



CH 686 498 A5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

①

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

① CH 686 498 A5

⑤① Int. Cl.⁶: B 32 B 027/20
C 08 F 002/44
C 08 L 033/12
B 29 C 039/10

⑫ PATENTSCHRIFT A5**②①** Gesuchsnummer: 01186/94**②②** Anmeldungsdatum: 19.04.1994**③①** Priorität: 28.04.1993 DE A4313925.6**②④** Patent erteilt: 15.04.1996**④⑤** Patentschrift
veröffentlicht: 15.04.1996**⑦③** Inhaber:
Röhm GmbH, Kirschenallee, Postfach 42 42,
D-64275 Darmstadt (DE)**⑦②** Erfinder:
Ittmann, Günther, Gross-Umstadt (DE)
Krieg, Manfred, Dr., Darmstadt (DE)**⑦④** Vertreter:
Bovard AG, Optingenstrasse 16, 3000 Bern 25 (CH)**⑤④ Polymerisatformstücke mit metallisch glänzenden, gegebenenfalls farbigen Oberflächen.**

⑤⑦ Die Polymerisatformstücke aus hochgefüllten Giessharzen und Perlglanzpigment-haltiger Beschichtung, die metallisch glänzende, gegebenenfalls farbige Oberflächen haben, weisen eine Perlglanzpigment-haltige Beschichtung auf. Die Polymerisatformstücke werden hergestellt, indem eine Oberfläche des formgebenden Werkzeugs vor dem Verfüllen mit dem Giessharz mit einem härtbaren Überzug einer Perlglanzpigment-haltigen Lack-Zusammensetzung beschichtet wird, wobei die Beschichtung zunächst auf die dafür vorgesehenen Oberflächenbereiche des Werkzeugs aufgebracht wird, nach der Trocknung der Lackschicht das Werkzeug mit dem Giessharz gefüllt, unter Erwärmen polymerisiert und schliesslich entformt wird.



CH 686 498 A5

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Polymerisatformstücke aus hochgefüllten Giessharzen mit metallisch glänzenden, gegebenenfalls farbigen Oberflächen, wobei der Oberflächeneffekt mittels Lackierung erzeugt und fixiert wird.

Bereits im deutschen Patent 693 824 wird beschrieben, dass man farbstoffhaltige Schichten in Polymerisatformstücke, die durch Polymerisation in der Form erzeugt werden, dicht unter der Oberfläche einbetten kann, indem man solche farbstoffhaltigen Schichten, welche ein in den zu polymerisierenden Verbindungen praktisch unlösliches Bindemittel enthalten, auf die Formwandung aufträgt und dann nach Einfüllen der zu polymerisierenden flüssigen Verbindungen die Polymerisation in bekannter Weise durchführt.

Die farbstoffhaltigen Schichten können gleichmässig oder ungleichmässig verteilt und unter Anwendung verschiedener farbstoffhaltiger Schichten, z.B. mehrfarbig sein. Vorgesehen ist u.a. auch die Verwendung von (organischen) Lösungsmitteln für die angewendeten Bindemittel. Eine Nachbehandlung wie das Aufbringen einer Deckschicht sei dagegen entbehrlich.

Die DE-A 3 023 964 beschreibt ein Verfahren zur Erzeugung farbmittelhaltiger Zonen in Acryl- und Methacrylharzen in Oberflächennähe im Zuge der Polymerisation der die Harze bildenden Monomeren und Präpolymeren in formgebenden Polymerisationskammern, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man zunächst in einem Bindemittel homogen verteilte Farbmittel auf die Wandung der formgebenden Polymerisationskammer als Schicht aufbringt, wobei das Bindemittel im flüssigen Harz bzw. seinen Vorstufen löslich oder zumindest anquellbar ist, und dass man nach Einfüllen der zu polymerisierenden Monomeren und/oder Präpolymeren in an sich bekannter Weise zu Harzen polymerisiert.

Aus dem EP 061 245 ist ein Verfahren zur Bildung eines Formgegenstands bekannt, bei welchem die Zusammensetzung in einer Form ausgehärtet wird, die mindestens zwei Formteile aufweist, welche einen Hohlraum definieren, und bei welchem von der Einführung der härtbaren Zusammensetzung in den Formhohlraum mindestens ein Teil der den Formhohlraum bildenden Oberfläche mit einer Abscheidung aus einem Material versehen wird, das mit der härtbaren Zusammensetzung einen Farbkontrast liefert, wobei die Abscheidung auf Flächen der Form vorgegeben wird, die den Flächen auf dem gehärteten Formgegenstand entsprechen, auf denen ein Farbkontrast gebildet werden soll, und das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Abscheidung aus mindestens einem feinverteilten Pigment in Mischung mit mindestens einem feinverteilten Füllstoff einer durchschnittlichen Teilchengrösse von 100 µm oder weniger besteht und dass das Gemisch als Suspension in einem flüchtigen Trägermaterial aufgebracht wird.

Die EP-A 0 217 544 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Formteilen aus härtbaren Zusammensetzungen mit Oberflächenbereichen, die Farbkontraste aufweisen, wobei eine Form-Oberfläche vor dem Einfüllen der härtbaren Zusammensetzungen mit einem Farbmittel, bestehend aus a) mindestens 25 Gew.-% eines flüssigen Trägers, der 0–100 Gew.-% Teile einer polymerisierbaren Flüssigkeit und 100–0 Gew.-% Teile einer nicht polymerisierbaren organ. Flüssigkeit b) 0,1–10 Gew.-% eines anorganischen Pigments oder 0,0001–1 Gew.-% organ. Farbstoffe c) 0–60 Gew.-% eines feinverteilten Füllstoffs, d) 0,1–50% eines im Träger a) löslichen, trocknenden Alkydharzes und e) einem in der Flüssigkeit löslichen Polymeren, beschichtet wird.

Aus der EP-A 0 526 818 ist ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisatformstücken aus hochgefüllten Giessharzen mit farblich differenzierten Oberflächenbereichen bekannt, bei dem eine Oberfläche des formgebenden Werkzeugs vor dem Verfüllen mit dem Giessharz mit einem härtbaren Überzug einer farbmittelhaltigen Zusammensetzung derart beschichtet wird, dass farbliche Differenzierung entsteht, wobei die Beschichtung in mindestens zwei Lackierungsschritten auf die dafür vorgesehenen Oberflächenbereiche des Werkzeugs aufgebracht wird und nach der Trocknung der Lackschichten, das Werkzeug mit dem Giessharz gefüllt und unter Erwärmen polymerisiert und schliesslich entformt wird.

Eine besondere Pigmenteinfärbung, von z.B. Druckfarben oder Lacken, lässt sich mit Perlglanz-Pigmenten, den sogenannten Effektpigmenten, erzielen. Der Effekt des Perlglanzes, ein metallischer Glanz, ist zu dekorativen Zwecken sehr beliebt.

Acrylglas mit Glanzeffekt kann durch übliches Zugabe, z.B. durch Einrühren von Perlglanzpigment in die zu polymerisierende Methylmethacrylat-Masse hergestellt werden. In dieser üblichen Vorgehensweise lassen sich aber von hochgefüllten Systemen keine gehärteten Objekte mit durch Perlglanzpigment bedingte metallisch glänzende Oberflächen erzeugen.

Bedingt durch Perlglanzpigment metallisch glänzende Oberflächen aufweisende Objekte aus gehärteten hochgefüllten Systemen waren nach Auffindung eines dazu geeigneten Herstellungsverfahrens bereitzustellen. Solche Giessharz-Objekte haben Interesse insbesondere im Sanitärgebiet. Dazu müssen sie mit einer gleichmässig metallisch glänzend aussehenden Oberflächenschicht genügender Farb- bzw. Pigmenttiefe ausgestattet sein, um dem Ausbleichen unter dem Einfluss von Feuchtigkeit («Water-Whitening») wirksam entgegenwirken zu können.

Erfindungsgemäss können neuartige mit Perlglanzpigment flächig eingefärbte und metallisch glänzende Oberflächen aufweisende Objekte aus gehärteten hochgefüllten Giessharzen bereitgestellt werden. In ihren Eigenschaften erfüllen sie die aufgestellten Forderungen sehr weitgehend. Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich die neuen, flächig einheitlich eingefärbten Gegenstände anlehnend an

das für die Herstellung von Polymerisatformstücken aus Giessharzen mit farblich differenzierten Oberflächenbereichen nach dem aus der EP-A 0 526 818 bekannten Verfahren herstellen lassen.

Die Erfindung betrifft

5

Polymerisationsformstücke aus hochgefüllten Giessharzen mit metallisch glänzenden Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass die metallisch glänzende Oberfläche eine Perlglanzpigment-haltige Beschichtung ist. Das Perlglanzpigment kann farbig sein.

10 Weiter betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der neuen Polymerisatformstücke aus hochgefüllten Giessharzen mit metallisch glänzenden, gegebenenfalls farbigen Oberflächen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass eine Oberfläche des formgebenden Werkzeugs vor dem Verfüllen mit dem Giessharz mit einer härtbaren Perlglanzpigment-haltigen Lackzusammensetzung L flächig beschichtet wird und nach erfolgter Trocknung der Lackschicht das Werkzeug mit dem Giessharz gefüllt und unter Erwärmen polymerisiert und schliesslich entformt wird. Als Giessharze werden vorzugsweise 15 solche der Klasse der Acrylharze eingesetzt. Gegebenenfalls wird neben dem Perlglanzpigment-haltigen Lack L noch ein weiterer, Perlglanzpigment-freier, aber Füllstoff-haltiger Lack L' zur Oberflächenherstellung mitverwendet.

Das erfindungsgemässe Verfahren bedient sich zur Gewinnung der metallisch glänzenden Oberflächen – wie bereits ausgeführt – mindestens einer Einschnitt- gegebenenfalls einer Zweischrittlackierung. 20 Im wesentlichen Lackierungsschritt kommt eine Lackdispersion L mit dem Perlglanzpigment-Zusatz zur Anwendung. Am Aufbau der Lackdispersionen L und gegebenenfalls von L', sind weiter Bindemittel B und flüssige Trägerkomponenten T beteiligt.

Die bei dem erfindungsgemässen Verfahren für die Bildung der metallisch glänzenden Oberflächen der neuen Polymerisatformstücke zu verwendenden Perlglanzpigmente sind weisse und farbige 25 Perlglanzpigmente auf Basis von Glimmer oder Titandioxid bzw. Eisen(III)-oxid mit Korngrössen im Bereich von 0,1 bis etwa 50 µm. Bekannte Perlglanzpigmente werden beispielsweise unter dem Markennamen Iridin® technisch eingesetzt. Sie werden in Druckfarben, Kunststoffeinfärbungen und Lacken, wie z.B. Autolacken, angewendet. Die Farbeffekte dieser Pigmente kommen durch Lichtabsorption und Interferenz zustande. Perlglanzpigmente bestimmter Teilchendicke erfüllen die Interferenzbedingungen und zeigen irisierende Farben.

30 Mit Iridin® 9111 Rutil Feinsatin WR wird erfindungsgemäss ein Polymerisatformstück mit einer sehr gleichmässigen, hochglänzenden und einen silberfarbenen Metalleffekt zeigenden Oberfläche erhalten. Bei der Verwendung von rotem Iridin® 9514 Silkrot WR II wird nach der Entformung des Polymerisationskörpers ein solcher mit einer hochglänzenden, dunkelroten und Metalleffekt zeigenden Oberfläche erhalten.

35 Im allgemeinen werden Perlglanzpigment G oder Füllstoff F und Bindemittel B im Verhältnis 1:1 bis 20:1 Gew.-Teile, vorzugsweise 2:1 bis 10:1 Gew.-Teile angewendet. In erster Näherung lassen sich die in Frage kommenden Bindemittel B einteilen in polymere Binder (B-P) und reaktive Binder-Systeme (B-R) (vgl. H. Wagner & H.F. Sarx, Lackkunstharze, Carl Hanser Verlag, München 1959), welche in der 40 Trägerkomponente T löslich sind. Die polymeren Binder B-P können zweckmässig derselben Polymerklasse wie die Giessharze selbst angehören. Beispielsweise sind sie ausgewählt aus der Gruppe der Poly(meth)acrylate, insbesondere des Polymethylmethacrylats und seiner Copolymerisate.

Im allgemeinen liegt das Molekulargewicht Mw der polymeren Binder im Bereich 10 000–1 000 000, vorzugsweise im Bereich 100 000–500 000 Dalton, wobei das Kriterium der Löslichkeit in der Trägerkomponente T erfüllt sein soll. Das Bindemittel B-P kommt in einem geeigneten Solvens gelöst, vorzugsweise in der Trägerkomponente T, zur Anwendung.

Die Anwesenheit der polymeren Binder B-P ist nicht zwingend erforderlich, dagegen bedarf es zur Härtung mindestens eines reaktiven Binder-Systems B-R. Diese Systeme können aus nur einem reaktiven Binder, z.B. einem Alkydharz, wie z.B. Alkydal® F26, oder aus zwei oder mehreren Komponenten 50 aufgebaut sein, die unter den herrschenden Bedingungen härten. (Vgl. H. Wagner, H.F. Sarx, Lackkunstharze loc.cit; Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. Ed., Vol. 6, pg. 427–445, J. Wiley 1979).

Verwendbare Binder können ausgewählt sein aus der Klasse der Polykondensationsharze, der Polyadditionsharze und der Polymerisationsharze. Genannt seien beispielsweise die Gruppen der

55

- Alkydharze, insbesondere ölmodifizierte beispielsweise der oxidierten Alkydharze
 - Alkydharze plus Diisocyanat
 - Alkydharze plus chlorierte Plasten
 - 60 Alkydharze plus Polystyrol
 - Alkydharze plus Nitrocellulose
 - Alkydharze plus Vinyl- und Epoxyharz
 - Alkydharze plus Aminoplasten (plus Epoxyharz)
 - Alkydharze plus Silikon

65

Ölmodifizierten Epoxyharze plus Aminoplasten. Der Ölgehalt kann dabei bei 20–80 Gew.-% liegen.

- Phenoplasten (mit oder ohne Epoxy-, Vinylacetal- oder Aminoplastkomponente)
- Vinylacetale mit oder ohne phenolischer allylaminoplastischer Komponente
- 5 – Polyester- und Triazinharze
- Allylpolyester
- Komplexe Aminoharze
- Inden- u. Cumaronharze

10 Genannt seien z.B. Bindemittel B-R, gebildet aus z.B. einem aromatischen Polyisocyanat (z.B. Handelsprodukte vom DESMODUR®-Typ, Produkte der Fa. Bayer AG) und Polyestern oder Polyethern mit freien Hydroxylgruppen (beispielsweise Handelsprodukte vom Typ DESMOPHEN® der Bayer AG) oder solche, die durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Hydroxygruppen-haltigen Acrylharzen (beispielsweise Handelsprodukt JAGOTEX® F232, Produkt der Fa. Jäger, Fabrik chemischer Rohstoffe) erhalten werden.

15 Zu einer dreidimensionalen Vernetzung muss mindestens einer der Reaktionspartner drei oder mehr reaktive Gruppen im Molekül aufweisen.

Die Lacke L und gegebenenfalls L' können noch funktionalisierte Monomere wie (Meth)acrylsäure zur Verbesserung der Haftfestigkeit in Anteilen von 0 bis 50 Gew.-% bezogen auf die Bindemittel B-P + B-R enthalten, ferner an sich bekannte vernetzende Monomere (vgl. Rauch-Puntigam, Acryl- und Methacrylverbindungen, Springer-Verlag 1967), beispielsweise (Meth)acrylsäureester von mehrwertigen Alkoholen (Polyolen) wie Glykoldimethacrylat u.ä. gewöhnlich in Mengen unter 15 Gew.-%. Genannt seien als Bindemittel z.B. Kombinationen von Bindern B-P wie Polymethylmethacrylat, gegebenenfalls mit einem Comonomeranteil – meistens < 15 Gew.-% – beispielsweise Methylacrylat, 2-Ethylhexyl (meth)acrylat u.ä. mit einem Binder B-R, gebildet beispielsweise aus einem aromatischen Polyisocyanat (z.B. Handelsprodukt DESMODUR® N 75) und einem hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylat (Handelsprodukt JAGOTEX® F 232). Als Anhalt für die Anwendung seien Gew.-Verhältnis B-P zu B-R von (3–1):1 angegeben.

Die flüssige Trägerkomponente T im Lack L gewährleistet die Spritzfähigkeit um sich nach einer gewissen, zweckmässig gewählten (Trocken)zeit zu verflüchtigen. Die Trägerkomponente T hat demzufolge als Anhalt einen Siedepunkt (unter Normalbedingungen) im Bereich 50–220 Grad C, vorzugsweise im Bereich 75–170 Grad C.

(Allerdings kann gegebenenfalls auch die Kombination aus einer höher siedenden und einer nieder siedenden Komponente zum Ziel führen).

35 Die Trägerkomponente T kann somit vorteilhaft ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus

- Monomeren, speziell radikalisch polymerisierbaren, beispielsweise vom Typ der (Meth)acrylsäureester, insbesondere mit C1–C6-Alkylresten, ganz besonders C1 oder C2-Ester (= T-M)
- 40 – Lösemittel, beispielsweise vom Typ der (aromat.) Kohlenwasserstoffe, der Ketone (= T-L)

Als zusätzliches Auswahlkriterium für die Trägerkomponente T-L kann eine Verdampfungszahl (bezogen auf Ether = 1) von 2–100, speziell von 2,5–50 herangezogen werden. Die Verdampfungszahl (Verdunstungszahl) ist so definiert als die Zeit, bei der eine bestimmte Menge Lösungsmittel (gewöhnlich 0,3 ml innerhalb 5 sec. aus 10 mm Abstand auf Filterpapier aufgetragen) im Vergleich zu Ethylether verdunstet ist. (Vgl. DIN 53 170; Ullmanns Encyclopädie der Techn. Chemie, 4. Auflage Bd. 16, S. 289, V. C. 1978).

Als Beispiele für die Trägerkomponente T-M seien genannt Methylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat u.ä.

50 Als Beispiele für die Trägerkomponente T-L seien genannt das Butylacetat, Ethoxyethylacetat u.ä. und Kohlenwasserstoffe wie z.B. Shellsol®. Als vorteilhaft kann sich eine Kombination aus T-L + T-M erweisen.

Der Anteil der Trägerkomponente T am Lack L liegt im allgemeinen im Bereich 40–90 Gew.-%, der Anteil des polymeren Bindemittels B-P bei 0–20, vorzugsweise 0,5 bis 10, insbesondere 1–10 Gew.-%. Der Anteil des Perlglanzpigments am spritzfähigen Lack L liegt gewöhnlich im Bereich 1–20 Gew.-%, vorzugsweise 2–15 Gew.-%.

Eine typische Zusammensetzung für den Lack L kann somit sein:

60	ca.	70 Gew.-Teile	Methylmethacrylat
	ca.	5 Gew.-Teile	PMMA
	ca.	20 Gew.-Teile	Perlglanzpigment
	ca.	5 Gew.-Teile	Alkydharz, beispielsweise Alkydal® F26

65

Als Lösemittel zur Formulierung des spritzfähigen Lackes werden die bereits unter T genannten eingesetzt, beispielsweise Butylacetat, Ethylacetat und/oder Monomeres wie MMA und/oder Shellsol® A. Sie werden beispielsweise mit der Formulierung vorstehender Lackrezeptur im Gew.-Verhältnis 1:2 und unter Zusatz von etwa 1 bis 2 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teilen spritzfähigem Lack die radikalische Polymerisation auslösendem Initiator zum spritzfähigen Lack verarbeitet.

Zur Herstellung des Lackes L kann beispielsweise so vorgegangen werden, dass man sämtliche Komponenten mit Ausnahme des Bindemittels B-R in der Trägerkomponente T am Flügelrührer löst, anschliessend das Iridin® zusetzt und mit dem Flügelrührer intensiv verteilt. Am Schluss wird das Bindemittel B-R zugegeben und gelöst.

Als Giessharze gemäss der vorliegenden Erfindung werden im Einklang mit dem Stand der Technik flüssige, in Formen vergiessbare, härtbare Kunstharze verstanden, bei deren Aushärtung die Polymerisatformstücke gebildet werden. Einschlägig sehr gut brauchbare Giessharze G bzw. entsprechende Präpolymerisate können dem europ. Patent 218 866 bzw. der US-A 4 786 660 oder den US-A 4 221 697 bzw. US-A 4 251 576 entnommen werden. Vorzugsweise gehören die Giessharze G der Klasse der Acrylharze an, besonders bevorzugt handelt es sich um Polymere auf Basis von Methylmethacrylat, wobei vorteilhafterweise ein Gemisch aus einem Präpolymerisat und den Monomeren zur Anwendung kommt. Vorzugsweise handelt es sich um füllstoffhaltige «gefüllte» Giessharze, insbesondere um hochgefüllte Giessharze, speziell um solche, bei denen die Füllstoffe einen Anteil von 50–80 Gew.-% bezogen auf das Giessharz ausmachen.

Als Füllstoffe F eignen sich die einschlägig für Giessharze verwendeten feinteiligen anorganischen oder organischen Materialien. Zweckmässig wird eine durchschnittliche Korngrösse von 100 µm Durchmesser nicht überschritten. Bevorzugt werden kornförmige Partikel. Gelegentlich kann es vorteilhaft sein, die Partikel durch Erhitzen, etwa auf 250 Grad C, von adsorptiv gebundener Feuchtigkeit zu befreien. Die Füllstoffe F können Naturprodukte oder synthetisch hergestellt sein. Die mechanischen Eigenschaften wie Härte, elastischer Schermodul bemessen sich nach dem vorgesehenen Anwendungszweck der Giessharze. Dabei kann die Einstellung eines elastischen Schermoduls von wenigstens 5 GNm⁻² vorteilhaft sein. Geeignet sind z.B. Mineralien wie Aluminiumoxide, Aluminiumhydroxide und Derivate z.B. Alkali- und Erdalkalidoppeloxyde und Erdalkalihydroxide, Tone, Siliciumdioxid in seinen verschiedenen Modifikationen, Silikate, Alumosilikate, Carbonate, Phosphate, Sulfate, Sulfide, Oxide, Kohle, Metalle und Metallegierungen. Ferner sind synthetische Materialien wie Glasmehl, Keramik, Porzellan, Schlacke, feinverteiltes synthetisches SiO₂ geeignet. Genannt seien Kieselsäuremodifikationen wie Quarz (Quarzmehl) Tridymit und Cristobalit, sowie Kaolin, Talcum, Glimmer, Feldspat, Apatit, Baryte, Gips, Kreide, Kalkstein, Dolomit. Gegebenenfalls können auch Gemische von Füllstoffen angewendet werden. Der Füllstoffanteil an den Giessharzen beträgt in der Regel mindestens 20 Gew.-%. Im allgemeinen wird ein Anteil von 80 Gew.-% nicht überschritten. Als Richtwert sei ein Füllgehalt der Giessharze von 50–80 Gew.-% angegeben. Die Herstellung der Füllstoffe in den zweckmässigen Korngrössen kann nach den bekannten Verfahren erfolgen, z.B. durch Brechen und Mahlen. Besonders bevorzugt sind Cristobalit und Aluminiumhydroxid.

Die Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens setzt die üblichen Formwerkzeuge und Spritzvorrichtungen voraus. Die Modalitäten des Auftrags lassen sich vorteilhaft an einer Metallplatte (beispielsweise an einer vernickelten, hochglanzpolierten Messingplatte) demonstrieren. Als Temperatur der Wahl für die zum Auftrag vorgesehenen Metallflächen sei 85 Grad C angegeben. Vorher empfiehlt sich etwa 30minütiges Erwärmen, beispielsweise im Trockenschrank bei dieser Temperatur.

Der Auftrag kann mit einer geeigneten Spritzpistole (z.B. Marke SATA Minijet), beispielsweise mit 0,8 mm Düse und einem Druck von 2,5 bar vorgenommen werden. Vorteilhafterweise erzeugt man die einzelnen Lackschichten durch je zweimaliges Spritzen der Lacke L' und L über die gesamte Oberfläche der Metallplatte. Die Lackierdauer beträgt im allgemeinen 2–2,5 Minuten. Unmittelbar nach der letzten Lackierung gibt man den Gegenstand wiederum in die Heizkammer (Trockenschrank) bei 85 Grad C. Innerhalb kurzer Zeit, beispielsweise unterhalb von 5 Minuten erfolgt dann zweckmässig das Verfüllen mit dem Giessharz G. Das Vorgehen sei anhand eines Füllstoff-haltigen PMMA/MMA-Giessharzes näher erläutert. Man stellt beispielsweise innerhalb von ca. 3 Minuten aus der mit der Lackierung versehenen Metallplatte, einer passenden zweiten, unlackierten Metallplatte, (als Anhalt 350 × 350 × 4 mm) und einer Dichtschnur, (beispielsweise PVC-Schnur mit 4 mm Durchmesser) eine Form-Kammer her, in welche man das hochgefüllte, gegebenenfalls eingefärbte (entgaste) Giessharz mit beispielsweise PMMA/MMA als härbarem Kunstharz und mit wenigstens einem die radikalische Polymerisation auslösenden Initiator, beispielsweise einem Perester wie Bis-(4-tert.butylcyclohexyl)peroxydicarbonat in üblichen Mengen (z.B. 0,5–5 Gew.-% bezogen auf die Monomeren) innerhalb kurzer Zeit, beispielsweise ca. 1,5 Minuten verfüllt. Nach dem Verschliessen der Formkammer wird zunächst bei erhöhter Temperatur – beispielsweise bei ca. 65 Grad C und im Wasserbad zweckmässig bei waagrechter Lage der Formkammer und vorteilhaft mit der lackbeschichteten Seite nach unten – während eines Zeitraums von – als Anhalt – 20 Minuten und anschliessend bei noch höherer Temperatur, beispielsweise bei 105 Grad C, vorzugsweise im Trockenschrank 15 Minuten lang getempert. Anschliessend wird das Polymerisatformstück bei etwa 60 bis 70 Grad C aus der Form-Kammer herausgenommen.

Vorteilhafte Wirkungen

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren werden erfindungsgemäss neue Polymerisatormstücke aus Giessharzen mit metallisch glänzenden, gegebenenfalls farbigen und sehr gleichmässigem Oberflächenmetalleffekt erhalten. Sie zeigen auch bei längerer Lagerung in Wasser – Test: 24 Stunden in 90 Grad C heissem Wasser – keine oberflächliche Weissfärbung, den sogenannten «Water-Whitening»-Effekt.

Die folgenden Beispiele und Angaben zur Herstellung der Polymerisatormteile dienen zur Erläuterung der Erfindung.

BEISPIELE

A) Herstellung des Spritzlackes L

Beispiel 1:

In 71 Gew.-Teilen Methylmethacrylat werden 5,0 Gew.-Teile eines Polymethylmethacrylates mit einem Gehalt von 10 Gew.-% Methylacrylat ($M_w = \text{ca. } 350\,000$) gelöst. Zu dieser Lösung werden 1 Gew.-Teil Glykoldimethacrylat, 3 Gew.-Teile Alkydal® F26 (60% in Xylol, ein Produkt der Fa. BAYER AG) zugegeben und gelöst. Unter Rühren mit einem Flügelrührer werden zu diesem Sirup 20 Gew.-Teile Iridin® 9111 Rutil Feinsatin WR (Fa. Merck) zugesetzt. Die Rührzeit beträgt ca. 30 Minuten. Zu 50 Gew.-Teilen dieses iridinhaltigen Lackes werden 12,5 Gew.-Teile Shellsol® A (Fa. Shell), 12,5 Gew.-Teile n-Butylacetat und 1 Gew.-Teil Interlox® BCHPC = Bis-(4-t-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, der Fa. Peroxid-Chemie GmbH, zugesetzt und gelöst.

Beispiel 2:

Verfahren wie in Beispiel 1, anstelle Iridin® 9111 Rutil Feinsatin WR wurde die gleiche Menge Iridin® 9514 Silkrot WRll verwendet.

B) Herstellung des Spritzlackes L'

In 75 Gew.-Teilen Methylmethacrylat werden 5,0 Gew.-Teile eines Polymethylmethacrylates mit einem Gehalt von 10 Gew.-% Methylacrylat ($M_w = \text{ca. } 350\,000$) gelöst und 45 Gew.-Teile silanisiertes Cristobalit (Produkt SILBOND® 6000 MST der Quarzwerke Frechen) am Dissolver mit ca. 10,0 m/sec 15 Minuten lang dispergiert. Zu dieser Suspension werden 1 Gew.-Teil Glykoldimethacrylat und 3 Gew.-Teile Alkydal® F26 (60% in Xylol, ein Produkt der Fa. BAYER AG) zugegeben und gelöst.

Zu 50 Gew.-Teilen dieses cristobalithaltigen Lackes werden 12,5 Gew.-Teile Shellsol® A (Fa. Shell), 12,5 Gew.-Teile n-Butylacetat und 1 Gew.-Teil Interlox® BCHPC = Bis-(4-t-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, der Fa. Peroxid-Chemie GmbH, zugesetzt und gelöst.

C) Das hochgefüllte Giessharz

Zu einer präpolymeren Vorlösung, z.B. 40 Gew.-Teile einer Lösung NMA/PMMA (Gew.-Verhältnis 35:5), die noch Vernetzungsmittel und ggfs. ein Silan mit einem Silanisierungskatalysator enthält, werden 50–80 Gew.-Teile eines anorganischen Füllstoffes dispergiert. Bevorzugt werden Cristobalit oder Aluminiumhydroxid eingesetzt. Neben Formtrennmittel wie Stearinsäure enthält das Giessharz noch einen Polymerisationsinitiator wie z.B. Bis-(4-tert.butylcyclohexyl)peroxydicarbonat oder ein übliches Redox-System.

D) Herstellung der Polymerisatormstücke

Die Herstellung der Polymerisatormstücke ist oben in dem Abschnitt Durchführung des Verfahrens näher beschrieben.

E) Prüfung der Formteilstücke auf «Water-Whitening»

Aus den Plattengiesslingen werden Probekörper von 50 × 50 mm zugeschnitten. Die Probekörper werden 24 Stunden in Wasser mit einer Temperatur von 90 Grad C gelagert. Nach einer weiteren Lagerzeit von 24 Stunden bei Raumtemperatur, in Luft, werden die Proben mit einer Anlieferungsprobe verglichen.

Ergebnis:

Die erfindungsgemässen Formstücke zeigen nach der Wasserbehandlung gegenüber den Anliefe-

rungsproben praktisch keine Aufhellung. Gehärtete Giessharze ohne Perlglanzpigment-Beschichtung zeigen nach dem «Water-Whitening»-Test eine merkbare Aufhellung.

Patentansprüche

5

1. Polymerisatformstücke aus hochgefüllten Giessharzen mit metallisch glänzenden Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass die metallisch glänzende Oberfläche eine Perlglanzpigment-haltige Beschichtung ist.

10

2. Polymerisatformstücke gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die metallisch glänzende Oberfläche mit einem farbigen Perlglanzpigment gebildet ist.

3. Polymerisatformstücke gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Giessharz PMMA/MMA als härtpbares Kunstharz enthält.

15

4. Verfahren zur Herstellung von Polymerisatformstücken aus hochgefüllten Giessharzen mit metallisch glänzenden Oberflächen, gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine Oberfläche des formgebenden Werkzeugs vor dem Verfüllen mit dem Giessharz mit einem härtpbaren Überzug einer Perlglanzpigment-haltigen Lack-Zusammensetzung L beschichtet wird, und nach erfolgter Trocknung der Lackschicht, das Werkzeug mit dem Giessharz gefüllt und unter Erwärmen polymerisiert und schliesslich entformt wird.

20

5. Verfahren gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Lackierungsschritt ein Lack L' ohne Perlglanzpigment-Zusatz, jedoch Füllstoff-haltig aufgebracht wird und nach dessen Trocknung der Lack L wie nach Anspruch 4 aufgebracht wird, das Werkzeug mit dem Giessharz gefüllt und unter Erwärmen polymerisiert und schliesslich entformt wird.

6. Verfahren gemäss Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Lack neben dem Perlglanzpigment noch Bindemittel B und mindestens eine flüssige Trägerkomponente T enthält.

25

7. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Bindemittel B ausser aus dem härtenden System B-R noch aus einem polymeren Binder B-P bestehen.

8. Verfahren gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der polymere Binder B-P ein Homo- oder Copolymerisat des Methylmethacrylats darstellt.

30

9. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Trägerkomponente T einen Siedepunkt unter Normalbedingungen im Bereich 50–200 Grad C besitzt.

10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Trägerkomponente T ganz oder teilweise aus radikalisch polymerisierbaren Monomeren besteht.

35

40

45

50

55

60

65