

228

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY 94248 PATENTU TYMCZASOWEGO

Patent tymczasowy dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 10.04.73 (P. 161813)

Pierwszeństwo: 10.04.72 Stany  
Zjednoczone  
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 01.03.74

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

MKP C09d 3/58

Int. Cl.<sup>1</sup>. C09D 3/58

Twórca wynalazku: \_\_\_\_\_

Uprawniony z patentu tymczasowego: Continental Can Company Inc.,  
Nowy Jork (Stany Zjednoczone Ameryki)

## Środek powłokowy

Przedmiotem wynalazku jest środek powłokowy ulegający polimeryzacji inicjowanej fotouczulaczem. Środek ten znajduje zastosowanie zwłaszcza jako nośnik farb drukarskich.

Nadruki lub dekoracje na podłożach metalowych wykonuje się zwykle przy pomocy farb złożonych głównie z nośnika w postaci oleju schnącego, zabarwionego pigmentem, a wysychającego podczas wygrzewania w powietrzu. Farby drukarskie, wytworzone przy użyciu nośnika w postaci oleju schnącego, zawierają też znaczną ilość lotnego rozpuszczalnika organicznego, który należy usunąć podczas schnięcia farby. Usuwanie rozpuszczalnika powoduje zanieczyszczanie powietrza, co stanowi fakt nie do przyjęcia dla wielu współczesnych społeczności.

Jednym ze sposobów uniknięcia stosowania rozpuszczalników przy wytwarzaniu nośników farb drukarskich, realizowany dotychczas, jest wytwarzanie nośnika z mieszanki powłokotwórczej o dokładnej lepkości, zawierającej związek nienasycony, który ulega polimeryzacji i wysycha pod działaniem promieniowania nadfioletowego, jak to opisano, na przykład w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr.nr: 2453769, 2453770, 3013895, 3051591, 3326710 i 3511710. Te mieszanki powłokotwórcze stosowane jako nośnik, nie były zupełnie zadowalające jeśli chodzi o dekorację powierzchni metalowych.

Pożądane wymogi dekoracyjne spełnia środek powłokowy według wynalazku.

Środek powłokowy według wynalazku charakteryzuje się tym, że składa się z mieszaniny 30–55% wagowych nienasyconego beta-hydroksy estru, 2–10% wagowych poliitakonianu i 40–70% wagowych poliakrylanu.

Nienasycony beta-hydroksy ester, stanowi produkt addycji poliepoksydu, zawierającego co najmniej dwie reaktywne grupy epoksydowe z alfa, beta-nienasyconych kwasem jednokarboksylowym o wiązaniu etylenowym i zawierającym 3–6 atomów węgla w cząsteczce.

Do alfa, beta-nienasyconych kwasów jednokarboksylowych z wiązaniem etylenowym, które w reakcji z poliepoksydami dają beta-hydroksy estry, należą kwasy jednokarboksylowe posiadające 3–6 atomów węgla, takie jak kwas akrylowy, kwas metakrylowy, kwas etakrylowy i kwas krotonowy. Spośród wymienionych korzystnie jest stosować kwas akrylowy i metakrylowy.

Określenie „poliepoksyd” oznacza w niniejszym opisie wszystkie te związki organiczne, które w swej cząsteczce posiadają co najmniej dwie reaktywne grupy epoksydowe o wzorze 1. Poliepoksydy mogą być nasycone lub nienasycone, alifatyczne, cykloalifatyczne, aromatyczne lub heterocykliczne i mogą być podstawione, w razie potrzeby, niekolizyjnymi podstawnikami.

Do korzystnych poliepoksydów, stosowanych do wytwarzania środka powłokowego według wynalazku, zaliczamy etery glicydylowe fenoli wielowodorotlenowych, zwane inaczej aromatycznymi poliepoksydami i etery glicydylowe wielowodorotlenowych alkoholi alifatycznych, zwane inaczej alifatycznymi poliepoksydami.

Aromatyczne poliepoksydy są polimerycznymi produktami reakcji wielowodorotlenowych fenoli jedno- i wielopierścieniowych z wielofunkcyjnymi chlorowcohydrynami i/lub dwuchlorohydryną gliceryny. Dużą ilość poliepoksydów tego typu ujawniono w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 2585115 i 2589245. Do typowych fenoli wielowodorotlenowych stosowanych do wytwarzania aromatycznych poliepoksydów należy rezorcyna i różne dwufenole powstające przez kondensację fenolu z aldehydami i ketonami, takimi jak formaldehyd, aldehyd octowy, aceton metyloetyloketon i podobne. Typowym aromatycznym poliepoksydem jest produkt reakcji epichlorohydryny z 2,2-bis/p-hydroksyfenilo/propanem (Bisfenol A), żywica o wzorze strukturalnym 2, w którym n oznacza zero lub liczbę całkowitą do 10. Na ogół n jest większe niż 2 lub 3, a korzystnie wynosi 1 lub mniej.

W produkcie zawierającym aromatyczny poliepoksyd typu opisanego uprzednio, a stanowiącym produkt handlowy firmy Dow Chemical Company (DER332), n równa się zero.

Do grupy aromatycznej poliepoksydów stosowanych do wytwarzania beta-hydroksy estrów należą też epoksydowane „nowalaki”, to jest etery glicydylowe produktów kondensacji fenolowoformaldehydowej, o wzorze 3, w którym R oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy, a n jest liczbą całkowitą od 1 do 10. Wytwarzanie tych epoksydów ujawniono pełniej w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 2216099 i 2658885.

Przykładem alifatycznych poliepoksydów, wchodzących w skład środka powłokowego według wynalazku, są poli/epoksyalkilo/etery, stanowiące produkty reakcji epichlorowcohydryn z alifatycznymi alkoholami wielowodorotlenowymi, takimi jak trójmetylopropan, gliceryna, pentaerytryt, sorbit, erytryt, arabit, mannit, glikol trójmetylenowy, glikol czterometylenowy, glikol etylenowy, glikol polietylenowy, glikol propylenowy, glikol polipropylenowy, glikol butylenowy, glikol polibutylenowy i podobne.

Eter dwuglicydylowy glikolu 1,4-butylenowego, wytworzony przez firmę Ciba (RD-2) stanowi przykład alifatycznego poliepoksydu dostępnego w handlu.

Drugi składnik środka powłokowego według wynalazku, to jest poliitakonian stanowi np. produkt addycji dwuglicydylowego eteru 2,2-bis/p-hydroksyfenilo/propanu i kwasu itakonowego lub produkt addycji dwuglicydylowego eteru glikolu butylenowego i kwasu itakonowego.

Dla ułatwienia błyskawicznego schnięcia środka powłokowego według wynalazku, korzystnie jest wprowadzanie do mieszanki powłokotwórczej około 0,10 do około 5,0% wagowych, korzystnie od około 0,5 do około 1,5% wagowego odpowiedniego fotouczulacza. Każdy uczulacz uznawany jako odpowiedni dla uczulania procesu utwardzania nienasyconej żywicy poliestrowej pod działaniem promieniowania nadfioletowego można wprowadzić do środka powłokowego.

Do fotouczulaczy szczególnie użytecznych w połączeniu z mieszaninami beta-hydroksy estru i poliitakonianu, należą pochodne antrachinonu, a mianowicie alfa- i betachloro- oraz beta-metyloantrachinonu, takie jak 1-chloro-, 2-chloro-, 2-metylo-, 2-etylo- i 1-chloro-2-metyloantrachinon.

Dla uzyskania mieszanki powłokotwórczej o pożądanej płynności i lepkości można do mieszaniny beta-hydroksy estru i poliitakonianu wprowadzić poliakrylan. Poliakrylan działa jako nietłoty rozcieńczalnik mieszaniny beta-hydroksy estru i poliitakonianu, a także kopolimeryzuje z tą mieszaniną, gdy jest ona poddana działaniu promieniowania nadfioletowego.

Określenie „poliakrylan” oznacza w niniejszym opisie nienasycony poliester z wiązaniem etylenowym, wytworzony z alkoholu wielowodorotlenowego posiadającego 2–6 grup hydroksylowych i z alfa-, beta- nienasyconego kwasu jednokarboksylowego z wiązaniem etylenowym, zawierającego 3–6 atomów węgla w cząsteczce, przy czym na ogół 50–100% grup hydroksylowych jest zestryfikowanych nienasyconych kwasem jednokarboksylowym z wiązaniem etylenowym.

Do przykładowych alkoholi wielowodorotlenowych, które można stosować do wytwarzania poliakrylanu należą: glikol etylenowy, glikol polietylenowy, glikol propylenowy, glikol polipropylenowy, glikol dwuetylenowy, butanodiol, trójmetyloetan, trójmetylopropan, trójmetyloheksan, gliceryna, mannit, pentaerytryt i mieszaniny tych wielowodorotlenowych alkoholi.

Do nienasyconych kwasów jednokarboksylowych, które poddaje się reakcji z alkoholami wielowodorotlenowymi dla wytwarzania poliakrylanów należą: kwas akrylowy, kwas metakrylowy i kwas  $\alpha$ -etyloakrylowy.

Przykładem odpowiednich poliakrylanów, które można stosować jako nietłotne, polimeryzujące rozcieńczalniki dla zestawów beta-hydroksy estru i poliitakonianu, według wynalazku są: dwuakrylan glikolu etylenowego, dwumetakrylan glikolu dwuetylenowego, dwuakrylan butanodiolu, trójakrylan trójmetylopropanu, czteroakrylan sorbitu, czteroakrylan mannitu, a szczególnie dwuakrylan glikolu polietylenowego i czteroakrylan pentaerytrytu.

Środki powłokowe według wynalazku stosuje się do różnych rodzajów podłoża, takich jak metal, papier, drewno i podobne, ale są szczególnie użyteczne jako nośniki farby drukarskiej.

Jest sprawą zasadniczą dla wytwarzania nośników farby, polimeryzujących pod działaniem promieniowania nadfioletowego, aby nośnik farby zawierał co najmniej 2–10% wagowych poliitakonianu. Farba przygotowana na nośniku o zawartości poliitakonianu poniżej 2% odznacza się bardzo słabą właściwością zwilżania metalu, co powoduje zły nadruk. Jeśli nośnik farby zawiera w sobie więcej niż 10% wagowych poliitakonianu, wówczas otrzymana farba wykazuje nadmierną kleistość.

Zgodnie z dalszymi objaśnieniami, farby polimeryzujące pod działaniem promieniowania nadfioletowego, przygotowane na nośnikach nie zawierających poliitakonianu odznaczają się słabą przyczepnością i odpornością na ścieranie podczas stosowania na podłożach metalowych.

Na ogół, farby drukarskie wytwarzane przy użyciu nośników polimeryzujących pod działaniem promieniowania nadfioletowego przygotowuje się w taki sam sposób jak zwykłe farby drukarskie stosując jedynie składniki nośnika ujawnione uprzednio. Jako związki barwiące stosowane do wytwarzania farb używa się barwniki i pigmenty. Przykładami takich związków są pigmenty takie jak żółcień kadmowa, czerwień kadmowa, kasztan kadmowy, czarny tlenek żelaza, dwutlenek tytanu, zieleń chromowa, złoto, srebro, glin i miedź oraz barwniki takie jak czerwień alizarynowa, błękit pruski, auramina naftolowa, zieleń malachitowa i podobne. Zawartość pigmentu lub barwnika w nośniku farby wynosi zwykle około 5–70% wagowych.

Do zadrukowania powierzchni metalowych farbami drukarskimi polimeryzującymi pod działaniem promieniowania nadfioletowego stosuje się prasę drukarską używaną zwykle do drukowania na podłożu metalowym. Zwykłe sposoby drukowania pozostawiają na powierzchni podłoża metalowego warstwę nadruku o przybliżonej grubości 0,25–0,05 mm.

Gdy podłoże metalowe, zwykle w postaci arkusza, jest zadrukowane, wówczas kieruje się je, aby przeszło pod źródłem promieniowania nadfioletowego w celu utwardzenia i wysuszenia farby. W większości przypadków źródła promieniowania nadfioletowego utrzymuje się w odległości od około 12,7 mm do około 127 mm od zadrukowanego podłoża poddawanego napromieniowaniu.

Błyskawiczne wysuszenie farby zachodzi w ciągu 0,5 do 3,0 sek. stosując promieniowanie nadfioletowe ze sztucznego źródła, o długości fal w zakresie 4000–1800 Å. Wydajność dostępnych w handlu lamp lub innych źródeł waha się pomiędzy 100 W/25,4 mm i 200 W/25,4 mm powierzchni lamp.

Wysokociśnieniowe lampy elektronowe gazowane parami rtęci, wykonane ze szkła kwarcowego są korzystnymi źródłami promieniowania nadfioletowego. Można też stosować średnie ciśnieniowe lampy elektronowe gazowane parami rtęci, wykonane ze szkła kwarcowego.

Gdy środek powłokowy, według wynalazku stosuje się jako nośnik farby drukarskiej to sprawą decydującą jest uzyskanie jak największej przyczepności farby drukarskiej do podłoża metalowego poprzez dwuetapowe suszenie farby. Środek powłokowy według wynalazku, ulegający fotopolimeryzacji, poddaje się działaniu źródła promieniowania nadfioletowego w ciągu 0,25–3 sekund, a następnie ogrzewa napromieniowane pokrycie. Ogrzewanie prowadzi się w dowolnym ze znanych sposobów, na przykład przy pomocy pieców z gorącym powietrzem lub prętów stanowiących promienniki podczerwieni. Jako skuteczne uważa się ogrzewanie w powietrzu w temperaturze co najmniej 150°C, a zwykle 160–170°C w ciągu od 0,1 sekundy do 10 minut. Jeśli omija się którykolwiek z etapów suszenia lub nie przestrzega się dokładnie kolejności etapów suszenia, wówczas przyczepność farby do powierzchni metalowej jest nie do przyjęcia dla większości zastosowań handlowych.

**P r z y k ł a d.** A. Wytworzenie beta-hydroksy estru. Nienasycony beta-hydroksy ester z wiązaniem etylenowym, stanowiący zasadniczo produkt reakcji poliepoksydu i kwasu akrylowego, wytworzono w następujący sposób:

Do reaktora zaopatrzonego w chłodnicę, mieszadło, termometr i doprowadzenie azotu wprowadzono następujące reagenty:

|                                                        |          |
|--------------------------------------------------------|----------|
| Dwuglicydylowy eter Bisfenolu A (produkt DER 332)      | 10,000 g |
| Lodowaty kwas akrylowy                                 | 3,325 g  |
| Kwas pelargonowy                                       | 790 g    |
| Benzylodwumetyloamina                                  | 100 g    |
| Chlorek cynawy (zawieszina w 400 ml metyloetyloketonu) | 50 g     |

Temperaturę mieszaniny reakcyjnej podwyższono i utrzymywano na poziomie 102°C w ciągu 4,0 godzin, w atmosferze azotu. Miareczkowanie pobranej wówczas próbki mieszaniny reakcyjnej przy pomocy 0,2 n

alkoholowego roztworu KOH pozwoliło stwierdzić, że mieszanina reakcyjna miała liczbę kwasową równą 1,83, co wskazywało na zasadnicze zakończenie reakcji eteru bisfenolu z kwasem akrylowym.

Otrzymany produkt reakcji miał postać przezroczystego roztworu o jasnym zabarwieniu. Wówczas na mieszaninę reakcyjną eteru bisfenolu z estry kwasu akrylowego podziałano 25 g 86,7%  $H_3PO_4$  w 1250 ml metyloetyloketonu, mieszając w ciągu 1 godz. w temperaturze pokojowej, aby dezaktywować  $SnCl_2$  i zobojętnić katalizator.

B. Wytworzenie poliitakonianu. Poliitakonian, stanowiący głównie produkt reakcji mieszaniny poliepoksydów z kwasem itakonowym, wytworzono w następujący sposób:

Do reaktora zaopatrzonego w chłodnicę, mieszadło, termometr i doprowadzenie azotu wprowadzono następujące reagenty:

|                                                   |          |
|---------------------------------------------------|----------|
| Dwuglicydylowy eter Bisfenolu A (produkt DER 332) | 10,300 g |
| Kwas itakonowy                                    | 4,550 g  |
| Kwas dimerowy $C_{36}$ (produkt Empol 1010)       | 2,100 g  |
| Benzyldwumetyloamina                              | 75 g     |
| Hydrochinon                                       | 0,2 g    |
| Metyloetyloketon                                  | 2,500 g  |

Temperaturę mieszaniny reakcyjnej podwyższono i utrzymano na poziomie 108–110°C w ciągu 3,5 godzin, w atmosferze azotu. Miareczkowanie pobranej wówczas próbki mieszaniny reakcyjnej przy pomocy 0,2 n alkoholowego roztworu KOH pozwoliło stwierdzić, że mieszanina reakcyjna miała liczbę kwasową 36,5, co wskazywało na zasadnicze zakończenie reakcji.

C. Wytworzenie farby drukarskiej. Białą farbę wytworzono na trójwalcierce stosując 50% pigmentu dwutlenku tytanu i 50% nośnika farby, nie zawierającego rozpuszczalnika o następującym składzie obliczonym w oparciu o 100% stałych składników:

|                                                                             |        |
|-----------------------------------------------------------------------------|--------|
| Beta-hydroksy ester (wytworzony w punkcie A)                                | 44,1 g |
| Poliitakonian (wytworzony w punkcie B)                                      | 4,4 g  |
| Czteroakrylan pentaerytrytu                                                 | 39,6 g |
| Dwuakrylan glikolu polietylenowego<br>(glikol o ciężarze cząsteczkowym 200) | 11,0 g |
| 1-chloro-2-metyloanthrachinon                                               | 1,0 g  |

Farba miała kleistość równą 31.

Postępując się zwykłą techniką litograficzną (prasa drukarska ATF Chief 20 A) zastosowano białą farbę jako pokrycie całej powierzchni płytek stalowych o wymiarach (mm): 101,6 X 203,2 (jakość po walcowaniu) typu stosowanego do wyrobu puszek do konserw.

Po zadrukowaniu umieszczono płytki na przenośniku o ruchu ciągłym i przesunięto pod wysokociśnieniową lampą rtęciową. Promieniowanie wydzielane przez lampę wynosiło w przybliżeniu 200W/25,4 mm powierzchni lampy. Położenie przenośnika ustalono tak, aby pokryte płytki przesuwaly się w odległości 25,4 mm od powierzchni promieniującej lampy. Prędkość przesuwu taśmy przenośnika ustalono tak, aby zadrukowane płytki były poddane działaniu promieniowania nadfioletowego w ciągu 0,5–2 sek., co umożliwiło wyschnięcie zadrukowanych płytek. Napromieniowane płytki umieszczono następnie w piecu i suszono gorącym powietrzem w ciągu 5–10 minut w temperaturze 164°C.

Dla celów porównawczych powtórzono wszystkie operacje drukowania opisane poprzednio lecz zmieniając bądź skład nośnika farby lub kolejność suszenia w porównaniu z opisanym przykładem. Powłokę wysuszonej farby poddano następującym badaniom:

D. Przyczepność. Przyczepność warstwy wysuszonej farby określono zarysowując warstwę farby ostrym metalowym rylcem, tak aby uzyskać rysunek litery „X”, a następnie dociskając kawałek klejącej taśmy celofanowej do rysunku litery „X” i odrywając taśmę, aby określić czy warstwa farby odrywa się od metalowego podłoża. Oceny dokonano według następujących kryteriów: Przyczepność uważa się za słabą, jeśli zasadniczo cała zarysowana warstwa może zostać usunięta, za dostateczną jeśli mała ilość farby ulega usunięciu, za dobrą – jeśli bardzo mała ilość farby ulega usunięciu i za znakomitą – jeśli farba nie ulega wcale usunięciu. Normy dopuszczenia do obrotu handlowego stawiają wymagania, aby przyczepność farby była uważana co najmniej za dobrą.

Pasteryzacja. Odporność wysuszonej warstwy farby na warunki pasteryzacji określono, umieszczając wysuszoną płytkę w łożni wodnej z mieszaniem, ogrzanej do temperatury 66°C w ciągu 30 minut, a następnie określając przyczepność zgodnie z badaniem przyczepności opisanym uprzednio.

Ścieranie. Dla określenia odporności na ścieranie wysuszonej warstwy farby pocierano wysuszoną warstwę dziesięciokrotnie krawędzią obrzeża stalowej puszkii, po poddaniu próbki warunkom pasteryzacji. Wyniki

oceniono według następującego kryterium: Jeśli metal ulega odślonięciu to warstwę farby uważa się za słabo odporną, jeśli metal nie został odślonięty, ale na powierzchni warstwy pozostał ślad to odporność warstwy farby uważa się za dostateczną, jeśli na warstwie farby pozostał tylko lekki ślad to odporność farby uważa się za dobrą, wreszcie jeśli na warstwie nie pozostał żaden ślad to odporność uważa się za znakomitą. Normy handlowe wymagają, aby odporność na ścieranie była uważana za dobrą.

Wyniki badań przyczepności, pasteryzacji i ścieralności zebrano w tablicy. Badania porównawcze oznaczono w tablicy symbolem „C”.

Nośnik farby oznaczony w tablicy symbolem „X” jest nośnikiem wytworzonym w opisanym uprzednio przykładzie, to jest nośnikiem farby posiadającym następujący skład:

| Składnik                           | Części wagowe |
|------------------------------------|---------------|
| Beta-hydroksy-ester                | 44,1          |
| Pollitakonian                      | 4,4           |
| Czteroakrylan pentaerytrytu        | 39,6          |
| Dwuakrylan glikolu polietylenowego | 11,0          |
| 1-chloro-2-metyloantrachinon       | 1,0           |

Nośnik farby oznaczony literą „Y” jest taki sam jak nośnik oznaczony literą „X”, z tą różnicą, że nośnik „X” nie zawiera pollitakonianu.

Nośnik farby oznaczony literą „Z” jest taki sam jak nośnik farby oznaczony literą „X”, lecz nośnik „Z” nie zawiera pollitakonianu, przy czym zawartość beta-hydroksyestru została w jego składzie zwiększona do 48,5 części.

T a b l i c a

| Test nr         | Nośnik farby | Działanie nadfioletu | Ogrzewanie w powietrzu przy t=164°C w min. | Przyczepność | Pasteryzacja | Odporność na ścieranie |
|-----------------|--------------|----------------------|--------------------------------------------|--------------|--------------|------------------------|
| 1               | X            | 2,0                  | 5                                          | dobra        | dobra        | dobra                  |
| 2               | X            | 1,0                  | 5                                          | dobra        | dobra        | dobra                  |
| 3               | X            | 0,5                  | 5                                          | dobra        | dobra        | znakomita              |
| 4               | X            | 2,0                  | 10                                         | dobra        | dobra        | znakomita              |
| 5               | X            | 1,0                  | 10                                         | dobra        | dobra        | dostatecz.             |
| 6               | X            | 0,5                  | 10                                         | dobra        | dobra        | dobra                  |
| C <sub>1</sub>  | X            | 2,0                  | 0                                          | słaba        | słaba        | słaba                  |
| C <sub>2</sub>  | X            | 1,0                  | 0                                          | słaba        | słaba        | słaba                  |
| C <sub>3</sub>  | X            | 0,5                  | 0                                          | słaba        | słaba        | słaba                  |
| C <sub>4</sub>  | X            | 0,0                  | 10                                         | słaba        | słaba        | —                      |
| C <sub>5</sub>  | Y            | 2,0                  | 0                                          | *)           | *)           | słaba                  |
| C <sub>6</sub>  | X            | 1,0                  | 0                                          | *)           | *)           | słaba                  |
| C <sub>7</sub>  | Y            | 0,5                  | 0                                          | *)           | *)           | słaba                  |
| C <sub>8</sub>  | X            | 2,0                  | 5                                          | *)           | *)           | słaba                  |
| C <sub>9</sub>  | Y            | 1,0                  | 5                                          | *)           | *)           | słaba                  |
| C <sub>10</sub> | Y            | 0,5                  | 5                                          | *)           | *)           | dostatecz.             |
| C <sub>11</sub> | Y            | 2,0                  | 10                                         | *)           | *)           | słaba                  |
| C <sub>12</sub> | Y            | 1,0                  | 10                                         | *)           | *)           | słaba                  |
| C <sub>13</sub> | Y            | 0,5                  | 10                                         | *)           | *)           | dobra                  |
| C <sub>14</sub> | Z            | 2,0                  | 0                                          | *)           | *)           | słaba                  |
| C <sub>15</sub> | Z            | 1,0                  | 0                                          | *)           | *)           | słaba                  |
| C <sub>16</sub> | Z            | 0,5                  | 0                                          | *)           | *)           | słaba                  |
| C <sub>17</sub> | Z            | 2,0                  | 5                                          | *)           | *)           | słaba                  |
| C <sub>18</sub> | Z            | 1,0                  | 5                                          | *)           | *)           | słaba                  |
| C <sub>19</sub> | Z            | 0,5                  | 5                                          | *)           | *)           | słaba                  |
| C <sub>20</sub> | Z            | 2,0                  | 10                                         | *)           | *)           | słaba                  |
| C <sub>21</sub> | Z            | 1,0                  | 10                                         | *)           | *)           | słaba                  |
| C <sub>22</sub> | Z            | 0,5                  | 10                                         | *)           | *)           | słaba                  |

\*) Wszystkie nadruki wykonane farbami na nośniku Y i Z były niezadowolające, gdyż warstwa farby była nierówna, a farba miała słabą zdolność krycia, spowodowaną odwilgoceniem farby po jej nałożeniu na powierzchnię metalową.

Farby drukarskie wytworzone przy użyciu nośników, w postaci środka powłokowego według wynalazku odznaczają się doskonałą przyczepnością do różnych rodzajów podłoża, a nadruki wykonane przy pomocy tych

farb wysychają w ciągu 1–2 sekund pod działaniem promieniowania nadfioletowego. Z uwagi na nie występowanie lotnych rozpuszczalników po wytworzeniu nośników farb, unika się zagadnienia zanieczyszczenia atmosfery związanego z usuwaniem rozpuszczalników.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Środek powłokowy ulegający polimeryzacji inicjowanej fotouczulaczem, z n a m i e n n y t y m , że składa się z mieszaniny 30–55% wagowych beta-hydroksy estru, produktu addycji poliepoksydu o co najmniej dwóch reaktywnych grupach epoksydowych z alfa, beta- nienasyconym kwasem jednokarboksylowym o wiązaniu etylenowym i zawierającym 3–6 atomów węgla w cząsteczce, 2–10% wagowych poliitakonianu stanowiącego produkt addycji poliepoksydu o co najmniej dwóch reaktywnych grupach epoksydowych i kwasu itakonowego, 40–70% wagowych poliakrylanu, produktu addycji alkoholu wielowodorotlenowego, o 2–6 grupach hydroksylowych i alfa, beta- nienasyconego kwasu jednokarboksylowego z wiązaniem etylenowym o 3–6 atomach węgla w cząsteczce.

2. Środek powłokowy według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m , że jako beta-hydroksy ester, zawiera produkt addycji dwuglicydylowego estru 2,2-bis/p-hydroksyfenilo/propanu i kwasu akrylowego.

3. Środek powłokowy według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m , że jako poliitakonian, zawiera produkt addycji dwuglicydylowego eteru 2,2-bis/p-hydroksyfenilo/propanu i kwasu itakonowego.

4. Środek powłokowy według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m , że jako poliitakonian, zawiera produkt addycji dwuglicydylowego eteru glikolu butylenowego i kwasu itakonowego.

5. Środek powłokowy według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m , że jako poliakrylan, zawiera czteroakrylan pentaerytrytu.

6. Środek powłokowy według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m , że jako poliakrylan, zawiera dwuakrylan glikolu polietylenowego.