

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 608 459**

51 Int. Cl.:

C08F 20/10 (2006.01)

C08F 2/18 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 2/46 (2006.01)

C08F 290/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.12.2012 PCT/JP2012/082558**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.12.2016 WO2013089245**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2012 E 12857392 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.12.2016 EP 2792691**

54 Título: **Polímero de éster de ácido metacrílico, método para producir el mismo, composición curable por rayos de energía activa, y medio de grabación óptica**

30 Prioridad:

14.12.2011 JP 2011273462

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

11.04.2017

73 Titular/es:

**mitsubishi rayon co., ltd. (100.0%)
1-1, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100-8253, JP**

72 Inventor/es:

**IZUMI SHINICHIROU;
MATSUO MITSUHIRO;
MOROOKA MASAHIKO;
ODAKA KAZUYOSHI;
NUSHI SEIJI;
AKEDA KANA y
KAWAI ERI**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 608 459 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

Polímero de éster de ácido metacrílico, método para producir el mismo, composición curable por rayos de energía activa, y medio de grabación óptica

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a un polímero de éster de ácido metacrílico que tiene dobles enlaces reactivos en el extremo, una composición de resina curable por rayos de energía activa usando este polímero de éster de ácido metacrílico, y un medio de grabación óptica que usa esta composición de resina curable por rayos de energía activa.

Técnica anterior

- 10 En los últimos años, los polímeros de éster de ácido metacrílico que tienen dobles enlaces reactivos en el extremo han estado llamando la atención, y se han propuesto varios métodos como sus métodos de producción. Por ejemplo, los documentos de patente 1 a 3 describen métodos para producir polímeros de éster de ácido metacrílico que tienen dobles enlaces reactivos en el extremo por medio del método de polimerización por transferencia de cadena catalítica (CCTP), usando un complejo de quelato de metal de transición específico. Según este método, es posible obtener efectivamente un polímero de éster de ácido metacrílico para el que el peso molecular se controla por el método de polimerización en suspensión, o similares.

- 15 Por otra parte, en los últimos años, a medida que se extiende la transmisión por Hi-Vision digital, la demanda de medios de grabación óptica de alta capacidad se ha elevado, y varios estudios han hecho progresos en elevar la densidad de los medios de grabación de información. Por ejemplo, se han implementado discos ópticos de alta capacidad como discos Blu-ray, y se están convirtiendo en corrientes. El disco Blu-ray tiene una capa de transmisión de luz sobre una cara de grabación de información del sustrato del soporte sobre la que se forma la cara de grabación de información, y se han propuesto varios métodos como métodos para formar esta capa de transmisión de la luz. Por ejemplo, el documento de patente 4 describe un método para formar una capa de transmisión de luz revistiendo una composición de resina curable por rayos de energía activa en forma líquida por medio del método de revestimiento por centrifugación, seguido de curado exponiendo a rayos de energía activa, y como composición de resina curable por rayos de energía activa en forma líquida usada con este método, el documento de patente 5 describe una composición que contiene acrilato de uretano, por ejemplo. Sin embargo, aunque el producto curado obtenido provocando que se cure tal composición de resina curable por rayos de energía activa de forma líquida que contiene acrilato de uretano es favorable en el aspecto de que la deformación es pequeña, ha habido margen para mejoras en el aspecto de la dureza, debido a que es comparativamente blanda.

- 30 El documento de patente WO 2005/105855 describe un procedimiento para la preparación de un macromonomero usando una polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales libres de monómero(s) olefinicamente insaturado(s) en la que se usa(n) un(os) catalizador(es) de quelato de Co hidrófobo(s) para controlar el peso molecular.

- 35 [Documento de patente 1] Solicitud de patente japonesa sin examinar (Traducción de la solicitud PCT), Publicación No. H10-508333.

[Documento de patente 2] Solicitud de patente japonesa examinada, Publicación No. H06-23209.

[Documento de patente 3] Solicitud de patente japonesa examinada, Publicación No. H07-35411.

[Documento de patente 4] Solicitud de patente japonesa sin examinar, Publicación No. 2003-85836.

[Documento de patente 5] Solicitud de patente japonesa sin examinar, Publicación No. 2002-230831.

40 Descripción de la invención

Problemas a resolver por la invención

- 45 Por lo tanto, como componente usado en la composición de resina curable por rayos de energía activa, se ha considerado usar polímero de éster de ácido metacrílico de dureza más alta que el acrilato de uretano. En este caso, desde los puntos de vista de la viscosidad de la composición de resina curable por rayos de energía activa y de la deformación por la contracción de polimerización, se ha considerado usar un polímero de éster de ácido metacrílico de bajo peso molecular que tiene un peso molecular promedio en masa del orden de 3.000 a 30.000. Sin embargo, cuando se usa un polímero de éster de ácido metacrílico de bajo peso molecular, surge un problema por el hecho de que la dureza del producto curado de la composición de resina curable por rayos de energía activa descenderá y se vuelve frágil. Por lo tanto, un primer objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de resina curable por rayos de energía activa que puede obtener un producto curado que tiene poca deformación (de aquí en adelante denominada "propiedad de baja deformación" y alta dureza.

- 50 Además, en el caso de usar una composición de resina curable por rayos de energía activa como material de revestimiento protector para metal o material de la capa de transmisión de luz de un medio de grabación óptica tal

como un disco Blu-ray, se ha demandado que no se corra en un medio a alta temperatura y alta humedad. Por lo tanto, un segundo objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de resina curable por rayos de energía activa que no provoque que el metal se corra en un medio de alta temperatura y alta humedad.

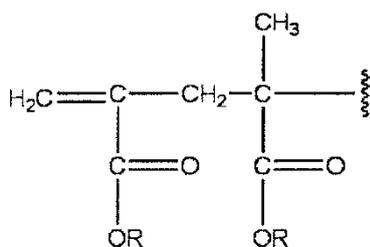
- 5 Aunque es útil usar un polímero de éster de ácido metacrílico de bajo peso molecular que tiene dobles enlaces reactivos en el extremo para conseguir este primer objetivo y segundo objetivo, también surgen problemas por el hecho de que los polímeros de éster de ácido metacrílico de bajo peso molecular que tienen dobles enlaces reactivos en el extremo descritos en los documentos de patente 1 a 3 se colorean para volverse amarillos, y de este modo no se pueden usar dependiendo de la aplicación. Por lo tanto, un tercer objetivo de la presente invención es proporcionar un polímero de éster de ácido metacrílico que tiene dobles enlaces reactivos en el extremo, que es un
- 10 polímero de éster de ácido metacrílico con poco color.

Además, un cuarto objetivo de la presente invención es proporcionar un método para producir eficientemente un polímero de éster de ácido metacrílico que tiene dobles enlaces reactivos en el extremo, que es un polímero de éster de ácido metacrílico con poco color.

Medios para resolver los problemas

- 15 Los objetivos se pueden conseguir por los siguientes primero a decimoquinto aspectos de la invención.

Según un primer aspecto de la invención, un polímero de éster de ácido metacrílico que tiene un valor de ácido de no más de 50 mg de KOH/g y un contenido de metal de transición de no más de 1 ppm, incluye por lo menos 80% en moles de un polímero que tiene una estructura de doble enlace terminal expresada por la fórmula (1).



(1)

- 20 R en la Fórmula (1) indica un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo o un grupo arilo.

Según un segundo aspecto de la invención, en el polímero de éster de ácido metacrílico como se describe en el primer aspecto, el peso molecular promedio en masa es de 3.000 a 30.000.

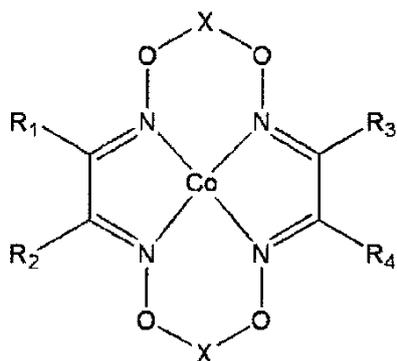
Según un tercer aspecto de la invención, en el polímero de éster de ácido metacrílico como se describe en el primer o segundo aspecto, el valor de índice de amarillo (YE) es no más de 5.

- 25 Según un cuarto aspecto de la invención, un método para producir polímero de éster de ácido metacrílico polimerizando en suspensión monómero de éster de ácido metacrílico en un medio acuoso incluye: preparar una suspensión acuosa que contiene agua, monómero de éster de ácido metacrílico, un complejo de quelato de metal de transición y un ácido no polimerizable por radicales y que tiene un pH de 1 a 5; y polimerizar subsecuentemente el monómero de éster de ácido metacrílico.

- 30 Según un quinto aspecto de la invención, en el método para producir polímero de éster de ácido metacrílico como se describe en un cuarto aspecto, el complejo de quelato de metal de transición es un complejo de cobalto que contiene ion cobalto y que tiene un ligando que contiene nitrógeno y/o un ligando que contiene oxígeno como ligando.

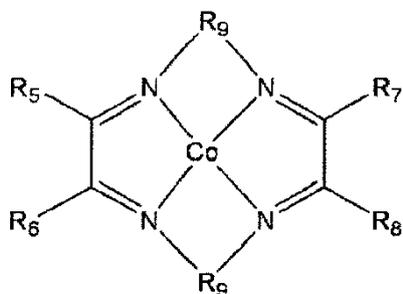
Según un sexto aspecto de la invención, en el método para producir polímero de éster de ácido metacrílico como se describe en el quinto aspecto, el complejo de quelato de metal de transición es por lo menos un complejo de quelato de metal de transición seleccionado de las fórmulas (2) a (7).

- 35



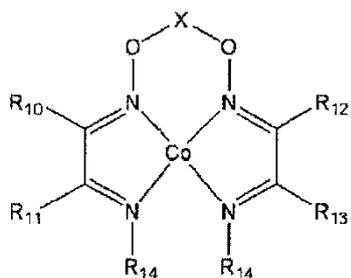
(2)

5 En la Fórmula (2), de R₁ a R₄ cada uno puede ser el mismo o diferente, y representa un átomo de hidrógeno, grupo ariloxi de C6 a C12, grupo alquilo de C1 a C12 o grupo de arilo de C6 a C12. Cada X puede ser el mismo o diferente, siendo X H, BF₂, BCl₂, BBr₂ o B(Y)₂, en la que Y es un sustituyente seleccionado de un grupo OH, grupo alcoxi de C1 a C12, grupo ariloxi de C6 a C12, grupo alquilo de C1 a C12 y grupo arilo de C6 a C12.



(3)

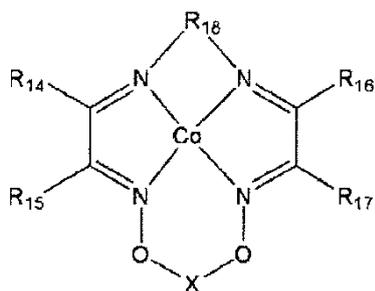
En la Fórmula (3), de R₅ a R₈ cada uno puede ser el mismo o diferente, y representa un átomo de hidrógeno, grupo ariloxi de C6 a C12, grupo alquilo de C1 a C12 o grupo arilo de C6 a C12. R₉ cada uno puede ser el mismo o diferente, y representa un grupo de C1 a C4.



(4)

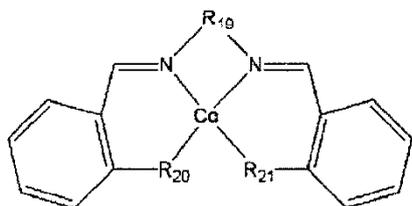
10 En la Fórmula (4), de R₁₀ a R₁₃ cada uno puede ser el mismo o diferente, y representa un grupo hidrógeno, grupo ariloxi de C6 a C12, grupo alquilo de C1 a C12 o grupo arilo de C6 a C12. R₁₄ cada uno puede ser el mismo o diferente, y representa un átomo de hidrógeno o alquilo de C1 a C4. X e H, BF₂, BCl₂, BBr₂ o B(Y)₂, en la que Y es un sustituyente seleccionado de un grupo OH, grupo alcoxi de C1 a C12, grupo ariloxi de C6 a C12, grupo alquilo de C1 a C12 y grupo arilo de C6 a C12.

15



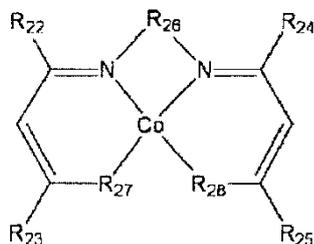
(5)

5 En la Fórmula (5), de R₁₄ a R₁₇ cada uno puede ser el mismo o diferente, y representa un átomo de hidrógeno, grupo ariloxi de C6 a C12, grupo alquilo de C1 a C12 o grupo arilo de C6 a C12. R₁₈ es un grupo alquilo de C1 a C4. X es H, BF₂, BCl₂, BBr₂ o B(Y)₂, en la que Y es un sustituyente seleccionado de un grupo OH, grupo alcoxi de C1 a C12, grupo ariloxi de C6 a C12, grupo alquilo de C1 a C12 y grupo arilo de C6 a C12.



(6)

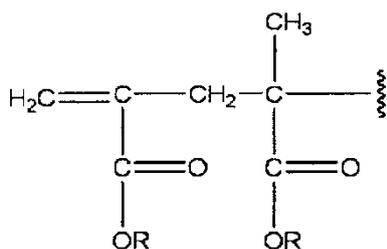
En la Fórmula (6), R₁₉ representa un grupo alquilo de C1 a C4. R₂₀ y R₂₁ cada uno puede ser el mismo o diferente, y representa un átomo de oxígeno o grupo NH.



(7)

10 En la Fórmula (7), de R₂₂ a R₂₅ cada uno puede ser el mismo o diferente, y representa un átomo de hidrógeno, grupo ariloxi de C6 a C12, grupo alquilo de C1 a C12 o grupo arilo de C6 a C12. R₂₆ representa un grupo alquilo de C1 a C4. R₂₇ y R₂₈ cada uno puede ser el mismo o diferente, y representa un átomo de oxígeno o grupo NH. Según un séptimo aspecto de la invención, una composición de resina curable por rayos de energía activa incluye: 100 partes en masa de una composición de resina que incluye de 5 a 50 partes en masa de polímero de éster de ácido metacrílico que tiene un valor de ácido de no más de 50 mg de KOH/g y un contenido de metal de transición de no más de 1 ppm, y que contiene por lo menos 80% en moles de un polímero que tiene estructura de doble enlace terminal representada por la fórmula (1), y de 50 a 95% en masa de un compuesto polimerizable por radicales que incluye un compuesto que tiene por lo menos dos grupos (met)acrililo por molécula; y de 1 a 20 partes en masa de un iniciador de fotopolimerización.

15

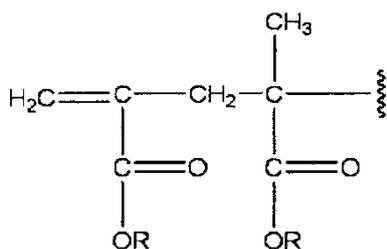


(1)

R en la Fórmula (1) representa un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo o un grupo arilo.

5 Según un octavo aspecto de la invención, una composición de resina curable por rayos de energía activa incluye: 100 partes en masa de una composición de resina que incluye de 5 a 50 partes en masa de polímero de éster de ácido metacrílico que tiene un valor de ácido de no más de 50 mg de KOH/g, un contenido de metal de transición de no más de 1 ppm, y un peso molecular promedio en masa de 3.000 a 30.000, y de 50 a 95% en masa de un compuesto polimerizable por radicales que incluye un compuesto que tiene por lo menos dos grupos (met)acrililo por molécula; y de 1 a 20 partes en masa de un iniciador de fotopolimerización, en el que el contenido de disolvente orgánico es no más de 1% en masa.

10 Según un noveno aspecto de la invención, en la composición de resina curable por rayos de energía activa como se describe en el octavo aspecto, el polímero de éster de ácido metacrílico contiene por lo menos 80% en moles de un polímero que tiene una estructura de doble enlace terminal representado por la Fórmula (1).



(1)

R en la Fórmula (1) representa un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo o un grupo arilo.

15 Según un décimo aspecto de la invención, en la composición de resina curable por rayos de energía activa como se describe en uno cualquiera de los aspecto séptimo a noveno, el compuesto que tiene por lo menos dos grupos (met)acrililo por molécula es un compuesto que tiene dos o tres grupos (met)acrililo por molécula.

Según un decimoprimer aspecto de la invención, en la composición de resina curable por rayos de energía activa como se describe en uno cualquiera de los aspectos séptimo a décimo, el compuesto polimerizable por radicales incluye adicionalmente un compuesto que tiene un grupo (met)acrililo por molécula.

20 Según un decimosegundo aspecto de la invención, en la composición de resina curable por rayos de energía activa como se describe en uno cualquiera de los aspectos séptimo a decimoprimer, la temperatura de transición vítrea del polímero de éster de ácido metacrílico es por lo menos 50°C.

25 Según un decimoterter aspecto de la invención, en la composición de resina curable por rayos de energía activa como se describe en uno cualquiera de los aspectos séptimo a decimosegundo, el compuesto que tiene por lo menos dos grupos (met)acrililo por molécula incluye por lo menos uno entre di(met)acrilato de triclodecandimetanol, di(met)acrilato de trimetilopropano modificado con neopentilglicol, di(met)acrilato de bisfenol A modificado con 4 a 6 óxidos de alquileo por molécula, y tri(met)acrilato de trimetilopropano modificado con 3 a 6 óxidos de alquileo por molécula.

30 Según un decimocuarto aspecto de la invención, un artículo incluye una capa que consiste en un producto curado de la composición de resina curable por rayos de energía activa como se describe en uno cualquiera de los aspectos séptimo a decimoterter sobre metal.

Según un decimoquinto aspecto de la invención, un medio de grabación óptica incluye una capa que consiste en un producto curado de la composición de resina curable por rayos de energía activa como se describe en uno cualquiera del séptimo a decimoterter aspecto.

35 Efectos de la invención

Usando el polímero de éster de ácido metacrílico de la presente invención, es posible obtener una composición de resina curable por rayos de energía activa con propiedad de baja deformación que tiene alta dureza.

Además, debido a que tiene poco color, el polímero de éster de ácido metacrílico de la presente invención es apropiado para aplicaciones para las que se demanda poco color.

40 Además, debido a que tiene una cantidad de metal de transición de no más de 1 ppm, el polímero de éster de ácido metacrílico de la presente invención es apropiado para aplicaciones para las que se demanda pocas impurezas metálicas.

La composición de resina curable por rayos de energía activa de la presente invención es adaptable para aplicaciones de revestimiento y de tinta, particularmente a resinas para revestimientos del tipo de disolvente

orgánico con alto contenido de sólidos, resinas para revestimientos libres de disolvente, resinas para revestimientos fotocurables, resinas para revestimientos de polvo y revestimientos del tipo de conservación medioambiental para baja aportación de COV, y además, a miembros transparentes en las anteriormente mencionadas aplicaciones, miembros de automoción transparentes, miembros transparentes para pantallas, etc.

- 5 En particular, debido a que es capaz de obtener un producto curado con propiedad de baja deformación que tiene alta dureza y baja corrosividad usando la composición de resina curable por rayos de energía activa de la presente invención, es apropiado como el material de revestimiento protector para metal o el material de la capa de transmisión de luz de un medio de grabación óptimo tal como un disco Blu-ray.

Modo preferido para llevar a cabo la invención

- 10 De aquí en adelante, la presente invención se explicará con detalle.

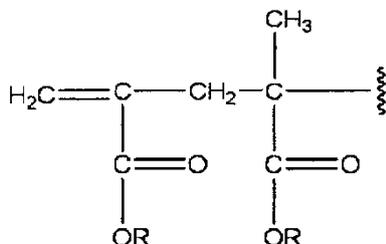
Polímero de éster de ácido metacrílico

Primero, se explicarán del primer al tercer aspecto de la invención

- 15 El valor de ácido del polímero de éster de ácido metacrílico de la presente invención es de no más de 50 mg de KOH/g. En el caso de que el valor de ácido sea de no más de 50 mg de KOH/g, es posible reducir la corrosividad del metal, y por ejemplo, en el caso de uso en la capa de transmisión de luz de un medio de grabación óptica, es posible reducir la corrosividad de la capa reflectante. El límite superior para el valor de ácido no está particularmente limitado; sin embargo, es preferentemente no más de 30 mg de KOH/g, más preferentemente no más de 10 mg de KOH/g, y particular y preferentemente no más de 1 mg de KOH/g.

- 20 El contenido de metal de transición del polímero de éster de ácido metacrílico de la presente invención es no más de 1 ppm. En el caso de que el contenido de metal de transición sea no más de 1 ppm, es posible reducir la coloración (amarillo) del polímero de éster de ácido metacrílico. El límite superior para el contenido de metal de transición es más preferentemente no más de 0,8 ppm, e incluso más preferentemente no más de 0,6 ppm.

- 25 El polímero de éster de ácido metacrílico de la presente invención contiene por lo menos 80% en moles de un polímero que tiene una estructura terminal expresada por la Fórmula (1) de la cantidad total del polímero de éster de ácido metacrílico. En el caso de que el contenido de moléculas que tienen una estructura terminal expresada por la Fórmula (1) sea por lo menos 80% en moles, cuando se mezcla en la composición de resina curable por rayos de energía activa, el polímero de éster de ácido metacrílico se incrementará adicionalmente en peso molecular mientras se cura, y mejorará la resistencia de la película.



(1)

- 30 En la Fórmula (1), R indica un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo o un grupo arilo. Además, el grupo alquilo, grupo cicloalquilo y grupo arilo pueden estar substituidos con un substituyente que tiene un grupo epoxi, grupo hidroxilo, grupo ciano, grupo amino y similares.

- 35 Como grupo alquilo, es preferentemente un grupo alquilo lineal o ramificado de C1 a C20. Por ejemplo, se puede ejemplificar un grupo metilo, grupo etilo, grupo n-butilo, grupo i-butilo, grupo t-butilo, grupo 2-etil-hexilo y grupo laurilo.

Como grupo cicloalquilo, es preferentemente un grupo cicloalquilo de C1 a C20. Por ejemplo, se puede ejemplificar un grupo ciclohexilo y grupo isobornilo.

Como grupo arilo, es preferible un grupo arilo de C6 a C20. Por ejemplo, se puede ejemplificar un grupo bencilo y grupo fenilo.

- 40 Además, como substituyente del grupo alquilo, grupo cicloalquilo o grupo arilo representado por R, por ejemplo, se puede ejemplificar un grupo glicidilo, grupo tetrahidrofurfurilo, grupo hidroxietilo y grupo hidroxipropilo.

Entre ellos, es preferible que R sea un grupo metilo, grupo etilo, grupo i-butilo, grupo t-butilo, grupo bencilo, grupo fenilo o grupo isobornilo, y particularmente preferido un grupo metilo.

El peso molecular promedio en masa del polímero de éster de ácido metacrílico de la presente invención no está particularmente limitado; sin embargo, es preferentemente de 3.000 a 30.000. En el caso de que el peso molecular promedio en masa sea por lo menos 3.000, la dureza y resistencia del producto curado de la composición de resina curable por rayos de energía activa tiende a ser favorable, y en el caso de que el peso molecular promedio en masa no sea más de 30.000, la viscosidad de la composición de resina curable por rayos de energía activa disminuye y la trabajabilidad tiende a ser favorable. El límite superior para el peso molecular promedio en masa es particular y preferentemente no más de 20.000.

El valor del índice de amarillo (YI) del polímero de éster de ácido metacrílico de la presente invención no está particularmente limitado; sin embargo, es preferentemente no más de 5. En el caso de que el valor de YI sea no más de 5, el color de un artículo moldeado obtenido usando el polímero de éster de ácido metacrílico de un producto curado de la composición de resina curable por rayos de energía activa tiende a disminuir. El límite superior para el valor de YI es más preferentemente no más de 4,5, e incluso más preferentemente no más de 4.

Se debe mencionar que el valor de YI es un valor al que se llega midiendo, a de 380 nm a 780 nm, la transmitancia de la luz espectral de una disolución en la que se han disuelto 2,0 g del polímero de éster de ácido metacrílico en 10 ml de cloroformo, y a continuación calculándolo según la fórmula a continuación descrita en JIS K7105.

$$\text{Índice de amarillo (YI)} = 100 (1,28 X - 1,06 Z) / Y$$

El polímero de éster de ácido metacrílico de la presente invención es un polímero que contiene por lo menos 50% en moles de unidades monómeras de éster de ácido metacrílico. Los monómeros que sirven como materia prima de las unidades monómeras de éster de ácido metacrílico no están particularmente limitados; sin embargo, por ejemplo, ésteres de ácido metacrílico tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de i-butilo, metacrilato de t-butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de n-laurilo, metacrilato de n-estearilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de fenilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de 2-metoxietilo, metacrilato de 2-etoxietilo y metacrilato de fenoxietilo; ésteres de ácido metacrílico que contienen grupo hidroxilo tales como metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 4-hidroxibutilo y metacrilato de glicerol; ésteres de ácido metacrílico que contienen grupo epoxi tales como metacrilato de glicidilo, α -etilacrilato de glicidilo y metacrilato de 3,4-epoxibutilo; y ésteres de ácido metacrílico que contienen grupo amino tales como metacrilato de dimetilaminoetilo y metacrilato de dietilaminoetilo. Estos se pueden usar seleccionando uno o más según sea apropiado.

Entre estos, son preferibles metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de i-butilo, metacrilato de t-butilo, metacrilato de fenilo, metacrilato de bencilo y metacrilato de isobornilo, y es particularmente preferible metacrilato de metilo.

Además, en un intervalo menor de 50% en moles, se puede usar otro monómero copolimerizable según sea necesario, tal como monómeros de éster de ácido acrílico, y monómeros basados en vinilo como acrilamidas, estireno, α -metilestireno, viniltolueno, (met)acrilonitrilo, cloruro de vinilo, acetato de vinilo y propionato de vinilo.

Método de producción de polímero de éster de ácido metacrílico

A continuación, se explicarán del cuarto a sexto aspectos de la invención.

El éster de ácido metacrílico que tiene un polímero con una estructura terminal representada por la Fórmula (1) de la presente invención, por ejemplo, se puede producir por el método publicado por Cacioli et al. (P. Cacioli, D. G. Hawthorne, E. Rizzardo, R. L. Laslett, D. H. Solomon, J. Macromol Sci. Chem., A23 (7), p. 839 (1986)). Por ejemplo, se puede producir por polimerización con radicales metacrilato de metilo en presencia de un agente de transferencia de cadena (complejo de quelato de metal de transición) para sintetizar macromonómero poli-MMA que tiene dobles enlaces terminales de tipo vinilideno, o se puede polimerizar directamente sin sintetizar macrómero.

El método de producción del polímero de éster de ácido metacrílico de la presente invención no está particularmente limitado, y se puede emplear un método de polimerización bien conocido tal como polimerización en suspensión, polimerización en disolución, polimerización en masa y polimerización en emulsión.

Entre ellos, el método de polimerización en suspensión es preferible debido a que es capaz de producir eficientemente el polímero de éster de ácido metacrílico de la presente invención.

Un ejemplo de un método de producción del polímero de éster de ácido metacrílico por medio del método de polimerización en suspensión se mostrará a continuación. Primero, se añaden el monómero de éster de ácido metacrílico, agente de transferencia de cadena e iniciador de polimerización al agua que contiene dispersante para preparar una suspensión acuosa, y la suspensión acuosa se eleva de temperatura para provocar que comience la reacción de polimerización, llevando a cabo por ello la polimerización en suspensión. Después de que termina la polimerización, la suspensión acuosa se filtra, se lava, se evapora y se seca para obtener un polímero de éster de ácido metacrílico. El polímero de éster de ácido metacrílico obtenido son partículas sólidas.

Dispersante

El dispersante no está particularmente limitado; por ejemplo, se pueden emplear varios dispersantes tales como poli(met)acrilato, una sal de poli(met)acrilato de metal alcalino, una sal de metal alcalino de un copolímero de (met)acrilato y (met)acrilato de metilo, poli(alcohol vinílico), poli(alcohol vinílico) de 70 a 100% de saponificación, y metilcelulosa. El contenido de dispersante no está particularmente limitado; sin embargo, es preferentemente de 0,001 a 5% en masa en la suspensión acuosa. En el caso de que el contenido de dispersante sea por lo menos 0,005% en masa, la estabilidad de dispersión de la disolución de polimerización en suspensión tiende a ser favorable y la lavabilidad, deshidratación, propiedad de secado y fluidez del polímero de éster de ácido metacrílico obtenido tienden a ser favorables. Además, en el caso de que el contenido de dispersante no sea más de 5% en masa, hay poca formación de espuma durante la polimerización y la estabilidad de polimerización tiende a ser favorable. El límite inferior para el contenido de dispersante es más preferentemente por lo menos 0,005% en masa y el límite superior para el contenido de dispersante es más preferentemente no más de 1% en masa. Se debe mencionar que los electrólitos tales como carbonato de sodio, sulfato de sodio y sulfato de manganeso se pueden usar conjuntamente con el objeto de una mejora de estabilidad de dispersión de la suspensión acuosa.

15 Monómero de éster de ácido metacrílico

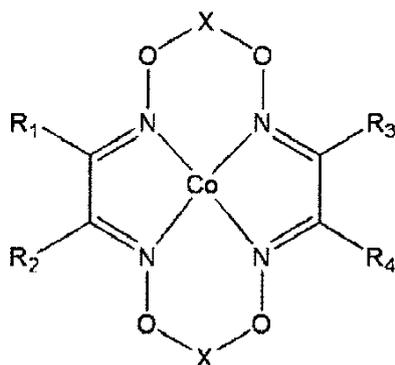
Se debe mencionar que los monómeros de éster de ácido metacrílico mencionados anteriormente se pueden usar como monómero de éster de ácido metacrílico y los otros monómeros copolimerizables antes mencionados se pueden usar también en el intervalo de menos del 50% en moles.

Agente de transferencia de cadena (Complejo de quelato de metal de transición)

Se usa preferentemente un complejo de quelato de metal de transición como agente de transferencia de cadena. El complejo de quelato de metal de transición no está particularmente limitado; sin embargo, por ejemplo, se pueden ejemplificar complejos de quelato de metales de transición tales como Sc (escandio), Ti (titanio), V (vanadio), Cr (cromo), Mn (manganeso), Fe (hierro), Co (cobalto), Ni (níquel), Cu (cobre), Y (itrio), Zr (zirconio), Nb (niobio), Mo (molibdeno), Tc (tecnecio), Ru (rutenio), Rh (rodio), Pd (paladio), Ag (plata), La (lantano), Ce (cerio), Pr (praseodimio), Nd (neodimio), Pm (prometio), Sm (samario), Eu (europio), Gd (gadolinio), Tb (terbio), Dy (disprobio), Ho (holmio), Er (erbio), Tm (tulio), Yb (iterbio), Lu (lutecio), Hf (hafnio), Ta (tántalo), W (wolframio), Re (renio), Os (osmio), Ir (iridio), Pt (platino) y Au (oro). Entre estos, desde el punto de vista de la actividad como agentes de transferencia de cadena, son más preferibles un complejo de quelato de Rh (rodio), complejo de quelato de Cr (cromo), complejo de quelato de Co (cobalto) y es particularmente preferible un complejo de quelato de Co (cobalto).

Entre ellos, el complejo de quelato de metal de transición es preferentemente un complejo de cobalto que contiene ion cobalto y que tiene un ligando que contiene nitrógeno y/o un ligando que contiene oxígeno como ligando. Como ligando que contiene nitrógeno que se coordina con el ion cobalto, por ejemplo, se pueden ejemplificar ligandos que tienen un grupo funcional que contiene nitrógeno tal como un grupo amida, grupo amino, grupo imino, grupo oximato, grupo piridilo y grupo azo. Dos o más de estos grupos funcionales pueden estar incluidos en un tipo de ligando. Como ligando que contiene oxígeno que se coordina con el ion cobalto, por ejemplo, se pueden ejemplificar ligandos que tienen un grupo funcional que contiene oxígeno tal como un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi, un grupo carbonilo, un grupo carboxilo y un grupo éster. Dos o más de estos grupos funcionales pueden estar incluidos en un tipo de ligando.

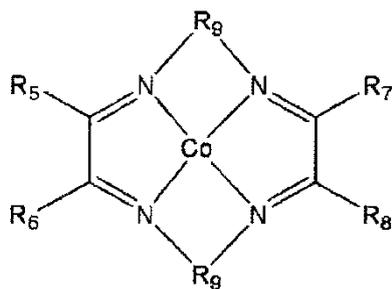
Como estructuras específicas de complejos de cobalto, por ejemplo, se pueden ejemplificar los complejos de cobalto mostrados en las fórmulas (2) a (7), y además de ellas, por ejemplo, es posible usar los complejos descritos en la Patente Japonesa No. 3587530, Solicitud de Patente Japonesa Examinada, Publicación No. H6-23209, Solicitud de Patente Japonesa Examinada, Publicación No. H7-35411, Patente de EE.UU. No. 4526945, Patente de EE.UU. No. 4694054, Patente de EE.UU. No. 4837326, Patente de EE.UU. No. 4886861, Patente de EE.UU. No. 5324879, Publicación Internacional No. WO95/17435, y Solicitud de Patente Japonesa sin Examinar (Traducción de la Publicación PCT), Publicación No. H9-510499.



(2)

5 En la fórmula (2), de R₁ a R₄ cada uno puede ser el mismo o diferente, y representa un átomo de hidrógeno, un grupo ariloxi de C6 a C12, un grupo alquilo de C1 a C12 o un grupo arilo de C6 a C12. Como grupo alquilo, es preferible un grupo alquilo de C1 a C6. Como grupo arilo en el grupo ariloxi, son preferibles un grupo fenilo y un grupo naftilo.

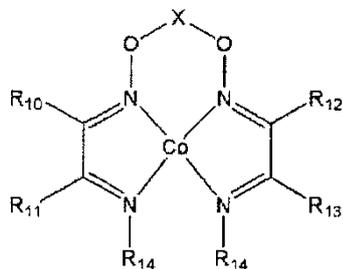
X cada uno puede ser el mismo o diferente, siendo X H, BF₂, BCl₂, BBr₂ o B(Y)₂, y aquí, Y es un sustituyente seleccionado de un grupo OH, grupo alcoxi de C1 a C12, grupo ariloxi de C6 a C12, grupo alquilo de C1 a C12 y grupo arilo de C6 a C12. BF₂ o B(Y)₂ es preferible como X. Como grupo alquilo, es más preferible un grupo alquilo de C1 a C6. Como grupo arilo y grupo arilo en el grupo ariloxi, son preferibles un grupo fenilo y un grupo naftilo.



(3)

10 En la fórmula (3), de R₅ a R₈ cada uno puede ser el mismo o diferente y representa un átomo de hidrógeno, un grupo ariloxi de C6 a C12, un grupo alquilo de C1 a C12 o grupo arilo de C6 a C12. Como grupo arilo y grupo arilo en el grupo ariloxi, son preferibles un grupo fenilo y un grupo naftilo, y como grupo alquilo, es preferible un alquilo de C1 a C6.

15 R₉ cada uno puede ser el mismo o diferente, y representa un grupo alquilo de C1 a C4.



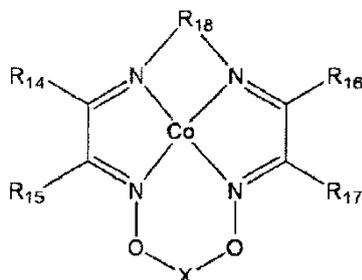
(4)

20 En la Fórmula (4), de R₁₀ a R₁₃ cada uno puede ser el mismo o diferente, y representa un átomo de hidrógeno, grupo ariloxi de C6 a C12, grupo alquilo de C1 a C12 o grupo arilo de C6 a C12. Como grupo alquilo, es preferible un grupo alquilo de C1 a C6. Como grupo arilo y grupo arilo en el grupo ariloxi, son preferibles un grupo fenilo y un grupo naftilo.

R₁₄ cada uno puede ser el mismo o diferente, y es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C1 a C4.

X es H, BF₂, BCl₂, BBr₂ o B(Y)₂, y aquí, Y es un sustituyente seleccionado de un grupo OH, un grupo alcoxi de C1 a

C12, un grupo ariloxi de C6 a C12, un grupo alquilo de C1 a C12 y un grupo arilo de C6 a C12. BF₂ o B(Y)₂ es preferible como X. Como grupo alquilo, es preferible un grupo alquilo de C1 a C6. Como grupo arilo y grupo arilo en el grupo ariloxi, son preferibles un grupo fenilo y un grupo naftilo.

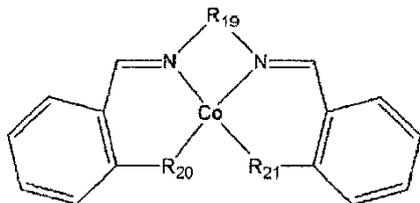


(5)

- 5 En la fórmula (5), de R₁₄ a R₁₇ cada uno puede ser el mismo o diferente, y representa un átomo de hidrógeno, un grupo ariloxi de C6 a C12, un grupo alquilo de C1 a C12 o un grupo arilo de C6 a C12. Como grupo arilo en el grupo ariloxi, son preferibles un grupo fenilo y un grupo naftilo. Como grupo alquilo, es preferible un grupo alquilo de C1 a C6.

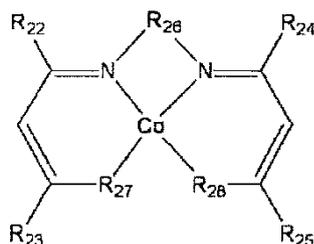
R₁₈ representa un grupo alquilo de C1 a C4.

- 10 X es H, BF₂, BCl₂, BBr₂ o B(Y)₂, y aquí, Y es un sustituyente seleccionado de un grupo OH, un grupo alcoxi de C1 a C12, un grupo ariloxi de C6 a C12, un grupo alquilo de C1 a C12 y un grupo arilo de C6 a C12. BF₂ o B(Y)₂ es preferible como X. Como grupo alquilo, es preferible un grupo alquilo de C1 a C6. Como grupo arilo y grupo arilo en el grupo ariloxi, son preferibles un grupo fenilo y un grupo naftilo.



(6)

- 15 En la fórmula (6), R₁₉ representa un grupo alquilo de C1 a C4. R₂₀ y R₂₁ cada uno puede ser el mismo o diferente, y representa un átomo de oxígeno o un grupo NH.



(7)

- 20 En la fórmula (7), de R₂₂ a R₂₅ cada uno puede ser el mismo o diferente y representa un átomo de hidrógeno, un grupo ariloxi de C6 a C12, un grupo alquilo de C1 a C12 o arilo de C6 a C12. Como grupo arilo del grupo ariloxi o del grupo arilo, son preferibles un grupo fenilo y un grupo naftilo. Como grupo alquilo, es preferible un grupo alquilo de C1 a C6.

R₂₆ representa un grupo alquilo de C1 a C4.

R₂₇ y R₂₈ pueden ser el mismo o diferente, y representa un átomo de oxígeno o un grupo NH.

- 25 Se debe mencionar que, aparte de los agentes de transferencia de cadena mostrados en las fórmulas (2) a (7), es posible utilizar, como agente de transferencia de cadena, un complejo de quelato de metal de transición que es bien conocido como compuesto que funciona como un agente de transferencia de cadena.

El agente de transferencia de cadena usado en el método de producción de la presente invención es preferentemente un complejo de quelato de metal de transición representado por las fórmulas (2) a (7) desde el punto de vista de obtener un polímero basado en vinilo particularmente de bajo peso molecular y, entre ellos, es preferible un complejo de quelato de metal de transición representado por la fórmula (2). En particular, es preferentemente un complejo de quelato de metal de transición en el que de R1 a R4 en la fórmula (2) son grupos arilo de C6 a C12 y X es BF₂ o B(Y)₂.

La cantidad de complejo de quelato de metal de transición usado no está particularmente limitada; sin embargo, es preferentemente de 0,0005 a 0,02 partes en masa con relación a 100 partes en masa del monómero de éster de ácido metacrílico. En el caso de que la cantidad usada sea por lo menos de 0,0005 partes en masa, tiende a obtenerse un polímero de bajo peso molecular y, en el caso de no ser superior a 0,02, el control de la polimerización tiende a ser fácil. Para el límite inferior del complejo de quelato metálico usado, 0,001 partes en masa es más preferible y 0,005 partes en masa es particularmente preferible. En particular, en el caso de que la cantidad de complejo de quelato metálico usado sea por lo menos 0,005 partes en masa, el polímero de éster de ácido metacrílico obtenido tiende a colorearse para volverse amarillo; sin embargo, como se indica a continuación, la coloración del polímero de éster de ácido metacrílico tiende a ser prevenible controlando el pH de la suspensión acuosa.

pH de la Suspensión Acuosa

En la presente invención, es preferible ajustar el pH de la suspensión acuosa a de 1 a 5, y subsecuentemente iniciar la polimerización del monómero basado en vinilo. En el caso de que el pH sea por lo menos 1, la forma de las partículas sólidas obtenidas y el tamaño de partícula tienden a ser uniformes. Además, en el caso de que el pH no sea superior a 5, el polímero de éster de ácido metacrílico tiende a no colorearse. El límite inferior para el pH es más preferentemente por lo menos 2.

Como ajuste de pH para ajustar el pH de la suspensión acuosa a de 1 a 5, es preferentemente un ácido no polimerizable por radicales libre de grupos funcionales polimerizables por radicales tales como enlaces carbono-carbono insaturados en la molécula. En el caso de usar un ácido no polimerizable por radicales, la corrosividad del polímero de éster de ácido metacrílico obtenido tiende a ser favorable.

El ácido no polimerizable por radicales no está particularmente limitado con tal de que sea inerte a la polimerización por radicales; sin embargo, por ejemplo, se pueden ejemplificar ácidos inorgánicos tales como cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno, yoduro de hidrógeno, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido nítrico; y ácidos orgánicos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propanoico, ácido hidroxiacético, ácido láctico, ácido pirúvico, ácido glicólico, ácido malónico, ácido oxálico, ácido bencenosulfónico, ácido toluenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido trifluoroacético, ácido succínico, ácido málico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido salicílico, ácido p-aminosalicílico, ácido benzoico y ácido ascórbico.

Entre éstos, son preferibles ácido acético, ácido propanoico y ácido hidroxiacético, y el ácido acético es particularmente preferible.

Iniciador de polimerización

El iniciador de polimerización no está particularmente limitado; sin embargo, por ejemplo, se pueden ejemplificar azocompuestos tales como 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) y 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo); peróxidos orgánicos tales como peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de t-hexilo, peroxi-2-etilhexanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo e hidroperoxido de t-hexilo; peróxidos inorgánicos tales como peróxido de hidrógeno, persulfato de sodio y persulfato de amonio; etc.

La cantidad de iniciador de polimerización usado no está particularmente limitada; sin embargo, es preferentemente de 0,05 a 10 partes en masa con relación a 100 partes en masa del monómero de éster de ácido metacrílico. En el caso de que la cantidad de iniciador de polimerización usado sea por lo menos de 0,05 partes en masa, la velocidad de polimerización del monómero de éster de ácido metacrílico aumenta y tiende a ser posible producir el polímero de éster de ácido metacrílico en un tiempo comparativamente corto. Además, en el caso de que la cantidad de iniciador de polimerización no sea superior a 10 partes en masa, el calor de polimerización generado se mitiga y el control de la temperatura de polimerización tiende a ser fácil. El límite inferior para la cantidad de iniciador de polimerización usado es más preferentemente por lo menos 0,1 partes en masa y el límite superior para la cantidad de iniciador de polimerización usado es más preferentemente no más de 5 partes en masa.

La temperatura de polimerización no está particularmente limitada; sin embargo, es preferentemente de 50 a 130°C. En el caso de que la temperatura de polimerización sea de por lo menos 50°C, tiende a ser posible completar la polimerización en un tiempo comparativamente corto, y la estabilidad de dispersión durante la polimerización en suspensión tiende a ser favorable. Además, en el caso de que la temperatura de polimerización no sea superior a 130°C, el calor de polimerización generado se mitiga y el control de la temperatura de polimerización tiende a ser fácil. El límite inferior para la temperatura de polimerización es más preferentemente por lo menos 60°C, y particular y preferentemente por lo menos 70°C. Además, el límite superior para la temperatura de polimerización es más

preferentemente no superior a 100°C.

El tiempo de polimerización no está particularmente limitado; sin embargo, es preferible de 0,5 a 10 horas.

Composición de resina curable por rayos de energía activa

A continuación, se explicarán los aspectos séptimo y de décimo a decimotercero de la invención.

5 La composición de resina curable por rayos de energía activa de los aspectos séptimo y de décimo a decimotercero de la invención contiene un polímero de éster de ácido metacrílico que tiene un valor de ácido de no más de 50 mg de KOH/g y un contenido de metal de transición de no más de 1 ppm, conteniendo el polímero de éster de ácido metacrílico por lo menos 80% en moles de un polímero que tiene una estructura de doble enlace terminal expresada por la fórmula (1) (de aquí en adelante denominado polímero de éster de ácido metacrílico usado en el séptimo aspecto de la invención).

10 El contenido de polímero de éster de ácido metacrílico usado en el séptimo aspecto de la invención es de 5 a 50% en masa con relación al 100% en masa para la cantidad total del contenido de compuesto polimerizable por radicales que contiene un compuesto que tiene por lo menos dos grupos (met)acrililo por molécula descritos a continuación y el contenido de polímero de éster de ácido metacrílico usado en el séptimo aspecto de la invención.

15 En el caso de que este contenido sea por lo menos del 5% en masa, la contracción de curado de la composición de resina curable por rayos de energía activa se volverá pequeña y, por lo tanto, tiende a ser posible mejorar la propiedad de baja deformación. Además, en el caso de que este contenido no sea más del 50% en masa, la revestibilidad tiende a ser favorable. El límite inferior para este contenido es más preferentemente por lo menos 10% en masa. El límite superior para este contenido es más preferentemente no más del 45% en masa.

20 El valor de ácido del polímero de éster de ácido metacrílico usado en el séptimo aspecto de la invención no es más de 50 mg de KOH/g. En el caso de que el valor de ácido sea no más de a 50 mg de KOH/g, es posible reducir la corrosividad del metal del producto curado de la composición de resina curable por rayos de energía activa. El límite superior para el valor de ácido es preferentemente no más de 30 mg de KOH/g, más preferentemente no más de 10 mg de KOH/g, y particular y preferentemente no más de 1 mg de KOH/g.

25 El contenido de metal de transición del polímero de éster de ácido metacrílico usado en el séptimo aspecto de la invención no es superior a 1 ppm. En el caso de que el contenido de metal de transición no sea superior a 1 ppm, es posible reducir la coloración (amarilleo) del producto curado de composición de resina curable por rayos de energía activa. El límite superior para el contenido de metal de transición es más preferentemente no más de 0,8 ppm, e incluso más preferentemente no más de 0,6 ppm.

30 El polímero de éster de ácido metacrílico usado en el séptimo aspecto de la invención contiene por lo menos 80% en moles de un polímero que tiene la estructura terminal expresada por la fórmula (1) de la cantidad total del polímero de éster de ácido metacrílico. En el caso de que el contenido de moléculas que tienen la estructura terminal expresada por la Fórmula (1) sea por lo menos 80% en moles, la resistencia del producto curado de composición de resina curable por rayos de energía activa aumentará.

35 El peso molecular promedio en masa del polímero de éster de ácido metacrílico usado en el séptimo aspecto de la invención no está particularmente limitado; sin embargo, es preferentemente de 3.000 a 30.000. En el caso de que el peso molecular promedio en masa sea de por lo menos 3.000, la dureza y la resistencia del producto curado de composición de resina curable por rayos de energía activa tienden a ser favorables y en el caso de que el peso molecular promedio en masa no sea más de 30.000, la viscosidad de la composición de resina curable por rayos de energía activa disminuye y la trabajabilidad tiende a ser favorable. El límite superior para el peso molecular promedio en masa es más preferentemente no más de 25.000, aún más preferentemente no más de 20.000, y particular y preferentemente no más de 15.000.

40 El valor de YI del polímero de éster de ácido metacrílico usado en el séptimo aspecto de la invención no está particularmente limitado; sin embargo, es preferentemente no más de 5. En el caso de que el valor de YI sea no más de 5, la coloración del producto curado de la composición de resina curable por rayos de energía activa tiende a disminuir. El límite superior para el valor de YI es más preferentemente no más de 4,5, aún más preferentemente no más de 4, y particular y preferentemente no más de 3,5.

45 La temperatura de transición vítrea del polímero de éster de ácido metacrílico usado en el séptimo aspecto de la invención no está particularmente limitada; sin embargo, desde el punto de vista de la resistencia a la alta temperatura y alta humedad del producto curado de la composición de resina curable por rayos de energía activa, es preferentemente por lo menos 50°C. El límite inferior para la temperatura de transición vítrea es más preferentemente por lo menos 55°C.

50 El polímero de éster de ácido metacrílico usado en el séptimo aspecto de la invención es un polímero que contiene por lo menos 50% en moles de unidades monómeras de éster de ácido metacrílico. Los monómeros que sirven como materia prima de las unidades monómeras de éster de ácido metacrílico no están particularmente limitados;

55

5 sin embargo, por ejemplo, ésteres del ácido metacrílico tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de i-butilo, metacrilato de t-butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de n-laurilo, metacrilato de n-estearilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de fenilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de 2-metoxietilo, metacrilato de 2-etoxietilo y metacrilato de fenoxietilo; ésteres de ácido metacrílico que contienen grupos hidroxilo tales como metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 4-hidroxibutilo y metacrilato de glicerol; ésteres de ácido metacrílico que contienen grupo epoxi tales como metacrilato de glicidilo, α -etilacrilato de glicidilo y metacrilato de 3,4-epoxibutilo; y ésteres de ácido metacrílico que contienen grupos amino tales como metacrilato de dimetilaminoetilo y metacrilato de dietilaminoetilo. Éstos se pueden usar seleccionando uno o más según sea apropiado.

10 Además, en un intervalo inferior al 50% en moles, las unidades monoméricas pueden estar contenidas con otro monómero copolimerizable como una materia prima tal como monómeros de éster de ácido acrílico y monómeros basados en vinilo como acrilamidas, estireno, α -metilestireno, viniltolueno, (met)acrilonitrilo, cloruro de vinilo, acetato de vinilo y propionato de vinilo.

15 La composición de resina curable por rayos de energía activa de los aspectos séptimo y de décimo a decimotercero de la invención contiene un compuesto polimerizable por radicales que incluye un compuesto que tiene por lo menos dos grupos (met)acrililo por molécula. Se debe mencionar que el compuesto polimerizable por radicales es un compuesto para el que la reacción de polimerización es provocada por radicales.

20 El contenido de compuesto polimerizable por radicales que incluye un compuesto que tiene por lo menos dos grupos (met)acrililo por molécula es de 50 a 95% en masa, con relación al 100% en masa para la cantidad total del contenido de polímero de éster de ácido metacrílico usado en el séptimo aspecto de la invención y el contenido de compuesto polimerizable por radicales que incluye un compuesto que tiene por lo menos dos grupos (met)acrililo por molécula.

25 En el caso de que este contenido sea por lo menos del 50% en masa, la capacidad de revestimiento tiende a ser favorable. En el caso de que este contenido sea no más del 95% en masa, la contracción de curado de la composición de resina curable por rayos de energía activa se volverá pequeña y es posible mejorar la propiedad de baja deformación. El límite inferior para este contenido es más preferentemente por lo menos 55% en masa. El límite superior para este contenido es más preferentemente no más del 90% en masa.

30 El compuesto que tiene por lo menos dos grupos (met)acrililo por molécula es un componente que hace que el producto curado de la composición de resina curable por rayos de energía activa se reticule y, por lo tanto, es un componente que eleva la dureza del producto curado. Además, es un componente que suprime los defectos de aspecto tales como arrugas en el producto curado.

En el compuesto que tiene por lo menos dos grupos (met)acrililo por molécula, el número de grupos (met)acrililo por molécula es preferentemente no más de 6, y más preferentemente no más de 3, desde el punto de vista de la propiedad de baja deformación.

35 El compuesto que tiene por lo menos dos grupos (met)acrililo por molécula no está particularmente limitado; sin embargo, el di(met)acrilato de neopentilglicol de ácido hidroxipiválico, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, di(met)acrilato de tripropilenglicol, di(met)acrilato de polietilenglicol, di(met)acrilato de polipropilenglicol, di(met)acrilato de polibutilenglicol, di(met)acrilato de triclododecanodimetanol, isocianurato de bis(2-acrililoietil)-2-hidroxietilo, di(met)acrilato de bisfenol A modificado con óxido de etileno, di(met)acrilato de bisfenol A modificado con óxido de propileno, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, di(met)acrilato de trimetilolpropano modificado con neopentilglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano modificado con óxido de etileno, tri(met)acrilato de trimetilolpropano modificado con óxido de propileno, tetra(met)acrilato de di-trimetilolpropano, tri(met)acrilato de pentaeritritol, tri(met)acrilato de pentaeritritol etoxilado, tetra(met)acrilato de pentaeritritol etoxilado, isocianurato de tris(2-acrililoietilo), penta(met)acrilato de dipentaeritritol, hexa(met)acrilato de di-pentaeritritol, penta(met)acrilato de dipentaeritritol modificado con caprolactona y hexa(met)acrilato de dipentaeritritol modificado con caprolactona. Para estos, se puede emplear un tipo independientemente, o se pueden usar conjuntamente dos o más tipos.

40 Entre estos, es preferible incluir un compuesto que tiene 2 o 3 grupos (met)acrililo por molécula, y desde el punto de vista del equilibrio entre dureza y propiedad de baja deformación, son preferibles di(met)acrilato de bisfenol A modificado con 4 a 6 óxidos de alquileo por molécula, di(met)acrilato de triclododecanodimetanol, di(met)acrilato de trimetilolpropano modificado con neopentilglicol y tri(met)acrilato de trimetilolpropano modificado con 3 a 6 óxidos de alquileo por molécula; y son particularmente preferibles di(met)acrilato de bisfenol A modificado con 4 a 6 óxidos de etileno por molécula, di(met)acrilato de bisfenol A modificado con 4 a 6 óxidos de propileno por molécula, di(met)acrilato de triclododecanodimetanol, di(met)acrilato de trimetilolpropano modificado con neopentilglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano modificado con 3 a 6 óxidos de etileno por molécula y tri(met)acrilato de trimetilolpropano modificado con 3 a 6 óxidos de propileno por molécula.

55 El contenido de compuesto que tiene por lo menos dos grupos (met)acrililo por molécula está preferentemente dentro del intervalo de 20 a 90% en masa, con relación al 100% en masa para la cantidad total del contenido de

compuesto polimerizable por radicales que incluye el compuesto que tiene por lo menos dos grupos (met)acrililo por molécula y el contenido del polímero de éster de ácido metacrílico usado en el séptimo aspecto de la invención. En el caso de que este contenido sea por lo menos del 20% en masa, la dureza del producto curado y el aspecto (suavidad) del producto curado tienden a ser favorables y en el caso de que dicho contenido sea no más del 90% en masa, la propiedad de baja deformación del producto curado tiende a ser más favorable. El límite inferior para este contenido es más preferentemente por lo menos 25% en masa, y el límite superior para este contenido es más preferentemente no más del 70% en masa.

El compuesto polimerizable por radicales contiene un compuesto que tiene como mínimo dos grupos (met)acrililo por molécula como componente esencial; sin embargo, puede incluir además un compuesto que tiene un grupo (met)acrililo por molécula según sea necesario.

En particular, del aspecto de la propiedad de revestimiento de la composición de resina curable por rayos de energía activa, es preferible que contenga un compuesto que tiene un grupo (met)acrililo por molécula en el compuesto polimerizable por radicales como un componente de dilución. El compuesto que tiene un grupo (met)acrililo por molécula no está particularmente limitado; sin embargo, se pueden ejemplificar (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de 2-etil-2-metil-1,3-dioxolano-4-il-metilo, acrilato de isobornilo, (met)acrilato de dicitropentenilo, (met)acrilato de dicitropentanilo, (met)acrilato de ácido fosfórico modificado con óxido de etileno, (met)acrilato de ácido fosfórico modificado con caprolactona, (met)acrilato de fenoxietilo, (met)acrilato de dietilenglicol, (met)acrilato de nonilfeniloxietilo, (met)acrilato de dicitropentaniloxietilo, (met)acrilato de dicitropenteniloxietilo, etc.

Entre éstos, desde el punto de vista de la dilutabilidad, son preferibles (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de fenoxietilo y (met)acrilato de 2-etil-2-metil-1,3-dioxolano-4-il-metilo.

En el caso de que el compuesto polimerizable por radicales incluya un compuesto que tiene por lo menos dos grupos (met)acrililo por molécula que contiene un compuesto que tiene un grupo (met)acrililo por molécula, el contenido del compuesto que tiene un grupo (met)acrililo por molécula está preferentemente dentro del intervalo de 10 a 50% en masa con relación al 100% en masa para la cantidad total del contenido del compuesto polimerizable por radicales y el contenido del polímero de éster de ácido metacrílico usado en el séptimo aspecto de la invención. En el caso de que este contenido sea por lo menos 10% en masa, la propiedad de baja deformación del producto curado tiende a ser más favorable, y en el caso de que este contenido sea no más del 50% en masa, la dureza del producto curado y el aspecto (uniformidad) del producto curado tiende a ser favorable. El límite inferior para este contenido es preferentemente por lo menos 20% en masa, y el límite superior para este contenido es más preferentemente no más del 40% en masa.

La composición de resina curable por rayos de energía activa de los aspectos séptimo y de décimo a decimotercero de la invención contiene un iniciador de fotopolimerización. El iniciador de fotopolimerización es un componente para provocar que la composición de resina curable por rayos de energía activa se cure por medio de la exposición a energía activa.

El contenido del iniciador de fotopolimerización es de 1 a 20 partes en masa, con relación a 100 partes en masa para la cantidad total del contenido del polímero de éster de ácido metacrílico usado en el séptimo aspecto de la invención y el contenido del compuesto polimerizable por radicales que incluye un compuesto que tiene por lo menos dos grupos (met)acrililo por molécula, desde el punto de vista de la curabilidad de la composición de resina curable por rayos de energía activa en una atmósfera de aire. En el caso de que este contenido sea por lo menos 1 parte en masa, la curabilidad de la composición de resina curable por rayos de energía activa será favorable. Además, en el caso de que este contenido sea no más de 20 partes en masa, el producto curado de la composición de resina curable por rayos de energía activa no se volverá amarillo fácilmente. El límite inferior para este contenido es más preferentemente por lo menos 3 partes en masa, y el límite superior es más preferentemente no más de 10 partes en masa.

El iniciador de fotopolimerización no está particularmente limitado; sin embargo, se pueden ejemplificar benzofenona, 4-metilbenzofenona, 2,4,6-trimetilbenzofenona, ortobenzoilbenzoato de metilo, 4-fenilbenzofenona, t-butilanttraquinona, 2-etilanttraquinona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropano-1-ona, oligo{2-hidroxi-2-metil-1-(4-(1-metilvinil)fenil)propanona}, bencildimetilcetal, 1-hidroxiciclohexilfenilcetona, benzoin-metil-éter, benzoin-etil-éter, benzoin-isopropil-éter, benzoin-isobutil-éter, 2-metil-(4-(metiltio)fenil)-2-morfolino-1-propanona, 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-butanona-1, dietiltioxantona, isopropiltioxantona, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfeno, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfeno, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfeno, 2-hidroxi-1-(4-(4-(2-hidroxi-2-metilpropionil)bencil)fenil)-2-metilpropano-1-ona y benzoilformiato de metilo.

Entre estos, desde el punto de vista de la curabilidad de la composición de resina y de la resistencia al amarilleo del producto curado, son preferibles 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropano-1-ona y 1-hidroxiciclohexilfenilcetona.

La composición de resina curable por rayos de energía activa del séptimo y de décimo a decimotercero aspectos de la invención puede contener otros componentes, por ejemplo, aditivos conocidos tales como agentes

5 antiincrustaciones, agentes de deslizamiento, agentes que imparten adhesión, iniciadores térmicos de polimerización, antioxidantes o fotoestabilizantes, fotosensibilizantes, resinas termoplásticas, agentes de igualación, absorbentes de ultravioleta, inhibidores de polimerización, cargas inorgánicas, cargas orgánicas y cargas inorgánicas tratadas en superficie orgánicamente, en un intervalo en el que los efectos de la presente invención no se deterioran.

10 Además, la composición de resina curable por rayos de energía activa del séptimo y del décimo al decimotercer aspecto de la invención puede incluir un disolvente orgánico, o puede ser un tipo libre de disolvente de composición de resina curable por rayos de energía activa que no contiene disolvente orgánico. En el caso de la composición de resina curable por rayos de energía activa del séptimo y del décimo al decimotercer aspecto de la invención que incluye disolvente orgánico, el contenido del disolvente orgánico es preferentemente no más de 1% en masa de la cantidad total de la composición de resina curable por rayos de energía activa del séptimo y del décimo al decimotercer aspecto de la invención. En el caso de que el contenido de disolvente orgánico sea no más de 1% en masa, la productividad del producto curado de la composición de resina curable por rayos de energía activa tiende a ser favorable. El contenido de disolvente orgánico es más preferentemente no más de 0,5% en masa, incluso más preferentemente no más de 0,1% en masa, y particular y preferentemente no están substancialmente contenidos disolventes orgánicos.

A continuación, se explicarán del octavo al decimotercer aspecto de la invención.

20 La composición de resina curable por rayos de energía activa del octavo a decimotercer aspecto de la invención contiene polímero de éster de ácido metacrílico que es un polímero de éster de ácido metacrílico que tiene un valor de ácido de no más de 50 mg de KOH/g, un contenido de metal de transición de no más de 1 ppm, y un peso molecular promedio en masa de 3.000 a 30.000 (de aquí en adelante denominado polímero de éster de ácido metacrílico usado en el octavo aspecto de la invención).

25 El contenido del polímero de éster de ácido metacrílico usado en el octavo aspecto de la invención es de 5 a 50% en masa con relación al 100% en masa para la cantidad total del contenido de compuesto polimerizable por radicales que incluye el compuesto anteriormente mencionado que tiene por lo menos dos grupos (met)acrililo por molécula y el contenido del polímero de éster de ácido metacrílico usado en el octavo aspecto de la invención.

30 En el caso de que este contenido sea por lo menos 5% en masa, la contracción de curado de la composición de resina curable por rayos de energía activa se vuelve pequeña, y tiende a ser posible mejorar la propiedad de baja deformación. Además, en el caso de que este contenido sea no más de 50% en masa, la revestibilidad tiende a ser favorable. El límite inferior para este contenido es más preferentemente por lo menos 10% en masa, y el límite superior para este contenido es más preferentemente no más de 45% en masa.

35 El valor de ácido del polímero de éster de ácido metacrílico usado en el octavo aspecto de la invención no es mayor de 50 mg de KOH/g. En el caso de que el valor de ácido sea no más de 50 mg de KOH/g, es posible rebajar la corrosividad del metal del producto curado de composición de resina curable por rayos de energía activa. El límite superior para el valor de ácido es preferentemente no más de 30 mg de KOH/g, más preferentemente no más de 10 mg de KOH/g, y particular y preferentemente no más de 1 mg de KOH/g.

40 El peso molecular promedio en masa del polímero de éster de ácido metacrílico usado en el octavo aspecto de la invención es de 3.000 a 30.000. En el caso de que el peso molecular promedio en masa sea por lo menos 3.000, la dureza y resistencia del producto curado de la composición de resina curable por rayos de energía activa será favorable, y en el caso de que el peso molecular promedio en masa sea no más de 30.000, la viscosidad de la composición de resina curable por rayos de energía activa se volverá baja, y de este modo la trabajabilidad será favorable. El límite superior para el peso molecular promedio en masa es preferentemente no mayor de 25.000, más preferentemente no mayor de 20.000, y particular y preferentemente no mayor de 15.000.

45 El polímero de éster de ácido metacrílico usado en el aspecto octavo de la invención preferentemente contiene por lo menos 80% en moles de un polímero que tiene una estructura terminal expresada por la Fórmula (1) anteriormente mencionada de la cantidad total del polímero de éster de ácido metacrílico. En el caso de que el contenido de moléculas que tienen una estructura terminal expresada por la Fórmula (1) sea por lo menos 80% en moles, la resistencia del producto curado de la composición de resina curable por rayos de energía activa tiende a mejorar.

50 La temperatura de transición vítrea del polímero de éster de ácido metacrílico usado en el octavo aspecto de la invención no está particularmente limitada; sin embargo, desde el punto de vista de la resistencia a la alta temperatura y alta humedad del producto curado de composición de resina curable por rayos de energía activa, es preferentemente por lo menos 50°C. El límite inferior para la temperatura de transición vítrea es más preferentemente por lo menos 55°C.

55 El contenido de metal de transición del polímero de éster de ácido metacrílico usado en el octavo aspecto de la invención no es más de 1 ppm. En el caso de que el contenido de metal de transición sea no más de 1 ppm, tiende a ser posible reducir el coloreo (amarilleo) de producto curado de composición de resina curable por rayos de energía activa. El límite superior para el contenido de metal de transición es preferentemente no más de 0,8 ppm, y particular

y preferentemente no más de 0,6 ppm.

5 El valor de YI del polímero de éster de ácido metacrílico usado en el octavo aspecto de la invención no está particularmente limitado; sin embargo, es preferentemente no más de 5. En el caso de que el valor de YI sea no más de 5, la coloración del producto curado de composición de resina curable por rayos de energía activa tiende a disminuir. El límite superior para el valor de YI es preferentemente no más de 4,5, aún más preferentemente no más de 4, y particular y preferentemente no más de 3,5.

10 El polímero de éster de ácido metacrílico usado en el octavo aspecto de la invención es un polímero que contiene por lo menos 50% en moles de unidades monómeras de éster de ácido metacrílico. Los monómeros que sirven como materia prima de las unidades monómeras de éster de ácido metacrílico no están particularmente limitados; sin embargo, los monómeros de éster de ácido metacrílico ejemplificados por el polímero de éster de ácido metacrílico usado en el séptimo aspecto de la invención se pueden ejemplificar como allí.

15 Además, en un intervalo inferior a 50% en moles, el polímero de éster de ácido metacrílico usado en el octavo aspecto de la invención puede contener unidades monoméricas con otro monómero copolimerizable como materia prima tal como monómeros de éster de ácido acrílico, y monómeros basados en vinilo como acrilamidas, estireno, α -metilestireno, viniltolueno, (met)acrilonitrilo, cloruro de vinilo, acetato de vinilo y propionato de vinilo.

El polímero de éster de ácido metacrílico usado en los aspectos octavo a decimotercero de la invención contiene un compuesto polimerizable por radicales que incluye un compuesto que tiene por lo menos dos grupos (met)acrililo por molécula.

20 Se debe mencionar que el compuesto polimerizable por radicales usado en la composición de resina curable por rayos de energía activa de los aspectos octavo a decimotercero de la invención puede usar el mismo compuesto polimerizable por radicales usado en la composición de resina curable por rayos de energía activa. Los aspectos séptimo y de décimo a decimotercero, y los compuestos preferidos son también los mismos.

25 Además, el contenido y contenido preferido del compuesto polimerizable por radicales usado en la composición de resina curable por rayos de energía activa del octavo a decimotercer aspecto de la invención son los mismos que el contenido de compuesto polimerizable por radicales usado en la composición de resina curable por rayos de energía de los aspectos séptimo y de décimo a decimotercero, y el contenido se puede considerar substituyendo y leyendo "polímero de éster de ácido metacrílico usado en el séptimo aspecto de la invención" con "polímero de éster de ácido metacrílico usado en el octavo aspecto de la invención".

30 La composición de resina curable por rayos de energía activa de los aspectos octavo a decimotercero de la invención contiene un iniciador de fotopolimerización. El iniciador de fotopolimerización usado en la composición de resina curable por rayos de energía activa de los aspectos octavo a decimotercero de la invención puede emplear el mismo que el iniciador de fotopolimerización usado en la composición de resina curable por rayos de energía activa mencionada de los aspectos séptimo y de décimo a decimotercero de la invención, y los compuestos preferidos son también los mismos.

35 Además, el contenido y el contenido preferido del iniciador de fotopolimerización usado en la composición de resina curable por rayos de energía activa del octavo a decimotercer aspecto de la invención son los mismos que el contenido de iniciador de fotopolimerización usado en la anteriormente mencionada composición de resina curable por rayos de energía activa del séptimo y de décimo a decimotercer aspecto de la invención, y el contenido se puede considerar substituyendo y leyendo "polímero de éster de ácido metacrílico usado en el séptimo aspecto de la invención" con "polímero de éster de ácido metacrílico usado en el octavo aspecto de la invención".

40 En la composición de resina curable por rayos de energía activa del octavo a decimotercer aspecto de la invención, el contenido de disolvente orgánico es no más de 1% en masa. En el caso de que el contenido de disolvente orgánico sea no más de 1% en masa, la productividad del producto curado de la composición de resina curable por rayos de energía activa será favorable. El contenido de disolvente orgánico preferentemente es no más de 0,5% en masa, más preferentemente no más de 0,1% en peso, y particular y preferentemente los disolventes orgánicos no están substancialmente contenidos.

50 La composición de resina curable por rayos de energía activa de los aspectos octavo a decimotercero de la invención puede contener otros componentes, por ejemplo, aditivos conocidos tales como agentes antiincrustantes, agentes deslizantes, agentes que imparten adhesión, iniciadores de polimerización térmica, antioxidantes o fotosestabilizantes, fotosensibilizadores, resinas termoplásticas, agentes de nivelación, absorbentes de ultravioleta, inhibidores de polimerización, cargas inorgánicas, cargas orgánicas y cargas inorgánicas orgánicamente tratadas en superficie, en un intervalo en el que los efectos de la presente invención no se deterioran.

El contenido de otros componentes no está particularmente limitado; sin embargo, es preferentemente no más de 10% en masa, y más preferentemente no más de 5% en masa.

55 Artículo que tiene capa que consiste en producto curado de composición de resina curable por rayos de energía activa sobre metal

A continuación, se explicará el decimocuarto aspecto de la invención. El decimocuarto aspecto de la invención es un artículo que tiene una capa que consiste en un producto curado de la composición de resina curable por rayos de energía activa de los aspectos séptimo a decimotercero sobre metal.

5 La composición de resina curable por rayos de energía activa de los aspectos séptimo a decimotercero se puede aplicar a metal, vidrio, cerámica, tela, madera, plástico, etc.; sin embargo, es un material particularmente apropiado para el caso de aplicación sobre metal.

Se debe mencionar que se pueden ejemplificar como metal oro, plata, cobre, hierro, paladio, indio, telurio, estaño, zinc, itrio, cerio, aluminio, titanio, cobalto, aleaciones de estos, etc. La composición de resina curable por rayos de energía activa revestida sobre metal se puede curar exponiéndola a rayos de energía activa.

10 Como rayos de energía activa, por ejemplo, se pueden ejemplificar rayos α , rayos β , rayos γ , rayos X, rayos ultravioleta y rayos de luz visible. Desde los puntos de vista de trabajabilidad y curabilidad, los rayos ultravioleta son particularmente preferibles. Como fuente de luz que expone a los rayos ultravioleta, se puede ejemplificar una lámpara de mercurio de alto voltaje, lámpara de haluro metálico, tubo flash de xenón, lámpara de LED, etc. Desde
15 los puntos de vista de curabilidad de la composición de resina curable por rayos de energía activa y resistencia a la abrasión del producto curado, son particularmente preferibles una lámpara de mercurio de alto voltaje y una lámpara de haluro metálico.

La composición de resina curable por rayos de energía activa se reviste preferentemente con un método de revestimiento conocido, tal como un método de revestimiento por centrifugación, método de revestimiento por pulverización y un método de revestimiento con cepillo. Se establece preferentemente que el grosor de la película
20 obtenida sea de 10 a 300 μm después del curado. Además, se establece más preferentemente que sea un grosor 50 a 150 μm .

Medio de grabación óptica que tiene capa que consiste en producto curado de composición de resina curable por rayos de energía activa

Finalmente, se explicará el decimoquinto aspecto de la invención.

25 El decimoquinto aspecto de la invención es un medio de grabación óptica que tiene una capa que consiste en un producto curado de la composición de resina curable por rayos de energía activa de los aspectos séptimo a decimotercero de la invención.

La composición de resina curable por rayos de energía activa de los aspectos séptimo a decimotercero de la invención se usa idealmente en la producción de varios artículos y, en particular, se usa idealmente en la producción
30 de medios de grabación óptica, debido a que la deformación de sus productos curados es pequeña y la dureza es alta. En medios de grabación óptica, se puede utilizar como una capa de transmisión de luz o una capa protectora. Un disco Blu-Ray o similares se puede ejemplificar como medio de grabación óptica.

El medio de grabación óptica puede poseer una estructura que tiene una cara de grabación de información sobre un sustrato de soporte, y que tiene una capa de transmisión de luz sobre esta cara de grabación de información.
35 Además, la luz de grabación o luz de reproducción incide a través de esta capa de transmisión de luz, por lo que se puede grabar información sobre la cara de grabación de información y se puede leer la información de la cara de grabación de información.

Como sustrato de soporte del medio de grabación de luz, por ejemplo, se pueden ejemplificar metal, vidrio, cerámica, plásticos y materiales compuestos de estos. En particular, en el aspecto de ser capaces de usar un
40 procedimiento de producción de disco óptico convencional, son apropiadas resinas termoplásticas tales como resinas basadas en metacrilato de metilo, poliésteres, polilactidas, policarbonatos y poliolefinas amorfas.

Sobre por lo menos un lado de la cara de grabación de información, se puede proporcionar una capa dieléctrica de SiN, ZnS, SiO₂ o similares con el objeto de protección de la cara de grabación de información o del efecto óptico de provocar que cambie la reflectancia de la luz láser.

45 La capa de transmisión de luz es un producto curado de la composición de resina curable por rayos de energía activa mencionada anteriormente, y su grosor es preferentemente de 0,5 a 300 μm . El grosor de la capa de transmisión de luz es preferentemente de 1 a 200 μm , y más preferentemente de 1,5 a 150 μm . Además, es preferible tener una transparencia a la luz láser con una longitud de onda del orden de 400 nm para grabar sobre la
50 cara de grabación de información y reproducir. Si están presentes burbujas de aire en la capa de transmisión de luz, debido a que son una causa de errores de lectura o escritura, es preferible desgasificar la composición de resina curable por rayos de energía activa en condiciones de vacío, vibración ultrasónica o centrifugación, o en una combinación de estas condiciones, por adelantado.

Desde el punto de vista de la trabajabilidad, la composición de resina curable por rayos de energía activa se reviste preferentemente, por un método de revestimiento conocido, tal como un método de revestimiento por centrifugación,
55 un método de revestimiento por pulverización y un método de revestimiento con cepillo, sobre un sustrato de

soporte independiente o sobre el que se ha formado una cara de grabación de información de una substancia inorgánica tal como un metal o una substancia orgánica tal como un colorante orgánico sobre el sustrato de soporte. Se establece que el grosor de la película obtenida es un grosor de 10 a 300 μm después del curado. Además, se establece más preferentemente que sea un grosor de 50 a 150 μm .

- 5 Se debe mencionar que, en el caso de usar la composición de resina curable por rayos de energía activa para la capa de transmisión de luz de un medio de grabación óptica, con el fin de prevenir errores de lectura y escritura debido a la presencia de contaminación externa tal como polvo o geles, se filtra preferentemente por adelantado usando un filtro que puede retirar la contaminación externa de 5 μm y mayor, y preferentemente de 1 μm y mayor.

10 Como material del filtro, por ejemplo, se puede ejemplificar celulosa, polietileno, polipropileno, politetrafluoroetileno y nilón.

La película obtenida anteriormente se cura mediante rayos de energía activa, por lo que se forma una capa de transmisión de luz que consiste en la composición de resina curable por rayos de energía activa sobre la cara de grabación de información para obtener un medio de grabación óptica.

- 15 Como medio para exponer los rayos de energía activa sobre la película anteriormente mencionada, aunque es aceptable cualquiera de aire o un gas inerte tal como nitrógeno y argón, es preferible en aire en el aspecto del coste de producción.

Usando la composición de resina curable por rayos de energía activa de la presente invención, se obtiene un medio de grabación óptica que tiene una capa de transmisión de luz que sobresale en dureza y propiedad de baja deformación.

20 Ejemplos

De aquí en adelante, la presente invención se explicará específicamente por medio de los Ejemplos; sin embargo, la presente invención no va a estar limitada a ellos. Se debe mencionar que "partes" de aquí en adelante representan "partes en masa". Además, la medida y evaluación de las propiedades respectivas se llevaron a cabo por los siguientes métodos.

25 Estructura terminal del polímero éster de ácido metacrílico

Se hizo que el polímero de éster de ácido metacrílico se disolviera en cloroformo, y se llevó a cabo la medida de ^1H -RMN usando un resonador magnético nuclear UNITY INOVA 500 de FT-RMN de superconductor fabricado por Varian. Se confirmaron picos originados por los dobles enlaces terminales a 5,5 y 6,2 ppm, identificando por ello la estructura terminal.

- 30 El peso molecular promedio en número absoluto se midió por medio de la medida de GPC-LALLS usando un HLC-8220GPC fabricado por Tosoh Corp. y un TriSEC302TDA fabricado por Viscotek. El grado de polimerización promedio en número se obtuvo dividiendo este peso molecular promedio en número absoluto entre el peso molecular promedio del monómero obtenido, promediando en peso las relaciones molares de los monómeros usados. Por otra parte, se obtuvo la relación de dobles enlaces terminales respecto a unidades monoméricas (% en moles) a partir de RMN-FT superconductor, y se calculó la cantidad de doble enlace terminal (% en moles) por medio de la fórmula a continuación.

Cantidad de doble enlace terminal (% en moles) = grado de polimerización promedio en número x relación de enlaces dobles terminales.

Valor de ácido del polímero de éster metacrílico

- 40 El polímero de éster de ácido metacrílico se disolvió en tolueno y se midió con una disolución etanólica de KOH usando un valorador automático COMTITE-550 (fabricado por Hiranuma Co., Ltd.).

Contenido de metal de transición del polímero de éster de ácido metacrílico

El contenido de metal de transición se midió usando un analizador de emisión ICP IRIS-AP (nombre comercial) fabricado por Thermo Fisher Scientific K.K.

45 Peso molecular promedio en masa del polímero de éster de ácido metacrílico

El peso molecular promedio en masa del polímero de éster de ácido metacrílico se obtuvo por el método de cromatografía de permeación en gel (GPC). Se debe mencionar que se preparó una curva de calibración usando poliestireno estándar, y se obtuvieron el peso molecular promedio en número (M_n), el peso molecular promedio en masa (M_w) y la dispersidad (M_w/M_n) por conversión de poliestireno.

- 50 Aparato usado: HLC-8320 (nombre comercial) fabricado por Tosoh Corp.

ES 2 608 459 T3

Columnas: TSKgel SUPER H-4000 (6,0 mmΦ x 150 mm) (nombre comercial) y TSKgel SUPER H-2000 (6,0 mmΦ x 150 mm) (nombre comercial) fabricada por Tosoh Corp. se usaron poniendo dos en serie.

Disolvente: tetrahidrofurano (THF)

Temperatura de medida: 40°C.

- 5 Muestra: Disolución en THF de un polímero de éster de ácido metacrílico (concentración: 0,2% en masa)

Poliestireno estándar: los usados de pesos moleculares inferiores fabricados por Tosoh Corp. 6.200.000, 2.800.000, 1.110.000, 707.000, 354.000, 189.000, 98.900, 37.200, 9.830, 5.870, 500, 340.

Temperatura de transición vítrea del polímero de éster de ácido metacrílico

- 10 Usando un calorímetro diferencial de barrido de alta sensibilidad Thermoplus EVOII / DSC8230 (nombre comercial) fabricado por Rigaku, se calentaron aproximadamente 10 mg de muestra desde la temperatura ambiente hasta 120°C a una velocidad de calentamiento de 20°C/min para obtener una curva de DSC, con α-alúmina como referencia en un entorno de nitrógeno gaseoso, basado en JIS-K-7121. La temperatura en la intersección entre una línea recta realizada extendiendo la línea base en el lado de baja temperatura de esta curva de DSC al lado de alta temperatura y una línea tangente trazada en un punto tal que un gradiente de curva de una porción de tipo escalonado de la transición vítrea se vuelve máximo (temperatura de partida extrapolada de la transición vítrea) se definió como la temperatura de transición vítrea.
- 15

pH de la suspensión acuosa

El pH de la suspensión acuosa se midió usando un medidor de pH F-21II de Kasutani LAB fabricado por Horiba, Ltd.

Grado de coloración del polímero de éster de ácido metacrílico

- 20 Se midió la transmitancia espectral del líquido a de 380 nm a 780 nm de una disolución preparada disolviendo alrededor de 2,0 g de polímero de éster de ácido metacrílico en 10 ml de cloroformo usando un U-3300 (marca comercial) fabricado por Hitachi High-Tech Fielding Corp., y se calculó el índice de amarillo (YI). Basado en los valores triestímulos X, Y y Z, se calculó según la siguiente fórmula descrita en JIS K7105. Se debe mencionar que el asunto del aumento de la amarillez (amarilleo, grado de coloración) está representado por valores numéricos más altos de YI.
- 25

Índice de amarillo (YI) = $100 (1,28 X - 1,06 Z) / Y$

Propiedad de baja deformación del medio del modelo de grabación óptica

- 30 Usando un escáner IOPC blu Tilt (marca comercial) fabricado por Dr. Schwab Inspection Technology GmbH, se midió el ángulo de deformación de un medio del modelo de grabación óptica en un entorno de humedad relativa del 50%, a 23°C. Se debe mencionar que el ángulo de deformación indica una inclinación radial del medio de grabación óptica en una posición a 48 mm del centro. Los criterios de evaluación de la propiedad de baja deformación fueron los siguientes.

Dureza de la capa de producto curado del medio del modelo de grabación óptica

- 35 Usando un Fischerscope HM2000 (nombre comercial) fabricado por Fischerscope, se midió la dureza Martens de la capa de producto curado del medio del modelo de grabación óptica según la ISO14577. Se debe mencionar que, como indentador, se usó uno de tipo de pirámide de cuatro lados con un ángulo de cara opuesta de 135° hecho de diamante. Más específicamente, el indentador se incrementó de carga hasta 50 mN durante 10 segundos al producto curado, de manera que dF/dt_2 (F = carga, t = tiempo transcurrido) se hiciera constante, a continuación se hizo fluir durante 5 segundos y subsecuentemente, con las mismas condiciones que cuando se incrementa la carga, se descargó.
- 40

Resistencia a la alta temperatura y alta humedad del medio del modelo de grabación óptica (resistencia a la corrosión)

- 45 Después de dejar el medio del modelo de grabación óptica reposar durante 100 horas a 80°C, en un medio de humedad relativa del 85%, el aspecto de la película reflectante de aleación de plata y el producto curado de la composición de resina curable por rayos de energía activa se confirmaron visualmente. Los criterios de juicio para la resistencia a alta temperatura y alta humedad fueron los siguientes.

o: no se observa corrosión en la película reflectante de aleación de plata

x: se observa corrosión en la película reflectante de aleación de plata

(Ejemplo de Producción 1) Producción de Dispersante 1

5 En un polimerizador equipado con un mezclador, tubo de refrigeración y termómetro, se colocaron y mezclaron 900 partes de agua desionizada, 60 partes de 2-sulfoetilmacrilato de sodio, 10 partes de metacrilato de potasio y 12 partes de metacrilato de metilo, y se calentaron a continuación a 50°C mientras se substituye el nitrógeno dentro del polimerizador. Se le añadieron 0,08 partes de dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) y se calentó adicionalmente a 60°C. Después de calentar, se añadió gota a gota metacrilato de metilo continuamente durante 75 minutos a una velocidad de 0,24 partes/min usando una bomba de goteo. Después de mantener la disolución de reacción a 60°C durante 6 horas, se enfrió a temperatura ambiente para obtener un dispersante 1 de 10% en masa de contenido de sólidos, que era una disolución acuosa transparente.

10 (Ejemplo de Producción 2) Producción del Agente de Transferencia de Cadena 1 (Complejo de quelato de metal de transición)

15 En un sintetizador equipado con un dispositivo de mezcla, se añaden 2,00 g (8,03 mmol) de acetato de cobalto (II) tetrahidrato ($\text{Co}(\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 3,86 g (16,1 mmol) de difenilgloxima y 100 ml de éter dietílico que se habían desoxidado burbujeando nitrógeno de antemano se colocaron en un medio de nitrógeno y se mezclaron a temperatura ambiente durante 2 horas. A continuación, se añadieron 20 ml de complejo de trifluoruro de boro-éter dietílico y se mezclaron adicionalmente durante 6 horas. La mezcla se filtró, el sólido se lavó con éter dietílico, se secó durante aproximadamente 12 horas a 20°C en condiciones de vacío de no más de 100 MPa para obtener el agente de transferencia de cadena 1, que era un sólido pardo rojizo oscuro (compuesto de Fórmula (1) en la que de R_1 a R_4 son grupos fenilo, y X se expresa por BF_2) con un rendimiento de 5,02 g (7,93 mmol, 99% de rendimiento).

20 (Ejemplo de Producción 3) Producción de acrilato de uretano (UA)

A un matraz de tres bocas con un volumen de 5 litros equipado con un mezclador, regulador de temperatura, termómetro y condensador, se cargaron 1.112 g (10 equivalentes molares) de diisocianato de isoforona (Desmodur I (nombre comercial), fabricado por Sumitomo Bayer Urethane: cantidad de 60 ppm de cloruros hidrolizables) y 0,5 g de dilaurato de dibutilestaño y se calentaron en un baño de agua de modo que la temperatura interna llegó a 70°C.

25 A continuación, un líquido producido mezclando y disolviendo uniformemente 193 g (2,4 equivalentes molares) de N-metil-N-(2-hidroxietil)-3-hidroxipropilamida y 1.105 g (2,6 equivalentes molares) de polibutilenglicol ($n = 12$; peso molecular promedio en número: 850) se cargó en un embudo de goteo con un tubo lateral, y el contenido de este embudo de adición se dejó caer mientras se mezclaba el contenido en el matraz. Se debe tener en cuenta que, mientras se mantenía el matraz a una temperatura interior de 65 a 75°C, el contenido del embudo de goteo se añadió gota a gota a una velocidad constante durante 4 horas, y después de completar la adición gota a gota se mezcló y se dejó reaccionar a la misma temperatura durante 2 horas. A continuación, después de reducir la temperatura del contenido del matraz a 60°C, se añadió gota a gota un líquido producido mezclando y disolviendo uniformemente 581 g (5 equivalentes molares) de acrilato de 2-hidroxietilo y 1,5 g de hidroquinona-monoetil-éter a una velocidad constante durante 2 horas usando otro embudo de goteo, manteniendo la temperatura del interior del matraz a de 55 a 65°C. Después de completar la adición gota a gota, se elevó la temperatura del contenido del matraz para permitir la reacción a 75-85°C durante 4 Horas para producir acrilato de uretano bifuncional (denominado de aquí en adelante "UA").

Ejemplo 1

40 En un polimerizador equipado con un mezclador, tubo de enfriamiento y termómetro, 200 partes de agua desionizada, 0,13 partes de sulfato de sodio (Na_2SO_4) y 0,26 partes de Dispersante 1 (10% en peso de contenido sólido) producido en el Ejemplo de Producción 1 se colocaron y mezclaron para formar una disolución acuosa uniforme. A esta disolución acuosa se añadió gota a gota ácido acético (CH_3COOH) como ajuste de pH para hacer $\text{pH} = 2,4$.

45 A continuación, se añadieron 100 partes de metacrilato de metilo, 0,0065 partes del agente de transferencia de cadena 1 producido en el Ejemplo de Producción 2 y 0,7 partes de 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN) para formar una suspensión acuosa. Al medir el pH de la suspensión acuosa, era 2,4.

50 A continuación, el interior del polimerizador fue suficientemente substituido con nitrógeno, se calentó a 80°C y se hizo reaccionar durante aproximadamente 2 horas, y con el fin de elevar adicionalmente la velocidad de polimerización, se calentó a 92°C como temperatura de post-tratamiento y se mantuvo durante 30 minutos. Subsecuentemente, el líquido de reacción se enfrió a 40°C, para obtener una suspensión acuosa que contiene polímero de éster de ácido metacrílico.

Esta suspensión acuosa se filtró con un paño de filtro de nylon de abertura de tamiz de 45 μm , el material filtrado se lavó con agua desionizada y se secó a 40°C durante 16 horas para obtener el polímero de éster de ácido metacrílico (AP-1).

55 El valor de ácido del polímero de éster de ácido metacrílico (AP-1) era 0,5 mg de KOH/g, los pesos moleculares de conversión de poliestireno calculados por cromatografía de permeación de gel eran $M_n = 3.700$ y $M_w = 11.000$, la

temperatura de transición vítrea era de 93°C, e YI era 2,7.

Ejemplos 2 a 4

5 Excepto para cambiar el pH de la suspensión acuosa como se muestra en la Tabla 1, los polímeros de éster de ácido metacrílico de (AP-2) a (AP-4) se produjeron por el mismo método que en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación de los polímeros de éster de ácido metacrílico se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 1

Excepto por no añadir ácido acético gota a gota como un ajuste de pH, se produjo el polímero de éster de ácido metacrílico (AP-5) por el mismo método que en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación del polímero de éster de ácido metacrílico obtenido se muestran en la Tabla 1.

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 3
pH de la suspensión acuosa		2,4	3,2	4,1	4,9	7,3	2,9
Valor de ácido (mg de KOH/g)		0,5	0,4	0,4	0,3	0,3	52,1
Contenido de metal de transición (ppm)		0,44	0,43	0,65	0,73	1,7	0,42
Contenido de polímero que tiene dobles enlaces terminales expresado por la Fórmula 1 (% mol)		84	92	97	99	100	90
Peso molecular	Mn	3.700	2.700	1.800	1.900	2.100	2.300
	Mw	11.100	6.400	3.900	4.000	5.100	5.100
	Mw/Mn	3,0	2,4	2,2	2,1	2,4	2,2
Temperatura de transición vítrea (°C)		93	82	58	60	69	80
Transparencia	YI	2,7	2,2	3,4	2,9	8,3	2,3
Polímero de éster de ácido metacrílico		AP-1	AP-2	AP-3	AP-4	AP-5	AP-6

10 Como se encuentra en la Tabla 1, en el caso de iniciar la polimerización después de ajustar el pH de la suspensión acuosa en el intervalo de 1 a 5, se obtuvo un polímero de poco color que tenía Mw bajo de 3.900 a 11.100 e YI de 2,2 a 3,4, (Ejemplos 1 a 4).

15 Por otra parte, en el caso de iniciar la polimerización sin ajustar el pH de la suspensión acuosa al intervalo de 1 a 5 y el pH restante en 7,3, aunque el Mw era un peso molecular bajo a 5.100, el YI era alto a 8,3, y de este modo se coloreó a amarillo (Ejemplo Comparativo 1).

Ejemplo 5

Cada materia prima se mezcló en la proporción de mezcla mostrada en la Tabla 2 para preparar una composición de resina curable por rayos de energía activa.

20 En una cara de un sustrato de soporte de disco óptico hecho de resina de policarbonato (12 cm de diámetro, 1,1 mm de grosor, 0° de ángulo de deformación), se preparó una película de aleación de Ag₉₈Pd₁Cu₁ (relación atómica) para que fuera una película de 20 nm de grosor por el método de pulverización catódica, por lo que se obtuvo un sustrato de disco óptico para la evaluación que tiene una película reflectante de aleación de plata sobre la superficie del espejo (0° de ángulo de deformación).

25 Sobre la película reflectante de aleación de plata del sustrato de disco óptico obtenido para su evaluación, se revistió la composición de resina curable por rayos de energía activa usando un revestidor de centrifugación en un medio de 23°C de temperatura ambiente, 50% de humedad relativa en aire. Además, los rayos ultravioleta se irradiaron desde arriba de la superficie revestida usando una luz de mercurio de alto voltaje con una cantidad de energía de 1.500 mJ/cm² de luz integral (medida con el actinómetro de UV, modelo UV-351SN, fabricado por ORC

MANUFACTURING CO., LTD.) para provocar que se cure la composición de resina curable por rayos de energía activa, obteniendo por ello un medio de modelo de grabación óptica para evaluación que tiene una capa de producto curado con un grosor medio de película de 100 µm. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2.

Ejemplos 6 a 14

- 5 Excepto para usar la composición de resina endurecible por rayos de energía activa descrita en la Tabla 2 como composición de resina curable por rayos de energía activa, se obtuvo el medio del modelo de grabación óptica para evaluación por el mismo método que en el Ejemplo 5. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 2

- 10 Excepto para usar la composición de resina curable por rayos de energía activa descrita en la Tabla 2 como composición de resina curable por rayos de energía activa, se obtuvo el medio del modelo de grabación óptica para evaluación por el mismo método que en el Ejemplo 5. Los resultados de evaluación se muestran en la Tabla 2.

Para el Ejemplo Comparativo 2, aunque la baja propiedad de deformación era favorable, la dureza era inferior debido al uso de acrilato de uretano sin el uso de polímero de éster de ácido metacrílico.

Ejemplo Comparativo 3

- 15 Excepto para cambiar las 100 partes de metacrilato de metilo a una mezcla que consiste en 92 partes de metacrilato de metilo y 8 partes de ácido metacrílico, se produjo polímero de éster de ácido metacrílico (AP-6) por el mismo método que en el Ejemplo Comparativo 1.

- 20 Excepto por usar (AP-6) en lugar de (AP-2) como polímero de éster de ácido metacrílico, se obtuvo el medio del modelo de grabación óptica por el mismo método que en el Ejemplo 5. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2.

Para el Ejemplo Comparativo 3, la resistencia a la alta temperatura y alta humedad (corrosividad) era inferior debido al uso de polímero de éster de ácido metacrílico (AP-6) que tiene un valor de ácido de 52,1 mg de KOH/g.

Tabla 2

Composición de resina curable por rayos de energía activa (partes en masa)		Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
Polímero de éster de ácido metacrílico	AP-2	25	25	-	25	25	15	25	25	25	25	-	-
	AP-3	-	-	40	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	AP-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25
Compuesto que tiene por lo menos dos grupos polimerizables por radicales	FA324A	50	-	-	-	50	50	50	-	-	-	-	50
	FAP324A	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	TMP3P	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	30	-
	FA220	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-
	TCDDA	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-
	R604	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-
Compuesto que tiene un grupo (met) acrililo por molécula	TMP6E	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-
	THFA	25	25	30	25	-	-	-	25	25	25	30	25
	PEA	-	-	-	-	25	35	-	-	-	-	-	-
	MEDA	-	-	-	-	-	-	25	-	-	-	-	-
Iniciador de fotopolimerización	HCPK	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
Otros	UA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40	-
	APMA	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Resultados de la evaluación	Total	104,05	104,05	104,05	104,05	104,05	104,05	104,05	104,05	104,05	104,05	104,05	104,05
	Propiedad de baja deformación (ángulo de deformación °)	-0,15	-0,18	-0,19	-0,18	-0,19	-0,20	-0,13	-0,25	-0,26	-0,18	-0,19	-0,16
Resultados de la evaluación	Dureza Martens (N/mm ²)	114	118	106	54	132	119	118	132	129	102	44	115
	Resistencia a alta temperatura y alta humedad (corrosividad)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×

Se debe mencionar que las abreviaturas en la Tabla 2 indican los siguientes compuestos. FA324A: bisfenol A polietoxilado con di(met)acrililo (nombre comercial: FANCRYL FA-324A, fabricado por Hitachi Chemical Co., Ltd.),

FAP324A: bisfenol A polipropoxilado con di(met)acrililo (nombre comercial: FANCRYL FAP-324A, fabricado por Hitachi Chemical Co., Ltd.)

- 5 TMP3P: triacrilato de trimetilolpropano modificado con 3 óxidos de propileno por molécula (nombre comercial: New Frontier TMP-3P, fabricado por Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.)

FA220: diacrilato de polietilenglicol (nombre comercial: FANCRYL FA-220, fabricado por Hitachi Chemical Co., Ltd.)

TCDDA: diacrilato de triciclododecanodimetanol (nombre comercial: Light Acrylate DCP-A, fabricado por Kyoeisha Chemical Co., Ltd.)

- 10 R604: diacrilato de trimetilolpropano modificado con neopentilglicol (nombre comercial: Kayalate R-604, fabricado por Nippon Kayaku Co., Ltd.)

TMP6E: Triacrilato de trimetilolpropano modificado con 6 óxidos de etileno por molécula (nombre comercial: Aronix M-360, fabricado por Toagosei Co., Ltd.)

UA: acrilato de uretano bifuncional obtenido en el Ejemplo de Producción 6

- 15 THFA: acrilato de tetrahidrofurfurilo (nombre comercial: Biscoat nº 150, fabricado por Osaka Organic Chemical Industry Ltd.)

PEA: acrilato de fenoxietilo (nombre comercial: New Frontier PHE, fabricado por Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.)

MEDA: (met)acrilato de 2-etil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il-metilo (nombre comercial: MEDOL-10, fabricado por Osaka Organic Chemical Industry Ltd.)

- 20 HCPK: 1-hidroxiciclohexil-fenilcetona

APMA: fosfato ácido de 2-metacriloiloxietilo (nombre comercial: Kayamer PM-2, fabricado por Nippon Kayaku Co., Ltd.).

Se debe mencionar que el APMA es un agente que imparte adhesión a metales.

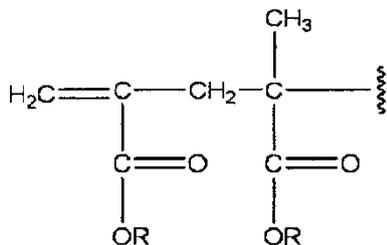
Aplicabilidad industrial

- 25 El polímero de éster de ácido metacrílico de la presente invención es apropiado para aplicaciones de revestimiento y tinta, y particularmente para resinas para revestimientos de tipo de disolvente orgánico con alto contenido en sólidos, resinas para revestimientos libres de disolventes, resinas para revestimientos fotocurables, resinas para revestimiento de polvo, etc. Además, el polímero de éster de ácido metacrílico de la presente invención es adaptable a los revestimientos del tipo de conservación medioambiental para baja aportación de COV, debido a que retiene baja viscosidad incluso si se disuelve a alta concentración en disolvente orgánico y monómero de vinilo, y de este modo sobresale en revestibilidad. Debido a la poca coloración y a que la transparencia es alta, es adicionalmente adaptable a una amplia gama de aplicaciones tales como miembros transparentes en las aplicaciones antes mencionadas, medios de grabación óptica, miembros de automoción transparentes y miembros transparentes para pantallas.

35

REIVINDICACIONES

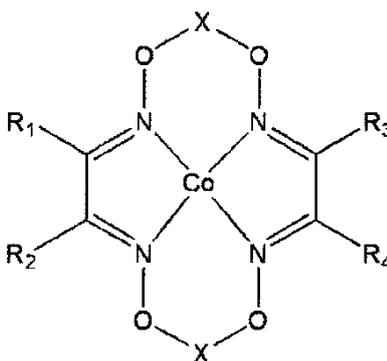
1. Un polímero de éster de ácido metacrílico que tiene un valor de ácido de no más de 50 mg de KOH/g y un contenido de metal de transición de no más de 1 ppm, que comprende por lo menos 80% en moles de un polímero que tiene una estructura de doble enlace terminal expresada por la fórmula (1).



(1)

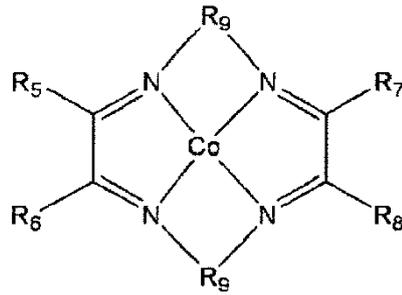
en la que R en la Fórmula (1) indica un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo o un grupo arilo.

2. El polímero de éster de ácido metacrílico según la reivindicación 1, en el que el peso molecular promedio en masa es de 3.000 a 30.000.
3. El polímero de éster de ácido metacrílico según la reivindicación 1 o 2, en el que el valor del índice de amarilleo (Y1) es no más de 5.
4. Un método para producir polímero de éster de ácido metacrílico polimerizando en suspensión monómero de éster de ácido metacrílico en un medio acuoso, comprendiendo el método:
- preparar una suspensión acuosa que contiene agua, monómero de éster de ácido metacrílico, un complejo de quelato de metal de transición y un ácido no polimerizable por radicales y que tiene un pH de 1 a 5; y
- polimerizar subsecuentemente el monómero de éster de ácido metacrílico.
5. El método para producir polímero de éster de ácido metacrílico según la reivindicación 4, en el que el complejo de quelato de metal de transición es un complejo de cobalto que contiene ion cobalto y que tiene un ligando que contiene nitrógeno y/o un ligando que contiene oxígeno como ligando.
6. El método para producir polímero de éster de ácido metacrílico según la reivindicación 5, en el que el complejo de quelato de metal de transición es por lo menos un complejo de quelato de metal de transición seleccionado de las fórmulas (2) a (7), en el que



(2)

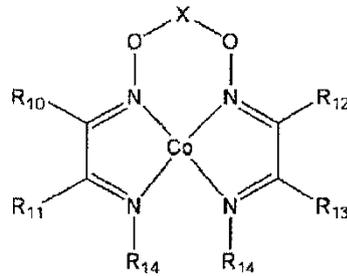
- en la Fórmula (2), de R₁ a R₄ cada uno puede ser el mismo o diferente, y representa un átomo de hidrógeno, grupo arilo de C6 a C12, grupo alquilo de C1 a C12 o grupo de arilo de C6 a C12, y
- cada X puede ser el mismo o diferente, siendo X H, BF₂, BCl₂, BBr₂ o B(Y)₂, en la que Y es un sustituyente seleccionado de un grupo OH, grupo alcoxi de C1 a C12, grupo arilo de C6 a C12, grupo alquilo de C1 a C12 y grupo arilo de C6 a C12;



(3)

en la Fórmula (3), de R₅ a R₈ cada uno puede ser el mismo o diferente, y representa un átomo de hidrógeno, grupo arilo de C6 a C12, grupo alquilo de C1 a C12 o grupo arilo de C6 a C12, y

R₉ cada uno puede ser el mismo o diferente, y representa un grupo alquilo de C1 a C4;



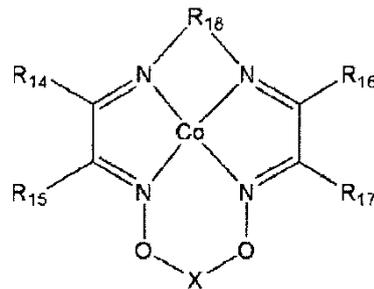
(4)

5

en la Fórmula (4), de R₁₀ a R₁₃ cada uno puede ser el mismo o diferente, y representa un grupo hidrógeno, grupo arilo de C6 a C12, grupo alquilo de C1 a C12 o grupo arilo de C6 a C12,

R₁₄ cada uno puede ser el mismo o diferente, y representa un átomo de hidrógeno o alquilo de C1 a C4, y

10 X es H, BF₂, BCl₂, BBr₂ o B(Y)₂, en la que Y es un sustituyente seleccionado de un grupo OH, grupo alcoxi de C1 a C12, grupo arilo de C6 a C12, grupo alquilo de C1 a C12 y grupo arilo de C6 a C12;

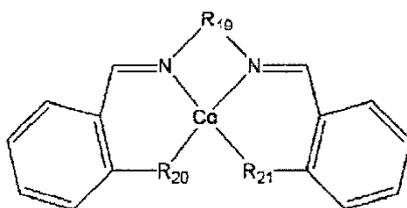


(5)

en la Fórmula (5), de R₁₄ a R₁₇ cada uno puede ser el mismo o diferente, y representa un átomo de hidrógeno, grupo arilo de C6 a C12, grupo alquilo de C1 a C12 o grupo arilo de C6 a C12,

R₁₈ es un grupo alquilo de C1 a C4, y

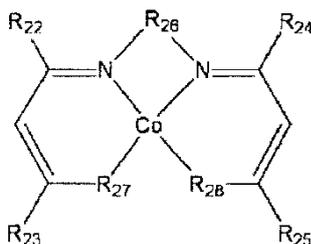
15 X es H, BF₂, BCl₂, BBr₂ o B(Y)₂, en la que Y es un sustituyente seleccionado de un grupo OH, grupo alcoxi de C1 a C12, grupo arilo de C6 a C12, grupo alquilo de C1 a C12 y grupo arilo de C6 a C12;



(6)

en la Fórmula (6), R₁₉ representa un grupo alquilo de C1 a C4, y

R₂₀ y R₂₁ cada uno puede ser el mismo o diferente, y representa un átomo de oxígeno o grupo NH; y



(7)

- 5 en la Fórmula (7), de R₂₂ a R₂₅ cada uno puede ser el mismo o diferente, y representa un átomo de hidrógeno, grupo arilo de C6 a C12, grupo alquilo de C1 a C12 o grupo arilo de C6 a C12,

R₂₆ representa un grupo alquilo de C1 a C4, y

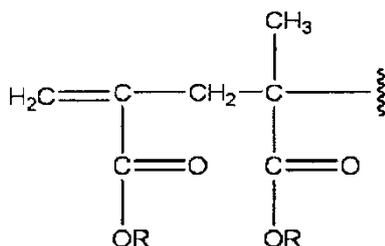
R₂₇ y R₂₈ cada uno puede ser el mismo o diferente, y representa un átomo de oxígeno o grupo NH.

7. Una composición de resina curable por rayos de energía activa que es una seleccionada de lo siguiente:

- 10 (i) una composición de resina curable por rayos de energía activa que comprende:

100 partes en masa de una composición de resina que incluye de 5 a 50 partes en masa de polímero de éster de ácido metacrílico que tiene un valor de ácido de no más de 50 mg de KOH/g y un contenido de metal de transición de no más de 1 ppm, y que contiene por lo menos 80% en moles de un polímero que tiene estructura de doble enlace terminal representada por la fórmula (1), y de 50 a 95% en masa de un compuesto polimerizable por radicales que incluye un compuesto que tiene por lo menos dos grupos (met)acrililo por molécula; y

de 1 a 20 partes en masa de un iniciador de fotopolimerización.



(1)

en la que R en la Fórmula (1) representa un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo o un grupo arilo; y

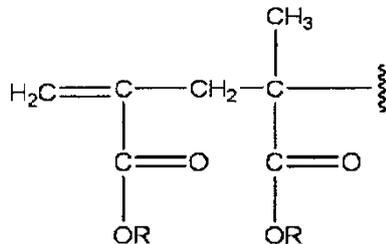
(ii) una composición de resina curable por rayos de energía activa que comprende:

- 20 100 partes en masa de una composición de resina que incluye de 5 a 50 partes en masa de un polímero de éster de ácido metacrílico que tiene un valor de ácido de no más de 50 mg de KOH/g y un contenido de metal de transición de no más de 1 ppm, un peso molecular promedio en masa de 3.000 a 30.000, y de 50 a 95% en masa de un compuesto polimerizable por radicales que incluye un compuesto que tiene por lo menos dos grupos (met)acrililo por molécula; y

- 25 de 1 a 20 partes en masa de un iniciador de fotopolimerización.

en la que el contenido de disolvente orgánico es no más de 1% en masa.

8. Una composición de resina curable por rayos de energía activa según la reivindicación 7, realización (ii), en la que el polímero de éster de ácido metacrílico contiene por lo menos 80% en moles de un polímero que tiene una estructura de doble enlace terminal representada por la Fórmula (1).



(1)

5

en la que R en la Fórmula (1) representa un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo o un grupo arilo.

9. La composición de resina curable por rayos de energía activa según la reivindicación 7 u 8, en la que el compuesto que tiene por lo menos dos grupos (met)acrililo por molécula es un compuesto que tiene dos o tres grupos (met)acrililo por molécula.

10. La composición de resina curable por rayos de energía activa según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en la que el compuesto polimerizable por radicales incluye adicionalmente un compuesto que tiene un grupo (met)acrililo por molécula.

11. La composición de resina curable por rayos de energía activa según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en la que la temperatura de transición vítrea del polímero de éster de ácido metacrílico es por lo menos 50°C.

12. La composición de resina curable por rayos de energía activa según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en la que el compuesto que tiene por lo menos dos grupos (met)acrililo por molécula incluye por lo menos uno entre di(met)acrilato de tricloodecanodimetanol, di(met)acrilato de trimetilolpropano modificado con neopentilglicol, di(met)acrilato de bisfenol A modificado con 4 a 6 óxidos de alquileo por molécula, y tri(met)acrilato de trimetilolpropano modificado con 3 a 6 óxidos de alquileo por molécula.

13. Un artículo que comprende una capa que consiste en un producto curado de la composición de resina curable por rayos de energía activa según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12 sobre metal.

14. Un medio de grabación óptica que comprende una capa que consiste en un producto curado de la composición de resina curable por rayos de energía activa según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12.