

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 978 420**

51 Int. Cl.:

B29C 45/14 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
B60J 1/00 (2006.01)
G01N 24/08 (2006.01)
B29C 45/00 (2006.01)
B29K 33/00 (2006.01)
B32B 7/022 (2009.01)
B32B 27/40 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.03.2020** **PCT/JP2020/011137**
87 Fecha y número de publicación internacional: **29.10.2020** **WO20217767**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2020** **E 20795689 (7)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2024** **EP 3960417**

54 Título: **Laminado y método de fabricación de un laminado**

30 Prioridad:

23.04.2019 JP 2019082156

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
12.09.2024

73 Titular/es:

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
(100.0%)
27-1, Shinkawa 2-chome, Chuo-ku
Tokyo 104-8260, JP

72 Inventor/es:

SUMIDA, MASAKAZU y
KONISHI, SHOTA

74 Agente/Representante:

BALLESTER INTELLECTUAL PROPERTY S.L.P.U.

ES 2 978 420 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

Laminado y método de fabricación de un laminado

5 CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a un laminado, y más particularmente, a un laminado de resina transparente y a un método de fabricación del mismo.

10 ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

Un vehículo, tal como un automóvil o un vehículo ferroviario, tiene una ventana de vidrio. Por otra parte, en un vehículo, en particular, la reducción de peso es muy necesaria para mejorar el consumo de combustible. Por lo tanto, se ha intentado desarrollar un material para ventanillas de vehículos que utilice como material de base una resina que tenga una gravedad específica menor que la del vidrio.

Por ejemplo, en un material para ventanas de vehículos, es importante proporcionar resistencia física, como resistencia al impacto, manteniendo al mismo tiempo la transparencia en un entorno de uso real. Sin embargo, en general, cuando se utiliza una resina de alta transparencia para un material de ventana de resina, existe el problema técnico de que el rendimiento, tal como la resistencia al impacto, tiende a ser insuficiente en comparación con un material de ventana de vidrio.

Por ejemplo, el documento JP-A-2003-201409 (Documento de Patente 1) describe una composición de resina obtenida dispersando un compuesto de óxido (B) que tiene un grupo hidroxilo en una superficie del mismo y está parcialmente hidrofobizado en un copolímero (A) de un monómero insaturado (a) que tiene un grupo funcional capaz de formar un enlace de hidrógeno con un grupo hidroxilo y otro monómero (b) copolimerizable con el monómero insaturado (a) (reivindicación 1). Aquí, un monómero insaturado que tiene un grupo funcional capaz de formar un enlace de hidrógeno con un grupo silanol se describe como el monómero insaturado (a), un compuesto de sílice que tiene un grupo silanol en una superficie del mismo y está parcialmente hidrofobizado se describe como el compuesto de óxido (B), y un monómero metacrílico y/o un monómero acrílico se describe como el otro monómero (b) (reivindicaciones 2 y 3). Además, se describe que la mejora de la resistencia al impacto y la rigidez se puede realizar mediante la composición de resina anterior sin afectar a la transparencia o la resistencia al impacto (por ejemplo, párrafo).

El documento WO2017/208882 (Documento de Patente 2) divulga una película protectora utilizable como hoja de ventana para una pantalla táctil, que tiene al menos un sustrato de película en ambas superficies de un laminado de resina que tiene al menos una capa intermedia (A) y capas de resina termoplástica (B) y (C) presentes en ambos lados de la capa intermedia (A). La capa intermedia (A) está contenida en una cantidad del 10 al 90 % en masa, basada en la resina total contenida en la capa intermedia (A) en peso de una resina (met)acrílica y del 90 al 10 % en peso de una resina de fluoruro de vinilideno. El valor medio del espesor de la película del laminado de resina es de 100 a 2000 μm , y el valor medio del espesor de las capas de resina termoplástica (B) y (C) es de 10 a 200 μm respectivamente. Un laminado de resina con una película protectora como la descrita. La resina termoplástica contenida en las capas de resina termoplástica (B) y (C) tiene una temperatura de reblandecimiento Vicat de 100 a 160 °C, preferentemente 102-155°C. Las capas de resina termoplástica (B) y (C) contienen 500 en masa o más de resina acrílica (met) sobre la base de la resina total contenida en las respectivas capas de resina termoplástica.

45 DOCUMENTO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

DOCUMENTO DE PATENTE

50 Documento de Patente 1: JP-A-2003-201409
Documento de Patente 2: WO2017/208882

SUMARIO DE LA INVENCION

55 PROBLEMAS QUE RESOLVER POR LA INVENCION

En la invención del Documento de Patente 1, la resistencia al impacto y la rigidez se mejoran mezclando el compuesto de óxido (B) tal como un compuesto de sílice. Sin embargo, dado que las prestaciones físicas, tal como la resistencia al impacto, requeridas en, por ejemplo, un material plástico de base para el acristalamiento de un automóvil, son significativamente elevadas, también se necesitan medios para mejorar la resistencia al impacto. También se necesitan medios para controlar las formas de los fragmentos dispersados por un impacto.

La presente invención pretende resolver los problemas de la técnica relacionada, y un objeto de la presente invención es proporcionar un laminado de capa de resina acrílica que tenga una excelente resistencia al impacto y fragmentos más pequeños generados en el momento del impacto.

5 MEDIOS PARA RESOLVER LOS PROBLEMAS

Para resolver los problemas, la presente invención proporciona los siguientes aspectos.

- 10 [1] Un laminado que incluye una primera capa de resina acrílica, una capa de resina termoplástica y una segunda capa de resina acrílica en este orden,
- en el que la relación $[T_1:T_2]$ entre un espesor T_1 de la primera capa de resina acrílica y un espesor T_2 de la segunda capa de resina acrílica está comprendida entre 1:1,9 y 1:29, y
- 15 la segunda capa de resina acrílica está formada por una resina (met)acrílica que tiene una temperatura de reblandecimiento Vicat de 115 °C o superior y 145 °C o inferior.
- [2] El laminado, en el que la resina (met)acrílica que tiene una temperatura de reblandecimiento Vicat igual o superior a 115 °C e igual o inferior a 145 °C es
- 20 un copolímero (A) que tiene una unidad estructural anular (a1) con una estructura anular de 5 o 6 miembros y una unidad monomérica (a2) distinta de la unidad estructural anular.
- [3] El laminado, en el que la unidad estructural anular (a1) que tiene una estructura anular de 5 o 6 miembros es una o más seleccionadas del grupo que consiste en una unidad estructural de anhídrido glutárico, una unidad estructural de anhídrido maleico, una unidad estructural de maleimida, una unidad estructural de glutarimida y una unidad estructural de lactona.
- 25 [4] El laminado, en el que la capa de resina termoplástica contiene un 71 % o más de un componente que tiene un tiempo de relajación transversal T_2^H en la medición de RMN de pulsos de 0,03 ms o más.
- [5] El laminado incluye además una tercera capa de resina acrílica,
- en el que la tercera capa de resina acrílica está situada entre la segunda capa de resina acrílica y la capa de resina termoplástica.
- 30 [6] El laminado, en el que la primera capa de resina acrílica está formada por una resina (met)acrílica que tiene una temperatura de reblandecimiento Vicat de 115 °C o superior y 145 °C o inferior.
- [7] El laminado, en el que una relación $[T_1:(T_2 + T_3)]$ de un espesor T_1 de la primera capa de resina acrílica con respecto a la suma de un espesor T_2 de la segunda capa de resina acrílica y un espesor T_3 de la tercera capa de resina acrílica se encuentra dentro de un intervalo de $T_1:(T_2 + T_3) = 1:2$ a 1:30.
- 35 [8] El laminado, en el que una resina termoplástica que constituye la capa de resina termoplástica es una o más seleccionadas del grupo que consiste en una resina de poliuretano, una resina de acetal de polivinilo, una resina de copolímero de etileno-metacrilato de metilo y una resina de copolímero de etileno-acetato de vinilo.
- [9] Un método de fabricación de un laminado que incluye una primera capa de resina acrílica, una capa de resina termoplástica, una tercera capa de resina acrílica y una segunda capa de resina acrílica en este orden,
- 40 incluyendo el método:
- disponer un laminado para un moldeo por inyección que incluya la primera capa de resina acrílica, la capa de resina termoplástica y la tercera capa de resina acrílica en este orden en un molde; y
- 45 moldear una segunda capa de resina acrílica inyectando una composición de resina (2) que contenga una resina (met)acrílica sobre la tercera capa de resina acrílica del laminado para un moldeo por inyección dispuesto en el molde,
- en la que la resina (met)acrílica tiene una temperatura de reblandecimiento Vicat igual o superior a 115 °C e igual o inferior a 145 °C.
- 50 [10] Método de fabricación de un laminado que incluye una primera capa de resina acrílica formada por una composición de resina (1) que contiene una resina (met)acrílica, una capa de resina termoplástica formada por una composición de resina que contiene una resina termoplástica, y una segunda capa de resina acrílica formada por una composición de resina (2) que contiene una resina (met)acrílica en este orden, incluyendo el método:
- 55 descargar, a partir de una matriz, un laminado de resina fundida que contenga al menos un fundido de la composición de resina (1) que contenga la resina (met)acrílica, un fundido de la composición de resina que contenga la resina termoplástica, y un fundido de la composición de resina (2) que contenga la resina (met)acrílica; y
- 60 enfriar el laminado de resina fundida descargado para obtener un laminado,
- en el que la resina (met)acrílica contenida en la composición de resina (2) tiene una temperatura de reblandecimiento Vicat igual o superior a 115 °C e igual o inferior a 145 °C.

[11] El método de fabricación, en el que la capa de resina termoplástica contiene un 71 % o más de un componente que tiene un tiempo de relajación transversal T_2^H en la medición de RMN de pulsos de 0,03 ms o más.

5 EFECTO DE LA INVENCION

El laminado de resina tiene la ventaja de que la resistencia al impacto, en particular la resistencia al impacto en condiciones de baja temperatura, es excelente. El laminado de resina tiene la ventaja de que puede utilizarse adecuadamente, por ejemplo, como material de acristalamiento de resina.

10 BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

La figura 1 es una vista esquemática explicativa de un laminado que incluye una primera capa de resina acrílica, una capa de resina termoplástica y una segunda capa de resina acrílica.

La figura 2 es una vista esquemática explicativa de un laminado que incluye una primera capa de resina acrílica, una capa de resina termoplástica, una tercera capa de resina acrílica y una segunda capa de resina acrílica.

MODO PARA REALIZAR LA INVENCION

Primero, se describirán unos antecedentes que conducen a la presente invención. En la presente invención, se llevaron a cabo experimentos y estudios con el fin de utilizar una resina acrílica que tiene una excelente transparencia, una dureza relativamente alta y una excelente resistencia a la intemperie, por ejemplo, como material de acristalamiento de resina. La resina acrílica tiene una excelente transparencia, dureza, resistencia a la intemperie y similares. Por otra parte, la resina acrílica presenta el problema técnico de que tiende a romperse fácilmente en comparación con, por ejemplo, una resina resistente, y los equipos periféricos y/o el cuerpo humano pueden resultar dañados por los fragmentos rotos y dispersos que golpean directamente los equipos periféricos y/o el cuerpo humano.

Los presentes inventores han realizado estudios intensivos para resolver el problema técnico. Como resultado, los presentes inventores han descubierto mediante experimentos que el problema técnico puede resolverse utilizando una resina termoplástica junto con una resina acrílica y laminando una primera capa de resina acrílica, una capa de resina termoplástica y una segunda capa de resina acrílica en este orden, estableciendo una relación entre un espesor T_1 de la primera capa de resina acrílica y un espesor T_2 de la segunda capa de resina acrílica en un intervalo específico, y utilizando una resina (met)acrílica excelente en resistencia al calor en la segunda capa de resina acrílica, completando así la presente invención.

El laminado incluye una primera capa de resina acrílica, una capa de resina termoplástica y una segunda capa de resina acrílica en este orden. Además, en el laminado, una relación $[T_1:T_2]$ entre el espesor T_1 de la primera capa de resina acrílica y el espesor T_2 de la segunda capa de resina acrílica está dentro de un intervalo de 1:1,9 a 1:29, y la segunda capa de resina acrílica está formada por una resina (met)acrílica que tiene una temperatura de reblandecimiento Vicat de 115 °C o superior y 145 °C o inferior. A continuación se describirán las respectivas capas de resina.

Primera capa de resina acrílica

La primera capa de resina acrílica es una capa de resina que contiene una resina (met)acrílica. Ejemplos de resina (met)acrílica pueden incluir un homopolímero de un monómero (met)acrílico como el éster de ácido (met)acrílico, un copolímero de dos o más monómeros (met)acrílicos y un copolímero de un monómero (met)acrílico y un monómero distinto del monómero (met)acrílico. En la presente memoria descriptiva, el término "(met)acrilo" significa "acrilo" o "metacrilo".

La resina (met)acrílica es preferiblemente una resina metacrílica desde el punto de vista de mejorar fácilmente la dureza, la resistencia a la intemperie y la transparencia del laminado de resina. En la presente memoria descriptiva, la resina metacrílica es un polímero que tiene una unidad estructural derivada de un monómero que tiene un grupo metacrílico.

Ejemplos de resina metacrílica pueden incluir un homopolímero metacrílico que tenga sólo una unidad estructural derivada de metacrilato de alquilo con un grupo alquilo que tenga de 1 a 4 átomos de carbono, y un copolímero metacrílico que tiene 80 % en masa o más y menos de 100 % en masa de una unidad estructural derivada de metacrilato de alquilo que tiene un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y que tiene más de 0 % en masa y 20 % en masa o menos de una unidad estructural derivada de otro monómero vinílico copolimerizable con una unidad estructural derivada de éster de ácido metacrílico que tiene un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

El "metacrilato de alquilo con un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono" es un compuesto representado por $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOR}$ (R es un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono).

El monómero de vinilo copolimerizable con éster de ácido metacrílico que tiene un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono es copolimerizable con éster de ácido metacrílico que tiene un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y es un monómero que tiene un grupo vinilo.

Ejemplos específicos de metacrilato de alquilo con un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono pueden incluir metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de sec-butilo y metacrilato de isobutilo. Entre ellos, se prefiere especialmente el metacrilato de metilo. Los metacrilatos de alquilo se pueden usar solos o como una mezcla de dos o más de los mismos.

Ejemplos del monómero vinílico copolimerizable con éster de ácido metacrílico que tiene un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono pueden incluir éster de ácido metacrílico (excluyendo metacrilato de alquilo que tiene un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono) como metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, o metacrilato de monoglicerol; éster de ácido acrílico, como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo o acrilato de monoglicerol ácido carboxílico insaturado o un anhídrido ácido del mismo, como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico, anhídrido maleico o anhídrido itacónico; un monómero que contenga nitrógeno, como acrilamida, metacrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida de diacetona o metacrilato de dimetilaminoetilo; un monómero que contenga un grupo epoxi, como éter glicídico de alilo, acrilato de glicidilo o metacrilato de glicidilo; y un monómero a base de estireno, como estireno o α -metilestireno.

Entre ellos, se prefiere el metacrilato de ciclohexilo, el acrilato de metilo, el acrilato de etilo, el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el anhídrido maleico o el estireno.

Como resina metacrílica, se prefiere un homopolímero metacrílico que tenga sólo una unidad estructural derivada del metacrilato de metilo, o un copolímero metacrílico que tenga un 80 % en masa o más y menos del 100 % en masa de una unidad estructural derivada del metacrilato de metilo y más del 0% en masa y un 20 % en masa o menos de una unidad estructural derivada de otro monómero vinílico copolimerizable con una unidad estructural derivada del metacrilato de metilo desde el punto de vista de mejorar fácilmente la resistencia a la intemperie y la transparencia del laminado de resina.

La resina (met)acrílica contenida en la primera capa de resina acrílica puede estar formada por una resina (met)acrílica que tenga una temperatura de reblandecimiento Vicat de 100 °C o superior e inferior a 115 °C desde el punto de vista de una excelente resistencia al calor.

Un ejemplo de método de producción de la resina metacrílica puede incluir un método de polimerización de éster de ácido metacrílico que tiene un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y si es necesario, un monómero de vinilo copolimerizable con éster de ácido metacrílico que tiene un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, por un método tal como polimerización a granel, polimerización en solución, polimerización en suspensión o polimerización en emulsión.

La primera capa de resina acrílica puede estar formada por una resina (met)acrílica que constituye la segunda capa de resina acrílica y tiene una temperatura de reblandecimiento Vicat de 115 °C o superior y 145 °C o inferior descrita en detalle a continuación.

Un índice de flujo de masa fundida (en lo sucesivo, puede denominarse MFR) de la resina (met)acrílica contenida en la primera capa de resina acrílica cuando se mide a una carga de 3,80 kg y 230 °C es preferiblemente de 0,1 a 20 g/10 min, más preferiblemente de 0,2 a 10 g/10 min, y aún más preferiblemente de 0,5 a 5 g/10 min. Cuando el MFR es igual o inferior al límite superior anterior, tiene la ventaja de que la resistencia de la capa de resina obtenida es excelente y la capa de resina se forma fácilmente. El MFR puede medirse de acuerdo con un método especificado en JIS K 7210:2014 "Test Methods for Melt Mass Flow Rate (MFR) and Melt Volume Flow Rate (MVR) of Plastic-Thermoplastic". El MFR de un material a base de poli(metacrilato de metilo) se mide a una temperatura de 230 °C y una carga de 3,80 kg (37,3 N) y se especifica en la JIS mencionada.

Un peso molecular medio en peso (en lo sucesivo, puede denominarse Mw) de la resina (met)acrílica contenida en la primera capa de resina acrílica es preferiblemente de 50.000 a 300.000. Cuando el Mw se encuentra dentro del intervalo anterior, existe la ventaja de que se puede obtener una excelente transparencia, resistencia a la intemperie, resistencia mecánica y similares. El Mw es preferiblemente 70.000 o más y más preferiblemente 100.000 o más. Además, el Mw es preferiblemente 250.000 o menos y más preferiblemente 200.000 o menos. El peso molecular medio se mide mediante cromatografía de permeación en gel (GPC).

La primera capa de resina acrílica puede contener además otra resina diferente de la resina (met)acrílica, si es necesario. En el caso de que contenga otra resina, el tipo de ésta no está particularmente limitado, siempre que la transparencia del laminado de resina no se vea significativamente afectada. La cantidad de otra resina es preferiblemente del 20 % en masa o menos, más preferiblemente del 10 % en masa o menos, y aún más preferiblemente del 5 % en masa o menos, basándose en la resina total contenida en la primera capa de resina acrílica, desde el punto de vista de la dureza y la resistencia a la intemperie del laminado de resina. Ejemplos de la otra resina pueden incluir una resina de policarbonato, una resina de poliamida, un copolímero de acrilonitrilo-estireno, un copolímero de metacrilato de metilo-estireno, y tereftalato de polietileno. La primera capa de resina acrílica puede contener además otra resina, pero desde el punto de vista de la transparencia o similares, la cantidad de otra resina es preferiblemente del 20 % en masa o menos, y la resina contenida en la primera capa de resina acrílica es más preferiblemente sólo una resina (met)acrílica.

La primera capa de resina acrílica puede contener además diversos aditivos de uso general, siempre que no se menoscabe el efecto de la presente invención. Ejemplos del aditivo pueden incluir partículas de caucho reticulado, un absorbente ultravioleta, un agente deslizante, un antioxidante, un agente desmoldeante y un agente antiestático.

Ejemplos de partículas de caucho reticulado pueden incluir una partícula de caucho multicapa que tiene al menos una parte central y una capa de revestimiento que cubre la parte central, en la que al menos una de las partes centrales y la capa de revestimiento está formada por un material que tiene una unidad estructural derivada de un monómero polifuncional que tiene dos o más enlaces insaturados carbono-carbono.

Ejemplos de absorbente de ultravioleta pueden incluir un absorbente de ultravioleta a base de benzofenona, un absorbente de ultravioleta a base de cianoacrilato, un absorbente de ultravioleta a base de benzotriazol, un absorbente de ultravioleta a base de éster de ácido malónico y un absorbente de ultravioleta a base de oxalanilida.

Ejemplos del agente deslizante pueden incluir aceite de silicona y un compuesto a base de polisiloxano. Ejemplos del antioxidante pueden incluir un antioxidante a base de fenol, un antioxidante a base de azufre y un antioxidante a base de fósforo. Ejemplos del agente desmoldeante pueden incluir un éster de ácido graso superior, un alcohol alifático superior, un ácido graso superior, una amida de ácido graso superior, una sal metálica de ácido graso superior y un derivado de ácido graso. Ejemplos del agente antiestático pueden incluir una partícula inorgánica conductora, una amina terciaria, una sal de amonio cuaternario, un derivado catiónico de éster de ácido acrílico y un derivado catiónico de éter de vinilo.

Un espesor de la primera capa de resina acrílica es preferiblemente de 0,1 mm o más y 1,0 mm o menos, más preferiblemente de 0,2 mm o más y 0,8 mm o menos, y aún más preferiblemente de 0,2 mm o más y 0,5 mm o menos. Cuando el espesor de la primera capa de resina acrílica se encuentra dentro del intervalo anterior, existen ventajas que permiten conservar preferentemente la capa de resina termoplástica que constituye el laminado y mantener la resistencia del laminado.

Segunda capa de resina acrílica

La segunda capa de resina acrílica es una capa de resina que contiene una resina (met)acrílica. Además, la segunda capa de resina acrílica está formada por una resina (met)acrílica que tiene una temperatura de reblandecimiento Vicat de 115 °C o superior y 145 °C o inferior.

La temperatura de reblandecimiento Vicat de la resina (met)acrílica se mide según el método B50 definido en JIS K 7206:2016 "Plastics-Thermoplastic materials-Determination of Vicat softening temperature (VST)". La temperatura de reblandecimiento Vicat puede medirse utilizando un medidor de distorsión térmica (por ejemplo, fabricado por YASUDA SEIKI SEISAKUSHO, LTD., "serie 148-6"). La medición puede realizarse utilizando una pieza de prueba obtenida por moldeo por inyección o por prensado de cada materia prima hasta un espesor de 3 mm.

En el laminado, cuando la temperatura de reblandecimiento Vicat de la resina (met)acrílica contenida en la segunda capa de resina acrílica se encuentra dentro del intervalo anterior, existe la ventaja de que se reduce significativamente un área de superficie de un fragmento que cae debido al agrietamiento y desprendimiento en un lugar de impacto, en particular en la evaluación de la resistencia al impacto en una superficie de la segunda capa de resina acrílica. Debido a la pequeña superficie y peso del fragmento, por ejemplo, en un caso en el que el laminado se utiliza como acristalamiento de resina, existe la ventaja de que es posible reducir el riesgo de que el equipo periférico y/o un cuerpo humano puedan resultar dañados por los fragmentos dispersos que golpean directamente el equipo periférico y/o el cuerpo humano cuando los fragmentos son generados por un impacto. Además, dado que el laminado incluye la segunda capa de resina acrílica, también existe la ventaja de que se mejora la resistencia al calor de todo el laminado.

Ejemplos de resina (met)acrílica con una temperatura de reblandecimiento Vicat de 115 °C o superior y 145 °C o inferior pueden incluir un copolímero (A) con una unidad estructural anular (a1) con una estructura anular de 5 o 6

miembros y una unidad de monómero (a2) distinta de la unidad estructural anular o un copolímero (B) de metacrilato de metilo y ácido metacrílico. A continuación se describirán en detalle los copolímeros (A) y (B).

Copolímero (A) que tienen una unidad estructural anular (a1) con estructura anular de 5 o 6 miembros y unidad monómera (a2) distinta de la unidad estructural anular

El copolímero (A) tiene una estructura que posee una unidad estructural anular (a1) con una estructura anular de 5 o 6 miembros en una cadena principal, y se obtiene utilizando como materia prima dos o más monómeros que son monómeros polimerizables a base de vinilo. La "cadena principal" es una cadena de carbono derivada de un grupo vinilo, formada por polimerización de dos o más monómeros. El "monómero" se refiere a un estado de una materia prima antes de la polimerización, y la "unidad monomérica" se refiere a un estado de cada una de las unidades enlazadas después de la polimerización. La frase "que tiene una unidad estructural anular con una estructura anular de 5 o 6 miembros en una cadena principal" significa que al menos dos de los átomos de carbono que constituyen la cadena principal forman parte del grupo de átomos que forman la estructura anular y, como resultado, la unidad estructural anular (a1) con una estructura anular de 5 o 6 miembros se incorpora a la cadena principal. Es decir, el copolímero (A) tiene una o más "unidades estructurales anulares (a1) que tienen una estructura anular de 5 o 6 miembros" y una o más "unidades monoméricas distintas de la unidad estructural anular que tiene una estructura anular de 5 o 6 miembros" (en lo sucesivo, denominada "unidad monomérica (a2) distinta de la unidad estructural anular anterior").

Unidad estructural anular (a1) que tiene una estructura anular de 5 o 6 miembros

La "unidad estructural anular (a1) que tiene una estructura anular de 5 o 6 miembros" incluida en el copolímero (A) puede formarse por cierre de anillo durante o después de la polimerización de dos monómeros, puede ser una unidad estructural anular que tiene una estructura anular de 5 o 6 miembros, o una unidad estructural anular que tiene una estructura anular de 5 o 6 miembros en la que un anillo se incorpora a una cadena principal por polimerización de un monómero que tiene un anillo.

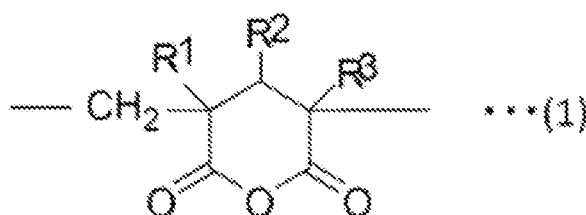
La unidad estructural anular (a1) que tiene una estructura anular de 5 o 6 miembros puede ser, por ejemplo, una o más seleccionadas del grupo que consiste en una unidad estructural de anhídrido glutárico, una unidad estructural de anhídrido maleico, una unidad estructural de maleimida, una unidad estructural de glutarimida y una unidad estructural de lactona. En particular, la unidad estructural anular (a1) que tiene una estructura anular de 5 o 6 miembros puede ser una unidad estructural de anhídrido glutárico.

A continuación se describirá cada una de las unidades estructurales que tienen una estructura anular de 5 o 6 miembros.

Unidad estructural de anhídrido glutárico (a1-1)

Una unidad estructural de anhídrido glutárico está representada por la siguiente fórmula (1).

[Fórmula 1]



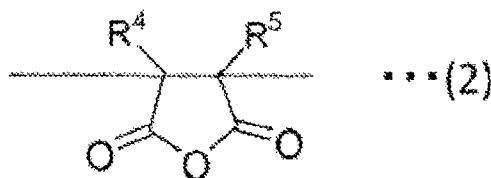
[En la Fórmula (1), R¹, R² y R³ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, más preferentemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, y aún más preferentemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y el grupo alquilo puede estar sustituido por un grupo hidroxilo]

La unidad estructural de anhídrido glutárico (a1-1) puede formarse, por ejemplo, por ciclocondensación de un polímero obtenido a partir de éster de ácido metacrílico o éster de ácido acrílico y ácido metacrílico o ácido acrílico durante o después de una etapa de polimerización. En particular, la unidad estructural de anhídrido glutárico (a1-1) puede formarse por ciclocondensación de ácido metacrílico o ácido metacrílico y éster de ácido metacrílico.

Unidad estructural de anhídrido maleico (a1-2)

Una unidad estructural de anhídrido maleico está representada por la siguiente fórmula (2).

[Fórmula 2]



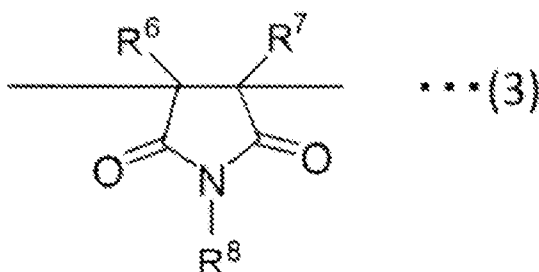
10 [En la Fórmula (2), R⁴ y R⁵ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo arilo sustituido o no sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, o un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, más preferentemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, y aún más preferentemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y el grupo alquilo o el grupo arilo puede estar sustituido por un grupo hidroxilo]

15 La unidad estructural de anhídrido maleico (a1-2) puede formarse copolimerizando un anhídrido maleico sustituido o no sustituido en una etapa de polimerización. Ejemplos del anhídrido maleico sustituido o no sustituido pueden ser el anhídrido maleico, el anhídrido citracónico, el anhídrido dimetil maleico, el anhídrido dicloromaleico, el anhídrido bromomaleico, el anhídrido dibromomaleico, el anhídrido fenil maleico y el anhídrido difenil maleico. Entre estos
20 anhídridos maleicos que pueden tener un sustituyente, se prefiere el anhídrido maleico por su facilidad de copolimerización.

Unidad estructural de maleimida (a1-3)

25 Una unidad estructural de maleimida está representada por la siguiente Fórmula (3).

[Fórmula 3]



35 [En la Fórmula (3), R⁶ y R⁷ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, más preferentemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, y aún más preferentemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 6 átomos de carbono,

40 R⁸ representa un átomo de hidrógeno o uno seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alcoxi sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo arilo sustituido o no sustituido que tiene de 6 a 18 átomos de carbono, y un grupo ariloxi sustituido o no sustituido que tiene de 6 a 18 átomos de carbono, y el grupo alquilo, el grupo alcoxi, el grupo arilo o el grupo ariloxi pueden estar sustituidos por un grupo hidroxilo].

Preferiblemente, la Fórmula (3) es la siguiente.

45 [En la Fórmula (3), R⁶ y R⁷ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 6 átomos de carbono,

R⁸ representa un átomo de hidrógeno o uno seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tenga de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alcoxi sustituido o no sustituido que tenga de 1

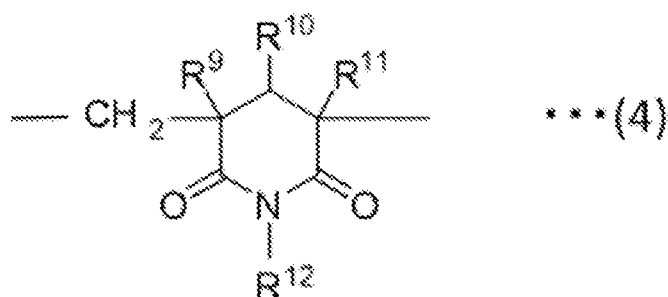
a 6 átomos de carbono, un grupo arilo sustituido o no sustituido que tenga de 6 a 12 átomos de carbono, y un grupo ariloxi sustituido o no sustituido que tenga de 6 a 12 átomos de carbono, y el grupo alquilo, el grupo alcoxi, el grupo arilo o el grupo ariloxi pueden estar sustituidos por un grupo hidroxilo].

La unidad estructural de maleimida (a1-3) puede formarse, por ejemplo, copolimerizando monómeros específicos en una etapa de polimerización. Tales monómeros no están particularmente limitados, y ejemplos de los mismos pueden incluir maleimida, N-metil maleimida, N-etil maleimida, N-ciclohexil maleimida, y una maleimida sustituida por un grupo N-arilo tal como N-fenil maleimida, N-metil fenil maleimida, N-etilfenil maleimida, N-butilfenil maleimida, N-dimetilfenil maleimida, N-hidroxifenil maleimida, N-metoxifenil maleimida, N-(o-clorofenil) maleimida, N-(m-clorofenil) maleimida o N-(p-clorofenil) maleimida.

Unidad estructural de glutarimida (a1-4)

Una unidad estructural de glutarimida está representada por la siguiente Fórmula (4).

[Fórmula 4]



[En la Fórmula (4), R⁹, R¹⁰ y R¹¹ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, más preferentemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, y aún más preferentemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 6 átomos de carbono,

R¹² representa un átomo de hidrógeno o uno seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tenga de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alcoxi sustituido o no sustituido que tenga de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo arilo sustituido o no sustituido que tenga de 6 a 18 átomos de carbono, y un grupo ariloxi sustituido o no sustituido que tenga de 6 a 18 átomos de carbono, y el grupo alquilo, el grupo alcoxi, el grupo arilo o el grupo ariloxi pueden estar sustituidos por un grupo hidroxilo].

Preferiblemente, la Fórmula (4) es la siguiente.

[En la Fórmula (4), R⁹, R¹⁰ y R¹¹ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 6 átomos de carbono,

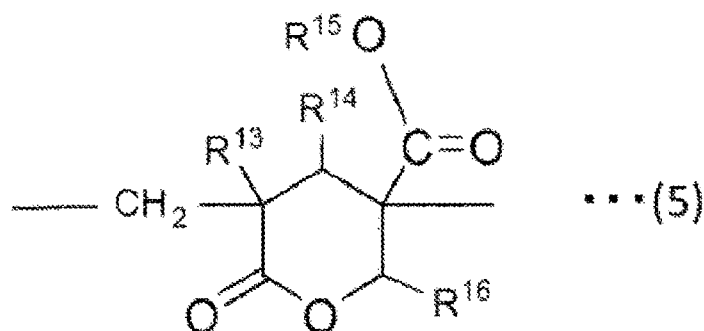
R¹² representa un átomo de hidrógeno o uno seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tenga de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alcoxi sustituido o no sustituido que tenga de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo arilo sustituido o no sustituido que tenga de 6 a 12 átomos de carbono, y un grupo ariloxi sustituido o no sustituido que tenga de 6 a 12 átomos de carbono, y el grupo alquilo, el grupo alcoxi, el grupo arilo o el grupo ariloxi pueden estar sustituidos por un grupo hidroxilo].

La unidad estructural de glutarimida (a1-4) puede obtenerse, por ejemplo, mediante un método conocido, como un método para copolimerizar éster de ácido metacrílico y/o ácido metacrílico, y luego provocar una reacción de los mismos con amoníaco, una amina o urea a alta temperatura, y un método para provocar una reacción de un anhídrido polimetacrílico con amoníaco o una amina.

Unidad estructural de lactona (a1-5)

Una unidad estructural de lactona está representada por la siguiente Fórmula (5).

[Fórmula 5]



[En la Fórmula (5), R^{13} , R^{14} y R^{15} representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, más preferentemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, y aún más preferentemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 6 átomos de carbono,

R^{16} representa un átomo de hidrógeno o uno seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tenga de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alcoxi sustituido o no sustituido que tenga de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo arilo sustituido o no sustituido que tenga de 6 a 18 átomos de carbono, y un grupo ariloxi sustituido o no sustituido que tenga de 6 a 18 átomos de carbono, y el grupo alquilo, el grupo alcoxi, el grupo arilo o el grupo ariloxi pueden estar sustituidos por un grupo hidroxilo].

Preferiblemente, la Fórmula (5) es la siguiente.

[En la Fórmula (5), R^{13} , R^{14} y R^{15} representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 6 átomos de carbono,

R^{16} representa un átomo de hidrógeno o uno seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tenga de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alcoxi sustituido o no sustituido que tenga de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo arilo sustituido o no sustituido que tenga de 6 a 12 átomos de carbono, y un grupo ariloxi sustituido o no sustituido que tenga de 6 a 12 átomos de carbono, y el grupo alquilo, el grupo alcoxi, el grupo arilo o el grupo ariloxi pueden estar sustituidos por un grupo hidroxilo].

Un método para introducir la unidad estructural lactona (a1-5) en un polímero no está particularmente limitado. La estructura de lactona puede formarse, por ejemplo, copolimerizando ácido acrílico o éster de ácido acrílico que tenga un grupo hidroxilo como sustituyente con éster de ácido metacrílico, como metacrilato de metilo, para introducir un grupo hidroxilo y un grupo éster o un grupo carboxilo en una cadena molecular, y provocando a continuación la desalcoholización o la condensación por deshidratación entre el grupo hidroxilo y el grupo éster o el grupo carboxilo.

Ejemplos de ácido acrílico o éster de ácido acrílico que tienen un grupo hidroxilo utilizado para la polimerización pueden incluir ácido 2-(hidroximetil) acrílico, ácido 2-(hidroxietil) acrílico, alquil 2-(hidroximetil) acrilato y alquil 2-(hidroxietil) acrilato. se prefiere el ácido 2-(hidroximetil) acrílico o el 2-(hidroximetil) acrilato de alquilo que tenga un sitio hidroxialilo. Entre los ejemplos de acrilato 2-(hidroximetil) de alquilo se incluyen el acrilato 2-(hidroximetil) de metilo, el acrilato 2-(hidroximetil) de etilo, el acrilato 2-(hidroximetil) de isopropilo, el acrilato 2-(hidroximetil) de n-butilo y el acrilato 2-(hidroximetil) de t-butilo. Entre ellos, se prefiere especialmente el acrilato de metilo 2-(hidroximetil) o el acrilato de etilo 2-(hidroximetil).

La unidad estructural anular que tiene una estructura anular de 5 o 6 miembros es preferiblemente una o más seleccionadas del grupo que consiste en una unidad estructural de anhídrido glutárico, una unidad estructural de anhídrido maleico, una unidad estructural de maleimida, una unidad estructural de glutarimida y una unidad estructural de lactona, y es más preferida una unidad estructural de anhídrido glutárico.

Unidad monómera (a2) distinta de la unidad estructural anular y mezcla monómera

El copolímero (A) tiene una unidad monomérica (a2) distinta de la unidad estructural anular además de la unidad estructural anular (a1) que tiene una estructura anular de 5 o 6 miembros. Un monómero como materia prima de la unidad monomérica (a2) distinto de la unidad estructural anular no está particularmente limitado siempre que sea un monómero polimerizable a base de vinilo.

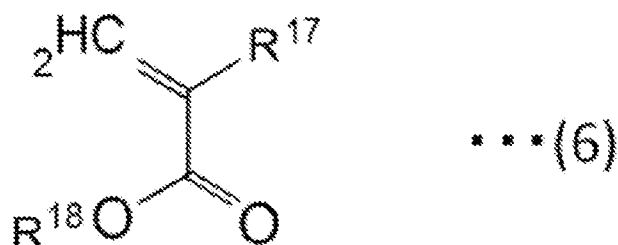
El copolímero (A) puede prepararse polimerizando una mezcla de monómeros obtenida utilizando tanto una unidad estructural anular (a1) que tenga una estructura anular de 5 o 6 miembros como una unidad de monómero (a2) distinta de la unidad estructural anular. Aquí, un ejemplo del monómero que puede incluirse en la mezcla de monómeros

puede incluir un monómero que puede obtenerse formando la unidad estructural anular (a1) que tiene una estructura anular de 5 o 6 miembros descrita anteriormente mediante cierre de anillo entre monómeros. Además, otro ejemplo del mismo puede incluir un monómero que tiene una estructura anular en el momento del monómero y puede polimerizarse como una unidad estructural anular (a1) que tiene una estructura anular de 5 o 6 miembros tal cual. El monómero que puede ser la unidad estructural anular (a1) que tiene una estructura anular de 5 o 6 miembros, tal como se ha descrito anteriormente, se incluye en la mezcla de monómeros de manera que una temperatura de reblandecimiento Vicat del copolímero resultante se encuentre dentro de un intervalo de 115 °C o superior y 145 °C o inferior. Además, un monómero que no se convierte en la unidad estructural anular (a1) que tiene una estructura anular de 5 o 6 miembros está presente como unidad monomérica (a2) distinta de la unidad estructural anular en el copolímero tal cual.

En la preparación del copolímero (A), por ejemplo, puede utilizarse una mezcla de monómeros que incluya dos o más seleccionados del grupo que consiste en ácido metacrílico, éster de ácido metacrílico, ácido acrílico, éster de ácido acrílico, vinilo aromático, anhídrido maleico sustituido o no sustituido y maleimida sustituida o no sustituida. Es preferible que la mezcla de monómeros incluya ácido metacrílico o tanto ácido metacrílico como éster de ácido metacrílico.

El éster de ácido metacrílico es un monómero representado por la siguiente Fórmula (6).

[Fórmula 6]



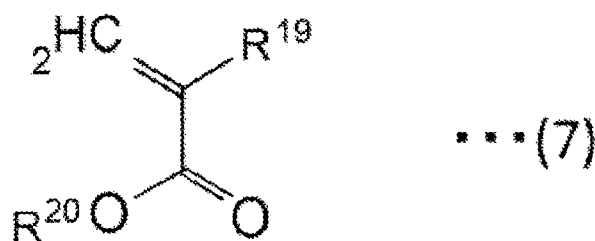
[En la Fórmula (6), R¹⁷ representa un grupo metilo,

R¹⁸ representa un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, más preferentemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, y aún más preferentemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y el grupo alquilo puede estar sustituido por un grupo hidroxilo].

El éster de ácido metacrílico representado por la Fórmula (6) no está particularmente limitado, y ejemplos del mismo pueden incluir metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de fenilo, ácido metacrílico (2-etilhexilo), ácido metacrílico (t-butilciclohexilo), metacrilato de bencilo y ácido metacrílico (2,2,2-trifluoroetilo). Estos ésteres de ácido metacrílico se pueden usar solos o en combinación de dos o más de los mismos.

El éster de ácido acrílico es un monómero representado por la siguiente Fórmula (7).

[Fórmula 7]



[En la Fórmula (7), R¹⁹ representa un átomo de hidrógeno,

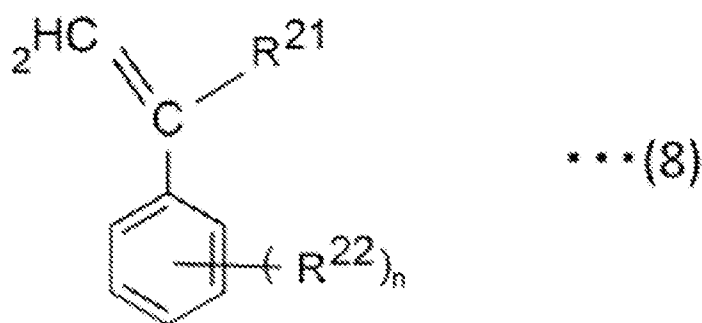
R²⁰ representa un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, más preferentemente un grupo

alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, y aún más preferentemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y el grupo alquilo puede estar sustituido por un grupo hidroxilo]

5 El éster de ácido acrílico representado por la Fórmula (7) no está particularmente limitado, y ejemplos del mismo pueden incluir acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de ciclohexilo y acrilato de fenilo. Estos ésteres de ácido acrílico se pueden usar solos o en combinación de dos o más de los mismos.

10 El vinilo aromático es un monómero representado por la siguiente fórmula (8).

[Fórmula 8]



15 [En la Fórmula (8), R^{21} representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, más preferiblemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, y aún más preferiblemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 6 átomos de carbono,

20 n representa un número entero de 0 a 5,
 R^{22} representa un átomo de hidrógeno o uno seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tenga de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alcoxi sustituido o no sustituido que tenga de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo arilo sustituido o no sustituido que tenga de 6 a 18 átomos de carbono, y un
 25 grupo ariloxi sustituido o no sustituido que tenga de 6 a 18 átomos de carbono, todos los R^{22} pueden ser del mismo grupo o de grupos diferentes,
 Los R^{22} pueden formar una estructura anular, y
 el grupo alquilo, el grupo alcoxi, el grupo arilo o el grupo ariloxi pueden estar sustituidos por un grupo hidroxilo]

30 Preferiblemente, la Fórmula (8) es la siguiente.

[En la Fórmula (8), R^{21} representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 6 átomos de carbono,

35 n representa un número entero de 0 a 5,
 R^{22} representa un átomo de hidrógeno o uno seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tenga de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alcoxi sustituido o no sustituido que tenga de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo arilo sustituido o no sustituido que tenga de 6 a 12 átomos de carbono, y un
 40 grupo ariloxi sustituido o no sustituido que tenga de 6 a 12 átomos de carbono, todos los R^{22} pueden ser del mismo grupo o de grupos diferentes,
 Los R^{22} pueden formar una estructura anular, y
 el grupo alquilo, el grupo alcoxi, el grupo arilo o el grupo ariloxi pueden estar sustituidos por un grupo hidroxilo]

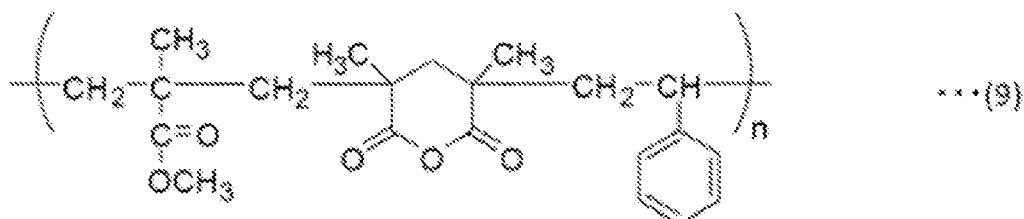
45 El vinilo aromático representado por la Fórmula (8) no está particularmente limitado, y ejemplos del mismo pueden incluir estireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,5-dimetilestireno, 3,4-dimetilestireno, 3,5-dimetilestireno, p-etilestireno, metilestireno, o-etilestireno, p-terc-butilestireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, 1,1-difeniletileno, isopropenilbenceno (α -metilestireno), isopropeniltolueno, isopropeniletilbenceno, isopropenilpropilbenceno, isopropenilbutilbenceno, isopropenilpentilbenceno, isopropenilhexilbenceno e isopropeniloctilbenceno. Como vinilo aromático, puede utilizarse un tipo del mismo en solitario, o dos o más tipos del
 50 mismo en combinación.

Aunque no está particularmente limitado, un ejemplo del copolímero obtenido a partir de la mezcla de monómeros descrita anteriormente puede incluir un polímero que tiene una unidad estructural con una unidad estructural anular

(a1) que tiene una estructura anular de 5 o 6 miembros como se describe a continuación en una parte del polímero. En la fórmula, n representa un número entero.

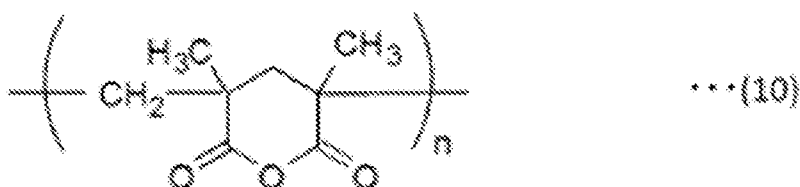
Una unidad estructural (Fórmula (9)) que tiene la siguiente unidad estructural de anhídrido glutárico (a1-1) se forma utilizando, por ejemplo, metacrilato de metilo, ácido metacrílico y estireno como monómeros.

[Fórmula 9]



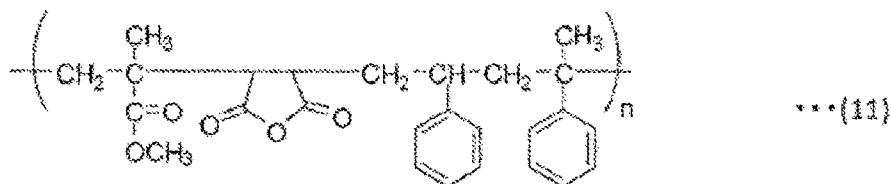
Además, se forma una unidad estructural (Fórmula (10)) que tiene la siguiente unidad estructural de anhídrido glutárico (a1-1) utilizando, por ejemplo, metacrilato de metilo y ácido metacrílico como monómeros.

[Fórmula 10]



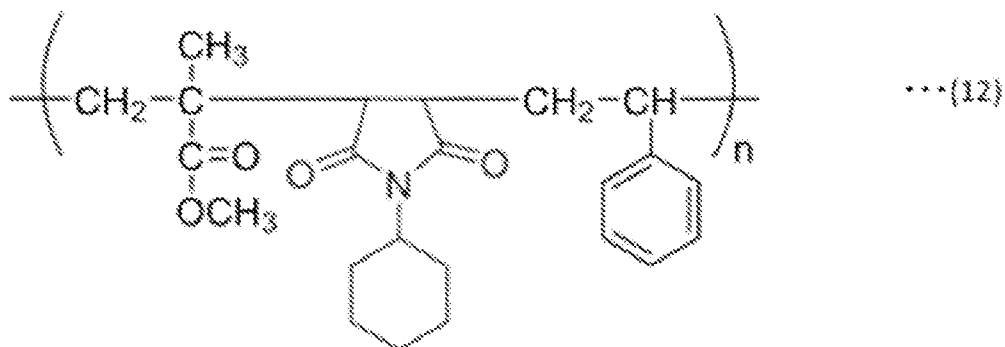
Una unidad estructural (Fórmula (11)) que tiene la siguiente unidad estructural de anhídrido maleico (a1-2) se forma utilizando, por ejemplo, metacrilato de metilo, anhídrido maleico, estireno y α -metilestireno como monómeros.

[Fórmula 11]



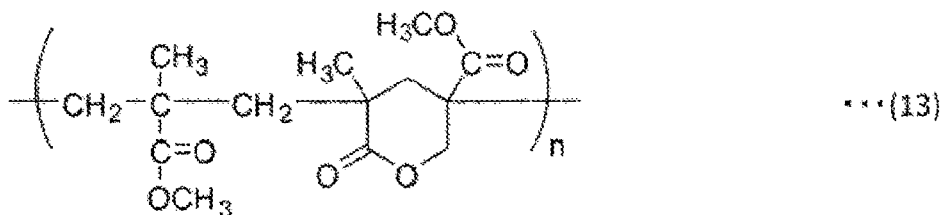
Una unidad estructural (Fórmula (12)) que tiene la siguiente unidad estructural de maleimida (a1-3) se forma utilizando, por ejemplo, metacrilato de metilo, N-ciclohexilmaleimida y estireno como monómeros.

[Fórmula 12]



Una unidad estructural (Fórmula (13)) que tiene la siguiente unidad estructural de lactona (a1-5) se forma utilizando, por ejemplo, metacrilato de metilo, metacrilato de metilo y acrilato de metilo 2-(hidroximetil) como monómeros.

[Fórmula 13]

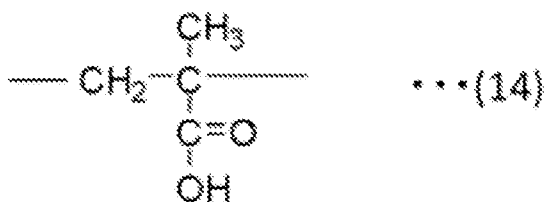


5 La unidad monomérica (a2) distinta de la unidad estructural anular tiene, por ejemplo, al menos una seleccionada del grupo que consiste en una unidad monomérica derivada del ácido metacrílico (Fórmula (14)), una unidad monomérica derivada del éster del ácido metacrílico (Fórmula (15)), una unidad monomérica derivada del ácido acrílico (Fórmula (16)), una unidad monomérica derivada del éster del ácido acrílico (Fórmula (17)) y una unidad monomérica derivada del vinilo aromático (Fórmula (18)).

10 En particular, la unidad monomérica (a2) distinta de la unidad estructural anular tiene, por ejemplo, al menos una seleccionada entre una unidad monomérica derivada del ácido metacrílico (Fórmula (14)), una unidad monomérica derivada del éster del ácido metacrílico (Fórmula (15)), una unidad monomérica derivada del ácido acrílico (Fórmula (16)) y una unidad monomérica derivada del éster del ácido acrílico (Fórmula (17)).

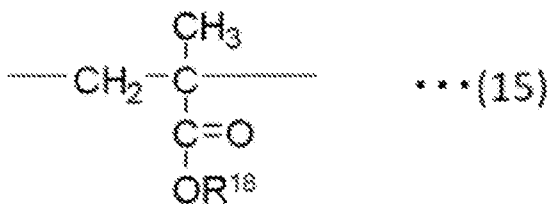
15 R¹⁸ en la Fórmula (15) es el mismo que R¹⁸ en la Fórmula (6) descrita anteriormente, R²⁰ en la Fórmula (17) es el mismo que R²⁰ en la Fórmula (7) descrita anteriormente, y R²¹ y R²² en la Fórmula (18) son los mismos que R²¹ y R²² en la Fórmula (8) descrita anteriormente.

20 [Fórmula 14]



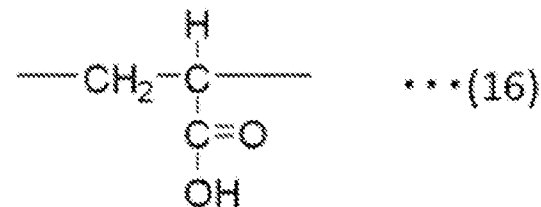
[Fórmula 15]

25

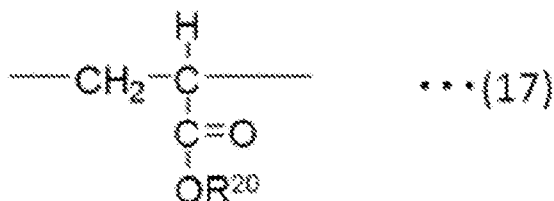


[Fórmula 16]

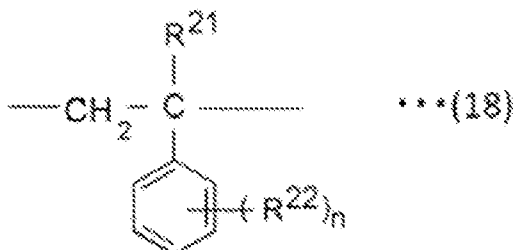
30



[Fórmula 17]



[Fórmula 18]



5

Por ejemplo, en un caso en el que el ácido metacrílico (o ácido acrílico) o el ácido metacrílico y el éster de ácido metacrílico (ácido acrílico y éster de ácido acrílico) se utilizan como parte o en su totalidad de un monómero como materia prima, la unidad monomérica (a2) distinta de la unidad estructural anular en el copolímero resultante puede tener una unidad monomérica derivada del ácido metacrílico (o una unidad monomérica derivada del ácido acrílico), o una unidad monomérica derivada del ácido metacrílico y una unidad monomérica derivada del éster del ácido metacrílico (o una unidad monomérica derivada del ácido acrílico y una unidad monomérica derivada del éster del ácido acrílico). El éster de ácido metacrílico o el éster de ácido acrílico es preferentemente metacrilato de metilo o acrilato de metilo.

15

Dado que el copolímero (A) tiene una unidad estructural (a1) con una estructura anular de 5 o 6 miembros, el copolímero (A) tiene una temperatura de reblandecimiento Vicat de 115 °C o superior y 145 °C o inferior. El copolímero (A) puede prepararse ajustando adecuadamente una proporción de la unidad estructural anular (a1) que tenga una estructura anular de 5 o 6 miembros, de modo que una temperatura de reblandecimiento Vicat del copolímero obtenido sea 115 °C o superior y 145 °C o inferior.

20

Método de producción del copolímero (A)

El copolímero (A) puede prepararse polimerizando una mezcla de monómeros obtenida utilizando una unidad estructural anular (a1) que tenga una estructura anular de 5 o 6 miembros y una unidad de monómero (a2) distinta de la unidad estructural anular. El método de polimerización de una mezcla de monómeros no está particularmente limitado, pero puede adoptarse un método de polimerización conocido, como la polimerización en suspensión, la polimerización en solución o la polimerización en estado. En particular, puede adoptarse la polimerización en suspensión. La polimerización en suspensión se realiza, por ejemplo, poniendo agua, un iniciador de polimerización, un agente de transferencia de cadena, un estabilizador de suspensión y, si es necesario, otro aditivo o similar en un autoclave, suministrando una mezcla de monómeros normalmente bajo agitación, y realizando el calentamiento. La cantidad de agua utilizada es de 1 a 5 veces, y en particular, de 1 a 3 veces la cantidad del componente de la mezcla de monómeros en términos de relación de volumen.

El iniciador de polimerización no está particularmente limitado. Por ejemplo, puede utilizarse un iniciador de polimerización radical conocido, como peróxido, por ejemplo, peróxido de laurilo, 1,1-di(tert-butilperoxi) ciclohexano, o similares, o un compuesto azoico, por ejemplo, azobisisobutironitrilo o similares. Los iniciadores de polimerización se pueden usar en solitario o en combinación de dos o más de los mismos.

El agente de transferencia de cadena no está particularmente limitado, y ejemplos del mismo pueden incluir mercaptanos tales como n-dodecil mercaptano (en particular, 1-dodecil mercaptano), n-butil mercaptano, n-octil mercaptano, y tioglicolato de 2-etilhexilo. Los agentes de transferencia de cadena se pueden usar en solitario o en combinación de dos o más de los mismos.

Ejemplos del estabilizador de suspensión pueden incluir éteres de celulosa solubles en agua como metilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa e hidroxipropilmetilcelulosa. Además, puede utilizarse un polímero soluble en agua, como un alcohol vinílico parcialmente saponificado, un polímero de ácido acrílico o gelatina.

En la polimerización en suspensión, por ejemplo, un producto de reacción en forma de lodo obtenido tras la polimerización se deshidrata y se lava si es necesario, y luego se seca. Tras el secado, se obtiene un copolímero en

forma de perla (A). El copolímero en forma de gránulos (A) puede utilizarse tal cual o extruirse con una extrusora (por ejemplo, una extrusora de desgasificación) para obtener un copolímero en forma de gránulos (A). El copolímero (A) capaz de suprimir el amarilleamiento de un cuerpo moldeado también puede producirse seleccionando un método y condiciones de polimerización adecuados. Por ejemplo, la temperatura de granulación en el momento de utilizar una extrusora se ajusta a una temperatura adecuada que no sea demasiado alta (por ejemplo, 190 °C o superior y 250 °C o inferior, y preferiblemente 210 °C o superior y 220 °C o inferior). Alternativamente, por ejemplo, el tiempo de retención en la extrusora se ajusta a un tiempo apropiado que no sea demasiado largo. Por ejemplo, cuando una velocidad de rotación del tornillo de la extrusora es de 60 rpm o más y 100 rpm o menos, y preferiblemente 80 rpm, un rendimiento se establece en 1 kg/Hr o más y 2,0 kg/Hr o menos, y preferiblemente 1 kg/Hr o más y 1,5 kg/Hr o menos en términos de un rendimiento de composición por tiempo de retención en la extrusora. Alternativamente, por ejemplo, en un postratamiento, se evita el calentamiento durante un tiempo prolongado a una temperatura elevada (por ejemplo, unos 290 °C). Realizando una selección y un ajuste adecuados, tal como se ha descrito anteriormente, es posible evitar de forma significativa la condensación del cierre del anillo. Como resultado, la Vicat puede ajustarse dentro del intervalo predeterminado descrito anteriormente.

Por ejemplo, en un caso en el que el copolímero (A) tiene una unidad estructural de anhídrido glutárico, una unidad estructural de anhídrido maleico, una unidad estructural de maleimida, una unidad estructural de glutarimida, una unidad estructural de lactona, o similares como unidad estructural anular (a1) que tiene una estructura anular de 5 o 6 miembros, la unidad estructural anular (a1) se encuentra preferentemente dentro de un intervalo de 3 a 40 % molar, y más preferentemente de 10 a 30 % molar, con respecto al total de la unidad estructural anular (a1) y la unidad monomérica (a1) distinta de la unidad estructural anular.

Además, en un caso en el que el ácido metacrílico (o ácido acrílico) o el ácido metacrílico y el éster de ácido metacrílico (ácido acrílico y éster de ácido acrílico) se utilizan como parte o en su totalidad de un monómero como materia prima, la unidad monomérica (a2) distinta de la unidad estructural anular en el copolímero resultante puede tener una unidad monomérica derivada del ácido metacrílico (o una unidad monomérica derivada del ácido acrílico), o una unidad monomérica derivada del ácido metacrílico y una unidad monomérica derivada del éster del ácido metacrílico (o una unidad monomérica derivada del ácido acrílico y una unidad monomérica derivada del éster del ácido acrílico). El éster de ácido metacrílico o el éster de ácido acrílico es preferentemente metacrilato de metilo o acrilato de metilo. En un aspecto del caso anterior, en el tratamiento térmico (por ejemplo, en el momento de la granulación de la resina o similar) durante la preparación de la resina, el procesamiento o similar, una parte de cada uno de los ésteres de ácido metacrílico y ácido metacrílico (o éster de ácido acrílico y ácido acrílico) se somete a condensación de ciclación para formar una unidad estructural anular, como una estructura de anhídrido glutárico.

En tal caso, la unidad monomérica (a2) distinta de la unidad estructural anular puede tener una unidad monomérica derivada de éster de ácido metacrílico (o una unidad monomérica derivada de éster de ácido acrílico) en una cantidad igual o superior al 60 % molar e igual o inferior al 98,99 % molar y, preferentemente, igual o superior al 74,64 % molar e igual o inferior al 98,98 % molar con respecto al total de la unidad estructural anular (a1) y la unidad monomérica (a2) distinta de la unidad estructural anular.

Además, la unidad monomérica (a2) distinta de la unidad estructural anular puede tener una unidad monomérica derivada de ácido metacrílico (o una unidad monomérica derivada de ácido acrílico) en una cantidad de 1 % molar o más y 30 % molar o menos, preferiblemente 1 % molar o más y 26 % molar o menos, más preferiblemente 6 % molar o más y 26 % molar o menos, aún más preferiblemente 7,48 % molar o más y 25,2 % molar o menos, y aún más preferiblemente 10 % molar o más y 25,2 % molar o menos, con respecto al mismo total.

Además, la unidad monomérica (a2) distinta de la unidad estructural anular puede tener una estructura de anhídrido glutárico obtenida por ciclocondensación de éster de ácido metacrílico y ácido metacrílico (o éster de ácido acrílico y ácido acrílico) en una cantidad igual o superior a 0,01 % molar e igual o inferior a 10 % molar, preferentemente igual o superior a 0,02 % molar e igual o inferior a 9 % molar, más preferentemente igual o superior a 0,02 % molar e igual o inferior a 8 % molar, aún más preferentemente igual o superior a 0,02 % molar e igual o inferior a 5 % molar. 0,02 % molar o más y 8 % molar o menos, aún más preferiblemente 0,02 % molar o más y 5 % molar o menos, aún más preferiblemente 0,02 % molar o más y 4,1 % molar o menos, aún más preferiblemente 0,02 % molar o más y menos de 3 % molar, aún más preferiblemente 0,02 % molar o más y 2,5 % molar o menos, y aún más preferiblemente 0,02 % molar o más y 0,16 % molar o menos, con respecto al mismo total.

En el aspecto, la temperatura de reblandecimiento Vicat puede fijarse en un valor numérico adecuado teniendo la unidad monomérica derivada del ácido metacrílico (o la unidad monomérica derivada del ácido acrílico) dentro de un intervalo de proporción predeterminado (% molar) en comparación con el éster de ácido metacrílico (o el éster de ácido acrílico). Además, la resistencia a la intemperie y las propiedades ópticas del polímero pueden mejorarse al tener una gran cantidad de unidad monomérica derivada de éster de ácido metacrílico o éster de ácido acrílico (en particular, metacrilato de metilo o acrilato de metilo).

El espesor de la segunda capa de resina acrílica puede seleccionarse adecuadamente en función del uso del laminado. El espesor de la segunda capa de resina acrílica es preferiblemente igual o superior a 0,1 mm e igual o inferior a 30 mm. Cuando el espesor de la segunda capa de resina acrílica se encuentra dentro del intervalo anterior, existe la ventaja de que la resistencia física del laminado puede diseñarse en un intervalo preferente en función del uso del laminado. Por ejemplo, en un caso en el que el laminado se utiliza como material de acristalamiento de resina, el espesor de la segunda capa de resina acrílica es preferiblemente igual o superior a 0,5 mm e igual o inferior a 10 mm y más preferiblemente igual o superior a 1,0 mm e igual o inferior a 8 mm.

Una relación [T1:T2] de un espesor T1 de la primera capa de resina acrílica a un espesor T2 de la segunda capa de resina acrílica está dentro de un intervalo de $T1:T2 = 1:1,9$ a $1:29$. Cuando la relación [T1:T2] se encuentra dentro del intervalo anterior, existe la ventaja de que la resistencia al impacto y la resistencia física de todo el laminado se encuentran en intervalos más preferidos. Por ejemplo, en un caso en el que el laminado se utiliza como acristalamiento para un automóvil o material de construcción, existe la ventaja de que el laminado puede soportar un impacto más fuerte mediante la instalación de la segunda capa de resina acrílica en el lado exterior.

Tercera capa de resina acrílica

El laminado puede incluir una tercera capa de resina acrílica, si es necesario. En un caso en el que el laminado incluye la tercera capa de resina acrílica, la tercera capa de resina acrílica es una capa proporcionada entre la segunda capa de resina acrílica y una capa de resina termoplástica descrita en detalle más adelante.

La tercera capa de resina acrílica es una capa de resina que contiene una resina (met)acrílica. La tercera capa de resina acrílica puede tener la misma composición que la primera capa de resina acrílica o una composición diferente.

La tercera capa de resina acrílica puede tener la misma composición que la segunda capa de resina acrílica o una composición diferente.

Una temperatura de reblandecimiento Vicat de la resina (met)acrílica que constituye la tercera capa de resina acrílica puede ser de 90 °C o superior y 145 °C o inferior.

La tercera capa de resina acrílica puede estar formada por un copolímero metacrílico que tenga, por ejemplo, el 50 % en masa o más y menos del 100 % en masa de una unidad estructural derivada de metacrilato de alquilo que tenga un grupo alquilo que tenga de 1 a 4 átomos de carbono, y más del 0 % en masa y el 50 % en masa o menos de una unidad estructural derivada de otro monómero vinílico copolimerizable con una unidad estructural derivada de éster de ácido metacrílico que tenga un grupo alquilo que tenga de 1 a 4 átomos de carbono, siempre que la transparencia y la resistencia a la intemperie no se vean perjudicadas.

La tercera capa de resina acrílica puede contener además otra resina diferente de la resina (met)acrílica, si es necesario. En el caso de que contenga otra resina, el tipo de ésta no está particularmente limitado, siempre que la transparencia del laminado de resina no se vea significativamente afectada. La cantidad de otra resina es preferiblemente del 40 % en masa o menos, más preferiblemente del 10 % en masa o menos, y aún más preferiblemente del 5 % en masa o menos, basándose en la resina total contenida en la tercera capa de resina acrílica, desde el punto de vista de la transparencia y la resistencia a la intemperie del laminado de resina. Ejemplos de la otra resina pueden incluir una resina de policarbonato, una resina de poliamida, un copolímero de acrilonitrilo-estireno, un copolímero de metacrilato-estireno y tereftalato de polietileno.

La tercera capa de resina acrílica puede formarse, por ejemplo, según un método de fabricación de un laminado. Por ejemplo, cuando el laminado se fabrica mediante moldeo por extrusión en el que una masa fundida de la composición de resina se descarga de una matriz, puede que no se proporcione la tercera capa de resina acrílica. Además, por ejemplo, en la fabricación del laminado, primero, en un caso en el que un laminado se fabrica fabricando un laminado para un moldeo por inyección que incluye una primera capa de resina acrílica, una capa de resina termoplástica, y una tercera capa de resina acrílica en este orden, disponiendo el laminado obtenido para un moldeo por inyección en un molde, y moldeando una segunda capa de resina acrílica inyectando una composición de resina (2) que contiene una resina (met)acrílica sobre la tercera capa de resina acrílica del laminado para un moldeo por inyección dispuesto en el molde, el laminado obtenido contiene una tercera resina acrílica. En este caso, en un supuesto en el que la segunda capa de resina acrílica y la tercera capa de resina acrílica tienen sustancialmente las mismas composiciones, no se presenta un límite composicional claro entre estas capas de resina en el laminado obtenido.

En un caso en el que el laminado incluye la tercera capa de resina acrílica, un espesor de la tercera capa de resina acrílica es preferiblemente de 0,01 mm o más y de 1,0 mm o menos. El espesor es preferiblemente igual o superior a 0,03 mm e igual o inferior a 0,5 mm, y aún más preferiblemente igual o superior a 0,05 mm e igual o inferior a 0,4 mm. Cuando el espesor de la tercera capa de resina acrílica se encuentra dentro del intervalo anterior, existe la ventaja de que la capa de resina termoplástica del laminado para un moldeo por inyección puede retenerse preferentemente durante, por ejemplo, el moldeo por inyección.

Además, en un caso en el que el laminado incluye la tercera capa de resina acrílica, una relación $[T_1:(T_2 + T_3)]$ de un espesor T_1 de la primera capa de resina acrílica con respecto a la suma de un espesor T_2 de la segunda capa de resina acrílica y un espesor T_3 de la tercera capa de resina acrílica se encuentra dentro de un intervalo de $T_1:(T_2 + T_3) = 1:2$ a $1:30$. Cuando la relación $[T_1:(T_2 + T_3)]$ se encuentra dentro del intervalo anterior, existe la ventaja de que la resistencia al impacto y la resistencia física de todo el laminado se encuentran en intervalos más preferidos. Por ejemplo, en un caso en el que el laminado se utiliza como acristalamiento para un automóvil o material de construcción, existe la ventaja de que el laminado puede soportar un impacto más fuerte mediante la instalación de la segunda capa de resina acrílica en el lado exterior.

Capa de resina termoplástica

La capa de resina termoplástica es una capa situada entre la primera capa de resina acrílica y la segunda capa de resina acrílica. Es preferible que la capa de resina termoplástica contenga un 71 % o más de un componente que tenga un tiempo de relajación transversal T_2^H en la medición de RMN de pulsos de 0,03 ms o más. En el laminado, cuando la capa de resina termoplástica contiene un 71 % o más de un componente que tiene un tiempo de relajación transversal de los núcleos de protones T_2^H en la medición de RMN de pulsos de 0,03 ms o más, existe la ventaja de que la resistencia al impacto, en particular, la resistencia al impacto a baja temperatura es excelente.

Preferiblemente, cuando la capa de resina termoplástica contiene un 71 % o más de un componente que tiene un tiempo de relajación transversal T_2^H de 0,03 ms o más y 1,0 ms o menos, la resistencia al impacto, en particular, la resistencia al impacto a baja temperatura es excelente.

La capa de resina termoplástica contiene preferiblemente un 99 % o menos y más preferiblemente un 95 % o menos de un componente que tiene un tiempo de relajación transversal T_2^H en medición de RMN de pulsos de 0,03 ms o más, desde el punto de vista del procesamiento de moldeo del laminado de resina.

El tiempo de relajación transversal T_2^H en la medida de RMN de pulsos significa un tiempo requerido para disminuir una señal de resonancia magnética inmediatamente después de que un vector de magnetización longitudinal se inclina en una dirección perpendicular a un campo magnético estático a $1/e$. Cuando el tiempo de relajación transversal T_2^H es largo, la composición puede denominarse fase amorfa, es decir, un componente que presenta una gran motilidad. Además, cuando el tiempo de relajación transversal T_2^H es corto, el componente puede denominarse fase cristalina que es un componente que tiene baja motilidad, y un componente intermedio puede denominarse fase de interfase.

En la presente memoria descriptiva, el "componente que tiene un tiempo de relajación transversal T_2^H en la medición de RMN de pulsos de 0,03 ms o superior" significa, entre los componentes descritos anteriormente, un componente que tiene un tiempo de relajación transversal largo T_2^H y un componente que tiene un tiempo de relajación transversal T_2^H .

El tiempo de relajación transversal T_2^H en la capa de resina termoplástica se calcula como un tiempo de relajación T_2 y una fracción de componente R de hidrógeno 1 a partir de la atenuación de una intensidad de señal $I(\tau)$ obtenida cambiando un valor de un tiempo de espera τ en una secuencia de impulsos en el método de Eco Sólido utilizando un aparato de RMN de pulsos.

La atenuación de la intensidad de la señal $I(\tau)$ por el método del Eco Sólido se adquiere por el método descrito en J.G. Powles, J.H. Strange, Proc. Phys. Soc., 82, 6-15 (1963).

La intensidad de señal $I(\tau)$ obtenida se expresa como $I_N(\tau)$ que es un valor normalizado por una intensidad de señal $I(\tau_0)$ cuando un tiempo τ es $\tau = 0$. $I_N(\tau)$ se representa gráficamente frente al tiempo τ , y T_2^H y R se calculan a partir del ajuste mediante una curva de cálculo $I_F(\tau)$ calculada mediante la ecuación (F1), en la que las unidades de T_2^H y R son un milisegundo y una fracción de componente, respectivamente.

[Mat. 1]

$$I_F(\tau) = \sum_{n=1}^J \left\{ R_n \times \exp \left[- \left(\frac{1}{a_n} \right) \times \left(\frac{\tau}{T_{2n}^H} \right)^{a_n} \right] \right\}$$

(F 1)

[donde, R_n representa una fracción de componente calculada por ajuste de modo que la suma de los términos de la ecuación (F1) tenga el mismo valor que la intensidad de señal normalizada $I_N(\tau)$ adquirida por medición, y T_{2n}^H y a_n representan un tiempo de relajación y un factor de forma calculados por ajuste, respectivamente]

En el ajuste, cada uno de R_n , T_{2n}^H , y a_n es un valor en el cual una raíz cuadrada media s representada por la Ecuación (F2) es menor que 0,01.

[Mat. 2]

$$s = \sqrt{\frac{1}{k} \sum_{\tau=0}^{\tau_D} (I_N(\tau) - I_F(\tau))^2} \quad (F2)$$

[donde, τ_D representa un tiempo durante el cual $I_N(\tau)$ se atenúa suficientemente y es un valor cuando $I_N(\tau)/I_N(\tau_D)$ es inferior a 0,01, y k representa el número de puntos de datos de la intensidad de la señal $I_N(\tau)$ adquiridos cuando el tiempo τ está comprendido entre τ_0 a τ_D .]

En la medición de RMN de pulsos, una forma de una muestra de medición de la capa de resina termoplástica puede ser una muestra de polvo o una muestra moldeada.

Un ejemplo del aparato de RMN de pulsos puede incluir un aparato de RMN de pulsos de 20 MHz (fabricado por Bruker Corporation).

La capa de resina termoplástica contiene varias resinas siempre que contenga un 71 % o más de un componente que tenga un tiempo de relajación transversal T_2^H en medición RMN de pulsos de 0,03 ms o más. Ejemplos de la resina contenida en la capa de resina termoplástica pueden incluir una resina de poliuretano, una resina de acetal de polivinilo, una resina de copolímero de éster de etileno-ácido metacrílico y una resina de copolímero de etileno-acetato de vinilo.

Ejemplos de resina de poliuretano que puede utilizarse como resina termoplástica pueden producirse, por ejemplo, haciendo reaccionar entre sí un poliisocianato, un poliol y un extensor de cadena.

Ejemplos específicos del poliisocianato pueden incluir diisocianato de difenilmetano, diisocianato de hexametileno, 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno, o una mezcla de los mismos, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de isoforona, diisocianato de xileno, ciclohexano-1,4-diisocianato, 2,2'-diisocianato de dicitclohexilmetano, 2,4'-diisocianato de dicitclohexilmetano, 4,4'-diisocianato de dicitclohexilmetano, o una mezcla de los mismos, y 2,4-diisocianato de 1-metilciclohexano, 2,6-diisocianato de 1-metilciclohexano, o una mezcla de los mismos. Entre los poliisocianatos, se utilizan preferentemente el diisocianato de difenilmetano, el diisocianato de hexametileno, el diisocianato de dicitclohexilmetano y similares.

Ejemplos del poliol pueden incluir un poliol de poliéster, un poliol de poliéter y un poliol a base de lactona.

El poliol poliéster se obtiene por reacción de policondensación de un ácido dicarboxílico y un diol. Ejemplos específicos del diol pueden ser el etanodiol, el 1,3-propanodiol, el 1,4-butanodiol, el 1,5-pentanodiol y el 1,6-hexanodiol. Estos dioles se pueden usar en solitario o en combinación de dos o más de los mismos. Ejemplos de ácido dicarboxílico pueden ser el ácido succínico, el ácido maleico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido sebácico, el ácido ftálico, el ácido isoftálico y el ácido tereftálico. Estos dioles se pueden usar en solitario o en combinación de dos o más de los mismos.

El poliéter poliol puede prepararse, por ejemplo, por polimerización de apertura en anillo de óxido de alquileo. Ejemplos específicos del poliéter poliol pueden ser el polietilenglicol, el polipropilenglicol y el politetrametilenglicol. Estos dioles se pueden usar en solitario o en combinación de dos o más de los mismos. Entre ellos, se prefiere el politetrametilenglicol. UN peso molecular medio en número del mismo es de 500 a 10.000 y preferentemente de 1.000 a 4.000.

El poliol a base de lactona puede prepararse, por ejemplo, por polimerización de apertura en anillo de un monómero de lactona (por ejemplo, δ -valerolactona, β -metil- δ -valerolactona, ϵ -caprolactona, α -metil- ϵ -caprolactona, β -metil- ϵ -caprolactona, γ -metil- ϵ -caprolactona, β , δ -dimetil- ϵ -caprolactona, 3,3,5-trimetil- ϵ -caprolactona, enantolactona, dodecanolactona, o similares) utilizando el diol y/o el glicol como iniciador.

Ejemplos del extensor de cadena pueden incluir un diol lineal alifático que tenga de 2 a 6 átomos de carbono como etanodiol, 1,4-butanodiol, o 1,6-hexanodiol, y 1,4-bis(hidroxietoxi)benceno. Las aminas como la hexametilendiamina, la isoforonediamina, la toliendiamina y la monoetanolamina también pueden utilizarse parcialmente en combinación. Entre ellos, se prefiere un diol lineal alifático que tenga de 2 a 6 átomos de carbono.

Un ejemplo específico de resina de poliuretano que puede utilizarse como resina termoplástica puede incluir un copolímero en bloque formado por un segmento blando formado por una reacción de un polioliol y un poliisocianato y un segmento duro formado por una reacción de un extensor de cadena y un poliisocianato. Aquí, un componente que tiene un tiempo de relajación transversal T_2^H en la medición de RMN de pulsos de menos de 0,03 ms corresponde al segmento duro que es un componente de fase cristalina que tiene baja movilidad. Además, un componente que tiene un tiempo de relajación transversal T_2^H en la medición de RMN de pulsos de 0,03 ms o más corresponde al segmento blando. En la resina de poliuretano, la relación entre el segmento duro y el segmento blando puede ajustarse ajustando la relación entre el poliisocianato, el polioliol y el extensor de cadena utilizados para la preparación, el tamaño de una estructura de separación de fases o una estructura cristalina, y similares.

Como resina de poliuretano que puede utilizarse como resina termoplástica, puede utilizarse un producto disponible comercialmente. Algunos ejemplos de productos disponibles en el mercado pueden ser PANDEX T-1185N, T-8185N, T-1180N, T-8180N y T-8175N fabricados por DIC Covestro Polymer Ltd. y Elastollan 1180A y NY80A fabricados por BASF SE.

El copolímero de etileno-acetato de vinilo que puede utilizarse como resina termoplástica es una resina copolimérica que tiene una unidad monomérica basada en etileno y una unidad monomérica basada en acetato de vinilo. La resina copolimérica de etileno-acetato de vinilo puede producirse, por ejemplo, sometiendo el etileno y el acetato de vinilo a una reacción de polimerización radical utilizando un iniciador de polimerización radical.

En la resina copolimérica de etileno-acetato de vinilo, por ejemplo, un contenido del acetato de vinilo que es un contenido de la unidad monomérica basado en el acetato de vinilo contenido en un copolímero de etileno-acetato de vinilo es preferiblemente del 20 al 40 % en masa y más preferiblemente del 25 al 35 % en masa. El contenido de acetato de vinilo en la resina copolimérica de etileno-acetato de vinilo es un valor cuando la masa de la resina copolimérica de etileno-acetato de vinilo es del 100 % en masa.

Cuando el contenido de acetato de vinilo se encuentra dentro del intervalo anterior, la resina copolimérica de etileno-acetato de vinilo que se va a obtener se puede diseñar preferentemente de manera que un componente que tiene un tiempo de relajación transversal T_2^H en la medición de RMN de pulsos de 0,03 ms o más esté contenido en una cantidad del 71 % o más. Cuando el contenido de acetato de vinilo se encuentra dentro del intervalo mencionado, se puede garantizar una excelente transparencia y flexibilidad.

Como resina copolimérica de etilvinilacetato, puede utilizarse un producto disponible en el mercado. Ejemplos del producto disponible comercialmente pueden incluir SUMITATE KA-30 y KA-40 fabricados por Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Ejemplos de la resina copolimérica éster de etileno-ácido metacrílico que puede utilizarse como resina termoplástica pueden incluir un copolímero de etileno y uno o dos o más monómeros seleccionados entre metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de hidroxietilo y metacrilato de hidroxipropilo. Entre los monómeros mencionados, se utiliza preferentemente el metacrilato de metilo.

La resina de copolímero de éster de ácido etileno-metacrílico puede ajustarse ajustando un contenido del éster de ácido metacrílico de modo que un porcentaje de un componente que tenga un tiempo de relajación transversal T_2^H en la medición de RMN de pulsos de 0,03 ms o más en la resina de copolímero de éster de ácido etileno-metacrílico que se va a obtener sea de 710 o más. El contenido del éster de ácido metacrílico es preferiblemente igual o superior al 15 % en masa e igual o inferior al 40 % en masa y más preferiblemente igual o superior al 18 % en masa e igual o inferior al 30 % en masa. Cuando la cantidad de éster de ácido metacrílico es del 15 % en masa o superior, puede obtenerse una excelente transparencia y una excelente adherencia a la primera capa de resina acrílica, la segunda capa de resina acrílica y similares. Además, cuando la cantidad de éster de ácido metacrílico es del 40 % en masa o menos, se puede obtener una excelente resistencia al impacto.

Como resina copolimérica de éster de etileno-ácido metacrílico, puede utilizarse un producto disponible en el mercado. Ejemplos del producto comercialmente disponible pueden incluir ACRYFT WK307, WK402, y WH206-F fabricados por Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Ejemplos de la resina de acetal polivinílico que puede utilizarse como resina termoplástica pueden incluir una resina obtenida por acetalización de algunos o todos los grupos hidroxilo del alcohol polivinílico.

Un ejemplo de método de producción de la resina de acetal polivinílico puede incluir un método en el que el alcohol polivinílico se disuelve en agua tibia, la solución acuosa de alcohol polivinílico obtenida se mantiene entre 0 y 90 °C, y preferentemente entre 10 y 20 °C, se añaden un catalizador ácido y un aldehído para permitir que se produzca una reacción de acetalización mientras se realiza la agitación, se eleva la temperatura de reacción a 70 °C para el envejecimiento con el fin de completar la reacción, y a continuación se realiza la neutralización, el lavado con agua y el secado para obtener un polvo de una resina de acetal polivinílico.

El aldehído no está particularmente limitado, pero ejemplos del mismo pueden incluir aldehídos alifáticos, aromáticos y alicíclicos tales como propionaldehído, n-butilaldehído, isobutilaldehído, valeraldehído, n-hexilaldehído, 2-etilbutiraldehído, n-heptilaldehído, n-octilaldehído, n-nonilaldehído, n-decilaldehído, benzaldehído y cinamaldehído. Preferiblemente, se utiliza n-butilaldehído, n-hexilaldehído, 2-etilbutiraldehído o n-octilaldehído con 4 a 8 átomos de carbono. Cuando se utiliza n-butilaldehído que tiene 4 átomos de carbono para una resina de acetal polivinílico que se va a obtener, si la resistencia es excelente y se produce fácilmente una resina, lo cual es preferible. Estas resinas de acetal polivinílico se pueden usar solas o en combinación de dos o más de las mismas. La resina de acetal polivinílico puede no estar reticulada o estarlo.

Como resina de acetal polivinílico, puede utilizarse preferentemente una resina de acetal polivinílico con un grado de acetalización de 60 a 85 % molar. El grado de acetización es más preferiblemente del 65 al 80 % molar. Cuando el grado de acetalización se encuentra dentro del intervalo anterior, un porcentaje de un componente que tiene un tiempo de relajación transversal T_2^H en la medición de RMN de pulsos de 0,03 ms o más en la resina de polivinilacetato que se va a obtener puede ajustarse preferentemente al 71 % o más.

Entre las resinas termoplásticas, se utilizan preferentemente una resina de poliuretano, una resina de copolímero de etileno-acetato de vinilo, una resina de copolímero de éster de etileno-ácido metacrílico y similares, y se utiliza preferentemente una resina de poliuretano en particular.

Estas resinas termoplásticas se pueden usar solas o en combinación de dos o más de las mismas.

El espesor de la capa de resina termoplástica es preferiblemente igual o superior a 0,05 mm e igual o inferior a 2,5 mm, más preferiblemente igual o superior a 0,1 mm e igual o inferior a 2,0 mm, y aún más preferiblemente igual o superior a 0,2 mm e igual o inferior a 1,8 mm. Cuando el espesor de la capa de resina termoplástica se encuentra dentro del intervalo anterior, se puede mejorar significativamente la resistencia al impacto del laminado, y se puede mejorar el rendimiento antiesparcimiento.

Método de fabricación del laminado

Un ejemplo de un aspecto de un método de fabricación de un laminado puede incluir un método de fabricación de un laminado en el que un laminado para un moldeo por inyección que incluye una primera capa de resina acrílica, una capa de resina termoplástica, y una tercera capa de resina acrílica en este orden se fabrica por adelantado, el laminado para un moldeo por inyección se dispone en un molde, y una segunda capa de resina acrílica se moldea inyectando una composición de resina (2) que contiene una resina (met)acrílica sobre la tercera capa de resina acrílica del laminado para un moldeo por inyección dispuesto en el molde. Cuando se fabrica el laminado, el laminado obtenido contiene una tercera resina acrílica. En este caso, en un supuesto en el que la segunda capa de resina acrílica y la tercera capa de resina acrílica tienen sustancialmente las mismas composiciones, no se presenta un límite composicional claro entre estas capas de resina en el laminado obtenido.

El laminado para un moldeo por inyección que incluye una primera capa de resina acrílica, una capa de resina termoplástica y una tercera capa de resina acrílica en este orden puede fabricarse utilizando una máquina de moldeo conocida (por ejemplo, una máquina de moldeo por extrusión, una máquina de moldeo por rodillos de calendario, una máquina de moldeo por prensa, una máquina de moldeo por inyección, una máquina de moldeo por transferencia o similares) en las condiciones habitualmente utilizadas por los expertos en la materia. Un espesor del laminado para un moldeo por inyección está preferiblemente en un intervalo de 0,1 a 3,0 mm y más preferiblemente en un intervalo de 0,3 a 2,5 mm. Cuando el espesor del laminado para un moldeo por inyección está dentro del intervalo anterior, se puede obtener una excelente procesabilidad de moldeo por inyección.

En el laminado para un moldeo por inyección, un espesor de la primera capa de resina acrílica es preferiblemente de 0,1 mm o más y de 1,0 mm o menos, más preferiblemente de 0,2 mm o más y de 0,8 mm o menos, y aún más preferiblemente de 0,2 mm o más y de 0,5 mm o menos. El espesor de la capa de resina termoplástica es preferiblemente igual o superior a 0,05 mm e igual o inferior a 2,5 mm, más preferiblemente igual o superior a 0,1 mm e igual o inferior a 2,0 mm, y aún más preferiblemente igual o superior a 0,2 mm e igual o inferior a 1,8 mm. El espesor de la tercera capa de resina acrílica es preferiblemente igual o superior a 0,01 mm e igual o inferior a 1,0 mm, más preferiblemente igual o superior a 0,03 mm e igual o inferior a 0,5 mm, y aún más preferiblemente igual o superior a 0,05 mm e igual o inferior a 0,4 mm.

A continuación, el laminado para un moldeo por inyección se dispone en un molde. Cuando el laminado para un moldeo por inyección se dispone en el molde, el laminado para un moldeo por inyección puede fijarse temporalmente en el molde. Al realizar la fijación temporal, se puede realizar preferentemente el moldeo por inyección de la composición de resina (2) que contiene la resina (met)acrílica.

A continuación, se moldea una segunda capa de resina acrílica inyectando la composición de resina (2) que contiene la resina (met)acrílica sobre la tercera capa de resina acrílica del laminado para un moldeo por inyección dispuesto en el molde. La composición de resina (2) es una composición de resina para moldear una segunda capa de resina acrílica, y es una composición de resina que contiene la resina (met)acrílica contenida en la segunda capa de resina acrílica.

Como método de moldeo por inyección, además de un método de moldeo por inyección normal, se puede utilizar un método de moldeo por inyección de ultra alta velocidad, un método de moldeo por compresión de inyección, un método de moldeo por inyección asistido por gas, y similares. Las condiciones de moldeo por inyección pueden seleccionarse adecuadamente en función de cada uno de los métodos de moldeo por inyección. Por ejemplo, la segunda capa de resina acrílica puede moldearse fundiendo la composición de resina (2) que contiene la resina (met)acrílica e inyectando la composición de resina (2) en un molde en condiciones de una temperatura del cilindro de 200 a 280 °C y una temperatura del molde de 35 a 85 °C.

Un espesor de la segunda capa de resina acrílica moldeada como se ha descrito anteriormente es preferiblemente de 0,1 mm o más y 30 mm o menos y más preferiblemente de 0,5 mm o más y 10 mm o menos.

En la figura 2 se ilustra una vista esquemática explicativa de un laminado que puede fabricarse mediante moldeo por inyección. En la presente invención, la configuración del laminado (por ejemplo, una relación del espesor de cada capa) no se limita al aspecto ilustrado en la figura 2.

Un ejemplo de otro aspecto del método de fabricación de un laminado puede incluir un método de fabricación por moldeo por extrusión en el que una masa fundida de una composición de resina se descarga desde una matriz. Cuando el laminado se fabrica por este método, puede no proporcionarse la tercera capa de resina acrílica.

Ejemplos del método de fabricación de un laminado mediante moldeo por extrusión a través de la descarga desde una matriz pueden incluir un método que incluya las siguientes etapas:

una etapa de descarga, a partir de una matriz, de un laminado de resina fundida que contenga al menos una masa fundida de una composición de resina (1) que contenga la resina (met)acrílica, una masa fundida de una composición de resina que contenga la resina termoplástica, y una masa fundida de una composición de resina (2) que contenga la resina (met)acrílica; y
una etapa de enfriamiento del laminado de resina fundida descargada para obtener un laminado.

Aquí, la primera capa de resina acrílica está formada por una composición de resina (1) que contiene una resina (met)acrílica, la capa de resina termoplástica está formada por una composición de resina que contiene una resina termoplástica, y la segunda capa de resina acrílica está formada por una composición de resina (2) que contiene una resina (met)acrílica. Mediante estas etapas se puede fabricar un laminado que incluya una primera capa de resina acrílica, una capa de resina termoplástica y una segunda capa de resina acrílica en este orden.

Una temperatura de descarga de cada una de la composición de resina (1) que contiene la resina (met)acrílica y forma la primera capa de resina acrílica y la composición de resina (2) que contiene la resina (met)acrílica y forma la segunda capa de resina acrílica puede seleccionarse apropiadamente de acuerdo con una composición de resina, un tamaño de un laminado a moldear, y similares. La temperatura de descarga puede ser, por ejemplo, de 180 a 300 °C, más preferiblemente de 200 a 290 °C, y aún más preferiblemente de 220 a 280 °C. Por temperatura de descarga se entiende la temperatura de la masa fundida de la composición de resina en un puerto de descarga (o inmediatamente después de la descarga) de la matriz.

La masa fundida de la composición de resina que contiene la resina termoplástica puede descargarse de la matriz en un estado calentado, si es necesario. La temperatura de descarga puede ser, por ejemplo, de 130 a 250 °C, más preferiblemente de 140 a 230 °C, y aún más preferiblemente de 150 a 200 °C.

Como método de descarga, desde la matriz, el laminado de resina fundida que contiene al menos la masa fundida de la composición de resina (1) que contiene la resina (met)acrílica, la masa fundida de la composición de resina que contiene la resina termoplástica, y la masa fundida de la composición de resina (2) que contiene la resina (met)acrílica, por ejemplo, la masa fundida de la composición de resina (1), la masa fundida de la composición de resina que contiene la resina termoplástica, y el fundido de la composición de resina (2) se suministran cada uno a un bloque de alimentación de distribución de tres capas de tres tipos y se distribuyen para tener una estructura de tres capas y, a continuación, el laminado de resina fundida formado por el fundido de la composición de resina (1), el fundido de la composición de resina que contiene la resina termoplástica y el fundido de la composición de resina (2) que contiene la resina (met)acrílica se descarga desde un labio de matriz de una matriz multimanifold. El laminado fundido descargado se enfría interponiéndolo entre un primer rodillo de enfriamiento y un segundo rodillo de enfriamiento y, además, entre el segundo rodillo de enfriamiento y un tercer rodillo de enfriamiento, si es necesario.

En el laminado que puede fabricarse mediante moldeo por extrusión, el espesor de la primera capa de resina acrílica es preferiblemente igual o superior a 0,1 mm e igual o inferior a 1,0 mm, y más preferiblemente igual o superior a 0,2 mm e igual o inferior a 0,5 mm. Un espesor de la capa de resina termoplástica es preferiblemente de 0,05 mm o más y 2,5 mm o menos y más preferiblemente de 0,1 mm o más y 2,0 mm o menos. El espesor de la segunda capa de resina acrílica es preferiblemente igual o superior a 0,1 mm e igual o inferior a 30 mm, y más preferiblemente igual o superior a 0,5 mm e igual o inferior a 10 mm.

En la figura 1 se ilustra una vista esquemática explicativa de un laminado que puede fabricarse mediante moldeo por extrusión. En la presente invención, la configuración del laminado (por ejemplo, una relación del espesor de cada capa) no se limita al aspecto ilustrado en la figura 1.

El laminado puede procesarse para darle la forma deseada en función de su uso. El laminado es útil como, por ejemplo, un material óptico electrónico (un material como una placa frontal, por ejemplo, una pantalla, un material de cubierta, o una placa de guía de luz), un material de vehículo (un material exterior como un acristalamiento, una cubierta de lámpara, o un emblema, y un material interior como una cubierta de panel de contador), un material de construcción (un material de acristalamiento de resina), y materiales de diversos materiales de base de resina.

EJEMPLOS

En lo sucesivo, la presente invención se describirá con más detalle haciendo referencia a los Ejemplos, pero la presente invención no se limita a los mismos. En los ejemplos, "parte(s)" y "%" se refieren a la masa, a menos que se especifique lo contrario.

El contenido de las notaciones respectivas de la primera capa de resina acrílica, la segunda capa de resina acrílica y la tercera capa de resina acrílica en las siguientes tablas utilizadas en los siguientes Ejemplos y Ejemplos comparativos es el siguiente.

. S000: fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd., nombre comercial: TECHNOLLOY S000, una película de resina metacrílica formada por un copolímero metacrílico que contiene el 100 % en masa de una unidad estructural derivada de metacrilato de alquilo con un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono

El contenido de las notaciones respectivas de la capa de resina termoplástica en las siguientes tablas utilizadas en los siguientes Ejemplos y Ejemplos comparativos es el siguiente.

- 1185N: fabricado por DIC Covestro Polymer Ltd., PANDEX T-1185N (resina de poliuretano, 78 % de un componente con T_2^H igual o superior a 0,03 ms)
- 8185N: fabricado por DIC Covestro Polymer Ltd., PANDEX T-8185N (resina de poliuretano, 78 % de un componente con T_2^H igual o superior a 0,03 ms)
- NY80A: fabricado por BASF SE, Elastollan NY80A10 Clear (resina de poliuretano, 84 % de un componente con T_2^H igual o superior a 0,03 ms)

Ejemplo de producción 1: Producción de resina metacrílica

En un reactor de polimerización equipado con un agitador, se alimentó continuamente una mezcla de 97,5 partes en masa de metacrilato de metilo y 2,5 partes en masa de acrilato de metilo, 0,016 partes en masa de 1,1-di(terc-butilperoxi)ciclohexano, y 0,16 partes en masa de n-octil mercaptano, y se llevó a cabo una reacción de polimerización a 175 °C durante 43 minutos de tiempo medio de retención. A continuación, una solución de reacción (polímero parcial) descargada del reactor de polimerización se precalentó y luego se alimentó a una extrusora de devolatilización, y un componente monómero que no había reaccionado se vaporizó y se recuperó, obteniéndose así una resina metacrílica A en forma de gránulos. En la resina metacrílica A obtenida, un contenido de una unidad monómera derivada del metacrilato de metilo era del 97,5 % en masa, un contenido de una unidad monómera derivada del acrilato de metilo era del 2,5 % en masa, y un MFR era de 2 g/10 min. La temperatura de reblandecimiento Vicat era de 109 °C. A continuación se describirá un procedimiento para medir la temperatura de reblandecimiento Vicat.

Ejemplo de producción 2

En un autoclave de 5 L equipado con un agitador, se mezclaron ácido metacrílico (en lo sucesivo, MAA, fabricado por Nippon Shokubai Co., Ltd.) y metacrilato de metilo (en lo sucesivo, MMA) en proporción 3:97 para obtener un componente monómero. Al componente monómero se añadieron 0,4 partes en masa de peróxido de laurilo (fabricado por Kayaku Akzo Corporation, "Laurox K") como iniciador de la polimerización y 0,4 partes en masa de 1-dodecilmercaptano como agente de transferencia de cadena con respecto a 100 partes en masa del total de componentes monómeros, y se disolvió la mezcla. Además, se disolvieron 0,060 partes en masa de hidroxietilcelulosa (en lo sucesivo, denominada HEC, fabricada por Sansho Co., Ltd., "SANHEC H") como estabilizador de la suspensión en agua desionizada con respecto a 100 partes en masa de los componentes monómeros totales para formar una

fase acuosa de polimerización en suspensión. A continuación, se añadieron 150 partes en masa de la fase acuosa con respecto a 100 partes en masa de los componentes monómeros totales, y se realizó la polimerización en suspensión. La solución de reacción obtenida se deshidrató y se lavó dos veces con 40 L de agua desionizada utilizando un deshidratador (fabricado por Kokusan Co., Ltd., "Centrifuge H-122"), y a continuación se secó, obteniéndose así una composición de polímero metacrílico en forma de perlas. La composición de polímero metacrílico en forma de perlas se granuló a una velocidad de rotación del tornillo de 80 rpm y a una temperatura de la composición de polímero de 220 °C utilizando una extrusora ventilada de 20 mm (tipo ME Labo Plastomill, fabricada por Toyo Seiki Co., Ltd.) a un rendimiento de 1,5 kg/Hr para obtener una composición de polímero metacrílico en forma de gránulos. El MFR fue de 2 g/10 min. La temperatura de reblandecimiento Vicat era de 120 °C. A continuación se describe un procedimiento para medir la temperatura de reblandecimiento Vicat.

Ejemplo de producción 3

Después de mezclar el 50 % en peso de la resina metacrílica obtenida en el Ejemplo de Producción 1 y el 50 % en peso de una resina copolímera de estireno-metilmetacrilato-anhídrido maleico (fabricada por Denka Company Limited, RESISFY R200), la mezcla se amasó por fusión en las siguientes condiciones de amasado utilizando una extrusora de un solo tornillo (fabricada por TANABE PLASTICS MACHINERY CO., LTD., "VS40") con un diámetro de tornillo de 40 mm para extruirla en forma de filamento, el filamento se enfrió con agua, y el filamento enfriado se cortó con un cortador de filamentos, obteniéndose así una resina metacrílica en forma de gránulos. El MFR fue de 2 g/10 min. La temperatura de reblandecimiento Vicat era de 118 °C. A continuación se describe un procedimiento para medir la temperatura de reblandecimiento Vicat.

(Condiciones de amasado)

Temperatura del extrusor: En cinco calentadores desde una entrada de materia prima hasta una salida, se fijaron 220 °C, 240 °C, 245 °C, 245 °C y 245 °C, respectivamente, desde un lado de entrada de materia prima.
Velocidad de rotación: 75 rpm

Ejemplo de producción 4

Después de mezclar el 30 % en peso de la resina metacrílica obtenida en el Ejemplo de Producción 1 y el 70 % en peso de una resina copolímera de estireno-metilmetacrilato-anhídrido maleico (fabricada por Denka Company Limited, RESISFY R310), la mezcla se amasó por fusión en las siguientes condiciones de amasado utilizando una extrusora de un solo tornillo (fabricada por TANABE PLASTICS MACHINERY CO., LTD., "VS40") con un diámetro de tornillo de 40 mm para extruirla en forma de filamento, el filamento se enfrió con agua, y el filamento enfriado se cortó con un cortador de filamentos, obteniéndose así una resina metacrílica en forma de gránulos. El MFR fue de 2 g/10 min. La temperatura de reblandecimiento Vicat era de 131 °C. A continuación se describe un procedimiento para medir la temperatura de reblandecimiento Vicat.

(Condiciones de amasado)

Temperatura del extrusor: En cinco calentadores desde una entrada de materia prima hasta una salida, se fijaron 220 °C, 240 °C, 245 °C, 245 °C y 245 °C, respectivamente, desde un lado de entrada de materia prima.
Velocidad de rotación: 75 rpm

Ejemplo de producción 5

En un autoclave de 5 L equipado con un agitador, se mezclaron ácido metacrílico (en lo sucesivo, MAA, fabricado por Nippon Shokubai Co., Ltd.) y metacrilato de metilo (en lo sucesivo, MMA) en proporción 7,5:92,5 para obtener un componente monómero. Al componente monómero se añadieron 0,65 partes en masa de peróxido de laurilo (fabricado por Kayaku Akzo Corporation, "Laurox K") como iniciador de la polimerización y 0,5 partes en masa de 1-dodecilmercaptano como agente de transferencia de cadena con respecto a 100 partes en masa del total de componentes monómeros, y se disolvió la mezcla. Además, se disolvieron 0,060 partes en masa de hidroxietilcelulosa (en lo sucesivo, denominada HEC, fabricada por Sansho Co., Ltd., "SANHEC H") como estabilizador de la suspensión en agua desionizada con respecto a 100 partes en masa de los componentes monómeros totales para formar una fase acuosa de polimerización en suspensión. A continuación, se añadieron 150 partes en masa de la fase acuosa con respecto a 100 partes en masa de los componentes monómeros totales, y se realizó la polimerización en suspensión. La solución de reacción obtenida se deshidrató y se lavó dos veces con 40 L de agua desionizada utilizando un deshidratador (fabricado por Kokusan Co., Ltd., "Centrifuge H-122"), y a continuación se secó, obteniéndose así una composición de polímero metacrílico en forma de perlas. La composición de polímero metacrílico en forma de perlas se granuló a una velocidad de rotación del tornillo de 80 rpm y a una temperatura de la composición de polímero de 220 °C utilizando una extrusora ventilada de 20 mm (tipo ME Labo Plastomill, fabricada por Toyo Seiki Co., Ltd.) a un rendimiento de 1,5 kg/Hr para obtener una composición de polímero metacrílico en forma de gránulos.

El MFR fue de 5 g/10 min. La temperatura de reblandecimiento Vicat era de 121 °C. A continuación se describe un procedimiento para medir la temperatura de reblandecimiento Vicat.

Ejemplo 1: Fabricación del laminado

Fabricación de un laminado para moldeo por inyección que incluye una primera capa de resina acrílica, una capa de resina termoplástica y una tercera capa de resina acrílica

1185N como resina termoplástica se colocó en un molde de marco con un espesor de 1 mm, y se precalentó a una temperatura de 180 °C durante 5 minutos. A continuación, se prensó a una presión de 2 MPa durante 3 minutos, y se volvió a prensar a una presión de 12 MPa durante 1 minuto, moldeando así una capa de resina termoplástica. A continuación, se prensó a temperatura ambiente para enfriar a una presión de 2 MPa durante 1 minuto para obtener una capa de resina termoplástica en forma de lámina.

La capa de resina termoplástica en forma de lámina obtenida como se ha descrito anteriormente se interpuso entre una película de resina metacrílica (fabricada por Sumitomo Chemical Co., Ltd., nombre comercial: TECHNOLLOY S000, un copolímero metacrílico que contiene un 100 % en masa de una unidad estructural derivada de metacrilato de alquilo con un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, que constituye la primera capa de resina acrílica) con un espesor de 0,3 mm y una película de resina metacrílica (fabricada por Sumitomo Chemical Co., Ltd., nombre comercial: TECHNOLLOY S000, una composición de resina es la misma que la descrita anteriormente, constituyendo la tercera capa de resina acrílica) que tiene un espesor de 0,1 mm.

El precalentamiento se realizó a una temperatura de 145 °C durante 30 segundos, el prensado se realizó a una presión de 1 MPa durante 30 segundos, el prensado se realizó a una presión de 2 MPa durante 1 minuto, y luego, el prensado se realizó a una presión de 12 MPa durante 1 minuto para realizar el moldeo.

A continuación, se prensó a temperatura ambiente para enfriar a una presión de 2 MPa durante 1 minuto con el fin de obtener un laminado para un moldeo por inyección.

En el laminado obtenido para un moldeo por inyección, un espesor de la primera capa de resina acrílica era de 0,3 mm, un espesor de la capa de resina termoplástica era de 0,6 mm, y un espesor de la tercera capa de resina acrílica era de 0,1 mm.

Fabricación del laminado

El laminado para un moldeo por inyección obtenido como se ha descrito anteriormente se cortó en un rectángulo de 105 mm × 95 mm. Una superficie de la primera capa de resina acrílica de la muestra obtenida se fijó a un molde que tenía un espesor de 120 mm × 100 mm × 3 mm con una cinta adhesiva de doble cara.

Una composición de resina (2) que contiene la resina metacrílica obtenida en el Ejemplo de Producción 2 se moldeó por inyección sobre la tercera capa de resina acrílica del laminado para un moldeo por inyección a una temperatura de cilindro de 250 °C para obtener un laminado que incluye una primera capa de resina acrílica, una capa de resina termoplástica, una tercera capa de resina acrílica y una segunda capa de resina acrílica y que tiene un espesor total de 3 mm.

La temperatura de reblandecimiento Vicat de la resina (met)acrílica que constituye la segunda capa de resina acrílica se determinó de acuerdo con el siguiente procedimiento.

<Medición de la temperatura de reblandecimiento Vicat>

La resina metacrílica obtenida en cada uno de los Ejemplos de Producción 1 y 2 se moldeó por inyección a una temperatura del cilindro de 250 °C para preparar una pieza moldeada con un espesor de 3 mm y un cuadrado de 5 cm. La probeta obtenida se recoció a 83 °C para la resina metacrílica del Ejemplo de Producción 1 y a 91 °C para la resina metacrílica del Ejemplo de Producción 2, respectivamente, durante 16 horas, y después se midió la temperatura de reblandecimiento Vicat según el método B50 especificado en JIS K 7206:2016 "Plastics-Thermoplastic materials-Determination of Vicat softening temperature (VST)".

La medición de un tiempo de relajación transversal T_2^H en la medición de RMN de pulsos de la capa de resina termoplástica se realizó de acuerdo con el siguiente procedimiento.

<Medición de RMN de pulsos de Hidrógeno 1>

Un tiempo de relajación T_2^H y una fracción de componente R_n se calcularon por ajuste según la Ecuación (F1), con respecto a una intensidad de señal $I(\tau)$ obtenida utilizando un aparato de RMN de pulsos. La medición por RMN de

pulsos se realiza utilizando el método de Eco Sólido, y las condiciones de medición son las siguientes. Como muestra se utilizó una resina termoplástica en forma de lámina.

Aparato de medición: minispec mq20 (fabricado por Bruker Corporation)
 Nuclido: Hidrógeno 1 (20 MHz)
 Intensidad del campo magnetostático: 0,47 tesla
 Tiempo de repetición: 3 segundos
 Tiempos de integración: 128 veces
 Temperatura: 23,5 °C

Ejemplo 2

Se preparó un laminado de la misma manera que el del Ejemplo 1, excepto que el laminado para moldeo por inyección obtenido en el Ejemplo 1 se fijó a un molde de 120 mm × 100 mm × 5 mm y se obtuvo un laminado con un espesor total de 5 mm. Los espesores de las capas respectivas se indican en la tabla siguiente.

Ejemplo 3

Se preparó un laminado de la misma manera que el del Ejemplo 1, excepto que se utilizó 8185N como resina termoplástica, el laminado obtenido para un moldeo por inyección se fijó a un molde de 120 mm × 100 mm × 4 mm, y se obtuvo un laminado con un espesor total de 4 mm en la preparación del laminado para un moldeo por inyección. Los espesores de las capas respectivas se indican en la tabla siguiente.

Ejemplo 4

1185N como resina termoplástica se colocó en un molde de marco con un espesor de 2 mm, y se precalentó a una temperatura de 180 °C durante 5 minutos. A continuación, se prensó a una presión de 2 MPa durante 3 minutos, y se volvió a prensar a una presión de 12 MPa durante 1 minuto, moldeando así una capa de resina termoplástica. A continuación, se prensó a temperatura ambiente para enfriar a una presión de 2 MPa durante 1 minuto para obtener una capa de resina termoplástica en forma de lámina.

La capa de resina termoplástica en forma de lámina obtenida como se ha descrito anteriormente se interpuso entre una película de resina metacrílica (fabricada por Sumitomo Chemical Co., Ltd., nombre comercial: TECHNOLLOY S000, un copolímero metacrílico que contiene un 100 % en masa de una unidad estructural derivada de metacrilato de alquilo con un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, que constituye la primera capa de resina acrílica) con un espesor de 0,3 mm y una película de resina metacrílica (fabricada por Sumitomo Chemical Co., Ltd., nombre comercial: TECHNOLLOY S000, una composición de resina es la misma que la descrita anteriormente, constituyendo la tercera capa de resina acrílica) que tiene un espesor de 0,1 mm.

El precalentamiento se realizó a una temperatura de 145 °C durante 30 segundos, el prensado se realizó a una presión de 1 MPa durante 30 segundos, el prensado se realizó a una presión de 2 MPa durante 1 minuto, y luego, el prensado se realizó a una presión de 12 MPa durante 1 minuto para realizar el moldeo.

A continuación, se prensó a temperatura ambiente para enfriar a una presión de 2 MPa durante 1 minuto con el fin de obtener un laminado para un moldeo por inyección.

El laminado para un moldeo por inyección obtenido como se ha descrito anteriormente se cortó en un rectángulo de 105 mm × 95 mm. Una superficie de la primera capa de resina acrílica de la muestra obtenida se fijó a un molde que tenía un espesor de 120 mm × 100 mm × 4 mm con una cinta adhesiva de doble cara.

Una composición de resina (2) que contiene la resina metacrílica obtenida en el Ejemplo de Producción 2 se moldeó por inyección sobre la tercera capa de resina acrílica del laminado para un moldeo por inyección a una temperatura del cilindro de 250 °C para obtener un laminado que incluye una primera capa de resina acrílica, una capa de resina termoplástica, una tercera capa de resina acrílica y una segunda capa de resina acrílica y que tiene un espesor total de 4 mm. Los espesores de las capas respectivas se muestran en la tabla siguiente.

Ejemplo 5

Se preparó un laminado de la misma manera que el del Ejemplo 4, excepto que el laminado para moldeo por inyección obtenido en el Ejemplo 4 se fijó a un molde de 120 mm × 100 mm × 5 mm y se obtuvo un laminado con un espesor total de 5 mm. Los espesores de las capas respectivas se indican en la tabla siguiente.

Ejemplo 6

8185N como resina termoplástica se colocó en un molde de marco con un espesor de 2 mm, y se precalentó a una temperatura de 180 °C durante 5 minutos. A continuación, se prensó a una presión de 2 MPa durante 3 minutos, y se volvió a prensar a una presión de 12 MPa durante 1 minuto, moldeando así una capa de resina termoplástica. A continuación, se prensó a temperatura ambiente para enfriar a una presión de 2 MPa durante 1 minuto para obtener una capa de resina termoplástica en forma de lámina.

La capa de resina termoplástica en forma de lámina obtenida como se ha descrito anteriormente se interpuso entre una película de resina metacrílica (fabricada por Sumitomo Chemical Co., Ltd., nombre comercial: TECHNOLLOY S000, un copolímero metacrílico que contiene un 100 % en masa de una unidad estructural derivada de metacrilato de alquilo con un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, que constituye la primera capa de resina acrílica) con un espesor de 0,3 mm y una película de resina metacrílica (fabricada por Sumitomo Chemical Co., Ltd., nombre comercial: TECHNOLLOY S000, una composición de resina es la misma que la descrita anteriormente, constituyendo la tercera capa de resina acrílica) que tiene un espesor de 0,1 mm.

El precalentamiento se realizó a una temperatura de 145 °C durante 30 segundos, el prensado se realizó a una presión de 1 MPa durante 30 segundos, el prensado se realizó a una presión de 2 MPa durante 1 minuto, y luego, el prensado se realizó a una presión de 12 MPa durante 1 minuto para realizar el moldeo.

A continuación, se prensó a temperatura ambiente para enfriar a una presión de 2 MPa durante 1 minuto con el fin de obtener un laminado para un moldeo por inyección.

El laminado para un moldeo por inyección obtenido como se ha descrito anteriormente se cortó en un rectángulo de 105 mm × 95 mm. Una superficie de la primera capa de resina acrílica de la muestra obtenida se fijó a un molde que tenía un espesor de 120 mm × 100 mm × 4 mm con una cinta adhesiva de doble cara.

La composición de resina metacrílica obtenida en el Ejemplo de Producción 2 se moldeó por inyección sobre la tercera capa de resina acrílica del laminado para un moldeo por inyección a una temperatura del cilindro de 250 °C para obtener un laminado que incluye una primera capa de resina acrílica, una capa de resina termoplástica, una tercera capa de resina acrílica y una segunda capa de resina acrílica y que tiene un espesor total de 4 mm. Los espesores de las capas respectivas se muestran en la tabla siguiente.

Ejemplo 7

Según el Ejemplo 3, se preparó alaminado para un moldeo por inyección utilizando 8185N como resina termoplástica. En el laminado obtenido para un moldeo por inyección, un espesor de la primera capa de resina acrílica era de 0,3 mm, un espesor de la capa de resina termoplástica era de 1,0 mm, y un espesor de la tercera capa de resina acrílica era de 0,1 mm.

Se preparó un laminado de la misma manera que el del Ejemplo 3, excepto que el moldeo por inyección se realizó utilizando la composición de resina metacrílica obtenida en el Ejemplo de Producción 3 en lugar de la composición de resina metacrílica obtenida en el Ejemplo de Producción 2. Los espesores de las capas respectivas se indican en la tabla siguiente.

Ejemplo 8

Se preparó un laminado de la misma manera que el del Ejemplo 7, excepto que el moldeo por inyección se realizó utilizando la composición de resina metacrílica obtenida en el Ejemplo de Producción 4 en lugar de la composición de resina metacrílica obtenida en el Ejemplo de Producción 3. Los espesores de las capas respectivas se indican en la tabla siguiente.

Ejemplo Comparativo 1

Se preparó un laminado de la misma manera que el del Ejemplo 1, excepto que el moldeo por inyección se realizó utilizando la composición de resina metacrílica obtenida en el Ejemplo de Producción 1 en lugar de la composición de resina metacrílica obtenida en el Ejemplo de Producción 2. Los espesores de las capas respectivas se indican en la tabla siguiente.

Ejemplo Comparativo 2

Se preparó un laminado de la misma manera que el del Ejemplo 1 excepto que el moldeo por inyección se realizó utilizando la composición de resina metacrílica obtenida en el Ejemplo de Producción 1 en lugar de la composición de resina metacrílica obtenida en el Ejemplo de Producción 2 y el espesor de la segunda capa de resina acrílica se cambió a 3 mm. Los espesores de las capas respectivas se muestran en la tabla siguiente.

Ejemplo Comparativo 3

5 Se preparó un laminado de la misma manera que el del Ejemplo 2, excepto que el moldeo por inyección se realizó utilizando la composición de resina metacrílica obtenida en el Ejemplo de Producción 1 en lugar de la composición de resina metacrílica obtenida en el Ejemplo de Producción 2. Los espesores de las capas respectivas se indican en la tabla siguiente.

Ejemplo Comparativo 4

10 Se preparó un laminado de la misma manera que el del Ejemplo 3, excepto que el moldeo por inyección se realizó utilizando la composición de resina metacrílica obtenida en el Ejemplo de Producción 1 en lugar de la composición de resina metacrílica obtenida en el Ejemplo de Producción 2. Los espesores de las capas respectivas se indican en la tabla siguiente.

15 Ejemplo Comparativo 5

20 Se preparó un laminado de la misma manera que el del Ejemplo 4, excepto que el moldeo por inyección se realizó utilizando la composición de resina metacrílica obtenida en el Ejemplo de Producción 1 en lugar de la composición de resina metacrílica obtenida en el Ejemplo de Producción 2. Los espesores de las capas respectivas se indican en la tabla siguiente.

Ejemplo Comparativo 6

25 Se preparó un laminado de la misma manera que el del Ejemplo 6, excepto que el moldeo por inyección se realizó utilizando la composición de resina metacrílica obtenida en el Ejemplo de Producción 1 en lugar de la composición de resina metacrílica obtenida en el Ejemplo de Producción 2. Los espesores de las capas respectivas se indican en la tabla siguiente.

Ejemplo 9

30 Una resina de poliuretano (NY80A) se amasó por fusión a 170 °C utilizando un extrusor de un solo tornillo con un diámetro de tornillo de 40 mm, y la resina metacrílica obtenida en el Ejemplo de Producción 5 se amasó por fusión a 230 °C utilizando un extrusor de un solo tornillo con un diámetro de tornillo de 25 mm. Ambas masas fundidas se formaron en tres capas de manera que ambas capas superficiales estuvieran formadas por una resina metacrílica mediante una matriz en T ajustada a 210 °C, se realizó la extrusión y, a continuación, se realizó el enfriamiento de manera que ambas superficies estuvieran completamente en contacto con un rodillo de pulido, obteniéndose así una lámina de resina tricapa de dos tipos en la que se laminó una capa de resina metacrílica sobre cada una de las dos superficies de una resina de poliuretano. El espesor total de la lámina de resina era de 2,9 mm, el espesor de la capa de resina termoplástica era de 1,0 mm, el espesor de la primera capa de resina acrílica era de 0,3 mm y el espesor de la segunda capa de resina acrílica era de 1,6 mm.

Ejemplo Comparativo 7

45 Se amasó una resina de poliuretano (NY80A) a 170 °C utilizando una extrusora de un solo tornillo con un diámetro de tornillo de 40 mm, y una resina metacrílica (fabricada por Sumitomo Chemical Co., Ltd., SUMIPEX MH5, MFR: 5 g/10 min, temperatura de reblandecimiento Vicat: 111°C) se amasó por fusión a 230 °C utilizando una extrusora monohusillo con un diámetro de husillo de 25 mm. Ambas masas fundidas se formaron en tres capas de manera que ambas capas superficiales estuvieran formadas por una resina metacrílica mediante un troquel a T ajustada a 210 °C, se realizó la extrusión y, a continuación, se realizó el enfriamiento de manera que ambas superficies estuvieran completamente en contacto con un rodillo de pulido, obteniéndose así una lámina de resina tricapa de dos tipos en la que se laminó una capa de resina metacrílica sobre cada una de las dos superficies de una resina de poliuretano. El espesor total de la lámina de resina era de 2,4 mm, el espesor de la capa de resina termoplástica era de 0,4 mm, el espesor de la primera capa de resina acrílica era de 0,5 mm y el espesor de la segunda capa de resina acrílica era de 1,5 mm.

55 La siguiente evaluación se realizó utilizando el laminado obtenido en cada uno de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos. Los resultados de la evaluación figuran en el cuadro siguiente.

Evaluación de la resistencia al impacto (-30 °C)

60 El laminado obtenido en cada uno de los Ejemplos y Ejemplos comparativos se cortó en un tamaño de 10 cm × 10 cm para preparar una pieza de prueba en forma de placa.

ES 2 978 420 T3

La pieza de prueba se fijó interponiéndola entre placas de presión de modo que la porción central de la pieza de prueba preparada se colocara en el centro de un orificio con un diámetro de 3 cm con respecto a un soporte de la pieza de prueba que tenía un orificio con un diámetro de 3 cm.

5 Se dejó reposar la probeta fija en condiciones de temperatura de -30 °C durante 3 horas. A continuación, se seleccionó una velocidad de punzonado de 5 m/s como velocidad de referencia, se aplicó un impacto a la porción central de la segunda capa de resina acrílica de la pieza de ensayo de acuerdo con ASTM-D3763 utilizando un percutor que tenía una punta semiesférica con un diámetro de 1/2 pulgadas.

10 El estado de la pieza de prueba (lugar de impacto) después de la prueba de impacto se evaluó visualmente basándose en los siguientes criterios.

o: Aunque el lugar del impacto estaba agrietado, el percutor no fue penetrado y no se hizo ningún orificio en la superficie de impacto.

15 x: El lugar del impacto se agrietó, el percutor fue penetrado y se formó un orificio en la superficie del impacto.

Además, se contó el número de fragmentos desprendidos del lugar del impacto y se determinó el peso medio (g) de los fragmentos. Los resultados figuran en la tabla siguiente.

20 o: La superficie del fragmento agrietado y/o desprendido del lugar del impacto era pequeña, y el peso medio era de 0,05 g o menos.

25 x: El peso medio de los fragmentos agrietados y/o desprendidos del lugar del impacto era superior a 0,05 g.

[Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Primera capa de resina acrílica	S000	S000	S000	S000	5000	5000
Espesor de la primera capa de resina acrílica (mm)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Capa de resina termoplástica	1185N	1185N	8185N	1185N	1185N	8185N
Espesor de la capa de resina termoplástica (mm)	0,6	0,6	0,6	1,6	1,6	1,4
Tercera capa de resina acrílica	S000	S000	S000	S000	5000	5000
Espesor de la tercera capa de resina acrílica (mm)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Segunda capa de resina acrílica	Ejemplo de producción 2	Ejemplo de producción 2	Ejemplo de producción 2	Ejemplo de producción 2	Ejemplo de producción 2	Ejemplo de producción 2
Espesor de la segunda capa de resina acrílica (mm)	2	4	3	2	3	2,2
Temperatura de reblandecimiento Vicat (°C) de la segunda capa de resina acrílica	120	120	120	120	120	120
T1:(T2 + T3)	1: 7	1:13,7	1:10,3	1:7	1:10,3	1:7,7
Evaluación de la resistencia al impacto (-30 °C), evaluación de grietas en el lugar del impacto	o	o	o	o	o	o

ES 2 978 420 T3

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Número de fragmentos desprendidos (piezas)	11	20	20	10	20	10
Peso de los fragmentos desprendidos (g)	0,03	0,04	0,05	0,05	0,03	0,03
Evaluación de fragmentos desprendidos	○	○	○	○	○	○

[Tabla 2]

	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo Comparativo 6
Primera capa de resina acrílica	S000	S000	S000	S000	5000	5000
Espesor de la primera capa de resina acrílica (mm)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Capa de resina termoplástica	1185N	1185N	1185N	8185N	1185N	8185N
Espesor de la capa de resina termoplástica (mm)	0,6	0,6	0,6	0,6	1,6	1,4
Tercera capa de resina acrílica	S000	S000	S000	S000	5000	5000
Espesor de la tercera capa de resina acrílica (mm)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Segunda capa de resina acrílica	Ejemplo de producción 1	Ejemplo de producción 1	Ejemplo de producción 1	Ejemplo de producción 1	Ejemplo de producción 1	Ejemplo de producción 1
Espesor de la segunda capa de resina acrílica (mm)	2	3	4	3	2	2,2
Temperatura de reblandecimiento Vicat (°C) de la segunda capa de resina acrílica	109	109	109	109	109	109
T1:(T2 + T3)	1: 7	1:10,3	1:13,7	1:10,3	1:7	1:7,7
Evaluación de la resistencia al impacto (-30 °C), evaluación de grietas en el lugar del impacto	○	○	○	○	○	○
Número de fragmentos desprendidos (piezas)	5	15	8	7	9	10
Peso de los fragmentos desprendidos (g)	0,26	0,1	0,35	0,14	0,08	0,09
Evaluación de fragmentos desprendidos	×	×	×	×	×	×

[Tabla 3]

	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo Comparativo 7
Primera capa de resina acrílica	S000	5000	Ejemplo de producción 5	MH5
Espesor de la primera capa de resina acrílica (mm)	0,3	0,3	0,3	0,5
Capa de resina termoplástica	8185N	8185N	NY80A	NY80A
Espesor de la capa de resina termoplástica (mm)	1	1	1	0,4
Tercera capa de resina acrílica	5000	5000	-	-
Espesor de la tercera capa de resina acrílica (mm)	0,1	0,1	0	0
Segunda capa de resina acrílica	Ejemplo de producción 3	Ejemplo de producción 4	Ejemplo de producción 5	MH5
Espesor de la segunda capa de resina acrílica (mm)	2,6	2,6	1,6	1,5
Temperatura de reblandecimiento Vicat (°C) de la segunda capa de resina acrílica	118	131	121	111
T1:(T2 + T3)	1:9	1:9	1:5,3	1:3
Evaluación de la resistencia al impacto (-30 °C), evaluación de grietas en el lugar del impacto	○	○	○	○
Número de fragmentos desprendidos (piezas)	18	14	11	11
Peso de los fragmentos desprendidos (g)	0,01	0,02	0,01	0,09
Evaluación de fragmentos desprendidos	○	○	○	×

5 Se confirmó que en todos los laminados obtenidos en los Ejemplos, la resistencia al impacto era excelente incluso en condiciones de baja temperatura. En particular, se confirmó en la evaluación de la resistencia al impacto que cuando la temperatura de reblandecimiento Vicat de la resina (met)acrílica contenida en la segunda capa de resina acrílica era igual o superior a 115 °C e igual o inferior a 145 °C, se reducía significativamente la superficie del fragmento que caía debido al agrietamiento y al desprendimiento en el lugar del impacto. Debido a la pequeña superficie y peso del fragmento, por ejemplo, en un caso en el que el laminado se utiliza como acristalamiento de resina, existe la ventaja de que es posible reducir el riesgo de que el equipo periférico y/o un cuerpo humano puedan resultar dañados por los fragmentos dispersos que golpean directamente el equipo periférico y/o el cuerpo humano cuando los fragmentos son generados por un impacto.

15 Los ejemplos comparativos 1 a 7 son ejemplos en los que la temperatura de reblandecimiento Vicat de la resina (met)acrílica contenida en la segunda capa de resina acrílica es inferior a 115 °C. En estos ejemplos, aunque no se hizo ningún orificio en la superficie de impacto, se confirmó que el peso del fragmento desprendido era superior a 0,05 g.

20 APLICABILIDAD INDUSTRIAL

El laminado de resina tiene la ventaja de que la resistencia al impacto, en particular la resistencia al impacto en condiciones de baja temperatura, es excelente. El laminado de resina puede utilizarse preferentemente, por ejemplo, como material de acristalamiento de resina.

25 DESCRIPCIÓN DE LOS SIGNOS DE REFERENCIA

- 1 Laminado
- 10 Primera capa de resina acrílica
- 30 12 Segunda capa de resina acrílica
- 14 Capa de resina termoplástica
- 16 Tercera capa de resina acrílica

REIVINDICACIONES

1. Laminado que comprende una primera capa de resina acrílica, una capa de resina termoplástica y una segunda capa de resina acrílica en este orden,

en el que la relación $[T_1:T_2]$ entre un espesor T_1 de la primera capa de resina acrílica y un espesor T_2 de la segunda capa de resina acrílica está dentro de un intervalo de 1:1,9 a 1:29, y la segunda capa de resina acrílica está formada por una resina (met)acrílica que tiene una temperatura de reblandecimiento Vicat de 115 °C o superior y 145 °C o inferior, medida con un método descrito en la descripción.

2. Laminado según la reivindicación 1, en el que la resina (met)acrílica que tiene una temperatura de reblandecimiento Vicat de 115 °C o superior y 145 °C o inferior es un copolímero (A) que tiene una unidad estructural anular (a1) con una estructura anular de 5 o 6 miembros y una unidad monomérica (a2) distinta de la unidad estructural anular.

3. Laminado según la reivindicación 2, en el que la unidad estructural anular (a1) que tiene una estructura anular de 5 o 6 miembros es una o más seleccionadas del grupo que consiste en una unidad estructural de anhídrido glutárico, una unidad estructural de anhídrido maleico, una unidad estructural de maleimida, una unidad estructural de glutarimida y una unidad estructural de lactona.

4. Laminado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la capa de resina termoplástica contiene 71 % o más de un componente que tiene un tiempo de relajación transversal T_2^H en medición RMN de pulsos de 0,03 ms o más, medido con un método descrito en la descripción.

5. Laminado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende, además, una tercera capa de resina acrílica, en el que la tercera capa de resina acrílica está situada entre la segunda capa de resina acrílica y la capa de resina termoplástica.

6. Laminado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la primera capa de resina acrílica está formada por una resina (met)acrílica que tiene una temperatura de reblandecimiento Vicat de 115 °C o superior y 145 °C o inferior, medida con un método descrito en la descripción.

7. Laminado según la reivindicación 5 o 6, en el que una relación $[T_1:(T_2 + T_3)]$ entre un espesor T_1 de la primera capa de resina acrílica y la suma de un espesor T_2 de la segunda capa de resina acrílica y un espesor T_3 de la tercera capa de resina acrílica se encuentra dentro de un intervalo de $T_1:(T_2 + T_3) = 1:2$ a 1:30.

8. Laminado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que una resina termoplástica que constituye la capa de resina termoplástica es una o más seleccionadas del grupo que consiste en una resina de poliuretano, una resina de acetal de polivinilo, una resina de copolímero de etileno-metacrilato de metilo y una resina de copolímero de etileno-acetato de vinilo.

9. Método de fabricación de un laminado que incluye

a) una primera capa de resina acrílica, una capa de resina termoplástica, una tercera capa de resina acrílica y una segunda capa de resina acrílica en este orden, comprendiendo el método:

disponer un laminado para un moldeo por inyección que incluya la primera capa de resina acrílica, la capa de resina termoplástica y la tercera capa de resina acrílica en este orden en un molde; y moldear una segunda capa de resina acrílica inyectando una composición de resina (2) que contenga una resina (met)acrílica sobre la tercera capa de resina acrílica del laminado para un moldeo por inyección dispuesto en el molde,

en el que la resina (met)acrílica tiene una temperatura de reblandecimiento Vicat igual o superior a 115 °C e igual o inferior a 145 °C, medida con un método descrito en la descripción, o

b) una primera capa de resina acrílica formada por una composición de resina (1) que contiene una resina (met)acrílica, una capa de resina termoplástica formada por una composición de resina que contiene una resina termoplástica, y una segunda capa de resina acrílica formada por una composición de resina (2) que contiene una resina (met)acrílica en este orden, comprendiendo el método:

descargar, a partir de una matriz, un laminado de resina fundida que contenga al menos un fundido de la composición de resina (1) que contenga la resina (met)acrílica, un fundido de la composición de resina que contenga la resina termoplástica, y un fundido de la composición de resina (2) que contenga la resina (met)acrílica; y

enfriar el laminado de resina fundida descargado para obtener un laminado, en el que la resina (met)acrílica contenida en la composición de resina (2) tiene una temperatura de reblandecimiento Vicat de 115 °C o superior y 145 °C o inferior, medida con un método descrito en la descripción.

- 5
10. Método de fabricación según la reivindicación 9, en el que la capa de resina termoplástica contiene un 71 % o más de un componente que tiene un tiempo de relajación transversal T_2^H en la medición de RMN de pulsos de 0,03 ms o superior, medido con un método descrito en la descripción.

FIG. 1

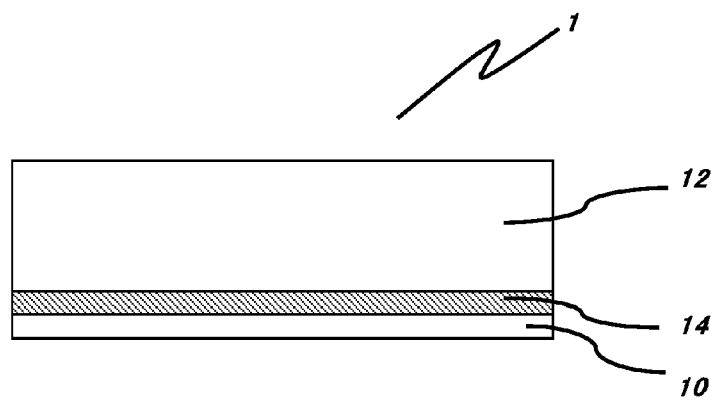


FIG. 2

