

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3706304号
(P3706304)

(45) 発行日 平成17年10月12日(2005.10.12)

(24) 登録日 平成17年8月5日(2005.8.5)

(51) Int.Cl.⁷

F I

C O 8 L 101/00

C O 8 L 101/00

C O 8 J 7/04

C O 8 J 7/04

C O 8 K 3/00

C O 8 K 3/00

請求項の数 5 (全 43 頁)

(21) 出願番号 特願2000-585330 (P2000-585330)
 (86) (22) 出願日 平成11年11月30日 (1999.11.30)
 (65) 公表番号 特表2002-531623 (P2002-531623A)
 (43) 公表日 平成14年9月24日 (2002.9.24)
 (86) 国際出願番号 PCT/US1999/028237
 (87) 国際公開番号 W02000/032696
 (87) 国際公開日 平成12年6月8日 (2000.6.8)
 審査請求日 平成13年8月10日 (2001.8.10)
 (31) 優先権主張番号 09/204,445
 (32) 優先日 平成10年12月2日 (1998.12.2)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100077481
 弁理士 谷 義一
 (74) 代理人 100088915
 弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性ポリマーの水性ラテックス分散物から得られる固体表面材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水性チキソトロピックスリップ組成物であって、

(a) 固体の重量を基準として20～60質量%の、60より高いT_gと、30000より大きい重量平均分子量を有する少なくとも1つの熱可塑性ポリマーであって、該少なくとも1つの熱可塑性ポリマーはコロイド粒子の形態にある少なくとも1つの熱可塑性ポリマーと、

(b) 固体の重量を基準として20～80質量%の鉱物充填材粒子と、

(c) 増粘剤と

を含み、該増粘剤はチキソトロピック組成物を形成するのに十分な量で存在し、および該組成物は大気圧において乾燥された時に被膜を形成しないことを特徴とする水性チキソトロピックスリップ組成物。

【請求項 2】

固体の重量を基準として5質量%までの装飾用充填材粒子をさらに含むことを特徴とする請求項1に記載の水性チキソトロピックスリップ組成物。

【請求項 3】

固体の重量を基準として50質量%までの、充填材を含有するポリマー粒子、充填材を含有しないポリマー粒子およびそれらの組合せから選択されるポリマー粒子をさらに含むことを特徴とする請求項1または2に記載の水性チキソトロピックスリップ組成物。

【請求項 4】

10

20

該少なくとも1つの熱可塑性ポリマーは、非晶質T_gを有する非晶質ポリマー類、半結晶性T_mを有する半結晶性ポリマー類、およびそれらの組合せから選択され、および該水性チキソトロピックスリップ組成物は、熱可塑性ポリマーの非晶質T_gおよび半結晶性T_mから選択されるより高い基準温度を越える温度および約14 kg/cm²より高い圧力の印加のもとで、合体して無孔性で凝集性の物体を形成することができることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の水性チキソトロピックスリップ組成物。

【請求項5】

ポリマー複合材フレークを形成するための方法であって、

(1) 請求項1から4のいずれかに記載の水性チキソトロピックスリップ組成物を提供する工程と；

(2) 該組成物を表面に付着する工程と；

(3) 該組成物を乾燥してフレークを形成する工程とを具えたことを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の背景)

(1. 発明の分野)

本発明は、固体表面材料の熱可塑的2次加工において有用な水性ラテックス組成物、そのような組成物からの固体表面材料、および独特の装飾パターンを有する固体表面材料に関する。

【0002】

(2. 関連技術の説明)

固体表面材料は本質的に、有機ポリマーマトリックス中に分散された微粉碎された鉱物質充填剤からなる非多孔質の複合体である。一般的に使用される充填剤の例は、炭酸カルシウム、シリカ、およびアルミナを含む。一般的に使用されるポリマー材料の例は、アクリル、ポリエステル、およびエポキシ樹脂を含む。大抵の固体表面材料は、シート注型、セル注型、またはバルク成形などの、熱硬化加工によって製造される。このような製品の装飾的品質は、この複合材料が天然石に似るようなパターンにおいて顔料および着色粒子を組み込むことによって大いに向上される。商業的に入手可能なパターンの範囲は、そのような材料の2次加工に現在使用されている中間体および方法によって制約される。

【0003】

それらの種々の用途における固体表面材料は、機能的目的および装飾的目的の両方に役立つ。種々の魅力的および/または独特な装飾パターンを組込むことによって、それらの有用性が向上されるので、このようなパターンは、製品を他の製品と差別化する、本来的に有用な特性を構成する。例えば家具を組立てる場合において、例えば木目、色調変化、縞、層、含有物のような特定の天然に存在するパターンによってそれらの有用性が向上するような、木材または石など天然に存在する材料に、同じ原則が適用される。商品化されている固体表面材料は、花崗岩または大理石中に天然に存在するパターンを模倣しまたは類似することを意図する装飾パターンを、しばしば組込んでいる。しかし、実現可能性および/または実用性における制約によって、特定の装飾パターンおよび/または装飾パターンの特定の種類の、これまで固体表面材料に組込まれていない。

【0004】

さらに、従来の鉱物質を充填された熱硬化性ポリマー粒子を用いて、許容可能な物理的特性を有する圧縮成形品を作るとは可能ではなかった。これらの従来の粒子は一般に、小粒子へと粉碎される充填された熱硬化性ポリマー材料から作成される。該ポリマー材料は架橋されており、およびしたがって、圧縮成形の間に、ポリマー鎖が領域間で拡散して強い界面を作り出すことができない。さらに、粉碎工程は、粉碎された粒子の表面に露出された被覆されない充填剤をもたらす。一般に、そのように粉碎されたポリマー粒子の圧縮成形は、粒子間の弱い界面のみをもたらす、得られる製品は、従来の熱硬化技術によって作られる製品よりも機械的に弱い。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 5 】

装飾パターンは、従来は、主として下記の3つの方法による従来の熱硬化的製造方法によって達成されてきた：

(i) 既存の固体表面製品の単色片を機械的に粉碎して不規則な形状の着色された粒子を生成し、次いでこの粒子を新しい熱硬化性配合物中で他の成分と組み合わせる。反応配合物を注型または成形し、そして硬化させることにより、不規則な形状および大きさの着色された含有物が、異なる色の連続マトリックスに取り囲まれ、かつ埋め込まれている固体表面材料を生成させる。

(i i) 熱硬化性反応配合物を注型する間に、異なる色を有する第2の反応配合物を、それら2つが限られた程度にしか相互混合されないようなやり方で添加する。得られる固体表面材料において、別個の色を付けられた領域は滑らかな形状をしており、連続して色が変化する区域によって隔てられている。

(i i i) 別個の色を付けられた固体表面製品を、種々の形状に切断または加工し、次いで接着剤によって接合し、多色の象嵌パターンまたはデザインを作り出す。

【 0 0 0 6 】

このような従来の熱硬化方法を用いる場合、天然石に現われる特定の種類の装飾パターンを生成させることは不可能である。さらに、方法(i)によって生成され固体表面材料中に組込まれる含有物は、約20mm未満、より一般的には5mm未満の大きさ限定され、また熱硬化性反応混合物の約80%未満、より一般的には20%未満としなければならない。

【 0 0 0 7 】

(発明の概要)

本発明の一態様は、

(a) 固形分の重量に基づいて約20～60質量%の、約60 を超える T_g を有する、少なくとも1つの熱可塑性ポリマーであり、該少なくとも1つの熱可塑性ポリマーはコロイド粒子の形態にあるポリマーと、

(b) 固形分の重量に基づいて約20～80質量%の鉱物質充填剤粒子と、

(c) 固形分の重量に基づいて約5質量%までの装飾的粒子と

(d) 固形分の重量に基づいて約50質量%までの、充填されたポリマー粒子、充填されていないポリマー粒子、およびそれらの組合せから選択されるポリマー粒子と

を含むラテックス共分散物組成物から得られる熱可塑性固体表面材料を指向する。

【 0 0 0 8 】

発明の第2の態様は、上述のラテックス共分散物組成物から得られる複合材料中間体、およびそれらの複合材料中間体を作成するための方法を指向する。これらの中間体は、(a) 水性チキソトロピックスリップ、(b) ポリマー複合材料フレーク、(c) 複合材料粉末、(d) 複合材料ペースト、および(e) 予備成形された複合材料片を含む物理的形態を有する。

【 0 0 0 9 】

発明の第3の態様は、上述のラテックス共分散物組成物から得られる固体表面材料における装飾パターンを指向する。これらの装飾パターンは、縞模様、碁盤目パターン、幾何学的含有物、層状領域のパターン、およびそのようなものの組合せを含む。

【 0 0 1 0 】

発明の第4の態様は、第1のパターンを有する少なくとも第1の表面、第2のパターンを有する少なくとも第2の表面、第1の表面に平行な複数の第1の面、第2の表面に平行な複数の第2の面を有し、該第1のパターンが視覚的に第2のパターンと異なる熱可塑性モノリシック構造体であって、該構造体が機械加工、研削、研磨、切断、およびそれらの組合せを受けた後に第1のパターンおよび第2のパターンが保持可能であるように、該第1のパターンが該第1の面中に複製され、該第2のパターンが該第2の面中に複製される構造体を指向する。

【 0 0 1 1 】

本発明は、従来は表現されなかった、特定の独特の装飾パターンおよびパターンの種類を有する固体表面材料を指向する。本発明は、ラテックスから得られる熱可塑性中間体を圧縮成形することによって、従来は表現されなかった特定の装飾パターンおよび装飾パターンの種類を組込んだ固体表面材料を入手可能とする。したがって、このような製品は、既存技術を超える新規かつ有用な改良を構成する。

他に指定されない限り、本明細書において用いられる百分率は、質量百分率である。

【0012】

(好ましい実施形態の詳細な説明)

本発明の一態様は、熱可塑性ラテックス共分散物中間体から固体表面材料を作成するための方法を指向する。固体表面材料中の所望される装飾パターンに依存して、この方法はまた、熱可塑性ラテックス共分散物から得られる1つまたは複数の、下記の下流の複合材料中間体(「ラテックス由来中間体」とも呼ばれる)を伴ってもよい:(a)水性チキソトロピックスリップ、(b)ポリマー複合材料フレーク、(c)複合材料粉末、(d)複合材料ペーストおよび(e)予備成形された複合材料片。

10

【0013】

本発明の他の態様は、高T_gの熱可塑性ラテックス共分散物中間体、上掲の(a)から(e)までの下流の複合中間体、およびこれら中間体の各々を作成するための方法を指向する。

【0014】

本発明のさらに他の態様は、本発明の中間体を使用して作成される固体表面材料における装飾パターンを指向する。

20

【0015】

「ラテックス共分散物」とは、約2ミクロン、好ましくは1ミクロンより小さいポリマーのコロイド粒子の水性分散物をいう。荷電安定化された水性分散物であって、安定化機構が粒子上の同様の電荷の相互反発によるものが好ましい。荷電安定化された水性分散物は、Russel, W. B. et al., 「Colloidal Dispersions」 Chapter 8(題目「Electrostatic Stabilization」)(Cambridge University Press, 1989)に記載される。さらに、該共分散物は、非皮膜形成性である。

【0016】

(定義)

「平均鉍物質充填剤粒径」とは、Beckman-Coulter (Miami, FL)から入手可能なCoulter Multisizerと呼ばれる機器により測定された重量平均粒径を意味する。

30

【0017】

用語「乾燥すること」とは、共分散物から水分を除去して、共分散物の水分含量を、固形分の重量に基づいて0.5質量%未満、好ましくは0.2質量%未満とすることをいう。

【0018】

「非皮膜形成性」とは、組成物が乾燥されたときに、材料の一部が合体しない、および/または連続的な凝集性フィルムを形成しないことをいう。

【0019】

「予備成形された複合片」とは、完全には緻密化されない凝集性片をいう。

40

【0020】

「固体表面材料」とは、後加工可能であり、かつ支持基板なしに取扱い可能である自立物を形成するための、有機ポリマーマトリックス内に分散された微細に分割された鉍物質充填剤を有する本質的に非多孔質の複合体である可塑化されていない材料を意味する。

【0021】

「せん断減粘」とは、せん断応力の増加とともに粘性が低下することを意味する。

【0022】

「チキソトロピック」とは、せん断応力を加えると粘性が低下し、およびせん断力を取除くとき、粘性が増加するために測定可能な時間を要することを意味する。

【0023】

50

「降伏応力」とは、その応力未満では流動性が観察されなくなる、最小の（非ゼロの）応力値をいう。

【 0 0 2 4 】

（熱可塑性ラテックス共分散物）

本発明の共分散物中間体は、少なくとも1つの熱可塑性ポリマーおよび充填剤を有するラテックス分散物である。共分散物中間体は、非皮膜形成性である。

【 0 0 2 5 】

本発明に有用なポリマーは、例えば厚さ1インチ（約2.54cm）のスラブのような比較的厚い試料において効率的に乾燥されるラテックス共分散物を形成する。有用なポリマーは、大気圧下の乾燥温度で非皮膜形成性である共分散物を形成する。さらに、該ラテックス共分散物から得られる最終製品は、使用温度（一般に室温）において硬質の固体である。

10

【 0 0 2 6 】

有用なポリマーは、非晶質および半結晶性両方の熱可塑性ポリマーを含む。一般に、適当な非晶質および/または半結晶性ポリマーは、約60を超えてT_gのような高いT_gを有する。好ましくはT_gは80を超え、より好ましくは100を超えて。そのような高いT_gのポリマーの重量平均分子量は、一般に約300,000よりも大きく、好ましくは約500,000よりも大きい。適当な熱可塑性ポリマーの例は、アクリルおよびメタクリル酸；アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル類；スチレンおよび置換されたスチレン類；ハロゲン化ビニル類；テトラフルオロエチレンのようなフッ素化されたモノマー類；ハロゲン化ビニリデン類；ビニルエステル類；ビニルエーテル類およびフルオロビニルエーテル類から作られるホモポリマーおよび共重合体を含む。さらに、ポリアミド類、ポリエステル類、ポリウレタン類、エポキシ類およびシロキサン類のようなポリマーだけでなく、共重合体の分散物を使用することができる。ポリマーの組合せも、同様に使用することができる。

20

【 0 0 2 7 】

好ましいポリマーはアクリル樹脂であり、アクリル樹脂とは、集合的に（メタ）アクリル酸と呼ばれるアクリルまたはメタクリル酸、または集合的に（メタ）アクリレートと呼ばれるそれらのエステルのホモポリマーおよび共重合体をいう。最も好ましいポリマーは、P M M Aと呼ばれるポリ（メタクリル酸メチル）、および他の（メタ）アクリレートとポリ（メタクリル酸メチル）の共重合体である。

30

【 0 0 2 8 】

約2ミクロン以下の、好ましくは1ミクロン以下の粒径を有するコロイド粒子のラテックス共分散物は、よく知られている乳化重合技術で形成することができる。このような技術は、例えば、S. R. Sandler & W. Karo, 「Polymer Synthesis」、Vol. 1, chapter 10 (Academic Press, 1974)、Blackley, 「Emulsion Polymerisation」 (Applied Science Publishers, 1975)、Sandersonの米国特許第3,033,521号、およびH o c h b e r gの米国特許第3,895,082号に記載されている。コロイド粒子は2ミクロン以下の、好ましくは0.5ミクロン以下の粒径直径を有する。溶媒中でポリマーを合成し、そして水性分散物に転化することにより、特定の乳化物を調製することも可能である。

40

【 0 0 2 9 】

熱可塑性ラテックス共分散物は、微粒子充填剤を含む。一般にこれは、純粋なポリマーまたは純粋なポリマーの組合せと比較して、最終製品の硬度、剛さまたは強度を増加させる鉱物質充填剤である。鉱物質充填剤が、最終製品に対して他の特性をさらに提供できることは理解されるであろう。該鉱物質充填剤は、例えば難燃性などの他の機能的特性を提供することができ、または装飾的な目的に役立ち、および美的性質を改良する可能性がある。いくつかの代表的な鉱物質充填剤は、アルミナ、アルミナ3水和物（A T H）、アルミナ1水和物、B a y e r水和物、シリカを含む砂もしくはガラス、ガラス球、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、アルミノケイ酸塩、ホウケイ酸塩、およびセラミック粒子を含む。さらに、鉱物質充填剤は、必要に応じて、OSI

50

Specialties(Friendly, WV)からSilane Methacrylate A-174として入手可能なシラン(メタ)アクリレートなどのカップリング剤で被覆処理することができる。鋳物質充填剤は、約5~500ミクロンの範囲内の平均粒度を有する小粒子の形態で存在する。

【0030】

鋳物質充填剤粒子の性質、特に屈折率は、最終製品の美的性質に顕著な効果を有する。充填剤の屈折率が、ラテックスポリマーの屈折率に厳密に匹敵するとき、得られた最終製品は半透明な外観を有する。屈折率が、ラテックスポリマーの屈折率から外れるにつれて、得られる外観はより不透明になる。ATHの屈折率がPMMAの屈折率に近いので、ATHはしばしば、PMMA系のための好ましい充填剤である。

【0031】

共分散物は、必要に応じて、装飾的充填剤を含むことができる。このような装飾的充填剤は、物理的特性には小さな効果しか有し得ないが、主として美的な理由のために存在する。いくつかの場合、熱硬化性配合物中に分散することが困難である装飾的充填剤を、本発明の安定な共分散物中に含むことができる。適当な装飾的充填剤の例は、顔料および他の水に不溶な着色剤；反射性フレーク；金属粒子；岩石；着色されたガラス；種々の大きさを有する着色された砂；繊維、ペレット、および粉末のような木材製品などが含まれる。粒径は、装飾的充填剤の性質に依存して変動するであろうし、および数センチメートル程度の大きさとすることができる。

【0032】

また必要に応じて、共分散物は、固形分重量に基づいて約50質量%までの量でポリマー粒子を含むことができる。該ポリマー粒子は、充填されたポリマー粒子であっても、充填されていないポリマー粒子であってもよい。ポリマー粒子は熱硬化性、熱可塑性、およびそれらの組合せとすることができ、それらは着色されてもよく、あるいは無色であってもよい。適当なポリマー粒子の例は、充填されていない、または鋳物質充填剤および/または顔料を充填されたアクリル樹脂であり、アクリル製品(アクリルシートのようなもの)から粉碎された鋳物質を充填されたアクリル粒子；スチレン、ABS(アクリロニトリル-ブタジエン-ストリレン)、および広範な他のもののポリマービーズを含む。また、適当なポリマー粒子は、実施例において例示されるように、鋳物質充填剤を含有しないチキソトロピックスリップから得られるポリマー粒子も含む。

【0033】

必要に応じて、共分散物は機能的添加剤を含むことができる。そのような添加剤は、特定の用途のための最終製品に追加的な特別な特性を付与する。そのような機能的添加剤の例には、難燃剤、抗菌剤および当該技術で知られている他のものを含む。機能的添加剤は、固体または液体であることができ、分散または溶解されたものであることができる。機能的添加剤の量および物理的形態は、最終製品に機能的性状が付与されるようなものであるべきである。

【0034】

染料などの水溶性着色剤、表面活性剤、および重合反応の副生成物などの他の材料が、共分散物中に存在してもよい。共分散物のさらなる処理を妨げない限り、これらは存在することができる。乾燥時に共分散物を合体させる可能性がある可塑剤などの材料は、好ましくは回避され、または少なくとも最少量とされる。最終的な共分散物組成物は、非皮膜形成性とするべきである。

【0035】

共分散物は、最初に高Tg熱可塑性材料のラテックス分散液を形成し、そして次に残りの構成成分を添加することにより、適宜調製される。いくつかの場合においては、重合前に鋳物質充填剤を添加することができる。共分散物は、固形分の重量に基づいて約20~60質量%、好ましくは約30~50質量%のラテックスポリマーと、固形分の重量に基づいて約20~80質量%、好ましくは約50~75質量%の鋳物質充填剤と、固形分の重量に基づいて5質量%までの装飾的粒子と、固形分の重量に基づいて50質量%まで、好ましくは約40質量%までのポリマー粒子とを含む。鋳物質充填剤のいくらかの部分をポ

10

20

30

40

50

リマー粒子中に組み込んでよいことは理解される。さらに、鉱物質充填剤の合計含量は、充填されたポリマー粒子の部分であるものと、独立に添加されたものとの合計であることは理解される。

【0036】

熱可塑性ラテックス共分散物を、改変を加えて使用して他の中間体および最終製品を形成することができる。下流の中間体の例は、(a)水性チキソトロピックスリップ、(b)ポリマー複合材料フレーク、(c)複合材料粉末、(d)複合材料ペースト、および(e)予備成形された複合材料片を含む。

【0037】

一般に、鉱物質充填剤はポリマーラテックスよりも高密度であり、および沈殿する傾向がある。これは、不均一な最終製品をもたらす恐れがある。充填剤の沈殿が望ましくない場合、共分散物を上述の中間体(a)および(d)のような下流の湿潤中間体に変換することができる。

10

【0038】

(a) 水性チキソトロピックスリップ

水性チキソトロピックスリップは、混合などの定常的なせん断力のもとでは低い粘性を呈するが、せん断作用を中断すると、時間とともに粘性が劇的に増加する一般的な分散物である。高いせん断力状態に引き続いて、低いせん断特性を回復するには有限の緩和時間が必要である。したがって、せん断作用の後、材料を注入することができるが、しかし静止時には、再び凝固する。

20

【0039】

本発明のチキソトロピックスリップにおいては、室温において観察される有限の降伏応力が存在し、該降伏応力よりも小さい応力を加えても流動、または沈降を生じない。ピンガム流体または塑性体について、せん断応力および降伏応力は、下記の式(1)に従って関連付けられる

【0040】

【数1】

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

30

【0041】

(式中、 σ は印加されるせん断応力、 η_{∞} は無限せん断粘度、 $d\gamma/dt$ はひずみ速度、および σ_y は降伏応力である)。ひずみ速度の関数としてせん断応力を測定し、データを $d\gamma/dt = 0$ に外挿することにより、降伏応力を測定することができる。

【0042】

実際には、一般に降伏応力は測定されない。代わりに、適正な降伏応力の確立は、観察することができる種々の現象により識別される。そのような現象には、例えば、スパチュラを傾くことなく垂直に支持できる能力、滴ることなくスパチュラを被覆できる能力、重力の影響下で自然に均されない「尖頭」または波を形成できる能力を含む。さらに、そのような材料は、数日間にわたって、好ましくは数週間にわたって静置しても沈降を示さない。

40

【0043】

フュームされた金属酸化物、水溶性ポリマー、会合性増粘剤、粘土、またはアルカリ膨潤性マイクロゲルを含む、多くの添加剤がチキソトロピーを生成させることは周知である。例えば、G. V. Franks & F. F. Lange, J. Amer. Ceram. Soc., 79, 3161 (1996)に記載されるように、コロイドそれ自体の凝結、または二次的凝集を誘発することもまた知られている。

【0044】

多くの場合、増粘剤の選択は、所望される材料の最終的な用途に依存する。一般的に、水感受性、変色、または劣悪な機械的特性をもたらす可能性がある材料を避けることが望ま

50

しい。有効であるために、非常に大量に存在しなければならない材料もまた、一般に避けることが望ましい。荷電安定化ラテックス系については、塩類が有効な増粘剤として機能できることが見出されている。好ましい増粘剤は、粘性を高めるだけでなく、降伏応力をも提供する。有用な増粘剤の例は、揮発性弱酸のアンモニウム塩、好ましくは炭酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、およびそれらの組合せを含む。これらの塩は、50および115の間で乾燥するときに完全に蒸発し、および少量で存在するとき非有害的な揮発分を生成するというさらなる利点を有する。好ましい条件のもとで、固形分の重量に基づいて1質量%未満が増粘剤である。

【0045】

(b) ポリマー複合材料フレーク

平滑な表面上にチキソトロピックスリップの層を塗布し、そして乾燥させるとき、それは非皮膜形成性である。むしろ、それは収縮し、および亀裂を生じ、不連続的で不規則な形状のフレークを形成する。本質的にどのような環境温度または処理温度における大気圧のもとでも、これは当てはまる。

【0046】

一般的に、これらのフレークは多孔質であり、かつ非常に脆い。フレークの横寸法はコーティングの厚さ、固形分百分率を含むスリップの組成、および乾燥条件により変動する。ある一定の条件の組合せでは、フレークの大きさは一般にかなり均一である。厚さに依存して、フレークは最長方向で約0.2 cmから15 cmの範囲内の寸法を有することができる。フレークは、厚さ約0.5 mmから6 cmの範囲内で変動することができる。

【0047】

ポリマー複合材料フレークを、ブレードコーティング、押出しコーティングなどを含む、いずれの知られているコーティング技術によっても調製することができる。コーティング工程は、ドラム乾燥機またはベルト乾燥機の使用によるように、バッチまたは連続的とすることができる。乾燥は室温で行うことも、または加熱して行うこともできる。一般に、130以下の温度が用いられる。

【0048】

得られるポリマー複合材料フレークは、形成されたままでは、非常に脆く、注意深い取扱いを要する。下記においてさらに考察するように、本発明のポリマー複合材料フレークを使用して、 T_g を超える温度および100 psiよりも大きい圧力の印加のもとで、非多孔質の凝集体を形成させることができる。

【0049】

典型的には、本発明のポリマー複合材料フレークは、約20~60質量%の少なくとも1つの適当なラテックス熱可塑性ポリマーと、約20~80質量%の鉱物質充填剤と、必要に応じて約5質量%までの装飾的粒子および約50質量%までのポリマー粒子とを含む組成を有する。全ての質量パーセントは、フレークの重量に基づく。好ましい複合材料フレーク、またはいずれの乾燥中間体(b)、(c)、または(e)も、固形分の重量に基づいて約30~50質量%の熱可塑性ポリマーと、固形分の重量に基づいて約50~75質量%の鉱物質充填剤と、必要に応じて固形分の重量に基づいて約5質量%までの装飾的粒子および固形分の重量に基づいて約50質量%までのポリマー粒子とを含む。

【0050】

下記に記載される加工に関して、ポリマー複合材料フレークの形状を保持することが所望される場合、 T_g を超える温度で数分間にわたりそれらを加熱することができる。これは材料の部分的な緻密化をもたらして、それらフレークを通常の手扱いに耐えるが、しかし依然として熱可塑性および成形可能であるようにする。P M M A系については、約140における加熱が有効である。

【0051】

(c) 複合材料粉末

複合材料粉末は、熱可塑性ラテックス分散液、または下流の複合材料中間体から作製することができる。そのような複合材料粉末は、典型的には、各充填剤粒子が本質的により小

10

20

30

40

50

さいコロイド状ポリマー粒子に囲まれている微粒子である。さらに、本発明の複合材料粉末は、該複合材料粉末の重量に基づいて約 10 質量%、好ましくは 30 質量%を超える量で高 Tg の熱可塑性ポリマー材料を含む微粒子である。

【0052】

例えば、ポリマー複合材料フレークは、粉碎または破砕によって粉末にすることができる。これは、粒子を単に金網ふるいなどの容器内で振動すること、または、例えばハンマーミル、ボールミル、振動ミル、またはローラミルのようなミル内で粉碎することにより達成することができる。このような粉末は、本明細書において「フレーク複合材料粉末」という。典型的には、フレーク複合材料粉末は、約 1 ミクロンから 100 ミクロンの大きさの範囲にある粒子を有するであろう。

10

【0053】

複合材料フレークは、チキソトロピックスリップをドラム乾燥することにより適宜調製できる。したがって、フレーク粉末を上述の方法により作成することができる。ドラム乾燥は、例えば、Buffalo Technologies Corp. (Buffalo, NY) による Bulletin D0981 「Bufflovak Dryers」に記載されたよく知られている技術である。

【0054】

複合材料フレークから複合材料粉末を作る利点は、該加工が、完全に固化された固体表面材料を粉碎するよりも少ないエネルギーを必要とすることである。

【0055】

噴霧乾燥、熱蒸発、および凍結乾燥のような知られている技術を用いて、水性共分散物から複合材料粉末を作製することも可能である。

20

【0056】

図 1 は、P M M A のガラス転移温度を十分上回る温度における噴霧乾燥により、P M M A 37 質量%で被覆された A T H 6 3 質量%から作製された複合材料粉末粒子の走査電子顕微鏡写真を示す。顕微鏡写真は、固化された P M M A の略球形塊の中に鉍物質充填剤が完全に埋め込まれていることを示す。図 2 は、P M M A 37 重量%で被覆された A T H 6 3 重量%から作成されたフレーク複合材料粉末の走査電子顕微鏡写真を示す。鉍物質充填剤表面が固化されていないコロイド粒子の層で覆われているのが見られる。X 線蛍光微小分析は、顕微鏡写真中には露出された鉍物質表面が実質的に存在しないことを明らかにする。図 3 は、A T H 6 3 %と架橋された P M M A 37 %とを含有する、市販の熱硬化性の充填剤含有アクリル固体表面材料を粉碎することにより作成された粉末の走査電子顕微鏡写真である。X 線蛍光微小分析により、顕微鏡写真中の平板の形状の物体が露出された A T H 粒子であることを明らかにした。顕微鏡写真中の平板の形状の物体が、この試料の特徴であった。

30

【0057】

(d) 複合材料ペースト

本発明のポリマーラテックス共分散物から複合材料ペーストを形成することも可能である。これは、本発明の複合材料粉末を、本発明の複合材料ポリマーラテックス共分散物または水性チキソトロピックスリップのいずれかに添加して、非常に高い固形分含量を有する材料を形成することにより実施される。複合材料ペーストは一般に、ペーストの重量に基づいて、重量で少なくとも 70 % 固形分、好ましくは 80 % を超える固形分が好ましい。

40

【0058】

複合材料ペーストを、押出および切断して、小さい造形片を形成することができる。一般に最も幅の広い寸法で約 2 cm 未満である小片は、著しい亀裂なしに乾燥することができる。次いで、これらの造形片を、単独で、または複合材料粉末、ポリマー複合材料フレークおよびそれらの組合せを含む他の材料と一緒に使用して、上記で考察された温度および圧力条件を用い、圧縮成形によって造形品を形成することができる。乾燥時に該片中に発生していてもよいいずれの小さな亀裂も、成形工程において癒される。

【0059】

また、複合材料ペーストは、文字、記号、または他のデザインなどのような特定のパター

50

ンにおいて押出すこともできる。これらは、本発明の他のポリマーフレークおよび/またはポリマー粉末とともに使用でき、および下記に記載されるように圧縮成形することができる。

【0060】

(e) 予備成形された複合材料片

好ましくは、予備成形された複合材料片は、最大限の密度の約50%から最高99%までの密度を有する。

【0061】

予備成形された複合材料片は、様々な複合材料中間体から得ることができる。例えば、ある量の水性チキソトロピックスリップを型枠に入れ、そしてそれを乾燥させること、または水性チキソトロピックスリップの層中に形枠をプレスし、そして造形片を乾燥させること、またはスリップ層を切断し/刻み目を入れることにより、小さな造形片を作製することができる。また、小さな造形片を、ある量の複合材料ペーストを型枠に入れ、そして造形片を乾燥することにより作製することもできる。造形される粒子中の亀裂数を最小限にする1つの方法は、高固形分含量の水性チキソトロピックスリップを使用することである。

【0062】

また、上記に考察したように、濃厚な複合材料ペーストを、小さい造形片へと押出し成形してもよい。取扱いを容易にするため、乾燥された造形片を適度の圧力(例えば、約100 psi (7 kg/cm²)未満)のもとでさらに加熱してもよい。濃厚な複合材料ペーストまたは水性チキソトロピックスリップにより形成される層の組成、レオロジ、および厚さに依存して、乾燥の際に亀裂が生じる。したがって、亀裂複合材料ペーストまたは水性チキソトロピックスリップのような湿潤中間体から、自然な亀裂パターンよりも小さい造形片を形成することができる。

【0063】

あるいはまた、複合材料粉末および/または複合材料フレーク(集合的に「乾燥複合材料中間体」と呼ぶ)から、該複合材料粉末または該複合材料フレークを形状のある受器または容器に入れ、そして適度の圧力(例えば約100 psi未満)および高温(T_gを超える)のもとで圧縮または固化させることにより、予備成形された複合材料片を得ることができる。湿潤複合材料中間体から作成される予備成形片と異なり、乾燥複合材料中間体から得ることができる予備成形片には大きさの限界がない。

【0064】

もちろん、より大きい予備成形された多孔質の複合材料部品から、より小さい成形部品を取り出す(例えば、切断する、のみで彫る、粉碎する、溝を付ける、穿孔する、または機械加工する)こともできる。

【0065】

上述の処理に関して、ポリマー予備成形複合材料片の形状を保持させることを所望する場合、それら複合材料片をT_gを超える温度で数分間にわたって加熱することができる。これは、材料の部分的な緻密化をもたらして、それら複合材料片は通常の手扱いに耐えるが、依然として熱可塑性かつ成形可能であるようにする。P M M A系については、140

【0066】

(成形品)

上述の乾燥した下流の複合材料中間体(すなわち、中間体(b)、(c)および(e))のいずれか1つまたは組合せから成形品を形成することができる。これらの中間体は、適当な圧力下、使用されるポリマーの種類に依存して、非晶質ポリマーの非晶質T_gまたは半結晶性ポリマーの半結晶T_mのうちより高い温度を超える温度の印加のもとで、合体して非多孔質の凝集性物体を形成することが可能である。Mazur, Stephen, Polymer Powder Technology, Chapter 8 ("Coalescence of Polymer Particle") (John Wiley & Sons, Chichester 1996)。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 7 】

通例、熱可塑性ポリマーは、溶融押出配合のような溶融加工方法によって鋳物質充填剤と配合される。同様に、得られる中間体（例えばペレット）は、溶融押出または溶融射出成形のような方法によって最終製品に２次加工される。しかし、高すぎる溶融粘度を有する熱可塑性ポリマーに関しては、溶融押出または溶融射出成形のような特定の溶融処理方法は実施可能ではない。たとえば、Van Krevelen, "Properties of Polymer" 462~474 (3rd Ed., Elsevier Science BV, 1990)に記載されるように、溶融粘度は、加工温度（ T ）に加えて、熱可塑性ポリマーの分子量（ MW ）およびガラス転移温度（ T_g ）に依存する。材料を溶融加工するための他の実施上の制限は、加工温度（ T ）が、成分のいずれかが分解する温度を超えないことである。

10

【 0 0 6 8 】

例えば、 ATH を充填された $PMMA$ 材料を加工するための温度制限は、およそ 190 で起こる ATH の分解によって決定される。同時に、 $PMMA$ ポリマーの分子量が $300,000$ を超えて最適の機械的特性を達成することが望ましい。 $300,000$ の MW を有する $PMMA$ の 190 における溶融粘度は、（Van Krevelenの参考資料の462~474ページにより教示されるように） 100 万 $Pa \cdot s$ （パスカル・秒）を超えると見積もることができる。この $PMMA$ の粘度のみで、この材料を溶融押出または射出成形により加工することを実行不可能にする。 ATH 充填剤の存在は、材料の粘度はさらに増加させる。

【 0 0 6 9 】

したがって、特定の熱可塑性ポリマーを加工するためには、従来の溶融押出および射出成形方法は非実用的である。一方、圧縮成形およびラム押出しは、遥かに小さい溶融流れを必要とするので、加工できる材料の範囲は、溶融押出および／または射出成形により加工できる材料の範囲よりも広い。

20

【 0 0 7 0 】

本発明の方法のさらなる利点は、溶融押出および射出成形を可能にするには高すぎる MW を有する熱可塑性ポリマーから、中間体および製品を２次加工する点である。

【 0 0 7 1 】

圧縮成形は一般に、１つが固定されおよび１つが可動である２つの圧盤を有する、垂直で、液圧で動作するプレスを用いる。金型部分を圧盤に固定してもよい。１つまたは複数の乾燥した下流の複合材料中間体を金型キャビティに入れることができ、それは予熱されてもよい。次いで、適当な圧力および温度を印加しながら金型を締める。成形サイクルの終点において、液圧的に金型を開き、そして成形されたパーツを取出す。金型のデザインは、プランジャを有するキャビティから構成されてもよい。

30

【 0 0 7 2 】

ラム押出では、粉末を連続的に圧縮し、圧力下で加熱された円筒中を通過させる。

【 0 0 7 3 】

有用な圧縮成形温度、および同様に有用なラム押出加熱温度は、ポリマー材料および充填剤の性質に依存する。下限として、温度は、使用されるポリマーのタイプに依存する非晶質ポリマーの非晶質 T_g または半結晶性ポリマーの半結晶 T_m を超えるべきである。ポリマーの組合せを使用する場合は、最高の非晶質 T_g および半結晶 T_m を超えて、該材料を加熱すべきである。上限としては、ポリマーまたは充填剤のいずれかを劣化または変色させるほど高くすべきでない。アクリル系については、ポリマーの T_g に依存して、約 $60 \sim 190$ の範囲内の温度が、一般に有効である。圧力は一般に、約 $200 \sim 1000$ psi ($14 \sim 70$ kg/cm^2)、好ましくは、約 $300 \sim 800$ psi ($21 \sim 56$ kg/cm^2)の範囲内である。

40

【 0 0 7 4 】

充填剤のタイプおよび量は、成形品の物理的特性に影響を及ぼし得る。予期しないことであるが、得られる成形品は、シートもしくはセル注型、またはバルク成形などの従来の熱硬化技術で製造される同等の鋳物質充填剤を有するポリマー商品の特性と、非常に類似し

50

た物理的特性を有することができる。本発明の複合材料粉末を用いるとき、材料を造形物へと圧縮成形することができる。種々の色および／または大きさを有する複合材料フレークの組合せ、または複合材料フレークおよび複合材料粉末の組合せを用いるとき、興味深いパターンを発現することができる。例えば、水性チキソトロピックスリップを平坦な基板上に塗布し、亀裂を発生させながら乾燥させることができる。その結果は、乾燥し、亀裂を生じた泥に外観が類似している。次いで、その開放空間すなわち「マッドラック」に、対比色の粉末を充填することができる。複合材料粉末に対して、金属粉末または反射性材料のような他の対照的な微粒子材料を添加することができる。これは、図４Ｂに示すように、１つの色または色の組合せが、対照的な外観を有する材料でその輪郭を描かれるパターンを与える。複数の別個の色のフレークを用いるとき、図５に示すようなモザイクパターンを発現することができる。図５において、モザイクパターンは黒色部分５０、青色部分５２および白色部分５４を含む。多重層フレークは、図６に示すように、層状領域のパターンを形成することができる。造形されたポリマーフレークを、本発明の他のフレークおよび／またはポリマー粉末と組合せて用いて、他の特徴的なパターンを形成することができる。それらパターンの全ては、固体表面材料においてしばしば見いだされる１つの色が他の色のマトリックスに埋め込まれている従来のテラゾ型のパターンとは特徴的に異なっている。

【００７５】

粒子またはフレークを他の熱可塑性共分散物または水性チキソトロピックスリップで被覆することも可能である。被覆は単一層または多重層とすることができ、および吹付け、塗装、または転がし塗りなどの従来の被覆技術によって達成することができる。被覆された材料を乾燥しおよび成形するとき、被覆された粒子またはフレークは、図７に示すように、製品中に明確に輪郭のある領域として現れる。しばしば、効果が最も良く分かるように、研削により成形品の外側表面の薄層が除去される。

【００７６】

本発明はまた、構造体の厚さ全体にわたって少なくとも２つの別個の装飾パターンを有するモノリシック構造体である成形品を形成することもできる。図１４Ａ～１４Ｂおよび図１７Ａ～１７Ｃにおいて最も良く分かるように、成形品は第１の表面に第１のパターンを有し（図１４Ａおよび図１７Ａにおいて最も良く分かる）、また第１の表面の反対側の第２の表面に第２の別個のパターンを有する（それぞれ図１４Ｂおよび図１７Ｃにおいて最も良く分かる）。さらに、図１７Ｂにおいて最も良く分かるように、成形品はしばしば、第１および第２のパターンとは別個の第３のパターンを有する少なくとも１つの第３の表面を有する（この場合、端部表面）。本発明の他の新規な特徴は、構造体が機械加工、研削、研磨、切断、およびこれらの作用の組合せを受けた後でも、これらのパターンが保持されることである。これは、本発明のパターンが、成形品の表面上の模様としてではなく、成形品の厚さ全体にわたって形成されるからである。その上、成形品が熱可塑性組成物から得られるので、成形品はさらにより複雑な成形品の構成部品として加工することができる。例えば、２つの成形品は、完全に緻密化されている場合でさえも、全体的にまたは部分的に組合せて、圧縮成形により第３の成形品を形成することができる。

【００７７】

（装飾パターン）

本発明の熱可塑性中間体を使用して、金型を用いる他のパターンを形成することもできる。

【００７８】

例えば、水性チキソトロピックスリップまたは複合材料ペーストを、パターンを含む金型に塗布し、乾燥させ、次いで圧縮成形することができる。また、対照的な外観を有する水性チキソトロピックスリップまたは複合材料ペーストを、パターンのある金型の別個の部分に塗布することもできる。さらに、パターンを分割および規定する垂直壁を有する型板を使用することができる。さらに、水性チキソトロピックスリップおよび／または複合材料ペーストまたは複合材料粉末を型板の別個の部分に塗布し、そして次に型板を取外すこ

10

20

30

40

50

とができる。スリップのチキソトロピック的性質および複合材料ペーストの高粘性のために、一般にそのパターンの別個の部分間に観察可能な混合はないであろう。乾燥し、および型板を取外した後に、これを圧縮成形することができる。

【 0 0 7 9 】

水性チキソトロピックスリップはまた、乾燥前に刻み目を付けることもできる。刻み目を付けると、自然の亀裂パターンのフレイクよりも刻み目を付けたフレイクが大きい限り、刻み目を付けることにより決定される寸法を有する複合材料フレイクが形成される。同一または別個の水溶性チキソトロピックスリップの多重層を塗布することが可能である。スリップのチキソトロピック的性質のために、層間における混合はほとんどない。別個に着色されたスリップを使用するとき、これは非常に興味深いパターンをもたらすことができる。

10

【 0 0 8 0 】

予備成形された複合材料片もまたパターンを形成するのに使用することができる。多孔質片から異なる形状のものを切り出し、および引き続いて成形することができる。例えば、対比色を有する2つ以上の多孔質シートから、ダイヤモンドの形状を切り出すことができる。次いで、これらを一緒に並べて成形し、そして別個の色を有するダイヤモンドパターンを形成することができる。このような部品は、色の境界を越えて一貫した物理的特性を有する単一のモノリシックな部品である。さらに、これまでに考察したように、2つ以上の成形品を、全体的または部分的に組合せて他の成形品を形成することができる。

【 0 0 8 1 】

20

本発明のラテックスから得られる熱可塑性中間体は、これまで慣用の材料を使用して得られなかった装飾パターンを有する固体表面材料を作成するのに有用である。これらの装飾パターンは、縞パターン、碁盤目パターン、幾何学的含有物、および層状領域のパターンを含む。本発明の固体表面材料は、これらのパターンの1つまたは任意の組合せを含むことができる。

【 0 0 8 2 】

本明細書において使用される際に、パターンの用語は下記の定義を有する：

「縞パターン」

「縞」とは、長さよりも遥かに小さい幅を持った、明確に規定された境界を有する領域をいう。アスペクト比は、典型的には10対1（長さ対幅）以上であり、好ましくは50対1以上である。一般的に、幅は約0.2および2cmの間である。該領域は直線であっても、曲がっていてもよい。縞の長さは、試料の全長または全幅にわたって伸びることができる。

30

縞パターンは、「無秩序な／自然の縞パターン」、および「重ね合わされ／予め決定された縞パターン」を含む。

【 0 0 8 3 】

「無秩序な／自然の脈パターン」

相補的形状の多面体的領域を分割している、1つまたは複数の縞を有するパターン。これらのパターンは、自然の乾燥現象によって形成されるもの、または機械的応力下での破壊によって形成されるもののような、マッドラックパターンおよび自然の縞パターンを含むが、それらに限定されない。

40

【 0 0 8 4 】

「重ね合わされ／予め決定された脈パターン」

方向および縞間の距離が、予め決定されたデザインから少なくとも部分的に複写可能な縞パターン。

【 0 0 8 5 】

「碁盤目パターン」

すきまも重なりもなしに、1つのタイプの、またはいくつかのタイプの合同な平面図形（または領域）により表面を覆うパターンであって、該領域の最大寸法が、該表面の最小の寸法よりも小さいパターン。碁盤目パターンは、不規則に成形された領域を有する碁盤目

50

パターン、および幾何学的な（規則的に成形された領域を有する）碁盤目パターンを含む。不規則に成形された領域を有する碁盤目パターンの身近な例は、モザイクおよびジグソーパズルを含む。幾何学的な碁盤目パターンの身近な例は、チェッカ盤である。

碁盤目パターンは、埋め込まれたパターンまたはテラゾパターン（埋め込まれるパターンは不規則な形状を有する）と区別される。碁盤目パターンは、各領域の最大寸法が、覆われる表面の寸法よりも小さいように全体として調和している、（幾何学的または不規則な形状の）区別可能な領域により覆われる表面を提供する。それに反して、埋め込まれたパターンは、覆われる表面の最大寸法にわたって広がる連続的なマトリックスに埋め込まれた規則的または不規則な形状の領域を含む。

【 0 0 8 6 】

10

「幾何学的含有物」

連続的な背景に埋め込まれた、少なくとも1つのあらかじめ定められた賦形物の秩序ある配列。本発明の幾何学的含有物を含む固体表面の1つの利点は、そのようなパターンを作り出すのに用いられる方法および材料が、含有物の大きさを限定しないことである。したがって、例えば、含有物の最大寸法を成形品の厚さよりも大きくしてもよい。

【 0 0 8 7 】

「層状領域のパターン」

本質的に平行な配向を示す2つ以上の縞を含有する1つまたは複数の領域を有するパターン。

【 0 0 8 8 】

20

本発明の固体表面パターンのそれぞれは、本発明の高T_gポリマーラテックス共分散物の下流の複合材料中間体から得ることができる。縞は、乾燥または湿潤中間体の任意のものだけでなく、共分散物も用いて、亀裂による空洞部を作り出しそしてそれを充填することにより形成することができる。予備成形された複合材料片中の亀裂、または該複合材料片間のすきまを作り出し、そして充填することによっても、縞を形成することができる。碁盤目パターンは、（a）別個の色および種々の大きさのフレークを種々の比率で分配してモザイクを形成すること、（b）区分された領域中に複合材料粉末、水性チキソトロピックスリップ、およびまたは複合材料ペーストを配置して幾何学的な碁盤目パターンを形成すること、および/または（c）多孔質片を幾何学的パターンをなして配置し、幾何学的な碁盤目パターンを形成することによって得ることができる。幾何学的含有物は、（a）複合材料粉末を予め決定された形状に圧縮成形および/またはラム押出しすること、（b）所望される形状の多孔質片を金型内に配列すること、および/または（c）成形、乾燥、かつ焼結された所望の形状を有する複合材料ペーストおよび/または水性チキソトロピックスリップを配置することにより得ることができる。重ね合わされ/予め決定された縞パターンは、（a）乾燥前に水性チキソトロピックスリップ中にパターンを付けること、および/または（b）1つまたは複数の多孔質片上にインプレッションを配置し、その片に刻み目を付けおよび亀裂を生じさせ、そして必要に応じて複合材料粉末および/または多孔質フレークを埋め戻し、引き続いて圧縮成形を行うことにより得ることができる。層状領域のパターンは、異なった着色複合材料粉末および/または水性チキソトロピックスリップを交互に層状に重ねることによって得ることができる。

30

40

【 0 0 8 9 】

本発明の固体表面材料におけるパターンの融通性は、材料の種々の表面上に、全く異なるパターンを提供する能力を含む。

【 0 0 9 0 】

本発明における種々の態様を作成することの利点および方法を、下記の実施例において例示する。

【 0 0 9 1 】

（実施例）

例示の目的のために、本発明の態様を下記の実施例に示す。これらの実施例および実施形態は、決して本発明を限定することを意図するものではない。全て本発明の精神および範

50

囲内において、チャリティ、付加、および改変を実施できることを当業者は認識するであろう。他に指示されない限り、全ての百分率は質量による。

【 0 0 9 2 】

(略語)

A A	酢酸アンモニウム
A H	水酸化アンモニウム
A T H	アルミナ 3 水和物
B A	アクリル酸ブチル
E D M A	エチレングリコールジメタクリレート
G M A	メタクリル酸グリシジル
M A A	メタクリル酸
M M A	メタクリル酸メチル
P M M A	ポリ(メタクリル酸メチル)

10

【 0 0 9 3 】

(物理的測定)

平均コロイド粒径を準弾性光散乱(別名:動的光散乱、光電子相関分光法)により測定した。ガラス転移温度(T_g)を、10 / 分で加熱される示差走査熱量測定法により測定した。数平均および重量平均分子量(それぞれ、 M_n および M_w)を、ゲル透過クロマトグラフ法により測定した。

【 0 0 9 4 】

20

(ラテックス分散液)

脱イオン水中におけるアクリルラテックス分散液は、S. R. Sandler & W. Karo, "Polymer Synthesis", Vol. 1, p. 293 (Academic Press, 1974)に記載される手順と同様な標準的手順を用いて、バッチ式乳化重合により調製した。モノマー含量は33から45%の範囲で変動した。重合は過硫酸アンモニウム(0.16から0.472 g / l)により開始され、および界面活性剤はラウリル硫酸アンモニウム(0.675から1.651 g / l)であった。

【 0 0 9 5 】

(顔料)

P C Nおよび酸化物顔料は、Penn Color (Doylestown, PA)製であった。「A f f l a i r」顔料は、EM Industries (Hawthorne, NY)製であった。 TiO_2 はE. I. du Pont de Nemours and Company, Inc (Wilmington, DE)製であった。一般的に塗料中に用いられる他の顔料も使用した。

30

【 0 0 9 6 】

(実施例1:アクリルラテックス分散液)

この実施例は、別個のアクリルラテックス分散液の形成を例示する。

【 0 0 9 7 】

上記に概説した一般的手順に従って、下記の第1表に掲げる特性を有する別個のアクリルポリマーを有するラテックス分散液を調製した。

【 0 0 9 8 】

40

【表1】

第1表

ラテックス分散物

実施例	モノマー（質量%）	固形分 （質量%）	粒度 （nm）	粘度 （cP）	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/GMA/MAA (73/15/10/2)	33.5	80	—	87	—	—
1F	MMA/BA/GMA/MAA (58/30/10/2)	33.5	79	—	56	—	—
1G	MMA/BA (95/5)	44.8		310	115	156	450
1H	MMA/EDMA (99.5/0.5)	33					

【0099】

（実施例2：ラテックス共分散物）

この実施例は、装飾用充填剤として別個の鉱物質充填剤および別個の顔料を用いる共分散物の形成を例示する。

【0100】

容器の底部付近にプロペラ型の機械的攪拌器を備えた混合容器中に、所要量のラテックス分散液を投入した。攪拌を継続しながら、所要量の乾燥鉱物質充填剤および必要に応じて顔料を添加した。

【0101】

用いられる鉱物質充填剤は、Pemco Corp. (Baltimore, MD)製のATH、ケイ酸塩ガラス粉末 Pemco H-8221、および3M (St. Paul, MN)製のアルミノケイ酸塩 Zeospheres（登録商標）を含む。顔料は、乾燥固体としてか（「乾燥」）、または10%固形分を有する水中に予備分散された濃縮液としてか（「濃縮」）のいずれかで添加した。顔料分散液は、高せん断の実験室ミキサ(Charles Ross & Sons Co.(Hauppauge, NY)製Ross Laboratory混合乳化機)によって、乾燥顔料粉末から直接調製した。いくつかの例は、少量の非イオン性またはアニオン性表面活性剤を含有した。これらの共分散物を、下記の第2表に要約する。他に指定されていない限り、鉱物質充填剤はATHであった。

【0102】

【表2】

第2表

共分散物

			質量%		
サンプル	顔料タイプ (グラム) †	色	顔料	ラテックス	鋳物
2-A	無			37	63
2-B	無			37	63*
2-C	無			37	63**
2-D	青色顔料 (1. 1) 乾燥	青色	2	36	62
	Afflair 183 (3. 3) 乾燥	白色			
2-E	黒色顔料 (1. 1) 乾燥	黒色	2	36	62
	Afflair 183 (3. 3) 乾燥	白色			
2-F	黒色顔料 (0. 6) 乾燥	黒色	3	35	62
	Afflair 163 (6. 0) 乾燥	真珠色			
2-G	青色顔料 (1. 1) 乾燥	青色	2	36	62
	Afflair 183 (3. 3) 乾燥	白色			
2-H	緑色顔料 (1. 1) 乾燥	緑色	2	36	62
	赤色顔料 (1. 1) 乾燥	赤色			
	Afflair 183 (2. 2) 乾燥	白色			
2-I	赤色顔料 (1. 1) 乾燥	赤色	2	36	62
	緑色顔料 (1. 1) 乾燥	緑色			
	Afflair 183 (2. 2) 乾燥	白色			

10

20

30

【 0 1 0 3 】

【 表 3 】

第2表 (続き)

共分散物

			質量%		
サンプル	顔料タイプ (グラム) †	色	顔料	ラテックス	鋳物
2-J	Afflair 183 (2. 2) 乾燥	白色	1	37	62
2-K	ベルベティーン黒 (1. 1) 濃縮	黒色	0. 5	37. 5	62
2-L	赤色顔料 (1. 1) 乾燥	赤色	2	36	62
	Afflair 183 (3. 3) 乾燥	白色			
2-M	赤色酸化鉄 (4. 7) 濃縮	赤色	0. 675	37. 325	62
	P C N 緑 (2. 65) 濃縮	緑色			
	P C N 青 (2. 65) 濃縮	青色			
	黄色酸化鉄 (5. 0) 濃縮	黄色			
2-N	赤色酸化鉄 (0. 5) 濃縮	赤色	0. 45	37. 55	62
	P C N 青 (0. 2) 濃縮	青色			
	黄色酸化鉄 (4. 81) 濃縮	黄色			
	ベルベティーン黒 (5. 0) 濃縮	黒色			
2-O	赤色酸化鉄 (0. 67) 濃縮	赤色	0. 45	37. 55	62
	P C N 青 (0. 33) 濃縮	青色			
	黄色酸化鉄 (1. 5) 濃縮	黄色			
	TiO ₂ (7. 5) 濃縮	白色			

【 0 1 0 4 】

【 表 4 】

第2表 (続き)

共分散物

			質量%		
サンプル	顔料タイプ (グラム) †	色	顔料	ラテックス	鋳物
2-P	赤色酸化鉄 (0.17) 濃縮	赤色	0.45	37.55	62
	P C N 青 (0.08) 濃縮	青色			
	黄色酸化鉄 (0.38) 濃縮	黄色			
	TiO ₂ (9.37) 濃縮	白色			
2-Q	Afflair 183 (1.98) 乾燥	白色	1	37	62
	Mearlin 249X (0.22) 乾燥	青銅色			
2-R	TiO ₂ (1.0) 乾燥	白色	1	37	62
	Mearlin 2339X (0.6) 乾燥	金色			
	Mearlin 249X (0.6) 乾燥	青銅色			
2-S	Ciba G96C033 (2.2) 乾燥	黄色	1	37	62

† EM Industries製Afflair顔料;

Kohnstamm (Ontario, Canada) から入手可能なベルベティーン黒;

Penncolorから入手可能なPCNおよび酸化物顔料;

Mearl Corporation (New York, NY) から入手可能なMearlin顔料

Ciba Specialty Chemicals Corp. (Newport, DE) から入手可能なCiba顔料。

* 鋳物充填剤としてシリケートガラスを用いた。

** 鋳物充填剤としてZeospheres (登録商標) を用いた。

【0105】

(実施例3: 噴霧乾燥された複合材料粉末)

この実施例は、噴霧乾燥による本発明の共分散物からの複合材料粉末の調製を例示する。

【0106】

P M M A 2 1 . 4 % および A T H 3 3 . 8 % を含有する、実施例2由来の共分散物を連続的に攪拌し、直径4フィート (1.2 m) の、Bowen垂直型噴霧乾燥装置中にポンプ送液した。入口温度を265 に、および出口温度を136 に維持した。乾燥された製品は、白色の自由流動性粉末であった。それを乾燥室、重力トラップ、およびサイクロンから収集して、総収率は90%になった。Microtrac Full Range Analyzerを用いて測定される粒度分布は、18から592ミクロンの範囲内にあり、120ミクロンの中央値を有した。噴霧乾燥粉末粒子の走査電子顕微鏡写真 (図1) は、それらの粒子がポリマーにより完全にその表面を被覆されている概球状の物体であることを示した。

【0107】

(実施例4~5)

実施例 4 および実施例 5 は、複合材料ペーストおよび水性チキソトロピックスリップの形成、およびこれらの材料に関する粘度のせん断速度依存性を例示する。

【 0 1 0 8 】

図 8 は、複合材料ペーストのニュートン流動に近いレオロジーと比較した、チキソトロピックスリップのせん断減粘挙動の差異を例示する。図 8 は、せん断速度 (dy/dt 、秒の逆数 [s^{-1}] の単位) による粘度 (η 、ポアズ [P] の単位) の変化を示す。

【 0 1 0 9 】

(実施例 4 : 複合ペースト)

100 部のラテックス 1 D と、56.8 部の A T H とから作製される共分散物を用いて、実施例 3 に記載したように噴霧乾燥により複合材料粉末を調製した。乾燥粉末は 63% A T H を含有した。この複合材料粉末 20.3 g を、11 ml のラテックス 1 F 中に A T H 6.25 g を有する共分散物に添加した。得られる複合材料濃厚ペーストは、80.2% の固形分含量を有した。図 8 に例示されるように、複合材料ペーストは、ニュートン流動に近いレオロジーを示し、粘度 1.4 ポアズであった。数週間の期間中ずっと、目視可能な沈降は観察されなかった。

【 0 1 1 0 】

(実施例 5 : 水性チキソトロピックスリップ)

330 ml のラテックス 1 F と、A T H 187.5 g とから共分散物を調製した。これに対して、連続して攪拌しながら、4 M 水酸化アンモニウム 2.5 ml と、酢酸アンモニウム 50% 水溶液 4.8 ml とを添加した。粘性が速やかに増加し、攪拌数分以内に混合物は水性チキソトロピー性になった。該混合物が実験室用スパチュラを垂直の位置に支持する能力、および直径 1 cm の円筒の末端から押し出されるとき、その形状を保持する能力から、有限の降伏応力の発現は明らかであった。この水性チキソトロピックスリップの全固形分含量は 57% であった。図 8 に示すように、水性チキソトロピックスリップの粘度は、低せん断においては 1000 倍を超えて高く、せん断力が 10^3 倍に増加した際には約 10^4 分の 1 に低下する。高いせん断力を加えた後で、本来の降伏応力および粘度を回復するのにおよそ 1 分の静止を要した。

【 0 1 1 1 】

水性チキソトロピックスリップの降伏応力は、せん断応力をせん断速度 0 に外挿することにより測定できた。このスリップの降伏応力はおよそ 1100 Pa であった。

【 0 1 1 2 】

2.42 g/cm^3 の密度 (ρ_2) を有する A T H などの鉱物質粒子が、密度 ρ_1 を有する粘性流体中に懸濁されるとき、その鉱物粒子は重力のもとで、下記の式 (2) に従う速度 (v) で沈降するであろう。

【 0 1 1 3 】

【数 2】

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

【 0 1 1 4 】

ただし R は粒子の半径、 g は重力の加速度、また η_{app} は見掛けの粘度である。 $R = 40$ ミクロンおよび $\eta_{app} = 10^5$ ポアズを有する典型的な A T H 粒子については、予測される沈降速度は 2.8 mm/時 であろう。実際には、1 ヶ月を超えてスリップを貯蔵した後でも、検出可能な A T H 粒子の沈降は観察されなかった。このことは、各粒子により周囲の流体へ発揮される重力の応力 σ_s よりも降伏応力が遥かに大きいという事実からの結果であると理解することができる。この応力は、下記の式 (3) に従って、沈降力を断面積で除算したものにおよそ等しい。

【 0 1 1 5 】

【数 3】

10

20

30

40

$$\sigma_s \cong \frac{4}{3} \pi R^3 (\rho_2 - \rho_1) g / \pi R^2 = \frac{4}{3} R (\rho_2 - \rho_1) g \quad \text{式 (III)}$$

【 0 1 1 6 】

したがって、 σ_y が1100Paであるのに対して σ_s は約95Paである。降伏応力が該応力（せん断応力）よりも遥かに大きいので、速度（b）はゼロになり、沈降に関してスリップは無限に安定のままであると予想される。

【 0 1 1 7 】

（実施例6：水性チキソトロピックスリップの乾燥）

この実施例は、水性チキソトロピックスリップからの複合材料ポリマーフレークの調製、および増粘剤濃度または亀裂パターンに関する効果を例示する。

10

【 0 1 1 8 】

500gバッチの共分散物に対して、別個の量の10M酢酸アンモニウムの攪拌しながらの添加により、一連の水性チキソトロピックスリップを調製した。該共分散物を、ラテックス1AとATHとから、PMA21.4%とATH33.8%とを有して調製した。得られたスリップは全てチキソトロピー性であったが、添加されるAAの量に伴って増加する降伏応力または剛さを示した。各バッチは、6×6インチ（15.2×15.2cm）および高さ1インチ（2.5cm）の正方形の形状の開放金型中へと造形し、そして次に約120の対流熱気下で乾燥した。10分後、上部表面上に亀裂パターンが完全に発現し、完全乾燥まで進行する間、実質的に変化しなかった。亀裂パターンは、4本の6インチ（15.2cm）の線を横切る亀裂の平均数を数えて、24で除算することによって

20

【 0 1 1 9 】

【表5】

第3表

サンプル	AA(ml)	スリップ密度 (g/ml)	亀裂／インチ (2.54cm)
6A	4	1.30	0.33
6B	6	1.28	0.50
6C	8	1.25	0.96
6D	10	1.21	0.83

30

【 0 1 2 0 】

これらの結果は、ある限界値まで、スリップの凝集の程度によって亀裂パターンを調節できることを示している。密度の値は、スリップが一度凝集すると放出できない気泡を内蔵することによって、理論値1.29g/ml未満である。

40

【 0 1 2 1 】

（実施例7：分散された気泡を含有する水性チキソトロピックスリップの乾燥）

この実施例は、水性チキソトロピックスリップが乾燥されたとき得られる亀裂パターンへの、分散された気泡の影響を例示する。

PMA25.5%のラテックス1Aと、ATH43.4%とを含有する高固形分共分散物の500gバッチから、一連の水性チキソトロピックスリップを調製した。気泡がない場合、密度は1.40g/mlであったであろう。異なる量のAAを添加し、および分散される気泡の量を制御するために攪拌速度を変動させた。結果を、第4表に要約する。

【 0 1 2 2 】

50

【表 6】

第4表

サンプル	AA(ml)	条件	スリップ密度 (g/ml)	亀裂／インチ (2.54cm)
7A	1.0	低速	1.3	0.167
7B	1.25	中速	1.07	0.375
7C	1.25	高速	0.92	0.50

10

【0123】

(実施例8～9)

この実施例は、鉍物質充填剤を含有しないチキソトロピックスリップから得られるポリマー粒子の形成を例示する。実施例8および実施例9のポリマー粒子は、充填されたポリマー粒子であるが、同様な方法で充填されていないポリマー粒子を形成することができると理解される。

【0124】

20

(実施例8：不規則な形状のポリマー粒子)

本実施例に使用される充填剤は、着色された雲母顔料、Afflair 9502であった。該雲母粒子は、約1～500ミクロンの範囲内で変動する粒径を有した。200gのラテックス1Dおよび7.2gの雲母顔料から、チキソおよび混合物が実験室用スパチュラを垂直な位置に支持できることにより示されるように、チキソトロピーおよび降伏応力が得られるまで10M酢酸アンモニウム(AA)(約1～3ml)を添加することにより、鉍物質充填剤を含有しないチキソトロピックスリップを調製した。該スリップを、平均厚さ0.015インチ(0.38cm)でガラス板上に塗布し、そして対流オープン内において140で乾燥した。得られる生成物は、0.1から2mmの範囲にある直径を有する不規則な形状の平坦なポリマー粒子で構成された。一般的に、雲母顔料は、平坦なポリマー粒子の平面に対して顔料平面が平行であるように配向していた。圧縮成形材料中の少量成分として組み込まれるとき、ポリマー粒子は、黄鉄鉍、白鉄鉍、自然銅または金などの天然金属の含有物に似ていた。

30

【0125】

(実施例9：幾何学的形状のポリマー粒子)

この実施例に使用される充填剤は、着色された雲母顔料、Afflair 363であった。雲母粒子は、約1～500ミクロンの範囲内の粒径を有した。600mlのラテックス1H、35gの雲母顔料、および2mlの50%AAから、鉍物質充填剤を含有しないチキソトロピックスリップを調製した。このスリップをガラス板上に厚さ2mmで塗布し、そしてかみそりで刻み目を入れおよそ幅5mmのダイヤモンド形の格子を作った。対流オープン内において140で乾燥したとき、自発に起こる亀裂が刻み目の線までで制限され、ほぼ同一の大きさを有するダイヤモンド形平坦ポリマー粒子が形成された。

40

【0126】

実施例8および実施例9は、鉍物質充填剤を含有しないスリップから直接のポリマー粒子の形成を例示しているが、鉍物質充填剤を含有しないチキソトロピックスリップの下流の中間体、または鉍物質充填剤を含有しないラテックス共分散物からもポリマー粒子を形成できると理解される。例えば、乾燥複合中間体(b)、(c)、および(e)の任意のものを作製する同一の加工工程に従って、これらの加工ステップに使用される(鉍物質充填剤を含有する)水性チキソトロピックスリップおよび/または(鉍物質充填剤を含有する)熱可塑性ラテックス共分散物を、鉍物質充填剤を含有しない水性チキソトロピックスリ

50

ップおよび／または鉱物質充填剤を含有しない熱可塑性ラテックス共分散物と置換することにより、本発明において有用なポリマー粒子を形成することができる。

【0127】

(実施例10：予備成形された複合材料片)

この実施例は、予備成形された多孔質複合材料造形片の形成、および賦形された含有物を含む高密度の成形品の形成を例示する。

本実施例に使用される充填剤は、1～500ミクロンの粒径範囲を有する白色雲母顔料、Afflair 183であった。250mlのラテックス1A、6.7gの雲母顔料、および1mlの50%AAから、水性チキソトロピックスリップを調製した。直径約2mmの開口部を有する使い捨てプラスチックピペットを通過させて、およそ直径1cm、厚さ5mmのクローバ形パターンを有する個々の賦形物中へとスリップを押出した。140で乾燥したとき、大多数のこれらの形状物は、完全な状態で残った。クローバ形フレークを、別個の色の複合材料粉末と組合せて圧縮成形したとき、該フレークはその形状を保持し、成形製品の表面から見たとき、クローバ形として見る事ができた。最終の成形製品は、厚さ約3mmを有し、およそ直径1cmの含有物片を有していた。

10

【0128】

(実施例11：粉碎された市販固体表面材料の、ポリマー粒子としての使用)

この実施例は、装飾的充填剤としての、鉱物質を充填されたアクリル粒子の使用を例示する。

ATH 62質量%を有する、架橋されたアクリル樹脂を含む固体表面材料を粉碎することにより、直径およそ5mmの鉱物質が充填されたアクリル粒子が得られた。100mlのラテックス1H、5.8gの着色された雲母顔料(Afflair 9504)、150gの粉碎されたアクリル粒子、および混合物が実験室用スパチュラを垂直な位置に支持することにより指示されるようにチキソトロピーおよび降伏応力が実現されるまで添加される50%AAから、水性チキソトロピックスリップを調製した。該スリップをガラス板上に塗布し、そして100で乾燥した。粉碎されたアクリル粒子は、およそ厚さ1mmの雲母で着色されたラテックスの被膜中に埋め込まれて回収された。これらの粒子を高密度な製品に圧縮成形したとき、本来の粉碎されたアクリル粒子は、均一にハイライトを与えられる雲母を含有する結合剤相に高密度に充填された。

20

【0129】

(実施例12：対比色を用いて被覆される複合材料フレーク)

500mlのラテックス1A、50mlの水、258gのATH、13gのAfflair 9163、および1.2mlの50%AAから、白色の水性チキソトロピックスリップを調製した。組成物は、37%のPMMA、60%のATH 60%、および雲母3%の固形分含量を有した。200mlのラテックス1A、およびKohnstamn (Ontario, Canada)から入手できるベルベティーン黒顔料7.2gから、黒色の共分散物を調製した。組成物は、PMMA 90%、および黒色顔料10%の固形分含量を有した。

30

【0130】

およそ直径8mm、厚さ2mmの不規則な形状の白色フレークを、実施例8に記載されるように白色スリップから調製した。これらをガラス板上に配置し、黒色および白色スリップの4つの交互層を塗布した。次いで、これを乾燥しフレークを形成した。

40

【0131】

(実施例13：層状化された複合フレーク)

実施例12からの黒色および白色スリップを6×6インチ(15.2×15.2cm)ガラス板上に、厚さ1mmから5mmの範囲で、7つの交互層として塗布した。それぞれの層は、次の層を塗布する前に、部分的にしか亀裂が発生しない点まで乾燥させた。最後の層を塗布した後に、全構造物を120で乾燥することにより亀裂を発生させ、およそ厚さ1cmおよび直径1.5cmの多重層で2色着色された多孔質複合材料ポリマーフレークを生成させた。

【0132】

50

これらの層状化された複合材料フレークを組込んだ圧縮成形品は、図6に最も良く分かるように、層状領域のパターンを含有した。

【0133】

(実施例14～19)

これらの実施例は、非多孔質材料を形成するための、多孔質複合材料ポリマーフレーク、多孔質複合材料ポリマー造形片、および複合材料粉末の圧縮成形を例示する。

【0134】

(実施例14：1つの層状領域を包含するパターン)

固形分の重量に基づいてP M M A 3 7質量%およびA T H 6 3質量%からなる固形分を有するラテックス1 Cから、スリップの重量に基づいて6 8重量%固形分を有する2つの高固形分水性チキソトロピックスリップを調製した。第2のラテックスに対して、少量のP C N緑色顔料を、およそ0.5質量%固形分まで添加した。これらをポリエステルフィルムのストリップ1×5インチ(2.5×12.7cm)上に、12の均一な厚さ5mmの交互層として塗布した。依然として湿潤かつ柔軟である間に、試料を圧縮成形ダイ中に端と端とを接して積層し、帯状パターンがダイの開放面から見えるようにし、そしてプラスチックストリップを注意深く取り外した。120で試料を乾燥した。高固形分含量および低収縮性の結果として、1つの狭い亀裂が発生しただけであった。次いで、試料をダイ中で圧縮成形して、亀裂が完全に癒された高密度の製品を形成した。

10

【0135】

(実施例15：賦形され埋め込まれた領域を含むパターン)

20

別個の色を有するアクリル固体表面材料を粉碎することにより、着色された粒子を作成した。110mlのラテックス1 F、31.25gのA T H、31.25gの粉碎された着色粒子、1.1mlの4 M A H、および2.4mlの50% A Aから、着色された水性チキソトロピックスリップを調製した。110mlのラテックス1 F、62.5gのA T H、1.1mlの4 M A H、および2.4mlの50% A Aから、非着色の水性チキソトロピックスリップを調製した。

【0136】

直径約2mmの開口部を有するプラスチックピベットを用い、着色されたスリップを多孔質の焼きセッコウ板の固体基板上に押出し、「S L I P」の語を形成した。書かれたものはおよそ幅4mmおよび厚さ3mmであり、およびそのチキソトロピックな性質のため、その形状を保持し、かつ流れることはなかった。その周りに非着色のスリップを塗布した。これを120で乾燥し、そして圧縮成形して、1つの表面上に明確に規定された書かれたものを有するモノリシックなタイル(4.5×8.5×0.4cm)を形成した。

30

【0137】

着色されたスリップの第2の試料を、ガラスの固い基板上に置いたプラスチック型板上に塗布した。該表面から型板を注意深く取り外し、直径7mmおよび深さ7mmのバラ飾りのパターンを残した。このパターンの周りに非着色のスリップを塗布し、そしてそのパーツを上記のように乾燥および成形した。

【0138】

着色されたスリップの第3の試料を、直径7cmおよび深さ1.5cmの星の形状の金型中に注いだ。金型を注意深く取り外し、星の周りに非着色のスリップを塗布した。そのパーツを上記のように乾燥および成形した。この場合においては、最終パーツの厚さ5mm全体にわたって星のパターンが保持された。

40

【0139】

(実施例16：マッドラック縞の薄層)

250mlのラテックス1 D、141.75gのA T H、および10 M A Aを降伏応力が実現されるまで添加することにより、非着色の水性チキソトロピックスリップを調製した。220mlのラテックス1 D、125gのA T H、3gのベルベティーン黒顔料、および3.5mlの50% A Aから、黒色に着色された水性チキソトロピックスリップを調製した。水性チキソトロピックスリップを塗布、乾燥、および篩い分けて黒色複合材料

50

粉末を形成した。

【0140】

2 × 2 インチ (5 × 5 c m) 圧縮成形ダイを、非着色スリップで被覆した。120 でこれを乾燥しマッドラックパターンを形成した。この亀裂に、上記からの黑色粉末、および上記の実施例 8 からの雲母が充填された金色の平坦なポリマー粒子を充てんした。厚さ 8 m m の、実施例 3 からの複合材料粉末層をその上面に塗布した。次いで、これを圧縮成形した。得られるモノリシックな製品の底面は、黑色複合材料粉末および上記実施例 8 に記載された金色ポリマー粒子で充填されたおよそ 1 m m の亀裂で隔てられた、およそ直径 1 c m の白色多面体領域を有するマッドラックパターンを示した。

【0141】

(実施例 17 : マッドラック縞パターン)

250 m l のラテックス 1 A、129 . 3 g の A T H、11 . 15 g の A f f l a i r 183 (E M I n d u s t r i e s から入手可能、約 1 から 500 ミクロンの範囲内で変動する粒径を有する) から、および混合物が実験室用スパチュラを垂直な位置に支持できることにより示されるようなチキソトロピーおよび降伏応力が実現されるまで A A を添加することにより、水性チキソトロピックスリップを調製した。

【0142】

上記の実施例 16 からの圧縮成形ダイに、1 . 25 c m の厚さまで上記のスリップを充填した。120 でこれを乾燥し、試料の厚さ全体にわたる、平均して約 1 c m 離隔されているマッドラックを形成した。実施例 3 からの複合材料粉末 5 g、実施例 16 からの黑色複合材料粉末 0 . 2、および実施例 8 からのいくつかの雲母を充填された複合材料ポリマーフレークからなる複合材料粉末混合物を、該亀裂に充填した。試料を圧縮成形して、両表面から見る事ができるマッドラックパターンを有するタイル 2 × 2 × 0 . 13 インチ (5 × 5 × 0 . 3 c m) を得た。

【0143】

(実施例 18 : 種々の水性チキソトロピックスリップ)

この実施例は、種々の組成を有する水性チキソトロピックスリップの形成を例示する。

【0144】

ラテックス 1 - D を、固形分 % を僅かに変化させて使用した。他に記述されない限り、ラテックスポリマーを固形分 37 % で含有し、残りの固形分は A T H および顔料を含むように、スリップを配合した。容器の底部付近に取付けられたプロペラ形の機械的攪拌器を備えた混合容器中へ、必要な量のラテックス分散物を投入した。沈降を防止するのに必要なだけ攪拌速度を増加させながら、濃縮された水性分散物の形態の乾燥した A T H および顔料の必要量を添加した。チキソトロピーおよび降伏応力が実現され、および沈降が抑えられるまで、A A 濃縮物を添加した。例えば、50 m l ビーカー中に約 25 m l のアリコート、を、攪拌しないで約 1 分間静置させ、そしてスリップの目に見えて分かる流動または移動なしに該ビーカーを逆さにすることができるときに、このチキソトロピーおよび降伏応力が示された。それらスリップを、下記の第 5 表に要約する。

【0145】

【表 7】

10

20

30

40

第5表 水性チキソトロピックスリップ										
サンプル	顔料 (ミクロン) †	ラテック ス%固体	添加量 (g)		A T H	5M AA (ml)	固形分の質量%			スリップ %固体
			顔料	ラテックス			顔料	ラテックス	A T H	
18-A	金顔料	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	無し	32.3	--	100.38	52.9	2.18	--	38	62	--
18-F	ベルベティーン黒	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	黄色酸化鉄 赤色酸化鉄 黒色ペレット	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中の顔料はMearl Company (New York, NY) 製である
 18-BおよびC中の顔料はEM Industries (Hawthorne, NY) 製である
 18-D、HおよびIの顔料は、Penncolor (Doylestown, PA) 製である
 18-Fの顔料は、Kohnstamm (Ontario, Canada) 製である
 18-Gの顔料は、Hirotec Inc. (Santa Ana, CA) 製である

【0146】

(実施例19：圧縮成形条件)

この実施例は、水性チキソトロピックスリップ、多孔質複合材料ポリマーフレーク、賦形された複合材料ポリマー片および複合材料粉末からの、成形品の形成を例示する。

【0147】

他に示されない限り、全てのスリップ、粉末、およびフレークは、乾燥固形分の重量基準により、ポリマー37%、および顔料を加えたA T Hの組合せられたもの63%を含む配合とした。金型は鋼またはアルミニウム製であった。鋼製金型は、最終の成形されたパー

10

20

30

40

50

ツの厚さの少なくとも2倍の全体的な厚さを有するストレートサイド形フレーム（正方形または平行四辺形）からなり、正確にフレーム内に嵌合するように加工された頂部板および底部板を有していた。アルミニウム製金型は、アルミニウム製底板上にボルト締めされる鋼製フレームからなり、該フレーム中に緩く嵌合する適合する「プッシャ」板を有した。サーモスタットで制御され、電氣的に加熱され、および水冷される圧盤を有する油圧プレス（Wabash Metal Products Inc. (Wabash, IN)製のW a b a s h油圧プレスmodel 75 - 2424 - 2TMX）によって成形条件が制御された。離型剤、Zonyl（登録商標）UR（E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE)）の軽い皮膜を、金型の作動面に付着した。

【0148】

10

金型のフレームおよび底板は、プレスの外部で組み立てられ、および完全に乾いた成分（本発明の多孔質ポリマーフレーク、付形されたポリマー片、またはポリマー粉末）、または水性チキソトロピックスリップのいずれかを投入された。スリップを用いるとき、亀裂を埋め戻すためのいかなる粉末の添加の前に、残留水分含量が約0.5%未満になるまで対流式オープンにおいて約120で乾燥した。

【0149】

成形は、下記の3つの内の1つの方法で実施した：（1）加熱されたプレスに移す前に、投入された金型を別個のオープン中で成形温度まで予熱した、（2）金型を組み立て、そして予熱されたプレスに移した、（3）最終温度未満の温度にあるプレスに金型を移し、そして最終温度まで徐々に導いた。それら3つの別個の成形技術によって得られた製品は、等価であった。成形後、圧力を開放し、およびプレスから金型を取り出す前に、金型の温度を一般に約100および130の間まで低下させた。約80以下で金型を解体し、そして試料を取り出した。成形材料および条件は、下記の第6表に示される。第6表において、時間は、表示された温度における合計時間、またはプレス内のその温度に達するのに要する時間のいずれかを示す。

20

【0150】

【表8】

第6表 成形条件								
サンプル	ラテックス	鋳物充填剤 (M) 顔料 (P) ポリマー充填剤 (PF)	添加形態	P, psi (kg/cm ²)	温度 (°C)	時間 (分)	寸法 W×L×H インチ (cm)	パターン
19-A	1-D	M = ATH	粉末	694 (48.6)	185	10	3×6×0.35 (7.6×15.2×0.89)	無
19-B	1-D	PF = 40% FAP-4**	粉末	694 (48.6)	185	10	3×6×0.35 (7.6×15.2×0.89)	無
19-C	1-D	M = ATH	粉末	700 (49)	130-180	30	14×14×0.5 (35.6×35.6×1.3)	無
19-D	1-A	M = 63% Zeospheres	スリッブ	1000 (70)	180	10	7×7×0.5 (17.8×17.8×1.3)	マッドラック
19-E	1-A	P = 1% Afflair 183	スリッブ	1000 (70)	190	5	12×12×0.5 (30.5×30.5×1.3)	マッドラック
19-F	1-A	M = ATH	粉末	780 (54.6)	180	10	3×6×0.35 (7.6×15.2×0.89)	無
19-H	1-D	P = 1% Afflair 9411	スリッブ	1000 (70)	186	10	7×7×0.35 (17.8×17.8×0.89)	マッドラック

【 0 1 5 1 】

【 表 9 】

10

20

30

40

第6表 (続き)								
成形条件								
サンプル	ラテックス	鋳物充填剤 (M) 顔料 (P)	添加形態	P, psi (kg/cm ²)	温度 (°C)	時間 (分)	寸法 W×L×H インチ (cm)	パターン
19-I	1-D	P = 1% Afflair 9411	スリップ	1000 (70)	184	5	7×7×0.35 (17.8×17.8×0.89)	マッドラック
19-J	1-D	P = 1% Afflair 9411	スリップ	1000 (70)	180	1	7×7×0.35 (17.8×17.8×0.89)	マッドラック
19-K	1-D	P = 1% Afflair 9411	スリップ	1000 (70)	187	10	7×7×0.47 (17.8×17.8×1.19)	マッドラック
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% 赤色酸化鉄 0.5% 黄色酸化鉄 2.6% 2-J由来の粉末 5.1% 2-K由来の粉末	スリップ	1000 (70)	177	10	7×7×0.50 (17.8×17.8×1.3)	黒色および 白色介在物を有するマッドラック

** FAP-4は、E. I. du Pont de Nemours and Company, Inc. (Wilmington, DE) 製の鋳物充填されたアクリル微粉末である。

【0152】

上記で2次加工された商品の機械的特性を、下記の第7表に示す。それら特性は、同等のATH含量を有するが、しかし従来の熱硬化方法で作成されたアクリル固体表面材料の特性に類似している。それら特性は、乾燥複合材料スリップ、賦形された複合材料粒子体、複合材料粉末、またはこれらの任意の組合せから製品が圧縮成形されたかどうかには依存しないように見える。

【0153】

【表10】

【 0 1 5 4 】
【 表 1 1 】

第 7 表 物理的特性						
サンプル	硬度 ASTM-D-785 ロックウェルM	屈曲弾性率 ASTM-D-790 10 ⁵ psi (10 ⁴ kg/cm ²)	破壊歪 ASTM-D-638 %	曲げ強さ ASTM-D-790 10 ³ psi (kg/cm ²)	破壊時仕事 ASTM-D-638 インチ-ポンド (ジュール)	密度 g/ml
1 9 - A	87	1. 54 (10. 8)	0. 72	9. 67 (67. 7)	2. 18 (0. 246)	
1 9 - B	81	1. 45 (10. 2)	0. 76	9. 45 (66. 5)	2. 09 (0. 236)	
1 9 - C	89-91	1. 47-1. 57 (1. 03-11)	0. 69-0. 74	9. 3-9. 9 (65. 1-69. 3)	1. 95-2. 21 (0. 220-0. 250)	1. 72-1. 77
1 9 - D		1. 62 (11. 3)	0. 51	7. 92 (55. 4)	1. 2 (0. 136)	
1 9 - E	88. 9	1. 29 (9. 0)	1. 18	9. 49 (66. 4)	3. 97 (0. 449)	
1 9 - F	90. 1	1. 31 (9. 2)	1. 09	9. 42 (65. 9)	3. 57 (0. 403)	
1 9 - H		1. 44 (10)	0. 78	9. 9 (69. 3)	2. 38 (0. 269)	
1 9 - I		1. 44 (10)	0. 82	10. 4 (72. 8)	2. 62 (0. 296)	

第7表 (続き) 物理的特性						
サンプル	硬度 ASTM-D-785 ロックウエルM	屈曲弾性率 ASTM-D-790 10 ⁹ psi (10 ⁴ kg/cm ²)	破壊歪 ASTM-D-638 %	曲げ強さ ASTM-D-790 10 ³ psi (kg/cm ²)	破壊時仕事 ASTM-D-638 インチャーポンド (ジュール)	密度 g/ml
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

* 標準は、1993年1月に発行されたCorian (登録商標) Technical Bulletin CTDC-133 "Performance Properties of Corian (登録商標) Products" (E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE)) から取った。

【0155】

(実施例20および21：モザイクパターン)

これらの実施例は、種々の着色された多孔質複合材料ポリマーフレークの2次加工、および多色のモザイクパターンを有する固体表面材料の製作におけるそれらの使用を例示する。

【0156】

共分散物2-Dから2-Kまでを用いて、実施例18に記載されるように水性チキソトロピックスリップを調製した。

10

20

30

40

50

【 0 1 5 7 】

各々のスリップは、二重ドラム乾燥機 (Buflovak 6 × 8 インチ (1 5 . 2 × 2 0 . 3 c m) Laboratory Double Dryer, Buffalo Technologies Corp. (Buffalo, NY)) によって乾燥し、不規則な形状の複合材料フレークとした。ドラムのすきまを 1 / 1 6 および 1 / 3 2 インチ (0 . 1 6 および 0 . 0 8 c m) の間に設定し、およそ厚さ 1 m m および 1 m m から 1 5 m m の範囲内で変動する直径を有するフレークを製造した。

【 0 1 5 8 】

(実施例 2 0)

共分散物 2 - D、2 - E、2 - F、2 - G、および 2 - I から作成した上記の複合材料フレークの、各 5 0 グラムの混合物と一緒に混転し、各種類 2 0 % を含む混合された複合材料フレークを形成した。8 5 グラムのフレーク混合物を 4 × 4 インチ (1 0 . 2 × 1 0 . 2 c m) 正方形平面金型内に配置した。1 8 0 に設定されたプレスに金型を置き、混合物がプレス温度に到達するまで接触圧で 1 5 分間にわたり放置した。次いで、1 0 分間にわたって圧力を 1 2 5 0 p s i (8 7 . 5 k g / c m ²) に上昇させた。次いで、プレスを約 5 0 に冷却し、および圧力を大気圧まで低下させ、プレスから金型を取り出し、そして試料を金型から取り出した。一連の研摩紙 (粒度 1 0 0、次いで粒度 2 2 0、次いで粒度 4 0 0、次いで粒度 8 0 0、次いで粒度 1 5 0 0) を用いてペーパー仕上げすることによって表面を仕上げた。次いで試料を、双方とも 3 M (St. Paul, MN) 製の Finesse-It Compounding Liquid、および Finesse-It Finishing Liquid で研摩した。

10

【 0 1 5 9 】

20

(実施例 2 1)

下記の共分散物から作成した複合材料ポリマーフレークから混合物を作成した：

2 - E からのフレーク	1 2 . 5 g (5 %)
2 - F からのフレーク	1 2 . 5 g (5 %)
2 - H からのフレーク	1 2 . 5 g (5 %)
2 - J からのフレーク	2 0 0 . 0 g (8 0 %)
2 - K からのフレーク	1 2 . 5 g (5 %)。

【 0 1 6 0 】

混合物と一緒に混転し、混合された複合材料フレークを形成した。2 5 0 グラムのフレーク混合物を 5 × 5 インチ (1 2 . 7 × 1 2 . 7 c m) 正方形平面金型内に配置した。1 8 0 に設定されたプレス内に金型を置き、混合物がプレス温度に到達するまで接触圧で 1 5 分間にわたり放置した。次いで、1 0 分間にわたり圧力を 1 0 0 0 p s i (7 0 k g / c m ²) に上昇させた。次いで、プレスを約 5 0 まで冷却しおよび圧力を大気圧まで低下させ、プレスから金型を取りだし、そして試料を金型から取り出した。一連の研摩紙 (粒度 1 0 0、次いで粒度 2 2 0、次いで粒度 4 0 0、次いで粒度 8 0 0、次いで粒度 1 5 0 0) を用いてペーパー仕上げすることによって、表面を仕上げた。次いで試料を、双方とも 3 M (St. Paul, MN) 製の Finesse-It Compounding Liquid、および Finesse-It Finishing Liquid で研摩した。

30

【 0 1 6 1 】

(実施例 2 2 : 複合材料粉末からの幾何学的パターン)

40

この実施例は、いくつかの別個に着色された複合材料粉末から得られる幾何学的パターンの製作を例示する。

共分散物 2 - J、および 2 - L から 2 - P までから、実施例 1 8 に記載されるように水性チキソトロピックスリップを調製した。

【 0 1 6 2 】

実施例 2 0 に記載されるように、各スリップから複合材料ポリマーフレークを調製した。対応するフレークを破碎することにより着色された複合材料粉末を調製した。ボール紙の仕切りを挿入することにより、1 2 インチ × 1 2 インチ × 1 . 5 インチ金型 (3 0 . 5 c m × 3 0 . 5 c m × 3 . 8 c m) を 1 4 4 個所の 1 × 1 インチ (2 . 5 4 × 2 . 5 4 c m) 正方形区分に分割した。着色された幾何学的パターンを作り出すように別個の着色粉末

50

を分離されたままにしながら、2 - J、2 - L、および2 - Mから作成した複合材料粉末 3.8 gを各区分に投入した。別個の着色粉末が混ざり合うのを避けるように注意深くボール紙の仕切りを取り外し、製品を1000 psi (70 kg/cm²)において182で20分間にわたり圧縮成形した。最終製品を図9に示す。図9において、パターンは、2列の暗緑色の正方形90、2列の赤色の正方形92、および他の1列の緑色の正方形94を含み、それらはページを対角線的に横切り、残りの領域96はベージュ色である。両面に同一のパターンが現れていた。

【0163】

共分散物2 - M、2 - N、2 - O、および2 - Pから作成された複合材料粉末、および直角三角形に小分割された正方形領域からなる仕切りを使用して、同様な製品を調製した。7インチ×7インチ×0.5インチ(17.8 cm×17.8 cm×1.3 cm)部分を、1000 psi (70 kg/cm²)において185で10分間にわたり成形した。最終製品を図10に示す。

【0164】

(実施例23：幾何学的含有物およびマッドラック縞の組合せパターン)

この実施例は、より大きな幾何学的パターン内に独特なマッドラック領域を包含する複合パターンの製作を例示する。

【0165】

アルミニウム製金属薄板を、幅1インチ(2.54 cm)の2つのストリップに切断し、プラスチックテープで被覆した。1つのストリップを曲げて8インチ×8インチ(20.3 cm×20.3 cm)正方形を形成し、第2のものを曲げて直径4.5インチ(11.3 cm)の八角形を形成した。12インチ×12インチ×1.5インチ(30.5 cm×30.5 cm×3.8 cm)アルミニウム製型枠の内側に、型の容積を同心の幾何学的領域に仕切るように、この2つの型を置いた。八角形の中心領域、および外側の正方形領域に、1インチ(2.54 cm)の高さまで共分散物2 - Kから作成した黒色水性チキソトロピックスリップ(実施例18に記載されるようにチキソトロピックスリップに変換された)を充填した。介在する領域に、1インチ(2.54 cm)の高さまで、共分散物2 - Jから作成した白色スリップを充填した。それらスリップを、225の対流式オープン中で乾燥した。白色領域中のマッドラックに、上記の黒色スリップから作成した黒色複合材料粉末を充填した。黒色領域中の亀裂に、共分散物2 - Jから作成した白色粉末を充填した。次いで、乾いたスリップまたは埋め戻し粉末のいずれも再分配または混合しないように注意しながら、アルミニウム製仕切りを金型から取り外した。そのパーツを184.7および1000 psi (70 kg/cm²)で10分間に渡り圧縮成形した。得られるモノリシックな製品は、厚さ0.5インチ(1.3 cm)であり、2003.2 gの重さであった。製品を、図11に示す。

【0166】

(実施例24：重ね合わされ/予め決定された縞パターン)

この実施例は、長方形「れんが」の単純な幾何学的モチーフが、マッドラックパターン上に重ね合わされた複合パターンの製作を例示する。

【0167】

12インチ×12インチ×1.5インチ(30.5 cm×30.5 cm×3.8 cm)金型に、固形分57%の共分散物2 - Jから作成された水性チキソトロピックスリップを3008 g充填した。湿ったスリップの表面を均し、次いで、れんが積み目の列に似せるように、不規則な間隔をおかれた直交する線と交差する1インチ(2.54 cm)離れた平行線のパターンを刻んだ。このパターンは、鋼製定規によって、スリップ中におよそ0.25インチ(0.64 cm)の深さで、単純に描かれたものであった。スリップ特有の降伏応力の結果として、スリップは流動または刻まれたパターンを再充てんする傾向を示さず、刻まれたパターンは安定したままであった。スリップを、225の対流式オープン中において3時間にわたって乾燥した。乾燥中の収縮による応力が、刻まれた線の大部分に亀裂を形成させ、この亀裂はパーツの全厚さを貫通し、またさらなる不規則なマッドラッ

10

20

30

40

50

クをも形成した。それらの亀裂に、実施例 23 における黒色スリップから作成した黒色複合材料粉末 397 g を埋め戻した。パーツを 183 および 1000 psi (70 kg/cm²) で 10 分間にわたり圧縮成形した。得られる製品を図 12 に示す。

【0168】

(実施例 25: 埋め込まれた幾何学的含有物)

この実施例は、黒色複合粉末中に埋め込まれた、多色であらかじめ形成された円筒形予備成形複合材料片の組み合わせから得られる、幾何学的含有物パターンの製作を例示する。種々に着色された複合材料粉末の混合物をラム押出しして、直径 3/4 インチ (1.9 cm) の寸法を有する円筒形の予備成形複合材料片を生成させた。円筒形片を長さ 0.5 インチ (1.3 cm) の部分に切断し、そして 7 インチ × 7 インチ × 1 インチ (17.8 cm × 17.8 cm × 2.5 cm) の型枠内に配置した。それら円筒間の空間に、実施例 20 からの黒色複合材料粉末を充填した。これを 182 および 1000 psi (70 kg/cm²) で 10 分間にわたり圧縮成形した。得られるパーツを図 13 に示す。パーツの裏側は実質的に同一のパターンを示した。しかし、端部は、円筒の断面に相当する平行な多色の細片のパターンを示す。図 13 に示されるように、黒色複合材料粉末は、円筒の周囲に境界領域を形成して、連続的領域は試料寸法の全体に広がる連続的な領域を提供する。

【0169】

(実施例 26: 別個の表面上の別個の幾何学的碁盤目パターン)

この実施例は、予備成形された多孔質複合材料ポリマー片から、多色六角形の規則的な幾何学的碁盤目パターンの製作を例示し、ここで各平行四辺形片の頂部および底部表面が別個の色である。この実施例はまた、成形されたパーツの頂部、底部、および端部の表面が別個のパターンを有することをも例示する。

【0170】

共分散物 2-D、2-F、2-J、2-M、2-N および 2-P から、実施例 18 に記載されるように水性チキソトロピックスリップを調製した。各スリップから実施例 20 に記載されるように複合材料ポリマーフレークを調製した。相当するフレークを破砕することにより、着色された複合材料粉末を調製した。

【0171】

12 インチ × 12 インチ × 1.5 インチ (30.5 cm × 30.5 cm × 3.8 cm) 金型に、およそ 1250 g の暗褐色複合粉末 (共分散物 2-N からのもの) を充填し、それを注意深く均した。およそ 150 g の白色粉末 (共分散物 2-J からのもの) を有する第 2 の薄層を、第 1 層の頂部に注意深く塗布し、そして同様に色が混ざらないように注意して均した。金型を締め、そして 14 psi (1 kg/cm²) で 10 分間にわたり 165

に加熱した。これらの条件は、崩すことなく取扱および切断できるが、しかし依然としておよそ 14% の空隙を有する高度に多孔質である凝集性でモノリシックなパネルを生成するのに十分であった。部分的に固化された白色複合材料粉末の薄層が 12 インチ × 12 インチ × 0.44 インチ (30.5 cm × 30.5 cm × 1.1 cm) パネルの 1 つの表面を完全に被覆したが、残りの厚さおよび裏側の表面は暗褐色であった。同一の手順を用いて、さらに 2 枚のパネルを調製した。1 つのパネルは、共分散物 2-M から作成した中間調褐色層の頂部にある、共分散物 2-D から作成した薄い青色層から構成された。第 2 のパネルは、共分散物 2-P から作成したオフホワイト色層の頂部にある、共分散物 2-F から作成した薄い灰色層から構成された。

【0172】

3 つのパネル全てを、交互に 60° および 120° の交互の角度を有する各辺が 1 インチ (2.54 cm) である規則的な平行四辺形の形状を有する片へと、帯鋸で切断した。金型内でこれらの片を組み立てて、厚い着色層が全て 1 つの表面上にある、交互の色の規則的な配列を作り出した。パーツを 180 および 1000 psi (70 kg/cm²) で 20 分間にわたり圧縮成形した。得られる製品の 2 つの面を、図 14 A および 14 B に示す。図 14 A において、パターンは白色を有する第 1 の面 32、青色を有する第 2 の面 3

4、および暗灰色を有する第3の面36から構成される。図14Bにおいて、パターンはベージュ色を有する第4の面38、黒色を有する第5の面40、および黒色を有する第6の面42から構成される。

【0173】

この成形されたパーツの頂部、側端、および底部に見られるパターンの比較を、図17A～図17Cに示す。平行四辺形のパターンは、図17Aおよび図17Cに示されるように、頂部および底部表面に見られ、および端部表面では、図17Bに示されるように、長方形として色が現れる。

【0174】

(実施例27：マッドラックパターンの第1の表面と、幾何学的碁盤目状パターンの第2の表面との組み合わせ)

この実施例は、2つの異なったパターンモチーフ、マッドラックパターン裏打ちされる白黒チェッカ盤、を組み込んだ単一モノリシック固体表面製品の製作を例示する。

【0175】

それぞれ共分散物2-Jおよび2-Kから作成した複合材料粉末から、モノリシックな白色パネルおよびモノリシックな黒色パネルを調製した。1000gの複合粉末を、12インチ×12インチ金型(30.5cm×30.5cm)中、182 および500psi(35kg/cm²)において10分間にわたって圧縮した。得られるパネルは、12インチ×12インチ×0.75インチ(30.5cm×30.5cm×1.9cm)であった。これらのパネルの各々を、32個の1.27インチ×1.27インチ×0.45インチ(3.2cm×3.2cm×1.1cm)正方形へと切り出した。これら正方形を、12インチ×12インチ(30.5cm×30.5cm)型枠の中央に、互い違いに黒色および白色であるチェッカ盤パターンで配列した。2枚の黒色および白色の輪郭のストリップを切り出し、チェッカ盤を取り囲む留め継ぎされた「額縁」を形成し、それにより金型面を完全に充填した。

【0176】

37%のラテックス1-A、61.93%のATH、0.035%の赤色酸化鉄顔料、および0.035%の黄色酸化鉄顔料から、追加の赤褐色の水性チキソトロピックスリップを作成し、これに数パーセントの黒色および白色粉末を添加し赤色砂岩の外観を作り出した。このスリップ(約57%固形分)750gを、金型内のチェッカ盤表面上に塗布した。スリップを、225 の対流式オーブンにおいて1.5時間にわたって乾燥した。得られたマッドラックに、実施例22からの白色複合粉末を埋め戻した。次いで、パーツを182 および1000psi(70kg/cm²)で15分間にわたって成形した。パーツのチェッカ盤の表面を図4Aに示す。パーツの裏の、亀裂面を図4Bに示す。白色領域、黒色領域および亀裂領域は、継ぎ目なしで接合していたが、それら界面はきれいであり、着色物の明白な混合がなく非常に明確に規定されていた。

【0177】

(実施例28：マッドラックパターンを組み込んでいる輪郭のある表面)

この実施例は、マッドラックパターンを組み込んでいる輪郭のある表面を有する時計の文字盤を有する製品を例示し、ここで複数の特有の特徴は別個の着色スリップを使用することによって差別化されている。

【0178】

12インチ×12インチ×0.75インチ(30.5cm×30.5cm×1.9cm)アルミニウム板の表面を機械加工して、窪んだパターンを形成した。該パターンは深さ1/8インチ(0.32cm)であり、および時計文字盤上の時間を表わすために配置された1組のローマ数字を取り囲む、直径11インチ(27.9cm)、厚さ1/4インチ(0.64cm)である円から構成された。この板を、12インチ×12インチ×1.5インチ(30.5cm×30.5cm×3.8cm)金型の底部上に、窪んだパターンを上に向けて置いた。各ローマ数字のための窪んだ区域に、使い捨てのプラスチックピペットを用いて、実施例23からの黒色水性チキソトロピックスリップを充填した。次いで、金

10

20

30

40

50

型全体を、3/4インチ(1.9cm)の深さまで、黒色および白色粉末の添加のない実施例27からの赤褐色水性チキソトロピックスリップを充填した。その金型を、225の対流式オープン中で乾燥した。得られるマッドラックを、364gの実施例22からの白色複合粉末を用いて埋め戻した。プッシュ板を金型中に挿入し、そしてパーツを175および1000psi(70kg/cm²)で10分間にわたって成形した。得られるモノリシックな製品を図15に示す。浮き出した黒色数字内だけでなく赤褐色区域内にも、マッドラックの縞を見ることができた。

【0179】

(実施例29：自然の縞パターン)

この実施例は、大きな自然の縞を包含するパターンの製作を例示する。

10

【0180】

共分散物2-Mから作成した水性チキソトロピックスリップをドラム乾燥することにより、暗褐色に着色された複合材料粉末を調製した。1948gのこの粉末を、12インチ×12インチ×1.5インチ(30.5cm×30.5cm×3.8cm)金型内に塗布し、僅か14psi(1kg/cm²)の荷重のもと、温度185で10分間にわたって加熱されたプレス中に保持した。得られる12インチ×12インチ×0.625インチ(30.5cm×30.5cm×1.59cm)のパネルは多孔質であるが、しかし凝集性であり、最高密度の78%に相当する公称密度1.32g/mlを有した。パネルが金型にゆるく嵌まるように、2つの隣接する縁から1/8インチ(0.32cm)のストリップを切断することにより、パネル板の外側寸法を減少させた。ハンマおよびたがねによってパネル板を叩いて、4つの不規則な破片へと破壊した。それら亀裂に、38gの共分散物2-Jから作成した白色複合材料粉末を充てんし、1000psi(70kg/cm²)、185で10分間にわたって再成形して最終製品、12インチ×12インチ×0.5インチ(30.5cm×30.5cm×1.3cm)、を生成させ、このものは完全に緻密であった。最終製品を図16に示す。

20

【0181】

(実施例30：予め決定され/重ね合わされた縞と、自然のマッドラックパターンとの組み合わせ)

この実施例は、自然のマッドラックの縞と、予め決定された幾何学的形状に従う縞とを混合したものを包含するパターンの製作を例示する。

30

【0182】

36%のラテックス1A、62%のATH、および2%の顔料を含有する3008グラムの水性チキソトロピックスリップを、12インチ×12インチ×1.5インチ(30.5cm×30.5cm×3.8cm)の金型内に塗布した。直径2から2.5インチ(5.2から6.4)の円、6芒星、および七面鳥のパターンを、標準的なスズ製クッキーカッターを用いてスリップに刻印した。スリップを107の対流式オープン中で2時間にわたり乾燥させ、自然に亀裂を発生させた。それら亀裂に、共分散分散物2-Jから作成した345gの白色複合材料粉末を充てんし、そして1000psi(70kg/cm²)、185で10分間にわたって成形した。図18は、最終製品を示す。クッキーカッターパターンの寸法が、マッドラックの間の自然の距離に匹敵する大きさなので、亀裂がこれらのパターンを交差するように見えるが、予め決定された形状は大部分は損なわれていない。

40

【図面の簡単な説明】

本特許の出願書類には、カラーで製作された少なくとも1つの図面を含む。カラー図面を伴う本特許の写しは、要請、および必要な手数料の支払に応じて特許商標局により提供される。

【図1】 倍率500倍における、本発明に従う噴霧乾燥された複合材料粉末の走査電子顕微鏡写真である。

【図2】 倍率5,000倍における、本発明に従うフレーク粉末の走査電子顕微鏡写真である。

50

【図 3】 倍率 5,000 倍における、比較用の市販の鉍物質含有固体表面材料から得られた粉碎された粒子の走査電子顕微鏡写真である。

【図 4 A】 碁盤目（チェッカ盤）パターンを有する固体表面材料の第 1 の表面の白黒写真である。

【図 4 B】 「亀裂」を対比色を用いて充填された、マッドラックパターンを有する図 4 A の固体表面材料の第 2 の表面の白黒写真である。

【図 5】 モザイクパターンを有する固体表面材料の表面のカラー写真である。

【図 6】 層状領域のパターンを有する固体表面材料の表面の白黒写真である。

【図 7】 明確に輪郭を描かれた領域を有する碁盤目パターンを有し、被覆された複合材料フレイクから作成された固体表面材料の白黒写真である。

10

【図 8】 複合材料ペーストおよび水性チキソトロピックスリップについての粘度対せん断応力のグラフである。

【図 9】 幾何学的含有物パターンを有する固体表面材料の表面のカラー写真である。

【図 10】 幾何学的な碁盤目パターンを有する固体表面材料の表面の白黒写真である。

【図 11】 マッドラックパターンと組合せた幾何学的含有物パターンを有する固体表面材料の表面の白黒写真である。

【図 12】 重ね合わされ / 予め決定された縞パターンを有する固体表面材料の表面の白黒写真である。

【図 13】 幾何学的含有物パターンを有する固体表面材料の表面の白黒写真である。

【図 14 A】 幾何学的な碁盤目パターンを有する固体表面材料の第 1 の表面のカラー写真である。

20

【図 14 B】 図 14 A の固体表面材料の第 2 の表面のカラー写真である。

【図 15】 マッドラックパターンの背景の上の時計の文字盤のデザインの組合せを有する固体表面材料の表面の白黒写真である。

【図 16】 自然の縞パターンを有する固体表面材料の表面の白黒写真である。

【図 17 A】 第 1 の碁盤目パターンを有する固体表面材料の第 1 の表面の白黒写真である。

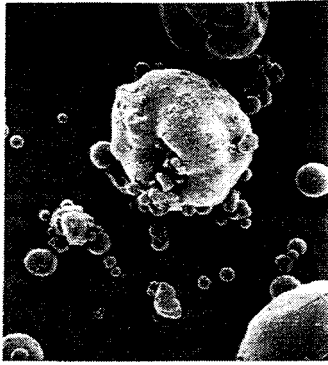
【図 17 B】 図 17 A に示す第 1 の表面と別個のパターンを有する図 17 A の固体表面材料の端部表面の白黒写真である。

【図 17 C】 第 2 の碁盤目パターンを有する図 17 A に示す固体表面材料の第 2 の表面の白黒写真である。

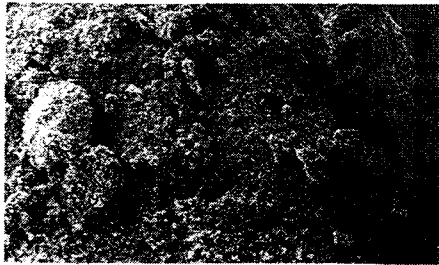
30

【図 18】 重ね合わされ / 予め決定された縞パターンを有する固体表面材料の表面の白黒写真である。

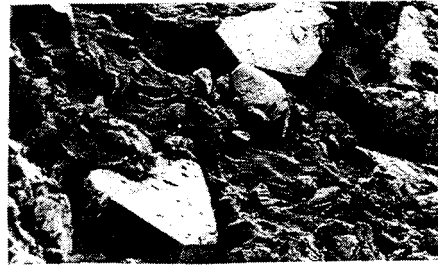
【図 1】



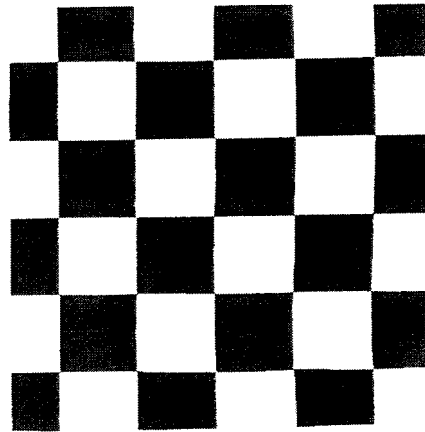
【図 2】



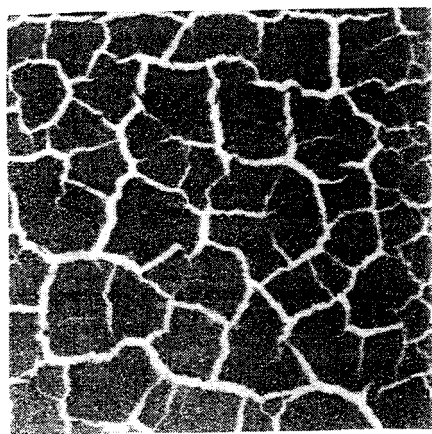
【図 3】



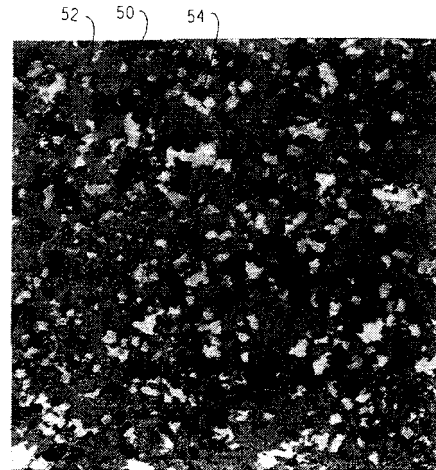
【図 4 A】



【図 4 B】



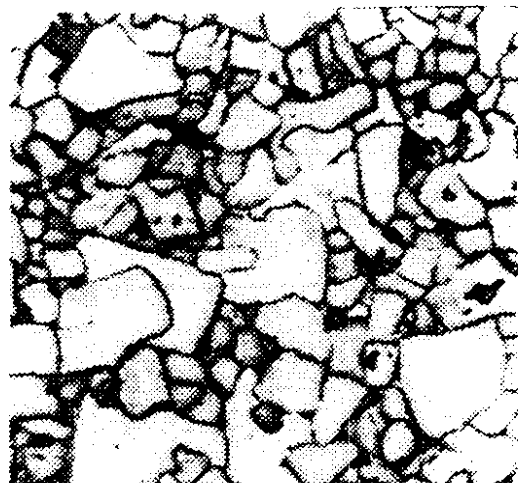
【図 5】



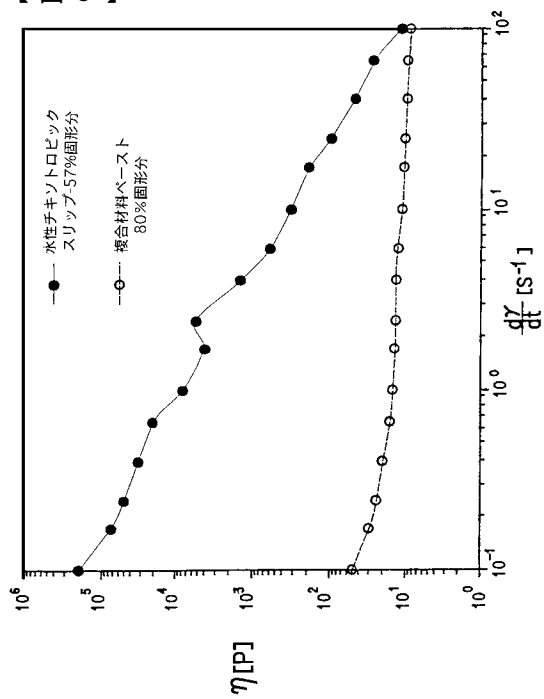
【 図 6 】



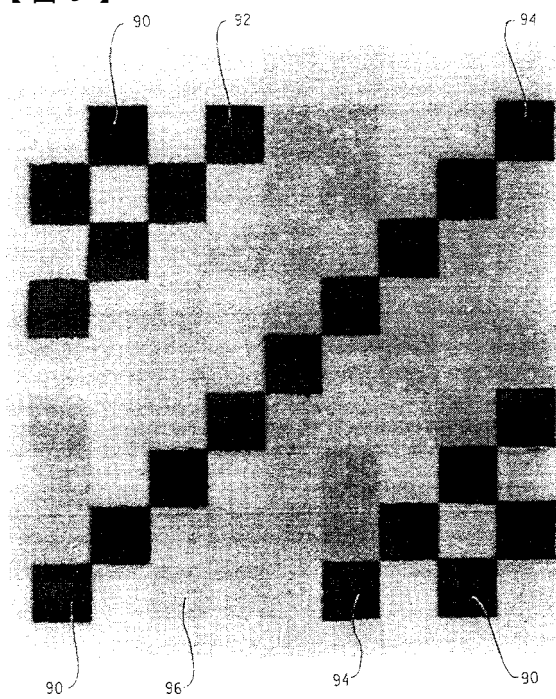
【 図 7 】



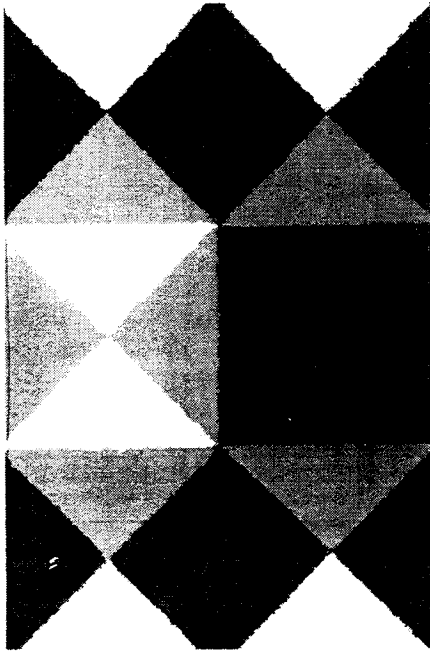
【 図 8 】



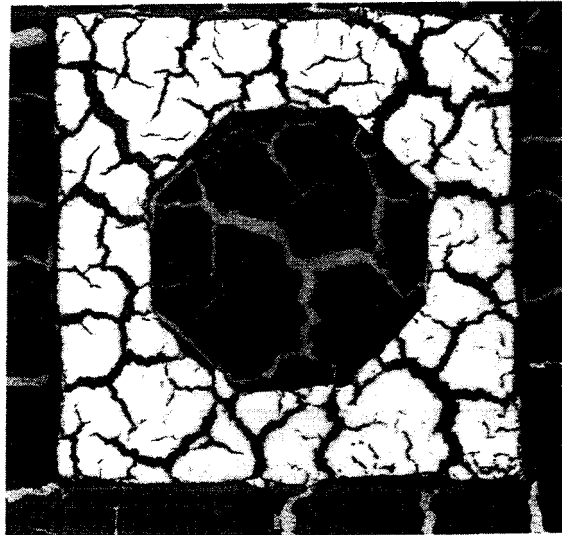
【 図 9 】



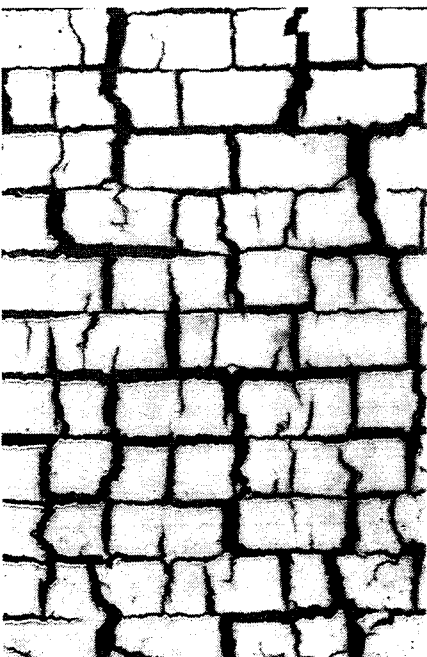
【図 10】



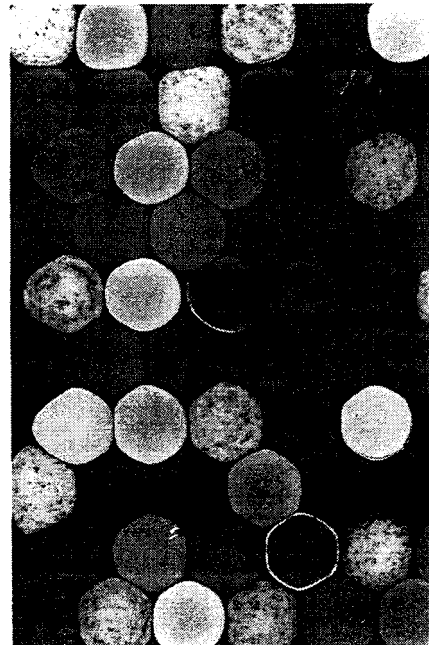
【図 11】



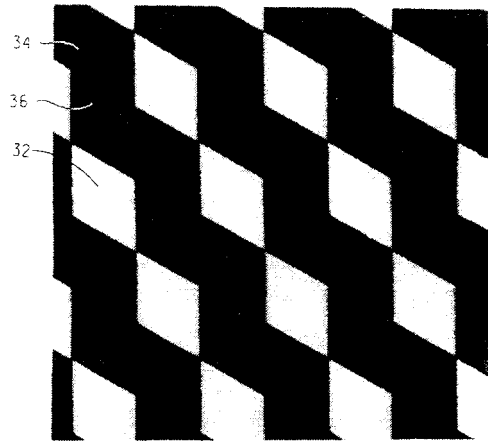
【図 12】



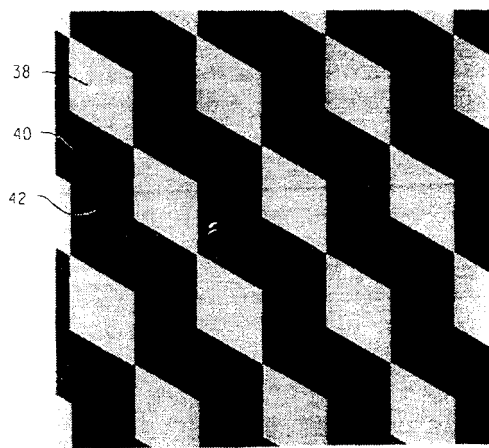
【図 13】



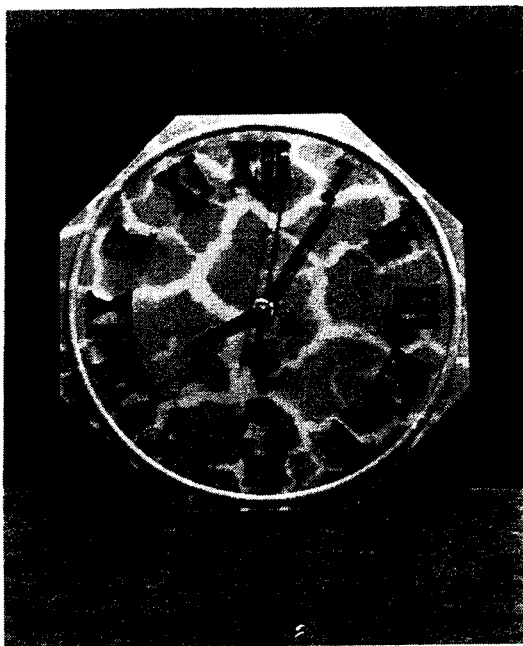
【図 14 A】



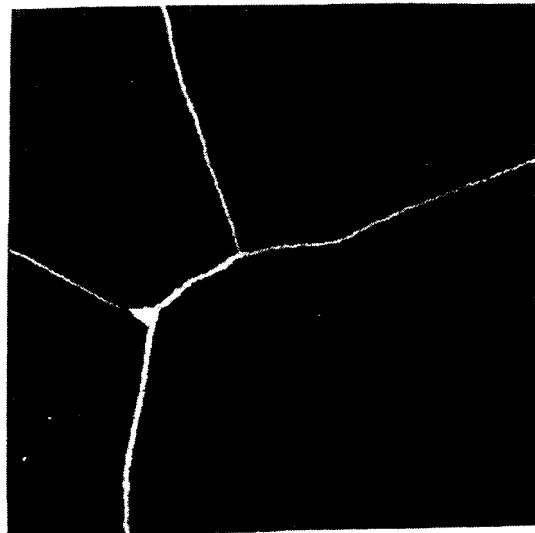
【図 14 B】



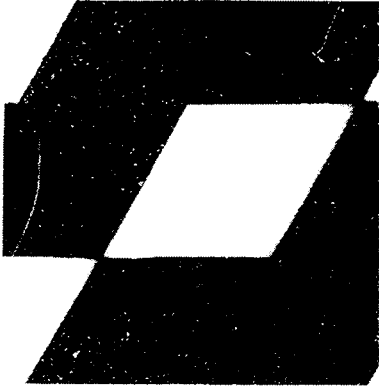
【図 15】



【図 16】



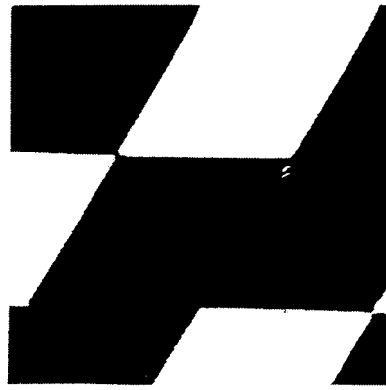
【図 17 A】



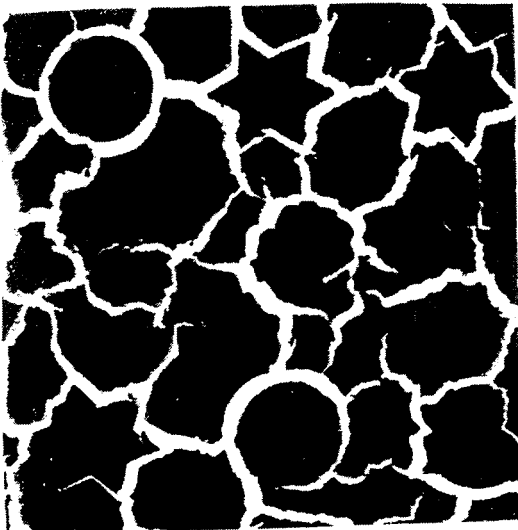
【図 17 B】



【図 17 C】



【図 18】



フロントページの続き

(72)発明者 スティーブン マザー

アメリカ合衆国 1 9 8 0 3 デラウェア州 ウィルミントン ウェルディン ロード 4 6 0 1

審査官 内田 靖恵

(56)参考文献 特開平 1 0 - 2 3 1 3 2 5 (J P , A)

特開平 0 9 - 2 1 7 0 1 5 (J P , A)

特開昭 5 8 - 1 3 4 1 4 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B名)

C08L101/00-101/16

C08K 3/00-3/40

B29B 11/12

C08J 5/00,7/04