

明 細 書

アクリル系樹脂組成物、アクリル系プレミックス、
アクリル系人工大理石の製造方法及び増粘剤

技術分野

本発明は、品質が安定し、生産性が高く、取り扱い性や成形加工性に優れたアクリル系プレミックスの原料として有用なアクリル系樹脂組成物、生産性が高く、外観の良好なアクリル系人工大理石の製造方法、及び増粘剤に関する。

背景技術

アクリル系樹脂に水酸化アルミニウム等の無機充填剤を配合したアクリル系人工大理石は、優れた外観、柔らかな手触り及び耐候性等の各種の卓越した機能特性を有しており、キッチンカウンター等のカウンター類、洗面化粧台、防水パン、その他建築用途に広く使用されている。これらは一般に、アクリル系シラップに無機充填剤を分散させたいわゆるスラリーを成形型内に充填し、これを比較的低温で硬化重合させる方法で製造されている。しかし、このアクリル系シラップは沸点が低いので、硬化温度を低くせざるを得ず、これに起因して成形時間に長時間を要するので生産性が低い。また、スラリーの型内への充填性に問題があるので、成形品の形状が制限される。

これらの欠点を改良するため、樹脂シラップを増粘剤で増粘させて得られるプレミックスを加熱加圧成形することによってアクリル系人工大理石を製造する検討が、従来よりなされている。

例えば、特開平5-32720号公報には、懸濁重合によって得られる特定の膨潤度を有する架橋樹脂粉末をアクリル系シラップに配合した、取扱い性、成形性が良好な人工大理石用アクリル系プレミックスが開示されている。また、特開平6-298883号公報には、アクリル系シラップに対して難溶性である熱可塑性アクリル系樹脂粉末を配合した、加熱硬化時の低収縮性に優れる人工大理石用アクリル系プレミックスが開示されている。さらに、特開平6-313019

号公報には、乳化重合で得られる架橋重合体を噴霧乾燥処理した樹脂粉末をアクリル系シラップに配合することによって、成型時のクラック発生を防止し、成形品の外観や増粘安定性が向上した人工大理石用アクリル系プレミックスが開示されている。

しかし、特開平5-32720号公報や特開平6-298883号公報に開示されている樹脂粉末を用いる場合、アクリル系シラップを増粘させるには大量の樹脂粉末が必要となるので製造コストが高くなり、さらに、増粘に長時間を要するので生産性が低下するという問題がある。

また、特開平6-313019号公報に開示されている樹脂粉末を用いる場合、加熱加圧成形が可能となるレベルまで増粘させるためには、長時間（24時間程度）のプレミックスの熟成が必要であるという問題がある。

発明の開示

本発明の目的は、短時間で増粘するアクリル系樹脂組成物、生産性が高く、高温成形に適し成形加工性に優れたアクリル系プレミックス、生産性が高く、外観の良好なアクリル系人工大理石の製造方法、及び、それら用途に好適な増粘剤を提供することにある。

本発明者らは、上記目的を達成すべく検討した結果、アクリル系シラップに特定の重合体粉末を増粘剤として配合することによって、優れた効果を奏することを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は、嵩密度が0.1～0.7 g/mlの範囲内であり、アマニ油に対する吸油量が60～200 ml/100 gの範囲内であり、メチルメタクリレートに対する膨潤度が16倍以上である非架橋重合体粉末と、メチルメタクリレート又は（メタ）アクリル系単量体混合物（a）、及び、ポリメチルメタクリレート又はアクリル系共重合体（b）からなるアクリル系シラップとを含有することを特徴とするアクリル系樹脂組成物に関するものであり；このアクリル系樹脂組成物と無機充填剤とを含有することを特徴とするアクリル系プレミックスに関するものであり；このアクリル系樹脂組成物の各構成成分と無機充填剤とを均一混合すると同時に、増粘させて押し出し、所望の形状に連続的に賦型する

ことによって得られるアクリル系プレミックスに関するものであり；これらアクリル系プレミックスを加熱加圧硬化することを特徴とするアクリル系人工大理石の製造方法に関するものであり；且つ、嵩密度が $0.1 \sim 0.7 \text{ g/ml}$ の範囲内であり、アマニ油に対する吸油量が $60 \sim 200 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ の範囲内であり、メチルメタクリレートに対する膨潤度が16倍以上である非架橋重合体粉末からなることを特徴とする増粘剤に関するものである。

図面の簡単な説明

図1は、本発明のプレミックスの連続製造方法の一例を模式的に示したものである。図2は、シート状に賦型したプレミックスの一例を模式的に示したものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明のアクリル系樹脂組成物で使用される重合体粉末は、増粘剤として使用されるものであり、嵩密度が $0.1 \sim 0.7 \text{ g/ml}$ の範囲内であり、アマニ油に対する吸油量が $60 \sim 200 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ の範囲内であり、メチルアクリレートに対する膨潤度が16倍以上である非架橋重合体粉末である必要がある。

これは、重合体粉末の嵩密度が 0.1 g/ml 以上の場合には、重合体粉末が飛散しにくいことによって、その製造時における歩留まりが良好となり、重合体粉末をアクリル系シラップに添加、混合する際の粉立ちが減少し、作業性が良好になるためであり、また、 0.7 g/ml 以下の場合には、少量の重合体粉末の使用量で十分な増粘効果を得ることが可能となり、さらに増粘が短時間で済むので、生産性が向上し、コスト的にも有利になるためである。この嵩密度は、好ましくは $0.15 \sim 0.65 \text{ g/ml}$ の範囲内であり、さらに好ましくは $0.2 \sim 0.6 \text{ g/ml}$ の範囲内である。

また、これは、重合体粉末のアマニ油に対する吸油量が $60 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ 以上の場合には、少量の重合体粉末の使用量で十分な増粘効果を得ることが可能となり、さらに増粘が短時間で済むので、生産性が向上し、コスト的にも有利にな

るためであり、また、 $200\text{ ml} / 100\text{ g}$ 以下の場合には、重合体粉末のアクリル系シラップに対する分散性が良好となるために、重合体粉末とアクリル系シラップを含有するアクリル系樹脂組成物からアクリル系プレミックスを製造する際の混練性が良好になるためである。この吸油量は、好ましくは $70 \sim 180\text{ ml} / 100\text{ g}$ の範囲内であり、さらに好ましくは $80 \sim 140\text{ ml} / 100\text{ g}$ の範囲内である。

また、これは、重合体粉末のメチルメタクリレートに対する膨潤度が16倍以上の場合には、アクリル系シラップを増粘させる効果が十分なものとなるためである。この膨潤度は、より好ましくは20倍以上である。

さらに、これは、重合体粉末が非架橋重合体であることによって、十分な増粘効果が短時間で得られ、この重合体粉末を含むアクリル系樹脂組成物を御影石調人工大理石の製造に使用する際には、石目模様の鮮明性が良くなり、また、石目の模様ムラがなくなる傾向にあるためである。このような傾向は、非架橋重合体粉末がアクリル系シラップ中で膨潤した後、すみやかにその一部または全部が溶解することに起因すると考えられる。増粘効果と増粘時間のバランスを考慮に入れると、非架橋重合体からなる重合体粉末の重量平均分子量は、10万以上が好ましい。この重量平均分子量は、より好ましくは10万～350万の範囲内であり、さらに好ましくは30万～300万の範囲内であり、特に好ましくは50～200万の範囲内である。なお、本発明において、非架橋重合体粉末とは、少なくとも表層部が非架橋重合体から構成されている重合体粉末を意味する。

本発明で使用される重合体粉末の比表面積は、特に限定されるものではないが、 $1 \sim 100\text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲内であることが好ましい。これは、重合体粉末の比表面積が $1\text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の場合において、少量の重合体粉末の使用で十分な増粘効果が得られ、増粘が短時間で可能となるので生産性が向上し、さらに、この重合体粉末を含むアクリル系樹脂組成物を御影石調人工大理石の製造に使用する際には、石目模様の鮮明性が良くなり、石目の模様ムラがなくなる傾向にあり、また $100\text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の場合において、重合体粉末のアクリル系シラップに対する分散性が良好となるので増粘時の取り扱い性が良好となり、重合体粉末とアクリル系シラップを含有するアクリル系樹脂組成物からアクリル系プレミックスを製

造する際の混練性が良好となる傾向にあるためである。この比表面積は、より好ましくは $3 \sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲内であり、特に好ましくは $5 \sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲内である。

重合体粉末の平均粒子径は、特に限定されるものではないが、 $1 \sim 250 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。これは、平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以上の場合において、粉末の粉立ちが減少し、重合体粉末の取り扱い性が良好となる傾向にあり、 $250 \mu\text{m}$ 以下の場合において、得られる成形材料の外観、特に光沢と表面平滑性が良好となる傾向にあるためである。この平均粒子径は、より好ましくは $5 \sim 150 \mu\text{m}$ の範囲内であり、特に好ましくは $10 \sim 70 \mu\text{m}$ の範囲内である。

本発明で使用される重合体粉末は、一次粒子同士が凝集した二次凝集体であることが好ましい。これは、重合体粉末が二次凝集体の形状を有する場合には、アクリル系シラップ成分の吸収速度が速く、増粘性が極めて良好となる傾向にあるためである。

また、この場合においては、重合体粉末の一次粒子の平均粒子径は $0.03 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。これは、一次粒子の平均粒子径が $0.03 \mu\text{m}$ 以上の場合において、二次凝集体である重合体粉末製造時の歩留まりが良好となる傾向にあり、 $1 \mu\text{m}$ 以下の場合において、少量の重合体粉末の使用で十分な増粘効果が得られ、増粘が短時間で可能となるために、生産性が向上し、さらに、この重合体粉末を含むアクリル系樹脂組成物を御影石調人工大理石の製造に使用する際には、石目模様の鮮明性が良くなり、石目の模様ムラがなくなる傾向にあるためである。この一次粒子の平均粒子径は、より好ましくは $0.07 \sim 0.7 \mu\text{m}$ の範囲内である。

重合体粉末を構成する重合体としては、種々のものを必要に応じて適宜選択して使用でき、特に限定されるものではない。得られるアクリル系人工大理石の外観等を考慮にいと、アクリル系重合体が好ましい。

重合体粉末の構成成分（重合に使用する単量体等）としては、例えば、炭素数 $1 \sim 20$ のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸金属塩、フマ

ル酸、フマル酸エステル、マレイン酸、マレイン酸エステル、芳香族ビニル、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸アミド、(メタ)アクリロニトリル、塩化ビニル、無水マレイン酸等が挙げられる。これらは、必要に応じて単独で重合してもよいし、二種以上を併用して共重合してもよい。アクリル系シラップを構成する単量体成分との親和性を考慮にいと、(メタ)アクリル系単量体が好ましい。なお、本明細書において「(メタ)アクリル」とは、「アクリル及び/又はメタクリル」を意味する。

さらに本発明で使用される重合体粉末は、それらを形成する重合体の化学的組成、構造又は分子量等が互いに異なったコア相とシェル相から構成された、いわゆるコア/シェル構造を有する重合体粉末とすることもできる。この場合、コア相は非架橋重合体であっても架橋重合体であってもよいが、シェル相は非架橋重合体である必要がある。

重合体粉末のコア相及びシェル相の構成成分としては、例えば、先に重合体粉末を構成成分の例として列挙した各種成分等が挙げられる。これらも、必要に応じて単独で重合してもよいし、二種以上を併用して共重合してもよい。アクリル系シラップを構成する単量体成分との親和性が高まる点から、シェル相にはメチルメタクリレートの主成分として用いることが好ましい。

また、コア相を架橋させる場合には、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサングリコールジ(メタ)アクリレート、ジメチロールエタンジ(メタ)アクリレート、1,1-ジメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、2,2-ジメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸と多価アルコール[ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等]との多価エステル、ジビニルベンゼン、トリアリールイソシアヌレート、アリールメタクリ

レート等の多官能性単量体を構成成分として使用することができる。これらは単独あるいは二種以上を併用して使用できる。

また、重合体粉末は、無機充填剤を含有していてもよいが、増粘効果をより高いものにするためには、無機充填剤を含有しない方が好ましい。

重合体粉末の製造方法は特に制限されるものではなく、例えば、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、分散重合等の公知の方法が挙げられる。中でも、乳化重合で得られるエマルジョンに噴霧乾燥、フリーズドライ、塩／酸沈澱等の処理を行って重合体粉末を得る方法は、製造効率が良好であり好ましい。

本発明のアクリル系樹脂組成物で使用されるアクリル系シラップは、メチルメタクリレート又は（メタ）アクリル系単量体混合物（a）、及び、ポリメチルメタクリレート又はアクリル系共重合体（b）からなる。

アクリル系シラップを構成するメチルメタクリレート又は（メタ）アクリル系単量体混合物（a）は、好ましくは、メチルメタクリレートを50～100重量部の範囲内で含有する不飽和単量体あるいは不飽和単量体混合物である。アクリル系シラップ中における（a）成分の含有量は特に制限されるものではないが、本発明のアクリル系樹脂組成物をアクリル系プレミックスとして使用する場合は作業性、及び、このアクリル系プレミックスをアクリル系人工大理石の原料として使用した場合の機械的強度等の物性を考慮に入れると、30～90重量%の範囲内が好ましい。これは、（a）成分の含有量が30重量%以上の場合には、シラップが低粘度であるのでその取り扱い性が良好となり、また、（a）成分の含有量が90重量%以下の場合には、硬化時の収縮率が低くなる傾向にあるためである。この含有量は、より好ましくは40～85重量%、特に好ましくは50～80重量%の範囲内である。

（a）成分で使用されるメチルメタクリレート以外の単量体としては、例えば、炭素数1～20のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸金属塩、フマル酸、フマル酸エステル、マレイン酸、マレイン酸エステル、芳香族ビニル、

酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸アミド、(メタ)アクリロニトリル、塩化ビニル、無水マレイン酸等の単官能性単量体；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ジメチロールエタンジ(メタ)アクリレート、1,1-ジメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、2,2-ジメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸と多価アルコール〔ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等〕との多価エステル、ジビニルベンゼン、トリアリールイソシアヌレート、アリールメタクリレート等の多官能性単量体が挙げられる。これらは、必要に応じて単独であるいは二種以上を併用して使用できる。

本発明のアクリル系樹脂組成物を用いて得られる成形品に、強度、耐溶剤性、寸法安定性等を付与させるためには、(a)成分中に多官能(メタ)アクリル単量体等の多官能性単量体を含むのが好ましい。この場合、多官能性単量体の使用量は特に限定されないが、上記効果をより有効に得るためには、(a)成分中3～50重量%の範囲内で使用するのが好ましい。

また、特に、(a)成分に使用するメチルメタクリレート以外の単量体としてネオペンチルグリコールジメタクリレートを使用すると、きわめて表面光沢の優れた成型品が得られるので好ましい。この場合、ネオペンチルグリコールジメタクリレートと他の多官能性単量体を併用してもよい。ネオペンチルグリコールジメタクリレートの配合量は、限定されるものではないが、メチルメタクリレート以外の(a)成分の全単量体中50重量%以上が好ましい。

本発明のアクリル系樹脂組成物で使用されるアクリル系シラップを構成するポリメチルメタクリレート又はアクリル系共重合体(b)は、好ましくは、メチル

メタクリレート構造の繰返し単位を50～100モル%の範囲内で含むアクリル系重合体である。アクリル系シラップ中における(b)成分の含有量は特に制限されるものではないが、本発明のアクリル系樹脂組成物をアクリル系プレミックスとして使用する場合の作業性、及び、このアクリル系プレミックスをアクリル系人工大理石の原料として使用した場合の機械的強度等の物性を考慮に入れると、好ましくは10～70重量%、より好ましくは15～60重量%、特に好ましくは20～50重量%の範囲内である。

(b)成分は、架橋重合体でも非架橋重合体でもよく、必要に応じて適宜選択することができる。得られる樹脂組成物の流動性や成形材料の機械的強度を考慮に入れると、その重量平均分子量は、好ましくは15,000～300,000、より好ましくは25,000～250,000の範囲内である。

(b)成分で使用されるメチルメタクリレート以外の構成成分としては、例えば、先に(a)成分の例として列挙した各種成分等が挙げられる。これらも、二種以上を併用して使用することができ、必要に応じて多官能性単量体を共重合させることもできる。(b)成分は、溶液重合法、塊状重合法、乳化重合法、懸濁重合法等の公知の重合法により製造できる。

本発明のアクリル系樹脂組成物で使用されるアクリル系シラップは、(a)成分中に(b)成分を溶解したものでよいし、(a)成分を部分重合することによって(a)成分中にその重合体である(b)成分を生成したものでよいし、あるいは、この部分重合したものにさらに(a)成分を添加したもの又はこの部分重合したものにさらに(b)成分を添加したものでよい。

本発明のアクリル系樹脂組成物中における、重合体粉末とアクリル系シラップの含有量は特に限定されないが、アクリル系シラップ100重量部に対して、重合体粉末が0.1～100重量部の範囲内であることが望ましい。これは、重合体粉末の使用量が0.1重量部以上であると高い増粘効果が発現される傾向にあり、また100重量部以下であると重合体粉末の分散性が良好になり、かつコスト的に有利になる傾向にあるためである。この重合体粉末の含有量は、より好ましくは1～80重量部の範囲内である。

本発明のアクリル系樹脂組成物は、さらに無機充填剤、その他必要に応じて添

加剤等を配合することによって、アクリル系人工大理石の原料として特に有用なアクリル系プレミックスとなる。本発明のアクリル系プレミックスは、べたつきがなく、ハンドリング性がよく、計量等が容易であるという特徴を有する。

本発明のアクリル系プレミックスにおいて、無機充填剤の含有量は、アクリル系樹脂組成物100重量部に対して、50～400重量部の範囲内であることが好ましい。これは、無機充填剤の含有量が50重量部以上の場合には、得られる成型品の質感や耐熱性等が良好となり、また、この含有量が400重量部以下の場合には、強度の高い成型品を得ることが可能となる傾向にあるためである。

この無機充填剤として、水酸化アルミニウム、シリカ、溶融シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、リン酸カルシウム、タルク、クレイ、ガラスパウダー等の無機充填剤を必要に応じて適宜使用することができる。特に、本発明のアクリル系プレミックスを人工大理石の成形材料として使用する場合には、無機充填剤としては、水酸化アルミニウム、シリカ、溶融シリカ、ガラスパウダーが好ましい。

本発明のアクリル系プレミックスには、必要に応じて、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルエチルパーオキサド、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキシド、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、アゾビスイソブチロニトリル等の有機過酸化化物やアゾ化合物等の硬化剤；ガラス繊維、炭素繊維等の補強材；着色剤；低収縮剤；等の各種添加剤を添加することができる。また、特に、ステアリン酸亜鉛を添加することによって、さらに光沢に優れた成型品を得ることができる。ステアリン酸亜鉛の配合量は、特に限定されないが、アクリル系プレミックス100重量部に対して0.05～4.0重量部の範囲内が好ましい。この配合量は、より好ましくは0.1～2.0重量部の範囲内である。

また、本発明のアクリル系プレミックスに、さらに無機充填剤含有樹脂粒子を配合し成形することにより、鮮明な石目模様を有し意匠性に優れた御影石調人工大理石を得ることができる。これは、本発明のアクリル系プレミックスは熟成期

間を必要とせず、混練終了後短時間で増粘するので、無機充填剤含有樹脂粒子の膨潤に起因する石目部分の界面のボケが抑制されるためと考えられる。

無機充填剤含有樹脂粒子の配合量は、特に制限はないが、アクリル系プレミックス100重量部に対して1～200重量部の範囲内であることが好ましい。これは、無機充填剤含有樹脂粒子の配合量が1重量部以上の場合において、意匠性の良い石目模様が得られる傾向にあり、200重量部以下の場合において、アクリル系プレミックスの製造時における混練性が良好となる傾向にあるためである。この配合量は、より好ましくは10～100重量部の範囲内である。

無機充填剤含有樹脂粒子を構成する樹脂は、メチルメタクリレートに溶解しない樹脂ならば何でもよく、例えば架橋アクリル樹脂、架橋ポリエステル樹脂、架橋スチレン樹脂等を挙げることができる。本発明のアクリル系樹脂組成物との親和性が高く、美しい外観をした成形品が得られることから、架橋アクリル樹脂が好ましい。この架橋アクリル樹脂は、ポリメチルメタクリレート又はメチルメタクリレートを主成分とする単量体混合物から得たアクリル系共重合体を含むものでもよい。

無機充填剤含有樹脂粒子を構成する無機充填剤は、樹脂100重量部に対して50～400重量部の範囲内で使用されるのが好ましい。これは、無機充填剤の含有量が50重量部以上の場合には、得られる成型品の質感や耐熱性が良好となり、また、400重量部以下の場合には、強度の高い成型品を得ることが可能となる傾向にあるためである。

この無機充填剤として、水酸化アルミニウム、シリカ、溶融シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、リン酸カルシウム、タルク、クレイ、ガラスパウダー等の無機充填剤を必要に応じ適宜使用することができる。特に御影石調人工大理石を製造する場合には、無機充填剤としては、水酸化アルミニウム、シリカ、溶融シリカ、ガラスパウダーが好ましい。

無機充填剤含有樹脂粒子の製造方法は特に限定されないが、例えば、熱プレス法、注型法等によって重合硬化して得られる無機充填剤入りの樹脂成型物を粉碎し、ふるいにより分級する方法が挙げられる。例えば、上述のようにして成型したアクリル系人工大理石を粉碎し、分級する方法が好ましい。

無機充填剤含有樹脂粒子としては、その粒径が成形品の肉厚以下のものが使用でき、1種のみ、あるいは、色や粒径の異なったものを2種以上併用することができる。

本発明のアクリル系樹脂組成物及びこれを用いたアクリル系プレミックスを得るための各構成成分の混合方法は、高粘度の物質を効率良く混合できる方法であれば特に限定されない。

特に、本発明のアクリル系樹脂組成物は短時間で増粘するので、アクリル系樹脂組成物の各構成成分と無機充填剤とを均一混合すると同時に増粘させて押し出し、所定の形状に賦型することによって、アクリル系プレミックスを連続的に製造することができる。この押し出しには、公知の種々の方法を用いることができるが、中でも、混練押し出し機が好適に用いられる。

混練押し出し機は、内部に混練機能と押し出し機能を有するものであればよく、例えばスクリュを担持するものが挙げられるが、これに限定されるものではない。このスクリュは、混練時に発熱を極力小さくする形状が好ましく、また、スクリュ内部に冷却水を通水可能とすることはさらに好ましい。冷却に関しては、スクリュのみならず、スクリュ周辺も冷却することが好ましく、公知の方法が用いられる。また、スクリュの直径、長さ、溝深さ、回転数、温度等は要求される混練物の処理量や物性等により適宜選定すればよい。さらに、スクリュは1軸でも2軸でも3軸でもよく、特に限定されるものではない。

次に、本発明のアクリル系プレミックスの連続製造方法の一例について、図を用いて説明する。

図1に示す装置を用い、プレミックスの構成成分のうち、液状成分をタンク1に投入する。ここで用いる液状成分としては、送液管(a)2、送液ポンプ3、送液管(b)4を通過するものであれば、前述した各種構成成分の様々な組み合わせが可能である。例えば、シラップと硬化剤や内部離型剤等の添加剤との組み合わせが挙げられる。各種成分が混合された液状成分を用いる場合は、タンク1に投入する前に、あらかじめ各種成分を計量し、十分に混合しておくことが好ましい。

タンク1、送液管(a)2、送液ポンプ3、送液管(b)4は、接液部が液状

成分に化学的に侵されない材質を選定することが好ましい。また、送液ポンプ 3 は、例えばギアポンプやスネークポンプに代表されるような定量供給性能を有するものであればよく、液状成分の粘度等の物性を考慮して選定することが好ましい。

一方、アクリル系プレミックスの構成成分のうち、粉体状成分を容器 5 に投入する。ここで用いる粉体状成分としては、定量フィーダ 6、配管 7 を通過するものであれば、前述した各種構成成分の様々な組み合わせが可能である。また、構成成分の種類数に応じて、別の容器 5、定量フィーダ 6、配管 7 の組み合わせをさらに追加しても構わない。各種成分が混合された粉体状成分を用いる場合は、容器 5 に投入する前に、あらかじめ各種成分を計量し、十分に混合しておくことが好ましい。

粒径や比重が異なる成分が混合された粉体状成分を容器 5 に投入する場合は、容器 5 内で分級してしまう可能性があるので、容器 5 は攪拌翼等の混合が可能な性能を有することが好ましい。また、容器 5 は粉体状成分によって化学的、物理的に影響されない材質を用いることが好ましい。

定量フィーダ 6 は、例えばスクリュフィーダのようなものであり、この様な粉体移送能力を有するものであればよい。定量フィーダ 6 の供給量と、送液ポンプ 3 の供給量の比率（重量比率）はできる限り一定が好ましい。従って、液状成分と粉体状成分とは常に重量を計測しながらホッパ 8 への投入量を制御されることが好ましい。制御方法は、例えばタンク 1 及び容器 5 の重量を計測する方法や、その他公知の方法を用いることができる。

配管 7 は、粉体状成分をホッパ 8 へ投入するためのものである。ホッパ 8 に供給された液状成分及び粉体状成分は、混練押し出し機 9 に供給される。供給された液状成分及び粉体状成分は混練押し出し機 9 によって混練されると同時に、その混練物は混練押し出し機 9 中で増粘してプレミックスとなる。

押し出しダイ 10 は、混練押し出し機 9 の先端に設置されており、連続的に押し出しされたプレミックスの断面形状を規制する。増粘したプレミックスは、ダイ 10 より押し出されることにより、所定の形状を有するプレミックスに賦型される。このプレミックス賦型物は、カッタ 11 により所定の長さに切断される。

カッタ 11 は、例えばギロチンカッタのようなものであり、また、同等の機能を有するものであればこれに限定されるものではない。

図 2 は、シート状に賦型されたプレミックスの一例を模式的に示したものである。図 2 中、P は長さ、Q は厚さ、R は幅を示す、P、Q、R はそれぞれ所望の寸法に適宜調整すればよい。このプレミックス賦型物は熱成が不要で、得られた直後に成形金型に搬送し、成形を行うことができる。

また、このプレミックス賦型物はドレープ性を有しているため、図 1 に示すように、ダイ 10 より吐出された後は、コンベア 12 等にて搬送することが好ましい。成形までの搬送に時間を要する場合には、図 1 に示すように、上下をカバーフィルム 13、14 にて覆い、プレミックス賦型物の性状を保持することが好ましい、これらカバーフィルム 13、14 は、プレミックス賦型物に含有される単量体などに対し、バリア性の有るものを使用することが好ましい。また、プレミックス賦型物を搬送する場合には、賦型形状を保持するために、容器等に収納しておくことが好ましい。

本発明のアクリル系人工大理石は、本発明のアクリル系プレミックスを成形型内に充填し、これを加熱加圧硬化することによって得ることができる。この加熱加圧硬化の具体的な方法としては、圧縮成形法、射出成形法、押出成形法等があるが、特に限定されるものではない。

以下、本発明を実施例を挙げて具体的に説明する。以下の記載において、部及び%は、全て重量基準である。

各物性の測定は、以下のようにして行なった。

・重合体粉末の物性

平均粒子径：レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置（LA-910、堀場製作所製）を用いて測定した。

嵩密度：JIS R 6126-1970に基づいて測定した。

吸油量：JIS K 5101-1991に基づいて測定し、パテ状塊がアマニ油の最後の一滴で急激に柔らかくなる直前を終点とした。

重量平均分子量：GPC法による測定値（ポリスチレン換算）

膨潤度：100mlのメスシリンダーに重合体粉末を投入し、数回軽く叩いて

5 ml 詰めた後、10℃以下に冷却したメチルメタクリレートを全量が100 mlとなるように投入し、全体が均一になるように素早く攪拌し、その後、メスシリンダーを25℃の恒温槽で1時間保持し、膨潤後の重合体粉末層の体積を求めて、膨潤前の体積(5 ml)との比によって示した。

比表面積：表面積計SA-6201(堀場製作所製)を用いて、窒素吸着法で測定した。

・アクリル系シラップの物性

重量平均分子量：GPC法による測定値

(1) 重合体粉末(P-1~P-3)の製造例

冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置及び窒素導入管を備えた反応装置に、純水925部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ベレックスSS-H)5部、及び過硫酸カリウム1部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら70℃に加熱した。これに、メチルメタクリレート500部及びジアルキルスルホコハク酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ベレックスOT-P)5部からなる混合物を3時間かけて滴下した後、1時間保持し、さらに80℃に昇温して1時間保持して乳化重合を終了し、ポリマーの一次粒子の平均粒子径が0.08 μmのエマルションを得た。

得られたエマルションをヤマト科学社製バルビスGB-22型噴霧乾燥装置を用いて入口温度/出口温度=150℃/90℃で噴霧乾燥処理し、二次凝集体粒子の平均粒子径が8 μmの非架橋重合体粉末(P-1)を得た。

同様に得られたエマルションを大川原化工機社製L-8型噴霧乾燥装置を用いて入口温度/出口温度=150℃/90℃で噴霧乾燥処理し、二次凝集体粒子の平均粒子径が30 μmの非架橋重合体粉末(P-2)を得た。

同様に得られたエマルションをアンハイドロ社製No. 62TF型噴霧乾燥装置を用いて入口温度/出口温度=150℃/90℃で噴霧乾燥処理し、二次凝集体粒子の平均粒子径が100 μmの非架橋重合体粉末(P-3)を得た。

得られた各非架橋重合体粉末(P-1~P-3)はメチルメタクリレートに完全に溶解し、膨潤度は20倍以上であった。その他の物性値を表1に示す。

(2) 重合体粉末 (P-4) の製造例

予め仕込む溶液が、純水 625 部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム 3 部及び過硫酸カリウム 0.5 部からなること以外は、重合体粉末 (P-1~P-3) の製造例と同様の方法により、ポリマーの一次粒子の平均粒子径が $0.11\ \mu\text{m}$ のエマルションを得た。

得られたエマルションを用い、重合体粉末 (P-2) の製造例と同様の方法により、二次凝集体粒子の平均粒子径が $50\ \mu\text{m}$ の非架橋重合体粉末 (P-4) を得た。得られた粉末 (P-4) はメチルメタクリレートに完全に溶解し、膨潤度は 20 倍以上であった。その他の物性値を表 1 に示す。

(3) 重合体粉末 (P-5) の製造例

予め仕込む溶液が、純水 925 部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム 5 部及び過硫酸カリウム 0.5 部からなり、滴下する単量体が、メチルメタクリレート 480 部、エチルアクリレート 20 部及びジアルキルスルホコハク酸ナトリウム 5 部からなる混合物である以外は、重合体粉末 (P-1~P-3) の製造例と同様の方法により、ポリマーの一次粒子の平均粒子径が $0.20\ \mu\text{m}$ のエマルションを得た。

得られたエマルションを用い、重合体粉末 (P-2) の製造例と同様の方法 (但し、入口温度/出口温度 = $120^{\circ}\text{C}/60^{\circ}\text{C}$) により、二次凝集体粒子の平均粒子径が $20\ \mu\text{m}$ の非架橋重合体粉末 (P-5) を得た。得られた粉末 (P-5) はメチルメタクリレートに完全に溶解し、膨潤度は 20 倍以上であった。その他の物性値を表 1 に示す。

(4) 重合体粉末 (P-6) の製造例

予め仕込む溶液が、純水 925 部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム 5 部及び過硫酸カリウム 0.25 部からなること以外は、重合体粉末 (P-1~P-3) の製造例と同様の方法により、ポリマーの一次粒子の平均粒子径が $0.10\ \mu\text{m}$ のエマルションを得た。

得られたエマルションを用い、重合体粉末 (P-2) の製造例と同様の方法により、二次凝集体粒子の平均粒子径が $20\ \mu\text{m}$ の非架橋重合体粉末 (P-6) を得た。得られた粉末 (P-6) はメチルメタクリレートに完全に溶解し、膨潤度

は20倍以上であった。その他の物性値を表1に示す。

(5) 重合体粉末(P-7)の製造例

冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置及び窒素導入管を備えた反応装置に、純水925部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム5部、及び過硫酸カリウム0.25部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら70℃に加熱した。これに、メチルメタクリレート149.85部、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート0.15部及びジアルキルスルホコハク酸ナトリウム5部からなる混合物を1.5時間かけて滴下した後、1時間保持し、続いてメチルメタクリレート350部を3.5時間かけて滴下した後、1時間保持し、さらに80℃に昇温後、1時間保持して乳化重合を終了し、ポリマーの一次粒子の平均粒子径が0.10 μ mのエマルションを得た。

得られたエマルションを大川原化工機社製L-8型噴霧乾燥装置を用いて入口温度/出口温度=150℃/90℃で噴霧乾燥処理し、二次凝集体粒子の平均粒子径が20 μ mで、コア相が架橋重合体、シェル相が非架橋重合体であるコア/シェル構造を有する重合体(P-7)を得た。得られたコア/シェル構造を有する重合体粉末の膨潤度は20倍以上であった。その他の物性値を表1に示す。

(6) 重合体粉末(P-8)の製造例

予め仕込む溶液が、純水925部、ポリカルボン酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ボイズ530)5部、及び過硫酸カリウム2部からなり、滴下する単量体が、メチルメタクリレート500部及びジアルキルスルホコハク酸ナトリウム3部からなる混合物である以外は、重合体粉末(P-1~P-3)の製造例と同様の方法により、ポリマーの一次粒子の平均粒子径が0.6 μ mのエマルションを得た。

得られたエマルションを用い、重合体粉末(P-2)の製造例と同様の方法により、二次凝集体粒子の平均粒子径が25 μ mの非架橋重合体粉末(P-8)を得た。得られた粉末(P-8)はメチルメタクリレートに完全に溶解し、膨潤度は20倍以上であった。その他の物性値を表1に示す。

(7) 重合体粉末(P-9)の製造例

予め仕込む溶液が、純水925部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテ

ル（花王（株）製、商品名エマルゲン 930）5部及び過硫酸カリウム 1.5部からなり、滴下する単量体が、メチルメタクリレート 500部及びジアルキルスルホコハク酸ナトリウム 10部からなる混合物である以外は、重合体粉末（P-1～P-3）の製造例と同様の方法により、ポリマーの一次粒子の平均粒子径が $0.10\ \mu\text{m}$ のエマルションを得た。

得られたエマルションを用い、重合体粉末（P-2）の製造例と同様の方法により、二次凝集体粒子の平均粒子径が $20\ \mu\text{m}$ の非架橋重合体粉末（P-9）を得た。得られた粉末（P-9）はメチルメタクリレートに完全に溶解し、膨潤度は 20 倍以上であった。その他の物性値を表 1 に示す。

（8）重合体粉末（P-10）の製造例

予め仕込む溶液が、純水 925部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム 5部及び過硫酸カリウム 0.15部からなること以外は、重合体粉末（P-1～P-3）の製造例と同様の方法により、ポリマーの一次粒子の平均粒子径が $0.15\ \mu\text{m}$ のエマルションを得た。

得られたエマルションを用い、重合体粉末（P-2）の製造例と同様の方法により、二次凝集体粒子の平均粒子径が $20\ \mu\text{m}$ の非架橋重合体粉末（P-10）を得た。得られた粉末（P-10）はメチルメタクリレートに完全に溶解し、膨潤度は 20 倍以上であった。その他の物性値を表 1 に示す。

（9）重合体粉末（P-11）の製造例

予め仕込む溶液が、純水 925部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム 5部及び過硫酸カリウム 0.05部からなること以外は、重合体粉末（P-1～P-3）の製造例と同様の方法により、ポリマーの一次粒子の平均粒子径が $0.18\ \mu\text{m}$ のエマルションを得た。

得られたエマルションを用い、重合体粉末（P-2）の製造例と同様の方法により、二次凝集体粒子の平均粒子径が $20\ \mu\text{m}$ の非架橋重合体粉末（P-11）を得た。得られた粉末（P-11）はメチルメタクリレートに完全に溶解し、膨潤度は 20 倍以上であった。その他の物性値を表 1 に示す。

（10）重合体粉末（P-12）の製造例

冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置及び窒素導入管を備えた反応装置に、純水

925部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム5部及び過硫酸カリウム2.5部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら80℃に加熱した。これに、メチルメタクリレート500部、n-ドデシルメルカプタン3部及びジアルキルスルホコハク酸ナトリウム5部からなる混合物を3時間かけて滴下した後、2時間保持して乳化重合を終了し、ポリマーの一次粒子の平均粒子径が0.10 μ mのエマルションを得た。

得られたエマルションを用い、重合体粉末(P-2)の製造例と同様の方法により、二次凝集体粒子の平均粒子径が20 μ mの非架橋重合体粉末(P-12)を得た。得られた粉末(P-12)はメチルメタクリレートに完全に溶解し、膨潤度は20倍以上であった。その他の物性値を表1に示す。

(11) 重合体粉末(P-13)の製造例

滴下する単量体が、メチルメタクリレート497.5部、1,3-ブチレンジリコールジメタクリレート2.5部及びジアルキルスルホコハク酸ナトリウム5部からなる混合物である以外は、重合体粉末(P-6)の製造例と同様の方法により、ポリマーの一次粒子の平均粒子径が0.18 μ mのエマルションを得た。

得られたエマルションを用い、重合体粉末(P-2)の製造例と同様の方法により、二次凝集体粒子の平均粒子径が18 μ mの架橋した重合体粉末(P-13)を得た。その膨潤度は20倍以上であった。その他の物性値を表1に示す。

(12) 重合体粉末(P-14)の製造例

滴下する単量体が、メチルメタクリレート350部、n-ブチルアクリレート150部及びジアルキルスルホコハク酸ナトリウム5部からなる混合物である以外は、重合体粉末(P-1~P-3)の製造例と同様の方法により、ポリマーの一次粒子の平均粒子径が0.15 μ mのエマルションを得た。

得られたエマルションを用い、重合体粉末(P-2)の製造例と同様の方法(但し、入口温度/出口温度=120℃/50℃)により、二次凝集体粒子の平均粒子径が30 μ mの非架橋重合体粉末(P-14)を得た。得られた粉末(P-14)の膨潤度は1.2倍であった。その他の物性値を表1に示す。

(13) 重合体粉末(P-15)の製造例

冷却管、温度計、攪拌機及び窒素導入管を備えた反応装置に、純水800部及

びポリビニルアルコール（けん化度88%、重合度1000）1部を溶解させた後、メチルメタクリレート400部及びアゾビスイソブチロニトリル0.5部を溶解させた単量体溶液を投入し、窒素雰囲気下、400rpmで攪拌しながら1時間で80℃に昇温し、そのまま2時間加熱した。その後、90℃に昇温し2時間加熱後、さらに120℃に加熱して残存モノマーを水と共に留去してスラリーを得て、懸濁重合を終了した。得られたスラリーを濾過、洗浄した後、50℃の熱風乾燥機で乾燥し、平均粒子径が88 μ mの非架橋重合体粉末（P-15）を得た。得られた粉末（P-15）の膨潤度は1.2倍であった。その他の物性値を表1に示す。

（14）重合体粉末（P-16）の製造例

重合体粉末（P-15）の製造例と同様の方法（但し攪拌速度300rpm）により、平均粒子径が350 μ mの非架橋重合体粉末（P-16）を得た。得られた粉末（P-16）の膨潤度は1.2倍であった。その他の物性値を表1に示す。

（15）重合体粉末（P-17）の製造例

投入する単量体溶液が、メチルメタクリレート400部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート2部、ノルマルドデシルメルカプタン0.4部、及びアゾビスイソブチロニトリル1.2部からなること以外は、重合体粉末（P-15）の製造例と同様の方法（但し、攪拌速度500rpm）により、平均粒子径が30 μ mの架橋した重合体粉末（P-17）を得た。得られた粉末（P-17）の膨潤度は5.6であった。その他の物性値を表1に示す。

（16）アクリル系シラップ中のポリメチルメタクリレート（B-1）の製造例

冷却管、温度計、攪拌機及び窒素導入管を備えた反応装置に、純水800部及びポリビニルアルコール（けん化度88%、重合度1000）1部を溶解させた後、メチルメタクリレート400部、ノルマルドデシルメルカプタン2部及びアゾビスイソブチロニトリル2部を溶解させた単量体溶液を投入し、窒素雰囲気下、400rpmで攪拌しながら1時間で80℃に昇温し、そのまま2時間加熱した。その後、90℃に昇温し2時間加熱後、さらに120℃に加熱して残存モノマー

を水と共に留去してスラリーを得て、懸濁重合を終了した。得られたスラリーを濾過、洗浄した後、50℃の熱風乾燥機で乾燥し、平均粒子径が93 μm のポリメチルメタクリレート(B-1)を得た。得られたポリメチルメタクリレート(B-1)の重量平均分子量は4万であった。その物性値を表2に示す。

(17) アクリル系シラップ中のアクリル系共重合体(B-2)の製造例

投入する単量体溶液が、メチルメタクリレート376部、メチルアクリレート24部、ノルマルドデシルメルカプタン1.2部及びアゾビスイソブチロニトリル2部からなること以外は、製造例(14)と同様の方法でアクリル系共重合体(B-2)を得た。得られた重合体(B-2)の平均粒子径は350 μm で、重量平均分子量は12万であった。その物性値を表2に示す。

(18) アクリル系シラップ中のアクリル系共重合体(B-3)の製造例

投入する単量体溶液が、メチルメタクリレート368部、n-ブチルアクリレート32部、ノルマルドデシルメルカプタン1.6部及びアゾビスイソブチロニトリル2部からなること以外は、製造例(14)と同様の方法でアクリル系共重合体(B-3)を得た。得られた重合体(B-3)の平均粒子径は350 μm で、重量平均分子量は7万であった。その物性値を表2に示す。

(19) 無機充填材含有樹脂粒子(C)の製造例

メチルメタクリレート69%、エチレングリコールジメタクリレート2%、及び、製造例(16)で得たポリメチルメタクリレート(B-1)29%からなるアクリル系シラップ100部に、硬化剤としてn-ブチルパーオキシベンゾエート(日本油脂(株)製、商品名パーブチルZ)2.0部、内部離型剤としてステアリン酸亜鉛0.5部、及び、白色無機顔料又は黒色無機顔料0.25部を添加した後に、無機充填剤として水酸化アルミニウム(昭和電工(株)製、商品名ハイジライトH-310)200部を添加し、さらに製造例(1)で得た重合体粉末(P-2)30部を添加し、ニーダーで10分間混練してアクリル系プレミックスを得た。

次に、このアクリル系プレミックスを200mm角の平型成形用金型に充填し、金型温度130℃、圧力100kg/cm²の条件で10分間加熱加圧硬化させ、厚さ10mmのアクリル系人工大理石を得た。得られたアクリル系人工大理石を

クラッシャーで粉碎し、平均粒子径が $350\mu\text{m}$ の白色又は黒色の無機充填剤含有樹脂粒子(C)を得た。この粒子(C)の粉体特性を表3に示す。

表 1

重合体 粉末	重合体粉末の組成	重合体粉末の粉体特性						
		一次粒子の平均 粒子径 (μm)	二次凝集粒子の平 均粒子径 (μm)	嵩密度 (g/ml)	吸油量 (ml/100g)	膨潤度 (倍)	比表面積 (m ² /g)	重量平均 分子量
P-1	MMA=100	0.08	8	0.25	120	20倍以上	55	60万
P-2	"	0.08	30	0.40	1	20倍以上	51	60万
P-3	"	0.08	100	0.60	80	20倍以上	42	60万
P-4	"	0.11	50	0.50	90	20倍以上	42	90万
P-5	MMA/EA=96/4	0.20	20	0.38	100	20倍以上	60	70万
P-6	MMA=100	0.10	20	0.38	100	20倍以上	50	70万
P-7	コア相:MMA/BDMA=99.9/0.1 シェル相:MMA=100	0.10	20	0.38	100	20倍以上	51	140万
P-8	MMA=100	0.60	25	0.38	100	20倍以上	85	140万
P-9	"	0.10	20	0.38	100	20倍以上	50	65万
P-10	"	0.15	20	0.38	100	20倍以上	30	40万
P-11	"	0.18	20	0.38	100	20倍以上	40	50万
P-12	"	0.10	20	0.38	100	20倍以上	24	50万
P-13	MMA/BDMA=99.5/0.5	0.15	18	0.38	95	20倍以上	24	50万
P-14	MMA/nBA=70/30	0.18	30	0.60	60	1.2倍	0.3	60万
P-15	MMA=100	0.88	—	0.73	50	1.2倍	0.1	120万
P-16	"	350	—	0.57	50	1.2倍	0.07	120万
P-17	MMA/NPGDMA=99.5/0.5	30	—	0.57	50	5.6倍	0.2	—

MMA:メチルメタクリレート EA:エチルアクリレート BDMA:1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレート

nBA:ノープチルアクリレート NPGDMA:ネオペンチルグリコールジメタクリレート

表 2

重合体 (b)	重合体(b)の組成	重合体(b)の粉体特性				
		平均粒子径 (μm)	嵩密度 (g/ml)	吸油量 ($\text{ml}/100\text{g}$)	膨潤度 (倍)	比表面積 (m^2/g)
B-1	MMA=100	93	0.70	45	1.2	0.07
B-2	MMA/MA=94/6	350	0.73	45	1.2	0.07
B-3	MMA/nBA=92/8	350	0.73	45	1.2	0.07
MMA:メチルメタクリレート MA:メチルアクリレート nBA:n-ブチルアクリレート						
						重量平均 分子量
						4万
						12万
						7万

表 3

無機充填剤 含有樹脂粒 子	無機充填剤含有樹脂粒子の粉体特性				
	平均粒子径 (μm)	嵩密度 (g/ml)	吸油量 ($\text{ml}/100\text{g}$)	膨潤度 (倍)	比表面積 (m^2/g)
C	350	0.82	45	1.1	15

〔実施例 1〕

メチルメタクリレート 35%、ネオペンチルグリコールジメタクリレート 30% 及びポリメチルメタクリレート (B-1) 35% からなるアクリル系シラップ 100 部に、硬化剤としてジクミルパーオキサイド (日本油脂 (株) 製、商品名パークミル D) 1.5 部、内部離型剤としてステアリン酸亜鉛 0.5 部を添加した後に、無機充填剤として水酸化アルミニウム (昭和電工 (株) 製、商品名ハイジライト H-310) 200 部を添加し、さらに製造例 (1) で得た重合体粉末 (P-1) 25 部を添加し、ニーダーで 10 分間混練してアクリル系プレミックスを得た。得られたアクリル系プレミックスは、混練直後でもべたつきなく取り扱い性が良好であった。

次に、この得られたアクリル系プレミックスを 200 mm 角の平型成形用金型に充填し、金型温度 140℃、圧力 100 kg/cm² の条件で 10 分間加熱加圧硬化させ、厚さ 10 mm のアクリル系人工大理石を得た。得られた人工大理石の表面は光沢が極めて高く、欠陥が全くない鏡面状態で表面平滑性が極めて高く、外観は極めて良好であった。

〔実施例 2～10〕

表 4 に示す条件に変更したこと以外は、実施例 1 と同様の方法でアクリル系プレミックスを得た。なお、硬化剤の欄の「パーブチル Z」は、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート (日本油脂 (株) 製、商品名パーブチル Z) を示し、「パーヘキサ 3M」は、1, 1-ビス (*t*-ブチルパーオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン (日本油脂 (株) 製、商品名パーヘキサ 3M) を示し、「AIBN」は、アソビスイソブチロニトリル (和光純薬工業 (株) 製、商品名 V-60) を示し、「パーブチル O」は、*t*-ブチルパーオキシオクテート (日本油脂 (株) 製、商品名パーブチル O) を示す。実施例 2～8 のアクリル系プレミックスは、混練直後でもべたつきが無く、取り扱い性が良好であった。実施例 9 及び 10 のアクリル系プレミックスは、混練後室温で熟成させると、べたつきが無く、取り扱い性が良好であったが、その熟成には 16 時間以上を要した。

次に、これら各アクリル系プレミックスを用い、表 4 に示す条件に変更したこと以外は、実施例 1 と同様の方法 (但し、実施例 6～10 の金型圧力 50 kg/cm²)

cm²) で、厚さ 10 mm のアクリル系人工大理石を得た。表 4 に各結果を示すように、得られた各人工大理石の表面の外観は極めて良好であった。

〔比較例 1～5〕

表 4 に示すように、重合体粉末 (P-6) の代わりに、重合体粉末 (P-13)、(P-14)、(P-15) 若しくは (P-16)、又は、白色の無機充填剤含有樹脂粒子 (C) を用いること以外は、実施例 6 と同様の方法でアクリル系プレミックスを得た。比較例 1～3 のアクリル系プレミックスを室温で熟成して増粘させたが、増粘には 16 時間以上要し、得られたプレミックスにはべたつきがあり、取り扱い性が不良であった。また、比較例 4 及び 5 のアクリル系プレミックスは、混練後 20 時間以上経ってもべたつきがあり、取り扱い性が不良であった。

次に、これら各アクリル系プレミックスを用い、実施例 6 と同様の方法で、厚さ 10 mm のアクリル系人工大理石を得た。表 4 に結果を示すように、得られた各アクリル系人工大理石の表面は光沢が高かったが、ピンホールがあり表面平滑性が低く、外観が不良であった。

〔実施例 11〕

メチルメタクリレート 48%、ネオペンチルグリコールジメタクリレート 27% 及びポリメチルメタクリレート (B-1) 25% からなるアクリル系シラップ 100 部に、硬化剤として 1-ブチルパーオキシベンゾエート 1.5 部、内部離型剤としてステアリン酸亜鉛 0.5 部を添加した後に、無機充填剤として水酸化アルミニウム 150 部と黒色及び白色の無機充填剤含有樹脂粒子 (C) を合わせて 70 部を添加し、さらに重合体粉末 (P-2) 30 部を添加し、ニーダーで 10 分間混練してアクリル系プレミックスを得た。得られたアクリル系プレミックスは、混練直後でもべたつきが無く、取り扱い性が良好であった。

次に、この得られたアクリル系プレミックスを 200 mm 角の平型成形用金型に充填し、金型温度 130℃、圧力 100 kg/cm² の条件で 10 分間加熱加圧硬化させ、厚さ 10 mm の御影石調アクリル系人工大理石を得た。得られた御影石調人工大理石の表面は欠陥が全く無い鏡面状態であり、光沢が極めて高く、極めて鮮明な石目模様を有し、また石目模様にもラが全く無く、極めて意匠性に

優れた外観の良好な石目調人工大理石であった。

〔実施例 12～18〕

表 5 に示す条件に変更したこと以外は、実施例 11 と同様の方法でアクリル系プレミックスを得た。得られた各アクリル系プレミックスは、混練直後でもべたつきが無く、取り扱い性が良好であった。

次に、各アクリル系プレミックスを用い、表 5 に示す条件に変更したこと以外は、実施例 11 と同様の方法で、厚さ 10 mm の御影石調アクリル系人工大理石を得た。表 5 に各結果を示すように、得られた各御影石調人工大理石の表面の外観は良好であった。

〔比較例 6 及び 7〕

表 5 に示すように、重合体粉末 (P-2) の代りに、重合体粉末 (P-13) 又は (P-15) を用いること以外は、実施例 13 と同様の方法でアクリル系プレミックスを得た。これら各アクリル系プレミックスを室温で熟成して増粘させたが、増粘には 16 時間以上要し、得られたプレミックスにはべたつきがあり、取り扱い性が不良であった。

次に、これら各アクリル系プレミックスを用い、実施例 13 と同様の方法で、厚さ 10 mm の御影石調アクリル系人工大理石を得た。得られた各人工大理石の表面は光沢が高かったが、石目模様がややぼやけており、また石目模様にもラがあり、意匠性に劣るものであった。

〔比較例 8〕

表 5 に示す条件に変更したこと以外は、実施例 11 と同様の方法でアクリル系プレミックスを得た。このアクリル系プレミックスは、混練後 20 時間以上経ってもべたつきがあり、取り扱い性が不良であった。

次に、このアクリル系プレミックスを用い、実施例 11 と同様の方法で、厚さ 10 mm の御影石調アクリル系人工大理石を得た。得られた各人工大理石の表面は光沢が低く、石目模様がぼやけており、また石目の模様ムラもひどく、極めて意匠性に劣るものであった。

〔実施例 19〕

メチルメタクリレート 48%、ネオペンチルグリコールジメタクリレート 25

%、エチレングリコールジメタクリレート2%及びポリメチルメタクリレート（B-1）25%からなるアクリル系シラップ100部をSUS製容器内に投入し、これに、硬化剤としてt-ブチルパーオキシベンゾエート3部、内部離型剤としてステアリン酸亜鉛0.5部を添加した後に、エアーモーターで駆動された攪拌翼にて混合した。これを川崎重工業製ギアポンプにて、103.5g/分の速度で混練押し出し機（栗本鐵工所製KRCニーダー、スクリー直径=50mm、L/D=13.7）に付属するホッパに連続的に送液した。

一方、無機充填剤として水酸化アルミニウムをクマエン지니어リング製スクリーフィーダ1に付属するSUS製容器内に投入し、220g/分の速度で混練押し出し機に付属するホッパに連続的に投入した。

さらに、重合体粉末（P-2）をクマエン지니어リング製スクリーフィーダ2に付属するSUS製容器内に投入し、25g/分の速度で押し出し機に付属するホッパに連続的に投入した。

上記の方法で、アクリル系シラップ、重合体粉末及び無機充填剤を定量的に連続投入して、混練押し出し機内にて混練と同時に増粘させて押し出し、混練押し出し機先端口より紐状のアクリル系プレミックスを連続的に得た。混練押し出し機中に材料が滞在する時間は約4分であった。得られたアクリル系プレミックスは、熟成が不要であり、押し出し機先端口より出た直後でも、べたつきの無い取り扱い性の良好な餅状物であった。

次に、この得られたアクリル系プレミックスを200mm角の平型成形用金型に充填し、金型温度130℃、圧力100kg/cm²の条件で10分間加熱加圧硬化させ、厚さ10mmのアクリル系人工大理石を得た。得られた人工大理石の表面は光沢が極めて高く、欠陥が全く無い鏡面状態で表面平滑性が極めて高く、外観は極めて良好であった。

[実施例20]

混練押し出し機先端にダイを取り付ける以外は、実施例19と同様の方法で混練押し出し機に材料を連続的に投入して、シート状のアクリル系プレミックス賦型物を得た。得られたアクリル系プレミックス賦型物は、熟成が不要であり、ダイより出た直後でも、べたつきの無い取り扱い性の良好な餅状物であった。

次に、このシート状アクリル系プレミックス賦型物を用い、実施例 19 と同様にして、厚さ 10 mm のアクリル系人工大理石を得た。得られた人工大理石の表面は光沢が極めて高く、欠陥が全く無い鏡面状態で表面平滑性が極めて高く、外観は極めて良好であった。

〔実施例 21～25〕

表 6 に示すように、重合体粉末 (P-2) の代わりに、重合体粉末 (P-4)、(P-7)、(P-8)、(P-9) 又は (P-10) を用いること以外は、実施例 20 と同様の方法で、シート状アクリル系プレミックス賦型物を得た。得られた各アクリル系プレミックス賦型物は、熟成が不要であり、ダイより出た直後でも、べたつきのない取り扱い性の良好な餅状物であった。

次に、これら各シート状アクリル系プレミックス賦型物を用い、実施例 19 と同様にして、厚さ 10 mm のアクリル系人工大理石を得た。得られた人工大理石の表面は光沢が極めて高く、欠陥が全く無い鏡面状態で表面平滑性が極めて高く、外観は極めて良好であった。

〔比較例 9～11〕

重合体粉末 (P-2) の代わりに、重合体粉末 (P-13)、(P-16) 又は (P-17) を用いること以外は実施例 20 と同様の方法で、アクリル系プレミックスを押し出した。得られたアクリル系プレミックスは、増粘が不十分であり、シート形状をとどめず、また、べたつきが激しく、取り扱い性が極めて不良であった。

次に、これら各アクリル系プレミックスを用い、実施例 19 と同様にして、厚さ 10 mm のアクリル系人工大理石を得た。得られた人工大理石の表面は混練ムラに起因する無機充填剤凝集物の欠陥があり、表面平滑性が低く、外観が極めて不良であった。

〔実施例 26〕

メチルメタクリレート 48%、ネオペンチルグリコールジメタクリレート 15%、エチレングリコールジメタクリレート 2% 及びポリメチルメタクリレート (B-1) 35% からなるアクリル系シラップ 100 部を SUS 製容器内に投入し、これに、硬化剤として t-ブチルパーオキシベンゾエート 3 部、内部離型剤とし

てステアリン酸亜鉛 0.5 部を添加した後に、エアーモーターで駆動された攪拌翼にて混合した。これを川崎重工業製ギアポンプにて、103.5 g/分の速度で混練押し出し機（栗本鐵工所製 KRC ニーダー、スクリュー直径 = 50 mm、 $L/D = 13.7$ ）に付属するホッパに連続的に送液した。

一方、無機充填剤として水酸化アルミニウムをクマエンジニアリング製スクリューフィーダ 1 に付属する SUS 製容器内に投入し、170 g/分の速度で混練押し出し機に付属するホッパに連続的に投入した。

また、黒色及び白色の無機充填剤含有樹脂粒子（C）をクマエンジニアリング製スクリューフィーダ 2 に付属する SUS 製容器内に投入し、70 g/分の速度で混練押し出し機に付属するホッパに連続的に投入した。

さらに、重合体粉末（P-2）をクマエンジニアリング製スクリューフィーダ 3 に付属する SUS 製容器内に投入し、25 g/分の速度で押し出し機に付属するホッパに連続的に投入した。

上記の方法で、アクリル系シラップ、重合体粉末、無機充填剤及び無機充填剤含有樹脂粒子を定量的に連続投入して、混練押し出し機内にて混練と同時に増粘させて押し出し、混練押し出し機先端口より紐状のアクリル系プレミックスを連続的に得た。混練押し出し機中に材料が滞在する時間は約 4 分であった。得られた石目調アクリル系プレミックスは、熟成が不要であり、押し出し機先端口より出た直後でも、べたつきの無い取り扱い性の良好な餅状物であった。

次に、この得られた石目調アクリル系プレミックスを 200 mm 角の平型成形用金型に充填し、金型温度 130℃、圧力 100 kg/cm² の条件で 10 分間加熱加圧硬化させ、厚さ 10 mm の御影石調アクリル系人工大理石を得た。得られた御影石調人工大理石の表面は欠陥が全く無い鏡面状態であり、光沢が極めて高く、極めて鮮明な石目模様を有し、また石目模様にムラが全く無く、極めて意匠性に優れた外観の良好な石目調人工大理石であった。

〔実施例 27〕

混練押し出し機先端にダイを取り付ける以外は、実施例 26 と同様の方法で混練押し出し機に材料を連続的に投入して、シート状の石目調アクリル系プレミックス賦型物を得た。得られた石目調アクリル系プレミックス賦型物は、熟成が不

要であり、ダイより出た直後でも、べたつきの無い取り扱い性の良好な餅状物であった。

次に、このシート状アクリル系プレミックス賦型物を用い、実施例26と同様にして、厚さ10mmの御影石調アクリル系人工大理石を得た。得られた御影石調人工大理石の表面は欠陥が全く無い鏡面状態であり、光沢が極めて高く、極めて鮮明な石目模様を有し、また石目模様にムラが全く無く、極めて意匠性に優れた外観の良好な石目調人工大理石であった。

[実施例28及び29]

表7に示すように、重合体粉末(P-2)の代わりに、重合体粉末(P-9)又は(P-10)を用いること以外は、実施例27と同様の方法で、シート状の石目調アクリル系プレミックス賦型物を得た。得られた石目調アクリル系プレミックス賦型物は、熟成が不要であり、ダイより出た直後でも、べたつきの無い取り扱い性の良好な餅状物であった。

次に、このシート状アクリル系プレミックス賦型物を用い、実施例26と同様にして、厚さ10mmの御影石調アクリル系人工大理石を得た。得られた御影石調人工大理石の表面は欠陥が全く無い鏡面状態であり、光沢が極めて高く、極めて鮮明な石目模様を有し、また石目模様にムラが無く、非常に意匠性に優れた外観の良好な石目調人工大理石であった。

[比較例12]

表7に示すように、増粘剤(重合体粉末)は使用せず、アクリル系シラップ、無機充填剤及び無機充填剤含有樹脂粒子を定量的に連続投入して、石目調アクリル系プレミックスをダイより押し出した。混練押し出し機中に材料が滞在する時間は約4分であった。投入する方法は、実施例26と同様の方法(但し、スクリーフィーダ1からの投入速度は200g/分、スクリーフィーダ2からの投入速度は100g/分)とした。得られた石目調アクリル系プレミックスは、増粘が不十分であり、シート形状をとどめず、また、べたつきが激しく、取り扱い性が極めて不良であった。

次に、このアクリル系プレミックスを用い、実施例26と同様にして、厚さ10mmの御影石調アクリル系人工大理石を得たが、得られた成形品は光沢が低く、

石目模様がぼやけており、また石目の模様ムラもひどく、極めて意匠性に劣るものであった。

表 4

	重合体粉末		シラップ		無機充填剤	開始剤		内部離型剤		BM Cの増粘性	成形温度 (°C)		成形品の外観	
	No.	添加量 (重量部)	組成 (重量%)	添加量 (重量部)		種類	添加量 (重量部)	種類	添加量 (重量部)				光沢	表面平滑性
実施例 1	P-1	25	MMA/NPGDMA/B-1=35/30/35	100	200	ハーフミド	1.5	スチレン酸亜鉛	0.5	◎	140	◎	◎	◎
実施例 2	P-2	30	MMA/NPGDMA/B-1=48/27/25	100	150	ハーフチルZ	1.5	"	0.5	◎	130	◎	◎	◎
実施例 3	P-3	40	MA/BDMA/B-2=65/15/20	100	190	ハーフチルZ	1.5	"	0.5	◎	120	○	○	○
実施例 4	P-4	25	MMA/EDMA/B-3=65/3/32	100	210	AIBN	1.3	"	1.0	◎	110	○	○	◎
実施例 5	P-5	20	MMA/TMPTMA/B-1=58/7/35	100	250	"	1.3	"	1.0	◎	100	○	○	◎
実施例 6	P-6	20	"	100	250	ハーフチルO	1.3	"	1.0	◎	95	○	○	◎
実施例 7	P-7	20	"	100	250	"	1.3	"	1.0	◎	95	○	○	◎
実施例 8	P-8	20	"	100	250	"	1.3	"	1.0	◎	95	○	○	◎
実施例 9	P-11	25	MMA/NPGDMA/B-1=40/25/35	100	170	ハーフチルZ	1.5	"	0.5	○	130	◎	◎	◎
実施例 10	P-12	25	"	100	170	"	1.5	"	0.5	○	130	◎	◎	◎
比較例 1	P-13	20	MMA/TMPTMA/B-1=58/7/35	100	250	ハーフチルO	1.3	"	1.0	△	95	○	△	△
比較例 2	P-14	20	"	100	250	"	1.3	"	1.0	△	95	○	△	△
比較例 3	P-15	20	"	100	250	"	1.3	"	1.0	△	95	○	△	△
比較例 4	P-16	20	"	100	250	"	1.3	"	1.0	△	95	○	△	△
比較例 5	P-C	20	"	100	250	"	1.3	"	1.0	△	95	○	△	△

MMA:メチルメタクリレート NPGDMA:ネオペンチルグリコールジメタクリレート BDMA:1,3-ブチレンジングリコールジメタクリレート
EDMA:エチレンジングリコールジメタクリレート TMPTMA:トリメチロールプロパントリメタクリレート
AIBN:アゾビスイソブチロニトリル

表 5

	シラップ組成 (重量%)	BMC組成 (重量部)						成形 温度 (°C)	成形品の外観		
		シラップ	無機 充填剤	増粘剤	無機充填 剤含有樹 脂粒子	開始剤	内部離型剤		光沢	石目模 様の鮮 明性	石目の 模様の 粗さ
実施例11	MMA/NPGDMA/B-1 =48/27/25	100	150	P-2	70	ハ-ブチル 1.5	スチアリン酸亜鉛 0.5	130	◎	◎	◎
実施例12	MMA/NPGDMA/EDMA/B-1 =48/14/13/25	100	150	P-30	70	ハ-ブチル 1.5	スチアリン酸亜鉛 0.5	130	◎	◎	◎
実施例13	MMA/EDMA/B-1 =48/27/25	100	150	P-2	70	ハ-ブチル 1.5	スチアリン酸亜鉛 0.5	130	○	◎	◎
実施例14	MMA/NPGDMA/B-1 =48/27/25	100	150	P-2	70	ハ-ブチル 1.5	スチアリン酸亜鉛 0.5	130	○+	◎	◎
実施例15	MMA/NPGDMA/B-1 =48/27/25	100	150	P-2	70	ハ-ブチル 1.5	スチアリン酸亜鉛 0.5	130	○	◎	◎
実施例16	MMA/NPGDMA/EDMA/B-1 =48/15/2/35	100	170	P-2	70	ハ-ブチル 1.5	スチアリン酸亜鉛 0.5	130	◎	◎	◎
実施例17	MMA/NPGDMA/B-1 =48/27/25	100	150	P-9	70	ハ-ブチル 1.5	スチアリン酸亜鉛 0.5	130	◎	◎	○
実施例18	MMA/NPGDMA/B-1 =48/27/25	100	150	P-10	70	ハ-ブチル 1.5	スチアリン酸亜鉛 0.5	130	◎	◎	○
比較例6	MMA/EDMA/B-1 =48/27/25	100	150	P-13	70	ハ-ブチル 1.5	スチアリン酸亜鉛 0.5	130	○	△	△
比較例7	MMA/EDMA/B-1 =48/27/25	100	150	P-15	70	ハ-ブチル 1.5	スチアリン酸亜鉛 0.5	130	○	△	△
比較例8	MMA/EDMA/B-1 =48/27/25	100	200	0	100	ハ-ブチル 1.5	スチアリン酸亜鉛 0.5	130	△	×	×

MMA:メチルメタクリレート NPGDMA:ネオペンチルグリコールジメタクリレート EDMA:エチレングリコールジメタクリレート

表 6

	重合体粉末		シラップ		無機充 填剤	開始剤		内部型剤離		成形 温度 (°C)	ブレ ックス の導 続生 産性	ブレ ックス の形 状定 性	成形品の 外観	
	No.	添加量 (重量部)	組成 (重量%)	添加量 (重量部)		種類	添加量 (重量部)	種類	添加量 (重量部)				光沢	表面 平滑 性
実施例19	P-2	25	MMA/NPGDMA /EDMA/B-1=48/25/2/25	100	220	ハ ⁺ -ブチル	3.0	スズリン 酸亜鉛	0.5	130	◎	◎	◎	◎
実施例20	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	◎◎◎◎◎◎	◎◎◎◎◎◎	◎◎◎◎◎◎	◎◎◎◎◎◎
実施例21	P-4	"	"	"	"	"	"	"	"	"	◎◎◎◎◎◎	◎◎◎◎◎◎	◎◎◎◎◎◎	◎◎◎◎◎◎
実施例22	P-7	"	"	"	"	"	"	"	"	"	◎◎◎◎◎◎	◎◎◎◎◎◎	◎◎◎◎◎◎	◎◎◎◎◎◎
実施例23	P-8	"	"	"	"	"	"	"	"	"	◎◎◎◎◎◎	◎◎◎◎◎◎	◎◎◎◎◎◎	◎◎◎◎◎◎
実施例24	P-9	"	"	"	"	"	"	"	"	"	◎◎◎◎◎◎	◎◎◎◎◎◎	◎◎◎◎◎◎	◎◎◎◎◎◎
実施例25	P-10	"	"	"	"	"	"	"	"	"	◎◎◎◎◎◎	◎◎◎◎◎◎	◎◎◎◎◎◎	◎◎◎◎◎◎
比較例 9	P-13	"	"	"	"	"	"	"	"	"	×××	×××	×××	△××
比較例10	P-16	"	"	"	"	"	"	"	"	"	×××	×××	×××	△××
比較例11	P-17	"	"	"	"	"	"	"	"	"	×××	×××	×××	△××

MMA:メチルメタクリレート NPGDMA:ネオペンチルグリコールジメタアクリレート EDMA:エチレングリコールジメタクリレート

表 7

	シラップ 組成 (重量%)	BMC組成 (重量部)					成形 温度 (°C)	プレス の連 続生 産性	プレス の形 状安 定性	成形品の外観		
		シラップ	無機 充填剤	増粘剤	無機充填 剤含有樹 脂粒子	開始剤	内部離型剤			光沢	石目模 様の明 確性	石目の 模様
実施例26	MMA/NPGDMA /EDMA/B-1= 48/15/2/35	100	170	P-2 25	70	パーオキシ 3.0	スチレン酸亜鉛 0.5	◎	◎	◎	◎	◎
実施例27	"	"	"	"	"	"	"	◎	◎	◎	◎	◎
実施例28	"	"	"	P-9 25	"	"	"	◎	◎	◎	◎	○
実施例29	"	"	"	P-10 25	"	"	"	◎	◎	◎	◎	○
比較例12	"	"	200	- 0	100	"	"	X	X	X	X	X

MMA:メチルメタクリレート NPGDMA:ネオペンチルグリコールジメタクリレート
EDMA:エチレンジグリコールジメタクリレート

プレミックスの増粘性

- ◎：混練後、直ちに増粘し、べたつきのない取り扱い性が良好なプレミックスが得られた。
- ：べたつきのない取り扱い性が良好なプレミックスが得られたが、増粘には16時間以上要した。
- △：増粘には16時間以上要し、得られたプレミックスにはべたつきがあり、取り扱い性が不良であった。
- ×：20時間以上経ってもべたつきがあり、取り扱い性が極めて不良であった。

成形品の光沢

- ◎：光沢が極めて高い。
- +：光沢がかなり高い。
- ：光沢が高い。
- △：光沢がある。
- ×：光沢が低い。

成形品の表面平滑性

- ◎：ピンホールが全くなく、表面平滑性が極めて高い。
- ：ピンホールがなく、表面平滑性が高い。
- △：ピンホールがあり、表面平滑性が低い。
- ×：ピンホールが多く、表面平滑性が極めて低い。

成形品の石目の鮮明性

- ◎：極めて鮮明で非常に意匠性に優れる。
- ：鮮明で意匠性に優れる。
- △：石目がややぼやけており、意匠性に劣る。
- ×：石目がぼやけており、非常に意匠性に劣る。

成形品の石目の模様ムラ

- ◎：模様ムラが全くなく、非常に意匠性に優れる。
- ：模様ムラがなく、意匠性に優れる。
- △：模様ムラがあり、意匠性に劣る。

×：模様ムラがひどく、非常に意匠性に劣る。

プレミックスの連続生産性

◎：押し出し機内で混練中に直ちに増粘し、押し出し機先端よりべたつきのない取扱性が良好なアクリル系プレミックスが連続的に得られた。

×：押し出し機内で混練中には増粘せず、押し出し機先端より押し出されたアクリル系プレミックスは、べたつきがあり、取り扱い性が極めて不良であった。

プレミックス賦型物の形状安定性

◎：所定の形状のダイを用いて押し出した場合に、所定の断面形状を有するプレミックス賦型物が得られた。

×：所定の形状のダイを用いて押し出したが、押し出したアクリル系プレミックスは所定の形状をとどめなかった。

以上の各実施例からも明らかなように、増粘剤として特定の重合体粉末を用いることにより、増粘性に優れたアクリル系樹脂組成物を得ることが可能になり、また、このアクリル系樹脂組成物によって、高温成形に適し、成形加工性に優れたプレミックスを得ることが可能になり、さらにこれを用いて製造されるアクリル系人工大理石は優れた外観を有しており、工業上非常に有益なものである。



請求の範囲

1. 嵩密度が $0.1 \sim 0.7 \text{ g/ml}$ の範囲内であり、アマニ油に対する吸油量が $60 \sim 200 \text{ ml/100 g}$ の範囲内であり、メチルメタクリレートに対する膨潤度が16倍以上である非架橋重合体粉末と、メチルメタクリレート又は(メタ)アクリル系単量体混合物(a)、及び、ポリメチルメタクリレート又はアクリル系共重合体(b)からなるアクリル系シラップとを含有することを特徴とするアクリル系樹脂組成物。
2. 重合体粉末の重量平均分子量が10万以上である請求項1記載のアクリル系樹脂組成物。
3. 重合体粉末の比表面積が $1 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内である請求項1記載のアクリル系樹脂組成物。
4. 重合体粉末の平均粒子径が $1 \sim 250 \mu\text{m}$ の範囲内である請求項1記載のアクリル系樹脂組成物。
5. 重合体粉末が、一次粒子同士が凝集した二次凝集体である請求項1記載のアクリル系樹脂組成物。
6. 重合体粉末の一次粒子の平均粒子径が $0.03 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲内である請求項5記載のアクリル系樹脂組成物。
7. 重合体粉末がアクリル系重合体から構成される請求項1記載のアクリル系樹脂組成物。
8. 重合体粉末がコア/シェル構造を有する請求項1記載のアクリル系樹脂組成物。
9. 請求項1記載のアクリル系樹脂組成物と無機充填剤とを含有することを特徴とするアクリル系プレミックス。
10. さらに、無機充填剤含有樹脂粒子を含有する請求項9記載のアクリル系プレミックス。
11. アクリル系樹脂組成物を構成する単量体混合物(a)の一部として、多官能(メタ)アクリレート単量体を含有する請求項9記載のアクリル系プレミッ



クス。

12. 多官能（メタ）アクリレート単量体が、ネオペンチルグリコールジメタクリレートである請求項11記載のアクリル系プレミックス。

13. さらに、ステアリン酸亜鉛を含有する請求項9記載のアクリル系プレミックス。

14. 請求項9記載のアクリル系プレミックスを加熱加圧硬化することを特徴とするアクリル系人工大理石の製造方法。

15. 請求項1記載のアクリル系樹脂組成物の各構成成分と無機充填剤とを均一混合すると同時に、増粘させて押し出し、所望の形状に連続的に賦型することによって得られるアクリル系プレミックス。

16. 請求項15記載のアクリル系プレミックスを加熱加圧硬化することを特徴とするアクリル系人工大理石の製造方法。

17. 嵩密度が0.1～0.7 g/mlの範囲内であり、アマニ油に対する吸油量が60～200 ml/100 gの範囲内であり、メチルメタクリレートに対する膨潤度が16倍以上である非架橋重合体粉末からなることを特徴とする増粘剤。

18. 重合体粉末の重量平均分子量が10万以上である請求項17記載の増粘剤。

19. 重合体粉末の比表面積が1～100 m²/gの範囲内である請求項17記載の増粘剤。

20. 重合体粉末の平均粒子径が1～250 μmの範囲内である請求項17記載の増粘剤。

21. 重合体粉末が、一次粒子同士が凝集した二次凝集体である請求項17記載の増粘剤。

22. 重合体粉末の一次粒子の平均粒子径が0.03～1 μmの範囲内である請求項21記載の増粘剤。

23. 重合体粉末がアクリル系重合体から構成される請求項17記載の増粘剤。

1/1

FIG. 1

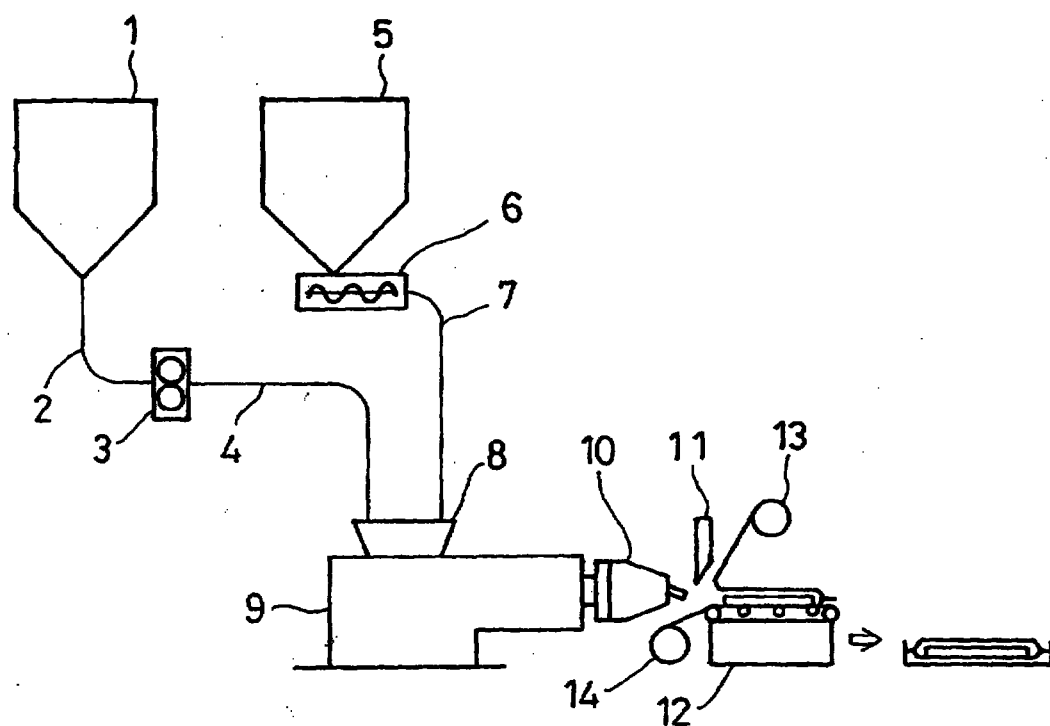
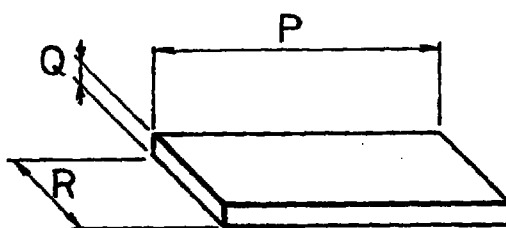


FIG. 2



SPECIFICATION

ACRYLIC RESIN COMPOSITION, ACRYLIC PREMIX, PROCESS FOR PRODUCING ACRYLIC ARTIFICIAL MARBLE AND THICKENING AGENT

TECHNICAL FIELD

The present invention relates to an acrylic resin composition useful as a raw material for an acrylic premix which has stable qualities, manifests high productivity and is excellent in handling property and molding-processability, a method for producing an acrylic artificial marble which manifests high productivity and is excellent in appearance, and a thickening agent.

BACKGROUND ART

Acrylic artificial marbles obtained by blending an acrylic resin with inorganic fillers such as aluminium hydroxide and the like have various prominent functions and characteristics such as an excellent appearance, soft feeling, weatherability and the like, and are widely used for counters such as a kitchen counter and the like, lavatory dressing tables, waterproof pans and other building uses. These artificial marbles are generally produced by filling a mold with what is called slurry obtained by dispersing inorganic fillers in acrylic syrup, and by curing and polymerizing the filled slurry at relatively low temperature. However, since this acrylic syrup has a low

boiling temperature, there is no other selection than lowering the curing temperature, and consequently a long time is required for molding leading to low productivity. Further, since there is a problem regarding the filling ability of the slurry into a mold, the configuration of the resulting molded article is limited.

To improve these defects, there have been conventionally made investigations to produce an acrylic artificial marble by heat and pressure-molding of a premix obtained by thickening resin syrup with a thickening agent.

For example, Japanese Patent Application Laid-Open (JP-A) No. 5(1993)-32720 discloses an acrylic premix for an artificial marble, excellent in handling property and molding property, prepared by blending acrylic syrup with a crosslinked resin powder having a specific degree of swelling obtained by suspension polymerization. Further, Japanese Patent Application Laid-Open (JP-A) No. 6(1994)-298883 discloses an acrylic premix for an artificial marble, excellent in low shrinking property in heat-curing, prepared by blending acrylic syrup with a thermoplastic acrylic resin powder which is poor-soluble in the syrup. Further, Japanese Patent Application Laid-Open (JP-A) No. 6(1994)-313019 discloses an acrylic premix for an artificial marble which prevents cracking in molding and provides improved appearance and thickening stability of the resulting molded article by blending

acrylic syrup with a resin powder prepared by the spray drying-treatment of a crosslinked polymer obtained by emulsion polymerization.

However, when the resin powders disclosed in Japanese Patent Application Laid-Open (JP-A) Nos. 5(1993)-32720 and 6(1994)-298883 are used, there are problems that production cost increases since a large amount of resin powder is required for thickening acrylic syrup and, further, productivity lowers since a long time is required for thickening.

Further, when the resin powder disclosed in Japanese Patent Application Laid-Open (JP-A) No. 6(1994)-313019 is used, there is a problem that aging of the premix for a long time (approximately 24 hours) is necessary for thickening up to such level that enables heat and pressure-molding.

DISCLOSURE OF INVENTION

The object of the present invention is to provide an acrylic resin composition which thickening in a short time, an acrylic premix which manifests high productivity, is suitable for molding at high temperature and is excellent in molding-processability, a method for producing an acrylic artificial marble which manifests high productivity and is excellent in appearance, and a thickening agent suitable for such uses.

The present inventors have intensively studied to

accomplish the above-described object, and consequently have found that excellent effects can be obtained by blending acrylic syrup with a specific polymer powder as a thickening agent and have completed the present invention.

Namely, the present invention relates to an acrylic resin composition comprising a non-crosslinked polymer powder having a bulk density within the range from 0.1 to 0.7 g/ml, an oil absorption based on linseed oil within the range from 60 to 200 ml/100 g and a degree of swelling by methyl methacrylate of 16-fold or more, and acrylic syrup consisting essentially of methyl methacrylate or a (meth)acrylic monomer mixture (a) and polymethyl methacrylate or an acrylic copolymer (b); an acrylic premix comprising this acrylic resin composition and an inorganic filler; an acrylic premix obtained by kneading uniformly constituent components of this acrylic resin composition and an inorganic filler and simultaneously thickening and extruding the mixture to continuously form the mixture into a desired form; a method for producing an acrylic artificial marble in which these acrylic premixes are subjected to heat and pressure-curing; and a thickening agent consisting essentially of a non-crosslinked polymer powder having a bulk density within the range from 0.1 to 0.7 g/ml, an oil absorption based on linseed oil within the range from 60 to 200 ml/100 g and a degree of swelling by methyl methacrylate of 16-fold or more.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Fig. 1 is a schematic view showing one example of the continuous production method for the premix of the present invention. Fig.2 is a schematic view showing one example of the premix formed into a sheet form.

BEST MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION

The polymer powder used in the acrylic resin composition of the present invention is one which is used as a thickening agent, and should be a non-crosslinked polymer powder having a bulk density within the range from 0.1 to 0.7 g/ml, an oil absorption based on linseed oil within the range from 60 to 200 ml/100 g and a degree of swelling by methyl methacrylate of 16-fold or more.

The reason for this is that when the bulk density of the polymer powder is equal to or more than 0.1 g/ml, the polymer powder is not easily scattered, consequently, the yield in the production is excellent, and fuming caused in adding and mixing of the polymer powder into acrylic syrup decreases, consequently workability is excellent, and when the bulk density of the polymer powder is equal to or less than 0.7 g/ml, it is possible to obtain sufficient thickening effect with a small amount of the polymer powder and thickening is accomplished in a short time, therefore, there are obtained increased productivity and an advantage in cost. This bulk density is preferably within the range

from 0.15 to 0.65 g/ml, more preferably within the range from 0.2 to 0.6 g/ml.

Further reason is that when the oil absorption based on linseed oil of the polymer powder is equal to or more than 60 ml/100 g, it is possible to obtain sufficient thickening effect with a small amount of the polymer powder and thickening is accomplished in a short time, therefore, there are obtained increased productivity and an advantage in cost, and when the oil absorption based on linseed oil of the polymer powder is equal to or less than 200 ml/100 g, the dispersibility of the polymer powder in acrylic syrup is excellent, and consequently, kneading property is excellent in producing an acrylic premix from an acrylic resin composition comprising the polymer powder and acrylic syrup. This oil absorption is preferably within the range from 70 to 180 ml/100 g, more preferably within the range from 80 to 140 ml/100 g.

Still further reason is that when the degree of swelling by methyl methacrylate of the polymer powder is equal to or more than 16-fold, effect for thickening acrylic syrup is sufficient. This degree of swelling is more preferably equal to or more than 20-fold.

Further, reason is that since the polymer powder is a non-crosslinked polymer, sufficient thickening effect is obtained in a short time, and when an acrylic resin composition comprising this polymer powder is used in the

production of a granite-like artificial marble, clarity of grain pattern tends to be enhanced, and further, unevenness in grain pattern tends to disappear. It is hypothesized that such tendency occurs since a non-crosslinked polymer powder is swollen in acrylic syrup and then a part or all of the swollen product is immediately dissolved. In consideration of the balance between thickening effect and thickening time, it is preferable that the weight-average molecular weight of the polymer powder consisting of a non-crosslinked polymer is equal to or more than 100000. This weight-average molecular weight is more preferably within the range from 100000 to 3500000, further preferably within the range from 300000 to 3000000, and particularly preferably within the range from 500000 to 2000000. In the present invention, the term "non-crosslinked polymer powder" means a polymer powder at least the surface portion thereof is composed of a non-crosslinked polymer.

The specific surface area of the polymer powder used in the present invention is not particularly restricted, however, preferably within the range from 1 to 100 m²/g. The reason for this is that if the specific surface area of the polymer powder is equal to or more than 1 m²/g, sufficient thickening effect is obtained with a small amount of the polymer powder and thickening is possible in a short time to improve productivity, and further when an acrylic resin composition comprising this polymer powder is used

for the production of a granite-like artificial marble, clarity of grain pattern tends to increase and unevenness of grain pattern tends to disappear, and if the specific surface area of the polymer powder is equal to or less than $100 \text{ m}^2/\text{g}$, handling property in thickening is excellent since dispersibility of the polymer powder in acrylic syrup is excellent, and when an acrylic premix is produced from an acrylic resin composition comprising the polymer powder and acrylic syrup, kneading property tends to be improved. This specific surface area is more preferably within the range from 3 to $100 \text{ m}^2/\text{g}$, and particularly preferably within the range from 5 to $100 \text{ m}^2/\text{g}$.

The average particle diameter of the polymer powder is not particularly restricted, however, preferably within the range from 1 to $250 \mu \text{m}$. The reason for this is that when the average particle diameter is equal to or more than $1 \mu \text{m}$, fuming of the powder tends to decrease and handling property of the polymer powder tends to be improved, and when the average particle size is equal to or less than $250 \mu \text{m}$, the appearance of the resulting molding material, particularly gloss and surface smoothness tend to be improved. This average particle diameter is more preferably within the range from 5 to $150 \mu \text{m}$, and particularly preferably within the range from 10 to $70 \mu \text{m}$.

The polymer powder used in the present invention is

preferably a secondary flocculate obtained by flocculation between primary particles. The reason for this is that when the polymer powder is the form of a secondary flocculate, the absorption speed of acrylic syrup components is fast and consequently thickening property tends to be extremely improved.

Further, in this case, the average particle diameter of the primary particle of the polymer powder is preferably within the range from 0.03 to 1 μ m. The reason for this is that when the average particle diameter of the primary particle is equal to or more than 0.03 μ m, the yield in producing the polymer powder as a secondary flocculate tend to be improved, and when the average particle diameter of the primary particle is equal to or less than 1 μ m, sufficient thickening effect is obtained with a small amount of the polymer powder and thickening is possible in a short time, therefore, productivity increases, and further when an acrylic resin composition comprising this polymer powder is used in the production of a granite-like artificial marble, clarity of grain pattern tends to be enhanced and unevenness in grain pattern tends to disappear. The average particle diameter of this primary particle is more preferably within the range from 0.07 to 0.7 μ m.

As polymers constituting the polymer powder, various compounds can be appropriately selected as the occasion demands, and they are not particularly restricted. If the

appearance and the like of the resulting acrylic artificial marble are took into consideration, an acrylic polymer is preferred.

Examples of constituent components (monomers used for polymerization, and the like) of the polymer powder include alkyl (meth)acrylates carrying an alkyl group having 1 to 20 carbon atoms, cyclohexyl (meth)acrylate, glycidyl (meth)acrylate, hydroxyalkyl (meth)acrylates, (meth)acrylic acid, metal salts of (meth)acrylic acid, fumaric acid, fumarates, maleic acid, maleates, aromatic vinyls, vinyl acetate, (meth)acrylic amide, (meth)acrylonitrile, vinyl chloride, maleic anhydride and the like. These may be optionally polymerized alone or copolymerized in combination of two or more. In consideration of affinity with monomer components constituting acrylic syrup, (meth)acrylic monomers are preferable. In the present specification, the term "(meth)acrylic" means "acrylic and/or methacrylic".

Further, the polymer powder used in the present invention can be a polymer powder having what is called core/shell structure constituted of a core phase and a shell phase respectively composed of a polymer having different chemical composition, structure, molecular weight and the like each other. In this case, the core phase may be either a non-crosslinked polymer or a crosslinked polymer, however, the shell phase is required to be a non-crosslinked polymer.

As constituent components of the core phase and shell phase of the polymer powder, there are listed, for example, various components listed as examples of the constituent components of the polymer powder, and the like. These may be also optionally polymerized alone or copolymerized in combination of two or more. It is preferable to use methyl methacrylate as a main component of the shell phase since affinity with monomer components constituting acrylic syrup is enhanced.

For crosslinking the core phase, there may be used as the constituent components polyfunctional monomers such as ethylene glycol di(meth)acrylate, propylene glycol di(meth)acrylate, 1,3-butylene glycol di(meth)acrylate, 1,4-butylene glycol di(meth)acrylate, 1,6-hexanediol di(meth)acrylate, dimethylolethane di(meth)acrylate, 1,1-dimethylolpropane di(meth)acrylate, 2,2-dimethylolpropane di(meth)acrylate, trimethylolethane tri(meth)acrylate, trimethylolpropane tri(meth)acrylate, tetramethylolmethane tri(meth)acrylate, tetramethylolmethane di(meth)acrylate, neopentyl glycol di(meth)acrylate, polyhydric esters of (meth)acrylic acid and polyhydric alcohols [polyethylene glycol, polypropylene glycol, pentaerythritol, dipentaerythritol and the like], divinyl benzene, triallyl isocyanurate, allyl methacrylate and the like. These can be used alone or in combination of two or more.

Further, the polymer powder may contain an inorganic filler, however, for further increase of the thickening effect, it is preferable for the polymer powder to contain no inorganic filler.

The production method for the polymer powder is not particularly restricted, and, for example, public-known methods such as bulk polymerization, solution polymerization, suspension polymerization, emulsion polymerization, dispersion polymerization and the like are listed. Among other, a method in which an emulsion obtained by emulsion polymerization is subjected to treatments such as spray drying, freeze drying, salt/acid coagulation and the like to give a polymer powder has excellent production efficiency and is preferred.

The acrylic syrup used in the acrylic resin composition of the present invention consists essentially of methyl methacrylate or a (meth)acrylic monomer mixture (a) and polymethyl methacrylate or an acrylic copolymer (b).

Methyl methacrylate or a (meth)acrylic monomer mixture (a) is preferably a unsaturated monomer or unsaturated monomer mixture containing methyl methacrylate in an amount within the range from 50 to 100% by weight. The content of the component (a) in the acrylic syrup is not particularly restricted, however, in consideration of workability when the acrylic resin composition of the present invention is used as an acrylic premix and physical

properties such as mechanical strength and the like when this acrylic premix is used as a raw material for an acrylic artificial marble, the content is preferably within the range from 30 to 90% by weight. The reason for this is that when the content of the component (a) is equal to or more than 30% by weight, the syrup has low viscosity and therefore handling property thereof is excellent, and when the content of the component (a) is equal to or less than 90% by weight, shrinking rate in curing tends to lower. This content is more preferably within the range from 40 to 85% by weight, particularly preferably within the range from 50 to 80% by weight.

Examples of the monomer used in the component (a) other than methyl methacrylate include monofunctional monomers such as alkyl (meth)acrylates carrying an alkyl group having 1 to 20 carbon atoms, cyclohexyl (meth)acrylate, glycidyl (meth)acrylate, hydroxyalkyl (meth)acrylates, (meth)acrylic acid, metal salts of (meth)acrylic acid, fumaric acid, fumarates, maleic acid, maleates, aromatic vinyls, vinyl acetate, (meth)acrylic amide, (meth)acrylonitrile, vinyl chloride, maleic anhydride and the like; and polyfunctional monomers such as ethylene glycol di(meth)acrylate, propylene glycol di(meth)acrylate, 1,3-butylene glycol di(meth)acrylate, 1,4-butylene glycol di(meth)acrylate, 1,6-hexanediol di(meth)acrylate, dimethylolethane di(meth)acrylate,

1,1-dimethylolpropane di(meth)acrylate, 2,2-dimethylolpropane di(meth)acrylate, trimethylolethane tri(meth)acrylate, trimethylolpropane tri(meth)acrylate, tetramethylolmethane tri(meth)acrylate, tetramethylolmethane di(meth)acrylate, neopentyl glycol di(meth)acrylate, polyhydric esters of (meth)acrylic acid and polyhydric alcohols [polyethylene glycol, polypropylene glycol, pentaerythritol, dipentaerythritol and the like] , divinyl benzene, triallyl isocyanurate, allyl methacrylate and the like. These may be used alone or in combination of two or more as the occasion demands.

To impart strength, solvent resistance, dimension stability and the like to a molded article obtained by using the acrylic resin composition of the present invention, it is preferable that the component (a) comprises a polyfunctional monomer such as a polyfunctional (meth)acrylic monomer or the like. In this case, the amount used of the polyfunctional monomer is not particularly restricted, however, the polyfunctional monomer is preferably used in an amount within the range from 3 to 50% by weight in the component (a) to obtain the above-described effect more efficiently.

In particular, it is preferable to use neopentyl glycol dimethacrylate as a monomer other than methyl methacrylate to be used in the component (a), since a molded article having remarkably excellent surface gloss is

obtained. In this case, neopentyl glycol dimethacrylate and other polyfunctional monomers may be used together. The amount to be blended of neopentyl glycol dimethacrylate is not particularly restricted, however, it is preferable that the amount is equal to or more than 50% by weight based on the total amount of monomers other than methyl methacrylate in the component (a).

Polymethyl methacrylate or an acrylic copolymer (b) constituting the acrylic syrup used in the acrylic resin composition of the present invention is preferably an acrylic polymer containing a repeating unit of a methyl methacrylate structure in an amount within the range from 50 to 100% by mol. The content of the component (b) in the acrylic syrup is not particularly restricted, however, in consideration of workability when the acrylic resin composition of the present invention is used as an acrylic premix and physical properties such as mechanical strength and the like when this acrylic premix is used as a raw material for an acrylic artificial marble, the content is preferably within the range from 10 to 70% by weight, more preferably from 15 to 60% by weight, particularly preferably from 20 to 50% by weight.

The component (b) may be either a crosslinked polymer or a non-crosslinked polymer, and can be appropriately selected as the occasion demands. When flowability of the resulting resin composition and mechanical strength of a

molding material are taken into consideration, the weight-average molecular weight is preferably within the range from 15000 to 300000, more preferably within the range from 25000 to 250000.

As the constituent components other than methyl methacrylate used in the component (b), there are listed, for example, various components previously listed as examples of the constituent components of the component (a), and the like. These can be also used in combination of two or more, and can be optionally copolymerized with a polyfunctional monomer. The component (b) can be produced by public-known polymerization methods such as solution polymerization, bulk polymerization, emulsion polymerization, suspension polymerization and the like.

The acrylic syrup used in the acrylic resin composition of the present invention may be a syrup obtained by dissolving the component (b) in the component (a), a syrup obtained by partial polymerization of the component (a) to produce the component (b) which is the polymer thereof in the component (a), or a syrup obtained by further adding the component (a) to this partial polymerized mixture or by further adding the component (b) to this partial polymerized mixture.

The contents of the polymer powder and acrylic syrup in the acrylic resin composition of the present invention are not particularly restricted, however, it is desirable

that the content of the polymer powder is within the range from 0.1 to 100 parts by weight based on 100 parts by weight of the acrylic syrup. The reason for this is that when the amount used of the polymer powder is equal to or more than 0.1 part by weight, high thickening effect tends to be manifested, and when the amount used is equal to or less than 100 parts by weight, there is an inclination that dispersibility of the polymer powder is excellent and advantage in cost is obtained. This content of the polymer powder is more preferably within the range from 1 to 80 parts by weight.

The acrylic resin composition of the present invention becomes an acrylic premix particularly useful as a raw material of an acrylic artificial marble by further blending an inorganic filler, and optionally other additives and the like.- The acrylic premix of the present invention has features that it has no stickiness and has excellent handling property and measurement and the like are easy.

In the acrylic premix of the present invention, the content of the inorganic filler is preferably within the range from 50 to 400 parts by weight based on 100 parts by weight of the acrylic resin composition. The reason for this is that when the content of the inorganic filler is equal to or more than 50 parts by weight, feeling, heat resistance and the like of the resulting molded article tend

to be improved, and when the content is equal to or less than 400 parts by weight, there is a tendency that a molded article having high strength can be obtained.

As this inorganic filler, there can be appropriately used inorganic fillers such as aluminium hydroxide, silica, amorphous silica, calcium carbonate, barium sulfate, titanium oxide, calcium phosphate, talc, clay, glass powder and the like as the occasion demands. Particularly when the acrylic premix of the present invention is used as a molding material for an artificial marble, aluminium hydroxide, silica, amorphous silica and glass powder are preferred as the inorganic filler.

To the acrylic premix of the present invention, can be optionally added various additives such as curing agents, for example, organic peroxides, azo compounds and the like such as benzoyl peroxide, lauroyl peroxide, t-butyl hydroperoxide, cyclohexanone peroxide, methylethyl peroxide, t-butyl peroxyoctoate, t-butyl peroxybenzoate, dicumyl peroxide, 1,1-bis(t-butyl peroxy)3,3,5-trimethylcyclohexane, azobisisobutyronitrile and the like; reinforcing materials such as a glass fiber, carbon fiber and the like; coloring agents; low profile agents; and the like. In particular, by the addition of zinc stearate, a molded article having further excellent gloss can be obtained. The amount blended of zinc stearate is not particularly restricted, however, it is preferable that

the amount is within the range from 0.05 to 4.0 parts by weight base on 100 parts by weight the acrylic premix. This amount blended is more preferably within the range from 0.1 to 2.0 parts by weight.

Further, a granite-like artificial marble having clear grain pattern and excellent in design can be obtained by further blending an inorganic filler-containing resin particle to the acrylic premix of the present invention and by molding the resulting mixture. It is hypothesized that the reason for this is that the acrylic premix of the present invention needs no aging period and thickens in a short time after completion of kneading, therefore, indefiniteness in the interface between grains and matrix due to swelling of the inorganic filler-containing resin particle is inhibited.

The amount-blended of the inorganic filler-containing resin particle is not particularly restricted, however, it is preferable that the amount blended is within the range from 1 to 200 parts by weight based on 100 parts by weight of the acrylic premix. The reason for this is that when the amount blended of the inorganic filler-containing resin particle is equal to or more than 1 part by weight, grain pattern having excellent design tends to be obtained, and when the amount blended is equal to or less than 200 parts by weight, kneading property in producing the acrylic premix tends to be improved. This amount

blended is more preferably within the range from 10 to 100 parts by weight.

As the resin constituting the inorganic filler-containing resin particle, any resin is permissible provided it is not dissolved in methyl methacrylate, and, for example, crosslinked acrylic resins, crosslinked polyester resins, crosslinked styrene resins and the like may be listed. The crosslinked acrylic resin is preferable since it has high affinity with the acrylic resin composition of the present invention and can provide a molded article having beautiful appearance. This crosslinked acrylic resin may also be one comprising polymethyl methacrylate or an acrylic copolymer obtained from a monomer mixture containing as a main component methyl methacrylate.

The inorganic filler constituting the inorganic filler-containing resin particle is preferably used in an amount within the range from 50 to 400 parts by weight based on 100 parts by weight of the resin. The reason for this is that when the content of the inorganic filler is equal to or more than 50 parts by weight, feeling and heat resistance of the resulting molded article tend to be improved, and when the content is equal to or less than 400 parts by weight, there is a tendency that a molded article having high strength can be obtained.

As this inorganic filler, there can be appropriately

used inorganic fillers such as aluminium hydroxide, silica, amorphous silica, calcium carbonate, barium sulfate, titanium oxide, calcium phosphate, talc, clay, glass powder and the like as the occasion demands. Particularly when a granite-like artificial marble is produced, aluminium hydroxide, silica, amorphous silica and glass powder are preferred as the inorganic filler.

The production method for the inorganic filler-containing resin particle is not particularly restricted, there is listed, for example, a method in which a resin molded article containing an inorganic filler obtained by polymerization and curing using a heat press method, casting method and the like is ground and classified through a sieve. For example, a method in which the acrylic artificial marble molded as described above is ground and classified is preferable.

As the inorganic filler-containing resin particle, a particle of which particle diameter is equal to or less than the thickness of the molded article can be used, and such particle can be used alone or in combination of two or more particles each having different color or particle diameter.

There is no specific restriction regarding the kneading method for the constituent components to obtain the acrylic resin composition of the present invention and the acrylic premix using the composition, if it is a method

capable of kneading a material having high viscosity efficiently.

In particular, since the acrylic resin composition of the present invention thickens in a short time, an acrylic premix can be produced continuously by kneading uniformly the constituent components of the acrylic resin composition and an inorganic filler and simultaneously thickening and extruding the resulting mixture to form the mixture into a desired form. For this extrusion, public-known various methods can be used, and among other, a kneading extruder is suitably used.

The kneading extruder may not be limited if it has kneading function and extruding function in the machine, and a machine equipped with a screw can be listed as a no-limiting example. This screw preferably has a shape which lowers heat generation in kneading as much as possible, and it is more preferable to enable cooling water to flow through the inside of the screw. Regarding cooling, it is preferable to cool not only the screw itself but also parts around the screw, and public-known methods can be adopted. The diameter, length, depth of groove, number of revolution, temperature and the like of the screw may be suitably selected depending on treating amount, physical properties and the like required for a mixed product. Further, the screw may be monoaxial, biaxial or triaxial, and there is no limitation.

Next, one example of the continuous production method of the acrylic premix of the present invention will be described below using figures.

A liquid component among the constituent components of the premix was introduced into a tank 1, using an apparatus shown in Fig. 1. Regarding the liquid component used here, various combinations of the above-described various constituent components are possible provided they can pass through a liquid transport conduit (a) 2, liquid transport pump 3 and liquid transport conduit (b) 4. For example, a combination of syrup and additives such as a curing agent, internal releasing agent and the like is listed. When a liquid component obtained by mixing the various components is used, it is preferable to previously measure the various components and mix them sufficiently before being introduced into the tank 1.

It is preferable to select materials which are not chemically corroded where they are in contact with the liquid component, to make the tank 1, liquid transport conduit (a) 2, liquid transport pump 3 and liquid transport conduit (b) 4. The liquid transport pump 3 is not restricted provided it has quantitative supplying function as represented by a gear pump and snake pump, and it is preferable to select it considering physical properties such as viscosity and the like of the liquid component.

On the other hand, the powdery component among the

constituent components of the acrylic premix is introduced into a tank 5. Regarding the powdery component used here, various combinations of the above-described various constituent components are possible provided they can pass through a quantitative feeder 6 and conduit 7. A combination of other vessel 5, quantitative feeder 6 and conduit 7 may further be added according to the number of the kind of the constituent components. When a powdery component obtained by mixing the various components is used, it is preferable to previously measure the various components and mix them sufficiently before being introduced into the vessel 5.

When a powdery component obtained by mixing components each having different particle diameter and specific gravity is introduced into the vessel 5, since there is a possibility that it is classified in the vessel 5, it is preferable that the vessel 5 has a mechanism capable of blending such as a agitating blade and the like. Further, it is preferable to use a material on which no chemical and physical influence is exerted by powdery components, to make the vessel 5.

The quantitative feeder 6 is one such as, for example, a screw feeder, and is not restricted provided it has such powder transport ability. The ratio (ratio by weight) of the supply of the quantitative feeder 6 and the supply of the liquid transport pump 3 is preferably as constant as

possible. Therefore, it is preferable that introducing amounts of the liquid components and powdery components into a hopper 8 are controlled with constantly being weighed. As the controlling method, for example, a method which weighs the tank 1 and vessel 5 and other public-known methods can be used.

A conduit 7 is used for introducing the powdery components into the hopper 8. The liquid components and powdery components supplied to the hopper 8 are supplied to a kneading extruder 9. The liquid components and powdery components supplied are kneaded by the kneading extruder 9 and at the same time, the mixed product thickens in the kneading extruder to become a premix.

An extruding die 10 is mounted at the leading end of the kneading extruder 9, and regulates the cross sectional shape of the continuously extruded premix. The thickened premix is formed into a premix having a desired form by being extruded from the die 10. This formed premix is cut into given length by a cutter 11. The cutter 11 is one such as, for example, a guillotine cutter, and is not limited to this provided it has the equivalent function.

Fig. 2 schematically shows one example of a premix formed into a sheet form. In Fig. 2, a mark P indicates length, a mark Q indicates thickness and a mark R indicates width, and dimensions of the marks P, Q and R may be suitably controlled to desired sizes respectively. This formed

premix needs no aging, and can be transported to a mold directly after forming to be molded.

Further, since this formed premix has draping property, it is preferable to transport the premix by a conveyor 12 and the like after being discharged from the die 10 as shown in Fig. 1. When a long time is required for the transportation before molding, it is preferable to cover the formed premix from over and below the premix with covering films 13 and 14 to maintain natures and conditions of the premix. It is preferable that these covering films 13 and 14 have barrier ability against monomers and the like contained in the formed premix. Further, when the formed premix is transported, the premix is preferably stored in a vessel and the like to maintain the formed shape.

The acrylic artificial marble of the present invention can be obtained by filling the acrylic premix of the present invention into a mold and by subjecting the filled premix to heat and pressure-curing. Specific examples of this heat and pressure-curing method include, but not specifically limited to, a compression molding method, injection molding method, extrusion molding method and the like.

The following examples further specifically illustrate the present invention. In the following descriptions, all "parts" and "%" are by weight.

The measurements of physical properties were

conducted as follows.

• Physical properties of a polymer powder

Average particle diameter: It was measured using a laser scattering particle size distribution analyzer (LA-910, manufactured by HORIBA LTD.).

Bulk density: It was measured based on JIS R 6126-1970.

Oil absorption: It was measured based on JIS K 5101-1991, and the moment directly before a putty-like lump becomes soft suddenly with the addition of the last one drop of linseed oil was defined as completion point.

Weight-average molecular weight: It was measured by GPC method (expressed in terms of polystyrene).

Degree of swelling: A polymer powder was introduced into a 100 ml measuring cylinder, this cylinder was tapped lightly several times to press the content to be a volume of 5 ml, then to this was introduced methyl methacrylate cooled to a temperature equal to or less than 10°C to make total amount to be 100 ml and the mixture was quickly stirred to obtain total uniformity, then, the measuring cylinder was maintained in a constant temperature bath for 1 hour at 25°C, the volume of the polymer powder layer after swelling was measured, and the degree of swelling was shown as the ratio of the volume after swelling (5 ml) to the volume before swelling.

Specific surface area: It was measured by the nitrogen adsorption method using a surface area analyzer SA-6201

(manufactured by HORIBA LTD.).

Physical property of acrylic syrup

Weight-average molecular weight: It is a measured value by GPC method.

(1) Production Example of polymer powder (P-1~P-3)

Into a reaction apparatus equipped with a condensation tube, thermometer, stirrer, dropping apparatus and nitrogen introducing tube were charged 925 parts of distilled water, 5 parts of sodium alkyldiphenyl ether disulfonate (trade name: Pellex SS-H, manufactured by Kao Corp.) and 1 part of potassium persulfate, and the resulted mixture was heated at 70°C with stirring under nitrogen atmosphere. To this was added dropwise a mixture consisting of 500 parts of methyl methacrylate and 5 parts of sodium dialkylsulfosuccinate (trade name: Pelex OT-P, manufactured by Kao Corp.) over 3 hours before the resulting mixture was kept at that temperature for 1 hour, then the mixture was further heated up to 80°C and kept at this temperature for 1 hour for completion of emulsion polymerization to obtain an emulsion in which the average particle diameter of the primary particle of the polymer was 0.08 μ m.

The resulted emulsion was subjected to spray drying treatment using a Pulvis GB-22 type spray drier manufactured by YAMATO SCIENTIFIC CO., LTD. at an inlet temperature/outlet temperature of 150°C/90°C to obtain a

non-crosslinked polymer powder (P-1) in which the average particle diameter of the secondary flocculate particle was $8 \mu\text{m}$.

An emulsion obtained in the same manner as described above was subjected to spray drying treatment using a L-8 type spray drier manufactured by OHKAWARA KAKOHKI CO., LTD. at an inlet temperature/outlet temperature of $150^{\circ}\text{C}/90^{\circ}\text{C}$ to obtain a non-crosslinked polymer powder (P-2) in which the average particle size of the secondary flocculate particle was $30 \mu\text{m}$.

An emulsion obtained in the same manner as described above was subjected to spray drying treatment using a No. 62 type spray drier manufactured by ADV ANHYDRO CO., LTD. at an inlet temperature/outlet temperature of $150^{\circ}\text{C}/90^{\circ}\text{C}$ to obtain a non-crosslinked polymer powder (P-3) in which the average particle diameter of the secondary flocculate particle was $100 \mu\text{m}$.

Each non-crosslinked polymer powder obtained (P-1 ~P-3) could be dissolved in methyl methacrylate completely, and each degree of swelling was equal to or more than 20-fold. The other physical properties are shown in Table 1.

(2) Production Example of polymer powder (P-4)

An emulsion in which the average particle diameter of the primary particle of a polymer was $0.11 \mu\text{m}$ was obtained in the same manner as in the Production Examples of the polymer powders (P-1~P-3) except that the solution to be

charged previously consisted of 625 parts of distilled water, 3 parts of sodium alkyldiphenyl ether disulfonate and 0.5 parts of potassium persulfate.

A non-crosslinked polymer powder (P-4) in which the average particle diameter of the secondary flocculate particle was $50\ \mu\text{m}$ was obtained in the same manner as in the Production Example of the polymer powder (P-2) using the above-described emulsion obtained. The powder obtained (P-4) could be dissolved in methyl methacrylate completely, and the degree of swelling was equal to or more than 20-fold. The other physical properties are shown in Table 1.

(3) Production Example of polymer powder (P-5)

An emulsion in which the average particle diameter of the primary particle of a polymer was $0.20\ \mu\text{m}$ was obtained in the same manner as in the Production Examples of the polymer powders (P-1~P-3) except that the solution to be charged previously consisted of 925 parts of distilled water, 5 parts of sodium alkyldiphenyl ether disulfonate and 0.5 parts of potassium persulfate and the monomer to be added dropwise was a mixture consisting of 480 parts of methyl methacrylate, 20 parts of ethyl acrylate and 5 parts of sodium dialkylsulfosuccinate.

A non-crosslinked polymer powder (P-5) in which the average particle diameter of the secondary flocculate particle was $20\ \mu\text{m}$ was obtained in the same manner as in

the Production Example of the polymer powder (P-2) (except that the inlet temperature/outlet temperature was 120°C /60°C) using the above-described emulsion obtained. The powder obtained (P-5) could be dissolved in methyl methacrylate completely, and the degree of swelling was equal to or more than 20-fold. The other physical properties are shown in Table 1.

(4) Production Example of polymer powder (P-6)

An emulsion in which the average particle diameter of the primary particle of a polymer was 0.10 μ m was obtained in the same manner as in the Production Examples of the polymer powders (P-1~P-3) except that the solution to be charged previously consisted of 925 parts of distilled water, 5 parts of sodium alkyldiphenyl ether disulfonate and 0.25 parts of potassium persulfate.

A non-crosslinked polymer powder (P-6) in which the average particle diameter of the secondary flocculate particle was 20 μ m was obtained in the same manner as in the Production Example of the polymer powder (P-2) using the above-described emulsion obtained. The powder obtained (P-6) could be dissolved in methyl methacrylate completely, and the degree of swelling was equal to or more than 20-fold. The other physical properties are shown in Table 1.

(5) Production Example of polymer powder (P-7)

Into a reaction apparatus equipped with a

condensation tube, thermometer, stirrer, dropping apparatus and nitrogen introducing tube were charged 925 parts of distilled water, 5 parts of sodium alkyldiphenyl ether disulfonate and 0.25 parts of potassium persulfate, and the resulted mixture was heated at 70°C with stirring under nitrogen atmosphere. To this was added dropwise a mixture consisting of 149.85 parts of methyl methacrylate, 0.15 parts of 1,3-butylene glycol dimethacrylate and 5 parts of sodium dialkylsulfosuccinate over 1.5 hours before the resulting mixture was kept at that temperature for 1 hour, consequently 350 parts of methyl methacrylate was added dropwise over 3.5 hours before the resulting mixture was kept at that temperature for 1 hour, then the mixture was further heated up to 80°C and kept at this temperature for 1 hour for completion of emulsion polymerization to obtain an emulsion in which the average particle diameter of the primary particle of the polymer was 0.10 μ m.

The resulted emulsion was subjected to spray drying treatment using a L-8 type spray drier manufactured by OHKAWARA KAKOHKI CO., LTD. at an inlet temperature/outlet temperature of 150°C/90°C to obtain a polymer powder (P-7) having a core/shell structure comprising a core phase composed of a crosslinked polymer and a shell phase composed of a non-crosslinked polymer, in which the average particle diameter of the secondary flocculate particle was 20 μ m. The degree of swelling of the polymer powder having a

core/shell structure obtained was equal to or more than 20-fold. The other physical properties are shown in Table 1.

(6) Production Example of polymer powder (P-8)

An emulsion in which the average particle diameter of the primary particle of a polymer was $0.6 \mu\text{m}$ was obtained in the same manner as in the Production Examples of the polymer powders (P-1~P-3) except that the solution to be charged previously consisted of 925 parts of distilled water, 5 parts of sodium polycarboxylate (trade name: Poise 530, manufactured by Kao Corp.) and 2 parts of potassium persulfate and the monomer to be added dropwise was a mixture consisting of 500 parts of methyl methacrylate and 3 parts of sodium dialkylsulfosuccinate.

A non-crosslinked polymer powder (P-8) in which the average particle diameter of the secondary flocculate particle was $25 \mu\text{m}$ was obtained in the same manner as in the Production Example of the polymer powder (P-2) using the above-described emulsion obtained. The powder obtained (P-8) could be dissolved in methyl methacrylate completely, and the degree of swelling was equal to or more than 20-fold. The other physical properties are shown in Table 1.

(7) Production Example of polymer powder (P-9)

An emulsion in which the average particle diameter of the primary particle of a polymer was $0.10 \mu\text{m}$ was obtained

in the same manner as in the Production Examples of the polymer powders (P-1~P-3) except that the solution to be charged previously consisted of 925 parts of distilled water, 5 parts of polyoxyethylene nonyl phenyl ether (trade name: Emulgen 930, manufactured by Kao Corp.) and 1.5 parts of potassium persulfate and the monomer to be added dropwise was a mixture consisting of 500 parts of methyl methacrylate and 10 parts of sodium dialkylsulfosuccinate.

A non-crosslinked polymer powder (P-9) in which the average particle diameter of the secondary flocculate particle was $20\ \mu\text{m}$ was obtained in the same manner as in the Production Example of the polymer powder (P-2) using the above-described emulsion obtained. The powder obtained (P-9) could be dissolved in methyl methacrylate completely, and the degree of swelling was equal to or more than 20-fold. The other physical properties are shown in Table 1.

(8) Production Example of polymer powder (P-10)

An emulsion in which the average particle diameter of the primary particle of a polymer was $0.15\ \mu\text{m}$ was obtained in the same manner as in the Production Examples of the polymer powders (P-1~P-3) except that the solution to be charged previously consisted of 925 parts of distilled water, 5 parts of sodium alkyldiphenyl ether disulfonate and 0.15 parts of potassium persulfate.

A non-crosslinked polymer powder (P-10) in which the

average particle diameter of the secondary flocculate particle was $20\ \mu\text{m}$ was obtained in the same manner as in the Production Example of the polymer powder (P-2) using the above-described emulsion obtained. The powder obtained (P-10) could be dissolved in methyl methacrylate completely, and the degree of swelling was equal to or more than 20-fold. The other physical properties are shown in Table 1.

(9) Production Example of polymer powder (P-11)

An emulsion in which the average particle diameter of the primary particle of a polymer was $0.18\ \mu\text{m}$ was obtained in the same manner as in the Production Examples of the polymer powders (P-1~P-3) except that the solution to be charged previously consisted of 925 parts of distilled water, 5 parts of sodium alkyldiphenyl ether disulfonate and 0.05 parts of potassium persulfate.

A non-crosslinked polymer powder (P-11) in which the average particle diameter of the secondary flocculate particle was $20\ \mu\text{m}$ was obtained in the same manner as in the Production Example of the polymer powder (P-2) using the above-described emulsion obtained. The powder obtained (P-11) could be dissolved in methyl methacrylate completely, and the degree of swelling was equal to or more than 20-fold. The other physical properties are shown in Table 1.

(10) Production Example of polymer powder (P-12)

Into a reaction apparatus equipped with a condensation tube, thermometer, stirrer, dropping apparatus and nitrogen introducing tube were charged 925 parts of distilled water, 5 parts of sodium alkyldiphenyl ether disulfonate and 2.5 parts of potassium persulfate, and the resulted mixture was heated at 80°C with stirring under nitrogen atmosphere. To this was added dropwise a mixture consisting of 500 parts of methyl methacrylate, 3 parts of n-dodecy mercaptan and 5 parts of sodium dialkylsulfosuccinate over 3 hours before the resulting mixture was kept at that temperature for 2 hour for completion of emulsion polymerization to obtain an emulsion in which the average particle diameter of the primary particle of the polymer was 0.10 μ m.

A non-crosslinked polymer powder (P-12) in which the average particle diameter of the secondary flocculate particle was 20 μ m was obtained in the same manner as in the Production Example of the polymer powder (P-2) using the above-described emulsion obtained. The powder obtained (P-12) could be dissolved in methyl methacrylate completely, and the degree of swelling was equal to or more than 20-fold. The other physical properties are shown in Table 1.

(11) Production Example of polymer powder (P-13)

An emulsion in which the average particle diameter of the primary particle of a polymer was 0.18 μ m was obtained

in the same manner as in the Production Example of the polymer powder (P-6) except that the monomer to be added dropwise was a mixture consisting of 497.5 parts of methyl methacrylate, 2.5 parts of 1,3-butylene glycol dimethacrylate and 5 parts of sodium dialkylsulfosuccinate.

A crosslinked polymer powder (P-13) in which the average particle diameter of the secondary flocculate particle was $18 \mu\text{m}$ was obtained in the same manner as in the Production Example of the polymer powder (P-2) using the above-described emulsion obtained. The degree of swelling thereof was equal to or more than 20-fold. The other physical properties are shown in Table 1.

(12) Production Example of polymer powder (P-14)

An emulsion in which the average particle diameter of the primary particle of a polymer was $0.15 \mu\text{m}$ was obtained in the same manner as in the Production Examples of the polymer powders (P-1~P-3) except that the monomer to be added dropwise was a mixture consisting of 350 parts of methyl methacrylate, 150 parts of n-butyl acrylate and 5 parts of sodium dialkylsulfosuccinate.

A non-crosslinked polymer powder (P-14) in which the average particle diameter of the secondary flocculate particle was $30 \mu\text{m}$ was obtained in the same manner as in the Production Example of the polymer powder (P-2) (except that the inlet temperature/outlet temperature was 120°C / 50°C) using the above-described emulsion obtained. The

powder obtained (P-14) had a degree of swelling of 1.2-fold. The other physical properties are shown in Table 1.

(13) Production Example of polymer powder (P-15)

Into a reaction apparatus equipped with a condensation tube, thermometer, stirrer and nitrogen introducing tube were dissolved 800 parts of distilled water and 1 part of polyvinyl alcohol (degree of saponification : 88%, degree of polymerization : 1000), then a monomer solution obtained by dissolving 400 parts of methyl methacrylate and 0.5 parts of azobisisobutyronitrile was introduced, and the resulted mixture was heated up to 80°C with stirring at 400 rpm under nitrogen atmosphere over 1 hour and heated for 2 hours at the same temperature. Next, the mixture was heated up to 90°C and heated for 2 hours at the same temperature, then it was further heated at 120°C for completion of suspension polymerization to distill off the remaining monomers together with water to obtain a slurry. The resulted slurry was filtrated and washed, then dried by a hot-air drying machine at 50°C to obtain a non-crosslinked polymer powder (P-15) having an average particle diameter of 88 μ m. The powder obtained (P-15) had a degree of swelling of 1.2-fold. The other physical properties are shown in Table 1.

(14) Production Example of polymer powder (P-16)

A non-crosslinked polymer powder (P-16) having an average particle diameter of 350 μ m was obtained in the

same manner (except that the stirring speed was 300 rpm) as in the Production Example of the polymer powder (P-15). The powder obtained (P-16) had a degree of swelling of 1.2-fold. The other physical properties are shown in Table 1.

(15) Production Example of polymer powder (P-17)

A crosslinked polymer powder (P-17) was obtained having an average particle diameter of 30 μ m in the same manner (except that the stirring speed was 500 rpm) as in the Production Example of the polymer powder (P-15) except that the monomer solution to be introduced was composed of 400 parts of methyl methacrylate, 2 parts of neopentyl glycol dimethacrylate, 0.4 parts of n-dodecyl mercaptan and 1.2 parts of azobisisobutyronitrile. The powder obtained (P-17) had a degree of swelling of 5.6-fold. The other physical properties are shown in Table 1.

(16) Production Example of polymethyl methacrylate (B-1) in acrylic syrup

Into a reaction apparatus equipped with a condensation tube, thermometer, stirrer and nitrogen introducing tube were dissolved 800 parts of distilled water and 1 part of polyvinyl alcohol (degree of saponification : 88%, degree of polymerization : 1000), then a monomer solution obtained by dissolving 400 parts of methyl methacrylate, 2 parts of n-dodecyl mercaptan and 2 parts of azobisisobutyronitrile was introduced, and the

resulted mixture was heated up to 80°C with stirring at 400 rpm under nitrogen atmosphere over 1 hour and heated for 2 hours at the same temperature. Next, the mixture was heated up to 90°C and heated for 2 hours at the same temperature, then it was further heated at 120°C for completion of suspension polymerization to distill off the remaining monomers together with water to obtain a slurry. The resulted slurry was filtrated and washed, then dried by a hot-air drying machine at 50°C to obtain polymethyl methacrylate (B-1) having an average particle diameter of 93 μ m. The polymethyl methacrylate obtained (B-1) had a weight-average molecular weight of 40000. The physical properties thereof are shown in Table 2.

(17) Production Example of acrylic copolymer (B-2) in acrylic syrup

An acrylic copolymer (B-2) was obtained in the same manner as in the Production Example (14) except that the monomer solution to be introduced was composed 376 parts of methyl methacrylate, 24 parts of methyl acrylate, 1.2 parts of n-dodecyl mercaptan and 2 parts of azobisisobutyronitrile. The polymer obtained (B-2) had an average particle diameter of 350 μ m, and a weight-average molecular weight of 120000. The physical properties thereof are shown in Table 2.

(18) Production Example of acrylic copolymer (B-3) in acrylic syrup

An acrylic copolymer (B-3) was obtained in the same manner as in the Production Example (14) except that the monomer solution to be introduced was composed 368 parts of methyl methacrylate, 32 parts of n-butyl acrylate, 1.6 parts of n-dodecyl mercaptan and 2 parts of azobisisobutyronitrile. The polymer obtained (B-3) had an average particle diameter of 350 μ m, and a weight-average molecular weight of 70000. The physical properties thereof are shown in Table 2.

(19) Production Example of inorganic filler-containing resin particle (C)

To 100 parts of acrylic syrup composed of 69% of methyl methacrylate, 2 % of ethylene glycol dimethacrylate and 29% of the polymethyl methacrylate (B-1) obtained in the Production Example (16) were added 2.0 parts of t-butyl peroxy benzoate (trade name: Perbutyl Z, manufactured by NOF Corp.) as a curing agent, 0.5 parts of zinc stearate as an internal releasing agent and 0.25 parts of a white inorganic pigment or black inorganic pigment, then added 200 parts of aluminium hydroxide (trade name: Higilite H-310, manufactured by Showa Denko K.K.) as an inorganic filler, and further added 30 parts of the polymer powder (P-2) obtained in the Production Example (1), and the mixture was kneaded for 10 minutes by a kneader to obtain an acrylic premix.

Then, this acrylic premix was filled in a mold for

flat molding of 200 mm × 200 mm, and was subjected to heat and pressure-curing for 10 minutes under conditions of a mold temperature of 130°C and a pressure of 100 kg/cm² to obtain an acrylic artificial marble having a thickness of 10 mm. The resulted acrylic artificial marble was ground by a crusher to obtain a white or black inorganic filler-containing resin particle (C) having an average particle diameter of 350 μ m. The powder characteristics of this particle (C) are shown in Table 3.

Table 1

polymer powder	composition of polymer powder	powder characteristics of polymer powder						weight-average molecular weight
		average particle diameter of primary particle (μ m)	average particle diameter of secondary flocculated particle (μ m)	bulk density (g/ml)	oil absorption (ml/100g)	degree of swelling (-fold)	specific surface area (m^2/g)	
P-1	MMA=100	0.08	8	0.25	120	equal to or more than 20-fold	55	600000
P-2	MMA=100	0.08	30	0.40	100	equal to or more than 20-fold	51	600000
P-3	MMA=100	0.08	100	0.60	80	equal to or more than 20-fold	42	600000
P-4	MMA=100	0.11	50	0.50	90	equal to or more than 20-fold	49	900000
P-5	MMA/EA=96/4	0.20	20	0.38	100	equal to or more than 20-fold	26	700000
P-6	MMA=100	0.10	20	0.38	100	equal to or more than 20-fold	50	1400000
P-7	core phase: MMA/BDMA=99.9/0.1 shell phase: MMA=100	0.10	20	0.38	100	equal to or more than 20-fold	51	shell phase: 1400000
P-8	MMA=100	0.60	25	0.38	100	equal to or more than 20-fold	8.5	650000
P-9	MMA=100	0.10	20	0.38	100	equal to or more than 20-fold	50	400000
P-10	MMA=100	0.15	20	0.38	100	equal to or more than 20-fold	30	2500000
P-11	MMA=100	0.18	20	0.38	100	equal to or more than 20-fold	24	3800000
P-12	MMA=100	0.10	20	0.38	100	equal to or more than 20-fold	50	50000
P-13	MMA/BDMA=99.5/0.5	0.18	18	0.38	95	equal to or more than 20-fold	24	600000
P-14	MMA/nBA=70/30	0.15	30	0.60	60	1.2	0.3	1200000
P-15	MMA=100	88	-	0.70	50	1.2	0.1	1200000
P-16	MMA=100	350	-	0.73	50	1.2	0.07	1200000
P-17	MMA/NPGDMA =99.5/0.5	30	-	0.57	50	5.6	0.2	

MMA: methyl methacrylate EA: ethyl acrylate

BDMA: 1,3-butylene glycol dimethacrylate nBA: n-butyl acrylate

NPGDMA: neopentyl glycol dimethacrylate

Table 2

polymer (b)	composition of polymer (b)	powder characteristics of polymer (b)					
		average particle diameter (μ m)	bulk density (g/ml)	oil absorption (ml/100g)	degree of swelling (-fold)	specific surface area (m^2/g)	weight-average molecular weight
B-1	MMA=100	93	0.70	45	1.2	0.07	40000
B-2	MMA/MA=94/6	350	0.73	45	1.2	0.07	120000
B-3	MMA/nBA =92/8	350	0.73	45	1.2	0.07	70000

MMA: methyl methacrylate

MA: methyl acrylate

nBA: n-butyl acrylate

Table 3

inorganic filler - containing resin particle	powder characteristics of inorganic filler-containing resin particle					
	average particle diameter (μ m)	bulk density (g/ml)	oil absorption (ml/100g)	degree of swelling (-fold)	specific surface area (m^2/g)	
C	350	0.82	45	1.1	15	

[Example 1]

To 100 parts of acrylic syrup composed of 35% of methyl methacrylate, 30% of neopentyl glycol dimethacrylate and 35% of the polymethyl methacrylate (B-1) were added 1.5 parts of dicumyl peroxide (trade name: Percumyl D, manufactured by NOF Corp.) as a curing agent and 0.5 parts of zinc stearate as an internal releasing agent, then added 200 parts of aluminium hydroxide (trade name: Higilite H-310, manufactured by Showa Denko K.K.) as an inorganic filler, and further added 25 parts of the polymer powder (P-1) obtained in the Production Example (1), and the mixture was kneaded for 10 minutes by a kneader to obtain an acrylic premix. The resulted premix had no stickiness and excellent handling property even immediately after kneading.

Then, this resulted acrylic premix was filled in a mold for flat molding of 200 mm × 200 mm, and was subjected to heat and pressure-curing for 10 minutes under conditions of a mold temperature of 140°C and a pressure of 100 kg/cm² to obtain an acrylic artificial marble having a thickness of 10 mm. The surface of the resulted acrylic artificial marble had extremely high gloss, specular condition having no defect and remarkably excellent surface smoothness, and the appearance thereof was remarkably excellent.

[Examples 2 to 10]

Acrylic premixes were obtained in the same manner as in Example 1 except that the conditions were changed to

conditions shown in Table 4. In the column of curing agent, "Perbutyl Z" means t-butyl peroxy benzoate (trade name: Perbutyl Z, manufactured by NOF Corp.), "Perhexa 3M" means 1,1-bis(t-butyl peroxy)3,3,5-trimethylcyclohexane (trade name: Perhexa 3M, manufactured by NOF Corp.), "AIBN" means azobisisobutyronitrile (trade name: V-60, manufactured by WAKO PURE CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) and "Perbutyl O" means t-butyl peroxy octate (trade name: Perbutyl O, manufactured by NOF Corp.). The premixes of Examples 2 to 8 had no stickiness and excellent handling property even immediately after kneading. Though the premixes of Examples 9 and 10 had no stickiness and excellent handling property when they were aged at room temperature after kneading, a long time not shorter than 16 hours was necessary for the aging.

Then, acrylic artificial marbles each having a thickness of 10 mm were obtained in the same manner (each mold pressure in Examples 6 to 10 was 50 kg/cm^2) as in Example 1 except that these acrylic premixes obtained were used and the conditions were changed to conditions shown in Table 4. As is known from the results shown in Table 4, each appearance of the resulted artificial marbles was extremely excellent.

[Comparative Examples 1 to 5]

Acrylic premixes were obtained in the same manner as in Example 6 except that the polymer powders (P-13), (P-14), (P-15) and (P-16) and the inorganic filler-

containing resin particle (C) were used instead of the polymer powder (P-6) as shown in Table 4. The acrylic premixes of Comparative Examples 1 to 3 were aged at room temperature for thickening. A time not shorter than 16 hours was necessary for this thickening. The resulted premixes had stickiness and poor handling property. The acrylic premixes of Comparative Examples 4 and 5 had stickiness and poor handling property even 20 hours after kneading.

Then, acrylic artificial marbles each having a thickness of 10 mm were obtained in the same manner as in Example 6 using these acrylic premixes obtained. As is known from the results shown in Table 4, the surface of each acrylic artificial marble obtained had high gloss, however, it had pin-holes and the surface smoothness thereof was low, and the appearance was poor.

[Example 11]

To 100 parts of acrylic syrup composed of 48% of methyl methacrylate, 27% of neopentyl glycol dimethacrylate and 25% of the polymethyl methacrylate (B-1) were added 1.5 parts of t-butyl peroxy benzoate as a curing agent and 0.5 parts of zinc stearate as an internal releasing agent, then added as inorganic fillers 150 parts of aluminium hydroxide and black and white inorganic filler-containing resin particles (C) in the total amount of 70 parts, and further added 30 parts of the polymer powder (P-2), and the mixture

was kneaded for 10 minutes by a kneader to obtain an acrylic premix. The resulted acrylic premix had no stickiness and excellent handling property even immediately after kneading.

Then, this resulted acrylic premix was filled in a mold for flat molding of 200 mm × 200 mm, and was subjected to heat and pressure-curing for 10 minutes under conditions of a mold temperature of 130°C and a pressure of 100 kg/cm² to obtain a granite-like acrylic artificial marble having a thickness of 10 mm. The surface of the resulted granite-like artificial marble manifested specular condition having no defect at all, had extremely high gloss and remarkably clear grain pattern, and there was no unevenness in the grain pattern at all. Therefore, it was a grain-like artificial marble having extremely excellent design and good appearance.

[Examples 12 to 18]

Acrylic premixes were obtained in the same manner as in Example 11 except that the conditions were changed to conditions shown in Table 5. The premixes obtained had no stickiness and excellent handling property even immediately after kneading.

Then, granite-like acrylic artificial marbles each having a thickness of 10 mm were obtained in the same manner as in Example 11 except that these acrylic premixes obtained were used and the conditions were changed to conditions

shown in Table 5. As is known from the results shown in Table 5, each appearance of the surface of the resulted granite-like artificial marbles was extremely excellent. [Comparative Examples 6 and 7]

Acrylic premixes were obtained in the same manner as in Example 13 except that the polymer powders (P-13) and (P-15) were used instead of the polymer powder (P-2) as shown in Table 5. These acrylic premixes were aged at room temperature for thickening. A time not shorter than 16 hours was necessary for this thickening. The resulted premixes had stickiness and poor handling property.

Then, granite-like acrylic artificial marbles each having a thickness of 10 mm were obtained in the same manner as in Example 13 using these acrylic premixes obtained. Each surface of the artificial marbles obtained had high gloss, however, it had relatively indefinite grain pattern, and there was unevenness in the grain pattern, therefore, the surface was poor in design.

[Comparative Examples 8]

An acrylic premix was obtained in the same manner as in Example 11 except that the conditions were changed to conditions shown in Table 5. This acrylic premix obtained had stickiness and poor handling property even 20 hours after kneading.

Then, a granite-like acrylic artificial marble having a thickness of 10 mm was obtained in the same manner

as in Example 11 using this acrylic premix obtained. The surface of the artificial marble obtained had low gloss and indefinite grain pattern, and there was remarkable unevenness in the grain pattern, therefore, the surface was extremely poor in design.

[Example 19]

Acrylic syrup (100 parts) composed of 48% of methyl methacrylate, 25% of neopentyl glycol dimethacrylate, 2% of ethylene glycol dimethacrylate and 25% of the polymethyl methacrylate (B-1) was introduced into a vessel made of SUS, to this were added 3 parts of t-butyl peroxy benzoate as a curing agent and 0.5 parts of zinc stearate as an internal releasing agent, then they were mixed by agitating blades driven by an air motor. The resulting mixture was continuously transported at a speed of 103.5 g/minute by a gear pump manufactured by Kawasaki Heavy Industries, Ltd. to a hopper appended to a kneading extruder (KRC kneader manufactured by Kurimoto, Ltd., screw diameter is 50 mm, L/D is 13.7).

On the other hand, aluminium hydroxide as an inorganic filler was introduced into a vessel made of SUS appended to a screw feeder 1 manufactured by Kuma Engineering K.K. and then was introduced continuously into a hopper appended to a kneading extruder at a speed of 220 g/minute.

Further, the polymer powder (P-2) was introduced

into a vessel made of SUS appended to a screw feeder 2 manufactured by KUMA ENGINEERING CO., LTD. and then was introduced continuously into a hopper appended to an extruder at a speed of 25 g/minute.

Following the above-described manners, the acrylic syrup, polymer powder and inorganic filler were quantitatively introduced continuously, kneaded and thickened simultaneously in the kneading extruder to be extruded for giving continuously an acrylic premix in the form of a rope from the leading end port of the kneading extruder. The residence time of the materials in the kneading extruder was about 4 minutes. The resulted acrylic premix required no aging and was a dough-like material having excellent handling property without stickiness even immediately after discharged from the leading end port of the extruder.

Then, this resulted acrylic premix was filled in a mold for flat molding of 200 mm × 200 mm, and was subjected to heat and pressure-curing for 10 minutes under conditions of a mold temperature of 130°C and a pressure of 100 kg/cm² to obtain an acrylic artificial marble having a thickness of 10 mm. The surface of the resulted artificial marble had extremely high gloss, manifested specular condition having no defect at all, and had extremely high surface smoothness, therefore, the appearance thereof was remarkably excellent.

[Example 20]

An acrylic premix formed in the form of a sheet was obtained by continuously introducing the materials into the kneading extruder in the same manner as in Example 19 except that a die was fitted to the leading end of a kneading extruder. The resulted acrylic premix formed material required no aging, and was a dough-like material having excellent handling property without stickiness even directly after discharged from the die.

Then, an acrylic artificial marble having a thickness of 10 mm was obtained in the same manner as in Example 19 using this acrylic premix formed in the form of a sheet. The surface of the resulted artificial marble had extremely high gloss, manifested specular condition having no defect at all, and had extremely high surface smoothness, therefore, the appearance thereof was remarkably excellent.

[Examples 21 to 25]

Acrylic premixes formed in the form of a sheet were obtained in the same manner as in Example 20 except that the polymer powders (P-4), (P-7), (P-8), (P-9) and (P-10) were used instead of the polymer powder (P-2) as shown in Table 6. The resulted acrylic premix formed materials required no aging, and were dough-like materials having excellent handling property without stickiness even directly after discharged from the die.

Then, acrylic artificial marbles each having a

thickness of 10 mm were obtained in the same manner as in Example 19 using these acrylic premixes formed in the form of a sheet. Each surface of the resulted artificial marbles had extremely high gloss, manifested specular condition having no defect at all, and had extremely high surface smoothness, therefore, the appearance thereof was remarkably excellent.

[Comparative Examples 9 to 11]

Acrylic premixes were extruded in the same manner as in Example 20 except that the polymer powders (P-13), (P-16) and (P-17) were used instead of the polymer powder (P-2). The resulted acrylic premixes had not been sufficiently thickened, could not remain in the form of a sheet, and had extremely poor handling property with heavy stickiness.

Then, acrylic artificial marbles each having a thickness of 10 mm were obtained in the same manner as in Example 19 using these acrylic premixes. Each surface of the resulted artificial marbles had such defect as coagulation of the inorganic fillers due to uneven kneading, and poor surface smoothness, therefore, the appearance thereof was extremely poor.

[Example 26]

Acrylic syrup (100 parts) composed of 48% of methyl methacrylate, 15% of neopentyl glycol dimethacrylate, 2% of ethylene glycol dimethacrylate and 35% of the polymethyl

methacrylate (B-1) was introduced into a vessel made of SUS, to this were added 3 parts of t-butyl peroxy benzoate as a curing agent and 0.5 parts of zinc stearate as an internal releasing agent, then they were mixed by agitating blades driven by an air motor. The resulting mixture was continuously transported at a speed of 103.5 g/minute by a gear pump manufactured by Kawasaki Heavy Industries, Ltd. to a hopper appended to a kneading extruder (KRC kneader manufactured by Kurimoto, Ltd., screw diameter is 50 mm, L/D is 13.7).

On the other hand, aluminium hydroxide as an inorganic filler was introduced into a vessel made of SUS appended to a screw feeder 1 manufactured by Kuma Engineering K.K. and then was introduced continuously into a hopper appended to a kneading extruder at a speed of 170 g/minute.

Also, black and white inorganic filler-containing resin particles (C) were introduced into a vessel made of SUS appended to a screw feeder 2 manufactured by Kuma Engineering K.K. and then was introduced continuously into a hopper appended to a kneading extruder at a speed of 70 g/minute.

Further, the polymer powder (P-2) was introduced into a vessel made of SUS appended to a screw feeder 3 manufactured by Kuma Engineering K.K. and then was introduced continuously into a hopper appended to an

extruder at a speed of 25 g/minute.

Following the above-described manners, the acrylic syrup, polymer powder, inorganic filler and inorganic filler-containing resin particles were quantitatively introduced continuously, kneaded and thickened simultaneously in the kneading extruder to be extruded for giving continuously an acrylic premix in the form of a rope from the leading end port of the kneading extruder. The residence time of the materials in the kneading extruder was about 4 minutes. The resulted grain-like acrylic premix required no aging and was a dough-like material having excellent handling property without stickiness even immediately after discharged from the leading end port of the extruder.

Then, this resulted grain-like acrylic premix was filled in a mold for flat molding of 200 mm × 200 mm, and was subjected to heat and pressure-curing for 10 minutes under conditions of a mold temperature of 130°C and a pressure of 100 kg/cm² to obtain a granite-like acrylic artificial marble having a thickness of 10 mm. The surface of the resulted granite-like artificial marble manifested specular condition having no defect at all, had extremely high gloss and remarkably clear grain pattern, and there was no unevenness in the grain pattern at all. Therefore, it was a grain-like artificial marble having extremely excellent design and good appearance.

[Example 27]

A grain-like acrylic premix formed in the form of a sheet was obtained by continuously introducing the materials into the kneading extruder in the same manner as in Example 26 except that a die was fitted to the leading end of the kneading extruder. The resulted grain-like acrylic premix formed material required no aging, and was a dough-like material having excellent handling property without stickiness even directly after discharged from the die.

Then, a granite-like acrylic artificial marble having a thickness of 10 mm was obtained in the same manner as in Example 26 using this acrylic premix formed in the form of a sheet. The surface of the resulted granite-like artificial marble manifested specular condition having no defect at all, had extremely high gloss and remarkably clear grain pattern, and there was no unevenness in the grain pattern at all. Therefore, it was a granite-like artificial marble having extremely excellent design and good appearance.

[Examples 28 and 29]

Grain-like acrylic premixes formed in the form of a sheet were obtained in the same manner as in Example 27 except that the polymer powders (P-9) and (P-10) were used instead of the polymer powder (P-2) as shown in Table 7. The resulted grain-like acrylic premix formed materials

required no aging, and were dough-like materials having excellent handling property without stickiness even directly after discharged from the die.

Then, granite-like acrylic artificial marbles each having a thickness of 10 mm were obtained in the same manner as in Example 26 using these acrylic premixes formed in the form of a sheet. Each surface of the resulted granite-like artificial marbles manifested specular condition having no defect at all, had extremely high gloss and remarkably clear grain pattern, and there was no unevenness in the grain pattern at all. Therefore, it was a granite-like artificial marble having extremely excellent design and good appearance.

[Comparative Examples 12]

The acrylic syrup, inorganic filler and inorganic filler-containing resin particles were quantitatively introduced continuously without using a thickening agent (polymer powder) as shown in Table 7 to extrude a grain-like acrylic premix from the die. The residence time of the materials in the kneading extruder was about 4 minutes. The method for introduction of the materials was the same as that in Example 26 (except that the introduction speed from the screw feeder 1 was 200 g/minute and the introduction speed from the screw feeder 2 was 100 g/minute). The resulted grain-like acrylic premix had not been sufficiently thickened, could not remain in the form of a

sheet, and had extremely poor handling property with heavy stickiness.

Then, a granite-like acrylic artificial marble having a thickness of 10 mm was obtained in the same manner as in Example 26 using this acrylic premix. The resulted molded article had low gloss and extremely indefinite grain pattern. There was remarkable unevenness in the grain pattern. Therefore, it was extremely poor in design.

Table 4

	polymer powder		syrup	inorganic filler		initiator		internal releasing agent		thickening property of BMC	molding temperature (°C)	appearance of molded article	
	No.	amount added (parts by weight)		composition (% by weight)	amount added (parts by weight)	amount added (parts by weight)	kind	amount added (parts by weight)	kind			amount added (parts by weight)	gloss
Example 1	P-1	25	MMA/NPGDMA/B-1 =35/30/35	100	200	Percumyl D	1.5	zinc stearate	0.5	◎	140	◎	◎
Example 2	P-2	30	MMA/NPGDMA/B-1 =48/27/25	100	150	Perbutyl Z	1.5	zinc stearate	0.5	◎	130	◎	◎
Example 3	P-3	40	MA/BDMA/B-2 =65/15/20	100	190	Perhexa 3M	1.5	zinc stearate	0.5	◎	120	○	○
Example 4	P-4	25	MMA/EDMA/B-3 =65/3/32	100	210	AIBN	1.3	zinc stearate	1.0	◎	110	○	◎
Example 5	P-5	20	MMA/TMPTMA/B-1 =58/7/35	100	250	AIBN	1.3	zinc stearate	1.0	◎	100	○	◎
Example 6	P-6	20	MMA/TMPTMA/B-1 =58/7/35	100	250	Perbutyl O	1.3	zinc stearate	1.0	◎	95	○	◎
Example 7	P-7	20	MMA/TMPTMA/B-1 =58/7/35	100	250	Perbutyl O	1.3	zinc stearate	1.0	◎	95	○	◎
Example 8	P-8	20	MMA/TMPTMA/B-1 =58/7/35	100	250	Perbutyl O	1.3	zinc stearate	1.0	◎	95	○	◎
Example 9	P-11	25	MMA/NPGDMA/B-1 =40/25/35	100	170	Perbutyl Z	1.5	zinc stearate	0.5	○	130	○	◎
Example 10	P-12	25	MMA/NPGDMA/B-1 =40/25/35	100	170	Perbutyl Z	1.5	zinc stearate	0.5	○	130	○	◎
Comparative Example 1	P-13	20	MMA/TMPTMA/B-1 =58/7/35	100	250	Perbutyl O	1.3	zinc stearate	1.0	△	95	○	△
Comparative Example 2	P-14	20	MMA/TMPTMA/B-1 =58/7/35	100	250	Perbutyl O	1.3	zinc stearate	1.0	△	95	○	△
Comparative Example 3	P-15	20	MMA/TMPTMA/B-1 =58/7/35	100	250	Perbutyl O	1.3	zinc stearate	1.0	△	95	○	×
Comparative Example 4	p-16	20	MMA/TMPTMA/B-1 =58/7/35	100	250	Perbutyl O	1.3	zinc stearate	1.0	×	95	○	×
Comparative Example 5	C	20	MMA/TMPTMA/B-1 =58/7/35	100	250	Perbutyl O	1.3	zinc stearate	1.0	×	95	○	×

MMA: methyl methacrylate NPGDMA: neopentyl glycol dimethacrylate
 BDMA: 1,3-butylene glycol dimethacrylate TMPTMA: trimethylolpropane trimethacrylate
 EDMA: ethylene glycol dimethacrylate AIBN: azobisisobutyronitrile

Table 5

	syrup composition (% by weight)	BMC composition (parts by weight)					thickening property	molding temperature (°C)	appearance of molded article		
		syrup	inorganic filler	thickening agent	inorganic filler- containing resin particle	initiator			gloss	clearness of grain pattern	unevenness in grain pattern
Example 11	MMA/NPGDMA/B-1 =48/27/25	100	150	P-2 30	70	Perbutyl Z 1.5	⊙	130	⊙	⊙	⊙
Example 12	MMA/NPGDMA/EDMA /B-1=48/14/13/25	100	150	P-2 30	70	Perbutyl Z 1.5	⊙	130	⊙	⊙	⊙
Example 13	MMA/EDMA/B-1 =48/27/25	100	150	P-2 30	70	Perbutyl Z 1.5	⊙	130	○	⊙	⊙
Example 14	MMA/NPGDMA/B-1 =48/27/25	100	150	P-2 30	70	Perbutyl Z 1.5	⊙	130	○+	⊙	⊙
Example 15	MMA/NPGDMA/B-1 =48/27/25	100	150	P-2 30	70	Perbutyl Z 1.5	⊙	130	○	⊙	⊙
Example 16	MMA/NPGDMA/EDMA /B-1=48/15/2/35	100	170	P-2 25	70	Perhexa3M 2.5	⊙	130	⊙	⊙	⊙
Example 17	MMA/NPGDMA/B-1 =48/27/25	100	150	P-9 30	70	Perbutyl Z 1.5	⊙	130	⊙	⊙	○
Example 18	MMA/NPGDMA/B-1 =48/27/25	100	150	P-10 30	70	Perbutyl Z 1.5	⊙	130	⊙	⊙	○
Comparative Example 6	MMA/EDMA/B-1 =48/27/25	100	150	P-13 30	70	Perbutyl Z 1.5	△	130	○	△	△
Comparative Example 7	MMA/EDMA/B-1 =48/27/25	100	150	P-15 30	70	Perbutyl Z 1.5	△	130	○	△	△
Comparative Example 8	MMA/EDMA/B-1 =48/27/25	100	200	0	100	Perbutyl Z 1.5	×	130	△	×	×

MMA: methyl methacrylate

NPGDMA: neopentyl glycol dimethacrylate EDMA: ethylene glycol dimethacrylate

Table 6

	polymer powder		syrup		inorganic filler		initiator		internal releasing agent		molding temperature (°C)	continuous productivity of premix	shape stability of pre-mix	appearance of molded article	
	No.	amount added (parts by weight)	composition (% by weight)	amount added (parts by weight)	amount added (parts by weight)	amount added (parts by weight)	kind	amount added (parts by weight)	kind	amount added (parts by weight)				gloss	smoothness
Example 19	P-2	25	MMA/NPGDMA/EDMA /B-1=48/25/2/25	100	220	Perbutyl Z	3.0	zinc stearate	0.5	130	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
Example 20	P-2	25	MMA/NPGDMA/EDMA /B-1=48/25/2/25	100	220	Perbutyl Z	3.0	zinc stearate	0.5	130	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
Example 21	P-4	25	MMA/NPGDMA/EDMA /B-1=48/25/2/25	100	220	Perbutyl Z	3.0	zinc stearate	0.5	130	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
Example 22	P-7	25	MMA/NPGDMA/EDMA /B-1=48/25/2/25	100	220	Perbutyl Z	3.0	zinc stearate	0.5	130	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
Example 23	P-8	25	MMA/NPGDMA/EDMA /B-1=48/25/2/25	100	220	Perbutyl Z	3.0	zinc stearate	0.5	130	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
Example 24	P-9	25	MMA/NPGDMA/EDMA /B-1=48/25/2/25	100	220	Perbutyl Z	3.0	zinc stearate	0.5	130	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
Example 25	P-10	25	MMA/NPGDMA/EDMA /B-1=48/25/2/25	100	220	Perbutyl Z	3.0	zinc stearate	0.5	130	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
Comparative Example 9	P-13	25	MMA/NPGDMA/EDMA /B-1=48/25/2/25	100	220	Perbutyl Z	3.0	zinc stearate	0.5	130	×	×	×	×	△
Comparative Example 10	P-16	25	MMA/NPGDMA/EDMA /B-1=48/25/2/25	100	220	Perbutyl Z	3.0	zinc stearate	0.5	130	×	×	×	×	×
Comparative Example 11	P-17	25	MMA/NPGDMA/EDMA /B-1=48/25/2/25	100	220	Perbutyl Z	3.0	zinc stearate	0.5	130	×	×	×	×	×

MMA: methyl methacrylate

NPGDMA: neopentyl glycol dimethacrylate EDMA: ethylene glycol dimethacrylate

Table 7

	Syrup composition (% by weight)	BMC composition (parts by weight)					molding temperature (°C)	continuous productivity of premix	shape stability of premix	appearance of molded article		
		syrup	inorganic filler	thickening agent	inorganic filler-containing resin particle	initiator	internal releasing agent			gloss	clearness of grain pattern	unevenness in grain pattern
Example 26	MMA/NPGDMA/EDMA/B-1=48/15/2/35	100	170	P-2 25	70	Perbutyl Z 3.0	zinc stearate 0.5	130	⊙	⊙	⊙	⊙
Example 27	MMA/NPGDMA/EDMA/B-1=48/15/2/35	100	170	P-2 25	70	Perbutyl Z 3.0	zinc stearate 0.5	130	⊙	⊙	⊙	⊙
Example 28	MMA/NPGDMA/EDMA/B-1=48/15/2/35	100	170	P-9 25	70	Perbutyl Z 3.0	zinc stearate 0.5	130	⊙	⊙	⊙	○
Example 29	MMA/NPGDMA/EDMA/B-1=48/15/2/35	100	170	P-10 25	70	Perbutyl Z 3.0	zinc stearate 0.5	130	⊙	⊙	⊙	○
Comparative Example 12	MMA/NPGDMA/EDMA/B-1=48/15/2/35	100	200	- 0	100	Perbutyl Z 3.0	zinc stearate 0.5	130	X	X	X	X

MMA: methyl methacrylate NPGDMA: neopentyl glycol dimethacrylate

EDMA: ethylene glycol dimethacrylate

Thickening property of premix

◎: A mixture thickened immediately after kneading, and provided a premix having excellent handling property without stickiness.

○: A premix having excellent handling property without stickiness was obtained, however, a time not shorter than 16 hours was necessary for the thickening.

△: A time not shorter than 16 hours was necessary for the thickening, and the resulted premix had poor handling property with stickiness.

×: Stickiness remained even after 20 hours or more, and handling property was extremely poor.

Gloss of molded article

◎ : Gloss is extremely high.

○+: Gloss is rather high.

○ : Gloss is high.

△ : There is a gloss.

× : Gloss is low.

Surface smoothness of molded article

◎: There is no pin hole at all, and surface smoothness is extremely high.

○: There is no pin hole, and surface smoothness is high.

△: There are pin holes, and surface smoothness is low.

×: There are a lot of pin holes, and surface

smoothness is extremely low.

Clearness of grain pattern of molded article

⊙: Grain pattern is extremely clear, and extremely excellent in design.

○: Grain pattern is clear, and excellent in design.

△: Grain pattern is somewhat indefinite, and poor in design.

×: Grain pattern is indefinite, and extremely poor in design.

Unevenness of grain pattern of molded article

⊙: There is no unevenness in grain pattern at all, and design is extremely excellent.

○: There is no unevenness in grain pattern, and design is excellent.

△: There is unevenness in grain pattern, and design is poor.

×: There is heavy unevenness in grain pattern, and design is extremely poor.

Continuous productivity of premix

⊙: A mixture thickened immediately in kneading in an extruder and an acrylic premix having excellent handling property without stickiness was continuously obtained from the leading end of the extruder.

×: A mixture did not thicken in kneading in an extruder and the acrylic premix extruded from the leading

end of the extruder had extremely poor handling property with stickiness.

Shape stability of premix formed article

©: When a mixture was extruded through a die having a given form, a premix formed article having the given cross sectional form was obtained.

×: Though a mixture was extruded through a die having a given form, the acrylic premix extruded did not keep the given form.

As is apparent also from the above-described examples, an acrylic resin composition excellent in thickening property can be obtained by using as a thickening agent a specific polymer powder. Further, a premix suitable for high temperature molding and excellent in molding processability can be obtained by using this acrylic resin composition. Moreover, an acrylic artificial marble produced using this premix has excellent appearance and is very advantageous for industrial use.



Claims

1. An acrylic resin composition comprising a non-crosslinked polymer powder having a bulk density within the range from 0.1 to 0.7 g/ml, an oil absorption based on linseed oil within the range from 60 to 200 ml/100 g and a degree of swelling by methyl methacrylate of 16-fold or more, and acrylic syrup consisting essentially of methyl methacrylate or a (meth)acrylic monomer mixture (a) and polymethyl methacrylate or an acrylic copolymer (b).

2. The acrylic resin composition according to claim 1, wherein the weight-average molecular weight of the polymer powder is equal to or more than 100000.

3. The acrylic resin composition according to claim 1, wherein the specific surface area of the polymer powder is within the range from 1 to 100 m²/g.

4. The acrylic resin composition according to claim 1, wherein the average particle size of the polymer powder is within the range from 1 to 250 μ m.

5. The acrylic resin composition according to claim 1, wherein the polymer powder is a secondary flocculate obtained by flocculation between primary particles.

6. The acrylic resin composition according to claim 5, wherein the average particle diameter of the primary particle of the polymer powder is within the range from 0.03 to 1 μ m.

7. The acrylic resin composition according to claim



1, wherein the polymer powder is constituted of an acrylic polymer.

8. The acrylic resin composition according to claim 1, wherein the polymer powder has a core/shell structure.

9. An acrylic premix comprising the acrylic resin composition of claim 1 and an inorganic filler.

10. The acrylic premix according to claim 9 further comprising an inorganic filler-containing resin particle.

11. The acrylic premix according to claim 9 comprising a polyfunctional (meth)acrylate monomer as a part of the monomer mixture (a) constituting the acrylic resin composition.

12. The acrylic premix according to claim 11, wherein the polyfunctional (meth)acrylate monomer is neopentyl glycol dimethacrylate.

13. The acrylic premix according to claim 9 further comprising zinc stearate.

14. A method for producing an acrylic artificial marble in which the acrylic premix of claim 9 is subjected to heat and pressure-curing.

15. An acrylic premix obtained by kneading uniformly the constituent components of the acrylic resin composition of claim 1 and an inorganic filler and simultaneously thickening and extruding the mixture to continuously form the mixture into a desired form.

16. The method for producing an acrylic artificial



marble in which the acrylic premix of claim 15 is subjected to heat and pressure-curing.

17. A thickening agent consisting essentially of a non-crosslinked polymer powder having a bulk density within the range from 0.1 to 0.7 g/ml, an oil absorption based on linseed oil within the range from 60 to 200 ml/100 g and a degree of swelling by methyl methacrylate of 16-fold or more.

18. The thickening agent according to claim 17, wherein the weight-average molecular weight of the polymer powder is equal to or more than 100000.

19. The thickening agent according to claim 17, wherein the specific surface area of the polymer powder is within the range from 1 to $100\text{m}^2/\text{g}$.

20. The thickening agent according to claim 17, wherein the average particle diameter of the polymer powder is within the range from 1 to $250\ \mu\text{m}$.

21 The thickening agent according to claim 17, wherein the polymer powder is a secondary flocculate obtained by flocculation between primary particles.

22. The thickening agent according to claim 21, wherein the average particle diameter of the primary particle of the polymer powder is within the range from 0.03 to $1\ \mu\text{m}$.

23. The thickening agent according to claim 17, wherein the polymer powder is constituted of an acrylic



polymer.

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

There are disclosed an acrylic resin composition obtained by adding a non-crosslinked polymer powder having a bulk density within the range from 0.1 to 0.7 g/ml, an oil absorption based on linseed oil within the range from 60 to 200 ml/100 g and a degree of swelling by methyl methacrylate of 16-fold or more as a thickening agent to acrylic syrup; an acrylic premix obtained by mixing an inorganic filler with this composition; an acrylic premix obtained by extruding constituent components by a kneading extruder (9) to continuously form the mixture; and a method for producing an acrylic artificial marble in which these acrylic premixes are cured.

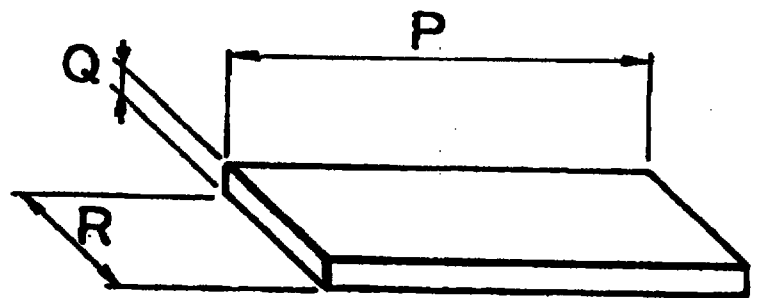
The acrylic resin composition blended with this thickening agent thickens in a short time, is suitable for high temperature molding, and improves productivity's of an artificial marble and the premix for it.

9805297-0
IP03世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C08L 33/06, C09K 3/00, C04B 26/06 // 111:54	A1	(11) 国際公開番号 WO97/40098 (43) 国際公開日 1997年10月30日 (30.10.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/01208 (22) 国際出願日 1997年4月9日 (09.04.97) (30) 優先権データ 特願平8/98186 1996年4月19日 (19.04.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP] 〒104 東京都中央区京橋二丁目3番19号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 池上幸弘 (IKEGAMI, Yukihiro) [JP/JP] 小柳精也 (KOYANAGI, Seiya) [JP/JP] 岸本祐一郎 (KISHIMOTO, Yuichiro) [JP/JP] 中原禎仁 (NAKAHARA, Yoshihito) [JP/JP] 〒461 愛知県名古屋市中区砂田橋四丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社 商品開発研究所内 Aichi, (JP) (74) 代理人 弁理士 若林 忠 (WAKABAYASHI, Tadashi) 〒107 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル8階 Tokyo, (JP)	(81) 指定国 CN, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書	
(54) Title: ACRYLIC RESIN COMPOSITION, ACRYLIC PREMIXES, PROCESS FOR PRODUCING ACRYLIC ARTIFICIAL MARBLE, AND THICKENER (54) 発明の名称 アクリル系樹脂組成物、アクリル系プレミックス、アクリル系人工大理石の製造方法及び増粘剤 (57) Abstract An acrylic resin composition comprising an acrylic syrup compounded with a thickener comprising a noncrosslinked polymer powder having a bulk density ranging from 0.1 to 0.7 g/ml, capable of absorbing linseed oil in an amount ranging from 60 to 200 ml/100g and exhibiting a degree of swelling of at least 16 in methyl methacrylate; an acrylic premix comprising this composition compounded with an inorganic filler; another acrylic premix continuously shaped by conducting kneading and extrusion of various components on a kneading extruder (9); and a process for producing an acrylic artificial marble which comprises curing the above acrylic premixes. The acrylic resin composition compounded with the above thickener has a viscosity increase within a short period of time and is suitable for high temperature molding to thereby enable enhancing the productivity of the artificial marble and premixes thereof.		



(57) 要約

嵩密度が0.1～0.7 g/mlの範囲内であり、アマニ油に対する吸油量が60～200 ml/100 gの範囲内であり、メチルメタクリレートに対する膨潤度が16倍以上である非架橋重合体粉末を、増粘剤としてアクリル系シラップに添加したアクリル系樹脂組成物；この組成物に無機充填剤を配合したアクリル系プレミックス；各構成成分を混練押し出し機（9）で押し出し連続的に賦型したアクリル系プレミックス；及び、これらアクリル系プレミックスを硬化するアクリル系人工大理石の製造方法が開示される。

この増粘剤を配合したアクリル系樹脂組成物は短時間で増粘し、高温成形に適し、人工大理石やそのプレミックスの生産性を向上させる。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	モルドガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア共和国	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	US	米国
CG	コンゴ	IT	イタリア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	JP	日本	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PT	ポルトガル		
CU	キューバ	KR	大韓民国	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	RU	ロシア連邦		
DE	ドイツ	LC	セントルシア	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LK	スリランカ				