

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(51) Classificação Internacional:

C08G 18/12 (2014.01) **C08G 18/08** (2014.01)
C08G 18/67 (2014.01) **C08G 18/68** (2014.01)
C09D 175/14 (2014.01) **C08G 18/42** (2014.01)
C08G 18/66 (2014.01) **C08G 18/72** (2014.01)
C08G 18/75 (2014.01) **C09D 175/16** (2014.01)

(22) Data de pedido: **2009.04.17**

(30) Prioridade(s): **2008.04.28 DE**
102008021151

(43) Data de publicação do pedido: **2009.11.04**

(45) Data e BPI da concessão: **2014.06.25**
168/2014

(73) Titular(es):

BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
ALFRED-NOBEL-STRASSE 10 40789 MONHEIM
AM RHEIN DE

(72) Inventor(es):

JAN WEIKARD DE
STEFAN SOMMER DE
ERHARD LUEHMANN DE

(74) Mandatário:

MANUEL ANTÓNIO DURÃES DA CONCEIÇÃO ROCHA
AV LIBERDADE, Nº. 69 - 3º D 1250-148 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **SISTEMAS DE REVESTIMENTO ANTIADERENTES, DE CURA POR RADIAÇÃO, À BASE DE DISPERSÕES AQUOSAS DE POLIURETANO DE ELEVADO PESO MOLECULAR**

(57) Resumo:

PRESENTE INVENÇÃO DESCRIVE SISTEMAS DE REVESTIMENTO ANTIADERENTES, DE CURA POR RADIAÇÃO, À BASE DE DISPERSÕES AQUOSAS DE POLIURETANO DE ELEVADO PESO MOLECULAR, UM PROCEDIMENTO PARA A SUA PRODUÇÃO, A UTILIZAÇÃO DOS SISTEMAS DE REVESTIMENTO COMO VERNIZES E/OU COLAS, ASSIM COMO OBJETOS E SUBSTRATOS, DOTADOS COM ESTAS VERNIZES E/OU COLAS.

RESUMO**"SISTEMAS DE REVESTIMENTO ANTIADERENTES, DE CURA POR
RADIAÇÃO, À BASE DE DISPERSÕES AQUOSAS DE POLIURETANO DE
ELEVADO PESO MOLECULAR"**

A presente invenção descreve sistemas de revestimento antiaderentes, de cura por radiação, à base de dispersões aquosas de poliuretano de elevado peso molecular, um procedimento para a sua produção, a utilização dos sistemas de revestimento como vernizes e/ou colas, assim como objetos e substratos, dotados com estas vernizes e/ou colas.

DESCRIÇÃO

"SISTEMAS DE REVESTIMENTO ANTIADERENTES, DE CURA POR RADIAÇÃO À BASE DE DISPERSÕES AQUOSAS DE POLIURETANO DE ELEVADO PESO MOLECULAR"

A presente invenção descreve sistemas de revestimento antiaderentes, de cura por radiação à base de dispersões aquosas de poliuretano de elevado peso molecular, um procedimento para a sua produção, a utilização dos sistemas de revestimento como vernizes e/ou colas, assim como objetos e substratos dotados com estas vernizes e/ou colas.

Os sistemas de revestimento aquosos, de cura por radiação, à base de polímeros de poliuretano empregam-se no revestimento, entre outros, de madeira, plásticos e couro, e caracterizam-se por uma pluralidade de propriedades positivas, tais como uma boa resistência a produtos químicos e estabilidade mecânica. Uma vantagem particular é a cura em segundos da camada exterior de poliuretano mediante entrecruzamento das ligações duplas etilénicas contidas no polímero com a ajuda de radiação de alta energia.

Para muitas aplicações, tais como, por exemplo, no lacado da madeira/móveis ou de plásticos, desempenha um papel extraordinariamente importante uma secagem física intensa depois da remoção por ventilação da água e antes da cura por radiação. Os substratos, que antes da cura por radiação têm um revestimento de película ainda pegajoso, não se podem empilhar e até as menores cargas mecânicas, tais como se produzem durante o transporte numa oficina de pintura, deixam marcas e danos sobre o revestimento. Correspondentemente, o pintor deve gerir um alto custo para o transporte e armazenamento de substratos revestidos, mas ainda não endurecidos por radiação e opcionalmente ter em conta falhas de produção.

Os sistemas que secam adequadamente de forma física, conhecidos até o momento, são, no entanto, ainda muito sensíveis antes da cura por radiação. Tal baseia-se no facto de que as películas ainda não endurecidas por radiação se incham e se amolecem por uma humidade do ar elevada, tal como é habitual em oficinas de pintura, que trabalham aglutinantes à base de água. Tal leva, por sua vez, a que se percam de novo as vantagens dos revestimentos antiaderentes, tais como, por exemplo, manipulação e armazenamento simples em pilhas.

Seria desejável, obter depois da secagem física revestimentos antiaderentes que apresentassem uma estabilidade contra a água suficiente, para continuarem a ser antiaderentes também no caso de uma humidade do ar elevada ou, no caso de uma cura por radiação incompleta, por exemplo, em objetos conformados de forma complicada, tais como cadeiras, oferecerem uma certa medida de resistência.

A utilização de sistemas de revestimento deste tipo aumentará a eficácia do processo de lacado e portanto reduzirá os custos de lacado.

Os requisitos dos sistemas de revestimento modernos são muitos variados. Deste modo não só é vantajoso quando os sistemas de revestimento de cura por radiação são antiaderentes depois de uma secagem física, como também, depois da cura por radiação deveria obter-se uma película que se caracterize por altas resistências químicas e boa capacidade de carga mecânica.

No documento EP-A 753 531 descrevem-se dispersões de uretano-acrilato à base de poliéster- e poliepoxi-arilatos que contêm grupos hidroxilo. As películas que se descrevem neste caso, embora se sequem fisicamente, não demonstram, no entanto, uma boa resistência contra a água antes da cura por radiação e têm também debilidades contra dissolventes depois da cura por radiação. No pedido não se utiliza

nenhuma amina ou álcool trifuncional ou de funcionalidade superior para a construção de um poliuretano-acrilato de elevado peso molecular e para a melhoria controlada da antiaderência.

No documento EP-A 942 022 descrevem-se dispersões de uretano-acrilato à base de poliéster-acrilatos, poliéter-acrilatos ou poliuretano-acrilatos que contêm grupos hidroxilo em combinação com poliepoxi-acrilatos. Os sistemas de revestimento descritos levam a vernizes transparentes que secam fisicamente, no entanto, a resistência à água antes da cura por radiação não é suficiente. Além disso, a utilização de poliepoxi-acrilatos, devido aos constituintes aromáticos, leva a uma escassa resistência ao tempo. A utilização de poliepoxi-acrilatos leva da mesma forma facilmente a uma película quebradiça depois da cura por radiação e, conseqüentemente, a uma escassa aderência sobre substratos de plástico.

Dispersões aquosas de poliuretano, de cura por radiação, à base de poliéster-acrilatos e poliéter-acrilatos que contêm grupos hidroxilo encontram-se no documento EP-A 872 502. Os sistemas de revestimento levam a películas que se secam fisicamente, que apresentam uma escassa antiaderência. As resistências contra dissolventes são igualmente insuficientes. Não se descreve a utilização de aminas ou álcoois trifuncionais ou de funcionalidade superior para a melhoria controlada da antiaderência.

O objetivo da presente invenção era proporcionar sistemas de revestimento à base de dispersões aquosas de poliuretano, de cura por radiação, que após a secagem física e antes da cura por radiação deem como resultado revestimentos com uma antiaderência adequada. Estes revestimentos ainda não curados por radiação terão uma estabilidade contra a água suficiente, para que se mantenha a antiaderência também no caso de uma humidade do ar elevada. Além disso, os revestimentos de película depois da

cura por radiação poderão ser carregados mecanicamente e serão muito resistentes contra produtos químicos.

O objetivo solucionou-se mediante a utilização de amins e álcoois trifuncionais e de funcionalidade superior para a produção dos poliuretanos contidos nas dispersões.

São, portanto, objeto da invenção sistemas de revestimento à base de dispersões aquosas de poliuretano, de cura por radiação que contêm

I) poliuretanos, que podem obter-se a partir de

A) 40 a 80% em peso de um componente que contém hidroxilo que contém

A1) 10 a 80% em peso, em relação à soma dos componentes (A) a (F) e (II), de um ou vários pré-polímeros que contém grupos hidroxilo, que se selecionam do grupo que consiste em poliéster- ou poliéter-(met)acrilatos com um índice de OH no intervalo de 5 a 300 mg de KOH/g de substância e que contém grupos que reagem sob a ação de alta energia com ligações duplas etilenicamente insaturadas com polimerização.

A2) 0 a 50% em peso, em relação à soma dos componentes (A) a (F) e (II), de um ou vários álcoois monoméricos que contém grupos (met)acrilato com um índice de OH no intervalo de 35 a 1000 mg de KOH/g de substância.

B) 0,1 a 20% em peso de um ou vários compostos reativos contra grupos isocianato, que contém grupos não iônicos, iônicos ou que possam formar grupos iônicos, que atuam de forma dispersante para a dispersão de poliuretano

C) 0,1 a 30% em peso, de um componente que contém hidroxilo e/ou que contém amina que contém

C1) de 0,1 a 10% em peso, em relação à soma dos componentes (A) a (F) e (II), de compostos monoméricos hidróxi-funcionais e/ou amino-

funcionais com uma funcionalidade de 3 a 6 e um peso molecular no intervalo de 92 a 254 g/mol e/ou

C2) de 0,1 a 20% em peso, em relação à soma dos componentes (A) a (F) e (II), de poliésteres e hidróxi-funcionais e/ou amino-funcionais, poliéter-ésteres e poliéteres C₂, C₃ e/ou C₄ com uma funcionalidade de 2,3 a 4,0 e um peso molecular no intervalo de 238 a 4000 g/mol,

D) 0 a 30% em peso de compostos hidróxi-funcionais selecionados do grupo de mono-alcóois e/ou dióis, em cada caso com um peso molecular no intervalo de 32 a 118 g/mol, poliésteres, policarbonatos, poliéteres C₂, C₃ e/ou C₄, poliéter-ésteres e policarbonato-poliésteres com uma funcionalidade de 1,0 a 2,0, em cada caso com um peso molecular no intervalo de 300 a 4000 g/mol,

E) 0,1 a 10% em peso de monoaminas, diaminas e/ou amino-álcoois difuncionais, com

F) de 10 a 50% em peso de um ou vários poli-isocianatos,

estando excluída a utilização de (met)acrilatos de poliepoxi na síntese de (I) e

II) de 0 a 40% em peso de oligo(met)acrilatos, que se selecionam do grupo do componente (A1) com uma densidade de ligações duplas superior a 2,0 moles de ligações duplas/Kg de substância e que reagem mediante a ação de radiação de alta energia com compostos etilenicamente insaturados com polimerização,

somando as percentagens dos componentes (A) a (F) e do componente (II) o 100% em peso, e apresentando a mistura de (I) e (II) contida no sistema de revestimento uma média em peso da massa molar M_w superior a de 50000 a 3000000 g/mol.

É ainda objeto da invenção um procedimento para a produção dos sistemas de revestimento de acordo com a invenção que compreende as seguintes etapas:

- i) fazer reagir os componentes A) a D) com o componente F) para dar pré-polímeros de poliuretano
- ii) adicionar o componente II
- iii) dispersar a mistura obtida depois da etapa ii) em água para dar uma dispersão de poliuretano aquosa,

no qual antes, durante ou depois de adicionar o componente II, ou antes, durante ou depois de dispersar tem lugar a neutralização pelo menos parcial dos grupos (potencialmente) iônicos opcionalmente introduzidos com o componente B) e em que, em qualquer instante depois da etapa i) tem lugar possivelmente, uma reação dos pré-polímeros de poliuretano com o componente E.

O procedimento de acordo com a invenção é vantajoso quando os componentes (A), (B), (C) e (D) se dispõem previamente no reator, opcionalmente dilui-se com um dissolvente inerte miscível com água mas inerte contra grupos isocianato e aquece-se até temperaturas de 30 a 80 °C, adicionando-se opcionalmente à mistura dos compostos (A), (B), (C) e (D) catalisadores de reação de adição de isocianato, antes que tenha lugar a reação com ele ou os poli-isocianatos (F), encontrando-se as relações molares de grupos reativos contra isocianatos em (A), (B), (C) e (D) em relação a grupos isocianato (F) no intervalo de 1:0,8 a 1:2,5 e dissolvendo-se o poliuretano, que pode obter-se depois da etapa i), com os oligo(met)acrilatos (II) em acetona para dar uma dissolução de oligo(met)acrilato-acetona e introduzindo-se com agitação forte de acordo com a etapa iii) ou na água de dispersão, que contém a ou as amins (E), ou, ao contrário, adicionando-se a mistura de água de dispersão-amina à dissolução de poliuretano-

oligo(met)acrilato-acetona. Opcionalmente a acetona separa-se por destilação em seguida.

Um objeto adicional da invenção são sistemas de revestimento antiaderentes, de cura por radiação, depois da secagem física, que podem obter-se de acordo com procedimento de acordo com a invenção.

O sistema de revestimento que pode obter-se de acordo com o procedimento de acordo com a invenção é vantajoso quando o grau de neutralização dos ácidos e/ou bases introduzidos mediante o componente (B) se encontra entre 50 e 125%. Um grau de neutralização de > 100% significa que em comparação com o ácido ou a base unidos a polímero se utiliza um excesso de base ou de ácido para a neutralização.

O sistema de revestimento que pode obter-se de acordo com o procedimento de acordo com a invenção é vantajoso quando a reação dos grupos isocianato ainda livres de pré-polímero mediante o componente (E) tem lugar até 35% a 150%. No caso de que se utilize um excesso de amina (E), os grupos isocianato ainda livres reagem lentamente com a água. Se se utiliza um excesso de amina (E), então já não existe nenhum grupo isocianato sem reagir e obtém-se um poliuretano amino-funcional.

O sistema de revestimento que pode obter-se de acordo com o procedimento de acordo com a invenção é vantajoso quando estão contidos de 0,1 a 10% em peso de compostos hidróxi- e/ou amino-funcionais com uma funcionalidade de 3 a 6 e um peso molecular no intervalo de 92 a 254 g/mol e/ou de 0,1 a 20% em peso de poliésteres hidróxi-funcionais e/ou amino-funcionais, policarbonatos, poliéteres C₂, C₃ e/ou C₄, poliéter-ésteres e policarbonato-poliésteres com uma funcionalidade de 2,5 a 4,0 e um peso molecular no intervalo de 238 a 4000 g/mol.

O sistema de revestimento que pode obter-se de acordo com o procedimento de acordo com a invenção é vantajoso

quando a mistura de (I) e (II) contida no mesmo apresenta uma média em peso da massa molar M_w de preferivelmente 100000 a 2000000 g/mol, de forma especialmente preferível de 150000 a 1000000 g/mol.

O sistema de revestimento que pode obter-se de acordo com o procedimento de acordo com a invenção é vantajoso quando a reação dos pré-polímeros de poliuretano com o componente (E) é levada a cabo em dissolução acetónica antes ou depois da adição do componente (II).

O sistema de revestimento que pode obter-se de acordo com o procedimento de acordo com a invenção é vantajoso quando a dispersão de poliuretano aquosa contém pelo menos também um iniciador e, opcionalmente, agentes auxiliares e aditivos adicionais, que permite uma cura com radiação de alta energia.

O sistema de revestimento que pode obter-se de acordo com o procedimento de acordo com a invenção é vantajoso quando a dispersão de poliuretano aquosa contém menos de 5% em peso de dissolventes orgânicos.

Um objeto adicional da invenção é a utilização do sistema de revestimento que pode obter-se de acordo com o procedimento de acordo com a invenção para a produção de colas e/ou vernizes transparentes ou pigmentadas antiaderentes.

Um objeto adicional da invenção são vernizes transparentes ou pigmentados antiaderentes, que contêm um sistema de revestimento, que podem obter-se de acordo com o procedimento de acordo com a invenção.

Um objeto adicional da invenção é um adesivo, que contém um sistema de revestimento, que pode obter-se de acordo com o procedimento de acordo com a invenção.

Um objeto adicional da invenção é a utilização da laca transparente ou pigmentada dura, que contém um sistema de revestimento, que pode obter-se de acordo com o

procedimento de acordo com a invenção, para a produção de um substrato lacado.

Um objeto adicional da invenção é a utilização do adesivo, que contém um sistema de revestimento, que pode obter-se de acordo com o procedimento de acordo com a invenção, para a produção de um objeto que está construído pelo menos a partir de dois ou mais materiais.

Um objeto adicional da invenção é um substrato que contém um verniz transparente ou pigmentado antiaderente, que contém um sistema de revestimento, que pode obter-se de acordo com o procedimento de acordo com a invenção.

É vantajoso o substrato, que contém um verniz transparente ou pigmentado antiaderente, que contém um sistema de revestimento, que pode obter-se de acordo com o procedimento de acordo com a invenção, quando o substrato se seleciona do grupo de madeira, materiais derivados da madeira, móveis, parquê, portas, caixilhos de janela, objetos metálicos, plásticos, papéis, cartão, cortiça, substâncias minerais, materiais têxteis ou couro.

Um objeto adicional da invenção é um objeto que contém o adesivo, que contém um sistema de revestimento, que pode obter-se de acordo com o procedimento de acordo com a invenção.

É vantajoso o objeto, que contém o adesivo, que contém um sistema de revestimento, que pode obter-se de acordo com o procedimento de acordo com a invenção, quando o objeto está construído a partir de pelo menos dois materiais iguais e/ou diferentes, selecionados do grupo de madeira, materiais derivados da madeira, móveis, parquê, portas, caixilhos de janela, objetos metálicos, plásticos, papel, cartão, cortiça ou couro.

O componente (A) contém um componente (A1) e opcionalmente um componente (A2).

O componente (A1) contém oligómeros e polímeros que contêm grupos insaturados. Estes oligómeros e polímeros que

contêm grupos insaturados selecionam-se do grupo de poliéster-(met)acrilatos, poliéter-(met)acrilatos, poliéter-éster-(met)acrilatos, poliésteres insaturados com unidades estruturais de éter alílico e combinações dos compostos mencionados.

Dos poliéster-(met)acrilatos utilizam-se como componente (A1) os poliéster-(met)acrilatos que contêm grupos hidroxilo com um índice de OH no intervalo de 15 a 300 mg de KOH/g de substância, preferivelmente de 60 a 200 mg de KOH/g de substância. Na produção dos poliéster-(met)acrilatos hidróxi-funcionais (A1) podem empregar-se no total 7 grupos de constituintes monoméricos:

O primeiro grupo (a) contém alcanodióis ou dióis ou misturas dos mesmos. Os alcanodióis apresentam um peso molecular no intervalo de 62 a 286 g/mol. Preferivelmente os alcanodióis selecionam-se do grupo de etanodiol, 1,2- e 1,3-propanodiol, 1,2-, 1,3- e 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, ciclohexano-1,4-dimetanol, 1,2- e 1,4-ciclohexanodiol, 2-etil-2-butylpropanodiol. Dióis preferidos são dióis que contêm oxigênio de éter, tais como dietilenoglicol, trietilenoglicol, tetraetilenoglicol, dipropilenoglicol, tripropilenoglicol, polietileno-, polipropileno- ou polibutilenoglicóis com um peso molecular no intervalo de 200 a 4000, preferivelmente de 300 a 2000, de forma especialmente preferível de 450 a 1200 g/mol. Os produtos de reação dos dióis mencionados anteriormente com ϵ -caprolactona ou outras lactonas podem utilizar-se igualmente como dióis.

O segundo grupo (b) contém álcoois trihidroxilados ou superiores com um peso molecular no intervalo de 92 a 254 g/mol e/ou poliéteres iniciados nestes álcoois. Álcoois trihidroxilados e superiores especialmente preferidos são glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol,

dipentaeritritol e sorbitol. Um poliéter especialmente preferido é o produto de reação de 1 mole de trimetilopropano com 4 moles de óxido de etileno.

O terceiro grupo (c) contém monoálcoois. Mono-álcoois especialmente preferidos selecionam-se do grupo de etanol, 1- e 2-propanol, 1- e 2-butanol, 1-hexanol, 2-etilhexanol, ciclohexanol e álcool benzílico.

O quarto grupo (d) contém ácidos dicarboxílicos com um peso molecular no intervalo de 104 a 600 g/mol e/ou seus anidridos. Ácidos dicarboxílicos preferidos e seus anidridos selecionam-se do grupo de ácido ftálico, anidrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tetrahidróftálico, anidrido de ácido tetrahydroftálico, ácido hexahydroftálico, anidrido de ácido hexahydroftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, anidrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido malónico, ácido succínico, anidrido de ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido dodecanodióico, dímeros hidrogenados dos ácidos gordos, tal como se enumeram no sexto grupo (f).

O quinto grupo (e) contém ácido trimelítico ou anidrido de ácido trimelítico.

O sexto grupo (f) contém ácidos monocarboxílicos selecionados do grupo de ácido benzóico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido 2-etil-hexanóico, ácido caprónico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, e ácidos gordos naturais e sintéticos, selecionados do grupo de ácido láurico, mirístico, palmítico, margárico, esteárico, beénico, cerótico, palmitoleico, oleico, icosenónico, linoleico, linolénico e araquidónico.

O sétimo grupo (g) contém ácido acrílico, ácido metacrílico e/ou ácido acrílico dimérico.

Poliéster-(met)acrilatos que contêm grupos hidroxilo (A1) adequados contêm o produto de reação de pelo menos um constituinte do grupo (a) ou (b) com pelo menos um

constituente do grupo (d) ou (e) e pelo menos um constituinte do grupo (g).

Constituintes especialmente preferidos do grupo (a) selecionam-se do grupo de etanodiol, 1,2- e 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, ciclohexano-1,4-dimetanol, 1,2- e 1,4-ciclohexanodiol, 2-etil-2-butilopropanodiol, dióis que contêm oxigénio de éter, selecionados do grupo de dietilenoglicol, trietilenoglicol, tetraetilenoglicol, dipropilenoglicol e tripropilenoglicol. Constituintes preferidos do grupo (b) selecionam-se do grupo de glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol ou o producto de reação de 1 mole de trimetilolpropano com 4 moles de óxido de etileno. Constituintes especialmente preferidos dos grupos (d) ou (e) selecionam-se do grupo de anidrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, anidrido de ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, anidrido ácido hexahidroftálico, anidrido de ácido maleico, ácido fumárico, anidrido de ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido dodecanodióico, dímeros hidrogenados dos ácidos gordos, tal como se enumeram no 6º grupo (f) e anidrido de ácido trimelítico. Um constituinte preferido do grupo (g) é ácido acrílico.

Opcionalmente nestes poliéster-(met)acrilatos podem incorporar-se também grupos conhecidos em geral pelo estado da técnica, que atuam de forma dispersante. Deste modo podem utilizar-se como componente de álcool proporcionalmente polietilenoglicóis e/ou metoxipolietilenoglicóis. Como compostos podem utilizar-se polietilenoglicóis, polipropilenoglicóis iniciados em álcoois e seus copolímeros de bloco assim como os éteres monometílicos destes poliglicóis. É especialmente adequado éter polietilenoglicol-mono-metílico com um peso molecular no intervalo de 500-1500 g/mol.

Além disso, é possível, depois da esterificação, fazer reagir uma parte dos grupos carboxilo ainda livres, não esterificados, em particular a do ácido (met)acrílico, com mono-, di- ou poliepóxidos. Preferem-se como epóxidos os éteres glicídicos de bisfenol-A, bisfenol-F, hexanodiol e/ou butanodiol monoméricos, oligoméricos ou poliméricos ou seus derivados etoxilados e/ou propoxilados. Esta reação pode utilizar-se em particular para aumentar o índice de OH do poliéster-(met)acrilato, dado que na reação de epóxido-ácido se gera em cada caso um grupo OH. O índice de acidez do produto resultante encontra-se entre 0 e 20 mg de KOH/g, preferivelmente entre 0 e 10 mg de KOH/g e de forma especialmente preferível entre 0 e 5 mg de KOH/g de substância. A reação catalisa-se preferivelmente mediante catalisadores tais como trifenilfosfina, tioglicol, haletos de amónia e/ou fosfónio e/ou compostos de zircónio ou de estanho tais como etilhexanoato de estanho (II).

A produção de (met)acrilatos de poliéster descreve-se na página 3, linha 25 à página 6, linha 24 do documento DE-A 4 040 290, na página 5, linha 14 à página 11, linha 30 do documento DE-A 3 316 592 e página 123 à 135 de P. K. T. Oldring (Ed.) em *Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints*, Vol. 2, 1991, SITA Technology, Londres.

Igualmente, são adequados como componente (A1) poliéster-(met)acrilatos que contêm grupos hidroxilo, que procedem da reação de ácido acrílico e/ou ácido metacrílico com poliéteres. Os poliéteres selecionam-se do grupo de homopolímeros, copolímeros ou copolímeros de bloco de óxido de etileno, óxido de propileno e/ou tetrahidrofurano sobre qualquer molécula iniciadora hidróxi-funcional e/ou amino-funcional selecionada do grupo de trimetilolpropano, etilenoglicol, propilenoglicol, dietilenoglicol, dipropilenoglicol, glicerol, pentaeritritol, neopentilglicol, butanodiol e hexanodiol.

O componente (A1) apresenta preferivelmente para além dos compostos insaturados também compostos reativos com NCO, em particular grupos hidroxilo. Através destes grupos hidroxilo tem lugar uma incorporação parcial ou completa na estrutura de poliuretano.

Componentes (A1) preferidos são compostos selecionados do grupo dos poliéster-(met)acrilatos, poliéter-(met)acrilatos e poliéter-éster-(met)acrilatos, que apresentam além dos grupos insaturados também grupos hidroxilo.

Especialmente preferidos como componente (A1) são poliéster-(met)acrilatos e poliéter-(met)acrilatos hidróxi-funcionais.

Além disso, podem utilizar-se compostos do componente (A1) isolados ou em combinação com compostos (A2) que se mencionam de seguida.

O componente (A2) contém um ou vários álcoois monoméricos que contêm grupos (met)acrilato com um índice de OH no intervalo de 35-1000 mg de KOH/g, preferivelmente com um índice de OH no intervalo de 130 a 966 mg de KOH/g de substância. Tais álcoois que contêm grupos (met)acrilato selecionam-se do grupo de (met)acrilato de 2-hidroxietilo, modificações estendidas com caprolactona de (met)acrilato de 2-hidroxietilo tal como Pemcure® 12A (Cognis, DE), (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de 3-hidroxi-2,2-dimetilpropilo, os di-, tri-, tetra- ou penta(met)acrilatos monohidróxi-funcionais de média de álcoois polihidroxilados tais como trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, trimetilolpropano etoxilado, propoxilado ou alcoxilado, glicerol, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol ou suas misturas técnicas, tendo lugar a incorporação de (A2) no produto de adição dos componentes (A), (B), (C), (D) e (F) através de funcionalidades hidroxilo ainda livres.

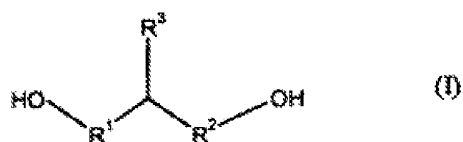
Além disso, podem utilizar-se também álcoois, que se obtêm a partir da reação de ácidos que contêm ligações duplas com compostos de epóxido monoméricos, opcionalmente que contêm ligações duplas, como componente (A2). Produtos de reação preferidos selecionam-se do grupo de ácido (met)acrílico com (met)acrilato de glicidilo ou o éster glicidílico de ácido monocarboxílico terciário, saturado. Os ácidos monocarboxílicos terciários, saturados, provêm do grupo de ácido 2,2-dimetilbutírico, ácido etilmetilbutírico, etilmetilpentanóico, etilmetilhexanóico, etilmetilheptanóico e etilmetiloctanóico.

Preferem-se muito especialmente como componente (A2) (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, triacrilato de pentaeritritol, pentaacrilato de dipentaeritritol e o produto de adição de éster glicidílico do ácido etilmetilheptanóico com ácido (met)acrílico e suas misturas técnicas.

O componente (B) contém um ou vários compostos reativos contra grupos isocianato, que atuam de maneira dispersante para a dispersão de poliuretano aquoso. Por compostos reativos contra grupos isocianato, que atuam de maneira dispersante, entendem-se ácidos, bases, compostos iônicos e compostos que contêm grupos éter. Ácidos e bases preferidos apresentam grupos selecionados do grupo de grupos hidroxilo, amino e tiol, através dos quais tem lugar a incorporação no produto de reação dos componentes (A), (C), (D) e (F) e o seu grupo reativo com isocianato converte-se em seguida nos grupos de ação dispersante correspondentes selecionados do grupo de sais de sulfônio, de amônio, de carboxilato e de sulfonato. Ácidos, bases e compostos iônicos especialmente preferidos selecionam-se do grupo de ácidos mono- e dihidroxicarboxílicos, ácidos mono- e diaminocarboxílicos, ácidos mono- e dihidroxisulfônicos, ácidos mono- e diaminosulfônicos, ácidos mono- e dihidroxifosfônico, ácidos mono- e diaminofosfônicos e seus

sais tais como ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido hidroxipiválico, N-(2-aminoetil)-alanina, ácido 2-(2-aminoetilamino)-etanossulfónico, ácido etilenodiamino-propil- ou butilsulfónico, ácido 1,2- ou 1,3-propilenodiamino-etilsulfónico, ácido málico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico, glicina, alanina, taurina, lisina, ácido 3,5-diaminobenzóico, um produto de adição de isoforondiamina (1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano ou IPDA) e ácido acrílico (documento EP-A 916 647, exemplo 1) e seus sais alcalinos ou sais de amónio, o aduto de bissulfito de sódio em buteno-2-diol-1,4, poliéter-sulfonato, o aduto propoxilado de 2-butenodiol e NaHSO₃ tal como se descreve no documento DE-A 2 446 440 na página 5-9, fórmula I-III bem como N-metil-dietanolamina, através de compostos que dispõem de grupos carboxilo ou carboxilato e/ou sulfonato e/ou grupos amónio. Compostos especialmente preferidos são aqueles que contêm grupos carboxilo e/ou sulfonato como grupos iónicos, tal como os sais de ácido 2-(2-amino-etilamino-)etanossulfónico ou do produto de adição de isoforondiamina e ácido acrílico (documento EP 916 647 A1, exemplo 1) bem como do ácido dimetilolpropiónico.

Compostos que contêm grupos éter preferidos selecionam-se do grupo de polietilenoglicóis, polipropilenoglicóis iniciados com álcoois e seus copolímeros de bloco bem como os éteres monometílicos destes poliglicóis. Preferem-se poliéteres construídos de forma linear com uma funcionalidade entre 1 e 3, mas também compostos de fórmula geral (I),



em que,

R¹ e R² significam independentemente entre si em cada caso um resto alifático, cicloalifático ou aromático divalente

com 1 a 18 átomos de C, que podem estar interrompidos por oxigénio e/ou átomos de nitrogénio e R³ representa um resto de poli(óxido de etileno) terminado em alcoxilo.

Poliéteres preferidos selecionam-se do grupo de poli(óxido de alquilenos)-poliéter-álcoois monohidroxilados, que apresentam uma média estatística de 5 a 70, preferivelmente 7 a 55 unidades de óxido de etileno por molécula, tal como se encontram acessíveis de maneira conhecida mediante alcoxilação de moléculas iniciadoras adequadas e se descrevem em Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4^a edição, volume 19, Verlag Chemie, Weinheim páginas 31-38.

Moléculas iniciadoras preferidas para tal selecionam-se do grupo de monoálcoois saturados tais como metanol, etanol, *n*-propanol, isopropanol, *n*-butanol, isobutanol, *s*-butanol, os isómeros pentanóis, hexanóis, octanóis e nonanóis, *n*-decanol, *n*-dodecanol, *n*-tetradecanol, *n*-hexadecanol, *n*-octadecanol, ciclohexanol, os metilciclohexanóis isoméricos ou hidroximetilciclohexano, 3-etil-3-hidroximetiloxetano ou álcool tetrahidrofurfurílico, éteres dietilenoglicolmonoalquílicos tais como éter dietilenoglicolmonometílico, éter dietilenoglicolmonoetílico, éter dietilenoglicolmonobutílico, álcoois insaturados tais como álcool alílico, álcool 1,1-dimetilalílico ou álcool oleílico, álcoois aromáticos tais como fenol, os cresóis isoméricos ou metoxifenóis, álcoois aralifáticos tais como álcool benzílico, anis-álcool, ou álcool cinamílico, monoaminas secundárias tais como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, bis-(2-etilhexil)-amina, *N*-metil- e *N*-etilciclohexilamina ou diciclohexilamina bem como aminas secundárias, heterocíclicas tais como morfolina, pirrolidina, piperidina e 1*H*-pirazol. Moléculas iniciadoras especialmente preferidas selecionam-se do grupo de mono-álcoois

saturados, éteres dietilenoglicolmonometílico, -monoetílico e -monobutílico. Em particular utilizam-se preferivelmente éter dietilenoglicolmonometílico, -monoetílico ou -monobutílico.

Óxidos de alquilenos adequados para a reação de alcoxilação são óxido de etileno e óxido de propileno, que podem utilizar-se em qualquer origem ou também em mistura na reação de alcoxilação.

No caso dos poli(óxido de alquilenos)-poliéter-álcoois trata-se ou de poli(óxido de etileno)-poliéteres puros ou poli(óxido de alquilenos)-poliéteres mistos, cujas unidades de óxido de alquilenos compõem-se de pelo menos 30% em moles, preferivelmente de pelo menos 40% em moles de unidades de óxido de etileno. Compostos não iônicos preferidos são poli(óxido de alquilenos)-poliéteres monofuncionais mistos, que apresentam pelo menos 40% em moles de unidades de óxido de etileno e no máximo 60% em moles de unidades de óxido de propileno.

Os ácidos mencionados convertem-se nos sais correspondentes mediante reação com agentes de neutralização, tais como trietilamina, etildiisopropilamina, dimetilciclohexilamina, dimetiletanolamina, amoníaco, *N*-etilmorfolina, LiOH, NaOH e/ou KOH. O grau de neutralização encontra-se a este respeito entre 50 e 125%.

O componente (C) contém um componente (C1) e/ou um componente (C2).

O componente (C1) seleciona-se preferivelmente do grupo de trióis, tetróis e hexóis alifáticos ou cicloalifáticos que contêm 3 a 10 átomos de carbono bem como triaminas e tetraminas. Trióis preferidos são glicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano e trimetilolbutano. Tetróis preferidos selecionam-se do grupo de pentaeritritol e ditrimetilopropano. Hexóis preferidos são di-pentaeritritol, sorbitol, e hexoses, tais como

glucose e fructose. Triaminas e tetraminas preferidas são dietilentriamina e trietilentetramina.

Preferem-se muito especialmente os trióis glicerol e trimetilolpropano, os tretróis ditrimetilolpropano e pentaeritritol bem como o hexol di-pentaeritritol.

O componente (C2) contém poliésteres hidróxi-funcionais e ou amino-funcionais, poliéteres C₂, C₃ e/ou C₄ e poliéter-ésteres com uma funcionalidade de 2,3 a 4,0 e um peso molecular no intervalo de 238 a 4000 g/mol.

Poliéster-álcoois hidróxi-funcionais preferidos são aqueles à base de ácidos mono-, di-, tri- e/ou policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos e/ou aromáticos com mono-, di-, tri- e/ou polióis. Poliéster-álcoois especialmente preferidos selecionam-se do grupo dos produtos de reação de ácido adípico, ácido isoftálico e anidrido de ácido ftálico com trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, hexanodiol, butanodiol, dietilenoglicol, monoetilenoglicol ou neopentiloglicol ou misturas dos dióis mencionados de peso molecular de 300 a 4000, preferivelmente de 300 a 2500.

Poliéteróis hidróxi-funcionais preferidos selecionam-se do grupo de produtos de reação que podem obter-se mediante polimerização de éteres cíclicos ou mediante reação de óxidos de alquilenos com uma molécula tri- a hexa-funcional, tal como se enumera em (C1). Preferem-se especialmente polietileno- ou polipropilenoglicóis de um peso molecular médio de 238 a 4000 g/mol bem como politetrahidrofuranos com um peso molecular médio no intervalo de 500 a 4000 g/mol, preferivelmente de 800 a 3000 g/mol.

No caso do componente (D) trata-se de compostos hidróxi-funcionais selecionados do grupo de mono-álcoois e/ou dióis em cada caso com um peso molecular no intervalo de 32 a 118 g/mol, poliésteres hidróxi-funcionais, policarbonatos, poliuretanos, poliéteres C₂, C₃ e/ou C₄,

poliéter-ésteres, policarbonato-poliésteres com uma funcionalidade de 1,0 a 2,0, em cada caso com um peso molecular no intervalo de 300 a 4000 g/mol.

Dióis preferidos do componente (D) selecionam-se do grupo de mono-álcoois e/ou dióis alifáticos, aralifáticos ou cicloalifáticos que contêm de 2 a 20 átomos de carbono. Os mono-álcoois selecionam-se preferivelmente do grupo de metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 2-propanol, 2-butanol e 2-etilhexanol. Os dióis preferidos selecionam-se do grupo de etilenoglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, tetraetilenoglicol, dipropilenoglicol, tripropilenoglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 2-etil-2-butylpropanodiol, trimetilpentanodiol, 1,3-butilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,2- e 1,4-ciclohexanodiol, bisfenol A hidrogenado (2,2-dis(4-hidroxiciclohexil)propano), (éster (2,2-dimetil-3-hidroxipropílico) do ácido 2,2-dimetil-3-hidroxipropiônico. Preferem-se especialmente 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol e 1,6-hexanodiol.

Oligómeros ou dióis ou amino-álcoois de alto peso molecular preferidos com um peso molecular médio em número no intervalo de 300 a 4000 g/mol, preferivelmente de 500 a 2500 g/mol, tal como oligómeros ou polímeros hidróxi-funcionais tais como poliésteres hidróxi-funcionais, policarbonatos, poliuretanos, poliéteres C₂, C₃ e/ou C₄, poliéter-ésteres ou policarbonato-poliésteres e apresentam uma funcionalidade hidroxilo média de 1,0 a 2,0.

Poliéster-álcoois hidróxi-funcionais preferidos são aqueles à base de ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos e/ou aromáticos com dióis bem como poliéster-álcoois à base de lactona. Poliéster-álcoois especialmente preferidos selecionam-se do grupo dos produtos de reação de ácido adípico, ácido isoftálico e anidrido de ácido ftálico com hexanodiol, butanodiol,

dietilenoglicol, monoetilenoglicol ou neopentilglicol ou misturas dos dióis mencionados de peso molecular de 500 a 4000, preferivelmente de 800 a 2500.

Polieteróis hidróxi-funcionais preferidos selecionam-se do grupo de produtos de reação que podem obter-se mediante polimerização de éteres cíclicos ou mediante reação de óxidos de alquilenos com uma molécula iniciadora. Preferem-se especialmente polietileno- e/ou polipropilenoglicóis de um peso molecular médio de 500 a 4000 g/mol bem como politetrahidrofuranos com um peso molecular médio no intervalo de 500 a 4000 g/mol, preferivelmente de 800 a 3000 g/mol.

Policarbonatos hidróxi-funcionais preferidos são policarbonatos terminados em hidroxilo, mediante reação de dióis ou também dióis modificados com lactona ou também bisfenóis selecionados do grupo de bisfenol A, policarbonatos acessíveis com fosgénio ou diésteres de ácido carbónico tais como carbonato de difenilo ou carbonato de dimetilo, carbonatos poliméricos do 1,6-hexanodiol com um peso molecular médio no intervalo de 500 a 4000 g/mol e carbonatos como produtos de reação de 1,6-hexanodiol com ϵ -caprolactona na reação molar no intervalo de 1 a 0,1. Preferem-se especialmente os dióis de policarbonato mencionados anteriormente com um peso molecular médio no intervalo de 800 a 3000 g/mol à base de 1,6-hexanodiol e/ou carbonatos de produtos de reação do 1,6-hexanodiol com ϵ -caprolactona na relação molar no intervalo de 1 a 0,33.

Preferivelmente utilizam-se também poliamida-álcoois hidróxi-funcionais como componente (D).

Preferem-se especialmente como componente (D) os poliésteres hidróxi-funcionais.

O componente (F) é poli-isocianatos selecionados do grupo de poli-isocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos ou cicloalifáticos ou misturas de tais poli-

isocianatos (F). Poli-isocianatos preferidos selecionam-se do grupo de 1,3-ciclohexanodiisocianato, 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, 1-metil-2,6-diisocianato-ciclohexano, tetrametilenodiisocianato, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetra-metil-*m*- ou *p*-xililenodiisocianato, 1,6-hexametilenodiisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato ou IPDI), 4-isocianatometil-1,8-octano-diisocianato (triisocianatononano), 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano bem como suas misturas, opcionalmente também com outros isocianatos ou/e homólogos de maior funcionalidade ou oligómeros com grupos uretano, biureto, carbodiimida, isocianurato, alofanato, iminooxadiazinadiona e/ou uretodiona.

Preferivelmente o componente de poli-isocianato (F) contém pelo menos 60% em peso de isocianatos cicloalifáticos e/ou alifáticos, pelo menos difuncionais.

De forma especialmente preferível o componente de poli-isocianato (F) contém 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato ou IPDI), 1-metil-2,4 / (2,6)-diisocianatociclohexano, 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano e/ou 1,6-hexametilenodiisocianato e/ou seus homólogos de funcionalidade superior ou oligómeros com grupos uretano, biureto, carbodiimida, isocianurato, alofanato, iminooxadiazinadiona e/ou uretodiona.

A percentagem de poli-isocianatos cicloalifáticos, tais como 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato ou IPDI), 1-metil-2,4 / (2,6)-diisocianatociclohexano e/ou 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano, em relação a todos os poli-isocianatos utilizados na dispersão de poliuretano ascende

preferivelmente a de 50 a 100% em peso, de forma especialmente preferível de 70 a 100% em peso.

Ficam excluídos de utilização para produção do poliuretano (I) epoxi-(met)acrilatos que contêm grupos hidroxilo, tais como os produtos de reação de éteres diglicidílicos com ácidos mono- e/ou dicarboxílicos α,β -etilenicamente insaturados e seus anidridos, tais como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico, anidrido de ácido maleico, ácido crotônico, ácido itacônico, etc., tal como se descreve por exemplo no documento EP-0942022 A. Ficam excluídos preferivelmente os produtos de reação de éteres diglicidílicos com ácido acrílico e/ou ácido metacrílico.

Como oligo(met)acrilatos (II) adequados entendem-se os compostos do componente (A1), que apresentam uma densidade de duplas ligações superior a 2,0 moles de duplas ligações/Kg de substância, preferivelmente superior a 3,0 moles de duplas ligações/Kg de substância. Preferem-se especialmente oligo(met)acrilatos (II) com uma densidade de duplas ligações superior a 5,0 moles de duplas ligações/Kg de substância. Os oligo(met)acrilatos (II) apresentam um intervalo de índice de OH preferido de 5 a 150 mg, de forma especialmente preferível de 15 a 100 mg, de forma muito especialmente preferível de 15 a 60 mg de KOH/g de substância.

O componente (II) seleciona-se preferivelmente do grupo de (met)acrilatos de tetróis e hexóis, tal como (met)acrilatos de pentaeritritol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, sorbitol, pentaeritritol etoxilado, propoxilado ou alcoxilado, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, sorbitol e/ou as misturas técnicas que se produzem durante a (met)acrilção dos compostos mencionados anteriormente. Os oligo(met)acrilatos (II) podem utilizar-se também em misturas.

Para aumentar o peso molecular utilizam-se mono- e diaminas e/ou amino-álcoois mono- ou difuncionais como componente (E). Diaminas preferidas são aquelas que são mais reativas contra os grupos isocianato do que a água, dado que a extensão do poliéster-uretano-(met)acrilato tem lugar opcionalmente em meio aquoso. De forma especialmente preferível as diaminas selecionam-se do grupo de etilenodiamina, 1,6-hexametilenodiamina, isoforondiamina, 1,3-, 1,4-fenilenodiamina, 4,4'-difenilmetanodiamina, poli(óxidos de etileno) amino-funcionais, poli(óxidos de propileno) amino-funcionais (conhecidos com o nome Jeffamin®, série D [Huntsman Corp. Europe, Zaventem, Bélgica]) e hidrazina. Prefere-se muito especialmente etilenodiamina.

Monoaminas preferidas selecionam-se do grupo de butilamina, etilamina e aminas da série M de Jeffamin® (Huntsman Corp. Europe, Zaventem, Bélgica), poli(óxidos de etileno) amino-funcionais, poli(óxidos de propileno) amino-funcionais e/ou amino-álcoois.

Para a produção das dispersões de acordo com a invenção podem utilizar-se todos os procedimentos conhecidos pelo estado da técnica, tais como procedimentos de emulsionante-esforço cortante, procedimentos de acetona, procedimentos de mistura de pré-polímero, procedimentos de massa fundida-emulsionante, procedimentos de cetimina e procedimentos de sólidos-espontâneos-dispersão ou derivados dos mesmos.

Um resumo destes métodos encontra-se em Methoden der Organischen Chemie, Houben-Weyl, 4^a edição, volume E20/parte 2 na página 1682, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1987. Prefere-se o procedimento de massa fundida-emulsionante e o procedimento de acetona. Prefere-se especialmente o procedimento de acetona.

Para a produção do produto de reação depois da etapa i) dispõem-se previamente os componentes (A), (B), (C) e

(D) no reator e diluem-se opcionalmente com acetona. Para acelerar a adição de isocianato, adicionam-se catalisadores de reação de adição de isocianato selecionados do grupo de trietilamina, 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octano, dioctoato de estanho ou dilaurato de dibutilestanho, e aquece-se a mistura para permitir um arranque da reação. Como regra geral para tal são necessárias temperaturas de 30 a 60 °C. Em seguida adiciona-se ou adicionam-se gota a gota o ou os poli-isocianatos (F). Também é possível a variante contrária, dispondo-se previamente então os poli-isocianatos (F) e adicionando-se os componentes reativos com isocianato (A), (B), (C) e (D).

Para o controlo da reação determina-se o conteúdo em NCO em espaços regulares através de avaliação, espectroscopia de infravermelho ou de infravermelho próximo.

As relações molares de grupos reativos contra isocianatos em (A), (B), (C) e (D) em relação a grupos isocianato em (F) ascendem a de 1:0,8 a 1:2,5, preferivelmente de 1:1,2 a 1:1,5.

Depois da produção do produto depois da etapa i), o procedimento de acordo com a invenção a partir dos componente (A), (B), (C), (D) e (F) tem lugar, no caso de que tal não se tenha levado a cabo ainda nas moléculas de partida, a formação de sal dos centros de ação dispersante iónica dos compostos (B). No caso de que o componente (B) contenha grupos ácidos, utilizam-se bases preferidas selecionadas do grupo de trietilamina, etildiisopropilamina, dimetilciclohexilamina, dimetiletanolamina, amoníaco, N-etilmorfolina, LiOH, NaOH e/ou KOH. No caso de que o componente (B) contenha grupos básicos, utilizam-se preferivelmente ácidos selecionados do grupo de ácido láctico, ácido acético, ácido fosfórico, ácido clorídrico e/ou ácido sulfúrico. Se se utilizam como

componente (B) apenas compostos que contêm grupos éter, suprime-se esta etapa de neutralização.

Depois da etapa i) produz-se a adição de um oligo(met)acrilato (II) ou de uma mistura de oligo(met)acrilatos (II). Assim que estes se tenham diluído, segue-se a última etapa de reação, na qual em meio aquoso têm lugar um aumento do peso molecular e a formação das dispersões de poliéster-(met)acrilato-uretano necessárias para o sistema de revestimento de acordo com a invenção: o poliuretano, sintetizado depois da etapa i) a partir dos componentes (A), (B), (C), (D) e (F), e o ou os oligo(met)acrilatos (II) dissolvidos em acetona introduzem-se com agitação forte ou então na água de dispersão, que contém a ou as aminas (E), ou se adiciona, por outro lado, a mistura de água de dispersão-amina à dissolução de poliuretano-oligo(met)acrilato-acetona. Além disso, formam-se as dispersões que estão contidas no sistema de revestimento de acordo com a invenção. A quantidade utilizada de amina (E) não depende dos grupos isocianato ainda presentes, ainda sem reagir. A reação dos grupos isocianato ainda livres com a amina (E) pode ter lugar em até 35% a 150%. No caso de que se utilize um déficit de amina (E), os grupos isocianato ainda livre reagem lentamente com água. Se se utiliza um excesso de amina (E), então já não existem grupos isocianato sem reagir e obtém-se um poliuretano amino-funcional. Preferivelmente fazem-se reagir de 80% a 110%, de forma especialmente preferível de 90% a 100% dos grupos isocianato ainda livres com a amina (E).

Preferivelmente a reação dos componentes (A) a (D) com (F) no final da etapa i) abranda mediante o arrefecimento da mistura de reação, antes que a temperatura reduzida, ou seja, preferivelmente a 30-40 °C, se adicione o componente (II) (etapa ii)).

O sistema de revestimento que pode obter-se de acordo com o procedimento de acordo com a invenção é vantajoso quando a diferença entre o conteúdo em NCO no final da etapa i) e o conteúdo em NCO teoricamente alcançável ascende a de +2,0 a -1,0% em peso, preferivelmente de 0 a -0,7% em peso, de forma especialmente preferível de -0,1 a -0,5% em peso. Neste sentido, diferenças negativas significam que o conteúdo em NCO no final da etapa i) se encontra por baixo do conteúdo em NCO teórico.

Numa variante adicional é possível levar a cabo um aumento do peso molecular mediante a amina (E) já em dissolução acetónica antes ou depois da adição dos oligo(met)acrilatos (II).

Em caso desejado, pode separar-se por destilação o solvente orgânico, sempre que esteja presente. As dispersões têm então um conteúdo em sólidos de 20 a 60% em peso, em particular de 30 a 58% em peso.

Igualmente é possível executar a etapa de dispersão e de destilação em paralelo, ou seja, ao mesmo tempo.

Mediante a adição dos oligo(met)acrilatos (II) imediatamente antes da etapa de dispersão dispersa-se conjuntamente o componente (II) com o poliuretano sintetizado a partir dos componentes (A), (B), (C), (D) e (F). A incorporação dos oligo(met)acrilatos (II), que podem apresentar grupos hidroxilo, na estrutura de poliuretano não é desejada e é impedida mediante a adição pouco antes da etapa de dispersão.

As dispersões de acordo com a invenção dão como resultado, depois da evaporação da água, películas transparentes. Mediante a reticulação posterior induzida quimicamente por radiação e/ou por radicais, as películas curam para dar revestimentos de laca especialmente de alta qualidade, resistentes a arranhões e resistentes a produtos químicos.

Para a polimerização induzida quimicamente por radiação é adequada radiação eletromagnética, cuja energia, opcionalmente com a adição de fotoindicadores adequados, é suficiente para provocar uma polimerização por radicais de duplas ligações de (met)acrilato.

Preferivelmente a polimerização induzida quimicamente por radiação tem lugar através de radiação com um comprimento de onda inferior a 400 nm, tal como raios UV, raios eletrónicos, raios X ou raios gama. Prefere-se especialmente a radiação UV, desencadeando-se a cura com radiação UV na presença de fotoindicadores. No caso dos fotoindicadores, diferenciam-se principalmente entre dois tipos, o unimolecular (tipo I) e o bimolecular (tipo II). Sistemas (tipo I) adequados são compostos de cetona aromáticos selecionados do grupo de benzofenonas em combinação com aminas terciárias, alquilbenzofenonas, 4,4'-dis(dimetilamino)benzofenona (cetona de Michler), antrona e benzofenonas halogenadas ou misturas dos tipos mencionados. São mais adequados iniciadores (tipo II) tais como benzoína e seus derivados, benzilcetais, óxidos de acilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina, óxidos de bisacilfosfina, éster de ácido fenilgloxílico, alcanforquinona, α -aminoalquilfenonas, α, α -dialcoxiacetofenonas e α -hidroxialquilfenonas. Preferem-se fotoiniciadores que podem incorporar-se facilmente no agente de revestimento aquoso. Tais produtos são, por exemplo, Irgacure® 500 (uma mistura de benzofenona e (1-hidroxiciclohexil)fenilcetona, empresa Ciba, Lampertheim, DE), Irgacure® 819 DW óxido de (fenilbis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina, empresa Ciba, Lampertheim, DE), Esacure ® KIP EM (oligo-[2-hidroxi-2-metil-1-[4-(1-metilvinil)-fenil]-propanonas], empresa Lamberti, Aldizzate, Itália). Podem também utilizar-se misturas destes compostos.

Para a incorporação dos fotoindicadores pode também utilizar-se dissolventes polares, selecionados do grupo de acetona e isopropanol.

Opcionalmente a cura por UV leva-se a cabo vantajosamente a 30-70 °C, uma vez que a maior temperatura aumenta-se tendencialmente o grau de reação de grupos (met)acrilato. Tal pode ter como consequência melhores propriedades de resistência. No entanto, no caso da cura por UV deve ter-se em conta também uma possível sensibilidade à temperatura do substrato, de modo que podem determinar-se condições de cura ótimas para uma combinação de agente de revestimento-substrato determinada pelo perito em ensaios prévios simples.

Opcionalmente cura-se sob atmosfera de gás inerte, ou seja, com exclusão de oxigénio, para evitar uma inibição da reticulação por radicais mediante oxigénio.

Se a cura tem lugar de modo térmico por radicais, são adequados peróxidos solúveis em água ou emulsões aquosas de iniciadores não solúveis em água. Estes formadores de radicais podem combinar-se de forma conhecida com aceleradores.

Os sistemas de revestimento de acordo com a invenção podem aplicar-se mediante as técnicas habituais sobre os mais diversos substratos, preferivelmente por pulverização, laminação, inundação, pressão, aplicação com raspador, fundição, extensão e imersão.

Com os sistemas de revestimento de acordo com a invenção pode laca-se ou revestir-se, em princípio, todos os substratos. Os substratos preferidos selecionam-se do grupo que consiste em substratos minerais, madeira, materiais derivados da madeira, móveis, parquê, caixilhos de janelas, objetos metálicos, plásticos, papel, cartão, cortiça, substâncias minerais, materiais têxteis ou couro. Neste sentido são adequados como primário e/ou como laca de revestimento. Adicionalmente podem utilizar-se os sistemas

de revestimento de acordo com a invenção em ou como colas, por exemplo, colas de contacto, em colas termoactiváveis ou em colas de revestimento.

Os sistemas de revestimento de acordo com a invenção podem utilizar-se isolados, mas também em misturas de aglutinante com outras dispersões. Tais podem ser dispersões que contêm igualmente grupos insaturados seleccionados do grupo de dispersões que contêm grupos insaturados polimerizáveis, à base de poliéster, poliuretano, poliepoxi(met)acrilato, poliéter, poliamida, polisiloxano, policarbonato, epoxiacrilato, polímero, poliesteracrilato, poliuretano-poliacrilato e/ou poliacrilato.

Podem estar contidas também aquelas dispersões à base de poliésteres, poliuretanos, poliéteres, poliamidas, polivinilésteres, poliviniléteres, polisiloxanos, policarbonatos, polímeros e/ou poliacrilatos, nos sistemas de revestimento de acordo com a invenção, que apresentam grupos funcionais, tais como grupos alcóxissilano, grupos hidroxilo e/ou grupos isocianato que se encontram opcionalmente em forma de bloco. Deste modo podem produzir-se sistemas de cura dupla, que podem curar-se através de dois mecanismos distintos.

Igualmente, para sistemas de cura dupla podem adicionar-se ao sistema de revestimento de acordo com a invenção, também, os denominados reticulantes. Têm-se em conta preferivelmente poli-isocianatos não bloqueados e/ou bloqueados, poliaziridinas, policarbodiimidas, bem como resinas de melamina. Preferem-se especialmente poli-isocianatos hidrófilos, não bloqueados e/ou bloqueados para agentes de revestimento aquosos. Preferivelmente adicionam-se $\leq 20\%$ em peso, de forma especialmente preferível $\leq 10\%$ em peso de reticulante sólido sobre o conteúdo em sólido do agente de revestimento.

Também podem estar contidas dispersões à base de poliésteres, poliuretanos, poliéteres, poliamidas, polisiloxanos, poliviniléteres, polibutadienos, poliisoprenos, borrachas de cloro, policarbonatos, polivinilésteres, poli(cloretos de vinilo), polímeros, poliacrilatos, poliuretano-poliacrilato, poliéster-acrilato, poliéter-acrilato, de base alquídica, policarbonato, poliepoxi-, epoxi(met)acrilato nos sistemas de revestimento de acordo com a invenção que não apresentam nenhum grupo funcional. Com tal pode reduzir-se o grau da densidade de reticulação, que influi na secagem física, por exemplo, acelerar-se ou efetuar-se uma elastificação ou também uma adaptação da aderência.

Os agentes de revestimento, que contêm os sistemas de revestimento de acordo com a invenção, também resinas reticulantes de amina, à base de melamina ou de ureia e/ou poli-isocianatos com grupos poli-isocianato livres ou bloqueados, à base de poli-isocianatos que contêm opcionalmente grupos de hidrofilição de hexametilenodiisocianato, isoforondiisocianato e/ou toluilidenodiisocianato com estruturas de uretano, uretodiona, iminoxadiazinodiona, isocianurato, biureto e/ou alofanato podem estar adicionados nos sistemas de revestimento de acordo com a invenção. Como reticulantes adicionais são possíveis também carbodiimidas ou poliaziridinas.

Os sistemas de revestimento de acordo com a invenção podem misturar-se ou combinar-se com os aglutinantes, agentes auxiliares e aditivos conhecidos na tecnologia das vernizes, selecionados do grupo de pigmentos, corantes, agentes de mate. Estes são agentes de nivelção e de humedecimento, aditivos de deslizamento, pigmentos inclusivamente pigmentos de efeito metálico, materiais de preenchimento, nanopartículas, partículas fotoprotetoras,

aditivos anti-amarelecimento, espessantes e aditivos para a redução da tensão superficial.

Os sistemas de revestimento de acordo com a invenção são especialmente adequados para as aplicações de madeira e de plástico com um conteúdo em pigmento de $\geq 10\%$ em peso, em relação à formulação total. Se devido a altos conteúdos em pigmento se produz uma reação incompleta dos grupos de cura por radiação no sistema de revestimento durante a cura por radiação, então obtêm-se revestimentos antiaderentes.

Deste modo, os sistemas de revestimento de acordo com a invenção são especialmente adequados para aplicações de madeira e de plástico em objetos quotidianos muito desgastados, tais como, por exemplo, carcaças de telefones móveis, nas quais se atinge uma baixa capacidade de raspagem e boas resistências contra produtos químicos, tais como, por exemplo, protetores solares.

Igualmente, são especialmente adequados os sistemas de revestimento de acordo com a invenção para o revestimento de lâminas, tendo lugar, entre a secagem física e a cura por UV, uma conformação da lâmina coberta.

Exemplos

A medição dos cromatogramas de permeação em gel teve lugar no seguinte sistema:

Bomba	Hewlett Packard 1100 série II
Injetor	Hewlett Packard 1100 série II
Forno de coluna	VDS-Optilab Jetstream 2 Plus
Detetor	detetor do índice de refração, Hewlett Packard 1100 série II

Condições:

Colunas	1. PSS HEMA 40; 50 x 7,8 mm 2. PSS HEMA 1000; 300 x 7,8 mm 3. PSS HEMA 300; 300 x 7,8 mm 4. PSS HEMA 40; 300 x 7,8 mm 5. PSS HEMA 40; 300 x 7,8 mm
Fase móvel	N,N-dimetilacetamida
Velocidade de fluxo	0,6 ml/min
Pressão	100 bar
Temperatura	30 °C
Volume de injeção	100 µl
Concentração de amostra	13,4 g/l
Padrão para o peso molecular	PSS Polymer-Standard-Service GmbH, Mainz, DE
MP [g/mol]	162; 374; 1620; 9130; 18100; 32500; 67500; 128000; 246000; 659000; 1000000

O conteúdo em NCO seguiu-se em cada caso de acordo com a norma DIN 53185 de forma volumétrica.

O conteúdo em sólidos determinou-se por gravimetria depois da evaporação de todos os constituintes não voláteis de acordo com a norma DIN 53216.

O tamanho médio de partícula determinou-se mediante espectroscopia de correlação laser.

A dureza ao pêndulo mediu-se de acordo com a norma DIN 53157.

1) Produção de uma dispersão de poliuretano aquosa, de cura por UV, de acordo com a invenção para sua utilização como aglutinante para vernizes antiaderentes, 339,9 partes do poliesteracrilato Laromer® PE 44 F (índice de OH = 80 mg de KOH/g de substância, BASF AG, Ludwigshafen, DE), componente (A), 30,3 partes de ácido

dimetilolpropiónico, componente (B), 10,7 partes de trimetilolpropano, componente (C), 199,7 partes de 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano, componente (F), e 0,6 partes de dilaurato de dibutilestano foram dissolvidas em 185 partes de acetona e fez-se reagir até um conteúdo em NCO de 1,90% em peso (teórico 1,72% em peso) a 60 °C com agitação. À dissolução de pré-polímero assim obtida adicionaram-se 143,7 partes do dipentaeritritolpentaacrilato Photomer® 4399 (Cognis AG, Düsseldorf, DE), componente (II), e agitou-se. Em seguida teve lugar a neutralização mediante adição e agitação de 21,0 partes de trietilamina. A solução transparente introduziu-se com agitação em 1080 partes de água. Em seguida adicionou-se uma mistura de 10,2 partes de etilenodiamina, componente (E), e 24,0 partes de água à dispersão com agitação. Depois de tal separou-se por destilação a acetona da dispersão sob vácuo ligeiro. Obteve-se uma dispersão aquosa de poliuretano, de cura por UV, de acordo com a invenção 1) com um conteúdo em sólidos de 40,1% em peso, um tamanho médio de partícula de 69 nm e um valor de pH de 8,5. O cromatograma de permeação em gel mostrou uma média em peso da massa molar M_w de $7,52 \times 10^5$ g/mol.

2) Produção de um poliéster trifuncional, 244,6 partes de trimetilolpropano, 638,1 partes de ácido tetrahidroftálico e 442,9 partes de neopentilglicol aqueceram-se juntas com agitação até 220 °C. Esta temperatura manteve-se até que se alcançou um índice de acidez inferior a 3,0 mg de KOH/g de substância. Obteve-se um poliéster com uma funcionalidade de 3,0 e um índice de hidroxilo de 250 mg de KOH/g de substância.

3) Produção de uma dispersão de poliuretano aquosa, de cura por UV, de acordo com a invenção para sua utilização como aglutinante para vernizes antiaderentes, 339,9 partes de poliéster-acrilato Laromer® PE 44 F

(índice de OH = 80 mg de KOH/g de substância, BASF AG, Ludwigshafen, DE), componente (A), 40,0 partes de ácido dimetilolpropiónico, componente (B), 42,2 partes do poliéster trifuncional do exemplo 2), componente (C), 199,7 partes de 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano, componente (F), e 0,6 partes de dilaurato de dibutilestanho foram dissolvidas em 195 partes de acetona e faz-se reagir até um conteúdo em NCO de 1,44% em peso (teórico 1,62% em peso) a 60 °C com agitação. À dissolução de pré-polímero assim obtida adicionaram-se 115,0 partes do tetracrilato de pentaeritritol etoxilado Miramer® 4004 (Rahn AG, Zurique, CH), componente (II), e agitou-se. Em seguida teve lugar a neutralização mediante adição e agitação de 23,6 partes de trietilamina. A dissolução transparente introduziu-se com agitação em 1085 partes de água. Em seguida adicionou-se uma mistura de 8,0 partes de etilenodiamina, componente (E), e 24,0 partes de água à dispersão com agitação. Depois de tal separou-se por destilação a acetona a ligeiro vácuo da dispersão. Obteve-se uma dispersão de poliuretano aquosa, de cura por UV, de acordo com a invenção 3) com um conteúdo em sólidos de 38,3% em peso, um tamanho médio de partícula de 34 nm e um valor de pH de 8,7. O cromatograma de permeação em gel mostrou uma média em peso da massa molar M_w de $6,04 \times 10^5$ g/mol.

4) Produção de uma dispersão de poliuretano aquosa, de cura por UV, de acordo com a invenção para sua utilização como aglutinante para vernizes antiaderentes, 425,6 partes do poliéster-acrilato Laromer® PE 44 F (índice de OH = 80 mg de KOH/g de substância, BASF AG, Ludwigshafen, DE), componente (A), 34,0 partes de ácido dimetilolpropiónico, componente (B), 3,1 partes de dietilenotriamina, componente (C), 4,8 partes de neopentilglicol, componente (D), 199,7 partes de 4,4'-

diisocianatodieciclohexilmetano, componente (F), e 0,6 partes de dilaurato de dibutilestano foram dissolvidas em 210 partes de acetona e fez-se reagir até um conteúdo em NCO de 0,92% em peso (teórico 1,07% em peso) a 60 °C com agitação. À dissolução de pré-polímero assim obtida adicionaram-se 118,5 partes de tetracrilato de pentaeritritol etoxilado Miramer® 4004 (Rahn AG, Zurique, CH), componente (II), e agitou-se. Em seguida teve lugar a neutralização mediante adição e agitação de 23,6 partes de trietilamina. A dissolução transparente introduziu-se com agitação em 1155 partes de água. Em seguida adicionou-se uma mistura de 5,3 partes de etilenodiamina, componente (E), e 24,0 partes de água à dispersão com agitação. Depois de tal separou-se por destilação a acetona a ligeiro vácuo da dispersão. Obteve-se uma dispersão de poliuretano aquosa, de cura por UV, de acordo com a invenção 4) com um conteúdo em sólidos de 43,8% em peso, um tamanho médio de partícula de 55 nm e um valor de pH de 8,6. O cromatograma de permeação em gel mostrou uma média em peso da massa molar M_w de $7,51 \times 10^5$ g/mol.

5) Produção de uma dispersão de poliuretano aquosa, de cura por UV, de acordo com a invenção para sua utilização como aglutinante para vernizes antiaderentes, 339,9 partes do poliéster-acrilato Laromer® PE 44 F (índice de OH = 80 mg de KOH/g de substância, BASF AG, Ludwigshafen, DE), componente (A), 34,0 partes de ácido dimetilolpropiónico, componente (B), 8,2 partes de trimetilolpropano (componente C), 199,7 partes de 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano, componente (F), e 0,6 partes de dilaurato de dibutilestano foram dissolvidas em 180 partes de acetona e fez-se reagir até um conteúdo em NCO de 1,80% em peso (teórico 1,72% em peso) a 60 °C com agitação. Em seguida teve lugar a neutralização mediante adição e agitação de 23,6 partes de

triethylamina. A dissolução transparente introduziu-se com agitação em 970 partes de água. Em seguida adicionou-se uma mistura de 8,0 partes de etilenodiamina, componente (E) e 24,0 partes de água à dispersão com agitação. Depois de tal separou-se por destilação a acetona a ligeiro vácuo da dispersão. Obteve-se uma dispersão de poliuretano aquosa, de cura por UV, de acordo com a invenção 5) com um conteúdo em sólidos de 40,2% em peso, um tamanho médio de partícula de 31 nm e um valor de pH de 8,4. O cromatograma de permeação em gel mostrou uma média em peso da massa molar M_w de $3,54 \times 10^5$ g/mol.

6) Produção do poliéster-acrilato A1) de acordo com o exemplo 1 no documento EP-B 872 502, 224,9 partes de hexanodiol-1,6, 96,6 partes de trimetilolpropano, 146,0 partes de ácido adípico, 144,3 partes de ácido acrílico, 3,1 partes de ácido p-toluenosulfónico, 1,7 partes de éter hidroquinonamonometílico, 0,6 partes de 2,6-di-terc-butylcresol e 250 n-heptano fizeram-se reagir durante 10 horas a 96 °C com agitação, cocção sob refluxo e separação da água. Em seguida separou-se por destilação o dissolvente. O índice de OH ascendeu para 165 mg de KOH/g, o índice de acidez ascendeu para 1,0 mg de KOH/g e a viscosidade dinâmica ascendeu para 520 mPas, medido de acordo com a norma DIN 53018 a 23 °C.

7) Produção do produto de adição f1) de acordo com o exemplo 1 no documento EP-B 872 502, num recipiente de reação dotado com agitador, termómetro, funil de decantação, refrigerador de refluxo e aquecimento regulável dispuseram-se previamente 55,0 partes de acrilato de 2-hidroxietilo e 0,06 partes de óxido de dibutylestano. Com a passagem intensiva de ar aqueceu-se até 110 °C, e dosificaram-se no prazo de 1 hora 45,94 partes de ϵ -caprolactona através do funil de decantação. Aqueceu-se durante 3 horas mais com agitação até 110 °C,

até ter-se alcançado uma viscosidade no intervalo de 66-70 s a 23 °C (norma DIN EN ISO 2431).

8) Produção de uma dispersão de poliuretano aquosa, de cura por UV de acordo com o exemplo 1 no documento EP-B 872 502, a uma mistura de 200 partes do poliéster-acrilato 6), 68,4 partes do produto de adição 7), 36,0 partes de ácido dimetilolpropiónico e 23,9 partes de trietilamina adicionaram-se gota a gota 214,0 partes de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano com agitação a temperaturas de 55 a 70 °C no prazo de 3 horas. Durante a reação posterior à temperatura de 75 a 80 °C o conteúdo em NCO desceu até ao valor constante de 2,2% em peso. Em seguida dispersou-se o pré-polímero obtido com agitação forte em 749,4 partes de água a uma temperatura de 38 a 42 °C. Depois misturou-se gota a gota a dispersão obtida com uma mistura de 9,6 partes de etilenodiamina e 14,3 partes de água no prazo de 15 min à mesma temperatura. Depois agitou-se posteriormente até que por espectroscopia IV já não se podia detetar qualquer isocianato a 2270 cm^{-1} . Obteve-se uma dispersão de poliuretano aquosa, de cura por UV 8) de acordo com o exemplo 1 no documento EP-B 872 502 com um conteúdo em sólidos de 40% em peso, um tamanho médio de partícula de 99 nm e um valor de pH de 7,6. O cromatograma de permeação em gel mostrou uma média em peso da massa molar M_w de $3,45 \times 10^4$ g/mol.

9) Produção de uma dispersão de poliuretano aquosa, de cura por UV de acordo com o exemplo 5 no documento EP-B 942 022, 41,3 partes do poliéster-acrilato à base de ácido adípico AgiSyn® 720 (índice de OH = 116 mg de KOH/g de substância AGI Co., Taipei, Tailândia), 90,1 partes do poliepoxi-acrilato AgiSyn® 1010 (índice de OH = 240 mg de KOH/g de substância, AGI Co., Taipei, Tailândia), 17,1 partes de ácido dimetilolpropiónico, 33,6 partes de hexametilenodiisocianato, 44,4 partes de

1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano e 0,24 partes de dilaurato de dibutilestano foram dissolvidas em 131 partes de acetona e fez-se reagir até um conteúdo em NCO de 1,60% em peso (teórico 1,25% em peso) a 60 °C com agitação. Em seguida teve lugar a neutralização mediante adição e agitação de 12,7 partes de trietilamina. A dissolução transparente introduziu-se com agitação em 500 partes de água. Em seguida adicionou-se uma mistura de 3,6 partes de etilenodiamina e 30,0 partes de água à dispersão com agitação. Depois de tal separou-se por destilação a acetona a ligeiro vácuo da dispersão. Obteve-se uma dispersão de poliuretano aquosa, de cura por UV 9) de acordo com o exemplo 5 no documento EP-B 942 022 com um conteúdo em sólidos de 32,8% em peso, um tamanho médio de partícula de 90 nm e um valor de pH de 8,4. O cromatograma de permeação em gel mostrou uma média em peso da massa molar M_w de $9,03 \times 10^4$ g/mol.

10) Produção de uma dispersão de poliuretano aquosa, de cura por UV de acordo com o exemplo 2 no documento EP-B 753 531, 150,2 partes do poliéster-acrilato Laromer® 8800 (índice de OH = 70 mg de KOH/g de substância, BASF AG, Ludwigshafen, DE), 15,0 partes de ácido dimetilolpropiónico, 24,0 partes de hexametilendiisocianato, 31,7 partes de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano e 0,22 partes de dilaurato de dibutilestano dissolveram-se em 129 partes de acetona e fez-se reagir até um conteúdo em NCO de 2,20% em peso (teórico 1,92% em peso) a 60 °C com agitação. Em seguida teve lugar a neutralização mediante adição e agitação de 11,2 partes de trietilamina. A dissolução transparente introduziu-se com agitação em 515 partes de água. Em seguida adicionou-se uma mistura de 3,6 partes de etilenodiamina e 30,0 partes de água à dispersão com agitação. Depois de tal separou-se por

destilação a acetona a ligeiro vácuo da dispersão. Obteve-se uma dispersão de poliuretano aquosa, de cura por UV 10) de acordo com o exemplo 2 no documento EP-B 753 531 com um conteúdo em sólidos de 29,0% em peso, um tamanho médio de partícula de 180 nm e um valor de pH de 7,7. O cromatograma de permeação em gel mostrou uma média em peso da massa molar M_w de $8,40 \times 10^4$ g/mol.

Ensaio técnicos de aplicação

Tabela 1: Formulações

	Vernizes transparentes [1], [2] e [3] [partes em peso]
Dispersão UV (adaptado ao 40% de corpos sólidos)	98,0
Agente de humedecimento BYK® 3481	1,0
Irgacure® 5002	1,0
Total	100,0

Tabela 2: Condições de aplicação e de cura

	Laca transparente [1]	Laca transparente [2]	Laca transparente [3]
Substrato	Vidro	Bayfol ³	Makrofol ⁴
Aplicação mediante raspador	raspador de caixa, 1 x 120 µm, película húmida	raspador de arame, 1 x 100 µm, película húmida	raspador de arame, 1 x 100 µm, película húmida
Tempo de ventilação	10 min, TA e 30 min, 50 °C	10 min, TA e 30 min, 50 °C	10 min, TA e 30 min, 50 °C
Cura	Hg ⁵	Hg ⁵	Hg ⁵
<p>¹ Solução de um polidimetilsiloxano modificado com poliéter da empresa BYK, Wesel, DE</p> <p>² Uma mistura de 50% em peso de 1-hidroxíciclohexilfenilcetona e o 50% em peso de benzofenona da empresa Ciba, Lampertheim, DE</p> <p>³ Lâmina técnica composta por combinações de policarbonato e ABS da empresa Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE</p> <p>⁴ Lâmina técnica composta por policarbonato da empresa Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE</p> <p>⁵ Instalação UV da empresa Cefla, I (aproximadamente 80 W/cm,</p>			

aproximadamente 1000 mJ/cm²)
 Depois da cura por UV armazenam-se os substratos revestidos durante 16 h à temperatura ambiente e em seguida submetem-se aos ensaios.

Tabela 3a: Dados para o ensaio técnico de aplicação

Ensaio técnico de aplicação	Exemplo			
	1	3	4	5
Dureza ao pêndulo antes da cura por UV sobre vidro, laca transparente [1]	25 s	24 s	46 s	28 s
Dureza ao pêndulo depois da cura por UV sobre vidro, laca transparente [1]	147 s	164 s	176 s	171 s
Resistência à água antes da cura por UV sobre Bayfol, laca transparente [2] ⁶	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.
Resistência à água depois da cura por UV sobre Bayfol, laca transparente [2] ⁷	100%	100%	100%	100%
Resistência à água depois da cura por UV Makrofol, laca transparente [3] ⁷	100%	100%	100%	100%
Resistência a etanol, a 98%, depois da cura por UV sobre Bayfol, laca transparente [2] ⁷	100%	100%	100%	100%
Resistência a etanol, a 98%, depois da cura por UV sobre Makrofol, laca transparente [3] ⁷	100%	100%	100%	100%

Tabela 3b: Dados para o ensaio técnico de aplicação

Ensaio técnico de aplicação	Exemplo		
	8	9	10
Dureza ao pêndulo antes da cura por UV sobre vidro, laca transparente [1]	aderido	65 s	15 s
Dureza ao pêndulo depois da cura por UV sobre vidro, laca transparente [1]	80 s	195 s	176 s
Resistência à água antes da cura por UV sobre Bayfol, laca transparente [2] ⁶	leitoso, mole	muito inchado	branco, mole

(Continuação)

Ensaio técnico de aplicação	Exemplo		
	8	9	10
Resistência à água depois da cura por UV sobre Bayfol, laca transparente [2] ⁷	100%	100%	100%
Resistência à água depois da cura por UV sobre Makrofol, laca transparente [3] ⁷	100%	100%	80%
Resistência a etanol, a 98%, depois da cura por UV sobre Bayfol, laca transparente [2] ⁷	60%	80%	80%
Resistência a etanol, a 98%, cura posterior por UV sobre Makrofol, laca transparente [3] ⁷	60%	80%	80%
<p>⁶ As propriedades de resistência avaliam-se después de 5 minutos de carga mediante inspeção visual. i.O. significa que não se pode apreciar nenhuma variação óptica da película em comparação com anteriormente.</p> <p>⁷ As propriedades de resistência avaliam-se depois de 16 horas de carga mediante inspeção visual</p>			

100%: nenhum dano visual e nenhum amolecimento de película, 80%: uma ligeira variação ótica visível, nenhum amolecimento de película, 60%: nenhum dano visível, mas amolecimento de película, 40%: dano ligeiro, visível e amolecimento de película, 20%: dano claramente visível e amolecimento da película, 0%: superfície destruída.

Os exemplos de acordo com a invenção 1-4 mostram depois da secagem e antes da cura por radiação UV superfícies já livres de aderência, que resistem a uma carga por água. Os exemplos de comparação 8-10 não são resistentes contra a água, inclusivamente quando, tal como no exemplo 9, existe uma dureza ao pêndulo muito alta.

DOCUMENTOS REFERIDOS NA DESCRIÇÃO

Esta lista de documentos referidos pelo autor do presente pedido de patente foi elaborada apenas para informação do leitor. Não é parte integrante do documento de patente europeia. Não obstante o cuidado na sua elaboração, o IEP não assume qualquer responsabilidade por eventuais erros ou omissões.

Documentos de patente referidos na descrição

- EP 753531 A [0008]
- EP 942022 A [0009]
- EP 872502 A [0010]
- DE 4040290 A [0047]
- DE 3316592 A [0047]
- EP 916647 A [0057]
- DE 2446440 A [0057]
- EP 916647 A1 [0057]
- EP 0942022 A [0083]
- EP 8725022249 B [0123]
- EP 872502 B [0123]
- EP 942022413 B [0123]
- EP 942022 B [0123]
- EP 7535311502 B [0123]
- EP 753531 B [0123]

Literatura não relacionada com patentes referida na descrição

- Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings. SITA Technology, London, 1991, vol. 2, 123-135 [0047]
- Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie. Verlag Chemie, vol. 19, 31-38 [0060]
- **HOUBEN-WEYL**. Methoden der Organischen Chemie. Georg Thieme Verlag, 1987, vol. E20, 1682 [0089]

REIVINDICAÇÕES

1. Sistemas de revestimento à base de dispersões aquosas de poliuretano, de cura por radiação, que contêm

I) poliuretanos, que podem obter-se a partir de

A) 40 a 80% em peso de um componente que contém hidroxilo que contém

A1) 10 a 80% em peso, em relação à soma dos componentes (A) a (F) e (II), de um ou vários pré-polímeros que contêm grupos hidroxilo, que se selecionam do grupo que consiste em poliéster- ou poliéter-(met)acrilatos com um índice de OH no intervalo de 5 a 300 mg de KOH/g de substância e que contêm grupos que reagem, sob a ação de radiação de alta energia, com ligações duplas etilenicamente insaturadas dando origem a polimerização,

A2) 0 a 50% em peso, em relação à soma dos componentes (A) a (F) e (II), de um ou vários álcoois monoméricos que contêm grupos (met)acrilato com um índice de OH no intervalo de 35 a 1000 mg de KOH/g de substância.

B) 0,1 a 20% em peso de um ou vários compostos reativos contra grupos isocianato, que contêm grupos não iônicos, iônicos ou que possam formar grupos iônicos, que atuam de forma dispersante para a dispersão de poliuretano

C) 0,1 a 30% em peso, de um componente que contém hidroxilo e/ou que contém amina que contém

C1) de 0,1 a 10% em peso, em relação à soma dos componentes (A) a (F) e (II), de compostos monoméricos hidróxi-funcionais e/ou amino-funcionais com uma funcionalidade de 3 a 6 e um peso molecular no intervalo de 92 a 254 g/mol e/ou

C2) de 0,1 a 20% em peso, em relação à soma dos componentes (A) a (F) e (II), de poliésteres e poliéteres hidróxi-funcionais e/ou amino-funcionais, poliéter-ésteres e poliéteres C₂, C₃ e/ou C₄ com uma funcionalidade de 2,3 a 4,0 e um peso molecular no intervalo de 238 a 4000 g/mol,

D) 0 a 30% em peso de compostos hidróxi-funcionais selecionados do grupo de mono-alcóois e/ou dióis, em cada caso com um peso molecular no intervalo de 32 a 118 g/mol, poliésteres, policarbonatos, poliéteres, poliéter-ésteres e policarbonato-poliésteres C₂, C₃ e/ou C₄ com uma funcionalidade de 1,0 a 2,0, em cada caso com um peso molecular no intervalo de 300 a 4000 g/mol,

E) 0,1 a 10% em peso de monoaminas, diaminas e/ou amino-álcoois difuncionais, com

F) de 10 a 50% em peso de um ou vários poliisocianatos,

estando excluída a utilização de poliepoxi-(met)acrilatos na síntese de (I),

e

II) de 0 a 40% em peso de oligo(met)acrilatos, que se selecionam do grupo do componente (A1) com uma densidade de ligações duplas superior a 2,0 moles de ligações duplas/kg de substância e que reagem mediante a ação de radiação de alta energia com compostos etilenicamente insaturados dando origem a polimerização,

somando as percentagens dos componentes (A) a (F) e do componente (II) o 100% em peso, e apresentando a mistura de (I) e (II) contida no sistema de revestimento uma média em peso da massa molar M_w superior a de 50 000 a 3 000 000 g/mol.

2. Sistemas de revestimento à base de dispersões aquosas de poliuretano, de cura por radiação, de acordo com a

reivindicação 1, **caracterizados por** no componente (C1) se utilizarem trióis, tetróis, hexóis, triaminas e/ou tetraminas alifáticos ou cicloalifáticos que contêm 3 a 10 átomos de carbono.

3. Sistemas de revestimento à base de dispersões aquosas de poliuretano, de cura por radiação, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizados por** no componente (C1) se utilizarem glicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, pentaeritritol, di-trimetilopropano, di-pentaeritritol, sorbitol, glucose, fructose, dietilenotriamina e/ou trietilenotetraamina.

4. Sistemas de revestimento à base de dispersões aquosas de poliuretano, de cura por radiação, de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizados por** no componente (C2) poliéster-álcoois serem selecionados do grupo dos produtos de reação de ácido adípico, ácido isoftálico e anidrido de ácido ftálico com trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, hexanodiol, butanodiol, dietilenoglicol, monoetilenoglicol ou neopentilglicol ou misturas dos dióis mencionados.

5. Sistemas de revestimento à base de dispersões aquosas de poliuretano, de cura por radiação, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizados por** os poliéster-álcoois apresentarem um peso molecular de 300 a 4000 g/mol.

6. Sistemas de revestimento à base de dispersões aquosas de poliuretano, de cura por radiação, de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizados por** se utilizar como componente (C2) polietilenoglicóis, polipropilenoglicóis e/ou politetrahidrofuranos.

7. Sistemas de revestimento à base de dispersões aquosas de poliuretano, de cura por radiação, de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizados por** a mistura de (I) e (II) contida nos mesmos apresentar uma média em peso da massa molar M_w de 100 000 a 2 000 000 g/mol.

8. Sistemas de revestimento à base de dispersões aquosas de poliuretano, de cura por radiação, de acordo com uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizados por** estarem contidos também pelo menos iniciador e opcionalmente substâncias auxiliares e aditivos adicionais, que permitem uma cura com radiação de alta energia.

9. Procedimento para a produção dos sistemas de revestimento de acordo com uma das reivindicações 1 a 8 que compreende as seguintes etapas:

- i) fazer reagir os componentes A) a D) com o componente F) para dar pré-polímeros de poliuretano
- ii) adicionar o componente II
- iii) dispersar a mistura obtida depois da etapa ii) em água para dar uma dispersão aquosa de poliuretano, em que antes, durante ou depois de adicionar o componente II, ou antes, durante ou depois de dispersar tem lugar a neutralização pelo menos parcial dos grupos (potencialmente) iónicos opcionalmente introduzidos com o componente B) e em que, em qualquer instante depois da etapa i), tem lugar uma reação dos pré-polímeros de poliuretano com o componente E.

10. Procedimento de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado por** a reação dos grupos isocianato ainda livres dos pré-polímeros de poliuretano com o componente (E) tem lugar de 80 a 110%.

11. Procedimento de acordo com a reivindicação 9 ou 10, **caracterizado por** a diferença entre o conteúdo em NCO no final da etapa i) e o conteúdo em NCO teoricamente alcançável se encontrar entre +2,0 a -1,0% em peso.

12. Utilização dos sistemas de revestimento de acordo com uma das reivindicações 1 a 8 para a produção de colas ou vernizes.

13. Colas ou vernizes que contêm um sistema de revestimento de acordo com uma das reivindicações 1 a 8.

14. Substratos revestidos com um verniz que pode obter-se com a utilização de um sistema de revestimento de acordo com uma das reivindicações 1 a 8.

15. Utilização dos sistemas de revestimento de acordo com uma das reivindicações 1 a 8 em misturas de aglutinante para a produção de sistemas de cura dupla.