

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0.1～0.7g/mlの範囲内であり、アマニ油に対する吸油量が60～200ml/100g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 $70\sim180\text{ ml}/100\text{ g}$ の範囲内であり、さらに好ましくは $80\sim140\text{ ml}/100\text{ g}$ 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、 $1\sim100\text{ m}^2/\text{g}$ 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する重合体粉末は、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有させるのが好ましい。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サイド、ラウロイルパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、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、ジクミルパーオキサイド、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有するものでもよい。

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熟成が不要で、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 μm 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 μm 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 μm 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 μm 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 μm 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 μm 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0.10μm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20μm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0.18μm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18μm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0.15μm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30μm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37.6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36.8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 ($\text{ml}/100\text{g}$)	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	100	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	49	90万
P-5	MMA/EA=96/4	0.20	20	0.38	100	20倍以上	26	70万
P-6	MMA=100	0.10	20	0.38	100	20倍以上	50	140万
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 ジェル相
P-8	MMA=100	0.60	25	0.38	100	20倍以上	8.5	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	24	250万
P-12	"	0.10	20	0.38	100	20倍以上	50	380万
P-13	MMA/BDMA=99.5/0.5	0.18	18	0.38	95	20倍以上	24	5万
P-14	MMA/nBA=70/30	0.15	30	0.60	60	1.2	0.3	60万
P-15	MMA=100	88	—	0.70	50	1.2	0.1	120万
P-16	"	350	—	0.73	50	1.2	0.07	120万
P-17	MMA/NPGDMA=99.5/0.5	30	—	0.57	50	5.6	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:n-ブチルアクリレート 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)	重量平均 分子量
B-1	MMA=100	93	0.70	45	1.2	0.07	4万
B-2	MMA/MA=94/6	350	0.73	45	1.2	0.07	12万
B-3	MMA/nBA=92/8	350	0.73	45	1.2	0.07	7万

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

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、硬化剤としてト-プ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%、ネオベ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 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 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 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 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 200 g/分、スクリーフィーダ 2 からの投入速度は 100 g/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 10 mm 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 (℃)	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	2.5	MMA/NPGDMA/B-1 =35/30/35	100	200	ハ ⁺ -アミルD	1.5	ステアリン酸亜鉛	0.5	◎	140	◎	◎
実施例 2	P-2	3.0	MMA/NPGDMA/B-1 =48/27/25	100	150	ハ ⁺ -ブチルZ	1.5	"	0.5	◎	130	◎	◎
実施例 3	P-3	4.0	MA/BDMA/B-2 =65/15/20	100	190	ハ ⁺ -ヘキサ3M	1.5	"	0.5	◎	120	○	○
実施例 4	P-4	2.5	MMA/EDMA/B-3 =65/3/32	100	210	AIBN	1.3	"	1.0	◎	110	○	◎
実施例 5	P-5	2.0	MMA/TMPTMA/B-1 =58/7/35	100	250	"	1.3	"	1.0	◎	100	○	◎
実施例 6	P-6	2.0	"	100	250	ハ ⁺ -ブチルO	1.3	"	1.0	◎	95	○	◎
実施例 7	P-7	2.0	"	100	250	"	1.3	"	1.0	◎	95	○	◎
実施例 8	P-8	2.0	"	100	250	"	1.3	"	1.0	◎	95	○	◎
実施例 9	P-11	2.5	MMA/NPGDMA/B-1 =40/25/35	100	170	ハ ⁺ -ブチルZ	1.5	"	0.5	○	130	◎	◎
実施例 10	P-12	2.5	"	100	170	"	1.5	"	0.5	○	130	◎	◎
比較例 1	P-13	2.0	MMA/TMPTMA/B-1 =58/7/35	100	250	ハ ⁺ -ブチルO	1.3	"	1.0	△	95	○	△
比較例 2	P-14	2.0	"	100	250	"	1.3	"	1.0	△	95	○	△
比較例 3	P-15	2.0	"	100	250	"	1.3	"	1.0	△	95	○	△
比較例 4	P-16	2.0	"	100	250	"	1.3	"	1.0	×	95	○	×
比較例 5	C	2.0	"	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 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)						増粘性	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 模様ム ラ
実施例11	MMA/NPGDMA/B-1 =48/27/25	100	150	P-2 30	70	ハ ⁺ -ブチル 1.5	ステアリン酸亜鉛 0.5	◎	130	◎	◎	◎
実施例12	MMA/NPGDMA/EDMA/B-1 =48/14/13/25	100	150	P-2 30	70	ハ ⁺ -ブチル 1.5	ステアリン酸亜鉛 0.5	◎	130	◎	◎	◎
実施例13	MMA/EDMA/B-1 =48/27/25	100	150	P-2 30	70	ハ ⁺ -ブチル 1.5	ステアリン酸亜鉛 0.5	◎	130	○	◎	◎
実施例14	MMA/NPGDMA/B-1 =48/27/25	100	150	P-2 30	70	ハ ⁺ -ブチル 1.5	ステアリン酸亜鉛 5.0	◎	130	○+	◎	◎
実施例15	MMA/NPGDMA/B-1 =48/27/25	100	150	P-2 30	70	ハ ⁺ -ブチル 1.5	エアロゾル 0.5	◎	130	○	◎	◎
実施例16	MMA/NPGDMA/EDMA/B-1 =48/15/2/35	100	170	P-2 25	70	ハ ⁺ -ヘキサ3M 2.5	ステアリン酸亜鉛 0.5	◎	130	◎	◎	◎
実施例17	MMA/NPGDMA/B-1 =48/27/25	100	150	P-9 30	70	ハ ⁺ -ブチル 1.5	ステアリン酸亜鉛 0.5	◎	130	◎	◎	○
実施例18	MMA/NPGDMA/B-1 =48/27/25	100	150	P-10 30	70	ハ ⁺ -ブチル 1.5	ステアリン酸亜鉛 0.5	◎	130	◎	◎	○
比較例6	MMA/EDMA/B-1 =48/27/25	100	150	P-13 30	70	ハ ⁺ -ブチル 1.5	ステアリン酸亜鉛 0.5	△	130	○	△	△
比較例7	MMA/EDMA/B-1 =48/27/25	100	150	P-15 30	70	ハ ⁺ -ブチル 1.5	ステアリン酸亜鉛 0.5	△	130	○	△	△
比較例8	MMA/EDMA/B-1 =48/27/25	100	200	- 0	100	ハ ⁺ -ブチル 1.5	ステアリン酸亜鉛 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)	プレス の連続 生産性	プレス の形状 安定性	成形品の 外観	
	No.	添加量 (重量部)	組成 (重量%)	添加量 (重量部)	添加量 (重量部)	種類	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	パーブチル	スズリン 酸亜鉛	3.0		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)	バ バ ッ ス の 連 続 生 産 性	バ バ ッ 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 様の鮮 明性	石目の 模様ム ラ
実施例26	MMA/NPGDMA /EDMA/B-1= 48/15/2/35	100	170	P-2 25 25	70	パーブチル 3.0	ステアリン酸亜鉛 0.5	130	◎	◎	◎	◎	◎
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	"	"	"	×	×	×	×	×

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

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amani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 $0.1 \sim 0.7 \text{ g/ml}$ 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 $1 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ 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 $1 \sim 250 \mu\text{m}$ 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 $0.03 \sim 1 \mu\text{m}$ 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。