(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3727658号
(P3727658)
(45)発行日　平成17年12月14日(2005.12.14)　(24)登録日　平成17年10月7日(2005.10.7)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C08L 33/12	C08L 33/12
C08F 2/38	C08F 2/38
C08J 5/18	C08J 5/18 CEY

請求項の数 11　(全 16 頁)

(21)出願番号	特願平8-525706
(86)(22)出願日	平成8年2月5日(1996.2.5)
(65)公表番号	特表平9-512303
(43)公表日	平成9年12月9日(1997.12.9)
(86)国際出願番号	PCT/US1996/001588
(87)国際公開番号	WO1996/026238
(87)国際公開日	平成8年8月29日(1996.8.29)
審査請求日	平成14年12月9日(2002.12.9)
(31)優先権主張番号	392,650
(32)優先日	平成7年2月23日(1995.2.23)
(33)優先権主張国	米国(US)

(73)特許権者
アリステック　アクリリクス　リミティド　ライアビリティ　カンパニー
アメリカ合衆国、ケンタッキー　４１０４２、フローレンス、エンパイヤー　ドライブ　７３５０
(74)代理人
弁理士　石田　敬
(74)代理人
弁理士　鶴田　準一
(74)代理人
弁理士　古賀　哲次
(74)代理人
弁理士　西山　雅也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】熱成形の前後において着色剤および無機充填剤が均一に分布しているアクリルシート

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

熱成形可能なシートまたはスラブを製造するのに用いる組成物であって、

（ａ）10～25％の重量平均分子量30,000～600,000の未架橋ポリメチルメタクリレートが溶解されているメチルメタクリレートを含有しかつその中にメチルメタクリレート100重量部当りｙ重量部の連鎖停止剤と0.01～1.0重量部の架橋剤が分散されているシロップであって；

ｘを架橋剤の量とするとｙが（ｘ＋０．２）以下であり、そして

ｘが0.01～0.5の場合ｙは0.01以上であり、

ｘが0.5～1.0の場合ｙは（0.58x－0.28）以上である、シロップ；ならびに

（ｂ）90ミクロンの開口を有するふるいを通過し、最終組成物に対して20～60重量％のアルミナ三水和物からなる充実粒子；

を含んで成り、かつ

上記組成物から形成される厚さ12.7ミリメートル（０．５インチ）の平坦な熱成型可能なシートまたはスラブが76.2ミリメートル（３インチ）未満の最小曲げ半径を有することを特徴とする組成物。

【請求項２】

ｘが0.25～0.4の数値である請求の範囲１記載の組成物。

【請求項３】

ｙが0.2～0.35の数値である請求の範囲１または２記載の組成物。

【請求項４】
前記充実粒子が、60ミクロンの開口を有するふるいを通過する請求の範囲１～３のいずれか１項に記載の組成物。
【請求項５】
熱成形可能な合成の無機物質シートまたは無機物質スラブの製造方法であって、
（１）少なくとも60重量％がメチルメタクリレートであるエチレン系不飽和単量体中に溶解された重量平均分子量30,000～600,000のポリメチルメタクリレートのシロップを製造し；
（２）前記シロップに、
（ａ）分散液中の単量体100重量部当り0.01～1.0重量部の架橋剤；
（ｂ）分散液中の単量体の100重量部当りの重量部の数値が（ｘ＋0.2）以下の数値に等しい量の連鎖停止剤〔こゝでｘは（ａ）における架橋剤の量であり、ｘが0.01～0.5の場合少なくとも0.01であるかまたはｘが0.5～1.0の場合少なくとも（0.58ｘ－0.28）である〕；
（ｃ）90ミクロンの開口を有するふるいを通過し、かつ最終組成物の20～60重量％を構成するのに充分な量のアルミナ三水和物を含有する充実粒子；ならびに
（ｄ）前記シロップの粘度を、少なくとも1,000センチポワズであるが10,000センチポワズ以下にするのに充分な量のヒュームドシリカ；
を添加して前記シロップ中に分散させ；
（３）前記シロップをシートまたはスラブ成形型中に入れ；次いで
（４）前記シロップ中の前記エチレン系不飽和単量体を、前記架橋剤と前記連鎖停止剤の存在下で重合させて、実質的に微細粒子の外観を有する充実シートを製造する；
ことを含んでなり、かつ、上記組成物から形成される厚さ12.7ミリメートル（０．５インチ）の平坦な熱成型可能なシートまたはスラブが76.2ミリメートル（３インチ）未満の最小曲げ半径を有することを特徴とする、熱成形可能な合成の無機物質シートまたは無機物質スラブの製造方法。
【請求項６】
ステップ（２）（ｄ）で添加したヒュームドシリカの量が2500～5000の粘度を得るのに充分な量である請求の範囲５記載の方法。
【請求項７】
存在するアルミナ三水和物の量が最終組成物の25～40％である請求の範囲５または６記載の方法。
【請求項８】
ｘが0.25～0.4の数値でありそしてｙが0.2～0.35の数値である請求の範囲５～７のいずれか１項に記載の方法。
【請求項９】
前記充実粒子が、60ミクロンの開口を有するふるいを通過する請求の範囲５～８のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１０】
ステップ（３）と（４）を、二つの連続スチールベルトを備えている、シートまたはスラブの成形機で行う請求の範囲５～９のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１１】
請求の範囲１～４のいずれか１項に記載の組成物をシートまたはスラブの成形型に入れ、次いで前記メチルメタクリレートを、前記架橋剤および前記連鎖移動剤の存在下で重合させることによって製造され、かつ、前記組成物から形成される厚さ12.7ミリメートル（０．５インチ）の平坦な熱成型可能なシートまたはスラブが76.2ミリメートル（３インチ）未満の最小曲げ半径を有することを特徴とする、実質的に微細粒子の熱成形可能なシートまたはスラブ。
【発明の詳細な説明】
技術分野

本発明は、アクリルシートまたはアクリルスラブの製造に関し、すなわち台所の調理台および一層複雑な成形品のような構造物の用途に利用可能かまたは該用途向に設計されたタイプのポリメチルメタクリレート(“PMMA”)製のシートまたはスラブの製造に関する。これらのシートまたはスラブは、かなりな量の難燃性無機物質（一般にアルミナ三水和物）を含有しかつほとんど常に着色剤を含有し、縞めのう、大理石などの天然無機物質に似せた、すなわち肉眼では識別できない粒子を有する無地色もしくは模様を示す類似の合成品が多い。本発明は加熱して角ばった形態で90°の角度に曲げることができるかおよび／または美観を大きく損うことなく、加熱してシンク（sink）やボウル（bowl）のような成形品に真空成形することができるシートに関する。さらに本発明のシートまたはスラブは特有の物理的特性および他の特性を示し例えば可燃性が低くかつ熱成形後の変色が最少であり、また難燃剤が均一に分布しているので耐衝撃性の均一性が大きく改善されている。

発明の背景

無機物質に見える合成材料製のシート類とスラブ類は今や、台所の調理台、および銀行、エアターミナル、店舗などのすべての種類の建築物の内装と外装の装飾カバリングとして広く使用されている。このような用途では、材料は注文設計の領域に適合するよう加工することが必要であり、一方ではそのスラブまたはシートは端どうしを接合するかさもなければ垂直面と90°の角度で断面を接続させる方式で接合することが必要なことが多い。

その加工工程は、特別の用具と手順が必要なので、加工を成功裡に完了するには長時間と特別に訓練された職人が必要である。連続材料すなわち一体物材料製の一体成形部品が所望の場合、このような部品は、特定の条件下で金型キャビティ中で材料を注入成形することによってしか製造することができない。このような方法はコスト高であるのに加えて、それら部品を取付ける場合（例えば部品を平坦なシートの正しい位置にはめて接着しおよび／または仕上げ処理を行う）、例えば注入成形されたボウルと同じ材料の平坦なスラブとの間に色差があることが多い。

我々のシートは（“シート”および“スラブ”という用語は本明細書では交換して使用される）、単純な熱成形操作によって比較的複雑な仕上げ部品を提供することができる。すなわち本発明のシートは、加熱され、次に凹形キャビティ（または凸形）の型の中に真空で引張られ、型の中で冷却されてその新しい形態が保持される。このような型は、バニティートップ（vanity top）として成形することができ、一つの90°角バックスプラッシュ壁（90°back splash wall）、ならびに曲率半径が1.0インチの前端ブルノーズとバニティー形のボウルを備えている。成形し、冷却し次いでトリミングを行った後、得られた部品は正しい位置に直接取付けることができ、追加の加工は不要である。

現在市販されている商業製品のうちで唯一DuPont社の“Corian”しか加熱して曲げることができないといわれている。しかしその性能は、例えば90°角バックスプラッシュ壁を作るのに適していない。というのは、我々が知っている“Corian”の説明書に記載されている最少曲率半径が3.0インチだからである。

我々が知っている限り、ポリメチルメタクリレート（“PMMA”）製の物品にアルミナ三水和物を使用することは、Stevensらの米国特許第3,563,937号（４欄、28～29行）とDugginsのカナダ特許第916,337号に初めて提案された。アルミナ三水和物の難燃性は公知であり容認されているので、アルミナ三水和物（“ATH”）は、各種の樹脂製品の充填剤として現在広く使用されている。Dugginsの米国特許第3,847,865号には合成無機製品の製造についてかなり詳しく述べられており、例えば架橋剤が挙げられている。また離型剤および脂肪族酸類のような粘度降下剤も提案されている。

Buserらは、米国特許第4,085,246号と同第4,159,301号で、人工花崗岩を製造するのに使用し、中にPMMAが溶解している重合性メチルメタクリレート（“MMA”）のマトリックスを有する各種粒子の沈降速度の問題に取組んでいる（米国特許第4,159,301号の７欄42～62行参照）。Buserらは上記PMMAを使用して粘度を調節しているが、一方その使用によって比較的大きい粒子の沈降速度が制御される（諸実施例参照。特に米国特許第4,159,301号31～34行の実施例５参照）。またBuserらは、重合反応の促進剤として連鎖移動剤も使っている（米国特許第4,159,301号の８欄58～68行参照）。

色の均一性が、Gavinらの米国特許第4,413,089号に目標として挙げられており、この場合、10ミクロン未満の酸化鉄顔料がMMA／PMMAのシロップ中に均一に分布され、次いで硬化される。このシロップを長期間貯蔵することは推奨できない（米国特許第4,413,089号２欄50～64行）。

上記努力目標に到達することに加えて、例えば台所の調理台として使用することに決めた材料は、表面がサンディングとポリシングによって容易に修復可能でかつ元の外観に回復しなければならず、燃焼しないように保護されそして熱成形可能であるにもかかわらず耐熱性に優れていなければならない。

従来技術では、充実表面のシートの熱成形性と熱で曲がる目標が多少無視されてきたが、それは従来技術の製品が一般に平坦な天然無機物質ベースのシートの外観を模写するよう設計されたからである。

発明の要約

本発明は下記の無機物質充填PMMAシートの製造に関する。すなわち

比較的角ばった角度にて熱で曲げることができ；

上面の均一な外観と特性を失うことなく、熱成形して成形物品にすることができ；

凹形または凸形の単一プロフィルの型で真空熱成形することができるので二つの嵌め合わせ型を必要とせず；

仕上げ部分全体にわたって色むらがごく少なくて許容可能であり、その色むらはCIE LabによるΔＥが２未満であるかまたはヒトの眼で容易には認識できず；

他の熱可塑性材料の場合に多いことであるが熱成形中にATH充填剤から大量に水分が失われるのを避けるのに充分に低い熱成形温度を有し；

ASTM E-84 Tunnel Testによる延焼指数（Flame Spread Index）が75未満でありかつ発煙指数（Smoke Index）が350以下であり；

落錘法によって測定された耐衝撃性が上面と下面とで同じである；

無機物質充填PMMAシートの製造に関する。

我々の発明によれば、下記の成分を指定範囲内で（重量基準）に保持することによって、ポリメチルメタクリレートが溶解されているメチルメタクリレートのシロップ中にアルミナ三水和物を懸濁させた懸濁液が安定になる。すなわち

MMA／他の単量体類に溶解したPMMAの含量：０～30重量％、好ましくは10～25重量％；

組成物全体中のATH：20～60重量％、好ましくは25～40重量％；

混合物の単量体／シロップ画分中のチキソトロープ剤（好ましくはヒュームドシリカ）：0.10～3.5重量％、または混合した後ブルックフィールド粘度計RVTDV－II型、No. ２スピンドル、10RPMで測定して1,000～10,000センチポワズ（好ましくは約2,000～5,000センチポワズ）の粘度を得るのに必要な量；

架橋剤（全単量体含量に対する重量％）：エチレングリコールジメタクリレートを使用する場合0.01～1.0重量％；

連鎖移動剤（全単量体含量に対する重量％）：架橋剤が0.01～0.5％存在している場合0.01％以上；架橋剤が0.5％～１％存在している場合（0.58ｘ－0.28）％以上〔こゝでｘは全単量体含量に対する架橋剤の量（100量部当りの量部）〕；しかしいずれにしろ連鎖移動剤は架橋剤の濃度の1.2倍以上の量で存在していなければならない。この量は、ｎ－ドデシルメルカプタン以外の連鎖移動剤を使用する場合、いくぶん調節することができる。連鎖移動剤の効果を比較するのに便利な方法は、連鎖移動剤が存在し架橋剤が存在しない場合にMMAを重合させることによって得られた分子量を比較する方法である。そのMW_mとMW_nは0.01～0.5％のｎ－ドデシルメルカプタンによって得られる値に類似していなければならない。

上記成分に加えて、染料と顔料が存在していてもよく、重合開始剤が必要であり、そして当該技術分野で公知の他の従来の成分を使用してもよい。

しかし、我々は、仕上げ製品中に肉眼で識別できる粒子を使用しない。大部分の合成花崗岩は、大きさが約150～500ミクロンの範囲内の、各種の組成と色を有する肉眼で識別できる粒子を含有し、すなわちその粒子は500ミクロンの大きさの開口を有するふるいを通過

しそして150ミクロンの大きさの開口を有するふるいの上に保持される（さらに大きい粒子も合成無機物質の技術分野では珍らくない）。我々は、粒子を均一に分布させるという我々の目的が、各種組成のこのような比較的大きい粒子を使用すると達成できないことを発見したので、我々の使用する粒子の大きさを、90ミクロンの開口を有するふるいの上に保持される粒子より小さい大きさに、好ましくは60ミクロンの開口を有するふるいの上に保持される粒子より小さい大きさに制限する。粒子の大きさのこれらの規格値は、我々の発明において、いずれかの組成物、または例えばATHのような機能無機物質の難燃剤または合成樹脂などの充填剤の粒子に適用される。

上記成分について以下に、さらに説明する。

本発明で用いられるPMMAは、MMAに可溶性であるように、架橋された重合体連鎖がなく、（重量平均）分子量の範囲が約30,000～約600,000であるポリメチルメタクリレートである。PMMAは一般にメチルメタクリレートを部分重合させることによって原位置で製造されるがプレポリマーを製造しMMAに溶解してもよい。

MMAはメチルメタクリレートである。シロップは、少なくとも約60％のMMA、好ましくは少なくとも約80％のMMAを含有している単量体中に溶解されたPMMAで構成されていると本明細書に記載されているが、勿論、架橋剤、連鎖停止剤、開始剤およびチキソトロープ剤も本明細書に指示されている量で、各種の量の染料および／または顔料とともに存在し、さらに、他の任意の共重合可能な単量体特にブチルアクリレートを少量、当該技術分野で知られているように、本明細書に記載のシロップ中に存在していてもよい。約15％～約25％のPMMAを含有するシロップを使うことが好ましい。上記シロップおよびMMAに言及した場合、このような追加の物質を含有させることができると解すべきである。

アルミナ三水和物は合成無機物質製造の技術分野で公知である。諸実施例で、我々は粒径の範囲が平均約９ミクロンのアルミナ三水和物を使用したが、粒径は広範囲に変えることができる。上記のように、ATHおよび仕上げ製品中に（充分大きい場合）肉眼で識別できる可能性がある他の粒子は、確実に肉眼では識別できないようにするために、90ミクロンの開口を有するふるいを通過できなければならず、60ミクロンの開口を有するふるいを通過することが好ましい。ATHの量は仕上げ製品に対し約20～約60重量％（好ましくは25～50％）である。

我々の発明は、直径が90ミクロン以下の粒子の効果が見られるアクリルマトリックス製の、いくぶん光沢がある充実表面の材料を目的とするものである。我々の材料は、花崗岩がおりにふれて粒子が粗いといわれているほどには粒子が粗くはない点が花崗岩に似ていない。むしろ我々の材料の粒子の効果がとにかく確認できれば、本発明の材料は実質的に粒子が微細である（我々はこのことを90ミクロン未満の粒子を有しているすなわち90ミクロンより大きい個々に肉眼で識別できる粒子を含有していないと具体的に定義する）といえる。我々は、“実質的に粒子が微細な”という用語には、粒子が個々に肉眼で識別できない材料が含まれるものとする。

多種類の二官能または三官能の架橋剤を使用することができる。適切な架橋剤の例は、二官能架橋剤のエチレングリコールジメチルアクリレート、プロピレンジメチルアクリレート、ポリエチレングリコールジメチルアクリレート、プロピレンジメチルアクリレート、ポリエチレングリコールジメチルアクリレート、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、１，３－ブタンジオールメタクリレート、１，４－ブタンエチレングリコールジメタクリレートまたはネオペンチルグリコールジメチルアクリレート；ならびに三官能架橋剤のトリメチロールプロパントリメタクリレート、トリアリルシアヌレート、ペンタエリトリトールテトラメタクリレート、アリルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレートまたはヒドロキシプロピルメタクリレートである。最も適切なものとしてはエチレングリコールジメタクリレートが好ましい。架橋剤は、特にシロップのMMAに対して二官能架橋剤が約0.01～約0.6モル％という低濃度で、つまり架橋された重合体に対して完成製品の成分として保持される。低濃度の架橋剤と適正量の連鎖停止剤を組合わせることによって、熱成形を最も容易に行える適当な重合体網目構造が確実に得られる。

連鎖停止剤または連鎖移動剤、例えばオクチルメルカプタン、イソドデシルメルカプタン

、チウラム類、ジチオカルバメート類、ジペンテンジメルカプタン、２－メルカプトエタノール、アリルメルカプトアセテート類、エチレングリコールジメルカプトアセテート、トリメチロールエタントリチオグリコレート、ペンタエリトリトールテトラチオグリコレートは通常、重合するMMAの分子量を調節する機能をはたし、この機能は重合混合物の塑性挙動に影響することが知られている。我々の方法によれば、連鎖停止剤または連鎖移動剤は、実施例３のデータで分かるように、重合体鎖の長さを調節して熱成形を行うのに最も適切なポリマーマトリックスを得るために使用される。これらの薬剤は、ｎ－ドデシルメルカプタンを使用する場合、存在する全モノマーに対し0.01～0.7重量％の量で使用すべきである。

我々は通常の増粘剤とチキソトロープ剤を使用することがあるが、我々が使用するチキソトロープ剤が、本発明の目的を達成するのに特に適していることをこゝで示す。チキソトロープ剤は、粒子がマトリックス懸濁液中で静止したまゝで存在する慣性傾向を高めるようである。我々はヒュームドシリカ（fumed silica）を選択して使用する。ヒュームドシリカは、７～30ミリミクロンの範囲の充実粒子を製造するため、水素と酸素の火炎中で四塩化ケイ素の蒸気を加水分解することによって製造される製品である。多種類のヒュームドシリカを利用できる。我々の大部分の実験を実施するため、我々はCAB-O-Sil M5を選択した。これは表面積が200m^2／ｇである。しかし通常のいずれのヒュームドシリカでも我々の発明に有益な効果がある。

ヒュームドシリカの表面は、多数のヒドロキル基を有しているので親水性であるから、適切な分子と水素結合することができる。このシリカまたは残りの成分に吸収された水分は、ヒュームドシリカを含有する懸濁液の最終粘度に大きく影響し、通常、最終粘度を低下させる。多少とも水素結合を生成することができる他の物質によって同じ効果が与えられる。

ヒュームドシリカおよび／またはATHを乾燥して吸着されていた水分を除くと、懸濁液の粘度は、これらの物質の市販製品を、それらを入れて販売されている容器から直接使用する場合より高くなる。ATHを200°Ｆを越える温度で乾燥すると、その含水量が枯渇して難燃剤としてのその基本的な効用がなくなることがある。

我々の好ましい組成物中のヒュームドシリカの量は、残りの成分が変化しても好ましい粘度が得られるように選択される。

所望の粘度を得るのに好ましい方法は以下のとおりである。

Ａ．ヒュームドシリカを除く配合物の全成分（MMA, PMMA, ATH、顔料類、他の添加剤、触媒類、連鎖移動剤および架橋剤）を混合し、以下に示すようにして粘度を測定する。800～1,500センチポワズの粘度を得るため、必要に応じてシロップのMMA（単量体）の含量を調節する。

Ｂ．ある量のヒュームドシリカを添加してステップＡを繰返し、粘度を測定する。

Ｃ．ステップＢを繰返して粘度を1,000～10,000センチポワズ、好ましくは2,000～5,000センチポワズのレベルにする。

先に述べたように、我々のシロップの安定性は重要であると考えられる。そしてその安定性は、本発明のシートまたはスラブを、Hellsundの米国特許第3,371,383号およびOpelの米国特許第3,376,371号に記載されているような連続スチールベルト成形機で製造するときに特に重要である。これら両引用文献は我々の好ましい方法を示しているので全体を本明細書に援用するものである。二つの移動する連続スチールベルトの間でシート類またはスラブ類を成形することは好ましい方法であるが、この機械は振動と微調整が必要になる傾向がありその結果シロップ中の粒子の激突をほとんど避けることができないことを知っておくことが大切である。したがって架橋剤、連鎖停止剤、ヒュームドシリカおよびPMMAのプレポリマーの濃度は、均一に分布した微細粒子の出現に関与するATHおよび／または他の固体類を安定化するのに重要である。

発明の詳細な説明

我々の発明を以下に一層詳細に説明する。

図１Ａは0.5インチ厚の“Corian”シートを曲げる従来技術を示す部分仮想図である。

図１Ｂは本発明のシートを曲げるところを示す類似の理想化した図である。
図１Ａには、従来技術の0.5インチ厚の平シートに対して推奨された最小曲げ半径（３インチ）（DuPont“Corian”Technical Bulletin CTDC-110, 1987年10月）が、垂直伸長点Ａから水平伸長点Ｂへの内側曲線のベンドの半径として示されている。単純な式：Ｃ＝NDを適用すると、仮想の３インチ円の円周は18.8496インチでありその１／４円ABの円周は4.7124インチになる。0.5インチ厚のシートの外側の曲線に上記の式を適用するとすなわち3.5インチの半径を用いると、その１／４円の円周は5.4953インチとなり、内側曲線の円周との差は16.6％である。このようなひずみがあると、加熱された成分の流動が、圧縮された内側曲線から膨張した外側曲線に向かってかつ湾曲部分からＡ点とＢ点に向かって長さ方向に起こる傾向がある。この成分の流動は可視模様または装飾模様をひずませる傾向があるので、従来技術では、比較的大きな曲率半径例えば３インチを用いて材料の破壊を最少にしている。
図１Ｂは本発明のシートが達成できる曲率を示し、曲線の半径は図１Ａの部分の３インチと異なり、0.5インチである。この場合、湾曲部CDの外側の円周の理論値は内側曲線の円周より100％大きい。このような成形を可能にすることによつて、本発明は比較的小さな容積で材料を一層激しく変位させることを克服していることが容易に分かる。このように材料を比較的激しく変位させるということは美しい模様をひずませる可能性が大きいことを意味するが、我々はこのようなひずみを回避するかまたはなくして熱成形の応力下では従来達成できなかった連続の模様を達成している。
本発明の基本的な目的である熱成形性を評価するため試験法を考案した。その試験法は、所望の厚みを有する４ 7/8方インチの平坦な試験片を、直径３インチの通孔のあけたスチール板上に固定し、次に半径が１インチの研磨ステンレススチールプランジャーを、抵抗のいかんにかかわらず５インチ／分の速度で下降させる。この装置と試料は、試験を行う前に所望の温度まで加熱する。プランジャーが移動するにつれて、ロードセルが抵抗の大きさ（ポンド）を示す信号を発し、その信号が記録される。試験片が破裂すると直ちにプランジャーは停止され、プランジャーの移動した距離が測定される。各試料４個づつの試験片から得た試験結果を平均することが推奨される。この試験法をこの明細書ではTP-0085と呼ぶ。

実施例１

MMAを部分重合させることによって、粘度が３ポワズでMMAのPMMA含量が20重量％のシロップが得られた。減圧定格容器（vacuum rated vessel）中で、2.194ポンドの上記シロップ、47ポンドの追加のMMAおよび4,253ｇのATH用湿潤剤の混合物に、撹拌しながら1,500ポンドのATH OE-431（Solem社）を添加した。
得られた混合物を、2,024ｇのｎ－ドデシルメルカプタン、2,296ｇのエチレングリコールジメタクリレートならびに必要な触媒類、顔料類および添加物類を添加しながら減圧下で90分間撹拌し、Hellsundの米国特許第3,371,383号とOpelの米国特許第3,376,371号に記載されているように、上記混合物を連続流延機で重合させて0.500″厚のシートを得た。
2024ｇのｎ－ドデシルメルカプタンは利用可能なMMA単量体に対して0.247重量％の連鎖移動剤であり、2,296ｇのエチレングリコールジメタクリレートは利用可能なMMA単量体に対して0.280重量％の架橋剤であった。
完全に硬化させた後、0.5インチ厚の製品を切断して上記試験法TP-0085に必要な４個の正方形の試験片を作り、表Ｉに示す市販の各材料の４個づつの試験片とともに、熱成形性について試験した。報告した試験結果は、各場合の４個づつの試験片の平均値である。

表　I

商品名／色	販売元	重合体マトリックス	TP-0085；40分／340° F 破断時プランジャーの移動距離（インチ）	TP-0085；40分／340° F 破断時の力（ポンド）
Corian／カメオ(Cameo)	DuPont	PMMA	0.75	160
Avonite Class I	Avonite	ポリエステル	0.2*	88*
Surell／フロスト(Frost)	Formica	ポリエステル	0.2*	258*
Formstone ／磁器 (Porcelain)	Avonite	PMMA	1.6	283
TFA 試料2404**	実施例1	PMMA	7.5	93.5

(*) 試験片は負荷によって伸長せずに粉砕された。

(**) 本発明にしたがって製造した。

ポリエステル材料のAvonite Class IとSurrel／Frostは非常にもろくて破断して小片になったことが上記試験結果から分かるであろう。Avonite社のFormstone PMMAとCorian PMMAもかなり柔軟性が小さく、真空によって凸形または凹形の型で熱成形を行うには全く不適であった。

熱成形実施例１

パートＡ

実施例１で製造した0.500″厚のシートの別の試験片をTFA試料2404とし、全体の寸法が17 1/2″×28 1/8″のシンクバニティ（sink vanity）型で熱成形した。そのシンクの開口は大きさが約10 1/8″～15 3/8でシンクの最も深い部分は平坦な表面から約６ 1/8″であった。その平坦面には、その前部に曲率半径が５／32″のブルノーズが形成され、そして90°のベンドの曲率半径が１／２″で、高さが約５″の90°バックスプラッシュ壁を設置した。

熱成形試験は、上面と下面のヒーターバンクを具備する標準の真空熱成形機で、シートを所望の温度まで加熱することによって実施した。シートが所望の温度に到達したならば、凹形シンクの型中に下ろし真空をかけてシートを型の面に引張った。10°Ｆ間隔で広範囲の熱成形温度の試験を行った。仕上げ部品の細部が優れていた最も良好な熱成形温度は300～350°Ｆの範囲内の温度であった。

パートＢ

またTFA試料2404を、下記の選択された温度で、上記の熱成形性試験法TP-0085で試験した。試験結果は次のとおりであった。

温　度 （° F）	破断時プランジャーの 移動距離（インチ）	破断時の力 （ポンド）
２９０	６．０	２１５
３００	６．７	１７９
３１０	６．９	１７１
３２０	７．２	１３９
３３０	７．５	１０５
３４０	７．５	９４
３５０	４．７	４９
３６０	４．２	３０

シンクに入れて成形するのに最良の熱成形温度（300～350°Ｆ）での観察結果は、破断時の力が約225ポンド好ましくは200ポンドより低い限り“破断時のプランジャーの移動距離（Inches at Break）”の試験結果とよい相関関係を示している。このことは、我々の好ましい熱成形装置では、加熱されたシートが真空によって凸形または凹形の型面に引張られる場合、作業が“部分真空圧”、すなわち一層強い真空ではなくて８～15インチの真空で行うことが望ましいので重要である。我々の発明は、他の場合よりはるかに小さな応力の真空度を使用できるので、型の寿命は著しく長くなる。

実施例２

TFA試料を、実施例１と同じ基本的な配合法により、TFA試料2404のATHの量を以下に示すように変えて調製した。したがって、ATHの量の増減を補償するため重合体マトリックス（MMA、Ｉ－３、シロップ、連鎖移動剤および架橋剤、触媒類）を調節した（使用したATHの量については熱成形実施例２参照）。

熱成形実施例２

以下に列挙した試料を実施例２のようにして調製し、TP-0085（340°Ｆ、40分間）およびASTM E-84 Tunnel Testにしたがって試験した。E-84の試験において、F.S.I.値は火炎伝ぱ指数（Flame Spread Index）でありそしてS.I.は発煙指数（Smoke Index）である。これらの試験結果は、ATHの量が増加しこれに対応して重合体マトリックスの量が減少するにつれて、熱ひずみ温度（heat distortion temperature）と熱成形特性には大きく影響せずに火炎伝ぱ指数（F.S.I.）と発煙指数（S.I.）に影響する状況を示している。

TP-0085；40分／340° F

試料I.D.	ATH(%)	H.D.T.(*)	破断時プランジャーの移動距離（インチ）	破断時の力（ポンド）	ASTM E-84 F.S.I.	ASTM E-84 S.I.
TFA No.2485	30	205	6.3	127	65	100
TFA No.2404	40	209	7.5	94	50	85
TFA No.2405	45	207	7.4	107	40	80
TFA No.2406	50	209	5.1	102	35	65

(*) H.D.T.は熱ひずみ温度（° F)である（ASTM D-648にしたがって264psiにて測定）。

実施例３

実施例１に記載したのと類似の配合物を実験室で調製し、ステンレススチール製の二つの流延板の間に注入し、硬化させて厚みが0.500″の12″×12″シートを製造した。その硬

化は、上記ステンレススチール板装置を、180°Ｆに保持した水タンク中に１時間浸漬し次いで250°Ｆに保持した空気循環オーブン中に１時間いれて実施した。この試験は、連鎖移動剤（ｎ－ドデシルメルカプタン）と架橋剤（エチレングリコールジメタクリレート）の量を変えて実験室で調製した配合物を評価するために行った。

上記配合物は、52量部のシロップ（このシロップは約20%のPMMAを含有するMMAであった）、2.75量部の追加のMMAおよび0.25量部のATH用湿潤剤の混合物に撹拌しながら添加した、平均粒径が９ミクロンのSolem OE-431 ATH 45量部で構成されたものである。上記混合物に対し、連鎖移動剤（ｎ－ドデシルメルカプタン）と架橋剤（エチレングリコールジメタクリレート）を、熱成形実施例３に記載した表に示す各種の量で添加した。これらの添加量は、配合物中のメチルメタクリレートの全量に対して100量部当りの量部で記載してある。

触媒類、顔料類、添加剤類を添加し、減圧下脱気してシート中に泡が生じるのを回避した後、混合物を上記のようにして流延板間で重合させた。

熱成形実施例３

実施例１に記載したようにして製造した厚みが0.500″のいくつかの試料を、熱成形試験法TP-0085により、340°Ｆ、40分間で試験した。それらの組成物生物と試験結果の詳細を以下に記載する。

試料I.D.	連鎖移動剤(*)	架橋剤(*)	破断時プランジャーの移動距離（インチ）	破断時の力（ポンド）
33A	0.127	0.289	5.2	133
33B	0	0.289	4.5	192
33C	0.252	0.577	5.9	163
33D	0.252	0.866	3.8	220
33E	0.503	0.866	5.8	154
43A	0.252	0.289	8.0	123
43B	0.379	0.289	4.5(**)	35
43C	0.379	0.145	4.7	140
43D	0.252	0.245	3.1(**)	17
43E	0.252	0.072	3.5(**)	6

(*) 配合物のメチルメタクリレートに対する 100量部当りの量部

(**) これらの試料は中程度の膨潤ないしは激しい膨潤を示した。この現象は重合体マトリックスの分解を示す。

上記表から、最高の試験結果が試料43Ａのレベルの連鎖移動剤と架橋剤で得られたことが分かるであろう。一般に架橋剤の量が増大すると成形に要する力が増大する。このことは試料43Ａ，33Ｃおよび33Ｄによく示されている。若干量の連鎖移動剤は全くない場合よりよい（試料33Ａ，33Ｂおよび43Ａ参照）。連鎖移動剤と架橋剤の両者の量を増やすと満足すべき結果が得られるが、利用可能なストレッチの大きさが限定される（試料33Ｅと43Ａ参照）。連鎖移動剤の量が多すぎると、激しい分解を起こすことがある（試料43Ｂと43Ａ参照）。試料43Ｃは試料43Ｂが示す激しい分解を示さなかったが、充分な熱安定性をもっていないことは明らかであったので推奨できない。架橋剤の量が少なすぎると、連鎖移動

剤の好ましいレベルは比較的高くなりすぎるので著しい熱分解を起こす。この現象は試料43Aに対して試料43Dと43Eに示されている。
したがって、我々は、メチルメタクリレート（MMA）および他の単量体の１mol当り約0.01モル％～約0.6モル％（好ましくは約0.15～約0.5モル％）の二官能架橋剤、および100量部のMMA単量体当り約0.01～約0.5重量部（好ましくは100量部当り約0.01～約0.3量部）の連鎖移動剤を使用する。

実施例４

実施例２と熱成形実施例２に記載の試料を強制空気循環オーブン内で加熱した。同じ試料の残りの試験片は凹形の正方形ボックス型を用いて熱成形したが、これらの試料の熱成形される平坦部分の寸法は最初の試料の厚みの１／２であった。熱成形された試料のΔＥ色差を、単に加熱されただけの対応試料に対して、Cielab装置で測定した。
注：このCielabカラーシステムはCIE 1976 $L^*a^*b^*$システムに対して普通用いられる名称である。我々はACS社の分光光度計“SpectraSensor II”を使用した。

試料I.D.	色	ΔＥ（A）	ΔＥ（B）
TFA No.2485	カメオ	1.8	3.3
TFA No.2404	磁　器	1.4	1.8
TFA No.2405	カメオ	2.0	2.8
TFA No.2406	アーモンド	4.6	6.2

（Ａ）　340°Fで20分加熱。

（Ｂ）　340°Fで30分加熱。

コメント：ΔＥが2.0より高い場合、ヒトの眼は、その部品が受け入れ不能になる変色を感知できる。その変色はその部品の色によって大体識別できる。同じ熱成形された部品のΔＥまたは変色はシートが加熱される時間の長さに比例する〔（Ａ）と（Ｂ）の欄のデータ間の差参照〕。またこれらのデータは、シートを伸長もしくは薄くした大きさおよびシートの初期の色に比例する。すなわち試料TFA2406はその外の試料より色の変化が大きい。シートの色、選択される加熱時間／加熱源および型の種類によっては、個人的な好みにより個別的な評価がなされることがあるが、我々の発明のシートは、最大の色差がCielabシステムで2.0単位のレベル未満にとどまる成形品に熱成形することができることは明らかである。

実施例５

下記の成分で構成されている基本配合物から、実施例３に記載の実験室の方法によって厚みが0.500″のシート試料を製造した。

	重量％
ATH (Solem OE-431)	40
シロップ	59.75
BYK 1142	0.25
ｎ－ドデシルメルカプタン	0.138phr (*)
エチレングリコールジメタクリレート	0.157phr (*)
触媒類	必要に応じて
顔料類	必要に応じて
その外の添加物	必要に応じて

(*) これらの量はそれぞれ、配合物中に MMAが 0.289％および0.328％存在することを示す。

試料５Ａは上記のようにして製造した。試料５Ｂは上記混合物に0.5phrのCab-O-Sil M5（Cabot Corporation社）を添加したものである。試料５Ｂは3,000センチポワズの粘度を示し一方試料５Ａの粘度は1,060センチポワズと測定された。これらの測定値はブルックフィールド粘度計RVTDV－II型、No.２スピンドルを用い10RPMで得た。

耐衝撃性（インチ／ポンド）はASTM D-3029（ガードナー法）で測定した。

試料I.D.	上面の耐衝撃性	下面の耐衝撃性
５Ａ	３５．８	５１．６
５Ｂ	４１．６	４３．８

シートの両面に同じ耐衝撃性が得られることは、その材料が均一であることを示している。シートを生産している過程で、ATHがシートの下面にむかって沈降する場合は上表面は重合体が多い。この状態は試料５Ａに当てはまる。この試験条件下では、初期の破裂は下面で起こるので、試料５Ａは、上面に衝撃を与えた場合、破損することによって相対的な弱点を示した。もう一つの試料５ＡのATHが豊富な面に衝撃を与えた場合、耐衝撃性は高かった。しかし５Ｂの場合、両面ともにほゞ等しい試験結果を示し、本発明を例示している。

我々は上記のように、ヒュームドシリカによって完成シロップの粘度またはチキソトロープ性を調節することが可能でありその結果その成分は比較的長い硬化期間中シートの厚み全体にわたって均一に分布保持されることを示した。本明細書の外のところで述べたように、シートまたはスラブの横断面または縦断面にわたって成分が均一に分布していると、そのシートを加工中に熱成形または近接並置を行うことによって処理するとき、模様、色またはデザインを美しく連続させることができる。しかし、不均一に分布していても、望ましくない機械的熱成形特性を必らずしももたらさない。すなわち、シートに重合体豊富面とATH豊富面があっても、本明細書の外のところでわかるようにTP-0085試験の試験結果に悪影響を大きく与えることはない。

特に実施例３と５の試験結果に基づいた、組成物の均一性と熱成形性の特性を兼ね備えた好ましい組成物は、0.2～0.35％の連鎖移動剤、0.25～0.4％の架橋剤および0.2～1.5％のヒュームドシリカを含有している。

実施例６

下記成分で構成されている基本配合物から、実施例３に記載の実験室の方法によって厚みが0.500″のシート試料を製造した。

	重量％
ATH（Solem OE-431）	40
MMA／PMMA（20％）シロップ	59.75
BYK 1142	0.25
ｎ－ドデシルメルカプタン	0.119phr(*)
エチレングリコールジメタクリレート	0.135phr(*)
触媒類	必要に応じて
顔料類	必要に応じて
その外の添加物	必要に応じて

(*) これらの量はそれぞれ、配合物中に MMAが 0.249％および0.282％含有されていることに相当する。

試料６Ａ，６Ｂおよび６Ｃは、下記表に示すようにEpoxol 9.5（ACS, Inc.社生産のエポキシ化あまに油）を、上記配合物に添加して製造した。
試料６Ｄ，６Ｅおよび６Ｆは上記の同じ配合物から調製したが、試料６Ｅと６Ｆには、２phr（100重量部当りの重量部）のブチルアクリレートを含有させ、そして試料６Ｆには２phrのブチルアクリレートと1.2phrのCab-O-Sil M5ヒュームドシリカを含有させた。
試料６Ｇと６Ｈにはそれぞれ、Fyrol RDP（リンを含有しAKZO Corporationが販売している難燃添加剤）を２phrと４phrづつ含有させた。

			TP-0085	
試料ID厚み	添　加　物	HDT(°F)(*)	破断時プランジャーの移動距離（インチ）	破断時の力（ポンド）
			320° F ／40分	
6A/0.500″	4.2phrのEpoxol 9.5	164.5	13.1	72
6B/0.500″	3.0phrのEpoxol 9.5	183.9	11.5	99
6C/0.500″	1.8phrのEpoxol 9.5	192.9	10.7	122
			340° F ／40分	
6D/0.400″	なし	207.1	7.8	76
6E/0.400″	2phrのブチルアクリレート	197.2	6.4	87
6F/0.400″	2phrのブチルアクリレートおよび1.2phrのCab-O-Sil M5	202.1	9.1	112
6G/0.500″	2phrのFyrol RDP	測定せず	4.4	46
6H/0.500″	4phrのFyrol RDP	測定せず	4.6	40

(*) ASTM D-648による264psiでの熱ひずみ温度。

実施例６Ａ，６Ｂおよび６Ｃのシートは小さい力で高い伸長度を示した。

実施例６Ｄ，６Ｅおよび６Ｆでは、ブチルアクリレート（PMMAのTgを下げることが知られていることから選択したコモノマー）を添加することによって同じ高伸長度のシートが得られており、その結果、得られた配合物は、温度およびその外のすべての条件が同じ場合“一層曲げやすい（pliable）マトリックス”を含有している。実施例６Ｇ，６Ｈでは、配合物に添加された市販難燃剤が、可塑剤に分類しうる難燃添加剤を添加しながら、熱成形パラメータをどのように改変できるかを示している。

Epoxol 9.5はSwift Chemical Company社が販売しているエポキシ化あまに油である。Fyrol RDPは11%のリンを含有するビスーリン酸エステルであり、AKZO社が販売している。

実施例７

他の充填剤および異なるグレードのATHの効果を、試料５Ａについて実施例５に記載した方法で0.500″厚の試料を製造することによって試験した。Solem Corporation社が販売している微細グレードのATH：Micral 1000（平均粒径１ミクロン）を試料７Ａに使用した。MMA／シロップの比率は、重合前の混合物の粘度を加工可能な粘度に保持するため、MMAを高レベルに調節した。試料７Ｂには、Solem Corporation社が販売している表面処理を行ったグレードのATH：OE-431CMを使用した。

試料７Ｃでは、ATHの10量部を炭酸カルシウムで置換した。その炭酸カルシウムとしては、Fisher社販売のACSグレードの$CaCO_3$ 188ｇとGeorgia Marble社販売の$CaCO_3$ #10 42ｇので製造した混合物を使用した。

	TP-0085(340° F／40分)	
試料 I.D.	破断時プランジャーの移動距離（インチ）	破断時の力（ポンド）
７Ａ	４．７	１４３
７Ｂ	４．３	３７
７Ｃ	４．２	３３

他の種類のATHと他の無機物質充填剤も使用可能であり、満足すべき熱成形特性が保持されることは明らかである。

実施例８

実施例５Ａに記載の配合物に汎用ポリエステル樹脂（Aristech Chemical Corporation社製造のMR-12845）を添加することによって、PMMAマトリックスにもう一つ別の重合体マトリックス材料を加えた試験を行った。このポリエステル樹脂は同量のMMA／シロップの画分を置換して用いた。

		TP-0085(340° F／40分)	
試料 I.D.	ポリエステル樹脂 （%）	破断時プランジャーの移動距離（インチ）	破断時の力（ポンド）
８Ａ	１０	２．１	１８０
８Ｂ	２０	０．８	９４

他の単量体／重合体系を添加すると、使用される重合体骨格の種類によって熱成形度（degree of thermoformability）に影響する。先に使用したような熱硬化樹脂を大量に使用すると、熱成形度は低下するがその部品の実用寿命温度が高くなることがある。

【図１Ａ】

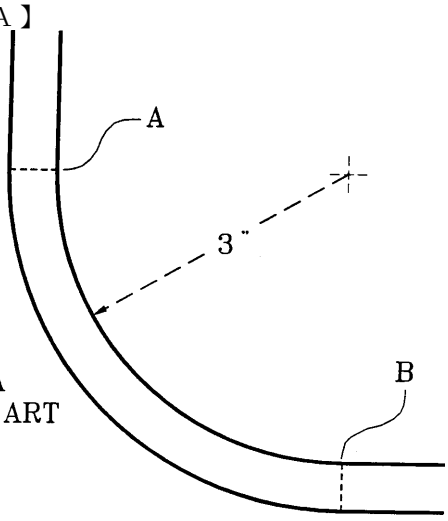


Fig. 1A
PRIOR ART

【図１Ｂ】

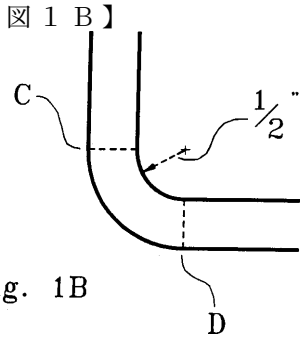


Fig. 1B

フロントページの続き

(74)代理人
弁理士 樋口 外治
(72)発明者 ミンゲッティ，エトア
アメリカ合衆国，ケンタッキー ４１０４２，フローレンス，ヘリテイジ ドライブ ８７３９
(72)発明者 エイテル，ジョン イー.
アメリカ合衆国，ケンタッキー ４１０４２，フローレンス，シカモア ドライブ １１
(72)発明者 ウェッター，キャロル エー.
アメリカ合衆国，ケンタッキー ４１０９４，リッチウッド，ゲインズ ウェイ １２２１６

審査官 佐々木 秀次

(56)参考文献 米国特許第０３８４７８６５（ＵＳ，Ａ）
特表平０５－５０２２６９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08L 33/00 - 33/12