylan polieteru modyfikowany aminą	65,35
Oligomeryczny bloker inhibicji tlenowej	18,65
Glikol propylenowy	10,06
Keton aromatyczny	3,00
Pochodna aminobenzoesanu	2,00
Polidimetylosiloksan modyfikowany polieterem	0,41
Inhibitor polimeryzacji w estrze kwasu akrylowego	0,53
	$\Sigma = 100$

Tak wytworzona niskomigracyjna kompozycja powłokowa utwardzana promieniowaniem UV jest używana do uszlachetniającego i zabezpieczającego powlekania opakowań papierowych.

Wynalazek przedstawiono jako przykładową możliwość jego realizacji, jednakże obejmuje on także wszelkie odmiany i modyfikacje mieszczące się w ramach niezależnego zastrzeżenia patentowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Niskomigracyjna kompozycja powłokowa utwardzana promieniowaniem UV **znamienna tym**, że kompozycję otrzymuje się dwuetapowo, w pierwszym etapie sporządzana jest mieszanina ketonu aromatycznego w ilości od 2 do 7% wagowych, najkorzystniej w ilości od 3 do 3,5% wagowych i pochodnej aminobenzoesu w ilości od 2 do 7% wagowych, najkorzystniej w ilości od 1,5 do 2% wagowych, obligatoryjnie zmieszanych w stosunku wagowym 1:0,66 i rozprowadzonych w glikolu propylenowym stanowiącym od 8 do 12% wagowych kompozycji, zaś w drugim etapie dodawane są pozostałe składniki receptury obejmujące oligomery, jako mieszaninę akrylanu polieteru modyfikowanego aminą w ilości od 64 do 79% wagowych z oligomerycznym blokerem inhibicji tlenowej w ilości od 5 do 20% wagowych zmieszane w stosunku wagowym 1:0,28, sumarycznie w ilości od 80 do 87% wagowych, jak również wprowadzane są środki pomocnicze takie jak polidimetylosiloksan modyfikowany polieterem, jako reduktor napięcia powierzchniowego korzystnie w ilości od 0,05 do 0,5% wagowych oraz inhibitor polimeryzacji w estrze kwasu akrylowego w ilości do 2% wagowych, najkorzystniej od 0,5 do 0,6% wagowych.
2. Zastosowanie niskomigracyjnej kompozycji powłokowej utwardzanej promieniowaniem UV określonej w zastrz. 1 do uszlachetniającego i zabezpieczającego powlekania sztywnych i miękkich opakowań papierowych.



URZĄD PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

al. Niepodległości 188/192
00-950 Warszawa, skr. poczt. 203
tel.: (+48) 22 579 05 55 | fax: (+48) 22 579 00 01
e-mail: kontakt@uprp.gov.pl | www.uprp.gov.pl

SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI ZGŁOSZENIA NR P.441983

Klasyfikacja zgłoszenia IPC: C09D4/02 (2006.01), C09D11/02(2014.01), C09D129/10(2006.01), C09D129/12(2006.01)		
klasyfikacja CPC: C09D11/02, C09D129/10, C09D129/12		
Poszukiwanie prowadzone w klasach: C09D,		
Bazy komputerowe w których prowadzono poszukiwania: epoquenet, polskie bazy danych, espacenet, depatisnet,		
Kategoria Dokumentu	Dokumenty – z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
Y	CN103429680A (ALLNEX BELGIUM SA, 04.12.2013r., opis)	1-2
Y	JP2001294605A (TOAGOSEI CO LTD, 23.10.2001r., opis [0056], [0057])	1-2
Y	JP2013082833A (NISSHA PRINTING, 09.05.2013r., opis)	1-2
Y	EP3580286A1 (BASF SE [DE], 18.12.2019r.), opis str 6, wiersz 29)	1-2
A – dokument określający ogólny stan techniki, który nie jest uważany za posiadający szczególne znaczenie, E – dokument stanowiący wcześniejsze zgłoszenie lub patent, ale opublikowany w lub po dacie zgłoszenia, L – dokument, który może poddawać w wątpliwość zastrzegane pierwszeństwo(-wa), lub przytoczony w celu ustalenia daty publikacji innego cytowanego dokumentu lub z innego szczególnego powodu, O – dokument odnoszący się do ujawnienia ustnego przez zastosowanie, wystawienie lub ujawnienie w inny sposób, P – dokument opublikowany przed datą zgłoszenia, ale później niż zastrzegana data pierwszeństwa, T – dokument późniejszy, opublikowany po dacie zgłoszenia lub w dacie pierwszeństwa i niebędący w konflikcie ze zgłoszeniem, ale cytowany w celu zrozumienia zasad lub teorii leżących u podstaw wynalazku, X – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za nowy lub nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument brany jest pod uwagę samodzielnie, Y – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument zostanie połączony z jednym lub kilkoma tego typu dokumentami, a takie połączenie będzie oczywiste dla znawcy, & – dokument należący do tej samej rodziny patentowej.		

Sprawozdanie wykonał: Marina Sienkiewicz data 27.10.2022r.

podpisano kwalifikowanym podpisem elektronicznym/

Pismo wydane w formie dokumentu elektronicznego

Uwagi do zgłoszenia	
Sprawozdanie zostało wykonane w oparciu o informacje zawarte w opisie z dnia 08.08.2022r., ponieważ zgłoszenie nie jest ujawnione w stopniu umożliwiającą jego realizację.	