(19) INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* **PT 825218 E**

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
C08G059/24 A C08L063/00 B
B44C001/17 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) *Data de depósito:* 1995.02.22

(30) *Prioridade:* 1994.02.22 US 199415

(43) *Data de publicação do pedido:* 1998.02.25

(45) *Data e BPI da concessão:* 2000.07.12

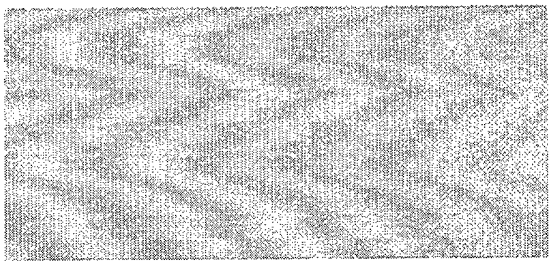
(73) *Titular(es):*
DECO PATENTS, INC.
2121 ROUTE 27 EDISON, NEW JERSEY 08818 US

(72) *Inventor(es):*
MELVIN EDWIN KAMEN US
BHUPENDRA PATEL US

(74) *Mandatário(s):*
JOSÉ EDUARDO LOPES VIEIRA DE SAMPAIO
RUA DO SALITRE, 195 R/C DTO 1250 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* COMPOSIÇÕES POLIMÉRICAS ENDURECÍVEIS POR RADIAÇÃO PARA UTILIZAÇÃO EM SUBSTRATOS DE ESTAMPAGEM A QUENTE

(57) *Resumo:*



DESCRIÇÃO

"COMPOSIÇÕES POLIMÉRICAS ENDURECÍVEIS POR RADIAÇÃO, PARA UTILIZAÇÃO EM SUBSTRATOS DE ESTAMPAGEM A QUENTE"

Esta invenção refere-se a composições poliméricas endurecíveis por radiação, para utilização na aplicação de revestimentos decorativos um vidro, materiais cerâmicos e talvez outros substratos, por um procedimento semelhante ao conhecido como estampagem a quente. Ela é um aspecto de um desenvolvimento importante da nossa invenção anterior descrita e reivindicada no nosso pedido de patente europeia Nº 93 3 04160 0, agora EP A 0 626 354.

O presente pedido foi dividido a partir de outro pedido co-pendente Nº 95 3 01169 9 da mesma data que este, entretanto publicado como EP A 0 668 170. Aquele pedido de patente da mesma família descreve e reivindica um método para aplicar um revestimento decorativo em um vidro, produto cerâmico ou na verdade outros substratos de encontro a um substrato neles, explicado seguidamente.

O procedimento de estampagem a quente bem estabelecido envolve a aplicação de calor e de pressão por meio de cunho ou rolo aquecido (daqui por diante designado por conveniência genericamente como um "dispositivo de compressão a quente") em uma assim chamada folha de estampagem a quente, que consiste numa película superficial corada pigmentada ou metalizada assente num veículo de poliéster usual de modo que, por meio da compressão a quente, é forçado a contactar com o substrato termoplástico e, dessa forma, amolecer o substrato termoplástico e também activar o revestimento de película sobre a folha, permitindo dessa forma constituir uma ligação físico-química forte com o substrato termoplástico que está por baixo em todos os pontos em que foi aplicado calor e

pressão à folha mas não noutros pontos. Quando subsequentemente a folha é puxada para fora, precisamente as áreas da película que foram submetidas à estampagem a quente ficam fixadas no substrato de plástico e a parte restante é separada.

A fim de realizar esta operação de estampagem a quente, normalmente emprega-se uma máquina de estampagem vertical ou uma máquina de aplicação com rolo sobre a superfície. A máquina de estampagem vertical contém um cunho aquecido de latão, aço ou borracha de silicone, que serve para aplicar calor e pressão e assim transferir a configuração pretendida definida pelo cunho (qualquer que possa ser aquela configuração – assim áreas decorativas e/ou informação escrita e/ou informação impressa) da película para o substrato plástico quando cada parte é posicionada por baixo do cunho. Os métodos de aplicação com rolo utilizam um rolo de borracha de silicone ou um cunho arqueado para transferir a configuração pretendida da folha para o substrato termoplástico, por um processo ou contínuo ou descontínuo.

A estampagem a quente é uma maneira eficiente e barata para aplicar decoração em substratos termoplásticos. Infelizmente, no entanto a estampagem a quente desta natureza não pode ser utilizada com o vidro porque o vidro funde a uma temperatura muito mais alta do que a maior parte dos materiais termoplásticos. Por consequência, a decoração sob a forma de folha de ouro, desenho corado ou impressão, etc. é geralmente aplicada em recipientes de vidro por um processo de esmaltagem semelhante ao utilizado com os materiais cerâmicos. Assim, por exemplo, em trabalho de dourador a decoração de ouro é aplicada no recipiente de vidro por uma variedade de métodos tais como a impressão com rede de seda, etc. O recipiente de vidro é então submetido a temperaturas extremamente altas do forno e

essencialmente a decoração é cozida. Infelizmente, este processo é no entanto demorado, dispendioso, de consumo intensivo de energia e levante considerações de segurança devido às elevadas temperaturas que têm de ser empregadas e à natureza dos gases que se libertam no funcionamento dos fornos.

Assim tem havido uma considerável e demorada necessidade de um procedimento simples, económico e ultra-seguro para aplicar decoração em substratos de vidro, muito incompleto até ter termos conseguido o método para atingir estes objectivos descritos na EP A 0 626 354 mencionada antes, que é semelhante ao processo de estampagem a quente conhecido mas é operável sobre vidro e materiais cerâmicos.

No entanto, os problemas com o procedimento recentemente imaginado como descrito na nossa EP-A-0 626 354, residem no facto de as tintas não aderirem sempre ao vidro no grau necessário para as finalidades de decoração comercial.

Realizámos portanto investigações extensas para a obtenção de uma tinta com excelente resistência de ligação a vidro e que ao mesmo tempo seja capaz de aderir a folha de estampagem a quente. A chave da obtenção de decorações comercialmente aceitáveis reside na utilização de uma classe particular de epóxidos cicloalifáticos cationicamente por radiação com uma composição apropriada.

A subsequente revisão do estado da técnica revelou que a mesma classe de epóxidos cicloalifáticos foi já proposta para utilização em diferentes composições duráveis formuladas para outras finalidades, por exemplo para os acabamentos de automóveis como se refere na patente US Nº 4 874 798 e para quadros de circuitos impressos como em EP 0 233 358.

De acordo com a presente invenção, proporciona-se uma composição

polimérica endurecível por radiação, apropriada para utilização na aplicação de revestimentos decorativos a vidro, materiais cerâmicos e outros substratos por um processo semelhante ao conhecido como estampagem a quente, compreendendo a referida composição:

10 a 90% de um epóxido cicloalifático cationicamente endurecível por radiação,

1 a 20% de um éster contendo poliol, e

1 a 20% de um agente de éter polialquilico antiespumificante.

A composição de tinta adesiva endurecivel da presente invenção deve basear-se num epóxido cicloalifático cationicamente endurecível por radiação. O termo "cationamente endurecível por radiação" é utilizado na presente memória descritiva no sentido de que foi aceite na técnica do endurecimento por radiação e falando em termos gerais significa que o endurecimento por radiação se realiza ao ar – em contraste com o endurecimento aniónico que deve realizar-se em condições anaeróbicas.

O epóxido cicloalifático empregado preferivelmente é um epóxido que tem pelo menos dois grupos epoxi por molécula. Epóxidos cicloalifáticos poliméricos são no entanto também apropriados epóxidos tais como os formados como produtos da reacção entre epicloro-hidrina e fenol ou uma resina de fenol-formaldeído, resina de diepoxi, óleos epoxidados e poliolefinas epoxidadas. Esses epóxidos incluem epóxidos de novolaca, éteres glicidílicos de vários tipos incluindo éteres diglicidílicos de bisfenol, éteres diglicidílicos de butanodiol e semelhantes. São também apropriados homopolimeros e copolímeros que contêm grupos epóxido pendentes tais como os epóxidos preparados como produtos da reacção entre

epicloro-hidrina e fenol ou uma resina fenol formaldeido, resina de epoxi, óleos epoxidados e poliolefinas epoxidadas. Essas epóxidos incluem epóxidos de novolaca, éteres glicidílicos de vários tipos incluindo éteres diglicidílicos de bisfenol, éteres diglicidílicos de butanodial e semelhantes. São também apropriados homopolímeros e copolímeros que contêm pendentes grupos epóxido tais como os preparados a partir de acrilato e/ou metacrilato de glicidilo com ou sem outros monómeros etilenicamente não saturados. São no entanto também apropriados epóxidos cicloalifáticos tais como os referidos nas patentes US N^{os} 3 027 357, 3 890 194, 2 890 197, 3 031 434, 3 125 592, 3 210 360 e 5 204 930 (cujas descrições são incorporadas na presente memória como citação). São preferidos 3,4-epoxiciclo--hexilometilo-3,4-epoxiciclo-hexano carboxilato, adipato de bis-(3,4-epoxiciclo--hexilometilo), vinilciclo-hexeno diepóxido, éter bis(2,3-epoxiciclofenílico), butadieno epoxidado e 2,3-epoxi-metilciclo-hexilometilo-3,4-epoxi-2-metilciclo--hexano carboxilato ou suas misturas.

Os epóxidos cicloalifáticos preferidos são os epóxidos cicloalifáticos cationicamente endurecíveis com UV vendidos sob o nome comercial registado de CYRACURE por Union Carbide Chemicals and Plastics Company, Danbury, Connecticut, EUA, tais como CYRACURE UVR 6110, 6379, 6351 e 5200.

A proporção do epóxido cicloalifático cationicamente endurecível com UV a ser empregada na composição da tinta não é muito crítica mas utiliza-se entre cerca de 10% até cerca de 90% e recomenda-se preferivelmente 35-90%.

A composição da tinta inclui um éster contendo poliol. A proporção do éster contendo poliol a ser utilizada não é crítica mas utiliza-se de preferência entre cerca de 1% e cerca de 20% em peso e recomenda-se preferivelmente 3-15%. O éster que

contém poliol é vantajosamente um éster que tem um peso molecular menor do que 850 e uma viscosidade menor do que 60 Pa.s (60 poise), que serve para controlar a sua viscosidade.

Esses ésteres que contêm poliol são oligómeros preparados por métodos bem conhecidos na técnica de esterificação e de resinas alquídicas. Polióis apropriados são por exemplo descritos na patente US Nº 3 994 851, cuja descrição é incorporada na presente memória descritiva como citação. Os ésteres que contêm polióis são produtos da reacção de ácidos policarboxílicos (tais como ácidos adípico, azelaico, málico, fumárico, succínico ou glutárico) com um poliol (tal como etileno glicol, neopentilo glicol, dietileno glicol, éter trimetilolpropano monoalílico, 1,6-hexanodiol, etc.).

Os ésteres contendo poliois preferidos são os policaprolactona poliois vendidos sobre a designação comercial de "Poliois TONE" vendido por Union Carbide, particularmente Poliol TONE 310 ou trimetilolpropano caprolactona.

A composição de tinta adesiva endurecível inclui também um agente antiespuficante porque promove a aplicação de uma camada lisa e constante da tinta sobre o substrato, eliminando bolhas e distorções.

Os agentes antiespumificantes que são apropriados são éteres poliaquilicos como o éter polivinil butílico em dissolvente de Stoddard [este dissolvente é um destilato de pretóleo, largamente utilizado como solvente na limpeza a seco, com um ponto de inflamação mínimo de 35°C (100°F) e um intervalo de destilação de não menos do que 50% acima de 177°C (350°F) até um ponto final não maior do que 210°C (410°F)] vendido sob as designações comerciais registados de BYK-052 e BYK-053 por BYK-Chemie.

A proporção de agente antiespumificante a ser utilizada não é crítica mas utiliza-se de preferência uma quantidade compreendida entre cerca de 1 e 20% e recomenda-se preferivelmente 3-15%.

A composição de tinta adesiva endurecível pode também conter desejavelmente um promotor de adesão, por exemplo um agente que serve para aumentar a adesão do epóxido cicloalifático ao substrato. Se o substrato for vidro, os silanos são excelentes agentes de acoplamento com o vidro e promovem a adesão da tinta ao substrato. Silanos com a função acriloxi apropriados são descritos na patente US Nº 5 221 560, cuja divulgação se incorpora na presente memória descritiva como citação.

Esses silanos com a função acriloxi incluem:

3-metacriloxipropiltrimetiloxissilano,

3-acriloxipropil-trimetoxissilano,

2-metacriloxietiltrimetoxissilano,

2-acriloxietitrimetoxissilano,

3-metacriloxipropiltrietoxissilano,

3-acriloxipropiltrimetoxissilano,

3-acriloxipropiltrietoxissilano,

2-metacriloxietiltrietoxissilano,

3-acriloxipropiltrietoxissilano,

2-metacriloxietiltrietoxissilano, e

2-metacriloxietiltrietoxissilano, etc.

Silanos com a função glicidoxi podem também ser apropriados. Esses glicidoxissilanos incluem 3-glicidoipropiltrimetoxissilano, 2-

-glicidoxietiltrimetoxissilano, 3-glicidoxipropiltrietoxissilano, 2--glicidoxietiltrietoxissilano, 3-glicidoxipropiltriemetilsilano, etc.

Recomenda-se a utilização de cerca de 1 até cerca de 10% em peso de um promotor de adesão que usualmente pode provocar a melhor adesão da tinta ao substrato. Preferem-se glicidoxissilanos, em particular 3--glicidoxipropiltrimetilsilano.

É evidentemente permissível e para algumas finalidades pode mesmo ser vantajoso, incorporar outros ingredientes na composição de tinta adesiva endurecível incluindo por exemplo agentes estabilizantes, cargas inertes, agentes molhantes, agentes nivelantes, etc. Se estiverem presentes, estes ingredientes podem estar compreendidos no intervalo de cerca de 1 até cerca de 15% em peso da composição total.

Neste ponto, é conveniente observar que as composições desta invenção são especificamente destinadas á utilização no método de aplicação de um revestimento decorativo a um vidro, material cerâmico ou mesmo outro substrato que foi descrito e reivindicado no nosso pedido de patente parente co-pendente referido antes Nº 95 3 01169.9 da mesma data do presente pedido, método esse que compreende as operações que consistem em:

a) aplicar uma configuração da decoração ao substrato com uma composição de tinta adesiva endurecível que contém um epóxido cicloalifático cationicamente endurecível por radiação;

b) endurecer a tinta adesiva colocada no substrato expondo-a à radiação por meio da qual é endurecivel, para dessa forma ligar a tinta endurecida ao substrato;

c) comprimir uma folha de estampagem a quente que possui uma película de

material decorativo de encontro ao substrato com um dispositivo de compressão quente aquecido a uma temperatura suficiente para fazer com que a película adira à configuração da tinta endurecida mas não às áreas do substrato isentas de tinta; e

d) remover o dispositivo de compressão, de modo que a película decorativa fique aderida apenas à configuração da tinta adesiva.

Uma larga variedade de artigos de vidro ou cerâmicos podem ser dotados com um revestimento decorativo por meio daquele método e, tanto quanto tenhamos conhecimento, não há limites sobre o tipo de vidro ou de material cerâmico que pode ser assim decorado. Assim, o termo "substrato" tal como é utilizado na presente memória descritiva compreende todos os tipos de substratos de vidro e de material cerâmico (incluindo porcelana) e na realidade também outros, com a condição apenas de que precisam de decoração e realmente não há maneira mais eficaz e barata de conseguir o mesmo objectivo como por exemplo acontece no caso dos substratos termoplásticos. Resumindo, esta técnica funciona com o substrato termoplástico mas não há necessidade de o empregar porque a estampagem a quente convencional é completamente eficaz sobre substratos termoplásticos e é mais barato.

Esses substratos podem por exemplo ter a forma de recipientes, por exemplo garrafas, pratos, copos e vidros assim como também como objectos puramente decorativos, por exemplo estatuetas de terra cota, vasos, janelas, telhas, etc.

Na primeira operação do método decorativo de acordo com esta invenção, a decoração pretendida ou outra configuração é essencialmente "pintada" no vidro utilizando uma composição de tinta adesiva como a "tinta". A "pintura" pode realizar-se por crivagem de seda, impressão de rede, impressão offset, desenho com

lápis, pintura real (com um pincel) ou qualquer outro de uma larga variedade de métodos disponíveis.

Falando geralmente, correntemente preferimos aplicar a configuração desejada de tinta adesiva por crivagem através de seda sobre o recipiente de vidro, utilizando a rede tradicional e o rolo bem conhecidos pelos especialistas na matéria adaptável para uma produção numa cadeia de produção. No entanto, a tinta pode ser aplicada por meio de aplicadores manuais tais como pincéis de tinta ou semelhantes, especialmente nos casos em que a tinta deve ser aplicada um substrato com a forma de uma estatueta de terra cota ou outro artigo decorativo que não é facilmente impresso.

Voltando de novo à composição em que estamos interessados, é conveniente que, depois de a composição de tinta endurecível ter sido aplicada ao substrato, o epóxido cicloalifático cationicamente endurecível por radiação (e assim a composição de tinta em conjunto) tem de ser endurecida por exposição à radiação com a qual ele endurece. Descobrimos que o epóxido cicloalifático pode ser endurecido por um feixe de electrões sem outro auxílio mas radiação actínica (incluindo radiação ultravioleta) serve também para endurecer o epóxido (especialmente se for auxiliado pela presença de um fotoiniciador) e esse método é preferido em relação ao feixe de electrões.

Se a composição de tinta deve ser endurecida com radiação actínica (incluindo luz UV) de preferência a um feixe de electrões, é então muito desejável que a composição de tinta deva conter também um fotoiniciador que catalisa a polimerização do epóxido cicloalifático. Se se utilizar um feixe de electrões, esse fotoiniciador não é necessário.

Fotoiniciadores especialmente apropriados são compostos de carbonilo tais como cetonas e seus derivados, por exemplo metil-etil-cetona, benzofenona, benzil dimetil cetal, um 1-hidroxiciclo-hexilfenilcetona, 2,1-dimetoxi-2--fenilacetofenona, dietoxiacetofenona e 2-metil-1-(metiletilfenil)-2-(4-morfolinil)-1--propanona.

Outros sais de ónio fotossensíveis são fotoiniciadores activados por UV particularmente bons. A utilização de sais de ónio fotossensíveis para promover o endurecimento de epóxidos quando expostos a radiação UV é descrito nas patentes US N^{os} 4 058 401, 4 138 255 e 4 161 478, cujas descrições são incorporadas na presente memória descritiva como citação. Os sais de ónio fotossensíveis mencionados nestas patentes são bons fotoiniciadores de luz UV. Estes fotoiniciadores preferidos são sais de triaril sulfónio vendidos por Union Carbide sob o nome comercial de CYRACURE UVI 6974.

A proporção de fotoiniciador necessária não é crítica mas recomenda-se a utilização de aproximadamente 0,5 a 20% e preferivelmente 3-15% em peso.

Para evitar dúvidas, é talvez desejável observar que as expressões "radiação actínica" e "radiação ultravioleta" são utilizadas na presente memória descritiva no seu sentido normal, isto é:

a expressão "radiação actínica" em geral significa as das regiões violeta e ultravioleta que provoca alterações químicas ou pode ser considerada como correspondendo a comprimentos de onda de 4 a 600 nm; e

a expressão "radiação ultravioleta (ou UV)" refere-se à parte não visível da radiação actínica e pode ser considerada como correspondendo a comprimentos de onda de 4 a 400 nm, e preferivelmente (para as presentes finalidades) 325-365 nm.

O substrato que possui a configuração decorativa da composição de tinta é exposto à luz UV (ou a outra radiação) durante um tempo suficiente para efectuar a polimerização do epóxido e do poliol, usualmente durante um período compreendido entre 1 e 30 minutos, e preferivelmente entre 2 a 25 minutos, dependendo da espessura de tinta que foi aplicada no substrato.

Esta exposição pode convenientemente realizar-se por meio dos chamados transportadores UV que consistem numa correia transportadora situada por baixo de uma lâmpada ultra-violeta, tal como os fabricados por Fusion Systems. Quando o substrato é colocado na correia transportadora move-se e é irradiado pela lâmpada. Obviamente, quando necessários tempos de endurecimento mais longos, o substrato pode passar sucessivamente através de diversos transportadores em série ou diversas vezes através do mesmo transportador. O sistema transportador é montado de tal modo que o substrato passe através da luz UV durante um intervalo de tempo total apropriado para endurecer a composição de tinta e aderir ao substrato.

Na terceira operação do método de decoração, assim depois de a composição de tinta ter sido endurecida e ficado completamente aderida ao substrato, o substrato deve ser estampado com folha de estampagem a quente, isto é uma folha que possui uma película de material decorativo é comprimida de encontro ao substrato com um dispositivo de compressão aquecido a uma temperatura suficiente para causar que a película da folha de estampagem adira ao desenho da tinta endurecido mas não às áreas de vidro isentas de tinta.

A duração da operação de compressão e a temperatura do dispositivo de compressão são interdependentes e as condições óptimas para ambos pode e é determinada por operadores competentes em cada caso individual. A título de

guiamento geral pode no entanto dizer-se que nós descobrimos que o dispositivo de compressão deve usualmente ser aquecido a uma temperatura compreendida no intervalo de 395K-478K (250-400°F) preferivelmente 395K-450K (250-350°F) para conseguir a aderência da folha ao desenho da tinta. O dispositivo de compressão evidentemente tem de ser aplicado apertadamente de encontro ao substrato e o período dessa compressão varia entre fracções de segundo até alguns minutos, dependente da natureza do dispositivo usado, da sua temperatura e do epóxido cicloalifático específico.

A expressão "folha de estampagem a quente" significa, em geral, um laminado formado por um material de suporte (muitas vezes, poliéster, acetato de celulose ou qualquer outro material semelhante capaz de se soltar), uma película de libertação e um revestimento decorativo ou corado por aquela ordem. O revestimento decorativo é usualmente um revestimento corado ou metalizado. O revestimento metalizado pode ser ouro real, prata, ou alumínio que é corado para parecer ouro ou prata ou ter propriedades holográficas. A camada corada é a maior parte das vezes aplicada por metalização em vácuo.

Mais especificamente, a folha de estampagem a quente pode definir-se como uma película de suporte posterior, uma película de protecção soltável, uma ou mais películas de topo protectoras, um ou mais revestimentos corados e um adesivo de fusão a quente por essa ordem.

Geralmente, a camada de adesivo de fusão a quente da folha é comprimida de encontro ao substrato com um cunho aquecido. A camada adesiva de fusão a quente adere ao substrato e a aplicação de calor então causa que a camada de protecção liberte a película posterior da camada de demão superior protectora, deixando a

camada da demão de topo exposta sobre a superfície do substrato.

O revestimento de libertação é ou de cera (ou de um material semelhante a cera) ou de um material termoplástico que funde depois de aplicação do calor para libertar a camada de revestimento superior de protecção da parte posterior; as camadas de libertação incluem etileno acetato de vinilo (EVA), plásticos acrílicos, cloretos de polivinilo (PVC), poliamidas ou materiais termoplásticos semelhantes como se refere na patente US Nº 5 104 719, cuja descrição se incorpora na presente memória descritiva como citação.

A camada de topo protectora é usualmente num verniz de qualquer tipo que é capaz de proteger a camada corada ou metalizada.

A camada final é um adesivo de fusão a quente que pode ser de uma variedade de substâncias é escolhida de modo que seja capaz, depois da aplicação de calor, de aderir ao substrato em que é aplicada. Os adesivos de fusão a quente apropriados geralmente são materiais termoplásticos tais como EVA, PVC e semelhantes.

Na quarta operação do método decorativo, o dispositivo de compressão quente é retirado e juntamente com ele a folha, deixando uma parte da folha a aderir ao substrato.

Assim, uma porção da folha de estampagem a quente, em particular a camada adesiva de fusão a quente e a camada metalizada ou corada assim como a camada superior de protecção se estiver presente (por aquela ordem) fica fixada no desenho da tinta endurecida de modo que o adesivo de fusão a quente adere ao desenho da tinta endurecida, seguido pela camada de revestimento corada e a camada de revestimento de topo de protecção sobre a superfície do recipiente. A demão

superior de protecção pode conter ou não conter parte da camada de revestimento que é concebida para libertar a camada de suporte da demão de topo de protecção.

A decoração que é aplicada ao substrato é extremamente durável e capaz de resistir às condições que se encontram nas operações de manipulação normal.

A fim de que a invenção possa ser melhor compreendida, será agora descrita mais pormenorizadamente, embora apenas a título de ilustração, com referência aos seguintes exemplos:

Exemplo 1 – Composição da Invenção

Preparou-se uma composição de tinta adesiva transparente da seguinte forma:

peso/peso%	**gramas**
Epóxido cicloalifático (CYRACURE UVR 6110) 72.73	50
Trimetilolpropano caprolactona (Poliol TONE 310) 9.10	6,25
Sais de triaril sulfónio (s) (CYRACURE UVI 6974) 7.27	5,00
Agente antiespumificante de éter polivinil butilico (BYK-053) 10.90	7,5

Misturaram-se estes ingredientes até se dissolverem e estavam prontos para utilização como se descreve nos exemplos subsequentes.

Exemplo 2 – Utilização da Composição no Método

Aplicou-se a composição de tinta do Exemplo 1 por impressão através de rede de seda num recipiente de vidro de compensação usando uma rede de 255

linhas (tendo cerca de 50 fibras por centímetro quadrado [255 fibras por polegada quadrada]) imprimindo-se um desenho decorativo.

O recipiente de vidro foi passado através de um transportador sob lâmpadas de UV de 300 watt/9,2 metros (30 pés) por minuto durante um tempo total de 5 minutos para efectuar o endurecimento da tinta.

Comprimiu-se folha dourada de estampagem a quente (Crown Royal Leaf, Paterson, New Jersey, EUA) de encontro ao recipiente com um cunho aquecido a 395K (250°F) durante vários segundos.

O cunho foi então retirado, deixando uma parte da folha aderida apenas ao desenho da tinta e por afastamento da folha deixou-se um desenho decorativo metálico dourado idêntico na superfície à folha de ouro na superfície do recipiente de vidro de compensação.

Exemplo 3 – Utilização da Composição no Método

Utilizou-se a composição de tinta do Exemplo 1 para pintar à mão um desenho simples no lado de um vaso cerâmico, usando um pincel de ponta final.

O vaso foi submetido a radiação UV fazendo passar através de um transportador de exposição a UV 300 watt/9,2 metros (30 pés) por minuto durante cerca de 4 minutos.

Comprimiu-se folha de estampagem a quente holográfica de prata de encontro ao desenho de tinta endurecida com um cunho aquecido a 288K (300°F) durante alguns segundos.

Em seguida retirou-se o cunho, deixando uma porção da folha de estampagem a quente aderida ao desenho de tinta endurecida, resultando uma decoração de prata metálica.

Lisboa, 7 de Setembro de 2000

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

JOSÉ DE SAMPAIO
A.G.P.I.
Rua do Salitre, 193, r/c-Drt.
1250 LISBOA

REIVINDICAÇÕES

1. Composição polimérica endurecível por radiação, apropriada para utilização na aplicação de revestimentos decorativos em vidro, artigos cerâmicos ou outros substratos por um procedimento semelhante ao conhecido como estampagem a quente, compreendendo a mencionada composição:

entre 10 e 90% de um epóxido cicloalifático cationicamente endurecível por radiação,

entre 1 e 20% de um éster contendo poliol e

entre 1 e 20% de um agente de polialquil éter antiespumificante.

2. Composição de acordo com a reivindicação 1, em que o epóxido cicloalifático cationicamente endurecível por radiação é um epóxido que tem pelo menos dois grupos epóxido por molécula.

3. Composição de acordo com a reivindicação 1 ou a reivindicação 2, em que o epóxido cicloalifático cationicamente endurecível por radiação é um ou uma mistura de mais do que um dos seguintes epóxidos, nomeadamente 3,4--epoxiciclo-hexilmetil-3,4-epoxiciclo-hexano carboxilato, bis-(3,4-epoxiciclo--hexilmetil)-adipato, vinilciclo-hexeno diepóxido, éter bis(2,3-epoxiciclofenil), butadieno epoxidado e 2,3-epoxi-metilciclo-hexilmetil-3,4-epoxi-2-metilciclo--hexano carboxilato.

4. Composição de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, que compreende 35 a 90% do epóxido cicloalifático cationicamente endurecível por radiação.

5. Composição de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, em que o éster que contém poliol é o produto da reacção de um ácido policarboxílico

com um poliol.

6. Composição de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, em que o éster que contém poliol tem um peso molecular menor do que de 850 e uma viscosidade menor do que 60 Pa.s (60 poise).

7. Composição de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, em que o éster que contém poliol é um policaprolactona poliol.

8. Composição de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, que compreende 3 a 15% do éster que contém poliol.

9. Composição de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, que compreende 1 a 10% do agente antiespumificante.

10. Composição de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, que compreende 3 a 15% do agente antiespumificante.

11. Composição de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, em que o agente antiespumificante é éter polivinilbutílico.

12. Composição de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, que compreende também um promotor da adesão.

13. Composição de acordo com a reivindicação 12, em que o promotor da adesão é um silano.

14. Composição de acordo com a reivindicação 12 ou a reivindicação 13, que compreende 1 a 10% do promotor da adesão.

15. Composição de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, que compreende também um fotoiniciador.

16. Composição de acordo com a reivindicação 15, em que o fotoiniciador é ou inclui um composto de carbonilo.

17. Composição de acordo com a reivindicação 15, em que o fotoiniciador é ou inclui um sal de ónio fotossensível.

18. Composição de acordo com qualquer das reivindicações 15 a 17, que compreende 0,5 a 20% do fotoiniciador.

19. Composição de acordo com qualquer das reivindicações 15 a 18, que compreende 3 a 15 % do fotoiniciador.

20. Composição de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, que compreende:

- 35 a 90% do(s) epóxido(s) cicloalifático(s) cationicamente endurecível ou endurecíveis por radiação, escolhido de 3,4-epoxiciclo-hexilmetil-3,4-epoxiciclo--hexano carboxilato, bis-(3,4-epoxiciclo-hexilmetil)-adipato, vinilciclo-hexeno diepóxido, éter bis(2,3-epoxiciclofenílico), butadieno epoxidado e 2,3-epoxi--metilciclo-hexilmetil-3,4-epoxi-2-metilciclo-hexano carboxilato,

- 3 a 15% de éster contendo poliol ou polióis;

- 3 a 15 % de agente(s) anti-espumificante(s) de éter polivinílico; e

- 3 a 15% de um fotoiniciador escolhido de silano(s) com a função acriloxi e com a função glicidoxi.

21. Composição de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, que compreende ainda 1 a 50% de pigmento.

Lisboa, 7 de Setembro de 2000

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

JOSÉ DE CAMPOS
A.R.P.I.
Rua do Salitre, 193, r/c-Drt.
1250 LISBOA