

Даний винахід стосується композицій покриттів, особливо придатних для нанесення на керамічні підкладки.

Скляні та інші керамічні контейнери, використовувані в харчовій промисловості та в області виробництва напоїв, часто мають захисні покриття та/або постачені інформацією стосовно вмісту контейнера або вигадливими товарними знаками чи іншими позначеннями для ідентифікації продукту та/або його джерела. У багатьох країнах напої, такі як пиво або газовані напої, надходять на ринок у зворотних пляшках. Після вживання напою скляні пляшки повертаються на розливочне підприємство. Потім пляшки миють, стерилізують, повторно заповнюють, повторно поміщають етикетки та знову направляють у продаж. Для оформлення зворотних пляшок з напоями використовуються ярлики та паперові етикетки. Обидва типи етикеток мають безліч недоліків. Наприклад, як паперові етикетки, так і ярлики є дорогими, легко забруднюваними та можуть легко відокремлюватися під дією води та інших матеріалів. Крім того, багато використовуваних для ярликів клеїв в процесі мийки пляшок стають липкими та можуть нанести ушкодження машинам, стокам і т.п.

Для того, щоб уникнути проблем, пов'язаних з ярликами та паперовими етикетками, на поверхні зворотних контейнерів наносять більш стійке оформлення. Це більш стійке оформлення наноситься у вигляді пасти, яка містить тонко розмелені частинки склоподібного матеріалу (називаного «фритою») і носій, звичайно, леткий органічний розчинник або віск («VOC»). Після нанесення пасти на скляну поверхню методом трафаретного друку гарячим розплавом або за допомогою інших прикладних методів скло обпалюють при високих температурах (наприклад, при 650°C) з метою випаровування та/або термічного розкладання носія, розплавлювання фрити, і з'єднання фрити зі скляною поверхнею. У процесі трафаретного друку гарячим розплавом фрита або інший друкований матеріал наноситься на нагрітий трафарет з бажаним малюнком.

Фрита розплавляється або розм'якшується, а потім продавлюється через трафарет за допомогою ракеля та переноситься на підкладку для наступного випалу. З метою надання композиції забарвлення в пасту вводять пігменти, стійкі при застосовуваних високих температурах. Ці пігменти звичайно містять деякі важкі метали, такі як кадмій для створення червоного забарвлення, свинець для білого та хром для жовтого забарвлення. VOC і важкі метали, застосовувані в названому способі оформлення, є екологічно шкідливими. Стадія високотемпературного випалу вимагає значного споживання енергії та створює небезпеку для робітників.

Спроби уникнути застосування органічних розчинників і важких металів при нанесенні покриття та/або оформлення на керамічні контейнери з метою зниження споживання енергії включають застосування систем отверджуваних органічних зв'язуючих. Традиційні органічні пігменти диспергують у системі отверджувального зв'язуючого, яку наносять на керамічну поверхню методом трафаретного друку, що проводиться в робочих і температурних умовах, при яких ніякий отверджувальний агент не виявляє активності. Для термічного отвердіння органічних зв'язуючих оформлених контейнер нагрівається в печі до температури, що активує отверджувальний агент для отвердіння зв'язуючого, але не руйнує пігмент - це забезпечує фіксацію зв'язуючого з пігментом на контейнері. Однак, якщо потрібне нанесення другого шару, наступне трафаретне нанесення часто здирає раніше нанесений кольоровий шар з контейнера або яким-небудь іншим образом ушкоджує цей кольоровий шар, в результаті чого одержують бракований продукт. Якщо перед нанесенням другого шару перший шар отверджують або частково отверджують, здирання або інше ушкодження при нанесенні наступного шару (шарів) усувається, але зі значними збитками для швидкості процесу та продуктивності та/або з погляду споживання енергії.

Для одержання багатокольорових малюнків без нанесення ушкоджень нижчезазначеним шарам шляхом отвердіння (або часткового отвердіння) кожного фарбового шару перед нанесенням наступного можуть бути використані зв'язуючі, стверджені за допомогою УФ-опромінення. Однак, це вимагає установки після кожного блоку нанесення фарби блоку УФ-отвердіння, що підвищить собівартість та ускладнить устаткування.

Таким чином, існує потреба в композиціях і методах для нанесення покриттів на керамічні контейнери, які б забезпечили чудовий декоративний ефект, були б прийнятними за собівартістю та/або мінімізували споживання енергії.

Метою даного винаходу є отверджувані композиції, які містять, щонайменше, одне здатне до отвердіння органічне зв'язуюче та множини частинок, які є твердими при або нижче першої температури і розм'якшуються при або нижче температури, при якій стверджується органічне зв'язуюче.

Способи нанесення покриття з використанням однієї або більше отверджуваних композицій також входять до даного винаходу.

Метою даного винаходу є композиції, особливо придатні для нанесення покриттів на керамічні підкладки. «Керамічний» стосується широкого ряду підкладок, що звичайно характеризуються як крихкі, термостійкі та/або утворені з одного або більше неметалічних мінералів, які включають (але без обмеження ними) гончарні вироби, вироби з фаянсу, глину, фарфоро-фаянсові вироби, вогнетривкі матеріали, фарфор, скляну кераміку та скло. Керамічні підкладки можуть бути глазурованими або неглазурованими та мати будь-яку форму, розмір або конфігурацію.

Композиції за даним винаходом включають, щонайменше, одне отверджене органічне зв'язуюче та множини частинок, які є твердими при або нижче першої температури та розм'якшуються при більш високій другій температурі, яка дорівнює або є нижчою за температуру, при якій твердіє зв'язуюче, причому зв'язуюче залишається неотвердженим при першій температурі. Композиції за даним винаходом можуть бути забарвленими або безбарвними. Вони можуть бути напівпрозорими або прозорими. Композиції за даним винаходом є особливо придатними для нанесення на керамічні підкладки з використанням методів трафаретного друку гарячим розплавом, хоча цим винахід не обмежується.

У деяких не обмежуючих винаходах втіленнях, компоненти даних композицій підбирають таким чином, щоб при першій температурі зв'язуюче не тверділо, а частинки залишалися твердими «Твердий» та подібні йому вирази означають, що частинки при даній температурі не піддаються легкому стисненню, тобто, що частинки мають більшу структурну цілісність у порівнянні з неотвердженим зв'язуючим, у якому вони знаходяться при

першій температурі. Першою температурою звичайно є температура, при якій композицію наносять на підкладку, та/або температурою, при якій на підкладку може наноситися другий або наступний шар покриття. Цією температурою може бути кімнатна температура або дещо вищі температури. При другій температурі зв'язуюче твердіє, а частинки розм'якшуються. «Отвердіння» і подібні вирази стосуються хімічних реакцій, які зв'язують між собою різні компоненти органічного зв'язуючого з утворенням термореактивного полімеру. «Розм'якшення» і подібні вирази стосуються втрати достатньої твердості структури у частинці, в результаті чого в частинці відбувається деформація та/або інші зміни форми. Наприклад, частинки, що виступають над поверхнею композицій за даним винаходом, змінюють форму при або нижче другої температури, «розплавляючи» або згладжуючи поверхню покриття. Завдяки такому згладжуванню зменшення глянцею, звичайно спостережуване в тих випадках, коли частинки проступають через поверхню покриття, якщо не усувається взагалі, що зводиться до мінімуму. Внаслідок цього, композиції за даним винаходом відрізняються від інших систем для нанесення покриттів, що містять частинки, які зберігають свою твердість та/або структурну цілісність. Композиції та методи за даним винаходом є особливо придатними для нанесення множини покриттів, у тому числі прикрас, на керамічну підкладку, створюючи на підкладці безліч кольорів або безліч шарів покриття.

Використовувані згідно з даним винаходом зв'язуючі можуть бути вибрані з будь-яких відомих у техніці придатних композицій для нанесення покриттів. До їхнього числа входять композиції, які містять органічний смолистый компонент такого типу, як компонент, що може бути надрукований на керамічній підкладці головним чином у рідкому стані і потім отверджений до стійкого отвердженого стану. Отвердіння може бути здійснене з використанням будь-яких засобів, наприклад, за допомогою УФ-опромінення, опромінення пучком електронів або будь-якою іншою формою енергії, здатної викликати отвердіння зв'язуючого. В одному з не обмежуючих винаходів втілень зв'язуюче включає один або два органічних компоненти, які піддають реакції отвердіння під дією стверджувальної енергії. У деяких не обмежуючих винаходів втіленнях композиція може включати епоксидну смолу та стверджувальний агент амінного типу (наприклад, диціандіамід), як, наприклад, композиції, розкриті в патенті США №6214414, а в ще одному не обмежуючому винаході втіленні зв'язуюче може додатково включати захищений ізоціанатний стверджувальний агент типу, який також розкритий у патенті США №6214414, включеному до даної заявки за посиланням. Інші придатні смоли включають, наприклад, акрилові полімери, що містять гідроксил або кислотний карбоксил, поліефірні полімери, що містять гідроксил або кислотний карбоксил, поліуретанові полімери, що містять ізоціанат або гідроксил, полікарбаміди, що містять амін або ізоціанат, або будь-які інші полімери, що містять гідроксильну, кислотну карбоксильну, амідну, аміну, карбаматну, ізоціанатну або епоксидну групи. Досвідчений фахівець здатний визначити придатний стверджувальний агент або агенти, до яких можуть належати один або більше амінополіестерів, фенополіестерів, поліепоксидів, полікислот, ізоціанатів, поліолів, поліамінів, ангідридів та карбодіамідів.

В одному з не обмежуючих винаходів втілень може бути використана хімічно активна органічна поліепоксифункціональна реактивна смола. «Поліепоксифункціональна» означає, що смола містить у середньому (на основі середньочислової молекулярної маси) більше однієї епоксигрупи на молекулу або, у середньому, приблизно дві або більше гідроксильні групи на молекулу. В інших не обмежуючих винаходів втіленнях для ініціювання отвердіння належним чином приготовлених зв'язуючих, які містять реакційноздатну функціональну групу, призначену для термічного отвердіння під дією опромінення, може бути використане УФ-опромінення або опромінення пучком електронів (ПЕ). До числа таких зв'язуючих входять різні стверджені за вільнорадикальним механізмом матеріали, такі як акрилати, матеріали з вінільною функціональною групою, акрилатні олігомери та полімери, прості вінілові ефіри незаміщеного поліефіру. Ними можуть бути також ініційовані за катіонним типом матеріали, такі як циклоаліфатичні прості епоксидні або вінілові ефіри. Звичайно при УФ-отвердінні та у деяких випадках при отвердінні за допомогою ПЕ використовують придатні вільнорадикальні або катіонні фотоініціатори. Можливе також сполучення вільнорадикального та катіонного отвердіння, так само як і сполучення процесів отвердіння типу УФ/ПЕ з описаними вище композиціями термічного отвердіння.

В деяких не обмежуючих винаходів втіленнях використовувані в даному винаході зв'язуючі мають в'язкість або модифікуються з метою одержання в'язкості, що є придатною для друку при температурах від 60 до 120°C, у той час як в інших втіленнях можуть використовуватися інші температури. Для термічно стверджуваних систем механізми отвердіння зв'язуючих вибирають таким чином, щоб вони мали слабку активувальну дію або взагалі її не мали доти, поки зв'язуючі не будуть піддані дії другої температури, при якій зв'язуюче твердіє. Для того, щоб уникнути передчасного отвердіння, різниці між першою та другою температурами повинна бути не менше 30°C і, краще, більше 50°C, хоча в рамках даного винаходу можуть застосовуватися й інші різниці в температурах.

У деяких випадках застосування бажано, щоб зв'язуюче зчіплювалося з керамічною підкладкою до такого рівня, який наближався б або досягав рівня постійного покриття на підкладці. Такі високостійкі покриття часто бажані для контейнерів, які піддаються багаторазовому їдкому миттю (наприклад, лужними розчинами), що звичайно застосовується на розливочних станціях для очищення зворотних пляшок перед їхнім повторним заповненням. Перед нанесенням декоративних композицій за даним винаходом пляшки можуть бути оброблені промотором адгезії або ж промотор адгезії, наприклад, такий, як силан, силоксан або титанат, що має органічні функціональні групи, може включатися в зв'язуюче.

В інших випадках застосування покриття може видалятися з контейнера після обмеженого числа повернень на розлив напоїв у пляшки. Наприклад, протягом рекламного періоду на пляшках може розміщатися сезонне або святкове оформлення, яке по завершенні рекламного періоду буде видалено. Перед нанесенням композицій за даним винаходом керамічну підкладку можна обробляти композицією, що поліпшує видалення покриття. Одним з не обмежуючих винаходів прикладів композицій для обробки керамічних підкладок з метою поліпшення видалення композицій покриття за даним винаходом при їдкому митті є поліетиленова композиція типу поліетиленової емульсії. Композиція, що поліпшує видалення, може

наноситися на холоді наприкінці процесу нанесення покриття.

Як було відзначено вище, включені в композиції даного винаходи частинки є твердими при або нижче першої температури та розм'якшуються при другій температурі, що вище першої, причому частинки звичайно є органічними полімерними матеріалами. Частинки мають значну структурну твердість при температурах, при яких композицію наносять на поверхню, причому у випадку композицій типу гарячого розплаву частинки можуть помітно виступати угору, але втрачають свою чіткість структури при температурах, які застосовуються для отвердіння зв'язуючого. Немає необхідності, щоб вихідна твердість частинок повністю позбавляла нанесений неотверджений шар покриття гнучкості або пластичності, але цієї твердості досить для забезпечення структурної цілісності нанесеного шару. Ця структурна цілісність дозволяє наносити на підкладку наступний шар (шари) без необхідності отверджувати кожен шар. У цьому випадку частинки виконують роль «роздільників», які в значній мірі утримують покриття перед отвердінням на бажаній ділянці. Завдяки цілісності попередньо нанесеного шару або шарів винахід дозволяє наносити два або більше шари покриття, наприклад, покриттів різних кольорів, без застосування стадії отвердіння між нанесенням різних шарів.

Після нанесення всіх запланованих шарів може бути застосована енергія отвердіння, що дозволяє практично одночасно в істотному ступені отвердити всі шари. «В істотному ступені отвердити» і подібні вирази означають те, що зв'язуюче отверділо більш ніж частково. «Практично одночасне отвердіння» і подібні вирази стосуються значного отвердіння всіх шарів на одній стадії отвердіння. Це є великою перевагою даного винаходу.

Придатними для застосування в даному винаході органічними частинками може бути широкий ряд полімерних речовин та їхніх сумішей за умови, що вони мають описане вище поєднання твердості та термічного розм'якшення. Органічні частинки особливо корисні з погляду досягнення бажаного рівня глянцею у композицій за даним винаходом, оскільки вони легко розм'якшуються та розтікаються, утворюючи гладку глянцевою поверхню. До числа прикладів придатних полімерних матеріалів входять поліаміди, полісилоксани, поліакрилати, поліакриламід, полістирол, поліуретан і поліефір. Не обмежуючі винаходу приклади придатних поліамідів включають поліамід-12, поліамід-11 і поліамід-6/12.

Поряд з названими органічними частинками дане покриття може додатково включати неорганічні частинки та інші органічні частинки, які можуть не мати здатності до розм'якшення обговорених вище органічних частинок. Такі частинки можуть виявитися корисними в досягненні інших цілей, таких як текстура поверхні, коефіцієнт тертя, стійкість до стирання та/або специфічна відбивна здатність. У випадку їхньої присутності такі неорганічні або інші органічні частинки присутні в кількостях і співвідношеннях, достатніх для того, щоб одержати в композиції покриття бажаний ефект.

Було виявлено, що в типовому процесі декоративного оформлення пляшок, у якому застосовуються температури процесу трафаретного друку гарячим розплавом у межах від 60 до 120°C і температури отвердіння від 150 до 220°C, особливо придатними є частинки поліаміду-12. При інших температурних межах особливо придатними можуть виявитися інші полімерні системи.

Частинки можуть відбиратися не лише на підставі температурних параметрів, але й за їхньою розчинністю та/або змочуваністю в зв'язуючому та/або іншій частині композиції. Частинки, які є надмірно розчинними в зв'язуючому, можуть розчинятися, набухати або розм'якшуватися в зв'язуючому і не виконувати функцію роздільників при температурі друку або яким-небудь чином надавати поверхні небажаного зовнішнього вигляду. Якщо ж частинки недостатньо змочуються зв'язуючим, то може виникнути небажана текстура поверхні.

Частинки можуть бути сферичними або несферичними. Середній розмір і розподіл частинок за розміром підбирають таким чином, щоб максимізувати функцію роздільників і мінімізувати будь-який шкідливий вплив на зовнішній вигляд. Розміри частинок міняються залежно від потреби та побажань користувача і можуть мати середній діаметр менше 1 мікрона (мкм). У деяких не обмежуючих винаходу втіленнях середні діаметри частинок можуть становити, щонайменше, 1мкм, в інших не обмежуючих винаходу втіленнях, щонайменше, 3мкм, і в деяких не обмежуючих винаходу втіленнях виявилися задовільними середні діаметри, щонайменше, 5мкм. Розмір частинки - це, як правило, приблизно той самий розмір, що й розмір шару покриття, що наноситься. Якщо частинки є занадто малими у порівнянні з шаром покриття, вони не будуть виконувати функцію роздільників, а якщо вони занадто великі, вони можуть виступати над поверхнею навіть після розм'якшення та зменшувати кінцевий глянець покриття або декоративного оформлення. На вибір розміру частинок може також впливати розмір чарунок трафарету, використовуваного в процесі трафаретного друку гарячим розплавом. Частинки, занадто великі для проходження через трафарет, можуть забивати його, що приведе до низької якості друку.

У типовому випадку зв'язуюче становить від 20 до 95% і, найбільш типово, від 35 до 65%, від загальної маси композицій. У деяких не обмежуючих винаходу втіленнях відносно малі розміри та кількість частинок, використовуваних для декоративних композицій за даним винаходом, не створюють помітного відбивного ефекту, як у деяких композиціях інших типів, що містять мікросфери. Вміст частинок у композиціях звичайно лежить у межах від 5 до 50% мас. або від 10 до 35% мас., або від 15 до 30% мас., у розрахунку на загальну масу композиції. Густина, розмір частинок і розподіл частинок за розміром визначають кількість, потрібну для досягнення задовільного ефекту роздільників та бажаного зовнішнього вигляду плівки. Наприклад, важливо відзначити, що для відносно щільних частинок для досягнення ефекту, аналогічного тому, що має місце при використанні менш щільних частинок, може знадобитися більший масовий вміст частинок.

При приготуванні даних композицій у деяких випадках можуть бути використані барвні речовини, які можуть включати тонко здрібнені порошки твердих матеріалів, не розчинних, але змочуваних в умовах їхнього застосування. Ними можуть бути пігменти або барвники, що надають композиціям за винаходом та утвореним з цих композицій покриттям значного забарвлення (включаючи біле, чорне та сіре).

Фахівцям уданій області відомі пігменти, що надають забарвлення, і перелік конкретних прикладів може бути знайдений у патенті США №6214414. Може бути використана одна барвна речовина або суміш двох чи

більше барвних речовин. Можуть бути використані й стійкі до високих температур пігменти, такі як пігменти, що використовуються в покриттях та декоративному оформленні з фрити, які часто містять важкі метали, але, оскільки вданому винаході високі температури не потрібні, можуть бути використані пігменти, які не мають стійкості до високих температур. Таким чином, даний винахід має перевагу в тому, що без шкоди для зовнішнього вигляду можна обійтися без пігментів, що містять важкі метали, які часто є токсичними. В одному з не обмежуючих винаходів втілень даного винаходу, зокрема, виключаються важкі метали, до числа яких входять хром, кадмій, свинець або кобальт. Барвні речовини (у випадку їхнього застосування) можуть складати від 1 до 65% мас. від даних композицій, частіше, від 3 до 40 або від 5 до 35% мас., у розрахунку на загальну масу композицій. Можуть вводитися будь-які пігменти або барвники, які звичайно використовуються в лакофарбовій промисловості, такі як діоксид титану, сажа, DPPBO червоний, фтало зелений або голубий, оксид заліза, ванадат вісмуту, нафтол AS, антрахінон, перилен, алюміній і хінакридон.

Композиція може також містити пігменти особливої дії, які створюють один або більше ефектів такого типу, як відбиття, перламутровий ефект, металевий блиск, фосфоресценція, флуоресценція, фотохромізм, термохромізм і гоніохромізм. Пігменти особливої дії можуть надавати або не надавати композиціям забарвлення.

В деякі не обмежуючі винаходи втілення можуть включатися хімічно активні воски. Вони є довголанцюговими аліфатичними речовинами, які мають, щонайменше, одну реакційноздатні групу з активним воднем, яку звичайно вибирають з гідроксильних, амідно-, уреїлен-, карбамідних та карбамілоксигруп, і які мають хімічні характеристики, звичайно асоційовані з восками. Одним з прикладів часто використовованого хімічно активного воску є стеариловий спирт, але в рівні техніки відомо багато інших сполук. Хімічно активні воски можуть складати до 20% від маси композиції, наприклад, від 0,5 до 15% мас.

Деякі не обмежуючі винаходи втілення даних композицій можуть включати по суті прозорі та/або по суті безбарвні наповнювачі і є особливо придатними для застосування в по суті прозорій композиції. Цими наповнювачами звичайно бувають тонко здрібнені сипучі тверді матеріали, які надають кінцевим покриттям невеликого забарвлення або взагалі їх не забарвлюють (є «по суті безбарвними»), їх можна використовувати як доповнення до органічних частинок за даним винаходом. Максимальний розмір наповнювачів звичайно становить менше 500нм, наприклад, менше 100нм, менше 50нм, менше 20нм, або в межах від 5 до 20нм. У деяких не обмежуючих винаходів втіленнях наповнювачі є гідрофобними. Приклади придатних гідрофобних наповнювачів включають високодисперсний діоксид кремнію AEROSIL марок R972, R974, R812, R805 (Degussa Corporation, Ridgefield Park, New Jersey). За бажанням, може бути використаний по суті прозорий та/або безбарвний наповнювач або суміш двох чи більше по суті прозорих та/або безбарвних наповнювачів. При використанні в даних композиціях, по суті прозорий та/або безбарвний наповнювач (наповнювачі) складає від 0,01 до 20% від маси композиції, наприклад, від 1 до 10%, або від 2 до 5%.

В даних композиціях можуть бути необов'язково використані різноманітні інші додаткові матеріали. До них належать антиоксиданти, засоби для полегшення дегазації та модифікатори плинності. Це всього лише приклади, тому що за бажанням можуть бути використані й інші добавки. Ці інші добавки можуть вводитися з метою поліпшення реології, матовості, довговічності, змашувальної здатності, яскравості забарвлення та багатьох інших відомих властивостей. У випадку використання, можливі додаткові матеріали можуть застосовуватися в їхніх звичайних кількостях за звичайним для них призначенням. Звичайно ці можливі додаткові матеріали складають від 0,01 до 15% від маси даних композицій для покриття.

Метою даного винаходу є також спосіб нанесення покриття на керамічну підкладку шляхом нанесення на керамічну підкладку описаних вище композицій для покриття. Покриття наноситься на, принаймні, частину підкладки або на попередньо нанесений шар покриття, причому і те й те в даній заявці називається підкладкою. Покриття може бути нанесене у вигляді окремих слів або малюнків на підкладці, або може займати більші ділянки чи всю або практично всю підкладку. Згідно з даним винаходом, на підкладку можуть бути нанесені два або більше різних шарів покриття. Вирази «шар покриття» або «шар оформлення» звичайно стосуються одного шару композиції, що може надавати кольору етикетці або бути її безбарвною частиною. Коли наноситься другий шар покриття зверху, впритул до та/або осторонь від першого шару покриття, частинки першого шару покриття підтримують цілісність неотвердженого першого шару, виконуючи функцію роздільників. Таким чином, нанесення наступних шарів покриття зверху, впритул до та/або осторонь від попередньо нанесених шарів покриття не приводить до порушення попередньо нанесених шарів покриття. Останній шар, що наноситься, може також містити частинки, але, оскільки на нього не поширюються строгі вимоги операції друку, необхідність включення в нього частинок композицій для покриття за даним винаходом відсутня. Один або більше шарів можуть бути утворені з композицій, що містять барвні речовини, або ж бути утворені із практично прозорих композицій. У деяких не обмежуючих винаходів втіленнях практично безбарвні шари можуть використовуватися як первинне покриття на підкладці або як прозоре зовнішнє покриття, що закриває, принаймні, частину забарвлених шарів. Згідно із даним винаходом, різнобарвне органічне оформлення може бути нанесене на керамічну підкладку за допомогою декількох стадій друку, що йдуть швидко одна за одною. Коли використовується більше одного шару покриття, кожний із шарів покриття може бути таким саме або відмінним від інших шарів покриття. Після нанесення всіх шарів покриття підкладку з покриттям нагрівають до підвищеної температури для по суті одночасного отвердіння всіх нанесених шарів покриття. В композиціях, які включають захищені ізоціанати, отвердіння одного або більше нанесених покривних композицій здійснюється при температурах, достатніх для того, щоб деблокувати поліізоціанати. У випадку отвердджування за допомогою амінів епоксидних систем температури отвердіння при типових операціях оформлення продажних пляшок звичайно бувають не нижче 150°C і можуть досягати 200°C. Температура отвердіння не повинна бути настільки високою, щоб стати причиною небажаного забарвлення або якого-небудь іншого теплового руйнування покриттів. Для різних систем смол або різних процесів застосовні різні температури отвердіння. У деяких не обмежуючих винаходів втіленнях дві або більше описуваних тут композиції наносять на принаймні частину підкладки і композиції по суті одночасно отверджують при температурах рівних або нижче 325°C.

Як відзначалося вище, композиції за даним винаходом можуть наноситися на неоформлену керамічну підкладку та/або підкладку, що має один або більше попередньо нанесених шарів тих же або подібних їм композицій. В останньому випадку слід брати до уваги, що наступний шар покриття може наноситися безпосередньо на підкладку, принаймні, частково поверх одного чи кількох інших шарів покриття або шляхом поєднання обох способів нанесення, причому «нанесення на, принаймні, частину підкладки» і подібні вирази охоплюють всі названі альтернативи, тому що всі шари оформлення в остаточному підсумку наносяться на підкладку. Звичайно шари наносять при підвищених температурах таким чином, що охолодна дія більш холодної підкладки буде швидко та у значній мірі приводити до застигання шару покриття. Застигання такого роду є корисним для підтримання прецизійної чіткості, роблячи тим самим можливим нанесення множини шарів без порушення чіткості якого-небудь попередньо нанесеного шару та/або дозволяючи нанесення множини шарів без необхідності окремого отвердіння кожного шару. У деяких не обмежуваних винаходах втіленнях може виникнути вимога, щоб температура, при якій наноситься який-небудь наступний шар, була нижче температури, при якій би відбувалося розрідження або надмірне розм'якшення попередньо нанесеного покриття. Це підсилює прецизійну чіткість і розрізнення попередньо нанесеного шару оформлення. Дані способи є особливо придатними для нанесення на скляні пляшки знаків торговельної марки або для якого-небудь іншого застосування, у якому особливо бажана чіткість, як, наприклад, у випадку тиснення букв.

Композиції для оформлення після нанесення звичайно швидко тверднуть на дотик. Через це, вони можуть бути успішно використані на високошвидкісних лініях оформлення, де на пляшки або інші керамічні підкладки наносяться послідовні покриття.

Даний винахід описується тут головним чином стосовно до нанесення методом трафаретного друку гарячим розплавом. Значимість даного винаходу зростатиме при включенні в нього будь-якого способу нанесення покриття, такого як розпилювальний, нанесення покриття поливом, нанесення покриття валиком, друкуваний спосіб або нанесення кистю.

У даній заявці, якщо не обговорено особливо, всі числа, що позначають величини, межі, кількості або процентні вмісти, можуть прочитуватися так, ніби їм передувало слово «приблизно», навіть якщо цей вираз спеціально не вжитий. Будь-які наведені тут чисельні діапазони включають всі вхідні в них піддіапазони. Множина включає однину і навпаки. При цьому, як прийнято в даній заявці, передбачається, що вираз «полімер» стосується преполімерів, олігомерів, а також як гомополімерів, так і співполімерів. Приставка «полі» позначає два або більше.

Приклади

Далі винахід описується за допомогою наведених нижче прикладів, які слід розглядати як ілюстративні, а не обмежувальні, де всі частини є масовими (ваговими) частинами, а всі процентні вмісти, якщо не обговорено особливо, є масовими процентними вмістами. У прикладах використані такі матеріали:

EPON 880, дигліцидиловий ефір бісфенолу А, Resolution Performance Products, Хаустон, Техас.

EPON 1001F, дигліцидиловий ефір бісфенолу А, Resolution Performance Products, Хаустон, Техас.

VESTAGON В 1400, блокований поліізоціанат, гадано, аддукт ізофорондіізоціанату, 1,1,1-триметилпропану та ϵ -капролактаму в молярному співвідношенні 3:1:3, Degussa AG, Coating and Colorants, Марль, Німеччина.

TI-PURE R-706, пігмент на основі діоксиду титану, E.I. du Pont de Nemours & Co., Вільмінгтон, Делавер.

NEO GEN DGH, силікат алюмінію, Dry Branch Kaolin Co., Dry Branch, Джорджія.

SPHERICEL 110P8, порожні мікросфери з боросилікатного скла, середній діаметр 11,7 мікрон, Potters Industries, Inc., Valley Forge, Пенсільванія.

MODAFLOW Powder III flow modifier (модифікатор плинності), співполімер етилакрилату та 2-етилгексилакрилату з діоксидом кремнію, Solutia Inc., Сент-Луїс, Міссурі.

UVITEX OB, відбілювальний агент, 2,2'-(2,5-тіофенділ)біс[5-(1,1-диметилетил)]бензоксазол, Ciba Speciality Chemicals, Базель, Швейцарія.

BYK-405, агент регулювання реології, розчин амідів поліпдроксикарбонових кислот, BYK-Chemie, Весель, Німеччина.

DYNARD 100M, тонкодисперсний диціандіамід, 98% менше 40мкм, SKW Trosberg Aktiengesellschaft, Тросберг, Німеччина.

AEROSIL R974, гідрофобний високодисперсний порошок оксиду кремнію, Degussa AG, Франкфурт-на-Майні, Німеччина.

ORGASOL 1002 D NAT 1, порошок поліаміду-6, середній діаметр частинок 5мкм, 14 Atofina Chemicals, Філадельфія, Пенсільванія.

ORGASOL 2001 UD NAT 1, порошок поліаміду-12, середній діаметр частинок 5мкм, Atofina Chemicals, Філадельфія, Пенсільванія.

VESTOSINT 2070, порошок поліаміду-12, середній діаметр частинок 5мкм, Degussa AG, Марль, Німеччина.

DOVERPHOS S-680, дифосфіт дистеарилпентаеритриту, антиоксидант, Dover Chemical Corporation, Довер, Огайо.

FLUORAD Fluorosurfactant FC 4430, неіоногенна полімерна ПАВ, 3M Speciality Materials, Сент-Поль, Мінесота.

INTERPROME 4049, червоний барвник, азопохідне нафтолу, Sino, Китай.

INTERPROME 4047, пігмент, Sino, Китай.

Приклад 1

Біла композиція для оформлення відповідно до одного з втілень даного винаходу була приготовлена з використанням органічних частинок (VESTOSINT 2070, порошок поліаміду-12). Матеріали завантажуваної порції 1 перемішували при 80-110°C до гомогенізації. Матеріали завантажуваної порції 2 вводили в суміш порції 1 і перемішували протягом однієї години при 80-110°C до утворення білої гомогенної пасти. Одержану білу композицію для оформлення виливали в ємність і давали охолонути до кімнатної температури, одержуючи тверду композицію для покриття.

Компонент	Маса, г	% мас.
Завантаження 1		
EPON 880	50,00	25,08
EPON 1001F	60,00	30,10
Стеариловий спирт	10,00	5,02
Завантаження 2		
TiO ₂	32,00	16,05
Блакитний барвник	0,1355	0,07
Фіолетовий барвник	0,9184	0,46
DOVERPHOS S-680	1,01	0,51
VESTOSINT2070	32,53	16,32
MODAFLOW Powder III (65%)	4,00	2,01
UVITEX OB	1,00	0,50
DYHARD 100M	7,73	3,88

Приклад 2

Біла композиція для оформлення відповідно до одного з втілень даного винаходу була приготовлена з використанням комбінації органічних частинок (VESTOSINT 2070, порошок поліаміду-12) і неорганічних частинок (SPHERICEL 110P8, скляні мікросфери). Матеріали завантажуваної порції 1 перемішували при 80-110°C до гомогенізації. Матеріали завантажуваної порції 2 вводили в суміш завантаження 1 і перемішували протягом однієї години при 80-110°C до утворення білої гомогенної пасти. Одержану білу композицію для оформлення виливали в ємність і давали охолонути до кімнатної температури, одержуючи тверду композицію для нанесення покриття.

Компонент	Маса, г	% мас.
Завантаження 1		
EPON 880	45,00	21,72
EPON 1001F	65,00	31,37
Стеариловий спирт	20,00	9,65
Завантаження 2		
TiO ₂	32,00	15,45
Блакитний барвник	0,1350	0,07
Фіолетовий барвник	0,9180	0,44
SPHERICEL 110P8	10,00	4,83
DOVERPHOS S-680	1,04	0,50
VESTOSINT 2070	20,71	10,00
MODAFLOW Powder III (65%)	4,00	1,93
UVITEX OB	1,00	0,48
DYHARD 100M	7,37	3,56

Приклад 3

Біла композиція для оформлення відповідно до одного з втілень даного винаходу була приготовлена з використанням органічних частинок (ORGASOL 2001 UD NAT1, порошок поліаміду-12). Матеріали завантажуваної порції 1 перемішували при 80-110°C до гомогенізації. Матеріали завантажуваної порції 2 вводили в суміш завантаження 1 і перемішували протягом однієї години при 80-110°C до утворення білої гомогенної пасти. Одержану білу композицію для оформлення виливали в ємність і давали охолонути до кімнатної температури, одержуючи тверду композицію для покриття.

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

Приклад 4

Біла композиція для оформлення була приготовлена із включенням тільки неорганічних частинок (SPHERICEL 110P8, порожні скляні мікросфери). Матеріали завантажуваної порції 1 перемішували при 80-110°C до гомогенізації. Матеріали завантажуваної порції 2 вводили в суміш завантаження 1 і перемішували

протягом однієї години при 80-110°C до утворення білої гомогенної пасти. Одержану білу композицію для оформлення виливали у ємність і давали охолонути до кімнатної температури, одержуючи тверду композицію для покриття.

Компонент	Маса, г	% мас.
Завантаження 1		
EPON 880,	50,00	25,08
EPON 1001F	60,00	30,10
Стеариловий спирт	10,00	5,02
Завантаження 2		
TiO ₂	32,00	16,05
SPHERICEL 110P8	32,53	16,32
MODAFLOW Powder III	4,00	2,01
UVITEX OB	1,00	0,50
DYHARD 100M	7,73	3,88
DOVERPHOS S-680	1,01	0,51
Блакитний барвник	0,1355	0,07
Фіолетовий барвник	0,9184	0,46

Приклад 5

Червона композиція для оформлення була приготовлена для друку поверх білих оформлень за прикладами 1-4. Композиція для оформлення не включала частинок, тому що її наносили як наступний шар оформлення. Матеріали завантажуваної порції 1 перемішували при 80-110°C до гомогенізації. Після цього суміш перемішували одну годину до утворення червоної гомогенної пасти. Одержану червону композицію виливали в ємність і давали охолонути до кімнатної температури, одержуючи тверду композицію для покриття.

Компонент	Маса, г	% мас.
Завантаження 1		
EPON 880	55,00	36,89
EPON 1001F	45,00	30,19
Стеариловий спирт	10,00	6,71
VESTAGON B1400	10,0	6,71
Завантаження 2		
INTERPROME 4049	4,00	2,69
INTERPROME 4047	8,00	5,36
TiO ₂	3,00	2,01
Fluorosurfactant FC 4430	0,50	0,34
MOD AFLOW Powder III	3,00	2,01
DOVERPHOS S-680	0,74	0,50
BYK-405	0,56	0,38
DYHARD 100M	7,88	5,29
AEROSIL R974	1,40	0,94

Ця червона фарба була успішно надрукована поверх кожного з попередніх прикладів з білою фарбою за допомогою друкарської машини Strutz 150 як частина звичайного процесу багатоколірного друку. Одержане в результаті оформлення пляшок після отвердіння в одностадійному процесі прожарювання протягом 45хв. при 177°C має прийнятні зовнішній вигляд та характеристики плівки.

Приклад 6

Вимірювання глянцею

Приготовлені в прикладах 1-4 білі композиції були надруковані у вигляді малюнка на скляних пляшках за допомогою напівавтоматичної багатоцільової друкарської машини Strutz GP-4. При використанні трафарету 180 меш з нержавіючої сталі білі композиції для оформлення були надруковані при температурі у межах від 80 до 85°C. Надруковані пляшки далі були піддані отвердінню протягом двох годин у печі з повітряним наддуванням при 180°C. Поверхневий глянець оформлення визначали за допомогою локального глянцеміру Novo-Curve (від Rhopoint Instrumentation Ltd., Східний Суссекс, Великобританія), адаптованого для проведення операції відповідно до ASTM D523. Поверхневий глянець композицій за даним винаходом (приклади 1-3) був сильнішим, ніж поверхневий глянець у прикладі 4.

Приклад	Глянець при 60°C
1	43
2	34
3	37
4	23-28

Хоча даний винахід був описаний з посиланнями на конкретні деталі деяких його втілень, не передбачається, що ці деталі слід розглядати як обмеження обсягу винаходу за винятком тих випадків, коли ці деталі включені в прикладену формулу винаходу.