(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0070453
(43) 공개일자 2023년05월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 7/023 (2019.01) *B29C 45/14* (2006.01)
B32B 25/08 (2006.01) *B32B 25/14* (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01) *B32B 27/20* (2006.01)
B32B 27/28 (2006.01) *B32B 27/30* (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01) *C08L 69/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B32B 7/023 (2019.01)
B29C 45/1418 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7008984
(22) 출원일자(국제) 2021년09월09일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년03월15일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2021/074751
(87) 국제공개번호 WO 2022/058222
국제공개일자 2022년03월24일
(30) 우선권주장
20196826.0 2020년09월18일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
코베스트로 도이칠란트 아게
독일 51373 레버쿠젠 카이저-빌헬름-알리 60
(72) 발명자
자이델, 안드레아스
독일 41542 도르마겐 비르넨베크 5
피에르마테오, 치로
독일 51369 레버쿠젠 메르카토르스트라세 6
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 이상영

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **확산 투과조명을 위한 다층 물품**

(57) 요 약

본 발명은 하기 순서로

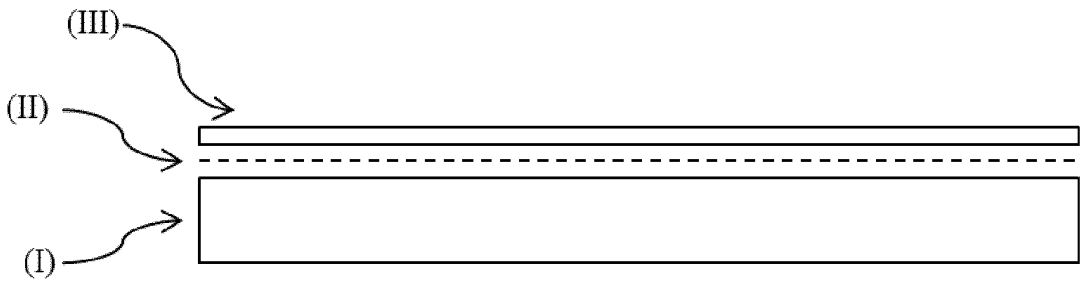
(I) 특정 열가소성 폴리카르보네이트 성형 배합물로 구성된 기재 층

(II) 착색제 또는 착색제 조성물의 적어도 하나의 층 및

(III) 필름

을 포함하는 다층 물품에 관한 것이다. 본 발명은 또한 다층 물품 및 광원을 포함하는 조명 유닛, 다층 물품의 제조 방법 및 이러한 다층 물품의 기재 층으로서의 특정한 열가소성 폴리카르보네이트 성형 배합물의 용도에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B32B 25/08 (2021.01)
B32B 25/14 (2013.01)
B32B 27/08 (2021.01)
B32B 27/20 (2013.01)
B32B 27/28 (2013.01)
B32B 27/30 (2013.01)
B32B 27/308 (2013.01)
B32B 27/365 (2013.01)
C08L 69/00 (2013.01)
(72) 발명자
오저, 라파엘
독일 47800 크레펠트 안 클라인휘텐 6
클란케르스, 한스-쥐르겐
독일 51373 레버쿠젠 게베우데 비207 카이저-빌헬름-알리 코베스트로 도이칠란트 아게
헬미크, 얀
독일 41541 도르마겐 오베르스트라쎄 10

명 세 서

청구범위

청구항 1

다층 물품으로서,

하기 순서로

(I) 열가소성 성형 배합물로 구성된 캐리어 층으로서,

열가소성 성형 배합물은

A) 방향족 폴리카르보네이트 및 방향족 폴리에스테르카르보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 대표물,

B) 하기로 이루어진 고무-개질된 비닐 (공)중합체

B.1) 고무-개질된 비닐 (공)중합체 B를 기준으로 하여 80 중량% 내지 95 중량%의, 적어도 1종의 비닐 단량체로부터 유도된 구조 단위, 및

B.2) 고무-개질된 비닐 (공)중합체 B를 기준으로 하여 5 중량% 내지 20 중량%의, < -50℃의 유리 전이 온도를 가지며 B.2를 기준으로 하여 적어도 50 중량%의 1,3-부타디엔으로부터 유도된 구조 단위를 함유하는 1종 이상의 엘라스토머 그라프트 기재,

여기서 고무-개질된 비닐 (공)중합체 B는

(i) 하기:

(i.1) B.1의 구조 단위로 구성된 비닐 (공)중합체로 그라프팅된 고무 입자 및

(i.2) 개별 분산 상으로서 고무 입자 내에 봉입된 B.1의 구조 단위로 마찬가지로 구성된 비닐 (공)중합체로 이루어진 분산 상 및

(ii) 고무 입자에 결합되지 않고 이들 고무 입자 내에 봉입되지 않은 B.1의 구조 단위로 이루어진 고무-무함유 비닐 (공)중합체 매트릭스

를 포함하고,

여기서 (i)의 분산 상은 초원심분리에 의해 측정된 0.7 내지 2.0 μm의 중앙 직경 D50을 가짐,

C) 임의로, 중합체 첨가제 및 중합체 블렌드 파트너로부터 선택된 적어도 1종의 추가의 성분

을 함유하고,

여기서 열가소성 성형 배합물은 성분 B)와 구별되는 고무-기재 그라프트 중합체를 2 중량% 미만으로 함유하고, 열가소성 성형 배합물은 적어도 1.5 중량%의 고무 함량을 갖는 것인

캐리어 층,

(II) 캐리어 층과 필름 사이의 영역의 적어도 일부를 덮는 착색제 또는 착색제 조성물로 이루어진 적어도 하나의 층, 및

(III) 필름

을 포함하는 다층 물품.

청구항 2

제1항에 있어서, 필름이 투과조명성인 다층 물품.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 필름이 열가소성 물질로 구성된 것인 다층 물품.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 필름이 적어도 60 중량% 정도의 메틸 메타크릴레이트로 이루어진 것인 다층 물품.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 필름이 적어도 60 중량% 정도의 폴리카르보네이트로 이루어진 것인 다층 물품.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 필름의 두께가 50 μm 내지 1 ㎜의 범위인 다층 물품.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 캐리어 층의 두께가 1 내지 5 ㎜의 범위인 다층 물품.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 캐리어 층 (I)과 필름 (III) 사이의 영역의 부분영역에서 다층 물품이 착색제 또는 착색제 조성물로 구성된 광 투과율-감소 층 (II)를 포함하고, 이들 영역에서 다층 물품이 D65 광원 및 관찰자에 대한 10° 의 각도를 갖는 DIN/ISO 13468-2, 2006 버전에 따라 결정된 최대 10%의 시각 투과율을 갖는 것인 다층 물품.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 캐리어 층이 30 중량% 내지 85 중량%의 성분 A, 14 중량% 내지 69 중량%의 성분 B, 및 0.05 중량% 내지 20 중량%의 성분 C를 함유하는 것인 다층 물품.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 캐리어 층이 1.9 중량% 내지 4.1 중량%의 고무 함량을 갖는 것인 다층 물품.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 캐리어 층의 성분 B가 벌크 중합 공정에 의해 제조된 것인 다층 물품.

청구항 12

열가소성 성형 배합물의 다층 물품에서 캐리어 층으로서의 용도로서:

열가소성 성형 배합물은

A) 방향족 폴리카르보네이트 및 방향족 폴리에스테르카르보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 대표물,

B) 하기로 이루어진 고무-개질된 비닐 (공)중합체

B.1) 고무-개질된 비닐 (공)중합체 B를 기준으로 하여 80 중량% 내지 95 중량%의, 적어도 1종의 비닐 단량체로부터 유도된 구조 단위, 및

B.2) 고무-개질된 비닐 (공)중합체 B를 기준으로 하여 5 중량% 내지 20 중량%의, < -50℃의 유리 전이 온도를 가지며 B.2를 기준으로 하여 적어도 50 중량%의 1,3-부타디엔으로부터 유도된 구조 단위를 함유하는 1종 이상의 엘라스토머 그라프트 기재,

여기서 고무-개질된 비닐 (공)중합체 B는

(i) 하기:

(i.1) B.1의 구조 단위로 구성된 비닐 (공)중합체로 그라프팅된 고무 입자 및

(i.2) 개별 분산 상으로서 고무 입자 내에 봉입된 B.1의 구조 단위로 마찬가지로 구성된 비닐 (공)중합체로 이루어진 분산 상 및

(ii) 고무 입자에 결합되지 않고 이들 고무 입자 내에 봉입되지 않은 B.1의 구조 단위로 이루어진 고무-무함유 비닐 (공)중합체 매트릭스

를 포함하고,

여기서 (i)의 분산 상은 초원심분리에 의해 측정된 0.7 내지 2.0 μm의 중앙 직경 D50을 가짐,

C) 임의로, 중합체 첨가제 및 중합체 블렌드 파트너로부터 선택된 적어도 1종의 추가의 성분

을 함유하고,

여기서 열가소성 성형 배합물은 성분 B)와 구별되는 고무-기재 그라프트 중합체를 2 중량% 미만으로 함유하고, 열가소성 성형 배합물은 적어도 1.5 중량%의 고무 함량을 가지며,

여기서 다층 물품은 하기 순서로

(I) 캐리어 층,

(II) 캐리어 층과 필름 사이의 영역의 적어도 일부를 덮는 착색제 또는 착색제 조성물로 이루어진 적어도 하나의 층, 및

(III) 필름

을 포함하는 것인 용도.

청구항 13

하기 단계를 포함하는, 다층 물품의 제조 방법:

a) 필름을 제조하는 단계,

b) 필름의 적어도 일부에 착색제 또는 착색제 조성물로 이루어진 적어도 하나의 층을 인쇄하는 단계,

c) 임의로 필름을 열성형하는 단계,

d) 열가소성 성형 배합물로 필름을 삽입 성형하는 단계로서,

열가소성 성형 배합물은

A) 방향족 폴리카르보네이트 및 방향족 폴리에스테르카르보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 대표물,

B) 하기로 이루어진 고무-개질된 비닐 (공)중합체

B.1) 고무-개질된 비닐 (공)중합체 B를 기준으로 하여 80 중량% 내지 95 중량%의, 적어도 1종의 비닐 단량체로부터 유도된 구조 단위, 및

B.2) 고무-개질된 비닐 (공)중합체 B를 기준으로 하여 5 중량% 내지 20 중량%의, < -50℃의 유리 전이 온도를 가지며 B.2를 기준으로 하여 적어도 50 중량%의 1,3-부타디엔으로부터 유도된 구조 단위를 함유하는 1종 이상의 엘라스토머 그라프트 기재,

여기서 고무-개질된 비닐 (공)중합체 B는

(i) 하기:

(i.1) B.1의 구조 단위로 구성된 비닐 (공)중합체로 그라프팅된 고무 입자 및

(i.2) 개별 분산 상으로서 고무 입자 내에 봉입된 B.1의 구조 단위로 마찬가지로 구성된 비닐 (공)중합체로 이루어진 분산 상 및

(ii) 고무 입자에 결합되지 않고 이들 고무 입자 내에 봉입되지 않은 B.1의 구조 단위로 이루어진 고무-무함유 비닐 (공)중합체 매트릭스

를 포함하고,

여기서 (i)의 분산 상은 초원심분리에 의해 측정된 0.7 내지 2.0 μm의 중앙 직경 D50을 가짐,

C) 임의로, 중합체 첨가제 및 중합체 블렌드 파트너로부터 선택된 적어도 1종의 추가의 성분

을 함유하고,

여기서 열가소성 성형 배합물은 성분 B)와 구별되는 고무-기재 그라프트 중합체를 2 중량% 미만으로 함유하고, 열가소성 성형 배합물은 적어도 1.5 중량%의 고무 함량을 갖는 것인 단계.

청구항 14

조명 유닛으로서,

a) 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 다층 물품

b) 380 내지 780 nm의 스펙트럼의 파장 범위에서 적어도 하나의 파장을 갖는 광을 방출하는 광원

을 포함하고,

여기서 광원은 캐리어 층이 광원에 의해 방출된 광에 의해 투과조명되도록 배열된 것인 조명 유닛.

청구항 15

제14항에 있어서, 광원이 LED 광원인 조명 유닛.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 하기 순서로 열가소성 폴리카르보네이트 성형 배합물로 구성된 캐리어 층, 착색제 또는 착색제 조성물의 적어도 하나의 층 및 필름을 포함하는 다층 물품, 다층 물품 및 광원을 포함하는 조명 유닛, 다층 물품의 제조 방법, 및 이러한 다층 물품의 캐리어 층으로서의 열가소성 폴리카르보네이트 성형 배합물의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 열가소성 폴리카르보네이트 또는 폴리에스테르카르보네이트 성형 배합물 및 그의 조성물은 수년 동안 공지되어 왔고, 수많은 문헌에 기재되어 있다. 성형 배합물은 예를 들어 자동차 부문, 건설 부문 및 전자 부문을 위한 성형품을 제조하는데 사용된다.

[0003] 주변 조명 소자 또는 백라이트 기능성/디스플레이 소자는 자동차 내장재 및 자동차 차체 응용에서 점점 더 사용되고 있다. 시장 추세는, 예를 들어 이러한 소자의 외관을 주간과 야간을 차등화하기 위해 또는 이러한 주변 동적 조명을 사용하여 자동차 내부의 공간의 인식을 강화시키기 위해 또는 필요-기반의 적절한 정보 디스플레이를 가능하게 하기 위해, 필요한 경우에만 조명 또는 기능 디스플레이를 켜거나/차츰 밝게 하는 것이다.

[0004] 이러한 적용에 적합한 성분은, 예를 들어, 캐리어 층, 가시 파장 범위의 광으로 투과조명성인 필름, 및 이들 사이에 배열된 착색제 또는 착색제 조성물의 적어도 1개의 층(또한 본 발명의 추가의 문맥에서 간단하게 "착색제 층"으로 지칭된다)을 포함하는 다층 물품이다. 캐리어 층 및 필름은 광원을 사용하여 가시광(즉, 380 내지 780 nm의 파장 범위의 광)으로 투과조명될 수 있고, 따라서 목적하는 방식으로 다층 물품의 외관을 변경시킨다. 필름 및 착색제 층(들)의 착색을 통해, 착색제 층(들)의 투명도/불투명도를 통해, 또한 필름과 캐리어 층 사이의 부분영역에서의 상기 또는 특정 착색제 층(들)의 단지 부분적 적용을 통해 주간 및 야간 모드 및 "온" 및 "오프" 모드에서 상이한 외관을 실현하는 것이 가능하다. 예를 들어 주간-모드에서 다층 물품은 임의의 목적하는 착색에서 불투명한 고-광택 외관을 가질 수 있고, 야간 모드에서 완전히 투과조명되거나 또는 대안적으로 특정 조명 패턴 또는 로고를 나타내기 위해 단지 부분적으로 투과조명될 수 있다. 이를 위해, 야간 모드 또는 "

온" 디스플레이 모드에서 투과조명을 원하지 않는 영역에서는 불투명 착색제 층이 필름과 캐리어 층 사이에 적용된다. 야간 모드 또는 "온" 디스플레이 모드에서 투과조명이 요망되는 영역에서는, 필름과 캐리어 층 사이에 착색제 층 또는 투과조명성 착색제 층이 적용되지 않는다. 주간 모드 또는 "오프" 디스플레이 모드에서의 다층 물품의 목적하는 착색 및 야간 모드 또는 "온" 디스플레이 모드에서 투과조명된 영역의 목적하는 착색은 이들 영역에서의 필름, 캐리어 층 및/또는 착색제 층의 착색을 통해 실현될 수 있다.

[0005] 캐리어 층은 특정한 외관이 나타나도록 하기 위해 입사광에 대해 충분한 투과율을 나타내야 한다.

[0006] 투과조명성, 즉 반투명 또는 투명 층을 갖는 다층 물품은 공지되어 있다. WO2006/115851 A1에는 (i) 아크릴 수지를 포함하는 제1 층; (ii) (a) 충격 개질제를 임의로 추가로 포함하는 아크릴 수지; (b) 고무-개질된 열가소성 수지 조성물; (c) 임의로 레올로지 개질제 및 (d) 시각 효과 첨가제를 포함하는 적어도 하나의 투명 제2 층; (iii) 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 수지를 포함하는 제3 층; 및 (iv) 열경화성, 임의로 섬유-강화된, 중합체 기재, 또는 유리-충전된 ABS 수지를 포함하는 임의적인 캐리어 층을 포함하는 다층 물품을 개시한다.

[0007] 매력적인 시각적 인상을 위해, 캐리어 층이 점광원, 예를 들어 LED로부터의 광을 적어도 어느 정도까지 산란시켜 이를 필름 상에 확산적으로 분포시키는 것이 또한 종종 바람직하다. 그렇지 않으면, 광원은 관찰자에게 보일 것이고/보이거나 광원을 활성화시킬 때 목적하는 시각적 효과는 다층 물품의 단지 작은 영역으로만 제한될 것이다. 점 광원에 의해 투과조명된 다층 물품의 표면의 이러한 확산 광 인상을 달성하기 위해, 캐리어 층이 한편으로는 가시 광선의 입사의 가능한 최고 투과율을 갖고, 다른 한편으로는 점 광원의 캐리어 층을 통한 통과로부터 생성된 광 원추의 가능한 최고 산란-유도 광 확산도, 즉 가능한 최고 절반 출력 각도를 갖는 것이 필요하다. 이러한 절반 출력 각도가 높을수록, 점 광원으로부터 방출되어 캐리어 층을 통과한 후에 광의 인지된 조명 강도가 보다 공간적으로 균질하다. 캐리어 층의 보다 높은 절반 출력 각도는 또한 보다 큰 영역이 공간적으로 크게 균일한 광 강도로 투과조명되도록 한다. 물질의 투과율 및 광 확산도(절반 출력 각도)는 일반적으로 서로 독립적으로 조정가능하지 않고, 일반적으로 서로 반대로 진행된다. 물질 개질을 통해, 예를 들어 그의 조성을 변경시킴으로써 광 확산도를 최적화하는 것은 일반적으로 투과율을 감소시킨다. 두 변수는 특히 또한 투과조명 물질 층 두께에 좌우되며, 여기서 층 두께가 증가함에 따라 반투명 물질의 투과율이 감소하고 광 확산도가 증가한다.

[0008] 다층 물품은 초기에 (부분적으로) 투과조명성 필름에 착색제를 인쇄하고, 후속적으로 상기 필름을 캐리어 물질로 필름 삽입 성형함으로써 제조될 수 있다. 필름 삽입 성형 공정은 수년간 공지되어 왔고 널리 사용된다.

[0009] 종종 사용되는 캐리어 물질은, 예를 들어 산란 입자, 예컨대 유리 구체, 산란 안료 또는 폴리카르보네이트의 굴절률과 구별되는 굴절률을 갖는 다른 중합체를 함유하는 폴리카르보네이트 성형 배합물을 포함한다. 이들 중합체는 종종 또한 폴리카르보네이트와 상용성 또는 부분적으로 상용성인 중합체로 구성된 그라프트 쉘(예를 들어 폴리메틸 메타크릴레이트 쉘을 가진다)을 갖는 미립자 그라프트 중합체로서 폴리카르보네이트 매트릭스와의 개선된 상용성 및 그 중에서의 분산을 달성하기 위해 가교된 입자로서 사용된다.

[0010] 이러한 성형 배합물의 단점은 폴리카르보네이트의 높은 연화 온도이다. 따라서, 다층 물품의 제조에서 폴리카르보네이트의 우수한 유동성을 달성하기 위해 높은 가공 온도가 선택되어야만 한다. 이는 필름에 대한 손상(예를 들어 바람직하지 않은 변형) 또는 캐리어 층에 대한 필름의 부적절하거나 불완전한 접착 및 다층 물품의 불규칙한 표면 외관(소위 오렌지 필 형성)을 초래할 수 있다. 이는 또한 필름에 인쇄된 착색제 층 또는 착색제 층 중 하나로부터 착색제가 침출되는 것을 초래할 수 있다. 이러한 성형 배합물은 추가로, 특히 저온에서, 일부 적용분야에 부적절한 인성을 갖는다. 따라서, 일부 안전성-관련 부품에서의 사용은 불가능하다.

[0011] 상기 언급된 침출 문제는 문헌, 예를 들어 EP1343844 B1 및 DE 103 12 610에 기재되어 있다. 이러한 현상을 피하기 위한 한 가지 방식은 중합체 용융물이 장식 층과 직접 접촉하지 않도록 인쇄 필름(장식 층)에 보호 층을 제공하는 것이다. 보호 층은 예를 들어 폴리카르보네이트로 이루어질 수 있고, 예를 들어 공압출에 의해 적용될 수 있다.

[0012] 대안적으로, 침출을 피하기 위해, DE 103 12 610 A1은 네트, 제직물 또는 부직물 형태의 보호 요소로 중합체 용융물의 사출 금형으로의 진입 개구부 영역에서 장식 층을 보호하는 방법을 기재한다.

[0013] 그러나, 상기 기재된 방법은 다층 물품의 제조에서 재료 투입 및 공정 관리의 관점에서 비용 및 복잡성을 증가시킨다.

[0014] 용융 유동성을 개선하기 위해 - 따라서 착색제에 대한 열 응력의 감소를 달성하기 위해 - 폴리카르보네이트는 원칙적으로 적어도 1종의 추가의 열가소성 물질과 혼합되고 폴리카르보네이트 블렌드 성형 배합물로 가공될 수

있다. 블렌딩 파트너 및 추가의 성분, 예를 들어 첨가제의 선택은 레올로지 특성 뿐만 아니라 기계적 및 열적 특징의 관점에서 성형 배합물 및 성형품의 특성의 프로파일을 크게 변화시키고 이들을 각각의 적용의 요건에 맞추기 위해 사용될 수 있다.

[0015] 그러나, 폴리카르보네이트 블렌드 성형 배합물로 구성된 성형품은 일반적으로 불투명하거나 또는 불충분하게 반투명하여, 이러한 성형 배합물을 포함하는 다층 물품은 상기 언급된 광학 요건을 충족시키기에 적합하지 않다.

[0016] 따라서, 상기 기재된 동적 조명 및/또는 기능의 차츰 밝아짐을 가능하게 하는 다층 물품을 제공하는 것이 바람직하였다. 또한, 다층 물품이 제조하기 간단한 것, 즉 필름을 손상시키거나, 변형시키거나 또는 착색제를 침출시키지 않고, 장식 필름에 보호 수단을 적용하는 것과 같은 특정한 공정 단계, 특정한 공정 관리 또는 특수한 장치를 필요로 하는 필름 삽입 성형의 공정 없이 필름 및 캐리어 물질의 안정한 라미네이트를 달성하는 것이 바람직하였다. 따라서, 캐리어 물질은 가시광에 대한 우수한 투과율 및 높은 광 확산도의 조합을 가질 뿐만 아니라, 비교적 저온에서 사출 성형 및 필름과의 접합에 적용가능할, 즉 심지어 저온에서도 높은 용융 유동성/낮은 용융 점도를 가질 필요가 있었다.

[0017] 캐리어 물질이 심지어 저온에서도 높은 인성을 갖고, 따라서 다층 물품이 넓은 적용 분야를 갖고, 예를 들어 또한 안전 성분에 적합한 것이 추가로 바람직하였다.

발명의 내용

[0018] 놀랍게도 상기 언급된 목적이

[0019] 하기 순서로

[0020] (I) 열가소성 성형 배합물로 구성된 캐리어 층으로서,

[0021] 열가소성 성형 배합물은

[0022] A) 방향족 폴리카르보네이트 및 방향족 폴리에스테르카르보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 대표물,

[0023] B) 하기로 이루어진 고무-개질된 비닐 (공)중합체

[0024] B.1) 고무-개질된 비닐 (공)중합체 B를 기준으로 하여 80 중량% 내지 95 중량%의, 적어도 1종의 비닐 단량체로부터 유도된 구조 단위, 및

[0025] B.2) 고무-개질된 비닐 (공)중합체 B를 기준으로 하여 5 중량% 내지 20 중량%의, < -50℃의 유리 전이 온도를 가지며 B.2를 기준으로 하여 적어도 50 중량%의 1,3-부타디엔으로부터 유도된 구조 단위를 함유하는 1종 이상의 엘라스토머 그라프트 기재,

[0026] 여기서 고무-개질된 비닐 (공)중합체 B는

[0027] (i) 하기:

[0028] (i.1) B.1의 구조 단위로 구성된 비닐 (공)중합체로 그라프팅된 고무 입자 및

[0029] (i.2) 개별 분산 상으로서 고무 입자 내에 봉입된 B.1의 구조 단위로 마찬가지로 구성된 비닐 (공)중합체로 이루어진 분산 상 및

[0030] (ii) 고무 입자에 결합되지 않고 이들 고무 입자 내에 봉입되지 않은 B.1의 구조 단위로 이루어진 고무-무함유 비닐 (공)중합체 매트릭스

[0031] 를 포함하고,

[0032] 여기서 (i)의 분산 상은 초원심분리에 의해 측정된 0.7 내지 2.0 μm의 중앙 직경 D50을 가짐,

[0033] C) 임의로, 중합체 첨가제 및 중합체 블렌드 파트너로부터 선택된 적어도 1종의 추가의 성분

[0034] 을 함유하고,

[0035] 여기서 열가소성 성형 배합물은 성분 B)와 구별되는 고무-기재 그라프트 중합체를 2 중량% 미만으로 함유하고, 열가소성 성형 배합물은 적어도 1.5 중량%의 고무 함량을 갖는 것인

[0036] 캐리어 층,

[0037] (II) 캐리어 층과 필름 사이의 영역의 적어도 일부를 덮는 착색제 또는 착색제 조성물로 이루어진 적어도 하나의 층, 및

[0038] (III) 필름

[0039] 을 포함하는 다층 물품에 의해 달성된다는 것이 밝혀졌다.

[0040] 본 발명에 따른 다층 물품을 도 1에 개략적 형태로 나타내었다.

[0041] 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따른 캐리어 층 (I)의 열가소성 성형 배합물은

[0042] 30 중량% 내지 85 중량%, 보다 바람직하게는 50 중량% 내지 82 중량%, 보다 더 바람직하게는 58 중량% 내지 82 중량%, 가장 바람직하게는 65 중량% 내지 75 중량%의 성분 A,

[0043] 14 중량% 내지 69 중량%, 보다 바람직하게는 17 중량% 내지 49 중량%, 보다 더 바람직하게는 17 중량% 내지 41 중량%, 가장 바람직하게는 24 중량% 내지 34 중량%의 성분 B,

[0044] 0.05 중량% 내지 20 중량%, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 내지 10 중량%, 보다 더 바람직하게는 0.2 중량% 내지 5 중량%, 가장 바람직하게는 0.3 중량% 내지 2 중량%의 성분 C를 포함한다.

[0045] 바람직한 실시양태에서, 캐리어 층 (I)의 성형 배합물은 성분 B)와 구별되는 고무-기재 그라프트 중합체를 1 중량% 미만, 보다 바람직하게는 0.5 중량% 미만, 보다 더 바람직하게는 0.2 중량% 미만으로 함유한다. 성형 배합물은 가장 바람직하게는 성분 B)와 구별되는 고무-기재 그라프트 중합체를 함유하지 않는다.

[0046] 바람직한 실시양태에서, 캐리어 층 (I)의 성형 배합물은 1.5 중량% 내지 6 중량% 범위, 보다 바람직하게는 1.8 중량% 내지 5 중량% 범위, 보다 더 바람직하게는 1.9 중량% 내지 4.1 중량% 범위, 가장 바람직하게는 2.5 중량% 내지 3.0 중량% 범위의 고무 함량을 갖는다.

[0047] 성분 A 및 B 및 성분 C의 상기 언급된 바람직한 범위는 원하는 경우에 서로 조합될 수 있다.

[0048] 바람직한 실시양태에서, 캐리어 층 (I)은 적어도 80 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 95 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 99 중량%, 가장 바람직하게는 100 중량% 정도의 성분 A, B 및 C로 이루어진 열가소성 성형 배합물로 이루어진다.

[0049] 다층 물품은 광원을 사용한 가시광으로의 투과조명에 적합하며, 즉 다층 물품은 바람직하게는 투과조명성이다. 광원은 광이 먼저 캐리어 물질 (I)에 입사되고 최종적으로 층 (II)를 통해 필름 (III)에 도달하도록 배열된다. 광원은 바람직하게는 LED 광원이다.

[0050] 투과조명성은 광원의 활성화가 광원으로부터 반대쪽을 향하는 면 상의 시각적 인상을 변경시키는 것을 의미하는 것으로 이해되어야 한다.

[0051] 바람직한 실시양태에서, 380 내지 780 nm의 스펙트럼의 파장 범위 내의 적어도 하나의 파장에서 적어도 실제 국부 두께의 부분영역에서, 본 발명에 따른 다층 물품은 적어도 10%, 보다 바람직하게는 적어도 25%, 보다 더 바람직하게는 적어도 40%, 가장 바람직하게는 적어도 45%의 투과율을 가지며, 여기서 투과율은 DIN/ISO 13468-2, 2006년 버전의 사양에 따라 측정된 투과 스펙트럼으로부터 수득된다.

[0052] 본 발명은 상기 언급된 성분 A, B 및 C 및 상기 기재된 바와 같은 다층 물품에서 캐리어 층 (I)로서 명시된 추가의 특징으로 구성된 성형 배합물의 용도를 추가로 제공한다.

[0053] 본 발명은 상기 명시된 바와 같은 다층 물품 및 380 내지 780 nm의 스펙트럼의 파장 범위에서 적어도 하나의 파장을 갖는 광을 방출하는 광원을 포함하며, 여기서 광원은 캐리어 층이 광원에 의해 방출된 광에 의해 투과조명되도록 배열된 것인 조명 유닛을 추가로 제공한다.

[0054] 본 발명은 추가로 하기 단계를 포함하는, 다층 물품의 제조 방법을 제공한다:

[0055] a) 필름을 제조하는 단계,

[0056] b) 필름의 적어도 일부에 착색제 또는 착색제 조성물로 이루어진 적어도 하나의 층을 인쇄하는 단계,

[0057] c) 임의로 필름을 열성형하는 단계,

[0058] d) 필름을 상기 기재된 바와 같은 열가소성 성형 배합물로 삽입 성형하는 단계.

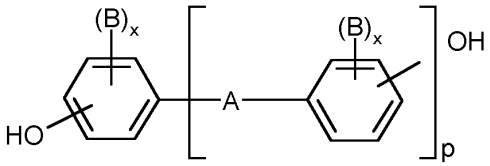
[0059] **캐리어 층의 조성**

[0060] **성분 A**

[0061] 본 발명에 따라 적합한 성분 A의 방향족 폴리카르보네이트 및/또는 방향족 폴리에스테르카르보네이트는 문헌으로부터 공지되어 있거나 또는 문헌으로부터 공지된 방법에 의해 제조가능하다 (방향족 폴리카르보네이트의 제조에 대해, 예를 들어 문헌 [Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964] 및 또한 DE-AS 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703 376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610, DE-A 3 832 396; 방향족 폴리에스테르카르보네이트의 제조에 대해, 예를 들어 DE-A 3 007 934 참조).

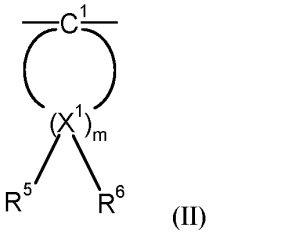
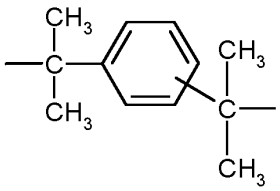
[0062] 방향족 폴리카르보네이트는, 예를 들어 디페놀과 카르보닐 할라이드, 바람직하게는 포스겐 및/또는 방향족 디카르보닐 디할라이드, 바람직하게는 벤젠디카르복실산의 디할라이드의 반응에 의해, 임의로 사슬 종결제, 예를 들어 모노페놀을 사용하고, 임의로 삼관능성 또는 삼관능성 초과의 분지화제, 예를 들어 트리페놀 또는 테트라페놀을 사용하는 계면 공정에 의해 제조된다. 디페놀과 예를 들어 디페닐 카르보네이트의 반응에 의한 용융 중합 공정을 통한 제조가 마찬가지로 가능하다.

[0063] 방향족 폴리카르보네이트 및/또는 방향족 폴리에스테르카르보네이트의 제조를 위한 디페놀은 바람직하게는 하기 화학식 (I)의 것이다.

[0064] 
(I)
,

[0065] 여기서 A는 단일 결합, C_1 내지 C_5-알킬렌, C_2 내지 C_5-알킬리덴, C_5 내지 C_6-시클로알킬리덴, -O-, -SO-, -CO-, -S-, $-SO_2-$, C_6 내지 C_{12}-아릴렌(여기에 헤테로원자를 임의로 함유하는 추가의 방향족 고리가 융합될 수 있음),

[0066] 또는 하기 화학식 (II) 또는 (III)의 라디칼이고,

[0067] 
(II)

(III)

[0068] B는 각 경우에 C_1 내지 C_{12}-알킬, 바람직하게는 메틸, 할로겐, 바람직하게는 염소 및/또는 브로민이고,

[0069] x는 각 경우에 독립적으로 0, 1 또는 2이고,

[0070] p는 1 또는 0이고,

[0071] R^5 및 R^6은 각각의 X^1에 대해 개별적으로 선택될 수 있고, 서로 독립적으로 수소 또는 C_1 내지 C_6-알킬, 바람직하게는 수소, 메틸 또는 에틸이고,

[0072] X^1는 탄소이고,

[0073] m은 4 내지 7, 바람직하게는 4 또는 5의 정수이고, 단 적어도 1개의 원자 X^1 상에서, R^5 및 R^6은 동시에 알킬이다.

[0074] 바람직한 디페놀은 히드로퀴논, 레조르시놀, 디히드록시디페놀, 비스(히드록시페닐)-C_1-C_5-알칸, 비스(히드록시페닐)-C_5-C_6-시클로알칸, 비스(히드록시페닐) 에테르, 비스(히드록시페닐) 술폭시드, 비스(히드록시페닐) 케톤, 비스(히드록시페닐) 술폰 및 α,α-비스(히드록시페닐)디이소프로필벤젠 및 또한 그의 고리-브로민화 및/또는 고리-염소화 유도체이다.

[0075] 특히 바람직한 디페놀은 4,4'-디히드록시비페닐, 비스페놀 A, 2,4-비스(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 4,4'-디히드록시비페닐 술피드, 4,4'-디히드록시비페닐 술폰, 및 또한 이들의 디- 및 테트라브로민화 또는 염소화 유도체, 예를 들어 2,2-비스(3-클로로-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판 또는 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판이다. 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판(비스페놀 A)이 특히 바람직하다.

[0076] 디페놀은 개별적으로 또는 임의의 바람직한 혼합물의 형태로 사용될 수 있다. 디페놀은 문헌으로부터 공지되어 있거나 문헌 방법에 의해 수득가능하다.

[0077] 열가소성 방향족 폴리카르보네이트의 제조에 적합한 사슬 종결제의 예는 페놀, p-클로로페놀, p-tert-부틸페놀 또는 2,4,6-트리브로모페놀, 및 또한 장쇄 알킬페놀, 예컨대 DE-A 2 842 005에 따른 4-[2-(2,4,4-트리메틸펜틸)]페놀, 4-(1,3-테트라메틸부틸)페놀 및 알킬 치환기에 총 8 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 모노알킬페놀 또는 디알킬페놀, 예를 들어 3,5-디-tert-부틸페놀, p-이소옥틸페놀, p-tert-옥틸페놀, p-도데실페놀 및 2-(3,5-디메틸헵틸)페놀 및 4-(3,5-디메틸헵틸)페놀을 포함한다. 사용되는 사슬 종결제의 양은 일반적으로 각 경우에 사용되는 디페놀의 몰 합계를 기준으로 하여 0.5 mol% 내지 10 mol%이다.

[0078] 열가소성 방향족 폴리카르보네이트는 바람직하게는 20,000 내지 40,000 g/mol, 보다 바람직하게는 24,000 내지 32,000 g/mol, 특히 바람직하게는 26,000 내지 33,000 g/mol의 평균 분자량(비스페놀 A를 기재로 하는 폴리카르보네이트 표준물을 사용하여 GPC(겔 투과 크로마토그래피)에 의해 측정된 중량-평균 Mw)을 갖는다. 바람직한 범위는 본 발명의 조성물에서 기계적 및 레올로지 특성의 특히 유리한 균형을 가져온다.

[0079] 열가소성 방향족 폴리카르보네이트는 공지된 방식으로, 바람직하게는 사용된 디페놀의 총 합계를 기준으로 하여 0.05 내지 2.0 mol%의 삼관능성 또는 삼관능성 초과의 화합물, 예를 들어 3개 이상의 페놀 기를 갖는 것들의 혼입을 통해 분지화될 수 있다. 선형 폴리카르보네이트, 보다 바람직하게는 비스페놀 A를 기재로 하는 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0080] 호모폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트 둘 다가 적합하다. 성분 A에 따른 본 발명의 공중합체는 또한 사용되는 디페놀의 총량을 기준으로 1 중량% 내지 25 중량%, 바람직하게는 2.5 중량% 내지 25 중량%의 히드록시아릴옥시 말단 기를 갖는 폴리디오르가노실록산을 사용하여 제조될 수 있다. 이들은 공지되어 있고 (US 3 419 634), 문헌으로부터 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 폴리디오르가노실록산-함유 코폴리카르보네이트가 마찬가지로 적합하고; 폴리디오르가노실록산-함유 코폴리카르보네이트의 제조는 예를 들어 DE-A 3 334 782에 기재되어 있다.

[0081] 방향족 폴리에스테르카르보네이트의 제조를 위한 방향족 디카르보닐 디할라이드는 바람직하게는 이소프탈산, 테레프탈산, 디페닐 에테르 4,4'-디카르복실산 및 나프탈렌-2,6-디카르복실산의 디아실 디클로라이드이다. 1:20 내지 20:1 비의 이소프탈산 및 테레프탈산의 디아실 디클로라이드의 혼합물이 특히 바람직하다.

[0082] 폴리에스테르카르보네이트의 제조는 추가로 이관능성 산 유도체로서 카르보닐 할라이드, 바람직하게는 포스겐을 병용한다.

[0083] 방향족 폴리에스테르카르보네이트의 제조를 위해 고려되는 사슬 종결제는 상기 언급된 모노페놀 뿐만 아니라 이들의 클로로탄산 에스테르, 및 또한 C_1 내지 C_{22}-알킬 기 또는 할로겐 원자에 의해 임의로 치환될 수 있는 방향족 모노카르복실산의 아실 클로라이드이고; 지방족 C_2 내지 C_{22}-모노카르보닐 클로라이드가 또한 여기서 사슬 종결제로서 사용될 수 있다. 각 경우에 사슬 종결제의 양은 페놀계 사슬 종결제의 경우에는 디페놀의 몰을 기준으로 하고 모노카르보닐 클로라이드 사슬 종결제의 경우에는 디카르보닐 디클로라이드의 몰을 기준으로 하여 0.1 내지 10 mol%이다. 1종 이상의 방향족 히드록시카르복실산이 또한 방향족 폴리에스테르카르보네이트의 제조에 사용될 수 있다.

[0084] 방향족 폴리에스테르카르보네이트는 공지된 방식으로 선형 또는 분지형일 수 있고 (DE-A 2 940 024 및 DE-A 3 007 934 참조), 선형 폴리에스테르카르보네이트가 바람직하다.

[0085] 사용될 수 있는 분지화제는, 예를 들어 0.01 내지 1.0 mol% (사용된 디카르보닐 디클로라이드 기준)의 양의 삼- 또는 다관능성 카르보닐 클로라이드, 예컨대 트리메소일 트리클로라이드, 시아누로일 트리클로라이드, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르보닐 테트라클로라이드, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르보닐 테트라클로라이드 또는 피로멜리토일 테트라클로라이드, 또는 사용된 디페놀을 기준으로 0.01 내지 1.0 mol%의 양의 삼- 또는 다관능성 페놀, 예컨대 플로로글루시놀, 4,6-디메틸-2,4,6-트리(4-히드록시페닐)헵트-2-엔, 4,6-디메틸-2,4,6-트리(4-히드록시페닐)헵탄, 1,3,5-트리(4-히드록시페닐)벤젠, 1,1,1-트리(4-히드록시페닐)에탄, 트리(4-히드록시페닐)페닐메탄, 2,2-비스[4,4-비스(4-히드록시페닐)시클로헥실]프로판, 2,4-비스(4-히드록시페닐이소프로필)페놀, 테트라(4-히드록시페닐)메탄, 2,6-비스(2-히드록시-5-메틸벤질)-4-메틸페놀, 2-(4-히드록시페닐)-2-(2,4-디히드록시페닐)프로판, 테트라(4-[4-히드록시페닐이소프로필]페녹시)메탄, 1,4-비스[4,4'-디히드록시트리페닐)메틸]벤젠이다. 페놀계 분지화제는 초기에 디페놀과 함께 충전될 수 있고; 산 클로라이드 분지화제는 산 디클로라이드와 함께 도입될 수 있다.

[0086] 열가소성 방향족 폴리에스테르카르보네이트 중 카르보네이트 구조 단위의 비율은 원하는 대로 달라질 수 있다. 카르보네이트 기의 비율은 에스테르 기 및 카르보네이트 기의 합계를 기준으로 하여 바람직하게는 100 mol% 이하, 특히 80 mol% 이하, 특히 바람직하게는 50 mol% 이하이다. 방향족 폴리에스테르카르보네이트의 에스테르 분획 및 카르보네이트 분획 둘 다는 중축합물에 블록 형태로 또는 랜덤 분포로 존재할 수 있다.

[0087] 열가소성 방향족 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르카르보네이트는 단독으로 또는 임의의 목적하는 혼합물로 사용될 수 있다.

[0088] 성분 A로서 독점적으로 비스페놀 A를 기재로 하는 선형 폴리카르보네이트를 사용하는 것이 바람직하다.

[0089] **성분 B**

[0090] 성분 B는 하기의 고무-개질된 비닐 (공)중합체로부터 선택된다

[0091] B.1) 고무-개질된 비닐 (공)중합체 B를 기준으로 하여 80 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게는 83 중량% 내지 93 중량%, 보다 바람직하게는 85 중량% 내지 92 중량%의, 적어도 1종의 비닐 단량체로부터 유도된 구조 단위, 및

[0092] B.2) 고무-개질된 비닐 (공)중합체 B를 기준으로 하여 5 중량% 내지 20 중량%, 바람직하게는 7 중량% 내지 17 중량%, 보다 바람직하게는 8 중량% 내지 15 중량%의, < -50℃, 바람직하게는 < -60℃, 특히 바람직하게는 < -70℃의 유리 전이 온도 Tg를 가지며, B.2를 기준으로 적어도 50 중량%, 바람직하게는 적어도 70 중량%, 특히 바람직하게는 100 중량%의 1,3-부타디엔으로부터 유도된 구조 단위를 함유하는 1종 이상의 엘라스토머 그라프트 기재,

[0093] 여기서 고무-개질된 비닐 (공)중합체 B는

[0094] (i) 하기:

[0095] (i.1) B.1의 구조 단위로 구성된 비닐 (공)중합체로 그라프팅된 고무 입자 및

[0096] (i.2) 개별 분산 상으로서 고무 입자 내에 봉입된 B.1의 구조 단위로 마찬가지로 구성된 비닐 (공)중합체로 이루어진 분산 상 및

[0097] (ii) 고무 입자에 결합되지 않고 이들 고무 입자 내에 봉입되지 않은 B.1의 구조 단위로 이루어진 고무-무함유 비닐 (공)중합체 매트릭스

[0098] 를 포함하고,

[0099] 여기서 (i)의 분산 상은 초원심분리에 의해 측정된 0.7 내지 2.0 μm, 바람직하게는 0.7 내지 1.5 μm, 특히 0.7 내지 1.2 μm의 중앙 직경 D50을 갖는다.

[0100] 본 발명에서 달리 명백하게 언급되지 않는 한, 유리 전이 온도 Tg는 DIN EN 61006(1994년 버전)에 따라 10 K/min의 가열 속도에서 동적 시차 주사 열량측정법(DSC)에 의해 중간점 온도로서의 Tg의 결정으로 모든 성분에 대해 결정된다 (탄젠트 방법).

[0101] 성분 B의 고무-개질된 비닐 (공)중합체는 ISO 1133(2012년 버전)에 따라 220℃에서 10 kg의 피스톤 하중으로 측

정된, 바람직하게는 2 내지 20 ml/10분, 특히 바람직하게는 3 내지 15 ml/10분, 특히 4 내지 8 ml/10분의 용융 부피 유량(MVR)을 갖는다. 2종 이상의 고무-개질된 비닐 (공)중합체의 혼합물이 성분 B로서 사용되는 경우에, 바람직한 MVR 범위는 혼합물 중 성분의 질량 분율에 의해 칭량된 개별 성분의 MVR의 평균에 적용된다.

[0102] 이러한 고무-개질된 비닐 (공)중합체 B는, 예를 들어 하기의 자유-라디칼 중합에 의해, 바람직하게는 벌크 중합 공정으로 제조된다:

[0103] B.1 고무-개질된 비닐 (공)중합체 B를 기준으로 하여 80 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게는 83 중량% 내지 93 중량%, 특히 바람직하게는 85 중량% 내지 92 중량%의 적어도 1종의 비닐 단량체

[0104] B.2 고무-개질된 비닐 (공)중합체 B를 기준으로 하여 5 중량% 내지 20 중량%, 바람직하게는 7 중량% 내지 17 중량%, 특히 바람직하게는 8 중량% 내지 15 중량%의, < -50℃, 바람직하게는 < -60℃, 특히 바람직하게는 < -70℃의 유리 전이 온도를 가지며, B.2를 기준으로 하여 적어도 50 중량%, 바람직하게는 적어도 70 중량%, 특히 바람직하게는 100 중량%의 1,3-부타디엔으로부터 유도된 구조 단위를 함유하는 1종 이상의 엘라스토머 그라프트 기재.

[0105] 고무-개질된 비닐 (공)중합체 B를 제조하기 위해 바람직하게 사용되는 벌크 중합 반응은 B.1의 비닐 단량체의 중합 및 이와 같이 형성된 비닐 (공)중합체의 B.2의 엘라스토머 그라프트 기재 상으로의 그라프팅 둘 다를 포함한다. 또한, 이러한 반응 체제에서 자기-조직화(상 분리)는 하기로 이루어진 분산 상 (i)의 형성을 가져온다:

[0106] (i.1) B.1의 구조 단위로 구성된 비닐 (공)중합체로 그라프팅된 고무 입자 및

[0107] (i.2) 개별 분산 상으로서 고무 입자 내에 봉입된 B.1의 구조 단위로 마찬가지로 구성된 비닐 (공)중합체,

[0108] 여기서 상기 고무-함유 상 (i)는 고무 입자에 결합되지 않고 이들 고무 입자 내에 봉입되지 않은 B.1의 구조 단위로 이루어진 고무-무함유 비닐 (공)중합체 매트릭스 (ii) 중의 분산액의 형태이다.

[0109] 성분 B 중의 다른 비닐 (공)중합체 부분과 달리, 고무-무함유 비닐 (공)중합체 (ii)는 예를 들어 아세톤과 같은 적합한 용매를 사용하여 용해될 수 있다.

[0110] 이와 같이 제조된 고무-개질된 비닐 (공)중합체 B에서 분산 상 (i)의 크기는 반응 체제의 조건, 예컨대 예를 들어 온도 및 그로부터 생성된 중합체의 점도 및 또한 교반으로부터의 전단을 통해 조정된다.

[0111] 중앙 입자 크기 D50은 입자의 50 중량%가 그 크기를 초과하고 50 중량%가 그 크기 미만인 직경이다. 본 발명에서 달리 명백하게 언급되지 않는 한, 이는 모든 성분에 대해 초원심분리 측정에 의해 결정된다 (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796).

[0112] 단량체 B.1은 바람직하게는 하기로 이루어진 혼합물이다:

[0113] B.1.1 각 경우에 B.1.1 및 B.1.2의 합계를 기준으로 하여 60 내지 85 중량부, 특히 바람직하게는 65 내지 80 중량부, 보다 바람직하게는 70 내지 78 중량부의 스티렌, 및

[0114] B.1.2 각 경우에 B.1.1 및 B.1.2의 합계를 기준으로 하여 15 내지 40 중량부, 특히 바람직하게는 20 내지 35 중량부, 보다 바람직하게는 22 내지 30 중량부의 아크릴로니트릴

[0115] 및 임의로 B.1.3 각 경우에 B.1.1 및 B.1.2의 합으로서 100 중량부를 기준으로 하여 0-10 중량부, 바람직하게는 0-7 중량부, 보다 바람직하게는 0-5 중량부의 메틸 메타크릴레이트 또는 n-부틸 아크릴레이트.

[0116] 추가의 바람직한 실시양태에서, 단량체 B.1은 22 내지 26 중량부의 아크릴로니트릴 및 74 내지 78 중량부의 스티렌의 혼합물이며, 이는 임의로 10 중량부 이하, 특히 바람직하게는 5 중량부 이하의 n-부틸 아크릴레이트 또는 메틸 메타크릴레이트를 함유할 수 있고, 여기서 스티렌 및 아크릴로니트릴의 중량부의 합은 100 중량부이다.

[0117] B.1이 B.1.3을 함유하지 않는 것이 특히 바람직하며, 여기서 상기 언급된 바람직한 범위가 B.1.1 및 B.1.2에 적용된다.

[0118] 바람직한 그라프트 기재 B.2는 부타디엔을 함유하는 디엔 고무 또는 부타디엔을 함유하는 디엔 고무의 혼합물 또는 부타디엔을 함유하는 디엔 고무의 공중합체 또는 그의 추가의 공중합성 단량체(예를 들어 B.1.1 및 B.1.2)와의 혼합물이다.

[0119] 특히 바람직한 그라프트 기재 B.2는 순수한 폴리부타디엔 고무이다. 추가의 바람직한 실시양태에서, B.2는 스티렌-부타디엔 블록 공중합체 고무이다.

[0120] 성분 B는 바람직하게는 5 중량% 내지 18 중량%, 보다 바람직하게는 7 중량% 내지 15 중량%, 특히 8 중량% 내지 13 중량%의 폴리부타디엔 함량을 갖는다.

[0121] 성분 B의 특히 바람직한 고무-개질된 비닐 (공)중합체는, 예를 들어 DE-A 2 035 390 (=US-B 3 644 574) 또는 DE-A 2 248 242 (=GB-B 1 409 275), 또는 문헌 [Ullmanns Enzyklopaedie der Technischen Chemie, Vol. 19 (1980), p. 280 ff]에 기재된 바와 같은 벌크-중합된 ABS 중합체이다.

[0122] 고무 기재(들) B.2에 화학적으로 결합되지 않고 고무 입자 내에 봉입되지 않은 비닐 (공)중합체 (ii)는 그라프트 중합체 B의 중합에서의 제조 결과로서 상기 기재된 바와 같이 형성될 수 있다. 마찬가지로, 고무 기재(들) B.2에 화학적으로 결합되지 않고 고무 입자 내에 봉입되지 않은 이러한 비닐 (공)중합체 (ii)의 일부는 벌크 중합 공정에서의 그의 제조에서의 제조 결과로서 성분 B의 고무-개질된 비닐 (공)중합체 내에 형성되고, 또 다른 일부는 별도로 중합되어 성분 B의 구성성분으로서 성분 B에 첨가되는 것이 가능하다. 성분 B에서 기원에 상관없이, 아세톤-가용성 비율로서 측정된, 비닐 (공)중합체 (ii)의 비율은 성분 B를 기준으로 하여 바람직하게는 적어도 50 중량%, 특히 바람직하게는 적어도 60 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 70 중량%이다.

[0123] 성분 B의 고무-개질된 비닐 (공)중합체에서, 이러한 비닐 (공)중합체 (ii)는 70 내지 250 kg/mol, 바람직하게는 130 내지 200 kg/mol, 특히 150 내지 180 kg/mol의 중량-평균 분자량 Mw를 갖는다.

[0124] 본 발명의 문맥에서, 성분 B 중 비닐 (공)중합체 (ii)의 중량-평균 분자량 Mw는 폴리스티렌 표준물에 대해 테트라히드로푸란 중에서 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된다.

[0125] 성분 B는 바람직하게는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 8 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 포화 지방산의 암모늄 또는 포스포늄 염, 수지산, 알킬- 및 알킬아릴술폰산 및 지방 알콜 술페이트를 함유하지 않는다.

[0126] 성분 B는 바람직하게는 100 ppm 미만, 특히 바람직하게는 50 ppm 미만, 매우 특히 바람직하게는 20 ppm 미만의 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 이온을 함유한다.

[0127] 성분 B로서 적합한 고무-개질된 비닐 (공)중합체는 예를 들어 트린세오 에스.에이.(Trinseo S.A.) (룩셈부르크)로부터의 마그넘(Magnum)™ 3404, 마그넘™ 3504 및 마그넘™ 3904이다.

[0128] **성분 C**

[0129] 존재하는 성분 C는 임의로 중합체 첨가제 및 중합체 블렌드 파트너로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 대표물일 수 있다.

[0130] 중합체 첨가제/중합체 블렌드 파트너는 바람직하게는 윤활제 및 이형제, 안정화제, 착색제, 상용화제, 성분 B와 구별되는 추가의 충격 개질제, 성분 A 및 B와 구별되는 추가의 중합체 구성성분(예를 들어, 유화 중합 방법으로 제조된 코어-쉘 구조를 갖는 그라프트 중합체 또는 관능성 블렌드 파트너), 및 충전제 및 강화제로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0131] 바람직한 실시양태에서, 성분 C에는 충전제 또는 강화제가 존재하지 않는다. 착색제가 존재하지 않는 것이 추가로 바람직하다. 중합체 블렌드 파트너가 존재하지 않는 경우가 추가로 바람직하다. 중합체 성분이 존재하지 않는 경우가 추가로 바람직하다. 특히 바람직한 실시양태에서, 충전제 또는 강화제, 착색제 또는 중합체 블렌드 파트너는 존재하지 않는다. 충전제 또는 강화제, 착색제 또는 중합체 성분이 존재하지 않는 것이 가장 바람직하다.

[0132] 바람직한 실시양태에서, 윤활제 및 이형제 및 안정화제로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 중합체 첨가제가 성분 C로서 사용된다.

[0133] 바람직한 실시양태에서, 입체 장애 페놀, 유기 포스파이트 및 유기 또는 무기 브뢴스테드 산으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 대표물이 안정화제로서 사용된다.

[0134] 바람직한 실시양태에서, 입체 장애 페놀, 유기 포스파이트 및 유기 또는 무기 브뢴스테드 산으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 대표물이 안정화제로서 사용된다.

[0135] 바람직한 실시양태에서, 지방산 에스테르, 특히 바람직하게는 펜타에리트리톨 또는 글리세롤의 지방산 에스테르가 윤활제 및 이형제로서 사용된다.

[0136] 특히 바람직한 실시양태에서, 펜타에리트리톨의 C8-C22 지방산 에스테르, 글리세롤의 C8-C22 지방산 에스테르, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트, 2,6-디-tert-부틸-4-(옥타데칸옥시카르보닐에틸)페놀, 테트라키스

(2,4-디-tert-부틸페닐)-4,4-비페닐디포스포나이트, 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트 및 트리에틸렌 글리콜 비스[3-(3-tert-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트]로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 중합체 첨가제가 성분 C로서 사용된다.

[0137] 추가 실시양태에서 성분 C는 유화 중합에 의해 제조된 고무-개질된 비닐 (공)중합체를 함유하지 않는다.

[0138] **캐리어 층의 성형 배합물의 제조**

[0139] 열가소성 성형 배합물은 본 발명에 따른 성분 A, B 및 C로부터 제조된다.

[0140] 본 발명에 따른 열가소성 성형 배합물은, 예를 들어 조성물의 각각의 구성성분이 친숙한 방식으로, 바람직하게는 200℃ 내지 320℃, 특히 바람직하게는 240℃ 내지 300℃, 매우 특히 바람직하게는 260℃ 내지 290℃의 온도에서, 예를 들어 내부 혼련기, 압출기 및 이축-스크류 압출기와 같은 통상의 장치에서 혼합 및 용융-배합 및 용융-압출되는 경우에 제조될 수 있다.

[0141] 본 출원의 맥락에서 이 방법은 일반적으로 배합으로 지칭된다.

[0142] 따라서, 용어 "성형 배합물"은 조성물의 구성성분이 용융-배합되고 용융-압출될 때 수득된 생성물을 의미하는 것으로 이해되어야 한다.

[0143] 조성물의 개별 구성성분의 혼합은 약 20℃ (실온) 또는 보다 높은 온도에서 공지된 방식으로, 연속적으로 또는 동시에 수행될 수 있다. 이는, 예를 들어, 구성성분의 일부가 압출기의 주요 유입구를 통해 도입될 수 있고, 나머지 구성성분이 나중에 배합 공정에서 측면 압출기를 통해 도입될 수 있음을 의미한다.

[0144] **착색제 조성물**

[0145] 필름의 장식은 각각의 공정에 통상적인 착색제 조성물, 예를 들어 스크린 인쇄 잉크, 컬러 코트 또는 잉크를 사용한다.

[0146] 본 발명에 따른 착색제 조성물은 필요한 성분으로서 적어도 1종의 착색제를 함유한다. 용어 착색제는 유기 및 무기 안료 및 가용성 염료를 포함하는 염료를 의미하는 것으로 이해되어야 한다.

[0147] 대략 휘발성 및 비휘발성 성분으로 분류될 수 있는 하나 이상의 추가의 성분이 또한 존재할 수 있다.

[0148] 비휘발성 성분은 결합제, 충전제 및 보조제를 포함한다. 보조제는 전형적으로 매우 소량으로만 요구되지만, 종종 문제 없는 가공에 필수적이다.

[0149] 휘발성 구성성분은 본질적으로 착색제 및 임의의 다른 구성성분이 용해 또는 분산된 액체이다. 이들은 유기 또는 무기 용매 또는 2종 이상의 용매의 혼합물일 수 있다. 용매는 종종 물 또는 물과 또 다른 용매의 혼합물이다.

[0150] 적합한 유기 용매는 예를 들어 케톤, 에스테르, 알콜 및 방향족 또는 지방족 탄화수소를 포함한다. 2종 이상의 유기 또는 무기 용매의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0151] 비휘발성 결합제는 완성된 인쇄물이 마모, 열 및 기계적 굽힘으로 인한 응력을 견딜 수 있도록 착색제가 기판에 고정되는 것을 보장한다.

[0152] 착색제에 적합한 결합제는 예를 들어 가소제와 조합된 니트로셀룰로스, 열가소성 폴리우레탄, 열가소성 폴리에스테르, 열가소성 폴리카르보네이트 및 열가소성 폴리(메트)아크릴레이트를 포함한다. DE 198 32 570 A1에 기재된 바와 같이 상이한 결합제를 조합하는 것이 또한 가능하다. 착색제 조성물의 적용 동안 화학 반응에 의해 계내에서 결합제(예를 들어 폴리우레탄 또는 에폭시 수지)를 형성하는 것이 또한 가능하다.

[0153] 충분한 저항 온도가 보장된다면, 적합한 염료의 선택은 실제로 무제한이다. 적합한 유기 착색제는, 예를 들어 아조, 안트라퀴논, 아조포르핀, 티오인디고, 디옥사진, 나프탈렌테트라카르복실산 또는 페릴렌테트라카르복실산 시리즈 및 프탈로시아닌 화합물로부터의 착색제를 포함한다. 적합한 무기 착색제는, 예를 들어 산화철, 울트라마린, 황화아연, 이산화규소, 산화알루미늄, 산화티타늄, 니켈 및 크로뮴 화합물, 포스포텅스텐-몰리브데넘산 청동 및 카본 블랙을 포함한다. 특수 효과 착색제, 예를 들어 금속 산화물-코팅된 운모 안료 및 금속성 알루미늄 안료가 마찬가지로 사용될 수 있다.

[0154] 충전제는 또한 필요한 경우 색상 및 조성물에 혼입될 수 있다. 적합한 충전제는 카르보네이트, 술페이트, 실리케이트 및 옥시드를 포함한다.

[0155] 매우 적합한 충전제는 마그네슘, 칼슘 및 바륨 카르보네이트, 칼슘 및 바륨 술페이트, 실리케이트 및 알루미노실리케이트 뿐만 아니라 알루미늄, 티타늄 및 산화규소를 포함한다. 이들 화합물의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

[0156] 통상적이고 널리 공지된 보조제가 또한 착색제 조성물에 혼입될 수 있다. 이러한 보조제는, 예를 들어 습윤 및 분산 보조제, 침강방지제, 레벨링제, 접착 촉진제, 안정화제, 내스크래치성 첨가제 등을 포함한다.

[0157] 사용된 성분으로부터의 코팅 조성물의 제조는 통상의 기술자에게 공지된 방법, 예컨대 용융물에 분산, 용해 또는 배합을 사용하여 성분을 혼합함으로써 수행된다.

[0158] 특히 내열성 착색제 조성물은 예를 들어 EP 0688839 A2에 기재되어 있다. 내열성 착색제 조성물은 또한 독일 바이센부르크 소재의 프롤 카게(Proll KG)로부터 상표명 노리판(Noriphan)® HTR 하에 입수가능하다.

[0159] 그러나, 본 발명은 매우 내열성인 착색제 조성물로 제한되지 않는다. 도입부에 기재된 바와 같이, 심지어 낮은 가공 온도에서도 우수한 용융 유동성을 갖는 캐리어 물질의 본 발명의 선택은 또한 고온에 보다 민감하고 따라서 지금까지 필름 삽입 성형에 의한 다층 물품의 선행 기술 제조에 적합하지 않은 착색제 조성물을 다층 물품의 제조에 사용하는 것을 가능하게 한다.

[0160] PMMA 필름의 스크린 인쇄에 특히 적합한 착색제는 DE 101 51 281 A1에 기재되어 있다.

[0161] 본 발명에 따른 다층 물품의 제조에서, 착색제 조성물에 존재하는 휘발성 성분의 일부 또는 총량은 빠져나갈 수 있고, 따라서 청구된 다층 물품의 성분 (II)에 따른 본 발명의 조성물의 구성성분은 존재하더라도 단지 적은 정도로만 존재한다.

[0162] 필름에 적용된 착색제 조성물은 가시광에 대해 투명, 반투명 또는 불투명할 수 있다. 착색제 조성물이 불투명한 경우, 착색제 조성물은 전체 필름 상의 투과조명될 영역에는 인쇄되지 않는다. 이는 예를 들어 디스플레이 소자에서의 점차 밝아짐을 가능하게 한다.

[0163] 상이한 필름 영역을 상이한 착색제 조성물로 인쇄하거나 또는 상이한 착색제 조성물의 복수의 층을 서로의 위에 인쇄하는 것이 또한 가능하다. 여기서 바람직한 실시양태는 투명조명성, 즉 투명 또는 반투명 착색제 조성물과 불투명 착색제 조성물의 오버레이 인쇄이다. 이들 2종의 착색제 조성물이 동일하거나 유사한 착색을 갖는 것이 특히 바람직하다.

[0164] **필름**

[0165] 필름은 1겹 필름 또는 다겹 필름일 수 있다.

[0166] 다겹 구조에서 하나 이상의 추가의 층은 예를 들어 공압출, 적층 및/또는 코팅 공정, 예컨대 습식-코팅 공정 또는 플라즈마-코팅 공정에 의해 적용될 수 있다.

[0167] 필름은 바람직하게는 1종 이상의 열가소성 중합체 및 임의로 추가의 첨가제를 함유하는 열가소성 조성물로 구성된 필름이다. 통상의 중합체 첨가제가 첨가제로서 첨가될 수 있다. 열가소성 조성물은 특히 적합한 착색제에 의해 착색될 수 있다.

[0168] 열가소성 중합체는 예를 들어 열가소성 폴리우레탄, 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA) 및 PMMA의 개질된 변형물, 폴리올레핀, 방향족 폴리카르보네이트(PC), 또한 예컨대 코폴리카르보네이트(Co-PC), 폴리에테르이미드, 스티렌-아크릴로니트릴, 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴산 에스테르 공중합체(ASA), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS), 폴리에스테르 및 이들 중합체의 혼합물을 포함한다.

[0169] 필름을 위한 물질은 바람직하게는 폴리카르보네이트를 기재로 하는 열가소성 중합체로부터 선택된다.

[0170] 대안적인 바람직한 실시양태에서, 필름은 폴리메틸 메타크릴레이트를 기재로 하는 열가소성 중합체로부터 선택된다.

[0171] 본원에서 용어 "기재로 하는"은 필름의 총 조성물 중 중합체의 비율이 적어도 60 중량%, 바람직하게는 적어도 75 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 90 중량%인 것을 의미하는 것으로 이해되어야 한다.

[0172] 바람직한 실시양태에서, 필름은 그 전체가 투과조명성이다. 용어 투과조명성의 정의는 상기에 설명되어 있다.

[0173] 필름의 일부만이 광원에 의해 투과조명되는 것이 가능하다. 이는 예를 들어 2개 이상의 겹으로 구성된 필름을 사용함으로써 달성될 수 있다. 이 경우에, 그 중 한 겹은 가시광선(즉, 380 내지 780 nm의 스펙트럼의 파장 범

위의 광)에 대해 높은 투과율을 가질 수 있고, 추가의 겹은 불투명하지만 광을 위한 홀, 슬롯 또는 유사한 개구가 제공될 수 있다. 이러한 구성에서, 불투명 겹이 광을 위한 개구를 갖는 필름의 부분만이 투과조명성이다.

[0174] 필름은 그의 실제로 사용되는 두께에서 투과조명될 영역에서 가시광에 대해 투과조명성이다. 본 발명의 문맥에서, 용어 "투과조명성"은 바람직하게는 적어도 광원에 의해 투과조명되는 영역에서 스펙트럼의 가시 파장 범위(380 내지 780 nm) 중 적어도 하나의 파장에서 DIN/ISO 13468-2(2006 버전, (광원: D65, 관찰자: 10°))의 사양에 따라 결정된 투과율이 적어도 20%, 보다 바람직하게는 적어도 50%, 특히 바람직하게는 적어도 70%인 필름을 지칭하는 것으로 이해되어야 한다.

[0175] 바람직한 실시양태에서, 전체 필름은 DIN/ISO 13468-2(2006 버전, (광원: D65, 관찰자: 10°))에 따라 결정된 적어도 20%, 바람직하게는 적어도 50%, 특히 바람직하게는 적어도 70%의 시각 투과율을 갖는다.

[0176] 또한, 필름이 ASTM E313(2010년 버전)에 따라 측정된 색 중성의 척도로서 최대 20, 바람직하게는 최대 5, 특히 바람직하게는 최대 2의 황색도 값을 갖는 것이 가장 바람직하다.

[0177] 필름의 두께는 50 μm 내지 1 mm, 바람직하게는 100 μm 내지 700 μm이다. 이는 필름이 그의 범위에 걸쳐 모든 지점에서 이러한 두께를 갖는다는 것을 의미하는 것으로 이해되어야 한다.

[0178] 필름은 캐리어 층으로부터 반대쪽을 향하는 면 상에 코팅 조성물로 코팅될 수 있다. 코팅은 전형적으로 마모 및 스크래칭으로부터의 기계적 보호 및/또는 풍화 효과, 즉 침전, 온도 변화 및 UV 방사선으로부터의 보호를 제공하도록 의도된다. 특정 표면 촉각 또는 광학이 또한 코팅으로 달성될 수 있다.

[0179] 적합한 코팅은 예를 들어 단층 또는 다층 시스템(기판과 폴리실록산 탑코트 사이에 단지 접착-촉진 프라이머 층을 가진다)일 수 있는 폴리실록산 코팅을 기재로 하는 열 경화성 코팅 시스템이다.

[0180] 내스크래치성을 개선시키기 위해, 예를 들어 아크릴레이트, 우레탄 아크릴레이트 또는 아크릴로일실란을 기재로 하고 임의로 충전제를 포함하는 UV-경화성 코팅 시스템을 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0181] 코팅 및/또는 필름 자체가 상기 명시된 바와 같은 착색제를 함유하는 것이 또한 가능하다.

[0182] 예를 들어, 필름을 구성하는 열가소성 조성물은 이러한 착색제를 함유할 수 있다. 이어서 이러한 경우에, 필름 자체는 전체에 걸쳐 착색된다. 이어서, 불투명 착색제 조성물을 예를 들어 층 (II)로서 필름과 캐리어 물질 사이의 영역의 부분에 적용할 수 있다.

[0183] 필름의 코팅이 착색제를 함유하는 경우, 이들을 저온 내성을 갖는 착색제 뿐만 아니라 상기 언급된 착색제로부터 선택하는 것이 가능하다.

[0184] 필름의 코팅 또는 필름이 구성하는 열가소성 조성물이 착색제를 함유하는 경우, 이들 착색제는 이러한 성질을 가지며, 필름의 투과조명성이 여전히 보장되도록 하는 농도로 사용된다. 이는 캐리어 층으로부터 반대쪽을 향하는 면 상의 코팅의 착색 및 필름 자체가 불투명하지 않음을 의미하는 것으로 이해되어야 한다.

[0185] **다층 물품의 제조**

[0186] 다층 물품은 바람직하게는 FIM 공정(필름 삽입 성형)에 의해 제조된다. 필름 삽입 성형(FIM)은 플라스틱 벨트의 사출 전에 임의로 3차원으로 예비-형성된 필름을 삽입물로서 사출 성형에 삽입하는 특수 사출 성형 공정이다. 이러한 방법은 통상의 기술자에게 공지되어 있고 널리 사용된다.

[0187] 삽입물은 통상적으로, 임의로 장식된 필름으로 형성된다. 성형은 기계적 또는 무접촉 열성형을 사용하여 수행될 수 있다. 이는 예를 들어 딥-드로잉을 사용한다. 다른 공정은 진공 딥 드로잉, 프레싱 또는 블로우 성형이다. 보다 엄격한 위치 공차에서, 예를 들어 EP 2 197 656 B1에 기재된 바와 같은 공지된 고압 성형(HPF) 공정이 사용된다. 필름은 일반적으로 성형 후에 트리밍된다. 이는 스탬핑, 밀링, 나이프 절단, 레이저 절단 및 워터 제트 절단과 같은 통상적인 공정을 사용할 수 있다.

[0188] 따라서 간단하게 말하자면, 바람직한 방법에서 본 발명에 따른 다층 물품의 제조는 바람직하게는 하기 단계를 포함한다:

[0189] a) 필름을 착색제 조성물로 인쇄하는 단계,

[0190] b) 임의로 필름을 형성하고, 임의로 후속적으로 필름을 절단하는 단계,

[0191] c) 필름을 사출 성형에서 캐리어 층의 용융된 성형 배합물로 삽입 성형하는 단계.

[0192] 필름의 3차원 성형 및 필름의 삽입 성형을 단일 사출 성형에서 수행하는 것이 또한 가능하다. 이러한 단순화된 방법은 예를 들어 WO 2014/044694 A1에 기재되어 있다.

[0193] 필름의 인쇄는 다양한 인쇄 공정, 예를 들어 스크린 인쇄, 오프셋 인쇄 및 제로그래피 또는 잉크젯 인쇄에 의한 디지털 인쇄로 수행될 수 있다.

[0194] 필름을 인쇄하기 위한 다른 가능한 방법은 페인팅, 패드 인쇄, 릴리프 인쇄(플렉소 포함), 평판 인쇄 및 요판 인쇄이다.

[0195] 사용되는 방법은 특히 인쇄 기판, 성분 형상, 인쇄 품질의 요건 및 필터에 좌우된다.

[0196] 디지털 인쇄는 먼저 인쇄 성형 또는 플레이트를 필요로 하지 않으면서 착색된 인쇄를 가능하게 한다. 디지털화된 인쇄 데이터는 디지털 인쇄 기계로 직접 전달된다. 이 방법은 단일 실행까지를 포함하는 실행에서 빠른 온-디맨드 인쇄 및 높은 유연성을 가능하게 한다. 가장 중요한 두 디지털 인쇄 기술은 제로그래피 및 잉크젯 인쇄이다. 디지털화된 정보는 특히 컬러 레이저 복사와 유사한 제로그래피에 의해 인쇄된다. 디지털 정보를 인쇄하는 추가의 방법은 잉크젯 인쇄이다. 이는 인쇄될 표면 상에 직접 잉크를 발화시키기 위해 고정밀 마이크로젯을 사용한다. 잉크는 필름 표면의 우수한 습윤을 달성하고 거기에 단단히 접착되도록 선택되어야 한다.

[0197] 그의 높은 인쇄 속도로 인해, 오프셋 인쇄는 대량의 경제적 제조(인쇄 실행)에 특히 적합하고, 예를 들어 매우 미세한 라인 패턴을 제조하는데 사용된다.

[0198] 인쇄 방법으로서 스크린 인쇄를 사용하는 것이 바람직하다. 스크린 인쇄는 높은 불투명도 및 색 밀도의 인쇄된 이미지를 제공한다. 이는 인쇄 필름이 후면발광되는 투과광 응용분야, 예를 들어 주간/야간 디자인을 갖는 자동차 부품, 예컨대 다이얼 또는 장식용 조명 소자에 중요하다.

[0199] 인쇄된 디자인은 예를 들어 회사 엠블렘, 차량 유형 또는 차량 부류 명칭, 텍스트 조각 또는 순수 장식 패턴일 수 있다.

[0200] 필름을 캐리어 물질과 함께 삽입 성형에 적용한 후, 캐리어 물질의 추가의 층을 오버몰딩 공정에 적용하여, 이러한 추가의 층이 삽입 성형 후에 수득된 성분의 표면을 이음매 없이 감싸게 하는 것이 또한 가능하다. 오버몰딩은 통상의 기술자에게 공지되어 있고, 예를 들어 공개 명세서 WO 2012/069590 A1, EP2402140 A1 및 DE 102007011338 A1에 기재되어 있다.

[0201] 추가의 바람직한 실시양태에서, 성분 III의 필름에 추가로 플라스틱 물품에 외부 필름을 임의로 추가로 적용한다. 이러한 외부 필름을 나중에 본 발명에 따른 다층 물품의 설치된 상태에서 그의 최종 용도에서 관찰자를 향하는 면 상에 있는 면에 적용하는 것이 바람직하다. 보다 바람직한 실시양태에서, 외부 필름은 하드코팅된 필름으로도 지칭되는 하드 코팅 필름이다.

[0202] 캐리어 층 I의 두께는 바람직하게는 0.5 내지 10 mm, 보다 바람직하게는 1 내지 5 mm이다. 이는 캐리어 층 I이 그의 범위에 걸쳐 모든 지점에서 이러한 두께를 갖는 것을 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 필름을 삽입 성형에 적용함으로써 직접 형성된 층은 반드시 필름의 전체 영역에 걸쳐 동일한 두께를 가질 필요는 없고, 오히려 또한 예를 들어 강화 리브의 구성, 성분 형상 또는 마운팅 구조 등으로 인해 상이한 두께를 가질 수 있다.

[0203] 투과조명될 영역에서, 캐리어 층 I은 바람직하게는 0.5 mm 내지 5 mm, 특히 바람직하게는 1.5 mm 내지 3.5 mm, 특히 바람직하게는 1.7 mm 내지 2.5 mm의 두께를 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0204] 본 발명의 추가의 실시양태 1 내지 40을 하기에 기재한다:

[0205] 1. 다층 물품으로서,

[0206] 하기 순서로

[0207] (I) 열가소성 성형 배합물로 구성된 캐리어 층으로서,

[0208] 열가소성 성형 배합물은

[0209] A) 방향족 폴리카르보네이트 및 방향족 폴리에스테르카르보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 대표물,

[0210] B) 하기로 이루어진 고무-개질된 비닐 (공)중합체

[0211] B.1) 고무-개질된 비닐 (공)중합체 B를 기준으로 하여 80 중량% 내지 95 중량%의, 적어도 1종의 비닐 단량체로부터 유도된 구조 단위, 및

[0212] B.2) 고무-개질된 비닐 (공)중합체 B를 기준으로 하여 5 중량% 내지 20 중량%의, < -50℃의 유리 전이 온도를 가지며 B.2를 기준으로 하여 적어도 50 중량%의 1,3-부타디엔으로부터 유도된 구조 단위를 함유하는 1종 이상의 엘라스토머 그라프트 기재,

[0213] 여기서 고무-개질된 비닐 (공)중합체 B는

[0214] (i) 하기:

[0215] (i.1) B.1의 구조 단위로 구성된 비닐 (공)중합체로 그라프팅된 고무 입자 및

[0216] (i.2) 개별 분산 상으로서 고무 입자 내에 봉입된 B.1의 구조 단위로 마찬가지로 구성된 비닐 (공)중합체로 이루어진 분산 상 및

[0217] (ii) 고무 입자에 결합되지 않고 이들 고무 입자 내에 봉입되지 않은 B.1의 구조 단위로 이루어진 고무-무함유 비닐 (공)중합체 매트릭스

[0218] 를 포함하고,

[0219] 여기서 (i)의 분산 상은 초원심분리에 의해 측정된 0.7 내지 2.0 μm의 중앙 직경 D50을 가짐,

[0220] C) 임의로, 중합체 첨가제 및 중합체 블렌드 파트너로부터 선택된 적어도 1종의 추가의 성분

[0221] 을 함유하고,

[0222] 여기서 열가소성 성형 배합물은 성분 B)와 구별되는 고무-기재 그라프트 중합체를 2 중량% 미만으로 함유하고, 열가소성 성형 배합물은 적어도 1.5 중량%의 고무 함량을 갖는 것인

[0223] 캐리어 층,

[0224] (II) 캐리어 층과 필름 사이의 영역의 적어도 일부를 덮는 착색제 또는 착색제 조성물로 이루어진 적어도 하나의 층, 및

[0225] (III) 필름

[0226] 을 포함하는 다층 물품.

[0227] 2. 실시양태 1에 있어서, 필름이 투과조명성인 다층 물품.

[0228] 3. 실시양태 1 또는 2에 있어서, 필름이 열가소성 물질로 구성된 것인 다층 물품.

[0229] 4. 상기 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 필름이 적어도 60 중량% 정도의 메틸 메타크릴레이트로 이루어진 것인 다층 물품.

[0230] 5. 실시양태 1 내지 3 중 어느 하나에 있어서, 필름이 적어도 60 중량% 정도의 폴리카르보네이트로 이루어진 것인 다층 물품.

[0231] 6. 상기 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 필름의 두께가 모든 지점에서 50 μm 내지 1 ㎜의 범위인 다층 물품.

[0232] 7. 상기 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 필름의 두께가 모든 지점에서 100 내지 700 μm의 범위인 다층 물품.

[0233] 8. 상기 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 380 내지 780 ㎚의 스펙트럼의 파장 범위 내의 적어도 하나의 파장에서 투과조명될 영역에서 실제로 사용되는 두께의 필름이 DIN/ISO 13468-2(2006년 버전)의 사양에 따라 결정된 적어도 20%의 투과율을 갖는 것인 다층 물품.

[0234] 9. 상기 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 380 내지 780 ㎚의 스펙트럼의 파장 범위 내의 적어도 하나의 파장에서 투과조명될 영역에서 실제로 사용되는 두께의 필름이 DIN/ISO 13468-2(2006년 버전)의 사양에 따라 결정된 적어도 50%의 투과율을 갖는 것인 다층 물품.

[0235] 10. 상기 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 380 내지 780 nm의 스펙트럼의 파장 범위 내의 적어도 하나의 파장에서 투과조명될 영역에서 실제로 사용되는 두께의 필름이 DIN/ISO 13468-2(2006년 버전)의 사양에 따라 결정된 적어도 70%의 투과율을 갖는 것인 다층 물품.

[0236] 11. 상기 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 모든 지점에서 캐리어 층의 두께가 1 내지 5 mm의 범위인 다층 물품.

[0237] 12. 상기 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 캐리어 층이 투과조명될 영역에서 1.5 내지 3.7 mm의 두께를 갖는 것인 다층 물품.

[0238] 13. 상기 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 캐리어 층 (I)과 필름 (III) 사이의 영역의 부분영역에서 다층 물품이 착색제 또는 착색제 조성물로 구성된 광 투과율-감소 층을 포함하고, 이들 영역에서 다층 물품이 D65 광원 및 관찰자에 대한 10° 의 각도를 갖는 DIN/ISO 13468-2, 2006 버전에 따라 결정된 최대 10%의 시각 투과율을 갖는 것인 다층 물품.

[0239] 14. 상기 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 캐리어 층 (I)과 필름 (III) 사이의 영역의 부분영역에서 다층 물품이 착색제 또는 착색제 조성물로 구성된 광 투과율-감소 층을 포함하고, 이들 영역에서 다층 물품이 D65 광원 및 관찰자에 대한 10° 의 각도를 갖는 DIN/ISO 13468-2, 2006 버전에 따라 결정된 최대 25%의 시각 투과율을 갖는 것인 다층 물품.

[0240] 15. 상기 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 캐리어 층 (I)과 필름 (III) 사이의 영역의 부분영역에서 다층 물품이 착색제 또는 착색제 조성물로 구성된 광 투과율-감소 층을 포함하고, 이들 영역에서 다층 물품이 DIN/ISO 13468-2, 2006 버전에 따라 결정된, D65 광원 및 관찰자에 대한 10° 의 각도를 갖는 최대 45%의 시각 투과율을 갖는 것인 다층 물품.

[0241] 16. 상기 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 캐리어 층이 30 중량% 내지 85 중량%의 성분 A, 14 중량% 내지 69 중량%의 성분 B 및 0.05 중량% 내지 20 중량%의 성분 C를 포함하는 것인 다층 물품.

[0242] 17. 상기 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 캐리어 층이 50 중량% 내지 82 중량%의 성분 A, 17 중량% 내지 49 중량%의 성분 B 및 0.1 중량% 내지 10 중량%의 성분 C를 포함하는 것인 다층 물품.

[0243] 18. 상기 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 캐리어 층이 58 중량% 내지 82 중량%의 성분 A, 17 중량% 내지 41 중량%의 성분 B 및 0.2 중량% 내지 5 중량%의 성분 C를 포함하는 것인 다층 물품.

[0244] 19. 상기 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 캐리어 층이 65 중량% 내지 75 중량%의 성분 A, 24 중량% 내지 34 중량%의 성분 B 및 0.3 중량% 내지 2 중량%의 성분 C를 포함하는 것인 다층 물품.

[0245] 20. 상기 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 캐리어 층이 성분 B)와 구별되는 고무-기재 그라프트 중합체를 1 중량% 미만으로 함유하는 것인 다층 물품.

[0246] 21. 상기 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 캐리어 층이 성분 B)와 구별되는 고무-기재 그라프트 중합체를 0.5 중량% 미만으로 함유하는 것인 다층 물품.

[0247] 22. 상기 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 캐리어 층이 성분 B)와 구별되는 고무-기재 그라프트 중합체를 0.2 중량% 미만으로 함유하는 것인 다층 물품.

[0248] 23. 상기 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 캐리어 층이 성분 B)와 구별되는 고무-기재 그라프트 중합체를 전혀 함유하지 않는 것인 다층 물품.

[0249] 24. 상기 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 캐리어 층이 1.5 중량% 내지 6 중량% 범위의 고무 함량을 갖는 것인 다층 물품.

[0250] 25. 상기 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 캐리어 층이 1.8 중량% 내지 5 중량% 범위의 고무 함량을 갖는 것인 다층 물품.

[0251] 26. 상기 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 캐리어 층이 1.9 중량% 내지 4.1 중량% 범위의 고무 함량을 갖는 것인 다층 물품.

[0252] 27. 상기 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 캐리어 층이 2.5 중량% 내지 3.0 중량% 범위의 고무 함량을 갖는 것인 다층 물품.

[0253] 28. 상기 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 캐리어 층의 성분 A가 독점적으로 비스페놀 A를 기재로 하는 방향족 폴리카르보네이트인 다층 물품.

[0254] 29. 상기 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 캐리어 층의 성분 B가 벌크 중합 공정에 의해 제조된 것인 다층 물품.

[0255] 30. 상기 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 성분 B가 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 이온을 100 ppm 미만으로 함유하는 것인 다층 물품.

[0256] 31. 상기 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 성분 B가 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 이온을 20 ppm 미만으로 함유하는 것인 다층 물품.

[0257] 32. 상기 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 캐리어 층이 적어도 80 중량% 정도의 성분 A, B 및 C로 이루어진 것인 다층 물품.

[0258] 33. 상기 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 캐리어 층이 적어도 95 중량% 정도의 성분 A, B 및 C로 이루어진 것인 다층 물품.

[0259] 34. 상기 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 캐리어 층이 적어도 99 중량% 정도의 성분 A, B 및 C로 이루어진 것인 다층 물품.

[0260] 35. 상기 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 캐리어 층이 성분 A, B 및 C로 이루어진 것인 다층 물품.

[0261] 36. 상기 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 투과조명가능한 다층 물품.

[0262] 37. 실시양태 1 및 16 내지 36 중 어느 하나에 기재된 바와 같은 성분 A, B 및 C를 함유하는 열가소성 성형 배합물의 다층 물품에서 캐리어 층으로서의 용도,

[0263] 여기서 다층 물품은 하기 순서로 하기 구성성분을 포함한다:

[0264] (I) 캐리어 층,

[0265] (II) 캐리어 층과 필름 사이의 영역의 적어도 일부를 덮는 착색제 또는 착색제 조성물로 이루어진 적어도 하나의 층, 및

[0266] (III) 필름.

[0267] 38. 하기 단계를, 포함하는 다층 물품의 제조 방법:

[0268] a) 필름을 제조하는 단계,

[0269] b) 필름의 적어도 일부를 착색제 또는 착색제 조성물로 이루어진 적어도 하나의 층으로 인쇄하는 단계,

[0270] c) 임의로 필름을 열성형하는 단계,

[0271] d) 필름을 상기 실시양태 1 및 16 내지 36 중 어느 하나에 기재된 바와 같은 성분 A, B 및 C를 함유하는 열가소성 성형 배합물로 삽입 성형하는 단계.

[0272] 39. 하기를 포함하는 조명 유닛:

[0273] a) 실시양태 1 내지 36 중 어느 하나에 따른 다층 물품

[0274] b) 380 내지 780 nm의 스펙트럼의 파장 범위에서 적어도 하나의 파장을 갖는 광을 방출하는 광원,

[0275] 여기서 광원은 캐리어 층이 광원에 의해 방출된 광에 의해 투과조명되도록 배열된다.

[0276] 40. 실시양태 39에 있어서, 광원이 LED 광원인 조명 유닛.

[0277] **실시예**

[0278] **성분 A-1:**

[0279] 24,000 g/mol의 중량-평균 분자량 M_W(BPA-PC 표준물에 대해 메틸렌 클로라이드 중에서 실온에서 GPC에 의해 결정된다)를 갖는 비스페놀 A를 기재로 하는 선형 폴리카르보네이트.

[0280] **성분 A-2:**

[0281] 28,000 g/mol의 중량-평균 분자량 M_w(BPA-PC 표준물에 대해 메틸렌 클로라이드 중에서 실온에서 GPC에 의해 결정된다)를 갖는 비스페놀 A를 기재로 하는 선형 폴리카르보네이트.

[0282] **성분 B-1:**

[0283] 그라프트 기재로서 폴리부타디엔 고무를 기재로 하고 별도의 분산 상으로서 봉입된 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체를 함유하는 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체-그라프트된 고무 입자로 구성된 분산 상 및 고무 입자에 화학적으로 결합되지 않고 고무 입자 내에 봉입되지 않은 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 매트릭스를 함유하는, 벌크 중합 공정으로 제조된 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 중합체. 성분 B-1은 23:10:67 중량%의 A:B:S 비 및 20 중량%의, 아세톤에 불용성인 비율로서 측정된 겔 함량을 가졌다. 성분 B-1의 아세톤-가용성 비율은 165 kg/mol의 중량-평균 분자량 Mw(폴리스티렌 표준물을 사용하여 용매로서 테트라히드로푸란 중에서 GPC에 의해 측정된다)를 갖는다. 초원심분리에 의해 측정된 분산 상 D50의 중앙 입자 크기는 0.85 μm였다. ISO 1133(2012년 버전)에 따라 220℃에서 10 kg의 피스톤 하중으로 측정된 성분 B-1의 용융 부피 유량(MVR)은 6.7 ml/10분이었다.

[0284] **성분 B-2:**

[0285] 그라프트 기재로서 폴리부타디엔 고무를 기재로 하고 별도의 분산 상으로서 봉입된 스티렌-아크릴로니트릴-n-부틸 아크릴레이트 삼원공중합체를 함유하는 스티렌-아크릴로니트릴-n-부틸 아크릴레이트 삼원공중합체-그라프트된 고무 입자로 구성된 분산 상 및 고무 입자에 화학적으로 결합되지 않고 고무 입자 내에 봉입되지 않은 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 매트릭스를 함유하는, 벌크 중합 공정으로 제조된 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 중합체. 성분 B-2는 22.5:10:63:4.5 중량%의 A:B:S:BA 비 및 19 중량%의, 아세톤에 불용성인 비율로서 측정된 겔 함량을 가졌다. 성분 B-2의 아세톤-가용성 비율은 115 kg/mol의 중량-평균 분자량 Mw(폴리스티렌 표준물을 사용하여 용매로서 테트라히드로푸란 중에서 GPC에 의해 측정된다)를 갖는다. 초원심분리에 의해 측정된 분산 상 D50의 중앙 입자 크기는 0.50 μm였다. ISO 1133(2012년 버전)에 따라 220℃에서 10 kg의 램 하중으로 측정된, 성분 C-1의 용융 유량(MFR)은 28 g/10분이다.

[0286] **성분 B-3**

[0287] 그라프트 기재로서, ABS 중합체를 기준으로 하여 57 중량%의 미립자-가교된 폴리부타디엔 고무 존재 하에, ABS 중합체를 기준으로 하여 43 중량%의 아크릴로니트릴 27 중량%와 스티렌 73 중량%의 혼합물의 유화 중합에 의해 제조된 코어-쉘 구조를 갖는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그라프트 중합체. 이러한 폴리부타디엔 고무 그라프트 기재는 0.28 μm 및 0.40 μm에서 최대치를 갖는 이중모드 입자 크기 분포 및 초원심분리에 의해 측정된 0.35 μm의 평균 입자 크기 D50을 갖는다. 성분 B-3은 고무 입자에 봉입된 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체를 함유하지 않는다.

[0288] **성분 B-4**

[0289] 그라프트 기재로서, ABS 중합체를 기준으로 하여 58 중량%의 응집된 미립자 폴리부타디엔 고무의 존재 하에, ABS 중합체를 기준으로 하여 42 중량%의 아크릴로니트릴 26 중량%와 스티렌 74 중량%의 혼합물의 유화 중합에 의해 제조된 코어-쉘 구조를 갖는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그라프트 중합체. 성분 B-3에서 사용되는 그라프트 기재에 비해, 이러한 폴리부타디엔 고무 그라프트 기재는 유의하게 더 넓고 단일모드인 입자 크기 분포를 갖는다. 그러나, 초원심분리에 의해 측정된 0.38 μm의 평균 입자 크기 D50은 성분 B-3의 것과 유사한 범위이다.

[0290] 성분 B-4는 고무 입자에 봉입된 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체를 함유하지 않는다.

[0291] **성분 B-5**

[0292] 23 중량%의 아크릴로니트릴 함량을 갖고 폴리스티렌 표준물을 사용하여 테트라히드로푸란 중에서 실온에서 GPC에 의해 측정된 100,000 Da의 중량-평균 분자량 Mw를 갖는, 벌크 중합 방법으로 제조된 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체.

[0293] **성분 C1:**

[0294] 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트

[0295] **성분 C-2:**

[0296] 이르가녹스(Irganox)™ B900 (독일 루드빅샤펜 소재의 바스프(BASF))

[0297] 80 중량%의 트리스(2,4-디-tert-부틸-페닐) 포스파이트(이르가포스(Irgafos)™ 168) 및 20 중량%의 2,6-디-tert-부틸-4-(옥타데칸옥시카르보닐에틸)페놀(이르가녹스(Irganox)™ 1076)의 혼합물

[0298] **성분 C3:**

[0299] 이르가녹스™ 1076 (독일 루드빅샤펜 소재의 바스프)

[0300] 2,6-디-tert-부틸-4-(옥타데칸옥시카르보닐에틸)페놀

[0301] **본 발명에 따른 성형 배합물의 제조 및 시험**

[0302] 성형 배합물의 제조를 코페리온, 베르너 앤드 플라이데러(Coperion, Werner & Pfleiderer) (독일 슈투트가르트)로부터의 ZSK25 이축-스크류 압출기에서 260℃의 용융 온도에서 100 mbar(절대압)의 감압을 적용하여 수행하였다.

[0303] 아르부르크(Arburg) 270 E 사출 성형 기계에서 260℃의 용융 온도 및 80℃의 성형 온도에서 성형품을 제조하였다.

[0304] 용융 점도는 ISO 11443(2014년 버전)에 따라 260℃의 온도 및 1000 s^{-1}의 전단 속도에서 결정하였다.

[0305] 아이조드 노치 충격 강도는 ISO 180/U(2013년 버전)에 따라 80 mm x 10 mm x 4 mm의 치수를 갖는 시험 막대 상에서 -50℃ 내지 23℃ 범위의 온도에서 결정하였다. 상이한 온도에서의 측정을 사용하여 연성-취성 전이 온도를 시험에서 시험 시편의 50%가 취성 파괴를 겪고 50%가 연성 파괴를 겪는 온도로서 결정하였다.

[0306] 저온에서 다축 응력 하에 물질 연성을 결정하기 위해, ISO 6603-2(2002년 버전)에 따른 천공 시험을 -20℃에서 각 경우에 60 mm x 60 mm x 2 mm의 치수를 갖는 10개의 시험 시편에 대해 수행하였다. 취성 파괴의 백분율은 다축 응력 하의 물질 연성의 척도로서 기능한다. 취성 파괴는, 시험 시편의 일부가 천공 시험 동안 쪼개지고/거나 시험 시편이 불안정한 균열 전파를 나타내어 시험에서 시험 시편이 이러한 균열을 따라 2개로 완전히 부서지는 파괴 손상을 의미하는 것으로 이해되어야 한다.

[0307] 탄성률 E 및 파단 신율은 23℃에서 170 mm x 10 mm x 4 mm의 치수를 갖는 덤벨 상에서 ISO 527(1996년 버전)에 따라 1 mm/분(탄성률) 또는 5 mm/분(파단 신율)의 변형 속도로 결정하였다.

[0308] 내열성의 척도로서, ISO 180/1A(2014년 버전)에 따라 80 mm x 10 mm x 4 mm의 치수를 갖는 시험 막대 상에서 비캣 B/120 연화 온도를 결정하였다.

[0309] 투과조명도의 척도로서, 총 투과율을 60 mm x 40 mm x 2 mm의 치수를 갖는 시험 시편 상에서 (즉, 2 mm의 물질 두께에서) ISO 13468-2(2006년 버전) (광원: D65, 관찰자: 10°)에 따라 결정하였다.

[0310] 광 강도의 절반 출력 각도(HPA)를 광 확산도에 대한 척도로서 사용하였다. 보다 큰 절반 출력 각도는 보다 강한 광 산란을 의미한다. 절반 출력 각도는 0° 내지 90° 범위의 입사 광 빔에 대해 측정된 극성 각도의 함수로서 60 mm x 40 mm x 2 mm의 치수를 갖는 (즉, 2 mm의 물질 두께를 갖는) 시험 시편의 투과조명 후 광의 강도를 측정함으로써 결정된다. 수득된 값을 0° 의 각도에서 측정된 강도 값에 대해 정규화하여, 정규화된 강도가 극각 Θ의 함수로서 0 내지 1로 달라지게 하며, 여기서 I(0°) = 1이다. 절반 출력 각도(HPA)는 정규화된 강도가 0.5로 떨어지는 각도, 즉 I(HPA)=0.5로서 정의된다. 이 정의에 따르면, 이론적 최대 가능한 절반 출력 각도는 60° 이다.

[0311] **<표 1>:** 조성 및 그의 특성

성분	1	V2	V3	V4	V5	V6	7	8	V9	10	11	12	V13
A-1	80	80	80	80	80	80	60	70	90				
A-2										60	70	80	90
B-1	20						40	30	10	40	30	20	10
B-2		20											
B-3			5	2.5									
B-4					5	2.5							
B-5			15	17.5	15	17.5							
C-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
C-2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
C-3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
계산된 파라미터													
조성물 중 고무 함량 [중량%]	2.0	2.0	2.8	1.4	2.9	1.4	4.0	3.0	1.0	4.0	3.0	2.0	1.0
특성													
투과율 [%]	52	46	46	51	44	49	47	49	60	46	48	52	58
절반 출력 각도 [°]	50	24	3	2	34	2	57	55	2	56	55	50	2
용융 점도 [Pas]	248	200	228	213	228	225	174	202	312	204	230	293	454
-30°C 에서의 노치 충격 강도 [kJ/m²]	21	16	15	10	15	9	20	24	13	43	43	27	13
연성-취성 전이 온도 [°C]	0	10	15	>23	15	>23	-15	-25	>23	-45	-35	-25	>23
천공 시험 [% 취성 파괴]	70	100	100	100	70	70	90	50	20	0	0	80	80
탄성률	2325	2426	2432	2529	2410	2524	2289	2307	2341	2273	2310	2348	2356
파단 신율	60	101	54	57	59	52	62	59	53	53	85	94	86
비캣 B120	135	134	135	134	135	134	124	131	138	123	131	136	138

[0312]

[0313] 표 1의 데이터는 성분 B로서 본 발명의 성분 B-1을 함유하고 폴리부타디엔 고무 함량의 관점에서 본 발명의 범위에 있는 본 발명의 성형 배합물이 놀랍게도 높은 광 투과율 및 높은 광 확산도(산란력)의 유리한 조합을 나타낸다는 것을 제시한다. 본 발명의 성형 배합물은 또한 개선된 용융 유동성(감소된 용융 점도) 및 우수한 기계적 특성, 특히 심지어 저온에서도 우수한 재료 인성의 유리한 조합을 나타낸다. 대조적으로, 본 발명에 따르지 않는 유화-중합된 ABS 성분 B-3 또는 B-4 또는 본 발명에 따르지 않는 벌크-중합된 ABS 성분 B-2를 함유하는 본 발명에 따르지 않는 성형 배합물은 본 발명의 이러한 기술적 목적을 충족시키지 못한다. 폴리부타디엔 고무의 함량과 관련하여 본 발명의 범위를 벗어난 조성물 V9 및 V13으로 구성된 성형 배합물에도 동일하게 적용된다.

[0314] 본 발명에 따른 다층 물품을 도 1에 개략적 형태로 나타내었다.

도면

도면1

