



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

(21) **PI0710646-7 A2**



* B R P I O 7 1 0 6 4 6 A 2 *

(22) Data de Depósito: 27/03/2007
(43) Data da Publicação: 23/08/2011
(RPI 2120)

(51) *Int.Cl.:*
C09D 133/06 2006.01
B32B 27/08 2006.01
B32B 27/30 2006.01
C08K 3/00 2006.01
C08K 5/00 2006.01

(54) Título: **CAMADA PROTETORA ENDUREÍVEL
COM ULTRAVIOLETA PARA SUBSTRATOS
TERMOPLÁSTICOS**

(30) Prioridade Unionista: 08/04/2006 DE 10 2006 016 642.6

(73) Titular(es): Bayer Materialscience AG

(72) Inventor(es): Frank Buckel, Reiner Meyer, Robert Maleika,
Walter Koehler

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP07002677 de 27/03/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/115678 de 18/10/2007

(57) **Resumo:** CAMADA PROTETORA ENDURECÍVEL COM ULTRAVIOLETA PARA SUBSTRATOS TERMOPLÁSTICOS. A presente invenção refere-se a um produto de multicamadas contendo uma primeira camada (S1) e uma segunda camada (52), em que S1 pode ser obtida a partir de A) um ou mais pré-estágios de polímeros alifáticos selecionados de pelo menos um dos grupos consistindo nos componentes A.1 e A.2, sendo que A.1) são oligômeros alifáticos contendo ligações uretano ou éster com pelo menos duas funções acrilato por molécula ou misturas de oligômeros correspondentes e A.2) são diluentes reativos alifáticos com pelo menos dois grupos acrilato por molécula ou misturas de diluentes reativos correspondentes, B) um ou mais compostos inorgânicos de partículas finas, C) pelo menos um absorvedor ultravioleta orgânico selecionado do grupo consistindo em derivados de triazina e derivados de bifentriazina, preferivelmente pelo menos um absorvedor ultravioleta dos derivados de bifentriazina, D) eventual mente um ou mais capturadores de radicais da classe HALS, E) eventualmente um ou mais agentes de decurso, F) eventualmente um ou mais solventes, bem como G) pelo menos um fotoiniciador especial, selecionado do grupo consistindo em derivados de óxido de acilfosfina e derivados de α -aminoalquilfenona e sendo que a segunda camada é um polímero termoplástico. Além disso, a invenção refere-se à composição da primeira camada endurecível com ultravioleta, um processo para a produção desses produtos de multicamadas e produtos, que contêm os produtos de m ulticamadas mencionados.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**CAMADA PROTETORA ENDURECÍVEL COM ULTRAVIOLETA PARA SUBSTRATOS TERMOPLÁSTICOS**".

A presente invenção refere-se a um produto de multicamadas, em que a primeira camada é uma camada protetora endurecida com ultravioleta, que contém nanopartículas de SiO_2 , e em que a segunda camada contém um substrato termoplástico. Além disso, a invenção refere-se à composição da primeira camada endurecível com ultravioleta, a um processo para a produção dos produtos de multicamadas e a produtos, tais como, por exemplo, envidraçamentos, os quais contêm os produtos de multicamadas mencionados.

C. Roscher in Pitture e Vernici - European Coatings 2004, 20, 7-10 publica sistemas orgânicos de laca endurecíveis com ultravioleta, contendo nanopartículas do dióxido de silício como sistema de revestimento, que em comparação com sistemas de laca livres de material de enchimento correspondentes, apresentam uma resistência ao risco e à abrasão nitidamente melhor.

Artigos conformados de policarbonato já são conhecidos há muito tempo. Contudo, o policarbonato tem a desvantagem, de que ele mesmo não é inerentemente estável ao ultravioleta. A curva de sensibilidade do policarbonato de bisfenol A apresenta a maior sensibilidade entre 320 nm e 330 nm. Abaixo de 300 nm nenhum raio solar atinge a terra e acima de 350 nm esse policarbonato é tão insensível, que não realiza mais nenhum amarelamento.

Para um revestimento permanente de um substrato de material plástico sensível ao ultravioleta, tal como, por exemplo, policarbonato, portanto, um produto de multicamadas adequado também para uma aplicação externa de longa duração, uma proteção ultravioleta eficiente é adicionalmente necessária na primeira camada.

Estabilizadores de ultravioleta típicos, que, como se sabe, são usados em revestimentos, são absorvedores de ultravioleta, tais como 2-hidróxi-benzofenonas, 2-(2-hidroxifenil)benzotriazóis, 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-

triazinas, 2-cianacrilatos e oxalanilidas e capturadores de radicais do tipo HALS (estabilizador baseado em aminas estericamente impedidas). Esses componentes de revestimento adicionais com um adesivo que endurece com ultravioleta, influenciam a reação de reticulação radical iniciada através da
5 luz ultravioleta, concorrendo com o fotoiniciador pela luz ultravioleta ou capturando os radicais iniciadores ou secundários formados.

A seguir, o estado da técnica é combinado para produtos de multicamadas, com uma primeira camada consistindo em uma matriz enchi-
10 da com nanopartículas orgânicas formadas através do endurecimento com ultravioleta e contendo um absorvedor de ultravioleta.

Na EP-A 0.424.645 é publicada uma laca endurecível por meio de radiação ultravioleta à base de acrilatos e dióxido de silício coloidal, na qual o absorvedor de ultravioleta, explicitamente um tipo de benzofenona, de cianacrilato e de benzotriazol, bem como capturadores de radicais do tipo
15 HALS, são citados como possíveis aditivos. Ao usar luz ultravioleta para o endurecimento com radiação, é feita referência ao problema de um impedimento do endurecimento em função da quantidade do absorvedor ultravioleta. Com respeito ao fotoiniciador para o endurecimento, não há restrições de acordo com a EP-A 0.424.645, explicitamente são mencionados 2-hidróxi-2-
20 metil-1-fenilpropan-1-ona (Darocure[®] 1173 da Ciba Speciality Chemicals) e 2,2-dimetóxi-1,2-difeniletan-1-ona (Irgacure[®] 651 da Ciba Speciality Chemicals).

Na EP-A 0.576.247 é publicada uma laca endurecível com radiação ultravioleta à base de óxido de silício coloidal, acrilato de silila, acrilato,
25 óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina (Lucirin TPO da BASF AG) como fotoiniciador e absorvedores ultravioleta. Aminas estericamente impedidas do tipo HALS, fluoracrilato e acrilato de alquila podem ser eventualmente utilizadas como aditivos. Como absorvedores ultravioleta mencionam-se explicitamente três tipos de benzofenona e dois de benzotriazol com
30 Cyasorb[®] UV-416, Cyasorb[®] UV-531, Cyasorb[®] UV-5411, Tinuvin[®] 328 e U-nivol[®] 400.

Na US 5.468.789 é publicada uma laca endurecível com radia-

ção ultravioleta à base de óxido de silício coloidal, acrilato de alcoxissilila, monômero de acrilato e com um inibidor de formação de gel especial, em que eventualmente podem estar contidos absorvedores ultravioleta, tais como monobenzoato de resorcinol e dibenzoato de 2-metilresorcinol.

5 Para obter uma função protetora satisfatória para a segunda camada, é necessário, que a primeira camada Filtre para fora ou absorva o mais completamente possível, a luz ultravioleta nociva, em primeira linha, para a segunda camada. No caso do policarbonato como segunda camada, portanto, a luz ultravioleta com um comprimento de onda de 300 a 340 nm
10 deveria ser filtrada para fora ou absorvida o mais completamente possível da primeira camada. Para isso, são necessárias tanto uma quantidade correspondente de um absorvedor ultravioleta com coeficientes de absorção os mais altos possíveis na primeira camada, como também uma espessura de camada suficientemente grande da primeira camada. Esse alto efeito do filtro ultravioleta do absorvedor ultravioleta concorre no endurecimento da primeira camada iniciado pela luz ultravioleta com o fotoiniciador para a luz necessária para a formação de radicais. O uso adicional de capturadores de radicais, tal como HALS como estabilizadores de luz, representa uma outra dificuldade, pois eles podem interceptar os radicais necessários para a partida radical da reticulação, e, formados do iniciador através de radiação ultravioleta.
15 20

 A presente invenção é baseada no objeto de pôr produtos de multicamadas à disposição com um substrato sensível ao ultravioleta, tal como policarbonato, como a segunda camada e uma camada protetora resistente ao risco, e à abrasão que endurece com ultravioleta como primeira
25 camada, que se destacam por uma proteção ultravioleta efetiva e uma alta resistência à abrasão.

 Esse objeto é, surpreendentemente, obtido através de uma formulação de laca contendo pelo menos um fotoiniciador especial selecionado
30 do grupo consistindo em derivados de óxido de acilfosfina e derivados de α -aminoalquilfenona, que após aplicação e endurecimento forma a primeira camada do produto de multicamadas. Esses fotoiniciadores especiais cau-

sam, eventualmente também em combinação com outros fotoiniciadores, a reticulação efetiva iniciada com ultravioleta necessária para a alta resistência à abrasão e resistência ao risco, a qual não é prejudicada pela presença dos estabilizadores de ultravioleta, tais como, por exemplo, derivados de triazina e eventualmente capturadores de radicais da classe HALS. A resistência à abrasão dos produtos de multicamadas de acordo com a invenção, com proteção ultravioleta implementada, está em um nível comparável aos produtos de multicamadas correspondentes com sistemas de lacas protetoras à base de siloxano.

10 Dessa maneira, o objeto da invenção é um produto de multicamadas contendo uma primeira camada (S1) e uma segunda camada (S2), em que a primeira camada é uma laca que pode ser obtida a partir de

A) um ou mais pré-estágios de polímeros alifáticos selecionados de pelo menos um dos grupos consistindo nos componentes A.1 e A.2, sendo que

15

A.1) são oligômeros alifáticos contendo ligações uretano ou éster com pelo menos duas funções acrilato por molécula ou misturas de oligômeros correspondentes e

A.2) são diluentes reativos alifáticos com pelo menos dois grupos acrilato por molécula ou misturas de diluentes reativos correspondentes,

20

B) um ou mais compostos inorgânicos de partículas finas,

C) pelo menos um absorvedor ultravioleta orgânico selecionado do grupo consistindo em derivados de triazina e derivados de bifeniltriazina, preferivelmente pelo menos um absorvedor ultravioleta dos derivados de bifeniltriazina,

25

D) eventualmente um ou mais capturadores de radicais da classe HALS

E) eventualmente um ou mais agentes de decurso

F) eventualmente um ou mais solventes, bem como

G) pelo menos um fotoiniciador selecionado do grupo consistindo em derivados de óxido de acilfosfina e derivados de α -aminoalquilfenona, que se destacam preferivelmente, por uma alta reatividade fotoquímica e por uma banda de absorção na faixa ultravioleta próxima de $\lambda > 300$ nm,

30

de modo particularmente preferido, $\lambda > 350$ nm, e a segunda camada é um polímero termoplástico.

Em uma forma de concretização preferida, os componentes da primeira camada (S1) são usados nas seguintes proporções quantitativas:

5 Em relação à mistura de componentes A e B são usados 20 a 95 % em peso, preferivelmente 50 a 80 % em peso, de componente A, 5 a 80 % em peso, preferivelmente 20 a 50 % em peso, de componente B e 0,1 a 10 % em peso, preferivelmente 0,5 a 8 % em peso, de modo particularmente preferido, 1 a 5 % em peso, de componente G.

10 A quantidade de solvente (componente F) é medida de modo tal, que resulta um teor sólido experimentalmente determinado de 20 a 50 % em peso, preferivelmente 30 - 40 % em peso, para a mistura dos componentes A, B e F.

Em relação ao teor sólido da mistura dos componentes A, B e F,
15 são usados 0,1 a 20, preferivelmente 0,5 a 10, de modo particularmente preferido, 0,8 a 5 % em peso, de componente C, 0 a 10, preferivelmente 0,1 a 5, de modo particularmente preferido, 0,2 a 2 % em peso, de componente D e
20 0 a 5, preferivelmente 0,1 a 1 % em peso, de componente E.

Componentes para a formação da primeira camada (S1)

Componente A

Os pré-estágios de polímeros alifáticos, de acordo com o componente A, são selecionados de pelo menos um dos grupos consistindo nos
25 componentes A.1 e A.2, em que

A.1) são oligômeros alifáticos contendo ligações uretano ou éster com pelo menos duas funções acrilato por molécula ou misturas de oligômeros correspondentes e

A.2) são diluentes reativos alifáticos com pelo menos dois grupos acrilato por molécula ou misturas de diluentes reativos correspondentes.
30

Pré-estágios de polímeros adequados de acordo com o componente A com pelo menos dois grupos acrilato por molécula, são preferivel-

mente aqueles da fórmula



em que

$$n \geq 2,$$

- 5 R¹ e R² independentes uns dos outros, representam H ou C₁ a C₃₀-alquila, preferivelmente H, metila ou etila e
 R³ no caso de pré-estágios de polímeros de acordo com o componente A.1, é um radical orgânico n-valente, que consiste em unidades de hidrocarbonetos alifáticos ligados através de ligações uretano ou éster ou
 10 R³ no caso de pré-estágios de polímeros de acordo com o componente A.2, é um radical orgânico n-valente, preferivelmente com 1 - 30 átomos de carbono.

A produção dos oligômeros adequados de acordo com o componente A.1, que pertencem à classe dos acrilatos de uretano alifáticos, respectivamente, aos acrilatos de poliéster e seu uso dos quais como ligadores de laca são conhecidos e são descritos em Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints, vol. 2, 1991, SITA Technology, Londres (P.K.T.: Oldring (Ed.) na página 73-123 (Urethane Acrylates) ou página 123-135 (Polyester Acrylates). Obteníveis comercialmente e adequados
 15 no sentido de acordo com a invenção, são aqui, por exemplo, os acrilatos de uretano alifáticos, tais como Ebecryl[®] 4858, Ebecryl[®] 284, Ebecryl[®] 265, Ebecryl[®] 264 (fabricante em cada caso, Cytec Surface Specialities), Craynor[®] 925 da Cray Valley, Viaktin[®] 6160 da Vianova Resin, Roskydal[®] 2258 da Bayer MaterialScience AG, Photomer[®] 6891 da Cognis ou também acrilatos de uretano alifáticos dissolvidos em diluentes reativos, tais como Laromer[®]
 20 8987 (a 70 % em diacrilato de hexanodiol) da BASF AG, Roskydal[®] 2308 (a 80 % em diacrilato de hexanodiol) da Bayer MaterialScience AG, Craynor[®] 945B85 (85 % em diacrilato de hexanodiol) e Craynor[®] 963B80 (80 % em diacrilato de hexanodiol), em cada caso da Cray Valley ou também acrilatos de poliéster, tal como Ebecryl[®] 810 ou 830 da Cytec Surface Specialities.
 25
 30

A produção e o uso de diluentes reativos adequados de acordo com o componente A.2 são conhecidos e são descritos em Chemistry & Te-

chnology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints, vol. 2, 1991, SITA Technology, Londres (P.K.T. Oldring (ed.) na página 237-306 (Reactive Diluents). Adequados no sentido de acordo com a invenção, são aqui, por exemplo, diacrilato de metanodiol, diacrilato de 1,2-etanodiol, diacrilato de 5 1,3-propanodiol, diacrilato de 1,2-propanodiol, triacrilato de glicerina, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,3-butanodiol, triacrilato de 1,2,4-butanotriol, diacrilato de 1,5-pentanodiol, diacrilato de neopentilglicol, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano, 10 diacrilato de triciclododecanodimetanol, diacrilato de dietilenoglicol, diacrilato de trietilenoglicol, diacrilato de tetraetilenoglicol, diacrilato de dipropilenoglicol, diacrilato de tripropilenoglicol, triacrilato de trimetilolpropanotrietóxi, pentaacrilato de dipentaeritritol, hexaacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de ditrimetilolpropano e os derivados de metacrilato correspondentes. Preferi- 15 velmente, utilizam-se diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de triciclododecanodimetanol, triacrilato de trimetilolpropano, tetraacrilato de pentaeritritol e seus derivados de metacrilato. De modo particularmente preferido, utilizam-se diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de triciclododecanodimetanol e seus derivados de metacrilato, especialmente em mistura com o componente A.1.

20 Componente B

O componente B compreende compostos inorgânicos de partículas finas, sendo que estes consistem preferivelmente em pelo menos um composto polar de um ou vários metais do 1° até o 5° grupo principal ou do 1° até o 8° subgrupo do sistema periódico, preferivelmente do 2° até o 5° 25 grupo principal ou do 4° até o 8° subgrupo, de modo particularmente preferido, do 3° até o 5° grupo principal ou 4° até o 8° subgrupo ou em compostos desses metais com pelo menos um elemento selecionado de oxigênio, hidrogênio, enxofre, fósforo, boro, carbono, nitrogênio ou silício. Compostos preferidos são, por exemplo, óxidos, hidróxidos, óxidos aquosos, sulfatos, 30 sulfitos, sulfetos, carbonatos, carbeto, nitratos, nitritos, nitretos, boratos, silicatos, fosfatos, hidretos, fosfitos ou fosfonatos.

Preferivelmente, os compostos inorgânicos de partículas finas

consistem em óxidos, fosfatos, hidróxidos, preferivelmente em TiO_2 , SiO_2 , SnO_2 , ZnO , ZnS , ZrO_2 , Al_2O_3 , $\text{AlO}(\text{OH})$, boemita, fosfatos de alumínio, além disso, TiN , WC , Fe_2O_3 , óxidos de ferro, NaSO_4 , óxidos de vanádio, borato de zinco, silicatos, tais como silicatos de alumínio, silicatos de magnésio, silicatos mono-, di-, tridimensionais. Misturas e compostos dotados também podem ser usados.

Óxidos de alumínio contendo hidratos (por exemplo, boemita) e dióxido de silício são particularmente preferidos. O dióxido de silício é especialmente preferido.

Os compostos inorgânicos de partículas finas no sentido de acordo com a invenção apresentam um tamanho de partícula médio (valor d_{50}) de 1 a 200 nm, preferivelmente 5 a 50 nm, de modo particularmente preferido, de 7 - 40 nm. Os compostos inorgânicos de partículas finas apresentam especialmente uma distribuição estreita do tamanho de partícula com um valor $((d_{90}-d_{10})/d_{50})$ da distribuição menor ou igual a 2, de modo particularmente preferido, de 0,2 a 1,0. A determinação do tamanho de partícula é efetuada através de ultracentrifugação analítica, em que d_{90} é 90 % do valor, d_{10} é 10 % do valor e d_{50} é o valor médio da distribuição de massa integral do tamanho de partícula. O emprego da ultracentrifugação analítica para a determinação do tamanho de partícula é descrito em H. G. Müller Progr. Colloid Polym. Sci. 2004, 127, página 9-13.

Em uma forma de concretização preferida, a superfície desses compostos inorgânicos de partículas finas é modificada com auxílio de compostos alcoxissilano. Para esse fim, utilizam-se preferivelmente compostos alcoxissilano da fórmula

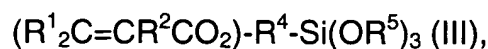


com

$m = 1, 2$ ou 3 e

R e R' são iguais a um radical orgânico monovalente, preferivelmente uma cadeia alquila com 1 a 30 átomos de carbono. De modo particularmente preferido, a modificação superficial dos compostos inorgânicos de partículas finas é efetuada com compostos trialcoxissilano acrílico funcionalizados de

acordo com



em que

R¹ e R², independentes uns dos outros, são H ou C₁ a C₃₀-alquila, preferi-

5 velmente H, metila ou etila,

R⁴ é um radical orgânico divalente, preferivelmente uma cadeia alquila, com

1 a 30 átomos de carbono

e

R⁵ é um radical orgânico monovalente, preferivelmente uma cadeia alquila,

10 com 1 a 30 átomos de carbono e de modo particularmente preferido, metila e etila.

Os seguintes compostos trialcoxissilano acrilato funcionalizados são utilizados de modo particularmente preferido para a modificação superficial dos compostos inorgânicos de partículas finas: (3-metacriloxipropil)trimetoxissilanos, (3-acriloxipropil)trimetoxissilanos, (3-metacriloxipropil)triethoxissilanos, metacriloximetiltriethoxissilanos e metacriloximetiltrimetoxissilanos.

15

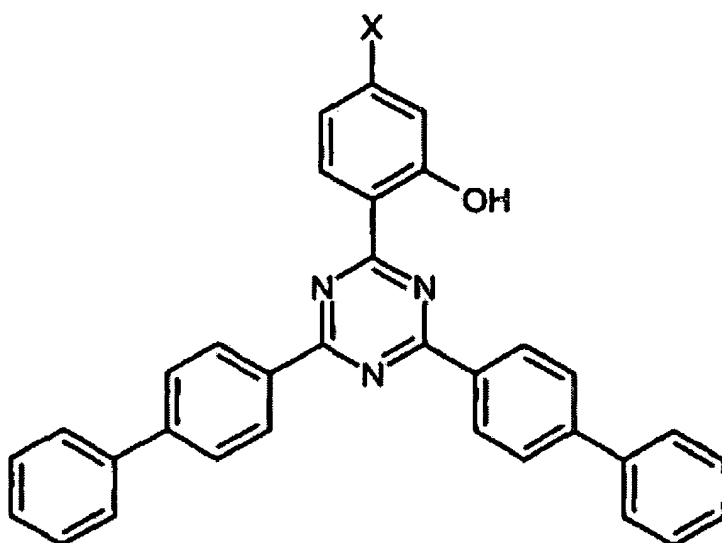
Em uma forma de concretização preferida, o composto inorgânico de partículas finas é utilizado como dispersão em pelo menos um componente selecionado do grupo consistindo em A) e F). Compostos inorgânicos de partículas finas, que são dispersíveis na formulação de laca isenta de aglomerado, são preferidos.

20

Componente C

Os absorventes ultravioleta no sentido de acordo com a inven-

25 ção são derivados da triazina, preferivelmente derivados da bifeniltriazina. De modo particularmente preferido, utilizam-se absorvedores de ultravioleta de acordo com a seguinte fórmula (IV)



(IV)

em que

X é OR^6 , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OR}^6$, $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OR}^6$ ou $\text{OCH}(\text{R}^7)\text{COOR}^8$, preferivelmente $\text{OCH}(\text{R}^7)\text{COOR}^8$,

R^6 é C_1 - C_{13} -alquila, C_2 - C_{20} -alquenila, C_6 - C_{12} -arila ou $-\text{CO}-\text{C}_1$ - C_{18} -alquila ramificada ou não ramificada,

R^7 é H ou C_1 - C_8 -alquila ramificada ou não ramificada, preferivelmente CH_3 e

R^8 é C_1 - C_{12} -alquila, C_2 - C_{12} -alquenila ou C_5 - C_6 -cicloalquila, preferivelmente C_8H_{17} .

Como componente C prefere-se, particularmente, um absorvedor ultravioleta de acordo com a fórmula (IV) com X é $\text{OCH}(\text{R}^7)\text{COOR}^8$, R^7 é C_8H_{17} (absorvedor ultravioleta CGL479 da firma Ciba Speciality Chemicals).

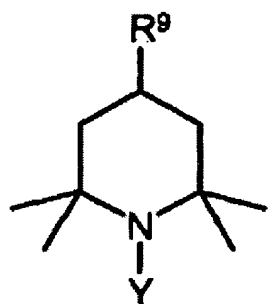
As triazinas substituídas com bifenila da fórmula geral (IV) são conhecidas, em princípio, da WO-A 96/28431; DE-A 197 39 797; WO-A 00/66675; US 6.225.384; US 6.255.483; EP-A 1.308.084 e DE-A 101 35 795.

Em uma forma de concretização preferida, os absorvedores ultravioleta apresentam uma alta absorção de ultravioleta na faixa da maior sensibilidade da segunda camada, os absorvedores ultravioleta possuem de maneira particularmente preferida um máximo de absorção ultravioleta entre 300-340 nm.

20 Componente D

Componentes D no sentido de acordo com a invenção, são os

chamados sistemas HALS (estabilizador baseado em aminas estericamente impedidas). Com isso, obtém-se uma outra estabilização. Os sistemas HALS são aminas de acordo com a fórmula (V)



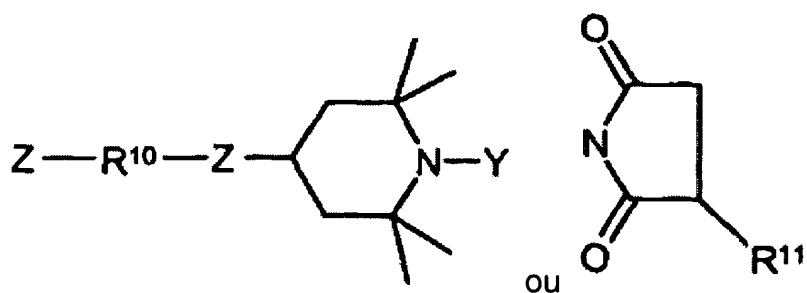
(V)

em que

5 Y é H; R⁶ ou OR⁶

R⁶ é C₁-C₁₃-alquila, C₂-C₂₀-alquenila, C₆-C₁₂-arila ou -CO-C₁-C₁₈-alquila ramificada ou não ramificada e

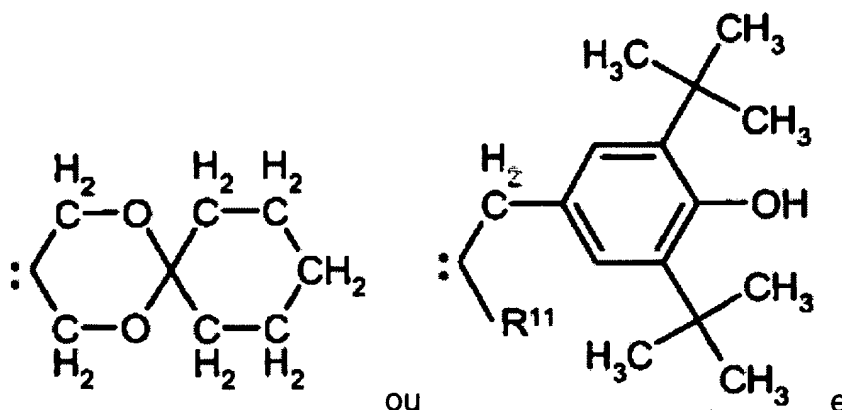
R⁹ compõe-se de Z-R¹⁰-Z-R¹¹,



em que

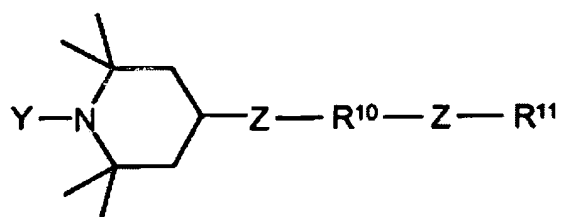
10 Z é um grupo funcional divalente, tal como C(O)O, NH ou NHCO,

R¹⁰ é radical orgânico divalente, tal como (CH₂)_l com l = 0 a 12, C=CH-Ph-OCH₃,

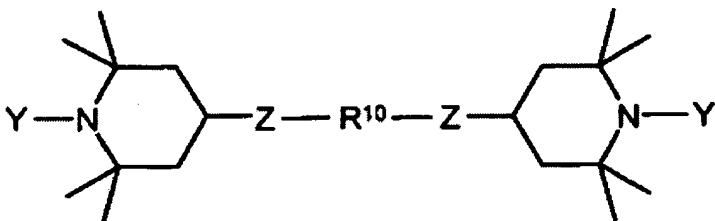


R¹¹ é H ou C₁-C₂₀-alquila.

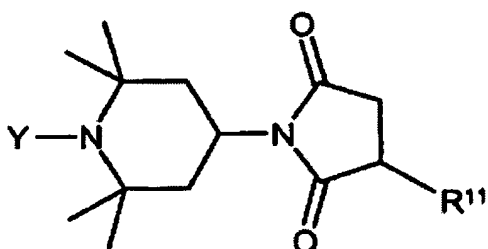
Daí resultam as seguintes fórmulas



(Va)



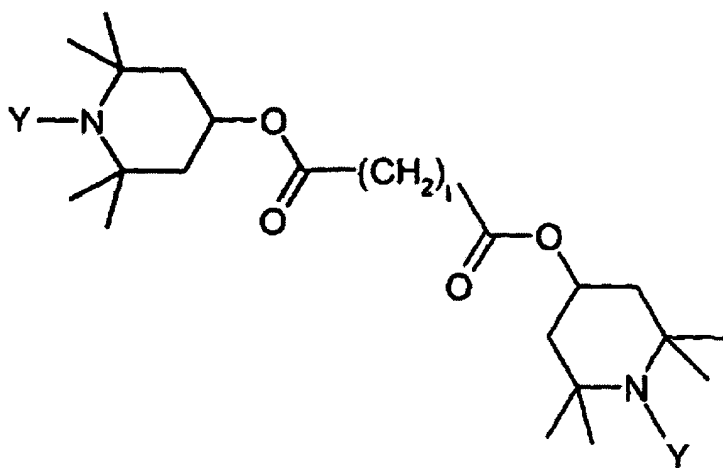
(Vb)



(Vc)

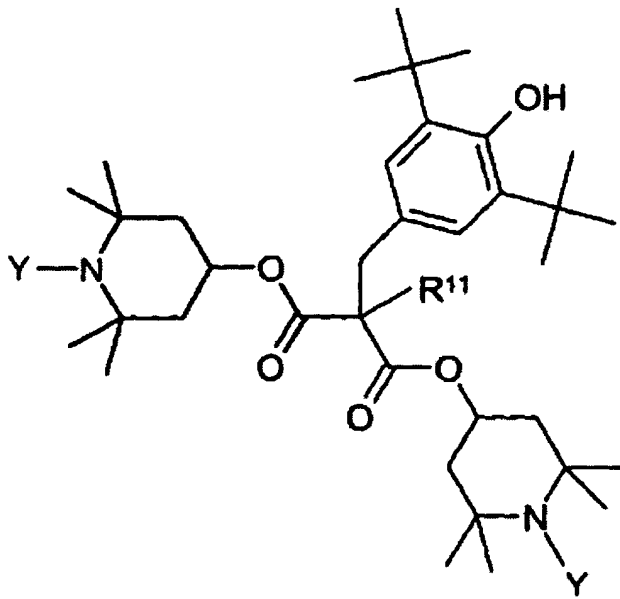
em que Y, Z, R¹⁰ e R¹¹ têm o significado mencionado acima.

Preferivelmente, utilizam-se sistemas HALS de acordo com as fórmulas,



(Vd)

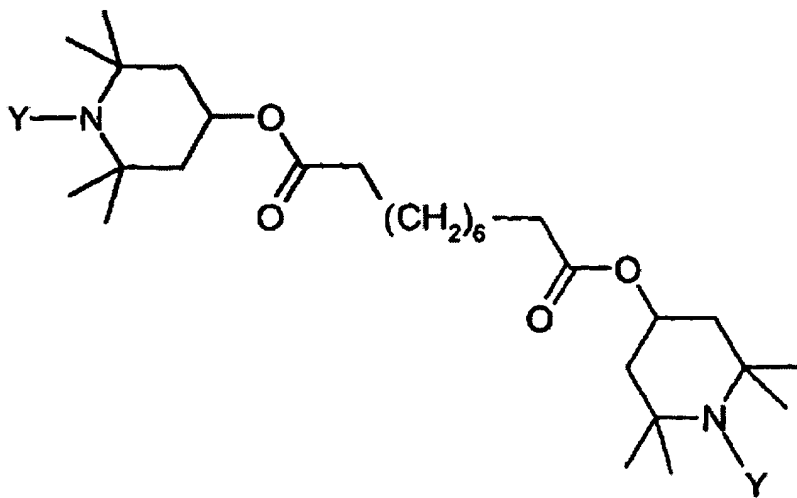
5 em que Y e I têm o significado mencionado acima e



(Ve)

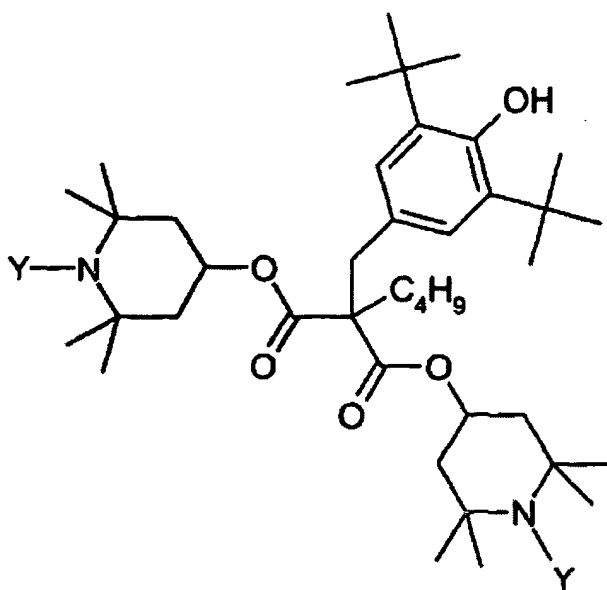
em que Y e R¹¹ têm o significado mencionado acima.

De modo particularmente preferido, utilizam-se sistemas HALS de acordo com as fórmulas (Vf) e (Vg)



(Vf)

com Y sendo OC₈H₁₇ (éster de ácido (bis(1-octilóxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebácico, Tinuvin[®] 123 da Ciba Speciality Chemicals) e



(Vg)

com Y = CH₃ ((éster bis-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidílico) de ácido (3,5-di-terc.-butil-4-hidroxibenzil)-butil-malônico; Tinuvin[®] 144 da Ciba Speciality Chemicals).

Componente E

5 Componentes E no sentido de acordo com a invenção são preferivelmente todos aqueles agentes de decurso, que possibilitam tanto uma boa umidificação da formulação de laca na superfície da segunda camada, quanto também uma superfície visualmente agradável da primeira camada formada no endurecimento da formulação de laca. Janos Hajas "Leveling

10 Additives" em Additives in Coatings, Johan Bieleman (Edt.), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim 2000, páginas 164-179, mostra uma sinopse de agentes de decurso convencionais. Por exemplo e preferivelmente, utiliza-se o agente de decurso BYK[®] 300 da firma BYK Chemie.

Componente F

15 Componentes F no sentido de acordo com a invenção são solventes ou misturas de solventes, que devem ser compatíveis com a segunda camada em tal medida, bem como devem possibilitar uma dispersão, aplicação e evaporação da formulação de laca em tal medida, para que, após o endurecimento da formulação de laca com ultravioleta para formar a primeira

20 camada original, seja obtido um produto de multicamadas com alta transparência e pouca turvação. Nesse caso, pode tratar-se, por exemplo e preferi-

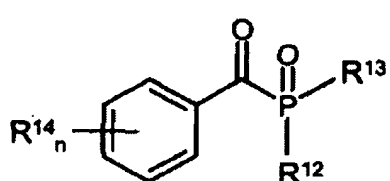
velmente, de alcanos, álcoois, ésteres, cetonas ou misturas dos mencionados. De modo particularmente preferido, utilizam-se álcoois (com exceção do metanol), éster etílico de ácido acético e butanona. Solventes ou misturas de solventes selecionados de pelo menos um grupo consistindo em álcool dia-

5 cetônico $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$, éster etílico de ácido acético, metoxipropanol e butanona são preferidos de modo muito particular.

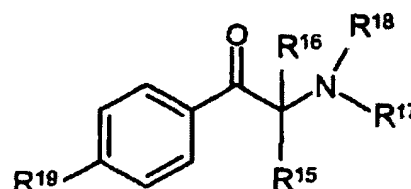
Componente G

No caso do componente G, trata-se de pelo menos um fotoiniciador selecionado do grupo consistindo em derivados de óxido de acilfosfina e derivados de α -aminoalquilfenona de acordo com a fórmula VI (óxidos de acilfosfina) ou VII (α -aminoalquilfenona),

10



(VI)

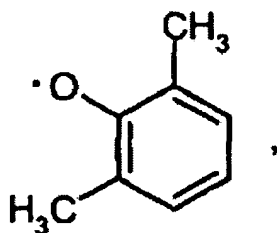


(VII)

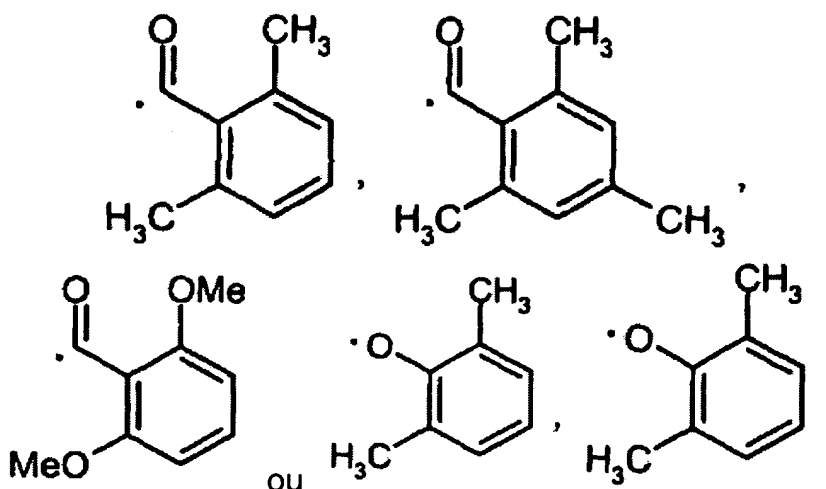
em que

R^{12} é C_1 - C_{30} -alquila, C_5 a C_6 -cicloalquila, C_6 a C_{20} -arila, C_6 a C_{20} -arilóxi ou C_7 a C_{12} -aralquila, preferivelmente fenila, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ em cada

15 caso eventualmente substituído por C_1 a C_4 -alquila e/ou cloro, bromo ou



R^{13} é C_1 - C_{30} -alquila, C_1 - C_{30} -alcóxi, C_5 a C_6 -cicloalquila, C_6 a C_{20} -arila, C_6 a C_{20} -arilóxi, C_7 a C_{21} -arilóxi ou C_7 a C_{12} -aralquila, em cada caso eventualmente substituída por C_1 a C_4 -alquila, C_1 a C_4 alcóxi, C_1 a C_4 acila e/ou cloro, bromo preferivelmente



ou OCH₂CH₃, fenila,

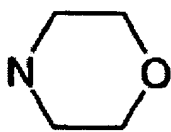
copiar última fórmula página 13,

R¹⁴ é C₁ a C₄-alquila, C₁ a C₄-alcóxi, preferivelmente CH₃ ou OCH₃,

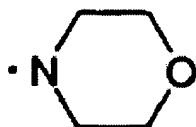
n é 0 a 5, preferivelmente 0, 2 ou 3,

- 5 R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ e R¹⁸ independentes uns dos outros, representam em cada caso C₁-C₃₀-alquila, C₅ a C₆-cicloalquila, C₆ a C₂₀-arila ou C₇ a C₁₂-aralquila em cada caso eventualmente substituída por C₁ a C₄-alquila e/ou por cloro, bromo, preferivelmente R¹⁵ é CH₂Ph ou CH₃, R¹⁶ é CH₂CH₃ ou CH₃, R¹⁷ é CH₃ e R¹⁸ é CH₃

- 10 e em que os radicais R¹⁷ e R¹⁸ também podem estar ligados para formar um anel, de maneira que o nitrogênio N desenhado na fórmula (VII) é parte de um sistema de anel heterocíclico, preferivelmente parte da morfolina

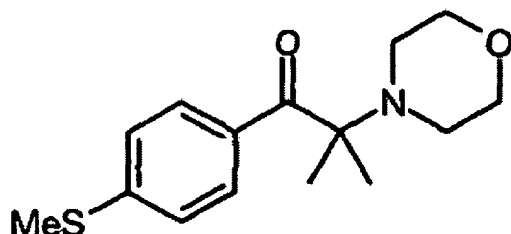


- 15 R¹⁹ é C₁ a C₃₀-alcóxi, C₁ a C₃₀-alquiltio, C₁ a C₃₀-dialquilamino, C₅ a C₆-cicloalquila em cada caso eventualmente substituída por C₁ a C₄-alquila e/ou por cloro, bromo, sendo que os átomos de carbono do anel também podem ser substituídos por heteroátomos, tais como N, O ou S, são preferivelmente metiltio ou



Como fotoiniciadores de acordo com o componente G são prefe-

rivelmente utilizados: óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina Irgacure[®]
 819 da Ciba Speciality Chemicals), óxido de (2,4,6-trimetilben-
 zoil)difenilfosfina (Lucirin[®] TPO Solid da BASF AG) , óxido de bis(2,6-
 dimetilbenzoil)(2,4,4-trimetilpentil)fosfina, óxido de bis(2,6-dimetoxiben-
 zoil)(2,4,4-trimetilpentil)fosfina, éster bis(2,6-dimetilfenílico) de ácido benzoil-
 5 fosfônico (Lucirin[®] 8728 da BASF AG), óxido de 2,4,6-trimetilbenzoile-
 toxifenilfosfina (Lucirin[®] TPO-L da BASF AG), 2-benzil-2-(dimetilamino)-1-(4-
 morfolinofenil)-1-butanona (Irgacure[®] 369 da Ciba Speciality Chemicals) e 2-
 metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolino-1-propanona (vide fórmula VIIa; Irgacu-
 10 re[®] 907 da Ciba Speciality Chemicals).



(VIIa)

De modo particularmente preferido, utilizam-se óxido de
 bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina (Irgacure[®] 819 da Ciba Speciality Che-
 micals), óxido de 2,4,6-trimetilbenzoiletoxifenilfosfina (Lucirin[®] TPO-L da
 BASF AG) e 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolino-1-propanona (vide fórmu-
 15 la VIIa; Irgacure[®] 907 da Ciba Speciality Chemicals).

Os fotoiniciadores de acordo com a invenção possuem uma alta
 reatividade fotoquímica e uma banda de absorção na faixa ultravioleta pró-
 xima.

Do mesmo modo, são adequadas misturas desses fotoiniciado-
 20 res de acordo com as fórmulas (VI) e (VII) entre si, bem como mistura dos
 fotoiniciadores de acordo com a fórmula (VI) e (VII) com outros fotoiniciado-
 res geralmente conhecidos, tais como, por exemplo, as α -hidroxial-
 quilfenonas ou fenilacetofenonas. Preferivelmente, utilizam-se misturas de
 óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)(2,4,4-trimetilpentil)fosfina e (1-hidroxiciclo-
 25 hexil)fenilmetanona, preferivelmente na proporção de 25 : 75 (Irgacure[®]
 1800 da Ciba Speciality Chemicals) ou uma mistura de óxido de bis(2,6-
 dimetoxibenzoil)(2,4,4-trimetilpentil)fosfina e 2-hidróxi-2-metil-1-fenil-1-

propanona, preferivelmente na proporção de 25 : 75 (Irgacure® 1700 da Ciba Speciality Chemicals).

Formação da Segunda Camada (S2)

5 Polímeros termoplásticos da segunda camada no sentido de acordo com a invenção, são policarbonato, poliestercarbonato, poliéster (tais como, por exemplo, tereftalato de polialquileno), éter polifenilênico, copolímeros de enxerto (tal como, por exemplo, ABS) e suas misturas.

10 A segunda camada é preferivelmente policarbonato, especialmente homopolicarbonato, copolicarbonato e/ou poliestercarbonato termoplástico.

Estes têm preferivelmente pesos moleculares médios \overline{M}_w de 18.000 a 40.000, preferivelmente de 22.000 a 36.000 e especialmente de 24.000 a 33.000, determinados através da medição da viscosidade relativa de solução em diclorometano ou em misturas com mesmas quantidades de peso de fenol/o-diclorobenzeno calibrada através da dispersão da luz.

15 Para a produção dos policarbonatos é feita referência, por exemplo, a "Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, vol. 9, Interscience Publishers, Nova York, Londres, Sydney 1964" e "D.C. PREVORSEK, B.T. DEBONA e Y. KESTEN, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Moristown, New Jersey 07960, "Synthesis of Poly(ester)carbonate Copolymers" no Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, vol. 19, 75-90 (1980)" e "D. Freitag, U. Grigo, P.R. Müller, N. Nouvertne, BAYER AG, 'Polycarbonates' na Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 11, segunda edição, 1988, páginas 20 648-718", e finalmente, "Dres. U. Grigo, K. Kircher e P.R. Müller 'Polycarbonate' em Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, vol. 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag Munique, Viena 25 1992, páginas 117-299".

30 A produção dos policarbonatos é preferivelmente efetuada de acordo com o processo de interface de fase ou pelo processo de transesterificação por fusão e é descrito a seguir exemplarmente no processo de interface de fase.

Compostos a serem preferivelmente usados como compostos de partida são bisfenóis da fórmula geral (VIII)



em que R é um radical orgânico divalente com 6 a 30 átomos de carbono, que contém um ou mais grupos aromáticos.

Exemplos de tais compostos são bisfenóis, que pertencem ao grupo dihidroxidifenilas, bis(hidroxifenil)alcanos, indanobisfenóis, éter bis(hidroxifenílico), bis(hidroxifenil)sulfonas, bis(hidroxifenil)cetonas e α,α' -bis(hidroxifenil)-diisopropilbenzenos.

Bisfenóis particularmente preferidos, que pertencem aos grupos de compostos mencionados acima, são bisfenol-A, tetraalquilbisfenol-A, 4,4-(meta-fenilenodiisopropil) difenol (bisfenol M), 4,4-(para-fenilenodiisopropil) difenol, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (BP-TMC), bem como eventualmente suas misturas.

Preferivelmente, os compostos bisfenol a serem usados de acordo com a invenção são reagidos com compostos de ácido carbônico, especialmente fosgênio ou no caso do processo de transesterificação por fusão, com difenilcarbonato ou dimetilcarbonato.

Poliestercarbonatos são preferivelmente obtidos através da reação dos bisfenóis já mencionados, com pelo menos um ácido dicarboxílico aromático e eventualmente equivalentes de ácido carbônico. Ácidos dicarboxílicos aromáticos adequados são, por exemplo, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 3,3'- ou 4,4'-difenildicarboxílico e ácidos benzofenonadicarboxílicos. Uma parte, de até 80 % em mol, preferivelmente de 20 a 50 % em mol, dos grupos carbonato nos policarbonatos, pode ser substituídas por grupos de ésteres de ácido dicarboxílico aromáticos.

Solventes orgânicos inertes usados no processo de interface de fase são, por exemplo, diclorometano, os diversos dicloroetanos e compostos de cloropropano, tetraclorometano, triclorometano, clorobenzeno e clorotolueno, preferivelmente são usados o clorobenzeno ou diclorometano ou misturas de diclorometano e clorobenzeno.

A reação de interface de fase pode ser acelerada por catalisado-

res, tais como aminas terciárias, especialmente N-alquimpiperidinas ou sais de ônio. Preferivelmente, utilizam-se tributilamina, trietilamina e N-etilpiperidina. No caso do processo de transesterificação por fusão, utilizam-se preferivelmente os catalisadores mencionados na DE-A 4.238.123.

5 Os policarbonatos podem ser ramificados de maneira consciente e controlados através do emprego de pequenas quantidades de ramificadores. Alguns ramificadores adequados são: floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hepteno-2; 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano; 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benzeno; 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano; tri-(4-hidroxifenil)-
10 fenilmetano; 2,2-bis-[4,4-bis(4-hidroxifenil)-ciclohexil]-propano; 2,4-bis-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol; 2,6-bis-(2-hidróxi-5'-metil-benzil)-4-metilfenol; 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano; éster de ácido hexa-(4-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenil)-ortotereftálico; tetra-(4-hidroxifenil)-metano; tetra-(4-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenóxi)-metano; α , α' , α'' -tris-(4-hidroxifenil)-1,3,5-
15 triisopropil benzeno; ácido 2,4-dihidroxibenzóico; ácido trimesínico; cloreto cianúrico; 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol; 1,4-bis-(4',4"-dihidroxitrifenil)-metil)-benzeno e especialmente: 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano e bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol.

Os 0,05 a 2 % em mol, em relação aos difenóis utilizados, de
20 ramificadores ou misturas dos ramificados a serem eventualmente co-utilizados, podem ser usados junto com os difenóis, mas também acrescentados em um estágio posterior da síntese.

Como rompedores de cadeia utilizam-se preferivelmente fenóis, tal como fenol, alquilfenóis, tal como cresol e 4-terc.-butilfenol, clorofenol,
25 bromofenol, cumilfenol ou suas misturas, em quantidades de 1 - 20 % em mol, preferivelmente 2 - 10 % em mol, por mol de bisfenol. Fenol, 4-terc.-butilfenol ou cumilfenol são preferidos.

Rompedores de cadeia e ramificadores podem ser acrescentados à síntese separados ou, então, também junto com o bisfenol.

30 A produção dos policarbonatos de acordo com o processo de transesterificação por fusão é descrita, por exemplo, na DE-A 4.238 123.

Policarbonatos preferidos de acordo com a invenção, para o se-

gundo estágio do produto de multicamadas de acordo com a invenção, são o homopolicarbonato à base de bisfenol A, o homopolicarbonato à base de 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano e os copolicarbonatos à base dos dois monômeros bisfenol A e 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

O homopolicarbonato à base de bisfenol A é particularmente preferido.

O policarbonato pode conter estabilizadores. Estabilizadores adequados são, por exemplo, fosfinas, fosfitas ou estabilizadores contendo Si e outros compostos descritos na EP-A 0.500.496. Por exemplo, sejam mencionadas trifenilfosfitos, difenilalquilfosfitos, fenildialquilfosfitos, tris-(nonilfenol)fosfito, tetraquis-(2,4-di-terc.-butilfenil)-4,4'-bifenilenodifosfonito e triarilfosfito. A trifenilfosfina e o tris-(2,4-di-terc.-butilfenil)fosfito são particularmente preferidos.

Além disso, a segunda camada contendo policarbonato do produto de multicamadas de acordo com a invenção, pode conter 0,01 a 0,5 % em peso, dos ésteres ou ésteres parciais de álcoois mono- a hexavalentes, especialmente da glicerina, do pentaeritritol ou de álcoois de Guerbet.

Álcoois monovalentes são, por exemplo, álcool estearílico, álcool palmitílico e álcoois de Guerbet.

Um álcool bivalente é, por exemplo, glicol.

Um álcool trivalente é, por exemplo, glicerina.

Álcoois tetravalentes são, por exemplo, pentaeritritol e mesoeritritol.

Álcoois pentavalentes são, por exemplo, arabitol, ribitol e xilitol.

Álcoois hexavalentes são, por exemplo, manitol, glucitol (sorbitol) e dulcitol.

Os ésteres são preferivelmente os monoésteres, diésteres, triésteres, tetraésteres, pentaésteres e hexaésteres ou suas misturas, especialmente misturas estatísticas de ácidos C₁₀ a C₃₆-monocarboxílicos alifáticos, saturados e eventualmente ácidos hidróxi-monocarboxílicos, preferivelmente com ácidos C₁₄ a C₃₂-monocarboxílicos alifáticos, saturados e eventualmen-

te ácidos hidróxi-monocarboxílicos.

Os ésteres de ácido graxo obteníveis comercialmente, especialmente do pentaeritritol e da glicerina, podem conter, devido à produção, < 60 % de diferentes ésteres parciais.

5 Ácidos monocarboxílicos alifáticos, saturados com 10 a 36 átomos de carbono são, por exemplo, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido hidroxiesteárico, ácido aráquico, ácido behênico, ácido lignocérico, ácido cerótico e ácido montânico.

10 Ácidos monocarboxílicos alifáticos, saturados preferidos com 14 a 22 átomos de carbono são, por exemplo, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido hidroxiesteárico, ácido aráquico e ácido behênico.

Ácidos monocarboxílicos alifáticos, saturados, tais como ácido palmítico, ácido esteárico e ácido hidroxiesteárico são particularmente preferidos.

15 Os ácidos C₁₀ a C₃₆-carboxílicos alifáticos, saturados e os ésteres de ácido graxo como tais ou são conhecidos da literatura ou podem ser produzidos de acordo com processos conhecidos da literatura. Exemplos de ésteres de ácido graxo de pentaeritritol são os dos ácidos monocarboxílicos particularmente preferidos, mencionados acima. Ésteres do pentaeritritol e
20 da glicerina com ácido esteárico e ácido palmítico são particularmente preferidos. Ésteres de álcoois de Guerbet e da glicerina com ácido esteárico e ácido palmítico e eventualmente ácido hidroxiesteárico também são particularmente preferidos.

25 O produto de multicamadas de acordo com a invenção, pode compreender outras camadas, especialmente uma outra camada protetora ultravioleta (S3), que contém um estabilizador ultravioleta de acordo com a fórmula (IV). A seqüência das camadas neste caso é (S1)-(S2)-(S3) e as camadas (S1) e (S3) podem ter a mesma composição ou composições diferentes.

30 Os produtos de multicamadas de acordo com a invenção, podem conter corantes orgânicos, pigmentos coloridos inorgânicos, corantes fluorescentes e de modo particularmente preferido, aciaradores ópticos.

O objeto da invenção é também uma laca, que pode ser obtida a partir de

- 5 A) um ou mais pré-estágios de polímeros alifáticos selecionados de pelo menos um dos grupos consistindo nos componentes A.1 e A.2, em que
- 5 A.1) são oligômeros alifáticos contendo ligações uretano ou éster com pelo menos duas funções acrilato por molécula ou misturas de oligômeros correspondentes e
- A.2) são diluentes reativos alifáticos com pelo menos dois grupos acrilato por molécula ou misturas de diluentes reativos correspondentes,
- 10 B) um ou mais compostos inorgânicos de partículas finas, que está preferivelmente presente disperso na formulação de laca isento de aglomerado,
- C) pelo menos um absorvedor ultravioleta orgânico selecionado do grupo consistindo em derivados de triazina e derivados de bifeniltriazina, preferivelmente pelo menos um absorvedor ultravioleta dos derivados de
- 15 bifeniltriazina,
- D) eventualmente um ou mais capturadores de radicais da classe HALS
- E) eventualmente um ou mais agentes de decurso
- F) eventualmente um ou mais solventes, bem como
- 20 G) pelo menos um fotoiniciador especial selecionado do grupo consistindo em derivados de óxido de acilfosfina e derivados de α -aminoalquilfenona, que se destacam preferivelmente por uma alta reatividade fotoquímica e com uma banda de absorção na faixa próxima à ultravioleta de > 300 nm, de modo particularmente preferido, $\lambda > 350$
- 25 nm, que é adequada para a produção de pelo menos uma camada de um produto de multicamadas.

O objeto da invenção é também um processo para a produção de um produto de multicamadas, em que

- (i) em um primeiro estágio, a primeira camada S1 é aplicada na
- 30 forma de uma formulação de laca sobre a segunda camada S2, no caso da qual se trata preferivelmente de um molde de material plástico de estrutura desejada produzido a partir de um polímero termoplástico de acordo com S2

por meio de moldagem por injeção ou extrusão e

(ii) em uma segunda camada, a formulação de laca da primeira camada é endurecida.

5 Preferivelmente, no primeiro estágio (i) a formulação de laca é aplicada na superfície da segunda camada através de inundação, imersão, pulverização, revestimento com cilindros ou centrifugação e em seguida, é evaporada à temperatura ambiente e/ou temperatura elevada (preferivelmente a 20 - 200°C, de modo particularmente preferido, a 40 - 120°C). A superfície da segunda camada pode ser pré-tratada através de purificação
10 ou ativação.

Preferivelmente, no segundo estágio (ii), o endurecimento da primeira camada é efetuado por meio de luz ultravioleta, servindo como fonte de luz ultravioleta, preferivelmente uma lâmpada de vapor de mercúrio ou também variantes correspondentemente dotadas (por exemplo, com gálio ou
15 ferro).

Outros objetos da invenção são a produção dos produtos de multicamadas, bem como os produtos formados dos produtos de multicamadas. Também objeto da presente invenção, é o uso dos produtos de multicamadas mencionados, especialmente para aplicações externas com exigências permanentemente altas com respeito à impressão visual, tal como,
20 por exemplo, do envidraçamento.

O objeto da invenção são, especialmente também produtos de multicamadas, que contêm como camada S2 um molde de material plástico, o qual é produzido preferivelmente a partir do polímero termoplástico por meio de moldagem por injeção ou extrusão e que são revestidos com a laca de acordo com S1, bem como eventualmente ainda com uma outra camada S3. Este produto de multicamadas representa, por exemplo, um envidraçamento, tal como, por exemplo, envidraçamentos de arquitetura, envidraçamento automotivo, vidros de faróis, vidros de óculos ou viseiras de capacetes.
25
30

Exemplos

Componente AB:

- Componente AB-1: Nanocryl[®] xp21/1372 da firma Hanse Chemie AG contendo Viaktin[®] 6160, um hexaacrilato de uretano alifático da Vianova Resin e um teor sólido de 40 % em peso, de SiO₂ de partículas finas com um tamanho de partícula médio (valor d₅₀) de 23,5 nm e um valor ((d₉₀-d₁₀)/d₅₀) de 0,66).
- 5
- Componente AB-2: Nanocryl[®] xp21/1468 (Hanse Chemie AG) contendo Ebecryl[®] 4858, um diacrilato de uretano alifático da Cytec Surface Specialities e um teor sólido de 40 % em peso, de SiO₂ de partículas finas (valor d₅₀ = 24,3 nm; valor (d₉₀-d₁₀)/d₅₀) = 0,43).
- 10
- Componente AB-3: Nanocryl[®] xp21/0930 (Hanse Chemie AG) contendo Ebecryl[®] 810, um tetraacrilato de poliéster da Cytec Surface Specialities e um teor sólido de 50 % em peso, de SiO₂ de partículas finas (valor d₅₀ = 27,7 nm; valor (d₉₀-d₁₀)/d₅₀) = 0,61).
- Componente AB-4: Nanocryl[®] xp21/1447 (Hanse Chemie AG); Laromer[®] 8987, um triacrilato de uretano alifático com 30 % de diacrilato de 1,6-hexanodiol como diluente reativo da BASF AG e um teor sólido de 40 % em peso, de SiO₂ de partículas finas (valor d₅₀ = 24,1 nm; valor (d₉₀-d₁₀)/d₅₀) = 0,49).
- 15
- Componente AB-5: Nanocryl[®] xp21/2344 (Hanse Chemie AG); Roskydal[®] 2308, um triacrilato de uretano alifático com 20 % de diacrilato de 1,6-hexanodiol como diluente reativo da Bayer MaterialScience AG, ulteriormente diluído com diacrilato de 1,6-hexanodiol (HDDA) para 25 % de HDDA e com um teor sólido de 50 % em peso, de SiO₂ de partículas finas (valor d₅₀ = 24,0 nm; valor (d₉₀-d₁₀)/d₅₀) = 0,58).
- 20
- Componente AB-6: Nanocryl[®] xp21/3032 (Hanse Chemie AG); Ebecryl[®] 4858, um diacrilato de uretano alifático da Cytec Surface Specialities, diluído com diacrilato de triciclodecanodimetanol como diluente reativo para uma proporção de 70 para 30 e com um teor sólido de 40 % em peso, de SiO₂ de partículas finas (valor d₅₀ = 24,1 nm; valor (d₉₀-d₁₀)/d₅₀) = 0,47).
- 25
- 30 Componente C: absorvedor ultravioleta CGL479 da firma Ciba Speciality Chemicals.

Componente D:

Componente D-1: sistema HALS Tinuvin[®] 123 da firma Ciba Speciality Chemicals.

Componente D-2: sistema HALS Tinuvin[®] 144 da firma Ciba Speciality Chemicals.

5 Componente E: agente de decurso BYK[®] 300 da firma BYK Chemie

Componente F:

Componente F-1: álcool diacetônico

Componente F-2: metoxipropanol

Componente G:

10 Componente G-1: Irgacure[®] 184 da firma Ciba Speciality Chemicals (comparação)

Componente G-2: Irgacure[®] 819 da firma Ciba Speciality Chemicals

Componente G-3: Irgacure[®] 1800 da firma Ciba Speciality Chemicals

15 Componente G-4: Darocure[®] 1173 da firma Ciba Speciality Chemicals (comparação)

Componente G-5: Irgacure[®] 651 da firma Ciba Speciality Chemicals (comparação)

Componente G-6: Lucirin[®] TPO-L da firma BASF AG

Componente G-7: Irgacure[®] 907 da firma Ciba Speciality Chemicals

20 Procedimento do teste (descrição geral):

a) Produção da formulação de laca:

25 A quantidade indicada na tabela 1 na coluna "formulação básica de laca" do tipo mencionado do componente AB da firma Hanse Chemie AG foi dissolvida na quantidade indicada de componente F-1 ou F-2. Em seguida, o teor sólido foi experimentalmente determinado com auxílio do verificador de sólido MA40 da firma Satorius, tal como descrito abaixo.

Determinação experimental do teor sólido com o verificador de sólido MA40 da firma Satorius:

30 Uma quantidade de aproximadamente 2 g da solução de laca produzida é colocada em uma cápsula de alumínio e determinado o peso exato m (peso inicial antes da fase de aquecimento). Em seguida, a solução de laca é aquecida a 105°C e mantida a 105°C até o peso constante. Depois

que o peso constante for alcançado, o peso m (peso final com peso constante) é lido. Do quociente m (peso final com peso constante) para m (peso inicial antes da fase de aquecimento) resulta o teor sólido experimentalmente determinado.

- 5 À quantidade de solução de laca reduzida à quantidade retirada para a determinação do sólido, acrescentam-se sucessivamente 2,2 % em peso (em relação ao teor sólido experimentalmente determinado) do componente C, eventualmente 1 % em peso (em relação ao teor sólido experimentalmente determinado) do componente D (vide tabela 1, coluna "pacote estabilizador ultravioleta"),
- 10 5 % em peso (em relação à quantidade de componente AB usado) do componente G, sendo que o tipo e a composição com misturas podem ser deduzidos da tabela 1 e
- 15 0,5 % em peso (em relação à solução de laca consistindo nos componentes AB e F) do componente E sob agitação e completamente dissolvidos.

b) Revestimento dos substratos com a formulação de laca que endurece com ultravioleta:

- 20 As placas de policarbonato (PC) moldadas por injeção usadas com qualidade óptica de Makrolon[®] 2808 (Bayer MaterialScience AG; policarbonato de bisfenol A de média viscosidade, MVR 10 g/10 minutos de acordo com ISO 1133 a 300°C e 1,2 kg, sem estabilização ultravioleta) do tamanho de 10 x 15 x 0,32 cm, foram temperadas por 1 hora a 120°C, lavadas com isopropanol, evaporadas, pré-tratadas com ultravioleta (com um
- 25 radiador ultravioleta KTR 2061 de laboratório da firma Hackermack; velocidade da banda 3 m/min e com uma dose de ultravioleta (lâmpada de mercúrio) de 1,7 J/cm², medida com um dosímetro eta plus UMD-1) e depois tratadas com ar ionizado. Em seguida, a formulação de laca de a) que endurece com ultravioleta é aplicada no processo de inundação nas condições, tais
- 30 como descritas na tabela 1, coluna "condições de endurecimento". Em seguida, as placas revestidas são evaporadas e depois são endurecidas com uma velocidade de banda de 4 m/min em um radiador de ultravioleta de la-

boratório KTR 2061 da firma Hackemack com uma dose de ultravioleta (lâmpada de mercúrio) de 2,6 J/cm², medida com um dosímetro eta plus UMD-1. A espessura do revestimento transparente obtido dessa maneira foi determinada por meio de um Eta SD 30 da firma Eta Optik GmbH (para valores, vide

5 tabela 1, coluna "espessura da camada").

c) Teste de adesão da camada protetora que endurece com ultravioleta sobre o substrato PC:

Foram realizados os seguintes testes de aderência:

- 10 (a) separação da fita adesiva (fita adesiva usada 3 M 898) sem e com corte de grade (de maneira análoga a ISO 2409 ou ASTM D 3359) e
- (b) separação da fita adesiva após 10 dias de armazenamento em água morna de aproximadamente 65°C (de maneira análoga a ISO 2812-2 e ASTM 870-02).

15 Nos exemplos comparativos 1, 2 e 8, nos quais a superfície da camada de laca ainda era pegajosa após a radiação ultravioleta (vide coluna aderência da estrutura de multicamadas da tabela 1), o teste de adesão não foi necessário.

d) Medição da resistência à abrasão e determinação do valor Taber relativo:

20 O valor haze inicial da placa de PC revestida com a primeira camada endurecida com ultravioleta (obtida de b), de acordo com ASTM D 1003 foi inicialmente determinado com um Haze Gard Plus da firma Byk-Gardner. Em seguida, o lado revestido da amostra foi arranhado por meio de um Taber Abraser modelo 5131 da firma Erichsen de acordo com a ISO 52347 ou ASTM D 1044 com o uso de rodas CS10F (tipo II; cor vermelhosa).

25 O valor Δ haze (amostra) foi estabelecido através da determinação do valor haze final após 1000 rotações. Imediatamente após, uma placa de PC revestida com laca de siloxano SHP401/AS4000 da GE Bayer Silicons foi arranhada com as mesmas condições, sendo obtido um valor Δ haze (referência). Deste obtém-se o valor Taber relativo indicado na tabela 1 do produto de multicamadas de

30

$$\text{valor Taber relativo} = \frac{\Delta \text{valor } \Delta \text{haze (amostra)}}{\text{valor } \Delta \text{haze (referência)}}$$

No sentido de acordo com a invenção, a primeira camada deve apresentar uma resistência suficientemente alta ao risco. Este critério é obtido no sentido de acordo com a invenção, quando o valor Taber relativo é menor ou igual a dois.

5 Nos exemplos 1, 2 e 8, nos quais a superfície da camada de laca ainda era pegajosa após a radiação ultravioleta (vide coluna resistência à abrasão valor Taber relativo), esse teste não era necessário.

e) Determinação da extinção do revestimento endurecido com ultravioleta:

10 Com auxílio de um espectrofotômetro Cary 50 UV-Vis da Varian Inc., determinou-se o espectro ultravioleta do revestimento, isto é, da primeira camada do produto de multicamadas, em que a placa de policarbonato não revestida é usada como espectro de fundo para a medição da placa de policarbonato revestida, isto é, do produto de multicamadas. O valor de extinção medido com um comprimento de onda de 340 nm para a primeira ca-
15 mada é mostrado na tabela 1 junto com a espessura de camada dessa primeira camada exatamente no ponto de medição da extinção.

No sentido de acordo com a invenção, o objeto obteve uma extinção de $\geq 1,5$ para a primeira camada medida a 340 nm e com espessuras de camada de aproximadamente 5 μm .

20 Resultados:

Os resultados são mostrados na tabela 1.

25 As composições dos exemplos comparativos 1, 2 e 8 forneceram camadas pegajosas, as outras composições dos exemplos (comparativos) 3 - 7 e 9 - 32 satisfazem os testes de aderência efetuados, isto é, não ocorreu nenhuma separação do revestimento (avaliação "0" de acordo com a ISO 2409 ou "5B" de acordo com ASTM D 3359).

30 Os exemplos comparativos 1, 2, 8, 9, 10, 13, 14 e 19 não satisfazem as exigências quanto à resistência ao risco e à abrasão da primeira camada do produto de multicamadas. Uma reticulação ou um endurecimento eficiente da primeira camada resultando em uma alta resistência ao risco e à abrasão ocorre, quando o produto de multicamadas após 1000 rotações com rodas CS10F (teste Taber Abraser) apresenta um aumento de turvação na

forma de um valor Taber relativo de ≤ 2 , em que o revestimento rígido à base de siloxano (AS4000 da GE Bayer Silicons) é considerado como referência com respeito à resistência à abrasão. Fotoiniciadores geralmente conhecidos, tal como a 2,2-dimetóxi-2-fenilacetofenona (Irgacure[®] 651 da Ciba Speciality Chemicals; componente G5) ou também o representante da classe da α -hidroxialquilfenona, tal como, por exemplo, a 1-hidroxiciclohexil-fenilacetona (Irgacure[®] 184 da Ciba Speciality Chemicals, componente G1) e a α -hidróxi- α,α -dimetilacetofenona (Darocur[®] 1173 da Ciba Speciality Chemicals; componente G4) sozinhos não levam, com as formulações de laca aqui usadas com alto efeito de filtro ultravioleta (extinção $\geq 1,5$ para a primeira camada medida a 340 nm e espessuras de camada de aproximadamente 5 μm), a um endurecimento eficiente (exemplos comparativos 1, 2, 8, 9, 10, 13, 14 e 19).

O objeto de acordo com a invenção, com respeito a um valor de abrasão relativo da amostra (valores Taber relativos de ≤ 2) comparado com um padrão (revestimento rígido à base de siloxano (AS4000 da GE Bayer Silicons) determinado de acordo com o método Taber Abraser de acordo com a ISO 52347 ou ASTM D 1044 e simultaneamente um alto efeito de filtro ultravioleta (extinção $\geq 1,5$ para a primeira camada medido a 340 nm e espessuras de camada de aproximadamente 5 μm) é preenchido através dos produtos de multicamadas de acordo com a invenção (exemplos 3 - 7, 11, 12, 15 - 18 e 20 - 32).

Tabela 1

nº (comp.)	primeira camada						adesão estrutura de multi- camadas ⁽⁶⁾	resistência à abrasão valor de Taber rela- tivo ⁽⁷⁾	extinção a 340 nm @ espessura da densidade da camada ⁽⁸⁾
	formula- ção bási- ca de la- ca ⁽¹⁾	pacote es- tabilizador ultraviole- ta ⁽²⁾	fotoiniciador ⁽³⁾	condições de endure- cimento ⁽⁴⁾	espessura da cama- da ⁽⁵⁾				
1 (comp.)	12 g AB- 1; 22g F- 1 & 0,18g E	2,2% C	5% G-1	H1	2,3-5,6 µm	-	pegajoso	-	
2 (comp.)		2,2% C & 1% D-1			2,1-5,2 µm	-	pegajoso	-	
3		2,2% C & 1% D-1	5% (G-1/G-2 (80/20))		2,2-5,3 µm	OK	1,5	2,0 @ 6,4 µm	
4			5% G-2		2,1-5,9 µm	OK	0,9	2,6 @ 6,4 µm	
5		2,2% C	5% G-3		2,5-4,4 µm	OK	1,4	2,3 @ 7,3 µm	
6		2,2% C & 1% D-1			2,8-4,8 µm	OK	1,1	2,1 @ 6,2 µm	
7			5% (G-4/G-2 (80/20))		2,2-5,7 µm	OK	1,5	2,0 @ 5,6 µm	
8 (comp.)		2,2% C & 1% D-1	5% G-4		1,9-5,4 µm	-	pegajoso	-	
9 (comp.)			5% G-5		2,1-4,9 µm	OK	> 2,0	1,7 @ 4,8 µm	

Tabela 1 (continuação)

nº	primeira camada							adesão estrutura de multi- camadas ⁽⁶⁾	resistência à abrasão valor de Taber rela- tivo ⁽⁷⁾	extinção a 340 nm @ espessura da densidade da camada ⁽⁸⁾
	formula- ção bási- ca de la- ca ⁽¹⁾	pacote es- tabilizador ultraviole- ta ⁽²⁾	fotoiniciador ⁽³⁾	condições de endure- cimento ⁽⁴⁾	espessura da cama- da ⁽⁵⁾					
10 (comp.)			5% (G-1/G-5 (80/20))		2,2-6,0 µm	OK	> 2,0	1,5 @ 4,8 µm		
11			5% (G-1/G-6 (80/20))		2,2-5,4 µm	OK	2	1,9 @ 6,2 µm		
12			5% (G-1/G-7 (80/20))		2,9-5,4 µm	OK	1,5	2,1 @ 5,8 µm		
13 (comp.)		2,2% C	5% G-1		1,1-3,2 µm	OK	> 2,0	1,9 @ 3,0 µm		
14 (ref.)	6g AB-2; 11g F-1 & 0,09g E	2,2% C & 1% D-1	5% G-4	H2	0,9-3,3 µm	OK	> 2,0	2,0 @ 3,2 µm		
15			5% (G-1/G-6 (80/20))		1,3-3,2 µm	OK	1,1	2,4 @ 3,9 µm		
16			5% G-3		1,4-2,6 µm	OK	0,7	1,8 @ 2,8 µm		
17			5% G-2		1,3-3,9 µm	OK	0,6	2,0 @ 3,2 µm		
18			5% (G-1/G-7 (80:20))		1,4-2,4 µm	OK	1,9	1,9 @ 2,8 µm		

Tabela 1 (continuação)

nº	primeira camada							resistência à abrasão valor de Taber relativo ⁽⁷⁾	extinção a 340 nm @ espessura da densidade da camada ⁽⁸⁾
	formulação básica de la- ca ⁽¹⁾	pacote es- tabilizador ultraviole- ta ⁽²⁾	fotoiniciador ⁽³⁾	condições de endure- cimento ⁽⁴⁾	espessura da cama- da ⁽⁵⁾	adesão estrutura de multi- camadas ⁽⁶⁾			
19	6g AB-3; 11g F-2 & 0,09g E	2,2% C & 1% D-2	5% G-1	H3	2,4-4,5 µm	OK	> 2,0	2,5 @ 5,4 µm	
(comp.)		2,2% C	5% (G-1/G-6 (80/20))		4,1-7,1 µm	OK	0,7	1,9 @ 6,5 µm	
20	6g AB-3; 11g F-2 & 0,09g E	2,2% C & 1% D-1	5% (G-1/G-6 (80/20))	H3	4,2-8,0 µm	OK	1,5	2,3 @ 9,7 µm	
21		2,2% C & 1% D-2			5,1-7,6 µm	OK	0,4	2,1 @ 8,7 µm	
22	7,7g AB- 4; 11g F- 1 & 0,09g E	2,2% C	5% G-3	H4	5,4-7,9 µm	OK	0,6	2,2 @ 9,3 µm	
23		2,2% C & 1% D-1			5,0-7,9 µm	OK	0,6	2,3 @ 9,9 µm	
24	7,7g AB- 4; 11g F- 1 & 0,09g E	2,2% C & 1% D-2	5% G-3	H4	5,2-7,8 µm	OK	0,4	2,2 @ 9,0 µm	
25		2,2% C & 1% D-1			2,5-5,0 µm	OK	0,9	2,0 @ 6,2 µm	
26	7,7g AB- 4; 11g F- 1 & 0,09g E	2,2% C & 1% D-1	5% (G-1/G-6 (80/20))	H4	2,7-5,1 µm	OK	0,9	2,4 @ 7,7 µm	
27		2,2% C & 1% D-2	5% (G-1/G-6 (80/20))		2,7-5,1 µm	OK	0,9	2,4 @ 7,7 µm	

Tabela 1 (continuação)

nº	primeira camada						adesão estrutura de multi- camadas ⁽⁶⁾	resistência à abrasão valor de Taber rela- tivo ⁽⁷⁾	extinção a 340 nm @ espessura da densidade da camada ⁽⁸⁾
	formula- ção bási- ca de la- ca ⁽¹⁾	pacote es- tabilizador ultraviole- ta ⁽²⁾	fotoiniciador ⁽³⁾	condições de endure- cimento ⁽⁴⁾	espessura da cama- da ⁽⁵⁾				
28	13,5g AB- 5; 24,8 F- 1 & 0,21g E	2,2% C & 1% D-1	5% (G-1/G-6 (80/20))	H5	1,8-3,6 µm	OK	0,5	1,7 @ 4,9 µm	
29			5% G-3		1,7-4,5 µm				
30			5% G-2		1,7-5,3 µm				
31	12 g AB- 6; 22 g F- 1 & 0,18 g E	2,2% C & 1% D-1	5% (G-1/G-6 (80/20))	H6	2,0-3,2 µm	OK	0,8	1,8 @ 4,1 µm	
32			5% G-3		2,0-3,2 µm				OK

comp. = exemplo comparativo

(1) Formulação básica de laca (ainda sem pacote protetor ultravioleta e fotoiniciador). Nos exemplos 28 - 30 com componente AB-5 não foi realizado um pré-tratamento com ultravioleta do substrato (Makrolon® 2808) antes do laqueamento).

5 (2) Dados em % em peso, em relação ao teor sólido da solução de laca em cada caso experimentalmente determinado (vide descrição geral dos exemplos).

(3) Dados em % em peso, em relação à quantidade da Nanocryl usada em cada caso (componente AB).

10 (4) Condições de endurecimento da primeira camada após a aplicação sobre a segunda camada.

H1; H2; H4; H5 e H6 evaporar por 30 minutos à temperatura ambiente; 30 minutos a 110°C e endurecimento ultravioleta com uma lâmpada de mercúrio (velocidade da banda 24x4 m/min; dose ultravioleta 2,6J/cm²); H3 evaporar por 30 minutos à temperatura ambiente; 30 minutos a 50°C e endurecimento ultravioleta com uma lâmpada de mercúrio (velocidade da banda 2x4 m/min; dose ultravioleta 2,6J/cm²).

15 (5) Espessura da camada medida na direção da inundação em cada caso acima ou abaixo (em cada caso afastado em cerca de 2 cm do canto da placa) com um Eta SD 30 da firma Eta Optik GmbH.

20 (6) Teste de aderência para a estrutura de multicamadas (a) Teste da Fita adesiva sem e com corte de grade de acordo com a ISO 2409 ou ASTM D 3359, bem como (b) Tape Test no corte de grade após armazenamento de água da amostra em água morna a 65+/-2°C de acordo com a ISO 2812-2 ou ASTM 870-02 (o teste está realizado, quando também no décimo dia do armazenamento da água não ocorre nenhuma deslaminagem após o Teste da Fita Adesiva no corte de grade); "ok" significa, que nos dois testes (a) e (b) não ocorre delaminação, isto é, no teste a) avaliação "0" de acordo com a ISO 2409 ou "5B" de acordo com ASTM D 3359).

30 (7) Teste Taber Abraser de acordo com a ISO 52347 ou ASTM D 1044, 1000 rotações cada com rodas CS10F do tipo 2 (cor vermelho rosa), em seguida, determina-se o aumento de turvação; como referência interna

serve em cada caso uma placa de PC revestida com a laca de siloxano SHP401/AS4000 da GE Bayer Silicons, que imediatamente antes ou depois é arranhada com as mesmas condições com 1000 rotações e é examinada para aumento de turvação; o valor Taber relativo é, então, definido através

5 de:

$$\text{valor Taber relativo} = \frac{\text{valor } \Delta\text{haze (amostra)}}{\text{valor } \Delta\text{haze (referência)}}$$

(8) Extinção somente do revestimento (Makrolon[®] 2808 não revestido como referência); atrás deste está a espessura de camada no ponto
10 de medição (localizada na borda da placa (em parte diretamente no canto de gotejamento, razão pela qual aqui são medidas, em parte, maiores espessuras de camada comparadas com a medição em (5)).

REIVINDICAÇÕES

1. Produto de multicamadas contendo uma primeira camada (S1) e uma segunda camada (S2), em que a S1 pode ser obtida a partir de

5 A) um ou mais pré-estágios de polímeros alifáticos selecionados de pelo menos um dos grupos consistindo nos componentes A.1 e A.2, sendo que

A.1) são oligômeros alifáticos contendo ligações uretano ou éster com pelo menos duas funções acrilato por molécula ou misturas de oligômeros correspondentes e

10 A.2) são diluentes reativos alifáticos com pelo menos dois grupos acrilato por molécula ou misturas de diluentes reativos correspondentes,

B) um ou mais compostos inorgânicos de partículas finas,

15 C) pelo menos um absorvedor ultravioleta orgânico selecionado do grupo consistindo em derivados de triazina e em derivados de bifeniltriazina, preferivelmente pelo menos um absorvedor ultravioleta dos derivados de bifeniltriazina,

D) eventualmente um ou mais capturadores de radicais da classe HALS

E) eventualmente um ou mais agentes de decurso

F) eventualmente um ou mais solventes, bem como

20 G) pelo menos um fotoiniciador especial, selecionado do grupo consistindo em derivados de óxido de acilfosfina e derivados de α -aminoalquilfenona

e sendo que a segunda camada é um polímero termoplástico.

25 2. Produto de multicamadas de acordo com a reivindicação 1, em que, em relação à mistura dos componentes A e B, são utilizados

20 a 95 % em peso de componente A,

5 a 80 % em peso de componente B e

0,1 a 10 % em peso de componente G, bem como

30 é utilizada uma quantidade de componente F, de maneira que resulte um teor sólido experimentalmente determinado de 20 a 50 % em peso, para a mistura dos componentes A, B e F e

em relação ao teor sólido da mistura dos componentes A, B e F

são utilizados

0,1 a 20 % em peso de componente C,

0 a 10 % em peso de componente D e

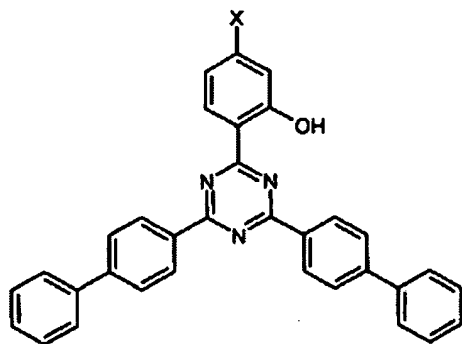
0 a 5 % em peso de componente E.

5 3. Produto de multicamadas de acordo com a reivindicação 1 ou 2, em que o diluente reativo alifático (componente A.2) é diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de triciclodecandimetanol, triacrilato de trimetilolpropano, tetraacrilato de pentaeritritol e seus derivados de metacrilato.

10 4. Produto de multicamadas de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, em que o componente B é dióxido de silício com um tamanho de partícula médio (valor d_{50}) de 1 a 200 nm.

5. Produto de multicamadas de acordo com a reivindicação 4, em que o dióxido de silício apresenta uma distribuição do tamanho de partículas com um valor $((d_{90} - d_{10})/d_{50})$ da distribuição menor ou igual a 2.

15 6. Produto de multicamadas de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, em que o componente C é um composto de acordo com a seguinte fórmula (IV)



(IV)

na qual

20 X representa OR^6 , $OCH_2CH_2OR^6$, $OCH_2CH(OH)CH_2OR^6$ ou $O-CH(R^7)COOR^8$,

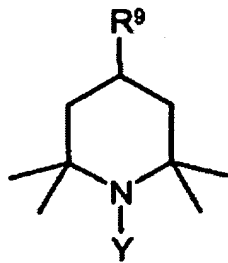
R^6 representa C_1 - C_{13} -alquila, C_2 - C_{20} -alquenila, C_6 - C_{12} -arila ou $-CO-C_1$ - C_{18} -alquila ramificada ou não ramificada,

R^7 representa H ou C_1 - C_8 -alquila ramificada ou não ramificada e

R^8 representa C_1 - C_{12} -alquila; C_2 - C_{12} -alquenila ou C_5 - C_6 -cicloalquila.

25 7. Produto de multicamadas de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1 a 6, em que o componente D é um ou mais compostos da seguinte fórmula (V)



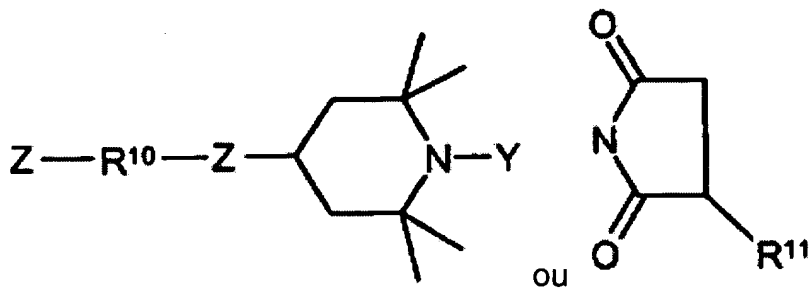
(V)

na qual

Y representa H; R⁶ ou OR⁶

- 5 R⁶ representa C₁-C₁₃-alquila, C₂-C₂₀-alquenila, C₆-C₁₂-arila ou -CO-C₁-C₁₈-alquila ramificada ou não ramificada e

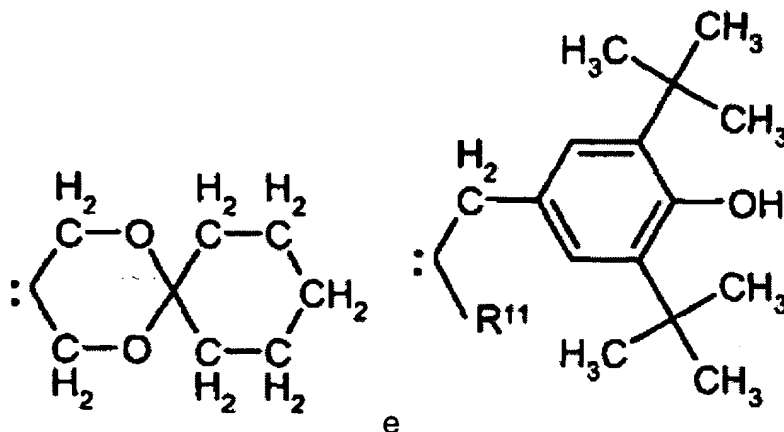
R⁹ compõe-se de Z-R¹⁰-Z-R¹¹,



nas quais

Z é um grupo funcional divalente, tal como C(O)O, NH ou NHCO,

- 10 R¹⁰ é um radical orgânico divalente, tal como (CH₂)_l com l = 0 a 12, C=CH-Ph-OCH₃,



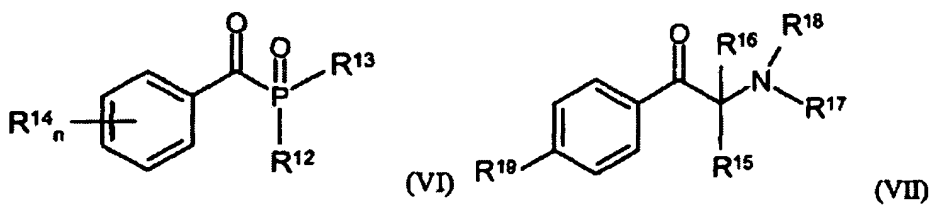
R¹¹ é H ou C₁-C₂₀-alquila.

8. Produto de multicamadas de acordo com a reivindicação 7,

em que o componente D é éster de ácido bis(1-octilóxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebácico e/ou éster bis-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidílico) de ácido (3,5-di-terc.-butil-4-hidroxibenzil)-butil-malônico.

9. Produto de multicamadas de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, em que o componente F é selecionado de pelo menos um do grupo consistindo em alcanos, álcoois, ésteres e cetonas.

10. Produto de multicamadas de acordo com uma das reivindicações 1 a 9, em que o componente G é selecionado de pelo menos um do grupo consistindo na fórmula VI (óxidos de acilfosfina) e na fórmula VII (α -aminoalquilfenona),



nas quais

R^{12} é C_1 - C_{30} -alquila, C_5 a C_6 -cicloalquila, C_6 a C_{20} -arila, C_6 a C_{20} -arilóxi ou C_7 a C_{12} -aralquila em cada caso eventualmente substituída por C_1 a C_4 -alquila e/ou cloro, bromo,

15 R^{13} é C_1 - C_{30} -alquila, C_1 - C_{30} -alcóxi, C_5 a C_6 -cicloalquila, C_6 a C_{20} -arila, C_6 a C_{20} -arilóxi, C_7 a C_{21} -aróia ou C_7 a C_{12} -aralquila em cada caso eventualmente substituída por C_1 a C_4 -alquila, C_1 a C_4 -alcóxi, C_1 a C_4 -acila e/ou cloro, bromo,

R^{14} é C_1 a C_4 -alquila, C_1 a C_4 -alcóxi,

20 n é 0 a 5,

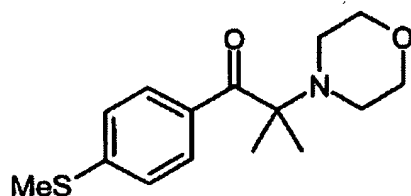
R^{15} , R^{16} , R^{17} e R^{18} , independentes uns dos outros, são em cada caso C_1 - C_{30} -alquila, C_5 a C_6 -cicloalquila, C_6 a C_{20} -arila ou C_7 a C_{12} -aralquila em cada caso eventualmente substituída por C_1 a C_4 -alquila e/ou cloro, bromo

e em que os radicais R^{17} e R^{18} também podem estar ligados formando um
25 anel, de maneira que o nitrogênio N desenhado na fórmula (VII) seja parte de um sistema de anel heterocíclico,

R^{19} é C_1 a C_{30} -alcóxi, C_1 a C_{30} -alquiltio, C_1 a C_{30} -dialquilamino, C_5 a C_6 -cicloalquila em cada caso eventualmente substituída por C_1 a C_4 -alquila e/ou

cloro, bromo, em que os átomos de carbono do anel podem ser substituídos também por heteroátomos, tal como N, O ou S.

11. Produto de multicamadas de acordo com a reivindicação 10, em que o componente G é selecionado de pelo menos um do grupo consistindo em óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina, óxido de (2,4,6-trimetilbenzoil)difenilfosfina, óxido de bis(2,6-dimetilbenzoil)(2,4,4-trimetilpentil)fosfina, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)(2,4,4-trimetilpentil)fosfina, éster (2,6-dimetilfenílico) de ácido benzoilfosfônico, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoiletóxifenilfosfina, 2-benzil-2-(dimetilamino)-1-(4-morfolinofenil)-1-butanona e 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolino-1-propanona (vide fórmula VIIa, na qual Me representa metila).

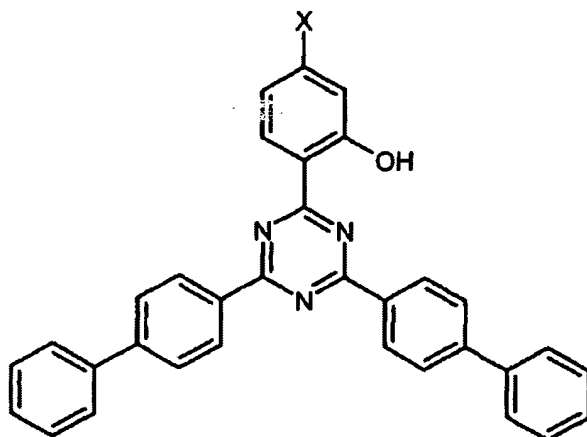


(VIIa)

12. Produto de multicamadas de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, em que o componente G é uma mistura de óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)(2,4,4-trimetilpentil)fosfina e (1-hidroxiciclohexil)fenilmetanona ou é uma mistura de óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)(2,4,4-trimetilpentil)fosfina e 2-hidróxi-2-metil-1-fenil-1-propanona.

13. Produto de multicamadas de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, em que a segunda camada é selecionada de pelo uma do grupo consistindo em policarbonato, poliestercarbonato, poliéster, éter polifenilênico e copolímero de enxerto.

14. Produto de multicamadas de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, contendo uma outra camada de proteção contra ultravioleta (S3), que contém um estabilizador de ultravioleta de acordo com a fórmula (IV)



(IV)

na qual

X é OR^6 , $OCH_2CH_2OR^6$, $OCH_2CH(OH)CH_2OR^6$ ou $OCH(R^7)COOR^8$,

R^6 é C_1 - C_{13} -alquila, C_2 - C_{20} -alquenila, C_6 - C_{12} -arila ou $-CO$ - C_1 - C_{18} -alquila ramificada ou não ramificada,

5 R^7 é H ou C_1 - C_8 -alquila ramificada ou não ramificada e

R^8 é C_1 - C_{12} -alquila; C_2 - C_{12} -alquenila ou C_5 - C_6 -cicloalquila

e em que a seqüência de camadas é (S1)-(S2)-(S3) e a camada (S1) e (S3) têm a mesma composição ou composições distintas.

15. Laca que pode ser obtida a partir de

- 10 A) um ou mais pré-estágios de polímeros alifáticos selecionados de pelo menos um dos grupos consistindo nos componentes A.1 e A.2, em que
- A.1) são oligômeros alifáticos contendo ligações uretano ou éster com pelo menos duas funções acrilato por molécula ou misturas de oligômeros correspondentes e
- 15 A.2) são diluentes reativos alifáticos com pelo menos dois grupos acrilato por molécula ou misturas de diluentes reativos correspondentes,
- B) um ou mais compostos inorgânicos de partículas finas, que estão preferivelmente presentes na formulação de laca dispersos isentos de aglomerado,
- 20 C) pelo menos um absorvedor de ultravioleta orgânico selecionado do grupo consistindo em derivados de triazina e derivados de bifentriazina, preferivelmente pelo menos um absorvedor de ultravioleta dos derivados de bifentriazina,

- D) eventualmente um ou mais capturadores de radicais da classe HALS
- E) eventualmente um ou mais agentes de decurso
- F) eventualmente um ou mais solventes, bem como
- G) pelo menos um fotoiniciador especial selecionado do grupo consistindo em derivados de óxido de acilfosfina e derivados de α -aminoalquilfenona, que se destacam preferivelmente por uma alta reatividade fotoquímica e com uma banda de absorção na faixa próxima à ultravioleta de > 300 nm, de modo particularmente preferido, $\lambda > 350$ nm, que é adequada para a produção de pelo menos uma camada de um produto de multicamadas de acordo com uma das reivindicações 1 a 14.

16. Processo para a produção de um produto de multicamadas como definido em uma das reivindicações 1 a 14, em que
- (i) em um primeiro estágio, a primeira camada S1 é aplicada na forma de uma formulação de laca sobre a segunda camada S2 e
 - (ii) em uma segunda camada, a formulação de laca da primeira camada é endurecida.

17. Uso dos produtos de multicamadas como definidos em qualquer uma das reivindicações 1 a 14, para usos externos com exigências permanentemente altas com respeito à impressão visual, especialmente para vidros.

18. Produtos de multicamadas de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, que contêm um artigo moldado de material plástico como camada S2.

RESUMO

Patente de Invenção: "**CAMADA PROTETORA ENDURECÍVEL COM ULTRAVIOLETA PARA SUBSTRATOS TERMOPLÁSTICOS**".

A presente invenção refere-se a um produto de multicamadas
5 contendo uma primeira camada (S1) e uma segunda camada (S2), em que
S1 pode ser obtida a partir de A) um ou mais pré-estágios de polímeros alifá-
ticos selecionados de pelo menos um dos grupos consistindo nos compo-
nentes A.1 e A.2, sendo que A.1) são oligômeros alifáticos contendo liga-
10 ções uretano ou éster com pelo menos duas funções acrilato por molécula
ou misturas de oligômeros correspondentes e A.2) são diluentes reativos
alifáticos com pelo menos dois grupos acrilato por molécula ou misturas de
diluentes reativos correspondentes, B) um ou mais compostos inorgânicos
de partículas finas, C) pelo menos um absorvedor ultravioleta orgânico sele-
15 cionado do grupo consistindo em derivados de triazina e derivados de bifenil-
triazina, preferivelmente pelo menos um absorvedor ultravioleta dos deriva-
dos de bifeniltriazina, D) eventualmente um ou mais capturadores de radicais
da classe HALS, E) eventualmente um ou mais agentes de decurso, F) e-
ventualmente um ou mais solventes, bem como G) pelo menos um fotoinici-
20 ador especial, selecionado do grupo consistindo em derivados de óxido de
acilfosfina e derivados de α -aminoalquilfenona e sendo que a segunda ca-
mada é um polímero termoplástico. Além disso, a invenção refere-se à com-
posição da primeira camada endurecível com ultravioleta, um processo para
a produção desses produtos de multicamadas e produtos, que contêm os
produtos de multicamadas mencionados.