

公告本

申請日期	88.12.19
案 號	88121058
類 別	C08L101/C08L11

A4
C4

522159

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	衍生自熱塑性聚合物之水性膠乳分散液之固體表面材料
	英 文	"SOLID SURFACE MATERIALS DERIVED FROM AQUEOUS LATEX DISPERSIONS OF THERMOPLASTIC POLYMERS"
二、發明 人	姓 名	史帝芬 馬梭
	國 籍	美國
	住、居所	美國德來懷州威明頓市魏爾丁路4601號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商杜邦股份有限公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號
	代 表 人 姓 名	馬瑞安·迪·麥克奈海

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權
美國 1998年12月02日 09/204,445 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明 (1)

發明背景

1. 發明領域

本發明關於可用於熱塑性製造固體表面材料之水性膠乳組合物、由此組合物所製得的固體表面材料和具有獨特裝飾圖案的固體表面材料。

2. 相關技術描述

固體表面材料本質上是細微無機填料分散於有機聚合物基材中所形成的無孔複合物。一般所用的填料實例包括碳酸鈣、矽石和氧化鋁。一般所用的聚合物材料實例包括丙烯酸、聚酯和環氧樹脂。固體表面材料大部分是藉熱固性加工如薄板澆鑄、細胞澆鑄或主體澆鑄所製成的。此產物的裝飾品質可藉摻入色素和有色顆粒於圖案中而大幅提高，使該複合物與自然石相似。商業上可獲得的圖案範圍是受目前製造此材料所用的中間物和方法所限制。

固體表面材料在其各種應用中擔任功能和裝飾的目的。因為其實用性會因摻入各種吸引人和/或獨特的裝飾圖案而提高，此圖案構成本質上隨產品而異之有用的性質。相同的原理可應用在自然產生的材料上如，例如木材或石頭在傢具建材中的實用性可藉一些自然生成的圖案如紋理、顏色變化、脈紋、地層、含有物和其他而提高。商業上所製得的固體表面材料經常會摻入欲模仿或類似自然生成的花崗石或大理石圖案。但是，由於方便性和/或實用性的限制，無法將先前一些裝飾圖案和/或裝飾圖案之類摻入固體表面材料中。

五、發明說明（ 2 ）

而且，利用慣用填充無機物之熱固性聚合物粒子無法形成具有可接受物理性質之壓縮成形物品。這些慣用粒子一般是由被磨成小顆粒之經填充熱固性聚合物材料所製成的。該聚合物材料是交聯，而且在壓縮成形的過程中造成聚合物鏈無法在區域間擴散而形成一個強界面。再者，在研磨的過程中使未經覆蓋的填料曝露在碎粒子表面上。一般而言，此類碎聚合物粒子的壓縮模製只是在粒子間形成微弱的界面，使所得物品在機械性上比慣用熱塑性技術所製成的物品更弱。

在傳統的熱固性製造中，裝飾圖案先前主要是以下列三種方法完成：

(i) 現有固體表面產物的單色片段被機械研磨成不規則形之有色粒子，然後將其與其他新熱固性調配物之組成份合併。澆鑄或模製和熟化該反應組合物以製造一種固體表面材料，其中非正規形狀和尺寸之有色含有物被其他顏色的連續基材所環繞或被埋入其中。

(ii) 在澆鑄熱固性反應組合物的過程中，藉兩種組合物只作有限度的混合方式加入第二種其他顏色之反應組合物。在所得固體表面材料中，其他有色區域具有平滑的外形且可藉具連續顏色變化之區域將其區分出來。

(iii) 將其他顏色的固體表面產物切割或以機械加工成各種形狀，然後以黏著的方式將其連接以產生彩色層內圖案或設計。

利用這些傳統熱固性方法是無法製作出現在天然石頭中

五、發明說明(3)

之特定種類的裝飾圖案。但是，摻入方法(i)所製得的固體表面產物中之含有物的尺寸是被限制在小於約20釐米，較普遍是小於5釐米而且其必須構成低於約80%之熱固性反應混合物，較普遍為低於約20%。

發明概述

本發明的一特點是關於一種衍生自膠乳共分散液之熱塑性固體表面材料，其係包含：

(a)約20-60重量%之至少一種 T_g 大於約60°C之熱塑性聚合物，以固體重量為基準，該至少一種熱塑性聚合物是呈膠體顆粒狀；

(b)約20-80重量%之無機填料粒子，以固體重量為基準；

(c)高達約5重量%之裝飾粒子，以固體重量為基準；

(d)高達約50重量%之選自填充聚合物粒子、未經填充之聚合物粒子和其組合物之聚合物粒子，以固體重量為基準。

本發明的第二個特點是關於衍生自上述膠乳共分散液組合物之複合中間物及製造該複合中間物的方法。這些中間物具有下列物理形態(a)水性觸變長條物；(b)聚合複合物薄片；(c)複合物粉末；(d)複合糊狀物；和(e)已成形複合物片段。

本發明的第三個特點是關於衍生自上述膠乳共分散液組合物之固體表面材料上的裝飾圖案。這些裝飾圖案包括脈紋圖案、鑲花圖案、幾何含有物、層化區域圖案和此類圖案之組合。

本發明的第四個特點是關於熱塑性整體結構，其係具有

五、發明說明（4）

至少一個具有第一種圖案之第一種表面和至少一個具第二種圖案之第二種表面，該第一種圖案看起來不同於第二種圖案而且有許多第一種表面平行於第一種表面，以及許多第二種表面平行於第二種表面，其中第一種圖案被複製在第一種表面上，第二種圖案被複製在第二種表面上，使第一種圖案和第二種圖案可維持至該結構經過加工、研磨、拋光、剪切和其組合動作之後。

本發明是關於具有一些先前未曾展示過的獨特裝飾圖案和圖案之類的固體表面材料。本發明可藉衍生自膠乳之熱塑性中間物的壓縮模製容易地將一些先前未曾展示過的裝飾圖案和裝飾圖案之類摻入固體表面材料中。因此，此類產物對現有技術造成新穎的和有用的改進。

除非另外說明，否則在此所用的百分比相當於重量百分比。

圖形簡述

此專利檔案中至少包含一個彩色繪製的圖形。視專利商標局的要求和付予所需費用，可提供含彩色圖片的本專利影印本。

圖1是根據本發明之噴霧乾燥複合物粉末在500放大倍數下的掃描電子顯微照片。

圖2是根據本發明之薄片粉末在5,000放大倍數下的掃描電子顯微照片。

圖3是衍生自對照商業填充無機之固體表面材料之碎粒子在5,000放大倍數下的掃描電子顯微照片。

五、發明說明(5)

圖4A是具有鑲嵌花紋(西洋棋盤)圖案之固體表面材料之第一種表面的黑白照片。

圖4B是具有碎泥圖案之圖4A固體表面材料之第二種表面的黑白照片，其中"裂縫"被填入對比顏色。

圖5是具有馬賽克圖案之固體表面材料表面的彩色照片。

圖6是具有層化區域圖案之固體表面材料表面的黑白照片。

圖7是具有鑲花圖案之固體表面材料的黑白照片，其中鑲花圖案具有輪廓鮮明的區域且是由塗層複合物薄片所製得的。

圖8是複合糊狀物和水性觸變長條物之黏度相對於切變應力的圖形。

圖9是具有幾何含有物圖案之固體表面材料表面的彩色照片。

圖10是具有幾何鑲花圖案之固體表面材料表面的黑白照片。

圖11是具有幾何含有物圖案與碎泥圖案組合之固體表面材料表面的黑白照片。

圖12是具有重疊/預定脈紋圖案之固體表面材料表面的黑白照片。

圖13是具有幾何含有物圖案之固體表面材料表面的黑白照片。

圖14A是具有幾何鑲花圖案之固體表面材料之第一種表面的彩色照片。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(6)

圖 14B 是圖 14A 固體表面材料之第二種表面的彩色照片。

圖 15 是具有鐘面設計於碎泥圖案背景組合之固體表面材料表面的黑白照片。

圖 16 是具有天然脈紋圖案之固體表面材料表面的黑白照片。

圖 17A 是具有第一種鑲花圖案之固體表面材料之第一種表面的黑白照片。

圖 17B 是圖 17A 固體表面材料之邊緣表面的黑白照片，其係具有不同於圖 17A 中所示之第一種表面的圖案。

圖 17C 是具有第二種鑲花圖案之圖 17A 中所示之固體表面材料之第二種表面的黑白照片。

圖 18 是具有重疊/預定脈紋圖案之固體表面材料表面的黑白照片。

較佳具體實例細節描述

本發明的一個特點是關於從熱塑性膠乳共分散液中間物製造固體表面材料的方法。視固體表面材料上所需的裝飾圖案而定，此方法也可包括一種或多種下列衍生自熱塑性膠乳共分散液(也相當於"衍生自膠乳之中間物")之下游複合中間物：(a) 水性觸變長條物；(b) 聚合複合物薄片；(c) 複合物粉末；(d) 複合糊狀物；和(e) 已成形複合物片段。

本發明的另一個特點是關於高 T_g 熱塑性膠乳共分散液中間物，上列下游複合中間物(a)至(e)和個別製造這些中間物的方法。

本發明的尚有另一個特點是關於利用本發明中間物所製

五、發明說明(7)

成之固體表面材料上的裝飾圖案。

以"膠乳共分散液"指小於約2微米，較佳係1微米之聚合物膠體粒子的水性分散液。較佳係一種電荷安定水性分散液，其中安定機制是粒子上的類似電荷互相排斥。電荷安定水性分散液被描述於Russel, W.B.等人，膠體分散液，第8章(標題"靜電安定性")(劍橋大學出版，1989年)中。而且，該共分散液是不會形成薄膜的。

定義：

以"平均無機填料粒徑"指重量平均粒徑，由Beckman-Coulter(邁阿密，佛羅里達州)取得之稱為Coulter Multisizer的儀器所測得的。

"乾燥"一詞相當於從共分散液中除去水份使共分散液的水份含量低於0.5重量%，以固體的重量為基準，較佳係低於0.2重量%。

以"不會形成薄膜的"指當該組合物是乾的時，部份材料不會結合和/或形成一種連續凝聚性薄膜。

"已成形複合物片段"相當於未完全稠化之凝聚性片段。

以"固體表面材料"指非塑化材料，其本質上是細微無機填料的無孔複合物被分散在有機聚合物基材中，以形成一種自我支撐的物體，其中該物體可進行後-製造和操作而不需任何支撐基材。

以"切變應力"指黏度隨切變應力的增加而降低。

以"觸變"指黏度因切變應力的應用而降低而且移開切變應力時黏度需要一段可測量的時間才會增加。

五、發明說明(8)

以"屈服應力"指最低(非零)應力值，低於此值則無法看到流體。

熱塑性膠乳共分散液

本發明的共分散液中間物是一種由至少一種熱塑性聚合物和一種填料所形成的膠乳分散液。該共分散液是不會形成薄膜的。

本發明可用的聚合物形成膠乳共分散液，其可以相當厚的樣品形式如，例如一寸厚的切片有效乾燥。可用的聚合物形成共分散液，該共分散液在大氣壓力下和乾燥溫度中不會形成薄膜。而且，衍生自膠乳共分散液之最終產物在使用溫度下(一般是室溫)是一種剛性固體。

可用的聚合物包括無晶質和半晶質熱塑性聚合物。一般而言，適合的無晶質和/或半晶質熱塑性聚合物具有高 T_g ，如大於約 60°C 之 T_g 。較佳係 T_g 是大於 80°C ，最佳係大於 100°C 。此高 T_g 聚合物的重量平均分子量一般是大於約300,000；較佳係大於約500,000。適合的熱塑性聚合物實例包括由丙烯酸和甲基丙烯酸所製成的均聚合物和共聚物；丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯類；苯乙烯和經取代的苯乙烯；乙烯基鹵化物；氟化單體如四氟乙烯；亞乙基鹵化物；乙烯基酯類；乙烯基醚類和氟乙烯基醚類。而且，可使用聚合物如聚醯胺、聚酯、聚胺基甲酸酯、環氧化物和矽氧烷以及共聚物的分散液。也可使用聚合物的組合物。

較佳的聚合物是丙烯酸，此是指丙烯酸或甲基丙烯酸的均聚合物和共聚物，相當於共同為(甲基)丙烯酸或其酯類，

五、發明說明 (9)

相當於共同為(甲基)丙烯酸酯。最佳聚合物是聚(甲基甲基丙烯酸酯)，相當於PMMA和其與其他(甲基)丙烯酸酯的共聚物。

粒徑為約2微米或更小，較佳係1微米或更小之膠體粒子的膠乳共分散液可藉熟知的乳液聚合物技術製得。此技術已描述於，例如 S.R. Sandler & W.Karo, "聚合物合成", 卷1, 第10章 (Academic印刷, 1974); Blackley, "液聚合物" 應用科學出版社, 1975); Sanderson, 美國專利3,0332,521; 和 Hochberg, 美國專利3,895,082。該膠體粒子的粒徑為2微米或更小; 較佳係0.5微米或更小。藉在溶劑中合成聚合物並將其轉變成水性分散液也可製備特定乳液。

熱塑性膠乳共分散液包括一種微粒填料。一般而言，這是一種無機填料，相對於純聚合物或純聚合物的組合物，其增加最終物件的硬度、堅硬度或強度。而且將可了解該無機填料可提供最後物件其他貢獻。例如，其可提供其他功能性質如阻燃性或其可提供裝飾目的並改善外觀。一些代表性的無機填料包括氧化鋁、氧化鋁三水合物(ATH)、氧化鋁單水合物、Bayer水合物、包括砂或玻璃之砂石、玻璃球、氫氧化鎂、氧化鎂、碳酸鈣、碳酸鋇、矽酸鋁、矽酸硼和陶瓷粒子。而且，無機填料可視情況以偶合劑如獲自 OSI Specialties (Friendly, WV) 之矽烷(甲基)丙烯酸酯 A-174 的矽烷(甲基)丙烯酸酯塗層處理之。該無機填料是以平均例徑範圍是從約5-500微米的小粒子形式存在。

無機填料粒子的性質，特別是折射率對最終物件的外觀

五、發明說明 (10)

有明顯的作用。當該填料的折射率接近符合膠乳聚合物的折射率時，所得最終物件具有透明的外表。當該折射率偏離膠乳聚合物的折射率時，所得到的外觀是較不透明的。因為ATH的折射率接近PMMA的，所以對於PMMA系統而言，ATH經常是較佳的填料。

共分散液視情況可包括裝飾填料。雖然此類裝飾填料對物理性質有少許影響，但其存在的主要因素是因為美觀。在一些例子中，不易分散在熱固性調配物中之裝飾填料也包括在本發明安定共分散液中。適合的裝飾填料實例包括色素和其他非水溶性著色劑；折射薄片；金屬粒子；岩石；有色玻璃；各種尺寸之有色砂；木頭產物如纖維、丸狀物和粉末及其他物。該粒徑將隨裝飾填料之性質而變化並且可如數厘米般大。

共分散液也可視情況包括含量高達約50重量%之聚合物粒子，以固體重量為基準。該聚合物粒子可為經填充或未經填充之聚合物粒子。該聚合物粒子可為熱固性、熱塑性和此組合物；他們可為有色或無色的。適合的聚合物粒子實例包括未填充或填充無機填料和/或色素之丙烯酸，其包括已由丙烯酸產物(如丙烯酸板)磨成之填充無機填料的丙烯酸粒子；苯乙烯聚合物珠、ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)和許多其他物。適合的聚合物粒子也包括這些衍生自不含任何無機填料之觸變長條物，如實例中所說明的。

共分散液視情況可包含功能性添加劑。此類添加劑賦予特定用途之最終物件額外的特殊性質。此類功能性添加劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (11)

的實例包括阻燃劑、抗菌劑和其他技術上已知的試劑。功能性添加劑可為一種固體或液體、分散或溶解的。功能性添加劑的量和物理形態將使其可賦予最終物件功能性質。

在共分散液中可能存在著其他材料，如水溶性著色劑如染料、界面活性劑和聚合物反應的副產物。他們可存在於共分散液中，只要其不干擾其他共分散液的操作。最好避免或最好減少使用可能造成共分散液乾燥時聚結的材料如塑化劑。該最終共分散液組合物應是不會形成薄膜的。

習慣上先藉形成一種高 T_g 熱塑性材料之水性膠乳分散液，然後加入剩餘成份就可製得共分散液。在一些例子中，無機填料可在聚合前加入。共分散液含有約20-60重量%，較佳係約30-50重量%之膠乳聚合物；約20-80重量%，較佳係約50-75重量%之無機填料；高達5重量%之裝飾粒子；和高達50重量%，較佳係高達約40重量%之聚合物粒子，其皆以固體的重量為基準。將一部份無機填料摻入聚合物填料中是可被理解的。另外須了解總無機填料含量是填充聚合物粒子的部份量和獨立加入量的總和。

使用熱塑性膠乳共分散液並加以改良以形成其他中間物和最終產物。下游中間物的實例包括：(a)水性觸變長條物；(b)聚合複合物薄片；(c)複合物粉末；(d)複合糊狀物；和(e)已成形複合物片段。

一般而言，無機填料比聚合物膠乳更密實並且更易沉降。此可能導致形成不均勻最終產物。在不希望填料沉降處，可將共分散液轉變成下游濕中間物如上述中間物(a)和

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (12)

(d)。

(a) 水性觸變長條物

水性觸變長條物是常用的分散液，其在穩定的切變力如混合下會顯示低黏度，但中斷切變時，黏度會隨時間急劇增加。高切變之後，需要一段有限的放鬆時間以恢復低切變性質。所以切變後可倒出材料，但靜止時，重度開始。

在本發明觸變長條物中，在室溫下可見到固定的屈服應力使施以低於該屈服應力之應力時，無流動或沈降情形產生。對於Bingham流體或塑膠，根據下式(1)，切變應力與屈服應力有關

$$\sigma = \sigma_y + \eta_{\infty} \frac{d\gamma}{dt} \quad \text{式(1)}$$

其中 σ 是所施予的切變應力， η_{∞} 是無限的切變黏度， $\frac{d\gamma}{dt}$ 是應變速度和 σ_y 是屈服應力。藉測量切變應力隨應變速度而變化並外插數據至 $\frac{d\gamma}{dt}=0$ ，則可測得屈服應力。

實際上，一般不測量屈服應力。取代地，以所觀察到的各種現象指出適當屈服應力處。此現象包括，例如有能力將刮勺支撐在垂直位置而無歪斜；有能力塗覆刮勺而無滴落；有能力形成一種在重力影響下無法自然生成的波峰或波。再者，此材料在靜置數天，較佳係數週後並無顯示沈降現象。

已知有許多添加劑可產生觸變長條物，其包括煙燻金屬氧化物、水溶性聚合物、相關增稠劑、黏土或鹼金屬可溶脹微凝膠。也已知可引發膠體本身聚結或二級絮凝如，例

五、發明說明 (13)

如 G.V. Franks & F.F. Lange, J. Amer. Ceram. Soc., 79, 3161 (1996)中所描述的。

在許多例子中，增稠劑的選擇視材料之目標最終用途而定。一般希望避免會造成水敏感、褪色或機械性質變差的材料。一般也希望避免存在量必須非常大才會有效的材料。對於電荷安定乳膠系統，已發現鹽類可作為有效的增稠劑。較佳的增稠劑不只是一種提高黏度的試劑而已，並且也可提供屈服應力。有用的增稠劑實例包括弱揮發性酸的銨鹽，較佳係碳酸銨、醋酸銨和其組合。這些鹽類有額外的優點，當他們的存在量不大時，在50和115°C之間的溫度下乾燥可將其完全蒸發並且形成無害的揮發物。在較佳條件下，低於1重量%是增稠劑，以固體的重量為基準。

(b) 聚合複合物薄片

將觸變長條物層塗覆在平滑表面並使其乾燥時，不會形成薄膜。反而，其會縮小和破裂並形成分開、不規則形的薄片。其在本質上任何環境或程序溫度和一大氣壓下為真。

這些薄片一般是多孔的而且十分脆。薄片的側面尺寸隨塗層厚度、長條物組合物、所含固體百分比和乾燥條件而變化。對於所設定的條件而言，薄片尺寸一般是完全相同的。視厚度而定，該薄片在最長方向的尺寸範圍是從約0.2厘米至15厘米。該薄片的厚度範圍是約0.5釐米至6厘米。

聚合複合物薄片可藉任何已知塗層技術製成，其包括刀片塗層、擠壓塗層和類似物。該塗層方法可為批次或連續，如利用滾筒或皮帶乾燥器進行。乾燥可在室溫下或在加

五、發明說明 (14)

熱中進行。一般而言，使用130°C或更低的溫度。

所形成的聚合複合物薄片是十分脆並且需要小心操作。如另外討論於下，在高於 T_g 之溫度和大於100 psi之壓力的應用下，本發明聚合複合物薄片可用於形成無孔聚結物件。

本發明聚合複合物薄片一般具有包含下列成份之組合物：約20-60重量%之至少一種適合膠乳熱塑性聚合物；約20-80重量%之無機填料和視情況高達約5重量%之裝飾粒子及高達約50重量%之聚合物粒子。所有重量百分比是以薄片的重量為基準。較佳的複合物薄片或任何乾中間物(b)、(c)或(e)包含約30-50重量%之熱塑性聚合物；約50-75重量%之無機填料；視情況高達約5重量%之裝飾粒子；和視情況高達約50重量%之聚合物粒子，其皆以固體的重量為基準。

若希望具有進行下列所描述之加工時可維持其形狀之聚合複合物薄片，可使其在高於 T_g 的溫度下加熱數分鐘。此會造成該材料部份稠化，因此可承受一般操作但仍為熱塑性和可模製的。對於PMMA系統，在約140°C下加熱是有效的。

(c) 複合物粉末

複合物粉末可由熱塑性膠乳共分散液或下游複合中間物製得的。此類複合物粉末一般是顆粒狀，其中各填料粒子本質上是受較小的膠體聚合物粒子所環繞。再者，本發明複合物粉末是顆粒狀，其包括超過約10重量%，較佳係超過約30重量%之量的高 T_g 熱塑性聚合物材料，以複合物粉

五、發明說明 (15)

末的重量為基準。

例如，藉研磨或壓碎可將聚合複合物薄片縮小成粉末。此可藉在容器中如鐵網眼篩中搖晃該粒子，或在捏合器如，例如榔頭捏合器、球捏合器、振動捏合器或滾筒捏合器中研磨簡單地達成。此類粉末在此相當於"薄片複合物粉末"。一般而言，該薄片複合物粉末具有尺寸範圍為1微米至100微米之粒子。

複合物薄片習慣上可藉滾筒乾燥觸變長條物而製得。結果，可藉上述方法製得複合物粉末。滾筒乾燥是一種為人所熟知的技術，其曾被描述於，例如Buffalo技術公司(野牛城，紐約州)的Bulletin D0981 "Buflovak乾燥器"中。

從複合物薄片製造複合物粉末的優點是比磨整個凝固的固體表面材料的所需操作能量更低。

利用已知技術如噴霧乾燥、熱蒸發或冷凍乾燥也可能從水性共分散液製造複合物粉末。

圖1顯示一張複合物粉末粒子的掃描電子顯微照片，其係由經塗覆37重量% PMMA之63重量% ATH在剛高於PMMA玻璃轉化溫度的溫度下進行噴霧乾燥所製得的。該顯微照片顯示出無機填料粒子被埋在整個凝固近球狀體的PMMA中。圖2顯示一張薄片複合物粉末的掃描電子顯微照片，其係由經塗覆37重量% PMMA之63重量% ATH所製得的。可見到無機填料的表面被無凝固的膠體粒子層所覆蓋。X-射線螢光微分析顯示實際上顯微照片中無赤裸無機表面存在。圖3是由磨碎的商業熱固性經填充丙烯酸固體表

五、發明說明 (16)

面材料所製得之粉末的掃描電子顯微照片，其係包含63重量%之ATH和37重量%之交聯的PMMA。X-射線螢光微分析顯示顯微照片中的平面狀物體是赤裸ATH粒子。該顯微照片中的平面狀物體是典型的樣品特點。

(d) 複合糊狀物

從本發明聚合物膠乳共分散液也可形成複合糊狀物。此可藉加入本發明複合物粉末於複合聚合物膠乳共分散液或本發明水性觸變長條物中形成固體含量極高的材料而達到。複合糊狀物一般是至少70重量%之固體；較佳係大於80重量%之固體，以糊狀物的重量為基準。

可擠壓複合糊狀物並將其切成小的成形片段。可乾燥小片段而無明顯裂縫，其中小片段的最寬尺寸一般是小於約2厘米。然後可藉壓縮成形的技術，利用上述溫度和壓力條件單獨使用這些片段或與包括複合物粉末、聚合複合物薄片和其組合物之其他材料一起使用以形成成形物品。任何乾燥過程中物件上所形成的少量裂縫可在模製步驟中修復。

也可將複合糊狀物擠壓成特殊圖案如字母、符號或其他設計。這些可與其他聚合物薄片和/或本發明聚合物粉末一起使用並依下面所描述般壓縮成形。

(e) 已成形複合物片段

已成形複合物片段的密度最好是佔整個密度之從約50%至高達99%。

已成形複合物片段可從各種複合中間物衍生而來。例如

五、發明說明 (17)

，藉將一些水性觸變長條物放在模型框中並使其變乾或將模型框壓成水性觸變長條物層並使此成形物品變乾或切割/修整長條物層可製得小的成形片段。小的成形片段也可藉將一些複合糊狀物放在模型框中並乾燥此成形物品而製成。一種較低成形粒子上之裂縫數目的方法是使用高固體含量的水性觸變長條物。

如上所討論的，也可將濃稠的複合糊狀物擠成小的成形片段。爲了幫助操作，在適當的壓力下(例如低於約100 psi (7公斤/平方厘米))進一步加熱乾成形片段。視濃稠複合糊狀物或水性觸變長條物所形成之薄層的組成、形態和濃稠度而定，乾燥時形成裂縫。所以從這些濕中間物如複合糊狀物或水性觸變長條物可形成小於自然裂縫圖案之成形片段。

或者，可藉將複合物粉末或複合物薄片放入成形收集容器或容器中並在適當的壓力下(例如低於約100 psi)和較高溫度下(高於 T_g)壓縮或凝固，自複合物粉末和/或複合物薄片(集合地相當於"乾複合中間物")衍生形成已成形複合物片段。相對於從濕複合中間物所製得的已成形片段，衍生自乾複合中間物之已成形複合物片段是沒有尺寸上的限制。

當然較小的成形物品也可從較大的預形成多孔物件中取得(如切割、鑿成、捏合、定出、鑽或機械加工)。

若希望具有進行下列所描述之加工時可維持其形狀的聚合物已成形複合物片段，可將他們在高於 T_g 的溫度下加熱數分鐘。此造成該材料部份稠化，因此其可承受一般操作

五、發明說明 (18)

但仍為熱塑性和可模製的。對於PMMA系統，在約140°C下加熱是有效的。

模製物品

模製物品可藉壓縮成形技術由任何一種上述乾下游複合中間物(即中間物(b)、(c)和(e))或其組合物製得。這些中間物可視所用聚合物的種類而定，在高於無晶質聚合物之較高無晶質 T_g 或半晶質聚合物之半晶質 T_m 的溫度和適合壓力的應用下凝固形成無孔聚結物體。Mazur, Stephen, 聚合物粉末技術, 第8章("聚合物粒子的聚結")(John Wiley & Sons, Chichester 1996)。

習慣上，熱塑性聚合物係以如熔化擠壓摻合之熔化加工方法與無機填料摻合。相似地，可以如熔化擠壓或熔化射出模製等方法將所得中間物(如丸狀物)製成最終產物。但是，熔化黏度太高的熱塑性聚合物不易進行一些熔化加工方法如熔化擠壓和射出模製。如，例如Van Krevelen, 聚合物的性質462-474(第3版, Elsevier Science BV, 1990)中所描述的，熔化黏度是視熱塑性聚合物的分子量(MW)和玻璃轉化溫度(T_g)以及操作溫度(T)而定。對熔化加工材料的另一個實際限制是操作溫度不可超過任一組成份會分解的溫度。

例如，加工填充ATH之PMMA材料之溫度限制可藉ATH的分解訂出，其分解是發生在近190°C。同時，希望PMMA聚合物的分子量超過300,000以獲得最佳機械性質。估計MW為300,000之PMMA在190°C下的熔化黏度超過1百萬帕-秒

五、發明說明 (19)

(Pascal- 秒)(Van Krevelen 參考文獻中， 462-474 頁)。此 PMMA 本身的黏度使該材料無法藉熔化擠壓或射出模製方式來進行加工。ATH 填料的存在進一步增加該材料的黏度。

所以，慣用的熔化擠壓和射出模製方法實際上無法進行一些熱塑性聚合物的加工。另一方面，因為壓縮成形和活塞擠壓需要極少的熔化流體，可加工的材料範圍比這些可藉熔化擠壓和 / 或射出模製方式加工的更廣泛。

本發明方法附加的優點是他們由熱塑性聚合物製造中間物和產物，其中熱塑性聚合物的 MW 高得無法進行熔化擠壓和射出模製。

壓縮成形一般使用一種垂直、水力操作的壓榨器，其具有兩個平台，一個是固定的，另一個是可移動的。模型半邊被固定在平台上。將一種或多種乾下游複合中間物放入已預熱之模型空洞處。然後施以適當的壓力和溫度封閉該模型。結束模製循環時，以水力方式打開該模型並將成形物品取出。該模型設計也包括具有活塞的空洞。

在活塞擠壓程序中，連續壓縮粉末並在壓力下迫使其通過一個熱圓桶。

可用的壓縮成形溫度和相似地可用的活塞擠壓加熱溫度是視聚合物材料和填料的性質而定。作為最低限制，視所用的聚合物種類而定，該溫度應大於非晶質聚合物之非晶質 T_g 或半晶質聚合物之半晶質 T_m 。當使用聚合物組合物時，應將該材料加熱至高於最高非晶質 T_g 和半晶質 T_m 之溫度。作為最高限制，該溫度應不可太高而使聚合物或

五、發明說明 (20)

填料降解或褪色。視聚合物的 T_g 而定，對於丙烯酸系統一般約 60-190 °C 範圍之溫度是有效的。壓力一般是在約 200-1000 psi (14-70 公斤/平方厘米)，較佳係在 300-800 psi (21-56 公斤/平方厘米) 範圍。

所用填料的種類和用量受模製物品之物理性質的影響。出乎意料之外地，所得模製物品具有極類似這些類似填充無機物之聚合物物品的物理性質，其中填充無機物之聚合物物品係以如薄板或細胞澆鑄或主體模製等慣用熱固性技術所製得的。當使用本發明複合物粉末時，該材料可被壓縮成形。使用各種顏色和/或尺寸之複合物薄片的組合物或複合物薄片和複合物薄片之組合物時，可產生有趣的圖案。例如，一種水性觸變長條物可被塗覆在一種平基材上並使其乾燥且有裂縫。此結果在外觀上與乾、有裂縫的泥巴類似。然後以對比顏色的粉末填入開口空隙或"碎泥裂縫"中。可在複合物粉末中加入其他對比粒狀材料如金屬粉末或反光材料。此形成一種圖案，其中一種顏色或顏色組合是被外觀對比的材料勾勒出輪廓，如圖 4B 中所示。使用不同顏色之薄片時，可產生一種馬賽克圖案，如圖 5 中所示。多層薄片可形成一種層化區域的圖案，如圖 6 中所示。成形的聚合物薄片可與其他薄片和/或本發明聚合物粉末合併使用以製造其他其他不同的圖案。所有圖案與經常在固體表面材料上發現的慣用水磨石 (terrazzo) 型圖案截然不同，其中一種顏色是被埋入另一種的基材中。

以其他熱塑性共分散液或水性觸變長條物也可能塗覆例

五、發明說明 (21)

子或薄片。該塗層可為單層或多層的而且可藉慣用塗層技術如噴霧、塗漆或轉塗完成。已塗層材料變乾和被模製成形時，已塗層粒子或薄片如輪廓明確的區域般出現在產物中，如圖 7 中所示。模製物品的外部表面薄層經常被磨掉以了解其效果。

本發明也可形成一種均一結構的模製物品，其中至少兩種不同的裝飾圖案散佈整個結構厚度。如圖 14A-14B 和 17A-17C 中所見，模製物品可具有第一種圖案在第一種表面上(如圖 14A 和 17A 中所見)以及第二種不同的圖案在與第一種表面相反的第二種表面上(如各別在圖 14B 和 17C 中所見的)。而且，如圖 17B 中所見的，模製物品經常具有至少一個第三種表面(在此例中，邊緣表面)，其具有一種不同於第一種和第二種圖案之第三種圖案。本發明另一個新穎的特點是這些圖案可維持甚至在該結構經過機械加工、研磨、拋光、切割和此動作之組合。這是因為本發明圖案在整個模製物品厚度中形成，不如作為模製物品表面上的印記。而且，因為該模製物品是自熱塑性組合物衍生而來的，該模製物品可作進一步的加工作為更複雜的模製物品之成份。例如，兩種模製物品，甚至完全被稠化時，藉壓縮成形可將其整個或部份合併，形成第三種模製物品。

裝飾圖案

本發明之熱塑性中間物也可利用模型將其用於形成其他圖案。

例如，可將水性觸變長條物或複合糊狀物塗覆在含有圖

五、發明說明（22）

案的模型中，接著乾燥之，然後壓縮成形。也可將水性觸變長條物或外觀對比的複合糊狀物塗覆在該圖案模型的不同部位上。而且，可使用具有分開和設定圖案之直立壁的樣板。再者，可將水性觸變長條物和/或複合糊狀物或複合物粉末塗覆在樣板的不同部位上，然後移開樣板。因為長條物的觸變性質和複合糊狀物的高黏度，一般將無法見到圖案中不同部位間相互混合情形。在乾燥和移開樣板後，此可被壓縮成形。

也可在乾燥前修整水性觸變長條物。修整結果形成一種複合物薄片，其尺寸是由修整所設定的，除非已修整過的薄片大於天然裂縫圖案的薄片。也可塗覆多層相同或不同的水性觸變長條物。因為長條物的觸變性，各層間很少相互混合。當使用不同顏色的長條物時，這會形成非常有趣的圖案。

也可使用已成形複合物片段形成圖案：由一種多孔片可切割成不同形狀，接著成形。例如，從兩種或多種具對比色之多孔板可切割成鑽石形狀。然後可將排列在一起並使其成形以形成一種具有不同顏色的鑽石圖案。此類物件是一種單一整體物件，其具有橫跨顏色界面之一致的物理性質。而且，如先前所討論的，兩種或多種成形物品可整個或部份合併而形成另一種成形物品。

本發明衍生自膠乳的熱塑性中間物可用於製造具裝飾圖案之固體表面材料，其係無法利用慣用材料而事先獲得的。這些裝飾圖案包括脈紋圖案、鑲花圖案、幾何含有物和

五、發明說明 (23)

層化區圖案。本發明固體表面材料包含一種或這些圖案的任何組合。

如在此所使用的，圖案名詞具有下列定義：

"脈紋圖案"

"脈紋"意指寬度遠小於長度且具有明確設定邊界的區域。一般而言，其尺寸比不可低於 10 比 1 (長比寬)，較佳係不低於 50 比 1。一般，寬是介於約 0.2 和 2 厘米之間。該區域可為直線形或扭曲狀。脈紋的長度可延伸過樣品整個長度或寬度。

脈紋圖案包括"雜亂的/天然的脈紋圖案"和"重疊/預定的脈紋圖案"。

"雜亂的/天然的脈紋圖案"

具有一個或多個脈紋的圖案，這些脈紋是被互補形狀之多面體區域所分開的。這些圖案包括但不限於碎泥圖案和天然脈紋圖案，如這些由自然乾燥現象所形成的或這些在機械壓力下破裂所形成的圖案。

"重疊/預定的脈紋圖案"

脈紋圖案，其中脈間的方向和距離是至少部份是由預定設計複製的。

"鑲花圖案"

圖案涵蓋一表面而無裂縫或被一種或一些調和平面圖形(或區域)所覆蓋，其中該區域的最大尺寸是小於該表面的最小尺寸。鑲花圖案包括具有不規則狀區域之鑲花圖案和幾何鑲花圖案(具有規則狀區域)。不規則狀之鑲花圖案的

五、發明說明 (24)

普通實例包括馬賽克和拼圖玩具。幾何鑲花圖案的普通實例是西洋棋盤。

鑲花圖案是不同於埋入的圖案或 terrazzo 圖案(具不規則狀之埋入圖案)。鑲花圖案提供一個由不同(的幾何或不規則狀)的區域覆蓋其上之表面，其中該區域被拼湊在一起，使各區域之最大尺寸小於所覆蓋之表面的尺寸。相反地，埋入圖案包括規則狀或不規則狀的區域，其被埋入一個連續的基材中，其中該連續基材延伸過所覆蓋表面之最大尺寸。

"幾何含有物"

以至少一種預定形狀之規則排列被埋在一個連續背景中。一個包含本發明幾何含有物之固體表面的優點是用於創造此圖案之方法和材料不會限制含有物的尺寸。所以，例如含有物的最大尺寸可能大於成形物品的厚度。

"層化區域圖案"

圖案上有一種或多種包含兩種或多種本質上呈現平行方向之脈紋的區域。

本發明各固體表面圖案可衍生自本發明高- T_g 聚合物膠乳共分散液之下游複合中間物。藉製造裂縫空洞並以任何乾或溼中間物和以共分散液填滿之，則可形成脈紋。藉製造和填滿裂縫或已成形複合物片段間的縫隙也可形成脈紋。層化區域圖案可衍生自(a)分佈不同顏色和不同比例尺寸之薄片以形成馬賽克；(b)將複合物粉末、水性觸變長條物和/或複合糊狀物放在不同的區域上以形成幾何層化圖案

五、發明說明 (25)

；和/或(c)將多孔片段放在幾何圖案上以形成幾何層化圖案。幾何含有物可衍生自(a)壓縮成形和/或活塞擠壓複合物成預定形狀；(b)將所需形狀之多孔片排在模型中；和/或(c)放置所需形狀之模製、乾和燒結複合糊狀物和/或水性觸變長條物。重疊/預定的脈紋圖案可衍生自(a)在乾燥前，將圖案壓在水性觸變長條物上，和/或(b)將一個模槽放在一個或多個多孔片段上，研磨和弄裂該片段並且視情況以複合物粉末和/或多孔薄片回填，接著進行壓縮成形。藉交互放置不同顏色之複合物粉末和/或水性觸變長條物層可形成層化區域的圖案。

本發明固體表面材料上圖案的多變性包括有能力提供各種材料表面上完全不同的圖案。

以下列實例說明本發明優點和製造各特色的方法。

實例

藉下列說明性實例顯示本發明的特點。這些實例和具體實例不欲以任何方式限制本發明。這些熟諳此技者將承認可能進行的施捨、附加和更改，所有皆在本發明的精神和範圍內。所有百分比是以重量為基準，除非另外指示。

縮寫

AA	醋酸鉍
AH	氫氧化鉍
ATH	氧化鋁三水合物
BA	醋酸丁基酯
EDMA	乙二醇二甲基丙烯酸酯
GMA	甲基丙烯酸縮水甘油酯
MAA	甲基丙烯酸
MMA	甲基丙烯酸甲酯
PMMA	聚(甲基丙烯酸甲酯)

五、發明說明 (26)

物理測量

藉似靜力光散射(aka : 動力光散射、光子交互光譜法)可測平均膠體粒徑。玻璃轉化溫度(T_g)是以示差掃描熱量法和 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ /分鐘的加熱速度測得。藉凝膠穿透色層分析法可測得數目-和重量-平均分子量(各別為 M_n 和 M_w)。

膠乳分散液

丙烯酸膠乳於去離子水中所形成的分散液可藉批次乳液聚合物利用相似於這些 S.R. Sandler & W. Karo, "聚合物合成", 卷 1, 第 293 頁(學院印刷, 1974 年)中所描述的標準程序製得。單體含量範圍是從 33 至 45%。藉過硫酸銨(0.16 至 0.472 克/公升)引發聚合物而且界面活性劑是月桂基硫酸銨(0.675 至 1.651 克/公升)。

色素

PCN 和氧化物色素是獲自 Penn Color (Doylestown, 賓州)。"Afflair" 色素是獲自 EM 工業(Hawthorne, 紐約州)。TiO₂ 是獲自 E.I. du Pont de Nemours 和公司(Wilmington, 德拉威州)。也可使用其他常用於塗漆中之色素。

實例 1：丙烯酸膠乳分散液

此實例說明不同丙烯酸膠乳分散液之形成。

依照上面所指之一般程序，製得具下面表 1 中所列性質之不同丙烯酸聚合物之膠乳分散液。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (27)

表 1
膠乳分散液

實例	單體(%)	固體 (重量%)	粒徑 (毫微米)	黏度 (厘泊)	T _g (°C)	M _n (kD)	M _w (kD)
1A	MMA	32.3	109	102	129	324	864
1B	MMA	41.7	-	124	129	-	-
1C	MMA	44.8	135	310	129	-	-
1D	MMA/MAA(98 /2)	33.3	76	-	127	341	1020
1E	MMA/BA/GM A/MAA (73/15/10/2)	33.5	80	-	87	-	-
1F	MMA/BA/GM A/MAA (58/30/10/2)	33.5	79	-	56	-	-
1G	MMA/BA (95/5)	44.8		310	115	156	450
1H	MMA/EDMA(9 9.5/0.5)	33					

實例 2：丙烯酸膠乳分散液

此實例說明利用不同無機填料和不同色素作為裝飾填料以形成共分散液。

將所需膠乳分散液量放入一個混合容器中，其中在近混合容器底部裝有一個螺旋槳型機械攪拌器。伴隨連續攪拌將所需量之乾無機填料和視情況選用的色素加入。

所用的無機填料包括 ATH；矽酸鹽玻璃粉末，獲自 (Pemco 公司，巴爾地摩市，馬里蘭州)之 Pemco H-8221；和獲自 3M(聖保羅市，米尼蘇達州)之矽酸鋁 Zeospheres®。加入乾固體("乾")或預分散於水中所形成含 10%固體的濃縮物("濃")形式之色素。色素分散液是直接從乾色素粉末以高切變實驗室混合器裝置(Ross 實驗室攪拌乳化器，

五、發明說明 (28)

獲自 Charles Ross & Son 公司， Hauppauge， 紐約州) 製得。 在
一些例子中， 包含少量非離子或陰離子界面活性劑。 這些
共分散液是概述於下面表 2 中。 除非另外指示， 無機填料
是 ATH。

表 2					
共分散液					
樣品	色素種類(克)片	顏色	----重量%----		
			色素	膠乳	無機
2-A	無			37	63
2-B	無			37	63*
2-C	無			37	63**
2-D	藍色素(1.1)乾 Afflair 183(3.3)乾	藍色 白色	2	36	62
2-E	黑色素(1.1)乾 Afflair 183(3.3)乾	黑色 白色	2	36	62
2-F	黑色素(0.6)乾 Afflair 163(6.0)乾	黑色 珍珠色	3	35	62
2-G	藍色素(1.1)乾 Afflair 183(3.3)乾	藍色 白色	2	36	62
2-H	綠色素(1.1)乾 紅色素(1.1)乾 Afflair 183(2.2)乾	綠色 紅色 白色	2	36	62
2-I	紅色素(1.1)乾 綠色素(1.1)乾 Afflair 183(2.2)乾	紅色 綠色 白色	2	36	62
2-J	Afflair 183(2.2)乾	白色	1	37	62
2-K	Velveteen 黑(1.1)濃	黑色	0.5	37.5	62
2-L	紅色素(1.1)乾 Afflair 183(3.3)乾	紅色 白色	2	36	62

五、發明說明 (29)

樣品	色素種類(克)†	顏色	----重量%----		
			色素	膠乳	無機
2-M	紅離子氧化物(4.7)濃	紅色	0.675	37.325	62
	PCN 綠色(2.65)濃	綠色			
	PCN 藍色(2.65)濃	藍色			
	黃氧化鐵(5.0)濃	黃色			
2-N	紅離子氧化物(0.5)濃	紅色	0.45	37.55	62
	PCN 藍色(0.5)濃	藍色			
	黃氧化鐵(4.81)濃	黃色			
	Velveteen 黑(5.0)濃	黑色			
2-O	紅離子氧化物(0.67)濃	紅色	0.45	37.55	62
	PCN 藍色(0.33)濃	藍色			
	黃氧化鐵(1.5)濃	黃色			
	TiO ₂ (7.5)濃	白色			
2-P	紅離子氧化物(0.17)濃	紅色	0.45	37.55	62
	PCN 藍色(0.08)濃	藍色			
	黃氧化鐵(0.38)濃	黃色			
	TiO ₂ (9.37)濃	白色			
2-Q	Afflair 183(1.98)乾	白色	1	37	62
	Mearlin 249X(0.22)乾	青銅色			
2-R	TiO ₂ (1.0)乾	白色	1	37	62
	Mearlin 2339X(0.6)乾	金色			
	Mearlin 249X(0.22)乾	青銅色			
2-S	Ciba G96CO33(2.2)乾	黃色	1	37	62

† Afflair 色素獲自 EM 工業；

Velveteen 黑可從 Kohnstamn(Ontario , 加拿大) 取得

PCN 和 氧化物 藍色可從 Penncolor 取得

Mearlin 色素可從 Mearl 公司 (紐約市 , 紐約州) 取得的

Ciba 色素可從 Ciba 特殊化學品公司 (Newport , 德拉威州) 取

五、發明說明 (30)

得

* 所用的矽酸鹽玻璃作為無機填料

** 所用的 Zeospheres® 作為無機填料

實例 3：噴霧乾燥的複合物粉末

此實例說明藉噴霧乾燥從本發明共分散液製備複合物粉末。

持續攪拌實例 2 中含有 21.4% PMMA 和 33.8% ATH 之共分散液並將其抽至直徑為 4 英呎 (1.2 米) 之 Bowen 垂直噴霧乾燥單元。將入口溫度保持在 265°C 和出口溫度保持在 136°C。乾產物是一種白色、自由移動的粉末。從乾燥室、重力捕捉器和旋風器收集得到的總產率為 90%。利用 Microtrac 全範圍分析儀所測得之粒徑分佈是在 18 至 592 微米範圍，其平均值為 120 微米。噴霧乾燥粉末粒子的掃描掃描電子顯微照片圖 1 顯示他們粗略地呈圓球狀之物體，其中該物體表面完全被聚合物所覆蓋。

實例 4-5

實例 4 和 5 說明複合糊狀物和水性觸變長條物的形成以及這些材料的黏度視切變速率而定。

圖 8 說明水性觸變長條物的切變變薄行為與複合糊狀物之近牛頓流體行為間的差異。圖 8 顯示黏度 (η ，以泊為單位 [P]) 隨切變速率 ($\frac{d\gamma}{dt}$ ，以秒的倒數為單位 [秒⁻¹])。

實例 4：複合糊狀物

如實例 3 所描述般藉噴霧乾燥利用從 100 份膠乳 1D 和

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (31)

56.8 份 ATH 所製得之共分散液製造複合物粉末。該乾粉末包含 63% ATH。將 20.3 克此複合物粉末加入於一種 6.25 克 ATH 溶於 11 毫升膠乳 1F 所形成之共分散液中。所得複合物黏稠糊狀物具有 80.2% 之固體含量。如圖 8 中所說明的，複合糊狀物顯示一種黏度為 1.4 泊之近牛頓流體。在數週時間中無觀測到任何可見的沉降。

實例 5：水性觸變長條物

由 330 毫升膠乳 1F 和 187.5 克 ATH 製得一種共分散液。隨著持續攪拌將 2.5 毫升 4M 氫氧化銨和 4.8 毫升 50% 水性醋酸銨加入其中。黏度在數分鐘的攪拌中快速地增加，該混合物變成水性觸變的。從聚合物將實驗室刮勺支撐在垂直位置和自直徑為 1 釐米之圓桶末端擠出時形狀不變的能力可證明有限屈服應力的產生。此水性觸變長條物的總固體含量是 57%。如圖 8 所示，水性觸變長條物的黏度比低切變時高超過 1000 倍，當切變速率以 10^3 的倍數增加時，則以約 10^4 的倍數下降。在應用高切變速率後，需要休息近 1 分鐘才可恢復至原屈服應力和黏度。

水性觸變長條物的屈服應力可藉外插切變應力至切變速率為零測得。此長條物的屈服應力近 1100 帕。

將密度 (ρ_2) 為 2.42 克 / 立方厘米之無機粒子 ATH 懸浮在密度為 ρ_1 之黏流體上時，其在重力下以根據下面式 (2) 之速度 (v) 沉降：

$$v = \frac{2 R^2 (\rho_2 - \rho_1) g}{9 \eta_{app}} \quad \text{式 (2)}$$

五、發明說明 (32)

其中 R 是粒子半徑， g 是重力加速度和 η_{app} 是外表黏度。對於 $R=40$ 微米和 $\eta_{app}=10^5$ 泊之典型 ATH 粒子，所預期的沈降速度是 2.8 釐米/小時。實際上，無觀察到任何可偵測的 ATH 粒子沈降，甚至在該長條物被儲存超過一個月之後。此可被了解為屈服應力遠大於各粒子在周圍流體中所受到的重力應力 σ_s 之事實的結果。根據下面式 (3)，此應力近等於沈降力除以截面積：

$$\sigma_s \cong 4/3 \pi R^3 (\rho_2 - \rho_1) g / R^3 = 4/3 R (\rho_2 - \rho_1) g \quad \text{式 (3)}$$

所以 σ_s 是約 95 帕，相對於 1100 帕之 σ_y 。因為屈服應力是遠大於該應力 (切變應力)，速度 (b) 趨近零，所以預期該長條物對沈降可維持無限地安定。

實例 6：水性觸變長條物的乾燥

此實例說明從水性觸變長條物製備複合聚合物薄片以及對增稠劑的濃度或和裂縫圖案的影響。

隨著攪拌將不同量之 10M 醋酸銨加入於 500 克共分散液批次物中以製備一系列水性觸變長條物。該共分散液係從膠乳 1A 和 ATH 以 21.4% PMMA 和 33.8% ATH 製得。所得長條物是全部觸變的，但顯示屈服應力或堅硬度隨加入的 AA 量而增加。將各批次物製成 6 × 6 英吋 (15.2 × 15.2 厘米) 和 1 英吋 (2.5 厘米) 高的正方形開口模型，然後在對流熱空氣中於約 120°C 下乾燥。10 分鐘後，上層表面上的裂縫圖案已完全形成而且在完全乾燥的過程中無實質上的改變。藉計算四條六英吋 (15.2 厘米) 線相交的裂縫平均值並除以 24，如下所述之 "裂縫/英吋" 中所指的，定量裂縫圖案。

五、發明說明 (33)

表 3

樣品	AA(毫升)	長條物密度 (克/毫升)	裂縫/英吋 (2.54 厘米)
6A	4	1.30	0.33
6B	6	1.28	0.50
6C	8	1.25	0.96
6D	10	1.21	0.83

這些結果顯示裂縫圖案可藉長條物的絮凝程度作高達一定限制的調整。由於含有氣泡，因此密度值低於理論值 1.29 克/毫升，因為一旦長條物已絮凝氣泡就不會消失。

實例 7：

此實例說明當水性觸變長條物是乾的時，分散其中的氣泡對所得裂縫圖案的影響。

從 500 克高固體含量之共分散液批次物製備一系列水性觸變長條物，其中該分散液包含 25.5% PMMA 膠乳 1A 和 43.4% ATH。無氣泡的存在下，其密度為 1.40 克/毫升。加入不同量之 AA 並且改變攪拌速度以控制分散其中的氣泡量。結果是概述於下面表 4 中。

表 4

樣品	AA(毫升)	條件	長條物密度 (克/毫升)	裂縫/英吋 (2.54 厘米)
7A	1.0	慢	1.3	0.167
7B	1.25	適中	1.07	0.375
7C	1.25	快	0.92	0.50

實例 8-9

這些實例說明衍生自不含無機填料之觸變長條物之聚合物粒子形成。然而實例 8 和 9 的聚合物粒子是已填充聚合物粒子，未填充聚合物粒子可以相似方式形成是可理解的。

五、發明說明 (34)

實例 8：不規則狀的聚合物粒子

在此實例中所用的填料是有色雲母色素，Afflair 9502。雲母粒子的粒徑範圍是從約 1-500 微米。不含無機填料之觸變長條物可從 200 克膠乳 1D 和 7.2 克雲母色素並加入 10M 醋酸銨(AA)直到達到觸變性而且如混合物可將實驗室刮勺支撐在垂直位置(約 1-3 毫升)所示達到屈服應力而製得。將該長條物塗抹在玻璃板上並在對流烤箱中 140°C 下烘乾，其中長條物的平均厚度為 0.015 英吋(0.038 厘米)。所得產物包含不規則狀扁聚合物粒子，其直徑範圍是從 0.1 至 2 釐米。一般將雲母色素定向使色素的平面平行於扁聚合物粒子的平面。當聚合物粒子如次要成份般被摻入壓縮成形材料中，其類似自然金屬含有物如黃鐵礦、白鐵礦、自然的銅或金。

實例 9：幾何外形的聚合物粒子

在此實例中所用的填料是有色雲母色素，Afflair 363，其粒徑範圍是約 1-500 微米。從 600 毫升膠乳 1H、35 克雲母色素和 2 毫升 50% AA 製得不含無機填料之觸變長條物。將此長條物塗抹在玻璃板上並以剃刀刻畫以製造近 5 釐米寬之鑽石形的柵網，其中長條物厚度為 2 釐米。在對流烤箱中 140°C 下烘乾時，限制自然破裂成裂縫線使其形成近相同尺寸之鑽石平聚合物粒子。

然而實例 8 和 9 說明從不含無機填料之觸變長條物直接形成聚合物粒子，也可被理解成聚合物粒子也可由不含無機填料之觸變長條物的下游中間物或由不含無機填料之膠乳

五、發明說明 (35)

共分散液所製得。例如，依照與製造任何乾複合中間物(b)、(c)和(e)相同的操作步驟，但以不含無機填料的觸變長條物和/或不含無機填料的膠乳共分散液取代這些操作步驟中所用的水性觸變長條物(含有無機填料)和/或熱塑性膠乳共分散液(含有無機填料)，以形成本發明可用的聚合物粒子。

實例 10：已成形複合物片段

此實例說明預製的多孔複合物成形片的形成和具有成形含有物之密實模製物品的形成。

在此實例中所用的填料是白色雲母色素，Afflair 183，其粒徑範圍為1-500微米。從250毫升膠乳1A、6.7克雲母色素和1毫升50% AA製得一種水性觸變長條物。將此長條物擠過一個開口直徑約2釐米的拋棄式塑膠吸量管製成各別形狀，其上有直徑近1厘米和厚為5厘米之首蓆葉圖案。在140°C下乾燥時，這些形狀主體保持不變。當此首蓆葉薄片不同顏色的複合物粉末混合並壓縮成形之，該薄片保持其形狀且從模製產物表面看過去，可見到其如首蓆葉般。最終模製產物的厚度為約3釐米與直徑近1厘米之含有物。

實例 11：使用磨碎的商業固體表面材料作為聚合物粒子

此實例說明使用填充無機物之丙烯酸粒子作為裝飾填料。

藉磨碎含有交聯丙烯酸與62重量% ATH之固體表面材料可獲得直徑近5釐米之填充無機物的丙烯酸粒子。水性觸變長條物可從100毫升膠乳1H、5.8克有色雲母色素(Afflair

五、發明說明 (36)

9504)、150克碎丙烯酸粒子並加入50% AA直到達到觸變性並且如混合物可將實驗室刮勺支撐在垂直位置所示達到屈服應力而製得。將此長條物塗抹在玻璃板上並在100°C下乾燥。將碎丙烯酸粒子回收埋入近1釐米厚之經雲母染色的塗層中。當將這些粒子壓縮成形成一種密實的產物時，將原碎丙烯酸粒子以均勻顯目的含雲母結合層緊密地壓緊。

實例 12：經對比色塗覆的複合物薄片

從500毫升膠乳1A、50毫升的水、258克ATH、13克Afflair 9163和1.2毫升50% AA製得一種白色水性觸變長條物。此組合物的固體內容物為37% PMMA、60% ATH和3%雲母。一種黑色共分散液是由200毫升膠乳1A和7.2克獲自Kohnstamn (Ontario, 加拿大)之Velveteen黑色素製得的。該組合物的固體內容物為90% PMMA和10%黑色素。

從實例8中所描述白色薄片可製得直徑為近8釐米和2釐米厚的不規則狀白色薄片。將其放在玻璃板上並以黑色和白色長條物交替塗覆四層。然後將此乾燥以形成薄片。

實例 13：層化複合物薄片

將實例12之黑色和白色長條物交替塗覆七層在一個6×6英吋(15.2×15.2厘米)玻璃板上，其中塗層厚度是從1釐米至5釐米。在塗覆下一層之前，部份乾燥各層但無破裂。在塗完最後一層之後，在120°C下乾燥使整個結構破裂以製造多層雙色多孔複合聚合物薄片，該薄片厚度為近1厘米和直徑為1.5厘米。

如圖6所示，一種摻入這些層化複合物薄片之壓縮成形

五、發明說明 (37)

物品包含一種層化區域的圖案。

實例 14-19

這些實例說明壓縮成形多孔複合聚合物薄片、多孔複合聚合物成形片和複合物粉末以形成無孔材料。

實例 14：含有一個層化區域的圖案

可由膠乳 1C 與以固體重量為基準，含有 37% PMMA 和 63% ATH 之固體製得兩種高固體水性觸變長條物，其中水性觸變長條物含有 68 重量 % 固體，以長條物重量為基準。加入近 0.5 重量 % 固體之少量 PCN 綠色素於第二種膠乳中。以 12 層厚度均為 5 釐米的交替層形式將這些塗覆在 1 × 5 英吋 (2.5 × 12.7 厘米) 的條狀物聚酯薄膜上。當樣品仍為溼和可撓曲時，將樣品沿著邊緣放入壓縮成形塑模中並將塑膠條小心地移開。樣品在 120°C 下乾燥。高固體含量和少量收縮的結果只形成一條窄裂縫。然後在塑模中壓縮成形此樣品以形成一種裂縫完全密合的密實產物。

實例 15：包含成形埋入區域之圖案

磨碎不同顏色之丙烯酸固體表面材料可製得有色粒子。一種有色的水性觸變長條物可從 110 毫升膠乳 1F、31.25 克 ATH、31.25 克碎有色粒子、1.1 毫升 4M AH 和 2.4 毫升 50% AA 製得。一種無色素水性觸變長條物可從 110 毫升膠乳 1F、62.5 克 ATH、1.1 毫升 4M AH 和 2.4 毫升 50% AA 製得。

利用一種開口直徑約 2 釐米之塑膠吸量管將有色長條物擠在一種多孔的 Paris 熟石膏塊之固體基材上以形成 "SLIP" 字形。此文字是近 4 釐米寬和 3 釐米厚而且因為其觸變性質

五、發明說明 (38)

使其可保持其形狀而不會移動。將無色素長條物鋪在其周圍。這是在 120°C 下乾燥並且壓縮成形成一個 4.5x8.5x0.4 厘米的整體瓷磚而且該字明確地印在其一面上。

將第二種有色長條物樣品塗敷在置於固體玻璃基材上之塑膠樣板的表面上。小心地將此樣板自該表面移開留下直徑為 7 釐米和 7 釐米厚的花形裝飾圖案。將無色素長條物鋪在此圖案周圍以及如上乾燥此物件並模製之。

將第三種有色長條物樣品倒入一個直徑為 7 厘米和深為 1.5 厘米的星形模型中。小心地將模型移開並將無色素長條物鋪在此星狀物周圍。如上乾燥此物件並模製之。在此例中，此星形圖案被保存在整個 5 釐米厚的最終物件中。

實例 16：碎泥脈紋薄層

可從 250 毫升膠乳 1D、141.75 克 ATH 並加入 10M AA 直到獲得屈服應力製得一種無色素水性觸變長條物。一種黑色水性觸變長條物可從 220 毫升膠乳 1D、125 克 ATH 和 3 克 Velveteen 黑色素和 3.5 毫升 50% AA 製得。此黑色水性觸變長條物經塗層、乾燥和過篩形成黑色複合物粉末。

將無色素長條物塗覆在 2 × 2 英吋 (5 × 5 厘米) 壓縮成形塑模中。此在 120°C 下乾燥形成一種碎泥圖案。以上面黑粉末和上面實例 8 之填充雲母的金色扁平聚合物粒子填滿裂縫。將實例 3 之 8 釐米厚的複合物粉末層塗在上方。然後壓縮成形之。所得整體產物的底部表面呈現碎泥圖案，此碎泥圖案具有直徑近 1 厘米之白色多面體區域且各區域係以近 1 釐米的裂縫分離之，其中該裂縫填有黑色複合物粉

五、發明說明 (39)

末和上面實例8中所述金色聚合物粒子。

實例 17：碎泥脈紋圖案

可從250毫升膠乳1A、129.3克ATH、11.15克獲自EM工業公司之Afflair 183並加入AA直到達到觸變性並且如混合物可將實驗室刮勺支撐在垂直位置所示已達到屈服應力而製得一種水性觸變長條物，其中Afflair 183的粒徑範圍是從約1至500微米。

將上述長條物填入上面實例16之壓縮成形塑模中至1.25厘米厚。此在120°C下乾燥使整個厚度的樣品形成碎泥，平均相隔約1厘米。將複合物粉末混合物填入這些裂縫中，其中該混合物包含5克實例3之複合物粉末、0.2克實例16之黑色複合物粉末和一些實例8之填充雲母的複合聚合物薄片。壓縮成形該樣品以獲得2×2×0.13英吋(5×5×0.3厘米)的瓷磚而且從其兩面皆可見到碎泥圖案。

實例 18：各種水性觸變長條物

此實例說明含各種組合物之水性觸變長條物的形成。

膠乳1-D的使用方式為稍微改變%固體量。除非另外陳述，此長條物被調配成包含佔37%固體之膠乳聚合物與包括ATH和色素之剩餘固體。將所需量之膠乳分散液送入一個裝有螺旋槳形機械攪拌器之混合容器中，其中該機械攪拌器位於近容器底部處。將所需量之乾ATH和色素以濃水性分散液的形式加入，如需要可伴隨攪拌速度的增加以預防沈降。加入AA濃縮液直到達到觸變性和屈服應力而且沈降是被抑制的。例如，讓一份約25毫升在一個50毫升的燒杯中靜置約1分鐘而無攪拌，可翻轉燒杯而無任何明顯的流動或長條物位移。將該長條物概述於下面表5中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

表 5
水性觸變膠片

表 5 水性觸變膠片										
			加入量(克)			固體之重量%				
樣品	色素† (微米)	膠乳 %固體	色素	膠乳	ATH	5M AA (毫升)	色素	膠乳	ATM	膠片 %固體
18-A	金色素	44.9	3.84	641.4	476.14	27	0.5	37.5	62	68.5
18-B	Afflair 183 (1-500)	32.3	10.24	1171.96	634.86	26.04	1	37	62	56.3
18-C	Afflair 183 (1-500)	32.3	67.71	2585.3	1354.14	57.41	3	37	60	56.3
18-D	青銅 (10-60)	32.3	45.14	2515.43	1399.28	57.4	2	36	62	56.2
18-E	無	32.3	--	100.38	52.9	2.18	--	38	62	--
18-F	Velveteen 黑	32.2	3.76	2585.31	1410.56	57.4	0.5	37	62.5	55.5
18-G	Glo-Lux	32.3	45.1	2240.6	1212.7	70	2.3	36.5	61.2	50.8
18-H	黃鐵氧化物 紅鐵氧化物 黑丸	32.3	953.82	52783.35	28075.59	1172.01	2.07	37	60.93	55.5
18-I	青銅 (10-60)	32.3	45.14	2515.43	1399.28	57.4	2	37	62	56.2

† 18-A 中的色素是獲自 Mearl 公司，紐約市，紐約

18-B 和 C 中的色素是獲自 EM 工業(Hawthorne，紐約州)

18-D、H 和 I 中的色素是獲自 Penncolor(Doylestown，賓州)

18-F 的色素是獲自 Kohstamm(Ontario，加拿大)取得

18-G 的色素是獲自 Hirotec 公司，Santa Ana，加州

五、發明說明 (40)

A7
B7

五、發明說明 (41)

實例 19：壓縮成形條件

此實例說明從水性觸變長條物、多孔複合聚合物薄片、成形複合聚合物物件和複合物粉末製造模製物品。

除非另外指示，所有長條物、粉末和薄片都被調製成包含 37 重量 % 聚合物和 63 重量 % ATH 與色素的組合物，以乾固體為基準。模型是鋼製或鋁製的。鋼模型包括直立側邊骨架(正方形或平行四邊形)與經機械加工以精確符合該骨架的頂部和底部平板，其中骨架的整個厚度至少是最終模製物品的兩倍。鋁的模型包括一個被螺絲固定在一個鋁底板上的鋼骨架，其中該底板具有一個配對的鋁"推進"板，其鬆散地裝在骨架內。模製條件是受具有平台之水力壓榨器裝置所控制，其中該平台是經恆溫控制、以電力加熱並以水冷卻的(Wabash 水力壓縮型 75-2424-2TMX，獲自 Wabash 金屬產品公司，Wabash IN)。將脫模劑之輕塗層，Zonyl®UR(E.I. du Pont de Nemours 和公司，Wilmington，德拉威州)塗在模型的操作面上。

將模型骨架和較低平板裝在壓榨器外側並放入完全乾燥的組成份(多孔聚合物薄片、成形聚合物物件或本發明之聚合物粉末)或觸變長條物。使用長條物時，其可在一個對流烤箱中於約 120°C 下乾燥直到加入任何粉末回填裂縫之前，剩餘的水份含量是低於約 0.5 %。

此模製可以下列三種方式中任一種來完成：(1)在將已填滿的模型轉入熱壓榨器之前，在另一個烘箱中，將已裝入組成份之模型預熱至模製溫度；(2)組合該模型並將其轉

五、發明說明 (42)

至已預熱的壓榨器中；(3)將該模型轉至溫度低於最終溫度的壓榨器中並逐漸提高最終溫度。以這三種不同的模製技術所獲得的產物是相同的。模製後，在卸壓和自壓榨器中移開模型之前，一般先將模型的溫度降至約100和130°C之間。在或低於約80°C的溫度下，拆開模型並移開樣品。模製材料和條件是列於下面表6中，其中時間是指於壓榨器中，在所指溫度下的總時間或到達該溫度的所需時間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (43)

表 6 模製條件								
樣品	膠乳	無機填料(M) 色素(P) 聚合物填料(PF)	加入形式	P, psi (公斤/ 平方厘米)	溫度 ℃	時間, 分鐘	尺寸 寬×長×高(厘米)	圖案
19-A	1-D	M=ATH	粉末	694(48.6)	185	10	3x6x0.35 (7.6x15.2x0.89)	無
19-B	1-D	PF=40%FAP-4**	粉末	694(48.6)	185	10	3x6x0.35 (7.6x15.2x0.89)	無
19-C	1-D	M=ATH	粉末	700(49)	130-180	30	14x14x0.5 (35.6x35.6x1.3)	無
19-D	1-A	M=63%Zeospheres	膠片	1000(70)	180	10	7x7x0.5 (17.8x17.8x1.3)	碎泥
19-E	1-A	P=1% Afflair 183	膠片	1000(70)	190	5	12x12x0.5 (30.5x30.5x1.3)	碎泥
19-F	1-A	M=ATH	粉末	780(54.6)	180	10	3x6x0.35 (7.6x15.2x0.89)	無
19-H	1-D	P=1% Afflair 9411	膠片	1000(70)	186	10	7x7x0.35 (17.8x17.8x0.89)	碎泥
19-I	1-D	P=1% Afflair 9411	膠片	1000(70)	184	5	7x7x0.35 (17.8x17.8x0.89)	碎泥

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(44)

樣品	膠乳	無機填料(M) 色素(P) 聚合物填料(PF)	加入形式	P, psi (公斤/平方 厘米)	溫度 ℃	時間, 分鐘	尺寸 寬×長×高(厘米)	圖案
19-J	1-D	P=1% Afflair 9411	膠片	1000(70)	180	1	7×7×0.35 (17.8×17.8×0.89)	碎泥
19-K	1-D	P=1% Afflair 9411	膠片	1000(70)	187	10	7×7×0.47 (17.8×17.8×1.19)	碎泥
19-L	1-A	M=ATH	粉末	1000(70)	190	10	7×7×0.35 (17.8×17.8×0.89)	無
19-M	1-A	M=ATH	粉末	1000(70)	180	5	7×7×0.35 (17.8×17.8×0.89)	無
19-N	1-A	M=ATH	粉末	1000(70)	180	5	7×7×0.35 (17.8×17.8×0.89)	無
19-O	1-D	P=1% Afflair 9163 0.5%紅鐵氧化物 0.5%黃鐵氧化物 2.6%2-J之粉末 5.1%2-K之粉末	膠片	1000(70)	177	10	7×7×0.50 (17.8×17.8×1.3)	具黑色和白色含有 物之碎泥

**FAP-4 是獲自 E.I. du Pont de Nemours 和公司(Wilmington, 德拉威州)之填充無機物之內烯酸細粉末

五、發明說明 (45)

上面所製得之物件的機械性質是列於下面表7中。這些性質是相似於這些具有相同ATH含量但以慣用熱固性方所製得的丙烯酸固體表面材料產物的性質。這些性質並無表現出視該產物是從乾複合物長條物、成形複合物粒子、複合物粉末或任何這些材料的組合物壓縮成形成的而定。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

表 7 物理性質

樣品	硬度 ASTM-D-785 , Rockwell M	撓曲模數 ASTM-D-790 , 10 ⁶ psi (10 ⁴ 公斤/ 平方厘米)	斷裂時的張力 ASTM-D-638 , %	撓曲強度 ASTM-D-790 , 10 ³ psi(公斤/ 平方厘米)	斷裂時的功 ASTM-D-638 , 英吋 -磅(焦耳)	密度 , 克/毫升
19-A	87	1.54(10.8)	0.72	9.67(67.7)	2.18(0.246)	
19-B	81	1.45(10.2)	0.76	9.45(66.5)	2.09(0.236)	
19-C	89-91	1.47-1.57(10.3-11)	0.69-0.74	9.3-9.9(65.1-69.3)	1.95-2.21(0.220-0.250)	1.72-1.77
19-D		1.62(11.3)	0.51	7.92(55.4)	1.2(0.136)	
19-E	88.9	1.29(9.0)	1.18	9.49(66.4)	3.97(0.449)	
19-F	90.1	1.31(9.2)	1.09	9.42(65.9)	3.57(0.403)	
19-H		1.44(10)	0.78	9.9(69.3)	2.38(0.269)	
19-I		1.44(10)	0.82	10.4(72.8)	2.62(0.296)	
19-J		1.45(10.1)	0.84	10.68(74.2)	2.77(0.313)	
19-K		1.44(10)	0.91	11.35(79.5)	3.16(0.357)	
19-L	90-91	1.69(11.8)	0.81	10.33(72.3)	2.68(0.303)	
19-M	86-91	1.54(10.8)	0.74	9.37(67.9)	2.12(0.240)	
19-N	83-91	1.57(11)	0.82	10.13(70.9)	2.65(0.299)	
19-O	92	1.49(10.4)	0.71	9.59(67.1)	2(0.2)	1.75
標準*	94	1.4(9.8)	0.81	7.8(54.6)	2.48(0.280)	1.68-1.8

* 係取自Corian®技術公報CTDC-133, "Corian®產物的功效性質", 1993年1月出刊 (E.I. du Pont de Nemours和公司, Wilmington, 德拉威州)

五、發明說明 (46)

五、發明說明 (47)

實例 20 和 21：馬賽克圖案

這些實例說明製造各種有色多孔複合聚合物薄片和其在製造具有多色馬賽克圖案之固體表面材料的用途。

如實例 18 中所述利用共分散液 2-D 至 2-K 製備水性觸變長條物。

以雙滾筒烘乾機 (Buflovak 6×8 英吋 (15.2×20.3 厘米) 實驗室雙滾筒烘乾機；水牛技術公司，水牛城，紐約州) 裝置將各長條物乾燥成不規則狀複合物薄片。以設定在 1/16 和 1/32 英吋 (0.16 和 0.08 厘米) 之間的滾筒縫隙可製得近 1 釐米厚和直徑範圍為 1 釐米至 15 釐米的薄片。

實例 20

將 50 克各上面由共分散液 2-D、E、F、G 和 I 製得之複合物薄片所形成的混合物攪拌在一起以形成混合複合物薄片，其各包含 20% 複合物薄片。將 85 克薄片混合物放在一個 4×4 英吋 (10.2×10.2 厘米) 正方形模型。將該模型放入設在 180°C 的壓榨器中並在該混合物達到壓榨溫度時，讓其在接觸壓力下靜置 15 分鐘。然後以 10 分鐘將壓力增加至 1250 psi (87.5 公斤/平方厘米)。然後將壓榨器冷卻至約 50°C 並將壓力降至一大氣壓，將模型自壓榨器中取出，然後自模型中移出樣品。以一系列砂紙磨擦以磨亮表面：100 砂，然後 220 砂，然後 400 砂，然後 800 砂，然後 1500 砂。然後以獲自 3M (聖保羅市，米尼蘇達州) 之 Finesse-It 混合液體和 Finesse-It 磨亮液體拋光樣品。

實例 21

五、發明說明 (48)

由下列共分散液所製得之複合聚合物薄片製得一種混合物：

2-E 的薄片	12.5 克(5%)
2-F 的薄片	12.5 克(5%)
2-H 的薄片	12.5 克(5%)
2-J 的薄片	200.0 克(80%)
2-K 的薄片	12.5 克(5%)

將此混合物攪在一起以形成混合複合薄片。將 250 克薄片混合物放在一個 5 × 5 英吋 (12.7 × 12.7 厘米) 正方形模型。將該模型放入設在 180°C 的壓榨器中並在該混合物達到壓榨器溫度時，讓其在接觸壓力下靜置 15 分鐘。然後以 10 分鐘將壓力增加至 1000 psi (70 公斤/平方厘米)。然後將壓榨器冷卻至約 50°C 並將壓力降至一大氣壓，將模型自壓榨器中取出，然後自模型中移出樣品。以一系列砂紙磨擦以磨亮表面：100 砂，然後 220 砂，然後 400 砂，然後 800 砂，然後 1500 砂。然後以獲自 3M(聖保羅市，米尼蘇達州)之 Finesse-It 混合液體和 Finesse-It 磨亮液體拋光樣品。

實例 22：從複合物粉末所形成的幾何圖案

此實例說明衍生自數種不同顏色之複合物粉末的幾何圖案之製造。

如實例 18 中所述從共分散液 2-J 和 2-L 至 2-P 製備水性觸變長條物。

從實例 20 中所描述的各長條物可製得複合聚合物薄片。有色複合物粉末可藉壓碎對應薄片製得。藉插入硬紙分隔板可將 12-英吋 × 12-英吋 × 1.5-英吋 (30.5-厘米 × 30.5-厘

五、發明說明 (49)

米 $\times$ 3.8 - 厘米) 分成 144 等份 1×1 英吋 (2.54×2.54 厘米) 方塊。將 3.8 克從 2-J、2-L 和 2-M 所製得的複合物粉末沈積在各方塊上並使不同顏色的粉末保持分離狀態以創造初一種有色幾何圖案。將硬紙分隔板小心地去除以避免不同顏色之粉末混在一起，並讓此產物在 182°C 和 1000 psi (70 公斤 / 平方厘米) 下壓縮成形 20 分鐘。最終產物表示於圖 9 中。相同圖案出現在兩側。

利用從共分散液 2-M、2-N、2-O 和 2-P 所製得的複合物粉末和由正方形區域所構成的隔間製備類似產物，其中該正方形區域可被細分成直角三角形。使 7-英吋 $\times$ 7-英吋 $\times$ 0.5-英吋 (17.8 -厘米 $\times$ 17.8 -厘米 $\times$ 1.3 -厘米) 物件在 185°C 和 1000psi (70 公斤 / 平方厘米) 下模製 10 分鐘。最終產物表示於圖 10 中。

實例 23：幾何含有物和碎泥脈紋之組合圖案

此實例說明在較大的幾何圖案中含有不同碎泥區域之複雜圖案的製作。

將鋁板金屬切割成兩條寬為 1 英吋 (2.54 厘米) 的條狀物並以塑膠帶覆蓋之。將一條狀物彎成一個 8×8 英吋 (20.3×20.3 厘米) 的正方形並將第二條彎成一個直徑為 4.5 英吋 (11.3 厘米) 的八面體。將這兩種式樣放入 12-英吋 $\times$ 12-英吋 $\times$ 1.5-英吋 (30.5 -厘米 $\times$ 30.5 -厘米 $\times$ 3.8 -厘米) 之鋁模型架構內側，將模型體積分隔成同心幾何區域。將共分散液 2-K 所製得的黑色水性觸變長條物填入此八面體中心區域和外側的正方形區域中至 1 英吋 (2.54 厘米) 的高度，其中

五、發明說明 (50)

共分散液 2-K 已被轉化成如實例 18 中所述的觸變長條物。將共分散液 2-J 所製得的白色長條物填入介於其間的區域中至 1 英吋 (2.54 厘米) 的高度。在對流烘箱中於 225°C 下乾燥此長條物。將上面黑色長條物所製得的黑色複合物粉末填入白色區域中的碎泥裂痕裏。以共分散液 2-J 所製得的白色粉末填入黑色區域中的裂痕裏。然後將鋁隔板自模型中移除並小心不要再攪亂或混合任何乾長條物或回填的粉末。該物件是在 184.7°C 和 1000 psi (70 公斤 / 平方厘米) 下壓縮成形 10 分鐘。最終整體產物是 0.5 英吋厚 (1.3 厘米) 且重 2003.2 克。該產物是表示於圖 11 中。

實例 24 : 重疊 / 預定的脈紋圖案

此實例說明在一種複雜圖案之製造，其中一種簡單的矩形 "磚" 幾何圖案放置在碎泥圖案上。

將 3008 克之 57% 固體量的共分散液 2-J 所製得之水性觸變長條物填入一個 12-英吋 × 12-英吋 × 1.5-英吋 (30.5-厘米 × 30.5-厘米 × 3.8-厘米) 模型中。將溼長條物的表面弄平，然後以間隔 1 英吋 (2.54 厘米) 之平行線圖案刻畫之，而圖案中的平行線與不規則間隔的垂直線相交使其類似於磚時的列。可以鋼尺簡單地將此圖案以近 0.25 英吋 (0.64 厘米) 的深度畫入長條物中。如其固有屈服應力的結果，該長條物顯示無流動或再填滿仍維持穩定之所畫圖案的傾向。此長條物在對流烘箱中於 225°C 下乾燥 3 小時。由於乾燥過程中的收縮所引起的應力使大部分所畫的線條變成穿透整個物件厚度的裂痕而且也形成附加的不規則碎泥裂痕。將

五、發明說明 (51)

實例 23 的黑色長條物所製得的黑色複合物粉末回填入這些裂縫中。讓物件在 183°C 和 1000 psi (70 公斤 / 平方厘米) 下壓縮成形 10 分鐘。所得產物表示於圖 11 中。

實例 25：埋入幾何含有物

此實例說明從一種埋入黑色複合物粉末之彩色、預先形成圓柱體已成形複合物片段製造一種幾何含有物圖案。活塞擠壓各種有色複合物粉末之混合物以製造直徑為 3/4-英吋 (1.9 厘米) 之圓柱體已成形複合物片段材料。將圓柱體複合物片切割成 0.5 英吋長 (1.3 厘米) 的斷面並將其放在一個 7 × 7 × 1 英吋 (17.8 × 17.8 × 2.5 厘米) 的模型骨架中。以實例 20 的黑色複合粉末填滿圓柱體間的間隔。讓其在 182°C 和 1000 psi (70 公斤 / 平方厘米) 下壓縮成形 10 分鐘。其產物表示於圖 13 中。物件的反面實質上顯示相同的圖案。但是，邊緣顯現出相當於圓柱體截面之平行彩色的條狀物圖案。如圖 13 所示，黑色複合物粉末形成環繞圓柱體的邊界以提供一個跨越樣品尺寸之連續區域。

實例 26：不同的幾何鑲花圖案在不同面上

此實例說明從預形成之多孔複合聚合物物件製造一種彩色六面體之規則幾何鑲花圖案，其中各平行四邊形物件的頂部和底部表面是不同顏色。此實例也說明模製物品的頂部、底部和邊緣表面上有不同的圖案。

如實例 18 中所描述的，水性觸變長條物可從共分散液 2-D、2-F、2-J、2-M、2-N 和 2-P 製得。如實例 20 中所描述的，複合聚合物薄片可由各長條物製得。有色複合物粉

五、發明說明 (52)

末可藉壓碎相對薄片而製得。

將近1250克深棕色複合物粉末(從共分散液2-N)填入一個12-英吋×12-英吋×1.5-英吋(30.5-厘米×30.5-厘米×3.8-厘米)的模型中並小心地使其成水平。小心地將近150克白色粉末之第二層薄片塗在第一層上面和使其成水平，並小心不要混合這些顏色。封閉此模型並在14 psi (1公斤/平方厘米)下將其加熱至165°C約10分鐘。這些條件足以製造一種密合性整體嵌板，其中該嵌板可被操作和切割而不須將其弄碎，但其具有近14%空隙，故仍是高度多孔性的。部份固化的白色複合物粉末薄層完全覆蓋在12-英吋×12-英吋×0.44-英吋(30.5-厘米×30.5-厘米×1.1-厘米)嵌板的一表面，然而剩下的厚度和反面是深棕色的。使用相同程序以再製備兩個嵌板。一個嵌板包含一層由共分散液2-D所製得之藍色薄層，其位於共分散液2-M所製得之普通棕色層上方。第二個嵌板包含一層由共分散液2-F所製得之灰色薄層，其位於共分散液2-P所製得之稍摻灰色的白色層上方。

以帶鋸將所有三個嵌板裁成一般平行四邊形形狀的物件，其中平行四邊形的側邊各為1英吋(2.54厘米)，其夾角為60°和120°。將這些物件裝在模型中以創造一種厚的有色層皆在同一面上之顏色交替的規則排列方式。讓此物件在180°C和1000 psi (70公斤/平方厘米)下壓縮成形20分鐘。所得產物的兩側是表示於圖14A和14B中。

此模製物品的頂部、側邊和底部和邊緣所見到圖案之比

五、發明說明 (53)

較是表示在圖 17A-C 中。在頂部和底部表面見到平行四邊形的圖案，如圖 17A 和 17C 中所示，然而有色物如矩形般出現在邊緣表面上，如圖 17B 所示。

實例 27：第一面碎泥圖案和第二面幾何鑲花圖案之組合

此實例說明摻入兩種不同圖案要素之單一整體固體表面產物之製造：一種黑色和白色西洋棋盤和背後的碎泥圖案。

以共分散液 2-J 和 2-K 所製得的複合物粉末分別製備整體白色嵌板和整體黑色嵌板。1000 克複合物粉末在 12×12 英吋 (30.5×30.5 厘米) 的模型中於 182°C 和 500 psi (35 公斤/平方厘米) 下壓緊 10 分鐘。所得嵌板是近 12-英吋×12-英吋×0.75-英吋 (30.5-厘米×30.5-厘米×1.9-厘米)。這些嵌板各被切割成 32 個 1.27-英吋×1.27-英吋×0.45-英吋 (3.2-厘米×3.2-厘米×1.1-厘米) 的正方形。在 12×12 英吋 (30.5×30.5 厘米) 的模型骨架中央，將此正方形排成黑色和白色交替的西洋棋盤圖案。兩條黑色和白色邊被裁成一種斜接的 "圖框" 圍繞在西洋棋盤周圍，完全填滿此模型表面。

另一種紅-棕色水性觸變長條物是由 37% 膠乳 1A、61.93% ATH、0.035% 紅氧化鐵色素和 0.035% 黃氧化鐵色素製得，其中已被加入數百分比之黑色和白色複合物粉末以創造出紅砂岩的外觀。將 750 可此長條物 (約 57% 固體) 塗覆在模型中的西洋棋盤面上。此長條物在對流烘箱中於 225°C 下烘乾 1.5 小時。以實例 22 之白色複合物粉末回填所造成的碎泥裂痕。然後讓使物件在 182°C 和 1000 psi (70 公斤/平方厘米) 下模製 15 分鐘。此物件的西洋棋盤面是表示於圖 4A 中

五、發明說明 (54)

。該物件背面的碎泥裂痕圖案是表示於圖 4B 中。此白色、黑色和碎泥裂痕區域已被無接痕地連接在一起，然而該界面是乾淨且界定極為明確以及色素無明顯混合的情況。

實例 28：摻入一種碎泥圖案之壓型表面

此實例說明具有鐘面之產物的製造，其中該鐘面具有摻入碎泥裂痕圖案之壓型表面，其中可藉不同的有色長條物之使用而區分出其特色。

將 12-英吋 × 12-英吋 × 0.75-英吋 (30.5-厘米 × 30.5-厘米 × 1.9-厘米) 鋁板表面磨成一種凹入圖案。該圖案是 1/8 英吋深 (0.32 厘米)、1/4 英吋 (0.64 厘米) 厚並包含一個直徑為 11 英吋 (27.9 厘米) 圓，在鐘面周圍放置一組羅馬數字以表示時數。將此板放在一個具有一種面朝上之凹入圖案的 12-英吋 × 12-英吋 × 1.5-英吋 (30.5-厘米 × 30.5-厘米 × 3.8-厘米) 模型底部。利用拋棄式塑膠吸量管將實例 23 之黑色水性觸變長條物填入各羅馬數字的凹入處。然後整個模型以紅-棕色水性觸變長條物且無添加黑色和白色粉末填入至 3/4 英吋 (1.9 厘米) 深。此模型在對流烘箱中於 225°C 下乾燥。以 364 克實例 22 之白色複合物粉末回填入所造成的碎泥裂痕。將推進板插入此模型中並將此物件在 175°C 和 1000 psi (70 公斤 / 平方厘米) 下模製 10 分鐘。所得整體產物是表示於圖 15 中。在上升的黑色數字和紅-棕色區中可見到碎泥脈紋。

實例 29：天然脈紋圖案

此實例說明具有大型天然脈紋之圖案的製作。

五、發明說明 (55)

可藉滾筒乾燥一種共分散液 2-M 所製得的水性觸變長條物製造一種深-棕色複合物粉末。將 1948 克此粉末塗覆在 $12 \times 12 \times 1.5$ 英吋 ($30.5 \times 30.5 \times 3.8$ 厘米) 的模型中並維持在溫度為 185°C 和負荷只有 14 psi (公斤/平方厘米) 的熱壓縮狀態下 10 分鐘。所得 $12 \times 12 \times 0.625$ 英吋 ($30.5 \times 30.5 \times 1.59$ 厘米) 嵌板是多孔的，但以 1.32 克/毫升之普通密度凝聚，相當於佔總密度的 78%。藉自兩連接邊緣處切下一條 $1/8$ 英吋 (0.32 厘米) 的條狀物可降低嵌板外側尺寸，使該嵌板寬鬆地適合在模型中。以榔頭和鑿子敲打該嵌板使其破成四個不規則物片段。以 38 克共分散液 2-J 所製得的白色複合物粉末填入裂縫並在 185°C 和 1000 psi (70 公斤/平方厘米) 下模製 10 分鐘以製造完全密實的 $12 \times 12 \times 0.5$ 英吋 ($30.5 \times 30.5 \times 1.3$ 厘米) 最後產物。將其表示在圖 16 中。

實例 30：重疊/預定的脈紋和自然碎泥圖案之組合

此實例說明一種自然碎泥裂痕脈紋和依照預定幾何形狀之脈紋之混合物圖案的制作。

將 3008 克含有 36% 膠乳 1A、62% ATH 和 2% 色素的水性觸變長條物塗覆在 $12 \times 12 \times 1.5$ 英吋 ($30.5 \times 30.5 \times 3.8$ 厘米) 的模型內。利用標準錫餅乾切割器將直徑為 2 至 2.5 英吋 (5.2 至 6.4) 的圓形、六端星形物和和一個火雞的圖案壓入該長條物中。讓此長條物變乾並置於 107°C 的對流烘箱中 2 小時使其自然破裂。以 345 克共分散液 2-J 所製得的白色複合物粉末填入裂縫中並在 185°C 和 1000 psi (70 公斤/平方厘米) 下模壓縮製 10 分鐘。塗 18 表示此最終產物。因為餅乾切

五、發明說明 (56)

割器圖案的尺寸可與碎泥裂痕間自然距離的大小相提並論，因此可見到這些裂痕與這些圖案相交，但是預定的形狀大部分是完整的。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱： 衍生自熱塑性聚合物之水性膠乳分散液之固體）
表面材料

一種衍生自熱塑性膠乳共分散液和下游中間物之熱塑性固體表面材料，其係包含(a)水性觸變長條物；(b)聚合複合物薄片；(c)複合物粉末；(d)複合糊狀物；和(e)預成形複合物片段。

英文發明摘要（發明之名稱：“SOLID SURFACE MATERIALS DERIVED FROM)
AQUEOUS LATEX DISPERSIONS OF
THERMOPLASTIC POLYMERS”

A thermoplastic solid surface material derived from a thermoplastic latex co-dispersion and downstream intermediates, including (a) aqueous thixotropic slips; (b) polymeric composite flakes; (c) composite powders; (d) composite pastes; and (e) preformed composite pieces.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

訂

線

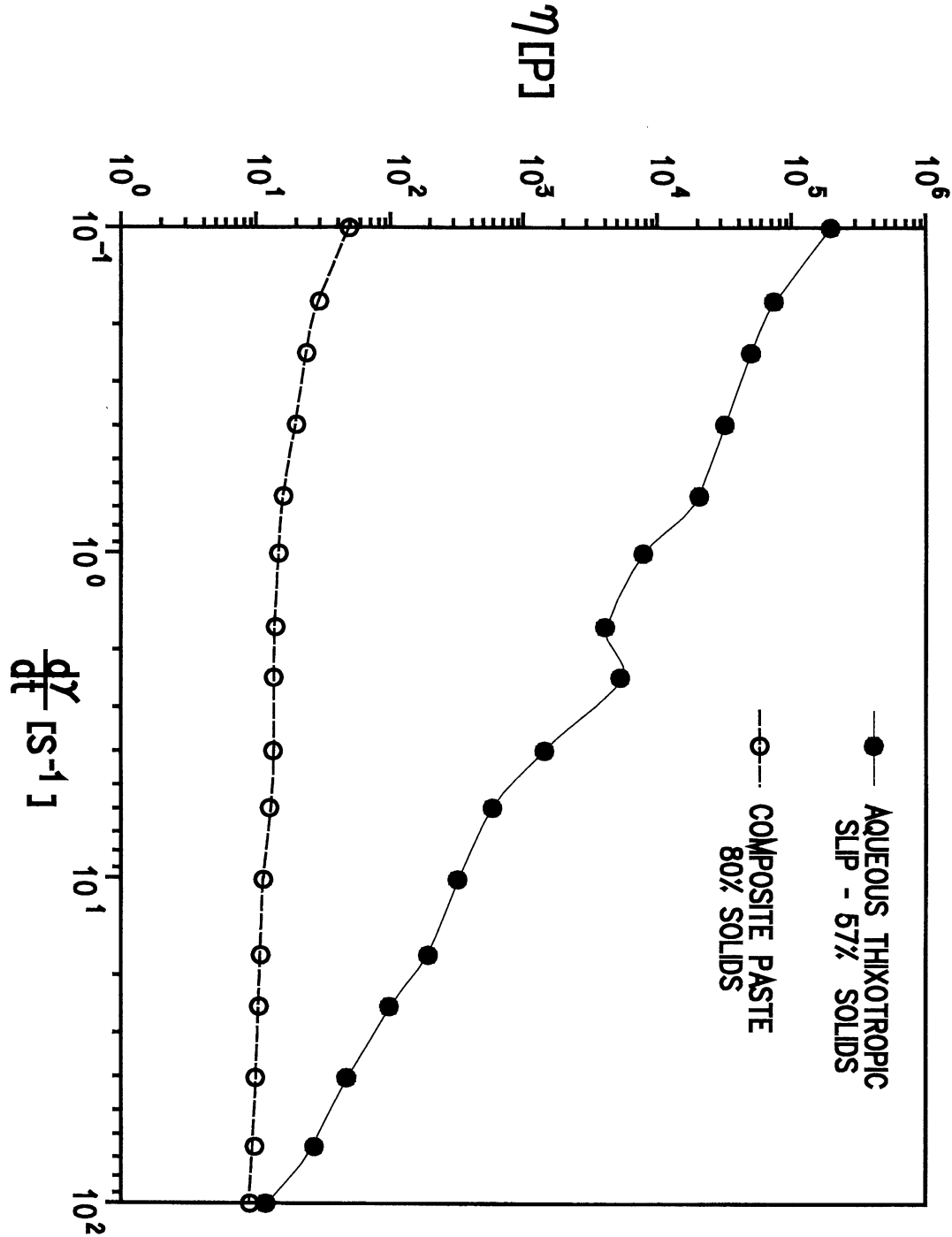


圖 8

六、申請專利範圍

1. 一種乾複合中間組合物，其包含：

(a)20-60重量%之至少一種 T_g 大於60°C和重量平均分子量大於300,000之熱塑性聚合物，

(b)20-80重量%之無機填料粒子，以中間物的重量為基準；

(c)高達5重量%之裝飾填料粒子，以中間物的重量為基準；

(d)高達50重量%之選自經填充之聚合物粒子、未經填充之聚合物粒子和其組合物，以中間物的重量為基準。

2. 一種衍生自中間組合物之熱塑性固體表面材料，其包含：

(a)20-60重量%之至少一種 T_g 大於60°C和重量平均分子量大於300,000之熱塑性聚合物，其係呈膠體顆粒狀；

(b)20-80重量%之無機填料粒子，以固體的重重量為基準；

(c)高達5重量%之裝飾填料粒子，以固體的重重量為基準；

(d)高達50重量%之選自經填充之聚合物粒子、未經填充之聚合物粒子和其組合物之聚合物粒子，以固體的重重量為基準。

3. 一種水性觸變長條組合物，其包含：

(a)20-60重量%之至少一種 T_g 大於60°C和重量平均分子量大於300,000之熱塑性聚合物，其係呈膠體顆粒狀；

六、申請專利範圍

- (b)20-80重量%之無機填料，以固體的重量為基準；
 - (c)高達5重量%之裝飾填料，以固體的重量為基準；
 - (d)高達50重量%之選自經填充之聚合物粒子、未經填充之聚合物粒子和其組合之聚合物粒子，以固體的重量為基準；和
 - (e)一種增稠劑；
- 其中增稠劑的存在量足以形成一種觸變組合，而且當該組合物在大氣壓力下乾燥時，其不會形成膜。
4. 根據申請專利範圍第1和3項中任一項或兩項中之組合物，其中至少一種熱塑性材料中的熱塑性聚合物是選自具有非晶質 T_g 之非晶質聚合物、具有半晶質 T_m 之半晶質聚合物和其組合物，其中中間物在高於最高參考溫度的溫度下和大於14公斤/平方厘米之壓力的應用下，有能力凝固形成無孔聚結物體，其中參考溫度係選自熱塑性聚合物之非晶質 T_g 和半晶質 T_m 。
5. 根據申請專利範圍第2項之組合物，其係為複合物薄片形態，其中各複合物薄片包括至少一層不同顏色層。
6. 一種形成聚合複合物薄片的方法，該方法包括：
- (1)提供根據申請專利範圍第3項之水性觸變長條組合物；
 - (2)將該組合物塗覆在一表面上；
 - (3)乾燥該組合物以形成薄片。
7. 一種形成熱塑性材料的方法，該方法包括：

六、申請專利範圍

(1)提供根據申請專利範圍第1項之乾複合中間組合物，其中至少一種熱塑性材料中的熱塑性聚合物是選自具有非晶質 T_g 之非晶質聚合物、具有半晶質 T_m 之半晶質聚合物和其組合物；

(2)將此乾複合中間物放在一個容器中；和

(3)在含有乾中間物的容器上施予壓力並且在高於最高參考溫度的溫度下形成一種成形材料，其中參考溫度係選自熱塑性聚合物之非晶質 T_g 和半晶質 T_m 。

8. 一種衍生自根據申請專利範圍第1項之乾複合中間組合物之固體表面材料上的裝飾圖案，其中該熱塑性材料不含塑化劑，該裝飾圖案係選自脈紋圖案、鑲花圖案、幾何含有物和層化區圖案和其組合。

9. 一種由根據申請專利範圍第1項之中間組合物所形成之固體表面材料，其具有至少一個具有第一種圖案之第一種表面和至少一個具第二種圖案之第二種表面，第一種圖案看起來不同於第二種圖案的，許多第一種表面平行於第一種表面，許多第二種表面平行於第二種表面，其中第一種圖案被複製在第一種平面上，第二種圖案被複製在第二種平面上，使第一種圖案和第二種圖案可維持至該結構經過加工、研磨、拋光、剪切和其組合動作之後。