

(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
11. August 2011 (11.08.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/095186 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08K 3/36 (2006.01) **C09D 133/14** (2006.01)
C08L 33/14 (2006.01) **C09D 175/14** (2006.01)
C08L 75/14 (2006.01) **C09D 4/00** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/006028

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. Oktober 2010 (02.10.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2010 006 755.5
4. Februar 2010 (04.02.2010) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF COATINGS GMBH** [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, 48165 Muenster (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KUES, Jan Bernd** [DE/DE]; Soester Strasse 22, 48155 Muenster (DE). **BROSSEIT, Andre** [DE/DE]; Bachstrasse 21, 59077 Hamm (DE). **HOMANN, Karin** [DE/DE]; Gildenstrasse 47, 48565 Steinfurt (DE). **SCHROEDER, Stefanie** [DE/DE]; Hasselweg 10, 48249 Duellen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: PLASTIC SUBSTRATES HAVING A SCRATCH-RESISTANT COATING, IN PARTICULAR HOUSINGS OF ELECTRONIC DEVICES, HAVING HIGH TRANSPARENCY, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF, AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung : KRATZFESTBESCHICHTETE KUNSTSTOFFSUBSTRATE, INSBESONDERE GEHÄUSE VON ELEKTRONISCHEN GERÄTEN, MIT HOHER TRANSPARENZ, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for coating plastic substrates, a transparent coating agent comprising at least one radiation-curable binder (A), nanoparticles (B), reactive diluent (C), and optionally solvent being applied to the plastic substrate, characterized in that the coating agent contains (i) 30 to 60 wt %, relative to the total weight of the components (A1), (A2), (A3), (B), (C1), (C2), and (C3), of the nanoparticles (B), (ii) 15 to 40 wt % of one or more urethane (meth)acrylates (A1) having on average 3 to 5 acrylate and/or methacrylate groups per molecule, (iii) 0 to less than 10 wt % of one or more urethane (meth)acrylates (A2) having on average more than 5 acrylate and/or methacrylate groups per molecule, (iv) 0 to less than 10 wt % of one or more urethane (meth)acrylates (A3) having on average less than 3 acrylate and/or methacrylate groups per molecule, (v) 55 to 80 wt % of one or more monomeric and/or oligomeric compounds (C1) differing from the components (A1), (A2), and (A3) and having 4 acrylate and/or methacrylate groups per molecule, (vi) 0 to 15 wt % of one or more monomeric and/or oligomeric compounds (C2) differing from the components (A1), (A2), and (A3) and having 2 acrylate and/or methacrylate groups per molecule, and (vii) 0 to 15 wt % of one or more monomeric and/or oligomeric compounds (C3) differing from the components (A1), (A2), and (A3) and having 3 acrylate and/or methacrylate groups per molecule, wherein the sum of the weight fractions of the film-forming components (A1), (A2), (A3), (C1), (C2), and (C3) is 100 wt %. The invention further relates to the coated polycarbonate substrates obtainable by the method and to the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von Kunststoffsubstraten, bei dem ein transparentes Beschichtungsmittel umfassend mindestens ein strahlenhärtbares Bindemittel

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2011/095186 A1



(A), Nanopartikel (B), Reaktiwerdünner (C) und ggf. Lösemittel auf das Kunststoffsubstrat appliziert wird, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel (i) 30 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (A1), (A2), (A3), (B), (C1), (C2) und (C3), der Nanopartikel (B), (ii) 15 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer Urethan(meth)acrylate (A1) mit im Mittel 3 bis 5 Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen pro Molekül, (iii) 0 bis weniger als 10 Gew.-% eines oder mehrerer Urethan(meth)acrylate (A2) mit im Mittel mehr als 5 Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen pro Molekül, (iv) 0 bis weniger als 10 Gew.-% eines oder mehrerer Urethan- (meth)acrylate (A3) mit im Mittel weniger als 3 Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen pro Molekül, (v) 55 bis 80 Gew.-% einer oder mehrerer, von den Komponenten (A1), (A2) und (A3) verschiedene, monomere und/oder oligomere Verbindungen (C1) mit 4 Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen pro Molekül, (vi) 0 bis 15 Gew.-% einer oder mehrerer, von den Komponenten (A1), (A2) und (A3) verschiedene, monomere und/oder oligomere Verbindungen (C2) mit 2 Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen pro Molekül und (vii) 0 bis 15 Gew.-% einer oder mehrerer, von den Komponenten (A1), (A2) und (A3) verschiedene, monomere und/oder oligomere Verbindungen (C3) mit 3 Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen pro Molekül enthält, wobei die Summe der Gewichtsanteile der filmbildenden Komponenten (A1), (A2), (A3), (C1), (C2) und (C3) jeweils 100 Gew.-% beträgt. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind außerdem die durch das Verfahren erhältlichen beschichteten Polycarbonatsubstrate sowie deren Verwendung.

**Kratzfestbeschichtete Kunststoffsubstrate, insbesondere Gehäuse
von elektronischen Geräten, mit hoher Transparenz, Verfahren zu
deren Herstellung und deren Verwendung**

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von Kunststoffsubstraten, insbesondere von Gehäusen von elektronischen Geräten, bei dem ein transparentes Beschichtungsmittel umfassend mindestens ein strahlenhärtbares Urethan(meth)acrylat (A), Nanopartikel (B), Reaktivverdünner (C) und ggf. Lösemittel auf das
- 10 Kunststoffsubstrat appliziert wird, sowie die durch das Verfahren erhältlichen beschichteten Substrate.

Aus der WO 09/049000 ist bereits ein Verfahren der eingangs genannten Art bekannt, bei dem strahlenhärtbare Beschichtungsmittel

15 eingesetzt werden, die neben >10 bis < 40 Gew.-% Nanopartikel (B), bezogen auf das Gesamtgewicht der filmbildenden Bestandteile (A) und (C), 10 bis 60 Gew.-% mindestens eines Bindemittels (A) und 40 bis 90 Gew.-% mindestens eines Reaktivverdünners (C) enthalten, wobei die Summe der Gewichtsanteile der filmbildenden Bestand-

20 teile (A) und (C) jeweils 100 Gew.-% beträgt. Die resultierenden Beschichtungen zeichnen sich durch eine gute Abrasionsbeständigkeit und sehr gute optische Eigenschaften, d.h. einen geringen Haze-Wert der unbelasteten Beschichtung kleiner als 1 aus. Dies wird gemäß WO09/049000 dadurch gewährleistet, dass als Bindemittel (A)

25 Urethan(meth)acrylate mit 2 Doppelbindungen pro Molekül und als Reaktivverdünner (C) hochfunktionelle Reaktivverdünner mit bevorzugt 3 bis 6 Doppelbindungen pro Molekül eingesetzt werden. Werden dagegen hexafunktionelle Urethan(meth)acrylate und difunktionelle Reaktivverdünner, wie Hexandioldiacrylat, oder nur tri- und

pentafunktionelle Reaktivverdünner eingesetzt, so werden die geforderten sehr niedrigen Haze-Werte nicht erreicht.

Weiterhin sind aus der EP-B-1 704 189 strahlenhärtbare Beschichtungsmittel für die Beschichtung von Kunststoffsubstraten, insbesondere von Polycarbonatsubstraten, bekannt, die neben Nanopartikeln (B) mindestens zwei verschiedene polyfunktionelle (meth)acrylatfunktionelle Verbindungen, insbesondere eine Mischung aus einem hexafunktionelle Urethanacrylat und mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe Butandioldiacrylat, Trimethylolpropantriacrylat und Pentaerythritoltriacrylat, enthalten. Durch diese Kombination von zwei verschiedenen polyfunktionellen (meth)acrylatfunktionellen Verbindungen wird die Abrasionsbeständigkeit der resultierenden gehärteten Beschichtung im Vergleich zu gehärteten Beschichtungen auf Basis nur jeweils einer polyfunktionellen (meth)acrylatfunktionellen Verbindung verbessert. Angaben zu den optischen Eigenschaften der resultierenden Beschichtungen und zu dem Einfluss der filmbildenden Komponenten auf die optischen Eigenschaften fehlen jedoch in dieser Schrift.

20

Ferner sind auch aus dem Konferenzbericht „RadTech 2000“ vom 9. – 12. April 2000, Baltimore, Seiten 822 – 831, strahlenhärtbare Beschichtungsmittel für die Beschichtung von Kunststoffsubstraten, insbesondere von Polycarbonatsubstraten, bekannt, die neben Nanopartikeln (B) mindestens zwei verschiedene polyfunktionelle (meth)acrylatfunktionelle Verbindungen, insbesondere eine Mischung aus einem hexafunktionellen Urethanacrylat und mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe Hexandioldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat und ethoxyliertes Trimethylolpropantriacrylat, enthalten.

30

Außerdem sind aus der US 6,420,451 strahlenhärtbare Beschichtungsmittel, insbesondere für die Beschichtung von Brillengläsern, bekannt, die (a) 20 bis 80 % eines ersten aliphatischen Urethanacrylates, insbesondere eines Urethanacrylates mit im Mittel 2 Doppelbindungen pro Molekül, (b) 5 bis 50 % einer Verbindung mit einer Acrylatgruppe pro Molekül, (c) (i) 2 bis 30 % eines zweiten aliphatischen Urethanacrylates, insbesondere eines Urethanacrylates mit im Mittel 6 Doppelbindungen pro Molekül, oder (ii) 2 bis 25 % einer multifunktionalen Acrylatverbindung oder (iii) einer Kombination von (i) und (ii) und (d) 1 bis 30 % Nanopartikel enthalten.

Die EP-B-668 330 beschreibt strahlenhärtbare Beschichtungsmittel für die Beschichtung von Polycarbonatsubstraten, die 20 bis 75 Gew.-%, mindestens eines, im wesentlichen Hydroxyl- und Isocyanatgruppen-freien, aliphatischen Urethanacrylates (A) auf Basis niedrig-viskoser isocyanuratgruppenhaltiger Polyisocyanate, 5 bis 80 Gew.-% einer niedrig-viskosen Acrylesterkomponente (C), die zu mindestens 80 Gew.-% aus einer bisfunktionellen Acrylsäureester-Komponente und bis zu 20 Gew.-% aus einer anderen Acrylsäureester-Komponente besteht, und 0 bis 80 Gew.-% eines Lösemittels oder eines Lösemittelgemisches, wobei die Gewichtsprozentangaben der Komponenten (A), (C) und (LM) jeweils bezogen sind auf das Gesamtgewicht der Komponenten (A), (C) und (LM). Der Zusatz von Nanopartikeln zu den Beschichtungsmitteln ist in dieser Schrift jedoch nicht beschrieben. Außerdem fehlen in dieser Schrift Angaben zu den optischen Eigenschaften der resultierenden Beschichtungen und zu dem Einfluss der filmbildenden Komponenten auf die optischen Eigenschaften.

Schließlich sind aus der US 4, 455, 205 strahlenhärtbare Beschichtungsmittel bekannt, die mindestens zwei verschiedene polyfunktionelle (meth)acrylatfunktionelle Verbindungen, insbesondere eine Mischung aus Hexandioldiacrylat und Trimethylolpropantriacyrat, und das Hydrolyseprodukt von silylfunktionellen Acrylaten und kolloidalem Siliciumdioxid enthalten. Die Verwendung von Urethan(meth)acrylaten in den Beschichtungsmitteln ist jedoch nicht beschrieben.

Aufgabe

10

Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Beschichtung von Kunststoffsubstraten, insbesondere von Gehäusen von elektronischen Geräten, zur Verfügung zu stellen, bei dem die resultierenden beschichteten Substrate eine sehr hohe Kratzfestigkeit bei gleichzeitig sehr hoher Transparenz und geringem Grauschleier (Haze-Werte der unbelasteten Beschichtung kleiner als 1, bevorzugt kleiner als 0,8, jeweils bestimmt mit Hilfe des BYK-Gardner Gerätes Haze-gard plus C4725) aufweisen.

20 Ferner sollten die Beschichtungsmittel nach Applikation auf den Kunststoffsubstraten, insbesondere auf Polymethylmethacrylaten, Polycarbonaten und/oder Blends von Polycarbonat und anderen Kunststoffen, zu keiner Anquellung der Substrate führen.

25 Darüber hinaus sollten die Beschichtungsmittel zu gehärteten Beschichtungen mit einer sehr guten Haftung (insbesondere bestimmt mittels Klebebandabriss gemäß ASTM D 3359 und ISO 2409) auf Kunststoffen, insbesondere auf Polymethylmethacrylaten, Polycarbonaten und/oder Blends von Polycarbonat und anderen Kunststoffen, führen.

30

Schließlich sollten die gehärteten Beschichtungen eine hohe Widerstandsfähigkeit bei schlagartiger Verformung (Schlagprüfung) aufweisen, die in Anlehnung an die Norm DIN EN ISO 6272-1 DE bestimmt wurde.

5

Lösung der Aufgabe

Im Lichte der obengenannten Aufgabenstellung wurde ein Verfahren zur Beschichtung von Kunststoffsubstraten gefunden, bei dem ein
10 transparentes Beschichtungsmittel umfassend mindestens ein strahlenhärthbares Urethan(meth)acrylat (A), Nanopartikel (B), Reaktivverdünnern (C) und ggf. Lösemittel, auf das Kunststoffsubstrat appliziert wird, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Beschichtungsmittel

- 15 (i) 30 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (A1), (A2), (A3), (B), (C1), (C2) und (C3), der Nanopartikel (B),
- (ii) 15 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der filmbildenden Komponenten (A1), (A2), (A3), (C1), (C2) und (C3),
20 eines oder mehrerer Urethan(meth)acrylate (A1) mit im Mittel 3 bis 5 Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen pro Molekül,
- (iii) 0 bis weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der filmbildenden Komponenten (A1), (A2), (A3), (C1), (C2) und (C3), eines oder mehrerer Urethan(meth)acrylate (A2) mit im
25 Mittel mehr als 5 Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen pro Molekül,
- (iv) 0 bis weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der filmbildenden Komponenten (A1), (A2), (A3), (C1), (C2) und (C3), eines oder mehrerer Urethan(meth)acrylate (A3) mit im

Mittel weniger als 3 Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen pro Molekül,

- 5 (v) 55 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der filmbildenden Komponenten (A1), (A2), (A3), (C1), (C2) und (C3), einer oder mehrerer, von den Komponenten (A1), (A2) und (A3) verschiedene, monomere und/oder oligomere Verbindungen (C1) mit 4 Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen pro Molekül,
- 10 (vi) 0 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der filmbildenden Komponenten (A1), (A2), (A3), (C1), (C2) und (C3), einer oder mehrerer, von den Komponenten (A1), (A2) und (A3) verschiedene, monomere und/oder oligomere Verbindungen (C2) mit 2 Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen pro Molekül und
- 15 (vii) 0 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der filmbildenden Komponenten (A1), (A2), (A3), (C1), (C2) und (C3), einer oder mehrerer, von den Komponenten (A1), (A2) und (A3) verschiedene, monomere und/oder oligomere Verbindungen (C3) mit 3 Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen pro Molekül
- 20 enthält, wobei die Summe der Gewichtsanteile der filmbildenden Komponenten (A1), (A2), (A3), (C1), (C2) und (C3) jeweils 100 Gew.-% beträgt.

25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind außerdem die durch das Verfahren erhältlichen beschichteten Polycarbonatsubstrate sowie deren Verwendung.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgaben, die der vorliegenden Erfindung zugrunde lagen, mit Hilfe des erfindungsge-
30 mäßigen Verfahrens gelöst werden konnten.

So ist es insbesondere überraschend, dass durch die erfindungsge-
mäß eingesetzte Kombination spezieller Urethanacrylate mit tetra-
funktionellen (Meth)Acrylsäureestern, ggf. in Kombination mit difunk-
tionellen (Meth)Acrylsäureestern und/oder trifunktionellen (Meth)-
5 Acrylsäureestern, Beschichtungen mit einer sehr hohen Kratzfestig-
keit bei gleichzeitig sehr hoher Transparenz und geringem Grau-
schleier (Haze-Werte der unbelasteten Beschichtung kleiner als 1,
bevorzugt kleiner als 0,8, jeweils bestimmt mit Hilfe des BYK-
Gardner Gerätes Haze-gard plus C4725) erhalten werden.

10

Ferner führen die Beschichtungsmittel nach Applikation auf den
Kunststoffsubstraten, insbesondere auf Polymethylmethacrylaten,
Polycarbonaten und/oder Blends von Polycarbonat und anderen
Kunststoffen, zu keiner Anquellung der Substrate.

15

Darüber hinaus führen die Beschichtungsmittel zu gehärteten
Beschichtungen mit einer sehr guten Haftung (insbesondere
bestimmt mittels Klebebandabriss gemäß ASTM D 3359 und ISO
2409) auf Kunststoffen, insbesondere auf Polymethylmethacrylaten,
20 Polycarbonaten und/oder Blends von Polycarbonat und anderen
Kunststoffen.

Schließlich weisen die gehärteten Beschichtungen eine hohe Wider-
standsfähigkeit bei schlagartiger Verformung (Schlagprüfung) auf,
25 die in Anlehnung an die Norm DIN EN ISO 6272-1 DE bestimmt
wurde.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

Erfindungsgemäß eingesetztes Beschichtungsmittel

Das strahlenhärtbare Bindemittel (A)

- 5 Es ist erfindungswesentlich, dass die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Beschichtungsmittel als strahlenhärtbares Bindemittel (A) ein oder mehrere Urethan(meth)acrylate (A1) mit im Mittel 3 bis 5 Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen pro Molekül, ggf. in Kombination mit Urethanacrylaten (A2) mit im Mittel mehr als 5
- 10 Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen pro Molekül und/oder Urethanacrylaten (A3) mit im Mittel weniger als 3 Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen pro Molekül enthalten. Durch diese spezielle Auswahl der strahlenhärtbaren Bindemittel in Kombination mit den tetra-
- 15 difunktionellen (Meth)Acrylsäureestern (C1), ggf. in Kombination mit difunktionellen (Meth)Acrylsäureestern (C2) und/oder trifunktionellen (Meth)Acrylsäureestern (C3), werden Beschichtungen mit einer sehr hohen Kratzfestigkeit bei gleichzeitig sehr hoher Transparenz und geringem Grauschleier (Haze-Werte der unbelasteten Beschichtung kleiner als 1, bevorzugt kleiner als 0,8, jeweils bestimmt mit Hilfe des
- 20 BYK-Gardner Gerätes Haze-gard plus C4725) erhalten.

Bevorzugt werden als strahlenhärtbares Bindemittel (A) ein oder mehrere Urethan(meth)acrylate (A1) mit im Mittel 3 bis 4 Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen pro Molekül eingesetzt.

25

Prinzipiell sind alle Urethan(meth)acrylate (A1) mit der geforderten Anzahl an Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen geeignet. Während für UV-Härtende Systeme Acrylat-Gruppen bevorzugte Gruppen sind, werden Methacrylate häufig über Elektronenstrahlung gehärtet.

Es können aber auch Urethan(meth)acrylate mit sowohl Acrylat- als auch Methacrylatgruppen eingesetzt werden.

Bevorzugt werden als strahlenhärtbares Bindemittel (A) ein oder
5 mehrere Urethanacrylate (A1) mit im Mittel 3 bis 5, insbesondere 3 bis 4, Acrylatgruppen pro Molekül eingesetzt. Insbesondere werden aliphatische Urethanacrylate (A1) eingesetzt.

Die als Komponente (A1) eingesetzten Urethan(meth)acrylate können in dem Fachmann bekannter Weise dadurch hergestellt werden,
10 dass

(a1) Hydroxyalkylacrylate und/oder Hydroxyalkylmethacrylate, bevorzugt Hydroxyalkylacrylate und/oder Hydroxyalkylmethacrylate mit 2 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, ggf. in Abmischung
15 von 0 bis 50 Hydroxyäquivalent-%, bevorzugt mit 0 bis 30 Hydroxyäquivalent-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Komponente (a1), an anderen hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen

mit

20 (a2) einem oder mehreren Polyisocyanaten mit im Mittel mindestens 3 Isocyanatgruppen pro Molekül umgesetzt werden.

Bei den Hydroxyalkylacrylaten und/oder Hydroxyalkylmethacrylaten der Komponente (a1) handelt es sich um bekannte Hydroxyalkylester
25 der Acryl- und Methacrylsäure. Bevorzugt werden Hydroxyalkylacrylate und/oder Hydroxyalkylmethacrylate mit 2 bis 4 C-Atomen im Alkylrest eingesetzt, wie beispielsweise Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmeth-

acrylat, Hydroxybutylacrylat und Hydroxybutylmethacrylat, wobei bevorzugt Hydroxyethylacrylat eingesetzt wird.

Zusammen mit den Hydroxyalkylacrylaten und/oder Hydroxyalkylmethacrylaten können ggf. noch andere hydroxylgruppenhaltige Verbindungen eingesetzt werden, wobei aber als Komponente (a1) bevorzugt nur Hydroxyalkylacrylate und/oder Hydroxyalkylmethacrylate eingesetzt werden.

10 Geeignete andere hydroxylgruppenhaltige Verbindungen sind insbesondere ein- bis dreiwertige aliphatische niedermolekulare Alkohole, bevorzugt mit 1 bis 20 C-Atomen, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Hexanol, Isooctanol, Isododecanol, Benzylalkohol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin oder aus
15 diesen Alkoholen durch Alkoxylierung erhaltene Alkohole.

Bei der Komponente (a2) handelt es sich um ein oder mehrere Polyisocyanate mit im Mittel mindestens 3 Isocyanatgruppen pro Molekül, insbesondere aliphatische Polyisocyanate mit im Mittel mindestens 3
20 Isocyanatgruppen pro Molekül. Bevorzugt werden aliphatische Polyisocyanate mit im Mittel 3 bis 4 Isocyanatgruppen pro Molekül eingesetzt.

Besonders bevorzugt werden als Komponente (A1) aliphatische Urethanacrylate auf Basis von Isocyanuraten von aliphatischen Diisocyanaten, ganz besonders bevorzugt aliphatische Urethanacrylate auf Basis von Isocyanuraten von Hexamethylen-diisocyanat, eingesetzt.
25 Diese Urethanacrylate sind üblicherweise erhältlich durch Umsetzung der Komponente (a1) mit Isocyanuraten von aliphatischen Di-

isocyanaten als Komponente (a2), insbesondere mit dem Isocyanurat von Hexamethylen-diisocyanat als Komponente (a2).

Die Herstellung der Urethan(meth)acrylate (A1) erfolgt im Allgemeinen durch Umsetzung der Komponenten (a1) und (a2) nach bekannten Methoden, ggf. unter Mitverwendung von geeigneten Urethanisierungskatalysatoren. Bevorzugt werden dabei die Komponenten (a1) und (a2) unter Einhaltung eines NCO/OH-Äquivalentverhältnisses von 0,9 : 1 bis 1,1 : 1, bevorzugt von ca. 1 : 1, umgesetzt. Hierdurch weisen die erhaltenen Urethan(meth)acrylate im Wesentlichen keine freien Hydroxylgruppen und im Wesentlichen keine freien Isocyanatgruppen mehr auf.

Geeignete Katalysatoren für die Umsetzung sind z.B. Zinn(II)octoat, Dibutylzinndilaurat oder tertiäre Amine, wie Dimethylbenzylamin. Die Umsetzung kann in Substanz oder auch in Gegenwart der Reaktivverdünner (C1), (C2) und/oder (C3) oder in Gegenwart von Lösungsmittel (LM) erfolgen, sofern diese Komponenten keine mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatome aufweisen.

Als aliphatisches Urethan(meth)acrylat (A1) können beispielsweise auch die im Handel erhältlichen Produkte Sartomer CN 925 (aliphatisches Urethantetraacrylat) und Sartomer CN 9276 (aliphatisches Urethantetraacrylat) der Firma Sartomer sowie das aliphatische Urethanacrylat Desmolux® VP LS 2308 der Firma Bayer Material Science eingesetzt werden.

Als Komponente (A1) können insbesondere auch die in der EP-B-668 330 auf Seite 2, Zeile 41, bis Seite 3, Zeile 49 und das im Beispiel 1 der EP-B-668 330 beschriebene Urethanacrylat eingesetzt

werden. Ein dermaßen bevorzugt eingesetztes Urethanacrylat ist beispielsweise auch das im Handel erhältliche Urethanacrylat Desmolux® VP LS 2308 der Firma Bayer Material Science.

- 5 Gegebenfalls können zusammen mit dem Urethan(meth)acrylat (A1) noch geringe Mengen von jeweils weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der filmbildenden Komponenten, eines oder mehrerer Urethan(meth)acrylate (A3) mit im Mittel weniger als 3 Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen pro Molekül und/oder eines
10 oder mehrerer Urethan(meth)acrylate (A2) mit im Mittel mehr als 5 Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen pro Molekül eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden als strahlenhärtbares Bindemittel (A) aber ausschließlich ein oder mehrere Urethan(meth)acrylate (A1) mit im Mittel 3 bis 5 Acrylat- und/oder Meth-acrylatgruppen pro
15 Molekül eingesetzt.

- Die als Komponente (A2) und (A3) eingesetzten Urethan(meth)acrylate können analog zu den Urethan(meth)acrylaten (A1) in dem Fachmann bekannter Weise dadurch hergestellt werden, dass
20 Hydroxyalkylacrylate und/oder Hydroxyalkylmethacrylate, bevorzugt Hydroxyalkylacrylate und/oder Hydroxyalkylmethacrylate mit 2 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, ggf. in Abmischung mit anderen hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen, mit einem oder mehreren Polyisocyanaten mit im Mittel mindestens 2 Isocyanatgruppen pro
25 Molekül umgesetzt werden. Bevorzugt werden als Komponenten (A2) bzw. (A3) aliphatische Urethanacrylate eingesetzt.

Die Nanopartikel (B)

Als Nanopartikel (B) sind insbesondere oxidische anorganische Nanopartikel einer mittleren Teilchengröße von 1 bis 500 nm, vorzugsweise 3 bis 100 nm, besonders bevorzugt 5 bis 50 nm und ganz besonders bevorzugt 5 bis 30 nm geeignet. Naturgemäß besitzen Nanopartikel jedoch eine mittlere Teilchengröße im Nanometerbereich, wodurch sich diese von Teilchen einer mittleren Teilchengröße im Mikrometerbereich (beispielsweise 1 µm und mehr) abgrenzen. Unter "oxidisch anorganisch" wird verstanden, dass es sich hierbei im Wesentlichen um Nanopartikel aus einem Metalloxid, wie Aluminiumoxid oder einem Halbmetalloxid, wie Siliciumdioxid handelt. Letztere können beispielsweise aus wässrigen Alkalisilikatlösungen durch Ansäuern und anschließender Trocknung erhalten werden. Auch können sogenannte pyrogene Kieselsäuren, die durch Flammenhydrolyse von Siliciumhalogenverbindungen erhalten werden, eingesetzt werden. Weiterhin ist es möglich, organofunktionelle Silane zu hydrolysieren und kondensieren, wobei wässrige oder wässrig alkoholische Kieselsäuresole entstehen. Diesen kann beispielsweise durch azeotrope Destillation der Wassergehalt entzogen werden. Die Bestimmung der mittleren Teilchengröße erfolgt vorzugsweise mittels dynamischer Lichtstreuungsmessungen (ALV-Goniometer, Messwinkel 90°, Temperatur 23°C), wobei die Auswertung der Ergebnisse nach der Cumulant-Methode erfolgt.

25

Besonders bevorzugt sind jedoch Nanopartikel, deren Oberfläche mit ankondensierten Verbindungen modifiziert ist. Eine Oberflächenmodifizierung erfolgt üblicherweise durch Anbindung der an der Nanopartikeloberfläche befindlichen Gruppen, wie beispielsweise Hy-

droxylgruppen, an monomere oder oligomere Verbindungen. Diese monomeren oder oligomeren Verbindungen enthalten daher zumindest eine gegenüber den an der Nanopartikeloberfläche befindlichen Gruppen affine Gruppe. Die Anbindung kann beispielsweise durch

5 kovalente Bindung, ionische Anbindung oder Physisorption erfolgen. Der nicht zur Anbindung an die Nanopartikeloberfläche benötigte Teil der monomeren oder oligomeren Verbindungen ragt vorzugsweise ganz oder teilweise in das die Nanopartikel umgebende Medium und trägt vorzugsweise zur Verbesserung der Verträglichkeit zwischen

10 Nanopartikeln einerseits und den Komponenten (A) und/oder (C) andererseits bei. Derartige Nanopartikel werden bevorzugt verwendet.

Die zur Oberflächenmodifizierung verwendeten monomeren oder oligomeren Verbindungen können neben der zur Anbindung an die

15 Oberfläche der Nanopartikel erforderlichen Gruppe auch weitere funktionelle Gruppen enthalten, die beispielsweise in der Lage sind mit der Bindemittelkomponente (A) zu reagieren. Eine derartige Oberflächenmodifikation gelingt beispielsweise durch Zugabe hydrolysierbarer Silane, die ethylenisch ungesättigte Gruppen tragen, zu

20 den oxidischen Nanopartikeln, vorzugsweise Kieselsäuren bzw. SiO₂-Solen oder SiO₂-Sol-Gelen.

Die Oberflächenmodifikation oxidischer anorganischer Silica-Nanopartikel kann durch Ankondensieren der Silane an die Nanopartikel-

25 oberfläche erfolgen. Die Herstellung der Nanopartikel kann dabei so erfolgen, dass ausgehend von einer Alkalisilikatlösung eine Kondensation derselben unter Einfluss eines sauren Ionenaustauschers oder einer Säure bis zur gewünschten Teilchengröße herbeigeführt wird und dann gegebenenfalls nach Stabilisierung der Teilchen die

30 Silane zugegeben werden, worauf diese (teil)hydrolysieren und an

die Oberfläche der Teilchen ankondensieren. Dem resultierenden Sol werden gegebenenfalls unter Vakuum, durch (azeotrope) Destillation die wässrigen Bestandteile entzogen.

- 5 Käuflich erhältlich sind oberflächenmodifizierte Silica-Nanopartikel beispielsweise von der Firma Byk unter der Bezeichnung Nanobyk oder der Firma Nano Resins AG aus Geesthacht, Deutschland unter der Bezeichnung Nanopol®.
- 10 Die Nanopartikel (B) werden vorzugsweise in Lösungsmitteln dispergiert eingesetzt.

Der verwendete Reaktivverdünner (C)

- 15 Es ist erfindungswesentlich, dass das in dem Verfahren eingesetzte Beschichtungsmittel als Reaktivverdünner (C1) ein oder mehrere, von der Komponente (A) verschiedene, monomere und/oder oligomere Verbindungen (C1) mit 4 Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen pro Molekül enthält. Insbesondere werden als Komponente (C1) die
- 20 Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure, bevorzugt die Ester der Acrylsäure, mit tetrafunktionellen Alkoholen eingesetzt.

- Beispiele für geeignete Reaktivverdünner (C1) sind Pentaerythritoltetraacrylat, Ditrिमethylolpropan tetraacrylat, ethoxyliertes Pentaerythritoltetraacrylat, propoxyliertes Pentaerythritoltetraacrylat und
- 25 Mischungen der genannten tetrafunktionellen Reaktivverdünner. Bevorzugt wird als Komponente (C1) Pentaerythritoltetraacrylat und/oder Ditrिमethylolpropan tetraacrylat eingesetzt.

Als Reaktivverdünner (C2) werden ein oder mehrere, von der Komponente (A) verschiedene, monomere und/oder oligomere Verbindungen (C2) mit 2 Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen pro Molekül eingesetzt. Insbesondere werden als Komponente (C2) die Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure, bevorzugt die Ester der Acrylsäure, mit difunktionellen Alkoholen eingesetzt.

Beispiele für geeignete Reaktivverdünner (C2) sind Butandioldiacrylat, Hexandioldiacrylat, Dipropylenglykoldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat und Mischungen der genannten difunktionellen Reaktivverdünner. Bevorzugt wird Hexandioldiacrylat als Komponente (C2) eingesetzt.

Als Reaktivverdünner (C3) werden ein oder mehrere, von der Komponente (A) verschiedene, monomere und/oder oligomere Verbindungen (C3) mit 3 Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen pro Molekül eingesetzt. Insbesondere werden als Komponente (C3) die Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure, bevorzugt die Ester der Acrylsäure, mit trifunktionellen Alkoholen eingesetzt.

20

Beispiele für geeignete Reaktivverdünner (C3) sind Trimethylolpropantriacylat, propoxyliertes Glycerintriacylat, propoxyliertes Trimethylolpropantriacylat, Pentaerythrittriacylat und Mischungen der genannten trifunktionellen Reaktivverdünner, wobei Trimethylolpropantriacylat bevorzugt ist.

25

Bevorzugt enthält das erfindungsgemäß eingesetzte Beschichtungsmittel als Reaktivverdünner eine Mischung aus einem oder mehreren tetrafunktionellen Reaktivverdünnern (C1) und einem oder mehreren

difunktionellen Reaktivverdünnern (C2), insbesondere eine Mischung aus Pentaerythritoltetraacrylat und Hexandioldiacrylat.

5 Ganz besonders bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Beschichtungsmittel eingesetzt, die als Komponente (A1) mindestens ein aliphatisches Urethanacrylat (A1) auf Basis des Isocyanurates von Hexamethylen-diisocyanat und als Reaktivverdünner (C) eine Mischung aus (C1) Pentaerythrittetraacrylat und (C2) Hexandioldiacrylat enthalten.

10

Das ggf. verwendete Lösemittel (LM)

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Beschichtungsmittel können ggf. noch Lösemittel enthalten. Die Lösemittel sind
15 jedoch so zu wählen, dass sie sich in der eingesetzten Mischung der Lösemittel oder wenn diese unvermischt eingesetzt werden, sie selbst sich gegenüber dem Polycarbonatsubstrat weitestgehend optisch inert verhalten und dieses vorzugsweise hinsichtlich seiner Transparenz nicht beeinträchtigen. In diesem Sinne bedeutet „inert“,
20 dass für das Auge keine erkennbare Trübung vorhanden ist. Der Begriff „inert“ schließt jedoch nicht aus, dass die Lösemittel das Polycarbonatsubstrat gezielt anquellen dürfen, was zu einer Verbesserung der Haftung beitragen kann. Eine weitere Aufgabe der Lösemittel besteht neben der Viskositätsherabsetzung der Beschichtungsmittel darin, einen möglichst gleichmäßigen Verlauf der Beschichtungsmittelzusammensetzung auf dem Substrat zu erlauben.
25

Als Lösemittel sind insbesondere Ethanol, Isopropanol, n-Butanol, Ethylacetat, Butylacetat, Solventnaphta, Methylethylketon, 1-

Methoxypropylacetat-2, Aceton oder Tetrahydrofuran geeignet, wobei insbesondere Kombinationen verschiedener Lösemittel bevorzugt sind. Besonders bevorzugt werden Kombinationen der Lösemittel Ethanol, Isopropanol, n-Butanol, Ethylacetat, Butylacetat, 5 Methylethylketon und 1-Methoxypropylacetat-2 eingesetzt.

Weitere Bestandteile des erfindungsgemäß eingesetzten Beschichtungsmittels

10 Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Beschichtungsmittel können vorteilhafterweise Photoinitiatoren (PI) enthalten.

Als Photoinitiatoren sind insbesondere solche aus der Gruppe bestehend aus alpha-Hydroxyketonen, alpha-Aminoketonen, Phenylglyoxylaten, Benzyl dimethylketalen, Monoacylphosphinen, Bisacylphosphinen, Phosphinoxiden, Metallocenen und Iodoniumsalzen 15 geeignet. Bevorzugte Beispiele sind unter anderem 1-Hydroxy-cyclohexylphenylketon (Irgacure® 184), 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanon (Irgacure® 1173) 2-Hydroxy-1-{4-[4-(2-hydroxy-2-methylpropionyl)-benzyl]-phenyl}-2-methyl-propan-1-on (Irgacure® 127), 2-Hydroxy-1-[4-(2-hydroxyethoxy) phenyl]-2-methyl-1-propanon (Irgacure 2959), Methylbenzoylformal (Darocure® MBF) Phosphinoxid, Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl) (Irgacure® 819) und Diphenyl-(2,4,6-trimethylbenzoylphosphinoxid (Lucirin® TPO).

25

Um einen besonders guten Verlauf der Beschichtung zu gewährleisten und somit besonders glatte Oberflächen zu erhalten, können dem erfindungsgemäß einsetzbaren Beschichtungsmittel handelsübliche Verlaufmittel wie beispielsweise Byk® 333, BYK® 310 zuge-

geben werden. Durch derartige Zusätze wird die Oberflächenspannung des UV-Lackes gesenkt, so dass eine gute Benetzung des Substrates unter entsprechenden Applikationsbedingungen gewährleistet ist. Vorteilhafterweise enthalten die Beschichtungsmittel
5 Verlaufsmittel, die eine oder mehrere ethylenische Doppelbindungen enthalten, welche während des Aushärtungsprozesses mit den ethylenischen Doppelbindungen des Bindemittels reagieren können. Als Beispiel für ein solches bevorzugt eingesetztes Verlaufsmittel sei Byk UV 3570 genannt.

10

Bei Bedarf können auch Haftvermittler eingesetzt werden, die die dauerhafte Zwischenhaftung zum Untergrund (z.B. Polycarbonat) und/oder Primer gewährleisten. Beispiele dieser Additivklasse sind chlorierte Polyolefine, saure Polyester oder Phosphorsäureaddukte.
15 Gegebenfalls ist auch der Einsatz von Entlüftern notwendig, um Kocher auf der Lackoberfläche zu vermeiden. Hierfür eignen sich handelsübliche Entlüfter wie z.B. Byk-A 500, Byk-A 50, Byk-A 515, BYK 390, BYK 306, BYK 315 und BYK 356.

20 Neben den oben genannten Bestandteilen können die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Beschichtungsmittel noch weitere klarlacktypische Additive, wie beispielsweise Netzmittel, enthalten.

Bei Bedarf können die erfindungsgemäß eingesetzten Beschichtungsmittel als weitere klarlacktypische Additive noch ein oder
25 mehrere Lichtschutzmittel enthalten. Geeignet sind die üblicherweise eingesetzten Lichtschutzmittel, insbesondere auf Basis von UV-Absorbern und/oder sterisch gehinderten Aminen (HALS). Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäß eingesetzten Beschichtungsmittel
30 weniger als 6 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,1 Gew.-%, jeweils

bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (A1), (A2), (A3), (B), (C1), (C2) und (C3), Lichtschutzmittel. Ganz besonders bevorzugt enthalten sie gar kein Lichtschutzmittel.

- 5 Die Komponenten (A), (B), (PI) sowie die klarlacktypischen Additive können dem im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Beschichtungsmittel in gelöster oder dispergierter Form zugegeben werden. Die hierfür verwendeten Lösungsmittel und/oder Reaktivverdünner dieser Komponenten sind, was das komplette Beschichtungsmittel angeht, dem Reaktivverdünner (C) bzw. dem Lösemittel
- 10 zuzuordnen. Das heißt Bestandteil (C) umfasst auch die Reaktivverdünner, die über die anderen Komponenten ins Beschichtungsmittel gelangen.
- 15 Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäß eingesetzten Beschichtungsmittel
- (i) 30 bis 60 Gew.-%, bevorzugt mehr als 40 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (A1), (A2), (A3), (B), (C1), (C2) und (C3), der Nanopartikel (B),
 - 20 (ii) 15 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der filmbildenden Komponenten (A1), (A2), (A3), (C1), (C2) und (C3), eines oder mehrerer Urethan(meth)acrylate (A1) mit im Mittel 3 bis 5 Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen pro Molekül
 - 25 (iii) 0 bis weniger als 10 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der filmbildenden Komponenten (A1), (A2), (A3), (C1), (C2) und (C3), eines oder mehrerer Urethan(meth)acrylate (A2) mit im Mittel mehr als 5 Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen pro Molekül

- (iv) 0 bis weniger als 10 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der filmbildenden Komponenten (A1), (A2), (A3), (C1), (C2) und (C3), eines oder mehrerer Urethan(meth)acrylate (A3) mit im Mittel weniger als 3 Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen pro Molekül
- (v) 55 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 65 bis 77 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der filmbildenden Komponenten (A1), (A2), (A3), (C1), (C2) und (C3), einer oder mehrerer, von den Komponenten (A1), (A2) und (A3) verschiedene, monomere und/oder oligomere Verbindungen (C1) mit 4 Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen pro Molekül,
- (vi) 0 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der filmbildenden Komponenten (A1), (A2), (A3), (C1), (C2) und (C3), einer oder mehrerer, von den Komponenten (A1), (A2) und (A3) verschiedene, monomere und/oder oligomere Verbindungen (C2) mit 2 Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen pro Molekül und
- (vii) 0 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der filmbildenden Komponenten (A1), (A2), (A3), (C1), (C2) und (C3), einer oder mehrerer, von den Komponenten (A1), (A2) und (A3) verschiedene, monomere und/oder oligomere Verbindungen (C3) mit 3 Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen pro Molekül,
- wobei die Summe der Gewichtsanteile der filmbildenden Komponenten (A1), (A2), (A3), (C1), (C2) und (C3) jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Wenn Lösemittel vorhanden sind, können diese in einer Menge von bis zu 80 Gew.-% bezogen auf das gesamte Beschichtungsmittel, enthalten sein.

Schließlich enthält das Beschichtungsmittel vorzugsweise

0 bis 10, besonders bevorzugt 1 bis 6 und ganz besonders bevorzugt
2 bis 4 Gew.-% eines oder mehrerer Photoinitiatoren (PI), wobei die
5 Mengenangaben bezogen sind auf das Gesamtgewicht des Binde-
mittels (A) plus dem Gewicht eingesetzten Reaktivverdünners (C),
und

0 bis 15, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 und ganz besonders bevor-
10 zugt 0,5 bis 5 Gew.-% weiterer klarlacktypischer Additive, wobei die
Mengenangaben jeweils bezogen sind auf das Gesamtgewicht des
Beschichtungsmittels.

Kunststoffsubstrat

15

Als Polycarbonat oder Polycarbonatsubstrat werden in der vorliegen-
den Erfindung sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbona-
te verstanden. Die Polycarbonate können in bekannter Weise linear
oder verzweigt sein. Auch kann ein Teil der Carbonatgruppen der
20 Homo- oder Copolycarbonate durch Dicarbonsäureestergruppen
oder andere polycarbonatverträgliche Gruppen ersetzt sein. Bevor-
zugt unter den Dicarbonsäureestergruppen sind aromatische Dicar-
bonsäureestergruppen. Enthalten die Polycarbonate neben Kohlen-
säureresten Dicarbonsäurereste, so spricht man auch von Polyester-
25 carbonaten, die wie oben dargelegt ebenfalls unter den Begriff der
Polycarbonate fallen. Sind Dicarbonsäureestergruppen enthalten, so
können diese in einem Anteil von bis zu 80 Mol-%, vorzugsweise 20
bis 50 Mol-% vorliegen.

Polycarbonate können nach allen aus der Literatur bekannten Verfahren hergestellt werden. Geeignete Verfahren zur Herstellung von Polycarbonaten sind beispielsweise die Herstellung aus Bisphenolen mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder dem Verfahren aus homogener Phase (Pyridin-Verfahren) oder aus Bisphenolen mit Kohlensäureestern nach dem Schmelzeumesterungsverfahren. Diese Herstellverfahren sind beispielsweise beschrieben in H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Band 9, S. 31 bis 76, Interscience Publishers, New York, London, Sidney, 1964. Die genannten Herstellverfahren sind auch beschrieben in D. Freitag, U. Grigo, P. R. Müller, H. Nouvertne, "Polycarbonates" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volume 11, Second Edition, 1988, Seiten 648 bis 718 und in 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, Seiten 117 bis 299. Das Schmelzeumesterungsverfahren ist insbesondere beschrieben in H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Band 9, S. 44 bis 51, Interscience Publishers, New York, London, Sidney, 1964 sowie in den DE 10 31 512 A, US 3 022 272, US 5 340 905 und US 5 399 659. Die nach den oben beschriebenen Verfahren hergestellten Polycarbonate besitzen ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w von vorzugsweise 12000 bis 400000 g/mol, insbesondere von 18000 bis 80000 g/mol und ganz besonders bevorzugt von 22000 bis 60000 g/mol.

Die Kunststoffsubstrate können auch aus Polymethylmethacrylat (PMMA) bestehen.

Besonders bevorzugt sind transparente Polycarbonate beziehungsweise Polycarbonatsubstrate, bevorzugt mit einer Transmission >80% des sichtbaren Lichts.

- 5 Die Kunststoffsubstrate können in beliebiger räumlicher Form vorliegen. Insbesondere eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Beschichtung von Gehäusen von elektronischen Bauteilen, wie beispielsweise von Handyschalen, Smartphones, iPhones, elektronischen Organizern, MP3-Spielern, iPods, Laptops, Computern,
- 10 Digitalkameras, Videokameras, Spielkonsolen, Gameboys u.ä..

Applikation und Härtung des Beschichtungsmittels sowie beschichtete Kunststoffsubstrate

- 15 Der Auftrag auf das Substrat erfolgt durch Standard-Beschichtungsverfahren wie z.B. Tauchen, Fluten, Spritzen, Streichen, Rakeln, Walzen, Sprühen, Fallfilmauftrag, Spincoating oder Schleudern. Besonders vorteilhaft ist das Aufbringen der Beschichtungsmittel in einem Tauch- oder Flutprozess sowie per Spritzapplikation mit
- 20 niedriger Schichtdicke und gutem Verlauf.

- Das Kunststoffsubstrat kann hierzu vor der Applikation des Beschichtungsmittels mit einem Primer vorbehandelt werden. Als Primer eignen sich beispielsweise Zusammensetzungen wie sie im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden, die jedoch keine Nanopartikel (B) enthalten. Vorzugsweise erfolgt das erfindungsgemäße Verfahren ohne Primerbehandlung des Substrats. Besonders bevorzugt erfolgt das erfindungsgemäße Verfahren im Einschichtverfahren, das
- 25

heißt durch Aufbringen von nur einer Schicht des Beschichtungsmittels direkt auf das nicht chemisch vorbehandelte Kunststoffsubstrat.

Nach dem Aufbringen, gegebenenfalls Abtropfen und anschließendem Ablüften der Beschichtung in der dem Fachmann bekannten Weise, erfolgt die Härtung der Beschichtung. Die Härtung kann durch Einwirkung energiereicher Strahlung, beispielsweise UV-Strahlung oder Elektronenstrahlung erfolgen. Als Strahlenquellen werden bevorzugt Quecksilber-Niederdruckstrahler, Mitteldruckstrahler, Hochdruckstrahler sowie Leuchtstoffröhren, Impulsstrahler oder Eximerstrahler verwendet, die vorzugsweise Licht in einem Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 200$ bis 700 nm, besonders bevorzugt von $\lambda = 200$ bis 500 nm und ganz besonders bevorzugt $\lambda = 200$ bis 400 nm emittieren. Weiterhin sind Strahlersysteme zu bevorzugen, die durch Modifikation des Reflektors eine geringe Wärmebelastung des Substrats erzielen. Solche Strahlersysteme sind als URS-Reflektorsysteme der Fa. IST Metz GmbH bekannt. Die üblicherweise für die UV-Härtung ausreichende Strahlendosis liegt zwischen 100 bis 6000 mJ/cm², besonders bevorzugt 1000 bis 4000 mJ/cm² und ganz besonders bevorzugt bei 2000 bis 3000 mJ/cm². Abhängig vom Abstand zwischen Substrat und UV-Lampe, Strahlerleistung und Reflektorsystem finden UV-Bestrahlungsstärken zwischen 100 bis 6000 mW/cm², bevorzugt 1000 bis 4000 mW/cm² und ganz besonders bevorzugt 2000 bis 3000 mW/cm² Anwendung.

25

Die Bestrahlung kann unter einer sauerstoffabgereicherten Atmosphäre durchgeführt werden. "Sauerstoffabgereichert" bedeutet, dass der Gehalt der Atmosphäre an Sauerstoff geringer ist als der Sauerstoffgehalt von Luft ($20,95$ Gew.-%). Die Atmosphäre kann im Grunde auch sauerstofffrei sein, d.h. es handelt sich um ein Inertgas. Als

30

Inertgase eignen sich Kohlendioxid, Stickstoff, Edelgase oder Verbrennungsgase. Bevorzugter Bereich einer UV-Härtung in sauerstoffabgereicherter Atmosphäre ist zwischen 0,1 bis 5 Gew.-% Restsauerstoff. Ebenso kann die Bestrahlung der Beschichtungsmasse unter transparenten Medien wie Kunststofffolien, Glas oder Flüssigkeiten erfolgen. Die Bestrahlung unter einer sauerstoffabgereicherten Atmosphäre wirkt sich insbesondere auf die spätere Härte und Chemikalienbeständigkeit der gehärteten Beschichtung günstig aus.

10 Nach der Härtung sind Beschichtung und Substrat transparent. Die auf dem Substrat erhaltene Beschichtung weist nach der Härtung und vor Belastung einen Haze-Wert kleiner als 1, bevorzugt kleiner als 0,8, jeweils bestimmt mit Hilfe des BYK-Gardner Gerätes Haze-gard plus C4725, auf.

15 Nach einer Kratzbelastung, gemessen mit dem Taber-Test in Anlehnung an ASTM 1044-05 und ASTM 1003-00, weist die belastete Beschichtung einen Haze-Wert von $\leq 15\%$, vorzugsweise $\leq 10\%$, besonders bevorzugt $\leq 8\%$ auf, jeweils bestimmt mit Hilfe des BYK-Gardner Gerätes Haze-gard plus C4725.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind beschichtete Kunststoffsubstrate, insbesondere Gehäuse von elektronischen Geräten, die erhältlich sind durch das erfindungsgemäße Verfahren. Hierbei kann es sich beispielsweise um Handyschalen, Smartphones, iPhones, elektronische Organizer, MP3-Spieler, iPods, Laptops, Computer, Digitalkameras, Videokameras, Spielkonsolen, Gameboys u.ä. handeln.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

5 Herstellung einer erfindungsgemäßen Beschichtung B1

In einem braunen Standglas werden 5,0 g n-Butanol, 16,81 g Isopropanol, 8,2 g Ethanol gemischt. Anschließend werden 1,4 g Irgacure® 184 (handelsüblicher Photoinitiator der Firma Ciba Speciality Chemicals; 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ke-
10 ton) unter Rühren zugegeben. Ebenfalls unter Rühren werden 8,5 g Desmolux® VP LS 2308 (unge-sättigtes, aliphatisches, im Wesentlichen isocyanatgruppenfreies Polyurethanacrylat auf Basis des Isocyanurates von Hexamethylen-diisocyanat und Hydroxyethylacrylat mit einem Hydroxylgehalt von
15 ca. 0,5 % gemäß DIN 53 240/2 und einem mittleren Gehalt von 3 bis 4 Acrylatgruppen pro Molekül der Firma Bayer Material Science AG, ca. 80% ig in Hexandioldiacrylat (HDDA), Dichte 1.11g/cm³), 19,7 g SR 295 (Pentaerythritoltetraacrylat der Firma Sartomer), 0,4 g Byk UV 3570 (handelsübliches Verlaufsadditiv der Firma Byk-Chemie
20 GmbH, Lösung eines polyestermodifizierten acrylfunktionellen Polydimethylsiloxans) und 40,0 g Nanopol® C 784 (handelsübliches SiO₂, durchschnittlicher Teilchendurchmesser von 20 nm, 50%ig in Butylacetat, erhältlich von Nano Resins AG) zugegeben. Nach 15 min wird die Zusammensetzung mit einem 36 µm-Stabrakel auf eine
25 Polycarbonat-Tafel appliziert. Diese wird für 5 min bei 80 °C zum Ablüften in den Ofen gelegt und anschließend mit UV-Licht an einer IST-Lignocure-Anlage, ausgestattet mit zwei UV-Lampen (Quecksilber-Lampen), die beide auf 100%ige Leistung gestellt werden,

gehärtet. Die beschichtete Polycarbonat-Tafel wird mit einer Dosis von 2500 bis 3000 mJ/cm² gehärtet.

Weitere Applikationsarten

- 5 Bei der Tauchapplikation wird vorzugsweise ein Festkörpergehalt von 50 Gew.-% eingestellt. Als Lösemittelkombination wird vorzugsweise eine Mischung aus n-Butanol, Ethanol, Ethylacetat, Isopropanol und Solventnaphta eingesetzt. Nach einer Eintauchzeit von beispielsweise 5 Sekunden, einer Abtropfzeit von etwa 1 Minute und
- 10 einer Ablüftzeit bei etwa 80 °C von ungefähr 5 Minuten, wird mittels einer IST Lignocure-Anlage (Dosis 1,8 J/cm², Intensität 0,3 W/cm²) die Härtung zu Beschichtungen einer Schichtdicke von 9 bis 14 µm durchgeführt.
- 15 Bei der Applikation durch Fluten wird vorzugsweise ein Festkörpergehalt von 50 Gew.-% eingestellt. Als Lösemittelkombination wird vorzugsweise eine Mischung aus n-Butanol, Ethanol, Ethylacetat, Isopropanol und Solventnaphta eingesetzt. Nach einer Abtropfzeit von etwa 1 Minute und einer Ablüftzeit bei etwa 80 °C von ungefähr 5
- 20 Minuten, wird mittels einer IST Lignocure-Anlage (Dosis 1,8 J/cm², Intensität 0,3 W/cm²) die Härtung zu Beschichtungen einer Schichtdicke von 9 bis 12 µm durchgeführt.
- Bei der Applikation durch Spritzen (Düse: 1,3 mm, Luftdruck 4 bar,
- 25 Spritzabstand 20 cm) wird vorzugsweise ein Festkörpergehalt von 40 Gew.-% eingestellt. Als Lösemittelkombination wird vorzugsweise eine Mischung aus Ethylacetat, Butylacetat und Isopropanol eingesetzt. Nach einer Ablüftzeit bei etwa 80 °C von ungefähr 5 Minuten, wird mittels einer IST Lignocure-Anlage (Dosis 3,9 J/cm², Intensität

1,4 W/cm²) die Härtung zu Beschichtungen einer Schichtdicke von etwa 7 µm durchgeführt.

Messung der Trübung:

- 5 Die Transparenz wird gemäß der Prüfnorm ASTM D1003 gemessen. Der Ausgangs-Haze-Wert vor Belastung ist in Tabelle 1 dargestellt.

Test der Haftung:

- 10 Zur Überprüfung der Haftung werden an der Beschichtung des Beispiels 1 folgende Tests vollzogen:

Haftungstest mittels Klebebandabriss (ASTM D 3359 und ISO 2409),

- 15 Kochtest: Ein mit VE-Wasser gefülltes Bad wird zum Kochen gebracht. Die präparierten Substrate werden dann in das kochende Wasser für 4 Stunden getaucht. Nach 4 Stunden werden sie aus dem Wasser genommen und kurz zum Kühlen abgelegt. Danach wird ein Gitterschnitt geritzt und die Haftung mit Tesa-Abriss ge-
20 testet. Wurde die Haftung bestanden (d.h. GT < 2), kann der Lack in den Wasserlagerungstest (Wasserlagerung gemäß ASTM 870-02 und ISO 2812-2).

Test der Abrasionsbeständigkeit

- 25 Die Abrasionsbeständigkeit der Oberflächen wurde mit Hilfe des Taber-Tests untersucht. Der Taber-Test und die anschließender Haze Messung wurde in Anlehnung an ASTM D 1044-05 und ASTM D 1003-00 durchgeführt, wobei die Proben vor der Messung nicht im Normklima bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchte gelagert

wurden. Es wurde der Haze nach Taber nach 100, 300 und 1000 Umdrehung getestet. Die Werte sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Prüfergebnisse der Beschichtung des Beispiels 1

Ausgangs-Haze [%]	Δ Haze [%] nach 100 U	Δ Haze [%] nach 300 U	Δ Haze [%] nach 1000 U	Haftung GT	Kochtest GT
0,57	2,45	3,49	4,24	0	0

5

Impact-Test

Die Prüfung der Widerstandsfähigkeit der Beschichtungszusammensetzung bei schlagartiger Verformung (Schlagprüfung) wurde in Anlehnung an die Norm DIN EN ISO 6272-1 DE geprüft. Die Prüfung erfolgt durch ein fallendes Gewichtstück (300 g; Dorn 3/16) aus einer bestimmten Höhe (15 cm, 25 cm, 50 cm). Die Beschädigung wurde visuell beurteilt:

Ausgehend vom Einschlagpunkt sind konzentrische Risse im Lack erkennbar, die mit steigender Fallhöhe zu nehmen und sich weiter ausdehnen. In allen drei Fällen weist das Substrat selbst keine Schädigung auf und eine Ablösung der Beschichtung ist nicht feststellbar, d.h. die Haftung zwischen Substrat und Lack ist weiterhin gewährleistet.

15

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Beschichtung von Kunststoffsubstraten, bei dem ein transparentes Beschichtungsmittel umfassend mindestens ein strahlenhärtbares Urethan(meth)acrylat (A), Nanopartikel (B),
5 Reaktivverdünner (C) und ggf. Lösemittel, auf das Kunststoffsubstrat appliziert wird,
dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel
- (i) 30 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der
10 Komponenten (A1), (A2), (A3), (B), (C1), (C2) und (C3), der Nanopartikel (B),
- (ii) 15 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der filmbildenden Komponenten (A1), (A2), (A3), (C1), (C2) und (C3), eines oder mehrerer Urethan(meth)acrylate (A1) mit
15 im Mittel 3 bis 5 Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen pro Molekül,
- (iii) 0 bis weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der filmbildenden Komponenten (A1), (A2), (A3), (C1), (C2) und (C3), eines oder mehrerer Urethan(meth)-
20 acrylate (A2) mit im Mittel mehr als 5 Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen pro Molekül,
- (iv) 0 bis weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der filmbildenden Komponenten (A1), (A2), (A3), (C1), (C2) und (C3), eines oder mehrerer Urethan(meth)-
25 acrylate (A3) mit im Mittel weniger als 3 Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen pro Molekül,
- (v) 55 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der filmbildenden Komponenten (A1), (A2), (A3), (C1), (C2) und (C3), einer oder mehrerer, von den Komponenten (A1),
30 (A2) und (A3) verschiedene, monomere und/oder oligomere

Verbindungen (C1) mit 4 Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen pro Molekül,

(vi) 0 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der filmbildenden Komponenten (A1), (A2), (A3), (C1), (C2) und (C3), einer oder mehrerer, von den Komponenten (A1), (A2) und (A3) verschiedene, monomere und/oder oligomere Verbindungen (C2) mit 2 Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen pro Molekül und

(vii) 0 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der filmbildenden Komponenten (A1), (A2), (A3), (C1), (C2) und (C3), einer oder mehrerer, von den Komponenten (A1), (A2) und (A3) verschiedene, monomere und/oder oligomere Verbindungen (C3) mit 3 Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen pro Molekül

enthält, wobei die Summe der Gewichtsanteile der filmbildenden Komponenten (A1), (A2), (A3), (C1), (C2) und (C3) jeweils 100 Gew.-% beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel auf Polycarbonat, auf Blends von Polycarbonat mit anderen Kunststoffen und/oder auf Polymethylmethacrylat (PMMA) appliziert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel auf Gehäuse von elektronischen Geräten appliziert wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel

- (i) mehr als 40 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (A1), (A2), (A3), (B), (C1), (C2) und (C3), der Nanopartikel (B),
- 5 (ii) 20 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der filmbildenden Komponenten (A1), (A2), (A3), (C1), (C2) und (C3), eines oder mehrerer Urethan(meth)acrylate (A1) mit im Mittel 3 bis 5 Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen pro Molekül,
- 10 (iii) 0 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der filmbildenden Komponenten (A1), (A2), (A3), (C1), (C2) und (C3), eines oder mehrerer Urethan(meth)acrylate (A2) mit im Mittel mehr als 5 Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen pro Molekül,
- 15 (iv) 0 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der filmbildenden Komponenten (A1), (A2), (A3), (C1), (C2) und (C3), eines oder mehrerer Urethan(meth)acrylate (A3) mit im Mittel weniger als 3 Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen pro Molekül,
- 20 (v) 65 bis 77 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der filmbildenden Komponenten (A1), (A2), (A3), (C1), (C2) und (C3), einer oder mehrerer, von den Komponenten (A1), (A2) und (A3) verschiedene, monomere und/oder oligomere Verbindungen (C1) mit 4 Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen pro Molekül,
- 25 (vi) 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der filmbildenden Komponenten (A1), (A2), (A3), (C1), (C2) und (C3), einer oder mehrerer, von den Komponenten (A1), (A2) und (A3) verschiedene, monomere und/oder oligomere Verbindungen (C2) mit 2 Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen pro Molekül und
- 30

- (vii) 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der filmbildenden Komponenten (A1), (A2), (A3), (C1), (C2) und (C3), einer oder mehrerer, von den Komponenten (A1), (A2) und (A3) verschiedene, monomere und/oder oligomere Verbindungen (C3) mit 3 Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen pro Molekül

enthält, wobei die Summe der Gewichtsanteile der filmbildenden Komponenten (A1), (A2), (A3), (C1), (C2) und (C3) jeweils 100 Gew.-% beträgt.

10

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel weniger als 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (A1), (A2), (A3), (B), (C1), (C2) und (C3), Lichtschutzmittel enthält.

15

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel als Komponente (C1) Pentaerythrittetraacrylat und/oder Ditrimehtylolpropanetetraacrylat enthält.

20

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel als Komponente (C2) Hexandioldiacrylat enthält.

25

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel als Komponente (A1) ein oder mehrere Urethan(meth)acrylate (A1) mit im Mittel 3 bis 4 Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen pro Molekül enthält.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel als Komponente (A1) ein oder mehrere aliphatische Urethanacrylate (A1) enthält.
- 5 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel als Komponente (A1) ein oder mehrere aliphatische Urethanacrylate (A1) auf Basis des Isocyanurates von Hexamethylendiisocyanat enthält.
- 10 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel als Komponente (A1) ein oder mehrere aliphatische Urethanacrylate (A1) auf Basis des Isocyanurates von Hexamethylendiisocyanat und als Reaktivverdünner (C) eine Mischung aus (C1) Pentaerythrittetra-
15 acrylat und (C2) Hexandioldiacrylat enthält.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel direkt auf das Kunststoffsubstrat appliziert wird.
- 20 13. Beschichtete Kunststoffsubstrate erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12.
14. Beschichtete Kunststoffsubstrate nach Anspruch 13, dadurch
25 gekennzeichnet, dass sie Gehäuse von elektronischen Geräten sind.
15. Beschichtete Gehäuse von elektronischen Geräten gemäß Anspruch 14, wobei es sich um Handyschalen, Smartphones, iPhones, elektronische Organizer, MP3-Spieler, iPods, Laptops,
30

Computer, Digitalkameras, Videokameras, Spielkonsolen,
Gameboys, handelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/006028

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08K3/36 C08L33/14 C08L75/14 C09D133/14 C09D175/14
C09D4/00

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)

C08K C08L 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 practical, 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.
A	WO 2009/049000 A1 (PPG IND OHIO INC [US]) 16 April 2009 (2009-04-16) cited in the application the whole document	1-15
A	US 2002/111390 A1 (LIN SHI [US] ET AL) 15 August 2002 (2002-08-15) cited in the application the whole document	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 document 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

18 November 2010

Date of mailing of the international search report

30/11/2010

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

Simmerl, Reinhold

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/006028

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009049000 A1	16-04-2009	CN 101874053 A EP 2203497 A1 KR 20100072069 A US 2009098305 A1	27-10-2010 07-07-2010 29-06-2010 16-04-2009
US 2002111390 A1	15-08-2002	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/006028

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08K3/36 C08L33/14 C08L75/14 C09D133/14 C09D175/14
C09D4/00

ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C08K C08L 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.
A	WO 2009/049000 A1 (PPG IND OHIO INC [US]) 16. April 2009 (2009-04-16) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-15
A	US 2002/111390 A1 (LIN SHI [US] ET AL) 15. August 2002 (2002-08-15) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-15



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" älteres Dokument, 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 anderen 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

18. November 2010

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/11/2010

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

Simmerl, Reinhold

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/006028

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
WO 2009049000	A1	16-04-2009	CN	101874053	A		27-10-2010	
			EP	2203497	A1		07-07-2010	
			KR	20100072069	A		29-06-2010	
			US	2009098305	A1		16-04-2009	

US 2002111390	A1	15-08-2002	KEINE					
