

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 600**

51 Int. Cl.:

C08F 220/36 (2006.01)

C08F 220/14 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 226/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.05.2012 PCT/JP2012/064024**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.12.2012 WO12165521**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.05.2012 E 12792287 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2017 EP 2716666**

54 Título: **Composición y polímero de curado**

30 Prioridad:

31.05.2011 JP 2011121776

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

06.03.2018

73 Titular/es:

**mitsubishi chemical corporation (100.0%)
1-1, Marunouchi 1-chome Chiyoda-ku
Tokyo 100-8251, JP**

72 Inventor/es:

**NODA, TETSUYA;
NAKAYA, FUMINORI y
OKUTSU, HAJIME**

74 Agente/Representante:

MARTÍN BADAJOZ, Irene

ES 2 657 600 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición y polímero de curado

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición curable.

10 **Técnica anterior**

10 Tal como se conoce bien, los rayos ultravioleta en la luz solar degradan polímeros rompiendo los enlaces químicos en los polímeros. Con el fin de evitar tal degradación, se añaden estabilizadores frente a la luz, absorbentes de ultravioleta, o similares a productos poliméricos tales como plásticos, fibras y pinturas. En particular, se dice que un estabilizador frente a la luz de amina impedida (a continuación en el presente documento denominado HALS) tiene la función de evitar que se degrade un material polimérico porque el HALS apenas absorbe los rayos ultravioleta mientras elimina eficazmente radicales libres perjudiciales generados por los rayos ultravioleta.

20 Sin embargo, un HALS típico no se une químicamente a un material polimérico. Por tanto, el HALS puede purgarse del material polimérico si se expone en el exterior durante un tiempo prolongado. Por tanto, se ha señalado que tal purga del HALS puede conducir a la pérdida de las funciones originales del HALS. Para suprimir la purga del HALS del material polimérico, se ha estudiado un HALS de alto peso molecular preparado a partir de éster de piperidilo del ácido metacrílico (véanse los documentos de patente 1 a 3).

25 **Lista de referencias**25 **Bibliografía de patentes**

Documentos de patente 1: JP-A-10-176016

30 Documentos de patente 2: JP-A-2008-56906

Documentos de patente 3: JP-T-2000-509082

35 El documento EP 1 911 808 divulga una composición de resina a base de agua que contiene un copolímero, obtenido mediante una polimerización por emulsión.

40 **Sumario de la invención**40 **Problema técnico**

40 Sin embargo, cuando los compuestos divulgados en los documentos de patente 1 a 3 se aplican a resinas curables por rayos de energía activa, la separación de fases puede provocarse dependiendo de las cantidades de los compuestos añadidos, así como de los tipos de resinas. Además, cuando tales compuestos se aplican a resinas curables por rayos de energía activa, tales compuestos pueden no proporcionar eficazmente los efectos como HALS en presencia de ácidos.

Por tanto, la presente invención pretende proporcionar una composición curable capaz de producir un polímero que tiene un esqueleto de HALS con resistencia a la intemperie y aspecto exterior excelentes.

50 **Soluciones al problema**

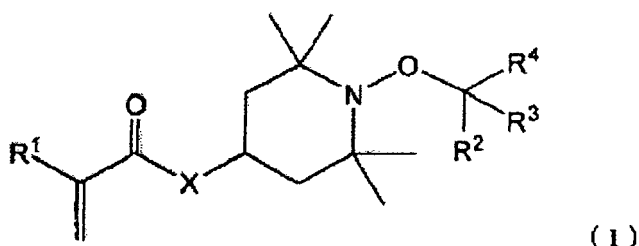
La presente invención se refiere a

55 [1] un método de fabricación de un polímero, que comprende: polimerizar una composición curable con irradiación de rayos de energía activa, en el que la composición curable comprende un componente monomérico que contiene un monómero (A) representado por la fórmula (1) a continuación; y un monómero (B) polimerizable con el monómero (A), en el que

60 el contenido del monómero (A) es del 0,01 al 35 % molar en el componente monomérico, y

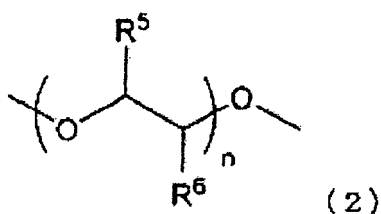
el contenido del monómero (B) es del 65 al 99,99 % molar en el componente monomérico.

[Fórmula química 1]



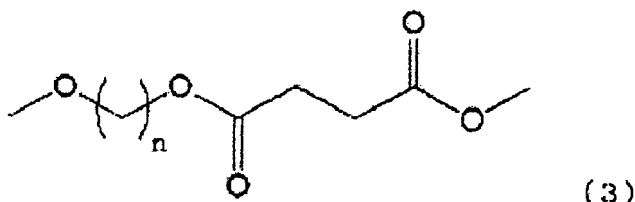
En la fórmula (1), R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; X representa un compuesto representado por la fórmula (2) a continuación o un compuesto representado por la fórmula (3) a continuación; y R², R³ y R⁴ representan cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal ramificado que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo sustituido o no sustituido que tiene de 6 a 8 átomos de carbono, o un grupo arilo sustituido o no sustituido que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, en donde R², R³ y R⁴ pueden ser iguales o diferentes entre sí, una combinación de R² y R³, R² y R⁴, R³ y R⁴, o R², R³ y R⁴ pueden formar una estructura de anillo y la estructura de anillo puede tener un grupo sustituido.

[Fórmula química 2]



En la fórmula (2), n representa un número entero de 1 a 10; R⁵ y R⁶ representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; y al menos uno de R⁵ y R⁶ representa un átomo de hidrógeno.

[Fórmula química 3]



En la fórmula (3), n representa un número entero de 1 a 10.

[2] El método según [1], en el que la composición curable definida en [1] anteriormente incluye además un polímero que contiene un monómero (C) polimerizable con el monómero (A).

[3] El método según [1] o [2] anterior, en el que el monómero (B) en la composición curable contiene metacrilato de metilo con un contenido del 50 % molar o más.

[4] Un método de producción de una lámina de resina que comprende el método de fabricación de un polímero según uno cualquiera de [1] a [3].

[5] El método de producción de una lámina de resina según [4], en el que la transmitancia de luz total es del 85 al 100 %, y el valor de turbidez es de menos del 5 %.

[6] Un método de producción de una película de recubrimiento curada que comprende el método de fabricación de un polímero según cualquiera de [1] a [3] aplicando la composición curable a un sustrato y posteriormente polimerizando la composición curable.

[7] El método de producción de una película de recubrimiento curada según [6], en el que la transmitancia de luz total de la película recubierta curada es del 85 al 100 %, y el valor de turbidez es de menos del 5 %.

Efectos de la invención

Al usar la composición curable según cualquier aspecto de la invención, puede obtenerse un polímero con

resistencia a la intemperie y aspecto exterior excelentes.

Breve descripción de los dibujos

5 La figura 1 es un diagrama esquemático que ilustra un aparato a modo de ejemplo para producir una lámina de resina.

Descripción de realizaciones

10 La composición curable según la invención incluye al menos un componente monomérico que incluye: un monómero polimerizable (A) que tiene un esqueleto de HALS que actúa como estabilizador frente a la luz; y un monómero (B) polimerizable con el monómero (A). La composición curable puede contener además un iniciador de la polimerización por radicales (C). La polimerización de la composición curable puede iniciarse mediante rayos de energía activa.

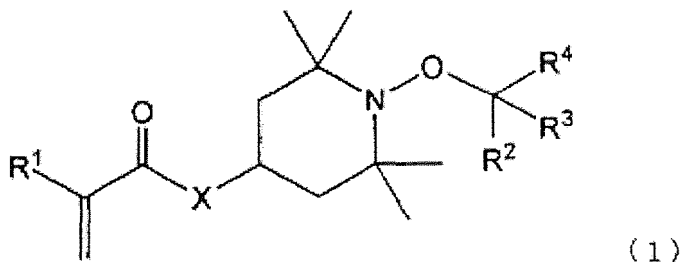
15 Puesto que el polímero obtenido a partir de la composición curable según la invención incluye la unidad monomérica polimerizable que tiene el esqueleto de HALS, puede evitarse que se purgue el polímero incluso después de experimentar una prueba de resistencia a la intemperie durante un tiempo prolongado. Además, puesto que el monómero (A) es compatible de manera favorable con el monómero (B) añadido a la composición, el polímero obtenido puede ser altamente transparente y con excelente aspecto exterior.

En la descripción realizada a continuación, la invención se describirá en detalle.

<Monómero (A)>

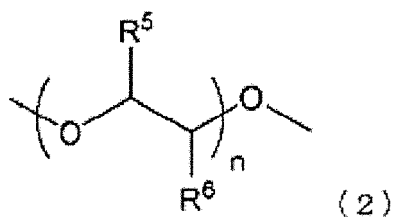
25 El monómero polimerizable (A) que tiene el esqueleto de HALS (a continuación en el presente documento abreviado monómero (A)) se representa por la siguiente fórmula (1).

[Fórmula química 4]



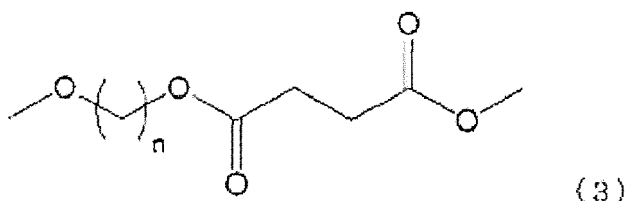
30 En la fórmula (1), R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. X representa un átomo de oxígeno, un grupo imino, un compuesto representado por la fórmula (2) a continuación o un compuesto representado por la fórmula (3) a continuación. R², R³ y R⁴ representan cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal ramificado que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo sustituido o no sustituido que tiene de 6 a 8 átomos de carbono, o un grupo arilo sustituido o no sustituido que tiene de 6 a 12 átomos de carbono. R², R³ y R⁴ pueden ser iguales o diferentes entre sí. Además, una combinación de R² y R³, R² y R⁴, R³ y R⁴ o R², R³ y R⁴ puede formar una estructura de anillo. Tal estructura de anillo puede tener un grupo saturado.

40 [Fórmula química 5]



45 En la fórmula (2), n representa un número entero de 1 a 10. R⁵ y R⁶ representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. Al menos uno de R⁵ y R⁶ representa un átomo de hidrógeno.

[Fórmula química 6]



En la fórmula (3), n representa un número entero de 1 a 10.

5 En la fórmula (1), X representa preferiblemente un átomo de oxígeno. Con tal configuración, se facilita la síntesis del monómero (A). Además, en la fórmula (2), R⁵ y R⁶ representan ambos preferiblemente átomos de hidrógeno respectivamente debido a la facilidad de síntesis del monómero (A).

10 En la fórmula (1), X se representa de modo que se une un átomo de oxígeno en el extremo derecho del compuesto representado por cualquiera de las fórmulas (2) y (3) al átomo de carbono del anillo de piperidina en la fórmula (1).

15 En la fórmula anterior (1), se prefiere que (i) de R² a R⁴ representen todos átomos de hidrógeno, y alternativamente (ii) dos cualesquiera de R² a R⁴ representen preferiblemente átomos de hidrógeno mientras que uno del resto representa un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 8 átomos de carbono o un grupo alquilo lineal ramificado que tiene de 1 a 8 átomos de carbono. Con esta configuración, se reduce la coloración en el momento de la polimerización o el moldeo, y los productos obtenidos tienen una resistencia a la intemperie favorable.

20 Cuando el monómero (B) contiene metacrilato de metilo con un contenido del 50 % molar o más y el polímero (C) contiene unidad metacrilato de metilo con un contenido de 50 % en masa o más, el número de átomos de carbono contenidos en el grupo alquilo lineal o ramificado es preferiblemente de 1 a 6 y más preferiblemente de 1 a 4. Con esta configuración, se obtiene una compatibilidad favorable.

25 Ejemplos del sustituto son un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4, un grupo hidroxilo, un grupo de éster de fosfato o un átomo de halógeno.

30 Ejemplos del monómero (A) son 1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-(met)acriloiloxi-piperidina, 1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-(met)acrilamida-piperidina, 1-propiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-(met)acriloiloxi-piperidina, 1-propiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-(met)acrilamida-piperidina, 1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-(met)acriloiloxi-piperidina, 1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-(met)acrilamida-piperidina, 1-metiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-(met)acriloiloxi-piperidina, 1-metiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-(met)acrilamida-piperidina, 1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-(2-(2-(met)acriloiloxi)etoxi)etoxi-piperidina y 1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-(4-(2-(met)acriloiloxi)etoxi-1,4-dioxo)butoxi-piperidina.

35 Entre los compuestos anteriores, los compuestos preferibles son 1-metiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-(met)acriloiloxi-piperidina, 1-propiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-(met)acriloiloxi-piperidina, 1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-(2-(2-metacriloiloxi)etoxi)etoxi-piperidina, 1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-(4-(2-metacriloiloxi)etoxi-1,4-dioxo)butoxi-piperidina, y 1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-(met)acriloiloxi-piperidina. Por tanto, los productos obtenidos pueden tener resistencia a la intemperie favorable.

40 El monómero (A) puede ser un compuesto individual o una combinación de dos o más compuestos.

En esta descripción, (met)acril significa acrililo o metacrililo. Además, (met)acriloil significa acriloililo o metacriloililo.

El monómero (A) puede sintetizarse mediante un método conocido.

45 Por ejemplo, 1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-metacriloiloxi-piperidina (a continuación en el presente documento denominada "unidad monomérica (A-1)") se sintetiza de la siguiente manera. Específicamente, en presencia de tungstato de sodio, se oxida 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina usando una disolución de peróxido de hidrógeno al 30 % de concentración. Entonces, el grupo hidroxilo contenido en el N-óxido de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina se acetila de manera protectora con anhídrido de ácido acético. Usando octano como disolvente y reactivo, el N-óxido de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina se hace reaccionar con hidroperóxido de t-butilo, de modo que se desprotege la protección de acetilo. Posteriormente, el N-óxido de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina se hace reaccionar con cloruro de metacriloililo, y se sintetiza el monómero (A-1).

55 Además, la síntesis del monómero (A-1) puede llevarse a cabo mediante un método divulgado en el documento JP-T-2008-519003.

60 Específicamente, en presencia de tungstato de sodio deshidratado, se oxida triacetona usando una disolución de peróxido de hidrógeno al 30 % de concentración, y se convierte en N-óxido de triacetona. Entonces, el N-óxido de triacetona se hace reaccionar con 1-octano e hidroperóxido de t-butilo, y se reduce mediante Ru soportado en carbón e hidrógeno. La mezcla así obtenida de 4-hidroxi-1-(1-octiloxi)-2,2,6,6-tetrametil-piperidina y 4-

hidroxi-1-(3-octiloxi)-2,2,6,6-tetrametil-piperidina se hace reaccionar con cloruro de metacrilato y se sintetiza el monómero (A-1).

5 Además, 1-propiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-metacrilato-piperidina (a continuación en el presente documento denominada "monómero (A-2)") puede sintetizarse según el método divulgado en el documento JP-T-2008-519003, usando propileno en lugar de 1-octano.

10 Además, 1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-(2-(2-metacrilato)etoxi)etoxi-piperidina (a continuación en el presente documento denominada "monómero (A-3)") se sintetiza de la siguiente manera. Específicamente, el grupo hidroxilo contenido en N-óxido de 2,2,6,6-tetrametil-4-(2-(2-hidroxi-etoxi)etoxi)-piperidina se acetila de manera protectora usando anhídrido de ácido acético. Usando octano como disolvente y reactivo, el N-óxido de 2,2,6,6-tetrametil-4-(2-(2-hidroxi-etoxi)etoxi)-piperidina se hace reaccionar con hidroperóxido de t-butilo, de modo que se desprotege la protección de acetilo. Posteriormente, el N-óxido de 2,2,6,6-tetrametil-4-(2-(2-hidroxi-etoxi)etoxi)-piperidina se hace reaccionar con cloruro de metacrilato y se sintetiza el monómero (A-3).

15 Además, 1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-(4-(2-metacrilato)etoxi-1,4-dioxi)butoxi-piperidina (a continuación en el presente documento denominada "monómero (A-4)") se sintetiza de la siguiente manera. Específicamente, en presencia de tungstato de sodio, se oxida 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina usando una disolución de peróxido de hidrógeno al 30 % de concentración. Entonces, el grupo hidroxilo en el N-óxido de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina se acetila de manera protectora usando anhídrido de ácido acético. Usando octano como disolvente y reactivo, el N-óxido de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina se hace reaccionar con hidroperóxido de t-butilo, de modo que se desprotege la protección de acetilo. Posteriormente, se añade anhídrido succínico. Sometiéndolo el ácido carboxílico obtenido y metacrilato de 2-hidroxietilo a condensación de deshidratación, se sintetiza el monómero (A-4).

20 Además, 1-metiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-metacrilato-piperidina (a continuación en el presente documento denominada "unidad monomérica (A-5)") se sintetiza de la siguiente manera. Específicamente, según el método divulgado en el documento JP-T-2009-541428, se sintetiza 1-metiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-piperidina. Entonces, la 1-metiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-piperidina obtenida se hace reaccionar con cloruro de metacrilato, y se sintetiza el monómero (A-5).

25 Más específicamente, en presencia de cloruro de cobre(I), N-óxido de 2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-piperidina se hace reaccionar con acetona y disolución de peróxido de hidrógeno al 30 % de concentración. Entonces, la 1-metiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-piperidina obtenida se hace reaccionar con cloruro de metacrilato, y se sintetiza el monómero (A-5).

30 El contenido del monómero (A) en el componente monomérico es del 0,01 al 35 % molar, preferiblemente del 0,05 al 20 % molar, y más preferiblemente del 0,05 al 5 % molar. Cuando el contenido del monómero (A) es del 0,01 % molar o más, la película de recubrimiento curada tiene suficiente resistencia a la intemperie. Como resultado, se evita eficazmente la degradación de la película de recubrimiento curada. Cuando el contenido del monómero (A) es del 35 % molar o menos, se evita eficazmente el curado insuficiente del recubrimiento. Como resultado, la tenacidad, la resistencia al calor y la resistencia al desgaste de la película de recubrimiento curada se mejoran adicionalmente.

<Monómero (B)>

35 El monómero (B) es un monómero polimerizable distinto del monómero (A). El monómero (B) no se limita a uno específico siempre que sea polimerizable con el monómero (A). Ejemplos del monómero (B) son (met)acrilato monofuncional o (met)acrilato polifuncional. El monómero (B) puede seleccionarse adecuadamente según las especificaciones requeridas del recubrimiento. Otros ejemplos del monómero polimerizable que puede usarse como monómero (B) son (met)acrilato de uretano, (met)acrilato de epóxido, (met)acrilato de poliéster, o un monómero que tiene un enlace insaturado polimerizable tal como (met)acrilato híbrido orgánico-inorgánico obtenido condensando sílice coloidal y (met)acrilato-alcoxisilano.

40 Ejemplos de (met)acrilato monofuncional aplicable como monómero (B) son mono(met)acrilato tal como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de i-butilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de morfolino, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo, (met)acrilato triciclohexano, mono(met)acrilato de polietilenglicol, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de dicitlopentanilo, (met)acrilato de dicitlopentenilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de alilo, (met)acrilato de 2-etoxietilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de fenoxietilo o (met)acrilato de fenilo, o compuesto de mono(met)acrilato tal como un aducto de anhídrido del ácido ftálico y (met)acrilato de 2-hidroxietilo.

65 Ejemplos de (met)acrilato polifuncional aplicable como monómero (B) son di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de polietilenglicol (el número de unidad de repetición (a continuación en

el presente documento denominado "n") es de 2 a 15), di(met)acrilato de polipropilenglicol (n = de 2 a 15), di(met)acrilato de polibutilenglicol (n = de 2 a 15), 2,2-bis(4-(met)acriloxietoxifenil)propano, 2,2-bis(4-(met)acriloxidietoxifenil)propano, diacrilato de trimetilolpropano, isocianurato de bis(2-(met)acriloxietil)hidroxietilo, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, isocianurato de tris(2-(met)acriloxietilo), tri(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de dipentaeritritol, penta(met)acrilato de dipentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, poli(met)acrilato de epoxilo tal como di(met)acrilato de epoxilo formado haciendo reaccionar diepóxido de bisfenol con ácido (met)acrílico, poli(met)acrilato de uretano tal como tri(met)acrilato de uretano formado haciendo reaccionar trimero de diisocianato de 1,6-hexametileno con (met)acrilato de 2-hidroxietilo, di(met)acrilato de uretano formado haciendo reaccionar diisocianato de isoforona con (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, hexa(met)acrilato de uretano formado haciendo reaccionar diisocianato de isoforona con tri(met)acrilato de pentaeritritol, di(met)acrilato de uretano formado haciendo reaccionar diisocianato de dicitometano con (met)acrilato de 2-hidroxietilo, o di(met)acrilato de uretano formado haciendo reaccionar (met)acrilato de 2-hidroxietilo con un reactivo de uretano de diisocianato de dicitometano y poli(n = de 6 a 15)tetrametilenglicol, (met)acrilato de poliéster formado haciendo reaccionar trimetiloletano con ácido succínico y ácido (met)acrílico, o poli(met)acrilato de poliéster tal como (met)acrilato de poliéster formado haciendo reaccionar trimetilolpropano con ácido succínico, etilenglicol y ácido (met)acrílico.

El (met)acrilato híbrido orgánico-inorgánico obtenido condensando sílice coloidal con, por ejemplo, (met)acrililoiloxi-alcoxisilano también se usa para elevar, por ejemplo, la dureza del recubrimiento. Ejemplos del mismo son un compuesto de vinilo híbrido orgánico-inorgánico o un compuesto de (met)acrilato híbrido orgánico-inorgánico que contiene una combinación de, por ejemplo, sílice coloidal con uno cualquiera seleccionado de: viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, p-estiriltrimetoxisilano, 3-(met)acriloxi-propil-metildimetoxisilano, 3-(met)acriloxi-propil-trimetoxisilano, 2-(met)acriloxi-etil-trimetoxisilano, 2-(met)acriloxi-etil-trietoxisilano, 3-(met)acriloxi-propilmetil-dietoxisilano y 3-(met)acriloxi-propil-trietoxisilano.

Entre los compuestos anteriores, en vista de las características dinámicas del producto curado después del curado con energía activa, las composiciones preferibles son (met)acrilato monofuncional o (met)acrilato polifuncional que tiene un enlace insaturado polimerizable. El (met)acrilato monofuncional es más preferible. Además, en vista de la transparencia del polímero obtenido, el metacrilato de metilo es particularmente preferible.

El contenido del monómero (B) en el componente monomérico es del 65 al 99,99 % molar, más preferiblemente del 80 al 99,9 % molar. Cuando el contenido del monómero (B) es del 65 % molar o más, la película de recubrimiento curada tiene resistencia a la intemperie y transparencia suficientes. Cuando el contenido del monómero (B) es del 99,99 % molar o menos, el curado insuficiente del recubrimiento se suprime. Como resultado, la tenacidad, la resistencia al calor y la resistencia al desgaste de la película de recubrimiento curada se mejoran.

El monómero para el monómero (B) puede obtenerse de uno individual de los materiales anteriores o de una combinación de dos o más de los materiales anteriores.

Además, en vista de las características dinámicas, la transparencia y la resistencia a la intemperie del producto curado después del curado, el monómero (B) contiene preferiblemente metacrilato de metilo con un contenido del 50 % molar o más de todo el monómero (B), y el contenido es más preferiblemente del 60 al 100 % molar. Cuando el contenido de metacrilato de metilo es del 60 % molar o más, la película de recubrimiento curada tiene resistencia a la intemperie y transparencia más suficientes. Cuando el contenido de metacrilato de metilo es del 99,9 % molar o menos, el curado insuficiente del recubrimiento se suprime adicionalmente. Como resultado, la tenacidad, la resistencia al calor y la resistencia al desgaste de la película de recubrimiento curada se mejoran adicionalmente.

<Monómero (C)>

La composición curable según la invención puede contener además, además del monómero (A) y el monómero (B), un polímero (C) que contiene un monómero (C) polimerizable con el monómero (A). El monómero (C) es un monómero polimerizable distinto del monómero (A). El monómero (C) no se limita a uno específico siempre que sea polimerizable con el monómero (A). El monómero (C) es preferiblemente soluble en una mezcla de los monómeros (A) y (B). Ejemplos del monómero (C) son aquellos materiales enumerados en la descripción del monómero (B). Entre tales materiales, el monómero (C) contiene preferiblemente las unidades de metacrilato de metilo con un contenido del 50 % en masa o más del monómero (C).

El contenido del polímero (C) es preferiblemente de 10 a 100 partes en masa cuando el componente monomérico es de 100 partes en masa, más preferiblemente de 10 a 80 partes en masa.

El peso molecular del polímero (C) está, pero no se limita a, preferiblemente en el intervalo de 10.000 a 1.000.000, más preferiblemente de 20.000 a 300.000 en cuanto al peso molecular promedio en peso (M_w) ya que el polímero (C) puede mezclarse y disolverse fácilmente con el monómero.

El método de fabricación del polímero (C) no está sujeto a ninguna limitación. El polímero (C) se fabrica preferiblemente mediante polimerización por radicales de los monómeros. Los monómeros pueden polimerizarse en

presencia de disolvente, o los monómeros solos pueden polimerizarse mediante polimerización en masa.

5 Cuando el polímero (C) se obtiene mediante polimerización por radicales de los monómeros que contienen al menos el monómero (A), la temperatura de polimerización de la polimerización por radicales es preferiblemente de 210 °C o menos. Cuando la temperatura es de 210 °C o menos, el esqueleto de HALS se incorpora de manera estable en el producto curado, y se obtiene un producto curado transparente.

<Iniciador de la polimerización por radicales (D)>

10 La composición curable según la invención puede contener el iniciador de la polimerización por radicales (D) tal como se describió anteriormente. El iniciador de la polimerización por radicales (D), que puede seleccionarse adecuadamente en vista de la solubilidad del iniciador en la composición curable, no está sujeto a ninguna limitación.

15 Ejemplos concretos del iniciador de la polimerización por radicales (D) son preferiblemente iniciadores de la polimerización activados mediante irradiación de rayos de energía activa, y entre ellos, son preferibles iniciadores de la fotopolimerización. Ejemplos de tal iniciador de la polimerización por radicales (D) son compuestos de carbonilo tales como benzoína, monometil éter de benzoína, isopropil éter de benzoína, acetoína, bencilo, benzofenona, p-
20 metoxibenzofenona, dietoxiacetofenona, bencildimetilcetal, 2,2-dietoxiacetofenona, 1-hidroxiciclohexilfenilcetona, glioxilato de metilfenilo y 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropano-1-ona; compuestos de azufre tales como monosulfuro de tetrametiluram y disulfuro de tetrametiluram; compuestos de fósforo tales como óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoilfeniletiofosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-
25 fenilfosfina y óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetil-pentilfosfina; 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)butanona-1; o alcanforquinona. Estos inhibidores pueden usarse solos o en combinación de dos o más de ellos. Estos iniciadores de la fotopolimerización pueden combinarse opcionalmente según el rendimiento de película requerido.

El contenido del iniciador de la polimerización por radicales (D) está preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 10 partes en masa cuando la cantidad sumada del monómero (A) y el monómero (B) es de 100 partes en masa, más
30 preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 6 partes en masa. Cuando el contenido del iniciador de la polimerización por radicales (D) es de 0,1 partes en masa o más, la velocidad de curado del producto curado recubierto tiende a aumentar suficientemente. Como resultado, la película de recubrimiento curada obtenida tiende a tener excelente dureza (resistencia al desgaste) y resistencia a la intemperie, y tiende a estar estrechamente unida al sustrato. Cuando el contenido del iniciador de la polimerización por radicales (D) es de 10 partes en masa o menos, la
35 coloración de la película de recubrimiento curada y la reducción en la resistencia a la intemperie del mismo se evitan.

<Absorbente de ultravioleta (E)>

40 La composición curable según la invención puede contener un absorbente de ultravioleta (E). El absorbente de ultravioleta (E) es, pero no se limita a lo mismo. El absorbente de ultravioleta (E) se selecciona preferiblemente en vista de su capacidad de solubilidad uniforme de facilitar el curado mediante rayos de energía activa, y su capacidad de proporcionar el producto curado obtenido con la resistencia a la intemperie deseada. Absorbentes de ultravioleta particularmente preferibles para el absorbente de ultravioleta (E) son compuestos: que se derivan de materiales a
45 base de benzofenona, benzotriazol, salicilato de fenilo, benzoato de fenilo o hidroxifeniltriazina; y cuya longitud de onda de máxima absorción está en el intervalo de 240 a 380 nm. En particular, son preferibles absorbentes de ultravioleta a base de benzofenona, absorbentes de ultravioleta a base de benzotriazol y absorbentes de ultravioleta a base de hidroxifeniltriazina para el absorbente de ultravioleta (E). Además, lo más preferible es una combinación de dos o más de los compuestos anteriores en uso.

50 Entre los compuestos anteriores, preferiblemente, ejemplos concretos del absorbente de ultravioleta (E) son 2-hidroxi-4-octoxibenzofenona y 2,4-dihidroxibenzofenona (es decir, materiales a base de benzofenona), 2-(2-hidroxi-terc-butilfenil)benzotriazol (es decir, material a base de benzotriazol) y 2-[4-(octil-2-metiletanoato)oxi-2-hidroxifenil]-
55 4,6-[bis(2,4-dimetilfenil)]-1,3,5-triazina (es decir, material a base de hidroxifeniltriazina). Una combinación de dos o más de los anteriores en uso es más preferible. El contenido del absorbente de ultravioleta (E) es preferiblemente del 0,01 al 10 partes en masa cuando la cantidad sumada del monómero (A) y el monómero (B) es de 100 partes en masa, más preferiblemente de 0,05 a 1 partes en masa. Cuando el contenido del absorbente de ultravioleta (E) es de 2 partes en masa o más, la película de recubrimiento curada tiene suficiente resistencia a la intemperie. Cuando el contenido del absorbente de ultravioleta (E) es de 30 partes en masa o menos, el curado insuficiente del recubrimiento se suprime adicionalmente. Además, la dureza, la resistencia al calor y la resistencia al desgaste de la
60 película de recubrimiento curada no se reducen.

La composición curable contiene preferiblemente los componentes anteriores (A), (B) y (D) como componentes primarios, y puede contener además preferiblemente el componente (E).

65 Si se requiere, la composición curable puede contener además una variedad de aditivos tales como disolvente

orgánico, antioxidante, inhibidor del amarilleamiento, agente azulante, colorante, agente de nivelación, agente antiespumante, espesante, agente antisedimentación, agente antiestático y tensioactivo. El antioxidante puede ser un antioxidante a base de fenol tal como IRGANOX 1010, IRGANOX 1076 o IRGANOX 1035 (cada uno fabricado por BASF Ltd. (conocida previamente como CIBA Limited)), antioxidante a base de azufre tal como la serie SUMILIZER TP-D (fabricado por Sumitomo Chemical Company, Limited) o Adekastab AO (fabricado por ADEKA Corporation) o antioxidante a base de fósforo. El disolvente orgánico se selecciona adecuadamente según el método de recubrimiento. Específicamente, cuando la composición curable se aplica a recubrimiento por pulverización, el disolvente orgánico es preferiblemente una combinación adecuada de disolvente a base de alcohol tal como isobutanol, disolvente a base de éster tal como acetato de n-butilo, disolvente a base de cetona tal como metilisobutilcetona y disolvente a base de compuestos aromáticos tal como tolueno. Además, la composición curable por rayos de energía activa (a continuación en el presente documento también denominada material de recubrimiento) tiene preferiblemente una viscosidad de 20 mPa·s o menos. Cuando la composición curable se usa en recubrimientos tal como recubrimiento de flujo de ducha o recubrimiento por inmersión, la viscosidad del material de recubrimiento se establece preferiblemente a 100 mPa·s o menos. Por otro lado, cuando la composición curable se usa en un material de recubrimiento de alto contenido en sólidos que tiene un contenido en sólidos de más del 80 % en masa, se desea que el disolvente para la composición curable se seleccione adecuadamente en vista de la solubilidad de los aditivos tales como absorbentes de ultravioleta.

<Polimerización>

La polimerización de la composición curable no está sujeta a ninguna limitación. En la polimerización de la composición curable, pueden usarse rayos de energía activa. Ejemplos de los rayos de energía activa son rayos X, radiación ultravioleta y rayos de electrones. Los rayos de energía activa son preferiblemente radiación ultravioleta.

La radiación ultravioleta se irradia por una variedad de irradiadores de ultravioleta. Ejemplos de la fuente irradiante son lámparas de mercurio de alta presión, lámparas de mercurio de baja presión, lámparas de haluro metálico, lámparas de xenón, lámparas químicas, lámparas bacterianas, dispositivos de iluminación negra y LED ultravioletas.

La intensidad de irradiación de los rayos de energía activa se determina adecuadamente basándose en la relación entre la concentración del iniciador de la polimerización contenido en la composición curable y que puede disolverse mediante rayos de energía activa y el tiempo de irradiación. Además, en el líquido polimerizable anterior polimerizable con los rayos de energía activa, la intensidad de irradiación está preferiblemente en el intervalo de 1 mW/cm² a 30 mW/cm², en vista de la velocidad de crecimiento del monómero. No es preferible una intensidad de irradiación demasiado baja. Específicamente, cuando la intensidad de irradiación es demasiado baja, el iniciador de la polimerización puede no disolverse suficientemente, y la velocidad de polimerización puede disminuir. Por otro lado, no es preferible una intensidad de irradiación demasiado alta. Específicamente, cuando la intensidad de irradiación es demasiado alta, sin importar cuánto se aumente el iniciador, la velocidad de crecimiento del monómero no aumenta suficientemente en el líquido polimerizable con rayos de energía activa según este método. Por tanto, gran parte del iniciador se consume en la reacción de terminación. Cuando la intensidad de irradiación es demasiado alta, la reducción en la cantidad molecular de la lámina de producto y la irradiación excesiva de rayos de energía activa pueden provocar que el producto se vuelva amarillo.

La composición curable se polimeriza en una película de recubrimiento curada mediante irradiación con rayos de energía activa después de aplicarse a un sustrato, un producto de plástico. Ejemplos del plástico son preferiblemente una variedad de resinas termoplásticas y resinas de curado por calor. Por tanto, estas resinas se han demandado hasta la fecha para, por ejemplo, mejorar su resistencia a la intemperie. Ejemplos de las resinas termoplásticas y resinas de curado por calor son resinas de polimetilmetacrilato, resinas de policarbonato, resinas de poliéster, resinas de carbonato de poli(poliéster), resinas de poliestireno, resinas de ABS, resinas de AS, resinas de poliamida, resinas de poliacrilato, resinas de polimetacrilimida, resinas de carbonato de polialilidiglicol, resinas de poliolefina y resinas de poliolefina amorfa. En particular, las resinas de polimetilmetacrilato, resinas de policarbonato, resinas de poliestireno, resinas de polimetacrilimida y resinas de poliolefina amorfa son excelentes en cuanto a transparencia, y se ha demandado fuertemente la mejora de la resistencia al desgaste en estas resinas. Por consiguiente, la composición de recubrimiento según la invención puede aplicarse de manera eficaz a estas resinas en particular. Cuando el material de recubrimiento se cura con la irradiación de los rayos de energía activa, la composición de recubrimiento se aplica al sustrato para que tenga un grosor predeterminado, y el disolvente se volatiliza después de eso. Entonces, usando, por ejemplo, una lámpara de mercurio de alta presión o una lámpara de haluro metálico, se irradian rayos ultravioleta o de electrones. La atmósfera bajo la que se lleva a cabo la irradiación puede ser una atmósfera de aire o puede ser una atmósfera de gas inerte tal como nitrógeno o argón.

El polímero obtenido polimerizando las composiciones curables según la invención puede añadirse como estabilizador frente a la luz a una composición polimerizable destinada a usarse en el exterior en particular. Una composición polimerizable de este tipo puede aplicarse principalmente al exterior de lentes de luces delanteras de automóviles y sensores de vehículos. El sustrato exterior de las lentes de luces delanteras o sensores de vehículos está hecho de policarbonato. El policarbonato tiene una alta resistencia al impacto, resistencia al calor, transparencia y ligereza. Por tanto, se usa policarbonato como material para lentes de luces delanteras o sensores de vehículos. Sin embargo, el policarbonato puede no tener características tales como resistencia química, resistencia a la

intemperie y resistencia a la excoiación. Por tanto, se aplica preferiblemente policarbonato con un material de recubrimiento que contiene el polímero obtenido polimerizando la composición curable según la invención. En otras palabras, la composición polimerizable contiene al menos el polímero obtenido polimerizando la composición curable según la invención y los monómeros polimerizables.

5 La composición curable según la invención puede aplicarse como material de recubrimiento. El policarbonato cuya superficie se aplica con el material de recubrimiento formado del polímero obtenido de la composición curable según la invención tiene las características comparativas al vidrio, y es de peso ligero y fácil de moldear. Por tanto, el policarbonato cuya superficie se aplica con el material de recubrimiento puede aplicarse de manera favorable no solo a lentes de luces delanteras de automóviles y sensores de vehículos sino también en otros campos. El policarbonato cuya superficie se aplica con el material de recubrimiento puede aplicarse ampliamente a, por ejemplo, señales externas, invernaderos, vidrios de ventanas de edificios exteriores, tejados y balcones de terrazas y garajes y cubiertas de indicadores.

15 Además del uso anterior, la composición curable puede aplicarse a una variedad de láminas de resina o películas de resina para que tengan un grosor predeterminado. Después de aplicarse a las mismas, el disolvente se volatiliza, y luego se irradia mediante, por ejemplo, rayos ultravioleta o de electrones usando una lámpara de mercurio de alta presión o lámpara de haluro metálico. La atmósfera bajo la que se lleva a cabo la irradiación puede ser una atmósfera de aire o puede ser una atmósfera de gas inerte tal como nitrógeno o argón.

20 El polímero obtenido de la composición curable según la invención también puede aplicarse como láminas de resina.

25 Cuando las láminas de resina se fabrican a partir de la composición curable según la invención, el contenido de la unidad metacrilato de metilo en el polímero obtenido es preferiblemente del 50 % molar o más. En lo anterior, la composición curable usa preferiblemente polimetacrilato de metilo como polímero (C) descrito anteriormente, en vista de las características ópticas.

30 El polímero usado según la invención tiene preferiblemente un peso molecular promedio en peso Mw de 30.000 a 500.000. Cuando el polímero tiene el peso molecular promedio en peso de 30.000 o más, se mejora adicionalmente la resistencia al calor de los productos fabricados. Por otro lado, cuando el polímero tiene el peso molecular promedio en peso de 500.000 o menos, se acorta el tiempo para disolver diversos componentes en el polímero durante la preparación de la composición curable.

35 La composición curable tiene preferiblemente una viscosidad de 5000 mPa·s o más, más preferiblemente de 10000 mPa·s o más a 20 °C. Con esta configuración, cuando la composición curable se alimenta a una correa sin fin, la composición curable se forma dando productos que tienen un grosor predeterminado. Alternativamente, cubriendo cualquier superficie de la composición con un material que tiene una baja rigidez (por ejemplo, película), la superficie de la composición tiene un aspecto exterior favorable.

40 El método de alimentación de la composición curable a la correa sin fin no está sujeto a ninguna limitación. Ejemplos de los métodos son un método para alimentar la composición a través de una tubería o tubo típico, y una variedad de métodos de recubrimiento. La composición curable se alimenta a una correa sin fin y se forma dando una lámina continua. Por consiguiente, la composición curable se alimenta preferiblemente mediante una boquilla de alimentación para forma una forma de lámina. Ejemplos del método para formar la composición curable en una forma de lámina son un método de alimentación de la composición curable por medio de la boquilla de alimentación tal como se describió anteriormente, y un método de extender la composición curable alimentada a la correa sin fin usando un rodillo y un rodillo mediado por la correa sin fin. Además, los métodos anteriores pueden combinarse formando las composiciones curables para dar una forma de lámina.

50 El material de la correa en uso no se limita a uno específico. El material puede seleccionarse libremente (por ejemplo, un metal o una resina), siempre que la correa soporte la composición curable. Con el fin de fabricar la lámina de resina de forma continua, la correa es preferiblemente una correa sin fin. Puesto que la polimerización y el curado de la composición implican reducción de la polimerización, la correa sin fin es más preferiblemente una correa sin fin de metal que tiene alta rigidez. En vista de la corrosión de los monómeros, la correa sin fin es además preferiblemente una correa sin fin inoxidable. La superficie de la lámina de resina transcribe la superficie de la correa sin fin. Por tanto, la correa sin fin es lo más preferiblemente una correa sin fin inoxidable cuya superficie se procesa con acabado de espejo.

60 La composición curable alimentada a la correa se cubre con película transmisiva a los rayos de energía activa.

La película transmisiva a los rayos de energía activa en uso está hecha de una película de resina sintética flexible y transparente. La película transmisiva a los rayos de energía activa está hecha preferiblemente de película deformada a 100 °C o más para evitar que la película se deforme por calor durante la polimerización. Ejemplos de la película son película de resina sintética tal como poli(tereftalato de etileno), poli(naftalato de etileno) o policarbonato. Entre los materiales anteriores, puede usarse preferiblemente poli(tereftalato de etileno), en vista de su alta permeabilidad de los rayos de energía activa y su alta textura superficial. En vista de la rigidez, el grosor de la

película es preferiblemente de 10 μm o más, más preferiblemente de 50 μm o más. En vista del coste, el grosor es preferiblemente de 300 μm o menos, más preferiblemente de 200 μm o menos.

5 La superficie de la película transmisiva a los rayos de energía activa en contacto con la composición curable por rayos de energía activa se transcribe en la superficie de la lámina de resina obtenida como producto. Por tanto, la rugosidad de superficie (Ra) proporcionada en la norma JIS B0601 es preferiblemente de 100 nm o menos, más preferiblemente de 10 nm o menos.

10 La anchura de la película transmisiva a los rayos de energía activa se establece para que sea igual o mayor que la anchura de la composición curable por rayos de energía activa extendida sobre la correa. La "anchura" en el presente documento significa la longitud que se extiende en la dirección perpendicular a la dirección en la que se transporta la correa.

15 Los extremos a lo ancho de la película transmisiva a los rayos de energía activa se unen ambos preferiblemente a la correa mediante cinta adhesiva. Con esta configuración, la película transmisiva a los rayos de energía activa actúa de manera similar a una junta. En otras palabras, cerrando ambos extremos de la película transmisiva a los rayos de energía activa, se evita que la composición curable por rayos de energía activa se derrame a través de los extremos.

20 Las cintas adhesivas que van a usarse no están sujetas a ninguna limitación, siempre que las cintas adhesivas cierren los extremos. La anchura de las cintas adhesivas puede determinarse adecuadamente. Ejemplos del material para las cintas adhesivas son resina a base de poliéster tal como PET, resina a base de poliolefina tal como polipropileno, resina a base de poliimida, resina a base de flúor tal como PTFE, paño tal como paño de algodón, fibra cortada y materiales textiles no tejidos y lámina de aluminio. Ejemplos del adhesivo para uso en las cintas adhesivas son adhesivo a base de acrílico, adhesivo a base de silicona o adhesivo a base de caucho. Las cintas adhesivas pueden ser cintas adhesivas de una cara o cintas adhesivas de doble cara. Cuando se cierran los extremos usando cintas adhesivas de una cara, tales cintas adhesivas de una cara se unen a modo de ejemplo según se ilustra en la figura 1. Cuando se cierran los extremos usando cintas adhesivas de doble cara, tales cintas adhesivas de doble cara se unen a modo de ejemplo según se ilustra en la figura 2.

30 Cuando se usan cintas adhesivas de una cara, los extremos a lo ancho de la película transmisiva a los rayos de energía activa se ubican cada uno preferiblemente en posiciones interiores con respecto a los extremos a lo ancho de la correa, se separan respectivamente de los extremos a lo ancho de la correa en 5 mm o más. Con esta configuración, las cintas se unen fácilmente.

35 Cuando se retiran las cintas adhesivas de la correa, la correa está preferiblemente libre del adhesivo de las cintas adhesivas. Más preferiblemente, el adhesivo de las cintas adhesivas no permanece sobre la correa cuando las cintas adhesivas se retiran de la correa después de que las cintas adhesivas se traten con calor en la condición 1 descrita a continuación. Además preferiblemente, el adhesivo de las cintas adhesivas no permanece sobre la correa cuando las cintas adhesivas se retiran de la correa después de que las cintas adhesivas se traten con calor en la condición 2 descrita a continuación. Con esta configuración, se evita la contaminación durante el proceso de fabricación. Alternativamente, se evita que la correa tenga manchas residuales de adhesivo formadas uniendo repetidamente las cintas a la correa.

45 Condición 1: tratamiento térmico bajo una atmósfera de 100 °C durante 20 minutos

Condición 2: tratamiento térmico bajo una atmósfera de 150 °C durante 10 minutos

50 Ejemplos de las cintas adhesivas que no dejan adhesivo sobre la correa después de tratarse con calor en la condición 1 anterior son n.º 31B fabricada por Nitto Denko Corporation, n.º 644 fabricada por Teraoka Seisakusho Co., Ltd., y n.º 754 y n.º 4734 fabricadas por Sumitomo 3M Limited. Además, ejemplos de cintas adhesivas que no dejan adhesivo en la correa después de tratarse con calor en la condición 2 anterior son n.º 609 fabricada por Teraoka Seisakusho Co., Ltd., n.º 923UL fabricada por Nitto Denko Corporation y n.º 5434 fabricada por Sumitomo 3M Limited.

55 La velocidad de transporte de la correa es preferiblemente de 0,5 a 15 m/min, más preferiblemente de 1 a 10 m/min. No es preferible una velocidad demasiado baja. Específicamente, cuando la velocidad es demasiado baja, puede reducirse la cantidad de producción de la lámina de resina obtenida como productos. No es preferible una velocidad demasiado alta. Específicamente, cuando la velocidad es demasiado alta, puede aumentarse la sección irradiada con los rayos de energía activa para obtener el tiempo para la polimerización.

60 La condición de temperatura durante el curado puede determinarse adecuadamente basándose en, por ejemplo, la velocidad de polimerización o la condición de viscosidad. Sin embargo, la temperatura cuando se irradian los rayos de energía activa es preferiblemente el punto de ebullición del monómero polimerizable o menos. Por ejemplo, cuando se usa metacrilato de metilo, la temperatura es preferiblemente de 100 °C o menos. Además, se sabe que cuando está contenido metacrilato de metilo, cuanto más baja sea la temperatura durante la polimerización, más aumenta el componente sindiotáctico por la ubicación de los enlaces entre las unidades de monómero polimerizable

65

en el polímero. Cuanto mayor sea el componente sindiotáctico, mayor tiende a ser la temperatura de transición vítrea T_g del polímero, lo que conduce a una mayor resistencia al calor. Por consiguiente, la temperatura de polimerización cuando se irradian los rayos de energía activa es más preferiblemente de 50 °C o menos. Con esta configuración, la resistencia al calor se mejora.

La resina curada con la irradiación de los rayos de energía activa puede someterse adecuadamente a un tratamiento térmico a una temperatura igual a o mayor que la temperatura de transición vítrea T_g obtenida mediante la combinación del monómero polimerizable en uso y el polímero obtenido. Con esta configuración, la cantidad de los monómeros de residuo polimerizables puede reducirse. Cuando se usa metacrilato de metilo, el tratamiento térmico se lleva a cabo preferiblemente a 100 °C o más.

El grosor de la lámina de resina no está limitado específicamente, pero es preferiblemente de 0,01 mm o más y de 5 mm o menos, más preferiblemente de 0,1 mm o más y de 5 mm o menos. Cuando el grosor de la lámina de resina es de 5 mm o menos, se elimina fácilmente el calor de polimerización. Con esta configuración, se evitan la ebullición de los monómeros no polimerizados y la espumación dentro de las láminas de resina provocada por tal ebullición. Cuando el grosor de la lámina de resina es de 0,01 mm o más, la lámina se maneja fácilmente, y se obtienen fácilmente los efectos ventajosos de la invención.

La película de recubrimiento curada o la lámina de resina obtenida de la composición curable según la invención tiene una excelente transparencia. La transmitancia de luz total de la película de recubrimiento curada o la lámina de resina obtenida curando la composición curable es preferiblemente del 85 al 100 %, más preferiblemente del 90 al 100 %. El valor de turbidez de la misma es preferiblemente del 5 % o menos, más preferiblemente menos del 5 %. La película de recubrimiento curada obtenida de la composición curable según la invención tiene un amarilleamiento reducido. El amarilleamiento de la película de recubrimiento curada es preferiblemente de 10 o menos, más preferiblemente 5 o menos.

Ejemplos

En la siguiente descripción, se describirá adicionalmente la invención en detalle, describiendo ejemplos de síntesis, ejemplos y ejemplos comparativos. La invención no se limita específicamente a tales ejemplos de síntesis o ejemplos.

En la siguiente descripción, se evaluaron la formulación y el peso molecular promedio en número de los polímeros sintetizados en los ejemplos de síntesis, los ejemplos y los ejemplos comparativos mediante el método siguiente.

En la descripción de los ejemplos, las "partes" y el "%" significan respectivamente "partes en masa" y "% en masa."

(1) Identificación del monómero (A)

La identificación de la estructura del monómero (A) se realizó usando 1H-RMN JNM-EX270 (nombre de producto, fabricado por JEOL Ltd.).

El monómero (A) se disolvió en cloroformo deuterado. El compuesto se identificó basándose en la intensidad integrada del pico y la posición del pico. La temperatura de medición fue de 25 °C, y el número acumulativo fue de 16.

(2) Conversión por polimerización

La conversión por polimerización del componente monomérico se identificó usando 1H-RMN JNM-EX270 (nombre de producto, fabricado por JEOL Ltd.).

En la copolimerización del monómero (A) y metacrilato de metilo, la conversión por polimerización se calculó basándose en la razón integral entre: el pico atribuido al hidrógeno en el grupo alcoxilo que se origina a partir del monómero y el polímero; y el pico atribuido al hidrógeno en los dobles enlaces C-C que se originan a partir del monómero.

(3) Aspecto exterior (coloración)

Observando visualmente el producto, se determinó si el producto estaba coloreado o no.

(4) Prueba de resistencia a la intemperie

Se cortó el producto para dar un tamaño de 40 mm x 40 mm. Tras limpiar la superficie del producto con detergente neutro, se llevó a cabo la prueba de resistencia a la intemperie usando un dispositivo Metal Weather KU-R5N-A (fabricado por Daipia Wintes Co., Ltd.) con una intensidad de irradiación de 80 mW/cm² a una temperatura de 63 °C durante 344 horas.

La transmitancia de luz total y valor de turbidez del producto se midieron usando un turbidímetro tipo HM-65W (fabricado por Murakami Color Research Laboratory Co., Ltd.) según el método descrito en la norma JIS-K7105.

- 5 Se midió el amarilleamiento midiendo los espectros de transmisión antes y después de la prueba de resistencia a la intemperie usando un espectrofotómetro MCPD-3000 (fabricado por Otsuka Electronics Co., Ltd.). Se corrigieron los valores medidos según la siguiente fórmula, basándose en el grosor de la muestra.

Amarilleamiento (valor corregido) = Amarilleamiento (valor medido) / Grosor de la placa (mm)

- 10 Además, se obtuvo la diferencia entre el amarilleamiento (valor corregido) antes de la prueba de resistencia a la intemperie y el amarilleamiento (valor corregido) después de la prueba de resistencia a la intemperie, y entonces se usó la diferencia como el cambio de amarilleamiento.

- 15 (Ejemplo de síntesis 1) Síntesis de 1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-metacrililoixi-piperidina (monómero (A-1))

A una disolución preparada disolviendo 30,3 g (330 mmol) de trietilamina y 34,4 g (200 mmol) de N-óxido de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina (TEMPOL) en 200 ml de tetrahidrofurano (THF) se le añadieron 25,5 g (250 mmol) de anhídrido acético a 0 °C.

- 20 Se calentó la disolución hasta 25 °C y se dejó que se realizara la reacción durante 12 horas, y se concentró usando un evaporador rotatorio. Se colocó el residuo en 1 litro de agua helada. Mediante la filtración del sólido naranja precipitado, se obtuvieron 33,8 g de N-óxido de 4-acetiloxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina.

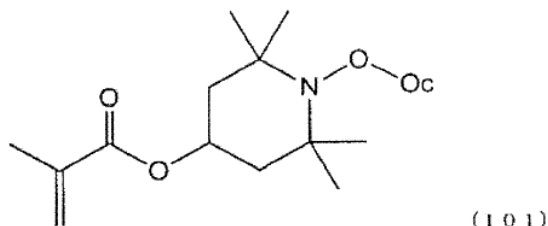
- 25 En 200 ml de octano, se disolvieron 21,4 g (100 mmol) de N-óxido de 4-acetiloxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina. Posteriormente, se añadieron 0,9 g (6 mmol) de óxido de molibdeno(VI) a la disolución resultante, y entonces se deshidrató la disolución calentando a reflujo. Mientras estaba deshidratándose la disolución mediante azeotropía, se hicieron gotear en ella 19,2 g (150 mmol) de la disolución acuosa de hidroperóxido de t-butilo al 70 % durante 9 horas, y se dejó de modo que tuvieran lugar las reacciones. Entonces, se enfrió la disolución hasta temperatura ambiente. Posteriormente, añadiendo gradualmente a la misma 30 ml de disolución acuosa saturada de bisulfitos de sodio, se desactivaron los peróxidos no reactivos. Se concentraron las fases orgánicas usando un evaporador rotatorio. Entonces, se disolvió el residuo en 100 ml de etanol, se añadieron 6,7 g (150 mmol) de hidróxido de potasio y se dejó que se realizara la reacción a 25 °C durante 2 horas.

- 35 Se concentró la mezcla usando un evaporador rotatorio. Entonces, se añadieron al residuo 200 ml de agua y se realizó la extracción usando 200 ml de diclorometano en total. Tras concentrarse las fases orgánicas usando un evaporador rotatorio, se disolvieron las fases orgánicas en 20 ml de diclorometano y 10 ml de trietilamina. Se añadieron a la disolución 10,5 g (100 mmol) de cloruro de metacrililo a 0 °C, y se dejó que se realizara la reacción durante 1 hora. Se concentró la mezcla usando un evaporador rotatorio. Entonces, se añadieron al residuo 200 ml de agua y se realizó la extracción usando 200 ml de éter acético en total. Se concentraron las fases orgánicas usando un evaporador rotatorio. Se refinó el residuo mediante cromatografía en columna (gel de sílice, hexano/éter acético = 20/1 en razón en volumen). Con esta operación, se obtuvieron 26,3 g de líquido incoloro (el rendimiento fue del 74,4 %).

- 45 Mediante medición de ¹H-RMN, se identificó el producto obtenido como el monómero (A-1) representado por la fórmula (101) tal como sigue.

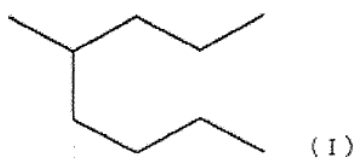
¹H-RMN (CDCl₃): δ (ppm): 0,89 (m, 6H), 1,17 (m, 10H), 1,18 (s, 6H), 1,21 (s, 6H), 1,61 (m, 2H), 1,85 (m, 2H), 1,92 (s, 3H), 3,60 - 3,93 (m, 1H), 5,07 (m, 1H), 5,53 (s, 1H), 6,03 (s, 1H)

- 50 [Fórmula química 7]

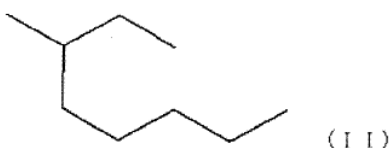


- 55 En la fórmula, Oc representa una cualquiera de las estructuras representadas por las siguientes fórmulas (I) a (III). En la siguiente descripción, las estructuras representadas por las siguientes fórmulas (I) a (III) se denominarán "Oc."

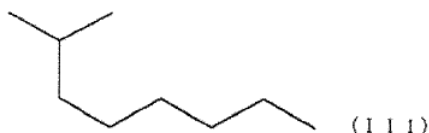
[Fórmula química 8]



5 [Fórmula química 9]



10 [Fórmula química 10]



(Ejemplo de síntesis 2) Síntesis de 1-propiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-metacrililoxi-piperidina (monómero (A-2))

15 A una disolución preparada disolviendo 48,6 g (480 mmol) de trietilamina y 68,9 g (400 mmol) de N-óxido de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina (TEMPOL) en 100 ml de diclorometano se le añadieron 47,8 g (440 mmol) de cloruro de trimetilsililo a 0 °C.

20 Se calentó la disolución hasta 25 °C y se dejó que se realizara la reacción durante 2 horas. Entonces, se concentró la disolución usando un evaporador rotatorio. Se añadieron al residuo 500 ml de agua y se realizó la extracción usando 500 ml de éter acético en total. Se concentraron las fases orgánicas usando un evaporador rotatorio y se disolvió el residuo en hexano. Mediante recristalización, se obtuvieron 96,2 g de N-óxido de 4-trimetilsililoxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina.

25 Se colocaron en el recipiente de reacción 4,6 g (190 mmol) de magnesio en virutas, 100 ml de THF deshidratado y 10 mg de yodo. Se reemplazó la atmósfera en el recipiente por argón. Posteriormente, se hicieron gotear 23,4 g (190 mmol) de 1-bromopropano en el recipiente a la vez que se mantenía la temperatura dentro del recipiente a de 55 °C a 65 °C, y se preparaba reactivo de Grignard.

30 En otro recipiente de reacción, se disolvieron 96,2 g (394 mmol) de N-óxido de 4-trimetilsililoxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina en 100 ml de THF deshidratado. Se hizo gotear en el mismo el reactivo de Grignard preparado, a 0 °C. Tras dejar que se realizara la reacción durante 3 horas, se concentró la disolución usando un evaporador rotatorio. Se añadieron al residuo 500 ml de agua y se realizó la extracción usando 500 ml de éter acético en total. Se concentraron las fases orgánicas usando un evaporador rotatorio. Se refinó el residuo mediante cromatografía en columna (gel de sílice, hexano/éter acético = 20/1 en razón en volumen) y se obtuvieron 38,5 g de 1-(1-propil)oxi-2,2,6,6-tetrametil-4-trimetilsililoxi-piperidina.

35 Se disolvieron 38,5 g de 1-(1-propil)oxi-2,2,6,6-tetrametil-4-trimetilsililoxi-piperidina en 300 ml de metanol. Se añadieron a la disolución 0,14 g (0,1 mmol) de carbonato de potasio y se dejó que se realizara la reacción durante 3 horas. Entonces, se concentró la disolución usando un evaporador rotatorio. Se añadieron al residuo 300 ml de agua y se realizó la extracción usando 300 ml de éter acético en total. Se concentraron las fases orgánicas usando un evaporador rotatorio. Se disolvió el residuo en 20 ml de diclorometano y 20 ml de trietilamina. Se añadieron a la disolución 14,1 g (135 mmol) de cloruro de metacrililo a 0 °C. Tras dejar que la disolución reaccionara durante 1 hora, se filtró el clorhidrato de trietilamina precipitado. Se concentró la disolución usando un evaporador rotatorio. Se refinó el residuo mediante cromatografía en columna (gel de sílice, hexano/éter acético = 20/1 en razón en volumen) y se obtuvieron 29,7 g de líquido incoloro (el rendimiento fue del 26,2 %).

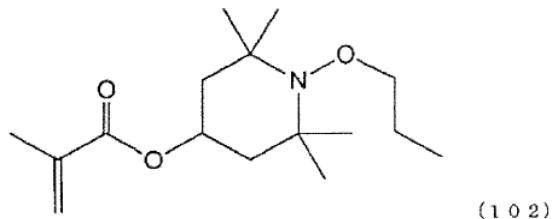
40 Mediante medición de 1H-RMN, se identificó el producto obtenido como el monómero (A-2) representado por la fórmula (102) tal como sigue.

50

¹H-RMN (CDCl₃): δ (ppm): 0,94 (t, 3H), 1,21 (s, 12H), 1,53 (m, 2H), 1,61 (m, 2H), 1,86 (m, 2H), 1,92 (s, 3H), 3,70 (t, 2H), 5,07 (m, 1H), 5,53 (s, 1H), 6,06 (s, 1H)

[Fórmula química 11]

5



(Ejemplo de síntesis 3) Síntesis de 1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-(2-(2-metacrililoilo)etoxi)etoxi-piperidina (monómero (A-3))

10

Se disolvieron 17,8 g (100 mmol) de N-óxido de 2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-piperidina en 100 ml de acetona. Se añadieron lentamente a la misma 34 g (300 mmol) de disolución acuosa de peróxido de hidrógeno al 30 % durante 10 minutos o más. Mientras que la disolución se enfriaba hasta 5 °C, se añadieron a la misma 0,49 g (5,0 % molar) de cloruro de cobre (I). Se mantuvo la temperatura de la mezcla de reacción a de 5 °C a 55 °C. En los 15 minutos posteriores, se añadieron a la misma 0,5 g de ácido clorhídrico al 35 %, y se agitó la mezcla de reacción durante 2 horas a la temperatura ambiente. En las 2 horas posteriores, a la mezcla de reacción se añadieron 50 ml de disolución acuosa de bisulfito de sodio (4 mol/l) y 100 ml de disolución acuosa saturada de bicarbonato de potasio y se realizó la extracción usando 300 ml de éter acético. Concentrando las fases orgánicas usando un evaporador rotatorio, se obtuvo 1-metiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-piperidina.

20

Se disolvió la 1-metiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-piperidina obtenida en 50 ml de diclorometano y 50 ml de trietilamina. A la disolución se le añadieron lentamente 10,4 g (100 mmol) de cloruro de metacrililo a 0 °C. Se calentó gradualmente la disolución hasta la temperatura ambiente y se dejó que se realizara la reacción durante 1 hora. En la hora posterior, se concentró la mezcla de reacción usando un evaporador rotatorio. Se añadieron al residuo 300 ml de agua y se realizó la extracción usando 300 ml de éter acético. Se concentraron las fases orgánicas usando un evaporador rotatorio. Se refinó el residuo mediante cromatografía en columna (gel de sílice, hexano/éter acético = 10/1 en razón en volumen) y se obtuvieron 19,0 g de líquido incoloro (el rendimiento fue del 74,3 %).

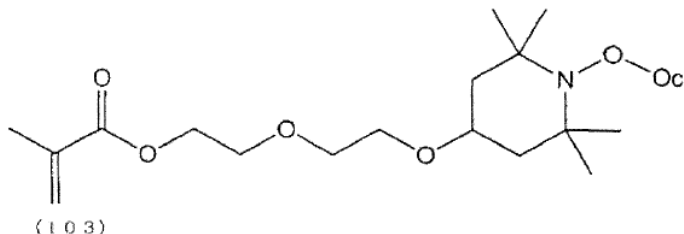
25

Mediante medición de ¹H-RMN, se identificó el producto obtenido como el monómero (A-3) representado por la fórmula (103) tal como sigue.

¹H-RMN(CDCl₃): δ (ppm): 0,89 (m, 6H), 1,15 (s, 6H), 1,18 (s, 6H), 1,29 (m, 10H), 1,30-1,41 (m, 2H), 1,59-1,82 (m, 2H), 1,95 (s, 3H), 2,62 (m, 4H), 3,73 (m, 1H), 4,35 (s, 4H), 5,02 (m, 1H), 5,60 (s, 1H), 6,13 (s, 1H)

35

[Fórmula química 12]



(Ejemplo de síntesis 4) Síntesis de 1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-(4-(2-metacrililoilo)etoxi-1,4-dioxo)butoxi-piperidina (monómero (A-4))

A una disolución preparada disolviendo 20,2 g (200 mmol) de trietilamina y 26,0 g (100 mmol) de 2,2,6,6-tetrametil-4-(2-(2-hidroxi)etoxi)etoxi-piperidina en 100 ml de THF se le añadieron 12,3 g (120 mmol) de anhídrido acético a 0 °C.

45

Se calentó la disolución hasta 25 °C y se dejó que se realizara la reacción durante 12 horas. Entonces, se concentró la disolución usando un evaporador rotatorio. Se añadieron al residuo 500 ml de agua y se realizó la extracción usando 500 ml de éter acético en total. Se concentraron las fases orgánicas usando un evaporador rotatorio. Se refinó el residuo mediante cromatografía en columna (gel de sílice, hexano/éter acético = 1/1 en razón en volumen) y se obtuvieron 5,6 g (22 mmol) de 2,2,6,6-tetrametil-4-(2-(2-acetiloxi)etoxi)etoxi-piperidina.

50

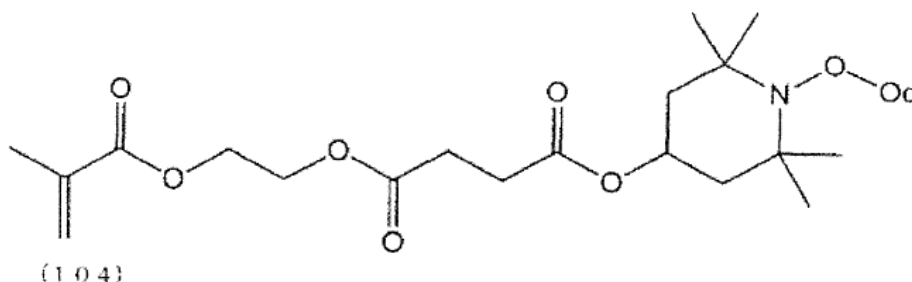
En 100 ml de octano, se disolvieron 3,0 g (10 mmol) de 2,2,6,6-tetrametil-4-(2-(2-acetiloxi)etoxi)etoxi-piperidina. Tras añadir 0,07 g (0,5 mmol) de óxido de molibdeno(VI), se deshidrató la disolución calentando a reflujo. Mientras estaba deshidratándose la disolución mediante azeotropía, se hicieron gotear en ella 12,8 g (100 mmol) de la disolución acuosa de hidroperóxido de t-butilo al 70 % durante 6 horas, y se dejó de modo que tuvieran lugar las reacciones. Entonces, se enfrió la disolución hasta la temperatura ambiente. Posteriormente, añadiendo gradualmente a la misma 20 ml de disolución acuosa saturada de bisulfatos de sodio, se desactivaron los peróxidos no reactivos. Se concentraron las fases orgánicas usando un evaporador rotatorio. Entonces, se disolvió el residuo en 15 ml de etanol. Se añadieron a la disolución 0,6 g (15 mmol) de hidróxido de sodio, y se dejó que se realizara la reacción durante 2 horas a 25 °C.

Se concentró la mezcla usando un evaporador rotatorio. Se añadieron al residuo 100 ml de agua y se realizó la extracción usando 100 ml de diclorometano en total. Se concentraron las fases orgánicas usando un evaporador rotatorio. Entonces, se disolvieron las fases orgánicas en 10 ml de trietilamina, y se añadieron a la disolución 1,1 g (10 mmol) de cloruro de metacrilóilo a 0 °C, y se dejó que se realizara la reacción durante 1 hora. Se concentró la mezcla usando un evaporador rotatorio. Se añadieron al residuo 50 ml de agua y se realizó la extracción usando 50 ml de éter acético en total. Se concentraron las fases orgánicas usando un evaporador rotatorio. Se refinó el residuo mediante cromatografía en columna (gel de sílice, hexano/éter acético = 3/1 en razón en volumen) y se obtuvieron 1,9 g (3,1 mmol) de líquido incoloro (el rendimiento fue del 3,1 %).

Mediante medición de ¹H-RMN, se identificó el producto obtenido como el monómero de vinilo (A-4) representado por la fórmula (104) tal como sigue.

¹H-RMN(CDCl₃): δ (ppm): 0,89 (m, 6H), 1,14 (s, 12H), 1,28 (m, 10H), 1,35 - 1,47 (m, 2H), 1,63-1,84 (m, 2H), 1,95 (s, 3H), 3,54-3,87 (m, 2H), 3,61 (m, 4H), 3,75 (t, 2H), 4,30 (t, 2H), 5,57 (s, 1H), 6,14 (s, 1H)

[Fórmula química 13]



(Ejemplo de síntesis 5) Síntesis de 1-metiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-metacrilóiloxi-piperidina (monómero (A-5))

En 100 ml de octano, se disolvieron 6,4 g (30 mmol) de N-óxido de 4-acetiloxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina, que se sintetizó según el método descrito en el ejemplo de síntesis 1 anterior. Tras añadir 0,1 g (0,7 mmol) de óxido de molibdeno(VI), se deshidrató la disolución calentando a reflujo. Mientras estaba deshidratándose la disolución mediante azeotropía, se hicieron gotear en ella 12,8 g (100 mmol) de la disolución acuosa de hidroperóxido de t-butilo al 70 % durante 6 horas, y se dejó de modo que tuvieran lugar las reacciones. Entonces, se enfrió la disolución hasta la temperatura ambiente. Posteriormente, añadiendo gradualmente a la misma 50 ml de disolución acuosa saturada de bisulfatos de sodio, y se desactivaron los peróxidos no reactivos. Se concentraron las fases orgánicas usando un evaporador rotatorio. Entonces, se disolvió el residuo en 50 ml de etanol. Se añadieron a la disolución 2,8 g (50 mmol) de hidróxido de sodio y se dejó que se realizara la reacción durante 4 horas a 25 °C.

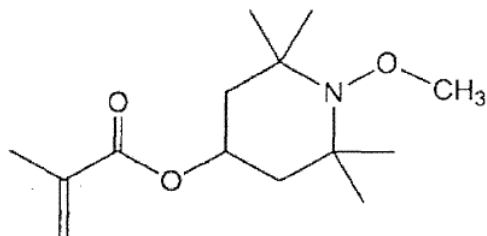
Se concentró la mezcla usando un evaporador rotatorio. Se añadieron al residuo 100 ml de agua y se realizó la extracción usando 100 ml de diclorometano en total. Se concentraron las fases orgánicas usando un evaporador rotatorio. Al residuo se le añadieron 20 ml de tetrahidrofurano, 4,0 g (40 mmol) de trietilamina y 3,0 g (30 mmol) de anhídrido succínico. Se agitó la disolución de manera continua durante 4 horas a 70 °C. En las 4 horas posteriores, se concentró la disolución usando un evaporador rotatorio. Se añadieron 100 ml de disolución acuosa saturada de cloruro de amonio al residuo y se realizó la extracción usando 100 ml de éter acético en total.

Se concentraron las fases orgánicas usando un evaporador rotatorio. Al residuo se le añadieron 3,9 g (30 mmol) de metacrilato de 2-hidroxietilo, 0,24 g (2 mmol) de N,N'-dimetil-4-aminopiridina y 5 ml de diclorometano. Se hizo gotear en él una disolución preparada disolviendo 6,2 g (30 mmol) de N,N'-diclohexilcarbodiimida en 20 ml de diclorometano a 0 °C, y se dejó que se realizara la reacción durante 4 horas. En las 4 horas posteriores, se filtró el sólido precipitado. Se concentró el filtrado usando un evaporador rotatorio. Se refinó el residuo mediante cromatografía en columna (gel de sílice, hexano/éter acético = 5/1 en razón en volumen) y se obtuvieron 5,58 g de líquido incoloro (el rendimiento fue del 56,1 %).

Mediante medición de $^1\text{H-RMN}$, se identificó el producto obtenido como el monómero de vinilo (A-5) representado por la fórmula (105) tal como sigue.

5 $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3): δ (ppm): 1,19 (s, 6H), 1,23 (s, 6H), 1,60 (m, 2H), 1,87 (m, 2H), 1,92 (s, 3H), 3,62 (s, 3H), 5,07 (m, 1H), 5,53 (s, 1H), 6,06 (s, 1H)

[Fórmula química 14]



10

(Ejemplo 1)

15 Se preparó un componente monomérico mezclando 60 partes de metacrilato de metilo (MMA) con 0,35 partes del monómero (A-1). El componente monomérico resultante (100 % molar) contenía el 0,10 % molar del monómero (A-1).

20 Al componente monomérico, se le añadieron 0,30 partes de 1-hidroxyciclohexil-fenilcetona (IRGACURE 184 fabricado por Ciba Specialty Chemicals Inc.) como iniciador de polimerización y 0,05 partes de sulfosuccinato de di(2-etilhexil)sodio (AEROSOL OT-100 fabricado por Mitsui Cianamid Ltd.) como agente de liberación. Entonces se disolvió la mezcla resultante a temperatura normal. Posteriormente, se fundieron con calor 40 partes de poli(metacrilato de metilo) (BR-83 fabricado por Mitsubishi Rayon Co., Ltd., 40.000 en peso molecular promedio en peso) a 80 °C durante 30 minutos para dar la composición curable por rayos de energía activa (1). Posteriormente, se dejó la composición resultante (1) a 50 °C durante 2 horas y se enfrió naturalmente hasta temperatura normal.

25

30 Usando un aparato similar al aparato ilustrado en la figura 1, se fabricaron láminas de resina. Se usó una correa sin fin de acero inoxidable que tenía una anchura de 500 mm como correa sin fin 3. La película de transmisión de ultravioleta 5 fue una película de poli(tereftalato de etileno) de 450 mm de anchura y 188 μm de grosor (COSMOSHINE A4100 fabricada por Toyobo Co., Ltd.). El irradiador de ultravioleta 4 fue un dispositivo FL30S-BL Lamp (nombre de producto) fabricado por Toshiba Corporation. El mecanismo de precalentamiento 9 y el mecanismo de poscalentamiento 10 fueron calentadores por aire caliente, respectivamente.

35 La velocidad de transporte de la correa sin fin 3 se fijó a 1,5 m/min. La composición curable por rayos de energía activa (1) se alimentó a partir de una boquilla de alimentación 1 de modo que la composición (1) formó una lámina de 400 mm de anchura y 1 mm de grosor. Se cubrió la misma con la película de transmisión de ultravioleta 5. Entonces, con el mecanismo de precalentamiento, se controló que la composición estuviera a 60 °C antes de irradiarse con los rayos ultravioleta. Usando el irradiador de ultravioleta 4, se irradiaron rayos ultravioleta a la misma durante 10 minutos a una intensidad de irradiación de 5 mW/cm^2 . Entonces se trató térmicamente la composición mediante el mecanismo de poscalentamiento 10 durante 5 minutos a 130 °C. A continuación, se enfrió por aire la composición hasta 90 °C y se retiró la lámina de resina de la película de transmisión de ultravioleta 5 y la correa sin fin 3.

45 Las superficies superior e inferior de la lámina de resina transparente obtenida (producto (1)) eran planas y lisas, y el producto tenía buen aspecto exterior. La lámina de resina transparente obtenida tenía un grosor ligeramente reducido en sus bordes, debido al flujo antes de la irradiación de ultravioleta o similar.

La conversión en polímero, el aspecto exterior y el amarilleamiento (debido a la prueba de resistencia a la intemperie) del producto (1) se muestran en la tabla 1.

50 (Ejemplos 2 a 5)

55 Se obtuvieron los productos (2) a (5) a través de las mismas operaciones que en el ejemplo 1 excepto en que se cambiaron los tipos y las cantidades del monómero (A) a las mostradas en la tabla 1. La conversión en polímero, el aspecto exterior y el amarilleamiento (debido a la prueba de resistencia a la intemperie) de los productos (2) a (5) se muestran en la tabla 1.

(Ejemplos comparativos 1 a 4)

5 Se obtuvieron los productos (6) a (9) a través de las mismas operaciones que en el ejemplo 1 excepto que: no se usó el monómero (A-1). Se usó el HALS mostrado en la tabla 2 en la cantidad tal como se muestra en la tabla 2). La conversión en polímero, el aspecto exterior y el amarilleamiento (debido a la prueba de resistencia a la intemperie) de los productos (6) a (9) se muestran en la tabla 2.

(Ejemplo comparativo 5)

10 Se obtuvo un producto (10) a través de las mismas operaciones que en el ejemplo 1 (excepto que no se usó el monómero (A-1)). La conversión en polímero, el aspecto exterior y el amarilleamiento (debido a la prueba de resistencia a la intemperie) del producto (10) se muestran en la tabla 2.

Los ejemplos 1, 2, 5 - 7, 10 - 12 y 15 no son según la invención.

[Tabla 1]

Producto	MMA [partes]	Monómero (A) [partes]	[% molar]	Conversión [%]	Aspecto exterior [color]	Transmitancia de luz total [%]		Turbidez (%)		Amarilleamiento (corregido) Prueba de resistencia a la intemperie		
						Antes de la prueba	Después de la prueba	Antes de la prueba	Después de la prueba	Antes de la prueba	Después de la prueba	Cambio
Ejemplo 1	60	A-1 0,35	0,10	99,3	incoloro	92,2	91,8	0,35	0,39	0,22	1,02	0,80
Ejemplo 2	60	A-2 0,28	0,10	99,2	incoloro	92,1	91,2	0,26	0,41	0,22	1,15	0,93
Ejemplo 3	60	A-3 0,21	0,10	99,4	incoloro	92,2	91,8	0,59	0,65	0,20	1,19	0,99
Ejemplo 4	60	A-4 0,46	0,10	99,1	incoloro	91,8	91,9	0,29	0,42	0,21	1,18	0,97
Ejemplo 5	60	A-5 0,49	0,10	99,2	incoloro	91,8	-	0,48	-	0,24	-	-

[Tabla 2]

Producto	MMA [partes]	HALS [partes]	[% molar]	Conversión [%]	Aspecto exterior [color]	Transmitancia de luz total [%]		Turbidez (%)		Amarilleamiento (corregido) Prueba de resistencia a la intemperie		
						Antes de la prueba	Después de la prueba	Antes de la prueba	Después de la prueba	Antes de la prueba	Después de la prueba	Cambio
Ejemplo comp. 1	60	LA-87 0,23	0,10	99,3	incoloro	91,9	90,2	0,52	0,96	0,23	1,43	1,20
Ejemplo comp. 2	60	LA-82 0,24	0,10	99,3	incoloro	92,1	91,6	0,48	1,01	0,23	1,36	1,13
Ejemplo comp. 3	60	LS770 0,24	0,05*	99,3	incoloro	92,3	91,2	0,48	1,03	0,21	1,47	1,26
Ejemplo comp. 4	60	TV-292 0,25	0,05*	99,3	incoloro	92,0	91,8	0,65	1,02	0,23	1,33	1,10
Ejemplo comp. 5	60	-	-	99,3	incoloro	92,4	91,6	0,32	0,89	0,23	1,58	1,35

Abreviaturas en las tablas:

LA-87: 2,2,6,6-tetrametil-4-metacrililoiloxi-piperidina (LA-87 fabricado por ADEKA Corporation)

LA-82: 1,2,2,6-pentametil-4-metacrililoiloxi-piperidina (LA-82 fabricado por ADEKA Corporation)

LS770: sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo) (fabricado por ADEKA Corporation)

TV-292: sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo) (TV-292 fabricado por Ciba Japan K.K.)

* LS770 y TV-292 tienen estructuras de amina impedidas con esqueletos de piperidina en sus moléculas (a continuación en el presente documento denominado "partes de HALS"). Por tanto, se añadieron como partes de HALS en una cantidad del 0,10 % molar.

Tal como queda claro a partir de la tabla 1, el producto (ejemplos 1 a 5) obtenido a partir del método de fabricación según la invención tenía un pequeño cambio de amarilleamiento y resistencia a la intemperie favorable. Los ejemplos comparativos 1 a 5, que no contenían monómero (A), tuvieron un gran cambio de amarilleamiento y resistencia a la intemperie inferior.

A continuación se describirán las películas de recubrimiento curadas obtenidas a partir del método de fabricación según la invención con referencia a los ejemplos y los ejemplos comparativos, a través de los cuales se describirá la invención en detalle adicionalmente. La invención no se limita a tales ejemplos de síntesis y ejemplos.

(Ejemplos 6 a 15, ejemplos comparativos 6 a 10)

<Método de formación de pieza de prueba de película de recubrimiento curada>

Se recubrieron placas de resina de policarbonato de 3 mm de grosor (nombre de producto "Lexan LS-2" fabricado por General Electric Company) con las composiciones curables compuestas como en las tablas 3 y 4 mediante recubrimiento con barra para dar una película de recubrimiento curada de 8 μm de grosor. Se calentaron las placas recubiertas en un horno de calentamiento de 60 °C durante 90 segundos, y se volatilizaron los disolventes orgánicos. Entonces, usando una lámpara de mercurio de alta presión en el aire, se irradió energía que tenía una longitud de onda de 340 a 380 nm y una integral luminosa de 3000 mJ/cm^2 para curar las composiciones curables. De este modo se obtuvieron los productos 11 a 25 en forma de la película de recubrimiento curada.

<Prueba de resistencia a la intemperie de la película de recubrimiento curada>

El método de la prueba de resistencia a la intemperie de la película de recubrimiento curada fue tal como se describe a continuación. Usando una cámara climática para carbono y luz solar (dispositivo de prueba de la resistencia a la intemperie de tipo WEL-SUN-HC-B fabricado por Suga Test Instruments Co., Ltd.), se sometió a prueba la película de recubrimiento curada en las piezas de prueba. La temperatura del panel negro del dispositivo de prueba de resistencia a la intemperie es de 63 ± 3 °C. Se observaron cambios de la película de recubrimiento curada tras exponerse a ciclos de precipitaciones de 12 minutos e irradiación de 48 minutos durante 3500 horas de la manera siguiente.

<Método de evaluación de las muestras antes y después de la prueba de resistencia a la intemperie>

(1) Aspecto exterior

El aspecto exterior de las piezas de prueba después de la prueba a la intemperie se evaluó visualmente. Las muestras de prueba cuyas superficies estaban libres de grietas y separación natural se clasificaron como "G." Las muestras de prueba cuyas superficies tenían grietas o separación natural se clasificaron como "NG."

(2) Medición de la transparencia de la muestra de prueba

Se midieron la transmitancia de luz total y el valor de turbidez de las piezas de prueba usando un medidor de turbidez de tipo HM-65W (fabricado por Murakami Color Research Laboratory Co., Ltd.) según el método descrito en la norma JIS-K7105. Cuando el valor de turbidez medido tras la prueba de resistencia a la intemperie fue del 0 % o más y de menos del 5 %, tales piezas de prueba se clasificaron como buenas (1). Cuando el valor de turbidez fue del 5 % o más y de menos del 10 %, tales piezas de prueba se clasificaron como medias (2). Cuando el valor de turbidez fue del 10 % o más, tales piezas de prueba se clasificaron como malas (3).

(3) Medición del amarilleamiento (índice de amarillo) de la muestra de prueba

Se midió el amarilleamiento (índice de amarillo) de las piezas de prueba usando un fotodetector de múltiples canales

ES 2 657 600 T3

5 MCPD-3000 (fabricado por Otsuka Electronics Co., Ltd.) según el método descrito en la norma JIS-K7105. Cuando el valor de índice de amarillo medido tras la prueba de resistencia a la intemperie fue de 0 o más y de menos de 5, tales piezas de prueba se clasificaron como buenas (1). Cuando el valor de índice de amarillo fue de 5 o más y de menos de 10, tales piezas de prueba se clasificaron como medias (2). Cuando el índice de amarillo fue de 10 o más, tales piezas de prueba se clasificaron como malas (3).

10 La tabla 3 muestra las composiciones de las composiciones curables por rayos de energía activa según los ejemplos 6 a 15. La tabla 4 muestra las composiciones de las composiciones curables por rayos de energía activa según los ejemplos comparativos 6 a 10. También se muestran los resultados de la prueba de resistencia a la intemperie realizada en las composiciones preparadas. Los valores numéricos en las tablas 3 y 4 se representan en partes en masa.

[Tabla 3]

Ej.	Prod.	Monó- mero (A)	[partes]	DPHA	TAIC	UA1	BNP	MPG	MAPO	HBPB	Disolvente		Asp. ext.	Resultados de la prueba de resistencia a la intemperie						
											Acetato de n- butilo	ECA		Transmitancia de luz total (%)		Turbidez (%)		Amarilleamiento		
														[partes]	[partes]	Antes de la prueba	Después de la prueba	Antes de la prueba	Después de la prueba	Clas.
Ej. 6	11	A-1	1	33	40	27	1	1	1	10	15	G	89,1	87,2	1,3	1,4	1	1,2	1,5	1
Ej. 7	12	A-2	1	33	40	27	1	1	1	10	15	G	88,9	86,9	1,1	1,5	1	1,2	1,8	1
Ej. 8	13	A-3	1	33	40	27	1	1	1	10	15	G	89,6	87,9	0,9	1,3	1	1,1	1,3	1
Ej. 9	14	A-4	1	33	40	27	1	1	1	10	15	G	88,9	87,1	1,1	1,3	1	1,2	1,3	1
Ej. 10	15	A-5	1	33	40	27	1	1	1	10	15	G	90,0	86,9	1,0	1,2	1	1,3	1,6	1
Ej. 11	16	A-1	2	33	40	27	1	1	1	10	15	G	89,2	88,3	1,0	1,3	1	1,4	1,8	1
Ej. 12	17	A-2	2	33	40	27	1	1	1	10	15	G	90,1	88,6	0,9	1,6	1	1,3	1,4	1
Ej. 13	18	A-3	2	33	40	27	1	1	1	10	15	G	88,9	88,1	0,8	1,9	1	1,5	1,8	1
Ej. 14	19	A-4	2	33	40	27	1	1	1	10	15	G	89,8	88,8	0,8	1,8	1	1,8	2,0	1
Ej. 15	20	A-5	2	33	40	27	1	1	1	10	15	G	90,2	87,9	1,3	2,0	1	1,7	2,1	1

[Tabla 4]

Prod.	Monó- mero (A)	[partes]	DPHA	TAIC	UA1	BNP	MPG	MAPO	HBPB	Disolvente		Asp. ext.	Resultados de la prueba de resistencia a la intemperie Amanillamiento							
										Acetato de n- butilo	ECA		Transmitancia de luz total (%)			Turbidez (%)			Amanillamiento	
													[partes]	[partes]	Antes de la prueba	Después de la prueba	Antes de la prueba	Después de la prueba	Clas. Clas..	Antes de la prueba
Ej. comp. 6	LS- 292	1	33	40	27	1	1	1	10	15	13	G	89,2	87,2	3,2	12,3	3	1,8	6,9	2
Ej. comp. 7	T-152	1	33	40	27	1	1	1	10	15	13	G	90,2	86,9	1,0	8,6	2	1,5	3,5	1
Ej. comp. 8	LS- 3410	1	33	40	27	1	1	1	10	15	13	G	88,6	86,5	1,9	12,1	3	1,6	3,8	1
Ej. comp. 9	PR-31	1	33	40	27	1	1	1	10	15	13	G	89,5	85,9	2,1	6,9	2	1,6	2,9	1
Ej. comp. 10	-	-	33	40	27	1	1	1	10	15	13	G	88,9	86,9	2,3	10,8	3	1,8	2,8	1

En las tablas 3 y 4, los siguientes signos representan los siguientes compuestos.

- 5 DPHA: hexaacrilato de di-pentaeritrol
- UA1: acrilato de uretano que tiene un peso molecular de 2500 y se sintetiza a partir de 2 moles de dicitohexilmetanodiol, 1 mol de nonabutilenglicol y 2 moles de acrilato de 2-hidroxi-etilo
- 10 TAIC: isocianurato de tris(2-acrilóiloxietilo)
- HBPB: 2-(2-hidroxi-5-terc-butilfenil)benzotriazol
- BNP: benzofenona
- 15 MPG: fenilgloxilato de metilo
- MAPO: óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina
- ECA: acetato de etildilglicol
- 20 LS-292: Nombre de producto "Sanol LS-292" fabricado por Sankyo Kasei Co., Ltd. (una mezcla de sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo) y sebacato de metil(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo))
- 25 T-152: Nombre de producto "TINUVIN 152" fabricado por Ciba Specialty Chemicals Inc. (2,4-bis[N-butil-N-(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina-4-il)amino]-6-(2-hidroxi-etilamina)-1,3,5-triazina)
- LS-3410: Nombre de producto "Sanol LS-3410" fabricado por Sankyo Kasei Co., Ltd. (metacrilato de N-metil-2,2,6,6-tetrametilpiperidilo)
- 30 PR-31: Nombre de producto "SANDUVOR PR-31" fabricado por Clariant (Japón) K.K. (éster [[4-metoxifenil]metilen]-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidílico) del ácido propanodioico)

35 En la película de recubrimiento curada según los ejemplos 6 a 15, se usó el monómero (A). Por consiguiente, la película de recubrimiento curada según los ejemplos 6 a 15 tuvo buena experiencia exterior, buena transparencia y amarilleamiento después de la prueba de resistencia a la intemperie.

40 En la película de recubrimiento curada según los ejemplos comparativos 6 a 10, solo se usó un estabilizador frente a la luz (es decir, distinto del monómero (A)), o no se incluyó parte de HALS. Por tanto, en la película de recubrimiento curada según los ejemplos comparativos 6 a 10, o bien el valor de turbidez después de la prueba de resistencia a la intemperie o bien el amarilleamiento no fue bueno.

Lista de signos de referencia

- 45 1 Boquilla de alimentación
- 2 Composición curable
- 2' Lámina de resina transparente
- 3 Correa sin fin
- 4 Irradiador de rayos de energía activa
- 5 Película transmisiva de rayos de energía activa
- 50 6 Dispositivo de alimentación de película transmisiva de rayos de energía activa
- 7 Dispositivo de enrollamiento de película transmisiva de rayos de energía activa
- 8 Rodillo de prensado de lado superior
- 8' Rodillo de prensado de lado inferior
- 9 Mecanismo de precalentamiento
- 55 10 Mecanismo de poscalentamiento
- 11 Polea principal
- 12 Polea principal

REIVINDICACIONES

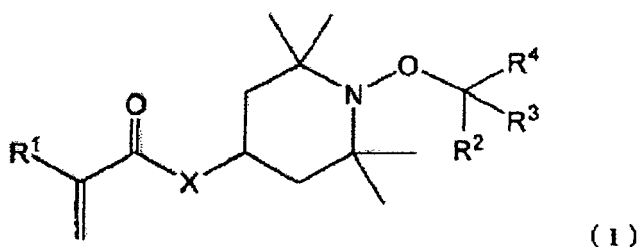
1. Método de fabricación de un polímero, que comprende: polimerizar una composición curable con irradiación de rayos de energía activa, en el que la composición curable comprende:

un componente monomérico que contiene un monómero (A) representado por la fórmula (1) a continuación y un monómero (B) polimerizable con el monómero (A), en el que

el contenido del monómero (A) es del 0,01 al 35 % molar en el componente monomérico, y

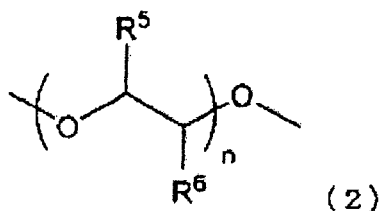
el contenido del monómero (B) es del 65 al 99,99 % molar en el componente monomérico,

[Fórmula química 1]



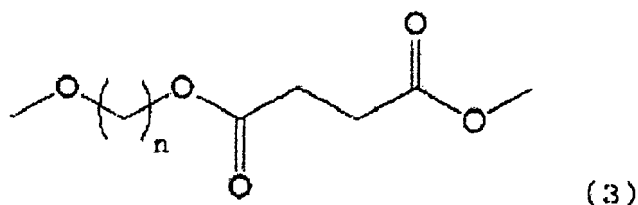
(en la que R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; X representa un compuesto representado por la fórmula (2) a continuación o un compuesto representado por la fórmula (3) a continuación; y R², R³ y R⁴ representan cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal ramificado que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo sustituido o no sustituido que tiene de 6 a 8 átomos de carbono, o un grupo arilo sustituido o no sustituido que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, en donde R², R³ y R⁴ son iguales o diferentes entre sí, una combinación de R² y R³, R² y R⁴, R³ y R⁴, o R², R³ y R⁴ forman opcionalmente una estructura de anillo y la estructura de anillo tiene opcionalmente un grupo sustituido),

[Fórmula química 2]



(en la que n representa un número entero de 1 a 10; R⁵ y R⁶ representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; y al menos uno de R⁵ y R⁶ representa un átomo de hidrógeno),

[Fórmula química 3]



(en la que n representa un número entero de 1 a 10).

2. Método según la reivindicación 1, en el que la composición curable comprende además un polímero que contiene un monómero (C) polimerizable con el monómero (A).

3. Método según la reivindicación 1 o 2, en el que el monómero (B) en la composición curable contiene metacrilato de metilo con un contenido del 50 % molar o más.

4. Método de producción de una lámina de resina que comprende el método de fabricación de un polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

ES 2 657 600 T3

5. Método de producción de una lámina de resina según la reivindicación 4, en el que la transmitancia de luz total de la lámina de resina es del 85 al 100 %, y el valor de turbidez es de menos del 5 %, medido según el método descrito en la norma JIS-K7105.
- 5 6. Método de producción de una película de recubrimiento curada que comprende el método de fabricación de un polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, aplicando la composición curable a un sustrato y posteriormente polimerizando la composición curable.
- 10 7. Método de producción de una película de recubrimiento curada según la reivindicación 6, en el que la transmitancia de luz total de la película de recubrimiento curada es del 85 al 100 %, y el valor de turbidez es de menos del 5 %, medido según el método descrito en la norma JIS-K7105.

[FIG. 1]

