



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

(11) (21) **PI 0508945-0 A**

(22) Data de Depósito: 05/03/2005
(43) Data de Publicação: **14/08/2007**
(RPI 1910)



(51) Int. Cl.:
C08G 18/78 (2007.01)
C08G 18/67 (2007.01)
C08G 18/16 (2007.01)
C09D 175/16 (2007.01)

(54) Título: **PREPARAÇÃO DE NOVOS
AGLUTINANTES DE CURA POR RADIAÇÃO**

(30) Prioridade Unionista: 17/03/2004 DE 102004012902.9

(71) Depositante(s): Bayer Materialscience AG (DE)

(72) Inventor(es): Christophe Détrembleur, Jan Weikard, Dorota
Greszta-Franz, Wolfgang Fischer, Jörg Schmitz, Holger Mundstock

(74) Procurador: Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2005/002333 de 05/03/2005

(87) Publicação Internacional: WO 2005/092943 de 06/10/2005

(57) Resumo: **PREPARAÇÃO DE NOVOS AGLUTINANTES DE CURA
POR RADIAÇÃO.** A presente invenção refere-se a um processo para a
produção de modernos adesivos, que apresentam grupos que sob ação de
radiação actínica reagem com compostos etilicamente insaturados sob
polimerização e eventualmente também grupos reativos com relação aos
isocianatos, bem como seu uso em agentes de revestimento.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PREPARAÇÃO DE NOVOS AGLUTINANTES DE CURA POR RADIAÇÃO**".

A presente invenção refere-se a um processo para a produção de modernos adesivos, que com efeito de radiação actínica com compostos etilicamente insaturados apresentam grupos que reagem sob polimerização e eventualmente também grupos reativos em relação aos isocianatos, bem como seu uso em agentes de revestimento.

O endurecimento de sistemas de revestimento que portam ligações duplas ativadas através de radiação actínica, tal como por exemplo, luz ultravioleta, radiação de infravermelho ou também radiação com feixe de elétrons, é conhecido e estabelecido tecnicamente. É um dos métodos de endurecimento mais rápido na tecnologia de revestimentos.

Características particularmente vantajosas podem ser obtidas, quando o endurecimento por radiação é combinado com um segundo estágio de reticulação regulável independente do mesmo. Tais sistemas de revestimento são designados como sistemas Dual-Cure (por exemplo, Macromol. Symp. 187, 531-542, 2002).

Devido às exigências ecológicas e econômicas de sistemas modernos de laca, de usar o menos possível ou nenhum solvente orgânico para ajustar a viscosidade, há o desejo, de já usar matérias-primas de laca pouco viscosas. Para este fim, conhecem-se há muito tempo poliisocianatos com estrutura alofanato, tais como são descritos entre outros, na EP-A 0.682.012.

Na técnica, eles são produzidos através da reação de um álcool mono- ou polivalente com diisocianato alifático e/ou cicloalifático excessivo (compare a GB-A 994.890, EP-A 0.000.194 ou EP-A 0.712.840). Em seguida, a remoção do diisocianato não-reagido é efetuada por meio de destilação no vácuo. Segundo a DE-A 198 60 041, esse procedimento também podem ser efetuada com compostos OH funcionais com ligações duplas ativadas, tal como por exemplo, acrilatos de hidroxialquila, no entanto, surgem dificuldades para a produção de produtos particularmente pobres em monômeros. Uma vez que o estágio de destilação precisa decorrer a temperaturas de até 135°C, para poder reduzir suficientemente o teor de isocianato residual

(< 0,5 % em peso, de monômero residual), as ligações duplas termicamente iniciadas já durante a purificação podem reagir com polimerização, de modo que não são mais obtidos produtos perfeitos.

5 A EP-A 0.825.211 descreve um processo para a formação de estruturas alofanato a partir de oxadiazinotriônicas, sendo que todavia, não são conhecidos derivados com ligações duplas ativadas que endurecem por radiação. É citado meramente o emprego de poliésteres contendo maleinato e/ou fumarato, a possibilidade do endurecimento por radiação não é descrito.

10 A US-A 5.777.024 descreve a produção dos alofanatos endurecedores por radiação pouco viscosa através de uma reação de monômeros hidróxi-funcionais, que portam ligações duplas ativadas, com isocianuratos contendo grupos NCO, modificados com alofanatos.

A formação de compostos alofanato através da abertura de anel de uretodionas com álcoois é conhecida como mecanismo de reticulação em lacas em pó (compare Proceedings of the International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium 2001, 28th, 405-419, bem como a US-A 2003 0153 713). Todavia, as temperaturas de reação necessárias para esse fim são altas demais para a produção visada dos monômeros à base de alofanato com ligações duplas ativadas endurecedores por radiação (\geq 20 120°C).

Historicamente, a reação direta de anéis uretodiona com álcoois para formar alofanatos foi examinada pela primeira vez para lacas de poliuretano de 2 componentes livres de isocianato contendo solventes. Sem catalisação, essa reação não tem significado técnico devido a baixa velocidade de reação (F. Schmitt, *Angew. Makromol. Chem.* (1989), 171, página 21-38). Mas com catalisadores adequados, a reação de reticulação entre endurecedores uretodiona à base de hexametilendiisocianato (HDI) e polióis já deve começar a 60-80°C (K. B. Chandalia; R. A. Englebach; S. L. Goldstein; R. W. Good; S. H. Harris; M. J. Morgan; P. J. Whitman; R. T. Wojcik, Proceedings of the International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium, (2001), página 77-89). A estrutura desses catalisadores não foi publicada até agora. Até agora, também não são conhecidos produtos comerciais,

25
30

para cuja produção essa reação é utilizada.

Resumindo, pode ser anotado, que a produção de alofanatos endurecedores por radiação, pouco viscosos, através de uma reação de abertura de anel de álcoois com uretodiona a temperaturas abaixo de 100°C, não é conhecida do estado da técnica.

Portanto, o objeto da presente invenção é disponibilizar um processo para a produção de alofanatos pouco viscosos, que apresentam grupos actinicamente endurecíveis e vantajosamente também reativos com isocianatos e desse modo, são adequados como reticuladores para aplicações Dual-Cure, sendo que esses compostos, com base em sua estrutura de alofanato, devem apresentar viscosidades mais baixas do que compostos correspondentes, que só apresentam estruturas de uretano. Além disso, para sua produção ou pós-tratamento, devem bastar temperaturas inferiores a 100°C.

Agora, foi possível verificar, que através da reação de compostos com funcionalidade uretodiona e NCO com álcoois, que contêm ligações duplas actinicamente endurecíveis, bem como compostos polihidróxi com a aplicação de sais de fenolato como catalisadores, obtêm-se adesivos, que apresentam grupos actinicamente endurecíveis e eventualmente também reativos com NCO e que preenchem as exigências citadas.

No âmbito da presente invenção, os termos "grupos endurecedores por radiação", "grupos endurecedores actinicamente" e "grupos que reagem com ação de radiação actínica com compostos etilenicamente insaturados sob polimerização", são usados como sinônimos.

Grupos que reagem com ação de radiação actínica com compostos etilenicamente insaturados sob polimerização são por exemplo, grupos vinila, éter vinílico, propenila, alila, maleinila, fumarila, maleinimida, dicitlopentadienila, acrilamida, acrila e metacrila, sendo que preferentemente os grupos ativados desse gênero, tal como grupos de éter vinílico, acrilato e/ou metacrilato, de modo particularmente preferido, grupos acrilato, são usados nos compostos do componente B).

Por grupos reativos com NCO entendem-se compostos com fun-

cionalidade OH, SH e NH, especialmente grupos hidroxila, grupos amino primários e/ou secundários e/ou grupos asparaginato. Os grupos hidroxila são preferidos.

Portanto, o objeto da invenção é um processo para a fabricação de adesivos contendo grupos alofanato, que com a ação de radiação actínica reagem com compostos etilenicamente insaturados sob polimerização e eventualmente também grupos NCO reativos, no qual

A) um ou mais compostos contendo grupos uretodiona e grupos NCO funcionais são inicialmente reagidos com

10 B) um ou mais compostos, que apresentam grupos reativos em relação aos isocianatos e grupos que com a ação de radiação actínica reagem com compostos etilenicamente insaturados sob polimerização e depois

C) com um ou mais compostos contendo grupos hidroxila diferentes de B), sendo que pelo menos um desses compostos apresenta uma funcionalidade OH de ≥ 2 ,

15 D) na presença de um ou mais compostos contendo grupos fenolato como catalisadores e

E) opcionalmente coadjuvantes e aditivos, em que a reação com compostos do componente C) decorre pelo menos proporcionalmente com formação de grupos alofanato.

Além disso, os adesivos obteníveis pelo processo de acordo com a invenção, são um objeto da invenção.

No componente A) podem ser empregados todos os compostos orgânicos, que apresentam pelo menos um grupo uretodiona e um grupo NCO.

25 Preferentemente, os compostos empregados em A) apresentam um teor de grupos uretodiona (calculados como $C_2N_2O_2 = 84 \text{ g/mol}$) de 3 até 60 % em peso, de modo particularmente preferido, de 10 até 50 % em peso, especialmente de 25 até 40 % em peso.

30 Preferentemente, os compostos empregados em A) apresenta simultaneamente com o teor de grupos uretodiona mencionado acima, também de 3 até 60 % em peso, de modo particularmente preferido, de 10 até

50 % em peso, especialmente de 15 até 25 % em peso, de grupos NCO (calculados como NCO = 41 g/mol).

Tais compostos são usualmente produzidos mediante dimerização catalítica de di- ou poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos e/ou aralifáticos por processos em si conhecidos (compare J. Prakt. Chem. 1994, 336, página 196-198).

Diisocianatos adequados são, por exemplo, 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohexano, trimetil-hexanodiisocianato, 1,3- e 1,4-bis-isocianatometilciclohexano, isoforonodiisocianato (IPDI), 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, 1,3- e 1,4-xililenodiisocianato (XDI, produto comercial da Fa. Takeda, Japão), difenilmetano-4,4'-diisocianato e difenilmetano-1,4'-diisocianato (MDI), 2,4- e 2,6-toluilenodiisocianato (TDI) ou suas misturas. No sentido da invenção, prefere-se o uso de 1,6-diisocianatohexano, isoforonodiisocianato e/ou suas misturas.

Como catalisadores utilizam-se neste caso, por exemplo: trialkilfosfinas, dimetilaminopiridinas, tris-(dimetilamino)-fosfina.

O resultado da reação de dimerização depende, de maneira conhecida pelo técnico, do catalisador usado, das condições do processo, bem como dos diisocianatos empregados. Especialmente podem originar-se produtos, que no meio apresentam mais do que um grupo uretodiona por molécula, sendo que o número dos grupos uretodiona estão sujeitos a uma distribuição. Em função do catalisador empregado, das condições do processo, bem como dos diisocianatos usados, formam-se também misturas de produtos, que além das uretodionas, também apresentam outras unidades estruturais, tais como por exemplo, isocianurato e/ou iminooxadiazinodiona.

Compostos particularmente preferidos do componente A) contêm produtos da dimerização catalítica de HDI, apresentam um teor de HDI livre inferior a 0,5 % em peso, um teor de NCO de 17 - 25 % em peso, especialmente de 21 - 24 % em peso e uma viscosidade a 23°C de 20 até 500 mPas, especialmente de 50 até 200 mPas.

Os compostos NCO funcionais obteníveis mediante dimerização catalítica são usados de preferência, diretamente no componente A); mas

uma parte dos grupos isocianato também pode ser primeiro posteriormente reagido e o produto resultante ser usado em seguida, em A). Isso pode ser, por exemplo, um bloqueio de uma parte dos grupos NCO livres ou a outra reação de grupos NCO com os compostos reativos com NCO conhecidos na química de isocianatos e descritos, entre outros, por exemplo, em J. Prakt. Chem. 1994, 336, página 185, para formar estruturas iminooxadiazinodiona, isocianurato, uretodiona, uretano, alofanato, biureto, uréia, oxadiazinotriona, oxazolidinona, aciluréia ou carbodiimida. Neste caso, são obtidos compostos contendo grupos uretodiona com peso molecular elevado, que dependendo das proporções selecionadas, apresentam diferentes teores de grupos NCO.

Agentes de bloqueio adequados, por exemplo, são álcoois, lactamas, oximas, éster malônico, alquilacetatos, triazóis, fenóis, imidazóis, pirazóis, bem como aminas, tais como por exemplo, butanonoxima, diisopropilamina, 1,2,4-triazol, dimetil-1,2,4-triazol, imidazol, éster dietílico de ácido malônico, éster acetacético, acetonoxima, 3,5-dimetilpirazol, -caprolactama, N-terc-butil-benzilamina, éster ciclopentanocarboxietílico ou misturas desejadas desses agentes de bloqueio. O procedimento para o bloqueio de grupos NCO é confiada ao técnico e exemplarmente descrito no Progress in Organic Coatings 1999, 36, 148-172.

Por exemplo, os grupos NCO também podem ser parcialmente usados com compostos de ação hidrofílica com pelo menos um grupo reativo com isocianato individualmente ou como mistura. Compostos com ação hidrofílica são especialmente aplicados, quando o produto obtido pelo processo de acordo com a invenção, deve ser dissolvido ou disperso em água ou em misturas aquosas.

Por compostos com ação hidrofílica entendem-se todos os compostos que hidrofílam ionicamente, potencialmente ionicamente e não-ionicamente com pelo menos um grupo reativo em relação aos isocianatos. Esses compostos apresentam como grupos reativos com isocianato, preferentemente funções hidróxi e/ou amino.

Como compostos que hidrofílam ionicamente ou potencialmente ionicamente do componente C) aplicam-se preferentemente compostos, que

apresentam pelo menos um grupo reativo com isocianato, bem como pelo menos uma funcionalidade, tal como por exemplo, $-\text{COOY}$, $-\text{SO}_3\text{Y}$, $-\text{PO}(\text{OY})_2$ ($\text{Y} = \text{H}$, NH_4^+ , cátion de metal), $-\text{NR}_2$, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{PR}_3^+$ ($\text{R} = \text{H}$, alquila, arila). Por compostos que hidrofílam potencialmente ionicamente entendem-se aqueles, que na interação com meios aquosos realizam um equilíbrio de dissociação eventualmente dependente do valor do pH e dessa maneira, são carregados, negativamente, positivamente ou são neutros.

Compostos que hidrofílam ionicamente ou potencialmente ionicamente adequados são por exemplo, ácidos mono- e dihidroxicarboxílicos, ácidos mono- e diaminocarboxílicos, ácidos mono- e dihidroxissulfônicos, ácidos mono- e diaminossulfônicos, bem como ácidos mono- e dihidroxifosfônicos ou ácidos mono- e diaminofosfônicos e seus sais, tais como ácido dimetilolpropiônico, ácido dimetilolbutírico, ácido hidroxipiválico, N-(2-aminoetil)- β -alanina, ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanossulfônico, ácido etilenodiamina-propil- ou butilsulfônico, ácido 1,2- ou 1,3-propilenodiamino- β -etilsulfônico, ácido málico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico, glicina, alanina, taurina, lisina, ácido 3,5-diamino-benzóico, um produto de adição de IPDI e ácido acrílico (EP-A 0.916.647, exemplo 1) e seus sais de metal alcalino e/ou de amônio; o produto de adição de bissulfito de sódio com buten-2-diol-1,4, polietersulfonato, o produto de adição propoxilado de 2-butenodiol e NaHSO_3 , por exemplo, descrito na DE-A 2.446.440 (página 5-9, fórmula I-III), bem como elementos de composição transformáveis em grupos catiônicos, tal como N-metil-dietanolamina como componentes de formação hidrofílicos. Compostos que hidrofílam ionicamente ou potencialmente ionicamente são aqueles, que dispõem de grupos carbóxi e/ou carboxilato e/ou de grupos sulfonato e/ou grupos amônio. Compostos iônicos particularmente preferidos são aqueles, que contêm grupos carboxila e/ou sulfonato como grupos iônicos ou potencialmente iônicos, tais como os sais de N-(2-aminoetil)- β -alanina, do ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanossulfônico ou o produto de adição de IPDI e ácido acrílico (EP-A 0.916.647, exemplo 1), bem como o ácido dimetilolpropiônico.

Como compostos hidrofílicos não-iônicos, podem ser utilizados

compostos com estrutura de poliéter, preferentemente poliéteres à base de óxido de alquileno, que contêm pelo menos um grupo hidróxi ou amino como grupo reativo com isocianato.

Esses compostos com estrutura de poliéter podem ser, por exemplo, álcoois de óxido de polialquileno-poliéter monovalentes, que na média estatística apresentam 5 até 70, preferentemente 7 até 55 unidades de óxido de etileno por molécula, com pelo menos 30 % em mol, de óxido de etileno, tais como são acessíveis de maneira em si conhecida mediante alcoxilação de moléculas de partida adequadas (por exemplo, em Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4^a. edição, volume 19, Verlag Chemie, Weinheim, página 31-38).

Moléculas de partida adequadas são por exemplo, monoálcoois saturados tais como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, os pentanóis, hexanóis, octanóis e nonanóis isômeros, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, os metilciclohexanóis isômeros ou hidroximetilciclohexano, 3-etil-3-hidroximetiloxetano ou álcool tetrahidrofurfurílico, éter dietilenoglicol-monoalquílico, tal como por exemplo, éter dietilenoglicolmonobutílico, álcoois insaturados tais como álcool alílico, álcool 1,1-dimetilalílico ou álcool oleílico, álcoois aromáticos, como fenol, os cresóis isômeros ou metoxifenóis isômeros, álcoois aralifáticos, tais como álcool benzílico, álcool anísico o álcool cinâmico, monoaminas secundárias, tais como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, bis-(2-etil-hexil)-amina, N-metil- e N-etilciclohexilamina ou dicitlohexilamina, bem como aminas secundárias heterocíclicas, tais como morfolina, pirrolidina, piperidina ou 1H-pirazol. Moléculas de partida preferidas são monoálcoois saturados. De modo particularmente preferido, utiliza-se o éter dietilenoglicolmonobutílico como molécula de partida.

Óxidos de alquileno adequados para a reação de alcoxilação são especialmente, óxido de etileno e óxido de propileno, que podem ser empregados na ordem desejada, separados uns dos outros ou na mistura na reação de alcoxilação, de modo que são obtidos poliéteres por blocos ou

poliéteres mistos.

No caso dos compostos com estrutura de poliéter trata-se preferentemente de poliéteres de óxido de polietileno puros ou de poliéteres de óxido de polialquileno misturados, cujas unidades de óxido de alquileno consistem em pelo menos de 30 % em mol, preferentemente em pelo menos 40 % em mol, de unidades de óxido de etileno.

Os poliéteres de óxido de polialquileno monofuncionais misturados, que apresentam pelo menos 40 % em mol, de unidades de óxido de etileno e no máximo 60 % em mol, de unidades de óxido de propileno, são preferidos de modo muito particular.

Especialmente ao utilizar um agente de hidrofilação contendo grupos iônicos, é preciso examinar sua influência sobre o efeito do catalisador D). Por esse motivo, preferem-se os agentes de hidrofilação não-iônicos.

Por exemplo, compostos do componente B) adequados, que podem ser usados sozinhos ou em mistura, são (met)acrilato de 2-hidroxietila, mono (met)acrilato de óxido de polietileno (por exemplo, PEA6 / PEM6; Laporte Performance Chemicals Ltd., Grã-Bretanha), mono(met)acrilato de óxido de polipropileno (por exemplo, PPA6, PPM5S; Laporte Performance Chemicals Ltd., Grã Bretanha), mono(met)acrilato de óxido de polialquileno (por exemplo, PEM63P, Laporte Performance Chemicals Ltd, Grã Bretanha), mono(met)acrilatos de poli(ϵ -caprolactona) (por exemplo, Tone M100[®] Dow, Schwalbach, Alemanha), (met)acrilato de 2-hidroxipropila, (met)acrilato de 4-hidroxibutila, (met)acrilato de 3-hidróxi-2,2-dimetilpropila, os mono- di- ou os acrilatos tanto quanto possível superiores hidróxi funcionais, tais como por exemplo, di(met)acrilato de glicerina, di(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de pentaeritritol ou penta(met)acrilato de dipentaeritritol, que são acessíveis através da reação de álcoois polivalentes, eventualmente alcoxilados tais como trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol, eventualmente como misturas tecnicamente obtidas.

Como componente de B) são igualmente adequados, também, os álcoois, que são obtidos da reação de ácidos contendo ligações duplas com compostos epóxido contendo eventualmente ligações duplas, assim por

exemplo, os produtos de reação de ácido (met)acrílico com (met)acrilato de glicidila ou éter bisfenol-A-diglicidílico.

Além disso, também podem ser usados álcoois insaturados, que são obtidos da reação de anidridos de ácido eventualmente insaturados com compostos hidróxi e epóxido contendo eventualmente grupos acrilato. Estes são, por exemplo, produtos de reação de anidrido de ácido maleico com (met)acrilato de 2-hidroxieta e (met)acrilato de glicidila.

Compostos do componente B) particularmente preferidos são acrilato de 2-hidroxieta, acrilato de 2-hidroxiopropila, acrilato de 4-hidroxibutila, Tone M100[®] (Dow, Schwalbach, Alemanha), mono(met)acrilato de óxido de polietileno (por exemplo, PEA6 / PEM6; Laporte Performance Chemicals Ltd., Grã Bretanha), mono(met)acrilato de óxido de polipropileno (por exemplo, PPA6, PPM5S; Laporte Performance Chemicals Ltd., Grã Bretanha), bem como os produtos de reação de ácido acrílico com metacrilato de glicidila.

O componente C) contém um ou mais compostos contendo grupos hidroxila diferentes de B), sendo que pelo menos um composto apresenta uma tal funcionalidade de ≥ 2 . Os compostos podem ser monômeros e/ou polímeros.

Mono-, di- ou polióis de baixo peso molecular adequados são por exemplo, monoálcoois, dióis ou polióis alifáticos, aralifáticos ou cicloalifáticos em cadeia curta, isto é, contendo 2 até 20 átomos de carbono. Exemplos de monoálcoois são metanol, etanol, os propanóis, butanóis, pentanóis isômeros, além disso, álcool diacetônico, álcoois graxos ou álcoois fluorados, tais como podem ser obtidos, por exemplo, pelo nome Zonyl[®] pela firma DuPont. Exemplos de dióis são etilenoglicol, dietilenoglicol, trietenoglicol, tetraetenoglicol, dipropilenoglicol, tripropilenoglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 2-etil-2-butil-propanodiol, trimetilpentanodiol, dietiloctanodióis de posição isômera, 1,3-butilenoglicol, ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,2- e 1,4-ciclohexanodiol, bisfenol A hidrogenado (2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano), (éster 2,2-dimetil-3-hidroxiopropílico) de ácido 2,2-dimetil-3-hidroxiopropiônico. Exemplos de trióis adequados são trimetiloetano, trimetilolpropano ou glicerina. Exemplos

de polióis adequados são ditrimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol e sorbitol. Os álcoois 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol e trimetilolpropano são os preferidos.

5 Também são adequados polióis de peso molecular mais elevado, tais como poliéster-polióis, poliéter-polióis, (co)polímeros de (met)acrilato hidróxi-funcionais, poliuretanos hidróxi-funcionais ou híbridos correspondentes (compare Römpp Lexikon Chemie, página 465-466, 10^a. edição, 1998, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart).

10 Na fabricação dos poliésteres hidróxi-funcionais podem ser usados especialmente 6 grupos de componentes monômeros:

1. (ciclo)alcanodióis, tais como álcoois bivalentes com grupos hidroxila ligados (ciclo)alifaticamente, como os compostos já citados acima como dióis de baixo peso molecular, além disso, polietileno-, polipropileno- ou polibutilenoglicóis com um peso molecular M_n de 200 até 4000 g/mol, preferentemente 300 até 2000 g/mol, de modo particularmente preferido, 450 até 1200 g/mol. Do mesmo modo, produtos de reação dos dióis mencionados acima com ϵ -caprolactona ou outras lactonas podem ser usados como dióis.

2. Álcoois tri- e polivalentes com um peso molecular M_n de 92 até 254 g/mol, tais como por exemplo, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol e sorbitol, poliéteres iniciados nesses álcoois, tais como por exemplo, o produto de reação de 1 mol de trimetilolpropano com 4 mol de óxido de etileno ou álcoois obtidos através da reação com ϵ -caprolactona ou outras lactonas.

25 3. Monoálcoois, tais como por exemplo, etanol, 1- e 2-propanol, 1- e 2-butanol, 1-hexanol, 2-etil-hexanol, ciclohexanol e álcool benzílico.

30 4. Ácidos dicarboxílicos com um peso molecular M_n de 104 até 600 g/mol e/ou seus anidridos, tais como por exemplo, ácido ftálico, anidrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tetrahidroftálico, anidrido de ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, anidrido de ácido hexahidroftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, anidrido de ácido maléico, ácido fumárico, ácido malônico, ácido succínico, anidrido de ácido succínico, ácido glutárico,

ácido adípico, ácido pimélico, ácido córtico, ácido sebácico, diácido dodecanoico, ácidos dimerograxos hidrogenados.

5 5. Ácidos carboxílicos com funcionalidade mais elevada ou seus anidridos, tais como por exemplo, ácido trimelítico e anidrido de ácido trimelítico.

6. Ácidos monocarboxílicos, tais como por exemplo, ácido benzóico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido 2-etil-hexanoico, ácido caprônico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácidos graxos naturais e sintéticos.

10 Poliésteres contendo grupos hidroxila adequados contêm o produto de reação de pelo menos um componente do grupo 1 ou 2 com pelo menos um componente do grupo 4 ou 5. Alternativamente, os produtos de reação de álcoois com lactonas descritos acima também podem ser utilizados. Os poliésteres contendo grupos hidroxila apresentam pesos moleculares de média numérica M_n de 500 até 10000 g/mol, preferentemente 800 até 15 3000 g/mol e um teor de grupos hidroxila de 1 até 20, preferentemente 3 até 15 % em peso. Os poliésteres podem ser usados dissolvidos em substância ou em solventes ou diluentes reativos adequados para o processo de acordo com a invenção.

20 Além dos poliéster-polióis descritos, também são adequados compostos dendrímeros ou hiper ramificados, tais como podem ser obtidos por exemplo, a partir do pentaeritritol etoxilado e do ácido dimetilolpropionico.

25 Policarbonatopolióis adequados são obteníveis por exemplo, através da reação dos álcoois mencionados acima nos poliéster-polióis com carbonatos orgânicos, tais como por exemplo, difenil-, dimetil- ou dietilcarbonato por métodos conhecidos. Usualmente, eles apresentam pesos moleculares de média numérica de 500 até 5000 g/mol, preferentemente de 750 até 2500 g/mol e funcionalidades hidroxila de 1,5 até 3.

30 Poliéteres adequados são por exemplo, os poliéteres de óxido de alqueno iniciados nos mono-, di- ou polióis mencionados acima. Além disso, poliéteres obteníveis mediante polimerização de tetrahydrofurano. Os

poliéteres apresentam pesos moleculares de média numérica M_n de 400 até 13000 g/mol, preferentemente de 400 até 2500 g/mol, especialmente 500 até 1200 g/mol e um teor de grupos hidroxila de 1 até 25, preferentemente de 3 até 15 % em peso.

5 (Co)polímeros de (met)acrilato são detalhadamente descritos na WO 03/000812 nas páginas 8 até 16 e nos processos de fabricação adequados é feita referência, onde de acordo com a invenção, são adequados apenas tais (co)polímeros de (met)acrilato, que apresentam pelo menos um grupo hidroxila. Os (co)polímeros de (met)acrilato apresentam preferente-
10 mente pesos moleculares de média numérica M_n de 50 até 10000 g/mol, especialmente de 1000 até 5000 g/mol e um teor de grupos hidroxila de 1 até 20, especialmente 3 até 15 % em peso.

No componente C) são usados de modo particularmente preferido, um ou mais compostos selecionados do grupo formado de di- e trióis
15 monômeros, poliéteres derivados destes bem como polilactonas com um peso molecular médio $M_n < 1000$ g/mol.

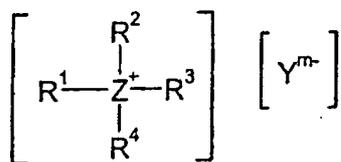
Como compostos do componente do catalisador D), além dos fenolatos a serem utilizados de acordo com a invenção, também podem ser usados fundamentalmente os compostos em si conhecidos pelo técnico para
20 a catálise da reação de grupos isocianato com grupos reativos com isocianatos, individualmente ou em misturas desejáveis entre si.

Por exemplo, mencionam-se aqui aminas terciárias, tais como trietilamina, piridina, metilpiridina, benzil-dimetilamina, N,N-endoetilenopiperazina, N-metil-piperidina, pentametildietilenotriamina, N,N-dimetil-aminociclohexano, N,N'-dimetil-piperazina, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) ou
25 sais de metais, tais como cloreto de ferro(III), octoato de estanho(II), etilcapronato de estanho(II), palmitato de estanho(II), dilaurato de dibutilestanho(IV), diacetato de dibutilestanho(IV) e glicolato de molibdênio ou misturas desejáveis de tais catalisadores.

30 Preferentemente, todavia, utilizam-se como catalisadores em D) exclusivamente fenolatos ou compostos contendo grupos fenolato.

Os compostos contendo grupos fenolato do componente D) cor-

respondem preferentemente à fórmula geral (I)



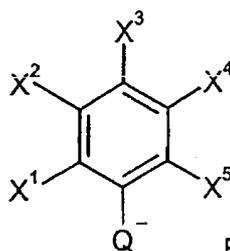
Fórmula (I)

na qual

Z representa nitrogênio ou fósforo,

- 5 R^1, R^2, R^3, R^4 independentes um do outro, são hidrogênio ou radicais alifáticos, cicloalifáticos ou aromáticos iguais ou diferentes, eventualmente insaturados, portanto substituintes ou contendo heteroátomos com até 24 átomos de carbono e

Y é um radical fenolato da fórmula geral (II)



Fórmula (II)

na qual

- 10 Q representa oxigênio,
 X^1, X^2, X^3, X^4, X^5 independentes um do outro, são substituintes selecionados do grupo constando de hidrogênio, halogênio, grupo ciano, hidróxi, amida, amina, éter, éster, tioéter, cetona, aldeído e carboxilato, bem como eventualmente radicais alifáticos, cicloalifáticos ou aromáticos eventu-
- 15 almente insaturados, portando substituintes ou contendo heteroátomos com até 24 átomos de carbono e formam eventualmente partes de sistemas cíclicos ou policíclicos.

- 20 Como compostos contendo grupos fenolato da fórmula (I) empregam-se de modo particularmente preferido, fenolatos de amônio ou de fosfônio, de modo muito particularmente preferido, fenolatos de tetraalquilamônio e fenolatos de tetraalquilfosfônio.

Fenolatos especialmente preferidos são, neste caso, 4-(metoxicarbonil)-fenolato de tetrabutylamônio, 2-(metoxicarbonil)fenolato de tetrabutylamônio, 4-formil-fenolato de tetrabutylamônio, 4-nitrofenolato de tetrabutylamônio, 4-(metoxicarbonil)-fenolato de tetrabutylfosfônio, 2-(metoxicarbonil)fenolato de tetrabutylfosfônio, 4-formilfenolato de tetrabutylfosfônio, salicilato de tetrabutylamônio e/ou salicilato de tetrabutylfosfônio.

Também é possível, produzir os fenolatos do componente D) mencionados acima in situ durante o processo. Através da utilização dos fenóis correspondentes e bases fortes, tal como hidróxido de tetrabutylamônio ou hidróxido de tetrabutylfosfônio, os fenolatos cataliticamente ativos também podem ser produzidos durante o processo.

Neste ponto ainda deve ser feita referência ao fato, de que estabilizadores fenólicos do componente E), através de reação com bases, também podem reagir para formar fenolatos, que no sentido do componente D), agem como catalisadores. Neste caso, deve-se observar, para que tais fenolatos, ao contrário dos fenóis correspondentes, não possuam mais nenhum efeito estabilizador. Além disso, deve-se observar, para que bases fortes tal como hidróxido de tetrabutylamônio ou hidróxido de tetrabutylfosfônio catalisem a formação de outros derivados de isocianato, especialmente a trimerização.

Também é possível, levar os catalisadores D) por métodos conhecidos pelo técnico, para materiais de suporte e utilizá-los como catalisadores heterogêneos.

Os compostos do componente do catalisador D) podem ser vantajosamente dissolvidos em um dos componentes participantes do processo ou em uma parte destes. De modo especial, os sais de fenolato a serem usados de acordo com a invenção, dissolvem-se na maioria das vezes bem nos compostos hidróxi polares, de modo que D), dissolvido em pequenas quantidades de C), pode ser dosado líquido como solução concentrada.

No processo de acordo com a invenção, o componente do catalisador D) é empregado tipicamente em quantidades de 0,001 - 5,0 % em peso, preferentemente 0,01 - 2,0 % em peso e de modo particularmente pre-

ferido, de 0,05 - 1,0 % em peso, com relação ao teor sólido do produto do processo.

Como ingrediente do componente E) no processo de acordo com a invenção, podem ser utilizados por exemplo, também solventes ou diluentes reativos.

Solventes adequados são inertes em relação aos grupos funcionais presentes do produto do processo do momento da adição até a conclusão do processo. São adequados, por exemplo, solventes usados na técnica da laca, tais como hidrocarbonetos, cetonas e ésteres, por exemplo, tolueno, xileno, isooctano, acetona, butanona, metilisobutilcetona, acetato de etila, acetato de butila, tetrahidrofurano, N-metilpirrolidona, dimetilacetamida, dimetilformamida, sendo que no entanto, não é acrescentado nenhum solvente.

Como diluentes reativos podem ser co-utilizados compostos, que também (co)polimerizam no endurecimento por ultravioleta e desse modo, são incorporados na rede do polímero. Caso estes já sejam postos em contato com os compostos contendo grupos NCO A), então eles têm que ser inertes em relação aos grupos NCO. Caso eles sejam acrescentados somente após a reação de A) com B), então essa limitação não é válida. Diluentes reativos são descritos exemplarmente por exemplo, em P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, Vol. 2, 1991, SITA Technology, Londres, página 237 - 285. Esses podem ser ésteres do ácido acrílico ou do ácido metacrílico, preferentemente do ácido acrílico com álcoois mono- ou polifuncionais. Como álcoois prestam-se, por exemplo, os butanóis, pentanóis, hexanóis, heptanóis, octanóis, nonanóis e decanóis isômeros, além disso, álcoois cicloalifáticos, tais como isobornila, ciclohexanol e ciclohexanóis alquilados, dicitlopentanol, álcoois arilalifáticos tais como fenoxietanol e nonilfeniletanol, bem como álcoois tetrahidrofurfurílicos. Além disso, podem ser usados derivados alcoxi-
lados desses álcoois. Álcoois divalentes adequados são por exemplo, álcoois, tais como etilenoglicol, propanodiol-1,2, propanodiol-1,3, dietilenoglicol, dipropilenoglicol, os butanóis isômeros, neopentilglicol, hexanodiol-1,6, 2-etilhexanodiol e tripropilenoglicol ou também derivados alcoxi-
lados desses ál-

coois. Álcoois divalentes preferidos são hexanodiol-1,6, dipropilenoglicol e tripropilenoglicol. Álcoois trivalentes adequados são glicerina ou trimetilolpropano ou seus derivados alcoxilados. Álcoois tetravalentes são pentaeritritol ou seus derivados alcoxilados.

5 Os adesivos de acordo com a invenção, têm de ser estabilizados contra polimerização precoce. Por isso, acrescentam-se ao ingrediente do componente E) antes e/ou durante a reação dos componentes A)-D), preferentemente estabilizadores fenólicos, que inibem a polimerização. Neste caso, são utilizados fenóis tais como para-metoxifenol, 2,5-di-terc.-butil-hidro-
10 quinona ou 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol. Para a estabilização também são adequados compostos N-oxila, tal como N-óxido de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO) ou seus derivados. Do mesmo modo, os estabilizadores também podem ser incorporados quimicamente no adesivo, com isso, prestam-se compostos das classes citadas acima, especialmente quando eles
15 ainda portam outros grupos de álcool alifáticos livres ou grupos amina primários ou secundários e com isso, podem ser ligados quimicamente aos compostos do componente A) através de grupos uretano ou uréia. Para esse fim, são particularmente adequados N-óxido de 2,2,6,6-tetrametil-4-hidróxi-piperidina. Como estabilizadores fenólicos prestam-se especialmente para-
20 metoxifenol e/ou 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol.

Outros estabilizadores, tais como por exemplo, compostos da classe dos HALS (HALS = hindered amine light stabilizers) ao contrário, são usados de modo menos preferido em E, pois como se sabe, eles não possibilitam uma estabilização tão efetiva e podem levar, muito mais, a uma polimerização radical "furtiva" dos grupos insaturados.
25

Para a estabilização da mistura de reação, especialmente dos grupos insaturados contra polimerização precoce, um gás contendo oxigênio, preferentemente ar pode ser conduzido para e/ou através da mistura de reação. É preferível, que o gás possua a menor fração possível de umidade, para evitar reação indesejada na presença de grupos isocianato livres.
30

Via de regra, acrescenta-se um estabilizador durante a fabricação dos adesivos de acordo com a invenção e finalmente, para obter uma

estabilidade a longo prazo, estabiliza-se novamente com um estabilizador fenólico e satura-se o produto de reação eventualmente com ar.

No processo de acordo com a invenção, o componente estabilizador é utilizado tipicamente em quantidades de 0,001 - 5,0 % em peso, preferentemente de 0,01 - 2,0 % em peso e de modo particularmente preferido, de 0,05 - 1,0 % em peso, com relação ao teor sólido do produto do processo.

O processo de acordo com a invenção, é efetuado na ordem tal, que inicialmente A) é efetuado com B) até a completa conversão dos grupos NCO. O produto intermediário originado pode ser eventualmente armazenado e/ou transportado. Segue-se depois a reação dos grupos uretodiona com o componente C).

A proporção de grupos NCO em A) e grupos reativos com NCO em B) importa de 1:1 até 1:1,5, preferentemente 1:1 até 1:1,2, especialmente 1:1. A proporção dos grupos uretodiona em A) para grupos hidroxila em C) importa em 1:0,4 até 1:6, preferentemente em 1:0,9 até 1:4, especialmente 1:0,9 até 1:2. Além disso, é essencial, que a soma dos grupos NCO e dos grupos uretodiona em A) supere os grupos reativos com grupos NCO e com grupos uretodiona em B).

De acordo com as proporções selecionadas dos componentes A)-C), obtêm-se produtos de processo, que ou são livres de grupos reativos com isocianato, tal como grupos OH ou ainda os contêm.

O processo de acordo com a invenção, é preferentemente efetuado a temperaturas de 20 até 100°C, de modo particularmente preferido, de 40 até 90°C. A reação dos grupos uretodiona com os grupos hidroxila é especialmente efetuada a 60 até 90°C.

A viscosidade dos adesivos obteníveis de acordo com a invenção, depende especialmente da funcionalidade, peso molecular e natureza química do componente C) utilizado, bem como das proporções estequiométricas empregadas. No caso, por exemplo, de utilizar di- ou trióis monômeros preferidos, bem como poliéteres e/ou polilactonas derivados dos mesmos com um peso molecular médio abaixo de 1000 g/mol, então resultam preferentemente adesivos com uma viscosidade a 23°C de menos de 100.000 mPas,

de modo particularmente preferido, de menos de 75.000 mPas, de modo muito particularmente preferido, de menos de 40.000 mPas. O peso molecular de média numérica importa preferentemente de 500 até 5000, especialmente de 800 até 2000 g/mol.

5 É insignificante, se o processo de acordo com a invenção, é efetuado continuamente, por exemplo, em um misturador estático ou descontinuamente, por exemplo, em um reator com agitador.

Preferentemente, o processo de acordo com a invenção, é efetuado em um reator com agitador, em que a ordem da adição dos compo-
10 nentes A) e B) é desejável no primeiro estágio do processo e a do produto intermediário de A) e B) com C), no segundo estágio do processo. A adição dos estabilizadores contidos em E) é efetuada de preferência, antes que o componente B) seja submetido a uma carga térmica. As outras partes do componente E) podem ser acrescentadas em um momento desejável. Os
15 compostos fenolato de D) são acrescentados preferentemente apenas após a fabricação do produto intermediário de A) e B).

O decurso da reação pode ser acompanhado por aparelhos de medição adequados instalados no recipiente de reação e/ou com base em análises das provas coletadas. Processos adequados são conhecidos pelo
20 técnico. Neste caso, trata-se por exemplo, de medições de viscosidade, medições do índice de refração, do teor de OH, da cromatografia gasosa (GC), da espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia de infravermelho (IR) e espectroscopia de infravermelho próximo (NIR). Prefere-se o controle de infravermelho em grupos NCO livres eventualmente
25 presentes (para grupos NCO alifáticos, banda em aproximadamente $\nu = 2272 \text{ cm}^{-1}$), bem como especialmente em grupos uretodiona (por exemplo, banda para uretodionas à base de hexametilendiisocianato em $\nu = 1761 \text{ cm}^{-1}$) e exames de cromatografia gasosa em compostos de B) e C) não-reagidos. É possível não efetuar inteiramente a reação dos grupos uretodiona com os
30 grupos hidroxila, mas sim, romper ao alcançar uma determinada conversão. Uma outra reação (furtiva) pode ser impedida, depois, pela adição de agentes ácidos, tais como são conhecidos pelo técnico, por exemplo, para a es-

tabilização de grupos isocianato. Especialmente são tomados em consideração ácidos ou derivados de ácido, por exemplo, cloreto de benzoíla, cloreto de ftaloíla, ácido fosfínico, fosfônico e/ou fosforoso, ácido fosfínico, fosfônico e/ou fosfórico, bem como os ésteres ácidos dos 6 tipos de ácido mencionados por último, ácido sulfúrico e seus ésteres ácidos /ou ácidos sulfônicos.

Os adesivos de acordo com a invenção, podem ser usados para a fabricação de revestimentos e lacas, bem como de adesivos, tintas de impressão, resinas de fundição, massas dentais, gomas, fotoresists, sistemas de estereolitografia, resinas para materiais compostos e massas de vedação. Todavia, no caso da colagem ou vedação, a condição prévia é que no endurecimento por radiação ultravioleta, pelo menos um dos dois substratos a serem colados ou vedados uns com os outros, sejam permeáveis para radiação ultravioleta, isto é, via de regra, eles têm que ser transparentes. Na radiação com feixe de elétrons, deve-se observar uma permeabilidade satisfatória para elétrons. O uso preferido é em lacas e revestimentos.

Um outro objeto da invenção são agentes de revestimento contendo

a) um ou mais adesivos obteníveis de acordo com a invenção,
b) eventualmente um ou mais poliisocianatos com grupos isocianato livres ou bloqueados, que contêm eventualmente grupos que reagem com a ação de radiação actínica com compostos etilenicamente insaturados sob polimerização,

c) eventualmente outros compostos diferentes daqueles de a), que apresentam grupos que reagem com a ação de radiação actínica com compostos etilenicamente insaturados sob polimerização e eventualmente grupos reativos com grupos NCO,

d) eventualmente um ou mais compostos contendo hidrogênio ativo, que reagem com isocianatos, isentos de grupos que reagem com a ação de radiação actínica com compostos etilenicamente insaturados sob polimerização,

e) iniciadores,

f) eventualmente coadjuvantes e substâncias aditivas.

Poliisocianatos B) são di- ou poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos ou cicloalifáticos. Também podem ser usadas misturas desses di- ou poliisocianatos. Exemplos de di- ou poliisocianatos adequados são butilendiisocianato, hexametilenodiisocianato (HDI), isoforonodiisocianato (IPDI),
5 2,2,4- e/ou 2,4,4-trimetil-hexametilenodiisocianato, os bis(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isômeros ou suas misturas com teor de isômero desejável, isocianatometil-1,8-octanodiisocianato, 1,4-ciclohexilenodiisocianato, os ciclohexanodimetilenodiisocianatos isômeros, 1,4-fenilenodiisocianato, 2,4- e/ou
10 2,6-toluilenodiisocianato, 1,5-naftilenodiisocianato, 2,4'- ou 4,4'-difenilmetanodiisocianato, trifenilmetan-4,4',4''-triisocianato ou seus derivados com estrutura uretano, uréia, carbodiimida, aciluréia, isocianurato, alofanato, biureto, oxadiazinotriona, uretodiona, iminooxadiazinodiona e misturas dos mesmos. São preferidos poliisocianatos à base de diisocianatos oligomerizados e/ou derivatizados, que foram libertados do diisocianato em excesso por
15 processos adequados, especialmente o do hexametilenodiisocianato, isoforonodiisocianato e dos bis(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isômeros, bem como suas misturas. Particularmente, são preferidos os isocianuratos oligômeros e iminooxadiazinodionas do HDI e suas misturas, bem como os isocianuratos oligômeros do IPDI.

20 Eventualmente, também é possível, utilizar os isocianatos mencionados acima bloqueados com os compostos conhecidos pelo técnico da tecnologia de revestimento. Como exemplo de agente de bloqueio são mencionados: álcoois, lactamas, oximas, éster malônico, acetoacetatos de alquila, triazóis, fenóis, imidazóis, pirazóis, bem como aminas, tais como por exemplo,
25 butanoxima, diisopropilamina, 1,2,4-triazol, dimetil-1,2,4-triazol, imidazol, éster dietílico de ácido malônico, éster acetacético, acetoxima, 3,5-dimetilpirazol, ϵ -caprolactama, N-terc.-butil-benzilamina, éster ciclopentanocarboxietílico ou misturas desejadas desses agentes de bloqueio.

Os poliisocianatos b) podem conter eventualmente um ou mais
30 grupos funcionais, que reagem com ação de radiação actínica com compostos etilicamente insaturados, sob polimerização. Esses grupos podem ser produzidos através da reação dos compostos insaturados e reativos com

isocianatos mencionados em B), inclusive dos domínios preferenciais com poliisocianatos saturados, por métodos em si conhecidos. Tais acrilatos de uretano contendo NCO são vendidos comercialmente pela Bayer AG, Leverkusen, Alemanha como Roskydal[®] UA VP LS 2337, Roskydal[®] UA VP LS 2396 ou Roskydal[®] UA XP 2510.

Como compostos do componente c) podem ser utilizados polímeros tais como poliacrilatos, poliuretanos, polissiloxanos, poliésteres, policarbonatos, poliéteres, que contêm grupos, que pela ação de radiação actínica reagem com compostos etilicamente insaturados sob polimerização. Tais grupos são derivados de ácido carboxílico α,β -insaturados, tais como acrilatos, metacrilatos, maleinatos, fumaratos, maleimidias, acrilamidas, além disso, éter vinílico, éter propenílico, éter alílico e compostos contendo unidades de ciclopentadienila. Acrilatos e metacrilatos são os preferidos. Os exemplos contêm os diluentes reativos conhecidos na tecnologia do endurecimento por radiação e descritos exemplarmente em E) (compare Römpp Lexikon Chemie, página 491, 10^a edição, 1998, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) ou os adesivos conhecidos na tecnologia do endurecimento por radiação, tais como acrilatos de poliéter, acrilatos de poliéster, acrilatos de uretano, acrilatos de epóxi, acrilatos de melamina, acrilatos de silicone, acrilatos de policarbonato e poliacrilatos acrilados, que apresentam eventualmente grupos reativos com isocianato, especialmente grupos hidroxila.

Compostos d) adequados são por exemplo, os compostos monômeros ou polímeros hidróxi-funcionais descritos em C), adicionalmente também água, que eventualmente também é posto em contato na forma de umidade atmosférica apenas após o revestimento com os componentes restantes. Além disso, podem ser usados compostos NH-funcionais, tais como poliéteres terminados em amina, poliaminas e asparaginas.

Como iniciadores do componente e) para uma polimerização radical, utilizam-se iniciadores ativáveis por radiação e/ou termicamente. Neste caso, são preferidos os fotoiniciadores, que são ativados através da luz ultravioleta ou visível. Fotoiniciadores são compostos vendidos comercialmente, em si conhecidos, sendo diferenciado entre iniciadores unimoleculares

(tipo I) e bimoleculares (tipo II). Sistemas (tipo I) adequados são compostos de cetona aromáticos, por exemplo, benzofenonas em combinação com aminas terciárias, alquilbenzofenonas, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona (cetona de Michlers), antrona e benzofenonas halogenadas ou misturas dos tipos mencionados. Além disso, são adequados iniciadores (tipo II) tais como benzoína e seus derivados, benzilcetais, óxidos de acilfosfina, por exemplo, óxido de 2,4,6-trimetil-benzoil-difenilfosfina, óxidos de bisacilfosfina, ésteres de ácido fenilglioxílico, canferquinona, α -aminoalquilfenonas, α,α -dialcoxiacetofenonas e α -hidroxialquilfenonas.

Os iniciadores, que são aplicados em quantidades entre 0,1 e 10 % em peso, preferentemente 0,1 até 5 % em peso, com relação ao peso do adesivo de laca, podem ser utilizados como substância individual ou, devido ao efeito sinérgico freqüentemente vantajoso, também em combinações com os outros.

Quando são utilizados raios com feixes de elétrons ao invés da radiação ultravioleta, então não se necessita de nenhum fotoiniciador. Radiação com feixes de elétrons, tal como é conhecida pelo técnico, é produzida por meio de emissão térmica e acelerada através de uma diferença de potencial. Os elétrons ricos em energia incidem então, através de uma folha de titânio e são conduzidos para os adesivos a serem endurecidos. Os princípios gerais do endurecimento por radiação com feixe de elétrons são detalhadamente descritos na "Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints", Vol. 1, P.K.T. Oldring (Ed.), SITA Technology, Londres, Inglaterra, página 101-107, 1991.

No caso de um endurecimento térmico das ligações duplas ativadas, esse também pode ser efetuado com adição de formadores de radicais que se decompõem termicamente. Tal como é conhecido pelo técnico, são adequados, por exemplo, compostos peróxi, tais como dialcoxidicarbonatos, como por exemplo, bis(4-terc-butilciclohexil)-peroxidicarbonato, peróxidos de dialquila, tal como por exemplo, peróxido de dilaurila, perésteres de ácidos aromáticos ou alifáticos, tal como por exemplo, terc.-butilperbenzoato ou terc.-amilperóxi-2-etil-hexanoato, peróxidos inorgânicos, tais como por

exemplo, peroxodissulfato de amônio, peroxodissulfato de potássio, peróxidos orgânicos, tais como por exemplo, 2,2-bis(terc.-butilperóxi)butano, peróxido de dicumila, hidroperóxido de terc.-butila ou também azocompostos, tais como 2,2'-azobis[N-(2-propenil)-2-metilpropionamida], 1-[(ciano-1-metiletil)azo]formamida, 2,2'-azobis(N-butil-2-metilpropionamida), 2,2'-azobis(N-ciclohexil-2-metilpropionamida), 2,2'-azobis{2-metil-N-[2-(1-hidroxibutil)]propionamida}, 2,2'-azobis{2-metil-N-[2-(1-hidroxibutil)]propionamida}, 2,2'-azobis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxietil]propionamida. Também são possíveis 1,2-difeniletanos altamente substituídos (benzopinacóis), tais como por exemplo, 3,4-dimetil-3,4-difenil-hexano, 1,1,2,2-tetrafenil-etanodiol-1,2 ou também seus derivados sililados.

Também é possível utilizar uma combinação de iniciadores ativáveis por luz ultravioleta e termicamente.

Nos coadjuvantes e substâncias aditivas do componente f) incluem-se solventes dos gêneros mencionados acima em E).

Além disso, em f) também podem estar contidos absorvedores de ultravioleta e/ou estabilizadores HALS para aumentar a estabilidade da camada de laca endurecida às intempéries. Prefere-se a combinação. Os primeiros deveriam ter uma faixa de absorção de no máximo 390 nm, tais como tipos de trifeniltriazina (por exemplo, Tinuvin[®] 400 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, Alemanha)), benzotriazóis tal como Tinuvin[®] 622 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, Alemanha) ou dianilidas de ácido oxálico (por exemplo, Sanduvor[®] 3206 (Clariant, Muttenz, Suíça)) e são acrescentados em 0,5 - 3,5 % em peso, com relação à resina sólida. Estabilizadores HALS adequados são obtíveis comercialmente (Tinuvin[®] 292 ou Tinuvin[®] 123 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, Alemanha) ou Sanduvor[®] 3258 (Clariant, Muttenz, Suíça). Quantidades preferidas são 0,5-2,5 % em peso, com relação à resina sólida.

Do mesmo modo, em f) podem estar contidos pigmentos, corantes, materiais de enchimento, aditivos de decurso e de desarejamento.

Além disso, desde que necessário, podem estar contidos catalisadores conhecidos da química dos poliuretanos para acelerar a reação de

NCO/OH em f). Estes são por exemplo, sais de estanho ou de zinco ou compostos estanho-orgânicos sabões de estanho e/ou de zinco, tais como por exemplo, octoato de estanho, dilaurato de dibutilestanho, óxido de dibutilestanho, aminas terciárias, tais como por exemplo, diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), compostos de bismuto, zircônio ou molibdênio.

A aplicação dos agentes de revestimento de acordo com a invenção, sobre o material a ser revestido, é efetuada com métodos usuais e conhecidos na tecnologia de revestimento, tal como pulverização, aplicação com rasqueta, laminação, fundição, imersão, centrifugação, espalhamento ou borrifação ou por técnicas de impressão, tais como serigrafia, impressão profunda, flexo-impressão ou offset, bem como por métodos de transfer.

Substratos adequados são, por exemplo, madeira, metal, especialmente também metal como é usado nas aplicações do chamado laqueamento de arame, bobina, lata ou container, além disso, material plástico também na forma de folhas, especialmente ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM E UP (abreviações de acordo com DIN 7728T1), papel, couro, têxteis, feltro, vidro, madeira, materiais de madeira, cortiça, substratos ligados inorganicamente, tais como placas de madeira e fibro-cimento, módulos eletrônicos ou bases minerais. Substratos, que consistem em vários dos materiais mencionados acima, ou substratos já revestidos, tais como automóveis, aviões ou navios, bem como suas peças, especialmente carrocerias ou peças agregadas, também podem ser laqueados. Também é possível, aplicar os agentes de revestimento apenas temporariamente sobre um substrato, depois endurecer parcial ou inteiramente e eventualmente soltar outra vez, por exemplo, para produzir folhas.

Para o endurecimento, os solventes contidos por exemplo, através da exaustão, podem ser total ou parcialmente removidos.

Em seguida ou simultaneamente, o ou os processos de endurecimento térmicos e os fotoquímicos eventualmente necessários, podem ser efetuados sucessiva ou simultaneamente.

Caso necessário, o endurecimento térmico pode ser efetuado à temperatura ambiente, mas também, a temperatura elevada, preferentemente a 40 até 160°C, preferentemente a 60 até 130°C, de modo particularmente preferido, a 80 até 110°C.

5 Com o uso de fotoiniciadores em e), o endurecimento por radiação é efetuado de preferência, pela ação de radiação rica em energia, isto é, radiação ultravioleta ou luz do dia, por exemplo, luz do comprimento de onda de 200 até 700 nm ou pela irradiação com elétrons ricos em energia (radiação com feixes de elétrons, 150 até 300 keV). Como fontes de radiação para
10 luz ou luz ultravioleta servem por exemplo, lâmpadas de vapor de mercúrio de alta ou média pressão, sendo que o vapor de mercúrio pode ser modificado pela dotação com outros elementos, tal como gálio ou ferro. Laser, lâmpadas de impulso (conhecidas pela designação emissor flash de ultravioleta), lâmpadas de halogênio ou emissor excimer também são possíveis. Os
15 emissores, condicionados pelo tipo de construção ou pela aplicação de filtros especiais e/ou refletores, podem ser equipados de modo tal, que a saída de uma parte do espectro ultravioleta é impedida. Por exemplo, por razões sanitárias, a emissão atribuída a UV-C ou UV-C e UV-B pode ser separada por filtração. Os emissores podem ser instalados em local imóvel, de modo que
20 o material a ser irradiado é movimentado por meio de um dispositivo mecânico junto à fonte de emissão ou os emissores podem ser móveis e o material a ser irradiado não modifica sua localização no endurecimento. A dose de emissão usualmente suficiente para a reticulação no endurecimento por ultravioleta encontra-se na faixa de 80 até 5000 mJ/cm².

25 A irradiação pode ser eventualmente efetuada também sob exclusão de oxigênio, por exemplo, com atmosfera de gás inerte ou atmosfera com oxigênio reduzido. Como gases inertes prestam-se preferentemente nitrogênio, dióxido de carbono, gases nobres ou gases de combustão. Além disso, a irradiação pode ser efetuada, em que o revestimento é coberto com
30 meios transparentes para a radiação. Exemplos para este fim são por exemplo, folhas de material plástico, vidro ou líquidos como água.

Dependendo da dose de radiação e condições de endurecimen-

to, o tipo e a concentração do iniciador eventualmente utilizado variam de maneira conhecida pelo técnico.

Para o endurecimento utilizam-se de modo particularmente preferido emissores de alta pressão de mercúrio em instalações de locais fixos.

5 Fotoiniciadores são usados, então, em concentrações de 0,1 até 10 % em peso, de modo particularmente preferido, de 0,2 até 3,0 % em peso, com relação ao corpo sólido do revestimento. Para o endurecimento desses revestimentos, utiliza-se preferentemente uma dose de 200 até 3000 mJ/cm² medida na faixa de comprimento de onda de 200 até 600 mn.

10 Na utilização de iniciadores termicamente ativáveis em e) através do aumento da temperatura. Neste caso, a energia térmica pode ser introduzida por radiação, condução térmica e/ou convecção no revestimento, sendo que usualmente na tecnologia de revestimentos são empregados emissores de infravermelho, emissores de infravermelho próximo e/ou fornos usuais.

15 As espessuras de camada aplicadas (antes do endurecimento) encontram-se tipicamente entre 0,5 e 5000 µm, preferentemente entre 5 e 1000 µm, de modo particularmente preferido, entre 15 e 200 µm. Na utilização de solventes, essas são removidas após a aplicação e antes do endurecimento pelos métodos usuais.

20 Exemplos

Todos os dados de porcentagem, desde que não seja indicado de modo diferente, referem-se a % em peso.

25 A determinação dos teores de NCO em % foi efetuada através da re-titulação com 0,1 mol/l de ácido clorídrico após a reação com butilamina, base DIN EN ISO 11909.

As medições de viscosidade foram efetuadas com um viscosímetro de placa de cone (SM-KP), Viskolab LC3/ISO da Fa. Paar Physica, Ostfildern, Alemanha segundo a ISO/DIS 3219:1990.

30 A espectroscopia de infravermelho foi realizada em filmes líquidos aplicados entre placas de cloreto de sódio, em um aparelho modelo 157 da Perkin Elmer, Überlingen, Alemanha.

O teor de monômeros residuais ou componentes de formação

volátil foi analisado por meio de cromatografia gasosa (método com tetrade-
cano como padrão interno. temperatura do forno 110°C, temperatura do inje-
tor 150°C, gás portador hélio, aparelho: 6890 N, Agilent, Waldbronn, Alema-
nha, coluna: Restek RT 50, 30 m, 0,32 mm de diâmetro interno, espessura
5 da película 0,25 µm).

A determinação do corpo sólido foi efetuada de acordo com a
DIN 53216/l anteprojeto 4/89, ISO 3251.

A temperatura ambiente de 23°C predominante no período da
realização do ensaio é designada como temperatura ambiente.

10 Desmodur[®] N 3400: Poliisocianato HDI contendo principalmente
estrutura de uretodiona, viscosidade de 185 mPas/23°C, teor NCO de 21,4 %,
produto comercial da Bayer AG, Leverkusen, Alemanha.

Desmorapid[®] Z: Dilaurato de dibutilestanho (DBTL), produto co-
mercial da Bayer AG, Leverkusen, Alemanha.

15 Darocur[®] 1173: Fotoiniciador, produto comercial da Ciba
Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, Alemanha.

Desmophen[®] 850: Poliéster linear, contendo grupos hidroxila,
sem solventes, teor de hidroxila de 8,5 %, peso equivalente de 200 g/eq,
viscosidade (na diluição com acetato de metoxipropila para 75 % de teor só-
20 lido), 850 mPa s a 23°C.

O exemplo 1 descreve a fabricação de um fenolato catalítica-
mente ativo adequado, que foi usado nos exemplos 2 - 6 de acordo com a
invenção.

Exemplo 1: Salicilato de tetrabutylamônio

25 Em um balão de vidro com resfriador de refluxo, banho de óleo
aquecível, agitador mecânico e termômetro interno, introduziram-se previa-
mente à temperatura ambiente, 35,90 g de éster etílico de ácido salicílico e
282,13 g de água e misturou-se bem. Em seguida, foram acrescentados
139,98 g de hidróxido de tetrabutylamônio (a 40 % em água) e foi aquecido a
30 60°C. A mistura de reação foi agitada por uma hora a 60°C (o conteúdo do
balão ficou claro). Depois, a mistura de reação foi esfriada e a água foi desti-
lada sob vácuo, 20 mbar, a 30-45°C. O resíduo foi retomado em 200 ml de

tolueno a 60°C. Em seguida, foi novamente destilado. O resíduo foi recristalizado em 50 ml de acetato de butila. O produto foi filtrado, lavado com acetato de butila e secado na estufa de secagem a vácuo a 80°C e 10 mbar. Foi obtido um sólido branco com um ponto de fusão de 93°C.

5 **Exemplo 2:** Adesivo contendo alofanato de acordo com a invenção

Em um balão tritubulado com resfriador de refluxo, agitador, funil gotejador e tubulação de ar (6 l/h) introduziram-se previamente 47,02 g de Desmodur® N3400, 0,10 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol e 0,001 g de Desmorapid® Z à temperatura ambiente e depois aqueceu-se a 60°C. Lentamente, gotejaram-se 28,00 g de acrilato de 2-hidroxietila, sendo obtida uma temperatura máxima de 70°C. Depois, a mistura de reação foi mantida a 70°C, até o teor de NCO ser < 0,1 %. Em seguida, acrescentaram-se 20,00 g de acetato de butila bem como 4,42 g de trimetilolpropano e dissolveram-se na mistura de reação. Foram acrescentados 0,41 g do catalisador de acordo com o exemplo 1. A mistura de reação foi aquecida e mantida a 80°C, até que no espectro de infravermelho em $\nu = 1768 \text{ cm}^{-1}$ depois de 5,5 horas, era detectável apenas um sinal muito fraco para grupos uretodiona. Foi obtido um produto claro com uma viscosidade de 8700 mPas/23°C com um teor sólido de 81,8 % e um teor NCO de 0 %.

20 Os exemplos 3 - 6 foram efetuados analogamente ao exemplo 2. Neste caso, foram usadas as quantidades em [g] listadas na seguinte tabela.

Exemplo	2	3	4	5	6
Desmodur® N3400	47,02	45,93	43,89	41,78	20,12
Acrilato de 2-hidroxietila	28,00	27,35	26,14	24,88	11,45
Acetato de butila	20,00	20,00	20,00	20,00	20,92
Trimetilolpropano	4,42	6,16	-	-	-
Trimetilolpropano etoxilado *	-	-	9,42	12,79	-
Desmophen® 850	-	-	-	-	51,10
Catalisador do exemplo 1	0,41	0,41	0,41	0,41	0,76
Tempo de reação após adição do catalisador do exemplo 1	5,5 h	2,0 h	13,0 h	4,0 h	15,0 h

Exemplo	2	3	4	5	6
Teor sólido	81,8	81,8	81,3	80,6	81,9
Viscosidade a 23°C	8700	4180	5350	2250	2350

*) Poliéter iniciado com trimetilolpropano, 4 vezes etoxilado no agente (índice hidroxila 550, viscosidade dinâmica de 505 mPas a 23°C)

Exemplo comparativo 1 e 2: Ensaio de fabricação de um adesivo contendo alofanato

- 5 Os catalisadores descritos na US-A 2003 301 537 13 para a reticulação de lacas em pó a partir de endurecedores contendo grupos uretodi-ona e compostos hidroxila polímeros sem ligações duplas ativadas, foram examinados para aptidão:

- 10 Exemplo comparativo V1: O exemplo 2 foi repetido com a diferença, de que aqui, ao invés do catalisador do exemplo 1, foi utilizada a mesma quantidade molar de hidróxido de tetrabutilamônio.

Exemplo comparativo V2: exemplo 2 foi repetido com a diferença, de que aqui, ao invés do catalisador do exemplo 1, foi utilizada a mesma quantidade molar de fluoreto de tetrabutilamônio.

Exemplo	2	V1	V2
Tempo de reação após adição do catalisador	5,5 h	2,5 h	2,0 h
Avaliação visual	límpida	forte turvação	forte turvação
Teor sólido [%]	81,8	81,7	82,2
Viscosidade [mPa s] a 23°C	8700	12000	16000

- 15 A comparação mostra, que os produtos de acordo com o exemplo comparativo V1 e V2 apresentam viscosidades mais elevadas e com base na nítida turvação ocorrida, não podem ser usados como agentes de revestimento.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de adesivos contendo grupos alofanato, que apresentam grupos que com a ação de radiação actínica reagem com compostos etilicamente insaturados sob polimerização e eventualmente também grupos NCO reativos, no qual

5 A) um ou mais compostos contendo grupos uretodiona e grupos NCO funcionais são reagidos com

B) um ou mais compostos, que apresentam grupos reativos em relação aos isocianatos e grupos que com a ação de radiação actínica reagem com compostos etilicamente insaturados sob polimerização e depois

10 C) com um ou mais compostos contendo grupos hidroxila diferentes de B), sendo que pelo menos um desses compostos apresenta uma funcionalidade OH de ≥ 2 ,

D) na presença de um ou mais compostos contendo grupos fenolato como catalisadores e

15 E) opcionalmente coadjuvantes e aditivos, em que a reação com compostos do componente C) decorre pelo menos proporcionalmente com formação de grupos alofanato.

2. Processo para a produção de adesivos contendo grupos alofanato de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os compostos contendo grupos uretano do componente A) baseiam-se em hexametenodiiisocianato.

3. Processo para a produção de adesivos contendo grupos alofanato de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que no componente B) são usados acrilato de 2-hidroxietila, acrilato de 2-hidroxi-propila, acrilato de 4-hidroxibutila, mono(met)acrilato de óxido de polietileno, mono(met)acrilato de óxido de polipropileno e/ou os produtos de reação de ácido acrílico com metacrilato de glicidila.

4. Processo para a produção de adesivos contendo grupos alofanato de acordo com uma das reivindicações 1 até 3, caracterizado pelo fato de que no componente C) são usados um ou mais compostos selecionados do grupo formado de di- e trióis monômeros, poliéteres derivados dos

30

mesmos, bem como polilactonas com um peso molecular médio M_n de < 1000 g/mo.

5 5. Processo para a produção de adesivos contendo grupos alofanato de acordo com uma das reivindicações 1 até 4, caracterizado pelo fato de que no componente D) são utilizados como catalisador o 4-(metoxicarbonil)fenolato de tetrabutilamônio, 2-(metoxicarbonil)fenolato de tetrabutilamônio, 4-formilfenolato de tetrabutilamônio, 4-nitrilofenolato de tetrabutilamônio, 4-(metoxicarbonil)fenolato de tetrabutilfosfônio, 2-(metoxicarbonil)fenolato de tetrabutilfosfônio, 4-formilfenolato de tetrabutilfosfônio, salicilato de tetrabutilamônio e/ou salicilato de tetrabutilfosfônio.

6. Processo para a produção de adesivos contendo grupos alofanato de acordo com uma das reivindicações 1 até 5, caracterizado pelo fato de que as temperaturas do processo perfazem 20 até 100°C.

15 7. Adesivos contendo grupos alofanato com grupos ativados que com a ação de radiação actínica reagem com compostos etilenicamente insaturados sob polimerização, que são obteníveis segundo um processo como definido em uma das reivindicações 1 até 6.

8. Agentes de revestimento contendo

20 a) um ou mais adesivos contendo grupos alofanato como definidos na reivindicação 7,

b) eventualmente um ou mais poliisocianatos com grupos isocianato livres ou bloqueados, que contêm grupos que, eventualmente com a ação de radiação actínica, reagem com compostos etilenicamente insaturados sob polimerização,

25 c) eventualmente outros compostos diferentes de a), que apresentam grupos que com a ação de radiação actínica reagem com compostos etilenicamente insaturados sob polimerização e eventualmente grupos reativos com grupos NCO,

30 d) eventualmente um ou mais compostos contendo hidrogênio ativo, que reagem com isocianatos isentos de grupos que com a ação de radiação actínica reagem com compostos etilenicamente insaturados sob polimerização,

e) iniciadores,

f) eventualmente coadjuvantes e aditivos.

9. Substratos revestidos com revestimento obteníveis a partir de adesivos contendo grupos alofanato como definidos na reivindicação 7.

RESUMO

Patente de Invenção: **"PREPARAÇÃO DE NOVOS AGLUTINANTES DE CURA POR RADIAÇÃO"**.

5 A presente invenção refere-se a um processo para a produção de modernos adesivos, que apresentam grupos que sob ação de radiação actínica reagem com compostos etilénicamente insaturados sob polimerização e eventualmente também grupos reativos com relação aos isocianatos, bem como seu uso em agentes de revestimento.