

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 777 888**

51 Int. Cl.:

C09K 3/00 (2006.01)

B01J 13/14 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

C08F 283/00 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.03.2011 PCT/JP2011/055945**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.09.2011 WO11118437**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2011 E 11759243 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2020 EP 2554618**

54 Título: **Microcápsula térmicamente expansible**

30 Prioridad:

07.09.2010 JP 2010200276

26.03.2010 JP 2010073249

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

06.08.2020

73 Titular/es:

SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. (100.0%)

4-4, Nishitemma 2-chome, Kita-ku

Osaka-shi, Osaka 530-8565, JP

72 Inventor/es:

NATSUI, HIROSHI;

YAMAUCHI, HIROSHI y

MORITA, HIROYUKI

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 777 888 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Microcápsula térmicamente expansible

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una microcápsula térmicamente expansible que mantiene una alta relación de expansión y apenas estalla y se acorta incluso a alta temperatura, una mezcla maestra de resina termoplástica espumable que comprende la microcápsula térmicamente expansible y un producto de espuma moldeada, que se produce usando estos productos. La presente invención también se refiere a un método para producir la microcápsula térmicamente expansible.

Técnica antecedente

15 Las microcápsulas térmicamente expansibles se han utilizado para diversas aplicaciones tales como agente de transmisión de diseño o agente de reducción de peso. También se han utilizado para pintar, tal como la tinta espumante y los papeles pintados, para conseguir una reducción del peso.

20 Como tal microcápsula térmicamente expansible, se conoce ampliamente una en la que un polímero de envoltura termoplástico incluye un agente de expansión volátil que se puede gasificar a una temperatura de reblandecimiento o inferior del polímero de envoltura. La bibliografía de patentes 1, por ejemplo, divulga un método para producir una microcápsula térmicamente expansible que incluye un agente de expansión volátil. Dicho método incluye la etapa de añadir una mezcla liposoluble y un catalizador de polimerización liposoluble a un medio de dispersión acuoso que contiene un dispersante, con agitación, para producir la polimerización de la suspensión. En este punto, la mezcla oleosa es una mezcla de un monómero y un agente de expansión volátil, tal como un hidrocarburo alifático de bajo punto de ebullición.

30 Aunque dicha microcápsula térmicamente expansible obtenida por este método es térmicamente expansible mediante gasificación del agente de expansión volátil a una temperatura relativamente baja de aproximadamente 80 a 130 °C, la microcápsula expandida desprende gases durante el calentamiento a alta temperatura o calentamiento durante un periodo de tiempo prolongado, lo que supone un problema, de forma que la relación de expansión disminuye. Además, debido a la insuficiente resistencia térmica y resistencia de la microcápsula térmicamente expansible, se puede producir la denominada 'deflacción' que colapsa la microcápsula a temperatura elevada.

35 La Bibliografía de patentes 2 divulga una microcápsula térmicamente expansible en la que se usa como envoltura un polímero que se puede obtener mediante polimerización de un monómero que contiene un grupo carboxilo con un monómero que tiene un grupo reactivo con un grupo carboxilo. La Bibliografía de patentes 2 informa que dicha microcápsula térmicamente expansible tiene una densidad de reticulación tridimensional reticulada y, por tanto, muestra fuerte resistencia al acortamiento, y tiene una resistencia térmica significativamente mejorada, incluso si la envoltura espumada es muy fina.

Sin embargo, la formación de reticulaciones tridimensionales rígidas tras la polimerización altera negativamente la expansión durante la espumación, de forma que la relación de expansión sigue siendo insuficiente.

45 Una microcápsula térmicamente expansible del documento JP 2005-213379 A es una en la que se ha incluido un sólido volátil y/o sublimable en una envoltura de polímero que consiste en un polímero fabricado a partir de (I) un monómero que contiene un grupo ciano, (II) un monómero de vinilo que tiene un grupo funcional (F1) bloqueado por un agente bloqueante y/o un agente de reticulación que contiene el grupo funcional (F1), y (III) un monómero de vinilo que tiene un grupo funcional (F2) reactivo con el grupo funcional (F1) y/o un agente de reticulación que contiene el grupo funcional (F2), y compuesto de los monómeros I, II y/o III como las unidades constitutivas esenciales.

50 Una composición de resina espumable que incluye una resina termoplástica, microcápsulas de expansión térmica y un agente espumante químico, en la que la T_s no es inferior a 120 °C, $T_{máx}$ no es inferior a 190 °C, y $T_s - T_c$ no es inferior a -30 °C y no superior a 6 °C, donde T_s denota una temperatura inicial de la espumación de las microcápsulas de expansión térmica, $T_{máx}$ denota una temperatura de espumación máxima de las microcápsulas de expansión térmica, y T_c denota una temperatura de descomposición del agente espumante químico, se muestra en el documento EP 2 615 130 A1, que es técnica anterior según el artículo 54(3) CEP.

60 **Lista de citas**

- Bibliografía de patentes

Bibliografía de patentes 1: publicación kokoku japonesa n.º Sho-42-26524 (JP-B S42-26524)

65 Bibliografía de patentes 2: documento WO 99/43758

Sumario de la invención**- Problemas técnicos**

5 La presente invención proporciona una microcápsula térmicamente expansible que mantiene una proporcionando de expansión y apenas estalla y se acorta incluso a alta temperatura, una mezcla maestra de resina termoplástica espumable y un producto de espuma moldeada que se ha producido usando la microcápsula térmicamente expansible, y un método para producir la microcápsula térmicamente expansible.

10 - Solución al problema

La presente invención proporciona la microcápsula térmicamente expansible de la reivindicación 1.

A partir de ahora en el presente documento, la presente invención se describe con detalle.

15 En una microcápsula térmicamente expansible, el uso de una envoltura que contiene una resina termoendurecible predeterminada y un polímero obtenido mediante polimerización de una composición de monómeros que contiene un monómero de tipo nitrilo y un monómero que tiene un grupo carboxilo mantiene una alta relación de expansión y suprime el estallido y el acortamiento a temperatura elevada, completando de esta forma la presente invención.

20 La microcápsula térmicamente expansible de la presente invención incluye un agente de expansión volátil como agente central en una envoltura formada de polímero. Dicha configuración permite la producción de un producto espuma moldeada, por ejemplo, por moldeo de una mezcla de la microcápsula térmicamente expansible de la presente invención combinada en una matriz de resina de forma que el agente central se gasifica y la envoltura se reblandece para expandirse mediante el calor generado durante el tratamiento de moldeo.

25 La composición de monómeros para formar el polímero contiene un monómero de tipo nitrilo. La composición de monómeros que contiene el monómero de tipo nitrilo proporciona una microcápsula térmicamente expansible que se puede obtener con elevadas propiedades de resistencia térmica y barrera contra gases.

30 El monómero de tipo nitrilo no está especialmente limitado, y sus ejemplos incluyen acrilonitrilo, metacrilonitrilo, α -cloroacrilonitrilo, α -etoxiacrilonitrilo, fumaronitrilo y una mezcla de los mismos. En particular, son preferibles acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Cada uno de estos se puede usar en solitario o uno o más de estos se pueden usar en combinación.

35 Con respecto a la cantidad de monómero de tipo nitrilo en la composición de monómeros, el límite inferior es preferentemente 50 partes en peso y el límite superior es preferentemente 99 partes en peso, para 100 partes en peso de la totalidad de componente monomérico. Si la cantidad del monómero de tipo nitrilo es menor de 50 partes en peso, las propiedades de barrera contra gases se pueden degradar para disminuir la relación de expansión. Si la cantidad es más de 99 partes en peso, la cantidad de grupo carboxilo puede ser demasiado pequeña. Como resultado, solamente se puede obtener un efecto insuficiente mediante el grupo carboxilo unido a la resina termoendurecible durante el tratamiento de espumación térmica.

40 El límite inferior es más preferentemente de 60 partes en peso y el límite superior es más preferentemente de 95 partes en peso.

La composición de monómeros contiene un monómero que tiene un grupo carboxilo, además del monómero de tipo nitrilo.

50 La composición de monómeros que contiene el monómero que tiene un grupo carboxilo proporciona una microcápsula térmicamente expansible en la que el grupo carboxilo y la resina termoendurecible están unidos entre sí mediante el calor generado durante el tratamiento de espumación térmica y, por tanto, la resistencia térmica y la durabilidad mejoran adicionalmente.

55 Los ejemplos del monómero que tiene un grupo carboxilo incluyen ácidos monocarboxílicos insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido crotónico y ácido cinámico, y ácidos dicarboxílicos insaturados tales como ácido maleico, ácido itacónico, ácido fumárico y ácido citracónico. Adicionalmente, también se pueden usar sales o anhídridos de los mismos. En particular, son preferibles ácido acrílico y ácido metacrílico.

60 Con respecto a la cantidad del monómero que tiene un grupo carboxilo en la composición de monómeros, el límite inferior es preferentemente 1 parte en peso y el límite superior es preferentemente 50 partes en peso, para 100 partes en peso de la totalidad de componente monomérico. Si la cantidad del monómero que tiene un grupo carboxilo es menor de 1 parte en peso, el efecto de unir el grupo carboxilo a la resina termoendurecible durante la espumación térmica puede ser insuficiente. Si la cantidad es más de 50 partes en peso, las propiedades de barrera contra gases de la envoltura pueden verse alteradas, dando como resultado una menor relación de expansión.

65

El límite inferior es más preferentemente de 5 partes en peso y el límite superior es más preferentemente de 40 partes en peso.

5 La composición de monómeros puede contener otro(s) monómero(s) copolimerizable(s) con el monómero de tipo nitrilo (a partir de ahora en el presente documento, simplemente citado como otro monómero), además del monómero de tipo nitrilo y el monómero que tiene un grupo carboxilo.

10 El uno o más monómeros no están especialmente limitados, y se pueden seleccionar según sea adecuado de acuerdo con las propiedades requeridas de la microcápsula térmicamente expansible a obtener. Sus ejemplos incluyen divinilbenceno, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de propilenglicol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de 1,9-hexanodiol, di(met)acrilato de polietilenglicol que tienen un peso molecular de 200 a 600, di(met)acrilato de glicerol, di(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de trimetilolpropano modificado con óxido de etileno, tri(met)acrilato de pentaeritritol, tri(met)acrilato de trialilformal, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol y di(met)acrilato de dimetilol-triciclohexano. Los ejemplos de los mismos incluyen además: ésteres de ácido acrílico tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y acrilato de dicitropentenilo; ésteres de ácido metacrílico tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo y metacrilato de isobornilo; y monómeros de vinilo tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acetato de vinilo y estireno. Cada uno de estos se puede usar en solitario o uno o más de estos se pueden usar en combinación.

25 Cuando la composición de monómeros contiene otro monómero, la cantidad de otro monómero en la composición de monómeros no está especialmente limitada. El límite superior de la misma es preferentemente 40 partes en peso para 100 partes en peso de la totalidad del componente monomérico. Si la cantidad de otro monómero es más de 40 partes en peso, la cantidad del monómero de tipo nitrilo está relativamente reducida, de forma que las propiedades de resistencia térmica y barrera contra gases de una microcápsula térmicamente expansible a obtener disminuyen. En dicho caso, la microcápsula térmicamente expansible puede estallar y acortarse con facilidad a temperatura elevada y no conseguir espumarse con una relación de expansión elevada.

30 La composición de monómeros puede contener además una sal de metal catiónico.

35 La adición de la sal de metal catiónico permite, por ejemplo, la formación de reticulaciones iónicas entre el grupo carboxilo del monómero que tiene un grupo carboxilo y el catión metálico y, en una microcápsula térmicamente expansible obtenida, la eficacia de reticulación de la envoltura se mejora para potenciar la resistencia térmica. En consecuencia, dicha microcápsula térmicamente expansible tiene menos propensión a estallar y acortarse a una temperatura elevada y puede espumarse a una elevada relación de expansión. Por otra parte, debido a la formación de reticulaciones iónicas, la elasticidad de la envoltura en la microcápsula térmicamente expansible a obtener es menos probable que disminuya incluso a elevada temperatura. Por tanto, es menos probable que dicha microcápsula térmicamente expansible estalle y se acorte y se puede espumar con una elevada relación de expansión incluso en el caso de moldearse por un método tal como moldeo por amasado, moldeo por calandrado, moldeo por extrusión y moldeo por inyección, en el que la microcápsula térmicamente expansible se somete a fuerzas de cizalladura tras combinarse con una matriz de resina.

45 El catión metálico que constituye la sal de metal catiónico no está especialmente limitado siempre que sea un catión metálico que pueda formar reticulaciones iónicas con un grupo carboxilo de un monómero que tiene un grupo carboxilo tal como un ácido metacrílico. Los ejemplos de los mismos incluyen iones de elementos tales como Na, K, Li, Zn, Mg, Ca, Ba, Sr, Mn, Al, Ti, Ru, Fe, Ni, Cu, Cs, Sn, Cr y Pb. Preferentemente, entre estos iones están los iones de Ca, Zn y Al que son metálicos catiónicos divalentes o trivalentes. Especialmente preferible es un ion Zn.

50 La sal de catión metálico es preferentemente un hidróxido de catión metálico. Cada uno de estos se puede usar en solitario o uno o más de estos se pueden usar en combinación.

55 Cuando dos o más de las sales de metal catiónico se utilicen en combinación, es preferible utilizar una sal formada por iones de un metal alcalinotérreo o de un metal alcalinotérreo, y una sal formada de un metal catiónico que no sea el metal alcalinotérreo o el metal alcalinotérreo en combinación. Los iones del metal alcalino o metal alcalinotérreo pueden activar grupos funcionales tales como un grupo carboxilo para fomentar la reticulación iónica entre el grupo funcional tal como un grupo carboxilo y el catión metálico diferente del metal alcalino o metal alcalinotérreo.

60 El metal alcalino o metal alcalinotérreo no está especialmente limitado, y sus ejemplos incluyen Na, K, Li, Ca, Ba y Sr. Preferentemente entre estos están Na y K que son materiales fuertemente básicos.

65 La cantidad de sal de catión metálico en la composición de monómeros no está especialmente limitada. Su límite inferior es preferentemente de 0,01 partes en peso y su límite superior es preferentemente 10 partes en peso, para 100 partes en peso de la totalidad de componente monomérico. Si la cantidad de la sal de catión metálico es menos de 0,01 partes en peso, es posible que no se obtenga suficientemente un efecto de mejorar la resistencia de la microcápsula térmicamente expansible obtenida. Si la cantidad de la sal de catión metálico es más de 10 partes en

peso, la microcápsula térmicamente expansible puede no espumarse con una relación de expansión elevada.

La composición de monómeros contiene preferentemente un iniciador de la polimerización.

- 5 El iniciador de la polimerización no está especialmente limitado, y sus ejemplos incluyen peróxidos de dialilo, peróxidos de diacilo, peroxiésteres, peroxicarbonatos y azocompuestos.

Los peróxidos de dialquilo no están especialmente limitados, y sus ejemplos incluyen peróxido de metiletilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de dicumilo y peróxido de isobutilo.

- 10 Los peróxidos de diacilo no están especialmente limitados, y sus ejemplos incluyen peróxido de benzoilo, peróxido de 2,4-diclorobenzoilo, y peróxido de 3,5,5-trimetilhexanoilo.

- 15 Los peroxiésteres no están especialmente limitados, y sus ejemplos incluyen peroxipivalato de t-butilo, peroxipivalato de t-hexilo, peroxineodecanoato de t-butilo, peroxineodecanoato de t-hexilo, peroxineodecanoato de 1-ciclohexil-1-metiletilo, peroxineodecanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxineodecanoato de cumilo y (peroxin- α,α -bis-neodecanoilo)diisopropilbenceno.

- 20 Los peroxidicarbonatos no están especialmente limitados, y sus ejemplos incluyen peroxidicarbonato de bis(4-t-butilciclohexilo), di-n-propil-peroxidicarbonato, peroxidicarbonato de diisopropilo, dicarbonato de di(2-etiletilperoxi), peroxidicarbonato de dimetoxibutilo y peroxidicarbonato de di(3-metil-3-metoxibutilo).

- 25 Los azocompuestos no están especialmente limitados, y sus ejemplos incluyen 2,2'-azobisisobutilonitrilo, 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y 1,1'-azobis(1-ciclohexanocarbonitrilo).

Si es necesario, la composición de monómero puede contener además un estabilizante, un absorbente de ultravioleta, un antioxidante, un agente antiestático, un material ignífugo, un agente de acoplamiento de silano, un agente colorante y similares.

- 30 El peso molecular promedio en peso de un polímero que se puede obtener mediante polimerización de la composición de monómeros anteriormente citada no está especialmente limitado, y el límite inferior es preferentemente 100.000 y el límite superior es preferentemente 2.000.000. Si el peso molecular promedio en peso es menor de 100.000, una microcápsula térmicamente expansible a obtener puede tener una resistencia menor de forma que puede estallar y acortarse fácilmente a temperatura elevada, sin poder espumarse a una elevada relación de expansión. Si el peso molecular promedio en peso es mayor de 2.000.000, una microcápsula térmicamente expansible a obtener puede tener una envoltura con una resistencia extremadamente elevada para que las propiedades espumantes disminuyan.

- 40 La envoltura de la microcápsula térmicamente expansible de la presente invención contiene una resina termoendurecible.

La resina termoendurecible se cura tras formación térmica de la microcápsula térmicamente expansible, no tras la polimerización de la composición de monómeros. Por tanto, la expansión durante la espumación no se altera, de forma que la relación de expansión aumenta.

- 45 Los ejemplos preferibles de la resina termoendurecible incluyen resina epoxi, resina de fenol, resina de melamina, resina de urea, resina de poliimida y resina de bismaleimida. En particular, la resina epoxi y la resina de fenol son preferibles.

- 50 La resina epoxi no está especialmente limitada, y sus ejemplos incluyen resinas epoxi de tipo bisfenol A, tipo bisfenol F, tipo fenólica de novolac, tipo novolac cresol, tipo dicitlopentadieno y tipo glicidilamina.

Los ejemplos de la resina de fenol incluyen las resinas fenólicas de tipo novolac, tipo resol y de tipo éter bencílico. En particular, la resina de fenólica de novolac es preferible.

- 55 La resina termoendurecible no tiene ningún doble enlace polimerizable de forma radicalaria.

- 60 Sin un doble enlace polimerizable de forma radicalaria, la resina termoendurecible no está directamente unida a la cadena principal de un polímero que se puede obtener mediante polimerización de la composición de monómeros que contiene un monómero de tipo nitrilo y un monómero que tiene un grupo carboxilo, de forma que la flexibilidad de la envoltura se mantiene en un alto nivel.

- 65 En un método convencional (por ejemplo, Bibliografía de patentes 2), el uso de un monómero que tiene un doble enlace polimerizable de forma radicalaria disminuye las propiedades de barrera contra gases de la envoltura, dando como resultado una menor relación de expansión.

La resina termoendurecible tiene al menos dos grupos funcionales reactivos con un grupo carboxilo por molécula. La inclusión de al menos dos grupos funcionales reactivos con un grupo carboxilo por molécula permite que la curabilidad de la resina termoendurecible sea mayor. Especialmente, cuando la composición de monómeros contiene un monómero que tiene un grupo carboxilo, el grupo carboxilo y la resina termoendurecible están más firmemente unidos entre sí mediante el calor generado durante la espumación térmica, de forma que la resistencia térmica y la durabilidad mejoran significativamente.

Los ejemplos del grupo funcional reactivo con un grupo carboxilo incluye los grupos epoxi, fenol, metilol y amino. En particular, un grupo epoxi es preferible. Se puede usar el mismo tipo de grupo funcional reactivo con un grupo carboxilo o, como alternativa, se pueden usar en combinación dos o más tipos de grupos funcionales, reactivo cada uno de ellos con un grupo carboxilo.

Los ejemplos de resina termoendurecible que no tiene un doble enlace polimerizable de forma radicalaria y al menos dos grupos funcionales reactivos con un grupo carboxilo por molécula incluyen resina epoxi, resina de fenol, resina de urea, resina de melamina, sorbitol poliglicidil éter (DENACOL EX-622), poliglicerol poliglicidil éter (DENACOL EX-521), diglicerol poliglicidil éter (DENACOL EX-421), glicerol poliglicidil éter (DENACOL EX-313), pentaeritritol poliglicidil éter (DENACOL EX-411), resorcinol glicidil éter (DENACOL EX-201), 1,6-hexanodiol glicidil éter (DENACOL EX-212), etilenglicol diglicidil éter y polietilenglicol diglicidil éter (DENACOL EX-810, todos suministrados por Nagase ChemteX Corporation).

La resina termoendurecible tiene preferentemente una temperatura de curado no inferior a 120 °C.

La resina termoendurecible que tiene una temperatura de curado de 120 °C o superior no se cura durante la polimerización de un polímero que se puede obtener mediante polimerización de la composición de monómeros que contiene un monómero de tipo nitrilo. Por tanto, la expansión durante la espumación térmica no se altera, lo que produce una relación de expansión más alta.

la temperatura de curado se determina midiendo una temperatura de gelificación tras calentar la muestra que contiene una resina termoendurecible y ácido cítrico.

La resina termoendurecible tiene una fracción de gel de menos del 5 % a T1.0 y una fracción de gel no inferior al 5 % a T1.5, en la que T1.0 indica una temperatura cuando el agente central muestra una presión de vapor de 1,0 MPa y T1.5 indica una temperatura cuando el agente central muestra una presión de vapor de 1,5 MPa.

La presión de vapor del agente central se puede calcular usando la ecuación de Antoine.

La fracción de gel de la resina termoendurecible se puede medir por hinchamiento de la resina termoendurecible usando un agente gelificante, y calculando después la relación de peso entre el peso seco del cuerpo hinchado y el peso total de la resina termoendurecible [peso seco del cuerpo hinchado/(peso de la resina termoendurecible + peso del agente gelificante)].

En este punto, se puede utilizar un agente gelificante predeterminado de acuerdo con el tipo de resina termoendurecible.

T1.0 está supuestamente cerca de la temperatura a la cual la microcápsula térmicamente expansible comienza a espumar.

En consecuencia, si la fracción de gel de la resina termoendurecible a T1.0 es del 5 % o más, la resina termoendurecible puede estar demasiado curada al principio de la espumación, de forma que la espumación se altera. Adicionalmente, junto con esto, la D_{máx} (desplazamiento máximo por espumación) de las partículas espumadas se puede reducir. Por otra parte, la tasa de expansión del producto de espuma moldeada se disminuye.

T1.5 está a una temperatura a la cual la presión interna del agente central aumenta y la rotura de la espuma y la desgasificación de la térmica de la microcápsula térmicamente expansible están implicados.

En consecuencia, si la fracción de gel de la resina termoendurecible a T1.5 es menos del 5 %, la envoltura se puede romper o desinflar si el curado de la resina termoendurecible no se ha realizado ya cuando la temperatura alcanza T1.5. Por otra parte, junto con esto, la microcápsula térmicamente expansible espumada puede tener una ΔT disminuida (durabilidad). Adicionalmente, la rotura de la espuma puede producirse fácilmente en el producto de espuma moldeada.

Las combinaciones ilustrativas de la resina termoendurecible y el agente central en la que la resina termoendurecible tiene una fracción de gel de menos del 5 % a T1.0 y del 5 % o más a T1.5 incluyen una combinación de Epikoto 828US (Japan Epoxy Resin Co., Ltd.) como la resina termoendurecible y una mezcla de isopentano (30 % en peso) e isooctano (70 % en peso) como el agente central, y una combinación de jER 630 (Japan Epoxy Resin Co., Ltd.) como la resina termoendurecible y una mezcla de una isopentano (70 % en peso) e isooctano (30 % en peso) como

el agente central.

Con respecto a la cantidad de resina termoendurecible en la envoltura, el límite inferior es preferentemente 0,01 % en peso y el límite superior es preferentemente 30 % en peso, para la totalidad de polímeros que constituyen la envoltura.

Si la cantidad de la resina termoendurecible es menos del 0,01 % en peso, es posible que las propiedades termoendurecibles no se expresen durante la espumación térmica. Si la cantidad de la resina termoendurecible es más del 30 % en peso, las propiedades de barrera contra gases de la envoltura pueden disminuir para alterar la espumación. El límite inferior es más preferentemente del 0,1 % en peso y el límite superior es más preferentemente del 15 % en peso. En este punto, la expresión "la totalidad de polímeros que constituyen la envoltura" se refiere a todos los polímeros que constituyen la envoltura salvo la resina termoendurecible.

La proporción entre el monómero que tiene un grupo carboxilo y la resina termoendurecible preferentemente no es menor de 1 (monómero que tiene un grupo carboxilo/resina termoendurecible ≥ 1). La proporción comprendida en este intervalo reduce las partes sin reaccionar de la resina termoendurecible y permite ejercer la curabilidad.

La microcápsula térmicamente expansible de la presente invención incluye un agente de expansión volátil como agente central.

En el presente documento, el agente de expansión volátil hace referencia a una sustancia que se gasifica a una temperatura no superior al punto de reblandecimiento de la envoltura.

Los ejemplos de agente de expansión volátil incluyen: hidrocarburos de bajo peso molecular tales como etano, etileno, propano, propeno, n-butano, isobutano, buteno, isobuteno, n-pentano, isopentano, neopentano, n-hexano, heptano y éter de petróleo; clorofluorocarburos tales como CCl_3F , CCl_2F_2 , CClF_3 y $\text{CClF}_2\text{-CClF}_2$; y tetraalquilsilanos tales como tetrametilsilano, trimetiletilsilano, trimetilisopropilsilano y trimetil-n-propilsilano. Entre estos, son especialmente preferibles isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, n-hexano, éter de petróleo y una mezcla de los mismos. Cada uno de estos agentes de expansión volátil se puede usar solos, o dos o más de estos se pueden usar en combinación.

En la microcápsula térmicamente expansible de la presente invención, se utiliza preferentemente un hidrocarburo que tiene un número de átomos de carbono de 10 o menos entre los agentes de expansión volátil mencionados anteriormente. El uso de dicho hidrocarburo consigue obtener una microcápsula térmicamente expansible que tiene una alta relación de expansión y comienza a espumar rápidamente.

Por otra parte, un compuesto pirolítico que se descompone pirolíticamente y se gasifica por calentamiento se puede usar como el agente de expansión volátil.

En la microcápsula térmicamente expansible de la presente invención, el límite inferior de la cantidad del agente de expansión volátil usado como agente central es preferentemente del 10 % en peso y el límite superior es preferentemente 25 % en peso.

El espesor de la envoltura varía de acuerdo con la cantidad del agente central. Cuando la envoltura se vuelve demasiado gruesa junto con la reducción en la cantidad del agente central, disminuyen las propiedades de espumación. El aumento en la cantidad del agente central hace que disminuya la resistencia de la envoltura. Cuando la cantidad del agente central está comprendida de 10 al 25 % en peso, se evita que la microcápsula térmicamente expansible se desinfe y las propiedades de espumación mejoran al mismo tiempo.

La temperatura de espumación máxima ($T_{\text{máx}}$) de la microcápsula térmicamente expansible de la presente invención no está especialmente limitada. El límite inferior de la misma es preferentemente de 200 °C. Si la temperatura de espumación máxima es menor de 200 °C, la microcápsula térmicamente expansible puede tener una resistencia térmica disminuida. En dicho caso, a una temperatura elevada, la microcápsula térmicamente expansible puede estallar y acortarse con facilidad y es posible que no consiga espumarse con una relación de expansión elevada. Además, si la temperatura de espumación máxima es menor de 200 °C, si se produce una mezcla maestra de granulos usando la microcápsula térmicamente expansible, la fuerza de cizalladura durante la producción del granulos puede producir la espumación, lo que supone un problema, no consiguiendo producir de forma estable una mezcla maestra de microgranulos sin espumar. El límite inferior de la temperatura de espumación máxima de la microcápsula térmicamente expansible es más preferentemente de 210 °C.

La temperatura de espumación máxima se refiere, en el presente documento, a la temperatura a la cual el desplazamiento del diámetro de la microcápsula térmicamente expansible alcanza el máximo valor cuando se compara la microcápsula térmicamente expansible con calentamiento y a temperatura ambiente.

Con respecto a la temperatura de inicio de la espumación (T_s) de la microcápsula térmicamente expansible de la presente invención, el límite superior es preferentemente 200 °C. Si la temperatura de inicio de la espumación es

mayor de 200 °C, especialmente en el caso del moldeo por inyección, es posible que la relación de expansión no aumente. El límite inferior de la temperatura de inicio de la espumación es más preferentemente de 130 °C y el límite superior es más preferentemente de 180 °C.

5 El tamaño de partícula promedio en volumen de la microcápsula térmicamente expansible de la presente invención no está especialmente limitado. El límite inferior es preferentemente de 10 µm y el límite superior es preferentemente de 50 µm. Si el tamaño de partícula promedio en volumen es menor de 10 µm, por ejemplo, cuando la microcápsula térmicamente expansible se combina con una matriz de resina y se moldea, las burbujas de un producto de espuma moldeada a obtener pueden ser posiblemente demasiado pequeñas, de forma que la reducción de peso es insuficiente. Si el tamaño de partícula promedio en volumen es mayor de 50 µm, por ejemplo, cuando la microcápsula térmicamente expansible se combina con una matriz de resina y se moldea, las burbujas de un producto de espuma moldeada a obtener pueden ser demasiado grandes, de forma que dicho moldeo tiene un problema en lo que respecta a la resistencia. El límite inferior del tamaño de partículas promedio en volumen es más preferentemente de 15 µm y el límite superior es más preferentemente de 40 µm.

15 El método para la producir la microcápsula térmicamente expansible de la presente invención no está particularmente limitado. Un método ilustrativo incluye las etapas de preparar un medio de dispersante acuoso; dispersar, en el medio de dispersión acuoso, una mezcla oleosa que contiene una composición de monómeros que contiene un monómero de tipo nitrilo y un monómero que tiene un grupo carboxilo, una resina termoendurecible que no tiene un doble enlace polimerizable de forma radicalaria y al menos dos grupos funcionales reactivos con un grupo carboxilo por molécula y un agente de expansión volátil; y polimerizar la composición de monómeros. Se obtiene de esta manera una microcápsula de expansión térmica que comprende una envoltura que contiene una resina termoendurecible y un polímero que se puede obtener mediante polimerización de una composición de monómeros que contiene un monómero de tipo nitrilo y un monómero que tiene un grupo carboxilo, y un agente de expansión volátil incluido en la envoltura como agente central.

20 En la etapa de preparar un medio de dispersión acuoso, por ejemplo, un recipiente de reacción de polimerización se llena de agua, un estabilizante de la dispersión y un estabilizante auxiliar, si es necesario, de manera que se prepara un medio de dispersión acuoso que contiene un estabilizante de la dispersión. El medio de dispersión acuoso puede contener además un nitrito de metal alcalino, cloruro estannoso, cloruro estánnico, dicromato de potasio y similares, si es necesario.

30 El estabilizante de la dispersión no está especialmente limitado, y sus ejemplos incluyen sílice, fosfato de calcio, hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, hidróxido férrico, sulfato de bario, sulfato de calcio, sulfato de sodio, oxalato de calcio, carbonato de calcio, carbonato de calcio, carbonato de bario y carbonato de magnesio.

40 El estabilizante auxiliar no está especialmente limitado, y sus ejemplos incluyen un producto de condensación de dietanolamina y ácido dicarboxílico alifático, un producto de condensación de urea y formaldehído, un compuesto que contiene nitrógeno solubles en agua, poli(óxido de etileno), hidróxido de tetrametilamonio, gelatina, metilcelulosa, poli(alcohol vinílico), sulfosuccinato de dioctilo, éster de sorbitán y diversos emulsionantes.

45 El compuesto que contiene nitrógeno soluble en agua no está especialmente limitado, y sus ejemplos incluyen polivinilpirrolidona, polietilenimina, alquilamina polioxi-etilenada, (met)acrilato de polidialquilaminoalquilo (por ejemplo metacrilato de polidimetilaminoetilo, acrilato de polidimetilaminoetilo), (met)acrilamida de polidialquilaminoalquilo (por ejemplo acrilamida de polidimetilaminoetilo, metacrilamida de polidimetilaminopropilo), poli(acrilamida), acrilamida policatiónica, poliaminosulfona y polialilamina. En particular, la polivinilpirrolidona se encuentra preferiblemente comprendida entre estas.

50 La combinación del estabilizante de la dispersión y el estabilizante auxiliar no está especialmente limitada, y sus ejemplos incluyen una combinación de sílice coloidal y un producto de condensación, una combinación de sílice coloidal y un compuesto que contiene nitrógeno soluble en agua, y una combinación de un emulsionante y uno de hidróxido de magnesio y fosfato de calcio. En particular, entre estos, es preferible la combinación de sílice coloidal y un producto de condensación. El producto de condensación es preferentemente un producto de condensación de dietanolamina y un ácido dicarboxílico alifático. Es especialmente preferible un producto de condensación de dietanolamina y ácido adípico, y un producto de condensación de dietanolamina y ácido itacónico.

60 Si se utiliza la sílice coloidal como el estabilizante de la dispersión, la cantidad de sílice coloidal no está especialmente limitada, y se puede determinar adecuadamente según el tamaño de partícula de la microcápsula térmicamente expansible diana. El límite inferior es preferentemente 1 parte en peso y el límite superior es preferentemente 20 partes en peso, para 100 partes en peso de la totalidad de componente monomérico. El límite inferior es más preferentemente de 2 partes en peso y el límite superior es más preferentemente de 10 partes en peso.

65 Si el producto de condensación del compuesto que contiene nitrógeno soluble en agua se utiliza como el estabilizante auxiliar, la cantidad del producto de condensación o del compuesto que contiene nitrógeno soluble en agua no está especialmente limitada, y se puede determinar adecuadamente según el tamaño de partícula de la

microcápsula térmicamente expansible diana. El límite inferior es preferentemente 0,05 partes en peso y el límite superior es preferentemente 2 partes en peso, para 100 partes en peso de la totalidad de componente monomérico.

5 El medio de dispersión acuoso puede contener además sales inorgánicas tales como cloruro de sodio y sulfato de sodio, además del estabilizante de la dispersión y el estabilizante auxiliar. La adición de dicha sal inorgánica proporciona una microcápsula térmicamente expansible en la que la forma de las partículas es más uniforme.

10 La cantidad de sal inorgánica no está especialmente limitada, y el límite superior es preferentemente 100 partes en peso para 100 partes en peso de la totalidad del componente monomérico.

15 El medio de dispersión acuoso se prepara por adición del estabilizante de la dispersión y del estabilizante auxiliar a agua desionizada. El pH del agua desionizada se puede determinar adecuadamente según el tipo de estabilizante de la dispersión y el estabilizante auxiliar a utilizar. Cuando sílice como la sílice coloidal se utiliza como el estabilizante de la dispersión, por ejemplo, se añade un ácido tal como ácido clorhídrico, si es necesario, para ajustar el pH del sistema de 3 a 4 y la polimerización se lleva a cabo en la etapa posterior que se describe más adelante en condiciones ácidas. Cuando se utiliza hidróxido de magnesio o fosfato de calcio como el estabilizante de la dispersión, el sistema se alcaliniza de forma que la polimerización se lleva a cabo en la etapa posterior que se describe más adelante en condiciones alcalinas.

20 En la producción de la microcápsula térmicamente expansible de la presente invención, posteriormente, una mezcla oleosa que contiene la composición de monómeros, la resina termoendurecible y el agente de expansión volátil se dispersa en el medio de dispersión acuoso.

25 En esta etapa, la composición de monómeros, la resina termoendurecible y el agente de expansión volátil se pueden añadir individualmente al medio de dispersión acuoso para preparar la mezcla oleosa en el medio de dispersión acuoso. De manera habitual, se mezclan de forma preliminar para formar una mezcla oleosa antes de añadirse al medio de dispersión acuoso. En este caso, la mezcla oleosa y el medio de dispersión acuoso se pueden preparar por separado en diferentes recipientes, y después mezclarse con agitación en otro recipiente para que la mezcla oleosa se disperse en el medio de dispersión acuoso. Después de eso, la dispersión se puede introducir en un
30 recipiente de reacción de polimerización.

35 Se utiliza un iniciador de la polimerización para polimerizar los monómeros de la composición de monómeros. El iniciador de la polimerización se puede añadir de forma preliminar a la mezcla oleosa o añadirse después de mezclar el medio de dispersión acuoso y la mezcla oleosa con agitación en un recipiente de reacción de polimerización.

En la etapa donde una mezcla oleosa que contiene la composición de monómeros y el agente de expansión volátil se dispersa en el medio de dispersión acuoso, la mezcla oleosa se dispersa mientras se emulsiona para tener un tamaño de partícula determinado en el medio de dispersión acuoso.

40 El método de emulsión/dispersión no está especialmente limitado, y sus ejemplos incluyen un método para agitar los materiales con un homomixer (un homomixer suministrado por, por ejemplo, Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd.) o similares, y un método para introducir los materiales en una máquina de dispersión estática tal como un mezclador en línea y una máquina de dispersión con elementos de tipo estático. La máquina de dispersión estática se puede cargar individualmente con el medio de dispersión acuoso y la mezcla oleosa o cargarse con la dispersión preparada
45 mezclando y agitando de forma preliminar el medio de dispersión acuoso y la mezcla oleosa.

50 En la producción de la microcápsula térmicamente expansible de la presente invención, posteriormente, la composición de monómeros se copolimeriza. El método de polimerización no está especialmente limitado, y sus ejemplos incluyen la polimerización de la composición de monómeros mediante calentamiento.

55 En consecuencia, se produce una microcápsula térmicamente expansible que comprende: una envoltura que contiene una resina termoendurecible y un polímero que se puede obtener mediante polimerización de la composición de monómeros que contiene un monómero de tipo nitrilo y un monómero que tiene un grupo carboxilo; y un agente de expansión volátil incluido en la envoltura como agente central. La microcápsula térmicamente expansible obtenida se puede someter posteriormente a deshidratación y secado.

60 Las aplicaciones de la microcápsula térmicamente expansible de la presente invención no están especialmente limitadas. Por ejemplo, la microcápsula térmicamente expansible de la presente invención se combina con una matriz de resina y después se moldea con un método de moldeo tal como moldeo por extrusión y moldeo por inyección. Después, se produce un producto de espuma moldeada en el que se consiguen todas las propiedades de protección, aislamiento térmico, propiedades de absorción de sonido, propiedades de amortiguación y de reducción de peso. La microcápsula térmicamente expansible de la presente invención apenas estalla y se acorta incluso a alta temperatura y espuma con una elevada relación de expansión y, por tanto, la microcápsula térmicamente expansible se utiliza favorablemente para moldear espuma que comprende la etapa de calentamiento a alta temperatura.

65 Una mezcla maestra de gránulos que se puede obtener añadiendo una matriz de resina tal como una resina

5 termoplástica a la microcápsula térmicamente expansible de la presente invención se puede conformar en un producto de espuma moldeada según un método en el cual la mezcla maestra de gránulos se moldea con un método de moldeo tal como moldeo por inyección y la microcápsula térmicamente expansible en el gránulo se deja espumar mediante el calor generado durante el moldeo. Dicha mezcla maestra es también un aspecto de la presente invención.

10 La resina termoplástica no está especialmente limitada, siempre que no altere el objetivo de la presente invención. Los ejemplos de la misma incluyen: resinas termoplásticas comunes tales como poli(cloruro de vinilo), poliestireno, polipropileno, poli(óxido de propileno) y polietileno; y plásticos de diseño tales como politereftalato de butileno, nailon, policarbonato y politereftalato de etileno. Por otra parte, también son de utilidad los elastómeros termoplásticos de tipo etileno, tipo cloruro de vinilo, tipo olefina, tipo uretano y tipo éster. Estas resinas se pueden usar en combinación.

15 La cantidad adecuada de la microcápsula térmicamente expansible es de 0,5 a 20 partes en peso y preferentemente de 1 a 10 partes en peso para 100 partes en peso de la resina termoplástica. La microcápsula térmicamente expansible se puede usar junto con un agente espumante químico tal como hidrogenocarbonato de sodio (levadura química) y ADCA (tipo azo).

20 El método para producir la mezcla maestra de gránulos no está especialmente limitada. Por ejemplo, las materias primas que incluyen una matriz de resina tal como una resina termoplástica y diversos aditivos se amasan de forma preliminar usando un extrusor de doble tornillo corrotatorio. La masa amasada se calienta a una temperatura predeterminada. Después, se añade a la anterior un agente espumante tal como la microcápsula térmicamente expansible de la presente invención. La mezcla resultante se amasa adicionalmente y se corta hasta un tamaño deseado usando un aglomerador de forma que se puedan conformar con una forma de gránulo. De esta forma, una mezcla maestra de gránulos.

30 Como alternativa, las materias primas que incluyen una matriz de resina tal como una resina termoplástica y la microcápsula térmicamente expansible se puede amasar usando una amasadora discontinua y después se granularán usando un granulador, de forma que se produce una mezcla maestra de gránulos en forma de gránulo.

El amasador no está especialmente limitado siempre que el amasado se realice sin ningún daño a la microcápsula térmicamente expansible. Sus ejemplos incluyen una amasadora de presión y un mezclador Banbury.

35 - Efectos ventajosos de la invención

La presente invención proporciona una microcápsula térmicamente expansible que mantiene una proporcionando de expansión y apenas estalla y se acorta incluso a alta temperatura, una mezcla maestra de resina termoplástica espumable y un producto de espuma moldeada que se ha producido usando la microcápsula térmicamente expansible, y un método para producir la microcápsula térmicamente expansible.

40 Descripción de las realizaciones

45 La presente invención se describe más detalladamente en referencia a los Ejemplos 1 a 9, 16, 17, 23, 24, 26 y 27 en los sucesivo, siendo los Ejemplos 10 a 15, 18 a 22 y 25 de referencia. La presente invención se define en las reivindicaciones.

(Ejemplos 1 a 25, Ejemplos comparativos 1 a 8)

50 El recipiente de reacción de polimerización se llenó con agua (250 partes en peso), sílice coloidal como estabilizante de la dispersión (25 partes en peso, 20 % en peso, Asahi Denka), polivinilpirrolidona (0,8 partes en peso, BASF), y ácido clorhídrico 1 N (1,8 partes en peso) de forma que se preparó un medio de dispersión acuoso.

55 En el medio de dispersión acuoso, una mezcla oleosa que comprende un monómero, una resina termoendurecible, un agente de reticulación, un iniciador de la polimerización y un agente de expansión volátil en una relación de combinación mostrado en la Tabla 1 se agregan y se suspenden. De esta manera, se preparó un líquido de dispersión. El líquido de dispersión resultante se agitó utilizando un homogeneizador y se introdujo en un recipiente de polimerización presurizado con sustitución de nitrógeno. El líquido de dispersión se dejó reaccionar durante 6 horas a 60 °C y 5 horas a 80 °C mientras se presurizaba (0,5 MPa), de forma que se obtuvo un producto de reacción. El producto de reacción se filtró y se lavó con agua repetidamente. La materia resultante se secó para proporcionar una microcápsula térmicamente expansible.

Las resinas termoendurecible utilizadas se relacionan a continuación:

65 resina de epoxi de tipo bisfenol A (Epikote 828US, Japan Epoxy Resin Co., Ltd., del número de dobles enlaces polimerizables de forma radicalaria: 0, número de grupos funcionales reactivos con grupos carboxilo: 2);
resina de epoxi de tipo aminofenol (JER 630, Japan Epoxy Resin Co., Ltd., del número de dobles enlaces

polimerizables de forma radicalaria: 0, número de grupos funcionales reactivos con grupos carboxilo: 3); resina de epoxi de tipo bisfenol A hidrogenada (YX 8000, Japan Epoxy Resin Co., Ltd., del número de dobles enlaces polimerizables de forma radicalaria: 0, número de grupos funcionales reactivos con grupos carboxilo: 2); resina de epoxi de tipo glicidilamina hidrogenada (TETRAD-C, MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY. INC., del número de dobles enlaces polimerizables de forma radicalaria: 0, número de grupos funcionales reactivos con grupos carboxilo: 2); resina de epoxi de tipo glicidilamina (TETRAD-X, MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY. INC., del número de dobles enlaces polimerizables de forma radicalaria: 0, número de grupos funcionales reactivos con grupos carboxilo: 4); resina de epoxi de tipo novolac (PR-50731, SUMITOMO BAKELITE CO., LTD., del número de dobles enlaces polimerizables de forma radicalaria: 0, número de grupos funcionales reactivos con grupos carboxilo: n (n≥2)); y Sorbitol poliglicidil éter (DENACOL EX-622, Nagase ChemteX Corporation, del número de dobles enlaces polimerizables de forma radicalaria: 0, número de grupos funcionales reactivos con grupos carboxilo: 4).

Los agentes de reticulación utilizados se relacionan a continuación:

triacrilato de triacrilato de trimetilolpropano (número de dobles enlaces polimerizables de forma radicalaria: 3, número de grupos funcionales reactivos con grupos carboxilo: 0); metacrilato de glicidilo (número de dobles enlaces polimerizables de forma radicalaria: 1, número de grupos funcionales reactivos con grupos carboxilo: 1); y N-metilacrilamida (número de dobles enlaces polimerizables de forma radicalaria: 1, número de grupos funcionales reactivos con grupos carboxilo: 1).

(Evaluación)

Se realizaron las siguientes evaluaciones sobre las resinas termoendurecibles y los agentes de reticulación utilizados en los ejemplos y ejemplos comparativos, y sobre las microcápsulas térmicamente expansibles obtenidas en los ejemplos y ejemplos comparativos. Las Tablas de 1 a 3 muestran los resultados.

(1) Fracción de gel

La temperatura (T1.0) cuando la presión de vapor del agente central en cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos alcanza 1,0 MPa y la temperatura (T1.5) cuando la presión de vapor alcanza 1,5 MPa se calcularon usando la siguiente ecuación de Antoine. Con respecto a la mezcla de isopentano e isooctano, T1,0 y T1,5 se calcularon en función de la relación de mezclado.

$$\log_{10}P = A - (B / (T + C))$$

En la fórmula, P representa la presión de vapor, T representa una temperatura, y A, B y C indica constantes de Antoine. En este punto, las constantes de Antoine de isopentano e isooctano se mencionan a continuación.

Isopentano: A = 6,78967, B = 1020,12, C = 233,97
Isooctano: A = 7,372, B = 1578,81, C = 230,7

A continuación, la resina termoendurecible o el agente de reticulación (0,5 g) usado en cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos se mezclaron con ácido cítrico (0,15 g) sobre una taza de aluminio. La mezcla se calentó sobre una placa caliente (CHPS-170DR, AS ONE Corporation) durante 1 minuto. La muestra calentada se introdujo en N,N-dimetil formamida (100 g) y se hinchó a 75 °C durante 12 horas o más. El producto hinchado se filtró usando una malla de acero inoxidable (apertura: 200 mallas/pulgada) y se secó a 170 °C durante 2 horas en la malla de acero inoxidable. Se midió el peso de la muestra resultante (peso seco del cuerpo hinchado) y se obtuvo la fracción de gel según la siguiente fórmula. Las fracciones de gel a T1,0 y T1,5 se obtuvieron y se evaluaron de acuerdo con los siguientes criterios.

⊙: "Fracción de gel a T1.0 fue menor del 5 %" y "La fracción de gel a T1,5 fue del 5 % o más" fueron ambas satisfechas

○: Ambos o una de "Fracción de gel a T 1.0 fue menos del 5 %" y "Fracción de gel a T1.5 fue del 5 % o más" no fue satisfecha.

$$\text{Fracción de gel (\%)} = (\text{peso seco del cuerpo hinchado} / 0,615^*) \times 100$$

* 0,615 (g) = 0,5 (g) [peso de la resina termoendurecible] + 0,15 (g) [peso de ácido cítrico]

(2) Relación de expansión

La relación de expansión para la espumación máxima se midió usando un aparato microscópico para espumación térmica (JAPAN HIGH TECH CO., LTD.). Los criterios de evaluación fueron los siguientes.

X: La relación de expansión para la espumación máxima fue menor del 3 veces

○: La relación de expansión para la espumación máxima fue 3 veces o mayor y menor de 5 veces

⊙: La relación de expansión para la espumación máxima fue 5 veces o más

5

(3) Resistencia térmica

La relación de expansión a 250 °C se midió usando un aparato microscópico para espumación térmica (JAPAN HIGH TECH CO., LTD.). Los criterios de evaluación fueron los siguientes.

10

X: La relación de expansión a 250 °C fue menos de 2 veces

○: La relación de expansión a 250 °C fue 2 veces o más y menor del 3 veces

⊙: La relación de expansión a 250 °C fue 3 veces o más

15 (4) Durabilidad

El intervalo de temperatura (ΔT) donde la relación de expansión es dos veces o más se midió usando un aparato microscópico para espumación térmica (JAPAN HIGH TECH CO., LTD.). Los criterios de evaluación fueron los siguientes.

20

X: La ΔT fue menos de 50 °C

○: La ΔT fue 50°C o más y menos de 65°C

⊙: La ΔT fue 65°C o más.

[Tabla 1]

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13
Monómero de tipo nitrilo	Acrilonitrilo	29,6	30,1	30,3	29,6	39,8	34,7	25,5	35	35	29,6	29,6	28,6	29,6
	Metacrilonitrilo	50,0	49,9	49,5	50	39,8	34,7	43,9	50	55	50	50	50	50
Monómero que tiene un grupo carboxilo	Ácido metacrílico	20,4	20	20,2	20,4	20,4	30,8	30,8	15	10	20,4	20,4	20,4	20,4
Agente de expansión volátil	Isopentano	10	10	10	10	10	10	10	10	10	30	20	15	0
	Isooctano	20	20	20	20	20	20	20	20	20	0	10	15	30
Características	T1,0 (°C)	154,6	154,6	154,8	154,6	154,6	154,6	154,6	1548	154,6	118	129,2	139,5	220,8
	T1,5 (°C)	180,1	180,1	180,1	180,1	180,1	180,1	180,1	180,1	180,1	138,5	152,8	164,1	224,7
Tipo	828US	2	0,2	1	5	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Resina termoendurecible	Número de dobles enlaces polimerizables de forma radicalaria	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Número de grupos funcionales reactivos con grupos carboxilo	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Características	Fración de gel (%) a T1.1	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0	0	0,1	8,6
	Fración de gel (%) a T1.15	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0	0,3	1	8,6
	Evaluación de la fracción de gel	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○	○	○	○

(continuación)

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	
Evaluación	Relación de expansión	Evaluación	⊙	⊙	○	○	○	○	○	○	○	○	⊙	○	
		Valor medido (tiempos)	5	5	4	4	3,5	3	3,5	3,5	4	4	4,5	5	4,5
	Resistencia térmica	Evaluación	⊙	○	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○	⊙	⊙	⊙	⊙
		Valor medido (tiempos)	4	2,5	3	3,5	3	3,5	4	3	2,5	3,5	4	4	4
	Durabilidad	Evaluación	⊙	○	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○	○	○	○	⊙
		Valor medido (°C)	75	80	75	80	70	70	80	65	60	55	60	60	75

[Tabla 2]

		Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Ejemplo 22	Ejemplo 23	Ejemplo 24	Ejemplo 25	
Monómero de tipo nitrilo	Acilonitrilo	29,6	29,6	29,6	29,6	29,6	29,6	29,6	29,6	29,6	29,6	29,9	283	
	Metacilonitrilo	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	49,5	49,5	
Monómero que tiene un grupo carboxilo	Ácido metacrílico	20,4	20,4	20,4	20,4	20,4	20,4	20,4	20,4	20,4	20,4	20,6	205	
	Isopentano	10	30	20	15	0	10	10	10	10	10	20	20	
Agente de expansión volátil	Isooctano	20	0	10	15	30	20	20	10	20	20	10	10	
	T1,0 (°C)	154,6	116	129,2	139,5	220,6	154,6	154,6	129,2	154,6	154,6	129,2	129,2	
Resina termoendurecible	Características	T1,5 (°C)	180,1	138,5	152,9	164,1	224,7	180,1	180,1	152,9	180,1	152,9	152,9	
		828US	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	
	Tipo	JER-830	2	2	2	2	2	-	-	-	-	-	0,2	-
		YX8000	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-
		TETRAD-C	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-
		TETRAD-X	-	-	-	-	-	-	-	0,2	-	-	-	0,1
		PR-50731	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-
		EX-622	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-
		Número de dobles enlaces polimerizables de forma radicalaria	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		Número de grupos funcionales reactivos con grupos carboxilo	3	3	3	3	3	3	2	4	4	≥ 2	4	2
Características	Fración de gel (%) a T1,1	6,3	0,1	0,2	1,1	16,2	0,1	11	§	41	1,5	0	0	
	Fración de gel (%) a T1,5	10,5	0,5	5,3	8,2	16,3	4,5	18	15	65	8,9	0,3	0,3	
	Evaluación de la fracción de gel	☉	○	☉	☉	○	○	○	○	○	☉	☉	☉	

(continuación)

		Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Ejemplo 22	Ejemplo 23	Ejemplo 24	Ejemplo 25
Evaluación	Relación de expansión	○	○	◎	◎	○	○	○	○	○	○	◎	○
		3	4	5,5	5	4,5	4	3,5	4	3	4	5,5	45
	Resistencia térmica	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
		2,5	3	3,3	3,5	3	3	3	3,5	2,5	2	4,5	4
	Durabilidad	◎	○	◎	◎	◎	○	○	○	○	◎	◎	◎
		65	60	65	65	65	50	50	50	80	75	55	90
	Evaluación Valor medido (tiempos)												
	Evaluación Valor medido (tiempos)												
	Evaluación Valor medido (°C)												

[Tabla 3]

		Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo Comparativo 6	Ejemplo Comparativo 7	Ejemplo Comparativo 8
Monómero de tipo nitrilo	Acrilonitrilo	29,6	60	0	29	29	51	29	30
	Metacrilonitrilo	50	40	0	49	49	18	49	50
Monómero que tiene un grupo carboxilo	Ácido metacrílico	20,4	0	100	20	20	26	20	20
	Isopentano	10	10	10	10	10	0	10	20
Agente de expansión volátil	Isooctano	20	20	20	20	20	30	20	10
	T1,0 (°C)	154,6	154,6	154,6	154,6	154,6	220,8	154,6	158,5
	T1,5 (°C)	180,1	180,1	180,1	180,1	180,1	244,7	180,1	184,2
Resina termoendurecible	Tipo	-	2	2	-	-	-	-	-
Agente de reticulación	Triacrilato de trimetilol propano	-	-	-	2	-	-	-	-
	Metacrilato de glicidilo	-	-	-	-	2	5	-	-
	N-metilacrilamida	-	-	-	-	-	-	2	-
Resina termoendurecible y agente de reticulación	Número de dobles enlaces polimerizables de forma radicalaria	-	0	0	3	1	1	1	-
	Número de grupos funcionales reactivos con grupos carboxilo	-	2	2	0	1	1	0	-
	Fracción de gel (%) a T1,0	-	0,3	0,3	-	-	-	-	-
	Fracción de gel (%) a T1,5	-	5	5	-	-	-	-	-
	Evaluación de la fracción de gel	-	☉	☉	-	-	-	-	-

(continuación)

		Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo Comparativo 6	Ejemplo Comparativo 7	Ejemplo Comparativo 8
Evaluación	Relación de expansión	○	⊙	X	○	X	○	X	○
	Valor medido (tiempos)	4,5	5	No granulado	4	2,5	3,5	2	4,5
	Evaluación	X	X	X	○	○	⊙	○	X
	Resistencia térmica	1	1,5	No granulado	2	2,5	3,5	2	1
	Evaluación	X	X	X	X	X	X	X	X
	Durabilidad	30	30	No granulado	40	45	45	30	30
	Valor medido (°C)								

(Ejemplo 26)

(Producción de una mezcla maestra de resina termoplástica espumable)

5 Polietileno de baja densidad en polvo o en forma de gránulos (100 partes en peso) y ácido esteárico (10 partes en peso) como lubricante se mezclaron usando un mezclador Banbury. Cuando la temperatura alcanza aproximadamente 100 °C, se añadió la microcápsula térmicamente expansible obtenida en el Ejemplo 1 (100 partes en peso). Tras amasar adicionalmente durante 30 segundos, la masa amasada se amasó al mismo tiempo que se aglomeró. De esta manera, se obtuvo una mezcla maestra de gránulos. (Producción del producto de espuma
10 moldeada)

La mezcla maestra de gránulos obtenida (4 partes en peso), TPE (100 partes en peso, MITSUBISHI CHEMICAL Corporation, Rabalon MJ-4300C), y un pigmento (3 partes en peso, negro de carbono/PE) se mezclaron. Los gránulos mezclados se introdujeron en la tolva de una máquina de moldeo por inyección de tipo husillo provista de un acumulador. Los gránulos mezclados se fundieron, se amasaron y se moldearon por inyección. De esta manera, se obtuvo un producto de espuma moldeada de forma plana. Las condiciones de moldeo fueron: temperatura del cilindro de 230 °C y temperatura de la matriz de 50 °C.
15

(Ejemplo 27)

20 Se produjo un producto de espuma moldeada de la misma manera que en el Ejemplo 26, salvo que se utilizó el siguiente método en la (Producción del producto de espuma moldeada).

(Producción del producto de espuma moldeada)

25 La mezcla maestra de gránulos obtenida (2,5 partes en peso), un elastómero termoplástico (100 partes en peso, Hytrel 3078, DuPont), y un pigmento (3 partes en peso, color MB, TOKYO PRINTING INK MFG. CO., LTD.) se mezclaron. Los gránulos mezclados se introdujeron en la tolva de una máquina de moldeo por extrusión. Los gránulos mezclados se fundieron, se amasaron y se moldearon por extrusión. De esta manera, se obtuvo un
30 producto de espuma moldeada de forma plana. La condición de moldeo fue la temperatura de la matriz de 190 °C.

(Ejemplo Comparativo 9)

35 Se obtuvieron una mezcla maestra de gránulos y un producto de espuma moldeada de la misma manera que en el Ejemplo 26, salvo que se usó la microcápsula térmicamente expansible obtenida en el Ejemplo comparativo 1.

(Ejemplo Comparativo 10)

40 Se obtuvo un producto de espuma moldeada de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 7, salvo que se utilizó el mismo método que en el Ejemplo 27 (Producción de un producto espuma de espuma moldeada).

(Ejemplo Comparativo 11)

45 Se obtuvieron una mezcla maestra de gránulos y un producto de espuma moldeada de la misma manera que en el Ejemplo 26, salvo que se usó la microcápsula térmicamente expansible obtenida en el Ejemplo comparativo 2.

(Ejemplo Comparativo 12)

50 Se obtuvo un producto de espuma moldeada de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 9, salvo que se utilizó el método similar al del Ejemplo 27 en la (Producción del producto de espuma moldeada).

(Evaluación)

(5) Relación de expansión

55 Se midieron la densidad relativa (D1) de cada producto de espuma moldeada y la densidad relativa (D0) de la base. La proporción entre las mismas (D0/D1) se calculó como la relación de expansión. La densidad relativa se midió usando un densímetro electrónico (MIRAGE TRADING CO., LTD., ED-120T). Los criterios de evaluación fueron los
60 siguientes.

- X: La relación de expansión fue menos de 2 veces
- : La relación de expansión fue 2 veces o más

(6) Dureza con durómetro (impresión táctil)

65 La dureza con durómetro de cada producto de espuma moldeada obtenido se midió usando un durómetro de tipo A

ES 2 777 888 T3

(KOBUNSHI KEIKI CO., LTD., medidor de dureza del corcho Modelo. A) según la norma JIS K 6253. Los criterios de evaluación fueron los siguientes.

- 5 X: La dureza del durómetro superó el valor de 50
○: La dureza del durómetro fue de 50 o menos

(7) Rigidez estática

- 10 Un indentador (acero inoxidable, ϕ 15 mm x 10 mm con forma cilíndrica) se colocó sobre la superficie de cada producto de espuma moldeada obtenido, y su altura se marcó como 0. El indentador se presurizó a 91,5 N durante 60 segundos, y se midió el desplazamiento (S1). Después, el indentador se presurizó a 320 N durante 60 segundos, y se midió el desplazamiento (S2). Basándose en la siguiente ecuación, se calculó la rigidez estática.

15
$$\text{Rigidez estática} = (320-91.5) / (S2-S1) \text{ [N/mm]}$$

Para la medición se usó una máquina de ensayo (Shimazu Corporation, EZGraph). Los criterios de evaluación fueron los siguientes.

- 20 X: La rigidez estática supera el valor de 200
○: La rigidez estática fue de 200 o menos

(8) Rigidez dinámica y cociente dinámica/estática

- 25 Un indentador (acero inoxidable, ϕ 15 mm x 10 mm con forma cilíndrica) se colocó sobre la superficie del producto de espuma moldeada obtenido, y su altura se marcó como 0. El indentador se sometió a presurización cíclica a una presión de 320 N en el máximo y de 91,5 N en el mínimo. Se obtuvieron los valores promedio de los siguientes elementos entre el 900° ciclo y el 1000° ciclo.

- 30 Fuerza (FU) y desplazamiento (SU) a la presión máxima
Fuerza (FD) y desplazamiento (SD) a la mínima

Basándose en los valores obtenidos, se calculó la rigidez dinámica usando la siguiente ecuación.

35
$$\text{Rigidez dinámica} = (FU-FD) / (SU-SD) \text{ [N/mm]}$$

Se usó un modulómetro universal (A&D Company, Limited UTA-500) para la medición.

Basándose en la "rigidez dinámica" y la "rigidez estática", se obtuvo el cociente dinámica/estática usando la siguiente ecuación.

- 40
$$\text{Cociente dinámica/estática} = \text{rigidez dinámica/rigidez estática} \text{ [veces]}$$

Los patrones de evaluación fueron "x" cuando el cociente supera 1,5 veces y "O" cuando el cociente es 1,5 o menos.

[Tabla 4]

		Ejemplo 26	Ejemplo 27	Ejemplo Comparativo 9	Ejemplo Comparativo 10	Ejemplo Comparativo 11	Ejemplo Comparativo 12
Composición y similar	Microcápsula térmicamente expansible	100	100	100	100	100	100
	Resina de matriz (LDPE)	100	100	100	100	100	100
	Lubricante (ácido esteárico)	10	10	10	10	10	10
	Resina base (elastómero termoplástico de tipo estireno) (Rabalon MJ-4300C)	100	-	100	-	100	-
	Resina base (copolímeros de bloque de poliéster) (Hytrel 3078)	-	100	-	100	-	100
	Mezcla maestra	4	2,5	4	2,5	4	2,5
	Pigmento	3	3	3	3	3	3
	Método de moldeo	Moldeo por inyección	Moldeo por extrusión	Moldeo por inyección	Moldeo por extrusión	Moldeo por inyección	Moldeo por extrusión
	Relación de expansión	○	○	X	X	X	X
	Impresión táctil (Dureza con durómetro)	○	○	○	○	X	X
Rigidez estática	○	-	○	-	X	-	
Cociente dinámico/estática	○	-	X	-	X	-	
Evaluación	Producto espumado						

Aplicabilidad industrial

5 La presente invención proporciona una microcápsula térmicamente expansible que mantiene una proporcionando de expansión y apenas estalla y se acorta incluso a alta temperatura, una mezcla maestra de resina termoplástica espumable y un producto de espuma moldeada que se ha producido usando la microcápsula térmicamente expansible, y un método para producir la microcápsula térmicamente expansible.

REIVINDICACIONES

1. Una microcápsula térmicamente expansible que comprende un agente de expansión volátil incluido en una envoltura como agente central y la envoltura formada de un polímero,
5 conteniendo la envoltura una resina termoendurecible y un polímero que se puede obtener mediante polimerización de una composición de monómeros que contiene un monómero de tipo nitrilo y un monómero que tiene un grupo carboxilo, y
la resina termoendurecible que no tiene un doble enlace polimerizable de forma radicalaria y al menos dos grupos
funcionales reactivos con un grupo carboxilo por molécula,
10 en la que la resina termoendurecible tiene una fracción de gel de menos del 5 % a T1.0 y una fracción de gel no inferior al 5 % a T1.5, en la que T1.0 indica una temperatura cuando el agente central muestra una presión de vapor de 1,0 MPa y T1.5 indica una temperatura cuando el agente central muestra una presión de vapor de 1,5 MPa.
2. Una mezcla maestra de resina termoplástica espumable,
15 que comprende una resina termoplástica y la microcápsula térmicamente expansible de acuerdo con la reivindicación 1.
3. Un producto de espuma moldeada,
20 que se produce usando la microcápsula térmicamente expansible de acuerdo con la reivindicación 1, o la mezcla maestra de resina termoplástica espumable de acuerdo con la reivindicación 2.
4. Un método para producir la microcápsula térmicamente expansible de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende las etapas de:
25 preparar un medio de dispersión acuoso;
dispersar en el medio de dispersión acuoso una mezcla oleosa que contiene una composición de monómeros que contiene un monómero de tipo nitrilo y un monómero que tiene un grupo carboxilo, una resina termoendurecible que no tiene un doble enlace polimerizable de forma radicalaria y al menos dos grupos
funcionales reactivos con un grupo carboxilo por molécula y un agente de expansión volátil; y
30 polimerizar la composición de monómeros.