

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4371584号  
(P4371584)

(45) 発行日 平成21年11月25日(2009.11.25)

(24) 登録日 平成21年9月11日(2009.9.11)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 L 33/12 (2006.01)

C O 8 L 33/12

C O 8 K 5/00 (2006.01)

C O 8 K 5/00

C O 8 K 7/00 (2006.01)

C O 8 K 7/00

C O 8 J 5/00 (2006.01)

C O 8 J 5/00

C E Y

C O 8 F 2/44 (2006.01)

C O 8 F 2/44

C

請求項の数 26 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2000-578386 (P2000-578386)  
 (86) (22) 出願日 平成11年10月25日(1999.10.25)  
 (65) 公表番号 特表2002-528587 (P2002-528587A)  
 (43) 公表日 平成14年9月3日(2002.9.3)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US1999/025133  
 (87) 国際公開番号 W02000/024825  
 (87) 国際公開日 平成12年5月4日(2000.5.4)  
 審査請求日 平成18年10月23日(2006.10.23)  
 (31) 優先権主張番号 60/105,645  
 (32) 優先日 平成10年10月26日(1998.10.26)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 501171364  
 ルサイト インターナショナル、インコー  
 ポレイテッド  
 アメリカ合衆国、テネシー、コルドバ、グ  
 ャッドレット ファームズ パークウェイ  
 7 2 7 5  
 (74) 代理人 100066692  
 弁理士 浅村 皓  
 (74) 代理人 100072040  
 弁理士 浅村 肇  
 (74) 代理人 100090701  
 弁理士 小堀 貞文  
 (74) 代理人 100102897  
 弁理士 池田 幸弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリル組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分散した熱可塑性物質の粒子を内部に有するポリメタクリル酸メチルのマトリックスを含むアクリル組成物であって、前記粒子が、0.18～12.8mmの幅と0.18～7.62mmの長さで0.05～1.52mmの厚さの範囲のサイズを有する薄いウエハーである、前記のアクリル組成物。

【請求項 2】

75～90重量%のポリメタクリル酸メチル及びメタクリル酸メチルと共重合するエチレン系不飽和モノマーを含むモノマーを含む分散した粒子を内部に有するポリメタクリル酸メチルのマトリックスを含むアクリル組成物であって、前記粒子が0.05重量%より多い架橋剤を含み、前記粒子が、0.18～12.8mmの幅と0.18～7.62mmの長さで0.05～1.52mmの厚さの範囲のサイズを有する薄いウエハーである、前記のアクリル組成物。

【請求項 3】

前記粒子が10～25重量%の前記モノマーを含有する、請求項2に記載のアクリル組成物。

【請求項 4】

90重量%より多くのポリメタクリル酸メチル及びメタクリル酸メチルと共重合するエチレン系不飽和モノマーを含むモノマーを含む分散した粒子を内部に有するポリメタクリル酸メチルのマトリックスを含むアクリル組成物であって、前記粒子が0.05重量%

10

20

より多い架橋剤を含み、前記粒子が、 $0.18 \sim 12.8$  mmの幅と $0.18 \sim 7.62$  mmの長さで $0.05 \sim 1.52$  mmの厚さの範囲のサイズを有する薄いウエハーである、前記のアクリル組成物。

【請求項 5】

前記粒子が10重量%までの前記モノマーを含有する、請求項4に記載のアクリル組成物。

【請求項 6】

前記モノマーが、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル及びメタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸t-ブチル及びメタクリル酸イソブチルからなる群から選択される、請求項2または4に記載のアクリル組成物。

10

【請求項 7】

前記モノマーが、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル及びアクリル酸エチルからなる群から選択される、請求項6に記載のアクリル組成物。

【請求項 8】

前記架橋剤が、メタクリル酸アリル、アクリル酸アリル、トリアリルホスフェート、マレイン酸ジアリル、アクリル酸メタリル、メタクリル酸ビニル、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項2または4に記載のアクリル組成物。

20

【請求項 9】

前記架橋剤がエチレングリコールジメタクリレートである、請求項8に記載のアクリル組成物。

【請求項 10】

$0.3 \sim 1.5$  重量%の量の前記架橋剤が使用される、請求項2または4に記載のアクリル組成物。

【請求項 11】

$0.5 \sim 1.0$  重量%の量の前記架橋剤が使用される、請求項10に記載のアクリル組成物。

30

【請求項 12】

前記粒子が $800 \sim 5660$  ミクロンの粒子サイズを有する、請求項2または4に記載のアクリル組成物。

【請求項 13】

請求項1に記載の組成物から調製された熱成形品。

【請求項 14】

分散した熱可塑性物質の粒子を内部に有するポリメタクリル酸メチルのマトリックスを含む硬化アクリル組成物を熱成形することを包含する物品の調製方法であって、前記粒子が、 $0.18 \sim 12.8$  mmの幅と $0.18 \sim 7.62$  mmの長さで $0.05 \sim 1.52$  mmの厚さの範囲のサイズを有する薄いウエハーである、前記の調製方法。

40

【請求項 15】

$75 \sim 90$  重量%のポリメタクリル酸メチル及びメタクリル酸メチルと共重合するエチレン系不飽和モノマーを含むモノマーを含む分散した粒子を内部に有するポリメタクリル酸メチルのマトリックスを含む硬化アクリル組成物を熱成形することを包含する物品の調製方法であって、前記粒子が $0.05$  重量%より多い架橋剤を含み、前記粒子が、 $0.18 \sim 12.8$  mmの幅と $0.18 \sim 7.62$  mmの長さで $0.05 \sim 1.52$  mmの厚さの範囲のサイズを有する薄いウエハーである、前記の調製方法。

【請求項 16】

前記粒子が $10 \sim 25$  重量%の前記モノマーを含有する、請求項15に記載の方法。

50

## 【請求項 17】

90重量%より多くのポリメタクリル酸メチル及びメタクリル酸メチルと共重合するエチレン系不飽和モノマーを含むコモノマーを含む分散した粒子を内部に有するポリメタクリル酸メチルのマトリックスを含む硬化アクリル組成物を熱成形することを包含する物品の調製方法であって、前記粒子が0.05重量%より多い架橋剤を含み、前記粒子が、0.18～12.8mmの幅と0.18～7.62mmの長さで0.05～1.52mmの厚さの範囲のサイズを有する薄いウエハーである、前記の調製方法。

## 【請求項 18】

前記粒子が10重量%までの前記コモノマーを含有する、請求項17に記載の方法。

## 【請求項 19】

前記コモノマーが、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル及びメタクリル酸n-オクチルからなる群から選択される、請求項15または17に記載の方法。

## 【請求項 20】

前記コモノマーが、アクリル酸ブチル及びアクリル酸エチルからなる群から選択される、請求項19に記載の方法。

## 【請求項 21】

前記架橋剤が、メタクリル酸アリル、アクリル酸アリル、トリアリルホスフェート、マレイン酸ジアリル、アクリル酸メタリル、メタクリル酸ビニル、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項15または17に記載の方法。

## 【請求項 22】

前記架橋剤がエチレングリコールジメタクリレートである、請求項15または17に記載の方法。

## 【請求項 23】

0.3～1.5重量%の量の前記架橋剤が使用される、請求項15または17に記載の方法。

## 【請求項 24】

0.5～1.0重量%の量の前記架橋剤が使用される、請求項23に記載の方法。

## 【請求項 25】

前記粒子が800～5660ミクロンの粒子サイズを有する、請求項15または17に記載の方法。

## 【請求項 26】

請求項14に記載の方法により調製された熱成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## (技術分野)

本発明は、まだらで(variegated)非均一の(non-homogeneous)花崗岩(granite:御影石)の外観を有する熱成形可能なアクリル系シート材料に加工可能なアクリル組成物に関し、特に、1種以上のコモノマーとポリメタクリル酸メチルなどの熱可塑性物質の分散した粒子を内部に有するポリメタクリル酸メチルのマトリックスを含むアクリル組成物であって、前記熱可塑性物質が0.05～9.53mmの厚さと0.18～12.8mmの幅と0.18～76.2mmの長さの薄いウエハー(wafers)の形状である前記のアクリル組成物に関する。

## 【0002】

## (背景技術)

花崗岩の外観を有するポリマー生成物、特にアクリル系生成物、及びその製造法は業界で

10

20

30

40

50

は公知である。そのような生成物により、温泉及び浴槽陶器工業で特定の用途が発見されてきた。発明者の譲受人により製造された Lucite (登録商標) XL Natural Series Granite などの花崗岩の外観を有するアクリルシート生成物の温泉及び浴槽市場での成功が、まだらの外観を有する花崗岩様のアクリルシート生成物用の特定の顧客ニーズを、最近生み出してきた。このことは、アクリルシートが温泉、浴槽または化粧テーブルのはち (vanity bowl) として最終の形状に熱成形された後に所望のまだらの外観が現れるならば、市場で特に価値がある。

#### 【0003】

一般に、花崗岩の外観を有するアクリルシート生成物を形成するためのアクリル組成物の公知の製造法は、様々な無機または有機の粒子または充填剤をアクリル溶液またはシロップに添加することを包含する。例えば、米国特許第 4,159,301 及び 4,085,246 号には、アクリルポリマーのマトリックス及び特定の光学密度を有する様々な不透明の及び半透明の粒子を含む模造花崗岩材料が開示されている。米国特許第 5,304,592 号には、熱可塑性物質マトリックス内に懸濁したプラスチック材料を含む模造鉱物性物品が開示されている。このプラスチック材料は、熱可塑性と熱硬化性プラスチックの両方を含み、マトリックスは熱可塑性材料から本質的に成る。米国特許第 5,043,077 号には、(メタクリレート及び芳香族ビニル化合物を含有する)ラジカル重合性モノマーと無機充填剤とのマトリックスを含み、該充填剤が、該マトリックス中に使用されているものと同じまたは異なっているもよいラジカル重合性モノマーを含む、花崗岩様人造石が開示されている。米国特許第 4,959,401 号には、酸化顔料、カオリン及びバインダーを含む無機充填剤部分と、1つ以上のポリマーを含む有機部分とを含む合成岩を作るのに適した組成物が開示されている。しかし、これらの組成物の各々は、加工して後に熱成形する上での困難性を示していた。

#### 【0004】

花崗岩様生成物を形成するのに適した組成物の加工及び熱成形特性に有利に影響を及ぼす試みにおいて、米国特許第 5,242,968 号、5,415,931 号及び 5,530,041 号では、ポリメタクリル酸メチルのプレフォーム粒子を含有するポリメタクリル酸メチルのマトリックスを有するアクリル生成物が示されている。このプレフォーム粒子は、好ましくはスクラップ材料であり、90%より多くのポリメタクリル酸メチル及び1%の架橋剤を含み、粒子の残りはモノマーである。

#### 【0005】

そのような組成物の微粒子または充填剤成分としてのポリマー材料の利用は、従来使用されてきた様々な充填剤よりも好ましいことがわかってきた。そのような粒子は、隠蔽及び装飾目的のために、組成物に十分な不透明度を与える。しかし、該ポリマー粒子はマトリックスモノマーの吸収に起因して最初の体積の数倍大きい体積にまで膨らむであろうから、そのような組成物を配合する上で注意が払われなければならない。粒子の膨らみは組成物の粘度を増加させ粒子の沈殿を妨げるであろう。

#### 【0006】

そのような組成物は、粒子の膨らみ及びサイズがこれまで最適化されていなかったもので、実際に使用されるときには問題があった。容易に調製され美的に魅力的であり更なる加工に特に適している材料を製造するためには、粒子の形状、サイズ及び膨らむ速度をコントロールし最適化しなければならない。米国特許第 5,242,968 号、5,415,931 号及び 5,530,041 号に開示されているような花崗岩のようなアクリル材料の従来の製造法では、粒子は、しばしば、セルキャスト (cell cast)、連続キャストまたは押出シート材料から製造される。これらの粒子は、最適結果を与えない速度でまたは範囲に膨らむので、使用するのがしばしば難しい。

#### 【0007】

もし粒子があまりにも膨らむならば、組成物はほとんどすべての液体またはマトリックス相を吸収するかもしれず、それは、加工を難しくするほどにまでその粘度を大きくする。あるいは、粒子は溶解してその性質を全部失うかもしれない。もし粒子が十分な程度にま

10

20

30

40

50

で膨らまないならば、混合物の粘度は十分に増加しないかもしれず、これは、粒子を沈降させこうして花崗岩の美観を損ねる。一方、もし粒子があまりにもゆっくりと膨らむならば、粘度が一定に変化している動的な混合物に適応させるように製造方法を設計しなければならないか、あるいは、組成物が平衡に達するように十分な加工時間を与えなければならない。

【 0 0 0 8 】

したがって、いまや米国特許第 5 , 8 8 0 , 2 0 7 号となった米国特許出願番号 0 8 / 5 4 4 , 3 7 5 には、加工者が粒子の膨らみの範囲、粒子の膨らむ速度及び最終生成物の熱成形特性を最適化できるように配合された花崗岩の外観を有する生成物に加工するのに適したアクリル組成物、及び、そのようなアクリル組成物の調製法が示されている。

10

【 0 0 0 9 】

しかし、所望のまだらの外観または効果を達成するために、粒子はあるモルフォロジー（形態）を持つ必要がある。

【 0 0 1 0 】

米国特許第 5 , 2 4 2 , 9 6 8 号、5 , 4 1 5 , 9 3 1 号及び 5 , 5 3 0 , 0 4 1 号には、粒子は、いかなる特定のモルフォロジーを有するが、主に約 0 . 1 mm ~ 約 2 . 0 mm の特定のサイズのもののみを有するものとして記載されている。米国特許第 5 , 8 8 0 , 2 0 7 号に記載された粒子の光学顕微鏡測定では、主に球状 / 立法体のモルフォロジーが示されている。（厚み、幅及び長さは各粒子内で同様である。）

【 0 0 1 1 】

20

主に球状粒子の従来の製造法は、Pallmann Pulverizer などの衝撃ミル装置で粉碎することである。粒子サイズ分布は、網または篩サイズを変えることによりコントロールしてもよい。例えば、30 - 60 メッシュにより、0 . 2 ~ 0 . 6 mm の範囲の直径の粒子が製造される。しかし、球状 / 立法体粒子を含有する配合物は、粒子を含有するマトリックスがベルト重合装置上にポンプ送りされる時に、シートの底部側上よりも上にそれらの粒子を配置しているそれら粒子を有するアクリルシートを製造する傾向がある。

【 0 0 1 2 】

球状粒子の表面積は、マトリックス中により小さい球状粒子の混合物内にそれら自身をランダムに配向させるようなものであり、それにより、より大きな球状粒子はマトリックスの底部に沈むこととなる。そのようなより大きな球状粒子の底部への沈降は、熱成形の間にシート伸びが低減するという望ましくない効果をも与える。マトリックス中に球状粒子を含ませることによる更なる制限は、それらは 0 . 0 6 インチまで下げた薄い規格のシートに使用することはできない、ということである。

30

【 0 0 1 3 】

本発明の目的は、粒子をベルト重合装置上のアクリルマトリックスの上部に留まらせ、それにより、より均一な通常の「花崗岩」の外観の代わりに所望のまだらの外観を有するシートを製造する、新規な粒子モルフォロジー（morphology: 形態）の製造法を与えることである。

【 0 0 1 4 】

（発明の開示）

40

本発明は、75 ~ 90 重量 % の熱可塑性物質、好ましくはポリメタクリル酸メチル、及びメタクリル酸メチルと共重合するエチレン系不飽和モノマーを含む好ましくは 10 ~ 25 重量 % のコモノマーを含む分散した粒子を内部に有するポリメタクリル酸メチルホモポリマーまたはコポリマーのマトリックスを含むアクリル組成物であって、前記粒子が 0 . 0 5 重量 % より多い架橋剤を更に含み、しかも、前記粒子のモルフォロジーが、0 . 1 8 ~ 1 2 . 8 mm の幅と 0 . 1 8 ~ 7 6 . 2 mm の長さで 0 . 0 5 ~ 9 . 5 3 mm の厚さの範囲の粒子サイズを有する薄いウエハーの形状である前記のアクリル組成物に関する。

【 0 0 1 5 】

本発明は更に、75 ~ 90 重量 % の熱可塑性物質、好ましくはポリメタクリル酸メチル、及びメタクリル酸メチルと共重合するエチレン系不飽和モノマーを含む好ましくは 10 ~

50

25重量%のコモノマーを含む分散した粒子を内部に有するポリメタクリル酸メチルホモポリマーまたはコポリマーのマトリックスを含む硬化アクリル組成物を熱成形することを包含する熱成形物品の調製方法であって、前記粒子が0.05重量%より多い架橋剤を含み、しかも、前記粒子のモルフォロジーが、0.18~12.8mmの幅と0.18~76.2mmの長さで0.05~9.53mmの厚さの範囲の粒子サイズを有する薄いウエハーの形状である前記の調製法に関する。上記組成物からあるいは上記方法により調製された熱成形生成物もまた、本発明の範囲内である。

#### 【0016】

(本発明の詳細な説明)

本組成物に利用されるポリメタクリル酸メチル(PMMA)ホモポリマーまたはコポリマーマトリックスは、粒子の添加前に調製する。ここで使用されるPMMAとは、50重量%より大きいメタクリル酸メチルを有するメタクリル酸メチルのホモポリマーまたはコポリマーをいう。該マトリックスは、約5~30%のPMMA固体を含有するPMMAシロップ(syrup)を、過剰のMMAモノマーと混合することにより調製する。PMMAシロップは、参考のためその開示がここに引用される米国特許第4,152,501号に例示されているような従来の部分重合法に付される標準MMAから調製する。該MMAモノマーは、約1:1~約1:5比、好ましくは約1:3比(シロップ:モノマー)でシロップに添加する。該MMAモノマーは、少量の、特に約5%未満の、アクリル酸ブチル及びエチレングリコールジメタクリレートなどの他のコモノマーを含有してもよい。MMAモノマーは、例えば有機過酸化物などの開示剤、例えばドデシルメルカプタンなどの連鎖移動剤、及び例えば二酸化チタン及びカーボンブラックなどの着色剤、などの添加物を更に含んでいてもよい。

#### 【0017】

本発明で使用される粒子は、アクリルモノマーを吸収し50%より大きく205%未満のガラス転移点を有するいかなる熱可塑性物質でもよい。これらには、ABS、PVC、ASA、PS、SAN、ポリカーボネート、ナイロン及びポリエステルが含まれる。

#### 【0018】

該ポリメタクリル酸メチルマトリックス内に含まれる粒子は、好ましくは、ポリメタクリル酸メチルを約75~約90重量%、メタクリル酸メチルと共重合可能な1種以上のエチレン系不飽和モノマーを含む1種以上のコモノマーを約10~約25重量%含む。他のコモノマーを、所望の熱機械特性を得るために添加することができる。ここに記載されたこれらの%及びすべての他の%は、特にことわらない限り合計組成物の重量%である。好ましくは、該粒子は、ポリメタクリル酸メチルを約80~約90重量%、該コモノマーを約10~約20重量%含む。好ましくは、該コモノマーは、約C<sub>1</sub>~約C<sub>8</sub>の炭素数を有する低級アルキルアクリレートまたは低級アルキルメタクリレートである。適切なコモノマーには、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル及びメタクリル酸n-オクチルが含まれる。最も好ましくは、コモノマーはアクリル酸メチル、アクリル酸エチルまたはアクリル酸ブチルである。

#### 【0019】

該粒子は、約0.05重量%より多くの架橋剤(crosslinker)を更に含む。該粒子は、好ましくは約0.3~約1.5重量%、最も好ましくは約0.5~約1.0重量%の架橋剤を含む。適切な架橋剤は、メタクリル酸アリル、アクリル酸アリル、トリアリルホスフェート、マレイン酸ジアリル、アクリル酸メタリル、メタクリル酸ビニル、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート及びそれらの混合物からなる群から選択される。本発明で使用されるのに好ましい架橋剤は、エチレングリコールジメタクリレート(E

10

20

30

40

50

G D M A ) である。

【 0 0 2 0 】

本アクリル組成物に使用されるために調製される該粒子の膨らむ ( swelling : 膨潤 ) 速度及び膨らむ範囲は、該粒子に含まれる架橋剤の量と同様に該粒子中に含まれるモノマーの量の両方に影響を受ける。

【 0 0 2 1 】

一般に、使用される架橋剤の量は、粒子の膨らむ速度よりも膨らむ範囲に対して、より明白な影響を与える。架橋剤の量が増加すれば、より小さい膨潤粒子が得られるであろう。

【 0 0 2 2 】

しかし、本粒子で使用される架橋剤のこれらの有益な影響は、架橋剤の量が増加すれば粒子はより硬くてより熱成形しにくくなるという事実により、和らげられる。しかし、これは、粒子に含まれるモノマーの量を変えることにより、調節し最適化することができる。

10

【 0 0 2 3 】

図 1 にみられるように、モノマー濃度 4 % 及び 8 % では、粒子は相対的に小さいままである。その上、これらのモノマー濃度では、粒子が膨潤平衡に達するまでに相対的に長い時間がかかる。逆に、粒子内のモノマー濃度を 1 2 % 、 1 5 % 及び 2 0 % に増加させた時には、膨潤粒子はより大きくなり、よりかなり速い速度で平衡に達する。更に、粒子内のモノマー量を増加させると、粒子が柔らかくなり、それらはより高く熱成形可能になる。それは、その加工及び熱成形能力を最適にするようなやり方でアクリル組成物を設計する能力を与えるモノマーの量と架橋剤の量との間のこのバランスである。

20

【 0 0 2 4 】

本組成物に有用な粒子は、A S T M D 2 7 6 5 で測定した時に約 5 ~ 約 2 5 % 、好ましくは約 1 4 ~ 約 2 0 % の抽出留分 ( 画分 ) を与えるような十分な架橋度を有するべきである。しかし、該ポリマーは、相対的に多い量の架橋剤の存在下にモノマーから直接にバルク重合により作られるので、それは、従来の連続キャストシートからの同様の抽出物よりも高度に分岐している。このことは、G P C ビスコメトリーにより示すことができる。

【 0 0 2 5 】

粒子の約 5 ~ 8 0 % は、3 . 5 ~ 2 0 メッシュの標準米国ワイヤークロス篩 ( wire cloth sieve ) または最も小さい寸法で約 8 0 0 ミクロンを通過することができる粒子サイズを一般的に有するべきである。好ましくは、これらの特定の粒子サイズまたは薄片 ( flakes : フレーク ) は、約 8 0 0 ~ 5 6 6 0 ミクロンの間の粒子サイズを有するであろう。

30

【 0 0 2 6 】

モノマーリッチなマトリックスにさらした時、これらの粒子は、その乾燥状態での体積の約 5 倍まで、典型的には膨らむ ( 膨潤する ) であろう。その結果、粒子は、マトリックス材料と混合した時に 3 0 mm までのサイズに膨らむかもしれない。

【 0 0 2 7 】

もし最終シート生成物において色及び増加した不透明度を望むならば、その形成中に様々な着色剤または充填剤を粒子に添加してもよい。適切な着色剤には、カーボンブラック及び二酸化チタンなどの染料及び顔料が含まれる。着色剤は、乾燥粒子の約 1 0 重量 % までの量、好ましくは乾燥粒子の約 0 . 1 ~ 7 . 0 重量 % の量を使用してもよい。

40

【 0 0 2 8 】

本組成物で使用される該粒子は、当業者に公知のいかなる適切な方法により調製してもよい。しかし、慣用的なバルク重合法により粒子を調製するのが好ましい。

【 0 0 2 9 】

図 2 は、本発明に従ってバルク重合により調製された粒子の優れた性能を、他の方法で作ったシートから調製した粒子と比較して示す。図 2 では、バルク重合法から調製した粒子は、連続キャスト法で作ったシート及びセルキャスト法で作ったシートから調製した粒子よりも、速く膨潤している。これは、加工をより速くより能率的にする。こうして、バルク重合された粒子は、他の方法から作った粒子と比較して性能に優れている。

50

## 【 0 0 3 0 】

本発明で使用するのに適した典型的なバルク重合法は、Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol.2, (1985) at p 500 に記載されており、その開示は参考のためここに引用される。

## 【 0 0 3 1 】

大きな粒子または薄片は、12 ~ 20 フィート / 分のフィード速度で操作するNorthwood model L20 プレーナ (planer : かな) のキャリッジ (carriage : 切削台) に得られたポリマーを取り付けることにより、該ポリマーから生成させてもよい。カットの深さは、所望の厚みの薄片を得るために調節される。薄片はその後、当業者に認識されるような標準ワイヤークロス篩でふるいにかけてもよい。

10

## 【 0 0 3 2 】

薄片は、一般的に、0.002 インチ ~ 0.375 インチの厚さ、0.007 インチ ~ 0.50 インチの幅及び0.007 インチ ~ 3.0 インチの長さの範囲のサイズを有する薄いウエハーの形状である。

## 【 0 0 3 3 】

表面積対重量比に関して、本発明に従ってバルク重合法により調製した薄片は、米国特許第5,880,207号に開示されたものを含む他の方法で調製した主に球状な粒子と比較して、約5倍の表面積対重量比 ( $\text{mm}^2 / \text{mg}$ ) を示した。

## 【 0 0 3 4 】

本アクリル組成物は、約5 ~ 約20重量%、好ましくは約10 ~ 約14重量%の該粒子及び、約95 ~ 約80重量%、好ましくは約90 ~ 約86重量%の該マトリックス材料を含む。該組成物の残りは、以下で議論する添加剤、補助剤及び着色剤を含む。

20

## 【 0 0 3 5 】

本アクリル組成物は、特定の用途に必要とされる色を与えるのに適する添加剤を更に含んでいてもよい。好ましい着色剤は、カーボンブラック及び二酸化チタンなどの顔料または染料である。適切な着色剤は、合計組成物の約10重量%までの量、好ましくは約0.1 ~ 約7.0重量%の量を組成物に添加する。

## 【 0 0 3 6 】

業界で慣用的に使用される他の補助材料及び補助剤を、特定の用途に必要とされるときに (マトリックス中の) 本発明の組成物に添加してもよい。そのような補助材料及び補助剤の例として、 $\alpha$ -ブチルペルオキシネオデカノエートなどの開示剤及びジラウリルスルホコハク酸ナトリウムなどの界面活性剤がある。

30

## 【 0 0 3 7 】

本発明のアクリル組成物は、組成物のマトリックスを形成するであろうポリメタクリル酸メチルホモポリマーまたはコポリマー及び、特定の用途に必要とされるいかなる追加の材料と、該粒子とを混合させることにより、調製される。該材料は、当業者に明白であろういかなる適切なやり方で混合することができる。好ましくは、該材料は約15 ~ 30分間室温で混合される。組成物はその後、当業者に明白であろう (連続キャスト及びセルキャストを含む) いかなる適切な手順により硬化される。しかし、該材料を硬化するための好ましい手段は、該混合物を約82 ° で約20分間、その後約125 ° で約7分間放置することから成る。

40

## 【 0 0 3 8 】

硬化後、アクリル組成物は、適切なフィルムマスキングでマスクされるであろうシートの上部側の上に肉眼で明白な薄片を有する。該シートはその後、マスクされた側を上にして、業界に周知の適切な熱成形方法手段により、熱成形されてもよい。

## 【 0 0 3 9 】

硬化後、アクリル組成物はその後熱成形により温泉及び浴槽陶器などの物品を調製するために使用されてもよい。適切な熱成形方法は当業界に周知であり、本発明はいかなる1つのタイプの熱成形方法に限定されることはない。

## 【 0 0 4 0 】

50



本発明を以下の特定の実施例を参考にして説明するが、それらの実施例に限定されることはない。

【 0 0 4 1 】

( 実施例 )

#### 実施例 1

##### 粒子の製造

バルク重合法を使用して白いポリマー粒子を調製した。該粒子のために以下の材料を使用した。

【 0 0 4 2 】

【表 1】

10

白い粒子	重量 (g - 補正)
メタクリル酸メチル	2 3 6 5 . 7 2
アクリル酸 n - ブチル	1 8 0 . 0 0
アクリル酸エチル	2 4 0 . 0 0
エチレングリコールジメタクリレート	1 8 . 0
ドデシルメルカプタン	1 4 . 0
TINUVIN (登録商標) -P	0 . 3 0
AEROSOL (登録商標) OT	0 . 2 3
LAUROX (登録商標)	1 . 6 5
t - ブチルペルオキシアセテート	0 . 1 0
メタクリル酸メチル中の二酸化チタンの 5 0 % 分散物	1 8 0 . 0 0
ヒドロキノンのモノメチルエーテル	0 . 0 3

20

【 0 0 4 3 】

TINUVIN-P (登録商標) は、Ciba-Geigy から市販されている UV 安定剤である。

AEROSOL (登録商標) OT は、Witco Chemical から市販されている界面活性剤である。

LAUROX (登録商標) は、Witco Chemical から市販されているラウロイル過酸化物の溶液である。

【 0 0 4 4 】

30

該材料を 1 ガロンの使い捨てプラスチックびん内で混合した。混合物は Brookfield RVT D V-11 Viscometer で測定して約 1 c P の粘度を有していた。その後混合物を 2 0 0 0 m l の真空フラスコ内で水流アスピレータで 2 3 インチの真空下で脱ガスした。脱ガス後、混合物を 2 m i l の厚さのナイロン袋に移し密封した。

【 0 0 4 5 】

ナイロン袋及びその内容物をその後 Fisher Class 30 86A Safety Over 内に置き、表 1 に記載したように加熱ステップを通した。

【 0 0 4 6 】

【表 2】

表 1

温度 (°C)	持続時間 (分)
周囲温度から 61 へ	30
61 で維持	60
61 から 56 へ	5
56 で維持	900
56 から 75 へ	5
75 で維持	60
75 から 100 へ	5
100 で維持	60
100 から 130 へ	5
130 で維持	120
130 から周囲温度へ	30

10

## 【0047】

周囲温度に冷却後、袋を取り外し捨てた。得られたポリマーをNorthwood model L20 プレーナのキャリッジ内に取り付け 12 ~ 20 フィート/分のフィード速度で操作することにより、該ポリマーから薄片が生成した。カットの深さは、0.002 ~ 0.06 インチの薄片厚みを得るために調節された。薄片を標準ワイヤークロス篩でふるいにかけた。16

20

## 【0048】

## アクリルシートの製造

白いポリマー薄片及び他の粉碎ポリマー部分を以下のように混合した。

## 【0049】

## 【表 3】

白い薄片 (>8<12)	17.5 g
白い粒子 (>12<20)	2.5 g
白い粒子 (>40<50)	11.0 g
青い粒子 (>40<50)	15.3 g
黒い粒子 (>40<50)	1.4 g
茶色の粒子 (>20<30)	2.5 g

30

## 【0050】

11 グラムのポリマー粒子混合物を、以下に示すようなマトリックスを形成するために必要な材料と混合した。

## 【0051】

## 【表 4】

40

	重量 (g)
エチレングリコールジメタクリレート	0.23
ドデシルメルカプタン	0.18
部分的に重合したMMAのシロップ	41.88
アクリル酸n-ブチル	1.61
メタクリル酸メチル	44.6
t-ブチルペルオキシネオデカノエート	0.45
Vazo (登録商標) 64	0.03
Tinuvin (登録商標) -P	0.01
Aerosol (登録商標) -OT	0.02
ヒドロキノンのモノメチルエーテル	0.002

10

## 【0052】

これらの材料を温度20 でガラスびん内で30分間混合した。混合後、スラリーを、250mlのフラスコ内で27インチの真空下で脱ガスし、ガラスセル内に流し込んだ。混合物を82 で20分間、その後125 で7分間重合させた。この材料をその後周囲温度に冷却させた。冷却後、なめらかで高い光沢でボイドのないブランクを得た。該ブランクは、自然な材質の外観をもっていた。

## 【0053】

20

## 実施例2

## 粒子の製造

バルク重合法を使用して緑色のポリマー粒子を調製した。該緑色の粒子を製造するために以下の材料を使用した。

## 【0054】

## 【表5】

緑色の粒子	重量 (g-補正)
メタクリル酸メチル	2398.67
アクリル酸n-ブチル	450.00
エチレングリコールジメタクリレート	15.0
ドデシルメルカプタン	14.01
TINUVIN (登録商標) -P	0.30
AEROSOL (登録商標) OT	0.26
LAUROX (登録商標)	1.50
t-ブチルペルオキシアセテート	0.17
メタクリル酸メチル中のフタロシアニン緑の分散物	120.00
ヒドロキノンのモノメチルエーテル	0.03

30

## 【0055】

40

TINUVIN-P (登録商標) は、Ciba-Geigy から市販されているUV安定剤である。  
AEROSOL (登録商標) OT は、Witco Chemical から市販されている界面活性剤である。  
LAUROX (登録商標) は、Witco Chemical から市販されている開示剤である。

## 【0056】

該材料を1ガロンの使い捨てプラスチックびん内で混合した。混合物は Brookfield RVTDV-11 Viscometer で測定して約1cPの粘度を有していた。その後混合物を2000mlの真空フラスコ内で水流アスピレータで23インチの真空下で脱ガスした。脱ガス後、混合物を2milの厚さのナイロン袋に移し密封した。

## 【0057】

ナイロン袋及びその内容物をその後 Fisher Class 86A Safety Over 内に置き、表2に記

50

載したように加熱ステップを通した。

【 0 0 5 8 】

【表 6】

表 2

温度 (°C)	持続時間 (分)
周囲温度から 5 8 へ	3 0
5 8 で維持	9 9 0
5 8 から 6 2 へ	5
6 2 で維持	2 9 5
6 2 から 9 0 へ	5
9 0 で維持	1 1 5
9 0 から 1 3 0 へ	5
1 3 0 で維持	1 1 5
1 3 0 から周囲温度へ	3 0

10

【 0 0 5 9 】

周囲温度に冷却後、袋を取り外し捨てた。得られたポリマーをNorthwood model L20 プレーナのキャリッジ内に取り付け 1 2 ~ 2 0 フィート / 分のフィード速度で操作することにより、該ポリマーから薄片が生成した。カットの深さは、0 . 0 4 ~ 0 . 0 8 インチの薄片厚みを得るために調節された。薄片を標準ワイヤークロス篩でふるいにかけた。1 6 8 0 と 2 3 8 0 ミクロン ( $>8<12$ ) との間の篩画分を分離した。

20

【 0 0 6 0 】

アクリルシートの製造

緑色のポリマー薄片及び他の粉碎ポリマー部分を以下のように混合した。

【 0 0 6 1 】

【表 7】

緑の薄片 ( $>8<12$ )	1 3 . 9 8 g
緑の粒子 ( $>20<30$ )	1 . 7 5 g
緑の粒子 ( $>40<50$ )	1 0 . 0 0 g
白い粒子 ( $>10<20$ )	7 . 5 0 g
白い粒子 ( $>20<30$ )	1 . 5 1 g
白い粒子 ( $>40<50$ )	4 . 0 0 g
黒い粒子 ( $>10<20$ )	3 . 5 1 g
黒い粒子 ( $>20<30$ )	1 . 7 5 g
黒い粒子 ( $>40<50$ )	6 . 0 0 g

30

【 0 0 6 2 】

1 1 グラムのポリマー粒子混合物を、以下に示すようなマトリックスを形成するために必要な材料と混合した。

40

【 0 0 6 3 】

【表 8】

	重量 (g)
エチレングリコールジメタクリレート	0.23
ドデシルメルカプタン	0.20
部分的に重合したMMAのシロップ	43.448
アクリル酸n-ブチル	3.01
メタクリル酸メチル	41.59
t-ブチルペルオキシネオデカノエート	0.45
Vazo (登録商標) 64	0.04
Tinuvin (登録商標) -P	0.01
Aerosol (登録商標) -OT	0.02
ヒドロキノンのモノメチルエーテル	0.002

10

## 【0064】

これらの材料を温度20℃でガラスびん内で30分間混合した。混合後、スラリーを、250mlのフラスコ内で27インチの真空下で脱ガスし、その後ガラスセル内に流し込んだ。混合物を82℃で20分間、その後125℃で7分間重合させた。この材料をその後周囲温度に冷却させた。冷却後、なめらかで高い光沢でボイドのないブランクを得た。該ブランクは、自然な材質の外観をもっていた。

## 【0065】

20

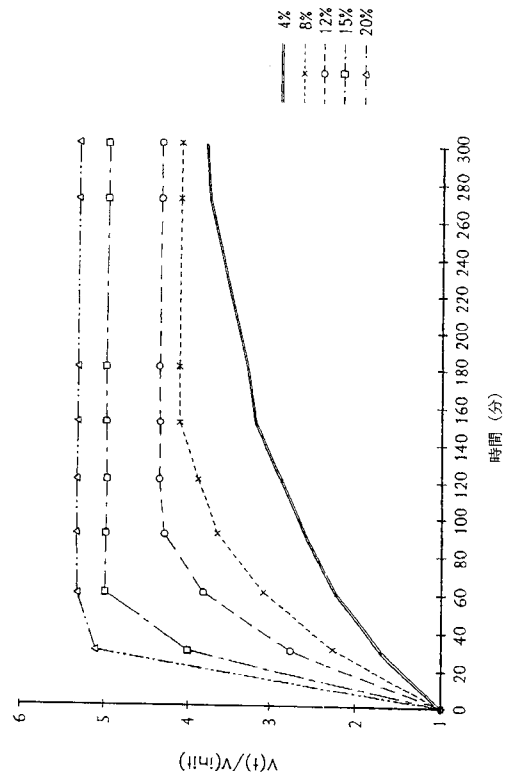
ここにある特定の態様に関して説明し記載してきたが、本発明はそれにもかかわらずその示された詳細に限定されることは意図されない。むしろ、本発明の本質から離れることなく、請求の範囲と同等の範囲内で詳細に様々な修正がなされてもよい。

## 【図面の簡単な説明】

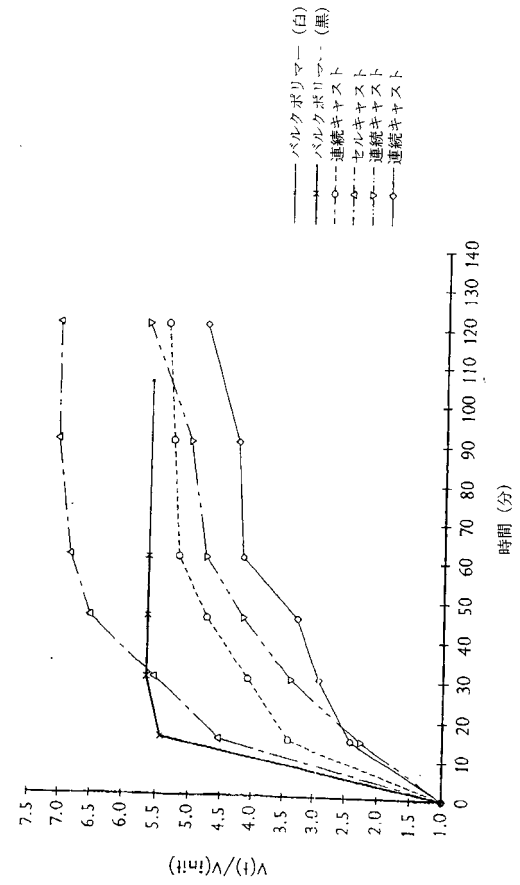
【図1】 本発明で使用された粒子の膨らむ速度及び膨らみに及ぼすモノマー濃度の時間ごとの影響を示すグラフである。

【図2】 本発明で使用された粒子の膨らむ範囲及び膨らむ速度を、異なる方法により作られたシートから調製された粒子と比較したグラフである。

【図 1】



【図 2】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 ファローク、ファレードウディン  
アメリカ合衆国 テネシー、メンフィス、カービー ロード 2608
- (72)発明者 リーチ、ジェームズ、アール  
アメリカ合衆国 テネシー、ドラモンズ、グレン スプリングス ロード 3253
- (72)発明者 ターベビル、マイケル、アール  
アメリカ合衆国 テネシー、メンフィス、アンダートン スプリング ドライブ 9100
- (72)発明者 ジャノウイクズ、アンドリュー、エイチ  
アメリカ合衆国 テネシー、コードバ、スチーブルブルック ドライブ 2070
- (72)発明者 レッドフィアン、リチャード、ディ  
アメリカ合衆国 テネシー、メンフィス、リンデン アベニュー 2084

審査官 久保田 英樹

- (56)参考文献 特開平07-033500(JP,A)  
特開平02-153956(JP,A)  
特開平03-126756(JP,A)  
特開平03-296563(JP,A)  
特開平04-175372(JP,A)  
特開平05-272588(JP,A)  
特開平06-299071(JP,A)  
特開平07-258426(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00-101/16  
C08K 5/00- 13/08  
C08F 2/00- 2/60