

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
18. Dezember 2014 (18.12.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/198740 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09D 4/06 (2006.01) *C09D 133/00* (2006.01)
C09D 125/00 (2006.01) *C09D 155/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/062060

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Juni 2014 (11.06.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
13172191.2 14. Juni 2013 (14.06.2013) EP

(71) Anmelder: **BAYER MATERIALSCIENCE AG**
[DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder: **KOSTROMINE, Serguei**; Allmende 8, 53913
Swisttal-Buschhoven (DE). **PETZOLDT, Joachim**;
Iltisstrasse 2, 40789 Monheim (DE).

(74) **Anwalt: BIP PATENTS**; Bayer Intellectual Property
GmbH, Alfred-Nobel-Str. 10, 40789 Monheim am Rhein
(DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) **Title:** LOW-OILING, SCRATCH-RESISTANT, AND SOLVENT-RESISTANT POLYCARBONATE FILM

(54) **Bezeichnung:** OILING-ARME, KRATZFESTE UND LÖSEMittelBESTÄNDIGE POLYCARBONAT-FOLIE

(57) **Abstract:** The invention relates to a coating agent, comprising at least one styrene-acrylonitrile copolymer in a percentage of at least 30 wt% of the solid fraction of the coating agent; at least 30 wt% of a UV-curable reactive diluent; 0.1 to 10 parts by weight of at least one photoinitiator; and at least one organic solvent, wherein the proportion of ethylenically unsaturated groups is at least 3 mol per kg of the solid fraction of the coating agent. The films coated therewith, in particular polycarbonate films coated therewith, have improved properties with regard to scratch resistance, solvent resistance, and reduced oiling effect, said films thus being especially suitable for use in producing plastic parts in film insert molding methods.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Beschichtungsmittel, umfassend mindestens ein Styrol-Acrylonitril-Copolymer in einem Gehalt von mindestens 30 Gew.-% des Festanteils des Beschichtungsmittels; mindestens 30 Gew.-% eines UV-härtbaren Reaktiver dünners; 0,1 bis 10 Gewichtsteile mindestens eines Fotoinitiators; und mindestens ein organischen Lösungsmittel, wobei der Anteil an ethylenisch ungesättigten Gruppen mindestens 3 mol pro kg des Festanteils des Beschichtungsmittels beträgt. Die damit beschichteten Folien, insbesondere Polycarbonatfolien, weisen verbesserte Eigenschaften hinsichtlich Kratzfestigkeit, Lösemittelbeständigkeit und eines verringerten Oiling-Effektes auf, was sie besonders für den Einsatz zur Herstellung von Kunststoffteilen in film insert molding- Verfahren geeignet macht.



WO 2014/198740 A1

Oiling-arme, kratzfeste und lösemittelbeständige Polycarbonat-Folie

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Beschichtungsmittel zum Herstellen von oiling-armen, kratzfesten und lösemittelbeständigen Beschichtungen auf insbesondere Polycarbonat-Folien. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung einen Schichtkörper, umfassend ein Substrat und eine
5 aus dem Beschichtungsmittel erhaltliche Beschichtung sowie die Verwendung der Schichtkörper zur Herstellung von Kunststoffteilen im film insert molding-Verfahren.

Für die Herstellung von Kunststoffteilen im Spritzgussverfahren hat sich die Film-Insert-Molding-Technologie etabliert. Sie sieht vor, dass die Frontoberfläche eines Teiles zuerst aus einer beschichteten Folie zwei- oder dreidimensional vorgefertigt wird und danach mit einer
10 Kunststoffschmelze von der Rückseite gefüllt bzw. hinterspritzt wird.

Dabei ist es oft erwünscht, dass die Frontseite gegen chemische und mechanische Einwirkungen ausreichend geschützt ist. Dieses wird im Stand der Technik oftmals durch eine entsprechende Beschichtung oder Lackierung der Oberfläche erreicht. Um eine Nassbeschichtung der fertigen dreidimensionalen Teile zu vermeiden, ist es dabei vorteilhaft, dass eine solche Lackierung oder
15 Beschichtung schon auf der Folie aufgebracht sein soll, welche dann mit der Folie alle weiteren Umformungsschritte durchläuft und danach endgültig ausgehärtet wird, z.B. durch UV-Belichtung.

Daraus entsteht ein ganz spezielles Eigenschaftsprofil für beschichtete Folien, die zu dieser Technologie passen. Im Stand der Technik hat sich für diese Produktklasse der Begriff „*Formable Hardcoating*“ durchgesetzt, nämlich eine Folienbeschichtung, die zuerst ausreichend blockfest ist,
20 sich dann aber zusammen mit dem Substrat thermisch beliebig verformen lässt und am Ende durch UV-Härten die Eigenschaften einer Schutzschicht bekommt.

Eine solche Eigenschaftskombination im Sinne von Blockfestigkeit und thermoplastischem Verhalten der primären Beschichtung zusammen mit dem großen latenten Potential zur UV-Vernetzung ist schwer zu realisieren.

25 Die meisten Lösungsansätze für diese Aufgabenstellung im Stand der Technik umfassen den Einsatz von Makromonomeren, die hauptsächlich durch *Dual-Cure*-Verfahren hergestellt werden, wie es unter anderem beschrieben ist in Beck, Erich (BASF), Scratch resistant UV coatings for automotive applications, Pitture e Vernici, European Coatings (2006), 82(9), 10-19; Beck, Erich, Into the third dimension: three ways to apply UV coating technology to 3D-automotive objects, European
30 Coatings Journal (2006), (4), 32, 34, 36, 38-39; Petzoldt, Joachim; Coloma, Fermín (BMS), New three-dimensionally formable hardcoat films, JOT, Journal fuer Oberflaechentechnik (2010), 50(9), 40-42; EP 2113527 A1, Petzoldt et al., Development of new generation hardcoated films for complex 3D-shaped FIM applications, RadTech Asia 2011, Conference Proceedings.

Nach dem Hinterspritzen dieser Folienprodukte mit beispielsweise Polycarbonat-Schmelze (*Film insert Molding*) entstehen die gewünschten Kunststoffteile.

5 An das optische Erscheinungsbild solcher Kunststoffteile, die im Auto, in jeglichen anderen Transportmitteln, Elektro- und Elektronikgeräten und in der Bauindustrie einen breiten Einsatz finden, werden hohe Anforderungen gestellt. Irreguläre Regenbogenphänomene, die oft als
sogenanntes „Oiling“ bezeichnet werden, zerstören den gewünschten optischen Eindruck. Besonders schwer fällt dieser unerwünschte Effekt ins Auge, wenn Kunststoffteile in glänzendem Piano-Schwarz dargestellt werden sollen.

10 Der „Oiling“-Effekt entsteht durch Interferenz zweier in eine Richtung reflektierten Lichtstrahlen, wobei ein Strahl an der Grenzfläche Luft-Beschichtung reflektiert wird, während der andere Strahl an der darunter liegenden Grenzfläche Beschichtung-Substratfolie reflektiert wird. Je mehr Licht von beiden Flächen reflektiert wird, desto sichtbarer kann der Effekt werden. Glänzende Lackierungen glänzender Substrate sind eine Voraussetzung für starkes Oiling. Genau dieser Fall tritt ein, wenn beispielsweise eine glatte Polycarbonatfolie (wie sie zum Beispiel unter dem
15 Markennamen Makrofol DE 1-1 vom Hersteller Bayer MaterialScience AG vertrieben wird) mit einem glänzendem Klarlack überdeckt wird.

In einer solchen Anwendung werden oft glatte Polycarbonat-Folien mit einem relativ hohen Brechungsindex von ca. 1,58 verwendet, welche in der Regel mit einem Aliphaten-basierten Lack mit einem niedrigeren Brechungsindex in einer anwendungsrelevanten Schichtstärke zwischen 5
20 und 20 μm beschichtet werden. Durch thermische Verformung wird die Schichtdicke der Beschichtung auch ortsabhängig auf dem Bauteil variiert, was insgesamt die Ausbildung eines Regenbogeneffekts auf dem Bauteil begünstigen kann.

Es ist bekannt, dass die Interferenz von der Dicke der Beschichtung abhängig ist und die Interferenz wellenlängenabhängig auftritt. Das bedeutet, dass das Spiel der nebeneinander
25 erscheinenden Regenbogen-Farben dann besonders sichtbar wird, wenn in der Beschichtung keilförmige Schichtstärke-Variationen auftreten. Genau das passiert aber, wenn die beschichtete Folie thermisch verformt und dabei stellenweise in die Länge gezogen bzw. verstreckt wird. Der ausgewählte Herstellungsprozess selber schafft also die günstigsten Bedingungen für den unerwünschten Regenbogeneffekt.

30 Die Reflektionsintensität hängt dabei nicht nur von der Güte der Fläche ab, sondern auch von der Brechungsindex-Differenz der zwei Medien, die diese Grenzfläche bilden. Die vordere Grenzfläche zwischen Lack und Luft kann wenig beeinflusst werden. Die Reflektion von der Grenzfläche zwischen Lack und Substratfolie kann dadurch minimiert werden, dass der Brechungsindex des Lackes dem Brechungsindex des als Substratfolie verwendeten Polycarbonates möglichst nahe

angepasst wird. So hat beispielsweise eine Polycarbonatfolie auf Basis von Bisphenol-A einen Brechungsindex von 1,585 (Natrium-D-Linie von 589 nm).

Es wurde überraschenderweise festgestellt, dass eine thermisch verformbare und danach UV-härtbare „oiling“-arme Beschichtung realisiert wird, wenn ein Beschichtungsmittel, umfassend
5 bestimmte Anteile mindestens eines Styrol-Acrylonitril-Copolymeren, mindestens eines Reaktivverdünners, mindestens eines Fotoinitiators in mindestens einem gemeinsamen Lösungsmittel verwendet wird.

Die vorliegende Erfindung stellt daher folgendes bereit:

- 10 Ein Beschichtungsmittel, umfassend
- (a) mindestens ein Styrol-Acrylonitril-Copolymer in einem Gehalt von mindestens 30 Gew.-% des Festanteils des Beschichtungsmittels;
 - (b) mindestens 30 Gew.-% eines UV-härtbaren Reaktivverdünners;
 - (c) 0,1 bis 10 Gewichtsteile mindestens eines Fotoinitiators; und
 - 15 (d) mindestens ein organisches Lösungsmittel,
- wobei der Anteil an ethylenisch ungesättigten Gruppen mindestens 3 mol pro kg des Festanteils des Beschichtungsmittels beträgt.

Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel kann einfach und effizient erhalten werden. Darüber
20 hinaus sind damit erhältliche Beschichtungen auf vielen Oberflächen wie insbesondere für die im Film insert molding-Verfahren in Frage kommenden Folien ausreichend blockfest, lassen sich dann aber zusammen mit dem beschichteten Substrat thermisch beliebig verformen und bekommen nach Härtung wie beispielsweise durch UV-Strahlung eine Oberfläche mit vorteilhaften Eigenschaften hinsichtlich Kratzfestigkeit, Lösemittelbeständigkeit sowie eines zumindest verringerten Oiling-
25 Effektes.

Die Kratzfestigkeit lässt sich beispielsweise anhand der Bleistifthärte bestimmen, wie sie in Anlehnung an ASTM D 3363 gemessen werden kann. Eine Bewertung der Lösemittelbeständigkeit kann in Anlehnung an EN ISO 2812-3:2007 erfolgen. Bemerkenswert ist, dass die durch das erfindungsgemäße Beschichten der Folie mit dem Beschichtungsmittel und abschließendem Härten
30 durch UV-Strahlung erhaltene Oberfläche des Formkörpers selbst gegenüber den sonst für Polycarbonat-Oberflächen sehr schädlichen Lösungsmitteln, wie 1-Methoxy-2-propylacetat, Xylol, Ethylacetat, Methylethylketon, eine gute Beständigkeit aufweist.

Die im erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eingesetzten Styrol-Acrylonitril-Copolymere sind unter der Kurzbezeichnung SAN (DIN EN ISO 1043-1 und DIN ISO 1629) bekannte Thermoplaste. Die Schmelz- bzw. Glasübergangstemperatur nach ISO 11357 liegt bei Styrol-Acrylonitril-Copolymeren über 100°C. Der Anteil des Acrylnitrils ist in erster Linie durch die Lösbarkeit in entsprechenden Lösungsmitteln begrenzt. Bis zu einem Acrylnitril-Anteil von 35 % weisen die Styrol-Acrylonitril-Copolymere eine besonders vorteilhafte Löslichkeit auf, was wiederum zu besonders vorteilhaften Eigenschaften hinsichtlich der Verarbeitbarkeit des Beschichtungsmittels und des optischen Gesamteindrucks der damit erhaltenen Beschichtungen führt. In einer bevorzugten Ausführungsform weist das Styrol-Acrylonitril-Copolymer (a) einen Acrylnitril-Anteil im Bereich von ≥ 20 und ≤ 30 %, besonders bevorzugt sind SAN-Copolymere mit Acrylnitril-Anteilen im Bereich von ≥ 22 und ≤ 28 %.

Für die vorliegenden Erfindung verwendbare SAN-Copolymere sind beispielsweise kommerziell unter verschiedenen Handelsmarken erhältlich, wie beispielsweise Luran (Hersteller Styrolution), Tyril (Hersteller Styron), Kostil (Hersteller Polymeri) und der Elix-200-Serie (Hersteller Elix Polymers). Solche Produkte sind auch als Poly-(styrol-co-acrylonitril) vom Hersteller Aldrich zu beziehen.

Das Styrol-Acrylonitril-Copolymer ist ein wesentlicher Teil des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels und der erfindungsgemäßen Beschichtung. Der Anteil des mindestens einen Styrol-Acrylonitril-Copolymeren beträgt im Festanteil des Beschichtungsmittels mindestens 30 Gew.-%, bevorzugt mindestens 40 Gew.-% besonders bevorzugt mindestens 45 Gew.-%.

Als Komponente (b) des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel sind als Reaktivverdünner bifunktionelle, trifunktionelle, tetrafunktionelle, pentafunktionelle oder hexafunktionelle Acryl- und/oder Methacrylmonomere bevorzugt einsetzbar. Vorzugsweise handelt es sich um Esterfunktionen, insbesondere Acrylesterfunktionen. Geeignete multifunktionelle Acryl- und/oder Methacrylsäureester leiten sich von aliphatischen Polyhydroxyverbindungen mit wenigstens 2, vorzugsweise wenigstens 3 und besonders bevorzugt wenigstens 4 Hydroxygruppen und vorzugsweise 2 bis 12 Kohlenstoffatomen ab.

Beispiele solcher aliphatischen Polyhydroxyverbindungen sind Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Tetramethylolethan und Sorbitan. Beispiele für sich als bi- bis hexafunktionelle Acryl- und/oder Methacrylmonomere zum Reaktivverdünner erfindungsgemäß bevorzugt eignende Ester der genannten Polyhydroxyverbindungen sind Glykoldiacrylat und -dimethacrylat, Butandioldiacrylat oder -dimethacrylat, Dimethylolpropandiacrylat oder -dimethacrylat, Diethylenglykoldiacrylat oder -dimethacrylat, Divinylbenzol, Trimethylolpropan-triacrylat oder -trimethacrylat, Glycerintriacylat oder -trimethacrylat, Pentaerythritetraacylat oder

-tetramethacrylat, Dipentaerythritpenta/hexaacrylat (DPHA), 1,2,3,4-Butantetraol-tetraacrylat oder -tetramethacrylat, Tetramethylolethantetraacrylat oder -tetramethacrylat, 2,2-Dihydroxypropandiol-1,3-tetraacrylat oder -tetramethacrylat, Diurethandimethacrylat (UDMA), Sorbitan-tetra-, -penta- oder -hexa-acrylat oder die entsprechenden Methacrylate. Es können auch Gemische von vernetzenden Monomeren mit zwei bis vier oder mehr ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Gruppen mitverwendet werden.

Weiter erfindungsgemäß als Reaktivverdünner bzw. als Komponente b) des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels können alkoxylierte Di-, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexacrylate oder -methacrylate verwendet werden. Beispiele für alkoxylierte Diacrylate oder -methacrylate sind alkoxyliertes, bevorzugt ethoxyliertes Methandioldiacrylat, Methandioldimethacrylat, Glycerindiacrylat, Glycerindimethacrylat, Neopentylglycoldiacrylat, Neopentylglycoldimethacrylat, 2-Butyl-2-Ethyl-1,3-Propandioldiacrylate, 2-Butyl-2-Ethyl-1,3-Propandioldimethacrylat, Trimethylolpropandiacrylat oder Trimethylolpropandimethacrylat.

Beispiele für alkoxylierte Triacrylate oder -methacrylate sind alkoxyliertes, bevorzugt ethoxyliertes Pentaerythrittriacyrlat, Pentaerythrittrimethacrylat, Glycerintriacyrlat, Glycerintrimethacrylat, 1,2,4-Butantrioltriacyrlat, 1,2,4-Butantrioltrimethacrylat, Trimethylolpropantriacyrlat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Tricyclodecandimethanoldiacrylat, Tricyclodecandimethanoldimethacrylat, Ditrimehylolpropanetetraacrylat oder Ditrimehylolpropanetetramethacrylat.

Beispiele für alkoxylierte Tetra-, Penta- oder Hexaacrylate sind alkoxyliertes, bevorzugt ethoxyliertes Pentaerythrittetraacrylat, Dipentaerythrittetraacrylat, Dipentaerythritpentaacrylat, Dipentaerythrithexaacrylat, Pentaerythrittetraacrylat, Dipentaerythrittetraacrylat, Dipentaerythritpentaacrylat oder Dipentaerythrithexaacrylat.

In den alkoxylierten Diacrylaten oder -methacrylaten, Triacrylaten oder -methacrylaten, Tetraacrylaten oder -methacrylaten, Pentaacrylaten oder -methacrylaten und/oder alkoxylierten Hexaacrylaten oder -methacrylaten der Komponente b) können alle Acrylatgruppen oder Methacrylatgruppen oder nur ein Teil der Acrylatgruppen oder Methacrylatgruppen im jeweiligen Monomer über Alkylenoxidgruppen an den entsprechenden Rest gebunden sein. Es können auch beliebige Mischungen solcher ganz oder teilweise alkoxylierten Di-, Tri-, Tetra-, Penta- oder Hexaacrylate bzw. -methacrylate eingesetzt werden. Dabei ist es auch möglich, dass die Acrylat- oder Methacrylatgruppe(n) über mehrere aufeinanderfolgende Alkylenoxidgruppen, vorzugsweise Ethylenoxidgruppen an den aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest des Monomeren gebunden sind. Die mittlere Anzahl der Alkylenoxid- bzw. Ethylenoxidgruppen im Monomer wird durch den Alkoxylierungsgrad bzw. Ethoxylierungsgrad angegeben. Der Alkoxylierungsgrad bzw. Ethoxylierungsgrad kann bevorzugt von 2 bis 25 betragen, besonders

bevorzugt sind Alkoxylierungsgrade bzw. Ethoxylierungsgrade von 2 bis 15, ganz besonders bevorzugt von 3 bis 9.

Ebenso erfindungsgemäß als Reaktivverdünner bzw. als Komponente b) des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels können Oligomere dienen, die zur Klasse der aliphatischen Urethanacrylate beziehungsweise der Polyesteracrylate oder Polyacrylacrylate gehören. Deren Verwendung als Lackbindemittel ist bekannt und ist in Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints, Vol. 2, 1991, SITA Technology, London (P.K.T: Oldring (Ed.) auf S.73-123 (Urethane Acrylates) bzw. S.123-135 (Polyester Acrylates) beschrieben. Kommerziell erhältlich und geeignet im erfindungsgemäßen Sinne sind hier beispielsweise aliphatische Urethanacrylate wie Ebecryl® 4858, Ebecryl® 284, Ebecryl® 265, Ebecryl® 264, Ebecryl® 8465, Ebecryl® 8402 (Hersteller jeweils Cytec Surface Specialities), Craynor® 925 von Cray Valley, Viaktin® 6160 von Vianova Resin, Desmolux VP LS 2265 von Bayer MaterialScience AG, Photomer 6891 von Cognis oder auch in Reaktivverdünnern gelöste aliphatische Urethanacrylate wie Laromer® 8987 (70%ig in Hexandioldiacrylat) von BASF AG, Desmolux U 680 H (80%ig in Hexandioldiacrylat) von Bayer MaterialScience AG, Craynor® 945B85 (85% in Hexandioldiacrylat), Ebecryl® 294/25HD (75% in Hexandioldiacrylat), Ebecryl® 8405 (80% in Hexandioldiacrylat), Ebecryl® 4820 (65% in Hexandioldiacrylat) (Hersteller jeweils Cytec Surface Specialities) und Craynor® 963B80 (80% in Hexandioldiacrylat) jeweils von Cray Valley oder auch Polyesteracrylate wie Ebecryl® 810, 830 oder Polyacrylacrylate wie Ebecryl®, 740, 745, 767 oder 1200 von Cytec Surface Specialities.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst der Reaktivverdünner (b) alkoxylierte Diacrylate und/oder Dimethacrylate, alkoxylierte Triacrylate und/oder Trimethacrylate, alkoxylierte Tetraacrylate und/oder Tetramethacrylate, alkoxylierte Pentaacrylate und/oder Pentamethacrylate, alkoxylierte Hexaacrylate und/oder Hexamethacrylate, aliphatische Urethanacrylate, Polyesteracrylate, Polyacrylacrylate und Gemische davon.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst der Reaktivverdünner (b) des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels Dipentaerythritol penta/hexaacrylat.

Für die Einstellung des Brechungsindex der Beschichtung sind aromatische multifunktionelle Monomere als Reaktivverdünner (b) in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel vorteilhaft geeignet. In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann der mindestens eine Reaktivverdünner (b) aromatische multifunktionelle Monomere, bevorzugt ungesättigte aromatische Urethanacrylate, acrylierte Derivate von Bisphenol A und/oder acrylierte Derivate von Divinylbenzol umfassen. Acrylierte Derivate von Bisphenol A sind beispielsweise unter den Handelsnamen Ebecryl 150 und Ebecryl 600 über den Hersteller Cytec und unter dem

Handelsnamen Desmolux U500 vom Hersteller Bayer MaterialScience zu beziehen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können auch Gemische von aliphatischen und aromatischen Reaktivverdünnern eingesetzt werden.

5 Auch erfindungsgemäß sind Gemische der oben genannten vernetzenden multifunktionellen Monomere mit monofunktionellen Monomeren wie insbesondere Methylmethacrylat oder Styrol. Der Anteil der multifunktionellen Monomere in einem solchen Gemisch beträgt bevorzugt mindestens 20 Gew. %.

10 Der Reaktivverdünner ist ein wesentlicher Teil des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels und der erfindungsgemäßen Beschichtung. Der Anteil des mindestens einen Reaktivverdünners insgesamt beträgt im Festanteil des Beschichtungsmittels mindestens 30 Gew.-%, bevorzugt mindestens 40 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 45 Gew.-%.

15 Der Gehalt an ethylenisch ungesättigten Gruppen hat wesentlichen Einfluss auf die erreichbaren Beständigkeitseigenschaften der mit Strahlung gehärteten Beschichtung. Daher enthält das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel einen Gehalt an ethylenisch ungesättigten Gruppen von mindestens 3,0 mol pro kg Festgehalt des Beschichtungsmittels, bevorzugt mindestens 3,5 mol pro kg, besonders bevorzugt mindestens 4,0 mol pro kg Festgehalt des Beschichtungsmittels. Dieser Gehalt an ethylenisch ungesättigten Gruppen ist dem Fachmann auch unter dem Begriff der Doppelbindungsichte wohlbekannt.

20 Der Begriff des mindestens einen Fotoiniators des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel umfasst die gängigen dem Fachmann bekannten, kommerziell erhältlichen Verbindungen wie z. B. α -Hydroxyketone, Benzophenon, α,α -Diethoxyacetophenon, 4,4-Diethylaminobenzophenon, 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, 4-Isopropylphenyl-2-hydroxy-2-propylketon, 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, Isoamyl-p-dimethylaminobenzoat, Methyl-4-dimethylaminobenzoat, Methyl-o-benzoylbenzoat, Benzoin, Benzoinethylether, Benzoinisopropylether, Benzoinisobutylether, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on, 2-Isopropylthioxanthon, Dibenzosuberone, 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, Bisacylphosphinoxid und andere, wobei die genannten Photoinitiatoren allein oder in Kombination von zwei oder mehreren oder in Kombination mit einem der obigen Polymerisationsinitiatoren benutzt werden können.

30 Als UV-Fotoinitiatoren können beispielsweise die IRGACURE®-Typen von BASF eingesetzt werden, so beispielsweise die Typen IRGACURE® 184, IRGACURE® 500, IRGACURE® 1173, IRGACURE® 2959, IRGACURE® 745, IRGACURE® 651, IRGACURE® 369, IRGACURE® 907, IRGACURE® 1000, IRGACURE® 1300, IRGACURE® 819, IRGACURE® 819DW, IRGACURE® 2022, IRGACURE® 2100, IRGACURE® 784, IRGACURE® 250, ferner können

die DAROCUR®-Typen von BASF eingesetzt werden, so beispielsweise die Typen DAROCUR® MBF, DAROCUR® 1173, DAROCUR® TPO, DAROCUR® 4265. Ein anderes Beispiel eines für den Einsatz im erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel einsetzbaren UV-Photoinitiators ist unter dem Handelsnamen Esacure One von dem Hersteller Lamberti zu beziehen.

- 5 Fotoinitiatoren sind mit im Bereich von $\geq 0,1$ bis ≤ 10 Gewichtsteilen des Feststoffgehaltes des Beschichtungsmittels im Beschichtungsmittel enthalten.

Das Beschichtungsmittel soll zudem über die 100 Gew.-Teile der Komponenten a) bis c) hinaus ein oder mehrere organische Lösungsmittel enthalten.

- 10 Als Lösungsmittel werden hinsichtlich des bevorzugten Verwendungszweckes des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel solche verwendet, die Polycarbonat nicht angreifen. Solche Lösungsmittel sind bevorzugt Alkohole. Besonders bevorzugt sind dabei 1-Methoxy-2-propanol, Diacetonalkohol, 2,2,3,3-Tetrafluoropropanol und Gemische davon. Ganz besonders bevorzugt sind Diacetonalkohol und dessen Mischungen mit 1-Methoxy-2-propanol, bevorzugt davon solche, die mindestens 50 Gew.-% von Diacetonalkohol beinhalten.

- 15 Die Lackzusammensetzung enthält bevorzugt zusätzlich zu den 100 Gew.-Teilen der Komponenten a) bis c) 0 bis 900 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 100 bis 850 Gew.-Teile, ganz besonders bevorzugt 200 bis 800 Gew.-Teile des wenigstens einen organischen Lösungsmittels.

- 20 Das Beschichtungsmittel kann zudem über die 100 Gew.-Teile der Komponenten a) bis c) hinaus optional ein oder mehrere weitere Lackadditive enthalten. Solche Lackadditive können beispielsweise ausgewählt sein aus der Gruppe enthaltend Stabilisatoren, Verlaufsmittel, Oberflächenadditive, Pigmente, Farbstoffe, anorganische Nanopartikel, Haftvermittler, UV-Absorber, IR-Absorber, bevorzugt aus der Gruppe enthaltend Stabilisatoren, Verlaufsmittel, Oberflächenadditive und anorganische Nanopartikel. Die Lackzusammensetzung enthält bevorzugt
25 zusätzlich zu den 100 Gew.-Teilen der Komponenten a) bis c) 0 bis 35 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0 bis 30 Gew.-Teile, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-Teile wenigstens eines weiteren Lackadditivs. Bevorzugt beträgt der Gesamtanteil aller in der Lackzusammensetzung enthaltenen Lackadditive 0 bis 35 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0 bis 30 Gew.-Teile, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-Teile.

- 30 Die Lackzusammensetzung kann anorganische Nanopartikel zur Erhöhung der mechanischen Beständigkeit, wie beispielsweise der Kratzfestigkeit und/oder Bleistifthärte enthalten.

Als Nanopartikel kommen anorganische Oxide, Mischoxide, Hydroxide, Sulfate, Carbonate, Carbide, Boride und Nitride von Elementen der II bis IV Hauptgruppe und/oder Elementen der I bis VIII Nebengruppe des Periodensystems einschließlich der Lanthanide in Frage. Bevorzugte

Nanopartikel sind Siliziumoxid-, Aluminiumoxid-, Ceroxid-, Zirkonoxid-, Nioboxid-, Zinkoxid- oder Titanoxid-Nanopartikel, besonders bevorzugt sind Siliziumoxid-Nanopartikel.

Die eingesetzten Partikel weisen vorzugsweise mittlere Partikelgrößen (gemessen mittels dynamischer Lichtstreuung in Dispersion bestimmt als Z-Mittelwert) kleiner 200 nm, bevorzugt von 5 bis 100 nm, besonders bevorzugt 5 bis 50 nm auf. Bevorzugt weisen wenigstens 75%,
5 besonders bevorzugt wenigstens 90 %, ganz besonders bevorzugt wenigstens 95% aller eingesetzten Nanopartikel die vorstehend definierten Größen auf.

Das Beschichtungsmittel kann auf einfache Weise hergestellt werden, indem das Polymer in dem Lösemittel bei Raumtemperatur oder bei erhöhten Temperaturen vorerst komplett gelöst wird und
10 dann der bis Raumtemperatur abgekühlten Lösung die anderen obligatorischen und gegebenenfalls die optionalen Komponenten entweder in Abwesenheit von Lösungsmittel(n) zusammen gegeben und durch Rühren miteinander vermischt werden oder in Anwesenheit von Lösungsmittel(n) beispielsweise in das oder die Lösungsmittel gegeben und durch Rühren miteinander vermischt werden. Bevorzugt wird zuerst der Fotoinitiator in dem oder den Lösungsmitteln gelöst und
15 anschließend die weiteren Komponenten hinzugegeben. Gegebenenfalls erfolgt anschließend noch eine Reinigung mittels Filtration, vorzugsweise mittels Feinfiltration.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft einen Schichtkörper, umfassend ein Substrat und eine Oberflächenbeschichtung, die erhältlich ist durch Beschichten des Substrates mit dem Beschichtungsmittel gemäß der vorliegenden Erfindung. Dabei wird erfindungsgemäß ein
20 beschichtetes Substrat mit vorteilhaften Eigenschaften der Oberfläche hinsichtlich Kratzfestigkeit, Lösemittelbeständigkeit und anti-oiling-Effekt bereitgestellt.

Da das Vermeiden eines oiling-Effektes auf dem Gebiet der Herstellung von Kunststoffteilen mittels des film insert molding-Verfahrens von besonderer Bedeutung ist und durch die vorliegende Erfindung vorteilhafterweise eine Verbesserung erreicht wird, umfasst das zu beschichtende
25 Substrat gemäß der vorliegenden Erfindung bevorzugt eine Folie.

Als zu beschichtende Folien werden bevorzugt Thermoplasten wie Polycarbonat, Polyacrylat oder Poly(meth)acrylat, Polysulfone, Polyester, thermoplastisches Polyurethan und Polystyrol sowie deren Copolymere und Mischungen (Blends) eingesetzt. Geeignete Thermoplasten sind
30 beispielsweise Polyacrylate, Poly(meth)acrylate (z.B. PMMA; z.B. Plexiglas® des Herstellers Röhm), Cycloolefin-Copolymere (COC; z.B. Topas® des Herstellers Ticona; Zenoex® des Herstellers Nippon Zeon oder Apel® des Herstellers Japan Synthetic Rubber), Polysulfone (Ultrason® des Herstellers BASF oder Udel® des Herstellers Solvay), Polyester, wie z.B. PET oder PEN, Polycarbonat (PC), Polycarbonat/Polyester-Blends, z.B. PC/PET,

Polycarbonat/Polycyclohexylmethanocyclohexandicarboxylat (PCCD; Xylecs® von der Fa GE), Polycarbonat/PBT und Mischungen daraus.

In einer besonders vorteilhaften und bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die Folie des erfindungsgemäßen Schichtkörpers Polycarbonat oder Copolycarbonat.

- 5 Aufgrund der hervorragenden Schlagzähigkeit bei gleichzeitiger Transparenz kann Polycarbonat im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch als thermoplastisches Polymer zum Hinterspritzen bzw. Füllen der 3D-geformten und mit der Schutzschicht beschichteten Folie verwendet in einem film insert molding-Verfahren zur Herstellung eines 3D-Formkörpers bzw. Kunststoffteils eingesetzt werden. In einer ebenfalls besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden
- 10 Erfindung umfasst das thermoplastische Polymer damit Polycarbonat. Für die Erfindung geeignete Polycarbonate und Polycarbonat-Zubereitungen sowie Polycarbonat-Folien sind beispielsweise unter den Handelsnamen Makrolon®, Bayblend® und Makroblend® (Bayer MaterialScience) erhältlich.

- Geeignete Polycarbonate für die Herstellung der erfindungsgemäßen
- 15 Polycarbonatzusammensetzungen sind alle bekannten Polycarbonate. Dies sind Homopolycarbonate, Copolycarbonate und thermoplastische Polyesterarbonate. Die geeigneten Polycarbonate haben bevorzugt mittlere Molekulargewichte \bar{M}_w von 18.000 bis 40.000, vorzugsweise von 26.000 bis 36.000 und insbesondere von 28.000 bis 35.000, ermittelt durch Messung der relativen Lösungsviskosität in Dichlormethan oder in Mischungen gleicher
- 20 Gewichtsmengen Phenol/o-Dichlorbenzol geeicht durch Lichtstreuung.

- Die Herstellung der Polycarbonate erfolgt vorzugsweise nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder dem Schmelze-Umesterungsverfahren, welche mannigfaltig in der Literatur beschrieben werden. Zum Phasengrenzflächenverfahren sei beispielhaft auf H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, Vol. 9, Interscience Publishers, New York 1964 S. 33 ff., auf
- 25 Polymer Reviews, Vol. 10, „Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods“, Paul W. Morgan, Interscience Publishers, New York 1965, Kap. VIII, S. 325, auf Dres. U. Grigo, K. Kircher und P. R- Müller "Polycarbonate" in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Band 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag München, Wien 1992, S. 118-145 sowie auf EP-A 0 517 044 verwiesen. Das Schmelze-Umesterungsverfahren ist
- 30 beispielsweise in der Encyclopedia of Polymer Science, Vol. 10 (1969), Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, Vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964) sowie in den Patentschriften DE-B 10 31 512 und US-B 6 228 973 beschrieben.

Die Polycarbonate können aus Reaktionen von Bisphenolverbindungen mit Kohlensäureverbindungen, insbesondere Phosgen oder beim Schmelzeumesterungsprozess

Diphenylcarbonat bzw. Dimethylcarbonat, erhalten werden. Hierbei sind Homopolycarbonate auf Basis Bisphenol-A und Copolycarbonate auf der Basis der Monomere Bisphenol-A und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan besonders bevorzugt. Weitere Bisphenolverbindungen, die sich für die Polycarbonatsynthese einsetzen lassen, sind unter anderem offenbart in WO-A 5 2008037364, EP-A 1 582 549, WO-A 2002026862, WO-A 2005113639

Die Polycarbonate können linear oder verzweigt sein. Es können auch Mischungen aus verzweigten und unverzweigten Polycarbonaten eingesetzt werden.

Geeignete Verzweiger für Polycarbonate sind aus der Literatur bekannt und beispielsweise beschrieben in den Patentschriften US-B 4 185 009, DE-A 25 00 092, DE-A 42 40 313, DE-A 19 10 943 642, US-B 5 367 044 sowie in hierin zitierter Literatur. Darüber hinaus können die verwendeten Polycarbonate auch intrinsisch verzweigt sein, wobei hier kein Verzweiger im Rahmen der Polycarbonatherstellung zugegeben wird. Ein Beispiel für intrinsische Verzweigungen sind so genannte Fries-Strukturen, wie sie für Schmelzpolycarbonate in der EP-A 1 506 249 offenbart sind.

15 Zudem können bei der Polycarbonat-Herstellung Kettenabbrecher eingesetzt werden. Als Kettenabbrecher werden bevorzugt Phenole wie Phenol, Alkylphenole wie Kresol und 4-tert.-Butylphenol, Chlorphenol, Bromphenol, Cumylphenol oder deren Mischungen verwendet.

Die Kunststoffzusammensetzung(en) der Folie bzw. des thermoplastischen Polymers des 3D-Formkörpers können zusätzlich Additive, wie beispielsweise UV-Absorber, IR-Absorber sowie 20 andere übliche Verarbeitungshilfsmittel, insbesondere Entformungsmittel und Fließmittel, sowie die üblichen Stabilisatoren, insbesondere Thermostabilisatoren sowie Antistatika, Pigmente, Farbmittel und optische Aufheller enthalten. In jeder Schicht können dabei unterschiedliche Additive bzw. Konzentrationen von Additiven vorhanden sein.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer 25 beschichteten Folie, umfassend die Schritte

- (i) Beschichten einer Folie mit einem Beschichtungsmittel, umfassend
 - (a) mindestens ein Styrol-Acrylonitril-Copolymer in einem Gehalt von mindestens 30 Gew.-% des Festanteils des Beschichtungsmittels;
 - 30 (b) mindestens 30 Gew.-% eines UV-härtbaren Reaktivverdünners;
 - (c) 0,1 bis 10 Gewichtsteile mindestens eines Fotoinitiators; und
 - (d) mindestens ein organisches Lösungsmittel,

wobei der Anteil an ethylenisch ungesättigten Gruppen mindestens 3 mol pro kg des Festanteils des Beschichtungsmittels beträgt;

(ii) Trocknen der Beschichtung;

5 (iii) gegebenenfalls zurechtschneiden, dekaschieren, bedrucken und/oder thermisches oder mechanisches Verformen der Folie;

(iv) Bestrahlen der Beschichtung mit UV-Strahlung, dabei Härten der Beschichtung.

Dabei sind das Beschichtungsmittel mit seinen Bestandteilen und die Begriffe der Folien dieselben, die schon im Rahmen der vorliegenden Erfindung erläutert worden sind, auch in Kombination miteinander. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst die Folie Polycarbonat oder
10 Copolycarbonat.

Das Beschichten der Folie mit dem Beschichtungsmittel kann dabei nach den gängigen Verfahren der Beschichtung von Folien mit flüssigen Beschichtungsmitteln erfolgen, wie beispielsweise durch Rakeln, Spritzen, Gießen, Fluten, Tauchen, Sprühen, Aufwalzen oder Aufschleudern. Das Flutverfahren kann manuell mit Schlauch oder geeignetem Beschichtungskopf oder automatisch im
15 Durchlauf über Flutlackierroboter- und gegebenenfalls Schlitzdüsen erfolgen. Bevorzugt wird eine Auftragung des Beschichtungsmittels über eine Übertragung Rolle auf Rolle. Die Oberfläche der zu beschichtenden Folie kann dabei durch Reinigung oder Aktivierung vorbehandelt sein.

Das Trocknen schließt sich an die Applikation des Beschichtungsmittels auf die Folie an. Hierzu wird insbesondere mit erhöhten Temperaturen in Öfen und mit bewegter und gegebenenfalls auch
20 entfeuchteter Luft wie beispielsweise in Konvektionsöfen oder mittels Düsentrocknern sowie Wärmestrahlung wie IR und/oder NIR gearbeitet. Weiterhin können Mikrowellen zum Einsatz kommen. Es ist möglich und vorteilhaft, mehrere dieser Trocknungsverfahren zu kombinieren. Das Trocknen der Beschichtung im Schritt (II) umfasst bevorzugt das Ablüften bei Raumtemperatur und/oder erhöhter Temperatur, wie vorzugsweise bei 20 – 200 °C, besonders bevorzugt bei 40 –
25 120 °C. Nach dem Trocknen der Beschichtung ist diese blockfest, so dass das beschichtete Substrat, insbesondere die beschichtete Folie kaschiert, bedruckt, und/oder thermisch verformt werden kann. Insbesondere das Verformen ist dabei bevorzugt, da hier schon durch das Verformen einer beschichteten Folie die Form für ein film insert molding-Verfahren zur Herstellung eines dreidimensionalen Kunststoffteils vorgegeben werden kann.

30 Vorteilhafterweise werden die Bedingungen für die Trocknung so gewählt, dass durch die erhöhte Temperatur und/oder die Wärmestrahlung keine Polymerisation (Vernetzung) der Acrylat- oder Methacrylatgruppen ausgelöst wird, da dieses die Verformbarkeit beeinträchtigen kann. Weiterhin ist die maximal erreichte Temperatur zweckmäßigerweise so niedrig zu wählen, dass sich die Folie nicht unkontrolliert verformt.

Nach dem Trocknungs-/Härtungsschritt kann die beschichtete Folie, gegebenenfalls nach Kaschierung mit einer Schutzfolie auf der Beschichtung, aufgerollt werden. Das Aufrollen kann geschehen, ohne dass es zum Verkleben der Beschichtung mit der Rückseite der Substratfolie oder der Kaschierfolie kommt. Es ist aber auch möglich, die beschichtete Folie zuzuschneiden und die

5 Zuschnitte einzeln oder als Stapel der Weiterverarbeitung zuzuführen. Besonders bevorzugt ist dabei das thermische Verformen der beschichteten Folie zu einer dreidimensionalen Form, wie sie vorbereitend auf ein Hinterspritzen der Folie mit einem thermoplastischen Polymer wie Polycarbonat in einem film insert molding-Verfahren vorgenommen wird. In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst der Schritt (iii) das Zuschneiden und thermische Verformen der

10 beschichteten Folie.

Unter Härtung mit aktinischer Strahlung versteht man die radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen mittels Initiatorradikalen, die durch Bestrahlung mit aktinischer Strahlung beispielsweise aus den vorstehend beschriebenen Fotoinitiatoren freigesetzt werden.

15 Die Strahlungshärtung erfolgt bevorzugt durch Einwirkung energiereicher Strahlung, also UV-Strahlung oder Tageslicht, zum Beispiel Licht der Wellenlänge von ≥ 200 nm bis ≤ 750 nm, oder durch Bestrahlen mit energiereichen Elektronen (Elektronenstrahlung, zum Beispiel von ≥ 90 keV bis ≤ 300 keV). Als Strahlungsquellen für Licht oder UV-Licht dienen beispielsweise Mittel- oder Hochdruckquecksilberdampflampen, wobei der Quecksilberdampf durch Dotierung mit anderen

20 Elementen wie Gallium oder Eisen modifiziert sein kann. Laser, gepulste Lampen (unter der Bezeichnung UV-Blitzlichtstrahler bekannt), Halogenlampen oder Excimerstrahler sind ebenfalls einsetzbar. Die Strahler können ortsunbeweglich installiert sein, so dass das zu bestrahlende Gut mittels einer mechanischen Vorrichtung an der Strahlungsquelle vorbeibewegt wird, oder die Strahler können beweglich sein, und das zu bestrahlende Gut verändert bei der Härtung seinen Ort

25 nicht. Die üblicherweise zur Vernetzung ausreichende Strahlungsdosis bei UV-Härtung liegt im Bereich von ≥ 80 mJ/cm² bis ≤ 5000 mJ/cm².

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die aktinische Strahlung daher Licht im Bereich des UV-Lichtes.

Die Bestrahlung kann gegebenenfalls auch unter Ausschluss von Sauerstoff, zum Beispiel unter

30 Inertgas-Atmosphäre oder Sauerstoff-reduzierter Atmosphäre durchgeführt werden. Als Inertgase eignen sich bevorzugt Stickstoff, Kohlendioxid, Edelgase oder Verbrennungsgase. Des weiteren kann die Bestrahlung erfolgen, indem die Beschichtung mit für die Strahlung transparenten Medien abgedeckt wird. Beispiele hierfür sind Kunststofffolien, Glas oder Flüssigkeiten wie Wasser.

Je nach Strahlungsdosis und Aushärtungsbedingungen sind Typ und Konzentration des gegebenenfalls verwendeten Initiators in dem Fachmann bekannter Weise oder durch orientierende Vorversuche zu variieren bzw. zu optimieren. Zur Härtung der verformten Folien ist es besonders vorteilhaft, die Härtung mit mehreren Strahlern durchzuführen, deren Anordnung so zu wählen ist, 5 dass jeder Punkt der Beschichtung möglichst die zur Aushärtung optimale Dosis und Intensität an Strahlung erhält. Insbesondere sind nicht bestrahlte Bereiche (Schattenzonen) zu vermeiden.

Weiterhin kann es je nach eingesetzter Folie vorteilhaft sein, die Bestrahlungsbedingungen so zu wählen, dass die thermische Belastung der Folie nicht zu groß wird. Insbesondere dünne Folien sowie Folien aus Materialien mit niedriger Glasübergangstemperatur können zur unkontrollierten 10 Verformung neigen, wenn durch die Bestrahlung eine bestimmte Temperatur überschritten wird. In diesen Fällen ist es vorteilhaft, durch geeignete Filter oder Bauart der Strahler möglichst wenig Infrarotstrahlung auf das Substrat einwirken zu lassen. Weiterhin kann durch Reduktion der entsprechenden Strahlendosis der unkontrollierten Verformung entgegengewirkt werden. Dabei ist jedoch zu beachten, dass für eine möglichst vollständige Polymerisation eine bestimmte Dosis und 15 Intensität der Bestrahlung notwendig sind. Es ist in diesen Fällen besonders vorteilhaft, unter inerten oder sauerstoffreduzierten Bedingungen zu härten, da bei Reduktion des Sauerstoffanteils in der Atmosphäre oberhalb der Beschichtung die erforderliche Dosis zur Aushärtung abnimmt.

Besonders bevorzugt werden zur Härtung Quecksilberstrahler in ortsfesten Anlagen eingesetzt. Fotoinitiatoren werden dann in Konzentrationen von $\geq 0,1$ Gewichts-% bis ≤ 10 Gewichts-%, 20 besonders bevorzugt von $\geq 0,2$ Gewichts-% bis $\leq 3,0$ Gewichts-% bezogen auf den Festkörper der Beschichtung eingesetzt. Zur Härtung dieser Beschichtungen wird bevorzugt eine Dosis von ≥ 80 mJ/cm² bis ≤ 5000 mJ/cm² eingesetzt.

Ein Hinterspritzen der beschichteten Folie mit einem thermoplastischem Polymer wie Polycarbonat nach erfolgter Härtung der Folienbeschichtung und der optionalen, meist gewünschten Umformung 25 der beschichteten Folie ist dem Fachmann durch das film insert molding-Verfahren, wie es beispielsweise in WO 2004/082926 A1 und WO 02/07947 A1 beschrieben ist, wohlbekannt. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt das Hinterschichten der Folie in Schritt (V) mittels Extrusion oder Spritzguss, vorzugsweise mit Polycarbonatschmelze. Die Verfahren der Extrusion und des Spritzgusses hierzu sind dem 30 Fachmann wohlbekannt und beispielsweise im "Handbuch Spritzgießen", Friedrich Johannaber/Walter Michaeli, München; Wien: Hanser, 2001, ISBN 3-446-15632-1 oder "Anleitung zum Bau von Spritzgießwerkzeugen", Menges/Michaeli/Mohren, München; Wien: Hanser, 1999, ISBN 3-446-21258-2 beschrieben.

Aufgrund der hervorragenden Eigenschaften hinsichtlich Kratzfestigkeit, Lösemittelbeständigkeit und des verringerten oiling-Effektes der Oberflächen ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung des Beschichtungsmittels gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10 oder des Schichtkörpers gemäß mindestens einem der Ansprüche 11 bis 13 zur Herstellung von Kunststoffteilen in film insert molding-Verfahren. In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die erfindungsgemäße Verwendung die Herstellung von Kunststoffteilen für die Auto-, Transport-, Elektro-, Elektronik- und Bauindustrie.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein durch film insert molding erhältlicher 3D-Formkörper oder Kunststoffteil, umfassend eine Folie, vorzugsweise eine Polycarbonatfolie, und eine die Oberfläche des Formkörpers bildende Beschichtung, die erhältlich ist durch Beschichten mit dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel, sowie ein thermoplastisches Polymer, vorzugsweise Polycarbonat.

Beispiele:Bewertungsmethoden

Die Schichtdicke der Beschichtungen wurde durch Beobachtung der Schnittkante in einem optischem Mikroskop des Typs Axioplan des Herstellers Zeiss gemessen. Methode – Auflicht,
5 Hellfeld, Vergrößerung 500x.

Bewertung der Blockfestigkeit

Zur Simulation der Blockfestigkeit von aufgerollten vorgetrockneten beschichteten Folien reichen klassische Prüfmethode wie etwa in DIN 53150 beschrieben nicht aus, weshalb auf nachfolgende Prüfung zurückgegriffen wurde: Die Beschichtungsmaterialien wurden mit einer handelsüblichen
10 Rakel (Sollnassschichtdicke 100 µm) auf Makrofol DE 1-1 (375 µm) aufgetragen. Nach einer Ablüftphase von 10 min bei 20 °C bis 25 °C wurde die beschichteten Folien für 10 min bei 110 °C in einem Umluftofen getrocknet. Nach einer Abkühlphase von 1 min wurde eine handelsübliche Haftkaschierfolie GH-X173 natur (Firma Bischof u. Klein, Lengerich, Deutschland) mit einer Kunststoffwalze auf eine Fläche von 100 mm x 100 mm faltenfrei auf der getrockneten
15 beschichteten Folie aufgebracht. Anschließend wurde das kaschierte Folienstück flächig mit einem Gewicht von 10 kg für 1 Stunde belastet. Danach wurde die Kaschierfolie entfernt und die beschichtete Oberfläche visuell beurteilt.

Bewertung der Bleistifffhärte

Die Bleistifffhärte wurde analog ASTM D 3363 unter Verwendung eines Elcometer 3086 Scratch
20 boy (Elcometer Instruments GmbH, Aalen, Deutschland) bei einer Belastung von 500 g, wenn nicht anders angegeben, gemessen.

Bewertung der Stahlwolle-Verkratzung

Die Stahlwolle-Verkratzung wird bestimmt, indem eine Stahlwolle No. 00 (Oskar Weil GmbH Rakso, Lahr, Deutschland) auf das flächige Ende eines 500 g Schlosser-Hammers geklebt wird,
25 wobei die Fläche des Hammers 2,5 cm x 2,5 cm, d.h. ca. 6,25 cm² beträgt. Der Hammer wird ohne zusätzlichen Druck auf die zu prüfende Fläche aufgesetzt, so dass eine definierte Belastung von ca. 560 g erreicht wird. Der Hammer wird dann 10mal in Doppelhüben vor und zurück bewegt. Nachfolgend wird die belastete Oberfläche mit einem weichen Tuch von Geweberückständen und Lackpartikeln gereinigt. Die Verkratzung wird durch Haze- und Glanzwerte charakterisiert,
30 gemessen quer zur Verkratzungsrichtung mit einem Micro HAZE plus (20°-Glanz und Haze; Byk-Gardner GmbH, Geretsried, Deutschland). Die Messung erfolgt vor und nach Verkratzung.

Angegeben werden die Differenzwerte bei Glanz und Haze vor und nach Belastung als Δ Glanz und Δ Haze .

Bewertung der Lösemittelbeständigkeit

Die Lösemittelbeständigkeit der Beschichtungen wurde üblicherweise mit Isopropanol, Xylol, 1-Methoxy-2-propylacetat, Ethylacetat, Methylethylketon in technischer Qualität geprüft. Die
5 Lösemittel wurden mit einem durchnässten Wattebausch auf die Beschichtung aufgetragen und durch Abdecken gegen Verdunstung geschützt. Es wurde, wenn nicht anders beschrieben, eine Einwirkzeit von 60 Minuten bei ca. 23 °C eingehalten. Nach dem Ende der Einwirkzeit wird der Wattebausch entfernt und die Prüffläche mit einem weichen Tuch sauber gewischt. Die
10 Abmusterung erfolgt sofort visuell und nach leichten Kratzen mit dem Fingernagel.

Folgende Stufen werden unterschieden:

- 0 = unverändert; keine Veränderung sichtbar; durch Kratzen nicht verletzbar.
- 1 = leichte Anquellung sichtbar, aber durch Kratzen nicht verletzbar.
- 2 = Veränderung deutlich sichtbar, durch Kratzen kaum verletzbar.
- 15 • 3 = merklich verändert nach festem Fingernageldruck oberflächlich zerstört.
- 4 = stark verändert nach festem Fingernageldruck bis zum Untergrund durchgekratzt.
- 5 = zerstört; schon beim Abwischen der Chemikalie wird der Lack zerstört; die Testsubstanz ist nicht entfernbar (eingefressen).

Innerhalb dieser Bewertung wird der Test mit den Kennwerten 0 und 1 üblicherweise bestanden.
20 Kennwerte > 1 stehen für ein „nicht bestanden“.

Bewertung des Oiling-Effekts

Der „Oiling-Effekt“ wird auch als „Newton Ring-Effekt“ bezeichnet. Newton-Ringe treten als irreguläres Interferenzmuster an der Oberfläche beschichteter Teile auf, wenn diese in Reflexion unter weißem Licht betrachtet werden. Auf einer reflektierenden, glänzenden Oberfläche wird ein
25 Lichtstrahl sowohl an der äußeren Oberfläche eines beschichteten Bauteils, wie auch an der darunter liegenden Oberfläche des beschichteten Substrats reflektiert. Tritt zwischen den beiden reflektierten Strahlen einer Wellenlänge ein Gangunterschied im Bereich $\lambda/2$ auf, so wird diese Wellenlänge durch Interferenz abgeschwächt oder sogar ausgelöscht und das ursprünglich eingestrahlte weiße Licht wird in Reflexion lokal farblich verändert. Diese Muster können auch als
30 Oszillationen im Reflektionsspektrum beschichteter Oberflächen (hier beschichteter Folien) nachgewiesen werden. Die Intensität und die Frequenz dieser Oszillationen ist ein Maß für das Auftreten des Newton Ring-Effekts.

Die zur Bestimmung des Oiling-Effektes verwendeten Messwerte sind aus Transmissions- und Reflektionsspektren entnommen, die mit einem Spektrometer der Firma STEAG ETA-Optik, CD-Measurement System ETA-RT, aufgenommen wurden. Es wurde die direkte Reflektion unter einem Betrachtungswinkel von 0° gemessen.

- 5 Die Maßzahl für die Newton Ringe wurde aus den Reflektionsspektren wie folgt ermittelt:

mPV: maximales Peak-Valley-Verhältnis in % im Bereich 400 – 650 nm.

mPV/2: Amplitude der Oszillation in %

R: Reflektion bei der zugehörigen Wellenlänge in %

$$\text{Newton Ringe} = \text{mPV}/2/\text{R} \cdot 1000$$

- 10 Die Wellenlängenbereiche unterhalb 400 nm und oberhalb 650 nm werden nicht betrachtet, da Farbkontraste in diesen Bereichen so gering sind, dass keine für das bloße Auge störenden Effekte sichtbar werden.

Beispiel 1: Herstellung eines Beschichtungsmittels

- 50 g Luran® 368 R (Hersteller Styrolution) wurden in 142 g einer Mischung (1:1) aus 1-Methoxy-
 15 2-propanol und Diacetonalkohol bei 100 °C innerhalb von ungefähr 3 h gelöst. Die Lösung wurde bis auf ca. 30 °C abgekühlt. Separat wurden in 83 g der Mischung (1:1) aus 1-Methoxy-2-propanol und Diacetonalkohol bei Raumtemperatur folgende Komponenten gelöst: 50 g von Dipentaerythritpenta/hexaacrylat (DPHA, Hersteller Cytec), 2 g von Esacure One (Hersteller Lamberti), 1 g von Darocur 4265 (Hersteller BASF), 0,125 g von BYK 333 (Hersteller BYK). Die zweite Lösung
 20 wurde der Polymerlösung unter Rühren zugegeben. Das Gemisch wurde noch 3 h bei Raumtemperatur und unter Abschirmung des direkten Lichteinflusses gerührt, abgefüllt und 1 Tag ruhen gelassen. Die Ausbeute betrug 320 g, die Viskosität (23°C; DIN EN ISO 3219)) 2500 mPas bei einer Scherrate von 27,3 1/s. Der Feststoffgehalt betrug 31,4 Gew.-% und die berechnete Doppelbindungsdichte im Feststoffanteil des Beschichtungsmittels ca. 5,1 mol/kg.

- 25 **Beispiel 2:** Herstellung eines Beschichtungsmittels

- 117 g Luran® 368 R (Hersteller Styrolution) wurden in 284 g einer Mischung (2:3) aus 1-Methoxy-2-propanol und Diacetonalkohol bei 100°C innerhalb von ungefähr 3 h gelöst. Die Lösung wurde bis auf ca. 30 °C abgekühlt. Separat wurden in 166 g einer Mischung (2:3) aus 1-Methoxy-2-propanol und Diacetonalkohol bei Raumtemperatur folgende Komponenten gelöst: 117
 30 g Dipentaerythritpenta/hexaacrylat (DPHA, Hersteller Cytec), 4,7 g Esacure One (Hersteller Lamberti), 2,35 g Darocur 4265 (Hersteller BASF) und 0,25 g BYK 333 (Hersteller BYK). Die

zweite Lösung wurde der Polymerlösung unter Rühren zugegeben. Der Lack wurde noch 3 h bei Raumtemperatur und unter Abschirmung des direkten Lichteinflusses gerührt, abgefüllt und 1 Tag ruhen gelassen. Die Ausbeute betrug 650 g, die Viskosität (23°C, DIN EN ISO 3219) 4990 mPas, der Feststoffgehalt 35 Gew.-% und die berechnete Doppelbindungsichte in Feststoffanteil des Beschichtungsmittels ca. 5,1 mol/kg.

Beispiel 3: Herstellung eines Beschichtungsmittels

95 g Poly-(styrol-co-acrylonitril) (Hersteller Aldrich, Katalog-Nr.182850, M_w 165000 (GPS, Angabe von Aldrich) Acrylnitril 25 % (Angabe von Aldrich)) wurden in 270 g einer Mischung (2:3) aus 1-Methoxy-2-propanol und Diacetonalkohol bei 100°C in ca. 3h gelöst. Die Lösung wurde bis auf ca. 30°C abgekühlt. Separat wurden in 158 g einer Mischung (2:3) aus 1-Methoxy-2-propanol und Diacetonalkohol bei Raumtemperatur folgende Komponenten gelöst: 95 g Dipentaerythritpenta/hexaacrylat (DPHA, Hersteller Cytec), 3,8 g Esacure One (Hersteller Lamberti), 1,9 g Darocur 4265 (Hersteller BASF) und 0,24 g BYK 333 (Hersteller BYK). Die zweite Lösung wurde der Polymerlösung unter Rühren zugegeben. Das Gemisch wurde noch 3 h bei Raumtemperatur und unter Abschirmung des direkten Lichteinflusses gerührt, abgefüllt und 1 Tag ruhen gelassen. Die Ausbeute betrug 623 g, die Viskosität (23°C, DIN EN ISO 3219) 1470 mPas, der Feststoffgehalt 31,4 Gew.-% und die berechnete Doppelbindungsichte im Feststoffanteil des ca. 5,1 mol/kg.

Vergleichsbeispiel 1: Herstellung eines nicht erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels

25 g Poly-(methacrylsäure-methylester) (Hersteller Aldrich, Katalog-Nr. 182265, M_w 996000 (GPS, Angabe von Aldrich) wurden in 142 g 1-Methoxy-2-propanol bei 100°C innerhalb von ungefähr 5 h gelöst. Die Lösung wurde bis auf ca. 30°C abgekühlt. Separat wurden in 83 g 1-Methoxy-2-propanol bei Raumtemperatur folgende Komponenten gelöst: 25 g Dipentaerythritpenta/hexaacrylat (DPHA, Hersteller Cytec), 2,0 g Irgacure 1000 (Hersteller BASF), 1,0 g Darocur 4265 (Hersteller BASF) und 0,0625 g BYK 333 (Hersteller BYK). Die zweite Lösung wurde der Polymerlösung unter Rühren zugegeben. Der Lack wurde noch 3 h bei Raumtemperatur und unter Abschirmung des direkten Lichteinflusses gerührt, abgefüllt und 1 Tag ruhen gelassen. Die Ausbeute betrug 270 g, die Viskosität (23°C, DIN EN ISO 3219) 9060 mPas, der Feststoffgehalt 19 Gew.-% und die berechnete Doppelbindungsichte im Feststoffanteil ca. 5,1 mol/kg.

Beispiel 4: Prüfung der Löslichkeit verschiedener SAN-Produkte

Die Löslichkeit von verschiedenen kommerziell erhältlichen SAN-Produkte wurde in drei für den Anwendungsbereich der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugten Lösemitteln geprüft: in 1-Methoxy-2-propanol (MP-ol), in Diacetonalkohol (DAA) und in einer Mischung (1:1) von beiden.

Für die Prüfung wurde eine anwendungsrelevante Konzentration von jeweils 25 Gew.-% des Polymers in Lösemittel angepeilt. Der Lösungsversuch wurde innerhalb 4 h bei 120°C unter Rühren durchgeführt. Dann wurde ein Zwischenergebnis registriert. Die Lösung wurde dann bis auf Raumtemperatur abgekühlt und ein endgültiges Ergebnis registriert.“ Nicht löslich“ bedeutet

5 ein Ausfallen des Polymers beim Abkühlen der Lösung.

	<u>Zusammensetzung, Gew.-%</u>			<u>MP-ol</u>		<u>DAA</u>		<u>MP-ol/DAA=1:1</u>	
	<u>Acryl- nitril</u>	<u>Styrol</u>	<u>α- Methylstyrol</u>	<u>120°C</u>	<u>20°C</u>	<u>120°C</u>	<u>20°C</u>	<u>120°C</u>	<u>20°C</u>
<u>Luran 368R</u>	23,1 [#]	76,9 [#]	-	klare Lösung	nicht löslich	klare Lösung	klare Lösung	klare Lösung	klare Lösung
<u>Luran 388S</u>	32,8 [#]	67,2 [#]	-	nicht löslich	nicht löslich	klare Lösung	klare Lösung	klare Lösung	trübe Lösung
<u>Luran HH120</u>	30,7 [#]	-	69,3 [#]	nicht löslich	nicht löslich	klare Lösung	nicht löslich	klare Lösung	nicht löslich
<u>Tyrl 790</u>	28,9 [#]	71,1 [#]	-	klare Lösung	nicht löslich	klare Lösung	klare Lösung	klare Lösung	trübe Lösung
<u>Tyrl 867E</u>	26,0 [#]	74,0 [#]	-	klare Lösung	nicht löslich	klare Lösung	klare Lösung	klare Lösung	klare Lösung
<u>Tyrl 875</u>	26,0 [#]	74,0 [#]	-	klare Lösung	nicht löslich	klare Lösung	klare Lösung	klare Lösung	klare Lösung
<u>Tyrl 905</u>	21,5 [#]	78,5 [#]	-	klare Lösung	nicht löslich	klare Lösung	klare Lösung	klare Lösung	trübe Lösung
<u>Elix 280G</u>	23,7 [#]	76,3 [#]	-	klare Lösung	nicht löslich	klare Lösung	klare Lösung	klare Lösung	klare Lösung
Aldrich, Katalog- Nr.182850	25*		-	nicht löslich	nicht löslich	klare Lösung	klare Lösung	klare Lösung	klare Lösung
Aldrich, Katalog-Nr. 182869	30*		-	klare Lösung	nicht löslich	klare Lösung	nicht löslich	klare Lösung	nicht löslich

NMR-Bestimmung, 1H, 400MHz, C₂D₂Cl₄/TMS; * Angaben von Aldrich; Luran® ist eine Handelsmarke des Herstellers Styrolution; Tytil® ist eine Handelsmarke des Herstellers Styron, Elix ist ein Handelsname des Herstellers Elix Polymers.

Dadurch konnte gezeigt werden, dass SAN-Copolymere auf Styrol-Basis mit einem Anteil Acrylnitril von weniger als 30 Gew.-% sich besonders gut in gemäß der vorliegenden Erfindung bevorzugten Lösemittelmischungen (1:1) aus 1-Methoxy-2-propanol und Diacetonalkohol lösen. Dadurch werden SAN-Copolymere mit einem Acrylnitril-Anteil im Bereich von ≥ 20 Gew.-% bis ≤ 30 Gew.-% im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt, insbesondere in Kombination mit einem Lösungsmittelgemisch aus 1-Methoxy-2-propanol und Diacetonalkohol.

10 **Beispiel 5:** Herstellung beschichteter Folien

Die Beschichtungsmittel aus den Beispielen 1 bis 3 und des Vergleichsbeispiels 1 wurden mittels Schlitzgießer des Herstellers TSE Troller AG auf die Trägerfolie, z.B. Makrofol DE 1-1 (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Deutschland), aufgetragen.

Typische Antragsbedingungen sind wie folgt:

- 15 • Bahngeschwindigkeit 1,3 bis 2,0 m/min
- Nasslackauftrag 20 – 150 μm
- Umlufttrockner 90 – 110 °C, bevorzugt im Bereich der TG des zu trocknenden Polymers.
- Verweilzeit im Trockner 3,5 - 5 min.

Die Beschichtung erfolgte Rolle auf Rolle, das heißt, dass die Polycarbonatfolie in der Beschichtungsanlage abgerollt wurde. Die Folie wurde durch eines der oben genannten Antragsaggregate geführt und mit der Beschichtungslösung beaufschlagt. Danach wurde die Folie mit der nassen Beschichtung durch den Trockner gefahren. Nach Ausgang aus dem Trockner wurde die jetzt trockene Beschichtung üblicherweise mit einer Kaschierfolie versehen, um diese vor Verschmutzung und Verkratzung zu schützen. Danach wurde die Folie wieder aufgerollt.

25 Für die Prüfung der End Eigenschaften des Produktes kann die beschichtete Folie nach Ausgang aus dem Trockner vorerst mit UV-Lampe ausgehärtet und dann mit einer Kaschierfolie versehen werden.

Beispiel 6: Überprüfung der Blockfestigkeiten

Die beschichteten Seiten der in Beispiel 5 erzeugten, nicht mit UV ausgehärteten Folien wurden mit einer Kaschierfolie vom Typ GH-X 173 A (Bischof + Klein, Lengerich, Deutschland) abgedeckt und 1h bei ca. 23 °C mit einer Aluminiumplatte in den Maßen 4,5 x 4,5 cm² und

einem Gewicht von 2 kg beaufschlagt. Danach wurden das Gewicht und die Kaschierfolie entfernt und die Oberfläche der Beschichtung visuell auf Veränderungen geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Blockfestigkeit der Beschichtungen

Beschichtungsmittel	Schichtdicke auf 250 µm PC-Folie	Blockfestigkeit
Beispiel 4	20 µm	i.O.
Beispiel 2	14 µm	i.O.
Beispiel 3	15 µm	i.O.

5

Wie aus den Ergebnissen in der Tabelle 1 hervorgeht, sind die erfindungsgemäßen Folien mit den erfindungsgemäßen Beschichtungen nach dem Trocken auf den Folien schon für die weitere Verarbeitung hinreichend blockfest.

Beispiel 7: Formen der beschichteten Folien und Härten der Beschichtungen

- 10 Die HPF-Verformungsversuche wurden auf einer SAMK 360 – Anlage (Hersteller HDVF Kunststoffmaschinen GmbH) ausgeführt. Das Werkzeug wurde auf 100 °C elektrisch beheizt. Die Folienaufheizung wurde mittels IR Strahler bei 240-260-280°C vorgenommen. Die Heizzeit betrug 16 Sekunden. Es wurde eine Folientemperatur von ca. 170°C erreicht. Die Verformung erfolgte bei einem Verformungsdruck von 100 bar. Das Verformungswerkzeug war eine Heizungs-/Lüftungs-
15 Blende (HL-Blende).

- Der entsprechende Folienbogen wurde auf einer Palette positionsgenau fixiert. Die Palette fuhr durch die Verformungsstation in die Heizzone und verweilte dort die eingestellte Zeit (16 s). Dabei wurde die Folie so aufgeheizt, dass die Folie kurzzeitig eine Temperatur oberhalb des Erweichungspunktes erfuhr, der Kern der Folie war ca. 10-20 °C kälter. Dadurch war die Folie
20 relativ stabil, wenn sie in die Verformungsstation eingefahren wird.

- In der Verformungsstation wurde die Folie durch Zufahren des Werkzeuges über dem eigentlichen Werkzeug fixiert, gleichzeitig wurde mittels Gasdruck die Folie über das Werkzeug geformt. Die Druckhaltezeit von 7 s sorgte dafür, dass die Folie das Werkzeug passgenau abformte. Nach der Haltezeit wurde der Gasdruck wieder entlastet. Das Werkzeug öffnete sich und die umgeformte
25 Folie wurde aus der Verformungsstation herausgefahren.

Die Folie wurde anschließend von der Palette entnommen und konnte nun mit UV-Licht ausgehärtet werden.

Mit dem verwendeten Werkzeug wurden Radien bis hinunter zu 1 mm abgebildet.

Die UV-Härtung der erfindungsgemäßen Beschichtung wurde mit einer Quecksilberdampf-Hochdrucklampe vom Type evo 7 dr (ssr engineering GmbH, Lippstadt, Deutschland) ausgeführt. Diese Anlage ist ausgestattet mit dichroitischen Reflektoren und Quarzscheiben und hat eine spezifische Leistung von 160 W/cm. Es wurde eine UV-Dosis von 2,0 J/cm² und eine Intensität von 1,4 W/cm² appliziert. Die Oberflächentemperatur sollte > 60 °C erreichen.

Die Angaben zur UV-Dosis wurden mit einem Lightbug ILT 490 (International Light Technologies Inc., Peabody MA, USA) ermittelt. Die Angaben zur Oberflächentemperatur wurden mit Temperatur-Teststreifen der Marke RS (Bestellnummer 285-936; RS Components GmbH, Bad Hersfeld, Deutschland) ermittelt.

Ergebnisse zur Beständigkeit der Beschichtungen, die unter Verwendung der genannten Bedingungen vernetzt wurden, sind Tabelle 2 zu entnehmen.

15 **Beispiel 8:** Testmethoden:

Tabelle 2: Chemikalien- und Kratzbeständigkeit der Beschichtungen

Beschichtungsmittel/ Schichtdicke auf 250 µm PC-Folie	Lösemittel	Bleistifthärte	Stahlwolle (Hersteller Rakso, No. 00)
	IP/MPA/X/EA/MEK 1h/RT	500 g Mitsubishi	560 g / 10 DH ΔG / ΔH
Beispiel 2 /5µm	0/0/0/0/0	B	2/1
Beispiel 3 /4µm	0/0/0/0/0	B	3/2
Beispiel 4 /5µm	0/0/0/0/0	H	3/8
Makrofol DE 1-1 250µm, unbeschichtet	0/5/5/5/5	3B	100 / 285

IP/MPA/X/EA/MEK steht für Isopropanol, 1-Methoxy-2-propylacetat, Xylol, Ethylacetat, Methylethylketon

Wie die Tabelle 2 zeigt, verbessert die erfindungsgemäße Beschichtung sogar in einer dünnen Ausführung die Bleistifthärte und Kratzfestigkeit einer handelsüblichen Folie. Die erfindungsgemäße Beschichtung verleiht darüber hinaus eine Lösemittelbeständigkeit auch gegen sonst gegenüber PC sehr aggressiven Lösungsmitteln.

5 **Beispiel 9:** Bestimmung des Brechungsindex der Beschichtungen

Der Brechungsindex n in Abhängigkeit von der Wellenlänge der Proben wurde aus den Transmissions- und Reflexionsspektren erhalten. Dazu wurden ca. 100 – 300 nm dicke Filme der Beschichtungen der Beispiele 2 bis 3 sowie des Vergleichsbeispiels 1 auf Quarzglassträger aufgeschleudert. Das Transmissions- und Reflexionsspektrum dieses Schichtpaketes wurde mit einem Spektrometer „CD-Measurement System ETA-RT“ von der Hersteller AudioDev gemessen und danach die Schichtdicke und der spektrale Verlauf von n an die gemessenen Transmissions- und Reflexionsspektren im Bereich von 380 – 850 nm angepasst. Dieses geschah mit der internen Software des Spektrometers und erforderte zusätzlich die Brechungsindexdaten des Quarzglassubstrates, die in einer Blindmessung vorab bestimmt wurden. Die Brechungsindizes für die ausgehärteten Lacke beziehen sich auf die Wellenlänge von 589 nm und entsprechen damit n_D^{20} .

Tabelle 3: Brechungsindices der Beschichtungen

Beschichtung mit dem Lack aus	n_D^{20}
Beispiel 2	1,544
Vergleichsbeispiel 1	1,511

Damit konnte gezeigt werden, dass der erfindungsgemäße Einsatz von SAN-Polymeren gegenüber dem Polymethylmethacrylat des Vergleichsbeispiels den Brechungsindex der Beschichtung an den Brechungsindex einer Polycarbonatfolie (n_D^{20} von 1,585) näher anzupassen in der Lage war, was zu einer vorteilhaften Reduzierung des Regenbogenphänomens führt.

Beispiel 10: Bestimmung der Stärke des Regenbogeneffektes**Tabelle 4:** Auswertung der Reflektionsspektren

Beschichtungsmittel/ Schichtdicke auf 250 μm PC-Folie	Reflektion (R)	max. Peak-Valley- Wert (mPV) im Bereich > 400 nm bis < 650 nm	Newton mPV/2/R*1000 Ringe
	(%)	(%)	(#)
Beispiel 2 / 5 μm	9,2	0,5	27
Vergleichsbeispiel 1 / 5 μm	8,7	1,3	74

Bei Werten für die Newton Ringe unter 30 ist das Oiling mit dem bloßen Auge unter
5 Leuchtstoffröhren nicht mehr wahrnehmbar. Die SAN-basierte Beschichtung aus Beispiel 2 zeigt
einen Wert von 27. Auch in schwarz hinterdruckter, hochglänzender Form gibt es keine störenden
Regenbogeneffekte auf der Oberfläche.

Vergleichsbeispiel 1 zeigt dagegen unter denselben Bedingungen bei gleicher Schichtdicke der
Beschichtung von 5 μm deutlich störende farbige Interferenzmuster. Mit einem Wert von 74 für die
10 Newton Ringe wird diese Beobachtung auch durch das Reflektionsspektrum deutlich bestätigt.

Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel ist der Regenbogeneffekt deutlich
kleiner ausgeprägt, als bei Verwendung von Polymethylmethacrylat als thermoplastischem
Polymer. Dieses geschieht bereits bei 5 μm Schichtstärke, also in einem Bereich, wo der
Regenbogeneffekt am stärksten ausgeprägt ist.

15 Es konnte somit gezeigt werden, dass durch die Beschichtungsmittel und dadurch beschichtete
Folien eine besonders vorteilhafte Kombination von Kratzfestigkeit, Lösemittelbeständigkeit und
einer Reduzierung des unerwünschten Oiling-Effektes bei Folienoberflächen erreicht werden
konnte.

20 Damit sind die Beschichtungsmittel und beschichtete Folien gemäß der vorliegenden Erfindung in
besonderer Weise geeignet zur Verwendung zur Herstellung von Kunststoffteilen, insbesondere in
film insert molding-Verfahren.

Patentansprüche:

1. Beschichtungsmittel, umfassend
 - (a) mindestens ein Styrol-Acrylonitril-Copolymer in einem Gehalt von mindestens 30 Gew.-% des Festanteils des Beschichtungsmittels;
 - 5 (b) mindestens 30 Gew.-% eines UV-härtbaren Reaktivverdünners;
 - (c) 0,1 bis 10 Gewichtsteile mindestens eines Fotoinitiators; und
 - (d) mindestens ein organisches Lösungsmittel,wobei der Anteil an ethylenisch ungesättigten Gruppen mindestens 3 mol pro kg des Festanteils des Beschichtungsmittels beträgt.
- 10 2. Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 1, wobei das Styrol-Acrylonitril-Copolymer (a) einen Acrylnitril-Anteil im Bereich von ≥ 20 und ≤ 30 % aufweist.
- 15 3. Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei der mindestens eine UV-härtbare Reaktivverdünner (b) bifunktionelle, trifunktionelle, tetrafunktionelle, pentafunktionelle oder hexafunktionelle Acryl- und/oder Methacrylmonomere umfasst.
- 20 4. Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei der mindestens eine UV-härtbare Reaktivverdünner (b) alkoxylierte Diacrylate und/oder Dimethacrylate, alkoxylierte Triacrylate und/oder Trimethacrylate, alkoxylierte Tetraacrylate und/oder Tetramethacrylate, alkoxylierte Pentaacrylate und/oder Pentamethacrylate, alkoxylierte Hexaacrylate und/oder Hexamethacrylate, aliphatische Urethanacrylate, Polyesteracrylate, Polyacrylacrylate und Gemische davon umfasst.
- 25 5. Beschichtungsmittel gemäß mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der mindestens eine UV-härtbare Reaktivverdünner zusätzlich mindestens 20 Gew.-% des Gesamtanteils an Reaktivverdünner monofunktionaler Monomere, bevorzugt Methylmethacrylat oder Styrol, umfasst.
- 30 6. Beschichtungsmittel gemäß mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Lösungsmittel ausgewählt ist aus 1-Methoxy-2-propanol, Diacetonalkohol, 2,2,3,3-Tetrafluoropropanol und Gemischen davon.
- 35 7. Beschichtungsmittel gemäß mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Lösungsmittel Diacetonalkohol und/oder 1-Methoxy-2-propanol umfasst.

8. Beschichtungsmittel gemäß mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Lösungsmittel ein Gemisch aus mindestens 50 Gew.-% Diacetonalkohol und 1-Methoxy-2-propanol umfasst.
- 5 9. Schichtkörper, umfassend ein Substrat und eine Oberflächenbeschichtung, erhältlich durch Beschichten des Substrates mit einem Beschichtungsmittel gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10.
10. Schichtkörper gemäß Anspruch 9, wobei das Substrat eine Folie ist.
- 10 11. Schichtkörper gemäß Anspruch 10, wobei die Folie Polycarbonat und/oder Copolycarbonat umfasst.
12. Verfahren zur Herstellung einer beschichteten Folie, umfassend die Schritte
- 15 (i) Beschichten einer Folie mit einem Beschichtungsmittel, umfassend
- (a) mindestens ein Styrol-Acrylonitril-Copolymer in einem Gehalt von mindestens 30 Gew.-% des Festanteils des Beschichtungsmittels;
- (b) mindestens 30 Gew.-% eines UV-härtbaren Reaktivverdünners;
- (c) 0,1 bis 10 Gewichtsteile mindestens eines Fotoinitiators; und
- 20 (d) mindestens ein organisches Lösungsmittel,
- wobei der Anteil an ethylenisch ungesättigten Gruppen mindestens 3 mol pro kg des Festanteils des Beschichtungsmittels beträgt;
- (ii) Trocknen der Beschichtung;
- (iii) gegebenenfalls Zurechtschneiden, Dekaschieren, Bedrucken und/oder
- 25 thermisches oder mechanisches Verformen der Folie;
- (iv) Bestrahlen der Beschichtung mit UV-Strahlung, dabei Härten der Beschichtung.
13. Verfahren gemäß Anspruch 12, wobei die Folie Polycarbonat und/oder Copolycarbonat umfasst.
- 30 14. Verwendung des Beschichtungsmittels gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 oder des Schichtkörpers gemäß mindestens einem der Ansprüche 9 bis 11 zur Herstellung von Kunststoffteilen in film insert molding-Verfahren.

15. Verwendung gemäß Anspruch 14, wobei die Verwendung die Herstellung von Kunststoffteilen für die Auto-, Transport-, Elektro-, Elektronik- und Bauindustrie umfasst.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/062060

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09D4/06 C09D125/00 C09D133/00 C09D155/00
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2012/288706 A1 (SCHULTES KLAUS [DE] ET AL) 15 November 2012 (2012-11-15)	1-6,9-15
Y	the whole document paragraphs [0020] - [0030], [0033], [0044], [0065], [0100] - paragraph [0108]; claims	1-15
Y	US 2011/171476 A1 (GRUBER NICK [DE] ET AL) 14 July 2011 (2011-07-14) the whole document paragraphs [0009] - [0020], [0080], [0100] - [0106], [0122] - paragraphs [0126], [0131], [0132], [0141], [0184]	1-15
Y	US 2009/163614 A1 (HSU LUNG-LIN [TW] ET AL) 25 June 2009 (2009-06-25) the whole document paragraphs [0031] - [0032]	1-15
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 14 July 2014	Date of mailing of the international search report 22/07/2014
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Droghetti, Anna
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/062060

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2004/192804 A1 (KURA HISATOSHI [JP] ET AL) 30 September 2004 (2004-09-30) the whole document paragraph [0074] -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/062060

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2012288706	A1	15-11-2012	CA 2690735 A1	24-12-2008
			CN 101679781 A	24-03-2010
			CN 103382324 A	06-11-2013
			DE 102007028601 A1	24-12-2008
			EP 2155826 A1	24-02-2010
			JP 5415412 B2	12-02-2014
			JP 2010530455 A	09-09-2010
			JP 2014012850 A	23-01-2014
			KR 20100031104 A	19-03-2010
			RU 2010101242 A	27-07-2011
			TW 200918617 A	01-05-2009
			US 2010167045 A1	01-07-2010
			US 2012288706 A1	15-11-2012
			US 2012296004 A1	22-11-2012
			US 2013001825 A1	03-01-2013
			WO 2008155149 A1	24-12-2008

US 2011171476	A1	14-07-2011	CN 1922246 A	28-02-2007
			DE 102004009437 A1	15-09-2005
			EP 1723194 A1	22-11-2006
			JP 4914339 B2	11-04-2012
			JP 2007522972 A	16-08-2007
			US 2007166548 A1	19-07-2007
			US 2011171476 A1	14-07-2011
			WO 2005080484 A1	01-09-2005

US 2009163614	A1	25-06-2009	DE 102008062805 A1	25-06-2009
			JP 2009149897 A	09-07-2009
			KR 20090069144 A	29-06-2009
			TW 200927853 A	01-07-2009
			US 2009163614 A1	25-06-2009

US 2004192804	A1	30-09-2004	AT 530951 T	15-11-2011
			CA 2453237 A1	06-02-2003
			CN 1547683 A	17-11-2004
			EP 1410109 A1	21-04-2004
			ES 2375471 T3	01-03-2012
			JP 4312598 B2	12-08-2009
			JP 2004536352 A	02-12-2004
			KR 20040030848 A	09-04-2004
			US 2004192804 A1	30-09-2004
			US 2007249748 A1	25-10-2007
			US 2007259278 A1	08-11-2007
			WO 03010602 A1	06-02-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2014/062060

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C09D4/06 C09D125/00 C09D133/00 C09D155/00
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C09D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2012/288706 A1 (SCHULTES KLAUS [DE] ET AL) 15. November 2012 (2012-11-15)	1-6,9-15
Y	das ganze Dokument	1-15
	Absätze [0020] - [0030], [0033], [0044], [0065], [0100] - Absatz [0108]; Ansprüche	

Y	US 2011/171476 A1 (GRUBER NICK [DE] ET AL) 14. Juli 2011 (2011-07-14)	1-15
	das ganze Dokument	
	Absätze [0009] - [0020], [0080], [0100] - [0106], [0122] - Absätze [0126], [0131], [0132], [0141], [0184]	

Y	US 2009/163614 A1 (HSU LUNG-LIN [TW] ET AL) 25. Juni 2009 (2009-06-25)	1-15
	das ganze Dokument	
	Absätze [0031] - [0032]	

	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
14. Juli 2014	22/07/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Droghetti, Anna
--	--

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2004/192804 A1 (KURA HISATOSHI [JP] ET AL) 30. September 2004 (2004-09-30) das ganze Dokument Absatz [0074] -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/062060

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2012288706 A1	15-11-2012	CA 2690735 A1	24-12-2008
		CN 101679781 A	24-03-2010
		CN 103382324 A	06-11-2013
		DE 102007028601 A1	24-12-2008
		EP 2155826 A1	24-02-2010
		JP 5415412 B2	12-02-2014
		JP 2010530455 A	09-09-2010
		JP 2014012850 A	23-01-2014
		KR 20100031104 A	19-03-2010
		RU 2010101242 A	27-07-2011
		TW 200918617 A	01-05-2009
		US 2010167045 A1	01-07-2010
		US 2012288706 A1	15-11-2012
		US 2012296004 A1	22-11-2012
		US 2013001825 A1	03-01-2013
WO 2008155149 A1	24-12-2008		
US 2011171476 A1	14-07-2011	CN 1922246 A	28-02-2007
		DE 102004009437 A1	15-09-2005
		EP 1723194 A1	22-11-2006
		JP 4914339 B2	11-04-2012
		JP 2007522972 A	16-08-2007
		US 2007166548 A1	19-07-2007
		US 2011171476 A1	14-07-2011
		WO 2005080484 A1	01-09-2005
US 2009163614 A1	25-06-2009	DE 102008062805 A1	25-06-2009
		JP 2009149897 A	09-07-2009
		KR 20090069144 A	29-06-2009
		TW 200927853 A	01-07-2009
		US 2009163614 A1	25-06-2009
US 2004192804 A1	30-09-2004	AT 530951 T	15-11-2011
		CA 2453237 A1	06-02-2003
		CN 1547683 A	17-11-2004
		EP 1410109 A1	21-04-2004
		ES 2375471 T3	01-03-2012
		JP 4312598 B2	12-08-2009
		JP 2004536352 A	02-12-2004
		KR 20040030848 A	09-04-2004
		US 2004192804 A1	30-09-2004
		US 2007249748 A1	25-10-2007
		US 2007259278 A1	08-11-2007
		WO 03010602 A1	06-02-2003