PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 99/47576**
C08F 291/02, 265/06, 285/00	**A1**	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. September 1999 (23.09.99)

(21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP99/01121

(22) **Internationales Anmeldedatum:** 20. Februar 1999 (20.02.99)

(30) **Prioritätsdaten:**
198 12 122.9 19. März 1998 (19.03.98) DE

(71) **Anmelder** *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BLANCO GMBH & CO. KG [DE/DE]; Flehinger Strasse 59, D–75038 Oberderdingen (DE).

(72) **Erfinder; und**
(75) **Erfinder/Anmelder** *(nur für US)*: HAJEK, Andreas [DE/DE]; Am Danziger Ring 13, D–74336 Brackenheim (DE). HECK, Thomas [DE/DE]; Panoramaweg 9, D–74858 Aglasterhausen (DE). HARKE, Stefan [DE/DE]; Zur Schanz 36, D–74889 Sinsheim–Rohrbach (DE). WILHELM, Thomas [DE/DE]; Justinus–Kerner–Strasse 18, D–75056 Sulzfeld (DE).

(74) **Anwälte:** WÖSSNER, Gottfried usw.; Hoeger, Stellrecht & Partner, Uhlandstrasse 14c, D–70182 Stuttgart (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten:** CA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) **Title:** CASTING MATERIALS FOR PRODUCING SHAPED PARTS FOR SANITARY APPLIANCES

(54) **Bezeichnung:** GIESSMASSE FÜR DIE HERSTELLUNG VON SANITÄRFORMTEILEN

(57) **Abstract**

The invention relates to a casting material for producing shaped parts for sanitary appliances, comprising a methyl methacrylate–based syrup and 50–85 % (in relation to the casting material) of an inorganic filler. The aim of the invention is to improve the scratch resistance and resistance to abrasion of the parts produced with this casting material. To this end, the inventive casting material also comprises 5 wt.% to < 20 wt.% (in relation to the mass of the syrup) elastomer particles or elastomer particle agglomerates with a particle size < 100 μm.

(57) **Zusammenfassung**

Um bei einer Giessmasse für die Herstellung von Sanitärformteilen, umfassend einen auf Methylmethacrylat basierenden Sirup sowie 50 bis 85 Gew.–% eines anorganischen Füllstoffes, bezogen auf die Giessmasse, eine Verbesserung der Kratzfestigkeit und der Abriebbeständigkeit der daraus gewonnenen Formteile zu erhalten, wird vorgeschlagen, dass die Giessmasse ferner Elastomerpartikel oder Partikelagglomerate mit einer Teilchengrösse < 100 μm in einer Menge im Bereich von 5 Gew.–% bis < 20 Gew.–% umfasst, bezogen auf die Masse des Sirups.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

Gießmasse für die Herstellung von Sanitärformteilen

Die Erfindung betrifft eine Gießmasse für die Herstellung von Sanitärformteilen, welche einen auf Methylmethacrylat basierenden Sirup sowie 50 bis 85 Gew.% eines anorganischen Füllstoffes, bezogen auf die Gießmasse umfaßt. Die Erfindung umfaßt ferner Sanitärformteile, hergestellt aus solchen Gießmassen, wobei der Begriff Sanitärformteile weit auszulegen ist und neben Waschbecken, Duschtassen, Badewannen auch Küchenspülen, Arbeitsplatten und dergleichen abdeckt.

Gießmassen der eingangs beschriebenen Art sind vielfältig aus der Literatur bekannt, beispielsweise aus dem deutschen Patent DE 2449656 sowie der europäischen Patentanmeldung EP 0361101 oder der WO 95/23825.

Aufgrund der nicht allzu großen Schlagzähigkeit der ausgehärteten Gießmassenmaterialien sind die Formteile mit einer relativ hohen Wandstärke auszuführen (teilweise mit mehr als 10 mm). Wandstärken dieser Größenordnung führen insbesondere bei Rezepturen, bei denen ein gewolltes Absinken von groben Füllstoffpartikeln zur Sichtseite hin stattfindet, zu sehr unebenen Rückseiten und im Fall von Küchenspülen weisen die Ausgußlöcher häufig hohe Rauhigkeiten bzw. sogar Blasen auf. Dies führt zu Problemen in der Weiterverarbeitung. Insbesondere bei den Küchenspülen kann dies zu Undichtigkeiten bei der Ablaufgarnitur führen, vor allem wenn ein Gießmassenüberstand abzufräsen ist.

Bei Gießmassen, die unter Verwendung von Cristobalitmehlen, d.h. einem sehr feinkörnigen Material, als Füllstoff hergestellt sind, findet man eine relativ schlechte Kratzfestigkeit und Abriebbeständigkeit während die zuvor schon besprochenen

Gießmassen mit relativ groben, absinkenden Füllstoffen eine relativ hohe Oberflächenrauhheit aufweisen.

Die Sirupherstellung verlangt in der Regel zwingend den Zusatz von präpolymerem Methacrylat, im folgenden kurz PMMA genannt, was längere Lösungszeiten des PMMA in dem Methylmethacrylatmonomeren verlangt. Dies erhöht die Herstellungszeiten und damit auch die Herstellungskosten.

Die letztendlich erhaltenen Gießmassen mit den notwendigen Viskositäten bedingen relativ lange Befüllzeiten für die Formen, die teilweise mehr als eine Minute betragen bei Formen, die für die Herstellung von Küchenspülen verwendet werden, selbst wenn man Befülldrucke von 5 bar verwendet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Gießmasse zur Verfügung zu stellen, welche insbesondere bei der Verwendung von Cristobalitmehlen als Füllstoff eine verbesserte Kratzfestigkeit und Abriebbeständigkeit bei den daraus gewonnenen Formteilen liefert.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Gießmasse zusätzlich Elastomerpartikel oder -partikelagglomerate mit einer Teilchengröße von weniger als 100 µm in einer Menge im Bereich von 5 Gew.% bis weniger als 20 Gew.% umfaßt, bezogen auf die Masse des Sirup.

Die untere Grenze von 5 Gew.% an Zusatz von Elastomerpartikeln oder - agglomeraten ist einzuhalten um einen merklichen Effekt in der Kratzfestigkeit und Abriebbeständigkeit zu erzielen. Die Grenze von 20 Gew.% sollte unterschritten werden, da höhere Gehalte von Elastomerpartikeln keine besseren, sondern sogar schlechtere Resultate in Bezug auf Kratzfestigkeit und Abriebbeständigkeit verursachen.

Der bevorzugte Bereich in dem die Elastomerpartikel oder

-partikelagglomerate in der Gießmasse verwendet werden liegt in Bereich von 10 bis 18 Gew.%, bezogen auf die Masse des Sirups.

Unter Teilchengröße wird die Größe des einzelnen Elastomerpartikels oder aber im Falle des Vorliegens von Agglomeraten die Größe der Partikelagglomerate verstanden.

Für die vorliegende Erfindung können sowohl vereinzelt vorliegende Partikel verwendet werden, als auch Partikelagglomerate, die bei der Aufnahme in den Sirup agglomeriert bleiben können. Zu große Partikelagglomerate können deglomeriert werden.

Die erfindungsgemäße Gießmasse erhöht nicht nur die Abriebbeständigkeit und Kratzfestigkeit des Formteiles, insbesondere wenn Cristobalitmehle als anorganische Füllstoffe verwendet werden, sondern verleiht dem Formteil auch noch eine verbesserte Schlagzähigkeit, die eine erhebliche Verringerung der Wandstärke, beispielsweise der Becken von Küchenspülen, zuläßt.

Ein weiterer vorteilhafter Effekt der erfindungsgemäßen Gießmassen liegt darin, daß die Rückseiten, d.h. die Schlechtseite des Formteiles relativ glatt erhalten wird. Außerdem lassen sich die erfindungsgemäßen Gießmassen aufgrund einer schnelleren Siruperstellung insgesamt schneller fertigen.

Verwendet man relativ grobe Füllstoffe in der erfindungsgemäßen Gießmasse, dann erhält man glattere Oberflächen als nach den bisher bekannten Rezepturen.

Erstaunlicherweise lassen sich außerdem noch die Befüllzeiten für die Formenhohlkörper senken und dies sogar bei verringertem Druck des Befüllbehälters.

Als viskositätsmodifizierendes Mittel kann der Gießmasse (d.h. zunächst dem Sirup) PMMA mit einem Molekulargewicht im Bereich

von 50.000 bis 250.000 (M_W) in einer Menge bis zu 20 Gew.%, bezogen auf die Masse des Sirups, beigegeben sein.

Das Elastomer der Partikel bzw. Agglomerate besteht vorzugsweise aus teilvernetztem Polymer.

Die Elastomerpartikel oder Partikelagglomerate weisen vorzugsweise Teilchen mit einer Kern-Hülle-Sturktur auf, wobei der Kern von einem Elastomer gebildet wird und die Hülle aus einem matrixverträglichen, im Sirup im wesentlichen unlöslichen Polymer. Durch die Kern-Hülle-Struktur ergeben sich größere Variationsmöglichkeiten bezüglich des Elastomers, da dieses unabhängig von seiner Verträglichkeit mit dem Sirup ausgewählt werden kann.

Bevorzugt wird die Hülle chemisch an das Kernelastomer gebunden.

Die Hülle kann in diesem oder auch in dem Fall, in dem keine chemische Bindung zu dem Kernelastomer besteht, ein thermoplastisches Polymer sein.

Bevorzugt ist die Hülle ein teilvernetztes Polymer, und weiter bevorzugt ist die Hülle im Sirup der Gießmasse quellbar. In diesem Fall läßt sich der Zusatz von Elastomerpartikeln bzw. -partikelagglomeraten gleichzeitig als Mittel zum Modifizieren der Viskosität der Gießmasse verwenden und spart teilweise oder ganz den Zusatz von PMMA ein. Das Kernelastomer der Partikel besteht vorzugsweise aus einem teilvernetzten Polysiloxan, welches zur Bildung der Hülle mit einem Acrylatmonomeren gepfropft ist.

Der Aufbau der Kernhüllepartikel weist bevorzugt einen Anteil des Kerns von 40 bis 60 Gew.%, bezogen auf das Partikelgewicht, auf.

Der Füllstoffgehalt an anorganischem Füllstoff in der Gießmasse beträgt bevorzugt von 60 bis 80 Gew.%, bezogen auf die Gießmasse.

Die erfindungsgemäße Gießmasse eignet sich insbesondere zur Herstellung von Sanitärformteilen, wobei unter dem Begriff Sanitärformteile nicht nur Handwaschbecken, Toilettenschüsseln, Duschtassen und Badewannen zu verstehen sind, sondern auch Waschtischplatten, Küchenspülen, Arbeitsplatten in der Küche und dergleichen.

Küchenspülen, die aus der erfindungsgemäßen Gießmasse hergestellt sind, lassen sich mit einer verringerten Bodenstärke im Becken der Küchenspüle herstellen, der insbesondere geringer ist als 7 mm.

Die Erhöhung der Schlagzähigkeit mit der erfindungsgemäßen Gießmasse läßt sich soweit steigern, daß sogar Bodenstärken im Beckenboden der Küchenspüle von $\leq$ 5 mm möglich werden.

Solche geringen Bodenstärken bei den Küchenspülen, die sich analog selbstverständlich auch auf andere Formteile anwenden lassen, bedeuten nicht nur eine Einsparung an Polymermaterial und damit eine kostengünstigere Herstellung, sondern bedeuten darüber hinaus auch kürzere Zykluszeiten bei der Herstellung der Formteile sowie insgesamt ein geringeres Gewicht, was in der Handhabung bei der Verarbeitung bzw. beim Einbau dieser Formteile Vorteile zur Folge hat.

Diese und weiter Vorteile der Erfindung werden im folgenden anhand der Beispiele noch näher erläutert.

Die allgemeine Herstellung der erfindungsgemäßen Gießmassen folgt im wesentlichen der aus dem Stand der Technik bekannten Vorgehensweise, wie sie insbesondere aus den bereits eingangs

zitierten Druckschriften zu herkömmlichen Gießmassen zu entnehmen ist. Im folgenden sei daher nur kurz auf die Herstellung der Gießmassen eingegangen. Zunächst wird das Methylmethacrylatmonomere vorgelegt und in diesem die zu verwendenen Elastomerpartikel oder -partikelagglomerate dispergiert, wobei eine relativ zähflüssige Dispersion entsteht. Diese Dispersion beinhaltet vorzugsweise ca. 75 Gewichtsteile MMA und 25 Gewichtsteile Elastomerpartikel oder -partikelagglomerate. Die Dispersion kann dann weiterhin mit MMA oder auch mit MMA/PMMA-Sirup zu der gewünschten Elastomerkonzentration oder Viskosität des Sirups verdünnt werden. Die eingangs beschriebene notwendige Dispergierung der Elastomerpartikel oder - partikelagglomerate sollte mit einer schnell drehenden Dissolver-Scheibe durchgeführt werden, um zu große Agglomeratteilchen zu deglomerieren. Wie oben erwähnt, sollen die Agglomeratteilchen in der zu verwendenden Dispersion eine Größe von kleiner 100 µm aufweisen. Die Primärteilchengröße der Agglomerate beträgt häufig ca. 100 nm.

Bevorzugte Elastomerpartikel weisen wie oben erwähnt eine Kern-Hülle-Struktur auf, und in den folgenden Beispielen wird ein von der Fa. Wacker, Burghausen, Deutschland erhältliches Elastomerpartikelmaterial verwendet, das unter der Handelsbezeichnung VP 445006 erhältlich ist (im folgenden Wacker-Modifier genannt).

Der die Elastomerpartikel oder -partikelagglomerate beinhaltende Sirup wird in an sich bekannter Weise mit den zu verwendenden Füllstoffen in Form von Mehlen, Sanden oder Split aus einer Vielzahl an sich als anorganische Füllstoffe bekannter mineralischer Materialien versetzt. Darüber hinaus werden Vernetzer, Radikalstarter und Formtrennmittel zugegeben und die so erhaltene Gießmasse dann in die geeigneten Formenhohlkörper eingefüllt.

Die Temperaturzyklen zur Aushärtung der Gießmasse in den Formenhohlkörpern unterscheidet sich von den Temperaturzyklen die im Stand der Technik empfohlen wurden nicht. Bei den nachfolgenden Vergleichsbeispielen und Beispielen wurde folgender Temperaturzyklus verwendet:

Vor und während der Befüllung wird die Sichtseite der Form auf 60°C und deren Rückseite auf 40°C temperiert. Die Gießmasse weist beim Befüllen der Form in der Regel Raumtemperatur auf.

Bei der fertig befüllten Form wird die Temperatur der Sichtseite auf 100°C erhöht und auf diesem Niveau 30 min gehalten.

Nach dem Befüllen der Form wird deren Rückseitentemperatur für weitere 10 min auf 40°C temperiert gehalten und dann für den Rest des Zyklus (ca. 20 min) auf 100°C gehalten.

Die ausgehärteten Formteile können bei 100°C entformt werden.

Wo in den nachfolgenden (Vergleichs-)Beispielen Cristobalitmehl als Füllstoff eingesetzt wird, kann ebensogut Quarzmehl verwendet werden. Die mechanischen Eigenschaften, die für Cristobalit-gefüllte Formteile berichtet werden, werden auch für Quarzmehl gefüllte erhalten.

Die Eigenschaften der erhaltenen Formteile (in den Beispielen wurden Küchenspülen hergestellt) wurden dann an den so erhaltenen Formteilen gemessen.

Zum Vergleich mit konventionell hergestellten Küchenspülen werden die Eigenschaften Kratzfestigkeit, Abriebbeständigkeit und Schlagzähigkeit untersucht.

Die Prüfung der Kratzfestigkeit erfolgte mit einem sogenannten "hardness and adhesion tester", Modell 413 der Fa. Erichsen, Hemer, Deutschland, wobei eine Diamantnadel mit 90°-Kegel ver-

wendet wurde, um mit aufsteigenden Belastungen von 1 bis 10 N an der Gebrauchsseite (Sichtseite) einer Probe Kratzer zu erzeugen.

Die Tiefe dieser Kratzer wurde mit einem Rauhtiefenmeßgerät, Model T 2000, mit Linearvorschubeinheit LV 50 der Fa. Hommelwerke, Villingen-Schwenningen, Deutschland als R max gemessen.

Zusammenfassend fällt bei den erfindungsgemäß hergestellt Formkörpern auf, daß sie eine wesentlich verbesserte Kratzfestigkeit aufweisen. Proben (Vergleichsbeispiele), welche eine sehr hohe Ausgangsrauhigkeit, d.h. sehr hohe Oberflächenrauhigkeit aufgewiesen haben, wurden von der Prüfung der Kratzfestigkeit ausgenommen, weil in der Regel die zu ermittelnde Kratzertiefe erheblich geringer ist, als die an der Oberfläche zu messende Rauheit. In diesen Fällen wurde lediglich die Oberflächenrauhigkeit mit dem Rauhtiefenmeßgerät geprüft und angegeben.

Die Schlagzähigkeit wurde nach dem sogenannten Charpy-Verfahren gemessen, angelehnt an die DIN 53453. Die Probendicken ergeben sich dabei in Abwandlung von der Norm aus der Dicke des Formteilausschnittes an dem die Prüfung vorgenommen wird. Alle anderen Vorgaben der Norm werden beachtet.

Die Schlagbelastung wird jeweils so aufgebracht, daß senkrecht zur Sichtseite des Formteils geschlagen wird. Für die Schlagversuche wird ein Gerät Modell 5102 der Fa. Zwick in Ulm, Deutschland verwendet.

Die Abriebbeständigkeit der Sichtseitenoberflächen der Formteile wird nach DIN 53754 geprüft, wobei als Prüfgerät das Gerät Taber Abrader, Modell 5130 der Fa. Teledyne Taber, North Tonawanda, N.Y., USA verwendet wurde.

Vergleichsbeispiel 1:

1,8 kg PMMA einer normalen Type im Molekulargewichtsbereich M_W von 50000 bis 200000 wird in 8,2 kg MMA gelöst und mit Entformungshilfsmittel (27 g Stearinsäure der Fa. Merck, Deutschland) und Vernetzer (200 g Trimethylolpropantrimethacrylat der Fa. Degussa, Deutschland) versetzt. Dann wird mit 17 kg Cristobalitmehl (alle Partikel < 200 µm, silanisiert, in der Korngrößenverteilung 5% > 100µm, 42 Gew.% > 32 µm) auf einen Füllstoffgehalt der Gießmasse von 63 Gew.% eingestellt. Nach Zusatz von Peroxiden (35 g Perkadox 16 und 80 g Laurox, jeweils von der Fa. Akzo, Niederlande) wird in geeigneten Formhohlkörpern polymerisiert, so daß eine Küchenspüle entsteht. Die Befüllzeit betrug ca. 45 sec, der Befülldruck war 3,5 bar.

Von einer Probe aus dem Beckenboden des Formteils, der eine Dicke von 9 mm aufwies, wurden die Schlagzähigkeit, die Kratzfestigkeit und die Taber-Abriebbeständigkeit bestimmt. Zusätzlich wurde die Rückseite des Formteils visuell beurteilt.

Ergebnisse:

Schlagzähigkeit: 4,5 kJ/m^2,

Kratzfestigkeit:

Belastung: (N)	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
Tiefe(µm)	14,9	14,4	12,3	8,0	6,9	5,6	3,0	2,0		

Abriebbeständigkeit: 43,7 mg/100 Umdrehungen

Die Rückseite ist relativ glatt, der mehlförmige Füllstoff ist nicht abgesunken.

Vergleichsbeispiel 2:

0,9 kg PMMA einer normalen Type im Molekulargewichtsbereich M_W von 50000 bis 200000 wird in 9,1 kg MMA gelöst und entsprechend Vergleichsbeispiel 1 mit Entformungshilfsmittel und Vernetzer versetzt. Der so erhaltene Sirup ist dünnflüssiger als im Vergleichsbeispiel 1. Dann wird mit 17 kg Cristobalitmehl (alle Partikel < 200 µm, silanisiert, in der Korngrößenverteilung 5% > 100µm, 42 Gew.% > 32 µm) auf einen Füllstoffgehalt der Gießmasse von 63 Gew.% eingestellt. Nach Zusatz von Peroxiden (wie Vergleichsbeispiel 1) wird in geeigneten Formhohlkörpern polymerisiert, so daß eine Küchenspüle entsteht. Die Befüllzeit war 13 sec., der Befülldruck betrug 2 bar.

Von einer Probe aus dem Beckenboden des Formteils, der eine Dicke von 8,5 mm aufwies, wurden die Schlagzähigkeit, die Kratzfestigkeit und die Taber-Abriebbeständigkeit bestimmt. Zusätzlich wurde die Rückseite des Formteils visuell beurteilt:

Ergebnisse:

Schlagzähigkeit: 7,5 kJ/m^2,

Kratzfestigkeit:

Belastung: (N)	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
Tiefe(µm)	10,4	9,4	8,8	7,4	7,5					

Abriebbeständigkeit: 21,7 mg/100 Umdrehungen

Die Rückseite ist sehr rauh. Der mehlförmige Füllstoff ist abgesunken und die Werte für die Kratzfestigkeit und die Abriebbeständigkeit sind deutlich verbessert.

Vergleichsbeispiel 3:

2,0 kg PMMA einer normalen Type im Molekulargewichtsbereich M_W von 50000 bis 250000 wird in 8,0 kg MMA gelöst und mit Entformungshilfsmittel (35 g Stearinsäure der Fa. Merck, Deutschland) und Vernetzer (200 g Trimethylolpropantrimethacrylat der Fa. Degussa, Deutschland) versetzt. Dann werden 27 kg eines kantengerundeten Sandes im Korngrößenbereich von 200 bis 2000 µm (eine Mischung aus den Typen 1/8 und 2/9 SIG silanisiert der Fa. Dorfner in Amberg, Deutschland) zugegeben, was einen Füllstoffanteil der Gießmasse von 73% ausmacht. Diese Gießmasse verwendet einen vergleichsweise dickflüssigen Sirup ähnlich Vergleichsbeispiel 1 und einen viel groberen Füllstoff als die Vergleichsbeispiele 1 und 2. Nach dem Zusatz von Peroxiden (40 g Perkadox 16 und 80 g Laurox, jeweils von der Fa. Akzo, Niederlande) wird die Gießmasse in geeigneten Formen so polymerisiert, so daß die Gebrauchsseite des Formteils nach unten zeigt. Die Befüllzeit war 70 sec., der Befülldruck betrug 5 bar.

Die Kornverteilung des Formteils ist sehr gleichmäßig, gleichzeitig hat ein leichtes (erwünschtes) Absinken des Füllstoffes auf die Gebrauchsseite des Formteils stattgefunden. Die Rückseite des Formteils ist teilweise sehr rauh, der Ausgußbereich der Rückseite weist nach dem Befräsen kleine Löcher auf, die die Dichtigkeit einer montierten Ablaufgarnitur beeinträchtigen. Die Dicke des Beckenbodens betrug 10 mm.

Ergebnisse:

Schlagzähigkeit: 1,8 mJ/mm^2,
Oberflächenrauhheit der Gebrauchsseite des Beckenbodens 103,5 µm. Der Kratzfestigkeitstest wurde an dieser Probe nicht durchgeführt, da dieser angesichts der extrem hohen Oberflächenrauhigkeit keine sinnvollen Daten liefern kann.

Beispiel 1:

1,5 kg Siliconelastomer (Type VP 445006) mit einer Elastomerpartikelgröße (Agglomerate) bis ca. 1 mm der Fa. Wacker, Burghausen, Deutschland wird in 8,5 kg MMA gegeben und an einem Dissolver (Type Dispermat AE9) der Fa. VMA Getzmann, Reichshof, Deutschland, intensiv dispergiert, um die Agglomerate auf Teilchengrößen unter 100 µm zu bringen. Die so erhaltene Dispersion wird wie in Vergleichsbeispiel 1 mit Entformungshilfsmittel und Vernetzer versetzt. Dann wird mit 17 kg Cristobalitmehl (alle Partikel < 200 µm, silanisiert, in der Korngrößenverteilung 5% > 100 µm, 42 Gew.% > 32 µm) auf einen Füllstoffgehalt der Gießmasse von 63 Gew.% eingestellt. Nach Zusatz von Peroxiden (wie in Vergleichsbeispiel 1) wird in geeigneten Formenhohlkörpern polymerisiert, so daß eine Küchenspüle entsteht. Die Befüllzeit betrug ca. 30 sec., der Befülldruck konnte auf 1 bar zurückgenommen werden.

Von einer Probe aus dem Beckenboden des Formteils, der eine Dicke von 9 mm aufwies, wurden die Schlagzähigkeit, die Kratzfestigkeit und die Taber-Abriebbeständigkeit bestimmt. Zusätzlich wurde die Rückseite des Formteils visuell beurteilt:

Ergebnisse:

Es ergibt sich eine außergewöhnlich gute Schlagzähigkeit von: 12,8 kJ/m^2,

Kratzfestigkeit:

Belastung: (N)	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
Tiefe(µm)	11,1	9,9	7,3	6,0	4,9	3,7				

Abriebbeständigkeit: 35 mg/100 Umdrehungen

Der Füllstoff ist leicht abgesunken, so daß eine verbesserte Kratzfestigkeit und Abriebbeständigkeit resultiert, trotzdem ist die Rückseite relativ glatt.

Beispiel 2:

Es wird die gleiche Rezeptur verwendet wie in Beispiel 1, es wird jedoch ein Formteil (Küchenspüle) mit geringerer Dicke an Beckenboden von 5 mm produziert, die mechanischen Werte entsprechen denen aus Beispiel 1. Aufgrund der sehr hohen Schlagzähigkeit ist die Formteildicke völlig ausreichend, um den Belastungen im täglichen Gebrauch standzuhalten (z.B. Topffalltest).

Beispiel 3:

Die Ergebnisse dieses Beispiels sind mit Vergleichsbeispiel 3 zu vergleichen.

1,5 kg Siliconelastomer (Type VP 445006) der Fa. Wacker, Burghausen, Deutschland wird in 8,5 kg MMA gegeben und intensiv dispergiert (s.o.). Dann wird wie in Vergleichsbeispiel 3 mit Entformungshilfsmittel und Vernetzer versetzt. Dann werden 27 kg eines runden oder kantengerundeten Sandes im Korngrößenbereich von 200 bis 2000 µm (eine Mischung aus den Typen 1/8 und 2/9 SIG silanisiert der Fa. Dorfner in Amberg, Deutschland) zugegeben, was einen Füllstoffanteil der Gießmasse von 73% ausmacht. Auf den PMMA-Anteil der Rezeptur von Vergleichsbeispiel 3 konnte hier verzichtet werden.

Nach Zusatz von Peroxiden (wie in Vergleichsbeispiel 3) wird die Gießmasse in geeigneten Formen so polymerisiert, so daß die

Gebrauchsseite des Formteils nach unten zeigt. Die Befüllzeit betrug ca. 30 sec., der Befülldruck betrug 1 bar.

Die Kornverteilung des Füllstoffs im Formteil ist sehr gleichmäßig, gleichzeitig hat ein leichtes Absinken des Füllstoffes auf die Gebrauchsseite des Formteils stattgefunden. Die Rückseite des Formteils ist teilweise sehr rauh, der Ausgußbereich der Rückseite weist nach dem Befräsen aber keinerlei Löcher auf, die die Dichtigkeit einer montierten Ablaufgarnitur beeinträchtigen könnten. Die Dicke des Beckenbodens betrug 10 mm.

Ergebnisse:

Schlagzähigkeit: 2,7 kJ/mm^2,
Oberflächenrauhheit R max der Gebrauchsseite des Beckenbodens 61,6 µm

Beispiel 4:

0,3 kg PMMA einer normalen Type im Molekulargewichtsbereich M_W von 50000 bis 200000 wird in 8,71 kg MMA gelöst und wie in Vergleichsbeispiel 1 mit Entformungshilfsmittel und Vernetzer versetzt. Zusätzlich wird 1,0 kg Siliconelastomer (VP 445006 der Fa. Wacker, Burghausen, Deutschland) in fein dispergierter Form zugegeben. Dann wird mit 17 kg Cristobalitmehl (alle Partikel < 200 µm, silanisiert, mit der Korngrößenverteilung 5% > 100µm, 42 Gew.% > 32 µm) auf einen Füllstoffgehalt der Gießmasse von 63 Gew.% eingestellt. Nach Zusatz von Peroxiden (wie in Vergleichsbeispiel 1) wird in geeigneten Formhohlkörpern polymerisiert, so daß eine Küchenspüle entsteht. Die Befüllzeit war 33 sec., der Behälterdruck betrug 1,5 bar.

Von einer Probe aus dem Beckenboden des Formteils, der eine Dicke von 8 mm aufwies, wurden die Schlagzähigkeit, die Kratz-

festigkeit und die Taber-Abriebbeständigkeit bestimmt. Zusätzlich wurde die Rückseite des Formteils visuell beurteilt:

Ergebnisse:

Schlagzähigkeit: 10,4 kJ/m^2,

Kratzfestigkeit:

Belastung: (N)	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
Tiefe(µm)	13,2	11,5	9,9	8,8	6,5	3,7				

Abriebbeständigkeit: 27,7 mg/100 Umdrehungen

Die Rückseite ist relativ glatt, der Füllstoff ist kaum abgesunken.

Beispiel 5:

0,7 kg PMMA einer normalen Type im Molekulargewichtsbereich M_W von 50000 bis 200000 wird in 8,8 kg MMA gelöst und wie in Vergleichsbeispiel 1 mit Entformungshilfsmittel und Vernetzer versetzt. Zusätzlich wird 0,5 kg Siliconelastomer (VP 445006 der Fa. Wacker, Burghausen, Deutschland) in fein dispergierter Form (Agglomerate < 100 µm) zugegeben. Dann wird mit 17 kg Cristobalitmehl (alle Partikel < 200 µm, silanisiert, mit der Korngrößenverteilung 5% > 100µm, 42 Gew.% > 32 µm) auf einen Füllstoffgehalt der Gießmasse von 63 Gew.% eingestellt. Nach Zusatz von Peroxiden (wie in Vergleichsbeispiel 1) wird in geeigneten Formhohlkörpern polymerisiert, so daß eine Küchenspüle entsteht. Die Befüllzeit war 9 sec., der Behälterdruck betrug 3 bar.

Von einer Probe aus dem Beckenboden des Formteils, der eine Dicke von 8,5 mm aufwies, wurden die Schlagzähigkeit, die Kratzfestigkeit und die Taber-Abriebbeständigkeit bestimmt. Zusätzlich wurde die Rückseite des Formteils visuell beurteilt:

Ergebnisse:

Schlagzähigkeit: 9,5 kJ/mm^2,

Kratzfestigkeit:

Belastung: (N)	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
Tiefe(µm)	10,4	10,4	9,9	7,2	5,7	3,7	2,6			

Abriebbeständigkeit: 29,6 mg/100 Umdrehungen

Die Rückseite ist relativ glatt, der Füllstoff ist kaum abgesunken.

Vergleichsbeispiel 4:

2,0 kg Siliconelastomer (Type VP 445006) der Fa. Wacker, Burghausen, Deutschland wird in 8,0 kg MMA gegeben und an einem Dissolver (Type Dispermat AE9) der Fa. VMA Getzmann, Reichshof, Deutschland, intensiv dispergiert (Agglomerate < 100 µm). Die Dispersion wird wie in Vergleichsbeispiel 1 mit Entformungshilfsmittel und Vernetzer versetzt. Dann wird mit 17 kg Cristobalitmehl (alle Partikel < 200 µm, silanisiert, mit der Korngrößenverteilung 5% > 100 µm, 42 Gew.% > 32 µm) auf einen Füllstoffgehalt der Gießmasse von 63 Gew.% eingestellt. Nach Zusatz von Peroxiden wird (wie in Vergleichsbeispiel 1) in geeigneten Formenhohlkörpern polymerisiert, so daß eine Küchenspüle entsteht. Die Befüllzeit betrug ca. 30 sec., der Befülldruck konnte auf 1 bar zurückgenommen werden.

Von einer Probe aus dem Beckenboden des Formteils, der eine Dicke von 8 mm aufwies, wurden die Schlagzähigkeit, die Kratzfestigkeit und die Taber-Abriebbeständigkeit bestimmt. Zusätzlich wurde die Rückseite des Formteils visuell beurteilt:

Ergebnisse:

Es ergibt sich eine Schlagzähigkeit von: 6,6 kJ/m^2,

Kratzfestigkeit:

Belastung: (N)	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
Tiefe(µm)	23,4	18,8	15,0	13,3	9,0	5,7	3,7	2,9		

Abriebbeständigkeit: 49,4 mg/100 Umdrehungen

Der Füllstoff ist nicht abgesunken, so daß keine verbesserte Kratzfestigkeit und Abriebbeständigkeit resultiert, die Rückseite relativ glatt.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Gießmasse für die Herstellung von Sanitärformteilen, umfassend einen auf Methylmethacrylat basierenden Sirup sowie 50 bis 85 Gew.% eines anorganischen Füllstoffes, bezogen auf die Gießmasse, dadurch gekennzeichnet, daß die Gießmasse ferner Elastomerpartikel oder -partikelagglomerate mit einer Teilchengröße kleiner 100 µm in einer Menge im Bereich von 5 Gew.% bis < 20 Gew.% umfaßt, bezogen auf die Masse des Sirups.

2. Gießmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Sirup PMMA mit einem Molekulargewicht von 50.000 bis 250.000 (M_w) in einer Menge bis zu 20 Gew.%, bezogen auf die Masse des Sirups, umfaßt.

3. Gießmasse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Elastomerpartikel oder -partikelagglomerate mit einem Anteil von 10 bis 18 Gew.%, bezogen auf die Masse des Sirups, enthalten sind.

4. Gießmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Elastomer der Partikel bzw. Agglomerate aus teilvernetztem Polymer besteht.

5. Gießmasse nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Elastomerpartikel eine Kern-Hülle-Struktur aufweisen, wobei der Kern von einem Elastomer gebildet wird und die Hülle aus einem matrixverträglichen, im Sirup im wesentlichen unlöslichen Polymer.

6. Gießmasse nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle chemisch an das Kernelastomer gebunden ist.

7. Gießmasse nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle ein thermoplastisches Polymer umfaßt.

8. Gießmasse nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle ein teilvernetztes Polymer umfaßt.

9. Gießmasse nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle im Sirup der Gießmasse quellbar ist.

10. Gießmasse nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle ein Acrylatpolymer umfaßt.

11. Gießmasse nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Kern aus einem teilvernetzten Polysiloxan besteht, welches zur Bildung der Hülle mit einem Acrylatmonomer gepfropft ist.

12. Gießmasse nach einem der Ansprüche 5 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtsanteil des Kerns in den Kern-Hülle-Elastomerpartikeln einen Anteil von 40 bis 60 Gew.% aufweist.

13. Gießmasse nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoffgehalt 60 bis 80 Gew.%, bezogen auf die Gießmasse, beträgt.

14. Sanitärformteil, hergestellt unter Verwendung einer Gießmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13.

15. Sanitärformteil in Form einer Küchenspüle gemäß Anspruch 14, wobei die Bodenstärke der Küchenspüle geringer ist als 7 mm.

16. Küchenspüle nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Bodenstärke $\leq$ 5 mm beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte .onal Application No
PCT/EP 99/01121

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F291/02 C08F265/06 C08F285/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 639 539 A (ROEHM GMBH) 22 February 1995 see column 5, line 30-59; claims 1,13; example 1	1-4,13, 14
A	EP 0 297 706 A (ICI PLC) 4 January 1989 see examples 1,2	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 May 1999	28/05/1999

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Friederich, P

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte .onal Application No
PCT/EP 99/01121

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0639539 A	22-02-1995	DE 4327610 A	23-02-1995
		CZ 9401981 A	15-03-1995
		HU 67927 A	29-05-1995
		PL 304648 A	20-02-1995
		SI 9400321 A	28-02-1995
		SK 96894 A	12-04-1995
EP 0297706 A	04-01-1989	JP 1198604 A	10-08-1989

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. ..ionales Aktenzeichen
PCT/EP 99/01121

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08F291/02 C08F265/06 C08F285/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 639 539 A (ROEHM GMBH) 22. Februar 1995 siehe Spalte 5, Zeile 30-59; Ansprüche 1,13; Beispiel 1	1-4,13, 14
A	EP 0 297 706 A (ICI PLC) 4. Januar 1989 siehe Beispiele 1,2	1-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
19. Mai 1999	28/05/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Friederich, P

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/01121

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0639539 A	22-02-1995	DE 4327610 A	23-02-1995
		CZ 9401981 A	15-03-1995
		HU 67927 A	29-05-1995
		PL 304648 A	20-02-1995
		SI 9400321 A	28-02-1995
		SK 96894 A	12-04-1995
EP 0297706 A	04-01-1989	JP 1198604 A	10-08-1989