

**SUBSTANCJE AKTYWNE PREPARATÓW
DO USUWANIA POWŁOK LAKIERNICZYCH**
ACTIVE INGREDIENTS OF PAINT REMOVER

Grzegorz Kurowski, Otmar Vogt*, Jan Ogonowski

*Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej,
Instytut Chemii i Technologii Organicznej,
Katedra Technologii Organicznej i Procesów Rafineryjnych,
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków
e-mail: ozvogt@chemia.pk.edu.pl

Abstract

Wprowadzenie

1. Preparaty do usuwania powłok lakierniczych:
2. Chlorek metylenu
3. *N*-metylopirolidon
4. Inne substancje aktywne
5. Biopreparaty

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane



technologii produktów małotonazowych oraz technologii kosmetyków.

prof. dr hab. inż. Jan Ogonowski absolwent Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej. Doktorat z nauk technicznych uzyskał na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej, habilitację w dziedzinie nauk technicznych uzyskał na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej. Od 2006 roku profesor nauk technicznych. Obecnie jest kierownikiem Katedry Technologii Organicznej i Procesów Rafineryjnych w Instytucie Chemii i Technologii Organicznej Politechniki Krakowskiej. Prowadzi badania w zakresie technologii organicznej, w tym badania procesów katalitycznych,



mgr inż. Grzegorz Kurowski – absolwent Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej, obecnie rozpoczął studia doktoranckie na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Prowadzi badania w zakresie syntezy nowoczesnych, przyjaznych środowisku preparatów do usuwania powłok lakierniczych.



dr inż. Otmar Z. Vogt – absolwent Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej, doktoryzował się na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Jest adiunktem w Zakładzie Technologii Organicznej i Procesów Rafineryjnych PK. Prowadzi prace badawcze z zakresu katalizy, proekologicznych technologii oraz zastosowania substancji pochodzenia naturalnego w kosmetykach i środkach ochrony roślin.

ABSTRACT

In most of paint removers organic solvent are used as active ingredients. The analysis of the literature on modern manufacture preparations allowed to identify the most commonly used solvent for this purpose i.e. methylene chloride. Characterization of the advantages and risks associated with its use and the legal aspect of the use of this compound was described. Also the advantages and potential risks associated with the use of N-methylpyrrolidone were described. Substances from the group of alcohols, carbonates, carboxylic acid esters and derivatives of amides were also discussed. Compositions based on substances of natural origin and the solution involving biotechnological methods were presented. Developments in the production of such preparations were outlined.

Keywords: paint stripper

Słowa kluczowe: preparaty do usuwania powłok lakierniczych

WPROWADZENIE

Preparaty do usuwania powłok lakierniczych stanowią ważny element w procesach renowacji i przygotowania powierzchni do nakładania nowych warstw ochronnych oraz przy usuwaniu graffiti.

W skład preparatów do usuwania powłok lakierniczych najczęściej wchodzi rozpuszczalniki organiczne (rozpuszczalniki aktywne i współrozpuszczalniki), środki zagęszczające lub emulgujące, aktywatory, inhibitory korozji. W kompozycjach spotykane są również opóźniacze parowania, związki powierzchniowo czynne, pigmenty i związki zapachowe. Spośród tych składników najważniejsze znaczenie mają aktywne rozpuszczalniki, które powodują odpajanie farby od podłoża pozwalając na jej łatwe usunięcie.

1. PREPARATY DO USUWANIA POWŁOK LAKIERNICZYCH

1.1. CHLOREK METYLENU

Dotychczas najczęściej stosowanym rozpuszczalnikiem był chlorek metylenu (DCM). Preparaty oparte na DCM wykazują wysoką skuteczność w usuwaniu większości powłok, co jest spowodowane zbliżoną rozpuszczalnością DCM i żywic organicznych [1]. Zaletą DCM jest również szybki czas działania oraz stosunkowo niska cena. Porównanie czasu skuteczności działania różnych rozpuszczalników w stosunku do typowych powłok lakierniczych znaleźć można w pracy Błachowicz [2]. Pomimo wszystkich zalet chlorku metylenu i stwierdzenia braku wpływu tej substancji na warstwę ozonową [2] jest on wycofany z użycia [3] z uwagi na ochronę zdrowia osób mających z nim kontakt.

Jak wiadomo chlorek metylenu jest środkiem łatwo lotnym, a jego opary są szkodliwe dla zdrowia [1]. Oddziałuje na układ nerwowy, skórę, błony śluzowe. Krótkotrwała ekspozycja na pary chlorku metylenu może powodować bóle i zawroty głowy, nudności, senność, natomiast częstsze narażenie na kontakt z DCM może wpłynąć na układ nerwowy, powodując zmęczenie, bezsenność, słabą koordynację, utratę pamięci krótkotrwałej oraz zmiany osobowości, takie jak depresja, lęki i drażliwość [4]. Wielokrotny kontakt DCM ze skórą może powodować, zapalenie skóry, objawiające się zaczerwienieniem, pękaniem i łuszczeniem się. Ponadto stwierdzono, że DCM powoduje zmiany nowotworowe u zwierząt i może być przyczyną analogicznych schorzeń u ludzi [4].

Mając na uwadze powyższe zagrożenia oraz na podstawie przeprowadzonych niezależnych badań oceny szkodliwości chlorku metylenu Rada Unii Europejskiej zakazała stosowania tej substancji w preparatach do usuwania powłok lakierniczych. Zgodnie z decyzją Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 455/2009/WE z dnia 6 maja 2009 r. zabrania się wprowadzania preparatów zawierających chlorek

metylenu do obrotu po dniu 6 grudnia 2011 r. oraz ich stosowania przez użytkowników profesjonalnych po dniu 6 czerwca 2012 roku [3].

1.2. *N*-METYLOPIROLIDON

Aktywnym rozpuszczalnikiem wykazującym porównywalne efekty działania z chlorkiem metylenu w usuwaniu powłok lakierniczych jest *N*-metylopirolidon (NMP). NMP jest polarnym rozpuszczalnikiem, mieszającym się zarówno z wodą jak i z większością rozpuszczalników organicznych [5]. Działanie NMP jest wolniejsze niż chlorku metylenu, jednak usuwa on wiele warstw farby oraz wykazuje mniejszą lotność, co zmniejsza ryzyko narażenia na wdychanie par rozpuszczalnika. Cena NMP jest wyższa niż DCM, jednak do usunięcia powłoki malarskiej potrzeba mniej tego związku [6].

NMP jako substancja aktywna występuje w kompozycjach opisanych w wielu patentach [7–11]. W patencie Shiremana [7] zawartość NMP wynosi od 60 do 70%. Dodatkowo kompozycja zawiera od 10 do 25% *D*-limonenu, jako współrozpuszczalnika. Radu i Maruyama opisuje kompozycję zawierającą 5 do 55% NMP oraz 6 do 45% estrów kwasów dikarboksylowych, takich jak estry metylowe kwasów bursztynowego, glutarowego i adypinowego [8]. Patent Hawesa i Shiremana [9] zawiera recepturę, w której NMP stosowano w ilości od 20 do 60% w połączeniu z estrami kwasów dikarboksylowych w ilości od 20 do 60%. W patentach Pageau, Marcu i Aston [10, 11] opisana jest kompozycja zawierająca od 15 do 25% NMP, 30 do 50 % dimetyloformamidu oraz od 1 do 20% alkoholu benzylowego.

Skutki toksycznego działania NMP na organizm człowieka nie zostały dokładnie zbadane. NMP jest obecnie substancją dozwoloną do stosowania jako dodatek w tworzywach sztucznych [12]. Na mocy rozporządzenia CLP (Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r) [13] NMP został sklasyfikowany jako CMR kat. 1B (dawna kategoria 2) ze szczególnym limitem stężenia (5%) [14]. W marcu 2011 Komitet Naukowy ds. Bezpieczeństwa Konsumentów SCCS opublikował opinię na temat zastosowania NMP w produktach kosmetycznych w stężeniach poniżej 5%, w której uznaje, że stosowanie NMP w kosmetykach w stężeniach do 5% nie jest bezpieczne dla konsumentów. Istnieje więc duże prawdopodobieństwo, że w niezbyt odległej przyszłości zostanie wprowadzony całkowity zakaz stosowania *N*-metylopirolidonu w kosmetykach [14].

Dotychczasowe badania wskazują, że NMP powoduje opóźnienie wzrostu u potomstwa zwierząt narażonych na kontakt z tą substancją [15]. W badaniach tych autorzy stwierdzili, że NMP spowodował również zmniejszenie płodności u szczurów. Wpływ NMP na płodność ludzi nie został zbadany. Jednak na podstawie badań na zwierzętach można traktować NMP jako potencjalne zagrożenie dla ludzkiego układu rozrodczego [15]. Ponadto NMP podobnie jak inne rozpuszczalniki organiczne może mieć wpływ na układ nerwowy. Krótkotrwała ekspozycja na NMP może wywoływać bóle i zawroty głowy, nudności, oraz senność. Długotrwała ekspozycja

zycja może wywoływać zmęczenie, bezsenność, słabą koordynację, utratę pamięci krótkotrwałej oraz zmiany osobowości, takie jak depresja, lęki i drażliwość [15].

Potwierdzenie powyższych zagrożeń może spowodować, iż NMP również zostanie wycofany z obrotu w preparatach do usuwania powłok lakierniczych. Mając to na uwadze producenci starają się opracować preparaty zawierające inne substancje aktywne wykazujące zdolność do odspajania powłoki malarskiej.

1.3. INNE SUBSTANCJE AKTYWNE PREPARATÓW DO USUWANIA POWŁOK LAKIERNICZYCH

Alkohol benzyłowy

Substancją aktywną znajdującą szerokie zastosowanie w preparatach do usuwania powłok lakierniczych jest alkohol benzyłowy lub jego metylowe pochodne [16–30]. Alkohol benzyłowy może występować jako pojedyncza substancja aktywna lub w połączeniu z innymi substancjami aktywnymi. Często alkohol benzyłowy występuje w połączeniu z aktywatorem, którym jest nadtlenek wodoru [16, 17]. Sam nadtlenek wodoru nie powoduje usunięcia powłoki, jednak dodany do alkoholu benzyłowego zwiększa jego skuteczność w porównaniu z użyciem samego alkoholu benzyłowego. Innymi aktywatorami mogą być hydroksyaminy [18].

Zgodnie z danymi podanymi w patentach, alkohol benzyłowy może być stosowany w różnych ilościach tak: Summerfield i in. [16] oraz Vitomir [18] podają, że alkohol benzyłowy powinien być użyty w ilości od 20 do 50%, natomiast Belt i in. w patencie [17] podają, że powinien być użyty w ilości od 5 do 25%. Distaso [19] podaje, że alkohol benzyłowy powinien być użyty w ilości 40%. Najszerszy zakres udziału tego związku w kompozycjach podają Brailsford [20, 21] oraz Detar i in. [22, 23]. Brailsford [20, 21] określa, że alkohol benzyłowy powinien być użyty w ilości od 10 do 90% natomiast Detar i in. [22, 23] przesuwiają ten zakres do niższych stężeń zawierających się w przedziale od 5 do 85%. Vitomir [24] proponuje stosować alkohol benzyłowy łącznie z kwasem jabłkowym. Stwierdza ponadto, że taka kompozycja może zawierać także etery aromatyczne, np. eter dibenzyłowy oraz hydroksykwasy, np. kwas glikolowy. Przeprowadzone przez autora badania wykazały, że kwas jabłkowy szczególnie sprawdza się w przypadku usuwaniu farb przeciwporostowych oraz przyspiesza czas usuwania tej powłoki [24].

Inny skład preparatów proponuje Marquis i in. [25], stosując dodatek węgłanu propylenu do alkoholu benzyłowego. W tym przypadku alkohol benzyłowy zastosowany jest w ilości od 40 do 80%.

Lallier [26] opisuje preparat zawierający alkohol benzyłowy razem z dimetylo-sulfotlenkiem lub NMP. Zgodnie z danymi zamieszczonymi w patencie zawartość alkoholu benzyłowego wynosi w tym przypadku od 2 do 47,5%. Wadą stosowania

tego dodatku jest znacząco dłuższy czas usuwania powłok, w porównaniu z DCM czy NMP.

Węglany alkilenowe

Kolejną substancją często stosowaną jako substancja aktywna preparatów do usuwania powłok lakierniczych jest węgiel propylenowy lub węgiel etylenowy [31–36]. Machac, Jr. i in. [31] jako substancje aktywne opisują węglany alkilenowe zawierające od 3 do 10 atomów węgla, z których najlepsze rezultaty uzyskuje się stosując węgiel propylenowy. Ponadto mogą zostać użyte węglany dialkylowe, takie jak węgiel dimetylowy lub węgiel dietylowy. W omawianym patencie [31] węgiel propylenowy stosuje się razem z alkoholem benzylowym, w ilości od 1 do 10%. Marquis i in. [32] proponują dodatkowo wprowadzić do kompozycji nadtlenek wodoru jako aktywator.

Estry metylowe kwasów karboksylowych

Wojcik [37] jako substancję aktywną opisuje ester metylowy kwasu benzoowego w połączeniu z kwasem mrówkowym. W patencie tym zastosowano od 60 do 80% estru metylowego kwasu benzoowego oraz od 15 do 30% kwasu mrówkowego.

Substancją aktywną preparatów są również estry metylowe kwasów dikarboksylowych [38–40]. Można użyć estry kwasów bursztynowego, glutarowego lub adypinowego. W skład kompozycji przygotowanych według tych patentów wchodzi estry w ilości od 10 do 99% wagowych.

Machac, Jr. i in. [41, 42] opisują kompozycję zawierającą węglany alkilenowe lub węglany dialkylowe, estry kwasów mono- i dikarboksylowych oraz związki zawierające siarkę, np. dimetylosulfotlenek. Jako estry zastosowano octan etylu, octan butylu, 3-etoksypropionian etylu lub octan 1-metoksy-2-propylu. Najlepsze wyniki autorzy uzyskali stosując 3-etoksypropionian etylu. Tego rodzaju kompozycje powinny zawierać od 20 do 45% estrów kwasów dikarboksylowych, 20 do 40% 3-etoksypropionianu etylu oraz 10 do 30% dimetylosulfotlenku [41, 42].

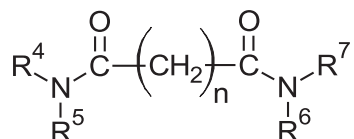
Dimetylosulfotlenek

Zastosowanie dimetylosulfotlenku w połączeniu z D-limonenem opisuje Adams [43]. W wymienionym patencie dimetylosulfotlenek użyty jest w ilości od 85 do 90% natomiast D-limonen w ilości od 5 do 10%.

Dimetylosulfotlenek w połączeniu z innymi substancjami zaproponowali również McKim i in. [44]. Stwierdzili oni, że substancjami użytymi z dimetylosulfotlen-

W związkach o tej budowie R^1 to kwas alifatyczny lub aromatyczny zawierający od 8 do 12 atomów węgla i do 3 nienasyconych wiązań w cząsteczce. Podstawnikami R^2 i R^3 mogą być grupy alkilowe zawierające od 1 do 4 atomów węgla. W cytowanym patencie zastosowano kwas kapronowy, laurynowy, mirystynowy, palmitynowy, oleinowy, linolowy, linolenowy i arachidowy, natomiast podstawnikami alkilowymi były grupy metylowa, etylowa, propylowa, *izo*-propylowa, *n*-butylowa, *izo*-butylowa oraz *tert*-butylowa.

Kolejną grupą związków wykazujących pożądane właściwości są podstawione amidy kwasów dikarboksylowych o wzorze ogólnym:



Rysunek 2. Struktura ogólna amidu kwasu di karboksylowego
Figure 2. General structure of the di carboxylic acid amide

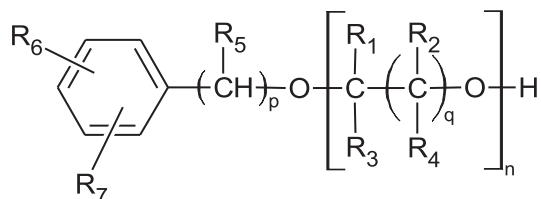
Przykładowymi kwasami stosowanymi do syntezy amidów mogą być kwasy zawierające od 1 do 12 atomów węgla, takie jak kwas maleinowy, kwas fumarowy czy kwas adypinowy. R^4 , R^5 , R^6 , R^7 to grupy alkilowe zawierające od 1 do 4 atomów węgla.

W patencie Valls i in. [51] opisane są również amidy kwasów hydroksykarboksylowych. Do syntezy tych amidów można zastosować takie kwasy jak kwas mlekowy, kwas cytrynowy lub winowy. Podstawnikami przy azocie mogą być grupy alkilowe zawierające od 1 do 4 atomów węgla [51].

Cykliczne etery

Kolejnymi substancjami znajdującymi zastosowanie jako substancje aktywne są cykliczne etery zawierające jeden lub dwa atomy tlenu w pierścieniu [52]. Przykładem takiego związku może być dioksolan. Dodatkowo, w skład kompozycji wchodzi alkohol benzylowy [52].

Wilson i in. [53, 54] opisują alkoksylowane alkohole aromatyczne o strukturze przedstawionej na rysunku (Rys. 3):



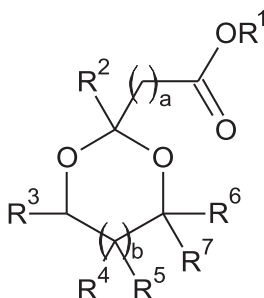
Rysunek 3. Struktura ogólna alkoksylowanego alkoholu aromatycznego
Figure 3. General structure of the alkoxyated aromatic alcohol

gdzie: R_1, R_2, R_3, R_4 to grupa metylowa, wodór lub atom halogenu, R_5, R_6, R_7 to grupa alkilowa zawierająca od 1 do 4 atomów węgla, wodór lub atom halogenu, q przyjmuje wartość 1 lub 2, p przyjmuje wartość 0 lub 1, n przyjmuje wartości od 1 do 10.

Alkoksylowane alkohole alifatyczne

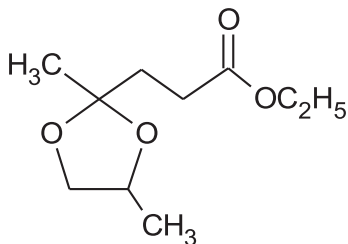
Rehm i Spei [55], jako substancje aktywne opisują alkoksylowane alkohole alifatyczne zawierające od 8 do 12 atomów węgla i od 2 do 12 grup oksyetylenowych lub metyloksyetylenowych.

Rieth [56] jako substancje aktywne opisuje związki o następującej strukturze (Rys. 4)



Rysunek 4. Struktura ogólna związku stosowanego jako substancja aktywna przez Rieth [56]
Figure 4. General structure of a compound used as an active substance by Rieth [56]

gdzie: R^1 to grupa alkilowa zawierająca od 1 do 6 atomów węgla, R^2 to wodór lub grupa alkilowa zawierająca od 1 do 3 atomów węgla, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 jest to wodór lub grupa alkilowa zawierająca od 1 do 6 atomów węgla, a przyjmuje wartości od 0 do 3, b przyjmuje wartości od 0 do 1. Najlepsze wyniki otrzymano stosując związek powstały w wyniku reakcji 1,2-propanodiolu z estrem etylowym kwasu lewulinowego o następującej strukturze (Rys. 5).



Rysunek 5. Struktura związku zastosowanego jako substancja aktywna w patencie Rietha [56]
Figure 5. Structure of a compound used as active substance in Rieth patent [56]

1.4. BIOPREPARATY

Preparaty zawierające składniki aktywne otrzymywane z biosurowców.

Ze względu na ochronę środowiska i zdrowia ludzkiego opracowano preparaty mniej toksyczne. Preparaty te nie zawierają substancji ropopochodnych oraz innych niebezpiecznych substancji stosowanych w innych preparatach tego typu. Obecnie dużym zainteresowaniem cieszą się preparaty oparte na składnikach pochodzących z przerobu soi. Preparaty te są w pełni biodegradowalne oraz nietoksyczne.

Substancjami aktywnymi stosowanymi w tych preparatach są estry kwasu mlekowego, i estry kwasów tłuszczowych. Preferowane są estry metylowe powstałe w wyniku reakcji transestryfikacji oleju sojowego oraz ester etylowy kwasu mlekowego [57, 58].

Gross [59] jako substancję aktywną opisuje estry alkilowe C_{1-4} nasyconych lub nie nasyconych kwasów tłuszczowych C_{6-22} w połączeniu z cyklicznymi ketonami, w stosunku od 10:1 do 1:10. Preferowane są estry metylowe kwasów zawierających od 6 do 14 atomów węgla, użyte w ilości od 3 do 96%. Cyklicznym ketonem jest cykloheksanon użyty w ilości od 1 do 35% [59, 61, 62].

Biopreparaty do usuwania powłok lakierniczych

Ciekawą propozycję przedstawia firma Atotech [63]. Proponuje ona biochemiczny proces Master Remover przeznaczony do usuwania starych powłok lakierniczych. Proponowana technologia polega na zmieszaniu dwóch składników tworzących emulsję wodno-organiczną, która ma zdolność do usuwania powłok. Obecne w roztworze kultury bakterii rozkładają odspojone organiczne komponenty powłoki, co powoduje znaczne wydłużenie żywotności kompozycji. W procesie Master Remover nie stosuje się chlorowcopochodnych rozpuszczalników, a pomimo tego cechuje go duża szybkość działania oraz duża wydajność [63–65].

Firma Atotech proponuje również inne realizacje biotechnologicznego procesu odseparowania farby. W zaproponowanym rozwiązaniu obecne w roztworze mikroorganizmy powodują degradację składników farby, natomiast zastosowane koagulanty i flokulanty powodują kumulację rozłożonych komponentów w większe konglomeraty łatwe do usunięcia z roztworu [66, 67]. Po odseparowaniu fazy stałej, można ją poddać niezależnym procesom utylizacji.

Preparaty wytwarzane w oparciu o produkty uboczne przemysłu chemicznego

Większość z omawianych rozwiązań zawierających rozpuszczalniki organiczne wykorzystuje jako substancje aktywne związki droższe niż stosowany wcześniej

chlerek metylenu. Celowym jest zatem szukanie źródeł tanich surowców do przygotowania kompozycji odspajającej stare powłoki. Mając dodatkowo na względzie aktualne dążenie do opracowywania technologii bezodpadowych i zagospodarowania wytwarzanych produktów ubocznych należy poszukiwać surowców do syntezy składników preparatów do usuwania powłok lakierniczych między innymi w tej grupie produktów. Niewątpliwą korzyścią takiego rozwiązania jest zagospodarowanie produktów ubocznych oraz obniżenie kosztów wytwarzania samego preparatu.

Przykładem takiego rozwiązania jest próba skomponowania preparatów do usuwania powłok lakierniczych opartych na produktach ubocznych powstałych podczas utleniania cykloheksanu w technologii Cyklopol w Zakładach Azotowych w Tarnowie-Mościcach S.A. [68].

UWAGI KOŃCOWE

Na podstawie przeprowadzonego przeglądu można zauważyć dominującą obecnie tendencję do zastępowania niebezpiecznych dla zdrowia oraz środowiska aktywnych rozpuszczalników substancjami o mniejszej szkodliwości lub wręcz substancjami nietoksycznymi. Do 2009 roku powszechnie stosowanym środkiem był chlorek metylenu, jednak przeprowadzone badania odnośnie jego szkodliwości doprowadziły do wycofania tego związku ze składu preparatów do usuwania powłok lakierniczych. Podobna sytuacja może wystąpić w przypadku powszechnie stosowanego obecnie N-metylopirolidonu.

W związku z tym producenci starają się wprowadzić preparaty oparte o związki mniej lotne oraz bezpieczne dla zdrowia człowieka. Często stosowanym nietoksycznym środkiem używanym w wielu kompozycjach jest alkohol benzylowy. Ponadto, jako środki aktywne można użyć takie związki jak dimetylosulfotlenek, estry kwasów dikarboksylowych, estry hydroksykwasów czy węglany alkenowe. W trosce o środowisko wprowadzane zostają preparaty oparte na składnikach w pełni biodegradowalnych oraz nietoksycznych, powstałe z odnawialnych surowców naturalnych. Przykładem są preparaty oparte na produktach powstałych z przerobu soi. Na rynku krajowym alternatywą może być produkcja preparatów do usuwania powłok lakierniczych w oparciu o tanie surowce, stanowiące produkty uboczne krajowego przemysłu chemicznego.

Na uwagę zasługuje również fakt, że firmy oferujące tego rodzaju preparaty starają się opracować metody, równoczesnej z odspajaniem powłok, bioutylizacji powstających odpadów.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A. Kozłowska, *Ochrona przed korozją*, 2005, 4, 137.
- [2] E. Błachowicz, *Ryn. chem.*, 2000, 2, 18.

- [3] Decyzja Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) NR 455/2009/WE.
- [4] Biuletyn informacyjny Departamentu Zdrowia Publicznego Stanu California (The California Department of Public Health), [online], [dostęp: 2012-10-31]. Dostępny w Internecie: <http://www.cdph.ca.gov/programs/hesis/Documents/methylenechloride.pdf>.
- [5] Patent nr WO91/00893, E. Stevens, Paint stripper and varnish remover compositions and related methods, 24.01.1991.
- [6] NMP in Paint Strippers, Andrianos chemicals, [online], [dostęp: 2012-01-24]. Dostępny w Internecie: <http://www.andrianos.com/nmp.pdf>.
- [7] Patent nr US7087566, D.E. Shireman, Paint removing composition, 08.08.2006.
- [8] Patent nr US5932530, G. Radu, S. Maruyama, *N*-methylpyrrolidone, dimethyl ester and terpene-containing, paint removing composition, 03.08.1999.
- [9] Patent nr US20060229220, C.L. Hawes, D.E. Shireman, Color changing paint removing composition, 12.10.2006.
- [10] Patent nr US6923873, D. Pageau, E. Marcu, D. Aston, Paint stripping composition and method of using the same, 02.08.2005.
- [11] Patent nr CA 2331439, D. Pageau, E. Marcu, D. Aston, Paint stripping composition and method of using the same, 19.01.2001.
- [12] Rozporządzenie komisji (UE) Nr 1282/2001 z dnia 28 listopada 2011 (<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:328:0022:0029:PL:PDF>).
- [13] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r (http://www.chemikalia.gov.pl/informacje_ogolne4.html).
- [14] Biuletyn informacyjny Polskiego Związku Przemysłu Kosmetycznego, planowany zakaz stosowania *N*-metylo-2-pirolidonu, [online], [dostęp 2012-10-31]. Dostępny w Internecie: <http://www.kosmetyczni.pl/aktualnosc.php?f=386>.
- [15] Biuletyn informacyjny Departamentu Zdrowia Publicznego Stanu California (The California Department of Public Health), [online], [dostęp 2012-10-31]. Dostępny w Internecie: <http://www.cdph.ca.gov/programs/hesis/Documents/nmp.pdf>.
- [16] Patent nr US5990062, S.R. Summerfield, M.W. Clark, N.R. Wilson, M.E. Moore, T.A. Vivian, S.A. Hofacker, Low toxicity paint stripper, 23.11.1999.
- [17] Patent nr WO9729158 (European Patent EP0879267B1, Paint Remover, J.L. Belt, A.T. Zieleniewski, 2001).
- [18] Patent nr US6358907, S. Vitomir, Aerosol formulations, 19.03.2002
- [19] Patent nr EP0860482B1, J. Distaso, A.G. DeGuzman, Paint-stripping formulations, their preparation and use, 25.02.1998.
- [20] Patent nr WO2008/142562 (European Patent EP2152816A1, Biodegradable ecological paint remover, M. Brailsford, 27.11.2008).
- [21] Patent nr US2010326479, M. Brailsford, S.M. Dormon, Paint remover, 30.12.2010.
- [22] Patent nr US20070244019, M. Detar, F. Connelly, Water-based paint stripper, 18.10.2007.
- [23] Patent nr US20050026799, M. Detar, F. Connelly, Water-based paint stripper, 03.02.2005.
- [24] Patent nr US6465405, S. Vitomir, Paint stripper compositions, 15.10.2002.
- [25] Patent nr US6586380, E.T. Marquis, R.E. Baldwin, Paint and coating remover, 01.07.2003.
- [26] Patent nr US6174847, J.-P. Lallier, Composition for stripping paints varnishes or lacquers, 16.01.2001.
- [27] Patent nr US2010/0326479, M. Brailsford, S.M. Dormon, Paint remover, 30.12.2010.
- [28] Patent nr WO99/32564 (European Patent EP1040170A1, Low toxicity paint stripper, S. Summerfield, M. Clark, N.R. Wilson, M.E. Moore, T.A. Vivian, S. Hofacker, 01.07.1999).
- [29] Australian Patent Application 2007902248, M. Brailsford, Biodegradable ecological paint remover, 30.04.2007.

- [30] Patent nr WO2006/071194, A. Samuelsson, Agent to remove paint, lacquer, glue, plastic or similar from objects and use of it, 06.07.2006.
- [31] Patent nr US6548464, J.R. Machac, Jr., E. Chung-Yit Nieh, S.A. Woodrum, E.T. Marquis, Pains stripper for aircraft and other multicoat systems, 15.04.2003.
- [32] Patent nr US6040284, E.T. Marquis, R.E. Baldwin, Paint coating remover comprising propylene carbonate and hydrogen peroxide, 21.03.2000.
- [33] Patent nr US7485608, D. Perlman, pH-buffered alkylene carbonate nail polish and paint remover, 03.03.2009.
- [34] Patent nr US20060058208, M. Ventura, S. Bolkan, R.F. Ashley, Paint & Ink remover two-phase system, 16.03.2006.
- [35] Patent nr WO0142376A1, E.T. Marquis, R.E. Baldwin, J.R. Machac, Jr., K. Darragas, S.A. Woodrum, Thickened paint and coating remover, 14.06.2001.
- [36] Patent nr US616906, J.R. Machac, Jr., E.T. Marquis, S.A. Woodrum, Paint and coating remover, 02.01.2001.
- [37] Patent nr US6417149, G. Wojcik, Paint stripping composition and process containing methyl benzoate and formic acid, 09.07.2002.
- [38] Patent nr US6624222, P.E. Kestyn, A.T. Chen, H. Zhao, Environmentally safe paint stripper emulsion, 23.08.2003.
- [39] Patent nr US6790891, P.E. Kestyn, A.T. Chen, H. Zhao, Environmentally safe paint stripper, 14.08.2004.
- [40] Patent nr WO2010/084159 (European Patent EP2384359A1, Stripping composition, A. Bourdette, J.-E. Zanetto, P. Lasnet de Lanty, 29.07.2010).
- [41] Patent nr US6159915, J.R. Machac, Jr, E.T. Marquis, S.A. Woodrum, Katty Darragas, Paint and coating remover, 12.12.2000.
- [42] Patent nr US6395103, J.R. Machac, Jr, E.T. Marquis, S.A. Woodrum, Degreasing compositions, 28.05.2002.
- [43] Patent nr WO2010/122515 (European Patent EP2421922A1, Paint stripping composition and device for application thereof for paint stripping by pell-off, G. Adami, 28.10.2010).
- [44] Patent nr US6673157, A.S. McKim, G. Kvakovszky, J.E. Schmidheiser, Methods for stripping paint with DMSO containing compositions, 06.01.2004.
- [45] Patent nr US6534461, J.-P. Lallier, Stripping composition which can be used in particular in the construction and yachting field, 18.03.2003.
- [46] Patent nr WO2008/107611 (European Patent EP2115079A2, Dimethylsulfoxide formulation in mixture with additive lowering the crystallization point of same, and applications of said mixture, J.-P. Lallier, F. Le Vilain, 12.09.2008).
- [47] Israel Patent nr 12087, Thickened paint stripping composition, 23.11.2003.
- [48] Patent nr US6797684, M. Henneberry, J.A. Snively, G.J. Vasek, R. Datta, Biosolvent composition of lactate ester and D-limonene with improved cleaning and solvating properties, 28.09.2004.
- [49] Patent nr US6235694, R.E. Pearl, Latex paint remover, 22.05.2001.
- [50] Patent nr US6797077, R.E. Pearl, Latex paint remover, 28.09.2004.
- [51] Patent nr EP2345702, R. Valls, J. Bigorra Llosas, E. Graupera, J. Raya, Paint and coating remover compositions, 20.07.2011.
- [52] Patent nr WO03052004, Ch.H. Hensley, Cyclic ether based paint remover, 26.06.2003.
- [53] Patent nr US7482316, N.R. Wilson, M.A. Murphy, Jr., Water-based flushing solution for paint and other coatings, 27.01.2009.
- [54] Patent nr EP1918322A1, K.E. Foster, M.S. Ciemiega, Paint stripper with corrosion inhibitor for aluminum, 31.10.2007.
- [55] Patent nr US20030119688, H.-J. Rehm, B. Spei, Organic paint stripper, 26.06.2003.

- [56] Patent nr US2012/0040880, L. R. Rieth, M. J. Tjosass, D. J. Yontz, Carboxy ester ketal removal compositions, method of manufacture, and uses thereof, 16.02.2012.
- [57] Patent nr US6096699, E.P. Bergemann, J.E. Opre, M. Henneberry, Environmentally friendly solvent, 01.08.2000.
- [58] Materiały informacyjne firmy Elements, BioGel Graffiti Remover, Dostępny w internecie: <http://www.parish-supply.com/msds/0042401.pdf>.
- [59] Patent nr US6824623, S.F. Gross, M.J. Barabash, J.F. Hessel, Graffiti remover, paint stripper, degreaser, 30.11.2004.
- [60] Patent nr US7449437, S.F. Gross, M.J. Barabash, J.F. Hessel, Graffiti remover, paint stripper, degreaser, 11.11.2008.
- [61] Patent nr WO0121719A1, S.F. Gross, M.J. Barabash, J.F. Hessel, Graffiti remover, paint stripper, degreaser, 29.03.2001.
- [62] Patent nr EP1772496A1, Graffiti remover, paint stripper, degreaser, 11.09.2000.
- [63] Broszura reklamowa firmy Atotech, Master Remover – Technologia Usuwania Lakieru, [online], [dostęp: 2012-10-13]. Dostępny w internecie: http://www.atotech.com/data/Atotech%20Poland/Master%20Remover-Broszurka_PL.pdf.
- [64] Materiały informacyjne firmy Atotech, Master Remover – Sustainable Paint Removal Technology, [online], [dostęp: 2012-10-13]. Dostępny w Internecie: <http://www.atotech.com/products/general-metal-finishing/paint-supporttechnologies/master-remover.html>.
- [65] M. Kulczyński, Lak. przem., 2007, **6**(50), 52.
- [66] Materiały informacyjne firmy Atotech, KleerAid Biotechnologiczny proces odseparowania farby ekonomiczny u przyjazny dla środowiska, [online], [dostęp: 2012-10-13]. Dostępny w Internecie: http://www.atotech.com/data/Atotech%20Poland/KleerAid_Broszura_PL.pdf.
- [67] Patent nr US8202424, A. Almadidy, N. Lavayssierre, Microbial degradation of water-borne paint containing high levels of organic solvent, 19.06.2012.
- [68] O. Vogt, J. Ogonowski, P. Michorczyk, J. Chem. Tech., **14**(4), 2012, 7.

Praca wpłynęła do Redakcji 26 listopada 2012

