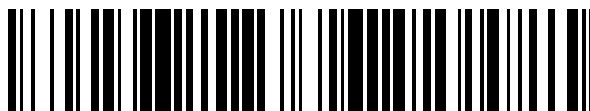


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 685**

51 Int. Cl.:

C08L 33/14 (2006.01)

B32B 27/36 (2006.01)

B32B 27/42 (2006.01)

C08J 7/04 (2006.01)

C08K 5/3492 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

C09D 131/06 (2006.01)

C09D 161/28 (2006.01)

C08L 61/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08845981 .3**

96 Fecha de presentación: **28.10.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2204413**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.07.2010**

54 Título: **MATERIAL ESTRATIFICADO DE RESINA DE POLICARBONATO.**

30 Prioridad:
29.10.2007 JP 2007280232

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.03.2012

73 Titular/es:
**TEIJIN CHEMICALS, LTD.
2-1, KASUMIGASEKI 3-CHOME
CHIYODA-KU TOKYO 100-0013, JP**

72 Inventor/es:
AWANO, Toshiyuki

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 375 685 T3

DESCRIPCIÓN

Material estratificado de resina de policarbonato

CAMPO TÉCNICO

- 5 El presente invento se refiere a un material estratificado de resina de policarbonato. Más específicamente, se refiere a un material estratificado que tiene una película que se forma curando una composición de resina termoendurecible, que comprende metilolmelamina metilada, un copolímero acrílico específico, un agente de reticulación, un agente absorbente de rayos ultravioletas basado en triazina y ácido nítrico, sobre una lámina de resina de policarbonato, y que tiene una resistencia a la intemperie, una resistencia al calor húmedo, una resistencia al desgaste y una conformabilidad excelentes.

ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

- 15 Aunque una resina de policarbonato tiene una transparencia, una resistencia al calor, una resistencia al calor húmedo, una elaborabilidad y una resistencia mecánica excelentes y se usa ampliamente en piezas eléctricas, piezas de construcción y piezas de automóviles, su superficie es blanda y es arañada con facilidad. Como una solución al problema del arañado de la superficie, se emplea generalmente un método en el que se forma una película curada transparente sobre la superficie de una lámina de resina de policarbonato. Cuando se usa una resina termoendurecible para formar la película curada, la lámina de resina de policarbonato que tiene esta película curada transparente, se usa en placas de protección de presentadores visuales para aparatos de televisión de cristal líquido, aparatos de televisión de proyección, teléfonos portátiles y sistemas de navegación de vehículos, en protectores de cascos y en una aplicación a prueba de viento para vehículos de dos ruedas tales como motos, motocicletas y escúters.

- 25 Como una de las aplicaciones de la lámina de resina de policarbonato que tiene una película curada transparente sobre la superficie, que hace uso de la característica anterior, es conocido que la lámina es sometida a una conformación posterior tal como por ejemplo dobladura en caliente para ser usada como un producto final. Sin embargo, puesto que la resistencia al desgaste y la conformabilidad en caliente de la película curada están en conflicto entre sí, una película curada que tiene una alta resistencia al desgaste es dura y frágil con una extensibilidad extremadamente baja, con lo que la película curada no puede seguir a un cambio en la forma de la lámina de resina de policarbonato en el momento de la conformación en caliente, produciendo de esta manera un agrietamiento. Para resolver este problema, existe un método en el que una lámina previamente conformada por calor o un artículo moldeado por inyección se aplica como revestimiento. Sin embargo, con el fin de retirar el material ajeno adherido a la superficie de un artículo moldeado, este artículo moldeado debe ser limpiado antes de revestirlo, tomándose de esta manera una serie de perturbaciones.

- 35 El Documento de Patente 1 propone resolver el problema anterior por uso de un producto curado ópticamente a base de un monómero de (met)acrilato específico como la película curada. El Documento de Patente 2 propone resolver el problema anterior por uso de un producto curado por rayos ultravioletas a base de un oligómero de uretano y acrilato bifuncional específico. Sin embargo, puesto que se usa en estos documentos una resina curable ópticamente (por irradiación con rayos ultravioletas) para formar la película curada, la resistencia al desgaste del artículo moldeado obtenido es más baja que cuando se usa una resina termoendurecible.

- 40 Para resolver este problema, el Documento de Patente 3 propone proporcionar un material estratificado de resina de policarbonato transparente que tiene una alta resistencia al desgaste y una excelente conformabilidad por uso de un copolímero acrílico que tiene una estructura específica.

- 45 Por de pronto, la resina de policarbonato es inferior en cuanto a la resistencia a la intemperie, y su deterioro, tal como su amarilleamiento, se produce con facilidad cuando se utiliza en zonas exteriores. Cuando se usa para una aplicación a prueba de viento en vehículos de dos ruedas tales como motos, motocicletas y escúters, se requieren resistencia a la intemperie y resistencia al calor húmedo para asegurar su uso en zonas exteriores. Por ejemplo, se establecen unas normas muy estrictas en la Federal Motor Vehicle Safety Standard nº 205 (norma federal de seguridad para vehículos motorizados nº 205) como se ilustra por la revisión de las normas de resistencia a la intemperie. Para resolver este problema, es conocido que la resistencia a la intemperie es proporcionada entremezclando un agente absorbente de rayos ultravioletas dentro de una película curada. Sin embargo, cuando se entremezcla un agente absorbente de rayos ultravioletas basado en benzofenona dentro del material estratificado de resina de policarbonato propuesto por el Documento de Patente 3 para proporcionar resistencia a la intemperie, la conformabilidad se vuelve insatisfactoria. Cuando se usa ácido maleico como catalizador de curado, la resistencia al calor húmedo se vuelve insatisfactoria.

- 55 (Documento de patente 1) JP-A* 10-036540
(Documento de patente 2) JP-A 11-343460
(Documento de patente 3) JP-A 2007-112862

(*JP-A significa documento de solicitud de patente japonesa).

DESCRIPCIÓN DEL INVENTO

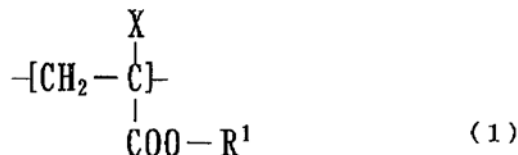
5 Un objeto del presente invento es el de proporcionar una composición de resina termoendurecible que proporcione una película curada que tenga una transparencia, una resistencia al desgaste, una resistencia a la intemperie, una resistencia al calor húmedo y una conformabilidad excelentes. Otro objeto del presente invento es el de proporcionar una composición de resina termoendurecible que proporcione una película curada que tenga una excelente adhesión a una lámina de resina de policarbonato.

10 Todavía otro objeto del presente invento es el de proporcionar un material estratificado que tenga transparencia, resistencia al desgaste, resistencia a la intemperie y resistencia al calor húmedo así como una excelente conformabilidad. Un objeto adicional del presente invento es el de proporcionar un procedimiento para producir un material estratificado que tenga una transparencia, una resistencia al desgaste, una resistencia a la intemperie, una resistencia al calor húmedo y una conformabilidad excelentes.

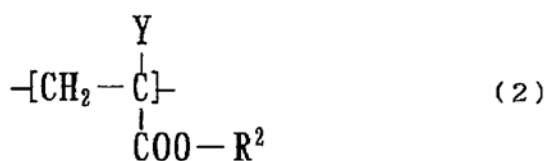
15 Los autores del presente invento han realizado intensos estudios para resolver el problema anterior de una lámina de resina de policarbonato que tenga una película curada. Como resultado de ello, ellos han encontrado que una película que se forma por curado térmico de una composición de resina termoendurecible que comprende metilolmelamina metilada (A), un copolímero acrílico específico (B) y un agente absorbente de rayos ultravioletas basado en triazina (C), tiene una conformabilidad, especialmente una extensibilidad, excelente. Ellos han encontrado también que cuando se usa ácido nítrico (D) como un agente de curado en la composición de resina termoendurecible, se obtiene una película curada que tiene una excelente resistencia al calor húmedo. El presente invento se ha establecido basándose en estos hallazgos.

Esto es, de acuerdo con el presente invento, se proporcionan las siguientes características.

1. Una composición de resina termoendurecible que comprende:
 - 25 100 partes en peso de metilolmelamina metilada (A);
 - de 1 a 100 partes en peso de un copolímero acrílico (B) que contiene:
 - (i) de 50 a 99 % en moles de una unidad recurrente representada por la siguiente fórmula (1) (unidad B-1);

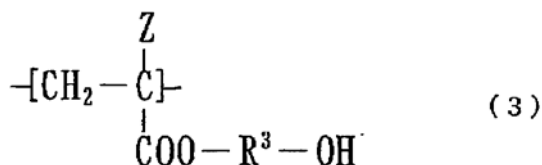


- 30 (X es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y R^1 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono),
- (ii) de 0 a 35 % en moles de una unidad recurrente representada por la siguiente fórmula (2) (unidad B-2):



(Y es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y R^2 es un grupo cicloalquilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono), y

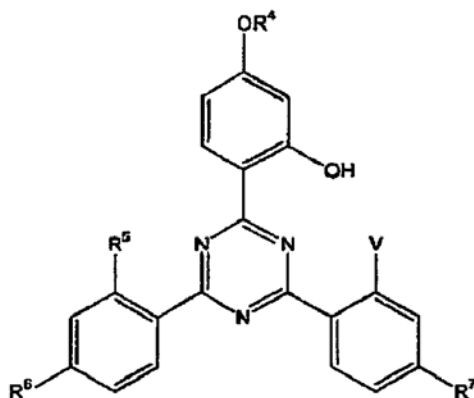
- (iii) de 1 a 35 % en moles de una unidad recurrente representada por la siguiente fórmula (3) (unidad B-3):



- 35 (Z es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y R^3 es un grupo alquilenos que tiene de 2 a 5 átomos de carbono), siendo el contenido total de las unidades (B-1) hasta (B-3) por lo menos de 70 % en moles, basado en 100 % en moles del total de todas las unidades recurrentes;
- de 4 a 28 partes en peso de un agente absorbente de rayos ultravioleta basado en triazina (C);
- 40 de 2 a 9 partes en peso de ácido nítrico (D);
- de 10 a 200 partes en peso de un agente de reticulación (E); y
- de 200 a 42.000 partes en peso de un disolvente (F).

2. La composición de resina de acuerdo con el párrafo 1 anterior, en la que el copolímero acrílico (B) contiene de 50 a 99 % en moles de metacrilato de etilo (unidad B-1), de 0 a 35 % en moles de metacrilato de ciclohexilo (unidad B-2) y de 1 a 35 % en moles de metacrilato de 2-hidroxi-etilo (unidad B-3).

3. La composición de resina de acuerdo con el párrafo 1 anterior, en la que el agente absorbente de rayos ultravioletas basado en triazina está representado por la siguiente fórmula (4)



(4)

en la que R⁴ es un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, un sustituyente representado por -CH₂CH(OH)CH₂O-R⁸ o un sustituyente representado por -CH(CH₃)C(O)O-R⁹ (R⁸ es un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, y R⁹ es un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono), R⁵ es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono o un grupo alcoxi que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, R⁶ y R⁷ son, cada uno de ellos independientemente, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, o un grupo fenilo que puede estar sustituido con un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono o un átomo de halógeno, y V es un átomo de hidrógeno, un grupo OH o un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

4. La composición de resina de acuerdo con el párrafo 1 anterior, en la que el agente de reticulación (E) es por lo menos uno seleccionado entre el conjunto que consiste en etilen glicol, di(etilen glicol), butanodiol, hexanodiol, octanodiol, decanodiol, tri(etilen glicol), un poli(etilen glicol) y ciclohexano dimetanol.

5. La composición de resina de acuerdo con el párrafo 1 anterior, en la que el disolvente (F) es por lo menos uno seleccionado entre el conjunto que consiste en un alcohol alquílico que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, cellosolve y un hidrocarburo aromático.

6. Un material estratificado que comprende una lámina de resina de policarbonato y una película curada formada sobre por lo menos una cara de la lámina, en el que la película curada se obtiene por curado térmico de la composición de resina termoendurecible del párrafo 1 anterior.

7. El material estratificado de acuerdo con el párrafo 6 anterior, que tiene un Δ (índice de amarilleamiento) (ΔYI) de no más que 5 y un Δ (valor de la transmitancia total de luz) (ΔTt) de no más que 3 % antes y después de un ensayo de exposición que se lleva a cabo usando una fuente de luz de arco de xenón con una irradiancia de 60 W/m², una temperatura de un panel negro de 70 ± 3°C, una humedad relativa de 50 ± 5 % y una dosis de exposición acumulada de 306 MJ/m² cuando se atomiza agua durante 18 minutos a lo largo de un ciclo de atomización de agua de 120 minutos.

8. El material estratificado de acuerdo con el párrafo 6 anterior, en el que cuando se hacen once cortes en la película curada a intervalos de 1 mm en las direcciones longitudinal y transversal con un dispositivo cortador para obtener 100 cuadrados y se coloca Sellotape (marca registrada) (cinta adhesiva de Nichiban Co., Ltd.) sobre estos cuadrados y se desnuda de una sola vez en una dirección de 90° después de que el material estratificado se haya dejado en un higrostató térmico a una temperatura de 60°C y con una humedad relativa de 95 % durante 168 horas, el número de los cuadrados que quedan después del pelado de la película curada es de 100.

9. El material estratificado de acuerdo con el párrafo 6 anterior, en el que la extensibilidad de la película curada no es menor que 4,4 %.

10. El material estratificado de acuerdo con el párrafo 6 anterior, en el que el espesor de la película curada es de 1 a 10 μm.

11. El material estratificado de acuerdo con el párrafo 6 anterior, en el que la diferencia (Δ (valor de la turbiedad)) entre el valor de la turbiedad después de 100 revoluciones y el valor inicial de la turbiedad, medidos por uso de un aparato desgastador de Taber y una rueda de camión CS-10F con una carga de 500 g/rueda y una velocidad de giro de 70 rpm (revoluciones por minuto), no es mayor que 10 %.

5 12. El material estratificado de acuerdo con el párrafo 6 anterior, en el que espesor de la lámina de resina de policarbonato es de 0,4 a 8,0 mm.

13. Un procedimiento de producir un material estratificado, que comprende las etapas de:

(i) formar una película de revestimiento por aplicación de la composición de resina termoendurecible del párrafo 1 anterior a una lámina de resina de policarbonato; y

10 (II) formar una película curada por curado térmico de la película de revestimiento.

El presente invento será descrito con detalle aquí debajo.

EL MEJOR MODO DE LLEVAR A CABO EL INVENTO

<Lámina de resina de policarbonato>

15 En el presente invento, se usa una lámina de resina de policarbonato. El espesor de la lámina de resina de policarbonato no está limitado particularmente, pero de manera preferible es de 0,4 a 8,0 mm, y de manera más preferible 0,5 a 5,0 mm. La lámina de resina de policarbonato es de manera preferible transparente. Esto quiere decir que el valor de la turbiedad de la lámina de resina de policarbonato, de manera preferible no es mayor que 10 %, de manera más preferible no es mayor que 5 %, y de manera particularmente preferible no es mayor que 1 %. Aunque la lámina de resina de policarbonato que se usa en el presente invento es producida a partir de una de las

20 siguientes resinas de policarbonato por un método cualquiera, ella puede ser producida con facilidad por un método de extrusión de masa fundida.

La resina de policarbonato usada en el presente invento es, por ejemplo, una resina de policarbonato aromático que se ha obtenido haciendo reaccionar un difenol con un compuesto precursor de carbonato. Ejemplos típicos del difenol aquí usado incluyen

25 2,2-bis(4-hidroxi-fenil)propano (conocido corrientemente como "bisfenol A"),

2,2-bis(3-metil-4-hidroxi-fenil)propano,

2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxi-fenil)propano,

1,1-bis(4-hidroxi-fenil)etano,

1,1-bis(4-hidroxi-fenil)ciclohexano,

30 2,2-bis(4-hidroxi-fenil)butano,

2,2-bis(4-hidroxi-fenil)-3-metil-butano,

9,9-bis{(4-hidroxi-3-metil)fenil}fluoreno,

2,2-bis(4-hidroxi-fenil)-3,3-dimetil-butano,

2,2-bis(4-hidroxi-fenil)-4-metil-pentano,

35 1,1-bis(4-hidroxi-fenil)-3,3,5-trimetil-ciclohexano,

α,α' -bis(4-hidroxi-fenil)-m-diisopropil-benceno,

sulfuro de bis(4-hidroxi-fenilo) y

bis (4-hidroxi-fenil)sulfona.

40 Entre estos compuestos, se prefiere el bisfenol A. Estos difenoles se pueden utilizar a solas o en una combinación de dos o más de ellos.

Ejemplos del compuesto precursor de carbonato incluyen fosgeno, carbonato de difenilo y bis-cloroformatos de los anteriores difenoles. Entre éstos, se prefieren particularmente el fosgeno y el carbonato de difenilo.

Para la producción de la resina de policarbonato, se puede emplear cualquier método. Por ejemplo, se emplea de manera preferible un método de disolución que usa fosgeno como el compuesto precursor de carbonato o un

45 método de fusión que usa carbonato de difenilo como el compuesto precursor de carbonato.

En el método de disolución que usa fosgeno, es decir el método del fosgeno, se lleva a cabo una reacción en la presencia de un agente fijador de ácidos y de un disolvente orgánico. Ejemplos del agente fijador de ácidos incluyen hidróxidos de metales alcalinos, tales como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, y compuestos amínicos tales como piridina. Ejemplos del disolvente incluyen hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metilo y clorobenceno. Se puede usar un catalizador, tal como una amina terciaria o una sal de amonio cuaternario, para

50 favorecer y activar la reacción. La temperatura de reacción es generalmente de 0 a 40°C, y el período de tiempo de de reacción es desde varios minutos hasta de 5 horas.

En el método de fusión que usa carbonato de difenilo, es decir el método de transesterificación, unas cantidades previamente determinadas de un componente difenol y de carbonato de difenilo se agitan mediando calentamiento

en una atmósfera de un gas inerte, y el alcohol o fenol formado se separa por destilación. La temperatura de reacción, que difiere de acuerdo con el punto de ebullición del alcohol o fenol formado, es generalmente de 120 a 350°C. La reacción se completa mientras que el alcohol o fenol formado es separado por destilación por reducción de la presión desde la etapa inicial de la reacción. Se puede usar una reacción ordinaria de transesterificación para favorecer y activar la reacción.

El peso molecular de la resina de policarbonato es de manera preferible de 10.000 a 50.000, de manera más preferible de 15.000 a 35.000 en términos del peso molecular medio de viscosidad (M). Una resina de policarbonato que tiene este peso molecular medio de viscosidad posee una resistencia mecánica suficientemente alta y una alta capacidad de fluir de la masa fundida en el momento del moldeo. El peso molecular medio de viscosidad M en el presente invento se obtiene introduciendo la viscosidad específica (η_{sp}) de una solución preparada disolviendo 0,7 g de la resina de policarbonato en 100 ml de cloruro de metileno a 20°C en la siguiente ecuación

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + 0,45 \times [\eta]^2 c \quad ([\eta] \text{ representa una viscosidad intrínseca})$$

$$[\eta] = 1,23 \times 10^{-4} M^{0,83}$$

$$c = 0,7$$

Un agente estabilizador tal como un fosfito, fosfato o fosfonato, un agente retardador de la llama tal como tetrabromo-bisfenol A, un policarbonato de tetrabromo-bisfenol A de bajo peso molecular, o decabromo-difenol, un colorante y un lubricante se pueden añadir opcionalmente a la resina de policarbonato.

<composición de resina termoendurecible>

La composición de resina termoendurecible del presente invento comprende 100 partes en peso de metilolmelamina metilada (A), de 1 a 100 partes en peso de un copolímero acrílico (B), de 4 a 28 partes de un agente absorbente de rayos ultravioletas basado en triazina (C), de 2 a 9 partes en peso de ácido nítrico (D), de 10 a 200 partes en peso de un agente de reticulación (E) y de 200 a 42.000 partes en peso de un disolvente (F).

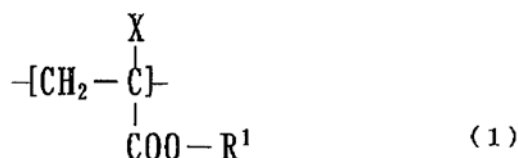
(metilolmelamina metilada (A))

La metilolmelamina metilada (A) es deseablemente autorreticulada y es un (1,4 hasta 2,0)-mero (oligómero de orden de 1,4 hasta 2,0). Cuando es un (menos que 1,4)-mero, la reactividad es alta, con lo cual se degrada la estabilidad en almacenamiento en el estado de disolución, y cuando es un (más que 2,0)-mero, la extensibilidad de la película curada obtenida es baja, reduciendo de esta manera la conformabilidad..

(copolímero acrílico (B))

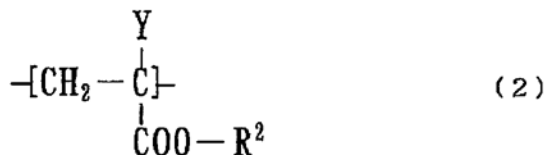
La composición de resina termoendurecible comprende un copolímero acrílico (B). El copolímero acrílico (B) contiene:

(i) de 50 a 99 % en moles de una unidad recurrente representada por la siguiente fórmula (1) (unidad B-1);



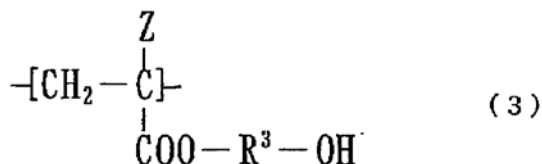
(X es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y R^1 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono),

(ii) de 0 a 35 % en moles de una unidad recurrente representada por la siguiente fórmula (2) (unidad B-2):



(Y es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y R^2 es un grupo cicloalquilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono), y

(iii) de 1 a 35 % en moles de una unidad recurrente representada por la siguiente fórmula (3) (unidad B-3):



(Z es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y R^3 es un grupo alquilenos que tiene de 2 a 5 átomos de carbono), siendo el contenido total de las unidades (B-1) hasta (B-3) por lo menos de 70 % en moles, de manera preferible de por lo menos 80 % en moles, y de manera más preferible de por lo menos 90 % en moles, basado en 100 % en moles del total de todas las unidades recurrentes;

Los (met)acrilatos de alquilo correspondientes a la unidad B-1 incluyen metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo y acrilato de butilo. Ellos se pueden usar a solas o en una combinación de dos o más de ellos. Entre éstos, se usa de manera preferible el metacrilato de etilo.

- 5 Los monómeros de acrilatos o metacrilatos que tienen un grupo cicloalquilo que posee de 6 a 20 átomos de carbono, correspondientes a la unidad B-2, no están particularmente limitados si ellos son unos acrilatos o metacrilatos que tienen por lo menos un grupo cicloalquilo que posee de 6 a 20 átomos de carbono en la molécula.

- 10 Ejemplos ilustrativos de los monómeros incluyen acrilato de ciclohexilo, acrilato de 4-metil-ciclohexilo, acrilato de 2,4-dimetil-ciclohexilo, acrilato de 2,4,6-trimetil-ciclohexilo, acrilato de 4-t-butil-ciclohexilo, acrilato de ciclohexilmetilo, acrilato de 4-metil-ciclohexilmetilo, acrilato de 2,4-dimetil-ciclohexilmetilo, acrilato de 2,4,6-trimetil-ciclohexilmetilo, acrilato de 4-t-butil-ciclohexilmetilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de 4-metil-ciclohexilo, metacrilato de 2,4-dimetil-ciclohexilo, metacrilato de 2,4,6-trimetil-ciclohexilo, metacrilato de 4-t-butil-ciclohexilo, metacrilato de ciclohexilmetilo, metacrilato de 4-metil-ciclohexilmetilo, metacrilato de 2,4-dimetil-ciclohexilmetilo, metacrilato de 2,4,6-trimetil-ciclohexilmetilo y metacrilato de 4-t-butil-ciclohexilmetilo. Ellos se pueden usar a solas o en una combinación de dos o más de ellos. Entre éstos se usan de manera preferible los metacrilatos de ciclohexilo.

- 15 Los monómeros de acrilatos o metacrilatos que tienen un grupo hidroxilo, correspondientes a la unidad B-3, incluyen acrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilato de 2-hidroxi-propilo, metacrilato de 2-hidroxi-propilo, acrilato de 3-hidroxi-propilo, metacrilato de 3-hidroxi-propilo, acrilato de 4-hidroxi-butilo, metacrilato de 4-hidroxi-butilo, acrilato de 3-hidroxi-butilo, metacrilato de 3-hidroxi-butilo, acrilato de 2-hidroxi-butilo y metacrilato de 2-hidroxi-butilo. Ellos se pueden usar a solas o en una combinación de dos o más de ellos. Entre éstos se usa de manera preferible el metacrilato de 2-hidroxi-etilo.

Por lo tanto, el copolímero acrílico (B) contiene de manera preferible de 50 a 99 % en moles de metacrilato de etilo (unidad B-1), de 0 a 35 % en moles de metacrilato de ciclohexilo (unidad B-2) y de 1 a 35 % en moles de metacrilato de 2-hidroxi-etilo (unidad B-3).

- 25 El contenido de la unidad B-1 es de 50 a 99 % en moles, de manera preferible de 60 a 99 % en moles, de manera más preferible de 70 a 99 % en moles, basado en 100 % en moles del total de todas las unidades recurrentes del copolímero acrílico (B). El contenido de la unidad B-2 es de 0 a 35 % en moles, de manera preferible de 1 a 35 % en moles, de manera más preferible de 5 a 30 % en moles. El contenido de la unidad B-3 es de 1 a 35 % en moles, de manera preferible de 3 a 25 % en moles, de manera más preferible de 5 a 15 % en moles.

- 30 Cuando el contenido de la unidad B1 es más bajo que 50 % en moles se presenta desventajosamente un aspecto malo tal como un emblanquecimiento. Cuando el contenido de la unidad B-2 es más alto que 35 % en moles, se degradan desventajosamente la adhesión ente la película curada y el sustrato y la resistencia al desgaste. Cuando el contenido de la unidad B-3 es más alto que 35 % en moles, la resistencia al desgaste de la película curada se deteriora de una manera desventajosa, y cuando el contenido de la unidad B-3 es más bajo que 1 % en moles, la reacción entre el copolímero acrílico y la resina termoendurecible como el componente principal no se desarrolla plenamente debido a una escasez del grupo hidroxilo, haciendo con ello imposible obtener la durabilidad de la película de revestimiento.

- 40 Además, el copolímero acrílico en el presente invento puede contener otras unidades recurrentes para proporcionar ciertas funciones. El contenido total de las otras unidades recurrentes de manera preferible no es mayor que 30 % en moles, de manera más preferible no es mayor que 20 % en moles, y de manera particularmente preferible no es mayor que 10 % en moles basado en 100 % en moles del total de todas las unidades recurrentes del copolímero acrílico. Las otras unidades recurrentes pueden ser introducidas por copolimerización de un monómero basado en vinilo, copolimerizable con un monómero de acrilato o metacrilato. Por ejemplo se pueden copolimerizar ácido acrílico, ácido metacrílico, amida de ácido acrílico, amida de ácido metacrílico, acrilato de 2-etil-hexilo, metacrilato de 2-etil-hexilo, acrilato de dodecilo o metacrilato de dodecilo para mejorar la adhesión o la durabilidad. Un único copolímero acrílico no necesita ser usado a solas, y se puede usar una mezcla de dos o más copolímeros acrílicos.

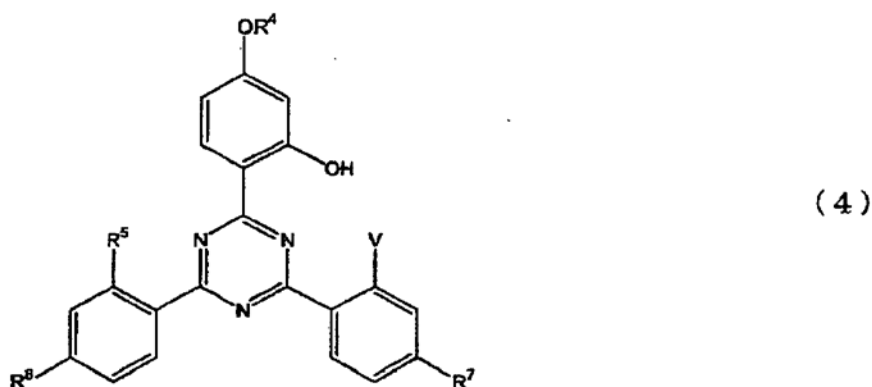
El peso molecular del copolímero acrílico (B) de manera preferible no es menor que 20.000, de manera más preferible no es menor que 50.000, y de manera preferible no es mayor que 10.000.000 en términos del peso molecular medio ponderado.

- 50 El contenido del copolímero acrílico (B) en la composición de resina termoendurecible es de 1 a 100 partes en peso, de manera preferible de 3 a 90 partes en peso, de manera más preferible de 5 a 70 partes en peso basado en 100 partes en peso de la metilolmelamina metilada (A). Dentro de este intervalo, se puede obtener un material estratificado que tiene la resistencia al desgaste suficientemente alta de la resina de melamina y además una excelente conformabilidad.

(agente absorbente de rayos ultravioletas basado en triazina (C))

Se usa un agente absorbente de rayos ultravioletas basado en triazina (C) como el agente absorbente de rayos ultravioletas. El contenido del agente absorbente de rayos ultravioletas basado en triazina (C) en la composición de resina termoendurecible no es menor que 4 partes en peso, de manera preferible no es menor que 6 partes en peso, de manera más preferible no es menor que 8 partes en peso, de manera mucho más preferible no es menor que 10 partes en peso y no es mayor que 28 partes en peso, de manera preferible no es mayor que 24 partes en peso, de manera más preferible no es mayor que 20 partes en peso, de manera mucho más preferible no es mayor que 18 partes en peso basado en 100 partes de la metilolmelamina metilada (A). Cuando es demasiado bajo el contenido del agente absorbente de rayos ultravioletas basado en triazina, no se puede proporcionar resistencia a la intemperie y cuando el contenido es demasiado alto, se produce un deterioro tal como un emblanquecimiento sobre la superficie de la película de revestimiento después de un ensayo de resistencia a la intemperie. La conformabilidad, especialmente la extensibilidad, de la película curada es mejorada por uso del agente absorbente de rayos ultravioletas basado en triazina.

El agente absorbente de rayos ultravioletas basado en triazina (C) es de manera preferible un agente absorbente de rayos ultravioletas basado en triazina, representado por la siguiente fórmula (4):



En la fórmula anterior, R^4 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 18, de manera preferible de 3 a 16, de manera más preferible de 4 a 8 átomos de carbono, un sustituyente representado por $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-R^8$ o un sustituyente representado por $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}-R^9$. R^8 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 18, de manera preferible de 3 a 16, de manera más preferible de 6 a 14 átomos de carbono. R^9 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 18, de manera preferible de 3 a 16, de manera más preferible de 6 a 10 átomos de carbono. Ejemplos del grupo alquilo representado por R^4 , R^8 y R^9 incluyen un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo y un grupo hexilo.

R^9 es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono o un grupo alcoxi que tiene de 1 a 18 átomos de carbono. El número de átomos de carbono del grupo alquilo es de manera preferible de 1 a 8, de manera más preferible de 1 a 4. Ejemplos del grupo alquilo incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo y un grupo hexilo. El número de átomos de carbono del grupo alcoxi es de manera preferible de 1 a 8, de manera más preferible de 1 a 4. Ejemplos del grupo alcoxi incluyen un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo propoxi y un grupo butoxi.

R^6 y R^7 son, cada uno de ellos independientemente, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, o un grupo fenilo que puede estar sustituido con un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono o con un átomo de halógeno. El número de átomos de carbono del grupo alquilo es de manera preferible de 1 a 8, de manera más preferible de 1 a 4. Ejemplos del grupo alquilo incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo y un grupo hexilo. El número de átomos de carbono del grupo alcoxi es de manera preferible de 1 a 8, de manera más preferible de 1 a 4. Ejemplos del grupo alcoxi incluyen un grupo etoxi, un grupo propoxi y un grupo butoxi. El número de átomos de carbono del grupo alquilo que sustituye en el grupo fenilo es de manera preferible de 3 a 16, de manera más preferible de 4 a 8. Ejemplos del grupo alquilo incluyen un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo y un grupo hexilo. Ejemplos del átomo de halógeno incluyen un átomo de flúor, un átomo de cloro y un átomo de bromo.

V es un átomo de hidrógeno, un grupo OH o un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. El número de átomos de carbono del grupo alquilo es de manera preferible de 1 a 8, de manera más preferible de 1 a 4. Ejemplos del grupo alquilo incluyen un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo y un grupo hexilo.

Ejemplos del agente absorbente de rayos ultravioletas basado en triazina, representado por la anterior fórmula (4) incluyen:

- (1) TINUVIN 1577 (R^4 es un grupo hexilo, y R^5 , R^6 , R^7 y V son átomos de hidrógeno),
- (2) TINUVIN 400 (R^4 es $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-R^8$ (R^8 es un grupo dodecilo o tridecilo), y R^5 , R^6 , R^7 y V son átomos de hidrógeno),
- (3) TINUVIN 405 (R^4 es $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-R^8$ (R^8 es un grupo octilo), y R^5 , R^6 , R^7 y V son grupos metilo),

(4) TINUVIN 460 (R^4 es un grupo butilo, R^5 , R^6 y R^7 son grupos butiloxi, y V es un grupo OH), y

(5) TINUVIN 479 (R^4 es $-CH(CH_3)C(O)O-R^9$ (R^9 es un grupo octilo), R^5 es un átomo de hidrógeno, R^6 y R^7 son grupos fenilo, y V es un átomo de hidrógeno) de Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd. Ellos se pueden utilizar a solas o en una combinación de dos o más de ellos.

5 (ácido nítrico (D))

El ácido nítrico (D) se usa como un agente de curado. El contenido del ácido nítrico (D) como una solución acuosa que contiene 60 % en peso de ácido nítrico es de 2 a 9 partes en peso, de manera preferible de 3 a 8 partes en peso, de manera más preferible de 4 a 7 partes en peso basado en 100 partes en peso de la metilolmelamina metilada (A). Por lo tanto, el contenido de HNO_3 es de 1,2 a 5,4 partes en peso, de manera preferible de 1,8 a 4,8 partes en peso, de manera más preferible de 2,4 a 4,2 partes en peso basado en 100 partes en peso de la metilolmelamina metilada (A). Cuando el contenido de ácido nítrico (D) es demasiado bajo, el curado no tiene lugar por completo y se degrada la resistencia al desgaste, y cuando el contenido es demasiado alto, se produce de manera desventajosa la corrosión del equipo de producción hecho de un metal.

10

15 Cuando se usa ácido maleico como un agente de curado, el ácido maleico tiene una baja volatilidad y permanece en la película curada, por lo cual es sumamente probable que deteriore a la película curada. El ácido nítrico tiene una volatilidad más alta que el ácido maleico, raramente permanece en la película curada y puede retener la durabilidad de la película curada.

(agente de reticulación (E))

20 Ejemplos del agente de reticulación (E) incluyen etilen glicol, di(etilen glicol), butanodiol, hexanodiol, octanodiol, decanodiol, tri(etilen glicol), un poli(etilen glicol) y ciclohexano dimetanol. Ellos se pueden usar a solas o en una combinación de dos o más de ellos. El contenido del agente de reticulación (E) debería ser tal que el grupo funcional de la metilolmelamina metilada y el grupo funcional del agente de reticulación se vuelvan equimolares uno con respecto al otro, y es de manera preferible de 10 a 200 partes en peso, de manera más preferible de 20 a 150 partes en peso basado en 100 partes en peso de la metilolmelamina metilada (A).

25

(disolvente (F))

Ejemplos del disolvente (F) incluyen alcoholes alquílicos que tienen de 1 a 5 átomos de carbono, tales como metanol, etanol, alcohol isopropílico y alcohol isobutílico, celosolves tales como el éter monometílico de etilen glicol, y el éter monobutílico de dietil(etilen glicol), e hidrocarburos aromáticos tales como tolueno y xileno. Ellos se pueden usar a solas o en una combinación de dos o más de ellos. El contenido del disolvente (F) en la composición de resina termoendurecible es de manera preferible de 200 a 42.000 partes en peso, de manera más preferible de 400 a 12.000 partes en peso basado en 100 partes en peso de la metilolmelamina metilada (A). Esto quiere decir que el contenido total de componentes sólidos es de manera preferible de 1 a 50 % en peso, de manera más preferible de 3 a 30 % en peso.

30

35 (otros componentes)

La composición de resina termoendurecible se puede mezclar con otros diversos aditivos que se requieran. Los aditivos incluyen un agente de nivelación, un agente antiespumante y un agente antiestático.

La composición de resina termoendurecible se puede preparar por mezcladura conjunta de la metilolmelamina metilada (A), el copolímero acrílico (B), el agente absorbente de rayos ultravioletas basado en triazina (C), el ácido nítrico (D), el agente de reticulación (E) y el disolvente (F).

40

<procedimiento de producir un material estratificado>

El material estratificado del presente invento se puede producir por medio de (i) la operación de conformar una película de revestimiento por aplicación de la anterior composición de resina termoendurecible a una lámina de resina de policarbonato y (ii) la operación de conformar una película curada por curado térmico de la película de revestimiento.

45

Puesto que el ácido nítrico (D) tiene una alta reactividad, él es añadido de manera preferible inmediatamente antes de que se aplique la composición de resina termoendurecible a la lámina de resina de policarbonato. Por lo tanto, el material estratificado del presente invento se puede producir por medio de

(0-1) la operación de obtener un precursor de una composición de resina termoendurecible por mezcladura conjunta de la metilolmelamina metilada (A), el copolímero acrílico (B), el agente absorbente de rayos ultravioletas basado en triazina (C), el agente de reticulación (E) y el disolvente (F),

50

(0-2) la operación de añadir el ácido nítrico (D) al precursor,

(i) la operación de formar una película de revestimiento por aplicación de la composición de resina termoendurecible a la lámina de resina de policarbonato y

55

(ii) la operación de formar una película curada por curado térmico de la película de revestimiento.

(operación de formar una película de revestimiento).

Como medio de formar una película de revestimiento de la composición de resina termoendurecible sobre la lámina de resina de policarbonato, se puede emplear cualquier técnica tal como la del revestimiento por atomización, la del revestimiento por flujo, la de inmersión, la del revestimiento con rodillos o la del revestimiento con barras. Se prefieren el revestimiento por atomización, el revestimiento por flujo y la inmersión. La película de revestimiento se puede formar sobre una cara o sobre ambas caras de acuerdo con la aplicación.

(operación de curado térmico)

Como medio de curado térmico, la desecación por aire caliente o la desecación por rayos infrarrojos se usa para calentar la película de revestimiento, de manera preferible a 90 hasta 140°C durante 10 a 90 minutos, de manera más preferible a 110 hasta 130°C durante 30 hasta 75 minutos. Cuando la temperatura de calentamiento es más baja que 90°C, no es favorecida completamente una reacción de reticulación, con lo cual la película curada obtenida puede volverse insatisfactoria en términos de resistencia al desgaste y de adhesión. Cuando la temperatura de calentamiento es más alta que 140°C, puede producirse desventajosamente la deformación tal como el alabeo térmico de la lámina de resina de policarbonato.

El espesor de la película curada obtenida es de manera preferible de 1 a 10 μm , de manera más preferible de 2 a 8 μm . Cuando el espesor de la película curada es más pequeño que 1 μm , no se obtiene una satisfactoria resistencia al desgaste. Cuando el espesor de la película curada es mayor que 10 μm , la película curada es capaz de resultar agrietada en el momento de moldear, de manera desventajosa. Para mejorar aun más la adhesión entre la película curada y la lámina de resina de policarbonato antes de la formación de la película curada, pueden hacerse diversos tratamientos previos. Como los tratamientos previos, la superficie de la lámina de resina de policarbonato puede ser sometida a una descarga en corona o expuesta a una radiación ultravioleta, la lámina de resina de policarbonato puede ser secada por calentamiento a 90 hasta 120°C durante varios minutos después de que se haya aplicado una solución mezclada de monoetanolamina e isobutanol, o se puede formar una capa de material acrílico como una capa imprimadora.

<material estratificado>

El material estratificado del presente invento incluye una lámina de resina de policarbonato y una película curada formada sobre por lo menos una cara de la lámina de resina de policarbonato, y la película curada es formada por curado térmico de la anterior composición de resina termoendurecible. El material estratificado del presente invento tiene una resistencia a la intemperie, una resistencia al calor húmedo y una resistencia al desgaste altas y una excelente conformabilidad.

La resistencia a la intemperie del material estratificado del presente invento es evaluada por el índice de amarilleamiento (ΔYI) y el valor de (ΔTt) obtenido restando la transmitancia de luz total inicial de la transmitancia de luz total después de un ensayo de exposición que se lleva a cabo por uso de un aparato de ensayo de la resistencia a la intemperie con xenón y una fuente de luz por arco de xenón con una irradiancia de 60 W/m^2 , una temperatura de un panel negro de $70 \pm 3^\circ\text{C}$, una humedad relativa de $50 \pm 5\%$ y una dosis de exposición acumulada de 306 MJ/m^2 cuando se atomiza agua durante 18 minutos a lo largo de un ciclo de atomización de agua de 120 minutos de acuerdo con la norma JIS K 7350-2. La transmitancia de luz total y el índice de amarilleamiento se midieron de acuerdo con la norma JIS K 7105.

Igual a como para la resistencia a la intemperie del material estratificado del presente invento, el valor de ΔTt de manera preferible no es mayor que 3 %, de manera más preferible no es mayor que 2 %, y el valor de ΔYI de manera preferible no es mayor que 5 y de manera más preferible no es mayor que 4.

La resistencia al calor húmedo es evaluada por comprobación visual de la superficie de la película curada y la adhesión de la película curada después de que el material estratificado haya sido dejado en un higróstato térmico a una temperatura de 60°C y con una humedad relativa de 95 % durante 168 horas.

Igual a como para la adhesión de la película curada, después de que se hayan hecho once cortes en la película curada a intervalos de 1 mm en las direcciones longitudinal y transversal con un dispositivo cortador para obtener 100 cuadrados y se haya colocado Sellotape (marca registrada) (cinta adhesiva de Nichiban Co., Ltd.) sobre estos cuadrados y se haya desnudado de una sola vez en una dirección de 90°, se cuenta el número de cuadrados que quedan sin el pelado de la película curada.

Igual a como para la resistencia al calor húmedo del material estratificado del presente invento, no se observan ningún agrietamiento, ningún amarilleamiento, ninguna superficie de cáscara de naranja ni ningún pelado sobre la superficie de la película curada mediante una comprobación visual y la adhesión es de manera preferible de 100.

La resistencia al desgaste del material estratificado se mide por uso de un aparato desgastador de Taber y la rueda de camión CS-10F con una carga de 500 g/rueda y una velocidad de giro de 70 rpm de acuerdo con la norma JIS K 6735. La resistencia al desgaste es evaluada por un valor (Δ (valor de la turbiedad)) obtenido restando el valor inicial

de la turbiedad del valor de la turbiedad después de 100 revoluciones. La resistencia al desgaste del material estratificado del presente invento de manera preferible no es mayor que 10 %, de manera más preferible no es mayor que 7 %, y de manera particularmente preferible no es mayor que 5 %.

- 5 La extensibilidad de la película curada a 170°C de manera preferible no es menor que 4,4 %, lo que significa que la película curada tiene una excelente conformabilidad en caliente. Cuando el límite superior de la extensibilidad no es mayor que 10 %, se obtiene un efecto satisfactorio.

Ejemplos

Los siguientes Ejemplos se proporcionan para ilustrar adicionalmente el presente invento. Las "partes" en los ejemplos significan "partes en peso" y se emplearon los siguientes métodos de evaluación.

- 10 (1) Resistencia a la intemperie de una película curada

Una muestra cortada a un espesor de 4,0 mm y a un tamaño de 68 x 68 mm fue tratada en un aparato de ensayo de la resistencia a la intemperie, que comprende una fuente de luz de arco de xenón que había sido ajustada para atomizar agua durante 18 minutos a lo largo de un ciclo de atomización de agua de 120 minutos con una irradiancia de 60 W/m², una temperatura de un panel negro de 73°C y una humedad relativa de 50 % durante 1.417 horas para comprobar el aspecto de la muestra después del tratamiento y medir la diferencia de la transmitancia de luz total ΔTt (%) y la diferencia del índice de amarilleamiento (ΔYI) antes y después del tratamiento por los siguientes métodos.

La Tt fue medida por uso de un aparato medidor de la transmitancia de la luz del tipo de esfera integradora de acuerdo con la norma JIS K 7105. El YI fue medio por uso de un aparato medidor de la diferencia de colores de acuerdo con la norma JIS K 7105.

- (2) Resistencia al calor húmedo de una película curada

Después de un corte de la muestra hasta un espesor de 4,0 mm y un tamaño de 68 x 68 mm, se dejó en un higrostató térmico ajustado a una temperatura de 60°C y una humedad relativa de 95 % durante 168 horas, se comprobaron visualmente el agrietamiento, el emblanquecimiento, la superficie de cáscara de naranja y el pelado de la superficie de la película curada. Después de esto la adhesión de la película curada fue medida por el método que se describe en (7).

- (3) Extensibilidad de la película curada

Después de que dos muestras, cada una de ellas cortada a un espesor de 4,0 mm y a un tamaño de 60 x 200 mm, fueron dejadas en un aparato secador con aire circulante caliente a 170°C durante 15 minutos, ellas fueron ajustadas sobre unos bastidores de madera que tenían diferentes curvaturas, de una manera tal que la película curada fue colocada sobre el lado exterior, doblada térmicamente a lo largo de los bastidores de madera y enfriada gradualmente hasta la temperatura ambiente para comprobar visualmente el agrietamiento y el pelado de la superficie de la película curada. Cuando no se observaron ningún agrietamiento ni ningún pelado, se juzgó que la película curada tenía una extensibilidad correspondiente a la del bastidor de madera que tenía esa curvatura.

Las curvaturas (R) de los bastidores de madera fueron de 50 mm y 240 mm. Las extensibilidades de la película curada cuando se usaron estos bastidores de madera fueron de 4,4 % y 1,0 % respectivamente a partir de la siguiente ecuación (A).

- 40 La extensibilidad de la película curada es juzgada como cuando la extensibilidad de la película curada no es menor que 4,4 %, Δ cuando la extensibilidad no es menor que 1,0 % ni menor que 4,4 % y X cuando la extensibilidad es menor que 1.0 %.

$$\text{Extensibilidad (\%)} = \left[\frac{t}{2(1-r^2) \times (t+R)} \right] \times 100 \quad \dots (A)$$

45 t: espesor de una plancha de resina de policarbonato (mm)

r: relación de Poisson

R: curvatura del bastidor de madera (mm)

- (4) Turbiedad de la película curada.

Ésta se midió por uso de un aparato medidor de la turbiedad del tipo de esfera integradora de acuerdo con la norma JIS K 6735.

(5) Resistencia al desgaste de la película curada.

- 5 Ésta se midió por uso de un aparato desgastador de Taber de acuerdo con la norma JIS K 6735. Ésta se midió usando la rueda de camión CS-10F con una carga de 500 g/rueda y una velocidad de giro de 70 rpm. El valor de medición fue el valor obtenido restando el valor de la turbiedad inicial del valor de la turbiedad después de 100 revoluciones.

(6) Espesor de una película curada

- 10 El espesor de la película curada se midió con un índice de refracción de 1,55 de la película curada usando el aparato medidor del espesor de películas del tipo de interferencia óptica MCPD-1000 de Otsuka Electronics Co., Ltd.

(7) Adhesión de una película curada

- 15 Se hicieron once cortes en la película curada a intervalos de 1 mm en las direcciones longitudinal y transversal con un dispositivo cortador para obtener 100 cuadrados, y se colocó Sellotape (marca registrada) (cinta adhesiva de Nichiban Co., Ltd.) sobre estos cuadrados y se desnudó de una sola vez en una dirección de 90°. Se recontó el número de cuadrados que quedaron sin el pelado de la película curada.

(síntesis de un copolímero acrílico (B))

- 20 [Ejemplo de referencia 1]

- 79,9 partes (0,7 moles) de metacrilato de etilo (que se abreviará como EMA seguidamente), 33,6 partes (0,2 moles) de metacrilato de ciclohexilo (que se abreviará como CHMA seguidamente), 13,0 partes (0,1 moles) de metacrilato de 2-hidroxi-etilo (que se abreviará como HEMA seguidamente), 126,6 partes de metil-isobutil-cetona (que se abreviará como MIBK seguidamente) y 63,3 partes de 2-butanol (que se abreviará como 2-BuOH seguidamente) se añadieron a un matraz equipado con un condensador de reflujo y con un agitador cuyo interior había sido sustituido por nitrógeno, para mezclarse conjuntamente. Se hizo pasar nitrógeno gaseoso a través de la mezcla durante 15 minutos para eliminar el oxígeno, la temperatura fue aumentada a 70°C en una corriente de nitrógeno gaseoso, y se añadieron 0,33 partes de azo-bis-isobutironitrilo (que se abreviará como AIBN seguidamente) a la mezcla, para llevar a cabo una reacción en una corriente de nitrógeno gaseoso mediando agitación a 70°C durante 5 horas. Se añadieron 0,08 partes de AIBN y la temperatura fue aumentada a 80°C para llevar a cabo adicionalmente la reacción durante 3 horas de manera tal que se obtuviese una solución de un copolímero acrílico (B-i) que tuviese un contenido de materiales no volátiles de 39,6 %. El peso molecular medio ponderado del copolímero acrílico fue de 125.000 en términos de poliestireno por una medición mediante GPS (columna; Shodex GPCA-804, eluyente; THF).

[Ejemplo de referencia 2]

- 102,7 partes (0,9 moles) de EMA, 13,0 partes (0,1 moles) de HEMA, 115,7 partes de MIBK y 57,9 partes de 2-BuOH se añadieron a un matraz equipado con un condensador de reflujo y con un agitador cuyo interior había sido sustituido por nitrógeno, para mezclarse conjuntamente. Se hizo pasar nitrógeno gaseoso a través de la mezcla durante 15 minutos para eliminar el oxígeno, la temperatura fue aumentada a 70°C en una corriente de nitrógeno gaseoso, y se añadieron 0,33 partes de AIBN a la mezcla, para llevar a cabo una reacción en una corriente de nitrógeno gaseoso mediando agitación a 70°C durante 5 horas. Se añadieron 0,08 partes de AIBN y la temperatura se aumentó a 80°C para llevar a cabo adicionalmente la reacción durante 3 horas de manera tal que se obtuviese una solución de un copolímero acrílico (B-ii) que tuviese un contenido de materiales no volátiles de 39,6 %. El peso molecular medio ponderado del polímero acrílico fue de 130.000 en términos de poliestireno por una medición mediante GPS (columna: Shodex GPCA-804, eluyente; THF).

Ejemplo 1

- 50 (i) preparación de una composición de revestimiento con metilolmelamina metilada
Se mezclaron conjuntamente 100 partes de metilolmelamina metilada [Simel 301 de Nihon Cytec Industries Inc. (con un grado de autorreticulación de 1,4)], 6 partes de un agente absorbente de rayos ultravioletas basado en triazina [TINUVIN-400 de Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.], 5 partes de ácido nítrico (en una concentración de 60 % en peso), 60 partes de 1,6-hexanodiol, 300 partes de alcohol isopropílico, 554 partes de alcohol isobutílico y 47 partes del éter monobutílico de etilen glicol, y se añadieron además 62,5 partes de la anterior solución de copolímero acrílico (B-i) a la solución resultante, para obtener una composición de revestimiento con metilolmelamina metilada.
- 55 (ii) producción de un material estratificado
Después de que la composición de revestimiento con metilolmelamina metilada, obtenida en (i), hubo sido aplicada a la superficie de una lámina de resina de policarbonato que tenía un espesor de 4,0 mm, una anchura de 200 mm y

una longitud de 300 mm y un peso molecular medio de viscosidad de 23.900 [Panlite Sheet PC-1111 de Teijin Chemicals Ltd.] mediante revestimiento por flujo y se dejó a la temperatura ambiente durante 10 minutos, la película de revestimiento fue secada por calentamiento a 120°C durante 60 minutos con un aparato secador con aire circulante caliente, para obtener un material estratificado que tenía una película curada con un espesor mostrado en la Tabla 1.

La resistencia a la intemperie, la resistencia al calor seco, la extensibilidad, la turbiedad, la resistencia al desgaste y la adhesión de la película curada del material estratificado obtenido se evaluaron, y los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplos 2 hasta 5 y Ejemplos Comparativos 1 hasta 6

Unas composiciones de revestimiento con metilolmelamina metilada se prepararon de la misma manera que en el Ejemplo 1 (i), excepto que se usaron uno de los agentes absorbentes de rayos ultravioletas y uno de los catalizadores de curado mostrados en la Tabla 1 en unas cantidades mostradas en esta Tabla 1, y se aplicaron a la lámina de resina de policarbonato de la misma manera que en el Ejemplo 1 (ii) para obtener unos materiales estratificados que tenían una película curada con un espesor mostrado en la Tabla 1.

Ejemplo 6

Una composición de revestimiento con metilolmelamina metilada se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 1 (i), excepto que se usaron 100 partes del [Simel 303 (grado de autorreticulación de 1,7) de Nihon Cytec Industries Inc.] como la metilolmelamina metilada, y se aplicaron a la lámina de resina de policarbonato de la misma manera que en el Ejemplo 1 (ii) para obtener un material estratificado que tenía una película curada con un espesor mostrado en la Tabla 1.

Ejemplo 7

Una composición de revestimiento con metilolmelamina metilada se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 1 (i), excepto que se usaron 30 partes en peso de la solución de copolímero acrílico (B-ii), y se aplicaron a la lámina de resina de policarbonato de la misma manera que en el Ejemplo 1 (ii) para obtener un material estratificado que tenía una película curada con un espesor mostrado en la Tabla 1.

Ejemplo 8

Una composición de revestimiento con metilolmelamina metilada se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 1 (i), excepto que se usaron 10 partes de un agente absorbente de rayos ultravioleta basado en triazina [TINUVIN-405 de Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.] como el agente absorbente de rayos ultravioleta, y se aplicaron a la lámina de resina de policarbonato de la misma manera que en el Ejemplo 1 (ii) para obtener un material estratificado que tenía una película curada con un espesor mostrado en la Tabla 1.

La resistencia a la intemperie, la resistencia al calor húmedo, la extensibilidad, la turbiedad, la resistencia al desgaste, el espesor de la película y la adhesión de cada una de las películas curadas de los materiales estratificados obtenidos se evaluaron y los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

	Agente absorbente de rayos ultravioletas	Composición		
		Cantidad (partes)	Catalizador de curado	Cantidad (partes)
Ejemplo 1	TINUVIN-400	6	Ácido nítrico	5
Ejemplo 2	TINUVIN-400	4	Ácido nítrico	5
Ejemplo 3	TINUVIN-400	18	Ácido nítrico	5
Ejemplo 4	TINUVIN-400	12	Ácido nítrico	2
Ejemplo 5	TINUVIN-400	12	Ácido nítrico	9
Ejemplo 6	TINUVIN-400	6	Ácido nítrico	5
Ejemplo 7	TINUVIN-400	6	Ácido nítrico	5
Ejemplo 8	TINUVIN-405	10	Ácido nítrico	5
Ejemplo comparativo 1	TINUVIN-400	20	Ácido nítrico	5
Ejemplo comparativo 2	TINUVIN-400	3	Ácido nítrico	5
Ejemplo comparativo 3	TINUVIN-400	6	Ácido nítrico	10
Ejemplo comparativo 4	TINUVIN-400	6	Ácido maleico	5
Ejemplo comparativo 5	Viosor b-130	6	Ácido nítrico	5
Ejemplo comparativo 6	Viosorb-130	6	Ácido maleico	5

Viosorb-130; agente absorbente de rayos ultravioletas basado en benzofenona (de Kyodo Chemical Co., Ltd)

Tabla 1 (continúa)

Evaluación del rendimiento											
Resistencia a la intemperie			Resistencia al calor húmedo			Extensi- bilidad	Turbiedad	Resistencia al desgaste Δ turbiedad	Espesor de la película (μ m)	Adhesión (número de cuadrados remanentes)	
Aspecto	Δ Tt	Δ YI	Aspecto	Adhesión (número de cuadrados remanentes)							
Ej.1	Satisfactorio	1,0	4,5	Satisfactorio	100		O	0,2	5,4	4-5	100
Ej.2	Satisfactorio	1,2	4,7	Satisfactorio	100		O	0,2	5,5	4-5	100
Ej.3	Satisfactorio	1,1	3,0	Satisfactorio	100		O	0,2	6,8	4-5	100
Ej.4	Satisfactorio	1,0	3,3	Satisfactorio	100		O	0,2	9,5	4-5	100
Ej.5	Satisfactorio	1,2	3,3	Satisfactorio	100		O	0,2	6,4	4-5	100
Ej.6	Satisfactorio	1,2	4,6	Satisfactorio	100		O	0,2	8,8	4-5	100
Ej.7	Satisfactorio	2,0	4,5	Satisfactorio	100		O	0,2	5,2	4-5	100
Ej.8	Satisfactorio	1,6	4,2	Satisfactorio	100		O	0,2	6,0	4-5	100
Ej. C. 1	Emblanquecimiento	0,9	2,9	Satisfactorio	100		O	0,2	5,7	4-5	100
Ej. C. 2	Satisfactorio	2,5	5,1	Satisfactorio	100		O	0,2	6,0	4-5	100
Ej. C. 3	Satisfactorio	1,5	3,3	Satisfactorio	100		Δ	0,2	7,5	4-5	100
Ej. C. 4	Satisfactorio	1,8	3,7	Superficie de cáscara de naranja	100		O	0,2	6,5	4-5	100
Ej. C. 5	Satisfactorio	3,3	9,2	Satisfactorio	100		Δ	0,1	9,0	4-5	100
Ej. C. 6	Satisfactorio	4,4	13,5	Superficie de cáscara de naranja	100		Δ	0,2	6,6	4-5	100

Efecto del invento

- 5 La composición de resina termoendurecible del presente invento proporciona una película curada que tiene una transparencia, una resistencia al desgaste, una resistencia a la intemperie, una resistencia al calor húmedo y una conformabilidad excelentes. Puesto que la composición de resina termoendurecible del presente invento tiene también una excelente adhesión a una lámina de resina de policarbonato, ella es útil como una película para la lámina de resina de policarbonato. El material estratificado del presente invento tiene transparencia, resistencia al desgaste, resistencia a la intemperie y resistencia al calor húmedo y una excelente conformabilidad. De acuerdo con el procedimiento de producir el material estratificado del presente invento, se puede producir un material estratificado
- 10 que tiene una transparencia, una resistencia al desgaste, una resistencia a la intemperie, una resistencia al calor húmedo y una conformabilidad excelentes.

Aplicabilidad industrial

- 15 El material estratificado del presente invento es particularmente útil para protectores de cascos, para la aplicación a prueba de viento en vehículos de dos ruedas, tales como motos, ciclomotores y escúteres y ventanas para la construcción de vehículos, todos/as los cuales requieren una conformabilidad en 3-D (tridimensional) y un rendimiento suficientemente alta/o para resistir el uso en zonas exteriores.

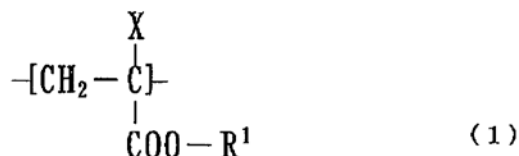
REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina termoendurecible que comprende:

100 partes en peso de metilolmelamina metilada (A);

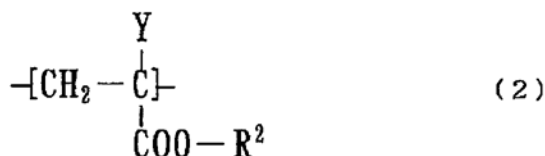
de 1 a 100 partes en peso de un copolímero acrílico (B) que contiene:

- 5 (i) de 50 a 99 % en moles de una unidad recurrente representada por la siguiente fórmula (1) (unidad B-1);



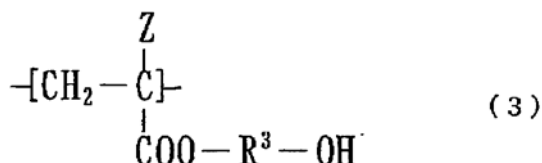
(X es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y R^1 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono),

- (ii) de 0 a 35 % en moles de una unidad recurrente representada por la siguiente fórmula (2) (unidad B-2):



- 10 (Y es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y R^2 es un grupo cicloalquilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono), y

- (iii) de 1 a 35 % en moles de una unidad recurrente representada por la siguiente fórmula (3) (unidad B-3):



(Z es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y R^3 es un grupo alquilenos que tiene de 2 a 5 átomos de carbono),

- 15 siendo el contenido total de las unidades (B-1) hasta (B-3) por lo menos de 70 % en moles, basado en 100 % en moles del total de todas las unidades recurrentes;

de 4 a 28 partes en peso de un agente absorbente de rayos ultravioleta basado en triazina (C);

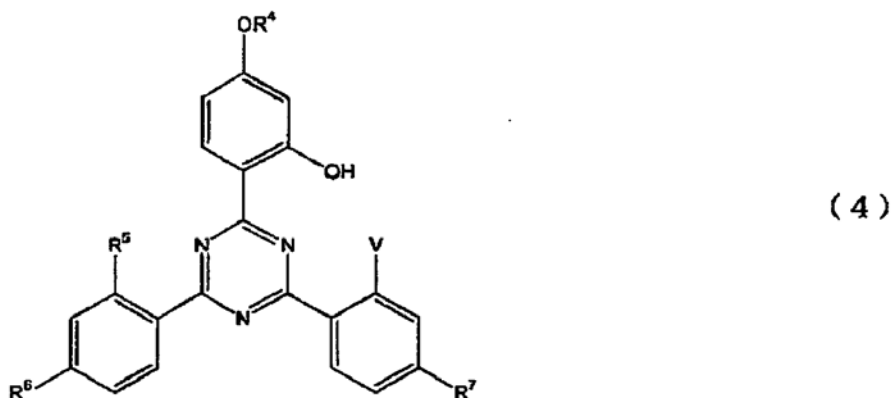
de 2 a 9 partes en peso de ácido nítrico (D);

de 10 a 200 partes en peso de un agente de reticulación (E); y

- 20 de 200 a 42.000 partes en peso de un disolvente (F).

2. La composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el copolímero acrílico (B) contiene de 50 a 99 % en moles de metacrilato de etilo (unidad B-1), de 0 a 35 % en moles de metacrilato de ciclohexilo (unidad B-2) y de 1 a 35 % en moles de metacrilato de 2-hidroxi-etilo (unidad B-3).

3. La composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el agente absorbente de rayos ultravioletas basado en triazina (C) está representado por la siguiente fórmula (4):



en la que R^4 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, un sustituyente representado por $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-\text{R}^8$ o un sustituyente representado por $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{R}^9$ (R^8 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, y R^9 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono), R^5 es un átomo de

- hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono o un grupo alcoxi que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, R^6 y R^7 son, cada uno de ellos independientemente, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, o un grupo fenilo que puede estar sustituido con un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono o un átomo de halógeno, y V es un átomo de hidrógeno, un grupo OH o un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.
- 5 4. La composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el agente de reticulación (E) es por lo menos uno seleccionado entre el conjunto que consiste en etilen glicol, di(etilen glicol), butanodiol, hexanodiol, octanodiol, decanodiol, tri(etilen glicol), un poli(etilen glicol) y ciclohexano dimetanol.
- 10 5. La composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el disolvente (F) es por lo menos que se selecciona entre el conjunto que consiste en un alcohol alquílico que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, cellosolve y un hidrocarburo aromático.
- 15 6. Un material estratificado que comprende una lámina de resina de policarbonato y una película curada formada sobre por lo menos una cara de la lámina, en el que la película curada se obtiene por curado térmico de la composición de resina termoendurecible de la reivindicación 1.
- 20 7. El material estratificado de acuerdo con la reivindicación 6, que tiene un Δ (índice de amarilleamiento) (ΔYI) de no más que 5 y un Δ (valor de la transmitancia total de luz) (ΔTt) de no más que 3 % antes y después de un ensayo de exposición que se lleva a cabo usando una fuente de luz de arco de xenón con una irradiancia de 60 W/m^2 , una temperatura de un panel negro de $70 \pm 3^\circ\text{C}$, una humedad relativa de $50 \pm 5 \%$ y una dosis de exposición acumulada de 306 MJ/m^2 cuando se atomiza agua durante 18 minutos a lo largo de un ciclo de atomización de agua de 120 minutos.
- 25 8. El material estratificado de acuerdo con la reivindicación 6, en el que cuando se hacen once cortes en la película curada a intervalos de 1 mm en las direcciones longitudinal y transversal con un dispositivo cortador para obtener 100 cuadrados y se coloca Sellotape (marca registrada) (cinta adhesiva de Nichiban Co., Ltd.) sobre estos cuadrados y se desnuda de una sola vez en una dirección de 90° después de que el material estratificado se haya dejado en un higrostató térmico a una temperatura de 60°C y con una humedad relativa de 95 % durante 168 horas, el número de los cuadrados que quedan después del pelado de la película curada es de 100.
9. El material estratificado de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la extensibilidad de la película curada no es menor que 4,4 %.
- 30 10. El material estratificado de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el espesor de la película curada es de 1 a $10 \mu\text{m}$.
11. El material estratificado de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la diferencia (Δ (valor de la turbiedad)) entre el valor de la turbiedad después de 100 revoluciones y el valor inicial de la turbiedad, medidos por uso de un aparato desgastador de Taber y una rueda de camión CS-10F con una carga de 500 g/rueda y una velocidad de giro de 70 rpm, no es mayor que 10 %.
- 35 12. El material estratificado de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el espesor de lámina de resina de policarbonato es de 0,4 a 8,0 mm.
13. Un procedimiento para producir un material estratificado, que comprende las etapas de:
 (i) formar una película de revestimiento por aplicación de la composición de resina termoendurecible de la reivindicación 1 a una lámina de resina de policarbonato; y
 40 (ii) formar una película curada, por curado térmico de la película de revestimiento.