



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e Comércio Exterior
Instituto Nacional de Propriedade Industrial

(21) PI0708205-3 A2



* B R P I 0 7 0 8 2 0 5 A 2 *

(22) Data de Depósito: 23/02/2007
(43) Data da Publicação: 17/05/2011
(RPI 2106)

(51) Int.Cl.:

C08G 18/62
C08G 18/67
C08F 290/06
B41M 1/12
B29C 51/00

(54) Título: MÉTODO PARA FORMAÇÃO DE UM ARTIGO CONTENDO UMA SUPERFÍCIE DECORATIVA

(30) Prioridade Unionista: 23/02/2006 GB 0603596.8

(73) Titular(es): 3M Innovative Properties Company

(72) Inventor(es): Carlo A. Muller

(74) Procurador(es): Nellie Anne Daniel-shores

(86) Pedido Internacional: PCT US2007004763 de 23/02/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007100681de 07/09/2007

(57) Resumo: MÉTODO PARA FORMAÇÃO DE UM ARTIGO CONTENDO UMA SUPERFÍCIE DECORATIVA A invenção refere-se a um método para formação de um artigo contendo uma superfície decorativa que compreende: a) impressão serigráfica de uma composição de tinta que compreende uma composição curável em pelo menos uma superfície principal de uma folha polimérica termoformável; b) cura da dita composição curável para se obter uma folha estampada tendo pelo menos uma superfície principal com a tinta que compreende a composição curada; e c) termoformação da folha impressa para se obter um artigo decorado, sendo que a composição curável compreende um poliisocianato e um componente que compreende grupos reativos de isocianato, e sendo que a dita composição de tinta contém um solvente ou mescla de solventes em que a dita composição curável é solúvel ou miscível.



PI0708205-3

"MÉTODO PARA FORMAÇÃO DE UM ARTIGO CONTENDO UMA SUPERFÍCIE DECORATIVA"

CAMPO DE INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a um método para formação de um artigo contendo
5 uma superfície decorativa usando-se termoformação.

O método da presente invenção pode ser aplicado em diversas atividades industriais envolvendo artigos contendo uma superfície decorativa. O método é particularmente, mas não exclusivamente, adequado para aplicação na indústria automotiva, incluindo artigos para todos os tipos de veículos, isto é, carros, motocicletas, caminhões, sendo que artigos decorados tridimensionais externos são desejados. Artigos decorativos que podem ser produzidos através do método, podem ser usados em aplicações internas bem como em aplicações externas onde o artigo decorado é exposto à variação de condições climáticas, por exemplo, temperatura, luz do sol, umidade, etc.

ANTECEDENTES

15 Métodos para formação de artigos contendo superfícies decorativas já foram descritas no passado. Ao longo dos últimos anos, uma nova técnica de decoração conhecida como decoração feita no molde (IMD) tem ganho aceitação e uso na indústria de modelagem e resolve vários dos problemas associados a técnicas anteriores. Vide as Patentes Americanas N° 4.059.471; 4.650.533; 4.356.230 e 4.202.663. IMD combina o processo para
20 formação de um artigo para modelagem por injeção com decoração do artigo. Nesse método, uma lâmina de veículo de plástico, com uma imagem impressa, é colocada na cavidade de uma ferramenta de modelagem por injeção. Resina fundida termoplástica é, então, injetada na cavidade em contato com a lâmina de veículo. Com um modelo de ferramenta adequado para modelagem por injeção, a lâmina de veículo plástica pré-impressa se torna integral ao artigo moldado ou parte do mesmo. Isto entra em contraste com o processo descrito, por exemplo, no pedido de patente européia N° 799.681, onde uma imagem é transferida para um artigo durante o processo de modelagem por injeção. O processo de modelagem aqui apresentado é uma modelagem por injeção reativa, de modo que os componentes poliméricos reativos são injetados em um molde a uma temperatura relativamente baixa. Os
25 componentes reativos são misturados por injeção e passam por uma reação, que aumenta a temperatura da mistura no molde e produz polímeros reticulados endurecidos.

30 A técnica de modelagem por injeção permite que bons resultados sejam obtidos em termos de qualidade e precisão, também no caso da decoração de artigos que tem um formato complexo. Entretanto, ela tem a desvantagem de que é muito difícil e dispendioso se
35 fazer modificações nos moldes ou qualquer personalização no processo de impressão.

Outra técnica conhecida é o assim chamado processo de termoformação, apresentado, por exemplo, no Pedido Internacional N° 2004/067.599. Ela apresenta composições flexí-

veis curáveis por radiação úteis no processo de termoformação, que inclui as etapas de: 1) impressão serigráfica de um desenho gráfico numa folha polimérica; 2) cura por UV da tinta impressa; 3) termoformação das folhas impressas; 4) prensagem da folha termoformada em um molde e aplicação de vácuo; 5) resfriamento do produto e remoção do mesmo do molde; 5 6) finalização do produto para dar a ele seu formato final desejado. O método aqui descrito têm as vantagens de permitir que a tinta mostre boa adesão à folha polimérica, impedir que estampas empilhadas uma sobre a outra grudem entre si, dar à tinta uma excelente flexibilidade e permitir sucessivas intervenções para modificação estética no processo de impressão. Entretanto, a superfície decorada obtida do produto final pelo método aqui descrito tem a des- 10 vantagem de apresentar rachaduras indesejadas na folha impressa à tinta, o que diminui esteticamente sua aparência em relação a artigos tridimensionais que incluem ângulos agudos. Adicionalmente, os artigos produzidos com o método apresentado nesse Pedido Internacional, tipicamente, não podem ser usados em aplicações exteriores e, em particular, esses artigos 15 não satisfazem exigências rigorosas que são impostas na indústria automotiva.

15 **DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO**

A presente invenção pode fornecer um método através do qual artigos decorativos tridimensionais podem ser produzidos com boa relação custo/benefício e de maneira conveniente. O presente método pode, também, permitir que artigos tridimensionais sejam formados para incluírem ângulos agudos (por exemplo, ângulos de aproximadamente 20 90 graus, ângulos menores que 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50 ou 45 graus, ou mesmo ângulos menores) sem a aparência visível (isto é, a olho nu) de rachaduras no modelo decorativo. Além disso, o presente método impede que artigos decorativos tridimensionais 25 sejam formados de modo que um modelo decorativo impresso no artigo seja substancialmente alongado (por exemplo, até uma porcentagem de alongamento de 120%, 140%, 160%, 180% ou mesmo maior), sem a aparência visível (isto é, a olho nu) de rachadura no modelo decorativo. Além disso, o presente método pode ser empregado na produção de artigos adequados ao uso em aplicações externas e é capaz de satisfazer as exigências 30 estéticas e de desempenho que são típicas da indústria automotiva.

Em um aspecto, a invenção refere-se a um método para formação de um artigo 35 contendo uma superfície decorativa que compreende:

- a) impressão serigráfica de uma composição de tinta que compreende uma composição curável em pelo menos uma superfície principal de uma folha polimérica termoforável;
- b) cura da dita composição curável para se obter uma folha estampada tendo pelo 35 menos uma superfície principal com a tinta que compreende a composição curada; e
- c) termoformação da folha impressa para se obter um artigo decorado, sendo que a composição curável compreende um poliisocianato e um componente

que comprehende grupos reativos de isocianato, e sendo que a dita composição de tinta contém um solvente ou mescla de solventes em que a dita composição curável é solúvel ou miscível.

O artigo usado no método da presente invenção pode ser qualquer artigo contendo 5 uma superfície decorativa usada na indústria de motocicletas ou indústria automotiva, em particular usado como artigos externos, como, por exemplo, coberturas ou compartimentos de retrovisores laterais ou frontais, pilares, coberturas de tanque de combustível de motocicletas, faróis dianteiros, tetos solares, suportes de janelas ou similares. O artigo também 10 pode ser usado em porções internas de, por exemplo, um veículo motorizado ou outro veículo. Tal porções internas do veículo podem incluir, por exemplo, partes dos painéis de instrumentos, travas ou bordas interiores de portas, molduras de telas de vídeo, etc.

Uma vantagem associada ao método da presente invenção é que o artigo obtido com o dito método, geralmente, não resulta em rachaduras visíveis indesejadas no desenho decorativo sobre a superfície do artigo, mesmo que o artigo decorativo tenha partes, formas 15 e/ou ângulos agudos complexos. Os artigos decorativos também mantêm boas propriedades de flexibilidade e adesão do desenho decorativo à folha polimérica. Adicionalmente, os artigos decorativos resultantes são tipicamente úteis em aplicação exterior e atendem às necessidades de aplicações automotivas.

De acordo com uma modalidade específica da presente invenção, acredita-se 20 que pode-se deixar a composição de tinta penetrar parcialmente na folha polimérica termoformável, melhorando assim a adesão da tinta impressa na folha termoformável.

Impressão serigráfica é essencialmente um processo de impressão por estêncil, que pode hoje em dia ser gerada por computador com o auxílio de vários pacotes de software. Sua habilidade de variar e controlar a espessura da tinta com precisão transformou-o 25 em um processo extremamente útil para decoração de muitos tipos diferentes de substratos plásticos.

Na impressão serigráfica, conforme apresentado, por exemplo, na patente U.S. N° 6.465.102, uma tela ou estêncil é preparado e ligado a uma fina trama de tecido que é, então, tensionada em uma armação rígida. O processo básico de impressão serigráfica envolve, por 30 exemplo, o uso de um leito plano onde, geralmente, o substrato é mantido preso por um vácuo durante a impressão.

A etapa a) da impressão serigráfica do método pode ser repetida uma ou mais vezes, conforme necessário, uma para cada cor, dependendo do número de combinações de cor desejadas a serem estampadas na superfície decorada do artigo final para se obter uma superfície 35 decorada desejada totalmente colorida. Também pode ser desejável limitar o número de vezes que a etapa a) da impressão serigráfica do método é repetida, pelo menos onde as imagens impressas se sobreponem uma sobre a outra, de modo a evitar problemas de adesão na camada

intermediária resultante de pilhas de imagem que não são muito espessas. Pode ser desejável limitar tais pilhas de imagem impressa a 5 ou 6 camadas (isto é, 5 ou 6 etapas de impressão) para o mesmo artigo decorativo.

As folhas poliméricas termoformáveis úteis para receberem tinta durante a etapa a) da impressão serigráfica, de acordo com o método da presente invenção, podem ser selecionadas a partir de materiais poliméricos termoplásticos convencionais como, por exemplo, policarbonato, poliésteres, poliacrilatos, poliestireno, tereftalato de polietileno glicol (PETG), acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), poliolefina termoplástica (TPO), polipropileno, compostos acrílicos, e misturas dos mesmos. Devido a suas propriedades mecânicas e térmicas superiores, o policarbonato é preferencial na fabricação de numerosas partes e componentes na indústria automotiva. Entretanto, qualquer outra folha polimérica termoformável adequada pode ser usada. O substrato pode ser uma estrutura de camada única ou uma estrutura de múltiplas camadas.

A composição de tinta a ser estampada na folha polimérica termoformável durante a etapa a) da impressão serigráfica, de acordo com o método da presente invenção, contém pelo menos uma composição curável e um solvente ou mescla de solventes em que a composição curável é solúvel.

A composição curável compreende um poliisocianato e um composto contendo grupos reativos de isocianato. Grupos reativos de isocianato adequados incluem grupos hidroxila e grupos amino. Em uma modalidade da invenção, o composto contendo grupos reativos de isocianato é um composto polimérico (por exemplo, um poliol polimérico). Geralmente, o composto contendo grupos reativos de isocianato compreende pelo menos dois, geralmente pelo menos três grupos reativos de isocianato. Exemplos de compostos contendo grupos reativos de isocianato incluem polióis, em particular, homo ou copolímeros acrílicos ou metacrílicos contendo grupos hidroxila contendo, por exemplo, pelo menos três grupos hidroxila. Compostos reativos de isocianato adequados adicionais incluem poliolefinas contendo grupos reativos de isocianato, poliésteres contendo grupos isocianato, poliuretanos contendo grupos reativos de isocianato etc... Em uma modalidade específica em conexão com a presente invenção, a composição curável inclui uma caprolactona ou poliol de caprolactona (isto é, policaprolactona) contendo grupos reativos de isocianato, em particular contendo dois ou três grupos hidróxi. Mais especificamente, a composição curável pode incluir um poliol de poliéster, derivado de um monômero de caprolactona, terminado por grupos hidroxila primários. O peso molecular do composto reativo de isocianato pode variar amplamente e pode estar entre 500 g/mol e 500.000 g/mol, por exemplo, entre 1.000 g/mol e 100.000 g/mol ou entre 10.000 g/mol e 80.000 g/mol. Compostos simples de baixo peso molecular também podem ser usados, como, por exemplo, alcano dióis e alcano trióis, como, por exemplo, glicerol, butano diol e similares. As propriedades da composição de tinta podem ser ajustadas através da alteração do peso molecular e/ou da funcionalidade da composição curável.

A quantidade total de compostos reativos de isocianato na composição de tinta está, tipicamente, entre 1 e 20%, em peso, com base na quantidade total de sólidos na composição de tinta. Uma quantidade típica está geralmente entre 2 e 15%, em peso, ou entre 3 e 10%, em peso. Geralmente, quanto mais alta a quantidade de compostos reativos de isocianato para a mesma razão de isocianato para compostos reativos de isocianato, menos flexível será a tinta curada resultante, embora o tipo e natureza dos compostos reativos de poliisocianato e isocianato também possam influenciar a flexibilidade resultante.

O poliisocianato usado na composição curável pode ser alifático ou aromático. Geralmente, o composto de poliisocianato é um diisocianato ou tri-isocianato. Compostos contendo isocianatos poliméricos ou oligoméricos também podem ser usados. Misturas de diferente compostos de poliisocianato também podem ser usadas. Quando uma mistura de compostos de poliisocianato é usada, a quantidade média de grupos de isocianato por molécula será maior que 2, por exemplo, pelo menos 2,2 ou pelo menos 2,5. Exemplos específicos incluem diisocianato de tolueno, tri-isocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno, difenil metano diisocianato, diisocianato de isoforona, diisocianato de hexametileno, diisocianato de xileno, entre outros. A quantidade de compostos de poliisocianato na composição curável é, tipicamente, pelo menos uma quantidade estequiométrica e, de preferência, um excesso de grupos isocianato para grupos reativos de isocianato na composição está presente. Entretanto, também é possível o uso de uma quantidade menor que uma quantidade estequiométrica.

A composição de tinta geralmente irá incluir adicionalmente uma resina sintética (geralmente não contendo um grupo reativo de isocianato) como, apenas por exemplo, resinas à base de poliéster, resinas à base de policarbonato, resinas à base de cloreto de polivinila, resinas à base de acrílico, policaprolactonas ou similares. Misturas de resinas sintéticas podem ser vantajosamente empregadas. A composição de tinta geralmente irá incluir, também, corantes ou pigmentos para se obter uma tinta com uma cor desejada.

Em um aspecto em particular da invenção, a composição de tinta pode conter pigmentos metálicos e/ou mica. Em uma modalidade específica, a composição de tinta compreende uma lactona ou composto de polilactona que pode ou não ter grupos reativos de isocianato. A lactona ou compostos de polilactona adequados ao uso, de acordo com a presente invenção, vantajosamente tem de cerca de 3 a cerca de 20 átomos de carbono. Exemplos de lactonas adequadas incluem caprolactona, t-butil caprolactona, zeta-enantolactona; delta-valerolactonas; monoalquil-delta-valerolactonas, como as monometil-, monoetyl-, e monohexil-delta-valerolactonas, e similares; monoalquil, dialquil, e trialquil-epsilon-caprolactonas como as monometil-, monoetyl-, monohexil-, dimetil-, di-n-hexil, trimetil-, trietyl-epsilon-caprolactonas, 5-nonil-oxepan-2-onas, 4,4,6- ou 4,6,6-trimetil-oxepan-2-onas e similares; 5-hidróximetil-oxepan-2-onas; beta-lactonas, por exemplo, beta-propiolactona; beta-butirolactona ou pivotalactona; gama-lactonas, como gama-butiro lactona; dilactonas,

como lactídeo; dilactídeos; glicolídeos, como tetrametil glicolídeos, e similares; dioxanonas, como 1,4-dioxan-2-ona, 1,5-dioxepan-2-ona, e similares. As lactonas podem ser os isômeros opticamente puros ou dois ou mais isômeros opticamente diferentes, ou outras misturas. Epsilon-caprolactona e seus derivados, por exemplo, metil-epsilon-caprolactona, e outras 5 lactonas anelares de sete elementos são especialmente preferenciais.

Solventes adequados ou mesclas de solvente para uso com a composição de tinta incluem aqueles selecionados a partir de cetonas, como, por exemplo, cicloexanona, isoforona, álcool de diacetona, acetofenona, diisobutil cetona; ésteres, como, por exemplo, acetato de metóxipropil, acetato de isopropóxietil, acetato de éter etílico de dietileno glicol, acetato de 10 éter butílico de etileno glicol, proprianato de etoxietil, lactato de etila, acetato de isopropóxietil, acetato de etoxipropil, succinato de dimetila, glutarato de dimetila, adipato de dimetila, acetato de butóxietil; e amidas como, por exemplo, n-metil pirrolidona. Uma mistura desses solventes também pode ser usada.

Em uma modalidade específica, o solvente usado é a cicloexanona. Em particular, 15 acredita-se que o uso de cicloexanona como um solvente e o uso do policarbonato como folha polimérica termoformável tem a vantagem de melhorar muito a penetração do material de tinta contendo a composição de tinta e do solvente em que a composição de tinta é solúvel na folha polimérica termoformável. Exemplos específicos de materiais de policarbonato que podem ser usados para formar a folha polimérica termoformável incluem, mas não se 20 limitam a: folhas de policarbonato Makrofol®, disponíveis junto à Bayer AG (Darmstadt, Alemanha). Pode ser particularmente desejável (por exemplo, para aplicações automotivas) o uso de policarbonato ou outras folhas poliméricas termoformáveis que tenham sido adaptadas para serem resistentes contra degradação causada por radiação ultravioleta (UV) como, por exemplo, Makrofol® TP244, Makrofol® 1099UV ou GE Lexan SLX. Quando a folha 25 polimérica termoformável é transparente e a tinta da imagem é impressa na parte posterior da folha polimérica, a superfície superior (isto é, oposta à tinta impressa) pode ser protegida contra UV. Proteção contra radiação UV pode melhorar significativamente a durabilidade da imagem impressa à tinta e da folha polimérica termoformável.

Os seguintes componentes podem, também, ser adicionados à composição de tinta: agentes redutores de brilho, tensoativos, estabilizantes, plastificantes, extensores, biocidas e similares.

A quantidade total de sólidos na composição de tinta pode variar amplamente, mas está geralmente entre 15%, em peso, e 60%, em peso, por exemplo entre 20%, em peso, e 45%, em peso, ou entre 22 e 40%, em peso.

35 A composição de tinta é serigrafada em um ou ambos lados principais da folha termoformável. Em uma modalidade específica, a composição de tinta é serigrafada na parte posterior da folha termoformável, isto é, do lado oposto ao lado que irá definir a su-

perfície externa do artigo decorativo. Neste caso, se a decoração envolve uma imagem, a imagem deve ser impressa ao contrário. Em uma modalidade alternativa, a composição de tinta é impressa do lado que forma a superfície externa do artigo decorativo e a imagem fica então exposta sobre a superfície do artigo decorativo. Neste caso, será geralmente vantajoso se aplicar um revestimento transparente sobre a(s) camada(s) de tinta impressa(s). Tal revestimento transparente irá servir como camada protetora (por exemplo, para fornecer resistência à abrasão) e será baseada, tipicamente, em uma composição curável, por exemplo, similar à composição curável incluída na composição de tinta. Geralmente, o revestimento transparente pode também ser aplicado através de impressão serigráfica, por exemplo como uma impressão final, depois que todas as camadas de tinta foram impressas. O revestimento transparente pode, também, ser fornecido como uma camada contínua que sobrepõe camadas impressas, bem como camadas não-impressas. De acordo com ainda outra modalidade adicional, a composição de tinta é impressa em ambos os lados da folha termoformável. Isso permite a obtenção de efeitos gráficos especiais que podem ser desejados em uma aplicação específica como, por exemplo, uma imagem ou gráfico que inclui impressão brilhante sobreposta à impressão fosca de desenhos.

A etapa de cura b), de acordo com o método da presente invenção, tipicamente envolve uma reação de reticulação do polisocianato e do composto tendo grupos reativos de isocianato. Tipicamente, a cura é ativada por calor, por exemplo, pela irradiação da folha estampada com uma luz infravermelha. Um catalisador para acelerar a cura da composição curável também pode ser usado na composição de tinta, de modo que menos energia seja necessária para ativar a reação de reticulação.

Tipicamente, a etapa de cura envolve ativação por calor a uma temperatura de até 90°C, até 120°C ou até mesmo mais, dependendo dos materiais escolhidos. Pode ser desejável que a etapa de cura envolva ativação por calor a uma temperatura de, por exemplo, cerca de 30°C a 80°C ou de 40°C a 60°C. Perfis de temperatura podem ser usados para efetuar a cura. A ativação por calor também deve, geralmente, proceder por um tempo suficiente para se obter um nível desejado de cura, de modo que uma cor subsequente possa ser impressa sem misturar cores diferentes juntas. Dependendo da composição de tinta, este tempo pode estar entre, por exemplo, 0,5 e 5 minutos. Adicionalmente, subsequente à impressão de cores diferentes, uma ativação por calor adicional pode ser empregada para curar totalmente a composição curável na(s) composição(ões) de tinta. Geralmente, esta ativação por calor adicional irá levar pelo menos 30 minutos, por exemplo, pelo menos uma hora e pode levar até várias horas. Uma cura total pode, também levar vários dias (por exemplo, 3 dias). Além disso, uma temperatura mais alta pode ser usada nessa ativação por calor e cura adicional.

Então, as folhas impressas e curadas são opcionalmente empilhadas e transportadas até outro local, para serem submetidas à etapa de termoformação c).

A etapa de termoformação c) é, geralmente, realizada através da inserção das folhas impressas à tinta em uma máquina de termoformação e, então, aquecimento das mesmas por infravermelho ou outra fonte de calor radiante para amaciar a folha polimérica, com a temperatura e o tempo da operação de aquecimento dependendo do tipo de termoformação da folha polimérica.

As folhas impressas à tinta são inseridas na máquina de termoformação e são mantidas na mesma em uma posição fixa, por exemplo, prendendo-as, de modo a formar uma etapa de termoformação uniforme.

Quando a folha está suficientemente macia, um molde pode ser prensado contra o lado estampado (ou, opcionalmente, contra o lado não estampado) da folha e, devido à flexibilidade que a folha obteve em consequência da etapa de termoformação, a folha pode envolver firmemente o formato do molde, tomando seu formato permanentemente. Em uma modalidade específica, a folha é prensada entre os componentes macho e fêmea de um molde. Vácuo é geralmente aplicado para permitir que a folha envolva melhor o molde.

Depois que a folha obteve seu formato, ar de resfriamento é convenientemente aplicado para endurecer a folha e permitir que ela chegue a uma forma sólida.

A folha termoformada é, então, removida da máquina de termoformação e é submetida à etapa de acabamento por corte, por exemplo, através de um dispositivo de corte por matriz, para dar a mesma seu formato final.

O artigo decorado acabado exibiu boa resistência à rachaduras e mantém excelente adesão à folha polimérica.

A etapa de acabamento do método da presente invenção pode incluir, também, a etapa de aplicação de um revestimento transparente sobre a superfície decorativa como uma camada protetora, conforme apresentado acima.

A invenção é ilustrada em mais detalhes em relação aos exemplos a seguir, porém sem a intenção de se limitar a invenção aos mesmos.

EXEMPLOS

30 MATERIAIS PARA A COMPOSIÇÃO DE TINTA DOS EXEMPLOS 1 E 2

D7900: Tinta base clara para se preparar a tinta colorida desejada, disponível comercialmente junto à 3M Company. A tinta base clara tem por base uma resina de PVC e uma resina acrílica, e contém uma mistura de solvente de cicloexanona, solventes aromáticos e acetato de éter butílico de etileno glicol.

P1 e P2: dispersões de pigmento disponíveis comercialmente junto à 3M Company e adequados à mistura com D7900.

Joncryl(tm) 587: poliol acrílico disponível comercialmente junto à Johnson (Johnson

Polymer LLC, Sturtevant, WI 53177-0902, EUA).

TONE(tm) 200: policaprolactona diol, disponível comercialmente junto à Dow (Dow, Midland, Michigan 48674, EUA).

HMDI: diisocianato de hexametileno, Desmodur(tm) N 3390 BA/SN, disponível comercialmente junto à Bayer (Bayer Material Science AG, 51368 Leverkusen, Alemanha).

CGS 80: diluente (thinner) disponível comercialmente junto à 3M Company

A composição de tinta do exemplo 1, de acordo com a presente invenção, foi preparada contendo a seguinte composição:

- 10 a) 50 partes por peso de D 7900;
- b) 40 partes por peso de um dispersor de pigmento P1;
- c) 0,87 partes por peso de Joncyl(tm) 587;
- d) 0,43 partes por peso de TONE(tm) 200;
- e) 0,0002 partes por peso de dibutildilaurato de estanho;
- 15 f) 1,8 partes por peso de HMDI;
- g) 5,7 partes por peso de CGS 80.

A composição de tinta do exemplo 2, de acordo com a presente invenção, foi preparada de maneira similar à composição de tinta do exemplo 1, mas usando-se o dispersor de pigmento P2 para se alcançar uma tinta colorida diferente.

20 MATERIAIS PARA COMPOSIÇÃO DE TINTA DOS EXEMPLOS 3 E 4

D7900: Tinta base clara para se preparar a tinta colorida desejada, disponível comercialmente junto à 3M Company. A tinta base clara tem por base uma resina de PVC e uma resina acrílica, e contém uma mistura de solvente de cicloexanona, solventes aromáticos e acetato de éter butílico de etíleno glicol.

25 P1 e P2: dispersões de pigmento disponíveis comercialmente junto à Kian S.p.a. Luisago, Itália, sob o nome comercial Mankounian -Argon Thermoplus série 49000 e usada para mistura com resina clara D7900.

Joncyl(tm) 587: poliol acrílico, disponível comercialmente junto à Johnson (Johnson Polymer LLC, Sturtevant, WI 53177-0902, EUA).

30 TONE(tm) 200: policaprolactona diol, disponível comercialmente junto à Dow (Dow, Midland, Michigan 48674, EUA).

HMDI: diisocianato de hexametileno, Desmodur(tm) N 3390 BA/SN, disponível comercialmente junto à Bayer (Bayer Material Science AG, 51368 Leverkusen, Alemanha).

Desmophen A450M PA/X: poliol acrílico disponível junto à Bayer (Bayer Material Science AG, 51368 Leverkusen, Alemanha).

CGS 80: diluente (thinner) disponível comercialmente junto à 3M Company.

A composição de tinta do Exemplo 3, de acordo com a presente invenção, foi pre-

parada contendo a seguinte composição:

- h) 30 partes por peso de resina clara D 7900;
- i) 60 partes por peso de um dispersor de pigmento P1;
- j) 0,83 partes por peso de Joncrys(tm) 587;
- 5 k) 0,41 partes por peso de TONE(tm) 200;
- l) 0,0002 partes por peso de dibutildilaurato de estanho;
- m) 0,4 partes por peso de HMDI;
- n) 0,46 partes por peso de Desmophen A450M PA/X
- 10 o) 0,00035 partes por peso de naftenato de zinco
- p) 0,000029 partes por peso de dimetilpolisiloxano
- q) 5,7 partes por peso de CGS 80.

A composição de tinta do Exemplo 4, de acordo com a presente invenção, foi preparada de maneira similar à composição de tinta do exemplo 3, mas usando-se o dispersor de pigmento P2 para se alcançar uma tinta de cor diferente.

15 EXEMPLO A

1. ETAPA DE IMPRESSÃO SERIGRÁFICA

Uma folha clara de policarbonato Makrofol(tm)(disponível junto à Bayer AG, Alemanha) com uma espessura de 200 µm foi serigrafada, usando-se um aparelho de serigrafia de leito plano comercialmente disponível. O desenho desejado foi alcançado através de impressão serigráfica em duas etapas, usando-se as composição de tinta dos exemplos 1 e 2.

A amostra impressa foi seca em um forno de leito plano contendo quatro estações. Essa etapa de secagem foi realizada após cada impressão de cor. As amostras passaram através das zonas de aquecimento a uma velocidade da linha de 5,5 m por minuto. O comprimento total do forno era de cerca de 5,5 m. A temperatura das quatro zonas de aquecimento foram as seguintes: zona 1: 50°C, zona 2: 60°C, zonas 3 e 4: temperatura ambiente com ventilação, temperatura máxima 35°C. Depois de uma segunda impressão e ciclo de secagem, a amostra impressa obtida foi curada à 60°C por 2h. O revestimento de tinta seca tinha uma espessura de cerca de 6 a 10 µm.

30 2. ETAPA DE TERMOFORMAÇÃO

A folha impressa, obtida conforme apresentado acima, foi aplicada a um termoformador à vácuo Cannon número de modelo Forma™ 1200 (Corso Novara 179 – 27029 Vigevano (PV) – Itália), de tal modo que a área impressa estava contra o molde macho. O molde macho era a parte de baixo do equipamento de termoformação. Quando a folha se tornou flexível, o vácuo levou a folha e se envolver ao redor do parte exterior do molde macho. A temperatura do processo de termoformação do policarbonato foi de cerca de 145°C (seguindo o método B50 do ISO 360).

A amostra termoformada foi, então, separada do molde. A forma final da amostra foi alcançada através de corte.

3. TESTE

A parte de policarbonato multicolorido resultante foi visualmente inspecionada para 5 se encontrar rachaduras na camada de tinta impressa. Nenhuma rachadura foi encontrado na imagem impressa.

EXEMPLO COMPARATIVO

O exemplo A foi repetido, exceto pelo fato de que uma tinta alternativa, curada por outro método, foi empregada. Essa tinta era uma tinta curável por UV Dirasol(tm) 10 916/917 disponível comercialmente junto à SERICOL (Fujifilm Sericol UK Limited, Broads-tairs, Kent CT10 2LE). A tinta foi aplicada conforme descrito acima e curada através do uso de lâmpadas UV, conforme recomendado pelo fabricante.

A parte de policarbonato multicolorido contendo a tinta curada a UV foi visualmente inspecionada para se encontrar rachaduras na imagem impressa. A imagem mostrou ra- 15 chaduras esteticamente desagradáveis na camada de tinta que prejudicaram sua aparência.

MATERIAIS PARA A COMPOSIÇÃO DE TINTA DOS EXEMPLOS 5 A 9

1903: tinta para impressão serigráfica branca (Screen Printing Ink) 1903 3M(TM), disponível junto à 3M Company (St. Paul, Minnesota, EUA).

20 3000: pasta de pigmento de alumínio Silberline SPARKLE SILVER® 3000-AR (SBR), disponível junto à Silberline, Inc. (Tamaqua, Pensilvania, EUA).

3122: pasta de pigmento de alumínio Silberline SPARKLE SILVER® 3122-AR (SBR), disponível junto à Silberline, Inc. (Tamaqua, Pensilvania, EUA).

7900: tinta de alto desempenho 3M(TM) (TM) 7900, disponível junto à 3M Company (St. Paul, Minnesota, EUA).

25 7922: tinta azul de alto desempenho 3M(TM) (TM) 7922, disponível junto à 3M Company (St. Paul, Minnesota, EUA).

7937: tinta amarela de alto desempenho 3M(TM) (TM) 7937, disponível junto à 3M Company (St. Paul, Minnesota, EUA).

30 CAPA® 2054: policaprolactona diol, Solvay Caprolactones (Warrington, Cheshire WA4 6HB, Reino Unido).

CAPA® 3050: policaprolactona, Solvay Caprolactones (Warrington, Cheshire, Reino Unido).

DBTDL: Dibutildilaurato de estanho, catalisador para polimerização de reações de isocianato, disponível junto à PolySciences, Inc. (Warrington, Pensylvania, EUA).

35 Solvente de xileno, disponível junto à Shell Chemical Company (Houston, Texas, EUA).

N-100: resina de poliisocianato alifática à base de diisocianato de hexametileno

(HMDI) DESMODUR N 100, disponível junto à Bayer Material Science LLC (Pittsburgh, PA, EUA).

Tone(TM) 240: policaprolactona diol, Dow Chemical Company (Midland, Michigan, EUA).

5 HMDI: diisocianato de hexametileno, Desmodur(tm) N 3390 BA/SN, disponível comercialmente junto à Bayer (Bayer Material Science AG, 51368 Leverkusen, Alemanha).

10 Cada formulação de tinta dos exemplos de 5 a 9 foi feita misturando-se junto seus componentes correspondentes, conforme especificado na tabela 1. Cada Exemplo de composição foi diluído até aproximadamente 2.000 Hz (2.000 cps) com solvente de acetato de dietilen glicol monoetil éter, disponível junto à Eastman Chemical Company (Kingsport, Tennessee, EUA). Então, cada formulação foi impressa serigraficamente em folhas de policarbonato Makrofol® 2099UV, de 1.000 mícrons de espessura, disponíveis junto à Bayer AG (Darmstadt, Alemanha). A tinta foi impressa em um padrão de tabuleiro de xadrez, com quadrados de 15 25 mm x 25 mm. Após a impressão, as folhas foram secas em um forno com circulação forçada de ar à 85°C durante 30 minutos. As folhas foram então termoformadas, conforme descrito acima.

20 A porcentagem de alongamento de cada amostra testada durante a termoformação foi calculada mediante a medição da mudança de comprimento de cada lado dos quadrados após a termoformação. Porcentagem de alongamento é definida como ($\text{nova dimensão} / \text{dimensão original} \times 100$). Os quadrados serigrafados que representaram mais exatamente uma porcentagem de alongamento de 120%, 140%, 160% e 180%, foram examinados e o efeito da tensão de cada quadrado impresso à tinta examinado após o alongamento (isto é, sua aparência) foi avaliado. As amostras foram examinadas com referência às seguintes alterações na aparência da 25 tinta: alteração de cor, orifícios e rachaduras. A mudança na aparência dos quadrados foi avaliada usando-se um sistema de avaliação de 9, 3, 1 e 0. Quadrados com pouca ou nenhuma mudança na aparência após a termoformação foram classificados como 9. Quadrados com algumas mudanças aceitáveis (isto é, alteração de cor limitada, orifícios limitados, e nenhuma rachadura visível) na aparência após a termoformação foram classificados como 3. Quadrados à tinta 30 com mudanças inaceitáveis na aparência após termoformação (isto é, alteração de cor perceptível, orifícios largos e nenhuma rachadura visível) foram classificados como 1. Quadrados à tinta que exibiram rachaduras visíveis após a termoformação foram classificados como 0. Os resultados são mostrados abaixo na Tabela 1.

TABELA 1.

	Exemplos (quantidades em partes por peso)				
	5	6	7	8	9
Componentes					

7900	76,00	76,00	76,00	---	20,00
7922	16,00	16,00	16,00	---	---
7937	---	---	---	---	80
3122	5,00	5,00	5,00	---	---
3000	3,00	3,00	3,00	---	---
1903	---	---	---	100	---
DBTDL, 10% em xileno	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Tone™ 240	---	---	5,00	5	34,19
CAPA® 2054	5,00	---	---	---	---
CAPA® 3050	---	5,00	---	---	---
Admix 770	---	---	---	---	---
N-75	---	---	---	---	---
HMDI	1,08	5,97	1,00	1	---
N-100	---	---	---	---	6,38
Desempenho do alongamento					
120%	3	9	9	3	3
140%	1	3	3	3	3
160%	0	3	1	1	3
>180%	0	3	1	1	1

REIVINDICAÇÕES

1. Método para formação de um artigo contendo uma superfície decorativa, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:
 - a) impressão serigráfica de uma composição de tinta que compreende uma composição curável em pelo menos uma superfície principal de uma folha polimérica termoformável;
 - b) cura da dita composição curável para obtenção de uma folha impressa tendo pelo menos uma superfície principal com a tinta que compreende uma composição curada;
 - c) termoformação da folha impressa para obtenção de um artigo decorado,
- 10 sendo que a dita composição curável compreende um poliisocianato e um componente que compreende grupos reativos de isocianato, e sendo que a dita composição de tinta contém um solvente ou mistura de solventes nos quais a dita composição curável é solúvel.
2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito componente contendo grupos reativos compreende um polímero acrílico contendo grupos hidroxila.
- 15 3. Método, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito poliisocianato compreende um diisocianato ou triisocianato.
4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores,
- 20 **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito solvente é selecionado a partir de cetonas, ésteres, amidas ou misturas dos mesmos.
5. Método, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o solvente é selecionado a partir de cicloexanona, isoforona, álcool de diacetona, n-metil pirrolidona, acetato de metóxi propil, acetato de isopropóxi etil, propionato de etóxi etil, lactato de etila e misturas dos mesmos.
- 25 6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o material de tinta curável compreende adicionalmente um composto de caprolactona ou policaprolactona, contendo opcionalmente dois ou mais grupos hidroxila.
- 30 7. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a dita folha polimérica termoformável é feita de um material selecionado a partir de um grupo que compreende policarbonato, tereftalato de polietileno glicol (PETG), acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), poliolefina termoplástica (TPO), polipropileno, compostos acrílicos e misturas dos mesmos.
- 35 8. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a dita folha polimérica termoformável é policarbonato.
9. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores,

CARACTERIZADO pelo fato de que a dita etapa de cura b) compreende aquecimento da dita folha impressa.

10. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito método inclui uma etapa que permite que a composição de tinta penetre parcialmente na folha polimérica termoformável.

5 11. Artigo contendo uma superfície decorativa, **CARACTERIZADO** pelo fato de que é obtidível através do método como definido na reivindicação 6 ou 10.

RESUMO

"MÉTODO PARA FORMAÇÃO DE UM ARTIGO CONTENDO UMA SUPERFÍCIE DECORATIVA"

A invenção refere-se a um método para formação de um artigo contendo uma superfície decorativa que compreende:

- 5 a) impressão serigráfica de uma composição de tinta que compreende uma composição curável em pelo menos uma superfície principal de uma folha polimérica termoformável;
- 10 b) cura da dita composição curável para se obter uma folha estampada tendo pelo menos uma superfície principal com a tinta que compreende a composição curada; e
- 15 c) termoformação da folha impressa para se obter um artigo decorado, sendo que a composição curável compreende um poliisocianato e um componente que compreende grupos reativos de isocianato, e sendo que a dita composição de tinta contém um solvente ou mescla de solventes em que a dita composição curável é solúvel ou miscível.