

---

**PRACE**

**Instytutu Ceramiki  
i Materiałów Budowlanych**

---

***Scientific Works***  
of Institute of Ceramics  
and Building Materials

---

**Nr 25**  
(kwiecień–czerwiec)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

**Rok IX**

**Warszawa–Opole 2016**

---

*BARBARA SYNOWIEC\**

*ROMAN GEBEL\*\**

*ANNA KARAS'\*\*\**

# Badania możliwości otrzymywania lakierów metalizujących na bazie żywic utwardzanych promieniami UV

**Słowa kluczowe:** lakiery, żywice UV, pigmenty mikowe.

W trakcie realizacji tematu wytypowano medium błonotwórcze firmy Ferro, zdolne do wytwarzania trwałej powłoki po naświetlaniu promieniami UV, oraz pigmenty firmy Merck, umożliwiające uzyskanie powierzchni metalizujących. Doświadczalnie ustalono ilości medium i pigmentu niezbędnego do uzyskania lakieru o reologii zapewniającej jego drukowość. Lakiery, naniesione metodą sitodruku bezpośredniego na płytce szklanej i szklawionej płytce ceramicznej, naświetlano promieniami UV w celu utwardzenia powierzchni, określając czas niezbędny do utwardzenia powłoki lakieru. Wydrukowane i utwardzone powierzchnie lakieru poddano ocenie wizualnej pod kątem jednorodności powierzchni, gładkości, siły krycia i efektu metalizującego. Wykonano badania odporności chemicznej i twardości utrwalonej powłoki oraz badania starzeniowe nieutwardzonych lakierów.

## 1. Wprowadzenie

Szybkie i efektywne utwardzanie różnego typu powłok z materiałów organicznych może być wykonywane techniką wykorzystującą energię promieniowania w zakresie ultrafioletu (UV). Promieniowanie UV utwardza w całości materiały syntetyczne z rozcieńczalnikami reaktywnymi w procesie fotopolimeryzacji wolnorodnikowej [1–2].

Żywice bazujące na estrach kwasów akrylowych mogą być spolimeryzowane w procesie wolnorodnikowym, co powoduje, że utwardzanie powłoki następuje bardzo szybko. Formuła kompozycyjna materiałów akrylowych zawiera

---

\* Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, b.synowiec@icimb.pl

\*\* Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, r.gebel@icimb.pl

\*\*\* Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, a.karas@icimb.pl

składniki reaktywne: żywice bazowe, rozcieńczalniki reaktywne, fotoinicjatory, inhibitory – zabezpieczające farbę przed przedwczesnym żelowaniem, oraz składniki niereaktywne, jak: pigmenty, wypełniacze, środki powierzchniowo czynne, woski, środki poślizgowe itp. [2]. Pigmenty w powłokach utwardzanych UV absorbują część energii UV, konkurując w jej „konsumpcji” z fotoinicjatorami, które są odpowiedzialne za propagację polimeryzacji. Pigmenty ograniczają penetrację promieniowania UV w głąb warstwy farbowej [3, 5–6]. Ze względu na to, że farby UV nie zawierają lotnych rozpuszczalników lepsza jest ich stabilność w maszynie drukarskiej oraz wyższa jakość druku. Farby UV mogą być pozostawione na noc w kałamarzach, co usprawnia pracę oraz przekłada się na oszczędności farb i środków do ich zmywania. Stosowanie farb UV, bez lotnych rozpuszczalników, bardziej stabilnych reologicznie w maszynie drukarskiej i utwardzanych w temperaturze otoczenia, przynosi znaczne korzyści: technologiczno-materiałowe, organizacyjne, wzrost wydajności, zmniejszenie powierzchni produkcyjnej, itp. Technologie UV są szczególnie korzystne w technice sitodruku [1].

Bardzo szybka polimeryzacja wolnorodnikowa materiałów utwardzanych w UV w temperaturze otoczenia może powodować powstanie naprężeń wewnętrznych w utwardzonej powłoce. Krótki czas między nałożeniem powłoki farby a jej utwardzeniem może skutkować trudnościami związanymi z dobrym zwilżeniem podłoża oraz dobrym „rozplnięciem powierzchniowym” [1]. Ze względu na naturę procesu utwardzania pomiędzy źródłem UV a powierzchnią powłoki nie może być przeszkód, które przesłaniają fragmenty powierzchni do napromieniowania. Problemy „cieniowania” mogą powodować niektóre konstrukcje chwytaków [1, 4].

Celem prac badawczych było uzyskanie lakieru metalizującego, utrwalanego promieniami UV, dającego możliwość wykonywania dekoracji wielobarwnych na podłożu szklanym lub ceramicznym, bez konieczności wypalania w wysokich temperaturach. Lakiery wytwarzane na bazie żywicy światłoutwardzanej z udziałem pigmentów mikowych znajdują zastosowanie w zakładach dekorujących szkło, np. mozaikę szklaną, szkło oświetleniowe oraz galanterię szklaną i ceramiczną.

## 2. Materiały i metody badań

Materiałami wykorzystywanymi w badaniach były ceramiczne pigmenty mikro-*we*, media (żywice) utwardzane promieniowaniem UV, podłoża szklane oraz szkliwione podłoża ceramiczne.

Jako medium fotoutwardzalne (utwardzane promieniowaniem UV) wytypowano produkt firmy Ferro o symbolu 803068, zdolne do wytwarzania trwałej powłoki po naświetlaniu światłem UV. Na skutek zachodzącej fotopolimeryzacji,

medium to przekształca się w stały polimer. Zawiera ono w swoim składzie wyłącznie substancje nietlotne, stanowiące polimeryzujące związki akrylowe.

Do badań zastosowano ceramiczne pigmenty mikowe (tab. 1), które produkuje się na bazie rozdrobnionej miki. W zależności od grubości płytki otrzymuje się różne barwy interferencyjne. Płytki miki zazwyczaj napyla się warstwą barwnych tlenków o określonej grubości (np. tlenkiem żelaza). Pigmenty mikowe (interferencyjne) są niepalne, odporne chemicznie, światłotrwałe, odporne na zmiany temperatur, nietoksyczne. Zatapia się je w tworzywach sztucznych, używa w farbach i lakierach. Warunkiem wystąpienia pożądaných efektów interferencyjnych jest to, aby kawałki miki układały się równolegle do powierzchni pokrywanego przedmiotu. Pigmenty mikowe znajdują zastosowanie w poligrafii, w przemyśle samochodowym, meblarskim, ceramicznym itd. [7].

T a b e l a 1

*Charakterystyka wytypowanych pigmentów mikowych*

Nazwa pigmentu	Symbol pigmentu	Uziarnienie [ $\mu\text{m}$ ]
Iriodin Sterling Silver	IR103	10–60
Iriodin Ultra Lilac	IR7219	10–60
Iriodin Ultra Green	IR7235	10–60
Iriodin Lava Red	IR4504	10–50
Iriodin Sunset Orange	IR506	5–35
Iriodin Icy White Lightning	IR6107	5–40
Iriodin Olympic Golg	IR306	10–60
Marival Magic Green	IR5426	20–200
Colorstream Luxory Twinkle	IR1007	20–200
Iriodin Shimmer Pearl	IR163	20–180

Ź r ó d ł o: Katalog pigmentów firmy Merck.

Do naświetlania uzyskanych wydruków zastosowano zestaw lampy UV metalohalogenkowej firmy Lasertex, z zakresem promieniowania UV-A (320–450 nm) zapewniający duży obszar oświetlenia.

Szybkość utwardzania powłok oceniano określając czas, po upływie którego kontakt z czynnikami zewnętrznymi nie powoduje uszkodzeń powierzchni, np. zarysowań metalowym rylcem.

Próby do badań przygotowano nanosząc badany lakier na podłoże szklane i szklwione wypalone płytki ceramiczne metodą sitodruku bezpośredniego, stosując sitodrukarke półautomatyczną ADS 100. Do sitodruku wykorzystano siatkę 77T lub 18T w zależności od granulacji pigmentu.

Próbki lakierów poddawano naświetlaniu lampą promieniowania UV w różnych czasach. W celu określenia właściwości aplikacyjnych, próbki lakie-

rów poddano ocenie wizualnej w oświetleniu lampy światła dziennego firmy Heraeus. Jakość warstwy lakierów oceniano pod względem siły krycia, obecności efektu metalizującego, gładkości powierzchni i jednorodności warstwy oraz występowania wad.

Badanie twardości warstwy farby prowadzono w oparciu o normę PN-ISO 15184 – Farby i lakiery. Oznaczanie twardości powłoki metodą ołówkową [8]. Po utwardzeniu lakieru promieniowaniem UV, twardość ołówkową oznacza się przez przesuwanie ołówków o wzrastającej twardości po badanej powłoce, na ułożonej poziomo płytce. Badanie prowadzi się do wystąpienia uszkodzeń powłoki. Twardość ołówkową określa się za pomocą najwyższego stopnia twardości ołówka, który nie powoduje zarysowania.

Do zbadania kwasoodporności naniesionych lakierów posłużono się normą ASTM C 724-81 – Acid resistance of ceramic decorations on architectural – type glass (Kwasoodporność ceramicznych dekoracji na szkło architektonicznym) [9]. Badanie to polega na działaniu 10% roztworu kwasu cytrynowego na powierzchnię farby w czasie 15 minut i obserwacji wyglądu powierzchni. Powierzchnię poddaną działaniu kwasu ocenia się i kwalifikuje do jednej z pięciu klas: A – no attack (brak oddziaływania), B – very fine attack (bardzo słabe oddziaływanie), C – moderate attack (umiarkowane oddziaływanie), D – severe attack (intensywne oddziaływanie), E – destruction of coating (destrukcja powłoki).

Powierzchnie o klasie odporności chemicznej A i B są oceniane jako odporne, zaś emalie kwalifikujące się do klasy C można używać w niektórych zastosowaniach (np. szkło oświetleniowe). Odporność klasy D i E należy traktować jako wynik negatywny.

### 3. Omówienie wyników badań

W trakcie badań ustalano doświadczalnie zawartość pigmentu i żywicy utwardzanej UV, aby po wydruku uzyskać jednorodną powierzchnię z wystarczająco dobrym kryciem i efektem metalizującym. Do żywicy oznaczonej symbolem 803068 dodawano pigment mikowy IR306 w ilościach: 5% – lakier LK1, 15% – lakier LK2, 25% – lakier LK3 oraz do lakieru LK4 dodano 20% pigmentu i 5% wypełniacza (krzemian cyrkonu) w celu poprawy reologii lakieru. Nadrukowane metodą sitodruku powłoki lakierów naświetlano lampą UV od 5 do 60 sekund.

Badania utwardzania wykonano w odległości liczonej od szklanej powierzchni lampy do powierzchni płytki z naniesioną warstwą lakieru wynoszącą 5 cm. W tabeli 2 podano czasy naświetlań i stopień utwardzenia powłoki.

Tabela 2

Wyniki utwardzania lakierów zawierających różne ilości pigmentu IR306 odległość [5 cm]

Lp.	Symbol lakieru	Czas naświetlań [sek.]							
		5	10	15	20	30	40	50	60
1	LK1	±	+	+	+	+	+	+	+
2	LK2	±	±	+	+	+	+	+	+
3	LK3	-	±	+	+	+	+	+	+
4	LK4	-	±	+	+	+	+	+	+

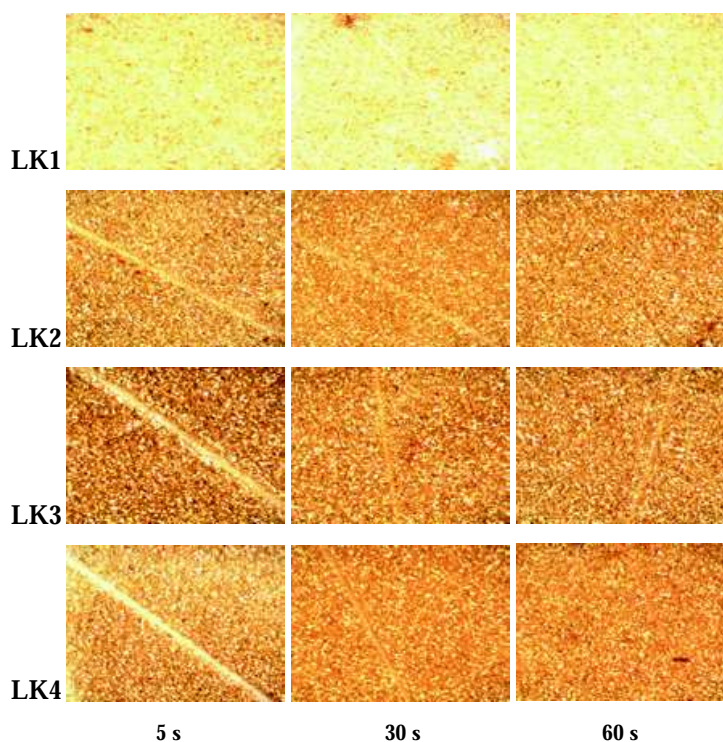
- Nieutwardzona warstwa, wyraźnie mokra.

± Słabo utwardzona warstwa, dająca się łatwo zarysować metalowym ostrzem.

+ Dobrze utwardzona, sucha warstwa.

Źródło: Opracowanie własne.

Dobry efekt metalizacyjny uzyskano dla lakierów LK3 i LK4. Oceniano utwardzenie powłoki, zarysowując powierzchnię metalowym rylcem. Fotografie zarysowanych powierzchni obserwowane po mikroskopem optycznym przedstawiono na rycinie 1.



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 1. Zdjęcia z mikroskopu optycznego, które przedstawiają wyniki próby zarysowania lakierów LK1-LK4 naświetlanych przez 5, 30, 60 sek., odległość 5 cm

Następnie wykonano lakiery z udziałem żywicy 803068 i wytypowanych pigmentów mikowych (tab. 1). Receptury opracowanych lakierów zawarto w tabeli 3.

Tabela 3

*Receptury lakierów z zastosowaniem żywicy 803068 i różnych pigmentów*

Lp.	Nazwa składnika	LK5	LK6	LK7	LK8	LK9	LK10	LK11	LK12	LK13
1	żywica 803068	75	75	75	75	75	75	75	75	75
2	wypełniacz krzemian cyrkonu	5	5	5	5	5	5			
3	IR103	20								
4	IR7219		20							
5	IR7235			20						
6	IR4504				20					
7	IR506					20				
8	IR6107						20			
9	IR5426							25		
10	IR1007								25	
11	IR163									25

Źródło: Opracowanie własne.

Przygotowane lakiery po naniesieniu metodą sitodruku bezpośredniego, stosując sito 77T dla lakierów LK4–LK10 oraz sito 18T dla lakierów LK11–LK13, naświetlano z odległości 5 cm w czasie 5–60 sek. Wyniki utwardzenia powłoki lakierów podano w tabeli 4.

Tabela 4

*Wyniki utwardzania badanych lakierów [odległość 5 cm]*

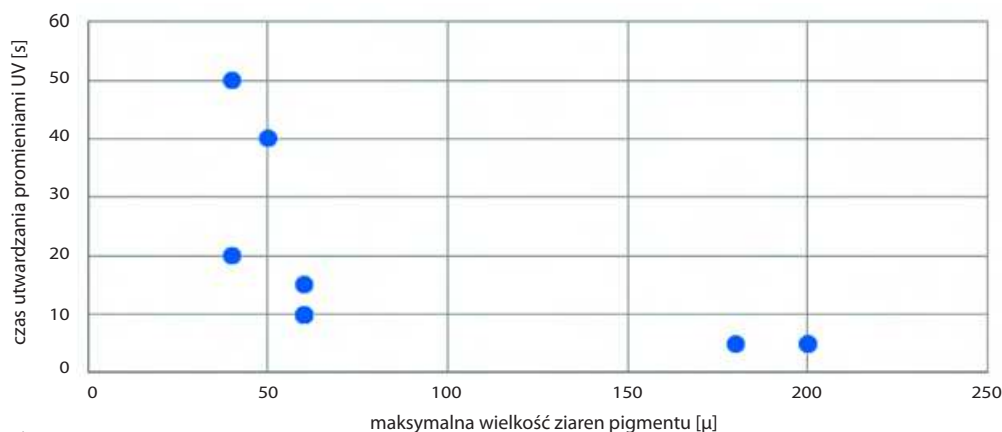
Lp.	Symbol lakieru	Czas naświetlań [sek.]							
		5	10	15	20	30	40	50	60
1	LK4	±	±	+	+	+	+	+	+
2	LK5	±	+	+	+	+	+	+	+
3	LK6	±	+	+	+	+	+	+	+
4	LK7	±	+	+	+	+	+	+	+
5	LK8	-	-	-	-	±	+	+	+
6	LK9	-	-	-	-	-	±	+	+
7	LK10	-	-	±	+	+	+	+	+
8	LK11	+	+	+	+	+	+	+	+
9	LK12	+	+	+	+	+	+	+	+
10	LK13	+	+	+	+	+	+	+	+

- Bardzo słabo utwardzona warstwa, wyraźnie lepka.

± Słabo utwardzona warstwa, dająca się łatwo zarysować metalowym ostrzem.

+ Dobrze utwardzona, sucha warstwa.

Źródło: Opracowanie własne.



Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

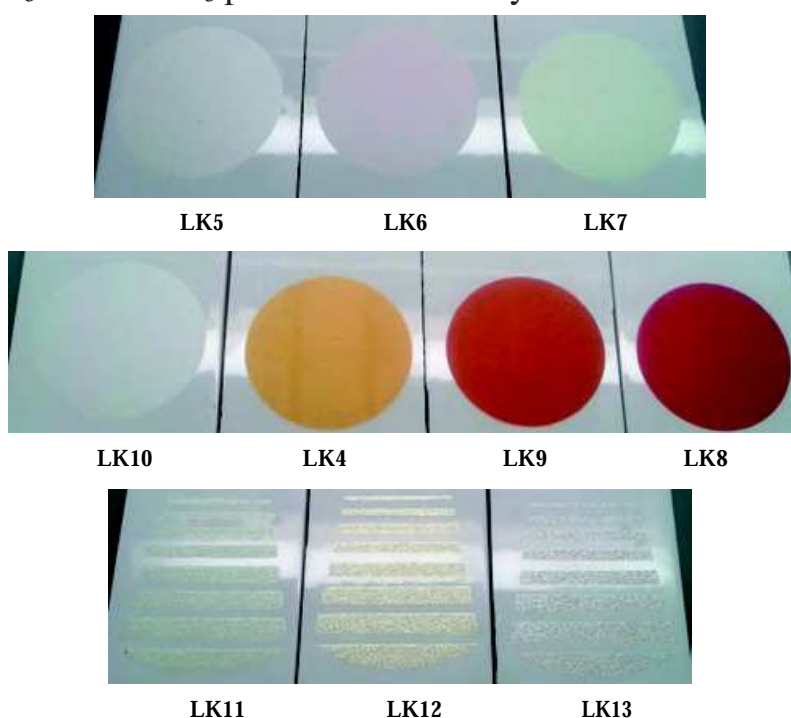
Ryc. 2. Zależność czasu utwardzania promieniami UV od maksymalnej wielkości ziaren pigmentu

Na rycinie 2 przedstawiono czas naświetlań powierzchni lakieru niezbędny do jej utwardzenia w zależności od maksymalnej wielkości ziaren zastosowanego pigmentu.

Wyniki badań wskazują, że lakiery zawierające większe ziarna pigmentu szybciej się utwardzają niż lakiery zawierające ziarna pigmentu o mniejszych rozmiarach.

Po przeprowadzeniu oceny wizualnej utwardzonych powierzchni lakierów stwierdzono, że wszystkie te powierzchnie po utwardzeniu promieniowaniem UV miały dobry poziom jednorodności, gładką powierzchnię, bardzo dobre krycie i efekt metalizacyjny.

Fotografie opracowanych lakierów metalizujących nadrukowanych na białą płytkę ceramiczną przedstawiono na rycinie 3.

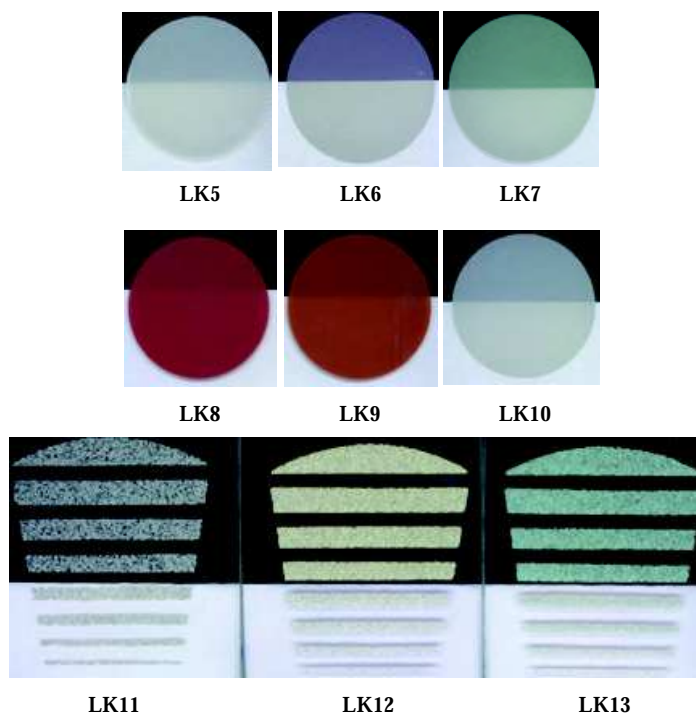


Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 3. Fotografie opracowanych lakierów metalizujących nadrukowanych na białą płytkę ceramiczną



Na rycinie 4 widnieją zdjęcia opracowanych lakierów, które zawierają różne rodzaje pigmentów mikowych na podłożu szklanym (na tle czarnym i białym).



Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 4. Fotografie opracowanych lakierów zawierających różne rodzaje pigmentów mikowych na podłożu szklanym (na tle czarnym i białym)

Powierzchnie lakierów poddano badaniom odporności na działanie 10% roztworu kwasu cytrynowego przez 15 minut.

Badania powierzchni lakierów LK4–LK13 wykazały odporność klasy A i zostały ocenione jako odporne chemicznie.

Badane powierzchnie lakierów pod względem twardości wykazały twardość ołówkową 5H dla lakierów LK4–LK10 oraz powyżej 6H dla lakierów LK11–LK13 (zastosowane pigmenty o większej wielkości ziaren). Wyniki przedstawiono w tabeli 5.

T a b e l a 5

*Wyniki kwasoodporności i twardości badanych lakierów*

Lp.	Symbol lakieru	Twardość	Odporność chemiczna	Lp.	Symbol lakieru	Twardość	Odporność chemiczna
1	LK4	5H	A	6	LK9	5H	A
2	LK5	5H	A	7	LK10	5H	A
3	LK6	5H	A	8	LK11	powyżej 6H	A
4	LK7	5H	A	9	LK12	powyżej 6H	A
5	LK8	5H	A	10	LK13	powyżej 6H	A

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Wykonano również badania starzeniowe lakierów. Lakiery nadrukowane metodą sitodruku bezpośredniego na płytkach ceramicznych szklonych nie zostały

poddane utwardzaniu promieniowaniem UV, lecz pozostawione w pomieszczeniu w temperaturze  $25 \pm 5^\circ\text{C}$ . Po 4 dobach lakiery nie spolimeryzowały. Lakiery pozostawione w hermetycznie zamkniętym pojemniku, pozbawione dostępu promieniowania UV, nadawały się do użycia po 90 dniach przechowywania.

## 4. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że: dla uzyskania lakierów metalizujących można zastosować żywicę akrylową firmy Ferro o symbolu 803068 oraz pigmenty mikowe firmy Merck. Czasy niezbędne do utwardzenia powłoki lakieru kształtują się przy zastosowanej lampie od 5 do 60 sek. W pomieszczeniach, do których nie dociera promieniowanie UV, lakiery można przechowywać w otwartym naczyniu. W pojemniku zamkniętym hermetycznie w temperaturze  $15\text{--}20^\circ\text{C}$  lakier może być przechowywany co najmniej kilkadziesiąt dni\*.

## Literatura

- [1] Techniki radiacyjne intensywnego utwardzania lakierów, farb w UV i IR, <http://www.mikon.waw.pl/pol/tr.htm#uv> (5.05.2015).
- [2] *Fotochemia polimerów teoria i zastosowanie*, red. J. Pączkowski, Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 2003, s. 109–160, 424–443.
- [3] Chittavanich P., Miller K., Soucek M.D., *A photo-curing study of a pigmented UV-curable alkyd*, „Progress in Organic Coatings” 2012, Vol. 73, s. 392–400.
- [4] Studer K., Nguyen P.T., Decker Ch., Beck E., Schwalm R., *Redox and photoinitiated crosslinking polymerization III. Clear and pigmented acrylic coatings*, „Progress in Organic Coatings” 2005, Vol. 54, s. 230–239.
- [5] Nagarajan R., Bowers J.S., Cui H., Muller A.J., Eubanks J.R.I., Wu Z., Geiger C.C., Pittman C.U., Keller C.E., Roman P.J., Feng Y., *A novel initiator for curing pigmented coatings*, „Surface Coatings International” 2000, Vol. 83, Issue 4, s. 181–184.
- [6] Kardar P., Ebrahimi M., Bastani S., *UV curing behavior and mechanical properties of unpigmented and pigmented epoxy acrylate/SiO<sub>2</sub> nanocomposites*, „Journal of Thermal Analysis and Calorimetry” 2016, Vol. 124, Issue 3, s. 1425–1430.
- [7] Maisch R., Stahlecker O., Kieser M., *Mica pigments in solvent free coatings systems*, „Progress in Organic Coatings” 1996, Vol. 27, s. 145–152.
- [8] PN-ISO 15184 - Farby i lakiery. Oznaczanie twardości powłoki metodą ołówkową.
- [9] ASTM C 724-81 - Acid resistance of ceramic decorations on architectural - type glass.

---

\* Praca została sfinansowana ze środków na działalność statutową Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych.

*BARBARA SYNOWIEC*  
*ROMAN GEBEL*  
*ANNA KARASŃ*

## OBTAINING METAL EFFECT VARNISH BASED ON UV CURED RESINS

**Keywords:** coatings, UV resins, mica-based pigments.

For the purpose of the research we selected a medium by Ferro able to form durable coatings after UV curing, and Merck pigments giving metal effect to surfaces. By means of experiments the correct amounts/of the medium and the pigments, required to obtain varnish with rheological properties ensuring its printability. After screen printing onto a glass plate or a glazed ceramic tile the varnishes were exposed to UV rays in order to harden the surface thus establishing the time necessary to harden the varnish coating. Next the printed and hardened surfaces were examined visually with regard to their surface homogeneity, smoothness, hiding power and metal effect quality. Aging tests and chemical resistance tests of the UV cured surfaces were also carried out.