

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 922292 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 922292

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08F220/14
C08K 3/00

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 20.05.1992

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 20.05.1992

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 21.11.1992

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

(32) (33) (31) Etuokeus - Prioritet - Priority

20.05.1991 GB 9110883

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Imperial Chemical Industries PLC, 20 Manchester Square, London W1U 3AN, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Moorman, Geraldine Anne, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

2 •Walton, Nicholas John, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

3 •Taylor, Michael David, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Paljon täyteainetta sisältäviä polymeroituvia koostumuksia

Polymeriserbara kompositioner innehållande mycket fyllmedel

Paljon täyteainetta sisältäviä polymeroituvia koostumuksia

Tämä keksintö koskee nestemäisiä silloittuvia koostumuksia, jotka sisältävät suuren tilavuusosuuden jauhe-
5 maista täyteainetta.

Brittiläinen patenttijulkaisu GB 1 493 393 kuvaa paljon täyteainetta sisältäviä silloittuvia koostumuksia jotka sisältävät vähintään 20 tilavuus-% hienojakoisia täyteainepartikkeleita dispergoituina polymeroituvaan or-
10 gaaniseen nesteeseen, ja siinä minkä tahansa mukana olevan partikkelin maksimikoko on 100 mikronia, vähintään 95 % partikkelien lukumäärästä on kooltaan 10 mikronia tai vähemmän, ja partikkeleiden pinta-ala on välillä $30 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ - $1 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, edullisemmin välillä $20 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ - $2 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, määritettynä BET-typpiabsorptiomenetelmällä. Nämä koostumukset sisältävät myös polymeeristä dispergointiainetta, joka on määriteltä amfipaattiseksi aineeksi, joka sisältää (a) ainakin yhden ketjumaisen komponentin jonka moolimassa on vähintään 500, joka on solvatoituneena polymeroituvaan
20 orgaaniseen nesteeseen, ja joka myös on solvatoituneena tai yhteensopiva niiden oligomeeristen tai polymeeristen tuotteiden kanssa jotka muodostuvat polymeroituvasta orgaanisesta nesteestä silloittumisreaktion aikana, sekä (b) yhden tai useamman ryhmän, jotka kykenevät assosioitumaan
25 epäorgaanisen täyteaineen partikkeleihin ja aiheuttamaan niiden sitoutumista paikoilleen.

Polymeerisen dispergointiaineen läsnäolo mahdollistaa sellaisten dispersioiden valmistamisen, joiden täyteainepitoisuus on 50 tilavuus-% tai enemmän, ja joilla kuitenkin on myös niin matala viskositeetti, että dispersioita voidaan helposti pumpata käsittelytarkoituksessa. Alhainen viskositeetti tekee dispersiot ideaalisen sopiviksi muovattujen kappaleiden valmistamiseen käyttäen halpoja alhaisen paineen muotteja. Huolimatta koostumuksen
35 matalasta viskositeetista polymeerinen dispergointiaine

mahdollistaa täyteainepartikkeleiden pysymisen suspendoituna polymerointiprosessin aikana ilman merkittävää sedimentoitumista. Vaikka täyteainepartikkelit lopulta kuitenkin sedimentoituvat varastoitaessa dispersiota, pitää polymeerinen dispergointiaine partikkelit stabiilissa deflokkulaatiotilassa niin, että ne voidaan dispergoida uudestaan, jopa sen jälkeen kun ne ovat laskeutuneet muodostaen kakun, sekoittamalla kevyesti.

Vaikka patentin GB 1 493 393 mukaiset koostumukset ovat osoittautuneet äärimmäisen käyttökelpoisiksi tuottaen käyttäjälle materiaalin, jota on helppo käsitellä ja joka voidaan muovata halvoissa muoteissa, on näiden koostumusten rajoituksena se, että silloin kun on tarpeen saada aikaan koostumuksia, joissa on huomattava määrä suuria täyteainepartikkeleita, ilmenee sedimentoitumisongelmia.

Tällainen tarve saattaa tulla kysymykseen silloin kun on tarpeellista valmistaa dispersio, joka antaa polymeroidulle kappaleelle lisääntyneen visuaalisen läpikuultavuuden tai paremman murtumislujuuden/halkeamien keston. Huomattava sedimentoitumistaipumus on merkittävä ongelma muovattaessa tasaisia levyjä tai muotokappaleita, esimerkiksi vateja, altaita tai tiskin päällyslevyjä. Koostumuksissa, joissa keskimääräinen partikkelikoko on vähintään 30 μm , saattaa sedimentoituminen johtaa huonoon pinnanlaatuun muovatussa kappaleessa johtuen täyteaineen suurista pitoisuuksista pinnassa. Tällainen sedimentaatio voi johtaa myös kappaleen käyristymiseen muotista poistettaessa, mikä johtuu eroista lämpölaajenemiskäyttäytymisessä matalan ja korkean täyteainepitoisuuden alueiden välillä.

On myös edullista estää partikkelien sedimentoitumista koostumuksissa joihin on lisätty osuus erittäin suuria täyteainepartikkeleita, joiden koko yhdessä suunnassa on yli 150 μm , erikoisvaikutuksen, kuten graniittivaikutelman, aikaansaamiseksi. Koostumuksissa, jotka sisältävät tällaisia suuria partikkeleita, voivat sedimentoitumis-

nopeudet vaihdella muottionkalon eri alueilla. Tämä johtaa suurten partikkeleiden konsentraatioeroihin kappaleen pinnan ja poikkileikkauksen yli ja aiheuttaa väri vaihteluita. Tämän vuoksi on tarve saada aikaan dispersio, jolla on

5 kaikki patentin GB 1 439 393 mukaisten dispersioiden edut, mutta joka mahdollistaa myös suurempien partikkeleiden pysymisen suspendoituneina ainakin sen ajan, joka tarvitaan koostumuksen polymeroimiseen.

Edellä olevan mukaisesti on tuotettu juokseva, paljon täyteainetta sisältävä silloitettava koostumus, joka sisältää orgaanista nestettä joka on polymeroitavissa niin että se muodostaa kiinteän polymeerin ilman että muodostuu eliminaatiotuotteita, ja jossa metyyylimetakrylaatti muodostaa vähintään 15 p-%, edullisesti vähintään 25 p-% orgaanisesta nesteestä, 20 - 70 tilavuus-%:n ollessa hienojakoisia epäorgaanisia täyteainepartikkeleita, joista vähintään 1 tilavuus-% on sellaisten partikkeleiden muodossa, joiden halkaisija on vähintään 30 mikronia, sillä varauksella, että silloin kun näiden partikkelien maksimikoko on 150 mikronia, niitä on läsnä pitoisuutena joka on välillä 20 - 70 til-%, ja kun läsnä on partikkeleita, joiden koko on yli 150 mikronia, ovat ne läsnä pitoisuutena, joka on vähintään 1 til-%, mutta ei yli 30 til-% ja välillä 0,05 - 5,0 p-%, edullisesti 0,1 - 2,0 p-% koostumuksen kokonaispainosta tai -tilavuudesta, organofiilistä, pinta-

10
15
20
25

modifioitua savea, jonka partikkelien pinta-ala on vähintään 100 m²/g, edullisesti yli 400 m²/g.

"Orgaanisella nesteellä, joka on polymeroitavissa kiinteän polymeerin muodostamiseksi" tarkoitetaan (a) nestemäistä monomeeriä, joka voidaan polymeroida sellaisen kiinteän polymeerin muodostamiseksi, jossa polymeeriketjun toistuvat yksiköt ovat sitoutuneet toisiinsa hiili-hiili-

30 sidoksilla tai tällaisilla sidoksilla, joiden välissä on heteroatomeja, polymeroitumisen tapahtuessa edullisesti

35 ilman eliminaatiotuotteen muodostumista tai (b) seosta

kohdassa (a) kuvatusta nestemäisestä monomeeristä ja yhdestä tai useammasta polymeeristä jotka liukenevat komponenttiin (a) ja jotka ovat joko yhteensopivia tai yhteensopimattomia komponentin (a) polymeroitua muodostuvan polymeerin kanssa.

Sillä varauksella, että vähintään 15 p-% orgaanisesta nesteestä on oltava metyyylimetakrylaattia, voidaan nestemäinen komponentti (a) valita suuresta joukosta etyleenisestä tyydyttymättömiä monomeerejä. Edullisia ovat akryyli- ja metakryylihapojen esterit sellaisten alkoholi-

10 lien kanssa, jotka sisältävät 1 - 18 hiiliatomia.

On edullista, että lopullinen matriisipolymeeri on silloittunut polymeeri tai polymeeri, jonka haaroittumistas-
 15 aste on niin korkea, että sitä ei voida työstää lämmöllä ja/tai paineella. Tämä voidaan saada aikaan lisäämällä polymeeriseen nesteeseen (a) osa polyetyleenisestä tyydyttymätöntä monomeeriä tai oligomeeriä, joka kopolymeroituu komponentin (a) kanssa. Erityisen kiinnostavia ovat sel-
 20 laiset lopulliset matriisipolymeerit, jotka ovat johdet-
 tuja oligouretaaniakrylaateista tai -metakrylaateista, jotka valinnaisesti sisältävät reaktiivista laimennusai-
 netta, kuten metyyylimetakrylaattia, sillä ehdolla, että vähintään 15 p-% silloitetusta tuotteesta koostuu tois-
 tuvista yksiköistä akrylaatti- tai metakrylaattimonomee-
 25 riä. Sopivia polymeroituvia koostumuksia on kuvattu eu-
 rooppalaisissa patenttijulkaisuissa EP 64809 ja 151990.

Silloin kun käytettävät silloitettavat koostumukset eivät itsestään muodosta silloittuvia tuotteita, esimerkiksi kun silloitettava neste on metyyylimetakrylaatti, on
 30 edullista lisätä polyfunktionaalista silloittavaa materiaalia jotta saataisiin silloitettu kappale, jossa matriisipolymeeri on ristisilloitettu.

Mitä tahansa silloitettavaa systeemiä tai aineyhdistelmää käytetäänkin, on edullista, että koostumuksen

juokseva materiaali sisältää suuren osuuden metyyylimetakrylaattia..

5 Käytön helppouden vuoksi silloitettavan koostumuksen juoksevuuden on oltava riittävän hyvä että sitä voidaan helposti pumpata koska on edullista, että koostumus voidaan nopeasti siirtää muotteihin joissa muovattavat kappaleet valmistetaan.

10 Jotta täytettäisiin molemmat vaatimukset, että koostumus on riittävän juoksevaa jotta se voidaan helposti pumpata muotteihin käyttäen matalapaineisia laitteita, ja että läsnä olevat siiret partikkelit pysyvät olennaiselta osin tasaisen dispersion muodossa koostumuksen sisällä ainakin sen ajan, joka vaaditaan koostumuksen polymeroimiseen, on välttämätöntä, että koostumuksella on sopivat viskositeettiominaisuudet. Koostumuksella tulee olla leikkausvoiman ohentava ominaisuus, eli sillä on korkea viskositeetti alhaisella leikkausvoimalla ja viskositeetti alenee kun leikkausvoimaa lisätään. Sopiva koe tällaiselle ominaisuudelle on suhteellinen leikkausvoiman ohentavuus, 20 jota kutsutaan tässä patenttihakemuksessa "tikсотropiaaindeksiksi", joka määritellään niiden viskositeettien suhteena, jotka on mitattu huoneen lämpötilassa Brookfield-viskometrillä käyttäen karaa No. 3 nopeuksilla 6 rpm ja 30 rpm, vastaavasti. Edullisissa koostumuksissa viskositeetti mitattuna 30 rpm:lla karalla 3 on alle 250 poisea, edullisesti välillä 15 - 70 poisea, mutta vähintään 5 poisea. Tikсотropiaaindeksin tulee olla vähintään 1,1, edullisesti vähintään 2,0 ja se on yleensä alle 4.

30 Silloin kun koostumus ei sisällä pelkästään partikkeleita, joiden halkaisija on yli 30 mikronia, voivat loput partikkelit olla paljon pienempiä, esimerkiksi kuten on määritelty patenttijulkaisussa GB 1 493 393.

35 Epäorgaaniselle täyteaineelle on tunnusomaista, että se on kiinteä materiaali, jolla on korkea elastisen leikkausvoiman moduli, eli moduli on yli 5 GN/m² ja edulli-

sesti yli 10 GN/m². Vaihtoehtoisesti sopivat kiinteät materiaalit voidaan määritellä siten, että niiden Knoop-kovuus on yli 100. Esimerkkejä sopivista kiintoaineista ovat suuri joukko mineraaleja, kuten alumiinioksidit, mukaanluet-

5 tuna alumiinioksiditrihydraatti, piidioksidin muodot kuten kvartsi, kristobaliitti ja tidymiitti, kaoliini ja sen kalsinointituotteet, maasälpä, kyaniitti, oliviini, nefeliini, syeniitti, sillimaniitti, zirkoni, wollastoniitti, apatiitti, aragoniitti, kalsiitti, magnesiitti, baryytit,

10 kipsi ja muut metallisilikaatit, aluminaatit, aluminosilikaatit, fosfaatit, sulfaatit, karbonaatit, sulfidit, karbidit ja oksidit; metallit, jotka voivat olla joko hauraita tai taipuisia, kuten valurauta, sinkkiseokset, alumiini, pronssi ja teräs; sekä keinotekoiset materiaalit, kuten lasit, posliini, kuonatuhka, sekä hiilen muodot, kuten

15 kivihiili.

Epäorgaanisen täyteaineen partikkeleilla voi olla leveät tai kapeat kokojakautumat ja ne voivat olla joko monomodaaliset tai polymodaaliset esitettyjen kokoalueiden

20 sisällä. Täyteaineen partikkelikoko viittaa partikkeleiden suurimpaan dimensioon niiden muodon vaihdellessa raemaisesta levymäiseen, sylinterimäiseen tai sauvamaiseen, tai ne voivat olla muodoltaan soikeita. On edullista, että suurin osa partikkeleista on yleensä muodoltaan raemaisia

25 vastakohtana levymäisille tai sauvamaisille, koska sellaisten komposiittimateriaalien jäykkyys, jotka on valmistettu silloittuvista koostumuksista sekä jälkimmäisten helppo työstettävyys komposiittimateriaaleiksi ovat tässä tapauksessa optimaaliset. Erityissovelluksissa voidaan

30 käyttää partikkeleita joiden pituus-halkaisijasuhde on korkeintaan 25:1, esim. tiettyjä asbestin, wollastoniitin tai piikarbidin partikkeleita, piinitridi-"whiskersejä", kaoliini-, alumiini- tai kiillehiutaleita.

Silloin kun täyteainepartikkelit, joiden halkaisija

35 on vähintään 30 mikronia, muodostavat tärkeimmän täyteai-

nekomponentin, eli niiden osuus täyteaineen kokonaismäärästä on yli noin 50 p-%, on edullista, että ne ovat olennaiselta osin luonteeltaan raemaisia vastakohtana sauvo-
 maisille tai levymäisille, ja niiden maksimiulottuvuus on
 5 150 mikronia, edullisesti ei enempää kuin 90 mikronia. Edullisten täyteaineiden keskimääräinen partikkelikoko on välillä 35 - 65 mikronia. Silloin kun täyteainepartikkeleita käytetään erityisten esteettisten vaikutelmien luomiseen, tulee niiden olla läsnä suurempikokoisina partikkeleina joiden minimikoko on suurimmassa suunnassa vähintään
 10 150 mikronia. Levymäiset täyteaineet ovat erityisen sopivia erikoisten esteettisten vaikutusten aikaansaamiseen. Vaikka nämä voivatkin olla läsnä pitoisuuksina jotka ovat niinkin matalia kuin 1 % koostumuksen tilavuudesta, ja
 15 edullisesti 30 til-% koostumuksesta, voivat ne olla läsnä suuremmissakin pitoisuuksissa. Vaikka silloin kun partikkelit ovat läsnä pitoisuuksissa välillä 1 - 30 % koostumuksen tilavuudesta, voi koostumus lisäksi sisältää partikkeleita jotka ovat kooltaan alle 150 mikronia, saattaa
 20 koostumus sisältää pelkästään suurempia partikkeleita. Esimerkiksi koostumus voi sisältää korkeintaan 50 til-% erittäin suuria partikkeleita joiden koot ovat välillä 0,15 - 2 mm.

Koostumukset voivat sisältää mitä tahansa polymeerisistä dispergointiaineista joita on kuvattu patenttijulkaisussa GB 1 493 393.

Siinä kuvatut polymeeriset dispergointiaineet ovat materiaaleja, jotka sisältävät
 (a) ainakin yhden ketjumaisen komponentin jonka moolimassa
 30 on vähintään 500, joka on solvatoituneena polymeroituvaan orgaaniseen nesteeseen, ja joka myös on solvatoituneena tai yhteensopiva niiden oligomeeristen tai polymeeristen tuotteiden kanssa jotka muodostuvat polymeroituvasta orgaanisesta nesteestä silloittumisreaktion aikana, sekä (b)
 35 yhden tai useamman ryhmän, jotka kykenevät assosioitumaan

epäorgaanisen täyteaineen partikkeleihin ja aiheuttamaan niiden sitoutumista paikoilleen. Muita dispergointiaineita, ovatpa ne polymeerisiä tai eivät, voidaan myös käyttää auttamaan täyteaineiden dispergoitumista. Nämä dispergointiaineet voidaan muodostaa in situ juoksevan koostumuksen valmistamisen aikana.

Organofiiliset pintamodifioidut savet ovat luonnossa esiintyviä kerrosmineraaleja, joille on tehty pintakäsittely niiden dispergoituvuuden nesteväliaineeseen parantamiseksi. Edullisia kerrosmineraaleja ovat sellaiset, joissa on merkittävä kerrosvaraus joka johtuu kationien läsnäolosta kerroksissa ja kerrosmineraalien pinnoissa ja kulmissa. Näistä kationeista johtuu vaihtokapasiteetti joka mahdollistaa organofiilisten ketjujen oksastumisen kerrosmineraaliin kationinvaihdon avulla. Tämä vaihto saadaan tyypillisesti aikaan käyttäen primäärisiä tai tertiäärisiä amiineja, joilla on riittävä ketjunpituus, organofiilisyyden tuottamiseen. Tavallisesti vaaditaan ainakin 8 hiiliatomin ketjunpituus tuottamaan materiaali, jolla on merkittävä organofiilisyyys, vaikka pidempiä ketjunpituuksia vaaditaan jos kerrosmineraalin vaihtokapasiteetti on matala, ja vähintään 12 hiiliatomin ketjunpituudet ovat edullisia. Näiden prosessien kemiaa on kuvattu Ralph E. Grimin kirjassa "Clay Mineralogy", 2. painos, 1968 (McGraw Hill Book Co Inc), erityisesti sen luvussa 10.

Tällaisia organofiilisiä kerrosmineraaleja on helposti saatavilla kaupallisina tuotteina. Kerrosmineraalien orgaanisia savikomplekseja jotka ovat muodostuneet korkean moolimassan orgaanisen kationin reaktiossa pitkälle jalostetun kerrosmineraalin (esim. bentoniitin tai hektoriitin) kanssa, kuten organofiilistä bentoniittia, on nyt saatavissa Laportelta.

Sellaisten koostumusten tapauksessa, joissa orgaaninen polymeroituva neste perustuu metyyylimetakrylaattiin, on havaittu, että erityisen edullinen modifioitu savi on

Claytone PS-2, jota toimittaa EEC International Ltd, ja jota on nyt saatavissa Laportelta. Tämä on bentoniitti jota on pintamodifioitu ioninvaihtamalla noin 40 % katio-
 5 nikohdista tuottaen pintaan organo-fiiliseksi kohdiksi stearyyli- ja bentsyylistearyyliryhmiä. Tämän materiaalin keskimääräinen partikkelikoko (perustuen ekvivalenttiin pallon halkaisijaan, koska se on levymäinen materiaali), on noin 0,2 mikronia. Pinta-ala mitattuna BET-menetelmällä on noin 700 m²/g.

10 Edullisissa savissa ainakin 50 p-% organofiilisistä ryhmistä on peräisin alifaattisista ryhmistä.

Koostumuksen ominaisuuksien maksimoimiseksi on joskus hyödyllistä, että tietyissä sovelluksissa saadaan aikaan jonkin verran sitoutumista polymeerimatriisiin ja partikkeleiden välille lisäämällä sitovaa ainetta joka on
 15 tyyppiä joka sisältää yhden tai useamman ryhmän joka pysyy vuorovaikuttamaan tai assosioitumaan epäorgaanisen materiaalin ryhmien kanssa, sekä yhden tai useamman ryhmän joka voi kopolymeroitua tai muutoin oksastua matriisiin muodostavaan polymeeriin lopullisessa komposiittimateriaalissa.

20 Sopivia sitovia aineita ovat yleensä aineet jotka sisältävät ryhmiä jotka voivat muodostaa useita ionisia, kovalenttisia tai vetysidoksia partikkelin kanssa, sekä
 25 myös ryhmiä jotka voivat reagoida muodostaen sidoksia polymeerimatriisiin kanssa. Sopivia ryhmiä sitoutumaan ATH-partikkeleihin ovat esimerkiksi alkoksisilaanien, kloorisilaanien ja alkyylititanaattien oligomeeriset hydrolyysituotteet, sekä trivalenttiset kromikompleksit tai orgaaniset hapot.

30 Ryhmiä, jotka sopivat sidosten aikaansaamiseen polymeerimatriisiin kanssa, ovat tyypillisesti sellaiset, jotka reagoivat yhdessä polymeroituvan nesteen kanssa polymerointivaiheen aikana. Täten faasienvälinen sidosaine
 35 joka sisältää etyleenisesti tyydyttymättömän ryhmän sopii

käytettäväksi additiopolymerointisysteemeissä joissa on vinyyli-, vinylideeni- tai vastaavia tyydyttymättömiä monomeerejä. Aine joka sisältää amino-, oksiraani- tai karboksyyli-ryhmän, sopii käytettäväksi epoksiryhmiä sisältävien yhdisteiden kanssa. Esimerkkejä sopivista faasienvä-

lisistä sidosaineista ovat:

gamma-metakryloksipropyylitrimetoksisilaani

gamma-aminopropyylitrimetoksisilaani

gamma-glysidyloksipropyylitrimetoksisilaani

10 vinyylitrietoksisilaani

vinyylitriasetoksisilaani

vinyylitrikloorisilaani

akryyli- ja metakryylihapot ja niiden metallisuolat

metakryyliatokromikloridi

15 maleimidopropionihappo

sukkinimidopropionihappo

4-ammonimetyylipiperidiini

tetraisopropyyli- ja tetrabutyyliititanaatit

Käytettävät faasienvälisen sidosaineen määrät ovat yleisesti sellaisia, jotka ovat tavanomaisia epäorgaanisilla täyteaineilla lujitettujen polymeeristen materiaalien alalla. Tyypillinen käyttömäärä on 0,001 g sidosainetta yhtä neliömetriä täyteainepartikkelien pinnan alaa kohti. Haluttaessa voidaan käyttää seosta kahdesta tai useammasta faasien välisestä sitovasta aineesta, jotka

25 ovat kuvatus tyyppeistä.

Tämän keksinnön mukaiset silloitettavat koostumukset voivat sisältää väriaineita tai pigmenttejä. Nämä ainesosat voivat olla liuenneina tai dispergoituneina polymeroituvan nesteen seoksessa, hienojakoisen epäorgaanisen täyteaineen ja polymeerisen dispergointiaineen seoksessa, tai pigmenttien tapauksessa ne voidaan lisätä tähän seokseen polymeroituvassa nesteessä esimuodostettuna disper-

35 siona, joka on valmistettu käyttäen apuna sopivaa pigmentin dispergointiainetta.

Silloittuvien koostumusten silloittuminen muotissa aiheutetaan alan tuntijoille tutuilla menetelmillä. Esimerkiksi additiopolymeroituva materiaali polymeroidaan käyttäen vapaaradikaali-initiaattoria joka on valittu niistä, joiden tiedetään olevan tehokkaita tällaiseen tar-
 5 koitukseen. Initiaattorin valinta riippuu käytettävistä polymerointiolosuhteista, mutta on yleensä edullista käyttää muotin lämpötiloja, jotka ovat vähintään 50 °C, lyhyiden polymerointisyklien aikaansaamiseksi. Sopivia vapaaradikaali-initiaattoreita näissä olosuhteissa ovat bentsoyyliperoksidi, atsodi-isobutyronitriili ja bis(4-tertbutyyli-
 10 lisykloheksyyli)peroksidikarbonaatti.

Tätä keksintöä kuvataan edelleen viitaten seuraaviin esimerkkeihin.

15 **Esimerkki 1**

Valmistettiin silloittuva koostumus dispergoimalla
 63 paino-osaa alumiinioksiditrihydraattia (Alcoa laatu C33) jonka keskimääräinen partikkelikoko oli 55 mikronia, 34 osaan metyyylimetakrylaattia käyttäen 0,145 osaa 95:5
 20 kopolymeeriä metyyylimetakrylaatista ja dimetyyliaminometakrylaatista, yksinkertaisella lapasekoituksella astiassa. Dispersio sisälsi lisäksi 0,3 osaa etyleeniglykolidimetakrylaattia silloitusaineena, 0,01 osaa gamma-metakryloksitrimetoksisilaania ja 0,75 osaa Claytone PS-2:a (organo-
 25 fiilinen pintamodifioitu savi, jota tuottaa EEC International Ltd, ja jota nyt saa Laportelta). Koostumuksen viskositeettiä säädettiin lisäämällä 2,1 osaa 'Diakon' LS600:a (korkean moolimassan homopolymeeri metyyylimetakrylaatista, rajaviskositeetti 2,5 - 3,0 mitattuna 1-%:sta
 30 liuksesta kloriformissa). 'Diakon' LS600 lisättiin liuokseksi metyyylimetakrylaatissa, monomeerin ollessa osa kokonaismäärästä 34 osaa metyyylimetakrylaattia.

Koostumus oli vapaasti virtaavaa ja sen viskositeetti oli 30 poisea mitattuna Brookfield-viskometrillä

(kara 3, 30 rpm), mutta se oli voimakkaasti leikkausvoimalla ohenevaa, tiksotropiaaindeksin ollessa 3,67.

Tähän dispersioon lisättiin 1,6 % (MMA:sta) 'Perkadox' 16:a (bis(4-tert-butyylisykloheksyyli)peroksidikarbo-
 5 naattia) ja 0,8 % steariinihappoa. Dispersioiden viskositeetti aleni hieman arvoon 25 poisea, vaikka tiksotropiaaindeksi pysyi suhteellisen muuttumattomana. Tämä dispersio pantiin allasmuottiin käyttäen injektioainetta 1,5 bar. Täyttöaika oli 90 sekuntia. Allasmuottia pidettiin vaakasuorassa, mutta se käännettiin polymerointisykliä varten
 10 ylösalaisin. Se muotin puolisko, jota vasten altaan näkyvä pinta polymeroitiin, pidettiin lämpötilassa 80 °C toisen puoliskon lämpötilan ollessa 50 °C. 15 minuutin silloituksen näissä lämpötiloissa jälkeen molemmat muotinpuoliskot nostettiin lämpötilaan 100 °C. Reaktioaika, joka tarvittiin silloittumisen suorittamiseen oli jälkikovuus
 15 mukaanlukien 30 minuuttia. Näin valmistettiin allas, jonka paksuus oli noin 10 mm.

Altaan pinnanlaatu oli hyvä ja se arvosteltiin sen
 20 määrittämiseksi, olivatko täyteainepartikkelit pysyneet olennaiselta osin tasaisesti suspendoituneina, mittaamalla Barcol-kovuus altaan pohjan ylä- ja alapinnoista (jotka oli polymeroitu allasmuotin ollessa käännettynä ylösalaisin vaakasuorassa asennossa). Molemmille pinnoille saatiin
 25 arvot 62, mikä ilmaisi, että merkittävää sedimentaatiota ei ollut tapahtunut.

Altaan lämpöshokkihalkeamisen sieto kokeiltiin kuumaa/kylmävesisyklikokeella. Koesykliissä käytettiin vettä
 30 93 ± 2 °C:ssa ja se suunnattiin altaan sisäpuolen pohjapinnalle virtausnopeudella 6 litraa/minuutti 90 sekunnin ajan, mitä seurasi lepovaihe 30 sekunnin ajan, ja vettä 15 ± 2 °C:ssa 90 sekunnin ajan myös virtausnopeudella 6 litraa/minuutti, sekä lepovaihe 30 sekunnin ajan. Tätä koemenetelmää käyttäen allas kesti 2500 kierrosta ilman,
 35 että altaan pohja halkeili.

Sitten altaasta kokeiltiin lisäksi sen vaurionkestoa. Vaurionkeston lämpöshokkikokeessa käytettiin samaa kuumaa ja kylmää veden sykliä joka kuvattiin edellä, mutta allasta naarmutettiin vetämällä laitetta, jossa 'Stanley-veitsen' terä ulkoni 1 mm:n tasaisesta pinnasta, pitkin altaan pohjan näkyvissä olevaa pintaa. Vesisuihkun osuma-kohtaan tehtiin 3,5 cm pitkä naarmu. Lämpösykliä jatkettiin vielä 1000 kertaa. Pieniä hiushalkeamia, pituudeltaan noin 0,5 cm, oli muodostunut naarmun päähän, mutta altaan pohja ei ollut halkeillut.

Esimerkki 2

Esimerkin 1 menettely toistettiin käyttäen 0,8 osaa tripropyleeniglykolidimetakrylaattia etyleeniglykolidimetakrylaatin tilalla. Saatiin aikaan erittäin samanlaiset tulokset.

Vertailuesimerkki A

Esimerkin 1 menettely toistettiin paitsi että Claytone jätettiin pois ja lisättiin 1,08 osaa höyrytettyä piidioksidia HDK2000 (toimittaja Wacker Chemie). Saadun dispersion viskositeetti oli noin 9,8 poisea 30 rpm:llä Brookfield-viskometrin karalla 3, mutta sillä oli vain pieni taipumus ohenemiseen leikkausvoiman vaikutuksesta. Tiksotropiaaindeksi oli 1,12. Dispersiossa esiintyi myös merkkejä laskeutumisesta ajanjaksona, joka oli koostumuksen muodostamisen sekoitusastiasa ja muottiin kaatamisen välissä. Altaan näkyvässä pinnassa esiintyi suuria alueita, joissa pinnan laatu oli huono. Samanlaiset Barcol-kovuuden mittaukset kuin esimerkissä 1, antoivat tulokseksi 66 pohjapinnasta (näkyviin tuleva pinta) ja 60 yläpinnasta, mikä ilmaisi huomattavaa sedimentoitumista tapahtuneen polymerointiprosessin aikana.

Altaan lämpöshokin sietokyky testattiin kuten esimerkissä 1 kuvattiin. 54 kierroksen jälkeen alkoi kehittyä halkeama alkaen tulpan reiästä. 200 kierroksen jälkeen halkeama oli riittävän suuri aiheuttaaksen vuotamista.

Vertailuesimerkki B

Toistettiin esimerkin 1 menettelytapa sillä poikkeuksella, että Claytone jätettiin pois ja lisättiin 2,8 osaa muokattua piidioksidia HDK2000 (toimittaja Wacker Chemie). Saadun dispersion viskositeetti oli 18 poisea (kara 3, 30 rpm). Pinnan laatu oli hyvä. Barcol-kovuuden mittaukset antoivat arvon 65 pohjapinnasta ja 65 yläpinnasta, mikä ilmaisi, että vain vähäistä laskeutumista oli tapahtunut polymerointisyklin aikana käytettäessä tätä suurta määrää höyrytettyä piidioksidia.

Altaan lämpöshokkihalkeaman kesto kokeiltiin käyttäen esimerkissä 1 kuvattua koemenetelmää. 100 kierroksen kuluttua koko altaan pohja halkesi ja allas vuoti vettä.

Vertailuesimerkki C

Toistettiin esimerkin 1 menettely jättäen pois Claytone mutta käyttäen pitoisuutta 3,8 osaa 'Diakon' LS600:a antamaan kohonnut viskositeetti ja auttamaan sedimentoitumisen ehkäisemisessä. Saatu viskositeetti (36 poisea mitattuna Brookfield-viskometrillä, kara 3, 30 rpm) oli liian korkea antamaan tyydyttävää dispersiota täyttörumpujen ja matalapainepumppauksen kannalta, koska leikkausvoiman ohentavaa vaikutusta ei havaittu. Tästä huolimatta se oli riittävän juoksevaa ollakseen kaadettavissa sen jälkeen kun katalyytti ja steariinihappo oli lisätty, ja se polymeroitiin kuten esimerkissä 1. Barcol-kovuuden mittaukset antoivat arvot 66 yläpinnalle ja 64 alapinnalle. Altaassa esiintyi erittäin huonon pinnanlaadun alueita näkyviin jäävässä pinnassa. Altaan lämpöshokkihalkeaman kestävyys kokeiltiin käyttäen esimerkissä 1 kuvattua koemenettelyä. 85 kierroksen jälkeen koko altaan pohja halkesi ja allas vuoti vettä.

Esimerkki 3

Valmistettiin silloitettava koostumus dispergoimalla 63 osaa alumiinitrihydraattia, jonka keskimääräinen partikkelikoko oli 65 mikronia (H100 Showa Denkolta) 34

osaan metyyylimetakrylaattia käyttäen 0,05 osaa 95:5 kopolymeeriä metyyylimetakrylaatista ja dimetyyliaminometakrylaatista, yksinkertaisella lapasekoituksella astiassa. Dispersio sisälsi lisäksi 0,3 osaa etyleeniglykolidimetakrylaattia silloitusaineena, 0,004 osaa gamma-metakryloksitrimetoksisilaania ja 0,3 osaa Claytone PS-2:a. Koostumuksen viskositeetti säädettiin lisäämällä 3,3 osaa 'Diakon' LS600:a.

Koostumus oli vapaasti juoksevaa ja sen viskositeetti oli 24 poisea mitattuna Brookfield-viskometrillä (kara 3, 30 rpm), ja se oli hieman leikkausvoiman vaikutuksesta ohenevaa. Tiksotropiaindeksi oli 1,75.

Koostumuksesta muovattiin allas kuten esimerkissä 1 kuvattiin. Altaan pinnan laatu oli hyvä Barcol-kovuusluemien ollessa 61 molemmilla pinnoilla, mikä ilmaisi, että sedimentaatiota ei ollut tapahtunut. Altaan lämpöshokkihalkeaman kesto oli samanlainen kuin esimerkissä 1 kuvattiin.

Esimerkki 4

Valmistettiin silloitettava koostumus dispergoimalla 63 osaa alumiinitrihydraattia, jonka keskimääräinen partikkelikoko oli 45 mikronia (CW350 Sumitomo Chemicalilta) 34 osaan metyyylimetakrylaattia käyttäen 0,1025 osaa 95:5 kopolymeeriä metyyylimetakrylaatista ja dimetyyliaminometakrylaatista, yksinkertaisella lapasekoituksella astiassa. Dispersio sisälsi lisäksi 0,3 osaa etyleeniglykolidimetakrylaattia silloitusaineena, 0,0082 osaa gamma-metakryloksitrimetoksisilaania ja 0,75 osaa Claytone PS-2:a. Koostumuksen viskositeetti säädettiin lisäämällä 2,1 osaa 'Diakon' LS600:a.

Koostumus oli vapaasti juoksevaa ja sen viskositeetti oli 36 poisea mitattuna Brookfield-viskometrillä (kara 3, 30 rpm), ja se oli voimakkaasti leikkausvoiman vaikutuksesta ohenevaa. Tiksotropiaindeksi oli 3,36.

Koostumuksesta muovattiin allas kuten esimerkissä 1 kuvattiin. Altaan pinnan laatu oli hyvä Barcol-kovuuslukemien ollessa 58 molemmilla pinnoilla, mikä ilmaisi, että sedimentaatiota ei ollut tapahtunut. Altaan lämpöshokkihalkeaman kesto oli samanlainen kuin esimerkissä 1 kuvattiin.

Esimerkki 5

Toistettiin esimerkin 4 menettely käyttäen alumiinioksiditrihydraattia, jonka keskimääräinen partikkelikoko oli 45 mikronia (CW350 Sumitomo Chemicalilta). Jotta tuotteelle saataisiin täpläinen graniittimainen ulkonäkö, lisättiin dispersioon värillisiä rakeita. Nämä rakeet on valmistettu jauhamalla värillistä ATH-täytettyä polyesterekomposiittia ja niitä on kaupallisesti saatavilla nimellä DC10 (valkoinen) ja DC20 (musta) R J Marshall Co:lta. Näiden rakeiden keskimääräinen partikkelikoko oli 500 mikronia. Dispersioon sekoitettiin 7,5 osaa DC10:a (valkoinen) ja 3 osaa DC20:a (musta). Koostumus oli vapaasti virtaavaa ja sen viskositeetti oli 65 poisea mitattuna Brookfield-viskometrillä (kara 4, 30 rpm), mutta se oli voimakkaasti leikkausvoiman vaikutuksesta ohenevaa. Leikkausvoiman ohentavaa vaikutusta kuvaa tiksotropiaaindeksi - määriteltynä Brookfield-viskometrin lukemien suhteena (kara no. 4) 6 rpm:llä ja 30 rpm:llä. Tällä koostumuksella tiksotropiaaindeksi oli 3,23 (viskositeettilukemat 210 poisea, 6 rpm ja 65 poisea, 30 rpm).

Dispersioon lisättiin 1,6 p-% (perustuen MMA:HAN) Perkadox 16:a ja 0,8 % steariinihappoa. Dispersion viskositeetti aleni jonkin verran (25 poisea, kara 3, 30 rpm) mutta sen leikkausvoiman ohentava vaikutus säilyi. Dispersio pumpattiin helposti 1,5 m pitkään pöytälevymuottiin käyttäen injektointipainetta 2 bar. Muotti täyttyi 90 sekunnissa. Muotin molemmat pinnat pidettiin 50 °C:ssa täyttöoperaation ajan. Täytön jälkeen muotin sen puoliskon, jota vasten kappaleen esiin tuleva pinta polymeroitiin,

lämpötila nostettiin 80 °C:een. 15 minuutin polymeroinnin jälkeen molemmat muotit lämmitettiin 100 °C:een ja polymerointia jatkettiin niin että kokonaiskovetus aika oli 30 minuuttia. Polymeroinnin jälkeen oli valmistettu pöytälevy, jonka paksuus oli noin 1 mm. Reaktion aika kovettamisen suorittamiseksi, mukaanlukien jälkikovuksen, oli noin 50 minuuttia.

Pöytälevyn pinnan laatu oli hyvä. Mustien ja valkoisten rakeiden pitoisuudet olivat visuaalisesti tarkasteltuna samat esiin jäävällä puolella ja takapuolella mikä osoitti, että suuret täyteainetta sisältävät partikkelit olivat pysyneet huomattavan tasaisesti jakautuneina polymerointisyklin aikana.

Esimerkki 6

Valmistettiin sarja silloitettavia koostumuksia kuten esimerkissä 1 kuvattiin jättäen pois 0,75 osaa Claytone PS-2-tiksotrooppia ja korvaamalla se seuraavilla orgaanisilla savilla pitoisuuksissa 0,75 osaa. Claytone 40, Claytone APA, Claytone EM, Claytone AF (kaikkia on saatavissa Laportelta), Perchem 44, Perchem 97, Perchem Easigel (Akzo Chemicalsilta). Savet sekoitettiin sarjaan silloitettavia koostumuksia yksinkertaisella sekoituksella (käyttämättä suuren leikkausvoiman sekoitusta tai käyttämättä formuloitua saven esigeeliä).

Kaikki nämä koostumukset olivat vapaasti juoksevia ja viskositeetit mitattiin Brookfield-viskometrillä (kara 3, 30 rpm) ja ne on esitetty taulukossa 1. Tiksotropiaindeksit (kuten esimerkissä 1 määriteltiin) on myös esitetty taulukossa 1.

Kaikki savet antoivat mitattavan viskositeetin muodostuksen ja tiksotropian.

Valmistuksen jälkeen kaikki koostumukset jätettiin seisomaan kolveihin 30 minuutiksi täyteaineen laskeutumisenopeuden arvioimiseksi. Havaittavaa sedimentoitumista ei esiintynyt millään näistä koostumuksista.

Taulukko 1

5	Tiksotrooppi	Viskositeetti (poisea)Tiksotropia- (kara 3, 30 rpm)indeksi
	Claytone 40	403,25
	Claytone APA	252,80
	Claytone EM	171,76
10	Claytone AF	171,59
	Perchem 44	403,75
	Perchem 97	702,21
	Perchem Easigel	102,20
15	Vertailuesimerkki D	
	Valmistettiin silloitettavia koostumuksia kuten esimerkissä 1 kuvattiin, paitsi että 0,75 osaa Claytone PS-2-tiksotrooppia oli korvattu sarjalla höyrytettyjä piidioksideja. Seuraavia höyrytettyjä piidioksideja lisättiin dispersioihin 0,75 osaa: A130, A300, A380, A200 (kaikki saatavissa Degussa Ltd:ltä). Savet sekoitettiin silloitettaviin koostumuksiin yksinkertaisella sekoituksella.	
20	Kaikki koostumukset olivat vapaasti virtaavia. Viskositeetit mitattiin Brookfield-viskometrillä (kara 3, 30 rpm) ja ne on esitetty taulukossa 2. Tiksotropiaaindeksit (kuten esimerkissä 1 määriteltiin) on myös esitetty taulukossa 2.	
25	Kaikilla koostumuksilla viskositeetin muodostuminen oli vähäistä. Ainoastaan yhdellä höyrytettyllä piidioksidi-laadulla (A130) esiintyi mitattavaa tiksotropiaa. Konkoostumukset jätettiin seisomaan 30 minuutiksi, esiintyi kaikilla koostumuksilla huomattavaa täyteaineen laskeutumista.	
30		

Taulukko 2

Tiksotrooppi Viskositeetti (poisea)Tiksotropia-
(kara 3, 30 rpm)indeksi

5

A130	12,51,6
A300	100,8
A380	101,1
A200	70,8

10

Vertailuesimerkki E

Vertailuesimerkin D menettely toistettiin sarjan pinnoitettuja höyrytettyjä piidioksidgea arvioimiseksi sisällytettynä dispersioihin määränä 0,75 osaa. Sarja muodostui laaduista R812, R972, R202, R805, R974 (kaikki saatavilla Degussalta).

15

Kaikki koostumukset olivat vapaasti virtaavia ja viskositeetit ja tiksotropiaaindeksit on esitetty taulukossa 3.

20

Kaikilla koostumuksilla viskositeetin muodostuminen oli vähäistä. Ainoastaan yhdellä höyrytetyllä piidioksidi-laadulla (R812) esiintyi mitattavaa tiksotropiaa. Kon koostumukset jätettiin seisomaan 30 minuutiksi, esiintyi kaikilla koostumuksilla huomattavaa täyteaineen laskeutumista.

25

Taulukko 3

Tiksotrooppi Viskositeetti (poisea)Tiksotropia-
(kara 3, 30 rpm)indeksi

30

R812	111,82
R972	70,71
R202	6,50,85
R805	61,17
R974	60,67

35

Esimerkki 7

Valmistettiin silloitettava koostumus dispergoimala 72 osaa kristobaliitti-piidioksidia jonka keskimääräinen partikkelikoko oli 8 μm , 26,2 osaan metyyylimetakrylaattia käyttäen 0,72 osaa 95:5 kopolymeeriä metyylime-
 5 takrylaatista ja dimetyyliaminometakrylaatista, yksinkertaisella lapasekoituksella astiassa. Dispersio sisälsi lisäksi 0,3 osaa etyleeniglykolidimetakrylaattia silloitusaineena, 0,007 osaa gamma-metakryloksitrimetoksisilaa-
 10 nia ja 0,125 osaa Claytone PS-2:a. Koostumuksen viskositeetti säädettiin lisäämällä 1,0 osaa 'Diakon' LS600:a. Sitten lisättiin 2 osaa hopeoitua kiillettä jonka keskimääräinen partikkelikoko oli 800 μm ja joka tunnetaan nimellä Briteflake Silver BS30T (Microfine Minerals) sekä
 15 0,3 osaa pigmenttimasterbatchia, jolloin saatiin aikaan heijastava kivimäinen ulkonäkö.

Koostumus oli vapaasti juoksevaa ja sen viskositeetti oli 20 poisea mitattuna Brookfield-viskometrillä (kara 3, 30 rpm), ja se oli hieman leikkausvoiman vaikutuksesta ohenevaa. Tiksotropiaaindeksi oli 1,60.

Tämä dispersio initioitiin Perkadox 16:lla ja stea-
 riinihapolla kuten esimerkissä 1 kuvattiin. Dispersio oli helppo pumpata 1,2 m pitkään ammemuottiin käyttäen ruiskutus-
 25 painetta 3,5 bar. Muotti täyttyi noin 200 sekunnissa. Polymeroinnin jälkeen saatiin muovattu kappale, jonka pak-
 suus oli noin 8 mm. Reaktion aika jälkikovuksen mukaan-
 lukien oli 60 minuuttia.

Ammeella oli heijastava kivimäinen ulkonäkö. Heijastavien partikkeleiden jakautuma oli tasainen ammeen
 30 koko esiin jäävällä pinnalla. Heijastavien partikkeleiden pitoisuus oli visuaalisesti määritettynä sama molemmilla puolilla, mikä osoitti, että sedimentaatiovaikutusta ei ollut tapahtunut.

Vertailuesimerkki F

Valmistettiin silloitettava koostumus kuten esimerkissä 7 mutta jättäen pois Claytone PS-2-tiksotrooppi.

5 Dispersio oli vapaasti virtaavaa ja sen viskositeetti oli 15 poisea mitattuna Brookfield-viskometrillä (kara 3, 30 rpm) ja se oli erittäin vähän leikkausvoiman vaikutuksesta ohenevaa. Suoritettiin ammeen muovaaminen käyttäen esimerkissä 7 kuvattua menettelytapaa.

10 Ammeella oli heijastava kivimäinen pinta, mutta siinä oli epätasainen heijastavien partikkeleiden jakautuma esiin jäävän pinnan yli. Joillakin alueilla lähellä täyttökohtaa (kohta josta dispersio tuli muottiin) esiintyi heijastavien partikkeleiden huomattavaa sedimentoitumista, mikä aiheutti epätasaisen ulkonäön. Heijastavien partikkeleiden pitoisuus takapinnalla oli huomattavasti alempi kuin esiin jäävällä pinnalla, mikä osoitti,
15 että sedimentoitumista oli tapahtunut.

Patenttivaatimukset:

1. Juokseva, paljon täyteainetta sisältävä, kovet-
 5 tuva koostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää
 orgaanista nestettä joka on polymeroitavissa kiinteän po-
 lymeerin muodostamiseksi ilman eliminaatiotuotteiden muo-
 dostumista, ja missä metyyylimetakrylaatti muodostaa vähin-
 10 tään 15 % orgaanisen nesteen painosta, 20 - 70 tilavuus-
 % hienojakoisia epäorgaanisia täyteainepartikkeleita,
 joista ainakin 1 tilavuus-% on sellaisten partikkeleiden
 muodossa, joiden halkaisija on vähintään 30 mikronia, sil-
 lä ehdolla että kun tällaisten partikkelien maksimaalinen
 partikkelikoko on 150 mikronia, niitä on mukana pitoisuus
 15 välillä 20 - 70 tilavuus-%, ja kun läsnä on partikkeleita,
 joiden koko on yli 150 mikronia, on niitä läsnä pitoisuus
 vähintään 1 til-% mutta edullisesti ei yli 30 til-% ja
 0,05 - 5,0 p-% koostumuksen kokonaismäärästä, organo-
 fiilistä, pintamodifioitua savea jonka partikkelien pinta-
 20 ala on vähintään 100 m²/g.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen juokseva paljon
 täyteainetta sisältävä kovetettava koostumus, t u n -
 n e t t u siitä, että se sisältää 0,1 - 2,0 paino-% pin-
 tamodifioitua savea.

3. Joko patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen juok-
 25 seva paljon täyteainetta sisältävä kovetettava koostumus,
 t u n n e t t u siitä, että saven pinta-ala on suurempi
 kuin 400 m²/g.

4. Minkä tahansa edeltävistä patenttivaatimuksista
 30 mukainen juokseva paljon täyteainetta sisältävä kovetet-
 tava koostumus, t u n n e t t u siitä, että metyyylimeta-
 krylaatti muodostaa suuren osan orgaanisesta nesteestä.

5. Minkä tahansa edeltävistä patenttivaatimuksista
 mukainen juokseva paljon täyteainetta sisältävä kovetet-
 35 tava koostumus, t u n n e t t u siitä, että orgaaninen

neste sisältää komponentteja, jotka johtavat lopullisen matriisipolymeerin silloittumiseen tai voimakkaaseen haaroittumiseen sen jälkeen kun koostumus on kovetettu.

5 6. Minkä tahansa edeltävistä patenttivaatimuksista mukainen juokseva kovetettava koostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää polymeeristä dispergointiainetta joka sisältää (a) ainakin yhden ketjumaisen komponentin jonka moolimassa on vähintään 500, joka solvatoituu polymeeroituvaan orgaaniseen nesteeseen, ja joka solvatoituu
10 tai on yhteensopiva myös niiden oligomeeristen tai polymeeristen tuotteiden kanssa jotka muodostuvat koostumuksen kovettumisen aikana, sekä (b) yhden tai useamman ryhmän, jotka kykenevät assosioitumaan epäorgaanisen täyteaineen partikkeleihin ja aiheuttamaan niiden sitoutumista paikoilleen.
15

 7. Minkä tahansa edeltävistä patenttivaatimuksista mukainen juokseva kovetettava koostumus, t u n n e t t u siitä, että sen viskositeetti mitattuna Brookfield-viskometrillä käyttäen karaa No. 3 30 rpm nopeudella on välillä
20 5 - 250 poisea.

 8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen juokseva kovet-
tuva koostumus, t u n n e t t u siitä, että sen tikso-
tropiaindeksi on vähintään 1,1.

 9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen juokseva kovet-
25 tuva koostumus, t u n n e t t u siitä, että sen tikso-
tropiaindeksi on vähintään 2.

 10. Muovattu kappale, t u n n e t t u siitä, että
se on valmistettu minkä tahansa edeltävistä patenttivaati-
muksista mukaisesta kovetettavasta koostumuksesta ja jossa
30 täyteainepartikkelit ovat tasaisesti jakautuneet koko muo-
vatun kappaleen paksuudelta.