

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 662 924**

51 Int. Cl.:

B32B 27/30 (2006.01)

B32B 27/36 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.10.2014 PCT/JP2014/076973**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.04.2015 WO15053328**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.10.2014 E 14852156 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2018 EP 3056342**

54 Título: **Material laminado de resina de policarbonato resistente a los arañazos**

30 Prioridad:

11.10.2013 JP 2013213679

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

10.04.2018

73 Titular/es:

**MGC FILSHEET CO., LTD. (50.0%)
2242 Mikajima 4-chome Tokorozawa-shi
Saitama 359-1164, JP y
MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**KANAGAWA, TATSUYA;
AOKI, TOSHINARI;
UEHATA, YOUJI y
UBE, TOMOHIRO**

74 Agente/Representante:

MARTÍN BADAJOZ, Irene

ES 2 662 924 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

Material laminado de resina de policarbonato resistente a los arañazos

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una hoja multicapa y a una película multicapa que comprenden, cada una, una capa de resina basada en policarbonato y una capa de resina acrílica termoplástica laminada sobre al menos una superficie de la capa de resina basada en policarbonato, en la que la capa de resina acrílica termoplástica contiene partículas de dióxido de silicio que tienen un tamaño de partícula promedio específico a una razón específica.

Antecedentes de la técnica

Las hojas y películas que comprenden una resina de policarbonato como un sustrato son excelentes en cuanto a su peso ligero, transparencia, resistencia al calor y resistencia al impacto, y, por tanto, se usan ampliamente como materiales estructurales en lugar del vidrio. Recientemente, estas hojas y películas se han usado también como películas decorativas porque son fáciles de imprimir y termoconformar. Por ejemplo, estas hojas y películas se usan ampliamente para aplicaciones de automóviles (por ejemplo, tapas de instrumentos, acristalamiento, lentes de lámparas), para aplicaciones aéreas y eléctricas/de electricidad (por ejemplo, teléfonos móviles, fundas para terminales portátiles móviles, paneles indicadores), para aplicaciones de materiales de construcción (por ejemplo, materiales de cubierta de invernaderos, pórticos, materiales de cubierta de tejados de iluminación natural), para aplicaciones de materiales de carretera (por ejemplo, zócalos de aceras, vallas de autopistas), para aplicaciones de materiales industriales (por ejemplo, placas de identificación), etc.

Sin embargo, estas hojas y películas son de uso limitado debido a su insuficiente resistencia a los arañazos.

Por otro lado, el documento de patente 1 divulga una película decorativa en la que una capa de resina basada en policarbonato se lamina con una capa de resina acrílica termoplástica para mejorar la resistencia a los arañazos del policarbonato.

Sin embargo, este enfoque se plantea para laminar una resina acrílica termoplástica y, por tanto, garantiza una dureza al rayado con lápiz tan alta como la de la resina acrílica termoplástica, pero no consigue una mejora suficiente en la resistencia a los arañazos (dureza con lana de acero) tras limpiar el polvo y/o la arena depositados sobre los artículos moldeados.

Además, el documento de patente 2 divulga un material laminado obtenido tal como sigue: una hoja que comprende una capa de resina de policarbonato y una capa de resina acrílica termoplástica laminada sobre la misma se coloca en una matriz de máquina de moldeo por inyección, se inyecta una resina de policarbonato en la matriz, y se aplica una composición de recubrimiento que contiene sílice coloidal que tiene un tamaño de partícula de 10 a 20 nm y se cura térmicamente sobre la superficie del artículo moldeado resultante.

Este enfoque permite una mejora en la resistencia a los arañazos, pero tiende a dar como resultado un mal aspecto (por ejemplo, adhesión de polvo, aplicación irregular) y conduce a baja productividad porque se aplica la composición de recubrimiento sobre el artículo moldeado que tiene una superficie curva. Además, este enfoque tiene un problema porque la aplicación de la composición de recubrimiento provoca un aumento de la turbidez. Si se aplica la composición de recubrimiento sobre la hoja laminada antes de proporcionarse para el moldeo por inyección, aumentará la productividad pero hay un inconveniente porque es probable que se produzcan grietas durante la conformación y las formas que pueden conformarse se limitan por tanto a aquellas con pequeña curvatura porque la composición de recubrimiento es menos termoplástica y, por tanto, es quebradiza.

El documento de patente 2 establece que la sílice en la sílice coloidal tenga preferiblemente un tamaño de partícula promedio de 4 a 20 nm y el contenido de sílice es preferiblemente de 50 a 200 partes en peso con relación al organoalcoxilano que es un elemento que constituye el recubrimiento. Además, se ilustran materiales laminados que tienen una turbidez del 0,7% o mayor en la sección de ejemplos.

Como resultado de esfuerzos intensos y extensos, los inventores de la presente invención hallaron que cuando se usan partículas de dióxido de silicio que tienen un tamaño de partícula promedio de 0,1 a 2 μm en un intervalo limitado del 0,1% al 1% en peso, con relación al peso total de la capa de resina acrílica termoplástica, es posible conseguir una excelente transparencia y una excelente resistencia a los arañazos, así como una excelente termoconformabilidad.

Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

65 Documento de patente 1: documento JP H07(1995)-156197 A

Documento de patente 2: documento JP 2006-35519 A

El documento US 2009/0252935 A1 divulga una película multicapa, útil en películas u hojas decorativas para fabricar artículos moldeados decorativos, que comprende una capa formada por resina metacrílica termoplástica y que contiene partículas de caucho acrílico, laminada sobre al menos una superficie de una capa formada por resina de policarbonato.

Sumario de la invención

Problema que ha de resolverse por la invención

El problema de la presente invención es proporcionar una hoja multicapa y una película multicapa, garantizando cada una no solo una alta transparencia sino también resistencia a los arañazos y que sean fáciles de imprimir y termoconformar, con el objetivo de resolver los problemas previos de la técnica anterior.

Medios para resolver el problema

Como resultado de esfuerzos intensos y extensos realizados para resolver el problema previo, los inventores de la presente invención hallaron que cuando se lamina una capa de resina basada en policarbonato con una capa de resina acrílica termoplástica que contiene partículas de dióxido de silicio que tienen un tamaño de partícula promedio específico a una razón específica, es posible proporcionar una hoja multicapa y una película multicapa, garantizando cada una no solo una alta transparencia sino también resistencia a los arañazos y que sean fáciles de imprimir y termoconformar. Este hallazgo condujo a que se completase la presente invención.

Concretamente, la presente invención se refiere a una hoja multicapa y una película multicapa tal como se muestran a continuación.

1) Una hoja multicapa y una película multicapa, que son cada una un material laminado que comprende una capa de resina basada en policarbonato como sustrato y tiene una capa de resina acrílica termoplástica que contiene partículas de dióxido de silicio como capa más exterior sobre una o ambas superficies del sustrato, en las que las partículas de dióxido de silicio tienen un tamaño de partícula promedio de 0,1 a 2 μm , y en las que el contenido de las partículas de dióxido de silicio es del 0,1% al 1% en peso, con relación al peso total de la capa de resina acrílica termoplástica.

2) La hoja multicapa y la película multicapa según 1) anterior, en las que la transmitancia de luz total es igual al o mayor del 85% y menor del 93%, y la turbidez es igual al o mayor del 0,01% y menor del 0,7%.

3) La hoja multicapa y la película multicapa según 1) anterior, en las que la turbidez es igual al o mayor del 0,01% y menor del 15% después de arañarlas con lana de acero n.º 0000 que estaba unida a una almohadilla cuadrada de 33 mm x 33 mm de tamaño y que se permitió que experimentase un movimiento de vaivén 15 veces bajo una carga de 1000 g sobre la superficie de la capa de resina acrílica termoplástica en el material laminado.

4) La hoja multicapa y la película multicapa según 1) anterior, en las que el grosor promedio global del material laminado es de 0,03 a 2 mm, y el grosor promedio de la capa de resina acrílica termoplástica es de 10 a 100 μm .

5) Un artículo moldeado decorado excelente en cuanto a la resistencia a los arañazos, que comprende la película multicapa o la hoja multicapa según 1) anterior como capa más exterior.

Efecto de la invención

La hoja multicapa y la película multicapa de la presente invención garantizan no solo una transparencia extremadamente alta sino también resistencia a los arañazos como resultado de usar una capa de resina acrílica termoplástica que contiene dióxido de silicio de un tamaño de partícula específico a una razón específica. Además, cuando se comparan con una hoja que tiene una capa de recubrimiento duro menos termoplástico sobre su superficie, la hoja multicapa y la película multicapa de la presente invención tienen una termoconformabilidad extremadamente buena y, por tanto, es menos probable que se produzcan grietas durante la conformación, y también consiguen una buena productividad.

Mejores modos de llevar a cabo la invención

Una resina basada en policarbonato que constituye la capa de resina basada en policarbonato según la presente invención puede ser, por ejemplo, un polímero de policarbonato termoplástico opcionalmente ramificado que se obtiene mediante polimerización interfacial entre un dihidroxicompuesto aromático, opcionalmente en una mezcla con una pequeña cantidad de un polihidroxicompuesto, y fosgeno o que se produce mediante reacción de transesterificación entre un dihidroxicompuesto aromático y un diéster de ácido carbónico.

En particular, un polímero de éster de ácido carbónico que se compone principalmente por bisfenol A obtenido mediante polimerización interfacial es el más preferido en cuanto a estabilidad frente al calor y conformabilidad.

5 El peso molecular de la resina basada en policarbonato que va a usarse es de 20.000 a 28.000, preferiblemente de 21.000 a 28.000, expresado como peso molecular promedio en viscosidad. Si el peso molecular promedio en viscosidad es menor de 20.000, se observa una reducción de la resistencia al impacto. Si el peso molecular promedio en viscosidad supera 28.000, se producirá una reducción de la conformabilidad. La resina basada en policarbonato puede comprender además otras resinas y diversos aditivos siempre que su transparencia y conformabilidad puedan mantenerse, y los ejemplos de aditivos incluyen un absorbente de UV, un antioxidante, un anticolorante, un retardante de la llama, un agente de desmoldeo, un agente antiestático, un tinte o pigmento, etc.

15 La hoja multicapa o la película multicapa de la presente invención, es decir, el material laminado tiene un grosor global generalmente de 0,03 mm a 2,0 mm, preferiblemente de 0,1 mm a 1,0 mm, teniendo en cuenta la conformabilidad. La hoja multicapa o la película multicapa se romperá fácilmente cuando sea demasiado delgada, mientras que su conformabilidad se reducirá cuando sea demasiado gruesa.

20 La capa de resina acrílica termoplástica de la presente invención se compone principalmente de una resina acrílica termoplástica y contiene además partículas de dióxido de silicio. La capa de resina acrílica termoplástica se forma como capa más exterior en un lado, es decir, una superficie de la capa de resina basada en policarbonato sirve como sustrato o se conforma como capas más exteriores en ambas superficies de la capa de resina basada en policarbonato.

(1) Resina acrílica termoplástica

25 Una resina acrílica termoplástica que constituye la capa de resina acrílica termoplástica de la presente invención es un copolímero de metacrilato de metilo con un éster de ácido acrílico (por ejemplo, acrilato de metilo, acrilato de etilo o acrilato de butilo), y su composición de copolímeros y peso molecular pueden seleccionarse según sea apropiado dependiendo de las condiciones de coextrusión. La razón composicional de copolímeros puede ajustarse preferiblemente a del 80% al 99% de metacrilato de metilo y del 1% al 20% de un éster de ácido acrílico (por ejemplo, acrilato de metilo, de etilo o de butilo), pero no se limita a ello. El peso molecular de la resina acrílica termoplástica puede ser de 30.000 a 300.000, expresado como peso molecular promedio en peso, pero no se limita sólo a ello. Si la resina acrílica termoplástica tiene una mayor temperatura de deformación bajo carga, su temperatura de transición vítrea también será mayor y su temperatura de transferencia de rodillo también se aproximará a la temperatura de transferencia de rodillo de la resina basada en policarbonato, dando como resultado por tanto un material laminado excelente en cuanto a la capacidad de transferencia de rodillo y el aspecto. Por este motivo, la resina acrílica termoplástica tiene de manera deseable una temperatura de deformación bajo carga de 90°C o mayor, preferiblemente de 95°C o mayor, y más preferiblemente de 100°C o mayor.

40 El grosor de la resina acrílica termoplástica está preferiblemente en el intervalo de 10 a 100 µm, más preferiblemente de 12 a 80 µm, y de manera particularmente preferible de 15 a 70 µm. Cuando la resina acrílica termoplástica es demasiado delgada, la capa de resina acrílica termoplástica tiende a envolver la capa de resina de policarbonato para provocar defectos similares a franjas durante el moldeo. Por otro lado, cuando la capa de resina acrílica termoplástica es demasiado gruesa, tiende a reducirse la resistencia al impacto.

45 Para conseguir resistencia al impacto, la resina acrílica termoplástica puede comprender además un polímero similar al caucho y partículas de caucho siempre que su transparencia y dureza superficial no se reduzcan significativamente. En este caso, una composición de resina acrílica termoplástica que comprende un polímero similar al caucho y partículas de caucho tiene de manera deseable una dureza Rockwell (escala M) de 30 o mayor. Si la dureza Rockwell es menor de 30, se reducirá la transparencia, y tal composición menos transparente, cuando se usa como funda, afectará al aspecto de la impresión que va a proporcionarse sobre la superficie trasera debido a turbidez y tampoco se conseguirá la dureza superficial requerida en algunos casos.

50 Además, la resina acrílica termoplástica puede comprender además otras resinas y diversos aditivos siempre que su transparencia y conformabilidad puedan mantenerse, y los ejemplos de aditivos incluyen un absorbente de UV, un antioxidante, un anticolorante, un retardante de la llama, un agente de desmoldeo, un agente antiestático, un tinte o pigmento, etc. En particular, debe añadirse un absorbente de UV para impedir la degradación por UV de la capa de resina basada en policarbonato y la capa de resina acrílica termoplástica usada en la presente invención.

60 Ejemplos de un absorbente de UV disponible para uso incluyen absorbentes de UV basados en benzotriazol, basados en benzofenona, basados en éster de salicilato de fenilo, basados en benzoxazina, basados en éster de ácido malónico y basados en triazina, así como absorbentes de UV de tipo polímero que tienen estos elementos como grupos colgantes.

65 Absorbentes de UV basados en benzotriazol pueden ejemplificarse mediante 2-(5-metil-2-hidroxifenil)benzotriazol, 2-[2-hidroxi-3,5-bis(α,α-dimetilbencil)fenil]-2H-benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-t-octilfenil)benzotriazol, 2,2-metilenbis[4-(1,1,3,3-tetrametilenbutil)-6-(2H-benzotriazol-2-il)fenol], 2-(2H-benzotriazol-2-il)-6-(1-metil-1-feniletil)-4-(1,1,3,3-

tetrametilbutil)fenol, etcétera, mientras que los absorbentes de UV basados en benzofenona pueden ejemplificarse mediante 2-hidroxi-4-octoxibenzofenona, 2,4-dihidroxi-benzofenona, 2-hidroxi-4-metoxi-4'-clorobenzofenona, 2,2-dihidroxi-4-metoxibenzofenona, 2,2-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona, etcétera.

- 5 Asimismo, absorbentes de UV basados en éster de salicilato de fenilo pueden ejemplificarse mediante éster de salicilato de p-t-butilfenilo, etcétera. Los absorbentes de UV basados en benzoxazina pueden ejemplificarse mediante 2,2'-(1,4-fenilen)bis[4H-3,1-benzoxazin-4-ona], etcétera.

10 Absorbentes de UV basados en éster de ácido malónico pueden ejemplificarse mediante éster dimetilico del ácido [(4-metoxifenil)-metilen]malónico, etcétera.

15 Absorbentes de UV basados en triazina pueden ejemplificarse mediante 2,4-difenil-6-(2-hidroxi-4-metoxifenil)-1,3,5-triazina, 2,4-difenil-6-(2-hidroxi-4-etoxifenil)-1,3,5-triazina, 2,4-difenil-(2-hidroxi-4-propoxifenil)-1,3,5-triazina, 2,4-difenil-(2-hidroxi-4-butoxifenil)-1,3,5-triazina, 2,4-difenil-6-(2-hidroxi-4-butoxifenil)-1,3,5-triazina, 2,6-di(4-bifenil)-4-(2-hidroxi-4-(2-etilhexil)oxifenil)-1,3,5-triazina, 2,4-difenil-6-(2-hidroxi-4-hexiloxifenil)-1,3,5-triazina, 2,4-difenil-6-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-1,3,5-triazina, 2,4-difenil-6-(2-hidroxi-4-dodeciloxifenil)-1,3,5-triazina, 2,4-difenil-6-(2-hidroxi-4-benciloxifenil)-1,3,5-triazina, 2,4-difenil-6-(2-hidroxi-4-butoxi-etoxi)-1,3,5-triazina, etcétera, aunque los absorbentes de UV de este tipo no se limitan sólo a estos e incluyen absorbentes de UV disponibles habitualmente, etc.

20 Absorbentes de UV de tipo polímero se refieren a aquellos que tienen una estructura de hidroxibenzofenona o hidroxibenzotriazol en su molécula, incluyendo también aquellos cuyo átomo de hidrógeno se reemplaza por un grupo alquilo. Un ejemplo de absorbentes de UV de tipo polímero es UVA-633L disponible comercialmente de BASF, que es un polímero de metacrilato de metilo de (2-hidroxi-4-(metacrililoxi-etoxi)benzofenona).

25 Los productos disponibles comercialmente de la resina acrílica termoplástica más adecuados para la presente invención incluyen Parapet H R-1000L (Kuraray Co., Ltd., Japón), ALTUGLAS V020 (Arkema), IRG304 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd., Japón), etcétera.

30 (2) Partículas de dióxido de silicio

35 Las partículas de dióxido de silicio que constituyen la capa de resina acrílica termoplástica de la presente invención son preferiblemente aquellas que tienen un tamaño de partícula promedio de 0,1 a 2 µm, más preferiblemente 0,2 a 0,6 µm. Si el tamaño de partícula promedio es pequeño, no se obtendrá un efecto suficiente para la resistencia a los arañazos, mientras que si el tamaño de partícula promedio es grande, aumentarán los defectos en forma de puntos en la hoja multicapa y la película multicapa resultantes. El contenido de partículas de dióxido de silicio es preferiblemente del 0,1% al 1% en peso, lo más preferiblemente del 0,3% al 0,6% en peso, con relación al peso total de la capa de resina acrílica termoplástica. Si el contenido de partículas de dióxido de silicio es bajo, no se obtendrá suficiente resistencia a los arañazos, mientras que si el contenido de partículas de dióxido de silicio es alto, aumentará la turbidez en la hoja multicapa y la película multicapa resultantes. No hay ninguna limitación particular sobre cómo preparar las partículas de dióxido de silicio, y pueden prepararse mediante procedimientos conocidos tales como el procedimiento VMC, el procedimiento de síntesis por vía húmeda, el procedimiento de fusión, etc. En particular, se prefieren las preparadas mediante el procedimiento VMC, teniendo en cuenta la uniformidad del tamaño de partícula de dióxido de silicio. El procedimiento VMC se refiere a una técnica en la que se oxida polvo de silicio (silicio metal) introduciéndolo en una corriente de oxígeno y se usa el calor de esta reacción para obtener partículas de dióxido de silicio esféricas finas. Los productos disponibles comercialmente de partículas de dióxido de silicio incluyen Admafine SO-C1, Admafine SO-C2, Admafine SO-C4 y Admafine SO-C5 (Admatechs Co., Ltd., Japón), que pueden seleccionarse como apropiadas para su uso solas o en una mezcla.

50 Pueden identificarse partículas de dióxido de silicio que van a estar contenidas en la capa de resina acrílica de la presente invención de la siguiente manera. En primer lugar, puede observarse la superficie o sección transversal de un objeto moldeado con un instrumento de observación de superficie (por ejemplo, TEM y FE-SEM) para confirmar la presencia de partículas de dióxido de silicio. Como resultado de estas mediciones, pueden confirmarse las partículas por su estado de dispersión y estado de exudación a la superficie. Además, tras la combinación con un instrumento de análisis elemental de superficie (por ejemplo, EDX, XPS, EPMA), también es posible identificar las partículas de dióxido de silicio al mismo tiempo.

55 Además, las partículas de dióxido de silicio que van a estar contenidas en la capa de resina acrílica de la presente invención pueden medirse para determinar su tamaño de partícula y contenido de la siguiente manera.

60 Como un pretratamiento, pueden prepararse una probeta de ensayo y una disolución de muestra de la siguiente manera. Por ejemplo, puede prepararse una disolución de muestra mediante cualquiera de los siguientes procedimientos: se incrusta un objeto moldeado en una resina epoxídica y solo se recorta la capa de resina acrílica del objeto moldeado incrustado usando un elemento de corte de superficie (por ejemplo, un ultramicrotomo) y se disuelve en un buen disolvente (por ejemplo, diclorometano, THF), o alternativamente, se perfora una determinada área de un artículo moldeado y la pieza perforada se disuelve en un buen disolvente (por ejemplo, diclorometano, THF).

Puede medirse el contenido de partículas de dióxido de silicio de la siguiente manera. En primer lugar, se impregna en un papel de filtro una disolución en la que se han dispersado partículas de Si de concentración conocida y luego se seca. Para su uso como una curva de calibración, se llevan a cabo mediciones de fluorescencia de rayos X a tres niveles de concentración. Entonces, la disolución de muestra anterior que se ha disuelto mediante el pretratamiento se añade gota a gota sobre un papel de filtro y luego se seca, y el papel de filtro secado también se mide con un aparato de medición de fluorescencia de rayos X, mediante lo cual puede cuantificarse el elemento Si.

Para la medición del tamaño de partícula, puede analizarse la disolución preparada usando un analizador de tamaño de partícula diseñado con el principio de difracción láser o dispersión de luz dinámica, etc.

Para conformar la capa de resina acrílica termoplástica anterior sobre al menos una superficie de la capa de resina basada en policarbonato anterior, los medios usados para este propósito incluyen aquellos en los que se coextruyen la capa de resina acrílica termoplástica y la capa de resina basada en policarbonato, aquellos en los que se lamina térmicamente una película de resina acrílica termoplástica sobre la superficie del policarbonato extruido, o aquellos en los que se aplica una disolución que contiene partículas de dióxido de silicio dispersadas en una disolución de resina acrílica termoplástica, sobre un sustrato de policarbonato y luego se seca. En particular, la coextrusión es lo más preferido por los siguientes motivos, es decir, debe obtenerse una película multicapa en una etapa, la proporción de grosor de cada capa debe tener cierto grado de flexibilidad, suficiente resistencia a los arañazos y debe conseguirse alta transparencia al mismo tiempo, etc. En el caso de laminación térmica, la película de resina acrílica termoplástica usada para este propósito se prepara preferiblemente mediante moldeado por extrusión. Por ejemplo, si se usa una película obtenida mediante moldeado por inyección para laminación térmica, no se obtendrá suficiente resistencia a los arañazos en algunos casos. Asimismo, para obtener un efecto suficiente de resistencia a los arañazos en la hoja multicapa y la película multicapa preparadas mediante técnicas en las que se aplica una disolución que contiene partículas de dióxido de silicio dispersadas en una disolución de resina acrílica termoplástica, sobre un sustrato de policarbonato y luego se seca, debe contener una gran cantidad de partículas de dióxido de silicio y la transparencia puede verse afectada como una consecuencia.

Se facilitará a continuación un ejemplo específico para la coextrusión anterior que es el más apropiado para preparar la hoja multicapa y la película multicapa de la presente invención. Un sistema de extrusión para su uso en la preparación se configura generalmente a partir de una extrusora principal requerida para extruir una resina basada en policarbonato que constituye una capa de sustrato y una extrusora secundaria requerida para extruir una resina acrílica termoplástica que constituye una capa de recubrimiento, y generalmente se selecciona una extrusora más pequeña que la extrusora principal para su uso como extrusora secundaria. Las condiciones de temperatura requeridas para la extrusora para extruir una resina basada en policarbonato se ajustan generalmente a de 230°C a 300°C, preferiblemente de 240°C a 290°C, mientras que las condiciones de temperatura para la extrusora requeridas para extruir una resina acrílica termoplástica se ajustan generalmente a de 200°C a 270°C, preferiblemente de 220°C a 260°C.

Para recubrir dos o más resinas fundidas, pueden usarse técnicas conocidas, tal como se ejemplifica mediante coextrusión de bloques de alimentación y coextrusión de colector múltiple. Se laminan y se moldean las resinas fundidas para dar una conformación de hoja en un bloque de alimentación o una matriz de colector múltiple, y se alimenta entonces a un rodillo de conformación (o un rodillo de pulido) cuya superficie se terminó con un acabado de espejo o se grabó en relieve. Este producto moldeado con conformación de hoja se enfría mientras atraviesa el rodillo de conformación para conformar una hoja laminada. Se ajusta generalmente la temperatura de la matriz a de 230°C a 340°C, preferiblemente de 260°C a 320°C. A una temperatura de la matriz o bien demasiado alta o bien demasiado baja, no se desarrollará el efecto de resistencia a los arañazos en algunos casos. La temperatura del rodillo de conformación variará en gran medida dependiendo del diámetro del rodillo, la velocidad de conformación, el tipo de material de rodillo, etc., pero generalmente se ajusta a de 50°C a 190°C, preferiblemente de 60°C a 180°C. Para este propósito, puede usarse un rodillo vertical o un rodillo horizontal según sea apropiado.

Cuando la hoja multicapa y la película multicapa de la presente invención se usan para aplicaciones transparentes, su transmitancia de luz total es preferiblemente igual al o mayor del 85% y menor del 93%, más preferiblemente igual al o mayor del 90% y menor del 93%. Asimismo, el valor de turbidez de la hoja multicapa y la película multicapa de la presente invención es preferiblemente igual al o mayor del 0,01% y menor del 0,7%, más preferiblemente igual al o mayor del 0,01% y menor del 0,5%. Esto es porque si la transmitancia de luz total es demasiado baja o si la turbidez es demasiado alta, surgen problemas porque la visibilidad a través de la película resultante se reduce y/o los colores impresos se ven borrosos cuando la película resultante se proporciona para impresión como película decorativa.

La hoja multicapa y la película multicapa de la presente invención pueden evaluarse por su resistencia a los arañazos mediante el ensayo de dureza con lana de acero que se muestra a continuación.

Se une una lana de acero n.º 0000 (diámetro de fibra: aproximadamente 0,012 mm) (Nihon Steel Wool Co., Ltd., Japón) a una almohadilla cuadrada de 33 mm x 33 mm de tamaño, y se coloca esta almohadilla sobre la superficie de la capa de resina acrílica termoplástica en el material laminado sostenido en un soporte y entonces se permite que se

5 produzca un movimiento de vaivén 15 veces bajo una carga de 1000 g para provocar arañazos. Se lava esta superficie rayada con etanol y entonces se mide la turbidez. La turbidez después de este ensayo de resistencia a los arañazos es preferiblemente igual al o mayor del 0,01% y menor del 15%, más preferiblemente igual al o mayor del 0,01% y menor del 10%, lo más preferiblemente igual al o mayor del 0,01% y menor del 5%.

Un material laminado que muestra alta turbidez después del ensayo con lana de acero no se prefiere cuando se usa como película decorativa u hoja decorativa (lo que se describe más adelante). Esto es porque el aspecto y tono del artículo moldeado resultante se deteriorarán durante el uso cotidiano.

10 El material laminado de la presente invención se usa preferiblemente como una película decorativa o una hoja decorativa. Teniendo en cuenta la transparencia y resistencia a los arañazos como un producto final, se prefiere para el uso un material laminado en el que la capa de resina acrílica termoplástica que contiene dióxido de silicio se conforma sobre una superficie de la capa de resina basada en policarbonato. Ejemplos de técnicas de decoración incluyen aquellas en las que diversos diseños se imprimen directamente sobre la superficie de la capa de resina
15 basada en policarbonato mediante impresión por huecograbado continua, impresión en seda, serigrafía o similar, aquellas en las que se transfiere una lámina de transferencia, aquellas en las que se proporciona una decoración similar a un chapado de metal mediante deposición en fase de vapor, pulverización catódica o similar, y aquellas en las que se lamina una película de resina adicional decorada mediante impresión, deposición en fase de vapor o similar.

20 Además, esta película decorativa u hoja decorativa también puede usarse después de laminarse con una hoja de resina termoplástica con el propósito de proteger su superficie decorada. Ejemplos de una resina que constituye tal hoja de resina termoplástica incluyen una resina basada en policarbonato, una resina acrílica termoplástica, una resina de ABS, una resina de poli(cloruro de vinilo), una resina de poliuretano, una resina de poliéster, una resina de poliolefina o una composición de resina obtenida amasando al menos dos o más de ellas.
25

La película decorativa u hoja decorativa resultante puede laminarse sobre un artículo moldeado de resina termoplástica de tal manera que la capa de resina acrílica termoplástica que contiene dióxido de silicio se localice en el lado en el que se requiere la resistencia a los arañazos (generalmente en el lado exterior), mediante lo cual puede obtenerse un artículo moldeado decorado. Ejemplos de una resina que constituye el artículo moldeado de resina termoplástica pretendido en este caso incluyen una resina de policarbonato, una resina acrílica termoplástica, una resina de ABS, una resina de poli(cloruro de vinilo), una resina de poliuretano, una resina de poliéster, una resina de poliolefina o una composición de resina obtenida amasando al menos dos o más de ellas.
30

35 Para obtener un artículo moldeado decorado de este tipo, puede usarse técnicas de moldeo conocidas, tal como se ejemplifica mediante moldeo en molde, moldeo por inserción, laminación mediante moldeo por inyección simultánea, etc. Teniendo en cuenta el aspecto del artículo moldeado decorado resultante, se prefieren particularmente el moldeo en molde y el moldeo por inserción como técnicas de procesamiento para el material laminado de la presente invención.
40

Moldeo en molde se refiere a una técnica en la que una película decorativa o una hoja decorativa se premoldea dentro de una matriz de moldeo por inyección, por ejemplo, mediante moldeo a vacío o moldeo por presión de aire y entonces se inyecta en la misma una resina fundida, mediante lo cual se conforma simultáneamente un artículo moldeado por inyección laminando la película decorativa o la hoja decorativa sobre el artículo moldeado.
45

Por otro lado, moldeo por inserción se refiere a una técnica en la que una película decorativa o una hoja decorativa se premoldea, por ejemplo, mediante moldeo a vacío o moldeo por presión de aire y entonces se inserta en una matriz de moldeo por inyección, y entonces se inyecta en la misma una resina fundida, mediante lo cual se conforma simultáneamente un artículo moldeado por inyección laminando la película decorativa o la hoja decorativa sobre el artículo moldeado.
50

El artículo moldeado decorado de la presente invención se configura para usar un material laminado (es decir, una película multicapa o una hoja multicapa) excelente en cuanto a la resistencia a los arañazos como capa más exterior, tal como se describió anteriormente. Por este motivo, el artículo moldeado decorado de la presente invención también es excelente en cuanto a la resistencia a los arañazos.
55

Ejemplos

60 Se describirán a continuación ejemplos de la presente invención, pero la presente invención no se limita a ellos.

Los procedimientos de evaluación y medición usados en estos ejemplos se mostrarán a continuación.

(1) Tamaño de partícula promedio de las partículas de dióxido de silicio contenidas en la capa de resina acrílica termoplástica en el material laminado
65

Se usó un analizador de distribución de tamaño de partícula Nanotrac Wave serie EX250 (Nikkiso Co., Ltd., Japón)

para la medición. Como pretratamiento, se perforó una determinada área (un círculo de 10 mm de diámetro) de un artículo moldeado y la pieza perforada se disolvió en THF (tetrahidrofurano). La disolución resultante se cargó en una celda en el analizador para medir el tamaño de partícula promedio.

- 5 (2) Contenido de partículas de dióxido de silicio contenidas en la capa de resina acrílica termoplástica en el material laminado

Se cuantificó el contenido de Si con un aparato de fluorescencia de rayos X.

- 10 (3) Medición del grosor del material laminado

Se midió la parte central del material laminado 10 veces con un micrómetro y se determinó el valor medio como el grosor del material laminado.

- 15 (4) Medición del grosor de capa del material laminado

Se recortó la parte central del material laminado y se cortó en rodajas en sección transversal con un microtomo, seguido por análisis con un microscopio óptico ME600 y DIGITAL SIGHT (Nikon Corporación, Japón) para determinar los grosores de capa de la capa de resina basada en policarbonato y la capa de resina acrílica termoplástica.

20

- (5) Ensayo de dureza con lana de acero

Se unió lana de acero n.º 0000 (diámetro de fibra: aproximadamente 0,012 mm) (Nihon Steel Wool Co., Ltd., Japón) a una almohadilla cuadrada de 33 mm x 33 mm de tamaño, y se colocó esta almohadilla sobre la superficie de una muestra sostenida en un soporte y entonces se permitió que se produjera un movimiento de vaivén 15 veces bajo una carga de 1000 g para provocar arañazos. Se lavó esta muestra con etanol y entonces se midió para determinar la transmitancia de luz total y la turbidez.

25

- 30 (6) Medición de transmitancia de luz total

Se midió la transmitancia de luz total del material laminado usando un reflectómetro-transmisómetro (modelo HR-100, Murakami Color Research Laboratory Co., Ltd., Japón), según la norma JIS K7361-1.

- 35 (7) Medición de la turbidez

Se midió la turbidez del material laminado usando un reflectómetro-transmisómetro (modelo HR-100, Murakami Color Research Laboratory Co., Ltd., Japón), según la norma JIS K7136.

- 40 (8) Aspecto

Se observó por inspección visual el material laminado resultante y se evaluó mediante comparación con el aspecto del material laminado del ejemplo comparativo 1 libre de partículas de dióxido de silicio.

- 45 Ejemplo 1

* Preparación del material de capa de resina acrílica termoplástica

Se tomaron y se mezclaron en una mezcladora de tambor el 99,15% en peso de ALTUGLAS V020 (una resina acrílica termoplástica, Arkema), el 0,3% en peso de Admafine SO-C1 (tamaño de partícula promedio: 0,25 µm, Admatechs Co., Ltd., Japón), el 0,14% en peso de Rikemal H-100 (un lubricante, Riken Vitamin Co., Ltd., Japón), el 0,04% en peso de Adekastab PEP-36 (un estabilizador frente al calor, ADEKA), el 0,07% en peso de K-NOXBHT (un estabilizador frente al calor, Kyodo Chemical Co., Ltd., Japón) y el 0,3% en peso de Tinuvin 1577 (un absorbente de UV, BASF). Se amasó la mezcla resultante a 240°C en una extrusora de doble husillo TEM-26SS (Toshiba Machine Co., Ltd., Japón) para obtener gránulos.

55

* Moldeo del material laminado

Se usó como extrusora para la capa de resina basada en policarbonato (A), una extrusora de un solo husillo purgada (diámetro de cilindro: 65 mm, husillo L/D = 35), y se ajustó la temperatura del cilindro a 280°C y se ajustó la velocidad de descarga a 40 kg/h para la extrusión. La resina basada en policarbonato usada fue S-2000R (una resina de policarbonato basada en bisfenol A, Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc., Japón). Se usó asimismo, como una extrusora para la capa de resina acrílica termoplástica que contiene partículas de dióxido de silicio (B) que sirve como capa de recubrimiento, una extrusora de un solo husillo purgada (diámetro de cilindro: 32 mm, husillo L/D = 32), y se ajustó la temperatura del cilindro a 240°C y se ajustó la velocidad de descarga a 3500 g/h para la extrusión. Para laminar estos dos tipos de resina mediante extrusión por fusión simultánea, se ajustó la temperatura

60

65

de un bloque de alimentación para dos capas de dos resinas a 260°C y se ajustó la temperatura de la matriz a 290°C. Se extruyeron las capas laminadas (A) y (B) en una única unidad en el bloque de alimentación, de la matriz y se guiaron hasta tres rodillos de pulido con acabado de espejo en los que se ajustó la temperatura del primer rodillo a 130°C, se ajustó la temperatura del segundo rodillo a 140°C y se ajustó la temperatura del tercer rodillo a 180°C.

5 En el intervalo entre rodillos tras la entrada inicial, se formó un banco y entonces, se hicieron pasar las resinas a través de los rodillos segundo y tercero. Se ajustó la velocidad de desenrollado de los rodillos de pulido a 2,0 m/min, y se ajustó la velocidad del rodillo de arrastre de desenrollado a 2,0 m/min.

10 Los resultados de análisis del material laminado resultante indicaron que el tamaño de partícula promedio y el contenido de dióxido de silicio contenido en la capa de resina acrílica termoplástica fueron iguales que los de la resina acrílica termoplástica preparada anteriormente.

15 Además, se midió el material laminado para determinar su grosor de la parte central y grosor de capa. Se halló que el grosor medido con un micrómetro era igual a la suma de los grosores de capa respectivos medidos bajo un microscopio óptico. Se llevó a cabo el ensayo con lana de acero sobre la superficie de la capa (B) en este material laminado, y se midió su transmitancia de luz total y turbidez antes y después del ensayo.

* Conformación de la capa impresa

20 Se llevó a cabo sobre la superficie de la capa (A) en el material laminado anterior, serigrafía para imprimir una capa de diseño (tinta usada: IPX-HF, Teikoku Printing Inks Mfg. Co., Ltd., Japón) e imprimir además una capa de imprimación transparente termosellable sobre la misma (tinta usada: aglutinante IMB006, Teikoku Printing Inks Mfg. Co., Ltd., Japón). El grosor de la capa de tinta de aglutinante transparente (no mostrada) fue de 0,006 mm.

25 * Moldeo por presión de aire

Se usó el material laminado sobre el que se conformaron las capas impresas y se sometió a moldeo por presión de aire.

30 Matriz: cuadrado de forma convexa de 70 mm, nervio 1R y altura del núcleo = 4 mm.

Máquina de moldeo: máquina de moldeo por presión de aire (NK Enterprises LLC, Japón).

35 Calentador IR: ajustado a 360°C

Calentador de infrarrojo lejano (que tiene una longitud de onda pico a 2500 nm), que también genera radiación de infrarrojo cercano.

40 Medición de temperatura: con calentamiento con un calentador IR ubicado por encima, se midió la temperatura de la película con un termómetro de radiación infrarroja ubicado por debajo.

45 Moldeo: Una vez que la temperatura de la película aparte de la región de la pantalla (área plana) hubo alcanzado los 190°C, se transfirió la película a una zona de sujeción y se sujetó en la misma, y entonces se insufló con aire comprimido a 2 MPa durante 5 segundos, seguido por apertura del molde para desmoldar un artículo moldeado.

* Moldeo por inserción

50 Se perforó el artículo moldeado por presión de aire anterior para dar una conformación de matriz de inyección (cuadrado de 71 mm) con una prensa y se insertó en una matriz de moldeo por inyección, seguido por moldeo por inyección usando una resina de PMMA (Acrypet VRL40, Ryoko Co., Ltd., Japón) como material moldeado por inyección en una máquina de moldeo por inyección (J100AD, The Japan Steel Works, Ltd., Japón) a una temperatura de resina de 290°C y a una temperatura de la matriz de 60°C, obteniéndose de ese modo un artículo moldeado decorado en el que el material laminado (incluyendo impresión) y el material moldeado por inyección se combinaron en una única unidad.

55 Se evaluó el artículo moldeado decorado resultante por su aspecto. Se muestran los resultados de evaluación en la tabla 1.

60 Ejemplo 2

65 Se repitieron los mismos procedimientos tal como se muestran en el ejemplo 1 para obtener un material laminado, excepto porque se usaron el 98,95% en peso de ALTUGLAS V020 (una resina acrílica termoplástica, Arkema) y el 0,5% en peso de Admagine SO-C1 (tamaño de partícula promedio: 0,25 µm, Admatechs Co., Ltd., Japón) en la preparación de un material de capa de resina acrílica termoplástica. Los resultados de análisis del material laminado resultante indicaron que el tamaño de partícula promedio y el contenido de dióxido de silicio contenido en la capa de resina acrílica termoplástica eran iguales a los del material de capa de resina acrílica termoplástica preparado

anteriormente.

Además, se midió el material laminado para determinar su grosor de la parte central y grosor de capa. Se halló que el grosor medido con un micrómetro era igual a la suma de los grosores de capa respectivos medidos bajo un microscopio óptico. Se llevó a cabo el ensayo con lana de acero sobre la superficie de la capa (B) en este material laminado, y se midieron su transmitancia de luz total y turbidez antes y después del ensayo. Usando la película así obtenida, se repitieron los mismos procedimientos tal como se muestran en el ejemplo 1 para efectuar la conformación de la capa impresa, el moldeo por presión de aire y el moldeo por inserción, y se evaluó el artículo moldeado decorado resultante por su aspecto. Se muestran los resultados de evaluación en la tabla 1.

Ejemplo 3

Se repitieron los mismos procedimientos tal como se muestran en el ejemplo 1 para obtener un material laminado, excepto porque se usaron el 98,65% en peso de ALTUGLAS V020 (una resina acrílica termoplástica, Arkema) y el 0,8% en peso de Admafine SO-C1 (tamaño de partícula promedio: 0,25 μm , Admatechs Co., Ltd., Japón) en la preparación de un material de capa de resina acrílica termoplástica. Los resultados de análisis del material laminado resultante indicaron que el tamaño de partícula promedio y el contenido de dióxido de silicio contenido en la capa de resina acrílica termoplástica eran iguales a los de la resina acrílica termoplástica preparada anteriormente.

Además, se midió el material laminado para determinar su grosor de la parte central y grosor de capa. Se halló que el grosor medido con un micrómetro era igual a la suma de los grosores de capa respectivos medidos bajo un microscopio óptico. Se llevó a cabo el ensayo con lana de acero sobre la superficie de la capa (B) en este material laminado, y se midieron su transmitancia de luz total y turbidez antes y después del ensayo. Usando la película así obtenida, se repitieron los mismos procedimientos tal como se muestran en el ejemplo 1 para efectuar la conformación de la capa impresa, el moldeo por presión de aire y el moldeo por inserción, y se evaluó el artículo moldeado decorado resultante por su aspecto. Se muestran los resultados de evaluación en la tabla 1.

Ejemplo 4

Se repitieron los mismos procedimientos tal como se muestran en el ejemplo 1 para obtener un material laminado, excepto porque se usaron el 99,25% en peso de ALTUGLAS V020 (una resina acrílica termoplástica, Arkema), el 0,3% en peso de Admafine SO-C1 (tamaño de partícula promedio: 0,25 μm , Admatechs Co., Ltd., Japón) y el 0,2% en peso de Admafine SO-C2 (tamaño de partícula promedio: 0,50 μm , Admatechs Co., Ltd., Japón) en la preparación de un material de capa de resina acrílica termoplástica. Los resultados de análisis del material laminado resultante indicaron que el tamaño de partícula promedio y el contenido de dióxido de silicio contenido en la capa de resina acrílica termoplástica eran iguales a los del material de capa de resina acrílica termoplástica preparado anteriormente.

Además, se midió el material laminado para determinar su grosor de la parte central y grosor de capa. Se halló que el grosor medido con un micrómetro era igual a la suma de los grosores de capa respectivos medidos bajo un microscopio óptico. Se llevó a cabo el ensayo con lana de acero sobre la superficie de la capa (B) en este material laminado, y se midieron su transmitancia de luz total y turbidez antes y después del ensayo. Usando la película así obtenida, se repitieron los mismos procedimientos tal como se muestran en el ejemplo 1 para efectuar la conformación de la capa impresa, el moldeo por presión de aire y el moldeo por inserción, y se evaluó el artículo moldeado decorado resultante por su aspecto. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 5

Se repitieron los mismos procedimientos tal como se muestran en el ejemplo 1 para obtener un material laminado, excepto porque se usaron el 0,3% en peso de Admafine SO-C1 (tamaño de partícula promedio: 0,25 μm , Admatechs Co., Ltd., Japón) y el 0,3% en peso de Admafine SOC2 (tamaño de partícula promedio: 0,50 μm , Admatechs Co., Ltd., Japón) en la preparación de un material de capa de resina acrílica termoplástica. Los resultados de análisis del material laminado resultante indicaron que el tamaño de partícula promedio y el contenido de dióxido de silicio contenido en la capa de resina acrílica termoplástica eran iguales a los del material de capa de resina acrílica termoplástica preparado anteriormente.

Además, se midió el material laminado para determinar su grosor de la parte central y grosor de capa. Se halló que el grosor medido con un micrómetro era igual a la suma de los grosores de capa respectivos medidos bajo un microscopio óptico. Se llevó a cabo el ensayo con lana de acero sobre la superficie de la capa (B) en este material laminado, y se midieron su transmitancia de luz total y turbidez antes y después del ensayo. Usando la película así obtenida, se repitieron los mismos procedimientos tal como se muestran en el ejemplo 1 para efectuar la conformación de la capa impresa, el moldeo por presión de aire y el moldeo por inserción, y se evaluó el artículo moldeado decorado resultante por su aspecto. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 6

Se repitieron los mismos procedimientos tal como se muestran en el ejemplo 1 para obtener un material laminado, excepto porque se usaron el 99,35% en peso de ALTUGLAS V020 (una resina acrílica termoplástica, Arkema), el 0,3% en peso de Admafine SO-C1 (tamaño de partícula promedio: 0,25 μm , Admatechs Co., Ltd., Japón) y el 0,5% en peso de Admafine SO-C2 (tamaño de partícula promedio: 0,50 μm , Admatechs Co., Ltd., Japón) en la preparación de un material de capa de resina acrílica termoplástica. Los resultados de análisis del material laminado resultante indicaron que el tamaño de partícula promedio y el contenido de dióxido de silicio contenido en la capa de resina acrílica termoplástica eran iguales a los del material de capa de resina acrílica termoplástica preparado anteriormente.

Además, se midió el material laminado para determinar su grosor de la parte central y grosor de capa. Se halló que el grosor medido con un micrómetro era igual a la suma de los grosores de capa respectivos medidos bajo un microscopio óptico. Se llevó a cabo el ensayo con lana de acero sobre la superficie de la capa (B) en este material laminado, y se midieron su transmitancia de luz total y turbidez antes y después del ensayo. Usando la película así obtenida, se repitieron los mismos procedimientos tal como se muestran en el ejemplo 1 para efectuar la conformación de la capa impresa, el moldeo por presión de aire y el moldeo por inserción, y se evaluó el artículo moldeado decorado resultante por su aspecto. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 7

Se repitieron los mismos procedimientos tal como se muestran en el ejemplo 1 para obtener un material laminado, excepto porque se usó el 99,35% en peso de ALTUGLAS V020 (una resina acrílica termoplástica, Arkema) y se reemplazó el 0,3% en peso de Admafine SO-C1 (tamaño de partícula promedio: 0,25 μm , Admatechs Co., Ltd., Japón) por el 0,1% en peso de Admafine SO-C5 (tamaño de partícula promedio: 1,5 μm , Admatechs Co., Ltd., Japón) en la preparación de un material de capa de resina acrílica termoplástica. Los resultados de análisis del material laminado resultante indicaron que el tamaño de partícula promedio y el contenido de dióxido de silicio contenido en la capa de resina acrílica termoplástica eran iguales a los del material de capa de resina acrílica termoplástica preparado anteriormente.

Además, se midió el material laminado para determinar su grosor de la parte central y grosor de capa. Se halló que el grosor medido con un micrómetro era igual a la suma de los grosores de capa respectivos medidos bajo un microscopio óptico. Se llevó a cabo el ensayo con lana de acero sobre la superficie de la capa (B) en este material laminado, y se midieron su transmitancia de luz total y turbidez antes y después del ensayo. Usando la película así obtenida, se repitieron los mismos procedimientos tal como se muestran en el ejemplo 1 para efectuar la conformación de la capa impresa, el moldeo por presión de aire y el moldeo por inserción, y se evaluó el artículo moldeado decorado resultante por su aspecto. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 8

Se repitieron los mismos procedimientos tal como se muestran en el ejemplo 1 para obtener un material laminado, excepto porque se usó el 99,25% en peso de ALTUGLAS V020 (una resina acrílica termoplástica, Arkema) y se reemplazó el 0,3% en peso de Admafine SO-C1 (tamaño de partícula promedio: 0,25 μm , Admatechs Co., Ltd., Japón) por el 0,2% en peso de Admafine SO-C5 (tamaño de partícula promedio: 1,5 μm , Admatechs Co., Ltd., Japón) en la preparación de un material de capa de resina acrílica termoplástica. Los resultados de análisis del material laminado resultante indicaron que el tamaño de partícula promedio y el contenido de dióxido de silicio contenido en la capa de resina acrílica termoplástica eran iguales a los del material de capa de resina acrílica termoplástica preparado anteriormente.

Además, se midió el material laminado para determinar su grosor de la parte central y grosor de capa. Se halló que el grosor medido con un micrómetro era igual a la suma de los grosores de capa respectivos medidos bajo un microscopio óptico. Se llevó a cabo el ensayo con lana de acero sobre la superficie de la capa (B) en este material laminado, y se midieron su transmitancia de luz total y turbidez antes y después del ensayo. Usando la película así obtenida, se repitieron los mismos procedimientos tal como se muestran en el ejemplo 1 para efectuar la conformación de la capa impresa, el moldeo por presión de aire y el moldeo por inserción, y se evaluó el artículo moldeado decorado resultante por su aspecto. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 9

Se repitieron los mismos procedimientos tal como se muestran en el ejemplo 1 para obtener un material laminado, excepto porque se usó el 99,05% en peso de ALTUGLAS V020 (una resina acrílica termoplástica, Arkema) y se reemplazó el 0,3% en peso de Admafine SO-C1 (tamaño de partícula promedio: 0,25 μm , Admatechs Co., Ltd., Japón) por el 0,4% en peso de Admafine SO-C5 (tamaño de partícula promedio: 1,5 μm , Admatechs Co., Ltd., Japón) en la preparación de un material de capa de resina acrílica termoplástica. Los resultados de análisis del material laminado resultante indicaron que el tamaño de partícula promedio y el contenido de dióxido de silicio contenido en la capa de resina acrílica termoplástica eran iguales a los del material de capa de resina acrílica

termoplástica preparado anteriormente.

Además, se midió el material laminado para determinar su grosor de la parte central y grosor de capa. Se halló que el grosor medido con un micrómetro era igual a la suma de los grosores de capa respectivos medidos bajo un microscopio óptico. Se llevó a cabo el ensayo con lana de acero sobre la superficie de la capa (B) en este material laminado, y se midieron su transmitancia de luz total y turbidez antes y después del ensayo. Usando la película así obtenida, se repitieron los mismos procedimientos tal como se muestran en el ejemplo 1 para efectuar la conformación de la capa impresa, el moldeo por presión de aire y el moldeo por inserción, y se evaluó el artículo moldeado decorado resultante por su aspecto. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 10

Se repitieron los mismos procedimientos tal como se muestran en el ejemplo 1 para obtener un material laminado, excepto porque se usó IRG304 (una resina acrílica termoplástica de alto impacto que tiene una dureza Rockwell de 80, Mitsubishi Rayon Co., Ltd., Japón) en la preparación de un material de capa de resina acrílica termoplástica. Los resultados de análisis del material laminado resultante indicaron que el tamaño de partícula promedio y el contenido de dióxido de silicio contenido en la capa de resina acrílica termoplástica eran iguales a los del material de capa de resina acrílica termoplástica preparado anteriormente.

Además, se midió el material laminado para determinar su grosor de la parte central y grosor de capa. Se halló que el grosor medido con un micrómetro era igual a la suma de los grosores de capa respectivos medidos bajo un microscopio óptico. Se llevó a cabo el ensayo con lana de acero sobre la superficie de la capa (B) en este material laminado, y se midieron su transmitancia de luz total y turbidez antes y después del ensayo. Usando la película así obtenida, se repitieron los mismos procedimientos tal como se muestran en el ejemplo 1 para efectuar la conformación de la capa impresa, el moldeo por presión de aire y el moldeo por inserción, y se evaluó el artículo moldeado decorado resultante por su aspecto. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 11

Se repitieron los mismos procedimientos tal como se muestran en el ejemplo 1 para obtener un material laminado, excepto porque se ajustó la velocidad de descarga de la extrusora para la capa de resina acrílica termoplástica que contiene partículas de dióxido de silicio (B) que sirve como una capa de recubrimiento a 2100 g/h, se ajustó la velocidad del primer rodillo a 0,48 m/min, se ajustó la velocidad del segundo rodillo a 0,48 m/min, se ajustó la velocidad del tercer rodillo a 0,50 m/min, y se ajustó la velocidad del rodillo de arrastre de desenrollado a 0,52 m/min en el moldeo de un material laminado. Los resultados de análisis del material laminado resultante indicaron que el tamaño de partícula promedio y el contenido de dióxido de silicio contenido en la capa de resina acrílica termoplástica eran iguales a los del material de capa de resina acrílica termoplástica preparado anteriormente.

Además, se midió el material laminado para determinar su grosor de la parte central y grosor de capa. Se halló que el grosor medido con un micrómetro era igual a la suma de los grosores de capa respectivos medidos bajo un microscopio óptico. Se llevó a cabo el ensayo con lana de acero sobre la superficie de la capa (B) en este material laminado, y se midieron su transmitancia de luz total y turbidez antes y después del ensayo. Usando la película así obtenida, se repitieron los mismos procedimientos tal como se muestran en el ejemplo 1 para efectuar la impresión, el moldeo por presión de aire a vacío y el moldeo por inserción, y se evaluó el artículo moldeado decorado resultante por su aspecto. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 12

* Preparación de material de capa de resina acrílica termoplástica

Se repitieron los mismos procedimientos tal como se muestran en el ejemplo 1 para preparar un material de capa de resina acrílica termoplástica.

* Moldeo de material laminado

Como una extrusora para la capa de resina basada en policarbonato (A), se usó una extrusora de un solo husillo purgada (diámetro de cilindro: 65 mm, husillo L/D = 35), y se ajustó la temperatura del cilindro a 280°C y se ajustó la velocidad de descarga a 12,4 kg/h para la extrusión. Asimismo, como una extrusora para la capa de resina acrílica termoplástica que contiene partículas de dióxido de silicio (B) que sirve como capa de recubrimiento, se usó una extrusora de un solo husillo purgada (diámetro de cilindro: 32 mm, husillo L/D = 32), y se ajustó la temperatura del cilindro a 240°C y se ajustó la velocidad de descarga a 1380 g/h para la extrusión. Para laminar estos dos tipos de resinas mediante extrusión por fusión simultánea, se ajustó la temperatura de un bloque de alimentación para dos capas de dos resinas a 260°C y se ajustó la temperatura de la matriz a 280°C. Se extruyeron las capas (A) y (B) laminadas en una única unidad en el bloque de alimentación, de la matriz, se guiaron y se prensaron a 0,4 MPa entre los rodillos primero y segundo con acabado de espejo en los que se ajustó la temperatura del primer rodillo a 50°C y se ajustó la temperatura del segundo rodillo a 95°C, y entonces se guiaron para pasar a través del tercer rodillo que

se ajustó a 110°C. Se ajustó la velocidad de desenrollado a 4,0 m/min para todos los rodillos primero segundo y tercero, y se ajustó la velocidad del rodillo de arrastre de desenrollado a 3,98 m/min. Como primer rodillo, se usó un Super Flex Roll (grado de super ultra-espejo, Chiba Machine Industry Corporation, Japón) que es un rodillo de caucho cubierto con un manguito de metal con superacabado de espejo. Los resultados de análisis del material laminado resultante indicaron que el tamaño de partícula promedio y el contenido de dióxido de silicio contenido en la capa de resina acrílica termoplástica eran iguales a los del material de capa de resina acrílica termoplástica preparado anteriormente.

Además, se midió el material laminado para determinar su grosor de la parte central y grosor de capa. Se halló que el grosor medido con un micrómetro era igual a la suma de los grosores de capa respectivos medidos bajo un microscopio óptico. Se llevó a cabo el ensayo con lana de acero sobre la superficie de la capa (B) en este material laminado, y se midieron su transmitancia de luz total y turbidez antes y después del ensayo. Usando la película así obtenida, se repitieron los mismos procedimientos tal como se muestran en el ejemplo 1 para efectuar la conformación de la capa impresa, el moldeo por presión de aire y el moldeo por inserción, y se evaluó el artículo moldeado decorado resultante por su aspecto. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

Se repitieron los mismos procedimientos tal como se muestran en el ejemplo 1 para obtener un material laminado, excepto porque se usaron el 99,45% en peso de ALTUGLAS V020 (una resina acrílica termoplástica, Arkema) y el 0% en peso de Admafine SO-C1 (tamaño de partícula promedio: 0,25 μm , Admatechs Co., Ltd., Japón) en la preparación de un material de capa de resina acrílica termoplástica. Los resultados de análisis del material laminado resultante indicaron que el tamaño de partícula promedio y el contenido de dióxido de silicio contenido en la capa de resina acrílica termoplástica eran iguales a los del material de capa de resina acrílica termoplástica preparado anteriormente.

Además, se midió el material laminado para determinar su grosor de la parte central y grosor de capa. Se halló que el grosor medido con un micrómetro era igual a la suma de los grosores de capa respectivos medidos bajo un microscopio óptico. Se llevó a cabo el ensayo con lana de acero sobre la superficie de la capa (B) en este material laminado, y se midieron su transmitancia de luz total y turbidez antes y después del ensayo. Usando la película así obtenida, se repitieron los mismos procedimientos tal como se muestran en el ejemplo 1 para efectuar la conformación de la capa impresa, el moldeo por presión de aire y el moldeo por inserción, y se evaluó el artículo moldeado decorado resultante por su aspecto. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

Se repitieron los mismos procedimientos tal como se muestran en el ejemplo 1 para obtener un material laminado, excepto porque se usaron el 99,40% en peso de ALTUGLAS V020 (una resina acrílica termoplástica, Arkema) y el 0,05% en peso de Admafine SO-C1 (tamaño de partícula promedio: 0,25 μm , Admatechs Co., Ltd., Japón) en la preparación de un material de capa de resina acrílica termoplástica. Los resultados de análisis del material laminado resultante indicaron que el tamaño de partícula promedio y el contenido de dióxido de silicio contenido en la capa de resina acrílica termoplástica eran iguales a los del material de capa de resina acrílica termoplástica preparado anteriormente.

Además, se midió el material laminado para determinar su grosor de la parte central y grosor de capa. Se halló que el grosor medido con un micrómetro era igual a la suma de los grosores de capa respectivos medidos bajo un microscopio óptico. Se llevó a cabo el ensayo con lana de acero sobre la superficie de la capa (B) en este material laminado, y se midieron su transmitancia de luz total y turbidez antes y después del ensayo. Usando la película así obtenida, se repitieron los mismos procedimientos tal como se muestran en el ejemplo 1 para efectuar la conformación de la capa impresa, el moldeo por presión de aire y el moldeo por inserción, y se evaluó el artículo moldeado decorado resultante por su aspecto. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 3

Se repitieron los mismos procedimientos tal como se muestran en el ejemplo 1 para obtener un material laminado, excepto porque se usaron el 98,25% en peso de ALTUGLAS V020 (una resina acrílica termoplástica, Arkema) y el 1,2% en peso de Admafine SO-C1 (tamaño de partícula promedio: 0,25 μm , Admatechs Co., Ltd., Japón) en la preparación de un material de capa de resina acrílica termoplástica. Los resultados de análisis del material laminado resultante indicaron que el tamaño de partícula promedio y el contenido de dióxido de silicio contenido en la capa de resina acrílica termoplástica eran iguales a los del material de capa de resina acrílica termoplástica preparado anteriormente.

Además, se midió el material laminado para determinar su grosor de la parte central y grosor de capa. Se halló que el grosor medido con un micrómetro era igual a la suma de los grosores de capa respectivos medidos bajo un microscopio óptico. Se llevó a cabo el ensayo con lana de acero sobre la superficie de la capa (B) en este material laminado, y se midieron su transmitancia de luz total y turbidez antes y después del ensayo. Usando la película así

obtenida, se repitieron los mismos procedimientos tal como se muestran en el ejemplo 1 para efectuar la conformación de la capa impresa, el moldeo por presión de aire y el moldeo por inserción, y se evaluó el artículo moldeado decorado resultante por su aspecto. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 1.

5 Ejemplo comparativo 4

Se repitieron los mismos procedimientos tal como se muestran en el ejemplo 1 para obtener un material laminado, excepto porque se usó el 96,45% en peso de ALTUGLAS V020 (una resina acrílica termoplástica, Arkema) y se reemplazó el 0,3% en peso de Admafine SO-C1 (tamaño de partícula promedio: 0,25 μm , Admatechs Co., Ltd., Japón) por el 3,0% en peso de Admanano YM010B-SM1 (tamaño de partícula promedio: 0,01 μm , Admatechs Co., Ltd., Japón) en la preparación de un material de capa de resina acrílica termoplástica. Los resultados de análisis del material laminado resultante indicaron que el tamaño de partícula promedio y el contenido de dióxido de silicio contenido en la capa de resina acrílica termoplástica eran iguales a los del material de capa de resina acrílica termoplástica preparado anteriormente.

Además, se midió el material laminado para determinar su grosor de la parte central y grosor de capa. Se halló que el grosor medido con un micrómetro era igual a la suma de los grosores de capa respectivos medidos bajo un microscopio óptico. Se llevó a cabo el ensayo con lana de acero sobre la superficie de la capa (B) en este material laminado, y se midieron su transmitancia de luz total y turbidez antes y después del ensayo. Usando la película así obtenida, se repitieron los mismos procedimientos tal como se muestran en el ejemplo 1 para efectuar la conformación de la capa impresa, el moldeo por presión de aire y el moldeo por inserción, y se evaluó el artículo moldeado decorado resultante por su aspecto. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 1.

25 Ejemplo comparativo 5

Se repitieron los mismos procedimientos tal como se muestran en el ejemplo 1 para obtener un material laminado, excepto porque se usó el 96,35% en peso de ALTUGLAS V020 (una resina acrílica termoplástica, Arkema) y se reemplazó el 0,3% en peso de Admafine SO-C1 (tamaño de partícula promedio: 0,25 μm , Admatechs Co., Ltd., Japón) por el 0,1% en peso de Admafine SO-C6 (tamaño de partícula promedio: 2,1 μm , Admatechs Co., Ltd., Japón) en la preparación de un material de capa de resina acrílica termoplástica. Los resultados de análisis del material laminado resultante indicaron que el tamaño de partícula promedio y el contenido de dióxido de silicio contenido en la capa de resina acrílica termoplástica eran iguales a los del material de capa de resina acrílica termoplástica preparado anteriormente.

Además, se midió el material laminado para determinar su grosor de la parte central y grosor de capa. Se halló que el grosor medido con un micrómetro era igual a la suma de los grosores de capa respectivos medidos bajo un microscopio óptico. Se llevó a cabo el ensayo con lana de acero sobre la superficie de la capa (B) en este material laminado, y se midieron su transmitancia de luz total y turbidez antes y después del ensayo. Usando la película así obtenida, se repitieron los mismos procedimientos tal como se muestran en el ejemplo 1 para efectuar la conformación de la capa impresa, el moldeo por presión de aire y el moldeo por inserción, y se evaluó el artículo moldeado decorado resultante por su aspecto. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 1.

[Tabla 1]

	Grosor de hoja (mm)	Grosor de capa de resina acrílica (mm)	Dióxido de silicio		Transmitancia de luz total (%)		Turbidez (%)		Aspecto de la hoja	Aspecto del artículo moldeado decorado
			Tamaño de partícula (mm)	Contenido (% en peso)	Antes del ensayo con lana de acero	Después del ensayo con lana de acero	Antes del ensayo con lana de acero	Después del ensayo con lana de acero		
Ejemplo 1	0,50	42	0,25	0,3	91,6	91,5	0,2	1,5	Bueno	Bueno
Ejemplo 2	0,50	40	0,25	0,5	91,6	91,6	0,3	1,6	Bueno	Bueno
Ejemplo 3	0,51	41	0,25	0,8	91,2	91,2	0,7	1,4	Bueno	Bueno
Ejemplo 4	0,49	40	0,50	0,2	91,4	91,3	0,2	1,8	Bueno	Bueno
Ejemplo 5	0,50	41	0,50	0,3	91,5	91,4	0,5	1,6	Bueno	Bueno
Ejemplo 6	0,50	40	0,50	0,5	91,2	91,2	0,7	1,5	Bueno	Bueno
Ejemplo 7	0,51	42	1,50	0,1	91,2	91,2	0,2	1,7	Bueno	Bueno
Ejemplo 8	0,51	41	1,50	0,2	91,2	91,1	0,5	1,5	Bueno	Bueno
Ejemplo 9	0,49	40	1,50	0,4	91,2	91,2	0,7	1,4	Bueno	Bueno

ES 2 662 924 T3

Ejemplo 10	0,50	40	0,25	0,4	91,2	91,1	0,7	4,0	Bueno	Bueno
Ejemplo 11	2,00	100	0,25	0,3	91,6	91,5	0,7	1,5	Bueno	Bueno
Ejemplo 12	0,10	10	0,25	0,3	91,6	91,5	0,2	1,5	Bueno	Bueno
Ejemplo comparativo 1	0,51	40	-	0	91,5	90,2	0,2	25,0	Bueno	Bueno
Ejemplo comparativo 2	0,50	41	0,25	0,05	91,6	91,6	0,2	18,0	Bueno	Bueno
Ejemplo comparativo 3	0,50	40	0,25	1,2	91,2	91,2	1,1	1,8	Borroso	Borroso
Ejemplo comparativo 4	0,50	42	0,01	3,0	91,6	90,3	0,9	23,0	Borroso Defectos en forma de puntos	Borroso Defectos en forma de puntos
Ejemplo comparativo 5	0,51	40	2,10	0,1	91,0	91,0	0,7	2,0	Defectos en forma de puntos	Defectos en forma de puntos

Los resultados de los ejemplos y ejemplos comparativos resumidos en la tabla 1 indicaron lo siguiente. En primer lugar, en cada ejemplo comparativo, el tamaño de partícula promedio de las partículas de dióxido de silicio es menor de 0,1 μm o es mayor de 2 μm , mientras que el contenido de partículas de dióxido de silicio es menor del 0,1% en peso o es igual al o mayor del 1% en peso. Según estos ejemplos comparativos, se confirmó que sus valores de turbidez aumentaron significativamente después del ensayo de resistencia a los arañazos o su aspecto era malo.

Más específicamente, en los ejemplos comparativos en los que el contenido de partículas de dióxido de silicio es bajo, es decir, ejemplo comparativo 1 (el 0% en peso) y el ejemplo comparativo 2 (el 0,05% en peso), sus valores de turbidez después del ensayo de resistencia a los arañazos aumentaron significativamente, indicando por tanto que estos ejemplos comparativos son menos resistentes a los arañazos. Además, en el ejemplo comparativo 4 en el que el contenido de partículas de dióxido de silicio es alto pero el tamaño de partícula promedio de las partículas de dióxido de silicio es de tan solo menor de 0,1 μm (es decir, 0,01 μm), estos resultados indican que este ejemplo comparativo es también menos resistente a los arañazos. Por tanto, en casos en los que el contenido de partículas de dióxido de silicio es menor que el intervalo apropiado o en los que el tamaño de partícula promedio de las partículas de dióxido de silicio es menor que el intervalo apropiado, se considera reducida la resistencia a los arañazos.

Además, en los ejemplos comparativos en los que el contenido de partículas de dióxido de silicio es demasiado alto, es decir, el ejemplo comparativo 3 (el 1,2% en peso) y el ejemplo comparativo 4 (el 3,0% en peso), y en el ejemplo comparativo 5 en el que el tamaño de partícula promedio de las partículas de dióxido de silicio es demasiado grande (es decir, 2,10 μm), se encontró que cada uno de las hojas (materiales laminados) y los artículos moldeados decorados resultantes estaba borroso y/o tenía defectos en forma de puntos, indicando por tanto que su aspecto es malo.

En cambio, en los ejemplos 1 a 12 según la presente invención, están contenidas partículas de dióxido de silicio que tienen un tamaño de partícula promedio dentro de un intervalo apropiado en una cantidad apropiada en la capa de resina acrílica termoplástica, a diferencia de los ejemplos comparativos anteriores. Como consecuencia, se confirmó que las hojas (materiales laminados) resultantes eran excelentes en cuanto a la resistencia a los arañazos porque se eliminaron los aumentos de sus valores de turbidez después del ensayo de resistencia a los arañazos, y porque las hojas y los artículos moldeados decorados resultantes tenían un buen aspecto.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una hoja multicapa y una película multicapa, siendo cada una un material laminado que comprende una capa de resina basada en policarbonato como un sustrato y tiene una capa de resina acrílica termoplástica que contiene partículas de dióxido de silicio como una capa más exterior sobre una o ambas superficies del sustrato, en las que las partículas de dióxido de silicio tienen un tamaño de partícula promedio de 0,1 a 2 μm , y en las que el contenido de las partículas de dióxido de silicio es del 0,1% al 1% en peso, con relación al peso total de la capa de resina acrílica termoplástica.
- 10 2. La hoja multicapa y película multicapa según la reivindicación 1, en las que la transmitancia de luz total es igual a o mayor del 85% y menor del 93%, y la turbidez es igual a o mayor del 0,01% y menor del 0,7%.
- 15 3. La hoja multicapa y película multicapa según la reivindicación 1, en las que la turbidez es igual a o mayor del 0,01% y menor del 15% después de arañarlas con lana de acero n.º 0000 que estaba unida a una almohadilla cuadrada de 33 mm x 33 mm de tamaño y que se permitió que experimentase un movimiento de vaivén 15 veces bajo una carga de 1000 g sobre la superficie de la capa de resina acrílica termoplástica en el material laminado.
- 20 4. La hoja multicapa y película multicapa según la reivindicación 1, en las que el grosor promedio global del material laminado es de 0,03 a 2 mm, y el grosor promedio de la capa de resina acrílica termoplástica es de 10 a 100 μm .
5. Un artículo moldeado decorado, que comprende la película multicapa o la hoja multicapa según la reivindicación 1 como una capa más exterior.