



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 19 322 T2** 2008.01.03

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 414 898 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 19 322.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/24314**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 748 278.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/011966**

(86) PCT-Anmeldetag: **01.08.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **13.02.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **06.05.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **04.04.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **03.01.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C08L 33/12** (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

919712 01.08.2001 US

(73) Patentinhaber:

**E.I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,
US**

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR**

(72) Erfinder:

**BEAUCHEMIN, Paul Edward, East Aurora, NY
14052, US; HEITNER, Barry Jordan, East Amherst,
NY 14051, US; HUTCHINS, Clyde Spencer, Boston,
NY 14033, US; POLLAK, Keith William, Lewiston,
NY 14092, US; THOMPSON, Jennifer Leigh,
Williamsville, NY 14221, US**

(54) Bezeichnung: **FORMMASSE AUS GLASIGEN UND SEMIKRISTALLINEN POLYMEREN**

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 eingelegt, 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

TECHNISCHES GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die Erfindung betrifft eine extrudierbare thermoplastische Zusammensetzung mit hohem Füllstoffanteil, die zur Herstellung einer dekorativen Oberfläche verwendet werden kann.

BESCHREIBUNG DER VERWANDTEN TECHNIK

[0002] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung wird bevorzugt als dekorative Oberfläche verwendet, zum Beispiel bei der Herstellung von Arbeitsplatten, Toilettentischen, Bad- und Duschflächen, Spülbecken, Wandplatten und Möbeloberflächen. Die Verwendung von teilvernetztem Acryl für die Herstellung von Bädern, Wannen und Duschen ist dem Fachmann bekannt. Die Verwendung von glasfaserverstärktem Polyester in Duschen ist gleichfalls bekannt. Mit diesen Produkten ist der Markt gut versorgt, aber sie haben insofern einen Nachteil, als sie nicht leicht repariert werden können, wenn sie zerkratzt oder fleckig sind.

[0003] Kunstmarmor und Laminat sind seit vielen Jahren als Arbeitsflächenmaterialien in den Küchen- und Badmärkten verwendet worden. Mit diesen Produkten ist der Markt gut versorgt, aber sie können nicht repariert werden, wenn sie zerkratzt oder fleckig sind.

[0004] Um die obigen Nachteile zu beheben, sind in der Vergangenheit gefüllte Acryl- und gefüllte vernetzte Polyester-Zusammensetzungen verwendet worden. US-A-3 847 965 von Duggins betrifft eine gießfähige Zusammensetzung zur Herstellung von Marmorimitat, die ein Acrylpolymer oder ein Polymergemisch aufweist, das in einem polymerisierbaren Bestandteil gelöst ist und einen hohen Aluminiumoxidtrihydratanteil als Füllstoff aufweist. Diese Zusammensetzung wird dann auf ein Band oder in eine Form gegossen und dann ausgehärtet und ergibt einen flachen Körper oder Formkörper mit einer reproduzierbaren imitierten Marmorstruktur. Diese gegossenen Tafeln sind von der Oberseite bis zur Unterseite homogen und sind gewöhnlich als massive Oberfläche bekannt. Die Fähigkeit zur Wiederherstellung einer zerkratzten Oberfläche durch Schleifen oder Scheuern ist in der Branche als Erneuerbarkeit bekannt und wird von Verbrauchern besonders bevorzugt. CO-RIAN®-Massivoberflächen, die von E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, vertrieben werden, sind ein im Handel erhältliches massives Oberflächenmaterial, das eine mit Aluminiumoxidtrihydrat (ATH) und anderen Füllstoffen gefüllte Acrylgußmasse aufweist. Gegossene Massivflächentafeln sind im allgemeinen 1/4 Zoll bis 3/4 Zoll dick und werden in kostenaufwendigen Spezialanlagen hergestellt und sind daher teurer als Laminat oder Marmorimitat.

[0005] Dünnere Tafeln sind im Handel als dünnes ATH-gefülltes Strangguß-Acrylprodukt mit der Bezeichnung SSV erhältlich, hergestellt von Wilsonart International (Temple, Texas, USA). Die Kosten bleiben viel höher als für Laminat. Ein zweites, von Wilsonart entwickeltes Produkt mit der Bezeichnung SSL ist eine extrudiertes Acrylprodukt mit Wollastonit als Füllstoff. Dieses Produkt ist weniger kostenaufwendig in der Herstellung als die stranggegossene Tafel, hat jedoch Nachteile bezüglich Hitzebeständigkeit und Lösungsmittelbeständigkeit. Ein heißer Gegenstand (etwa 120°C), der auf eine aus dieser Tafel aufgebaute Arbeitsfläche abgelegt wird, haftet an der Arbeitsfläche, da die Tafel weich geworden ist. Verbesserte Beständigkeit gegen Haushaltchemikalien, wie z. B. Nagellackentferner, ist erwünscht.

[0006] General Electric Plastics (Pittsfield, Mass., USA) vertreibt eine Tafelzusammensetzung für den Dekorativflächenmarkt, ein halbkristallines Polybutylenterephthalat (PBT) hoher Dichte mit der Bezeichnung Enduran™. Spartech Corporation (St. Louis, Missouri, USA) extrudiert die Zusammensetzung zu einer Tafel und vertreibt sie unter dem Warenzeichen Endurex™. Dieses Produkt ist ein extrudiertes, mit Bariumsulfat gefülltes Gemisch aus Polybutylenterephthalat (PBT), Polyethylenterephthalat (PET) und Polycarbonat. Dieses Produkt ist in der Herstellung weniger kostenaufwendig als herkömmliche Massivflächenprodukte. Es wird jedoch eine erhöhte Kratzfestigkeit gewünscht, da es sehr leicht zerkratzt wird. Reiben mit dem Fingernagel läßt eine Fläche mit anderem Glanz zurück, die für viele Kunden unerwünscht ist.

[0007] Es besteht ein Bedarf für ein extrudiertes erneuerbares Produkt mit hohem Füllstoffanteil, das Kratzfestigkeit, Hitzebeständigkeit und Lösungsmittelbeständigkeit (oder Fleckenbeständigkeit) im gleichen oder zumindest annähernd im gleichen Grade aufweist wie normalerweise bei herkömmlichen vernetzten Massivflächenprodukten.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0008] Die erfindungsgemäße extrudierbare thermoplastische Zusammensetzung wird aus einer Kombination von 20–65 Gew.-% glasartigem Polymer, 5–35 Gew.-% halbkristallinem Polymer und 0–10 Gew.-% Kompatibilisierungsmittel für das glasartige und das halbkristalline Polymer und 10–70 Gew.-% dispersem Mineralfüllstoff gebildet; wobei das Verhältnis des glasartigen Polymers als Hauptkomponente zu dem halbkristallinen Polymer in einem Bereich von 4/1 bis 3/2 liegt. Stärker bevorzugt wird ein Bereich von 3/1 bis 3/2.

[0009] Die bereitgestellte thermoplastische Verbundtafelformmasse ermöglicht die Herstellung von dünnen massiven Oberflächenmaterialien, welche die hervorragenden Eigenschaften von herkömmlichen dickeren massiven Oberflächenmaterialien zusammen mit den Vorteilen der Handhabungsfähigkeiten und der niedrigen Verkaufspreise bieten, die normalerweise mit dekorativem Hochdrucklaminat verbunden sind. Dementsprechend besteht eine Hauptaufgabe der Erfindung darin, ein thermoplastisches Mischpolymermaterial mit hohem Füllstoffanteil bereitzustellen, das eine verbesserte Beständigkeit gegen Hitze, Flecken und Zerkratzen aufweist.

[0010] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines extrudierten thermoplastischen Materials mit hohem Füllstoffanteil, das zu einer dünnen Tafel extrudiert werden kann.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0011] Die vorliegende Erfindung ist auf eine Zusammensetzung mit hohem Füllstoffanteil für eine thermoplastische Tafel gerichtet, die aus einer Kombination aus glasartigen und halbkristallinen Polymeren besteht. Die Tafel weist eine verbesserte Beständigkeit gegen Hitze, Flecken und Zerkratzen auf.

[0012] Die Begriffe "glasartig" und "halbkristallin" beziehen sich auf die Kristallinität eines Polymers. Der Begriff "glasartig", wie er hier gebraucht wird, bezieht sich auf amorphe Polymere, die eine Glasübergangstemperatur (T_g), aber keine Schmelztemperatur (T_m) aufweisen. Vorzugsweise liegt der T_g -Wert mindestens bei der gewöhnlichen Raumtemperatur von 25°C. Diese glasartigen Polymere können in Kunststoffherstellungsanlagen wiederholt schmelzverarbeitet werden. Sie sind oft als Austauschstoffe für gewöhnliches Glas gedacht. Glasartige Polymere sind unter anderem Poly(methacrylate), ataktisches Polystyrol, Polycarbonat, Styrol-Acrylnitril (SAN) und Polyvinylchlorid (PVC). Konkrete Beispiele enthalten 20 bis 35% Poly(methylmethacrylat), vorzugsweise 30 bis 35% Poly(methylmethacrylat).

[0013] Der Begriff "halbkristallin", wie er hier gebraucht wird, bezieht sich auf Polymere, die sowohl die Glasübergangsphase als auch eine Schmelztemperatur (T_m) aufweisen. Ferner ist der T_m -Wert größer als die vorgesehene maximale Betriebstemperatur. An Küchenarbeitsflächen treten routinemäßig Arbeitstemperaturen von mindestens 65°C auf, aber wegen Anwendungen mit starker Hitze, wie z. B. bei der Konservenherstellung oder der Herstellung von Süßigkeiten, sind 95°C vorzuziehen. Daher beträgt T_m vorzugsweise mindestens 65°C. Halbkristalline Polymere kann man sich als technische Polymere vorstellen, die als Austauschstoffe für Metall und Keramik vorgesehen sind. Halbkristalline Polymere schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf Polyester, Polyamide (wie z. B. Nylon 6, Nylon 6,6 und Nylon 6,12), Poly(butylterephthalat), Polyethylterephthalat, thermoplastische Polyester-Elastomere (z. B. Hytrel®), Polypropylen, stereoreguläres Polystyrol, Aramid und Polyketon. Konkrete Beispiele enthalten 15 bis 20% Poly(butylterephthalat) und 10 bis 15% Nylon 6,12.

[0014] Es hat sich gezeigt, daß das Verhältnis von glasartigen zu halbkristallinen Bestandteilen in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung für eine erfolgreiche Arbeitsfläche oder ähnliche Oberfläche wichtig ist. Das Verhältnis sollte so gewählt sein, daß es zu einem Gleichgewicht von Eigenschaften führt, die mit der starken Beanspruchung in einer Küche oder einem Badezimmer zusammenhängen. Halbkristalline Polymere weisen eine so schlechte Kratzfestigkeit auf, daß sie durch einfaches Kratzen mit dem Fingernagel beschädigt werden, haben aber eine sehr gute Hitzebeständigkeit. Wenn sie erstmals extrudiert werden, ist die Oberfläche kratzfest; wenn aber ein Kunde einen Scheuerschwamm oder einen Reiniger auf der Oberfläche benutzt, um einen Flecken zu entfernen, wird die Polymerschicht an der Oberfläche entfernt, und die Kratzfestigkeit wird auf einen für Kunden nicht akzeptierbaren Grad reduziert, da sie die Fähigkeit zur Erneuerung einer fleckigen, zerkratzten oder beschädigten Oberfläche wünschen. Die Fähigkeit zur Erneuerung einer Oberfläche hat dazu beigetragen, daß Arbeitsflächen mit massiver Oberfläche populär geworden sind. Durch Zusatz kleiner Mengen glasartiger Polymere wird die Kratzfestigkeit von halbkristallinen Polymeren verbessert, aber nicht ausreichend, um Beschädigungen in einem Bereich mit starker Abnutzung wirksam zu beseitigen. Ein besseres Verhalten wird durch Vernetzen des Harzes oder chemische Modifikation der Polymerkette mit harten und weichen

Copolymeren zum Zerstören der Kristallinität erzielt. Vernetzte Polymere können nicht extrudiert werden, daher geht der Vorteil der kostengünstigen Produktion verloren. Eine Polymerkette mit harten und weichen Copolymeren ist ein Spezialpolymer, weshalb seine Kosten hoch sind; der Vorteil eines kostengünstigen Produkts geht verloren. Umgekehrt weisen glasartige Polymere eine sehr gute optische Klarheit, UV-Beständigkeit und Kratzfestigkeit auf, leiden aber unter schlechter Hitzebeständigkeit. Die Hitzebeständigkeit von glasartigem Polymer verbessert sich mit der Vernetzung, wobei wiederum die Extrudierbarkeit verlorengeht. Wir haben eine hervorragende extrudierbare Zusammensetzung für Oberflächentafeln mit den von Kunden geforderten Leistungseigenschaften entdeckt, die entsteht, wenn geringe Anteile halbkristalliner Polymere glasartigen Polymeren zugesetzt werden. Das Verhältnis von glasartigem Harz zu halbkristallinem Harz, welches das beste Leistungsgleichgewicht liefert, ist ein Gemisch, in dem das glasartige Harz den überwiegenden Anteil bildet und gerade genug halbkristallines Harz vorhanden ist, um für Hitzebeständigkeit zu sorgen. Wie weiter oben dargestellt, beträgt der Gewichtsanteil des glasartigen Polymers 20 bis 65%, und das halbkristalline Polymer macht 5 bis 35% der gesamten gefüllten Zusammensetzung aus, wobei vorausgesetzt wird, daß mindestens 10% eines dispersen Mineralfüllstoffs enthalten sind. Um innerhalb dieser Bereiche glasartiges Polymer als dominierende Komponente beizubehalten, liegt ein bevorzugtes Verhältnis von glasartigem zu halbkristallinem Polymer in einem Bereich von 4/1 bis 3/2. Stärker bevorzugt wird ein Bereich von 3/1 bis 3/2.

[0015] Wahlweise werden Polymergemischen Kompatibilisierungsmittel zugesetzt, um die Synergie der vermischten Materialien zu verbessern. Zum Vermischen von Polymeren werden die Materialien typischerweise erhitzt und einer Scherung ausgesetzt, wie etwa in einem Extruder oder Mischer. Bei fehlender Scherung, wie etwa in einem Extrudermundstück oder einer Heißpresse, verschmelzen die verteilten geschmolzenen Polymerbereiche. Wenn dieses Verschmelzen zugelassen wird, dann sind die Eigenschaften des fertigen Gemischs oft schlecht. Beispiele von Leistungen, die sich verschlechtern, wenn Gemische nicht kompatibilisiert werden, sind Zähigkeit, Zugfestigkeit und Biegefestigkeit, Härte und Hitzebeständigkeit. Kompatibilisierungsmittel sind Materialien, die eine Affinität für jede der Komponenten des Gemischs aufweisen und das Verschmelzen bzw. Zusammenfließen von geschmolzenen Bereichen hemmen. Kompatibilisierungsmittel schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf Emulgatoren, Tenside, Reinigungsmittel, Ethylen-Vinylacetat-Kohlenmonoxid-Terpolymer, wie z. B. Elvaloy® (vertrieben von E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, USA), Ethylen/n-Butylacrylat/Glycidylmethacrylat, ionomeres Ethylen/Methacryl-Copolymer, wie z. B. Surlyn® (gleichfalls von DuPont beziehbar), mit Maleinsäureanhydrid gepfropfte Polyolefinharze, wie z. B. Fusabond® (gleichfalls von DuPont beziehbar), statistisches Kern-Schale-Copolymer, Blockcopolymere, verzweigte Copolymere oder Kombinationen davon. Im allgemeinen ist der Anteil der Kompatibilisierungsmittel, falls diese verwendet werden, nicht höher als 10 Gew.-% einer Zusammensetzung, gleichfalls bezogen auf die glasartigen und halbkristallinen Polymere sowie den Füllstoff. Beispiele sind unter anderem bis zu 4% Ethylen/n-Butylacrylat/Glycidylmethacrylat-Copolymer und bis zu 6% ionomeres Ethylen/Methacryl-Copolymer. Wenn das glasartige Polymer Poly(methylmethacrylat) ist und das halbkristalline Polymer Poly(butylterephthalat) ist, dann ist das bevorzugte Kompatibilisierungsmittel Ethylen/n-Butylacrylat/Glycidylmethacrylat in einem Bereich von 2–6 Gew.-%. Wenn das glasartige Polymer Poly(methylmethacrylat) und das halbkristalline Polymer Nylon 6,12 ist, dann ist das bevorzugte Kompatibilisierungsmittel bis zu 4% Ethylen/n-Butylacrylat/Glycidylmethacrylat oder bis zu 6% ionomeres Ethylen/Methacryl-Copolymer oder eine Kombination davon.

[0016] Die thermoplastische Zusammensetzung enthält einen dispersen Mineralfüllstoff. Im allgemeinen erhöht dieser Füllstoff die Härte, Steifigkeit oder Festigkeit des fertigen Artikels gegenüber dem reinen Polymer oder einer Kombination von reinen Polymeren. Man wird erkennen, daß der Mineralfüllstoff dem fertigen Artikel außerdem weitere Attribute verleihen kann. Zum Beispiel kann er weitere funktionelle Eigenschaften bereitstellen, wie z. B. Flammwidrigkeit, oder er kann einem dekorativen Zweck dienen und die Ästhetik modifizieren. Einige repräsentative Füllstoffe sind unter anderem Aluminiumoxid, Aluminiumoxidtrihydrat (ATH), Aluminiumoxidmonohydrat, Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxid, Aluminiumsulfat, Aluminiumphosphat, Aluminiumsilicat, Bayerhydrat, Borsilicate, Calciumsulfat, Calciumsilicat, Calciumphosphat, Calciumcarbonat, Calciumhydroxid, Calciumoxid, Apatit, Glasblasen, Glasmikrokugeln, Glasfasern, Glasperlen, Glasflocken, Glaspulver, Glaskugeln, Bariumcarbonat, Bariumhydroxid, Bariumoxid, Bariumsulfat, Bariumphosphat, Bariumsilicat, Magnesiumsulfat, Magnesiumsilicat, Magnesiumphosphat, Magnesiumhydroxid, Magnesiumoxid, Kaolin, Montmorillonit, Bentonit, Pyrophyllit, Glimmer, Gips, Siliciumdioxid (einschließlich Sand), keramische Mikrokugeln und Keramikteilchen, Talkumpuder, Titandioxid, Diatomeenerde, Holzmehl, Borax oder Kombinationen davon. Ein konkretes Beispiel ist 40 bis 50% Bariumsulfat.

[0017] Ferner können die Füllstoffe wahlweise mit Haftmitteln beschichtet werden, wie z. B. Silan(meth)acrylat, beziehbar als Silane 8 Methacrylate A-174 von OSI Specialties (Friendly, VN). Der Füllstoff ist in Form kleiner Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von etwa 5–500 µm vorhanden.

[0018] Aluminiumoxidtrihydrat (ATH) ist oft ein bevorzugter Füllstoff für Poly(methylmethacrylat)-(PM-MA-)Systeme, da die Brechungsindizes der beiden Materialien ähnlich sind. ATH wirft Probleme auf, wenn es als Füllstoff in einem Produkt mit massiver Oberfläche verwendet wird, das in einem Extrusionsverfahren hergestellt wird, da es bei Verarbeitungstemperaturen Wasser freisetzt. Wenn daher ATH als Füllstoff eingesetzt wird, kann ein Zweistufenverfahren (weiter unten beschrieben) angewandt werden. Es hat sich gezeigt, daß Bariumsulfat gut extrudierbar ist und die für Arbeitsflächen-Anwendungen erforderliche Hitze- und Chemikalienbeständigkeit erreicht und der bevorzugte Füllstoff ist.

[0019] Beispiele einiger funktioneller Füllstoffe, die zusätzlich zu dem Mineralfüllstoff beigemischt werden können, sind Antioxidationsmittel (wie z. B. tertiäre oder aromatische Amine, Irganox® (eingetragenes Warenzeichen von Ciba Geigy), und Natriumhypophosphite), Flammenschutzmittel (wie z. B. halogenierte Kohlenwasserstoffe, Mineralcarbonate, hydrierte Minerale und Antimonoxid), UV-Stabilisatoren (wie z. B. Tinuvin, geliefert von Ciba Geigy), fleckenbeständige Mittel (wie z. B. Poly(tetrafluorethylen) (z. B. Teflon®, ein Warenzeichen von DuPont), Stearinsäure und Zinkstearat), oder Kombinationen davon. Wahlweise kann Aluminiumoxid (Al_2O_3) zur Verbesserung der Kratzfestigkeit zugesetzt werden. Fasern (z. B. Glas, Nylon und Kohlenstoff) können zugesetzt werden, um mechanische Eigenschaften zu verbessern.

[0020] Die thermoplastische Zusammensetzung kann wahlweise dekorative Füllstoffe enthalten. Solche dekorativen Füllstoffe können zwar eine geringere Auswirkung auf physikalische Eigenschaften haben, sind aber in erster Linie aus ästhetischen Gründen vorhanden. Beispiele geeigneter dekorativer Füllstoffe sind unter anderem Pigmente und andere wasserunlösliche Farbstoffe, reflektierende Flocken, Metallteilchen, Steine, farbiges Glas, farbiger Sand von verschiedenen Größen, Holzprodukte, wie z. B. Fasern, Pellets und Pulver, und andere. Die Teilchengröße variiert mit der Natur des dekorativen Füllstoffs und kann bis zu mehreren Zentimeter betragen. Es ist zulässig, kleinere Anteile von Zusatzstoffen wie z. B. Farbstoffen, Trennmitteln, Fluidisierungsmitteln, Viskositätskontrollmitteln, Härtungsmitteln, Antioxidationsmitteln und dergleichen beizumengen, die dem Durchschnittsfachmann bekannt sind, solange sie die mechanischen Eigenschaften der Erfindung nicht beeinträchtigen.

[0021] Tafelmaterial kann in einem einstufigen Prozeß durch direkte Tafelextrusion oder in einem zweistufigen Prozeß erzeugt werden. Bei Direktextrusionspolymer können Zusatzstoffe und Füllstoff in einen Doppelschneckenextruder oder einen Zusatzknetzer gegeben werden, wo das Harz geschmolzen und der Füllstoff gleichmäßig in der Schmelze dispergiert wird. Die Schmelze fließt dann zu einer Zahnrادpumpe und in eine Breitschlitzdüse. In dem zweistufigen Prozeß werden Zusatzstoffe und Füllstoff in einen Doppelschneckenextruder oder einen Zusatzknetzer gegeben, wo das Harz geschmolzen und der Füllstoff gleichmäßig in der Schmelze dispergiert wird. Die Schmelze fließt dann zur Strangdüse und dann entweder zu einem Schmelzenschneider oder zu einer Kühlwanne und einem Zerkleinerer. Die Pellets und möglicherweise ein Farbstoff werden dann in einen Einzelschneckenextruder gegeben. Die aus dem Einzelschneckenextruder austretende Schmelze wird gewöhnlich zu einer Zahnrادpumpe und dann in eine Breitschlitzdüse befördert. Das Extrudat wird dann durch Kalandrierwalzen verarbeitet, um die gewünschte Oberflächengüte zu erzielen.

[0022] Extrusion ist das bevorzugte Verfahren zur Herstellung von Tafelmaterial aus der erfindungsgemäßen Zusammensetzung. Wasser und Wasserdampf stören die Extrusion von Polymeren. Daher werden vorzugsweise Polymere, Kompatibilisierungsmittel, Mineralfüllstoffe und funktionale Füllstoffe ausgewählt, die kein Wasser enthalten oder während der Extrusion erzeugen. Bei der Verwendung von Hydraten ist mit Sorgfalt vorzugehen, da sie bei typischen Extrudertemperaturen Hydratwasser abgeben.

[0023] Die vorliegende Erfindung wird nun unter Bezugnahme auf die folgenden Arbeitsbeispiele und Vergleichsbeispiele genauer beschrieben. Alle Größen werden in Gewichtsprozent angegeben, wenn nicht anderes festgestellt wird.

Beispiele 1–2

[0024] Ein Gemisch von 30,6 Gew.-% des glasartigen Acrylharzes MS 983 (geliefert von Ineos, Southampton, England) und 20,4 Gew.-% des halbkristallinen Harzes Crastin® 6129, Polybutylterephthalat (geliefert von E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware) wurde mit Elvaloy® 4170, Copolymer von Ethylen/n-Butylacrylat (BA)/Glycidylmethacrylat (GMA) (bekannt als E(BA/GMA-Kautschuk) (geliefert von E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware) in einem Anteil von 4 Gew.-% kompatibilisiert. In Beispiel 1 war der Füllstoff 45 Gew.-% BaSO_4 von 12 μm (Teilchengröße) (Cimbar PC, geliefert von CIMBAR Performance Minerals, Cartersville, Georgia). In Beispiel 2 war der Füllstoff 30 Gew.-% CIMBAR PC, vermischt mit 15 Gew.-% RCF-015, 15 μm -Glas (geliefert von Nippon Glass Fiber Co., Ltd.).

Beispiele 3–4

[0025] In den Beispielen 3 und 4 wurden 34,3 Gew.-% des glasartigen Acrylharzes MS 983 und 14,7 Gew.-% des halbkristallinen Harzes Zytel® 158 (Nylon 6,12, geliefert von DuPont) verwendet. Die Polymere werden durch eine Kombination aus 4 Gew.-% Surlyn® 7940 (Ethylen/Methacrylsäure-Ionomer, geliefert von DuPont) und 2 Gew.-% Elvaloy® 4170 kompatibelisiert. In Beispiel 3 war der Füllstoff 45 Gew.-% CIMBAR PC. In Beispiel 4 war der Füllstoff eine Kombination aus 30 Gew.-% CIMBAR PC, vermischt mit 15 Gew.-% RCF-015, 15 µm-Glas (geliefert von Nippon Glass Fiber Co., Ltd.).

Kontrollbeispiel 5

[0026] Halbkristallines Polybutylterephthalat, Crastin® 6129, das 28 Gew.-% der Endzusammensetzung ausmachte, wurde dem glasartigen thermoplastischen Ethylen/Methacrylsäure-Copolymer (Surlyn® 9945, geliefert von DuPont) zugesetzt, das 25 Gew.-% der Zusammensetzung bildete. Diese Surlyn®-Qualität hat eine Glasübergangstemperatur T_g von weniger als 25°C. Die Polymere wurden mit 2 Gew.-% Elvaloy 4170 E/BA/GMA-Kautschuk kompatibelisiert. Der Füllstoff war BaSO₄ (Blanc Fixe, geliefert von Polar Mineral) mit 45 Gew.-% der Endzusammensetzung.

Kontrollbeispiel 6

[0027] Das glasartige Harz Poly(methylmethacrylat) (Plexiglas® VO 45, geliefert von Atofina Chemicals, Philadelphia, Pennsylvania, USA) bildete 42 Gew.-% des Vergleichsbeispiels ohne eine halbkristalline Komponente. Elvaloy 4170 E/BA/GMA-Kautschuk bildete 6,0 Gew.-% der Zusammensetzung als Zähigkeitsverbesserer. Der Füllstoff war eine Kombination aus BaSO₄ (Blanc Fixe, geliefert von Polar Mineral) mit 33 Gew.-%, plus 5,0 Gew.-% Glass Fritz plus 10,0 Gew.-% starre, inerte Hohlkeramik (vertrieben unter der Handelsbezeichnung Zeospheres von der 3M Corporation). Es wurden 4 Gew.-% eines Farbkonzentrats zugesetzt.

Kontrollbeispiel 7

[0028] Ein Vergleichsbeispiel ausschließlich mit halbkristallinen Polymeren enthielt 45 Gew.-% Crastin® 6129, 15 Gew.-% Zytel® 42A, 3,0 Gew.-% Elvaloy® 4170 und 37 Gew.-% Blanc Fixe als Füllstoff.

[0029] Die obigen Proben wurden auf einem 27 mm Leistritz-Doppelschneckenextruder (American Leistritz Extruder Corporation, Somerville, New Jersey) mit einer Zahnradschnecke und einer Breitschlitzdüse extrudiert. Das Extrudat wurde durch Kalanderwalzen zu 0,80 Zoll dicken 10 Zoll breiten Tafeln verarbeitet und in Bezug auf die oben erwähnten Oberflächeneigenschaften getestet.

Ergebnisse

[0030] Alle Proben wurden einer Testreihe ausgesetzt, um verschiedene physikalische Eigenschaften zu bestimmen. Zur Bestimmung der Hitzebeständigkeit wurden Proben unter Anwendung von NEMA LD3, Abschnitt 3.25, Strahlungshitzebeständigkeit, getestet. Eine Note "bestanden" wurde Proben verliehen, die Temperaturen von mehr als 200°C ohne Versagen widerstehen konnten (Beispiele von Versagen sind Verfärben, Blasenbildung, Sieden, körperliche Deformation, Kleben und Glanzänderung). Die Fleckenbeständigkeit wurde unter Anwendung von NEMA LD3, Abschnitt 3.4, Reinigungsfähigkeit/Fleckenbeständigkeit, und ANSI Z124 "Für Flecken-, Chemikalien und Zigarettenbeständigkeit", ermittelt. Eine Note "bestanden" wurde Proben verliehen, die eine ebenso gute oder bessere Fleckenbeständigkeit als im Handel erhältliche Massivoberflächen aufwiesen.

[0031] Die Kratzfestigkeit wurde unter Verwendung von drei nicht laminierten Proben mit Abmessungen von 21/4 Zoll × 6 Zoll ermittelt. Die Oberflächen der Proben wurden mit 150 er Sandpapier geschliffen und 45 Takt auf einem Crockmeter (Reibechtheitsprüfer) (Atlas Electronic Devices Co., Modell CM-5) ausgesetzt, der mit einem Arm ausgestattet war, der eine Kraft von 9 N auf die Probe ausübte. Der Arm kommt mit dem Verbundstoff über einen Finger in Kontakt, der mit einem Baumwolltuch bedeckt ist. Das Verhältnis des Glanzes bei 60°C, Gm, der unzerkratzten Oberfläche, Go, zu dem der zerkratzten Oberfläche (Go/Gm) wird berechnet. Go/Gm = 1 zeigt eine ideale Kratzfestigkeit an. Eine Bewertung von mehr als 0,44 bedeutete "bestanden". Die Bestanden-Bewertung wurde auf der Basis der Leistung von handelsüblichen Oberflächentafeln festgesetzt. Dünne Tafeln, die aus Gemischen bestanden, die überwiegend halbkristallin sind und eine kleinere Komponente aus glasartigem Polymer aufweisen, werden im Hinblick auf Zerkratzen als Elemente mit schlechter Leistung angesehen und haben typischerweise eine Bewertung von 0,2–0,3. Typische Massivoberflächen-Produkte

te auf Acrylbasis, deren Kratzverhalten als gut angesehen wird, haben statistisch eine Bewertung von etwa 0,4–0,5. Daher wurde 0,44 als minimale Bewertung angesehen, die benötigt wird, um eine kommerziell akzeptierbare kratzfeste Oberfläche zu erhalten.

[0032] In Tabelle 1 sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

TABELLE 1

Probe	Hitzebeständigkeit	Fleckenbeständigkeit	Kratzfestigkeit
Beispiel	bestanden	bestanden	bestanden
Beispiel 2	bestanden	bestanden	bestanden
Beispiel 3	bestanden	bestanden	bestanden
Beispiel 4	bestanden	bestanden	bestanden
Kontrolle 5	bestanden	bestanden	nicht bestanden
Kontrolle 6	nicht bestanden	bestanden	bestanden
Kontrolle 7	bestanden	nicht bestanden	nicht bestanden

Patentansprüche

1. Extrudierbare Formmasse, welche die folgenden Komponenten (a) bis (d) in Gew.-% aufweist:
 - (a) 20–65% glasartiges Polymer
 - (b) 5–35% halbkristallines Polymer; und
 - (c) 0–10% Kompatibilisierungsmittel für das glasartige und das halbkristalline Polymer; und
 - (d) 10–70% dispersen Mineralfüllstoff; und
 - (e) wobei das Verhältnis des glasartigen Polymers zu dem halbkristallinen Polymer in einem Bereich von 4/1 bis 3/2 liegt.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der (e) das Verhältnis in einem Bereich von 3/1 bis 3/2 liegt.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der (c) Kompatibilisierungsmittel vorhanden ist.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei
 - (a) das glasartige Polymer eine Glasübergangstemperatur von mindestens 25°C aufweist; und
 - (b) das halbkristalline Polymer eine Schmelztemperatur von mindestens 65°C aufweist; und
 - (c) der disperse Mineralfüllstoff kein Wasser oder Hydratwasser enthält.
5. Extrudierbare Formmasse nach Anspruch 4, wobei
 - (a) das glasartige Polymer ein Acrylpolymer ist; und
 - (b) das halbkristalline Polymer ein Polyesterpolymer ist.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, wobei
 - (a) das Acrylpolymer Poly(methylmethacrylat) ist; und
 - (b) das Polyesterpolymer Poly(butylterephthalat) ist.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, wobei
 - (a) das Kompatibilisierungsmittel Ethylen/n-Butylacrylat/Glycidyl-methacrylat-Copolymer ist; und
 - (b) der disperse Mineralfüllstoff Bariumsulfat ist.
8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, wobei
 - (a) das Acrylpolymer 20–35% Poly(methylmethacrylat) ist; und
 - (b) das Polyesterpolymer 15–20% Poly(butylterephthalat) ist; und
 - (c) das Kompatibilisierungsmittel 2–6% Ethylen/n-Butylacrylat/Glycidyl-methacrylat-Copolymer ist; und
 - (d) der disperse Mineralfüllstoff 40–50% Bariumsulfat ist.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 4, wobei:
 - (a) das glasartige Polymer Acrylpolymer ist; und
 - (b) das halbkristalline Polymer Polyamidpolymer ist.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, wobei:

- (a) das Acrylpolymer Poly(methylmethacrylat) ist; und
- (b) das Polyamid Nylon 6,12 ist.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, wobei:

- (a) das Kompatibilisierungsmittel unter Ethylen/n-Butylacrylat/Glycidyl-methacrylat-Copolymer, ionomerem Ethylen/Methacryl-Copolymer oder einer Kombination davon ausgewählt ist; und
- (b) der disperse Mineralfüllstoff Bariumsulfat ist.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, wobei:

- (a) das Acrylpolymer 30–35% Poly(methylmethacrylat) ist; und
- (b) das Polyamidpolymer 10–15% Nylon 6,12 ist; und
- (c) das Kompatibilisierungsmittel bis zu 4% Ethylen/n-Butylacrylat/Glycidylmethacrylat-Copolymer, bis zu 6% ionomeres Ethylen/Methacryl-Copolymer oder eine Kombination daraus ist; und
- (d) der disperse Mineralfüllstoff 40–50% Bariumsulfat ist.

13. Feststoff, der aus der Zusammensetzung nach Anspruch 1 geformt wird.

14. Feststoff nach Anspruch 13 in Form einer Folie.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen