

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **235626**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **416934**

(22) Data zgłoszenia: **22.04.2016**

(51) Int.Cl.

C09D 163/00 (2006.01)

C09D 4/02 (2006.01)

(54)

Kompozycja powłokowa utwardzana promieniowaniem UV

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

23.10.2017 BUP 22/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

21.09.2020 WUP 14/20

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**EWA LANGER, Orzesze, PL
HELENA KUCZYŃSKA, Gliwice, PL
AGNIESZKA WOŹNICZKA, Przyszowice, PL
KRZYSZTOF BORTEL, Mikołów, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Jan Michalak

PL 235626 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest pigmentowana kompozycja powłokowa utwardzana promieniowaniem UV przeznaczona do nakładania na podłoża szklane i ceramiczne metodą sitodruku.

Kompozycje powłokowe utwardzane promieniowaniem UV do dekoracji szkła są obecnie coraz częściej stosowane w miejsce farb ceramicznych. Zaletą ich jest przede wszystkim wyeliminowanie stosowanych w farbách ceramicznych metali ciężkich jak również skrócenie czasu utwardzania powłok do kilku sekund, bez konieczności stosowania podwyższonej temperatury, co pozwala na obniżenie kosztów procesu dekorowania szkła. Dostępne obecnie na rynku farby utwardzane promieniowaniem UV stosowane są na podłoża po wcześniejszej obróbce wstępnej np. płomieniowej. Po procesie zadrukowania konieczne jest dotwardzanie powłok w temperaturze np. 140–200°C przez określony czas.

Stosowanie farby według wynalazku pozwala na uniknięcie etapów związanych ze wstępną obróbką szkła i następnie z procesem dotwardzania w podwyższonej temperaturze, co umożliwia obniżenie kosztów procesu dekorowania szkła.

Z opisu patentowego EP 1806327 znane są farby i lakiery utwardzane promieniowaniem UV stosowane do drukowania przedmiotów szklanych i ceramicznych, w których jako składnik spoiwa stosowana jest żywica epoksydowa na bazie bisfenolu A, a w ich recepturze przynajmniej jedna substancja jest woskiem.

W opisie WO 90/06336 przedstawiono sposób drukowania powierzchni ze szkła z zastosowaniem farby, której składnikiem spoiwa jest żywica epoksydowa na bazie bisfenolu A z ewentualnym udziałem promotora adhezji. Powłoki po usieciowaniu za pomocą promieniowania UV są następnie poddawane wygrzewaniu w temperaturze od 150 do 200°C.

Opis patentowy US 5656336 ujawnia farbę utwardzaną promieniowaniem UV do drukowania powierzchni szklanych, w których spoiwo stanowiła mieszanina żywic epoksydowych na bazie bisfenolu A.

Znane są także z opisu patentowego US 6500877 farby utwardzane UV, w których spoiwo stanowią alifatyczne uretanowane akrylany o zróżnicowanej masie cząsteczkowej i funkcyjności stosowane pojedynczo lub w mieszaninach.

Kompozycja powłokowa utwardzana promieniowaniem UV według wynalazku wytwarzana jest dwuetapowo. W pierwszym etapie sporządza się pastę pigmentową zawierającą monomer akrylowy lub korzystniej mieszaninę monomerów akrylowych, takich jak: diakrylan 1,6-heksanodiolu (HDDA), diakrylan glikolu dipropylenowego (DPGDA), triakrylan trimetylopropanu (TMPTA) w ilości od 50 do 80%, wagowych, najkorzystniej od 60 do 75% wagowych; pigment organiczny lub nieorganiczny taki jak ftalocyjanina miedziowa, pigment chinakrydonowy, diarylidowy, sadza, biel tytanowa, pigmenty z efektem metalicznym, perłowym i interferencyjnym w ilości od 20 do 40% wagowych; środek dyspersyjny i ewentualnie środek odpowietrzający oraz promotory adhezji. W drugim etapie dodawane są wszystkie pozostałe składniki kompozycji takie jak spoiwo, którego głównym składnikiem jest modyfikowana żywica epoksyestrowa lub modyfikowana aromatyczna żywica epoksyestrowa nie zawierająca karboksylowych grup funkcyjnych w ilości od 10 do 60% wagowych, przy czym kompozycja zawierająca pigmenty nieorganiczne, zawiera od 10 do 20% wagowych żywicy epoksyestrowej, natomiast kompozycja zawierająca pigmenty organiczne zawiera od 40 do 60% wagowych; żywicę epoksyestrową oraz wypełniacze nieorganiczne takie jak: siarczan baru w ilości 2 do 6% wagowych, najkorzystniej 3,5 do 5% wagowych, glinokrzemian sodowy w ilości 1 do 5% wagowych, najkorzystniej 2,5 do 4% wagowych i krzemionki w ilości 2 do 6% wagowych, najkorzystniej 3,5 do 5% wagowych jak również środki pomocnicze, takie jak: dyspersja nanokrzemionki w monomerze akrylowym, akrylan na bazie silikonu, promotory adhezji, przy czym kompozycja zawiera fotoinicjatory i koinicjatory: obligatoryjnie etylo-4-dimetyloaminobenzo-*es*an oraz ewentualnie takie jak: tlenek fosfino-2,4,6-trójmetylobenzylodwufenyłu lub 2-hydroksy-2-metylo-1-fenyl-1-propanon albo 2-benzyl-2-dwumetyloamino-1-(4-morfolinofenyl)butano-1-on lub tlenek fosfino-bis(2,4,6-trójmetylobenzoylo)fenyłu w ilości od 5 do 20%, w zależności od zastosowanego pigmentu organicznego lub nieorganicznego, najkorzystniej 10 do 15% w przeliczeniu na 100% wagowych kompozycji.

Mieszanina monomerów akrylowych zawiera od 5 do 15% wagowych dyspersji nanokrzemionki w monomerze akrylowym zawierającym 50 do 90% wagowych diakrylanu 1,6-heksanodiolu, 5 do 30% wagowych diakrylanu glikolu dipropylenowego, 5 do 30% wagowych triakrylanu trimetylopropanu o stężeniu 50%.

Kompozycja zawiera od 0,1 do 1,0% wagowych, najkorzystniej 0,4 do 0,7% wagowych akrylanu na bazie silikonu jako środka odpieniającego oraz od 0,5 do 3% wagowych, najkorzystniej 0,8 do 1,2% wagowych polimerycznego, organicznego dodatku odpowietrzającego stanowiącego środek na bazie polimeru akrylowego i estru kwasu tłuszczowego.

Kompozycja zawiera dwa promotory adhezji, jednym z nich jest środek na bazie metakrylowego estru kwasu fosforowego w ilości od 2 do 4% wagowych, natomiast drugim jest środek na bazie alkoksylanu w ilości od 3 do 7% wagowych, najkorzystniej od 4,5 do 5,5% wagowych.

Nieoczekiwano stwierdzono, że odpowiedni dobór jakościowy i ilościowy poszczególnych składników kompozycji powłokowej utwardzanej promieniowaniem UV, a w szczególności bazy błonotwórczej, w tym monomerów; fotoinicjatorów i promotorów adhezji oraz odpowiednio wyselekcjonowany skład pigmentów i wypełniaczy pozwala na otrzymanie kompozycji powłokowej o doskonałej przyczepności do szkła bez konieczności obróbki wstępnej i dotwardzania w podwyższonej temperaturze.

Pigmentowe kompozycje powłokowe według wynalazku otrzymuje się dwuetapowo. W pierwszym etapie sporządza się pastę pigmentową zawierającą monomer akrylowy lub korzystniej mieszaninę monomerów akrylowych, pigment organiczny lub nieorganiczny, środek dyspergujący i w wybranych przypadkach odpowietrzający oraz stabilizator.

Pasta pigmentowa zawiera mieszaninę monomerów akrylowych, takich jak: diakrylan 1,6-heksanodiolu (HDDA), diakrylan glikolu dipropylenowego (DPGDA), triakrylan trimetylopropanu (TMPTA) w ilości od 50 do 80% wagowych, najkorzystniej od 60 do 75% wagowych, w zależności od stosowanego pigmentu. Najlepsze wyniki uzyskano stosując mieszaninę co najmniej dwóch, a najkorzystniej trzech monomerów akrylowych difunkcyjnych i trójfunkcyjnych. W pastach pigmentowych mogą być stosowane wszystkie dostępne na rynku pigmenty organiczne i nieorganiczne, w tym na przykład: ftalocyjanina miedziowa, pigment chinakrydonowy, diarylidowy, sadza, biel tytanowa. Stosowane mogą być również pigmenty z efektem metalicznym, perłowe i interferencyjne. Pigmenty w paście pigmentowej stosowane są w ilości od 20 do 40% wagowych w zależności od rodzaju pigmentu. Pasta pigmentowa zawiera oprócz pigmentu i monomerów, również polimeryczny środek dyspergujący, nie zawierający rozpuszczalników organicznych w ilości od 5 do 15% wagowych w przeliczeniu na pigment, a nawet do 40% wagowych w przypadku pasty pigmentowej zawierającej sadzę.

W drugim etapie otrzymywania kompozycji powłokowej według wynalazku dodawane są wszystkie pozostałe składniki farby, w tym spoiwo, pozostałe monomery akrylowe, wypełniacze, środki pomocnicze.

Głównym składnikiem spoiwa farby będącej przedmiotem wynalazku jest modyfikowana żywica epoksyestrowa nie zawierająca karboksylowych grup funkcyjnych, o funkcyjności równej 2, w ilości od 10 do 60% wagowych, przy czym w przypadku farb zawierających pigmenty nieorganiczne korzystne jest zastosowanie żywicy epoksyestrowej w ilości od 10 do 20% wagowych, natomiast w przypadku farb zawierających pigmenty organiczne od 40 do 60% wagowych. Jako spoiwo stosowane mogą być również inne modyfikowane, aromatyczne żywice epoksyestrowe. Żywica ta stosowana jest w postaci roztworu w odpowiednio dobranej mieszaninie monomerów akrylowych, takich jak: diakrylan 1,6-heksanodiolu (HDDA), diakrylan glikolu dipropylenowego (DPGDA), triakrylan trimetylopropanu (TMPTA), akrylan izobornylu (IBOA), akrylan 4-tertbutylocykloheksylu (TBCH). Szczególnie korzystnym rozwiązaniem jest stosowanie mieszaniny monomerów akrylowych zawierającej co najmniej dwa różne monomery akrylowe o zróżnicowanej funkcyjności. Bardzo dobre wyniki uzyskano stosując mieszaninę zawierającą od 50 do 90% wagowych monomerów difunkcyjnych oraz od 10 do 50% wagowych monomerów trójfunkcyjnych, jak również mieszaninę zawierającą od 50 do 90% wagowych monomerów monofunkcyjnych oraz od 10 do 50% wagowych monomerów difunkcyjnych. Także nieoczekiwano okazało się, że najlepsze wyniki uzyskano stosując mieszaninę trzech monomerów akrylowych zawierających od 50 do 90% wagowych diakrylanu 1,6-heksanodiolu, od 5 do 30% wagowych diakrylanu glikolu dipropylenowego oraz od 5 do 30% wagowych triakrylanu trimetylopropanu.

Kompozycja powłokowa według wynalazku zawiera mieszaninę fotoinicjatorów zapewniających odpowiedni stopień utwardzenia powłoki w założonym czasie, odpowiednim dla procesu drukowania podłoży szklanych i ceramicznych. Ponadto mieszanina ta musi zapewniać utwardzenie powłoki zarówno powierzchniowe jak i węgłne, aby zapewnić wszystkie pożądane właściwości utwardzonej powłoki. Układ fotoinicjatorów, który może być stosowany w kompozycjach utwardzanych promieniowaniem UV może zawierać między innymi następujące fotoinicjatory i koinicjatory: tlenek fosfino-2,4,6-trójmetylobenzylodwufenyli, 2-hydroksy-2-metylo-1-fenyl-1-propanon, 2-benzyl-2-dwumetyloamino-1-

-(4-morfolinofenylo)butano-1-on, tlenek fosfino-bis(2,4,6-trójmetylobenzoilo)fenylu, etylo-4-dimetyloaminobenzoetan. Całkowita zawartość fotoinicjatorów w przeliczeniu na recepturę wyrobu lakierowego zawiera się w przedziale od 5 do 20% wagowych, w zależności od zastosowanego pigmentu organicznego lub nieorganicznego, najkorzystniej 10 do 15% wagowych w przeliczeniu na całość kompozycji. Nieoczekiwanie okazało się, że każda z mieszanin musi obligatoryjnie zawierać w swoim składzie etylo-4-dimetyloaminobenzoetan.

Kompozycja według wynalazku zawiera od 0,1 do 1,0% wagowych, najkorzystniej 0,4 do 0,7% wagowych akrylanu na bazie silikonu pełniącego funkcję środka odpieniającego i poprawiającego właściwości poślizgowe oraz od 0,5 do 3% wagowych, najkorzystniej 0,8 do 1,2% wagowych polimerycznego, organicznego dodatku odpowietrzającego.

W kompozycji wykorzystane mogą być znane i stosowane w przemyśle farb i lakierów wypełniacze nieorganiczne, takie jak: siarczan baru, glinokrzemiany (w tym: glinokrzemian sodowy i sodowo-magnezowy), wodorotlenek glinu, kaolin, krzemionka. Najlepsze właściwości powłoki otrzymuje się stosując mieszaninę trzech wypełniaczy: siarczanu baru w ilości 2 do 6% wagowych, najkorzystniej 3,5 do 5% wagowych, glinokrzemianu sodowego w ilości 1 do 5% wagowych, najkorzystniej 2,5 do 4% wagowych i krzemionki w ilości 2 do 6% wagowych, najkorzystniej 3,5 do 5% wagowych.

Powłoki lakierowe otrzymywane z kompozycji według wynalazku charakteryzują się bardzo dobrą odpornością na zarysowanie, co jest niezwykle istotne w przypadku zdobień szkła użytkowego. Kompozycja powłokowa zawiera od 5 do 15% dyspersji nanokrzemionki w monomerze akrylowym, takim jak diakrylan 1,6-heksanodiolu, diakrylan glikolu dipropylenowego, triakrylan trimetylopropanu o stężeniu 50%.

Istotnym składnikiem kompozycji powłokowej, zapewniającym odpowiednie właściwości reologiczne i aplikacyjne, jest środek na bazie wosku diamidowego dodawany w ilości od 0,0 do 3% wagowych licząc na całość receptury, najkorzystniej 0,8 do 1,5% wagowych. W recepturach kompozycji powłokowych utwardzanych UV konieczne jest zastosowanie stabilizatora, inhibitora polimeryzacji zapobiegającego niepożądanym reakcjom polimeryzacji przed aplikacją wyrobu w ilości od 0,02 do 1% wagowych w przeliczeniu na całość receptury.

W przypadku wyrobów stosowanych na trudne podłoża, jak na przykład szkło i ceramika, bardzo ważna jest adhezja powłoki lakierowej do podłoża. Nieoczekiwanie okazało się, że najlepsze wyniki otrzymano stosując dwa promotory adhezji. Jednym z nich jest środek na bazie metakrylowanego estru kwasu fosforowego i dodawany jest na etapie sporządzania farby w ilości od 2 do 4% wagowych, natomiast drugim jest środek na bazie alkoksylsilanu i dodawany jest bezpośrednio przed aplikacją w ilości od 3 do 7% wagowych, najkorzystniej 4,5 do 5,5% wagowych.

Powłoki otrzymane z kompozycji według wynalazku charakteryzują się bardzo dobrą adhezją do podłoży szklanych i ceramicznych, dużą twardością, odpornością na zarysowanie i na działanie wody, w tym na zmywanie z udziałem detergentów.

Przedmiot wynalazku przedstawiono w poniższych przykładach realizacji nie ograniczając jego zakresu.

Przykład 1. Kompozycja powłokowa „cyan”

1a) Receptura pasty pigmentowej

Rodzaj surowca	Ilość, kg/100 kg
Monomer akrylowy diakrylan 1,6-heksanodiolu	26,4
Monomer akrylowy diakrylan glikolu dipropylenowego	20,5
Pigment organiczny ftalocyjanina miedziowa	26,4
Polimeryczny środek dyspergujący w postaci 10%-owego roztworu w TMPTA	26,0
Inhibitor polimeryzacji	0,7
SUMA	100,0

1b) Receptura farby „cyan”

Rodzaj surowca	Ilość, kg/100 kg
Żywica epoksyestrowa w postaci 75%-owego roztworu w TMPTA	41,2
Monomer akrylowy diakrylan 1,6-heksanodiolu	8,3
Pasta pigmentowa „cyan”	11,1
Tlenek fosfino-2,4,6-trójmetylobenzylodwufenylu	6,3
Etylo-4-dimetyloaminobenzoetan	3,7
Polimeryczny, organiczny środek odpowietrzający	1,1
Akrylan na bazie silikonu poprawiający właściwości poślizgowe	0,6
Dyspersja nanokrzemionki o stężeniu 50% w monomerze akrylowym	8,0
Krzemionka	4,1
Mikronizowany siarczan baru	4,2
Glinokrzemian sodowy	3,3
Środek na bazie wosku diamidowego	1,0
Metakrylowany ester kwasu fosforowego	2,2
Pochodna alkoksylsilanu	4,8
SUMA	100,00

Przykład 2. Kompozycja powłokowa „black”

2a) Receptura pasty pigmentowej

Rodzaj surowca	Ilość, kg/100 kg
Monomer akrylowy diakrylan 1,6-heksanodiolu	25,0
Monomer akrylowy diakrylan glikolu dipropylenowego	19,3
Sadza	25,0
Polimeryczny środek dyspergujący w postaci 10%-owego roztworu w TMPTA	24,6
Polimeryczny, organiczny środek odpowietrzający bazie polimeru akrylowego i estru kwasu tłuszczowego.	5,4
Inhibitor polimeryzacji	0,7
SUMA	100,0

2b) Receptura farby „black”

Rodzaj surowca	Ilość, kg/100 kg
Modyfikowana żywica epoksyestrowa	40,6
Monomer akrylowy diakrylan 1,6-heksanodiolu	7,0
Pasta pigmentowa „black”	12,1
Tlenek fosfino-2,4,6-trójmetylobenzylodwufenylu	6,3
Etylo-4-dimetyloaminobenzoetan	3,7
Akrylan na bazie silikonu poprawiający właściwości poślizgowe	0,7
Dyspersja nanokrzemionki o stężeniu 50% w monomerze akrylowym	8,7
Krzemionka	4,4
Mikronizowany siarczan baru	4,5
Glinokrzemian sodowy	3,6
Środek na bazie wosku diamidowego	1,2
Metakrylowany ester kwasu fosforowego	2,4
Pochodna alkoksylsilanu	4,8
SUMA	100,0

W poniższej tabeli przedstawiono wyniki badań właściwości powłok utwardzanych promieniowaniem UV do zdobienia szkła według wynalazku w porównaniu z farbami dostępnymi na rynku.

T a b e l a

Parametry	Kompozycja utwardzana promieniowaniem UV według wynalazku przeznaczona do zdobienia szkła		Farba do zdobienia szkła dostępna na rynku
	wg przykładu 1	wg przykładu 2	
Obróbka szkła przed aplikacją	nie jest konieczna	nie jest konieczna	jest konieczna
Dotwardzanie powłok w podwyższonej temperaturze	nie jest konieczne	nie jest konieczne	jest konieczne
Promotor adhezji dodawany bezpośrednio przed aplikacją	jest	jest	jest
Przyczepność do podłoża szklanego	bardzo dobra	bardzo dobra	bardzo dobra
Odporność powłoki na zmywanie w zmywarkach	wytrzymuje 100 cykli	wytrzymuje 100 cykli	wytrzymuje 100 cykli

Wynalazek przedstawiono jako przykładowe możliwości jego realizacji, jednakże obejmuje on również wszelkie odmiany i modyfikacje mieszczące się w ramach.

Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozycja powłokowa utwardzana promieniowaniem UV **znamienna tym**, że wytwarzana jest dwuetapowo, w pierwszym etapie sporządza się pastę pigmentową zawierającą monomer akrylowy lub korzystniej mieszaninę monomerów akrylowych, takich jak: diakrylan 1,6-heksanodiolu (HDDA), diakrylan glikolu dipropylenowego (DPGDA), triakrylan trimetylopropanu (TMPTA) w ilości od 50 do 80% wagowych, najkorzystniej od 60 do 75% wagowych; pigment organiczny lub nieorganiczny taki jak ftalocyjanina miedziowa, pigment chinakrydonowy, diarylidowy, sadza, biel tytanowa, pigmenty z efektem metalicznym, perłowym i interferencyjne w ilości od 20 do 40% wagowych; środek dyspergujący i ewentualnie środek odpowietrzający oraz promotory adhezji, zaś w drugim etapie dodawane są wszystkie pozostałe składniki kompozycji takie jak spoiwo, którego głównym składnikiem jest modyfikowana żywica epoksyestrowa lub modyfikowana aromatyczna żywica epoksyestrowa nie zawierająca karboksylowych grup funkcyjnych w ilości od 10 do 60% wagowych, przy czym kompozycja zawierająca pigmenty nieorganiczne, zawiera od 10 do 20% wagowych żywicy epoksyestrowej, natomiast kompozycja zawierająca pigmenty organiczne zawiera od 40 do 60% wagowych; żywicę epoksyestrową oraz wypełniacze nieorganiczne takie jak: siarczan baru w ilości 2 do 6% wagowych, najkorzystniej 3,5 do 5% wagowych, glinokrzemian sodowy w ilości 1 do 5% wagowych, najkorzystniej 2,5 do 4% wagowych i krzemionki w ilości 2 do 6% wagowych, najkorzystniej 3,5 do 5% wagowych jak również środki pomocnicze, takie jak: dyspersja nanokrzemionki w monomerze akrylowym, akrylan na bazie silikonu, promotory adhezji, przy czym kompozycja zawiera fotoinicjatory i koinicjatory: obligatoryjnie etylo-4-dimetyloaminobenzoesan oraz ewentualnie takie jak: tlenek fosfino-2,4,6-trójmetylobenzylodwufenyłu lub 2-hydroksy-2-metylo-1-fenylo-1-propanon albo 2-benzylo-2-dwumetyloamino-1-(4-morfolinofenylo)butano-1-on lub tlenek fosfino-bis(2,4,6-trójmetylobenzoilo)fenyłu w ilości od 5 do 20%, w zależności od zastosowanego pigmentu organicznego lub nieorganicznego, najkorzystniej 10 do 15% w przeliczeniu na 100% wagowych kompozycji.
2. Kompozycja powłokowa według zastrz. 1 **znamienna tym**, że mieszanina monomerów akrylowych zawiera od 5 do 15% wagowych dyspersji nanokrzemionki w monomerze akrylowym zawierającym 50 do 90% wagowych diakrylanu 1,6-heksanodiolu, 5 do 30% wagowych diakrylanu glikolu dipropylenowego, 5 do 30% wagowych triakrylanu trimetylopropanu o stężeniu 50%.
3. Kompozycja powłokowa według zastrz. 1 **znamienna tym**, że zawiera od 0,1 do 1,0% wagowych, najkorzystniej 0,4 do 0,7% wagowych akrylanu na bazie silikonu jako środka odpieniającego oraz od 0,5 do 3% wagowych, najkorzystniej 0,8 do 1,2% wagowych polimerycznego, organicznego dodatku odpowietrzającego stanowiącego środek na bazie polimeru akrylowego i estru kwasu tłuszczowego.
4. Kompozycja powłokowa według zastrz. 1 **znamienna tym**, że zawiera dwa promotory adhezji, jednym z nich jest środek na bazie metakrylowanego estru kwasu fosforowego w ilości od 2 do 4% wagowych, natomiast drugim jest środek na bazie alkoksylanu w ilości od 3 do 7% wagowych, najkorzystniej od 4,5 do 5,5% wagowych.