



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 36 807 T2** 2008.05.08

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 931 807 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 36 807.3**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 300 221.1**

(96) Europäischer Anmeldetag: **14.01.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **28.07.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **15.08.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.05.2008**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08J 3/22 (2006.01)**

**C08L 67/02 (2006.01)**

**C08L 101/00 (2006.01)**

(30) Unionspriorität:

**10024                      21.01.1998                      US**

(73) Patentinhaber:

**General Electric Co., Schenectady, N.Y., US**

(74) Vertreter:

**Müller Schupfner Patentanwälte, 80336 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, ES, FR, GB, IT, NL**

(72) Erfinder:

**Clark, Angelika Howard, Mount Vernon, Indiana  
47620, US; Gallucci, Robert Russell, Mount  
Vernon, Indiana 47620, US; Catelotti, James  
Arthur, North Adams, Massachusetts 01247, US;  
Likibi, Parfait Jean Marie, Newburgh, Indiana  
47630, US**

(54) Bezeichnung: **Kristalline Harzmischungen mit Spezialeffekt-Oberflächenaussehen**

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]** Diese Erfindung betrifft kristalline Harzformzusammensetzungen bzw. -mischungen, welche einen erwünschten dekorativen Oberflächeneffekt aufweisen.

**[0002]** Thermoplastische Formzusammensetzungen mit verschiedenen Eigenschaften, wie zum Beispiel Keramik-ähnliche Eigenschaften, können in verschiedene Gegenstände geformt werden, zur Verwendung in zahlreichen Anwendungen. In der Industrie für dekorative Oberflächen bzw. Beläge sind individuelle Farben und Spezialeffektdesign erwünschte Eigenschaften für die Kundenakzeptanz.

**[0003]** Ein solches dekoratives Farbmittel ist im US-Patent 5,510,398 von Clark et. al beschrieben. Eine gesprenkelte Oberfläche wird durch ein nicht-dispergierendes Pigment im Gegensatz zu einem Füllstoff erreicht, weil das nicht-dispergierende Pigment sich nicht nennenswert in die Basisfarbe des Harzes beimengt. Stattdessen stellt das nicht-dispergierende Pigment eine separate, deutlich sichtbare und identifizierbare Farbe an zahlreichen Stellen über die Oberfläche des Materials dar, wo immer das Pigmentmaterial sichtbar ist. Mit anderen Worten ist der Sprengel in der verfüllten Polymermatrix als eine deutliche Region von gegensätzlicher bzw. unterschiedlicher Farbe erkennbar. In einer ähnlichen Art und Weise werden Duroplastfarbmittel verwendet, um wie im US-Patent 5,489,656 beschrieben, eine nicht gleichförmige bzw. ungleichförmige Färbung zu halten.

**[0004]** Das US-Patent 5,387,381 offenbart ein Verfahren zur Kombination von Pulver- und Natriumglutamatfarbepellets, um einen Holzmaserungseffekt zu erreichen. Die US-Patente 5,053,176, 5,232,751 und 4,299,792 beschreiben mechanische Vorrichtungen, um ungleichmäßig gefärbte Gegenstände zu erhalten.

**[0005]** Die vorliegende Erfindung stellt aufgrund des Einsatzes von teilweise dispergierten wirksamen Mengen eines dekorativen Farbmittels eine thermoplastische kristalline Harzzusammensetzung mit einer spezifischen dekorativen Oberfläche bereit. Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein geformter Gegenstand aus kristallinem Harz bereitgestellt, welcher ein nicht gleichförmiges Aussehen hat, umfassend eine geformte Mischung, welche ein Basisharz aus einem granulären kristallinen Harz und ein Farbkonzentrat aus einem granulären kristallinen Harz, das kontrastierende Farbeigenschaften hat umfasst, wobei das granuläre Farbkonzentrat ein Trägerpolymer aus kristallinem Harz umfasst, das eine Schmelztemperatur aufweist, die ausreichend höher liegt als die des Basisharzes, damit das granuläre Farbkonzentrat während des Formens nicht gleichförmig im Basisharz dispergiert wird, um ein nicht gleichförmiges Aussehen im geformten Gegenstand zu erzeugen.

**[0006]** Gemäß eines Formungsverfahrens wird ein Gemisch von Harzgranulat eines kristallinen Harzfarbkonzentrats mit einer höheren Schmelztemperatur als die des Harzgranulats des Basisharzes in einem geformten Gegenstand vereinigt, bei einer Temperatur, die ausreichend über der Schmelztemperatur des Basisharzes liegt, wobei das Konzentrat mit höherer Schmelztemperatur Schmelztemperaturen unterworfen wird, welche verursachen, dass das Konzentrat nicht gleichförmig im Basisharz dispergiert, um eine uneinheitliche Vordergrundfarbe im Basisharz zu erhalten. Das Farbgranulat ist nicht sorgfältig im Basisharz dispergiert, um die Farbdifferenzierung zu verlieren.

**[0007]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Farbkonzentrat bereitgestellt, um eine uneinheitliche Färbung eines Basisharzes aus einem thermoplastischen kristallinen Harz zu gewährleisten, wobei das Farbkonzentrat im Wesentlichen aus einem thermoplastischen kristallinen Harz besteht, welches anders als das Basisharz aus thermoplastischem kristallinem Harz ist und eine Schmelztemperatur von mindestens etwa 15°C höher als die Schmelztemperatur des Basisharzes aufweist.

**[0008]** [Fig. 1](#) ist eine schematische Illustration einer Extrusionsmaschine im Querschnitt, welche verwendet werden kann, um den geformten Gegenstand der vorliegenden Erfindung zusammenzuführen bzw. zu vereinigen.

**[0009]** Die vorliegende Erfindung verwendet ein Farbkonzentrat, welches durch ein Formungsverfahren im Basisharz teilweise dispergiert ist. Es ist vorgesehen, dass die dispergierte oder ungleichmäßige Färbung ein verwirbeltes, buntes, geädertes, gestreiftes oder marmornes Aussehen im geformten Gegenstand produziert.

**[0010]** Bevorzugte Formungsverfahren schließen Strangpressen oder Spritzgießen ein. Während der Verarbeitung werden das Farbkonzentrat und das Basisharz durch die Verarbeitungsanlage gemischt, so dass eine partielle oder unvollständige Mischung der Komponenten erreicht wird. Normalerweise wird dies durch Zufüh-

ren des Farbkonzentrats stromabwärts nahe des Auslasses des Extruders oder der Formmaschine ermöglicht. Jedoch können mit geeigneter Mischung auch alle Inhaltsstoffe durch Ausladung gespeist werden, um den dekorativen Effekt zu erzielen.

**[0011]** [Fig. 1](#) veranschaulicht eine Standard-Extrusionsmaschine. Der Extruder **1** hat ein Gehäuse **2** mit einer zentralen Öffnung mit einer helikalen Schraube bzw. Schnecke **3**, die zur Rotation entlang einer Achse innerhalb des Gehäuses oder des Zylinderteils **2** befestigt ist. Ein Motor treibt die Schraube durch ein Antriebsreduzierstück. An einem Ende der Öffnung wird ein Einfülltrichter **4** zum Zuführen des Materials verwendet, welches im hinteren Teil der Schraube **3** extrudiert werden soll. Helikale Windungen, die sich auf der Schraube **3** befinden sind so positioniert, dass sie das Material vom hinteren Teil der Schraube in den vorderen Teil transportieren. Wenn das Material oder der Rohstoff entlang der Schraube **3** bewegt wird, wird es durch Reibungskräfte, welche durch die Rotation der Schraube **3** verursacht werden, erhitzt. Es ist bevorzugt, dass eine externe Hitzequelle, wie zum Beispiel elektrische Heizgeräte, bereitgestellt werden, um den Rohstoff zu erhitzen.

**[0012]** Am vorderen Ende des Zylinders und getrennt vom vorderen Ende der Schraube **3** kann ein Schieber oder eine Lochplatte angebracht sein, welche quer zur Flussrichtung des Rohstoffs liegt. Die Platte dient dazu, einen Gegendruck zu erzeugen, welcher zur Mischung und zur Erhitzung des Rohstoffs beiträgt. Jedoch sollte extensives Mischen der Mischung vermieden werden.

**[0013]** Am vorderen Ende des Gehäuses ist ein Pressformgehäuse angebracht. Das Pressformgehäuse **5** kann eine kegelförmige Mitte enthalten und achsenförmig ausgerichtet die Öffnung **6**, welche den Rohstoff kanalisiert. Am Pressformausgang hat eine Öffnung **6** die erwünschte Querschnittsfläche des linearen Profils oder der Folie bzw. Folienbahn welche extrudiert wird.

**[0014]** Die vorliegende Erfindung wird mit Bezug auf eine extrudierte Folienbahn oder Profil illustriert, aber es ist vorgesehen, dass andere Verfahren der Formung verwendet werden können, wie beispielsweise Spritzgießen, Blasformen oder andere Techniken, die die Rohstoffharze über ihrer Glasübergangs- oder Schmelztemperatur vereinigen und einen gewissen Schergrad der Schmelze während des Mischprozesses einführen.

**[0015]** Die Oberfläche einer Folienbahn von Material, welches durch den Extruder hergestellt ist, wird gestreifte Gebiete von kontrastierenden Farben innerhalb der Hintergrundmatrix zeigen, so dass sich ein marmorner Effekt ergibt. Ein einzelner Schneckenextruder ist bevorzugt, um diesen Effekt zu erreichen, da unvollständiges Mischen erwünscht ist und eine einzelne Schraube weniger Mischung bereitstellt als andere Einrichtungen, wie zum Beispiel der typische Doppelschneckenextruder.

**[0016]** Gemäß eines Formungsverfahrens der vorliegenden Erfindung ist der Rohstoff ein Gemisch von Harzgranulat eines kristallinen Harzfarbkonzentrats, welches eine höhere Schmelztemperatur als das Harzgranulat des Basisharzes aufweist, und ein Basis- oder Matrixharz. Diese Materialien werden in einen geformten Gegenstand vereinigt bei einer Temperatur ausreichend über der Glasübergangs- oder Schmelztemperatur des Basisharzes, wobei das höher schmelzende Konzentrat Schmelztemperaturen unterworfen wird, welche verursachen, dass das Konzentrat nicht gleichförmig im Basisharz dispergiert, um ein marmornes Design im Vordergrund des Basisharzes zu produzieren.

**[0017]** Ein Gemisch von Granulat des Farbkonzentrats und des Basisharzes werden in den Einfülltrichter gegeben und zur Pressform durch die Schraube befördert. Während der Beförderung werden die Pellets zunächst komprimiert und deformiert. Das Erhitzen der Pellets geschieht durch die mechanische Arbeit und die Scherung, welche durch die Schraube verursacht wird. Externes Erhitzen kann zusätzlich verwendet werden, um die Temperatur im Extruder zu kontrollieren. Ein Gradient von steigender Temperatur existiert wünschenswerterweise vom Eingangszuführen der Pellets zur Bildung eines geschmolzenen Extrudats kurz vor der Formung eines Endformstücks. Wenn ein Gemisch von Basisharz und das Farbkonzentrat in den Einfülltrichter gegeben werden, schmilzt das Basisharz, welches eine niedrigere Schmelztemperatur als das Farbkonzentrat aufweist, zuerst. Das Farbkonzentrat wird anfangs komprimiert und deformiert, aber das vollständige Schmelzen kann verspätet sein aufgrund seiner höheren Schmelztemperatur. Der ansteigende Temperaturgradient und der Grad der Mischung entlang des Zylinders wird kontrolliert, so dass das Farbkonzentrat kurz vor der Bildung des Endgegenstands schmilzt, so dass das Konzentrat nicht gleichförmig im Basisharz dispergiert wird, was in einem Marmoreffekt resultiert.

**[0018]** Es ist ebenfalls vorgesehen, dass das Farbkonzentrat in den Extruder durch einen zweiten Einfülltrichter zugeführt wird, welcher dem ersten Einfülltrichter durch welches das Basisharz eingebracht wird, nachgeordnet ist. In diesem Fall wird das Farbkonzentrat geringerer mechanischer Arbeit und Scherung unterworfen,

welche durch die Schraube verursacht wird. Die Verfahrensbedingung von Mischung und Temperatur sind wünschenswerterweise so ausgesucht, dass das Farbkonzentrat nur teilweise im Basisharz vermischt ist.

**[0019]** Da kleinere Granulate dazu tendieren, schneller in einer Schmelze des Basisharzes dispergiert zu werden, ist es erwünscht, eine Pelletgröße des Farbkonzentrats zu wählen, um ein gewünschtes Muster zu begünstigen. Eine bevorzugte Größe des Farbgranulats in Pelletform ist ein zylindrischer Durchmesser von etwa 2,0 bis etwa 10,0 mm mit einer Länge von etwa 2 bis etwa 15 mm. Für kugelförmig geformte Granulate ist eine bevorzugte Größe von 2 bis 15 mm im Durchmesser.

**[0020]** Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein geformter Gegenstand aus kristallinem Harz bereitgestellt mit einem marmornen Design bzw. Erscheinungsbild, hergestellt durch eine Formungsmischung eines granulären Harzes, umfassend von 0,05 bis 25 Gewichts-% eines granulären Farbkonzentrats mit dispergierenden Vordergrundfarbverbesserungseigenschaften und von 75 bis 99,05 Gewichts-% eines Basisharzes aus granulärem kristallinem Harz. Das Farbkonzentrat wird vorzugsweise in 0,5-10 Gewichts-% der Zusammensetzung verwendet. Das Granulärkonzentrat umfasst normalerweise von etwa 1 bis 50 Gewichts-% Farbmittel, welches in einem Trägerharz aus kristallinem Harz dispergiert ist. Es ist vorgesehen, dass dem Trägerharz die Färbung mit Farbstoff, Pigment oder anderen Mitteln verliehen werden kann, um optisch kontrastierende Farben oder visuell kontrastierende Farben zu erzeugen. Das granuläre Konzentrat hat einen Schmelzpunkt höher als das granuläre Basisharz, um eine vordergrunddispergierende Färbung während der Formung bereitzustellen.

**[0021]** Zur Herstellung in einem geformten Gegenstand werden das Konzentrat und das Basisharz normalerweise separat durch Vermischung in einem Extruder pelletiert. Die geformten Gegenstände können durch Mischung des granulären Farbkonzentrats mit einem granulären Basisharz und durch Ausführung der Formungsbetätigung geformt werden. Durch Verwendung eines geeigneten Farbkonzentrats ist es möglich, geformte Gegenstände mit gewünschten dispergierten Farbmustern zu erhalten.

**[0022]** Die bevorzugten Formungstemperaturen sind von 200-300° Celsius. Sowohl das Basisharz als auch das Farbkonzentrat haben wünschenswerterweise eine Schmelztemperatur innerhalb des bevorzugten Formungstemperaturbereichs. Die Schmelztemperatur des Farbkonzentrats ist so ausgewählt, dass sie mindestens ungefähr 15° Celsius höher ist als der Schmelztemperaturbereich des Basisharzes. Die Formungstemperatur hängt von den jeweiligen verwendeten thermoplastischen kristallinen Harzen ab. Die bevorzugten Basisharze sind Poly(alkylenterephthalat) oder Gemische umfassend Poly(alkylenterephthalat) mit dem Basisharz, welches von etwa 15 bis etwa 100 Gewichts-% solcher Harze umfasst. Am meisten bevorzugt sind Poly(butylenterephthalat) oder Gemische, umfassend Poly(butylenterephthalat). Wie in Kirk-Othmer, Enzyklopädie der Chemischen Technologie, Band 18, Seite 552, Dritte Auflage dargelegt, liegt der Schmelzpunkt von reinem gegläutem Poly(ethylenterephthalat) bei 280° Celsius, während kommerzielle Produkte bei 255-265° Celsius schmelzen. Poly(butylenterephthalat) schmilzt bei 222-232° Celsius, während die Glasübergangstemperatur bei 30-50°C liegt.

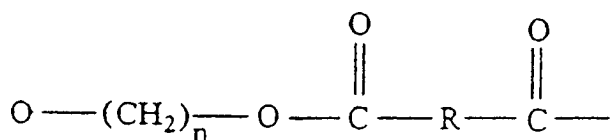
**[0023]** Das Farbkonzentrat gewährleistet eine Färbung wie zum Beispiel ein marmornes, verwirbeltes, buntes, geädertes oder nicht gleichförmiges Aussehen. Das Farbkonzentrat besteht im Wesentlichen aus Farbmittel und einem kristallinen Harz aus einem thermoplastischen Träger, welches sich von dem Basisharz aus thermoplastischem kristallinem Harz unterscheidet, und eine Schmelztemperatur von mindestens etwa 15° Celsius höher als die Schmelztemperatur des Basisharzes aufweist. Mit längeren Verfahrenszeiten kann das Konzentrat eine Schmelztemperatur von mehr als 25-75° Celsius über der Schmelztemperatur des Basisharzes haben. Am meisten bevorzugt ist die Schmelztemperatur weniger als etwa 100, vorzugsweise weniger als etwa 75° Celsius.

**[0024]** Das Farbkonzentrat umfasst vorzugsweise ein Polyalkylnaphthanoat oder ein Poly(arylcylohexandimethanol)harz. Da Naphthanoate optische Aufheller sind, können sie für visuelle Effekte bevorzugt sein. Das am meisten bevorzugte kristalline Harz für das Farbkonzentrat harz ist „PEN“, Polyethylnaphthaloat, welches bei einer Temperatur von 255 bis etwa 270° Celsius schmilzt. Anpassungen an die Schmelztemperatur des Konzentrats oder des Basisharzes können durch das Einfügen höher oder niedriger schmelzender Harze aus kristallinen Harzen im Farbkonzentrat gebildet werden, oder durch Modifizierung der Harzstruktur durch die Bildung von Copolymeren, um so die vorher erwähnten wünschenswerten Schmelzpunktunterschiede zu erhalten.

**[0025]** Die Bestandteile für das Farbkonzentrat schließen das Trägerharz aus kristallinem Harz und ein Farbmittel, welches die Färbung verbessert, ein. Das Farbmittel kann in Form eines Pigments oder Farbstoffs vorliegen. Typische Pigmente und Farbstoffe die mit kristallinen Harzen verwendet werden können, sind in Plas-

tics Additives Handbook, 4. Auflage, Hanser/Gardner Publications, Inc., Cincinnati, Ohio, auf Seiten 633-676 dargelegt, wo die Farbmittel aufgelistet sind und welche durch Inbezugnahme hierin eingeführt werden. Das Farbkonzentrat beinhaltet eine geeignete Menge (0,05-50%) Pigment oder Farbstoff, um die erwünschte Farbe im Konzentrat zu gewährleisten. Die Kombination von Farbmittel und Trägerharz hat eine Schmelztemperatur, welche geeignet ist, den erwünschten Farbeffekt zu ergeben.

**[0026]** Typische kristalline Harze schließen Polyester, Polyamide, Polyolefine und Polystyrole ein. Bevorzugte kristalline Harzkomponenten, welche als Komponenten für das Basisharz oder das Trägerharz für das Konzentrat verwendet werden können, schließen kristalline Polyester wie Polyester, die aus einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Diol stammen, oder Gemische davon, welche von zwei bis etwa 10 Kohlenstoffatome und mindestens eine aromatische Dicarbonsäure enthalten, ein. Bevorzugte Polyester stammen aus einem aliphatischen Diol und einer aromatischen Dicarbonsäure mit sich wiederholenden Einheiten der folgenden allgemeinen Formel:



wobei n eine ganze Zahl von 2 bis 6 ist. R ist ein C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> Arylradikal, umfassend einen decarboxylierten Rest, welcher aus einer aromatischen Dicarbonsäure stammt.

**[0027]** Beispiele von aromatischen Dicarbonsäuren, welche durch den decarboxylierten Rest R dargestellt sind, sind Isophthal- oder Terephthalsäure, 1,2-Di(P-Carboxyphenyl)ethan, 4,4'-Dicarboxydiphenylether, 4,4'-Bisbenzoesäure und Gemische davon. Alle diese Säuren enthalten mindestens einen aromatischen Kern. Säuren, welche fusionierte Ringe beinhalten, können ebenfalls vorhanden sein, wie zum Beispiel in 1,4-, 1,5- oder 2,6-Naphthalendicarbonsäuren. Die bevorzugten Dicarbonsäuren sind Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalendicarbonsäure oder Gemische davon.

**[0028]** Die am meisten bevorzugten Polyester sind Poly(ethylterephthalat) („PET“), Poly(1,4-butylterephthalat) („PBT“) und Poly(propylterephthalat) („PPT“). PBT ist bevorzugt für schnelle Kristallisation. PET kann bevorzugt verwendet werden, um verbesserte Oberflächeneigenschaften zu erhalten, speziell in spritzgegossenen Teilen.

**[0029]** Ebenfalls vorgesehen sind hier die obigen Polyester mit geringen Mengen, beispielsweise von 0,5 bis etwa 30 Gewichts-%, von Einheiten welche aus aliphatischen Säuren und/oder aliphatischen Polyolen stammen, um Copolyester zu bilden. Die aliphatischen Polyole schließen Glykole, wie zum Beispiel Poly(ethylenglykol) ein. Solche Polyester können durch die Techniken aus beispielsweise den US-Patenten Nr. 2,465,319 und 3,047,539 hergestellt werden.

**[0030]** Das bevorzugte Poly(1,4-Butylterephthalat)-Harz, das in dieser Erfindung verwendet wird, ist eines erhalten durch die Polymerisation einer Glykolkomponente, die aus mindestens 70 mol%, vorzugsweise mindestens 80 mol%, Tetramethylenglykol besteht und einer Säurekomponente, die aus mindestens 70 mol%, vorzugsweise mindestens 80 mol% Terephthalsäure besteht und Polyester bildenden Derivaten davon. Die bevorzugte Glykolkomponente kann nicht mehr als 30 mol%, vorzugsweise nicht mehr als 20 mol% eines anderen Glykols, wie zum Beispiel Ethylenglykol, Trimethylenglykol, 2-Methyl-1,3-Propanglykol, Hexamethylenglykol, Decamethylenglykol, Cyclohexandimethanol oder Neopentylenglykol enthalten. Die bevorzugte Säurekomponente kann nicht mehr als 30 mol%, vorzugsweise nicht mehr als 20 mol% einer anderen Säure, wie zum Beispiel Isophthalsäure, 2,6-Naphthalendicarbonsäure, 2,7-Naphthalendicarbonsäure, 1,5-Naphthalendicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, 4,4'-Diphenoxyethandicarbonsäure, P-Hydroxybenzoesäure, Sebacinsäure, Adipinsäure und Polyester bildende Derivate davon enthalten.

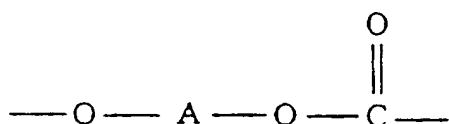
**[0031]** Mischungen von Polyester können ebenfalls in den Polyesterzusammensetzungen enthalten sein. Diese Mischungen erfordern inniges Mischen, um ein einheitliches Erscheinungsbild des Gemischs zu erhalten. Wie vorher angeführt, sind bevorzugte Polyester Poly(ethylterephthalat) und Poly(1,4-butylterephthalat). Wenn Mischungen dieser bevorzugten Komponenten verwendet werden, kann die Polyesterharzkomponente von etwa 1 bis etwa 99 Gewichts-% Poly(ethylterephthalat) und von etwa 99 bis etwa 1 Gewichts-% Poly(1,4-butylterephthalat) basierend auf 100 Gewichts-% von beiden kombinierten Komponenten enthalten.

**[0032]** Das Basisharz umfasst vorzugsweise mindestens etwa 20 Gewichts-% Polyester, vorzugsweise von 5 bis etwa 30 Gewichts-% eines amorphen Harzes, von 0 bis etwa 40, vorzugsweise von 2 bis etwa 20 Gewichts-% gummiartigen Schlagzähigkeitsverbesserer, von 0 bis etwa 70, vorzugsweise von 10 bis etwa 55 Gewichts-% eines Füllmaterials. Das am meisten bevorzugte Matrix- oder Basisharz ist im US-Patent 5,441,997 von Clark et. al, dessen Beschreibung hiermit in die vorliegende Erfindung eingebracht wird, beschrieben. Die Schmelztemperaturen des am meisten vorhandenen kristallinen Materials in den gemischten Basisharzen können normalerweise zur Untersuchung der gewünschten Schmelztemperatur des Farbkonzentrats verwendet werden.

**[0033]** Bevorzugte amorphe Harze als Additive für das Basisharz schließen Polycarbonat und Styrol und Acrylharze und Gemische davon oder Copolymere davon, ein. Die Styrol- und Acrylpolymere sind im Wesentlichen frei von Gummi und sind vorzugsweise harzige thermoplastische Polymere von Styrol, Amethylstyrol, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Acrylonitril, Methacrylonitril, Maleinsäureanhydrid, N-substituiertes Maleimide, Vinylacetat oder Gemische davon. Styrol/Acrylonitrilcopolymere, Amethylstyrol/Acrylonitrilcopolymere und Methylmethacrylatcopolymere sind bevorzugt. Diese Polymere sind normalerweise durch radikalische Polymerisation hergestellt, insbesondere durch Emulsion, Suspension, Lösung oder Massenspolymerisation. Sie haben vorzugsweise ein Molekulargewicht von 20.000 bis 200.000.

**[0034]** Das am meisten bevorzugte amorphe Harz ist Polycarbonat. Polycarbonatharze, die in den Mischungen der vorliegenden Erfindung brauchbar sind, sind im Allgemeinen aromatische Polycarbonatharze.

**[0035]** Normalerweise werden diese durch Reaktion eines Dihydridphenols (engl. dihydric Phenol) mit einem Carbonatvorläufer, wie zum Beispiel Phosgen, einem Haloformat oder einem Carbonatester hergestellt. Im Allgemeinen können solche Carbonatpolymere verkörpert werden, als wiederkehrende strukturelle Einheiten der Formel



worin A ein divalentes aromatisches Radikal ist, vorzugsweise ein Dihydridphenol oder ein Biphenol, verwendet in der Polymerherstellungsreaktion. Das Dihydridphenol, welches verwendet werden kann, um solche aromatischen Carbonatpolymere bereitzustellen, sind mononukleare oder polynukleare aromatische Verbindungen, welche als funktionelle Gruppen zwei Hydroxyradikale enthalten, jedes davon ist direkt verbunden mit einem Kohlenstoffatom eines aromatischen Kerns. Typische Dihydridphenole sind: 2,2-bis(4-Hydroxyphenyl)-Propan, Hydrochinon, Resorcin, Biphenol, 2,2-bis(4-Hydroxyphenyl)-Pentan, 2,4'-(Dihydroxy-diphenyl)-Methan, bis (2-Hydroxyphenyl)-Methan, bis (4-Hydroxyphenyl)-Methan, 1,1-bis(4-Hydroxyphenyl), 3,3,5-Trimethylcyclohexan, Fluorenonbiphenol, 1,1-bis (4-Hydroxyphenyl)-Ethan, 3,3-bis(4-Hydroxyphenyl)-Pentan, 2,2'-Dihydroxydiphenyl, 2,6-Dihydroxynaphtalen, bis (4-Hydroxydiphenyl)-Sulfon, bis (3,5-Diethyl-4-Hydroxyphenyl)-Sulfon, 2,2-bis(3,5-Dibrom-4-Hydroxyphenyl)-Propan, 2,2-bis(3,5-Dimethyl-4-Hydroxyphenyl)-Propan, 2,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, 5'-Chlor-2,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, 4,4'-Dihydroxydiphenylether, 4,4'-Dihydroxy-3,3-Dichlordiphenylether und ähnliche.

**[0036]** Andere Dihydridphenole, die ebenfalls zur Verwendung in der Herstellung der obigen Polycarbonate geeignet sind, sind in den US Patenten Nr. 2,999,835, 3,038,365 und 4,131,575 offenbart.

**[0037]** Diese aromatischen Polycarbonate können durch bekannte Verfahren hergestellt werden, wie z.B. und wie oben erwähnt durch Reaktion eines Dihydridphenols mit einem Carbonatvorläufer, wie Phosgen, in Übereinstimmung mit Methoden, dargestellt in der oben zitierten Literatur oder durch Transesterifikationsverfahren, wie offenbart im US Patent Nr. 3,153,008 als auch durch andere Verfahren, welche dem Fachmann bekannt sind.

**[0038]** Es ist ebenfalls möglich, zwei oder mehr unterschiedliche Dihydridphenole oder ein Copolymer eines Dihydridphenols mit einem Glykol oder mit einem Hydroxy- oder säureterminierten Polyester oder mit einer dibasischen Säure oder Hydroxysäure zu verwenden, falls ein Carbonatcopolymer eher als ein Homopolymer erwünscht ist zur Verwendung in der Herstellung der Polycarbonatgemische der Erfindung. Polyarylate und Polyester carbonatharze oder deren Mischungen können ebenfalls verwendet werden. Verzweigte Polycarbonate sind ebenfalls nützlich, wie im US-Patent Nr. 4,001,184 beschrieben. Ebenfalls können Mischungen von linearen Polycarbonaten und einem verzweigten Polycarbonat verwendet werden. Des Weiteren können Mischungen von irgendeinem der obigen Materialien verwendet werden, in der Anwendung dieser Erfindung, um

ein aromatisches Polycarbonat bereitzustellen.

**[0039]** In jedem Fall ist das bevorzugte aromatische Carbonat zur Verwendung in der Anwendung der vorliegenden Erfindung ein Homopolymer, beispielsweise ein Homopolymer welches aus 2,2-Bis-4-Hydroxyphenyl-Propan (Bisphenol-A) und Phosgen stammt, kommerziell erhältlich unter dem Markennamen LEXAN, eingetragenes Warenzeichen der General Electric Company.

**[0040]** Die vorliegenden Polycarbonate sind vorzugsweise hochmolekulare aromatische Carbonatpolymere mit einer intrinsischen Viskosität, gemessen in Chloroform bei 25° Celsius, von etwa 0,3 bis etwa 1,5 dl/gm, vorzugsweise von etwa 0,45 bis etwa 1,0 dl/gm. Diese Polycarbonate können verzweigt oder unverzweigt sein und im Allgemeinen werden sie eine mittlere Molmasse von etwa 10.000 bis etwa 200.000, vorzugsweise von etwa 20.000 bis etwa 100.000, gemessen durch Gel-Permeationschromatographie, haben.

**[0041]** Die verzweigten Polycarbonate können durch Zugabe eines Verzweigungsmittels während der Polymerisation hergestellt sein. Diese Verzweigungsmittel sind wohl bekannt und können polyfunktionale organische Verbindungen umfassen, enthaltend mindestens drei funktionale Gruppen, welche Hydroxyl, Carboxyl, Carboxylanhydrid, Haloformyl oder Gemische davon sein können. Spezifische Beispiele enthalten Trimellitsäure, Trimellitlanhydrid, Trimellittrichlorid, Tris-P-Hydroxyphenylethan, Isatin-Bis-Phenol, Tris-Phenol TC(1,3,5-tris((p-hydroxyphenyl)isopropyl)benzol), Tris-Phenol PA (4(4(1,1-bis (P-Hydroxyphenyl)-ethyl)Alpha, Alpha-Dimethylbenzyl)phenol), 4-Chloroformylphthalanhydrid, Trimesicsäure und Benzophenontetracarbonsäure. Das Verzweigungsmittel kann in einem Level von etwa 0,05 bis 2,0 Gewichts-% zugegeben werden. Verzweigungsmittel und Verfahren zur Herstellung von verzweigten Polycarbonaten sind in den US-Patenten Nr. 3,635,895 und 4,001,184 beschrieben, welche hiermit als Referenz eingeführt werden.

**[0042]** Alle Arten von Polycarbonatendgruppen werden innerhalb des Schutzbereichs der vorliegenden Erfindung gesehen.

**[0043]** Vorzugsweise umfasst die Basisharzharzzusammensetzung ein aromatisches Polycarbonatharz vorliegend in einem Level von 5-50 Gewichts-%, basierend auf dem Gesamtgewicht des Materials und ein Polyesterharz vorliegend in einem Level von 95-50 Gewichts-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der thermoplastischen Harzzusammensetzung.

**[0044]** Wie oben erwähnt, kann das Basisharz aus kristallinem Harz wahlweise Schlagzähigkeitsverbesserer, wie zum Beispiel gummiartige Schlagzähigkeitsverbesserer enthalten. Typische Schlagzähigkeitsverbesserer stammen aus einem oder mehreren Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Olefinen, vinylaromatischen Monomeren, Acryl- und Alkylacrylsäuren und deren Esterderivate als auch aus konjugierten Dienen. Besonders bevorzugte Schlagzähigkeitsverbesserer sind gummiartige hochmolekulare Materialien, welche natürliche und synthetische Polymermaterialien einschließen, welche Elastizität bei Raumtemperatur aufweisen. Sie schließen sowohl Homopolymere und Copolymere ein, einschließlich Zufalls-, Block-, Radialblock-Propf- oder Kernschale-Copolymeren als auch Kombinationen davon. Geeignete Verbesserer schließen Kernschale-Polymere ein, hergestellt aus einem gummiähnlichen Kern auf dem eine oder mehrere Schalen angelagert worden sind. Der Kern besteht normalerweise im Wesentlichen aus einem Acrylatgummi oder einem Butadiengummi. Eine oder mehrere Schalen sind normalerweise an den Kern angelagert. Die Schale umfasst vorzugsweise eine vinylaromatische Verbindung und/oder ein Vinylcyanid und/oder ein Alkyl(meth)acrylat. Der Kern und/oder die Schale(n) umfassen oft multifunktionale Verbindungen, die als Vernetzungsmittel und/oder als ein Pfropfmittel dienen können. Diese Polymere werden normalerweise in mehreren Stadien hergestellt.

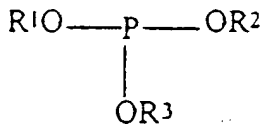
**[0045]** Olefinhaltige Copolymere wie beispielsweise Olefinacrylate und Olefindienterpolymere können ebenfalls als Schlagzähigkeitsverbesserer in den vorliegenden Zusammensetzungen verwendet werden. Ein Beispiel eines Olefinacrylatcopolymer-Schlagzähigkeitsverbesserers ist Ethylenethylacrylat. Andere höhere Olefinmonomere können als Copolymere verwendet werden mit Acrylacrylat, beispielsweise Propylen und N-Butylacrylat. Die Olefindienterpolymere sind dem Stand der Technik bekannt und fallen im Allgemeinen in die EPDM-(Ethylenpropylen-)Familie der Terpolymere. Polyolefine wie zum Beispiel Polyethylen, Polyethylen-copolymere mit Alphaolefinen werden ebenfalls in diesen Zusammensetzungen verwendet.

**[0046]** Styrolhaltige Polymere können ebenfalls als Schlagzähigkeitsverbesserer verwendet werden. Beispiele solcher Polymere sind Acrylonitril-Butadienstyrol (ABS), Acrylonitril-Butadien-Alpha-Methylstyrol, Styrol-Butadien, Styrolbutadienstyrol (SBS), Styrolethylenbutylenstyrol (SEES), Methacrylat-Butadien-Styrol (MBS) und andere hoch schlagzähe styrolhaltige Polymere.

**[0047]** Zusätzlich und wie oben diskutiert, ist es weiterhin bevorzugt, dem thermoplastischen Harz einen anorganischen Füller bzw. Füllstoff zuzugeben, um zusätzlich gute Eigenschaften wie zum Beispiel thermische Stabilität, erhöhte Dichte, Steifheit und Textur zu verleihen. Typische anorganische Füller schließen ein: Aluminium, amorphes Siliziumdioxid, wasserfreies Aluminiumsilikat, Glimmer, Feldspat, Lehme, Talk, Glasflocken, Glasfasern, Glasmicrosphenen, Wollastonit, Metalloxide, wie zum Beispiel Titandioxid, Zinksulfid, Bod Quarz und ähnliches. Bevorzugte anorganische Füller stellen eine Keramikähnliche Haptik der Gegenstände bereit, welche aus den Harzzusammensetzungen warm gefertigt werden. Bevorzugte anorganische Füller, welche in der vorliegenden thermoplastischen Zusammensetzung verwendet werden, schließen Zinkoxid, Bariumsulfat und Faser Glas als auch Gemische davon ein.

**[0048]** Die Formungszusammensetzungen können von 0 bis etwa 85 Gewichts-%, vorzugsweise von etwa 10 bis etwa 50 Gewichts-% und am meisten bevorzugt von etwa 20 bis etwa 40 Gewichts-% der Gesamtzusammensetzung eine anorganische Füllerkomponente enthalten. Bariumsulfat ist der bevorzugte mineralische Füller. Bariumsulfat kann in der Form von natürlich vorkommenden Bariumsulfaten oder von synthetisch hergestelltem Bariumsulfat vorliegen, unter Verwendung von sehr bekannten synthetischen Techniken. Die Partikelgröße kann variieren, vorzugsweise von 0,1 bis 50 Mikrometer, am meisten bevorzugt von 1 bis 15 Mikrometer.

**[0049]** In der thermoplastischen Zusammensetzung, welche ein kristallines Harz und ein Polycarbonatharz enthält, ist es bevorzugt ein Stabilisationsmaterial zu verwenden. Normalerweise werden diese Stabilisatoren in einem Level von etwa 0,01 bis 10 Gewichts-% und vorzugsweise bei einem Level von 0,05 bis 2 Gewichts-% verwendet. Die bevorzugten Stabilisatoren schließen eine wirksame Menge eines Säurephosphatsalzes ein, ein Säure-, Alkyl-, Aryl oder gemischtes Phosphit mit mindestens einer Wasserstoff- oder Alkylgruppe, einer Gruppe IB oder Gruppe IIB Metallphosphatsalz, einer phosphorigen Oxosäure, einem Metallsäurepyrophosphat oder ein Gemisch davon. Die Eignung einer einzelnen Verbindung zur Verwendung als Stabilisator und die Untersuchung, wie viel als Stabilisator geeignet ist, kann leicht ermittelt werden durch Herstellung eines Gemisches der kristallinen Harzkomponenten, das Polycarbonat mit und ohne die spezifische Verbindung und Bestimmung des Effekts auf die Schmelzviskosität, Gasbildung oder Farbstabilität oder die Bildung von Zwischenpolymeren. Die Säurephosphatsalze enthalten Natriumdihydrogenphosphat, Monozinkphosphat, Kaliumhydrogenphosphat, Kalziumdihydrogenphosphat und ähnliches. Die Phosphite können die Formel aufweisen:



wobei  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkyl und Aryl mit der Bedingung, dass mindestens eines von  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  Wasserstoff oder Alkyl ist.

**[0050]** Die Phosphatsalze der Gruppe IB oder Gruppe IIB-Metalle schließen Zinkphosphat, Kupferphosphat und ähnliches ein. Die phosphorigen Oxosäuren schließen phosphorige Säure, Phosphorsäure, Polyphosphorsäure oder hypophosphorige Säure ein.

**[0051]** Die Polysäurepyrophosphate können die Formel aufweisen:  $\text{M}_x^z\text{H}_y\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$  wobei M ein Metall ist, X eine Zahl im Bereich von 1 bis 12 ist und Y eine Zahl im Bereich von 1 bis 12 ist, n eine Zahl von 2 bis 10 ist, z eine Zahl von 1 bis 5 ist und die Summe von (xz) + y gleich n + 2 ist.

**[0052]** Die Zusammensetzung dieser Erfindung findet Anwendung in der Herstellung oder Bildung von Gegenständen mit dekorativen „marmornen“ Oberflächen durch Spritzgießen, Strangpressen oder Blasformen.

**[0053]** Bevorzugte Basisharzzusammensetzungen schließen die folgenden ein:

#### Zusammensetzung 1:

|                             |                |
|-----------------------------|----------------|
| Polybutylenterephthalat     | 10-35 Gew.-%   |
| Aromatisches Polycarbonat   | 20-35 Gew.-%   |
| Stabilisator                | 0,01-10 Gew.-% |
| Schlagzähigkeitsverbesserer | 0-15 Gew.-%    |
| Bariumsulfat                | 40-80 Gew.-%   |



## Zusammensetzung 2:

|                          |               |
|--------------------------|---------------|
| Polybutylenterephthalat  | 15-30 Gew.-%  |
| Polyethylenterephthalat  | 5-15 Gew.-%   |
| Aromatische Polycarbonat | 20-30 Gew.-%  |
| Stabilisator             | 0,05-2 Gew.-% |
| Bariumsulfat             | 30-60 Gew.-%  |

## Zusammensetzung 3:

|                             |               |
|-----------------------------|---------------|
| Polybutylenterephthalat     | 6-10 Gew.-%   |
| Polyethylenterephthalat     | 5-10 Gew.-%   |
| Polycarbonat                | 12-20 Gew.-%  |
| Stabilisator                | 0,01-5 Gew.-% |
| Schlagzähigkeitsverbesserer | 1-10 Gew.-%   |
| Bariumsulfat                | 59-73 Gew.-%  |

## Zusammensetzung 4:

|                         |              |
|-------------------------|--------------|
| Polybutylenterephthalat | 15-50 Gew.-% |
| Polyethylenterephthalat | 10-20 Gew.-% |
| Bariumsulfat            | 30-75 Gew.-% |

**[0054]** Wie hierin verwendet und in den angefügten Ansprüchen versteht sich der Begriff „Gewichtsprozent“ als Gewichtsprozent jeder Verbindung basierend auf dem Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

**[0055]** Die Erfindung beinhaltet ebenfalls neue Gegenstände hergestellt durch die Zusammensetzungen der Erfindung und Verfahren von Extrusion, Blasformung, Folienformung und Thermoformung.

**[0056]** Diese Gegenstände können umfassen beispielsweise Arbeitsplatten, Spülen, Duschkabinen, Bauelemente, Bad- oder Kücheneinbauten, Rohrleitungseinrichtungen, Fliesen, Bodenbeläge, Profilformen, Bilderrahmen als auch andere extrudierte Gegenstände der Herstellung.

**[0057]** Das Verfahren des Extrudierens oder Thermoformens wird durch die Zugabe eines gummiartigen Schlagzähigkeitsverbesserers und/oder eines kompatiblen amorphen Harzes wie Polycarbonat oder insbesondere eines verzweigten Polycarbonats zu einer hochverfüllten Zusammensetzung, d.h. mehr als 35 Gewichts-% eines anorganischen Füllers wie Bariumsulfat, welcher ein Polybutylenterephthalat- und/oder ein Polyethylenterephthalatharz einschließt, vereinfacht.

Beispiele: A, 1, 2, 3

**[0058]** Vergleichsbeispiel A und Beispiele 1, 2 und 3 der Erfindung werden im Folgenden dargelegt. Zahlreiche Kombinationen von Farbträgerharzen und Polyestermatrixharzen wurden in Folien bzw. Folienbahnen 90-125 mm dick und von 1-4 ft breit extrudiert. Dasselbe Polyestermineralverfüllte Matrixharz wurde mit einer kleinen Portion (2%) von Farbkonzentrat kombiniert unter Verwendung von verschiedenen Extrudern mit unterschiedlichen Schraubendesigns. Das resultierende Muster auf der Folie wurde visuell validiert für „marmorierte“ Effekte. Pellets, ungefähr 4 mm Durchmesser bis 6 mm lang, aus Trägerharz wurden mit derselben Pelletgröße von Matrixharz gemischt und zusammen in die Einfüllvorrichtung des Extruders zugegeben. Es wurden keine Siebpakete beim Extruder verwendet.

**[0059]** Das Matrixharz hatte die folgende Zusammensetzung:

## Mineralverfülltes PBT Matrixharz

| Additive                     | Gewichts-% |
|------------------------------|------------|
| PBT (Tm 225°C)               | 17,45      |
| PET (Tm 245°C)               | 9,8        |
| Polycarbonat                 | 27,25      |
| SEES Gummi                   | 7,5        |
| BaSO <sub>4</sub>            | 37,0       |
| Stabilisatoren               | 0,5        |
| Benzotriazol UV-Stabilisator | 0,3        |
| Polyester Trennmittel        | 0,2        |

| Beispiele                                   | A                            | 1               | 2                         | 3                          |
|---|------------------------------|-----------------|---------------------------|----------------------------|
| Trägerharz                                  | PC                           | PBN             | PEN                       | PCT                        |
| Träger Tm °C                                | 150 (Tg)                     | 242             | 270                       | 285                        |
| Trägerpigment<br>Farbe und Level            | 2,5% Schwarz @<br>2%         | 3% Schwarz @ 2% | 3% Schwarz @ 2%           | 3-10% Schwarz @<br>2%      |
| Extruder Schraub-<br>bzw. Schnecken-<br>typ | 2,5 in Barriere<br>Maddock   | 2,5 in. Fördern | 6 in. Barr ET 30:1<br>l/d | 2,5 in Barriere<br>Maddock |
|   |                              |                 |                           |                            |
| Tm(Tg) Träger –<br>Tm Matrix                | -75° C                       | 17° C           | 45°C                      | 60°C                       |
| Erscheinungsbild<br>bzw. Design             | Vollständige Dis-<br>persion | Marmoreffekt    | Marmoreffekt              | Marmoreffekt               |

**[0060]** Trägerharz Tm wurde gemessen durch DSC in der zweiten Überprüfung unter Verwendung einer 20° C/Min Aufheizgeschwindigkeit.

**[0061]** Wie durch die Beispiele gesehen werden kann, gaben die höher schmelzenden (Tm 242, 270 & 290°C) Polyesterträgerharze das marmorierte Design in dieser Matrix in der PBT (Tm 225° C) dominiert.

**[0062]** Unter Verwendung der 6 in Barr ET Schraube wurde marmorierte Folie desselben Matrixharzes ebenfalls mit PEN Farbkonzentraten unter Verwendung von 3 bis 10% Blau, Rot oder Brauntönen-Pigmenten hergestellt. Marmorierte Folie wurde ebenfalls mit einem 3% Grün PEN-Konzentrat hergestellt. Die Konzentrate wurden in 0,07-0,3% des Matrixharzes zugegeben, obwohl höhere Level ebenfalls verwendet werden können.

## Beispiele der Erfindung 4, 5, 6, 7

**[0063]** Diese Materialien wurden spritzgegossen auf einer 80 Tonnen Van Dorn Spritzgussmaschine bei 480° Fahrenheit unter Verwendung eines 30 Sekunden-Zyklus mit einer 150° Fahrenheit Formungstemperatur unter Verwendung eines glasmineralverfüllten PBT Matrix mit dem Rezept in der unten dargestellten Tabelle mit der Pelletgröße von ungefähr 4 mm Durchmesser bis 6 mm Länge.

## GF-Mineral PBT Matrix Harz

| Additive                     | Gewichts-% |
|------------------------------|------------|
| PBT (Tm 225°C)               | 33,35      |
| PET (Tm 245°C)               | 15,8       |
| Polycarbonate                | 5,0        |
| BaSO <sub>4</sub>            | 30,0       |
| Fiberglas                    | 15,0       |
| Stabilisatoren               | 0,2        |
| Benzotriazol UV Stabilisator | 0,3        |
| Polyester Trennmittel        | 0,2        |

**[0064]** Unter Verwendung von PEN oder 1:1 PCT Gemisch mit PEN oder PBT als Farbkonzentratträgerharz, wurde ein marmoriertes Aussehen erreicht in spritzgegossenen 4x1/8 in. Zarge-gegossenen Platten (engl. edge gated discs). Das marmorierte Muster war nicht so ausgeprägt wie das der extrudierten Folie, möglicherweise aufgrund des weiteren Mischens mit diesem speziellen Formungsmaschinenaufbau (Schraubentyp, Düse, Einspritzgeschwindigkeit und Druck).

| Beispiele                              | 4            | 5            | 6             | 7             |
|--|--------------|--------------|---------------|---------------|
| Trägerharz                             | PEN          | PEN          | PBT/PCT (1:1) | PEN/PCT (1:1) |
| Träger Tm°C                            | 270          | 270          | 225/285       | 270/285       |
| Trägerpigment<br>Farbe und Level<br>Tm | 3% Grün @ 1% | 3% Grün @ 1% | 3% Grün @ 1%  | 3% Grün @ 1%  |
| Tm Träger – Tm<br>Matrix               | 45° C        | 45° C        | 60° C         | 60° C         |
| Erscheinungsbild                       | Marmoreffekt | Marmoreffekt | Marmoreffekt  | Marmoreffekt  |

**[0065]** Um die optimale „marmorisierte“ Dispersion zu erhalten, ist es wichtig, dass in jeder Formungsarbeit der geeignete Grad an Mischung erreicht wird. Diese Bedingungen können leicht durch einen Fachmann ermittelt werden, durch Veränderung der Prozessparameter wie zum Beispiel Temperatur, Schraubgeschwindigkeit, Schraubentyp als auch die Pressform, Anguss, Form und Düsendesign.

**[0066]** In den Fällen, in denen ein gleiches Gemisch von kristallinen Harzen im Träger (oder der Matrix) verwendet wird, wird die Schmelztemperatur der höher schmelzenden Komponente gewählt, um den Unterschied im Träger und in der Matrix Tm zu bestimmen. Deshalb ist in Beispiel 6, ein 1:1-Gemisch von PBT:PCT, die Trägerharz Tm 285°C. Das Matrixharz von Beispiel 6 ist überwiegend PBT (Tm = 225°C). Der Unterschied in Träger- und Matrixharz Tm in Beispiel 6 ist 285-225 = 60°C. In Beispiel 7 ist das Trägerharz ein 1:1-Gemisch von PEN:PCT. In diesem Fall dominiert die PCT Tm das Trägerharzgemisch. Die Matrix TM wird durch PBT dominiert, so dass der Unterschied in Tm wieder 60° C beträgt.

**[0067]** Offensichtlich sind andere Modifikationen und Variationen der vorliegenden Erfindung möglich im Hinblick auf die obigen Lehren. Beispielsweise können die mineralverfüllten Zusammensetzungen feuerfest oder farbig gemacht werden unter Verwendung herkömmlichen Materialien. Es ist deshalb selbstverständlich, dass Änderungen in den einzelnen Ausführungsformen, welche oben beschrieben sind, gemacht werden können, welche innerhalb des Schutzbereichs der Erfindung wie sie in den anhängenden Ansprüchen definiert ist, liegen.

**[0068]** Es ist wichtig, dass in jeder Formungsarbeit der geeignete Grad von Mischung erreicht wird, um das gewünschte Erscheinungsbild zu ergeben ohne das Gemisch zu übermischen, welches einen einheitlich gefärbten Gegenstand ergeben wird. Dies kann durch den Fachmann durch Veränderung der Maschinenvariablen wie beispielsweise Schraubengeschwindigkeit, Zuführungsrate, Schraubendesign, Temperaturprofil, Formung, Düsen- und Pressformdesign leicht erreicht werden.

### Patentansprüche

1. Ein geformter Gegenstand aus kristallinem Harz, welcher ein nicht gleichförmiges Aussehen hat, umfassen eine geformte Mischung aus einem Basisharz aus einem granulären kristallinen thermoplastischen Harz und einem Farbkonzentrat aus einem granulären kristallinen thermoplastischen Harz, das kontrastierende Farbeigenschaften hat, wobei das granuläre Farbkonzentrat ein Trägerharz aus kristallinem Harz umfasst, das eine Schmelztemperatur von wenigstens 15°C höher hat als das Basisharz, damit das granuläre Farbkonzentrat während des Formens nicht gleichförmig im Basisharz dispergiert wird, um ein nicht gleichförmiges Aussehen im geformten Gegenstand zu erzeugen.
2. Geformter Gegenstand aus kristallinem Harz nach Anspruch 1, wobei das Farbkonzentrat 0.05 bis etwa 25 Gewichtsprozent bezogen auf das Gewicht des Basisharzes ausmacht.
3. Geformter Gegenstand aus kristallinem Harz nach Anspruch 1, wobei das Farbkonzentrat Pellets umfasst, die eine sphärische oder zylindrische Form haben und wobei das Farbkonzentrat einen Durchmesser von etwa 2 bis etwa 15 Millimetern hat, wenn das Pellet sphärisch geformt ist, oder eine Länge von etwa 3 bis etwa 15 Millimetern und einen Durchmesser von etwa 2 bis etwa 10 Millimetern, wenn das Pellet zylindrisch geformt ist.
4. Geformter Gegenstand aus kristallinem Harz nach Anspruch 1, wobei das Basisharz und Farbkonzentrat einen kristallinen Polyester, Polyamid, Polyolefin oder Polystyrol umfasst.
5. Geformter Gegenstand aus kristallinem Harz nach Anspruch 4, wobei das Farbkonzentrat Polyalkylenphthanoat umfasst.
6. Geformter Gegenstand aus kristallinem Harz nach Anspruch 4, wobei das Basisharz Polyalkylenphthalat umfasst.
7. Geformter Gegenstand aus kristallinem Harz nach Anspruch 4, wobei das Basisharz wenigstens etwa 20 Gewichtsprozent Polyester, 5 bis etwa 30 Gewichtsprozent eines amorphen Harzes, 0 bis etwa 430 Gewichtsprozent gummiartigen Schlagzähigkeitsverbesserer, 0 bis etwa 70 Gewichtsprozent eines Füllstoffmaterials umfasst.
8. Geformter Gegenstand aus kristallinem Harz nach Anspruch 7, wobei das amorphe Harz Polycarbonat umfasst.
9. Formungsverfahren, bei welchem man eine Mischung aus Harzgranulat eines kristallinen thermoplastischen Harzfarkonzentrats und Harzgranulat eines thermoplastischen kristallinen Basisharzes vereinigt, wobei das Farbkonzentrat eine Schmelztemperatur von wenigstens 15° C höher als das Harzgranulat des Basisharzes hat, wobei das Vereinigen bei einer Temperatur von wenigstens 15°C oberhalb der Schmelztemperatur des Basisharzes ausgeführt wird, wobei das höher schmelzende Konzentrat Schmelztemperaturen unterworfen wird, welche verursachen, dass das Konzentrat nicht gleichförmig in dem Basisharz dispergiert wird, um ein gestreiftes Vordergrundmuster in dem Basisharz zu erzeugen.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

