

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 141**

51 Int. Cl.:

B32B 17/10 (2006.01)

C03C 27/12 (2006.01)

C08F 290/06 (2006.01)

C08F 283/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2008 E 08791108 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2013 EP 2174781**

54 Título: **Composición de resina endurecible, material laminado transparente que la emplea y procedimiento para producir el material laminado transparente**

30 Prioridad:

30.07.2007 JP 2007197571

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

27.12.2013

73 Titular/es:

**ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED (100.0%)
Shin-Marunouchi Building, 1-5-1 Marunouchi,
Chiyoda-ku
Tokyo 100-8405, JP**

72 Inventor/es:

**NIIYAMA, SATOSHI y
AOKI, NAOKO**

74 Agente/Representante:

AZNÁREZ URBIETA, Pablo

ES 2 436 141 T3

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).

DESCRIPCIÓN

Composición de resina endurecible, material laminado transparente que la emplea y procedimiento para producir el material laminado transparente

5 La presente invención se refiere a una composición de resina endurecible adecuada para un proceso para producir un material laminado transparente mediante el endurecimiento de la composición de resina endurecible interpuesta entre un par de sustratos transparentes, a un proceso para producir un material laminado transparente mediante el uso de la composición de resina endurecible, así como a un material laminado transparente que se puede obtener mediante el proceso de producción.

10 Como lunas para los parabrisas de automóviles se utilizan vidrios laminados que tienen dos sustratos de vidrio transparentes integrados mediante una capa adhesiva, ya que tienen la ventaja de que los fragmentos de vidrio roto se adhieren a la película y no se diseminan, tales vidrios laminados también se utilizan para ventanas (vidrio de seguridad o vidrio armado) de edificios, ya que es difícil de penetrar y tiene una excelente resistencia.

Las capas adhesivas de los materiales laminados, como vidrio laminado, deben tener una buena adherencia al sustrato transparente y alta resistencia al desgarro, además de una excelente transparencia.

15 En los documentos de patente 1 y 2 se dan a conocer los siguientes procesos para producir vidrio laminado. En primer lugar se prepara un recipiente en forma de placa con dos sustratos de vidrio transparente laminados con un separador adhesivo interpuesto entre ambos. En ese momento, una parte del separador está abierta. Después se inyecta una composición de resina endurecible no endurecida a través de la abertura del separador. Entonces se tapa la abertura del separador para cerrarlo y la composición de resina transparente endurecible se endurece para
20 obtener el vidrio laminado.

Documento de Patente 1: JP- A- 2005- 41747

Documento de Patente 2: JP- A- 60- 51766

25 El documento WO 2006/046864 A1 describe una composición de resina fotoendurecible y un adhesivo de disco óptico. El documento EP 0 149 867 A2 describe un revestimiento endurecible por radiación y componentes electrónicos revestidos con el mismo. El documento GB 2 002 009 A describe una composición de revestimiento endurecible por radiación. El documento WO 2008/081838 A1 describe un material laminado transparente y un proceso para producirlo. La patente US 4.724.023 describe un método para producir vidrio laminado. El documento JP 2006-45549 A describe una composición endurecible con UV capaz de mantener un excelente rendimiento antiestático. El documento JP 2005-1953 A describe un vidrio laminado y un proceso para producirlo. El documento
30 JP 2006-24810 A describe un método para obtener un dispositivo semiconductor.

Sin embargo, la productividad de los procesos dados a conocer en los Documentos de Patente 1 y 2 es inadecuada, ya que al inyectar la composición de resina endurecible no endurecida en el recipiente en forma de placa formado por los dos sustratos de vidrio transparente se forman burbujas y la eliminación de dichas burbujas requiere tiempo.

35 Además, cuando una composición de resina acrílica o metacrílica endurecible habitual conocida se endurece bajo una forma relativamente delgada, por ejemplo una película de revestimiento, una capa adhesiva o una capa de pegamento, no existe ningún problema, pero en el caso de una capa adhesiva para vidrio laminado, ésta tiene un espesor relativamente grande, del orden de aproximadamente unos cientos de μm a unos mm, y, en consecuencia, la resistencia al desgarro o la adhesión a un sustrato transparente son insuficientes debido a la falta de uniformidad en la reacción de endurecimiento en algunos casos. Se considera que esto se debe al aumento drástico de la
40 viscosidad de la composición por la reacción de endurecimiento en el paso de endurecimiento, y en especial durante el fotoendurecimiento, donde la velocidad de endurecimiento es alta, la viscosidad tiende a aumentar drásticamente y la reacción de endurecimiento tiende a producirse con escasa uniformidad.

45 La presente invención se ha desarrollado teniendo en cuenta las circunstancias arriba mencionadas, siendo un objeto de la misma proporcionar una composición de resina endurecible para producir un sustrato transparente que incluye un par de sustratos transparentes integrados mediante una capa adhesiva que presenta buena resistencia al desgarro y buena adhesión a los sustratos transparentes, y que además tiene una excelente transparencia.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para producir un material laminado de este tipo con un alto rendimiento, eliminando la formación de burbujas en la capa adhesiva y el sustrato transparente.

50 La composición de resina endurecible de la presente invención es una composición de resina endurecible para un material laminado transparente, donde la composición de resina endurecible se interpone entre dos sustratos transparentes, que comprende un oligómero de uretano (a) con un promedio de 1,8 a 4 grupos funcionales endurecibles por molécula, que son uno o ambos de entre grupos acrililoixi y metacrililoixi, y un metacrilato de hidroxialquilo (b) que incluye un grupo hidroxialquilo (C_{3-8}) con 1 o 2 grupos hidroxilo.

El oligómero de uretano (a) tiene preferentemente una cadena oxialquileno.

Además, la composición de resina endurecible preferentemente contiene un metacrilato de alquilo (c) con un grupo alquilo(C₈₋₂₂).

Preferentemente, todos los grupos funcionales endurecibles del oligómero de uretano (a) son grupos acrililoixi.

- 5 Preferentemente, el oligómero de uretano (a) es un producto de reacción de un polioxialquilen polioliol (i) con un promedio de 1,8 a 4 grupos hidroxilo por molécula, un diisocianato alifático o alicíclico (ii) y un acrilato de hidroxialquilo o un metacrilato de hidroxialquilo (iii).

Preferentemente, el contenido de oligómero de uretano (a) en la composición de resina endurecible es al menos un 20% en masa y el contenido de metacrilato de hidroxialquilo (b) es de al menos un 25% en masa.

- 10 Preferentemente, el contenido de metacrilato de alquilo (c) en la composición de resina endurecible es de como máximo un 50% en masa.

Preferentemente, la composición de resina endurecible es una composición de resina fotoendurecible que contiene un iniciador de fotopolimerización.

- 15 La presente invención proporciona un procedimiento para producir un material laminado transparente, que comprende un primer paso de formar un espacio sellado que tiene la composición de resina endurecible de la presente invención alojada en su interior entre dos sustratos transparentes, en una primera atmósfera; y un segundo paso de endurecer la composición de resina endurecible bajo una condición donde el exterior del espacio sellado está hecho bajo una segunda atmósfera cuya presión es mayor que la de la primera atmósfera.

- 20 Preferentemente, en el primer paso se proporciona una zona sellada en la periferia de la superficie de un sustrato transparente, suministrándose la composición de resina endurecible al área rodeada por la zona sellada y, en la primera atmósfera arriba mencionada, el otro sustrato transparente se empuja hacia la superficie del primer sustrato transparente mencionado para extender la composición de resina endurecible y al mismo tiempo formar el espacio sellado que incluye la composición de resina endurecible interpuesta entre los dos sustratos transparentes.

- 25 Preferentemente, la presión en la primera atmósfera arriba indicada es de como máximo 1 kPa y la presión en la segunda atmósfera es al menos 100 kPa mayor que la presión en la primera atmósfera.

Al menos uno de los dos sustratos transparentes es una placa de vidrio.

Los dos sustratos transparentes pueden ser un par de sustratos curvados que tengan prácticamente la misma curvatura.

- 30 Además, la presente invención proporciona un material laminado transparente que comprende una pareja de sustratos transparentes y una capa de resina endurecida interpuesta entre los dos sustratos transparentes, consistiendo la resina endurecida en un producto endurecido de la composición de resina endurecible.

El laminado transparente es preferentemente un laminado transparente con un tamaño de 600 mm o más al menos en uno de sus lados.

- 35 De acuerdo con la composición de resina endurecible de la presente invención es posible obtener un material laminado transparente que tiene un dos sustratos transparentes integrados mediante una capa adhesiva que presenta buena resistencia al desgarro y buena adhesión a los sustratos transparentes y que además tiene excelente transparencia.

- 40 De acuerdo con el procedimiento para producir un material laminado transparente de la presente invención es posible producir un material laminado transparente que tiene dos sustratos transparentes integrados mediante una capa adhesiva que presenta buena resistencia al desgarro y buena adhesión a los sustratos transparentes y que además tiene excelente transparencia, con un alto rendimiento y sin ninguna operación para eliminar burbujas en la capa adhesiva.

En el laminado transparente de la presente invención, la capa adhesiva tiene buena resistencia al desgarro y buena adhesión a los sustratos transparentes, además tiene una excelente transparencia.

- 45 Fig. 1: vistas que ilustran un paso de proporcionar un elemento de sellado en una realización del proceso de producción de la presente invención; la Fig. 1(A) es una vista en planta y la Fig. 1(B) es una vista en sección transversal a lo largo de la línea b-b de la Fig. 1(A).

Fig. 2: vistas que ilustran un paso de revestimiento en una realización del procedimiento de producción de la presente invención; la Fig. 2(A) es una vista en planta y la Fig. 2(B) es una vista en sección transversal a lo largo de la línea b-b de la Fig. 2(A).

Fig. 3: ilustra un paso de formar un espacio sellado en una realización del procedimiento de producción de la presente invención.

Fig. 4: ilustra un paso de endurecimiento con irradiación luminosa en una realización del procedimiento de la presente invención.

Explicación de los símbolos

- 10a: Un sustrato transparente
- 10b: El otro sustrato transparente
- 12: Elemento de sellado
- 14: Composición de resina endurecible
- 26: Cámara de presión reducida
- 28: Bomba de vacío
- 36: Resina endurecible para el sellado
- 40: Aparato de irradiación UV
- 42: Lámpara de mercurio de alta presión

El peso molecular promedio en número (Mn) del oligómero de uretano en esta especificación se determinó mediante cromatografía de filtración en gel utilizando HLC-8220GPC, de TOSOH CORPORATION. Como muestra se utilizó una solución de THF al 1,0% en masa obtenida por filtración con un filtro PTFE cuyo tamaño de poro es de 0,45 µm, y como columnas se utilizaron dos TSKgel GMH_{HR}, de TOSOH CORPORATION.

El peso molecular promedio en número del poliol en esta especificación se calculó a partir del índice hidroxilo "A" (KOH mg/g) según JISK1557-1 (edición 2007) y la cantidad de grupos hidroxilo "B" en una molécula del poliol con la siguiente fórmula (1):

$$\text{Peso molecular del poliol} = 56,1 \times B \times 1.000 / A \quad (1)$$

Además, en caso de un oligómero de uretano comercial, normalmente es difícil medir el índice hidroxilo o la cantidad de grupos hidroxilo de un poliol empleado como materia prima y, por ello, el peso molecular del poliol se estima a partir del peso molecular promedio en número del oligómero de uretano determinado mediante el cromatograma de filtración en gel y los tipos de (met)acrilato de hidroxialquilo y poliisocianato como materias primas.

Además, en esta especificación, (met)acrilato representa un concepto que incluye acrilato, metacrilato o ambos. Del mismo modo, grupo (met)acrilatooxi representa un concepto que incluye grupos acrilatooxi, metacrilatooxi o ambos. Por ejemplo, el concepto indicado más arriba "acrilato de hidroxialquilo o metacrilato de hidroxialquilo (iii)" se designa como "(met)acrilato de hidroxialquilo (iii)".

Composición de resina endurecible

La composición de resina endurecible de la presente invención comprende un oligómero de uretano (en adelante denominado a veces "componente (a)") que tiene un promedio de 1,8 a 4 grupos funcionales endurecibles por molécula, que son grupos acrilatooxi, metacrilatooxi o ambos, y un metacrilato de hidroxialquilo (en adelante denominado a veces "componente (a)") que incluye un grupo hidroxialquilo(C₃₋₈) con 1 o 2 grupos hidroxilo. El componente (a) tiene preferentemente una cadena oxialquilo. Además, la composición de resina endurecible preferentemente contiene un metacrilato de alquilo (c) (en adelante denominado a veces "componente (c)") que tiene un grupo alquilo(C₈₋₂₂).

Componente (a)

El oligómero de uretano (a) según la presente invención es un oligómero de uretano con un promedio de 1,8 a 4 grupos funcionales endurecibles por molécula que son grupos acrilatooxi, metacrilatooxi o ambos.

Cuando la cantidad de grupos funcionales endurecibles del componente (a) es de al menos 1,8 en promedio por molécula, al menos una parte de la composición de resina endurecible tiene una estructura reticulada después del endurecimiento, por lo que es fácil evitar que el producto endurecido fluya y se deforme cuando se expone a altas temperaturas. Además, cuando dicha cantidad es de como máximo 4, es fácil evitar que el producto endurecido sea quebradizo debido a una densidad de reticulación demasiado alta. Preferentemente, la cantidad es de al menos 1,9 y como máximo 3, de forma particularmente preferente al menos 1,9 y como máximo 2,3.

El componente (a) es preferentemente un producto obtenido por reacción de un poliol (i) con un promedio de 1,8 a 4 grupos hidroxilo por molécula, un diisocianato que no amarillea (ii) y un (met)acrilato de hidroxialquilo (iii).

5 Como ejemplo de poliol (i) con un promedio de 1,8 a 4 grupos hidroxilo por molécula a utilizar para la preparación del componente (a) se puede mencionar un polioxialquilen poliol, tal como polioxietilenglicol o polioxipropilendiol, un poliéster poliol o un policarbonato poliol. Entre éstos, de forma particularmente preferente como poliol (i) se utiliza un polioxialquilen poliol. Cuando el componente (a) tiene una cadena polioxialquileno, se puede obtener un producto endurecido altamente flexible, incluso en un intervalo de temperaturas bajo. Como grupo oxialquileno constituyente de la cadena polioxialquileno es preferible un grupo oxialquileno(C₂₋₄), tal como oxietileno, oxipropileno u oxitetrametileno. La cadena polioxialquileno puede estar formada por al menos dos tipos de grupos oxialquileno y, en este caso, de forma particularmente preferente está constituida por un grupo oxietileno y un grupo oxipropileno. El polioxialquilen poliol tiene preferentemente un promedio de 1,9 a 3, de forma particularmente preferente de 1,9 a 2,3, grupos hidroxilo por molécula.

10 Como ejemplo de polioxialquilen poliol se pueden mencionar polioxialquilen dioles como polioxietilenglicol, polioxipropilendiol o polioxitetrametilenglicol. El peso molecular promedio en número (Mn) del polioxialquilen poliol por grupo hidroxilo oscila preferentemente entre 400 y 8.000. De forma particularmente preferente, el peso molecular promedio en número (Mn) por grupo hidroxilo oscila entre 600 y 5.000. Éstos se pueden utilizar de forma individual o se puede emplear una combinación de dos o más de ellos.

15 Como poliéster poliol se pueden mencionar poliéster dioles alifáticos con un residuo de un diol alifático, tal como etilenglicol, propilenglicol o 1,4-butanodiol, y un residuo ácido dicarboxílico alifático, tal como ácido glutárico, ácido adípico o ácido sebáico. Como policarbonato poliol se pueden mencionar policarbonato dioles alifáticos que tienen un residuo diol, tal como 1,6-hexanodiol, o policarbonato dioles alifáticos, tal como un polímero de apertura de anillo obtenido de un carbonato alicíclico. El peso molecular promedio en número (Mn) de éstos por grupo hidroxilo oscila preferentemente entre 400 y 8.000, de forma especialmente preferente entre 800 y 6.000.

20 En la presente invención, la temperatura de transición vítrea (Tg) del producto endurecido obtenible mediante el endurecimiento únicamente del componente (a) es preferiblemente de 0°C o inferior, de forma especialmente preferente de -20°C o inferior. Cuando la Tg del producto endurecido obtenido mediante el endurecimiento únicamente del componente (a) es de 0°C o inferior, mediante combinación con el componente (b) es fácil obtener una buena resistencia al desgarro y una buena adhesión en la capa adhesiva del material laminado. Si se utiliza el polioxialquilen poliol arriba indicado para la preparación del componente (a), es fácil obtener el componente (a) con una temperatura de transición vítrea tan baja.

25 El diisocianato que no amarillea (ii) a utilizar para la preparación del componente (a) es un diisocianato seleccionado de entre el grupo consistente en diisocianatos alifáticos, diisocianatos alicíclicos y diisocianatos aromáticos que no amarillean. Entre éstos, como ejemplos de poliisocianatos alifáticos se pueden mencionar diisocianato de hexametileno, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno o diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno. Como ejemplos de poliisocianatos alicíclicos se pueden mencionar diisocianato de isoforona o metilen-bis(4-ciclohexilisocianato). Como diisocianato aromático que no amarillea se puede mencionar, por ejemplo, diisocianato de xilileno. Éstos se pueden utilizar de forma individual o se puede emplear una combinación de dos o más de ellos.

30 En especial, los diisocianatos alifáticos o alicíclicos son particularmente preferentes desde el punto de vista de la supresión del amarilleo de la capa adhesiva cuando un material laminado se utiliza en exteriores.

35 Como ejemplo de (met)acrilatos de hidroxialquilo (iii) a utilizar para la preparación del componente (a) se puede mencionar (met)acrilatos que tienen un grupo hidroxialquilo(C₂₋₆), preferentemente hidroxialquilo(C₂₋₄), tal como (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo, (met)acrilato de 2-hidroxi-propilo o (met)acrilato de 4-hidroxi-butilo. Además, también es posible utilizar un mono(met)acrilato de un polioxialquilen diol de peso molecular relativamente bajo. Preferentemente, el peso molecular promedio en número de los mismos es de como máximo 400, de forma particularmente preferente de como máximo sumo 200. Éstos se pueden utilizar de forma individual o se puede emplear una combinación de dos o más de ellos.

40 Preferentemente, todos los grupos funcionales endurecibles del oligómero de uretano (a) son grupos acrililoixi y, por tanto, es preferible utilizar por ejemplo un acrilato de hidroxialquilo como (iii).

45 Cuando los grupos funcionales endurecibles del componente (a) son grupos acrililoixi, se suele obtener una buena resistencia al desgarro y una buena adhesión en la capa adhesiva del material laminado. Se considera que esto se debe a la mejora de la uniformidad de la reacción de endurecimiento mediante la combinación del componente (a), que tiene grupos acrililoixi como grupos funcionales, y el metacrilato de hidroxialquilo (b). Cuando los grupos funcionales endurecibles del componente (a) son grupos metacrililoixi, es posible obtener una buena resistencia al desgarro y una buena adhesión de la capa adhesiva del material laminado, pero alargando el tiempo de radiación UV o el tiempo de calentamiento durante el endurecimiento. No obstante, incluso en este caso, en muchos casos la

resistencia al desgarro y la adhesión son inferiores a la resistencia al desgarro y la adhesión de una capa adhesiva obtenible mediante el uso del componente (a) que tiene grupos acrililoxi como grupos funcionales endurecibles.

5 El componente (a) se puede preparar por métodos conocidos. Por ejemplo, primero se mezclan el polioxialquilen poliol (i) y el diisocianato (ii) arriba indicados de modo que la relación molar (relación molar NCO/OH) del grupo -OH (i) con respecto al grupo -NCO en (ii) sea de aproximadamente 1/1,2 a 2 (NCO/OH \approx 1,2 a 2) y se someten a reacción en presencia de un catalizador, tal como un compuesto de estaño, para obtener un prepolímero isocianato terminal. Preferentemente, la relación molar NCO/OH oscila entre 1,6 y 2. Después se añade el (met)acrilato de hidroxialquilo (iii) indicado al prepolímero de isocianato terminal de modo que la relación molar (relación molar NCO/OH) del grupo -OH en (iii) con respecto al grupo -NCO del prepolímero sea de aproximadamente 1/1 (NCO/OH \approx 1), y la mezcla se somete a reacción para obtener el componente (a).

10 Preferentemente, el componente (a) tiene un peso molecular promedio en número de al menos 1.000, de forma especialmente preferente de al menos 3.000.

15 Cuando el peso molecular promedio en número es de al menos 1.000, se puede eliminar la contracción entre antes y después del endurecimiento, lo que permite obtener fácilmente una buena resistencia mecánica. Además, con el fin de obtener una composición de resina endurecible uniforme mezclándola por ejemplo con los componentes respectivos del componente (b), el componente (a) tiene un peso molecular promedio en número de como máximo 20.000, de forma especialmente preferente de como máximo 15.000.

Componente (b)

20 El componente (b) es un metacrilato de hidroxialquilo (b) que incluye un grupo hidroxialquilo(C₃₋₈) con 1 o 2 grupos hidroxilo. Específicamente, el componente (b) es un éster de ácido metacrílico (CH₂=C(CH₃)COOR), donde R es un grupo alquilo(C₃₋₈) y además 1 o 2 átomos de hidrógeno unidos a R se han reemplazado por grupos hidroxilo.

25 Cuando el componente (b) tiene un grupo hidroxilo se suele obtener una buena adhesión a los sustratos transparentes. Es fácil obtener un componente (b) que tenga 1 o 2 grupos hidroxilo, pero si la cantidad de grupos hidroxilo es demasiado grande, el producto endurecido tiende a ser demasiado duro y quebradizo debido a los enlaces de hidrógeno.

30 La cantidad de átomos de carbono de R oscila entre 3 y 8, preferentemente entre 3 y 6. Si la cantidad de átomos de carbono es de como máximo 2, la densidad de grupos hidroxilo en el componente (b) suele ser alta y, durante el endurecimiento de la composición de resina endurecible combinada con el componente (a), la tiene a producirse una separación de fases parcial en el paso de la reacción de endurecimiento, por lo que la turbidez del producto endurecido suele ser alta. Además, si la cantidad de átomos de carbono es de al menos 9, la densidad de los grupos hidroxilo puede bajar, con lo que no se obtiene una adhesión adecuada.

35 En especial, es particularmente preferente que la cantidad de grupos hidroxilo sea 1 y además que la cantidad de átomos de carbono sea de 4 a 6 en el grupo hidroxialquilo del componente (b), ya que así se obtiene un producto endurecido que presenta una alta transparencia y que además tiene una buena adhesión a los sustratos transparentes, manteniendo al mismo tiempo la flexibilidad apropiada.

Como ejemplos de compuestos que pueden ser utilizados como componente (b) se pueden mencionar: metacrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxibutilo, metacrilato de 4-hidroxibutilo o metacrilato de 6-hidroxihexilo. Entre éstos es preferible el metacrilato de 2-hidroxibutilo.

Componente (c)

40 El componente (c) es un metacrilato de alquilo que tiene un grupo alquilo(C₈₋₂₂). Específicamente, el componente (c) es un éster de ácido metacrílico (CH₂=C(CH₃)COOR'), donde R' es un grupo alquilo(C₈₋₂₂). Cuando se incorpora el componente (c), el módulo de elasticidad del producto endurecido obtenido a partir de la composición de resina endurecible disminuye, lo que tiende a mejorar la resistencia al desgarro.

45 Cuando el número de átomos de carbono de R' es de al menos 8, se puede reducir la temperatura de transición vítrea del producto endurecido, y cuando es de como máximo 22 se puede obtener fácilmente un alcohol como materia prima a partir de un producto natural. De forma especialmente preferente, para obtener un módulo de elasticidad preferente del producto endurecido, el número de átomos de carbono oscila entre 12 y 18.

50 Como ejemplos de compuestos que pueden utilizarse como componente (c) se mencionan: metacrilato de n-dodecilo, metacrilato de n-octadecilo o metacrilato de n-behenilo. Entre éstos es preferible el metacrilato de n-dodecilo o el metacrilato de n-octadecilo.

Componente (d)

En la composición de resina endurecible de la presente invención se puede incorporar un acrilato de hidroxialquilo (en adelante denominado a veces "componente (d)") que tiene un grupo hidroxialquilo(C₄₋₈) con 1 o 2 grupos hidroxilo.

- 5 Específicamente, el componente (d) es un éster de ácido acrílico (CH₂=CHCOOR"), donde R" es un grupo alquilo(C₄₋₈) y además 1 o 2 átomos de hidrógeno unidos a R" se han sustituido por grupos hidroxilo.

10 Cuando se incorpora el componente (d) es posible mejorar la adhesión a los sustratos transparentes y al mismo tiempo también es posible impartir la flexibilidad del producto endurecido. No obstante, el componente (d) es un componente que no puede sustituir al componente (b). Si se utiliza el componente (d) en lugar del componente (b), no se puede obtener la adhesión o la resistencia al desgarro adecuadas.

El número de átomos de carbono de R" es de 4 a 8, preferentemente de 4 a 6. Cuando el número de átomos de carbono de R" es de al menos 4, es posible reducir la temperatura de transición vítrea del producto endurecido, y si es de como máximo 8, desde el punto de vista de la densidad de los grupos hidroxilo es posible obtener una buena adhesión a los sustratos transparentes.

- 15 El número de grupos hidroxilo unidos al átomo de carbono en R" es 1 o 2. La presencia del grupo hidroxilo mejora la adhesión a los sustratos transparentes. Si el número de grupos hidroxilo es de al menos 3, el producto endurecido se puede volver demasiado duro.

20 Como ejemplos de compuestos que pueden utilizarse como componente (d) se mencionan: acrilato de 4-hidroxibutilo, acrilato de 2-hidroxibutilo o acrilato de 6-hidroxihexilo. Entre éstos es preferible el acrilato 4-hidroxibutilo o el acrilato de 2-hidroxibutilo.

Iniciador de polimerización

25 La composición de resina endurecible puede ser una composición de resina termoendurecible obtenida mediante la incorporación en la misma de un iniciador de polimerización o puede ser una composición de resina fotoendurecible obtenida mediante la incorporación en la misma de un iniciador de fotopolimerización. El iniciador de polimerización puede actuar acelerando la reacción de endurecimiento de los componentes (a) a (d) mediante calentamiento o irradiación luminosa, y se puede utilizar adecuadamente un iniciador conocido.

30 Tal como se ha mencionado, cuando el endurecimiento se lleva a cabo con radiación luminosa, la reacción de endurecimiento tiende a producirse de modo no uniforme, pero la presente invención tiene el efecto de mejorar dicha falta de uniformidad de la reacción de endurecimiento. Por consiguiente, la presente invención es altamente eficaz, en especial en el método de endurecimiento de una composición de resina endurecible que contiene un iniciador de fotopolimerización mediante radiación luminosa.

Además, el fotoendurecimiento es preferible desde el punto de vista del rendimiento y del ahorro de energía, y desde el punto de vista de que también es posible utilizar un sustrato transparente que tienda a deformarse con el calor.

35 Como iniciador de fotopolimerización es preferible utilizar uno que se excite y active por radiación con luz visible o ultravioleta (a una longitud de onda entre 300 y 400 nm) para acelerar la reacción de endurecimiento. Como ejemplos específicos se pueden mencionar iniciadores de fotopolimerización tipo benzoína éter, tipo α -hidroxialquilfenona o tipo óxido de acilfosfina. Éstos se pueden utilizar de forma individual o en combinación como una mezcla de dos o más de ellos.

40 Entre éstos, como iniciadores de polimerización preferentes se pueden mencionar, por ejemplo, benzoína isopropil éter, 1-hidroxiciclohexil fenil cetona, 1-[4-(2-hidroxietoxi)fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona u óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoi)fenilfosfina. Es especialmente preferente un iniciador de fotopolimerización del tipo óxido de acilfosfina, tal como óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoi)fenilfosfina, ya que permite endurecer lo suficiente la composición de resina endurecible incluso cuando la cantidad de iniciador de fotopolimerización añadido sean trazas.

45 *Otro componente reactivo*

En el paso de endurecimiento de los componentes (a) a (d), a la composición de resina endurecible se puede incorporar otro componente reactivo que induce la reacción de endurecimiento en una sola vez sin influir negativamente en el efecto de la presente invención.

50 Este otro componente reactivo preferentemente tiene un punto de ebullición de al menos 150°C a presión normal, con el fin de evitar la formación de burbujas en un paso del método de laminación en vacío tal como se menciona

más abajo. Este otro componente reactivo puede ser, por ejemplo, un compuesto tipo amina, como acelerador de endurecimiento, un compuesto con grupos isocianato reactivos frente a grupos hidroxilo, un compuesto con grupos tiol como agente de transferencia de cadena en la reacción de endurecimiento, o un agente de acoplamiento de silano, para mejorar la adhesión a los sustratos transparentes. En especial, añadiendo una pequeña cantidad del compuesto con grupos tiol, tal como 1,4-bis(3-mercaptopbutiriloxi)butano, también es posible ajustar el módulo de elasticidad del producto endurecido.

Otros aditivos

Además, también es posible añadir de forma apropiada a la composición de resina endurecible un inhibidor de polimerización de tipo hidroquinona o de tipo cresol, un absorbente UV de tipo benzotriazol o hidroxifeniltriazina o, por ejemplo, un fotoestabilizador de tipo amina impedida, según requiera el caso. También es posible añadir pigmentos o colorantes para cambiar el color de la luz transmitida a través del material laminado transparente, o se pueden dispersar trazas de partículas finas electroconductoras, tales como OIE (óxido de indio-estaño), para adsorber radiación infrarroja. Además, se pueden dispersar uniformemente partículas finas de materiales de carga en forma de fibras cortas con un índice de refracción diferente al de la composición de resina endurecible después del endurecimiento, para cambiar las propiedades de la luz transmitida a través del material laminado transparente, o se puede añadir un material de carga que puede producir un diseño específico dentro de un rango del espesor de la composición de resina endurecible.

Proporción

En la composición de resina endurecible de la presente invención, las proporciones de los respectivos componentes en la composición están preferiblemente dentro de los intervalos indicados a continuación.

El contenido del componente (a) es preferentemente de al menos un 20% en masa, de forma especialmente preferente al menos un 40% en masa. El contenido de (b) es preferentemente de al menos un 25% en masa, de forma especialmente preferente al menos un 40% en masa. Si el contenido del componente (a) es de al menos un 20% en masa, se puede obtener una estructura suficientemente reticulada para eliminar la deformación a altas temperaturas; y, si el contenido del componente (b) es de al menos un 25% en masa, se puede lograr una uniformidad en la reacción de endurecimiento, mejorando así la resistencia al desgarro, y también se puede mejorar la adhesión a los sustratos transparentes.

El contenido del componente (a) se puede ajustar dependiendo del equilibrio con otros componentes, pero preferentemente es de como máximo un 75% en masa, de forma especialmente preferente como máximo un 65% en masa. El contenido del componente (b) se puede ajustar en función del equilibrio con otros componentes, pero preferentemente es de como máximo un 60% en masa, de forma especialmente preferente como máximo un 50% en masa.

El contenido total del componente (a) y el componente (b) en la composición de resina endurecible de la presente invención es preferentemente de al menos un 50% en masa y, de forma especialmente preferente al menos un 60% en masa. Además, la relación en masa (a)/(b) entre el componente (a) y al componente (b) oscila preferentemente entre 20/80 y 75/25, de forma especialmente preferente entre 30/70 y 65/35.

El componente (c) no es esencial, pero, si está incluido, su contenido es preferentemente de al menos un 3% en masa, de forma especialmente preferente al menos un 5% en masa. Si el contenido es de al menos un 3% en masa, se suele obtener un efecto que imparte suficiente flexibilidad. El contenido del componente (c) se puede ajustar en función del equilibrio con otros componentes, pero preferentemente es de como máximo un 50% en masa, de forma especialmente preferente como máximo un 45% en masa.

El componente (d) no es esencial, pero, si está incluido, su contenido es preferentemente de al menos un 1% en masa, de forma especialmente preferente como máximo un 2% en masa. Si el contenido es de al menos un 1% en masa, se suele obtener un efecto que mejora la adhesión a los sustratos transparentes. El contenido del componente (d) se puede ajustar en función del equilibrio con otros componentes, pero preferentemente es de como máximo un 15% en masa, de forma especialmente preferente como máximo un 10% en masa.

El contenido de los otros componentes reactivos arriba indicados es preferentemente de como máximo un 10% en masa, de forma especialmente preferente como máximo un 5% en masa. También es posible que estos otros componentes reactivos no estén incluidos.

Cuando se añade el iniciador de fotopolimerización, su cantidad oscila preferentemente entre 0,1 y 3 partes en masa, de forma especialmente preferente entre 0,1 y 1 parte en masa, con respecto a 100 partes en masa de la cantidad total de componentes (a) a (d) y otros componentes reactivos mencionados. La cantidad preferente a añadir depende del efecto de aceleración del endurecimiento provocado por el iniciador de fotopolimerización a utilizar, pero cuando dicha cantidad corresponde al menos al límite inferior del intervalo arriba indicado, el efecto de

la adición suele ser suficiente, y, cuando corresponde como máximo al límite superior, se puede reducir por ejemplo el amarilleo debido a la radiación ultravioleta después del endurecimiento, por lo que es preferible.

- 5 Cuando se añade el iniciador de polimerización por calor, la cantidad a añadir oscila preferentemente entre 0,5 y 3 partes en masa, de forma especialmente preferente entre 0,5 y 1 parte en masa, con respecto a 100 partes en masa de la cantidad total de componentes (a) a (d) y otros componentes reactivos arriba mencionados. Cuando la cantidad a añadir corresponde al menos al límite inferior del intervalo arriba indicado, el efecto de la adición suele ser suficiente, y, cuando corresponde como máximo al límite superior, se puede aumentar el peso molecular del producto endurecido, lo que permite mejorar la resistencia al desgarro, por lo que es preferible.

Viscosidad

- 10 En un estado en que la composición de resina endurecible no está endurecida, la viscosidad V_{25} a 25°C es preferiblemente de al menos 0,05 Pa·s y la viscosidad V_{40} a 40°C es preferiblemente de al menos 50 Pa·s. En esta especificación, el valor de la viscosidad es un valor medido según el método descrito a continuación.

- 15 En un recipiente (HT- 2DB- 100, de Brookfield Engineering) para medir la viscosidad se disponen aproximadamente 10 g de una composición de resina endurecible a medir. Después, el recipiente se coloca en un aparato de mantenimiento del calor para medir la viscosidad y la temperatura de la composición se ajusta a una temperatura de medida de 40°C o 25°C. Luego se sumerge en la composición del recipiente de medida un husillo de medida (SC4-31, de Brookfield Engineering) unido a un viscosímetro (LVDV-II+ pro, de Brookfield Engineering) y después se mantiene este estado durante 15 minutos mientras el husillo gira a una velocidad ajustada entre 0,3 y 100 rpm, dependiendo del grado de viscosidad de la composición, midiéndose a continuación la viscosidad de la composición de resina endurecible.
- 20

En la composición de resina endurecible, cuanto mayor es la proporción presente de los componentes (b) a (d) de bajo peso molecular y los otros componentes reactivos arriba indicados, menor es la viscosidad de la composición. Además, cuanto mayor es la viscosidad del componente (a), mayor es la viscosidad de la composición.

- 25 Si el contenido del componente (a) aumenta de modo que V_{25} sea de al menos 0,05 Pa·s, es fácil eliminar la contracción del producto endurecido resultante del endurecimiento entre antes y después del endurecimiento. Si la contracción entre antes y después del endurecimiento es grande, la deformación tiende a permanecer en el producto endurecido, reduciendo así la resistencia mecánica. Además, si la composición de resina endurecible se interpone entre un par de sustratos transparentes con el método de laminación en vacío, cuando V_{25} tiene un valor de al menos 0,15 Pa·s, en particular al menos 0,5 Pa·s, es eficaz evitando que la composición de resina endurecible vertida a gotas sobre el sustrato transparente fluya por encima de un sello previamente formado sobre la periferia del sustrato transparente en el momento de su laminación con el otro sustrato transparente. Cuando V_{40} tiene un valor de como máximo 50 Pa·s se obtiene fácilmente una buena fluencia de la composición de resina endurecible cuando la composición de resina endurecible se suministra al sustrato transparente. Por consiguiente, en especial en caso de emplear la composición para el método de laminación en vacío arriba mencionado, el espacio sellado se rellena fácilmente con la composición de resina endurecible en la segunda atmósfera. De forma particularmente preferente, V_{40} tiene un valor de como máximo 20 Pa·s.
- 30
- 35

- 40 En el caso de los métodos dados a conocer en los Documentos de Patente 1 y 2 arriba mencionados, es decir, un método (en adelante designado como " método de carga por inyección") consistente en inyectar una composición de resina endurecible en un espacio sellado entre sustratos y endurecer la composición, es difícil utilizar una composición de resina endurecible de alta viscosidad. Incluso si la composición de resina endurecible de alta viscosidad se puede inyectar en un espacio tan estrecho entre los sustratos, resulta extremadamente difícil eliminar las burbujas formadas en la composición de resina endurecible inyectada o en el espacio entre la composición de resina endurecible y los sustratos. Si se emplea el método de carga por inyección, se considera que para eliminar fácilmente las burbujas, la V_{25} de la composición de resina endurecible ha de ser necesariamente inferior a 0,15 Pa·s, de forma particularmente preferente como máximo 0,10 Pa·s. Por consiguiente, entre las composiciones de resina endurecibles de la presente invención, una que tenga una V_{25} de al menos 0,05 Pa·s y menos de 0,15 Pa·s es adecuada para la aplicación en el método de carga por inyección, y una que tenga una V_{25} de al menos 0,15 Pa·s es adecuada para la aplicación en el método de laminación en vacío.
- 45

Proceso para producir un material laminado

- 50 Las Fig. 1 a 4 muestran una realización de un método de laminación en vacío adecuado para producir un material laminado transparente (en adelante designado a veces simplemente como "material laminado") utilizando la composición de resina endurecible de la presente invención. La Fig. 1(B) es una vista en sección transversal a lo largo de la línea b-b de la Fig. 1(A) y la Fig. 2(B) es una vista en sección transversal a lo largo de la línea b-b de la Fig. 2(A). A continuación se describe un proceso para producir el material laminado de la presente realización con referencia a estas figuras.
- 55

Primero se preparan dos sustratos transparentes rectangulares 10a y 10b. Como muestra la Fig. 1, a lo largo de cuatro lados periféricos de un sustrato transparente 10a se fija un elemento de sellado 12 de tipo adhesivo de doble cara. En esta realización se adhiere una cinta adhesiva de doble cara 12 como elemento de sellado 12. El elemento de sellado 12 tiene preferentemente una transparencia (propiedad de transmisión de la luz) igual a la de un producto endurecido de una composición de resina endurecible.

Después, como muestra la Fig. 2, la composición de resina endurecible 14 se suministra a un área rectangular 13 rodeada por el elemento de sellado 12 sobre el sustrato transparente 10a. La cantidad de composición de resina endurecible 14 a suministrar se ajusta para que sea tal que un espacio sellado rodeado por el elemento de sellado 12 y el par de sustratos transparentes 10a y 10b quede relleno de un producto endurecido de la composición de resina endurecible 14. En ese momento se calcula un volumen del espacio sellado suponiendo que no se produce ninguna deformación, tal como un pandeo debido al propio peso del sustrato transparente.

Los medios para suministrar la composición de resina endurecible 14 pueden ser revestimiento o vertido a gotas. En esta realización, el sustrato transparente 10a se dispone plano sobre una placa de superficie inferior 18 y la composición de resina endurecible 14 se aplica de forma lineal, en forma de cinta o de puntos, utilizando un dispensador 20 móvil en la dirección horizontal. El dispensador 20 se puede mover horizontalmente dentro de toda la región del área 13 mediante un mecanismo de movimiento horizontal que comprende un par de husillos guía 22 y 22 y un husillo guía 24 perpendicular al par de husillos guía 22 y 22. Aquí también se puede emplear un revestimiento por molde en lugar del dispensador 20.

Además, aunque no es esencial, en esta realización se aplica una resina endurecible 36 para sellar sobre la superficie superior del elemento de sellado 12. La resina endurecible 36 para sellar puede ser la misma que la composición de resina endurecible 14 de la presente invención, o puede ser una resina endurecible diferente. La resina endurecible es preferentemente una resina endurecible con radiación ultravioleta. Cuando la composición de resina endurecible 14 de la presente invención es una composición de resina termoendurecible, la resina endurecible para sellar también puede ser una resina termoendurecible.

Así, el sustrato transparente 10a revestido con la composición de resina endurecible 14 y el otro sustrato transparente 10b están alojados en una cámara de presión reducida 26, tal como muestra la Fig. 3. En la cámara de presión reducida 26, el sustrato transparente 10a se mantiene horizontal, de modo que la superficie revestida con la composición de resina endurecible 14 es la superficie superior. El otro sustrato transparente 10b se mantiene horizontal por encima del sustrato transparente 10a, aspirado con ventosas de aspiración 32, 32 ..., de una placa de superficie superior 30. La ventosa de aspiración puede ser una ventosa de adhesión que utilice un material adhesivo. La placa de superficie superior 30 puede subir y bajar mediante un cilindro neumático 34. La cantidad de ventosas de aspiración 32 y la posición de montaje en la placa de superficie superior 30 se pueden variar apropiadamente, por ejemplo en función del tamaño del sustrato transparente 10b.

Después se evacua el aire de la cámara de presión reducida 26 mediante una bomba de vacío 28 para establecer una atmósfera de presión reducida (primera atmósfera) en la cámara de presión reducida 26. Preferentemente, la presión de la atmósfera de presión reducida (primera atmósfera) es de como máximo 1 kPa, de forma especialmente preferente de 10 a 100 Pa y de forma particularmente preferente de 30 a 50 Pa. Si la presión de la primera atmósfera es de como máximo 1 kPa, es fácil evitar que queden burbujas en la composición de resina endurecible 14. Si la presión es inferior a 10 Pa, el nivel de vacío es tan alto que la pérdida de tiempo para constituir el entorno de vacío es demasiado grande. Además, si el nivel de vacío es demasiado alto, éste puede influir negativamente, evaporando parcialmente aditivos tales como iniciadores de polimerización por calor (o de fotopolimerización), inhibidores de polimerización y fotoestabilizadores contenidos en la composición de resina endurecible 14.

En esta situación se acciona el cilindro neumático 34 para que el otro sustrato transparente 10b baje y se coloque sobre el sustrato transparente 10a. Es decir, el otro sustrato transparente 10b se empuja hacia la superficie superior del sustrato transparente 10a para expandir la composición de resina endurecible sobre el sustrato transparente 10a cubriéndolo.

Además, se mantienen durante un tiempo predeterminado bajo la presión de la atmósfera de presión reducida (primera atmósfera) para formar un espacio sellado que tiene la composición de resina endurecible 14 interpuesta en un espacio entre los dos sustratos transparentes 10a y 10b. Es decir, se encuentran en un estado (un material laminado no endurecido) en el que el par de sustratos transparentes 10a y 10b están laminados mediante el elemento de sellado 12 y la resina endurecible 36 para sellar, formando un espacio sellado rodeado por el elemento de sellado 12 y el par de sustratos transparentes 10a y 10b. La composición de resina endurecible 14 está alojada en este espacio sellado y una parte diferente a la composición de resina endurecible 14 en el espacio sellado está sometida al mismo estado de presión reducida (estado de vacío) que en la primera atmósfera.

Entonces, en el interior de la cámara de presión reducida 26 se establece una segunda atmósfera con una presión mayor que la de la primera atmósfera arriba indicada. Preferentemente, la presión de la segunda atmósfera es de al menos 10 kPa, de forma especialmente preferente al menos 100 kPa. Además, la diferencia entre la presión de la

primera atmósfera y la presión de la segunda atmósfera es preferentemente de al menos 50 kPa, de forma especialmente preferente al menos 100 kPa. De forma particularmente preferente, la presión de la segunda atmósfera es la presión atmosférica. Por ejemplo, el interior de la cámara de vacío 26 se expone a presión atmosférica. Si la presión de la segunda atmósfera es la presión atmosférica, el equipo para mantener una presión específica es innecesario. De este modo, en el exterior del espacio sellado rodeado por el elemento de sellado 12 y el par de sustratos transparentes 10a y 10b se establece la segunda atmósfera, que es de presión mayor que la primera, con lo que el par de sustratos transparentes 10a y 10b se empujan en la dirección en que se adhieren entre sí debido a la diferencia de presión entre el exterior y el interior del espacio sellado. Por consiguiente, la composición de resina endurecible 14 fluye a una parte del espacio sellado no ocupado por la composición de resina endurecible 14, con lo que todo el espacio sellado queda relleno uniformemente con la composición de resina endurecible 14.

Después, la resina endurecible 36 para sellar y la composición de resina endurecible 14 se endurecen para obtener un material laminado transparente que tiene los dos sustratos transparentes 10a y 10b integrados mediante una capa adhesiva formada por un producto endurecido de la composición de resina endurecible 14.

Por ejemplo, cuando la resina endurecible 36 para sellar y la composición de resina endurecible 14 en el espacio sellado son una composición de resina endurecible con ultravioleta, se pueden endurecer utilizando el aparato de radiación UV 40 mostrado en la Fig. 4.

El aparato de irradiación UV 40 está compuesto de tal modo que irradia las dos superficies completas del material laminado no endurecido 48 con rayos ultravioleta UV emitidos desde lámparas de mercurio de alta presión 42 y 42 mediante espejos reflectantes 44, 44, 46 y 46. Con un aparato de este tipo es posible endurecer al mismo tiempo la resina endurecible 36 aplicada sobre la superficie superior del elemento de sellado 12 y la composición de resina endurecible 14 en el espacio sellado. También es posible utilizar como fuente de luz ultravioleta, por ejemplo, múltiples lámparas químicas o luces negras como medio más simple. Además, si la composición de resina endurecible 14 es una composición de resina termoendurecible, se puede aportar calor para endurecerla.

En la realización arriba descrita, la resina endurecible 36 para sellar no es esencial, pero cuando se aplica la resina endurecible 36 para sellar sobre la cinta adhesiva de doble cara 12 se mejora tanto la adhesión como la hermeticidad del espacio sellado y, por consiguiente, es preferente con vistas mantener el grado de presión reducida (grado de vacío) en el espacio sellado cuando se expone a la presión atmosférica. Además, en el momento de enfrentar y unir el par de sustratos transparentes bajo presión reducida, el espesor del revestimiento de la resina endurecible 36 a sellar puede aumentar la distancia entre los sustratos transparentes, lo que permite evitar que la composición de resina endurecible 14 suministrada al espacio sellado se salga localmente de éste en el momento de unir el par de sustratos transparentes.

Después de exponerla a presión atmosférica, la resina endurecible 36 para sellar se expande sobre el sellado debido a la diferencia de presión y el espesor del revestimiento se vuelve lo suficientemente pequeño, por lo que el cambio de volumen en el espacio sellado predeterminado apenas plantea problemas. Además, en lugar de la cinta adhesiva de doble cara también es posible aplicar como elemento de sellado una resina endurecible de alta viscosidad para sellar otra diferente de la composición de resina endurecible 14. En la resina endurecible de alta viscosidad para sellar se pueden mezclar partículas separadoras para mantener un espesor de sellado predeterminado. El uso de la resina endurecible de alta viscosidad para sellado como elemento de sellado permite mantener la composición de resina endurecible 14 suministrada al área rodeada por el elemento de sellado en la superficie del sustrato transparente. Además, ajustando la cantidad de la composición de resina endurecible 14 a suministrar se puede ajustar el espesor del producto de resina endurecido entre el par de sustratos transparentes después del endurecimiento.

Sustrato transparente

Los sustratos transparentes 10a y 10b no están sometidos a ninguna limitación particular y pueden consistir en un sustrato transparente inorgánico, tal como un sustrato transparente de vidrio o de resina.

Preferentemente, dicho sustrato transparente está hecho de vidrio o de una resina. En caso de una placa de vidrio se obtiene un vidrio laminado. Si se utiliza un policarbonato como placa de resina, se puede obtener un panel transparente con una alta resistencia a los impactos y de peso ligero. El tamaño del sustrato transparente no está sometido a ninguna limitación particular, pero, en caso de un sustrato transparente con un tamaño de 300 mm o más al menos en uno de sus lados, preferentemente de 600 mm o más, es posible proporcionar un panel transparente muy útil como elemento transparente para disponerlo en partes abiertas en la construcción de vehículos. En aplicaciones usuales, el sustrato transparente tiene un tamaño adecuado de como máximo 4 m². La forma del sustrato transparente no está sometida a ninguna limitación particular y puede ser por ejemplo rectangular.

Preferentemente, sobre la superficie que va a entrar en contacto con la composición de resina endurecible 14 de al menos uno de los dos sustratos transparentes 10a y 10b se dispone una capa de tratamiento superficial obtenida tratando la superficie del sustrato transparente con un agente de tratamiento superficial con un grupo funcional

capaz de enlazarse químicamente con la composición de resina endurecible 14 en el momento del endurecimiento de ésta, mejorándose tanto la adhesión entre el sustrato transparente y la capa adhesiva formada por un producto endurecido de la composición de resina endurecible 14 como la resistencia mecánica del material laminado. Por consiguiente, esto es adecuado para un vidrio laminado que requiera alta resistencia. Como agente de tratamiento superficial se puede utilizar un compuesto de titanio conocido o un compuesto silano.

Como compuesto silano se puede mencionar, por ejemplo, un agente de acoplamiento silano tal como 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano. Si se emplea el compuesto silano, un ejemplo de un método de uso específico es primero agitar una solución del compuesto silano:agua:AlP (alcohol isopropílico) = 0,3:0,5:99,2 durante 10 horas a temperatura ambiente para obtener una solución donde el agente de acoplamiento silano se hidroliza para transformarse total o parcialmente en silanol. Después, el sustrato transparente se sumerge en la solución durante 1 minuto y se saca, tras lo cual el sustrato transparente se somete a un tratamiento térmico en horno a 150°C durante 30 minutos para que reaccione la superficie de vidrio.

Además, los dos sustratos transparentes 10a y 10b pueden ser sustratos curvados con aproximadamente la misma curvatura. Por ejemplo, cuando un par de sustratos transparentes 10a y 10b se integran a través de una capa intermedia configurada en forma de película, si los sustratos transparentes son sustratos curvados de gran curvatura se puede formar una arruga en la película, por lo que resulta difícil producir un material laminado. Por otro lado, en el método de laminación en vacío de la presente invención se forma una capa adhesiva que sigue la forma del sustrato transparente, por lo que la forma del sustrato transparente no está sometida a ninguna limitación y también es posible utilizar sustratos transparentes curvados de forma tridimensional de curvatura relativamente grande.

20 *Material laminado transparente*

De acuerdo con la presente invención es posible obtener un material laminado transparente que incluye un par de sustratos transparentes integrados a través de una capa adhesiva hecha a partir de un producto endurecido de la composición de resina endurecible de la presente invención. El espesor de la capa adhesiva oscila preferentemente entre 0,2 y 4,0 mm, de forma especialmente preferente entre 0,3 y 2,5 mm. Si el espesor de la capa adhesiva es de al menos 0,2 mm se puede obtener fácilmente una buena resistencia mecánica del material laminado. Además, de acuerdo con la presente invención es posible eliminar la falta de uniformidad de la reacción de endurecimiento y, por consiguiente, incluso cuando la capa adhesiva tiene gran espesor, por ejemplo aproximadamente 4,0 mm, es posible eliminar la distorsión de la luz transmitida provocada por la falta de uniformidad del índice de refracción del producto endurecido, pudiéndose obtener un material laminado de alta adhesión al sustrato transparente.

Además, el producto endurecido de la composición de resina endurecible tiene una excelente transparencia y, por ello, es posible obtener un material laminado transparente con una excelente transparencia, con una turbidez de como máximo un 6%, preferentemente como máximo un 1%.

Además, si el espesor de la capa adhesiva es T_s , el espesor del más fino de los dos sustratos transparentes 10a y 10b es T_1 y el espesor del más grueso es T_2 , el espesor T_s de la capa adhesiva satisface preferentemente la siguiente fórmula (2). Aquí, los espesores T_1 y T_2 pueden ser iguales.

$$T_1 \times 0,05 \leq T_s \leq T_2 \times 1,5 \quad (2)$$

Es decir, si el espesor T_s de la capa adhesiva corresponde al menos al 5% del espesor del más fino de los dos sustratos transparentes, la resistencia como material laminado se puede asegurar fácilmente, y si supera el 150% del espesor del más grueso de los sustratos transparentes, el material laminado resultante es innecesariamente grueso.

Cuando la composición de resina endurecible de la presente invención se utiliza para la capa adhesiva del material laminado, es posible obtener buenas propiedades ópticas, como un bajo valor de turbidez o distorsión óptica, incluso aunque la capa adhesiva sea relativamente gruesa. Se considera que esto se debe a que la velocidad de endurecimiento se ajusta apropiadamente en el paso de la reacción de endurecimiento mediante el uso del componente específico (a) y del componente (b) en combinación como un oligómero endurecible y un componente endurecible de bajo peso molecular, y también a que la estructura molecular del componente (b) no sólo da como resultado un producto endurecido de modo uniforme en función del tamaño de su grupo hidroxilo y alquilo, sino que también contribuye apropiadamente a mejorar la adhesión al sustrato.

Por consiguiente, cuando la composición de resina endurecible de la presente invención se utiliza para la capa adhesiva del sustrato transparente, la capa adhesiva no sólo tiene una alta resistencia mecánica y buena adhesión al sustrato, sino que también presenta una alta transparencia y, en consecuencia, permite obtener un material laminado transparente de alta resistencia a los impactos, buena calidad óptica y excelente seguridad.

Además, la composición de resina endurecible de la presente invención se puede aplicar adecuadamente al método de laminación en vacío para producir un material laminado transparente. En el caso del método de laminación en

vacío, dado que dos sustratos transparentes se adhieren entre sí en una atmósfera bajo vacío, es poco probable que se formen burbujas en la capa adhesiva. Por consiguiente, no es necesario ningún paso para eliminar dichas burbujas, lo que permite producir el material laminado transparente con alto rendimiento.

- 5 Además, en el método de laminación en vacío se puede utilizar una composición con una viscosidad relativamente alta o una composición de alto peso molecular como composición de resina endurecible, lo que permite obtener un producto endurecido que presenta una alta resistencia después del endurecimiento y, así, es posible obtener un material laminado transparente de alta resistencia mecánica en su totalidad. Por consiguiente, incluso cuando la capa adhesiva es delgada es posible obtener un material laminado transparente con suficiente resistencia mecánica.

Ejemplos

- 10 La presente invención se describe a continuación más detalladamente con referencia a los Ejemplos, pero se ha de entender que la presente invención no está limitada a dichos Ejemplos.

Ejemplos 1 a 16

- 15 En primer lugar se preparó una composición de resina endurecible mezclando los componentes respectivos en la cantidad de mezcla mostrada en la Tabla 1. La unidad de la cantidad de mezcla utilizada en la Tabla 1 es partes en masa.

- 20 Además se midieron respectivamente las viscosidades a 25°C y 40°C de algunas de las composiciones de resina endurecible obtenidas. La Tabla 1 muestra los resultados. El símbolo "-" en las columnas de "Viscosidad de producto no endurecido" en la Tabla 1 indica que no se realizó ninguna medición. No obstante, la viscosidad de la composición prácticamente se puede determinar mediante la viscosidad del componente (a) y su proporción con los otros componentes reactivos y, en consecuencia, las viscosidades de las composiciones de los Ejemplos 2 y 3 son prácticamente iguales a la viscosidad de la composición del Ejemplo 4, y las viscosidades de las composiciones de los Ejemplos 10, 12, 13 y 14 son prácticamente iguales a la viscosidad de la composición del Ejemplo 11. Esto se confirma mediante la manipulación de la composición de resina endurecible en la producción del material laminado en cada Ejemplo.

- 25 Los respectivos componentes mostrados en la Tabla 1 son los siguientes:

- 30 • Acrilato de uretano 1: Un oligómero de uretano (nombre de producto "EB230", fabricado por DAICEL-CYTEC Company, LTD.) con un grupo acrililoilo. Número de grupos funcionales: 2; valor de medición del peso molecular promedio en número: aproximadamente 7.700; valor de medición de viscosidad a 40°C: aproximadamente 13,4 Pa·s. El acrilato de uretano 1 se considera un producto de reacción de un polipropilenglicol con un peso molecular promedio en número de aproximadamente 3.000, un diisocianato de isoforona y acrilato de 2-hidroxietilo.
- 35 • Acrilato de uretano 2: Un oligómero de uretano endurecible (nombre de producto "U-200AX", fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.) con un grupo acrililoilo. Número de grupos funcionales: 2; valor de medición del peso molecular promedio en número: aproximadamente 5.100; valor de medición de viscosidad a 40°C: aproximadamente 79,6 Pa·s. El acrilato de uretano 2 se considera un producto de reacción de un poliéster diol alifático con un peso molecular promedio en número de aproximadamente 8.000, un diisocianato alifático (o alicíclico) y acrilato de 2-hidroxietilo.
- 40 • Acrilato de uretano 3: Oligómero de uretano obtenido mezclando un polipropilenglicol con un peso molecular promedio en número de aproximadamente 2.000, calculado a partir del índice hidroxilo, y diisocianato de isoforona en una relación molar de aproximadamente 1:2, y sometiendo la mezcla a reacción en presencia de un catalizador de un compuesto de estaño para obtener un prepolímero, al que se añadió acrilato de 2-hidroxietilo en una relación molar de aproximadamente 1:2 para la reacción. Número de grupos funcionales: 2; valor de medición del peso molecular promedio en número: aproximadamente 6.000; valor de medición de viscosidad a 40°C: aproximadamente 10,5 Pa·s.
- 45 • Acrilato de uretano 4: Oligómero de uretano obtenido mezclando un polipropilenglicol con un peso molecular promedio en número de aproximadamente 5.600, calculado a partir del índice hidroxilo, y diisocianato de isoforona en una relación molar de aproximadamente 1:2, y sometiendo la mezcla a reacción en presencia de un catalizador de un compuesto de estaño para obtener un prepolímero, al que se añadió acrilato de 2-hidroxietilo en una relación molar de aproximadamente 1:2 para la reacción. Número de grupos funcionales: 2; valor de medición del peso molecular promedio en número: aproximadamente 14.000; valor de medición de viscosidad a 40°C: aproximadamente 14,7 Pa·s.
- 50 • Metacrilato de uretano: Un oligómero de uretano endurecible (nombre de producto "UA-4000", fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.) con un grupo metacrililoilo. Número de grupos funcionales: 2; valor de medición del peso molecular promedio en número: aproximadamente 5.300; valor de medición de viscosidad a 40°C: aproximadamente 0,71 Pa·s. El metacrilato de uretano se considera un producto de reacción de un polipropilenglicol con un peso molecular promedio en número de aproximadamente 4.000, un diisocianato alifático (o alicíclico) y metacrilato 2-hidroxietilo.
- 55

- Poliéter diacrilato: Nombre de producto "APG-700", fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. Número de grupos funcionales: 2; valor de medición del peso molecular promedio en número: aproximadamente 1.000; valor de medición de viscosidad a 40°C: aproximadamente 0,04 Pa·s. El poliéter diacrilato se considera un diacrilato de un polipropilenglicol con un peso molecular promedio en número de aproximadamente 700.
- 5 • Epoxi diacrilato: Nombre de producto "EA-5520", fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. Número de grupos funcionales: 2; valor de medición de viscosidad a 40°C: aproximadamente 0,25 Pa·s. El epoxi diacrilato se considera un aducto de 1,6-diglicidilohexano con 2 mol de ácido acrílico.
- Metacrilato de 2-hidroxibutilo.
- Metacrilato de 2-hidroxietilo.
- 10 • $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{-OH}$: $n \approx 2$ (nombre de producto "PE- 90", fabricado por NOF Corporation).
- $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}(\text{OC}_3\text{H}_6)_n\text{-OH}$: $n \approx 4$ a 6 (nombre de producto "AE- 90", fabricado por NOF Corporation).
- Metacrilato de n-dodecilo.
- Metacrilato de n-octadecilo.
- Acrilato de 4-hidroxibutilo.
- 15 • Iniciador de polimerización 1: Benzoína isopropil éter.
- Iniciador de polimerización 2: 1-hidroxiciclohexil fenil cetona (nombre de producto "IRGACURE 184", fabricado por Ciba Specialty Chemicals).
- Iniciador de polimerización 3: 1-[4-(2-hidroxietoxi)fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona (nombre de producto "IRGACURE 2959", fabricado por Ciba Specialty Chemicals).
- 20 • Iniciador de polimerización 4: Óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoi)fenilfosfina (nombre de producto: "IRGACURE 819", fabricado por Ciba Specialty Chemicals).

Producción del laminado

25 Mediante el uso de las respectivas composiciones de resina endurecible obtenidas en los Ejemplos 1 a 16 se produjeron vidrios laminados (materiales laminados transparentes). Cada composición de resina endurecible se alojó en una cámara de presión reducida abierta mientras se conservaba en un recipiente, y el interior de la cámara se evacuó hasta aproximadamente 200 Pa y se mantuvo así durante 10 minutos para llevar a cabo el tratamiento de eliminación de burbujas antes de su uso.

30 En primer lugar se prepararon dos vidrios de sodio-calcio (sustratos transparentes) de una longitud de 610 mm, una anchura de 610 mm y un espesor de 2 mm. A lo largo de partes del borde de los cuatro lados del vidrios de sodio-calcio (sustrato transparente 10a) se adhirió una cinta adhesiva de doble cara (elemento de sellado 12) con un espesor de 1 mm y una anchura de 10 mm, y después se retiró la película desprendible de la superficie superior de la cinta adhesiva de doble cara.

35 Una resina endurecible por ultravioleta 36 para sellar, preparada de antemano mezclando 100 partes en masa de un oligómero de acrilato de uretano (nombre de producto "UF8001 G", fabricado por Kyoieisha Chemical Co., Ltd.) y 1 parte en masa de benzoína isopropil éter (iniciador de polimerización), se aplicó sobre la superficie superior de la cinta adhesiva de doble cara arriba indicada con un dispensador a un espesor de revestimiento de aproximadamente 0,3 mm.

40 Después, en lo que respecta a una composición de resina endurecible 14 (Ejemplos 1 a 4, 6 a 8 y 10 a 14), en un área rodeada por la cinta adhesiva de doble cara, sobre la superficie del sustrato transparente 10a donde se ha adherido la cinta adhesiva de doble cara, se suministró la composición de resina endurecible 14 en múltiples posiciones utilizando un dispensador, de tal modo que el peso total era de 380 g. Después, el sustrato transparente 10a se dispuso horizontalmente en una cámara de vacío tal como muestra la Fig. 3.

45 Entonces, el otro vidrio de sodio-calcio (sustrato transparente 10b) se sujetó en una placa de superficie superior 30 en la cámara de vacío utilizando ventosas de aspiración 32, 32 ..., y se dispuso para que quedara situado frente al sustrato transparente 10a en paralelo, y de modo que la distancia al sustrato transparente 10a fuera de 10 mm.

50 Después se cerró la cámara de vacío y el interior de la misma se evacuó a aproximadamente 30 Pa. En ese momento no continuó el burbujeo de la composición vertida a gotas. Después, las placas de superficie superior e inferior se acercaron mediante un dispositivo elevador y el sustrato transparente 10a y el sustrato transparente 10b se unieron bajo una presión de 2 kPa, que se mantuvo durante 1 minuto. A continuación se volvió a establecer la presión atmosférica en el interior de la cámara de vacío en aproximadamente 30 segundos para obtener así un precursor de un material laminado transparente que incluía el sustrato transparente 10a y el sustrato transparente 10b unidos a través de una capa no endurecida de la composición de resina endurecible 14.

55 Después, las placas de superficie superior e inferior se separaron entre sí mediante el dispositivo elevador y el precursor del material laminado transparente, aspirado por las ventosas de aspiración 32, 32 ... de la placa de superficie superior por la cara superior, se soltó de la placa de superficie superior 30 por la cara superior. A

5 continuación, la parte donde estaba la cinta de doble cara a lo largo de la periferia del precursor del material laminado transparente se irradió con rayos UV emitidos por una fuente luminosa de fibras utilizando una lámpara de mercurio de alta presión como fuente luminosa a través del otro sustrato transparente 10b, con el fin de endurecer la resina endurecible por ultravioleta 36 a sellar. Después, el precursor del material laminado transparente se mantuvo en posición horizontal y se dejó reposar durante aproximadamente una hora.

10 Entretanto, en el caso de una composición de resina endurecible con una V_{25} de como máximo 0,10 Pa·s, es probable que la composición se salga de la parte sellada cuando se establece de nuevo la presión atmosférica en el interior de la cámara de vacío, siendo por tanto difícil aplicar el método de laminación en vacío arriba indicado (además, en caso de una composición de resina endurecible con una V_{25} de al menos 0,15 Pa·s, apenas se podían eliminar las burbujas de la composición de resina endurecible inyectada y, por consiguiente, no se pudo utilizar el siguiente método de rellenado por inyección). Así, en lo que respecta a la composición de resina endurecible 14 (Ejemplos 5, 9, 15 y 16) con una V_{25} inferior a 0,15 Pa·s, previamente se unieron entre sí dos sustratos transparentes mediante una cinta adhesiva de doble cara adherida a la zona periférica de las mismas, una parte del sellado de las caras superiores se desprendió para formar una parte abierta y desde dicha parte abierta se inyectó una cantidad predeterminada de la composición endurecible 14 entre los sustratos transparentes utilizando un cilindro inyector. Después, el conjunto se dejó reposar en posición vertical durante un tiempo prolongado para reunir en la cara superior del sellado las burbujas incluidas y la abertura de inyección se unió y selló de nuevo mediante sellado con la cinta de doble cara para expulsar las burbujas reunidas en la parte superior. A continuación, el precursor del material laminado transparente se mantuvo en posición horizontal y se dejó reposar durante aproximadamente 24 horas.

25 Después, desde direcciones de ambos lados del precursor del material laminado transparente se aplicaron respectivamente rayos ultravioleta con una intensidad de 1 mW/cm² durante 10 minutos, uniformemente, por medio de lámparas de mercurio de alta presión para endurecer la composición de resina endurecible 14, con el fin de obtener un material laminado transparente (vidrio laminado). El espesor de la capa adhesiva del material laminado transparente era de aproximadamente 0,8 mm en cada Ejemplo.

Además, en los Ejemplos 2, 3, 4, 5 y 7 se utilizaron en cada caso lámparas químicas en lugar de las lámparas de mercurio de alta presión y se aplicaron rayos ultravioleta bajo las mismas condiciones arriba indicadas.

Evaluaciones

Valor de turbidez

30 El valor de turbidez se midió como una evaluación de la transparencia en la zona que presentaba la capa adhesiva del material laminado transparente obtenido. El valor de turbidez se midió de acuerdo con ASTM D 1003, utilizando Haze-gard II, fabricado por Toyo-Seiki Seisaku-sho LTD. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Adhesión

35 La operación se llevó a cabo de modo que únicamente se retiró una parte del sustrato transparente 10a del material laminado transparente para exponer la capa adhesiva (producto endurecido). Después se desprendió la capa adhesiva del otro sustrato transparente 10b y se evaluó la adhesión según los siguientes patrones. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

40 O: La capa adhesiva se deformó sustancialmente al ser desprendida.
 Δ: La capa adhesiva se deformó algo al ser desprendida.
 X: La capa adhesiva apenas se deformó al ser desprendida.

Resistencia al desgarro

45 Únicamente se retiró una parte del sustrato transparente 10a del material laminado transparente para exponer la capa adhesiva (producto endurecido) y una parte (con un tamaño de aproximadamente 1 cm x 2 cm) de la capa adhesiva (producto endurecido) se desprendió del otro sustrato transparente 10b para preparar una muestra. La muestra se desgarró desde una línea de corte de aproximadamente 1 mm en una porción prácticamente central del lado más largo de la muestra obtenida y la resistencia al desgarro se evaluó según los siguientes patrones. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

50 O: La capa adhesiva se deformó y alargó sustancialmente al ser desgarrada.
 Δ: La capa adhesiva se deformó pero no se alargó tanto al ser desgarrada.
 X: La capa adhesiva apenas se deformó, pero se rompió fácilmente al ser desprendida.

Ensayo de caída de bola

5 El material laminado obtenido en cada uno de los Ejemplos 1 y 2 se sometió a un ensayo de caída de bola. En este ensayo, el material laminado se dispuso sobre un bastidor de ensayo de acuerdo con JIS R3205 y en el centro del material laminado se dejó caer una bola de hierro con un peso de 4,11 kg desde una altura de 1,5 m. El ensayo se llevó a cabo en una atmósfera con temperatura controlada a $23\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Como resultado del ensayo, la bola de hierro no penetró en el material laminado en ninguno de los Ejemplos 1 y 2. A continuación, la bola de hierro se dejó caer desde la misma altura sobre la misma probeta dos veces, pero no se observó ninguna penetración.

Tabla 1

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Comp. (a)	Acrilato de uretano 1	60	50	50	20	60				60	60	60	60	60		
	Acrilato de uretano 2															
	Acrilato de uretano 3						40									
	Acrilato de uretano 4							30								
Comp. comparat. (a')	Metacrilato de uretano								30							
	Poliéter diacrilato														60	
	Epoxi diacrilato															60
	Metacrilato	40	40	40	40	40	40	30	40			40			40	40
Comp. comparat. (b')	Metacrilato de 2-hidroxi-etilo											40				
	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}$												40			
	$\text{O}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$															
	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}$													40		
Comp. (c)	$\text{O}-(\text{OC}_3\text{H}_6)_n$															
	OH															
Comp. (d)	Metacrilato n-dodecilo		8	10	8				28	40						
	Metacrilato n-octadecilo					40	20	40								
Iniciador polimeri.	Acrilato 4-hidroxi-butilo		2		2				2		40					
	Iniciador polimeri. 1	3	3			3				1	3	3	3	3	3	3
	Iniciador polimeri. 2			1												
	Iniciador polimeri. 3				1				1							
Iniciador polimeri. 4					0,1	0,1	0,1									

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Viscos. producto no duro	Viscosidad 25°C (Pa·s)	1,4	-	0,62	0,08	2,3	0,16	0,17	0,10	-	1,2	-	-	-	0,03	0,04
	Viscosidad 40°C (Pa·s)	0,59	-	0,28	-	-	-	-	-	-	0,53	-	-	-	-	-
Evaluación	Valor de turbidez	máx1 %	máx1 %	máx1 %	máx1 %	máx1 %	máx1 %	máx1 %	máx1 %	máx1 %	máx1 %	5,1% turbidez blanca	6,9% turbidez blanca	máx1 %	máx1 %	máx1 %
	Adhesión	0	0	0	0	Δ	0	0	0	X	X	0	X	X	X	X
	Resistencia al desgarro	0	0	0	0	0	0	0	Δ	X	X	0	X	X	X	X

Tal como muestran los resultados de la Tabla 1, en el material laminado transparente de cada uno de los Ejemplos 1 a 9 de la presente invención, la turbidez es baja y la transparencia es excelente, y la adhesión con el sustrato y la resistencia al desgarro también son buenas. Por otro lado, el sustrato transparente de cada uno de los Ejemplos 10 y 11, que no contienen componente (b), presenta una mala adhesión y mala resistencia al desgarro.

5 En el material laminado transparente del Ejemplo 12, donde se utilizó un metacrilato de hidroxialquilo que tenía un grupo hidroxialquilo con un grupo hidroxilo y dos átomos de carbono en lugar del componente (b), la adhesión y la resistencia al desgarro eran buenas, pero se produjo una turbidez blanca.

10 El material laminado transparente de cada uno de los Ejemplos 13 y 14, donde se utilizó un metacrilato que tenía un grupo hidroxilo y una cadena de polioxialquileno en lugar del componente (b), presentaba mala adhesión y mala resistencia al desgarro.

El material laminado transparente de cada uno de los Ejemplos 15 y 16, donde el componente (a) se sustituyó por otro oligómero de tipo acrílico, presentaba mala adhesión y mala resistencia al desgarro.

Ejemplo 17

15 Utilizando los siguientes componentes como materia prima se produjo un material laminado, que se evaluó del mismo modo que en los Ejemplos 1 a 16.

- Acrilato de uretano 5: Un oligómero de uretano obtenido mezclando un poli(oxipropileno/oxietileno)diol con un grupo oxietileno en su extremo, que presenta un peso molecular promedio en número de aproximadamente 4.000 calculado a partir del índice hidroxilo, y diisocianato de isoforona en una relación molar de aproximadamente 3:4, y sometiendo la mezcla a reacción en presencia de un catalizador de un compuesto de estaño para obtener un prepolímero, al que se añadió acrilato de 2-hidroxietilo en una relación molar de aproximadamente 1:2 para la reacción. Número de grupos funcionales: 2; valor de medición del peso molecular promedio en número: aproximadamente 21.000; valor de medición de viscosidad a 40°C: aproximadamente 93 Pa·s (resultados de medición obtenidos por medio del viscosímetro arriba indicado fabricado por Brookfield Engineering). Sin embargo, esta viscosidad es superior a un valor de medición estándar del viscosímetro fabricado por Brookfield Engineering y por ello la viscosidad se midió de nuevo utilizando un viscosímetro de rotación RE-85U, fabricado por TOKI SANGYO CO., LTD. Como resultado, la viscosidad a 40°C era de aproximadamente 90 Pa·s.
- Iniciador de polimerización 4: Óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoi)fenilfosfina (nombre de producto: "IRGACURE 819", fabricado por Ciba Specialty Chemicals).
- Inhibidor de polimerización 1: 2,6-di-t-butilhidroquinona.
- Absorbente ultravioleta 1: Mezcla de propionato de octil-3-[3-t-butil-4-hidroxi-5-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)fenilo] y propionato de 2-etilhexil-3-[3-t-butil-4-hidroxi-5-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)fenilo] (nombre de producto "TINUVIN 109", fabricado por Ciba Specialty Chemicals).

35 Una mezcla que incluía el acrilato de uretano 5 arriba indicado, metacrilato de 2-hidroxibutilo y metacrilato de n-dodecilo en una relación másica de 40/40/20 se combinó con un 0,1% en masa del iniciador de polimerización 4, un 0,02% en masa del inhibidor de polimerización 1 y un 0,3% en masa del absorbente ultravioleta 1 para producir una composición de resina endurecible (en adelante denominada "composición L"). La viscosidad (un resultado de medición obtenido mediante el viscosímetro arriba indicado fabricado por Brookfield Engineering) de esta
40 composición L era de 1,1 Pa·s a 25°C y 0,57 Pa·s a 40°C.

Del mismo modo que en los Ejemplos 1 a 4, 6 a 8 y 10 a 14 arriba descritos se produjo un material laminado utilizando una lámpara química como fuente luminosa para el endurecimiento con ultravioleta por medio del método de laminación en vacío arriba indicado, y el material laminado así obtenido se evaluó del modo arriba descrito. Como resultado, el valor de turbidez era de como máximo un 1%, la adhesión era O y la resistencia al desgarro también
45 era O.

Ejemplo 18

Utilizando los siguientes componentes como materia prima se produjo un material laminado, que se evaluó del mismo modo que en el Ejemplo 17.

50 La composición L producida en el Ejemplo 17 arriba descrito se mezcló con 4-bis(3-mercaptopbutiriloxi) butano (nombre comercial "Karenc MT BD1", fabricado por Showa Denko K.K.) como agente de transferencia de cadena para la reacción de endurecimiento en una cantidad de un 0,5% en masa con respecto a la composición L, para producir una composición de resina endurecible (en adelante designada "composición M"). Dado que la cantidad de agente de transferencia de cadena añadido consistía en trazas, no se llevó a cabo la medición de viscosidad de la composición M (su viscosidad se considera igual a la de la composición L arriba descrita). Al igual que en el anterior
55 Ejemplo 17, mediante el empleo del método de laminación en vacío arriba indicado se produjo un laminado

utilizando una lámpara química, y el laminado obtenido se evaluó del modo arriba descrito. Como resultado, el valor de turbidez era de como máximo un 1%, la adhesión era O y la resistencia al desgarro también era O. Al observar la muestra después del ensayo de desgarro, se comprobó que consistía en un producto endurecido con más flexibilidad que el producto endurecido obtenido en el anterior Ejemplo 17.

5 Ejemplo 19

Utilizando los siguientes componentes de materia prima se produjo un material laminado, que se evaluó del mismo modo que en los Ejemplos 17 y 18.

- 10 • Acrilato de uretano 6: Un oligómero de uretano obtenido mezclando el mismo poli(oxipropileno/oxietileno) diol utilizado para el acrilato de uretano 5 y un diisocianato de hexametileno en una relación molar de aproximadamente 5:6 y sometiendo la mezcla a reacción en presencia de un catalizador de un compuesto de estaño para obtener un prepolímero, al que se añadió acrilato de 2-hidroxietilo en una relación molar de aproximadamente 1:2 para la reacción. Número de grupos funcionales: 2; valor de medición del peso molecular promedio en número: aproximadamente 45.000; y valor de medición de viscosidad a 50°C: aproximadamente 2.500 Pa·s (utilizando el viscosímetro de rotación RE-85U arriba mencionado, fabricado por TOKI SANGYO CO., LTD., una medición de temperatura se ajustó a 50°C de modo que el valor de medición de viscosidad estaría dentro del valor de medición estándar).
- 15 • Iniciador de polimerización 4, inhibidor de polimerización 1 y absorbente ultravioleta 1 tal como se describen en el Ejemplo 17.

- 20 Una mezcla que incluía el acrilato de uretano 6 arriba indicado, metacrilato de 2-hidroxibutilo y metacrilato de n-octadecilo en una relación másica de 40/40/20 se combinó con un 0,1% en masa del iniciador de polimerización 4, un 0,02% en masa del inhibidor de polimerización 1 y un 0,3% en masa del absorbente ultravioleta 1 para producir una composición de resina endurecible (en adelante denominada "composición N"). Las viscosidades (resultados de medición obtenidos mediante el viscosímetro arriba indicado fabricado por Brookfield Engineering) de esta
- 25 composición N era de 22 Pa·s a 25°C y 10 Pa·s a 40°C.

Al igual que en los anteriores Ejemplos 17 y 18, mediante el empleo del método de laminación en vacío se produjo un material laminado utilizando una lámpara química como fuente luminosa para el endurecimiento por ultravioleta y el material laminado obtenido se evaluó del modo arriba descrito. Como resultado, el valor de turbidez era de como máximo un 1%, la adhesión era O y la resistencia al desgarro también era O.

- 30 Un material laminado transparente producido utilizando la composición de resina endurecible de la presente invención es especialmente útil, por ejemplo, como luna de parabrisas para automóviles o como vidrio de ventana (vidrio de seguridad o vidrio armado) para edificios, ya que la capa adhesiva tiene buena resistencia al desgarro, buena adhesión con los sustratos transparentes y una excelente transparencia.

REIVINDICACIONES

1. Composición de resina endurecible para un material laminado transparente donde la composición de resina endurecible está interpuesta entre un par de sustratos transparentes, que comprende un oligómero de uretano (a) con un promedio de 1,8 a 4 grupos funcionales endurecibles por molécula consistentes en grupos acrililoiloxi, grupos metacrililoiloxi o ambos y un metacrilato de hidroxialquilo (b) que incluye un grupo hidroxialquilo(C₃₋₈) con 1 o 2 grupos hidroxilo.
2. Composición de resina endurecible según la reivindicación 1, caracterizada porque el oligómero de uretano (a) arriba indicado tiene una cadena de polioxialquileno.
3. Composición de resina endurecible según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque adicionalmente contiene un metacrilato de alquilo (c) que incluye un grupo alquilo(C₈₋₂₂).
4. Composición de resina endurecible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que todos los grupos funcionales endurecibles del oligómero de uretano (a) son grupos acrililoiloxi.
5. Composición de resina endurecible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el oligómero de uretano (a) es un producto de reacción de un polioxialquilen poliol (i) con un promedio de 1,8 a 4 grupos hidroxilo por molécula, un diisocianato alifático o alicíclico (ii) y un acrilato de hidroxialquilo o un metacrilato de hidroxialquilo (iii).
6. Composición de resina endurecible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque tiene un contenido en oligómero de uretano (a) de al menos un 20% en masa y un contenido de metacrilato de hidroxialquilo (b) de al menos un 25% en masa.
7. Composición de resina endurecible según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, caracterizada porque tiene el contenido en metacrilato de alquilo (c) es de como máximo un 50% en masa.
8. Composición de resina endurecible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque es una composición de resina fotoendurecible que contiene un iniciador de fotopolimerización.
9. Proceso para producir un material laminado transparente, que comprende un primer paso de formar un espacio sellado que tiene la composición de resina endurecible tal como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 alojada internamente entre dos sustratos transparentes, en una primera atmósfera; y un segundo paso de endurecimiento de la composición de resina endurecible en un estado en el que el exterior del espacio sellado está formado por una segunda atmósfera que tiene una presión mayor que la primera atmósfera.
10. Proceso para producir un material laminado transparente según la reivindicación 9, caracterizado porque en el primer paso está prevista una porción sellada en la periferia de la superficie de un sustrato transparente y la composición de resina endurecible se suministra al área rodeada por la porción sellada y, en la primera atmósfera arriba mencionada, el otro sustrato transparente se empuja hacia la superficie del primer sustrato transparente arriba mencionado para extender la composición de resina endurecible y al mismo tiempo formar el espacio sellado que incluye la composición de resina endurecible interpuesta entre los dos sustratos transparentes.
11. Proceso para producir un material laminado transparente según la reivindicación 9 o 10, caracterizado porque la presión en la primera atmósfera arriba indicada es de como máximo 1 kPa y la presión en la segunda atmósfera arriba indicada es al menos 100 kPa mayor que la presión en la primera atmósfera citada.
12. Proceso para producir un material laminado transparente según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado porque al menos uno de los dos sustratos transparentes es una placa de vidrio.
13. Proceso para producir un material laminado transparente según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizado porque los dos sustratos transparentes son dos sustratos curvados que tienen prácticamente la misma curvatura.
14. Material laminado transparente que comprende dos sustratos transparentes y una capa de resina endurecida interpuesta entre los dos sustratos transparentes, consistiendo la resina endurecida en un producto endurecido de la composición de resina endurecible tal como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
15. Material laminado transparente según la reivindicación 14, caracterizado porque es un material laminado transparente con un tamaño de 600 mm o más al menos en uno de sus lados.

Fig. 1

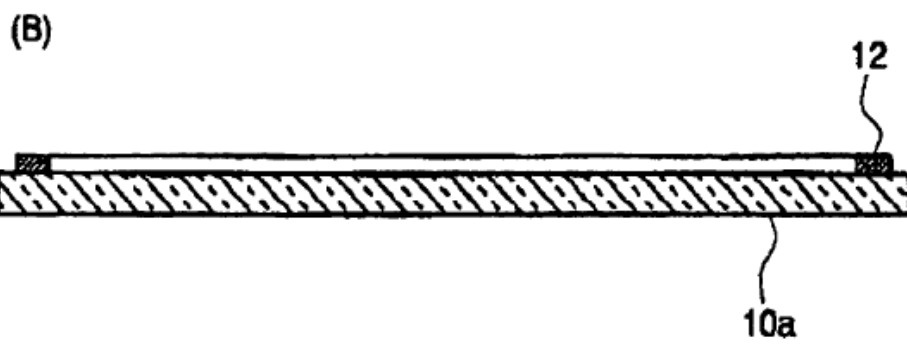
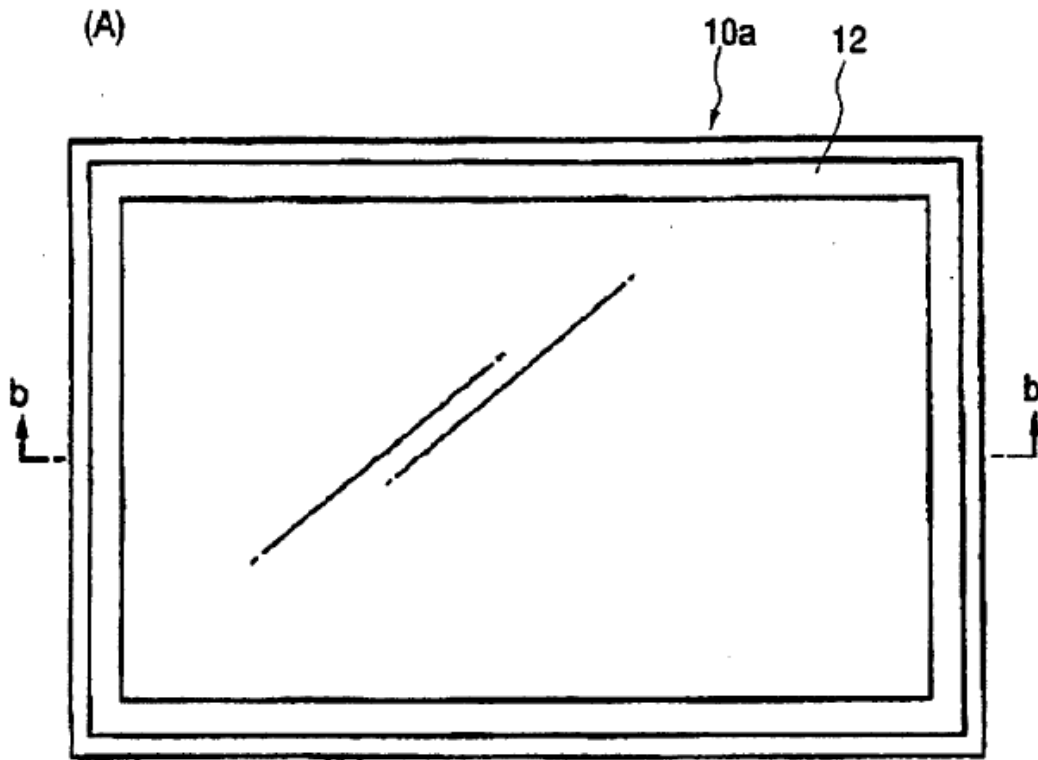


Fig. 2

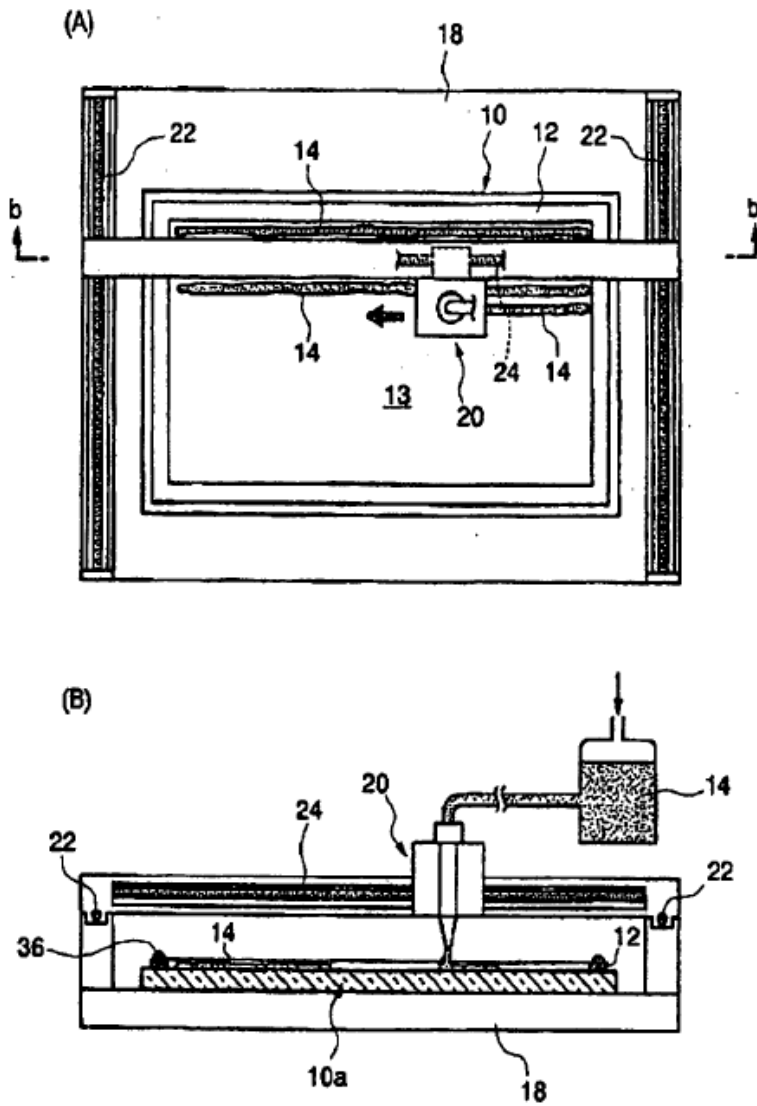


Fig. 3

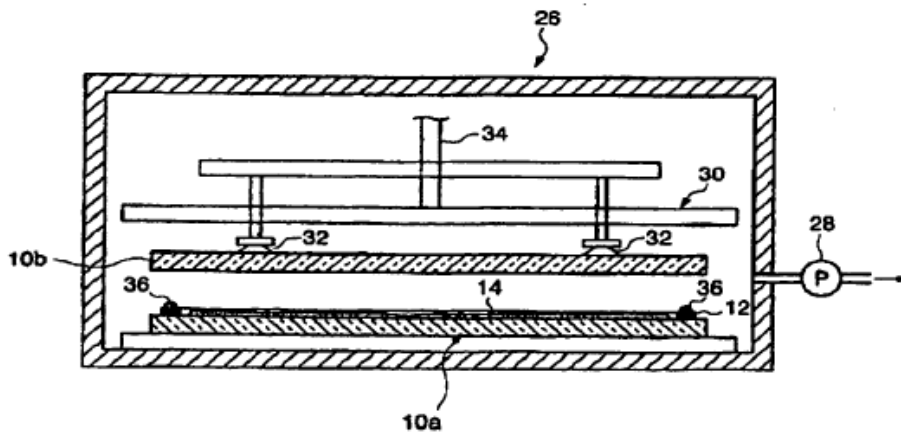


Fig. 4

