

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580040522.3

[51] Int. Cl.

B29C 45/14 (2006.01)

B29C 37/00 (2006.01)

B05D 3/06 (2006.01)

C09D 175/16 (2006.01)

C08G 18/67 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 100575044C

[22] 申请日 2005.10.17

[21] 申请号 200580040522.3

[30] 优先权

[32] 2004.11.4 [33] DE [31] 102004053245.1

[86] 国际申请 PCT/EP2005/011142 2005.10.17

[87] 国际公布 WO2006/048108 德 2006.5.11

[85] 进入国家阶段日期 2007.5.25

[73] 专利权人 巴斯福涂料股份公司

地址 德国明斯特

[72] 发明人 H·鲍姆加特 F·拉卡

B·奥斯特鲁普 H·欣策-布吕宁

N·格鲁贝尔 E·贝克

R·施瓦姆 K·门策尔

Y·海施克尔 G·德卢戈施

F·迪切

[56] 参考文献

EP0819516A2 1998.1.21

WO0063015A1 2000.10.26

审查员 高 鹏

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 刘明海

权利要求书 6 页 说明书 35 页

[54] 发明名称

生产模制件的方法，以及带有涂层的片材

[57] 摘要

用于生产模制件的方法，其中将含溶剂的或水性着色涂料组合物(P)和在完全交联后产生透明涂层(KE)的自由基可交联涂料组合物(K)涂覆到支撑片材上，由涂料组合物(K)生产了干燥的但还没有完全交联的涂层(KT)，成型涂布的支撑片材并且用液体塑料材料对其背衬注射或者背衬发泡，并且如果还没有发生的话对该涂层(KT)进行固化或者后固化；该可交联涂料组合物(K)含有自由基可交联成分(KK)，后者含有氨基甲酸酯和/或缩二脲和/或脲基甲酸酯和/或脲和/或酰胺基。

1、一种用于生产模制件的方法，其中

I. 制备一个带有涂层 B 的片材 F，方法是通过向热塑性支撑片材 T 的任选经过预处理的表面 T1 上

(1) 涂覆着色的涂料组合物 P 和

(2) 涂覆可交联涂料组合物 K，其包含自由基可交联成分 KK 并且在完全交联后形成透明涂层 KE，

(3) 使在步骤 (2) 中涂覆的涂料组合物 K 干燥和/或部分交联，从而形成还没有完全交联的涂层 KT，

II. 将在步骤 I. 中生产的片材 F 插入到打开的模具中，

III. 关闭该模具，使热塑性支撑片材 T 背向表面 T1 的一侧 T2 与液体或软化的塑料材料 KM 接触，并且使该塑料材料固化，

IV. 从该模具中将在步骤 III 中获得的模制件取出，并且

V. 使涂层 KT 在该方法过程中的任何时间点完全交联，

该可交联涂料组合物 K 含有少于 20 重量%的聚合物饱和成分 KS 和每一种情况下基于涂料组合物 K 的总重量 30.0 重量% - 99.9 重量%的自由基可交联成分 KK，所述成分 KK

(i) 包括每一种情况下基于成分 KK 的固体含量，至少 50 重量%的一种或多种低聚-和/或一种或多种聚氨酯(甲基)丙烯酸酯，并且具有

(ii) 每个分子平均多于 1 个烯属不饱和双键，

(iii) 1000-10 000g/mol 的数均分子量，

(iv) 每 1000g 反应性成分 KK 1.0-5.0mol 双键的双键含量，

(v) 平均每个分子 >1 个支化点，

(vi) 每一种情况下基于成分 KK 的重量，5 重量%-50 重量%环状结构单元，所述环状结构单元是具有 4-8 个环原子数的单环结构单元，和/或具有 7-18 个环原子数的多环结构单元，和

(vii) 每一种情况下基于成分 KK 的固体含量，3 重量%-30 重量%

的至少一个在链中具有至少 6 个碳原子的脂肪族结构单元,

(viii) 每一种情况下基于成分 KK 的固体含量, 少于 5 重量%的可检测到的游离异氰酸酯基团,

(ix) 不超过 10 重量%的仅仅含有一个可固化基团的化合物, 其特征为,

(1) 自由基可交联成分 KK 包括每 1000g 反应性成分 KK 平均从大于 0 至 2.0mol 的氨基甲酸酯和/或缩二脲和/或脲基甲酸酯和/或脲和/或酰胺基并且

(2) 含溶剂的涂料组合物或水性涂料组合物被用作着色的涂料组合物 P。

2、如权利要求 1 所述的方法, 其特征为该自由基可交联成分 KK 每个分子含有从大于 2-10.0 个双键和/或其中自由基可交联成分 KK 进一步包括在链中具有 4 和/或 5 个碳原子的脂肪族结构单元。

3、如权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征为自由基可交联成分 KK 包括具有 4-8 个环原子数的单环结构单元和/或具有 7-18 个环原子数的二环和/或三环和/或多元环结构单元作为环状结构单元, 和/或其中环状结构单元是经取代的。

4、如权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征为该自由基可交联成分 KK 包括以下物质作为环状结构单元:

(i) 环脂族结构单元和/或

(ii) 杂环结构单元,

和/或

(iii) 芳香族结构单元,

其中基于成分 KK 的重量, 芳香族结构单元的含量不超过 10 重量%。

5、如权利要求 4 所述的方法, 其特征为所述的(ii)杂环结构单元是每个环中的杂原子数是 1-8 个和/或其中杂原子是选自于由氮和/或氧和/或硫组成的组的杂环结构单元。

6、如权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征为该自由基可交联成分

KK 包括三环癸烷环和/或环己烷环和/或异氰尿酸酯环和/或三嗪环作为环状结构单元，其中环状结构单元可以是任选地经取代的。

7、如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征为该自由基可交联成分 KK 包括在链中具有 6-18 个碳原子的脂肪族结构单元作为在链中具有至少 6 个碳原子的脂肪族结构单元。

8、如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征为该自由基可交联成分 KK 的支化点是通过在构成成分 KK 的过程中，使用具有大于 2 的官能度的异氰酸酯和/或通过使用异氰尿酸酯环引入的。

9、如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征为该自由基可交联成分 KK 是使用六亚甲基二异氰酸酯和/或异佛尔酮二异氰酸酯和/或亚甲基二(4-异氰酸基环己烷)和/或这些异氰酸酯的相应异氰尿酸酯和/或缩二脲和/或脲基甲酸酯和/或使用丙烯酸羟乙酯和/或丙烯酸 4-羟丁酯和/或季戊四醇三丙烯酸酯和/或异亚丙基二环己醇制备的。

10、如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征为该着色的涂料组合物 P 包括

- (I) 一种或多种溶剂和/或水，
- (II) 一种或多种粘结剂，和
- (III) 任选地至少一种交联剂，
- (IV) 至少一种颜料，和
- (V) 任选地一种或多种常规助剂和添加剂。

11、如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征为该着色的涂料组合物是通过非定向涂覆方法以仅仅一层涂覆的，或者以两层或更多层涂覆的，其中这些层的最后一层是通过非定向涂覆方法涂覆的，和/或其中片材 F 是被深冲或热成型的。

12、一种带有涂层 B 的片材 F，其可以通过以下方法制备：向热塑性支撑片材 T 的任选经过预处理的表面 T1 上

(1) 涂覆着色的涂料组合物 P 和

(2) 涂覆可交联涂料组合物 K，它包括自由基可交联成分 KK 并且在完全交联后形成透明涂层 KE，

(3) 干燥涂料组合物 K 而形成还没有完全交联的透明涂层 KT,

其中该可交联涂料组合物 K 含有少于 20 重量%的聚合物饱和成分 KS 和每一种情况下基于涂料组合物 K 的总重量 30.0 重量% - 99.9 重量%的自由基可交联成分 KK, 所述成分 KK

(i) 包括每一种情况下基于成分 KK 的固体含量, 至少 50 重量%的一种或多种低聚-和/或一种或多种聚氨酯(甲基)丙烯酸酯, 并且具有

(ii) 每个分子平均多于 1 个烯属不饱和双键,

(iii) 1000-10 000g/mol 的数均分子量,

(iv) 每 1000g 反应性成分 KK 1.0-5.0mol 双键的双键含量,

(v) 平均每个分子 >1 个支化点,

(vi) 每一种情况下基于成分 KK 的重量, 5 重量%-50 重量%环状结构单元, 所述环状结构单元是具有 4-8 个环原子数的单环结构单元, 和/或具有 7-18 个环原子数的多环结构单元, 和

(vii) 每一种情况下基于成分 KK 的固体含量, 3 重量%-30 重量%的至少一个在该链中具有至少 6 个碳原子的脂肪族结构单元,

(viii) 每一种情况下基于成分 KK 的固体含量, 少于 5 重量%的可检测到的游离异氰酸酯基团,

(ix) 不超过 10 重量%的仅仅含有一个可固化基团的化合物, 其特征为,

(1) 自由基可交联成分 KK 包括每 1000g 反应性成分 KK 平均从大于 0 至 2.0mol 的氨基甲酸酯和/或缩二脲和/或脲基甲酸酯和/或脲和/或酰胺基并且

(2) 含溶剂的或水性涂料组合物用作着色的涂料组合物 P。

13、如权利要求 12 所述的片材, 其特征为该自由基可交联成分 KK 每个分子含有从大于 2-10.0 个双键和/或其中自由基可交联成分 KK 进一步包括在链中具有 4 和/或 5 个碳原子的脂肪族结构单元。

14、如权利要求 12-13 任一项所述的片材, 其特征为自由基可交联成分 KK 包括具有 4-8 个环原子数的单环结构单元和/或具有 7-18

个环原子数的二环和/或三环和/或多元环结构单元作为环状结构单元,和/或其中环状结构单元是经取代的。

15、如权利要求 12-13 任一项所述的片材,其特征为该自由基可交联成分 KK 包括以下物质作为环状结构单元:

(i) 环脂族结构单元和/或

(ii) 杂环结构单元,

和/或

(iii) 芳香族结构单元,

其中基于成分 KK 的重量,芳香族结构单元的含量不超过 10 重量 %。

16、如权利要求 15 所述的片材,其特征为所述的 (ii) 杂环结构单元是每个环中的杂原子数是 1-8 个和/或其中杂原子是选自于由氮和/或氧和/或硫组成的组的杂环结构单元。

17、如权利要求 12-13 任一项所述的片材,其特征为该自由基可交联成分 KK 包括三环癸烷环和/或环己烷环和/或异氰尿酸酯环和/或三嗪环作为环状结构单元,其中环状结构单元可以是任选地经取代的。

18、如权利要求 12-13 任一项所述的片材,其特征为该自由基可交联成分 KK 包括在链中具有 6-18 个碳原子的脂肪族结构单元作为在链中具有至少 6 个碳原子的脂肪族结构单元。

19、如权利要求 12-13 任一项所述的片材,其特征为该自由基可交联成分 KK 的支化点是通过在构成成分 KK 的过程中,使用具有大于 2 的官能度的异氰酸酯和/或通过使用异氰尿酸酯环引入的。

20、如权利要求 12-13 任一项所述的片材,其特征为该自由基可交联成分 KK 是使用六亚甲基二异氰酸酯和/或异佛尔酮二异氰酸酯和/或亚甲基二(4-异氰酸基环己烷)和/或这些异氰酸酯的相应异氰尿酸酯和/或缩二脲和/或脲基甲酸酯和/或使用丙烯酸羟乙酯和/或丙烯酸 4-羟丁酯和/或季戊四醇三丙烯酸酯和/或异亚丙基二环己醇制备的。

21、如权利要求 12-13 任一项所述的片材,其特征为该着色的涂

料组合物 P 包括

- (I) 一种或多种溶剂和/或水,
- (II) 一种或多种粘结剂, 和
- (III) 任选地至少一种交联剂,
- (IV) 至少一种颜料, 和
- (V) 任选地一种或多种常规助剂和添加剂。

22、包括具有多层片材的塑料材料 KM 的模制件, 其特征为该塑料材料 KM 设置有如权利要求 12-21 任一项所述的片材 F。

23、由权利要求 1-11 任一项所述的方法所生产的模制件用作内部或外部车身构件或者用于造船或飞机构造的构件或者作为用于家用器具或电器的构件的用途。

生产模制件的方法，
以及带有涂层的片材

发明领域

本发明涉及用于生产尤其用于汽车构造的模制件的方法，其中

I. 制备一个带有涂层(B)的片材(F)，方法是通过向热塑性支撑片材(T)任选经过预处理的表面(T1)

(1) 涂覆一种着色的涂料组合物(P)和

(2) 涂覆一种可交联涂料组合物(K)，其包括一种自由基可交联成分(KK)并且在完全交联后形成透明涂层(KE)，

(3) 使在步骤(2)中涂覆的涂料组合物(K)干燥和/或部分交联，从而形成还没有完全交联的涂层(KT)，

II. 将在步骤I中生产的片材(F)插入到打开的模具中，

III. 关闭该模具，使热塑性支撑片材(T)背向表面(T1)的一侧(T2)与液体或软化的塑料材料(KM)接触，并且使该塑料材料固化，

IV. 从该模具中将在步骤III中获得的模制件取出，并且

V. 使涂层(KT)在该方法过程中的任何时间点完全交联，

其中可交联涂料组合物(K)包括一种自由基可交联成分(KK)，其

(i) 包括一种或多种低聚-和/或一种或多种聚氨酯(甲基)丙烯酸酯，并且具有

(ii) 每个分子平均多于1，优选至少2，并且特别是多于2至10.0个烯属不饱和双键，

(iii) 1000-10 000g/mol，优选 2000-5000g/mol 并且更优选 2500-3500g/mol 的数均分子量，

(iv) 每 1000g 反应性成分(KK) 1.0-5.0mol 双键的双键含量，优选每 1000g 反应性成分(KK) 1.5-4.0mol 双键的双键含量并且更优选每 1000g 反应性成分(KK) 大于 2.0 至 3.5mol 双键的双键含量，

(v) 平均每个分子 >1 , 优选 ≥ 1.4 , 更优选 >2 个支化点,

(vi) 每一种情况下基于成分(KK)的重量, 5重量%-50重量%, 优选10重量%-40重量%, 更优选15重量%-30重量%的环状结构单元,

(vii) 至少一个在链中具有至少6个碳原子的脂肪族结构单元。

本发明还涉及可以这样获得的模制件的用途并且涉及适合于该方法并且带有涂层的片材(F)。

现有技术

包括带有片材的塑料材料的模制件对于技术人员来说是已知的。代替塑料构件与片材层叠或粘附, 在工业应用中, 现在日益增加的趋势也转到, 直接在成型模具中用塑料材料背衬注射(hinterspritzen)或者背衬压制(hinterpressen)或者背衬发泡(hinterschaemen)到片材上(A.Grefenstein, "Folienhinterspritzen statt Lackieren, Neue Technik für Karosseriebauteile aus Kunststoff" in Metalloberfläche, 10/99, vol. 53, Carl Hanser Verlag, Munich, 1999)。

用于生产模制件的多层颜色和/或效果片材已知包括支撑片材, 至少一个颜色和/或效果底涂层和透明涂层。它们在结构上相应于常规的颜色和/或效果多层涂层系统。

然而, 特别是在汽车涂层领域, 对于模制件位于片材一侧表面的外观提出了多种要求(参见, 例如, 欧洲专利 EP 0352298 B1, 第15页第42行至第17页第40行)。

然而, 在现有技术中提出的解决方案并没有充分满足这些通常在汽车涂层领域中的要求。此外, 在现有技术中所提出的一些技术方案甚至与使用的辐射可交联透明涂层材料所设置的玻璃化转变温度值相矛盾。

例如, WO 00/63015 公开了开头所述种类用于生产模制件的方法, 其中可交联涂料组合物(K)由包括玻璃化转变温度为 40°C 以上的粘结剂的辐射可交联材料构成。然而, 在该方法中获得的完全交联的透明涂层(KE)具有不令人满意的性能。特别是透明涂层(KE)的交联不

充分。

此外，在 WO 00/63015 所描述的方法中所使用的着色涂料组合物包括含有分散在聚合物层中的染料或颜料的热塑性聚合物。颜色层是通过挤出施涂的，而没有描述使用含溶剂的或者水性着色涂料组合物以及它们的涂覆技术。

此外，EP-A-819 516 公开了用于生产模制件的方法，其中将带有涂层的片材插入到模具中，关闭该模具并且使其与塑料材料(KM)接触并且固化该塑料材料(KM)，该方法具有的特征为在引入塑料材料之前涂覆材料仅仅被部分交联，并且在引入塑料材料(KM)的过程中或之后才完全交联。优选在该方法中，使用玻璃化转变温度低于 40℃ 的，特别是基于氨基甲酸酯的辐射可交联涂料组合物。然而，缺乏对于合适涂料组合物的组成的进一步信息。此外，EP-B-403573 描述了带有涂层的用于热成形方法中的片材，其中基本的是未交联的或者低交联度的玻璃化转变温度低于 20℃ 的透明涂层材料形成该透明涂层膜的至少一部分。

最后，EP-B-1 144 476 公开了既可以通过其中基本的热加成又可以通过辐射引发的加成固化的所谓双固化组合物的涂料组合物，并且公开了它们用于生产可热成形油漆膜的用途。然而，在这里所描述的涂料组合物含有热固化所需要的游离异氰酸酯基团。因此，该涂料组合物也具有物质复杂的组成。此外，为了避免热反应性组分在热工艺步骤例如在高温下热成形时的不能控制的固化，工艺控制很困难。

问题

因此，本发明所要解决的问题是提供用于生产模制件的方法，其中一方面确保了涂料组合物(K)的充分交联。然而，另一方面，还没有完全交联的涂层(KT)必须不再流动并且不会被可能覆盖上的片材所印痕。

这样，特别是在模制件用于汽车工业中的情况下，这些模制件就它们在片材侧的外观而言，应该满足对于所谓 A 级表面的要求。

另外，这些模制件，就它们在片材侧的外观而言，应该满足通常对汽车漆面所提出的要求(参见欧洲专利 EP0 352 298 B1，第 15 页第 42 行至第 17 页第 40 行)。这样，具体而言，完全交联的透明涂层(KE)的气候稳定性和耐化学性都不比常规汽车透明涂层膜的差。最后，完全交联的涂层(KE)还应该具有足够的耐划痕性。

问题的解决方案

令人惊讶地，该问题通过开头所述种类的方法得到了解决，其中

1. 自由基可交联成分(KK)包括氨基甲酸酯和/或缩二脲和/或脲基甲酸酯和/或脲和/或酰胺基并且

2. 含溶剂的或水性涂料组合物用作着色涂料组合物(P)。

本发明还提供了用于该方法的带有涂层(B)的片材(F)，以及带有片材(F)的模制件，并且提供了它们的用途。

本发明的优点

令人惊讶的并且不可预知的是，通过在可交联涂料组合物(K)中使用特定的成分(KK)获得了这样的涂层，其中一方面还没有完全交联的涂层(KT)不再流动并且不会被可能覆盖上的保护膜所印痕，另一方面，在完全固化时得到涂料组合物(K)的充分交联。

因此，通过本发明的方法，提供了其片材侧的外观确保了是 A 级表面并且满足了通常对汽车漆面所提出的要求的模制件(参见欧洲专利 EP0 352 298 B1，第 15 页第 42 行至第 17 页第 40 行)。这样，具体而言，完全交联的透明涂层(KE)的气候稳定性和耐化学性都不比常规汽车透明涂层膜的差。最后，完全交联的涂层(KE)还具有足够的耐划痕性。

本发明的详细描述

本发明的方法中所使用的材料

带有涂层(B)的片材(F)

可交联涂料组合物 (K)

本发明的重点是存在于可交联涂料组合物 (K) 中的自由基可交联成分 (KK) 包括一种或多种低聚氨酯(甲基)丙烯酸酯和/或一种或多种聚氨酯(甲基)丙烯酸酯。

在这里和下文中,低聚物是通常含有平均 2-10 个基本结构或单体单元的化合物。相反,聚合物是通常含有平均大于 10 个基本结构或单体单元的化合物。这种混合物或物质团体被本领域的技术人员称为粘结剂或树脂。

与此相对比,在这里和下文中,低分子量化合物是主要仅衍生自一个基本结构或一个单体单元的化合物。

每一种情况下基于成分 (KK) 的固体含量,该自由基可交联成分 (KK) 优选含有至少 50 重量%,更优选至少 70 重量%并且非常优选至少 80 重量%的一种或多种低聚氨酯(甲基)丙烯酸酯和/或一种或多种聚氨酯(甲基)丙烯酸酯。特别是,该自由基可交联成分的是由 100% 的一种或多种低聚氨酯(甲基)丙烯酸酯和/或一种或多种聚氨酯(甲基)丙烯酸酯构成的。

此外,该自由基可交联成分 (KK) 优选含有不超过 50 重量%,更优选不超过 30 重量%并且进一步优选不超过 20 重量%,并且特别优选不含有其它自由基可交联成分。

每一种情况下基于成分 (KK) 的重量,自由基可交联成分 (KK) 优选含有少于 5 重量%,更优选少于 1 重量%的游离异氰酸酯基,并且特别优选基本上不含有可以检测到的游离异氰酸酯基。

还优选的是存在于可交联涂料组合物 (K) 中的自由基可交联成分 (KK) 包括不同的低聚和/或聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的混合物,其还可以具有不同的双键含量,分子量,双键当量重量,支化点含量,和环状和长链脂肪族结构单元的含量,以及不同含量的氨基甲酸酯,缩二脲,脲基甲酸酯,酰胺和/或脲基。

该混合物可以通过混合不同的低聚和/或聚氨酯(甲基)丙烯酸酯获得,或者在制备相应的低聚和/或聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的过程中同

时形成不同产物来获得。

除了氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯以外,成分(KK)的其它合适的自由基可交联成分包括单体,但是优选低聚物和/或聚合物,特别是聚酯(甲基)丙烯酸酯,环氧(甲基)丙烯酸酯,(甲基)丙烯酰基官能的(甲基)丙烯酸共聚物,聚醚(甲基)丙烯酸酯,不饱和聚酯,氨基(甲基)丙烯酸酯,三聚氰胺(甲基)丙烯酸酯和/或硅氧烷(甲基)丙烯酸酯,优选聚酯(甲基)丙烯酸酯和/或环氧(甲基)丙烯酸酯和/或聚醚(甲基)丙烯酸酯。在这里优选的是,除了包括双键外还包括羟基,羧基,氨基和/或硫醇基的聚合物。

为了获得有效交联,优选使用具有高反应活性官能团的自由基可交联成分(KK),更优选含有丙烯酸双键作为官能基团的自由基可交联成分(KK)。

氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯可以通过本领域技术人员已知的方式,从含有异氰酸酯基团的化合物和至少一种含有对异氰酸酯基团有反应活性的基团的化合物,通过任选地在高温下,以任何顺序混合物这些成分制得。

在这种情况下优选将含有对异氰酸酯有反应活性的基团的化合物加入到含异氰酸酯基团的化合物中,优选在多个步骤中。

氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯特别是通过先引入二-或多异氰酸酯并且接下来加入至少一种(甲基)丙烯酸羟烷基酯或者其它烯属不饱和羧酸的羟烷基酯,接着首先使一部分异氰酸酯基团反应。此后加入来自自由二醇/多元醇和/或二胺/多胺和/或二硫醇/多硫醇和/或链烷醇胺构成的组中的扩链剂并且通过这种方法使剩余的异氰酸酯基与扩链剂反应。

另一种可能性是通过使二或多异氰酸酯与扩链剂反应并然后使剩余的游离异氰酸酯基与至少一种烯属不饱和羟烷基酯反应来制备氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

当然,这两种方法的所有混合形式也是可能的。例如二异氰酸酯的一些异氰酸酯基可以首先与二醇反应,然后再一部分的异氰酸酯基可

以与烯属不饱和羧烷基酯反应，此后剩余的异氰酸酯基可以与二胺反应。

通常该反应是在 5-100℃，优选 20-90℃，并且更优选 40-80℃，并且特别是在 60-80℃ 的温度下进行的。

在这种情况下，优选在无水条件下操作。在这里无水是指反应体系中的水含量不超过 5 重量%，优选不超过 3 重量%并且更优选不超过 1 重量%。

为了抑制可聚合双键的聚合，优选在含氧气体，更优选空气或空气/氮气混合物中进行操作。

作为含氧气体，优选可以使用空气或者由氧或空气与在使用条件下是惰性的气体形成的混合物。所使用的惰性气体可以是氮气，氦气，氩，一氧化碳，二氧化碳，水蒸汽，低级烃或它们的混合物。

含氧气体的氧含量可以为例如 0.1%-22 体积%，优选 0.5%-20%，更优选 1%-15%，非常优选 2%-10%，并且特别是 4%-10 体积%。当然，如果希望的话，也可以使用更高的氧含量。

该反应还可以在惰性溶剂的存在下进行，惰性溶剂的例子是丙酮，异丁基甲基酮，甲基乙基酮，甲苯，二甲苯，醋酸丁酯或者醋酸乙氧基乙酯。

通过对所使用的二和/或多异氰酸酯、扩链剂和羧烷基酯的性质和量的选择，控制氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的其它变量，例如，双键含量，双键当量重量，支化点含量，环状结构单元含量，具有至少 6 个碳原子的脂肪族结构单元，缩二脲，脲基甲酸酯，氨基甲酸酯，脲或酰胺基团的含量等等。

通过选择二和/或多异氰酸酯和扩链剂的用量并且通过扩链剂的官能团，此外还可以制备除了烯属不饱和双键外还含有其它官能团，例如羟基，羧基，氨基和/或硫醇基等的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。该氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯优选还含有羟基和/或羧基。

特别是如果氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯是以水性涂料组合物 (K)

使用的话, 该反应混合物中的一些游离异氰酸酯基进一步与含有优选选自于由羟基, 硫醇基, 伯和仲氨基组成的组中, 特别是羟基的对异氰酸酯有反应性的基团, 和至少一个, 特别是一个, 优选选自于由羧基, 磺酸基, 磷酸基和膦酸基组成的组中, 特别是羧基的酸基的化合物反应。这种类型的合适化合物的例子是羟基乙酸, 羟基丙酸或 γ -羟基丁酸, 特别是羟基乙酸。

除了氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯以外, 合适的聚酯(甲基)丙烯酸酯原则上对于本领域的技术人员是已知的。它们可以通过多种方法制备。例如, 可以在合成聚酯中直接使用丙烯酸和/或甲基丙烯酸作为酸成分。另外一种可能性是直接使用(甲基)丙烯酸的羟烷基酯作为合成聚酯中的醇成分。然而, 优选聚酯(甲基)丙烯酸酯是通过聚酯的丙烯酸化制备的。作为例子, 可以首先合成含羟基的聚酯, 然后使其与丙烯酸或甲基丙烯酸反应。还可以首先合成含羧基聚酯, 接下来使其与丙烯酸或甲基丙烯酸的羟烷基酯反应。通过清洗, 蒸馏或者优选通过与等量一环氧化物或双环氧化物反应, 使用合适的催化剂, 例如三苯基膦来将未反应的(甲基)丙烯酸从该反应混合物中除去。对于制备聚酯丙烯酸酯的其它细节, 可以参见特别是 DE-A 33 16 593 和 DE-A 38 36 370 并且还可以参见 EP-A-54 105, DE-B 20 03 579 和 EP-B-2866。

此外合适的聚醚(甲基)丙烯酸酯同样原则上对于本领域的技术人员是已知的。它们可以通过多种方法制备。例如, 可以根据已知的方法(参见, 例如 Houben-Weyl, volume XIV, 2, Macromolecular Compounds II, (1963)), 通过使二元和/或多元醇与各种量的环氧乙烷和/或环氧丙烷反应, 获得用丙烯酸和/或甲基丙烯酸酯化的含羟基聚醚。还可以使用四氢呋喃或环氧丁烷的聚合产物。

通过选择所使用的醇成分和酸成分的性质和量, 对聚醚(甲基)丙烯酸酯和聚酯(甲基)丙烯酸酯的其它参数, 例如, 双键含量, 双键当量重量支化点的量, 环状结构单元的量, 具有至少 6 个碳原子的脂肪族结构单元的量等进行了控制。

环氧(甲基)丙烯酸酯对于本领域的技术人员也是已知的, 因此不

需要进一步说明。它们通常是通过丙烯酸与环氧树脂，例如与基于双酚 A 的环氧树脂或与其它市售环氧树脂的加成反应制备的。

对于本发明也很重要是该自由基可交联成分(KK)平均每个分子包含多于 1 个,优选至少 2 个烯属不饱和双键和/或进一步包括在链中具有 4 和/或 5 个碳原子的脂肪族结构单元。特别优选的是,该自由基可交联成分(KK)每个分子含有多于 2 至最多 10,特别是 3.0-9.5,优选 3.5-9.0 并且非常优选 4.0-8.5 个双键。

通常,自由基可交联成分(KK)含有不超过 10 重量%,优选不超过 7.5 重量%,更优选不超过 5 重量%,非常优选不超过 2.5 重量%,特别是不超过 1 重量%,并且特别是 0 重量%的仅仅含有一个可固化基团的化合物。

随着自由基可交联成分(KK)每个分子的双键含量的增加,通常是完全交联的透明涂层(KE)的交联密度增加。然而,同时,随着自由基可交联成分(KK)每个分子的双键含量的增加通常是完全交联的透明涂层(KE)的断裂延伸率降低;换句话说来说,该体系变脆。因此,随着每个分子中双键含量的增加,完全交联的透明涂层(KE)在 UV 固化后表现出增加的应力断裂的趋势。

如上所述,双键通常是通过使一个或多个烯属不饱和羧烷基酯在氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的情况下与异氰酸酯和/或异氰酸酯预聚物的异氰酸酯基反应,和/或在聚酯(甲基)丙烯酸酯的情况下与聚酯的酸基反应而被引入到成分(KK)中的。同样可以,如上所述,起始的低聚物或起始聚合物例如聚酯、聚醚、环氧化物和丙烯酸酯聚合物,与丙烯酸和/或甲基丙烯酸和/或另一种烯属不饱和酸反应。

合适的烯属不饱和羧烷基酯的例子是丙烯酸和甲基丙烯酸,马来酸和富马酸,巴豆酸和异巴豆酸以及乙烯基乙酸的羧烷基酯,优选丙烯酸的烯属不饱和羧烷基酯。更优选使用所述的不饱和酸,特别是丙烯酸的烯属不饱和羧乙酯和/或羧丙酯和/或羧丁酯和/或羧戊酯和/或羧己酯,非常优选烯属不饱和羧乙酯或与烯属不饱和羧丁酯一起的烯属不饱和羧乙酯。

当然,为了将双键引入到成分(KK)中,还可以使用每个分子具

有多于一个双键的羧烷基酯，例如季戊四醇的二丙烯酸酯，三丙烯酸酯和四丙烯酸酯等。

非常优选使用丙烯酸 2-羟乙酯和/或丙烯酸 4-羟丁酯和/或季戊四醇三丙烯酸酯，以将双键引入到成分(KK)中。

用来引入双键的化合物，根据其结构，在特定的环境下，其自身影响了涂层的性能，这是因为在一定的环境下，不仅双键含量，而且其它变量，例如氨基甲酸酯基团含量受到改变。例如，如果通过用丙烯酸羟乙酯代替一些扩链剂而使成分(KK)的双键含量增加，则氨基甲酸酯基团的含量将根据扩链剂与丙烯酸羟乙酯的质量比而改变。另一方面，如果通过使用每个分子具有超过一个双键的羧烷基酯，例如通过使用季戊四醇三丙烯酸酯和/或季戊四醇四丙烯酸酯代替丙烯酸羟乙酯而增加成分(KK)的双键含量，则氨基甲酸酯基团的含量被适当降低。

此外，对本发明重要的是自由基可交联成分(KK)具有 1000-10 000 g/mol，优选 2000-5000g/mol 并且更优选 2500-3500g/mol 的数均分子量。

反应性成分(KK)的分子量越高，通常完全交联的透明涂层(KE)的交联密度越低。

同时，通常，反应性成分(KK)的分子量越高，还没有完全交联的透明涂层(KT)的抵抗性一般越高。

此外，对本发明重要的是该自由基可交联成分(KK)具有每 1000g 反应性成分(KK) 1.0-5.0mol 双键的双键含量，优选每 1000g 反应性成分(KK) 1.5-4.0mol 双键的双键含量并且更优选每 1000g 反应性成分(KK) 大于 2.0 至 3.5mol 双键的双键含量，该值是每一种情况下基于自由基可交联成分(KK)的重量，但是当然排除了非反应性成分，例如溶剂，水或添加剂。

如技术人员所已知的，成分(KK)的双键含量不仅与每个分子的双键量相关，而且，特别是与成分(KK)的数均分子量相关。

随着成分(KK)的双键含量降低，已经被干燥但还没有完全交联

的透明涂层(KT)不再流动并且不会被可能覆盖上的保护膜所印痕的性能得到了提高。

同时,随着低成分(KK)的双键含量下降,通常完全交联的透明涂层(KE)的交联密度降低。

如技术人员所已知的,通过所使用的构成成分的性质和量并且通过反应条件,可以调节分子量和双键含量。

此外,对本发明重要的是该自由基可交联成分(KK)平均每个分子含有>1,优选>1.4,更优选>2个支化点。

在成分(KK)中每个分子的支化点平均数量降低时,通常完全交联的透明涂层(KE)的耐划痕性降低。同时,随着每个分子中支化点平均数目的降低,通常已经干燥但还没有完全交联的透明涂层(KT)的抵抗性降低。

通常,成分(KK)中每个分子中的支化点平均数是通过用来构成成分(KK)的具有官能度大于2,特别是官能度至少3的化合物的量调节的。

自由基可交联成分(KK)的支化点优选是通过使用具有官能度大于2,特别是具有官能度至少3的异氰酸酯引入的。

特别优选的是,支化点是通过使用三聚和/或聚合异氰酸酯,特别是异氰尿酸酯,和/或具有异氰酸酯官能度大于2的起始物或预聚物,特别是脲基甲酸酯和/或缩二脲,用来制备应用于自由基可交联成分(KK)中的低聚和/或聚氨酯(甲基)丙烯酸酯。特别优选的是,支化点是通过使用一种或多种异氰尿酸酯和/或一种或多种缩二脲引入的。

然而,当合成自由基可交联成分(KK)的时候,还可以通过使用例如季戊四醇,二季戊四醇,三羟甲基乙烷,三羟甲基丙烷,二(三羟甲基)丙烷和三羟乙基异氰尿酸酯,来使用具有官能度大于的醇类,硫醇类或胺类。

此外,对本发明重要的是每一种情况下基于成分(KK)的重量,该自由基可交联成分(KK)含有5重量%-50重量%,优选10重量%-40重量%,更优选15重量%-30重量%环状结构单元(当然排除非反应性成

分，例如溶剂，水或添加剂）。

随着成分（KK）中环状结构单元的量增加，提高了已经被干燥但还没有完全交联的透明涂层（KT）不再流动并且不会被可能覆盖上的保护膜所印痕的性能。

随着成分（KK）中环状结构单元的含量增加，特别是，完全交联的透明涂层（KE）的耐化学性，气候稳定性和耐划痕性提高。此外，随着成分（KK）中环状结构单元太高含量，完全交联的涂层（KE）的断裂延伸率降低并因此脆性增加。

自由基可交联成分（KK）优选包括具有 4-8 个，更优选 5-6 个环原子数的单环结构单元，和/或具有 7-18 个环原子数的多环结构单元，更优选具有 10-12 个环原子数的二环和/或三环结构单元，非常优选三环癸烷环，作为环状结构单元，和/或环状结构单元是被取代的。

环结构单元可以是环脂族，杂环或者芳香族，并且优选是环脂族和/或杂环结构单元。特别是使用环脂族和杂环结构单元的结合。

杂环结构单元可以在链中 - 例如，在使用脲二酮的情况下，-和/或可以形成支化点 - 例如，在使用异氰尿酸酯的情况下。同样，环脂族结构单元同样可以在链中 - 例如在使用环脂族二醇，例如氢化的双酚 A 来合成氨基甲酸酯的情况下，和/或可以形成支化点。然而，特别优选的是，杂环结构单元形成支化点，而环脂族结构单元在链中。

优选的环脂族结构单元是未取代的或者取代的环戊烷环，未取代或取代的环己烷环，未取代或取代的二环庚烷环，未取代或取代的二环辛烷环和/或未取代或取代的二环癸烷环和/或未取代或取代的三环癸烷环，特别是未取代的或者取代的三环癸烷环和/或未取代或取代的环己烷环。

该杂环结构单元可以是饱和的，不饱和的或芳香族的。优选使用饱和的杂环结构单元。

杂原子优选选自于由氮和/或氧和/或硫和/或磷和/或硅和/或硼构成的组，更优选氮。每个环上的杂原子数通常是 1-18，优选 2-8 并且更优选 3。

特别优选所使用的杂环结构单元是异氰尿酸酯环和/或脲二酮和/或未取代或取代的三嗪环，特别是异氰尿酸酯环。

原则上还适合引入环状结构单元的是芳香族结构单元，其中每一种情况下基于成分(KK)的重量，芳香族结构单元的量优选不超过10%，更优选不超过5%并且非常优选不超过2重量%。这是因为芳香族结构单元通常对于所形成的完全交联的透明涂层(KE)的气候稳定性具有负面影响，因此通常限制芳香族结构单元的量。

通过使用具有环状结构单元的相应化合物用于制备成分(KK)将环状结构单元引入到反应性成分(KK)中。特别是，成分(KK)可以通过使用具有环状结构单元的二和/或多异氰酸酯，和/或具有环状结构单元的二和/或多元醇，二和/或多胺，和/或二和/或聚硫醇来制备。特别优选的是使用具有环状结构单元的二元醇和/或多元醇和/或二异氰酸酯和/或多异氰酸酯。

因此，为了制备使用于自由基可交联成分(KK)中的低聚和/或聚氨酯(甲基)丙烯酸酯，优选至少成比例的使用通常用于涂料工业中的二和/或多异氰酸酯的异氰尿酸酯作为异氰酸酯成分。代替或与这些异氰尿酸酯一起，可以使用通常使用于涂料工业中的二和/或多异氰酸酯的预聚物和/或加成物，特别是缩二脲和/或脲基甲酸酯和/或脲二酮。特别优选的是使用脂族和/或环脂族异氰酸酯的异氰尿酸酯和/或缩二脲和/或脲基甲酸酯和/或脲二酮。另外，还可以单独使用环脂族二和/或多异氰酸酯或者与上述异氰尿酸酯和/或缩二脲和/或脲基甲酸酯和/或脲二酮结合使用。

通常使用于涂料工业的(环)脂族二和/或多异氰酸酯的例子包括六亚甲基二异氰酸酯，八亚甲基二异氰酸酯，十亚甲基二异氰酸酯，十二亚甲基二异氰酸酯，十四亚甲基二异氰酸酯，三甲基己烷二异氰酸酯，四甲基己烷二异氰酸酯，异佛尔酮二异氰酸酯，2-异氰酸基丙基环己基异氰酸酯，二环己基甲烷2,4'-二异氰酸酯，二环己基甲烷4,4'-二异氰酸酯，1,4-或1,3-二(异氰酸基甲基)环己烷，1,4-或1,3-或1,2-二异氰酸基环己烷，2,4-或2,6-二异氰酸基-1-甲基环己烷，

衍生自二聚物脂肪酸的如由 Henkel 以商标 DDI 1410 销售的二异氰酸酯, 1, 8-二异氰酸基-4-异氰酸基甲基辛烷, 1, 7-二异氰酸基-4-异氰酸基-甲基庚烷或 1-异氰酸基-2-(3-异氰酸基丙基)环己烷, 或者这些多异氰酸酯的混合物。

此外, 还适合的是含有芳香结构单元的异氰酸酯, 然而, 其中至少一些异氰酸酯基团连接到脂族和/或环脂族基团上, 特别是 1, 3-二(2-异氰酸基丙-2-基)苯(TMxDI)。

为了制备使用于自由基可交联成分(KK)中的低聚和/或聚氨酯(甲基)丙烯酸酯, 特别优选至少按比例使用(环)脂族异氰酸酯的异氰尿酸酯, 特别是异佛尔酮二异氰酸酯和/或六亚甲基二异氰酸酯的异氰尿酸酯。特别优选的是使用异佛尔酮二异氰酸酯的异氰尿酸酯和/或六亚甲基二异氰酸酯的异氰尿酸酯和/或六亚甲基二异氰尿酸酯的缩二脲和/或 1, 3-二(异氰酸基甲基)环己烷和/或二环己基甲烷 4, 4'-二异氰酸酯的混合物。

其它适合的是描述于 EP-B-1 144 476 第 4 页第 43 行至第 5 页第 31 行的基于异氰尿酸酯(此文中 a2.1), 脲二酮(此文中 a2.2), 缩二脲(此文中 a2.3)的更多官能性多异氰酸酯, 含氨基甲酸酯和/或脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯(此文中 a2.4), 含噁二嗪三酮基团的多异氰酸酯(此文中 a2.6), 和碳二亚胺或脲酮亚胺改性的多异氰酸酯(此文中 a.2.7)。

为了制备使用于自由基可交联成分(KK)的低聚物和/或聚合物, 特别是低聚和/或聚氨酯(甲基)丙烯酸酯, 优选至少按比例使用环脂族二醇和/或多元醇和/或酯环族二胺和/或多胺, 特别是环脂族二醇, 例如环己烷二甲醇, 1, 2-, 1, 3-或 1, 4-环己烷二醇, 环辛烷二醇, 氢化双酚 A, 氢化双酚 F 和三环癸烷二甲醇。

特别是, 为了制备使用于自由基可交联成分(KK)中的低聚物和/或聚合物, 特别是低聚和/或聚氨酯(甲基)丙烯酸酯, 优选使用氢化双酚 A。

如已经提及的那样, 环状结构单元还可以通过使用芳香族结构单

元引入，例如通过按比例使用芳香族异氰酸酯或芳香族异氰酸酯，例如，1,2,1,3-和1,4-苯二异氰酸酯，2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯，4,4'-联苯二异氰酸酯，二(4-异氰酸基苯基)甲烷，2,2-二(4-异氰酸基苯基)丙烷和位置异构萘二异氰酸酯的三聚物和/或预聚物和/或加成物，特别是，例如2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯的工业混合物。合适芳香族结构单元的其它例子是三嗪环。

例如，这些结构单元可以根据US4939213, US5084541和EP-A-624577，通过使用三(烷氧羰基氨基)三嗪引入。还可以应用上述化合物的衍生物。

此外，对本发明重要的是自由基可交联成分(KK)在链中包括至少一个具有6个碳原子，优选具有6-18个碳原子，更优选具有6个碳原子的脂族结构单元。

这些结构单元对成分(KK)具有增韧效果。因此，随着链中具有至少6个碳原子的脂族结构单元在成分(KK)中的量的增加，已经被干燥但是还没有完全交联的透明涂层(KT)不再流动并且不会被可能覆盖上的保护膜所印痕的性能下降。

此外，在链中具有至少6个碳原子的脂族结构单元的量越低，完全交联的透明涂层的耐化学性越好。

每一种情况下基于成分(KK)的重量(当然排除非反应性成分，例如溶剂，水或添加剂)，自由基可交联成分(KK)优选含有3重量%-30重量%，更优选5重量%-25重量%并且非常优选8重量%-20重量%的在链中具有至少6个碳原子的脂族结构单元。

适合引入到成分(KK)中的是所有相对长烃链。

将在链中具有至少6个碳原子的这种脂族结构单元引入到反应性成分(KK)中是通过使含有该在链中具有至少6个碳原子的脂族结构单元的相应化合物用来制备成分(KK)进行的。为了制备氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯，可以使用特别是含有在链中具有至少6个碳原子的该脂族结构单元的二和/或多异氰酸酯和/或扩链剂(二元醇和/或多元醇，二胺和/或多胺，二硫醇和/或多硫醇，二羧酸和/或多羧酸，等)。特

别优选的是使用含有在链中具有至少 6 个碳原子的该脂族结构单元的二元醇和/或多元醇和/或二羧酸和/或多羧酸和/或二异氰酸酯和/或多异氰酸酯等。

例如, 适合的例如是用于改性二和/或多异氰酸酯的二聚和/或三聚脂肪酸。

特别优选的是在链中具有至少 6 个碳原子的该脂族结构单元是在制备低聚和/或聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的过程中, 通过使用环己烷相应的官能化衍生物, 特别是通过使用基于环己烷并且另外含有至少 1 个, 优选至少 2 个异氰酸酯基团或 OH 和/或 NH 和/或 SH 基团的化合物, 被引入到自由基可交联成分(KK)上。

可以应用的化合物的例子包括六亚甲基二异氰酸酯和/或六亚甲基二异氰酸酯的异氰酸酯官能的三聚物和/或聚合物和/或异氰酸酯官能的加成物, 特别是六亚甲基二异氰酸酯的缩二脲和/或异氰尿酸酯。还可以使用的是六亚甲基二醇和/或六亚甲基二胺或相似化合物。最后, 还可以使用除了至少一个烯属不饱和双键和至少 1 个与异氰酸酯基团或 OH 基团或 NH 基团反应的活性基团外, 还含有所述的在链中具有至少 6 个碳原子的脂族结构单元的化合物, 例如丙烯酸羟己酯。

相应地, 聚醚(甲基)丙烯酸酯和聚酯(甲基)丙烯酸酯的增韧也可以通过例如使相应的 OH 官能的预聚物和/或低聚物(基于聚醚或聚酯)与相对长链脂族二羧酸, 特别是具有至少 6 个碳原子的脂族二羧酸, 例如己二酸, 癸二酸, 十二烷二酸和/或二聚脂肪酸反应。该增韧反应可以在丙烯酸和/或甲基丙烯酸与低聚物和/或预聚物的加成反应之前或之后进行。环氧(甲基)丙烯酸酯的增韧可以是以相同的方式, 例如, 通过使相应的环氧官能预聚物和/或低聚物与相对长链脂族二羧酸, 特别是具有至少 6 个碳原子的脂族二羧酸, 例如己二酸, 癸二酸, 十二烷二酸和/或二聚脂肪酸反应。该增韧反应可以在丙烯酸和/或甲基丙烯酸与低聚物和/或预聚物的加成反应之前或之后进行。

如上所述, 聚醚(甲基)丙烯酸酯和/或聚酯(甲基)丙烯酸酯和/或环氧(甲基)丙烯酸酯的增韧, 换句话说在链中具有至少 6 个碳原子

的脂族结构单元量的增加,导致了已经被干燥但是还没有完全交联的透明涂层(KT)不再流动并且不再受可能覆盖上的保护膜所印痕的性能降低。

此外,在链中具有至少6个碳原子的脂族结构单元的量越低,完全交联的透明涂层的耐化学性越好。

最终对本发明很重要的是该自由基可交联成分(KK)包括氨基甲酸酯和/或缩二脲和/或脲基甲酸酯和/或脲和/或酰胺基团。特别优选成分(KK)包括缩二脲和/或脲基甲酸酯。

氨基甲酸酯和/或缩二脲和/或脲基甲酸酯和/或脲和/或酰胺基团的量越高,已经被干燥但还没有完全交联的透明涂层膜(KT)流动的趋势越低。

氨基甲酸酯和/或缩二脲和/或脲基甲酸酯和/或脲和/或酰胺基团的量越高,通常完全交联的透明涂层(KE)的性能也越好。

非常优选,通过所使用的异氰酸酯加成物和/或异氰酸酯预聚物的性质和量来调节氨基甲酸酯和/或缩二脲和/或脲基甲酸酯和/或脲和/或酰胺基团的量。

优选自由基可交联成分(KK)平均每1000g反应性成分(KK)具有不超过0至2.0mol,优选每1000g反应性成分(KK)0.1-1.1mol并且特别优选0.2-0.7mol氨基甲酸酯和/或缩二脲和/或脲基甲酸酯和/或脲和/或酰胺基团含量,该值是每一种情况下基于自由基可交联成分(KK)的重量,但当然是排除非反应性成分例如溶剂,水或添加剂。

每一种情况下基于涂料组合物(K)的总重量,该可交联涂料组合物(K)优选含有30.0重量%-99.9重量%,更优选34.0重量%-69.9重量%并且非常优选38.8重量%-59.5重量%的成分(KK)。

该可交联涂料组合物(K)优选包括至少一种化学交联引发剂。这些引发剂优选是光引发剂。引发剂优选选自由单分子(类型I)和双分子(类型II)光引发剂构成的组。更优选类型I的光引发剂选自由二苯甲酮与叔胺的结合,烷基二苯甲酮,4,4'-二(二甲基氨基)二苯甲酮(Michler's 酮),蒽酮和卤化二苯甲酮构成的组,并且类型

II 的光引发剂选自于由二苯乙醇酮，二苯乙醇酮衍生物，特别是安息香醚，偶苯醌酮酮，酰基膦氧化物，特别是 2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基膦氧化物和 2,4,6-三甲基苯甲酰苯基次磷酸乙酯，二酰基膦氧化物，苯基乙醛酸酯，蒽醌， α -氨基烷基苯酮， α ， α -二烷氧基苯乙酮和 α -羟烷基苯酮组成的组。

如果涂料组合物仅仅或者附加地以热方式完全交联，则它们优选包括 C-C 断裂引发剂，优选苯频哪醇。合适的苯频哪醇的例子是苯频哪醇甲硅烷基醚或者取代和未被取代的苯频哪醇，如在美国专利 US4,288,527 A 第 3 栏第 5-44 行和 W002/16461, 第 8 页第 1 行至第 9 页第 15 行中所描述的。优选的是使用苯频哪醇甲硅烷基醚，特别是单体和低聚苯频哪醇甲硅烷基醚的混合物。

可交联涂料组合物(K)中引发剂的量可以很宽地改变并且是由具体情况的要求以及由其生产的涂层(KE)所预计具有的应用性能决定的。每一种情况下基于涂料组合物(K)的固体，该量优选为 0.1 重量%-10 重量%，特别是 1.0 重量%-7.0 重量%。

此外，该可交联涂料组合物(K)还可以以有效量包括常规添加剂。通常，每一种情况下基于涂料组合物(K)的固体，这些添加剂的量为 0 重量%-10 重量%，优选 0.2 重量%-5.0 重量%。它们优选选自于由光保护剂，例如 UV 吸收剂和可逆自由基捕获剂(HALS)；抗氧剂；润湿剂；乳化剂；滑脱添加剂；聚合物引发剂；粘结促进剂；流平剂；成膜辅助剂；流变助剂；阻燃剂；不是颜料的防腐蚀剂；自由流动助剂；石蜡；催干剂；杀菌剂和消光剂组成的组。

合适添加剂的例子被详细描述于课本 "Lackadditive", Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, in D. Stoye and W. Freitag(编者)，德国专利申请 DE 199 14 896 A 1, 第 14 栏第 26 行至第 15 栏第 46 行，或者在德国专利申请 DE 199 08 018 A 1, 第 9 页第 31 行至第 8 页第 30 行。

可交联涂料组合物(K)通常进一步包括常规的溶剂和/或水，但是还可以基本上或者完全没有溶剂并且基本上或者完全没有水而配制

成所谓的 100% 体系。如果涂料组合物 (K) 包括溶剂, 则每一种情况下基于涂料组合物 (K) 的总重量, 它们优选含有 20 重量%-70 重量%, 更优选 30 重量%-64.5 重量%并且非常优选 40 重量%-60 重量%的一种或多种溶剂和/或水, 优选一种或多种有机溶剂。

合适的溶剂是所有那些通常使用于透明涂层材料的那些, 特别是醇类, 二醇醚, 酯类, 醚酯和酮类, 脂肪族和/或芳香族烃, 例如丙酮, 甲基异丁基酮, 甲基乙基酮, 醋酸丁酯, 3-丁氧基-2-丙醇, 乙氧基丙酸乙酯, 丁基乙二醇, 二丙二醇甲基醚, 甘醇酸丁酯, Shellsol®T, 松油 90/95, Solventnaphtha®, Shellsol®A, 石油溶剂油 135/180 等。

每一种情况下基于成分 (KK) 的重量, 该可交联涂料组合物 (K) 优选含有少于 20 重量%, 特别少于 10 重量%, 更优选少于 5 重量%, 并且特别优选完全没有聚合物饱和成分 (KS), 特别是没有热塑性聚合物。

就其方法而言, 涂料组合物 (K) 的制备没有特别之处, 而是通过使用常规的混合技术和装置例如搅拌槽, 搅拌研磨机, 啮合机, Ultraturrax, 串联溶解机, 静态搅拌器, 齿状轮分散器, 压力释放喷嘴和/或微流化器, 优选在没有光化辐射下, 混合和均化上述成分进行的。

透明涂料组合物通常是以所形成的干膜厚为至少 $30\text{ }\mu\text{m}$, 优选干膜厚为 $30\text{--}100\text{ }\mu\text{m}$, 更优选 $40\text{--}80\text{ }\mu\text{m}$ 的量涂覆的。

着色涂料组合物 (P)

作为着色涂料组合物 (P), 使用了通常是物理或热和/或光化辐射可固化的含溶剂的或水性涂料组合物 (P)。

所应用的着色涂料组合物 (P) 通常包括

(I) 一种或多种溶剂和/或水,

(II) 一种或多种粘结剂, 优选一种或多种聚氨酯树脂和/或丙烯酸酯树脂, 更优选至少一种聚氨酯树脂和至少一种丙烯酸酯树脂的混合物,

(III) 任选地至少一种交联剂，

(IV) 一种或多种颜料，和

(V) 任选地一种或多种常规辅助剂和添加剂。

优选使用常规的并且已知的，物理和/或热可固化的，常规的或水性底涂材料(P)，例如从W003/016095 A1，第10页第15行至第14页第22行，或者特别是从US-A-5,030,514，第2栏第63行至第6栏第68行和第8栏第53行至第9栏第10行，以及EP-B-754 740，第3栏第37行至第6栏第18行中已知的那些。

特别优选的是使用热可固化水性底涂材料(P)。

合适的粘结剂是在汽车工业领域中通常使用于底涂材料的聚氨酯树脂和丙烯酸酯树脂，特别是，粘结剂的韧性，以及由此它们对于本发明方法的适用性，都以本领域技术人员已知的方式，通过选择用于制备这些粘结剂的构成成分的性质和量受到控制。详细参见，例如US-A-5,030,514，第2栏第63行至第6栏第68行和第8栏第53行至第9栏第10行。

另外，该着色涂料组合物优选还包括至少一种另外的氨基塑料树脂作为交联剂。原则上，适合的是通常使用于涂料工业的氨基树脂，着色涂料组合物的性能可以通过氨基塑料树脂的反应活性得到控制。

粘结剂和可能的氨基塑料树脂在着色涂料组合物中的量可以很宽地改变并且在每一种情况下基于粘结剂加氨基塑料树脂的总量，其通常为聚氨酯树脂的0重量%-70重量%，优选10重量%-60重量%，丙烯酸酯树脂的0重量%-70重量%，优选10重量%-60重量%，并且是氨基塑料树脂的0重量%-45重量%，优选5重量%-40重量%。

基于着色涂料组合物(P)的总重量，粘结剂加上任选的氨基塑料树脂的分数通常是10重量%-50重量%。

着色涂料组合物(P)进一步包括至少一种颜料。该颜料优选选自由有机的和无机的，颜色的，产生效果的，颜色和效果，磁屏蔽，导电，抗腐蚀，发荧光和磷光颜料组成的组中。优选使用颜色和/或产生效果的颜料。

还可以颜色的合适的效果颜料的例子，是金属片颜料，例如市售铝青铜，根据 DE 36 36 183 A1 铬化的铝青铜，以及市售不锈钢青铜，以及非金属效果颜料，例如珍珠荧光颜料和干涉颜料，基于氧化铁的小片状效果颜料或液晶效果颜料。对于其它细节，参见 Roempp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, 第 176 页, "Effect pigments" 和第 380 页以及 381 页 "metal oxide-mica pigments" 至 "metal pigments"。

合适的有机和/或无机颜色颜料是通常使用于涂料工业中的颜料。

涂料组合物 (P) 中颜料的量可以非常宽地改变并且主要是取决于所要调整的颜色深度和/或效果强度，并且还由颜料在涂料组合物 (P) 中的分散度。优选，每一种情况下基于涂料组合物 (P)，颜料的含量为 0.5 重量%-50 重量%，优选 1 重量%-30 重量%，更优选 2 重量%-20 重量%并且特别是 2.5 重量%-10 重量%，按重量计。

除了上述颜料外，涂料组合物 (P) 可以以惯用的量，优选基于涂料组合物 (P) 为 0%-40 重量%的量，包括常规的辅助剂和添加剂，例如，有机和无机的，透明和不透明的填料和纳米颗粒，以及其它的惯用辅助剂和添加剂。

着色涂料组合物 (P) 通常是以形成至少 30 μm 的干膜厚，优选 30-160 μm ，更优选 50-150 μm 的干膜厚的量涂布的。

热塑性支撑片材 (T)

该热塑性支撑片材 (T) 可以是单层形式或者可以包括至少一个其它层。

例如，在其背向后面的涂层 (B) 的一侧 (T2) 上，(T) 可以包括至少一个粘结促进层 (HS)。然而，优选支撑片材的侧 (T2) 直接与塑料材料 (KM) 相连接，而没有中间层。

在表面 (T1) 和后面的涂层 (B) 之间，还可以有至少一个，特别是一个中间层 (ZS)，例如二道底漆层 (FS) 之间和/或粘结促进层 (HS)。在表面 (T1) 和粘结促进层 (HS) 和/或在粘结促进层 (HS) 与涂层 (B)

之间，在这种情况下可以存在至少一个，特别是一个过渡层(US)。然而，优选将涂层(B)直接设置在表面(T1)上，即没有中间层。

支撑片材(T)主要或者完全是由至少一种热塑性聚合物构成的。该热塑性聚合物优选选自于由常规的并且已知的线性，支化，星状，梳状和/或嵌段结构的均聚物和共聚物组成的组。该均聚物和共聚物优选选自于由聚氨酯，聚酯，特别是聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯，聚醚，聚烯烃，聚酰胺，聚碳酸酯，聚氯乙烯，聚偏二氟乙烯，聚(甲基)丙烯酸酯，特别是聚甲基丙烯酸甲酯和聚甲基丙烯酸丁酯，以及冲击改性的聚甲基丙烯酸甲酯，聚苯乙烯，特别是冲击改性的聚苯乙烯，更特别的是丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)，丙烯酸-苯乙烯-丙烯腈共聚物(ASA)和丙烯腈-乙烯-丙烯-二烯-苯乙烯共聚物(A-EPDM)；聚醚酰亚胺，聚醚酮，聚苯硫，聚苯醚，以及这些聚合物的混合物。

ASA 通常意味着冲击改性苯乙烯/丙烯腈聚合物，其中聚丙烯酸烷基酯橡胶上的乙烯基芳香族化合物，特别是苯乙烯，与乙烯基氰化物，特别是丙烯腈的接枝共聚物存在于特别由苯乙烯和丙烯腈构成的共聚物基质中。

特别有利的使用 ASA，聚碳酸酯，ASA 和聚碳酸酯的共混物，聚丙烯，聚甲基丙烯酸甲酯或者冲击改性的聚甲基丙烯酸甲酯，特别是 ASA 与聚碳酸酯的共混物，其中优选聚碳酸酯分数>40 重量%，特别是>50 %。

支撑片材(T)优选使用的材料还有特别是描述于 DE-A-101 13 273 第 2 页第 61 行至第 3 页第 26 行的热塑性聚合物。

均聚物和共聚物可以包括热塑性塑料领域的常规添加剂。它们可以进一步包括常规填料，包括增强填料，和纤维。另外，它们还可以包括颜料，包括效果颜料在内，和/或常规染层，并且使得支撑片材的色度与由着色涂料组合物(P)所获得的涂层的色度相匹配。

支撑片材(T)的层厚度通常大于 0.5mm，优选 0.7-2.0mm 并且更优选 0.9-1.2mm。

作为过渡层 (US)，还可以使用常规的厚度优选为 1-50 μm 的由热塑性材料，特别是上面描述的热塑性聚合物形成的层。

当支撑片材 (T) 和塑料材料 (KM) 之间的粘合性不充足时，例如当将聚烯烃用于 (T) 或 (KM) 时，使用粘结促进层。作为粘结促进层 (HS)，可以使用厚度为 1-100 μm 的常规粘结促进剂层，这些层是常规的并且描述于例如 DE-A-1 0113 273 第 4 页第 27-29 行。

塑料材料 (KM)

液体或软化的塑料材料 (KM) 优选包括至少一种熔融的或软化的热塑性聚合物，特别是至少一种上面对于支撑片材 (T) 所描述的热塑性聚合物，或由这种热塑性聚合物组成。

优选使用包括纤维的塑料材料，术语“纤维”还包括小片状产品。合适的纤维的例子是碳纤维，芳族聚酰胺纤维，钢纤维或玻璃纤维纤维和薄铝片，优选玻璃纤维。

另外合适的是，例如描述于 DE-A-101 13 273 第 4 页第 44 行至第 5 页第 45 行上的塑料材料。

使用这种类型的熔融或软化热塑性聚合物的方法形式也被称为背衬注射 (注塑) 或背衬压制。

该液体或软化的塑料材料也可以包括在成型模具或背衬模具中形成固体塑料材料 (KM) 的常规反应性混合物。在这种情况下，塑料材料 (KM) 同样可以包括上面与支撑片材 (T) 有关所描述的添加剂。此外，还可以使用包括造孔发泡剂的塑料材料 (KM)。合适的反应性混合物的例子是通常使用于背衬发泡方法中的已知反应性混合物，特别是聚氨酯泡沫，例如在描述于 EP-B-995 667，特别是 EP-B-995 667，第 2 栏第 40 行至第 3 栏第 14 行；第 5 栏第 23 行至第 29 行；以及第 8 栏第 33-38 行中所描述的反应性混合物。

使用这种反应性混合物或者包括发泡剂的混合物的方法形式也被称作背衬发泡 (反应注塑，RIM)。

保护膜 (S)

合适的保护膜 (S) 是所有通常使用的保护膜的那些, 其可以是单层或者多层形式。特别是使用描述于 DE-A-10335620, 第 17 页第 20 行至第 19 页第 22 行中的保护膜。

特别合适的保护膜 (S) 是基于聚乙烯, 聚丙烯的均聚物和共聚物, 乙烯共聚物, 丙烯共聚物, 和乙烯-丙烯共聚物。

优选这样选择该保护膜, 使得当层厚度为 $50\mu\text{m}$ 时, 其对于 UV 辐射和波长为 230-600nm 的可见光具有 >70% 的透射率。

另外, 优选使用在室温至 100°C 的温度范围内具有至少 10^7Pa 的储存模量 E' 并且在 23°C 在通过定向生产方法生产保护膜的过程中产生的优选方向的纵向和横向, 都具有 >300 重量% 的断裂伸长率的保护膜。特别优选的是另外保护膜面向涂层 (B) 的一侧在 23°C 下具有 <0.06GPa 的硬度和通过原子力显微镜 (AFM) 测定的相应于 R_a 值 $50\mu\text{m}^2 < 30\text{nm}$ 的粗糙度。

特别优选的是保护膜 (S) 为 $10\text{-}100\mu\text{m}$, 特别是 $30\text{-}70\mu\text{m}$ 厚。

用于根据本发明的保护膜 (S) 是常规的并且由例如 Bischof + Klein, D-49525 Lengerich, 以商品名 GH-X 527, GH-X 529 和 GH-X-535 销售。

用于生产模制件的方法

工序 I

着色涂料组合物 (P) 可以以一层或者两层或更多层涂覆到热塑性支撑片材上。

若着色涂料组合物 (P) 仅仅是一层涂覆的话, 则这优选是通过非定向涂覆方法完成的, 这没有带来颜料在所形成的着色涂层中以优选的方向排列。换句话说, 颜料无向性地分布在涂层中。合适的非定向涂覆方法和用于它的装置的例子从 W003/016095A1, 第 20 页第 4 行至第 23 页第 25 行中已知。特别使用了如在 W003/016095 A1, 第 20 页第 4 行至第 23 页第 25 行中所描述的气动或静电喷涂装置。

如果该着色涂料组合物(P)是以两层或多层涂覆的话,则优选是通过使得第一层或者在总共存在大于2个着色层的情况下的该第一层,是通过使颜料在所形成的着色涂层中以在优选的方向排列,即,颜料各向异性分布的定向涂覆方法涂覆的。合适的定向涂覆方法的例子可以从WO 03/016095 A1,第15页第6-19行中已知。特别是使用了刮刀,浇注装置和辊。然后通过上述非定向涂覆方法涂覆最后的着色层。

同样,涂料组合物(K)可以通过上面所描述的定向和非定向涂覆方法,以一层或多层涂覆,优选以一层涂覆。优选该涂料组合物(K)是通过定向涂敷方法,非常优选使用流延薄膜挤出机涂覆的。优选该涂料组合物(K)是在没有光化辐射下涂覆并且进一步加工的。

此外,通常,在多层涂覆的情况下,着色涂料组合物(P)在涂布着色涂料组合物的下一层之前,优选在高温下,快速地闪蒸。相似地,在涂覆涂料组合物(K)之前,先前涂覆的着色涂料组合物(P)优选在高温下,被快速地闪蒸。该闪蒸通常也被称为调理。

然而,重要的是在该涂覆之后并且在工序II之前,干燥和/或部分交联所涂覆的涂料组合物(K),以形成还没有完全交联的涂层(KT)。

这样获得的涂层(KT)必须不再流动或者不会被可能覆盖上的保护膜所印痕。这确保了获得了就片材侧外观而言满足对于A级表面的所提出的要求的模制件。

对于湿着色涂层以及湿透明涂层的干燥或调理,优选使用热和/或对流方法,在这种情况下使用常规的装置,例如连续炉,NIR和IR辐射加热器,吹风机和吹气隧道。还可以使用这样的装置的相互结合。

通常,发生透明涂层的干燥和调理以在环境温度(通常25℃)下使涂层闪蒸2-30分钟,然后在高温(优选80-140℃炉温)下干燥5-30分钟。

对于用来涂覆并且干燥着色涂料组合物(P)和涂料组合物(K)优选应用的方法,还可以参见还未公开的卷号为102004010 787.4的德国专利申请的第16页第4行至第25页第8行。

因此,特别优选发生着色涂料组合物(P)和可交联涂料组合物(K)的涂覆和调理,使得

a. 着色涂料组合物(P)被涂覆到支撑片材上,由此形成湿着色层1a,基于着色层,将其残留挥发物含量调节到 $x < 10$ 重量%,来形成调理的着色层1b,

b. 将由支撑片材和调理过的层1b构成的复合体在层b1表面上调节到温度 $< 50^{\circ}\text{C}$, 优选 $< 35^{\circ}\text{C}$,

c. 如果希望的话,将第二着色涂料组合物(P)或相同的着色涂料组合物(P)第二次涂覆到调理的并且调温处理的层1b上,形成湿的着色层2a,基于着色层,将其残留挥发物含量调节到 $y < 10$ 重量%,来形成调理过的层2b,

d. 如果希望的话,将由支撑片材和调理过的层1b和2b构成的复合体在层2b表面上调节到温度 $< 50^{\circ}\text{C}$, 优选 $< 35^{\circ}\text{C}$,

e. 将可交联涂料组合物(K)涂覆到调理的并且调温处理的层1b或2b,以形成湿层3a,基于涂料组合物(K)层,将其含量残留挥发物调节到 $z < 5$ 重量%,来形成调理的,可变形的可热固化的和/或光化辐射固化的层3b。

特别优选地进行该方法,使得

在步骤a中

在第一干燥部分,基于所涂覆的着色层中挥发物的总量,应用了10重量%-40重量%/mm的平均干燥速度,直到基于着色层,达到了残留挥发物含量 $x = 12$ 重量%-30重量%,并且

在最后的干燥步骤中,基于所涂覆的着色层中挥发物的总量,应用1重量%-6重量%/mm的平均干燥速度,直到每一种情况下基于着色层,达到了残留挥发物含量 $x < 10$ 重量,更优选 < 7 重量%,特别是 < 5 重量%,

和/或在步骤c中

在第一干燥部分,基于所涂覆层中挥发物的总量,应用10重量%-40重量%/mm的平均干燥速度,直到基于着色层,达到了残留挥发物

含量 $y=12$ 重量%-30 重量%，并且

在最后的干燥步骤中，基于所涂覆的着色层中挥发物的总量，应用 1.5 重量%-4 重量%/mm 的平均干燥速度，直到每一种情况下基于着色层，达到了残留挥发物含量 $y<10$ 重量，更优选 <7 重量%，特别是 <5 重量%，

和/或在步骤 e 中

在第一干燥部分，基于所涂覆涂料组合物 (K) 的层中挥发物的总量，应用 10 重量%-30 重量%/mm 的平均干燥速度，直到基于涂料组合物 (K) 的层，达到了残留挥发物含量 $z=10$ 重量%-15 重量%，并且

在最后的干燥步骤中，基于所涂覆的涂料组合物 (K) 的层中挥发物的总量，应用 0.5 重量%-3 重量%/mm 的平均干燥速度，直到每一种情况下基于涂料组合物 (K) 的层，达到了残留挥发物含量 $z<7$ 重量%，更优选 <5 重量%，特别是 <3 重量%。

通过步骤 e，优选获得了还没有完全交联的涂层 (KT)。

在本发明的方法过程中所形成的由支撑片材和着色层构成的复合体在每一种情况下涂覆下一层之前可以被卷绕，中间储存，运输并且供应到另一涂敷装置上，并且可以在所述的其它涂敷装置中用所述的下一层涂覆。为了该目的，该复合体可以覆盖上保护膜，在涂覆下一层之前再将该保护膜除去。

然而，优选本发明的方法是在连续装置中进行的，该装置包括所有必要的涂敷装置和用于调理的装置。另外，该连续装置包括常规的用于向涂敷装置供应着色的和透明涂料组合物的常规装置；用于支撑片材和保护膜的开卷机和用于多层膜 F 的卷绕装置；用于运送片材的驱动装置以及，如果合适的话，涂敷装置；用于挥发物的抽吸装置；用于调整调理的涂料层的表面温度的冷却扇和/或冷却辊；测量和控制装置；并且，如果合适的话，用于屏蔽光化辐射的装置。

工序 II-IV

在工序 II 之前，优选将在步骤 I 中生产的上述片材 (F) 插入到

开放的模具中，特别是深冲模具或热成型模具中。为了该目的，可以将片材(F)从辊上缠绕开并且切割成合适大小的部分。此后片材(F)或裁切的部分可以经过预成型，特别是在深冲模具或热成型模具中，并且特别是可以适合于加衬模具的轮廓。然后在工序 II 中将这些三维预成型部分插入到模具中，特别是插入到加衬模具中。

另外一种可能性是，在工序 II 中将片材(F)或者片材(F)裁切部分直接，即不预先三维成型，插入到模具中，特别是加衬模具或成型模具中，并且直接在该模具中进行成型。

在工序 III 中，关闭模具并且使热塑性支撑片材(T)背向表面(T1)的侧(T2)与液体或软化塑料材料(KM)接触，由此是被涂覆的热塑性支撑片材(T)，如果合适的话，被成型并且被紧密地与塑料材料(KM)连接。接下来，固化塑料材料(KM)。

在工序 IV 中，从模具中将工序 III 中获得的模制件取出来。在此之后可以马上对其进一步加工或者将其储存直到进行工序 V。

工序 II-IV 对于技术人员是已知的并且被描述于多个文献中。在这里可以仅仅参见 DE-A-101 13 273，第 5 页第 47 行至第 7 页第 35 行。

工序 V

在工序 V 中，使涂层(KT)完全交联。这发生在该方法过程中的任何希望的时间点。交联还可以发生于两个或更多个步骤中，以至于必要时在一个或多个部分固化后-发生完全交联。在合适的情况下，还可以在该工序中，将着色涂层(P)交联或附加交联。

如关于透明涂层(KT)干燥时已经描述的那样，对本发明很重要的是涂层(KT)还没有完全交联，但同时(KT)具有抵抗性以至于其不再流动并且以至于其不会被可能覆盖上的保护膜所印痕。

这种还没有完全交联的涂层(KT)可以在工序(I)中和/或在工序(I)之后和/或在工序(III)中和/或在工序(IV)之后被完全交联。

然而,还没有完全交联的透明涂层(KT),比完全交联的涂层(KE)具有更好的热可成形性。因此,优选地,在变形后,特别是在片材(F)与在工序(II)中插入了片材(F)的模具的轮廓匹配之后,涂层(KT)完全交联。然而,由于还没有完全交联的透明涂层(KT)的机械承载能力与完全交联的涂层(KE)相比被降低,并且当背衬注射时由于仅仅是通常应用的高压力,希望尽可能高的承载能力,因此,为了防止对片材(F)的损坏并且由此确保所要求的A级表面,还优选在背衬注射之前,换句话说在工序(III)之前,特别是在工序(II)之前,但是在热成型之后和/或在深冲之后,使交联完成。

另一种可能性是在高温下进行工序V,优选在25-150℃,特别是40-120℃并且非常优选50-100℃之间。高温可以通过特定的加热,例如通过IR灯,加热的空气或其他常规装置来达到。然而,另一种可能性是在工序IV之后马上进行工序V并且利用由背衬注射操作所带来的温度增加。

涂料组合物(K)完全交联优选是通过高能辐射,特别是通过UV辐射发生的。特别优选完全交联是如在W003/016095A1,第27页第19行至第28页第24行中的描述的那样进行的。另一种可能性是单独地,或除了辐射固化以外,进行热完全交联。在那种情况下,完全热交联优选是在工序IV的过程中和/或之后,以至于利用由背衬注射操作所带来的温度增加。

完全交联优选是使用辐射剂量为100-6000,优选200-3000,更优选300-2500并且非常优选500-2000mJcm²的辐射进行的,其中范围<2000mJcm²是特别优选的。

辐射可以在贫氧的气氛中进行。“贫氧”意味着该气氛中的氧含量低于空气的氧含量(20.95体积重量%)。理论上,该气氛还可以是无氧的:换句话说,可以由惰性气体构成。然而,由于缺乏氧气的抑制效果,这可能产生急剧加速辐射固化的作用,可以导致在本发明的交联材料中产生不均匀以及应力。因此,优选不要将气氛中的氧含量降低到0体积%。

模制件的用途

通过本发明的方法获得的模制件具有非常宽的可能应用范围。例如，它们可以显著地用作为内部或外部车身制造部件，作为用于造船和飞机结构的部件，作为有轨车道的部件或者作为家用器具和电器部件，用于建筑物，窗户，门，家具和任何种类的日常用品。它们优选被用作内部或外部车身构件或者模块，特别是用于汽车，卡车和公共汽车。

由于该模制件在它们片材侧的外观上满足了 A 级表面的要求并且满足了通常对于汽车漆面所提出的要求，因此，它们特别适合作为用于汽车车身的外部安装部件，特别是顶级汽车的车身，例如，用于生产硬顶，后挡板，机罩，挡板，保险杠等等。

实施例 1

氨基甲酸酯丙烯酸酯有机溶液（成分（KK1）的有机溶液）的制备

通过将氢化的双酚 A 在 60℃ 通过搅拌粗略地分散于丙烯酸 2-羟乙基酯中，由下面所列的构成成分制备氨基甲酸酯丙烯酸酯。向该悬浮液中加入异氰酸酯，氢醌单甲基醚，1, 6-二-叔丁基-对-甲酚和甲基乙基酮。在将二月桂酸二丁基锡加入之后，加热该混合物。在内部温度为 75℃ 下进行搅拌数个小时直到反应混合物的 NCO 值实际上不再有任何变化。如果合适的话，任选地在反应之后依然存在的游离异氰酸酯基团通过加入少量甲醇反应。

104.214g 氢化的双酚 A (相应于 0.87 当量羟基)，

147.422g (相应于 0.77 当量异氰酸酯基团) Basonat® HI 100，
来自 BASF AG = 市售的 NCO 含量为 21.5 重量%-22.5 重量%的六亚甲基二异氰酸酯的异氰尿酸酯 (DIN EN ISO 11909)，

147.422 g (相应于 0.77 当量异氰酸酯基团) Basonat® HB 100，
来自 BASF AG = 市售的 NCO 含量为 22 重量%-23 重量%的六亚甲基二

异氰酸酯的缩二脲(DIN EN ISO 11909),

124.994g (相应于 0.51 当量异氰酸酯基团) Vestanat® T1 890, 来自 Degussa = 市售的 NCO 含量为 11.7 重量%-12.3 重量%的异佛尔酮二异氰酸酯的异氰尿酸酯(DIN EN ISO 11909)

131.378g 丙烯酸 2-羟乙基酯(相应于 1.13 当量羟基)

0.328g 氢醌单甲基醚(0.05 重量%以固体计)

0.655g 1,6-二-叔-丁基-对-甲酚(0.1 重量%以固体计)

甲基乙基酮(70 重量%固体)

0.066g 二月桂酸二丁基锡(0.01 重量%以固体计)

4.500g 甲醇(相应于 0.14 当量羟基)

这样获得的成分(KK1)具有下列特征:

- 每个分子平均 4.6 个烯属不饱和双键
- 每 1000g 氨基甲酸酯丙烯酸酯固体 1.74mol 双键的双键含量
- 每个分子平均 2.2 个支化点
- 基于氨基甲酸酯丙烯酸酯的固体含量, 25 重量%的环状结构单元。

UV 可固化涂料组合物(K1)的制备

将 143.00 重量份的上述氨基甲酸酯丙烯酸酯的有机溶液倒入到合适的搅拌容器中。

在 30 分钟的过程中, 不断搅拌下室温向原始装载料中加入由 1.0 重量份 Tinuvin®292 (市售 HALS 光保护剂, 来自 Ciba Specialty Chemicals, 基于二(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯和(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸甲酯的混合物), 2.4 重量份市售光保护剂溶液 Tinuvin®400(市售光保护剂, 来自 Ciba Specialty Chemicals, 基于 2-(4-((2-羟基-3-十二烷基环丙基)氧)-2-羟基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)1,3,5-三嗪和 2-(4-((2-羟基-3-十三烷基氧基丙基)氧)-2-羟基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪在 1-甲氧基-2-丙醇中的 85 重量%浓度混合物), 0.8 重量份

Lucirin®TPO-L(市售光引发剂, 来自 BASF AG, 基于 2,4,6-三甲基苯甲酰苯基次膦酸乙基酯), 2.40 重量份 Irgacure®184(市售光引发剂, 来自 Ciba Specialty Chemicals, 基于 1-羟基环己基苯基酮), 其是以 3.0 份在丙酮中的 80% 浓度溶液的形式使用的, 和 0.2 重量份市售聚醚改性的聚二甲基硅氧烷(以 1.7 份市售 12.5% 浓度聚醚改性的聚二甲基硅氧烷在二甲苯/单苯基乙二醇 7/2 中的溶液 Byk®306 溶液的形式使用, 来自 Byk Chemie)形成的混合物并且用 3-丁氧基-2-丙醇将该溶液调节到 48% 的固含量。接下来在室温下搅拌所形成的混合物 30 分钟。

涂布的热塑性支撑片材 1 的生产

所使用的支撑片材是由来自 BASFAG 的厚度为 800 μm 的 Luran®S778 TE 形成的热塑性片材。使支撑片材将被涂布的表面经过 0.5 千瓦电晕预处理。

在一侧用金属水性底涂材料涂布该片材(色度: “银色金属”)。使用宽度为 37cm 的箱式刮刀, 以 0.5m/mm 的带速将底涂材料涂覆到支撑片材上。涂覆是以 0.2m/s 的轻微气流, $21 \pm 1^\circ\text{C}$ 的恒定温度和 65 ± 5 重量%的恒定相对湿度下进行的。所形成的湿底涂层 1a 的厚度是 100 μm 。在这些条件下将湿底涂层 1a 闪蒸 3 分钟, 然后如在还未公开的案卷号为 10 2004 010 787.4 的德国专利申请第 28 页第 4 行至第 23 行所描述的那样对其干燥, 直到达到基于底涂层, $x=4$ 重量%的残留挥发物含量。使用冷却辊将所形成的厚度为约 20 μm 的调理的底涂层 1b 调节到表面温度 $<30^\circ\text{C}$ 。

在下面的条件下, 使用用于气动喷涂的体系, 将相同的底涂材料涂覆到调理过的并且调温处理过的底涂层 1b 上:

- 流出量: 100ml/mm;
- 气压: 雾化空气: 2.5 巴; 角空气: 2.5 巴;
- 喷嘴的移动速度足够形成 60 重量%交叠喷雾射流;
- 喷嘴-片材距离: 30cm。

涂覆是以 0.5m/s (垂流向薄膜) 的轻微气流, $21 \pm 1^\circ\text{C}$ 的恒定温度和 65 ± 5 重量%的恒定相对湿度下进行的。所形成的湿底涂层 2a 的厚度是 $50 \pm 2\ \mu\text{m}$ 。在这些条件下将湿底涂层 2a 闪蒸 3 分钟, 然后如在还未公开的案卷号为 10 2004 010 787.4 的德国专利申请第 29 页第 12-30 行所描述的那样对其干燥, 直到达到基于底涂层, $y=4$ 重量%的残留挥发物含量。在这里空气温度是 90°C , 空气湿度是 10g/min , 并且空气速度是 10m/s 。使用冷却辊将所形成的厚度为约 $10\ \mu\text{m}$ 的调理的底涂层 2b 调节到表面温度 $<30^\circ\text{C}$ 。

使用宽度为 37cm 的箱式刮刀, 将上述涂料组合物 (K) 涂覆到调理的并且调温处理过的底涂层 2b 上。涂覆是以 0.2m/s 的轻微气流, $21 \pm 1^\circ\text{C}$ 的恒定温度和 65 ± 5 重量%的恒定相对湿度下进行的。所形成的湿透明涂层 3a 的厚度是 $120\ \mu\text{m}$ 。在所述条件下将其闪蒸 6 分钟, 然后如在还未公开的案卷号为 10 2004 010 787.4 的德国专利申请第 30 页第 10-29 行所描述的那样对其干燥, 直到达到基于透明涂层, $z=2.5$ 重量%的残留挥发物含量。对于所有干燥步骤, 在炉中的空气温度是 119°C 。使用冷却辊将所形成的干燥的但没有完全交联的厚度为 $60\ \mu\text{m}$ 的涂层 (KT) 调节到表面温度 $<30^\circ\text{C}$ 并且用在 DE-A-1 0335620 的实施例 1 中所描述的聚丙烯保护膜 (市售产品 GH-X 527, 来自 Bischof + Klein, Lengerich, Germany) 将其覆盖。

将所形成的多层片材 (F) 缠绕到辊上并且在进一步使用之前以该形式储存。

塑料模制件的生产

预成形多层片材 (F)。接下来用 UV 辐射透过保护膜使还没有完全交联的透明涂层部分交联。所使用的正片模具是立方体。将所形成的预成形部件插入到背衬注射模具中。关闭该模具并且用液体塑料材料对该立方体背衬注射。将所形成的塑料模制件冷却并且从模具中取出来。接下来用 UV 辐射使部分交联的透明涂层完全交联。此后, 除去保护膜。

以这种方式生产的塑料模制件具有没有表面缺陷的高光泽表面。

实施例 2

氨基甲酸酯丙烯酸酯有机溶液 (成分 (KK2) 的有机溶液) 的制备通过将氢化的双酚 A 在 60°C 通过搅拌粗略地分散于丙烯酸 2-羟乙基酯中来由下面所列的构成成分制备氨基甲酸酯丙烯酸酯。向该悬浮液中加入异氰酸酯, 氢醌单甲基醚, 1, 6-二-叔丁基-对-甲酚和乙酸丁酯。在将二月桂酸二丁基锡加入之后, 加热该混合物。在内部温度为 75°C 下搅拌数个小时直到反应混合物的 NCO 值实际上不再有任何变化。任选地反应之后依然存在的游离异氰酸酯基团通过加入少量甲醇反应。

227.7g 氢化的双酚 A (相应于 1.89 当量羟基),

178.2g 丙烯酸 4-羟丁基酯 (相应于 1.24 = 当量羟基)

701.3g 季戊四醇三 / 四丙烯酸酯 (OH 数 = 110mg (KOH) /g, 相应于 1.37 当量羟基)

325.69g (相应于 1.71 当量异氰酸酯基团) Basonat®HI 100, 来自 BASF AG = 市售的 NCO 含量为 21.5 重量%-22.5 重量%的六亚甲基二异氰酸酯的异氰尿酸酯 (DIN EN ISO 11909),

325.69g (相应于 1.74 当量异氰酸酯基团) Basonat® HB 100, 来自 BASF AG = 市售的 NCO 含量为 22 重量%-23 重量%的六亚甲基二异氰酸酯的缩二脲 (DIN EN ISO 11909),

147.38g (相应于 1.13 当量异氰酸酯基团) Desmodur®W, 来自 Bayer MaterialScience AG = 市售的 NCO 含量 $\geq$ 31.8 重量%二环己基甲烷二异氰酸酯

0.953g 氢醌单甲基醚 (0.05 重量%以固体计)

1.906g 1, 6-二-叔-丁基-对-甲酚 (0.1 重量%以固体计)

816.84g 乙酸丁酯 (相应于 70 重量%固体)

0.7624g 二月桂酸二丁基锡 (0.04 重量%以固体计)

17.1g 甲醇 (相应于 0.53 当量羟基)

这样获得的成分 (KK2) 具有下列特征:

- 每个分子平均 7.1 个烯属不饱和双键
- 每 1000g 氨基甲酸酯丙烯酸酯固体 2.92mol 双键的双键含量
- 每个分子平均 1.5 个支化点
- 基于氨基甲酸酯丙烯酸酯的固体含量, 16 重量 % 的环状结构单元。

UV 可固化涂料组合物 (K2) 的制备

将 143.00 重量份的上述氨基甲酸酯丙烯酸酯 (KK2) 有机溶液倒入到合适的搅拌容器中。在 30 分钟的过程中, 一边在室温下不断搅拌一边向起始装载物中加入由 1.0 重量份 Tinuvin®292(市售 HALS 光保护剂, 来自 Ciba Specialty Chemicals, 基于二(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯和(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸甲酯的混合物), 2.35 重量份 Tinuvin®400(市售光保护剂, 来自 Ciba Specialty Chemicals, 基于 2-(4-((2-羟基-3-十二烷基环丙基)氧)-2-羟基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)1,3,5-三嗪和 2-(4-((2-羟基-3-十三烷氧基环丙基)氧)-2-羟基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪的混合物), 0.8 重量份 Lucirin®TP0-L(市售光引发剂, 来自 BASF AG, 基于 2,4,6-三甲基苯甲酰苯基次膦酸乙基酯), 2.40 重量份 Irgacure®184(市售光引发剂, 来自 Ciba Specialty Chemicals, 基于 1-羟基环己基苯基酮), 和 0.40 重量份 Byk®325(市售添加剂, 来自 Byk Chemie, 基于聚醚改性的聚甲基烷基硅氧烷)形成的混合物并且用 1-甲氧基-2-丙基乙酸酯将该溶液调节到 51% 的固含量。接下来在室温下搅拌所形成的混合物 30 分钟。

2.2 带有涂层的热可成型片材 2 的生产

以与实施例 1 中相同的方式, 使用 UV 可固化涂料组合物 (K2) 来生产带有涂层的片材。