



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I618757 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 21 日

(21)申請案號：103120283

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 06 月 12 日

(51)Int. Cl.：

*C09D133/12 (2006.01)**C09D4/02 (2006.01)**C09D7/12 (2006.01)**C09D5/00 (2006.01)**B05D7/02 (2006.01)**B05D5/08 (2006.01)**B29B11/00 (2006.01)**B29C70/68 (2006.01)*

(30)優先權：2013/06/14

歐洲專利局

13172190.4

(71)申請人：拜耳材料科學股份有限公司 (德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)

德國

(72)發明人：寇斯卓明 謝爾蓋 KOSTROMINE, SERGUEI (RU)；佩卓特 約阿希姆

PETZOLDT, JOACHIM (DE)；荷凡斯坦 維蘭德 HOVESTADT, WIELAND

(DE)；胡貝卡 斯凡 HOBEIKA, SVEN (DE)；孔澤爾 羅蘭 KUENZEL, ROLAND

(DE)

(74)代理人：林秋琴；陳彥希

(56)參考文獻：

TW 200927853A

US 2008/0135171A1

審查人員：洪鈴雅

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 30 頁

(54)名稱

無方向性耐衝擊 3 D 模塑物

NON-DIRECTIONALLY IMPACT-RESISTANT 3D MOULDINGS

(57)摘要

本發明關於一種塗布組成物，包含至少 30 重量%的至少一種具有平均莫耳質量為至少 100 000g/mol 之熱塑性聚合物、至少一種 UV-可固化反應性稀釋劑、至少一種光起始劑、至少一種有機溶劑，其中乙烯性不飽和基團比例為每 kg 該塗布組成物的固體含量佔至少 3mol。本發明更特別的是關於一種模塑物，包含一熱塑性聚合物、一熱塑性聚合物薄膜及一該膜之表面塗層，所述表面塗層形成該模塑物表面及具有厚度於 $\geq 0.1\mu\text{m}$ 及 $\leq 20\mu\text{m}$ 範圍，其可藉利用該塗布組成物塗布該薄膜而獲得。依此方式，提供一種具有抗刮性且抗溶劑性表面之無方向性耐衝擊模塑物。

The present invention relates to a coating composition comprising at least 30% by weight of at least one thermoplastic polymer having a mean molar mass of at least 100 000 g/mol, at least one UV-curable reactive diluent, at least one photoinitiator, at least one organic solvent, where the proportion of ethylenically unsaturated groups is at least 3 mol per kg of the solids content of the coating composition. The present invention relates more particularly to a moulding comprising a thermoplastic polymer, a film of a thermoplastic polymer and a surface coating of the film, said surface coating forming the surface of the moulding and having a thickness in the range of $\geq 0.1 \mu\text{m}$ and $\leq 20 \mu\text{m}$, obtainable by coating the film with the coating composition. In this way, a non-directionally impact-resistant moulding having a scratch-resistant and solvent-resistant surface is provided.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

無方向性耐衝擊3D模塑物

NON-DIRECTIONALLY IMPACT-RESISTANT 3D MOULDINGS

【技術領域】

本發明關於一種具有抗刮性且抗溶劑性表面之無方向性耐衝擊3D聚合物模塑物，及關於一種製造其之膜插入模塑方法。

【先前技術】

已開發膜插入模塑技術成為用於注入模塑法中的塑膠部件製造。其涵蓋了首先由一塗膜以二-或三-維空間上預製作該部件之前表面，及之後從反面利用聚合物熔體填充或插入模塑。

經常希望的是前表面對化學品有充分保護及機械效果。此於先前技術中經常藉在該表面上之適當的塗層或漆膜來達成。為了防止完成的三維空間部件之濕塗層，有利的是諸如此類漆膜或塗層應已被施塗於該薄膜，該膜之後經由所有另外與該薄膜之形成步驟運行及接著最後被固化，例如藉UV曝照。

此予以產生了非常特定輪廓的適合此技術之塗膜性質。於先前技術中，該術語"可成型硬塗層(formable hardcoating)"已成為建立此產品等級，意指一薄膜塗層，其起初為有充分抗黏結性(blocking-resistant)，而之後如所欲的可與基材一起熱形成及在最後得到該經由UV固化之保護層性質。

諸如此類性質組合，就初級塗層(primary coating)之抗黏結性及熱塑性特性的意義，連同用於UV交聯的大量潛在可能性，係難以實現的。

先前技術中解決這目的之多數方案包含使用主要藉雙重-固化方法製備的巨單體，尤其如敘述於Beck, Erich (BASF), 用於汽車應用之耐刮UV塗層(Scratch resistant UV coatings for automotive applications), Pitture e Vernici, European Coatings (2006), 82(9), 10-19; Beck, Erich, 成為3維

空間：UV塗布技術應用至3D-車體之三種方式(Into the third dimension: three ways to apply UV coating technology to 3D-automotive objects), European Coatings Journal (2006), (4), 32, 34, 36, 38-39; Petzoldt, Joachim; Coloma, Fermín (BMS), 新穎的三度空間上可成型硬塗膜(New three-dimensionally formable hardcoat films), JOT, Journal fuer Oberflaechentechnik (2010), 50(9), 40-42, EP 2113527 A1, Petzoldt et al., 於複合的3D-形狀FIM應用之新世代硬塗膜之發展(Development of new generation hardcoated films for complex 3D-shaped FIM applications), RadTech Asia 2011, Conference Proceedings。

再者，發現廣泛用於汽車、用於輸送、電性及電子設備之全部其它模式、及用於建築產業之塑膠部件受到相關於它們的韌性與調降至降到-30°C的低的相關使用溫度的耐衝擊性之高需求的束縛。已知由聚碳酸酯製作的產品(例如)具有此性質。然而，聚碳酸酯表面對刮痕與溶劑還具有一特定敏感度。然而，同樣已知施用至聚碳酸酯的脆性或低耐衝擊聚合物層體，例如欲提高抗刮性或PMMA外層之塗布材料，會負面影響該聚碳酸酯的耐衝擊性。由共-擠壓的PC/PMMA薄膜製作的塑膠部件因此一般無法展現可接受的耐衝擊性，尤其是當該衝擊性來自該聚碳酸酯面時，如此該聚甲基丙烯酸甲酯係在該衝擊的拉伸區中。

因此，對甚至在低溫下為無方向性耐衝擊之模塑物有相當大需求，可藉膜插入模塑彈性地且有效地獲得，及同時具有抗刮且抗溶劑性表面。

【發明內容】

因此，本發明提供如下：

一種無方向性耐衝擊3D模塑物，包含一熱塑性聚合物、一熱塑性聚合物薄膜及一該薄膜之抗刮且抗溶劑性表面塗層，所述表面塗層形成該模塑物之表面及具有於 $\geq 0.1 \mu\text{m}$ 至 $\leq 20 \mu\text{m}$ 範圍之厚度，可藉利用一塗布組成物塗布該薄膜的表面而獲得，該塗布組成物包含：

- (a) 含量為30重量%之至少一種具有平均莫耳質量為至少100 000 g/mol之熱塑性聚合物，以該塗布組成物的固體含量計；

- (b) 至少30重量%的UV-可固化反應性稀釋劑；
- (c) 0.1至10重量份的至少一種光起始劑；及
- (d) 至少一種有機溶劑，

於此乙烯性不飽和基團的比例每kg該塗布組成物的固體含量為至少3 mol。

本發明塗布組成物可以簡易且有效率方式獲得。再者，藉此可獲得的塗層在許多表面上具有充分的抗黏結性，諸如(更特別的是)所慮及用於膜插入模塑方法之薄膜，而之後可如所欲的與該塗布的基材一起熱形成及在固化(例如藉UV輻射)之後得到抗刮且抗溶劑性表面。再者，令人驚訝的是已發現，尤其是當該薄膜的表面塗層於 $\geq 0.1 \mu\text{m}$ 至 $\leq 20 \mu\text{m}$ 範圍之厚度時，獲得無方向性耐衝擊性的模塑物。

足以為本發明內文中的應用目的之無方向性韌性據了解意指該模塑物，在以DIN EN ISO 6603-1為基礎的穿孔試驗(puncture test)中，於 -30°C 下，自兩面，展現高至2.5 m/s衝擊速度之韌性特性，較佳高至3.0 m/s，更佳高至3.5 m/s。在該穿孔試驗內文的"韌性"定義為所產生的裂痕本質，亦即定義為延性裂痕與脆性裂痕之間的區分，如將於下文說明：以DIN EN ISO 6603-1為基礎進行穿孔試驗，利用13 kg落下質量(falling mass)， $50 \times 50 \text{ mm}^2$ 樣品大小，20 mm刺穿直徑(spike diameter)，及一具40 mm孔徑(hole diameter)之圓形接觸表面，利用衝擊速度的改變來測定延性/脆性轉變。該裂痕(延性/脆性裂痕)的本質可在裂痕外觀基礎上於衝擊的測試試樣中測定：一延性裂痕被視為一沒有破裂的塑性變形(按照該標準)或(於偏離該標準)若仍是一片之試樣的穿孔。脆性裂痕被認為是樣品破碎成二或更多片。

該抗刮性可使用鉛筆硬度測定，如可以ASTM D 3363為基礎測量。抗溶劑性的評估可以EN ISO 2812-3:2007為基礎獲得。顯著的是，由該塗布有該塗布組成物之本發明薄膜及最後藉UV輻射固化而得到的模塑物之表面具有非常良好的持久性，甚至相關於對聚碳酸酯表面另非常有害的溶劑丙酮。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

尤其適宜的是在此內文中，本發明模塑物可藉由膜插入模塑之方式獲得，膜插入模塑包含在遠離保護層之薄膜面上以一熱塑性聚合物熔體填充一包含該保護層之3D-形成薄膜。

於本發明內文中的膜插入模塑為其中以該塗布組成物塗布該薄膜之方法，之後三維空間上形成該薄膜，例如藉加熱裝置，及接著在面離該薄膜之面上以該熱塑性聚合物反向-塗布或插入-模塑該薄膜。此塗布操作可以已包含一乾燥操作。較佳地，反向-塗布操作係在該薄膜表面上藉由光化輻射(較佳UV輻射)之方式進行塗層之固化。

用於塗層之薄膜較佳為透明熱塑性塑膠，諸如聚碳酸酯、聚丙烯酸酯或聚(甲基)丙烯酸酯、聚矽類、聚酯類、熱塑性聚胺甲酸酯及聚苯乙烯、及其共聚物與混合物(摻合物)。適合的熱塑性塑膠為(例如)聚丙烯酸酯類、聚(甲基)丙烯酸酯類(例如PMMA；例如得自Röhm之Plexiglas®)、環烯烴共聚物(COC；例如得自Ticona之Topas®；得自Nippon Zeon之Zenoex®或得自Japan Synthetic Rubber之Apel®)、聚矽類(得自BASF之Ultrason®或得自Solvay之Udel®)、聚酯類(例如PET或PEN、聚碳酸酯(PC))、聚碳酸酯/聚酯摻合物(例如PC/PET，聚碳酸酯/聚環己基甲醇環己烷二羧酸酯(PCCD；得自GE之Xylecs®)，聚碳酸酯/PBT)及其混合物。

於特別有利且較佳的具體實施，本發明模塑物之薄膜包含聚碳酸酯或共聚碳酸酯。

由於它的優異耐衝擊性同時具透明性，聚碳酸酯於本發明內文中還用作為用於插入模塑或填充該塗布有保護層之3D-形成薄膜之熱塑性聚合物。於本發明之同樣較佳的具體實施，該熱塑性聚合物因而包含聚碳酸酯。例如由Makrolon®、Bayblend®及Makroblend®品名(Bayer MaterialScience)可得到適用於本發明之聚碳酸酯類及聚碳酸酯調配物，還有聚碳酸酯薄膜。

適用於製造本發明聚碳酸酯組成物之聚碳酸酯類為所有已知的聚

碳酸酯類。該等為均聚碳酸酯類、共聚碳酸酯類及熱塑性聚酯碳酸酯類。適合的聚碳酸酯類較佳具有平均分子量 $\bar{M}_w$ 為18 000至40 000，較佳為26 000至36 000及尤其為28 000至35 000，藉於二氯甲烷或於等重的苯酚/o-二氯苯之混合物中測量相對溶液黏度來測定，以光散射校正。

該聚碳酸酯類較佳藉介面法(interfacial process)或熔融轉酯法(melt transesterification process)製備，其已多次被敘述於文獻中。關於介面法，以例舉方式參照H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, vol. 9, Interscience Publishers, New York 1964 P. 33 ff.，參照Polymer Reviews, vol. 10, "Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods", Paul W. Morgan, Interscience Publishers, New York 1965, ch. VIII, p. 325，參照Drs. U. Grigo, K. Kircher and P. R-Müller "Polycarbonate" [Polycarbonates] in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch [Polymer Handbook], volume 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester [Polycarbonates, Polyacetals, Polyesters, Cellulose Esters], Carl Hanser Publishers, Munich, Vienna, 1992, p. 118-145，及參照EP-A 0 517 044。該熔融轉酯法敘述，例如，於Encyclopedia of Polymer Science, vol. 10 (1969), Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964)，及敘述於專利說明書DE-B 10 31 512及US-B 6 228 973。

該聚碳酸酯類可以熔融轉酯法由雙酚化合物與碳酸化合物(尤其是光氣)、或碳酸二苯酯或碳酸二甲酯之反應獲得。於此特別適宜為予以為以雙酚A為基底的均聚碳酸酯類及以單體雙酚A與1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷為基底的共聚碳酸酯類。可適用於該聚碳酸酯合成之另外雙酚化合物揭露(尤其)於WO-A 2008037364、EP-A 1 582 549、WO-A 2002026862、WO-A 2005113639。

該聚碳酸酯類可為線性或分支的。還可以使用分支的與未分支的聚碳酸酯類之混合物。

適用於聚碳酸酯類的支化劑為由文獻已知的及敘述(例如)於專利說明書US-B 4 185 009、DE-A 25 00 092、DE-A 42 40 313、DE-A 19 943

642、US-B 5 367 044及其中所引用的文獻。再者，所用的聚碳酸酯類還可為內在上分支的，於其情況下在聚碳酸酯製備過程中未添加任何支化劑。內在分支劑之一實例為所謂的Fries結構的分支劑，如於EP-A 1 506 249中揭露用於熔融聚碳酸酯類者。

此外，於該聚碳酸酯製備中可以使用鏈終止劑。所用的鏈終止劑較佳為苯酚類，諸如苯酚、烷基苯酚類(諸如甲酚及4-*tert*-丁基苯酚)、氯苯酚、溴苯酚、異丙苯基苯酚或其混合物。

該薄膜之聚合物組成(物)或該3D模塑物之熱塑性聚合物可額外包含添加劑，例如UV吸收劑，IR吸收劑及其它常用加工助劑，尤其是脫模劑及助焊劑，還有常用穩定劑，尤其是熱穩定劑，還有抗靜電劑、顏料、色料及光亮劑。於每一層中，可存在不同添加劑或添加劑濃度。

該塗布組成物形成一本發明標的之另外部件。它包含(a)含量為30重量%之至少一種具有平均莫耳質量為至少100 000 g/mol之熱塑性聚合物，以該塗布組成物的固體含量計；(b)至少30重量%的UV-可固化反應性稀釋劑；(c) ≥ 0.1 至 ≤ 10 重量份的至少一種光起始劑；及(d)至少一種有機溶劑，於此乙烯性不飽和基團比例每kg的該塗布組成物的固體含量為至少3 mol。

熱塑性聚合物據了解意指聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)，各種聚酯(例如PET、PEN、PBTP及UP)，其它聚合物諸如剛性PVC、纖維素酯類(諸如CA、CAB、CP)、聚苯乙烯(PS)及共聚物(SAN、SB及MBS)、聚丙烯腈(PAN)、ABS聚合物、丙烯腈-甲基丙烯酸甲酯(AMMA)、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯(ASA)、聚胺甲酸酯(PUR)、聚乙烯(PE、PE-HD、-LD、-LLD、-C)、聚丙烯(PP)、聚醯胺(PA)、聚碳酸酯(PC)、或聚醚砜(PES)(根據DIN 7728T1之縮寫)。

已發現具有分子量 M_w 為至少100 000 g/mol之熱塑性聚合物一方面以特別有利方式提供乾塗層之充分的抗黏結性，且另一方面，例如，提供藉UV輻射固化的本發明表面塗層之抗刮性與抗溶劑性。另較佳的熱塑性聚合物為彼等具有分子量 M_w 為至少150 000 g/mol，更佳具有分子量 M_w 為至少200 000 g/mol。更特別的是，以符合上述條件之線性熱塑性聚合物為較佳。

該Vicat軟化溫度VET (ISO 306)較佳於至少90°C之區域，有利的是至少95°C，特別有利的是至少100°C。

有利且因此特佳的熱塑性聚合物為聚甲基丙烯酸甲酯。

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)據了解意指聚甲基丙烯酸甲酯均聚物及具有高於70重量%甲基丙烯酸甲酯含量之甲基丙烯酸甲酯-系共聚物，如已知(例如)為商品名Degalan®、Degacryl®、Plexyglas®、Acrylite® (得自Evonik)、Altuglas、Oroglass (得自Arkema)、Elvacite®、Colacryl®、Lucite® (得自Lucite)，及以包括Acrylglass、Conacryl、Deglas、Diakon、Friacryl、Hesaglas、Limacryl、PerClax及Vitroflex之品名。

適宜為予以PMMA均聚合物及70重量%至99.5重量%的甲基丙烯酸甲酯與0.5重量%至30重量%的丙烯酸甲酯之共聚物。特別適宜為予以PMMA均聚合物及90重量%至99.5重量%的甲基丙烯酸甲酯與0.5重量%至10重量%的丙烯酸甲酯之共聚物。於一較佳的具體實施，該Vicat軟化溫度VET (ISO 306)於至少90°C之區域，較佳於100°C至115°C。

已發現尤其是具有分子量Mw為至少100 000之PMMA均聚合物及共聚物以特別有利方式提供本發明表面塗層之抗刮性與抗溶劑性。

因此特別適宜為予以PMMA均聚合物及共聚物，具有分子量Mw為至少100 000 g/mol，更佳具有分子量Mw為至少150 000 g/mol，最佳具有分子量Mw為至少200 000 g/mol。

該分子量Mw，例如，可藉凝膠滲透層析法或藉散射光法測定(見，例如，H. F. Mark et al., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd edition, vol. 10, pages 1 ff., J. Wiley, 1989)。

該熱塑性聚合物之比例，以該塗布組成物的固體含量計，為至少30重量%，更佳為至少40重量%及最佳為45重量%。

適宜作為本發明塗布組成物之成分(b)之可用的反應性稀釋劑為二官能性、三官能性、四官能性、五官能性或六官能性丙烯酸系及/或甲基丙烯酸系單體。適宜者為予以酯官能，尤其是丙烯酸酯官能。適合的多官能性丙烯酸系及/或甲基丙烯酸系酯類衍生自具有至少2個、較佳至少3個及更佳至少4個羥基之脂肪族多羥基化合物，及較佳具有2至12個碳原子。

此脂肪族多羟基化合物實例為乙二醇、丙二醇、丁烷-1,4-二醇、己烷-1,6-二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、四羟甲基乙烷及山梨糖醇。根據本發明適宜作為反應性稀釋劑之適合的酯實例為二醇二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯、丁烷二醇二丙烯酸酯或二甲基丙烯酸酯、二羟甲基丙烷二丙烯酸酯或二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯或二甲基丙烯酸酯、二乙烯苯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯或三甲基丙烯酸酯、甘油基三丙烯酸酯或三甲基丙烯酸酯、季戊四醇基四丙烯酸酯或四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇基五-/六丙烯酸酯(DPHA)、丁烷-1,2,3,4-四基四丙烯酸酯或四甲基丙烯酸酯、四羟甲基乙烷四丙烯酸酯或四甲基丙烯酸酯、2,2-二羟基丙烷-1,3-二醇四丙烯酸酯或四甲基丙烯酸酯、二胺甲酸酯二甲基丙烯酸酯(UDMA)、山梨糖醇四-、五-或六丙烯酸酯或對應甲基丙烯酸酯類。還可以使用具有二至四個或更多個乙烯性不飽和的、可自由基聚合的基團之交聯單體之混合物。

此外根據本發明，可以使用烷氧化的二-、三-、四-、五-及六丙烯酸酯類或-甲基丙烯酸酯類，作為本發明塗布組成物之反應性稀釋劑或成分b)。烷氧化的二丙烯酸酯類或-甲基丙烯酸酯類實例為烷氧化的(較佳乙氧化的)甲烷二醇二丙烯酸酯、甲烷二醇二甲基丙烯酸酯、甘油基二丙烯酸酯、甘油基二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、2-丁基-2-乙基丙烷-1,3-二醇二丙烯酸酯、2-丁基-2-乙基丙烷-1,3-二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二丙烯酸酯或三羟甲基丙烷二甲基丙烯酸酯。

烷氧化的三丙烯酸酯類或-甲基丙烯酸酯類實例為烷氧化的(較佳乙氧化的)季戊四醇基三丙烯酸酯、季戊四醇基三甲基丙烯酸酯、甘油基三丙烯酸酯、甘油基三甲基丙烯酸酯、丁烷-1,2,4-三醇三丙烯酸酯、丁烷-1,2,4-三醇三甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯、雙三羟甲基丙烷四丙烯酸酯或雙三羟甲基丙烷四甲基丙烯酸酯。烷氧化的四-、五-或六丙烯酸酯類實例為烷氧化的(較佳乙氧化的)季戊四醇基四丙烯酸酯、二季戊四醇基四丙烯酸酯、二季戊

四醇基五丙烯酸酯、二季戊四醇基六丙烯酸酯、季戊四醇基四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇基四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇基五甲基丙烯酸酯或二季戊四醇基六甲基丙烯酸酯。於成分b)中之烷氧化的二丙烯酸酯類或-甲基丙烯酸酯類、三丙烯酸酯類或-甲基丙烯酸酯類、四丙烯酸酯類或-甲基丙烯酸酯類、五丙烯酸酯類或-甲基丙烯酸酯類及/或烷氧化的六丙烯酸酯類或-甲基丙烯酸酯類中，全部丙烯酸酯基團或甲基丙烯酸酯基團或於各個單體中之只有一些丙烯酸酯基團或甲基丙烯酸酯基團，可以經由伸烷基氧基團(alkylene oxide group)被鍵結至對應自由基。還可以使用此類全部或部分烷氧化的二-、三-、四-、五-或六丙烯酸酯類或-甲基丙烯酸酯類之任何所需的混合物。於此情況下，還可以是該丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基團經由複數個連續的伸烷基氧基團(較佳為伸乙基氧基團)鍵結至該單體之脂肪族、環脂肪族或芳香族自由基。於該單體中的烷基氧基團或乙基氧基團之平均數目係由該烷氧化程度或乙氧化程度來說明。該烷氧化程度或乙氧化程度較佳可為2至25，特別適宜為予以烷氧化程度或乙氧化程度為2至15，最佳為3 to 9。

同樣根據本發明，本發明塗布組成物之反應性稀釋劑或成分b)可為寡聚物，其屬於脂肪族胺甲酸酯丙烯酸酯類或聚酯丙烯酸酯類或聚丙烯醯基丙烯酸酯類之種類。其用作為漆結合劑係已知的及敘述於Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints, vol. 2, 1991, SITA Technology, London (P.K.T. Oldring (ed.)於p. 73-123(胺甲酸酯丙烯酸酯類)及p. 123-135(聚酯丙烯酸酯類)。於本發明內文中適合的商業上可取得的實例包括脂肪族胺甲酸酯丙烯酸酯類諸如Ebecryl® 4858、Ebecryl® 284、Ebecryl® 265、Ebecryl® 264、Ebecryl® 8465、Ebecryl® 8402(各由Cytec Surface Specialities所製造)，得自Cray Valley之Craynor® 925，得自Vianova Resin之Viaktin® 6160，得自Bayer MaterialScience AG之Desmolux VP LS 2265，得自Cognis之Photomer 6891，還有溶解於反應性稀釋劑之脂肪族胺甲酸酯丙烯酸酯類，諸如得自BASF AG之Laromer® 8987 (70%於己烷二醇二丙烯酸酯)，得自Bayer MaterialScience AG之Desmolux U 680 H (80%於己烷二醇二丙烯酸酯)，各得自Cray Valley之Craynor® 945B85 (85%於己烷二醇二丙烯酸

酯)、Ebecryl® 294/25HD (75%於己烷二醇二丙烯酸酯)、Ebecryl® 8405 (80%於己烷二醇二丙烯酸酯)、Ebecryl® 4820 (65%於己烷二醇二丙烯酸酯) (各由Cytec Surface Specialities所製造)及Craynor® 963B80 (80%於己烷二醇二丙烯酸酯),還有聚酯丙烯酸酯類諸如Ebecryl® 810、830,或聚丙烯醯基丙烯酸酯類諸如得自Cytec Surface Specialities之Ebecryl® 740、745、767或1200。

於另外較佳的具體實施,該反應性稀釋劑(b)包含烷氧化的二丙烯酸酯類及/或二甲基丙烯酸酯類、烷氧化的三丙烯酸酯類及/或三甲基丙烯酸酯類、烷氧化的四丙烯酸酯類及/或四甲基丙烯酸酯類、烷氧化的五丙烯酸酯類及/或五甲基丙烯酸酯類、烷氧化的六丙烯酸酯類及/或六甲基丙烯酸酯類、脂肪族胺甲酸酯丙烯酸酯類、聚酯丙烯酸酯類、聚丙烯醯基丙烯酸酯類及其混合物。

還根據本發明為此類交聯多官能性單體與單官能性單體(例如甲基丙烯酸甲酯)之混合物。於諸如此類混合物中的多官能性單體比例較佳為至少20重量%。

於另外較佳的具體實施,該本發明塗布組成物之反應性稀釋劑(b)包含二季戊四醇基五-/六丙烯酸酯。

該反應性稀釋劑為本發明塗布組成物及為本發明塗層之主要部分。以該塗布組成物的固體含量計,該反應性稀釋劑之總比例較佳為至少30重量%,更佳至少40重量%及最佳至少45重量%。

乙烯性不飽和基團含量對該輻射-固化的塗層之可達成的持久性質具有顯著影響。因此,本發明塗布組成物含有乙烯性不飽和基團含量每kg該塗布組成物的固體含量為至少3.0 mol,較佳每kg該塗布組成物的固體含量為至少3.5 mol,更佳每kg該塗布組成物的固體含量為至少4.0 mol。

於本發明塗布組成物中之術語"至少一種光起始劑"涵蓋已為此項技術領域中熟悉者已知的標準的、商業上可取得的化合物,例如 α -羥基酮類、二苯甲酮、 α,α -二乙氧基苯乙酮、4,4-二乙基胺基二苯甲酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、4-異丙基苯基2-羥基-2-丙基酮、1-羥基環己基苯基酮、p-二甲基胺基苯甲酸異戊酯、4-二甲基胺基苯甲酸甲酯、o-苯

甲醯基苯甲酸甲酯、安息香、安息香乙基醚、安息香異丙基醚、安息香異丁基醚、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、2-異丙基硫雜蒽酮、二苯並環庚酮(dibenzosuberone)、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基磷氧化物、雙醯基磷氧化物及其它，所述光起始劑可單獨或以二種或二種以上的上述聚合起始劑之組合或以與其一者之組合使用。

所用的UV光起始劑為，例如，得自BASF之IRGACURE®產品，例如產品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；此外，使用得自BASF之DAROCUR®產品，例如產品DAROCUR® MBF、DAROCUR® 1173、DAROCUR® TPO、DAROCUR® 4265。在其它物質之中，使用另外的UV光起始劑，例如Esacure One (得自Lamberti)。

光起始劑，以 ≥ 0.1 至 ≤ 10 重量份範圍的該塗布組成物的固體含量，存在於該塗布組成物中。

該塗布組成物另外含有超出100重量份的成分1)至3)、一或多種有機溶劑。此有機溶劑可選自，例如，包含芳香族溶劑(例如二甲苯或甲苯)、酮類(例如丙酮、2-丁酮、甲基異丁基酮)、二丙酮醇、醇類(例如甲醇、乙醇、i-丙醇、丁醇、1-甲氧基-2-丙醇)、醚類(例如1,4-二噁烷、乙二醇n-丙基醚)、或酯類(例如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸1-甲氧基-2-丙酯)、或包含該等溶劑的混合物之組群。

適宜為予以乙醇、i-丙醇、丁醇、乙酸乙酯、乙酸丁酯、2-甲氧基丙基醇、二丙酮醇、二甲苯或甲苯。特別適宜為予以i-丙醇、丁醇、乙酸乙酯、乙酸丁酯、1-甲氧基-2-丙醇、二丙酮醇及其混合物。非常特別適宜為予以1-甲氧基-2-丙醇及二丙酮醇；以1-甲氧基-2-丙醇為尤佳的。

除了該100重量份的成分1)至3)之外，該塗布材料組成物較佳含有0至900重量份，更佳100至850重量份，最佳200至800重量份的至少一種

有機溶劑(成分4)。

超出該100重量份的成分1)至3)，該塗布組成物可另外選擇地含有一或多種另外塗布添加劑。此塗布添加劑可選自，例如，包含穩定劑、流平劑、表面添加劑、顏料、染料、無機奈米粒子、黏性促進劑、UV吸收劑、IR吸收劑之組群，較佳選自包含穩定劑、流平劑、表面添加劑及無機奈米粒子之組群。除了該100重量份的成分1)至3)之外，該塗布材料組成物較佳含有0至35重量份，更佳0至30重量份，最佳0.1至20重量份的至少一種另外塗布添加劑。較佳地，存在於該塗布材料組成物中的全部塗布添加劑之總比例為0至20重量份，更佳為0至10重量份，最佳為0.1至10重量份。

該塗布組成物之組成可包含無機奈米粒子，以增加機械持久性，例如抗刮性及/或鉛筆硬度。

適用的奈米粒子包括週期表之主族II至IV元素及/或過渡族I至VIII元素(包括鑼系元素)之無機氧化物、混合氧化物、氫氧化物、硫酸鹽類、碳酸酯類、碳化物、硼化物及氮化物。較佳奈米粒子為氧化矽、氧化鋁、氧化鈾、氧化鋇、氧化鋇、氧化鋁、氧化鋅或氧化鈦奈米粒子，特別適宜為予以氧化矽奈米粒子。

所用的粒子較佳具有平均粒子大小(於分散液中藉由動態光散射之方式測量，測定為Z-平均)為小於200 nm，較佳為5至100 nm，更佳為5至50 nm。所用的全部的奈米粒子之較佳至少75%、更佳至少90%，甚佳至少95%具有上述所定義的大小。

該塗布組成物可以簡易方式製造，首先藉在室溫或高溫下將該聚合物完全溶解於該溶劑中，及之後將其它強制性(obligatory)及任選成分加至該已冷卻至室溫之溶液中，或者在無該溶劑下組合它們及藉攪拌將它們混合一起，或在該溶劑存在下(例如將它們加至該溶劑中)及藉攪拌將它們混合一起。較佳地，首先將該光起始劑溶解於該溶劑中及之後添加另外成分。此選擇地接著藉由過濾之方式純化，較佳藉由精細過濾(fine filtration)之方式。

於本發明之一非常特佳的具體實施，根據本發明之塗布組成物包含(a)以該塗布組成物的固體含量計，至少30重量%的至少一種具有平均莫

耳質量Mw為至少100 000 g/mol，較佳至少150 000 g/mol，更佳至少200 000 g/mol之熱塑性聚合物，及按照ISO 306之Vicat軟化溫度VET為至少90°C，較佳為至少100至115°C範圍，(b)以該塗布組成物的固體含量計，至少30重量%，較佳至少40重量%，更佳至少45重量%的至少一種UV-可固化反應性稀釋劑，(c)以該塗布組成物計，0.1至10重量份的至少一種光起始劑，及(d)至少一種有機溶劑，較佳為1-甲氧基-2-丙醇。

較佳地，本發明之模塑物可藉膜插入模塑方法獲得。因此本發明進一步提供一種用於製造模塑物之膜插入模塑方法，包含步驟：

(i)以一模塑物組成物塗布一薄膜之表面，該組成物包含

- (a)含量30重量%的至少一種具有平均莫耳質量為至少100 000 g/mol之熱塑性聚合物，以該塗布組成物的固體含量計；
- (b)至少30重量%的UV-可固化反應性稀釋劑；
- (c) 0.1至10重量份的至少一種光起始劑；及
- (d)至少一種有機溶劑，

於此乙烯性不飽和基團之比例每kg該塗布組成物的固體含量為至少3 mol及該塗層厚度於 $\geq 0.1 \mu\text{m}$ 至 $\leq 20 \mu\text{m}$ 範圍，

(ii)乾燥該塗層；

(iii)選擇地將該薄膜切成一大小及/或脫層(delaminating)、印刷及/或熱地或機械上形成該薄膜；

(iv)藉由光化輻射，較佳UV輻射，固化該塗層；

(v)以一熱塑性聚合物插入-模塑該薄膜之未塗布的表面。

該薄膜可藉利用流體塗布組成物塗布薄膜的標準方法以該塗布組成物塗布，例如藉刀-塗布、噴塗、傾塗(pouring)、流動-塗布(flow-coating)、浸塗(dipping)、輥塗(rolling)或旋轉-塗布(spin-coating)。該流動-塗布法可利用一軟管或適合的塗布頭手動地實行，或藉由流動-塗布機械(flow-coating robots)及選擇地縫模(slot dies)之方式連續運行自動地實行。適宜為予以藉輥-對-輥轉移施用該塗布組成物。於此情況下，欲塗布的薄膜之表面可藉清潔或活化預處理。

該塗布組成物施用至該薄膜後接著乾燥。為此目的，更特別地，使用烘箱中高溫、及移動與選擇地還有乾空氣(例如於對流烘箱中或藉由

噴嘴乾燥器之方式)、及熱輻射(諸如IR及/或NIR)。此外,可以使用微波產品。可以且有利的是組合複數種該等乾燥方法。於步驟(II)中的塗層之乾燥較佳包含在室溫及/或高溫下晾乾(flash-off),諸如較佳在20至200°C,更佳在40至120°C。在該塗層已乾燥後,其為抗黏結性,及因此該塗層的基材,尤其是該塗膜,可被層壓、印刷及/或熱形成。由於在此只有塗膜之形成可定義該用於製造三維空間塑膠部件之膜插入模塑方法之模具(mould),於此內文中以特別是形成為佳。

有利地,選擇用於乾燥之條件,如此該高溫及/或熱輻射不會引發該丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基團之任何聚合反應(交聯),乃因為此會損害形成性(formability)。此外,應適當地選擇所達到的最高溫度在充分低的程度,使該薄膜不會在未受控制方式下變形。

在該乾燥/固化步驟之後,該塗膜,選擇地在該塗層上與一保護膜層壓之後,可被捲起。該薄膜可被捲起而沒有塗層黏附(sticking)至該基材薄膜或該層壓膜的反面。然而,還可以將該塗膜切成大小及切成各別發送切段或為另外加工之堆疊體(stack)。

利用光化輻射之固化據了解意指藉由起始劑自由基之方式的乙烯性不飽和的碳-碳雙鍵之自由基聚合反應,該起始劑係(例如)由上述光起始劑透過利用光化輻射照射而釋出的。

該輻射性固化較佳藉高能量輻射作用實行,即UV輻射或日光,例如波長 $\geq 200 \text{ nm}$ 至 $\leq 750 \text{ nm}$ 之光,或藉利用高能量電子(電子束,例如 $\geq 90 \text{ keV}$ 至 $\leq 300 \text{ keV}$)照射實行。用於光或UV光之輻射源為,例如,中-或高-壓力汞蒸汽燈,其中該汞蒸汽可摻雜有其它元素(諸如鎵或鐵)而被改質。同樣可使用雷射、脈衝燈(已知名稱UV閃光發射器(flashlight emitters))、鹵素燈或激發物發射器(excimer emitter)。該發射器可裝設在一固定位置,如此欲被照射的材料藉由機械設備方式移動通過該輻射源,或該發射器可為移動式,及欲被照射的材料在該固化過程中不會改變位置。在UV固化情況下,基本上足以交聯的輻射劑量於 $\geq 80 \text{ mJ/cm}^2$ 至 $\leq 5000 \text{ mJ/cm}^2$ 範圍。

於一較佳的具體實施,因此該光化輻射係在 UV 光範圍之光。

該輻射可選擇地在排除氧下實施,例如在惰性氣體氛圍或低量氧氛

圍下實施。適合的惰性氣體較佳為氮、二氧化碳、稀有氣體或燃燒氣體。此外，該輻射可藉利用對該輻射為透明之介質覆蓋該塗層。其實例為聚合物薄膜、玻璃或液體(諸如水)。

根據該輻射劑量及固化條件，所用的的任何起始劑之種類及濃度可依此項技術領域中熟悉者已知的方式或藉試探式初步測試被改變或調適化。對形成的薄膜之固化，特別有利的是利用數種發射器進行固化，應選擇其配置，如此在該塗層上每點實質上接收最佳化輻射劑量及固化強度。更特別地，應避免未照射的區域(陰影區)。

此外，根據所用的薄膜，可以有利的選擇照射條件，如此在該薄膜上的熱應力不會變得過大。特別地，當超過一特定溫度之照射結果，由具有低玻璃轉變溫度之材料作成的薄膜及膜可具有未受控制的變形之傾向。於這些情況下，藉由適合的過濾器或適合的發射器設計之方式，有利的是容許一作用在該基材上之最小程度的紅外線輻射。此外，該對應輻射劑量之下降可以對抗未受控制的變形。然而，應注意的是最大程度的聚合反應需要一特定劑量及在照射下的強度。特別有利的是於這些情況下，當在塗層上方的氛圍中的氧含量下降時，由於用於固化所需的劑量減少，在惰性或低量氧條件下進行固化。

特別適宜為予以使用以用於固化的固定配設方式的汞發射器。於彼情況下，光起始劑使用濃度為 ≥ 0.1 重量%至 ≤ 10 重量%，更佳為 ≥ 0.2 重量%至 ≤ 3.0 重量%，以該塗層的固體含量為基準。彼等塗層較佳為使用 $\geq 80 \text{ mJ/cm}^2$ 至 $\leq 5000 \text{ mJ/cm}^2$ 劑量固化。

在完成薄膜塗層之固化及選擇的(通常意欲的)該塗膜之形成之塗層的插入模塑物，為此項技術領域中熟悉者熟知的膜插入模塑方法之形式，如敘述，例如，於WO 2004/082926 A1及WO 02/07947 A1。於根據方法之較佳的具體實施，於步驟(V)中該薄膜之反面塗層可藉由擠壓或注模之方式較佳以聚碳酸酯熔體實行。用於此目的之擠壓及注模之方法為此項技術領域中熟悉者熟知的，及敘述，例如，於"Handbuch Spritzgießen" [Injection Handbook], Friedrich Johannaber/Walter Michaeli, Munich; Vienna: Hanser, 2001, ISBN 3-446-15632-1 或 "Anleitung zum Bau von Spritzgießwerkzeugen" [Introduction to the

Construction of Injection Moulds], Menges/Michaeli/Mohren, Munich; Vienna: Hanser, 1999, ISBN 3-446-21258-2。

因為無方向性耐衝擊性(即使在低溫下)及抗刮且抗溶劑性表面之特別有利的性質組合，本發明3D模塑物適用於建築、汽車構造、鐵路車輛構造、飛機構造、防護頭盔(protective helmet)之面罩(visor)製造、及電子產品製造之行業的產品。因此本發明進一步提供一種包含本發明3D模塑物之產品。該產品較佳為之透明玻璃元件(glazing element)、覆蓋體或視窗，來自建築、汽車構造、鐵路車輛構造、飛機構造、防護頭盔之面罩製造及電子產品製造之領域，或為汽車之內飾或外飾之透明還有非透明的部件，例如儀表板、柱蓋、天窗或保險桿。

本發明進一步提供一種本發明3D模塑物之用途，其作為建築玻璃元件、汽車玻璃元件、鐵路車輛玻璃元件、水車輛玻璃元件、飛機玻璃元件、車體面向組件(bodywork facing component)、擋風玻璃、頭盔面罩(helmet visor)、電子產品外殼組件、或汽車、鐵路車輛、水車輛或飛機之內飾或外飾。

實施例：

評估方法

該塗層的層厚度，以由Zeiss製造的Axioplan光學顯微鏡觀察該切邊(cutting-edge)測量。方法 - 反射光，亮場(bright field)，放大率500x。

抗黏結性評估

敘述(例如)於DIN 51350之常用試驗方法不足以模擬該捲起、預-乾燥的塗膜之抗黏結性，及因此使用下述試驗：以常用的塗布棒將塗布材料施塗至Makrofol DE 1-1 (375 μm) (目標濕膜厚度100 μm)。在20°C至25°C下晾乾階段(flash-off phase)10 min之後，該塗膜在空氣循環烘箱中110°C下乾燥10 min。在冷卻階段1 min之後，商業GH-X173 natur壓敏性層壓膜(得自Bischof und Klein, Lengerich, Germany)在沒有壓痕下利用塑膠輥被施塗至整個100 mm x 100 mm面積之乾燥的塗膜上。隨後，該層壓膜片在整個面積上施予10 kg重量1小時。其後，移除該層壓膜及

肉眼評估該塗布的表面。

鉛筆硬度評估

該鉛筆硬度，類似於ASTM D 3363，使用Elcometer 3086 Scratch boy (Elcometer Instruments GmbH, Aalen, Germany)，在500 g負荷下測量，除非另有說明。

鋼棉刮擦評估

該鋼棉刮擦，藉將一片No. 00鋼棉(Oskar Weil GmbH Rakso, Lahr, Germany)黏附至一500 g裝配工的鏈之平端上測定，由此該鏈的平端具有一2,5cm x 2,5 cm面積，即ca. 6,25 cm²。將該鏈放置在未施予額外壓力之欲測試的表面上，如此達到一定義的約560 g負荷。之後將該鏈以雙筆劃(twin strokes)來回移動10次。隨後，以軟布清潔該應力的表面，以移除織物殘渣及塗布材料粒子。該刮擦以霧度及光澤數值特徵化，利用Micro HAZE plus (20° 光澤及霧度; Byk-Gardner GmbH, Geretsried, Germany)，橫向於該刮擦方向測量。在刮擦之前及之後實行該測量。在應力之前及之後的光澤及霧度之差值紀錄為 Δ 光澤及 Δ 霧度。

抗溶劑性評估

該塗層之抗溶劑性，基本上以工業級品質的異丙醇、二甲苯、乙酸1-甲氧基-2-丙酯、乙酸乙酯、丙酮測試。以浸泡的棉花棒將該溶劑施塗至該塗層，及藉覆蓋避免汽化。除非另有說明，觀察在約23°C下60分鐘接觸時間。在接觸時間結束後，移除該棉花棒及以軟布將該表面擦拭乾淨。立刻在目視及在以指甲輕輕刮擦之後實行檢查。

在下述等級之間作區分：

- 0 = 未變化；沒有可見變化；未受到刮擦破壞。
- 1 = 可見的稍微潤脹(swelling)，但未受到刮擦破壞。
- 2 = 清晰可見的變化，幾乎未受刮擦破壞。
- 3 = 明顯變化，在以堅硬的指甲施壓之後表面破壞。
- 4 = 顯著變化，在以堅硬指甲施壓之後刮痕透過基材。

5 = 破壞；當拭除化學品時，該塗層已經被破壞；無法移除該測試物質(已經蝕入該表面)。

於此評估中，該測試基本上通過0及1評等。評等 > 1代表"不合格"。

耐衝擊性評估

韌性評估，使用以標準DIN EN ISO 6603-1為基礎之掉落試驗(drop test)進行。類似於該標準，在此以改變的掉落能量(drop energy)進行穿孔試驗，此藉改變具固定落下質量(constant falling mass)之掉落高度(drop height)來完成，該衝擊速度藉由光束之方式直接測量及紀錄為變動參數(variation parameter)。

於偏離該標準下，接觸表面直徑及刺穿直徑(spike diameter)之組合分別為40 mm及20 mm，及使用樣品大小50×50 mm²。該落下質量為13 kg；測試溫度為 -30℃。

該韌性以運用事實上在特定參數(例如溫度、變形速率、缺口半徑(notch radius)等等)的變動上展現由延性轉變成脆性裂痕特性之聚合物材料來特徵化。於本發明情況下，在該樣品上面刺穿(spike)的衝擊速度係作為可變動的參數。

"臨界衝擊速度(critical impact speed)"定義為該韌性的數值特性，其本身由具延性裂痕特性之最高速度與具脆性裂痕特性之最低速度之幾何平均值表示：

$$v_{crit} = 0.5[\max(v_{延性}) + \min(v_{脆性})]$$

欲測定此韌性特性，該臨界衝擊速度在適合範圍內變動及測定該選擇速度之裂痕特性(延性/脆性)。該裂痕的本質(延性/脆性裂痕)以在該衝擊的測試試樣中的裂痕外觀為基礎測定：延性裂痕視為沒有破裂之塑性變形(按照該標準)或(於偏離該標準)若仍為一片的試樣之穿孔 - 脆性裂痕被認為該樣品破碎成二或以上片數。

所測得的臨界衝擊速度為介於2-2.5 m/s至13 m/s之間。即使在最低衝擊速度下展現脆性裂痕之樣品一般評估為脆性；該臨界衝擊速度紀錄為"< 2.0 m/s"。

任何多-片結構因此以臨界衝擊速度特徵化，及因而可與其它系統

比對及評估。

本質上，在機械應力下，該測試試樣之厚度影響該變形及裂痕特性。更特別地，該絕對測量值(最大力量，在破裂時伸長率)顯示在該樣品厚度上的依賴性及無法用於與不同厚度的測試試樣彼此直接比對。因此，於本發明內文中，使用厚度4 mm之樣品，可彼此比對其特性，及其厚度為在許多應用之基本大小。

在不同系統中的韌性之相對差值 – 以延性/脆性轉變的位置形式或以臨界衝擊速度的位置形式 – 還可(無論如何)應用至其它樣品厚度。介於不同塗布材料系統與結構之間的相對密度差異，依厚度4 mm的測試試樣上的實施例方式測定，因此還可應用至具有較厚或較薄的厚度之樣品。

於此內文中該說明"拉伸區"意指與該衝擊器反向的樣品面及因此在穿孔試驗中施予拉伸應力。對照下，"壓力區"表示在衝擊器下在衝擊面上的樣品區域，此處該應力係為大部分壓縮。

實施例1：塗布組成物製造

在100°C下，約5小時內，將25 g的Degacryl MW730 (PMMA, Evonik; Mw 1 000 000 - Evonik figure)溶解於142 g的1-甲氧基-2-丙醇中。將該溶液冷卻下來至約30°C。個別地，在室溫下將下述成分溶解於83 g的1-甲氧基-2-丙醇中：25 g的二季戊四醇基五-/六丙烯酸酯(DPHA，得自Cytec)，2.0 g的Irgacure 1000 (得自BASF)，1.0 g的Darocur 4265 (得自BASF)，0.0625 g的BYK 333 (得自BYK)。將第二溶液加至該聚合物溶液中，同時攪拌。在室溫下及遮蔽直接光影響下，攪拌該塗布組成物另外3小時，分散及之後靜置1日。產率為250 g，黏度(23°C)為約9000 mPas及固體含量為19重量%。於該塗布組成物的固體含量中的雙鍵密度計算得約5.1 mmol/kg。

實施例2：塗布組成物製造

類似於實施例1，使用Degalan M345 (PMMA；得自Evonik; Mw 180 000)製造塗布組成物。產率為275 g，固體含量19重量%。於該塗布組成

物的固體含量中的雙鍵密度計算得約5.1 mmol/kg。

比較例1：對照的塗布組成物製造

類似於實施例1，使用Degalan M825 (PMMA；得自Evonik; Mw 80 000)製造塗布組成物。產率為280 g，固體含量19重量%。於該塗布組成物的固體含量中的雙鍵密度計算得約5.1 mmol/kg。

實施例3：

於各例中藉由得自"TSE Troller AG"之狹縫式塗布機之方式，將實施例1與2之塗布組成物及比較例1之塗布組成物施塗至Makrofol DE 1-1底膜(backing film) (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany)。該載膜(carrier film)之層厚度為250 μm ；該塗層之層厚度可見於表1至3。

基本施塗條件如下述：

- 網速度(web speed) 1.3至2.0 m/min
- 施用的濕塗布材料20至150 μm
- 空氣循環乾燥器90至110°C，較佳於欲乾燥的聚合物之TG區域。
- 在乾燥器中的滯留時間3.5至5 min。

該塗布係輥-對-輥實行，意指該聚碳酸酯薄膜在塗布系統中被展開。該薄膜透過上述施用單元之一者進行及與該塗布溶液接觸。其後，該具濕塗層的薄膜透過乾燥器運行。在離開該乾燥器之後，為了保護它不受污染及刮擦，現有乾塗層配設有一層壓膜。其後，該薄膜再被捲起。

對測試該產品之最終性質，該塗膜，在離開乾燥器之後，首先可利用UV燈固化及之後配設有一層壓膜。

實施例4：抗黏結性

於實施例3中製得的非-UV-固化的薄膜之塗布面以一GH-X 173 A型的層壓膜(Bischof + Klein, Lengerich, Germany)覆蓋及在約23°C下加重有尺寸4.5 x 4.5 cm^2 及重量2 kg之鋁片1小時。在所述時間之後，移除該重量及該層壓膜及目視檢查該塗層之表面變化。

實驗顯示由100 000或以上分子量的聚甲基丙烯酸甲酯製得的塗層為抗黏結性(於該膜中沒有壓痕)。

實施例5：形成試驗

該HPF形成試驗，在得自Niebling (德國)之SAMK 360系統上進行。將該模具電性加熱至100°C。該薄膜加熱，藉由IR發射器之方式在240-260-280°C下進行。該加熱時間為16秒。達到約170°C薄膜溫度。該形成在100巴形成壓力下實行。該形成模具為加熱/通風面板。

將該薄膜片固定在托盤(pallet)上的準確位置。該托盤通過該形成站(forming station)進入加熱區及滯留其中持續所設定時間(16 s)。於此過程中，該薄膜依此方式加熱，而使該薄膜短暫經歷高於軟化點之溫度；該薄膜之核心為約較冷10至20°C。結果，當它運行至該形成站內時，該薄膜相當穩定。

於該形成站中，該薄膜藉在整個實際模塑中閉合該模具而固定；同時，該薄膜在整個模具中藉由氣體壓力之方式形成。該壓力保持7秒時間以確保該薄膜準確地由模具形成。在保持時間之後，該氣體壓力再次被釋放。該模具開啟及所形成的薄膜運行出該形成站。

該薄膜隨後從托盤中移除及之後可以UV光固化。

隨著所用的模具，形成下降至1 mm之半徑。

本發明塗層之UV固化利用一evo 7 dr高壓汞燈(ssr engineering GmbH, Lippstadt, Germany)執行。該系統配備有雙色譜反射器(dichroitic reflector)與石英盤及具有一比功率(specific power)為160 W/cm。施用2.0 J/cm²UV劑量及1.4 W/cm² 強度。該表面溫度將到達 > 60°C。

該UV劑量數值，以Lightbug ILT 490(International Light Technologies Inc., Peabody MA, USA)測定。該表面溫度數值，以RS商標的溫度測試條(產品目錄號285-936；RS Components GmbH, Bad Hersfeld, Germany)測定。

使用所特定條件已交聯的塗層之持久性結果可見於表1。

表1：

No.	塗布	漆膜厚度	底膜	溶劑 IP/MPA/X/ EA/Ac 1h/RT	鉛筆硬度 500 g Mitsubishi	鋼棉(得自 Rakso, No. 00) 560 g / 10 DH $\Delta G / \Delta H$
1	實施例 1	5 μm	Makrofol DE 1-1	0/0/0/0/0	HB	
2	實施例 1	8 μm	Makrofol DE 1-1	0/0/0/0/0	HB	
3	實施例 1	12 μm	Makrofol DE 1-1	0/0/0/0/0	HB	
4	實施例 1	17 μm	Makrofol DE 1-1	0/0/0/0/0	H	5/5
5	實施例 1	25 μm	Makrofol DE 1-1	0/0/0/0/0	H	
6	未塗布	-	Makrofol DE 1-1	0/5/5/5/5	3B	100 / 285

表1顯示本發明塗層在鉛筆硬度及抗刮性上達成改善。該塗層產生非常好的薄膜抗溶劑性。特別受注意的是該塗膜對丙酮之抗溶劑性。丙酮，為對塗布的聚碳酸酯之最具侵略性溶劑，例如，如以Makrofol商標(Bayer)可製得者，甚至與其接觸1小時時間(評等 ≤ 1 ；評分 0至5)，幾乎不會對本發明最終塗層有任何影響。此意指此塗層之抗溶劑性為在根據先前技術的最佳的(但非-可形成的)硬塗布塗層之程度。

實施例6：測試試樣製造及耐衝擊性(低溫韌性)試驗

對耐衝擊性之分析，從未塗布面，按數目1至6以A5格式，利用聚碳酸酯，藉Makrofol DE 1-1 (250 μm)之插入-模塑平面聚碳酸酯薄膜製造試樣，該聚碳酸酯薄膜係根據本發明塗布。該插入模塑物在Arburg Allrounder 560 C 2000-675/350注模機器上實行。該機器具有螺桿直徑為45 mm。該Makrolon在熔融溫度280°C下插入-模塑。用於填充該模具之填充時間為2秒。改變該模具溫度。可以達成具80°C及100°C模塑溫度



之良好結果。於此方面沒有可視的明顯不良效果。該保持壓力時間為12秒及該冷卻時間為20秒。所用的聚碳酸酯為Makrolon AL 2647 (Bayer MaterialScience AG)。所施用的聚碳酸酯之層厚度為4 mm。由依此方式獲得的聚碳酸酯薄膜層試樣切出60×60 mm²測試試樣。

該片穿孔試驗，在DIN EN ISO 6603-1之基礎上，利用得自RoellAmsler之儀器下降系統(IFW 420)，以落下質量13 kg，以不同衝擊速度，於-30℃下進行。刺穿直徑20 mm，接觸表面直徑40 mm。變動該衝擊速度以測定該延性/脆性轉變。

該裂痕(延性/脆性裂痕)之本質在衝擊的測試試樣中的裂痕外觀之基礎上測定：延性裂痕視為塑性變形而沒有破裂(按照該標準)或(於偏離該標準)若它仍是一片之試樣的穿孔。脆性裂痕被認為是將該樣品破碎成二或以上片體。

這些試驗結果彙整於表2及3。

表2：穿孔試驗(-30℃)：拉伸區-本發明漆膜；在該PC面上衝擊性

No.	塗布材料	漆膜厚度	底膜	觀察的延性 裂痕 以[m/s]	脆性裂痕 以[m/s]	在延性/脆性轉變 之臨界速度[m/s]
1	實施例 1	5 μm	Makrofol DE 1-1	8.0 / 9.9 / 12.2	-	> 12.2
2	實施例 1	8 μm	Makrofol DE 1-1	9.3 / 10.6 / 11.2	12.2	12.7 ± 0.5
3	實施例 1	12 μm	Makrofol DE 1-1	3.6 / 4.0 / 5.4	5.0 / 6.6	5.2 ± 0.2
4	實施例 1	17 μm	Makrofol DE 1-1	2.9 / 3.6	4.0 / 4.9 / 6.5	3.8 ± 0.2
5	實施例 1	25 μm	Makrofol DE 1-1	-	2.2 / 3.2 / 4.9	< 2.2

表3：穿孔試驗(-30℃)：拉伸區- Makrolon AL 2647；在塗布面上衝擊性

No.	塗布材料	漆膜厚度	底膜	觀察的延性 裂痕以[m/s]	脆性裂痕 以[m/s]	在延性/脆性轉變 之鄰界速度[m/s]
1	實施例 1	5 μm	Makrofol DE 1-1	8.1 / 10.0 / 12.0	-	> 12.0
2	實施例 1	8 μm	Makrofol DE 1-1	8.0 / 9.3 / 12.3	-	> 12.3
3	實施例 1	12 μm	Makrofol DE	6.6 / 9.2 / 12.2	-	> 12.2

			1-1			
4	實施例 1	17 μm	Makrofol DE 1-1	8.0 / 9.3 / 12.2	-	> 12.2
5	實施例 1	25 μm	Makrofol DE 1-1	8.0 / 9.2 / 12.2	-	> 12.2

當衝擊來自塗漆面時(表3)，全部測試試樣顯示延性外觀，其顯示由具有厚度介於5至25 μm之本發明塗層製得的聚碳酸酯不會有任何脆化。

具有厚度5 μm之本發明塗層之測試試樣還展現同等高的韌性程度。於較厚的漆料應用情況下，會造成脆性裂痕，而用於此之臨界速度比用於至多17 μm之塗層高於2.0 m/s程度。只在25 μm塗層情況下，臨界速度下降到此限值，其設定為滿足應用目的之韌性特性的下限值。

這意指由在此所述方法製造的塑膠部件，無論衝擊方向，當該該薄膜之塗層之層厚度不超過20 μm時，具有足以用於基本應用之低溫韌性。

本發明模塑物因而即使在低溫下具有優異的無方向性耐衝擊性，該表面同時組合有卓越的抗刮性及抗溶劑性。此性質組合意指它們對用於汽車、飛機、鐵路車輛、電子物品、及室內與室外建築之塑膠部件製造有優異的適用性。更特別的是，本發明模塑物適用於建築、汽車、航空及鐵路領域中作為透明片。

【符號說明】

無

【生物材料寄存】

無

【序列表】

無

發明摘要

※ 申請案號： 103120283

※ 申請日： 103/06/12

※IPC 分類：

C09D 133/12 (2006.01)

C09D 4/02 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

C09D 5/00 (2006.01)

B05D 7/02 (2006.01)

B05D 5/08 (2006.01)

B29B 11/00 (2006.01)

B29C 70/68 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

無方向性耐衝擊3D模塑物

NON-DIRECTIONALLY IMPACT-RESISTANT 3D MOULDINGS

【中文】

本發明關於一種塗布組成物，包含至少30重量%的至少一種具有平均莫耳質量為至少100 000 g/mol之熱塑性聚合物、至少一種UV-可固化反應性稀釋劑、至少一種光起始劑、至少一種有機溶劑，其中乙烯性不飽和基團比例為每kg該塗布組成物的固體含量佔至少3 mol。本發明更特別的是關於一種模塑物，包含一熱塑性聚合物、一熱塑性聚合物薄膜及一該膜之表面塗層，所述表面塗層形成該模塑物表面及具有厚度於 $\geq 0.1 \mu\text{m}$ 及 $\leq 20 \mu\text{m}$ 範圍，其可藉利用該塗布組成物塗布該薄膜而獲得。依此方式，提供一種具有抗刮性且抗溶劑性表面之無方向性耐衝擊模塑物。

【英文】

The present invention relates to a coating composition comprising at least 30% by weight of at least one thermoplastic polymer having a mean molar mass of at least 100 000 g/mol, at least one UV-curable reactive diluent, at least one photoinitiator, at least one organic solvent, where the proportion of ethylenically unsaturated groups is at least 3 mol per kg of the solids content of the coating composition. The present invention relates more particularly to a moulding comprising a thermoplastic polymer, a film of a thermoplastic polymer and a surface coating of the film, said surface coating forming the surface of the moulding and having a thickness in the

range of $\geq 0.1 \mu\text{m}$ and $\leq 20 \mu\text{m}$, obtainable by coating the film with the coating composition. In this way, a non-directionally impact-resistant moulding having a scratch-resistant and solvent-resistant surface is provided.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

range of $\geq 0.1 \mu\text{m}$ and $\leq 20 \mu\text{m}$, obtainable by coating the film with the coating composition. In this way, a non-directionally impact-resistant moulding having a scratch-resistant and solvent-resistant surface is provided.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

1. 一種塗布組成物，包含
 - (a) 至少一種具有平均莫耳質量為至少100 000 g/mol之熱塑性聚合物，以該塗布組成物的固體含量計，其含量為至少30重量%；
 - (b) 至少30重量%的UV-可固化反應性稀釋劑；
 - (c) 0.1至10重量份的至少一種光起始劑；及
 - (d) 至少一種有機溶劑，其中乙烯性不飽和基團之比例為每kg該塗布組成物的固體含量佔至少3 mol。
2. 根據申請專利範圍第1項之塗布組成物，其中該熱塑性聚合物(a)具有依ISO 306之Vicat軟化溫度VET為至少90°C。
3. 根據申請專利範圍第1或2項之塗布組成物，其中該熱塑性聚合物包含聚甲基丙烯酸甲酯或70重量%至99.5重量%的甲基丙烯酸甲酯與0.5重量%至30重量%的丙烯酸甲酯之共聚物。
4. 根據申請專利範圍第1或2項之塗布組成物，其中該至少一種UV-可固化反應性稀釋劑(b)包含二官能性、三官能性、四官能性、五官能性及/或六官能性丙烯酸系及/或甲基丙烯酸系單體。
5. 根據申請專利範圍第1或2項之塗布組成物，其中該反應性稀釋劑(b)包含烷氧化的二丙烯酸酯類及/或二甲基丙烯酸酯類、烷氧化的三丙烯酸酯類及/或三甲基丙烯酸酯類、烷氧化的四丙烯酸酯類及/或四甲基丙烯酸酯類、烷氧化的五丙烯酸酯類及/或五甲基丙烯酸酯類、烷氧化的六丙烯酸酯類及/或六甲基丙烯酸酯類、脂肪族胺甲酸酯丙烯酸酯類、聚酯丙烯酸酯類、聚丙烯醯基丙烯酸酯類及其混合物。
6. 根據申請專利範圍第1或2項之塗布組成物，其中該反應性稀釋劑(b)包

含二季戊四醇基五-/六丙烯酸酯。

7. 一種無方向性耐衝擊3D模塑物，包含一熱塑性聚合物、一熱塑性聚合物薄膜及一該薄膜之抗刮且抗溶劑性表面塗層，該表面塗層形成該模塑物之表面及具有於 $\geq 0.1 \mu\text{m}$ 至 $\leq 20 \mu\text{m}$ 範圍厚度，其可藉以根據申請專利範圍第1至6項中至少一項之塗布組成物塗布該薄膜之表面而獲得。
8. 根據申請專利範圍第7項之模塑物，其可藉膜插入模塑而獲得，其中該膜插入模塑包含在遠離保護層之該薄膜面上以熱塑性聚合物的熔體填充一包含該保護層之3D-形成薄膜。
9. 根據申請專利範圍第7或8項之模塑物，其中該薄膜包含聚碳酸酯。
10. 根據申請專利範圍第7或8項之模塑物，其中該熱塑性聚合物包含聚碳酸酯。
11. 一種用於製造模塑物之膜插入模塑方法，包含步驟
 - (i) 以模塑物組成物塗布一薄膜之表面，該組成物包含
 - (a) 至少一種具有平均莫耳質量為至少100 000 g/mol之線性熱塑性聚合物，以該塗布組成物的固體含量計，其含量為30重量%；
 - (b) 至少30重量%的UV-可固化反應性稀釋劑；
 - (c) 0.1至10重量份的至少一種光起始劑；及
 - (d) 至少一種有機溶劑，其中乙烯性不飽和基團之比例為每kg該塗布組成物的固體含量佔至少3 mol，及該塗層之厚度於 $\geq 0.1 \mu\text{m}$ 至 $\leq 20 \mu\text{m}$ 範圍，
 - (ii) 乾燥該塗層；
 - (iii) 選擇地將該薄膜切成大小、脫層、印刷及/或熱地或機械地形成該薄膜；
 - (iv) 藉由光化輻射之方式固化該塗層；

(v) 以熱塑性聚合物插入-模塑該薄膜之未塗布的表面。

12. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中該插入模塑(v)係藉由擠壓或注模之方式實行。
13. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中該固化(iv)係藉由UV輻射之方式實行。
14. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中該插入模塑(v)係藉由擠壓或注模之方式以聚碳酸酯熔體實行。
15. 一種產品，包含根據申請專利範圍第1至10項中至少一項之模塑物。
16. 根據申請專利範圍第15項之產品，其中該產品為透明玻璃元件、覆蓋體或視窗，來自建築、汽車構造、鐵路車輛構造、飛機構造、防護頭盔之面罩製造及電子產品製造之領域，或為汽車、鐵路車輛或飛機之內飾或外飾之透明、半透明或不透明部件。
17. 一種根據申請專利範圍第1至10項中至少一項之模塑物之用途，係作為建築玻璃元件、汽車玻璃元件、鐵路車輛玻璃元件、水車輛玻璃元件、飛機玻璃元件、車體面向組件、擋風玻璃、防護面罩、電子產品外殼組件、或汽車、鐵路車輛、水車輛或飛機的內飾或外飾。