

Ảnh hưởng của phụ gia lên tính chất cơ và độ co rút của đá hoa cương nhân tạo

• Phùng Hải Thiên Ân

Trường ĐH Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

• Đặng Tấn Tài

Trung Tâm Kỹ Thuật Nhựa – Cao Su Và Đào Tạo Quản Lý Năng Lượng

(Bài nhận ngày 20 tháng 03 năm 2013, nhận đăng ngày 28 tháng 3 năm 2014)

TÓM TẮT

Đá hoa cương nhân tạo là vật liệu composit gồm nhựa nhiệt rắn polyester không bão hòa và calcium carbonat. Bài báo này nghiên cứu ảnh hưởng của phụ gia lên độ co rút cũng như tính chất cơ học như độ bền uốn, độ bền va đập, độ cứng. Trong

bài báo này chúng tôi sẽ kiểm tra các phụ gia sau: anhydride maleic (AM), acrylonitrile butadiene styrene (ABS), methyl methacrylate (MMA) and polyvinyl acetate (PVAc) trong một khoảng hàm lượng dao động từ 5 – 20 phr.

Từ khóa: Đá hoa cương nhân tạo, nhựa nhiệt rắn, composit, tính chất cơ, phụ gia.

MỞ ĐẦU

Hạn chế khai thác các tài nguyên không thể thay thế được là một trong những vấn đề cấp thiết của xã hội, tác động đến cuộc sống của tất cả mọi người dù là công dân của quốc gia nào. Cùng với sự phát triển kinh tế, đời sống con người ngày càng được nâng cao, không những trong lĩnh vực vật chất tinh thần mà còn ở khía cạnh thẩm mỹ. Vấn đề trang trí nội thất trong thiết kế xây dựng ngày càng được chú trọng hơn và việc sử dụng đá tự nhiên trong lĩnh vực xây dựng cũng ngày càng tăng. Tuy nhiên, đá là một nguồn nguyên liệu không thể tái sinh được, hơn nữa việc khai thác đá gây nhiều tác động đến môi trường sinh thái. Nhu cầu đặt ra là làm sao giảm vấn đề khai thác đá nhưng vẫn cung cấp đầy đủ được một nguồn nguyên liệu thay thế tốt cho đá trong lĩnh vực xây dựng và thiết kế. Hơn nữa quá trình khai thác từ mỏ đá, vận chuyển đến nhà máy gia công tạo hình tốn khá nhiều chi phí vận chuyển.

Đá hoa cương nhân tạo có ưu điểm dễ gia công và định hình. Do đó, các công ty cũng như các nhà khoa học kỹ thuật đã nghiên cứu tổng hợp các vật liệu giả đá trên cơ sở các loại nhựa nhiệt rắn như polyester không no (UP), epoxy...kết hợp với các chất độn khác như CaCO_3 , Al(OH)_3 , bột đá hoa cương...để tạo ra các vật liệu composite có tính năng giả đá vừa đáp ứng được nhu cầu thẩm mỹ vừa đáp ứng được giá thành sản xuất.

Tổng hợp đá hoa cương nhân tạo được nghiên cứu và sản xuất chủ yếu ở nhiệt độ thường. Tuy nhiên để gia công các sản phẩm với nhiều chi tiết phức tạp cùng với kích thước nhỏ có độ chính xác cao, chúng tôi mong muốn thực hiện sản xuất trên cơ sở máy BMC (Bulk Moulding Compound). Vấn đề là nếu gia công trên máy BMC, trong quá trình hỗn hợp nhựa lưu trữ trong trục trước khi được đùn ra khuôn, nhiệt

độ trong trục xylan thường dao động trong khoảng trên dưới 80°C, nhiệt độ này sẽ thúc đẩy quá trình đóng rắn nhựa rất nhanh nếu sử dụng xúc tác methyl ethyl ketone peroxide (MEKPO), đó là lý do chúng tôi muốn thay đổi sử dụng xúc tác benzoyl peroxide (BPO) đóng rắn ở nhiệt độ cao để khắc phục khuyết điểm của MEKPO.

Ngoài ra việc thay đổi chất xúc tác đóng rắn cũng như nhiệt độ đóng rắn sẽ ảnh hưởng khá nhiều đến khả năng co ngót của nhựa sau khi đóng rắn, do đó chúng tôi khảo sát một loạt các chất phụ gia trước đây đã được sử dụng để làm giảm khả năng co ngót cũng như xem xét ảnh hưởng của chúng lên tính chất cơ lý của sản phẩm.

Từ những nhận định trên, trong phạm vi nghiên cứu này, chúng tôi sẽ khảo sát các ảnh hưởng của các phụ gia lên tính chất cơ lý của đá hoa cương nhân tạo trên một khoảng hàm lượng dao động lớn từ 1-10 phr. Tuy nhiên trước khi xem xét ảnh hưởng của các phụ gia này lên tính chất cơ lý, chúng tôi cũng muốn khảo sát xem tác dụng của chúng lên độ co ngót của nhựa UP.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Vật liệu

Unsaturated polyester (UP): sản xuất ở Trung Quốc, ký hiệu Palatal P5-954B, hàm lượng styrene trong UP được xác định theo phương pháp GCMS-HS là 37.40%

Benzoyl peroxide (BPO): do Trung Quốc sản xuất, dạng tinh thể trắng, độ tinh khiết 98%.

Styrene: do Trung Quốc sản xuất, độ tinh khiết 90%.

Tamol-N (chất trợ tương hợp), SM5512 (chất phá bọt): do Nhật sản xuất.

Anhydride maleic (AM), acrylonitrile butadiene styrene (ABS), methyl methacrylate (MMA) and polyvinyl acetate (PVAc) do Trung Quốc sản xuất.

Cách tạo mẫu

Các thành phần chính của mẫu composit giả đá được thể hiện trong Bảng 1.

Bảng 1. Thành phần chính trong composit giả đá

Thành phần	Khối lượng (phr)
UP	100
BPO	2
Tamol-N	3
SM-5512	1
CaCO ₃	150

Để khảo sát ảnh hưởng các phụ gia lên tính chất của composit giả đá chúng tôi lần lượt khảo sát các chất thể hiện trong Bảng 2 với hàm lượng thay đổi từ 1-10 phr.

Bảng 2. Thành phần phụ gia

Thành phần	Khối lượng (phr)
MMA	5, 10
ABS	5, 10
PVAc	5, 10
AM	5, 10

Các phụ gia AM, MMA, PVAc chúng tôi có thể đưa trực tiếp vào hỗn hợp composite giả đá. Tuy nhiên để đưa ABS vào trong hỗn hợp nhựa UP, trước tiên chúng tôi hòa tan ABS vào dung môi MMA theo tỷ lệ 1:1 trong 12 giờ, sau đó dùng tỷ lệ này ở các hàm lượng từ 5-10 phr cho vào hỗn hợp composite giả đá.

Mẫu sẽ được đổ khuôn theo các kích thước chuẩn ASTM D790 trong thời gian đóng rắn là 20 phút, nhiệt độ 110°C [1].

Phương pháp phân tích

Máy đo va đập Zwich/Roell HIT25P với pendulum là 15J. Máy đo uốn Memtron tốc độ uốn 5 mm/phút. Máy đo độ cứng Vicker Nanovea Series.

Phương pháp đo độ co ngót của nhựa UP với ảnh hưởng của phụ gia:

Khảo sát hiệu quả chống co ngót của PE, MMA, PVAc, AM, ABS với hàm lượng là 5 phr so với nhựa UP. Để thu được giá trị biến đổi thể tích của nhựa trước và sau khi đóng rắn, dùng

phương pháp đo thông qua tỷ trọng nhựa trước và sau khi đóng rắn. Tiến hành thí nghiệm theo các bước sau :

Cho nhựa vào các ống nghiệm ở cùng thể tích 21 ml ($V_0 = 21$ ml) (dùng pipet). Cân các ống nghiệm trên, ghi lại giá trị khối lượng nhựa ban đầu (m_0). Ngâm các ống nghiệm vào bể điều nhiệt ở nhiệt độ 110°C trong 20 phút cho nhựa đóng rắn hoàn toàn. Lấy nhựa ra cân lại khối lượng nhựa sau khi đóng rắn (m'). Ngâm mẫu nhựa đã đóng rắn vào ống đong chứa nước cất, dựa vào mực nước tăng lên dùng pipet 10 ml kiểm tra lại thể tích thay đổi, suy ra thể tích nhựa sau khi đóng rắn (V'). % thể tích co ngót được tính theo công thức sau :

$$\%V = \frac{V' - V_0}{V_0} \times 100\% = \left[\frac{\frac{1}{\rho'} - \frac{1}{\rho_0}}{\frac{1}{\rho_0}} \right] \times 100\% \quad [2]$$

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Ảnh hưởng của phụ gia lên sự co ngót của nhựa UP

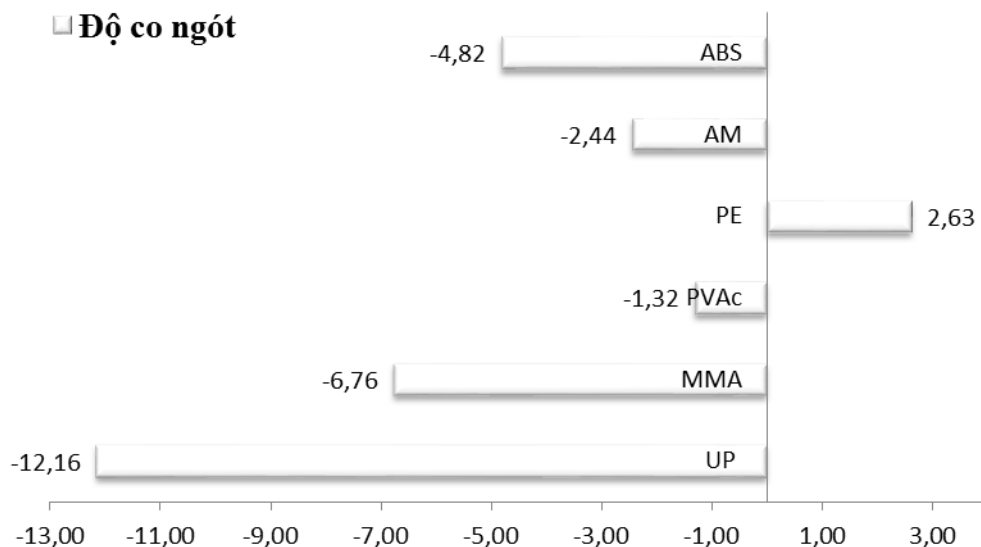
Khảo sát hiệu quả chống co ngót của UP với các LPA sau PE, MMA, AM, ABS/MMA và PVAc ở hàm lượng là 5 phr so với nhựa UP. Để thu được giá trị về sự biến đổi thể tích của nhựa trước và sau khi đóng rắn, chúng tôi dùng phương pháp đo thông qua tỷ trọng nhựa trước và sau khi đóng rắn.

Bảng 3. Khảo sát %V co ngót theo thể tích khi thay đổi LPA

Tên mẫu	m_0	V_0 (ml)	m'	V' (ml)	$\rho_0 = m_0/V_0$	$\rho' = m'/V'$	%V theo (2)
UP	28,66	21	28,46	18,60	1,36	1,53	-12,16
MMA	28,53	21	28,45	19,60	1,36	1,45	-6,76
PVAc	27,42	21	26,58	19,80	1,31	1,34	-1,32
PE	27,52	21	27,17	21,30	1,31	1,28	2,63
AM	25,55	21	25,06	20,00	1,22	1,25	-2,44
ABS	25,31	21	24,54	19,30	1,21	1,27	-4,82

Qua đồ thị Hình 1, mẫu UP có chứa PE có thể tích sau khi đóng rắn cao hơn trước khi đóng rắn do PE trở về mặt hóa học hơn so với MMA và PVAc,... khi đóng rắn với nhựa nền. Ngoài ra PE không tạo được hỗn hợp đồng nhất khi trộn với nhựa UP ở dạng lỏng nên khi đóng rắn hỗn hợp các hạt PE không tạo được liên kết với các thành phần trong hỗn hợp nhựa gây nên sự tách pha trong composite, dẫn đến thể tích của nhựa nền sau khi đóng rắn tăng. Mẫu có PVAc đạt hiệu quả cao trong việc làm giảm tính co ngót của nhựa sau đóng rắn.

Trong phần này chúng tôi chỉ khảo sát ảnh hưởng các phụ gia này lên độ co ngót của nhựa UP, mà không khảo sát ảnh hưởng lên trên hỗn hợp đá hoa cương nhân tạo vì hàm lượng bột đá được đưa lên đến 150 phr, bản thân bột đá cũng đã là một chất chống co ngót cho nhựa UP nên nếu cho thêm các phụ gia trên vào (hàm lượng chỉ có khoảng 5 phr) thì sẽ khó thấy ảnh hưởng của các phụ gia này do hàm lượng thấp hơn nhiều so với hàm lượng bột đá, và ảnh hưởng về sự co ngót của chúng sẽ không rõ ràng như trường hợp chỉ có nhựa nền UP.



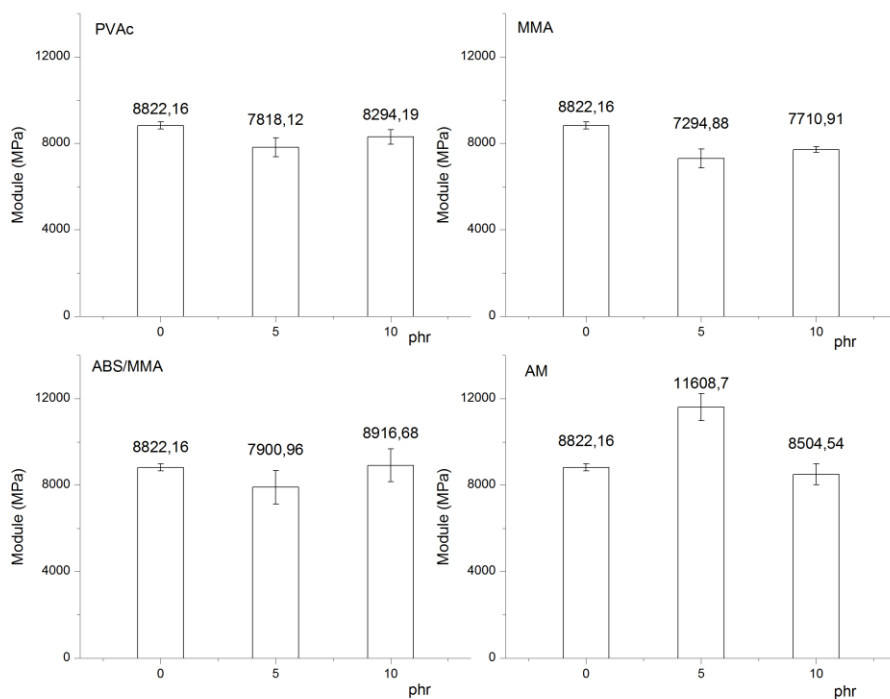
Hình 1. Ảnh hưởng của LPA lên độ co ngót của nhựa UP sau khi đóng rắn

Ảnh hưởng của phụ gia lên tính chất cơ lý của composit giả đá

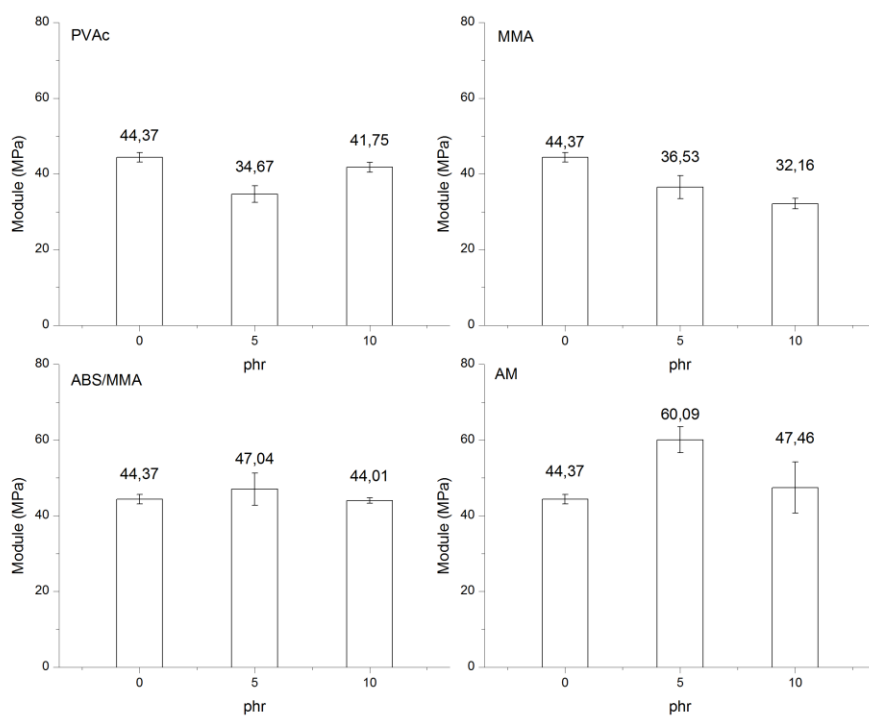
Trước đây các tác giả thường chủ yếu khảo sát của phụ gia lên độ co ngót của nhựa UP cũng như tương tác pha của chúng như các nhóm tác giả sau Mohamad Hosain Beheshty, Mehran Hayaty, and Mehdy Vafayan [3, 6], Xia Cao, L. James Lee [4-5], Z. Zhang, S. Zhu [7], N. Boyard, M. Vayer, C. Sinturel, R. Erre, P. Levitz [8]. Dựa trên khảo sát trước đây của các tác giả này, nhưng chúng tôi chỉ tập trung quan tâm đến ảnh hưởng của phụ gia lên tính chất cơ lý. Riêng đối với ABS, đây là loại nhựa nhiệt dẻo có khả năng chịu va đập cao nên chúng tôi muốn kiểm tra xem khi đưa vào composit giả đá, tính chất cơ lý có tăng không. Do ABS dạng hạt nên để phân tán tốt vào hỗn hợp composit UP và bột đá chúng tôi phải hòa tan ABS trong dung môi MMA.

Ảnh hưởng của phụ gia lên modul uốn, độ bền uốn, độ cứng HV

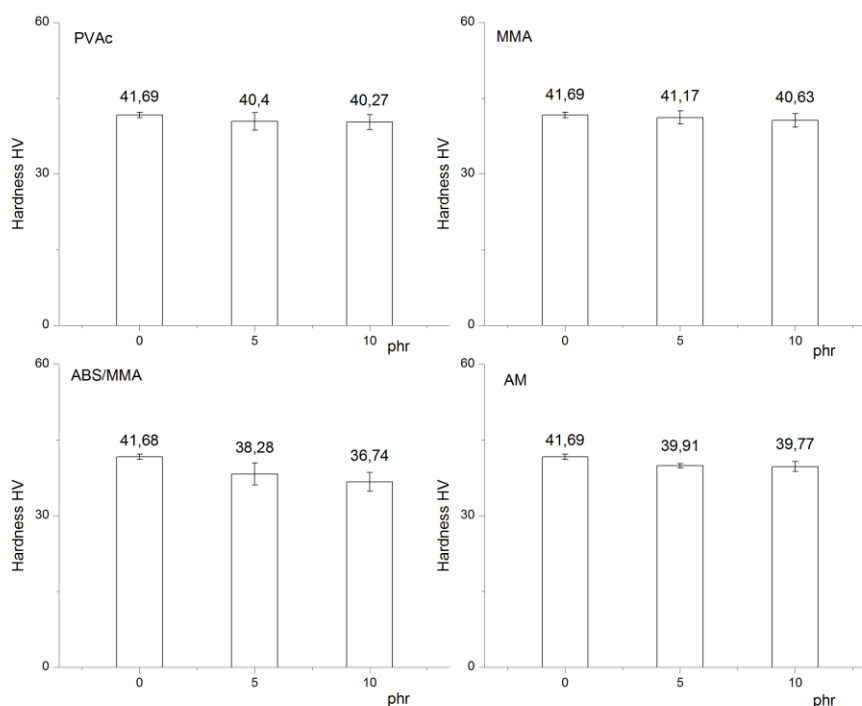
Khi tăng hàm lượng PVAc nhìn chung modul uốn và độ bền uốn đều giảm. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả nghiên cứu của tác giả Juan C. Lucas, Julio Borrajo và Roberto J. J. Williams [9] khi khảo sát ảnh hưởng của PVAc và CaCO₃ lên tính chất cơ học của nhựa UP khâu mạng. Các tác giả này cho rằng do sự tách liên kết giữa UP và bề mặt chất độn (dựa vào kết quả ảnh SEM) dẫn đến cấu trúc vật liệu yếu. Vậy PVAc làm giảm độ bền uốn và modul uốn của mẫu composite. Khi thay đổi thành phần PVAc từ 5 đến 10 phr, độ cứng HV có xu hướng giảm dần. Kết quả đo độ cứng cũng giống như kết quả đo uốn. Nguyên nhân của hiện tượng này cũng có thể được giải thích tương tự như trong khảo sát của nhóm tác giả Juan C. Lucas, Julio Borrajo và Roberto J. J. Williams [9].



Hình 2. Modul uốn của mẫu nhựa đá với các hàm lượng phụ gia khác nhau



Hình 3. Độ bền uốn của mẫu nhựa đá với các hàm lượng phụ gia khác nhau



Hình 4. Độ cứng HV của mẫu nhựa đá với các hàm lượng phụ gia khác nhau

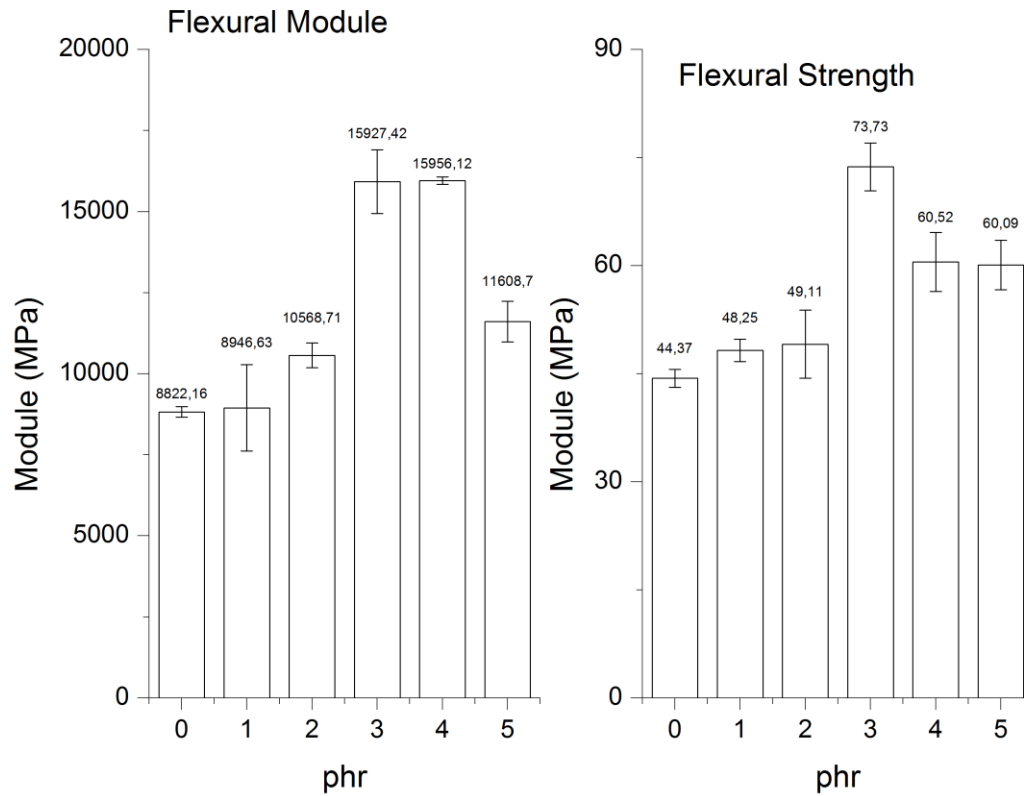
Khi thêm MMA vào hỗn hợp nhựa đá, modul uốn và độ bền uốn đều thay đổi theo chiều hướng giảm. Khi thay đổi thành phần MMA trong hỗn hợp nhựa đá, độ cứng HV (Hình 4) có chiều hướng giảm khi tăng hàm lượng MMA. Nguyên nhân MMA đóng vai trò như là chất pha loãng giống styren dẫn đến có sự cạnh tranh trong quá trình khâu mạng. Khi thêm vào MMA, tăng khả năng cạnh tranh của MMA với styren, UP trong quá trình đóng rắn. Kết quả là độ cứng cũng như modul uốn của các mẫu đều có xu hướng giảm

Khi cho ABS/MMA vào hỗn hợp composit UP và CaCO_3 , độ bền uốn, modul uốn, độ cứng HV đều giảm. Nguyên nhân có thể do ABS/MMA khi cho vào cạnh tranh với styren

trong quá trình đóng rắn UP do trong ABS có pha butadien, styren có thể tham gia vào quá trình đóng rắn hoặc có thể do một yếu tố khác xảy ra trong quá trình đóng rắn của hỗn hợp này cần phải được nghiên cứu thêm. Kết quả là modul uốn, độ bền uốn và độ cứng HV đều giảm.

Khi thêm vào AM với các hàm lượng khác nhau từ 5 đến 20 phr, tại hàm lượng AM 5 phr cho kết quả modul và độ bền uốn tăng khá cao.

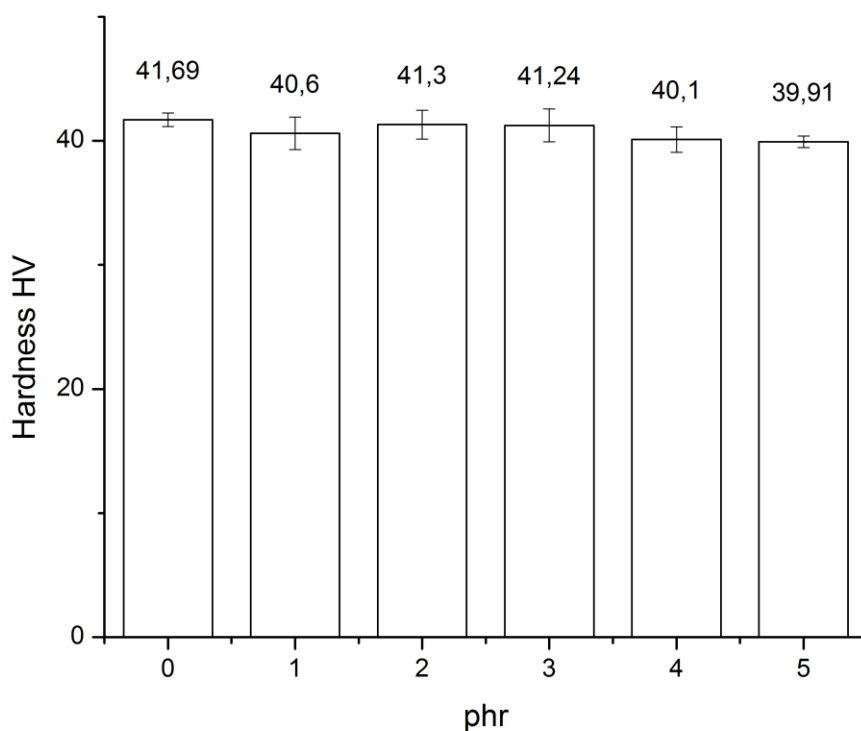
Để xác định rõ hàm lượng AM tối ưu chúng tôi tiếp tục khảo sát AM ở các hàm lượng 1,2, 3, 4 phr. Thay đổi hàm lượng AM thay đổi từ 1 đến 5 phr sau đó tiến hành đo uốn thu được kết quả trong Hình 5 dưới đây.



Hình 5. Modul uốn và độ bền uốn của mẫu nhựa đá với AM thay đổi từ 1-5 phr

Từ các giá trị trên cho thấy tại 3 phr AM, mẫu có modul uốn và độ bền uốn cao nhất. Kết quả tăng độ bền uốn cũng như modul uốn có thể do AM có chức năng tạo cầu góp phần tăng khả

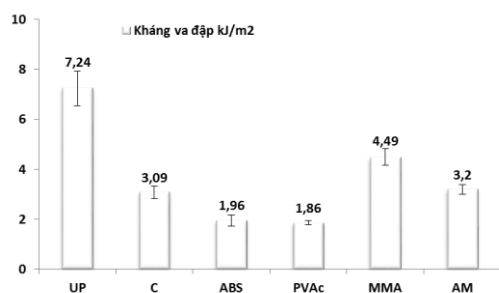
năng liên kết giữa các dây polyeste làm cho các thành phần trong hệ composit liên kết chặt khít hơn trong quá trình khâu mạng. Điều này làm cho vật liệu trở nên cứng bền hơn.



Hình 6. Độ cứng HV của mẫu nhựa giả đá với AM thay đổi

Khi thay đổi thành phần AM độ cứng HV hầu như thay đổi rất ít so với mẫu composite UP và 150 phr CaCO_3 . Tuy nhiên nếu so với độ cứng của mẫu khi dùng các chất khác thì độ cứng của composite khi thêm AM cao hơn.

Ảnh hưởng của các phụ gia lên khả năng kháng va đập của composit giả đá



Hình 7. Giá trị độ kháng va đập của mẫu composit khi thay đổi phụ gia

Mục đích của khảo sát này xem ảnh hưởng của LPA cũng như bột CaCO_3 lên tính chất kháng va đập của nhựa UP. Từ Hình 7 có thể thấy khi cho chất độn vào khả năng kháng va đập của nhựa giảm đáng kể từ 7,24 còn 3,09. Kế đến xem xét ảnh hưởng của LPA lên khả năng kháng va đập của composit giả đá nhận thấy MMA và AM cho kết quả tốt hơn nhiều so với PVAc và ABS/MMA.

Nguyên nhân có thể do liên kết giữa pha PVAc và ABS với nền composit UP và CaCO_3 yếu. Còn MMA liên kết tốt với pha styren trong composit nên tăng khả năng va đập của mẫu. MA có tác dụng như chất tạo cầu góp phần tăng khả năng liên kết giữa các pha trong hệ composit nên tăng cường độ kháng va đập của mẫu.

Kết quả đo uốn của mẫu và các sản phẩm thị trường được trình bày ở Bảng 4 như sau:

Bảng 4. Giá trị modul uốn và độ bền uốn của mẫu thực nghiệm và các sản phẩm

Thành phần	Modul uốn (MPa)	Độ bền uốn (MPa)
Mẫu thực nghiệm	15927 ± 979,86	73,73 ± 3,31
Sản phẩm của Dupont	8273,71	68,95 ^[***]
Sản phẩm của ReichHold	4309,22	108,25 ^[*]
Sản phẩm của Bulletin	3619,75	114,45 ^[**]

* *Product Bulletin, Reichhold Polylite 32154-25, Universal Marble/Onyx/Granite Resin, November 2009*

** *Product Bulletin Hexion 718-4734, Cultured Marble/Onyx "Swing", issued December 2005*

*** *Technical Bulletin, Performance Properties of Corian, C-1-2004*

Bảng trên chỉ có tính chất tham khảo, do kết quả đo uốn của các sản phẩm Dupont, ReichHold, Bulletin tuy cùng được đo trên cơ sở ASTM D790 và được trích dẫn từ bảng thông số kỹ thuật sản phẩm của nhà sản xuất, nhưng chúng tôi không biết được thành phần trong các sản phẩm này chỉ biết được thành phần chính gồm CaCO₃ và nhựa UP nên không thể so sánh một cách trực tiếp.

KẾT LUẬN

Chúng tôi đã khảo sát được hàm lượng và các loại phụ gia khác nhau ảnh hưởng lên độ co ngót của nhựa UP cũng như tính chất cơ lý của compozit giả đá. Các kết quả cho thấy ảnh hưởng của phụ gia lên độ co ngót của nhựa UP được thể hiện rất rõ qua bảng số liệu, AM và PVAc có khả năng giảm đáng kể sự co ngót của nhựa UP. Tuy nhiên ảnh hưởng của các phụ gia này lên tính chất cơ ngót của đá nhân tạo cần phải được nghiên cứu thêm, do hàm lượng bột đá đưa vào nhựa nền là khá lớn (150 phr) nên bản thân bột đá cũng đã là một chất chống co ngót cho nhựa

UP, dẫn đến hàm lượng bột đá lớn hơn nhiều so với hàm lượng phụ gia (5 phr) nên ảnh hưởng của phụ gia gần như bị che khuất bởi ảnh hưởng của bột đá.

Ngoài ra, thực nghiệm cho thấy AM với hàm lượng 3 phr cho kết quả cơ lý tốt. Ưu điểm của việc sử dụng AM: do trong cấu trúc phân tử của AM có nối đôi chưa liên kết nên trong quá trình đóng rắn nối đôi này sẽ có tác dụng tạo cầu nối làm tăng tính chất của compozit. Nhược điểm của việc sử dụng AM: AM có nhóm anhydric rất nhạy với nước nên theo thời gian thì nhóm anhydric này sẽ bị thủy phân ảnh hưởng đến tính chất compozit. Tuy nhiên do compozit giả đá theo phương pháp chế tạo luôn có một lớp bên ngoài (outer layer), lớp này có tác dụng bảo vệ bề mặt chống thấm nhờ vậy sẽ hạn chế quá trình thủy phân của nhóm anhydric. Thêm nữa, ABS, loại nhựa nhiệt dẻo có khả năng chịu va đập cao, trước khi thực nghiệm chúng tôi cho rằng ABS sẽ cải thiện tính chất của compozit nhưng kết quả thực nghiệm lại hoàn toàn ngược lại.

Effect of additives on shrinkage property of unsaturated polyester and mechanical properties of artificial stone

- **Phung Hai Thien An**

University of Science, VNU-HCM

- **Dang Tan Tai**

Plastic – Rubber Technology & Energy Conservation Training Center

ABSTRACT

Artificial stone is composite of unsaturated polyester and calcium carbonate that is mostly synthesized. This study aimed to investigate the effect of additives on shrinkage property of Unsaturated Polyester (UP) and mechanical properties of artificial stone such as flexural strength, impact strength, and hardness.

In this paper, we tested effect of additives such as anhydride maleic (AM), acrylonitrile butadiene styrene (ABS), methyl methacrylate (MMA) and polyvinyl acetate (PVAc) with varying concentrations from 1 – 10 phr under condition process includes 2 phr BPO, 110°C cured temperature and 20 mins cured time.

Keywords: *Unsaturated polyester, curing, composite, additives, artificial stone.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Y.J. Huang, and J.S. Leu, Curing of Unsaturated Polyester resins, Effect of temperature and initiator: Low temperature reactions, Department of Chemical Engineering, National Taiwan Institute of Technology, Taipei, Taiwan 107, Republic of China.
- [2]. Y.J. Huang, C.M. Liang, Volume shrinkage characteristics in the cure of low-shrink unsaturated polyester resins, *Polymer*, 37, 401-412 (1996).
- [3]. M.H. Beheshty, M. Hayaty, M. Vafayan, Evaluation of low-profile additives in the curing of unsaturated polyester resins at low temperatures, *Iranian Polymer Journal*, 15, 143-153 (2006).
- [4]. X. Cao, L.J. Lee, Control of shrinkage and residual styrene of unsaturated polyester resins cured at low temperatures : I, Effect of curing agents, *Polymer*, 44, 1893-1902 (2003).
- [5]. X. Cao, L.J. Lee, Control of shrinkage and residual styrene of unsaturated polyester resins cured at low temperatures: II. Effect of comonomer, *Polymer*, 44, 1507-1516 (2003).
- [6]. M. Hayaty, M.H. Beheshty, Shrinkage, cure characterization and processing of unsaturated polyester resin containing PVAc Low-profile additive, *Iranian Polymer Journal*, 13, 5, 389-396 (2004).
- [7]. Z. Zhang, S. Zhu, Microvoids in unsaturated polyester resins containing poly(vinyl acetate) and composites with calcium carbonate and glass fiber, *Polymer*, 41, 3861 – 3870 (2000).
- [8]. N. Boyard, M. Vayer, C. Sinturel, R. Erre, P. Levitz, Study of the porous network developed during curing of thermoset blends

- containing low molar weight saturated polyester, *Polymer*, 46, 661-669 (2005).
- [9]. J.C. Lucas, J. Borrajo, R.J.J. Williams, Cure of unsaturated polyester resins: 2. Influence of low-profile additives and fillers on the polymerization reaction, mechanical properties and surface rugosities, *Polymer*, 34, 1886-1890 (1993).
- [10]. Y.S. Yang, L.J. Lee, Microstructure formation in the cure of Unsaturated Polyester resins, Department of chemical engineering, The Ohio state University, Columbus, Ohio 43210, USA.
- [11]. C.H. Son, S.W. Cho, E.S. Park, Artificial Stone and associated methods, United States – Patent Application Publication – US 2009/0203818 A1.
- [12]. E.S. Park, Yeous-si, D.C. Rha, Composition for acrylate artificial stone, and associated methods, United States – Patent Application Publication – US 2008/0113124 A1.
- [13]. K. Nogi, C. Tani, N. Yukawa, T. Hashimoto, Granite-like Artificial Stone, United States – Patent Application Publication – US 5043377.
- [14]. T. Sakai, Artificial stone and method of manufacturing artificial stone, United States – Patent Application Publication – 6127458.
- [15]. T.D. Hapuarachi, T. Peijs, Aluminum trihydroxide in combination with ammonium polyphosphate as flame retardants for unsaturated polyester resins, *Express Polymer Letters*, 3, 743-751 (2009).