

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 246399 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **441983**

(22) Data zgłoszenia: **2022.08.08**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.02.12 BUP 07/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.01.20 WUP 03/2025**

(51) MKP:

C09D 4/02 (2006.01)

C09D 11/02 (2014.01)

C09D 129/10 (2006.01)

C09D 129/12 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(-y) wynalazku:

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

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Jan Michałak, Toruń, PL

(54) Tytuł:

**Niskomigracyjna kompozycja powłokowa utwardzana promieniowaniem UV i zastosowanie
kompozycji powłokowej**

PL 246399 B1

Opis wynalazku

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, szybkoschnące, konstytuowane 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 наносzone 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 resztkowego, 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 CN 104650646 (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 CN 111548672 (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 rozprawdza się ultradźwiękowo w wodzie dejonizowanej, kolejno rozdrabnia ucierając przy użyciu dedykowanego sprzętu.

W opisie patentowym EP 2848659 (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 WO 2014126720 (A1) / opisie patentowym EP 2956488 (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. Rzeczone kompozycje powłokowe odznaczają się lekkością 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 zawiera mieszaninę ketonu aromatycznego (1-(9,9-dibutylo-9H-fluoren-2-yl)-2-metylo-2-(morfolin-4-yl)propan-1-onu) w ilości od 2 do 7% wagowych, najkorzystniej w ilości od 3 do 3,5% wagowych oraz pochodnej aminobenzoesu o masie cząsteczkowej 900 g/mol i maksimum absorpcji przy 310 nm w ilości od 2 do 7% wagowych, najkorzystniej w ilości od 1,5 do 2% wagowych, obowiązkowo zmieszanych w stosunku wagowym 1:0,66 i rozprowadzonych w glikolu propylenowym stanowiącym od 8 do 12% wagowych kompozycji, nadto zawiera mieszaninę akrylanu polieteru modyfikowanego aminą o lepkości w zakresie 450–550 mPas, teoretycznej funkcjonalności równej 3,5 w ilości od 64 do 79% wagowych z akrylanem polieteru modyfikowanego aminą o lepkości w zakresie 450–17500 mPas, teoretycznej funkcjonalności w zakresie od 2 do 6 i zawartości azotu od 2,7–4,5%, pełniącego rolę oligomerycznego blokera inhibicji tlenowej w ilości od 5 do 20% wagowych zmieszane w stosunku wagowym 1:0,28, sumarycznie w ilości od 80 do 87% wagowych, ponadto zawiera środki pomocnicze takie jak polidimetylosiloksan modyfikowany polieterem o gęstości równej 1,02 g/cm³, jako reduktor napięcia powierzchniowego korzystnie w ilości od 0,05 do 0,5% wagowych i inhibitor polimeryzacji w estrze kwasu akrylowego o lepkości w zakresie 1000–3000 mPas, liczbie kwasowej ≤ 17 mg KOH/g, gęstości równej 1,13 g/cm³ w ilości do 2% wagowych, najkorzystniej od 0,5 do 0,6% wagowych.

Przedmiotem wynalazku jest również zastosowanie niskomigracyjnej kompozycji powłokowej utwardzanej promieniowaniem UV 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 mechaniczne, szybkoobrotowe w zakresie od 300 do 1000 obr./min. w temperaturze $23 \pm 2^\circ\text{C}$, przy ciśnieniu atmosferycznym. Mieszanie prowadzi się do uzyskania jednorodnego lakieru.

Przedmiotem wynalazku jest również zastosowanie niskomigracyjnej kompozycji. 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 przedstawiono w przykładzie realizacji nie ograniczając jego zakresu.

Przykład

Rodzaj surowca	Ilość, kg/100 kg
Akrylan polieteru modyfikowany aminą o lepkości w zakresie 450-550 mPas, teoretycznej funkcjonalności równej 3,5	65,35
Akrylan polieteru modyfikowany aminą o lepkości w zakresie 450 - 17500 mPas, teoretycznej funkcjonalności w zakresie od 2 do 6 i zawartości azotu od 2,7 - 4,5%	18,65
Glikol propylenowy	10,06
Keton aromatyczny 1-(9,9-dibutylo-9H-fluoren-2-ylo)-2-metylo-2-(morfolin-4-ylo)propan-1-on	3,00
Pochodna aminobenzoesanu o masie cząsteczkowej 900 g/mol i maksimum absorpcji przy 310 nm.	2,00
Polidimetylosiloksan modyfikowany polieterem o gęstości równej $1,02 \text{ g/cm}^3$	0,41
Inhibitor polimeryzacji w estrze kwasu akrylowego o lepkości w zakresie 1000 – 3000 mPas, liczbie kwasowej $\leq 17 \text{ mg KOH/g}$, gęstości równej $1,13 \text{ g/cm}^3$	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 zawiera mieszaninę ketonu aromatycznego (1-(9,9-dibutylo-9H-fluoren-2-ylo)-2-metylo-2-(morfolin-4-ylo)propan-1-onu) w ilości od 2 do 7% wagowych, najkorzystniej w ilości od 3 do

3,5% wagowych oraz pochodnej aminobenzoesu o masie cząsteczkowej 900 g/mol i maksimum absorpcji przy 310 nm 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, nadto zawiera mieszaninę akrylanu polieteru modyfikowanego aminą o lepkości w zakresie 450–550 mPas, teoretycznej funkcjonalności równej 3,5 w ilości od 64 do 79% wagowych z akrylanem polieteru modyfikowanego aminą o lepkości w zakresie 450–17500 mPas, teoretycznej funkcjonalności w zakresie od 2 do 6 i zawartości azotu od 2,7–4,5%, pełniącego rolę oligomerycznego blokera inhibicji tlenowej w ilości od 5 do 20% wagowych zmieszane w stosunku wagowym 1:0,28, sumarycznie w ilości od 80 do 87% wagowych, ponadto zawiera środki: pomocnicze takie jak polidimetylosiloksan modyfikowany polieterem o gęstości równej 1,02 g/cm³, jako reduktor napięcia powierzchniowego korzystnie w ilości od 0,05 do 0,5% wagowych i inhibitor polimeryzacji w estrze kwasu akrylowego o lepkości w zakresie 1000–3000 mPas, liczbie kwasowej ≤ 17 mg KOH/g, gęstości równej 1,13 g/cm³ 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.