



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102869488 A

(43) 申请公布日 2013.01.09

(21) 申请号 201080064105.3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010.12.15

B29C 45/16(2006.01)

(30) 优先权数据

B29C 45/37(2006.01)

102010002164.4 2010.02.19 DE

B29C 45/56(2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

B29C 37/00(2006.01)

2012.08.17

B81C 1/00(2006.01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/069696 2010.12.15

(87) PCT申请的公布数据

W02011/101057 DE 2011.08.25

(71) 申请人 赢创罗姆有限公司

地址 德国达姆施塔特

申请人 克劳斯玛菲科技有限公司

(72) 发明人 A·施密特 M·珀斯 F·加布里尔

A·马尼斯 K·科拉勒夫斯基

S·施勒贝尔 M·伊希尔塞德

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 沈霞

权利要求书 2 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

经涂覆模塑制品的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及具有完全或部分结构化的表面的经涂覆模制品的制备方法。本发明还描述实施这种方法的系统。

1. 制备经涂覆模制品的方法,其特征在于以注塑方法步骤和后续的膨胀 - 溢流 - 压印方法步骤的组合,在闭合模具中除高光泽表面之外还制备结构化的和多功能的表面,和所述方法是在没有更换模具的情况下进行的。

2. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于所述纳米结构化表面和高光泽表面是多功能的。

3. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于所述方法包括以下方法步骤:

- 在 220-330°C 的温度下将模塑料注射入在内表面上完全或部分结构化的注塑模具,并冷却到所述模塑料的脱模温度,优选冷却至 70-90°C,以获得模制品,

- 改变所述注塑模具以致在所述模制品的待涂覆的表面和所述注塑模具的内表面之间产生具有 2 μm-500 μm 的厚度的间隙,

- 用反应性混合物通过液体注射完全或部分地填充所得的间隙,

- 再次闭合该模具并在不超过 20 秒内加热到 80-140°C 的温度,

- 随后再次将该模具冷却并打开,并取出经涂覆模制品。

4. 根据权利要求 3 的方法,其特征在于用所述反应性混合物填充并闭合模具后在 5-8 秒内加热到 100-140°C 的温度。

5. 根据权利要求 3 的方法,其特征在于在液体注射之前,用另一不同模腔,优选利用滑动工作台更换所述模腔。

6. 根据权利要求 3 的方法,其特征在于在所述模制品的待涂覆的表面和所述注塑模具的内表面之间的间隙具有 5 μm-80 μm 的厚度。

7. 根据权利要求 1-6 中至少一项的方法,其特征在于所述反应性混合物是包含至少 40wt% 二(甲基)丙烯酸酯,至少 10wt% 的三 -、四 - 或五(甲基)丙烯酸酯和 0.01-3.0wt% 的热引发剂的配制剂。

8. 根据权利要求 7 的方法,其特征在于所述反应性混合物不包含任何润滑剂和 / 或脱模剂。

9. 根据权利要求 1-8 中至少一项的方法,其特征在于所述模塑料包含至少 50wt% 聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酰甲基亚胺和 / 或聚甲基丙烯酸甲酯共聚物。

10. 根据上述权利要求中至少一项的方法,其特征在于所述反应性混合物在 25°C 下具有 1-200mPa*s 的动态粘度。

11. 根据权利要求 1-10 中至少一项的方法,其特征在于将所述注塑模具的与所述模塑件对准的表面加热的加热功率的最大值在这样的期间内,该期间开始于未经涂覆的模制品的最低温度的时刻并终止于在注射所述反应性混合物后少于 1 秒。

12. 根据权利要求 1-10 中至少一项的方法,其特征在于将所述注塑模具的面向所述模制品的表面加热的加热功率的最大值在注射所述反应性混合物之前或期间达到。

13. 实施根据权利要求 1-12 中至少一项的方法的系统,其中所述系统具有可变的注塑模具,其特征在于所述注塑模具的至少一部分的温度可以在 1 分钟内改变超过 10°C。

14. 经涂覆模制品,其特征在于它可通过根据权利要求 1-13 中至少一项的方法制备,所述经涂覆模制品在涂覆后具有含耐刮擦涂层的有光泽的表面区域和 / 或含耐刮擦涂层的结构化的不具有光泽的表面区域,和在注射所述反应性混合物的时刻,所述模制品具有至少 70°C 的温度,并在至少 100°C 的温度下使所述反应性混合物固化。

15. 根据权利要求 14 的经涂覆模制品,其特征在于所述经涂覆模制品在涂覆后具有含耐刮擦涂层的有光泽的表面区域和含耐刮擦涂层的结构化的不具有光泽的表面区域,各自具有 $5 \mu m$ - $80 \mu m$ 的涂层厚度。

16. 根据权利要求 14 或 15 中至少一项的经涂覆模制品,其特征在于所述表面结构化是微米结构化或纳米结构化,和所述结构单元的断面角大于 95° 且小于 160° 。

经涂覆模塑制品的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及具有完全或部分结构化的表面的经涂覆模制品的制备方法。本发明还描述实施这种方法的系统。

背景技术

[0002] 热塑性塑料模塑料(它们可以基于例如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA))用于各种各样的应用。为此,将这种材料挤出或注塑而获得模塑件。

[0003] 模塑件如今经常用于制备受到高应力的部件,例如活动部件(汽车的内用部件和外用部件,电子器件的覆盖物,例如移动式电话、计算机、收纳盒、MP3 播放器或电视覆盖物)、不透明着色的安装部件(例如汽车工业中的:车外后视镜、柱包层、后视镜三角板)或不透明着色的日用商品。由于高应力,如此使用的模塑件的表面往往形成刮痕,它们在很多情况下在视觉方面是不可接受的。在这方面,已经利用注塑制备的模制品是尤其刮擦敏感的。另外,可以通过表面的改性改变模制品的其它性能。例如,可以为模制品提供疏水性或亲水性涂层,以例如改变用水或其它液体的可湿润性。另外,模制品的表面可以经配置而是反射性的或减少反射的。另外,这些模制品还可以具有防污或抗细菌性能,这在很多情况下通过表面改性实现。

[0004] 为了改进耐刮擦性,改性表面的疏水性 / 亲水性和反射性能,和为了提供具有抗微生物和 / 或防污性能的表面,可以为上面详述的模制品提供漆层。然而,反应性漆的常规施加是较复杂的并因此昂贵的。

[0005] 为此原因,已经开发了可以利用注塑方法较经济地将耐刮擦层施加于模制品上的方法。例如,出版物 JP 11300776 和 JP 2005074896 描述了其中获得具有耐刮擦层的模制品的注塑法。

[0006] 出版物 JP 11300776 (Dainippon Toryo, 1998)描述了两阶段 RIM 方法。首先,通过双环戊二烯的易位 RIM 获得模制品。在硬化后,使 RIM 模具的可移动部件驶回,以致在模制品和模具之间产生限定的间隙。在第二 RIM 方法中,将涂料注射入这种间隙中,该涂料由丙烯酸官能化氨基甲酸酯低聚物、苯乙烯、二丙烯酸酯交联剂和任选的填料和颜料(TiO₂、滑石)组成,并通过自由基方式在 95°C 下固化了 2min。

[0007] 文献 JP 2005074896 (Toyota Motor Corp. ;Dainippon Toryo Co.) 同样描述了 RIM 方法。在第一常规注塑步骤中,加工塑料,特别是聚碳酸酯(PC)而获得扁平模塑件。模具然后打开了窄的间隙并在数秒内注射入由丙烯酸酯官能化氨基甲酸酯低聚物、丙烯酸酯交联剂、抑制剂和有机过氧化物引发剂组成的反应性溶液并将其固化。在 95°C 下,固化在数秒之后完全并在 90s 之后将复合体脱模。它具有良好的耐刮擦性、复合体粘附性、温度交替和热水交替稳定性。在所有权利要求中强制要求存在由异佛尔酮二异氰酸酯或双(异氰基环己基) 甲烷结构单元构成的氨基甲酸酯低聚物。

[0008] 上面详述的模制品已经具有良好的性能。然而,生产是耗时的,以致所述方法总体上是昂贵的。反应性混合物在注塑设备中的过早聚合构成出版物 JP 11300776 和 JP

2005074896 中描述的注塑方法的另一个问题,以致在大规模生产中通过这些方法几乎不可能获得短的周期时间。

[0009] 另外,在很多情况下发生系统使用寿命的问题,因为注塑模具在很多情况下不足以密封而抗反应性混合物透过的,以致它们可能与系统的可移动部件接触。

[0010] 上面详述的长周期时间还可能导致所制备的模制品的质量问题。在这方面,应该指出的是,模塑料在注塑设备中经历热负荷,其可能导致聚合物的降解。例如,由此可能改变模塑料的机械和光学性能,例如颜色,并且由此还改变模制品的那些性能。

[0011] 对于特定的应用,当表面结构化时,是有利的。利用注塑技术生产结构化表面是已知的。在这方面,在配备有相应的结构的模具的注射压印技术中,在聚合物载体材料中复制该结构。缺点是在使用过程中或在清洗操作过程中聚合物材料中压印的结构被耗损。

[0012] 如上所述,随后可以为这些结构化模制品提供例如耐刮擦涂层。然而,随后施加的涂层导致所述结构损失。

[0013] 为了抵抗这一点,可以在下游的压印步骤中将所述结构压印到耐刮擦涂层中。

[0014] 这些附加的工艺步骤显著地提高制造成本。

[0015] 另外,仍持续努力改进这样所获得的模制品的耐刮擦性和气候老化稳定性。另外,仍需要提供模制品的表面改性方法,利用该方法可以使模制品的表面性能与各种各样的不同的预先规定相匹配。例如,所述方法应该特别能够实现制备疏水性或亲水性涂层,以例如改变用水或其它液体的可湿润性。另外,所述方法应该能够实现反射性涂层或减少表面的反射。另外,应该可以为模制品配置防污或抗细菌性能。

发明内容

[0016] 问题

[0017] 鉴于现有技术,本发明的目的因此是提供经涂覆模制品的制备方法,该方法可以按简单和廉价的方式进行。在此,模制品应该以尽可能短的周期时间和,总体上看,以较低能量消耗获得。

[0018] 另一个目的是提供一种方法,用该方法可以既在技术方面又在外观方面非常可变地配置模制品表面。

[0019] 另外,借助于所述方法应该可以获得具有优异机械性能的模制品。具体来说,所述模制品应该显示高的耐刮擦性和硬度。另外,所述经涂覆模制品应该具有高的耐候性和耐化学品性。另外,所述方法应该能够制备具有高精度和均一高品质的模制品。

[0020] 另外,所述方法应该能够实现注塑系统的尽可能长的使用寿命。

[0021] 解决方案

[0022] 通过新型方法实现这些目的,利用该新型方法可以制备除高光泽表面之外还具有结构化和多功能的表面的经涂覆模制品。更具体地说,可以制备具有多功能纳米结构化表面和多功能高光泽表面的模制品。根据本发明的方法的特征在于它在仅一个闭合模具中进行。所述制备方法尤其是注塑方法步骤和后续膨胀-溢流-压印方法步骤的组合。对于根据本发明的方法而言特别的是它在没有更换模具的情况下进行。

[0023] 在本发明范围中,多功能表面描述的是涂层的多样可变的配置,例如用添加剂。根据本发明,通过根据本发明的方法获得具有优异机械性能的模制品。更具体地说,依靠根据

本发明施加的涂层，所述模制品可显示高耐刮擦性和硬度。另外，可以调节模制品的表面性能以适应许多不同的要求。例如，所述方法可以特别用于制备疏水性或亲水性涂层，以例如改变用水或其它液体的可湿润性。另外，可以实现所述表面的镜面反射或减少反射。另外，可以通过根据本发明的方法为模制品配置防污或抗细菌性能。另外，所述经涂覆模制品具有高的耐候性和耐化学品性。此外，通过所述方法可以制备具有高精度和均一高品质的模制品。例如，可通过根据本发明的方法获得的模制品基本上不显示裂纹或相似的缺陷。另外，这些模制品具有高的表面品质。

[0024] 根据本发明的方法特别包括以下方法步骤：

[0025] 1.) 在 220–330°C 的温度下将模塑料注射入具有完全或部分结构化内表面的注塑模具，并冷却到所述模塑料的脱模温度，优选冷却至 70–90°C，以获得模制品。

[0026] 2.) 改变所述注塑模具以致在所述模制品的待涂覆的表面和所述注塑模具的内表面之间产生具有 2 μm–500 μm，优选 5 μm–80 μm 的厚度的间隙。

[0027] 3.) 通过液体注射完全或部分地用反应性混合物填充所产生的间隙。

[0028] 4.) 再次闭合所述模具并在不超过 20 秒，优选 5–8 秒的时间内将其加热到 80–140°C，优选 100–140°C 的温度。

[0029] 5.) 最后再次将该模具冷却并打开，并取出经涂覆模制品。

[0030] 在一个任选的实施方案中，在方法步骤 3.) 的液体注射之前，所述模腔用另一个不同模腔替换。这是指方法步骤 1.) 中的模制品和方法步骤 3.) 的涂层的液体注射用不同模腔进行。优选，为此所要求的机器部件利用滑动工作台更换。

[0031] 方法步骤 3.) 的反应性混合物是包含至少 40wt% 二(甲基)丙烯酸酯，至少 10wt% 三-、四- 或五(甲基)丙烯酸酯和 0.01–3.0wt% 热引发剂的配制剂。

[0032] 任选地，还可以存在 0.05wt%–0.2wt% 润滑剂。然而，根据本发明的方法优选在没有润滑剂的情况下进行。已经令人惊奇地发现，在交联后壁粘附足够低，即使没有在反应性混合物中存在的润滑剂和没有脱模剂仍如此。因此可以取出模制品而没有残余物。

[0033] 特别用包含至少 40wt%，优选至少 60wt% 的含两个双键的交联性(甲基)丙烯酸酯的反应性混合物实现特别的优点，基于该反应性混合物的总重量。术语“双键”特别是指可自由基聚合的碳–碳双键。它们特别包括衍生自不饱和醇的(甲基)丙烯酸酯，例如(甲基)丙烯酸 2–丙炔酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸乙烯基酯，和衍生自二元醇或更多元醇的(甲基)丙烯酸酯，例如二醇二(甲基)丙烯酸酯，例如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇和聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3–丁二醇(甲基)丙烯酸酯、1,4–丁二醇(甲基)丙烯酸酯、1,6–己二醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯和二尿烷二甲基丙烯酸酯。

[0034] 尤其优选的含至少两个双键的(甲基)丙烯酸酯特别是 1,6–己二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯和二季戊四醇五丙烯酸酯。

[0035] 另外，所述反应性混合物包含至少一种含三个或更多个双键的(甲基)丙烯酸酯。含三个或更多个双键的(甲基)丙烯酸酯的比例优选是至少 10wt%，更优选至少 25wt%，基于该反应性混合物的重量。

[0036] 在一个特定的实施方案中，反应性混合物优选包含 1,6–己二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和 / 或季戊四醇四丙烯酸酯。特别感兴趣的尤其是包含三羟甲基丙烷

三丙烯酸酯和季戊四醇四丙烯酸酯的反应性混合物，其中三羟甲基丙烷三丙烯酸酯与季戊四醇四丙烯酸酯的重量比可以优选在 10:1-1:10，更优选 5:1-1:5，特别优选 3:1-1:3，最优选 2:1-1:2 的范围内。

[0037] 在另一种实施方案中，反应性混合物优选包含三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和 1,6-己二醇二丙烯酸酯，其中三羟甲基丙烷三丙烯酸酯与 1,6-己二醇二丙烯酸酯的重量比优选在 10:1-1:10，更优选 5:1-1:5，特别优选 3:1-1:3，最优选 2:1-1:2 的范围内。

[0038] 特别感兴趣的反应性混合物还有优选包含季戊四醇四丙烯酸酯和 1,6-己二醇二丙烯酸酯的那些。季戊四醇四丙烯酸酯与 1,6-己二醇二丙烯酸酯的重量比可以适当地在 10:1-1:10，优选 5:1-1:5，特别优选 3:1-1:3，最优选 2:1-1:2 的范围内。

[0039] 包含季戊四醇四丙烯酸酯和 / 或三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的反应性混合物令人惊奇地显示尤其高的耐刮擦性，这特别随季戊四醇四丙烯酸酯的比例而增加。包含 1,6-己二醇二丙烯酸酯和 / 或三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的反应性混合物显示尤其高的 UV 稳定性，该 UV 稳定性可以尤其通过氙弧耐候性试验测定。例如，具有高的 1,6-己二醇二丙烯酸酯比例的混合物甚至在氙弧辐射之后仍保持根据摩擦轮试验的高耐刮擦性。

[0040] 涂层耐刮擦性尤其取决于可聚合双键的数目，基于混合物的重量。这种比例越高，该涂层可以达到的耐刮擦性越高。反应性混合物因此可以优选包含至少 1mol 双键 / 120g 反应性混合物，更优选至少 1mol 双键 / 105g 反应性混合物。在这方面，耐刮擦性可以特别通过利用含三个或更多个双键的(甲基)丙烯酸酯而提高。

[0041] 为了固化，反应性混合物包含至少一种引发剂，可以利用该引发剂使单体进行自由基聚合。在这方面，使用在热的作用下形成自由基的热引发剂。

[0042] 适合的热引发剂尤其包括偶氮化合物、过氧化合物、过硫酸盐化合物或偶氮脒。非限制性实例是过氧化二苯甲酰、过氧化二枯烯、氢过氧化枯烯、过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸双(4-叔丁基环己基)酯、过硫酸二钾、过氧二硫酸铵、2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)(AI BN)、2,2'-偶氮双(异丁脒)盐酸盐、苯频哪醇、二苄基衍生物、过氧化甲基亚乙基酮、1,1-偶氮双环己烷腈、过氧化甲基乙基酮、过氧化乙酰丙酮、过氧化二月桂基、过氧化二癸酰、过-2-乙基己酸叔丁酯、酮过氧化物、过氧化甲基异丁基酮、过氧化环己酮、过氧化二苯甲酰、过氧苯甲酸叔丁酯、过氧异丙基碳酸叔丁酯、2,5-双(2-乙基己酰基过氧)-2,5-二甲基己烷、过氧-2-乙基己酸叔丁酯、过氧-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯、过氧异丁酸叔丁酯、过氧乙酸叔丁酯、过氧化二枯基、1,1-双(叔丁基过氧)环己烷、1,1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、氢过氧化枯基、氢过氧化叔丁基、过氧二碳酸双(4-叔丁基环己基)酯，和可从 DuPont 公司以品名 Vazo[®]，例如[®] Vazo V50 和[®] Vazo WS 获得的自由基产生剂。

[0043] 反应性混合物适当地可以包含 0.01wt%-3wt%，优选 0.1wt%-2.5wt%，特别优选 0.5wt%-1.5wt% 热引发剂，基于该反应性混合物的重量。

[0044] 如已经阐明的那样，反应性混合物可以任选地包含润滑剂。根据组成而定，这成功改进经涂覆模制品的脱模性，而不会将粘合强度降低到临界值。可以存在的助剂因此包括润滑剂，例如选自聚硅氧烷、含少于 C₂₀ 个碳原子，优选 C₁₆-C₁₈ 个碳原子的饱和脂肪酸或含少于 C₂₀ 个碳原子，优选 C₁₆-C₁₈ 个碳原子的饱和脂肪醇的那些。优选存在至多 0.25wt%，例如 0.05-0.2wt% 的小用量比例，基于该反应性混合物的重量。适合的实例是硬脂酸、棕榈酸

和由硬脂酸和棕榈酸组成的工业混合物。另外适宜的是，丙烯酸化的聚硅氧烷，例如 13/6/ α ω 2-己基丙烯酰基硅氧烷，其中这种化合物可以例如以商品名称 RC 725 从 Goldschmidt GmbH 公司获得。也可以使用更大量的聚硅氧烷。例如，至多 10wt% 的比例是合适的，优选至多 1wt%，最优选至多 0.5wt%。其它适合的实例是正十六烷醇和正十八烷醇，以及由正十六烷醇和正十八烷醇组成的工业混合物。硬脂醇是尤其优选的润滑剂。

[0045] 反应性混合物还可以包括常规添加剂，例如着色剂，颜料，例如金属颜料，UV 稳定剂，填料或纳米材料，尤其是 ITO 纳米颗粒。这些添加剂的比例取决于预计的应用并因此可以在宽的范围内。如果存在添加剂，则这种比例可以优选是 0–30wt%，更优选 0.1–5wt%。

[0046] 另外，所述方法能够实现注塑系统的长使用寿命。令人惊奇地成功达到系统的更高的不透性，特别是借助于温度提高以使反应性混合物固化。在此重要的是注塑系统的可移动部件不由于反应性混合物的固化而被损害。这是令人意外的，尤其是因为反应性混合物的粘度通常在加热的过程中降低，以致所述反应性混合物在更高的温度下通常是更可自由流动的。另外，借助于本发明的实施方案，注塑系统中模塑料的热降解能被最小化，以致获得具有高的、均一的品质的模制品。

[0047] 注塑方法早就已知且广泛应用。一般而言，在此将模塑料注射入注塑模具中并冷却而获得模制品。

[0048] 根据本发明，有利地通过注塑模具的改变进行涂覆，其中在所述模制品的待涂覆的表面和所述注塑模具的内表面之间产生间隙。可以通过注塑用反应性混合物填充所产生的间隙。

[0049] 上面详述的步骤尤其更详细地论述在出版物 JP 11300776 和 JP2005074896 中，所述文献出于公开目的结合到本申请中。

[0050] 利用根据本发明的方法，可以按不可预见的方式成功提供制备经涂覆模制品的方法，该方法可以按简单和廉价的方式进行。在此，模制品可以按非常短的周期时间和，总体上看，以较低能量消耗获得。

[0051] 已经令人惊奇地发现，根据本发明的方法可以提供具有功能性涂层的完全或部分结构化的模塑件。首次，可以在一种方法中在功能层中复制任何设计的结构。

[0052] 已经发现，可以制备具有耐刮擦涂层的结构化模塑件。根据本发明制备的模制品在涂覆后优选具有含耐刮擦涂层的有光泽表面区域和 / 或含耐刮擦涂层的结构化的不具有光泽的表面区域。经涂覆模制品优选在所述表面上既具有有光泽的区域，又具有结构化区域。涂层的厚度在 $1 \mu m$ – $200 \mu m$ ，优选 $5 \mu m$ – $80 \mu m$ 的范围内。

[0053] 在特别的实施方案中，采用本发明的方法可以制备具有功能层的模塑件，所述功能层具有结构化的和相邻的未结构化的(光滑)区域。尤其是采用本发明的方法产生高光泽的、耐刮擦的、部分结构化的模塑件。

[0054] 所述经涂覆模制品的表面结构化优选是微米结构化或纳米结构化。尤其优选的是其断面角大于 95° 并且小于 160° 的结构单元。所谓断面角是指在模制品表面和结构单元的布置在结构单元的总高度的 5% 高度水平处的点之间形成的角度。所述断面角在不对称的结构单元的情况下是指平均值。在此，单个值可以完全在 95° 和 160° 之间的范围之外。所述结构单元在此可以例如是梯形的、圆形的、椭圆形的或三角形的，或具有一种其它的，例如完全不对称的形状。另外，结构单元可以不具有镜面，具有一个或多个一个的镜面。

[0055] 所谓纳米结构根据本发明是指具有在 1 纳米和 1 微米之间的高度的结构。所谓微米结构是指具有在 1 微米和 1 毫米之间的厚度的结构。

[0056] 用于制备待涂覆的模制品的模塑料是本身已知的，其中这些模塑料包含可热塑性加工的聚合物作为必要组分。优选的聚合物包括，例如，聚(甲基)丙烯酸酯，特别是聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)，聚(甲基)丙烯酰亚胺，聚丙烯腈，聚苯乙烯，聚醚，聚酯，聚碳酸酯，聚氯乙烯。在此优选聚(甲基)丙烯酸酯和聚(甲基)丙烯酰亚胺。这些聚合物可以单独地使用或作为混合物使用。另外，这些聚合物还可以呈共聚物形式。优选的共聚物尤其包括苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-马来酸共聚物和聚甲基丙烯酸甲酯共聚物，特别是聚甲基丙烯酸甲酯-聚(甲基)丙烯酰亚胺共聚物。

[0057] 本发明模塑料包含至少 50wt% 的聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酰甲基亚胺和 / 或聚甲基丙烯酸甲酯共聚物。

[0058] 模塑料可以包含常用的添加剂和掺合物。特别地，模塑料可以包含有机硅橡胶接枝共聚物或丙烯酸酯橡胶改性剂以改进对模塑料的抗冲击性值。这些添加剂还尤其包括分子量调节剂、隔离剂、抗静电剂、抗氧化剂、脱模剂、阻燃剂、润滑剂、染料、流动改进剂、填料、光稳定剂、颜料、气候老化稳定剂和增塑剂。所述添加剂按常用的量，即至多 80wt%，优选至多 30wt% 使用，基于总组合物。当基于总组合物所述量大于 80wt% 时，塑料的性能，例如可加工性可能被破坏。

[0059] 在本发明范围中，反应性混合物是指可以通过自由基聚合固化的组合物。在注塑条件下，可以将这些组合物注射入注塑模具中，以致这些组合物在这些条件下至少是有时可自由流动的。可以用于涂覆的反应性混合物尤其详述在出版物 JP 11300776 和 JP 2005074896 中。对这些出版物出于公开的目的而参考，其中将这些出版物中描述的组合物结合到本申请中。尤其适合的反应性混合物是 DE 102007028601 中公开的那些。

[0060] 反应性混合物可以特别用于反应性注塑方法。因此，该混合物具有可实现此种使用的粘度。所述反应性混合物的动态粘度优选是，在 25°C 下 1-200mPa*s，更优选在 25°C 下 5-50mPa*s，其中动态粘度可根据 Brookfield (具有 UL 适配器) 测定。

[0061] 其中将模塑料注射入注塑模具中所采用的第一方法步骤的温度特别取决于聚合物和添加剂的类型。这些加工温度是为本领域技术人员已知的。一般而言，在 150-350°C，优选 220-330°C 的温度下将模塑料注射入注塑模具中。

[0062] 同样可以将第一方法步骤中的模具的后续冷却温度调节到对于特定模塑料而言常用的温度。优选，在将反应混合物注射入间隙中之前，可以将模塑料冷却到 40-160°C，更优选 60-120°C，最优选 70-90°C 的温度。

[0063] 在方法步骤 4 中进行反应性混合物的热固化所采用的温度取决于热引发剂的类型。尤其感兴趣的特别是其中热固化优选在 60-180°C，优选 70-160°C，最优选 80-140°C 的温度下在注塑模具中进行的方法。如果在热固化过程中温度太高，则可能发生裂纹的形成。在过低温度情况下，涂层在很多情况下显示与注塑模具的金属的过高粘附，其中通过在热固化过程中更高的温度有时也能改进耐刮擦性。

[0064] 根据本发明，通过将注塑模具的至少一个部分的温度提高以使反应性混合物固化。令人惊奇地，由此成功使涂层固化而对首先获得的模制品没有任何不利影响。尤其有利地，仅部分地加热注塑模具以使涂层固化。在合适的改进型中，有利地加热与反应性混合

物接触的注塑模具的一部分，并且不加热没有与反应性混合物接触的注塑模具的一部分。

[0065] 在这方面，应该强调的是，本文所使用的术语“注塑模具”是本领域中已知的。这一般理解为是指注塑系统的需要用于成型的那部分。这部分形成可以用模塑料填充的模腔。在模塑料的冷却后，可以没有破坏地打开注塑模具，以致所得的模制品可以从注塑模具取出。注塑模具因此通常包括能够实现此种打开的活动部件。为了成型，注塑模具通常具有与模塑料接触的金属部件并因此这种部件或这种部件的表面对于成型具有关键重要性。对于本发明目的，术语“注塑模具”特别理解为是指成型用部件，其中其可以由若干部件组成。上面详述的加热是指尽可能选择性地主动加热注塑模具的与反应性混合物接触的那部分。这可以特别通过感应，通过电流或利用与注塑模具的所述部分接触的加热元件进行。注塑模具的其它部分同样可以由于传热而被这种加热过程加热的事实对此是不重要的，因为一般产生热梯度，其中注塑模具的与反应性混合物接触的表面具有比注塑模具的不与反应性混合物接触的表面高的温度。

[0066] 注塑模具的至少一部分的温度优选增加至少 5°C，更优选增加至少 10°C，最优选增加至少 30°C。在利用间接加热元件加热的情况下，这些数据特别基于与注塑模具的至少一部分接触并加热它的加热元件具有的温度。在利用感应或通过注塑模具的电流加热的情况下，这些数据基于注塑模具具有的最高温度。

[0067] 这种温升优选可以在短的时间间隔内达到。这种温升优选可以在 1 分钟，更优选 30 秒，最优选 5 秒内达到。在此希望尤其短的时间，但是在此这些受技术情况限制。

[0068] 在尤其优选的实施方案中，注塑模具的至少一部分的温度在 1 分钟内改变超过 10°C。

[0069] 与现有技术相比，根据本发明制备的经涂覆模制品具有新型、改进的性能。根据本发明，在注射反应性混合物的时刻，模制品具有至少 70°C 的温度。在注射后在至少 100°C 的温度下使反应性混合物固化不超过 1min，更优选 5s。这些高温，尤其是待涂覆的模制品的这些高温导致涂层在模制品上的尤其强的粘附。这种效果通过以下事实加强，模制品（在其由模塑料制备后）没有任何时刻被冷却到小于 70°C 的温度并因此 - 根据模塑料而定 - 抑制或延迟精细结构(Nahstrukturen)例如微晶的形成。通过这些效果得到在模制品和涂层之间的界面处实现与现有技术相比改进的粘附的可能性。已经令人惊奇地发现，根据本发明制备的模制品的这种特别的性能可仅借助于根据本发明的方法而在不更换机械设备的情况下达到。

[0070] 注塑模具，或注塑模具的表面，可以在注射反应性混合物之前、期间或之后加热。可以特别通过在注射反应性混合物之前或期间就已经开始加热注塑模具而达到特别的优点。优选地，将所述注塑模具的与所述模塑件对准的表面加热所采用的加热功率的最大值可以优选在这样的范围内，该范围开始于未经涂覆的模制品的最低温度的时刻并终止于在注射所述反应性混合物后少于 3 秒，优选少于 1 秒。在本发明一个特定的方面中，将所述注塑模具的与所述模塑件对准的表面加热所采用的加热功率的最大值可以在注射所述反应性混合物之前或期间达到。借助于这种设计，令人惊奇地成功获得在模塑件上具有尤其低水平的裂纹的表面，其可以尤其容易地脱模。

[0071] 另外，可以通过热引发剂的类型和比例的选择和模具温度的选择调节反应性混合物的聚合(固化)的开始和速率。另外，可以通过反应混合物中存在的多官能(甲基)丙烯酸

酯的选择控制固化的开始。

[0072] 原则上能够实现用反应性混合物涂覆的系统尤其详述在上述文献 JP 11300776 和 JP 2005074896 中。出于公开目的,将这些出版物结合到本申请中。然而,这些出版物没有描述其中注塑模具的至少一部分的温度可以在 1 分钟内改变超过 10°C 的任何这样的系统。此种系统公开在 DE 102007051482 中。该系统优选能够实现在 5 秒内改变注塑模具至少一部分的温度超过 10°C,更优选超过 20°C。

[0073] 这些设计尤其通过可利用电流将注塑模具的至少一部分加热达到。具有可电加热注塑模具的注塑系统尤其详述在 EP-A-1065037、WO 96/29188 和 US 5,234,627 中,将它们出于公开目引入。加热可以在此直接地通过用电流加热表面而进行,或间接地通过感应或与注塑模具成型用表面连接的加热元件进行。在此优选间接法。特别适合的是陶瓷加热元件或 Peltier 元件。在此可以利用上面详述的一种或多种方法加热注塑模具。

[0074] 通过感应加热注塑模具尤其详述在出版物 DE 20121777U1 中。出于公开目的,将该出版物结合到本申请中。

[0075] Peltier 元件是电热转换器,其在电流流经情况下产生温度差,或在温度差下产生电流。Peltier 元件和 Peltier 冷却器的常用的简称是 TEC (热电冷却器)。这些元件可以在商业上获得。

[0076] 陶瓷加热元件包括可以通过电加热的陶瓷。在这方面,陶瓷是指可以尤其包括氧化物、氮化物和相似的物质的无机材料。此类材料的实例尤其在 WO 00/34205、DE 3512483、DE 3519437 和 DE 3734274 中。这些出版物出于公开目的结合到本申请中。

[0077] 在一个特定的实施方案中,经由其将反应性混合物注射入注塑模具中的注射喷嘴可以安装有 Peltier 元件。由此在系统的使用寿命方面达到令人意外的优点。这些可以特别借助于加热所述喷嘴面向注塑模具的那侧,和冷却所述喷嘴背对注塑模具的那侧达到。

[0078] 进行根据本发明的方法的优选的系统具有冷却系统,利用该冷却系统可以将注塑模具的至少一部分冷却。冷却可以特别利用已知的冷却剂,例如空气、水或相似的介质进行。优选让冷却剂导引通过在被加热的注塑模具附近走向的通道。在通过感应加热注塑模具的情况下,冷却通道可以直接地延伸经过注塑模具或提供在相对注塑模具的用于将塑料模塑件成型的表面而设置的表面处。在注塑模具的间接加热的情况下,例如利用陶瓷元件或利用 Peltier 元件间接加热的情况下,冷却剂通道可以提供在加热元件和注塑模具的用于将塑料模塑件成型的表面之间。如果注塑模具直接地通过电流加热,则冷却剂通道可以直接地延伸经过注塑模具或提供在相对注塑模具的用于将塑料模塑件成型的表面而设置的表面处。

[0079] 在注塑模具的内表面和模制品的表面之间的空隙填充有反应性混合物后,用减压闭合模具,以便将注塑模具的内表面的完全或部分结构化表面在形成的涂层上成形。减压通常小于机械设备决定的合模力。涂层优选由所述反应性混合物用 20-100 巴,更优选 20-80 巴的压力压印。

[0080] 模制品特别表现出高耐刮擦性,其可以例如,用摩擦轮试验测定。特别感兴趣的尤其是经涂覆透明模制品,其未结构化区域的雾度值根据 ASTM 1044(12/05)(施加重量 500g,循环数 =100)的耐刮擦性试验增加至多 10%,更优选增加至多 6%,最优选增加至多 3%。还可以通过 20° 下的光泽降低测量根据 ASTM 1044 (12/05) (施加的重量 500g,循环数 =100)

的耐刮擦性。在这方面,优选的经涂覆模制品显示通过根据 ASTM 1044 (12/05) (施加重量 500g, 循环数 =100) 的耐刮擦性试验的至多 10%, 更优选至多 6%, 最优选至多 3% 的 20° 下的光泽降低。可以根据 DIN EN ISO 2813 测定在 20° 下的光泽降低。光泽改变的测定可以用于, 例如, 测量着色模制品或者着色涂层的耐刮擦性。

[0081] 另外, 本发明模制品显示优异的涂层粘附强度, 其可以根据交叉切割试验检查。为此, 以交叉图案蚀刻涂层并因此按棋盘方式将其划分为各个片段。一般而言, 在此, 形成至少 20 个独立片段, 优选至少 25 个独立片段。线条的距离在此为大约 1mm。然后, 粘上 25mm 宽的粘合带并再次撕开。根据 DIN EN ISO 2409 测量的每 cm² 粘合带的剥离功为大约 10N/25mm 宽度。为进行该试验, 例如, 可以使用可以商品名 Typ 4104 从 Tesa 公司获得的粘合带。经涂覆模制品优选达到至多 1, 更优选 0 的交叉切割试验的评价。如果没有显著超过 5% 的独立片段被剥离, 则经涂覆模制品达到 1 的等级。如果没有所述独立片段被剥离(0%), 则经涂覆的模制品达到为 0 的等级。

[0082] 另外, 优选的涂层不含裂纹并显示高耐化学品种性。例如, 涂层特别耐得住乙醇、乙醇 / 水 (70/30)、汽油、胰酶、硫酸 (1% 浓度), 其中与这些化合物接触不导致任何应力开裂。

[0083] 优选的模制品可以具有大于或等于 1200MPa, 优选大于或等于 1600MPa 的根据 ISO 527 (以 1mm/min) 的弹性模量。另外, 本发明模制品可以具有大于或等于 10kJ/m², 优选大于或等于 15kJ/m² 根据 ISO 179 的 Charpy (夏氏) 抗冲击性。

[0084] 另外, 可以获得具有大于或等于 55, 优选大于或等于 60 的根据 DIN 53455-1-3(以 1mm/min) 的抗拉强度的塑料, 它们具有优异的耐刮擦性。

[0085] 另外, 本发明的模制品可以显示优异的气候老化稳定性。例如, 根据氙弧试验的气候老化稳定性优选是至少 1000 小时, 更优选至少 2000 小时。这种稳定性可以例如借助于透射率的小的降低或借助于耐刮擦性的降低测定。特别感兴趣的尤其是在 2000 小时氙弧辐射后透射率减少至多 10%, 更优选至多 5% 的经涂覆模制品, 基于辐射开始时的透射率值。另外, 优选的模制品可以在氙弧辐射 2000 小时之后显示至多 25%, 更优选至多 15% 的在根据 ASTM 1044 (12/05) (施加重量 500g, 循环数 =100) 的耐刮擦性试验之后的雾度值增加。另外, 在氙弧辐射之后耐刮擦性也可经由光泽的降低测定。在这方面, 优选的经涂覆模制品在氙弧辐射 2000 小时之后显示至多 25%, 更优选至多 20%, 最优选至多 15% 的在根据 ASTM 1044 (12/05) (施加重量 500g, 循环数 =100) 的耐刮擦性试验之后的 20° 下的光泽降低。

[0086] 另外, 已经用本发明涂料组合物获得的优选的涂层在交替气候试验中显示高稳定性, 其中尽管有基材的变形也仅发生小的裂纹形成。为了进行该交替气候试验, 优选可以使文献 "BMW PR 303-d 部分" 中描述的应用程序设计。

[0087] 在一个尤其优选的实施方案中, 用涂覆步骤为纳米结构压印。例如, 耐刮擦的纳米结构化模制品产生对人眼睛为有光泽的, 但是由于纳米结构化而具有防眩性能的涂层。