

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 962 722**

51 Int. Cl.:

**C09D 133/00** (2006.01)

**B32B 27/16** (2006.01)

**B32B 27/20** (2006.01)

**B32B 27/30** (2006.01)

**C09D 7/47** (2008.01)

**C09D 7/61** (2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.08.2019 PCT/JP2019/030745**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.02.2020 WO20031967**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.08.2019 E 19847684 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2023 EP 3835377**

54 Título: **Composición de recubrimiento duro, película laminada y película curable**

30 Prioridad:

**08.08.2018 JP 2018149540**

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

**20.03.2024**

73 Titular/es:

**MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.  
(100.0%)  
5-2, Marunouchi 2-chome  
Chiyoda-kuTokyo 100-8324, JP**

72 Inventor/es:

**FUKUNAGA, YASUTAKA y  
KAKEYA FUMIAKI**

74 Agente/Representante:

**BERTRÁN VALLS, Silvia**

ES 2 962 722 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Composición de recubrimiento duro, película laminada y película curable

**5 Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición de recubrimiento duro, en particular, a una composición de recubrimiento duro curable, a una película laminada que comprende la composición de recubrimiento duro, y similares.

10

**Antecedentes de la técnica**

Los materiales laminados de película de resina que tienen una capa de recubrimiento duro se usan convencionalmente en diversos campos (véase el documento de patente 1). Por ejemplo, tales materiales laminados de película de resina se usan en paneles delanteros y traseros de dispositivos móviles, piezas interiores de automóviles y similares.

15

El documento EP 3 407 097 A1 se refiere a una película antirreflectante que es capaz de lograr alta resistencia al rayado y una propiedad antiincrustante mientras que simultáneamente tiene una baja reflectividad y una alta transmitancia de luz, y que adicionalmente es capaz de mejorar la nitidez de pantalla de un dispositivo de visualización, y a un método para preparar la película antirreflectante.

20

El documento US2013/0120838A1 se refiere a una película de recubrimiento duro que puede incluir un producto curado de un (met)acrilato hiperramificado modificado con poliéster poliol representado por una fórmula. El documento WO2006/102383A1 se refiere a aditivos y recubrimientos duros que contienen (met)acrilo, uretano y fluorocarbono. Se supone que los recubrimientos duros son particularmente útiles como capa de superficie sobre un dispositivo óptico.

25

El documento WO2014/011731A1 se refiere a composiciones de recubrimiento duro que comprenden al menos un primer monómero de (met)acrilato que comprende al menos tres grupos (met)acrilato y unidades de repetición de alcoxilo C2 - C7, en las que el monómero tiene un peso molecular por grupo (met)acrilato que oscila entre aproximadamente 220 y 375 g/mol y al menos un segundo monómero de (met)acrilato que comprende al menos tres grupos (met)acrilato.

30

El documento WO2015198787A1 se refiere a una composición de resina curable por rayos de energía activa capaz de obtener una película de recubrimiento supuestamente excelente en cuanto a trabajabilidad mientras que tiene una dureza de superficie muy alta, a un material de recubrimiento que contiene la composición de resina, a una película de recubrimiento que comprende la composición de recubrimiento y a una película laminada que tiene la capa de recubrimiento.

35

El documento JP2016008251A se refiere a una composición curable por rayos de energía activa capaz de obtener una película de recubrimiento excelente en resistencia al rayado y resistencia al agrietamiento, y a un artículo que usa la misma.

40

El documento WO2016103957 se refiere a una composición de resina curable por rayos de energía activa capaz de obtener una película de recubrimiento curada que tiene buena suavidad de superficie sin usar un agente de nivelación, y en la película de recubrimiento curada de la misma, alta dureza superficial, transparencia, a una composición de resina curable por rayos de energía activa que tiene alta resistencia al rizado, a una pintura que contiene la composición de resina, a una película de recubrimiento que comprende la pintura y a una película que tiene la capa de recubrimiento.

45

El documento WO2015/045200 se refiere a una composición de resina fotocurable usada de manera adecuada para formar una capa de recubrimiento duro y a una película curada de la misma.

50

**55 Documento de la técnica anterior**

**Documento de patente**

Documento de patente 1: Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada (traducción de PCT) n.º 2017-508828

60

**Sumario de la invención**

**Problemas que va a resolver la invención**

65

Se requiere que una capa de recubrimiento duro usada para proteger una superficie de un material laminado de

película de resina tenga determinados niveles de dureza y resistencia al rayado. Mientras tanto, se requiere que las películas de resina que forman las respectivas capas tengan una capacidad de moldeo satisfactoria para producir un material laminado de película de resina que tenga una forma deseada. Por consiguiente, ha sido difícil satisfacer todas estas características distintivas en una composición de resina que se usa para producir un material laminado, particularmente una capa de recubrimiento duro.

Por tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de recubrimiento duro que permita la producción de una capa de recubrimiento duro que tenga una excelente resistencia al rayado y una alta dureza cuando se cura y que también tenga una excelente capacidad de moldeo durante el procesamiento, y proporcionar una película laminada que tenga una composición de recubrimiento duro de este tipo, y similares.

**Medios para resolver los problemas**

Los presentes inventores descubrieron que una composición de recubrimiento duro curable que contiene determinados polímeros y nanopartículas tiene características excelentes que permiten lograr el objetivo descrito anteriormente, realizando así la presente invención.

Por tanto, la presente invención es tal como sigue.

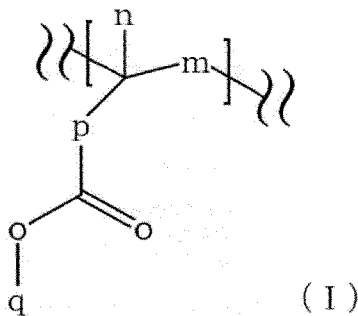
(1) Una composición de recubrimiento duro curable que comprende un polímero de (met)acrilóilo y nanopartículas de óxido inorgánico, en la que el polímero de (met)acrilóilo tiene un equivalente de doble enlace de 150-800 g/eq y un peso molecular promedio en peso de 5.000-200.000, y

el tamaño medio de partícula de las nanopartículas de óxido inorgánico es de 6 nm a menos de 95 nm, y

en la que la composición de recubrimiento duro comprende el polímero de (met)acrilóilo en una cantidad del 30-70 % en peso y las nanopartículas de óxido inorgánico en una cantidad del 70-30 % en peso con respecto al peso total de la composición de recubrimiento duro.

(2) La composición de recubrimiento duro según (1) anterior, en la que el polímero de (met)acrilóilo comprende la unidad de repetición representada por la fórmula (I) a continuación:

[Fórmula química 1]



en la fórmula (I) anterior,

m es un grupo alquileo C1-4 o un enlace sencillo,

n es un grupo alquilo C1-4 o hidrógeno,

p es un enlace sencillo o un grupo alquileo C1 o C2, y

q es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene un número total de carbonos de 1-12 que puede contener al menos un sustituyente seleccionado de un grupo epoxi, un grupo hidroxilo, un grupo acrilóilo y un grupo metacrilóilo).

(3) La composición de recubrimiento duro según (2) anterior, en la que, en la fórmula (I) anterior,

m es un grupo alquileo C1 o C2,

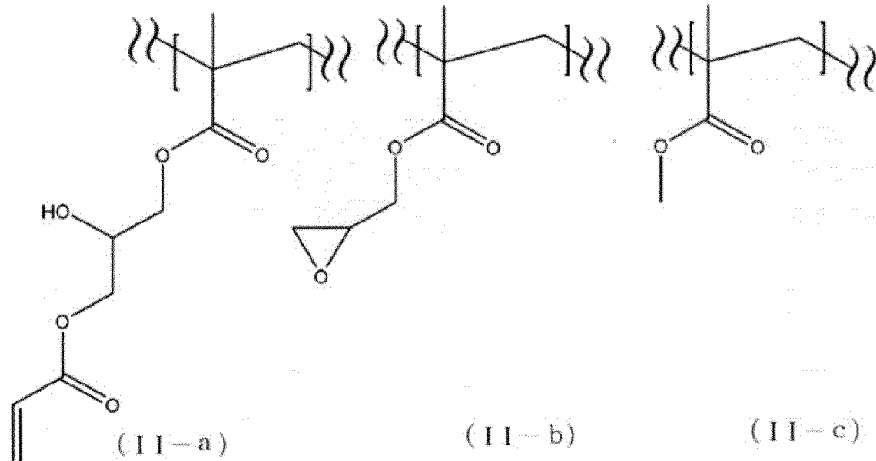
n es un grupo alquilo C1 o C2,

p es un enlace sencillo o un grupo metileno, y

q es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene un número total de carbonos de 1-6 que puede contener al menos un sustituyente seleccionado de un grupo glicidilo, un grupo hidroxilo y un grupo acrililo.

- 5 (4) La composición de recubrimiento duro según (2) anterior, en la que el polímero de (met)acrililo comprende al menos una de las unidades de repetición representadas por las fórmulas (II-a), (II-b) y (II-c) a continuación:

[Fórmula química 2]



- 10 (5) La composición de recubrimiento duro según uno cualquiera de (1) a (4) anteriores, en la que el contenido de los componentes distintos del polímero de (met)acrililo y las nanopartículas de óxido inorgánico en la composición de recubrimiento duro es menor del 10 % en masa.

- 15 (6) La composición de recubrimiento duro según uno cualquiera de (1) a (5) anteriores, en la que las nanopartículas de óxido inorgánico comprenden sílice que tiene un grupo copolimerizable en su superficie.

- 20 (7) La composición de recubrimiento duro según uno cualquiera de (1) a (6) anteriores, que comprende además un agente de nivelación.

- (8) La composición de recubrimiento duro según (7) anterior, en la que el agente de nivelación comprende un aditivo a base de flúor o un aditivo a base de silicona.

- 25 (9) La composición de recubrimiento duro según uno cualquiera de (7) y (8) anteriores, en la que la composición de recubrimiento duro comprende el agente de nivelación en una cantidad del 10 % en peso o menos con respecto al peso total de la composición de recubrimiento duro.

- 30 (10) La composición de recubrimiento duro según uno cualquiera de (1) a (9) anteriores, que es curable por haz de energía.

- (11) La composición de recubrimiento duro según uno cualquiera de (1) a (10) anteriores, que comprende además un iniciador de fotopolimerización.

- 35 (12) La composición de recubrimiento duro según uno cualquiera de (1) a (11) anteriores, en la que:

siempre que una capa de base compuesta por un material laminado de una resina de policarbonato y una resina de PMMA se recubre con la composición de recubrimiento duro, de manera que se forma una capa de recubrimiento hasta un grosor de 7  $\mu\text{m}$  sobre la superficie de dicha capa de base en el lado de resina de PMMA, y el resultado se seca a 120  $^{\circ}\text{C}$  durante 5 minutos y se corta en 210 mm  $\times$  297 mm  $\times$  0,3 mm (grosor) para dar una muestra laminada,

40 cuando dicho material laminado se precalienta a 190  $^{\circ}\text{C}$  durante 40 segundos, y dicha muestra se coloca en un molde que tiene un saliente en ángulo recto que tiene una altura de 13 mm para embutición profunda y una anchura y una longitud de 30 mm respectivamente, de manera que la superficie de la capa de base en el lado de resina de policarbonato hace contacto con el mismo, para someter dicha muestra laminada a conformación por presión usando aire comprimido a una presión de 3,5 MPa,

45 el radio R de la zona donde el artículo conformado a presión resultante está haciendo contacto con dicho saliente en ángulo recto del molde es de 3 mm o menos, y no se produce ninguna grieta en la capa de recubrimiento sobre el artículo conformado a presión.

50

(13) La composición de recubrimiento duro según uno cualquiera de (1) a (12) anteriores, en la que:

siempre que una capa de base compuesta por un material laminado de una resina de policarbonato y una resina de PMMA se recubre con la composición de recubrimiento duro, de manera que se forma una capa de recubrimiento hasta un grosor de 7  $\mu\text{m}$  sobre la superficie de dicha capa de base en el lado de resina de PMMA, y el resultado se seca a 120 °C durante 5 minutos,

Cuando se une una película de enmascaramiento de polipropileno con un grosor de 30  $\mu\text{m}$  a la superficie de dicha capa de recubrimiento no curada, y se aplica una presión de 30  $\text{kg}/\text{m}^2$  a la película de enmascaramiento durante 24 horas, la rugosidad de superficie  $S_a$  de la superficie de dicha capa de recubrimiento después de desprender la película de enmascaramiento es menor de 0,01  $\mu\text{m}$ .

(14) Una película laminada que comprende una capa de recubrimiento que tiene la composición de recubrimiento duro según uno cualquiera de (1) a (13) anteriores sobre una capa de base que contiene una resina.

(15) La película laminada según (14) anterior, en la que el grosor de la capa de base es de 0,1 mm-1,0 mm y el grosor de la capa de recubrimiento es de 1,0  $\mu\text{m}$ -10  $\mu\text{m}$ .

(16) Una película curada obtenida curando la película laminada según uno cualquiera de (14) y (15) anteriores.

(17) La película curada según (16) anterior, en la que la dureza al rayado con lápiz de la superficie en el lado de capa de recubrimiento es B o más dura.

(18) La película curada según uno cualquiera de (16) y (17) anteriores, en la que cuando la superficie en el lado de capa de recubrimiento se raya con lana de acero #0000 de un lado a otro 15 veces bajo una presión de 100  $\text{gf}/\text{cm}^2$ , el cambio en la turbidez de la capa de recubrimiento antes y después del rayado ( $\Delta H$ ) tal como se evalúa según la norma JIS K 7136: 2000 es menor del 3,0 %.

(19) La película curada según uno cualquiera de (16) a (18) anteriores, en la que la puntuación de adhesividad en el lado de capa de recubrimiento es 0 según una evaluación definida por la norma JIS K 5600-5-6: 1999.

#### **Efecto ventajoso de la invención**

Una composición de recubrimiento duro de la presente invención comprende nanopartículas y polímeros específicos tal como se describió anteriormente, y es capaz de formar una capa de recubrimiento duro que tiene alta dureza y excelente resistencia al rayado una vez curada, y que tiene una excelente capacidad de moldeo en un estado anterior al curado.

Dado que la composición de recubrimiento duro de la presente invención tiene tales características excelentes, es particularmente adecuada, por ejemplo, como material de un material laminado de película de resina usado para aplicaciones tales como dispositivos móviles, piezas interiores de automóviles y similares.

#### **Breve descripción de los dibujos**

[Figura 1] Una vista en sección transversal que muestra un ejemplo específico de una película laminada que incluye una capa de recubrimiento que comprende una composición de recubrimiento duro.

#### **Realizaciones para llevar a cabo la invención**

A continuación en el presente documento, se describirá en detalle la presente invención. La presente invención no se limita a las siguientes realizaciones y puede modificarse y llevarse a cabo de cualquier manera siempre que la invención pueda ejercer su efecto.

[Composición de recubrimiento duro]

Una composición de recubrimiento duro de la presente invención tiene la propiedad de curarse mediante irradiación con un haz de energía o similar, y contiene un polímero de (met)acrilato y nanopartículas de óxido inorgánico. Tal como se describirá en detalle a continuación, la composición de recubrimiento duro tiene una excelente capacidad de moldeo y una propiedad de no pegajosidad antes del curado, y puede lograr alta dureza y excelente resistencia al rayado una vez que se cura, por ejemplo, para formar una capa de recubrimiento duro.

La composición de recubrimiento duro contiene un polímero de (met)acrilato en una cantidad del 30-70 % en peso y nanopartículas de óxido inorgánico en una cantidad del 70-30 % en peso con respecto a la cantidad total de la composición de recubrimiento duro. Todavía más preferiblemente, la composición de recubrimiento duro contiene un polímero de (met)acrilato en una cantidad del 40-60 % en peso y nanopartículas de óxido inorgánico en una

cantidad del 60-40 % en peso.

<Polímero de (met)acrilóilo>

5 El polímero de (met)acrilóilo tiene un equivalente de doble enlace de 150-800 g/eq y preferiblemente un equivalente de (met)acrilato de 200-500 g/eq. El equivalente de (met)acrilato del polímero de (met)acrilóilo es preferiblemente de 220-450 g/eq y más preferiblemente de 250-400 g/eq.

10 Además, el polímero de (met)acrilóilo tiene preferiblemente un equivalente de doble enlace de 200-600 g/eq y de manera particularmente preferible de 250-400 g/eq.

Además, el polímero de (met)acrilóilo tiene un peso molecular promedio en peso de 5.000-200.000. El peso molecular promedio en peso del polímero de (met)acrilóilo es preferiblemente 10.000-150.000, más preferiblemente 15.000-100.000 y todavía más preferiblemente 18.000-50.000.

15 El peso molecular promedio en peso puede medirse basándose en la descripción en los párrafos 0061-0064 de la publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º 2007-179018. A continuación en el presente documento se describirá en detalle el método de medición usado.

20 [Tabla 1]

Condiciones para medir el peso molecular promedio en peso

Dispositivo	"Aliance" disponible de Waters
Columnas	"Shodex K-805L" disponibles de Showa Denko K.K. (2 columnas)
Detector	Detector UV: 254 nm
Eluyente	Cloroformo

25 Específicamente, primero se preparó una curva de calibración que representa la relación entre el tiempo de elución y el peso molecular del policarbonato, mediante calibración universal, usando poliestireno como polímeros patrón. Luego, se determinó una curva de elución (cromatograma) del policarbonato en las mismas condiciones que la curva de calibración descrita anteriormente. Además, se calculó un peso molecular promedio en peso (Mw) a partir del tiempo de elución (peso molecular) del policarbonato y el área de pico del tiempo de elución correspondiente (número de moléculas). El peso molecular promedio en peso se expresa mediante la ecuación (A) a continuación, donde Ni representa el número de moléculas que tienen un peso molecular Mi.

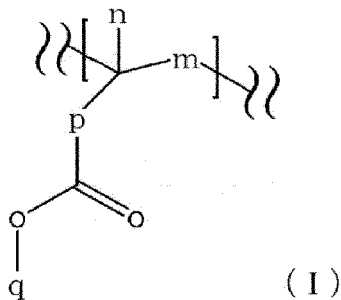
$$M_w = \frac{\sum(N_i M_i^2)}{\sum(N_i M_i)} \quad \dots(A)$$

35 En el presente documento, (met)acrilato se refiere tanto a acrilato como a metacrilato.

40 Tal como se describió anteriormente, una composición de recubrimiento duro que contiene un polímero de (met)acrilóilo que tiene un equivalente de (met)acrilato y un peso molecular promedio en peso en los intervalos prescritos tiene una buena propiedad de no pegajosidad antes del curado y una buena resistencia al rayado después del curado, y es también capaz de facilitar reacciones de curado/polimerización

El polímero de (met)acrilóilo contenido en la composición de recubrimiento duro tiene preferiblemente una unidad de repetición representada por la fórmula (I) a continuación.

45 [Fórmula química 3]



50 En la fórmula (I), m es un grupo alqueno C1-4 o un enlace sencillo, n es un grupo alquilo C1-4 o hidrógeno, p es un enlace sencillo o un grupo alqueno C1 o C2, y q es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene un número total de carbonos de 1-12 que puede contener al menos un sustituyente seleccionado de un grupo epoxi, un grupo hidroxilo,

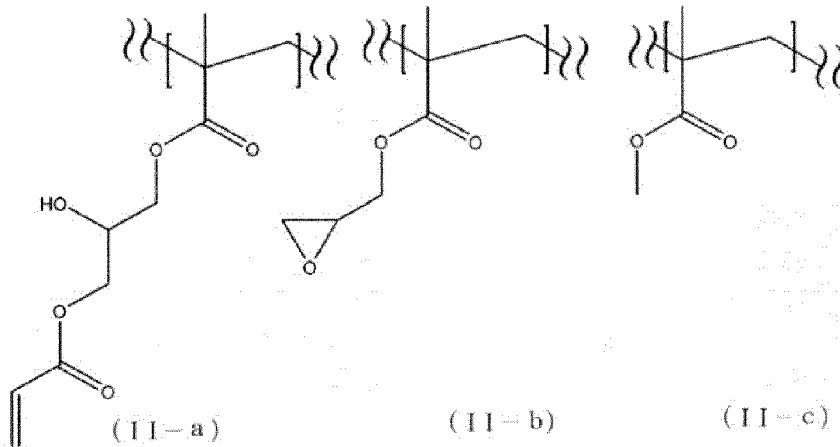
un grupo acrilóilo y un grupo metacrilóilo.

Más preferiblemente, el polímero de (met)acrilóilo contiene la siguiente unidad de repetición, concretamente, una unidad de repetición representada por la fórmula (I) anterior donde m es un grupo alquileo C1 o C2, n es un grupo alquilo C1 o C2, p es un enlace sencillo o un grupo metileno, y q es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene un número total de carbonos de 1-6 que puede contener al menos un sustituyente seleccionado de un grupo glicidilo, un grupo hidroxilo y un grupo acrilóilo.

Por ejemplo, en la fórmula (I) anterior, m es un grupo metileno, n es un grupo metilo, p es un enlace sencillo, y q es un grupo alquilo con un número de carbonos de 5 o menos que contiene un grupo metilo o un grupo glicidilo (un grupo epoxi) o un grupo alquilo con un número de carbonos de 8 o menos que contiene un grupo hidroxilo o un grupo acrilóilo.

Los ejemplos específicos de la unidad de repetición contenida en el polímero de (met)acrilóilo incluyen los representados por las fórmulas (II-a), (II-b) y (II-c) a continuación.

[Fórmula química 4]

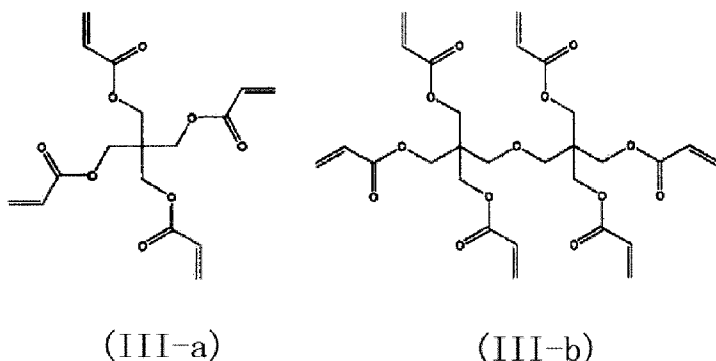


En el polímero de (met)acrilóilo, la unidad de repetición representada por la fórmula (II-a) anterior está en una cantidad de preferiblemente el 30-85 % en moles y más preferiblemente el 40-80 % en moles con respecto al número total de moles de las unidades de repetición representadas por las fórmulas (II-a), (II-b) y (II-c) anteriores. La unidad de repetición representada por la fórmula (II-b) anterior está en una cantidad de preferiblemente el 5-30 % en moles y más preferiblemente el 10-25 % en moles con respecto a dicho número total de moles. Además, la unidad de repetición representada por la fórmula (II-c) anterior está en una cantidad de preferiblemente el 10-40 % en moles y más preferiblemente el 10-35 % en moles con respecto a dicho número total de moles.

Además, la razón molar de las unidades de repetición representadas por las fórmulas (II-a), (II-b) y (II-c) anteriores es preferiblemente de 4,5-5,5:1,5-2,5:2,5-3,5, por ejemplo, 5:2:3.

Al polímero de (met)acrilóilo se le puede añadir un compuesto de acrilato polifuncional a base de pentaeritritol. Como compuesto de acrilato polifuncional que tiene múltiples grupos acrilato, preferiblemente tres o más grupos acrilato, por ejemplo, puede usarse tetraacrilato de pentaeritritol y hexaacrilato de dipentaeritritol representados por las fórmulas (III-a) y (III-b) a continuación, respectivamente, así como triacrilato de pentaeritritol o similares.

[Fórmula química 5]



El compuesto de acrilato polifuncional está contenido en una cantidad de preferiblemente el 70 % en peso o menos y más preferiblemente del 50 % en peso o menos con respecto al peso total del polímero de (met)acrilato. Por tanto, el compuesto de acrilato polifuncional puede añadirse a la composición de recubrimiento duro de modo que pueda reaccionar con el grupo acrilato, el grupo glicidilo (grupo epoxi) y el grupo hidroxilo contenidos en la cadena lateral del polímero de (met)acrilato, formando de ese modo una membrana de recubrimiento duro que tiene una resistencia al rayado mejorada.

#### 10 <Nanopartículas de óxido inorgánico>

Las nanopartículas de óxido inorgánico contenidas en la composición de recubrimiento duro pueden ser partículas de sílice, partículas de alúmina o similares, entre las cuales las nanopartículas de óxido inorgánico comprenden preferiblemente partículas de sílice, donde las partículas de sílice contienen preferiblemente al menos sílice coloidal.

Las nanopartículas de óxido inorgánico contenidas en el recubrimiento duro se tratan preferiblemente con un agente de tratamiento de superficie. Mediante este tratamiento de superficie, las nanopartículas de óxido inorgánico pueden dispersarse de manera estable en la composición de recubrimiento duro, particularmente en el componente de polímero de (met)acrilato.

El agente de tratamiento de superficie usado para las nanopartículas de óxido inorgánico es preferiblemente un compuesto que tiene un sustituyente que puede unirse a la superficie de las nanopartículas de óxido inorgánico y un sustituyente altamente compatible con el componente de la composición de recubrimiento duro, particularmente, el polímero de (met)acrilato en el que van a dispersarse las nanopartículas de óxido inorgánico. Los ejemplos del agente de tratamiento de superficie incluyen un compuesto de silano, alcohol, una amina, ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido fosfónico y similares.

Las nanopartículas de óxido inorgánico tienen preferentemente un grupo copolimerizable en su superficie. El grupo copolimerizable puede incorporarse mediante un tratamiento de superficie de las nanopartículas de óxido inorgánico. Ejemplos específicos del grupo copolimerizable incluyen un grupo vinilo, un grupo (met)acrilato y un grupo polimerizable por radicales libres.

El tamaño medio de partícula de las nanopartículas de óxido inorgánico es de 6 nm a menos de 95 nm. El tamaño medio de partícula de las nanopartículas de óxido inorgánico es más preferiblemente de 7-50 nm y todavía más preferiblemente de 8-20 nm.

Con el fin de evitar irregularidades de la superficie después del curado de la composición de recubrimiento duro y lograr un buen aspecto de la superficie, se usan preferentemente nanopartículas de óxido inorgánico que no se agregan en la medida de lo posible.

#### 40 <Otros componentes en la composición de recubrimiento duro>

Además del polímero de (met)acrilato y las nanopartículas de óxido inorgánico descritos anteriormente, la composición de recubrimiento duro comprende además preferiblemente un agente de nivelación. Los ejemplos del agente de nivelación incluyen un aditivo a base de flúor, un aditivo a base de silicona y similares.

MEGAFACE RS-56, RS-75, RS-76-E, RS-76-NS, RS-78 y RS-90 disponibles de DIC, Ftergent 710FL, 220P, 208G, 601AD, 602A, 650A y 228P y Ftergent 240GFTX-218 disponibles de NEOS (todos ellos son oligómeros que contienen un grupo flúor y un grupo reactivo a los rayos UV) y similares, pueden usarse como el aditivo a base de flúor, entre los que Ftergent 601AD y similares son favorables como aditivo a base de flúor.

Además, BYK-UV3500 y BYK-UV3505 disponibles de BYK-Chemie GmbH (todos ellos son polidimetilsiloxanos funcionales de acrilato modificado con poliéter) a) y similares pueden usarse como el aditivo a base de silicona, entre los cuales BYK-UV3500 y similares son preferibles como aditivo a base de silicona.

Un agente de nivelación está contenido preferiblemente en la composición de recubrimiento duro en una cantidad del 0,1 % en peso al 10 % en peso con respecto a la cantidad total de la composición de recubrimiento duro. El contenido del agente de nivelación en la composición de recubrimiento duro es más preferiblemente del 0,5 % en peso al 7 % en peso y todavía más preferiblemente del 1 % en peso al 5 % en peso.

Además, aunque la composición de recubrimiento duro curable puede ser curable o bien por haz de energía o bien curable térmicamente, preferiblemente es curable por haz de energía y más preferiblemente es curable por UV. Por consiguiente, la composición de recubrimiento duro contiene además preferiblemente un iniciador de fotopolimerización. Los ejemplos del iniciador de fotopolimerización incluyen IRGACURE 184 (1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona), IRGACURE 1173 (2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona), IRGACURE TPO (óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina), IRGACURE 819 (óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina) y Esacure ONE (oligo(2-hidroxi-2-metil-1-[4-(1-metilvinil)fenil]propanona), entre los que IRGACURE TPO o similar es favorable como iniciador de fotopolimerización en lo que se refiere a la resistencia al calor.

Un iniciador de fotopolimerización está contenido en la composición de recubrimiento duro en una cantidad del 1 % en peso al 6 % en peso con respecto a la cantidad total de la composición de recubrimiento duro. El contenido del iniciador de fotopolimerización en la composición de recubrimiento duro es más preferiblemente del 2 % en peso al 5 % en peso y todavía más preferiblemente del 3 % en peso al 4 % en peso.

La composición de recubrimiento duro puede contener otros aditivos, por ejemplo, al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en un estabilizador térmico, un antioxidante, un retardante de la llama, un auxiliar de retardante de la llama, un absorbente de UV, un agente de desmoldeo y un colorante. También pueden añadirse a la composición de recubrimiento duro un agente antiestático, un agente abrillantador fluorescente, un agente antivaho, un modificador de la fluidez, un plastificante, un dispersante, un agente antibacteriano y similares, siempre que las propiedades físicas deseadas no se vean significativamente afectadas.

El polímero de (met)acrilóilo y las nanopartículas de óxido inorgánico están contenidos en la composición de recubrimiento duro en una cantidad de, preferiblemente el 60 % en masa o más, todavía más preferiblemente el 80 % en masa o más y de manera particularmente preferible el 90 % en masa o más. Por consiguiente, el contenido de los componentes distintos a los dos componentes principales descritos anteriormente en la composición de recubrimiento duro es preferiblemente menor del 40 % en masa, más preferiblemente menor del 20 % en masa y de manera particularmente preferible menor del 10 % en masa.

<Producción de composición de recubrimiento duro>

La composición de recubrimiento duro puede producirse mezclando los materiales, concretamente, el polímero de (met)acrilóilo, las nanopartículas de óxido inorgánico y similares, descritos anteriormente. Por ejemplo, los componentes que incluyen el polímero de (met)acrilóilo y similares se mezclan en un tambor, y la mezcla se amasa adicionalmente en estado fundido en una extrusora para producir un polímero de (met)acrilóilo. La forma de la composición de resina no se limita a gránulos y puede obtenerse como escamas, polvo, una masa o similares.

<Propiedades de la composición de recubrimiento duro>

(i) Propiedad de no pegajosidad

La composición de recubrimiento duro de la presente invención tiene una excelente propiedad de no pegajosidad. Por tanto, incluso si la composición de recubrimiento duro en un estado sin curar toca otro material, por ejemplo, una mano del operador, la composición de recubrimiento duro puede mantener su forma predeterminada y se puede evitar que se una parcialmente a la superficie del material que toca la composición. Por tanto, la composición de recubrimiento duro que tiene una excelente propiedad de no pegajosidad puede facilitar el procesamiento en el que la composición se moldea para dar darle una forma adecuada para su uso y luego se cura. Además, la composición de recubrimiento duro en estado no curado puede almacenar o distribuirse convenientemente manteniendo su forma predeterminada.

Por otro lado, una composición de resina que tiene una mala propiedad de no pegajosidad, por ejemplo, una composición de resina compuesta principalmente por un oligómero de bajo peso molecular o similar, requiere una etapa de curado antes del moldeo para dar una forma adecuada para diversas aplicaciones, y por tanto se encuentra que tiene poca capacidad de moldeo.

(ii) Brillo (aspecto) después de desprenderse la máscara

Cuando la composición de recubrimiento duro de la presente invención se procesa para dar una película en un estado sin curar y se estratifica una película de enmascaramiento sobre la misma y se desprende, la composición de recubrimiento duro puede impedir que se produzcan irregularidades en la superficie de la película y puede mantener un alto brillo.

Tal como se describirá en detalle más adelante, en tal prueba de evaluación, se confirmó que la composición de recubrimiento duro de la presente invención conservaba una superficie lisa y de alto brillo después de que se desprendiera la película de enmascaramiento.

5 (iii) Capacidad de moldeo (propiedad de conformación por presión)

La composición de recubrimiento duro de la presente invención también tiene una excelente capacidad de moldeo en estado no curado. La capacidad de moldeo de la composición de recubrimiento duro puede evaluarse, por ejemplo, tal como sigue. Específicamente, una composición de recubrimiento duro se aplica y se seca sobre una superficie de una capa de base para dar un material laminado, que se coloca y se calienta sobre un molde que tiene un saliente para ver si la composición de recubrimiento duro en forma de lámina puede estirarse de manera apropiada a lo largo del saliente tras la conformación por presión, para ver si se genera una grieta, y similares.

15 Tal como se describirá más adelante en detalle, en tal prueba de evaluación, se confirmó que la composición de recubrimiento duro de la presente invención era capaz de estirarse de manera apropiada a lo largo de los salientes sin generar una grieta tras la conformación por presión.

20 (iv) Resistencia al rayado

Puede conseguirse una excelente resistencia al rayado curando la composición de recubrimiento duro de la presente invención. Tal como se describirá más adelante en detalle, cuando un material laminado que tiene una capa compuesta de la composición de recubrimiento duro se cura para formar una capa de recubrimiento duro, se confirmó que la resistencia al rayado de la superficie de la capa de recubrimiento duro es superior a la de las resinas de PMMA (resinas de poli(metacrilato de metilo)) y resinas para lentes curadas.

(v) Dureza

La composición de recubrimiento duro curada tiene alta dureza. Específicamente, cuando la composición de recubrimiento duro se aplica y se cura sobre un material de base de PMMA, puede alcanzar una dureza al rayado con lápiz de B o más duro tal como se evalúa según la norma JIS K 5600-5-4: 1999. Se alcanza una dureza al rayado con lápiz de preferiblemente F o más duro y de manera particularmente preferible de 2H o más duro sobre la superficie de la composición de recubrimiento duro curada.

35 (vi) Adhesividad

La composición de recubrimiento duro curada también es excelente en cuanto a adhesividad a un material de base de resina. Específicamente, tal como se describirá más adelante en detalle, cuando la composición de recubrimiento duro se aplica y se cura sobre un material de base de PMMA, puede dar una puntuación de 0 tal como se evalúa según la norma JIS K 5600-5-6: 1999, que es preferible a 1-5.

[Película laminada]

45 Una película laminada de la presente invención se obtiene estratificando una capa de recubrimiento que comprende, preferiblemente que está compuesta por, la composición de recubrimiento duro descrita anteriormente en un estado no curado sobre cualquier superficie de una capa de base que contiene una resina.

La capa de base de la película laminada contiene preferiblemente una resina, y contiene más preferiblemente una resina termoplástica. Aunque el tipo de resina termoplástica no está limitado particularmente, pueden usarse diversas resinas, por ejemplo, una resina de policarbonato (PC), una resina de acrilato tal como poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poli(tereftalato de etileno) (PET), triacetilcelulosa (TAC), poli(naftalato de etileno) (PEN), poliimida (PI), copolímero de cicloolefina (COC), una resina que contiene norborneno, polietersulfona, celofán, una poliamida aromática o similares. Entre otros, la resina termoplástica de la capa de base contiene preferiblemente al menos una resina de policarbonato.

55 Aunque el tipo de resina de policarbonato contenida en la capa de base de la película laminada no está limitado particularmente siempre que incluya una unidad  $-\text{[O-R-OCO]}-$  que contenga un enlace éster de carbonato en la cadena principal de la molécula (donde R es un grupo alifático o aromático o incluye grupos tanto alifáticos como aromáticos, y tiene una estructura lineal o ramificada), preferiblemente es un policarbonato que tiene una cadena principal de bisfenol, y de manera particularmente preferible un policarbonato que tiene una cadena principal de bisfenol A o una cadena principal de bisfenol C. La resina de policarbonato también puede ser una mezcla o un copolímero de bisfenol A y bisfenol C. Puede usarse una resina de policarbonato a base de bisfenol C, por ejemplo, una resina de policarbonato compuesta únicamente por bisfenol C, o una resina de policarbonato de una mezcla o un copolímero de bisfenol C y bisfenol A, para mejorar la dureza de la capa de base.

65 Además, el peso molecular promedio en viscosidad de la resina de policarbonato es preferiblemente de 15.000-

40.000, más preferiblemente de 20.000-35.000 y todavía más preferiblemente 22.500-25.000.

Aunque la resina de acrilato contenida en la capa de base de la película laminada no está limitada particularmente, por ejemplo, es un homopolímero de un éster de (met)acrilato ejemplificado por poli(metacrilato de metilo) (PMMA) y metacrilato de metilo (MMA), un copolímero de PMMA o MMA con uno o más de otros monómeros, o una mezcla de estos múltiples tipos de resinas. Entre otros, es favorable un (met)acrilato que incluya una estructura de alquilo cíclico que tenga baja birrefringencia, baja propiedad higroscópica y excelente resistencia al calor. Los ejemplos de tal resina de (met)acrilato incluyen, pero no se limitan a, ACRYPET (disponible en Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), DELPET (disponible en Asahi Kasei Chemicals Corporation) y PARAPET (disponible en Kuraray Co., Ltd.).

Preferiblemente, se usa como material base un material laminado obtenido estratificando la resina de acrilato descrita anteriormente sobre una superficie exterior de una resina de policarbonato, de modo que pueda mejorarse la dureza de la superficie exterior de la capa de base.

Además, la capa de base de la película laminada puede contener además un aditivo como componente distinto de la resina termoplástica. Tal aditivo puede ser, por ejemplo, al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en un estabilizador térmico, un antioxidante, un retardante de la llama, un auxiliar de retardante de la llama, un absorbente de UV, un agente de desmoldeo y un colorante. Además, puede añadirse a la capa de base un agente antiestático, un agente abrillantador fluorescente, un agente antivaho, un modificador de la fluidez, un plastificante, un dispersante, un agente antibacteriano o similares.

La capa de base de la película laminada contiene una resina termoplástica en una cantidad de preferiblemente el 80 % en masa o más, más preferiblemente el 90 % en masa o más y de manera particularmente preferible el 95 % en masa o más. La resina termoplástica de la capa de base contiene una resina de policarbonato en una cantidad de preferiblemente el 80 % en masa o más, más preferiblemente el 90 % en masa o más y de manera particularmente preferible el 95 % en masa o más.

Aunque el grosor de la capa de base de la película laminada no está limitado particularmente, preferiblemente es de 30-1000  $\mu\text{m}$  (1 mm), más preferiblemente de 50-700  $\mu\text{m}$  y de manera particularmente preferible de 100-500  $\mu\text{m}$ . Además, pueden proporcionarse dos o más capas de base. Si va a proporcionarse una pluralidad de capas de base, el grosor total de las capas de base es, por ejemplo, de 100-1000  $\mu\text{m}$  y de manera preferible de aproximadamente 200-500  $\mu\text{m}$ .

La película laminada de la presente invención se produce tal como sigue. En primer lugar, se produce una capa de base procesando un material tal como una composición de resina en forma de capa (forma de lámina) mediante una técnica convencional tal como moldeo por extrusión o fundición. Un ejemplo de moldeo por extrusión incluye un método en el que gránulos, escamas o polvo de la composición de resina se funden y se amasan en una extrusora, luego el resultado se extruye a través de una hilera en T o similar, y la lámina medio fundida resultante se enfría y se solidifica mientras se presiona con rodillos, formando así una lámina.

Luego, se aplica una composición de recubrimiento y se seca sobre una superficie exterior de la capa de base que consiste en una única capa o múltiples capas, formando de ese modo una capa de recubrimiento.

El grosor de la capa de base de la película laminada es preferiblemente de 0,1 mm-1,0 mm. El grosor de la capa de base es de, por ejemplo, es de 0,2 mm-0,8 mm o 0,3 mm-0,7 mm.

El grosor de la capa de recubrimiento de la película laminada es preferiblemente de 1,0  $\mu\text{m}$ -10  $\mu\text{m}$ . El grosor de la capa de recubrimiento es de, por ejemplo, 2,0  $\mu\text{m}$ -8,0  $\mu\text{m}$  o 3,0  $\mu\text{m}$ -5,0  $\mu\text{m}$ .

La película laminada tiene una estructura, por ejemplo, tal como se muestra en la figura 1. En una película 10 laminada mostrada a modo de ejemplo en la figura 1, una capa 12 de recubrimiento compuesta principalmente por, preferiblemente compuesta únicamente por, una composición de recubrimiento duro se estratifica sobre una superficie de una capa de base que tiene una capa 20 de poli(metacrilato de metilo) (capa de resina de PMMA) y una capa 22 de policarbonato (capa de resina de PC), en el lado de la capa de PMMA.

[Película curable]

La película curada de la presente invención puede obtenerse curando la película laminada descrita con anterioridad. Específicamente, la película laminada tiene una capa de recubrimiento curable, que puede curarse para obtener una película curada. Como técnica de curado para este fin, puede emplearse una técnica tal como fotocurado y curado térmico.

Tal como puede apreciarse a partir de las propiedades descritas anteriormente de la composición de recubrimiento duro después del curado, la superficie de la película curada de la presente invención en el lado de capa de recubrimiento tiene excelentes propiedades. Específicamente, la superficie de la película curada en el lado de capa

de recubrimiento puede lograr alta dureza al rayado con lápiz (preferiblemente, dureza al rayado con lápiz de B o más duro tal como se determina por la norma JIS K 5600-5-4: 1999), alta resistencia al rayado y excelente adhesividad (por ejemplo, puntuación de adhesividad de 0 tal como se evalúa según la norma JIS K 5600-5-6: 1999).

5

### Ejemplos

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá más específicamente a modo de ejemplos. Sin embargo, la presente invención no debe limitarse a los siguientes ejemplos, y puede modificarse y llevarse a cabo de cualquier manera sin apartarse del alcance de la presente invención.

10

[Producción de material laminado]

En primer lugar, se preparó una composición de recubrimiento (disolución de recubrimiento) mezclando las composiciones indicadas en la tabla 2 a continuación. Los polímeros de acrilato usados para esto fueron los siguientes.

15

(a) Polímero de acrilato A: ART CURE RA-3602MI disponible en Negami Chemical Industrial Co., Ltd.

20

(Un polímero acrílico que tiene un doble enlace en una cadena lateral: equivalente de (met)acrilato 300 g/eq; equivalente de doble enlace 300 g/eq)

(b) Polímero de acrilato B: Star-501 disponible de Osaka Organic Chemical Industry Ltd.

25

(Un poliácido dendrítico (un poliácido altamente ramificado (unido a hexaacrilato de dipentaeritrol (DPHA)) que tiene un grupo acrilato en un extremo terminal: equivalente de (met)acrilato 120 g/eq)

(c) Polímero de acrilato C: ART CURE OAP-5000 disponible de Negami Chemical Industrial Co., Ltd.

30

(Un polímero acrílico que incluye un doble enlace en la cadena lateral: equivalente de (met)acrilato 2000 g/eq; equivalente de doble enlace 2000 g/eq)

(d) Polímero acrílico D: ART RESIN UN-3320HC disponible de Negami Chemical Industrial Co., Ltd.

35

(Un oligómero de acrilato de uretano: equivalente de (met)acrilato 250 g/eq)

Además, las partículas de óxido inorgánico (nanosílice) añadidas a la disolución de recubrimiento fueron las siguientes.

40

Nanosílice: MEK-AC-2140Z disponible en Nissan Chemical Corporation (sol de sílice orgánica (tamaño medio de partícula 10-15 nm; sol de sílice de superficie modificada)

A la mezcla resultante se le añadió además MEK como disolvente de dilución para preparar una disolución de recubrimiento que tenía un contenido de sólidos del 30 % en peso, que se usó para recubrir una película coextruida de PC/PMMA (PC: Lupilon E-2000 disponible en Mitsubishi Engineering-Plastics Corporation, PMMA: Altuglas V020 disponible en ARKEMA; grosor de la capa de PMMA 45  $\mu\text{m}$ ; grosor total 0,3 mm) en el lado de PMMA.

45

La etapa de recubrimiento se llevó a cabo usando una varilla enrollada con alambre #16 y la disolución de recubrimiento aplicada se secó a 120 °C durante 5 minutos. La disolución de recubrimiento seca formó una capa de recubrimiento con un grosor de aproximadamente 7  $\mu\text{m}$ . Posteriormente, la capa de recubrimiento se curó usando una válvula Fusion H (Fusion UV Systems) a una salida del 90 % mientras se enviaba aire a 1,8 m/min. La irradiación UV se realizó en las condiciones de 1000 mJ/cm<sup>2</sup>.

50

[Evaluación de propiedades]

55

Las propiedades del material laminado curado obtenido anteriormente y de un material laminado antes de secar y curar la capa de recubrimiento (material laminado no curado) se evaluaron tal como sigue.

<Propiedad de no pegajosidad en estado no curado >

60

La propiedad de no pegajosidad del material laminado no curado se evaluó mediante evaluación de pegajosidad en los dedos.

<Brillo (aspecto) después de desprender el enmascaramiento en estado no curado>

65

Se preparó una probeta que incluía una capa de base compuesta por un material laminado de una resina de

policarbonato y una resina de PMMA, y se recubrió con una composición de recubrimiento duro sobre la superficie de la capa de base de la probeta en el lado de resina de PMMA para formar una capa de recubrimiento con un grosor de 7  $\mu\text{m}$ , que luego se secó a 120 °C durante 5 minutos.

5 Entonces, se unió una película de enmascaramiento de polipropileno que tenía un grosor de 30  $\mu\text{m}$  a la superficie de la capa de recubrimiento no curada. Se aplicó una presión de 30  $\text{kg}/\text{m}^2$  a la película de enmascaramiento. Después de 24 horas, se desprendió la película de enmascaramiento para determinar la rugosidad de superficie Sa (según la norma ISO25178) de la superficie de la capa de recubrimiento con un microscopio de interferómetro de luz blanca de barrido VS1530 disponible de Hitachi High-Tech Science Corporation.

10 Se evaluó que el aspecto era bueno para los ejemplos y los ejemplos comparativos en los que la rugosidad de superficie Sa fue menor de 0,01  $\mu\text{m}$ .

<Capacidad de moldeo (propiedad de conformación por presión) en estado no curado>

15 Se preparó una probeta que incluía una capa de base compuesta por un material laminado de una resina de policarbonato y una resina de PMMA, y se recubrió con una composición de recubrimiento duro sobre la superficie de la capa de base de la probeta en el lado de resina de PMMA para formar una capa de recubrimiento con un grosor de 7  $\mu\text{m}$ , que se secó a 120 °C durante 5 minutos.

20 Entonces se precalentó una muestra laminada obtenida cortando el material laminado en 210 mm  $\times$  297 mm  $\times$  0,3 mm (grosor) a 190 °C durante 40 segundos, y se colocó en un molde que tenía un saliente en ángulo recto con una altura de embutición profunda de 13 mm y una longitud y anchura de 30 mm, de manera que la superficie de la capa de base en el lado de resina de policarbonato hiciera contacto con el molde, por lo que la muestra laminada se sometió a conformación por presión usando aire comprimido a una presión de 3,5 MPa.

25 Se evaluó que la capacidad de moldeo era buena para los ejemplos y los ejemplos comparativos en los que el radio R de la zona donde el artículo conformado a presión obtenido estaba haciendo contacto con el saliente en ángulo recto del molde era de 3 mm o menos, y no se provocó ninguna grieta en la capa de recubrimiento sobre el artículo conformado a presión.

30 En este caso, en la capa de base compuesta por el material laminado de la resina de policarbonato y la resina de PMMA, el grosor de la capa de PMMA fue de 45  $\mu\text{m}$ , mientras que el grosor total fue de 0,3 mm tal como se describió anteriormente.

35 <Resistencia al rayado después del curado>

40 La superficie de la capa de recubrimiento curada se raspó con lana de acero #0000 de un lado a otro 15 veces bajo una presión de 100  $\text{gf}/\text{cm}^2$ . Se calculó y evaluó un valor absoluto del cambio en la turbidez ( $\Delta\text{H}$ ), es decir, la diferencia entre la turbidez medida antes de la prueba de rayado por adelantado y la turbidez medida después de la prueba de rayado de según la norma JIS K 7136:2000. Se evaluó que la resistencia al rayado era buena para los ejemplos y los ejemplos comparativos en los que  $\Delta\text{H}$  era menor del 3,0 %.

45 <Resistencia química después del curado >

Se aplicó Neutrogena SPF 100 a la superficie de la capa de recubrimiento curada y se dejó a 80 °C durante una hora. Luego se inspeccionó visualmente el aspecto. Se evaluó que la resistencia química era buena para los ejemplos y los ejemplos comparativos sin un defecto en la superficie.

50 <Dureza al rayado con lápiz después del curado>

La medición se llevó a cabo en las condiciones según la norma JIS K 5600-5-4: 1999, y la evaluación se llevó a cabo determinando el grado de lápiz más duro que no dejó marcas de rayones.

55 <Adhesividad>

Se evaluó la adhesividad según el método de la norma JIS K5600-5-6: 1999. Se evaluó que la adhesividad era buena para los ejemplos y los ejemplos comparativos en los que la puntuación de evaluación fue 0.

60 Los resultados de las mediciones de las propiedades de las películas laminadas de los ejemplos y los ejemplos comparativos se muestran en la tabla 2.

[Tabla 2]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo de referencia 1
Componente	Polímero de acrilato A Contenido de sólidos (partes en peso)	50	30	70	100	0	0	90
	Polímero de acrilato B Contenido de sólidos (partes en peso)	0	0	0	0	50	0	0
	Polímero de acrilato C Contenido de sólidos (partes en peso)	0	0	0	0	0	50	0
	Polímero de acrilato D Contenido de sólidos (partes en peso)	0	0	0	0	0	0	0
	Equivalente de (met)acrilato (g/eq)	300	300	300	300	120	2000	300
	Polímero de acrilato (peso molecular)	20000	20000	20000	20000	18000	15000	20000
	Hexaacrilato de difentaeritrol DPTFA (partes en peso)	0	20	0	0	0	0	0
	Nanosílice (partes en peso)	50	50	30	0	50	50	10
	Iniciador de fotopolimerización IRGACURE TPO (partes en peso)	3	3	3	3	3	3	3
	Agente de revelación (aditivo a base de silicón) BYK-UV300 (partes en peso)	1	1	1	1	1	1	1
Elemento de evaluación	Antes de la irradiación UV	Propiedad de no pegajosidad	Buena	Buena	Buena	Buena	Deficiente	Buena
		Aspecto	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Deficiente	Bueno
	Después de la irradiación UV	Capacidad de moldeo	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Deficiente
		Resistencia al rayado	Buena	Buena	Buena	Deficiente	Buena	Deficiente
Dureza al rayado con lápiz	Resistencia química	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena
	Dureza al rayado con lápiz	2H	3H	2H	2H	3H	H	2H
Adhesividad	Adhesividad	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena

Polímero de acrilato A: ART CURE RA-3602M disponible de Megami Chemical Industrial Co., Ltd.  
 Polímero de acrilato B: Star-501 disponible de Osaka Organic Chemical Industry Ltd.  
 Polímero de acrilato C: ART CURE OAP-5000 disponible de Megami Chemical Industrial Co., Ltd.  
 Polímero de acrilato D: ART RESIN UN-3320HC disponible de Megami Chemical Industrial Co., Ltd.  
 Nanosílice: Sol de sílice orgánica MEK-AC-2140Z disponible de Nissan Chemical Corporation (que tiene un tamaño medio de partícula de 10-15 nm y grupo copolimerizable sobre la superficie)

**Descripción de los números de referencia**

	10	Película laminada
	12	Capa de recubrimiento
5	20	Capa de poli(metacrilato de metilo) (capa de resina de PMMA)
	22	Capa de policarbonato (capa de resina de PC)

REIVINDICACIONES

1. Composición de recubrimiento duro curable que comprende un polímero de (met)acrilóilo y nanopartículas de óxido inorgánico, en la que:

5 el polímero de (met)acrilóilo tiene un equivalente de doble enlace de 150-800 g/eq y un peso molecular promedio en peso de 5.000-200.000; y

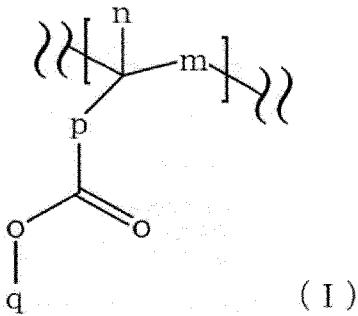
10 el tamaño medio de partícula de las nanopartículas de óxido inorgánico es de 6 nm a menos de 95 nm;

en la que el peso molecular promedio en peso se determina tal como se define en la descripción, y

15 en la que la composición de recubrimiento duro comprende el polímero de (met)acrilóilo en una cantidad del 30-70 % en peso y las nanopartículas de óxido inorgánico en una cantidad del 70-30 % en peso con respecto al peso total de la composición de recubrimiento duro.

2. Composición de recubrimiento duro según la reivindicación 1, en la que el polímero de (met)acrilóilo comprende la unidad de repetición representada por la fórmula (I) a continuación:

20 [Fórmula química 1]



25 en la fórmula (I) anterior,

m es un grupo alquileo C1-4 o un enlace sencillo,

n es un grupo alquilo C1-4 o hidrógeno,

30 p es un enlace sencillo o un grupo alquileo C1 o C2, y

q es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene un número total de carbonos de 1-12 que puede contener al menos un sustituyente seleccionado de un grupo epoxi, un grupo hidroxilo, un grupo acrilóilo y un grupo metacrilóilo).

35 3. Composición de recubrimiento duro según la reivindicación 2, en la que, en la fórmula (I) anterior,

m es un grupo alquileo C1 o C2,

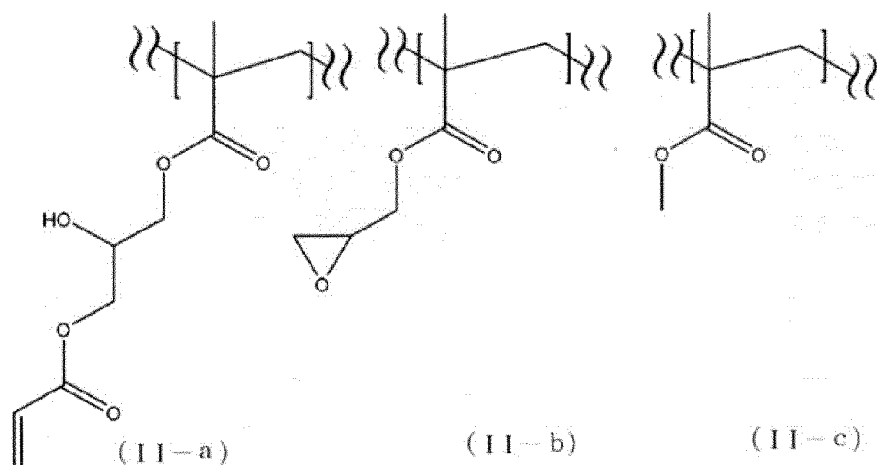
40 n es un grupo alquilo C1 o C2,

p es un enlace sencillo o un grupo metileno, y

45 q es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene un número total de carbonos de 1-6 que puede contener al menos un sustituyente seleccionado de un grupo glicidilo, un grupo hidroxilo y un grupo acrilóilo.

4. Composición de recubrimiento duro según la reivindicación 2, en la que el polímero de (met)acrilóilo comprende al menos una de las unidades de repetición representadas por las fórmulas (II-a), (II-b) y (II-c) a continuación:

50 [Fórmula química 2]



5. Composición de recubrimiento duro según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el contenido de los componentes distintos del polímero de (met)acrilóilo y las nanopartículas de óxido inorgánico en la composición de recubrimiento duro es menor del 10 % en masa.
6. Composición de recubrimiento duro según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que las nanopartículas de óxido inorgánico comprenden sílice que tiene un grupo copolimerizable en su superficie.
7. Composición de recubrimiento duro según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende además un agente de nivelación.
8. Composición de recubrimiento duro según la reivindicación 7, en la que el agente de nivelación comprende un aditivo a base de flúor o un aditivo a base de sílica.
9. Composición de recubrimiento duro según una cualquiera de las reivindicaciones 7 y 8, en la que la composición de recubrimiento duro comprende el agente de nivelación en una cantidad del 10 % en peso o menos con respecto al peso total de la composición de recubrimiento duro.
10. Composición de recubrimiento duro según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el polímero de (met)acrilóilo tiene un (met)acrilato equivalente de 200-500 g/eq.
11. Composición de recubrimiento duro según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que es curable por haz de energía.
12. Composición de recubrimiento duro según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende además un iniciador de fotopolimerización.
13. Composición de recubrimiento duro según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en la que:
 

siempre que una capa de base compuesta por un material laminado de una resina de policarbonato y una resina de PMMA se recubre con la composición de recubrimiento duro, de manera que se forma una capa de recubrimiento hasta un grosor de 7  $\mu\text{m}$  sobre la superficie de dicha capa de base en el lado de resina de PMMA, y el resultado se seca a 120  $^{\circ}\text{C}$  durante 5 minutos y se corta en 210 mm  $\times$  297 mm  $\times$  0,3 mm (grosor) para dar una muestra laminada,

cuando dicho material laminado se precalienta a 190  $^{\circ}\text{C}$  durante 40 segundos, y dicha muestra se coloca en un molde que tiene un saliente en ángulo recto que tiene una altura de 13 mm para embutición profunda y una anchura y una longitud de 30 mm respectivamente, de manera que la superficie de la capa de base en el lado de resina de policarbonato hace contacto con el molde, para someter dicha muestra laminada a conformación por presión usando aire comprimido a una presión de 3,5 MPa,

el radio R de la zona donde el artículo conformado a presión resultante está haciendo contacto con dicho saliente en ángulo recto del molde es de 3 mm o menos, y no se produce ninguna grieta en la capa de recubrimiento sobre el artículo conformado a presión.
14. Composición de recubrimiento duro según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en la que:
 

siempre que una capa de base compuesta por un material laminado de una resina de policarbonato y una resina de PMMA se recubre con la composición de recubrimiento duro, de manera que se forma una capa

## ES 2 962 722 T3

de recubrimiento hasta un grosor de 7  $\mu\text{m}$  sobre la superficie de dicha capa de base en el lado de resina de PMMA, y el resultado se seca a 120 °C durante 5 minutos,

- 5 cuando se une una película de enmascaramiento de polipropileno con un grosor de 30  $\mu\text{m}$  a la superficie de dicha capa de recubrimiento no curada, y se aplica una presión de 30  $\text{kg}/\text{m}^2$  a la película de enmascaramiento durante 24 horas, la rugosidad de superficie  $S_a$  de la superficie de dicha capa de recubrimiento después de desprender la película de enmascaramiento es menor de 0,01  $\mu\text{m}$ .
- 10 15. Película laminada que comprende una capa de recubrimiento que tiene la composición de recubrimiento duro según una cualquiera de las reivindicaciones 1-14 sobre una capa de base que contiene una resina.
16. Película laminada según la reivindicación 15, en la que el grosor de la capa de base es de 0,1 mm-1,0 mm y el grosor de la capa de recubrimiento es de 1,0  $\mu\text{m}$ -10  $\mu\text{m}$ .
- 15 17. Película curada obtenida curando la película laminada según una cualquiera de las reivindicaciones 15 y 16.
18. Película curada según la reivindicación 17, en la que la dureza al rayado con lápiz de la superficie en el lado de capa de recubrimiento es B o más dura.
- 20 19. Película curada según una cualquiera de las reivindicaciones 17 y 18, en la que cuando la superficie en el lado de capa de recubrimiento se raya con lana de acero #0000 de un lado a otro 15 veces bajo una presión de 100  $\text{gf}/\text{cm}^2$ , el cambio en la turbidez de la capa de recubrimiento antes y después del rayado ( $\Delta H$ ) tal como se evalúa según la norma JIS K 7136: 2000 es menor del 3,0 %.
- 25 20. Película curada según una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, en la que la puntuación de adhesividad en el lado de capa de recubrimiento es 0 según una evaluación definida por la norma JIS K 5600-5-6: 1999.

[Figura 1]

