



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111655652 A

(43)申请公布日 2020.09.11

(21)申请号 201880084217.1

(22)申请日 2018.10.18

(30)优先权数据

1718089.4 2017.11.01 GB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.06.28

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IL2018/051118 2018.10.18

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/087179 EN 2019.05.09

(71)申请人 凯撒斯通公司

地址 以色列斯多扬基布兹

(72)发明人 E·玛格丽特 B·戈莱克

A·戈兰 Y·罗恩 I·维纳

(74)专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

代理人 姚远

(51)Int.Cl.

C04B 26/06(2006.01)

B44F 9/04(2006.01)

B29C 67/24(2006.01)

C04B 111/54(2006.01)

C04B 14/06(2006.01)

C04B 14/10(2006.01)

C04B 14/28(2006.01)

C04B 14/36(2006.01)

C04B 14/22(2006.01)

权利要求书2页 说明书28页 附图7页

(54)发明名称

包含丙烯酸聚合物的组合物及其制备方法

(57)摘要

公开了由交联丙烯酸聚合物和无机骨料和/或矿物制成的复合材料,其中交联丙烯酸聚合物以按重量计5%至17%的浓度存在。还公开了制备复合材料的方法。



1. 一种复合材料, 包含: 按所述复合材料的重量计5%至17%的量的(a)交联丙烯酸聚合物和(b)无机骨料。

2. 权利要求1所述的复合材料, 其中所述无机骨料选自: 石英、石英岩、粘土、碳酸钙、氢氧化铝、玻璃颗粒、氢氧化镁或其任何组合。

3. 权利要求1或2中任一项所述的复合材料, 其中所述无机骨料以按所述复合材料的总重量计82%至95%的浓度存在。

4. 权利要求1至3中任一项所述的复合材料, 其中根据ISO 4892-2, 在暴露于65W/m<sup>2</sup>的照射1000小时后, 所述复合材料具有小于3的CIELAB色位移( $\Delta E$ )。

5. 权利要求1至4中任一项所述的复合材料, 其中根据ISO 4892-2, 在暴露于65W/m<sup>2</sup>的照射1000小时后, 所述复合材料具有小于3的CIELAB b坐标差( $\Delta b$ )。

6. 权利要求1至5中任一项所述的复合材料, 其中按重量计至少80%的所述无机骨料为中值直径在1微米( $\mu\text{m}$ )至4mm范围的颗粒的形式。

7. 权利要求1至6中任一项所述的复合材料, 其中按重量计12%至60%的所述无机骨料为中值直径在1至50 $\mu\text{m}$ 范围的颗粒的形式。

8. 权利要求1至7中任一项所述的复合材料, 其中所述丙烯酸聚合物包含选自丙烯酸酯、丙烯酸甲酯或其任何衍生物的单体单元。

9. 权利要求8所述的复合材料, 其中所述丙烯酸酯选自: 丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、2-乙基己基丙烯酸酯(2-EHA)、2-乙基己基丙烯酸甲酯、正丁基丙烯酸酯、正丁基丙烯酸甲酯、异丁基丙烯酸甲酯、异冰片基丙烯酸酯、异冰片基丙烯酸甲酯、丙烯酸、甲基丙烯酸或其任何衍生物或组合。

10. 权利要求8和9中任一项所述的复合材料, 其中至少50%的所述单体单元包含MMA、2-EHA或两者。

11. 权利要求8至10中任一项所述的复合材料, 包含重量比分别为6:1至2:1范围的MMA和2-EHA。

12. 权利要求1至11中任一项所述的复合材料, 其中所述交联丙烯酸聚合物包含选自下列的交联剂: 三乙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸甲酯(TMPTMA)、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、树枝状丙烯酸酯和具有至少两个官能团的丙烯酸甲酯或其任何衍生物或组合。

13. 权利要求1至12中任一项所述的复合材料, 进一步包含增韧剂。

14. 权利要求13所述的复合材料, 其中所述增韧剂选自: 聚氨酯单丙烯酸酯、聚氨酯二丙烯酸酯、聚氨酯三丙烯酸酯或其任何组合。

15. 权利要求13或14中任一项所述的复合材料, 其中所述增韧剂以按所述交联聚合物的重量计0.5%至15%的浓度存在。

16. 权利要求1至15中任一项所述的复合材料, 特征在于玻璃化转变温度( $T_g$ ) 在50至95℃的范围内。

17. 权利要求1至16中任一项所述的复合材料, 特征在于挠曲强度在45至95MPa的范围内。

18. 权利要求1至17中任一项所述的复合材料, 特征在于挠曲模量在12,000至25,000MPa的范围内。

19. 权利要求1至18中任一项所述的复合材料,特征在于热变形温度(HDT)为至少55℃。
20. 权利要求1至19中任一项所述的复合材料,进一步包含与所述聚合物的主链结合的偶联剂。
21. 权利要求20所述的复合材料,其中所述偶联剂与所述无机骨料偶联。
22. 权利要求21所述的复合材料,其中所述偶联剂与所述聚合主链偶联。
23. 权利要求20至22中任一项所述的复合材料,其中所述偶联剂衍生自丙烯酰基。
24. 权利要求20至22中任一项所述的复合材料,其中所述偶联剂包含烷氧基硅烷。
25. 权利要求20至24中任一项所述的复合材料,其中所述偶联剂以按所述复合材料的重量计0.02%至0.4%的范围的浓度存在。
26. 包含权利要求1至25中任一项所述的复合材料的组合物。
27. 用于获得包含交联丙烯酸聚合物和至少一种无机骨料的复合材料的方法,所述方法包括下列步骤:
- a. 混合多种丙烯酸单体、至少一种交联剂和自由基引发剂,从而获得所述交联聚合物的混合物;
- b. 向所述混合物添加无机骨料,所述无机骨料和/或矿物以按所述混合物的重量计80%至95%的浓度存在,和
- c. 在80℃以上的温度下固化所述混合物,从而获得所述组合物。
28. 权利要求27所述的方法,其中所述步骤是连续步骤。
29. 权利要求27和28中任一项所述的方法,其中所述固化步骤进一步包括向所述混合物添加自由基引发剂的步骤。
30. 权利要求27至29中任一项所述的方法,其中所述引发剂选自:过氧化二苯甲酰、过氧化月桂酰、叔丁基过氧化氢、过氧化环己酮、甲基乙基过氧化物、叔丁基过氧辛酸酯、叔丁基过氧苯甲酸酯、过氧化二枯基、1,1-双(叔丁基过氧基)3,3,5-三甲基环己烷、叔丁基过氧马来酸酯、偶氮二异丁腈(AIBN)及其任何衍生物或组合。
31. 权利要求27至30中任一项所述的方法,其中步骤(a)、步骤(b)或两者进一步包括向所述混合物添加选自:增韧剂和聚合物稳定剂的一种或多种剂。

## 包含丙烯酸聚合物的组合物及其制备方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求享有2017年11月1日提交的英国专利申请号GB1718089.4的优先权权益。以上文件的内容通过引用其整体进行并入,如同在本文中完整阐述一样。

### 技术领域

[0003] 本发明特别涉及包含交联丙烯酸聚合物和无机骨料(聚集体,aggregate)和/或矿物的复合材料。

### 背景技术

[0004] 工程石材被广泛用作建筑材料,例如用于厨房台面、室内和室外地板、梳妆台(dressing tables)、浴缸、洗碗池和室内制品。当与天然石材相比时,人工石材产品由于其以自然界不能找到的多种图案和颜色进行制造的能力,并显示卓越的物理和机械性能,因此需求量大。

[0005] 这些人工大理石通常由不饱和聚酯热固性组合物制造,该不饱和聚酯热固性组合物包含例如,乙烯基单体单元、作为反应性溶剂的苯乙烯和作为固化过程促进剂的辛酸钴。这些已知的工程石材组合物的一个缺点是苯乙烯部分倾向于收缩,这可能引起微裂纹和宏观裂纹,并降低工程石材的弯曲强度和韧度。另一缺点是聚酯在室外环境中的耐光性差。

### 发明内容

[0006] 本发明特别涉及包含交联丙烯酸聚合物和无机骨料和/或矿物的复合材料。

[0007] 本发明人已惊讶地发现,具有特定百分比范围的交联丙烯酸聚合物和无机骨料和/或矿物的复合材料表现出优异的机械性质和对U.V.照射的稳定性。

[0008] 根据本发明的一些实施方式的方面,提供了包含复合材料的组合物,该复合材料包含交联丙烯酸聚合物和至少一种无机骨料和/或矿物,其中交联丙烯酸聚合物以按复合材料的重量计5%至17%的浓度存在。

[0009] 在一些实施方式中,无机骨料和/或矿物选自:石英、石英岩、粘土、碳酸钙、氢氧化铝、氢氧化镁或其任何组合。

[0010] 在一些实施方式中,无机骨料和/或矿物以按复合材料的总重量计82%至95%的浓度存在。

[0011] 在一些实施方式中,根据ISO 4892-2,复合材料在暴露于65W/m<sup>2</sup>的照射1000小时后表现出小于3的CIELAB色位移(color shift)( $\Delta E$ )。

[0012] 在一些实施方式中,根据ISO 4892-2,复合材料在暴露于65W/m<sup>2</sup>的照射1000小时后表现出小于3的CIELAB b坐标差( $\Delta b$ )。

[0013] 在一些实施方式中,按重量计82%至94%的无机骨料和/或矿物处于中值直径在0.001至4mm范围内的一种或多种颗粒的形式。

[0014] 在一些实施方式中,丙烯酸聚合物包括选自丙烯酸酯或其任何衍生物的多种单体单元。

[0015] 在一些实施方式中,丙烯酸酯选自:丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、2-乙基己基丙烯酸酯(2-EHA)、2-乙基己基丙烯酸甲酯、正丁基丙烯酸酯、正丁基丙烯酸甲酯、异丁基丙烯酸甲酯、异冰片基丙烯酸酯、异冰片基丙烯酸甲酯及其任何衍生物或组合。在一些实施方式中,单体单元包含2-EHA和MMA。在一些实施方式中,MMA和2-EHA分别以5:1至3:1的范围的重量比存在。

[0016] 在一些实施方式中,交联丙烯酸聚合物包含选自下列的交联剂:三乙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸甲酯(TMPTMA)、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇(dipentaerithritol)六丙烯酸酯、树枝状丙烯酸酯和具有至少两个官能团的丙烯酸甲酯、或其任何衍生物或组合。

[0017] 在一些实施方式中,复合材料进一步包含增韧剂。在一些实施方式中,增韧剂选自:聚氨酯单丙烯酸酯、聚氨酯二丙烯酸酯、聚氨酯三丙烯酸酯或其任何组合。在一些实施方式中,增韧剂以按交联聚合物的重量计0.5%至15%的浓度存在。

[0018] 在一些实施方式中,复合材料的特征在于玻璃化转变温度( $T_g$ )在50至90°C的范围内。

[0019] 在一些实施方式中,复合材料的特征在于挠曲强度在45至95MPa的范围内。

[0020] 在一些实施方式中,复合材料的特征在于杨氏模量(Young's modulus)在11,000至25,000MPa的范围内。

[0021] 在一些实施方式中,复合材料的特征在于热变形温度(HDT)为至少55°C。

[0022] 在一些实施方式中,复合材料进一步包含连接至聚合主链的偶联剂,其中偶联剂被配置以接触无机骨料和/或矿物。

[0023] 在一些实施方式中,偶联剂物理地连接至无机骨料和/或矿物。在一些实施方式中,偶联剂共价地连接至聚合主链。在一些实施方式中,偶联剂衍生自丙烯酰基。在一些实施方式中,偶联剂包含烷氧基硅烷。在一些实施方式中,偶联剂以按复合材料的重量计0.02%至0.4%的范围的浓度存在。

[0024] 根据本发明的一些实施方式的一个方面,提供了用于获得包含复合材料的组合物的方法,该复合材料包含交联丙烯酸聚合物和至少一种无机骨料和/或矿物,该方法包括下列步骤:

[0025] 混合多种丙烯酸单体、至少一种交联剂、自由基引发剂和任选地至少一种选自:增韧剂和聚合物稳定剂的剂,从而获得交联聚合物的混合物;

[0026] 向混合物添加无机骨料和/或矿物,无机骨料和/或矿物的浓度为按混合物的重量计80%至95%,和

[0027] 在80°C以上的温度下固化混合物,从而获得组合物。

[0028] 在一些实施方式中,固化步骤进一步包含将自由基引发剂添加至混合物的步骤。

[0029] 在一些实施方式中,引发剂选自:过氧化二苯甲酰、过氧化月桂酰、叔丁基过氧化氢、过氧化环己酮、甲基乙基过氧化物、叔丁基过氧辛酸酯、叔丁基过氧苯甲酸酯、过氧化二枯基、1,1-双(叔丁基过氧基)3,3,5-三甲基环己烷、叔丁基过氧马来酸酯、偶氮二异丁腈(AIBN)及其任何衍生物或组合。

[0030] 除非另外定义,本文中使用的所有技术和/或科学术语具有与本发明所属领域的普通技术人员的普遍理解相同的含义。尽管与本文描述的那些类似或等同的方法和材料可以用于本发明的实施方式的实践或测试中,但是下文描述了示例性的方法和/或材料。在有

冲突的情况下,以专利说明书(包括定义)为准。另外,材料、方法和实施例仅是示例性的,并不意图必然是限制性的。

## 附图说明

[0031] 本文仅通过实例的方式参考附图描述了本发明的一些实例。现具体地详细参考附图,要强调的是,显示的细节为实例的方式并且出于对本发明的实施方式的示例性讨论的目的。就这一点,结合附图进行的描述对于本领域技术人员显而易见的是可以如何实践本发明的实施方式。

[0032] 在附图中:

[0033] 图1A-1C呈现了显示如下表5中所述的平板(slab)中的裂纹/断裂的照片:压制后(图1A)和固化后(图1B)的“颗粒(Grain)1”(5%丙烯酸树脂);和“颗粒6”(显示了由重量比为12.2的非粉末:粉末制成的平板):呈现固化后的干燥区域和碎裂(图1C)。

[0034] 图2呈现了压制后如下表6所述的“精细1”(11%丙烯酸树脂)的平板中的裂纹的照片。

[0035] 图3A-3C呈现了显示如下表6中所述的平板的照片:压制后的“精细4”(19.5%丙烯酸树脂)(图3A)和固化后在平板中形成的气泡(图3B);和“精细7”显示了由重量比为1.3的非粉末:粉末制成的平板:显示固化后的多个纸刻痕(paper notches)(无法抛光)(图3C)。

## 具体实施方式

[0036] 在本发明的一些实施方式中,本发明涉及复合材料,其包含具有丙烯酸单体单元的交联丙烯酸主链和无机骨料和/或矿物。在一个实施方式中,矿物为骨料或“矿物骨料”的形式。在一个实施方式中,矿物或矿物骨料包含单个矿物类型或由单个矿物类型组成。在一个实施方式中,矿物或矿物骨料包含不同矿物类型的混合物或由不同矿物类型的混合物组成。

[0037] 在详细解释本发明的至少一个实施方式之前,应理解,本发明的应用并不一定限于以下描述所示的细节或由实施例示例的细节。本发明能够具有其它实施方式,或者能够以各种方式被实践或执行。

[0038] 组合物

[0039] 在本发明的一些实施方式中,本发明涉及复合材料,其包含交联丙烯酸聚合物和至少一种无机骨料和/或矿物,其中交联丙烯酸聚合物以例如按复合材料的重量计2%至250%或3%至20%的浓度存在。

[0040] 如以下实施例部分所证明,本公开的具有当前百分比范围的交联丙烯酸聚合物和无机骨料和/或矿物的复合材料表现出优异的机械性质以及对电磁辐射和/或光和/或紫外(U.V.)照射的稳定性。

[0041] 在一些实施方式中,提供了包含其实施方式中公开的复合材料的组合物。

[0042] 在一些实施方式中,术语“丙烯酸聚合物”指代包含聚合主链的聚合物,该聚合主链包含至少一个丙烯酸基团(也称为“丙烯酸单体单元”)。

[0043] 在一些实施方式中,复合材料包含按复合材料的重量计1%至40%、或3%至30%、或5%至20%的丙烯酸聚合物。

[0044] 在一些实施方式中,交联丙烯酸聚合物以按复合材料的重量计5%至约25%的浓

度存在。在一些实施方式中,交联丙烯酸聚合物以按复合材料的重量计约10%至约25%的浓度存在。在一些实施方式中,交联丙烯酸聚合物以按复合材料的重量计约5%至约30%的浓度存在。在一些实施方式中,交联丙烯酸聚合物以按复合材料的重量计约10%至约30%的浓度存在。在一些实施方式中,交联丙烯酸聚合物以按复合材料的重量计约7%至约20%的浓度存在。在一些实施方式中,交联丙烯酸聚合物以按复合材料的重量计约7%至约25%的浓度存在。在一些实施方式中,复合材料包含按重量计约10%的交联聚合物。

[0045] 在一些实施方式中,交联丙烯酸聚合物以按复合材料的重量计:3%至20%、5%至20%、3%至17%、5%至17%或5%至15% (包括其间的任何值和范围) 的浓度存在。

[0046] 在一些实施方式中,交联丙烯酸聚合物以按复合材料的重量计3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%或20% (包括其间的任何值和范围) 的浓度存在。

[0047] 在一些实施方式中,复合材料包含按重量计小于70%、小于75%、小于80%、小于85%、小于90%、小于91%、小于92%、小于93%或小于95%的无机骨料和/或矿物。

[0048] 在一些实施方式中,无机骨料和/或矿物以按复合材料的重量计75%至93%范围的浓度存在。在一些实施方式中,无机骨料和/或矿物以按复合材料的重量计70%至93%范围的浓度存在。在一些实施方式中,无机骨料和/或矿物以按复合材料的重量计70%至90%范围的浓度存在。在一些实施方式中,无机骨料和/或矿物以按复合材料的重量计75%至90%范围的浓度存在。在一些实施方式中,无机骨料和/或矿物以按复合材料的重量计80%至90%范围的浓度存在。在一些实施方式中,无机骨料和/或矿物以按复合材料的重量计85%至95%范围的浓度存在。在一些实施方式中,无机骨料和/或矿物以按复合材料的重量计85%至93%范围的浓度存在。在一些实施方式中,复合材料包含按复合材料的重量计约90%的至少一种无机骨料和/或矿物。

[0049] 在一些实施方式中,无机骨料和/或矿物以按复合材料的重量计:80%至97%、80%至97%、82%至97%、85%至97%或85%至95% (包括其间的任何范围) 的浓度存在。在一些实施方式中,无机骨料和/或矿物以按复合材料的重量计80%、84%、85%、86%、87%、88%、89%、90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%或97% (包括其间的任何值和范围) 的浓度存在。

[0050] 在一个实施方式中,无机骨料和/或矿物是单一无机骨料和/或矿物。在一个实施方式中,无机骨料和/或矿物是至少两种无机骨料和/或矿物的组合。

[0051] 在一些实施方式中,复合材料包含重量比范围为1:20至1:1的交联丙烯酸聚合物和一种或多种无机骨料和/或矿物。在一些实施方式中,复合材料包含重量比范围为1:10至1:1的交联丙烯酸聚合物和一种或多种无机骨料和/或矿物。在一些实施方式中,复合材料包含重量比范围为1:8至1:2的交联丙烯酸聚合物和一种或多种无机骨料和/或矿物。在一些实施方式中,复合材料包含重量比范围为1:6至1:4 (例如,分别为1:6、1:5或1:4) (包括其间的任何值和范围) 的交联丙烯酸聚合物和一种或多种无机骨料和/或矿物。

[0052] 在一些实施方式中,复合材料为平板形式。在一些实施方式中,无机骨料和/或矿物包含陶瓷材料。

[0053] 在一些实施方式中,陶瓷材料选自但不限于氧化铝、氧化锆、氧化铝、石英、石英岩、氧化锆、二氧化钛、二氧化硅、氧化镁、碳化硅、氮化硅、碳化硼、氮化硼、氮化铝、堇青石、

赛隆、氧化钼或其任何混合物。

[0054] 在一些实施方式中,无机骨料和/或矿物选自但不限于粘土、碳酸钙、氢氧化铝、氢氧化镁、氧化铝或其任何组合。在示例性的实施方式中,无机骨料和/或矿物是石英。

[0055] 在一些实施方式中,无机骨料和/或矿物(一种或多种)为一种或多种颗粒的形式。

[0056] 在一些实施方式中,如本文所述,根据颗粒的大小将颗粒分类为至少两组,或在一些实施方式中,将颗粒分为三组,每组关于颗粒的相对直径归类为:“大”、“中”和“小”。

[0057] 在一些实施方式中,颗粒的特征在于直径小于8mm。在一些实施方式中,“直径”为颗粒的最大直径。在一些实施方式中,颗粒的特征在于直径小于4mm。在一些实施方式中,颗粒的特征在于直径为0.1 $\mu$ m至8mm。在一些实施方式中,颗粒的特征在于直径为1 $\mu$ m至8mm。在一些实施方式中,颗粒的特征在于直径为1 $\mu$ m至4mm。

[0058] 在一些实施方式中,按重量计至少80%、至少85%、至少90%或至少95%的所述无机骨料和/或矿物为中值直径在0.001至4mm范围的多种颗粒的形式。

[0059] 在本文中,术语“直径”可以包括至少一个尺寸(例如,长度)的大小。在一些实施方式中,术语“直径”指代多种颗粒的中值大小。在本文中,“颗粒”意为指代一种或多种颗粒。

[0060] 在一些实施方式中,小颗粒的特征在于直径为0.1 $\mu$ m至50 $\mu$ m。在一些实施方式中,小颗粒的特征在于直径为0.1至45 $\mu$ m。在一些实施方式中,小颗粒的特征在于直径为1至50 $\mu$ m。在一些实施方式中,小颗粒的特征在于直径为2至50 $\mu$ m。在一些实施方式中,小颗粒的特征在于直径为3至45 $\mu$ m。

[0061] 在一些实施方式中,小颗粒的特征在于直径为1、5、10、15、20、25、30、35、40、45或50 $\mu$ m,包括其间的任何值和范围。

[0062] 在一些实施方式中,中颗粒的特征在于直径为0.05至1.5mm。在一些实施方式中,中颗粒的特征在于直径为0.05至1.3mm。在一些实施方式中,中颗粒的特征在于直径为0.07至1.2mm。在一些实施方式中,中颗粒的特征在于直径为0.05至1mm。在一些实施方式中,中颗粒的特征在于直径为0.06mm至1mm。在一些实施方式中,中颗粒的特征在于直径为0.05、0.06、0.1、0.5或1mm,包括其间的任何值和范围。

[0063] 在一些实施方式中,小颗粒和中颗粒以按无机骨料和/或矿物的重量计40%至100%、50%至100%、70%至96%、75%至94%或82%至94%的总量存在。

[0064] 在一些实施方式中,小颗粒和中颗粒以按无机骨料和/或矿物的重量计45%、50%、70%、72%、74%、76%、78%、80%、82%、84%、86%、88%、90%、92%、94%或100%(包括其间的任何值和范围)的总量存在。

[0065] 在一些实施方式中,无机骨料和/或矿物的小颗粒以按无机骨料和/或矿物的重量计12%至60%的总量存在。在一些实施方式中,无机骨料和/或矿物的小颗粒以按无机骨料和/或矿物的重量计12%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%或60%的总量存在。

[0066] 在一些实施方式中,大颗粒的特征在于直径为0.5至5mm。在一些实施方式中,大颗粒的特征在于直径为1至5mm。在一些实施方式中,大颗粒的特征在于直径为1至4mm。在一些实施方式中,大颗粒的特征在于直径为2.5至5mm。在一些实施方式中,大颗粒的特征在于直径为2.5至4mm。在一些实施方式中,大颗粒的特征在于直径为2至4mm。在一些实施方式中,大颗粒的特征在于直径为1至8mm或更小。在一些实施方式中,大颗粒的特征在于直径为1至



小于8mm。

[0067] 在一些实施方式中,大颗粒的特征在于直径为1、2、3、4、5、6、7或8mm,包括其间的任何值和范围。

[0068] 在一些实施方式中,大、中和小颗粒的重量比分别在3:0.8:2.5至10:3:8的范围内,包括其间的任何值和范围。在一些实施方式中,大、中和小颗粒的重量比分别在6:1:0.1至1.5:1:0.1的范围内,包括其间的任何值和范围。在一些实施方式中,大、中和小颗粒的重量比分别在4:1:3.5:1、3:1:2.5:1、2:1:1.5:1、1.4:1或1.3:1的范围内,包括其间的任何值和范围。

[0069] 术语“交联密度”指代在所得的“交联聚合物”中形成的交联的密度。可以通过利用丙烯酸聚合物在一定体积的溶剂(例如,甲苯)中的聚合物的%溶解度来计算交联%,其表示聚合物的相对交联。

[0070] 在一些实施方式中,本文所用的术语“交联”和/或“交联的”及其任何语法衍生词通常指代其中聚合分子的两条链通过桥连接的化学过程或其相应的产物、所述桥是由元素、基团或化合物组成的“交联剂”(其通过主要化学物连接链中的某些碳原子)。因此,在一些实施方式中,交联剂化合物的一般性质包括:具有使得能够连接至少两个部分的双或多官能团。

[0071] 在一些实施方式中,公开交联聚合物的特征在于交联密度小于聚合物的20摩尔%、小于16摩尔%、小于15摩尔%、小于14摩尔%、小于13摩尔%、小于12摩尔%、小于11摩尔%、小于10摩尔%、小于9摩尔%、小于8摩尔%、小于7摩尔%、小于6摩尔%或小于5摩尔%。

[0072] 在一些实施方式中,交联聚合物的特征在于交联密度在聚合物的1摩尔%至20摩尔%的范围内。在一些实施方式中,交联聚合物的特征在于交联密度在聚合物的1摩尔%至15摩尔%的范围内。在一些实施方式中,交联聚合物的特征在于交联密度在聚合物的1摩尔%至12摩尔%的范围内。在一些实施方式中,交联聚合物的特征在于交联密度在聚合物的1摩尔%至10摩尔%的范围内。在一些实施方式中,交联聚合物的特征在于交联密度在聚合物的1摩尔%至7摩尔%的范围内。

[0073] 在一些实施方式中,交联聚合物的特征在于交联密度在聚合物的1摩尔%至15摩尔%的范围内。在一些实施方式中,交联聚合物的特征在于交联密度在聚合物的5摩尔%至12摩尔%的范围内。在一些实施方式中,交联聚合物的特征在于交联密度在聚合物的3摩尔%至8摩尔%的范围内。

[0074] 在一些实施方式中,交联聚合物不含多于两个的功能性单体单元。

[0075] 本文所用的术语“%摩尔”指代交联聚合物的摩尔分数或摩尔百分比。另外地或可选地,可以假设单体的所有双键与已经反应的两个或更多个双键来计算交联密度。

[0076] 例如但不限于,包含浓度为约2% (=20g/l)的二丙烯酸酯( $M_w=286\text{g/摩尔}$ )的聚合物提供了 $2 \times 20/286=0.14$ 摩尔的双键/l。利用Avogadro数 $=6.0 \times 10^{23}$ 单位/摩尔,可以以单位/l的方式评估交联密度。

[0077] 在一些实施方式中,交联聚合物的特征在于交联密度在按聚合物的总重量计 $2 \times 10^{20}$ 至 $3 \times 10^{23}$ 单位/l的范围内。在一些实施方式中,交联聚合物的特征在于交联密度在 $2 \times 10^{20}$ 至 $2 \times 10^{24}$ 单位/l的范围内。在一些实施方式中,交联聚合物的特征在于交联密度在

$2 \times 10^{21}$ 至 $2 \times 10^{24}$ 单位/1的范围内。

[0078] 在一些实施方式中,交联聚合物的特征在于交联密度在 $2 \times 10^{22}$ 至 $2 \times 10^{24}$ 单位/1的范围内。在一些实施方式中,交联聚合物的特征在于交联密度在 $2 \times 10^{22}$ 至 $3 \times 10^{23}$ 单位/1的范围内。在一些实施方式中,交联聚合物的特征在于交联密度在 $2 \times 10^{20}$ 至 $2 \times 10^{25}$ 单位/1的范围内。在一些实施方式中,交联聚合物的特征在于交联密度在 $2 \times 10^{21}$ 至 $2 \times 10^{25}$ 单位/1的范围内。在一些实施方式中,交联聚合物的特征在于交联密度在 $2 \times 10^{22}$ 至 $2 \times 10^{25}$ 单位/1的范围内。在一些实施方式中,交联聚合物的特征在于交联密度在 $1 \times 10^{23}$ 至 $3 \times 10^{23}$ 单位/1的范围内。

[0079] 在一些实施方式中,交联聚合物的特征在于粘度为至少25、至少50、至少100、至少150、至少250、至少400、至少650、至少800、至少1,000或至少1,200cP。在一些实施方式中,交联聚合物的特征在于粘度为小于1,200、小于1,000、小于800、小于650、小于400、小于250、小于100、小于50或小于25cP。在一些实施方式中,交联聚合物的特征在于粘度在50至1,000cP的范围内。在一些实施方式中,交联聚合物的特征在于粘度在250至650cP的范围内。在一些实施方式中,交联聚合物的特征在于粘度在25至1,200cP的范围内。在一些实施方式中,交联聚合物的特征在于粘度在50至1,200cP的范围内。在一些实施方式中,交联聚合物的特征在于粘度在200至700cP的范围内。

[0080] 在一些实施方式中,聚合主链包含选自但不限于下列的丙烯酸单体单元:甲基丙烯酸甲酯(MMA)、2-乙基己基丙烯酸酯(2-EHA)、2-乙基己基丙烯酸甲酯、正丁基丙烯酸酯、正丁基丙烯酸甲酯、异丁基丙烯酸甲酯、异冰片基丙烯酸酯、异冰片基丙烯酸甲酯或衍生自丙烯酸、甲基丙烯酸任何单体单元、或其任何衍生物或组合。

[0081] 如以下实施例部分所述,在一些实施方式中,MMA和2-EHA的组合(更不用说在其电流比范围内)提供了降低的模量和挠曲强度,表明复合材料产品(例如,平板)的挠性增加。

[0082] 在一些实施方式中,单体单元包含MMA和2-EHA或其任何衍生物。在一些实施方式中,MMA和2-EHA存在于不同的聚合主链,或者在一些实施方式中,至少部分存在于相同的聚合主链(即形成共聚物)。在一些实施方式中,本文包括包含MMA和2-EHA两者的共聚物。

[0083] 在一些实施方式中,MMA和2-EHA或其衍生物分别以10:1至1:1、6:1至2:1或5:1至3:1范围的重量比存在。

[0084] 在一些实施方式中,MMA和2-EHA分别以10:1、9:1、8:1、7:1、6:1、5:1、4:1、3:1、2:1或1:1范围(包括其间的任何值和范围)的重量比存在。

[0085] 在一些实施方式中,聚合主链中按重量计至少30%、至少40%、至少45%或至少50%的单体单元衍生自丙烯酸甲酯。

[0086] 在一些实施方式中,聚合主链中按重量计小于95%、小于90%、小于85%、小于80%、小于75%、小于70%、小于65%、小于60%、小于55%或小于50%的单体单元衍生自丙烯酸甲酯。

[0087] 在一些实施方式中,聚合主链中按重量计40%至95%的单体单元衍生自丙烯酸甲酯。在一些实施方式中,聚合主链中按重量计50%至95%的单体主链衍生自丙烯酸甲酯。在一些实施方式中,聚合主链中按重量计40%至90%的单体单元衍生自丙烯酸甲酯。在一些实施方式中,聚合主链中按重量计50%至90%的单体单元衍生自丙烯酸甲酯。在一些实施方式中,聚合主链中按重量计80%至95%的单体单元衍生自丙烯酸甲酯。

[0088] 在一些实施方式中,交联剂包括:三乙二醇二丙烯酸甲酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸甲酯、脂肪族聚氨酯二丙烯酸酯、聚氨酯二丙烯酸甲酯、丁二醇二丙烯酸甲酯(BDDMA)及其任何衍生物或组合。

[0089] 交联剂的进一步非限制性实例为三羟甲基丙烷三丙烯酸甲酯(TMPTMA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、多官能树枝状丙烯酸酯和具有三个或更多个官能团的丙烯酸甲酯及其任何衍生物或组合。

[0090] 在一些实施方式中,交联剂具有一个或多个双官能团。在一些实施方式中,交联剂包含双官能团或由双官能团组成。在一些实施方式中,交联剂具有一个或多个三官能团。在一些实施方式中,交联剂的特征在于具有多于一个的官能团。这可以使例如交联剂连接至少三个单体单元。

[0091] 在一些实施方式中,聚合主链与一个或多个交联剂的摩尔比分别为1:100至1:2。在一些实施方式中,聚合主链与一个或多个交联剂的摩尔比分别为1:50至1:10。在一些实施方式中,聚合主链与一个或多个交联剂的摩尔比分别为1:120至1:1。在一些实施方式中,聚合主链与一个或多个交联剂的摩尔比分别为1:50至1:2。在一些实施方式中,聚合主链与一个或多个交联剂的摩尔比分别为1:100至1:10。在一些实施方式中,聚合主链与一个或多个交联剂的摩尔比分别为1:100至1:1。

[0092] 在一些实施方式中,交联聚合物包含按重量计小于30%、小于25%、小于20%、小于15%、小于10%、小于5%、小于2%或小于1%的交联剂(以交联聚合物的总重量计)。在一些实施方式中,交联聚合物包含按重量计1%至20%的交联剂。在一些实施方式中,交联聚合物包含按重量计0.05%至30%的交联剂。在一些实施方式中,交联聚合物包含按重量计1%至30%的交联剂。

[0093] 在一些实施方式中,复合材料包含小于1%、小于0.5%或小于0.1%的苯乙烯(例如,作为游离苯乙烯或以单体单元的形式)(以复合材料和/或组合物的总重量计)。在一些实施方式中,复合材料不含或基本上不含苯乙烯。

[0094] 在一些实施方式中,复合材料包含小于1%、小于0.5%或小于0.1%、或小于0.01%的重金属。在一些实施方式中,复合材料不含或基本上不含重金属(例如,钴)(以复合材料和/或组合物的总重量计)。在一些实施方式中,“重金属”意指过渡金属。

[0095] 耐光性

[0096] 在一些实施方式中,本公开的复合材料是电磁辐射稳定的。在一些实施方式中,本公开的复合材料是可见光稳定的。在一些实施方式中,本公开的复合材料是U.V.稳定的。

[0097] 在一些实施方式中,“电磁辐射稳定的”,例如,“U.V.稳定的”意为在用辐射(例如,U.V.辐射)照射本公开的复合材料时,该复合材料保持基本整合(不破裂),并显示出最小的颜色改变,如通过例如 $\Delta E$ 颜色值所证明。

[0098] 术语“U.V.光”或“U.V.辐射”指代电磁辐射,其波长短于可见光的波长,但长于X射线的波长,在10nm至400nm的范围内,并且能量为3eV至124eV。在一些实施方式中,术语“紫外线辐射”指代其波长在约80nm至约400nm(例如,300至400nm)范围内的辐射。在一些实施方式中,U.V.A.指代315-400nm范围的波长。在一些实施方式中,U.V.B.指代280-315nm范围的波长。术语“可见光”指代具有人眼对其具有显著响应的波长的光,为约435nm至约670nm。

[0099] 在一些实施方式中,根据国际标准化组织(International Organization for

Standardization) (ISO) 4892-2, 在暴露于 $65\text{W}/\text{m}^2$ 的U.V.照射(例如,通过氙弧灯)1000小时后,复合材料表现出小于5、小于4、小于3或小于2的 $\Delta E$ 值。

[0100] 术语“ $\Delta E$ ”指代根据国际照明委员会(International Commission on Illumination)指定的“Lab显示系统”的CIELAB颜色空间(也称为:“偏移”或“差异”)。在此CIELAB颜色空间中,颜色由三个类别 $L^*$ 、 $a^*$ 和 $b^*$ (在本文分别称为“L”、“a”和“b”)定义,在本领域中使用的情況下, $L^*$ 定义颜色的亮度,并且 $a^*$ 和 $b^*$ 都定义给定颜色的色相(hue)和饱和度特性。

[0101] 在一些实施方式中,可以使用例如 $\Delta E^*_{ab}$ 、 $\Delta E^*_{94}$ 或DE2000量度来计算“ $\Delta E$ ”,其中 $\Delta E$ 代表初始复合材料与在特定条件下暴露于U.V.照射后的复合材料之间的颜色差异。 $\Delta E$ 越大,两种颜色之间的差异越大。 $\Delta E$ 测量的进一步实施方式在下文实施例部分描述。

[0102] 在一些实施方式中,根据ISO 4892-2,在暴露于 $65\text{W}/\text{m}^2$ 的U.V.照射(例如,通过氙弧灯)1000小时后,复合材料表现出小于5、小于4、小于3或小于2的 $\Delta b$ 值,其中 $\Delta b$ 代表由初始复合材料与在特定条件下暴露于U.V.照射后的复合材料之间的Lab显示系统的坐标b定义的颜色饱和度差异。

[0103] 在一些实施方式中,复合材料的特征在于在限定的 $K_L$ 范围内,在50-200小时的辐射暴露后,白度指数变化(whiteness index variation) ( $\Delta WI$ ) 小于55%、小于45%、小于35%、小于25%、小于15%或小于5%。

[0104] 在一些实施方式中,复合材料的特征在于在限定的 $K_L$ 范围内,在50-200小时的辐射暴露后,黄度指数变化( $\Delta YI$ ) 小于75%、小于65%、小于55%、小于45%、小于35%、小于25%、小于15%或小于5%。

[0105] 在一些实施方式中,“辐射暴露”意指U.V.辐射暴露,如贯穿本文所定义(例如,U.V.A.或U.V.B.)。

[0106] 在一个实施方式中,“特征”与包括同义。在一个实施方式中,“特征”与组成同义。在一个实施方式中,术语“复合材料”可与术语“组合物”互换。

[0107] 机械表征

[0108] 在一些实施方式中,复合材料的特征在于玻璃化转变温度( $T_g$ ) 在 $60^\circ\text{C}$ 至 $120^\circ\text{C}$ 的范围内。在一些实施方式中,复合材料的特征在于 $T_g$ 在 $65^\circ\text{C}$ 至 $110^\circ\text{C}$ 的范围内。在一些实施方式中,复合材料的特征在于 $T_g$ 在 $75^\circ\text{C}$ 至 $95^\circ\text{C}$ 的范围内。在一些实施方式中,复合材料的特征在于 $T_g$ 在 $75^\circ\text{C}$ 至 $110^\circ\text{C}$ 的范围内。在一些实施方式中,复合材料的特征在于 $T_g$ 在 $65^\circ\text{C}$ 至 $95^\circ\text{C}$ 的范围内。在一些实施方式中,复合材料的特征在于 $T_g$ 在 $50^\circ\text{C}$ 至 $90^\circ\text{C}$ 的范围内。在一些实施方式中,复合材料的特征在于 $T_g$ 在 $70^\circ\text{C}$ 至 $110^\circ\text{C}$ 的范围内。在一些实施方式中,复合材料的特征在于 $T_g$ 在 $70^\circ\text{C}$ 至 $100^\circ\text{C}$ 的范围内。

[0109] 在一些实施方式中,复合材料的特征在于 $T_g$ 为 $50^\circ\text{C}$ 、 $55^\circ\text{C}$ 、 $60^\circ\text{C}$ 、 $65^\circ\text{C}$ 、 $70^\circ\text{C}$ 、 $75^\circ\text{C}$ 、 $80^\circ\text{C}$ 、 $85^\circ\text{C}$ 、 $90^\circ\text{C}$ 、 $95^\circ\text{C}$ 、 $100^\circ\text{C}$ 、 $105^\circ\text{C}$ 、 $110^\circ\text{C}$ 、 $115^\circ\text{C}$ 或 $120^\circ\text{C}$ ,包括其间的任何值和范围。

[0110] 在一些实施方式中,复合材料的特征在于杨氏模量在10,000至30,000MPa的范围内。在一些实施方式中,复合材料的特征在于杨氏模量在13,000至30,000MPa的范围内。在一些实施方式中,复合材料的特征在于杨氏模量在16,000至25,000MPa的范围内。在一些实施方式中,复合材料的特征在于杨氏模量在15,000至25,000MPa的范围内。在一些实施方式中,复合材料的特征在于杨氏模量在10,000至25,000MPa的范围内。在一些实施方式中,复

合材料的特征在于杨氏模量在11,000至25,000MPa的范围内。在一些实施方式中,复合材料的特征在于杨氏模量在15,000至30,000MPa的范围内。

[0111] 在一些实施方式中,复合材料的特征在于杨氏模量为10,000、11,000、12,000、13,000、14,000、15,000、16,000、17,000、18,000、19,000、20,000、21,000、22,000、23,000、24,000、25,000、26,000、27,000、28,000、29,000或30,000MPa,包括其间的任何值和范围。

[0112] 术语“杨氏模量”指代给定材料的刚度的测量。可以通过将拉伸应力除以拉伸应变来计算杨氏模量。

[0113] 在一些实施方式中,复合材料的特征在于挠曲强度在40至110MPa的范围内。在一些实施方式中,复合材料的特征在于挠曲强度在50至110MPa的范围内。在一些实施方式中,复合材料的特征在于挠曲强度在55至110MPa的范围内。在一些实施方式中,复合材料的特征在于挠曲强度在60至95MPa的范围内。在一些实施方式中,复合材料的特征在于挠曲强度在50至120MPa的范围内。在一些实施方式中,复合材料的特征在于挠曲强度在60至110MPa的范围内。在一些实施方式中,复合材料的特征在于挠曲强度在60至100MPa的范围内。在一些实施方式中,复合材料的特征在于挠曲强度在50至95MPa的范围内。在一些实施方式中,复合材料的特征在于挠曲强度在45至95MPa的范围内。

[0114] 在一些实施方式中,复合材料的特征在于挠曲强度为40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、100、105或110MPa,包括其间的任何值和范围。

[0115] 在一些实施方式中,术语“挠曲强度”——也称为屈服强度(yield strength)或弯曲强度——是材料或构件的机械参数,其定义为在负载下抵抗非弹性横向变形的能力,该非弹性横向变形可以使用常规测定法(如横向弯曲测试)容易地定量和比较。

[0116] 在一些实施方式中,复合材料的特征在于热变形温度(HDT)为至少35℃、至少45℃、至少55℃、至少65℃、至少70℃或至少75℃。在一些实施方式中,复合材料的特征在于HDT在55℃至110℃的范围内。在一些实施方式中,复合材料的特征在于HDT在65℃至110℃的范围内。在一些实施方式中,复合材料的特征在于HDT在55℃至100℃的范围内。在一些实施方式中,复合材料的特征在于HDT在65℃至100℃的范围内。

[0117] 在一些实施方式中,复合材料的特征在于HDT为55℃、60℃、65℃、70℃、75℃、80℃、85℃、90℃、95℃、100℃、105℃或110℃,包括其间的任何值和范围。

[0118] 在一些实施方式中,本文所用的术语“热变形温度(HDT)”旨在指代当复合材料以恒定速率加热以及向其施加给定负载时复合材料变形的温度。

[0119] 添加剂

[0120] 在一些实施方式中,组合物或复合材料包含赋形剂。在一些实施方式中,组合物或复合材料包含增韧剂。在一些实施方式中,增韧剂连接或结合至交联聚合物。在一些实施方式中,增韧剂选自但不限于聚氨酯单丙烯酸酯、聚氨酯二丙烯酸酯、聚氨酯三丙烯酸酯或其任何组合或聚合物。在一些实施方式中,增韧剂的特征在于组合物中预定的粒度和量。在一些实施方式中,增韧剂由一种或多种接枝聚合物制成。在一些实施方式中,接枝聚合物分别包含丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯聚合物、丙烯酸酯-丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯聚合物、丙烯腈或丙烯腈-丁二烯-苯乙烯聚合物或共聚物。

[0121] 在一些实施方式中,增韧剂包含选自但不限于下列的材料:聚氨酯、单丙烯酸酯、聚氨酯二丙烯酸酯、聚氨酯三丙烯酸酯或其任何组合。在一些实施方式中,增韧剂包含核-

壳聚合结构或呈核-壳聚合结构的形式。在一些实施方式中,核-壳聚合物包含弹性体材料。在一些实施方式中,弹性体材料包含接枝聚合物和/或橡胶增韧剂。在一些实施方式中,核-壳聚合增韧剂与丙烯酸系聚合物相分离。在一个实施方式中,复合材料包含核-壳聚合增韧剂。在一个实施方式中,核-壳聚合增韧剂与丙烯酸系聚合物相分离。

[0122] 术语“弹性体”在本领域中具有共同的含义,并且在一些实施方式中指代可以拉伸至其原始长度的至少两倍,并且然后通过力返回至其原始形状的合成橡胶、塑料或其它聚合物。

[0123] 在一些实施方式中,壳包含不含或基本上不含反应性基团的接枝聚合材料。在一些实施方式中,核-壳聚合结构还包含多核-壳聚合结构。

[0124] 可以用作核材料的弹性体的非限制性实例包括聚丁二烯、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸基酯及其任选与聚苯乙烯、聚丙烯腈或聚硫化物的共聚物或三元共聚物。

[0125] 在一些实施方式中,核包含聚丁二烯或聚丙烯酸丁酯。在一些实施方式中,核包括包含苯乙烯丁二烯或其聚合物的弹性体。在进一步的示例性实施方式中,核包括包含硅酮或其聚合物的弹性体。

[0126] 聚合壳材料的非限制性实例包括聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯和聚丙烯酸甲酯单聚合物、共聚物或三元共聚物或苯乙烯-丙烯腈-缩水甘油基丙烯酸甲酯三元共聚物。

[0127] 如以下实施例部分所证明,具有具体浓度的具体类型的增韧剂可以提供优异的机械性质,例如挠曲强度降低以及 $T_g$ 和HDT降低。

[0128] 在一些实施方式中,增韧剂以按交联聚合物的重量计0.1%至30%的浓度存在。在一些实施方式中,增韧剂以按交联聚合物的重量计1%至30%的浓度存在。在一些实施方式中,增韧剂以按交联聚合物的重量计0.5%至30%的浓度存在。在一些实施方式中,增韧剂以按交联聚合物的重量计0.5%至25%的浓度存在。在一些实施方式中,增韧剂以按交联聚合物的重量计0.5%至15%的浓度存在。

[0129] 在一些实施方式中,增韧剂以按交联聚合物的重量计0.1%、0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%、5.5%、6%、6.5%、7%、7.5%、8%、8.5%、9%、9.5%、10%、10.5%、11%、11.5%、12%、12.5%、13%、13.5%、14%、14.5%、15%、15.5%、16%、16.5%、17%、17.5%、18%、18.5%、19%、19.5%、20%、20.5%、21%、21.5%、22%、22.5%、23%、23.5%、24%、24.5%、25%、25.5%、26%、26.5%、27%、27.5%、28%、28.5%、29%、29.5%或30% (包括其间的任何值和范围) 的浓度存在。

[0130] 在一些实施方式中,复合材料进一步包含偶联剂(也称为“粘合剂”)。在一些实施方式中,偶联剂被配置以与无机材料(如无机骨料和/或矿物)接触。在一些实施方式中,偶联剂与丙烯酸聚合主链和至少一种无机骨料和/或矿物缔合(例如,物理连接或吸附)。

[0131] 在一些实施方式中,偶联剂共价地连接至聚合主链的单体单元。在一些实施方式中,偶联剂衍生自丙烯酰基。

[0132] 在一个实施方式中,本文可互换使用的术语“偶联”、“缔合”、“连接”(不同于“交联剂”)及其任何语法衍生词描述了有机和无机材料(例如,无机骨料和/或矿物和丙烯酸聚合物)之间的连接,其通过使用偶联分子来进行和/或促进,其中连接可以以非限制性方式是共价的。

[0133] 在一些实施方式中,偶联剂选自但不限于烷氧基硅烷或其任何衍生物。

[0134] 在一些实施方式中,偶联剂以按复合材料的总重量计0.01%至0.5%范围的浓度存在。在一些实施方式中,偶联剂以按复合材料的总重量计0.01%至0.4%范围的浓度存在。在一些实施方式中,偶联剂以按复合材料的总重量计0.02%至0.4%范围的浓度存在。在一些实施方式中,偶联剂以按复合材料的总重量计0.01%、0.02%、0.03%、0.05%、0.1%、0.2%、0.3%、0.4%或0.5% (包括其间的任何值和范围) 的浓度存在。

#### [0135] 制备方法

[0136] 根据本发明的一些实施方式的另一方面,提供了用于获得其实施方式中本公司的复合材料或包含由交联聚合物和无机骨料和/或矿物制成的复合材料的组合物的方法。

[0137] 在一些实施方式中,方法包括以下步骤:

[0138] (i) 混合包含下列的多种材料:丙烯酸单体、至少一种交联剂、过氧化物引发剂和一种或多种聚合物稳定剂,从而获得交联聚合物的混合物;

[0139] (ii) 向混合物添加无机骨料和/或矿物;和

[0140] (iii) 在90°C以上的温度下固化混合物。

[0141] 在一些实施方式中,步骤(i)的混合进一步包括添加增韧剂。

[0142] 在一些实施方式中,通过混合聚合主链、至少一种交联剂、至少一种引发剂和任选地至少一种增韧剂以及一种或多种聚合物稳定剂来获得交联聚合物。

[0143] 在一些实施方式中,过氧化物引发剂选自但不限于:过氧化二苯甲酰、过氧化月桂酰、叔丁基过氧化氢、过氧化环己酮、甲基乙基过氧化物、叔丁基过氧辛酸酯、叔丁基过氧苯甲酸酯、过氧化二枯基、1,1-双(叔丁基过氧基)3,3,5-三甲基环己烷、叔丁基过氧马来酸酯、偶氮二异丁腈(AIBN)及其任何衍生物或组合。

[0144] 在一些实施方式中,聚合物稳定剂选自但不限于醌、苯酚、胺或其任何组合。

[0145] 在一些实施方式中,步骤(i)的丙烯酸单体包括MMA。

[0146] 在一些实施方式中,步骤(i)的材料进一步包括PMMA和/或粘性增强化合物。在一些实施方式中,步骤(i)的材料进一步包括甲基丙烯酸(MAA)。

[0147] 在非限制示例性实施方式中,步骤(i)的混合材料包含(按%w/w计):50%至60%的MMA、10%至20%的2-EHA、2%至10%的聚氨酯二丙烯酸酯、15%至25%的PMMA、0.5%至2%的交联剂(例如,三乙二醇二丙烯酸甲酯)和1%至5%的MAA。

[0148] 在一些实施方式中,通过混合(在步骤(i)中)聚合主链、至少一种交联剂和至少一种增韧剂来获得交联聚合物。在一些实施方式中,通过混合聚合主链和至少一种交联剂获得交联聚合物。

[0149] 上文在“组合物”下描述了单体(和单体单元)、交联剂、增韧剂、过氧化物引发剂、无机骨料和/或矿物和聚合物稳定剂的实施方式。

[0150] 在一些实施方式中,方法进一步包括在固化步骤之前,将混合物或混合物的化合物(例如,单体、交联剂、过氧化物引发剂)倾倒在载体、模板或暂时性支撑物(temporary support)上的另外步骤。

[0151] 支撑物的非限制性实例选自橡胶、纸、塑料或任何其它聚合材料、硅片等,其具有或不具有支撑框架或成形框架,以及模具,如橡胶托盘模具。

[0152] 在一些实施方式中,在本文中可互换使用的术语“固化(cure、curing)及其任何语

法衍生词指代通过缩合、交联、聚合或硫化的化学反应改变材料的物理性质。典型地但非排他性地,通过单独或在一些实施方式中结合指定压力的热和催化剂的作用来辅助固化。

[0153] 在一些实施方式中,在固化步骤之前,将混合物倾倒至期望的平板形式(例如,大小为400cm×200cm×3cm,具有或不具有壁成形)的模具中。在一些实施方式中,在固化步骤之前,通过真空和/或振动将混合物压缩。在一些实施方式中,在例如约100吨的高压下进行振动压缩。

[0154] 在一些实施方式中,固化步骤进一步包括在固化过程中添加偶联剂的步骤。

[0155] 在一些实施方式中,方法进一步包括将合适量的至少一种添加剂添加至混合物或平板产品中的步骤。这种添加剂可以包括例如着色剂、化学试剂、抗微生物物质、杀真菌剂等或其任何组合。在一些实施方式中,在固化过程中添加添加剂。在一些实施方式中,可以在生产的各个阶段(例如,添加至原料的掺混物或在混合步骤期间)将添加剂添加至混合物中。

[0156] 在一些实施方式中,添加剂可以存在于最终组合物(也称为“石材产品”)中。在一些实施方式中,添加剂可以进一步确定最终组合物的各种特性。这种特性可以包括物理性质,如:颜色、纹理、显示图案等;化学性质,如例如耐化学性、pH性质等;生物学性质,如例如抗菌性质等;和/或机械性质,如例如,韧度、挠曲强度、耐刮擦性(scratch resistance)、抗冲击性等。

[0157] 在一些实施方式中,术语“着色剂”可以包括染料、颜料、着色剂的组合等,或其任何形式的任何组合,如液体、膏剂、流体等。

[0158] 在一些实施方式中,在70℃以上、80℃以上、90℃以上、95℃以上、100℃以上或110℃以上的温度(也称为:“固化温度”)下执行固化步骤。在一些实施方式中,固化温度小于130℃、小于120℃、小于115℃、小于110℃、小于105℃、小于100℃、小于95℃或小于90℃。

[0159] 在一些实施方式中,固化温度在70℃至130℃的范围内。在一些实施方式中,固化温度在80℃至130℃的范围内。在一些实施方式中,固化温度在90℃至130℃的范围内。在一些实施方式中,固化温度在70℃至120℃的范围内。在一些实施方式中,固化温度在80℃至120℃的范围内。在一些实施方式中,固化温度在90℃至120℃的范围内。在一些实施方式中,固化温度在95℃至120℃的范围内。在一些实施方式中,固化温度在70℃至110℃的范围内。在一些实施方式中,固化温度在80℃至110℃的范围内。在一些实施方式中,固化温度在90℃至110℃的范围内。在一些实施方式中,固化温度在95℃至110℃的范围内。在一些实施方式中,固化温度在95℃至105℃的范围内。

[0160] 在一些实施方式中,以至少20分钟、至少25分钟、至少30分钟、至少35分钟、至少40分钟、至少45分钟、至少50分钟、至少55分钟或至少60分钟的持续时间(也称为“固化持续时间”)进行固化。在一些实施方式中,在小于40、小于45、小于50、小于55、小于60、小于70、小于90或小于120分钟的持续时间下进行固化。

[0161] 在一些实施方式中,固化持续时间为20至90分钟。在一些实施方式中,固化持续时间为20至70分钟。在一些实施方式中,固化持续时间为20至45分钟。在一些实施方式中,固化持续时间为30至90分钟。在一些实施方式中,固化持续时间为30至70分钟。在一些实施方式中,固化持续时间为30至60分钟。在一些实施方式中,固化持续时间为30至45分钟。

[0162] 定义



[0163] 在一个实施方式中,术语“复合材料”可与“组合物”互换。在一个实施方式中,术语“复合材料”在本文中用于表示该组合物由至少两种组分制成,即由非原始物质制成。在一些实施方式中,两种或更多种物质具有不同的特性,并在在每种物质中保持其同一性,同时为整体贡献期望的性质。

[0164] 在一些实施方式中,术语“单体”指代可以化学地结合其它分子以形成聚合物的分子。

[0165] 在一些实施方式中,术语“单体单元”指代衍生自相应单体的重复单元。聚合物包含单体单元或由单体单元制成。“衍生自”意为指代在聚合过程中获得的化合物。

[0166] 在一些实施方式中,术语“聚合物”描述了由彼此共价连接的多个重复结构单元(单体单元)组成的有机物质。

[0167] 在一些实施方式中,术语“聚合主链”通常指代包含单体单元的聚合物。应理解,在本发明的上下文中,术语“聚合主链”指代聚合物骨架的主链以及从聚合物骨架突出的支链。支链可以包含本文所述的任一单体单元中的一种或多种。

[0168] 在一些实施方式中,术语“过氧化物引发剂”或“自由基”指代可以引发聚合的自由基建造嵌段(一个或多个)。由于引发剂可以通过从碳-氢键中夺取氢而生成自由基,因此当其有机材料(如聚合物)组合使用时,可以形成化学键。产生自由基单体单元后,随着在自由基位点上连续添加建造嵌段,聚合物链迅速增长。

[0169] 可以使用但不限于下列的水溶性示例性引发剂:过氧化物,如过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠、过氧化氢、过氧化苯甲酰、氢过氧化枯烯或过氧化二叔丁基;氧化还原指示剂——其是上述过氧化物和还原剂的组合,所述还原剂如亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、硫代硫酸盐、甲脒亚磺酸(formamidinesulfinic acid)或抗坏血酸;或偶氮系自由基聚合引发剂,如但不限于2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)(AIBN)、AIBNCOOH和2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)和过硫酸钾(PPS)或其任何衍生物或组合。

[0170] 上文描述了引发剂的进一步非限制性实施方式。

[0171] 在一些实施方式中,本文所述的颗粒的大小代表平均大小,或者在一些实施方式中,代表多个颗粒复合材料或颗粒的中值大小。

[0172] 如本文所指代,术语“平板”、“人工大理石”、“工程石材”和“石英表面”可以互换使用。因此,当提及术语“平板”、“人工大理石”、“工程石材”和“石英表面”中的任一种时,其暗示所有术语均被覆盖。

[0173] 在一些实施方式中,术语“平板”还涉及平板的任何块、区域或部分。

[0174] 在一些实施方式中,术语“聚合物稳定剂”或“稳定剂”指代在聚合期间具有防止氧化、自由基形成和交联反应的功能的材料,如聚合物。

[0175] 在一些实施方式中,术语“烷基”描述了包括直链和支链基团的脂族烃。优选地,烷基基团具有21至100个碳原子,更优选地21-50个碳原子。每当在本文陈述数值范围(例如“21-100”)时,其暗示基团(在这种情况下烷基基团)可以含有21个碳原子、22个碳原子、23个碳原子等,上至并且包括100个碳原子。在本发明的上下文中,“长烷基”是在其主链中具有至少20个碳原子的烷基(连续共价连接的原子最长路径)。因此,短烷基具有20个或更少的主链碳。如本文所定义,烷基可以是取代的或未取代的。

[0176] 在一些实施方式中,如本文所用,术语“烷基”也涵盖饱和或不饱和烃,因此此术语

进一步涵盖烯基和炔基。

[0177] 在一些实施方式中,如本文所定义,术语“烯基”描述了具有至少两个碳原子和至少一个碳-碳双键的不饱和烷基。如上文所定义,烯基可以被一个或多个取代基取代或未被取代。

[0178] 在一些实施方式中,如本文所定义,术语“炔基”是具有至少两个碳原子和至少一个碳-碳三键的不饱和烷基。如上文所述,炔基可以被一个或多个取代基取代或未被取代。

[0179] 在一些实施方式中,术语“环烷基”描述了全碳单环或稠和环(即,共享一对相邻的碳原子的环)基团,其中一个或多个环不具有完全共轭的 $\pi$ 电子系统。如本文所述,环烷基基团可以是取代的或未被取代的。

[0180] 在一些实施方式中,术语“芳基”描述了具有完全共轭 $\pi$ 电子系统的全碳单环或稠环多环(即,共享相邻的碳原子对的环)基团。如本文所述,芳基基团可以是取代的或未被取代的。

[0181] 在一些实施方式中,如本文所定义,术语“烷氧基”描述了-O-烷基和-O-环烷基基团。

[0182] 在一些实施方式中,如本文所定义,术语“芳氧基”描述了-O-芳基。

[0183] 本文通式中的烷基、环烷基和芳基基团中的每一个可以被一个或多个取代基取代,借此根据取代基团及其在分子中的位置,每个取代基基团可以独立地为例如,卤化物、烷基、烷氧基、环烷基、烷氧基、硝基、胺、羟基、硫醇、硫代烷氧基、硫炔基、羧基、酰胺、芳基和芳氧基。还考虑了另外的取代基。

[0184] 在一些实施方式中,术语“丙烯酰基”描述了 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}'$ 基团,其中 $\text{R}'$ 如本文所定义。

[0185] 在一些实施方式中,术语“卤化物”、“卤素”或“卤代(halo)”描述了氟、氯、溴或碘。

[0186] 在一些实施方式中,术语“卤代烷基”描述了如本文所定义的烷基基团,其进一步被一个或多个卤化物(一种或多种)取代。

[0187] 在一些实施方式中,术语“卤代烷氧基”描述了如本文所定义的烷氧基基团,其进一步被一个或多个卤化物(一种或多种)取代。

[0188] 在一些实施方式中,术语“羟基(hydroxyl)”或“羟基(hydroxy)”描述了-OH基团。

[0189] 在一些实施方式中,术语“硫醇基”或“硫醇”描述了-SH基团。

[0190] 在一些实施方式中,如本文所定义,术语“硫代烷氧基”描述了-S-烷基基团和-S-环烷基基团。

[0191] 在一些实施方式中,如本文所定义,术语“硫代芳氧基”描述了-S-芳基和-S-杂芳基。

[0192] 在一些实施方式中,术语“胺”描述了- $\text{NR}'\text{R}$ 基团,其中 $\text{R}'$ 和 $\text{R}$ 如本文所述。

[0193] 在一些实施方式中,术语“杂芳基”描述了在环(一个或多个)中具有一个或多个原子(如例如氮、氧和硫)并且另外具有完全共轭的 $\pi$ 电子系统的单环或稠和环(即,共享一对相邻的原子的环)。杂芳基基团的实例非限制地包括吡咯、呋喃、噻吩、咪唑、**噻唑**、噻唑、吡啶、嘧啶、喹啉、异喹啉和嘌呤。

[0194] 在一些实施方式中,术语“杂脂环族”或“杂环基”描述了在环(一个或多个)中具有一个或多个原子(如氮、氧和硫)的单环或稠和环。环也可以具有一个或多个双键。然而,该

环不一定具有完全共轭的 $\pi$ 电子系统。非限制性代表性实例是哌啶、哌嗪、四氢呋喃、四氢吡喃、吗啉代等。

[0195] 在一些实施方式中,术语“羧基”或“羧酸酯”描述了 $-C(=O)-OR'$ 基团,其中如本文所定义, $R'$ 是氢、烷基、环烷基、烯基、芳基、杂芳基(通过环碳键合)或杂脂环族(通过环碳键合)。

[0196] 在一些实施方式中,术语“羰基”描述了 $-C(=O)-R'$ 基团,其中 $R'$ 如上文所定义。

[0197] 上述术语还包括其硫代衍生物(硫代羧基和硫代羰基)。

[0198] 在一些实施方式中,术语“硫代羰基”描述了 $-C(=S)-R'$ 基团,其中 $R'$ 如上文所定义。

[0199] 在一些实施方式中,“硫代羧基”基团描述了 $-C(=S)-OR'$ 基团,其中 $R'$ 如本文所定义。

[0200] 在一些实施方式中,“亚磺酰基”基团描述了 $-S(=O)-R'$ 基团,其中 $R'$ 如本文所定义。

[0201] 在一些实施方式中,“磺酰基”或“磺酸酯”基团描述了 $-S(=O)_2-R'$ 基团,其中 $R'$ 如本文所定义。

[0202] 在一些实施方式中,“氨基甲酰基”或“氨基甲酸酯”基团描述了 $-OC(=O)-NR'R''$ 基团,其中 $R'$ 如本文所定义,并且如 $R'$ 定义 $R''$ 。

[0203] 在一些实施方式中,“硝基”基团指代 $-NO_2$ 基团。

[0204] 在一些实施方式中,“氰基”或“腈”基团指代 $-C\equiv N$ 基团。

[0205] 在一些实施方式中,术语“叠氮化物”指代 $-N_3$ 基团。

[0206] 在一些实施方式中,术语“磺酰胺”指代 $-S(=O)_2-NR'R''$ 基团,其中 $R'$ 和 $R''$ 如本文所定义。

[0207] 在一些实施方式中,术语“膦酰基”或“膦酸酯”描述了 $-O-P(=O)(OR')_2$ 基团,其中 $R'$ 如上文所定义。

[0208] 在一些实施方式中,术语“氧膦基”描述了 $-PR'R''$ 基团,其中 $R'$ 和 $R''$ 如上文所定义。

[0209] 在一些实施方式中,如本文所定义,术语“烷芳基”描述了如本文所定义的被芳基取代的烷基。示例性的烷芳基是苄基。

[0210] 在一些实施方式中,术语“杂芳基”描述了在环(一个或多个)中具有一个或多个原子(如例如,氮、氧和硫)并且另外具有完全共轭的 $\pi$ 电子系统的单环或稠合环(即,共享一对相邻的原子的环)。杂芳基基团的实例非限制地包括吡咯、呋喃、噻吩、咪唑、**噁**唑、噻唑、吡唑、吡啶、嘧啶、喹啉、异喹啉和嘌呤。如上文所述,杂芳基基团被一个或多个取代基取代或未被取代。代表性的实例包括噻二唑、吡啶、吡咯、**噁**唑、吡啶、嘌呤等。

[0211] 在一些实施方式中,本文中提及的术语“卤代”和“卤化物”可互换地描述卤素的原子,即氟、氯、溴或碘,在本文中也称为氟、氯、溴和碘。

[0212] 在一些实施方式中,术语“卤代烷基”描述了进一步被一个或多个卤化物(一种或多种)取代的如上所定义的烷基基团。

[0213] 通则

[0214] 如本文所用,术语“约”指代 $\pm 10\%$ 。

[0215] 术语“包含(comprise、comprising)”“包括(includes、including)”“具有”及其

缀合物意为“包括但不限于”。术语“由……组成”意为“包括并且限于”。术语“基本上由……组成”意为该组合物、方法或结构可以包括另外的成分、步骤和/或部分,但前提是该另外的成分、步骤和/或部分不实质性地改变所要求保护的组合物、方法或结构的基础和新颖特征。

[0216] 词语“示例性”在本文中用来表示“用作实例、情况或示例”。被描述为“示例性的”任何实施方式不必被解释为比其它实施方式优选或有利和/或从其它实施方式中排除特征的并入。

[0217] 词语“任选地”在本文中用来表示“在一些实施方式中提供而在其它实施方式中不提供”。除非这些特征冲突,本发明的任何特定实施方式可以包括多个“任选的”特征。

[0218] 如本文所用,除非上下文另外明确指出,单数形式的“一”、“一个/种”和“该/所述”包括复数指代物。例如,术语“化合物”或“至少一种化合物”可以包括多种化合物,包括其混合物。

[0219] 在整个申请中,本发明的各种实施方式可以以范围格式呈现。应理解,范围格式的描述仅仅是为了方便和简洁,而不应被解释为对本发明的范围的不灵活限制。因此,应将范围的描述视为已具体公开了所有可能的子范围以及此范围内的各个数值。例如,范围(如1至6)的描述应被视为已具体公开了诸如1至3、1至4、1至5、2至4、2至6、3至6等的子范围,以及此范围内的单个数字,例如1、2、3、4、5和6。无论范围的宽度如何,这都适用。

[0220] 每当在本文中指示数值范围时,其意为包括指示范围内的任何引用数字(分数或整数)。短语第一指示数字与第二指示数字之间的“范围/范围(ranging/ranges between)”和从第一指示数字“至”第二指示数字的“范围/范围(ranging/ranges from)”在本文中互换使用,并且意为包括第一和第二指示数字以及它们之间的所有小数和整数。

[0221] 如本文所用,术语“方法”指代用于完成给定任务的方式、手段、技术和程序,包括但不限于化学和材料领域的从业者已知或易于从已知的方式、手段、技术和程序发展的那些方式、手段、技术和程序。

[0222] 如本文所用,术语“治疗”包括消除、基本上抑制、减慢或逆转状况的进展、状况的审查症状(aesthetical symptoms of a condition)。

[0223] 在使用常规类似于“A、B和C等中的至少一个”的那些情况下,总体上,这种构造意图在本领域技术人员将理解常规的意义上(例如,“具有A、B和C中的至少一个的系统”将包括但不限于单独具有A、单独具有B、单独具有C、具有A和B、具有A和C、具有B和C和/或具有A、B和C等的系统)。本领域技术人员将进一步理解,实际上,无论是在说明书、权利要求书或附图中,呈现两个或更多个可选术语的任何分离词语和/或短语应被理解为考虑包括术语中的一个、术语中的任一个或两个术语的可能性。例如,短语“A或B”将被理解为包括“A”或“B”或“A和B”的可能性。

[0224] 应理解,为清楚起见在单独的实施方式的上下文中描述的某些特征也可以在单个实施方式中组合提供。相反,为简洁起见在单个实施方式的上下文中描述的本发明的各种特征也可以单独地或以任何合适的子组合或在本发明的任何其它所述的实施方式中合适地提供。在各种实施方式的上下文中描述的某些特征不应被视为那些实施方式的必要特征,除非该实施方式在没有那些要素的情况下不能操作。

[0225] 上文描述的和在以下权利要求部分要求保护的本发明的各种实施方式和方面在

以下实施例中找到实验支持。

[0226] 实施例

[0227] 现参考以下实施例,其与以上描述一起以非限制性方式示例本发明。

[0228] 表征方法

[0229] 在分光光度计下检查复合材料,以表征其在100或200小时后的白度指数(WI),间隔为UV-A/UV-B光照射6小时和在黑暗和潮湿条件下6小时。UVA-340灯光谱照射范围在300与400nm之间,照射峰值位于340nm。UVB-313灯光谱照射范围在275与370nm之间,照射峰值位于313nm。通过QUV-机器对尺寸为7x 15cm的样品进行U.V.实验,其中灯和样品之间的距离为50mm。

[0230] 在另外的示例性程序中,如下所述,根据ISO 4892-2检查复合材料的耐光性。

[0231] 根据基于以色列标准协会(Israeli Standards Institute)第4491号标准的内标,通过使用Lloyd装置、10kN负载传感器(load cell)、20x10x150 mm的样品大小以及10mm/min的棒速度测试挠曲模量和挠曲强度。

[0232] 使用动态力学分析(DMA)技术测量玻璃化转变温度( $T_g$ )和热变形温度(HDT)。

[0233] 实施例1

[0234] 各种复合材料的机械表征-部分A

[0235] 材料和方法

[0236] 在示例性的程序中,检查了九种不同的复合材料,包括10%的交联聚合物和90%的石英颗粒,以表征其挠曲强度、挠曲模量和热变形温度(HDT)。

[0237] 如表1所示,这些样品含有:

[0238] • 3种类型的丙烯酸单官能单体:(i) 甲基丙烯酸甲酯(MMA), (ii) 正丁基丙烯酸酯(n-BA) 和 (iii) 2-乙基己基丙烯酸酯(2-EHA);

[0239] • 3种类型的石英颗粒,直径为:(i) 0.2-0.5mm, (ii) 0.06-0.2mm; 和 (iii) 0.001-0.05mm;

[0240] • 0.02% 三乙二醇二丙烯酸甲酯(交联剂);

[0241] • 0.12% 偶联剂,其包含甲氧基硅烷;

[0242] • 过氧化二苯甲酰(DBP) 引发剂;

[0243] • 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(TBP);

[0244] • 核-壳增韧剂(来自Arkema Inc.的XT-100)。

[0245] 表1

样品号	石英颗粒				交联聚合物				增韧剂 (%)	DBP (%)	TBP (%)	在 100°C 下的固化时间 (min)
	复合材料的 百分比 (%)	类型 1 (%)	类型 2 (%)	类型 3 (%)	复合材料的 百分比 (%)	MMA (%) $T_g =$	n-BA (%) $T_g =$	2EHA (%) $T_g =$				
[0246] 1	90	50	10	40	10	80	0	20	5	0.1	0.01	40
2	90	50	10	40	10	80	10	10	5	0.1	0.01	40
3	90	50	10	40	10	80	0	20	5	0.28	0.00	25
4	90	50	10	40	10	60	20	20	5	0.1	0.01	40
5	90	70	30	10	10	80	0	20	5	0.1	0.01	40
6	90	50	10	40	10	80	0	20	15	0.1	0.01	40
7	85	50	10	40	15	80	10	10	5	0.15	0.015	No.

[0247] 固化在100℃的温度下进行25-85分钟。

[0248] 结果

[0249] 表征结果总结于下表2中：

[0250] 表2

[0251]

样品号	挠曲强度 (MPa)	挠曲模量 (MPa)	HDT (°C)	测试温 度	备注
1	85	19000	85	通过	
2	88	19500	88	通过	
3	43	10000	82	未通过	裂纹形成的结果差
4	80	14500	55	未通过	软-低 HDT
5	50	12000	70	未通过	不是各种大小的石英颗粒的最佳分布。在交联聚合物中分布不均匀。交联聚合物收缩期间，平板块 (slab bulk) 中形成微裂纹。
6	55	11500	68	未通过	挠曲模量过低
7	70	16000	80	通过	

[0252] 当用石英颗粒固化11.85%而不是10%的交联聚合物时，复合材料变形并发臭 (smelly)。

[0253] 实施例2

[0254] 各种复合材料的机械表征-部分B

[0255] 材料和方法

[0256] 除非另有说明，否则样品含有：

[0257] • 聚合主链，其含有3种类型的丙烯酸单官能单体：(i) MMA，(ii) 正丁基丙烯酸酯 (n-BA) 和 (iii) 2-EHA；

[0258] • 核-壳增韧剂 (来自Arkema的Inc.XT-100或Durastrength 480) 过氧化二苯甲酰 (来自Arkema Inc.的Luperox 75、Luperox ANS50、Perkadox 16或Paradox L40RPS)；

[0259] • 三乙二醇二丙烯酸甲酯-交联剂1% (来自Arkema Inc.的SR-205)；

[0260] • 白色颜料粉末或白色颜料膏 (来自Florma的titan预混料、白色膏P1823、白色膏9660PU/WE-6-NM)；

[0261] • 任选地甲基丙烯酸 (MAA) 3%

[0262] • 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)；和

[0263] • 聚氨酯树脂 (Rahn的G4230/G4267)。

[0264] 交联聚合物的不同组分 (如表3所示) 的特征在于在最大负载 (如上所述) 下的T<sub>g</sub>

(损耗模量)、挠曲模量、挠曲强度,参见表4。

[0265] 表3

样品号	MMA (%)	n-BA (%)	2-EHA (%)	增韧剂 (%)	固化时间 (min)	固化温度 (°C)	另外的材料
1	85	0	15	0	60	90/120	
2	80	0	20	0	30	120	
3	80	0	20	0	60	95	
4	80	0	20	0	40	95	
5	80	0	20	0	40	100	
6	80	0	20	0	40	100	过氧化物膏
7	80	0	20	0	0	100	
8	80	0	20	0	40	100	白色颜料
9	80	0	20	10	40	100	20% PMMA
10	60	20	20	0	40	100	
11	80	0	20	5	45	100	20% PMMA
12	70	15	15	0	45	100	
13	70	15	15	0	45	100	4%交联剂
14	80	0	20	0	45	100	4%交联剂和白色颜料
15	80	0	20	0	35	100	1.2%过氧化物膏
16	80	0	20	0	45	100	1.5%过氧化物膏
17	80	0	20	0	45	100	3%交联

[0266]

[0267]

							剂和白色 颜料
18	80	0	20	0	45	100	2%交联 剂和白色 颜料
19	70	15	15	0	49	100	
20	70	15	15	0	45	100	

[0268] 表4

[0269]

样品号	HDT (°C)	挠曲强度 (MPa)	挠曲模量 (MPa)	T <sub>g</sub> (°C)
1	N.A	64	24,184	92
2	N.A	80	23,351	79
3	N.A	76	22,264	78
4	N.A	70	22,910	80
5	N.A	78	22,443	79
6	N.A	51	18,707	66
7	N.A	81	20,459	77
8	79	65	20,033	83
9	82	83	19,703	83
10	52	56	15,477	47
11	84	82	21,670	84
12	71	75	20,724	64
13	88	75	24,126	84
14	78	73	23,539	70
15	84	79	23,875	84
16	85	75	23,469	83
17	83	78	22,818	81
18	84	79	23,194	81
19	77	80	22,631	76
20	78	81	20,824	78



[0270] 耐光性检查

[0271] 在示例性的程序中,测试了包括白度指数(WI)的U.V.稳定性(如上所述)。

[0272] 下表5列出了表4中编码的样品的白度测试的结果:

[0273] 表5

	UVA-340		UVB-313	
	100 小时	200 小 时	100 小时	200 小 时
样品号	$\Delta WI$ (%)	$\Delta WI$ (%)	$\Delta WI$ (%)	$\Delta WI$ (%)
1	-0.25	-1.0	-4.0	-5.4
2	-1.17	-1.6	-4.0	-4.4
3	0.36		-6.4	-7.3
4	-1.96		-3.9	-6.6
5	0.16	-0.3	-3.0	-2.1
6	1.85	2.5	-5.1	-9.9
7	-0.23	-4.8	-8.8	-10.5
8	-1.71	-2.1	-9.5	-10.6
9	-3.61	-3.8	-7.7	-10.3
10	-2.35	-2.1	-6.4	-8.0
11	-2.64		-9.2	-9.3
12	-1.46		-6.6	-7.2
13	-3.01	-2.2	-4.8	-5.4
14	-0.78	-1.0	-5.7	-4.9
15	-0.81	-0.6	-5.4	-6.7
16	0.87	0.7	-3.6	-3.4
17	1.24	0.6	-5.6	-6.6
18	-0.64	-1.1	-5.5	-6.3
19	0.73	1.2	-6.0	-6.9
20	-0.85	-2.7	-7.5	-8.0

[0275] 耐光性的进一步表征在下面的实施例8中以比较性研究——丙烯酸树脂vs. 聚酯树脂为背景呈现。

[0276] 实施例3

[0277] 树脂含量

[0278] 在另外的示例性程序中,为了测试树脂vs. 无机骨料和/或矿物含量对丙烯酸平板性质的影响,测试了2种类型的填料组合物:

[0279] • 类型1-“颗粒”-组合物的特征在于相对大百分比的大尺寸石英部分。

[0280] • 类型2-“精细”-组合物的特征在于相对大百分比的小尺寸石英部分。

[0281] 结果总结在下面的表6 (类型1) 和表7 (类型2) 中。

[0282] 表6

[0283]

组合物名称	颗粒 1	颗粒 2	颗粒 3	颗粒 4	颗粒 5	颗粒 6
大的石英部分(1 - 4 mm) [%]	46.7	43	45.3	43.6	49	52.1
小-中的石英部分(0.06-1 mm) [%]	29.5	32	27	26.5	31.1	33.5
石英粉末(3 - 44 μm) [%]	16.4	15.6	15.8	15.8	11.5	7
颜料粉末 [%]	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
丙烯酸树脂 [%]	5	7	9.5	11.7	6	5
过氧化二苯甲酰[%]	1	1	1	1	1	1
烷氧基硅烷 (Alkoxisilane) [%]	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
非粉末：粉末部分重量比	4.6	4.8	4.6	4.4	7	12.2
混合行为	极度干燥。颗粒不吸附。	湿度良好，颗粒之间吸附良好	高湿度	极度湿润	部分干燥	干燥
混合质量	1	5	3	2	2	2

[0284]

[1-5]*						
压制后的平板	平板中有裂纹。碎裂**	均匀, 无裂纹	均匀, 稍软	相对均匀。非常软	相对均匀	相对均匀
固化后的平板	裂纹和断裂***	均匀	均匀	均匀	非常均匀	干燥, 具有石英掉落的区域****
生产可行性	不可行	可行	可行	可行	可行	不可行

[0285] \*混合质量量表:1-无法与混合物一起起作用,5-理想的混合物;

[0286] \*\*参见图1A;\*\*\*参见图1B;\*\*\*\*参见图1C。

[0287] 表7

[0288]

组合物名称	精细 1	精细 2	精细 3	精细 4	精细 5	精细 6	精细 7
大的石英部分 (1 - 4 mm) [%]	0	0	0	0	0	0	0
小-中的石英部分 (0.06-1 mm) [%]	60.2	57.4	56.3	54.6	57.3	52	47.2
石英粉末(3 - 44 $\mu\text{m}$ ) [%]	26.5	25.8	24.9	23.5	26	31.3	36.1
颜料[%]	0.1	0.1	0.1	0.1	2	2	2
丙烯酸树脂 [%]	11	14.5	16.5	19.5	12.5	12.5	12.5
过氧化二苯甲酰[%]	1	1	1	1	1	1	1
烷氧基硅烷 [%]	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2

	非粉末: 粉末部分重量比	2.3	2.2	2.3	2.3	2.2	1.7	1.3
	混合行为	干燥。颗粒之间的吸附性差。	良好的混合物, 颗粒之间的吸附性好	高湿度	几乎是液体	良好的混合物, 颗粒之间的吸附性好	良好的混合物, 颗粒之间的吸附性好	好的混合物, 稍微干燥
[0289]	混合质量[1-5]*	1	5	3	1	5	4	3
	压制后的平板	平板中有裂纹**	均匀, 无裂纹	均匀, 软	不可压制***	均匀, 无裂纹	均匀, 无裂纹	无裂纹, 多条纸刻痕
	固化后的平板	裂纹和断裂	均匀	均匀	多个气泡****	均匀	一条纸刻痕	多条纸刻痕, 不可抛光*****
	生产可行性	不可行	可行	可行	不可行	可行	可行	不可行

[0290] \*混合质量量表: 1-不能与混合物一起起作用, 5-理想的混合物

[0291] \*\*参见图2; \*\*\*参见图3A; \*\*\*\*参见图3B; \*\*\*\*\*参见图3C。

[0292] 实施例4

[0293] 单体单元

[0294] 在另外的示例性程序中, 关于丙烯酸单体单元的组成测试平板。如下表8中所示, 2-EHA单体单元的主要优点是提供期望的挠性。

[0295] 表8

	工程石材类型*	挠曲强度 (MPa)	挠曲模量 (MPa)
	期望值	75-90	17000-20000
[0296]	丙烯酸树脂- 100% MMA	97	23284
	丙烯酸树脂- 80% MMA, 20% 2-EHA	88	20073

[0297] \*两个平板含有88%石英、11.9%丙烯酸树脂和0.1%烷氧基硅烷。

[0298] 实施例5

[0299] 增韧剂

[0300] 在另外的示例性程序中, 关于增韧剂的掺入测试平板。如下表9中所示, 增韧剂的主要优点是提供期望的挠性。

[0301] 具体地,如表9中所示,在掺入增韧剂后,证明挠曲强度的降低以及 $T_g$ 和HDT的降低,表明交联密度的降低和平板的挠性的增加。

[0302] 表9

[0303]

样品号	MMA %	2-EHA %	PMMA %	MAA %	三乙二醇二丙烯酸甲酯[%]	聚氨酯(PU) 二丙烯酸酯 [%]	粘度 (cP)	与用于工程石材的石英混合的相容性
1	76.8	14.2	0	3	1	5	2.5	不相容
2	49.8	14.2	27	3	1	5	1506	不相容
3	51.8	14.2	25	3	1	5	632	相容
4	53.8	14.2	23	3	1	5	316	相容
5	56.8	14.2	20	3	1	5	123	相容

[0304] 实施例6

[0305] 丙烯酸树脂VS. 聚酯树脂-比较性研究

[0306] 在另外的示例性程序中,将丙烯酸系平板组合物与聚酯系平板组合物进行比较,显示出丙烯酸系组合物的优点,如下所述并总结在表10中。

[0307] 聚酯系组合物包括:

[0308] • 石英-88%

[0309] • 不饱和聚酯-11.9%

[0310] • 烷氧基硅烷-0.1%

[0311] 丙烯酸系组合物包括:

[0312] • 石英88%

[0313] • 丙烯酸单体混合物(树脂)-11.9%\*

[0314] • 烷氧基硅烷-0.1%

[0315] \*树脂组合物包括:

[0316] • MMA-56.5%

[0317] • 2-EHA-14%

[0318] • 甲基丙烯酸-3%

[0319] • PMMA-20%

[0320] • PU二丙烯酸酯(增韧剂)-5%

[0321] • 三乙二醇二丙烯酸甲酯(交联剂)-1.5%

[0322] 在另外的示例性程序中,生产了两种不同的组合物,并对其耐光性进行表征,如下表10所示。

[0323] 表10

[0324]

	样品 1	样品 2
小-中的石英部分 (0.06-1 mm) [%]	56	56
石英粉末[%]	27	27
颜料[%]	3	3
丙烯酸树脂[%]	0	13
不饱和聚酯树脂[%]	13	0
过氧化-Trigonox 42 PR	2	0
过氧化二苯甲酰[%]	0	1

[0325] 在示例性的程序中,根据适当的条件压制和固化混合物:

[0326] • 对于1号样品-在90℃下40分钟

[0327] • 对于2号样品-在90℃下55分钟

[0328] 表11

[0329]

工程石材类型	挠曲强度 (Mpa)	挠曲模量 (MPa)	HDT (°C)	T <sub>g</sub> (°C)	UVB-313 暴露 100 小时后 WI 降低	在氙气中暴露 1160 小时后的 ΔE (根据 ISO 4892-2)
期望值	75-90	17000-20000	55-75	60-85	15%以下	2 以下
聚酯系	78	18600	52.1	58	68%	7
丙烯酸树脂系	90	20073	70.1	66.6	7%	1.8

[0330] 如本文(表11)和上文(表10)所示,所公开的复合材料在所有测试参数方面表现出优势(特别是关于暴露于UVB-313和氙灯后的WI和ΔE的变化)。

[0331] U.V.A.测试的进一步结果呈现于下表12中,证明丙烯酸平板比聚酯平板具有更好的U.V.稳定性。因此,聚酯的降解比丙烯酸聚合物更快。

[0332] 表12

[0333]

测试样品	UVA-340	
	100 小时	200 小时
	$\Delta WI$ (%)	$\Delta WI$ (%)
丙烯酸平板	0.2-3%	4-12%
聚酯平板	1.3-3%	N.A

[0334] 固化后,测试样品的耐光性。

[0335] 使用便携式分光光度计(由DATACOLOR制造)测量样品,并测量L-a-b值。在示例性的程序中,将样品放置在氙弧仪(ATLAS的Sunset XXL+)中,并根据ISO 4892-2进行测试。

[0336] 测试条件如下:

[0337] • 辐照度-65W/m<sup>2</sup>

[0338] • 温度-38℃

[0339] • 湿度-65%

[0340] • 每个周期1000小时。

[0341] 在示例性的程序中,在1000小时的周期后,再次测量样品的L-a-b值。

[0342] 对于颜色变化指示,根据下式计算  $\Delta E$ :

[0343] 
$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$$

[0344] 其中  $\Delta L = L_{\text{暴露后}} - L_{\text{暴露前}}$ ;  $\Delta a = a_{\text{暴露后}} - a_{\text{暴露前}}$ ;[0345]  $\Delta b = b_{\text{暴露后}} - b_{\text{暴露前}}$ [0346] 对于黄度变化,使用  $\Delta b$  ( $\Delta b = b_{\text{暴露后}} - b_{\text{暴露前}}$ )。[0347] 下表13显示了1号样品(聚酯系)与2号样品(丙烯酸系)之间的  $\Delta E$  和  $\Delta b$  的差异。

[0348] 表13

[0349]

样品	$\Delta E$	$\Delta b$
1(聚酯系白色平板)	7	5.2
2(丙烯酸系白色平板)	1.8	1.6

[0350] 综上所述,可以得出结论,与聚酯系平板相比,丙烯酸系平板具有显著的优势。

[0351] 尽管已经结合本发明的具体实施方式描述了本发明,但显然,多种替代、修改和变化对于本领域技术人员将是显而易见的。因此,旨在涵盖落入所附权利要求书的精神和广泛范围内的所有这种替代、修改和变化。

[0352] 本说明书中提及的所有出版物、专利和专利申请均以其整体通过引用并入说明中,其程度与如同每个个体出版物、专利或专利申请被具体地和单独地指示通过引用并入本文的程度相同。另外,在本申请中对任何参考文献的引用或标识不应被解释为承认此参考文献可用作本发明的现有技术。就使用本部分标题而言,其不应被解释为必然是限制性的。





图1A





图1B





图1C



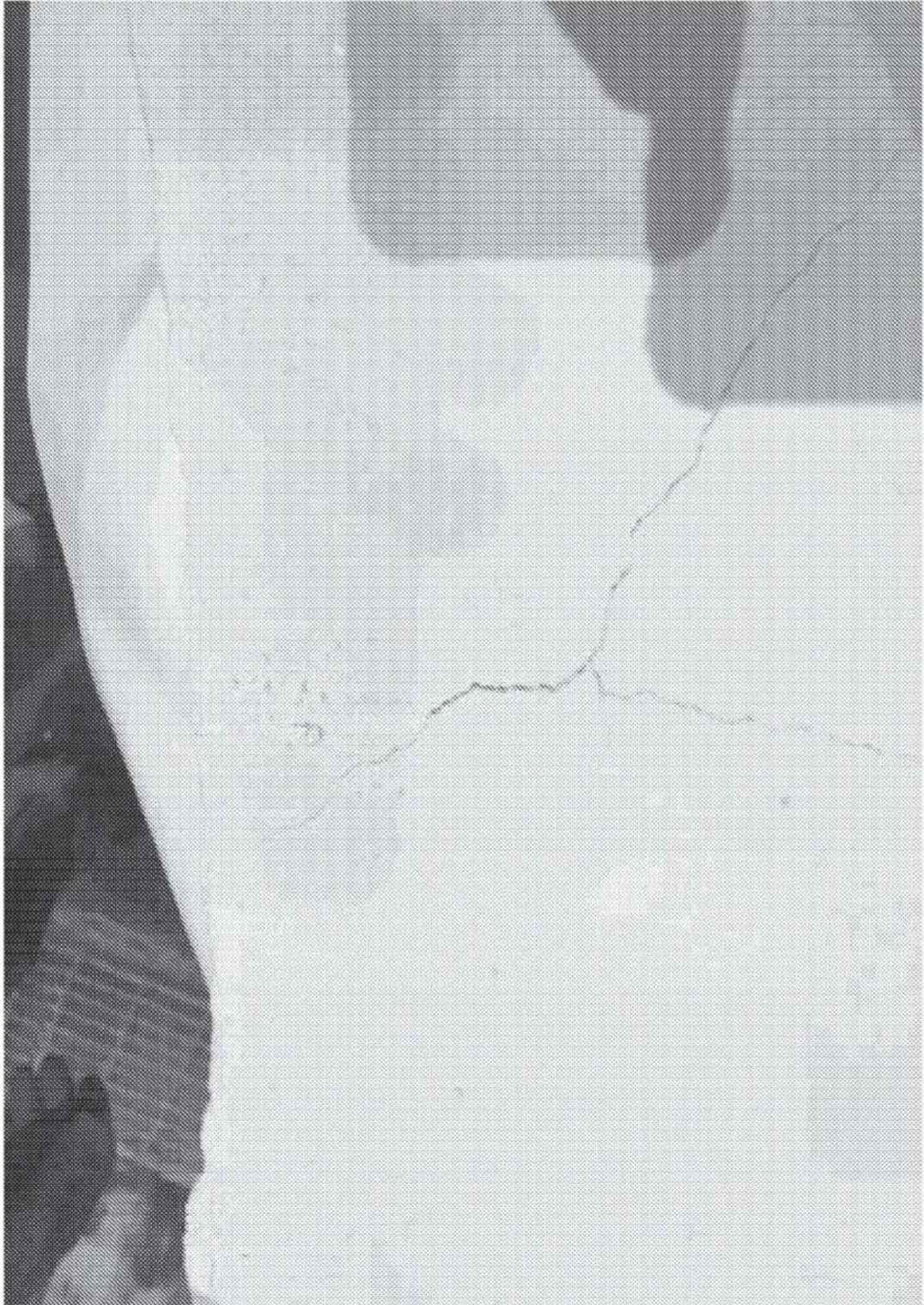


图2





图3A





图3B





图3C