(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 694 33 719 T2** 2005.03.24

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 639 613 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **694 33 719.6**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **94 305 790.1**
(96) Europäischer Anmeldetag: **04.08.1994**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **22.02.1995**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **21.04.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **24.03.2005**

(51) Int Cl.[7]: **C08K 7/04**
C08K 3/34

(30) Unionspriorität:
109114 **19.08.1993** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, ES, FR, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:
General Electric Co., Schenectady, N.Y., US

(74) Vertreter:
Luderschmidt, Schüler & Partner, 65189 Wiesbaden

(72) Erfinder:
Mordecai, Woodie Daniel, Mount Vernon, Indiana 47620, US; Yates, John Bennie, Clenmont, New York 12077, US

(54) Bezeichnung: **Mineralgefüllte thermoplastische Formmasse**

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

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine verbesserte formbare thermoplastische Zusammensetzung, die in Beimischung ein spezielles Polymer oder Mischungen spezieller Polymere und ein spezielles Mineraladditiv besitzt. Das spezielle Mineraladditiv dieser Erfindung besitzt nadelartige Partikel von relativ geringem Durchmesser und einem hohen Längenverhältnis von Länge zu Durchmesser. Ein geformter Artikel, der die erfindungsgemäße Zusammensetzung verwendet, kann einen geringeren thermischen Expansionskoeffizienten (CTE) und / oder eine hohe Deutlichkeit des Abbilds (DOI) besitzen, was zu einem geformten Artikelführt, der eine Klasse – A – Oberfläche besitzen kann oder eine verbesserte Oberfläche, wie auch weitere verbesserte Eigenschaften, insbesondere Schlagzähigkeit im Vergleich mit anderen Mineraladditiven.

[0002] Eine Klasse – A- Oberfläche wurde auf vielen verschiedenen Wegen ohne allgemeingültige Definition definiert. Eine akzeptierte Definition ist eine glänzende, glatte und polierte Oberfläche, die so glatt sein sollte, wie diejenige eines derzeitigen Automobilaußenteils, das aus Blech hergestellt ist. Eine weitere Definition ist, dass die sichtbare Oberfläche des Artikels im fertiggestellten Zustand frei ist von exponieren Glasfasern, Abquetschflächen, scharfen Kanten, sichtbaren Trennlinien, Weißfärbung durch Mikroreste, Porosität, Haarrissen, Oberflächenerhebungen und offensichtlichen Ausbesserungen. In der vorliegenden Erfindung basiert ein weiterer Weg zur Bestimmung einer Klasse-A-Oberfläche auf der Deutlichkeit des Abbilds (DOI), welche eine Bestimmung oder Messung von reflektiven Lichtwellen ist.

[0003] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind in vielen Anwendungen nützlich, aber insbesondere in äußeren Automobil-Seitenverkleidungsanwendungen, wie Armaturenbrettern und Seitenverkleidungsteilen, und sie können ebenso Verwendung finden an solchen Teilen wie Stossstangen, Hauben, Instrumententafeln, Kofferraumdeckeln, Türfüllungen etc.. Auf Grund der Lackierofentemperaturen, die während der Markierung des Automobils verwendet werden, ist ein so gering wie möglicher thermischer Expansionskoeffizient (CTE) erwünscht, um so eng wie mögliche Toleranzen zwischen geformten thermoplastischen Teilen oder zwischen Plastik und Metallteilen zu erhalten, aber immer noch alle anderen wertvollen Eigenschaften der verwendeten thermoplastischen Teile beizubehalten. In anderen Worten: die Teile würden vorhersagbare fertige Dimensionen besitzen. Zusätzlich können die mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen hergestellten Teile eine Klasse-A-Oberfläche besitzen, gemessen durch die Deutlichkeit des Abbilds (DOI), welches ein Maß ist für reflektive Lichtwellen.

BESCHREIBUNG DES VERWANDTEN STANDS DER TECHNIK

[0004] Das U.S. Patent 5,091,461 offenbart und beansprucht eine amorphe Polymermatrix und einen organischen Füllstoff mit verbesserten Eigenschaften eines reduzierten thermischen Expansionskoeffizienten, einer hohen Pfeil-Schlagzähigkeit und einer guten Widerstandsfähigkeit gegen Wärme unter Belastung. Die Zusammensetzung besteht aus einem aromatischen Polycarbonat, einem Kautschuk-modifizierten Homopolymer oder Copolymer, wie Acrylnitril-butadien-styrol (ABS) und einem anorganischem Füllstoff mit einer Partikelgröße im Durchmesser von weniger als 44 Micron (μm) und einem Durchmesser zu Dicke-Verhältnis von 4 bis 24. Die offenbarten anorganischen Füllstoffe sind jedoch Tone und Talke. Das Patent offenbart ebenso, dass die große Dimension des Füllstoffs der Durchmesser ist und die Dicke die kleine Dimension ist, was zeigt, dass der Füllstoff mehr ein plattenförmiger Partikel oder ein schuppenförmiger Partikel ist. Die JP-A-3100062 offenbart thermoplastische Harzzusammensetzungen, die zusammengesetzt sind aus 20-50 Gew.-% thermoplastischem Harz und 80-50 Gew.-% anorganischer Faser, wobei 80-20 Gew. % der anorganischen Faser Glasfaser ist und 20-80 Gew. % Wollastonit ist, mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 1-15 μm und einem Längenverhältnis von 3-20.

[0005] Mit der stets wachsenden Verwendung von Plastik in der automobilen Anwendung, insbesondere äußeren Teilen davon, existiert ein Bedürfnis für Plastikteile, die einen geringen thermischen Expansionskoeffizienten und Stabilität bei der hohen Wärme der Lackieröfen besitzen. Dies ist begründet in der Vermeidung von übermäßiger Expansion der Plastikteile unter Hitze, was zu einem Verziehen oder schlechter Passung führen würde, wie z.B. bei einem Kotflügel oder einer Tür eines Autos. Ebenso wichtig ist die Schlagzähigkeit, insbesondere bei solchen Teilen, wie dem Armaturenbrett und der Seitenverkleidung, die ein Plastikstreifen ist, der entlang des unteren Teils der Außenseite des Automobils verläuft, wie auch bei anderen äußeren Automobilkarosserieteilen. Es ist ebenso wichtig, dass solche geformte Teile eine Klasse-A-Oberfläche besitzen.

[0006] Wenn Füllstoffe, wie Glasfasern, Glimmer, Glasschuppen, Ton oder Talkfüller verwendet werden, die nicht die spezielle Partikelgröße dieser Erfindung in thermoplastischen Zusammensetzungen besitzen, werden eine oder mehrere der erwünschten Eigenschaften beeinflusst. So wird z.B. die DOI verringert (die ein Maß für

die Oberflächenglattheit ist), Brüchigkeit, eine schlechte Schlagzähigkeit, geringe oder keine CTE-Verminderung etc. treten auf.

[0007] Daher ist es ein Gegenstand der Erfindung, eine verbesserte thermoplastische Formmasse zur Verfügung zu stellen, die einen geringeren thermischen Expansionskoeffizienten besitzt.

[0008] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Bereitstellung einer verbesserten thermoplastischen Formmasse, die nach Formung zu einer Klasse-A-Oberfläche führen kann, bestimmt durch die Deutlichkeit des Abbilds.

[0009] Ein noch weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Bereitstellung einer verbesserten thermoplastischen Formmasse, die nach Formung verbesserte Oberflächencharakteristika besitzt.

[0010] Ein noch weiterer Gegenstand dieser Erfindung ist die Bereitstellung einer verbesserten thermoplastischen Formmasse, die nach Formung eine verbesserte Schlagzähigkeit besitzt.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

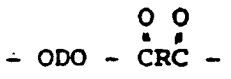
[0011] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird eine thermoplastische Formmasse zur Verfügung gestellt, aufweisend in Beimischung (1) ein thermoplastisches Polymer, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem Copolyetherimidester, einem Copolyetherester, einem Polyalkylenterephthalat, einem aromatischen Polycarbonat, Blends daraus und Blends daraus mit anderen Polymeren und (2) ein partikuläres, mineralisches Additiv bestehend aus Calciummetasilikat mit nadelartigen Partikeln, mit Glimmer, Talk oder Russ, wobei Calciummetasilikat in einer Menge von zumindest 50 Gew.-% des Blends vorliegt, und wobei Calciunmetasilikat eine zahlengemittelte, mittlere Länge von 1,0 µm bis 50 µm und einen zahlengemittelten, mittleren Durchmesser von 0,1 bis 10 µm hat.

[0012] Der thermoplastische Polymeranteil der innigen Mischung dieser Erfindung beträgt vorzugsweise mindestens 30 – 95 Gew. % und insbesondere mindestens 50 – 95 Gew. %.

[0013] Der Anteil an Mineraladditiv in der innigen Mischung beträgt vorzugsweise 70 – 5 Gew.% und insbesondere 50 – 5 Gew. %, wobei die Gewichtsprozente bezogen sind auf das Gesamtgewicht der hier offenbarten thermoplastischen Formmasse.

[0014] Die Copolyetherimidester, die in dieser Erfindung eingesetzt werden können, bestehen aus einer Vielzahl wiederkehrender langkettiger Estereinheiten und kurzkettiger Estereinheiten, die durch Imido-Ester-Verknüpfungen miteinander verbunden sein können.

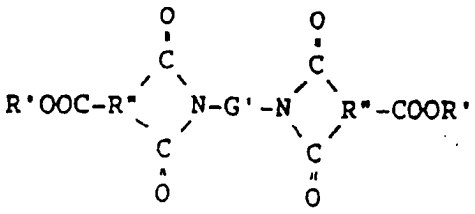
[0015] Die harten Segmente dieser Elastomere bestehen im wesentlichen aus multiplen kurzkettigen Estereinheiten, die dargestellt sind durch die Formel



(I)

worin R ein dilaventer Rest ist, der nach Entfernung der Carboxylgruppen aus einer aromatischen Dicarbonsäure verbleibt, welche ein Molekulargewicht von weniger als etwa 300 besitzt, und worin D ein divalenter Rest ist, der nach Entfernung von Hydroxylgruppen aus einem Diol verbleibt, welches ein Molekulargewicht von weniger als etwa 250 besitzt, unter der Maßgabe, dass die kurzkettigen Estereinheiten etwa 20-85 Gew.-% des Copolyetherimidesters ausmachen.

[0016] Die weichen Segmente dieser Polymere sind abgeleitet von Poly(oxyalkylendümid)disäure, die charakterisiert werden kann durch die nachfolgende Formel:



(II)

worin jedes R" unabhängig ein trivalenter organischer Rest ist, vorzugsweise ein C_2 bis C_{20} aliphatischer, aro-

matischer oder cycloaliphatischer trivalenter organischer Rest, R' unabhängig Wasserstoff oder ein monovalenter organischer Rest ist, der vorzugsweise ausgewählt ist aus den C_1 bis C_6 aliphatischen und cycloaliphatischen Resten und C_6 bis C_{12} aromatischen Resten, z.B. Benzyl, sehr bevorzugt Wasserstoff, und G' der Rest ist, der nach der Entfernung der terminalen (oder annähernd so terminal wie möglich) Aminogruppen aus einem langkettigen Etherdiamin verbleibt, welches ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 600 bis etwa 12.000 besitzt, vorzugsweise von etwa 900 bis etwa 4.000, und ein Kohlenstoff zu Sauerstoff- Verhältnis von 1,8 bis etwa 4,3 besitzt.

[0017] Diese langkettigen Etherglykole, aus denen das Polyoxyalkylendiamin hergestellt wird, umfassen Poly(ethylenether)glykol, Poly(propylenether)glykol, Poly(tetramethylenether)glykol, statistische oder Blockcopolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid, einschließlich Propylenoxid-terminiertes Poly(ethylenether)glykol und statistische oder Blockcopolymere von Tetrahydrofuran mit geringen Mengen eines zweiten Monomers, wie z.B. Methyltetrahydrofuran. Insbesondere bevorzugte Poly(alkylenether)glykole sind Poly(propylenether)glykol und Poly(ethylenether)glykol, em Ende abgeschlossen mit Poly(propylenether)glykol und / oder Propylenoxid.

[0018] Die Tricarbonsäurekomponente ist ein Carbönsäureanhydrid, das eine zusätzliche Carboxylgruppe enthält, oder die entsprechende Säure davon, die zwei Imid-bildende vicinale Carboxylgruppen statt der Anhydridgruppe enthält. Mischungen davon sind ebenso geeignet. Die zusätzliche Carboxylgruppe muss verestert und vorzugsweise und im wesentlichen nicht imidisierbar sein.

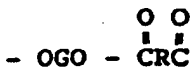
[0019] Weiterhin können dem Fachmann, obwohl Trimellithanhydrid als die Tricarbonsäurekomponente bevorzugt ist, jede aus einer Anzahl geeigneter Tricarbonsäurebestandteile in den Sinn kommen.

[0020] Die thermoplastischen Elastomere umfassen im allgemeinen das Reaktionsprodukt von Dimethylterephthalat, vorzugsweise mit bis zu 40 Mol% einer weiteren Dicarbonsäure, 1,4-Butandiol, im allgemeinen mit bis zu etwa 40 Mol% eines weiteren gesättigten oder ungesättigten aliphatischen und / oder cycloaliphatischen Diols, und eine Polyoxyalkylen-Diamid-Disäure, die hergestellt ist aus einem Polyoxyalkylendiamin eines Molekulargewichts von etwa 600 bis etwa 12.000, vorzugsweise von etwa 900 bis etwa 4.000, und Trimellithanhydrid. Mischungen von zwei verschiedenen Diole können eingesetzt werden, wie 1,4-Butandiol und 1,4-Butendiol.

[0021] Die hierin beschriebenen Polyetherimidester und die Verfahren für ihre Herstellung sind vollständiger beschrieben in U.S. Patent 3,123,192, 3,763,109, 3,651,014, 3,663,655 und 3,801,547.

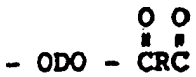
[0022] Die Herstellung des Copolyetherimidesters ist vollständiger beschrieben in U.S. Patent 4,556,705.

[0023] Ein weiteres thermoplastisches Harz, das gemäß dieser Erfindung eingesetzt werden kann, sind die Copolyetherester, die ebenso aus einer Vielzahl wiederkehrender langkettiger Estereinheiten und kurzkettiger Estereinheiten bestehen, Kopf an Schwanz verbunden durch Esterverknüpfungen. Die langkettigen Estereinheiten sind dargestellt durch die Formel



(III)

und die kurzkettigen Estereinheiten sind dargestellt durch die Formel



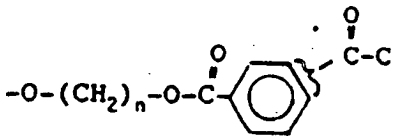
(IV)

worin G ein divalenter Rest ist, der nach der Entfernung von terminalen Hydroxylgruppen aus einem Poly(alkylenoxid)glykol verbleibt, welches ein zahlenmittleres Molekulargewicht von etwa 400 bis etwa 6.000 und ein Kohlenstoff zu Sauerstoff Atomverhältnis von etwa 2,0 – 4,3 besitzt, R ein divalenter Rest ist, der nach Entfernung von Carboxylgruppen aus einer aromatischen Dicarbonsäure verbleibt, welche ein Molekulargewicht von weniger als etwa 300 besitzt und D ein divalenter Rest ist, der nach Entfernung von Hydroxylgruppen von einem Diol verbleibt, welches ein Molekulargewicht von weniger als etwa 250 besitzt, unter der Maßgabe, dass die kurzkettigen Estereinheiten etwa 25 – 70 Gew.-% des Copolyetheresters ausmachen.

[0024] Detailliertere Beschreibungen geeigneter Copolyetherester und Verfahren zu ihrer Herstellung sind weiterhin beschrieben in U.S. Patent Nr. 3,023,192, 3,651,014, 3,763,109, 3,766,146 und 4,355,155.

[0025] Die hochmolekulargewichtigen Polyalkylenterephthalate sind ein weiteres thermoplastisches Harz, das gemäß der Erfindung verwendet werden kann, und sie sind Polyester, die abgeleitet sind von einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Diol oder Mischungen davon, welche 2 oder mehr Kohlenstoffatome und mindestens eine aromatische Dicarbonsäure enthalten. Die hier verwendeten Polyester sind kommerziell erhältlich oder können durch bekannte Techniken hergestellt werden, wie z.B. durch die Alkoholyse von Estern der Phthalsäure oder der Kombination von Phthalsäuren mit einem aliphatischen Diol und anschließender Polymerisation durch Erhitzen des Diols mit den freien Säuren oder mit Halogenderivaten davon, und durch ähnliche Verfahren. Diese sind beschrieben in U.S. Patent Nr. 2,465,319 und 3,047,539 und anderswo.

[0026] Eine Klasse bevorzugter Polyester, die erfindungsgemäß eingesetzt wird, stammt aus der Familie, die aus den hochmolekulargewichtigen, polymeren aliphatischen Terephthalaten und / oder Isophthalaten mit Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel:



(V)

worin n eine ganze Zahl von zwei bis vier ist, und den Mischungen solcher Ester besteht, einschließlich Copolyester von Terephthal und Isophthalsäuren mit bis zu etwa 30 Mol% Isopththalsäureeinheiten.

[0027] Insbesondere bevorzugte Polyester sind Poly(ethylenterephthalat) und Poly(1,4-butylenterephthalat), obwohl Poly(propylenterephthalat) hier ebenso eingesetzt werden kann.

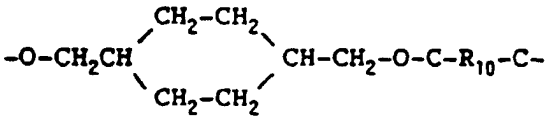
[0028] Zur Verdeutlichung besitzen hochmolekulargewichtige Polyester eine intrinsische Viskosität von mindestens etwa 0,4 Deziliter(dl)/g und vorzugsweise mindestens 0,7 dl/g, gemessen in einer 60:40 Phenol-Tetrachlorethan-Mischung bei 30°C. Bei intrinsischen Viskositäten von mindestens etwa 1,1 dl/g tritt eine weitere Erhöhung der Zähigkeit der vorliegenden Zusammensetzungen auf.

[0029] Ebenso im Bereich der vorliegenden Erfindungen bezüglich der hochmolekulargewichtigen linearen Polyester eingeschlossen sind Kombinationen von Polybutylenterephthalaten und Polyethylenterephthalaten. Die Kombinationen können Mischungen davon sein, oder Mischungen von Copolymeren von Polybutylenterephthalat und Polyethylenterephthalat mit Homopolymeren von Polybutylenterephthalat, oder Copolymere der zwei Polyester. Die bevorzugte Kombination ist eine Mischung von Polybutylenterephthalat und Polyethylenterephthalat. Obwohl während der Extrusion der Mischung der zwei Polyester etwas Copolymer gebildet werden kann, vermutlich im etwa 5 Gew.-%-Bereich. Normalerweise wird ein Phosphorstabilisator zugegeben, insbesondere ein Phosphit, um die Bildung des Copolymers von dem Polybutylenterephthalat und dem Polyethylenterephthalat zu unterdrücken. In den Mischungen davon besteht die Zusammensetzung im wesentlichen aus 30-70 und vorzugsweise 40-60 Gewichtsteilen des Polybutylenterephthalats und entsprechend 70-30 Teilen und vorzugsweise 60 bis 40 Gewichtsteilen des Polyethylenterephthalats, wobei die Gewichtsteile auf das Gesamtgewicht des Polybutylenterephthalats und Polyethylenterephthalats bezogen sind.

[0030] Ebenso hier einbezogen sind die obigen Polyester mit geringen Mengen, z.B. von 0,5 bis etwa 2 Gew. %, Einheiten die von aliphatischen Säuren und / oder aliphatischen Polyolen abgeleitet sind, um Copolyester zu bilden. Die aliphatischen Polyole umfassen Glykole, wie Poly(ethylenglykol). Diese können hergestellt werden nach den Lehren von bspw. U.S. Patent Nr. 2,465,319 und 3,047,539.

[0031] Unter den Einheiten, die in den Copolyestern vorhanden sein können, sind solche, die abgeleitet sind von aliphatischen Dicarbonsäuren, z.B. von bis zu und mehr als etwa 50 Kohlenstoffatomen, einschließlich cycloaliphatischen geradkettigen und verzweigtkettigen Säuren, wie Adipinsäure, Cyclohexandiessigsäure, dimerisierten C_{16}-C_{18} ungesättigten Säuren (die 32 bis 36 Kohlenstoffatome besitzen), trimerisierten Säuren und dergleichen.

[0032] Weitere bevorzugte Klassen von Polyestern, die in der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, sind abgeleitet von einem cycloaliphatischen Diol und einer aromatischen Dicarbonsäure, hergestellt durch Kondensation entweder des cis- oder trans-Isomers (oder Mischungen davon) von z.B. 1,4-Cyclohexandimethanol mit der aromatischen Dicarbonsäure, um einen Polyester herzustellen, der wiederholende Einheiten der nachfolgenden Formel besitzt:

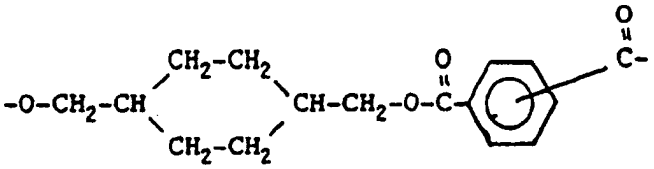


(VI)

worin das 1,4-Cyclohexandimethanol ausgewählt ist aus den cis- und trans-Isomeren davon und R_{10} einen Arylrest darstellt, der 6 bis 20 Kohlenstoffatome enthält und der der von einer aromatischen Dicarbonsäure abgeleitete decarboxylierte Rest ist.

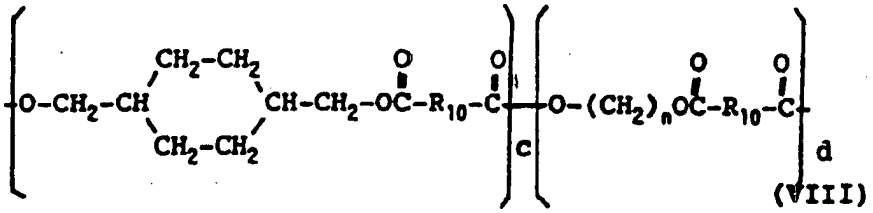
[0033] Beispiele von in der obigen Formel mit R_{10} bezeichneten aromatischen Dicarbonsäuren umfassen Isophthal- oder Terephthalsäure, 1,2-Di(p-carboxyphenyl)ethan, 4,4'Dicarboxydiphenylether etc. und Mischungen davon. All diese Säuren enthalten mindestens einen aromatischen Kern. Verschmolzene Ringe können ebenso vorhanden sein, wie z.B. in 1,4- oder 1,5-Naphthalindicarbonsäuren. Die bevorzugte Dicarbonsäure ist Terephthalsäure oder Mischungen von Terephthal- und Isophthalsäure.

[0034] Ein bevorzugter Polyester kann hergeleitet sein aus der Reaktion von entweder dem cis- oder traps-Isomer (oder einer Mischung davon) von 1,4-Cyclohexandimethanol mit einer Mischung von Iso- und Terephthalsäuren. Diese Polyester besitzen wiederholende Einheiten der Formel:



(VII)

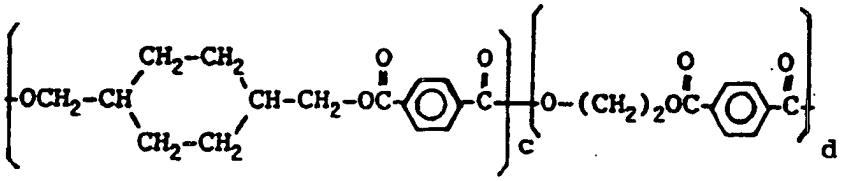
[0035] Ein weiterer bevorzugter Polyester ist ein Copolyester, der abgeleitet ist von einem Cyclohexandimethanol, einem Alkylenglykol und einer aromatischen Dicarbonsäure. Diese Copolyester werden hergestellt durch Kondensation von entweder dem cis- oder traps-Isomer (oder Mischungen davon) von bspw. 1,4-Cyclohexandimethanol und einem Alkylenglykol mit einer aromatischen Dicarbonsäure, um einen Copolyester mit Wiederholungseinheiten der nachfolgenden Formel herzustellen:



(VIII)

worin das 1,4-Cyclohexandimethanol ausgewählt ist aus den cis- und trans-Isomeren davon, R_{10} wie zuvor definiert ist, n eine ganze Zahl von 2 bis 4 ist, die c-Einheiten 10-90 Gew. % umfassen und die d-Einheiten 10-90 Gew. % umfassen.

[0036] Die bevorzugten Copolyester können hergeleitet sein aus der Reaktion von entweder dem cis- oder trans-Isomer (oder Mischungen davon) von 1,4-Cyclohexandimethanol und Ethylenglykol mit Terephthalsäure in bspw. einem molaren Verhältnis von 1:2:3. Diese Copolyester haben Wiederholungseinheiten der nachfolgenden Formel:



(IX)

worin c und d wie zuvor definiert sind.

[0037] Die hierin beschriebenen Polyester sind entweder kommerziell erhältlich oder können nach Verfahren hergestellt werden, die aus dem Stand der Technik wohlbekannt sind, wie diejenigen, die z.B. im U.S. Patent Nr. 2,901,466 offenbart sind.

[0038] Die bevorzugten cycloaliphatischen Polyester sind Poly(1,4-cyclohexandimethanol tere/iso-phthalat) und ein Copolyester von 1,4-Cyclohexandimethanol, Ethylenglykol und Terephthalsäure und Poly(ethylenterephthalat), wie zuvor beschrieben.

[0039] Die hierin verwendeten Polyester besitzen eine intrinsische Viskosität von mindestens etwa 0,4, wobei sie so hoch wie etwa 2,0 dl/g liegen kann, gemessen in einer 60:40 Phenol/Tetrachlorethan-Mischung des gleichen Lösungsmittels bei 23°-30°C.

[0040] Die in der vorliegenden Erfindung eingesetzten aromatischen Polycarbonate sind wohlbekannte Polymere und offenbart in vielen U.S. Patenten, wie z.B. U.S. Patent 2,999,835, 3,038,365, 3,334,154 und 4,131,575. Solch aromatische Polycarbonate werden aus Dihydroxyphenolen und Carbonatvorläufern hergestellt. Die für die Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeigneten Polycarbonate besitzen im allgemeinen ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 8.000 bis 80.000 und vorzugsweise von 10.000 bis 50.000 und eine intrinsische Viskosität (LV.) von 0,35 bis 1,0 Deziliter/Gramm (dl/g), gemessen in Methylenchlorid bei 25°C.

[0041] Geeignete Dihydroxyphenole, die bei der Herstellung der Polycarbonate eingesetzt werden, umfassen z.B. 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan, Bis (4-hydroxy-phenyl)methan, 2,2-Bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)propan, 4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)heptan, 2,2,(3,5,3',5'-Tetrachlor-4,4'-dihydroxyphenyl)propan, 2,2-(3,5,3',5'Tetrabrom-4,4'dihydroxyphenyl)propan und 3,3'-Dichlor-4, 4'-dihydroxy-diphenyl)methan. Weitere Dihydroxyphenole, die ebenso zur Verwendung in der Herstellung in der obigen Polycarbonate geeignet sind, sind ebenso in den obigen Literaturstellen offenbart, auf welche hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

[0042] Es ist natürlich möglich, zwei oder mehrere verschiedene Dihydroxyphenole bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polycarbonate einzusetzen. Zusätzlich können verzweigte Polycarbonate, wie die in U.S. Patent 4,001,184 beschriebenen, gemäß der vorliegenden Erfindung ebenso verwendet werden, wie auch Mischungen eines linearen aromatischen Polycarbonats und eines verzweigten aromatischen Polycarbonats. Die verzweigten Polycarbonatharze können hergestellt werden durch Umsetzung von (i) mindestens einem Dihydroxyphenol des hier beschriebenen Typs, (ii) einem Carbonatvorläufer und (iii) einer geringen Menge einer polyfunktionellen organischen Verbindung. Die polyfunktionellen organischen Verbindungen, die bei der Herstellung der verzweigten Polycarbonate verwendet werden, sind aus dem Stand der Technik wohl bekannt und z.B. offenbart in den U.S. Patenten Nr. 3,525,712, 3,541,049, 3,544,514, 3,635,895, 3,816,373, 4,001,184, 4,294,953 und 4,204,047. Diese polyfunktionellen organischen Verbindungen sind im allgemeinen in ihrer Natur aromatisch und enthalten mindestens drei funktionelle Gruppen, die z.B. Hydroxyl, Carboxyl, Carbonsäureanhydrid, Halogenformyl und dergleichen sein können. Einige verdeutlichende, nicht beschränkende Beispiele dieser polyfunktionellen Verbindungen umfassen Trimellithanhydrid, Trimellithsäure, Trimellithyltrichlorid, 4-Chlorformylphthalsäureanhydrid, Pyromellithsäuredianhydrid, Mellithsäure, Mellithsäureanhydrid, Trimesinsäure, Benzophenontetracarbonsäure, Benzophenontetracarbonsäure, Benzophenontetracarbonsäureanhydrid und 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)hepten-2. Die Menge dieser polyfunktionellen organischen Verbindung oder des verwendeten Verzweigungsmittels liegt im Bereich von 0,05 bis 2 Mol % bezogen auf die Menge eingesetzten zweiwertigen Phenols und vorzugsweise 0,1 bis 1 Mol%.

[0043] Die in der vorliegenden Erfindung eingesetzten Verfahren zur Herstellung des Polycarbonats sind aus dem Stand der Technik wohl bekannt. Es existieren viele Patente, welche die Herstellung der Polycarbonate, einschließlich der zuvor hier zitierten, vollständig beschreiben, wie auch U.S. Patent 4,937,130 und U.S. Patent 4,513,037.

[0044] Wie im Stand der Technik beschrieben, wird ein Carbonatvorläufer, wie z.B. ein Carbonylhalogenid, ein Carbonatester oder ein Halogenformiat, zur Herstellung der Polycarbonate eingesetzt. Typischerweise ist der wohlbekannte Carbonatvorläufer ein Carbonylchlorid. Ein typischer Carbonatester ist Diphenylcarbonat. Ein typisches Halogenformiat ist ein Bishalogenformiat eines Dihydroxyphenols, wie z.B. das Bishalogenformiat von Ethylenglykol. Die obigen Carbonatvorläufer sind bloss die üblichen oder diejenigen, die eingesetzt werden können, und sind nicht als Beschränkung gedacht. Solche Carbonatvorläufer sind ebenso aus dem Stand der Technik wohl bekannt und in dem zuvor hier zitierten Stand der Technik aufgezählt.

[0045] Das hier eingesetzte Polycarbonat kann ebenso ein Copolyestercarbonat sein, wie beschrieben in U.S. Patent 4,430,484 und in den weiteren in U.S. Patent 4,430,484 zitierten Referenzen, auf welche hierin ausdrücklich Bezug genommen wird. Bevorzugte Polyestercarbonate sind solche, die abgeleitet sind von den Dihydroxyphenolen und zuvor beschriebenen Carbonatvorläufern und aromatischen Dicarbonsäuren oder deren relativen Derivaten, wie den Säuredihalogeniden, z.B. den Dichloriden. Zusätzlich kann eine Mischung von

Dicarbonsäuren eingesetzt werden, wie Terephthalsäure und Isophthalsäure. Weiterhin können ihre jeweiligen Säurechloride ebenso verwendet werden. Daher ist eine nützliche Klasse aromatischer Polyestercarbonate auch diejenige, die hergestellt ist aus Bisphenol-A, Terephthalsäure oder Isophthalsäure oder einer Mischung davon und einem Carbonylchlorid, ebenso bekannt als Phosgen. Diese Copolyestercarbonate sind ebenso allgemein bekannt als Polyphthalatcarbonate und sind ebenso beschrieben in U.S. Patent 4,465,820.

[0046] Wie zuvor festgestellt, kann die erfindungsgemäße thermoplastische Zusammensetzung ebenso Mischungen aus den obigen Polymeren umfassen. Ein Beispiel solcher Mischungen können Mischungen aus einem aromatischen Polycarbonat und einem ABS im Bereich von 30 bis 70 Gew. % Polycarbonat und 70-30 Gew. % ABS sein, bezogen auf das Gewicht der eingesetzten Polymere. In einem weiteren System kann ebenso eine Mischung des Polycarbonats und eines Polyalkylenterephthalats (Polybutylenterephthalat) eingesetzt werden. Eine noch weitere Mischung, die erfindungsgemäß eingesetzt werden kann, ist eine Mischung aus einem Polyphenylenether und einem Polyamid. Noch eine weitere Mischung kann diejenige sein aus einem Copolyetherimidester oder einem Copolyetherester und einem Polyalkylenterephthalat (PBT) oder eine Mischung eines Polycarbonats, eines Polybutylenterephthalats (PBT) und ABS.

[0047] Zusätzlich sind, wie zuvor angegeben, Mischungen der obigen Polymere mit anderen Polymeren ebenso von der vorliegenden Erfindung umfasst. Zum Beispiel können Mischungen von Polyphenylenether und einem Styrolpolymer eingesetzt werden, wie z.B. das von der General Electric Company verkaufte NORYL® Harz. Copolymere von Styrol und Methylmethacrylat können hier ebenso mit jedem der zuvor beschriebenen Polymere verwendet werden. Polyethylen und Polycarbonat ist eine weitere Mischung, die hier verwendet werden kann. Diese Mischungen sind lediglich beispielhaft für einige der Mischungen, die hier verwendet werden können und andere solcher Mischungen sind dem Fachmann angesichts der hier offenbarten Lehren naheliegend.

[0048] Das Calciumetasilikatadditiv, das in dieser Erfindung verwendet wird, hat nadelartige Partikel. Vorzugsweise besteht der Mineralfüllstoff im wesentlichen aus Calciummetasilikat, welches auch als Calciumsilikat bezeichnet wird, und noch mehr üblich als Wollastonit. Da jedoch das Mineral abgebaut wird, können ebenso andere Inhaltsstoffe in Wollastonit vorhanden sein, wie Spurenmengen Aluminiumoxid, Magnesiumoxid und / oder Eisenoxid. Obwohl Wollastonit als Calciummetasilikat identifiziert ist, können darin ebenso einige freie Siliziumdioxide vorhanden sein. Der erfindungsgemäße Mineralfüllstoff besteht im wesentlichen aus nadelartigen Partikeln mit einer zahlenmittleren Durchschnittslänge von 1,0 μm bis 50 μm und einem zahlenmittleren Durchschnittsdurchmesser von 0,1 μm bis 10 μm. Dies führt zu einem zahlenmittleren Längenverhältnis von Länge zu Durchmesser von bis zu 6 und vorzugsweise im Bereich von weniger als 1,0 bis 10.

[0049] Wollastonite sind wohl bekannte Mineralien und werden als Füllstoffe in Thermoplasten verwendet. Die bekannten und zuvor eingesetzten Wollastonite besitzen jedoch eine zahlenmittlere Durchschnittslänge von etwa 90 μm und einen mittleren Durchmesser von etwa 15 μm oder größer. Demzufolge haben mindestens 50 Prozent der Partikel eine Länge im Bereich von 15 μm bis über 50 μm, wobei mindestens 80 Prozent der Partikel im Bereich von 15 bis 150 μm liegen.

[0050] Es wurde ebenso gefunden, dass beim Spritzgießen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung die Mineraladditive einem Bruch oder einer Scherung unterliegen können, was zu einer Verminderung des Längenverhältnisses führen kann. Obwohl diese Scherung auftreten kann, würde das mittlere Längenverhältnis voraussichtlich immer noch im Bereich von weniger als 1 bis 10 liegen.

[0051] Der Gegenstand dieser Erfindung ist die Bereitstellung einer verbesserten thermoplastischen Formmasse, wie zuvor beschrieben, die den Vorteil der Bereitstellung geformter Artikel mit einer geringeren CTE und einer hohen oder verbesserten DOI besitzt. Es wurde ebenso gefunden, dass bestimmte Zusammensetzungen dieser Erfindung im Vergleich mit zuvor üblicherweise eingesetzten Wollastoniten duktil sind, wie in den Beispielen gezeigt. Es wurde weiterhin unerwarteterweise gefunden, dass die Verwendung des partikulären Wollastonit dieser Erfindung ebenso in einer höheren DOI resultieren kann, verglichen mit zuvor eingesetzten Wollastoniten oder anderen Füllstoffen. Die Verwendung des erfindungsgemäßen Wollastonits erhöhte z.B. die DOI des geformten Artikels deutlich gegenüber zuvor bekannten Füllstoffen, wie in den Beispielen gezeigt. Zusätzlich liefert der hier offenbarte Mineralfüllstoff auch eine größere Schlagzähigkeit, bestimmt durch den Dynatup-Schlagzähtest, obwohl Sprödbrüche auftreten können. Dies ist in den Beispielen gezeigt, worin zμm Brechen oder Durchstoßen der Probe, wiederum im Vergleich mit zuvor bekanntem Wollastonit, eine höhere Energie benötigt wird. Dies bedeutet, dass auch wenn der Bruch spröde sein kann, ein höherer Aufschlag notwendig ist, um einen Bruch zu erreichen. Die Ergebnisse zeigen, dass eine wesentlich größere Energie benötigt wird, sowohl bei Raumtemperatur als auch bei Temperaturen unter Null. Es ist überraschend, dass die

im wesentlichen unerwarteten Eigenschaften ansteigen, die mit dem partikulären Mineraladditiven dieser Erfindung erzielt werden. Sogar bei Einsatz in Kombination mit anderen Füllstoffen, die hiernach beschrieben sind, können dramatische Anstiege in den Eigenschaften erreicht werden.

[0052] Das erfindungsgemäße Mineraladditiv kann als Füllstoff agieren oder es kann als Verstärkungsmittel agieren oder als eine Kombination von beidem agieren. Das spezielle Mineraladditiv kann ebenso vorzugsweise eine Oberflächenbehandlung auf den Partikeln aufweisen, wie z.B. durchgeführt mit einer Silan-Oberflächenbehandlung, wie z.B. einem Alkoxysilan oder einem anderen Typ von Kopplungsamittel, wie z.B. Titanat oder Zirkonat. Das entscheidende Merkmal der vorliegenden Erfindung ist jedoch, dass durch Einsetzen des speziellen hier offenbarten Mineraladditivs die erzielten Ergebnisse, wie in den Beispielen gezeigt, nicht mit zuvor bekannten Füllstoffen, wie Carbonfasern, Glimmer, Talk, Glasfasern und sogar zuvor bekannten Wollastoniten, die verschieden sind von dem Wollastonit mit der Partikelmorphologie gemäß dieser Erfindung, erzielt werden.

[0053] Weiterhin wurde ebenso unerwartet gefunden, dass Artikel, die aus der verbesserten erfindungsgemäßen Zusammensetzung geformt sind, eine Klasse-A-Oberfläche besitzen können. Das in dieser Erfindung verwendeten Testverfahren zur Bestimmung der Klasse-A-Oberfläche ist das Testverfahren zur Deutlichkeit der Abbildung (DOI) (wie später hierin beschrieben), das eine Bestimmung der Prozentzahl von reflektiven Lichtwellen ist, die von der Oberfläche des geformten Artikels reflektiert werden. Je höher die Prozentzahl ist, desto glatter ist die Oberfläche. In der vorliegenden Erfindung können Artikel, die aus der hierin offenbarten Zusammensetzung geformt sind, einen DOI von größer als 95 % besitzen im Vergleich zu geringeren DOIs für die gleiche Zusammensetzung, welche die zuvor bekannten Füllstoffe oder Verstärkungsmittel verwendet, wenn unter gleichen Bedingungen geformt wird. Wie für Fachleute verständlich, ist die Zusammensetzung selbst ein wichtiger und kritischer Faktor in der Erzielung einer Klasse-A-Oberfläche. Richtig vorbereitete Oberflächen der Form, welche beim Spritzgießen eingesetzt wird, oder von der Form, welche auch immer beim Formen eingesetzt wird, sind ebenso ein Faktor der Erzielung einer Klasse-A-Oberfläche, einhergehend mit dem Faktor der Zusammensetzung. Mit einer stumpfen oder leicht unperfekten Formoberfläche kann man immer noch eine Klasse-A-Oberfläche bei dem aus der erfindungsgemäßen Zusammensetzung geformten Artikel erhalten. Andererseits mag eine aufgerauhte Formoberfläche nicht gut eine Klasse-A-Oberfläche bei dem aus der erfindungsgemäßen Zusammensetzung geformten Artikel hervorbringen, ungeachtet der Zusammensetzung. Wenn alle Dinge entsprechend sind, d.h. eine richtig polierte Formoberfläche, können geformte Artikel aus der Zusammensetzung dieser Erfindung eine durch die DOI bestimmte Klasse-A-Oberfläche besitzen.

[0054] Weiterhin kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung andere Additive umfassen, wie z.B. Schlagzähmodifizierer, Wärme- und Lichtstabilisatoren, Flammhemmer und andere Additive, die dem Fachmann wohlbekannt sind. Ein Schlagzähmodifier kann ein wichtiges Additiv sein, wenn erhöhte oder verbesserte Schlagzähigkeit erwünscht ist. Obwohl viele bekannte Schlagzähmofier hierin eingesetzt werden können, unter der Massgabe, dass der eingesetzte Schlagzähmodifier die Schlagzäheigenschaften des geformten Artikels wesentlich erhöht, ohne die anderen physikalischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zu beeinflussen, sind die kautschukartigen Schale-Kern-Typen von Schlagzähmodifieren insbesondere nützlich. Ein Typ von Schale-Kern-Schlagzähmodifier ist der All-Acrylsäure-Modifier, d.h. einer, der einen Polyacrylatkern, wie Polybutylacrylat, mit einer Schale eines Methylmethacrylats, wie Styrol-Methylmethacrylat, oder eine Acrylnitril-Methylmethacrylatschale besitzt. Ein weiterer Typ von Kern-Schale-Schlagzähmodifier ist einer, der einen Polybutadienkern besitzt, welcher vorzugsweise ein vernetzter Polybutadienkern mit einer Acrylatschale, vom gleichen Typ von Acrylatschale wie zuvor offenbart, ist. Manchmal ist es vorteilhaft, verknüpfende Verbindungen oder verknüpfende Monomere während der Polymerisation der Schlagzähmodifier zu verwenden, um die Schale an den Kern zu verknüpfen oder zu binden. Ein weiterer Typ von kautschukartigem Schlagzähmodifier, der hier verwendet werden kann, sind die Styrol-Butadien-Styrol-Triblock-Copolymere oder Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol-Triblockcopolymere oder Styrol-Ethylen/Propylen-styrol-diblock-Copolymere. Diese sind erhältlich von Shell Chemical und werden vertrieben unter der Handelsmarke Kraton. Die Menge Schlagzähmodifier, die hier wahlweise eingesetzt werden kann, beträgt etwa 0,5 bis etwa 25 Gewichtsteile bezogen auf das Gewicht des Polymers, des Mineraladditivs und des Schlagzähmodifiers. Solche Schlagzähmodifier wie zuvor beschrieben sind kommerziell erhältlich von verschiedenen Polymerherstellern.

[0055] Ebenso als Teil der Erfindung betrachtet werden Mischungen von Mineraladditiven, wie Mischungen des Calciummetasilikats mit anderen Füllstoffen, wie Glimmer, Talk und Ruß. Sogar die Mischung von Mineralien bringt eine Verbesserung in solchen Eigenschaften hervor, wie der DOI und / oder der CTE, d.h. durch Erniedrigung der CTE. Eine Mischung der erfindungsgemäßen Polymere nur mit Glimmer (nicht mit dem Mineralfüllstoff dieser Erfindung) zeigt z.B., dass eine geringe DOI bei geformten Teilen erhalten wird. Wenn jedoch

Wollastonit mit der in dieser Erfindung offenbarten Partikelmorphologie zu einer Mischung aus einem Polymer und Glimmer geben wird, wird die DOI dramatisch verbessert und die CTE wird verringert. Dies kann ebenso auftreten bei Mischungen von dem erfindungsgemäßen Mineraladditiv und anderen Mineraladditiven. Die Verwendung solcher Mischungen kann eine geringere CTE und eine bessere oder verbesserte DOI hervorbringen, wie in den Beispielen gezeigt. Die Menge des anderen Mineraladditivs, das mit dem erfindungsgemäßen Mineraladditiv vermischt werden kann, sollte eine solche Menge sein, die die erhöhten Eigenschaften von CTE, DOI, Schlagzähigkeit etc., die mit den erfindungsgemäßen Mineraladditiv erhalten werden, nicht beeinträchtigt. In der Tat kann man ein weniger kostendes Mineraladditiv anstatt eines Teils des erfindungsgemäßen Mineraladditivs einsetzen, ohne die erhöhten Eigenschaften, die durch das hier offenbarte Fertigadditiv erreicht werden, signifikant zu beeinflussen. Vorzugsweise sollte die Menge des erfindungsgemäßen Mineraladditivs mindestens etwa 50 Gew. % des Additivs betragen und noch spezieller mindestens etwa 70 Gew.-%, wobei der Rest ein solches anderes Mineraladditiv ist, das nicht die hier offenbarten nadelartigen Partikel besitzt.

BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORM

[0056] Die nachfolgenden Beispiele sind zur Verdeutlichung der folgenden Erfindung angegeben. Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich alle Teile und Prozente auf eine Gewichtsbasis.

Beispiele 1 – 4

[0057] Alle Inhaltsstoffe wurden in einer Labordrehtrommel trocken vermischt. Die Mischung wurde dann in einen 58 mm co-rotierenden ineinandergreifenden Doppelschneckenextruder eingeführt. Die Temperatur des Extruders betrug etwa 249°C (480° F) bis etwa 271 °C (520° F) im flachen Temperaturprofil entlang dem Extrudergehäuse, abhängig von dem verwendeten Polymer, und ein Fachmann kennt sehr gut die zu verwendende Temperatur. Die Temperatur des Mundstücks, durch das die Zusammensetzung extrudiert wurde, war etwa die gleiche Temperatur wie die Extrudergehäusetemperatur und zwar etwa 249°C (480° F) bis etwa 260°C (500° F). Das Extrudat wurde pelletisiert und bei einer Temperatur von etwa 110°C (230° F) für zwei Stunden in einem Heißluftzirkulationsofen getrocknet. Die pelletisierten Zusammensetzungen wurden anschließend in Testkörper geformt, unter Verwendung einer 80 Tonnen Van Dorn Spritzgießmaschine. Die Temperatur der Spritzgießmaschine betrug etwa 249°C (480° F) bis etwa 260°C (500° F), mit einer Formtemperatur von etwa 66°C (150° F), wiederum abhängig von dem eingesetzten Polymer, und liegt im Wissen eines Fachmanns. Die Größe der Testkörper variierte in Abhängigkeit von dem auszuführenden Test. Für den Kerbschlagzähigkeitstest nach IZOD waren die Testprobekörper etwa 1,62 cm (3") lang, 12,7 mm (1,2") breit und 3,18 mm (1/8") dick und wurden gemäß ASTM D630A getestet. Für den Dynatup-Schlagzähigkeitstest und den Anstrichtest waren die geformten Testprükörper etwa 10,16 cm (4") im Durchmesser und etwa 3,18 mm (1/8") dick. Der Dyrntup-Test wurde mit der ASTM-Testprozedur D3763-86 durchgeführt, unter Verwendung der Dynatup-Schlagzähigkeitstestausrüstung von General Research Instruments. Kurz gesagt beinhaltet die Testprozedur, dass man die Proben dem Aufschlag eines fallenden Pfeils unterzieht. Der Pfeil ist ein etwa 12,7 mm (0,5") – Durchmesser Stab, etwa 3,81 cm (1,5") lang und besitzt ein abgerundetes, stumpfes Ende, welches das Ende ist, das auf die Probe aufschlägt. Die geformte Probe ist in einer Haltevorrichtung festgeklemmt Der Messwert ist auf einen vertikalen Schlitten oder Schaft, wobei die Gewichte zur Bestimmung der Energieeinwirkung addiert werden. Der Test ist konzipiert zur Erzwingung des Probeversagens, um die An des auftretenden Versagens zu bestimmen. Die mittlere Geschwindigkeit des fallenden Pfeils betrug etwa 3,44 m/s (11,3 Fuß/Sekunde) und die Aufprallenergie betrug 135,5 Nm (100 Fuß-Pfund) bei einer Fallhöhe von 61 cm (2 Fuß).

[0058] Im Dynatup-Aufschlagstest wird die durch die Probe durch den fallenden Pfeil absorbierte Energie in einem Graphen aufgezeichnet von dem Zeitpunkt, an dem der Pfeil die Probe das erste Mal trifft bis er durch die Probe durchstösst. E(max) ist die maximale Energie, die von der Probe beim Maximalwert des Graphen absorbiert wird, welche eine graphische Darstellung der von der Probe absorbierten Energie ist. E(tot) ist die Gesamtenergie, die in dem Zeitraum absorbiert wird, wenn der Pfeil zuerst die Probe trifft, bis er durch die Probe stösst. Im allgemeinen sind E(max) und E(tot) der Mittelwert von verschiedenen Proben von jeder getesteten Zusammensetzung, wie in den Tabellen gezeigt.

[0059] Die DOI-Testprozedur wurde entwickelt zur Bestimmung des Effektes, den Füllstoffe in Materialien auf spiegelnden Glanz des Oberflächenanstrichs besitzen können, wenn kein Primer, Isoliergrund, Grundiermittel etc. verwendet wird. Einige Automobilteile werden so mit nur einer Oberflächenbeschichtung hergestellt. Da die DOI in Abhängigkeit der Anstrichfarbe variiert, wird eine hochglänzende schwarze Automobilfarbe als Standard verwendet. Diese Farbe führt zu einer DOI-Ausbeute von 99+%, wenn sie richtig auf angefüllte Materialien aufgebracht wird, d.h. Plastike ohne anorganische Füllstoffe, wie Glas, Glimmer, Ton etc.. Die Proben werden alle zusammen mit einer automatischen Farbsprühmaschine lackiert (Spraymation #310740), um eine

gute Gleichförmigkeit und Wiederholbarkeit der Aufbringungsparameter (Sprühzeit (Flashtime), Farbdicke etc.). Wenn die Farbe gehärtet ist, wird die DOI an verschiedenen Stellen auf jeder Probe mit einem Messgerät gemessen. Ein ATI-Modell #1792-Spezialglanzmesser wird verwendet. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen angegeben.

[0060] Das erfindungsgemäße Wollastonit, das in den Beispielen eingesetzt wurde, war NYGLOS-Wollastonit mit einem mittleren Durchmesser bezogen auf ein Zahlenmittel von weniger als etwa 4,5 µm und einer mittleren Länge von etwa 24 µm. Das in den Beispielen eingesetzte Wollastonit nach dem Stand der Technik war NYAD G-Wollastonit mit einem mittleren Durchmesser bezogen auf ein Zahlenmittel von etwa 16 µm und einer mittleren Länge von etwa 90 µm. Beide Wollastonite waren von der NYCO-Company. Die Morphologie der NYGLOS und NYAD-G-Wollastonite wurde an dem Rohmaterial bestimmt, d.h. vor der Vermischung mit den einzelnen Harzen und weiteren Additiven, um die in den Tabellen angegebenen Formulierungen herzustellen. Das eingesetzte Verfahren war die Lichtmikroskopie. Mikrofotografien wurden unter Verwendung einer Durchlicht-Hellfeldbeleuchtung auf einen Zeiss Fotomikroskop gemacht, das mit einem Zeiss-IBAS-Bildanalysesystem verbunden war. Aus den Mikroaufnahmen wurden Partikel vermessen und zahlenmittlere Mittelwertsergebnisse wie zuvor beschrieben erhalten. Partikelgrößenverteilungen wurden ebenso ermittelt.

[0061] Die Ergebnisse der obigen Tests waren wie folgt:

Tabelle 1 - Beispiele 1-4

INHALTSSTOFFE (Gew.-Teile)	1	2#	3	4#
PEIE (30)	37,2	37,2	37,2	37,2
PBT	30,0	30,0	30,0	30,0
IMP	12,0	12,0	12,0	12,0
Stabilisatorpaket	0,8	0,8	0,8	0,8
NYGLOS	20,0	0	10,0	0
Glimmer	0	0	10,0	10,0
NYAD G	0	20,0	0	10,0
EIGENSCHAFTEN				
Kerbschlagzähigkeit nach Izod, J/m (foot-lbs/inch)				
@ Raumtemp.	576 (10,8)	384 (7,2)	218 (4,1)	229 (4,3)
@ -30°C	165 (3,1)	165 (3,1)	112 (2,1)	117 (2,2)
Dynatup				
@ Raumtemp.	--	--	2D	1D/1DSC
E_{MAX}/E_{TOT}			16/18	14/16
@ -30°C	5D	1B/4*	5B	2B/3*
E_{MAX}/E_{TOT}	--		--	--
DOI (%)	99	73	87	73
CTE, cm/cm/°C x 10^{-5}	5,83	11,65	9,11	8,95
(in./in./°F x 10^{-5} Fließrichtung)	(3,24)	(6,47)	(5,06)	(4,97)

Vergleichsbeispiel

PEIE (30) – Copolyetherimidester - LOMOD® JE630 der General Electric Company enthält 30 Gew.-% Polyethylenglykol

PBT – Polybutylenterephthalat - VALOX® 315 der General Electric Company

IMP – Schlagzähmodifier - BLENDEX® 338 ABS (70 Gew.-% Butadien, 22 Gew.-% Styrol, 8 Gew.-% Acrylnitril) der General Electric Company

Kerbschlagzähigkeit nach Izod – ASTM D630A

Dynatup – ASTM D 3763-86

Stabilisatorpaket – Trisnonylphosphat (TNPP), Irganox 1010 (ein phenolisches Antioxidans von Ciba Geigy, ein Thioester und ein Epoxid)

D – duktiler Bruch

E – Sprödbruch
* - Sternbruch

duktiler Bruch bedeutet die Durchdringung der Probe ohne Brüche oder weggebrochene Fragmente
Sprödbruch bedeutet die Durchdringung der Probe mit Brüchen und weggebrochenen Fragmenten
Sternbruch bedeutet die Durchdringung der Probe mit radialen Brüchen wir ein Stern
Glimmer - Harco White Muskovit Glimmer

Beispiele 5 -10

[0062] Die Beispiele 1 – 4 wurden wiederholt, außer dass die Bestandteile und Zusammensetzungen waren, wie in der nachfolgenden Tabelle 2 angegeben:

Tabelle 2 - Beispiele 5-10

INHALTSSTOFFE (Gew.-Teile)	5#	6	7	8#	9#	10
PEIE (30)	44,5	44,5	21,7	21,7	0	0
PEIE (1)	0	0	0	0	74,3	74,3
PBT	37,7	37,7	17,5	17,5	0	0
IMP	12,0	12,0	10,0	10,0	0	0
NYGLOS	0	5,0	50,0	0	0	25,0
NYAD G	5,0	0	0	50,0	25,0	0
Stabilisatorpaket	0,8	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7
EIGENSCHAFTEN						
Kerbschlagzähigkeit nach Izod, J/m (foot-lbs/inch)						
@ Raumtemp.	464 (8,7)	501 (9,4)	101 (1,9)	133 (2,5)	282 (5,3)	282 (5,3)
@ -30°C	245 (4,6)	501 (9,4)	69 (1,3)	91 (1,7)	213 (4,0)	144 (2,7)
Dynatup						
@ Raumtemp.	--	--	--	--	--	--
E_{MAX}/E_{TOT}						
@ -30°C	5B	5D	4B/1*	5*	5B	5D
E_{MAX}/E_{TOT}	18,4/21,9	16,9/31,6	1,7/7,0	2,5/9,8	--	--
DOI (%)	85	98	91	44	73	99
CTE, cm/cm/°C x 10^{-5}	10,71	9,76	4,27	7,69	10,78	11,25
(in./in./°F x 10^{-5} Fließrichtung)	(5,95)	(5,42)	(2,37)	(4,27)	(5,99)	(6,25)

Vergleichsbeispiel

PEIE (1) - Copolyetherimidester - LOMOD® JE1013 der General Electric Company

Alle anderen Bestandteile und Testläufe sind die selben wie in Beispiel 1, außer, dass das Stabilisatorpaket der Beispiele 9 und 10 keinen Thioester enthält

[0063] Die Beispiele 1- 4 wurden wiederholt, außer dass die hier verwendeten Zusammensetzungen waren,

Beispele 11 -16

Tabelle 3 - Beispiele 11-16

INHALTSSTOFFE (Gew.-Teile)	11	12#	13#	14	15	16#
PET	32,1	32,1	15,0	15,0	0	0
PBT	0	0	30,0	30,0	74,3	74,3
PC	32,0	32,0	19,1	19,1	0	0
IMP	15,0	15,0	15,0	15,0	0	0
NYGLOS	20,0	0	0	20,0	25,0	0
NYAD G	0	20,0	20,0	0	0	25,0
Stabilisatorpaket	0,9	0,9	0,9	0,9	0,7	0,7
EIGENSCHAFTEN						
Kerbschlagzähigkeit nach Izod, J/m (foot-lbs/inch)						
@ Raumtemp.	91 (1,7)	80 (1,5)	224 (4,2)	101 (1,9)	48 (0,9)	37 (0,7)
@ -30°C	37 (0,7)	48 (0,9)	32 (0,6)	32 (0,6)	37 (0,7)	37 (0,7)
Dynatup						
@ Raumtemp.	2B	2B	2B	2B	1B	1B
E_{MAX}/E_{TOT}	31/32	6/6	19/21	27/33	2,0/2,0	1,5/1,6
@ -30°C	5B	5B	5B	5B	--	--
E_{MAX}/E_{TOT}	7,0/7,6	1,1/4,9	1,1/4,3	1,9/3,8	--	--
DOI (%)	98	46	49	77	99	73
CTE, cm/cm/°C x 10^{-5} (in./in./°F x 10^{-5} Fließrichtung)	5,44 (3,02)	9,00 (5,00)	10,78 (5,99)	7,18 (3,99)	6,55 (3,64)	8,44 (4,69)

wie in Tabelle 3 zusammen mit den erhaltenen Ergebnissen angegeben.

Vergleichsbeispiel

PET - Polyethylenterephthalat - Du Pont CRYSTAR 3948 mit einer IV (intrinsische Viskosität) 0,57 dl/gramm
PC -Polycarbonat- LEXAN® 140 Harz der General Electric Company
IMP - Schlagzähmodifier - KM 330, Kern-Schale-Polyacrylat von Rohm & Haas Co.
Alle anderen Bestandteile und Testläufe sind die selben wie in Beispiel 1, außer, dass Beispiele 15 und 16 keinen Thioester im Stabilisatorpaket enthalten

Beispiele 17 – 24

[0064] Die Beispiele 1 – 4 wurden wiederholt, außer dass die hier verwendeten Zusammensetzungen waren, wie in Tabelle 4 zusammen mit den Ergebnissen angegeben.

Tabelle 4 - Beispiele 17-24

INHALTSSTOFFE (Gew.-Teile)	17	18#	19	20#	21	22#	23	24#
PBT	59,3	59,3	0	0	0	0	0	0
ABS	15,0	15,0	12,0	12,0	0	0	19,1	19,1
SAN	0	0	16,0	16,0	0	0	60,0	60,0
PC	0	0	51,25	51,25	79,1	79,1	--	--
NYGLOS	25,0	0	20,0	0	20,0	0	20,0	--
NYAD G	0	25,0	0	20,0	--	20,0	--	20,0
Stabilisatorpaket	0,7	0,7	0,75*	0,75*	0,9*	0,9*	0,75*	0,75*
EIGENSCHAFTEN								
Kerbschlagzähigkeit nach Izod, J/m (foot-lbs/inch)								
@ Raumtemp.	53 (1,0)	64 (1,2)	181 (3,4)	117 (2,2)	--	--	--	--
@ -30°C	53 (1,0)	53 (1,0)	59 (1,1)	69 (1,3)	--	--	--	--
Dynatup								
@ Raumtemp.	2B	2B	2B	2B	5B	5B	5B	5BP
E_{MAX}/E_{TOT}	13/13	2/2	25/26	2/13	2,7/3,0	1,4/1,5	1,4/1,7	3,8/5,2
@ -30°C	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5BP
E_{MAX}/E_{TOT}	1,6/3,1	2,1/3,3	3,4/4,0	5,6/10,7	2,1/2,2	0,99/1,1	1,6/1,9	2,9/3,5
DOI (%)	99	88	94	72	89	70	70	5B
CTE, cm/cm/°C x 10^{-5} (in./in./°F x 10^{-5} Fließrichtung)	5,94 (3,63)	6,93 (3,85)	4,05 (2,25)	5,40 (3,00)	3,91 (2,17)	4,84 (2,69)	5,24 (2,91)	6,86 (3,81)

Vergleichsbeispiel

ABS - BLENDEX® 338 – ABS (70 Gew.-% Butadien, 22 Gew.-% Styrol, 8 Gew.-% Acrylnitril) der General Electric Company
SAN – Styrol-Acrylnitril-Copolymer SAN 580 der General Electric Company
BP – sprödes Ausstanzen (brittle punch out)
PC –Polycarbonat- LEXAN® 140 Harz der General Electric Company

DE 694 33 719 T2 2005.03.24

Alle anderen Bestandteile und Testläufe sind die selben wie in Beispiel 1, außer, dass Beispiele 17 und 18 keinen Thioester im Stabilisatorpaket enthalten

*Stabilisatorpaket – Irganox 1076 (phenolisches Antioxidanz von Ciba Geigy)/Pentartherytol tetrastearat/IRGAFOS 168

Beispiele 25-33 (Vergleichsbeispiele)

[0065] Verschiedene Blends wurden hergestellt, wobei jeder 49 Gewichtsteile Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenether) enthielt, der eine intrinsische Viskosität von annähernd 0,45 dl/g, gemessen in Chloroform bei 25°C, besaß, 0,70 Teile Zitronensäuremonohydrat als Verträglichkeitsmittel, 10 Teile Kautschukmodifier (Kraton, G-1651, Shell Chemical, ein Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol-Triblockcopolymer), 0,30 Teile Irganox 1076 gehin-

derter Phenolstabilisator, 0,10 Teile KI-Stabilisator und 10 Teile eines spezifizierten Nylons.

[0066] Die vorangehenden vermischten Komponenten der Zusammensetzung wurden in die Beschickungsöffnung eines 30 mm Werner & Pfleiderer-Doppelschneckenextruders gegeben, der mit einer Stromabwärts-Zugabeöffnung ausgestattet war. Der Extruder wurde auf 288°C (550°F) eingestellt und war mit einer Stromabwärts-Zugabeöffnung ausgestattet.

[0067] Zusätzliche 31 Teile einer in der Tabelle spezifizierten Nylonkomponente wurden an der Stromabwärts-Zugabeöffnung zugegeben.

[0068] Der resultierende extrudierte Strang wurde in Pellets zerschnitten, getrocknet und in einem Newbury 85 g (3 ounce) Spritzgießer mit einem auf 288°C (550°F) eingestellten Temperaturprofil und einer Formaushärtungstemperatur (mold set) von 66°C in ASTM-Testteile geformt. Alle in Tabelle 1 beschriebenen Testergebnisse wurden gemäß den ASTM-Testanweisungen erhalten.

[0069] Die als Nylon 6,6 bezeichnete Polyamidkomponente war NP-10000 von Nylon Polymers. Das Nylon 6 war Nycoa 471 von der Nylon Corp. of America.

[0070] Die gefüllten Zusammensetzungen wurden auf die gleiche Art hergestellt wie in dem vorigen Abschnitt angegeben, außer dass die gefüllten Zusammensetzungen aus einer Mischung von 40 Teilen des Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenethers), 36 Teilen des Nylon 6/6, 10 Teilen des Kraton G-1651, 0,7 Teilen der Zitronensäure und 14 Teilen des Füllstoffs bestanden, was in der nachfolgenden Tabelle 5 zusammen mit den Ergebnissen der Testläufe an den Beispielen, namentlich der Dynatup-Schlagzähigkeit, dem thermischen Expansionskoeffizienten (CTE), der DOI und der Streckdehnung, aufgeführt ist. Die Streckdehnung wurde gemäß der ASTM-Testprozedur D638 ermittelt. Die weiteren Testprozeduren sind die in den Beispielen 1-4 beschriebenen.

Tabelle 5

Beispiele 25-33

EIGENSCHAFTEN	25	26	27	28	29	30	31	32	33
Füllstoff	0	Nicron 500 Talk silan-behandelt	Polyfil EDL Ton	NYGLOS silanbehandelt	NYGLOS unbehandelt	Talk MP 12-50 unbehan-delt	PPG 3634 Glasfasern	Ton EDL 300-L	M-XF Glim-mer
Kerbschlagzähigkeit nach Izod, J/m (foot-lbs/inch) @ Raumtemp. @ -30°C	 298 (5,6) 123 (2,3)	 37 (0,7) 37 (0,7)	 48 (0,9) 32 (0,6)	 117 (2,2) 80 (1,5)	 128 (2,4) 85 (1,6)	 53 (1,0) 32 (0,6)	 48 (0,9) 32 (0,6)	 107 (2,0) 80 (1,5)	 53 (1,0) 43 (0,8)
Streckdehnung	98,0	7,0	8,0	54,0	48,0	8,0	0,9	44,0	12,0
CTE	4,4	3,2	3,2	3,6	4,0	3,3	2,4	3,8	3,6
DOI	97,0	99,0	97,6	99,0	99,0	99,0	96,6	94,3	89,0
Dynatup Nm (ft-lbs) @ Raumtemp. @ -22°C	 161 (45,0) 147 (35,0)	 2,7 (2,0) 1,4 (1,0)	 4,1 (3,0) 2,7 (2,0)	 45 (33,0) 15 (11,0)	 41 (30,0) 19 (14,0)	 4,1 (3,0) 4,1 (3,0)	 4,1 (3,0) 4,1 (3,0)	 30 (22,0) 9,5 (7,0)	 1,4 (1,0) 1,4 (1,0)

DE 694 33 719 T2 2005.03.24

Tabelle 6

Vergleichsbeispiele 34-39 und 40C-45C

Bsp.		D	L	DOI	CTE
40C	Glasfaser-A	10	300	70	-
41C	Wollastonit	8	80	80	-
42C	PMF 204C	5	50	80	-
43C	gemahlenes Glas	7	110	80	-
44C	gemahlenes Glas	4	110	80	-
45C	gemahlenes Glas	13	65	90	-
34	gemahlene Keramik	3	15	99	-
35	$CaSO_4$	2	20	99	-
36	Poly(calciumterephthalat)	0,5	15	99	5,0
37	Titanat	1,0	50	99	4,4
38	TiO_2	0,16	1,7	99	6,5
39	Norphil	0,4	1,6	85	-

[0071] Die obigen Beispiele waren Materialien, die auf Ihre Eignung für lackierte Automobil-Karosserieblenden getestet wurden. D bedeutet den zahlenmittleren Durchmesser der Fasern. L bedeutet die zahlenmittlere Länge der Fasern. Die Zusammensetzungen umfassten 70 Gew.-% Polybutylenterephthalat, 20 Gew.-% Polyetherimidesterharz und 10 Gew.-% verstärkende Faser, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Ein DOI Wert von mindestens 95 % ist für eine Zusammensetzung notwendig, die für Automobil-Karosserieblenden geeignet ist, wobei der DOI vorzugsweise mindestens 99 beträgt. Die Beispiele 34-38 zeigen genügend hohe DOI-Werte. Die DOI wird gemessen, nachdem man die Zusammensetzung 138°C (280°F) unterworfen hat. Vorzugsweise ist der thermische Expansionskoeffizient zwischen 5,4 × 10^{-5} cm/cm/°C (3 × 10^{-5} inch/inch/°F) und 9 × 10^{-5} cm/cm/°C (5 × 10^{-5} inch/inch/°F), mehr bevorzugt zwischen 7, 2 × 10^{-5} cm/cm/°C (4 × 10^{-5} inch/inch/°F) und 9 × 10^{-5} cm/cm/°C (5 × 10^{-5} inch/inch/°F).

[0072] Folglich ist bei der vorliegenden Erfindung für den Fachmann selbstverständlich, dass verschiedene Änderungen in den oben beschriebenen speziellen Ausführungsformen vorgenommen werden können, ohne von der Idee und dem Schutzbereich der Erfindung, wie in den beiliegenden Ansprüchen definiert, abzuweichen.

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmasse, aufweisend in Beimischung (1) ein thermoplastisches Polymer, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem Copolyetherimidester, einem Copolyetherester, einem Polyalkylenterephthalat, einem aromatischen Polycarbonat, Blends daraus und Blends daraus mit anderen Polymeren und (2) ein partikuläres, mineralisches Additiv bestehend aus Calciummetasilikat mit nadelartigen Partikeln, oder einem Blend aus Calciummetasilikat mit nadelartigen Partikeln, mit Glimmer, Talk oder RuB, wobei Calciummetasilikat in einer Menge von zumindest 50 Gewichtsprozent des Blends vorliegt, und wobei Calciummetasilikat eine zahlengemittelte, mittlere Länge von 1,0 µm bis 50 µm und einen zahlengemittelten, mittleren Durchmesser von 0,1 bis 10 µm hat.

2. Thermoplastische Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Polymer (1) ein Copolyetherimidester ist.

3. Thermoplastische Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische

Polymer (1) ein Blend aus einem Copolyetherimidester und einem Polyalkylenterephthalat ist.

4. Thermoplastische Formmasse nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Polymer (1) ein Blend aus einem Copolyetherimidester und einem Polybutylenterephthalat ist.

5. Formmasse nach Anspruch 1, die 95 bis 30 Gewichtsprozent des thermoplastischen Polymers (1) und entsprechend 5 bis 70 Gewichtsprozent des Calciummetasilikats (2), basierend auf dem Gewicht der Komponenten (1) und (2), aufweist.

6. Formmasse nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Polymer (1) ein Blend aus Polyalkylenterephthalat und einem aromatischen Polycarbonat ist.

7. Formmasse nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Formmasse einen Blend daraus mit einem schlagzähmachendem Hilfsstoff aufweist.

8. Formmasse nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der schlagzähmachende Hilfsstoff ein Schale-Kern schlagzähmachender Hilfsstoff ist.

9. Thermoplastische Formmasse, bestehend im wesentlichen aus Beimischung (1), einem thermoplastische Polymer, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem Copolyetherimidester, einem Copolyetherester, einem Polyalkylenterephthalat, Blends daraus und Blends daraus mit anderen Polymeren und (2) einem partikulären, mineralisches Additiv, bestehend aus Calciummetasilikat mit nadelartigen Partikeln, oder einem Blend aus Calciummetasilikat mit nadelartigen Partikeln, mit Glimmer, Talk oder Ruß, wobei Calciummetasilikat in einer Menge von zumindest 50 Gewichtsprozent des Blends vorliegt, und wobei Calciummetasilikat eine zahlengemittelte, mittlere Länge von 1,0 µm bis 50 µm und einen zahlengemittelten, mittleren Durchmesser von 0,1 bis 10 µm hat.

10. Formmasse nach Anspruch 9, die im wesentlichen aus ungefähr 95 bis ungefähr 30 Gewichtsprozent (1) und entsprechend 5 bis 70 Gewichtsprozent (2), basierend auf dem Gewicht der Komponenten (1) und (2) besteht.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen