

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 947 766**

(51) Int. Cl.:

C08J 9/32 (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01)
C08K 5/01 (2006.01)
C08K 5/02 (2006.01)
C08K 9/10 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01)
C08L 27/08 (2006.01)
C08L 33/20 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.09.2018 PCT/JP2018/036332**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **18.04.2019 WO19073824**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2018 E 18866550 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2023 EP 3696219**

(54) Título: **Mezcla maestra para moldeo de espuma y artículo de espuma moldeado**

(30) Prioridad:

13.10.2017 JP 2017199417

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

18.08.2023

(73) Titular/es:

SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. (100.0%)
4-4, Nishitemma 2-chome, Kita-ku
Osaka-shi, Osaka 530-0047, JP

(72) Inventor/es:

UCHIYAMA, YUSAKU

(74) Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 947 766 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

Mezcla maestra para moldeo de espuma y artículo de espuma moldeado

Campo técnico

La presente invención se refiere a una mezcla maestra para moldeo de espuma que puede ser usada de modo adecuado en el moldeo que involucra elevada fuerza de cizallamiento o el moldeo que requiere baja temperatura de moldeo y que puede suministrar un artículo moldeado de espuma, que tiene una elevada relación de expansión y buena calidad de apariencia. La presente invención se refiere también a un artículo moldeado de espuma formado a partir de la mezcla maestra para moldeo de espuma.

Técnica antecedente

- 10 Las espumas plásticas pueden exhibir propiedades de protección contra el calor, propiedades de aislamiento frente al calor, propiedades de aislamiento del sonido, propiedades de absorción del sonido, propiedades contra la vibración, peso ligero y similares, de acuerdo con el material de la espuma y el estado de las celdas formadas. Así, las espumas plásticas son usadas en diferentes aplicaciones. Un procedimiento ejemplar para la producción de una espuma plástica involucra la formación de la espuma y el moldeo de una mezcla maestra que contiene un agente químico de formación de espuma bajo calor. Sin embargo, tal mezcla maestra que contiene un agente químico de formación de espuma presenta dificultad para su manipulación, porque a veces falla en la formación de la espuma incluso bajo calor, y el agente de formación de espuma puede descomponerse rápidamente en el dispositivo de moldeo por inyección de espuma. Adicionalmente, tal mezcla maestra puede fallar en el suministro de una suficiente relación de expansión, dependiendo del tipo de resina, haciendo así difícil que el artículo moldeado tenga la dureza deseada.
- 15 20 La literatura 1 de patente enseña que una pella de mezcla maestra de copolímero de etileno-a-olefina que contiene un agente químico de formación de espuma puede suministrar un artículo moldeado por inyección de espuma que tiene elevada dureza, una elevada relación de expansión, y celdas formadas de manera uniforme, independientemente del tipo de la resina.
- 25 Sin embargo, cuando los agentes químicos de formación de espuma se descomponen bajo el calor, producen residuo de espuma y también gas de descomposición. El residuo que permanece en el artículo moldeado puede afectar la adhesividad del artículo moldeado. Adicionalmente, con el uso del agente químico de formación de espuma, no todas las celdas son formadas como celdas cerradas e inevitablemente se forman algunas celdas abiertas, dificultando el suministro de un artículo moldeado de espuma altamente hermético al aire.
- 30 35 La literatura 2 de patente divulga una mezcla maestra para una resina en forma de espuma, que contiene una resina de poliolefina o una resina de estireno como resina base, y contiene una microcápsula expansible térmicamente como un agente de formación de espuma, en lugar de un agente químico de formación de espuma.
- Infortunadamente, con la microcápsula expansible térmicamente divulgada en la literatura 2 de patente, la espuma resultante tiene una baja relación de expansión, y es difícil el ajuste de las celdas cerradas de la espuma resultante, a un tamaño predeterminado.
- 40 45 Entre tanto, la literatura 3 de patente divulga un método para la producción de una lámina compleja de espuma, que incluye la formación de espuma y el moldeo de una composición de resina obtenida mediante mezcla de una mezcla maestra, que contiene una microcápsula expansible térmicamente y una mezcla maestra que contiene un agente químico de formación de espuma.
- Aunque tal método mejora en alguna extensión la relación de expansión, el artículo moldeado tiene todavía una baja relación de expansión y falla en exhibir las propiedades deseadas tales como peso ligero y propiedades de aislamiento del calor. Adicionalmente, mediante este método, es difícil producir un artículo moldeado con buena calidad de apariencia.
- La literatura 4 de patente divulga una composición de resina sintética que contiene una microcápsula expansible térmicamente y una resina base, y un método para la producción de la composición. La literatura enseña que la composición de resina sintética contiene una resina base que tiene un índice de fluidez en un intervalo predeterminado, de modo que la resina base no rompe la concha de la microcápsula expansible térmicamente y tiene elevada miscibilidad o compatibilidad con la microcápsula expansible térmicamente.

Lista de citación

- Literatura de patente

- 50 Literatura 1 de patente: JP 2000-178372 A
 Literatura 2 de patente: JP H11-343362 A
 Literatura 3 de patente: JP 2005-212377 A

Literatura 4 de patente: JP 2002-264173 A

El documento WO 2017/014064 A1 muestra una composición de caucho para moldeo por vulcanización, que incluye partículas huecas y un caucho base, en la cual las partículas huecas están compuestas por una concha externa hecha de una resina termoplástica y un agente de formación de espuma encapsulado allí y evaporado por calentamiento, y que también tiene una capacidad de reserva de expansión específica, y que el caucho base tiene una viscosidad de Mooney ML (1+4) a 100 °C de 5 a 90, según se mide de acuerdo con JIS K 6300.

5 El documento EP 2 336 226 A1 muestra una mezcla maestra para moldeo de espuma de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 1.

Resumen de la invención

10 - Problema técnico

La presente invención pretende suministrar una mezcla maestra para moldeo de espuma que pueda ser usada de modo adecuado en el moldeo que involucra elevada fuerza de cizallamiento o moldeo que requiere baja temperatura de moldeo, y que puede suministrar un artículo moldeado de espuma que tiene una elevada relación de expansión y buena calidad de apariencia. La presente invención también pretende suministrar un artículo moldeado de espuma formado de la mezcla maestra para moldeo de espuma.

15 - Solución al problema

La presente invención se refiere a la mezcla maestra de la reivindicación 1.

A continuación se describe en detalle la presente invención.

20 Una mezcla maestra puede ser usada de modo adecuado en moldeo que involucra elevada fuerza de cizallamiento o moldeo que requiere baja temperatura de moldeo, cuando la mezcla maestra contiene una resina EPDM como una resina base y una microcápsula expansible térmicamente como un componente de formación de espuma, y la cantidad de la microcápsula expansible térmicamente, la cantidad de la resina base y la viscosidad de Mooney son ajustadas dentro de intervalos predeterminados. Los inventores han encontrado también que tal mezcla maestra puede suministrar un artículo moldeado de espuma que tiene una elevada relación de expansión y buena calidad de apariencia.

25 La mezcla maestra para moldeo de espuma de la presente invención contiene una resina base.

En la presente invención, una resina EPDM (caucho de etilenopropilen-dieno) es usada como la resina base. Esto permite la producción de un artículo moldeado de espuma que tiene buena calidad de apariencia.

30 El límite inferior de la viscosidad de Mooney ML 1+4 (100 °C) de la resina EPDM es preferiblemente 5 y el límite superior de la misma es preferiblemente 70.

Cuando la viscosidad de Mooney es 5 o más, la mezcla maestra para moldeo de espuma puede tener facilidad de manipulación mejorada. Cuando la viscosidad de Mooney es 70 o menos, la mezcla maestra para moldeo de espuma puede tener capacidad de procesamiento mejorada.

35 El límite inferior de la viscosidad de Mooney es más preferiblemente 10 y el límite superior de la misma es más preferiblemente 60.

La viscosidad de Mooney es medida mediante el método especificado en JIS K6300, y usada como un índice de viscosidad. En "ML 1+4", "M" denota Mooney, "L" denota la forma del rotor, y "(1+4)" denota un minuto de precalentamiento y cuatro minutos de rotación del rotor. El "(100 °C)" indica que la viscosidad de Mooney es medida a 100 °C.

40 El límite inferior del contenido de etileno de la resina EPDM (porcentaje en peso del componente de etileno en la totalidad de la resina EPDM) es 50 % en peso y el límite superior de la misma es 72 % en peso.

El uso de una resina EPDM que tiene un contenido de etileno dentro del intervalo anterior puede mejorar la capacidad de dispersión de la microcápsula expansible térmicamente y la facilidad de moldeo. El límite inferior del contenido de etileno es más preferiblemente 55 % en peso y su límite superior es más preferiblemente 65 % en peso.

45 El contenido de propileno de la resina EPDM (porcentaje en peso del componente de propileno en la totalidad de la resina EPDM) es preferiblemente 20 a 50 % en peso.

El límite inferior del contenido de dieno de la resina EPDM (porcentaje en peso del componente de dieno en la totalidad de la resina EPDM) es preferiblemente 2.3 % en peso y su límite superior es preferiblemente 9.5 % en peso.

El uso de una resina EPDM que tiene un contenido de dieno dentro del intervalo puede mejorar la resistencia a la exposición al clima. El límite inferior del contenido de dieno es más preferiblemente 4 % en peso y el límite superior del mismo es más preferiblemente 5.5 % en peso.

5 Los ejemplos del componente de dieno que constituye la resina EPDM incluyen norbornenos tales como 5-etiliden-2-norborneno (ENB), 5-metilen-2-norborneno, 5-n-propiliden-2-norborneno, 5-isobutiliden-2-norborneno, y 5-n-butiliden-2-norborneno. Los ejemplos también incluyen dienos no conjugados tales como diciclopentadieno (DCPD), 1,4-hexadieno (HD), y biciclo[2.2.1]heptadieno. Entre ellos se prefieren particularmente 5-etiliden-2-norborneno.

La resina EPDM tiene preferiblemente una relación del componente de etileno al componente de dieno (componente de etileno:componente de dieno) de 80:20 a 98:2, más preferiblemente 84:16 a 96:4.

10 El límite inferior del promedio ponderado de peso molecular de la resina EPDM es preferiblemente 10,000 y su límite superior es preferiblemente 1,000,000. La resina EPDM puede ser extendida en aceite o no extendida en aceite.

La resina EPDM puede corresponder a 100 % en peso de la resina base. Alternativamente, además de la resina EPDM, pueden mezclarse apropiadamente una o dos o más componentes de resina diferentes a la resina EPDM.

15 En el caso de uso de componente(s) de resina diferente(s) a la resina EPDM, la proporción de la resina EPDM es preferiblemente 80 % en peso o más, más preferiblemente 90 % en peso o más.

Los ejemplos de componentes de resina diferentes a la resina EPDM incluyen componentes de caucho. Los ejemplos del componente de caucho incluyen caucho de etileno propileno (EPR), caucho natural (NR), caucho de butadieno (BR), caucho de estireno butadieno (SBR), caucho de isopreno (IR), caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR), y butil caucho (IIR). Otros ejemplos incluyen caucho de cloropreno (CR), caucho acrílico (ACM, ANM), caucho de uretano (U), y caucho de silicona (Si). Pueden usarse en combinación uno o dos o más, seleccionados de los componentes de caucho.

Como el componente de resina diferente a la resina EPDM puede usarse una resina termoplástica común.

Los ejemplos de la resina termoplástica incluyen resinas termoplásticas comunes tales como cloruro de polivinilo, polipropileno, óxido de polipropileno, polietileno de baja densidad, polietileno de alta densidad, y poliestireno, y plásticos de ingeniería tales como polibutilen tereftalato, nylon, policarbonato, y polietileno tereftalato. En particular, la resina termoplástica es preferiblemente por lo menos una seleccionada del grupo que consiste en polietileno de baja densidad, polietileno de alta densidad, polipropileno, y poliestireno.

30 En la mezcla maestra para moldeo de espuma de la presente invención, el límite inferior de la cantidad de la resina base es preferiblemente 30 % en peso y el límite superior de la misma es preferiblemente 70 % en peso. Cuando la cantidad de la resina base es menor que 30 % en peso, puede ocurrir formación de espuma durante la producción de la mezcla maestra, y puede no obtenerse la mezcla maestra. Cuando la cantidad de la resina base es más de 70 % en peso, puede no obtenerse una relación deseada de expansión.

La mezcla maestra para moldeo de espuma de la presente invención en tiene una microcápsula expansible térmicamente.

35 El límite inferior de la cantidad de la microcápsula expansible térmicamente en la mezcla maestra para moldeo de espuma de la presente invención, respecto a 100 partes en peso de la resina base, es 40 partes en peso y el límite superior de la misma es 300 partes en peso. Cuando la cantidad de la microcápsula expansible térmicamente es 40 partes en peso o más, puede obtenerse una relación deseada de expansión. Cuando la cantidad de la microcápsula expansible térmicamente es 300 partes en peso o menos, puede evitarse la formación de espuma durante la producción de la mezcla maestra. Como resultado, puede mejorar la relación de expansión del artículo moldeado de espuma. El límite inferior de la cantidad de la microcápsula expansible térmicamente es preferiblemente 65 partes en peso y su límite superior es preferiblemente 150 partes en peso.

45 La concha que constituye la microcápsula expansible térmicamente contiene preferiblemente un polímero obtenido mediante polimerización de una mezcla de monómeros que contiene un monómero polimerizable, que contiene por lo menos uno seleccionado de acrilonitrilo, metacrilonitrilo, y cloruro de vinilideno.

La adición del monómero polimerizable puede mejorar las propiedades de barrera al gas de la concha.

50 El límite inferior de la cantidad del monómero polimerizable en la mezcla de monómeros es preferiblemente 40 % en peso y su límite superior es preferiblemente 98 % en peso. Cuando la cantidad del monómero polimerizable en la mezcla de monómeros es menor que 40 % en peso, la concha tiene bajas propiedades de barrera al gas, lo cual puede disminuir la relación de expansión. Cuando la cantidad del monómero polimerizable en la mezcla de monómeros es mayor de 98 % en peso, puede no aumentar la resistencia al calor. El límite inferior de la cantidad del monómero polimerizable en la mezcla de monómeros es más preferiblemente 50 % en peso y su límite superior es más preferiblemente 97 % en peso.

La mezcla de monómeros contiene preferiblemente un monómero que puede ser entrecruzado, que tiene dos o más enlaces dobles en la molécula. El monómero que puede ser entrecruzado actúa como un agente de entrecruzamiento. Cuando la mezcla de monómeros contiene el monómero que puede ser entrecruzado, puede aumentarse la fortaleza de la concha, y es menos probable que la pared de la celda se rompa por expansión térmica.

- 5 Los ejemplos del monómero que puede ser entrecruzado incluyen monómeros que tienen dos o más enlaces dobles polimerizables por radicales. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen divinilbenceno, etilen glicol di(met)acrilato, dietilen glicol di(met)acrilato, trietilen glicol di(met)acrilato, propilen glicol di(met)acrilato, y 1,4-butanodiol di(met)acrilato. Los ejemplos también incluyen 1,6-hexanodiol di(met)acrilato, 1,9-nanonadiol di(met)acrilato, di(met)acrilato de polietilen glicol que tiene un promedio ponderado de peso molecular de 200 a 600, glicerol di(met)acrilato, y trimetilolpropano di(met)acrilato. Los ejemplos también incluyen trimetilolpropano tri(met)acrilato, trimetilolpropano tri(met)acrilato modificado con óxido de etileno, pentaeritritol tri(met)acrilato, y trialiformal tri(met)acrilato. Los ejemplos también incluyen pentaeritritol tetra(met)acrilato, dipentaeritritol hexa(met)acrilato, y dimetilol-triciclodecano di(met)acrilato.

- 10 El límite inferior de la cantidad del monómero que puede ser entrecruzado en la mezcla de monómeros es preferiblemente 0.0 % en peso y el límite superior de la misma es preferiblemente 3.0 % en peso. Cuando la cantidad del monómero que puede ser entrecruzado es 3.0 % en peso o menos, puede mejorar la relación de expansión de la microcápsula expansible térmicamente. El límite inferior de la cantidad de monómero que puede ser entrecruzado es más preferiblemente 0.0 % en peso y su límite superior es más preferiblemente 2.0 % en peso.

- 15 Los ejemplos de monómeros diferentes al monómero polimerizable que contiene por lo menos uno seleccionado de acrilonitrilo, metacrilonitrilo, y cloruro de vinilideno y el monómero que puede ser entrecruzado, incluyen: ácidos monocarboxílicos insaturados, ácidos dicarboxílicos insaturados y sus anhídridos; monoésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados y sus derivados; y (met)acrilatos, vinil acetato, y sus derivados.

- 20 Los ejemplos del ácido monocarboxílico insaturado incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido crotónico, y ácido cinámico. Los ejemplos del ácido dicarboxílico insaturado incluyen ácido maleico, ácido itaconíco, ácido fumárico, ácido citrácónico, y ácido cloromaleico. Los ejemplos del monoéster del ácido dicarboxílico insaturado incluyen monometil maleato, monoethyl maleato, monobutil maleato, monometil fumarato, monoethyl fumarato, monometil itaconato, monoethyl itaconato, y monobutil itaconato. Estos pueden ser usados solos o en combinación de dos o más de ellos.

- 25 La composición de monómeros que contiene la mezcla de monómeros contiene un iniciador de polimerización para polimerizar los monómeros. Los iniciadores de polimerización adecuados incluyen dialquil peróxidos, diacil peróxidos, peroxy ésteres, peroxidicarbonatos, y compuestos azo.

30 Los ejemplos del dialquil peróxido incluyen metil etil peróxido, di-t-butil peróxido, isobutil peróxido, y dicumil peróxido.

35 Los ejemplos del diacil peróxido incluyen benzoil peróxido, 2,4-diclorobenzoil peróxido, y 3,5,5-trimetilhexanoil peróxido.

- 40 Los ejemplos del peroxy éster incluyen t-butil peroxyipivalato, t-hexil peroxyipivalato, t-butil peroxyneodecanoato, t-hexil peroxyneodecanoato, 1-ciclohexil-1-metiletil peroxyneodecanoato, y 1,1,3,3-tetrametilbutil peroxyneodecanoato.

45 Los ejemplos del peroxidicarbonato incluyen bis(4-t-butilciclohexil) peroxidicarbonato, di-n-propil-oxidicarbonato, diisopropil peroxidicarbonato, di(2-etiletilperoxi)dicarbonato, y dimetoxibutil peroxidicarbonato.

- 50 Los ejemplos del compuesto azo incluyen 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), y 1,1'-azobis(1-ciclohexanecarbonitrilo).

- 45 El límite inferior del promedio ponderado de peso molecular del polímero que constituye la concha es preferiblemente 100,000 y su límite superior es preferiblemente 2,000,000. Cuando el promedio ponderado de peso molecular es menor que 100,000, puede disminuir la fortaleza de la concha. Cuando el promedio ponderado de peso molecular es de más 2,000,000, la concha puede tener fortaleza demasiado alta lo cual puede hacer descender la relación de expansión.

50 La concha puede contener adicionalmente un estabilizante, una sustancia que absorbe luz ultravioleta, un antioxidante, un agente antiestático, un agente ignífugo, un agente de acoplamiento de silano, un colorante, y similares si es necesario.

- 50 La microcápsula expansible térmicamente incluye un agente volátil de expansión como un agente de núcleo encapsulado por la concha.

50 El agente volátil de expansión es una sustancia que se torna gaseosa a una temperatura igual a o inferior al punto de ablandamiento del polímero que constituye la concha. El agente volátil de expansión es preferiblemente un solvente orgánico de bajo punto de ebullición.

Los ejemplos del agente volátil de expansión incluyen hidrocarburos de bajo peso molecular, clorofluorocarbonos, y tetraalquilsilanos.

Los ejemplos del hidrocarburo de bajo peso molecular incluyen etano, etileno, propano, propeno, n-butano, isobutano, buteno, isobuteno, n-pentano, isopentano, neopentano, n-hexano, heptano, isoctano, y éter de petróleo.

5 Los ejemplos del clorofluorocarbono incluyen CCl_3F , CCl_2F_2 , CClF_3 , y $\text{CClF}_2\text{-CClF}_2$.

Los ejemplos del tetraalquilsilano incluyen tetrametilsilano, trimetiletilsilano, trimetilisopropilsilano, y trimetil-n-propilsilano.

10 En particular, se prefieren isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, n-hexano, isoctano, éter de petróleo, y mezclas de estos. Estos agentes volátiles de expansión pueden ser usados solos o en combinación de dos o más de ellos.

El agente volátil de expansión puede ser un compuesto pirolítico que es pirolizado hasta una forma gaseosa mediante el calor.

15 Para la microcápsula expansible térmicamente, entre los agentes volátiles de expansión anteriores, se usa preferiblemente un hidrocarburo de bajo punto de ebullición que tiene un número de carbono de 5 o menos. Con tal hidrocarburo, la microcápsula expansible térmicamente puede tener una elevada relación de expansión y comenzar rápidamente a formar espuma.

El agente volátil de expansión puede ser un compuesto pirolítico que es pirolizado hasta una forma gaseosa mediante el calor.

20 En la mezcla maestra para moldeo de espuma de la presente invención, el límite inferior de la cantidad del agente volátil de expansión usado como agente de núcleo es preferiblemente 10 % en peso y el límite superior de la misma es preferiblemente 25 % en peso.

25 El espesor de la concha varía de acuerdo con la cantidad del agente de núcleo. La disminución excesiva en la cantidad del agente de núcleo hasta engrosar excesivamente la concha conduce a una disminución en la capacidad de formar espuma. El incremento en la cantidad del agente de núcleo conduce a una disminución en la fortaleza de la concha.

Cuando la cantidad del agente de núcleo es 10 a 25 % en peso, la microcápsula expansible térmicamente puede lograr tanto la prevención de deflación como el incremento de la capacidad de formar espuma.

30 El límite inferior de la temperatura de formación máxima de espuma (T_{max}) de la microcápsula expansible térmicamente es preferiblemente 100 °C y su límite superior es preferiblemente 180 °C. La microcápsula expansible térmicamente que tiene una temperatura de formación máxima de espuma inferior a 100 °C tiene baja resistencia al calor, de modo que se rompe o encoge en un intervalo de temperatura elevada o durante el procesamiento por moldeo. Tal microcápsula expansible térmicamente causa también la formación de espuma, debido al cizallamiento durante la producción de la mezcla maestra, evitando la producción estable de una mezcla maestra que no ha formado espuma. El límite inferior de la temperatura de formación máxima de espuma es más preferiblemente 120 °C.

35 En el presente documento, la temperatura de formación máxima de espuma indica la temperatura a la cual el diámetro de la microcápsula expansible térmicamente alcanza su máximo (desplazamiento máximo), cuando el diámetro de la microcápsula expansible térmicamente es medido mientras la microcápsula expansible térmicamente es calentada desde temperatura ambiente.

40 El límite inferior del promedio volumétrico del tamaño de partícula de la microcápsula expansible térmicamente es preferiblemente 5 um y el límite superior del mismo es preferiblemente 100 um. Cuando el promedio volumétrico de tamaño de partícula es menor que 5 um, las celdas de los artículos moldeados resultantes son demasiado pequeñas, de modo que el artículo moldeado puede no ser suficientemente liviano. Cuando el promedio volumétrico de tamaño de partícula es mayor que 100 um, las celdas del artículo moldeado resultantes son demasiado grandes, lo cual puede causar un problema en términos de fortaleza o similar. El límite inferior del promedio volumétrico de tamaño de partícula es más preferiblemente 10 um y el límite superior del mismo es más preferiblemente 40 um. El límite inferior es todavía más preferiblemente 12 um y el límite superior del mismo es más preferiblemente 25 um.

45 El límite inferior de la gravedad específica a granel de la microcápsula expansible térmicamente es preferiblemente 0.40 g/cm³. La microcápsula expansible térmicamente que tiene una gravedad específica a granel menor que 0.40 g/cm³ es más susceptible al cizallamiento y así es más posible que forme espuma, en especial cuando la mezcla maestra es producida mediante moldeo por extrusión. Como resultado, por ejemplo disminuye la gravedad específica verdadera de la mezcla maestra. Esto hace imposible producir una mezcla maestra estable, de modo que ocurre variación en la relación de expansión en el moldeo de espuma subsiguiente, ejecutado mediante moldeo por inyección o similar. El límite inferior de la gravedad específica a granel es preferiblemente 0.42 g/cm³.

La gravedad específica a granel indica una gravedad específica, basada en el volumen de un agregado de microcápsulas expansibles térmicamente, en máxima compacidad en un contenedor o similar. La gravedad específica a granel puede ser medida de acuerdo con JIS K 6721.

- 5 Un método ejemplar para la producción de la microcápsula expansible térmicamente incluye los pasos de: preparación de un medio acuoso; y dispersión de una mezcla oleosa en el medio acuoso, en donde la mezcla oleosa contiene un agente volátil de expansión y una composición de monómero que contiene el monómero polimerizable anterior en una cantidad de 40 a 98 % en peso, el monómero que puede ser entrecruzado anterior en una cantidad de 0 a 3 % en peso, un monómero tal como vinil acetato, y un iniciador de polimerización; y polimerización de los monómeros.
- 10 En la producción de la microcápsula expansible térmicamente, primero, se ejecuta el paso de preparación de un medio acuoso. Específicamente, por ejemplo, un contenedor de reacción de polimerización es cargado con agua, un estabilizante de dispersión y, si es necesario, un estabilizante auxiliar, para preparar un medio acuoso de dispersión que contiene el estabilizante de dispersión. Si es necesario, pueden añadirse nitrito de metal alcalino, cloruro estannoso, cloruro estánico, dicromato de potasio, o similares.
- 15 Los ejemplos del estabilizante de dispersión 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.
- 20 La cantidad del estabilizante de dispersión añadido no está limitada, y es decidida apropiadamente de acuerdo con el tipo del estabilizante de dispersión, el tamaño de partícula de la microcápsula expansible térmicamente, y similares. El límite inferior de la cantidad del estabilizante de dispersión añadido es preferiblemente 0.1 partes en peso y el límite superior del mismo es preferiblemente 20 partes en peso, respecto a 100 partes en peso de los monómeros.
- 25 Los ejemplos del estabilizante auxiliar incluyen productos de condensación de dietanolamina y ácidos dicarboxílicos alifáticos y productos de condensación de urea y formaldehído. Los ejemplos también incluyen polivinilpirrolidona, óxido de polietileno, polietilenimina, hidróxido de tetrametilamonio, gelatina, metilcelulosa, polivinil alcohol, dioctil sulfosuccinato, ésteres de sorbitano y emulsificantes.
- 30 Los ejemplos de la combinación del estabilizante de dispersión y el estabilizante auxiliar incluyen, pero no están limitados a, una combinación de sílice coloidal y un producto de condensación, una combinación de sílice coloidal y un compuesto nitrogenado soluble en agua, y una combinación de hidróxido de magnesio o fosfato de calcio y un emulsificante. Entre ellos se prefiere una combinación de sílice coloidal y un producto de condensación.
- 35 El producto de condensación es preferiblemente un producto de condensación de dietanolamina y un ácido dicarboxílico alifático, de modo particular preferiblemente un producto de condensación de dietanolamina y ácido adípico o un producto de condensación de dietanolamina y ácido itacónico.
- 40 Los ejemplos del compuesto nitrogenado soluble en agua incluyen polivinilpirrolidona, polietilenimina, polioxietilen alquilamina, polidialquilaminoalquil (met)acrilato, polidialquilaminoalquil (met)acrilamida, poliacrilamida, acrilamida poliacrilonílica, poliamina sulfona, y polialilamina.
- 45 Los ejemplos del polidialquilaminoalquil (met)acrilato incluyen polidimetilaminoetil metacrilato y polidimetilaminoetil acrilato.
- 50 Los ejemplos del polidialquilaminoalquil (met)acrilamida incluyen polidimetilaminopropil acrilamida y polidimetilaminopropil metacrilamida. Entre ellas se prefiere la polivinilpirrolidona.
- 55 La cantidad de la sílice coloidal añadida es decidida apropiadamente de acuerdo con el tamaño de partícula de la microcápsula expansible térmicamente. El límite inferior de la cantidad de sílice coloidal añadida es preferiblemente 1 parte en peso y el límite superior de la misma es preferiblemente 20 partes en peso respecto a 100 partes en peso del monómero de vinilo. El límite inferior es más preferiblemente 2 partes en peso y el límite superior es más preferiblemente 10 partes en peso. La cantidad de producto de condensación o del compuesto nitrogenado soluble en agua añadidos es decidida también de acuerdo con el tamaño de partícula de la microcápsula expansible térmicamente. El límite inferior de la cantidad es preferiblemente 0.05 partes en peso y el límite superior de la misma es preferiblemente 2 partes en peso respecto a 100 partes en peso de los monómeros.
- En adición al estabilizante de dispersión y el estabilizante auxiliar, puede añadirse una sal inorgánica tal como cloruro de sodio o sulfato de sodio. La adición de una sal inorgánica permite que la microcápsula expansible térmicamente tenga una forma de partícula más uniforme. La cantidad de la sal inorgánica añadida es usualmente preferiblemente 0 a 100 partes en peso respecto a 100 partes en peso de los monómeros.
- El medio acuoso de dispersión que contiene el estabilizante de dispersión es preparado mediante adición del estabilizante de dispersión y el estabilizante auxiliar a agua desionizada. El pH de la fase acuosa es decidido apropiadamente de acuerdo con el tipo de estabilizante de dispersión y estabilizante auxiliar que van a ser usados. Por ejemplo, cuando como el estabilizante de dispersión se usa sílice tal como sílice coloidal, la polimerización es ejecutada en un medio ácido. El medio acuoso es tornado ácido mediante el ajuste del pH del sistema a 3 a 4 mediante

la adición de un ácido tal como ácido clorhídrico, según se requiera. Cuando se usa hidróxido de magnesio o fosfato de calcio, la polimerización es realizada en un medio alcalino.

En el método para la producción de la microcápsula expansible térmicamente, en el siguiente paso se ejecuta la dispersión de la mezcla oleosa en el medio acuoso. La mezcla oleosa contiene un agente volátil de expansión y una

5 composición de monómero que contiene el monómero polimerizable anterior en una cantidad de 40 a 98 % en peso, el monómero que puede ser entrecruzado anterior en una cantidad de 0 a 3 % en peso, un monómero tal como acetato de vinilo, y un iniciador de polimerización. En este paso, los monómeros y el agente volátil de expansión pueden ser añadidos separadamente al medio acuoso de dispersión, para preparar la mezcla oleosa en el medio acuoso de dispersión. Sin embargo, típicamente son mezclados previamente para formar la mezcla oleosa, y la mezcla oleosa obtenida es añadida al medio acuoso de dispersión. En este caso, la mezcla oleosa y el medio acuoso de dispersión pueden ser preparados con anterioridad en contenedores separados, mezclados con agitación en otro contenedor para dispersar la mezcla oleosa en el medio acuoso de dispersión, y luego añadidos al contenedor de reacción de polimerización.

15 El iniciador de polimerización es usado para polimerizar los monómeros. El iniciador de polimerización puede ser añadido previamente a la mezcla oleosa, o puede ser añadido después de mezclar con agitación el medio acuoso de dispersión y la mezcla oleosa en el contenedor de reacción de polimerización.

20 La mezcla oleosa puede ser emulsificada hasta un tamaño predeterminado de partícula en el medio acuoso de dispersión mediante, por ejemplo, un método que incluye agitación con un homomezclador (disponible por ejemplo de Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd.), o un método que incluye el paso de la mezcla oleosa y el medio acuoso de dispersión a través de un aparato de dispersión estática, tal como un mezclador de línea o un elemento de máquina dispersión estática.

25 En este caso, el medio acuoso de dispersión y la mezcla polimerizable pueden ser suministrados separadamente al aparato de dispersión estática, o puede suministrarse previamente al aparato de dispersión una dispersión obtenida mediante la mezcla y agitación.

30 La microcápsula expansible térmicamente puede ser producida mediante la realización del paso de polimerización de los monómeros mediante, por ejemplo, calentamiento de la dispersión obtenida por los pasos anteriores.

35 La mezcla maestra para moldeo de espuma de la presente invención puede contener un agente químico de formación de espuma. Por ejemplo, cuando la mezcla maestra contiene un agente químico de formación de espuma tal como hidrogenocarbonato de sodio, el CO₂ producido por descomposición puede mejorar la capacidad de formación de espuma. Adicionalmente, el uso de un agente químico de formación de espuma en combinación con la microcápsula expansible térmicamente puede reducir la formación de celdas abiertas, lo cual tiende a ocurrir cuando el agente químico de formación de espuma es usado sólo.

40 El agente químico de formación de espuma puede ser cualquier agente químico de formación de espuma que es pulverulento a temperatura ambiente, y puede ser un agente químico de formación de espuma común, convencional.

45 Los ejemplos específicos del mismo incluyen agentes químicos inorgánicos de formación de espuma tales como hidrogenocarbonato de sodio y agentes químicos orgánicos de formación de espuma tales como azodicarbonamida, N,N'-dinitrosopentametilentetraamina, P,P'-oxibisbencenosulfonilhidrazida, y paratoluensulfonilhidrazida.

50 La mezcla maestra para moldeo de espuma de la presente invención puede contener un aditivo tal como un lubricante o un aceite de proceso. El lubricante contenido en la mezcla maestra reduce el cizallamiento aplicado a la microcápsula expansible térmicamente durante la producción de la mezcla maestra, de modo que es menos probable que ocurra una ligera formación de espuma. El lubricante también mejora la capacidad de dispersión de la microcápsula expansible térmicamente y facilita la producción de una mezcla maestra. Como resultado, puede producirse de manera estable una mezcla maestra con una elevada concentración de la microcápsula expansible térmicamente, con buena eficiencia de producción.

55 El lubricante puede ser cualquier lubricante que se disuelve a una temperatura en la producción de la mezcla maestra, y puede ser un lubricante común, convencional. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen cera de polietileno que tiene un peso molecular promedio de viscosidad de 3,000 o menos, ésteres de glicerol y ácidos grasos tales como glicerol monoestearato y diglicerol estearato, ácidos grasos tales como ácido esteárico, y lubricantes compuestos.

60 El aceite de proceso no está limitado, y puede ser un aceite de proceso parafínico, un aceite de proceso nafténico, un aceite de proceso aromático, o un aceite de proceso de hidrocarburo obtenido mediante mezcla de ellos, por ejemplo. Entre ellos se prefiere un aceite de proceso parafínico.

65 La cantidad del aceite de proceso, respecto a 100 partes en peso de la resina base, es preferiblemente 40 a 200 partes en peso.

70 La mezcla maestra para moldeo de espuma de la presente invención puede estar en cualquier forma, tal como forma de polvo, una forma granular, una forma a granel, una forma de cuerda, una forma de pella, o una forma de lámina.

El límite inferior de la gravedad específica verdadera de la mezcla maestra para moldeo de espuma de la presente invención es 0.80 g/cm³. Una gravedad específica verdadera menor que 0.80 g/cm³ indica que la microcápsula expansible térmicamente en la mezcla maestra está hinchada. Así, con tal gravedad específica verdadera, el artículo moldeado obtenido después del moldeo tiene una relación reducida de expansión.

- 5 El límite inferior de la gravedad específica verdadera es preferiblemente 0.90 g/cm³ y el límite superior de la misma es preferiblemente 1.0 g/cm³.

La gravedad específica verdadera indica una gravedad específica del material tan sólo, excluyendo poros, e indica la relación de la masa de un volumen unitario de la mezcla maestra a 20 °C a la masa de un volumen igual de agua a 4 °C. La gravedad específica verdadera es medida mediante un método conforme con el método A (método de desplazamiento de agua) de JIS K 7112.

10 El límite inferior de la viscosidad de Mooney ML 1+4 (100 °C) de la mezcla maestra para moldeo de espuma de la presente invención es 20 y el límite superior de la misma es 90.

15 Con la viscosidad de Mooney de 20 o mayor, puede evitarse la adherencia o similar entre porciones de la mezcla maestra, lo cual puede mejorar la facilidad de manipulación. Con la viscosidad de Mooney de 90 o menos, puede mejorarse la facilidad de amasado con la resina matriz. El límite inferior es preferiblemente 40 y el límite superior es preferiblemente 85.

20 El método para la producción de la mezcla maestra para moldeo de espuma de la presente invención no está limitado. En un método ejemplar, las materias primas tales como una resina base que contiene una resina EPDM con una viscosidad de Mooney predeterminada y aditivos (por ejemplo, un lubricante) son amasados con anterioridad con un amasador de presión, a 50 °C a 100 °C durante aproximadamente cinco minutos. La composición amasada de caucho es alimentada a una máquina de rodillos, y mezclada durante cinco minutos con las condiciones de moldeo de una temperatura de rodillo de 50 °C a 100 °C, una velocidad de rodillo de 20 rpm, y la distancia entre rodillos de 1 cm, para ser formada como lámina de mezcla maestra que tiene un espesor de 1 cm. En el caso en que ocurre ligera formación de espuma en este momento, es menos probable que se logre una relación deseada de expansión en el moldeo subsiguiente de espuma, y ocurre una gran variación en la relación de expansión.

25 Otros métodos que pueden ser usados incluyen un método que involucra el amasado de materias primas tales como la resina base, la microcápsula expansible térmicamente y el lubricante, con un amasador de tipo lote y la granulación de la mezcla con un granulador, y un método que involucra la producción de una forma de pella de mezcla maestra con un extrusor y un formador de pellas.

30 El amasador puede ser cualquier amasador que pueda amasar la microcápsula expansible térmicamente, sin romperla. Ejemplos de ellos incluyen un mezclador Banbury.

35 Puede producirse un artículo moldeado de espuma mediante adición de una resina matriz, tal como una resina termoplástica, a la mezcla maestra para moldeo de espuma de la presente invención para preparar la composición de resina, y el moldeo de la composición de resina mediante un método de moldeo tal como moldeo por inyección, para formar espuma de la composición de resina con la microcápsula expansible térmicamente, mediante calentamiento en el moldeo. tal artículo moldeado de espuma es comprendido también por la presente invención.

40 El artículo moldeado de espuma de la presente invención obtenido mediante tal método tiene una elevada relación de expansión y elevada calidad de apariencia, y contiene celdas cerradas con forma homogénea. El artículo moldeado de espuma es así muy ligero y tiene excelentes propiedades de aislamiento del calor, resistencia al choque, rigidez y similares, y puede ser usado de manera adecuada en aplicaciones tales como materiales de construcción para vivienda, miembros de automóviles y suela de zapatos.

45 La resina matriz (por ejemplo, una resina termoplástica) no está limitada, en la medida en que no interfiere con los propósitos de la presente invención. Por ejemplo, la resina matriz puede ser una resina termoplástica común, tal como cloruro de polivinilo, poliestireno, polipropileno, óxido de polipropileno, o polietileno. Alternativamente, la resina matriz puede ser un plástico de ingeniería tal como polibutilen tereftalato, nylon, policarbonato, o polietilen tereftalato. Alternativamente, la resina matriz puede ser un elastómero termoplástico, tal como un elastómero termoplástico de etileno, un elastómero termoplástico de cloruro de vinilo, un elastómero termoplástico de olefina, un elastómero termoplástico de uretano, un elastómero termoplástico de éster.

50 Estas resinas pueden ser usadas en combinación. La resina matriz es preferiblemente la misma resina de la resina base.

La cantidad añadida de la mezcla maestra para moldeo de espuma de la presente invención es preferiblemente 0.5 a 20 partes en peso, más preferiblemente 1 a 10 partes en peso relative a 100 partes en peso de la resina termoplástica.

55 El método para la producción del artículo moldeado de espuma de la presente invención no está limitado. Ejemplos del mismo incluyen moldeo por amasado, moldeo por calandrado, moldeo por extrusión y moldeo por inyección. El moldeo por inyección puede ser ejecutado mediante cualquier método. Los ejemplos del método incluyen un método

de disparo corto, en el cual parte de un material de resina es colocado en un molde y convertido en espuma, y un método de moldeo compuesto, en el cual se llena un molde completamente con un material de resina y después es abierto suficientemente para alcanzar un tamaño deseado de espuma.

5 Las aplicaciones del artículo moldeado obtenido mediante el método para moldeo del artículo moldeado de espuma de la presente invención incluyen, por ejemplo, materiales para el interior de automóviles tales como tapicería y paneles de instrumentos, y materiales para el exterior de automóviles tales como parachoques. Las aplicaciones también incluyen materiales para la construcción como plásticos de madera, suelas de zapato, y corchos artificiales.

- Efectos ventajosos de la invención

10 La presente invención puede suministrar una mezcla maestra para moldeo de espuma que puede ser usada de manera adecuada en el moldeo que involucra elevada fuerza de cizallamiento o moldeo que requiere baja temperatura de moldeo, y que puede suministrar un artículo moldeado de espuma que tiene una elevada relación de expansión y buena calidad de apariencia. En particular, el uso de la mezcla maestra para moldeo de espuma de la presente invención permite la producción de un artículo moldeado que tiene una superficie suave sin celdas o similares formadas en la superficie. El uso de la mezcla maestra para moldeo de espuma de la presente invención también suministra una 15 facilidad de dispersión de la microcápsula expansible térmicamente, permitiendo la producción de un artículo moldeado de espuma que tiene celdas uniformes.

La presente invención también suministra un artículo moldeado de espuma formado a partir de la mezcla maestra para moldeo de espuma.

Descripción de las realizaciones

20 Las realizaciones de la presente invención son descritas más específicamente a continuación, con ejemplos de referencia.

(Producción de microcápsula expansible térmicamente)

25 Se cargó un contenedor de reacción de polimerización con 300 partes en peso de agua, 89 partes en peso de cloruro de sodio como un regulador, 0.07 partes en peso de nitrito de sodio como un inhibidor de polimerización soluble en agua, 8 partes en peso de sílice coloidal (disponible de Asahi Denka) como un estabilizante de dispersión, y 0.3 partes en peso de polivinilpirrolidona (disponible de BASF), con lo cual se preparó un medio acuoso de dispersión. A continuación, se mezcló el medio acuoso de dispersión con una mezcla oleosa que contenía el monómero polimerizable, agente volátil de expansión, e iniciador de polimerización mostrado en la Tabla 1, para preparar una dispersión. El total de la dispersión fue 15 kg. Se agitó y mezcló con un homogeneizador la dispersión obtenida, se suministró a un recipiente (20 l) de polimerización a presión purgado con nitrógeno, se elevó la presión (0.2 MPa), y se hizo reaccionar a 60 °C durante 20 horas para dar un producto de reacción. El producto de reacción obtenido fue sometido repetidamente a deshidratación con una centrifuga y se lavó con agua, y fue secado para dar microcápsulas expansibles térmicamente (Nos. 1 a 3).

(Ejemplos 1 a 9 y ejemplos 1 a 3 comparativos)

35 (Producción de pella de mezcla maestra)

40 Se amasaron la resina base, microcápsulas expansibles térmicamente, y aceite de proceso (disponible de Idemitsu Kosan Co., Ltd., Diana Process Oil PW-90, aceite de proceso parafínico) mostrados en la tabla 2, con 5 partes en peso de ácido esteárico como un lubricante con un amasador a presión a 70 °C durante cinco minutos. El producto amasado fue mezclado con una máquina de rodillos a una temperatura de rodillos de 60 °C, una velocidad de rodillo de 20 rpm, y una distancia entre rodillos de 1 cm durante cinco minutos, con lo cual se obtuvo una lámina de mezcla maestra que tenía un espesor de 1 cm.

Se usaron las siguientes EPDM.

EPDM (1): viscosidad de Mooney [ML 1+4 (100 °C)]: 8, contenido de etileno: 54 % en peso, componente de dieno: ENB, contenido de dieno: 7.6 % en peso, contenido de propileno: 38.4 % en peso

45 EPDM (2): viscosidad de Mooney [ML 1+4 (100 °C)]: 24, contenido de etileno: 51 % en peso, componente de dieno: ENB, contenido de dieno: 8.1 % en peso, contenido de propileno: 40.9 % en peso

EPDM (3): viscosidad de Mooney [ML 1+4 (100 °C)]: 40, contenido de etileno: 56 % en peso, componente de dieno: ENB, contenido de dieno: 4.7 % en peso, contenido de propileno: 39.3 % en peso

50 EPDM (4): viscosidad de Mooney [ML 1+4 (100 °C)]: 44, contenido de etileno: 50 % en peso, componente de dieno: DCPD, contenido de dieno: 5.0 % en peso, contenido de propileno: 45.0 % en peso

(Ejemplo 4 comparativo)

(Producción de pella de mezcla maestra)

- Se amasó una cantidad de 100 partes en peso de la resina base mostrada en la tabla 2, con 10 partes en peso de un éster de ácido graso como un lubricante con un mezclador Banbury. Cuando se llegó a cerca de 100 °C se añadieron las microcápsulas expansibles térmicamente en la cantidad mostrada en la tabla 2, seguido por amasado durante 30 segundos adicionales. El producto amasado fue extrudido y convertido en pellas al mismo tiempo, con lo cual se obtuvieron pellas de mezcla maestra. El LDPE en la tabla 2 denota polietileno de baja densidad.
- 5

(Ejemplo 5 comparativo)

- Se amasaron la resina base, microcápsulas expansibles térmicamente, y aceite de proceso (disponible de Idemitsu Kosan Co., Ltd., Diana Process Oil PW-90, aceite de proceso parafínico) mostrado en la tabla 2, con 5 partes en peso de ácido esteárico como un lubricante con un amasador a presión a 120 °C durante cinco minutos. El producto amasado fue mezclado con una máquina de rodillos a una temperatura de rodillos de 80 °C, una velocidad de rodillo de 20 rpm, y una distancia entre rodillos de 1 cm durante cinco minutos, con lo cual se obtuvo una lámina de mezcla maestra que tenía un espesor de 1 cm
- 10

- 15 Se usó la siguiente EPDM.

EPDM (1): viscosidad de Mooney [ML 1+4 (100 °C)]: 8, contenido de etileno: 54 % en peso, componente de dieno: ENB, contenido de dieno: 7.6 % en peso, contenido de propileno: 38.4 % en peso

(Producción de artículo moldeado de espuma)

- Se preparó una composición de EPDM mezclando 100 partes en peso de una resina EPDM (contenido de etileno: 63 % en peso, contenido de dieno: 4.4 % en peso), 335 partes en peso de otros aditivos (oxido de zinc, ácido esteárico, negro de humo, carbonato pesado de calcio y aceite de parafina), 1 parte en peso de azufre, y 4 partes en peso de un acelerador de vulcanización. Se mezclaron las pellas obtenidas de mezcla maestra y 100 partes en peso de la composición EPDM preparada. Las pellas mezcladas fueron suministrados a una tolva de un extrusor, fueron fundidas y amasadas, y moldeadas por extrusión hasta dar un artículo moldeado en forma de lámina. La extrusión fue ejecutada a una temperatura de molde de 80 °C. El artículo moldeado en forma de lámina obtenido mediante moldeo por extrusión fue calentado en un horno de aire caliente (disponible de Espec Corp.) a 200 °C durante cinco minutos, con lo cual se obtuvo un artículo moldeado de espuma.
- 20
- 25

(Evaluación)

- Se evaluaron las microcápsulas expansibles térmicamente (Nos. 1 a 3) y los artículos moldeados obtenidos en los ejemplos 1 a 9 y ejemplos 1 a 5 comparativos, respecto a las siguientes propiedades. La tabla 1 y tabla 2 muestran los resultados. En el ejemplo 2 comparativo no se pudo producir la mezcla maestra, de modo que no se ejecutaron las siguientes evaluaciones.
- 30

(1) Evaluación de microcápsulas expansibles térmicamente

(1-1) Promedio volumétrico de tamaño de partícula

- El promedio volumétrico de tamaño de partícula fue medido con un equipo para análisis de distribución de tamaño de partícula (LA-910, disponible de HORIBA, Ltd.).
- 35

(1-2) Temperatura de inicio de formación de espuma, temperatura de formación máxima de espuma, y desplazamiento máximo

- La temperatura de inicio de formación de espuma (T_s), y desplazamiento máximo (D_{max}), y temperatura de formación máxima de espuma (T_{max}) fueron medidos con un equipo de análisis termomecánico (TMA) (TMA2940, disponible de TA Instruments). Específicamente, se colocaron 25 µg de una muestra en un contenedor de aluminio con un diámetro de 7 mm y una profundidad de 1 mm, y se calentó con una tasa de incremento de temperatura de 5 °C/min desde 80 °C a 220 °C con una fuerza de 0.1 N aplicada desde la parte superior. El desplazamiento fue medido en dirección perpendicular a una terminal de medición. Se definió como temperatura de inicio de formación de espuma, la temperatura a la cual comenzó a incrementar el desplazamiento. El valor máximo del desplazamiento fue definido como desplazamiento máximo. La temperatura a la cual se obtuvo el desplazamiento máximo fue definida como la temperatura de formación máxima de espuma.
- 40
- 45

[Tabla 1]

				(1)	(2)	(3)	
Microcápsula expansible térmicamente	Cantidad (partes peso) en	Monómero polimerizable	Acrilonitrilo	60	67	67	
			Metacrilonitrilo	35	30	30	
			Dipentaeritritol hexaacrilato	0.2	0.5	0.5	
			Vinil acetato	5	3	3	
	Agente volátil de expansión	Isopentano		20	15	25	
			Hexano	0	10	0	
	Iniciador de polimerización	2,2'-Azobisisobutironitrilo		0.8	0.8	0.8	
			2,2'-Azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo)	0.6	0.6	0.6	
	Promedio volumétrico de tamaño de partícula (μm)			16	23	28	
	Temperatura de inicio de formación de espuma (T_s) ($^{\circ}\text{C}$)			128	137	126	
Temperatura de máxima formación de espuma (T_{max}) ($^{\circ}\text{C}$)			157	163	162		
Desplazamiento máximo (D_{max}) (μm)			600	600	900		

(2) Evaluación de mezcla maestra

(2-1) Medición de gravedad específica verdadera

5 La gravedad específica verdadera de las pellas de mezcla maestra fue medida mediante un método de acuerdo con el Método A (método de desplazamiento agua) de JIS K 7112 con un densímetro MD-200S (disponible de Alfa Mirage, Co., Ltd.).

(2-2) Medición de viscosidad de Mooney

10 La viscosidad de Mooney de las pellas de mezcla maestra obtenida fue medida a 100°C mediante un método de acuerdo con JIS K 6300.

(3) Evaluación del artículo moldeado

(3-1) Densidad y relación de expansión

15 La densidad antes de la formación de espuma y la densidad del artículo moldeado obtenido (después de la formación de espuma, fueron medidas mediante un método de acuerdo con el método A (método de desplazamiento de agua) de JIS K 7112).

La relación de expansión fue calculada a partir de la densidad del artículo moldeado antes y después de la formación de espuma.

(3-2) Propiedades de superficie

20 La rugosidad de superficie (R_z) de la superficie del artículo moldeado fue medida con un sistema de medición de forma en 3D (disponible de Keyence Corporation). Las propiedades de superficie fueron evaluadas de acuerdo con los siguientes criterios.

o (buena): el valor R_z medido era menor que $50 \mu\text{m}$.

Δ (favorable): $50 \mu\text{m} \leq \text{valor } R_z \leq 100 \mu\text{m}$

✗ (pobre): el valor Rz medido fue mayor que 100 um.

(3-3) Capacidad de dispersión

Se observó visualmente con un microscopio electrónico una sección transversal del artículo moldeado obtenido. La capacidad de dispersión de las microcápsulas expansibles térmicamente fue evaluada de acuerdo con los siguientes criterios.

5

◦ (Buena): la distribución de celdas era uniforme.

✗ (Pobre): la distribución de celdas no era uniforme.

[Tabla : 2] [Parte 1]

		Ejemplo								
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
Resina base usada en la mezcla maestra (partes en peso)	Microcápsula expansible térmicamente No.	①	①	①	①	②	②	③	①	①
	EPDM (1)	100	0	0	0	100	0	100	100	100
	EPDM (2)	0	100	0	0	0	100	0	0	0
	EPDM (3)	0	0	100	0	0	0	0	0	0
	EPDM (4)	0	0	0	100	0	0	0	0	0
	LDPE	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Aceite de proceso		100	100	100	100	100	100	100	100	100
Cantidad de microcápsulas expansibles térmicamente en la mezcla maestra respecto a 100 partes en peso de resina base (partes en peso)		100	100	100	100	100	100	100	50	200
Cantidad de mezcla maestra en el artículo moldeado respecto a 100 partes en peso de resina EPDM (partes en peso)		5	5	5	5	5	5	5	5	5
Evaluación de mezcla maestra	Gravedad específica verdadera (g/cm^3)	0.95	0.91	0.88	0.92	0.89	0.93	0.93	0.88	0.94
	Viscosidad de Mooney (ML (1+4) 100°C)	42	66	73	76	44	69	45	33	55
	Densidad (g/cm^3)	0.83	0.84	0.82	0.88	0.86	0.81	0.93	0.72	
	Relación de expansión	1.33	1.31	1.34	1.25	1.28	1.36	1.18	1.53	
Evaluación del artículo moldeado	Propiedades de superficie	○	○	○	○	○	○	○	○	
	Capacidad de dispersión	○	○	○	○	○	○	○	○	

[‘Tabla 2] [Parte 2]

		Ejemplo Comparativo				
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Resina base usada en la mezcla maestra (partes en peso)	Microcápsula expansible térmicamente No.	①	①	①	①	③
	EPDM (1)	100	100	100	0	100
	EPDM (2)	0	0	0	0	0
	EPDM (3)	0	0	0	0	0
	EPDM (4)	0	0	0	0	0
	LDPE	0	0	0	100	0
Aceite de proceso		100	100	30	0	100
Cantidad de microcápsulas expansibles térmicamente en la mezcla maestra respecto a 100 partes en peso de resina base (partes en peso)		30	500	100	100	100
Cantidad de mezcla maestra en el artículo moldeado respecto a 100 partes en peso de resina EPDM (partes en peso)		5	5	5	5	5
Evaluación de la mezcla maestra	Gravedad específica verdadera (g/cm^3)	1.06	La producción de la mezcla maestra falló	0.88	0.96	0.76
	Viscosidad de Mooney (ML (1+4) 100°C)	28	-	98	-	46
Evaluación del artículo moldeado	Densidad (g/cm^3)	1.01	0.83	0.88	1.05	
	Relación de expansión	1.09	1.33	1.25	1.05	
	Propiedades de superficie	o	▲	x	▲	
	Capacidad de dispersión	o	x	x	x	

Aplicabilidad industrial

La presente invención puede suministrar una mezcla maestra para moldeo de espuma que puede ser usada de manera adecuada en el moldeo que involucra elevada fuerza de cizallamiento o moldeo que requiere baja temperatura de moldeo, y que puede suministrar un artículo moldeado de espuma que tiene una elevada relación de expansión y buena calidad de apariencia. La presente invención también pretende suministrar un artículo moldeado de espuma formado a partir de la mezcla maestra para moldeo de espuma.

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla maestra para moldeo de espuma, que comprende:

una resina base; y

una microcápsula expansible térmicamente,

5 en donde la mezcla maestra tiene una gravedad específica verdadera de 0.80 g/cm³ o más, medida de conformidad con el Método A de JIS K 7112,

en donde la mezcla maestra contiene la microcápsula expansible térmicamente en una cantidad de 40 a 300 partes en peso respecto a 100 partes en peso de la resina base,

caracterizada porque

10 la mezcla maestra tiene una viscosidad de Mooney ML 1+4 medida a 100 °C en conformidad con JIS K 6300, de 20 a 90 y la resina base tiene una resina EPDM que tiene un contenido de etileno de 50 a 72 % en peso.

2. La mezcla maestra para moldeo de espuma de acuerdo con la reivindicación 1,

en donde la resina EPDM tiene un contenido de dieno de 2.3 a 9.5 % en peso.

15 3. La mezcla maestra para moldeo de espuma de acuerdo con la reivindicación 1 en donde la resina EPDM tiene una relación del componente de etileno al componente de dieno (componente de etileno:componente de dieno) de 80:20 a 98:2.

4. La mezcla maestra para moldeo de espuma de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 o 3,

en donde la microcápsula expansible térmicamente incluye: una concha que contiene un polímero; y un agente volátil de expansión como un agente de núcleo encapsulado por la concha, y

20 la concha contiene un polímero obtenido mediante polimerización de una mezcla de monómeros que contiene un monómero polimerizable, que contiene por lo menos uno seleccionado de acrilonitrilo, metacrilonitrilo, y cloruro de vinilideno.

5. La mezcla maestra para moldeo de espuma de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2, 3 o 4,

25 en donde la microcápsula expansible térmicamente tiene una temperatura de máxima formación de espuma de 180 °C o menor.

6. Un artículo moldeado de espuma formado de la mezcla maestra para moldeo de espuma de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 o 5.