



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2006105507/03**, **21.07.2004**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
21.07.2004

(30) Конвенционный приоритет:
25.07.2003 US 60/490,209
21.07.2004 US 10/895,739

(43) Дата публикации заявки: **10.07.2006**

(45) Опубликовано: **10.01.2010** Бюл. № 1

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **US 3607349 A**, **21.09.1971**. **US 6214414 A**,
10.04.2001. **US 5482768 A**, **09.01.1996**. **US**
6096408 A, **01.08.2000**. **SU 1191433 A1**,
15.11.1985. **SU 1564131 A1**, **15.05.1990**. **US**
4195104 A, **25.03.1980**.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: **26.02.2006**

(86) Заявка РСТ:
US 2004/023277 (21.07.2004)

(87) Публикация РСТ:
WO 2005/012199 (10.02.2005)

Адрес для переписки:
103735, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО
"Союзпатент", пат.пов. Т.С.Фомичевой

(72) Автор(ы):

ТАНГ Роберт Х. (US),
ВАНГ Алан Э. (US),
ЧЖАНГ Йингчао К. (US),
НЕМСМАНН Луис Дж. (US)

(73) Патентообладатель(и):

ППГ ИНДАСТРИЗ ОГАЙО, ИНК. (US)

(54) СПОСОБ И КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ НА СТЕКЛЯННЫЕ И КЕРАМИЧЕСКИЕ ПОДЛОЖКИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к отверждаемым композициям для нанесения на керамические или стеклянные подложки и используется для их декорирования или нанесения надписей. Композиция включает по меньшей мере одно способное отверждаться органическое связующее и множество полимерных частиц, причем частицы являются твердыми и связующее остается неотвержденным при первой температуре или ниже первой

температуры, при которой композиция может быть нанесена на подложку, и частицы размягчаются при второй температуре или ниже второй температуры, при которой отверждается органическое связующее. Разница между первой температурой и второй температурой составляет, по меньшей мере, 30°C. Композиция может содержать неорганические частицы и/или другие органические частицы, например пигменты. Частицы составляют от 5 до 50% массы

композиции. Покрyтия наносят на подложку методом трафаретной печати. Технический результат изобретения - получение хорошего

декоративного эффекта при снижении себестоимости и потребления энергии. 11 н. и 23 з.п. ф-лы, 10 табл.

RU 2 3 7 8 2 3 0 C 2

RU 2 3 7 8 2 3 0 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C04B 41/83 (2006.01)**C03C 17/34** (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2006105507/03, 21.07.2004**(24) Effective date for property rights:
21.07.2004(30) Priority:
25.07.2003 US 60/490,209
21.07.2004 US 10/895,739(43) Application published: **10.07.2006**(45) Date of publication: **10.01.2010 Bull. 1**(85) Commencement of national phase: **26.02.2006**(86) PCT application:
US 2004/023277 (21.07.2004)(87) PCT publication:
WO 2005/012199 (10.02.2005)Mail address:
103735, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO
"Sojuzpatent", pat.pov. T.S.Fomichevoj

(72) Inventor(s):

TANG Robert Kh. (US),
VANG Alan Eh. (US),
ChZhANG Jingchao K. (US),
NEMSMANN Luis Dzh. (US)

(73) Proprietor(s):

PPG INDASTRIZ OGAJO, INK. (US)**(54) METHOD AND COMPOSITIONS FOR DEPOSITING ON GLASS AND CERAMIC SUBSTRATES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to curable compositions for depositing on ceramic or glass substrates and is used for decoration or making inscriptions. The composition contains at least one curable organic binder and several polymer particles, wherein the particles are solid and the binder remains uncured at the first temperature or below the first temperature at which the composition can be deposited onto the substrate, and the particles are soft at the second temperature or below

the second temperature at which the organic binder cures. There is a difference of at least 30°C between the first temperature and the second temperature. The composition can contain inorganic particles and/or other organic particles, for example pigments. The particles make up 5-50% of the mass of the composition. The coating is deposited onto the substrate through screen printing.

EFFECT: obtaining good decorative effect while reducing cost and energy consumption.

34 cl, 6 ex, 10 tbl

Область техники

Настоящее изобретение относится к композициям покрытий, особенно пригодным для нанесения на керамические подложки.

Уровень техники

5 Стекланные и другие керамические контейнеры, используемые в пищевой промышленности и в области производства напитков, часто имеют защитные покрытия и/или снабжены информацией в отношении содержимого контейнера или причудливыми товарными знаками или другими обозначениями для идентификации
10 продукта и/или его источника. Во многих странах такие напитки, как пиво или газированные напитки, поступают на рынок в возвратных бутылках. После употребления напитка стеклянные бутылки возвращаются на разливное предприятие. Затем бутылки моют, стерилизуют, повторно заполняют, повторно помещают этикетки и вновь направляют в продажу. Для оформления возвратных
15 бутылок с напитками используются ярлыки и бумажные этикетки. Оба типа этикеток имеют множество недостатков. Например, как бумажные этикетки, так и ярлыки являются дорогими, маркими и могут легко отделяться при воздействии воды и других материалов. Кроме того, многие используемые для ярлыков клеи в процессе мойки
20 бутылок становятся липкими и могут нанести повреждения машинам, стокам и т.п.

Для того чтобы избежать проблем, связанных с ярлыками и бумажными этикетками, на поверхности возвратных контейнеров наносят более устойчивое оформление. Это более устойчивое оформление наносится в виде пасты, содержащей
25 тонко размолотые частицы стекловидного материала (называемого «фриттой») и носитель, обычно летучий органический растворитель или воск («VOC»). После нанесения пасты на стеклянную поверхность методом трафаретной печати горячим расплавом или с помощью других прикладных методов стекло обжигают при высоких температурах (например, при 650°C) с целью испарения и/или термического
30 разложения носителя, расплавления фритты, и соединения фритты со стеклянной поверхностью. В процессе трафаретной печати горячим расплавом фритта или другой печатный материал наносится на нагретый трафарет с желаемым рисунком. Фритта расплавляется или размягчается и затем продавливается через трафарет с помощью
35 ракеля и переносится на подложку для последующего обжига. С целью придания композиции окраски в пасту вводят пигменты, устойчивые при применяемых высоких температурах. Эти пигменты обычно содержат некоторые тяжелые металлы, такие как кадмий для создания красной окраски, свинец для белой и хром для желтой окраски. VOC и тяжелые металлы, применяемые в названном способе оформления,
40 экологически вредны. Стадия высокотемпературного обжига требует значительного потребления энергии и создает опасность для рабочих.

Попытки избежать применения органических растворителей и тяжелых металлов при нанесении покрытия и/или оформления на керамические контейнеры с целью
45 снижения потребления энергии включают применение систем отверждаемых органических связующих. Традиционные органические пигменты диспергируют в системе отверждаемого связующего, которую наносят на керамическую поверхность методом трафаретной печати, проводимой в рабочих и температурных условиях, при
50 которых никакой отверждающий агент не обладает активностью. Для термического отверждения органических связующих оформленный контейнер нагревается в печи до температуры, которая активирует отверждающий агент для отверждения связующего, но не разрушает пигмент - это обеспечивает фиксацию связующего с пигментом на контейнере. Однако если требуется нанесение второго слоя, последующее трафаретное

нанесение часто сдирает ранее нанесенный цветной слой с контейнера или каким-либо другим образом повреждает этот цветной слой, в результате чего получают бракованный продукт. Если перед нанесением второго слоя первый слой отверждают или частично отверждают, сдирание или другое повреждение при нанесении последующего слоя (слоев) устраняется, но при значительном ущербе для скорости процесса и производительности и/или в отношении потребления энергии.

Для получения многокрасочных рисунков без нанесения повреждений нижележащим слоям путем отверждения (или частичного отверждения) каждого красочного слоя перед нанесением следующего могут быть использованы связующие, отверждаемые с помощью УФ облучения. Однако это потребует установки после каждого блока нанесения краски блока УФ отверждения, что повысит себестоимость и усложнит оборудование.

Таким образом, существует потребность в композициях и методах для нанесения покрытий на керамические контейнеры, которые бы обеспечили прекрасный декоративный эффект, были бы приемлемы по себестоимости и/или минимизировали потребление энергии.

Раскрытие изобретения

Целью настоящего изобретения являются отверждаемые композиции, содержащие, по меньшей мере, одно способное к отверждению органическое связующее и множество частиц, которые являются твердыми при или ниже первой температуры и размягчаются при или ниже температуры, при которой отверждается органическое связующее.

Способы нанесения покрытия с использованием одной или более отверждаемых композиций также входят в настоящее изобретение.

Осуществление изобретения

Целью настоящего изобретения являются композиции, которые особенно подходят для нанесения покрытий на керамические подложки. «Керамический» относится к широкому ряду подложек, обычно характеризуемых как хрупкие, термостойкие и/или образованные из одного или более неметаллических минералов, включающих в себя (но не ограничиваемых ими) гончарные изделия, изделия из фаянса, глину, фарфорофаянсовые изделия, огнеупорные материалы, фарфор, стеклянную керамику и стекло. Керамические подложки могут быть глазурованными или неглазурованными и иметь любую форму, размер или конфигурацию.

Композиции настоящего изобретения включают, по меньшей мере, одно отверждаемое органическое связующее и множество частиц, которые являются твердыми при или ниже первой температуры и размягчаются при более высокой второй температуре, которая равна или ниже температуры, при которой затвердевает связующее, причем связующее остается неотвержденным при первой температуре. Композиции настоящего изобретения могут быть окрашенными или бесцветными. Они могут быть полупрозрачными или прозрачными. Композиции настоящего изобретения особенно подходят для нанесения на керамические подложки с использованием методов трафаретной печати горячим расплавом, хотя этим изобретение не ограничивается.

В некоторых не ограничивающих изобретения воплощениях компоненты настоящих композиций подбирают таким образом, чтобы при первой температуре связующее не затвердевало, а частицы оставались твердыми. «Твердый» и подобные ему выражения означают, что частицы при данной температуре не подвержены легкому сжатию, т.е. что частицы обладают большей структурной целостностью по

сравнению с неотвержденным связующим, в котором они находятся при первой температуре. Первой температурой обычно является температура, при которой композицию наносят на подложку, и/или температурой, при которой на подложку может наноситься второй или последующий слой покрытия. Этой температурой может
 5 быть комнатная температура или несколько более высокие температуры. При второй температуре связующее затвердевает, а частицы размягчаются. «Отверждение» и подобные выражения относятся к химическим реакциям, которые связывают между собой разные компоненты органического связующего с образованием
 10 термореактивного полимера. «Размягчение» и подобные выражения относятся к утере достаточной жесткости структуры в частице, в результате чего в частице происходит деформация и/или другие изменения формы. Например, частицы, выступающие над поверхностью композиций настоящего изобретения, изменяют форму при или ниже
 15 второй температуры, «расплавляя» или сглаживая поверхность покрытия. Благодаря такому сглаживанию уменьшение глянца, обычно наблюдаемое в тех случаях, когда частицы проступают через поверхность покрытия, если не устраняется, то сводится к минимуму. Как таковые, композиции настоящего изобретения отличаются от других систем для нанесения покрытий, содержащих частицы, которые сохраняют свою
 20 твердость и/или структурную целостность. Композиции и методы настоящего изобретения в особенности подходят для нанесения множества покрытий, в том числе украшений, на керамическую подложку, создавая на подложке множество цветов или множество слоев покрытия.

Используемые согласно настоящему изобретению связующие могут быть выбраны
 25 из любых известных в технике подходящих композиций для нанесения покрытий. В их число входят композиции, содержащие органический смолистый компонент такого типа, как компонент, который может быть напечатан на керамической подложке главным образом в жидком состоянии и вслед за этим отвержден до устойчивого
 30 отвержденного состояния. Отверждение может быть осуществлено с использованием любого средства, например с помощью УФ облучения, облучения пучком электронов или любой другой формой энергии, способной вызвать затвердевание связующего. В одном из не ограничивающих изобретения воплощений связующее включает один или
 35 два органических компонента, которые подвергаются реакции отверждения при воздействии отверждающей энергии. В некоторых не ограничивающих изобретения воплощениях композиция может включать эпоксидную смолу и отверждающий агент аминного типа (например, дициандиамида), как, например, композиции, раскрытые в патенте США №6214414, и в еще одном не ограничивающем изобретения воплощении
 40 связующее может дополнительно включать защищенный изоцианатный отверждающий агент такого типа, который также раскрыт в патенте США №6214414, введенном в настоящую заявку в качестве ссылочного материала. Другие подходящие смолы включают, например, содержащие гидроксил или кислотный карбоксил акриловые полимеры, содержащие гидроксил или кислотный карбоксил полиэфирные
 45 полимеры, содержащие изоцианат или гидроксил полиуретановые полимеры, содержащие амин или изоцианат поликарбамиды или любые другие полимеры, содержащие гидроксильную, кислотную карбоксильную, амидную, аминную, карбаматную, изоцианатную или эпоксидную группы. Опытный специалист способен
 50 определить подходящий отверждающий агент или агенты, в число которых могут входить один или более аминопластов, фенопластов, полиэпоксидов, поликислот, изоцианатов, полиолов, полиаминов, ангидридов и карбодиимидов.

В одном из не ограничивающих изобретения воплощений может быть использована

химически активная органическая полиэпокси-функциональная реактивная смола.

«Полиэпокси-функциональная» означает, что смола содержит в среднем (на основе среднечисленной молекулярной массы) более одной эпокси-группы на молекулу или, также в среднем, приблизительно две или более гидроксильных групп на молекулу. В других, не ограничивающих изобретения воплощениях для инициирования отверждения надлежащим образом приготовленных связующих, которые содержат химически реактивную функциональную группу, предназначенную для термического отверждения при воздействии облучения, может быть использовано УФ облучение или облучение пучком электронов (ПЭ). В число таких связующих входят различные отверждаемые по свободнорадикальному механизму материалы, такие как акрилаты, материалы с винильной функциональной группой, акрилатные олигомеры и полимеры, простые виниловые эфиры ненасыщенного полиэфира. Ими могут быть также иницилируемые по катионному типу материалы, такие как циклоалифатические простые эпоксиды или виниловые эфиры. Обычно при УФ отверждении и в некоторых случаях при отверждении с помощью ПЭ используют подходящие свободнорадикальные или катионные фотоинициаторы. Возможны также сочетания свободнорадикального и катионного отверждения, так же как и сочетания процессов отверждения типа УФ/ПЭ с описанными выше композициями термического отверждения.

В некоторых не ограничивающих изобретения воплощениях используемые в настоящем изобретении связующие обладают вязкостью или модифицируются с целью получения вязкости, которая является подходящей для печати при температурах от 60 до 120°C, в то время как в других воплощениях могут использоваться другие температуры. Для термически отверждаемых систем механизмы отверждения связующих выбирают таким образом, чтобы они оказывали слабое активирующее действие или вообще его не оказывали до тех пор, пока связующие не будут подвергнуты воздействию второй температуры, при которой связующее затвердевает. Для того чтобы избежать преждевременного затвердевания, разница между первой и второй температурами должна быть не менее 30°C и более предпочтительно больше 50°C, хотя в рамках настоящего изобретения могут применяться и другие разницы в температурах.

В некоторых случаях применения желательно, чтобы связующее сцеплялось с керамической подложкой до такого уровня, который приближался бы или достигал уровня постоянного покрытия на подложке. Такие высокоустойчивые покрытия часто желательны для контейнеров, которые подвергаются многократной едкой мойке (например, щелочными растворами), которую обычно применяют на разливочных станциях для очистки возвратных бутылок перед их повторным заполнением. Перед нанесением декоративных композиций настоящего изобретения бутылки могут быть обработаны промотором адгезии или же промотор адгезии, такой как имеющий органические функциональные группы силан, силоксан или титанат, может включаться в связующее.

В других случаях применения покрытие может удаляться с контейнера после ограниченного числа возвратов на разлив напитков в бутылки. Например, в течение рекламного периода на бутылки может помещаться сезонное или праздничное оформление, которое по завершении рекламного периода будет удалено. Перед нанесением композиций настоящего изобретения керамическую подложку можно обрабатывать композицией, улучшающей удаление покрытия. Одним из не ограничивающих изобретения примеров композиций для обработки керамических

подложек с целью улучшения удаления композиций покрытия настоящего изобретения при едкой мойке является полиэтиленовая композиция типа полиэтиленовой эмульсии. Улучшающая удаление композиция может наноситься на отоженное покрытие после выхода из печи.

5 Как было отмечено выше, включенные в композиции настоящего изобретения частицы являются твердыми при или ниже первой температуры и размягчаются при второй температуре, которая выше первой, причем частицы обычно являются органическими полимерными материалами. Частицы обладают значительной
10 структурной твердостью при температурах, при которых композицию наносят на поверхность, причем в случае композиций типа горячего расплава частицы могут заметно выступать вверх, но теряют свою четкость структуры при температурах, которые применяются для отверждения связующего. Нет необходимости, чтобы исходная твердость частиц полностью лишала нанесенный неотвержденный слой
15 покрытия гибкости или пластичности, но этой твердости достаточно для обеспечения структурной целостности нанесенного слоя. Эта структурная целостность позволяет наносить на подложку последующий слой (слои) без необходимости отверждать каждый слой. В этом случае частицы выполняют роль «разделителей», которые в
20 значительной степени удерживают покрытие перед отверждением на желаемом участке. Благодаря целостности предварительно нанесенного слоя или слоев изобретение позволяет наносить два или более слоев покрытия, например покрытий разных цветов, без применения стадии отверждения между нанесением разных слоев.

После нанесения всех запланированных слоев может быть применена энергия
25 отверждения, позволяющая практически одновременно в существенной степени отвердить все слои. «В существенной степени отвердить» и подобные выражения означают то, что связующее затвердело в большей степени, чем частично. «Практически одновременное отверждение» и подобные выражения относятся к
30 значительному отверждению всех слоев в одной стадии отверждения. Это является большим преимуществом настоящего изобретения.

Пригодными для применения в настоящем изобретении органическими частицами может быть широкий ряд полимерных веществ и их смесей при условии, что они обладают описанным выше сочетанием твердости и термическим размягчением.
35 Органические частицы особенно полезны в отношении достижения желаемого уровня глянца у композиций настоящего изобретения, поскольку они легко размягчаются и растекаются, образуя гладкую глянцевую поверхность. В число примеров подходящих полимерных материалов входят полиамиды, полисилоксаны, полиакрилаты,
40 полиакриламида, полистирол, полиуретан и полиэфир. Не ограничивающие изобретения примеры подходящих полиамидов включают полиамид-12, полиамид-11 и полиамид-6/12.

Наряду с названными органическими частицами настоящее покрытие может дополнительно включать неорганические частицы и другие органические частицы,
45 которые могут не обладать способностью к размягчению обсужденных выше органических частиц. Такие частицы могут оказаться полезными в достижении других целей, таких как текстура поверхности, коэффициент трения, стойкость к истиранию и/или специфическая отражательная способность. В случае их присутствия такие
50 неорганические или другие органические частицы присутствуют в количествах и соотношениях, достаточных для того, чтобы получить в композиции покрытия желаемый эффект.

Было обнаружено, что в типовом процессе декоративного оформления бутылок, в

котором применяются температуры процесса трафаретной печати горячим расплавом в пределах от 60 до 120°C и температуры отверждения от 150 до 220°C, в особенности подходящими являются частицы полиамида-12. При других температурных пределах особенно подходящими могут оказаться другие полимерные системы.

Частицы могут отбираться не только на основании температурных параметров, но и по их растворимости и/или смачиваемости в связующем и/или остальной части композиции. Частицы, которые чрезмерно растворимы в связующем, могут растворяться, набухать или размягчаться в связующем и не выполнять функцию разделителей при температуре печати или каким-либо образом придают поверхности нежелательный внешний вид. Если же частицы не достаточно смачиваются связующим может возникнуть нежелательная текстура поверхности.

Частицы могут быть сферическими или несферическими. Средний размер и распределение частиц по размеру подбирают таким образом, чтобы максимизировать функцию разделителей и минимизировать какое-либо вредное воздействие на внешний вид. Размеры частиц меняются в зависимости от потребности и пожеланий пользователя и могут иметь средний диаметр менее 1 микрона (мк). В некоторых не ограничивающих изобретения воплощениях средние диаметры частиц могут составлять, по меньшей мере, 1 мк, в других, не ограничивающих изобретения воплощениях, по меньшей мере, 3 мк и в некоторых не ограничивающих изобретения воплощениях оказались удовлетворительными средние диаметры, по меньшей мере, 5 мк. Размер частицы - это, как правило, приблизительно тот же размер, что и размер наносимого слоя покрытия. Если частицы слишком малы по сравнению со слоем покрытия, они не будут выполнять функцию разделителей, а если они слишком велики, они могут выступать над поверхностью даже после размягчения и уменьшать конечный глянец покрытия или декоративного оформления. На выбор размера частиц может также влиять размер ячейки трафарета, используемого в процессе трафаретной печати горячим расплавом. Частицы, которые слишком велики для прохода через трафарет, могут забивать его, что приведет к низкому качеству печати.

В типичном случае связующее составляет от 20 до 95% и, наиболее типично, от 35 до 65% общей массы композиций. В некоторых не ограничивающих изобретения воплощениях относительно малые размеры и количества частиц, используемых для декоративных композиций настоящего изобретения, не создают заметного отражательного эффекта, как в некоторых композициях других типов, которые содержат микросферы. Содержание частиц в композициях обычно лежит в пределах от 5 до 50 мас.% или от 10 до 35 мас.% или от 15 до 30 мас.% в расчете на общую массу композиции. Плотность, размер частиц и распределение частиц по размеру определяет количество, необходимое для обеспечения удовлетворительного функционирования разделителей и желаемого внешнего вида пленки. Например, важно отметить, что для относительно плотных частиц для достижения эффекта, аналогичного тому, который имеет место при использовании менее плотных частиц, может потребоваться большее массовое содержание частиц.

При приготовлении настоящих композиций в некоторых случаях могут быть использованы красящие вещества, которые могут включать тонко измельченные порошки твердых материалов, не растворимых, но смачиваемых в условиях их применения. Ими могут быть пигменты или красители, придающие композициям изобретения и образованным из этих композиций покрытиям значительную окраску (включающую белую, черную и серую).

Специалистам в данной области известны придающие окраску пигменты и список

конкретных примеров может быть найден в патенте США 6214414. Может быть использовано одно красящее вещество или смесь двух или более красящих веществ. Могут быть использованы и стойкие к высоким температурам пигменты, такие как пигменты, которые используются в покрытиях и декоративном оформлении из фритты и которые часто содержат тяжелые металлы, но, поскольку в настоящем изобретении высокие температуры не требуются, могут быть использованы пигменты, которые не обладают стойкостью к высоким температурам. Таким образом, настоящее изобретение имеет преимущество в том, что без ущерба для внешнего вида можно обойтись без содержащих тяжелые металлы пигментов, которые часто являются токсичными. В одном из не ограничивающих изобретения воплощения настоящего изобретения, в частности, исключаются тяжелые металлы, в число которых входят хром, кадмий, свинец или кобальт. Красящие вещества (в случае их применения) могут составлять от 1 до 65% мас. от настоящих композиций, чаще от 3 до 40 или от 5 до 35% мас. в расчете на общую массу композиций. Могут вводиться любые пигменты или красители, которые обычно используются в лакокрасочной промышленности, такие как диоксид титана, сажа, DPPBO красный, фтало зеленый или голубой, оксид железа, ванадат висмута, нафтол AS, антрахинон, перилен, алюминий и хинакридон.

Композиция может также содержать пигменты особого действия, которые производят один или более эффектов такого типа, как отражение, перламутровый эффект, металлический блеск, фосфоресценция, флуоресценция, фотохромизм, термохромизм и гониохромизм. Пигменты особого действия могут придавать или не придавать композициям окраску.

В некоторые не ограничивающие изобретения воплощения могут включаться химически активные воски. Последние представляют собой длинноцепочечные алифатические вещества, которые имеют, по меньшей мере, одну реакционноспособную группу с активным водородом, обычно выбираемую из групп гидроксид, амидо, уреид, карбамид и карбамидокси, и которые обладают химическими характеристиками, обычно ассоциируемыми с восками. Одним из примеров часто используемого химически активного воска является стеариловый спирт, но в уровне техники известны и многие другие соединения. Химически активные воски могут составлять до 20% от массы композиции, например от 0,5 до 15 мас. %.

Некоторые не ограничивающие изобретения воплощения настоящих композиций могут включать по существу прозрачные и/или по существу бесцветные наполнители и являются в особенности подходящими для применения в по существу прозрачной композиции. Этими наполнителями обычно бывают тонко измельченные сыпучие твердые материалы, которые придают конечным покрытиям небольшую окраску или вообще их не окрашивают (являются «по существу бесцветными»). Их можно использовать как дополнение к органическим частицам настоящего изобретения. Максимальный размер наполнителей обычно составляет менее 500 нм, например менее 100 нм, менее 50 нм, менее 20 нм или в пределах от 5 до 20 нм. В некоторых не ограничивающих изобретения воплощениях наполнители являются гидрофобными. Примеры подходящих гидрофобных наполнителей включают высокодисперсный диоксид кремния AEROSIL марок R972, R974, R812, R805 (Degussa Corporation, Ridgefield Park, New Jersey). По желанию может быть использован по существу прозрачный и/или бесцветный наполнитель или смесь двух или более по существу прозрачных и/или бесцветных наполнителей. В случае своего присутствия в

настоящих композициях по существу прозрачный и/или бесцветный наполнитель (наполнители) составляет от 0,01 до 20% от массы композиции, например от 1 до 10% или от 2 до 5%.

5 В настоящих композициях могут быть использованы и другие дополнительные материалы. В их число входят антиоксиданты, дегазирующие средства и модификаторы текучести. Это всего лишь примеры, так как по желанию могут быть использованы и другие добавки. Эти другие добавки могут вводиться с целью улучшения реологии, матовости, долговечности, смазывающей способности, яркости окраски и многих других известных специалистам свойств. В случае их присутствия
10 возможные дополнительные материалы могут применяться в их обычных количествах с обычными для них целями. Обычно эти возможные дополнительные материалы составляют от 0,01 до 15% от массы настоящих композиций для покрытия.

15 Целью настоящего изобретения является также способ нанесения покрытия на керамическую подложку путем нанесения на керамическую подложку описанных выше композиций для покрытия. Покрытие наносится на, по крайней мере, часть подложки или на предварительно нанесенный слой покрытия, причем и то и другое в настоящей заявке называется подложкой. Покрытие может быть нанесено в виде
20 отдельных слоев или рисунков на подложке, или же оно может занимать большие участки или всю или практически всю подложку. Согласно настоящему изобретению, на подложку могут быть нанесены два или более разных слоя покрытия. Выражение «слой покрытия» или «слой оформления» обычно относится к одному слою композиции, который может придавать цвет этикетке или быть ее бесцветной частью.
25 Когда наносится второй слой покрытия поверх, вплотную к и/или в стороне от первого слоя покрытия, частицы первого слоя покрытия поддерживают целостность неотвержденного первого слоя, выполняя функцию разделителей. Таким образом, нанесение последующих слоев покрытия сверху, вплотную к и/или в стороне от
30 предварительно нанесенных слоев покрытия не приводит к нарушению предварительно нанесенных слоев покрытия. Последний наносимый слой может также содержать частицы, но, поскольку на него не распространяются строгие требования операции печати, необходимость включения в него частиц композиций для покрытия настоящего изобретения отсутствует. Один или более слоев могут быть
35 образованы из композиций, содержащих красящие вещества, или же быть образованы из практически прозрачных композиций. В некоторых не ограничивающих изобретения воплощениях практически бесцветные слои могут использоваться в качестве первичного покрытия на подложке или в качестве прозрачного наружного
40 покрытия, покрывающего, по крайней мере, часть окрашенных слоев. Согласно настоящему изобретению, разноцветное органическое оформление может быть нанесено на керамическую подложку с помощью нескольких стадий печати, быстро следующих одна за другой. Когда используется более одного слоя покрытия, каждый из слоев покрытия может быть таким же или отличным от других слоев покрытия.
45 После нанесения всех слоев покрытия подложку с покрытием нагревают до повышенной температуры с целью в существенной степени одновременного отверждения всех нанесенных слоев покрытия. В композициях, которые включают защищенные изоцианаты, отверждение одного или более нанесенных покровных композиций осуществляется при температурах, которые достаточны для того, чтобы
50 деблокировать полиизоцианаты. В случае отверждаемых с помощью аминов эпоксидных систем температуры отверждения при типичных операциях оформления продажных бутылок обычно бывают не ниже 150°C и могут достигать 200°C.

Температура отверждения не должна быть настолько высокой, чтобы стать причиной нежелательного окрашивания или какого-либо другого теплового разрушения покрытий. Для разных систем смол или разных процессов применимы различные температуры отверждения. В некоторых не ограничивающих изобретения
5 воплощениях две или более описываемых здесь композиций наносят на, по крайней мере, часть подложки и композиции по существу степени одновременно отверждаются при температурах, равных или ниже 325°C.

Как отмечалось выше, композиции настоящего изобретения могут наноситься на
10 неоформленную керамическую подложку и/или подложку, имеющую один или более предварительно нанесенных слоев тех же или подобных им композиций. В последнем случае следует принимать во внимание, что последующий слой покрытия может наноситься непосредственно на подложку, по крайней мере, частично поверх одного
15 или более других слоев покрытия или путем сочетания обоих способов нанесения, причем «нанесение на, по крайней мере, часть подложки» и подобные выражения охватывают все названные альтернативы, так как все слои оформления в конечном счете наносятся на подложку. Обычно слои наносят при повышенных температурах таким образом, что охлаждающее действие холодной подложки будет приводить к
20 быстрому и значительному застыванию слоя покрытия. Застывание такого рода полезно для поддержания прецизионной четкости, делая тем самым возможным нанесение множества слоев без нарушения четкости какого-либо предварительно нанесенного слоя и/или позволяя нанесение множества слоев без необходимости отдельного отверждения каждого слоя. В некоторых не ограничивающих изобретения
25 воплощениях может возникнуть требование, чтобы температура, при которой наносится какой-либо последующий слой, была ниже температуры, при которой бы происходило разжижение или чрезмерное размягчение предварительно нанесенного покрытия. Это усиливает прецизионную четкость и разрешение предварительно
30 нанесенного слоя оформления. Настоящие способы особенно подходят для нанесения на стеклянные бутылки знаков торговой марки или для какого-либо другого применения, в котором особенно желательна четкость, как, например, в случае тиснения букв.

Композиции для оформления после нанесения обычно быстро затвердевают на
35 ощупь. Они могут быть успешно использованы как таковые на высокоскоростных линиях оформления, где на бутылки или другие керамические подложки наносятся последовательные покрытия.

Настоящее изобретение описывается здесь главным образом применительно к
40 нанесению методом трафаретной печати горячим расплавом. Значимость настоящего изобретения повысится при включении в него любого способа нанесения покрытия, такого как распылительный, нанесение покрытия поливом, нанесение покрытия валиком, печатный способ или нанесение кистью.

В настоящей заявке, если не оговорено особо, все числа, обозначающие величины,
45 пределы, количества или процентные содержания, могут прочитываться так, как если бы им предшествовало слово «приблизительно», даже если это выражение специально не использовано. Любые приводимые здесь численные диапазоны включают все входящие в них поддиапазоны. Множественное число включает единственное число и
50 наоборот. При этом, как принято в настоящей заявке, предполагается, что выражение «полимер» относится к преполимерам, олигомерам, а также как к гомополимерам, так и сополимерам. Приставка «поли» относится к двум или более.

ПРИМЕРЫ

Далее изобретение описывается с помощью приведенных ниже примеров, которые следует рассматривать скорее как иллюстративные, чем как ограничительные, и в которых все части являются массовыми (весовыми) частями, а все процентные содержания, если не оговорено особо, являются массовыми процентными

содержаниями. В примерах использованы следующие материалы:

EPON 880, диглицидиловый эфир бисфенола А, Resolution Performance Products, Хаустон, Техас.

EPON 1001 F, диглицидиловый эфир бисфенола А, Resolution Performance Products, Хаустон, Техас.

VESTAGON B 1400, блокированный полиизоцианат, предположительно аддукт изофорон-диизоцианата, 1,1,1-триметилпропана и ϵ -капролактама в молярном соотношении 3:1:3, DegussaAG, Coating and Colorants, Марл, Германия.

TI-PURE R-706, пигмент на основе диоксида титана, E.I. du Pont de Nemours & Co., Вильмингтон, Делавэр.

NEO GEN DGH, силикат алюминия, Dry Branch Kaolin Co., Dry Branch, Джорджия.

SPHERICEL 110P 8, полые микросферы из боросиликатного стекла, средний диаметр 11,7 микрон, Potters Industries, Inc., Valley Forge, Пенсильвания.

MODAFLOW Powder III flow modifier (модификатор текучести), сополимер этилакрилата и 2-этилгексилакрилата с диоксидом кремния, Solutia Inc., Сент-Луис, Миссури.

UVITEX OB, отбеливающий агент, 2,2'-(2,5-тиофенедиил)бис[5-(1,1-диметилэтил)]бензоксазол, Ciba Speciality Chemicals, Базель, Швейцария.

BYK-405, агент, регулирующий реологию, раствор амидов полигидроксикарбоновых кислот, BYK-Chemie, Вессель, Германия.

DYHARD 100M, тонкодисперсный дициандиамид, 98% менее 40 μ м, SKW Trosberg Aktiengesellschaft, Тросберг, Германия.

AEROSIL R974, гидрофобный тонкий высокопористый порошок оксида кремния, Degussa AG, Франкфурт на Майне, Германия.

ORGASOL 1002 D NAT 1, порошок полиамида-6, средний диаметр частиц 5 мк, Atofina Chemicals, Филадельфия, Пенсильвания.

ORGASOL 2001 UD NAT 1, порошок полиамида-12, средний диаметр частиц 5 мк, Atofina Chemicals, Филадельфия, Пенсильвания.

VESTOSINT 2070, порошок полиамида-12, средний диаметр частиц 5 мк, Degussa AG, Марль, Германия.

DOVERPHOS S-680, дифосфит дистеарилпентаэритрита, антиоксидант, Dover Chemical Corporation.

FLUORAD Fluorosurfactant FC 4430, неионогенное полимерное ПАВ, 3M Speciality Materials, Сент-Поль, Миннесота.

INTERPROME 4049, красное красящее вещество, азопроизводное нафтола, Sino, P.R., Китай.

INTERPROME 4047, пигмент, Sino, P.R., Китай.

Пример 1

Белая композиция для оформления согласно одному из воплощений настоящего изобретения была приготовлена с использованием органических частиц (VESTOSINT 2070, порошок полиамида-12). Материалы загрузки 1 перемешивали при 80-110°C до гомогенизации. Материалы загрузки 2 вводили в смесь загрузки 1 и перемешивали в течение одного часа при 80-110°C до образования белой гомогенной пасты.

Образовавшуюся белую композицию для оформления выливали в емкость и давали охладиться до комнатной температуры, получая твердую композицию для покрытия.

Компонент	Масса, г	мас. %
Загрузка 1		
EPON 880,	50,00	25,08
EPON 1001 F	60,00	30,10
Стеариловый спирт	10,00	5,02
Загрузка 2		
TiO ₂	32,00	16,05
Голубой краситель	0,1355	0,07
Фиолетовый краситель	0,9184	0,46
DOVERPHOS S-680	1,01	0,51
VESTOSINT 2070	32,53	16,32
MODAFLOW Powder III flow	4,00	2,01
UVITEX OB	1,00	0,50
DYNHARD 100M	7,73	3,88

Пример 2

Белая композиция для оформления согласно одному из воплощений настоящего изобретения была приготовлена с использованием комбинации органических частиц (VESTOSINT 2070, порошок полиамида-12) и неорганических частиц (SPHERICEL 110P8, стеклянные бусы). Материалы загрузки 1 перемешивали при 80-110°C до гомогенизации. Материалы загрузки 2 вводили в смесь загрузки 1 и перемешивали в течение одного часа при 80-110°C до образования белой гомогенной пасты. Образовавшуюся белую композицию для оформления выливали в емкость и давали охладиться до комнатной температуры, получая твердую композицию для покрова.

Компонент	Масса, г	мас. %
Загрузка 1		
EPON 880,	45,00	21,72
EPON 1001 F	65,00	31,37
Стеариловый спирт	20,00	9,65
Загрузка 2		
TiO ₂	32,00	15,45
Голубой краситель	0,1350	0,07
Фиолетовый краситель	0,9180	0,44
SPHERICEL 110P8	10,00	4,83
DOVERPHOS S-680	1,04	0,50
VESTOSINT 2070	20,71	10,00
MODAFLOW Powder III flow (65%)	4,00	1,93
UVITEX OB	1,00	0,48
DYNHARD 100M	7,37	3,56

Пример 3

Белая композиция для оформления согласно одному из воплощений настоящего изобретения была приготовлена с использованием органических частиц (ORGASOL 2001 UD NAT1, порошок полиамида-12). Материалы загрузки 1 перемешивали при 80-110°C до гомогенизации. Материалы загрузки 2 вводили в смесь загрузки 1 и перемешивали в течение одного часа при 80-110°C до образования белой гомогенной пасты. Образовавшуюся белую композицию для оформления выливали в емкость и давали охладиться до комнатной температуры, получая твердую композицию для

покрытия.

	Компонент	Масса, г	мас. %
	Загрузка 1		
5	EPON 880,	50,00	25,66
	EPON 1001 F	55,00	30,79
	Стеариловый спирт	10,00	5,13
	Загрузка 2		
	TiO ₂	32,00	16,42
10	Голубой краситель	0,14	0,07
	Фиолетовый краситель	0,92	0,47
	DOVERPHOS S-680	0,98	0,50
	ORGASOL 2001 UD NAT1	28,12	14,43
	MODAFLOW Powder III flow (65%)	4,00	2,05
15	UVITEX OB	1,00	0,51
	DYNARD 100M	7,73	3,96

Пример 4

Белая композиция для оформления была приготовлена с включением только неорганических частиц (SPHERICEL 110P8, полые стеклянные микросферы).
 20 Материалы загрузки 1 перемешивали при 80-110°C до гомогенизации. Материалы загрузки 2 вводили в смесь загрузки 1 и перемешивали в течение одного часа при 80-110°C до образования белой гомогенной пасты. Образовавшуюся белую композицию для оформления выливали в емкость и давали охладиться до комнатной температуры,
 25 получая твердую композицию для покрытия.

	Компонент	Масса, г	мас. %
	Загрузка 1		
30	EPON 880,	50,00	25,08
	EPON 1001 F	60,00	30,10
	Стеариловый спирт	10,00	5,02
	Загрузка 2		
	TiO ₂	32,00	16,05
	SPHERICEL 110P8	32,53	16,32
35	MODAFLOW Powder III	4,00	2,01
	UVITEX OB	1,00	0,50
	DYNARD 100M	7,73	3,88
	DOVERPHOS S-680	1,01	0,51
	Голубой краситель	0,1355	0,07
40	Фиолетовый краситель	0,9184	0,46

Пример 5

Красная композиция для оформления была приготовлена для печати поверх белых оформлений примеров 1-4. Композиция для оформления не включала частиц, так как ее наносили в качестве последующего слоя оформления. Материалы загрузки 1
 45 перемешивали при 80-110°C до гомогенизации. После этого смесь перемешивали один час до образования красной гомогенной пасты. Образовавшуюся красную композицию выливали в емкость и давали охладиться до комнатной температуры, получая твердую композицию для покрытия.

	Компонент	Масса, г	мас. %
	Загрузка 1		
50	EPON 880,	55,00	36,89
	EPON 1001 F	45,00	30,19

	Стеариловый спирт	10,00	6,71
	VESTAGONB1400	10,0	6,71
	Загрузка 2		
	INTERPROME 4049	4,00	2,69
5	INTERPROME 4047	8,00	5,36
	TiO ₂	3,00	2,01
	Fluorosurfactant FC 4430	0,50	0,34
	MODAFLOW Powder III	3,00	2,01
	DOVERPHOS S-680	0,74	0,50
10	BYK-405	0,56	0,38
	DYNARD 100M	7,88	5,29
	AEROSIL R974	1,40	0,94

Эта красная краска была успешно напечатана поверх каждого из предыдущих примеров с белой краской с помощью печатной машины Strutz 150 в качестве части
обычного процесса нанесения множества красок. Результирующее оформление
бутылок после отверждения в одностадийном процессе прокаливания в течение 45 мин
при 177°C обладает приемлемыми внешним видом и пленочными характеристиками.

Пример 6

Измерение глянца

Приготовленные в примерах 1-4 белые композиции были напечатаны в виде
рисунка на стеклянных бутылках с помощью полуавтоматической многоцелевой
печатной машины Strutz GP-4. При использовании трафарета 180 меш из нержавеющей
стали белые композиции для оформления были напечатаны при температурах в
пределах от 80 до 85°C. Пропечатанные бутылки далее были подвергнуты
отверждению в течение одного часа в печи с воздушным наддувом при 180°C.
Поверхностный глянец оформления определяли с помощью локального
глянцемера Novo-Curve (от Rhopoint Instrumentation Ltd., Восточный Суссекс,
Соединенное королевство), адаптированный для проведения операции в соответствии
с ASTM D523. Поверхностный глянец композиций настоящего изобретения
(примеры 1-3) был сильнее, чем поверхностный глянец в примере 4.

Пример	Глянец при 60°C
1	43
2	34
3	37
4	23-28

Получение краски

Епон 880 и диглицидиловый эфир бисфенола А сначала нагревали в сушильном
шкафу при 100°C. Материалы, использованные в примерах 1-3, загружали в смеситель
и смешивали при 100°C. После загрузки последнего материала материалы
перемешивали 5 минут при 80°C для получения композиции декоративной краски.

Пример 1, Белая краска со сферическими частицами.

Пример 1	мас. %
Епон 880 ¹	25,5
Епон 1001 F ¹	30,5
Стеариловый спирт	5,0
TiO ₂ ²	16,2
Sphericel 110P8 ³	5,0
Vestosint 2070 ⁴	10,1

	Rosswax 140 ⁵	0,00
	Порошок Modaflow III (65%) ⁶	2,0
	Ультрамариновый голубой 5151 ⁷	0,1
	V-8 Ультрамариновый фиолетовый	0,9
5	DOVERPHOS S680 ⁹	0,4
	Dyhard 100M ¹⁰	3,9
	Аэросил R974 ¹¹	0,4
	Всего	100

10 (1) Епон 880 - диглицидиловый эфир бисфенола А; Епон 1001F диглицидиловый эфир бисфенола А [CAS 25068-38-6], Hexion Specialty Chemicals, Houston, TX, USA

(2) Tiona 595 - сухой пигмент диоксид титана (CAS 21645-51-2) Millenium Inorganic Chemicals, Hunt Valley, MD, USA

15 (3) SPHERICEL 110P8 - полые микросферы из боросиликатного стекла (CAS 65977-17-3) средний диаметр 11,7 микрон. Potters Industries, Inc., Valley Forge, PA, USA

(4) VESTOSINT 2070 - порошок полиамида-12, (CAS 25-038-74-8), средний диаметр частиц 5 мк, Degussa AG, Marl, Germany

20 (5) ROSSWAX 140 - 1,2бис(октадеканамидо)этан (CAS 110-30-5) получен от FRANK B ROSS Co., Inc., Rahway, New Jersey, USA

(6) MODAFLOW Powder III flow modifier (модификатор текучести), сополимер этилакрилата и 2-этилгексилакрилата с диоксидом кремния, Surface Specialties Inc., Smyrna, GA, USA

25 (7) Ультрамариновый голубой 5151 - алюмосульфосиликат натрия, голубой пигмент 29, Holliday Pigments, Kingstonn Upon Hull, England

(8) V-8 Ультрамариновый фиолетовый - алюмосульфосиликат натрия, фиолетовый пигмент 15, Ferro Corporation, Cleveland, OH USA

30 (9) DOVERPHOS S-680 - 2,4,8,10-тетраокса-3,9-бифосфаспиро[5.5] ундекан, 3,9 бис (окт), Dover Chemical Corporation, Dover, OH USA

(10) DYHARD 100M, тонкодисперсный дициандиамид и диоксид кремния 98% менее 40 мкм, Degussa AG, Trostberg, Germany

(11) Аэросил R974, гидрофобный тонкий высокопористый порошок оксида кремния, Degussa AG, Frankfort am Main, Germany

35 Пример 2, Белая краска с Rosswax

	Пример 2	мас. %
	Епон 880 ¹	25,5
	Епон 1001 F ¹	30,5
40	Стеариловый спирт	5,0
	TiO ₂ ²	16,2
	Sphericel 110P8 ³	0,0
	Vestosint 2070 ⁴	0,0
45	Rosswax 140 ⁵	15,1
	Порошок Modaflow III (65%) ⁶	2,0
	Ультрамариновый голубой 5151 ⁷	0,1
	V-8 Ультрамариновый фиолетовый	0,9
	DOVERPHOS S680 ⁹	0,4
50	Dyhard 100M ¹⁰	3,9
	Аэросил R974 ¹¹	0,4
	Всего	100

Пример 3, Синяя краска

	Пример 3	мас. %
	Епон 880 ¹	32,4
	Епон 1001 F ¹	32,4
5	1,6 гександиол BASF HDO Flake ¹²	6,0
	Алканол 16 Цетиловый спирт ¹³	6,0
	Tiona 595 TiO ₂ ²	8,9
	Хромофталовый фиолетовый GT ¹⁴	1,7
10	Vynamon голубой G FW 025 ¹⁵	2,7
	Порошок Modaflow III (65%) ⁶	2,0
	ВУК 363P ¹⁶	3,0
	Dyhard 100M ¹⁰	4,2
	Аэросил R974 ¹¹	0,7
15	Всего	100

(12) 1,6 гександиол BASF HDO Flake - BASF AG, Ludwigshafen, Germany

(13) Алканол 16 Цетиловый спирт- Acme-Hardesty Company, Blue Bell, PA, USA

(14) Хромофталовый фиолетовый GT- фиолетовый пигмент 23 -

диндоло[2,2b:3',2'-m]трифенодиоксазин, 8,18 дихлоро-5,15-диэтил-5,15-дигидро и гидрогенированная канифоль, Ciba Specialty Chemicals Corporation, High Point, NC, USA

(15) Vynamon голубой G FW 025 - фталоцианин меди голубой, голубой пигмент 15:3 Avecia, Inc., Wilmington, DE, USA

(16) ВУК 363P - полиакрилат, адсорбированный на диоксиде кремния, ВУК-Chemie GmbH, Wesel, Germany.

Осуществление печати и результаты.

Испытания проводили на поверхности бутылок при температуре 20-23°C и относительной влажности 50-74%. Часть белой краски, полученной по примеру 1, использовали для печати на бутылке стандартного узора через трехпозиционный декоратор Strutz S-150.

Для нанесения первого узора использовали трафарет из нержавеющей стали с отверстиями 250 меш и осуществляли печать белой краской при температуре 95-100°C. Белый узор, нанесенный краской примера 1 на стеклянную бутылку, подвергали сушке на ощупь. Часть синей краски, полученной в примере 3, сразу же наносили поверх белой краски примера 1 при температуре 60-65°C частично на белый узор, а частично непосредственно на поверхность стеклянной бутылки через трафарет из нержавеющей стали с отверстиями 250 меш трехпозиционного декоратора.

Белая краска не смывается (не удаляется с бутылки при ее прилипанию к нижней части трафарета для печати последующей синей краски) даже после непрерывной эксплуатации на 30 бутылках при скорости 100 бутылок в минуту. Бутылки с нанесенным рисунком исследовали, и во всех испытаниях было обнаружено, что белая краска не повреждена. Бутылки с рисунком отверждали воздухом в сушильном шкафу при 180°C в течение 45 минут. Полученное изображение было четким, ясным и прочным. Как синее, так и белое изображение имели устойчивость к царапанию карандашом 9H и стойкость к стиранию ацетоном. Декорирование повторяли с использованием белой краски, полученной в примере 2 в качестве первого рисунка, и синей краски, полученной в примере 3 в качестве третьего рисунка с использованием того же самого трафарета и температур печати. Из-за несколько более высокой температуры плавления белую краску наносили через трафарет при 110°C. Было обнаружено, что краска во втором рисунке смывается уже после печатанья 5 бутылок

при скорости 100 бутылок в минуту. В конце декорирования 30 бутылок белый рисунок на 17 бутылках был либо удален при нанесении синей краски, или поврежден при нанесении синего трафарета. Это повреждение в большинстве случаев приводило к тому, что маленькие буквы становились нечитаемыми или неразборчивыми.

Эти эксперименты демонстрируют, что неполимерные частицы, которые являются твердыми ниже первой температуры и размягчаются при второй температуре, которая равна или ниже температуры, при которой отверждается органическое связующее, такое как Rosswax 140, не позволяют осуществлять многокрасочное декорирование, которое проводят по настоящему изобретению.

Хотя настоящее изобретение было описано со ссылками на конкретные детали некоторых его воплощений, не предполагается, что эти детали следует рассматривать как ограничение объема изобретения за исключением тех случаев, когда эти детали включены в прилагаемую формулу изобретения.

Формула изобретения

1. Отверждаемая композиция для нанесения на керамические или стеклянные подложки, включающая, по меньшей мере, одно способное отверждаться органическое связующее и множество полимерных частиц, в которой частицы являются твердыми и связующее остается неотвержденным при первой температуре или ниже первой температуры, при которой композиция может быть нанесена на подложку, и частицы размягчаются при второй температуре или ниже второй температуры, при которой отверждается органическое связующее.

2. Композиция по п.1, для которой разница между первой температурой и второй температурой составляет, по меньшей мере, 30°C.

3. Композиция по п.1, для которой разница между первой температурой и второй температурой составляет, по меньшей мере, 50°C.

4. Композиция по п.3, в которой, по меньшей мере, часть полимерных частиц представляет собой полиамид.

5. Композиция по п.3, которая дополнительно содержит неорганические частицы и/или другие органические частицы.

6. Композиция по п.1, в которой частицы составляют от 5 до 50% массы композиции.

7. Композиция по п.1, в которой частицы составляют от 10 до 35% массы композиции.

8. Композиция по п.1, в которой способное отверждаться органическое связующее содержит смолу с полиэпокси-функциональной группой.

9. Композиция по п.8, в которой связующее дополнительно содержит отверждающий агент с аминными функциональными группами.

10. Композиция по п.8, в которой способное отверждаться органическое связующее дополнительно содержит блокированный полиизоцианат.

11. Композиция по п.1, которая дополнительно содержит красящее вещество.

12. Композиция по п.11, в которой красящим веществом является органический пигмент.

13. Композиция по п.11, в которой красящим веществом является неорганический пигмент.

14. Композиция по п.1, которая дополнительно содержит пигмент специального действия.

15. Способ нанесения покрытия на керамическую или стеклянную подложку, включающий:

(a) нанесение на, по меньшей мере, часть подложки композиции по любому из пп.1-14, и

(b) отверждение связующего с образованием слоя покрытия.

16. Способ нанесения покрытия на керамическую или стеклянную подложку, включающий:

(a) нанесение на, по меньшей мере, часть подложки композиции по любому из пп.1-14, и

(b) отверждение связующего с образованием слоя покрытия,

в котором стадия (a) включает последовательное нанесение на, по меньшей мере, часть подложки, по меньшей мере, одной композиции по любому из пп.1-14, причем каждая композиция может быть той же самой или отличающейся от других композиций, и последняя композиция соответствует композиции по любому из пп.1-14 за исключением того, что она необязательно включает упомянутое множество частиц.

17. Способ по п.15, в котором стадия нанесения покрытия включает трафаретную печать расплава указанной композиции на указанную подложку.

18. Способ по п.16, в котором стадия нанесения покрытия включает трафаретную печать расплава указанной композиции на указанную подложку.

19. Способ по п.15, в котором подложка является стеклом.

20. Способ по п.16, в котором подложка является стеклом.

21. Способ по п.15, в котором перед стадией (a) подложку обрабатывают композицией для увеличения способности отвержденной композиции к удалению с подложки.

22. Способ по п.16, в котором перед стадией (a) подложку обрабатывают композицией для увеличения способности отвержденной композиции к удалению с подложки.

23. Способ по п.21, в котором композиция для увеличения способности отвержденной композиции к удалению с подложки включает полиэтилен.

24. Способ по п.22, в котором композиция для увеличения способности отвержденной композиции к удалению с подложки включает полиэтилен.

25. Способ по п.15, в котором подложкой является стеклянная бутылка.

26. Способ по п.16, в котором подложкой является стеклянная бутылка.

27. Керамическая или стеклянная подложка, покрытая способом по п.15.

28. Керамическая или стеклянная подложка, покрытая способом по п.16.

29. Керамическая или стеклянная подложка, покрытая способом по п.17.

30. Керамическая или стеклянная подложка, покрытая способом по п.18.

31. Керамическая или стеклянная подложка, покрытая способом по п.21.

32. Керамическая или стеклянная подложка, покрытая способом по п.22.

33. Керамическая или стеклянная подложка, покрытая способом по п.23.

34. Керамическая или стеклянная подложка, покрытая способом по п.24.