

EWA LANGER¹

ORCID: 0000-0002-8193-1987

MAŁGORZATA ZUBIELEWICZ^{1,*}

ORCID: 0000-0003-1487-2494

GRAŻYNA KAMIŃSKA-BACH¹

0000-0001-8595-3190

SEBASTIAN JURCZYK¹

ORCID: 0000-0003-4179-0558

TERESA BAŃCER²**ANDRZEJ ZIÓŁKOWSKI²**¹ Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Centrum Farb i Tworzyw, Gliwice² ETC sp. z o.o., Ostrowiec Świętokrzyski

* Autor do korespondencji, e-mail: malgorzata.zubielewicz@impib.lukasiewicz.gov.pl

DOI: 10.15199/40.2023.9.1

Innowacyjne bezołowiowe farby utwardzane promieniami UV do malowania szkła użytkowego

Innovative lead-free UV-cured paint coatings for decorating utility glass

The results of research on the development of UV-cured paint coatings for utility glass are discussed. Paint compositions differing in the type of oligomers, monomers and photoinitiators as well as additives, fillers and colouring pigments have been developed. A properly selected system of adhesion promoters, consisting of an ester derivative of phosphoric acid and an amino-functional silane, provides very good adhesion to glass without any preliminary surface treatment. In addition to very good adhesion, the coatings are characterized by very good crosslinking and resistance properties.

Keywords: UV-cured paints, glass painting, adhesion to glass

1. Introduction

UV curing technology is used in many areas as it is energy efficient, offers high productivity and low volatile organic compound (VOC) emissions, thereby making it environmentally friendly [1–8]. UV-cured coatings crosslink within seconds [8–9]. The last decade has seen rapid development of UV-curing technology, as it allows coatings to be applied to a variety of substrates, including polymers, metals, composites, wood, paper, leather, glass, magnetic tape, and teeth [10]. UV-cured coating products consist of 100% reactive material and contain no volatile solvents. Most commonly,

Omówiono wyniki badań nad opracowaniem farb utwardzanych promieniami UV przeznaczonych do malowania szkła użytkowego. Opracowano kompozycje lakierowe różniące się rodzajem oligomerów, monomerów i fotoinicjatorów oraz środków pomocniczych, wypełniaczy i pigmentów barwiących. Odpowiednio dobrany układ promotorów adhezji, złożony z pochodnej estrowej kwasu fosforowego oraz aminofunkcyjnego silanu, zapewnił uzyskanie bardzo dobrej przyczepności do szkła bez jakiegokolwiek wstępnej obróbki powierzchni. Powłoki odznaczały się ponadto bardzo dobrym usieciowaniem i doskonałymi właściwościami odpornościowymi.

Słowa kluczowe: farby utwardzane UV, malowanie szkła, przyczepność do szkła

1. Wprowadzenie

Technika utwardzania promieniami UV jest stosowana w wielu dziedzinach, ponieważ odznacza się efektywnością energetyczną, dużą wydajnością oraz małą emisją lotnych związków organicznych (VOC), jest więc przyjazna dla środowiska [1–8]. Powłoki utwardzane promieniowaniem UV sieciują w ciągu kilku sekund [8–9]. W ostatnim dziesięcioleciu obserwuje się gwałtowny rozwój technologii utwardzania UV, ponieważ pozwala ona na nakładanie powłok na różnego rodzaju podłoża, w tym na: tworzywa polimerowe, metale, kompozyty, drewno, papier, skórę, szkło, taśmy ma-

■ Otrzymano / Received: 06.07.2023. Przyjęto / Accepted: 14.08.2023

these types of products contain (the first three components are found in nearly all such products): 1) a prepolymer (or oligomers), 2) thinners (or monomers), 3) a photoinitiator, 4) co-initiator, 5) light stabiliser, 6) thermal stabiliser and 7) dyes, pigments, plasticisers and other additives.

The oligomers commonly used for UV-cured coatings are linear polymers, however, the viscosity of such polymers increases significantly with increasing molecular weight. Large amounts of reactive diluents or solvents are often added to achieve the right viscosity. By using hyperbranched polymers in UV-cured products, the amount of reactive diluents or solvents can be reduced, thereby reducing VOC emissions [6, 11–12]. The three-dimensional spherical structure causes hyperbranched polymers to show lower viscosity and higher solubility in many solvents compared to linear polymers of the same molecular weight. In addition, the numerous functional groups present on the surface of hyperbranched polymers can increase the rate and density of crosslinking.

The problem with the increased viscosity of UV-cured products and the need to add organic solvents can also be solved by using water-based products [13–16]. However, these types of coatings may present some disadvantages, such as poor sticking resistance and poor chemical resistance. Good coating properties are obtained using polyurethane dispersions with ionic or hydrophilic groups introduced into the acrylic component [15]. This method of obtaining dispersions has many advantages – it allows, among other things, to achieve excellent properties of the polyurethane and a high molecular weight of the prepolymer, making the coatings resistant to adhesion. What is more, they can be processed immediately after the water evaporation step. The physical and mechanical properties can be improved by introducing Al_2O_3 nanoparticles into the product [16].

The use of fluorinated monomers and oligomers in UV-cured coatings affects the specific properties resulting from the presence of fluorine: hydrophobicity, chemical stability, weather resistance, good anti-adhesion properties, low coefficient of friction, water impermeability and low refractive index [17].

UV-cured coatings also encompass self-healing coatings. The ability of coatings to self-heal after damage significantly increases their durability [4–6, 9, 18–21]. The self-healing process of coatings can involve disulphide bonding, reversible Diels-Alder reaction, hydrogen bond cleavage, reformation or photodimerisation.

The introduction of disulphide bonds into a utility product can impart self-repairing properties through a bond exchange reaction between different molecules with the formation of a new compound. This can occur under the influence of temperature or UV radiation. D. Zhao et al. [20] developed a series of UV-cured polyurethane acrylic resins with different disulphide bond contents, producing coatings with good crack-repairing ability and compatibility with other acrylic resins used in UV-cured products. UV-cured coating products containing a polysulphide prepolymer not only have the ability to self-heal, but also have excellent anti-corrosion properties [21].

The Diels-Alder reaction, also known as dienium addition, is a cycloaddition reaction between electron-rich dienes, such as cyclopentadiene and furan derivatives, and electron-deficient dienes, such as maleimide derivatives [4, 22]. The resulting coatings have the ability to self-heal repeatedly.

UV-cured products are used to decorate and mark a variety of glass goods, including: beverage bottles, drinkware, mirrors and flat glass, cosmetics packaging, perfumes and personal care products [23–26]. The increased use of UV curing for glass decoration has been influenced by legislation restricting the use of inorganic coatings containing heavy metals (European Parliament and Council Directive 94/62/EC of 20 December 1994 on packaging and

gnetyczne, zęby [10]. Wyroby lakierowe utwardzane UV składają się w 100% z materiału reaktywnego i nie zawierają lotnych rozpuszczalników. Najczęściej tego typu wyroby zawierają (pierwsze trzy składniki występują prawie we wszystkich): 1) prepolimer (lub oligomery), 2) rozcieńczalniki (lub monomery), 3) fotoinicjator, 4) współinicjator, 5) stabilizator światła, 6) stabilizator termiczny oraz 7) barwniki, pigmenty, plastyfikatory i inne dodatki.

Oligomerami powszechnie stosowanymi do powłok utwardzanych UV są polimery liniowe, jednak lepkość takich polimerów silnie wzrasta wraz ze zwiększaniem się masy cząsteczkowej. W celu uzyskania odpowiedniej lepkości często dodaje się dużą ilość reaktywnych rozcieńczalników lub rozpuszczalników. Dzięki użyciu w wyrobach utwardzanych UV hiperrozgałęzionych polimerów można zmniejszyć ilość reaktywnych rozcieńczalników lub rozpuszczalników, a tym samym zmniejszyć emisję VOC [6, 11–12]. Trójwymiarowa struktura sferyczna powoduje, że hiperrozgałęzione polimery charakteryzują się mniejszą lepkością i większą rozpuszczalnością w wielu rozpuszczalnikach w porównaniu z polimerami liniowymi o tej samej masie cząsteczkowej. Ponadto liczne grupy funkcyjne obecne na powierzchni hiperrozgałęzionych polimerów mogą zwiększać szybkość i gęstość sieciowania.

Problem ze zwiększoną lepkością wyrobów utwardzanych UV i koniecznością dodawania rozpuszczalników organicznych można również rozwiązać, stosując wyroby wodorozcieńczalne [13–16]. Tego typu powłoki mogą jednak mieć pewne wady, takie jak słaba odporność na przywieranie i na media chemiczne. Dobre właściwości powłoki uzyskuje się, wykorzystując dyspersje poliuretanowe z wprowadzonymi do składnika akrylowego grupami jonowymi lub hydrofilowymi [15]. Taka metoda otrzymywania dyspersji ma wiele zalet – pozwala m.in. na osiągnięcie doskonałych właściwości poliuretanu i dużej masy cząsteczkowej prepolimeru, dzięki czemu powłoki są odporne na przywieranie, można je poddawać obróbce zaraz po etapie odparowywania wody. Właściwości fizykomechaniczne można poprawić, wprowadzając do wyrobu nanocząstki Al_2O_3 [16].

Zastosowanie w powłokach utwardzanych UV fluorowanych monomerów i oligomerów wpływa na szczególne właściwości wynikające z obecności fluoru: hydrofobowość, stabilność chemiczną, odporność na warunki atmosferyczne, dobre właściwości antyadhezyjne, niski współczynnik tarcia, nieprzepuszczalność wody i niski współczynnik załamania światła [17].

Wśród powłok utwardzanych UV znajdują się również powłoki samonaprawiające się. Zdolność powłok do samonaprawiania się po uszkodzeniu znacznie zwiększa ich trwałość [4–6, 9, 18–21]. W procesie samonaprawiania się powłok mogą być wykorzystywane: wiązania disiarczkowe, odwracalna reakcja Dielsa-Aldera, rozszczepienie wiązania wodorowego, reformacja lub fotodimeryzacja.

Wprowadzenie wiązań disiarczkowych do funkcjonalnego wyrobu może nadać mu właściwości samonaprawiające dzięki reakcji wymiany wiązania między różnymi cząsteczkami z utworzeniem nowego związku. Może ona zachodzić pod wpływem temperatury lub promieniowania UV. D. Zhao i wsp. [20] opracowali serię utwardzanych UV poliuretanowych żywic akrylowych o różnej zawartości wiązań disiarczkowych, uzyskując powłoki o dobrej zdolności do naprawiania pęknięć i kompatybilności z innymi żywicami akrylowymi stosowanymi w wyrobach utwardzanych UV. Wyroby lakierowe utwardzane UV zawierające prepolimer polisiarczkowy mają nie tylko zdolność do samonaprawiania się, ale również doskonałe właściwości antykorozyjne [21].

Reakcja Dielsa-Aldera, znana również jako addycja dienu, to reakcja cykloaddycji między dienami bogatymi w elektrony, takimi jak cyklopentadien i pochodne furanów, a dienami z niedoborem elektronów, takimi jak pochodne maleimidów [4, 22]. Otrzymane w jej wyniku powłoki mają zdolność do wielokrotnej samonaprawy.

Table 1. Raw materials for UV-cured paint
Tabela 1. Surowce do farby utwardzanej UV

Raw materials / Surowce	Name / Nazwa	Description / Opis	Properties / Właściwości	Value / Wartość
Acrylic oligomers / Oligomery akrylowe	Syncryl 104/75	arylated epoxy oligomer as a 75% solution in TPGDA / arylowany oligomer epoksydowy w postaci 75-proc. roztworu w TPGDA	Brookfield viscosity, 25°C, mPas / lepkość Brookfielda, 25°C, mPas	15 000–19 000
			acid number, mg KOH/g / liczba kwasowa, mg KOH/g	max. 2
	Laromer PO 94 F	an oligomer containing unsaturated bonds and amino group / oligomer zawierający wiązania nienasycone i grupy aminowe	Brookfield viscosity, 23°C, mPas / lepkość Brookfielda, 23°C, mPas	300–600
			acid number, mg KOH/g / liczba kwasowa, mg KOH/g	max. 3
	Genomer 4267	an oligomer based on aliphatic urethane acrylate / oligomer na bazie alifatycznego uretanowanego akrylanu	viscosity, 60°C, mPas / lepkość, 60°C, mPas	16 000
			acid number, mg KOH/g / liczba kwasowa, mg KOH/g	≤8
			density, 20°C, g/cm ³ / gęstość, 20°C, g/cm ³	1.14
	Genomer 5695	an oligoamine-based acrylic resin, characterized by high reactivity, good elasticity; reduces the process of oxygen inhibition, provides good adhesion to various substrates, does not cause yellowing / żywica akrylowa na bazie oligoaminy, charakteryzująca się dużą reaktywnością, dobrą elastycznością; redukuje proces inhibicji tlenowej, zapewnia dobrą adhezję do różnych podłoży, nie powoduje żółknięcia	viscosity, 25°C, mPas / lepkość, 25°C, mPas	800
			acid number, mg KOH/g / liczba kwasowa, mg KOH/g	1
			density, 20°C, g/cm ³ / gęstość, 20°C, g/cm ³	1.12
	Ebecryl 741	an oligomer that improves adhesion to the substrate / oligomer poprawiający adhezję do podłoża	viscosity, Hoeppler, 25°C, mPas / lepkość, Hoeppler, 25°C, mPas	3000–4500
			density, 20°C, g/cm ³ / gęstość, 20°C, g/cm ³	1.05
	Ebecryl 605	a bisphenol A-based acrylic oligomer in the form of a solution in acrylic monomer / oligomer akrylowy na bazie bisfenolu A w postaci roztworu w monomerze akrylowym	viscosity, 25°C, mPas / lepkość, 25°C, mPas	6000–9000
			density, 20°C, g/cm ³ / gęstość, 20°C, g/cm ³	1.15
	Ebecryl 220	an acrylic oligomer based on aromatic urethane to improve crosslinking speed / oligomer akrylowy na bazie aromatycznego uretanu poprawiający szybkość sieciowania	theoretical molecular weight, g/mol / teoretyczna masa cząsteczkowa, g/mol	1000
viscosity, Hoeppler, 25°C, mPas / lepkość, Hoeppler, 25°C, mPas			28 500	
density, 20°C, g/cm ³ / gęstość, 20°C, g/cm ³			1.22	
Ebecryl 7100	an acrylic oligomer with amine groups used as an additive or diluent in higher viscosity systems to improve adhesion to many substrates / oligomer akrylowy z grupami aminowymi stosowany jako środek pomocniczy lub rozcieńczalnik w układach o większej lepkości, poprawiający adhezję do wielu podłoży	theoretical molecular weight, g/mol / teoretyczna masa cząsteczkowa, g/mol	1500	
		viscosity, Hoeppler, 25°C, mPas / lepkość, Hoeppler, 25°C, mPas	1200	
		density, 20°C, g/cm ³ / gęstość, 20°C, g/cm ³	1.10	
Acrylic monomers / Monomery akrylowe	Miramer M300 (TMPTA)	trimethylolpropane triacrylate – a monomeric acrylic ester with a high boiling point and relatively low viscosity / triakrylan trimetylopropanu – monomeryczny ester akrylowy o wysokiej temperaturze wrzenia i stosunkowo niskiej lepkości	density, 20°C, g/cm ³ / gęstość, 20°C, g/cm ³	1.1
			boiling point, °C / temperatura wrzenia, °C	>200
	Miramer M200 (HDDA)	1,6-hexanediol diacrylate – difunctional acrylic monomer that improves adhesion of coatings to substrates / diakrylan 1,6-heksanodiolu – difunkcyjny monomer akrylowy poprawiający adhezję powłok do podłoża	density, 20°C, g/cm ³ / gęstość, 20°C, g/cm ³	1.02
			acid number, mg KOH/g / liczba kwasowa, mg KOH/g	<1
	Miramer M222 (DPGDA)	dipropylene glycol diacrylate – a difunctional acrylic monomer that improves coating flexibility, adhesion to substrates and water resistance / diakrylan glikolu dipropylenowego – difunkcyjny monomer akrylowy poprawiający giętkość powłok, adhezję do podłoża i odporność na wodę	density, 20°C, g/cm ³ / gęstość, 20°C, g/cm ³	1.06
			acid number, mg KOH/g / liczba kwasowa, mg KOH/g	<1

Table 1. Raw materials for UV-cured paint (cont.)

Tabela 1. Surowce do farby utwardzanej UV (cd.)

Raw materials / Surowce	Name / Nazwa	Description / Opis	Properties / Właściwości	Value / Wartość
Photoinitiators / Fotoinicjatory	Genocure LTM	a mixture of liquid photoinitiators – displays excellent reactivity, low oxygen inhibition, good surface and deep crosslinking properties, is light-resistant; insoluble in water / mieszanina ciekłych fotoinicjatorów – charakteryzuje się znakomitą reaktywnością, małą inhibicją tlenową, dobrym utwardzaniem powierzchniowym i wgłębnym, odpornością na światło; nierozpuszczalny w wodzie	viscosity, 25°C, mPas / lepkość, 25°C, mPas	≤50
	Genocure TPO	very effective in a system with an amine photoinitiator; provides deep crosslinking, also in thicker coatings / bardzo efektywny w układzie z fotoinicjatorem aminowym; zapewnia sieciowanie wgłębne, również w powłokach o większej grubości	melting point, °C / temperatura topnienia, °C	87–94
	Genocure EPD	aminobenzoate – good solubility in UV compositions, insoluble in water / aminobenzoesan – dobra rozpuszczalność w kompozycjach UV, nierozpuszczalny w wodzie	melting point, °C / temperatura topnienia, °C	62–65
	Irgacure 819	especially for systems containing titanium white, to cure coatings of greater thickness / szczególnie do układów zawierających biel tytanową, do utwardzania powłok o większej grubości	melting point, °C / temperatura topnienia, °C	127–133
	Irgacure 184	a photoinitiator with high efficiency / fotoinicjator o dużej efektywności	melting point, °C / temperatura topnienia, °C	45–49

packaging waste), as well as rising energy costs. The fast, simple and relatively inexpensive UV curing technique makes it possible to speed up production, directly print multiple colours, meet the requirements for glass decoration in terms of adhesion and chemical resistance; recycling is also easier, as the coating burns off during the waste recycling process.

One of the problems associated with using UV-cured products to decorate or protect glass is achieving good adhesion. Glass can be a difficult substrate for this type of product. In order to ensure that the coating has adequate adhesion, it should have a low shrinkage ratio and low crosslinking density [23]. However, this can adversely affect scratch, chemical and moisture resistance, therefore a balance between coating properties such as hardness and flexibility is necessary.

In order to increase the adhesion of UV-cured coating products to the glass substrate, a suitable pretreatment, such as flaming, and a silane primer can be used, or a silane coupling agent can be added directly to the monomer/oligomer mixture. K. Zhang et al. [25] found that the addition of (3-amino-pro-pyl)tri-ethoxysilane or (3-aminopropyl)triethoxysilane to a mixture of epoxy and polyurethane resin increases the adhesion of the coating to glass up to 100% at a silane concentration of 12%.

In recent years, products that form coatings with superhydrophilic properties have attracted considerable interest [27, 28]. T. Liang et al. [28] developed a superhydrophilic UV-cured polyacrylate coating that is chemically grafted onto a glass substrate modified with c-methacryloxypropyltrimethoxysilane. The coating has a water contact angle close to zero, good permeability and anti-fog properties.

UV-cured coatings are used to coat glass utilised as a construction material to increase its resistance to stress corrosion. The coating, obtained by combining cycloaliphatic diacrylate with a very small amount of perfluoropolyether methacrylate comonomer, is hydrophobic, adheres well to glass and provides a barrier to water vapour [29]. The coating is effective in inhibiting stress corrosion of glass plates with an increase in tensile strength of 76%.

UV-cured glass coating products also use organically modified ORMOCER® ceramic materials obtained by the sol-gel method [30]. The coatings show long-lasting adhesion and are resistant to

Wyroby utwardzane UV są używane do ozdabiania i znakowania różnych produktów szklanych, w tym: butelek na napoje, naczyń do napojów, luster i szkła płaskiego, opakowań kosmetyków, perfum i produktów higieny osobistej [23–26]. Na zwiększenie wykorzystania utwardzania UV do zdobienia szkła wpłynęły przepisy ograniczające stosowanie farb nieorganicznych zawierających metale ciężkie (Dyrektywa 94/62/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 20 grudnia 1994 r. w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych), jak również wzrost kosztów energii. Szybka, prosta i względnie tania technika utwardzania UV umożliwiła przyspieszenie produkcji, bezpośrednie drukowanie wielu kolorów, spełnienie dotyczących dekoracji szkła wymagań w zakresie przyczepności i odporności chemicznej; łatwiejszy jest również recykling, ponieważ powłoka wypala się podczas procesu odzyskiwania odpadów.

Jednym z problemów związanych ze stosowaniem wyrobów utwardzanych UV do zdobienia lub ochrony szkła jest uzyskanie dobrej przyczepności. Szkło może być trudnym podłożem dla tego typu wyrobów. Aby powłoka miała odpowiednią przyczepność, powinna charakteryzować się niskim współczynnikiem skurczu i małą gęstością usieciowania [23]. Może to jednak niekorzystnie wpływać na odporność na zarysowania, chemikalia i wilgoć, konieczne jest więc zachowanie równowagi między takimi właściwościami powłoki jak twardość i giętkość.

W celu zwiększenia przyczepności wyrobów lakierowych utwardzanych promieniowaniem UV do szklanego podłoża można stosować odpowiednią obróbkę wstępną, np. płomieniową, i podkład silanowy albo dodać silanowy środek sprężający bezpośrednio do mieszaniny monomeru i oligomeru. K. Zhang i wsp. [25] stwierdzili, że dodatek (3-metakryloksypropylo)trimetoksyilanu lub (3-aminopropylo)trietoksyilanu do mieszaniny żywicy epoksydowej i poliuretanowej zwiększa przyczepność powłoki do szkła aż do 100% przy stężeniu silanów wynoszącym 12%.

W ostatnich latach dużym zainteresowaniem cieszą się wyroby tworzące powłoki o właściwościach superhydrofilowych [27, 28]. T. Liang i wsp. [28] opracowali superhydrofilową powłokę z poliakrylanu utwardzanego UV, która jest szczepiona chemicznie na szklanym podłożu modyfikowanym c-metakryloksypropylotrime-

Table 2. Other components used in non-pigmented formulations

Tabela 2. Pozostałe składniki zastosowane w kompozycjach niepigmentowanych

Name / Nazwa	Description / Opis	Properties / Właściwości	Value / Wartość
Genorad 16	polymerization inhibitor acting as a stabilizer; good solubility in acrylates and methacrylates / inhibitor polimeryzacji pełniący funkcję stabilizatora; dobra rozpuszczalność w akrylanach i metakrylanach	viscosity, 25°C, mPas / lepkość, 25°C, mPas	1000–3000
		acid number, mg KOH/g / liczba kwasowa, mg KOH/g	≤17
		density, 20°C, g/cm ³ / gęstość, 20°C, g/cm ³	1.13
Genorad 40	phosphoric acid methacrylate ester improving adhesion to the substrate / metakrylowany ester kwasu fosforowego poprawiający adhezję do podłoża	viscosity, 25°C, mPas / lepkość, 25°C, mPas	6000–3500
		acid number, mg KOH/g / liczba kwasowa, mg KOH/g	≤340
		phosphorus content, % / zawartość fosforu, %	ca. 12
TEGO Rad 2500	silicone acrylate, cross-linked under UV light, acting as a defoamer and slip agent; improves the mechanical properties of the coating and reduces friction / akrylan silikonowy, sieciowany pod wpływem promieniowania UV, pełniący funkcję środka odpeniającego i poślizgowego; poprawia właściwości mechaniczne powłoki i zmniejsza tarcie	–	–
TEGO Airex 920	silicone-free defoamer and de-airing agent / środek odpeniający i odpowietrzający, niezawierający silikonu	–	–
TEGO Addid 900	adhesion promoter in the form of amino-functional silane / promotor adhezji w postaci aminofunkcyjnego silanu	–	–
Acematt TS 100	high-quality silica with a surface without organic treatment, used as a matting agent and to ensure proper rheological properties / wysokiej jakości krzemionka o powierzchni bez obróbki organicznej, stosowana jako środek matujący i zapewniający odpowiednie właściwości reologiczne	d ₅₀ , μm	9.5
		SiO ₂ content, % / zawartość SiO ₂ , %	≥99
Nanocryl C 130	nanosilica dispersion (20 nm) in cyclic trimethylpropane methyl acrylate (CTFA); improves scratch and abrasion resistance of paint coatings / dyspersja nanokrzemionki (20 nm) w akrylanie metylalu trimetylopropanu cyklicznego (CTFA); poprawia odporność na zarysowanie i ścieranie powłok lakierowych	viscosity, 25°C, mPas / lepkość, 25°C, mPas	250
		active ingredient content, % / zawartość substancji aktywnej, %	50
Micronized barium sulfate / Mikronizowany siarczan baru	filler for paint products / wypełniacz do wyrobów lakierowych	density, 20°C, g/cm ³ / gęstość, 20°C, g/cm ³	4.4
		d ₅₀ , μm	<2

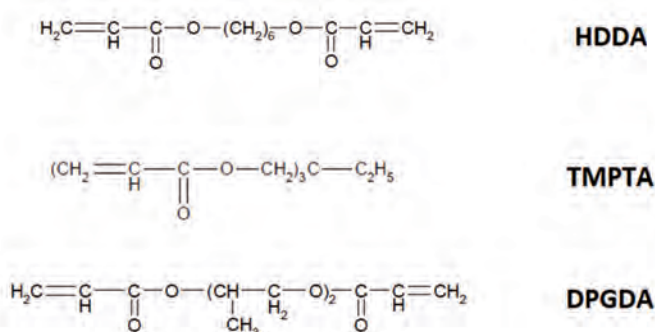


Fig. 1. Structures of the acrylic monomers used

Rys. 1. Struktury zastosowanych monomerów akrylowych

scratching, abrasion and weathering. They allow modification of the glass surface from hydrophilic to extremely hydrophobic. Contact angles measured with water range from 10° to 110°.

The development of UV-cured coatings for painting utility glass was carried out in two stages. In the first stage, samples of UV-cured polymer compositions without pigment were prepared to select a binder base for the coatings. In the second stage, pigmented polymer compositions were prepared with different colours

toksylanem. Powłoka ma kąt zwilżania wodą bliski zero, dobrą przepuszczalność i właściwości przeciwmgielne.

Powłoki utwardzane UV stosuje się do pokrywania szkła wykorzystywanego jako materiał konstrukcyjny w celu zwiększenia jego wytrzymałości na korozję naprężeniową. Powłoka uzyskana przez połączenie cykloalifatycznego diakrylanu z bardzo małą ilością komonomera metakrylanu perfluoropolietery jest hydrofobowa, dobrze przyczepna do szkła i stanowi barierę dla pary wodnej [29]. Powłoka skutecznie hamuje korozję naprężeniową szklanych płyt przy wzroście wytrzymałości na rozciąganie o 76%.

W utwardzanych UV wyrobach lakierowych do pokrywania szkła zastosowano również otrzymane metodą żol-żel organicznie modyfikowane materiały ceramiczne ORMOCER® [30]. Powłoki wykazują długotrwałą przyczepność i są odporne na zarysowanie, ścieranie i warunki atmosferyczne. Dzięki nim można modyfikować powierzchnię szkła: od hydrofilowej do ekstremalnie hydrofobowej. Kąty zwilżania mierzone z udziałem wody wynoszą od 10° do 110°.

Opracowanie utwardzanych promieniami UV farb przeznaczonych do malowania szkła użytkowego prowadzono dwuetapowo. W pierwszym etapie przygotowano próbki kompozycji polimerowych utwardzanych promieniami UV bez zawartości pigmentu w celu wytypowania bazy spoiwowej do farb. W drugim etapie

Table 3. Composition of non-pigmented formulations
Tabela 3. Skład niepigmentowanych kompozycji lakierowych

Ingredient/Składnik	Composition/Kompozycja													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Syncryl 104/75		X			X									
Laromer PO 94 F			X											
Genomer 4267	X			X										
Genomer 5695											X	X	X	
Ebecryl 741						X	X	X	X	X	X	X	X	X
Ebecryl 22							X							
Ebecryl 7110							X							
Ebecryl 605							X		X					
Miramer M300 TMPTA						X	X	X		X	X	X	X	
Miramer M200 HDDA	X	X	X	X	X		X		X					X
Miramer M222 DPGDA							X							
Genocure LTM								X	X	X	X	X	X	X
Genocure TPO		X	X	X	X	X	X			X	X	X	X	X
Genocure EPD		X	X	X	X	X	X							
Irgacure 819	X													
Irgacure 184	X													
Genorad 16				X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Genorad 40		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
TEGO Rad 2500	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
TEGO Airex 920	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
TEGO Addid 900	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X				
Acematt TS 100	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Nanocryl C 130					X							X		
Mikronizowany siarczan baru	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

opracowano pigmentowane kompozycje polimerowe, o różnych barwach, zawierające wytypowane oligomery, monomery, fotoinicjatory, środki pomocnicze i wypełniacze.

2. Etap I – kompozycje niepigmentowane

2.1. Surowce

W recepturach farb utwardzanych UV jako spoiwa stosuje się najczęściej oligomery akrylowe i monomery akrylowe, które rozcieńczają oligomer. W pierwszym etapie prac opracowano receptury bazowych kompozycji polimerowych utwardzanych promieniami UV. Do badań wytypowano oligomery o zróżnicowanej strukturze, w tym: epoksyakrylany, uretanowane akrylany oraz aminowe pochodne akrylanów. Bardzo ważnym składnikiem farb utwardzanych UV są fotoinicjatory, konieczne do utworzenia powłoki. W celu wytypowania optymalnych składników farb do malowania szkła przebadano wiele substancji z każdej grupy surowców (tabela 1). W farbach zastosowano ponadto środki pomocnicze i wypełniacze wymienione w tabeli 2. Na rys. 1 przedstawiono struktury zastosowanych monomerów.

2.2. Próbkki do badań

Wykonano 14 niepigmentowanych kompozycji lakierowych różniących się rodzajem oligomerów, monomerów i fotoinicjatorów (tabela 3). zdyspergowano w mieszaninie monomerów i środków pomocniczych, następnie dodano oligomer lub oligomery, fotoinicjatory oraz pozostałe składniki kompozycji i dokładnie wymieszano. Kompozycje utwardzono 15 s, stosując lampę rtęciową o mocy 100 W/cm.

2.3. Metody badań

Wszystkie sporządzone kompozycje lakierowe oceniono pod względem stabilności w czasie. Kompozycja 11 zżelowiała po 24 h, w związku z czym została wycofana z dalszych badań. Pozostałe kompozycje po dodaniu promotora adhezji TEGO Addid 900 nałożono na płytki szklane o wymiarach 90 × 120 mm i utwardzono promieniami UV. Po 24 h oznaczono usieciowanie powłok, przyczepność do podłoża i odporność na zanurzenie we wrzącej wodzie.

Usieciowanie kompozycji lakierowych przebadano metodami spektroskopii w podczerwieni (FTIR), wykorzystując spektrofotometr Nicolet iS10 (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, USA), różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), z użyciem urządzenia DSC1 (Mettler Toledo), oraz za pomocą metyloetyloketonu (MEK) według PN-EN 13523-11:2020-01 [31], stosując 100 podwójnych posuwów zwilżonym nim tamponem.

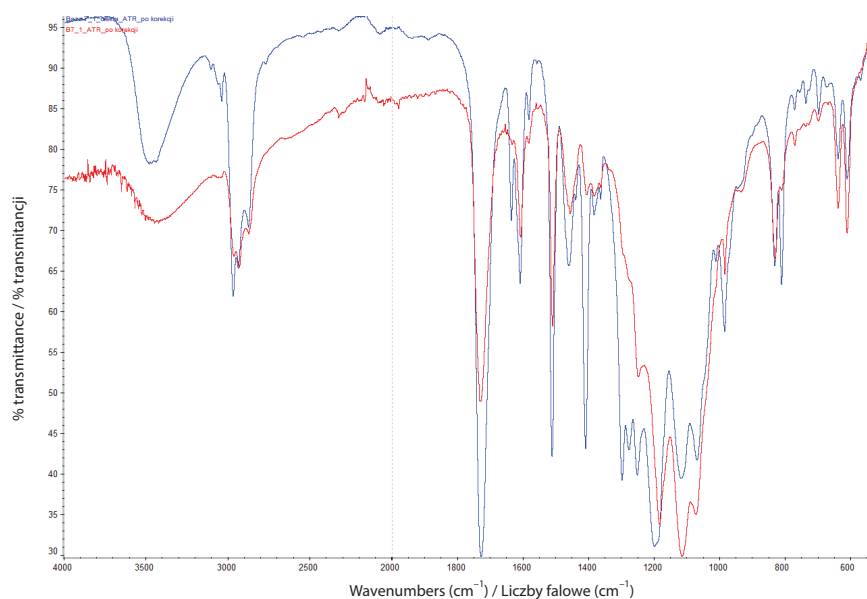


Fig. 2. FTIR spectra of liquid composition 5 (blue line) and the cured coating (red line)

Rys. 2. Widma FTIR ciekłej kompozycji 5 (niebieska linia) i utwardzonej powłoki (czerwona linia)

containing selected oligomers, monomers, photoinitiators, additives and fillers.

2. Stage I – unpigmented compositions

2.1. Raw materials

UV-cured coatings usually employ acrylic oligomers and acrylic monomers as binders, which dilute the oligomer. In the first stage of the work, formulations of base UV-cured polymer compositions were developed. Oligomers with different structures were selected for the study, including epoxyacrylates, urethane acrylates and amine derivatives of acrylates. Photoinitiators, which are necessary for the formation of coatings, are a very important component of UV-cured paint. In order to select the optimum ingredients for the glass coatings, many substances from each raw material group were tested (Table 1). In addition, the additives and fillers listed in Table 2 were used. Figure 1 shows the structures of the monomers employed.

2.2. Samples for testing

Fourteen non-pigmented coating compositions differing in the type of oligomers, monomers and photoinitiators were prepared (Table 3). The fillers were dispersed in a mixture of monomers and additives, then the oligomer or oligomers, photoinitiators and the other components of the composition were added and mixed thoroughly. The compositions were cured for 15 s using a 100 W/cm mercury lamp.

2.3. Methods

All the prepared coating compositions were evaluated for stability over time. Composition 11 gelled after 24 h and was therefore withdrawn from further testing. The remaining compositions, after adding the adhesion promoter TEGO Addid 900, were applied to 90 × 120 mm glass plates and cured with UV light. Crosslinking of the coatings, adhesion to the substrate and resistance to immersion in boiling water were determined after 24 h.

Crosslinking of the coating compositions was verified by infrared spectroscopy (FTIR) using a Nicolet iS10 spectrophotometer (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, USA), differential scanning calorimetry (DSC) using a DSC1 device (Mettler Toledo), and by methyl ethyl ketone (MEK) according to PN-EN 13523-11:2020-01 [31] using 100 double passes with a swab soaked in the same. Adhesion of the coatings to the glass substrate was determined using the cross-cut method according to PN-EN ISO 16276-2:2008 [32]. The boiling water resistance test was performed according to PN-EN ISO 2812-2:2019-01 [33]: the immersion time of the coatings was 30 min. After this time, the appearance of the coatings was evaluated and adhesion to the substrate was determined.

2.4. Test results

The coatings showed very good crosslinking – after 100 double passes on the MEK-wetted pad, no coating marks were observed – and very good adhesion: grade 0, both before immersion in boiling water and after 30 min of immersion. No changes were observed on the coatings after immersion.

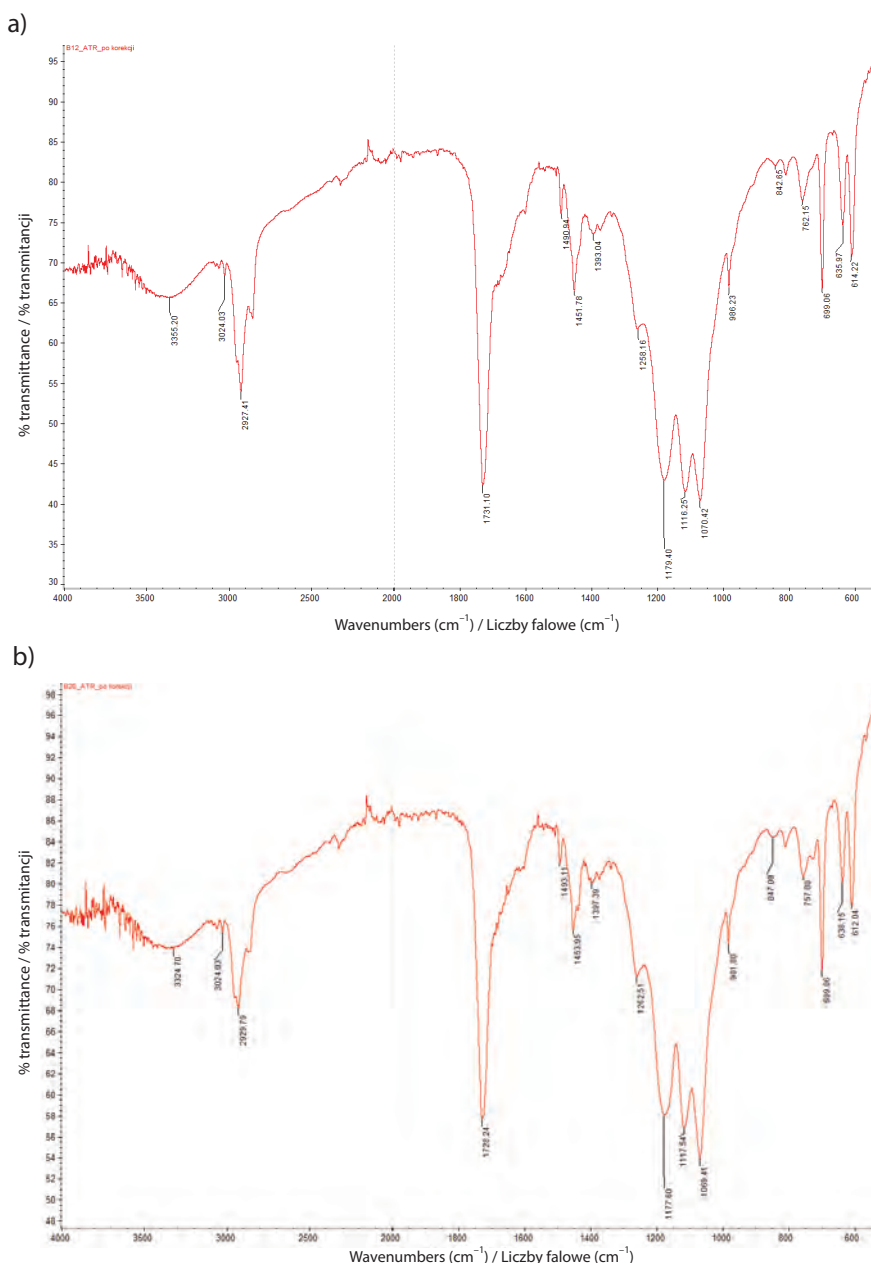


Fig. 3. FTIR spectrum of the coating obtained from composition: a) 9, b) 14

Rys. 3. Widmo FTIR powłoki otrzymanej z kompozycji: a) 9, b) 14

Przyczepność powłok do szklanego podłoża oznaczono metodą nacięcia krzyżowego według PN-EN ISO 16276-2:2008 [32]. Badanie odporności na działanie wrzącej wody wykonano zgodnie z PN-EN ISO 2812-2:2019-01 [33]: czas zanurzenia powłok wynosił 30 min. Po tym czasie oceniano wygląd powłok i oznaczano przyczepność do podłoża.

2.4. Wyniki badań

Powłoki wykazały bardzo dobre usieciowanie – po 100 podwójnych posuwach na tamponie zwilżonym MEK nie stwierdzono śladów powłoki – oraz bardzo dobrą przyczepność: stopień 0, zarówno przed zanurzeniem we wrzącej wodzie, jak i po 30 min zanurzenia. Po zanurzeniu na powłokach nie zaobserwowano żadnych zmian.

Usieciowanie powłok potwierdzają wyniki badań metodą FTIR, co widać na przykładzie kompozycji 5 (rys. 2), 9 i 14 (rys. 3).

W trakcie procesu sieciowania zmienia się struktura oligomerów i monomerów, tworzą się łańcuchy polimerowe. Na

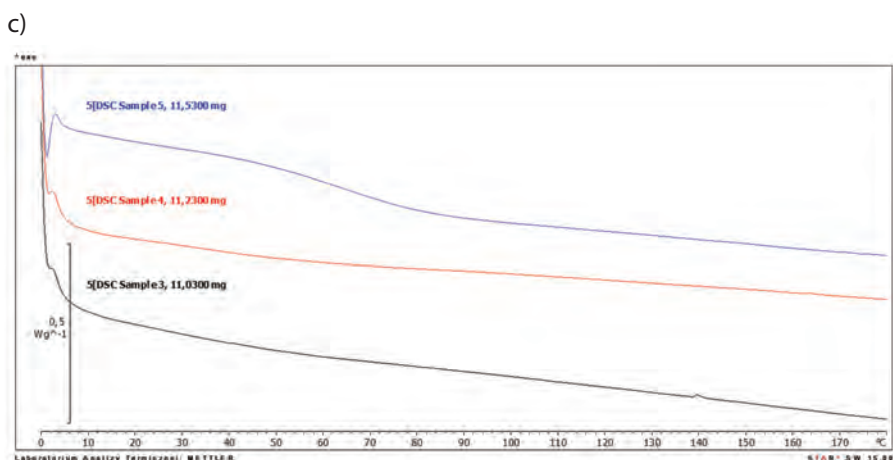
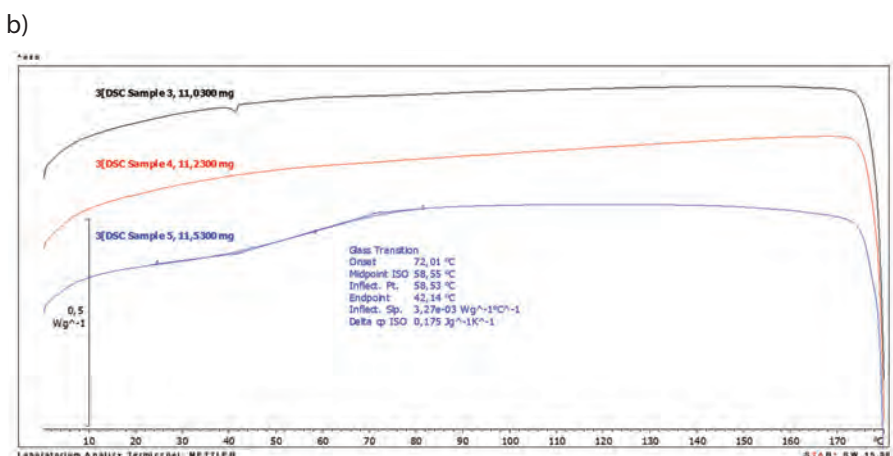
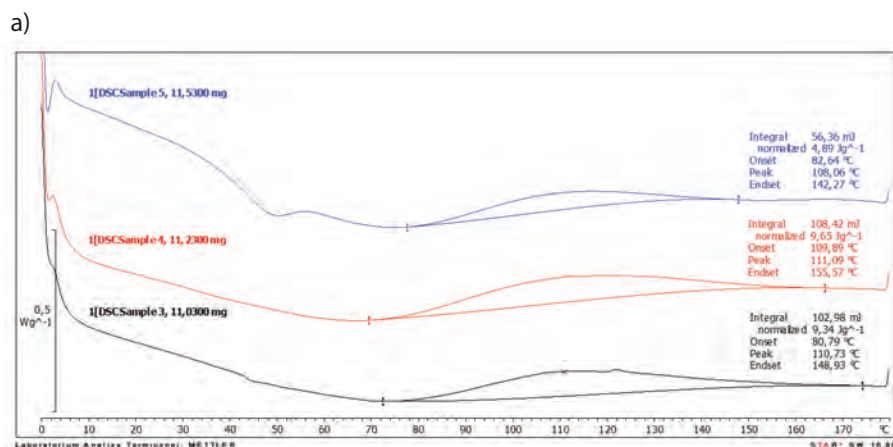


Fig. 4. Thermograms of samples 3 (black line), 4 (red line) and 5 (blue line): a) 1st heating, b) cooling, c) 2nd heating

Rys. 4. Termogramy próbek 3 (linia czarna), 4 (linia czerwona) i 5 (linia niebieska): a) I grzanie, b) chłodzenie, c) II grzanie

The crosslinking of the coatings is confirmed by FTIR results, as can be seen in compositions 5 (Fig. 2), 9 and 14 (Fig. 3).

During the crosslinking process, the structure of oligomers and monomers changes and polymer chains are formed. On the FTIR spectra (Fig. 2), a decrease in the intensity of the bands corresponding to unsaturated bonds is visible – ca. 1400 cm⁻¹ and ca. 810 cm⁻¹. On all the prepared spectra of the coatings, the intensity of the bands in the above ranges is low, which confirms their crosslinking (Fig. 3).

Crosslinking of the coatings is also evidenced by DSC results (Fig. 4). Based on the course of the first heating stage, the residual enthalpy of crosslinking can be determined – the smaller the value, the better the crosslinking of the coating. The best crosslinking was

widmach FTIR (rys. 2) widoczne jest zmniejszenie intensywności pasm odpowiadających wiązaniom nienasyconym – ok. 1400 cm⁻¹ i ok. 810 cm⁻¹. Na wszystkich sporządzonych widmach powłok intensywność pasm w powyższych zakresach jest niewielka, co potwierdza ich usieciowanie (rys. 3).

O usieciowaniu powłok świadczą również wyniki DSC (rys. 4). Na podstawie przebiegu pierwszego etapu grzania można oznaczyć resztkową entalpię sieciowania – im mniejsza wartość, tym lepsze usieciowanie powłoki. Najlepsze usieciowanie stwierdzono dla próbki 5, w wypadku której entalpia sieciowania miała wartość 4,89 J/g.

Na podstawie wyników badań niepigmentowanych kompozycji lakierowych do farb na szkło wytypowano oligomer epoksyakrylowy Syncryl 104/75 oraz oligomery Ebecryl 605 i Ebecryl 741, monomer HDDA, układ fotoinicjatorów o ustalonej wzajemnej proporcji, zapewniający jednocześnie odpowiednie usieciowanie powierzchniowe i wgłębne, oraz dyspersję nanokrzemionki Nanocryl C 130, która poprawia właściwości wytrzymałościowe i odpornościowe powłoki. Kompozycja zawiera również układ dwóch promotorów adhezji do szkła. Powłoki nie wymagają dodatkowego etapu sieciowania termicznego po działaniu promieniowania UV.

3. Etap II

3.1. Przygotowanie próbek kompozycji pigmentowanych

W drugim etapie prac opracowano pigmentowane kompozycje polimerowe o różnych barwach, składające się z wytypowanych w pierwszym etapie oligomerów, monomerów, układu fotoinicjatorów, środków pomocniczych i wypełniaczy oraz pigmentów barwiących wymienionych w tabeli 4. Zastosowano taką samą lampę i czas utwardzania jak w wypadku kompozycji niepigmentowanych.

Do opracowania kompozycji farb zgodnych z podstawowym zestawem kolorów farb drukarskich CMYK (cyan/magenta/yellow/black), stosowanych powszechnie

w druku wielobarwnym w poligrafii i metodach pokrewnych, zastosowano pigmenty firmy Heubach, o nazwie handlowej MONOLITE (tabela 5). Opracowano ponadto receptury farb o barwach: niebieskiej, czerwonej, zielonej, żółtej (tabela 6) i białej (tabela 7).

Wszystkie kompozycje pigmentowane z wykorzystaniem pigmentów w systemie barw przygotowano w ten sam sposób: sporządzono pastę z wytypowanego pigmentu w monomerze z dodatkiem substancji dyspergujących oraz stabilizujących i wprowadzono ją do dyspersji wypełniaczy i stabilizatorów w monomernym roztworze żywicy. Przed nałożeniem na podłoże do farb dodawano promotor adhezji w ilości 5% mas.

Table 4. Pigments used in paints

Tabela 4. Pigmenty zastosowane w farbach

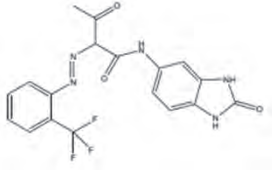
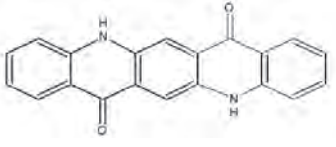
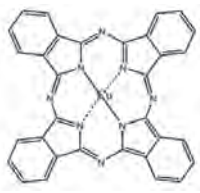
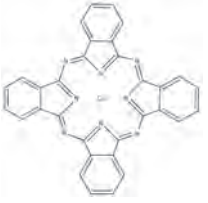
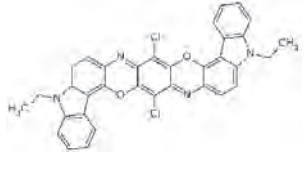
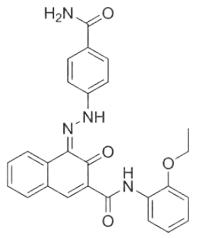
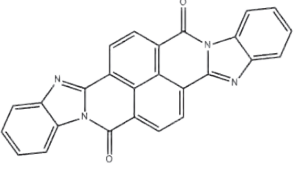
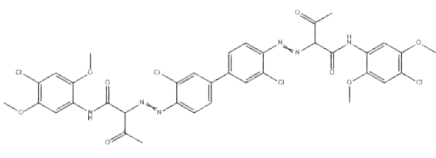
Name / Nazwa	Formuła / Wzór	Properties / Właściwości
MONOLITE Yellow 115401		Colour Index: Pigment Yellow 154 C.I.: 11781 CAS: 68134-22-5 appearance: yellow powder / wygląd: żółty proszek density: 1.5 g/cm ³ / gęstość: 1,5 g/cm ³ oil number: 55 ml/100 g / liczba olejowa: 55 ml/100 g specific surface area: 11 m ² /g / powierzchnia właściwa: 11 m ² /g
MONOLITE Red 301901		Colour Index: Pigment Violet 19 C.I.: 73900 CAS: 1047-16-1 appearance: red powder / wygląd: czerwony proszek density: 1.4 g/cm ³ / gęstość: 1,4 g/cm ³ oil number: 55 ml/100 g / liczba olejowa: 55 ml/100 g
MONOLITE Blue 515400		Colour Index: Pigment Blue 15 : 4 C.I.: 74160 CAS: 147-14-8 appearance: blue powder / wygląd: niebieski proszek density: 1.5 g/cm ³ / gęstość: 1,5 g/cm ³ oil number: 48 ml/100 g / liczba olejowa: 48 ml/100 g specific surface area: 40 m ² /g / powierzchnia właściwa: 40 m ² /g
Heliogen Blue L 6980 F		Colour Index: Pigment Blue 15 C.I.: 74160 CAS: 147-14-8 appearance: blue powder / wygląd: niebieski proszek molar mass: 576.07 g/mol / masa molowa: 576,07 g/mol density: 1.5 g/cm ³ / gęstość: 1,5 g/cm ³
Hostaperm Violet RL		Colour Index: Pigment Violet 23 C.I.: 51319 CAS: 6358-30-1 appearance: violet powder / wygląd: fioletowy proszek molar mass: 589.5 g/mol / masa molowa: 589,5 g/mol density: 1.49 g/cm ³ / gęstość: 1,49 g/cm ³
Novoperm Red F3RK 70		Colour Index: Pigment Red 170 C.I.: 12475 CAS: 2786-76-7 appearance: red powder / wygląd: czerwony proszek molar mass: 454.5 g/mol / masa molowa: 454,5 g/mol density: 1.44 g/cm ³ / gęstość: 1,44 g/cm ³ oil number: 65 ml/100 g / liczba olejowa: 65 ml/100 g specific surface area: 19 m ² /g / powierzchnia właściwa: 19 m ² /g
Hostaperm Orange GR		Colour Index: Pigment Orange 43 C.I.: 71105 CAS: 4424-06-0 appearance: orange powder / wygląd: pomarańczowy proszek molar mass: 412.4 g/mol / masa molowa: 412,4 g/mol density: 1.58 g/cm ³ / gęstość: 1,58 g/cm ³ specific surface area: 38 m ² /g / powierzchnia właściwa: 38 m ² /g oil number: 83 ml/100 g / liczba olejowa: 83 ml/100 g
Novoperm Yellow HR 70		Colour Index: Pigment Yellow 83 C.I.: 21108 CAS: 5567-15-7 appearance: yellow powder / wygląd: żółty proszek molar mass: 818.5 g/mol / masa molowa: 818,5 g/mol density: 1.51 g/cm ³ / gęstość: 1,51 g/cm ³ specific surface area: 21 m ² /g / powierzchnia właściwa: 21 m ² /g oil number: 66 ml/100 g / liczba olejowa: 66 ml/100 g

Table 4. Pigments used in paints (cont.)

Tabela 4. Pigmenty zastosowane w farbach (cd.)

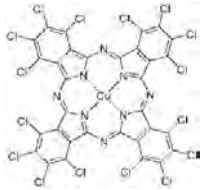
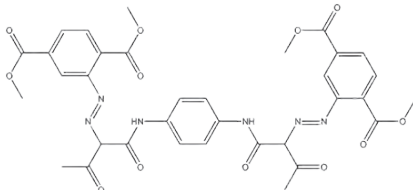
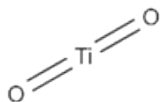
Name / Nazwa	Formula / Wzór	Properties / Właściwości
Heliogen Green L 8730		Colour Index: Pigment Green 7 C.I.: 74260 CAS: 1328-53-6 appearance: green powder / wygląd: zielony proszek molar mass: 1127,19 g/mol / masa molowa: 1127,19 g/mol density: 2.14 g/cm ³ / gęstość: 2,14 g/cm ³ oil number: 30 g/100 g / liczba olejowa: 30 g/100 g specific surface area: 61 m ² /g / powierzchnia właściwa: 61 m ² /g
Sandorin Yellow 4G		Colour Index: Pigment Yellow 155 C.I.: 200310 CAS: 68516-73-4 appearance: yellow powder / wygląd: żółty proszek molar mass: 716.65 g/mol / masa molowa: 716,65 g/mol density: 1.4 g/cm ³ / gęstość: 1,4 g/cm ³ oil number: 70 g/100 g / liczba olejowa: 70 g/100 g
Paliotan Red EH 1604	-	Colour Index: hybrid combination of pigments / hybrydowa kombinacja pigmentów appearance: red powder / wygląd: czerwony proszek density: 3.7 g/cm ³ / gęstość: 3,7 g/cm ³ oil number: 31 g/100 g / liczba olejowa: 31 g/100 g specific surface area: 8 m ² /g / powierzchnia właściwa: 8 m ² /g
Titanium White Tytanpol R-001		CAS: 13463-67-7 molar mass: 79.87 g/mol / masa molowa: 79,87 g/mol density: 3.9–4.2 g/cm ³ / gęstość: 3,9–4,2 g/cm ³
Special Black 250	-	Colour Index: Pigment Black 7 C.I.: 77266 CAS: 1333-86-4 appearance: black powder / wygląd: czarny proszek specific surface area: 42–54 m ² /g / powierzchnia właściwa: 42–54 m ² /g

Table 5. CMYK pigmented compositions

Tabela 5. Kompozycje pigmentowane CMYK

Oligomer and photoinitiator / Oligomer i fotoinicjator	Yellow			Magenta			Cyan			Black		
	Y-1	Y-2	Y-3	M-1	M-2	M-3	C-1	C-2	C-3	K-1	K-2	K-3
Syncryl 104/75	X	X		X				X	X		X	X
Ebecryl 605			X			X	X			X		
Ebecryl 741					X							
Genocure LTM		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Genocure TPO	X								X		X	
Genocure EPD	X	X	X	X	X	X	X	X		X		X

Table 6. Pigment compositions of the following colours: blue, red, green and yellow

Tabela 6. Kompozycje pigmentowe o barwach: niebieskiej, czerwonej, zielonej i żółtej

Oligomer and photoinitiator / Oligomer i fotoinicjator	Blue / Niebieska			Red / Czerwona		Green / Zielona			Yellow / Żółta		
	N-1	N-2	N-3	CZ-1	CZ-2	Z-1	Z-2	Z-3	Ż-1	Ż-2	Ż-3
Syncryl 104/75		X	X		X		X	X		X	X
Ebecryl 605	X			X		X			X		
Genocure LTM	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Genocure TPO			X				X			X	
Genocure EPD	X	X		X	X	X		X	X		X

Table 7. White pigmented compositions

Tabela 7. Kompozycje pigmentowe o barwie białej

Oligomer and photoinitiator / Oligomer i fotoinicjator	White / Biała			
	W-1	W-2	W-3	W-4
Syncryl 104/75			X	X
Ebecryl 605	X	X		
Genocure LTM	X		X	X
Genocure TPO		X	X	
Genocure EPD	X	X		X

demonstrated by sample 5, in the case of which the crosslinking enthalpy achieved a value of 4.89 J/g.

Based on the results of tests of non-pigmented paint compositions for glass coatings, the following were selected to improve the coating's strength and resistance properties: Syncryl 104/75 epoxyacrylate oligomer, Ebecryl 605 and Ebecryl 741 oligomers, HDDA monomer, a system of photoinitiators with a fixed reciprocal ratio to ensure both adequate surface and deep crosslinking, and Nanocryl C 130 nanosilica dispersion. The composition also contains a system of two adhesion promoters to glass. The coatings do not require an additional thermal crosslinking step after UV exposure.

3. Stage II

3.1. Preparation of pigmented composition samples

In the second stage of the work, pigmented polymer compositions of different colours were prepared, consisting of oligomers, monomers, a system of photoinitiators, additives and fillers selected in the first stage, as well as colour pigments listed in Table 4. The same lamp and curing time were used as for non-pigmented compositions.

Pigments made by Heubach, with the trade name MONOLITE (Table 5), were used to develop ink compositions compatible with the basic CMYK (cyan/magenta/yellow/black) ink colour set commonly used in multicolour printing. In addition, coating formulations of blue, red, green, yellow (Table 6) and white (Table 7) were developed.

All pigmented compositions employing pigments in the colour system were prepared in the same manner: a paste of the selected pigment in the monomer with the addition of dispersants and stabilizers was prepared and introduced into the dispersion of fillers and stabilizers in the monomer resin solution. Before application to the substrate, an adhesion promoter of 5 wt% was added to the coatings.

3.2. Testing methods

After adding the adhesion promoter TEGO Addid 900, all the developed pigmented compositions were applied to 90 × 120 mm glass plates and UV-cured. The crosslinking of the coatings, adhesion to the substrate and resistance to immersion in boiling water were determined after 24 h.

Crosslinking of the pigmented compositions was tested by the same methods as crosslinking of non-pigmented compositions (FTIR, DSC, MEK).

3.3. Test results

All the prepared paints were stable, did not gel during storage, and the coatings showed good crosslinking, as evidenced by FTIR (Fig. 5) and DSC (Fig. 6) results as well as MEK test results.

Proof of crosslinking of the coatings is evidenced by a reduction in the intensity of the band at 810 cm^{-1} on the FTIR spectra (Fig. 5), the absence of exothermic transformation on the DSC curve (Fig. 6)

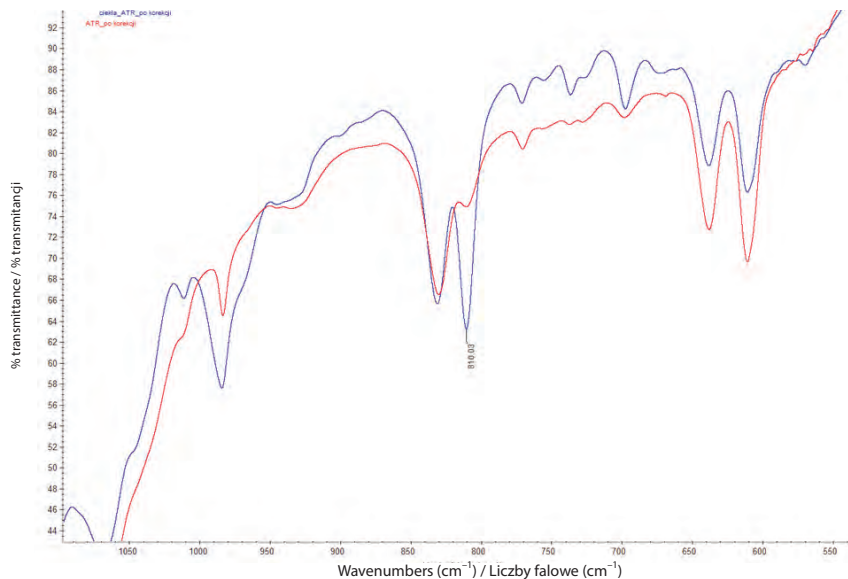


Fig. 5. Part of the FTIR spectrum confirming crosslinking of the coatings (characteristic for all compositions)

Rys. 5. Fragment widma FTIR potwierdzający usieciowanie powłok (charakterystyczny dla wszystkich kompozycji)

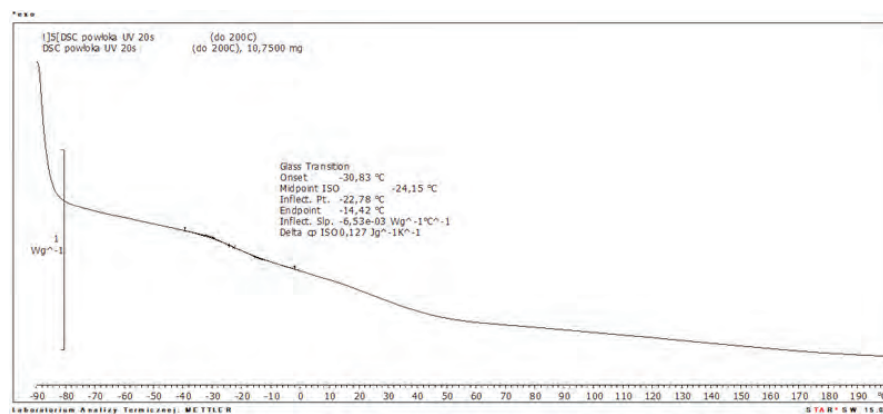


Fig. 6. Thermogram for sample Y-1

Rys. 6. Termogram dla próbki Y-1

3.2. Metody badań

Po dodaniu promotora adhezji TEGO Addid 900 wszystkie opracowane kompozycje pigmentowane nałożono na szklane płytki o wymiarach 90 × 120 mm i utwardzono promieniami UV. Po 24 h oznaczono usieciowanie powłok, przyczepność do podłoża i odporność na zanurzenie we wrzącej wodzie.

Usieciowanie kompozycji pigmentowanych przebadano takimi samymi metodami jak usieciowanie kompozycji niepigmentowanych (FTIR, DSC, MEK).

3.3. Wyniki badań

Wszystkie sporządzone farby były stabilne, nie żelowaly w czasie przechowywania, a powłoki wykazały dobre usieciowanie, o czym świadczą wyniki FTIR (rys. 5) i DSC (rys. 6) oraz wyniki testu MEK.

Dowodem na usieciowanie powłok jest zmniejszenie intensywności pasma przy długości fali 810 cm^{-1} na widmach FTIR (rys. 5), brak przemiany egzotermicznej na krzywej DSC (rys. 6) oraz brak śladów farby na tamponie zwilżonym MEK po 100 podwójnych posuwach.

Po 30 min zanurzenia we wrzącej wodzie na żadnej z powłok nie stwierdzono uszkodzeń, a przyczepność do szkła była bardzo

Table 8. Adhesion of CMYK coatings – initial and after 30 min of exposure to boiling water**Tabela 8. Przyczepność powłok CMYK – wyjściowa i po 30-minutowym działaniu wrzącej wody**

Sample / Próbka	Output adhesion determined by the cross-cut method, degree / Przyczepność wyjściowa określona metodą nacięcia krzyżowego, stopień	Adhesion determined by the cross-cut method after immersion in water, degree / Przyczepność określona metodą nacięcia krzyżowego po zanurzeniu w wodzie, stopień
Y-1	0	0
Y-2	1	1
Y-3	0	0
M-1	0	0
M-2	0	0
M-3	0	0
C-1	0	0
C-2	0	0
C-3	0	0
K-1	0	0
K-2	0	0
K-3	0	0

Table 9. Adhesion of blue, red, green and yellow coatings – initial and after 30 min of exposure to boiling water**Tabela 9. Przyczepność powłok: niebieskiej, czerwonej, zielonej i żółtej – wyjściowa i po 30-minutowym działaniu wrzącej wody**

Sample/ Próbka	Output adhesion determined by the cross-cut method, degree / Przyczepność wyjściowa określona metodą nacięcia krzyżowego, stopień	Adhesion determined by the cross-cut method after immersion in water, degree / Przyczepność określona metodą nacięcia krzyżowego po zanurzeniu w wodzie, stopień
N-1	0	0
N-2	1	1
N-3	0	0
CZ-1	0	0
CZ-2	0	0
Z-1	0	0
Z-2	0	0
Z-3	0	0
Ż-1	0	0
Ż-2	0	0
Ż-3	0	0

Table 10. Crosslinking and adhesion of the white coating – initial and after 30 min of boiling water**Tabela 10. Usieciowanie i przyczepność białej powłoki – wyjściowa i po 30-minutowym działaniu wrzącej wody**

Sample/ Próbka	Crosslinking, MEK test: 100 passes / Usieciowanie, test MEK: 100 posuwów	Output adhesion determined by the cross-cut method, degree / Przyczepność wyjściowa określona metodą nacięcia krzyżowego, stopień	Adhesion determined by the cross-cut method after immersion in water, degree / Przyczepność określona metodą nacięcia krzyżowego po zanurzeniu w wodzie, stopień
W-1	the coating is not resistant to MEK / powłoka nie jest odporna na MEK	–	–
W-2	the coating is not resistant to MEK / powłoka nie jest odporna na MEK	–	–
W-3	no change to coating / powłoka bez zmian	0	0
W-4	no change to coating / powłoka bez zmian	0	0

and the absence of traces of paint on the MEK-wetted pad after 100 double passes.

After 30 min of immersion in boiling water, no damage was found on any of the coatings, and adhesion to glass was very good (grade 0) or good (grade 1), depending on the formulation (Tables 8–10).

The development of a white coating required many trials, since the use of a white pigment causes much of the UV radiation to be reflected from the surface of the coating. Particularly important was the qualitative and quantitative selection and mutual ratio of

dobra (stopień 0) lub dobra (stopień 1) w zależności od formulacji (tabele 8–10).

Opracowanie białej farby wymagało wielu prób, ponieważ zastosowanie białego pigmentu powoduje, że znaczna część promieniowania UV jest odbijana od powierzchni powłoki. Szczególnie istotny był dobór jakościowy i ilościowy oraz wzajemny stosunek fotoinicjatorów. Dobre usieciowanie, przyczepność do szkła i odporność na działanie wrzącej wody wykazały próbki zawierające Syncryl 104/75.

photoinitiators. Good crosslinking, adhesion to glass and resistance to boiling water were demonstrated by samples containing Sincryl 104/75.

For the other compositions, good properties were obtained regardless of the type of oligomer and the photoinitiator system selected from studies of non-pigmented compositions.

4. Conclusion

Formulations of UV-cured coatings of various colours were developed for painting glass. In the case of each colour, the qualitative and quantitative composition was selected individually, since the colour pigments used reflected or absorbed UV radiation in different ways and to different degrees. The coatings were characterized by very good crosslinking, very good adhesion to the glass substrate and resistance to boiling water.

The developed UV-cured compositions were characterized by an innovative complex composition of the photoinitiator system, in which the main component consisted in a mixture of liquid photoinitiators responsible for both depth and surface curing, and was complemented by an aminobenzoate derivative to ensure full crosslinking of the obtained coatings. Thanks to this composition of the photoinitiating system, the paint coatings achieved the desired resistance properties.

The compositions formed are also distinguished by an appropriately selected adhesion promoter system consisting of an ester derivative of phosphoric acid and an amino-functional silane, one of which is introduced into the composition during the manufacturing process, and the other – immediately before application to the substrate. Their synergistic action makes it possible to achieve very good adhesion to glass that has not been previously treated or subjected to special, expensive preparation.

Acknowledgements

The research was conducted as part of the implementation of the Intelligent Development Operational Program 2014-2020 No. POIR.01.01.01-00-0576/18 by ETC sp. z o.o. in Ostrowiec Świętokrzyski and the Łukasiewicz Research Network – Institute of Polymer Materials and Dyes Engineering, Center for Coatings and Plastics in Gliwice and was co-financed by the National Research and Development Center.

W przypadku pozostałych kompozycji dobre właściwości uzyskano niezależnie od rodzaju oligomeru i układu fotoinicjatorów wytypowanych na podstawie badań kompozycji niepigmentowanych.

4. Podsumowanie

Opracowano receptury farb utwardzanych promieniowaniem UV, o różnych barwach, przeznaczone do malowania szkła. W wypadku każdej barwy skład jakościowy i ilościowy dobierano indywidualnie, ponieważ zastosowane pigmenty barwiące w różny sposób i w innym stopniu odbijały lub pochłaniały promieniowanie UV. Powłoki odznaczały się bardzo dobrym usieciowaniem, bardzo dobrą przyczepnością do szklanego podłoża i odpornością na wrzącą wodę.

Opracowane kompozycje utwardzane promieniowaniem UV charakteryzowały się innowacyjnym, złożonym składem układu fotoinicjatorów, w którym główny składnik stanowiła mieszanina ciekłych fotoinicjatorów odpowiedzialnych za utwardzanie zarówno wgłębne, jak i powierzchniowe, a dopełnieniem była pochodna aminobenzoenu, zapewniająca pełne usieciowanie otrzymywanych powłok. Dzięki takiemu składowi układu fotoinicjującego powłoki lakierowe miały pożądane właściwości odpornościowe.

Utworzone kompozycje wyróżniają się również odpowiednio dobranym układem promotorów adhezji złożonym z pochodnej estrowej kwasu fosforowego oraz aminofunkcyjnego silanu, przy czym jeden z nich jest wprowadzany do kompozycji podczas procesu produkcji, a drugi – bezpośrednio przed nałożeniem na podłoże. Ich synergiczne działanie pozwala na uzyskanie bardzo dobrej przyczepności do szkła, które wcześniej nie zostało poddane obróbce ani specjalnemu, kosztownemu przygotowaniu.

Podziękowania

Badania prowadzone w ramach realizacji Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014–2020 nr POIR.01.01.01-00-0576/18 przez firmę ETC sp. z o.o. w Ostrowcu Świętokrzyskim oraz Sieć Badawczą Łukasiewicz – Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Centrum Farb i Tworzyw w Gliwicach były współfinansowane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

BIBLIOGRAPHY

- [1] J. Fu, L. Wang, H. Yu, M. Haroon, F. Haq, W. Shi, B. Wu, L. Wang. 2019. "Research Progress of UV-Curable Polyurethane Acrylate-Based Hardening Coatings." *Progress in Organic Coatings* 131: 82–99. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2019.01.061.
- [2] Y. Wang, F. Liu, X. Xue. 2017. "Preparation and Properties of UV-Cured Epoxy Acrylate/Glycidyl-POSS Coatings." *Journal of Coatings Technology and Research* 14: 665–672. DOI: 10.1007/s11998-016-9886-1.
- [3] J. Fu, H. Yu, L. Wang, R. Liang, C. Zhang, M. Jin. 2021. "Preparation and Properties of UV-Curable Polyurethane Acrylate/SiO₂ Composite Hard Coatings." *Progress in Organic Coatings* 153: 106–121. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2020.106121.
- [4] Z. Guo. 2022. "Research Advances in UV-Curable Self-Healing Coatings." *RSC Advances* 12: 32429–32439. DOI: 10.1039/d2ra06089b.
- [5] Y. Zhang, Y. Sheng, M. Wang, X. Lu. 2022. "UV-Curable Self-Healing, High Hardness and Transparent Polyurethane Acrylate Coating Based on Dynamic Bonds and Modified Nano-Silica." *Progress in Organic Coatings* 172: 107051. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2022.107051.
- [6] D. Zhao, S. Liu, Y. Wu, T. Guan, N. Sun, B. Ren. 2019. "Self-Healing UV Light-Curable Resins Containing Disulfide Group: Synthesis and Application in UV Coatings." *Progress in Organic Coatings* 133: 289–298. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2019.04.060.
- [7] L. Lv, H. Liu, W. Zhang, J. Chen, Z. Liu. 2020. "Facile UV-Curable Fabrication of Robust, Anti-Icing Superhydrophobic Coatings Based on Polyurethane." *Materials Letters* 258: 126653. DOI: 10.1016/j.matlet.2019.126653.
- [8] J. Fu, H. Yu, L. Wang, S. Fahad. 2020. "Preparation and Properties of UV-Curable Diamine-Based Polyurethane Acrylate Hard Coatings." *Applied Surface Science* 533: 147442. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.147442.
- [9] G. Xiao, Y. Wang, H. Zhang, L. Chen, S. Fu. 2019. "Facile Strategy to Construct a Self-Healing and Biocompatible Cellulose Nanocomposite Hydrogel via Reversible Acylhydrazone." *Carbohydrate Polymers* 218: 68–77. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.04.080.
- [10] V. Shukla, M. Bajpai, D. K. Singh, M. Singh, R. Shukla. 2004. "Review of Basic Chemistry of UV-Curing Technology." *Pigment and Resin Technology* 33(5): 272–279. DOI: 10.1108/03699420410560461.

- [11] Y. Chen, N. Wang, G. Tong, D. Wu, X. Jin, X. Zhu. 2018. "Synthesis of Multi-arm Star Polymer Based on Hyperbranched Polyester Core and Poly(ϵ -caprolactone) Arms and Its Application in UV-Curable Coating." *ACS Omega* 3(10): 13928–13934. DOI: 10.1021/acsomega.8b02128.
- [12] Z. Chen, J. F. Wu, S. Fernando, K. Jagodzinski. 2011. "Soy-Based, High Biorenewable Content UV Curable Coatings." *Progress in Organic Coatings* 71(1): 98–109. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2011.01.004.
- [13] F. Masson, C. Decker, T. Jaworek, R. Schwalm. 2000. "UV-Radiation Curing of Waterbased Urethane-Acrylate Coatings." *Progress in Organic Coatings* 39(2–4): 115–126. DOI: 10.1016/S0300-9440(00)00128-4.
- [14] C. Decker, F. Masson, R. Schwalm. 2004. "How to Speed up the UV Curing of Water-Based Acrylic Coatings." *Journal of Coatings Technology and Research* 1(2): 127–136. DOI: 10.1007/s11998-004-0007-1.
- [15] H. D. Hwang, J. I. Moon, J. H. Choi, H. J. Kim, S. D. Kim, J. C. Park. 2009. "Effect of Water Drying Conditions on the Surface Property and Morphology of Waterborne UV-Curable Coatings for Engineered Flooring." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 15(3): 381–387. DOI: 10.1016/j.jiec.2008.11.002.
- [16] S. Mamat, L. C. Abdullah, M. M. Aung, S. A. Rashid, M. Z. Salleh, S. Saalah, E. R. Jusoh, M. Rayung. 2023. "Synthesis and Characterization UV-Curable Waterborne Polyurethane Acrylate/ Al_2O_3 Nanocomposite Coatings Derived from Jatropa Oil Polyol." *Biointerface Research in Applied Chemistry* 13(2): 193. DOI: 10.33263/briac132.193.
- [17] R. Bongiovanni, G. Malucelli, M. Sangermano, A. Priola. 1999. "Properties of UV-Curable Coatings Containing Fluorinated Acrylic Structures." *Progress in Organic Coatings* 36(1–2): 70–78. DOI: 10.1016/S0300-9440(99)00033-8.
- [18] T. Li, Z. Xie, J. Xu, Y. Weng, B. H. Guo. 2018. "Design of a Self-Healing Cross-Linked Polyurea with Dynamic Cross-Links Based on Disulfide Bonds and Hydrogen Bonding." *European Polymer Journal* 107: 249–257. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2018.08.005.
- [19] J. Liu, J. Cao, Z. Zhou, R. Liu, Y. Yuan, X. Liu. 2018. "Stiff Self-Healing Coating Based on UV-Curable Polyurethane with a «Hard Core, Flexible Arm» Structure." *ACS Omega* 3(9): 11128–11135. DOI: 10.1021/acsomega.8b00925.
- [20] D. Zhao, S. Liu, Y. Wu, T. Guan, N. Sun, B. Ren. 2019. "Self-Healing UV Light-Curable Resins Containing Disulfide Group: Synthesis and Application in UV Coatings." *Progress in Organic Coatings* 133: 289–298. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2019.04.006.
- [21] T. Li, Z. P. Zhang, M. Z. Rong, M. Q. Zhang. 2019. "Self-Healable and Thiol-Ene UV-Curable Waterborne Polyurethane for Anticorrosion Coating." *Journal of Applied Polymer Science* 136: 47700. DOI: 10.1002/app.47700.
- [22] Z. Wang, H. Yang, B. D. Fairbanks, H. Liang, J. Ke, C. Zhu. 2019. "Fast Self-Healing Engineered by UV-Curable Polyurethane Contained Diels-Alder Structure." *Progress in Organic Coatings* 131: 131–136. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2019.02.021.
- [23] M. Farley. 2012. "UV Curable Coatings: Another Option for Decorating Glass." *UV and EB Technical Conference Proceedings*. https://www.radtech.org/proceedings/2012/papers/Session%203%20-%20Sustainability/MFarley_RedSpot.pdf.
- [24] M. Farley. 2010. "UV Curable Coatings for Containers and Closures." *UV and EB Technical Conference Proceedings*. <https://www.radtech.org/proceedings/2010/papers/1449.pdf>.
- [25] K. Zhang, T. Li, T. Zhang, C. Wang, C. Wang, M. Wu. 2013. "Adhesion Improvement of UV-Curable Ink Using Silane Coupling Agent onto Glass Substrate." *Journal of Adhesion Science and Technology* 27(13): 1499–1510. DOI: 10.1080/01694243.2012.746159.
- [26] WO 2015/2000421 A1: UV-curable Coating Compositions for Glass Based on Epoxy/Oxetane Compounds, Epoxy Functionalized Silsesquioxane and Epoxy Functionalized Nanoparticles.
- [27] T. Liang, H. Li, X. Su, X. Lai, H. Wu, C. Wang, Y. Wang, M. Zhuang, X. Zeng. 2016. "A Facile Fabrication of Robust Thiol-Ene/Hierarchically Mesoporous Silica Nanoparticles Hybrid Superhydrophilic Coating Films under UV Radiation." *Progress in Organic Coatings* 101: 423–440. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2016.09.011.
- [28] T. Liang, H. Li, X. Lai, X. Su, L. Zhang, X. Zeng. 2016. "A Facile Approach to UV-Curable Super-Hydrophilic Polyacrylate Coating Film Grafted on Glass Substrate." *Journal of Coatings Technology and Research* 13: 1115–1121. DOI: 10.1007/s11998-016-9828-y.
- [29] S. Dalle Vacche, G. Marigiò, A. Vitale, R. Bongiovanni, M. Corrado. 2019. "Compositionally Graded Hydrophobic UV-Cured Coatings for the Prevention of Glass Stress Corrosion." *Coatings* 9(7): 424. DOI: 10.3390/coatings9070424.
- [30] J. Kron, S. Amberg-Schwab, G. Schottner. 1994. "Functional Coatings on Glass Using ORMOCER®-Systems." *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 2: 189–192. DOI: 10.1007/BF00486239.
- [31] PN-EN 13523-11:2020-01: Metale powlekane metodą ciągłą – Metody badań – Część 11: Odporność na rozpuszczalniki (próba pocierania).
- [32] PN-EN ISO 16276-2:2008: Ochrona konstrukcji stalowych przed korozją za pomocą ochronnych systemów malarskich – Ocena i kryteria przyjęcia adhezji/kohezji (wytrzymałości na odrywanie) powłoki – Część 2: Badanie metodą siatki nacięć i metodą nacięcia w kształcie X.

Zapraszamy na naszą nową stronę internetową:

<https://ochronapredkorozja.pl/>

The screenshot shows the homepage of the journal 'ochrona przed korozją'. At the top, there is a header with the journal title and ISSN information. Below the header is a navigation menu with links for 'Aktualności', 'O nas', 'Numery', 'Dla Autorów', 'Recenzje', 'Prenumerata', 'Reklama', and 'Kontakt'. The main content area is divided into three columns. The left column features the 'Najnowszy numer' (Latest issue) with a cover image and the date 'Wydanie 08/2023'. The middle column contains a 'Reklama' (Advertisement) for the 'XXV SYMPOZJUM' (XXV Symposium) on 'DIAGNOSTYKA URZĄDZEŃ ENERGETYCZNYCH I INSTALACJI PRZEMYSŁOWYCH' (Diagnosis of Energy Equipment and Industrial Installations). The right column features another 'Reklama' (Advertisement) for 'inter nano Poland 2023' on '11th - 12th October, 2023' at 'Novotel Katowice Centrum'. Below these are 'Aktualności' (News) with an advertisement for the 'IX Międzynarodowa Konferencja Cynkownicza' (IX International Zinc Coating Conference) on '18-20 10 2023, Pałac Sulejałów'.