

五、發明說明(1)

本發明係關於可熟化組合物含至少20容積%之三個結晶水的氧化鋁(alumina trihydrate, 以後簡稱ATH)及從此類組合物模製之品件。

以高濃度之顆粒性填料加強的可熟化組合物已經使用多年供製作有裝飾性、耐磨損的表面之品件諸如廚具之頂面板、污水槽及洗槽。這些組合物很多使用三個結晶水的氧化鋁, 因為當其以充份高濃度存在時此填料不僅使獲得耐磨損的表面之目的得以達成, 而且賦以品件高度之阻燃性。因其折射率與一些已熟化的聚合物性材料之折射率接近, 所以如有需要它也能導致某種程度之半透明性。經發現從這些組合物模製之品件之物理及機械性質之程度受此ATH填料之物理形態之重大影響。

根據本發明提供一種流體、加填料的、可熟化組合物包括一種有機液體其是可聚合以生成一種固體聚合物不生成任何排除產物及自20至70容積%之三個結晶水的氧化鋁填料其特徵為此填料有介於5及30微米之中線顆粒大小, 及以介於6及20微米為佳, 及有低於2.5:1之平均縱橫比, 以低於2.0:1為佳, 及低於1.8:1最佳。

適合用於本發明之三個結晶水的氧化鋁, 不能由顆粒較大的材料由研磨簡捷獲得, 因為由此類技術不可能獲致所需之中線顆粒大小之組合及縱橫比。供用於本發明所需之ATH之物理尺寸以由一種沈澱法獲得為佳。

此組合物之可熟化成分可以是英國專利說明書1,493,393號所述那些有機液體之任何其一其是可聚合以生成一種固

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

體聚合物不生成任何排除產物者。以材料其在自由基啓發劑之存在下由乙烯基、亞乙烯基、或其他相似不飽和單體之加成聚合者為最佳，及在這些材料中，甲基丙烯酸甲酯，選擇性地與可共聚合的單體，由於可得美觀的表面修飾，在高品質、裝飾品件方面有最大的用途。

此流體、可熟化成分可以以單體形態或與一或多種預生成的聚合物作為一種混合物存在。此聚合物，倘若存在，宜是將由單體聚合產製之聚合物相同。然而，本發明不限於單體及預生成的聚合物之此類組合。

聚合物及單體之可用混合物包括非反應性聚合物在可熟化單體中之混合物及反應性聚合物在可熟化單體中之混合物。前者之代表性例是聚(甲基丙烯酸甲酯)/甲基丙烯酸甲酯及聚(丙烯酸丁酯)/甲基丙烯酸甲酯。後者之代表性例是不飽和聚酯之混合物，乙烯基或亞乙烯基終端的胺基甲酸酯及環氧樹脂之甲基丙烯酸加成物在每一案例與乙烯性不飽和單體組合。歐洲專利公告 64809 及 151990 描述含一種反應性聚合物之適當的可熟化組合物。

使用之可熟化組合物本身不產生交連產品之場合，例如，此可熟化液是甲基丙烯酸甲酯之場合，宜包括一種多功能的可熟化材料以獲得一種熟化的品件在其中此母體聚合物是被交連。

不論使用何種可熟化系統或材料之組合此組合物之流體材料以含高比例之甲基丙烯酸甲酯為佳。

為易於製作此可熟化組合物必須有充份低的流性以是易

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

於泵送因為希企能迅速將此組合物導入至欲予製作之有形狀品件之模中。

倘若此流體、可熟化組合物是以如此狀態出售，就是作為一種分散體其將被運送至加工廠商及其於儲存期達數月後必須可以作為一種均勻分散的組合物使用，需要確保此填料是以一種穩定反凝之狀態分散。在此狀態下此填料顆粒，甚至即使沈積至此分散體容器之底部將能由溫和攪動，例如將罐滾轉，而均勻再分散。在此流體分散體中由加入一種如英國專利 1,439,393 號所述之聚合物性分散劑可以獲得這種穩定反凝的分散體。一般言之，此聚合物性分散劑是界定為一種 amphipathic 物質含(a)至少一種分子量至少 500 之鏈狀成分其是被此可聚合有機液(A)媒合及也是被從此可聚合有機液在熟化作業過程中所得之寡聚物性或聚合物性產品媒合或與其互適，及(b)一或多個基團其能與此無機填料(B)相協合及對此無機填料(B)之顆粒產生錨碇作用。此鏈狀成分是以此意義被此可聚合液或其熟化產品媒合其為，倘若此成分最一種獨立分子此可聚合液或那些產物會遠較供此成分之 θ -溶劑(θ -solvents)為佳； θ -溶劑之性質在“Polymer Handbook”(ed. Brandrup and Immergut, Interscience, 1966.)及在“Principles of Polymer Chemistry”, 12-14 章(Flory: Cornell, 1953)有所討論。更簡單言之，此可聚合液可以描述為供此鏈狀成分之一種“良好”溶劑。

使用此界定物理形狀之 ATH 提供多種優點。首先從此分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

散體產製之模製品之機械性質，諸如抗彎強度及特別是衝擊強度是大為改進。此填料比顆粒更大之ATH填料賦予製品較高程度之阻火性（如由氧指數所指示）。

於是本發明也提供從一種流體、可熟化組合物生成之一種複合品件。此流體、可熟化組合物包括一種有機液體其是可聚合以生成一種固體聚合物沒有生成排除產物及自20至70容積%之一種三結晶水的氧化鋁有中線顆粒大小介於5及30微米，以介於5及20微米為佳，及低於2.5:1之平均縱橫比，以低於2.0:1為佳及低於1.8:1更佳。

使用此界定ATH填料也使得以產製分散體在其中此填料顆粒保持幾乎均勻分散在分散體中至少數小時，甚至雖然此分散體之黏度可以是低於5泊。此外，當使用一種高縱橫比於模之急速填注時，經發現此流性之分散體會發生顆粒之有限度沈析。可以由肉眼檢視一件模造品件之橫剖面看到此現象。於此橫剖面之中心白度增加指示高縱橫比顆粒分散取向朝此橫剖面之中心降低。使用本發明之ATH填料可避免此缺點。也就是在與使用於高縱橫比填料相同之黏度及模填注條件下，此界定ATH填料產製模造物模造品件之橫剖面幾乎完全沒有顏色差異。

於是本發明也提供從一種流體、可熟化組合物生成之一種複合品件。此流體、可熟化組合物包括一種有機液體其是可聚合以生成一種固體聚合物沒有生成排除產物及自20至70容積%之一種三結晶水的氧化鋁有中線顆粒大小介於5及30微米，以介於5及20微米為佳，及低於2.5:1之平

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(5)

均縱橫比，以低於 2.0:1 為佳及低於 1.8:1 更佳。及更具特徵為此複合品件之橫剖面示幾乎均勻的顏色。

為使此組合物有最佳的性質，以加入此類型之一種鍵合劑其含一或多個基團能與此無機材料中之基團交互作用或與其協合，及也含一或多個基團其能與在成品複合材料中作為母體之聚合物共聚合或接枝至該聚合物，達成此聚合物母體及無機材料顆粒間之極強鍵合為佳。

適當的鍵合劑通常是物質含基團其能與填料顆粒生成多種離子、共價或氫鍵，及也含基團其能與聚合物母體反應生成鍵。供鍵合至 ATH 顆粒之適當基團是，例如，烷氧基矽烷之寡聚物水解產品，氯矽烷及鈦酸烷基酯以及三價鉻錯合物或有機酸類。

供與此聚合物母體橋接鍵合之適當基團典型上是那些其在聚合階段期間與此可聚合液體共聚合者。於是界面鍵合劑含一個乙烯性不飽和基是適用於包括乙烯基、亞乙烯基及類似不飽和單體之加成聚合系統。含一個氨基，一個環氧乙烷基或一個羧基之鍵合劑是適合用於含環氧基化合物。適當的界面鍵合劑之例包括：

γ -甲基丙烯氧丙基三甲氧矽烷

γ -氨基丙基三甲氧矽烷

γ -甘油煙氧丙基三甲氧矽烷

乙烯基三乙氧矽烷

乙烯基三乙醯氧矽烷

乙烯基三氯矽烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)

丙烯酸及甲基丙烯酸及其金屬鹽

Methacrylatochromic chloride.

順丁烯二亞胺基丙酸

丁二亞胺基丙酸

4 - 氨基甲基六氫吡啶

鈦酸四異丙酯及四丁酯

使用之界面鍵合劑之量通常是此聚合物性材料以無機填料加強之技藝習用之量。供多數應用之最低使用量是每平方公尺之填料顆粒表面面積 0.001 克之鍵合劑。如有需要，可以使用此類型之二或多種界面鍵合劑之混合物。

本發明之可熟化組合物可以添加染料或顏料。可以將這些成分溶解或分散在可聚合液體、微細的無機填料及聚合物性分散劑之完全混合物中，或在顏料之情況，可以將顏料添加至已以一種適當的顏料分散劑之助製備之一種混合物中作為在可聚合液體中之一種預生成的分散體。

在模中之此可熟化組合物之熟化，將由熟悉此技藝者所知之方法為之。例如，一種加成可聚合材料將由使用一種自由基啓發劑選自那些對此類目的有效者聚合。啓發劑之選擇將視使用之聚合條件而定但通常以使用至少 50 °C 之模溫度為佳以達成快速聚合週期。在這些條件下適當的自由基啓發劑是過氧化苯甲醯，偶氮二異丁烯腈及過氧二碳酸雙(4 - 第三丁基環己基)酯。

此 ATH 之中線顆粒大小 (D_{50}) 是將此粉末之試樣在一具 Coulter Counter 上測計。此 ATH 之縱橫比是由在一台掃

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

描電子顯微鏡觀看代表性數目之顆粒測計之最長及最短尺寸測定。

在以前說明中測定使用之ATH粉末試樣之平均縱橫比是由在一台掃描電子顯微鏡觀看代表性數目之顆粒測計之最長及最短尺寸。一種更有效的測計方法茲顯示雖然成型品件之改良的物理性質及色澤差異之消除隨縱橫比降低之趨勢已充份證實真正的平均縱橫比測計異於以前之測計方法所得者。

在本規範及申請專利範圍中測計及指稱之縱橫比是由以次方法測定者。

從本發明之分散體製作之熟化產品是以一種約5公厘厚之板製備。此板是通過其厚度切剖面，是即，以與板表面垂直之平面。檢查此劑面色澤差異之跡象及然後使用碳化矽砂紙(1000號)磨。然後以金剛鑽膏擦此經磨過的表面及以金塗覆。使用掃描電子顯微鏡放大1000倍檢查此表面使用背-分散法以獲得填料與樹脂間之對比。為減少統計上之差異在此擦過的剖面選擇10個不同的觀看範圍是以可以測計總計約4000個顆粒以測定某一產品之平均縱橫比。由一具Kontron SEM-IPS影像分析機分析此10個觀看範圍之影像測計每一顆粒最大及最小尺寸。由於此掃描電子顯微鏡使用之放大倍数及Kontron測計小顆粒之限制，當計算此平均縱橫比時一切顆粒其有最大尺寸低於2.5微米者不包括在內。

報告於這些例中之板之機械性質如以次測定。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

衝擊強度

Charpy 無刻痕棒 (尺寸 50 毫米 × 6.5 毫米 × 5.5 毫米)

儀器——Zwick 5102 衝擊機 (0.5 J 鎚)

尺寸如 ISO 179 所規定。

抗彎強度及係數

儀器——Instron 4301——三點彎曲裝置。

試樣尺寸 130 毫米 × 12 毫米 × 5.0。

依據 ISO 178 測定。

舉例說明

本發明由以次之例說明。

例 1

製作一系列之可熟化組合物由手攪動分散 63 份重量之多種品級之三個結晶水的氧化鋁於 34 份之甲基丙烯酸甲酯中使用 0.125 份之一種甲基丙烯酸甲酯及甲基丙烯酸二甲氨基乙酯之 95:5 共聚物。此外此分散體含 0.3 份之乙二醇二甲基丙烯酸酯，0.01 份 - 甲基丙烯酸 - 丙基三甲氧矽烷及 100 ppm (在單體中) 之 Topanol A 穩定劑 (2, 4 - 二甲基 - 6 - 第三 - 丁基酚)。由加入一種甲基丙烯酸甲酯之高分子量單質聚合物 ('Diakon' LS600 於在三氯甲烷之 1 % 溶液中測定有 2.5-3.0 之減低的黏度) 調節此總組合物至一種標準黏度。選擇此標準黏度是於 25 °C 傾倒時間 90 秒鐘 (使用英國標準 3900 A6 以一個 5 號杯)。此

'Diakon' LS600 是以在甲基丙烯酸甲酯之溶液中加入，此單體是甲基丙烯酸甲酯總量 34 份之一部份。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

以十八基三氯矽烷在甲基丙烯酸甲酯中之5% (重量) 溶液製備玻璃小室。使用6毫米厚之腈橡膠^圖墊圈於玻璃間以封住邊緣。

使用1.6% (對甲基丙烯酸甲酯) 之 'Perkadox' 16 [過氧二碳酸雙(4-第三丁基環己)酯] 以催化此分散體。將此催化之分散體滾轉20分鐘以容許此固體過氧化物溶解。

將此分散體接受最高28毫米之真空及由人工減壓以防止沸騰。此操作移除在滾動時併入至此分散體之空氣。

將此分散體注倒至小室中及閉封。將其置於65°C之水浴中為時35分鐘及然後移至95°C之水浴中為時30分鐘以完成聚合。

這種製作程序產生一種表面光澤良好的模製物其頗易於自玻璃板分離。

以上所述之程序是用於製作板片含ATH產品其具有以次之尺寸特性。

<u>平均顆粒大小(微米)</u>		<u>平均縱橫比</u>			
		<u>老 法</u>		<u>本 法</u>	
A	10	1.48	±0.32	1.68	±0.56
B	11	3.83	±1.84	2.12	±0.86
C	7	4.77	±1.08	3.29	±2.24
D	90	3.81	±2.21	1.71	±0.52
E	28	<3.5			

此表列出使用以前說明之方法及本專利說明之方法所得

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(10)

之結果間之比較。

含以上不同之 ATH 63 % 重量之複合材料板之性質如次。

	抗彎強度 (MPa)	抗彎係數 (GPa)	衝擊強度 (KJm^{-2})	橫剖面顏色一致性
A	90.2	8.6	5.0	極佳
B	70.3	9.2	2.6	良好
C	74.1	8.6	3.4	劣
D	52.6	8.5	2.0	極佳
E	67.1	8.9	2.5	極佳

這些結果指出使用一種品級之 ATH 具有界定的顆粒特性者 (板片 A) 獲得極佳程度之性質。板片 E 也在本發明之範圍內，有良好的顏色一致性但較低程度之抗彎強度及衝擊強度。板片 B、C 及 D 是使用數種 ATH 不屬本發明範圍者，其結果為一或多種性質顯然較為低劣。

例 2

遵照例 1 之程序再評估三種顆粒尺寸不同之 ATH 粉末試樣。其結果如次。

試樣	平均顆粒大小 (微米)	平均縱橫比	橫剖面顏色一致性
		本 法	
F	8	3.54 ± 2.51	劣
G	9	2.01 ± 0.68	良好
H	8	1.67 ± 0.46	極佳

熱化的板片之物理性質如次。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(11)

試樣	抗彎強度 (MPa)	抗彎係數 (GPa)	衝擊強度 (KJm ⁻²)
F	73.2	11.1	2.3
G	84.5	9.2	3.9
H	84.8	9.1	4.7

例 3

遵循例 1 之程序產製一種組合物含 63 份重量之兩種類型之 ATH 填料 (在以下詳述) 分散在卜內門化學及聚合物公司以 'Modar' 835 (含約 50 重量%之甲基丙烯酸甲酯在一種聚胺酯聚甲基丙烯酸酯之混合物中在其中此聚甲基丙烯酸酯是由甲基丙烯酸羥基乙酯提供) 行銷之一種聚胺酯樹脂中。

如例 1 使用 1.25 重量%之分散劑。此混合物與 2 份之 'Perkadox' 16 [過氧二碳酸雙(第三-丁基環己)酯] 翻滾 20 分鐘。如例 1 施用真空及然後如例 1 將此混合物在玻璃小室中於溫度 65 °C 聚合 35 分鐘及然後於溫度 95 °C 再 30 分鐘。

將所得之模製物自玻璃板分開及切剖面以檢視顏色是否有差異。

使用 ATH 試樣 C 製作之第一板片產生顯然的顆粒偏析及顏色差異而於相同條件下製作之另一塊板片所不同者是使用 ATH 試樣 A 則沒有顏色差異。

例 4

遵照例 1 之程序產製一種板片含 40 重量%之 ATH 在一種聚酯母質中。使用之聚酯是 Crystic 196 LV, 由 Scott

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

2017??

A6
B6

五、發明說明(12)

Bader 公司供應之一種在苯乙烯中之低黏度不飽和聚酯。在此案例中使用 1 份重量之 'Perkadox' 16 作為催化劑但程序條件則與例 3 者相同。以使用於例 1 中之 ATH 試樣 A 及 C 製作產品。測計 Charpy 衝擊強度試樣 A 得 4.6 KJm^{-2} 之數值及試樣 C 3.9 KJm^{-2} 之數值。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱:丙烯酸系複合材料)

一種流體、加填料的、可熟化組合物包括一種有機液體其是可聚合以生成一種固體聚合物沒有生成排除產品及自20至70容積%之三個結晶水的氧化鋁填料其特徵為此填料有介於5及30微米之中線顆粒大小，及以介於6及20微米為佳，及有低於2.5:1之平均縱橫比，以低於2.0:1為佳，及低於1.8:1更佳。

此組合物當熟化時提供有形狀的品件有改良的機械性質及當此組合物用作一種低黏度分散體時降低此組合物在其板片之厚度示顏色差異之傾向這種顏色差異是使用高縱橫比之三個結晶水的氧化鋁填料展示者。

英文發明摘要(發明之名稱: ACRYLIC COMPOSITE MATERIALS)

A fluid, filled, curable composition comprising an organic liquid which is polymerisable to form a solid polymer without the formation of any elimination products and from 20 to 70% by volume of alumina trihydrate filler characterised in that filler has a median particle size of between 5 and 30 microns, and preferably between 6 and 20 microns, and has an average aspect ratio of less than 2.5:1, preferably less than 2.0:1, and desirably less than 1.8:1.

The composition when cured provides shaped articles having improved mechanical properties and when used as a dispersion of low viscosity reduces the tendency for the composition to show colour variations through the

附註：本案已向 英 國(地區) 申請專利，申請日期 1990.3.16. 案號：9006016.1
1989.3.20. 8907211.0

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱：)

thickness of the sheet as exhibited using alumina trihydrate fillers of high aspect ratio.

訂

線

附註：本案已向

國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

修正
補充
801777

公告本

申請日期	79. 3. 21.
案 號	79102239
類 別	co. 8 < 3 3/2, co. 8 k 3/0, 3/2

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

(80年12月修正頁)

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	丙烯酸系複合材料
	英 文	"ACRYLIC COMPOSITE MATERIALS"
二、發明人	姓 名	海倫·唐肯 HELEN DUNCAN
	籍 貫 (國籍)	英國
	住、居所	英國蘭可斯省達爾文市第34號郵政信箱
三、申請人	姓 名 (名稱)	英商卜內門洋鹼公司 IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC
	籍 貫 (國籍)	英國
	住、居所 (事務所)	英國倫敦市西南一區米爾本卜內門大廈
	代表人 姓 名	葛瑞漢·唐諾·阿諾 GRAHAM DONALD ARNOLD

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種流體、加填料的、可熟化組合物，包括一種有機液體，其係加成可聚合且係選自甲基丙烯酸甲酯及苯乙烯，其可任意含有反應或非反應性聚合物，及自20至70容積%之氧化鋁三水合物填料，其特徵為此填料有介於5及30微米之中間顆粒大小及有低於2.5 : 1之平均縱橫比。
2. 根據申請專利範圍第1項之流體、加填料的、可熟化組合物，其中此氧化鋁三水合物有低於2.0 : 1之平均縱橫比。
3. 根據申請專利範圍第1項之流體、加填料的、可熟化組合物，其中此平均縱橫比是低於1.8 : 1。
4. 根據申請專利範圍第1至3項中任一項之流體、加填料的、可熟化組合物，其中此中間顆粒大小是介於6及20微米間。
5. 根據申請專利範圍第1至3項中任一項之流體、加填料的、可熟化組合物，其中此填料顆粒是由一種聚合物分散劑，包括(a)至少一種分子量至少500之鏈狀成分，其與此可聚合有機液體媒合及亦與自此可聚合有機液體於熟化作業過程中產生之寡聚物性或聚合物產品媒合或與其相容者及(b)一或多種能與此無機填料之顆粒締合及產生結合至其上之基團之存在，於可聚合有機液體中維持一種穩定的反凝分散體狀態。
6. 根據申請專利範圍第5項之流體、加填料的、可熟化組合物，其於周溫下有低於5泊之黏度。

201777

A7
B7
C7
D7

六、申請專利範圍

7. 一種由流體、可熱化組合物生成之複合物件，該組合物包括一種有機液體，其係加成可聚合且係選自甲基丙烯酸甲酯及苯乙烯，其可任意含有反應或非反應性聚合物，及自20至70容積%之三個結晶水的氧化鋁填料有中線顆粒大小介於5及30微米及低於2.5之平均縱橫比生成者，其中此物件之橫剖面顯示整個剖面實質上一致的顏色。
8. 根據申請專利範圍第7項之複合物件，其中此填料之縱橫比是低於1.8 : 1。
9. 根據申請專利範圍第7或8項之複合物件，其中此中間顆粒大小是介於6及20微米間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線