

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5367702号
(P5367702)

(45) 発行日 平成25年12月11日 (2013. 12. 11)

(24) 登録日 平成25年9月20日 (2013. 9. 20)

(51) Int. Cl.	F I
CO8L 101/00 (2006. 01)	CO8L 101/00
CO8K 13/02 (2006. 01)	CO8K 13/02
CO8K 5/5425 (2006. 01)	CO8K 5/5425
CO8L 67/06 (2006. 01)	CO8L 67/06
CO8L 33/06 (2006. 01)	CO8L 33/06

請求項の数 6 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-513835 (P2010-513835)	(73) 特許権者 390008969 ワッカー ケミー アクチエンゲゼルシャ フト Wacker Chemie AG ドイツ連邦共和国 ミュンヘン ハンスー ザイデループラッツ 4 Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 Muenchen , Germany
(86) (22) 出願日 平成20年6月11日 (2008. 6. 11)	
(65) 公表番号 特表2010-531904 (P2010-531904A)	
(43) 公表日 平成22年9月30日 (2010. 9. 30)	
(86) 国際出願番号 PCT/EP2008/057255	
(87) 国際公開番号 W02009/003804	
(87) 国際公開日 平成21年1月8日 (2009. 1. 8)	
審査請求日 平成22年3月2日 (2010. 3. 2)	
(31) 優先権主張番号 102007030959. 9	(74) 代理人 110001173 特許業務法人川口国際特許事務所
(32) 優先日 平成19年7月4日 (2007. 7. 4)	(72) 発明者 ユルゲン プファイファー ドイツ連邦共和国 メーリング ウングハ ウゼン 28
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無機材料及び有機ポリマーからなる複合材料の製造

(57) 【特許請求の範囲】

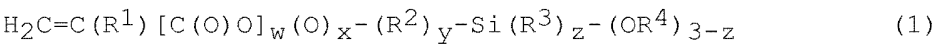
【請求項 1】

< 0. 1 mm のサイズの粒子 10 ~ 40 質量%、
0. 1 ~ 0. 6 mm のサイズの粒子 10 ~ 40 質量%、
0. 6 ~ 1. 2 mm のサイズの粒子 1 ~ 80 質量%、及び、
1. 2 ~ 1. 5 mm のサイズの粒子 10 ~ 50 質量% の粒径分布を有する無機粉末少なく
とも 90 質量% を含有する複合材料、すなわち、人造石生成物の製造方法において、無機
粉末を、有機ポリマーと混合し、

(A)

一般式 (1)

【化 1】



[式中、

R¹ は、水素原子又は 1 ~ 10 個の炭素原子を有する線状又は分枝した炭化水素残基であ
る、

R² は、1 ~ 40 個の炭素原子を有し、窒素、酸素、硫黄又はリンの元素から選択された
1 個以上のヘテロ原子を含有することができる二価の線状、環式又は分枝した炭化水素残
基である、

R^3 及び R^4 は、1～10個の炭素原子を有する線状、環式又は分枝した炭化水素残基である、

wは、0又は1の値である、

xは、0又は1の値である、

yは、0又は1の値である、及び

zは、0、1又は2の値を意味する、

但し、w及びxは、両者が同時に1であってはならない、という条件付きである」のシラン付着促進剤及び次の化合物(B)～(D)から選択された有機ケイ素化合物と同時に又は引き続き混合し、前記無機粉末が、無定形又は結晶性の二酸化ケイ素である、複合材料の製造方法。

10

(B) 次の単位：

一般式(2)

【化2】



の単位0.0～80.0モル%、

一般式(3)

【化3】



20

の単位0～5.0モル%、

一般式(4)

【化4】



の単位0～99.5モル%、及び

一般式(5)

【化5】



30

の単位0～90.0モル%

[式中、

R^5 は、水素原子、ヒドロキシル基、SiC結合した、場合により置換された $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素残基であって、二価の両側で炭素原子に結合した残基 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OOC-$ 、 $-CONR^6-$ 、 $-NR^6CO-$ 及び $-CO-$ により中断されていることができる $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素残基、又は $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素オキシ残基、

R^6 は、水素原子又は $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素残基である]から構成されているシロキサン、但し、オルガノポリシロキサン(B)は、一般式(2)～(5)の単位少なくとも2個を有し、かつ、一般式(2)～(5)の単位の合計は100モル%であるという条件付きである

40

(C) 次の単位：

一般式(6)

【化6】



の単位0.0～100.0モル%、

50

一般式 (7)

【化7】



の単位 0.0 ~ 98.0 モル%、

一般式 (8)

【化8】



の単位 0.0 ~ 98.0 モル%、及び

一般式 (9)

【化9】



の単位 0.0 ~ 98.0 モル%

[式中、

R^7 は、ヒドロキシル基、二価の Si-C 結合した、場合により置換されている $C_1 \sim C_{18}$ -炭化水素残基であって、二価の、両側で炭素原子に結合した、-O-、-COO-、-OOC-、-CONR⁶-、-NR⁶CO-及び-CO-からの群の残基により中断されていることができる $C_1 \sim C_{18}$ -炭化水素残基、又は、 $C_1 \sim C_{18}$ -炭化水素オキシ残基であり、

R^6 は、前記成分 (B) の式中の定義と同様である]

から構成されている有機ケイ素化合物、但し、有機ケイ素化合物 (C) 中では少なくとも 90 モル%の残基 R^7 が、 $C_1 \sim C_{18}$ -炭化水素オキシ残基であり、かつ、この一般式 (1) ~ (4) の単位の合計は 100 モル%である、という条件付きである、及び

(D)

一般式 (10)

【化10】



[式中、 R^8 は、 $C_1 \sim C_{18}$ -炭化水素オキシ残基である]

の有機シラン。

【請求項2】

R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 の残基が、メチル残基、エチル残基、プロピル残基及びフェニル残基から選択される、請求項1記載の方法。

【請求項3】

炭化水素オキシ残基 R^7 及び R^8 が、メトキシ残基又はエトキシ残基である、請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】

成分 (A)、(B)、(C) 及び (D) の比が、この混合物が、成分 (A) 40 ~ 70 質量%、(B) 0 ~ 60 質量%、(C) 0 ~ 60 質量%、及び (D) 0 ~ 60 質量%を含有しているように選択し、その際、成分 (B)、(C) 及び (D) の合計が少なくとも 30 質量%であり、かつ、成分 (A)、(B)、(C) 及び (D) の合計が 100 質量%である、請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

【請求項5】

成分 (A)、(B)、(C) 及び (D) の混合物をまず有機ポリマーと均質に混合し、この得られる混合物を引き続く工程において前記無機材料と混合する、請求項1から4までのいずれか1項記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項6】

有機ポリマーとして不飽和ポリエステル樹脂又はアクリレート樹脂が使用される、請求項1から5までのいずれか1項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、無機材料、有機ポリマー及びシラン付着促進剤からなる複合材料の製造方法に関する。

【0002】

不飽和有機官能基、例えばビニル基、アクリル基又はメタクリル基を有するケイ素有機化合物は、無機材料と有機材料との間での付着促進剤として一層幅広く適用され、例えば、ガラス繊維のためのサイズ剤として、有機ポリマー中での架橋剤として、又は、充填剤の処理のためにも使用される。

10

【0003】

この種のシランの重要な適用は、更に、付着促進性の採用により達成可能な、人造石の機械的特性の改善であり、前記人造石は、無機充填剤及び硬化可能な有機樹脂から製造されることができる。

【0004】

この際、この不飽和基を有するシランは、EP 483280 B1によれば、相応する充填剤の前処理のためにも、また同様に、この終生成物の処方の際に直接的に *in situ* 処理のためにも添加されることができ、これは、例えばJP 3209084 Bに記載されているとおりである。

20

【0005】

有機樹脂及び無機充填剤を基礎とする人造石生成物の製造の際には、2種の生成物が本質的に区別され、即ち、一般的にATH（アルミニウムトリヒドレート）充填されたポリメチルメタクリレート（PMMA）からなるいわゆる「固体表面」生成物と、大抵はSiO₂充填した不飽和ポリエステル樹脂（UP樹脂）に由来するいわゆる「石英—表面」生成物と、である。この場合に特に重要であるのは、シランを *in situ* で使用し、無機の、大抵はシリカート性の充填剤、UP樹脂及び場合により付加的な添加物からなるこの混合物を硬化前に真空及び振動下で密にする方法であり、この方法は例えばUS 4698010中に記載されているとおりである、いわゆる「ブレトン方法（BretonProzess）」により実施される。

30

【0006】

これまでの典型的に使用されているシラン付着促進剤の欠点は、比較的高価な価格にあり、これは少ない使用量（一般的に、全体の原料混合物に対して約0.05～1.0質量%）にもかかわらず、この全体の原料の価格の相当な部分を構成する。更に、これまで技術水準に従って製造されている人造石生成物の汚染傾向の減少並びに熱水及び気候暴露に対する耐性の改善が所望される。

【0007】

JP 2004099351には、人造大理石における使用のための充填剤の表面前処理のための更なるアルコキシシラン又はその（共）加水分解産物と一緒にシラン付着促進剤の使用が記載されている。

40

【0008】

JP 3072697 Bには、不飽和基を有するシラン付着促進剤を有する混合物中でのメチルー又はエチルシリカート及びそのポリマーの使用が記載されている。更に、無機充填剤、この場合にはATHの前処理のためのこのような混合物の使用が記載されている。

【0009】

JP 3209084 Bは、熱硬化可能な有機樹脂及び無機粉末又は繊維からなる混合物の使用が記載され、これは、水に対する抵抗性を高めるために、不飽和基を有するアルコキシシラン及びシロキサンからなる混合物で処理されている。この場合に、この成分の添加は、充

50

填剤のためにもまた同様に樹脂と充填剤の混合のためにも行われることができる。

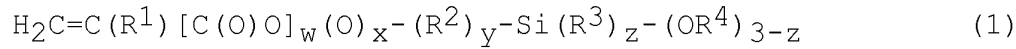
【0010】

本発明の主題は、複合材料の製造方法において、無機粉末及び無機繊維から選択される無機材料を、有機ポリマーと混合し、

(A)

一般式 (I)

【化1】



[式中、

R^1 は、水素原子又は1～10個の炭素原子を有する線状又は分枝した炭化水素残基である、

R^2 は、1～40個の炭素原子を有し、窒素、酸素、硫黄又はリンの元素から選択された1個以上のヘテロ原子を含有することができる二価の線状、環式又は分枝した炭化水素残基である、

R^3 及び R^4 は、1～10個の炭素原子を有する線状、環式又は分枝した炭化水素残基である、

wは、0又は1の値である、

xは、0又は1の値である、

yは、0又は1の値である、及び

zは、0、1又は2を意味する、

但し、w及びxは、両者が同時に1であってはならない、という条件付きである]のシラン付着促進剤及び次の化合物(B)～(D)から選択された有機ケイ素化合物と同時に又は引き続き混合する、複合材料の製造方法に関する。

(B) 次の単位：

一般式 (2)

【化2】



の単位0.0～80.0モル％、

一般式 (3)

【化3】



の単位0～5.0モル％、

一般式 (4)

【化4】



の単位0～99.5モル％、及び

一般式 (5)

【化5】



の単位0～90.0モル％

[式中、

R^5 は、水素原子、ヒドロキシル基、SiC-結合した、場合により置換された $\text{C}_1\sim\text{C}_{18}$ 炭化水素残基であって、二価の両側で炭素原子に結合した残基-O-、-COO-、-OOC-、-CON R^6 -、-N R^6 CO-及び-COにより中断されていることができるC

10

20

30

40

50

$C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素残基、又は $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素オキシ残基である、

R^6 は、水素原子又は $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素残基である、

但し、オルガノポリシロキサン（B）は、一般式（2）～（5）の単位少なくとも2個を有し、かつ、一般式（2）～（5）の単位の合計は100モル%である] から構成されているシロキサン、

（C）次の単位：

一般式（6）

【化6】



10

の単位0.0～100.0モル%、

一般式（7）

【化7】



の単位0.0～98.0モル%、

一般式（8）

【化8】



20

の単位0.0～98.0モル%、及び

一般式（9）

【化9】



の単位0.0～98.0モル%

[式中、

R^7 は、ヒドロキシル基、二価のSi-C結合した、場合により置換されている $C_1 \sim C_{18}$ -炭化水素残基であって、二価の、両側で炭素原子に結合した、-O-、-COO-、-OOC-、-CONR⁶-、-NR⁶CO-及び-CO-からの群の残基により中断されていることができる $C_1 \sim C_{18}$ -炭化水素残基、又は、 $C_1 \sim C_{18}$ -炭化水素オキシ残基である、

30

但し、有機ケイ素化合物（C）中では少なくとも90モル%の残基 R^7 が、 $C_1 \sim C_{18}$ -炭化水素オキシ残基であり、かつ、この一般式（1）～（4）の単位の合計は100モル%である、という条件付きである]

から構成されている有機ケイ素化合物、及び

（D）次の単位：

一般式（10）

【化10】



40

[式中、 R^8 は、 $C_1 \sim C_{18}$ -炭化水素オキシ残基である]

の有機シラン。

【0011】

複合材料の製造の際には、不飽和基を有するシラン付着促進剤（A）と有機ケイ素化合物（B）、（C）、（D）との組み合わせの使用は、顕著な利点を有する。

【0012】

人造石生成物の機械的特性の改善のための不飽和基を有するシラン付着促進剤（A）の必要な量は、減少され、これは、顕著な価格の利点を伴う。

【0013】

50

不飽和基を有するシラン付着促進剤（Ａ）及び有機ケイ素化合物（Ｂ）、（Ｃ）、（Ｄ）の組み合わせにより、使用の際の純粋なシラン付着促進剤（Ａ）の機械的強度が改善された作用が得られることは、予期できるものではなかった。

【００１４】

これにより、当業者による熟練した選択の場合に、成分（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）及び（Ｄ）の組み合わせの使用は、更に、原料の価格の減少に寄与する。

【００１５】

放出される蒸発可能な有機化合物の量も、顕著に減少され、これは、環境を脅かす物質の減少された放出の意味合いにおいて、大きな進歩を提示する。更に、複合材料の汚染傾向は、様々な、典型的に人造石生成物の範囲で登場する媒体に対して減少する。

10

【００１６】

非置換残基 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 のための例は、アルキル残基、例えばメチル残基、エチル残基、シクロアルキル残基、例えばシクロヘキシル残基；アリール残基、例えばフェニル残基、ピフェニル残基、ナフチル残基、アントリル残基及びフェナントリル残基；アルカリール残基、例えば *o*-、*m*-、*p*-トリル残基、キシリル残基及びエチルフェニル残基；アラルキル残基、例えばベンジル残基、 α -及び β -フェニルエチル残基である。

【００１７】

残基 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 の炭化水素残基とは、有利には、非置換及び置換した、 $C_1 \sim C_6$ -アルキル残基、フェニル残基、特にメチル残基、エチル残基、プロピル残基及びフェニル残基である。

20

【００１８】

炭化水素オキシ残基 R^7 及び R^8 は、有利には $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシ残基、特にメトキシ残基及びエトキシ残基である。

【００１９】

残基 R^5 として置換された炭化水素残基のための例は、フッ素、塩素又は臭素でハロゲン化した炭化水素残基、メルカプトアルキル残基、ウレイドアルキル残基、エポキシドアルキル残基、（メタ）アクリルオキシアルキル残基、シアノアルキル残基、アミノアルキル残基、アミノアリール残基、第四級化したアンモニウム残基、ヒドロキシアルキル残基、リン酸残基、ホスホナート残基及びスルホナート残基である。

30

【００２０】

一般式（１）のシラン付着促進剤のための例は、アクリルシラン、例えばアクリルオキシメチルトリメトキシシラン、アクリルオキシメチルトリエトキシシラン、アクリルオキシメチルトリイソプロポキシシラン、アクリルオキシメチル（メチル）ジメトキシシラン、

アクリルオキシメチル（メチル）ジエトキシシラン、

アクリルオキシメチル（ジメチル）メトキシシラン、

アクリルオキシメチル（ジメチル）エトキシシラン、

３-アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、３-アクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、

40

３-アクリルオキシプロピル（メチル）ジメトキシシラン、

３-アクリルオキシプロピル（メチル）ジエトキシシラン、

３-アクリルオキシプロピル（ジメチル）メトキシシラン、

３-アクリルオキシプロピル（ジメチル）エトキシシラン、又は、メタクリルシラン、

例えば、メタクリルオキシメチルトリメトキシシラン、

メタクリルオキシメチルトリエトキシシラン、

メタクリルオキシメチルトリイソプロポキシシラン、

メタクリルオキシメチル（メチル）ジメトキシシラン、

メタクリルオキシメチル（メチル）ジエトキシシラン、

メタクリルオキシメチル（ジメチル）メトキシシラン、

50

メタクリルオキシメチル（ジメチル）エトキシシラン、
 3－メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、
 3－メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、
 3－メタクリルオキシプロピルトリイソプロポキシシラン、
 3－メタクリルオキシプロピル（メチル）ジメトキシシラン、
 3－メタクリルオキシプロピル（メチル）ジエトキシシラン、
 3－メタクリルオキシプロピル（メチル）ジイソプロポキシシラン、
 3－メタクリルオキシプロピル（ジメチル）メトキシシラン、
 3－メタクリルオキシプロピル（ジメチル）エトキシシラン、
 3－メタクリルオキシプロピル（ジメチル）イソプロポキシシラン、又は、ビニルシラン 10
 、例えば

ビニルトリメトキシシラン、ビニル（メチル）ジメトキシシラン、ビニル（ジメチル）メ
 トキシシラン、
 ビニルトリエトキシシラン、ビニル（メチル）ジエトキシシラン、
 ビニル（ジメチル）エトキシシラン、ビニルトリス（2－メトキシエトキシ）シラン、
 ビニル（メチル）ビス（2－メトキシエトキシシラン）、ビニル（ジメチル）2－メトキ
 シエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、
 ビニル（メチル）ジイソプロポキシシラン、ビニル（ジメチル）イソプロポキシシラン
 である。

【0021】

20

一般式（I）の有利なシラン（A）は、
 アクリルオキシメチルトリメトキシシラン、アクリルオキシメチルトリエトキシシラン、3
 －アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、
 メタクリルオキシメチルトリメトキシシラン、
 メタクリルオキシメチルトリエトキシシラン、
 メタクリルオキシメチル（メチル）ジメトキシシラン、
 メタクリルオキシメチル（メチル）ジエトキシシラン、
 3－メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、
 3－メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、
 3－メタクリルオキシプロピルイソプロポキシシラン、 30
 ビニルトリメトキシシラン、ビニル（メチル）ジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシ
 ラン、ビニルトリス（2－メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリイソプロポキシシラン
 、
 特に有利にはアクリルオキシメチルトリメトキシシラン、
 メタクリルオキシメチルトリメトキシシラン、
 3－メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、及び、
 ビニルトリエトキシシランである。

【0022】

成分（A）の他に、（B）、（C）及び（D）の1種だけ又はそれ以上の種類の成分を
 使用することができる。 40

【0023】

有利には、有機ポリシロキサン（B）は、
 一般式（2）の単位10～60.0モル%、
 一般式（3）の単位0～1.0モル%、
 一般式（4）の単位0～10.0モル%、及び、
 一般式（5）の単位0～60.0モル%を含有する、
 特に有利な一実施態様においては、有機ポリシロキサン（B）は、
 一般式（2）の単位0～60.0モル%、
 一般式（3）の単位0～1.0モル%、
 一般式（4）の単位0～90.0モル%、及び、 50

一般式(5)の単位0~10.0モル%を含有する、

有利には、有機ポリシロキサン(B)は、少なくとも5個、特に少なくとも10個、有利には最高で1000個、特に最高で100個の一般式(2)~(5)の単位を有する。

【0024】

有利には、有機ケイ素化合物(C)は、
一般式(6)の単位10~100.0モル%、
一般式(7)の単位0~70.0モル%、
一般式(8)の単位0~40.0モル%、及び、
一般式(9)の単位0~40.0モル%を含有する、

有利には、残基R⁷の少なくとも95モル%、特に少なくとも99モル%が、C₁~C₁₈炭化水素オキシ残基である。

【0025】

成分(A)、(B)、(C)及び(D)の比は、有利には、成分(A)20~90質量%、(B)0~80質量%、(C)0~80質量%、及び(D)0~80質量%が含有されているように選択し、その際、成分(B)、(C)及び(D)の合計が少なくとも10質量%であり、かつ、成分(A)、(B)、(C)及び(D)の合計が100質量%である。

【0026】

有利には、成分(A)、(B)、(C)及び(D)の比が、この混合物が、成分(A)40~70質量%、(B)0~60質量%、(C)0~60質量%、及び(D)0~60質量%を含有しているように選択し、その際、成分(B)、(C)及び(D)の合計が少なくとも30質量%である。

【0027】

特に有利には、成分(A)、(B)、(C)及び(D)の比が、この混合物が、成分(A)45~60質量%、(B)0~55質量%、(C)0~55質量%、及び(D)0~55質量%を含有しているように選択し、その際、成分(B)、(C)及び(D)の合計が少なくとも40質量%である。

【0028】

この4種の成分(A)、(B)、(C)及び(D)は、予備混合され、かつ、複合材料の残りの成分に添加されることができ、又は、これらの成分は相互に順番に任意の順序において別個に複合材料の更なる成分へと添加されることができ、この4種の成分(A)、(B)、(C)及び(D)は、無機材料、有機ポリマー及び場合により更なる添加物からなる混合物へと添加されることができ、又は、予備配置した混合工程において、有機ポリマーと混合されることができ、この混合物は次いでまず無機材料と混合される。

【0029】

有利には、成分(A)、(B)、(C)及び(D)の混合物としての適用は、予備配置された混合工程において、有機ポリマー及び場合により更なる成分と一緒に行われることができ、これは次いでまず無機材料と混合される。

【0030】

特にとりわけ有利には、成分(A)、(B)、(C)及び(D)の混合物としての適用は、これらの混合物をまず有機ポリマー及び場合により更なる成分と均質に混合し、引き続く工程において無機材料と混合することにより行われる。

【0031】

有利には、任意の人造石生成物の製造方法が使用される。有利には、無機材料を少なくとも70質量%、特に少なくとも90質量%、最高で96質量%、特にとりわけ最高で95質量%含有する人造石生成物が製造される。

【0032】

無機材料として有利には、無定形又は結晶性の二酸化ケイ素、砂、長石、花崗岩又は他のシリカート性固形物質が使用される。

10

20

30

40

50

【0033】

有利には、無機粉末は、その粒径分布に関して、以下のサイズ分布を有する：

- < 0.1 mmのサイズの粒子 10～40 質量%、
- 0.1～0.6 mmのサイズの粒子 10～40 質量%、
- 0.61～1.2 mmのサイズの粒子 1～80 質量%、及び、
- 1.21～1.5 mmのサイズの粒子 10～50 質量%。

【0034】

有機ポリマーとして有利には、不飽和ポリエステル樹脂又はアクリラート樹脂が使用され、これは例えばWO 2006/100321 A1に記載され、参照することにより取り込まれる。

【0035】

有利なアクリラート樹脂は、ポリアクリル酸のエステル又はポリメタクリル酸のエステルである。特に有利には、メチル残基、エチル残基、*n*-ブチル-2-エチルヘキシル残基、イソブチル残基及び*tert*-ブチル残基、並びにラウリルエステルである。特に有利には、ポリメチルメタクリラート及び(PMMA)ポリメチルアクリラートである。

【0036】

不飽和ポリエステル樹脂(UP樹脂)は、重合及び架橋下で熱硬化性材料に硬化する不飽和ポリエステルを基礎とする反応樹脂である。有利には、不飽和ポリエステル樹脂として、飽和及び不飽和ジカルボン酸又は酸無水物、例えばマレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、クロトン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、コハク酸、テトラヒドロフタル酸無水物、及び、ジ-又はオリゴオール、例えばエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-又は1,4-ブタンジオール、ペンチルグリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリンからなる縮合生成物、ビスフェノールA又は水素化したビスフェノールAとエチレンオキシド又はプロピレンオキシド、トリメチロールプロパン又はペンタエリトリールからなる反応生成物が使用される。不飽和ポリエステル樹脂は、有利には更なる成分として、共重合化可能なモノマー、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、 γ -メチルスチレン、ビニルトリエン、メチルメタクリラート、アクリル酸、エチルメタクリラートを含有する。不飽和ポリエステル樹脂は、場合により二官能性モノマー、例えばジビニルベンゼン又はジアリルフタラートも含有する。

【0037】

有利には、複合材料の製造の際には、有機ポリマーの硬化のために、反応開始剤が添加され、例えばペルオキシ安息香酸-*tert*-ブチルエステル又は2-エチルペルオキシヘキサン酸-*tert*-ブチルエステルである。

【0038】

有利には、複合材料の製造の際には、ラジカル反応のための促進剤として、金属塩、特にコバルト錯体化合物、例えばコバルト(II)-ジオクタートが添加される。

【0039】

選択的に、更に、成分(A)、(B)、(C)及び(D)に付加的に、モノマー状のアルキルトリアルコキシシランが添加されることができる。このようなアルキルトリアルコキシシランの典型的な例は、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン又はフェニルトリイソプロポキシシランでもある。

【0040】

場合により、それぞれのデザイン基準に沿うために、複合材料には更なる成分、例えば無機顔料又は着色ガラス粒子が添加されることができる。更に、複合材料から製造された人造石生成物の耐候性を改善するために、UV吸収剤及び酸化防止剤も添加されることができる。

【0041】

複合材料の製造の際には有利には次のものが使用される：

有機ポリマー 1～20 質量%、特に 3～10 質量%、
ラジカル開始剤 0.005～1 質量%、特に 0.01～0.5 質量%、
金属塩 0.0005～0.01 質量%、特に 0.01～0.03 質量%、
成分 (A)、(B)、(C) 及び (D) が一緒に 0.005～1 質量%、特に 0.01～0.5 質量%。

【0042】

この複合材料は、有利には高められた温度、有利には 70～150℃、特に 90～120℃で硬化される。

【0043】

特にとりわけ有利には、「ブレトン方法」としての本発明による方法の実施であり、この方法の際には、人造石生成物の製造のために使用される原料を真空、圧力及び振動下での混合後に密にし、その後に高められた温度で硬化を実施する。

10

【0044】

典型的には、この原料組成物は、人造石生成物の本発明による製造のために、特にとりわけ有利な「ブレトン方法」に応じて、次のものを含有する：

○無機材料 90～95 質量%、

○有機ポリマー 4～9 質量%、

○ラジカル開始剤 0.01～0.5 質量%、

○金属塩 0.001～0.03 質量%、

○成分 (A)、(B)、(C) 及び (D) 合計として 0.01～0.5 質量%。

20

【0045】

前記式の全ての存在する記号は、それらの意味をそれぞれ互いに無関係に有する。全ての式中でケイ素原子は四価である。

【0046】

以下においては幾つかの実施例が挙げられ、この実施例は、人造石生成物の機械的特性及び汚染安定性の改善のための本発明による方法の利点を実証する。

【0047】

実施例及び比較例において、それぞれ別のことが記載されていない限りは、全ての量及びパーセントの記載は質量に対し、全体的な反応は 0.10 MPa (abs.) の圧力及び 20℃の温度で実施されている。

30

【0048】

比較例 1 (V1)：

不飽和ポリエステル樹脂 (DSMのPalatal^(R)P4) 87 gを攪拌しながらtert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノアート (TBPEH) 1.7 g及びコバルト (II)-オクトアート 0.17 gと混合した。この混合物に充填剤 (粒度<20 µmの石英粉末 80 質量%及び粒径 20～45 µmの石英粉末 20 質量%からなる) 260 g、粒度 0.1～0.3 mmの珪砂 236 g、粒度 0.4～0.7 mmの珪砂 164 g、粒度 0.7～1.2 mmの珪砂 253 gを添加し、このようにして得られる混合物をPC Laborsysteme社のTyp LPV-1の遊星型混合機により10分間緊密に混合した。

【0049】

40

この混合物を15×15×2 cmの大きさの鋼の型中に充填し、プレスを用いて約6 kg/cm²の圧力下で15分間圧縮化した。このように得られるブランクを100℃で30分間硬化した。室温で48時間貯蔵した後に、試験体を機械的特性の決定のために切り取り、又は、汚染傾向のための検査を実施した。

【0050】

比較例 2 (V2)：

比較例 1 の過程を繰り返し、但し、TBPEHの添加前に3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン (GENIOSIL^(R) GF 31、Wacker Chemie AG) 1 gを不飽和ポリエステル樹脂Palatal^(R) P4に添加した点が異なる。

【0051】

50

実施例 1（実施例 1）：

比較例 1 の過程を繰り返し、但し T B P E H の添加前に 3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン（GENIOSIL^(R) GF 31、Wacker Chemie AG）50 質量% 及びエトキシ官能性メチルポリシロキサン（DIN 51562-1 に応じた粘度 = $20 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、 M_w = 約 2500 g/mol 、アルコキシ基の含有量約 40 質量%）50 質量% からなる混合物 1 g を、不飽和ポリエステル樹脂 Palatal^(R) P4 に添加した点が異なる。

【0052】

実施例 2（実施例 2）：

比較例 1 の過程を繰り返し、但し T B P E H の添加前に 3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン（GENIOSIL^(R) GF 31、Wacker Chemie AG）50 質量% 及びエトキシ官能性メチルポリシロキサン（DIN 51562-1 に応じた粘度 = $20 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、 M_w = 約 2500 g/mol 、アルコキシ基の含有量約 40 質量%）25 質量% 及びテトラエトキシシラン 25 質量% からなる混合物 1 g を、不飽和ポリエステル樹脂 Palatal^(R) P4 に添加した点が異なる。

【0053】

実施例 3（実施例 3）：

比較例 1 の過程を繰り返し、但し T B P E H の添加前にビニルトリメトキシシラン（GENIOSIL^(R) XL 10、Wacker Chemie AG）40 質量%、メトキシ官能性メチルシリコーン樹脂（DIN 51562-1 に応じた粘度 = $27 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、 M_w = 約 2500 g/mol 、アルコキシ基含有量約 22 質量%）30 質量% 及びテトラメトキシシラン 30 質量% からなる混合物 1 g を、不飽和ポリエステル樹脂 Palatal^(R) P4 に添加した点が異なる。

【0054】

実施例 4（実施例 4）：

比較例 1 の過程を繰り返し、但し、T B P E H の添加前に 3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン（GENIOSIL^(R) GF 31、Wacker Chemie AG）49 質量%、テトラエトキシシラン 49 質量% 及びフェニルトリエトキシシラン 2 質量% からなる混合物 1 g を不飽和ポリエステル樹脂 Palatal^(R) P4 に添加した点が異なる。

【0055】

実施例 5（実施例 5）：

比較例 1 の過程を繰り返し、但し T B P E H の添加前に 3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン（GENIOSIL^(R) GF 31、Wacker Chemie AG）40 質量%、メトキシ官能性メチルシリコーン樹脂（DIN 51562-1 に応じた粘度 = $27 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、 M_w = 約 2500 g/mol 、アルコキシ基含有量約 22 質量%）30 質量%、及びテトラメトキシシラン 30 質量% からなる混合物 1 g を、不飽和ポリエステル樹脂 Palatal^(R) P4 に添加した点が異なる。

【0056】

実施例 6（実施例 6）：

比較例 1 の過程を繰り返し、但し T B P E H の添加前に 3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン（GENIOSIL^(R) GF 31、Wacker Chemie AG）40 質量%、T 単位から構成されたフェニルプロピルポリシロキサン（軟化点約 45°C 、ツェレピチノフによる OH 含有量 = 3.9%、 M_w = 約 1600 g/mol ）30 質量%、及び、テトラエトキシシラン 30 質量% からなる混合物 1 g を、不飽和ポリエステル樹脂 Palatal^(R) P4 に添加した点が異なる。

【0057】

実施例 7（実施例 7）：

比較例 1 の過程を繰り返し、但し T B P E H の添加前にメタクリロイルオキシメチルトリメトキシシラン（GENIOSIL^(R) XL 33、Wacker Chemie AG）40 質量%、メトキシ官能性メチルシリコーン樹脂（DIN 51562-1 に応じた粘度 = $27 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、 M_w = 約 2500 g/mol 、アルコキシ基含有量約 22 質量%）30 質量%、及び、テトラメトキシシラン 30 質量% からなる混合物 1 g を、不飽和ポリエステル樹脂 Palatal^(R) P4 に添加した

点が異なる。

【0058】

実施例8（実施例8）：

比較例1の過程を繰り返し、但しTBPEHの添加前に3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン（GENIOSIL^(R) GF 31、Wacker Chemie AG）40質量%、エトキシ官能性メチルシリコーン樹脂（DIN 51562-1に応じた粘度＝20mm²/s、M_w＝約2500g/mol、アルコキシ基含有量約40質量%）30質量%、及びオリゴマー化テトラエトキシシラン（SiO₂含有量約41%）30質量%からなる混合物1gを、不飽和ポリエステル樹脂Palatal^(R) P4に添加した点が異なる。

【0059】

実施例9（実施例9）：

比較例1の過程を繰り返し、但しTBPEHの添加前にビニルトリエトキシシラン（GENIOSIL^(R) GF 56、Wacker Chemie AG）40質量%、エトキシ官能性メチルシリコーン樹脂（DIN 51562-1に応じた粘度＝20mm²/s、M_w＝約2500g/mol、アルコキシ基含有量約40質量%）30質量%、及びオリゴマー化テトラエトキシシラン（SiO₂含有量約41%）30質量%からなる混合物1gを、不飽和ポリエステル樹脂Palatal^(R) P4に添加した点が異なる。

【0060】

実施例1～9からの試験体に対して、DIN EN 14617-2に応じた機械的強度のための検査及びUNI 10532に応じた摩耗耐性のための検査を実施した。この試験の結果を以下第1表にまとめた。

【0061】

この他に、実施例1～9において製造された人造石生成物のプレートを、様々な液状試験物質の液滴で湿潤した。このように処理されたプレートは、25℃及び50%の湿度で48時間貯蔵した。この後に、試験物質を、洗浄剤を含有する脱塩水で洗浄し、この表面をけぼのない布で乾燥し、この表面の損傷を視覚的に評価した（スケール1～5、1＝損傷なし、5＝表面が感じる程度に粗面化されている／腐食されている）。この評価の結果を第2表にまとめた。

【0062】

第1表：実施例1～9及び比較例1～2に相応して製造された人造石生成物の試験体に対する曲げ強さ及び摩耗耐性のための機械的試験の結果

10

20

30

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	V 1	V 2
曲げ強さ [MPa]	55, 3	59, 3	48, 9	60, 5	57, 2	61, 5	60, 2	60, 1	45, 3	35, 2	61, 1
摩耗強さ [mm ³]	167	163	180	165	165	163	160	165	160	195	165

【0063】

この結果からは、本発明による混合物が、付着促進剤なしの生成物に比較して機械的特性が顕著に改善されていることを明らかに認識することができ、その際、ビニルシランを含有する混合物の改善は顕著により少ない結果となった。

【0064】

第2表：実施例1～9及び比較例1～2に相応して製造された人造石生成物の試験体に対する化学的耐性のための試験の結果

【表 2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	V 1	V 2
水	1	1	2	1	1	1	1	1	1	2	1
SB-油 ¹⁾	2	2	3	2	2	3	3	2	3	4	4
コーヒ-	2	3	3	2	3	2	3	2	3	3	3
酢	4	4	5	4	4	4	4	4	5	5	5
ケチャップ	5	5	5	4	4	5	5	4	4	5	5
マスタード	4	5	4	5	5	4	4	4	5	5	5
赤ワイン	3	3	3	2	2	3	3	2	3	4	4
SSO ²⁾	3	3	3	2	2	2	3	3	3	3	4
WMB ³⁾	2	2	2	2	2	1	1	1	2	2	2

1) ヒマワリ油、2) 大豆－ズダン－オレンジ (Soja-Sudan-Orange)、3) メチレンブルー水溶液。

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 4 B 24/24 (2006.01) C 0 4 B 24/24

(72)発明者 アンドレアス バウアー
ドイツ連邦共和国 キルヒドルフ アッツィンガー アレー 4 4

審査官 高原 慎太郎

(56)参考文献 特表2008-534314 (JP, A)
特開平06-128003 (JP, A)
特開平09-241424 (JP, A)
特開2001-019522 (JP, A)
特開平08-073769 (JP, A)
特開2004-099351 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 L 1/00-101/16