



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 600 09 361 T2 2005.02.17

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 022 115 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 600 09 361.1

(96) Europäisches Aktenzeichen: 00 300 413.2

(96) Europäischer Anmeldetag: 20.01.2000

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 26.07.2000

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 31.03.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 17.02.2005

(51) Int Cl.⁷: B29C 70/64

B29C 47/00, C08L 33/12

(30) Unionspriorität:

116552 P 21.01.1999 US
480193 10.01.2000 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:

Atofina, Puteaux, FR

(72) Erfinder:

Yang, Shi-Jun, Maple Glen, Pennsylvania 19002,
US; Giberti, Fabio, Paderno Dugnano (MI) 20034,
IT; Clark, Ralph H., Palmyra, New Jersey 08065,
US; Cohen, Leslie A., Langhorne, Pennsylvania
19053, US

(74) Vertreter:

Patentanwälte Gesthuysen, von Rohr & Eggert,
45128 Essen

(54) Bezeichnung: Polymere Gegenstände mit strukturierter Oberfläche und mattem Aussehen

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft polymere Gegenstände, welche eine strukturierte Oberfläche und ein mattiertes bzw. mattes Aussehen aufweisen, und Harze zur Herstellung dieser Gegenstände.

Würdigung des Standes der Technik

[0002] In bezug auf Licht- bzw. Beleuchtungsanwendungen, Verkaufsstellen und Absatzmärkten für Kosmetik/Dekorationen besteht eine ständige Nachfrage an neuen und innovativen Produkten, welche bei preisgünstigen bzw. konkurrenzfähigen Kosten hinsichtlich des Designs bzw. Aussehens und der Herstellung eine Flexibilität aufweisen.

[0003] Gegenwärtig gibt es in diesem Absatzgebiet kein erfolgreiches Kunststoffprodukt, welches im Rahmen eines Ein-Schritt-Verfahrens verwendet werden kann und welches die Eigenschaften und das Aussehen aufweist, die notwendig sind, um sandgestrahlte Glasmaterialien zu ersetzen. Es ist wünschenswert, ein Harz zu besitzen, welches für Platten- bzw. Folien- und Profilextrusionsanwendungen eingesetzt werden kann und welches zu einem Produkt mit einer strukturierten Oberfläche und einem mattierten Aussehen führt.

[0004] Ein solches Kunststoffmaterial kann die Herstellungs- und Fabrikationskosten reduzieren und dem Endverbraucher eine Designflexibilität zur Verfügung stellen. Ähnliche thermoplastische Produkte werden üblicherweise mittels Oberflächenbehandlung, wie Sandstrahlen und Herstellung von Oberflächenmustern, und mittels Zugabe anorganischer Füll- bzw. Zusatzstoffe, wie Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Titandioxid, Siliciumdioxid etc., hergestellt. Derartige anorganische Füllstoffe können üblicherweise schlecht in dem Material mit Polymermatrix gleichmäßig dispergiert werden. Zudem reduzieren sie im großen Maße die Lichtdurchlässigkeit des Polymers und führen nicht zu der gewünschten Oberflächentextur bzw. -Beschaffenheit. Außerdem weisen die Füllstoffpartikel die Tendenz auf, die physikalischen Eigenschaften des Polymers zu verschlechtern.

[0005] Feine Partikel (d. h. weniger als 15 Mikrometer) eines mittels eines Emulsionspolymerisationsverfahrens hergestellten Copolymers, werden mitunter der Kunststoffmatrix zugegeben, um in Bezug auf Display- bzw. Anzeige- und Lichtbzw. Leuchtafeln Anwendungen einen Lichtzerstreuungseffekt hervorzurufen, wie es beispielsweise in dem US-Patent 5 346 954 beschrieben ist. Jedoch neigt dieser Produkttyp dazu, die Polymermatrix zu erweichen, und ist nicht imstande, die häufig vom Endverbraucher bevorzugte strukturierte Oberfläche hervorrufen.

[0006] Die US-A-3 345 434 beschreibt ein Verfahren zur Erzeugung von Herstellungsgegenständen mit einer rauen, lichtzerstreuenden Beschaffenheit, welches das Mischen von Partikeln eines vernetzten thermoplastischen Polymers mit einem zweiten thermoplastischen, nicht vernetzten Polymer und der Verwendung der resultierenden Mischung in einem Verfahren zur Polymerherstellung umfaßt.

[0007] Die EP-A-0 596 290 beschreibt zur Herstellung einer rauen Beschichtungszusammensetzung die Verwendung von Mischungen, welche umfassen: (A) 80 bis 99 Gew.-% eines Polymers basierend auf Methylmethacrylat, (B) 20 bis 1 Gew.% eines teilchen- bzw. partikelförmigen Polymers mit einer Partikelgröße von 1 bis 50 µm, welches durch Polymerisation eines Vinylgruppen enthaltenden Monomers erhältlich ist und (C) 0 bis 60 Gew.-%, bezogen auf (A) und (B), eines mehrstufigen Ppropfgummis bzw. -kautschuks auf Basis von Acrylsäureester oder Butadien.

[0008] Die US-A-3 992 486 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung feiner bzw. kleiner, im allgemeinen kugelförmiger vernetzter Polymerpartikel, welche in Olefinmonomeren unlöslich sind, wobei die Partikel einen Durchmesser von weniger als 30 µm aufweisen und besonders bevorzugt teilchen- bzw. partikelförmige Polymere von ethylenisch ungesättigten Monomeren und polyfunktionalen Vernetzungsmonomeren darstellen. Die teilchen- bzw. partikelförmigen Polymere sollen in Bezug auf Beschichtungen und als Komponenten von polymeren Zusammensetzungen als vorrangiger Ersatz für herkömmliche Pigmente bzw. Farbstoffe verwendet werden können.

Zusammenfassung der Erfindung

[0009] Die vorliegende Erfindung beschreibt einen extrudierten polymeren Gegenstand, umfassend eine Polymermatrix und Polymerpartikel, die im wesentlichen kugelförmig und stark vernetzt sind und eine mittlere Teilchengröße von 25 bis 55 Mikrometern und eine Teilchengrößenverteilung zwischen 10 und 110 Mikrometern besitzen, wobei der Gegenstand eine mattierte und strukturierte Oberflächenbeschaffenheit aufweist, wobei das mattierte Aussehen durch den Versatz (Verschiebung) der Brechungsindizes der Polymerpartikel und der Polymermatrix von mehr als 0,02 erreicht wird, und wobei das als Polymermatrix verwendete Polymer ein Acrylpolymer ist und die Polymerpartikel 10 bis 50% Styrol, 90 bis 50% Methylmethacrylat und 0,1 bis 2,5% Vernetzer (Vernetzungsmittel) umfassen.

[0010] Da der Gegenstand ein thermoplastisches Material darstellt, kann er wiederverwendet, reextrudiert oder spritzgegossen werden, um das gewünschte Aussehen zu erhalten.

[0011] In der vorliegenden Erfindung besteht der Zweck der stark vernetzten kugelförmigen Partikel darin, der thermoplastischen Zusammensetzung eine strukturierte Oberfläche und ein mattiertes Aussehen zu verleihen. Das mattierte Aussehen der thermoplastischen Zusammensetzungen wird durch den Versatz (d. h. die Verschiebung) der Brechungsindizes, $\Delta n > 0,02$, der feinen Partikel und der thermoplastischen Matrices hervorgerufen. Die Oberflächenstruktur wird durch den Vernetzungsgrad und die mittlere Größe der feinen Partikel kontrolliert bzw. gesteuert.

[0012] Die vorliegende Erfindung umfaßt weiterhin ein extrudierbares Harz, welches

- a) 20 bis 90% polymethylmethacrylatbasierte Matrix;
 - b) 5 bis 50% Modifizierungsmittel; und
 - c) 5 bis 30% stark vernetzte kugelförmige Körnchen, aufweisend:
- 10 bis 50% Styrol;
 90 bis 50% Methylmethacrylat; und
 0,1 bis 2,5% Vernetzungsmittel,

aufweist, wobei die Körnchen einen mittleren Durchmesser von 25 bis 55 Mikrometern und eine Teilchengrößenverteilung zwischen 10 und 110 Mikrometern aufweisen, wobei ein Versatz (Verschiebung) der Brechungsindizes der stark vernetzten kugelförmigen Körnchen und der polymethylmethacrylatbasierten Matrix von mehr als 0,2 vorliegt. Dieses Harz kann zur Herstellung des erfindungsgemäßen Gegenstandes verwendet werden.

[0013] Gemäß einer weiteren Ausführungsform stellt die vorliegende Erfindung ein extrudierbares Harz bereit, welches

- a) 70 bis 85% polymethylmethacrylatbasierte Matrix; und
 - b) 15 bis 30% stark vernetzte kugelförmige Körnchen, aufweisend:
- 15 bis 35% Styrol;
 65 bis 85% Methylmethacrylat; und
 0,5 bis 1,5% Allylmethacrylat,

aufweist, wobei die Körnchen einen mittleren Teilchendurchmesser von 25 bis 55 Mikrometern und eine Teilchengrößenverteilung zwischen 10 und 110 Mikrometern aufweisen, wobei ein Versatz (Verschiebung) der Brechungsindizes der stark vernetzten kugelförmigen Körnchen und der polymethylmethacrylatbasierten Matrix von mehr als 0,2 vorliegt. Dieses Harz kann ebenso zur Herstellung des erfindungsgemäßen Gegenstandes verwendet werden.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0014] Als Polymermatrix wird ein Acrylpolymer, besonders bevorzugt ein schlagzähigkeitsmodifiziertes Acrylpolymer, verwendet.

[0015] Die hier verwendete Bezeichnung "Acrylpolymer(e)" umfaßt

- 1) Alkylmethacrylat-Homopolymere,
- 2) Alkylmethacrylat-Copolymere mit anderen Alkylmethacrylaten oder Alkylacrylaten oder ethylenisch ungesättigten Monomeren,
- 3) Alkylacrylat-Homopolymere und
- 4) Alkylacrylat-Copolymere mit anderen Alkylacrylaten oder Alkylmethacrylaten oder ethylenisch ungesättigten Monomeren.

[0016] Die Alkylgruppe kann 1 bis 18 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlen-Stoffatome, aufweisen. Erfindungsgemäß bevorzugt sind eine polymethylmethacrylatbasierte Matrix und Methylmethacrylat-Copolymere mit etwa 0,1 bis 20 % Alkylacrylaten, wobei der Alkylrest 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist, Alkylacrylsäuren, wobei der Alkylrest 1 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist.

[0017] Vorzugsweise umfaßt das thermoplastische Matrixmaterial ein Methylmethacrylat (MMA)-Polymer oder -Copolymer; übliche Copolymere umfassen 80 bis 99% MMA und 1 bis 20%, vorzugsweise 1 bis 5%, C₁–C₁₀-Alkylacrylate, wie Methylacrylat und Ethylacrylat (EA). Ein geeignetes, kommerziell erhältliches Poly(methacrylat) vom Typ thermoplastisches Matrixmaterial ist Plexiglas®-V-Typ-Preßpulver wie Plexiglas® V(825), V(825)HID, V(045), V(052) und V(920) etc.

[0018] Die Polymermatrix wird in geeigneter Weise durch herkömmliche Verfahren des unterteilten Gießens oder der Schmelzextrusion hergestellt und wird üblicherweise in teilchenförmiger Form bereitgestellt. Darüber hinaus kann das thermoplastische Matrixmaterial mit einem herkömmlichen Massen- bzw. Bulkverfahren (z. B. Durchfluß-Rührtankreaktorverfahren bzw. "continuous flow stined tank reactor (CFSTR)"-Verfahren), Lösungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisationstechniken, bei denen herkömmlichen Isolierungs- bzw. Trennverfahren zur Gewinnung des Polymers in teilchenförmiger Form eingesetzt werden, wie z. B. Filtration, Coagulation und Sprühtrocknung, hergestellt werden.

[0019] Die Matrix kann gleichermaßen weitere, dem Fachmann wohlbekannte Reglersubstanzen oder Additive enthalten. Beispielsweise kann die Zusammensetzung schlagzähigkeitsmodifizierende Substanzen, externe Schmierstoffe, Antioxidantien, Flammschutzmittel oder dergleichen enthalten. Wenn gewünscht, können Ultraviolett-Stabilisatoren, Fließhilfen, Metalladditive zur Abschirmung elektromagnetischer Strahlung, wie nickelumhüllte Graphitfasern, Antistatika (antistatische Mittel), Haftvermittler, wie Aminosilane, und dergleichen ebenfalls zugegeben werden.

[0020] Eines der Verfahren zur Inkorporierung bzw. Einarbeitung der Reglersubstanz besteht darin, die modifizierte Matrix mit Hilfe eines Emulsionsverfahrens herzustellen.

[0021] Eine Gummi- bzw. Kautschukreglersubstanz kann der Matrix, insbesondere einer Acrylpolymermatrix, zugegeben werden, um ihre Leistungsfähigkeit zu erhöhen.

[0022] Die durch ein Emulsionsverfahren hergestellten Partikel sind mit 0,05 bis 5 Mikrometern im allgemeinen klein. Die für das Emulsionsverfahren verwendeten Starter (Initiatoren) sind wasserlöslich. Das Endprodukt eines Emulsionsprozesses ist ein stabiler Latex, welcher normalerweise nicht für eine Filtration geeignet ist. Die Latexemulsion wird üblicherweise sprühgetrocknet oder koaguliert/ trockengewaschen.

[0023] Die Emulgatoren sind dem Fachmann wohlbekannt. Verwendbare Emulgatoren umfassen übliche Seifen, Alkylbenzolsulfonate, wie Natriumdodecylbenzolsulfonate, Alkylphenoxypolyethylensulfonate, Natriumlaurylsulfate, Salze langkettiger Amine, Salze langkettiger Carbon- und Sulfonsäuren etc. Im allgemeinen sollte der Emulgator eine Verbindung sein, welche Kohlenwasserstoffgruppen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen umfaßt, die mit hochpolaren, solubilisierenden Gruppen verbunden sind, wie Alkalimetall- und Ammoniumcarboxylatgruppen, Sulfathalbestergruppen, Sulfonatgruppen, Phosphatestergruppen und dergleichen.

[0024] Die Mischung des mehrstufigen Polymers (Gummireglersubstanzen) mit dem thermoplastischen Polymer kann mit Hilfe jeder bekannter Methode durchgeführt werden, wie Dispergieren des mehrstufigen Polymers in eine Monomeremischung, die zur Herstellung des thermoplastischen Polymers verwendet wird, oder in eine Monomer/Polymer-Sirupmischung, welche gemeinsam das gewünschte thermoplastische Polymer ergeben. Gleichermaßen kann das mehrstufige Polymer in eine Gießmischung in Form einer Emulsion, Suspension oder Dispersion in Wasser oder in einem organischen Träger gegeben werden. Das Wasser oder der organische Träger kann dann vor oder nach dem Gießen in die endgültige thermoplastische Polymerform entfernt werden. Das mehrstufige Polymer kann gleichermaßen mit dem thermoplastischen Polymer mittels Strangpreßmischens gemischt werden. Weitere spezifische Methoden und Details in bezug auf das Mischen des thermoplastischen Polymers und in bezug auf die schlagzähigkeitsmodifizierenden Reglersubstanzen sind in dem US-Patent Nr. 3 793 402 beschrieben.

[0025] Ein bevorzugtes thermoplastisches Matrixmaterial ist schlagzähmodifiziertes Poly(methylmethacrylat), welches kommerziell als Plexiglas® DR101, MI-4 und MI-7 Schmelzpulver erhältlich ist. Plexiglas® in Nord- und Südamerika und Oroglass® in Europa und Asien sind ein Warenzeichen von Elf Atochem Nordamerika, Philadelphia, PA, USA.

[0026] Das Matrixmaterial kann mit vielen verschiedenen, im Stand der Technik wohlbekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise kontinuierlichem unterteiltem Gießverfahren, Suspension-, Emulsions-, Massen- bzw. Bulkpolymerisation und Durchflußrührtankreaktorverfahren bzw. "Continuous flow stirred tank reactor (CFSTR)"-Verfahren etc. Jedes dieser Verfahren greift auf die Chemie der Polymerisation freier Radikale zurück. Im Rahmen des kontinuierlichen unterteilten Gießverfahrens von Acrylharzen wird die viskose bzw. zähflüssige Polymer/Monomer-Mischung, welche häufig als Sirup bezeichnet wird und welche etwa 30 bis 50% Polymerumsatz bzw. -umsetzung aufweist, bei einer kontrollierten Temperatur zwischen zwei Edelstahlbändern geführt. Die Polymerumsetzung ist in dem sich kontinuierlich bewegenden Band abgeschlossen. In einem Emulsionsverfahren sind die Hauptkomponenten Monomere, Wasser, Emulgatoren, wasserlösliche Initiatoren (Starter) und kettenübertragende Mittel. Das Wasser/Monomer-Verhältnis wird zwischen 70 : 30 und 40 : 60 eingestellt. Eine Kern/Hülle-Partikelstruktur kann durch Propfen mittels eines solchen Emulsionsverfahrens erreicht werden, welches häufig ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung von schlagzähigkeitsmodifizierenden Reglersubstanzen darstellt.

[0027] Die stark vernetzten Partikel können mit Hilfe eines Suspensionsverfahrens hergestellt werden.

[0028] Dem Fachmann sind vernetzende Monomere, welche zur Verwendung in den kugelförmigen Polymerpartikeln (Körnchen) geeignet sind, wohlbekannt; es handelt sich im allgemeinen um mit vorliegenden Monomeren copolymerisierbare Monomere, welche mindestens zwei oder mehrere ungesättigte Vinylgruppen enthalten, die in etwa gleiche oder verschiedene Reaktivitäten aufweisen, wie Divinylbenzol, Glykoldi- und -trime-thacrylat und -acrylate, Ethylenglykoldimethylacrylat, Allylmethacrylate, Diallylmaleat, Allylacyloxypropionate, Butylenglykoldiacrylate etc. Bevorzugte Vernetzungsmittel sind Ethylenglykoldimethylacrylat, Divinylbenzol und Allylmethacrylat. Besonders bevorzugt ist Allylmethacrylat.

[0029] "Stark vernetzt" heißt, daß das teilchen- bzw. partikelförmige Material in keiner Weise in einem starken organischen Lösemittel, wie Tetrahydrofuran (THF) oder Methylenchlorid (MDC), gelöst werden kann. Die Messung des Schwellverhältnisses, welche die Änderung der Partikelgröße in einem organischen Lösemittel nach einer bestimmten Zeit erfaßt, ist ein übliches Testverfahren zur Bestimmung des Vernetzungsgrades. Ein kleines Schwellverhältnis, das Fehlen einer gelösten Fraktion in einem MDC/THF-Lösemittel und die Beibehaltung der Partikelintegrität sind Anzeichen für ein stark vernetztes Acrylpolymer. Der Vernetzungsgrad kann gleichermaßen mittels Messungen der Oberflächenhärte und des Oberflächenglanzes erfaßt werden. Hiermit in Beziehung stehende Testverfahren sind die amerikanischen Standardtestverfahren ASTM D785 und ASTM D2457.

[0030] Die Körnchen weisen eine Teilchengröße von 25 bis 55 Mikrometern und eine Teilchengrößenverteilung zwischen 100 und 110 Mikrometern auf. Die Teilchengröße kann über die Rührgeschwindigkeit, Reaktionszeit und Menge und Typ der Suspensionsmittel eingestellt werden. Die "mittlere Teilchengröße" ist ein Gewichtsmittel. Wie hier und in den folgenden Abschnitten und in den nachfolgenden Ansprüchen verwendet, beschreibt der Ausdruck "Gewichtsmittel" oder "Gewichtsprozent" den gewichtsbezogenen Durchschnitt oder die Gewichtsprozente eines jeweiligen Bestandteils, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Die zur Bestimmung der Teilchengröße verwendeten Lichtstreuungsverfahren sind ASTM:D4464, B822 und ISO13321:1996 (E).

[0031] Die Zusammensetzung der Polymerpartikel kann mittels eines Pyrolyse-GC/MS-Spektrometers bestimmt werden, wobei das Polymermaterial bei einer erhöhten Temperatur pyrolysiert wird und die zerfallenen Bestandteile zur quantitativen Bestimmung weiter analysiert werden.

[0032] Bei dem mit der Mischung des Harzes und der Partikel hergestellten Gegenstand, welcher mattiert werden soll, ist der Brechungsindex der vernetzten Partikel von dem des Matrixmaterials verschieden. Die Differenz in bezug auf den Brechungsindex sollte $\Delta n > 0,02$ sein. Die vernetzten kugelförmigen Partikel haben versetzte bzw. verschobene Brechungsindizes zu zahlreichen thermoplastischen Polymeren, wie beispielsweise, jedoch nicht hierauf beschränkt, Acrylpolymeren (wie oben definiert), Polycarbonat, Polyvinylchlorid und dergleichen, Polystyrol, PET, PETG, Methylmethacrylatimidpolymeren, Acrylnitril/Styrol-Copolymer und MMA/Styrol-Copolymer.

[0033] Die kugelförmigen Körnchen können mit Hilfe eines Suspensionsverfahrens hergestellt werden, wobei das Wasser als kontinuierliche Phase dient, die ein Wärmeübertragungsmedium darstellt, und die Polymerisation findet in Monomertropfen statt. Bei einem Suspensionsverfahren ist die Veränderung der Viskosität während des Polymerumsatzes sehr gering; daher ist die Wärmeübertragung sehr effizient. Die Rührgeschwindigkeit, die Zusammensetzung und die Menge des Suspensionsmittels sind kritische Faktoren in bezug auf die

Festlegung der Teilchengrößeverteilung. Die übliche Teilchengröße aus der Suspension beträgt etwa 10 bis 1.000 Mikrometer. Detailliertere Informationen in bezug auf das Suspensionsverfahren können in dem US-Patent 5 705 580, EP 0 683 182 A2 und EP 0 774 471 A1 gefunden werden. Übliche Beispiele in bezug auf die Verwendung des Suspensionsverfahrens für kugelförmige Partikel sind in den Beispielen 1, 2A, 2B bzw. 2C dargestellt.

[0034] Es liegt im Rahmen der vorliegenden Erfindung, die vernetzten Körnchen während des Suspensionsverfahrens zu färben bzw. einzufärben. Der Vorteil der Verwendung von gefärbten bzw. eingefärbten Körnchen gegenüber einem eingefärbten Matrixmaterial sind Flexibilität in bezug auf Herstellung, Verringerung der Kosten, bessere Farbverteilung, verringriger Oberflächenglanz, tiefe/natürliche Farbverteilung und eine Reduzierung des Reinigungsverfahrens der Betriebsanlagen zwischen dem Wechsel des Produktes.

[0035] Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen, oberflächenstrukturierten und mattierten Gegenstandes besitzt die folgende Zusammensetzung:

- a) 70 bis 85% polymethylmethacrylatbasierte Matrix; und
- b) 15 bis 30% stark vernetzte kugelförmige Körnchen, aufweisend:
 - 15 bis 35%, vorzugsweise 24,9%, Styrol;
 - 65 bis 85%, vorzugsweise 74,0%, Methylmethacrylat; und
 - 0,5 bis 1,5%, vorzugsweise 0,9%, Allylmethacrylat.

[0036] Der erfindungsgemäße Gegenstand wird mittels Strangpreßmischen (Extrusionskompoundieren) zusammen mit den durch das Suspensionsverfahren hergestellten Partikeln (Körnchen), den gegebenenfalls vorhandenen Reglersubstanzen und der Polymermatrix mit einem Einfach- oder Doppelschneckenextruder hergestellt, um einen Gegenstand mit strukturierter Oberfläche und mattiertem Aussehen zu erzeugen.

[0037] Ein Beispiel für das Herstellungsverfahren eines erfindungsgemäßen Gegenstandes lautet wie folgt:

[0038] Die vernetzten kugelförmigen Körnchen können in einem Heißluftofen getrocknet werden, bevor sie in eine thermoplastische Matrix kompoundiert werden, z. B. mittels eines Killion®-Extruders, der mit einer zweistufigen, mittleren Arbeitsschnecke und einem Vakumentlüftungssystem ausgestattet ist. Gleichermaßen kann ein WP®-Doppelschneckenextruder für die Kompoundierung eingesetzt werden. Die Körnchen, das Polymer und die Additive werden in den Extruder über verschiedene, an dem Extruder vorhandene Speise- bzw. Zufuhrvorrichtungen zugegeben. Das Fördersystem für die kugelförmigen Körnchen sollte ein geschlossenes System sein, um Sicherheits- und Staubgefährdungen zu vermeiden. Die Körnchen werden in den Killion®-Extruder mittels eines K-TRON®-Trichters mit einer Einzugsschnecke durch gravimetrische oder volumetrische Zufuhrkontrolle geführt. Das Temperaturprofil, welches zur Herstellung des mattierten Gegenstandes verwendet werden kann, sofern die Zusammensetzung 10 bis 35% Suspensionskörnchen, hergestellt nach Beispiel 2C, und 65 bis 90% PMMA, hergestellt durch ein Verfahren mit freier radikalischer Polymerisation, kann wie folgt sein:

[0039] Typische Verfahrensbedingungen für den Strangpreßextruder:

Zufuhrzone	235°C
Kompressions- bzw. Verdichtungszone	245°C
Dosierzone	250°C
UPM (Umdrehungen pro Minute):	70 bis 100

[0040] Vor der weiteren Verwendung wird der extrudierte Gegenstand in einem Ofen getrocknet.

[0041] Der mattierte Gegenstand kann wie herkömmliche Thermoplaste zu verschiedenen Endprodukten weiterverarbeitet werden, wie beispielsweise mittels Profilextrusion, Platten- bzw. Folienextrusion, Spritzgießen und Spritzpressen etc. Das aus der Platten- bzw. Folien- oder Profilextrusion resultierende Produkt weist eine strukturierte Oberfläche und ein mattiertes Aussehen auf, während das Produkt, welches aus dem Spritzgießen stammt, ein mattiertes Aussehen besitzt.

[0042] Der mattierte Gegenstand (beispielsweise ein platten- bzw. folienextrudiertes Produkt) kann gleichermaßen hergestellt werden, indem die vernetzten Partikel direkt mit den Matrixharzen einen Platten- bzw. Folienextruder oder einer Spritzgußmaschine zum Wegfall des Kompoundierungsschritts zugeführt werden. Das präkompoundierte Harz wird vorzugsweise für kommerzielle und anwenderfreundliche Anwendungen eingesetzt, da die direkte Zufuhr der Körnchen spezielle Vorrichtungen erfordert, um die glatten bzw. glitschigen

Körnchen handzuhaben.

[0043] Die vernetzten Körnchen aus dem Suspensionsverfahren können gleichermaßen in andere Polymere, wie PC, PET, PS, ABS-Terpolymer, ASA-Copolymer, HIPS, SAN, PVC, modifiziertes PVC, ABS-Copolymer etc. extrusionskompoundiert werden, um einen vergleichbaren bzw. ähnlichen Effekt zu erreichen.

[0044] Im Gegensatz zu anderen oberflächenbehandelten Produkten, kann das mattierte Aussehen und die strukturierte Oberfläche aus dieser Erfindung durch Thermoformen (Wärmeformgebung), Biegen bzw. Wölben und andere Nachbehandlungen erhalten werden. Die "strukturierte Oberfläche" kann mittels herkömmlichen Extrusions- oder Profil- bzw. Folienextrusionsvorrichtungen hergestellt werden, ohne eine spezielle, gemusterte Rolle bzw. Walze oder Polier- bzw. Schleifvorrichtungen zu benötigen, was zu einer Verfahrensflexibilität für den Endverbraucher führt.

[0045] Der Ausdruck "strukturierte Oberfläche", wie er hier verwendet wird, beschreibt eine minimale bzw. kleinste Oberflächenrauhigkeit von 0,5 Mikrometern bis zu 30 Mikrometern oder größer. Die Oberflächenrauhigkeit wird mittels einer Tencor® Alpha-Step 500 Oberflächenprofilmeßgerätes bestimmt, die Referenzmethodennummer lautet ASME: B46.1.1, B46.1.2, B46.1.12, ASME Y14.36. ASME ist eine Abkürzung für die American Society of Mechanic Engineering.

[0046] Einer der Vorteile der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß die Gesamtweißlichttransmission (Total Weight Light Transmission (TWLT)) viel größer ist als bei ähnlichen kommerziellen Produkten, die mit anorganischen Füllstoffen, wie Bariumsulfat oder Farbkonzentrat, zur Erreichung eines mattierten Aussehens versehen sind. Beispielsweise weist bariumsulfatpigmentiertes PMMA einen TWLT-Wert von 47% auf, während das erfindungsgemäße mattierte Produkt einen TWLT-Wert von 84% aufweist und beide Produkte ein vergleichbares mattiertes Aussehen aufweisen. Die aus Suspensionskörnchen gemäß Beispiel 2C hergestellte Probe ermöglicht eine höhere Lichttransmission in Bezug auf Licht- bzw. Beleuchtungsanwendungen.

[0047] Der TWLT-Wert wird mittels eines Hunterlab-Colorimeter-D25-Modells, ASTM: E1331 und E1164, gemessen. Das mattierte Aussehen kann mittels einer Opazitäts- bzw. Lichtundurchlässigmessung (Messung der Trübung) bestimmt werden. Je höher der Opazitätswert, desto besser ist die Deckkraft bzw. das Unkenntlichkeitsvermögen der thermoplastischen Probe. Um ein mattiertes Aussehen zu erreichen, sollte die kleinste Opazität bei etwa 10% liegen. Die Beladung der Suspensionskörnchen und der Versatz bzw. die Verschiebung des Brechungsindex zwischen Körnchen und dem Matrixmaterial beeinflußt die Deckkraft der Probe, welche mit der Opazitätszahl ausgedrückt wird. Die entsprechenden Standardverfahren für diese Messungen sind ASTM D2805-80, ASTM D589-65, TAPPI T-425, TAPPI T-519.

[0048] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann für Profil- und Platten- bzw. Folienextrusion verwendet werden, um das hergestellte Endprodukt für Beleuchtungen, Zeichen bzw. Symbole, Verkaufsstellen und Kosmetikverkaufsständer, Behältnisse, Heim- und Bürodekorationen, Möbelanwendungen, Duschtüren und Bürotüren, bei denen eine Abgrenzung bzw. Privatsphäre ohne Lichtverlust gewährleistet ist, zu verwenden.

[0049] Die vorliegende Erfindung wird nun anhand der folgenden, nichtlimitierenden Beispiele exemplarisch veranschaulicht.

Beispiel 1

[0050] Die folgende Auflistung ist ein typisches Rezeptur für eine Suspensionspolymerisation, welche eine gewichtsbezogene mittlere Teilchengröße von etwa 35 Mikrometern ergibt.

[0051] Die folgenden Inhaltsstoffe werden gemischt und zur Reaktion gebracht, um P(MMA/Styrol/AL-MA)-Partikel zu bilden.

Entionisiertes Wasser	1.772 Gramm
p-Dimethyldiallylammoniumchlorid	32 Gramm
NaOH	0,048 Gramm
NaCl	72 Gramm
Gelatine	2,16 Gramm
entionisiertes Wasser für Gelatine (90°C)	144 Gramm
MMA	465,5 Gramm
Styrol	134,5 Gramm
ALMA	4,86 Gramm
Butylperoctoat	6 Gramm

[0052] In dieser Rezeptur weist die Wasserphase erstionisiertes Wasser, p-Dimethyldiallylammoniumchlorid, Natriumhydroxid, Natriumchlorid und Gelatine auf.

[0053] Die organische Phase umfaßt Styrol, MMA, Allylmethacrylat und Butylperoctoat. p-Dimethyldiallylammoniumchlorid und erstionisiertes Wasser werden in einen Reaktor gegeben und NaOH und NaCl werden zur Veränderung des pH-Wertes in diese Mischung gegeben. Der gewünschte pH-Wert liegt im Bereich von 9,5 bis 10,5. Der Sauerstoff wird mittels Durchführung bzw. Durchspülen von Stickstoffgas durch den Reaktor und Erwärmung der Lösung auf 90°C entfernt. 2,16 g Gelatine werden in 144 g entionisiertem Wasser bei 75°C unter konstantem Rühren bis zum Eintritt des vollständigen Lösens in einem separaten Behälter gelöst. Die Gelatinelösung wird anschließend in den Reaktor gegeben.

[0054] Die Reaktortemperatur wird auf 80°C eingestellt und die Monomerumsetzung, welche MMA, Styrol, Allylmethacrylat und t-Butylperoctoat enthält, wird in den Reaktor unter Rühren mit 350 UPM geführt. Der Reaktor wird graduell auf 90 °C für zwei Stunden erwärmt und die Polymerumsetzung ist innerhalb von etwa 4 Stunden vollständig abgelaufen. Das Polymer in Form feiner Partikel wird erhalten. Die vernetzten Körnchen werden anschließend zentrifugiert, gewaschen und in einem Ofen für die Extrusionskompondierung getrocknet. Die resultierenden Teilchen sind stark vernetzt und enthalten 0,81% ALMA in ihrer Zusammensetzung und haben eine gewichtsbezogene mittlere Größe von 35 Mikrometern.

Beispiel 2A

Herstellung von vernetzten Mikrokörnchen mittels eines Suspensionsverfahrens

[0055] Die vernetzten Körnchen mit einer gewichtsbezogenen mittleren Teilchengröße von 20 bis 50 Mikrometern können mit dem folgenden Verfahren und der folgenden Rezeptur hergestellt werden:

entionisiertes H ₂ O	245 Teile
Polyvinylalkohol	5 Teile
Monomerumsetzung	
	74 Teile Methylmethacrylat
	24,6 Teile Styrol
	0,8 Teile Allylmethacrylat
	0,6 Teile Laurylperoxid

[0056] Sämtliche Komponenten werden gewichtsbezogen eingesetzt.

[0057] 254 Teile entionisiertes Wasser und 5 Teile Polyvinylalkohol werden bei 40°C in einen gerührten, temperierten und drucksicheren Reaktor gegeben. Der Reaktor wird mit Hilfe eines Stickstoffflusses deoxygeniert und bis zur vollständigen Auflösung des Polyvinylalkohols gerührt. Die zuvor beschriebene Monomerumsetzung wird anschließend in den Reaktor gegeben. Der Reaktor wird unter Stickstoffatmosphäre abgedichtet und mit 100 KPa unter Druck gesetzt. Die Mischung wird graduell auf 110°C für 120 Minuten erwärmt und bei dieser Temperatur für 15 Minuten belassen und anschließend zur Entladung abgekühlt. Nach Zentrifugation, Waschen und Trocknen können die Mikrokörnchen mit einer mittleren Teilchengröße von 20 bis 30 Mikrometern zur Probenherstellung vom Abwasser getrennt werden.

Beispiel 2B

Herstellung von Körnchen mittels eines polymeres Suspensionsmittels

[0058] Die vernetzten Körnchen können gleichermaßen unter Verwendung einer Mischung eines polymeren Suspensionsmittels und Siebwasser, welches von vorhergehenden Suspensionsverfahren erhalten wird, hergestellt werden, um die Freisetzung von Abwasser in die Umwelt zu verringern. Dieses Verfahren verbessert die Trennfähigkeit der Mikrokörnchen von der Suspensionslösung und erhöht die Ausbeute in Bezug auf die Rohstoffe.

Schritt 1

Herstellung des Suspensionsmittels

Rohmaterialien

NaOH (99,0%)	48 Teile
entionisiertes H ₂ O	702 Teile
AMPS (2-Acrylamido-2'-methylpropansulfonsäure)	250 Teile
Kaliumpersulfat	0,075 Teile
Natriummetabisulfit	0,025 Teile

[0059] 48 Gewichtsteile NaOH und 702 Gewichtsteile entionisiertes Wasser werden in einen Reaktor gegeben und solange gerührt, bis das NaOH gelöst ist. 250 Gewichtsteile AMPS werden langsam in den Reaktor gegeben und anschließend wird der pH-Wert zwischen 7 und 8 mittels Zugabe entweder von NaOH oder AMPS eingestellt. Sauerstoff wird aus dem Reaktor mittels Stickstofffluß und Erwärmung des Reaktors auf 50°C entfernt. In den Reaktor werden 0,075 Teile Kaliumpersulfat und 0,025 Teile Natriummetabisulfit gegeben. Nach 60 Minuten sollte die Reaktion vollständig sein und 4.000 Gewichtsteile entionisiertes Wasser werden in den Reaktor gegeben, was zu einer Verdünnung der Lösung auf etwa 5,0% Feststoffgehalt führt. Die hergestellte Lösung ist als Suspensionsmittel zur Herstellung von Mikrokörnchen in dem nachfolgenden Schritt verwendungsfertig.

Schritt 2

Herstellung der vernetzten Körnchen

Ausgangsmaterial

Entionisiertes Wasser	193 Teile
AMPS-Lösung aus Schritt 1	7 Teile
Monomermischung (unten angeführt)	100 Teile
MMA	74 Teile
Styrol	24,95 Teile
Allylmethacrylat	0,8 Teile
t-Butylperoxy-2-ethylhexanoat	0,25 Teile

[0060] 193 Gewichtsteile entionisiertes Wasser und 7 Gewichtsteile der Lösung aus Schritt 1 werden unter Rühren in einen Reaktor gegeben. Sauerstoff wird aus dem Reaktor mittels Stickstofffluß entfernt. Der Reaktor wird abgedichtet und unter einen Druck von 100 KPa gesetzt und auf 110°C innerhalb von 150 Minuten erwärmt. Die Röhrgeschwindigkeit sollte bei 100 UPM oder höher beibehalten werden. Nachdem die Reaktion vollständig ist, wird die Reaktortemperatur bei 110°C für weitere 15 Minuten belassen, um die Restmonomere vor dem Abkühlen zur Entnahme zu verringern. Die Mikrokörnchen mit einer gewichtsbezogenen Teilchengröße von etwa 35 bis 60 Mikrometern werden durch Zentrifugation, Waschen und Trocknung in einem Ofen abgetrennt und können zur Herstellung einer mattierten Acrylprobe verwendet werden. Das Abwasser, welches einen Gesamtrockenrest von 0,62% (bei 160°C), welcher 0,2 Gew.-% Suspensionsmittel und Fraktionen von Körnchen enthält, die kleiner als ein paar Mikrometer sind, kann als das Suspensionsmittel für das nachfolgende Verfahren verwendet werden.

Beispiel 2C

Herstellung von vernetzten Körnchen unter Verwendung von Abwasser

[0061] Die Mikrokörnchen können gleichermaßen unter Verwendung von Abwasser aus Beispiel 2B hergestellt werden. Die folgenden Ausgangsmaterialien werden in einen Reaktor gegeben, um stark vernetzte Partikel für die Herstellung von mattierten Acrylproben zu erhalten.

Abwasser (aus Beispiel 2B)	300 Teile
Monomermixung	100 Teile
aufweisend:	74 Teile MM
	24,6 Teile Styrol
	0,8 Teile ALMA
	0,6 Teile Laurylperoxid

[0062] 300 Teile Abwasser aus Beispiel 2B werden in den unter Druck gesetzten Reaktor gegeben und auf 80°C erwärmt und anschließend werden 100 Teile der Monomermixung in denselben Reaktor unter kontinuierlichem Rühren gegeben. Der Sauerstoff wird aus dem Reaktor mittels eines Stickstoffflusses entfernt. Der Reaktor wird auf einen Druck von 100 KPa gesetzt und abgedichtet. Der Reaktor wird graduell auf 110°C innerhalb von 150 Minuten erwärmt. Nach kompletter Umwandlung wird die Reaktortemperatur bei 110°C für weitere 15 Minuten belassen und dann zur Entnahme abgekühlt. Mikrokörnchen mit einer gewichtsbezogenen Teilchengröße von 50 Mikrometern werden aus der Lösung mittels Zentrifugation, Waschen und Trocknung im Ofen abgetrennt.

Beispiel 3

[0063] Zur Bestimmung des Effektes der Zusammensetzung der verschiedenen Partikel in thermoplastischen Matrices werden Proben zur Bestimmung ihres Aussehens, der Lichtdurchlässigkeit und Oberflächenstruktur-Effekt mit Hilfe der folgenden Verfahren hergestellt.

[0064] Die Bsp. III-A-Probe wird durch Komoundierung von 25% Suspensionskörnchen, welche eine Zusammensetzung von 74,3% Methylmethacrylat, 24,8 Styrol und 0,9% Allylmethacrylat aufweisen, in 75% einer schlagzähigkeitsmodifizierten PMMA-Matrix (MMA/BA/Styrol/ALMA) in einem Killion®-Extruder hergestellt, der mit einer zweistufigen mittleren Arbeitsschnecke und einer Vakuumentlüftung zur Entfernung von Monomer/Feuchtigkeit ausgestattet ist.

[0065] Die Bsp. III-B-Probe (Vergleichsbeispiel) wird hergestellt durch Komoundierung in einem Killion®-Extruder von 25% Suspensionskörnchen, welche eine Zusammensetzung von 79,3% Methylmethacrylat, 19,8 Butylacrylat und 0,9% Allylmethacrylat aufweisen, in 75% einer schlagzähigkeitsmodifizierten PMMA-Matrix (MMA/BA/Styrol/ALMA).

[0066] Die Bsp. III-C-Probe (Vergleichsbeispiel) wird hergestellt durch Komoundieren in einem Killion®-Extruder von 20% anorganischen Körnchen, Scotchlite Glasperlen, vertrieben von 3M, in 80% einer schlagzähmodifizierten PMMA-Matrix (MMA/BA/Styrol/ALMA).

[0067] Die in diesem Beispiel verwendeten Proben werden durch ein zweistufiges Extrusionsverfahren hergestellt: Komoundieren der verschiedenen Partikel mit schlagzähigkeitsmodifizierter PMMA-Matrix zur Herstellung eines Harzes; und Durchlaufen des Harzes durch einen Platten- bzw. Folienextruder zur Herstellung von Platten bzw. Folien mit einer Dicke von 3,2 mm zur weiteren Untersuchung. Die für die Harzkomoundierung und Platten- bzw. Folienextrusion verwendeten Temperaturprofile sind in der folgenden Tabelle dargestellt:

Bedingungen der Harzkomoundierung

Zufuhrzone	Verdichtungszone	Dosierzone	Trocknungszone	UPM
235 °C	245 °C	250 °C	275 °C	85

Bedingungen der Platten- bzw. Folienextrusion

Zufuhrzone	Verdichtungszone	Dosierzone	Trocknungszone	UPM	Walztemperatur
225 °C	240 °C	240 °C	260 °C	85	82 °C

Probe	Beladung Gew.-%	Körnchentyp	Mittlere Partikelgröße ¹	Aussehen	Gesamtweißlichttransmission (TWLT) ²	Oberflächenrauhigkeit ³
Bsp. III-A	25	vernetztes Sty/MMA/ALMA	31,8	transluzent/strukturierte Oberfläche	83,5 %	9,6 µm
Bsp. III-B	25	vernetztes BA/MMA/ALMA	57,1	weiße Agglomerate/trübe Oberflächenstruktur	78,9	4,3 µm
Bsp. III-C	20	anorganische Glasperlen	55	opak/Herstellung problematisch/brüchig, inkompatibel	nicht bestimmbar	nicht bestimmbar

¹Bestimmung der gewichtsbezogenen Partikelgröße wurde das Lichtstreuungsverfahren eingesetzt.

²wurde mit einem Hunterlab-Colorimeter-D25 Modell, ASTM: E1331 und E 1164 gemessen.

³Oberflächenrauhigkeit wurde mit einem Tencor® Alpha-Step 500 Oberflächenprofilmeßgerät, ASTM: Verfahren B46.1.1, B361.2 und Y14.36, bestimmt.

[0068] Schlußfolgerungen: Die Suspensionskörnchen gemäß Bsp. III-A ergeben die besten Ergebnisse für mattiertes Harz. Die Suspensionspartikel gemäß Bsp. III-A sind einfacher in eine thermoplastische Matrix zu dispergieren als die anderen beiden Zusammensetzungen, Bsp. III-B und Bsp. III-C. Obwohl die Glasperlen gemäß Bsp. III-C eine vergleichbare Partikelgrößenverteilung aufweisen, kann die gewünschte Oberflächenstruktur und Lichtdurchlässigkeit bzw. Lichttransmissionsfähigkeit nicht hergestellt werden. Die Glasperlen sind nicht mit den thermoplastischen Material bei höherer Beladung kompatibel und verschlechtern die physikalischen Eigenschaften des Polymers. Die in Bsp. III-C hergestellten Teile sind sehr brüchig und können den visuellen Test nicht bestehen.

Beispiel 4

[0069] Die nachfolgende Tabelle zeigt die Ergebnisse der Verwendung der vernetzten kugelförmigen Partikel, die gemäß dem Verfahren von Beispiel 2C hergestellt sind, für andere thermoplastische Matrices. Das Aussehen der Probe, die Oberflächenrauhigkeit und die Gesamtweißlichttransmission werden für verschiedene Proben gemessen. Die Proben werden durch Extrusionskompoundierung der vernetzten Körnchen mit PVC (Vergleichsbeispiel), PC (Vergleichsbeispiel), Polystyrol (Vergleichsbeispiel) und PMMA-Polymermaterial in 20% Suspensionspartikel und 80% Polymermatrixmaterial in einem Killion®-Extruder mit einer zweistufigen mittleren Arbeitsschnecke und Vakumentlüftung hergestellt. Die Harze werden anschließend durch einen Platten- bzw. Folienextruder geführt.

[0070] Die nachfolgenden Bedingungen werden zur Probenherstellung eingesetzt.

Temperaturprofil für die Extrusionskompondierung

	Zufuhrzone	Verdichtungszone	Dosierzone	Trocknungszone	UPM
PVC-1	182 °C	182 °C	182 °C	182 °C	100
PC-1	249 °C	271 °C	265 °C	265 °C	80
PSY-1	238 °C	238 °C	243 °C	243 °C	100
PMMA-1	220 °C	230 °C	235 °C	240 °C	100

[0071] Die Bedingungen der Platten- bzw. Folienextrusion sind für die jeweiligen Proben in der folgenden Tabelle aufgezeigt:

Temperaturprofil für die Platten- bzw. Folienextrusion

	Zufuhrzone	Verdichtungszone	Dosierzone	Trocknungszone	UPM	Walztemperatur
PVC-1	182 °C	182 °C	182 °C	193 °C	100	82 °C
PC-1	249 °C	260 °C	260 °C	265 °C	80	82 °C
PSY-1	226 °C	232 °C	232 °C	232 °C	100	82 °C
PMMA-1	210 °C	225 °C	230 °C	240 °C	100	82 °C

[0072] Die Probe zur Messung der Oberflächenrauhigkeit wird mittels Platten- bzw. Folienextrusion mit einer Dicke von 3,2 mm (0,125") und die Probe für die Gesamtweißlichttransmission (TWLT) wird mit einer Spritzgießmaschine mit demselben Temperaturprofil wie bei der Platten- bzw. Folienextrusion hergestellt. Die Gießtemperaturen lauten wie folgt: PVC-1 bei 65,5°C; PC-1 bei 71°C; PSY-1 bei 60°C, PMMA-1 bei 65°C.

[0073] Schlußfolgerung: Die Copolymerkörnchen, welche mittels eines Suspensionsverfahren hergestellt werden, können für verschiedene thermoplastische Matrizes bei einer Beladung von 5 bis 35% verwendet werden. Sämtliche Proben ergeben ein mattiertes, nicht glänzendes Aussehen und eine strukturierte Oberfläche und die guten physikalischen Eigenschaften der Proben bleiben erhalten. Die PMMA-1-Probe ergibt bessere Lichteigenschaften und eine bessere Oberflächenstruktur. Es ist zu bemerken, daß die Beladung der Körnchen in Polycarbonat geringer sein sollte, um eine bessere Lichtdurchlässigkeit zu erhalten. Sämtliche Proben weisen eine gute Deckkraft (Unkenntlichkeitsvermögen), eine hohe Lichtdurchlässigkeit und eine geringe Objekterkennung auf.

[0074] Sämtliche Zusammensetzungen beinhalten 20% Körnchen mit 74,3% MMA/24,8% Styrol/0,9% ALMA und haben eine gewichtsbezogene Teilchengröße von 57 Mikrometern. Die Körnchen wurden gemäß Beispiel 2C hergestellt.

Daten der mattierten Matrixpolymere

Matrixpolymer	Gesamtweißlichttransmission (TWLT) ²	Oberflächenrauhigkeit ³	Aussehen der Probe
PVC	77,1 %	13,5 µm	strukturiert transluzent
PC	28,9 %	4,3 µm	strukturiert transluzent
P-Styrol	56,4 %	15,5 µm	strukturiert transluzent
PMMA ¹	85,7 %	12,8 µm	strukturiert transluzent

¹Matrixpolymer besitzt eine MMA/EA-Zusammensetzung von 96 %/4%.

²wird mit einem Hunterlab-Colorimeter bestimmt und das ASTM-Verfahren entspricht E1331 und E1164.

³Die Oberflächenrauhigkeit wird mittels einen Tencor[®] Alpha-Step 500-Oberflächenprofilmeßgerätes bestimmt und das ASTM-Verfahren entspricht B46.1.1, B361 2 und Y14.36.

Beispiel 5

Effekt verschiedener Konzentrationen von Styrol/MMA/ALMA-vernetzten Körnchen in einer PMMA-Matrix

[0075] Dieses Experiment wird zur Bestimmung des Konzentrationseffektes der Partikel in Bezug auf Oberflächenstruktur, Gesamtlichttransmission, Aussehen, Deckkraft und mechanischen Festig- bzw. Zähigkeitseigenschaften des Endprodukts durchgeführt. Die Bestimmung der Oberflächenrauhigkeit wird mit Hilfe eines Tencor[®]-Alpha-Step 500 Oberflächenprofilmeßgerätes durchgeführt. Das Aussehen wird visuell bestimmt. Die Gesamtlichttransmission wird anhand der Beleuchtungsfähigkeit bzw. Lichtgebungseffizienz gemessen.

[0076] Die Schmelzfließrate, die seitens des Fachmanns häufig verwendet wird, ermöglicht eine Aussage über das Fließverhalten der Probe. Der Dynatup-Einschlagfest bzw. Festigkeitstest wird zur Bestimmung der mechanischen Festigkeitseigenschaften verwendet.

[0077] Um die beste Beladungshöhe der kugelförmigen Partikel, die mit dem Suspensionsverfahren hergestellt sind, zu ermitteln, werden Proben mit Platten- bzw. Folienextrusion- und Spritzgußverfahren unter Verwendung einer gummimodifizierten PMMA-Matrix (MMA/EA/BA/Styrol) hergestellt. Die Suspensionkörnchen werden in das gummimodifizierte Matrixmaterial in einem Killion[®]-Extruder, der mit einer zweistufigen mittleren Arbeitsschnecke ausgestattet ist, unter den folgenden Bedingungen kompoundiert:

Zuführzone	Verdichtungszone	Dosierzone	Trocknungszone	UPM
225 °C	235 °C	235 °C	240 °C	100

[0078] Das Harz wird anschließend, wie es dem Fachmann bekannt ist, zur Analyse der Lichttransmission und der mechanischen Eigenschaften in Teile spritzgegossen und in eine Plattenprobe mit einer Dicke von 3,2 mm (0,125") zur Analyse der Oberflächenstruktur extrudiert.

Probe ID	Körnchen-konzentration in % ¹	Dynatup ²	Aussehen	Oberflächenrauhigkeit	Gesamtlichtreflexion	Gesamtweißlicht-transmission (TWLT)	MFR ³
FST-0	0	11,3 J (8,3 ft · lb) ⁴	klar/glänzend	0,128 µm	7,41 %	90,4 %	1,76
FST-5	5	9,88 J (7,29 ft · lb)	glänzend/transparent	4,36 µm	7,46 %	88,9 %	1,23
FST-10	10	9,54 J (7,04 ft · lb)	matt/transparent	5,85 µm	7,44 %	85,8 %	1,10
FST-15	15	8,27 J (6,10 ft · lb)	strukturiert/gut	6,38 µm	nicht gemessen	84,5 %	0,95
FST-20	20	7,73 J (5,70 ft · lb)	strukturiert/ausgezeichnet	8,92 µm	8,16 %	83,4 %	0,81

¹Körnchenzusammensetzung ist 74,3% MMA/24,8% Styrol/0,9% ALMA. Der Vernetzungsgrad beträgt 0,9% (Partikel ist stark vernetzt) und die gewichtsbezogene mittlere Partikelgröße beträgt 48 µm. Die Körnchen wurden wie in Beispiel 2B hergestellt.

²Schlagfestigkeit bzw. Schlagzähigkeit wird mittels eines Dynatup-Einschlagtestgerätes (Modell SFS), hergestellt von General Electric Research, ermittelt (ASTM D3763).

³ist eine Abkürzung für Melt Flow Rate (Schmelzflußrate), (ASTM D-1238, bei 230 °C, 3,8 kg), Bedingung "I" und Verfahren "A".

⁴Die Bedeutung von Probe FST-0 mit 0% Körnchen, welche einen IFSD-Wert von 11,3 J (8,3 ft/lb) aufweist, während Probe FST-20 mit 20% Körnchen einen ISFD-Wert von 7,73 J (5,7 ft/lb) aufweist, ist, daß das PMMA-Standardpolymer ohne Gummimodifizierung eine Schlagzähigkeit (Dynatup-Verfahren) von 1,36 J (1,0 ft/lb) aufweist und daß das gummimodifizierte PMMA-Polymer eine Fallbolzenschlagfestigkeit von 11,3 bis 13,6 J (8,3 bis 10,0 ft/lb) aufweist. Somit weist die Probe mit 20% Körnchen immer noch eine sehr hohe Schlagzähigkeit auf, verglichen zu dem PMMA-Standardmaterial (7,73 J gegenüber 1,36 J (5,7 ft/lb gegenüber 1,0 ft/lb)).

[0079] Schlußfolgerung: Probe FST-20 hat die strukturierteste Oberfläche und das beste Aussehen unter sämtlichen hergestellten Proben. Die Schlagzähigkeit dieser Probe zeigt, daß das Material gute Schlagzähigkeitseigenschaften aufweist.

Beispiel 6

[0080] Dieses Beispiel betrifft den Effekt der Körnchenkonzentration auf die Deckkraft bzw. das Unkenntlichkeitsvermögen. Die Opazitätsergebnisse sind in Prozenteinheiten angegeben. Die für dieses Experiment verwendeten Proben sind die gleichen, wie die in Beispiel 5 verwendeten Proben. Die getesteten Proben sind FST-05, d. h. 5% Körnchen, 45% Acrylregelungssubstanz, 50% PMMA, FST-10, d. h. 10% Körnchen, 43% Acrylregelungssubstanz, 47% PMA, FST-15, d. h. 15% Körnchen, 40% Acrylregelungssubstanz, 44% PMMA, FST-20, d. h. 20% Körnchen, 38,4% Acrylregelungssubstanz, 41,6% PMMA.

[0081] Die Körnchen haben eine gewichtsbezogene mittlere Teilchengröße von 57,1 Mikrometern. Die Proben werden auf eine Dicke von 3,2 mm (0,125") spritzgegossen. Die spritzgegossenen Proben weisen üblicherweise eine sehr glatte Oberfläche auf. Die FST-20-Probe weist eine Opazität von 21,5% aufgrund ihrer strukturierten Oberfläche auf, wenn sie zu einer plattenförmigen Probe mit einer Dicke von 3,2 mm (0,125")

extrudiert wird. Das gleiche Probenmaterial weist eine Opazität von 17,68% aufgrund der glatten Oberfläche auf, wenn es spritzgegossen ist.

Probe	<u>Opazität (ASTM D2805-80, ASTM D589-65)</u>	<u>Transmission, Trübung (ASTM D1003)</u>
FST-05	11,14 %	96,52 %
FST-10	12,14 %	98,03 %
FST-15	14,20 %	98,19 %
FST-20	17,68 %	98,31 %

[0082] Damit eine Probe (bei einer Dicke von 3,2 mm (0,125")) ein mattiertes Aussehen hat, muß die Transmissionszahl bzw. -größe mindestens 90% Transmission, bestimmt gemäß ASTM D 1003, oder mindestens eine Opazität von 10%, bestimmt gemäß ASTM D2805-80, aufweisen.

[0083] Weitere Proben wurden vermessen:

Opazität

20% Körnchen in Polycarbonat	85,3%
20% Körnchen in PVC	18,41%
20% Körnchen in Polystyrol	36,41%

Beispiel 7

Effekt des Vernetzungsgrades der Partikel auf das Endprodukt

[0084] Die Suspensionspartikel, die für dieses Experiment verwendet werden, werden gemäß der in Beispiel 2B beschriebenen Methode unter Variation des Allylmethacrylatgehaltes in jeder Probe hergestellt. Die Partikel weisen eine gewichtsbezogene mittlere Partikelgröße von 33 Mikrometern auf. Die Partikel mit verschiedenen Vernetzungsgraden werden in eine gummimodifizierte PMMA-Matrix in einem Killion®-Extruder kompoundiert und anschließend durch einen Platten- bzw. Folienextruder geführt, um die Proben für die Bestimmung zu erhalten.

[0085] Die Beladung der Partikel beträgt in jeder Probe 20% Körnchen und 80% gummimodifizierte PMMA-Matrix. Nach mehrmaligen Durchführen durch den Extruder können die Partikel mit dem geringeren Vernetzungsgrad ihre Integrität nicht beibehalten und werden deformiert, was ein einflußnehmender Faktor auf eine nichthomogene Oberflächenstruktur auf den Plattenproben ist. Die besseren Proben werden von Partikeln mit mindestens 0,6% Vernetzungsmittel hergestellt. Die Probe VI-D führt zu den besten Ergebnissen unter den getesteten Proben. Die einwandfreie Vernetzung in den Suspensionspartikeln scheint in bezug auf das endgültige Aussehen des Produktes kritisch zu sein.

Proben	Gehalt an verwendete tem Vernetzter	Oberflächenaussehen	Partikelaussehen
VI-A	0,2 %	glänzend	deformiert
VI-B	0,4 %	glänzend	deformiert
VI-C	0,6 %	akzeptabel	teilweise deformiert
VI-D	0,8 %	strukturiert	Integrität beibehalten

Patentansprüche

1. Extrudierter polymerer Gegenstand, umfassend eine Polymermatrix und Polymerpartikel, die im wesentlichen kugelförmig und stark vernetzt sind und eine mittlere Teilchengröße von 25 bis 55 Mikrometern und eine Teilchengrößeverteilung zwischen 10 und 110 Mikrometern besitzen, wobei der Gegenstand eine mattierte und strukturierte Oberflächenbeschaffenheit aufweist, wobei das mattierte Aussehen durch den Versatz (Verschiebung) der Brechungsindizes der Polymerpartikel und der Polymermatrix von mehr als 0,02 erreicht wird, und wobei das als Polymermatrix verwendete Polymer ein Acrylpolymer ist und die Polymerpartikel 10 bis 50% Styrol, 90 bis 50% Methylmethacrylat und 0,1 bis 2,5% Vernetzer (Vernetzungsmittel) umfassen.

2. Gegenstand nach Anspruch 1, aufweisend

- a) 20 bis 90% Polymethylmethacrylat- oder Alkylmethacrylat/Alkylacrylat-Copolymer-basierte Matrix;
- b) 0 bis 50% Modifizierungsmittel; und
- c) 5 bis 60% stark vernetzte kugelförmige Körnchen.

3. Gegenstand nach Anspruch 2, aufweisend 5 bis 30% stark vernetzte kugelförmige Körnchen.

4. Gegenstand nach Anspruch 1, aufweisend

- a) 70 bis 85% polymethylmethacrylatbasierte Matrix; und
- b) 15 bis 30% stark vernetzte kugelförmige Körnchen aufweisend: 15 bis 35% Styrol; 65 bis 85% Methylmethacrylat; und 0,5 bis 1,5% Allylmethacrylat.

5. Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Vernetzungsmittel Ethylenglykoldimethacrylat, Divinylbenzol oder Allylmethacrylat ist.

6. Gegenstand nach Anspruch 5, wobei das Vernetzungsmittel Divinylbenzol ist.

7. Extrudierbares Harz, aufweisend

- a) 20 bis 90% polymethylmethacrylatbasierte Matrix;
- b) 5 bis 50% Modifizierungsmittel; und
- c) 5 bis 30% stark vernetzte kugelförmige Körnchen, aufweisend: 10 bis 50% Styrol; 90 bis 50% Methylmethacrylat; und 0,1 bis 2,5% Vernetzungsmittel, wobei die Körnchen einen mittleren Durchmesser von 25 bis 55 Mikrometern und eine Teilchengrößeverteilung zwischen 10 und 110 Mikrometern aufweisen, wobei ein Versatz (Verschiebung) der Brechungsindizes der stark vernetzten kugelförmigen Körnchen und der polymethylmethacrylatbasierten Matrix von mehr als 0,2 besteht.

8. Harz nach Anspruch 7, wobei das Vernetzungsmittel Ethylenglykoldimethacrylat, Divinylbenzol oder Allylmethacrylat ist.

9. Harz nach Anspruch 8, wobei das Vernetzungsmittel Allylmethacryl ist.

10. Harz nach einem der Ansprüche 7 bis 9, wobei die Körnchen einen Farbstoff bzw. ein Färbemittel enthalten.

11. Extrudierbares Harz, aufweisend

- a) 70 bis 85% polymethylmethacrylatbasierte Matrix; und
- b) 15 bis 30% stark vernetzte kugelförmige Körnchen, aufweisend: 15 bis 35% Styrol; 65 bis 85% Methylmethacrylat; und 0,5 bis 1,0% Allylmethacrylat, wobei die Körnchen einen mittleren Teilchendurchmesser von 25 bis 55 Mikrometern und eine Teilchengrößeverteilung von 10 bis 110 Mikrometern aufweisen, wobei ein Versatz (Verschiebung) der Brechungsindizes der stark vernetzten kugelförmigen Körnchen und der polymethylmethacrylat-basierten Matrix von mehr als 0,2 besteht.

12. Verwendung einer Polymermatrix und von Polymerpartikeln, wie in einem der vorangehenden Ansprüche definiert, zur Herstellung eines Gegenstandes mit mattierter und strukturierter Oberflächenbeschaffenheit.

13. Verwendung eines Harzes, wie in einem der Ansprüche 7 bis 11 definiert, zur Herstellung eines Gegenstandes mit mattierter und strukturierter Oberflächenbeschaffenheit.

14. Verwendung eines Gegenstandes, wie in einem der Ansprüche 1 bis 6 definiert, oder eines Harzes, wie in einem der Ansprüche 7 bis 11 definiert, zur Herstellung von (Bau-)Teilen für Beleuchtung, Zeichen bzw. Symbole, Verkaufsstellen oder Kosmetikverkaufsständer, Behältnisse, Heim- oder Bürodekorationen, Möbelanwendungen, Duschtüren und Bürotüren.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen