



(11) Número de Publicação: **PT 1539852 E**

(51) Classificação Internacional:
C08G 63/02 (2006.01) **C08G 63/08** (2006.01)
C08F 118/14 (2006.01)

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: 2003.09.03	(73) Titular(es): VOCFREE, INC. 163 SOUTH STREET HACKENSACK, NJ 07601 US
(30) Prioridade(s): 2002.09.05 US 408638 P	
(43) Data de publicação do pedido: 2005.06.15	
(45) Data e BPI da concessão: 2007.05.30 061/2007	(72) Inventor(es): GERALD SUGERMAN US
	(74) Mandatário: FERNANDO ANTÓNIO FERREIRA MAGNO R DAS FLORES 74 4 AND LISBOA PT

(54) Epígrafe: **"REVESTIMENTOS DE SECAGEM RÁPIDA"**

(57) Resumo:

RESUMO

"Revestimentos de secagem rápida"

São descritos revestimentos novos, de secagem rápida, com baixo teor em compostos orgânicos voláteis (VOC) e mínimo esmagamento de ponto (incluindo sistemas litográficos de tintas e vernizes). Estes sistemas secam de um modo suficientemente rápido para que a sua utilização elimine a velocidade de secagem da tinta como factor limitante na maior parte das aplicações de impressão litográfica. Para além de proporcionarem velocidades de secagem melhoradas, quando comparados com as contrapartidas convencionais, os sistemas de revestimento litográfico de secagem rápida e baixo/nenhum VOC do presente invento podem proporcionar ao utilizador uma melhoria significativa na resistência ao desgaste da película seca.

DESCRIÇÃO

"Revestimentos de secagem rápida"

Este pedido reivindica a prioridade do pedido US com Número de Série 60/408638, depositado a 5 de Setembro de 2002, o qual é aqui incorporado por referência na sua totalidade.

Antecedentes

Convencionalmente, as tintas litográficas (lito), e vernizes têm sido concebidos para secar via uma combinação de evaporação de solvente e polimerização oxidativa de componentes insaturados.

Como consequência das preocupações ambientais relativas à saúde, segurança e impacto ambiental dos compostos orgânicos voláteis (VOCs); a contribuição deste componente (a evaporação do solvente é actualmente responsável pela maior proporção das velocidades de secagem das tintas e vernizes litográficos convencionais) para as velocidades de secagem será provavelmente diminuída no futuro, uma vez que são colocados limites restritivos crescentes quanto à utilização de VOCs. O empilhamento de impressões frescas para conserva espaço, que é típico durante grandes produções, limita frequentemente a eficácia da evaporação do solvente como mecanismo de secagem. Adicionalmente, a incorporação de solventes em tintas litográficas resulta em distorção indesejável (e.g. espalhamento capilar antes da secagem) das gotículas de tinta aplicada (esmagamento do ponto), limitando assim a resolução da impressão. A extensão do esmagamento do ponto para além da pequena proporção que resulta da mecânica da aplicação imperfeita da tinta a um substrato móvel tende a ser grosso modo proporcional à percentagem de VOCs empregue, e como tal a incorporação de solvente em formulações de tinta litográfica limita frequentemente a qualidade da impressão.

O componente de polimerização oxidativa da secagem das actuais tintas litográficas requer quase invariavelmente uma aceleração por metais pesados tóxicos tais como cobalto e manganês, e está muitas vezes limitada cineticamente pela

disponibilidade de oxigénio, em especial quando se imprime sobre superfícies essencialmente não porosas, e/ou quando impressões frescas são empilhadas juntamente, minimizando o acesso de ar. Tem sido desenvolvido um número de tecnologias para ultrapassar as limitações da velocidade de secagem das tintas litográficas convencionais; estas técnicas de aceleração incluem a inclusão de vários sistemas de fornecimento de energia, tais como energia térmica (fixação térmica e secagem por infravermelhos), feixe de electrões (EB) e radiação ultravioleta (UV). Esta última metodologia requer tipicamente a incorporação de proporções substanciais de uma combinação de fotoiniciadores caros e frequentemente tóxicos, e auxiliares relacionados, para além de suportes físicos dispendiosos, consumo intensivo de energia, e perigos de exposição a radiação, implícitos na geração de radiação de baixo comprimento de onda utilizada em sistemas de cura baseados tanto em EB como em UV.

A Patente US N.º 5552467 divulga a utilização de combinações activadas termicamente de agentes redutores químicos, e (hidro)peróxidos orgânicos, um colocado na tinta e o outro contido numa solução de fonte como meio para ultrapassar as limitações de velocidade de secagem do componente polimerização oxidativa de tintas litográficas de fixação térmica. A patente revela a utilização de sistemas em duas partes que inerentemente excluem a utilização em tintas fluidas simples, e está ainda limitada pela reactividade dos componentes, resultando num tempo de vida em prateleira relativamente curto das soluções e/ou dispersões de muitos (hidro)peróxidos orgânicos, e de agentes redutores em veículos baseados em óleo insaturado, em especial nos que contêm negro de fumo e/ou pigmentos baseados em metal pesado, e em concentrados de solução de fonte contendo goma. A tecnologia especificada não foi reivindicada como eficaz para utilização em sistemas que têm de secar a temperatura ambiente ou próxima da ambiente.

A Patente US N.º 5173113 divulga a utilidade de peróxido de hidrogénio como aditivo da solução de fonte para a aceleração da secagem de tintas litográficas, por um factor de aproximadamente duas vezes. Contudo, esta combinação é utilizada como um sistema de duas partes, impossibilitando

assim inerentemente a utilização em tintas fluidas simples.

Foi agora surpreendentemente constatado que a incorporação de percentagens moderadas de uma combinação de soluções de ácido(s) poli(hidroxi)alifático(s) em ácidos gordos insaturados e compostos de zircónio orgânicos, opcionalmente em combinação com ésteres de (met)acrilato multifuncionais em tintas litográficas de outro modo convencionais, e veículos e vernizes relacionados, tanto melhora significativamente as velocidades de secagem destas tintas como melhora a sua fluidez. Também se verificou que estes materiais utilizam eficazmente baixos níveis (10 a 5000 partes por milhão (ppm) de (hidro)peróxidos e/ou de sais inorgânicos de peroxiácidos, (agentes redutores de cofactor não são portanto requeridos) como substitutos para os aceleradores de secagem de combinação(ões) (hidro)peróxido orgânico-agente redutor activadas termicamente e/ou peróxido de hidrogénio como aditivo de solução de fonte, tais como as descritos na Patente US N.º 5552467 e Patente US N.º 5173113, respectivamente.

Resumo

O invento refere-se a composições, processos de fabrico de composições, e processos de utilização de composições para aplicações de revestimento. Os revestimentos são adequados como tintas, vernizes, pinturas e similares. Num aspecto, os revestimentos são de secagem rápida em relação às tecnologias existentes, e oferecem outras vantagens (e.g. qualidade da impressão, inalterabilidade da cor, componentes VOC reduzidos ou nulos, componentes contendo metais tóxicos reduzidos ou nulos) úteis em aplicações de impressão e revestimento.

As composições do invento incorporam percentagens moderadas de uma combinação de 2 a 15% em peso (10 a 35% em peso) de soluções de ácido(s) poli(hidroxi)alifático(s) em ácidos gordos insaturados, e 0,4 a 4% em peso de composto(s) de zircónio orgânico(s), preferivelmente em combinação 1 a 7% em peso de éster(s) de (met)acrilato multifuncional(s) em tintas litográficas de outro modo convencionais, e veículos e vernizes relacionados.

Num aspecto, o invento refere-se a uma composição possuindo soluções de ácido gordo insaturado de um ou mais ácidos poli-alfa(hidroxi)alifáticos, e menos de 10% em peso de um ou mais ésteres de (met)acrilato multifuncionais, éteres vinílicos, ou suas combinações. As composições podem ainda incluir 0,4 a 4% em peso de um ou mais compostos de zircónio(4) orgânicos; um ou mais sais inorgânicos de perácidos; 0,4 a 4% em peso de um ou mais compostos de zircónio(4) orgânicos e um ou mais sais inorgânicos de perácidos; podem incluir 2 a 15% em peso de soluções de ácido gordo derivadas de óleo de secagem de 10-35% em peso de um ou mais ácido(s) poli-alfa(hidroxi)alifático(s), 0,4 a 4% em peso de um ou mais compostos de zircónio(4) orgânicos, 1 a 7% em peso de um ou mais ésteres de (met)acrilato multifuncionais, éteres vinílicos, ou suas combinações, e proporções catalíticas de um ou mais sais inorgânicos de perácidos; ou podem incluir proporções catalíticas de (hidro)peróxidos orgânicos; um ou mais componentes adicionais de veículo de tinta ou verniz (e.g. sólidos, alquidos, poliésteres ou poliamidas); ou podem ter um ou mais compostos delineados em qualquer das tabelas aqui presentes (e.g. Tabelas A-D ou 1-4).

Outro aspecto é um processo de impressão que inclui a utilização de uma tinta tendo qualquer uma das composições aqui delineadas, incluindo as que possuem soluções de ácido gordo insaturado de um ou mais ácidos poli-alfa(hidroxi)-alifáticos, e menos de 10% em peso de um ou mais ésteres de (met)acrilato multifuncionais, éteres vinílicos, ou suas combinações. O processo pode incluir a aplicação de tinta a uma máquina de impressão; pode ser aquele em que a impressão é impressão litográfica; pode ser aquele em que a impressão inclui impressão sobre papel; ou pode envolver qualquer composição aqui delineada possuindo um ou mais compostos delineados em qualquer uma das tabelas aqui presentes (e.g. Tabelas A-D ou 1-4).

Em outro aspecto, o invento refere-se a um processo de impressão que inclui a utilização de um veículo de tinta ou verniz tendo qualquer uma das composições aqui delineadas, incluindo as que possuem soluções de ácido gordo insaturado de um ou mais ácidos poli-alfa(hidroxi)alifáticos, e menos de

10% em peso de um ou mais ésteres de (met)acrilato multifuncionais, éteres vinílicos, ou suas combinações. O processo pode ser aquele em que o veículo de tinta ou verniz é misturado com uma solução de fonte.

Outro aspecto é uma solução de fonte possuindo qualquer uma das composições aqui delineadas, incluindo as que possuem soluções de ácido gordo insaturado de um ou mais ácidos poli-alfa(hidroxi)alifáticos, e menos de 10% em peso de um ou mais ésteres de (met)acrilato multifuncionais, éteres vinílicos, ou suas combinações, e um ou mais compostos de zircónio(4) orgânicos; e em que os compostos de zircónio(4) orgânicos constituem 0,4 a 4% em peso da solução total.

Outro aspecto é um processo de impressão que inclui a mistura de qualquer solução de fonte aqui delineada com um veículo de tinta ou verniz. O processo inclui aquele em que o veículo de tinta ou verniz compreende 2 a 15% em peso de uma ou mais soluções de ácido gordo derivadas de óleo de secagem de 10-35% em peso de ácido(s) poli-alfa(hidroxi)alifático(s); aquele em que o veículo de tinta ou verniz compreende ainda 1 a 7% em peso de um ou mais (met)acrilatos multifuncionais; aquele em que a solução de fonte compreende ainda um ou mais (hidro)peróxidos orgânicos ou um ou mais sais inorgânicos de um perácido; ou aquele em que o veículo de tinta ou verniz compreende sólidos, alquidos, poliésteres ou poliamidas. O processo pode incluir adicionalmente o contacto de uma composição ou veículo de tinta aqui delineado com água (e.g. ar, fonte de água, outra fonte de humidade) imediatamente antes de uma utilização em impressão ou imediatamente antes da aplicação numa máquina de impressão.

Noutro aspecto, o invento é uma composição produzida pelo processo de combinação de 2 a 15% em peso de um ou mais soluções de ácido gordo derivadas de óleo de secagem de 10-35% em peso de um ou mais ácido(s) poli-alfa(hidroxi)-alifático(s), 0,4 a 4% em peso de um ou mais compostos de zircónio(4) orgânicos, 1 a 7% em peso de um ou mais ésteres de (met)acrilato multifuncionais, éteres vinílicos, ou suas combinações, e proporções catalíticas de um ou mais sais inorgânicos de perácidos. O processo pode adicionalmente incluir combinação com água (e.g. ar, fonte de água, outra

fonte de humidade).

As concretizações preferidas do presente invento incluem as formulações de tinta litográfica que incorporam de cerca de 4 a cerca de 10% em peso de (10 a 35% em peso) soluções de ácidos carboxílicos poli(hidroxi)alifáticos de cadeia curta (monómeros de 2 a 6 átomos de carbono) em soluções de ácidos gordos derivadas em óleo de secagem, para além de 2 a 7% em peso de (met)acrilatos multifuncionais essencialmente não voláteis e/ou éteres vinílicos.

O mais preferido é o emprego das aqui descritas combinações de veículos de tinta convencionais de elevado teor (preferivelmente 100%) de sólidos baseados em alquido, poliéster e/ou poliamida, em combinação com 4 a 10% em peso de soluções de ácido gordo derivadas de óleo de secagem contendo 10-35% em peso de ácido(s) poli(hidroxi)alifático(s) e 0,4 a 4% em peso de compostos de zircónio(4) orgânicos, preferivelmente em combinação com 1 a 7% em peso de ésteres de (met)acrilato multifuncionais, e proporções catalíticas de (hidro)peróxidos orgânicos e/ou de sais inorgânicos de perácidos (cujos componentes de peróxido podem estar presentes na tinta ou solução de fonte (se esta última for empregue), para minimizar/eliminar a necessidade de inclusão de metais pesados tóxicos, e/ou solventes voláteis no sistema.

Num aspecto, as composições são quaisquer das aqui delineadas que compreendem níveis reduzidos (em relação às quantidades convencionais, e.g. <1% em peso de metal, cerca de 0,05 a 0,7% em peso de metal), ou estão isentas de metais pesados tóxicos (e.g. cobalto, manganês), incluindo nas formas elementar ou de sal.

A introdução das referidas combinações de ácido(s) poli(hidroxi)alifático(s) e composto de zircónio orgânico como (opcionalmente parciais) substituições de solvente, em tintas litográficas e vernizes de outro modo formulados convencionalmente não apenas reduz as emissões de VOC, minimiza/elimina a necessidade de inclusão de metais pesados tóxicos tais como cobalto, e melhora substancialmente os efeitos de aceleração da secagem das combinações (hidro)peróxido orgânico-agente redutor (são eliminados os

requisitos de agente redutor como cofactor), e/ou adição de peróxido de hidrogénio de solução de fonte, como ensina o estado da arte, mas adicionalmente proporciona melhorias de desempenho significativas relativamente ao estado da arte. Estas melhorias incluem a minimização do esmagamento de ponto e a eliminação virtual de efeito fantasma (penetração de substratos porosos por tinta via humedecimento capilar), aumento de potencial de brilho, e melhores taxas de dispersão de pigmento. As melhorias permitidas via aplicação dos ensinamentos deste invento permitem ao formulador conceber tintas litográficas com solvente reduzido e/ou nulo, superiores aos seus análogos convencionais (resina alquido-poliéster-poliamida) baseados em solvente conhecidos na arte.

Essencialmente este invento divulga a utilização de sistemas de tinta litográfica, que empregam proporções menores de 2 a 15% em peso de (10 a 35% em peso) soluções de ácido(s) poli(hidroxi)alifático(s) em ácidos gordos insaturados, e 0,4 a 4% em peso de compostos de zircónio(4) orgânicos e preferivelmente em combinação 1 a 7% em peso de ésteres de (met)acrilato multifuncionais como substitutos de solvente (opcionalmente parciais) em tintas litográficas de outro modo convencionais. A referida substituição reduz os VOCs, melhora significativamente as velocidades de secagem destas tintas e controla a viscosidade, e melhora a utilidade de baixos níveis (10 a 5000 ppm) de (hidro)peróxidos orgânicos e/ou sais inorgânicos de peroxiácidos como aceleradores de cura. Estes aceleradores podem, de forma útil, ser incorporados na tinta e/ou na solução de fonte (quando empregue em litografia de chapa húmida), a níveis na ordem de cerca de 10 a cerca de 5000 partes por milhão (ppm). Quando os referidos aceleradores são activados via técnicas prontamente aplicáveis, e.g. quimicamente, termicamente e/ou por exposição a radiação, estes materiais decompõem-se em espécies activas que afectam a rápida cura da tinta baseada em polimerização.

Os detalhes de uma ou mais concretizações do invento são apresentados nos desenhos e descrição seguintes. Outras características, objectos e vantagens do invento serão evidentes a partir da descrição e desenhos, e a partir das reivindicações.

Descrição detalhada

As composições e processos do invento referem-se a revestimentos, e num aspecto a tintas. Materiais que são standard e convencionais na arte são adequados para utilização nas composições e processos aqui apresentados.

A impressão litográfica é a arte ou processo de impressão a partir de uma chapa plana em que a imagem desejada é conseguida por construção da referida chapa de tal modo que a aderência selectiva da tinta de impressão à chapa ocorre na(s) desejada(s) área(s) da imagem, seguida por transferência por contacto da referida imagem directa ou indirectamente a um substrato (e.g. papel, plástico, metal).

Ácidos gordos insaturados são definidos como materiais possuindo a estrutura compósita $\text{HOC(O)(CR}^1\text{R}^2)_n(\text{R}^3\text{C=CR}^4)_m\text{R}_7$, em que m é um inteiro de um a cerca de 5, em que n é um inteiro de 3 a cerca de 20, e em que cada um dos vários grupos R (e.g. R^1 , R^2 , R^3 , R^4) é escolhido independentemente entre hidrogénio ou um grupo hidrocarbilo monovalente possuindo de um a cerca de quatro átomos de carbono. Os vários (CR^1R^2) e $(\text{R}^3\text{C=CR}^4)$ não necessitam ser consecutivos ou estar em conjugação, mas podem estar ligados entre si em qualquer ordem. Ácidos gordos insaturados úteis nas composições e processos aqui apresentados incluem, por exemplo, os listados nas tabelas aqui incluídas.

Compostos de organozircónio são compostos (ou complexos) possuindo grupos funcionais orgânicos (*i.e.* contendo carbono e hidrogénio) ligados (incluindo covalentemente ou através de interacções de ligação não covalentes) a átomo(s) de zircónio. Num aspecto, os compostos são os que possuem um átomo de zircónio num estado de oxidação de (IV). Compostos de organozircónio úteis nos presentes composições e processos incluem, por exemplo, os listados nas tabelas aqui incluídas.

Ésteres de (met)acrilato são aqui definidos como materiais possuindo a estrutura geral $[\text{RCH}_2=\text{CHC(O)O}]_n\text{R}'$, em que n é um inteiro maior que 1; cada R é independentemente escolhido de hidrogénio, ou um grupo CH_3 , e R' é escolhido entre grupos hidrocarbilo possuindo de dois a cerca de 20

átomos de carbono cada, com a excepção do número de átomos de carbono em cada R' ter de ser igual ou maior que n. Ésteres de (met)acrilato úteis nas composições e processos aqui apresentados incluem, por exemplo, os listados nas tabelas aqui incluídas. As composições podem ter um ou mais (e.g. 2, 3, 4, 5 ésteres de metacrilato) nelas.

Éteres vinílicos multifuncionais são aqui definidos como químicos orgânicos que contêm a estrutura $[RRC=CRO]nR'$, em que n é um inteiro maior que 1; cada R é independentemente escolhido entre hidrogénio, ou um grupo CH_3 , e R' é escolhido entre grupos hidrocarbilo possuindo de dois a cerca de 10 átomos de carbono cada.

Sais inorgânicos de perácidos (ou peroxiácidos) são aqui definidos como sais de ácidos contendo a estrutura $(O-O^-)$, em que o catião possui uma carga eléctrica positiva sobre um átomo que não hidrogénio, ou carbono. Sais inorgânicos de perácidos úteis nas composições e processos aqui presentes incluem, for exemplo, os listados nas tabelas apresentadas. Em alguns aspectos do invento, os sais inorgânicos de perácidos são utilizados em quantidades catalíticas (e.g. menos de cerca de 0,5% em peso, menos de cerca de 0,25% em peso, menos de cerca de 0,1% em peso, com base no peso total de uma composição; ou entre cerca de 1 e 100000 ppm, entre cerca de 1 e 50000 ppm).

Hidroperóxidos orgânicos são definidos como compostos orgânicos contendo a estrutura $C-O-O(R)$, em que R é escolhido entre hidrogénio, ou um grupo ligado pelo carbono ao oxigénio do peróxido. Hidroperóxidos orgânicos úteis nas composições e processos aqui presentes incluem, por exemplo, os listados nas tabelas apresentadas.

A variedade de ácidos gordos insaturados, ácidos carboxílicos poli(hidroxi)alifáticos, compostos de organozircónio, ésteres de (met)acrilato, éteres vinílicos e aceleradores úteis na prática deste invento é muito ampla, no entanto, por uma questão de simplicidade, apenas 10 exemplos de membros preferidos de cada classe de materiais são proporcionados nas Tabelas A a E, respectivamente. Os exemplos proporcionados daqui em diante devem ser

considerados como ilustrativos e não como exaustivos ou limitadores do âmbito deste invento. Os peritos na especialidade serão facilmente capazes de fornecer muitos mais exemplos de cada classe de tais componentes com dificuldade mínima, e sem afastamento dos ensinamentos deste invento.

Um veículo de tinta é uma combinação de componentes, sem ser de pigmentos, que é colectivamente adequada para composições de tinta. Num aspecto, o veículo de tinta contém certos componentes que são incompatíveis par armazenamento com outros componentes de tinta (*i.e.* quando em contacto, tem lugar uma reacção irreversível, que pode ser indesejável ou pode-se desejar controlar de forma que a reacção ocorra imediatamente antes ou em paralelo com a utilização do produto resultante (*e.g.* tinta) para impressão). Em tal caso, um dos componentes incompatíveis é colocado no veículo de tinta e o outro é colocado num segundo veículo de tinta (*e.g.* solução de fonte) para mistura imediatamente antes ou em paralelo com a utilização. O veículo de tinta pode incluir qualquer um dos materiais aqui delineados, ou pode também incluir qualquer componente standard de veículo de tinta conhecido na arte, incluindo por exemplo sólidos, alquidos, poliésteres ou poliamidas adequados para composições de tinta ou impressão, e similares. O mesmo material pode ser considerado um verniz quando pigmentos estão ausentes de uma composição. Os vernizes são expressamente considerados um aspecto das composições aqui delineadas.

As composições aqui apresentadas são úteis em aplicações de impressão litográfica. Tais aplicações podem ser impressão por entalhe ou "off-set", incluindo impressão de folha contínua, a frio, e impressão rotativa de fixação térmica.

O invento será adicionalmente descritos nos exemplos seguintes. Deve ser entendido que estes exemplos têm apenas finalidade ilustrativa e não devem ser considerados como limites deste invento em qualquer forma.

Exemplos

Tabela A [Ácidos carboxílicos poli(hidroxi)alifáticos]

Designação do material	[Ácidos carboxílicos poli(hidroxi)alifáticos]
	Monómero(s) constituinte(s)
AA	Ácido hidroxiacético
AB	Ácido 2-hidroxiopropiónico
AC	Ácido 2-hidroxi-2-metil-3-butenóico,
AD	Ácido 2-hidroxi-butírico
AE	2-Hidroxi-6-caprolactona
AF	2-Hidroxi-propanoato de etilo
AG	2-Hidroxi(2-metil)-3-butenato de metilo
AH	Ácido hidroxiacético, Ácido 3-hidroxi-i-pentanóico
AI	Ácido 2-hidroxi-3-metoxi-isobutírico
AJ	2-Hidroxi-4-butirolactona, Ácido 2-hidroxiopropiónico, Ácido 2-hidroxi-4-pentenóico

Tabela B [Compostos de organozircónio(4)]

Designação do material	Compostos de organozircónio(4)
BA	Tetraquis-octanolato de zircónio(4), aducto com 2 moles de (bis-tridecil)fosfito
BB	Tetraquis-i-decanolato de zircónio(4), aducto com 2 moles de (tris-lauril)fosfito
BC	Bis i-pentadecanoato de oxozircónio(4)
BD	2-Propanolato de zircónio(4), tris(bis-butil)fosfato-O
BE	Neodecanolato de zircónio(4), tris(fenil)sulfonato-O
BF	t-Butanolato de zircónio(4), tris(etil, benzil)fosfito
BG	Bis-iso-hexanolato de zircónio(4), ciclo(bis-alil)difosfato-O,O
BH	Etilenodiolato de zircónio(4), ciclo(bis-alil)difosfato-O,O
BI	1,3-Propilenodiolato de zircónio(4), linolenato, miristato
BJ	Bis-1,4-buten-2-diolato de zircónio(4), aducto com 1 mole de tris(bis-oleil)fosfito

Tabela C [(Met)acrilatos multifuncionais]

Designação do material	(Met)acrilatos multifuncionais
CA	Tris-acrilato de tris-metilolpropano
CB	Trimetacrilato de pentaeritritol
CC	Tetraquis-acrilato de sorbitol
CD	Tetraquis-(acrilato, metacrilato) de 1,2-propilenoglicol
CE	Éster bis-2-metacrilatoetílico de ácido tereftálico
CF	Dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (3)
CG	Polibutadieno terminado em acrilato (12)
CH	Bis-acrilato, bis-éter alílico de bis-trimetilol-propano
CI	Bis-metacrilato de zinco
CJ	60% de tris-acrilato de óleo de rícino, 40% de bis-metacrilato de 1,4-ciclo-hexano

Tabela D [Aceleradores]

Designação do material	Sal de peroxiácido	Incorporado na tinta (I) ou Solução de fonte (F)	Processo de activação preferido
DA	Peroxidifosfato de sódio	I ou F	água
DB	Perborato de sódio	I ou F	água
DC	Persulfato de sódio	I ou F	água, térmico
DD	Peroxidisulfato de sódio	I ou F	térmico
DE	Perftalato de cálcio	I	térmico, ou rad.
DF	Percarbonato de alumínio	I	água, térmico
DG	Per-henato de potássio	I	térmico, radiação
DH	Hidroperóxido de t-butilo	F	nenhum requerido
DI	Per-t-butóxido de magnésio	I	água, térmico
DJ	Peracetato de sódio	I ou F	água, térmico

Exemplo 1

Processo para preparação de soluções de ácido poli-(hidroxi)alifático-ácido gordo.

Um vaso reaccional revestido a vidro pyrex com atmosfera de azoto, equipado com uma camisa externa de aquecimento-

arrefecimento, um dispersor de alta velocidade e portas de entrada e saída apropriadas, foi carregado com 150 kg de ácido gordo de óleo de semente de colza e 75 g de 1,2,3-tris-metoxibenzeno. A carga foi aquecida e mantida, sob azoto, a 140°C durante 3,5 horas, período durante o qual 50 kg de poli(6)caprolactona (Mw 2700, Mn 1290) (polímero de Dow Chemical Corp. Tone) foram incrementalmente adicionados e dissolvidos. Sob corte elevado. Arrefeceu-se a solução bege resultante a temperatura ambiente e descarregou-se. Rendeu uma solução líqüida de baixa viscosidade ou escoamento livre (25% em peso) de ácido poli-6-hidroxicapróico. Designação de produto 1A.

Similarmente preparadas com rendimentos quantitativos próximos foram uma solução a 32% de ácido poliláctico (material Dow) em ácido gordo de óleo de oiticica (1B), e uma solução a 11% de ácido poliglicólico (Dupont) em ácido gordo de óleo de tung (1C).

Exemplo 2

Processo para a preparação de soluções de ácido poli-(hidroxi)alifático-ácido gordo.

Um vaso reaccional revestido a vidro pyrex sob atmosfera de azoto, equipado com uma camisa externa de aquecimento-arrefecimento, um dispersor de alta velocidade, coluna de destilação, receptor de destilado e portas de entrada e saída apropriadas, foi carregado com 150 kg de ácido gordo de óleo de feijão de soja, 325 g de pentóxido de antimónio e 75 g de 1,2,3-tris-metoxibenzeno. A carga foi aquecida e mantida, sob azoto, a 160°C durante 3,5 horas, período durante o qual 30 kg de 4-butirolactona, e 15 kg cada de ácido 2-hidroxi-propiónico e ácido 4-hidroxi-2-pentenóico foram pré-misturados e adicionados continuamente. Após completar a adição de materiais (observou-se água continuamente a destilar), a temperatura reaccional foi elevada a 200°C e mantida a essa temperatura para vácuo @25 mm Hg durante duas horas. O produto foi recuperado como uma solução castanha clara de baixa viscosidade após arrefecimento a 70°C antes da descarga. Sob corte elevado. A resultante solução bege foi arrefecida a temperatura ambiente e descarregada. O rendimento em produto

foi de 97,7% em peso, como uma solução líquida de baixa viscosidade e escoamento livre (nominalmente 28,6% em peso de terpolímero em ácido gordo de óleo de soja). O rendimento de água destilada [$>99\%$ em ensaio de cromatografia gasosa (GC)] foi de 2,16%, 98,9% do teórico. Designação de produto 2A.

Foram similarmente preparados sob condições comparáveis, utilizando os reagentes indicados, uma variedade de análogos de soluções de polímero poli(hidroxi)carboxílico em ácidos gordos insaturados. Ver Tabela 2.

Tabela 2

Designação de produto	Entrada de matéria-prima/kg	Rendimento em destilado, kg /% do teórico	Rendimento em solução de polímero, % em peso do teórico
2B	ácido gordo de óleo de cártamo/130; AD/70; octoato estanoso 0,10	<0,03 água/ *1	99,9
2C	ácido gordo de óleo de noz/ 140; AF/98,3; titanato de tetraisooctilo/0,20	38,1/ *2	100,1
2D	ácido gordo de óleo de tung/ 150; AI/57,75;	7,72/99,5 *3	100,0
2F	ácido gordo de óleo de oiticica/175; AE/15; 88% Abaq./28,4; ácido metano-sulfónico 0,25	8,37/ 99,4 *3	99,7
2G	ácido gordo de óleo de linhaça/85; ácido gordo de óleo de cânhamo *4/85, AD/30, cloreto estanoso 0,40	<0,04 água/ *1	99,8
*Notas: 1) Rendimento em água (ensaio GC $>99\%$) - presente nas matérias-primas iniciais 2) Etanol (GC 98,2%), água 0,35% - presente nas matérias-primas iniciais 3) (Ensaio GC $>99\%$ água). 4) Alcalóides esgotados por extracção de álcool metílico 75% aq., antes de hidrólise			

Exemplo 3

Processos para a preparação dos veículos de tinta litográfica de secagem rápida, demonstrando os seus benefícios *versus* tecnologia convencional, *i.e.* brilho, resistência ao desgaste e velocidades de fixação e secagem melhorados.

Um tanque de mistura de 200 galões com camisa de água em

aço inox 316, equipado com um agitador de baixa velocidade de 10 cavalos foi aquecido, misturado e mantido a 50-65°C durante a adição sequencial de 1A, 80 lb.; Ultrex 100, 240 lb., Ultrex 110 562 lb. [as resinas Ultrex (alquido de alumínio de soja gelificado) foram fornecidas por Lawter Div. Of Eastman Chemical Co.); BA 18 lb, e estearato de alumínio 4,5 lb. A solução resultante (3A) foi avaliada quanto à utilidade como verniz de sobre-impressão. Uma porção deste verniz foi convertida numa tinta litográfica pela dispersão de 16% em peso de um pigmento azul de ftalocianina (Ciba Irgalite blue LGE). Tanto a tinta como o verniz foram avaliados versus formulações de controlo em que o 1A, e BA foram substituídos por proporções equivalentes de óleo de tinta Magie 300 a 300°F (Mobil Oil) e naftenato de cobalto a 6% respectivamente, produzindo tintas e vernizes tendo cada leituras de aderência a 400 rpm de 6,8, tanto para as tintas de teste e de controlo, e 5,5 e 5,7, para os vernizes de controlo e de teste, respectivamente.

Cinco mil folhas de cada conjunto de tintas e vernizes de sobre-impressão foram impressas (cobertura total), tanto independentemente como sequencialmente, numa máquina de impressão Komori de alimentação de folhas a duas cores, @ 9500 impressões/h usando 60 lb de papel revestido (International Paper Co.), e empilhado em pilhas simples mantidas @ 23-23°C. A avaliação das impressões resultantes mostrou que a tinta derivada da prática do presente invento secou 32% mais depressa e era 7% mais brilhante que a sua contrapartida convencional (por tempo de secagem 5 h 42 min vs. 8 h 23 min; brilho 93,5% vs. 87,0%). O verniz de sobre-impressão do presente invento secou 46% mais depressa (7 h 19 min vs. 13 h 34 min) e secou com um brilho 3% mais elevado que a sua alternativa baseada em solvente (95,2 vs. 92,3%). A secagem da impressão de combinação de tinta e verniz de sobre-impressão requereu 8 h 34 min vs. 14 h 52 min para o sistema de controlo, com poupança de tempo de 59%.

Além disso, as impressões preparadas a partir quer da tinta quer do verniz produzidas via ensinamentos do presente invento puderam ser empilhadas a alturas de +5000 folhas, sem manchagem, mas a tinta e o verniz convencionais (independentemente ou como um compósito) necessitaram de pó

de impressão a níveis de empilhamento acima de 2730 folhas, mesmo após aplicação de elevadas doses de pó de impressão; ao passo que produtos de tinta do presente invento, individualmente, requerem a utilização de pequenas quantidades de pó de impressão. Contudo, as impressões compósitas produzidas por aplicação tanto de tinta como de verniz do presente invento requereram pouca aplicação de pó de impressão para eliminar a manchagem a níveis de empilhamento acima de 4200 folhas. A melhoria do brilho para tinta azul envernizada com sobre-impressão foi de 3,5% vs. sistema de controlo (94,4 vs. 91,7).

Foi conseguida uma melhoria adicional vs. formulação de controlo por aquecimento do produto 3A durante um período @ temperatura de cerca de 100 a cerca de 170°C sob azoto, e arrefecimento até temperatura ambiente antes da evacuação. 3AH (para tempos de secagem para a tinta derivada, verniz e combinação tinta-verniz reduzidos a 5 h 16 min; 6 h 11 min. e 6 h 42 min, respectivamente, sob aquecimento do verniz/veículo de tinta @ 130+/-10°C durante duas horas antes da utilização). Um tratamento similar das formulações de controlo não produziu melhorias mensuráveis. Similarmente produzidos e avaliados foram uma série de produtos análogos utilizando uma variedade de componentes de tinta, pigmento, verniz e veículo e condições de tratamento térmico do veículo. As formulações resultantes estão compiladas na Tabela 3A. Estas tintas e vernizes foram impressas numa máquina Man Roland 700 de quatro cores, utilizando solução de fonte Unigraphics 500 opcionalmente modificada como indicado, diluída a uma condutividade de 1800-2500 Siemens com água desionizada. Os resultados destas investigações são fornecidos na Tabela 3B.

Tabela 3A

Identificação do material	Formulação/% em peso	Hist. térm. do Verniz / hr/°C
3BV	verniz tung-linhaça ¹ /28,8; verniz de soja gelificada ² /52,8; 2C/7,2; BC/4,2; cera PE ⁵ /0,6 PTFE ⁶ /2,4.	60-70/1,5
3BH V	verniz tung-linhaça ¹ /28,8; verniz de soja gelificada ² /52,8; 2C/7,2; BC/4,2; cera PE ⁵ /0,6 PTFE ⁶ /2,4.	60-70/1,5 +150-160/2
Tinta 3B	verniz tung-linhaça ¹ /24; verniz de soja gelificada ² /44; negro-de-fumo ³ /18; Alkali Blue ⁴ /2; 2C/6; BC/3,5; cera PE ⁵ /0,5 PTFE ⁶ /2.	60-70/1,5

Identificação do material	Formulação/% em peso	Hist. térm. do Verniz / hr/°C
Tinta 3BH	verniz tung-linhaça ¹ /24; verniz de soja gelificada ² /44; negro-de-fumo ³ /18; Alkali Blue ⁴ /2; 2C/6; BC/3,5; cera PE ⁵ /0,5; PTFE ⁶ /2.	60-70/1,5 + 150-160/2
3BH1	verniz tung-linhaça ¹ /24; verniz de soja gelificada ² /40; negro-de-fumo ³ /18; Alkali Blue ⁴ /2; 2C/6; BC/3,5; cera PE ⁵ /0,5; PTFE ⁶ /2; CC ⁷ /4.	60-70/1,5 + 150-160/2
Verniz de controlo 3B	verniz tung-linhaça ¹ /28,8; verniz de soja gelificada ² /52,8; óleo Magie 300 ⁸ /9,0; octoato de Mn 12 ⁹ /2,4; cera PE/0,6; PTFE ⁶ /2,4.	60-70/1,5
Tinta de controlo 3B	verniz tung-linhaça ¹ /24; verniz de soja gelificada ² /44; negro-de-fumo ³ /18; Alkali Blue ⁴ /2; óleo Magie 300 ⁸ /7,5; octoato de Mn 12 ⁹ /2; cera PE/0,5; PTFE ⁶ /2.	60-70/1,5
Tinta de controlo 3BH	verniz tung-linhaça ¹ /30; verniz de soja gelificada ² /44; negro-de-fumo ³ /18; Alkali Blue ⁴ /2; óleo Magie 300 ⁸ /7,5; octoato de Mn 12 ⁹ / PTFE ⁶ /2.	60-70/1,5
Verniz 3C	Verniz de poliamida ¹⁰ /46; verniz poliéster-óleo ¹¹ /40; 2G/11; BH/3.	40-45/2,5
Tinta 3C	Verniz de poliamida ¹⁰ /40; verniz poliéster-óleo ¹¹ /32; pigmento amarelo ¹² /14; 2G/11; BH/3.	40-45/2,5
Tinta 3C1	Verniz de poliamida ¹⁰ /40; verniz poliéster-óleo ¹¹ /30; pigmento amarelo ¹² /14; 2G/11; BH/3; CE ⁷ /2.	40-45/2,5
Tinta 3C2	Verniz de poliamida ¹⁰ /40; verniz poliéster-óleo ¹¹ /30; pigmento amarelo ¹² /14; 2G/11; BH/3; CH ⁷ /2.	40-45/2,5
3CH	Verniz de poliamida ¹⁰ /40; verniz poliéster-óleo ¹¹ /32; pigmento amarelo ¹² /14; 2G/11; BH/3.	40-45/2,5 + 110-120/6
3CH1	Verniz de poliamida ¹⁰ /40; verniz poliéster-óleo ¹¹ /30; pigmento amarelo ¹² /14; 2G/11; BH/3; CE ⁷ /2.	40-45/2,5 + 110-120/6
3CH2	Verniz de poliamida ¹⁰ /40; verniz poliéster-óleo ¹¹ /30; pigmento amarelo ¹² /14; 2G/11; BH/3; CH ⁷ /2.	40-45/2,5 + 110-120/6
Verniz de controlo 3C	Verniz de poliamida ¹⁰ /46; verniz poliéster-óleo ¹¹ /40; tetradecanol/7,5; octoato de zircónio 12 ⁹ /3.	40-45/2,5
Verniz de controlo 3CH	Verniz de poliamida ¹⁰ /46; verniz poliéster-óleo ¹¹ /40; tetradecanol/7,5; octoato de zircónio 12 ⁹ /3.	40-45/2,5 + 110-120/6
Tinta de controlo 3C	Verniz de poliamida ¹⁰ /40; verniz poliéster-óleo ¹¹ /32; pigmento amarelo ¹² /14; tetradecanol /7,5; octoato de zircónio 12 ⁹ /3.	40-45/2,5
Tinta de controlo 3CH	Verniz de poliamida ¹⁰ /40; verniz poliéster-óleo ¹¹ /32; pigmento amarelo ¹² /14; tetradecanol/7,5; octoato de zircónio 12 ⁹ /3.	40-45/2,5 + 110-120/6

Notas: 1) Lawter-3020; 2) Lawter-Gellusoy; 3) Cabot 400R; 4) BASF; 5) Honeywell AC 540A; 6) Shamrock SST-4; 7) Todos os acrilatos e metacrilatos empregues foram obtidos em Sartomer Corp. 8) Pennzoil Corp.; 9) OMG corp.; 10) Lawter-Nypol 7; 11) Lawter Terlon 1; 12) Ciba Yellow 12; 13) Mistura de Lawter-Geltung 3/60% - Geltung 7/40%; 14) Lenape Corp 5500.

Tabela 3B

Designação do material	Velocidade ajustada ao limite da máquina K Impressões/hora	Tempo de secagem da tinta até seca ao toque, horas	Brilho da película % @ 60°	Passagens até falha da película ¹
3BV	12,2	17,6	94,7	>800
3BHV	12,2	14,1	94,2	>800
3B	12,8	16,4	95,1	>800
3BH	12,5	11,3	96,2	>800
3BH1	13,0	9,9	95,7	>800
Verniz de controlo 3B	9,7	28,4	90,8	490
Tinta de controlo 3B	9,9	22,1	89,6	470
Tinta de controlo 3BH	9,8	21,7	89,9	505
Verniz 3C	11,9	15,8	94,7	>800
Tinta 3C	12,3	12,2	94,9	>800
Tinta 3C1	12,5	10,2	96,1	>800
Tinta 3C2	12,7	10,7	95,7	>800
Tinta 3CH	13,1	9,7	96,0	>800
Tinta 3CH1	13,1	9,4	94,4	>800
Tinta 3CH2	13,3	9,8	95,1	>800
Verniz de controlo 3C	9,4	22,1	91,7	540
Verniz de controlo 3CH	9,8	21,8	90,0	565
Tinta de controlo 3C	10,2	19,6	90,9	485
Tinta de controlo 3CH	10,1	19,9	92,1	460

Notas: 1) Teste de abrasão Sutherland após 72 hr. de cura a temperatura ambiente.

Similarmente produzidos e avaliados foram uma série de produtos análogos utilizando uma variedade de componentes de tinta, pigmento, verniz e veículo e condições de tratamento térmico do veículo. As formulações resultantes estão compiladas na Tabela 3A. Estas tintas e vernizes foram impressos numa máquina Man Roland 700 de quatro cores, usando solução de fonte Unigraph 500. Opcionalmente modificada como indicado, diluída a uma condutividade de 1800-2500 Siemens com água desionizada. Os resultados destas investigações são proporcionadas na Tabela 3B.

Exemplo 4

Utilidade de sais inorgânicos de peroxiácidos e (hidro)-peróxidos orgânicos como aceleradores para cura de tintas do

presente invento, ao aumentar o ajuste limitado à velocidade da máquina, e velocidade de secagem das tintas do presente invento quando comparado com a resposta das contrapartidas da arte.

Tintas seleccionadas e formuladas como definido na Tabela 3A foram impressas utilizando a mesma máquina e condições empregues no Exemplo 3, excepto que a tinta ou solução de fonte empregues foram modificadas pela adição dos ppm de um acelerador indicados como especificado. Os resultados desta avaliação são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4

Designação do material	Acelerador/ ppm em I/F	Velocidade ajustada ao limite da máquina K Impressões/hora	Passagens até falha da película 24 Hr	Passagens até falha da película 72 Hr
3BV	nenhum	12,2	570	>800
3BV	DA/ 5000/F	>14*	>800	>800
3BV	DI/ 250/F	>14*	>800	>800
3BHV	nenhum	12,2	685	>800
3BHV	DD/ 100/I	>14*	780	>800
3BHV	DJ/ 50/F	>14*	750	>800
3B	nenhum	12,8	565	>800
3B	DF/ 30/I	13,9	710	>800
3B	DF/ 100/I	>14*	>800	>800
3BH	nenhum	12,5	605	>800
3BH	DH/ 40/F	13,6	670	>800
3BH	DH/ 100/F	>14*	720	>800
3BH	DH/ 1000/F	>14*	750	>800
Verniz controlo 3B	nenhum	9,7	<100	490
"	DH/1000/F	10,2	195	515
"	DI/100/F	10,4	190	525
Tinta controlo 3B	nenhum	9,9	110	470
"	DF/ 1000/I	10,3	165	505
"	DH/ 1000/F	10,1	205	490
Tinta controlo 3BH		9,8	<100	505
"		10,0	155	590
Verniz 3C		11,9	390	>800
Verniz 3C	DA/ 100/I	12,9	610	>800
Verniz 3C	DA/ 100/F	13,1	635	>800
Verniz 3C	DB/ 200/F	13,0	430	>800
Verniz controlo 3C	nenhum	9,4	145	565
"	DG/ 500/I	10,4	230	605
"	DG/ 500/F	10,3	250	590
Tinta controlo 3C	nenhum	10,2	165	485
"	DC/ 1000/F	10,4	310	540

Designação do material	Acelerador/ ppm em I/F	Velocidade ajustada ao limite da máquina K Impressões/hora	Passagens até falha da película 24 Hr	Passagens até falha da película 72 Hr
"	DC/ 1000/I	10,5	300	525
"	DH/ 100/F	10,7	290	505
"	DH/ 5000/F	10,9	305	515
"	DJ/ 1000/F	11,1	290	540
"	DJ/ 1000/I	11,0	265	540

Os compostos deste invento (incluindo como utilizados nestas composições) podem conter um ou mais centros assimétricos e portanto ocorrer como racematos e misturas racémicas, enantiómeros simples, diastereómeros individuais e misturas diastereoméricas. Isómeros E-, Z- e ligações duplas *cis-trans* são também contemplados. Todas essas formas isoméricas destes compostos são expressamente incluídas no presente invento. Os compostos deste invento podem também estar representados em múltiplas formas tautoméricas, e em tais casos o invento inclui expressamente todas as formas tautoméricas dos compostos aqui descritos. Todas essas formas isoméricas de tais compostos estão expressamente incluídas no presente invento. Todas as formas cristalinas dos compostos aqui descritos são expressamente incluídas no presente invento.

Excepto se definido de outra maneira, todos os termos técnicos e científicos aqui utilizados têm o mesmo significado entendido em comum por qualquer pessoa competente na matéria a que se refere este invento. Embora processos e materiais similares ou equivalentes aos aqui descritos possam ser utilizados na prática ou ensaio do presente invento, são descritos processos e materiais adequados. Em caso de conflito, o presente fascículo, incluindo definições, será o controlo. Além disso, os materiais, processos e exemplos são apenas ilustrativos e não se pretende que sejam limitantes.

Todas as referências aqui citadas, na forma impressa, ou electrónica ou em meios de armazenamento informático ou sob outra forma, são expressamente incorporadas por referência na sua totalidade, incluindo mas sem estar limitado a resumos, artigos, revistas, publicações, textos, tratados, sítios da internet, bases de dados, patentes e publicações de patentes.

Foi descrito um número de concretizações do invento. No entanto, será entendido que podem ser realizadas diversas modificações sem afastamento do espírito e âmbito do invento. Em conformidade, outras concretizações estão dentro do âmbito das reivindicações seguintes.

Lisboa,

REIVINDICAÇÕES

1. Composição que compreende soluções de ácido gordo insaturado de um ou mais ácidos poli-alfa(hidroxi)alifáticos, e/ou seu(s) produto(s) de interação e menos de 10% em peso de um ou mais ésteres de (met)acrilato multifuncionais, éteres vinílicos, ou suas combinações.

2. Composição de acordo com a reivindicação 1, que compreende adicionalmente 0,4 a 4% em peso de um ou mais compostos de zircónio(4) orgânicos.

3. Composição de acordo com a reivindicação 1, que compreende adicionalmente um ou mais sais inorgânicos de perácidos.

4. Composição de acordo com a reivindicação 1, que compreende adicionalmente 0,4 a 4% em peso de um ou mais compostos de zircónio(4) orgânicos, e um ou mais sais inorgânicos de perácidos.

5. Composição de acordo com a reivindicação 1, que compreende 2 a 15% em peso de soluções de ácido gordo derivadas de óleo de secagem de 10-35% em peso de ácido(s) poli-alfa(hidroxi)alifático(s), e/ou seu(s) produto(s) de interação, 0,4 a 4% em peso de um ou mais compostos de zircónio(4) orgânicos, 1 a 7% em peso de um ou mais ésteres de (met)acrilato multifuncionais, éteres vinílicos, ou suas combinações, e proporções catalíticas de um ou mais sais inorgânicos de perácidos.

6. Composição de acordo com a reivindicação 1, que compreende adicionalmente proporções catalíticas de (hidro)peróxidos orgânicos.

7. Processo de impressão que compreende a utilização de uma tinta que compreende a composição de acordo com a reivindicação 1.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, em que a impressão compreende a aplicação de uma tinta a uma máquina de impressão.

9. Processo de acordo com a reivindicação 7, em que a impressão é impressão litográfica.

10. Processo de acordo com a reivindicação 7, em que a impressão compreende impressão sobre papel.

11. Processo de impressão que compreende a utilização de um veículo de tinta ou verniz que compreende a composição de acordo com a reivindicação 1.

12. Processo de acordo com a reivindicação 11, em que o veículo de tinta ou verniz é misturado com uma solução de fonte.

13. Tinta de impressão ou verniz de tinta de impressão que compreende a composição de acordo com a reivindicação 1 e um ou mais compostos de zircônio(4) orgânicos.

14. Tinta de impressão ou verniz de tinta de impressão de acordo com a reivindicação 13, em que os compostos de zircônio(4) orgânicos compreendem 0,4 a 4% em peso da solução total.

15. Processo de impressão que compreende a mistura da tinta de impressão ou verniz de tinta de impressão de acordo com a reivindicação 13 com uma solução de fonte.

16. Processo de acordo com a reivindicação 15, em que o veículo de tinta ou verniz compreende 2 a 15% em peso de soluções de ácido gordo derivadas de óleo de secagem de 10-35% em peso de ácido(s) poli-alfa(hidroxi)alifático(s).

17. Processo de acordo com a reivindicação 16, em que o veículo de tinta ou verniz compreende adicionalmente 1 a 7% em peso de um ou mais (met)acrilatos multifuncionais, e/ou ésteres vinílicos.

18. Processo de acordo com a reivindicação 16, em que a solução de fonte compreende adicionalmente (hidro)peróxidos orgânicos ou um sal inorgânico de um perácido.

19. Processo de acordo com a reivindicação 15, em que o

veículo de tinta ou verniz compreende sólidos, alquidos, poliésteres ou poliamidas.

20. Composição de acordo com a reivindicação 1, que compreende adicionalmente um ou mais componentes adicionais de veículo de tinta ou verniz.

21. Composição de acordo com a reivindicação 20, em que os componentes adicionais de veículo de tinta ou verniz são sólidos, alquidos, poliésteres ou poliamidas.

22. Composição de acordo com a reivindicação 2, em que o composto de organozircónio é qualquer um de:

tetraquis-octanolato de zircónio(4), aducto com 2 moles de (bis-tridecil)fosfito;
tetraquis-i-decanolato de zircónio(4), aducto com 2 moles de (tris-lauril)fosfito;
bis-i-pentadecanoato de oxo-zircónio(4);
2-propanolato de zircónio(4), tris(bis-butil)fosfato-O;
neodecanolato de zircónio(4), tris(fenil)sulfonato-O;
t-butanolato de zircónio(4), tris(etil, benzil)fosfito;
bis-iso-hexanolato de zircónio(4), ciclo(bis-alil)difosfato-O,0;
etilenodiolato de zircónio(4), ciclo(bis-alil)difosfato-O,0;
1,3-propilenodiolato de zircónio(4), linolenato, miristato; ou bis-1,4-buteno-2-diolato de zircónio(4), aducto com 1 mole de tris(bis-oleil)fosfito.

23. Solução de fonte de acordo com a reivindicação 13, em que o composto de organozircónio é qualquer um de:

tetraquis-octanolato de zircónio(4), aducto com 2 moles de (bis-tridecil)fosfito;
tetraquis-i-decanolato de zircónio(4), aducto com 2 moles de (tris-lauril)fosfito;
bis-i-pentadecanoato de oxo-zircónio(4);
2-propanolato de zircónio(4), tris(bis-butil)fosfato-O;
neodecanolato de zircónio(4), tris(fenil)sulfonato-O;
t-butanolato de zircónio(4), tris(etil, benzil)fosfito;
bis-iso-hexanolato de zircónio(4), ciclo(bis-alil)difosfato-O,0;

etilenodiolato de zircónio(4), ciclo(bis-alil)difosfato-0,0;
1,3-propilenodiolato de zircónio(4), linolenato, miristato; ou
bis-1,4-buten-2-diolato de zircónio(4), aducto com 1 mole de
tris(bis-oleil)fosfito.

24. Processo de acordo com a reivindicação 7, em que o
composto de organozircónio é qualquer um de:

tetraquis-octanolato de zircónio(4), aducto com 2 moles de
(bis-tridecil)fosfito;
tetraquis-i-decanolato de zircónio(4), aducto com 2 moles de
(tris-lauril)fosfito;
bis-i-pentadecanoato de oxo-zircónio(4);
2-propanolato de zircónio(4), tris(bis-butil)fosfato-0;
neodecanolato de zircónio(4), tris(fenil)sulfonato-0;
t-butanolato de zircónio(4), tris(etil, benzil)fosfito;
bis-iso-hexanolato de zircónio(4), ciclo(bis-alil)difosfato-
0,0;
etilenodiolato de zircónio(4), ciclo(bis-alil)difosfato-0,0;
1,3-propilenodiolato de zircónio(4), linolenato, miristato; ou
bis-1,4-buten-2-diolato de zircónio(4), aducto com 1 mole de
tris(bis-oleil)fosfito.

25. Processo de acordo com a reivindicação 15, em que o
composto de organozircónio é qualquer um de:

tetraquis-octanolato de zircónio(4), aducto com 2 moles de
(bis-tridecil)fosfito;
tetraquis-i-decanolato de zircónio(4), aducto com 2 moles de
(tris-lauril)fosfito;
bis-i-pentadecanoato de oxo-zircónio(4);
2-propanolato de zircónio(4), tris(bis-butil)fosfato-0;
neodecanolato de zircónio(4), tris(fenil)sulfonato-0;
t-butanolato de zircónio(4), tris(etil, benzil)fosfito;
bis-iso-hexanolato de zircónio(4), ciclo(bis-alil)difosfato-
0,0;
etilenodiolato de zircónio(4), ciclo(bis-alil)difosfato-0,0;
1,3-propilenodiolato de zircónio(4), linolenato, miristato; ou
bis-1,4-buten-2-diolato de zircónio(4), aducto com 1 mole de
tris(bis-oleil)fosfito.

26. Composição de acordo com a reivindicação 1, em que

o(s) ácido(s) poli-alfa(hidroxi)alifático(s) é(são) qualquer um de:

ácido hidroxiacético;
ácido 2-hidroxiopropiónico;
ácido 2-hidroxi-2-metil-3-butenóico;
ácido 2-hidroxi-butírico;
2-hidroxi-6-caprolactona;
2-hidroxi-propanoato de etilo;
2-hidroxi-(2-metil)-3-butenato de metilo;
ácido hidroxiacético, ácido 3-hidroxi-i-pentanóico;
ácido 2-hidroxi-3-metoxi-isobutírico; ou
2-hidroxi-4-butirolactona, ácido 2-hidroxiopropiónico, ácido 2-hidroxi-4-pentenóico.

27. Composição de acordo com a reivindicação 1, em que o éster de (met)acrilato multifuncional é qualquer um de:

tris-acrilato de tris-metilolpropano;
trimetacrilato de pentaeritritol;
tetraquis-acrilato de sorbitol;
tetraquis-(acrilato, metacrilato) de 1,2-propilenoglicol;
éster bis-2-metacrilatoetílico de ácido tereftálico;
dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (3);
polibutadieno terminado em acrilato (12);
bis-acrilato, bis-éter alílico de bis-trimetilol-propano;
bis-metacrilato de zinco; ou
60% de tris-acrilato de óleo de rícino, 40% de bis-metacrilato de 1,4-ciclo-hexano.

28. Composição produzida pelo processo de combinação de 2 a 15% em peso de soluções de ácido gordo derivadas de óleo de secagem de 10-35% em peso de ácido(s) poli-alfa(hidroxi)-alifático(s), 0,4 a 4% em peso de um ou mais compostos de zircónio(4) orgânicos, 1 a 7% em peso de um ou mais ésteres de (met)acrilato multifuncionais, e proporções catalíticas de um ou mais sais inorgânicos de perácidos.

29. Composição de acordo com a reivindicação 27, que compreende adicionalmente combinação com água.

Lisboa,