



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(11) 307057

(13) B1

(51) Int Cl⁷ C 08 L 33/12

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19921978	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1992.05.19	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	1992.05.19	(30) Prioritet	1991.05.20, GB, 9110883
(41) Alm. tilgj.	1992.11.23		
(45) Meddelt dato	2000.01.31		

(71) Patenthaver	Imperial Chemical Industries plc, Imperial Chemical House, Millbank, London SW1P 3JF, England, GB
(72) Oppfinner	Geraldine Anne Moorman, Darwen, Lancs., England, GB Nicholas John Walton, Runcorn, Cheshire, England, GB Michael David Taylor, Runcorn, Cheshire, England, GB
(74) Fullmektig	Bryn & Aarflot AS, 0104 Oslo

(54) Benevnelse Polymeriserbare blandinger med høyt fyllstoffinnhold samt støpt artikkel

(56) Anførte publikasjoner EP A 262784

(57) Sammendrag

Fluid, i høy grad fylt, herdbar blanding som omfatter en organisk væske som er polymeriserbar under dannelse av en fast polymer uten dannelse av eliminasjonsprodukter, og som er basert på metylmetakrylat, 20 - 70 volum% av fint fordelte uorganiske fyllstoffpartikler, idet minst 1 volum% av disse er i form av partikler med en diameter på minst 30 μm , med det forbehold at dersom den maksimale partikkelstørrelse for slike partikler er 150 μm , er de til stede i en konsentrasjon mellom 20 og 70 volum%, og dersom partikler er til stede med en størrelse større enn 150 μm , er de til stede i en konsentrasjon på minst 1 volum%, men fortrinnsvis ikke over 30 volum%, og fra 0,05 til 5,0 vekt% av den totale blanding av en organofil, overflatemodifisert leire med et partikkel-overflateareale på minst 100 m^2/g .

Blandingen har viskositetskaraktistikker som muliggjør at blandingen hurtig kan pumpes inn i former under anvendelse av lavtrykksutstyr samtidig som det muliggjøres at de store fyllstoffpartikler holdes ensartet dispergert under herdingen av den støpte gjenstand.

Denne oppfinnelse angår fluide, herdbare blandinger med høyt fyllstoffinnhold samt støpt artikkel derav.

GB patent nr. 1 493 393 beskriver høyt fylte, herdbare blandinger som inneholder minst 20 volum% finfordelte fyll-
5 middelpartikler dispergert i en polymeriserbar organisk væs-
ke, hvor den maksimale størrelse på hvilke som helst av de
partikler som er til stede er 100 μm , minst 95% av antallet
av partiklene har en størrelse på 10 μm eller mindre, og
partiklene har et overflateareale fra 30 m^2/cm^3 til 1 m^2/cm^3 ,
10 fortrinnsvis fra 20 m^2/cm^3 til 2 m^2/cm^3 , bestemt ved B.E.T.-
nitrogenabsorpsjons-metoden. Blandingene inneholder også et
polymert dispergeringsmiddel definert som en amfipatisk sub-
stans som inneholder (a) minst én kjedelignende bestanddel
med molekylvekt på minst 500, som er solvatisert av den poly-
15 meriserbare organiske væske og som også er solvatisert av
eller forenlig med de oligomere eller polymere produkter som
oppstår under forløpet av herdeoperasjonen fra den polymeri-
serbare organiske væske, og (b) én eller flere grupper som er
i stand til å forene seg med og bevirke forankring til parti-
20 klene av det uorganiske fyllstoff.

Nærværet av det polymere dispergeringsmiddel muliggjør fremstilling av dispersjoner som har et fyllstoffinnhold på 50 volum% eller mer, mens de også har en fluid-viskositet som er så lav at dispersjonen lett kan pumpes for håndterings-
25 formål. Den lave viskositet gjør dispersjonene ideelt egnet for fremstilling av tilformede artikler under anvendelse av rimelige lavtrykksformer. Til tross for blandingens lave viskositet muliggjør det polymere dispergeringsmiddel at fyllstoffpartiklene forblir suspendert under polymerisasjons-
30 prosessen uten betydelig sedimentering. Selv om fyllstoffpartiklene eventuelt vil sedimentere ved lagring av dispersjonen, holder det polymere dispergeringsmiddel partiklene i en tilstand av stabil deflokkulering slik at de kan redisperseres ved mild agitasjon, selv etter avsetning under dannelselse
35 av en kake.

Selv om blandingsene ifølge GB 1 493 393 har vist seg å være ekstremt anvendbare når det gjelder å gi fremstilleren et materiale som er lett å håndtere og som kan støpes i rimelige former, har blandingsene den begrensning at sedimenter-

ingsproblemer oppstår dersom det er nødvendig å tilveiebringe blandinger som inneholder en betydelig mengde av store fyllstoffpartikler.

Et slikt behov kan oppstå når det er nødvendig å frem-
5 stille en dispersjon som gir øket visuell translusens for den polymeriserte artikkel eller forbedret bruddseighet/-sprekkmotstand. En markert tilbøyelighet til sedimentering er et betydelig problem ved støping av flate ark eller tilformede artikler som f.eks. vaskeservanter, utslagsvasker,
10 benkeplater. I blandinger med en midlere partikkelstørrelse på minst 30 μm kan sedimentering resultere i dårlig overflatefinish for den støpte gjenstand på grunn av høye konsentrasjoner av fyllstoff i overflaten. Denne sedimentering kan også forårsake deformering av artikkelen når den tas ut av
15 formen på grunn av forskjell i de termiske ekspansjonsforhold i områder med lavt og områder med høyt fyllstoffinnhold.

Det er også fordelaktig å inhibere partikkelsedimentering i blandinger hvor en del av svært store fyllstoffpartikler av en størrelse på mer enn 150 μm i én dimensjon er blitt
20 inkludert for å oppnå en spesiell effekt, så som en granitt-effekt. I blandinger som inneholder slike store partikler, kan sedimenteringshastighetene variere mellom forskjellige områder i formfordypningen. Dette fører til konsentrasjonsforskjeller for de store partikler over artikkelens overflate
25 og i tverrsnittet, og er årsak til varierende farveeffekter. Det er derfor et behov for en dispersjon som har alle fordelene til dispersjonene i GB 1 493 393, men som også muliggjør at større partikler kan forbli suspendert i det minste i den tid som kreves for å polymerisere blandingen.

30 I henhold til dette tilveiebringes et fluid en herdbar blanding med høyt fyllstoffinnhold, karakterisert ved at den omfatter

a) en organisk væske som kan polymeriseres under dannelse av en fast polymer uten dannelse av eliminasjonsprodukter,
35 og hvor metylmetakrylat omfatter minst 15 vekt% av den organiske væske,

b) 20 - 70 volum% av fint fordelte uorganiske fyllstoffpartikler, idet minst 1 volum% av disse er i form av parti-

kler med en diameter på minst 30 μm , med det forbehold at dersom

(i) den maksimale partikkelstørrelse for slike partikler er 150 μm , er de til stede i en konsentrasjon mellom 20 og 70

5

volum%, og

(ii) dersom partikler er til stede med en størrelse større enn 150 μm , er de til stede i en konsentrasjon på minst 1 volum%, men fortrinnsvis ikke over 30 volum%, og

10 c) fra 0,05 til 5,0 vekt% av den totale blanding av en organofil, overflatemodifisert leire med et partikkeloverflateareal på minst 100 m^2/g .

Videre omfatter foreliggende oppfinnelse en støpt artikkel fremstilt fra en herdbar blanding ifølge oppfinnelsen hvor fyllstoffpartiklene er ensartet dispergert gjennom tyk-
15 kelsen av den støpte artikkel.

Med "organisk væske som er polymeriserbar under dannelse av en fast polymer" menes (a) en flytende monomer som kan polymeriseres under dannelse av en fast polymer i hvilken de
20 gjentatte enheter av polymerkjeden er forbundet gjennom karbon-karbonbindinger eller ved hjelp av slike bindinger avbrutt av heteroatomer, idet polymerisasjonen fortrinnsvis finner sted uten dannelse av et eliminasjonsprodukt, eller (b) en blanding av flytende monomer som beskrevet under (a)
25 og én eller flere polymerer som er løselige i komponent (a) og enten kompatibler eller inkompatibler med polymer fremstilt ved polymerisasjonen av komponent (a).

Under forutsetning av at minst 15 vekt% av den organiske væske bør inneholde metylmetakrylat, kan den flytende kompo-
30 nent (a) velges fra et vidt antall etylenisk umettede monomerer. Esterne av akryl- og metakrylsyre med alkoholer som inneholder 1 - 18 karbonatomer er foretrukket.

Det er fordelaktig dersom den endelige matrikspolymer er en tverrbundet polymer eller en polymer som er høyt forgrenet
35 i en slik grad at den ikke kan bearbeides ved hjelp av varme og/eller trykk. Dette kan oppnås ved at det i den polymere væske (a) inkluderes en andel av en polyetylenisk umettet monomer eller oligomer som er kopolymeriserbar med komponent (a). Av spesiell interesse er endelige matrikspolymerer som

utgår fra oligouretan-akrylater eller -metakrylater, eventuelt inneholdende et reaktivt fortynningsmiddel, så som metylmetakrylat, forutsatt at minst 15 vekt% av det herdede produkt består av gjentatte enheter av en akrylat- eller metakrylat-monomer. Egnede polymeriserbare blandinger er beskrevet i europeiske patentpublikasjoner 64 809 og 151 990.

Dersom de herdbare blandinger ikke forårsaker tverrbundne produkter i seg selv, f.eks. dersom den herdbare væske er metylmetakrylat, er det fordelaktig å inkludere et polyfunksjonelt herdbart materiale for å oppnå en herdet artikkel hvor matrikspolymeren er tverrbundet.

Likegyldig hvilket herdbart system eller kombinasjon av materialer som anvendes, er det foretrukket at det fluide materiale i blandingen inneholder en hovedandel av metylmetakrylat.

For lett fremstilling bør den herdbare blanding ha en tilstrekkelig lav fluiditet til at den lett kan pumpes, ettersom det er ønskelig at blandingen hurtig kan føres inn i formene hvor de tilformede artikler skal fremstilles.

For å kunne oppfylle det doble krav at blandingen er tilstrekkelig fluid til lett å kunne pumpes inn i former under anvendelse av utstyr for lavt trykk og at de store partikler som er til stede skal holdes i en tilstand av i hovedsak ensartet dispersjon i blandingen i det minste i den tidsperiode som er nødvendig for å polymerisere blandingen, er det nødvendig at blandingen har passende viskositets-karakteristikker. Blandingens bør ha skjærtynnings-karakteristikker, dvs. oppvise høy viskositet ved lave eller null skjærbetingelser og vise en reduksjon i viskositet når skjærkraften økes. En passende test for et slikt forhold er den relative skjærfortynning, som er betegnet "tikotropi-indeks" i denne beskrivelse, og som bestemmes som et forhold mellom viskositetene målt ved omgivelsestemperatur på et Brookfield-viskosimeter under anvendelse av spindel nr. 3 ved henholdsvis 6 omdr./min. og 30 omdr./min. I foretrukne blandinger er viskositeten, som måles ved 30 omdr./min. med spindel 3, mindre enn 250 poise, ønsket mellom 15 og 70 poise, men minst 5 poise. Tikotropi-indeksen bør være minst 1,1, fortrinnsvis minst 2,0, og den er generelt mindre enn 4.

Dersom blandingen ikke i hovedsak fullstendig består av partikler med en diameter større enn 30 μm , kan de resterende partikler være mye finere, f.eks. som beskrevet i GB 1 493 393.

Et karakteristisk uorganisk fyllstoff er et fast materiale med høy elastisk skjærmodulus, nemlig en modulus på ikke mindre enn 5 GN/m² og fortrinnsvis ikke mindre enn 10 GN/m². Egnede faste materialer kan alternativt defineres som slike som har en Knoop-hardhet større enn 100. Eksempler på egnede faste stoffer omfatter flere forskjellige mineraler, så som aluminiumoksyder, inkludert aluminiumoksyd-trihydrat, former av silisiumdioksyd, så som kvarts, kristobalitt og tridymitt, kaolin og dets kalsineringsprodukter, feltspat, kyanitt, olivin, nefelin, syenitt, sillimanitt, zirkon, wollastonitt, apatitt, aragonitt, kalsitt, magnesitt, barytter, gips og andre metallsilikater, -aluminater, -aluminosilikater, -fosfater, -sulfater, -karbonater, -sulfider, -karbider og -oksyder; metaller, som kan være enten sprø eller seige, så som støpejern, sinklegeringer, aluminium, bronse og stål; og kunstige materialer, så som glasstyper, porselen, slaggaske og former for karbon, så som koks.

Partiklene i det uorganiske fyllstoff kan ha brede eller smale størrelsesfordelinger og disse kan enten være monomodale eller polymodale innenfor de angitte størrelsesområder. Fyllstoffets partikkelstørrelse angir partiklenes største dimensjoner, og partiklene kan variere fra å være granulære til å være platelignende, sylindriske eller stavlignende, eller de kan ha en avlang form. Det er foretrukket at hoveddelen av partiklene generelt er granulære i form i motsetning til plate- eller stavlignende, ettersom stivheten for komposittmaterialer laget av de herdbare blandinger og den enkle fabrikasjon av komposittmateriale av sistnevnte derved optimeres. For spesielle anvendelser kan partikler med lengde-til-diameter- eller lengde-til-tykkelse-forhold som ikke er større enn 25 : 1, f.eks. visse partikler av asbest, wollastonitt, silisiumkarbid eller silisiumnitrid-"hårkrystaller", kaolin eller aluminium eller mika-plater, imidlertid anvendes.

Dersom fyllstoffpartiklene med en diameter på minst 30 μm omfatter hoveddelen av fyllstoffbestanddelen, dvs. med en konsentrasjon på mer enn ca. 50 vekt% av det totale fyllstoffinnhold, er det foretrukket at de i hovedsak er granulære, i stedet

for stavlignende eller platelignende, og at de har en maksimal diameter på 150 μm , fortrinnsvis ikke mer enn 90 μm . Foretrukne fyllstoffer har en midlere diameter mellom 35 og 65 μm . Dersom fyllstoffpartiklene er til stede for å tilveiebringe spesielle estetiske effekter, bør de være til stede som partikler med større størrelser og med en minimumsstørrelse på minst 150 μm i den største dimensjon. Platelignende fyllstoffer er spesielt egnet for å oppnå spesielle estetiske effekter. Mens de kan være til stede i en konsentrasjon så lav som 1 volum% av blandingen og fortrinnsvis mindre enn 30 volum%, kan de være til stede i høyere konsentrasjoner. Mens blandingen dersom de er til stede ved en konsentrasjon på mellom 1 og 30 volum% i tillegg vil inneholde partikler med en størrelse på mindre enn 150 μm , kan blandingen også bestå av bare større partikler. For eksempel kan blandingen inneholde opptil 50 volum% av svært store partikler som har størrelser i området 0,15 - 2 mm.

Blandingene kan omfatte hvilket som helst av de polymere dispergeringsmidler beskrevet i GB 1 493 393.

De polymere dispergeringsmidler som er beskrevet der er materialer som inneholder

(a) minst én kjedelignende komponent med molekylvekt minst 500 som er solvatisert av den polymeriserbare organiske væske og som også er solvatisert av eller kompatibel med de oligomere eller polymere produkter som resulterer under forløpet av herdingen fra den polymeriserbare organiske væske, og (b) én eller flere grupper som er i stand til å assosiere med og føre til forankring til partiklene av det uorganiske fyllstoff. Andre dispergeringsmidler, enten de er polymere eller ikke, kan også anvendes for å hjelpe til med dispergering av fyllstoffene. Disse dispergeringsmidler kan dannes in situ under fremstillingen av den fluide blanding.

De organofile overflatemodifiserte leirer er naturlig forekommende skiktmineraler som er blitt gitt en overflatebehandling for å forbedre deres dispergerbarhet i en flytende bærer. De foretrukne skiktmineraler er slike som har en betydelig skikt-ladning resulterende fra nærværet av kationer i skiktene og på forsiden og på kantene av skiktmineralene. Disse kationer er årsak til en byttekapasitet som muliggjør at organofile kjeder kan podes på skiktmineralet ved kationbyttning. Denne utbytte-

kapasitet muliggjør at organofile kjeder kan podes på skikt-mineralene ved kationbytte. Dette bytte oppnås typisk under anvendelse av primære eller sekundære aminer med en kjedelengde som er tilstrekkelig til å tilveiebringe organofilitet. Generelt
5 er en kjedelengde på minst 8 karbonatomer nødvendig for å gi et materiale med tydelig organofilitet, selv om lengre kjeder vil være nødvendig dersom byttekapasiteten for skiktmineralet er lav, og kjedelengder på minst 12 karbonatomer er foretrukket. Disse prosessers kjemi er diskutert i boken "Clay Mineralogy" 2.
10 utg., 1968, av Ralph E. Grim (McGraw Hill Book Co. Inc.), spesielt kapittel 10.

Slike organofile skiktmineraler er lett tilgjengelige som kommersielle produkter. Skiktmineral/organoleire-komplekser dannet ved reaksjon av et organisk kation med høy molekylvekt
15 med et høyraffinert skiktmineral (f.eks. bentonitt eller hektoritt), så som organofil bentonitt, er nå tilgjengelige fra Laporte.

Når det gjelder blandinger hvor den organiske polymeriserbare væske er basert på metylmetakrylat, er en spesielt til-
20 fredsstillende modifisert leire funnet å være Claytone PS-2, levert av EEC International Ltd., nå tilgjengelig fra Laporte. Dette er en bentonitt som er blitt overflatemodifisert til å ionebytte ca. 40% av kationstedene for å tilveiebringe organofile andeler av stearyl- og benzylstearyl-grupper på overflaten.
25 Den gjennomsnittlige partikkelstørrelse for dette materiale (basert på en ekvivalent sfærisk diameter ettersom det er et platelignende materiale), er ca. 0,2 μm . Overflatearealet, bestemt ved hjelp av B.E.T.-absorpsjonsmetoden, er ca. 700 m^2/g .

I foretrukne leirer tilveiebringes minst 50 vekt% av de
30 organofile andeler av alifatiske grupper.

For å kunne maksimere egenskapene for blandingen, er det av og til nyttig at det for visse anvendelser oppnås noe binding mellom den polymere matriks og partiklene ved at det inkluderes et bindemiddel av den type som inneholder én eller flere grupper
35 som er i stand til å innvirke på eller forbinde seg med grupper i det uorganiske materiale, og også én eller flere grupper som kan kopolymerisere med eller på annen måte podes på polymeren som danner matriksen i det endelige komposittmateriale.

Egnede bindemidler er generelt substanser som inneholder grupper som kan danne mange ioniske, kovalente bindinger eller hydrogenbindinger med partikkelen, og også grupper som kan reagere under dannelsen av bindinger med polymermatriksen. Egnede grupper for binding til ATH-partikler er f.eks. de oligomere hydrolyseprodukter av alkoksylsilaner, klorsilaner og alkyltitanater, samt de treverdige kromkomplekser eller organiske syrer.

Egnede grupper for å tilveiebringe binding med polymermatriksen er typisk slike som koreagerer med den polymerbare væske under polymerisasjonstrinnet. Et fasegrense-bindemiddel som inneholder en etylenisk umettet gruppe er således egnet for anvendelse med addisjonspolymerisasjons-systemer som omfatter vinyl-, vinyliden- og lignende umettede monomerer. Et middel som inneholder en amin-, en oksyran- eller en karbonylgruppe er egnet for anvendelse med forbindelser som inneholder epoksygrupper. Eksempler på egnede grenseflate-bindemidler omfatter:

- γ-metakryloksypropyl-trimetoksysilan
- γ-aminopropyl-trimetoksysilan
- γ-glycidylloksypropyl-trimetoksysilan
- vinyl-trietoksysilan
- vinyl-triacetoksysilan
- vinyl-triklorsilan
- akryl- og metakrylsyrer og metallsalter av disse
- metakrylatokromsyre-klorid
- maleimidopropionsyre
- suksinimidopropionsyre
- 4-ammonimetylpiiperidin
- tetraisopropyl- og tetrabutyl-titanater

Mengdene av grenseflate-bindemidlet som anvendes her er generelt de mengder som konvensjonelt anvendes innenfor fagområdet polymere materialer forsterket med uorganiske fyllstoffer. En anvendelse av 0,001 g bindemiddel pr. m² fyllstoffpartikkel-overflateareale er typisk. Om ønsket kan det anvendes en blanding av to eller flere grenseflate-bindemidler av de typer som er beskrevet.

De herdbare blandinger ifølge oppfinnelsen kan omfatte farvestoffer eller pigmenter. Disse bestanddeler kan oppløses eller dispergeres i den ferdige blanding av den polymeriserbare væske, det finfordelte uorganiske fyllstoff og det polymere

dispergeringsmiddel, eller i tilfeller av pigmenter kan de også tilsettes til blandingen som en på forhånd dannet dispersjon i den polymeriserbare væske som er blitt fremstilt ved hjelp av et egnet pigment-dispergeringsmiddel.

5 Herdingen av de herdbare blandinger i formen kan gjennomføres ved hjelp av fremgangsmåter kjent av fagfolk. Et addisjonspolymeriserbart materiale kan f.eks. polymeriseres under anvendelse av en friradikal-initiator valgt fra slike som er kjent for å være virksomme for slike formål. Den valgte initiator vil
10 avhenge av polymerisasjonsbetingelsene som skal anvendes, men det er generelt foretrukket å anvende formtemperaturer på minst 50°C for å oppnå hurtige polymerisasjonssykluser. Egnede fri-radikal-initiatorer under disse betingelser er benzoylperoksyd, azodiisobutyronitril og bis(4-tert.-butyl-cykloheksyl)peroksydikarbonat.
15

Oppfinnelsen skal videre beskrives med henvisning til de følgende eksempler.

Eksempel 1

20 En herdbar blanding ble fremstilt ved å dispergere 63 vekt-deler aluminiumoksyd-trihydrat (Alcoa kvalitet C33) med en midlere partikkelstørrelse på 55 μm i 34 deler metylmetakrylat under anvendelse av 0,145 deler av en 95 : 5 kopolymer av metylmetakrylat og dimetylamino-metakrylat ved enkel skovlomrøring i
25 en beholder. Dispersjonen inneholdt i tillegg 0,3 deler etylen-glykol-dimetakrylat som tverrbindemiddel, 0,01 deler γ -metakryloksy-trimetoksysilan og 0,75 deler Claytone PS-2 (en organofil overflatemodifisert leire levert av EEC International Ltd., nå tilgjengelig fra Laporte). Blandingens viskositet ble regulert
30 ved tilsetning av 2,1 deler 'Diakon' LS600 (en homopolymer med høy molekylvekt av metylmetakrylat med en redusert viskositet på 2,5 - 3,0 målt i en 1%-løsning i kloroform). 'Diakon' LS600 ble tilsatt i løsning i metylmetakrylat, idet monomeren var en del av de totale 34 deler metylmetakrylat.

35 Blandingen var frittstrømmende og med en viskositet på 30 poise, målt med et Brookfield-viskosimeter (spindel nr. 3, 30 omdr./min.), men var sterkt skjærfortynnende med en tiksotropiindeks på 3,67.

1,6% (basert på MMA) av 'Perkado' 16 [bis(4-tert.-butyl-cykloheksyl-peroksydikarbonat)] og 0,8% stearinsyre ble tilsatt til dispersjonen. Dispersjonens viskositet ble redusert noe til 25 poise, selv om tiksotropi-indeksen stort sett forble uendret.

5 Denne dispersjon ble ført inn i en oppvaskkum-form under anvendelse av et injeksjonstrykk på 1,5 bar. Fyllingstiden var 90 sekunder. Vask-formen ble holdt horisontalt, men snudd om for polymerisasjonssyklusen. Formhalvdelen mot hvilken den synlige overflate av vasken skulle polymeriseres ble holdt på en temperatur på 80°C og den andre formhalvdelen var på 50°C. Etter 15 minutters herding ved disse temperaturer ble temperaturen i begge formhalvdeler forhøyet til 100°C. Reaksjonstiden for å fullstendiggjøre herding inkludert etterherding var ca. 30 minutter. En vask med en tykkelse på ca. 10 mm ble fremstilt.

15 Vasken hadde en god overflatefinish, og ble undersøkt for å bestemme om fyllstoffpartiklene stort sett var forblitt ensartet suspendert ved måling av Barcol-hardheten på topp- og bunnflaten på den nedre del av vasken (som var blitt polymerisert med vask-formen vendt om i en horisontal stilling). Verdier på 62 ble 20 bestemt for begge overflater, noe som indikerte at det ikke hadde funnet sted noen sedimentering av betydning.

Vasken ble testet med henblikk på motstand mot termisk sjokk-sprekkdannelse ved hjelp av en test med avvekslende varmt og kaldt vann. I testsyklusen ble det anvendt vann ved $93 \pm 2^\circ\text{C}$ 25 rettet mot den indre bunnoverflate av vasken med en strømningshastighet på 60 liter pr. minutt i 90 sekunder, fulgt av en hvilefase på 30 sekunder, og vann ved $15 \pm 2^\circ\text{C}$ i 90 sekunder, også med en strømningshastighet på 6 liter pr. minutt, samt en hvilefase på 30 sekunder. Under anvendelse av denne testmetode 30 gjennomgikk vasken 2500 sykluser uten sprekkdannelse i beholderens bunn.

Vasken ble så i tillegg testet med henblikk på motstandsdyktighet mot ødeleggelse. Toleransetesten for ødeleggelse ved termisk sjokk omfattet anvendelse av den samme varmt- og kaldt- 35 vannssyklus som beskrevet i det foregående, men vasken ble skrapet ved å trekke en innretning hvor et 'Stanley knivblad' stakk frem 1 mm fra en flat overflate tvers over den synlige overflate i bunnen av vasken. En skramme med 3,5 cm lengde ble laget på det punkt hvor vannstrålen rammet. Den termiske syklus ble fort-

satt med ytterligere 1000 sykluser. Små fine sprekker med lengde på ca. 0,5 cm forekom ved enden av innrispingen, men det forekom ingen sprekkdannelse i beholderens bunn.

5 Eksempel 2

Fremgangsmåten i eksempel 1 ble gjentatt under anvendelse av 0,8 deler tripropylenglykol-dimetakrylat i stedet for etylen-glykol-dimetakrylatet. Det ble oppnådd svært like ytelsesegen-skaper.

10

Sammenligningseksempel A

Fremgangsmåten i eksempel 1 ble gjentatt med unntak av at Claytone ble utelatt og det ble tilsatt 1,08 deler røkformet silisiumdioksyd HDK2000 (levert av Wacker Chemie). Den fremstil-
15 te dispersjon hadde en viskositet på ca. 9,8 poise ved 30 omdr.-/min. med spindel 3 i Brookfield-viskosimetret, men det forekom liten tendens til skjærtynning. Den tiksotropiske indeks var 1,12. Dispersjonen viste også tilbøyelighet til avsetning i tidsrommet mellom dannelse av blandingen i karet med omrøring og
20 helling av blandingen i formen. Store områder med dårlig overflatefinish var tydelige på vaskens synlige overflate. Barcol-hardhetsmålinger som i eksempel 1 ga verdier på 66 på bunnoverflaten (den synlige flate) og 60 på toppoverflaten, noe som indikerer betydelig sedimentering under polymerisasjonspro-
25 sessen.

Vasken ble testet med henblikk på motstand mot termisk sjokk som beskrevet i eksempel 1. Etter 54 sykluser begynte det å utvikle seg en spekk som startet ved pluggåpningen. Etter 200 sykluser var sprekken tilstrekkelig stor til å forårsake lek-
30 kasje.

Sammenligningseksempel B

Fremgangsmåten i eksempel 1 ble gjentatt med unntak av at Claytone ble utelatt og det ble tilsatt 2,8 deler røkformet
35 silisiumdioksyd HDK2000 (levert av Wacker Chemie). Den fremstilte dispersjon hadde en viskositet på 18 poise (spindel nr. 3, 30 omdr./min.). Overflatefinishen var god. Barcol-hardhetsmålinger ga verdier på 65 på bunnoverflaten og 65 på toppoverflaten, noe som indikerte at det hadde funnet sted neglisjerbar avsetning

under polymerisasjonssyklusen under anvendelse av dette høye nivå av røkformet silika.

Vasken ble testet med henblikk på motstand mot termisk sjokk-sprekkdannelse under anvendelse av testmetoden beskrevet i eksempel 1. Ved 100 sykluser var hele beholderens bunn sprukket og det lekket vann fra vasken.

Sammenligningseksempel C

Fremgangsmåten i eksempel 1 ble gjentatt, idet Claytone ble utelatt og det ble anvendt en konsentrasjon på 3,8 deler av 'Diakon' LS600 for å gi en øket viskositet som hjelp til å forhindre sedimentering. Den oppnådde viskositet (36 poise, målt ved hjelp av et Brookfield-viskosimeter, spindel nr. 3 ved 30 omdr./min.) var for høy til å gi en tilfredsstillende dispersjon med hensyn til fylling av beholdere og lavtrykkspumping, fordi det ikke ble iaktatt noen skjærtynning. Likevel var den tilstrekkelig fluid til å kunne helles etter tilsetning av katalysator og stearinsyre, og den ble polymerisert som i eksempel 1. Målinger av Barcol-hardhet ga verdier på 66 for topp-overflaten og 64 for bunn-overflaten. Vasken viste arealer med svært dårlig overflatefinish på den synlige overflate. Vasken ble testet for motstandsdyktighet mot sprekkdannelse ved termisk sjokk under anvendelse av testmetoden beskrevet i eksempel 1. Ved 85 sykluser var hele beholderens bunn sprukket og det lekket vann fra vasken.

Eksempel 3

Det ble fremstilt en herdbar blanding ved dispergering av 63 vektdeler aluminiumoksyd-trihydrat med en midlere partikkelstørrelse på 65 μm (H100 fra Showa Denko) i 34 deler metylmetakrylat under anvendelse av 0,05 deler av en 95 : 5 kopolymer av metylmetakrylat og dimetylamino-metakrylat ved enkel skovlomrøring i en beholder. I tillegg inneholdt dispersjonen 0,3 deler etylenglykol-dimetakrylat som tverrbindemiddel, 0,04 deler γ -metakryloksy-trimetoksysilan og 0,3 deler Claytone PS-2. Blandings viskositet ble justert ved tilsetning av 3,3 deler 'Diakon' LS600.

Blandingen var frittstrømmende med en viskositet på 24 poise, målt ved hjelp av et Brookfield-viskosimeter (spindel nr.

3, 30 omdr./min.), og var moderat skjærtynnende. Tiksotropiindeksen var 1,75.

Blandingen ble støpt til en vask som beskrevet i eksempel 1. Vasken hadde god overflatefinish, og det ble oppnådd Barcol-
5 hardhets-avlesninger på 61 for både den synlige flate og baksideflaten, noe som indikerte at det ikke hadde funnet sted sedimentering. Vasken hadde en motstand mot termisk sjokksprekkdannelse tilsvarende den som er beskrevet i eksempel 1.

10 Eksempel 4

Det ble fremstilt en herdbar blanding ved dispergering av 63 vektdeler aluminiumoksyd-trihydrat med en midlere partikkelstørrelse på 45 μm (CW350 fra Sumitomo Chemical) i 34 deler metylmetakrylat under anvendelse av 0,1025 deler av en 95 : 5
15 kopolymer av metylmetakrylat og dimetylamino-metakrylat ved enkel skovlormrøring i en beholder. I tillegg inneholdt dispersjonen 0,3 vektdeler etylenglykol-dimetakrylat som tverrbindemiddel, 0,0082 deler γ -metakryloksy-trimetoksysilan og 0,75 vektdeler Claytone PS-2. Blandingens viskositet ble justert ved
20 tilsetning av 2,1 vektdeler 'Diakon' LS600.

Blandingen var frittstrømmende med en viskositet på 36 poise, målt ved hjelp av et Brookfield-viskosimeter (spindel nr. 3, 30 omdr./min.), og var sterkt skjærtynnende. Tiksotropiindeksen var 3,36.

25 Blandingen ble støpt til en vask som beskrevet i eksempel 1. Vasken hadde god overflatefinish, og det ble oppnådd Barcol-hardhets-avlesninger på 58 for både den synlige flate og baksideflaten, noe som indikerte at det ikke hadde funnet sted sedimentering. Vasken hadde en motstand mot termisk sjokk-
30 sprekkdannelse tilsvarende den som er beskrevet i eksempel 1.

Eksempel 5

Fremgangsmåten ifølge eksempel 4 ble gjentatt under anvendelse av et aluminiumoksyd-trihydrat med en midlere partikkel-
35 størrelse på 45 μm (CW350 fra Sumitomo Chemical). For å oppnå et marmorert, granittlignende utseende for produktet ble farvede granuler blandet inn i suspensjonen. Disse granuler fremstilles ved maling av farvet ATH-fylt polyesterkompositt, og er kommersielt tilgjengelige som DC10 (hvit) og DC20 (sort) fra R.J.

Marshall Co. Den midlere partikkelstørrelse for disse granuler er 500 μm . 7,5 deler DC10 (hvit) og 3 deler DC20 (sort) ble rørt inn i dispersjonen. Blandingen var frittstrømmende og med en viskositet på 65 poise, målt med et Brookfield-viskosimeter (spindel 4, 30 omdr./min.), men var sterkt skjærtynnende. Det skjærtynnende forhold var kjennetegnet ved tiksotropi-indeksen - definert som forholdet mellom Brookfield-viskositetsavlesninger (spindel nr. 4) ved 6 omdr./min. og 30 omdr./min. For denne formulering var tiksotropi-indeksen 3,23 (viskositetsavlesninger på 210 poise ved 6 omdr./min. og 65 poise ved 30 omdr./min.).

1,6 vekt% (basert på MMA) Perkadox 16 og 0,8% stearinsyre ble tilsatt til dispersjonen. Dispersjonens viskositet ble noe redusert (25 poise, spindel nr. 3, 30 omdr./min.), men den beholdt de skjærtynnende egenskaper. Dispersjonen ble lett pumpet inn i en 1,5 m lang benkeplate-form under anvendelse av et injeksjonstrykk på 2 bar. Formen ble fylt i løpet av 90 sekunder. Begge halvdelene av formoverflaten ble holdt på 50°C under fyllingen. Etter fylling ble temperaturen i formen mot den side hvor den synlige overflate av formproduktet skulle polymeriseres forhøyet til 80°C. Etter 15 minutters polymerisasjon ble begge former forhøyet til 100°C og polymerisasjonen fortsatt for en total herdetid på 30 minutter. Etter polymerisasjon ble det fremstilt en benkeplate med en tykkelse på ca. 10 mm. Reaksjonstiden frem til fullstendig herding inkludert etterherding var ca. 50 minutter.

Benkeplaten hadde en god overflatefinish. Konsentrasjonen av sorte og hvite granuler ble visuelt anslått til å være den samme på den synlige overflate og på baksideflaten, noe som viste at de store fyllstoffholdige partikler var forblitt stort sett ensartet dispergert under polymerisasjonssyklusen.

Eksempel 6

En serie herdbare blandinger ble fremstilt som beskrevet i eksempel 1 under utelatelse av 0,75 deler Claytone PS-2 tiksotrop og substitusjon med de følgende organoleirer i en konsentrasjon på 0,75 deler: Claytone 40, Claytone APA, Claytone EM, Claytone AF (alle tilgjengelige fra Laporte), Perchem 44, Perchem 97, Perchem Easigel (fra Akzo Chemicals). Leirene ble blandet inn i seriene av herdbare blandinger ved enkel omrøring

(uten anvendelse av høyskjærblending eller anvendelse av formulert leire-forgel).

Alle blandingene var frittstrømmende og viskositeter ble målt ved hjelp av et Brookfield-viskosimeter (spindel nr. 3, 30 omdr./min.) og er vist i tabell 1. Den tiksotropiske indeks (som definert i eksempel 1) er også vist i tabell 1.

Alle leirene ga målbar viskositetsbasis og tiksotropi.

Etter fremstilling ble alle blandingene henstilt i kolber i 30 minutter for å kunne bedømme hastigheten for fyllstoff-sedimentering. Det ble ikke iaktatt noe tydelig sediment for noen av disse blandinger.

Tabell 1

Tiksotrop	Viskositet (poise) (spindel nr. 3, 30 omdr./min)	Tiksotropi- indeks
Claytone 40	40	3,25
Claytone APA	25	2,80
Claytone EM	17	1,76
Claytone AF	17	1,59
Perchem 44	40	3,75
Perchem 97	70	2,21
Perchem Easigel	10	2,20

Sammenligningseksempel D

Det ble fremstilt en herdbar blanding som beskrevet i eksempel 1, idet de 0,75 deler Claytone PS-2 tiksotrop ble erstattet av en serie av røkformede silisiumdioksyd-typer. De følgende røkformede silisiumdioksyd-typer ble inkorporert i dispersjonen med 0,75 deler: A130, A300, A380, A200 (alle tilgjengelig fra Degussa Ltd.). Leirene ble blandet i den herdbare blanding ved enkel omrøring.

Alle blandingene var frittstrømmende. Viskositetene ble målt ved hjelp av et Brookfield-viskosimeter (spindel nr. 3, 30 omdr./min.), og er vist i tabell 2. Den tiksotropiske indeks (som definert i eksempel 1) er også vist i tabell 2.

Alle blandingene viste ubetydelig viskositetsoppbygging. Bare én kvalitet av røkformet silisiumdioksyd (A130) viste noen målbar tiksotropi. Når blandingene fikk stå i 30 minutter, viste alle blandinger betydelig sedimentering av fyllstoff.

Tabell 2

Tiksotrop	Viskositet (poise) (spindel nr. 3, 30 omdr./min)	Tiksotropi- indeks
5 A130	12,5	1,6
A300	10	0,8
A380	10	1,1
A200	7	0,8

10 Sammenligningseksempel E

Fremgangsmåten i sammenligningseksempel D ble fulgt for å bedømme en serie av belagte røkformede silisiumdioksyd-typer inkorporert i dispersjonene med 0,75 deler. Serien bestod av kvalitetene R812, R972, R202, R805, R974 (alle tilgjengelige fra 15 Degussa).

Alle blandinger var frittstrømmende, og viskositetene og tiksotropi-indeksene er vist i tabell 3.

Alle blandingen viste ubetydelig viskositetsoppbygging. Bare én av de røkformede silisiumdioksyd-kvaliteter (R812) viste 20 noen målbar tiksotropi. Når blandingen fikk stå i 30 minutter, viste alle blandinger betydelig sedimentering av fyllstoffet.

Tabell 3

Tiksotrop	Viskositet (poise) (spindel nr. 3, 30 omdr./min)	Tiksotropi- indeks
25 R812	11	1,82
R972	7	0,71
R202	6,5	0,85
30 R805	6	1,17
R974	6	0,67

Eksempel 7

En herdbar blanding ble fremstilt ved dispergering av 72 35 vektdeler kristobalitt-silisiumdioksyd med en midlere partikkelstørrelse på 8 μm i 26,2 deler metylmetakrylat under anvendelse av 0,72 deler av en 95 : 5 kopolymer av metylmetakrylat og dimetylamino-metakrylat ved enkel skovlommrøring i en beholder. Dispersjonen inneholdt i tillegg 0,3 deler etylenglykol-dimet-

akrylat som tverrbindemiddel, 0,07 deler γ -metakryloksy-trimet-
oksysilan og 0,125 deler Claytone PS-2. Blandingens viskositet
ble justert ved tilsetning av 1,0 deler 'Diakon' LS600. 2 deler
sølvglimmer med midlere partikkelstørrelse 800 μm , kjent som
5 Briteflake Silver BS30T (fra Microfine Minerals), og 0,3 deler
av en pigment-forsats ble så tilsatt for å gi et reflekterende,
stenlignende utseende.

Blandingen var frittstrømmende og hadde en viskositet på 20
poise, målt ved hjelp av et Brookfield-viskosimeter (spindel nr.
10 3, 30 omdr./min.), og var moderat skjærkrafttynnende. Den tiksotro-
piske indeks var 1,60.

Dispersjonen ble initiert med Perkadox 16 og stearinsyre
som beskrevet i eksempel 1. Dispersjonen kunne lett pumpes inn i
en 1,2 m lang badekarform under anvendelse av et injeksjonstrykk
15 på 3,5 bar. Formen fylte seg i løpet av ca. 200 sekunder. Etter
polymerisasjon var det fremstilt et formlegeme med tykkelse ca.
8 mm. Reaksjonstiden inntil fullstendig herding var 60 minutter
inkludert etterherding.

Badekaret hadde en reflekterende, stenlignende finish.
20 Fordelingen av de reflekterende partikler var ensartet over hele
badekarets synlige overflate. Konsentrasjonen av reflekterende
partikler var visuelt lignende på den synlige flate og på bak-
sideflaten, noe som viser at sedimenteringseffekter ikke hadde
funnet sted.

25

Sammenligningseksempel F

Det ble fremstilt en herdbar blanding som i eksempel 7, men
under utelatelse av Claytone PS-2 tiksotrop.

Dispersjonen var frittstrømmende med en viskositet på 15
30 poise, målt ved hjelp av et Brookfield-viskosimeter (spindel nr.
3, 30 omdr./min.), og viste neglisjerbar skjærkrafttynning.
Badekarstøpning ble gjennomført under anvendelse av fremgangsmå-
ten beskrevet i eksempel 7.

Badekaret hadde en reflekterende stenlignende finish, men
35 hadde en uensartet fordeling av reflekterende partikler i den
synlige overflate. Noen områder nær innfyllingsstedet (inngangs-
stedet for dispersjon i formen) viste betydelig sedimentering av

de reflekterende partikler, noe som ga et uensartet utseende. Konsentrasjonen av reflekterende partikler på baksideoverflaten var betydelig lavere enn på den synlige overflate, noe som viste at sedimentering hadde funnet sted.

5

P a t e n t k r a v :

1. Fluid, herdbar blanding med høyt fyllstoffinnhold, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter

10 a) en organisk væske som kan polymeriseres under dannelsen av en fast polymer uten dannelsen av eliminasjonsprodukter, og hvor metylmetakrylat omfatter minst 15 vekt% av den organiske væske,

b) 20 - 70 volum% av fint fordelte uorganiske fyllstoff-
15 partikler, idet minst 1 volum% av disse er i form av partikler med en diameter på minst 30 μm , med det forbehold at dersom

(i) den maksimale partikkelstørrelse for slike partikler er 150 μm , er de til stede i en konsentrasjon mellom 20 og 70 volum%, og

20 (ii) dersom partikler er til stede med en størrelse større enn 150 μm , er de til stede i en konsentrasjon på minst 1 volum%, men fortrinnsvis ikke over 30 volum%, og

c) fra 0,05 til 5,0 vekt% av den totale blanding av en organofil, overflatemodifisert leire med et partikkeloverflate-
25 areal på minst 100 m^2/g .

2. Fluid, herdbar blanding med høyt fyllstoffinnhold ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den inneholder mellom 0,1
30 og 2,0 vekt% av den overflatemodifiserte leire.

3. Fluid, herdbar blanding med høyt fyllstoffinnhold ifølge hvilket som helst av kravene 1 eller 2,

k a r a k t e r i s e r t v e d at leiren har et overflate-
35 areale større enn 400 m^2/g .

4. Fluid, herdbar blanding med høyt fyllstoffinnhold ifølge hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at metylmetakrylat utgjør en hovedandel av den organiske væske.

5

5. Fluid, herdbar blanding med høyt fyllstoffinnhold ifølge hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at den organiske væske omfatter bestanddeler som resulterer i at den endelige matrikspolymer er tverrbundet eller i høy grad forgrenet etter at blandingen er blitt herdet.

6. Fluid, herdbar blanding ifølge hvilket som helst av de foregående krav,

15 karakterisert ved at den inneholder et polymert dispergeringsmiddel som inneholder

(a) minst én kjedelignende bestanddel med molekylvekt på minst 500, som er solvatisert av den polymeriserbare organiske væske og som også er solvatisert av eller forenlig med de oligomere eller polymere produkter som dannes under forløpet av herdingen av blandingen, og

20 (b) én eller flere grupper som er i stand til å forene seg med og bevirke forankring til partiklene av det uorganiske fyllstoff.

25

7. Fluid, herdbar blanding ifølge hvilket som helst av de foregående krav,

karakterisert ved at den har en viskositet, målt ved hjelp av et Brookfield-viskosimeter under anvendelse av spindel nr. 3 ved 30 omdr./min., på mellom 5 og 250 poise.

8. Fluid, herdbar blanding ifølge hvilket som helst av de foregående krav,

karakterisert ved at tiksotropi-indeksen er minst 1,1.

35

9. Fluid, herdbar blanding ifølge hvilket som helst av de foregående krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at tiksotropi-indeksen er minst 2.

5

10. Støpt artikkel,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den er fremstilt fra en herdbar blanding ifølge hvilket som helst av de foregående krav, idet fyllstoffpartiklene er ensartet dispergert gjennom tykkelsen av den støpte artikkel.

10