

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C08F 2/44

(45) 공고일자 1999년09월01일

(11) 등록번호 10-0219870

(24) 등록일자 1999년06월17일

(21) 출원번호	10-1992-0008488	(65) 공개번호	특1992-0021584
(22) 출원일자	1992년05월20일	(43) 공개일자	1992년12월18일
(30) 우선권주장	9110883.7 1991년05월20일 영국(GB)		
(73) 특허권자	임페리알 케미칼 인더스트리즈 피엘씨 앤츠 슈레이크 바쉬어+마틴 험프리스		
(72) 발명자	영국 런던 에스퍼블유 1피 3제이에프 밀뱅크 임페리알 케미칼 하우스 제랄딘 애니무어맨 영국, 랭크스비비3 1큐비, 다웬, 피오박스 34 니콜라스 존왈튼 영국, 체셔터블유에이 7 4큐디, 런콘, 더헤스, 피오박스 8 마이클 데이비드 테일러 영국, 체셔터블유에이7 4큐디, 런콘, 더헤스, 피오박스 8		
(74) 대리인	목영동, 목돈상, 목선영		

심사관 : 백영라

(54) 고도로 충전된 중합가능한 조성물

요약

본 발명은 제거 생성물의 제재없이 고체 중합체를 형성하는 중합가능한 유기 액체와 유기 액체내의 메틸 메타크릴레이트가 유기 액체의 최소 15주량 %, 최소 30마이크론 직경을 갖는 미립자 형태인 이들의 최소 1부피%를 함유하는 것으로 이루어진, 단 이들 입자의 최대 입자크기가 150 마이크론일때 20 내지 70 부피 % 농도로 존재하며 입자가 150 마이크론 이하로 존재할때 최소 1% 농도로 존재하지만 바람직하게 30 부피 % 및 최소 100m²/g의 입자표면면적을 갖는 변형된 친유기성의 표면 변형된 점토의 전체 조성물 중량 0.05 내지 5.0%를 초과하지 않는 것을 함유하는 액체, 많이 충전된, 경화가능한 조성물에 관한 것이다.

상기 조성물은 이것이 낮은 압력장치를 이용하여 주형속으로 쉽게 펌프질되게 하지만, 같은 시간에 많은 충전입자들이 성형물을 경화시키는도중 균일하게 분산되게 하는 정도를 갖는 것을 특징으로 한다.

명세서

[발명의 명칭]

미립자 충전물질이 많이 채워진 중합가능한 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 높은 부피농도의 미립자 충전물질을 함유하는 경화가능한 조성물, 액체에 관한 것이다.

영국 특허 명세서 제 493,393호에 중합가능한 유기액체에 분산된 미분된 충전 입자(존재하는 흑종의 입자의 최대크기는 100 마이크론이고, 입자수의 최소 95%가 10 마이크론이하이며, 입자의표면 면적은 B. E. T. 질소흡수 방법을 써서 결정된 30m²/cc 내지 1m²/cc임)의 최소 20 부피%를 함유하는 많이 충전되고, 경화가능한 조성물을 기재하고 있다. 상기 조성물은 또한 (a) 중합가능한 유기액체로부터 경화시키는 과정을 거쳐 만들어진 올리고머 내지 중합체 생성물 또는 이와 대등한 것을 사용하여 용해시키고 중합가능한 유기액체에 의해 용해되는 최소 500인 분자량을 갖는 최소 한개의 사슬같은 성분 및 (b) 무기 충전 입자에 정착을 일으키거나 회합가능한 하나 이상의 그룹을 함유하는 양친매성 물질로 정의된 중합체 분산나제를 함유한다.

존재하는 중합체 분산제는 50 부피 % 이상을 함유하는 충전제를 갖는 반면 액체 점도가 낮아 분산 조작시에 쉽게 끌어올려지는 분산생성물이 되게 한다. 낮은 점성도는 값싸고, 낮은 압력의 주형을 사용하여 조립부품을 제품으로 성형하기에 이상적으로 적당한 분산이 되게한다. 상기 조성물의 낮은 점도에도 불구하고 중합체 분산제는 상당한 침전없이 중합화 반응도중 충전입자를 부유상태가 되게 한다. 비록 충전 입자가 궁극적으로 분산저장용 침전물일지라도 중합체 분산제는 미립자를 적당하게 교반시키면서 케이크 모양으로 고정시킨후에라도 재분산될수 있도록 안정한 해응점의 상태로 유지한다. GB 제 1,493,393호의 조성물이 값싼 주형에서 성형될 수 있는 쉽게 다루수 있는 물질로, 조립부품을 만드는데 광범위하게 쓰이는 것으로 판명되었으며, 상기 조성물은 상당량의 많은 충전 입자를 함유하는 조성물을 만들 필요가 있을때 침전 문제가 발생하는 한계를 갖는다. 이러한 필요성은 중합된 제품의 시각적인 반투명성을 증가하게 하거나 분열에 대한 인성과 균열에 대한 내성을 향상시키는 분산이 필요할때 야기된다. 침전을 막는 경향을 평형 시트 또는 성형화한 제품 예를들어 속이빈 그릇, 싱크대, 카운터톱스(counter tops)를 성

형식하는데 상당한 문제가 있다. 최소한 30 μ m 크기의 평균입자를 갖는 조성물에서, 침전물 표면에서 높은 농도의 충전제에 따른 성형된 제품의 표면 끝처리가 나쁘게 된다. 이 침전물은 또한 낮고 높은 충전함유 영역 사이에서 열 팽창 행동에서의 차이에 기인한 성형이 파괴된 제품의 불균등성을 야기할 수 있다. 한 가지 방향에서 150 μ m 이하의 크기를 갖는 매우 큰 충전입자의 성질은 특정효과 예를들어 화강암효과를 이루는 것을 포함한 조성물내의 입자 침전물을 방해하는 것이 유리하다. 이러한 큰 입자를 함유하는 조성물에서 침전물 속도는 속이 다른 영역들 사이에서 변할 수 있다. 이것은 제품표면을 경우하고 교차색선을 통과하는 많은 입자의 농도차이를 유도하고 다양한 착색효과를 야기한다. 결과적으로 GB 제1,493,393호의 모든 유리한 분산작용을 갖거나 많은 입자를 조성물로 중합시키는 최소한의 시간이상으로 부유상태를 유지시키는 분산시에 필요하다.

따라서 제거 생성물의 형성없이 고체 중합체를 만들기 위해 중합가능한 유기액체를 함유하는 액체이며 많이 충전되고, 경화가능한 조성물이 만들어지는데, 메틸 메타크릴레이트는 직경 최소 대 마이크론을 갖는 미립자 \times 태로 최소 1 부피%에서 유기 액체 중량의 최소 15중량 %, 바람직하게는 최소 25중량 %, 미분된 무기충진입자의 20 내지 70부피 %를 함유하며, 단 이들 미립자의 최대 크기가 150 마이크론일때 20 내지 70 부피 % 농도로 존재하며 이들 미립자가 150 마이크론 이하의 크기로 존재할 때 최소 1% 농도로 존재하지만 바람직하게 30 부피 %를 초과하지 않으며 친유기성의 최소 100 m^2/g 입자 표면면적, 바람직하게는 400 m^2/g 이상을 갖는 표면 변형한 전체 조성물의 0.05 내지 5.0 중량 %, 바람직하게는 0.1 내지 2.0 중량% 이다.

고체 중합체를 만들기 위한 중합가능한 유기 액체란 (a) 탄소-탄소 또는 이중 원소에 의해 간섭을 받는 이들 결합으로 결합한 중합체 사슬 반복단위를 갖는 고체 중합체로 만들기에 중합시킬 수 있는 액체 단량체로, 중합화가 바람직하게 제거 생성물의 제제없이 발생하거나 (b) (a)에 기재한 액체 단량체 혼합물과 조성물(a)에 녹을수 있는 하나 이상의 중합체 및 조성물(a)의 중합화로 부터 만들어진 중합체와 조화되거나 그렇지 않은 것을 의미한다.

유기액체의 최소 15 중량 %가 메틸 메타크릴레이트를 함유하는한, 액체 조성물(a)는 광범위하게 에틸렌 불포화된 단량체로부터 선택할 수 있다. 1 내지 18 탄소원자를 함유하는 알코올과 아크릴 및 메타이크릴 산을 에스테르화하는 것이 바람직하다.

최종 매트릭스중합체가 가교결합한 중합체이거나 열 및/또는 압력에 의해 가공되지 않을 정도로 많이 분자화한 중합체인 것이 유리하다. 이것은 조성물(a)와 공중합가능한 폴리에틸렌으로 불포화한 단량체 또는 올리고머의 비율인 중합액체(a)를 포함하므로써 이룰수 있다. 메틸 메타크릴레이트와 같은 반응성 희석액을 임의로 함유하는 올리고우레탄 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트로부터 유도된 최종 매트릭스 중합체에 특별한 관심이 있는데 단 경화한 생성물의 최소 15 중량 %가 아크릴레이트 또는 올리고머의 비율인 중합액체(a)를 포함하므로써 이룰수 있다. 메틸 메타크릴레이트와 같은 반응성 희석액을 임의로 함유하는 올리고우레탄 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트로부터 유도된 최종 매트릭스 중합체에 특별한 관심이 있는데 단 경화한 생성물의 최소 15 중량 %가 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체의 반복 단위를 갖는다.

사용된 경화가능한 조성물이 그것들만으로 가교결합된 생성물을 만들지 않는경우, 예를들어 경화가능한 액체가 메틸 메타크릴레이트인 경우 매트릭스 중합체가 가교결합된 경화된 제품을 위해 다기능적인 경화 가능한 물질을 포함하는 것이 유리하다.

어떤 경화가능한 시스템 또는 결합물질이 사용되었을지라도 조성물의 액체 물질이 메틸 메타크릴레이트의 많은 부분을 함유하는 것이 바람직하다.

조립제품화하기 위해서 경화가능한 조성물은 쉽게 펌프질하기 위해 충분히 낮은 유동성을 가져야하는데 왜냐하면 조성물이 성형화한 제품으로 만들어지도록 주형속으로 쉽게 주입될 수 있기 때문이다.

상기 조성물은 낮은 압력장치를 사용하는 주형속으로 쉽게 펌프질되는 충분한 액체이고 존재하는 많은 입자는 조성물을 중합시키기 위한 초소한의 간격으로 조성물내에 상당히 균일한 분산상태를 유지시키는 두가지 필요를 충족시키기 위해서, 조성물이 적절한 고유점도 특성을 갖는 것이 필요하다. 상기 조성물은 쉬어 티닝(sheat tinning) 특성을 가져야하는데 즉 낮거나 제로인 쉬어조건에서 높은 고유점도를 보여주고 쉬어가 증가함에 따라 고유점도의 감소를 보여준다. 이들 방법의 적절한 테스트는 상대적인 쉬어 티닝 즉 본 명세서에서 thixotropu 지수로 명명되는 각각 6rpm 및 30 rpm 에서 Spindle No.3를 사용하는 Brookfield 점도계에 대해 두가지 온도에서 측정된 고유점도 비율로서 결정할 수 있다. 바람직한 조성물에서, Spindle 3에 대해 30 rpm에서 측정된 고유점도는 250 poise 이하, 바람직하게는 15 내지 70 poise 이지만 최소한 5 poise이다. Thixotropy 지수는 최소 1.2, 바람직하게는 최소 2.0이어야하며 일반적으로 4 이하이다.

상기 조성물이 30마이크론 이하의 직경을 갖는 거의 모든 입자로 구성되지 않을 때 남아있는 입자는 훨씬 더 미세하며 예로 GB 제 1,493,393호에 기재되었다.

무기 충전제는 특징적으로 고탄력 쉬어 주형 즉 5 GN/ m^2 이하 바람직하게는 10GN/ m^2 인 주형을 갖는 고체 물질이다. 또한 적당한 고체물질은 100 이상의 Knoop 경도를 갖는 것들로 정의할 수 있다. 적당한 금속의 예로는 알루미늄나 트리하이드레이트를 알루미늄나와 같은 다양한 무기물, 석영과 같은 실리카 형태, 크리스토포라이트 및 트리디미트, 카올린 및 그것의 하소(calcnation) 생성물, 장석, 남정석, 올리빈, 네펠린, 시에니트, 실리마이트, 지르콘, 울래스토나이트, 아파타이트, 아라고나이트, 칼사이트, 마그네사이트, 바라이트, 깁썸 및 기타 금속 실리케이트, 알루미늄에이트, 알루미늄노실리케이트, 포스페이트, 셀페이트, 카보네이트, 셀파이드, 카바이드 및 산화물 : 철, 아연합금, 알루미늄, 황동 및 강철과 같은 쉽게 물러지거나 연성이 있는 금속 : 및 유리, 자기, 화산암재 및 코크와 같은 탄소물질이 있다.

무기 충전 입자는 크기의 분배가 넓거나 좁을 수 있으며 이들은 상기한 크기 범주내에 있는 단일성형 또는 다성형일 수 있다. 충전제의 입자 크기는 여러 방향으로의 입자에 관한 것인데, 납작하거나 실리더 내지 장대같은 또는 직사각형 모양인 과립형태로 변할 수 있다. 입자의 대부분이 납작하거나 장대같이

않은 모양의 과립인 것이 일반적으로 바람직하며, 이것은 조성물질의 견인성이 경화가능한 조성물로부터 만들어지고 조성물질로 후반부에 쉽게 조립화하는 것이 이렇게하여 적절하게 된다. 그러나, 특별한 용도로 길이 대 직경 또는 길이 대 두께 비율을 25:1 이하로 갖는 입자, 예를들어 특정 입자의 석면, 규회석, 탄화실리콘 또는 질소화실리콘 휘스커, 카오린 또는 알루미늄 또는 운모작은판들이 사용될 수 있다.

최소 30 마이크로미터 직경을 갖는 충전입자가 전체 충전 함유물 중량 약 50% 이상의 농도인 주된 충전성분을 함유하는 경우, 이 입자들은 필수적으로 장대갈거나 판갈지 않은 자연산 과립인 것이 바람직하며, 최대 직경이 150마이크로미터이며, 90 마이크로미터 이하인 것이 바람직하다. 바람직한 충전제의 평균 직경은 약 35 내지 65 마이크로미터이다. 충전입자가 특정한 심미적인 효과를 제공하기 위해 존재하는 경우 가장 큰 방향에서 최소 150 마이크로미터의 최소 크기를 갖는 입자 크기로 존재한다. 판갈은 충전제가 특히 특정한 심미적 효과를 얻는데 적당하다. 이 충전제들이 조성물 부피의 1% 만큼 낮은 농도로 존재하는 반면, 바람직하게 부피 30% 이하인 경우, 더 높은 농도에서 존재할 수 있다. 반면 1 내지 30 부피% 농도에서 존재할 때 조성물은 부가적으로 150 마이크로미터 크기이상의 입자를 부가적으로 함유하며, 상기 조성물은 전적으로 큰 입자들로 이루어진다. 예를들어, 상기 조성물이 0.15 내지 2mm 범위의 크기인 매우 큰 입자들의 부피 50% 까지를 함유할 수 있다.

상기 조성물은 GB 제 1,493,393호에 기재된 임의의 중합분산제를 포함한다.

여기에서 나타낸 중합분산제는 (a) 중합가능한 유기액체에 의해서 용해되고, 또한 중합가능한 유기액체로 경화시키는 과정을 거쳐 만들어지는 올리고머 또는 중합생성물 또는 이와 대등한 것에 용해되는 최소 500 분자량인 최소한 한개의 사슬같은 성분 및 (b) 무기충진입자와 결합할 수 있고 정착을 효과적으로 하는 하나 이상의 그룹을 함유하는 물질이다. 중합체인지 아니던지간에 기타 분산제는 또한 충전제를 분산시키는데 보조적으로 사용된다. 이 분산제는 액체 조성물의 제조 상황에서 만들어진다.

친유기성 표면 변형된 점토는 액체담체내에서 분산성을 향상시키기 위해 표면처리된 무기층을 발생하게 한다. 바람직한 무기층은 층내에서 그리고 무기층의 정면 및 가장자리에 대해 양이온의 존재로부터 만들어진 상당한 전하층을 갖는 것들이다. 이들 양이온은 친유기성 사슬을 양이온 교환방법으로 무기층으로 결합시키는 교환능력이 있다. 상기 교환은 일반적으로 친유기성을 제공하는 충분한 사슬길이의 1차 내 4차 아민을 사용하여 이룰 수 있다. 일반적으로 최소한 8개의 탄소원자의 사슬 길이가 필요하며, 이는 무기층의 교환능력이 낮고 최소한 12 탄소원자의 사슬길이가 바람직하다면 더 긴 사슬길이가 필요할지라도 상당한 친유기성의 물질을 만든다. 이들 화학방법이 1968년 Ralph E Grim(McGraw Hill Book Co Inc)에 의한 Clay Mineralogy 2판. 특히 10장에서 논의되었다.

이들 친유기성 무기층은 쉽게 판매가능한 생성물로 이용할 수 있다. 무기층 유기 점토들은 고분자량의 유기 양이온과 많이 정제된 무기층(예를들어 벤토나이트 또는 핵토라이트)을 반응시켜 만들며, 친유기성 벤토나이트는 이제 oaporite로 입수가 가능하다.

유기 중합가능한 액체가 메틸 메타크릴레이트를 기초로한 조성물의 경우, 특히 만족스럽게 변형된 점토는 Claytone PS-2로 발견되며, EEC International Ltd에서 공급되며, 이제 Laporte로부터 입수가 가능하다. 이것은 양이온 입자의 약 40% 이온교환하기 위한 변형된 표면을 갖는 벤토나이트이고 표면위에 친유기성인 일부의 스테아릴 및 벤질스테아릴 그룹을 만든다. 이 물질의 평균입자크기는(판갈은 물질이므로 같은 반구직경을 기초로함) 약 0.2 마이크로미터이다. BET 흡수 방법으로 측정된 표면면적은 약 700m²/g이다.

바람직한 점토에서 일부 친유기성의 최소 50 중량%는 지방족 그룹으로써 제공된다.

상기 조성물의 성질을 최대로하기 위해서 특정 장치내에 중합체 매트릭스 및 입자사이의 어떤 결합은 무기물질 그룹과 상호작용하거나 결합할 수 있는 하나 이상의 그룹, 또한 마감손질한 조성 물질내의 매트릭스를 형성하는 중합체와 공중합하거나 다른 방식으로 결합할 수 있는 하나 이상의 그룹을 함유하는 타입의 결합제를 포함함으로써 이루어진다.

적당한 결합제는 일반적으로 미립자와 이온, 공유 또는 수소결합하는 다작용성을 갖는 그룹, 및 또한 매트릭스 중합체와 결합하도록 반응하는 그룹을 함유하는 물질이다. ATH 미립자와 결합하기 위한 적당한 그룹으로는 3가 크롬 착물 또는 유기산뿐만 아니라 알콕시실란, 클로로실란 및 알킬티탄네이트의 올리고머인 가수분해 생성물이 있다.

매트릭스 중합체와 결합을 일으키는 적당한 그룹은 일반적으로 중합화단계에서 중합가능한 액체와 함께 반응하는 것들이다. 따라서 에틸렌으로 불포화된 그룹을 함유하는 계면결합제는 비닐, 비닐리덴 및 유사한 불포화 단량체에 관계한 중합화 시스템에 부가하여 사용하는데 적당하다. 아미노, 옥시란 또는 카복실 그룹을 함유하는 시약은 에폭시 그룹을 함유하는 화합물과 함께 사용하기가 적당하다. 적당한 계면결합제의 예로는 다음의 것들이 있다 :

γ - 메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란

γ - 아미노프로필 트리메톡시실란

γ - 글리시딜옥시프로필 트리메톡시실란

비닐 트리메톡시실란

비닐 트리아세톡시실란

비닐 트리클로로실란

아크릴 및 메타크릴산과 이들의 금속 염

영화 메타크릴레이토크롬산

말레이미도프로피온산

숙신이미도프로피온산

4-암모니움에틸피페리딘

테트라이소프로필 및 테트라부틸 티타네이트

사용한 계면결합제의 양은 일반적으로 당업계에서 무기 충전제로 강화된 종래의 중합물질의 양이다. 충전 입자 표면 면적 제곱미터당 1.110g 결합제를 사용하는 것이 보통이다. 필요하다면, 상기한 타입의 2개 이상의 계면결합제의 혼합물을 사용할 수 있다.

본 발명의 경화가능한 조성물을 색소 또는 안료와 혼합시킬 수 있다. 이들 구성성분을 중합가능한 액체, 미분된 무기 충전제 및 중합분산제의 완전 혼합물에 용해되거나 분산되며, 안료의 경우에는 이들 성분을 적당한 안료 분산제의 보조제와 함께 제공한 중합가능한 액체내의 분산시킨 혼합물에 부가할 수 있다.

주형내의 경화가능한 조성물을 경화시키는 것이 당업계의 숙련된 사람들에게 공지도니 방법으로써 효과적이다. 예를들어 부가 중합가능한 물질은 이러한 목적에 유효한 것으로 공지된 것으로 부터 선택한 유리된 라디칼 초기물질을 사용하여 중합된다. 선택된 초기물질은 실시하는 중합조건에 달려있지만 일반적으로 성형온도로 최소 50℃를 사용하여 빠른 중합화 순환을 이루는 것이 바람직하다. 이러한 조건하에서 적당한 유리 라디칼 초기물질은 벤조일 퍼옥사이드, 아조디이소부티로나이트릴 및 비스(4-tert부틸 사이클로헥실) 퍼옥시디카보네이트가 있다.

본 발명을 다음 실시예를 참고로 하여 또한 기재하겠다.

(실시예 1)

경화가능한 조성물은 용기내에서 간단한 판교반 방법으로 메틸 메타크릴레이트와 디메틸 아미노메타크릴레이트의 95:5 공중합체의 0.145부를 사용하는 메틸 메타크릴레이트 34 부내의 평균 분자 크기가 55 마이크로인 알루미늄 트리하이드라이드(Alcoa grade C33)의 63 무게 중량부를 분산시킴으로써 얻어졌다. 상기 분산은 부가적으로 가교결합제로써 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 0.3부가 첨가되며, 메타크릴록시 트리메톡시 실란 0.01 부와 Claytone PS-2(Oaporte에서 입수가 가능하며 EEC International Ltd에 의해 공급되는 친유기성 표면으로 변형된 점토) 0.75부가 첨가된다. 상기 조성의 점도는 'Diakon' LS600(1% 클로로포름 용액에서 점도가 2.5-3.0으로 감소된 메틸메타크릴레이트의 고분자 단독중합체) 2.1 부를 넣음으로써 조절되었다. 상기 'Diakon' LS600을 메틸 메타크릴레이트 전체 34부의 일부 단량체인, 메틸 메타크릴레이트 용액에 부가했다.

상기 조성물은 Brookfield 점도계(spindle 3, 30rpm)로 30 poise의 점도를 갖는 자유롭게 흐르는 유동물질이지만 thixotropy 지수 3.67을 갖는 강한 쉬어 티닝(shear tinning)이다.

'Perkadox' 16 (비스(4-tert부틸사이클로헥실 퍼옥시디카보네이트) 1.6% (MMAA에 기초함)와 스테아린산 0.8%를 상기 분산시에 첨가했다. thixotropy 지수는 실질적으로 변하지 않지만 분산의 점도는 다소 줄어들어 25poise로 된다. 이 분산은 1.5 bat의 주입압력을 사용하는 싱크성형(sink mould)으로 주입되었다. 채우는데 걸린 시간은 90초였다. 싱크성형은 수평으로 유지했다가 중합화 순환을 위해 뒤집는다. 싱크의 반쪽 바깥 표면이 중합되도록 온도를 80℃로 유지했고 다른 반쪽은 50℃로 하였다. 15분간 이들 온도에서 경화시킨후 두 주형을 모두 100℃로 올린다. 앞의 경화를 포함하여 완전 경화 되기까지 반응시간은 대략 30분 정도였다. 약 10 mm 두께의 싱크가 만들어졌다. 싱크는 표면 마무리가 좋았으며 기본 싱크(수평 침전으로 뒤집어지는 싱크 성형으로 중합화함)의 위 및 아래 표면에 대해 Barcol 경도를 측정하여 충전입자가 상당히 균일한 부유상태로 남게 하는가를 결정하므로써 평가할 수 있다. 두 표면에 대해서 62의 값이 결정되었는데 이는 상당한 침전이 없다는 것을 나타낸다.

싱크는 온수/냉수 순환 테스트 방법으로 열충격 균열에 대한 내성을 실험하였다. 순환 테스트는 싱크 안쪽 밑면의 표면에 대해 93±2℃의 물을 6 l/min의 유동속도로 90초간 직접 부가하고 30초동안 그대로 유지하고, 15±2℃의 물을 90초 동안 6 l/min의 유속으로 흘려주고 30초동안 지속하였다. 이 테스트 방법을 썼을때 싱크는 2500회를 용기에 아무런 균열없이 견디어내었다.

그후 부가적으로 싱크의 손상내성을 실험했다. 상기한 같은 온도의 온수 및 냉수 순환을 이용한 손상내성, 열충격 테스트는, 싱크가 'Stanley Knife Blade'가 싱크의 바깥표면의 평면으로 1mm 나오는 장치에 긁혀진다. 3.5cm 길이의 긁힘은 물 분출시 충돌지점에서 만들어졌다. 열순환을 또한 1000회 계속했다. 약 0.5cm로 작은 균열이 긁힘 끝쪽에 있으나 용기바닥의 균열은 생기지 않았다.

(실시예 2)

에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 대신 트리프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트 0.8부를 사용하여 실시예 1의 방법을 반복했다. 매우 비슷한 결과를 얻었다.

(비교 실시예 A)

Claytone을 빼고 연무된 실리카 HDK2000(Wacker Chemie에서 공급함)을 부가하여 실시예 1의 방법을 반복했다. 만들어진 분산물질은 Brookfield 점도계의 Spindle 3에 대한 30 rpm에서 약 9.8 poise의 점도를 가지지만 쉬어 티닝하지 않으려는 경향을 보인다. Thixotrop 지수는 1.12이다. 상기 분산은 또한 교반되는 용기내에서 조성물을 만들거나 조성물을 주형으로 붓는 간격내에서 고정되는 것을 보여준다. 표면 마무리가 나쁜 많은 면적이 싱크 표면에 나타나는 것이 분명했다. 실시예 1에서 측정된 Barcol 경도는 아래쪽 표면(바깥면)에 대해 66값을 가지며 윗쪽 표면은 60 값을 갖는데 중합화 반응도중 상당한 침전이 생긴것을 가르킨다.

상기 싱크를 실시예 1에 기재한 열충격 저항에 대해 실험했다. 54 회전후 마개구멍이 나오는 곳에 균열

이 생기기 시작했다. 2000회전 후에 균열이 충분히 커져서 구멍이 만들어졌다.

(비교 실시예 B)

Clayton을 빼고 실리카 HDK2000(Wacker Chemie에서 공급함) 2.8부를 추가하여 실시예 1의 방법을 반복했다. 만들어진 분산물질의 고유점도는 18poise(Spindle No. 3, 30rpm)이다. 표면 마무리는 좋았다. Barcol 경도 측정값은 아래쪽 표면에서 65이고 윗쪽표면에서 65인데 이것은 높은 정도로 연소된 실리카를 사용한 중합화 순환도중 무시해도 좋은만한 고착이 발생하는 것을 가르킨다.

상기 싱크를 실시예 1에서 기재한 테스트 방법을 사용하여 열 충격 균열에 대한 내성을 실험했다. 100회전 후 모든 용기 바닥이 쪼개졌고 싱크의물이 섰다.

(비교 실시예 C)

Clayton을 빼고 'Diakon' LS600브 농도를 사용하여 실시예 1의 방법을 반복하였더니 점도가 증가했고 침전을 막을 수 있었다. 얻어진 점도(Brookfield 점도계로 Spindle No. 3, 30rpm에서 측정했을때 36poise)가 너무 높아서 충전 드럼 및 낮은 압력의펌프질 지점에서 만족스럽게 분산되지 않았는데, 이는 쉬어 티닝이 발견되지 않았기 때문이다. 그럼에도 불구하고 촉매 및 스테아린산을 부가하고 실시예 1에서 처럼 중합시킨 후 붓기에 충분한 액체였다. Barcol 경도 측정값이 윗쪽 표면에서 66이고 아래쪽 표면에서 64였다. 상기 싱크는 바깥 표면에 대해 매우 나쁘게 마무리된 표면면적을 보여준다. 상기 싱크를 실시예 1에 기재한 테스트 방법을 사용하여 열 충격 균열에 대한 내성을 실험했다. 85 회전에 의해서 모든 용기 바닥이 균열되었고 싱크의 물이 새었다.

(실시예 3)

경화가능한 조성물은 용기내에서 간단한 판교반 방법으로 메틸 메타크릴레이트와 디메틸 아미노메타크릴레이트의 95:5 공중합체의 0.05부를 사용하는 메틸 메타크릴레이트 34부내의 평균입자크기가 65 마이크론인 알루미늄 트리하이드라이드(H100 ex Showa Denko)의 63중량부를 분산시키므로써 만들어졌다. 상기 분산은 부가적으로 가교결합제로써 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 0.3부, 메타크릴록시 트리메톡시 실란 0.004부 및 Clayton PS-2 0.3부를 함유한다. 상기 조성물의 점도는 'Diakon' LS600 3.3부를 포함함으로써 고정된다.

상기 조성물은 Brookfield 점도계(spindle No. 3, 30rpm)로 24 poise의 점도를 갖는 자유로운 유동물질이고 적당하게 쉬어 티닝한다. Thixotropy 지수는 1.75였다.

상기 조성물을 실시예 1에 기재한 싱크로 성형시켰다. 바깥표면 및 안쪽표면에 대해 Barcol 경도 61로 표면 마무리가 우수한 싱크는 침전물이 없는 것으로 나타났다. 상기 싱크는 실시예 1에 기재한 열충격 균열에 대한 내성을 비슷하게 가졌다.

(실시예 4)

경화가능한 조성물을 용기내에서 간단한 판 교반 방법으로 메틸 메타크릴레이트와 디메틸 아미노메타크릴레이트의 95:5 공중합체의 0.1025부를 사용하는 메틸 메타크릴레이트 34부내의평균입자 크기가 45마이크론인 알루미늄 트리하이드라이드(CW3500 ex Sumitomo Chemical)의 63중량부를 분산시키므로써 만들었다. 상기 분산물질은 부가적으로 가교결합제로써 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 0.3 중량부, γ-메타크릴록시 트리메톡시 실란 0.0082 중량부 및 Claytone PS-2 0.75 중량부를 함유한다. 상기 조성물의 점도는 'Diakon' LS600 2.1 중량부를 포함함으로써 고정된다.

상기 조성물은 Brookfield 점도계(spindle No. 3, 30rpm)로 36 poise의 점도를 갖는 자유로운 유동물질이고 강하게 쉬어 티닝한다. Thixotropy 지수는 3.36였다.

상기 조성물을 실시예 1에 기재한 싱크로 성형시켰다. 상기 싱크는 침전물 없이 바깥표면 및 안쪽표면에 대해 Barcol 경도 58로 표면 마무리가 우수했다.

(실시예 5)

평균 입자 크기 45마이크론(CW350 ex Sumitomo Chemical)을 갖는 알루미늄 트리하이드라이드를 사용하여 실시예 4의 방법을 반복했다. 얼룩진, 화강암같은 모양의 생성물을 얻기위해서 착색된 과립물을 분산물질로 혼합했다. 이들 과립을 착색된 ATH-충진된 폴리에스테르 조성물을 분쇄하여 제조했고 R J Marshall Co로 부터 DC10(백색) 및 DC20(검정)으로써 입수가가능하다. 이들 과립의 평균 입자 크기는 500 마이크론이다. DC10(백색) 7.5부 및 DC 220(검정) 3부를 분산물질속으로 교반시켰다. 상기 조성물은 Brookfield 점도계(spindle 4, 30rpm)로 측정한 65 poise의 점도를 갖는 자유로운 유동물질이지만 강하게 쉬어 티닝한다. 쉬어티닝 행동은 6 rpm 대 30 rpm에서 Brookfield 점도비율(spindle No.4)로서 정의된 thixotropy 지수로 특징지어졌다. 이 제제에 대해서, thixotropy 지수는 3, 23(점도 210 poise, 6rpm 및 65poise, 30 rpm)이었다.

Perkadox 16중량 %(MMA에 기초함) 및 스테아린산 0.8%를 분산물질로 부가했다. 분산물질의점도가 다소 감소했지만(25poise, Spindle No. 3, 30rpm) 그것의 쉬어 티닝 성질을 유지했다. 상기 분산은 2 bar의 주입 압력을 사용하여 1.5m 긴 카운터를 성형(long countertop mould)으로 쉽게 펌프질했다. 상기 성형은 90초내에 완성되었다. 성형 표면의 양쪽 모두를 충전 조작시 50℃에서 유지했다. 충전시킨후 성형의 바깥 표면에 대한 성형 온도를 중합가능하도록 80℃로 상승시켰다. 15분후에 중합화 두가지 주형을 100℃로 상승시키고 중합화 과정을 완전히 경화되는 30분동안 계속 실시했다. 중합화후에 약 10mm 두께를 갖는 카운터톱(countertop)이 만들어졌다. 앞의 경화를 포함하여 완전경화 되기까지 반응시간은 약 50분이다. 상기 카운터톱은 표면 마무리가 우수했다. 검정 및 백색 입자의 농도는 시각적으로 판단하기에 바깥표면 및 안쪽표면에 대해서 같았으며 많은 충전입자가 중합화 순환도중 상당히 균일하게 분산된 상태로 남았다는 것을 보여준다.

(실시예 6)

일련의 경화가능한 조성물은 Claytone PS-2 thixotropy 0.75부를 빼고 다음 유기점토 0.75부 농도를 치환시켜 실시예 1에서 기재한대로 제조했다. Thixotrope로는 Claytone 40, Claytone APA, Claytone EM, Claytone AF(Laporte로부터 모두 입수가가능함), Perchem 44, Perchem 97, Perchem Easigel(Akzo Chemicals로부터입수가가능함)이 있다. 상기 점토를 일련의 경화가능한 조성물과 간단하게 교반(높은 쉬어 혼합(shear mixing) 내지 pre-gel 제제한 점토를 사용하지 않음)시켜 혼합했다.

모든 조성물은 자유로운 유동물질이고 점도를 Brookfield 점도계(spindle NO 3, 30 rpm)에 대해 측정하여 표 1 에 나타냈다. Thixotrop 지수(실시예 1에서 정의한 바와 같음)를 또한 표 1에 기재했다.

모든 점도는 측정가능한 점도 및 thixotropy를 갖는다.

제조후, 모든 조성물을 플라스크내에서 30분동안 그대로 유지했고 충전제 침전물 속도를 관찰했다. 이들 조성물의 어느것에 대해서도 분명한 침전물이 관찰되지 않았다.

[표 1]

Thixotrope	점도 (poise) (Spindle No. 3, 30 rpm)	Thixotrope 지수
Claytone 40	40	3.25
Claytone APA	25	2.80
Claytone EM	17	1.76
Claytone AF	17	1.59
Perchem 44	40	3.75
Perchem 97	70	2.21
Perchem Easigel	10	2.20

(비교실시예 D)

경화가능한 조성물을 Clayton PS-2 thixotrope 0.75부를 일련의 연무된 실리카류와 치환시켜 실시예 1에 기재한대로 제조했다. 다음 연무된 실리카류를 0.75부에서 분산물질과 함침시켰다 : A130, A300, A380, A200(모두 Degussa Ltd로부터 입수가가능함). 상기 점토를 간단하게 교반시키면서 경화가능한 조성물로 혼합했다.

모든 상기 조성물은 자유로운 유동물질이다. Brookfield 점도계(Spindle No. 3, 30rpm)로 측정한 고유점도를 표1에 나타냈다.

모든 상기 조성물이 상당한 점도를 만드는 것으로 나타났다. 단지 한개의 연무된 실리카 그레이드(A130)가 임의로 측정할 수 있는 thixotropy를 보여줬다. 상기 조성물을 30분동안 유지시켰을때, 모든 조성물이 충전제의 상당한 침전물을 보여줬다.

[표 2]

Thixotrope	점도 (poise) (Spindle No. 3, 30 rpm)	Thixotrope 지수
A130	12.5	1.6
A300	10	0.8
A380	10	1.1
A200	7	0.8

(비교 실시예 E)

일련의 피복시킨 연무된 실리카를 0.75부에서 분산물질로 함침시키므로 비교 실시예 D의 방법을 계속했다. 상기 종류로는 grades R812, R972, R202, R805, R974 (모두 Degussa로부터 입수가가능함)을 포함한다.

모든 상기 조성물은 자유로운 유동물질이며 점도 및 Thixotropy 지수를 표 3에 나타냈다.

모든 상기 조성물이 상당한 점도를 만드는 것으로 나타났다. 단지 한개의 연무된 실리카 그레이드(R812)가 임의의 측정가능한 thixotropy를 보여줬다. 상기 조성물을 30분동안 그대로 유지했을때, 모든 조성물이 충전제의 상당한 침전물을 나타냈다.

[표 3]

Thixotrope	점도 (poise) (Spindle No. 3, 30 rpm)	Thixotrope 지수
R812	11	1.82
R972	7	0.71
R202	6.5	0.85
R805	6	1.17
R974	6	0.67

(실시에 7)

경화가능한 조성물을 용기내에서 간단한 판교반 방법으로 메틸 메타크릴레이트와 디메틸 아미노 메타크릴레이트의 95:5 공중합체의 0.72부를 사용하는 메틸 메타크릴레이트 26.2 부내의 평균입자크기 8 μ m인 크리스토퍼리트 실리카의 72중량부르 분산시키므로써 만들었다. 상기 분산물질은 부가적으로 가교결합제로서 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 0.3부, γ -메타크릴록시 트리메톡시 실란 0.07부 및 Clayton PS-2 0.125부를 함유한다. 상기 조성물의 고유점도를 'Diakon' LS600 1.0부를 포함시켜 고정시켰다. 그후 Briteflake Silver Bs30T(ex Microfine Minerals)로서 공지된 평균입자 크기 800 μ m의 은화한 운모 2부 및 안료 마스터배치(masterbatch) 0.3부를 반사되는, 똑같은 모양에 영향력있게 추가했다.

상기 조성물은 Brookfied 점도계(Spindle No. 3, 30rpm)에 대해 측정된 20 poise점도를 갖는 자유로운 유동물질이며 적당하게 쉬어 티닝한다. Thixotrope 16 및 스테아린산과 초기화시켰다. 상기 분산물질을 분출압력 3.5bar를 사용하여 1.2m 긴 배스 성형(long bath mould)으로 펌프질했다. 상기 성형을 약 200초내에 완성했다. 중합화시킨후 약 8mm 성형 두께가 만들어졌다. 완전히 경화되는 반응시간은 앞의 경화를 포함하여 60 분이였다.

상기 배스는 반사되고, 똑같은 마무리를 갖는다. 반사하는 입자의 배분은 배스의 바깥면에 대해 균일하다. 반사되는 입자의 농도는 시각적으로 바깥표면 및 안쪽표면에 대해 같으며 침전효과가 없음을 증명한다.

(비교 실시예 F)

경화가능한 조성물을 Claytone PS-2 Thixotrope를 빼고 실시예 7과 같이 제조했다.

상기 분산물질은 Brookfied 점도계(Spindle No. 3, 30rpm)에 대해 측정된 15 poise 점도를 갖는 자유로운 유동물질이며, 쉬어 티닝은 무시할만하다. 배스 성형을 실시예 7에 기재한 방법으로 실시했다.

상기 배스는 반사되는 똑같은 마무리를 갖지만 바깥면에 대해서 반사입자의 불균등한 분배를 갖는다. 충전 위치(분산시키기 위한 성형 출입지점) 근처의 약간의 면적에서 불균등한 모양을 만드는 반사되는 입자의 상당한 침전을 보여준다. 안쪽표면의 반사되는 입자의 농도는 바깥표면보다 상당히 낮으며, 침전생긴 것을 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 15 중량% 이상의 메틸 메타크릴레이트를 포함하고, 제거시켜야 할 생성물을 생성시키지 않으면서 중합하여 고체 중합체를 생성시킬 수 있는 유기 액체 :

(b) (i) 각 무기 충전 미립자들의 직경이 30 - 150 μ m이내이거나 또는 (ii) 무기 충전 미립자가 경화성 조성물을 기준으로 하여 1부피 % 이상의 농도로 존재하는 직경 150 μ m 이상의 충전 미립자를 일부 포함하는 것을 조건으로, 최소한 몇개의 무기 충전 미립자가 경화성 조성물을 기준으로 하여 1 부피% 이상의 농도로 존재하며 직경이 30 μ m 이상인, 경화성 조성물을 기준으로 한 농도가 20-70 부피%인 무기 충전 미립자들: 및

(c) 유기액체내 진흙의 분산성을 개선시키는 표면 처리를 한 100 m²g⁻¹ (BET) 이상의 입자 표면적을 갖는, 경화성 조성물의 0.05-5.0 중량%의 친유기성 표면 개질된 진흙을 포함하고 1.1 이상의 텍소트로피 지수(thixotropy index)를 갖는 고도로 충전된 경화성 유체 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서 0.1-2.0 중량%의 친유기성 표면 개질된 진흙의 경화성 조성물을 함유하는 고도로 충전된

경화성 유체 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 친유기성 표면 개질된 진흙이 400 mg^{-2} 이상의 표면적을 갖는 고도로 충전된 경화성 유체 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 메틸 메타크릴레이트가 유기 액체의 대부분을 구성하는 고도로 충전된 경화성 유체 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서 유기 액체는 조성물이 경화된 후 가교결합되거나 고도로 분지되는 최종 매트릭스가 되는 성분을 포함하는 고도로 충전된 경화성 유체 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, (a) 중합가능한 액체에 의하여 용매화되고 조성물을 경화시키는 중에 생성되는 올리고머 또는 중합체 생성물과 상용성이거나 이에 의하여 용매화되는 분자량 500 이상인 하나 이상의 사슬모양 성분 및 (b) 무기 충전제 입자와 연합하여 이에 부착될 수 있는 하나 이상의 그룹을 함유하는 중합체 분산제를 함유하는 고도로 충전된 경화성 유체 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 30rpm 에서 Spindle No3을 사용하는 Brookfield 점도계로 측정할때 0.5-25Pa.s(5 및 250 Poise)의 점도를 갖는 고도로 충전된 경화성 유체 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 2.0이상의 텍스트로피 지수를 갖는 고도로 충전된 경화성 유체 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 무기 충전제 입자가 직경 $150 \mu\text{m}$ 의 이상의 직경을 충전제 입자르 포함하고 상기 충전제 입자가 경화성 조성물을 기준으로 하여 30 부피%이하의 농도로 존재하는 고도로 충전된 경화성 유체 조성물.