



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118900766 A

(43) 申请公布日 2024.11.05

(21) 申请号 202380027805.2

(22) 申请日 2023.03.09

(30) 优先权数据

22162417.4 2022.03.16 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2023/055957 2023.03.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/174781 DE 2023.09.21

(71) 申请人 科思创德国股份有限公司

地址 德国勒沃库森

(72) 发明人 A·塞德尔 C·皮尔马特奥

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

专利代理师 章敏 张华

(51) Int.Cl.

B32B 15/08 (2006.01)

B32B 15/082 (2006.01)

B32B 27/36 (2006.01)

C08F 279/04 (2006.01)

C08L 55/02 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

C25D 5/56 (2006.01)

C23C 14/35 (2006.01)

F21V 7/00 (2006.01)

C23C 18/16 (2006.01)

F21S 2/00 (2016.01)

F21V 33/00 (2006.01)

权利要求书4页 说明书23页

按照条约第19条修改的权利要求书4页

(54) 发明名称

用于漫射透照的含金属层的多层制品

(57) 摘要

本发明涉及多层制品,其包括(I)由特定的热塑性聚碳酸酯模塑料制成的载体层和(II)金属层,其包括一个或多个缺口,还涉及照明或显示单元,其包括所述多层制品和光源,涉及生产该多层制品的方法,以及所述特定的热塑性聚碳酸酯模塑料作为此类多层制品的载体层的用途。

1. 多层制品

其包括

(I) 由热塑性模塑料制成的载体层,所述热塑性模塑料含有

A) 至少一种选自芳族聚碳酸酯和芳族聚酯碳酸酯的代表物,

B) 橡胶改性乙烯基(共)聚合物,其由以下成分组成

B.1) 基于橡胶改性乙烯基(共)聚合物B计,80至95重量%的衍生自至少一种乙烯基单体的结构单元,以及

B.2) 基于橡胶改性乙烯基(共)聚合物B计,5至20重量%的一种或多种橡胶弹性接枝基体,所述橡胶弹性接枝基体的玻璃化转变温度 $< -50^{\circ}\text{C}$ 并且含有基于B.2计至少50重量%的衍生自1,3-丁二烯的结构单元,

其中橡胶改性乙烯基(共)聚合物B含有

(i) 由以下成分组成的分散相

(i.1) 接枝有由B.1的结构单元组成的乙烯基(共)聚合物的橡胶颗粒,以及

(i.2) 同样由B.1的结构单元组成的乙烯基(共)聚合物,其作为单独的分散相包封在橡胶颗粒中

和

(ii) 由B.1的结构单元组成的无橡胶的乙烯基(共)聚合物基质,其不与橡胶颗粒结合,也不包封在橡胶颗粒中,

其中根据(i)的分散相通过超速离心测量的中值直径D50为0.7至2.0 $\mu\text{m}$ ,

C) 任选地,至少一种选自聚合物添加剂和聚合物共混搭档的其它组分,

其中热塑性模塑料含有少于2重量%的不同于组分B)的基于橡胶的接枝聚合物,并且

其中热塑性模塑料的橡胶含量为至少2.0重量%,和

(II) 金属层,优选具有多个子层的金属层,其包括至少一个缺口,

其中所述至少一个缺口为至少一个符号、图案、孔、线或字符的形状,或者是以至少一个符号、图案、孔、线或字符的形状排列的点状缺口。

2. 根据权利要求1所述的多层制品,其中所述金属层的厚度为5至200 $\mu\text{m}$ 。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的多层制品,其中所述金属层为具有多个子层的金属层,其由至少三个子层组成。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的多层制品,其中所述金属层由三个金属子层组成,即从载体层(I)开始,

(i) 第一铜子层,

(ii) 第二镍子层,

(iii) 和第三铬子层。

5. 根据前述权利要求1至3中任一项所述的多层制品,其中金属层由四个金属子层组成,即从载体层(I)开始,

(i) 第一镍子层,

(ii) 第二铜子层,

(iii) 第三镍子层,

(iv) 和第四铬子层。

6. 根据权利要求4至5中任一项所述的多层制品,其中所述铬子层的厚度为100nm至3 $\mu$ m。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的多层制品,其中载体层(I)的厚度为0.5至5mm。
8. 根据权利要求1至6中任一项所述的多层制品,其中载体层(I)是厚度为0.1至1mm的膜。
9. 根据前述权利要求中任一项所述的多层制品,其特征在于,所述多层制品由至少三个层组成,所述三个层按以下顺序包括
  - 优选具有多个子层的金属层(II),
  - 载体层(I)和
  - 由热塑性模塑料组成的后注塑层(III),该热塑性模塑料由含有芳族聚碳酸酯的组合物制成。
10. 根据前述权利要求中任一项所述的多层制品,其中载体层(I)含有
  - 30至85重量%的组分A,
  - 14至69重量%的组分B,
  - 以及0.05至20重量%的组分C。
11. 根据前述权利要求中任一项所述的多层制品,其中所述载体层的橡胶含量为2.6至4.1重量%。
12. 根据前述权利要求中任一项所述的多层制品,其中所述载体层含有少于1重量%的不同于组分B)的基于橡胶的接枝聚合物。
13. 含有以下成分的热塑性模塑料用作多层制品中的载体层的用途,
  - A) 至少一种选自芳族聚碳酸酯和芳族聚酯碳酸酯的代表物,
  - B) 橡胶改性乙烯基(共)聚合物,其由以下成分组成
    - B.1) 基于橡胶改性乙烯基(共)聚合物B计,80至95重量%的衍生自至少一种乙烯基单体的结构单元,以及
    - B.2) 基于橡胶改性乙烯基(共)聚合物B计,5至20重量%的一种或多种橡胶弹性接枝基体,所述橡胶弹性接枝基体的玻璃化转变温度 $<-50^{\circ}\text{C}$ 并且含有基于B.2计至少50重量%的衍生自1,3-丁二烯的结构单元,
      - 其中橡胶改性乙烯基(共)聚合物B含有
        - (i) 由以下成分组成的分散相
          - (i.1) 接枝有由B.1的结构单元组成的乙烯基(共)聚合物的橡胶颗粒,以及
          - (i.2) 同样由B.1的结构单元组成的乙烯基(共)聚合物,其作为单独的分散相包封在橡胶颗粒中
        - 和
        - (ii) 由B.1的结构单元组成的无橡胶的乙烯基(共)聚合物基质,其不与橡胶颗粒结合,也不包封在橡胶颗粒中,
      - 其中根据(i)的分散相通过超速离心测量的中值直径D50为0.7至2.0 $\mu\text{m}$ ,
    - C) 任选地,至少一种选自聚合物添加剂和聚合物共混搭档的其它组分,其中热塑性模塑料含有少于2重量%的不同于组分B)的基于橡胶的接枝聚合物,并且其中热塑性模塑料的橡胶含量为至少2.0重量%,

其中所述多层制品包括以下组件：

(I) 载体层，

(II) 金属层，优选具有多个子层的金属层，其包括一个或多个缺口。

14. 照明或显示单元，其包括

a) 根据权利要求1至12中任一项所述的多层制品

b) 发出具有光谱波长范围380至780nm中的至少一种波长的光的光源，

其中光源b) 被布置成使得多层制品a) 的载体层(I) 被光源b) 发出的光透照。

15. 生产多层制品的方法，其包括以下步骤

(1) 由热塑性模塑料形成塑料载体，所述热塑性模塑料含有

A) 至少一种选自芳族聚碳酸酯和芳族聚酯碳酸酯的代表物，

B) 橡胶改性乙烯基(共) 聚合物，其由以下成分组成

B.1) 基于橡胶改性乙烯基(共) 聚合物B计，80至95重量%的衍生自至少一种乙烯基单体的结构单元，以及

B.2) 基于橡胶改性乙烯基(共) 聚合物B计，5至20重量%的一种或多种橡胶弹性接枝基体，所述橡胶弹性接枝基体的玻璃化转变温度 $< -50^{\circ}\text{C}$ 并且含有基于B.2计至少50重量%的衍生自1,3-丁二烯的结构单元，

其中橡胶改性乙烯基(共) 聚合物B含有

(i) 由以下成分组成的分散相

(i.1) 接枝有由B.1的结构单元组成的乙烯基(共) 聚合物的橡胶颗粒，以及

(i.2) 同样由B.1的结构单元组成的乙烯基(共) 聚合物，其作为单独的分散相包封在橡胶颗粒中

和

(ii) 由B.1的结构单元组成的无橡胶的乙烯基(共) 聚合物基质，其不与橡胶颗粒结合，也不包封在橡胶颗粒中，

其中根据(i) 的分散相通过超速离心测量的中值直径D50为0.7至2.0 $\mu\text{m}$ ，

C) 任选地，至少一种选自聚合物添加剂和聚合物共混搭档的其它组分，

其中热塑性模塑料含有少于2重量%的不同于组分B) 的基于橡胶的接枝聚合物，并且

其中热塑性模塑料的橡胶含量为至少2.0重量%，

(2) 用电镀稳定层，优选漆层任选地覆盖塑料载体的背离多层制品的可见侧的表面的至少一部分以及任选的塑料载体的可见侧表面的一部分，所述电镀稳定层在方法步骤(3a) 中局部地防止化学、电化学或物理金属沉积，从而在方法步骤(3c) 中局部地防止塑料载体的该区域中的电镀，

(3) 在步骤(2) 中未被电镀稳定层覆盖的塑料载体的表面的那部分上电化学沉积优选具有多个子层的金属层，其中方法步骤(3) 包括以下子步骤：

(3a) 通过化学、电化学或物理方法在塑料载体上产生薄层的金属层，优选钯、铜或镍层，所述方法优选选自胶体溶液沉积、直接金属化或蒸镀，

(3b) 任选地部分剥除在方法步骤(3a) 中产生的薄层金属层，以在塑料载体上产生未被金属薄层覆盖的区域，优选通过选自蚀刻或激光烧蚀的方法，

(3c) 对优选具有多个子层的金属表面涂层进行电镀精整，其包括至少一个电化学金属

沉积步骤,其中方法步骤(3b)中产生的塑料载体上未被金属薄层覆盖的区域不进行电镀,和

(4)通过机械、化学和/或物理方法任选地局部去除施加在塑料载体表面上的优选具有多个子层的金属层,以在金属层中形成破口并局部暴露塑料载体表面,

其特征在于,在该方法中使用任选的方法步骤(2)、(3b)和(4)中的至少一个,从而在多层制品的可见侧上产生优选具有多个子层的金属层中的至少一个缺口,并且如果在方法步骤(3)中多层制品的背离可见侧的一侧也施加金属层,则在多层制品的背离可见侧的那侧上也产生金属层中的至少一个缺口。

## 用于漫射透照的含金属层的多层制品

[0001] 本发明涉及多层制品,其包括由热塑性聚碳酸酯模塑料制成的载体层和金属层,照明或显示单元,其包括所述多层制品和光源,生产该多层制品的方法,以及热塑性聚碳酸酯模塑料作为此类多层制品的载体层的用途。

[0002] 装饰性环境照明元件或背光功能/显示元件越来越多地用于汽车内室和车身应用。市场趋势是仅在需要时打开/淡入照明或功能显示,例如为了实现这些元件的外观的日夜区分,或通过这种环境动态照明来增强汽车内部的空间感,或使得能够基于需求和情况显示信息。

[0003] 这些照明或功能元件例如是(部分)可透照的装饰条、装饰面板、饰板、方向盘套、控制台、手柄和仪表板载体或是可用于操作车辆各种功能的控制元件,例如启动/停止按钮以及用于车辆照明或气候调节的控制元件,或是可用于根据需要显示信息的显示元件。

[0004] 此类部件或构件通常由技术级热塑性塑料制成,因为它们允许在大规模工业规模上容易且成本有利制造的成型方法,尤其是注射成型中实现高度的部件个性和功能集成。

[0005] 人们经常希望在由技术级热塑性塑料制成的这些部件或构件的可见表面上配备有装饰层,目的是使其外观、触感和/或对环境影响的耐受性,例如表面外观的耐光性、耐紫外线性或耐热性、耐化学性或耐刮擦性适应这些部件的技术要求或客户对高品质和差异化部件外观的需求。在这种情况下,金属表面的需求量很大。原则上,这些表面可以通过不同的方法施加到热塑性主体上,例如通过金属蒸镀、金属箔的后注塑或电镀。当目的是生产机械上耐磨损或腐蚀的部件并且金属层与塑料基础载体具有良好的粘附性(例如在汽车内饰和外饰应用中)时,电镀特别是在工业上已被证明是有利的将金属层施加到塑料载体上的方法。

[0006] 为了实现透照性,在金属层中施加断口,即在部件或构件的某些区域中,首先完全不施加金属层,或者在后续步骤中再次将所述层去除直至塑料基础载体。这些断口在下文中也称为缺口或破口。这些缺口可以是例如符号、图案、孔、线或字符的形式。同样,这些缺口可以是以符号、图案、孔、线或字符形状排列的点状缺口。

[0007] 然而,为了实现可透照的部件或构件,塑料基础载体也必须在其对于各自部件而言典型的厚度下是可透照的,即具有良好的透光率。通常的目的是载体层可以使用可见光的光源(即波长范围为380至780nm的光)进行透照。

[0008] 为了获得吸引人的视觉印象,塑料基础载体通常也希望至少在一定程度上散射来自点光源(例如LED)的光,从而实现透照的部件的漫射照明外观。否则,光源将被观察者看到和/或开启光源时所需的视觉效果将仅限于多层制品的小区域。为了实现由点光源透照的多层制品面的这种漫射光印象,载体层一方面必须具有入射可见光的尽可能高透射率,另一方面必须具有尽可能高的由光散射引起的光扩散率,即点光源穿过载体层产生的光锥的尽可能高的半功率角。该半功率角越高,从点光源发出的光穿过载体层后感知到的照明强度在空间上就越均匀。在载体层的较高半功率角的情况下,因此更大的区域被点光源透射,并且光强度在空间上基本上均匀。材料的透射率和光扩散率(半功率角)通常不能彼此独立调节,并且通常彼此相反。通过材料改性(例如通过改变其组成)来优化光扩散率因此

通常会导致透射率降低。这两个变量尤其还取决于透照的材料层厚度,其中随着层厚度的增加,半透明材料的透射率降低,而光扩散率增加。

[0009] 已知包含金属层的可透照的多层制品。DE202013009793 U1公开了一种电镀装饰的部件,该部件具有以可透照的形式引入到表面中的符号或结构,其中部件由可电镀塑料通过注射成型法制成,符号由不可电镀的电镀稳定漆层施加,或符号印刷在部件上。电镀过程完成后,可使用合适的光源透过部件的未涂覆、无金属的反面来透照该部件,符号在此可见。

[0010] DE102010053165 A1描述了一种类似的方法。它公开了一种生产具有触觉和光学中断结构的特别是电镀的塑料部件的方法,其中将电镀稳定漆层的岛状结构施加到可电镀的塑料部件上,然后在未涂覆的区域对部件进行电镀,以使得只有周围结构中的岛状结构保持未涂覆,而岛周围的结构则被涂覆。

[0011] DE10208674A1公开了一种生产具有可背光照射的符号的电镀元件的方法,其中部分剥除最初形成的第一金属层以露出符号,然后在最终步骤中在第一金属层上进行电镀涂层的精整,并从电镀层中切出露出的符号。该申请公开了,当主体由ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)或ABS/PC(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯/聚碳酸酯)制成时,获得特别好的结果。第一金属层的剥除可以通过蚀刻进行,尤其是在使用铜时。当使用具有较低层厚度的镍时,也可以通过激光烧蚀进行剥除。

[0012] W02017063768A1公开了一种具有日夜设计的可透照的结构金属化塑料部件以及一种生产该塑料部件的方法。该金属化塑料部件包括由至少一种透光塑料制成的主体,在该主体上施加有金属层,所述金属层中施加有点阵形式的至少一种可透照结构。公开了塑料毛坯优选至少部分由聚酰胺、ABS或ABS/聚碳酸酯共混物组成。

[0013] DE10320237A1公开了一种生产可透照电镀热塑性部件和具有电镀表面的可透照热塑性部件的方法,其包括以下步骤:用可电镀塑料的不透明层涂覆由透明非晶塑料制成的热塑性部件;通过烧蚀激光束在符号区域剥除可电镀塑料;在可电镀塑料上施加电镀层。公开了使用丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)作为可电镀塑料实现特别有效的电镀。

[0014] 用于汽车内饰和外饰应用的此类部件或构件还具有其它应用技术要求,例如良好的热塑性加工性(熔融流动性)、高材料延展性(尤其是在低温下)和高耐热变形性。适合于此类应用并因此在此类应用领域中确立的热塑性塑料,例如聚碳酸酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(ABS)和这两种热塑性塑料的共混物要么表现出较差的电镀性能,有时还表现出太差的光扩散性和/或通过它们在已确立的电镀方法中仅实现不充分的金属-塑料复合粘附,如透明聚碳酸酯或具有散射添加剂的聚碳酸酯配混物的情况,要么虽然表现出良好的电镀性能、但透光率不足,如迄今为止在此应用领域中使用的ABS塑料和ABS/PC或PC/ABS共混物的情况。

[0015] 因此,希望提供一种以改进的光输出可漫射透照的多层制品,其含有由热塑性可加工材料制成的基础载体和设有缺口的装饰金属层,其中热塑性可加工材料满足汽车工业对用于生产内饰和外饰应用的部件的材料提出一般应用技术要求。还希望提供一种生产这种多层制品的方法,其中装饰金属层通过工业上在塑料电镀中确立的电化学沉积方法施加到热塑性可加工材料的基础载体上,并在此实现稳定的复合粘附。

[0016] 为此,载体材料一方面必须具有可见光波长范围内光的改善透射率和高光扩散率

的组合,即高半功率角和在工业中确立的塑料电镀工艺中的良好性能,另一方面必须具有良好的热塑性加工性(熔融流动性)、高材料延展性(尤其是在低温下)和高耐热变形性。

[0017] 令人惊奇的是,上述目的可以通过如下多层制品实现,

[0018] 其包括

[0019] (I) 由热塑性模塑料制成的载体层,其含有

[0020] A) 至少一种选自芳族聚碳酸酯和芳族聚酯碳酸酯的代表物,

[0021] B) 橡胶改性乙烯基(共)聚合物,其由以下成分组成

[0022] B.1) 基于橡胶改性乙烯基(共)聚合物B计,80至95重量%的衍生自至少一种乙烯基单体的结构单元,以及

[0023] B.2) 基于橡胶改性乙烯基(共)聚合物B计,5至20重量%的一种或多种橡胶弹性接枝基体,所述橡胶弹性接枝基体的玻璃化转变温度 $< -50^{\circ}\text{C}$ 并且含有基于B.2计至少50重量%的衍生自1,3-丁二烯的结构单元,

[0024] 其中橡胶改性乙烯基(共)聚合物B含有

[0025] (i) 由以下成分组成的分散相

[0026] (i.1) 接枝有由B.1的结构单元组成的乙烯基(共)聚合物的橡胶颗粒,以及

[0027] (i.2) 同样由B.1的结构单元组成的乙烯基(共)聚合物,其作为单独的分散相包封在橡胶颗粒中

[0028] 和

[0029] (ii) 由B.1的结构单元组成的无橡胶的乙烯基(共)聚合物基质,其不与橡胶颗粒结合,也不包封在橡胶颗粒中,

[0030] 其中根据(i)的分散相通过超速离心测量的中值直径D50为0.7至2.0 $\mu\text{m}$ ,

[0031] C) 任选地,至少一种选自聚合物添加剂和聚合物共混搭档的其它组分,

[0032] 其中热塑性模塑料含有少于2重量%的不同于组分B)的基于橡胶的接枝聚合物,并且

[0033] 其中热塑性模塑料的橡胶含量为至少2.0重量%,和

[0034] (II) 金属层,优选具有多个子层的金属层,其包括至少一个缺口,

[0035] 并且其中所述至少一个缺口为至少一个符号、图案、孔、线或字符的形状,或者是以至少一个符号、图案、孔、线或字符的形状排列的点状缺口。

[0036] 在本申请的上下文中,载体层(I)也同义地称为塑料载体或塑料载体层。

[0037] 在一个优选实施方案中,载体层(I)的热塑性模塑料含有

[0038] 30至85重量%,更优选50至82重量%,还更优选58至82重量%,最优选65至75重量%的组分A,

[0039] 14至69重量%,更优选17至49重量%,还更优选17至41重量%,最优选24至34重量%的组分B,

[0040] 0.05至20重量%,更优选0.1至10重量%,还更优选0.2至5重量%,最优选0.3至2重量%的组分C。

[0041] 在一个优选实施方案中,载体层(I)的模塑料含有少于1重量%,更优选少于0.5重量%,更优选少于0.2重量%的不同于组分B)的基于橡胶的接枝聚合物。模塑料最优选不含有不同于组分B)的基于橡胶的接枝聚合物。

[0042] 在一个优选实施方案中,载体层(I)的模塑料具有2.0至6重量%,更优选2.5至5重量%,更优选2.6至4.1重量%,最优选2.7至3.3重量%的橡胶含量。

[0043] 上述组分A、B及组分C的优选范围可以任意相互组合。

[0044] 在一个优选实施方案中,载体层(I)由热塑性模塑料组成,该热塑性模塑料由至少80重量%,更优选至少95重量%,甚至更优选至少99重量%,最优选100重量%的组分A、B和C组成。

[0045] 多层制品适合于使用具有可见光的光源进行透照,即多层制品是可透照的。光源的布置使得光首先入射到载体层(I)上,然后通过金属层(II)中的缺口射出。光源优选为LED光源。

[0046] 可透照表示,打开光源时会改变背离光源的一侧,即安装状态下的部件或构件的可见侧的视觉印象。

[0047] 在一个优选实施方案中,多层制品至少在子区域内,即在缺口处在其此处的实际厚度下在380至780nm的光谱波长范围内的至少一种波长下具有至少10%,更优选至少25%,更优选至少40%,最优选至少45%的透射率,其中透射率由根据DIN/ISO 13468-2, 2006版中的规范测量的透射光谱测定。

[0048] 本发明的另一主题是由上述组分A、B和C以及其它示出的特征组成的模塑料在如上所述的多层制品中作为载体层(I)的用途。

[0049] 本发明的另一主题是照明或显示单元,其包括如上所述的多层制品和发出具有380至780nm的光谱波长范围中的至少一种波长的光的光源,其中光源被布置成使得载体层被光源发出的光透照。

[0050] 本发明的另一主题是生产可透照的多层制品的方法,其包括以下步骤:

[0051] (1)由上述的热塑性模塑料形成塑料载体,

[0052] (2)用电镀稳定层,优选漆层任选地覆盖塑料载体的背离多层制品的可见侧的表面的至少一部分以及任选的塑料载体的可见侧表面的一部分,所述电镀稳定层在方法步骤(3a)中局部地防止化学、电化学或物理金属沉积,从而在方法步骤(3c)中局部地防止塑料载体的该区域中的电镀,

[0053] (3)在步骤(2)中未被电镀稳定层覆盖的塑料载体的表面的那部分上电化学沉积优选具有多个子层的金属层,其中方法步骤(iii)包括以下子步骤:

[0054] (3a)通过化学、电化学或物理方法在塑料载体上产生薄层的金属层,优选钯、铜或镍层,所述方法优选选自胶体溶液沉积、直接金属化或蒸镀,

[0055] (3b)任选地部分剥除在方法步骤(3a)中产生的薄层金属层,以在塑料载体上产生未被金属薄层覆盖的区域,优选通过选自蚀刻或激光烧蚀的方法,

[0056] (3c)对优选具有多个子层的金属表面涂层进行电镀精整,其包括至少一个电化学金属沉积步骤,其中方法步骤(3b)中产生的塑料载体上未被金属薄层覆盖的区域不进行电镀,和

[0057] (4)通过机械、化学和/或物理方法任选地局部去除施加在塑料载体表面上的优选具有多个子层的金属层,以在金属层中形成破口并局部暴露塑料载体表面,

[0058] 其特征在于,在该方法中使用任选的方法步骤(2)、(3b)和(4)中的至少一个,从而在多层制品的可见侧上产生优选具有多个子层的金属层中的至少一个缺口,并且如果在方

法步骤(3)中多层制品的背离可见侧的一侧也施加金属层,则在多层制品的背离可见侧的那侧上也产生金属层中的至少一个缺口。

[0059] 当在方法步骤(3)中以电化学方式在多层制品的可见侧和背离可见侧的那侧上均施加金属层时,通过任选的方法步骤(2)、(3b)和(4)中的至少一个在多层制品的两侧引入的至少一个缺口优选在载体层(I)的正好相对的区域中实现。

[0060] 多层制品的“可见侧”应理解为在多层制品的最终应用,即其安装情况下,多层制品的目标功能中可见的一侧。如果多层制品是照明或显示单元的组成部分,其中多层制品被光源透照,则可见侧是多层制品的背离照明或显示单元中的光源的那侧。

[0061] 优选仅在多层制品的可见侧设置金属层。

[0062] 下面描述了该方法的优选实施方案。

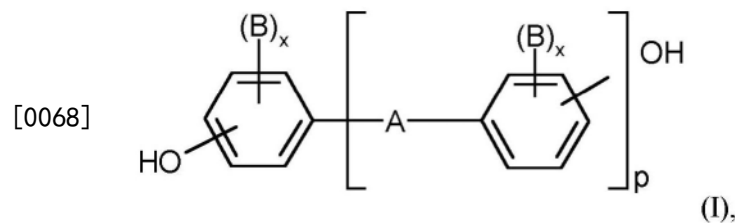
[0063] 载体层的组成

[0064] 组分A

[0065] 根据本发明适合的组分A的芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯是从文献中已知的或者可以通过从文献中已知的方法制备(关于芳族聚碳酸酯的制备,例如参见Schne11的“Chemistry and Physics of Polycarbonates”,Interscience Publishers,1964以及DE-AS1495626、DE-A 2232877、DE-A 2703376、DE-A 2714544、DE-A 3000610、DE-A 3832396;关于芳族聚酯碳酸酯的制备,例如参见DE-A 3007934)。

[0066] 芳族聚碳酸酯例如通过二酚与羰基卤化物(优选光气)和/或与芳族二羧酸二卤化物(优选苯二甲酸二卤化物)的反应通过相界面法制备,其中任选使用链终止剂(例如单酚)以及任选使用三官能或多于三官能的支化剂(例如三酚或四酚)。同样可以通过熔融聚合法通过二酚与例如碳酸二苯酯的反应制备。

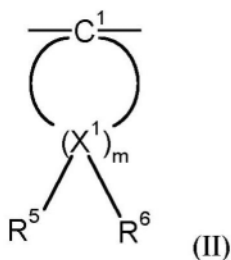
[0067] 用于制备芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯的二酚优选为式(I)的二酚



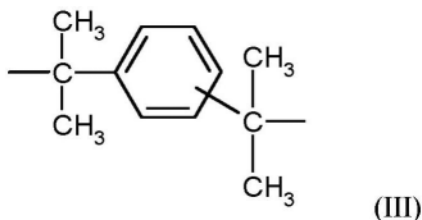
[0069] 其中

[0070] A为单键、 $C_1$ 至 $C_5$ 亚烷基、 $C_2$ 至 $C_5$ 烷叉基、 $C_5$ 至 $C_6$ 环烷叉基、-O-、-SO-、-CO-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、 $C_6$ 至 $C_{12}$ 亚芳基(其上可稠合任选含有杂原子的其它芳族环)、

[0071] 或式(II)或(III)的基团



[0072]



[0073] B分别表示 $C_1$ 至 $C_{12}$ 烷基,优选甲基,卤素,优选氯和/或溴,

[0074] x在每种情况下彼此独立地为0、1或2,

[0075] p为1或0,并且

[0076]  $R^5$ 和 $R^6$ 可以针对每个 $X^1$ 单独选择,并且彼此独立地为氢或 $C_1$ 至 $C_6$ 烷基,优选氢、甲基或乙基,

[0077]  $X^1$ 是碳,且

[0078] m为4至7的整数,优选为4或5,条件是至少一个原子 $X^1$ 上, $R^5$ 和 $R^6$ 同时为烷基。

[0079] 优选的二酚为对苯二酚、间苯二酚、二羟基联苯酚、双(羟基苯基) $C_1$ - $C_5$ 链烷烃、双(羟基苯基) $C_5$ - $C_6$ 环烷烃、双(羟基苯基)醚、双(羟基苯基)亚砷、双(羟基苯基)酮、双(羟基苯基)砷和 $\alpha,\alpha$ -双(羟基苯基)二异丙基苯以及它们的在环上溴化和/或在环上氯化的衍生物。

[0080] 特别优选的二酚是4,4'-二羟基联苯、双酚A、2,4-双(4-羟基苯基)-2-甲基丁烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷、4,4'-二羟基二苯硫醚、4,4'-二羟基二苯砷,以及它们的二和四溴化或氯化衍生物,例如2,2-双(3-氯-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3,5-二氯-4-羟基苯基)丙烷或2,2-双(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷。特别优选2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚A)。

[0081] 二酚可以单独使用或以任意混合物的形式使用。二酚可从文献中获知或可通过文献中已知的方法获得。

[0082] 适用于生产热塑性芳族聚碳酸酯的链终止剂的实例包括苯酚、对氯苯酚、对叔丁基苯酚或2,4,6-三溴苯酚,以及长链烷基酚,例如4-[2-(2,4,4-三甲基戊基)]苯酚、根据DE-A 2842005的4-(1,3-四甲基丁基)苯酚,或在烷基取代基中总共具有8至20个碳原子的单烷基酚或二烷基酚,例如3,5-二叔丁基苯酚、对异辛基苯酚、对叔辛基苯酚、对十二烷基苯酚和2-(3,5-二甲基庚基)苯酚和4-(3,5-二甲基庚基)苯酚。链终止剂的用量一般为基于每种情况下所用二酚摩尔总数计的0.5摩尔%至10摩尔%。

[0083] 热塑性芳族聚碳酸酯的平均分子量(重均 $M_w$ )优选为20000至40000g/mol,更优选24000至32000g/mol,特别优选26000至30000g/mol,通过GPC(凝胶渗透色谱法)测量,其中针对双酚A聚碳酸酯标准进行校准,使用二氯甲烷作为洗脱剂,用德国PSS Polymer Standards Service GmbH的已知摩尔质量分布的线性聚碳酸酯(由双酚A和光气制成)进行校准,根据Currenta GmbH&Co.OHG,Leverkusen的方法2301-0257502-09D(2009德文版)进

行校准。洗脱剂是二氯甲烷。交联苯乙烯-二乙烯基苯树脂的柱组合。分析柱的直径:7.5mm;长度:300mm。柱材料颗粒大小:3 $\mu$ m至20 $\mu$ m。溶液浓度:0.2重量%。流速:1.0ml/min,溶液温度:30 $^{\circ}$ C。使用UV和/或RI检测。

[0084] 通过优选的范围,实现本发明的组合物中的机械性能和流变性能之间特别有利的平衡。

[0085] 热塑性芳族聚碳酸酯可以以已知方式进行支化,更确切地说优选通过加入基于所用二酚总量计的0.05至2.0摩尔%的三官能或多于三官能的化合物,例如具有三个或更多个酚基的化合物。优选使用线性聚碳酸酯,更优选基于双酚A的聚碳酸酯。

[0086] 均聚碳酸酯和共聚碳酸酯均适用。为了制备本发明的组分A中的共聚碳酸酯,也可使用1至25重量%,优选2.5至25重量%(基于所用二酚的总量计)的具有羟基芳氧基端基的聚二有机硅氧烷。这些是已知的(US 3419634)并且可以通过文献中已知的方法制备。含聚二有机硅氧烷的共聚碳酸酯同样适用;例如在DE-A 3334782中描述了含聚二有机硅氧烷的共聚碳酸酯的制备。

[0087] 用于制备芳族聚酯碳酸酯的芳族二羧酸二卤化物优选为间苯二甲酸的二酰氯、对苯二甲酸的二酰氯、二苯醚-4,4'-二甲酸的二酰氯和萘-2,6-二甲酸的二酰氯。特别优选间苯二甲酸的二酰氯和对苯二甲酸的二酰氯的混合物,其比率为1:20至20:1。

[0088] 在聚酯碳酸酯的制备中,还另外使用羰基卤化物(优选光气)作为双官能酸衍生物。

[0089] 用于制备芳族聚酯碳酸酯的有用的链终止剂除了已经提到的单酚外,还包括其氯碳酸酯、以及可任选地被C<sub>1</sub>至C<sub>22</sub>烷基或被卤素原子取代的芳族单羧酸的酰氯,以及脂族C<sub>2</sub>至C<sub>22</sub>单羧酸酰氯。链终止剂的量在每种情况下为0.1至10摩尔%,对于酚类链终止剂而言基于二酚的摩尔数计,对于单羧酸酰氯链终止剂而言基于二羧酸二氯的摩尔数计。

[0090] 在芳族聚酯碳酸酯的生产中,还可以使用一种或多种芳族羟基羧酸。

[0091] 芳族聚酯碳酸酯可以是线性的或者它们可以以已知方式支化(参见DE-A 2940024和DE-A 3007934),其中优选线性聚酯碳酸酯。

[0092] 所用的支化剂例如可以是三官能或更多官能羧酰氯,例如均苯三甲酰氯、氰尿酸氯、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酰氯、1,4,5,8-萘四甲酰氯或均苯四甲酰氯,其用量为0.01至1.0摩尔%(基于所用的二羧酸二氯计),或三官能或多官能酚,例如间苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟基苯基)庚-2-烯、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟基苯基)庚烷、1,3,5-三(4-羟基苯基)苯、1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷、三(4-羟基苯基)苯基甲烷、2,2-双[4,4-双(4-羟基苯基)环己基]丙烷、2,4-双(4-羟基苯基异丙基)苯酚、四(4-羟基苯基)甲烷、2,6-双(2-羟基-5-甲基苄基)-4-甲基苯酚、2-(4-羟基苯基)-2-(2,4-二羟基苯基)丙烷、四(4-[4-羟基苯基异丙基]苯氧基)甲烷、1,4-双[4,4'-二羟基三苯基]甲基]苯,其用量为0.01至1.0摩尔%(基于所用二酚计)。酚类支化剂可与二酚一起预先加入;酰氯支化剂可与二酰氯一起加入。

[0093] 热塑性芳族聚酯碳酸酯中的碳酸酯结构单元的比例可任意改变。优选地,碳酸酯基团的比例基于酯基团和碳酸酯基团的总和计为最多100摩尔%,尤其是最多80摩尔%,特别优选最多50摩尔%。芳族聚酯碳酸酯的酯部分和碳酸酯部分都可以以嵌段形式或随机分布形式存在于缩聚物中。

- [0094] 热塑性芳族聚碳酸酯和聚酯碳酸酯可以单独使用或者以任意混合物的形式使用。
- [0095] 优选使用仅基于双酚A的线性聚碳酸酯作为组分A。
- [0096] 组分B
- [0097] 组分B是由以下成分组成的橡胶改性乙烯基(共)聚合物
- [0098] B.1) 基于橡胶改性乙烯基(共)聚合物B计,80至95重量%,优选83至93重量%,更优选85至92重量%的衍生自至少一种乙烯基单体的结构单元,以及
- [0099] B.2) 基于橡胶改性乙烯基(共)聚合物B计,5至20重量%,优选7至17重量%,更优选8至15重量%的一种或多种橡胶弹性接枝基体,所述橡胶弹性接枝基体的玻璃化转变温度 $T_g < -50^{\circ}\text{C}$ ,优选 $< -60^{\circ}\text{C}$ ,特别优选 $< -70^{\circ}\text{C}$ ,并且含有基于B.2计至少50重量%,优选至少70重量%,特别优选100重量%的衍生自1,3-丁二烯的结构单元,
- [0100] 其中橡胶改性乙烯基(共)聚合物B含有
- [0101] (i) 由以下成分组成的分散相
- [0102] (i.1) 接枝有由B.1的结构单元组成的乙烯基(共)聚合物的橡胶颗粒,以及
- [0103] (i.2) 同样由B.1的结构单元组成的乙烯基(共)聚合物,其作为单独的分散相包封在橡胶颗粒中
- [0104] 和
- [0105] (ii) 由B.1的结构单元组成的无橡胶的乙烯基(共)聚合物基质,其不与橡胶颗粒结合,也不包封在橡胶颗粒中,
- [0106] 并且其中根据(i)的分散相通过超速离心测量的中值直径 $D_{50}$ 为0.7至2.0 $\mu\text{m}$ ,优选0.7至1.5 $\mu\text{m}$ ,尤其是0.7至1.2 $\mu\text{m}$ 。
- [0107] 除非本发明另有明确说明,所有组分的玻璃化转变温度 $T_g$ 均根据DIN EN 61006 (1994版)通过动态差示扫描量热法(DSC)以10K/min的加热速率通过作为中点温度(切线法)测定 $T_g$ 测定。
- [0108] 组分B的橡胶改性乙烯基(共)聚合物具有优选2至20毫升/10分钟,特别优选为3至15毫升/10分钟,尤其是4至8毫升/10分钟的根据ISO 1133 (2012版)在220 $^{\circ}\text{C}$ 下以10千克活塞载荷测量的熔体体积流动速率(MVR)。如果使用多种橡胶改性乙烯基(共)聚合物的混合物作为组分B,则优选的MVR范围适用于按混合物中组分的质量比例加权的各个组分的MVR的平均值。
- [0109] 这种橡胶改性乙烯基(共)聚合物B例如通过B.1在B.2存在下的自由基聚合制备,优选在本体聚合过程中,
- [0110] B.1基于橡胶改性乙烯基(共)聚合物B计,80至95重量%,优选83至93重量%,更优选85至92重量%的至少一种乙烯基单体,
- [0111] B.2基于橡胶改性乙烯基(共)聚合物B计,5至20重量%,优选7至17重量%,更优选8至15重量%的一种或多种橡胶弹性接枝基体,所述橡胶弹性接枝基体的玻璃化转变温度 $T_g < -50^{\circ}\text{C}$ ,优选 $< -60^{\circ}\text{C}$ ,特别优选 $< -70^{\circ}\text{C}$ ,并且含有基于B.2计至少50重量%,优选至少70重量%,特别优选100重量%的衍生自1,3-丁二烯的结构单元。
- [0112] 优选用于制备橡胶改性乙烯基(共)聚合物B的本体聚合方法包括根据B.1的乙烯基单体的聚合和由此形成的乙烯基(共)聚合物在根据B.2的橡胶弹性接枝基体上的接枝两者。此外,在该反应方案中,通过自组织(相分离)形成由以下成分组成的分散相(i)

- [0113] (i.1) 接枝有由B.1的结构单元组成的乙烯基(共)聚合物的橡胶颗粒,以及
- [0114] (i.2) 同样由B.1的结构单元组成的乙烯基(共)聚合物,其作为单独的分散相包封在橡胶颗粒中,
- [0115] 其中该含橡胶相(i)以分散在由B.1的结构单元组成的无橡胶的乙烯基(共)聚合物基质(ii)中的形式存在,该基质(ii)不与橡胶颗粒结合,也不包封在橡胶颗粒中。
- [0116] 与组分B中的其它乙烯基(共)聚合物部分不同,无橡胶的乙烯基(共)聚合物(ii)可以使用合适的溶剂(例如丙酮)溶解。
- [0117] 由此制备的橡胶改性乙烯基(共)聚合物B中的分散相(i)的尺寸通过反应方案的条件,例如温度、由此得到的聚合物的粘度以及通过例如搅拌产生的剪切来调节。
- [0118] 中值粒径D50是分别50重量%的颗粒位于其上方和下方的直径。除非本发明另有明确说明,否则对于所有组分均通过超速离心测量确定(W.Scholtan,H.Lange,Kolloid, Z.und Z.Polymere 250(1972),782-796)。
- [0119] 单体B.1优选为由以下成分组成的混合物
- [0120] B.1.1 60至85重量份,特别优选65至80重量份,更优选70至78重量份的苯乙烯,在每种情况下基于B.1.1和B.1.2的总和计,和
- [0121] B.1.2 15至40重量份,特别优选20至35重量份,更优选22至30重量份的丙烯腈,在每种情况下基于B.1.1和B.1.2的总和计,
- [0122] 以及任选的B.1.30-10重量份,优选0-7重量份,更优选0-5重量份的甲基丙烯酸甲酯或丙烯酸正丁酯,在每种情况下基于B.1.1和B.1.2的总和作为100重量份计。
- [0123] 在另一优选实施方案中,单体B.1为22至26重量份丙烯腈与74至78重量份苯乙烯的混合物,其中任选可含有最多10重量份,特别优选最多5重量份的丙烯酸正丁酯或甲基丙烯酸甲酯,其中苯乙烯和丙烯腈的重量份之和为100重量份。
- [0124] 特别优选B.1不含B.1.3,其中关于B.1.1和B.1.2适用上述优选范围。
- [0125] 优选的接枝基体B.2为含丁二烯的二烯橡胶、或含丁二烯的二烯橡胶的混合物、或含丁二烯的二烯橡胶或它们的混合物与其它可共聚单体(例如根据B.1.1和B.1.2)的共聚物。
- [0126] 特别优选的接枝基体B.2为纯聚丁二烯橡胶,在另一个优选的实施方案中,B.2为苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物橡胶。
- [0127] 组分B中的聚丁二烯含量优选为5至18重量%,更优选为7至15重量%,尤其是8至13重量%。
- [0128] 组分B的特别优选的橡胶改性乙烯基(共)聚合物是本体ABS聚合物,例如在DE-OS2035390(=US-PS 3644574)或DE-OS2248242(=GB-PS1409275)或Ullmanns **Enzyklopädie** der Technischen Chemie,第19卷(1980),第280页及以下各页中所述。
- [0129] 不与(一种或多种)橡胶基体B.2化学结合、也不包封在橡胶颗粒中的乙烯基(共)聚合物(ii)可如上所述在接枝聚合物B的聚合过程中由于制备所致而形成。同样,该不与(一种或多种)橡胶基体B.2化学结合、也不包封在橡胶颗粒中的乙烯基(共)聚合物(ii)的一部分可在组分B的橡胶改性乙烯基(共)聚合物中由于制造所致在其通过本体聚合方法的制备中形成,而另一部分可单独聚合并作为组分B的成分添加到组分B中。在组分B中,无论来源如何,乙烯基(共)聚合物(ii)的比例在以丙酮可溶比例测量时优选为至少50重量%,

特别优选至少60重量%，更优选至少70重量%，基于组分B计。

[0130] 在组分B的橡胶改性乙烯基(共)聚合物中，该乙烯基(共)聚合物(ii)的重均分子量 $M_w$ 为70至250kg/mol，优选130至200kg/mol，尤其是150至180kg/mol。

[0131] 组分B中的乙烯基(共)聚合物(ii)的重均分子量 $M_w$ 在本发明中是通过凝胶渗透色谱法(GPC)在四氢呋喃中以聚苯乙烯为标样测量的。

[0132] 组分B优选不含具有8至22个碳原子的饱和脂肪酸、树脂酸、烷基和烷基芳基磺酸以及脂肪醇硫酸酯的碱金属盐、碱土金属盐、铵盐或磷盐。

[0133] 组分B优选含有少于100ppm，特别优选少于50ppm，非常特别优选少于20ppm的碱金属和碱土金属离子。

[0134] 适合作为组分B的橡胶改性乙烯基(共)聚合物例如为Trinseo S.A.公司(卢森堡)的Magnum™ 3404、Magnum™ 3504和Magnum™ 3904。

[0135] 组分C

[0136] 任选地，可以含有一种或多种选自聚合物添加剂和聚合物共混搭档的代表物作为组分C。

[0137] 聚合物添加剂或聚合物共混搭档优选选自润滑剂和脱模剂、稳定剂、着色剂、增容剂、不同于组分B的其它抗冲改性剂、不同于组分A和B的其它聚合物成分(例如功能性共混搭档或在乳液聚合过程中产生的具有核壳结构的接枝聚合物)以及填料和增强剂。

[0138] 在一个优选的实施方案中，组分C中不含填料或增强剂。进一步优选不含着色剂。进一步优选不含聚合物共混搭档。进一步优选不含聚合物组分。在一个特别优选的实施方案中，既不含填料或增强剂、着色剂，又不含聚合物共混搭档。最优选既不含填料或增强剂、着色剂，又不含聚合物组分。

[0139] 在一个优选实施方案中，使用至少一种选自润滑剂、脱模剂和稳定剂的聚合物添加剂作为组分C。

[0140] 在一个优选的实施方案中，使用至少一种选自空间位阻酚、有机亚磷酸酯和有机或无机布朗斯台德酸的代表物作为稳定剂。

[0141] 在一个优选的实施方案中，使用至少一种选自空间位阻酚、有机亚磷酸酯和有机或无机布朗斯台德酸的代表物作为稳定剂。

[0142] 在一个优选实施方案中，使用脂肪酸酯，特别优选季戊四醇或甘油的脂肪酸酯作为润滑剂和脱模剂。

[0143] 在一个特别优选的实施方案中，使用至少一种选自季戊四醇的C8-C22脂肪酸酯、甘油的C8-C22脂肪酸酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、2,6-二叔丁基-4-(十八烷氧羰基乙基)苯酚、四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4-联苯基二亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯和三乙二醇双[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯]的聚合物添加剂作为组分C。

[0144] 在另一个实施方案中，组分C不含通过乳液聚合制备的橡胶改性乙烯基(共)聚合物。

[0145] 载体层的模塑料的生产

[0146] 热塑性模塑料由根据本发明的组分A、B和C制成。

[0147] 本发明的热塑性模塑料可以例如通过以已知方式混合组合物的各个成分并在优

选200°C至320°C,特别优选240°C至300°C,非常特别优选260°C至290°C的温度下在常规设备如内部捏合机、挤出机和双螺杆挤出机中熔融配混和熔融挤出来生产。

[0148] 在本申请的上下文中,该过程通常称为配混。

[0149] 因此,术语“模塑料”应理解为组合物的成分熔融配混和熔融挤出时获得的产物。

[0150] 组合物中各个成分的混合可以以已知方式进行,既可以连续进行、也可以同时进行,并且确切地说既可以在约20°C(室温)、也可以在更高的温度下进行。这意味着,例如一些成分可以通过挤出机的主进料口引入,其余成分可以在配混过程中稍后通过侧挤出机引入。

[0151] 金属层

[0152] 金属层(II)为优选具有多个子层的金属层,其优选在电镀工艺中施加。

[0153] 金属层具有至少一个缺口。所述至少一个缺口例如可以具有符号、图案、孔、线或字符的形状。同样,它也可以是以至少一个符号、图案、孔、线或字符的形状排列的点状缺口。

[0154] 具有多个子层的金属层优选由至少三个,更优选至少四个可通过显微镜和/或化学分析区分的金属子层组成。

[0155] 优选具有多个子层的金属层的厚度为5至200 $\mu\text{m}$ ,优选10至60 $\mu\text{m}$ ,特别优选30至50 $\mu\text{m}$ 。

[0156] 在第一个实施方案中,具有多个子层的金属层由三个优选可通过显微镜和化学分析区分的金属子层组成,即从载体层(I)开始,

[0157] (i) 第一铜子层,

[0158] (ii) 第二镍子层,

[0159] (iii) 和由具有对环境影响的高耐受性的金属制成,例如和优选由铬制成的第三子层。

[0160] 在第二个优选实施方案中,具有多个子层的金属层由四个可优选通过显微镜和化学分析区分的金属子层组成,即从载体层(I)开始,

[0161] (i) 第一镍子层,

[0162] (ii) 第二铜子层,

[0163] (iii) 第三镍子层,

[0164] (iv) 和由具有对环境影响的高耐受性的金属制成,例如和优选由铬制成的第四子层。

[0165] 根据本发明的多层制品中的各个金属子层的必要厚度和因此整个金属层的厚度由对机械性能、对环境影响的耐受性、耐热变形性以及部件的其它必要性能的要求决定。

[0166] 铜金属子层的厚度优选为10至50 $\mu\text{m}$ ,特别优选15至30 $\mu\text{m}$ ,非常特别优选20至30 $\mu\text{m}$ 。

[0167] 在一个优选实施方案中,从载体层(I)开始紧接着铜层的镍金属层的厚度为最多其下方铜金属层厚度的一半。

[0168] 由具有对环境影响的耐受性的金属(优选铬)制成的最上面的金属子层的厚度优选为100nm至3 $\mu\text{m}$ ,特别优选200nm至1.5 $\mu\text{m}$ 。

[0169] 对于镍金属层直接与载体层(I)相邻的那些部件,所述镍金属层通常且优选地具有500nm至5 $\mu\text{m}$ ,特别优选1 $\mu\text{m}$ 至2 $\mu\text{m}$ 的厚度。

[0170] 金属层可在背离载体层的一侧涂有涂料组合物。涂层应通常提供防止磨损和刮擦的机械保护和/或防止风化影响,即降水、温度和紫外线辐射的保护。涂层还可以实现特定的表面触觉或光学效果。

[0171] 合适的涂层例如是基于聚硅氧烷漆层的热固化涂层体系,其既可以是单层体系、也可以是多层体系(在基材和聚硅氧烷面漆之间具有仅促进粘附的底漆层)。

[0172] 还可以使用紫外线固化涂层体系,其例如基于丙烯酸酯、氨基甲酸酯丙烯酸酯或丙烯酰基硅烷,其任选地包含用于提高耐刮擦性的填料。

#### [0173] 多层制品的生产

[0174] 下面描述了生产根据本发明的多层制品的优选方法:

[0175] 在第一步骤(1)中,载体层(I)由如上所述的热塑性组合物形成,其中优选使用挤出、吹塑、热成型或注射成型方法,特别优选在生产载体时使用注射成型方法来成型。

[0176] 在随后的方法步骤中,使用为了丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物及其与聚碳酸酯的共混物确立的电镀方法对载体层(I)进行电镀。

[0177] 方法步骤(1)中的工艺参数优选选择为使得电镀工艺中使用的载体部件尽可能不受应力。为此,当使用注射成型工艺进行成型时有利的是选择尽可能低的注射速度、注射压力和保持压力以及尽可能高的模具温度。具体条件由模具几何形状和模具浇口决定。不超过600巴的特定注射压力是有利的。特定保持压力优选在特定注射压力的值时开始,然后优选设为衰减。

[0178] 模具温度优选为80°C至140°C,特别优选100°C至130°C。

[0179] 在方法步骤(1)中被证明此外特别有利和因此优选的是使用变温的注射成型工艺,其中注射成型模具首先被调温到高于聚碳酸酯组分A)的玻璃化转变温度的温度,优选至少150°C,特别优选至少160°C,在将聚碳酸酯组合物注入模具后在保持压力时间内在该模具中保持该温度,然后将模具冷却到低于聚碳酸酯组分A)的玻璃化转变温度的温度,优选80°C至140°C,特别优选100°C至130°C,从而凝固并最终脱模。与标准注射成型工艺相比,通过这种方法可以进一步提高电镀部件的实际耐热变形性。

[0180] 方法步骤(1)中制备的载体层(I)原则上可以是任意形状的板、型材或三维部件。方法步骤(1)中制备的载体层(I)此外也可以是膜。适合用作载体层(I)的膜优选在挤出工艺中生产。

[0181] 在载体层(I)在挤出或吹塑方法中生产的特定情况下,特别是在载体层(I)为挤出膜或任选热成型的挤出板的特定情况下,载体层(I)的生产优选使用含有支化聚碳酸酯作为组分A的热塑性模塑料。

[0182] 在方法步骤(1)中生产后,载体层(I)优选暂时储存,直至后收缩过程结束。这通常需要10至48小时。这种暂时储存还进一步降低塑料部件中仍然存在的应力。

[0183] 在第二个任选方法步骤(2)中,对塑料载体的背离多层制品的可见侧的表面的至少一部分以及任选的塑料载体的可见侧表面的一部分施加电镀稳定层,优选漆层,其在随后的方法步骤(3a)中局部防止化学、电化学或物理金属沉积,从而在方法步骤(3c)中局部防止塑料载体的该区域中的电镀。

[0184] 第三个方法步骤(3),即在步骤(2)中未被电镀稳定层覆盖的塑料载体表面的那部分上电化学沉积具有多个子层的金属层(电镀工艺)包括以下单独步骤:

[0185] (3a) 通过化学、电化学或物理方法在塑料载体上产生薄层的金属层, 优选钯、铜或镍层, 所述方法优选选自胶体溶液沉积、直接金属化或蒸镀,

[0186] (3b) 任选地部分剥除在方法步骤 (3a) 中产生的薄层金属层, 以在塑料载体上产生未被金属薄层覆盖的区域, 优选通过选自蚀刻或激光烧蚀的方法,

[0187] (3c) 对具有多个子层的金属表面涂层进行电镀精整, 其包括至少一个电化学金属沉积步骤, 其中方法步骤 (3b) 中产生的塑料载体上未被金属薄层覆盖的区域不进行电镀。

[0188] 在任选的第四方法步骤 (4) 中通过机械、化学和/或物理方法再次部分去除施加到塑料载体表面上的金属层, 以形成金属层的破口并局部暴露塑料载体表面。

[0189] 在用于生产根据本发明的多层制品的根据本发明的方法中, 使用任选的方法步骤 (2)、(3b) 和 (4) 中的至少一个。这导致在多层制品的可见侧上优选具有多个子层的金属层中产生至少一个缺口。当在方法步骤 (3) 中多层制品的背离可见侧的一侧也施加金属层时, 在背离可见侧的那侧上也产生至少一个缺口。

[0190] 在方法步骤 (3) 中以电化学方式在多层制品的可见侧和背离可见侧的两侧上都施加金属层的情况中, 通过任选的方法步骤 (2)、(3b) 和 (4) 中的至少一个在多层制品的两侧引入的至少一个缺口优选在塑料载体 I 的正好相对的区域中实现。

[0191] 优选仅在多层制品的可见侧配备有金属层。

[0192] 优选的方法是, 其中方法步骤 3a) 包括以下单独步骤:

[0193] (3a-1) 对方法步骤 (1) 中制备的塑料载体进行酸洗, 例如和优选使用铬硫酸, 其中在优选的实施方案中, 在该方法步骤中使用润湿助剂 (例如来自 Entone 制造商的 **Udique®** 润湿剂 BL2030) 作为工艺助剂, 其降低塑料载体和酸洗剂之间的表面张力, 随后使用还原剂 (例如氯化铁 (II)) 对硫酸铬进行化学还原, 随后用水彻底冲洗以有效去除铬残留物,

[0194] (3a-2) 通过将钯胶体, 优选具有氯化锡壳层的钯胶体吸附到载体表面, 对经过预处理的塑料载体进行活化,

[0195] (3a-3) 通过用稀释的布朗斯台德酸处理来破坏吸附的钯胶体的壳层, 生成钯核, 以随后在塑料载体表面沉积化学镍或化学铜。

[0196] 还优选的是如下方法, 其中方法步骤 3c) 包括以下单独步骤:

[0197] (3c-1) 使用化学还原剂, 例如亚磷酸二氢盐从镍 (II) 盐或铜 (II) 盐溶液中沉积化学镍或化学铜,

[0198] (3c-2) 电化学施加铜金属层,

[0199] (3c-3) 电化学施加镍金属层, 以及

[0200] (3c-4) 电化学施加具有对环境影响的高耐受性的另一金属层, 例如和优选铬金属层。

[0201] 在电镀方法的另一优选实施方案中, 在方法步骤 (3a-2) 之前, 用所谓的“调理剂”处理来自方法步骤 (3a-1) 的塑料载体, 该调理剂作为加工助剂改善方法步骤 (3a-2) 中钯胶体的吸附。其优选是选自胺, 优选环己二胺的物质。优选以水溶液形式使用“调理剂”。在用“调理剂”处理之前或之后, 可以任选地用布朗斯台德酸水溶液, 优选盐酸溶液对塑料载体进行额外处理。

[0202] 钯吸附的程度尤其取决于钯胶体的性质和活化步骤 (3a-2) 中的条件, 特别是活化

持续时间、温度和所用的钯胶体浓度。

[0203] 如前所述的活化步骤(3a-2)和任选上游调理步骤中的条件优选选择为使得在方法步骤(3a-3)之后塑料载体表面的覆盖率为至少4mg钯/m<sup>2</sup>,优选至少5mg钯/m<sup>2</sup>。在方法步骤(3a-3)之后沉积的钯覆盖率优选为最大50mg钯/m<sup>2</sup>,特别优选最大30mg钯/m<sup>2</sup>。

[0204] 在方法步骤(3c-1)中施加封闭的化学镍层或化学铜层,其厚度优选是500nm至5μm,特别优选是1μm至2μm。

[0205] 在电镀工艺的一个优选实施方案中,在方法步骤(3c-2)中,首先在第一步(3c-2-1)中电化学施加薄的镍增强或铜增强层,以及随后在第二步(3c-2-2)中电化学施加较厚的高光泽铜金属层,其中方法步骤(3c-2-2)中使用的电流密度高于方法步骤(3c-2-1)中。在特别优选的实施方案中,方法步骤(3c-2-2)中的电流密度比方法步骤(3c-2-1)中的电流密度高至少30%,特别优选高至少50%。通过该优选实施方案,可以减少施加高光泽铜金属层所需的时间。

[0206] 通过选择步骤(3c-3)中的工艺参数,可以改变根据本发明的部件的表面外观,即其光泽度从高光泽变为亚光。

[0207] 优选地,根据本发明的部件具有高光泽度,即在60°的观察角下它们的光泽度值大于90,优选大于95,特别优选大于98。在本申请的上下文中,光泽度值应理解为根据ISO 2813(2015版)测定的值。

[0208] 如果载体层(I)是注射成型的塑料载体、任选热成型的挤出板或挤出型材,则该载体层(I)的厚度优选为0.5至5mm,特别优选1.5至3.5mm,特别优选1.7至3.0mm。这应理解为载体层(I)在其范围的任何点处具有这些范围内的厚度,其中在待透照的区域中优选使用最多3.0mm,更优选最多2.5mm,特别优选最多2.2mm的载体层厚度。该层不必在整个区域上具有相同的厚度,而是也可以具有不同的厚度,例如由于增强筋的形成、由于部件形状、由于固定结构等。

[0209] 在根据本发明的多层制品中的载体层(I)是挤出膜的一个具体实施方案中,该膜的厚度优选为0.1至1mm,更优选0.2至0.7mm,特别优选为0.3至0.6mm。

[0210] 此类膜适用于用具有高透光率的热塑性模塑料对载体层(I)的背离多层制品的可见面的那侧进行后注塑。如上所述在电镀方法中将金属层施加到载体层(I)的背离多层制品的可见面的那侧既可以在载体层膜(I)的后注塑之前、也可以在其之后进行,优选在用具有高透光率的热塑性模塑料进行后注塑之后进行。

[0211] 这种情况产生至少三层的多层制品,其按以下顺序包括

[0212] -优选具有多个子层的金属层(II),

[0213] -载体层(I)和

[0214] -由具有高透光率的热塑性模塑料组成的后注塑层(III)。

[0215] 由具有高透光率的热塑性模塑料组成的后注塑层(III)的厚度优选为0.5至5mm,特别优选1.5至3.5mm,特别优选1.7至3.0mm,其中这些数值应以如上所述相同的方式理解。

[0216] 使用的适合于形成后注塑层(III)的具有高透光率的热塑性模塑料优选为由含有芳族聚碳酸酯的组合物制成的模塑料。特别优选的是,适合于形成后注塑层(III)的热塑性模塑料由含有至少一种芳族聚碳酸酯和至少一种选自脱模剂、稳定剂、流动促进剂、染料、颜料和增加聚碳酸酯光散射的添加剂的代表物的组合物制成。这些组合物中的脱模剂、稳

定剂、流动促进剂、染料、颜料和增加聚碳酸酯光散射的添加剂的含量总计优选为0.05至10重量%，特别优选0.1至5重量%，最优选为0.2至3重量%。

[0217] 在一个优选的实施方案中，用于制备后注塑层(III)的热塑性模塑料具有如此高的透光率，以使得后注塑层(III)在其实际厚度下在380至780nm的光谱波长范围内的至少一种波长下的透射率为至少40%，更优选至少50%，特别优选至少60%，最优选至少70%，其中透射率由根据DIN/ISO 13468-2,2006版中的规范测量的透射光谱测定。

[0218] 本发明的进一步实施方案如下所述：

[0219] 1. 多层制品

[0220] 其包括

[0221] (I) 由热塑性模塑料制成的载体层，所述热塑性模塑料含有

[0222] A) 至少一种选自芳族聚碳酸酯和芳族聚酯碳酸酯的代表物，

[0223] B) 橡胶改性乙烯基(共)聚合物，其由以下成分组成

[0224] B.1) 基于橡胶改性乙烯基(共)聚合物B计，80至95重量%的衍生自至少一种乙烯基单体的结构单元，以及

[0225] B.2) 基于橡胶改性乙烯基(共)聚合物B计，5至20重量%的一种或多种橡胶弹性接枝基体，所述橡胶弹性接枝基体的玻璃化转变温度 $< -50^{\circ}\text{C}$ 并且含有基于B.2计至少50重量%的衍生自1,3-丁二烯的结构单元，

[0226] 其中橡胶改性乙烯基(共)聚合物B含有

[0227] (i) 由以下成分组成的分散相

[0228] (i.1) 接枝有由B.1的结构单元组成的乙烯基(共)聚合物的橡胶颗粒，以及

[0229] (i.2) 同样由B.1的结构单元组成的乙烯基(共)聚合物，其作为单独的分散相包封在橡胶颗粒中

[0230] 和

[0231] (ii) 由B.1的结构单元组成的无橡胶的乙烯基(共)聚合物基质，其不与橡胶颗粒结合，也不包封在橡胶颗粒中，

[0232] 其中根据(i)的分散相通过超速离心测量的中值直径D50为0.7至2.0 $\mu\text{m}$ ，

[0233] C) 任选地，至少一种选自聚合物添加剂和聚合物共混搭档的其它组分，

[0234] 其中热塑性模塑料含有少于2重量%的不同于组分B)的基于橡胶的接枝聚合物，并且

[0235] 其中热塑性模塑料的橡胶含量为至少2.0重量%，和

[0236] (II) 金属层，优选具有多个子层的金属层，其包括至少一个缺口，

[0237] 并且其中所述至少一个缺口为至少一个符号、图案、孔、线或字符的形状，或者是以至少一个符号、图案、孔、线或字符的形状排列的点状缺口。

[0238] 2. 根据实施方案1所述的多层制品，其中金属层的厚度为5至200 $\mu\text{m}$ 。

[0239] 3. 根据前述实施方案任一项所述的多层制品，其中金属层的厚度为10至60 $\mu\text{m}$ 。

[0240] 4. 根据前述实施方案任一项所述的多层制品，其中金属层的厚度为30至50 $\mu\text{m}$ 。

[0241] 5. 根据前述实施方案任一项所述的多层制品，其中金属层为由至少三个子层组成的具有多个子层的金属层。

[0242] 6. 根据前述实施方案任一项所述的多层制品，其中金属层由三个金属子层组成，

即从载体层(I)开始,

[0243] (i) 第一铜子层,

[0244] (ii) 第二镍子层,

[0245] (iii) 和由具有对环境影响的高耐受性的金属制成的第三子层。

[0246] 7. 根据前述实施方案任一项所述的多层制品,其中金属层由四个金属子层组成,即从载体层(I)开始,

[0247] (i) 第一镍子层,

[0248] (ii) 第二铜子层,

[0249] (iii) 第三镍子层,

[0250] (iv) 和由具有对环境影响的高耐受性的金属制成的第四层。

[0251] 8. 根据前述实施方案5或6任一项所述的多层制品,其中具有对环境影响的高耐受性的金属是铬。

[0252] 9. 根据实施方案8所述的多层制品,其中铬子层的厚度为100nm至3 $\mu$ m。

[0253] 10. 根据前述实施方案6至9中任一项所述的多层制品,其中铜金属子层的厚度为10至50 $\mu$ m。

[0254] 11. 根据实施方案6至10中任一项所述的多层制品,其中从载体层(I)开始紧接着铜层的镍金属层的厚度最大为其下方铜金属层厚度的一半。

[0255] 12. 根据前述实施方案中任一项所述的多层制品,其中载体层(I)为注射成型体、任选热成型的挤出板或挤出型材,并且载体层(I)的厚度为0.5至5mm。

[0256] 13. 根据前述实施方案中任一项所述的多层制品,其中载体层(I)在待透照的区域中具有1.5至3.7mm的厚度。

[0257] 14. 根据实施方案1至11中任一项所述的多层制品,其中载体层(I)是厚度为0.1至1mm的膜。

[0258] 15. 根据实施方案14所述的多层制品,其中载体层(I)是厚度为0.3至0.6mm的膜。

[0259] 16. 根据前述实施方案任一项所述的多层制品,其中多层制品由至少三个层组成,所述三个层按以下顺序包括

[0260] -优选具有多个子层的金属层(II),

[0261] -载体层(I)和

[0262] -由含有芳族聚碳酸酯的组合物制成的热塑性模塑料组成的后注塑层(III)。

[0263] 17. 根据实施方案16所述的多层制品,其中所述后注塑层(III)由热塑性模塑料形成,所述热塑性模塑料由含有至少一种芳族聚碳酸酯和至少一种选自脱模剂、稳定剂、流动促进剂、染料、颜料和增加聚碳酸酯的光散射的添加剂的代表物的组合物制成。

[0264] 18. 根据实施方案17所述的多层制品,其中用于制备后注塑层(III)的模塑料中的脱模剂、稳定剂、流动促进剂、染料、颜料和增加聚碳酸酯的光散射的添加剂的含量为0.1至5重量%。

[0265] 19. 根据前述实施方案任一项所述的多层制品,其中载体层(I)在挤出或吹塑方法中生产,并且载体层(I)由含有支化聚碳酸酯作为组分A的热塑性模塑料组成。

[0266] 20. 根据前述实施方案任一项所述的多层制品,其中载体层含有

[0267] 30至85重量%的组分A,14重量%至69重量%的组分B,0.05至20重量%的组分C。

- [0268] 21. 根据前述实施方案任一项所述的多层制品,其中载体层含有50至82重量%的组分A、17至49重量%的组分B和0.1至10重量%的组分C。
- [0269] 22. 根据前述实施方案任一项所述的多层制品,其中载体层含有58至82重量%的组分A、17至41重量%的组分B和0.2至5重量%的组分C。
- [0270] 23. 根据前述实施方案任一项所述的多层制品,其中载体层含有65至75重量%的组分A、24至34重量%的组分B和0.3至2重量%的组分C。
- [0271] 24. 根据前述实施方案任一项所述的多层制品,其中载体层包含少于1重量%的不同于组分B)的基于橡胶的接枝聚合物。
- [0272] 25. 根据前述实施方案任一项所述的多层制品,其中载体层不包含不同于组分B)的基于橡胶的接枝聚合物。
- [0273] 26. 根据前述实施方案任一项所述的多层制品,其中载体层的橡胶含量为2.0至6重量%。
- [0274] 27. 根据前述实施方案任一项所述的多层制品,其中载体层的橡胶含量为2.5至5重量%。
- [0275] 28. 根据前述实施方案任一项所述的多层制品,其中载体层的橡胶含量为2.6至4.1重量%。
- [0276] 29. 根据前述实施方案任一项所述的多层制品,其中载体层的橡胶含量为2.7至3.3重量%。
- [0277] 30. 根据前述实施方案任一项所述的多层制品,其中载体层的组分A是基于双酚A的芳族聚碳酸酯。
- [0278] 31. 根据前述实施方案任一项所述的多层制品,其中载体层的组分B)通过本体聚合方法生产。
- [0279] 32. 根据前述实施方案任一项所述的多层制品,其中组分B)包含小于总共100ppm的碱金属和碱土金属离子。
- [0280] 33. 根据前述实施方案任一项所述的多层制品,其中组分B)包含小于总共20ppm的碱金属和碱土金属离子。
- [0281] 34. 根据前述实施方案任一项所述的多层制品,其中载体层由至少80重量%的组分A、B和C组成。
- [0282] 35. 根据前述实施方案任一项所述的多层制品,其中载体层由至少95重量%的组分A、B和C组成。
- [0283] 36. 根据前述实施方案任一项所述的多层制品,其中载体层由组分A、B和C组成。
- [0284] 37. 如前述实施方案1和20至36中任一项所述的含有组分A、B和C的热塑性模塑料作为多层制品中的载体层的用途,
- [0285] 其中所述多层制品包括下列组分
- [0286] (I) 载体层,
- [0287] (II) 金属层,优选具有多个子层的金属层,其包括至少一个缺口。
- [0288] 38. 照明或显示单元,其包括
- [0289] a) 根据实施方案1至36中任一项所述的多层制品,
- [0290] b) 发射具有380至780nm的光谱波长范围的至少一种波长的光的光源,

- [0291] 其中光源b)被布置成使得多层制品a)的载体层(I)被光源b)发出的光透照。
- [0292] 39.根据实施方案38所述的照明或显示单元,其中光源是LED光源。
- [0293] 40.生产多层制品的方法
- [0294] 其包括以下步骤
- [0295] (1)由热塑性模塑料形成塑料载体,其含有
- [0296] A)至少一种选自芳族聚碳酸酯和芳族聚酯碳酸酯的代表物,
- [0297] B)橡胶改性乙烯基(共)聚合物,其由以下成分组成
- [0298] B.1)基于橡胶改性乙烯基(共)聚合物B计,80至95重量%的衍生自至少一种乙烯基单体的结构单元,以及
- [0299] B.2)基于橡胶改性乙烯基(共)聚合物B计,5至20重量%的一种或多种橡胶弹性接枝基体,所述橡胶弹性接枝基体的玻璃化转变温度 $< -50^{\circ}\text{C}$ 并且含有基于B.2计至少50重量%的衍生自1,3-丁二烯的结构单元,
- [0300] 其中橡胶改性乙烯基(共)聚合物B含有
- [0301] (i)由以下成分组成的分散相
- [0302] (i.1)接枝有由B.1的结构单元组成的乙烯基(共)聚合物的橡胶颗粒,以及
- [0303] (i.2)同样由B.1的结构单元组成的乙烯基(共)聚合物,其作为单独的分散相包封在橡胶颗粒中
- [0304] 和
- [0305] (ii)由B.1的结构单元组成的无橡胶的乙烯基(共)聚合物基质,其不与橡胶颗粒结合,也不包封在橡胶颗粒中,
- [0306] 其中根据(i)的分散相通过超速离心测量的中值直径D50为0.7至2.0 $\mu\text{m}$ ,
- [0307] C)任选地,至少一种选自聚合物添加剂和聚合物共混搭档的其它组分,
- [0308] 其中热塑性模塑料含有少于2重量%的不同于组分B)的基于橡胶的接枝聚合物,并且
- [0309] 其中热塑性模塑料的橡胶含量为至少2.0重量%,
- [0310] (2)用电镀稳定层,优选漆层任选地覆盖塑料载体的背离多层制品的可见侧的表面的至少一部分以及任选的塑料载体的可见侧表面的一部分,所述电镀稳定层在方法步骤(3a)中局部地防止化学、电化学或物理金属沉积,从而在方法步骤(3c)中局部地防止塑料载体的该区域中的电镀,
- [0311] (3)在步骤(2)中未被电镀稳定层覆盖的塑料载体的表面的那部分上电化学沉积优选具有多个子层的金属层,其中方法步骤(3)包括以下子步骤:
- [0312] (3a)通过化学、电化学或物理方法在塑料载体上产生薄层的金属层,优选钯、铜或镍层,所述方法优选选自胶体溶液沉积、直接金属化或蒸镀,
- [0313] (3b)任选地部分剥除在方法步骤(3a)中产生的薄层金属层,以在塑料载体上产生未被金属薄层覆盖的区域,优选通过选自蚀刻或激光烧蚀的方法,
- [0314] (3c)对优选具有多个子层的金属表面涂层进行电镀精整,其包括至少一个电化学金属沉积步骤,其中方法步骤(3b)中产生的塑料载体上未被金属薄层覆盖的区域不进行电镀,和
- [0315] (4)通过机械、化学和/或物理方法任选地局部去除施加在塑料载体表面上的优选

具有多个子层的金属层,以在金属层中形成破口并局部暴露塑料载体表面,

[0316] 其特征不在于,在该方法中使用任选的方法步骤(2)、(3b)和(4)中的至少一个,从而在多层制品的可见侧上产生优选具有多个子层的金属层中的至少一个缺口,并且如果在方法步骤(3)中多层制品的背离可见侧的一侧也施加金属层,则在多层制品的背离可见侧的那侧上也产生金属层中的至少一个缺口。

## 实施例

[0317] 组分A-1:

[0318] 基于双酚A的线性聚碳酸酯,其重均分子量 $M_w$ 为24000g/mol(在室温下相对于BPA-PC标样通过二氯甲烷中的GPC测定)。

[0319] 组分A-2:

[0320] 基于双酚A的线性聚碳酸酯,其重均分子量 $M_w$ 为28000g/mol(在室温下相对于BPA-PC标样通过二氯甲烷中的GPC测定)。

[0321] 组分B-1:

[0322] 使用本体聚合方法生产的丙烯腈(A)-丁二烯(B)-苯乙烯(S)聚合物,其含有分散相,所述分散相由被苯乙烯-丙烯腈共聚物接枝的基于作为接枝基体的聚丁二烯橡胶的橡胶颗粒制成并包含包封的苯乙烯-丙烯腈共聚物作为单独的分散相,以及不与橡胶颗粒化学结合、也不包封在橡胶颗粒中的苯乙烯-丙烯腈共聚物基质。组分B-1的A:B:S比率为23:10:67重量%,凝胶含量(以不溶于丙酮的比例确定)为20重量%。组分B-1的丙酮可溶部分具有重均分子量 $M_w$ (以四氢呋喃为溶剂使用聚苯乙烯标样通过GPC测量)为165kg/mol。通过超速离心测量的分散相的中值粒径 $D_{50}$ 为0.85 $\mu\text{m}$ 。按照ISO 1133(2012版)在220°C和活塞负载10kg的条件下测得的组分B-1的熔体体积流动速率(MVR)为6.7ml/10min。

[0323] 组分B-2:

[0324] 丙烯腈(A)-丁二烯(B)-苯乙烯(S)-丙烯酸正丁酯(BA)聚合物,其通过本体聚合方法生产,其包含分散相,所述分散相由被苯乙烯-丙烯腈-丙烯酸正丁酯三元共聚物接枝的基于作为接枝基体的聚丁二烯橡胶的橡胶颗粒制成并包含包封的苯乙烯-丙烯腈-丙烯酸正丁酯三元共聚物作为单独的分散相,以及不与橡胶颗粒化学结合、也不包封在橡胶颗粒中的苯乙烯-丙烯腈共聚物基质。组分B-2的A:B:S:BA比率为22.5:10:63:4.5重量%,凝胶含量(以不溶于丙酮的比例确定)为19重量%。组分B-2的丙酮可溶部分的重均分子量 $M_w$ (以四氢呋喃为溶剂使用聚苯乙烯标样通过GPC测得)为115kg/mol。通过超速离心法测得的分散相的中值粒径 $D_{50}$ 为0.50 $\mu\text{m}$ ,按照ISO 1133(2012版)在220°C和活塞载荷10kg条件下测得的组分C-1的熔体流动速率(MFR)为28g/10min。

[0325] 组分B-3

[0326] 具有核壳结构的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝聚合物,其由基于ABS聚合物计43重量%的27重量%丙烯腈和73重量%苯乙烯的混合物在存在基于ABS聚合物计57重量%的颗粒状交联聚丁二烯橡胶作为接枝基体的情况下通过乳液聚合制成。该聚丁二烯橡胶接枝基体具有双峰粒度分布,其中最大值为0.28 $\mu\text{m}$ 和0.40 $\mu\text{m}$ ,通过超速离心测量的中值粒度 $D_{50}$ 为0.35 $\mu\text{m}$ 。

[0327] 组分B-3不含包封在橡胶颗粒中的苯乙烯-丙烯腈共聚物。

[0328] 组分B-4

[0329] 具有核壳结构的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝聚合物,其由基于ABS聚合物计42重量%的26%丙烯腈和74%苯乙烯的混合物在存在基于ABS聚合物计58重量%的团聚粒状聚丁二烯橡胶作为接枝基体的情况下通过乳液聚合制成。与组分B-3中使用的接枝基体相比,该聚丁二烯橡胶接枝基体具有明显更宽的单峰粒度分布。但是,通过超速离心测得的中值粒度D50为0.38 $\mu\text{m}$ ,与组分B-3的情况中相似。

[0330] 组分B-4不含包封在橡胶颗粒中的苯乙烯-丙烯腈共聚物。

[0331] 组分B-5

[0332] 在本体聚合方法中生产的苯乙烯-丙烯腈共聚物,其丙烯腈含量为23重量%,在室温下以聚苯乙烯为标样通过四氢呋喃中的GPC测定的重均分子量Mw为100000Da。

[0333] 组分C1:

[0334] 季戊四醇四硬脂酸酯

[0335] 组分C-2:

[0336] Irganox<sup>TM</sup> B900 (BASF, Ludwigshafen, 德国)

[0337] 80重量%的亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯(Irgafos<sup>TM</sup> 168)和20重量%的2,6-二叔丁基-4-(十八烷氧羰基乙基)苯酚(Irganox<sup>TM</sup> 1076)的混合物

[0338] 组分C3:

[0339] Irganox<sup>TM</sup> 1076 (BASF, Ludwigshafen, 德国)

[0340] 2,6-二叔丁基-4-(十八烷氧羰基乙基)苯酚

[0341] 根据本发明的模塑料的生产和测试

[0342] 模塑料的生产是在Coperion, Werner&Pfleiderer公司(Stuttgart, 德国)的ZSK25双螺杆挤出机中在物料温度260°C和施加的负压100mbar(绝对)下进行的。

[0343] 试样是在Arburg 270E型号的注射成型机中在物料温度260°C和模具温度80°C下生产的。

[0344] 熔体粘度是按照ISO 11443(2014版)在温度260°C和剪切速率1000s<sup>-1</sup>下测定的。

[0345] IZOD缺口冲击强度是根据ISO 180/1A(2013版)在-50°C至23°C的温度下对尺寸为80mmx 10mmx 4mm的试棒测定的。通过在不同温度下的测量,确定韧性-脆性转变温度,其作为试验中50%的试样发生脆性断裂和50%的试样发生韧性断裂时的温度。

[0346] 为了评估低温下多轴应力下的材料延展性,根据ISO 6603-2(2002版)在-20°C下对分别10个尺寸为60mm x 60mm x 2mm的试样进行穿刺试验。脆性断裂百分比用作多轴应力下材料延展性的量度。脆性断裂应理解为一种断裂失效,其中试样的一些部分在穿刺试验期间碎裂和/或试样出现不稳定裂纹扩展,由此使得试样在试验中沿此类裂纹完全断裂成两个部分。

[0347] 按照ISO 527(1996版)在23°C下以1mm/min(弹性模量)或5mm/min(断裂伸长率)的应变速率对尺寸为170mm x 10mm x 4mm的哑铃棒测定弹性模量E和断裂伸长率。

[0348] 作为耐热变形性的量度,维卡B/120软化温度是根据ISO 180/1A(2014版)对尺寸为80mm x 10mm x 4mm的测试棒测定的。

[0349] 作为可透照性的量度,总透射率是根据ISO 13468-2(2006版)(光源:D65,观察者:10°)对尺寸为60mm x 40mm x 2mm(即材料厚度为2mm)的试样测定的。

[0350] 作为光扩散率的量度,使用光强度的半功率角=HalfPowerAngle (HPA)。越大的半功率角意味着越强的光散射。为了测定半功率角,依赖于相对于入射光束在 $0^{\circ}$ 至 $90^{\circ}$ 范围内测量的极角,测量透照尺寸为 $60\text{mm} \times 40\text{mm} \times 2\text{mm}$ (即材料厚度为 $2\text{mm}$ )的试样后的光强度。将所得值归一化为在 $0^{\circ}$ 角度下测量的强度值,以使得归一化强度依赖于极角 $\theta$ 在0至1之间变化,其中 $I(0^{\circ}) = 1$ 。半功率角 (HPA) 被定义为归一化强度降至0.5时的角度,即 $I(\text{HPA}) = 0.5$ 。根据此定义,理论上最大可能的半功率角为 $60^{\circ}$ 。

[0351] 由根据本发明的组合物11生产成型制品,能够利用如上所述的电镀方法在该成型制品上施加金属层。

[0352]

表1: 组合物及其性能

组分	I	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	2.5							
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
计算参数													
组合物中的橡胶含量[重量%]	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
性能													
透光率[%]	52	46	46	51	44	49	47	49	60	46	48	52	58
半功率角[°]	50	24	3	2	34	2	57	55	2	56	55	50	2
熔体粘度[Pas]	248	200	228	213	228	225	174	202	312	204	230	293	454
-30° C下的缺口冲击强度 [kJ/m <sup>2</sup> ]	21	16	15	10	15	9	20	24	13	43	43	27	13
韧性-脆性转变温度 [°C]	0	10	15	>23	15	>23	-15	-25	>23	-45	-35	-25	>23
穿刺试验 [%脆性断裂]	70	100	100	100	70	70	90	50	20	0	0	80	80
弹性模量	2325	2426	2432	2529	2410	2524	2289	2307	2341	2273	2310	2348	2356
断裂伸长率	60	101	54	57	59	52	62	59	53	53	85	94	86
维卡B120	135	134	135	134	135	134	124	131	138	123	131	136	138

[0353] 表1中的数据表明,含有本发明的组分B-1作为组分B且聚丁二烯橡胶含量在本发明范围内的本发明的模塑料表现出改进的透光率和高光扩散率(散射力)的令人惊讶的

有利组合。此外,本发明的模塑料表现出改进的熔体流动性(降低的熔体粘度)、良好的机械性能(尤其是即使在低温下的良好的材料韧性和高耐热变形性)的有利组合。相反,含有非本发明的乳液ABS组分B-3或B-4或非本发明的本体ABS组分B-2作为组分B的非本发明的模塑料未能满足本发明的这一技术目的。由组合物V9和V13制成的模塑料也是如此,它们的聚丁二烯橡胶含量在本发明的范围之外。

## 1. 多层制品

其包括

(I) 由热塑性模塑料制成的载体层,所述热塑性模塑料含有

A) 至少一种选自芳族聚碳酸酯和芳族聚酯碳酸酯的代表物,

B) 橡胶改性乙烯基(共)聚合物,其由以下成分组成

B.1) 基于橡胶改性乙烯基(共)聚合物B计,80至95重量%的衍生自至少一种乙烯基单体的结构单元,以及

B.2) 基于橡胶改性乙烯基(共)聚合物B计,5至20重量%的一种或多种橡胶弹性接枝基体,所述橡胶弹性接枝基体的玻璃化转变温度 $< -50^{\circ}\text{C}$ 并且含有基于B.2计至少50重量%的衍生自1,3-丁二烯的结构单元,所述玻璃化转变温度根据DIN EN 61006,1994版通过动态差示扫描量热法以10K/min的加热速率并通过作为中点温度测定该玻璃化转变温度来测定,

其中橡胶改性乙烯基(共)聚合物B含有

(i) 由以下成分组成的分散相

(i.1) 接枝有由B.1的结构单元组成的乙烯基(共)聚合物的橡胶颗粒,以及

(i.2) 同样由B.1的结构单元组成的乙烯基(共)聚合物,其作为单独的分散相包封在橡胶颗粒中

和

(ii) 由B.1的结构单元组成的无橡胶的乙烯基(共)聚合物基质,其不与橡胶颗粒结合,也不包封在橡胶颗粒中,

其中根据(i)的分散相通过超速离心测量的中值直径D50为0.7至2.0 $\mu\text{m}$ ,

C) 任选地,至少一种选自聚合物添加剂和聚合物共混搭档的其它组分,

其中热塑性模塑料含有少于2重量%的不同于组分B)的基于橡胶的接枝聚合物,并且

其中热塑性模塑料的橡胶含量为至少2.0重量%,和

(II) 金属层,其包括至少一个缺口,

其中所述至少一个缺口为至少一个符号、图案、孔、线或字符的形状,或者是以至少一个符号、图案、孔、线或字符的形状排列的点状缺口。

2. 根据权利要求1所述的多层制品,其中所述金属层的厚度为5至200 $\mu\text{m}$ 。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的多层制品,其中所述金属层为具有多个子层的金属层,其由至少三个子层组成。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的多层制品,其中所述金属层由三个金属子层组成,即从载体层(I)开始,

(i) 第一铜子层,

(ii) 第二镍子层,

(iii) 和第三铬子层。

5. 根据前述权利要求1至3中任一项所述的多层制品,其中金属层由四个金属子层组成,即从载体层(I)开始,

(i) 第一镍子层,

(ii) 第二铜子层,

(iii) 第三镍子层,  
(iv) 和第四铬子层。

6. 根据权利要求4至5中任一项所述的多层制品,其中所述铬子层的厚度为100nm至3 $\mu$ m。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的多层制品,其中载体层(I)的厚度为0.5至5mm。

8. 根据权利要求1至6中任一项所述的多层制品,其中载体层(I)是厚度为0.1至1mm的膜。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的多层制品,其特征在于,所述多层制品由至少三个层组成,所述三个层按以下顺序包括

- 优选具有多个子层的金属层(II),

- 载体层(I)和

- 由热塑性模塑料组成的后注塑层(III),该热塑性模塑料由含有芳族聚碳酸酯的组合物制成。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的多层制品,其中载体层(I)含有

30至85重量%的组分A,

14至69重量%的组分B,

以及0.05至20重量%的组分C。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的多层制品,其中所述载体层的橡胶含量为2.6至4.1重量%。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的多层制品,其中所述载体层含有少于1重量%的不同于组分B)的基于橡胶的接枝聚合物。

13. 含有以下成分的热塑性模塑料用作多层制品中的载体层的用途,

A) 至少一种选自芳族聚碳酸酯和芳族聚酯碳酸酯的代表物,

B) 橡胶改性乙烯基(共)聚合物,其由以下成分组成

B.1) 基于橡胶改性乙烯基(共)聚合物B计,80至95重量%的衍生自至少一种乙烯基单体的结构单元,以及

B.2) 基于橡胶改性乙烯基(共)聚合物B计,5至20重量%的一种或多种橡胶弹性接枝基体,所述橡胶弹性接枝基体的玻璃化转变温度 $< -50^{\circ}\text{C}$ 并且含有基于B.2计至少50重量%的衍生自1,3-丁二烯的结构单元,所述玻璃化转变温度根据DIN EN 61006,1994版通过动态差示扫描量热法以10K/min的加热速率并通过作为中点温度测定该玻璃化转变温度来测定

其中橡胶改性乙烯基(共)聚合物B含有

(i) 由以下成分组成的分散相

(i.1) 接枝有由B.1的结构单元组成的乙烯基(共)聚合物的橡胶颗粒,以及

(i.2) 同样由B.1的结构单元组成的乙烯基(共)聚合物,其作为单独的分散相包封在橡胶颗粒中

和

(ii) 由B.1的结构单元组成的无橡胶的乙烯基(共)聚合物基质,其不与橡胶颗粒结合,也不包封在橡胶颗粒中,

其中,根据(i)的分散相通过超速离心测量的中值直径D50为0.7至2.0 $\mu\text{m}$ ,

C) 任选地,至少一种选自聚合物添加剂和聚合物共混搭档的其它组分,其中热塑性模塑料含有少于2重量%的不同于组分B)的基于橡胶的接枝聚合物,并且其中热塑性模塑料的橡胶含量为至少2.0重量%,其中所述多层制品包括以下组件:

- (I) 载体层,
- (II) 金属层,其包括一个或多个缺口。

14. 照明或显示单元,其包括

- a) 根据权利要求1至12中任一项的多层制品
- b) 发出具有光谱波长范围380至780nm中的至少一种波长的光的光源,其中光源b)被布置成使得多层制品a)的载体层(I)被光源b)发出的光透照。

15. 生产多层制品的方法,其包括以下步骤

- (1) 由热塑性模塑料形成塑料载体,所述热塑性模塑料含有
  - A) 至少一种选自芳族聚碳酸酯和芳族聚酯碳酸酯的代表物,
  - B) 橡胶改性乙烯基(共)聚合物,其由以下成分组成

B.1) 基于橡胶改性乙烯基(共)聚合物B计,80至95重量%的衍生自至少一种乙烯基单体的结构单元,以及

B.2) 基于橡胶改性乙烯基(共)聚合物B计,5至20重量%的一种或多种橡胶弹性接枝基体,所述橡胶弹性接枝基体的玻璃化转变温度 $< -50^{\circ}\text{C}$ 并且含有基于B.2计至少50重量%的衍生自1,3-丁二烯的结构单元,所述玻璃化转变温度根据DIN EN 61006,1994版通过动态差示扫描量热法以10K/min的加热速率并通过作为中点温度测定该玻璃化转变温度来测定其中橡胶改性乙烯基(共)聚合物B含有

- (i) 由以下成分组成的分散相

(i.1) 接枝有由B.1的结构单元组成的乙烯基(共)聚合物的橡胶颗粒,以及

(i.2) 同样由B.1的结构单元组成的乙烯基(共)聚合物,其作为单独的分散相包封在橡胶颗粒中

和

(ii) 由B.1的结构单元组成的无橡胶的乙烯基(共)聚合物基质,其不与橡胶颗粒结合,也不包封在橡胶颗粒中,

其中根据(i)的分散相通过超速离心测量的中值直径D50为0.7至2.0 $\mu\text{m}$ ,

C) 任选地,至少一种选自聚合物添加剂和聚合物共混搭档的其它组分,其中热塑性模塑料含有少于2重量%的不同于组分B)的基于橡胶的接枝聚合物,并且其中热塑性模塑料的橡胶含量为至少2.0重量%,

(2) 用电镀稳定层,优选漆层任选地覆盖塑料载体的背离多层制品的可见侧的表面的至少一部分以及任选的塑料载体的可见侧表面的一部分,所述电镀稳定层在方法步骤(3a)中局部地防止化学、电化学或物理金属沉积,从而在方法步骤(3c)中局部地防止塑料载体的该区域中的电镀,

(3) 在步骤(2)中未被电镀稳定层覆盖的塑料载体的表面的那部分上电化学沉积优选具有多个子层的金属层,其中方法步骤(3)包括以下子步骤:

(3a) 通过化学、电化学或物理方法在塑料载体上产生薄层的金属层,优选钯、铜或镍

层,所述方法优选选自胶体溶液沉积、直接金属化或蒸镀,

(3b) 任选地部分剥除在方法步骤 (3a) 中产生的薄层金属层,以在塑料载体上产生未被金属薄层覆盖的区域,优选通过选自蚀刻或激光烧蚀的方法,

(3c) 对优选具有多个子层的金属表面涂层进行电镀精整,其包括至少一个电化学金属沉积步骤,其中方法步骤 (3b) 中产生的塑料载体上未被金属薄层覆盖的区域不进行电镀,和

(4) 通过机械、化学和/或物理方法任选地局部去除施加在塑料载体表面上的优选具有多个子层的金属层,以在金属层中形成破口并局部暴露塑料载体表面,

其特征在于,在该方法中使用任选的方法步骤 (2)、(3b) 和 (4) 中的至少一个,从而在多层制品的可见侧上产生优选具有多个子层的金属层中的至少一个缺口,并且如果在方法步骤 (3) 中多层制品的背离可见侧的一侧也施加金属层,则在多层制品的背离可见侧的那侧上也产生金属层中的至少一个缺口。