



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102712783 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 22

(21) 申请号 201080061610. 2

(22) 申请日 2010. 10. 02

(30) 优先权数据

102010006755. 5 2010. 02. 04 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 07. 17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/006028 2010. 10. 02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/095186 DE 2011. 08. 11

(73) 专利权人 巴斯夫涂料有限公司

地址 德国明斯特

(72) 发明人 J·B·屈斯 A·布鲁赛特 K·霍曼
S·施罗德

(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 11038

代理人 邓毅

(51) Int. Cl.

C08K 3/36(2006. 01)

C08L 33/14(2006. 01)

C08L 75/14(2006. 01)

C09D 133/14(2006. 01)

C09D 175/14(2006. 01)

C09D 4/00(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2002/0111390 A1, 2002. 08. 15, 说明书第
[0026]—[0044] 段.

WO 2009/049000 A1, 2009. 04. 16, 说明书第
[0011]—[0065] 段.

审查员 周国营

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

具有高透明度的耐刮涂覆的塑料基底, 尤其是电子仪器的外壳, 它们的制造方法及它们的用途

(57) 摘要

本发明涉及用于涂覆塑料基底的方法, 其中将包含至少一种可辐射固化的粘结剂 (A)、纳米颗粒 (B)、反应性稀释剂 (C) 和任选的溶剂的透明涂层剂施涂到所述塑料基底上, 其特征在于, 所述涂层剂含有 (i) 基于组分 (A1)、(A2)、(A3)、(B)、(C1)、(C2) 和 (C3) 的总重量计, 30 至 60 重量 % 的纳米颗粒 (B), (ii) 15 至 40 重量 % 的一种或多种每分子平均具有 3 至 5 个丙烯酸酯基团和 / 或甲基丙烯酸酯基团的氨基甲酸酯 (甲基) 丙烯酸酯 (A1), (iii) 0 至少于 10 重量 % 的一种或多种每分子平均具有多于 5 个丙烯酸酯基团和 / 或甲基丙烯酸酯基团的氨基甲酸酯 (甲基) 丙烯酸酯 (A2), (iv) 0 至少于 10 重量 % 的一种或多种每分子平均具有少于 3 个丙烯酸酯基团和 / 或甲基丙烯酸酯基团的氨基甲酸酯 (甲基) 丙烯酸酯 (A3), (v) 55 至 80 重量 % 的一种或多种与组分

(A1)、(A2) 和 (A3) 不同的每分子具有 4 个丙烯酸酯基团和 / 或甲基丙烯酸酯基团的单体型和 / 或低聚物型化合物 (C1), (vi) 0 至 15 重量 % 的一种或多种与组分 (A1)、(A2) 和 (A3) 不同的每分子具有 2 个丙烯酸酯基团和 / 或甲基丙烯酸酯基团的单体型和 / 或低聚物型化合物 (C2), 和 (vii) 0 至 15 重量 % 的一种或多种与组分 (A1)、(A2) 和 (A3) 不同的每分子具有 3 个丙烯酸酯基团和 / 或甲基丙烯酸酯基团的单体型和 / 或低聚物型化合物 (C3), 其中, 成膜组分 (A1)、(A2)、(A3)、(C1)、(C2) 和 (C3) 的重量份额的总数每种情况下为 100 重量 %。此外, 本发明的主题是通过所述方法获得的经涂覆的聚碳酸酯基底及其用途。

1. 用于涂覆塑料基底的方法,其中将包含至少一种可辐射固化的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)、纳米颗粒(B)、反应性稀释剂(C)和任选的溶剂的透明涂层剂施涂到所述塑料基底上,

其特征在于,所述涂层剂含有

(i) 基于组分(A1)、(A2)、(A3)、(B)、(C1)、(C2)和(C3)的总重量计,30至60重量%的纳米颗粒(B),

(ii) 基于成膜组分(A1)、(A2)、(A3)、(C1)、(C2)和(C3)的总重量计,15至40重量%的一种或多种每分子平均具有3至5个丙烯酸酯基团和/或甲基丙烯酸酯基团的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A1),

(iii) 基于成膜组分(A1)、(A2)、(A3)、(C1)、(C2)和(C3)的总重量计,0至少于10重量%的一种或多种每分子平均具有多于5个丙烯酸酯基团和/或甲基丙烯酸酯基团的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A2),

(iv) 基于成膜组分(A1)、(A2)、(A3)、(C1)、(C2)和(C3)的总重量计,0至少于10重量%的一种或多种每分子平均具有少于3个丙烯酸酯基团和/或甲基丙烯酸酯基团的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A3),

(v) 基于成膜组分(A1)、(A2)、(A3)、(C1)、(C2)和(C3)的总重量计,55至80重量%的一种或多种与组分(A1)、(A2)和(A3)不同的每分子具有4个丙烯酸酯基团和/或甲基丙烯酸酯基团的单体型和/或低聚物型化合物(C1),

(vi) 基于成膜组分(A1)、(A2)、(A3)、(C1)、(C2)和(C3)的总重量计,0至15重量%的一种或多种与组分(A1)、(A2)和(A3)不同的每分子具有2个丙烯酸酯基团和/或甲基丙烯酸酯基团的单体型和/或低聚物型化合物(C2),和

(vii) 基于成膜组分(A1)、(A2)、(A3)、(C1)、(C2)和(C3)的总重量计,0至15重量%的一种或多种与组分(A1)、(A2)和(A3)不同的每分子具有3个丙烯酸酯基团和/或甲基丙烯酸酯基团的单体型和/或低聚物型化合物(C3),

其中,成膜组分(A1)、(A2)、(A3)、(C1)、(C2)和(C3)的重量份额的总数每种情况下为100重量%。

2. 根据权利要求1的方法,其特征在于,将所述涂层剂施涂到聚碳酸酯上、施涂到聚碳酸酯与其它塑料的共混物上和/或施涂到聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)上。

3. 根据权利要求1或2的方法,其特征在于,将所述涂层剂施涂到电子仪器的外壳上。

4. 根据权利要求1或2的方法,其特征在于,所述涂层剂含有

(i) 基于组分(A1)、(A2)、(A3)、(B)、(C1)、(C2)和(C3)的总重量计,多于40至50重量%的纳米颗粒(B),

(ii) 基于成膜组分(A1)、(A2)、(A3)、(C1)、(C2)和(C3)的总重量计,20至30重量%的一种或多种每分子平均具有3至5个丙烯酸酯基团和/或甲基丙烯酸酯基团的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A1),

(iii) 基于成膜组分(A1)、(A2)、(A3)、(C1)、(C2)和(C3)的总重量计,0至5重量%的一种或多种每分子平均具有多于5个丙烯酸酯基团和/或甲基丙烯酸酯基团的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A2),

(iv) 基于成膜组分(A1)、(A2)、(A3)、(C1)、(C2)和(C3)的总重量计,0至5重量%的

一种或多种每分子平均具有少于 3 个丙烯酸酯基团和 / 或甲基丙烯酸酯基团的氨基甲酸酯 (甲基) 丙烯酸酯 (A3),

(v) 基于成膜组分 (A1)、(A2)、(A3)、(C1)、(C2) 和 (C3) 的总重量计, 65 至 77 重量% 的一种或多种与组分 (A1)、(A2) 和 (A3) 不同的每分子具有 4 个丙烯酸酯基团和 / 或甲基丙烯酸酯基团的单体型和 / 或低聚物型化合物 (C1),

(vi) 基于成膜组分 (A1)、(A2)、(A3)、(C1)、(C2) 和 (C3) 的总重量计, 3 至 10 重量% 的一种或多种与组分 (A1)、(A2) 和 (A3) 不同的每分子具有 2 个丙烯酸酯基团和 / 或甲基丙烯酸酯基团的单体型和 / 或低聚物型化合物 (C2), 和

(vii) 基于成膜组分 (A1)、(A2)、(A3)、(C1)、(C2) 和 (C3) 的总重量计, 0 至 10 重量% 的一种或多种与组分 (A1)、(A2) 和 (A3) 不同的每分子具有 3 个丙烯酸酯基团和 / 或甲基丙烯酸酯基团的单体型和 / 或低聚物型化合物 (C3),

其中, 成膜组分 (A1)、(A2)、(A3)、(C1)、(C2) 和 (C3) 的重量份额的总数每种情况下为 100 重量%。

5. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, 所述涂层剂含有基于组分 (A1)、(A2)、(A3)、(B)、(C1)、(C2) 和 (C3) 的总重量计, 少于 6 重量% 的光稳定剂。

6. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, 所述涂层剂含有季戊四醇四丙烯酸酯和 / 或双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯作为组分 (C1)。

7. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, 所述涂层剂含有己二醇二丙烯酸酯作为组分 (C2)。

8. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, 所述涂层剂含有一种或多种每分子平均具有 3 至 4 个丙烯酸酯基团和 / 或甲基丙烯酸酯基团的氨基甲酸酯 (甲基) 丙烯酸酯 (A1) 作为组分 (A1)。

9. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, 所述涂层剂含有一种或多种脂族氨基甲酸酯 (甲基) 丙烯酸酯 (A1) 作为组分 (A1)。

10. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, 所述涂层剂含有一种或多种基于六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯的脂族氨基甲酸酯丙烯酸酯 (A1) 作为组分 (A1)。

11. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, 所述涂层剂含有一种或多种基于六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯的脂族氨基甲酸酯丙烯酸酯 (A1) 作为组分 (A1) 和含有由 (C1) 季戊四醇四丙烯酸酯和 (C2) 己二醇二丙烯酸酯组成的混合物作为反应性稀释剂 (C)。

12. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, 将所述涂层剂直接施涂到塑料基底上。

13. 通过权利要求 1 至 12 中任一项的方法获得的经涂覆的塑料基底。

14. 根据权利要求 13 的经涂覆的塑料基底, 其特征在于, 所述塑料基底是电子仪器的外壳。

15. 根据权利要求 14 的经涂覆的塑料基底, 其特征在于, 所述电子仪器的外壳是手机外壳。

16. 根据权利要求 14 的经涂覆的塑料基底, 其中所述电子仪器涉及智能电话、电子记事簿、MP3 播放器、iPod、计算机、数码相机、摄像机、游戏机手柄、Gameboy。

17. 根据权利要求 16 的经涂覆的塑料基底, 其特征在于, 所述计算机是笔记本电脑。

18. 根据权利要求 16 的经涂覆的塑料基底, 其特征在于, 所述智能电话是 iPhone。

具有高透明度的耐刮涂覆的塑料基底,尤其是电子仪器的外壳,它们的制造方法及它们的用途

[0001] 本发明涉及用于涂覆塑料基底,尤其是电子仪器的外壳的方法,其中将包含至少一种可辐射固化的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)、纳米颗粒(B)、反应性稀释剂(C)和任选的溶剂的透明涂层剂施涂到所述塑料基底上;以及可通过所述方法获得的经涂覆的基底。

[0002] 从 WO 09/049000 中已经获知开篇所提到的那种方法,其中使用可辐射固化的涂层剂,所述涂层剂基于成膜成分(A)和(C)的总重量计,除了>10至<40重量%的纳米颗粒(B)以外,含有10至60重量%的至少一种粘结剂(A)和40至90重量%的至少一种反应性稀释剂(C),其中成膜成分(A)和(C)的重量份额的总数每种情况下为100重量%。产生的涂层由于良好的耐磨性和非常好的光学性质,即未经负荷的涂层小于1的低雾度值而出众。根据 WO09/049000,这由此得以保证:将每分子具有2个双键的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯用作粘结剂(A)和将每分子具有优选3至6个双键的高官能的反应性稀释剂用作反应性稀释剂(C)。相反地,如果使用六官能的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯和二官能的反应性稀释剂,诸如己二醇二丙烯酸酯,或者仅三官能和五官能的反应性稀释剂,则不能达到所需要的非常低的雾度值。

[0003] 此外,从 EP-B-1 704 189 已知用于涂覆塑料基底,尤其是涂覆聚碳酸酯基底的可辐射固化的涂层剂,所述涂层剂除纳米颗粒(B)以外,含有至少两种不同的多官能的(甲基)丙烯酸酯官能化合物,尤其是由六官能的氨基甲酸酯丙烯酸酯和至少一种选自丁二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二丙烯酸酯和季戊四醇二丙烯酸酯的化合物组成的混合物。通过这样组合两种不同的多官能的(甲基)丙烯酸酯官能的化合物,与每种情况下仅基于一种多官能的(甲基)丙烯酸酯官能的化合物的已固化涂层相比,改进了所产生的已固化涂层的耐磨性。然而,在该文献中缺少所产生的涂层的光学性质的信息和成膜组分对光学性质的影响的信息。

[0004] 此外,还从会议报告“RadTech 2000”,2000年4月9-12日,Baltimore,地822-831页已知用于涂覆塑料基底,尤其是聚碳酸酯基底的可辐射固化的涂层剂,所述涂层剂除纳米颗粒(B)以外,含有至少两种不同的多官能的(甲基)丙烯酸酯官能的化合物,尤其是由六官能的氨基甲酸酯丙烯酸酯和至少一种选自己二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯和乙氧基化的三羟甲基丙烷二丙烯酸酯的化合物组成的混合物。

[0005] 此外,从 US 6,420,451 中已知尤其是用于涂覆眼镜镜片的可辐射固化的涂层剂,其含有(a)20至80%的第一种脂族氨基甲酸酯丙烯酸酯,尤其是每分子平均具有2个双键的氨基甲酸酯丙烯酸酯;(b)5至50%的每分子具有一个丙烯酸酯基团的化合物;(c)(i)2至30%的第二种脂族氨基甲酸酯丙烯酸酯,尤其是每分子平均具有6个双键的氨基甲酸酯丙烯酸酯,或(ii)2至25%的多官能的丙烯酸酯化合物,或(iii)(i)和(ii)的组合;以及(d)1至30%的纳米颗粒。

[0006] EP-B-668 330 描述了用于涂覆聚碳酸酯基底的可辐射固化的涂层剂,其含有20至75重量%的至少一种基本上不含羟基和异氰酸酯基团的基于低粘度的含异氰脲酸酯基团

的多异氰酸酯的脂族氨基甲酸酯丙烯酸酯 (A) ;5 至 80 重量 % 的低粘度丙烯酸酯组分 (C), 所述组分至少 80 重量 % 由双官能的丙烯酸酯组分组成且多至 20 重量 % 由另一种丙烯酸酯组分组成 ;以及 0 至 80 重量 % 的溶剂或溶剂混合物,其中组分 (A)、(C) 和 (LM) 的重量百分比数据每种情况下基于组分 (A)、(C) 和 (LM) 的总重量计。然而在该文献中没有描述将纳米颗粒添加至涂层剂中。此外,该文献中缺少所产生的涂层的光学性质的信息和成膜组分对光学性质的影响的信息。

[0007] 最后,从 US 4,455,205 中已知可辐射固化的涂层剂,其含有至少两种不同的多官能的 (甲基) 丙烯酸酯官能的化合物,尤其是由己二醇二丙烯酸酯和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯组成的混合物 ;以及甲硅烷基 官能的丙烯酸酯的水解产物和胶体二氧化硅。然而没有描述氨基甲酸酯 (甲基) 丙烯酸酯在涂层剂中的用途。

[0008] 目的

[0009] 因此,本发明的目的在于,提供涂覆塑料基底,尤其是涂覆电子仪器的外壳的方法,其中,所产生的经涂覆的基底具有非常高的耐刮性、同时具有非常高的透明度和低的灰雾度(每种情况下借助于 BYK-Gardner 仪器 Haze-gard plus C4725 测定,未经负荷的涂层的雾度值小于 1,优选小于 0.8)。

[0010] 此外,在施涂在塑料基底上,尤其是在聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯和 / 或聚碳酸酯与其它塑料的共混物上之后,所述涂层剂不应当导致基底的溶胀。

[0011] 此外,所述涂层剂应当导致在塑料上,尤其是在聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯和 / 或聚碳酸酯与其它塑料的共混物上具有非常好的附着性的固化涂层(根据 ASTM D 3359 和 ISO 2409 借助于胶带剥离测定)。

[0012] 最后,所述固化涂层应当在冲击变形(冲击测试)时具有高抗性,其依据 DIN EN ISO 6272-1DE 标准测定。

[0013] 解决方案

[0014] 鉴于上文提出的问题,发现了涂覆塑料基底的方法,其中将包含至少一种可辐射固化的氨基甲酸酯 (甲基) 丙烯酸酯 (A)、纳米颗粒 (B)、反应性稀释剂 (C) 和任选的溶剂的透明涂层剂施涂到所述塑料基底上,其特征在于,所述涂层剂含有

[0015] (i) 基于组分 (A1)、(A2)、(A3)、(B)、(C1)、(C2) 和 (C3) 的总重量计,30 至 60 重量 % 的纳米颗粒 (B),

[0016] (ii) 基于成膜组分 (A1)、(A2)、(A3)、(C1)、(C2) 和 (C3) 的总重量计,15 至 40 重量 % 的一种或多种每分子平均具有 3 至 5 个丙烯酸酯基团和 / 或甲基丙烯酸酯基团的氨基甲酸酯 (甲基) 丙烯酸酯 (A1),

[0017] (iii) 基于成膜组分 (A1)、(A2)、(A3)、(C1)、(C2) 和 (C3) 的总重量计,0 至少于 10 重量 % 的一种或多种每分子平均具有多于 5 个丙烯酸酯基团和 / 或甲基丙烯酸酯基团的氨基甲酸酯 (甲基) 丙烯酸酯 (A2),

[0018] (iv) 基于成膜组分 (A1)、(A2)、(A3)、(C1)、(C2) 和 (C3) 的总重量计,0 至少于 10 重量 % 的一种或多种每分子平均具有少于 3 个丙烯酸酯基团和 / 或甲基丙烯酸酯基团的氨基甲酸酯 (甲基) 丙烯酸酯 (A3),

[0019] (v) 基于成膜组分 (A1)、(A2)、(A3)、(C1)、(C2) 和 (C3) 的总重量计,55 至 80 重量 % 的一种或多种与组分 (A1)、(A2) 和 (A3) 不同的每分子具有 4 个丙烯酸酯基团和 / 或

甲基丙烯酸酯基团的单体型和 / 或低聚物型化合物 (C1),

[0020] (vi) 基于成膜组分 (A1)、(A2)、(A3)、(C1)、(C2) 和 (C3) 的总重量计,0 至 15 重量 % 的一种或多种与组分 (A1)、(A2) 和 (A3) 不同的每分子具有 2 个丙烯酸酯基团和 / 或甲基丙烯酸酯基团的单体型和 / 或低聚物型化合物 (C2), 以及

[0021] (vii) 基于成膜组分 (A1)、(A2)、(A3)、(C1)、(C2) 和 (C3) 的总重量计,0 至 15 重量 % 的一种或多种与组分 (A1)、(A2) 和 (A3) 不同的每分子具有 3 个丙烯酸酯基团和 / 或甲基丙烯酸酯基团的单体型和 / 或低聚物型化合物 (C3),

[0022] 其中,成膜组分 (A1)、(A2)、(A3)、(C1)、(C2) 和 (C3) 的重量份额的总数每种情况下为 100 重量 %。

[0023] 此外,本发明的主题是通过所述方法获得的经涂覆的聚碳酸酯基底及其用途。

[0024] 鉴于现有技术,令人惊讶的和对本领域技术人员而言不可预见的是,本发明所基于的目的可借助于根据本发明的方法来实现。

[0025] 因此,尤其令人惊讶的是,通过根据本发明所使用的特定的具有四官能的(甲基)丙烯酸酯,任选结合二官能的(甲基)丙烯酸酯和 / 或三官能的(甲基)丙烯酸酯的氨基甲酸酯丙烯酸酯的组合,获得具有非常高的耐刮性、同时具有非常高的透明度和低的灰雾度的涂层(未经负荷的涂层的雾度值小于 1,优选小于 0.8,每种情况下借助于 BYK-Gardner 仪器 Haze-gard plus C4725 测定)。

[0026] 此外,在施涂在塑料基底上,尤其是在聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯和 / 或聚碳酸酯与其它塑料的共混物上之后,所述涂层剂不导致基底的溶胀。

[0027] 此外,所述涂层剂应当导致固化涂层在塑料上,尤其是在聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯和 / 或聚碳酸酯与其它塑料的共混物上具有非常好的附着性(尤其根据 ASTM D 3359 和 ISO 2409 借助于胶带剥离测定)。

[0028] 最后,所述固化涂层在冲击变形(冲击测试)时具有高抗性,其依据 DIN EN ISO 6272-1DE 标准测定。

[0029] 发明详述

[0030] 根据本发明所使用的涂层剂

[0031] 可辐射固化的粘结剂 (A)

[0032] 对于本发明重要的是,在根据本发明的方法中使用的涂层剂含有作为可辐射固化的粘结剂 (A) 的一种或多种每分子平均具有 3 至 5 个丙烯酸酯基团和 / 或甲基丙烯酸酯基团的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 (A1),任选地与每分子平均具有多于 5 个丙烯酸酯基团和 / 或甲基丙烯酸酯基团的氨基甲酸酯丙烯酸酯 (A2) 和 / 或每分子平均具有少于 3 个丙烯酸酯基团和 / 或甲基丙烯酸酯基团的氨基甲酸酯丙烯酸酯 (A3) 组合。通过这样的特定选择与四官能的(甲基)丙烯酸酯 (C1) 组合,任选地与二官能的(甲基)丙烯酸酯 (C2) 和 / 或三官能的(甲基)丙烯酸酯 (C3) 组合的可辐射固化的粘结剂,获得了具有非常高的耐刮性、同时具有非常高的透明度和低的灰雾度的涂层(未负荷的涂层的雾度值小于 1,优选小于 0.8,每种情况下借助于 BYK-Gardner 仪器 Haze-gard plus C4725 测定)。

[0033] 作为可辐射固化的粘结剂 (A),优选使用一种或多种每分子平均具有 3 至 4 个丙烯酸酯基团和 / 或甲基丙烯酸酯基团的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 (A1)。

[0034] 原则上合适的是所有具有所需数目的丙烯酸酯基团和 / 或甲基丙烯酸酯基团的

氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A1)。然而对于UV固化的体系而言,丙烯酸酯基团是优选的基团,甲基丙烯酸酯经常通过电子辐射固化。然而,还可以使用不仅具有丙烯酸酯基团,而且具有甲基丙烯酸酯基团的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

[0035] 作为可辐射固化的粘结剂(A),优选使用一种或多种每分子平均具有3至5个,尤其是3至4个丙烯酸酯基团的氨基甲酸酯丙烯酸酯(A1)。尤其使用脂族氨基甲酸酯丙烯酸酯(A1)。

[0036] 作为组分(A1)使用的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯可以以本领域技术人员已知的方式由此制备,使

[0037] (a1) 丙烯酸羟烷基酯和/或甲基丙烯酸羟烷基酯,优选烷基中具有2至4个C-原子的丙烯酸羟烷基酯和/或甲基丙烯酸羟烷基酯,任选地每种情况下基于组分(a1)的总量计,掺混0至50羟基当量%,优选0至30羟基当量%的另外的含羟基的化合物

[0038] 与

[0039] (a2) 一种或多种每分子平均具有至少3个异氰酸酯基团的多异氰酸酯反应。

[0040] 组分(a1)的丙烯酸羟烷基酯和/或甲基丙烯酸羟烷基酯是已知的丙烯酸和甲基丙烯酸的羟烷基酯。优选使用烷基中具有2至4个C-原子的丙烯酸羟烷基酯和/或甲基丙烯酸羟烷基酯,例如甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯和甲基丙烯酸羟丁酯,其中优选使用丙烯酸羟乙酯。

[0041] 还可以任选地与丙烯酸羟烷基酯和/或甲基丙烯酸羟烷基酯一起使用另外的含羟基的化合物,但是其中作为组分(a1)优选仅使用丙烯酸羟烷基酯和/或甲基丙烯酸羟烷基酯。

[0042] 合适的另外的含羟基化合物尤其是一元至三元脂族低分子量醇,优选具有1至20个C-原子,例如甲醇、乙醇、正己醇、异辛醇、异十二烷醇、苄醇、乙二醇、二乙二醇、丙二醇、甘油或由这些醇通过烷氧基化获得的醇。

[0043] 组分(a2)是一种或多种每分子平均具有至少3个异氰酸酯基团的多异氰酸酯,尤其是每分子平均具有至少3个异氰酸酯基团的脂族多异氰酸酯。优选使用每分子平均具有3至4个异氰酸酯基团的脂族多异氰酸酯。

[0044] 作为组分(A1),特别优选使用基于脂族二异氰酸酯的异氰脲酸酯的脂族氨基甲酸酯丙烯酸酯,非常特别优选使用基于六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯的脂族氨基甲酸酯丙烯酸酯。这样的氨基甲酸酯丙烯酸酯通常通过使组分(a1)与作为组分(a2)的脂族二异氰酸酯的异氰脲酸酯,尤其是与作为组分(a2)的六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯反应而获得。

[0045] 氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A1)的制备通常通过组分(a1)和(a2)按照已知的方法反应,任选伴随使用合适的氨基甲酸酯化催化剂来进行。在此优选地,组分(a1)和(a2)遵循0.9:1至1.1:1,优选约1:1的NCO/OH当量比反应。由此,所获得的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯基本上不再具有游离羟基并且基本上不再具有游离异氰酸酯基团。

[0046] 用于所述反应的合适的催化剂是例如辛酸锌(II);二月桂酸二丁基锡或叔胺诸如二甲基苄胺。所述反应可以以本体方式或者也在反应性稀释剂(C1)、(C2)和/或(C3)存在下或在溶剂(LM)存在下进行,如果这些组分不具有可与异氰酸酯基团反应的氢原子的话。

[0047] 作为脂族氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A1),还可以使用例如 Sartomer 公司的商业上可获得的产品 Sartomer CN 925 (脂族氨基甲酸酯四丙烯酸酯)和 Sartomer CN 9276 (脂族氨基甲酸酯四丙烯酸酯)以及 Bayer Material Science 公司的脂族氨基甲酸酯丙烯酸酯 **Desmolux**® VP LS 2308。

[0048] 作为组分(A1),尤其还可以使用在 EP-B-668 330,第2页第41行至第3页第49行和 EP-B-668 330 的实施例1中所描述的氨基甲酸酯丙烯酸酯。这样的优选使用的氨基甲酸酯丙烯酸酯例如也是 Bayer Material Science 公司商业上可获得的氨基甲酸酯丙烯酸酯 Desmolux® VP LS 2308。

[0049] 任选地,基于成膜组分的总重量计,还可以与氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A1)一起使用每种情况下少于10重量%的少量的一种或多种每分子平均具有少于3个丙烯酸酯基团和/或甲基丙烯酸酯基团的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A3)和/或一种或多种每分子平均具有多于5个丙烯酸酯基团和/或甲基丙烯酸酯基团的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A2)。然而特别优选地,作为可辐射固化的粘结剂(A),仅使用一种或多种每分子平均具有3至5个丙烯酸酯基团和/或甲基丙烯酸酯基团的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A1)。

[0050] 作为组分(A2)和(A3)使用的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯可以类似于氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A1)以本领域技术人员已知的方式由此制备,使丙烯酸羟烷基酯和/或甲基丙烯酸羟烷基酯,优选烷基中具有2至4个C-原子的丙烯酸羟烷基酯和/或甲基丙烯酸羟烷基酯,任选地掺混另外的含羟基的化合物,与一种或多种每分子平均具有至少2个异氰酸酯基团的多异氰酸酯反应。作为组分(A2)或(A3)优选使用脂族氨基甲酸酯丙烯酸酯。

[0051] 纳米颗粒(B)

[0052] 适合作为纳米颗粒(B)的尤其是平均粒度为1至500nm,优选3至100nm,特别优选5至50nm且非常特别优选5至30nm的氧化物型无机纳米颗粒。然而,纳米颗粒当然具有在纳米范围的平均粒度,由此它们与平均粒度在微米范围(例如1 μ m和更大)的颗粒划清界限。“氧化物型无机”理解为在此基本上是由金属氧化物(诸如氧化铝)或半金属氧化物(诸如二氧化硅)构成的纳米颗粒。后者可以例如从水性碱金属硅酸盐溶液中通过酸化并随后干燥而获得。也可以使用所谓的气相二氧化硅,其通过硅卤化合物的火焰水解获得。此外可以水解和缩合有机官能的硅烷,其中产生水性或水醇性二氧化硅溶胶。可以使它们例如通过共沸蒸馏除去水分。平均粒度的测定优选借助动态光散射仪(ALV测角仪,测量角90°,温度23°C)来进行,其中结果的估算按照累计法进行。

[0053] 然而特别优选的是表面用缩合的化合物改性的纳米微粒。表面的改性通常通过将位于纳米颗粒表面上的基团,例如羟基连接到单体型或低聚物型化合物上来进行。因此,这些单体型或低聚物型化合物含有至少一个对纳米颗粒表面上的基团有亲和力的基团。所述连接可以例如通过共价键接、离子连接或物理吸附来进行。单体型或低聚物型化合物的对于连接到纳米颗粒表面上不是必需的部分优选完全或部分地伸入包围纳米颗粒的介质中,并且优选有助于改善一方面纳米颗粒与另一方面组分(A)和/或(C)之间的相容性。优选使用这类纳米微粒。

[0054] 除用于连接到纳米颗粒表面所需要的基团以外,为了表面改性而使用的单体型或

低聚物型化合物还可以含有另外的官能团,所述官能团例如处于可以与粘结剂组分(A)反应的状况。这类表面改性例如通过将带有烯属不饱和基团的硅烷添加到氧化型纳米颗粒,优选二氧化硅或 SiO_2 溶胶或 SiO_2 溶胶凝胶中来实现。

[0055] 氧化型无机二氧化硅纳米颗粒的表面改性可以通过在纳米颗粒表面上缩合硅烷来进行。在这种情况下纳米颗粒的制备可以如此进行,从碱金属硅酸盐溶液出发,将其在酸性离子交换剂或酸的作用下缩合,直到产生期望的粒度;并且然后任选在稳定化微粒之后添加硅烷,在这以后将它们(部分地)水解并缩合到微粒表面上。产生的溶胶任选地在真空下,通过(共沸)蒸馏除去水性成分。

[0056] 表面改性的二氧化硅纳米颗粒是可购得的,例如从Byk公司以Nanobyk的品名或Gees thacht, Deutschland的Nano Resins AG公司以**Nanopol®**的品名。

[0057] 纳米颗粒(B)优选分散在溶剂中使用。

[0058] 所使用的反应性稀释剂(C)

[0059] 对于本发明重要的是,在所述方法中使用的涂层剂含有作为反应性稀释剂(C1)的一种或多种与组分(A)不同的单体型和/或低聚物型每分子具有4个丙烯酸酯基团和/或甲基丙烯酸酯基团的化合物(C1)。作为组分(C1),尤其使用丙烯酸和/或甲基丙烯酸与四官能的醇的酯,优选丙烯酸与四官能的醇的酯。

[0060] 合适的反应性稀释剂(C1)的实例是季戊四醇四丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯、乙氧基化的季戊四醇四丙烯酸酯、丙氧基化的季戊四醇四丙烯酸酯和所提到的四官能的反应性稀释剂的混合物。优选使用季戊四醇四丙烯酸酯和/或二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯作为组分(C1)。

[0061] 作为反应性稀释剂(C2),使用一种或多种与组分(A)不同的单体型和/或低聚物型每分子具有2个丙烯酸酯基团和/或甲基丙烯酸酯基团的化合物(C2)。作为组分(C2),尤其使用丙烯酸和/或甲基丙烯酸与二官能的醇的酯,优选丙烯酸与二官能的醇的酯。

[0062] 合适的反应性稀释剂(C2)的实例是丁二醇二丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯和所提到二官能的反应性稀释剂的混合物。优选使用己二醇二丙烯酸酯作为组分(C2)。

[0063] 作为反应性稀释剂(C3),使用一种或多种与组分(A)不同的单体型和/或低聚物型每分子具有3个丙烯酸酯基团和/或甲基丙烯酸酯基团的化合物(C3)。作为组分(C3),尤其使用丙烯酸和/或甲基丙烯酸与三官能的醇的酯,优选丙烯酸与三官能的醇的酯。

[0064] 合适的反应性稀释剂(C3)的实例是三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化的甘油三丙烯酸酯、丙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯和所提到三官能的反应性稀释剂的混合物,其中优选的是三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

[0065] 作为反应性稀释剂,根据本发明所使用的涂层剂优选含有由一种或多种四官能的反应性稀释剂(C1)和一种或多种二官能的反应性稀释剂(C2)组成的混合物,尤其是由季戊四醇四丙烯酸酯和己二醇二丙烯酸酯组成的混合物。

[0066] 非常特别优选在根据本发明的方法中使用涂层剂,所述涂层剂作为组分(A1)的含有至少一种基于六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯的脂族氨基甲酸酯丙烯酸酯(A1)和作为反应性稀释剂(C)的含有由(C1)季戊四醇四丙烯酸酯和(C2)己二醇二丙烯酸酯组成的混合物。

[0067] 任选使用的溶剂 (LM)

[0068] 在根据本发明的方法中使用的涂层剂还可以任选地含有溶剂。然而,溶剂要如此进行选择,使得它们在所使用的溶剂混合物中,或者当它们以非混合形式使用时,它们本身对于聚碳酸酯基底最大程度上表现光学惰性,并且它们优选不对其透明度产生负面影响。在此意义上,“惰性”是指对于目视而言不存在可辨认的模糊。然而,术语“惰性”不排除溶剂可以针对性地使聚碳酸酯基底溶胀,这可以有助于改进附着性。除降低涂层剂的粘度以外,溶剂的另一任务在于使涂层剂组合物在基底上尽可能均匀地流平成为可能。

[0069] 作为溶剂,尤其合适的是乙醇、异丙醇、正丁醇、乙酸乙酯、乙酸丁酯、溶剂油、甲基乙基酮、乙酸 1- 甲氧基丙 -2- 酯、丙酮或四氢呋喃,其中尤其优选的是不同溶剂的组合。特别优选地,使用溶剂乙醇、异丙醇、正丁醇、乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲基乙基酮和乙酸 1- 甲氧基丙 -2- 酯的组合。

[0070] 根据本发明所使用的涂层剂的另外的成分

[0071] 在根据本发明的方法中使用的涂层剂有利地可以含有光引发剂 (PI)。

[0072] 作为光引发剂,合适的尤其是选自 α -羟基酮、 α -氨基酮、苯甲酰甲酸酯、苯偶酰二甲基缩酮、单酰基磷、双酰基磷、氧化磷、茂金属和碘鎓盐的那些。此外,优选的实例是 1- 羟基环己基苯基酮 (**Irgacure®** 184)、2- 羟基 -2- 甲基 -1- 苯基 -1- 丙酮 (**Iragcure®** 1173)、2- 羟基 -1- {4- [4- (2- 羟基 -2- 甲基 - 丙酰基) - 苄基] - 苄基} -2- 甲基 - 丙 -1- 酮 (**Iragcure®** 127)、2- 羟基 -1- [4- (2- 羟基乙氧基) 苄基] -2- 甲基 -1- 丙酮 (**Irgacure** 2959)、甲基苯甲酰基甲缩醛 (**Darocure®** MBF) 磷氧化物、苯基双 (2, 4, 6- 三甲基苯甲酰) (**Irgacure®** 819) 和二苯基 (2, 4, 6- 三甲基苯甲酰基) 磷氧化物 (**Lucirin®** TPO)。为保证特别好的涂层的流平并因此获得特别光滑的表面,可以向根据本发明可使用的涂层剂中添加市售的流平剂,例如 **Byk®** 333、**BYK®** 310。通过这类添加降低了 UV 漆料的表面张力,使得在相应的施涂条件下保证了良好的基底润湿。有利地,涂层剂含有流平剂,所述流平剂含有一个或多个烯属双键,所述双键可以在固化过程期间与粘结剂的烯属双键反应。作为这样的优选使用的流平剂的实例可列举 Byk UV 3570。

[0073] 如有需要,可以使用粘附促进剂,其保证持久地附着到基底 (例如聚碳酸酯) 和 / 或头道底漆上。这些添加剂类型的实例是氯代聚烯烃、酸性聚酯或磷酸加合物。任选地,还需要使用脱气剂,以避免漆表面上的气泡。对此合适的是市售的脱气剂,例如 Byk-A 500、Byk-A 50、Byk-A 515、BYK 390、BYK 306、BYK 315 和 BYK 356。

[0074] 除上述成分以外,根据本发明的方法中使用的涂层剂还可以含有另外的清漆型添加剂,例如润湿剂。

[0075] 如有需要,,根据本发明所使用的涂层剂还可以含有一种或多种光稳定剂作为另外的清漆型添加剂。合适的是通常使用的光稳定剂,尤其基于 UV 吸收剂和 / 或空间位阻胺 (HALS)。优选地,根据本发明所使用的涂层剂含有少于 6 重量 %, 尤其少于 0.1 重量 % 的光稳定剂,每种情况下基于组分 (A1)、(A2)、(A 3)、(B)、(C1)、(C2) 和 (C 3) 的总重量计。非常特别优选根据本发明所使用的涂层剂完全不含光稳定剂。

[0076] 组分 (A)、(B)、(PI) 以及清漆型添加剂可以以溶解或分散的形式添加到根据本发明的方法使用的涂层剂中。这些组分的为此所使用的溶剂和 / 或反应性稀释剂 (这关系到整个涂层剂) 要归入反应性稀释剂 (C) 或所述溶剂。也就是说,成分 (C) 也包括通过另外的

组分进入涂层剂的反应性稀释剂。

[0077] 优选地,根据本发明的涂层剂含有

[0078] (i) 基于组分 (A1)、(A2)、(A3)、(B)、(C1)、(C2) 和 (C3) 的总重量计,30 至 60 重量%,优选多于 40 至 50 重量%的纳米颗粒 (B),

[0079] (ii) 基于成膜组分 (A1)、(A2)、(A3)、(C1)、(C2) 和 (C3) 的总重量计,15 至 40 重量%,优选 20 至 30 重量%的一种或多种每分子平均具有 3 至 5 个丙烯酸酯基团和 / 或甲基丙烯酸酯基团的氨基甲酸酯 (甲基) 丙烯酸酯 (A1),

[0080] (iii) 基于成膜组分 (A1)、(A2)、(A3)、(C1)、(C2) 和 (C3) 的总重量计,0 至少于 10 重量%,优选 0 至 5 重量%的一种或多种每分子平均具有多于 5 个丙烯酸酯基团和 / 或甲基丙烯酸酯基团的氨基甲酸酯 (甲基) 丙烯酸酯 (A2),

[0081] (iv) 基于成膜组分 (A1)、(A2)、(A3)、(C1)、(C2) 和 (C3) 的总重量计,0 至少于 10 重量%,优选 0 至 5 重量%的一种或多种每分子平均具有少于 3 个丙烯酸酯基团和 / 或甲基丙烯酸酯基团的氨基甲酸酯 (甲基) 丙烯酸酯 (A3),

[0082] (v) 基于成膜组分 (A1)、(A2)、(A3)、(C1)、(C2) 和 (C3) 的总重量计,55 至 80 重量%,优选 65 至 77 重量%的一种或多种与组分 (A1)、(A2) 和 (A3) 不同的每分子具有 4 个丙烯酸酯基团和 / 或甲基丙烯酸酯基团的单体型和 / 或低聚物型化合物 (C1),

[0083] (vi) 基于成膜组分 (A1)、(A2)、(A3)、(C1)、(C2) 和 (C3) 的总重量计,0 至 15 重量%,优选 3 至 10 重量%的一种或多种与组分 (A1)、(A2) 和 (A3) 不同的每分子具有 2 个丙烯酸酯基团和 / 或甲基丙烯酸酯基团的单体型和 / 或低聚物型化合物 (C2),以及

[0084] (vii) 基于成膜组分 (A1)、(A2)、(A3)、(C1)、(C2) 和 (C3) 的总重量计,0 至 15 重量%,优选 0 至 10 重量%的一种或多种与组分 (A1)、(A2) 和 (A3) 不同的每分子具有 3 个丙烯酸酯基团和 / 或甲基丙烯酸酯基团的单体型和 / 或低聚物型化合物 (C3),

[0085] 其中,成膜组分 (A1)、(A2)、(A3)、(C1)、(C2) 和 (C3) 的重量份额的总数每种情况下为 100 重量%。

[0086] 当存在溶剂时,基于总的涂层剂计,可以以最高至 80 重量%的量包含它们。

[0087] 最后,涂层剂优选含有

[0088] 0 至 10,特别优选 1 至 6,且非常特别优选 2 至 4 重量%的一种或多种光引发剂 (PI),其中,所述量的数据基于粘结剂 (A) 的总重量加任选地使用的反应性稀释剂 (C) 的总重量计,和

[0089] 0 至 15,特别优选 0.5 至 10,且非常特别优选 0.5 至 5 重量%的另外的清漆型添加剂,其中,所述量的数据每种情况下基于涂层剂的总重量计。

[0090] 塑料基底

[0091] 在本发明中,聚碳酸酯或聚碳酸酯基底不仅被理解为均聚碳酸酯,而且被理解为共聚碳酸酯。聚碳酸酯以已知的方式可以是直链的或支链的。均聚碳酸酯或共聚碳酸酯的部分碳酸酯基团还可以被二羧酸酯基团或其它聚碳酸酯相容的基团置换。在二羧酸酯基团中优选是芳族二羧酸酯基团。如果除碳酸酯以外,聚碳酸酯含有二羧酸基团,那么也可以称为聚酯碳酸酯,其如上文所述同样属于聚碳酸酯的定义。如果含有二羧酸酯基团,那么它们可以以最高至 80 摩尔%,优选 20 至 50 摩尔%的份额存在。

[0092] 聚碳酸酯可以根据所有由从文献已知的方法来制备。合适的用于制备聚碳酸酯

的方法例如是由双酚与光气按照相界面法或按照源自均相的方法(吡啶法)制备,或者由双酚与碳酸酯按照熔体酯交换法制备。这样的制备方法例如描述于 H. Schnell, “Chemistry and Physics of Polycarbonates”, Polymer Reviews, 第 9 卷, 第 31 至 76 页, Interscience Publishers, New York, London, Sidney, 1964 中。提到的制备方法还描述于 D. Freitag, U. Grigo, P. R. Müller, H. Nouvertne, “Polycarbonates” in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第 11 卷, 第二版, 1988, 第 648 至 718 页中, 和 U. Grigo, K. Kircher 和 P. R. Müller, “Polycarbonate” in Becker, Braun, Kunststoff-Handbuch, 第 3/1 卷, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag München, Wien 1992, 第 117 至 299 页中。熔体酯交换法尤其描述于 H. Schnell, “Chemistry and Physics of Polycarbonates”, Polymer Reviews, 第 9 卷, 第 44 至 51 页, Interscience Publishers, New York, London, Sidney, 1964 中, 以及 DE 10 31 512 A、US 3 022 272、US 5 340 905 和 US 5 399 659 中。根据上文描述的方法制备的聚碳酸酯具有优选为 12000 至 400000g/mol, 特别优选为 18000 至 80000g/mol, 且非常特别优选为 22000 至 60000g/mol 的重均分子量 Mw。

[0093] 塑料基底还可以由聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 组成。

[0094] 特别优选的是透明的聚碳酸酯或聚碳酸酯基底, 优选可见光透射率 >80% 的那些。

[0095] 塑料基底可以以任意的立体形式存在。根据本发明的方法尤其适合于涂覆电子部件的壳体, 例如手机外壳、智能电话、iPhone、电子记事簿、MP3 播放器、iPod、笔记本电脑、计算机、数码相机、摄像机、游戏机手柄、Gameboy 等。

[0096] 涂层剂的施涂和固化以及经涂覆的塑料基底

[0097] 通过标准的涂层方法, 例如浸涂、流动涂布、喷射涂布、刷涂、刮涂、辊涂、喷雾涂布、落膜式涂布、旋涂或离心涂布在基底上进行施涂。特别有利的是, 以浸涂或流动涂布工艺以及通过具有低的层厚度和良好的流平性的喷涂来施涂涂层剂。

[0098] 为此可以将塑料基底在施涂涂层剂之前用头道底漆进行预处理。作为头道底漆, 合适的例如是在根据本发明的方法中使用的组合物, 然而该组合物不含纳米颗粒 (B)。优选地, 在不进行头道底漆处理基底的情况下实施根据本发明的方法。特别优选地, 根据本发明的方法以单层法进行, 即通过将仅仅一层涂层剂直接施涂到未进行化学预处理的聚碳酸酯基底上。

[0099] 在涂层的施涂、任选地滴干和随后的晾置之后, 以本领域技术人员已知的方式进行涂层的固化。所述固化可以通过高能量的辐射作用, 例如 UV 辐射或电子辐射来进行。作为辐射源, 优选使用低压汞灯、中压汞灯、高压汞灯以及荧光灯管、脉冲灯或准分子激光发射器, 它们优选发射波长范围为 $\lambda = 200$ 至 700nm , 特别优选 $\lambda = 200$ 至 500nm , 且非常特别优选 $\lambda = 200$ 至 400nm 的光。此外, 优选的是通过反射器的改进产生低的基底热负荷的辐射器系统。这样的辐射器系统作为 IST Metz GmbH 公司的 URS- 反射器系统是已知的。通常对于 UV 固化足够的辐射量介于 100 至 $6000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 之间, 特别优选 1000 至 $4000\text{mJ}/\text{cm}^2$, 且非常特别优选在 2000 至 $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。取决于基底和紫外灯之间的距离, 辐射器功率和反射系统, 使用介于 100 至 $6000\text{mW}/\text{cm}^2$ 的 UV 照射强度, 优选 1000 至 $4000\text{mW}/\text{cm}^2$, 非常特别优选 2000 至 $3000\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

[0100] 所述照射可以在贫氧气氛下进行。“贫氧”是指气氛的氧气含量低于空气的氧气含量 (20.95 重量%)。所述气氛原则上也可以是无氧的, 即是惰性气体。作为惰性气体, 合适

的是二氧化碳、氮气、稀有气体或燃烧气体。贫氧气氛中的 UV 固化的优选范围为介于 0.1 至 5 重量 % 的残余氧气。涂层物质的照射同样可以在透明介质, 诸如塑料薄膜、玻璃或液体之下进行。在贫氧气氛下的照射尤其对固化涂层以后的耐化学性产生有益的效果。

[0101] 涂层和基底在固化后是透明的。在聚碳酸酯基底上获得的涂层在固化后和在经受负载前具有低于 1, 优选低于 0.8 的雾度值, 每种情况下借助于 BYK-Gardner 仪器 Haze-gard plus C4725 测定。

[0102] 在经受划伤负荷之后, 根据 ASTM 1044-05 和 ASTM 1003-00 用 Taber 测试测量, 经受了负荷的涂层具有 $\leq 15\%$ 的雾度值, 优选 $\leq 10\%$, 特别优选 $\leq 8\%$, 每种情况下借助于 BYK-Gardner 仪器 Haze-gard plus C4725 测定。

[0103] 本发明的另外的主题是经涂覆的塑料基底, 尤其是电子仪器的壳体, 其可通过根据本发明的方法获得。在此涉及手机外壳、智能电话、i Phone、电子记事簿、MP 3 播放器、i Pod、笔记本电脑、计算机、数码相机、摄像机、游戏机手柄、Gameboy 等。

[0104] 以下借助于实施例进一步阐释本发明。

[0105] 实施例 1

[0106] 根据本发明的涂层 B1 的制备

[0107] 在棕色立式广口瓶中混合 5.0g 正丁醇、16.81g 异丙醇、8.2g 乙醇。随后在搅拌下添加 1.4g **Irgacure®** 184 (Ciba Speciality Chemicals 公司的市售光引发剂; 1- 羟基 - 环己基 - 苯基酮)。同样在搅拌下添加 8.5g **Desmolux®** VP LS 2308 (Bayer Material Science AG 公司的基于六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯和丙烯酸羟乙酯的不饱和脂族、基本上不含异氰酸酯基团的聚氨酯丙烯酸酯, 具有根据 DIN 53 240/2 约 0.5% 的羟基含量和每分子 3 至 4 个丙烯酸酯基团的平均含量, 约 80% 于己二醇二丙烯酸酯 (HDDA) 中, 密度 $1.11\text{g}/\text{cm}^3$)、19.7g SR 295 (Sartomer 公司的季戊四醇四丙烯酸酯)、0.4g BykUV 3570 (Byk-Chemie GmbH 公司的市售流平添加剂, 聚酯改性的丙烯酰基官能的聚二甲基硅氧烷) 和 40.0g **Nanopol®** C 784 (得自 Nano Resins AG 公司的市售 SiO_2 , 平均颗粒直径为 20nm, 50% 于乙酸丁酯中)。在 15min 后, 采用 $36\mu\text{m}$ 的棒状刮刀将组合物施涂在聚碳酸酯板上。将该板在烘箱中于 80°C 放置 5min 晾置, 并随后采用装备两盏均调节至 100% 功率的 UV 灯 (汞灯) 的 IST-Lignocure 装置的 UV 光固化。将经涂覆的聚碳酸酯板用 2500 至 $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的剂量固化。

[0108] 另外的施涂类型

[0109] 在浸没施涂的情况下, 优选将固含量调节为 50 重量 %。作为溶剂组合, 优选使用由正丁醇、乙醇、乙酸乙酯、异丙醇和溶剂油组成的混合物。在例如 5 秒的浸没时间、约 1 分钟的滴落时间和在约 80°C 大概 5 分钟的晾置时间之后, 借助于 IST Lignocure 装置 (剂量 $1.8\text{J}/\text{cm}^2$, 强度 $0.3\text{W}/\text{cm}^2$) 进行固化, 产生层厚度为 9 至 $14\mu\text{m}$ 的涂层。

[0110] 在通过流动涂布施涂的情况下, 优选将固含量调节为 50 重量 %。作为溶剂组合, 优选使用由正丁醇、乙醇、乙酸乙酯、异丙醇和溶剂油组成的混合物。在约 1 分钟的滴落时间和在约 80°C 大概 5 分钟的晾置时间之后, 借助于 IST Lignocure 装置 (剂量 $1.8\text{J}/\text{cm}^2$, 强度 $0.3\text{W}/\text{cm}^2$) 进行固化, 产生层厚度为 9 至 $12\mu\text{m}$ 的涂层。

[0111] 在通过喷涂 (喷嘴: 1.3mm , 空气压力 4 巴, 喷射距离 20cm) 施涂的情况下, 优选将固含量调节为 40 重量 %。作为溶剂组合, 优选使用由乙酸乙酯、乙酸丁酯和异丙醇组成的混合

物。在约 80℃大概 5 分钟的晾置时间之后,借助于 IST Lignocure 装置(剂量 $3.9\text{J}/\text{cm}^2$,强度 $1.4\text{W}/\text{cm}^2$)进行固化,产生层厚度约 $7\mu\text{m}$ 的涂层。

[0112] 雾度的测量:

[0113] 根据测试标准 ASTM D1003 测量透明度。表 1 中为负荷前的初始雾度值。

[0114] 附着性测试:

[0115] 为测试附着性,在实施例 1 的涂层上执行以下测试:

[0116] 借助胶带剥离的附着性测试(ASTM D 3359 和 ISO 2409),

[0117] 煮沸测试:使用去离子水填充的浴盆达到沸腾。然后将准备好的基底浸入沸水中 4 小时。4 小时之后将其从沸水中取出并短暂地放在一边冷却。然后刻划网格刻痕并采用 Tesa 剥离测试附着性。如果存在附着性(即 $GT < 2$),则可以使漆进入水浸测试(按照 ASTM 870-02 和 ISO 2812-2 进行水浸)。

[0118] 耐磨性测试

[0119] 表面的耐磨性测试借助于 Taber 测试来检测。Taber 测试和随后的雾度测量依据 ASTM D 1044-05 和 ASTM D 1003-00 进行,其中试样在测量之前不储存于 23℃和 50%相对湿度的标准气氛下。在 100、300 和 1000 次旋转之后测试根据 Taber 的雾度。表 1 中给出了值。

[0120] 表 1:实施例 1 的涂层的测试结果

[0121]

初始雾度 [%]	Δ 雾度 [%], 在 100 次旋转之后	Δ 雾度 [%], 在 300 次旋转之后	Δ 雾度 [%], 在 1000 次旋转之后	附着力 GT	煮沸测试 GT
0.57	2.45	3.49	4.24	0	0

[0122] 冲击测试

[0123] 在冲击类变形(冲击测试)的情况下的涂层组合物的耐受性测试依据标准 DIN EN ISO 6272-1DE 进行测试。所述测试通过来自确定高度(15cm、25cm、50cm)的掉落的重量块(300g;冲头 3/16)来进行。目视评价损伤:

[0124] 从冲击点出发,在漆中可见同心的裂纹,其随着升高的掉落高度而增加并且进一步延伸。在所有的三种情况下,基底本身不表现出损伤并且涂层的剥离是不可察觉的,即进一步保证了基底和漆之间的附着力。