



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201434530 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：103101012

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 10 日

(51)Int. Cl. : **B01J13/14 (2006.01)**

**C09K5/14 (2006.01)**

**F28D20/02 (2006.01)**

(30)優先權：2013/01/10 日本

2013-002832

2013/05/10 日本

2013-100361

2013/05/31 日本

2013-115602

(71)申請人：吉坤日礦日石能源有限公司 (日本) JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION

(JP)

日本

(72)發明人：金正哲 JIN, ZHENGZHE (CN)；高嶋務 TAKASHIMA, TSUTOMU (JP)；森永由浩 MORINAGA, YOSHIHIRO (JP)；小林正明 KOBAYASHI, MASAACKI (JP)

(74)代理人：蔡清福

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：5 共 46 頁

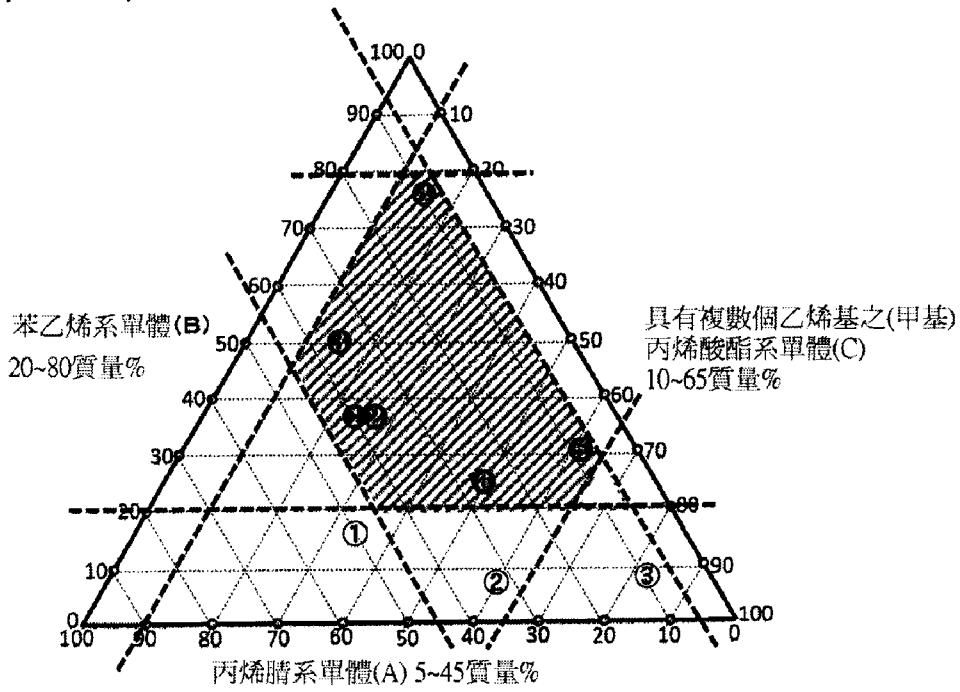
(54)名稱

微膠囊蓄熱材、其製造方法及其使用

(57)摘要

本發明之微膠囊達成潛熱蓄熱材的功能顯現的安定化及效率化，前述微膠囊之核體材料為不含乙烯基之潛熱蓄熱材，且殼體材料為架橋高分子化合物。本發明是利用一種微膠囊製造方法來實現，該方法是以包含不含有乙烯基之潛熱蓄熱物質及至少 2 種乙烯基單體之 O/W 型分散液作為原料，經由前述乙烯基單體化合物之聚合反應，來製造具有核殼構造之微膠囊的方法，而前述核殼構造係核體為前述不含乙烯基之潛熱蓄熱物質，且殼體為前述乙烯基單體之至少雙重聚合物；其特徵在於：前述乙烯基單體包含具有拉電子基之乙烯基單體及具有推電子基之乙烯基單體，且包含使得前述 O/W 型分散液，於前述聚合反應前，連續依序通過沿著流路設置、保持一定間隔配置而成之複數個網狀體，以受到乳化處理的步驟。

第 1 圖



- (A)：丙烯腈系單體
- (B)：苯乙烯系單體
- (C)：包含複數個乙烯基之(甲基)丙烯酸酯系單體



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201434530 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：103101012

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 10 日

(51)Int. Cl. : **B01J13/14 (2006.01)**

**C09K5/14 (2006.01)**

**F28D20/02 (2006.01)**

(30)優先權：2013/01/10 日本

2013-002832

2013/05/10 日本

2013-100361

2013/05/31 日本

2013-115602

(71)申請人：吉坤日礦日石能源有限公司 (日本) JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION

(JP)

日本

(72)發明人：金正哲 JIN, ZHENGZHE (CN)；高嶋務 TAKASHIMA, TSUTOMU (JP)；森永由浩 MORINAGA, YOSHIHIRO (JP)；小林正明 KOBAYASHI, MASAACKI (JP)

(74)代理人：蔡清福

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：5 共 46 頁

(54)名稱

微膠囊蓄熱材、其製造方法及其使用

(57)摘要

本發明之微膠囊達成潛熱蓄熱材的功能顯現的安定化及效率化，前述微膠囊之核體材料為不含乙烯基之潛熱蓄熱材，且殼體材料為架橋高分子化合物。本發明是利用一種微膠囊製造方法來實現，該方法是以包含不含有乙烯基之潛熱蓄熱物質及至少 2 種乙烯基單體之 O/W 型分散液作為原料，經由前述乙烯基單體化合物之聚合反應，來製造具有核殼構造之微膠囊的方法，而前述核殼構造係核體為前述不含乙烯基之潛熱蓄熱物質，且殼體為前述乙烯基單體之至少雙重聚合物；其特徵在於：前述乙烯基單體包含具有拉電子基之乙烯基單體及具有推電子基之乙烯基單體，且包含使得前述 O/W 型分散液，於前述聚合反應前，連續依序通過沿著流路設置、保持一定間隔配置而成之複數個網狀體，以受到乳化處理的步驟。

申請日: 103.1.10

IPC分類: B01J 13/14 (2006.01)  
C09K 5/14  
F28D 2/02

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 微膠囊蓄熱材、其製造方法及其使用

【中文】

本發明之微膠囊達成潛熱蓄熱材的功能顯現的安定化及效率化，前述微膠囊之核體材料為不含乙烯基之潛熱蓄熱材，且殼體材料為架橋高分子化合物。本發明是利用一種微膠囊製造方法來實現，該方法是以包含不含有乙烯基之潛熱蓄熱物質及至少2種乙烯基單體之O/W型分散液作為原料，經由前述乙烯基單體化合物之聚合反應，來製造具有核殼構造之微膠囊的方法，而前述核殼構造係核體為前述不含乙烯基之潛熱蓄熱物質，且殼體為前述乙烯基單體之至少雙重聚合物；其特徵在於：前述乙烯基單體包含具有拉電子基之乙烯基單體及具有推電子基之乙烯基單體，且包含使得前述O/W型分散液，於前述聚合反應前，連續依序通過沿著流路設置、保持一定間隔配置而成之複數個網狀體，以受到乳化處理的步驟。

【指定代表圖】 第1圖

【代表圖之符號簡單說明】

(A): 丙烯腈系單體

(B): 苯乙烯系單體

(C): 包含複數個乙烯基之(甲基)丙烯酸酯系單體

201434530

【特徵化學式】

無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 微膠囊蓄熱材、其製造方法及其使用

### 【技術領域】

本發明是關於一種微膠囊蓄熱材、其製造方法及其使用，而前述微膠囊蓄熱材係核體材料為正烷烴等不含乙烯基的有機系潛熱蓄熱物質，且殼體材料為2種以上的乙烯基單體之共聚物之架橋體。

更詳言之，本發明是關於一種燃燒時顯示出吸熱行為，亦即於升溫過程中，在TG-DTA特性曲線上顯示出吸熱峰值之微膠囊蓄熱材，其製造方法及其在住宅建材中的使用，而前述微膠囊蓄熱材係核體材料為正烷烴系之潛熱蓄熱物質，且殼體材料為架橋乙烯基單體之共聚物。

又，本發明是有關一種特別有效使得上述微膠囊蓄熱材所具有的效果，均一旦有效顯現之乳化聚合、懸浮聚合等之微膠囊蓄熱材之製造方法，及乾燥步驟。

### 【先前技術】

近年來，微膠囊蓄熱材的應用領域持續擴大。伴隨於此，決定微膠囊蓄熱材功能的要素技術，諸如殼體的化學構造、機械強度、形狀、粒徑分布等受到矚目，從上述各種要素技術的觀點，已就有關以蓄熱材微膠囊為代表的微膠囊及其製造方法進行各種提案(專利文獻1~8)。

於專利文獻1，揭示有關一種微膠囊作為潛熱蓄熱材料的使用，以及其製造方法等，而前述微膠囊具有：作為核材料，在特定溫

度範圍內，具有固/液相轉移的親油性物質(例如分枝狀或線狀 $C_{10} \sim C_{40}$ -碳化氫、環狀碳化氫)；及作為殼材，於含有丙烯酸等特定碳數之烷基酯(單體I)、雙官能性或多官能性單體(單體II、DVB、EGDMA、TMPT等聚乙烯單體)、及其他單體(單體III，例如苯乙烯)之單體混合物，溶解起始劑，藉由自由基聚合而獲得之聚合物。雖記載所得之微膠囊的粒徑為 $1 \sim 30 \mu m$ ，但無粒徑分布之相關記載，其乳化方法藉由均質攪拌機進行，由此推測無法獲得粒徑分布狹窄的微膠囊。

專利文獻2揭示一種作為蓄熱材使用，蓄熱性能良好的微膠囊，並揭示一種微膠囊，以隨著相變而將潛熱予以蓄熱或放熱之相變物質，來作為芯物質(例如脂肪族碳化氫等之蠟狀物)，該芯物質為聚合性單體(例如MMA)，由作為架橋劑聚合三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPT)而成之熱塑性樹脂之膠囊壁所包覆；該微膠囊為單孔微膠囊，其芯物質收納於由連續塗膜所組成的膠囊壁。然而，油相的分散方法為使用均質機的高速攪拌，該微膠囊的粒徑大至 $20 \sim 30 \mu m$ ，雖未揭示粒徑分布，但從分散方法來推想，可推定粒徑分布寬廣。

專利文獻3揭示一種蓄熱微膠囊，其如下獲得：以均質機高速攪拌、分散混合與專利文獻2相同成分之自由基聚合性單體(例如MMA)、脂肪族碳化氫、聚合起始劑、雙官能性架橋性乙烯基單體所組成的聚合用單體溶液，及添加有分散安定劑之水性分散介質，獲得懸濁分散液，以 $80^\circ C$ 予以聚合預定時間。該文獻揭示由於殼材的膠囊壁不易破壞，芯物質不易往外漏出，因此可獲得具有高蓄熱性能的微膠囊。然而，微膠囊的粒徑大至 $10 \sim 60 \mu m$ ，且由於藉由均質機分散，從製法來推想，推定粒徑分布亦寬廣。

專利文獻4揭示一種強韌的蓄熱膠囊、其製造方法，該蓄熱膠囊達到在作為傳熱介質使用時，也難以破壞的程度。揭示一種蓄熱膠囊，於殼體及中空部分所組成的中空膠囊之中空部分，內含蓄熱材料，且殼體包含由架橋性單體之聚合物或者共聚物、或架橋性單體與單官能性單體之共聚物所構成的層。然而，揭示分散安定劑的水溶液、蓄熱材料及單體混合物的分散方法可採用習知方法，諸如藉由均質機或膜乳化法等機械性剪斷力之分散法等，推定所得之微膠囊的粒徑分布寬廣。

專利文獻5揭示一種粒子狀蓄熱材之製造方法，前述粒子狀蓄熱材包括多孔質微粒子體、保持於多孔質微粒子體的細孔內之潛熱蓄熱物質、及被覆多孔質微粒子體之皮膜形成物質，潛熱蓄熱物質不會漏出，低價且生產性或蓄熱效率良好；並揭示作為潛熱蓄熱物質，宜為 $C_8 \sim C_{40}$ 之正烷烴。

專利文獻6為本案申請人承繼之原企業的申請案。揭示一種乳化裝置，可容易於乳化機，控制粒徑及粒徑分布，維修簡易，可確保足以適合工業生產的生產量。揭示一種乳化方法及該方法用之乳化裝置，係於乳化劑存在下，使得實質上互不相溶之不溶性的複數種液體，連續依序通過保持一定間隔配置而成之複數個網狀體，以藉此乳化的方法，具備裝有該網狀體的筒型流路，於該筒型流路內，以預定間隔配置預定片數的金屬絲網而成。進而言之，亦揭示使用藉由前述乳化裝置而獲得之乳化液所製造的微膠囊。然而，並未具體揭示關於如本申請案，由核體材料為不含乙烯基之有機化合物，殼體材料為乙烯基單體之聚合物所組成的核殼構造之微膠囊。

專利文獻7揭示一種蓄熱材用微膠囊粒子，即使長時間暴露於高

溫環境下，仍不易發生蓄熱材漏洩，耐熱性良好，其構成包括由架橋性樹脂所組成的膠囊壁、及內含於其之蓄熱材；且係前述架橋性樹脂是由包含多官能聚合性單體之聚合性單體所構成，蓄熱材為數量平均分子量(Mn)1,300~4,000之多官能性脂肪酸酯，相對於前述樹脂100重量部，其含有量為30~100重量部之蓄熱材用微膠囊粒子。揭示該粒子之體積平均粒徑(Dv)為3~50  $\mu\text{m}$ ，Dv與個數平均粒徑(Dn)比，即粒徑分布為1~1.8。然而，雖揭示液滴形成用之分散處理是使用聯線型乳化分散機、高速乳化·分散機(T.K.乳化機)等可以強攪拌的裝置來進行，但未揭示可獲得以CV值表示時在30%以下之狹窄粒徑分布的微膠囊粒子。

專利文獻8揭示一種直徑 $\leq 4 \mu\text{m}$ 之微膠囊的含有比率低的微膠囊分散液，並揭示一種含親油性物質作為核體材料、含聚合物作為殼體材料之微膠囊、其製法及含有其之石膏板，而前述微膠囊是藉由包含丙烯酸或甲基丙烯酸酯、多官能性單體、其他單體、親油性物質及無機固體粒子之水中油乳液的自由基聚合來獲得。

然而，如上述，該等習知技術僅止於個別提案各要素技術，未提案所有要素技術的綜合性解決。尤其就住宅建材中的使用而言，並無容易同時達成該住宅建材的蓄熱性與阻燃性之微膠囊的相關提案。本發明者等人認為在假想火災時之200~500 $^{\circ}\text{C}$ 的升溫過程中，顯示出吸熱特性之微膠囊，會解決上述課題，但尚未發現揭示該類微膠囊之先行相關技術文獻。

先行技術文獻

專利文獻

[專利文獻1]日本特表2002-516913號公報

[專利文獻2]日本特開2004-203978號公報

[專利文獻3]日本特開2004-277646號公報

[專利文獻4]日本特開2006-257415號公報

[專利文獻5]日本特開2008-144054號公報

[專利文獻6]日本特開2009-090191號公報

[專利文獻7]日本特開2010-150329號公報

[專利文獻8]日本特開2012-011384號公報

## 【發明內容】

### 發明所欲解決之問題

爲了解決如上述習知技術之各種要素技術的綜合性課題，本發明者等人銳意累積研討，其結果發現藉由控制構成殼體之乙烯基單體共聚物的化學構造及架橋構造，會成功確保微膠囊蓄熱材的諸功能，如揮發性有機化合物(VOC)揮散的抑制、灼燒減量的減低、燃燒時的吸熱行爲顯現，又，藉由於製造步驟中，排入預定的乳化處理步驟、預定的乾燥步驟，上述功能及前述功能可進一步有效地顯現，終至完成本發明。

### 解決問題之技術手段

本發明之第一態樣是有關一種微膠囊蓄熱材，其係經由O/W型分散液中之乙烯基單體架橋共聚反應而成，而前述O/W型分散液包含：不含乙烯基之潛熱蓄熱物質，及含有具架橋能力之乙烯基單體之至少2種以上的乙烯基單體群；構成核體之材料(以下稱爲核體材料)爲前述不含乙烯基之潛熱蓄熱物質；構成殼體之材料(以下稱爲殼體材料)爲含有前述乙烯基單體群而成之架橋共聚物；具有核殼構造；其特徵在於：不含乙烯基之潛熱蓄熱物質爲正烷烴系潛熱蓄熱材；前述乙烯基單體群包含互異之如下乙烯基單體

：至少1種具有拉電子基之乙烯基單體；及至少1種具有推電子基之乙烯基單體。

本發明之第二態樣是有關本發明之第一態樣之微膠囊蓄熱材，其特徵在於：於構成殼體材料之架橋共聚物中包含：具有拉電子基之乙烯基單體為丙烯腈系單體、丙烯酸系單體(包含含有具架橋能力之複數個乙烯基之多官能性丙烯酸酯系單體)之任一者；及具有推電子基之乙烯基單體為苯乙烯系單體。

本發明之第三態樣是有關本發明之第一或第二態樣所記載的微膠囊蓄熱材，其特徵在於：構成殼體材料之架橋共聚物係從(A)丙烯腈系單體、(B)苯乙烯系單體、(C)包含複數個乙烯基之(甲基)丙烯酸酯系單體所得之架橋性共聚物，前述單體類合計設為100質量%，(A)的質量% $\geq 8$ ，(B)的質量% $\geq (B)$ 的質量%，(C)的質量% $\geq 25$ ，且揮發性有機化合物(VOC：100°C×2hrs之揮發性物質)為7.0mg/g以下。

本發明之第四態樣是有關本發明之第一或第二態樣所記載的微膠囊蓄熱材，其特徵在於：經由O/W型分散液中之乙烯基單體共聚反應而成，而前述O/W型分散液包含不含乙烯基之潛熱蓄熱物質，及至少2種以上的乙烯基單體群；核體材料為前述不含乙烯基之潛熱蓄熱物質；殼體材料為含有前述乙烯基單體群而成之架橋共聚物；具有核殼構造；不含乙烯基之潛熱蓄熱物質為正烷烴系潛熱蓄熱材；構成殼體材料之架橋共聚物的組成如下：

(A)丙烯腈系單體 5~45質量%；

(B)苯乙烯系單體 20~80質量%；

(C)包含複數個乙烯基之多官能性(甲基)丙烯酸酯系單體 10~65質量%(A)、(B)及(C)成分共計設為100質量%)；於200~500°C

之升溫過程之TG-DTA升溫特性曲線上有吸熱峰值。

本發明之第五態樣是有關本發明之第四態樣所記載的微膠囊蓄熱材，其特徵在於：於前述200~500°C之升溫過程之TG-DTA特性曲線上，全吸熱峰值之吸熱量總和比全發熱峰值之發熱量總和大。

本發明之第六態樣是有關本發明之第四或第五態樣所記載的微膠囊蓄熱材，其特徵在於：微膠囊蓄熱材係於核體材料與殼體材料的總質量設為100質量%時，核體材料為20質量%~80質量%，殼體材料為80質量%~20質量%。

本發明之第七態樣是有關本發明之第一至第六態樣中任一態樣所記載的微膠囊蓄熱材，其特徵在於：微膠囊蓄熱材之粒徑分布指標，即由下式(1)所示之CV值為30%以下。

$$CV值=(液滴徑分布之標準差/體積平均粒徑) \times 100 \quad 式(1)$$

本發明之第八態樣是有關本發明之第一至第六態樣中任一態樣所記載的微膠囊蓄熱材，其特徵在於：微膠囊蓄熱材之粒徑分布指標，即由下式(1)所示之CV值為20%以下。

$$CV值=(液滴徑分布之標準差/體積平均粒徑) \times 100 \quad 式(1)$$

本發明之第九態樣是有關本發明之第一、第二、第四至第八態樣中任一態樣所記載的微膠囊蓄熱材，其特徵在於：經由利用噴霧式乾燥之乾燥步驟而獲得。

本發明之第十態樣是有關本發明之第三態樣所記載的微膠囊蓄熱材，其特徵在於：經由利用噴霧式乾燥之乾燥步驟而獲得。

本發明之第十一態樣是有關本發明之第一、第二、第四至第九態樣中任一態樣所記載的微膠囊蓄熱材，其特徵在於：經由使得O/W型分散液，於架橋共聚反應前，連續依序通過沿著流路設置、保持一定間隔配置而成之複數個網狀體，以受到乳化處理的步

驟而獲得。

本發明之第十二態樣是有關本發明之第三態樣所記載的微膠囊蓄熱材，其特徵在於：經由使得O/W型分散液，於架橋共聚反應前，使用均質機予以乳化處理的步驟而獲得。

本發明之第十三態樣是有關一種使用，其係如本發明之第一至第十態樣中任一態樣所記載的微膠囊蓄熱材作為住宅建材用的使用。

本發明之第十四態樣是有關一種微膠囊製造方法，其係製造具有核殼構造之微膠囊的方法，而前述微膠囊是經由O/W型分散液中之乙烯基單體架橋共聚反應而成，前述O/W型分散液包含：不含乙烯基之潛熱蓄熱物質，及含有具架橋能力之乙烯基單體之至少2種乙烯基單體；核體材料為前述不含乙烯基之潛熱蓄熱物質；殼體材料為含有前述乙烯基單體群而成之架橋共聚物；其特徵在於：前述乙烯基單體群包含互異之如下乙烯基單體：至少1種具有拉電子基之乙烯基單體；及至少1種具有推電子基之乙烯基單體；且包含以下步驟：使得前述O/W型分散液，於前述聚合反應前，連續依序通過沿著流路設置、保持一定間隔配置而成之複數個網狀體，以受到乳化處理的步驟。

本發明之第十五態樣是有關本發明之第十四態樣所記載的微膠囊製造方法，其特徵在於：前述O/W型分散液中之乙烯基單體含有丙烯腈及/或甲基丙烯腈作為具有拉電子基之乙烯基單體，含有苯乙烯作為具有推電子基之乙烯基單體。

本發明之第十六態樣是有關本發明之第十四或第十五態樣所記載的微膠囊製造方法，其特徵在於：核體材料為 $C_8 \sim C_{40}$ 之碳化氫。

本發明之第十七態樣是有關本發明之第十四至第十六態樣中任一

態樣所記載的微膠囊製造方法，其特徵在於：由下式(1)所示之微膠囊之CV值為30%以下。

CV值=(液滴徑分布之標準差/體積平均粒徑) $\times$ 100 式(1)

本發明之第十八態樣是有關本發明之第十五至第十七態樣中任一態樣所記載的微膠囊蓄熱材製造方法，其特徵在於：藉由O/W型分散液之懸浮聚合，而進行以架橋乙烷基共聚物作為殼體材料、以正烷烴系潛熱蓄熱材作為核體材料之微膠囊蓄熱材的製造方法，其中構成殼體材料之架橋乙烷基單體共聚物100質量%中之單體組成在如下範圍內：

- (A) 丙烯腈系單體 5~45質量%；
- (B) 苯乙烯系單體 20~80質量%；
- (C) 包含複數個乙烷基之多官能性丙烯酸酯系單體10~65質量%  
((A)、(B)及(C)成分共計設為100質量%)

本發明之第十九態樣是有關本發明之第十八態樣所記載的微膠囊蓄熱材製造方法，其特徵在於：進一步以噴霧式乾燥器，將藉由前述懸浮聚合所得之O/W型分散液予以噴霧乾燥。

發明之效果

若依據本發明，藉由以安定性良好的正烷烴作為核體材料，以市售的乙烷基單體群所組成的特定共聚物或架橋共聚物作為殼體材料，可獲得揮發性有機化合物(VOC)、灼燒減量、升溫時之吸熱行為等諸功能會均衡顯現的微膠囊蓄熱材。又，藉由於其製造步驟、於其聚合物分散液之乾燥步驟中，排入使得微膠囊蓄熱材功能均一旦有效發揮的特定步驟，可進一步以CV值(液滴徑分布之標準差/體積平均粒徑 $\times$ 100)之控制為中心來提高其功能。本發明之顯現諸功能之微膠囊蓄熱材尤其在使用於石膏板、纖維強化石

膏板、水泥類木質碎木片板、木質類水泥板、輕質氣泡混凝土、土壁板、矽酸鈣板、軟質纖維板、木質隔熱材、裝潢材料板、內部裝潢材料、塗壁、隔熱材、壁紙等建築材料時，可作為同時達成阻燃性與蓄熱性的微膠囊蓄熱材來使用。

### 【圖式簡單說明】

第1圖是表示於本發明之具有由丙烯酸系單體(A)、苯乙烯系單體(B)、具有複數個乙烯基之丙烯酸酯系單體(C)所構成的殼體材料之微膠囊內，具有吸熱行為之組成區域概要之三成分系組成圖。

第2圖是分解用以進行本發明之微膠囊的製造之乳化裝置的零件之立體圖。

第3圖是於上述乳化裝置保持網狀體並決定間隔之間隔件c的立體圖。

第4圖是上述乳化裝置的剖視圖。

第5圖是表示包含噴霧式乾燥處理步驟之本發明之微膠囊蓄熱材生產線例的流程圖。

### 【實施方式】

用以實施發明之形態

本發明之潛熱蓄熱物質是可隨著液體-固體間的相變而進行潛熱的蓄熱·放熱之相變物質。本發明之微膠囊蓄熱材中，潛熱蓄熱物質的比率宜在20~90質量%的範圍，更宜在35~75質量%的範圍。當潛熱蓄熱物質的比率小於20質量%時，蓄熱於潛熱蓄熱物質之潛熱量不足，難以充分發揮作為蓄熱材料的功能，因此較不適用。又，當潛熱蓄熱物質的比率超過90質量%時，由於潛熱蓄熱物質從固體相變為液體時之體積膨脹，可能有超過微膠囊容積的

情況，造成潛熱蓄熱物質往微膠囊外漏出(滲漏(bleed out))的原因，故不適宜。

本發明所使用的潛熱蓄熱物質，可使用腐蝕性低，不具有伴隨於蓄熱放熱循環的重複而發生改質、劣化等對於安定性或耐久性的缺點，熔點為 $-20^{\circ}\text{C}$ 以上、 $120^{\circ}\text{C}$ 以下之有機化合物。較佳之潛熱蓄熱物質可舉出脂肪族碳化氫(以下稱為烷烴化合物)、芳香族碳化氫、脂肪酸、乙醇等。從溶解潛熱的大小、溶解固化行為的安定性的觀點來看，尤其適宜的潛熱蓄熱物質可舉出正烷烴。

本發明之正烷烴的碳數並無特別限制，宜在 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{40}$ 的範圍，進而宜在 $\text{C}_{14} \sim \text{C}_{20}$ 的範圍，混合以2種以上的碳數作為主成分之正烷烴而使用亦可。該等之中，從相轉移溫度發生的溫度及潛熱大小的觀點來看，尤以 $\text{C}_{14} \sim \text{C}_{20}$ 範圍之偶數碳數之正烷烴作為主成分者較適宜。

從微膠囊蓄熱材使用範疇的觀點來看，於住宅建材範疇，以在適合居住環境的溫度帶(約 $10 \sim 28^{\circ}\text{C}$ )具有相轉移溫度之 $\text{C}_{15} \sim \text{C}_{18}$ 作為主成分者較適宜，於空氣調節器範疇，以在適合空氣調節器用途的溫度帶具有相轉移溫度之 $\text{C}_{14} \sim \text{C}_{18}$ 作為主成分者較適宜，於保冷劑範疇，以在作為保冷用途存在需求的溫度帶( $-12 \sim 18^{\circ}\text{C}$ )具有相轉移溫度之 $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{16}$ 作為主成分者較適宜，於定溫運輸材範疇，以在作為定溫運輸用途存在需求的溫度帶(約 $6 \sim 28^{\circ}\text{C}$ )具有相轉移溫度之 $\text{C}_{14} \sim \text{C}_{18}$ 作為主成分者較適宜，於衣類範疇，以在作為衣料用途所要求的溫度帶(約 $18 \sim 37^{\circ}\text{C}$ )具有相變溫度之 $\text{C}_{16} \sim \text{C}_{20}$ 作為主成分者較適宜。

上述潛熱蓄熱物質之潛熱量為了使得含該物質之微膠囊蓄熱材發揮充分的功能，宜為 $100\text{J/g}$ 以上，尤其宜為 $150 \sim 250\text{J/g}$ 。

進而言之，於本發明所使用的潛熱蓄熱物質，在不損及本發明目的的範圍內，亦可添加氧化防止劑、紫外線吸收劑等一般所用之添加劑、過冷卻防止劑、比重調整劑、顏料或染料等著色劑、芳香劑等添加劑。

本發明供以聚合反應之O/W型分散液中的乙烯基單體包含具有拉電子基之乙烯基單體，及具有推電子基之乙烯基單體。具有拉電子基之乙烯基單體可舉出丙烯酸或甲基丙烯酸之烷基酯(烷基的碳數一般為1~32)，尤其可舉出丙烯酸甲基、丙烯酸乙基、丙烯酸正丙基、丙烯酸異丙基、丙烯酸正丁基、丙烯酸正丁基、丙烯酸異丁基、丙烯酸三級丁基及相當的甲基丙烯酸酯、丙烯腈或甲基丙烯腈、丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、順丁烯二酸、順丁烯二酸酐、2-羥基丙烯酸乙酯及2-羥基甲基丙烯酸乙酯、丙烯醯胺及甲基丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺及N-羥甲基甲基丙烯醯胺、甲基乙烯酮、二氟亞乙烯等。具有推電子基之乙烯基單體可舉出苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、對氯苯乙烯、丁二烯、異戊二烯、異丁基烯醚、醋酸乙烯、丙酸乙烯、4-乙基吡啶、N-乙基吡咯烷酮等。

具有拉電子基之乙烯基單體，是指表示乙烯基化合物中，參與聚合反應之雙重結合的電子密度之 $e$ 值(該等值記載於大津隆行著「高分子合成の化学」(化学モノグラフ15)，1968年，化學同人發行股份有限公司等)為正值者，一般具有非極性(疏水性)置換基。具有推電子基之乙烯基單體，是指 $e$ 值為負值者，一般具有極性(親水性)置換基。

上述乙烯基單體化合物的組合由於拉電子基與推電子基相互吸引，形成電荷移動錯合物，可交互進行共聚，因此於本發明中構成

殼體之聚合物，局部存在有非極性基與極性基的機率甚小。其結果，殼體化學構造之疏水性與親水性的均質化進展，就微膠囊的形狀方面而言，可獲得球狀、類似球狀或扁平狀，就殼體材料的滲透或漏洩方面而言，可抑制局部性滲透或漏洩。

若欲追求兩乙烯基單體的中間性質，則兩者的調配比則以等莫耳為基準來調配。優先促進殼體材料往微膠囊外滲透時，相對增量兩者之中，與殼體材料的親和性較大之乙烯基單體，優先防止漏洩時，相對減量兩者之中，與殼體材料的親和性較大之乙烯基單體，如上進行調整。一般而言，在莫耳比20：80～80：20的範圍內調整。脫離此範圍時，有時無法獲得存在有非極性基與極性基兩者的效果。

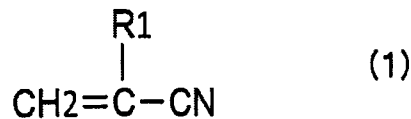
例示了乙烯基單體的組合，該等是習知會生成交互共聚物的組合，且是 $e$ 值差在1.0以上，更宜在1.30以上，進而宜在1.50以上之乙烯基單體的組合。亦即，作為具有拉電子基之乙烯基單體化合物，選自氯化乙烯( $e$ 值=0.16)、甲基丙烯酸甲基( $e$ 值=0.40)、丙烯酸甲基( $e$ 值=0.60)、甲基乙烯基酮( $e$ 值=0.68)、丙烯腈( $e$ 值=1.20)、甲基丙烯腈( $e$ 值=1.00)、丙烯醯胺( $e$ 值=1.30)、順丁烯二酸( $e$ 值=2.25)、二氰亞乙烯( $e$ 值=2.58)等；作為具有推電子置換基之乙烯基單體化合物，選自 $\alpha$ -甲基苯乙烯( $e$ 值=-1.27)、苯乙烯( $e$ 值=-0.80)、異戊二烯( $e$ 值=-0.55)、醋酸乙烯( $e$ 值=-0.88)、異丁烯( $e$ 值=-1.20)(出處：大津隆行著「高分子合成の化学」及高分子學會編「基礎高分子科學」，以及包含根據其等文獻的推定值)。再者，後述包含複數個乙烯基之多官能性丙烯酸酯系單體亦包含於其中。

上述組合中，除了考慮 $e$ 值差的大小之外，若考慮到乙烯基單體

的反應性及交替共聚反應性，則尤其適宜的組合為使用丙烯腈或甲基丙烯腈與苯乙烯的組合。

丙烯腈系單體是指具有一般式(1)所示構造之化合物，該等使用2種以上亦可。作為較佳具體例，從與苯乙烯、具有複數個乙烯基之多官能性丙烯酸酯系單體之反應性的觀點來看，可舉出丙烯腈、甲基丙烯腈、 $\alpha$ -乙基丙烯腈、 $\alpha$ -異丙基丙烯腈，進而宜為丙烯腈或甲基丙烯腈，從考慮到處理的安全性，則宜為常壓下的沸點為90°C，高於丙烯腈之77°C之甲基丙烯腈。

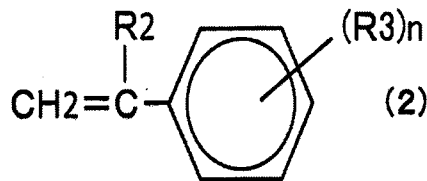
[化1]



式中，R1為氫原子或任意置換基。更宜為氫原子或碳數1~3之烷基。

苯乙烯系單體為一般式(2)所示之化合物，該等亦可使用2種以上。作為較佳的具體例，從與丙烯腈系單體、具有複數個乙烯基之多官能性丙烯酸酯系單體之反應性的觀點來看，可舉出苯乙烯、鄰、間或對甲基苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、對甲氧基苯乙烯、對三級丁基苯乙烯、對苯基苯乙烯、鄰、間或對氯苯乙烯、鄰、間或對乙基苯乙烯等單官能性苯乙烯系單體、二乙烯苯、二乙烯萘等多官能性苯乙烯系單體。作為單官能性苯乙烯單體進而宜為苯乙烯，多官能性苯乙烯系單體進而宜為二乙烯苯。

[化2]



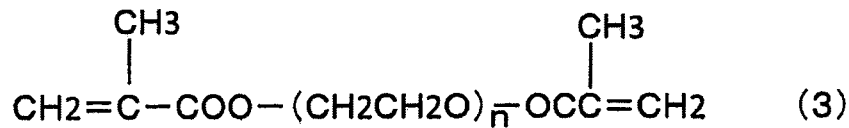
式中，R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>(n為1~5之任意整數)分別獨自為氫原子或任意置換基。較宜為氫原子、碳數1~3之烷基、乙炔基，R<sub>3</sub>不同亦可。於本發明，以進一步之機械性強度、耐熱性、以及核體材料之防漏洩作為目的，使微膠囊包含含有2以上之乙炔基之化合物(複數乙炔基含有架橋劑)，來進行聚合反應。含有2以上之乙炔基之化合物並無限制，例如於橡膠加工領域，可使用作為有機過氧化物架橋劑而習知之物。

例如包含複數個乙炔基之多官能性丙烯酸酯系單體。該等是乙二醇等二醇、甘油等三醇、新戊四醇等多價醇、與丙烯酸或甲基丙烯酸反應而得之酯系化合物，宜為例如乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)、二乙二醇二甲基丙烯酸酯(DEGDMA)、三乙二醇二甲基丙烯酸酯(TEGDMA)。該等酯系化合物使用2種以上亦可。

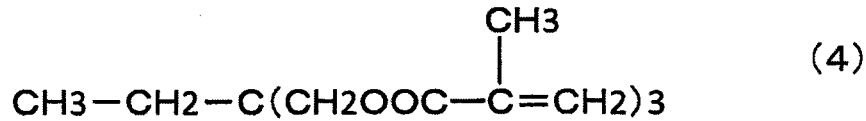
該等之中，從與丙烯腈系單體、苯乙烯系單體之反應性的觀點來看，宜為下式(3)所示之包含複數個乙炔基之甲基丙烯酸酯系單體、下式(4)所示之包含複數個乙炔基之甲基丙烯酸酯系單體，例如三羥甲基丙烷二甲基丙烯酸酯(DMPDMA)、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPT)。

較宜使用上述多官能性甲基丙烯酸酯系單體的理由雖不明確，但發明者等人設想該等化合物中參與架橋反應的雙重結合之e值，一般與構成殼體之具有拉電子基之乙炔基單體同樣為負值，於構成殼體之具有推電子基之乙炔基單體中均勻地配置。

[化3]



[化4]



再者，(A)丙烯腈系單體及(B)苯乙烯系單體，分別處於具有拉電子基之乙烯基單體及具有推電子基之乙烯基單體的關係，拉電子基與推電子基相互吸引，形成電荷移動錯合物，可交互進行共聚。於本發明中構成殼體之聚合物，局部存在有非極性基與極性基的機率甚小。其結果，殼體化學構造之疏水性與親水性的均質化進展，就微膠囊的形狀方面而言，可獲得球狀、類似球狀或扁平狀的形狀，就殼體材料的滲透或漏洩方面而言，可抑制局部性滲透或漏洩。

具體而言，兩者的關係若以e值來表示則如下，例如丙烯腈(e值=1.20)、甲基丙烯腈(e值=1.00)、 $\alpha$ -甲基苯乙烯(e值=-1.27)、苯乙烯(e值=-0.80)(出處：大津隆行著「高分子合成の化学」及高分子學會編「基礎高分子科學」，以及包含根據其等文獻的推定值)，丙烯腈與苯乙烯的差為2.00，甲基丙烯腈與苯乙烯的差為1.80，據判容易形成電荷移動錯合物，故較適宜。

本發明之微膠囊蓄熱材之殼體材料製成(A)丙烯腈系單體、(B)苯乙烯系單體、(C)包含複數個乙烯基之(甲基)丙烯酸酯系單體共計100質量%所得之架橋性共聚物，且

(A)的質量 $\geq$ 8

(A)的質量% $\geq$ (B)的質量%

(C)的質量% $\geq$ 25

藉由設定如上，預定的測定方法所得之揮發性有機化合物(VOC：100°C×2hrs之揮發性物質)的數值減低而達7.0mg/g以下，依組合可獲得5.0mg/g以下之微膠囊蓄熱材。該等微膠囊蓄熱材在使用於住宅建材時，有機化合物的揮散小，安全性極高。該理由雖不明確，本發明者等人從防止核體材料正烷烴漏洩的觀點來思考，認為起因於包含極性大不相同(親水性高)的丙烯酸系單體8質量%以上，及包含擔任架橋反應之含複數個乙烯基之(甲基)丙烯酸酯系單體25質量%以上。又，從微觀的表面形狀的觀點來考量，藉由包含丙烯酸系單體8質量%以上，相接於水相之殼體表面層的親水性提高，會形成平滑的表面。

進而言之，藉由設為：

(A)的質量% $\geq$ 25

可使得灼燒減量成爲3.0%以下。該等微膠囊蓄熱材在使用於住宅建材時，蓄熱材等甚少漏洩，安全性極高。該理由雖不明確，本發明者等人從防止核體材料正烷烴漏洩的觀點來思考，認為與包含極性大不相同的丙烯酸系單體25質量%以上有關。

又，若本發明之微膠囊蓄熱材之殼體材料製成(A)丙烯酸系單體5~45質量%、(B)苯乙烯系單體20~80質量%、(C)包含複數個乙烯基之(甲基)丙烯酸酯系單體10~65質量%，(A)、(B)及(C)成分共計100質量%所得之架橋性共聚物，則可獲得一種微膠囊蓄熱材，於200~500°C之升溫過程中，在TG-DTA特性曲線上顯示出吸熱峰值。

若以三成分系組成圖，來表示本發明中構成由丙烯腈系單體(A)、苯乙烯系單體(B)、具有複數個乙烯基之(甲基)丙烯酸酯系單體(C)所組成的殼體的微膠囊之內區域組成的概要，則為第1圖中的陰影區域。再者，第1圖中之反白數字對應於後述實施例的號碼，圓框數字對應於後述比較例的號碼。於該區域，可獲得良好特性的理由雖不明確，但本發明者等人推測應是丙烯腈系(單獨)聚合物所具有的熱分解時之吸熱機構、丙烯腈系單體及苯乙烯系單體所形成的交互共聚物構造、來自具有複數個乙烯基之(甲基)丙烯酸酯系單體之架橋密度等之交互作用，或各單體類的增效作用所造成。

如此，本發明之微膠囊之吸熱行為基本上取決於構成殼體之乙烯基單體類的組成，因此就作為核體材料之正烷烴系蓄熱材與作為殼體材料之乙烯基單體類的質量比(兩者共計100質量%)而言，為了獲得本發明的效果，殼體材料宜為20質量%~80質量%(核體材料為80質量%~20質量%)，殼體材料進而宜為40質量%~60質量%(核體材料為60質量%~40質量%)，殼體材料尤其宜為60質量%~80質量%(核體材料為40質量%~20質量%)。若殼體材料小於20質量%，核體材料超過80質量%時，難以顯示出微膠囊的吸熱行為，若核體材料小於20質量%，殼體材料超過80質量%時，有時難以發揮作為蓄熱材的功能。(參照第1圖)

本發明之殼體材料所用之架橋性共聚物的特徵在於，於TG-DTA測定中，除了觀察到起因於聚合物溶解的發熱峰值以外，尚於200℃~500℃之間，觀察到推測是起因於丙烯腈系(單獨)聚合物之熱分解的吸熱峰值，該吸熱峰值的總和比發熱峰值的總和大。其絕對值依組成而不同，為1~8KJ/kg程度。

本發明之供以聚合反應之聚合起始劑並無特別限制，作為用以進行自由基式聚合之自由基聚合起始劑，可使用一般的過氧化合物及偶氮化合物。

較佳的自由基聚合起始劑可舉出三級過氧化丁基新癸酸、三級過氧化胺新戊酸酯、二過氧化月桂醯基、三級過氧化胺-2-乙基六新癸酸、2,2'-偶氮雙-(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙-(2-二甲基丁腈)、二過氧化苯甲醯基、三級丁基-基-2-乙基六新癸酸、二三級過氧化丁基、三級丁基過氧化氫、2,5-二甲基-2,5-二-(三級過氧化丁基)己烷及枯烯過氧化氫。

進一步較佳的自由基起始劑為二-(3,5,5-甲基己醯基)-過氧化物、4,4'-偶氮雙異丁腈、三級過丁基新戊酸酯、二甲基-2,2-偶氮雙異丁酸及1,1,3,3-四甲基過氧化丁基-2-己酸乙酯。該等在溫度範圍30~100°C內具有半衰期10小時。

本發明供以聚合反應之鏈轉移劑並無特別限制，但宜為(1)硫醇(例如辛基硫醇、正或三級十二硫醇)、鄰巯基苯甲酸、巯基醋酸、及巯基乙醇；(2)鹵化物；及(3) $\alpha$ -甲基苯乙烯二聚物。其中進而宜為硫醇。

於本發明，以包含不含有前述乙烯基之有機化合物及乙烯基單體之O/W型乳化液作為原料，來進行聚合反應。O/W型乳化液係指油相(不含乙烯基之有機化合物與乙烯基單體)為分散相，含分散劑之水相為連續相的乳化液。本發明是以該O/W型乳化液作為原料來進行聚合反應。聚合反應所必要的起始劑等，可共存於O/W型乳化液形成時，或於O/W型乳化液形成後，於聚合反應開始前添加均可。

本發明供以聚合反應之O/W型分散液中之分散安定劑並無特別限

制，較適宜者可舉出部分鹼化聚醋酸乙烯、纖維素衍生物、聚乙烯吡咯啉酮等。其中進而宜為部分鹼化聚醋酸乙烯。

於本發明中，可使用習知的懸浮聚合裝置，而宜採取使得O/W型分散液，於聚合反應開始前，連續依序通過沿著流路設置、保持一定間隔配置而成之複數個網狀體的步驟來予以乳化處理。藉由於聚合反應，使用該O/W型分散液，可獲得形狀整齊、均一性高的核殼構造的微膠囊，可達成本發明之微膠囊蓄熱材之功能發揮的效率化及均一化。

例如以預定的調配成分所構成的O/W型分散液，以線速度在0.1~50cm/sec的範圍內通過流路內。於流路內，在複數處以預定間隔配置有網狀體，供給的乳化原料依序通過該複數個網狀體，O/W型分散液之分散相的微細化係於其間進展而安定化、均一化，分散相液滴的CV值成爲50%以下，逼近該值的數值被維持作為聚合反應後之微膠囊之CV值。發明者等人根據實施例的結果，認為作為使得微膠囊功能顯現性均一的較佳目標，CV值應在30%以下，但該值難以在一般的批次式乳化中獲得。

又，本發明之微膠囊的功能顯現高度取決於殼體材料的組成及/或CV值，若在平均粒徑5  $\mu\text{m}$ 至500  $\mu\text{m}$ 的範圍內，可充分獲得本發明的效果。

利用此方法的乳化機構、網狀體的作用效果尚未明確，但據判可能是一旦到達網狀體的流體會被網狀體的許多網眼分割而成爲小滴，在到達下一網狀體前的期間，該生成的小滴會安定化，其結果使得分散相液滴的粒徑均一化。又，分散相液滴成爲核殼構造，於核體配置潛熱蓄熱物質，於殼體配置乙烯基單體。

在該等過程中，據判乙烯基單體即所謂親水性基在球表面形成微

胞而排列，發揮如同界面活性劑的功能，對該功能的顯現，尤其本發明之乙烯基單體化合物的組合(疏水性與親水性的組合)做出了貢獻。

網狀物的間隔與流路內的流體速度、流體黏度等有關，具體而言一般宜為5mm~200mm。進而宜為10mm至100mm。於圓筒通路內插入間隔件c，以確保該等網狀物的間隔。在此，於更高速的流速下，採用更長的間隔，而於流體黏度為更高黏度時，反之宜採用更短的間隔。進而言之，重點在於網狀物的配設處，須沿著流路取定複數處，宜為30~200處。若以依據ASTM規格的網目數而言，網狀物的開口度宜為35至4000，更宜為150網目~3000網目。於第2圖表示上述乳化裝置的分解圖，於第3圖表示間隔件的立體圖，於第4圖表示乳化裝置整體的剖視圖。

又，本發明者等人發現於本步驟實施下，當生成乳液的CV值為20%以下時，極為有效抑制過冷卻現象。此應由於對微膠囊中之蓄熱材正烷烴之傳熱過程的均一化所致。

於本發明，可採習知的過濾法、離心分離法等固液分離方法，來分離藉由上述所代表的懸浮聚合裝置所得之微膠囊蓄熱材而使用，但藉由以噴霧式乾燥器進行噴霧乾燥，除了本發明的蓄熱材效果以外，尚可減低揮發性有機化合物(VOC)，控制微膠囊粒子的2次凝集，例如可容易使其均勻分散於住宅建材中而使用。

噴霧式乾燥器為廣受利用之噴霧乾燥器。例如於大川原化工機股份有限公司的網頁，公開並解說了其原理、規格。於本發明，噴霧式乾燥器是利用乾燥器主體內的噴嘴(噴嘴噴霧方式)或高速旋轉圓盤(離心噴霧方式)，使得包含懸浮聚合後之微膠囊蓄熱材之懸浮液，或令分離後之微膠囊蓄熱材懸浮於水系溶劑後之懸浮液

，少量逐次連續與熱風接觸(噴霧)，以使其瞬間且連續乾燥。因此，(相較於成批集中處理)因固液分離後的加熱乾燥所造成的核體材料正烷烴的熱歷程較少，與熱媒可取得較大的接觸表面積，故可去除水或各種添加劑(凝集體的解碎)，去除附著於殼體材料表面的正烷烴(亦即減低揮發性有機化合物(VOC))。又，亦可藉由調整噴嘴徑、高速旋轉圓盤通道系統，任意抑制、控制2次凝集的狀態(添加於石膏板等住宅材料時的操作性良好)。

若依據本發明，所製造的微膠囊蓄熱材可於石膏板、纖維強化石膏板、水泥類木質碎木片板、木質類水泥板、輕質氣泡混凝土、土壁板、矽酸鈣板、軟質纖維板、木質隔熱材、裝潢材料板、內部裝潢材料、塗壁、隔熱材、壁紙等建築材料中，作為良好的蓄熱材來使用。

以下用實施例、比較例來進一步具體說明本發明，但本發明不受以下實施例所限定。

<微膠囊蓄熱材的主構成材料>

[實施例]

實施例所使用的各種化學品是直接使用市售品。

<正烷烴系蓄熱材>

使用JX日礦日石能源公司(JX Nippon Oil & Energy)製「TS-8(商品名)」(正十八烷)、「TS-6(商品名)」(正十六烷)。

<(A)成分丙烯腈系單體>

使用甲基丙烯腈(和光純藥工業製，和光特級)。

<(B)成分苯乙烯系單體>

使用苯乙烯(Kishida化學製，試藥特級)。

<(C)成分包含複數個乙烯基之多官能性(甲基)丙烯酸酯系單體>

使用乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)(東京化成工業製)、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPT)(東京化成工業製)。

#### <O/W型乳化液之聚合反應前的調配及處理I>

於內徑20mm、長度約500mm的圓筒型套管a內，插入30組由金屬絲網b及長度(l)10mm、內徑(d2)15mm之間隔件c所組成的單元，製成乳化裝置，而前述金屬絲網b是由3000網目之主金屬絲網所組成。(再者，於第4圖表示網狀體數為10個的情況。)

O/W型分散液是的使用在JX日礦日石能源公司(JX Nippon Oil & Energy)製烷烴TS-8(化學名：正十八烷)及特定乙烯基單體(於表1～表4表示種類・組成)作為潛熱蓄熱物質、日油公司製PEROCTA O(POO)(化學名：1,1,3,3-四甲基過氧化丁基-2-己酸乙酯)1.4重量部作為起始劑、及花王公司製THIOKALCOL20(化學名：正十二硫醇，亦標示為“DM”)3.0重量部的油相混合物，加入分散劑水溶液(kuraray公司製PVA217EE，2重量部)而獲得之分散體。分別藉由個別的柱塞泵，將油相混合物以30g/分的流量，將分散劑水溶液以60g/分的流量導入乳化裝置，藉此實施乳化，獲得O/W型乳化液。以蒸餾水稀釋，製成油相濃度為20重量%的O/W型乳化液，供作聚合原料。

#### <O/W型乳化液之聚合反應前的調配及處理II>

取代上述處理I，使用均質機，以3000rpm分散，藉由5分鐘的分散製成O/W型乳化液，供作聚合反應。

#### <實施聚合反應>

於具備攪拌機、壓力計及溫度計的容器(聚合槽)，放入上述O/W型乳化液60g及蒸餾水40g，將聚合器內減壓，進行容器內的脫氧，藉由氮使得聚合槽內壓回復為常壓，以氮加壓至0.3MPa。在使

攪拌機旋轉的狀態下，將聚合槽內溫度升溫至110°C，開始聚合。經2小時後結束聚合，將聚合槽內溫度冷卻至室溫。獲得微膠囊濃度約20重量%之蓄熱微膠囊之漿狀物。使用濾紙過濾聚合液，分離出蓄熱微膠囊，在80°C、大氣壓下將其進行乾燥，獲得微膠囊的粉末。

#### <微膠囊蓄熱材的特性測定>

(1)粒徑、CV值採以下方法測定。

以庫氏計數器(貝克曼庫爾特(Beckman Coulter)公司製，Multisizer 4)測量上述獲得的漿狀物之體積平均徑(以下稱為「體積平均粒徑」)及液滴徑分布(=漿狀物中之微膠囊的粒徑分布)。再者，測定粒子數為10萬個。其結果，液滴的體積平均粒徑10mm，CV值為25%。液滴徑分布指標所使用的CV值是以下式(1)算出。

CV值=液滴徑分布之標準差/體積平均粒徑x100…式(1)

於以下實施例、比較例，亦採同樣方法來測定體積平均粒徑及CV值。

(2)採以下方法測定VOC。

於培養皿量取試料0.1g，放入微腔(microchamber)中，以100°C x2hr→25°C x22hr的條件進行放散試驗，以TenaxTA採樣管，採集產生的氣體。藉由己烷，將放散氣體採樣管(TenaxTA管)及微腔進行溶劑抽出，以GC/MS進行產生氣體的定量。

(3)採以下方法測量灼燒減量。

於鋁杯秤量已乾燥的微膠囊1~2g，以80°C在真空下保持5小時，測定灼燒減量。

(4)採以下方法測定微膠囊的吸熱特性。

以鋁製皿秤量各微膠囊蓄熱材約10mg，以島津製作所製之示差熱  
• 熱量同時測定裝置DTG-60進行分析。測定條件係從室溫，以50  
°C /分的升溫速度升溫至600°C，於600°C保持10分鐘。

就對應於燃燒時之升溫溫度範圍～500°C範圍之特性曲線，解析  
以下兩點。

- 1) 觀察到出現的吸熱峰值、發熱峰值之峰值溫度及熱量
- 2) 熱收支。將發熱峰值面積量與吸熱峰值面積量的總和作為熱收  
支。

[微膠囊蓄熱材的製造I]

[實施例1～6、比較例1～3]

按照處理I，將採表1所示調配所得之混合液製成O/W型乳化液，  
進行聚合反應。再者，表中，MAN表示甲基丙烯腈，ST表示苯乙  
烯，EGDMA表示乙二醇二甲基丙烯酸酯。

[表1]

實施例	殼體				核種 正統型系聚熱荷	親體：核種 質量%：質量% (原料投入量)	200°C ~ 500°C 的出現峰值		峰值 總吸熱 熱量(kJ/g)	
	具有拉電子基之 乙烯基單體： 內橋體系單體(A)		具有推電子基之 乙烯基單體： 架之橋體系單體(B)				具有複數個乙烯基 之單體(C)			
	化學品名	質量%	化學品名	質量%			化學品名	質量%		
實施例1	MAN	37.5	ST	37.5	EGDMA	25	TS8 (n-C18)	288 吸熱 -1.7	474 吸熱 -3.7	-5.4
實施例2	MAN	37.5	ST	37.5	EGDMA	25	TS6 (n-C16)	242 吸熱 -1.5	474 吸熱 -4.2	-5.7
實施例3	MAN	35	ST	50	EGDMA	15	TS8 (n-C18)	239 發熱 +2.5	500 吸熱 -3.70	-1.2
實施例4	MAN	10	ST	75	EGDMA	15	TS8 (n-C18)	236 發熱 +3.1	494 吸熱 -4.4	-1.3
實施例5	MAN	8	ST	31	EGDMA	61	TS8 (n-C18)	251 發熱 +2.4	359 吸熱 -1.5	+0.9
實施例6	MAN	25	ST	25	EGDMA	50	TS8 (n-C18)	280 發熱 +2.7	374 吸熱 -0.80	+1.9
比較例1	MAN	50	ST	17	EGDMA	33	TS8 (n-C18)	無吸熱峰值		
比較例2	MAN	31	ST	8	EGDMA	61	TS8 (n-C18)	無吸熱峰值		
比較例3	MAN	9	ST	9	EGDMA	82	TS8 (n-C18)	無吸熱峰值		

<考察>

從表1的結果可知，藉由將構成殼體之乙烯基單體之架橋共聚物

組成，設在本發明的範圍內，於200～500℃的升溫過程中，在TG-DTA特性曲線上會出現吸熱峰值。

[微膠囊蓄熱材的製造II]

[實施例10～16、比較例10～11]

實施例10～15係按照處理I，將採表2所示調配所得之混合液製成O/W型乳化液，實施例16係按照處理II製成O/W型乳化液，進行聚合反應。再者，表中，AN表示丙烯腈，MAN表示甲基丙烯腈，ST表示苯乙烯，EGDMA表示乙二醇二甲基丙烯酸酯，TMPT表示三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯。

[表2]

	殼體						核體	殼體：核體 質量%：質量% (原料投入基準)	VOC (100°C x 2Hr) (mg/g)
	具有拉電子基之 乙烯基單體： 丙烯酸系單體(A)		具有推電子基之 乙烯基單體： 苯乙烯系單體(B)		具有複數個乙炔基 之單體(C)				
	化學品名	質量%	化學品名	質量%	化學品名	質量%			
實施例10	AN	25	ST	25	EGDMA	50	TS8(n-C18)	60:40	1.6
實施例11	AN	37.5	ST	37.5	EGDMA	25	TS8(n-C18)	60:40	0.8
實施例12	MAN	31	ST	8	EGDMA	61	TS8(n-C18)	60:40	2.1
實施例13	MAN	37.5	ST	37.5	EGDMA	25	TS8(n-C18)	60:40	1.9
實施例14	MAN	8	ST	8	EGDMA	84	TS8(n-C18)	60:40	0.7
實施例15	MAN	31	ST	8	TMPT	61	TS8(n-C18)	60:40	2.5
實施例16	MAN	37.5	ST	37.5	EGDMA	25	TS8(n-C18)	60:40	2.7
比較例10	MAN	17	ST	50	EGDMA	33	TS8(n-C18)	60:40	10.2
比較例11	MAN	17	ST	50	TMPT	33	TS8(n-C18)	60:40	11.5

<考察>

從表2的結果可知，藉由將構成殼體之乙烯基單體之架橋共聚物

組成，設在本發明的範圍內，可獲得VOC值小的微膠囊蓄熱材。再者，該等微膠囊蓄熱材的平均粒徑在5~20  $\mu\text{m}$ 的範圍內。又，實施例16的CV值為35%。

又，以表1中實施例1所揭示的組成，過濾在上述<微膠囊吸熱特性的測定>獲得之微膠囊蓄熱材懸浮水溶液(微膠囊蓄熱材粒子約18質量%：水系溶劑82質量%)後，令其在分散於水，使用噴霧式乾燥器進行噴霧乾燥，以目視及掃描電子顯微鏡(SEM)觀察，確認可獲得無2次凝集、呈解碎狀態的粒子。於第5圖表示含噴霧式乾燥器處理的生產線概要。

又，按照實施例1(2)VOC測定方法所測定的揮發性有機化學物質(VOC)量，當第5圖所示的漏斗設為出口溫度90°C時(於圖中表示該溫度作為一例)，相對於表2所揭示的實施例3之微膠囊蓄熱材的1.9mg/g降低至0.5mg/g，確認可提高作為住宅材料中的蓄熱材使用時等之安全性。再者，本發明之微膠囊蓄熱材之噴霧式乾燥時，使該溫度上升至135°C亦無妨，可更有效降低VOC量。

[微膠囊蓄熱材的製造III]

[實施例20~29、比較例20]

按照處理I，將採表3所示調配所得之混合液製成O/W型乳化液，進行聚合反應。再者，表中，MMA表示甲基丙烯酸甲基，AN表示丙烯腈，MAN表示甲基丙烯腈，ST表示苯乙烯，EGDMA表示乙二醇二甲基丙烯酸酯，DVB表示二乙烯苯，TMPT表示三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯。再者，比較例20係於進行處理II後實施聚合反應。

[表3]

	殼體				核體		VOC (100°C x 2Hr) (mg/g)	剝離殘渣 (%)	CV值 (%)		
	具有拉亞基之 乙烯基單體； 丙稀腈系單體(A)		具有推電子基之 乙烯基單體； 苯乙烯系單體(B)		具有環狀飽和乙烯基 之單體(C)					殼體：核體 質量比：質量比 (原料投入基準)	
	化學品名	質量%	化學品名	質量%	化學品名	質量%					正烯烴系熱材
實施例20	MMA	50	ST	33	DVB	17	TS8(n-C18)	60:40	50	7.1	25
實施例21	AN	25	ST	50	EGDMA	25	TS8(n-C18)	60:40	25	0.1	24
實施例22	AN	25	ST	25	EGDMA	50	TS8(n-C18)	60:40	16	0.0	26
實施例23	AN	8	ST	30	EGDMA	62	TS8(n-C18)	60:40	6.1	4.4	28
實施例24	AN	17	ST	50	EGDMA	33	TS8(n-C18)	60:40	3.3	0.8	27
實施例25	AN	37.5	ST	37.5	EGDMA	25	TS8(n-C18)	60:40	0.8	0.2	24
實施例26	AN	25	ST	25	TMPT	50	TS8(n-C18)	60:40	1.9	0.3	25
實施例27	MAN	25	ST	25	EGDMA	50	TS8(n-C18)	60:40	5.5	2.3	25
實施例28	MAN	50	ST	17	EGDMA	33	TS8(n-C18)	60:40	4.3	1.4	26
實施例29	MAN	30	ST	8	EGDMA	62	TS8(n-C18)	60:40	2.1	1.0	25
比較例30	MAN	---	ST	67	EGDMA	33	TS8(n-C18)	60:40	15.1	10.4	42

<考察>

從表3的結果可知，藉由將構成殼體之乙烯基單體之架橋共聚物

組成，設在本發明的範圍內，進行本發明的處理，CV值會成爲30%以下，可獲得在VOC特性及灼燒減量雙方均具有良好特性的微膠囊蓄熱材。再者，該等微膠囊蓄熱材的平均粒徑在5~20  $\mu\text{m}$ 的範圍內。

[微膠囊蓄熱材的製造IV]

[實施例30~31、比較例30]

按照處理I，將採表4所示調配所得之混合液製成O/W型乳化液，進行聚合反應。ST表示苯乙烯，EGDMA表示乙二醇二甲基丙烯酸酯，TMPT表示三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯。再者，比較例30係於進行處理II以取代處理I後，處理了聚合反應。

[表4]

	殺菌						核體	VOC (100°C x 2Hr) (mg/g)	灼燒減量 (%)	CV值 (%)
	具有拉電子基之 之烯基單體(A)		具有推電子基之 之烯基單體(B)		具有雙數個之烯基 之單體(C)					
	化學品名	質量%	化學品名	質量%	化學品名	質量%				
實施例30	MAN	—	ST	67	EGDMA	33	60:40	6.4	6.0	26
實施例31	MAN	—	ST	67	TMPT	33	60:40	5.7	9.3	28
比較例30	MAN	—	ST	67	EGDMA	33	60:40	15.1	10.4	42

<考察>

從表4的結果可知，藉由進行本發明的處理I，CV值會成爲30%以

下，可獲得在VOC特性方面具有良好特性的微膠囊蓄熱材。再者，該等微膠囊蓄熱材的平均粒徑在5~20  $\mu\text{m}$ 的範圍內。

#### 產業上之可利用性

依據本發明的方法所得之微膠囊蓄熱材係核體材料為潛熱蓄熱物質，且殼體材料為架橋多元共聚物，由於具有較習知物狹窄、均一的粒徑分布，因此會達成核體材料的蓄熱效果顯現的安定化及效率化。又，若殼體材料選擇苯乙烯-丙烯腈或甲基丙烯腈系共聚物，則核體材料的蓄熱物質滲出甚少，可確保耐久性。

又，本發明之微膠囊蓄熱材係於200~500°C的升溫過程中，顯示出吸熱行爲，於住宅建材的蓄熱構造材，可直接活用以正烷烴作為殼體材料之微膠囊蓄熱材的特長，製造同時要求蓄熱性與阻燃性的住宅建材等各種構造構件。進而言之，由於可製造VOC值低的微膠囊蓄熱材，而且可控制微膠囊粒子的2次凝集，因此可獲得適用於建材時，操作性良好的材料。

#### 【符號說明】

(A): 丙烯腈系單體

(B): 苯乙烯系單體

(C): 包含複數個乙烯基之(甲基)丙烯酸酯系單體

a: 套管

b: 金屬絲網(網狀體)

c: 間隔件

2a: 固定件

d2: 內徑

## 【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種微膠囊蓄熱材，其係經由O/W型分散液中之乙烯基單體架橋共聚反應而成，而前述O/W型分散液包含：不含乙烯基之潛熱蓄熱物質，及含有具架橋能力之乙烯基單體之至少2種以上的乙烯基單體群；

構成核體之材料(以下稱為核體材料)為前述不含乙烯基之潛熱蓄熱物質；

構成殼體之材料(以下稱為殼體材料)為含有前述乙烯基單體群而成之架橋共聚物；

具有核殼構造；其特徵在於：

不含乙烯基之潛熱蓄熱物質為正烷烴系潛熱蓄熱材；

前述乙烯基單體群包含互異之如下乙烯基單體：

至少1種具有拉電子基之乙烯基單體；及

至少1種具有推電子基之乙烯基單體。

【第2項】 如申請專利範圍第1項之微膠囊蓄熱材，其中於構成殼體材料之架橋共聚物中包含：

具有拉電子基之乙烯基單體為丙烯腈系單體、丙烯酸系單體(包含含有具架橋能力之複數個乙烯基之多官能性丙烯酸酯系單體)之任一者；及

具有推電子基之乙烯基單體為苯乙烯系單體。

【第3項】 如申請專利範圍第1項或第2項之微膠囊蓄熱材，其中構成殼體材料之架橋共聚物，

係從(A)丙烯酸系單體、(B)苯乙烯系單體、(C)包含複數個乙烯基之(甲基)丙烯酸酯系單體所得之架橋性共聚物，前述單體類合計設為100質量%，

(A)的質量% $\geq$ 8

(B)的質量% $\geq$ (B)的質量%

(C)的質量% $\geq$ 25

且揮發性有機化合物(VOC：100°C x2hrs之揮發性物質)為7.0mg/g以下。

**【第4項】** 如申請專利範圍第1項或第2項之微膠囊蓄熱材，其係經由O/W型分散液中之乙烯基單體共聚反應而成，而前述O/W型分散液包含不含乙烯基之潛熱蓄熱物質，及至少2種以上的乙烯基單體群；

核體材料為前述不含乙烯基之潛熱蓄熱物質；

殼體材料為含有前述乙烯基單體群而成之架橋共聚物；

具有核殼構造；其中

不含乙烯基之潛熱蓄熱物質為正烷烴系潛熱蓄熱材；

構成殼體材料之架橋共聚物的組成如下：

(A)丙烯酸系單體 5~45質量%；

(B)苯乙烯系單體 20~80質量%；

(C)包含複數個乙烯基之多官能性(甲基)丙烯酸酯系單體 10~65質量%；

((A)、(B)及(C)成分共計設為100質量%)

於200~500°C之升溫過程之TG-DTA升溫特性曲線上有吸熱峰值。

**【第5項】** 如申請專利範圍第4項之微膠囊蓄熱材，其中於前述200~500°C之升溫過程之TG-DTA特性曲線上，全吸熱峰值之吸熱量總和比全發熱峰值之發熱量總和大。

【第6項】 如申請專利範圍第4項或第5項之微膠囊蓄熱材，其中微膠囊蓄熱材係於核體材料與殼體材料的總質量設為100質量%時，核體材料為20質量%~80質量%，殼體材料為80質量%~20質量%。

【第7項】 如申請專利範圍第1項至第6項中任一項之微膠囊蓄熱材，其中微膠囊蓄熱材之粒徑分布指標，即由下式(1)所示之CV值為30%以下

$$CV值=(液滴徑分布之標準差/體積平均粒徑) \times 100 \quad 式(1)$$

【第8項】 如申請專利範圍第1項至第6項中任一項之微膠囊蓄熱材，其中微膠囊蓄熱材之粒徑分布指標，即由下式(1)所示之CV值為20%以下

$$CV值=(液滴徑分布之標準差/體積平均粒徑) \times 100 \quad 式(1)$$

【第9項】 如申請專利範圍第1項、第2項、第4項至第8項中任一項之微膠囊蓄熱材，其經由利用噴霧式乾燥之乾燥步驟而獲得。

【第10項】 如申請專利範圍第3項之微膠囊蓄熱材，其經由利用噴霧式乾燥之乾燥步驟而獲得。

【第11項】 如申請專利範圍第1項至第9項中任一項之微膠囊蓄熱材，其經由使得O/W型分散液，於架橋共聚反應前，連續依序通過沿著流路設置、保持一定間隔配置而成之複數個網狀體，以受到乳化處理的步驟而獲得。

【第12項】 如申請專利範圍第3項之微膠囊蓄熱材，其經由使得O/W型分散液，於架橋共聚反應前，使用均質機予以乳化處理的步驟而獲得。

【第13項】 一種使用，其係如申請專利範圍第1項至第10項中任一項之微膠囊蓄熱材作為住宅建材用的使用。

【第14項】 一種微膠囊蓄熱材製造方法，其係製造具有核殼構造之微膠囊的方法，而前述微膠囊是經由O/W型分散液中之乙烯基單體架橋共

聚反應而成，前述O/W型分散液包含：不含乙烯基之潛熱蓄熱物質，及含有具架橋能力之乙烯基單體之至少2種乙烯基單體；

核體材料為前述不含乙烯基之潛熱蓄熱物質；

殼體材料為含有前述乙烯基單體群而成之架橋共聚物；其特徵在於：前述乙烯基單體群包含互異之如下乙烯基單體：

至少1種具有拉電子基之乙烯基單體；及

至少1種具有推電子基之乙烯基單體；且包含以下步驟：

使得前述O/W型分散液，

於前述聚合反應前，連續依序通過沿著流路設置、保持一定間隔配置而成之複數個網狀體，以受到乳化處理的步驟。

【第15項】 如申請專利範圍第14項之微膠囊蓄熱材製造方法，其中前述O/W型分散液中之乙烯基單體含有丙烯腈及/或甲基丙烯腈作為具有拉電子基之乙烯基單體，含有苯乙烯作為具有推電子基之乙烯基單體。

【第16項】 如申請專利範圍第14項或第15項之微膠囊蓄熱材製造方法，其中核體材料為 $C_8 \sim C_{40}$ 之碳化氫。

【第17項】 如申請專利範圍第14項至第16項中任一項之微膠囊蓄熱材製造方法，其中由下式(1)所示之微膠囊之CV值為30%以下。

$$CV值 = (\text{液滴徑分布之標準差} / \text{體積平均粒徑}) \times 100 \quad \text{式(1)}$$

【第18項】 如申請專利範圍第15項至第17項中任一項之微膠囊蓄熱材製造方法，其係藉由O/W型分散液之懸浮聚合，而進行以架橋乙烯基共聚物作為殼體材料、以正烷烴系潛熱蓄熱材作為核體材料之微膠囊蓄熱材的製造方法，其中構成殼體材料之架橋乙烯基單體共聚物100質量%中之單體組成在

如下範圍內：

(A) 丙烯酸系單體 5~45質量%；

(B) 苯乙烯系單體 20~80質量%；

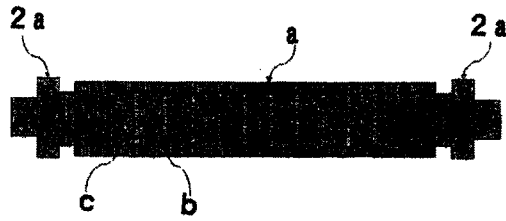
(C) 包含複數個乙烯基之多官能性丙烯酸酯系單體 10~65質量%

((A)、(B)及(C)成分共計設為100質量%)。

**【第19項】** 如申請專利範圍第18項之微膠囊蓄熱材製造方法，其中進一步以噴霧式乾燥器，將藉由前述懸浮聚合所得之O/W型分散液予以噴霧乾燥。



第 4 圖



第 5 圖

