

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 484 094**

51 Int. Cl.:

**C09D 4/02** (2006.01)

**B32B 27/30** (2006.01)

**C09D 7/12** (2006.01)

**C09D 175/04** (2006.01)

**C08G 18/42** (2006.01)

**C09D 175/16** (2006.01)

**C08G 18/67** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2007 E 07741265 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.05.2014 EP 2011837**

54 Título: **Composición de recubrimiento curable por rayo de energía activa y partícula moldeada que tiene película de recubrimiento curada de la composición**

30 Prioridad:

**25.04.2006 JP 2006120519**

**27.04.2006 JP 2006123650**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.08.2014**

73 Titular/es:

**MITSUBISHI RAYON CO., LTD. (100.0%)**  
**1-1, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku**  
**Tokyo 100-8253, JP**

72 Inventor/es:

**ODAKA, KAZUYOSHI;**  
**FURUKAWA, KOJI y**  
**SATOU, HIROYUKI**

74 Agente/Representante:

**ROEB DÍAZ-ÁLVAREZ, María**

**ES 2 484 094 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 recubrimiento curable por rayo de energía activa y partícula moldeada que tiene película de recubrimiento curada de la composición

5

## CAMPO TÉCNICO

La presente invención está relacionada con una composición de recubrimiento que permite formar una película de recubrimiento curada sobre una superficie de un material base por irradiación de un rayo de energía activa, que es excelente, en particular, en resistencia al deterioro y alterabilidad a la intemperie y en lisura superficial, resistencia al calor, resistencia a productos químicos, durabilidad y adhesión al material base.

10

## TÉCNICA ANTERIOR

15 Los artículos moldeados de resina sintética hechos de resinas de poli(metacrilato de metilo), resinas de polimetacrilimida, resinas de policarbonato, resinas de poliestireno, resinas de AS y similares son no solo de peso ligero y excelentes en resistencia al impacto, sino también excelentes en transparencia y se están usando frecuentemente en diversas lentes para lámparas, materiales de acristalamiento, cubiertas para indicadores y similares como materiales de plásticos automotivos en los últimos años. En particular, al igual que para lentes para faros delanteros, el uso de los materiales de plástico está aumentando debido a una tendencia de automóviles de peso ligero para mejorar el coste de combustible y la diversificación de diseño. Por otra parte, estos artículos moldeados de resina sintética son susceptibles a daños sobre sus superficies por contacto, desgaste, rayado o similares con otras sustancias duras debido a que la resistencia al deterioro de sus superficies es insuficiente, y los daños generados sobre sus superficies reducen su valor de comercialización. Además, en el caso de que estos artículos moldeados de resina sintética se usen como los materiales automotivos anteriormente mencionados, la alterabilidad a la intemperie también es una prestación importante. En particular, en el caso de una resina de policarbonato y similares, la alterabilidad a la intemperie de la misma es insuficiente y se deterioran fácilmente por un rayo de energía activa tal como rayo ultravioleta incluido en la luz del sol, y artículos moldeados a partir de los mismos están considerablemente amarilleados o se generan fisuras sobre las superficies de los artículos

30

Convencionalmente se han investigado diversos procedimientos para mejorar tales desventajas de los artículos moldeados de resina sintética y, por ejemplo, se ha propuesto un procedimiento en el que un material de recubrimiento compuesto por una composición de resina basada en sílice o basada en melanina se recubre sobre una superficie de un artículo moldeado de resina sintética y se somete a condensación por calentamiento para formar una película de recubrimiento reticulada, y de ahí que se mejore la resistencia al deterioro y un procedimiento en el que una composición de resina compuesta de un monómero polimerizable por radicales se recubre sobre una superficie de un artículo moldeado de resina sintética y un rayo de energía activa se irradia sobre la superficie resultante para formar una película de recubrimiento reticulada (Documento de patente 1: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público nº Sho 56-122.840).

35

Entre estos procedimientos se propone una composición de resina obtenida combinando sustancias tales como un poli(met)acrilato de un mono- o poli-pentaeritritol, un compuesto de poli(met)acrilato de uretano que tiene al menos 2 dobles enlaces insaturados polimerizables por radicales en una molécula y un poli[(met)acriloloxialquil](iso)cianurato en una proporción específica, y se encuentra que esta composición de resina pueden realizar una compatibilidad de excelente resistencia al deterioro y alterabilidad a la intemperie (Documento de patente 2: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público nº Hei 05-230.397, Documento de patente 3: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público nº Hei 06-128.502).

45

50 Sin embargo, se desea más mejora en la alterabilidad a la intemperie con el fin de usar en un largo periodo de tiempo bajo un intenso entorno tal como entorno de alta humedad. Mientras, se propone una composición de resina que es excelente en alterabilidad a la intemperie y contiene un compuesto de poli(met)acrilato de uretano alifático tipo poliéster compuesto por un compuesto de isocianato alifático que tiene dos grupos isocianato en una molécula, un polidioléster modificado con caprolactona y un acrilato que tiene un grupo hidroxilo (Documento de patente 4: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público nº Hei 08-283.607, Documento de patente 5: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público nº Hei 08-283.608, Documento de patente 6: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público nº 2004-217.879)

55

Sin embargo, las composiciones descritas en estos documentos de patente no son suficientes en resistencia al

deterioro.

Mientras se propone una composición de resina que contiene un poli(met)acrilato modificado con caprolactona de un mono- o polipentaeritritol (Documento de patente 7: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público nº Hei 09-286.809, Documento de patente 8: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público nº Hei 04-311.714, Documento de patente 9: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público nº 2002-249.680). La composición descrita en el Documento de patente 7 contiene un compuesto de poli(met)acrilato de uretano que tiene 6 o más grupos (met)acrililoiloxi en una molécula y así se mejora la alterabilidad a la intemperie de un material curado de la composición. La composición descrita en el Documento de patente 8 contiene un compuesto de acrilato de uretano compuesto por un ácido dicarboxílico alicíclico y un polioliol y así se mejora la alterabilidad a la intemperie de un material curado de la composición. La composición descrita en el Documento de patente 9 usa una poliolefina modificada con acrílo específica y así se obtiene una composición de recubrimiento en molde que tiene excelente adhesión a un material base de poliolefina y alterabilidad a la intemperie. En estos documentos de patente no hay descripción o sugerencia de un efecto evidente en el que la alterabilidad a la intemperie de un material curado de una composición mejore rápidamente combinando un poli(met)acrilato modificado con caprolactona de un mono- o poli-pentaeritritol en la composición.

Documento de patente 1: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público nº Sho 56-122.840

20 Documento de patente 2: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público nº Hei 05-230.397

Documento de patente 3: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público nº Hei 06-128.502

25 Documento de patente 4: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público nº Hei 08-283.607

Documento de patente 5: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público nº Hei 08-283.608

Documento de patente 6: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público nº 2004-217.879

30 Documento de patente 7: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público nº Hei 09-286.809

Documento de patente 8: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público nº Hei 04-311.714

35 Documento de patente 9: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público nº 2002-249.680.

Además, el documento US 6326414 B1 desvela un adhesivo curable por ultravioleta que comprende (A) un compuesto de vinilo polimerizable por radicales, (B) un compuesto de alfa-hidroxiálquilfenona como iniciador de la fotopolimerización y (C) 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolino-propan-1-ona.

40 El documento US 2005-148739 A1 desvela una composición curable por rayo de energía actínica.

El documento EP 0508409 A2 desvela otra composición de resina fotocurable.

45 El documento JP 2002-121307 A desvela una capa de recubrimiento dura de una composición curable que contiene un compuesto polifuncional que tiene al menos dos grupos funcionales polimerizables fotocurables, un absorbente de ultravioleta que comprende un compuesto de benzofenona o benzotriazol polimerizable que tiene un grupo (met)acrililoilo y un iniciador de la fotopolimerización sobre la superficie de una capa fácilmente enlazable de una resina de poliéster aromática, conteniendo la capa fácilmente enlazable un compuesto que tiene enlaces uretano.

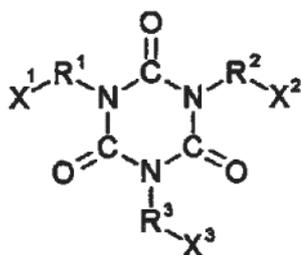
## 50 DIVULGACIÓN DE LA INVENCION

### PROBLEMA A RESOLVER POR LA INVENCION

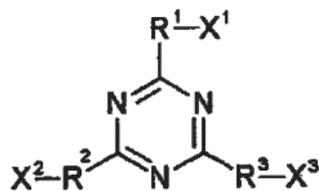
55 La presente invención se ha completado bajo los antecedentes anteriormente mencionados y es un objetivo de la presente invención proporcionar una composición de recubrimiento que pueda formar una película curada excelente en alterabilidad a la intemperie, resistencia al deterioro y adhesión a un material base.

### MEDIOS PARA RESOLVER EL PROBLEMA





(3)



(4)

en la que, en las fórmulas (3) y (4),  $X^1$ ,  $X^2$  y  $X^3$  representan respectivamente un grupo (met)acrilóilo ( $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CO}-$ ), un grupo (met)acrilóilo modificado con caprolactona  $\{\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CO}[\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}=\text{O}]_z-$  en la que R representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y z representa un número entero de 1 o más, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, y al menos dos de  $X^1$ ,  $X^2$  y  $X^3$  representan respectivamente el grupo (met)acrilóilo o el grupo (met)acrilóilo modificado con caprolactona, y  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  representan respectivamente un grupo oxialquileno o un grupo polioxialquileno; y

10 (D) 0,1 al 10% en masa de un iniciador de la fotopolimerización.

El segundo modo de la presente invención está relacionado con la composición de recubrimiento curable por rayo de energía activa según el primer modo, en el que el componente (B) es el componente (B-1) y un compuesto de di(met)acrilato de uretano alifático tipo poliéster que se obtiene usando un polidoléster modificado con caprolactona que tiene peso molecular promedio en peso dentro del intervalo de 500 a 1.500.

El tercer modo de la presente invención está relacionado con la composición de recubrimiento curable por rayo de energía activa según el primer modo, en el que el componente (B) es el componente (B-2) y la suma de l, m y n está dentro del intervalo de 1 a 15 en la fórmula (2) anterior.

El cuarto modo de la presente invención está relacionado con la composición de recubrimiento curable por rayo de energía activa según el primer modo, en el que el componente (B) es el componente (B-3) y el componente (A) es un compuesto en el que un promedio de una suma de cantidades de modificación por caprolactona en una molécula está dentro del intervalo de 1 a 6 en los compuestos representados por la fórmula (1) anterior.

El quinto modo de la presente invención está relacionado con la composición de recubrimiento curable por rayo de energía activa según uno cualquiera del primer modo al tercer modo, que comprende además:

(E) 1 al 30% en masa de un absorbente de ultravioleta; y

(F) 0,1 al 5% en masa de un estabilizador de la luz de amina impedida, en la que el componente (B) es el componente (B-1) o (B-2).

El sexto modo de la presente invención está relacionado con la composición de recubrimiento curable por rayo de energía activa según el quinto modo, que da un valor de opacidad elevado entre antes y después de una prueba de desgaste de un artículo moldeado según JIS K7204 usando un disco de desgaste CS-10F a una rotación de 100 veces bajo una carga de 4,9 N que es inferior a 15, un valor de opacidad elevado entre antes y después de 3.500 horas de exposición en una prueba de alteración a la intemperie acelerada del artículo moldeado usando un medidor de viento Sunshine que es inferior a 10 y un valor del índice de amarilleamiento (grado de amarilleamiento) después de la exposición que es inferior a 5, siendo el artículo moldeado una placa de resina de policarbonato de 3 mm de espesor sobre la que se proporciona una película curada de la composición de recubrimiento curable por rayo de energía activa que tiene un espesor de 8  $\mu\text{m}$ .

El séptimo modo de la presente invención está relacionado con la composición de recubrimiento curable por rayo de energía activa según el primer modo o el cuarto modo, que comprende además:

(E) 1 al 30% en masa de un absorbente de ultravioleta; y

(F) 0,1 al 5% en masa de un estabilizador de la luz de amina impedida, en la que el componente (B) es el componente (B-3).

5

El octavo modo de la presente invención está relacionado con la composición de recubrimiento curable por rayo de energía activa según el séptimo modo, que da un valor de opacidad elevado entre antes y después de una prueba de desgaste de un artículo moldeado según JIS K7204 usando un disco de desgaste CS-10F a una rotación de 100 veces bajo una carga de 4,9 N que es inferior a 15, un valor de opacidad elevado entre antes y después de 4.000 horas de exposición en una prueba de alteración a la intemperie acelerada del artículo moldeado usando un medidor de viento Sunshine que es inferior a 10 y un valor del índice de amarilleamiento (grado de amarilleamiento) después de la exposición que es inferior a 5, siendo el artículo moldeado una placa de resina de policarbonato de 3 mm de espesor sobre la que se proporciona una película curada de la composición de recubrimiento curable por rayo de energía activa que tiene un espesor de 8  $\mu\text{m}$ .

15

El noveno modo de la presente invención está relacionado con un artículo moldeado de resina hecho recubriendo la composición de recubrimiento curable por rayo de energía activa del primer modo sobre una superficie de un artículo moldeado de resina sintética e irradiando un rayo de energía activa sobre la superficie resultante para formar una película curada sobre la superficie.

20

El décimo modo de la presente invención está relacionado con el artículo moldeado de resina según el noveno modo, en el que el artículo moldeado de resina sintética es un artículo moldeado de resina de policarbonato para lentes de faros delanteros automotivas.

## 25 EFECTO DE LA INVENCION

Un artículo moldeado de resina sintética que tiene una película de recubrimiento curada que es excelente en resistencia al deterioro y alterabilidad a la intemperie y en resistencia al calor, resistencia a productos químicos, durabilidad y adhesión a un material base puede obtenerse recubriendo la composición de recubrimiento de la presente invención sobre la superficie del artículo moldeado de resina sintética e irradiando un rayo de energía activa sobre la superficie resultante.

30

## MEJOR MODO PARA LLEVAR A CABO LA INVENCION

35 La presente invención se explicará en detalle. Primero se explicará cada componente de la composición de recubrimiento de la presente invención.

<Componente (A)>

40 El poli(met)acrilato de un mono- o polipentaeritritol representado por la fórmula anterior (1), que es el componente (A), muestra excelente capacidad de polimerización por irradiación de un rayo de energía activa y forma un polímero que tiene una alta densidad de reticulación y es excelente en resistencia al deterioro. Por consiguiente, puede formar una película curada excelente en resistencia al deterioro sobre la superficie de un material base.

45 Como ejemplos concretos del componente (A) pueden enumerarse tri(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, tri(met)acrilato de dipentaeritritol, tetra(met)acrilato de dipentaeritritol, penta(met)acrilato de dipentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, tetra(met)acrilato de tripentaeritritol, penta(met)acrilato de tripentaeritritol, hexa(met)acrilato de tripentaeritritol, hepta(met)acrilato de tripentaeritritol y octa(met)acrilato de tripentaeritritol. Además, pueden usarse compuestos modificados con caprolactona tales como aquellos de fórmula

50 (1) en los que algunos de  $\alpha$  representan respectivamente un grupo (met)acrililoiloxi modificado con caprolactona. Como componente (A) se prefieren los compuestos modificados con caprolactona, y pueden enumerarse hexaacrilato de dipentaeritritol modificado por 2 caprolactonas por molécula (nombre comercial "KAYARAD DPCA20", fabricado por Nippon Kayaku Co., Ltd.), hexaacrilato de dipentaeritritol modificado por 3 caprolactonas por molécula (nombre comercial "KAYARAD DPCA30", fabricado por Nippon Kayaku Co., Ltd.), hexaacrilato de dipentaeritritol modificado por 6 caprolactonas por molécula (nombre comercial "KAYARAD DPCA60", fabricado por Nippon Kayaku Co., Ltd.), hexaacrilato de dipentaeritritol modificado por 12 caprolactonas por molécula (nombre comercial "KAYARAD DPCA120", fabricado por Nippon Kayaku Co., Ltd.), y similares. En la fórmula (1), y es preferentemente 6 o menos, más preferentemente 3 o menos, y además preferentemente 2 o menos desde el punto de vista de la resistencia al deterioro de la película curada obtenida.

55

La proporción de uso de componente (A) está preferentemente en el intervalo del 10 al 70 % en masa en 100 % en masa de la cantidad total de componentes (A) a (D) o de componentes (A) a (F). El límite inferior es más preferentemente del 20 % en masa o más y además preferentemente del 25 % en masa o más, y el límite superior es más preferentemente del 50 % en masa o menos. Cuando la cantidad de componente (A) es del 10 % en masa o más, la resistencia al deterioro de la película curada obtenida se vuelve excelente. Además, cuando la cantidad de componente (A) es del 70 % en masa o menos, la alterabilidad a la intemperie y la resistencia al calor de la película curada obtenida se vuelven excelentes.

#### 10 <Componente (B)>

El compuesto de di(met)acrilato de uretano alifático tipo poliéster (B-1) que va a obtenerse haciendo reaccionar un compuesto de isocianato alifático que tiene dos grupos isocianato en una molécula, un polidioléster modificado con caprolactona y un acrilato que tiene un grupo hidroxilo, que es uno del componente (B), es un producto de una reacción de uretano en el que el compuesto de isocianato alifático que tiene dos grupos isocianato en una molécula y el polidioléster modificado con caprolactona que tiene dos grupos hidroxilo en una molécula se hacen reaccionar para sintetizar un aducto y entonces el (met)acrilato que tiene un grupo hidroxilo se añade al grupo isocianato restante.

20 Como ejemplos concretos del compuesto de isocianato alifático que tiene dos grupos isocianato en una molécula pueden enumerarse monómeros de poliisocianato tales como etilendiisocianato, 1,2-diisocianatopropano, 1,3-diisocianatopropano, hexametildiisocianato, lisinaiisocianato, 4,4'-metilenbis(ciclohexil)isocianato, metilciclohexano-2,4-diisocianato, metilciclohexano-2,6-diisocianato, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, isoforondiisocianato, trimetilhexametildiisocianato, tetrametildiisocianato, diisocianato dímero y 2-isocianatoetil-2,6-diisocianatohexanoato. Se prefieren aquellos que tienen estructuras alicíclicas desde el punto de vista de la alterabilidad a la intemperie de la película curada obtenida.

Como ejemplos concretos del polidioléster modificado con caprolactona que va a usarse para la síntesis de un aducto y que tiene dos grupos hidroxilo en una molécula puede enumerarse "PLACCEL 205" que es un policaprolactonadiol que tiene peso molecular promedio en peso de 530, "PLACCEL 205BA" que es un policaprolactonadiol que tiene peso molecular promedio en peso de 530 y que tiene un grupo carboxilo en una cadena lateral, "PLACCEL L205AL" que es un policaprolactonadiol que tiene peso molecular promedio en peso de 500 y que es líquido a temperatura ambiente, "PLACCEL 205H" que es un policaprolactonadiol que tiene peso molecular promedio en peso de 530 y que tiene una resistencia al agua más mejorada en comparación con "PLACCEL 205", "PLACCEL 205U" que es un policaprolactonadiol que tiene peso molecular promedio en peso de 530 y que tiene menor viscosidad y valor de acidez en comparación con "PLACCEL 205", "PLACCEL 208" que es un policaprolactonadiol que tiene peso molecular promedio en peso de 830, "PLACCEL L208AL" que es un policaprolactonadiol que tiene peso molecular promedio en peso de 830 y que es líquido a temperatura normal, "PLACCEL 210" que es un policaprolactonadiol que tiene peso molecular promedio en peso de 1.000, "PLACCEL 210BA" que es un policaprolactonadiol que tiene peso molecular promedio en peso de 1.000 y que tiene un grupo carboxilo en una cadena lateral, "PLACCEL 210CP" que es un policaprolactonadiol que tiene peso molecular promedio en peso de 1.000 y que tiene un menor valor de acidez y una resistencia al agua más mejorada en comparación con "PLACCEL 210", "PLACCEL 210N" que es un policaprolactonadiol que tiene peso molecular promedio en peso de 1.000 y que tiene una distribución de peso molecular más estrecha en comparación con "PLACCEL 210", "PLACCEL 212" que es un policaprolactonadiol que tiene peso molecular promedio en peso de 1.250, "PLACCEL L212AL" que es un policaprolactonadiol que tiene peso molecular promedio en peso de 1.250 y que es líquido a temperatura normal, "PLACCEL 220" que es un policaprolactonadiol que tiene peso molecular promedio en peso de 2.000, "PLACCEL 220BA" que es un policaprolactonadiol que tiene peso molecular promedio en peso de 2.000 y que tiene un grupo carboxilo en una cadena lateral, "PLACCEL 220CPB" que es un policaprolactonadiol que tiene peso molecular promedio en peso de 2.000 y que tiene un menor valor de acidez y una resistencia al agua más mejorada en comparación con "PLACCEL 220", "PLACCEL 220N" que es un policaprolactonadiol que tiene peso molecular promedio en peso de 2.000 y que tiene una distribución de peso molecular más estrecha en comparación con "PLACCEL 220", "PLACCEL 220NP1" que es un policaprolactonadiol que tiene peso molecular promedio en peso de 2.000 y que tiene una menor cristalinidad en comparación con "PLACCEL 220", "PLACCEL L220AL" que es un policaprolactonadiol que tiene peso molecular promedio en peso de 2.000 y que es líquido a temperatura normal, "PLACCEL 230" que es un policaprolactonadiol que tiene peso molecular promedio en peso de 3.000, "PLACCEL L230AL" que es un policaprolactonadiol que tiene peso molecular promedio en peso de 3.000 y que es líquido a temperatura normal, "PLACCEL 230CP" que es un policaprolactonadiol que tiene peso molecular promedio en peso de 3.000 y que tiene un menor valor de acidez y

- una resistencia al agua más mejorada en comparación con "PLACCEL 230", "PLACCEL 240" que es un policaprolactonadiol que tiene peso molecular promedio en peso de 4.000, "PLACCEL 240CP" que es un policaprolactonadiol que tiene peso molecular promedio en peso de 4.000 y que tiene un menor valor de acidez y una resistencia al agua más mejorada en comparación con "PLACCEL 240", "PLACCEL 220EB" que es un
- 5 policaprolactonadiol que tiene peso molecular promedio en peso de 2.000 y que tiene una resistencia hidrolítica más mejorada en comparación con "PLACCEL 220", y "PLACCEL 220EC" que es un policaprolactonadiol que tiene peso molecular promedio en peso de 2.000 y que tiene una mayor resistencia en comparación con "PLACCEL 220EB" (todos los cuales son nombres comerciales y fabricados por Daicel Chemical Industries, Ltd.).
- 10 Entre estos compuestos son preferibles aquellos que tienen peso molecular promedio en peso dentro del intervalo de 500 a 1.500 y son más preferibles aquellos de 500 a 1.000 desde el punto de vista de la alterabilidad a la intemperie y resistencia al deterioro de la película curada obtenida.

Como ejemplos concretos del (met)acrilato que tiene un grupo hidroxilo, además de (met)acrilato de 2-hidroxietilo,

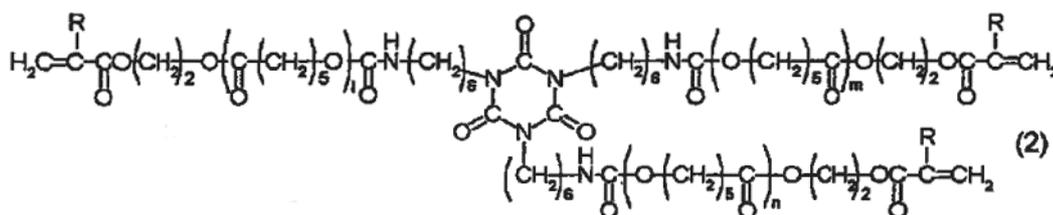
15 pueden enumerarse (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 2-hidroxibutilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, y similares, productos de reacción de adición de ácido (met)acrílico y un compuesto de monoepoxi tal como éter butilglicídico, éter 2-etilhexilglicídico o metacrilato de glicidilo; éster (met)acrílico de monoácido de polietilenglicol o polipropilenglicol; y un éster (met)acrílico de monoácido de policaprolactonadiol.

20 La reacción del compuesto de isocianato alifático que tiene dos grupos isocianato en una molécula, el polidioléster modificado con caprolactona y el (met)acrilato que tiene un grupo hidroxilo se lleva a cabo usando materiales de partida de tal forma que las cantidades de grupo isocianato y grupo hidroxilo sean casi iguales cuando se calientan estos materiales de partida durante varias horas a 60 a 70 °C en presencia de un catalizador basado en estaño tal como dilaurato de di-n-butilestaño. El producto de reacción es generalmente altamente viscoso y de ahí que se

25 diluya preferentemente con un disolvente orgánico o un monómero de dilución durante la reacción o después de terminar la reacción.

El componente (B-2) que es el otro del componente (B) es un compuesto de poli(met)acrilato de uretano representado por la siguiente fórmula (2).

30



En la fórmula (2), l, m y n representan respectivamente un número entero de 0 o más y la suma de l, m y n es uno o más, y R representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

35

Como compuesto de poli(met)acrilato de uretano representado por la fórmula (2) puede enumerarse un producto de reacción de uretano obtenido haciendo reaccionar un compuesto de isocianato alifático que tiene tres grupos isocianato en una molécula y un éster (met)acrílico de monoácido de un policaprolactonadiol.

40 Por ejemplo, el anterior producto puede obtenerse llevando a cabo la reacción de un trímero de hexametildiisocianato (nombre comercial "DURANATE TPA100", fabricado por Asahi Kasei Chemicals Corporation) y un éster (met)acrílico de monoácido de un policaprolactonadiol, usando estos compuestos de tal forma que las cantidades de grupo isocianato y grupo hidroxilo se vuelvan casi iguales mientras que se calientan estos compuestos durante varias horas a 60 a 70 °C en presencia de un catalizador basado en estaño tal como

45 dilaurato de di-n-butilestaño.

Entre los compuestos de poli(met)acrilato de uretano representados por la fórmula (2), aquellos que tienen la suma de cantidades de modificación por caprolactona (l + m + n) dentro del intervalo de 1 a 15 son particularmente preferibles desde el punto de vista de la resistencia al deterioro y la alterabilidad a la intemperie de la película curada

50 obtenida.

El compuesto de di(met)acrilato de uretano tipo poliéter que tiene dos grupos (met)acriloxi en una molécula de componente (B-3) que es el otro del componente (B) es un componente que mejora la tenacidad, flexibilidad, resistencia al calor y alterabilidad a la intemperie de la película curada obtenida, y como ejemplo de ello puede enumerarse un producto de una reacción de uretano en el que un compuesto de isocianato que tiene dos grupos isocianato en una molécula y un compuesto de poliéterdiol que tiene dos grupos hidroxilo en una molécula se hacen reaccionar para sintetizar un aducto y luego el (met)acrilato que tiene un grupo hidroxilo se añade al grupo isocianato restante. Éste es un componente que puede mejorar la tenacidad, flexibilidad, y similares, de la película curada obtenida. El peso molecular del compuesto de di(met)acrilato de uretano tipo poliéter está preferentemente en el intervalo del 1.000 a 5.000 en cuanto a mejorar la adhesión de la película curada obtenida a un material base.

10 Como ejemplos concretos del compuesto de isocianato que tiene dos grupos isocianato en una molécula pueden enumerarse trilenodiisocianato, etilendiisocianato, 1,2-diisocianatopropano, 1,3-diisocianatopropano, 4,4'-difenilmetanodiisocianato, xililendiisocianato, tetrametilxililendiisocianato, hexametilendiisocianato, lisinaisocianato, 4,4'-metilbis(ciclohexil)isocianato, metilciclohexano-2,4-diisocianato, metilciclohexano-2,6-diisocianato, 1,3-  
15 bis(isocianatometil)ciclohexano, isoforondiisocianato, trimetilhexametilendiisocianato, tetrametilendiisocianato, y un diisocianato ácido dímero. Un compuesto de isocianato alifático que tiene una estructura alicíclica es preferible desde el punto de vista de alterabilidad a la intemperie.

El compuesto de polidioléter que tiene dos grupos hidroxilo en una molécula que va a usarse en la síntesis del aducto no está particularmente limitado, y ejemplos concretos incluyen polietilenglicol, polipropilenglicol, polibutilenglicol y politetrametilenglicol.

Como ejemplos concretos del (met)acrilato que tiene un grupo hidroxilo, además de (met)acrilato de 2-hidroxietilo, pueden numerarse (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 2-hidroxibutilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, triacrilato de pentaeritritol, y similares, productos de reacción de adición de ácido (met)acrílico y un compuesto de monoepoxi tal como éter butilglicídico, éter 2-etilhexilglicídico o metacrilato de glicidilo; y éster (met)acrílico de monoácido de polietilenglicol o polipropilenglicol.

La reacción del compuesto de isocianato que tiene dos grupos isocianato en una molécula, el compuesto de polidioléter que tiene dos grupos hidroxilo en una molécula y el (met)acrilato que tiene un grupo hidroxilo se lleva a cabo usando materiales de partida de tal forma que las cantidades de grupo isocianato y grupo hidroxilo sean casi iguales mientras que se calientan estos materiales de partida durante varias horas a 60 a 70 °C en presencia de un catalizador basado en estaño tal como dilaurato de di-n-butilestaño. El producto de reacción es generalmente altamente viscoso y, por tanto, se diluye preferentemente con un disolvente orgánico o un monómero en dilución durante la reacción o después de terminarse la reacción.

En el caso de que el componente (B) sea el componente (B-3), al menos uno entre una pluralidad de  $\alpha$  en el componente (A) representa un grupo (met)acriloxi modificado con caprolactona.

40 La proporción de uso del componente (B) está preferentemente en el intervalo del 5 al 50 % en masa en 100 % en masa de la cantidad total de componentes (A) a (D) o de componentes (A) a (F). El límite inferior es más preferentemente del 10 % en masa o más y el límite superior es más preferentemente del 30 % en masa o menos. Cuando la cantidad del componente (B) es del 5 % en masa o más, la alterabilidad a la intemperie de la película curada obtenida y la curabilidad bajo atmósfera de aire se vuelven excelentes. Además, cuando la cantidad de  
45 componente (B) es del 50 % en masa o menos, la resistencia al deterioro de la película curada obtenida se vuelve excelente.

<Componente (C)>

50 El poli [(met)acriloxialquil](iso)cianurato representado por la fórmula anterior (3) o (4), que es el componente (C), muestra excelente capacidad de polimerización por un rayo de energía activa, y puede mejorar la tenacidad y resistencia al calor de la película curada obtenida sin deteriorar la resistencia al deterioro.

En las fórmulas generales (3) y (4), z es preferentemente 5 o menos, más preferentemente 3 o menos, y además preferentemente 2 o menos desde el punto de vista de resistencia al deterioro de la película curada obtenida.

Como ejemplos concretos del componente (C) pueden enumerarse bis(2-acrililoxietil)hidroxietilisocianurato, tris(2-acrililoxietil)isocianurato, bis(2-acrililoxipropil)hidroxietilisocianurato, tris(2-acrililoxipropil)isocianurato, bis(2-acrililoxietil)hidroxietilcianurato, tris(2-acrililoxietil)cianurato, bis(2-acrililoxipropil)hidroxietilcianurato, tris(2-

acriloloxipropil)cianurato, tris[(2-acriloloxietil)carbonilamidahexil]isocianurato, tris[(2-acriloloxietil)carbonilamidahexil]cianurato, tris(2-acriloloxietil)isocianurato modificado por una caprolactona por molécula (nombre comercial "ARONIX M-325", fabricado por Toagosei Co., Ltd.) y tris(2-acriloloxietil)isocianurato modificado por tres caprolactonas por molécula (nombre comercial "ARONIX M-327", fabricado por Toagosei Co., Ltd.).

La proporción de uso del componente (C) está preferentemente en el intervalo del 5 al 70 % en masa en 100 % en masa de la cantidad total de componentes (A) a (D) o componentes (A) a (F). El límite inferior es más preferentemente del 20 % en masa o más y el límite superior es más preferentemente del 60 % en masa o menos.

10 Cuando la cantidad del componente (C) es del 5 % en masa o más, la resistencia al deterioro y la resistencia al calor de la película curada obtenida se vuelve excelente. Además, cuando la cantidad del componente (C) es del 70 % en masa o menos, la curabilidad de la composición de recubrimiento se vuelve excelente.

#### <Componente (D)>

15 Como iniciador de la fotopolimerización que es el componente (D) puede usarse cualquier sustancia en tanto que pueda iniciar la polimerización de un monómero u oligómero acrílico por irradiación de un rayo de energía activa. Concretamente pueden enumerarse compuestos de carbonilo tales como benzoína, éter monometílico de benzoína, éter isopropílico de benzoína, acetoína, bencilo, benzofenona, p-metoxibenzofenona, dietoxiacetofenona, bencildimetilcetal, 2,2-dietoxiacetofenona, 1-hidroxiclohexilfenilcetona, glioxilato de metilfenilo, glioxilato de etilfenilo y 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, compuestos de azufre tales como monosulfuro de tetrametiltiuram y disulfuro de tetrametiltiuram, y acilfosfinóxido tal como 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfinóxido. Estos compuestos pueden usarse solos o como una mezcla de dos o más tipos. Entre ellos son más preferibles benzofenona, éter isopropílico de benzoína, glioxilato de metilfenilo y bencildimetilcetal.

25 La proporción de uso del componente (D) está preferentemente en el intervalo del 0,1 al 10 % en masa en 100 % en masa de la cantidad total de componentes (A) a (D) o componentes (A) a (F). El límite inferior es más preferentemente del 1 % en masa o más y el límite superior es más preferentemente del 5 % en masa o menos.

30 Cuando la cantidad del componente (D) es del 0,1 % en masa o más, la curabilidad de la composición de recubrimiento se vuelve excelente. Además, cuando la cantidad de componente (D) es del 10 % en masa o menos, la transparencia y alterabilidad a la intemperie de la película curada obtenida se vuelve excelente.

Con el fin de proteger el deterioro del material base, sobre el que se recubre la composición de recubrimiento curable por rayo de energía activa de la presente invención, producido por un rayo ultravioleta, la composición de recubrimiento curable por rayo de energía activa contiene preferentemente además los componentes (E) y (F).

#### <Componente (E)>

40 El absorbente de ultravioleta que es el componente (E) no está particularmente limitado y puede usarse uno que puede disolverse uniformemente en una composición y es excelente en alterabilidad a la intemperie. Sin embargo, es preferentemente un compuesto que se deriva de un compuesto derivado de triazina, compuesto basado en benzofenona, compuesto basado en benzotriazol, compuesto basado en salicilato de fenilo o compuesto basado en benzoato de fenilo y tiene una longitud de onda de absorción máxima en el intervalo del 240 a 380 nm como absorbente de ultravioleta desde el punto de vista de una excelente solubilidad en la composición y un efecto sobre la mejora de la alterabilidad a la intemperie. En particular, es preferentemente un absorbente de ultravioleta basado en benzofenona debido a que puede estar contenido en una gran cantidad en la composición, y preferentemente un absorbente de ultravioleta basado en triazina o basado en benzotriazol debido a que puede proteger del amarilleamiento de un material base tal como policarbonato.

50 Como ejemplos concretos del componente (E) pueden enumerarse una mezcla de 2-[4-(2-hidroxi-3-dodeciloxypropil)oxi-2-hidroxifenil]-4,6-[bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina y 2-[4-(2-hidroxi-3-trideciloxypropil)oxi-2-hidroxifenil]-4,6-[bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina (nombre comercial "Tinuvin 400", fabricado por Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.), 2-[4-(octil-2-metiletanoato)oxi-2-hidroxifenil]-4,6-[bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina (nombre comercial "Tinuvin 479", fabricado por Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.), tris[2,4,6-[2-{4-(octil-2-metiletanoato)oxi-2-hidroxifenil}-1,3,5-triazina (nombre comercial "Tinuvin 777", fabricado por Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.), 2-hidroxibenzofenona, 5-cloro-2-hidroxibenzofenona, 2,4-dihidroxibenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-octiloxibenzofenona, 4-dodeciloxy-2-hidroxibenzofenona, 2-hidroxi-4-octadeciloxybenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona, salicilato de fenilo, salicilato de p-terc-butilfenilo, salicilato de p-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenilo, benzoato de 3-hidroxifenilo, fenilen-1,3-dibenzoato, 2-(2-

hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(2-hidroxi-5-terc-butilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(2-hidroxi-3,5-di-terc-butilfenil)benzotriazol, 2-(2-hidroxi-5-terc-butilfenil)benzotriazol, 2-(2-hidroxi-4-octilfenil)benzotriazol y 2-(2'-hidroxi-5'-metacriloxietilfenil)-2H-benzotriazol. Entre estos compuestos, una mezcla de 2-[4-(2-hidroxi-3-dodeciloxipropil)oxi-2-hidroxifenil]-4,6-[bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina y 2-[4-(2-hidroxi-3-trideciloxi-propil)oxi-2-hidroxifenil]-4,6-[bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[4-(octil-2-metiletanoato)oxi-2-hidroxifenil]-4,6-[bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina y 2-(2-hidroxi-5-terc-butilfenil)benzotriazol que es un compuesto basado en benzotriazol son particularmente preferibles, y es más preferible usar conjuntamente dos o más de estos compuestos.

La proporción de uso del componente (E) está preferentemente en el intervalo del 1 al 30 % en masa en 100 % en masa de la cantidad total de componentes (A) a (F). El límite inferior es más preferentemente del 5 % en masa o más y el límite superior es más preferentemente del 15 % en masa o menos. Cuando la cantidad de componente (E) es del 1 % en masa o más, cada alterabilidad a la intemperie de la película curada obtenida y un material base se vuelve excelente. Además, cuando la cantidad de componente (E) es del 30 % en masa o menos, la curabilidad de la composición de recubrimiento, y la tenacidad, resistencia al calor y resistencia al deterioro de la película curada obtenida se vuelven excelentes.

#### <Componente (F)>

Como estabilizador de la luz de amina impedida que es el componente (F) pueden usarse estabilizadores de la luz de amina impedidas públicamente conocidos, y concretamente pueden enumerarse bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato, bis(1-metoxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(1-etoxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(1-propoxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(1-butoxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(1-pentiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(1-hexiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(1-heptiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(1-octoxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(1-noniloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(1-decaniloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(1-dodeciloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-2-(4-metoxi-benciliden)malonato, tetracarboxilato de tetraquis(2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)1,2,3,4-butano, tetracarboxilato de tetraquis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)1,2,3,4-butano, un condensado de ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico, 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinol y  $\beta,\beta,\beta,\beta$ -tetrametil-3,9-(2,4,8,10-tetraoxaespiro[5,5]undecano)dietanol, un condensado de ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico, 2,2,6,6-pentametil-4-piperidinol y  $\beta,\beta,\beta,\beta$ -tetrametil-3,9-(2,4,8,10-tetraoxaespiro[5,5]undecano)dietanol, y similares, y entre ellos el bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato es particularmente preferible.

La proporción de uso del componente (F) está preferentemente en el intervalo del 0,1 al 5 % en masa en 100 % en masa de la cantidad total de componentes (A) a (F). El límite inferior es más preferentemente del 0,5 % en masa o más y el límite superior es más preferentemente del 2 % en masa o menos. Cuando la cantidad de componente (F) es del 0,1 % en masa o más, la alterabilidad a la intemperie de la película curada obtenida y un material base se vuelve excelente. Además, cuando la cantidad de componente (F) es del 5 % en masa o menos, la curabilidad del componente de recubrimiento, y la tenacidad, resistencia al calor y resistencia al deterioro de la película curada obtenida se vuelven excelentes.

La composición de recubrimiento de la presente invención contiene los componentes (A), (B), (C) y (D) anteriores, y en algunos casos contiene además los componentes (E) y (F), y puede contener diversos aditivos tales como disolventes orgánicos, antioxidantes, agentes que previenen el amarilleamiento, colorantes azules, pigmentos, agentes de nivelado, agentes antiespumantes, elevadores de la viscosidad, agentes antisedimentantes, agentes antiestáticos y agentes antienturbiamiento, si fuera necesario. Los disolventes orgánicos se seleccionan preferentemente para su uso según los tipos de materiales base. Por ejemplo, cuando se usa policarbonato como material base es preferible usar un tipo de disolventes de alcohol tales como isobutanol y disolventes de éster tales como acetato de n-butilo o una combinación de dos o más tipos de ellos.

Con el fin de recubrir la composición de recubrimiento de la presente invención sobre el material base pueden usarse diversos procedimientos tales como recubrimiento rosado, recubrimiento de espray, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por centrifugación y recubrimiento de cortina, sin embargo, es preferible recubrir después de añadir un disolvente orgánico apropiado a la composición de recubrimiento en cuanto a la procesabilidad del recubrimiento de la composición de recubrimiento, lisura y uniformidad de recubrimiento, y mejora de la adhesión de la película curada obtenida al material base. Además, la composición de recubrimiento puede recubrirse después de calentarse con el fin de ajustar la viscosidad.

La composición de recubrimiento de la presente invención forma una película curada después de recubrirse sobre el

material base y reticularse por irradiación de un rayo de energía activa. Cuando la composición de recubrimiento se cura por la irradiación del rayo de energía activa, la composición de recubrimiento se recubre sobre el material base preferentemente con un espesor de 1 a 50  $\mu\text{m}$  y más preferentemente con el espesor de 3 a 20  $\mu\text{m}$ , y un rayo ultravioleta a una longitud de onda de 340 a 380 nm se irradia sobre la composición de recubrimiento resultante usando una lámpara de mercurio de alta presión, lámpara de haluro metálico, o similares de tal forma que la dosis de irradiación puede llegar a ser 1.000 a 5.000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ . La atmósfera de la irradiación puede ser aire o un gas inerte tal como nitrógeno o argón.

La composición de recubrimiento de la presente invención puede usarse para mejorar las superficies de diversos artículos moldeados de resina sintética, que son los materiales base, y como artículos moldeados de resina sintética pueden enumerarse diversas resinas termoplásticas y resinas termoendurecibles de las que ha habido convencionalmente una demanda de mejora de resistencia al deterioro o alterabilidad a la intemperie. Concretamente pueden enumerarse resinas de polimetilmetacrilato, resinas de policarbonato, resinas de poliéster, resinas de poliestireno, resinas de ABS, resinas de AS, resinas de poliamida, resinas de poliariolato, resinas de polimetacrilimida y resinas de carbonato de polialildiglicol. En particular, es particularmente eficaz aplicar la composición de recubrimiento de la presente invención a resinas polimetilmetacrílicas, resinas de policarbonato, resinas de poliestireno y resinas de polimetacrilimida debido a que estas resinas son excelentes en transparencia y existe una fuerte demanda de mejora de la resistencia al deterioro de estas resinas. Los artículos moldeados de resina sintética significan artículos moldeados tipo hoja, artículos moldeados tipo película y diversos artículos moldeados por inyección de estas resinas.

La película curada de la composición de recubrimiento de la presente invención es excelente en resistencia al deterioro y alterabilidad a la intemperie. En caso de que un artículo moldeado sea una placa de resina de policarbonato de 3 mm de espesor sobre la que se proporciona una película curada que tiene un espesor de 8  $\mu\text{m}$  usando la composición de recubrimiento de la presente invención, en la que el componente (B) es el componente (B-1) o (B-2) y los componentes (E) y (F) están adicionalmente contenidos, un valor de opacidad elevado entre antes y después de una prueba de desgaste del artículo moldeado según JIS K7204 usando un disco de desgaste CS-10F a una rotación de 100 veces bajo una carga de 4,9 N se vuelve inferior a 15, y un valor de opacidad elevado entre antes y después de 3.500 horas de exposición en una prueba de alteración a la intemperie acelerada del artículo moldeado usando un medidor de viento Sunshine se vuelve inferior a 10 y un valor del índice de amarilleamiento (grado de amarilleamiento) después de la exposición se vuelve inferior a 5. Además, en el caso de que un artículo moldeado sea una placa de resina de policarbonato de 3 mm de espesor sobre la que se proporciona una película curada que tiene un espesor de 8  $\mu\text{m}$  usando la composición de recubrimiento de la presente invención, en la que el componente (B) es el componente (B-3) y al menos uno entre una pluralidad de  $\alpha$  en el componente (A) sea un grupo (met)acriloloxi modificado con caprolactona y los componentes (E) y (F) estén adicionalmente contenidos, un valor de opacidad elevado entre antes y después de una prueba de desgaste del artículo moldeado según JIS K7204 usando el disco de desgaste CS-10F a una rotación de 100 veces bajo una carga de 4,9 N se vuelve inferior a 15, un valor de opacidad elevado entre antes y después de 4.000 horas de exposición en una prueba de alteración a la intemperie acelerada del artículo moldeado usando un medidor de viento Sunshine se vuelve inferior a 10 y un valor del índice de amarilleamiento (grado de amarilleamiento) después de la exposición se vuelve inferior a 5.

En el caso de que el valor de opacidad antes de la prueba de desgaste o antes de la exposición fuera del 1,0 % y después de la prueba de desgaste o después de la exposición fuera del 5,0 %, cada valor de opacidad elevado se expresó como 4,0 (que es igual a 5,0 menos 1,0).

Por consiguiente, el artículo moldeado de resina sobre el que se forma una película curada recubriendo la composición de recubrimiento de la presente invención sobre un artículo moldeado de policarbonato seguido de irradiar un rayo de energía activa sobre el artículo moldeado resultante es adecuado para los artículos moldeados por policarbonato para lentes de faros delanteros automotivas.

## EJEMPLOS

En lo sucesivo, la presente invención se explicará en más detalle usando ejemplos y ejemplos comparativos. Además, las mediciones y evaluaciones en los ejemplos se llevaron a cabo del siguiente modo.

### (1) Aspecto de una película curada

Aspecto de una película curada usando una composición de recubrimiento después de recubrirse y curarse por inspección visual. Una superficie que era lisa y transparente se evaluó "O" y la que tenía blanqueamiento o

enturbiamiento se evaluó "x".

(2) Resistencia al deterioro de una película curada

5 Según JIS K7204 "Prueba de resistencia al deterioro de plásticos usando un disco de desgaste", una película curada se desgastó con el probador de abrasión rotatorio (fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.) usando un disco de desgaste CS-10F a una rotación de 100 veces bajo una carga de 4,9 N (500 gf), y la transmitancia difusa (valor de opacidad) de la película curada resultante se midió con un medidor de opacidad ("HM-65W" (nombre comercial), fabricado por Murakami Color Research Laboratory), y se llevó a cabo la evaluación de la resistencia al deterioro. El patrón de evaluación de la resistencia al deterioro es del siguiente modo:

- ⊙: un valor de opacidad elevado es de 0 a inferior a 10.
- : un valor de opacidad elevado es de 10 a inferior a 15.
- x: un valor de opacidad elevado es 15 o más.

15

(3) Propiedades de adhesión

Se formó un corte de forma de rejilla que tiene intervalos de 1 mm y que tiene una profundidad que llega a un material base sobre una película curada para preparar 100 cuadrados de 1 mm<sup>2</sup> de área, y se pegó cinta de celofán (nombre comercial "Cello-tape", fabricada por Nichiban Co., Ltd.) sobre la superficie resultante. Entonces, la cinta se desprendió y se contó el número de cuadrados que se habían desprendido. Cuando no hay desprendimiento, el resultado se evaluó "○" y cuando hay desprendimiento el resultado se evaluó "x".

(4) Resistencia al calor

25

Una placa de resina que tiene una película curada se puso en una secadora de aire caliente a 120 °C durante 24 horas, y se observó visualmente el cambio de aspecto de la película curada. Cuando no hay cambio, el resultado se evaluó "○" y cuando hay una generación de fisura el resultado se evaluó "x". En los casos de los Ejemplos 1-6 y 2-6, y los Ejemplos comparativos 1-8 y 2-9, las evaluaciones se llevaron a cabo a 80 °C.

30

(5) Alterabilidad a la intemperie

Se probó una muestra usando un medidor de viento Sunshine (medidor de viento "tipo WEL-SUN-HC-B" fabricado por Suga Test Instruments Co., Ltd.) con una temperatura de panel negro de 63 ± 3 °C y un ciclo de lluvia durante 12 minutos e irradiación durante 48 minutos. Cuando el componente (B) es el componente (B-1) o (B-2) (Ejemplos 1-1 a 1-11 y Ejemplos comparativos 1-1 a 1-8) se observaron los cambios de las películas curadas después de la exposición de 2.500 y 3.500 horas y se probaron las propiedades de adhesión. Cuando el componente (B) es el componente (B-3) (Ejemplos 2-1 a 2-6 y Ejemplos comparativos 2-1 a 2-9) se observaron cambios de las películas curadas después de la exposición de 3.000 y 4.000 horas y se probaron propiedades de adhesión.

40

(a) Aspecto

Cuando no hubo generación de fisura y desprendimiento de la película curada, el resultado se evaluó "○" y cuando hubo una generación de fisura y desprendimiento el resultado se evaluó "x".

45

(b) Transparencia

Los valores de opacidad de una película curada antes y después de la prueba se midieron con un medidor de opacidad ("HM-65W" (nombre comercial), fabricado por Murakami Color Research Laboratory).

50

- ⊙: un valor de opacidad elevado es de 0 a menos de 5.
- : un valor de opacidad elevado es de 5 a menos de 10.
- x: un valor de opacidad elevado es 10 o más.

(c) Grado de amarilleamiento

El valor del índice de amarilleamiento de una película curada se midió usando un fotodetector multicanal (nombre comercial "MCPD-3000", fabricado por Otsuka Electronics Co., Ltd.).

- ⊙: Valor del índice de amarilleamiento (YI) es de 0 a menos de 5.  
 ○: Valor del índice de amarilleamiento (YI) es de 5 a inferior a 10.  
 x: Valor del índice de amarilleamiento (YI) es 10 o más.

#### 5 (d) Propiedades de adhesión

Se llevó a cabo la prueba anteriormente mencionada para las propiedades de adhesión.

#### Ejemplo de síntesis 1 (UA 1 a UA 4 y UA 10 a UA 12)

10

A un matraz equipado con un embudo de goteo que tiene una función de aislamiento del calor, condensador de reflujo, cuchilla de agitación y sensor de temperatura se cargaron 2 moles de un compuesto de diisocianato y 300 ppm de dilaurato de di-n-butilestano y la mezcla resultante se calentó a 40 °C. A la mezcla resultante se añadió gota a gota 1 mol de un compuesto de polidioléster modificado con caprolactona del embudo de goteo que tiene una

15

función de aislamiento del calor que se calienta a 40 °C durante el periodo de 4 horas. La mezcla resultante se agitó a 40 °C durante 2 horas y luego se calentó a 70 °C durante el periodo de 1 hora. Posteriormente se añadieron gota a gota 2 moles de un compuesto de (met)acrilato que tiene un grupo hidroxilo a la mezcla resultante durante el periodo de 2 horas y la mezcla resultante se agitó durante 2 horas para sintetizar cada componente. Los detalles de los

20

materiales de partida respectivos se muestran en la Tabla 3.

#### Ejemplo de síntesis 2 (UA 6 a UA 9 y UA 13 y UA 14)

A un matraz equipado con un embudo de goteo, condensador de reflujo, cuchilla de agitación y sensor de temperatura se cargó 1 mol de un compuesto de poliisocianato y 300 ppm de dilaurato de di-n-butilestano y la

25

mezcla resultante se calentó a 70 °C. Posteriormente se añadieron gota a gota 3 moles de un compuesto de (met)acrilato que tenía un grupo hidroxilo a la mezcla resultante durante el periodo de 4 horas y la mezcla resultante se agitó durante 2 horas para sintetizar cada componente. Los detalles de materiales de partida respectivos se muestran en la Tabla 3.

#### 30 Ejemplo 1-1

Se preparó una composición de recubrimiento según la relación de combinación mostrada en la Tabla 1 y se recubrió sobre una placa de resina de policarbonato de 3 mm de espesor (nombre comercial "LEXAN LS-2" fabricada por General Electric Co.) por recubrimiento por pulverización de tal forma que la película curada obtenida

35

tuvo un espesor de 8 µm. La placa resultante se sometió a tratamiento térmico a 80 °C durante 3 minutos en un horno para volatilizar los disolventes orgánicos y una energía de 3.000 mJ/cm<sup>2</sup> (el valor medido con un medidor actinométrico ultravioleta "UV-351 (SN tipo)", fabricado por ORC Manufacturing Co., Ltd.) de cantidad de luz

40

acumulada a una longitud de onda de 340 a 380 nm se irradió sobre la placa resultante usando una lámpara de mercurio de alta presión en aire para obtener una película curada. Los resultados de evaluación de la película

#### Ejemplos 1-2 a 1-4, Ejemplos 1-7 a 1-11 y Ejemplos comparativos 1-1 a 1-7

Se repararon composiciones de recubrimiento según las relaciones de combinación mostradas en las Tablas 1 y 2 y

45

se obtuvieron películas curadas con la misma condición que en el Ejemplo 1-1. Los resultados de evaluación de las películas curadas obtenidas se muestran en las Tablas 1 y 2.

#### Ejemplo 1-6

Se preparó una composición de recubrimiento según la relación de combinación mostrada en la Tabla 1 y se recubrió sobre una placa de resina de poli(metacrilato de metilo) de 3 mm de espesor (nombre comercial "ACRYPET VH", fabricado por Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) por recubrimiento por spray de tal forma que la película curada obtenida tuviera un espesor de 8 µm. La placa resultante se sometió a tratamiento térmico a 80 °C durante 3 minutos

50

en un horno para volatilizar los disolventes orgánicos y una energía de 3.000 mJ/cm<sup>2</sup> (el valor medido con un medidor actinométrico ultravioleta "UV-351 (SN tipo)", fabricado por ORC Manufacturing Co., Ltd.) de cantidad de luz

55

acumulada a una longitud de onda de 340 a 380 nm se irradió sobre la placa resultante usando una lámpara de mercurio de alta presión en aire para obtener una película curada. Los resultados de evaluación de la película curada obtenida se muestran en la Tabla 1.

**Ejemplo comparativo 1-8**

Se preparó una composición de recubrimiento según la relación de combinación mostrada en la Tabla 2 y se obtuvo una película curada con la misma condición que en el Ejemplo 1-6. Los resultados de evaluación de la película 5 curada obtenida se muestran en la Tabla 2.

Tabla 1

	Ejemplos										
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	1-11	
Composición de recubrimiento	Componente (A)	DPHA 30	DPHA 38	DPHA 58	DPHA 35	DPHA 30	DPHA 15	DPHA 40	DPHA 40	DPCA20 30	DPCA20 30
	Componente (B)	UA1 24	UA2 19	UA3 20	UA4 20	UA6 30	UA7 15	UA8 41,5	UA9 24	UA1 24	UA6 30
	Componente (C)	TAIC 32	BAIC 30	TAIC 13	TAIC 33	TAIC-3C 30	TAIC 58,5	TAIC-1C 7	TAIC 26	TAIC 32	TAIC-3C 30
	Componente (D)	BNP 3	BNP 3	BNP 1	BNP 3	BNP 3	BNP 1	BNP 1	BNP 3	BNP 3	BNP 3
		-	-	MPG 2	-	-	MPG 2	MPG 2	-	-	-
		-	-	OHBT 5	HHBT 8	OHBT 5	HHBT B	HHBT 8	HHBT 6	HBPB 10	HBPB 10
	Componente (E)	HBPB 10	HBPB 9,5	OHBT 5	HHBT 8	OHBT 5	HHBT B	HHBT 8	HBPB 6	HBPB 10	OHBT 5
	Componente (F)	BTPS 1	BTPS 0,5	BTPS 1	BTPS 1	BTPS 2	BTPS 0,5	BTPS 0,5	BTPS 1	BTPS 1	BTPS 2
	Subtotal	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	Isobutanol	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	Acetato de N-butilo	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
PGM	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	
MIBK	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
Subtotal	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	
Total	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	
(1) Aspecto	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
(2) Resistencia al deterioro	⊙	⊙	⊙	○	⊙	⊙	⊙	○	⊙	⊙	
(Valor de opacidad elevado)	7,5	8,2	8,7	12,2	7,4	7,6	6,8	10,9	7,9	7,6	
(3) Propiedades de adhesión	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	



Tabla 2

	Ejemplos comparativos													
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8						
Composición de recubrimiento	Componente (A)	DPHA 40	DPHA 35	DPHA 32	DPHA 35	DPHA 40	DPHA 75	DPHA 5	DPHA 40					
	Componente (B)	UA10 24	UA11 45	UA12 15	UA13 24	UA14 30	UA3 8	UA6 25	-					
	Componente (C)	TAIC 26	TAIC-1C 7	TAIC-3C 46,5	TAIC 31	TAIC 20	TAIC 8	TAIC 58,5	TAIC 51,5					
	Componente (D)	BNP 3	BNP 3	BNP 1	BNP 3	BNP 3	BNP 1	BNP 3	BNP 1	BNP 1				
		-	-	MPG 2	-	-	MPG 2	-	-	MPG 2				
		-	-	2	-	-	2	-	-	2				
		HBPB 6	HHBT 9,5	HBPB 3	HBPB 6	HBPB 6	HHBT 5	OHBT 8	OHBT 3	OHBT 3				
	Componente (E)	BTPS 1	BTPS 0,5	BTPS 100	BTPS 1	BTPS 100	BTPS 1	BTPS 100	BTPS 0,5	BTPS 2,5				
	Subtotal	100	100	100	100	100	100	100	100	100				
	Isobutanol	50	50	50	50	50	50	50	50	50				
Acetato de N-butilo	60	60	60	60	60	60	60	60	60					
PGM	70	70	70	70	70	70	70	70	70					
MIBK	40	40	40	40	40	40	40	40	40					
Subtotal	220	220	220	220	220	220	220	220	220					
Total	320	320	320	320	320	320	320	320	320					
(1) Aspecto	○	○	○	○	○	○	○	○	○					
(2) Resistencia al deterioro	⊙	○	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙					
(Valor de opacidad elevado)	6,7	10,8	7,9	4,8	5,7	5,7	16,1	5,2	5,2					
(3) Propiedades de adhesión	○	○	○	○	○	○	○	○	○					



ES 2 484 094 T3

Los símbolos en las Tablas 1 y 2 los siguientes.

Componente	Símbolo	Resumen
(A)	DPHA	Hexaacrilato de dipentaeritritol
	DPCA20	Hexaacrilato de dipentaeritritol modificado por 2 caprolactonas por molécula (nombre comercial "KAYARAD DPCA20", fabricado por Nippon Kayaku Co., Ltd.)
(B)	UA1	Acrilato de uretano sintetizado a partir de 2 moles de dicitlohexilmetanodiisocianato, 1 mol de policaprolactonadiol (peso molecular promedio en peso que es 530, nombre comercial "PLACCEL 205", fabricado por Daicel Chemical Industries, Ltd.) y 2 moles de acrilato de 2-hidroxietilo
	UA2	Acrilato de uretano sintetizado a partir de 2 moles de dicitlohexilmetanodiisocianato, 1 mol de policaprolactonadiol (peso molecular promedio en peso que es 830, nombre comercial "PLACCEL 206", fabricado por Daicel Chemical Industries, Ltd.) y 2 moles de acrilato de 2-hidroxietilo
	UA3	Acrilato de uretano sintetizado a partir de 2 moles de dicitlohexilmetanodiisocianato, 1 mol de policaprolactonadiol (peso molecular promedio en peso que es 1.250, nombre comercial "PLACCEL 212", fabricado por Daicel Chemical Industries, Ltd.) y 2 moles de acrilato de 2-hidroxietilo
	UA4	Acrilato de uretano sintetizado a partir de 2 moles de dicitlohexilmetanodiisocianato, 1 mol de policaprolactonadiol (peso molecular promedio en peso que es 2.000, nombre comercial "PLACCEL 220", fabricado por Daicel Chemical Industries, Ltd.) y 2 moles de acrilato de 2-hidroxietilo
	UA6	Acrilato de uretano sintetizado a partir de 1 mol de poliisocianato basado en hexanodioldiisocianato ("TPA100", fabricado por Asahi Kasei Chemicals Corporation) y 3 moles de un compuesto en el que 1 mol de caprolactona se añade a una molécula de acrilato de 2-hidroxietilo ("FA-1" fabricado por Daicel Chemical Industries, Ltd.) $l = m = n = 1$
	UA7	Acrilato de uretano sintetizado a partir de 1 mol de poliisocianato basado en hexanodioldiisocianato ("TPA 100", fabricado por Asahi Kasei Chemicals Corporation) y 3 moles de un compuesto en el que 3 moles de caprolactona se añaden a una molécula de acrilato de 2-hidroxietilo ("FA-3", fabricado por Daicel Chemical Industries, Ltd.) $l = m = n = 3$
	UA8	Acrilato de uretano sintetizado a partir de 1 mol de poliisocianato basado en hexanodioldiisocianato ("TPA100", fabricado por Asahi Kasei Chemicals Corporation) y 3 moles de un compuesto en el que 5 moles de caprolactona se añaden a una molécula de acrilato de 2-hidroxietilo ("FA-5", fabricado por Daicel Chemical Industries, Ltd.) $l = m = n = 5$
	UA9	Acrilato de uretano sintetizado a partir de 1 mol de poliisocianato basado en hexanodioldiisocianato ("TPA 100", fabricado por Asahi Kasei Chemicals Corporation) y 3 moles de un compuesto en el que 10 moles de caprolactona se añaden a una molécula de acrilato de 2-hidroxietilo (FA-10L fabricado por Daicel Chemical Industries, Ltd.) $l = m = n = 10$
	UA10	Acrilato de uretano sintetizado a partir de 2 moles de dicitlohexilmetanodiisocianato, 1 mol de nonabutilenglicol (peso molecular promedio en peso que es 650) y 2 moles de acrilato de 2-hidroxietilo
	UA11	Acrilato de uretano sintetizado a partir de 2 moles de dicitlohexilmetanodiisocianato, 1 mol de nonabutilenglicol (peso molecular promedio en peso que es 850) y 2 moles de acrilato de 2-hidroxietilo
	UA12	Acrilato de uretano sintetizado a partir de 2 moles de dicitlohexilmetanodiisocianato, 1 mol de nonabutilenglicol (peso molecular promedio en peso que es 1.000) y 2 moles de acrilato de 2-hidroxietilo
	UA13	Acrilato de uretano sintetizado a partir de 1 mol de poliisocianato basado en hexanodioldiisocianato ("TPA 100", fabricado por Asahi Kasei Chemicals Corporation) y 3 moles de acrilato de 2-hidroxietilo
	UA14	Acrilato de uretano sintetizado a partir de 1 mol de poliisocianato basado en hexanodioldiisocianato ("TPA 100", fabricado por Asahi Kasei Chemicals Corporation) y 3 moles de acrilato de 4-hidroxibutilo
		TAIC

	BAIC	Bis(2-acriloiloxietil)hidroxietilisocianurato
(C)	TAIC-1C	Tris(2-acriloiloxietil)isocianurato modificado por una caprolactona por molécula (nombre comercial "ARONIX M-325", fabricado por Toagosei Co., Ltd.)
	TAIC-3C	Tris(2-acriloiloxietil)isocianurato modificado por tres caprolactonas por molécula (nombre comercial "ARONIX M-327", fabricado por Toagosei Co., Ltd.)
(D)	BNP	Benzofenona
	MPG	Glioxilato de metilfenilo
(E)	HBPB	2-(2-hidroxi-5-terc-butilfenil)benzotriazol
	HHBT	Una mezcla de 2-[4-(2-hidroxi-3-dodeciloxi-propil)oxi-2-hidroxifenil]-4,6-[bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina y 2-[4-(2-hidroxi-3-trideciloxi-propil)oxi-2-hidroxifenil]-4,6-[bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina (nombre comercial "Tinuvin 400", fabricado por Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.)
	OHBT	2-[4-(octil-2-metiletanoato)oxi-2-hidroxifenil]-4,6-[bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina (nombre comercial "Tinuvin 479", fabricado por Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.)
(F)	BTPS	Bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato
Otros	PMG	Éter monometílico de propilenglicol
	MIBK	Metilisobutilcetona

### Ejemplo 2-1

Se preparó una composición de recubrimiento según la relación de combinación mostrada en la Tabla 4 y se recubrió sobre una placa de resina de policarbonato de 3 mm de espesor (nombre comercial "LEXAN LS-2", fabricado por General Electric Co.) por recubrimiento por espray de tal forma que la película curada obtenida tuviera un espesor de 8  $\mu\text{m}$ . La placa resultante se sometió a tratamiento térmico a 80 °C durante 3 minutos en un horno para volatilizar los disolventes orgánicos y una energía de 3.000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  (el valor medido con un medidor actinométrico ultravioleta "UV-351 (tipo SN)", fabricado por ORC Manufacturing Co., Ltd.) de cantidad de luz acumulada a una longitud de onda de 340 a 380 nm se irradió sobre la placa resultante usando una lámpara de mercurio de alta presión en aire para obtener una película curada. Los resultados de evaluación de la película curada obtenida se muestran en la Tabla 4.

### Ejemplos 2-2 a 2-5 y Ejemplos comparativos 2-1 a 2-8

Se repararon composiciones de recubrimiento según las relaciones de combinación mostradas en la Tablas 4 y 5 y se obtuvieron películas curadas con la misma condición que en el Ejemplo 2-1. Los resultados de evaluación de las películas curadas obtenidas se muestran en la Tablas 4 y 5.

### 20 Ejemplo 2-6

Se preparó una composición de recubrimiento según la relación de combinación mostrada en la Tabla 4 y se recubrió sobre una placa de resina de poli(metacrilato de metilo) de 3 mm de espesor (nombre comercial "ACRYPET VH", fabricado por Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) por recubrimiento por espray de tal forma que la película curada obtenida tuviera un espesor de 8  $\mu\text{m}$ . La placa resultante se sometió a tratamiento térmico a 80 °C durante 3 minutos en un horno para volatilizar los disolventes orgánicos y una energía de 3.000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  (el valor medido con un medidor actinométrico ultravioleta "UV-351 (tipo SN)" fabricado por ORC Manufacturing Co., Ltd.) de cantidad de luz acumulada a una longitud de onda de 340 a 380 nm se irradió sobre la placa resultante usando una lámpara de mercurio de alta presión en aire para obtener una película curada. Los resultados de evaluación de la película curada obtenida se muestran en la Tabla 4.

### Ejemplo comparativo 2-9

Se preparó una composición de recubrimiento según la relación de combinación mostrada en la Tabla 5 y se obtuvo una película curada con la misma condición que en el Ejemplo 2-6. Los resultados de evaluación de la película curada obtenida se muestran en la Tabla 5.

Tabla 4

	Ejemplos					
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6
Componente (A)	DPCA20	DPCA30	DPCA60	DPCA120	DPCA20	DPCA30
	30	35	32	58	15	30
	UA	UA	UA	UA	UA	UA
Componente (B)	24	45	15	18	15	30
	TAIC	TAIC	BAIC	TAIC-3C	TAIC	TAIC-1C
Componente (C)	32	7	46,5	15	58,5	30
	BNP	BNP	BNP	BNP	BNP	BNP
	3	3	1	3	1	3
Componente (D)	-	-	MPG	-	MPG	-
	-	-	2	-	2	-
	HBPB	HBPB	OHBT	HHBT	HHBT	OHBT
Componente (E)	10	9,5	3	5	8	5
	BTPS	BTPS	BTPS	BTPS	BTPS	BTPS
Componente (F)	1	0,5	0,5	1	0,5	2
	100	100	100	100	100	100
Subtotal	50	50	50	50	50	50
Isobutanol	60	60	60	60	60	60
Acetato de N-butilo	70	70	70	70	70	70
PGM	40	40	40	40	40	40
MIBK	220	220	220	220	220	220
Subtotal	320	320	320	320	320	320
Total						

Composición de recubrimiento

Tabla 4 (Continuación)

	Ejemplos	Ejemplos					
		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6
Propiedades iniciales	(1) Aspecto	○	○	○	○	○	○
	(2) Resistencia al deterioro (Valor de opacidad elevado)	⊙	○	⊙	⊙	○	⊙
	(3) Propiedades de adhesión	6,5	10,4	9,2	9,8	10,8	8,5
	(4) Resistencia al calor	○	○	○	○	○	○
(5) Alterabilidad a la intemperie	(a) Aspecto	○	○	○	○	○	○
	(b) Transparencia	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
	(Valor de opacidad elevado)	1,3	1,1	2,2	3,4	1,3	1,2
	(c) Grado de amarilleamiento (Valor de YI)	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
	(d) Propiedades de adhesión	2,2	2,4	3,6	4,8	2,4	1,8
	(a) Aspecto	○	○	○	○	○	○
	(b) Transparencia	⊙	⊙	⊙	○	⊙	⊙
	(Valor de opacidad elevado)	3,2	3,1	4,2	8,3	3,7	4,2
(c) Grado de amarilleamiento (Valor de YI)	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	
(d) Propiedades de adhesión	2,7	2,9	4,2	4,7	3,4	3,2	
		○	○	○	○	○	○

Tabla 5

		Ejemplos comparativos												
		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9				
Composición de recubrimiento	Componente (A)	DPHA 30	DPHA 35	DPHA 32	DPHA 40	PETIA 40	DPCA30 75	DPCA60 5	DPCA20 40	UA	UA	UA	UA	UA
	Componente (B)	UA 24	UA 45	UA 15	UA 24	UA 24	UA 24	UA 8	UA 40	UA	UA	UA	UA	UA
	Componente (C)	TAIC 32	TAIC 7	BAIC 46,5	TAIC-3C 26	TAIC 26	TAIC 26	TAIC-1C 8	TAIC 43,5	TAIC 51,5	TAIC	TAIC	TAIC	TAIC
	Componente (D)	BNP 3	BNP 3	BNP 1	BNP 3	BNP 3	BNP 3	BNP 1	BNP 3	BNP 1	BNP	BNP	BNP	BNP
		-	-	MPG 2	-	-	-	MPG 2	-	-	MPG	-	-	MPG
	Componente (E)	HBPB 10	HBT 9,5	HBPB 3	HBPB 6	HBPB 6	HBPB 6	HBT 5	HBT 6	HBT 3	HBPB	HBT	HBT	HBT
	Componente (F)	BTPS 1	BTPS 0,5	BTPS 0,5	BTPS 1	BTPS 1	BTPS 1	BTPS 1	BTPS 0,5	BTPS 2,5	BTPS	BTPS	BTPS	BTPS
	Subtotal	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	Isobutanol	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	Acetato de N-butilo	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	PGM	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
MIBK	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
Subtotal	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	
Total	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	

Tabla 5 (continuación)

Propiedades iniciales	Ejemplos comparativos	Ejemplos comparativos												
		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9				
(1) Aspecto		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(2) Resistencia al deterioro (Valor de opacidad elevado)		⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
(3) Propiedades de adhesión		5,3	6,6	5,1	6,6	9,9	12,5	10,4	16,3	6,3	○	○	○	○
(4) Resistencia al calor		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(a) Aspecto		○	x	x	○	x	○	x	○	x	○	x	○	x
(b) Transparencia		⊙	x	x	⊙	x	○	x	⊙	x	○	x	⊙	x
(Valor de opacidad elevado)		4,9	11,3	17,8	3,9	12,8	6,9	27,3	3,2	32,2	○	○	○	○
(c) Grado de amarilleamiento		⊙	○	○	⊙	○	⊙	○	⊙	○	⊙	○	⊙	○
(Valor de YI)		3,3	6,2	5,8	3,1	6,8	3,9	9,7	2,3	8,9	○	○	○	○
(d) Propiedades de adhesión		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(a) Aspecto		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
(b) Transparencia		○	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
(Valor de opacidad elevado)		9,2	25,8	32,2	12,0	21,7	13,6	36,0	3,2	42,5	○	○	○	○
(c) Grado de amarilleamiento		○	x	x	○	x	○	x	⊙	x	○	x	⊙	x
(Valor de YI)		6,5	12,3	13,0	7,0	12,1	7,3	12,6	3,1	13,2	○	○	○	○
(d) Propiedades de adhesión		x	x	x	x	x	○	x	○	x	○	x	○	x
(5) Alterabilidad a la intemperie														
	3.000 horas													
	4.000 horas													

Los símbolos en las Tablas 4 y 5 son los siguientes.

Componente	Símbolo	Resumen
(A)	DPCA20	Hexaacrilato de dipentaeritritol modificado por 2 caprolactonas por molécula (nombre comercial "KAYARAD DPCA20", fabricado por Nippon Kayaku Co., Ltd.)
	DPCA30	Hexaacrilato de dipentaeritritol modificado por 3 caprolactonas por molécula (nombre comercial "KAYARAD DPCA30", fabricado por Nippon Kayaku Co., Ltd.)
	DPCA60	Hexaacrilato de dipentaeritritol modificado por 6 caprolactonas por molécula (nombre comercial "KAYARAD DPCA60", fabricado por Nippon Kayaku Co., Ltd.)
	DPCA120	Hexaacrilato de dipentaeritritol modificado por 12 caprolactonas por molécula (nombre comercial "KAYARAD DPCA120", fabricado por Nippon Kayaku Co., Ltd.)
	DPHA	Hexaacrilato de dipentaeritritol
	PETTA	Tetraacrilato de pentaeritritol
	PETIA	Triacrilato de pentaeritritol
(B)	UA	Acrilato de uretano que tiene la masa molecular de 2.500 sintetizado a partir de 2 moles de dicitohexilmetanodisocianato, 1 mol de nonabutilenglicol (peso molecular promedio en peso que es 650) y 2 moles de acrilato de 2-hidroxietilo
(C)	TAIC	Tris(2-acriloiloxietil)isocianurato
	BAIC	Bis(2-acriloiloxietil)hidroxietilisocianurato
	TAIC-1C	Tris(2-acriloiloxietil)isocianurato modificado por una caprolactona por molécula (nombre comercial "ARONIX M-325", fabricado por Toagosei Co., Ltd.)
	TAIC-3C	Tris(2-acriloiloxietil)isocianurato modificado por tres caprolactonas por molécula (nombre comercial "ARONIX M-327", fabricado por Toagosei Co., Ltd.)
(D)	BNP	Benzofenona
	MPG	Glioxilato de metilfenilo
	HBPB	2-(2-hidroxi-5-terc-butilfenil)benzotriazol
(E)	HHBT	Una mezcla de 2-[4-(2-hidroxi-3-dodeciloxi-propil)oxi-2-hidroxifenil]-4,6-[bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina y 2-[4-(2-hidroxi-3-trideciloxi-propil)oxi-2-hidroxifenil]-4,6-[bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina (nombre comercial "Tinuvin 400", fabricado por Ciba Specialty Chemicals Holding inc.)
	OHBT	2-(4-{octil-2-metiletanoato)oxi-2-hidroxifenil]-4,6-[bis(2,4-dimetilfenil)]-1,3,5-triazina (nombre comercial "Tinuvin 479", fabricado por Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.)
(F)	BTPS	Bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato
Otros	PMG	Éter monometílico de propilenglicol
	MIBK	Metilisobutilcetona

#### APLICABILIDAD INDUSTRIAL

5

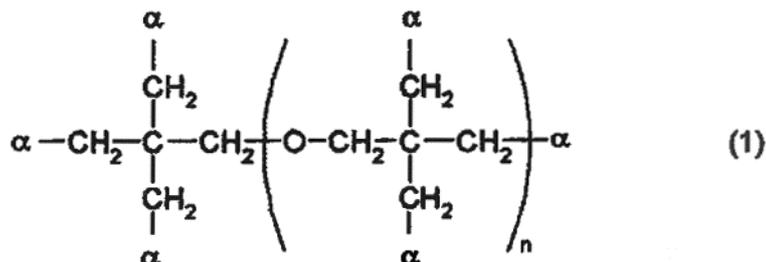
Recubriendo la composición de recubrimiento de la presente invención sobre materiales base de plástico tales como lentes de faros delanteros automotivas es posible proteger aquellas lentes de un rayo ultravioleta o arañazos durante un largo periodo de tiempo incluso bajo entorno intenso tal como entorno de alta humedad y mantener excelentes aspectos. Por consiguiente, puede asegurarse un excelente campo de visión y puede mejorarse la seguridad en el

10 momento de la conducción nocturna.

REIVINDICACIONES

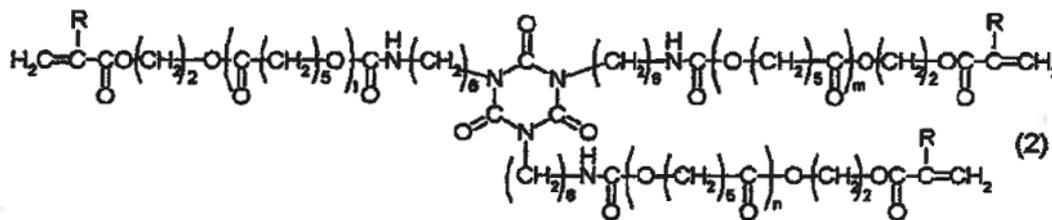
1. Una composición de recubrimiento curable por rayo de energía activa que comprende:

5 (A) 10 al 70 % en masa de un poli(met)acrilato de un mono- o polipentaeritritol representado por la siguiente fórmula (1),



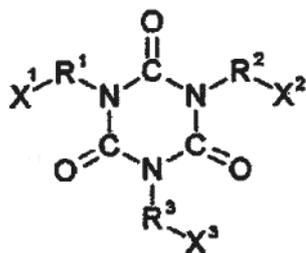
10 en la que, en la fórmula (1), al menos tres  $\alpha$  entre una pluralidad de  $\alpha$  representan respectivamente un grupo (met)acrililoiloxi ( $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{COO}-$ ) o un grupo (met)acrililoiloxi modificado con caprolactona  $\{\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CO}[(\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}=\text{O})_y-\text{O}]\}$  en la que R representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo e y representa un número entero de 1 o más, y los restantes  $\alpha$  representan respectivamente un grupo hidroxilo, y n representa un número entero de 0 a 4;

15 (B) 5 al 50% en masa de (B-1) un compuesto de di(met)acrilato de uretano alifático tipo poliéster que se obtiene haciendo reaccionar un compuesto de isocianato alifático que tiene dos grupos isocianato en una molécula, un polidioléster modificado con caprolactona y un acrilato que tiene un grupo hidroxilo, (B-2) un compuesto de poli(met)acrilato de uretano representado por la siguiente fórmula (2), o (B-3) un compuesto de di(met)acrilato de uretano tipo poliéster que tiene dos grupos (met)acrililoiloxi en una molécula, en la que, en el caso de que el componente (B) sea el componente (B-3), al menos un  $\alpha$  entre una pluralidad de  $\alpha$  en el componente (A) es un grupo (met)acrililoiloxi modificado con caprolactona,

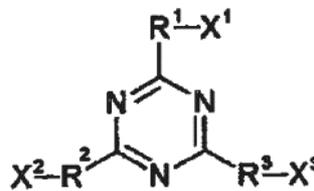


25 en la que, en la fórmula (2), l, m y n representan respectivamente un número entero de 0 o más y la suma de l, m y n es uno o más, y R representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;

30 (C) 5 al 70 % en masa de un poli[(met)acrililoioxialquil](iso)cianurato representado por la siguiente fórmula (3) o (4),



(3)



(4)

- en la que, en las fórmulas (3) y (4),  $X^1$ ,  $X^2$  y  $X^3$  representan respectivamente un grupo (met)acrilóilo ( $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CO}-$ ), un grupo (met)acrilóilo modificado con caprolactona  $\{\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CO}[\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}=\text{O}]_z-$  en la que R representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y z representa un número entero de 1 o más, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, y al menos dos de  $X^1$ ,  $X^2$  y  $X^3$  representan respectivamente el grupo (met)acrilóilo o el grupo (met)acrilóilo modificado con caprolactona, y  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  representan respectivamente un grupo oxialquileno o un grupo polioxilalquileno; y
- 10 (D) 0,1 al 10 % en masa de un iniciador de la fotopolimerización.
2. La composición de recubrimiento curable por rayo de energía activa según la reivindicación 1, en la que el componente (B) es el componente (B-1) y un compuesto de di(met)acrilato de uretano alifático tipo poliéster que se obtiene usando un polidioléster modificado con caprolactona que tiene peso molecular promedio en peso  
15 dentro del intervalo de 500 a 1.500.
3. La composición de recubrimiento curable por rayo de energía activa según la reivindicación 1, en la que el componente (B) es el componente (B-2) y la suma de l, m y n está en el intervalo de 1 a 15 en la fórmula (2) anterior.  
20
4. La composición de recubrimiento curable por rayo de energía activa según la reivindicación 1, en la que el componente (B) es el componente (B-3) y el componente (A) es un compuesto en el que un promedio de una suma de cantidades de modificación por caprolactona en una molécula está dentro del intervalo de 1 a 6 en los compuestos representados por la fórmula (1) anterior.  
25
5. La composición de recubrimiento curable por rayo de energía activa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además:
- (E) 1 al 30 % en masa de un absorbente de ultravioleta; y  
30
- (F) 0,1 al 5 % en masa de un estabilizador de la luz de amina impedida, en la que el componente (B) es el componente (B-1) o (B-2).
6. La composición de recubrimiento curable por rayo de energía activa según la reivindicación 5, que da  
35 un valor de opacidad elevado entre antes y después de una prueba de desgaste de un artículo moldeado según JIS K7204 usando un disco de desgaste CS-10F a una rotación de 100 veces bajo una carga de 4,9 N que es inferior a 15, un valor de opacidad elevado entre antes y después de 3.500 horas de exposición en una prueba de alteración a la intemperie acelerada del artículo moldeado usando un medidor de viento Sunshine, medidor de viento "tipo WEL-SUN-HC-B" fabricado por Suga Test Instruments Co., Ltd., que es inferior a 10 y un valor del índice de  
40 amarilleamiento (grado de amarilleamiento) después de la exposición que es inferior a 5, conforme a la medición utilizando un fotodetector multicanal "MCPD-3000" fabricado por Otsuka Electronics Co., Ltd., siendo el artículo moldeado una placa de resina de policarbonato de 3 mm de espesor sobre la que se proporciona una película curada de la composición de recubrimiento curable por rayo de energía activa que tiene un espesor de 8  $\mu\text{m}$ .
- 45 7. La composición de recubrimiento curable por rayo de energía activa según la reivindicación 1 ó 4, que comprende además:

(E) 1 al 30 % en masa de un absorbente de ultravioleta; y

(F) 0,1 al 5 % en masa de un estabilizador de la luz de amina impedida, en la que el componente (B) es el componente (B-3).

8. La composición de recubrimiento curable por rayo de energía activa según la reivindicación 7, que da un valor de opacidad elevado entre antes y después de una prueba de desgaste de un artículo moldeado según JIS K7204 usando un disco de desgaste CS-10F a una rotación de 100 veces bajo una carga de 4,9 N que es inferior a 10 15, un valor de opacidad elevado entre antes y después de 4.000 horas de exposición en una prueba de alteración a la intemperie acelerada del artículo moldeado usando un medidor de viento Sunshine, medidor de viento "tipo WEL-SUN-HC-B" fabricado por Suga Test Instruments Co., Ltd., que es inferior a 10 y un valor del índice de amarilleamiento (grado de amarilleamiento) después de la exposición que es inferior a 5, conforme a la medición utilizando un fotodetector multicanal "MCPD-3000" fabricado por Otsuka Electronics Co., Ltd., siendo el artículo 15 moldeado una placa de resina de policarbonato de 3 mm de espesor sobre la que se proporciona una película curada de la composición de recubrimiento curable por rayo de energía activa que tiene un espesor de 8  $\mu\text{m}$ .

9. Un artículo de resina moldeado preparado recubriendo la composición de recubrimiento curable por rayo de energía activa de la reivindicación 1 sobre una superficie de un artículo moldeado de resina sintética e irradiando un rayo de energía activa sobre la superficie resultante para formar una película curada sobre la 20 superficie.

10. El artículo moldeado de resina según la reivindicación 9, en el que el artículo moldeado de resina sintética es un artículo moldeado de resina de policarbonato para lentes de faros delanteros automotivos.