

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 242129 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **436239**

(22) Data zgłoszenia: **2020.12.04**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.06.06 BUP 23/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.01.16 WUP 03/2023**

(51) MKP:

C09D 11/02 (2014.01)

C09D 7/40 (2018.01)

- (73) Uprawniony z patentu:
**DRUKARNIA OLTOM
SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ
SPÓŁKA KOMANDYTOWA, Łódź, PL**
- (72) Twórca(-y) wynalazku:
**IWONA KARBOWNIK, Łódź, PL
TOMASZ KOROŚCIK, Księżstwo, PL**
- (74) Pełnomocnik:
Anna Górską, Kraków, PL

(54) Tytuł:

Sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku, sposób wytwarzania komponentu do lakieru do druku, komponent do lakieru do druku w postaci nanocząstek tlenku cynku wytworzonych tym sposobem oraz zastosowanie nanocząstek tlenku cynku jako komponentu do lakieru do druku

PL 242129 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku w celu uzyskania kompatybilnego komponentu o właściwościach antybakteryjnych do lakieru do druku utwardzanego promieniami UV, sposób wytwarzania tego komponentu, komponent do lakieru do druku zawierający nanocząstki tlenku cynku wytworzony tym sposobem oraz zastosowanie nanocząstek tlenku cynku wytworzonych tym sposobem jako komponentu do lakieru do druku.

Dziedzinę techniki stanowią kompozycje lakiernicze, komponenty lakierów oraz lakiery i sposoby ich wytwarzania, w szczególności lakiery utwardzane promieniami UV, jak również inne lakiery do druku o własnościach antybakteryjnych oraz sposoby ich wytwarzania.

Ze zgłoszenia nr WO19081959 A1 znany jest lakier do lakierowania proszkowego zawierający żywicę polimerową w ilości < 60% wag., pigment w ilości < 5% wag., wypełniacz pokrywany nanosrebrem w ilości 20–30% wag. i nanocząstki tlenku cynku w ilości 1–2% wag.

Zgłoszenie nr WO10136792 A2 opisuje mieszanekę antybakteryjną zawierającą nanocząstki. Nanocząstki zawierają mieszaninę tlenków metali o wzorze ogólnym MnO_y , gdzie M to metal, n zawiera się w przedziale 1–3, y zawiera się w przedziale 1–4. Zgłoszenie opisuje też powierzchnię pokrytą lub impregnowaną mieszaneką antybakteryjną.

Z opisu patentowego nr WO14209222 A1 znany jest skład powłoki, zwłaszcza powłoki przeznaczonej do pokrywania budynków, zawierający środek przeciwdrobnoustrojowy bazujący na pirytionianie cynku, znany jest także sposób wykonania powłoki o tym składzie oraz sposoby jej użycia. Powłoki zawierające w składzie pirytion cynku i tlenek cynku jako środki przeciwdrobnoustrojowe wykazują przeciwwirusowe, przeciwbakteryjne i przeciwgrzybicze właściwości i skuteczność, które pozwalają na uzyskanie higienicznych powierzchni. Przeciwdrobnoustrojowe właściwości tych powłok znajdują zastosowanie we wszystkich tych obszarach, w których rozprzestrzenianie się drobnoustrojów i możliwość zakażenia są wysokie. Szczególnie powłoki zawierające pirytionian cynku i tlenek cynku wykazują dużą skuteczność przeciwwirusową w stosunku do wirusa Coxsackie typu A16 i Enterowirusa typu 71, które są odpowiedzialne za chorobę dłoni, stóp i jamy ustnej u dzieci. Ponadto skład powłoki przedstawiony w tym zgłoszeniu zawiera srebro w postaci nieorganicznych i organicznych soli.

Z kolei z japońskiego zgłoszenia nr JP9286760 A2 znany jest środek antybakteryjny i przeciwgrzybiczy zawierający co najmniej jedną ze wskazanych w tym zgłoszeniu pochodnych kwasu salicylowego oraz jego sól jako składnik aktywny. Środek antybakteryjny i przeciwgrzybiczy zawarty jest w materiale bazowym, czyli żywicy, gumie, kleju, paście, powłoce, farbie drukarskiej, włóknach, włókninie, drewnie, materiale budowlanym, papierze, papierze syntetycznym, skórze, materiale uszczelniającym lub w jedzeniu, aby nadać antybakteryjne i przeciwgrzybicze właściwości. Środek jest skuteczny przeciwko grzybom i bakteriom takim jak np. pleśń chlebowa, niebieska pleśń, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli*, salmonella, *Trichophyton* czy MRSA.

Japońskie zgłoszenie nr JP4214772 A2 ujawnia natomiast skład powłoki mającej ulepszone właściwości przeciwgrzybicze i antybakteryjne. Powłoka ta zawiera apatytowy ceramiczny proszek z antybakteryjnymi jonami metali jako składnik farby. Antybakteryjnym jonem jest głównie jon srebra (Ag) i, w niektórych przypadkach, miedź (Cu), cynk (Zn) lub inne. Wzór ogólny ceramiki apatytowej to $Ca_{10}(M_2PO_4)_6(OH)_2$.

Z kolei z chińskiego zgłoszenia nr CN103374248 A znana jest antybakteryjna i odporna na pleśń farba, którą wytwarza się poprzez dodanie od 0,2% do 0,5% wagowych organicznego antybakteryjnego środka w postaci rozpuszczalnego proszku o ziarnach mniejszych niż 20 mikrometrów. Organicznym środkiem antybakteryjnym w postaci proszkowej jest pirytionian cynku lub miedzi, albo mieszanina obu. Antybakteryjną i odporną na pleśń farbą pokrywa się bezpośrednio powierzchnie metalowe lub stosuje się jako wierzchnie warstwy wykończeniowe na powierzchniach pokrytych już farbą. Aby uzyskać optymalne właściwości antybakteryjne i odporność farby na pleśń należy poddać jej warstwę ogrzewaniu i utwardzaniu.

Rozwiązanie według wynalazku eliminuje wady i niedogodności związane z zastosowaniem lakierów znanych ze stanu techniki.

Problemem technicznym wymagającym rozwiązania jest opracowanie nowego sposobu syntezy nanocząstek tlenku cynku, a także opracowanie nowego komponentu do lakieru do druku w postaci nanocząstek tlenku cynku wytworzonych tym sposobem oraz zastosowanie tak otrzymanych nanocząstek tlenku cynku jako komponentu do lakieru do druku.

Sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku według wynalazku polega na tym, że do lakieru zawierającego: 2-ethyl-2-[[1-(1-oxoallyl)oxy]methyl]-1,3-propanediyl diacrylate w ilości 50 – < 75% wagowych, olej z ziaren soi w ilości 10 – < 25% wagowych, kwas 2-propenowy, (1-metylo-1,2-etanodiylo)bisoksy(metylo-2,1-etanodiylo) ester, produkty reakcji z dietyloaminą w ilości 10 – < 25% wagowych, 2-hydroksy-2-metylopropiofenon w ilości 1 – < 2,5% wagowych, dodaje się prekursor jonów cynku o stężeniu wagowym od 0,01% do 1% rozpuszczony w rozpuszczalniku organicznym i miesza się na mieszadle mechanicznym, dodając stopniowo, roztwór lakieru zawierający: 2-ethyl-2-[[1-(1-oxoallyl)oxy]methyl]-1,3-propanediyl diacrylate w ilości 50 – < 75% wagowych, olej z ziaren soi w ilości 10 – < 25% wagowych, kwas 2-propenowy, (1-metylo-1,2-etanodiylo)bisoksy(metylo-2,1-etanodiylo) ester, produkty reakcji z dietyloaminą w ilości 10 – < 25% wagowych, 2-hydroksy-2-metylopropiofenon w ilości 1 – < 2,5% wagowych i rozpuszczony w nim prekursor jonów OH⁻ o stężeniu wagowym od 0,02% do 1,5%.

Korzystnie prekursorem jonów cynku jest azotan cynku i/lub octan cynku i/lub siarczan cynku i/lub chlorek cynku.

Korzystnie rozpuszczalnikiem organicznym jest etanol i/lub aceton i/lub octan etylu i/lub izopropanol.

Korzystnie prekursorem jonów OH⁻ jest wodorotlenek sodu i/lub wodorotlenek tetraetyloamoniowy i/lub wodorotlenek potasu i/lub amoniak i/lub wodorotlenek tetrametyloamoniowy.

Przedmiotem wynalazku jest także sposób wytwarzania komponentu do lakieru do druku wytworzony powyższym sposobem oraz komponent do lakieru do druku zawierający nanocząstki tlenku cynku wytworzone powyższym sposobem oraz zastosowanie tak wytworzonych nanocząstek tlenku cynku jako komponentu do lakieru do druku.

Sposobem według wynalazku wytwarza się produkt stanowiący roztwór lakieru, w którym rozproszone są nanocząstki tlenku cynku w ilości od 0,01% do 1,0% wagowych o średnim wymiarze od 15 nm do 30 nm. Nanocząstki tlenku cynku otrzymane sposobem według wynalazku, charakteryzują się kuliastymi kształtami i stanowią bakteriobójczy składnik lakierów. Lakiery zawierające nanocząstki syntezowane tym sposobem nadają się do stosowania jako powłoki ochronne do materiałów papierowych i kartonowych powleczonych farbami do sitodruku, szczególnie przeznaczonych do pakowania kosmetyków czy leków.

Zaletą sposobu według wynalazku, jest bezpośrednie utworzenie i pozostawanie nanocząstek tlenku cynku w mieszaninie polimerów będących podstawowymi składnikami lakieru, który można nanosić zarówno na powierzchnie papierowe, jak i kartonowe oraz na laminatach foliowych. Nanocząstki tlenku cynku są zaokludowane w strukturze polimeru. Znaczna ich część znajduje się także na powierzchni otrzymanego lakieru. Tak domieszkowane lakiery charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami antibakteryjnymi, przy czym tlenek cynku to materiał wykazujący nie tylko dobre właściwości bakteriobójcze, ale jest to również substancja biogodna.

Dzięki zastosowaniu rozwiązania według wynalazku osiągnięto zatem następujące korzyści techniczno-użytkowe:

- a) możliwość wytwarzania lakierów dedykowanych do tworzenia powłok antibakteryjnych na powierzchni elementów wykonywanych z materiałów takich jak: papier, karton, laminaty foliowe, które bazują na substancji biogodnej,
- b) możliwość stosowania do lakierów, od których wymaga się podwyższonej odporności na ścieranie, jak również intensywnych kolorów,
- c) możliwość zastosowania do elementów kartonowych, w szczególności opakowań z warstwą biobójczą, które mogą być wykorzystane do opakowań takich produktów jak np. kosmetyki czy leki.

Przedmiot wynalazku w różnych wariantach realizacji został omówiony na poniższych przykładach:

Przykład 1. Sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku polega na tym, że przygotowuje się mieszaninę składającą się z roztworu lakieru zawierającego 2-ethyl-2-[[1-(1-oxoallyl)oxy]methyl]-1,3-propanediyl diacrylate w ilości 50% wagowych, olej z ziaren soi w ilości 10% wagowych, kwas 2-propenowy, (1-metylo-1,2-etanodiylo)bisoksy(metylo-2,1-etanodiylo) ester, produkty reakcji z dietyloaminą w ilości 10% wagowych, 2-hydroksy-2-metylopropiofenon w ilości 1% wagowych i propanolu-2 w ilości 100 ml zawierającego prekursor jonów cynku w postaci chlorku cynku o stężeniu wagowym 1% i miesza się mechanicznie w czasie ok. 60 min. Następnie dodaje się porcjami, co 10 min roztwór lakieru (o składzie wskazanym powyżej) i propanolu-2 zawierającego jony OH⁻ w postaci wodorotlenku sodu

o stężeniu 1,5%. Całość miesza się mechanicznie (z wykorzystaniem mieszadła z ząbkowanymi łopatkami) ok. 60 min. Otrzymane nanocząstki tlenku cynku charakteryzują się kulistymi kształtami i rozmiarami około 15 nm oraz nadają lakierowi właściwości biobójcze.

Przykład 2. Sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku polega na tym, że przygotowuje się mieszaninę składającą się z roztworu lakieru zawierającego 2-ethyl-2-[[[(1-oxoallyl)oxy]methyl]-1,3-propanediyl diacrylate w ilości 60% wagowych, olej z ziaren soi w ilości 15% wagowych, kwas 2-propenowy, (1-metylo-1,2-etanodiylo)bisoksy(metylo-2,1-etanodiolu) ester, produkty reakcji z dietyloaminą w ilości 15% wagowych, 2-hydrokso-2-metylopropiofenon w ilości 1,5% wagowych i propanolu-2 w ilości 140 ml zawierającego prekursor jonów cynku w postaci chlorku cynku o stężeniu wagowym 0,1% i miesza się mechanicznie z wykorzystaniem mieszadła z ząbkowanymi łopatkami w czasie ok. 60 min.

Następnie dodaje się porcjami, co 10 min roztwór lakieru (o składzie wskazanym powyżej) i propanolu-2 zawierającego jony OH⁻ w postaci NaOH o stężeniu 0,15 g/dm³. Całość miesza się mechanicznie ok. 60 min. Otrzymane nanocząstki tlenku cynku charakteryzują się kulistymi kształtami i rozmiarami około 25 nm oraz nadają lakierowi właściwości bakteriobójcze.

Przykład 3. Sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku polega na tym, że przygotowuje się mieszaninę składającą się z roztworu lakieru zawierającego 2-ethyl-2-[[[(1-oxoallyl)oxy]methyl]-1,3-propanediyl diacrylate w ilości < 75% wagowych, olej z ziaren soi w ilości < 25% wagowych, kwas 2-propenowy, (1-metylo-1,2-etanodiylo)bisoksy(metylo-2,1-etanodiolu) ester, produkty reakcji z dietyloaminą w ilości < 25% wagowych, 2-hydrokso-2-metylopropiofenon w ilości < 2,5% wagowych i propanolu-2 ilości 200 ml zawierającego prekursor jonów cynku w postaci chlorku cynku o stężeniu wagowym 0,01% i miesza się mechanicznie w czasie ok. 60 min. Następnie dodaje się porcjami, co 10 min roztwór lakieru (o składzie wskazanym powyżej) i propanolu-2 zawierającego jony OH⁻ w postaci NaOH o stężeniu 0,02%. Całość miesza się mechanicznie ok. 60 min z wykorzystaniem mieszadła z ząbkowanymi łopatkami. Otrzymane nanocząstki tlenku cynku charakteryzują się kulistymi kształtami i rozmiarami około 30 nm.

Przykład 4. Sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku przebiega jak w przykładzie pierwszym albo drugim, albo trzecim z tą różnicą, że prekursorem zawierającym jony cynkowe jest azotan cynku.

Przykład 5. Sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku przebiega jak w przykładzie pierwszym albo drugim, albo trzecim z tą różnicą, że prekursorem zawierającym jony cynkowe jest octan cynku

Przykład 6. Sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku przebiega jak w przykładzie pierwszym albo drugim, albo trzecim z tą różnicą, że prekursorem zawierającym jony cynkowe jest siarczan cynku.

Przykład 7. Sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku przebiega jak w przykładach od 1 do 6 z tą różnicą, że prekursorem zawierającym jony hydroksylowe jest wodorotlenek potasu.

Przykład 8. Sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku przebiega jak w przykładach od 1 do 6 z tą różnicą, że prekursorem zawierającym jony hydroksylowe jest amoniak.

Przykład 9. Sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku przebiega jak w przykładach od 1 do 6 z tą różnicą, że prekursorem zawierającym jony hydroksylowe jest wodorotlenek tetrametyloamoniowy.

Przykład 10. Sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku przebiega jak w przykładach od 1 do 6 z tą różnicą, że prekursorem zawierającym jony hydroksylowe jest wodorotlenek tetraetyloamoniowy.

Przykład 11. Sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku przebiega jak w przykładach od 1 do 10 z tą różnicą, że rozpuszczalnikiem jest etanol.

Przykład 12. Sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku przebiega jak w przykładach od 1 do 10 z tą różnicą, że rozpuszczalnikiem jest aceton.

Przykład 13. Sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku przebiega jak w przykładach od 1 do 10 z tą różnicą, że rozpuszczalnikiem jest octan etylu.

Komponent otrzymany sposobem według wynalazku można zastosować w lakierze. Taki lakier można nadrukowywać równie dobrze na farbach litograficznych, jak i materiałach papierowych i kartonowych powleczonych farbami do sitodruku. W celu osiągnięcia wzorów z kontrastującym wykończeniem ozdobnym lakier zmodyfikowany sposobem według wynalazku nanosić można również na laminaty foliowe (z połyskiem i matowe).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku, **znamienny tym**, że do lakieru zawierającego: 2-ethyl-2-[[[(1-oxoallyl)oxy]methyl]-1,3-propanediyl diacrylate w ilości 50 – < 75% wagowych, olej z ziaren soi w ilości 10 – < 25% wagowych, kwas 2-propenowy, (1-metylo-1,2-etanodiylo)bisoksy(metylo-2,1-etanodiolu) ester, produkty reakcji z dietyloaminą) w ilości 10 – < 25% wagowych, 2-hydroksy-2-metylopropiofenon w ilości 1 – < 2,5% wagowych, dodaje się prekursor jonów cynku o stężeniu wagowym od 0,01% do 1% rozpuszczony w rozpuszczalniku organicznym i miesza się na mieszadle mechanicznym, dodając stopniowo, roztwór lakieru zawierający: 2-ethyl-2-[[[(1-oxoallyl)oxy]methyl]-1,3-propanediyl diacrylate w ilości 50 – < 75% wagowych, olej z ziaren soi w ilości 10 – < 25% wagowych, kwas 2-propenowy, (1-metylo-1,2-etanodiylo)bisoksy(metylo-2,1-etanodiolu) ester, produkty reakcji z dietyloaminą) w ilości 10 – < 25% wagowych, 2-hydroksy-2-metylopropiofenon w ilości 1 – < 2,5% wagowych i rozpuszczony w nim prekursor jonów OH⁻ o stężeniu wagowym od 0,02% do 1,5%.
2. Sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku według zastrz. 1, **znamienny tym**, że prekursorem jonów cynku jest azotan cynku i/lub octan cynku i/lub siarczan cynku i/lub chlorek cynku.
3. Sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że rozpuszczalnikiem organicznym jest etanol i/lub aceton i/lub octan etylu i/lub izopropanol.
4. Sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku według jednego z powyższych zastrzeżeń, **znamienny tym**, że prekursorem jonów OH⁻ jest wodorotlenek sodu i/lub wodorotlenek tetraetyloamoniowy i/lub wodorotlenek potasu, i/lub amoniak, i/lub wodorotlenek tetrametyloamoniowy.
5. Sposób wytwarzania komponentu do lakieru do druku, **znamienny tym**, że wytwarza się go sposobem według zastrz. 1–4.
6. Komponent do lakieru do druku, **znamienny tym**, że zawiera nanocząstki tlenku cynku wytworzone sposobem według zastrz. 1–4.
7. Zastosowanie nanocząstek tlenku cynku wytworzonych sposobem według zastrz. 1–4 jako komponentu do lakieru do druku.