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

(21) PI 0718930-3 A2

* B R P I 0 7 1 8 9 3 0 A 2 *

(22) Data de Depósito: 18/10/2007
(43) Data da Publicação: 03/12/2013
(RPI 2239)

(51) Int.Cl.:
C07F 1/10
C07F 3/02
C07F 7/00
C07F 15/02
C08L 63/00

(54) Título: COMPOSTOS METÁLICOS COMO INICIADORES.

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 01/12/2006 DE 10 2006 057 142.8

(73) Titular(es): Forschungszentrum Karlsruhe Gmbh, Henkel Ag & Co. Kgaa

(72) Inventor(es): Felipe Wolff Fabris, Jans Sandler, Manfred Döring, Marcel Roth, Ulrich Arnold, Ulrike Schmidt-Freytag, Volker Altstädt

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007061158 de 18/10/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/064959de 05/06/2008

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"COMPOSTOS METÁLICOS COMO INICIADORES".**

A presente invenção refere-se a iniciadores da fórmula geral $\{[M(L)_a]X_b\}_n$, sendo que os mesmos apresentam, de preferência, (SbF_6^-) como contraíon, e, de preferência, são obteníveis por reação de complexação de um sal de (SbF_6^-) metálico, com um ligante (L) correspondente. Além disso, a presente invenção refere-se a preparações, bem como a sistemas de resina de epóxido, que contêm esses iniciadores e, particularmente, são endurecíveis não-termicamente e/ou termicamente.

A velocidade de endurecimento na produção de materiais e materiais de revestimento torna-se cada vez mais importante em muitos processos.

No desenvolvimento de materiais e materiais de revestimento, frequentemente é desejável que o sistema se polimerize o mais rapidamente possível, de modo que são possibilitados uma alta velocidade de produção ou tempos de ciclo curtos.

Na polimerização, portanto, é dada uma importância especial aos iniciadores que iniciam a reação de endurecimento. Desse modo, os iniciadores devem poder ser usados à temperatura ambiente, bem como causar um endurecimento rápido e, não obstante, não influenciar negativamente as propriedades mecânicas dos produtos.

Além disso, nesse caso, os iniciadores devem, ainda, satisfazer determinadas exigências, tais como boa solubilidade no monômero e estabilidade de armazenamento. Os iniciadores também não devem apresentar efeitos colaterais, tal como amarelecimento do produto.

Há alguns anos, particularmente, são endurecidas resinas endurecíveis por energia de radiação. Portanto, uma polimerização (endurecimento) pode ser iniciada, não só termicamente, mas também por energia de radiação. Particularmente, no endurecimento por UV frequentemente ocorre que a resina só endurece nas regiões que estão expostas a uma determinada quantidade de energia de radiação. Um endurecimento completo da resina depende da espessura da camada. A radiação é enfraquecida na pene-

tração na resina ou, por exemplo, na presença de uma substância, que está em condições de absorver um comprimento de onda que corresponde ao da energia de radiação, a energia de radiação é extensivamente enfraquecida ou absorvida.

Consequentemente, portanto, é difícil em um endurecimento atingir a parte da resina situada mais profundamente. Portanto, em um endurecimento por radiação, particularmente, em sistemas de resina, é importante usar iniciadores, que são ativados rapidamente e, particularmente, produzem, rapidamente, uma quantidade suficiente de radicais, cátions e/ou ânions para o curso espontâneo da polimerização. O endurecimento por raios de elétrons é, portanto, crescentemente preferido, contrariamente ao endurecimento por UV ou endurecimento térmico, uma vez que ele não apresenta muitas desvantagens do endurecimento por UV ou endurecimento térmico.

O documento US 5726216 reivindica um processo para produção de resinas de epóxido, endurecidas não-termicamente, no qual sais de diaril-iodônio são usados como iniciadores catiônicos e o endurecimento é realizado por meio de radiação ionizante altamente energética, a uma dose de maior que 0,75 quilogray/s.

No documento EP 0843685 B1 é reivindicado um processo para produção de um sistema de resina de epóxido, modificada em viscosidade, endurecida não-termicamente, que também contém um iniciador catiônico, que consiste em um sal de diaril-iodônio e no qual o endurecimento é realizado a uma taxa de dosagem de mais de 1 quilogray/s.

O endurecimento de resinas de epóxido dá-se no estado da técnica, normalmente, na presença de catalisadores, que consistem, na maioria das vezes de sais de iodônio ou sulfônio, com os ânions SbF_6^-, AsF_6^-, PF_6^-, ou BF_4^-.

Era, portanto, tarefa da presente invenção encontrar e pôr à disposição iniciadores alternativos aos já conhecidos do estado da técnica.

Particularmente, era tarefa da presente invenção pôr a disposição iniciadores que fossem preparados de forma fácil.

Particularmente, era tarefa da presente invenção pôr à disposi-

ção iniciadores, que endurecem, suficientemente, não-termicamente e/ou termicamente um sistema (iniciado), de preferência, um sistema de resina,e que, depois do endurecimento, apresenta um alto grau d reticulação. O endurecimento com os iniciadores de acordo com a invenção não deve, nesse caso, influenciar negativamente, particularmente, as propriedades termomecânicas e mecânicas do produto endurecido.

Desse modo, uma outra tarefa da presente invenção consiste em pôr à disposição preparações, bem como sistemas de resina, particularmente, sistema de resina de epóxido, que contem os iniciadores de acordo com a invenção.

Nesse caso, uma boa estabilidade de armazenamento das formulações e preparações, que contem esses iniciadores, é um fator particularmente importante.

Surpreendentemente, mostrou-se que iniciadores da fórmula geral (I)

$$\{[M(L)_a]X_b\}_n \quad (I),$$

em que M = cátion metálico, L = ligante, X = contraíon,

a = 1 a 10, de preferência, 1 a 6, de modo particularmente preferido, 1 a 4,

b = 1 a 10, de preferência, 1 a 6, de modo particularmente preferido, 1 a 3,

n = 1 a ∞,

sendo que a, b, e n podem representar tanto números inteiros como também âmbitos numéricos, e a, adicionalmente, também pode representar números não inteiros,

satisfazem as exigências das tarefas propostas.

Desse modo, pôde ser mostrado que os iniciadores de acordo com a invenção levam a materiais com valores de módulo de elasticidade (valores de módulo-E) muito bons.

Além disso, pôde ser mostrado que os iniciadores de acordo com a invenção apresentam em resinas uma densidade de reticulação comparável e, em parte, também aperfeiçoada, em comparação com os sistemas de iniciador do estado da técnica.

São, portanto, objeto da presente invenção iniciadores da fórmu-

la geral (I)

$$\{[M(L)_a]X_b\}_n \qquad (I),$$

com M = cátion metálico, L = ligante, X = contraíon,

a = 1 a 10, de preferência, 1 a 6, de modo particularmente preferido, 1 a 4,

b = 1 a 10, de preferência, 1 a 6, de modo particularmente preferido, 1 a 3,

n = 1 a ∞,

sendo que a, b, e n podem representar tanto números inteiros como também âmbitos numéricos, e a, adicionalmente, também pode representar números não inteiros.

De preferência, o contraíon (X) é escolhido, nesse caso, de hexafluorantimonato (SbF_6^-), hexafluorfosfato (PF_6), tetrafluoreto de boro (BF_4^-), hexafluoraluminato (AlF_6^{3-}), trifluormetanossulfonato ($CF_3SO_3^-$), nitrato (NO_3), hexafluorarsenato (AsF_6^-), tetracis(pentafluorfenilborato) ($B[C_6F_5]_4^-$), tetracis [3.5-bis(trifluormetil)fenil]borato ($B[C_6H_3(CF_3)_2]_4^-$), tetrafenilborato ($B[C_6H_5]_4^-$), hexafluortitanato (TiF_6^{2-}), hexafluorgermanato (GeF_6^{2-}), hexafluorsilicato (SiF_6^{2-}), hexafluorniquelato (NiF_6^{2-}), ou hexafluorzirconato (ZrF_6^{2-}). Hexafluorantimonato (SbF_6^-) é particularmente preferido como contraíon.

Um outro objeto da presente invenção são iniciadores, que compreendem pelo menos um cátion metálico (M), pelo menos um ligante (L) e pelo menos uma molécula de hexafluorantimonato (SbF_6^-) como contraíon, obtenível pela reação de complexação de um sal de SbF_6 metálico correspondente, com o ligante (L) correspondente.

Em uma modalidade preferida, o sal de SbF_6 metálico correspondente primeiramente ainda é formado, antes da reação de complexação com o ligante (L) correspondente.

De preferência, pelo menos um produto de reação da reação de complexação compreende um complexo da fórmula geral (II)

$$\{[M(L)_a]\,(SbF_6)_b\}_n \qquad (II),$$

com M = cátion metálico, L = ligante,

a = 1 a 10, de preferência, 1 a 6, de modo particularmente prefe-

rido, 1 a 4,

b = 1 a 10, de preferência, 1 a 6, de modo particularmente preferido, 1 a 3,

n = 1 a ∞,

sendo que a, b, e n podem representar tanto números inteiros como também âmbitos numéricos, e a, adicionalmente, também pode representar números não inteiros.

Em uma modalidade preferida da invenção o cátion metálico (M) dos iniciadores (I) e/ou (II) de acordo com a invenção podem ser escolhidos do grupo dos metais de transição do quarto ou quinto período ou do segundo ou terceiro grupo da tabela periódica. Particularmente preferido é o cátion metálico (M) selecionado do grupo que compreende Ag, Fe, Mg, Co, Cu, Al ou Ti.

Em uma modalidade preferida, o ligante (L) é um composto com pelo menos uma ligação de (C-C) duplo e/ou triplo, de preferência, um alceno ou alcina cíclico ou não cíclica, com 1 a 30 átomos de C, substituído ou não substituído, ramificado ou não ramificado.

Em uma outra modalidade preferida, o ligante (L) é um éter, particularmente, um éter cíclico, de preferência, um éter de coroa.

Em uma outra modalidade preferida, o ligante (L) é um composto do grupo dos nitrilos. Um composto desse tipo compreende pelo menos um grupo C≡N.

Ligantes (L) preferidos apropriados são escolhidos, por exemplo, de propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno-, 1-octeno, 1-deceno, isopreno, norborneno, ciclohexeno, cicloocteno, ciclodeceno, 1,4-diclohexadieno, 4-vinilciclohexeno-trans-2-octeno, estireno, 5-norborneno-2-ácido carboxílico, butadieno, 1,5-hexadieno, 1,6-heptadieno, 1,7-octdieno, 1,9-decadieno, éster etílico de ácido sorbínico, 1,3-ciclohexadieno, 1,3-diciclooctadieno, 1,5-ciclooctadieno, norbornadieno, diciclopentadieno, cicloheptatrieno, trans,trans, trans-1,5,9-ciclododecatrieno, trans,trans,cis-1,5,9-ciclodecatrieno, ciclooctatetraeno, esqualeno, dialilcarbonato, dialiléter, dialildimetilsilano, nopol, ciclopentadieno, etilviniléter, limoneno, 1,2-diidronaftalina, éster etílico de ácido

cinâmico, acrilato etílico, metacrilato etílico, estilbeno, éster metílico de ácido oléico, éster metílico de ácido linólico, éster metílico de ácido linolênico, difenilacetileno, dimetilacetileno, 3-hexina, 1,8-ciclotetradecadiina, álcool propargílico, vinilacetileno, 15-coroa-5-, 18-coroa-6, 1-fenilpropina, 1,8-nonadiina, 18-coroa-6-ácido tetracarboxílico.

a, b e n, de acordo com a invenção, podem representar tanto números inteiros como também âmbitos numéricos, e a, adicionalmente, também pode representar números não inteiros.

De modo particularmente preferido, a é um âmbito de núemrod e 1 a 6, de modo particularmente preferido, de 1 a 4. Ainda de preferência, a = 1, 1,5, 2, 3 ou 4, de modo particularmente preferido, 1, 1,5 ou 2.

De modo particularmente preferido, b é um âmbito numérico de 1 a 6, de modo particularmente preferido, de 1 a 3. Ainda de preferência, b = 1, 2, 3 ou 4, de modo particularmente preferido, 1, 2 ou 3.

n é de preferência, ou 1 (complexo metálico monomérico) ou situa-se, de preferência, em um âmbito de 1 a ∞ (compostos de coordenação monoméricos, dímeros, trímeros, oligoméricos e poliméricos ou misturas dos mesmos), por exemplo, , de preferência, 1 a 20000, de modo particularmente preferido, 1 a 1000, modo especialmente preferido, 1 a 500 ou 1 a 300. Mas para n é particularmente preferido um âmbito numérico entre 1 a ∞ (infinito).

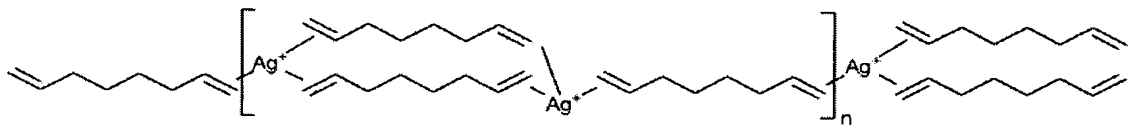
Como os iniciadores de acrodo com a invenção, no caso de ligantes multifuncionais L (dienos, trienos, oligoalcenos, diinas, oligoalcinas) podem representar polímeros de coordenação, ∞ significa na presente invenção que n pode ir para o outro infinito.

Se n = 1, de acordo com a invenção isso significa que compostos de coordenação monoméricos estão presentes. Se n significar um âmbito numérico de 1 a ∞, isso significa que além de compostos de coordenação monoméricos, também estão presentes compostos de coordenação dímeros, trímeros, oligoméricos e poliméricos, os chamados polímeros de coordenação, e misturas dos mesmos com comprimento de cdeia diferente.

Portanto, em uma modalidade preferida, está presente uma mis-

tura de iniciadores da fórmula geral (I), de modo particularmente preferido, está presente uma mistura de iniciadores da fórmula geral (II).

O pressuposto para formação de compostos de coordenação dímeros, trímeros e oligoméricos, bem como polímeros de coordenação são ligantes L polifuncionais, que estão em condições de ligar vários centros metálicos e, desse modo, possibilitam a formação de estruturas dímeras, trímeras, oligoméricas e polimérica. Como monoacenos e alcinas, bem como éteres de coroa isso não é possível e, de preferência, são obtidos, exclusivamente, compostos de coordenação mononucleares, isto é, complexos monoméricos com apenas um centro metálico (os parâmetros a e b são variáveis, n = 1). No caso de di-, tri- ou tetraenos cíclicos (por exemplo, cicloheptatrieno ou ciclooctatetraeno, são obtidos, de preferência, predominantemente,complexos metálicos mononucleares, mas também é possível estruturas polinucleares, conjugadas por ligante. Se forem usados dienos de cadeia aberta como ligantes L, então, dependendo do cátion metálico e ânion, também é favorecida a formação de polímeros de coordenação. Se, por exemplo, $AgSbF_6$ for reagido com 1,7-ocadieno, então é obtido, de preferência, $\{[Ag(1,7\text{-octadieno})_{1.5}]SbF_6\}\infty$, um polímero de coordenação, com, por exemplo, , uma estrutura de cadeia unidimensional (a = 1,5, b = 1, n = ∞) na qual os centros de prata estão, de preferência, conjugados, alternadamente, por uma e duas moléculas de 1,7-octadieno:



Com os ligantes 1,5-hexadieno e 1,9-decadieno, resultam, de preferência, estruturas semelhantes. Com número crescente de ligações duplas no ligante, apresentam-se cada vez mais possibilidades de ramificação, as estruturas resultantes tornam-se, de preferência, mais complexas e são obtidas, de preferência, misturas de compostos de coordenação oligoméricos e poliméricos, reticulados de modo diferente, tal como, por exemplo, no ligante esqualeno, um hexaalceno de cadeia aberta. De preferência, além de compostos mononucleares, também são formados compostos polinucleares.

Iniciadores de acordo com a invenção são $[Ag(ciclohexeno)_2]SbF_6$, $[Ag(cicloocteno)_{1-4}]SbF_6$, $[Ag(ciclododeceno)_{1-4}]SbF_6$, $[Ag(trans\text{-}2\text{-}octeno)_{1-4}]SbF_6$, $[Ag(estireno)_{1-4}]SbF_6$, $[Ag(5\text{-}norborneno\text{-}2\text{-}ácido\ carboxílico)_{1-4}]SbF_6$, $\{[Ag(1,5\text{-}hexadieno)_{1-4}]SbF_6\}_{1-\infty}$, $\{[Ag(1,7\text{-}octadieno)_{1.5}]SbF_6\}_{\infty}$, $\{[Ag(1,7\text{-}octadieno)_{1.5}]SbF_6\}_{1-\infty}$, $\{[Ag(1,7\text{-}octadieno)_{1.5}]SbF_6\}_{500}$, $\{[Ag(1,9\text{-}decadieno)_{1-4}]SbF_6\}_{1-\infty}$, $\{[Ag(éster\ etílico\ de\ ácido\ sórbico)_{1-4}]SbF_6\}_{1-\infty}$, $\{[Ag(1,3\text{-}ciclohexadieno)_{1-4}]SbF_6\}_{1-\infty}$, $\{[Ag(1,3\text{-}ciclooctadieno)_{1-4}]SbF_6\}_{1-\infty}$, $[Ag(1,5\text{-}ciclooctadieno)_2]SbF_6$, $\{[Ag(norbornadieno)_{1-4}]SbF_6\}_{1-\infty}$, $\{[Ag(diciclopentadieno)_{1-4}]SbF_6\}_{1-\infty}$, $\{[Ag(cicloheptatrieno)_{1-4}]SbF_6\}_{1-\infty}$, $\{[Cu(1,7\text{-}octadieno)_{1-4}]\ SbF_6\}_{1-\infty}$, $[Cu(1,5\text{-}ciclooctadieno)_2]SbF_6$, $[Cu(15\text{-}coroa\text{-}5)]SbF_6$, $[Fe(15\text{-}coroa\text{-}5)](SbF_6)_3$, $[Fe(18\text{-}coroa\text{-}6)](SbF_6)_3$, $[Mg(15\text{-}coroa\text{-}5)](SbF_6)_2$, $[Co(15\text{-}coroa\text{-}5)](SbF_6)_2$, $[Ag(1R\text{-}(-)\text{-}nopol)_{1-4}]SbF_6$, $[Ag(alil\ éter\ glicidílico)_{1-4}]SbF_6$, $\{[Ag(trans,\ trans,cis\text{-}1,5,9\text{-}ciclododecatrieno)_{1-4}]SbF_6\}_{1-\infty}$, $\{[Ag(trans,trans,trans\text{-}1,5,9\text{-}ciclododecatrieno)_{1-4}]SbF_6\}_{1-\infty}$, $\{[Ag(ciclooctatetraeno)_{1-4}]SbF_6\}_{1-\infty}$, $\{[Ag(esqualeno)_{1-4}]SbF_6\}_{1-\infty}$.

Os iniciadores de acordo com a invenção iniciam, de preferência, a polimerização por formação de cátions.

Em uma modalidade preferida, os iniciadores de acordo com a invenção também são fotoiniciadores.

Um outro objeto da presente invenção são preparações, que contêm pelo menos um iniciador de acordo com a invenção.

O termo "preparação" representa no âmbito da presente invenção misturas, que contem pelo menos um iniciador de acordo com a invenção e pelo menos um outro aditivo, tal como está presente devido à espécie de produção dos iniciadores de acordo com a invenção (por exemplo, solventes, catalisadores) ou é misturado subsequentemente (por exemplo, plastificantes, diluentes reativos, materiais de enchimento e similares).

Consequentemente, a preparação de acordo com a invenção apresenta, de preferência, um ou mais componentes adicionais (aditivos), que são escolhidos do grupo dos materiais de enchimento, estabilizadores, aceleradores de endurecimento, antioxidantes, promotores de aderência, agentes reológicos, espessantes, aglutinantes, solventes, interceptadores de

radicais, catalisadores, diluentes reativos, plastificantes, resinas aditivas, aditivos de proteção contra chamas, aditivos de resistência a impactos, tais como, por exemplo, elastômeros, termoplastos, partículas de core-shell, nanopartículas, copolímeros de bloco, nanotúbulos. Na dependência do uso final pretendido, podem ser adicionados às preparações de acordo com a invenção aditivos usuais, tais como agentes de dispersão, agentes antiarranhões, pigmentos, corantes, emulsificantes (tensoativos), inibidores de corrosão.

De preferência, a concentração dos iniciadores de cordo com a invenção nas preparações perfaz peso, de preferência, 0,5 a 3% em peso, e de modo particularmente preferido, 1 a 2% em peso, com relação à composição total.

São apropriados como plastificantes, por exemplo, de preferência, ésteres, tais como ésteres de ácido abietínicco, ésteres de ácido adipínico, ésteres de ácido azelaínico, ésteres de ácido benzoico, ésteres de ácido butírico, ésteres de ácido acético, ésteres de ácido fosfórico, ésteres de ácido ftálico, ésteres de ácidos graxos mais altos, com cerca de 8 a 44 átomos de C, tal como dioctiladipato, diisodecilsuccinato, dibutilsebacato ou butiloleato, ésteres que contem grupos OH ou ácidos graxos epoxidados, ésteres de ácido graxo e gorduras, ésteres de ácido glicólico, ésteres de ácido fosfórico, ésteres de ácido ftálico, de álcoois lineares ou ramificados, que contem 1 a 12 átomos de C, tais como, por exemplo, dioctilftalato, dibutilftalato ou butilbenzilftalato, ésteres de ácido propiônico, ésteres de ácido sebácico, ésteres de ácido sulfônico, ésteres de ácido tiobutírico, ésteres de ácido trimelítico, ésteres de ácido cítrico, bem como ésteres na base de acetato de nitrocelulose e polivinil, bem como misturas de dois ou mais dos mesmos. São particularmente apropriados os ésteres assimétricos dos ácidos dicarboxílicos alifáticos, difuncionais, por exemplo, o produto de esterificação de monoocitléster de ácido adípico com 2-etilhexanol (Edenol DOA, Henkel, Düsseldorf).

Também são aprorpiados como plastificantes, de preferência, os éteres puros ou mistos de C4-C16-álcoois lineres ou ramfiicdos, monofun-

cionais, ou misturas de dois ou mais éteres diferentes desses álcoois, por exemplo, dioctiléter (obtenível como Cetiol OE, Henkel, Düsseldorf).

Em uma outra modalidade preferida, são usados como plastificantes polietilenglicóis fechados nos grupos terminais. Por exemplo, polietilen- ou polipropilenglicoldi-C1-4-alquiléter, particularmente, os dimetil- ou dietiléteres de dietilenglicol ou dipropilenglicol, bem como misturas de dois ou mais dos mesmos.

A peparação de acordo com a invenção pode conter até cerca de 80% em peso de materiais de enchimento. Como materiais de enchimento são apropriados materiais de enchimento inorgânicos, por exemplo, materiais de ocorrência natural ou sintéticos, tais como, por exemplo, quartzo, nitretos (por exemplo, nitreto de silício), por exemplo, vidros derivados de Ce, Sb, Sn, Zr, Sr, Ba e Al, dióxido de silício coloidal, feldspato, vidros de silicato de boro, caulim, talco, dióxido de titânio e vidros de zinco, bem como partículas de dióxido de silício de tamanho submicrônico (por exemplo, dióxidos de silício pirógenos, tais como, por exemplo, os dióxidos de silício das séries "Aerosil" "OX 50", "130", "150", e "200", que são vendidos por Degussa, bem como "Cab-I-Sil M5", que é vendido pro Cabot Corp.), silicatos de alumínio, silicatos de magnésio, zeólitos, bentonitas, substâncias minerais moídas, carbonatos de cálcio, pó de quartzo, anidrido de ácido silícico, hidrato de silício ou negro de fumo, carbonato de magnésio, argila cozida, argila, óxido de ferro, óxido de zinco, dióxido de titânio, celulose, pó de madeira, mica, moinha, grafita, pó de alumínio fino ou pó de pederneira, esferas de vidro, farinha de vidro, fibras de vidro e cortes curtos de fibra de vidro, bem como outros materiais de enchimento inorgânicos, conhecidos do técnico, bem como materiais de enchimento orgânicos, particularmente, cortes curtos de fibra ou esferas ocas de matéria sintética, bem como materiais de enchimento funcionais, que influenciam positivamente as propriedades reológicas, por exemplo, ácido silícico altamente disperso, particularmente, , com superfície de BET baixa, de 20-150, de preferência, 30-100, de modo particularmente preferido, cerca de 50 m^2/g. Opcionalmente, podem ser usados materiais de enchimento, que conferem tixotropia à preparação, por exemplo, ma-

térias sintéticas inchantes, tal como PVC.

Resinas aditivas apropriadas são todas as resinas naturais e sintéticas, tal como, por exemplo, derivados de colofônio (por exemplo, derivados formados por desproporção, hidrogenação ou esterificação), resinas de cumarina-indeno e politerpeno, resinas de hidrocarboneto alifático ou aromático (resinas de C-5, C-9, (C-5)2), resinas mistas de C-5/C-9, derivados hidrogenados e parcialmetne hidrogenados dos tipos citdos, resinas de estireno ou α-metilestireno, bem como resinas de terpeno-fenol e outras, tais como apresentadas em Ulmmanns Enzyckopädie der]technischen Chemie (4a. edição), Volume 12, p. 525-555, Weinheim).

Solventes apropriados são água, cetonas, álcoois baixos, ácidos carboxílicos baixos, éteres e ésteres, tal como (éster) de ácido (met)acrílico, acetona, acetilaceetona, éster acético, metiletilcetona, metilisobutilcetona, ciclopentanona, ciclohexanona, N-metilpirrolidona, dioxano, tetrahidrofurano, 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, 1-metoxi-2-propanol, 1,2-dimetoxietano, etilacetato, n-butilacetato, etil-3-etoxipropionato, metanol, etanol, iso-propanol, n-propanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, terc-butanol, álcool de diacetona, 2-etilhexilálcool, etilenoglicol, dietilenglicol, etilenglicoldimetiléter, etilenglicoldietiléter, etilenglicoldi-n-butiléter, dietilenglicol, dietilenglicoldimetiléter, dietilenglicoldietiléter, dietilenglicoldi-n-butiléter, polietilenglicol, ácido fórmico, ácido acético ou ácido propiônico, THF, dioxano, acetontirila, propionitrila, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, sulfolano, dimetilcarbonato, dietilcarbonato, di-n-butilcarbonato, 1,2-etilencarbonato, 1,2-propilencarbonato ou 1,3-propilencarbonato,bem como hidrocarbonetos aromáticos, tal como tolueno e xileno.

Os α-silanos preferidos como promotores de aderência e/ou diluentes reativos podem ser escolhidos, vantajosamente, do grupo que consiste em α-metacril-, α-carbamatossilanos e α-alcoxissilanos.

Exemplos apropriados são (metacriloximetil)metildietoxissilano e metacriloximetiltrietoxissilano, N-(trietoxissililmetil)-O-metil-carbamato e N-(metildietóxissililmetil)-O-metil-carbmato.

Como espessantes, são de interesse, além de (co)polímeros, (co)polimerizados radicalmente, espessantes orgânicos e inorgânicos usuais,

tal como hidroximetilcelulose ou bentonita. Como catalisadores apropriados, para estimular a reticulação são de interesse, particularmente, morfolino, N-metilmorfolino, 1,3-diazabiciclo[5.4.6]undeceno-7 (DBU). Outros catalisadores apropriados são aqueles na base de compostos de metal pesado orgânicos ou inorgânicos, tais como, por exemplo, naftenato de cobalto, dilaurato de dibutilestanho, mercaptídios de estanho, dicloreto de estanho, tetraoctoato de zircônico, naftenato de estanho, estearato de estanho, dioctoato de animônio, dioctoato de chumbo, acetilacetonato de metal, particularmente, de ferro. Particularmente, são de interesse todos os catalisadores conhecidos para a aceleração da condensação de silanol. Por exemplo, são os mesmos compostos de organoestanho, organotitânio, organozircônio ou organoalumínio. Exemplos desses compostos são dilaurato de dibutilestanho, dimaleato de dibutilestanho, octoato de estanho, isopropiltriisoestearoiltitanato, isopropiltris(dioctilpirofosfto)titanato, bis(dioctilpirofosfato) oxiacetatotitanato, tetrabutilzirconato, tetracis(acetilacetonato)zircônio, tetraisobutilzirconato, butoxitris(acetilacetonato)zircônio, tris(etilacetoacetato)alumínio. Dibutilestanho alquilésteres, tais como dibutilestanhoalquilmaleato, dibutilestanhobisbutilmaleato, dibutilestanho-bisocitlmaleato, dibutilestanhobisoleilmaleato, dibutilestanhobisacetilacetato, dibutilestanhodiacetato, dibutilestanhodioctoato, óxido de dibutilestanho, dibutilestanhobistrietóxissilicato e os derivados cataliticamente ativos dos mesmos. Os catalisadores citados podem ser usados sozinhos ou como mistura de dois ou mais dos catalisadores citados.

As preparações de acordo com a invenção podem conter até 5% em peso desses catalisadores na composição total.

As preparações de acordo com a invenção podem conter, ainda, até cerca de 7% em peso, particularmente, cerca de 3 a cerca de 5% em peso, de antioxidantes na composição total.

Entre os estabilizadores ou antioxidantes, que podem ser usados como aditivos no âmbito da invenção, estão incluídos fenóis impedidos de alto peso molecular (M_w), fenóis polifuncionais e fenóis que contêm enxofre e fósforo. Fenóis, que podem ser usados como aditivos no âmbito da invenção, são, por exemplo, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxiben-

zil)benzeno; pentaeritrita tetracis-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato; n-octadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato; 4,4-metilenbis(2,6-di-terc-butilfenol); 4,4-tiobis(6-terc-butil-o-cresol); 2,6-di-terc-butilfenol; 2,4-dimetil-6-terc-butilfenol, 2,2'-miletilen-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol; 4,4'-butiliden-bis-(3-metil-6-terc-butilfenol); 4,4'-tiobis(3-metil-6-terc-butilfenol); 2,6-di-terc-butil-p-cresol; 6-(4-hidroxifenoxi)-2,4-bis(n-octiltio)-1,3,5-triazina; tetracis [metilen-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato]metano; 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-4-terc-butilfenil)butano; di-n-octadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzilfosfonato; 2-(n-octiltio)iletil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato; e sorbitol hexa[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato].

Como fotoestabilizadores são apropriados, por exemplo, aqueles que são obteníveis comercialmente sob o nome de Thinuvin® (fabricante: Ciba Geigy).

Estabilizadores apropriados, que representam absorvedores de UV e fotoestabilizadores típicos, também podem estar contidos, de preferência, escolhidos dos grupos das oxanilidas, triazinas e benzotriazóis (os últimos obteníveis como marcas Tinuvin® da Ciba-Spezialitätenchemie) e benzofenonas ou combinações dos mesmos. Pode ser vantajoso adicionar fotoestabilizadores, que não absorvem luz de UV.

Uma escolha de absorvedores de UV e fotoestabilizadores preferidos, apropriados, k que podem estar contidos nas preparações de acordo com a invenção são: 2-hidroxibenzofenonas, por exemplo, derivados de 4-hidróxi, 4-metóxi, 4-octilóxi, 4-decilóxi, 4-dodecilóxi, 4-benzilóxi, 4,2',4'-trihidróxi, e 2'-hidróxi-4,4'-dimetóxi; ésteres de ácidos benzoicos substituídos e não substituídos, tais como, por exemplo, 4-terc-butilfenil salicilato, fenil salicilato, octilfenil salicilato, dibenzoilresorcinol, bis(4-terc- butilbenzoil)resorcinol, benzoilresorcinol, 2,4-di-terc-butilfenil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato, hexadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato, octadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato, 2-metil-4,6-di-terc-butilfenil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato.

As preparações de acordo com a invenção podem conter até cerca de 2% em peso, de preferência, cerca de 1% em peso, desses estabi-

lizadores de UV na composição total.

As preparações de acordo com a invenção podem conter, ainda, aditivos de resistência a impacto (modificadores de resistência a impacto).

Aditivos de resistência a impacto são, por exemplo, termoplastos funcionalizados no terminal ou não funcionalizados no terminal, tais como polissulfonas, polifenilsulfonas, polietersulfonas (pex, Radel e Udel de Volvay, ou Ultrason de BASF), polieteretercetonas, polietercetonas, polibutilentereftalato, policarboanto, polieterimida, polietileno, náilon, poliamidimida, poli(arileter), poliéster, poliarilato.

Elastômeros apropriados, que também funcionam como modificadores de resistência a impacto são, por exemplo, borracha de EPDM ou EPM, polisibobutileno, borracha de butil, etilen-vinilacetato, copolíemros de bloco hidrogenados de dienos (por exemplo, por hidrogenação de SBR, cSBR, SBS, SIS ou IR; esses polímeros são conhecidos, por exemplo, como SEPS e SEBS), copolímeros de estireno, butadieno, e etileno, ou estireno, butileno, etileno, butadieno, borracha de butil, neopreno, borracha e poli(siloxianos).

Além disso, podem ser usados polímerros com um peso molecular de cerca de 5000 a 2 000 000, de preferência, 10 000 a 1 000 000, tal como, de preferência, homo- e copolímeros de acrilatos e metacrilatos, copolíemros de metilmetacrilato/etilacrialto/ácido metacrílico, poli(alquilmetacrilatos), poli(alquilacrilatos); ésteres e éteres de celulose, tais como celuloseacetato, celuloseacetobutirato, metilcelulose, etilcelulose; polivinilbutiral, polivinilformal, borracha ciclizada, poliéteres, tais como óxido de polietileno, óxido de polipropileno, politetrahidrofurano; poliestireno, policarboanto, poliuretano, poliolefinas cloradas, cloreto de polivinil, copolímeros de cloreto de vinil/cloreto de vinileno, copolímeros de cloreto de vinilideno com acrinitrila, metilmetacrilato e vinilacetato, polivinilacetato, copoli(etilen/vinilacetato), polímeros, tais como policaprolactamo e poli(hexametilenadipamida), poliésteres, tais como poli(etilenglicoltereftalato) e poli(hexametilenglicolsuccinato), comoaditivos de resistência a impacto.

Nanopartículas apropriadas, que também podem ser usadas como modificadores de resistência a impacto, são, particularmente, aquelas

na base de dióxido de silício (por exemplo, Nanopox de Nanoresins), óxido de alumínio, óxido de zircônio e sulfato de bário. Elas apresentam, de preferência, um tamanho de pa de menos de 50 nm. Exemplos de nanopartículas na base de dióxido de silício são dióxidos de silício pirógenos, que são comercializados sob o no nome comercial de Aerosil® VP8200,K VP721 ou R972 da empresa Degussa, ou o nome comercial Cab 0Si® TS 610, CT 1110F ou CT 1110G da empresa CABOT. Nanotúbulos "Multiwall" e "Single-Wall", com uma superfície modificada ou não modificada, também podem ser usados. Também são concebíveis nanopartículas, que se apresentam na forma de dispersões, por exemplo, a dispersão que é comercializada sob o nome comercial de Hih Link® OG 103-31 da empresa Clariant Hoechst.

Partículas de Core-Shell apropriadas, que tem, por exemplo, um núcleo de sílica reticulado e um invólucro funcionalizado (por exemplo, Geniopel de Wacker, Albidur de Nanoresins) ou que tem, por exemplo, um núcleo de borracha (por exemplo, Zeon, Ianeka), bem como polímeros altamente funcionalizados, apropriados, por exemplo, polióis, polímeros dendríticos (por exemplo, Boltorn de Perstorp) e poliésteres, também podem ser usados.

As preparações de acordo com a invenção podem conter até 90% em peso, de preferência, até 80% em peso, de modo particularmente preferido, até 50% em peso, de aditivos de resistência a impacto na composição total.

Além disso, as preparações de acordo com a invenção podem conter inibidores térmicos, que estão previstos para impedir uma polimerização prematura.

Inibidores apropriados são, por exemplo, hidroquinona, derivados de hidroquinona, p-metoxifenol, β-naftol ou fenóis estericamente impedidos, tal como 2,6-di(terc-butil)-p-cresol.

Agentes de dispersão apropriados sãoc ompsotos orgânicos, solúveis em água, com alto peso molecular, que incluem grupos polares, por exemplo, álcoois polivinílicos, poliéteres, polivinilpirrolidona ou éter de celulose.

Emulsificantes apropriados podem ser emulsificantes não iôni-

cos e, em alguns casos, também podem ser usados emulsificntes iônicos.

Além disso, é possível usar outros iniciadores, conhecidos do estado da técnica, nas preparações de acordo com a invenção, para apoiar a polimerização iniciada pelos iniciadores de acordo com a invenção.

Desse modo, podem ser adicionados, por exemplo, iniciadores ativáveis termicamente, escolhidos de compostos orgânicos, peróxidos orgânicos, iniciadores dissociadores de C-C, tais como benpinicolsililéter, hidroxiimidas, tais como, por exemplo, N-hidroxiftalimida ou N-hidroxissuccinimdia. Nos compostos peroxo termicamente ativáveis, que são apropriados como iniciadores, estão incluídos representantes dos compostos peroxídicos diferentes, tais como dissuccinoilperóxido, peroxodissulfato de potássio, peróxido de ciclohexilsulfonilacetil, dibenzoilperóxido, ciclohexanonperóxido, di-terc-butilperóxido, dilqulperóxidos, diacilperóxidos, peróxidicarbonatos, ercetais, ácidos carboxílicos de peróxi e seus ésteres, peróxidos de cetona e/ou hidroperóxidos. São particularmente preferidos di(3,5,5,-trimetilhexanoil) peróxido, didecnoilperóxido, dilauroilperóxido, dibenzoicilperóxido, di(2-etilhexil) peroxidicarbonato, dicilohexilperoxidicarbonato, di(4-terc-butilciclohexil)peroxidicarbonato, dimiristilperoxidicarbonato, dicetilperoxidicarbonato, di-terc-butilperoxioxalato, bem como éster de ácido peroxicarboxílico dos produtos de reação entre ácido pivalínico, ácido neodecânico ou ácido 2-etilhexânico e terc-butilhidroperóxido, terc-amilhidroperóxido, cumilhidroperóxido, 2,5-dimetil-2,5-dihidroperoxi-hexano, 1,3-D(2-hidroperoxiisopropil)benzeno.

Também é de interesse um sistema de dois ou mais dos iniciadores termicamente ativáveis citados acima.

Em uma outra modalidade, os iniciadores de acordo com a invenção podem ser usados na preparação com outros iniciadores. Os mesmos podem ser, por exemplo, fotoiniciadores, conhecidos do técnico.

Fotoiniciadores preferidos, apropriados, são, por exemplo, benzofenona, acetofenona, acetonaftoquinona, metiletilcetona, valerofenona, hexanofenona, α-fenilbutirofenona, p-morfolinopropiofenona, dibenzosuberona, 4-morfolinobenzofenona, 4-morfolinodeoxibenzoína, p-diacetilbenzeno, 4-aminobenzofenona, 4'-metoxiacetofenona, β-metilantraquinona, terc-buti-

lantraquinona, antraquinona- ésteres de ácido carboxílico, benzaldeído, α-tetralona, 9-acetilfenantreno, 2-acetilfenantreno, 10-tioxantenona, 3-acetilfenantreno, 3-acetilindol, 9-fluorenona, 1-indanona, 1,3,4-triacetilbenzeno, tioxanten-9-ona, xanten-9-ona, 2,4-dimetiltiltioxantona, 2,4-dietiltiltioxantona, 2,4-di-isopropiltioxantona, 2,4-diclortioxantona, benzoína, benzoína isobutiléter, cloroxantenona, benzoína tetrahidropiraniléter, benzoína metiléter, benzoína etiléter, benzoína butiléter, benzoína isopropiléter, 7-H-benzoína metiléter, benz[de]antracen-7-ona, 1-naftaldeído, 4,4'-bis(dimetilamino) benzofenona, 4-fenilbenzofenona, 4-clorobenzofenona, Micler's cetona, 1-acetonaftona, 2-acetonaftona, 1-benzoilciclohexan-1-ol, 2-hidroxi-2,2-dimetilacetofenona, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, 2,2-dietoxi-2-fenilacetofenona, 1,1-dicloracetofenona, 1-hidroxiacetofenona, acetofenona dimetilcetal, o-metoxibenzofenona, trifenilfosfino, tri-o-tolilfosfino, benz[a]antraceno-7,12-diona, 2,2-dietoxiacetofenona, benzil cetais, tal como dimetilcetal, 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona, antraquinona, tais como 2-metitilantraquinona, 2-etitilantraquinona, 2-terc-butilantraquinona, 1-cloroantraquinona, 2- amilantraquinona, e 2,3-butandiona, 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfino óxido (Lucirin® TPO de BASF AG), etil-2,4,6-trimetilbenzoilfenil fosfinato (Lucirin® TPO L de BASF AG), bis- (2,4,6-trimetitilbenzoil)fenilfosfine óxido (Irgacure® 819 de Ciba Specialty Chemicals), benzofenonas, hidroxiacetofenonas, ácido fenilglioxílico, e seus derivados ou misturas desses fotoiniciadores.

Como aceleradores para o endurecimento térmico adicional, pode ser usado, de preferência, por exemplo, ocotado de estanho, octoato de zinco, laureato de dibuilestanho ou diaza[2.2.2]biciclooctano, nos compostos de acordo com a invenção.

De acordo com uma outra modalidade preferida, incorpora-se, além dos iniciadores de acordo com a invenção, adicionalmente uma combinação de um iniciador termicamente ativável e um iniciador fotoquímico nas preparações de acordo com a invenção. Isso tem a vantagem de que podem ser usados iniciadores, que estão otimizados para sua área de aplicação.

A preparação de acordo com a invenção é, de preferência, um

sistema de resina, escolhido do grupo dos sistemas de resina de epóxido, sistemas de benzoxazina, sistemas de poliuretano, sistemas de resina de acrilato, sistemas de resina de epoxiacrilato, sistemas de resina de cianacrilato, sistemas de resina de triazina, sistemas de resina de poliimida, sistemas de resina de esteracrilato ou sistemas de resina termoplásticos. De preferência, a preparação é um sistema de resina de epóxido.

Também pode estar presente uma mistura dos sistemas de resina citados. Nesse caso, apresenta-se, de preferência, uma mistura de uma sistema de resina de epóxido e um sistema de benzoxazina e/ou sistema de poliuretano e/ou sistema de acrilato e/ou um sistema de resina de epoxiacrilato. É particularmente preferida a combinação de um sistema de resina de epóxido e um sistema de resina de acrilato.

Por um "sistema de resina de epóxido", é entendida no âmbito da presente invenção uma composição que é formada na base de compostos de epóxido ou compostos que contem epóxido. Esses compostos de epóxido ou compostos que contem epóxido podem compreender tanto compostos de epóxido oligoméricos como também monoméricos, bem como epóxidos do tipo polimérico e podem representar compostos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos ou heterocíclicos. Os compostos de epóxido ou compostos que contem epóxido do sistema de resina de epóxido apresentam, em geral, em média, pelo menos um grupo epóxido polimerizável por molécula, de preferência, pelo menos cerca de 1,5 grupos epóxido polimerizáveis por molécula. Os epóxidos poliméricos compreendem polímeros lineares com grupos epóxido de posição terminal (por exemplo, um éter diglicidílico de um polioxialquilenglicol). Polímeros com unidades de oxirano na estrutura das moléculas (por exemplo, polibutadien-poliepóxido), bem como polímeros com grupos epóxido anexados à estrutura (por exemplo, um polímero ou copolímero de glicidilmetacrilato)Esses epóxidos podem ser compostos puros ou misturas, que contém um, dois ou mais grupos epóxido por molécula. O número "médio" de grupos epóxido por molécula é determinado dividindo-se o número total dos grupos epóxidos no material que contém epóxido pelo número total das moléculas de epóxido.

O peso molecular dos compostos de epóxido ou compostos que contêm epóxido do sistema de resina de epóxido varia de 100 g/mol a, no máximo, 10000 g/mol para resinas de epóxido poliméricas. No que se refere à natureza de sua estrutura básica e seus grupos de substituintes, também não são impostos quaisquer limites aos compostos de epóxido ou compostos que contem epóxido. Desse modo, por exemplo, a estrutura básica pode pertencer a qualquer tipo i os grupos de substituintes que se encontram na mesma podem representar todos os grupos que não interferem, substancialmente, em um endurecimento.

Por exemplo, os grupos de substituintes compreendem halogênios, grupos éster, éter, grupos sulfonato, grupos siloxano, grupos nitro, grupos fosfato e similares.

Sistemas de resina de epóxido apropriados no âmbito da presente invenção são escolhidos, por exemplo, de preferência, de resinas de epóxido do tipo bisfenol-A, resinas de epóxido do tipo bisfenol-S, resinas de epóxido do tipo bisfenol-F, resinas de epóxido do tipo fenol-novolaca, resinas de epóxido do tipo cresol-novolaca, produtos epoxidados de numerosas resinas de fenol modificadas com diciclo pentadieno, obteníveis por reação de diciclopentadieno com numerosos fenóis, produtos epoxidados de 2,2',6,6'-tetrametilbifenol, resinas de epóxido aromáticas, tais como resinas de epóxido com estrutura básica de naftalina e resinas de epóxido com estrutura básica de fluoreno, resinas de epóxido alifáticas, tais como neopentilglicoldiglicidiléter e 1,6-hexandioldiglicidiléter, resinas de epóxido alicíclicas, tais como 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexancarboxilato e bis(3,4-epoxiciclohexil)adipato, e resinas de epóxido com um anel hetero, tal como triciligicilisocianurato.

Particularmente, as resinas de epóxido compreendem, por exemplo, o produto de reação de bisfenol A e epicloridrina, o produto de reação de fenol e formaldeído (resinas de novolaca) e epicloridrina, ésteres glicidílicos, bem como o produto de reação de epicloridrina e p-aminofenol.

Outras resinas de epóxido preferidas, que são obteníveis comercialmente, compreendem, particularmente, óxido de octadecileno, epiclori-

drina, óxido de estireno, óxido de vinilciclohexeno, glicidol, glicidilmetacrilato, éter diglicidílico de bisfenol A (por exemplo, aquelas que são obteníveis sob os nomes comerciais de "Epon 828", "Epon 825", "Epon 1004" e "Epon 1010" de Hexion Specialty Chemicals Inc., "DER-331", "DER-332", "DER-334", "DER-732" and "DER-736" de Dow Chemical Co.), vinilciclohexeno dióxido, 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexeno carboxilato, 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil-3,4-epoxi-6-metilcilohexeno carboxilato, bis(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil) adipato, bis(2,3-epoxiciclopentil) éter, epóxido alifático modificado com polipropilenoglicol, dióxido de dipenteno, polibutadieno epoxidado (por exemplo, produtos Krasol de Sartomer), resinas de silicone contendo funcionalidde de epóxido, resinas de epóxido inibidoras de chamas (por exemplo, "DER-580", uma resina de epóxido bromada do tipo bisfenol, obtenível Dow Chemical Co.), éteres diglicidílicos de 1,4-butandiol de um novolaca de fenol/formaldeído (por exemplo, "DEN-431" e "DEN-438" de Dow Chemical Co.), éteres diglicidílicos de resorcinol (por exemplo, "Kopoxite" de Koppers Company Inc.), bis(3,4-epoxiciclohexil) adipato, 2-(3,4-epoxiciclohexil-5,5-espiro-3,4-epoxi)ciclohexano-meta-dioxano, vinilciclohexeno monóxido, 1,2-epoxihexadecano, alquilglicidil éteres, tais como, por exemplo, C8-C10-alquilglicidil éteres (por exemplo, "HELOXY Modifier 7" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), C12-C14- alquilglicidil éteres (por exemplo "HELOXY Modifier 8" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), butilglicidil éteres (por exemplo, "HELOXY Modifier 61" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), cresilglicidil éteres (por exemplo, "HELOXY Modifier 62" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), p-terc- butilfenilglicidil éteres (por exemplo, "HELOXY Modifier 65" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), glicidil éteres polifuncionais, tais como, por exemplo, diglicidil éteres of 1,4-butandiol (por exemplo, "HELOXY Modifier 67" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), diglicidil éteres de neopentilglicol (por exemplo, "HELOXY Modifier 68" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), diglicidil éteres de ciclohexanodimetanol (por exemplo, "HELOXY Modifier 107" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), trimetiloletano triglicidil éteres (por exemplo, "HELOXY Modifier 44" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), trimetilolpropano triglicidil éteres (por exemplo, "HELOXY Modifier 48" de

Hexion Specialty Chemicals Inc.), poliglicidil éteres de um poliol alifático (por exemplo, "HELOXY Modifier 84" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), poliglicol diepóxido (por exemplo, "HELOXY Modifier 32" de Hexion Specialty Chemicals Inc.), bisfenol F epóxidos (por exemplo, "EPN-1138" ou "GY-281" de Huntsman Int. LLC), 9,9-bis-4-(2,3-epoxipropoxi)fenilfluorenona (por exemplo, "Epon 1079" de Hexion Specialty Chemicals Inc.).

Outros compostos preferidos, obteníveis comercialmente, são escolhidos, por exemplo, de Araldite® 6010, Araldite® GY-281®, Araldite® ECN- 1273, Araldite® ECN-1280, Araldite® MY-720, RD-2 de Huntsman Int. LLC; DEN® 432, DEN® 438, DEN® 485 de Dow Chemical Co., Epon® 812, 826, 830, 834, 836, 871, 872, 1001, 1031 etc. de Hexion Specialty Chemicals Inc. e HPT® 1071 , HPT® 1079, igualmente de Specialty Chemicals Inc., como resinas de novolaca, além disso, por exemplo, Epi-Rez® 5132 de Hexion Specialty Chemicals Inc., ESCN-001 de Sumitomo Chemical, Quatrex 5010 de Dow Chemical Co., RE 305S de Nippon Kayaku, Epiclon® N673 de DaiNipon Ink Chemistry, ou Epicote® 152 de Hexion Specialty Chemicals Inc.

Resinas de malamina também podem ser usadas como resinas reativas, por exemplo, Cymel®-327 e -323 de Cytec.

Resinas de terpeno-fenol também podem ser usadas como resinas reativas, por exemplo, NIREZ® 2019 de Arizona Chemical.

Além disso, também podem ser usadas como resinas reativas resinas de fenol, tal como, por exemplo, YP 50 de Toto Kasei, PKHC de Dow Chemical Co., e BKR 2620 de Showa Union Gosei Corp.

Além disso, também podem ser usadas como resinas reativas poliisocianatos, tais como, por exemplo, Cronate TM L de Nippon Polyuretan Ind., DesmodurTM 3300 ou MondurTM 489 de Bayer.

Outras resinas de epóxido podem ser, de preferência, copolímeros de ésteres de ácido acrílico com glicidol, tal como, por exemplo, glidilacrilato e glicidilmetacrilato, com um ou mais compostos de vinil copolimerizáveis. Exemplosd esses copolíemros são 1:1 estireno-glicidilmetacrilato, 1:1 metilmetacrilato-glicidilacrilato e 62,5:24:13,5 metilmetacrilato-etilacrilato-glicidilmetacrilato.

Outras resinas de epóxido que podem ser usadas são bem conhecidas e contem epóxidos, tais como, por exemplo, epicloridina, óxidos de alquileno, por exemplo, óxido de propileno, óxido de estireno, óxido alquenila, por exemplo, óxido de butadieno; ésters glicidílicos, por exemplo, etilglicidato.

Outras resinas de epóxido que podem ser usadas são silicones com funcionalidade de epóxido, particularmente, grupos ciclohexilepóxido, particularmente aquelas com uma estrutura básica de silicone. Exemplos são US 9300, UV 9315, UV 9400 e UV 9425, todas as quais são fornecidas por GE Bayer Silicones.

Em uma modalidade preferida, as preparações de acordo com a invenção compreendem uma mistura de vários dos sistemas de resina de epóxido citados. Exemplos dessas misturas podem compreender duas ou mais divisões de peso molecular de compostos que contem epóxido, tal como, por exemplo, um peso molecular baixo (abaixo de 200), um peso molecular médio (cerca de 200 a 10000) e um peso molecular alto (acima de cerca de 10000). Alternativamente ou adicionalmente, a resina de epóxido pode conter uma mistura de materiais que contem epóxido de natureza química (por exemplo, alifática ou aromática) ou funcionalidade diferente (por exemplo, polar ou não polar).

Por um "sistema de resina de poliuretano" é entendida no âmbito da presente invenção uma composição de resina, que é formada na base de poliuretanos.

Por uma "sistema de resina de benzoxazina" é entendida no âmbito da presente invenção uma composição de resina, que é formada na base de benzoxazinas.

Por um "sistema de resina de acrilato, sistema de resina de cianacrilato, sistema de resina de triazina, sistema de resina de polimida, sistema de resina de esteracrilato" é entendida no âmbito da presente invenção uma composição de resina, que é formada na ase de acrilatos, cianacrilatos, triazinas, poliimidas e/ou esteracrilatos.

Um outro objeto da presente invenção são preparações, que

contêm

- 0,5% em peso a 80% em peso de iniciador de acordo com a fórmula (I) ou (II),
- 0% em peso a 99,5% em peso de resinas aditivas,
- 0% em peso a 50% em peso de termoplasto,
- 0% em peso a 50% em peso de outros aditivos.

As preparações de acordo com a invenção, que contem pelo menos um iniciador de acordo com a invenção, são endurecíveis termicamente e/ou não termicamente. De preferência, a preparação de acordo com a invenção é um sistema de resina de epóxido, que é endurecível não termicamente.

Por "termicamente" deve ser entendido, no âmbito da presente invenção, um endurecimento iniciado por alimentação de calor externo, sendo que não está abrangida uma iniciação não térmica, produzida por uma energia não térmica, alimentada de modo controlado e ativo. Essa alimentação de calor pode ser realizada, por exemplo, por meio de um forno de ar circulante ou um forno dotado de irradiadores de infravermelho como fonte de calor ou irradiadores de micro-ondas.

O endurecimento sob uso de calor térmico é realizado, de preferência, a 20 a 350°C, de preferência, 50 a 250°C, por 10 segundos a 24 horas, de preferência, 0 minutos a 12 horas.

Por "não termicamente" é entendido na presente invenção um endurecimento iniciado pro radiação, sendo que uma iniciação térmica, produzida por energia térmica alimentada de modo controlado e ativo, não está abrangida. Nesse caso, pelo endurecimento iniciado pela radiação pode formar-se energia térmica, que pode levar a ou contribuir para um endurecimento completo (polimerização) (o chamado endurecimento adicional).

De preferência, o endurecimento das preparações ou sistemas de resina ou misturas dos sistemas de resina de acordo com a invenção dá-se por radiação com um comprimento de onda de pelo menos 1 mm, de preferência, pelo menos 780 nm, particularmente, pelo menos 1 nm, modo especialmente preferido, de pelo menos 10 pm.

As composições de acordo com a invenção são endurecíveis, de preferência, por radiação escolhida de raios X, gama, elétrons, UV e/ou micro-ondas.

Nesse caso, não existem restrições especiais para a fonte de radiação. De preferência, como fonte de raios de UV pode ser usada uma lâmpada de mercúrio, uma lâmpada halógena, mas também radiação monocromática, na forma de lasers.

Se o endurecimento se der sob uso de raios UV, então a reticulação por UV ocorre, de preferência, por meio de radiação ultravioleta de curta duração, em um âmbito de comprimento de onda de 200 a 450 nm, particularmente, sob uso de lâmpadas de alta pressão ou média pressão de mercúrio, a uma potência de 80 a 240 W/cm.

Como exemplos da fonte de raios de elétrons, pode ser usado um sistema para uso de termoelétrons, produzidos por fios de tungstênio obteníveis comercialmente, um processo de catódios a frio, que produz raios de elétrons por passagem de um alto impulso de tensão por um metal, e um processo de elétrons secundário, que usa elétrons secundários, que são produzidos pela colisão de moléculas de gás ionizadas, e um eletrodo de metal. Como fonte de raios α, raios β e raios γ podem ser usadas substâncias dissociáveis, tal como Co^{60}. Para raios γ, pode ser usado um tubo de vácuo, que provoca a colisão de um elétron acelerado com um anódio. A radiação pode ser usada individualmente ou em combinação de dois ou mais tipos de radiação. Nesse último caso, dois ou mais tipos de radiação podem ser usados simultaneamente ou com determinados intervalos de tempo.

O endurecimento sob uso de radiação, particularmente, radiação de elétrons, é realizado, de preferência, a 20 a 250°C, de preferência, a 80 a 100°C, em um período de 5 segundos a 12 horas, de preferência, 8 segundos a 4 horas, de modo particularmente preferido, 10 segundos a 1 hora.

Em uma modalidade preferida, a radiação usada para endurecimento das preparações de acordo com a invenção ou de um dos sistemas de resina citados acima, é uma radiação ionizante, de preferência, radiação de raios X e/ou de elétrons. Em uma outra modalidade preferida, o endure-

cimento da preparações ou sistemas de resina de acordo com a invenção dá-se por polimerização catiônica, sendo que a polimerização é iniciada, de preferência, por ação de raios de elétrons. O endurecimento ou polimerização pro meio de raios de elétrons tem a vantagem de que os raios, na dependência da energia de irradiação selecionada, atravessam o material a ser endurecido praticamente por completo e, desse modo, um endurecimento homogêneo e completo pode ser obtido mais eficientemente. Além disso, pela radiação rica em energia, na presença de iniciadores catiônicos, uma pluralidade de cátions é liberada para a polimerização.

Um outro objeto da presnete invenção refere-se a sistemas de resina de epóxido, que contêm pelo menos um iniciador de acordo com a invenção. Um sistema de resina de epóxido desse tipo é, de preferência, endurecível terminamente e/ou não termicamente, sendo que a radiação usada paa endurecimento do sistemas de resina de epóxido é de preferência, escolhida de raios X, raios gama, raios de elétrons, raios UV e/ou raios de micro-ondas.

De preferência, uma peparação endurecível, de preferência, escolhida de um sistema de resina de epóxido, que contém pelo menos um iniciador de acordo com a invenção, é endurecível a 3 eV a 25 MeV, particularmente, a 6 eV a 20 MeV, de preferência, a 1 keV a 15 MeV, de modo particularmente preferido, a 1 keV a 10 MeV.

Em uma modalidade preferida, o sistema de resina de epóxido é endurecido com uma unidade de irradiação de livre escolha, de 1 a 1000 kGy, de preferência, 1 a 300 kGy, de modo particularmente preferido, de 10 a 200 kGy. Particularmente, o sistema é endurecível a 132 kGy, em 4 passos a 33 kGy.

Em uma modalidade preferida, também pode ser realizada uma combinação de endurecimento térmico e/ou não térmico.

Desse modo, primeiramente, pode ser realizado um passo de endurecimento térmico e, depois, um passo não térmico ou, inversamente, primeiramente um passo de endurecimento térmico, depois um passo de endurecimento térmico.

Se o endurecimento térmico e não térmico for ser realizado sob exclusão de oxigênio ou ar, o endurecimento também pode dar-se sob gás de proteção.

Como gás de proteção é apropriado, em princípio, qualquer gás que se mantém inerte em relação às substâncias químicas usadas (gás inerte). Nesse caso, são de interesse, de preferência, gases tais como N_2, CO_2 ou Ar. Mas, nesse caso, são preferidos gases baratos, tais como CO_2 e N_2. CO_2 tem a vantagem de acumular-se no fundo dos recipientes e, desse modo, é fácil de ser manuseado. Gases de proteção apropriados são, particularmente, não tóxicos e não são combustíveis.

Um outro objeto da presente invenção refere-se ao uso dos iniciadores de acordo com a invenção nas preparações ou sistemas de resina de epóxido como adesivos, materiais compostos, massas de vedação, materiais e para revestimento de superfícies.

Em uma modalidade preferida, uma preparação de acordo com a invenção desse tipo pode ser aplicada como massa de revestimento sobre uma superfície e, subsequentemente, ser endurecida. Como substratos são particularmente apropriados, de preferência, madeira, papel, têxtil, couro, material não tecido, matérias sintéticas (policarbonato, polimetacrilato, poliestireno, poliéster, poliolefina, resinas de epóxido, resinas de melamina, resinas de triacetilcelulose, resinas de ABS, resinas de AS, resinas de norborneno etc.), vidro, cerâmica, papel, materiais de construção minerais, tais como blocos moldados de cimento e placas de cimento de fibra, metais ou metais revestidos. O substrato também pode ser uma placa, um filme ou um corpo moldado tridimensional.

Como um processo para aplicação da preparação (nesse caso, como massa de revestimento) sobre o substrato, podem ser usados métodos de aplicação diferentes, tais como, por exemplo, pulverização, flow-coating, nivelamento, pintura, imersão, impregnação, gotejamento, rolamento, revestimento por borrifamento ou revestimento por imersão.

Nesse caso, o substrato a ser revestido, como tal, pode estar estacionário, sendo que o dispositivo ou instalação de aplicação é movido.

No entanto, também o substrato a ser revestido modo ser movido, sendo que a instalação de aplicação está estacionária em relação ao substrato ou é movida de modo apropriado.

Em uma outra modalidade preferida, os iniciadores de acordo com a invenção são usados para endurecimento de materiais, particularmente, corpos moldados. Esses materiais (corpos moldados), que são produzidos sob uso dos iniciadores de acordo com a invenção, apresentam, de preferência, uma alta estabilidade e resistência mecânica. Um outro objeto da presente invenção é o uso dos iniciadores de acordo com a invenção em sistemas endurecíveis para um endurecimento térmico (iniciado) e/ou não térmico (iniciado), sendo que um endurecimento não térmico (iniciado) é preferido. Esses sistemas endurecíveis são, de preferência, sistemas de resina, por exemplo, sistemas de resina de epóxido, sistemas de benzoxazina, sistemas de poliuretano, sistemas de resina de acrilato, sistemas de resina de epoxiacrilato, sistemas de resina de cianacrilato, sistemas de resina de triazina, sistemas de resina de poliimida, sistemas de resina de esteracrilato ou sistemas de resina termoplásticos ou outros sistemas de resina conhecidos do técnico. Mas, são preferidos sistemas de resina de epóxido.

É particularmente preferido o uso dos iniciadores de acordo com a invenção em sistemas endurecíveis, que são endurecíveis não termicamente. Esses sistemas, de preferência, sistemas de resina de epóxido, são endurecíveis, de preferência, com radiação altamente energética, tal como, por exemplo, radiação de elétrons. Em geral, os iniciadores de acordo com a invenção tem boa solubilidade no sistema de resina de epóxido. Depois do endurecimento, apresenta-se, além disso, um alto grau de reticulação.

Um outro objetivo da presente invenção refere-se a um processo para endurecimento de uma composição, que compreende as etapas de:

(i) pôr à disposição uma preparação de acordo com a invenção ou um sistema de resina de epóxido de acordo com a invenção,

(ii) endurecer a referida preparação ou o sistema de resina de epóxido (i) por alimentação de calor, que seja suficiente para endurecer a preparação referida ou o sistema de resina de epóxido (i) referido.

A alimentação de calor pode dar-se, por exemplo, termicamente ou não termicamente, de preferência, a alimentação de calor é não térmica.

Um outro objeto da presente invenção refere-se a um processo para endurecimento de uma composição, que compreende as etapas de:

(i) pôr à disposição uma preparação de acordo com a invenção ou um sistema de resina de epóxido de acordo com a invenção,

(ii) irradiar a referida preparação ou o sistema de resina de epóxido (i) com radiação, que seja suficiente para endurecer a preparação referida ou o sistema de resina de epóxido (i) referido.

Nesse caso, a resina de epóxido do referido sistema de resina de epóxido é escolhida, de modo particularmente preferido, do grupo que consiste em: éter glicidílico do bisfenol A, novolacas de epoxifenol, novolacas de epoxicresol, compostos de epóxi com bisfenol F, tetraglidiléter de tetracis(4-hidroxifenil)etano, digliciléter de 9,9-bis(4-hidroxifenil)fluoreno, éter glicidílico do produto de condensação de dicilopentadieno e fenol, éter triglicidílico de tris(hidroxifenil)metano, 3',4'-epoxiciclohexancarboxilato, éster diglicidílico de ácido hexahidroftálico, bis(3,4-epoxiciclohexilmetil)adipato, éteres diglicidílicos de alta molecularidade de bisfenol A ou bisfenol F, condensados com bisfenol A ou bisfenol F, éteres alilglicidílicos ou misturas dos mesmos.

A presente invenção também se refere ao produto endurecido, que é produzido pro endurecimento da preparação de acordo com a invenção ou do sistema de resina de epóxido de acordo com a invenção.

O produto endurecido pode estar endurecido, de preferência, não termicamente e/ou termicamente e é obtenível, de preferência, de acordo com um dos processos de endurecimento descritos acima. De preferência, o endurecimento deu-se de acordo com um dos processos de endurecimento citados acima, no qual uma preparação de acordo com a invenção ou um sistema de resina de epóxido de acordo com a invenção é posto à disposição e, subsequentemente, ocorre um endurecimento da preparação referida ou do sistema de resina de epóxido referido por alimentação de calor, particularmente, por irradiação, que seja suficiente para endurecer a prepa-

ração referida ou o sistema de resina de epóxido referido.

O produto endurecido é, de preferência, um revestimento, um filme, um material, um material composto, um adesivo ou uma massa de vedação.

Os exemplos abaixo ilustram a invenção, sem, no entanto, limitá-la aos mesmos.

EXEMPLOS

Exemplo 1: Síntese de complexos de alceno de prata e outros complexos com SbF_6^-

Como substância básica para os complexos de alceno de prata, foi escolhido o $AgSbF_6$, obtenível comercialmente (Aldrich, 98%; or Chempur, 95+%). A síntese dos complexos foi realizada com base em métodos conhecidos da literatura (H.W Qinn, R.L. Van Gilder, *Can. J. Chem.* 1970, *48*, 2435; A. Albinati, S.V. Meille, G. Carturan, *J. Organomet. Chem.* 1979, *182*, 269; H. Masuda, M. Munakata, S. Kitagawa, *J. Organomet. Chem.*, 1990, *391*, 131; A.J. Canty, R. Colton, *Inorg. Chim. Acta* 1994, *220*, 99.) Nesse caso, $AgSbF_6$ foi dissolvido em tolueno ou THF e reagido com um excesso de alceno, de preferência, quatro equivalentes. Os complexos de alceno $\{[Ag(alceno)_a]SbF_6\}_n$ são de difícil solubilidade e precipitam-se da mistura de reação e podem depois ser isolados por filtração. Depois, as substâncias são secadas no alto vácuo.

No caso de ouros metais e ligantes, primeiramente, o respectivo cloreto metálico foi reagido com $AgSbF_6$ em um solvente apropriado, tal como, por exemplo, metanol, o AgCl precipitado por separado por filtração e a solução resultante do hexafluorantimonato metálico foi reagido com o respectivo ligante. Depois, o solvente foi removido e o composto foi secado no alto vácuo.

Exemplo 2: Determinação do grau de reticulação

O grau de reticulação da resina (de epóxido) foi determinado por meio de FT-IR da redução da área abaixo da faixa de epóxido (915 cm^{-1}). A redução da faixa de epóxido está correlacionada com o grau da reticulação. Durante a reticulação da resina, diminui o número dos grupos epóxido no

material e, desse modo, também a área abaixo da faixa de epóxido, determinada por meio de FT-IR. Como faixa de referência, foi usada a faixa de anel de benzeno (1505 cm^{-1}). O grau de reticulação foi depois calculado por meio da seguinte equação:

$$\text{grau de reticulação (\%)} = \left[1 - \frac{(A_1/A_2)}{(A_3/A_4)}\right] * 100$$

A1: are abaixo da faixa de epóxido (915^{-1})- endurecida

A2: área abaixo da faixa de referência, faixa de anel de benzeno (1505 cm^{-1}) – endurecida

A3: área abaixo da faixa de epóxido (915 cm^{-1}) – não endurecida

A4: área abaixo da faixa de referência, faixa de anel de benzeno (1505 cm^{-1}) – não endurecida

Exemplo 3: Investigações mecânicas de ruptura

A resistência à ruptura estática dos sistemas de resina puros foi determinada sob carga de Modo I de acordo com ISO 13586. Para realização dos testes mecânicos de ruptura foi usada uma máquina de testes universal (UPM) da empresa Zwick (Tipo Z020). Como corpos de teste serviram corpos de teste de CT, com uma onda de teste W de 33 mm. A velocidade de teste perfez 10 mm/min. Todas as medições foram realizadas a 23°C e 50% de umidade do ar.

Exemplo 4: Endurecimento térmico e endurecimento por raios de elétrons (EB) de uma composição de resina, que contém um iniciador de acordo com a invenção

As resinas ou formulações de resina líquidas, viscosas ou sólidas à temperatura ambiente (69,3 % em peso de DEN431 + 29,7 % em peso de DEN438) foram misturadas à temperatura ambiente com o iniciador correspondente (1 5 em peso de $\{[Ag(1,7\text{-octadieno})_{1.5}]SbF6\}_\infty$), aquecidas para, no máximo, 80°C e agitadas até que o iniciador estivesse totalmente dissolvido na resina. Subsequentemente, resfriou-se para temperatura ambiente.

a) Endurecimento iniciado por raios de elétrons

Para endurecimento das amostras de resina produzidas acima por raios de elétrons, a formulação de resina é primeiramente desgaseifica-

da na estufa de secagem a vácuo, a, no máx., 80°C, despejadas em moldes (cerca de 20 cm x 20 cm x 4 mm) e a superfície foi alisada por meio de uma vara de madeira. Nesse caso, deve ser observada uma total ausência de bolhas. Os corpos de amostra são subsequentemente movidos pela instalação de radiação de elétrons (10 MeV), sendo que o endurecimento se dá em quatro passos, nos quais é introduzida, em cada caso, uma dose de 33 kGy (no total, 132 kGy).

b) Endurecimento iniciado termicamente

Para o endurecimento térmico das amostras de resina produzidas, a mistura de resina aquecida para 80°C é despejada em moldes de alumínio, também aquecidos para 80°C, depois a superfície é alisada por meio de uma vara de madeira e, subsequentemente, desgaseificada na estufa de secagem de vácuo (a 80°C). Subsequentemente, as amostras são endurecidas em um forno de aquecimento, de acordo com o programa de temperatura

1.) de 25°C a 200°C, a 1°C/min

2.) a 200°C, por 2 horas

3.) de 200°C a 25°C, a 2°C/min.

Para melhor desprendimento das amostras de resina endurecidas do molde, as mesmas são revestidas previamente com uma camada fina do agente de separação Frekote-700NC (Henkel Loctite).

Tabela 1: Resultados do endurecimento por raios de elétrons (EB) e endurecimento térmico

	Endurecimento de EB	Endurecimento térmico
Grau de reticulação (%) (%)	90,8	94,8
Tg tan delta (°C)	190	211
Tg loss (°C)	160	187
Tg onset log (°C)	153	180
E modulus (MPa)	3600	3300
K_{Ic} (MPa.m1/2)	0,466	0,421

A Tabela 1 mostra que o sal de prata na resina de acordo com a invenção inicia uma polimerização catiônica,m tanto por radiação de elétrons

como também por energia térmica e é obtido um alto grau de reticulação. Além disso, destaca-se que, depois do endurecimento, as resinas apresentam módulos E e resistências à ruptura altos.

Exemplo 5: Endurecimento por UV de uma composição de resina, que contém um iniciador de acordo com a invenção

Para realização do endurecimento iniciado por UV, a uma resina de DGEBA (DER 331P de Dow Chemical Co.) foi adicionado 1% em peso de $\{[Ag(1,7\text{-octadieno})_{1.5}]SbF6\}_\infty$ e homogeneizada, a, no máx., 80°C, sob agitação. A composição obtida foi aplicada por nivelamento a cerca de 30°C, em uma espessura de camada de cerca de 1mm, sobre placas de alumínio (chapas de Al2024), que foram limpadas previamente com acetona, e, subsequentemente endurecida por meio de radiação de UV (Irrdiador H da Fusion Anlage/100% de potência / distância 30 cm).

Tabela 2: Resultados do endurecimento por UV

Irradiação	Grau de reticulação (%)		Tg (DSC) (°C)
	lado superior	lado inferior	
15 s	64	29	
30 s	79	40	57
60 s	87	59	89
120 s	87	59	87
180 s	89	59	83
240 s	91	62	89

Os resultados mostram que o sal de prata de acordo com a invenção também é ativo sob UV e inicia uma polimerização catiônica de resinas de epóxido.

Por conseguinte, os sais de prata, também por meio de irradiação de UV, levam a altos graus de reticulação na superfície das formulações de resina. O grau de reticulação da superfície aumenta com o tempo de irradiação. As temperaturas de transição de vidro (Tg) das formulações também sobem com o tempo de irradiação. Os graus de reticulação no lado inferior das amostras são mais baixos, em comparação com os dados de superfície, que foram determinados no lado voltado para a fonte de radiação, o que pode ser explicado pela profundidade de penetração, em geral, menor no en-

durecimento pro UV (devido à energia de irradiação pequena).

Exemplo 6: Endurecimento por raios de elétrons com iniciadores diferentes

Tabela 3: Resultados do endurecimento por raios de elétrons

Iniciador		Resina		% em peso	Modulo E	Grau de reticulação (%)
	% em peso	Tipo	% em peso		MPa	(%)
Ag[(ciclohepta-1,3,5-triene)$_a$]SbF_6	2	1		177	3500	95.5
Ag[(ciclohepta-1,3,5-triene)$_a$]SbF_6	2	2		233	3000	96.3
Ag[(ciclohepta-1,3,5-triene)$_a$]SbF_6	1	1	99	182	3400	93.6
Ag[(ciclohepta-1,3,5-triene)$_a$]SbF_6	1	1 2	69,3 29,7	201	3400	93.2
Ag[(ciclohexeno)$_a$] SbF_6	1	1	99	185	3500	91.1
Ag[(ciclohexeno)$_a$] SbF_6	2	1	98	190	3100	91.4
Ag[(ciclohexeno)$_a$] SbF_6	2	2	98	201	3500	92.4
Ag[(1,7-octadieno)$_a$]SbF_6	1	1	99	190	3000	94.4
Ag[(1,7-octadieno)$_a$]SbF_6	1,5	1	98	175	3100	94.3
Ag[(1,7-octadieno)$_a$]SbF_6	2	1	98	190	3100	95.1
Ag[(COD)$_2$]SbF_6	2	1	98	187	3400	96.8
Ag[(COD)$_2$]SbF_6	3	1	97	183	3500	96.4
Ag[(1,7-octadieno)$_a$]SbF_6	1,5	2	98	211	3800	95.0
Ag[(1,7-octadieno)$_a$]SbF_6	2	2	98	217	3300	96.9
Ag[(1,7-octadieno)$_a$]SbF_6	1	1 2	49,5 49,5	203	3900	92.4

Iniciador		Resina		% em peso	Modulo E	Grau de reticulação (%)
	% em peso	Tipo	% em peso		MPa	(%)
Ag[(1,7-octadieno)$_a$]SbF_6	2	1 2	49 49	201	3100	96.8
Ag[(1,7-octadieno)$_a$]SbF_6	1	1 2	69,3 29,7	190	3600	90.8
Ag[(1,7-octadieno)$_a$]SbF_6	2	1 2	69,3 29,4	199	3500	95.1
Ag[(1,7-octadieno)$_a$]SbF_6	1	1 2	89,1 9,9	185	3000	91.8
Ag[(1,7-octadieno)$_a$]SbF_6	1,5	1 2	68,9 29,5	198	3700	96.1
Ag[(1,7-octadieno)$_a$]SbF_6	2	1 2	88,2 9,8	188	3800	93.5
Ag[(1,7-octadieno)$_a$]SbF_6	1	1	99	184	3600	99.2
Ag[(1,7-octadieno)$_a$]SbF_6	1	2	99	204	3600	99.4
Cyracure UV 6976*	3	1	97	180	3300	91.0
Cyracure UV 6976*	3	2	96	217	3200	83.8
Deuteron UV 1242**	2	1	98	162	3500	76.1
Rhodorsil 2074***	0,5	1	99	200	3300	93.7
Rhodorsil 2074***	1	1	9	205	3500	96.4
Rhodorsil 2074***	0,5	2	99	215	4300	97.4
Rhodorsil 2074***	1	2	99	233	3500	98.2
Rhodorsil 2074***	1	1 2	69,3 29,7	211	3600	97.0

*de Dow

** de Deuteron

*** de Rhodia

Resina Tipo 1 = DEN431P Novolac de Dow (EEW: 176 ± 3, viscosidade

1400 ± 300 mPa·s, 52°C)

Resina Tipo 2 = DEN438 Novolac de Dow (EEW: 179 ± 3, viscosidade 35,500 ± 3100 mPa·s, 52°C)

Exemplo 7: Estabilidde de armazenamento

A estabilidade de armazenamento foi realizada por medição da viscosidade relativa por meio de um aparelho de medição de tempo de utilização, a 80°C.

Tabela 4: Viscosidade relativa da resina DEN438 com 1% em peso de iniciador

Tempo (min)	Viscosidade [η]	
	Rhodorsil 2074	$\{Ag[(1,7\text{-octadiene})_{1.5}]SbF_6\}_\infty$
650	0	0,6
700	14,7	1,9
750	62,9	4,6

Exemplo 8: Solubilidade dos iniciadores na resina

A determinação das solubilidades dos iniciadores de acordo dom a invenção e dos iniciadores do estado da técnica na resina DEN 431 deu-se a 70°C, no espaço de 2 horas.

Tabela 5: Solubilidade de 1% em peso de iniciador na resina

Iniciador	Solubilidade
$\{Ag[(cicloheptatriene)_{1\text{-}4}]SbF_6\}_\infty$	++
$[Ag(1,5\text{-ciclooctadiene})_2]SbF_6$	+
$\{[Ag(1,7\text{-octadiene})_{1.5}]SbF_6\}_\infty$	++
Ciracure UV 6976	++
Rhodorsil 2074	++
Deuteron UV 1242	++

Significado:

- = má solubilidade

+ = boa solubilidade

++ = solubilidade muito boa

REIVINDICAÇÕES

1. Iniciador da fórmula geral (I)

$\{[M(L)_a]X_b\}_n$ (I),

com M = um cátion metálico, escolhido do grupo que compreende Ag, Fe, Mg, Co, Cu, Al ou T,

L = um ligante, com pelo menos uma ligação de (C-C) dupla e/ou tripla, escolhido de propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, isopreno, norborneno, ciclohexeno, cicloocteno, ciclodeceno, 1,4-ciclohexadieno, 4-vinilciclohexeno, trans-2-octeno, estireno, 5-norborneno-2-ácido carboxílico, butadieno, 1,5-hexadieno, 1,6-heptadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, éster etílico de ácido sorbínico, 1,3-ciclohexadieno, 1,3-ciclooctadieno, 1,5-ciclooctadieno, norbornadieno, diciclopentadieno, cicloheptatrieno, trans,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno, trans,trans,cis-1,5,9-ciclododecatrieno, ciclooctatetraeno, esqualeno, dialilcarbonato, dialiléter, dialildimetilsilano, nopol, ciclopentadieno, etilviniléter, limoneno, 1,2-diidronaftalina, éster etílico de ácido cinâmico, acrilato etílico, metacrilato etílico, estilbeno, éster metílico de ácido oléico, éster metílico de ácido linólico, éster metílico de ácido linolênico, difenilacetileno, dimetilacetileno, 3-hexina, 1,8-ciclotetradecadiina, álcool propargílico, vinilacetileno, 1-fenilpropina, 1,8-nonadiina,

X = um contraíon, escolhido de hexafluorantimonato (SbF_6^-), hexafluorfosfato (PF_6), tetrafluoreto de boro (BF_4^-), hexafluoraluminato (AlF_6^{3-}), trifluormetanossulfonato ($CF_3SO_3^-$), nitrato (NO_3^-), hexafluorarsenato (AsF_6^-), tetracis(pentafluorfenilborato) ($B[C_6F_5]_4^-$), tetracis[3.5-bis(trifluormetil)fenil] borato ($B[C_6H_3(CF_3)_2]_4^-$), tetrafenilborato ($B[C_6H_5]_4^-$), hexafluortitanato (TiF_6^{2-}), hexafluorgermanato (GeF_6^{2-}), hexafluorsilicato (SiF_6^{2-}), hexafluorniquelato (NiF_6^{2-}), ou hexafluorzirconato (ZrF_6^{2-}),

a = 1 a 10, de preferência, 1 a 6, de modo particularmente preferido, 1 a 4,

b = 1 a 10, de preferência, 1 a 6, de modo particularmente preferido, 1 a 3,

n = 1 a ∞, de preferência, 1 a 20000, de modo particularmente preferido, 1 a 1000, modo especialmente preferido, 1 a 500, particularmente,

1 a 300, sendo que a, b, e n podem representar tanto números inteiros como também âmbitos numéricos, e a, adicionalmente, também pode representar números não inteiros.

2. Iniciador de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o contraíon corresponde a hexafluorantimonato (SbF_6^-).

3. Iniciador escolhido de $[Ag(ciclohexeno)_2]SbF_6$, $[Ag(ciclooctene)_{1-4}]SbF_6$, $[Ag(ciclododeceno)_{1-4}]SbF_6$, $[Ag(trans\text{-}2\text{-}octeno)_{1-4}]SbF_6$, $[Ag(estireno)_{1-4}]SbF_6$, $[Ag(5\text{-}norborneno\text{-}2\text{-}ácido\ carboxílico)_{1-4}]SbF_6$, $\{[Ag(1,5\text{-}hexadieno)_{1-4}]SbF_6\}_{1-\infty}$, $\{[Ag(1,7\text{-}octadieno)_{1.5}]SbF_6\}_{\infty}$, $\{[Ag(1,7\text{-}octadieno)_{1.5}]SbF_6\}_{1-\infty}$, $\{[Ag(1,7\text{-}octadieno)_{1.5}]SbF_6\}_{500}$, $\{[Ag(1,9\text{-}decadieno)_{1-4}]SbF_6\}_{1-\infty}$, $\{[Ag\ (éster\ etílico\ de\ ácido\ sórbico)_{1-4}]SbF_6\}_{1-\infty}$, $\{[Ag(1,3\text{-}ciclohexadieno)_{1-4}]SbF_6\}_{1-\infty}$, $\{[Ag(1,3\text{-}ciclooctadieno)_{1-4}]SbF_6\}_{1-\infty}$, $[Ag(1,5\text{-}ciclooctadieno)_2]SbF_6$, $\{[Ag(norbornadieno)_{1-4}]SbF_6\}_{1-\infty}$, $\{[Ag(diciclopentadieno)_{1-4}]SbF_6\}_{1-\infty}$, $\{[Ag(ciclozheptatrieno)_{1-4}]SbF_6\}_{1-\infty}$, $\{[Cu(1,7\text{-}octadieno)_{1-4}]SbF_6\}_{1-\infty}$, $[Cu(1,5\text{-}ciclooctadieno)_2]SbF_6$, $[\ [Ag(1R\text{-}(-)\text{-}nopol)_{1-4}]SbF_6$, $[Ag(alil\ éter\ glicidílico)_{1-4}]SbF_6$, $\{[Ag\ (trans,trans,cis\text{-}1,5,9\text{-}ciclododecatrieno)_{1-4}]SbF_6\}_{1-\infty}$, $\{[Ag(trans,trans,trans\text{-}1,5,9\text{-}ciclododecatrieno)_{1-4}]SbF_6\}_{1-\infty}$, $\{[Ag(ciclooctatetraeno)_{1-4}]SbF_6\}_{1-\infty}$, $\{[Ag\ (esqualeno)_{1-4}]SbF_6\}_{1-\infty}$.

4. Preparação que contém pelo menos um iniciador como definido em uma das reivindicações 1 a 3.

5. Preparação de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que a concentração dos iniciadores perfaz 0,01 a 10% em peso, de preferência, 0,5 a 3% em peso, e, de modo particularmente preferido, 1 a 2% em peso, com relação à composição total.

6. Preparação de acordo com uma das reivindicações 4 a 5, caracterizada pelo fato de que a preparação é escolhida do grupo dos sistemas de resina de epóxido, sistemas de benzoxazina, sistemas de poliuretano, sistemas de resina de acrilato, sistemas de resina de epoxiacrilato, sistemas de resina de cianacrilato, sistemas de resina de triazina, sistemas de resina de poliimida, sistemas de resina de esteracrilato ou representa um sistema de resina termoplástico.

7. Preparação de acordo com uma das reivindicações 4 a 6, ca-

racterizada pelo fato de que a preparação é endurecível termicamente e/ou não termicamente.

8. Preparação de acordo com uma das reivindicações 4 a 6, caracterizada pelo fato de que a preparação é endurecível por raios X, raios gama, rais de elétrons, raios de UV e/ou raios de micro-ondas.

9. Sistema de resina de epóxido, que contém pelo menos um iniciador como definido em uma das reivindicações 1 a 3.

10. Sistema de resina de epóxido de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o sistema é endurecível termicamente e/ou não termicamente.

11. Sistema de resina de epóxido de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o sistema é endurecível por radiação escolhida de raios X, raios gama, raios de elétrons, raios de UV e/ou raios de micro-ondas.

12. Uso de iniciadores como definidas em uma das reivindicações 1 a 3 em preparações como definidas em uma das reivindicações 4 a 8 ou em um sistema de resina de epóxido como definido em uma das reivindicações 9 a 11, como adesivos, materiais compostos, massas de vedação, materiais e para revestimento de superfícies.

13. Uso de iniciadores como definidos em uma das reivindicações 1 a 3, em sistemas endurecíveis para um endurecimento (iniciado) termicamente e/ou (iniciado) não termicamente.

14. Uso de acordo com a reivindicação 13, sendo que o sistema endurecível é endurecível não termicamente.

15. Processo para endurecimento de uma composição, que compreende as etapas de:

i) pôr à disposição uma preparação como definida em uma das reivindicações 4 a 8 ou um sistema de resina de epóxido como definido na reivindicação 9,

ii) endurecer a referida preparação ou o sistema de resina de epóxido i) por alimentação de calor, que seja suficiente para endurecer a preparação referida ou o sistema de resina de epóxido i) referido.

16. Processo para endurecimento de uma composição, que compreende as etapas de:

i) pôr à disposição uma preparação como definida em uma das reivindicações 4 a 8 ou um sistema de resina de epóxido como definido em reivindicação 9,

ii) irradiar a referida preparação ou o sistema de resina de epóxido i) com radiação, que seja suficiente para endurecer a preparação referida ou o sistema de resina de epóxido i) referido.

17. Produto endurecido, que é produzido por endurecimento de uma preparação como definida em uma das reivindicações 4 a 8 ou um sistema de resina de epóxido como definido na reivindicação 9.

18. Produto endurecido de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que o produto endurecido foi endurecido não termicamente e/ou termicamente.

19. Produto endurecido de acordo com uma das reivindicações 17 ou 18, caracterizado pelo fato de que o produto é um revestimento, um filme, um material, um material composto, um adesivo, uma massa de vedação.

RESUMO

Patente de Invenção: **"COMPOSTOS METÁLICOS COMO INICIADORES".**

A presente invenção refere-se a iniciadores da fórmula geral $\{[M(L)_a]X_b\}_n$, sendo que a mesma apresenta, de preferência, (SbF_6^-) como contraíon e que são obteníveis por reação de complexação de um sal de – SbF_6 metálico correspondente, com um ligante (L) correspondente. Além disso, a presente invenção refere-se a preparações, bem como a sistemas de resina de epóxido, que contem esses iniciadores e que são endurecíveis, particularmente, não termicamente e/ou termicamente.