(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105283515 B
(45)授权公告日 2018.07.06

(21)申请号 201480033076.2
(22)申请日 2014.06.11
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105283515 A
(43)申请公布日 2016.01.27
(30)优先权数据
13172191.2 2013.06.14 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.12.10
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/062060 2014.06.11
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2014/198740 DE 2014.12.18

(73)专利权人 科思创德国股份公司
地址 德国勒沃库森
(72)发明人 S.科斯特罗米内 J.佩特措尔特
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 刘维升 石克虎

(51)Int.Cl.
C09D 4/06(2006.01)
C09D 125/00(2006.01)
C09D 133/00(2006.01)
C09D 155/00(2006.01)
审查员 张金龙

权利要求书2页 说明书14页

(54)发明名称

贫油光、抗刮和耐溶剂的聚碳酸酯薄膜

(57)摘要

本发明涉及涂层剂，其包含所述涂层剂固含量的至少30重量%的含量的至少一种苯乙烯-丙烯腈共聚物；至少30重量%的可UV固化的反应性稀释剂；0.1至10重量份的至少一种光引发剂；和至少一种有机溶剂，其中烯类不饱和基团的含量为至少3摩尔/千克所述涂层剂固含量。用其涂覆的薄膜，尤其是聚碳酸酯薄膜在抗刮性、耐溶剂性和降低的油光效应方面具有改进的性质，这使它们特别适用于在薄膜嵌入成型法中制造塑料部件。

CN 105283515 B

1.涂层剂,其包含

(a) 所述涂层剂固含量的至少30重量%的含量的至少一种苯乙烯-丙烯腈共聚物

(b) 所述涂层剂固含量的至少30重量%的可UV固化的反应性稀释剂;

(c) 所述涂层剂固含量的0.1至10重量%的至少一种光引发剂;和

(d) 至少一种有机溶剂,

其中烯类不饱和基团的含量为至少3摩尔/千克所述涂层剂固含量。

2.如权利要求1中所述的涂层剂,其中所述苯乙烯-丙烯腈共聚物(a)具有≥ 20和≤30%的丙烯腈含量。

3.如权利要求1或权利要求2中所述的涂层剂,其中所述至少一种可UV固化的反应性稀释剂(b)包含双官能、三官能、四官能、五官能或六官能丙烯酸类和/或甲基丙烯酸类单体。

4.如权利要求1或权利要求2中所述的涂层剂,其中所述至少一种可UV固化的反应性稀释剂(b)包含烷氧基化二丙烯酸酯和/或二甲基丙烯酸酯、烷氧基化三丙烯酸酯和/或三甲基丙烯酸酯、烷氧基化四丙烯酸酯和/或四甲基丙烯酸酯、烷氧基化五丙烯酸酯和/或五甲基丙烯酸酯、烷氧基化六丙烯酸酯和/或六甲基丙烯酸酯、脂族的氨基甲酸酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、聚丙烯酰基丙烯酸酯及其混合物。

5.如权利要求1或权利要求2中所述的涂层剂,其中所述至少一种可UV固化的反应性稀释剂另外包含反应性稀释剂总含量的至少20重量%的单官能单体。

6.如权利要求1或权利要求2中所述的涂层剂,其中所述溶剂选自1-甲氧基-2-丙醇、双丙酮醇、2,2,3,3-四氟丙醇及其混合物。

7.如权利要求1或权利要求2中所述的涂层剂,其中所述溶剂包含双丙酮醇和/或1-甲氧基-2-丙醇。

8.如权利要求1或权利要求2中所述的涂层剂,其中所述溶剂包含来自至少50重量%的双丙酮醇和1-甲氧基-2-丙醇的混合物。

9.包含基底和表面涂层的层压件,其可通过用如权利要求1至8中任一项所述的涂层剂涂覆所述基底来获得。

10.如权利要求9中所述的层压件,其中所述基底是薄膜。

11.如权利要求10中所述的层压件,其中所述薄膜包含聚碳酸酯。

12.如权利要求11中所述的层压件,其中所述聚碳酸酯是共聚碳酸酯。

13.制造涂覆的薄膜的方法,其包含以下步骤:

(i) 用涂层剂涂覆薄膜,所述涂层剂包含

(a) 所述涂层剂固含量的至少30重量%的含量的至少一种苯乙烯-丙烯腈共聚物;

(b) 至少30重量%的可UV固化的反应性稀释剂;

(c) 0.1至10重量%的至少一种光引发剂;和

(d) 至少一种有机溶剂,

其中烯类不饱和基团的含量为至少3摩尔/千克所述涂层剂固含量;

(ii) 干燥所述涂层;

(iii) 将所述薄膜任选按尺寸剪切、分层、印刷和/或热或机械成型;

(iv) 用UV辐射照射所述涂层,从而固化所述涂层。

14.如权利要求13中所述的方法,其中所述薄膜包含聚碳酸酯。

15.如权利要求14中所述的方法，其中所述聚碳酸酯是共聚碳酸酯。

16.如权利要求1至8中任一项所述的涂层剂或如权利要求9至12中任一项所述的层压件用于在薄膜嵌入成型法中制造塑料部件的用途。

17.如权利要求16中所述的用途，其中所述用途包括用于汽车、运输、电气、电子和建筑工业的塑料部件的制造。

贫油光、抗刮和耐溶剂的聚碳酸酯薄膜

[0001] 本发明涉及特别在聚碳酸酯薄膜上用于制备贫油光(oiling)、抗刮和耐溶剂的涂层的涂层剂。本发明还涉及包含基底和可由该涂层剂获得的涂层的层压件，并涉及该层压件用于在薄膜嵌入成型法中制造塑料部件的用途。

[0002] 薄膜嵌入成型技术已公认用于在注塑法中制造塑料部件。其设定首先由涂覆的薄膜二维或三维地预制部件的正表面，然后从反面用塑料熔体填充或后注塑。

[0003] 在此通常希望的是正面受到充分保护以抵御化学和机械作用。这在现有技术中通常通过该表面上适当的涂层或漆层来实现。为避免成品三维部件的湿式涂覆，有利的是，应该将这样的漆层或涂层施加到薄膜上，其然后与该薄膜一起经受所有进一步的成型步骤和此后例如通过UV曝光最终固化。

[0004] 由此对于适合这种技术的涂覆的薄膜形成非常特定的性质状况。在现有技术中，术语*“可成型硬涂层”*已公认用于这种产品类别，即首先足够防粘连(blockfest)、但随后可以与基底一起任意热成型并最终通过UV固化获得保护层性质的薄膜涂层。

[0005] 难以与大的潜在UV交联潜力一起实现初级涂层的防粘连性(Blockfestigkeit)和热塑性特征方面的这种性质组合。

[0006] 现有技术中对这一目标的大多数解决方案包括使用主要通过双固化法制备的大分子单体，尤其如Beck, Erich (BASF), Scratch resistant UV coatings for automotive applications, Pitture e Vernici, European Coatings (2006), 82(9), 10-19;Beck, Erich, Into the third dimension: three ways to apply UV coating technology to 3D-automotive objects, European Coatings Journal (2006), (4), 32, 34, 36, 38-39;Petzoldt, Joachim;Coloma, Fermín (BMS), New three-dimensionally formable hardcoat films, JOT, Journal fuer Oberflaechentechnik (2010), 50(9), 40-42;EP 2113527 A1, Petzoldt等人,Development of new generation hardcoated films for complex 3D-shaped FIM applications, RadTech Asia 2011, Conference Proceedings中所述。

[0007] 这些薄膜产品用例如聚碳酸酯熔体后注塑(*薄膜嵌入成型*)之后，产生所需塑料部件。

[0008] 对广泛用于汽车、各种其它交通工具、电气和电子设备和建筑工业中的此类塑料部件的视觉外观提出高要求。通常被称作“油光”的不规则彩虹现象破坏所需的视觉印象。当要制造光亮钢琴黑色的塑料部件时，这种不合意的效应显得特别醒目。

[0009] “油光”效应通过以一个方向反射的两个光束的干涉产生，其中一个光束在空气/涂层界面处反射，而另一光束在位于其下的涂层/基底薄膜界面处反射。这两个表面反射的光越多，该效应越可见。光亮基底上的光亮漆层是严重油光的先决条件。当例如光滑聚碳酸酯薄膜(例如制造商Bayer MaterialScience AG以Makrofol DE 1-1商标名出售)用光亮清漆覆盖时，正好是这种情况。

[0010] 在这样的用途中，通常使用具有大约1.58的相对高折光率的光滑聚碳酸酯薄膜，其通常用具有更低折光率的基于脂族化合物的漆料以5至20微米的应用相关的层厚度来涂

覆。由于热成型，该涂层在部件上的层厚度也依赖于位置而变化，这可促使在整个部件上发生彩虹效应。

[0011] 已知的是，所述干涉依赖于涂层厚度，且干涉的发生依赖于波长。这意味着当在涂层中存在楔形层厚度变化时，互相并排出现的彩虹色变得特别可见。但是，这恰好是将涂覆的薄膜热成型并在该过程中部分位置(stellenweise)伸长或拉伸到位时发生的情况。因此，所选的制造方法本身创造了最有利于该不合意的彩虹效应的条件。

[0012] 反射强度在此不仅取决于表面品质，还取决于形成该界面的两种介质的折光率差值。漆层与空气之间的正面界面可能少许受影响。可通过使漆层的折光率尽可能接近地匹配用作基底薄膜的聚碳酸酯的折光率，使漆层与基底薄膜之间的界面的反射最小化。例如，基于双酚A的聚碳酸酯薄膜具有1.585的折光率(589纳米的钠D线)。

[0013] 已经令人惊讶地发现，当使用在至少一种常见溶剂中包含特定含量的至少一种苯乙烯-丙烯腈共聚物、至少一种反应性稀释剂、至少一种光引发剂的涂层剂时，获得可热成型和随后可UV固化的贫“油光”涂层。

[0014] 本发明因此提供下列：

[0015] 涂层剂，其包含

[0016] (a) 所述涂层剂固含量的至少30重量%的含量的至少一种苯乙烯-丙烯腈共聚物；

[0017] (b) 至少30重量%的可UV固化的反应性稀释剂；

[0018] (c) 0.1至10重量份的至少一种光引发剂；和

[0019] (d) 至少一种有机溶剂，

[0020] 其中烯类不饱和基团的含量为至少3摩尔/千克所述涂层剂固含量。

[0021] 本发明的涂层剂可以以简单有效的方式获得。此外，可由此获得的涂层在许多表面，特别例如考虑用于薄膜嵌入成型法中的薄膜上具有足够的防粘连性，但随后可以与涂覆的基底一起任意热成型，并在例如借助UV辐射固化后获得在抗刮性、耐溶剂性和至少降低的油光效应方面具有有利性质的表面。

[0022] 可以例如借助如可根据ASTM D 3363测得的铅笔硬度测定抗刮性。可以根据EN ISO 2812-3:2007评估耐溶剂性。值得注意的是，通过用该涂层剂按本发明涂覆薄膜并通过UV辐射最终固化而获得的模制件表面甚至对原本对聚碳酸酯表面非常有害的溶剂，如乙酸1-甲氧基-2-丙酯、二甲苯、乙酸乙酯、甲乙酮也具有极好的耐受性。

[0023] 本发明的涂层剂中所用的苯乙烯-丙烯腈共聚物是以缩写名称SAN(DIN EN ISO 1043-1和DIN ISO 1629)已知的热塑性塑料。苯乙烯-丙烯腈共聚物的根据ISO 11357的熔融温度或玻璃化转变温度大于100℃。丙烯腈的含量主要受限于在相应溶剂中的溶解度。最多35%的丙烯腈含量下，该苯乙烯-丙烯腈共聚物具有特别有利的溶解度，这进而在涂层剂的可加工性和由此获得的涂层的整体视觉印象方面产生特别有利的性质。在一个优选实施方案中，苯乙烯-丙烯腈共聚物(a)具有≥ 20和≤ 30%的丙烯腈含量，特别优选的是具有≥ 22和≤ 28%的丙烯腈含量的SAN共聚物。

[0024] 可用于本发明的SAN共聚物可以例如以各种商标名购得，例如Luran(制造商：Styrolution)、Tyril(制造商:Styron)、Kostil(制造商:Polymeri)和Elix-200系列(制造商:Elix Polymers)。这种产品也可作为购自制造商Aldrich的苯乙烯-丙烯腈-共聚物。

[0025] 该苯乙烯-丙烯腈共聚物是本发明的涂层剂和本发明的涂层的基本部分。所述至

少一种苯乙烯-丙烯腈共聚物在涂层剂固含量中的含量为至少30重量%，优选至少40重量%，更优选至少45重量%。

[0026] 优选可用作本发明的涂层剂的组分(b)的反应性稀释剂是双官能、三官能、四官能、五官能或六官能丙烯酸类和/或甲基丙烯酸类单体。优选的是酯官能，尤其是丙烯酸酯官能。合适的多官能丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯衍生自具有至少2，优选至少3，更优选至少4个羟基和优选2至12个碳原子的脂族多羟基化合物。

[0027] 这样的脂族多羟基化合物的实例是乙二醇、丙二醇、丁-1,4-二醇、己-1,6-二醇、二乙二醇、三乙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、四羟甲基乙烷和脱水山梨糖醇。所述多羟基化合物的根据本发明优选适合作为用于反应性稀释剂的双-至六官能丙烯酸类和/或甲基丙烯酸类单体的酯的实例是乙二醇二丙烯酸酯和乙二醇二甲基丙烯酸酯、丁二醇二丙烯酸酯或丁二醇二甲基丙烯酸酯、二羟甲基丙烷二丙烯酸酯或二羟甲基丙烷二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯或二乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙烯基苯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯或三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、甘油三丙烯酸酯或甘油三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯或季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇五/六丙烯酸酯(DPHA)、丁-1,2,3,4-四醇四丙烯酸酯或丁-1,2,3,4-四醇四甲基丙烯酸酯、四羟甲基乙烷四丙烯酸酯或四羟甲基乙烷四甲基丙烯酸酯、2,2-二羟基丙-1,3-二醇四丙烯酸酯或2,2-二羟基丙-1,3-二醇四甲基丙烯酸酯、二氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯(UDMA)、脱水山梨糖醇四-、五-或六丙烯酸酯或相应的甲基丙烯酸酯。也可以一起使用具有2至4或更多个烯类不饱和的可自由基聚合的基团的交联单体的混合物。

[0028] 另外根据本发明，可以使用烷氧基化二-、三-、四-、五-和六丙烯酸酯或-甲基丙烯酸酯作为本发明涂层剂的反应性稀释剂或组分b)。烷氧基化二丙烯酸酯或二甲基丙烯酸酯的实例是烷氧基化，优选乙氧基化的甲二醇二丙烯酸酯、甲二醇二甲基丙烯酸酯、甘油二丙烯酸酯、甘油二甲基丙烯酸酯、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-1,3-丙二醇二丙烯酸酯、2-丁基-2-乙基-1,3-丙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。

[0029] 烷氧基化三丙烯酸酯或三甲基丙烯酸酯的实例是烷氧基化，优选乙氧基化的季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、甘油三丙烯酸酯、甘油三甲基丙烯酸酯、丁-1,2,4-三醇三丙烯酸酯、丁-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、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯或双三羟甲基丙烷四甲基丙烯酸酯。

[0030] 烷氧基化四-、五-或六丙烯酸酯的实例是烷氧基化，优选乙氧基化的季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇五甲基丙烯酸酯或二季戊四醇六甲基丙烯酸酯。

[0031] 在组分b)的烷氧基化二丙烯酸酯或二甲基丙烯酸酯、三丙烯酸酯或三甲基丙烯酸酯、四丙烯酸酯或四甲基丙烯酸酯、五丙烯酸酯或五甲基丙烯酸酯和/或烷氧基化六丙烯酸酯或六甲基丙烯酸酯中，各单体中的所有丙烯酸酯基团或甲基丙烯酸酯基团或仅一部分丙烯酸酯基团或甲基丙烯酸酯基团可经由环氧烷基团键合到相应的基团上。也可以使用这样的完全或部分烷氧基化的二-、三-、四-、五-或六丙烯酸酯或-甲基丙烯酸酯的任意混合物。

在这种情况下，所述一个或多个丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团也可以经由多个相继的环氧烷基团，优选环氧乙烷基团键合到该单体的脂族、环脂族或芳族基团上。该单体中的环氧烷或环氧乙烷基团的平均数目由烷氧基化程度或乙氧基化程度表示。烷氧基化程度或乙氧基化程度可优选为2至25，特别优选为2至15，最优选3至9的烷氧基化程度或乙氧基化程度。

[0032] 同样根据本发明，本发明涂层剂的反应性稀释剂或组分b)可以是属于脂族的氨基甲酸酯丙烯酸酯或聚酯丙烯酸酯或聚丙烯酰基丙烯酸酯(Polyacrylacrylate)种类的低聚物。其作为漆料粘合剂的用途是已知的，并描述在Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints, 第2卷, 1991, SITA Technology, London (P.K.T. Oldring (编辑)，第73-123页(Urethane Acrylates)和第123-135页(Polyester Acrylates))中。适用于本发明的市售实例在此例如是脂族的氨基甲酸酯丙烯酸酯，如Ebecryl® 4858、Ebecryl® 284、Ebecryl® 265、Ebecryl® 264、Ebecryl® 8465、Ebecryl® 8402(制造商分别为Cytec Surface Specialities)、来自Cray Valley的Craynor® 925、来自Vianova Resin的Viaktin® 6160、来自Bayer MaterialScience AG的Desmolux VP LS 2265、来自Cognis的Photomer 6891，或溶解在反应性稀释剂中的脂族的氨基甲酸酯丙烯酸酯，如来自BASF AG的Laromer® 8987(在己二醇二丙烯酸酯中70%)、来自的Bayer MaterialScience AG的Desmolux U 680 H(在己二醇二丙烯酸酯中80%)、Craynor® 945B85(在己二醇二丙烯酸酯中85%)、Ebecryl® 294/25HD(在己二醇二丙烯酸酯中75%)、Ebecryl® 8405(在己二醇二丙烯酸酯中80%)、Ebecryl® 4820(在己二醇二丙烯酸酯中65%)(制造商分别为Cytec Surface Specialities)和分别来自Cray Valley的Craynor® 963B80(在己二醇二丙烯酸酯中80%)，或来自Cytec Surface Specialities的聚酯丙烯酸酯如Ebecryl® 810、830或聚丙烯酰基丙烯酸酯如Ebecryl® 740、745、767或1200。

[0033] 在另一个优选实施方案中，反应性稀释剂(b)包含烷氧基化二丙烯酸酯和/或二甲基丙烯酸酯、烷氧基化三丙烯酸酯和/或三甲基丙烯酸酯、烷氧基化四丙烯酸酯和/或四甲基丙烯酸酯、烷氧基化五丙烯酸酯和/或五甲基丙烯酸酯、烷氧基化六丙烯酸酯和/或六甲基丙烯酸酯、脂族的氨基甲酸酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、聚丙烯酰基丙烯酸酯及其混合物。

[0034] 在另一个优选实施方案中，本发明涂层剂的反应性稀释剂(b)包含二季戊四醇五/六丙烯酸酯。

[0035] 为了调节该涂层的折光率，芳族多官能单体有利地适合作为本发明涂层剂中的反应性稀释剂(b)。在本发明的另一个实施方案中，所述至少一种反应性稀释剂(b)可包含芳族多官能单体，优选不饱和芳族氨基甲酸酯丙烯酸酯、双酚A的丙烯酸化衍生物和/或二乙烯基苯的丙烯酸化衍生物。双酚A的丙烯酸化衍生物可以例如以Ebecryl 150和Ebecryl 600商品名购自制造商Cytec和以Desmolux U500商品名购自制造商Bayer MaterialScience。在本发明中，也可以使用脂族和芳族反应性稀释剂的混合物。

[0036] 本发明还包括上述交联多官能单体与单官能单体，更特别例如甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯的混合物。多官能单体在此类混合物中的含量优选为至少20重量%。

[0037] 该反应性稀释剂是本发明涂层剂和本发明涂层的基本部分。所述至少一种反应性稀释剂在涂层剂固含量中的含量总共为至少30重量%，优选至少40重量%，更优选至少45重

量%。

[0038] 烯类不饱和基团的含量对用辐射固化的涂层的可实现的耐受性性质具有显著影响。因此，本发明的涂层剂含有至少3.0摩尔/千克所述涂层剂固含量，优选至少3.5摩尔/千克，更优选至少4.0摩尔/千克所述涂层剂固含量的烯类不饱和基团含量。这种烯类不饱和基团含量也以术语双键密度为本领域技术人员公知。

[0039] 本发明涂层剂的术语至少一种光引发剂包括本领域技术人员已知的常见市售化合物，例如α-羟基酮、二苯甲酮、α,α-二乙氧基苯乙酮、4,4-二乙基氨基二苯甲酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、4-异丙基苯基-2-羟基-2-丙基酮、1-羟基环已基苯基酮、对二甲基氨基苯甲酸异戊酯、4-二甲基氨基苯甲酸甲酯、邻苯甲酰基苯甲酸甲酯、苯偶姻、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚、苯偶姻异丁醚、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、2-异丙基噻吨酮、二苯并环庚酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、双酰基氧化膦等，其中所述光引发剂可以单独或以两种或更多种的组合或与上述聚合引发剂之一组合的形式使用。

[0040] 所用UV光引发剂可以例如是来自BASF的IRGACURE ®类型，例如类型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，可使用来自BASF的DAROCUR ®类型，例如类型DAROCUR ® MBF、DAROCUR ® 1173、DAROCUR ® TPO、DAROCUR ® 4265。可用于本发明涂层剂的UV光引发剂的另一个实例可以以Esacure One商品名购自制造商Lamberti。

[0041] 光引发剂以该涂层剂固含量的≥ 0.1至≤ 10重量份包含于该涂层剂中。

[0042] 该涂层剂除100重量份的组分a)至c)外应该另外含有一种或多种有机溶剂。

[0043] 考虑到本发明涂层剂的优选的用途目的，所用溶剂是不腐蚀聚碳酸酯的那些。这样的溶剂优选是醇。在此特别优选的是1-甲氧基-2-丙醇、双丙酮醇、2,2,3,3-四氟丙醇及其混合物。非常特别优选的是双丙酮醇及其与1-甲氧基-2-丙醇的混合物，尤其是包含至少50重量%双丙酮醇的那些。

[0044] 该漆料组合物优选除100重量份的组分a)至c)外还含有0至900重量份，更优选100至850重量份，最优选200至800重量份的所述至少一种有机溶剂。

[0045] 该涂层剂除100重量份的组分a)至c)外可另外任选含有一种或多种其它的漆料添加剂。这样的漆料添加剂可选自例如稳定剂、流平剂、表面添加剂、颜料、染料、无机纳米颗粒、增粘剂、UV吸收剂、IR吸收剂，优选选自稳定剂、流平剂、表面添加剂和无机纳米颗粒。该漆料组合物除100重量份的组分a)至c)外优选还含有0至35重量份，更优选0至30重量份，最优选0.1至20重量份的至少一种其它的漆料添加剂。优选地，该漆料组合物中包含的所有漆料添加剂的总含量为0至35重量份，更优选0至30重量份，最优选0.1至20重量份。

[0046] 该漆料组合物可包含无机纳米颗粒以提高机械耐受性，例如抗刮性和/或铅笔硬度。

[0047] 可考虑的纳米颗粒包括周期表主族II至IV的元素和/或副族I至VIII的元素包括镧系元素的无机氧化物、混合氧化物、氢氧化物、硫酸盐、碳酸盐、碳化物、硼化物和氮化物。优选的纳米颗粒是氧化硅、氧化铝、氧化铈、氧化锆、氧化铌、氧化锌或氧化钛纳米颗粒，特别优选的是氧化硅纳米颗粒。

[0048] 所用颗粒优选具有小于200纳米，优选5至100纳米，更优选5至50纳米的平均粒度(借助分散体中的动态光散射测量，作为Z-平均值测定)。优选地，使用的所有纳米颗粒的至少75%，更优选至少90%，再更优选至少95%具有上文定义的粒度。

[0049] 该涂层剂可以以简单方式如下制备：首先在室温下或在升高的温度下将该聚合物完全溶解在溶剂中，然后将其它必需的和任选的组分在不存在一种或多种溶剂的情况下一起添加到已冷却至室温的溶液中并通过搅拌相互混合，或在存在一种或多种溶剂的情况下例如添加到该一种或多种溶剂中并通过搅拌相互混合。优选地，首先将光引发剂溶解在该一种或多种溶剂中，然后加入其它组分。此后任选借助过滤，优选借助精滤进行提纯。

[0050] 本发明还提供包含基底和可通过用本发明涂层剂涂覆该基底获得的表面涂层的层压件。在此，根据本发明提供在抗刮性、耐溶剂性和抗油光效应方面具有有利表面性质的涂覆的基底。

[0051] 由于在借助薄膜嵌入成型法制造塑料部件的领域中避免油光效应是特别重要的，并且通过本发明有利地实现了改进，根据本发明涂覆的基底优选包括薄膜。

[0052] 用于涂覆的薄膜优选是热塑性塑料，如聚碳酸酯、聚丙烯酸酯或聚(甲基)丙烯酸酯、聚砜、聚酯、热塑性聚氨酯和聚苯乙烯和它们的共聚物和混合物(共混物)。合适的热塑性塑料是例如聚丙烯酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯(例如PMMA；例如来自制造商Röhm的Plexiglas®)、环烯烃共聚物(COC；例如来自制造商Ticona的Topas®；来自制造商Nippon Zeon的Zenoex®或来自制造商Japan Synthetic Rubber的Apel®)、聚砜(来自制造商BASF的Ultrason@或来自制造商Solvay的Udel®)、聚酯例如PET或PEN、聚碳酸酯(PC)、聚碳酸酯/聚酯共混物例如PC/PET、聚碳酸酯/聚环己基甲醇环己烷二甲酸酯(PCCD；来自GE的Xylecs®)、聚碳酸酯/PBT及其混合物。

[0053] 在本发明的一个特别有利和优选的实施方案中，本发明的层压件的薄膜包含聚碳酸酯或共聚碳酸酯。

[0054] 由于优异的冲击韧度和同时的透明性，聚碳酸酯在本发明中也可在用于制造3D模制件或塑料部件的薄膜嵌入成型法中用作用于后注塑或填充3D成型和用保护层涂覆的薄膜的热塑性聚合物。在本发明的一个同样特别优选的实施方案中，该热塑性聚合物因此包含聚碳酸酯。适用于本发明的聚碳酸酯和聚碳酸酯配制品以及聚碳酸酯薄膜可以例如以Makrolon®、Bayblend®和Makroblend®商品名(Bayer MaterialScience)获得。

[0055] 适用于制备本发明的聚碳酸酯组合物的聚碳酸酯是所有已知的聚碳酸酯。这些是均聚碳酸酯、共聚碳酸酯和热塑性聚酯碳酸酯。合适的聚碳酸酯优选具有18000至40000，优选26000至36000，尤其是28000至35000的平均分子量$\overline{M}_w$，其通过光散射校准通过在二氯甲烷或等重量的苯酚/邻二氯苯的混合物中测量相对溶液粘度测得。

[0056] 该聚碳酸酯优选通过在文献中已多次描述的相界面法或熔融酯交换法来制备。关于相界面法，例如参考H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, 第9卷, Interscience Publishers, New York 1964, 第33页及其后，参考Polymer Reviews, 第10卷, “Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods”, Paul W. Morgan, Interscience Publishers, New York 1965, 第VIII章, 第325页，参考Drs. U. Grigo, K. Kircher和P. R. Müller "Polycarbonate" in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, 第3/1卷, Polycarbonate, Polyacetale,

Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1992, 第118-145页,以及参考EP-A 0 517 044。熔融酯交换法例如描述在Encyclopedia of Polymer Science, 第10卷(1969), Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, 第9卷, John Wiley and Sons, Inc. (1964)以及专利文件DE-B 10 31 512和US-B 6 228 973中。

[0057] 可以通过双酚化合物与碳酸化合物尤其是光气,或在熔融酯交换法中与碳酸二苯基酯或碳酸二甲酯的反应来获得所述聚碳酸酯。在此特别优选的是基于双酚A的均聚碳酸酯和基于单体双酚A和1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷的共聚碳酸酯。可用于聚碳酸酯合成的其它双酚化合物尤其公开在WO-A 2008037364、EP-A 1 582 549、WO-A 2002026862、WO-A 2005113639中。

[0058] 该聚碳酸酯可以是直链或支化的。也可以使用支化和非支化聚碳酸酯的混合物。

[0059] 适用于聚碳酸酯的支化剂是文献中已知的并例如描述在专利文件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和其中引用的文献中。此外,所用聚碳酸酯也可以是固有支化的,其中在这种情况下在聚碳酸酯制备过程中不添加支化剂。固有分支的一个实例是如EP-A 1 506 249中对熔融聚碳酸酯公开的所谓Fries结构。

[0060] 此外,在聚碳酸酯制备中可以使用链终止剂。所用链终止剂优选是酚类,如苯酚、烷基酚如甲酚和4-叔丁基酚、氯酚、溴酚、枯基酚或它们的混合物。

[0061] 该薄膜或3D模制件的热塑性聚合物的塑料组合物可另外包含添加剂,例如UV吸收剂、IR吸收剂和其它常规加工助剂,尤其是脱模剂和助流剂,以及常规稳定剂,尤其是热稳定剂,以及抗静电剂、颜料、着色剂和视觉增亮剂。在此,在每一层中可存在不同的添加剂或添加剂浓度。

[0062] 本发明还提供制造涂覆的薄膜的方法,其包含以下步骤

[0063] (i) 用涂层剂涂覆薄膜,该涂层剂包含

[0064] (a) 该涂层剂固含量的至少30重量%的含量的至少一种苯乙烯-丙烯腈共聚物;

[0065] (b) 至少30重量%的可UV固化的反应性稀释剂;

[0066] (c) 0.1至10重量份的至少一种光引发剂;和

[0067] (d) 至少一种有机溶剂,

[0068] 其中烯类不饱和基团的含量为至少3摩尔/千克涂层剂固含量;

[0069] (ii) 干燥该涂层;

[0070] (iii) 将该薄膜任选按尺寸剪切、分层(dekaschieren)、印刷和/或热或机械成型;

[0071] (iv) 用UV辐射照射该涂层,在此固化该涂层。

[0072] 在本文中,该涂层剂及其成分和术语薄膜是在本发明上下文中也已互相结合着阐明的相同的那些。在一个特别优选的实施方案中,该薄膜包含聚碳酸酯或共聚碳酸酯。

[0073] 在此可以通过用液体涂层剂涂覆薄膜的常见方法,例如通过刮涂、喷射、浇注、流涂、浸涂、喷涂、辊涂或旋涂用该涂层剂涂覆薄膜。流涂法可以用软管或合适的涂覆头手动进行,或在连续运行中借助流涂机器人和任选的隙缝式喷嘴自动进行。优选通过辊到辊的转移来施涂该涂层剂。在这种情况中,可以通过清洁或活化来预处理待涂覆薄膜的表面。

[0074] 在将该涂层剂施涂到薄膜上之后进行干燥。为此，更特别地用炉中的高温和流动并任选也除湿的空气，例如在对流炉中或借助喷气干燥器以及热辐射如IR和/或NIR进行操作。此外，可以使用微波。可以组合多个这些干燥法并且是有利的。步骤(II)中的涂层干燥优选包括在室温和/或升高的温度下，例如优选在20-200℃下，更优选在40-120℃下通风。在涂层干燥后，其防粘连，从而可以层压、印刷和/或热成型该涂覆的基底，尤其是涂覆的薄膜。在此特别优选成型，因为在此通过涂覆的薄膜的成型可以预先确定用于制造三维塑料部件的薄膜嵌入成型法的模具。

[0075] 有利地，选择干燥条件以使升高的温度和/或热辐射不引发丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团的聚合(交联)，因为这会损害可成型性。此外，应该将达到的最大温度适当选择为低的，以使该薄膜不会不受控地变形。

[0076] 在干燥/固化步骤后，该涂覆的薄膜——任选在与该涂层上的保护薄膜层压后——可以卷起。可以进行卷起，而该涂层不会与基底薄膜或层压薄膜的背面粘合。但是，也可以按尺寸剪切该涂覆的薄膜并将剪切片段单独或以堆叠体形式送往进一步加工。在这方面特别优选的是将该涂覆的薄膜热成型成三维模具——如对薄膜嵌入成型法中用热塑性聚合物如聚碳酸酯后注塑所准备那样进行。在一个优选实施方案中，步骤(iii)包括该涂覆的薄膜的剪切和热成型。

[0077] 用光化辐射固化被理解为是指借助例如由上述光引发剂通过用光化辐射的照射而释放的引发剂自由基进行的烯类不饱和碳-碳双键的自由基聚合。

[0078] 优选通过高能辐射，即UV辐射或日光，例如波长≥ 200 nm至≤ 750 nm的光的作用，或通过用高能电子(电子束，例如≥ 90 keV至≤ 300 keV)辐照来实现辐射固化。用作光或UV光的辐射源是例如中压或高压汞蒸气灯，其中汞蒸气可以通过用其它元素如镓或铁掺杂来改性。激光器、脉冲灯(以UV闪光辐射器的名称已知)、卤素灯或准分子辐射器同样可用。可以将辐射器安装在固定位置，以借助机械装置将待照射的物体移动经过辐射源，或该辐射器可活动而待照射的物体在固化过程中不改变其位置。在UV固化的情况下通常对交联足够的辐射剂量为≥ 80 mJ/cm^{2}至≤ 5000 mJ/cm^2。

[0079] 在一个优选实施方案中，光化辐射因此是UV光范围内的光。

[0080] 该辐射可任选在排除氧的情况下进行，例如在惰性气体气氛或氧气减少的气氛下进行。合适的惰性气体优选是氮气、二氧化碳、稀有气体或燃烧气体。此外，可以通过用辐射可透的介质覆盖该涂层来实施辐射。其实例是塑料薄膜、玻璃或液体如水。

[0081] 根据辐射剂量和固化条件，可以以本领域技术人员已知的方式或通过针对性的预先试验改变或优化任选使用的引发剂的类型和浓度。为了固化成型的薄膜，特别有利的是用几个辐射器进行固化，应该这样选择它们的布置以使涂层上的每个点尽可能获得对固化而言最佳的辐射剂量和辐射强度。特别地，应该避免未照射区域(阴影区)。

[0082] 此外根据所用薄膜，可以有利地选择辐射条件以使薄膜上的热应力不过大。特别地，由具有低玻璃化转变温度的材料制成的薄膜和膜具有在由于照射而超过特定温度时不受控变形的倾向。在这些情况中，有利地借助合适的过滤器或辐射器的建造方式使尽可能少的红外辐射可作用于基底。此外，相应辐射剂量的降低可抵抗不受控变形。但是在此应该注意，尽可能完全的聚合需要特定的辐射剂量和辐射强度。在这些情况下特别有利的是在惰性或氧气减少的条件下进行固化，因为当涂层上方的气氛中的氧含量降低时，固化所需

的剂量降低。

[0083] 特别优选使用在固定装置中的汞辐射器进行固化。这时，光引发剂以涂层固含量的≥ 0.1重量%至≤ 10重量%，更优选≥ 0.2重量%至≤ 3.0重量%的浓度使用。优选使用≥ 80 mJ/cm^{2}至≤ 5000 mJ/cm^{2}的剂量以固化这些涂层。

[0084] 在薄膜涂层的固化和该涂覆的薄膜的任选、通常合意的成型完成后，将该涂覆的薄膜用热塑性聚合物，如聚碳酸酯后注塑，这通过例如WO 2004/082926 A1和WO 02/07947 A1中所述的薄膜嵌入成型法是本领域技术人员公知的。在本发明方法的一个优选实施方案中，借助挤出或注塑，优选用聚碳酸酯熔体进行步骤(V)中的薄膜的背面涂覆。对此的挤出和注塑法是本领域技术人员公知的并例如描述在"Handbuch Spritzgießen", Friedrich Johannnaber/Walter Michaeli, München;Wien: Hanser, 2001, ISBN 3-446-15632-1或"Anleitung zum Bau von Spritzgießwerkzeugen", Menges/Michaeli/Mohren, München;Wien: Hanser, 1999, ISBN 3-446-21258-2中。

[0085] 由于该表面在抗刮性、耐溶剂性和降低的油光效应方面的优异性质，本发明还提供根据权利要求1至10的至少一项的涂层剂或根据权利要求11至13的至少一项的层压件用于在薄膜嵌入成型法中制造塑料部件的用途。在一个优选实施方案中，本发明的用途包括用于汽车、运输、电气、电子和建筑工业的塑料部件的制造。

[0086] 本发明还提供可通过薄膜嵌入成型获得的3D模制件或塑料部件，其包含薄膜，优选聚碳酸酯薄膜和形成该模制件表面并可通过用本发明涂层剂涂覆获得的涂层，以及热塑性聚合物，优选聚碳酸酯。

[0087] 实施例：

[0088] 评估方法

[0089] 通过在制造商Zeiss的类型Axioplan光学显微镜中观察切边，测量涂层的层厚度。方法 - 反射光(Auflicht)，明视野，放大500x。

[0090] 防粘连性的评估

[0091] 如例如DIN 51350中描述的传统试验方法不足以模拟卷绕的预干燥的涂覆的薄膜的防粘连性，因此使用下列试验：用商业常见的刮刀将涂覆材料施加到Makrofol DE 1-1(375微米)上(目标湿层厚度100微米)。在20℃至25℃下10分钟的通气阶段后，该涂覆的薄膜在空气循环炉中在110℃下干燥10分钟。在1分钟的冷却阶段后，用塑料辊在100 mm x 100 mm的面积上将商业常见的粘附层压薄膜GH-X173 natur(公司Bischof u. Klein, Lengerich，德国)无皱褶地施加到干燥的涂覆的薄膜上。随后，整面地(flächig)对该层压的薄膜件施以10千克重量1小时。此后，除去层压薄膜并目视评估涂覆的表面。

[0092] 铅笔硬度的评估

[0093] 除非另有说明，类似于ASTM D 3363使用Elcometer 3086 Scratch boy (Elcometer Instruments GmbH, Aalen，德国)在500克负重下测量铅笔硬度。

[0094] 钢丝绒刮擦的评估

[0095] 通过将钢丝绒No. 00(Oskar Weil GmbH Rakso, Lahr，德国)粘贴到500克钳工锤(Schloss-Hammer)的平面端上，测定钢丝绒刮擦，其中该锤的面积是2.5 cm × 2.5 cm，即大约6.25平方厘米。将该锤置于受试表面上，不施加额外压力，以达到大约560克的指定负重。然后将该锤以双行程来回移动10次。随后，用软布清洁该受负重的表面以除去织物残留

物和漆料颗粒。通过用Micro HAZE plus(20°光泽度和雾度;Byk-Gardner GmbH,Geretsried,德国)相对于刮擦方向横向测得的雾度和光泽度值来表征该刮擦。在刮擦前和后进行测量。负重前和后的光泽度和雾度的差值报道为Δ光泽度和Δ雾度。

[0096] 耐溶剂性的评估

[0097] 通常用工业品级的异丙醇、二甲苯、乙酸1-甲氧基-2-丙酯、乙酸乙酯、甲乙酮测试涂层的耐溶剂性。用湿透的棉球将溶剂施加到涂层上并通过覆盖防止蒸发。除非另有说明,在大约23℃下遵循60分钟的作用时间。在该作用时间结束后,移除棉球并用软布将受试面擦干净。立即目视检查和在用指甲轻刮后检查。

[0098] 区分下列等级:

[0099] · 0 = 不变;没有可见的改变;不会由于刮擦受损;

[0100] · 1 = 可见轻微溶胀,但不会由于刮擦受损;

[0101] · 2 = 变化清晰可见,几乎不会由于刮擦受损;

[0102] · 3 = 明显改变,在指甲用力施压后表面破坏;

[0103] · 4 = 剧烈改变,在指甲用力施压后刮穿直至基底;

[0104] · 5 = 破坏;在擦除化学品后漆层已破坏;无法除去测试物质(侵蚀)。

[0105] 在这一评估内,具有0和1的特征值的测试通常为通过。特征值> 1代表“不通过”。

[0106] 油光效应的评估

[0107] “油光效应”也被称作“牛顿环效应”。牛顿环以在白光下反射观察时经涂覆的部件的表面上的不规则干涉图样的形式出现。在反射性的光亮表面上,在涂覆的部件的外表面和在位于其下的经涂覆的基底的表面上都反射光束。如果在一个波长的两个反射光束之间出现λ/2范围内的光程差(Gangunterschied),通过干涉使这一波长衰减或甚至熄灭,且原始射入的白光在反射中发生局部变色。这些图样也可作为涂覆的表面(在此为涂覆的薄膜)的反射光谱中的振荡检出。这些振荡的强度和频率是出现牛顿环效应的量度。

[0108] 用于测定油光效应所用的测量值取自用公司STEAG ETA-Optik, CD-Measurement System ETA-RT的光谱仪记录的透射和反射光谱。在0°视角下测量直接反射。

[0109] 由反射光谱如下测定牛顿环的测量值:

[0110] mPV:在400-650 nm的范围内以%计的最大峰谷比

[0111] mPV/2:以%计的振幅

[0112] R:以%计的在相应波长下的反射

[0113] 牛顿环 = mPV/2/R • 1000

[0114] 不考虑低于400纳米和高于650纳米的波长范围,因为在这些范围内的颜色对比度如此小,以致没有肉眼可察觉的干涉效应。

[0115] 实施例1:涂层剂的制备

[0116] 在100℃下在大约3小时内将50克Luran® 368 R(制造商:Styrolution)溶解在1-甲氧基-2-丙醇和双丙酮醇的142克混合物(1:1)中。将该溶液冷却到大约30℃。在室温下将下列组分分别溶解在1-甲氧基-2-丙醇和双丙酮醇(1:1)的83克混合物中:50克二季戊四醇五/六丙烯酸酯(DPHA,制造商:Cytec)、2克Esacure One(制造商:Lamberti)、1克Darocur 4265(制造商:BASF)、0.125克BYK 333(制造商:BYK)。在搅拌下将第二溶液添加到该聚合物溶液中。将该混合物在室温下和在避免直接光影响下搅拌另外3小时,灌装并使其静置1天。

产量为320克，在27.3 1/s剪切速率下的粘度(23℃;DIN EN ISO 3219)为2500 mPas。固含量为31.4重量%且该涂层剂固含量中的计算的双键密度为大约5.1 mol/kg。

[0117] 实施例2:涂层剂的制备

[0118] 在100℃下在大约3小时内将117克Luran® 368 R(制造商:Styrolution)溶解在1-甲氧基-2-丙醇和双丙酮醇的284克混合物(2:3)中。将该溶液冷却到大约30℃。在室温下将下列组分分别溶解在1-甲氧基-2-丙醇和双丙酮醇(2:3)的166克混合物中:117克二季戊四醇五/六丙烯酸酯(DPHA,制造商:Cytec)、4.7克Esacure One(制造商:Lamberti)、2.35克Darocur 4265(制造商:BASF)和0.25克BYK 333(制造商:BYK)。在搅拌下将第二溶液添加到该聚合物溶液中。将该漆料在室温下和在避免直接光影响下搅拌另外3小时，灌装并使其静置1天。产量为650克，粘度(23℃;DIN EN ISO 3219)为4990 mPas，固含量为35重量%且该涂层剂固含量中的计算的双键密度为大约5.1 mol/kg。

[0119] 实施例3:涂层剂的制备

[0120] 在100℃下在大约3小时内将95克苯乙烯-丙烯腈-共聚物(制造商:Aldrich，目录号182850，M_w 165000(GPS，来自Aldrich的数值)，25%丙烯腈(来自Aldrich的数值))溶解在1-甲氧基-2-丙醇和双丙酮醇(2:3)的270克混合物中。将该溶液冷却到大约30℃。在室温下将下列组分分别溶解在1-甲氧基-2-丙醇和双丙酮醇(2:3)的158克混合物中:95克二季戊四醇五/六丙烯酸酯(DPHA,制造商:Cytec)、3.8克Esacure One(制造商:Lamberti)、1.9克Darocur 4265(制造商:BASF)和0.24克BYK 333(制造商:BYK)。在搅拌下将第二溶液添加到该聚合物溶液中。将该混合物在室温下和在避免直接光影响下搅拌另外3小时，灌装并使其静置1天。产量为623克，粘度(23℃;DIN EN ISO 3219)为1470 mPas，固含量为31.4重量%且该涂层剂固含量中的计算的双键密度为大约5.1 mol/kg。

[0121] 对比例1:非本发明的涂层剂的制备

[0122] 在100℃下在大约5小时内将25克聚(甲基丙烯酸甲酯)(制造商:Aldrich，目录号182265，M_w 996000(GPS，来自Aldrich的数值))溶解在142克1-甲氧基-2-丙醇中。将该溶液冷却到大约30℃。在室温下将下列组分分别溶解在83克1-甲氧基-2-丙醇中:25克二季戊四醇五/六丙烯酸酯(DPHA,制造商:Cytec)、2.0克Irgacure 1000(制造商:BASF)、1.0克Darocur 4265(制造商:BASF)和0.0625克BYK 333(制造商:BYK)。在搅拌下将第二溶液添加到该聚合物溶液中。将该漆料在室温下和在避免直接光影响下搅拌另外3小时，灌装并使其静置1天。产量为270克，粘度(23℃;DIN EN ISO 3219)为9060 mPas，固含量为19重量%且固含量中的计算的双键密度为大约5.1 mol/kg。

[0123] 实施例4:各种SAN产品的可溶性的测试

[0124] 在特别优选用于本发明的使用领域的三种溶剂中测试各种市售SAN产品的可溶性:在1-甲氧基-2-丙醇(MP-ol)中，在双丙酮醇(DAA)中和在两者(1:1)的混合物中。对于该测试，目标是该聚合物在溶剂中各25重量%的使用相关浓度。在搅拌下在120℃下在4小时内进行该溶解试验。然后记录中间结果。然后将该溶液冷却至室温并记录最终结果。“不可溶”是指该聚合物在该溶液的冷却过程中沉淀。

[0125]

	组成，重量%			MP-ol		DAA		MP-ol/DAA=1:1	
	丙烯腈	苯乙烯	α-甲基苯乙烯	120℃	20℃	120℃	20℃	120℃	20℃
Luran 368R	23.1#	76.9#	-	清澈溶液	不可溶	清澈溶液	清澈溶液	清澈溶液	清澈溶液
Luran 388S	32.8#	67.2#	-	不可溶	不可溶	清澈溶液	清澈溶液	清澈溶液	浑浊溶液
Luran HH120	30.7#	-	69.3#	不可溶	不可溶	清澈溶液	不可溶	清澈溶液	不可溶
Tyril 790	28.9#	71.1#	-	清澈溶液	不可溶	清澈溶液	清澈溶液	清澈溶液	浑浊溶液
Tyril 867E	26.0#	74.0#	-	清澈溶液	不可溶	清澈溶液	清澈溶液	清澈溶液	清澈溶液
Tyril 875	26.0#	74.0#	-	清澈溶液	不可溶	清澈溶液	清澈溶液	清澈溶液	清澈溶液
Tyril 905	21.5#	78.5#	-	清澈溶液	不可溶	清澈溶液	清澈溶液	清澈溶液	浑浊溶液
Elix 280G	23.7#	76.3#	-	清澈溶液	不可溶	清澈溶液	清澈溶液	清澈溶液	清澈溶液
Aldrich, 目录号 182850	25*		-	不可溶	不可溶	清澈溶液	清澈溶液	清澈溶液	清澈溶液
Aldrich, 目录号 182869	30*		-	清澈溶液	不可溶	清澈溶液	不可溶	清澈溶液	不可溶

[0126] # NMR测定，1H，400MHz，$C_2D_2Cl_4$/TMS;*来自Aldrich的数值;Luran®是制造商Styrolution的商标;Tytil®是制造商Styron的商标,Elix是制造商Elix Polymers的商标。

[0127] 由此可以表明,具有小于30重量%的丙烯腈含量的基于苯乙烯的SAN聚合物在根据本发明优选的1-甲氧基-2-丙醇和双丙酮醇(1:1)的溶剂混合物中具有特别好的可溶性。因此,具有≥ 20重量%至≤ 30重量%的丙烯腈含量的SAN共聚物在本发明中是特别优选的,其尤其是与1-甲氧基-2-丙醇和双丙酮醇的溶剂混合物组合。

[0128] 实施例5:涂覆的薄膜的制造

[0129] 借助来自制造商TSE Troller AG的隙缝式浇注器将来自实施例1至3和对比例1的涂层剂施加到载体薄膜上,例如Makrofol DE 1-1(Bayer MaterialScience AG, Leverkusen德国)上。

[0130] 典型施涂条件如下:

[0131] · 幅面速度1.3至2.0 m/min

[0132] · 湿漆料施加量20-150 μm

[0133] · 空气循环干燥器90-110℃,优选在待干燥的聚合物的TG范围内

[0134] · 在干燥器中的停留时间3.5-5 min。

[0135] 辊到辊进行涂覆,这意味着在该涂覆设备中展开该聚碳酸酯薄膜。将该薄膜导过上述施涂装置之一并供给涂料溶液。此后,使带有湿涂层的薄膜经过干燥器。在离开干燥器后,通常为此时干燥的涂层配备层压薄膜,以保护其免受沾污和刮擦。此后再卷起该薄膜。

[0136] 为了测试该产品的最终性质,将涂覆的薄膜在离开干燥器后首先用UV灯固化,然后配备层压薄膜。

[0137] 实施例6:防粘连性的测试

[0138] 将实施例5中产生的未UV固化薄膜的涂覆面用类型GH-X 173 A层压薄膜(Bischof + Klein, Lengerich,德国)覆盖并在大约23℃下供给尺寸4.5 x 4.5 cm^2的铝片和施加2千克重量1小时。此后,移除重量和层压薄膜并目视检查涂层表面的变化。结果概括在表1中。

[0139] 表1: 涂层的防粘连性

[0140]

涂层剂	在250 μm PC薄膜上的层厚度	防粘连性
实施例4	20 μm	好
实施例2	14 μm	好
实施例3	15 μm	好

[0141] 从表1中的结果看出，具有本发明涂层的本发明薄膜在薄膜上干燥后就对于进一步加工是足够防粘连的。

[0142] 实施例7：涂覆的薄膜的成型和涂层的固化

[0143] 在SAMK 360设备(制造商：HDVF Kunststoffmaschinen GmbH)上进行HPF成型试验。将模具电加热到100℃。借助IR辐射器在240-260-280℃下进行薄膜加热。加热时间为16秒。达到大约170℃的薄膜温度。在100巴的成型压力下进行成型。成型模具是加热/通风板(Blende)(HL板)。

[0144] 将适当的薄膜片位置精确地固定在托盘上。该托盘经过成型站进入加热区并在此停留所设时间(16秒)。在此过程中，加热该薄膜以使该薄膜短暂经受高于软化点的温度；薄膜芯较冷大约10-20℃。因此，该薄膜在进入成型站时相对稳定。

[0145] 在成型站中，通过模具关闭(Zufahren)将薄膜固定在实际模具上；同时，借助气体压力使该薄膜在模具上成型。7秒的压力保持时间确保将该薄膜准确匹配地依照模具成型。在该保持时间后，再释放气体压力。打开模具并使成型的薄膜离开成型站。

[0146] 随后从托盘上移除薄膜，此时可以用UV光固化。

[0147] 借助所用模具，形成低至1毫米的半径。

[0148] 用类型evo 7 dr汞蒸气高压灯(ssr engineering GmbH, Lippstadt，德国)进行本发明涂层的UV固化。该设备配有二向色性反射器和石英盘并具有160 W/cm的比功率。施加2.0 J/cm²的UV剂量和1.4 W/cm²的强度。表面温度应达到> 60℃。

[0149] 用Lightbug ILT 490(International Light Technologies Inc., Peabody MA, USA)测定UV剂量数值。用RS牌温度测试条(目录号285-936；RS Components GmbH, Bad Hersfeld，德国)测定表面温度数值。

[0150] 使用所述条件交联的涂层的耐受性结果可见于表2。

[0151] 实施例8：试验方法

[0152] 表2：涂层的耐化学品性和抗刮性

[0153]

涂层剂/在250 μm PC薄膜上的层厚度	溶剂	铅笔硬度	钢丝绒(制造商：Rakso, No. 00)
	IP/MPA/X/EA/MEK 1 h/RT	500 g Mitsubishi	560 g / 10 DH AG / AH
实施例2 / 5 μm	0/0/0/0/0	B	2/1
实施例3 / 4 μm	0/0/0/0/0	B	3/2
实施例4 / 5 μm	0/0/0/0/0	H	3/8
Makrofol DE 1-1 250 μm，未涂覆	0/5/5/5/5	3B	100 / 285

[0154] IP/MPA/X/EA/MEK代表异丙醇、乙酸1-甲氧基-2-丙酯、二甲苯、乙酸乙酯、甲乙酮。

[0155] 如表2所示，本发明的涂层甚至在薄形式下也改进商业常见的薄膜的铅笔硬度和抗刮性。本发明的涂层另外提供耐溶剂性，甚至是原本对PC极具侵蚀性的溶剂。

[0156] 实施例9：涂层的折光率的测定

[0157] 由透射和反射光谱获得样品的依赖于波长的折光率n。为此，在石英玻璃载体上旋涂来自实施例2至3和对比例1的涂层的厚度大约100-300纳米的薄膜。用来自制造商AudioDev的“CD-Measurement System ETA-RT”测量该层组件的透射和反射光谱，然后将层厚度和n的光谱曲线匹配到380-850纳米范围内测得的透射和反射光谱中。这用光谱仪的内部软件进行并另外需要在空白测量中预先测定的石英玻璃基底的折光率数据。固化的漆层的折光率基于589纳米的波长并因此相当于n_D^{20}。

[0158] 表3：涂层的折光率

[0159]

用来自以下的漆料的涂层	n_D^{20}
实施例2	1.544
对比例1	1.511

[0160] 可以表明，与对比例中的聚甲基丙烯酸甲酯相比，本发明使用SAN聚合物能够使涂层的折光率更进一步匹配聚碳酸酯薄膜的折光率(1.585的n_D^{20})，这有利地降低彩虹现象。

[0161] 实施例10：彩虹效应强度的测定

[0162] 表4：反射光谱的评估

[0163]

涂层剂 /在 250 µm PC 薄膜上的层厚度	反射(R)	在> 400 nm 至< 650 nm 范围内的最大峰谷值 (mPV)	牛顿环 mPV/2/R*1000
	(%)	(%)	(#)
实施例 2 / 5 µm	9.2	0.5	27
对比例 1 / 5 µm	8.7	1.3	74

[0164] 在低于30的牛顿环的值下，肉眼在发光灯管下不再可察觉油光。来自实施例2的基于SAN的涂层显示27的值。甚至以黑色背面印刷(hinterdruckt)的高光亮的形式，表面上也没有任何干扰性的彩虹效应。

[0165] 相反，对比例1在相同条件下在5微米涂层的相同层厚度下表现出明显干扰性的彩色干涉图样。在74的牛顿环的值下，通过反射光谱也清楚证实这一观察结果。

[0166] 通过使用本发明的涂层剂，彩虹效应比使用聚甲基丙烯酸甲酯作为热塑性聚合物时远远较不显著。甚至在5微米层厚度下，即在彩虹效应最显著的范围内也如此。

[0167] 因此已能表明，通过该涂层剂和由此涂覆的薄膜能够实现薄膜表面上的抗刮性、耐溶剂性和降低的不合意油光效应的特别有利的组合。

[0168] 因此，本发明的涂层剂和涂覆的薄膜特别适用于制造塑料部件，尤其是在薄膜嵌入成型法中。