

# Właściwości użytkowe niezawierających chlorku metylenu preparatów do usuwania powłok lakierniczych

Otmar VOGT\*, Jan OGONOWSKI, Piotr MICHORCZYK – Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska, Kraków

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2014, 68, 5, 486–493

## Wstęp

W celu ochrony powierzchni elementów użytkowych przed czynnikami atmosferycznymi lub agresywnym środowiskiem używane są różnego rodzaju powłoki ochronne. Nałożenie nowej powłoki na zużytą lub uszkodzoną, wymusza usunięcie starych warstw ochronnych. Usuwanie warstw lakierniczych konieczne jest również w przypadku konieczności pozbycia się efektów wandalizmu (graffiti). Do usuwania powłok ochronnych stosuje się metody mechaniczne, termiczne, chemiczne [1] oraz biochemiczne.

Do **metod mechanicznych** zalicza się: ręczne szrotkowanie, młotkowanie, usuwanie za pomocą skrobaków, oczyszczanie strumieniowo-ścierne oraz za pomocą strumienia wody pod wysokim ciśnieniem. Dotychczas istotną zaletą tej grupy metod był brak konieczności stosowania skomplikowanych urządzeń. Zaostrzenie przepisów BHP i ochrony środowiska wymusza jednak wprowadzanie urządzeń bezpyłowych w przypadku metod strumieniowo-ściernych, co zasadniczo ogranicza zakres ich stosowania i zwiększa koszty aplikacyjne. Metody mechaniczne nadają się obecnie wyłącznie do elementów, do których jest łatwy dostęp. Największą wadą tych metod jest szybkie niszczenie czyszczonych przedmiotów.

W wielu krajach odchodzi się od klasycznej metody piaskowania (aspekt ekologiczny) i zastępuje się ją czyszczeniem za pomocą strumienia wody pod zwiększonym ciśnieniem. W zależności od ciśnienia użytej wody wyróżnia się [2]:

- *Low-Pressure Water Cleaning* – ciśnienie poniżej 34 MPa – metoda może być stosowana wyłącznie do usuwania luźnych powłok malarskich
- *High-Pressure Water Cleaning* – ciśnienie strumienia wody wynoszące od 34 do 70 MPa – metoda jest stosowana do usuwania powłok malarskich o standardowej przyczepności do podłoża
- *High-Pressure Water Jetting* – użycie strumienia wody pod ciśnieniem od 70 do 170 MPa – pozwala usuwać powłoki malarskie o dużej przyczepności oraz powłoki specjalne
- *Ultra High-Pressure Water Jetting* – stosowanie strumienia wody pod ciśnieniem powyżej 170 MPa.

Niestety, również ta technika ma ograniczenia i nie może być stosowana we wszystkich przypadkach oczyszczania powierzchni lakierowanych elementów przed ich ponownym malowaniem.

**Metody termiczne** polegają na wypalaniu warstw ochronnych w stopionych solach, wypalaniu w piecach, z i bez dopalacza gazów, oraz wypalaniu w złożu fluidalnym. Proces prowadzony jest najczęściej dwuetapowo. W pierwszym etapie prowadzi się go w temp. od 350 do 450°C (komora oczyszczania), a w drugim w temp. dochodzącej do 920°C (komora spalania). Metoda jest przeznaczona do usuwania farb, lakierów oraz tworzyw sztucznych z niewielkich, wadliwie polakierowanych elementów metalowych [3].

**Metody chemiczne** polegają na oczyszczaniu elementów w roztworach alkalicznych, roztworach kwaśnych lub w rozpuszczalnikach organicznych.

Ługowanie prowadzi się w temp. 60–80°C. Metoda jest obecnie rzadko stosowana, ponieważ w większości przypadków następuje tylko zmiękczenie powłoki, a nie jej usunięcie. W konsekwencji występują problemy z całkowitym oczyszczeniem elementu i z powstającymi odpadami.

Do usuwania powłok ochronnych stosowane są też roztwory kwaśne, głównie kwas fluorosulfonowy oraz mieszanina stężonych kwasów azotowego, siarkowego i bezwodnika chromowego. Metodą tą głównie usuwane są stare lub wadliwie nałożone powłoki z niewielkich elementów. Również w tej metodzie problemem są powstające odpady.

Preparaty na bazie rozpuszczalników organicznych, z uwagi na swój zakres działania, są najbardziej uniwersalne. Zawierają, obok mieszaniny rozpuszczalników organicznych, substancje pełniące funkcje: zagęszczaczy, opóźniaczy parowania, emulgatorów, aktywatorów i inhibitorów korozji. Działanie tych preparatów polega na stopniowym wnikiwaniu rozpuszczalników w powłokę, jej spęcznianiu i w końcowym etapie odspojeniu lub stopniowym rozpuszczeniu.

W przemysłowych metodach chemicznych najczęściej stosowana jest technika zanurzeniowa lub natryskowa w zamkniętych komorach. W przypadku braku możliwości demontażu oczyszczanego detalu, techniki te stają się często bezużyteczne. Pod względem aplikacyjnym metody chemiczne z zastosowaniem preparatów żelowych wydają się być najbardziej uniwersalne, a w przypadku graffiti i renowacji elementów pionowych trudnych do demontażu, wręcz niezastąpione.

Z uwagi na siłę rozpuszczania i odspajania lakierów od podłoża, znaczna część dotychczas stosowanych preparatów zawierała, jako składnik aktywny, chlorek metylenu [4÷6]. Od 6 grudnia 2011 r. obowiązują w Unii Europejskiej przepisy, wg których składnik ten powinien być wyeliminowany. Obecnie wprowadzane na rynek preparaty do usuwania farb nie mogą zawierać więcej niż 0,1% chlorku metylenu [7].

**Biopreparaty i metody biochemiczne** należą do najnowszych rozwiązań w dziedzinie preparatów do usuwania powłok lakierniczych. W ostatnich latach wprowadzono preparaty, których aktywna substancja otrzymywana jest z biosurowców. Ich głównymi składnikami są estry kwasu mlekowego i estry metylowe kwasów tłuszczowych powstałe w wyniku transestryfikacji oleju sojowego [8, 9]. Taki dobór składników pozwala na zapewnienie łatwej biodegradowalności preparatu i jego pozostałości. Nastąpił również rozwój biopreparatów stosujących mikroorganizmy do rozkładu odspojonej innymi metodami powłoki lub enzymatycznego usuwania powłoki bezpośrednio z czyszczonej powierzchni [10÷12]. Proces jest używany do usuwania farby ze stali, detali galwanizowanych, aluminium i jego stopów oraz z tworzyw sztucznych [11, 12]. W niektórych rozwiązaniach biopreparaty zawierają również koagulanty i flokulanty ułatwiające oddzielenie fazy stałej odpadu od fazy ciekłej [13].

## Składniki chemicznych preparatów do usuwania powłok lakierniczych

Głównym składnikiem preparatów do usuwania powłok lakierniczych jest **rozpuszczalnik bazowy**. Dotychczas DCM (chlo-

Autor do korespondencji:  
dr inż. Otmar Vogt, ozvogt@chemia.pk.edu.pl

rek metylenu) był niepodważalnym liderem w tym zastosowaniu. Jego zalety wynikały ze zbliżonej rozpuszczalności DCM i żywic organicznych, krótkiego czasu działania oraz stosunkowo niskiej ceny, jak również braku wpływu tej substancji na warstwę ozonową [1, 4]. Eliminacja DCM wynikająca z obowiązujących obecnie przepisów [7], wymusiła intensywne poszukiwania równie aktywnego zamiennika.

W wielu preparatach rozpuszczalnikiem bazowym jest N-metylopirolidon (NMP) lub związki o podobnej budowie. NMP jest wysoko polarnym rozpuszczalnikiem, mieszającym się z wodą, z większością organicznych rozpuszczalników oraz z polimerami używanymi do produkcji farb i lakierów. Działa wolniej od DCM, ale jest mniej lotny [14 ÷ 20]. Badania wpływu NMP na zwierzęta wykazały potencjalne niebezpieczeństwo wpływu substancji na układ rozrodczy oraz układ nerwowy ssaków [21, 22]. Istnieje więc duże prawdopodobieństwo, że podzieli on los DCM i również będzie wycofany z użycia.

We współcześnie produkowanych preparatach rolę substancji aktywnej odgrywają również takie związki, jak: alkohol benzylowy [23], węglany alkilenowe [24], estry kwasów karboksylowych [25 ÷ 27], cykliczne etery [28] i wiele innych.

Istotnym dodatkiem do rozpuszczalnika bazowego są współrozpuszczalniki (np. alkohole małowcząsteczkowe, octan etylu, glikol etylenowy), które w połączeniu z bazowym rozpuszczalnikiem działają zmiękczająco na film powłoki, wzmagają działanie penetrujące całej kompozycji, ułatwiają utrzymanie wody w mieszaninie oraz zwiększają skłonność do pęcznienia koloidów zawartych w preparacie, nadających mu odpowiednią konsystencję. Ketony, takie jak aceton, metyloizobutyloketon, cykloheksanon, metyloetyloketon wpływają na poprawę rozpuszczalności składników farb nitrocelulozowych, natomiast estry (octan butylu, etylu, propylu, amylu i estry glikoli) ułatwiają rozpuszczanie zawartych w lakierach żywic. Stosowane są m.in. do stripperów przeznaczonych do usuwania farb poliuretanowych, a homologi benzenu (toluen, ksylen oraz solwentnafta) w preparatach do usuwania farb poliwinylowych i chlorokauczukowych [29].

Wśród **aktywatorów** usuwania powłok lakierniczych wiodącą rolę pełnią aminy alifatyczne i cykliczne oraz oksymy. Ponadto dodatek niewielkiej ilości kwasów, zarówno organicznych jak i nieorganicznych, ułatwia wnikanie rozpuszczalników w głąb powłok lakierniczych. Intensyfikację procesu uzyskuje się również poprzez dodatek **substancji opóźniających parowanie**. Pozwalają one ograniczyć emisję lotnych rozpuszczalników, a w konsekwencji wydłużyć czas oddziaływania na usuwaną powłokę. Najczęściej stosuje się w tym celu parafinę, rzadziej glicerynę, stearyniany i oleiniany.

Bardzo istotnym składnikiem są **substancje zagęszczające**, podwyższające lepkość produktu i umożliwiające utrzymanie całości kompozycji na powierzchniach pionowych. Największą skuteczność w tym zakresie mają pochodne *celulozy*, np. metyloceluloza. Dobór substancji żelującej zależy jednak od składu zastosowanej mieszanki.

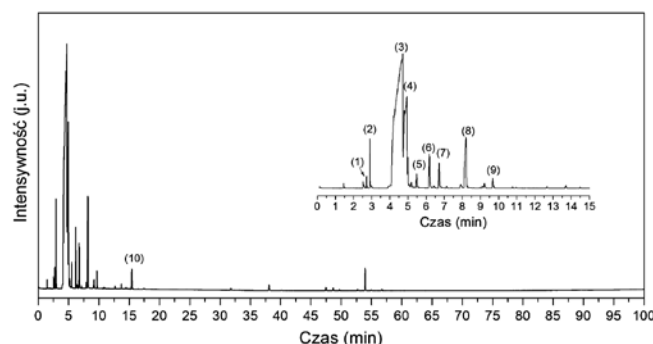
Obok substancji zagęszczających, istotną rolę w utrzymaniu odpowiedniej konsystencji i postaci preparatu odgrywają **substancje powierzchniowo czynne**. Ich zadaniem jest stabilizowanie tworzonych emulsji oraz zwilżanie czyszczonej powierzchni.

### Część eksperymentalna

Czynniki mające zbliżoną do chlorku metylenu skuteczność odspajania powłok lakierniczych są znacznie droższe. Zmniejszenie kosztów związanych z produkcją pozbawionych chlorku metylenu preparatów do usuwania powłok lakierniczych można osiągnąć stosując tanie surowce do otrzymywania pozostałych komponentów (np. niektóre frakcje uboczne wytwarzane w procesie Cyklopol). Surowce te mogą stanowić bezpośredni składnik preparatów lub służyć do otrzymania komponentów o dużej skuteczności.

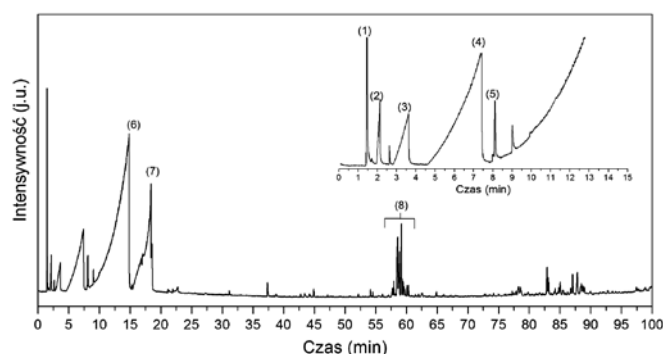
Proces Cyklopol jest opracowaną w Polsce i wdrożoną w Zakładach Azotowych w Tarnowie (w 1974 r.) technologią syntezy cykloheksanonu z cykloheksanu. Jej atrakcyjność, w stosunku do wcześniejszych metod otrzymywania cykloheksanolu, polega na wysokiej wydajności, poprawionej ekonomice oraz bezpieczeństwie prowadzenia procesu. Przez szereg lat technologia ulegała modyfikacjom rozwiązującym kolejne zaobserwowane problemy [31 ÷ 33]. Pomimo wprowadzonych zmian, Cyklopol wciąż nie jest technologią bezodpadową, co w obecnej dobie zmniejsza jej atrakcyjność. Propozycja zastosowania do produkcji preparatów do usuwania powłok lakierniczych dwóch frakcji ubocznych pochodzących z tej technologii pozwoli poprawić bilans całego procesu.

W prowadzonych badaniach zastosowano frakcję alkoholową, zawierającą jako składnik główny *n*-pentanol (Rys. 1) oraz frakcję kwasów monokarboksylowych, która posłużyła autorom do syntezy mieszanki estrów (Rys. 2), wykorzystanych następnie w opracowanych recepturach. Pierwsza frakcja jest wydzielana ze strumienia cykloheksanol–cykloheksanon w procesie destylacji jako tzw. przedgon alkoholowy, natomiast frakcja kwasów wydzielana jest na etapie rozdziału poddanych hydrolizie produktów utleniania cykloheksanu.



Rys. 1. Chromatogram zastosowanej w badaniach frakcji alkoholowej [34]

Skład jakościowy mieszanki ustalono na podstawie analizy porównawczej widm MS: (1) Cykloheksen; (2) Pentanal; (3) Pentan-1-ol; (4) Cyklopentanol; (5) 7-Oksybicyklo[2.2.1]heptan; (6) 2-metylocyklopentanon; (7) 7-oksybicyklo[4.1.0]heptan; (8) Cykloheksanon; (9) Etoksycykloheksan i (10) Cykloheksylo-1-butan



Rys. 2. Chromatogram zsyntezowanej w badaniach mieszanki estrów [34]

Skład jakościowy mieszanki ustalono na podstawie analizy porównawczej widm MS: (1) Cyklopenten; (2) Cykloheksen; (3) 1-Pentanol; (4) Cyklopentanol; (5) 7-oksobicyklo[2.2.1]heptan; (6) Mrówczan 1-pentylu (7) 2-Metylocyklopentanon; (8) Cykloheksanon; (9) Octan 1-pentylu; (10) Etoksycykloheksan; (11) Propionian 1-heksylu; (12) 1,1'-oksybis pentan (13) Maślan 1-pentylu; (14) Niezidentyfikowany pik; (15) Walerian 1-pentylu; (16) Walerian cyklopentylu i (17) Kaprońian 1-pentylu i (18) Niezidentyfikowany pik.

Źródło pozostałych składników użytych do przygotowania preparatów zamieszczono w Tabelcy I.

Tablica I

Składniki użyte do przygotowania preparatów

Składnik	Nazwa używana w tekście	Producent
1,3:2,4-di-O-benzylideno-D-sorbitol	D-DBS,	Hangzhou Dayangchem Co. LTD.
Metylohydroksypropyloceluloza	MHCP	Hercules International Ltd. Netherland
Glikol propylenowy	-	POCh
Glikol etylenowy	-	POCh
Gliceryna destylovana	Gliceryna	Rafineria Trzebinia SA
Dimetoksymetan; dietoksymetan; 1,3-dioksolan	Acetale	Merck Chemicals Poland
N-metylopirolidon	NMP	Chempur
Eter naftowy	Węglowodory ciekłe	POCh
Parafina Crystal 60	Węglowodory stałe	Fabryka Parafin Naftowax Sp. z o.o., Grupa Trzebinia

Do badań aplikacyjnych przygotowano kilka serii preparatów różniących się między sobą rodzajem składników, a w ramach danej serii udziałem poszczególnych składników. **Seria KL** zawierała D-DBS, mieszaninę glikoli, mieszaninę estrów (skład zamieszczono na Rysunku 2). Rolę czynnika aktywnego w tym preparacie pełniła wyłącznie mieszanina zsyntezowanych estrów. **Seria WS** zawierała MHCP, glicerynę, mieszaninę glikoli, frakcję alkoholową, zsyntezowane estry oraz acetale, ciekłe i stałe węglowodory, jak również NMP. Uzupełnieniem tej serii był **preparat GK5**, w którym MHCP zastąpiono D-DBS. Pozostałe preparaty serii GK nie zawierały NMP i węglowodorów, a jako substancję żelującą zastosowano MHCP.

Badania skuteczności działania preparatów przeprowadzono na przygotowanych w tym celu (6 miesięcy wcześniej) płytkach, wykonanych z różnych materiałów (drewno bukowe, stal ocynkowana) i pokrytych odpowiednimi do wybranego podłoża lakierami (ftalowe, alkidowe, alkidowo-uretanowe i nitrocelulozowe) oraz na elementach pokrytych powłoką lakierniczą wykonaną 10–15 lat wcześniej. Gotowe preparaty nałożono na próbki i pozostawiono na nich przez 15 min. Po tym czasie usunięto warstwę preparatu z powierzchni i oceniono jego działanie na poszczególnych płytkach.



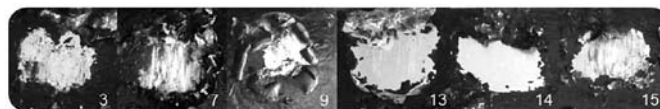
Rys. 3. Efekt zastosowania preparatu KL10 na płytkach bukowych, pokrytych lakierami produkcji Fabryki Farb i Lakierów Śnieżka S.A.

Użyte skróty nazw oznaczają:

- lakier uretanowy – jednoskładnikowy lakier alkidowo-uretanowy do drewna
- lakier do parkietów – emalia ftalowa modyfikowana do podłóg drewnianych
- lakierobejca wiśnia japońska – zawiera żywice alkidowe
- lakier nitro – emalia nitrocelulozowa do drewna i metalu



stal ocynkowana pokryta powłoką ochronną Beckers (Beckrypol WDJ-263)



stal ocynkowana pokryta powłoką ochronną wykonaną emalią ftalową ogólnego stosowania do malowania powierzchni drewnianych i metalowych

Rys. 4. Efekt działania preparatów serii WS w porównaniu z preparatami handlowymi. Na zdjęciu preparat WS7 oznaczony jest symbolem 7. Próbki oznaczone symbolami 13, 14 i 15 odpowiadają dostępnym w handlu preparatom zawierającym chlorek metylenu



Rys. 5. Efekt działania preparatów serii GK na stare (10–15-letnie) powłoki lakiernicze nałożone na sklejkę (wiele warstw emalii olejno-ftalowych), w porównaniu do preparatów dostępnych w handlu

Omówienie wyników

Preparaty serii KL umożliwiły usunięcie powłok lakierniczych z powierzchni twardego drewna bukowego, za wyjątkiem jednoskładnikowego lakieru do parkietów. Najłatwiej usuwana była powłoka wykonana za pomocą lakierobejcy „wiśnia japońska”. Stwierdzono również, że konsystencja preparatu KL10, w którym zastosowano jako modyfikator reologii D-DBS, pozwala usunąć lakier z powierzchni pionowych.

Preparaty serii WS testowano na płytkach ze stali ocynkowanej z naniesioną powłoką ochronną Beckers, stosowaną do pokryć dachowych, oraz płytkach ze stali ocynkowanej z powłoką wykonaną za pomocą emalii ftalowej ogólnego stosowania. Preparaty tej serii syciały z powierzchni pionowych uniemożliwiając skuteczne działanie. Na płaskich powierzchniach tylko preparat WS7 umożliwiał uzyskanie efektu zbliżonego do preparatów dostępnych w handlu. Wadą receptury jest jednak pozostawianie na czyszczonej powierzchni trudnego do usunięcia osadu.

Preparaty serii GK badano zarówno na powłokach nałożonych na elementy metalowe jak i na starych powłokach lakierniczych pokrywających elementy drewniane. Stwierdzono, że umożliwiają one skutecznie usuwać tego rodzaju powłoki ochronne.

Podsumowanie i wnioski

1. Na podstawie krajowych produktów ubocznych przemysłu chemicznego, takich jak: mieszaniny alkoholi, estry, acetale i glicerynę, możliwe jest przygotowanie preparatów do usuwania powłok lakierniczych, pozbawionych chlorku metylenu.
2. W zależności od składu rozpuszczalnikowego preparatu, możliwe jest użycie MHCP lub D-DBS do uzyskania korzystnej aplikacyjnie formy żelowej.
3. Proponowane preparaty serii GK posiadają żelową konsystencję i nadają się do aplikacji na powierzchniach pionowych.
4. W przypadku usuwania powłok ochronnych otrzymanych z wyrobów lakierniczych (ftalowych, alkidowych, alkidowo-uretanowy i nitrocelulozowych) wykonanych na elementach drewnianych, właściwości opracowanych preparatów są porównywalne z preparatami dostępnymi obecnie w handlu.

Badania finansowane z projektu badawczego nr 0318/B/H03/2010/38 (2010 – 2012)

## Literatura

- Kozłowska A.: Ochrona przed Korozją 2005, 4, 137–139.
- Poradnik branżowy firmy Ecol sp. z o.o.: *Klasyfikacja czyszczenia hydrodynamicznego ze względu na poziom stosowanych ciśnień*. [dostęp on line (8.02.2013)]: [http://www.ecol.com.pl/poradnik\\_5.php](http://www.ecol.com.pl/poradnik_5.php).
- Materiały informacyjne firmy Wielkopolska Technika Powierzchniowa Sp. z o.o. (WTP). Dostęp online (8.02.2013): <http://www.wtp.net.pl/technologie.html>.
- Błachowicz E.: Rynek Chemiczny 2000, 2, 18 21.
- Materiały informacyjne firmy Inco Veritas S.A, Oferta Preparatów serii Remosol.
- Materiały informacyjne firmy Vernicolor, Oferta preparatu 'Severniciante in gel', [online – dostęp: 18.03.2012]. Dostępny w internecie: <http://www.vernicolor.pl/pl/content/view/156/91/>.
- Decyzja Parlamentu Europejskiego i Rady nr 455/2009/WE, z dnia 6 maja 2009 r. w zakresie ograniczeń we wprowadzaniu do obrotu i stosowaniu dichlorometanu, Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej, 3.6.2009, L 137/3.
- Patent nr US6096699, E. P. Bergemann, J. E. Opre, M. Henneberry: *Environmentally friendly solvent*. 01.08.2000.
- Materiały informacyjne firmy Ecoprocote, Oferta preparatu Soy-It [online – dostęp: 22 marzec 2012] Dostępny w internecie: <http://www.ecosafety-products.com/Soy-It-Bio-Based-Paint-Stripper-p/ste-4008-5.htm>.
- Kulczyński M.: *Technologie biochemiczne w procesach przygotowania powierzchni i odlakierowania*. Lakiernictwo przemysłowe 2007, 6(50), 52–55.
- Materiały informacyjne firmy Atotech, Master Remover – Technologia Usuwania Lakieru, [online – dostęp: 12.10.2012]. Dostępny w internecie: [http://www.atotech.com/data/Atotech%20Poland/Master%20Remover-Broszurka\\_PL.pdf](http://www.atotech.com/data/Atotech%20Poland/Master%20Remover-Broszurka_PL.pdf).
- 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>.
- 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](http://www.atotech.com/data/Atotech%20Poland/KleerAid_Broszura_PL.pdf).
- Patent nr WO91/00893. E. Stevens: *Paint stripper and varnish remover compositions and related method*. 24.01.1991.
- NMP in Paint Strippers, Andrianos chemicals, [online], [dostęp: 2012–01–24]. Dostępny w Internecie: <http://www.andrianos.com/nmp.pdf>.
- Patent nr US5932530. G. Radu, S. Maruyama: *N-methylpyrrolidone, dimethyl ester and terpene-containing, paint removing composition*. 03.08.1999.
- Patent nr CA 2331439. D. Pageau, E. Marcu, D. Aston: *Paint stripping composition and method of using the same*. 19.01.2001.
- Patent nr US6923873. D. Pageau, E. Marcu, D. Aston: *Paint stripping composition and method of using the same*. 02.08.2005.
- Patent nr US7087566. D. E. Shireman: *Paint removing composition*. 08.08.2006.
- Patent nr US20060229220. C. L. Hawes, D. E. Shireman: *Color changing paint removing composition*. 12.10.2006.
- 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>.
- 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>.
- Patent nr WO9729158 (European Patent EP0879267B1, Paint Remover, J. L. Belt, A. T. Zieleniewski, 2001).
- Patent nr US6548464. J. R. Machac, Jr., E. Chung-Yit Nieh, S. A. Wodrum, E.T. Marquis: *Pains stripper for aircraft and other multicoat systems*. 15.04.2003.
- Patent nr US6624222. P. E. Kestyn, A. T. Chen, H. Zhao: *Environmentally safe paint stripper emulsion*. 23.08.2003.
- 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.
- Patent nr US6797077. R. E. Pearl: *Latex paint remover*. 28.09.2004.
- Patent nr WO03052004. Ch. H. Hensley: *Cyclic ether based paint remover*. 26.06.2003.
- Praca zbiorowa: *Powłoki Malarsko-Lakiernicze. Poradnik*. WNT Warszawa, 1983.
- Gruszka M., Krzysztoforski A., Moniuk W., Oczkowicz S., Pohorecki R., Wierzchowski P.T., Żyliński M.: *CYCLOPOL-bis – druga młodość procesu utleniania cykloheksanu*. Przemysł Chemiczny 2005, 84/7, s. 493 501.
- Krzysztoforski A., Łonak B.: *Cyklopol – nowa specjalność eksportowa*. Przemysł Chemiczny 1987, 66/7, s.326 – 329.
- Zakłady Azotowe w Tarnowie-Mościcach: *Sposób utleniania cykloheksanu*. Patent PL160841, zgłosz. 24.10.1989, opubl. 4.05.1991.
- Zakłady Azotowe w Tarnowie-Mościcach: *Sposób utleniania cykloheksanu w fazie ciekłej*. Patent PL 149206, zgłosz. 16. 09.1986, opubl. 31.01.1990.
- Vogt O., Ogonowski J., Michorczyk P.: *Application of side stream from Cyklopol process in paint stripping formulations*. Pol. J. Chem. Tech. 2012, 14(3), 7–10.

\*dr inż. Otmar VOGT – absolwent Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Doktorat z nauk chemicznych uzyskał na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Jest adiunktem w Katedrze Technologii Organicznej i Procesów Rafineryjnych Politechniki Krakowskiej. Specjalność – kataliza, technologia produktów małotonazowych. Prowadzi badania związane z pozyskiwaniem i zastosowaniem substancji pochodzenia naturalnego oraz wytwarzaniem przyjaznych środowisku produktów chemii gospodarczej i pestycydów naturalnych.

e-mail: [ozvogt@chemia.pk.edu.pl](mailto:ozvogt@chemia.pk.edu.pl), tel. 12 628 2761

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 r. profesor nauk technicznych. Obecnie kierownik 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, technologii produktów małotonazowych oraz technologii kosmetyków.

dr inż. Piotr MICHORCZYK – absolwent Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Doktorat z nauk technicznych uzyskał na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej w 2005 r. Jest adiunktem w Katedrze Technologii Organicznej i Procesów Rafineryjnych Politechniki Krakowskiej. Specjalność – kataliza i technologia organiczna.