

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年7月15日(15.07.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/079697 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/32 (2006.01) C08J 9/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/071448
- (22) 国際出願日: 2009年12月24日(24.12.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-002851 2009年1月8日(08.01.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日東電工株式会社(NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 平尾 昭(HIRAO, Akira) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 長崎 国夫(NAGASAKI, Kunio) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 仲山 雄介(NAKAYAMA, Yusuke) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).

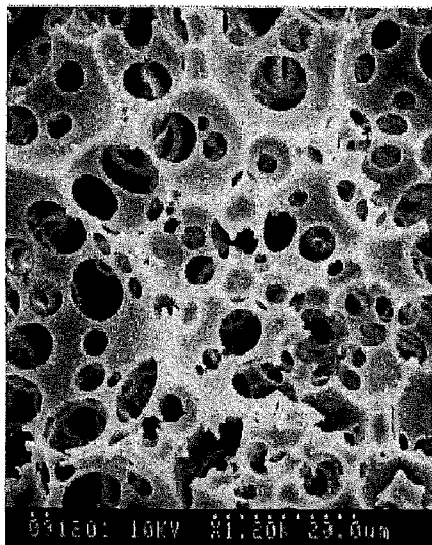
- (74) 代理人: 特許業務法人 ユニウス国際特許事務所 (UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目13-9 新大阪MTビル1号館 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: WATER-IN-OIL EMULSION FOR FOAMED SHEET AND METHOD FOR PREPARING THE EMULSION, AND FOAMED SHEET AND METHOD FOR PRODUCING THE FOAMED SHEET

(54) 発明の名称: 発泡体シート用油中水型エマルジョンおよびその調製方法、ならびに発泡体シートおよびその製造方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a water-in-oil emulsion which has excellent stability and can be polymerized into a foamed sheet. Also disclosed is a foamed sheet produced by using the emulsion. Specifically disclosed is an water-in-oil emulsion which comprises the following components (a), (b) and (c): (a) a continuous oily phase component comprising i) a prepolymer syrup which is produced by the partial polymerization of a polymerizable composition comprising at least one ethylenically unsaturated monomer, ii) at least one polymerization initiator, and iii) at least one cross-linking agent; (b) at least one co-continuous or discontinuous phase component which is immiscible with the continuous oily phase component; and (c) at least one surfactant. The emulsion is polymerized, and the polymerized product is dehydrate, thereby producing a foamed sheet.

(57) 要約: 本発明は、安定性に優れ、発泡体シートへ重合が可能な油中水型エマルジョンおよびそれを用いた発泡体シートを提供することを目的とする。以下の(a)、(b)、および(c)の成分を含む油中水型エマルジョン: (a) i) 少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーを含んでなる重合性組成物を部分重合して得られるプレポリマーシロップ、 ii) 少なくとも1種の重合開始剤、および

iii) 少なくとも1種の架橋剤を含む連続油相成分; (b) 該連続油相成分と不混和性の少なくとも1種の連続または不連続相成分; および (c) 少なくとも1種の界面活性剤。さらに、このようなエマルジョンを重合および脱水して、発泡体シートを製造する。

WO 2010/079697 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

発泡体シート用油中水型エマルジョンおよびその調製方法、ならびに発泡体シートおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は新規な油中水型エマルジョンおよびその調製方法に関する。本発明はさらに、そのような油中水型エマルジョンを用いて発泡体シートを製造する方法およびそれによって得られる発泡体シートに関する。得られた発泡体は、油中水型エマルジョンの微小構造に応じて独立気泡または連続気泡であってもよい。

背景技術

[0002] 水相対油相の比率が比較的高い油中水型エマルジョンは、高不連続相エマルジョン（「HIPEs」または「HIPE」エマルジョン）として当該技術分野で知られている。

[0003] HIPEエマルジョンを重合させることによって形成される多孔性のポリマーフォーム材料の性質および特性は、重合性HIPEエマルジョンを構成する成分の種類およびエマルジョンを形成するのに用いられる各工程の条件によっても大きく変化することが知られている。例えば、少なくとも水90重量部と、重合性モノマーと界面活性剤および重合触媒を含む油相10重量部とを含んでなる高不連続相エマルジョンから吸収性の多孔性ポリマー（すなわちフォーム）の調製法（特許文献1）、あるいは少なくとも水相と重合性モノマーと界面活性剤および重合触媒を含む油相とを含んでなる高不連続相エマルジョンから洗浄と脱水を繰返し、所望どおりに成形しうる約100mg/cc未満の乾燥密度かつ少なくとも約75の靱性指数を有する乾燥疎水性フォームの調製方法（特許文献2）などが提案されている。HIPEの供給から重合までを連続して行うことが出来る多孔質架橋重合体の製造方法も開示されている（特許文献3）。さらに、HIPEを光重合してフォームを製造する方法が開示

されている（特許文献４）。

[0004] 上記特許文献のように、重合性HIPEエマルションの存在、および合成は当該技術分野で知られてはいるが、重合を行って有用なフォーム材料とするのに好適なHIPEエマルションの調製は全く問題なしに行われるものではない。このようなHIPEエマルション、具体的には水相対油相の比率が極めて高いHIPEエマルションは不安定になり易い。油中水型エマルションの連続相成分であるモノマー／架橋剤の含量、乳化剤種類の選択、エマルション成分濃度および温度、および／または攪拌条件がごく僅か変化するだけでも、これらのエマルションが「壊れ」、それらは明瞭に水および油相へと少なくとも幾分かは分離することがある。なかでも乳化剤安定なエマルションを得るためには乳化剤の配合は必須であり、親油性乳化剤としてソルビタンモノオレエート、表面疎水化処理を施した無機微粒子および層状粘土鉱物が用いられている。あるいは、界面活性剤を含有せずに、ポリアルキルシラセスキオキサンの微細な固体球状粒子を含有する油中水型エマルションの調製方法が開示されている（特許文献５）。

[0005] したがって、安定したHIPEの形成には乳化剤または乳化剤代替材料が必須であり、典型的には反応性相と乳化剤とでなる連続油相中、反応性相１００重量部に対して、乳化剤等を３０重量部までを構成する必要がある。このため、安定なエマルションが得られたとしても、エマルション組成や処理条件が変化すれば、最終的に得られるポリマー性フォーム材料の特性および特徴に著しく影響することがあり、それによりフォーム材料の物性が目的の物性とは大きく異なったものになる場合もある。

[0006] 例えば、典型的に各工程で長時間が経過するとエマルションは分解を始め、すなわち気泡が合一になったり、または気泡壁が潰れることが多い。エー징したエマルションからできたポリマー性フォームは、同じエマルションからできているが、乳化後すぐに重合したポリマー性フォームよりも大きくかつ気泡サイズのバラツキの増大あるいは気泡数の減少を生じる。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特公平3－66323号公報
特許文献2：特表2003－514052号公報
特許文献3：特表2001－163904号公報
特許文献4：特表2003－510390号公報
特許文献5：特許第2656226号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明は、発泡体シートへの重合可能な安定性に優れるH I P Eエマルションを含む油中水型エマルションおよびその調製方法を提供することを目的とする。
- [0009] 本発明はまた、このような油中水型エマルションから発泡体シートを製造する方法およびそれによって得られる発泡体シートを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、下記油中水型エマルションを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0011] すなわち本発明は、以下の（a）、（b）、および（c）の成分を含む油中水型エマルション：（a）i）少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーを含んでなる重合性組成物を部分重合して得られるプレポリマーシロップ、ii）少なくとも1種の重合開始剤、およびiii）少なくとも1種の架橋剤を含む連続油相成分；（b）該連続油相成分と不混和性の少なくとも1種の共連続または不連続相成分；および（c）少なくとも1種の界面活性剤、に関する。
- [0012] 上記油中水型エマルションにおいて、上記（a）成分を構成するプレポリマーシロップが、少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーおよび該エチレン性不飽和モノマーと共重合可能な少なくとも1種の極性モノマーを含んで成る重合性組成物を部分重合して得られる少なくとも1種のプレポリマーシロップ

プであり得る。

- [0013] 上記油中水型エマルションにおいて、上記エチレン性不飽和モノマーは、アルキル基中の炭素数が1～20個の少なくとも1種のアルキル（メタ）アクリレートを含み得る。
- [0014] 上記油中水型エマルションにおいて、上記共連続または不連続相成分は水であり得る。
- [0015] 上記油中水型エマルションにおいて、上記共連続または不連続相成分は、エマルション全体の少なくとも74体積パーセントを構成し得る。
- [0016] 上記油中水型エマルションにおいて、上記連続油相成分中の架橋剤の量が、プレポリマーシロップ100重量部に対して、5重量部以上含まれ得る。
- [0017] 本発明はまた、上記いずれかの油中水型エマルションの調製方法であって、
- (a) i) 少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーを含んでなる重合性組成物を部分重合してプレポリマーシロップを得る工程、ii) 該プレポリマーシロップに、少なくとも1種の重合開始剤および少なくとも1種の架橋剤を混合することにより、連続油相成分を得る工程； および(b) 該連続油相成分と不混和性の少なくとも1種の共連続または不連続相成分と (c) 少なくとも1つの界面活性剤を混合する工程、を含む調製方法、に関する。
- [0018] 上記油中水型エマルションの調製方法において、上記重合性組成物は、さらに、上記エチレン性不飽和モノマーと共重合可能な少なくとも1種の極性モノマーを含み得る。
- [0019] 本発明はまた、発泡体シートの製造方法であって、
- (a) 上記の調製方法で得られる油中水型エマルションを成形する工程；
 - (b) 該油中水型エマルション中の重合開始剤を活性化し得る熱エネルギー、遠赤外線、紫外線、または可視光に前記油中水型エマルションを暴露して、高含水架橋重合体を形成する工程； および(c) 前記高含水架橋重合体を脱水する工程、を含む発泡体シートの製造方法、に関する。
- [0020] 上記発泡体シートの製造方法において、(a) 前記油中水型エマルションの

調製および成形工程、(b) 前記高含水架橋重合体の形成工程、および (c) 前記高含水架橋重合体の脱水工程が連続的に行われてもよい。

[0021] 本発明はまた、独立気泡構造を有する、上記のいずれかに記載の製造方法によって得られる発泡体シート、に関する。

[0022] 本発明はまた、連続気泡構造を有する、上記のいずれかに記載の製造方法によって得られる発泡体シート、に関する。

発明の効果

[0023] 本発明の油中水型エマルションは、安定性に優れ、発泡体シートへ重合が可能である。このような油中水型エマルションを用いて、連続的な発泡体シートを、安定的に製造することができる。

[0024] 本発明の油中水型エマルションから製造される発泡体シートは、架橋による三次元網目構造を有しており、優れた耐熱性を有する。

[0025] さらに、従来の発泡体成形方法では、発泡体厚さをスライスなどの加工処理して調製する必要があるが、本発明の発泡体シートでは、任意の厚さで単量体組成物をシート状に塗工し、連続して所望の厚みを有する発泡体シートを高精度で製造することができる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]実施例1で得られたアクリル系樹脂発泡体の断面SEM写真（1200倍）を示す図である。

[図2]実施例2で得られたアクリル系樹脂発泡体の断面SEM写真（1200倍）を示す図である。

[図3]比較例1で得られた架橋型発泡シートの断面SEM写真（1200倍）を示す図である。

[図4]比較例2で得られた架橋型発泡シートの断面SEM写真（1200倍）を示す図である。

発明を実施するための形態

[0027] 本発明の油中水型エマルションは、以下の (a)、(b)、および (c) の成分を含む：

(a) i) 少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーを含んでなる重合性組成物を部分重合して得られるプレポリマーシロップ、ii) 少なくとも1種の重合開始剤、およびiii) 少なくとも1種の架橋剤を含む連続油相成分；

(b) 該連続油相成分と不混和性の少なくとも1種の共連続または不連続相成分；および

(c) 少なくとも1種の界面活性剤。

[0028] ここで、本発明の油中水型エマルションでは、さらに、任意に、前記 (a) 成分を構成するプレポリマーシロップは、少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーおよび該エチレン性不飽和モノマーと共重合可能な少なくとも1種の極性モノマーを含んで成る重合性組成物を部分重合して得られる少なくとも1種のプレポリマーシロップであり得る。

[0029] ここで、エチレン性不飽和モノマーは、好ましくは、少なくとも1種の、アルキル基中の炭素数が1～20個の少なくとも1種のアルキル（メタ）アクリレートである。

[0030] 本明細書で、「アルキル基中の炭素数が1～20個のアルキル（メタ）アクリレート」と言うときは、炭素数が1～20個の直鎖あるいは分枝鎖のアルキル基を有する（メタ）アクリレートを指し、芳香環をその構造中に含むものは除外される。前記アルキル基の平均炭素数は2～18であるのが好ましい。なお、（メタ）アクリレートはアクリレートおよび／またはメタクリレートをいい、本発明の（メタ）とは同様の意味である。

[0031] アルキル（メタ）アクリレートの具体例としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、s-ブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、n-ペンチル（メタ）アクリレート、イソペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、n-ノニル（メ

タ) アクリレート、イソノニル (メタ) アクリレート、*n*-デシル (メタ) アクリレート、イソデシル (メタ) アクリレート、*n*-ドデシル (メタ) アクリレート、イソミリスチル (メタ) アクリレート、*n*-トリデシル (メタ) アクリレート、*n*-テトラデシル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ペンタデシル (メタ) アクリレート、ヘキサデシル (メタ) アクリレート、ヘプタデシル (メタ) アクリレート、オクタデシル (メタ) アクリレート、ノナデシル (メタ) アクリレート、エイコシル (メタ) アクリレート、イソステアリル (メタ) アクリレートなどがあげられる。なかでも、*n*-ブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレートなどを例示でき、これらを単独または2種以上の組み合わせで使用できる。

[0032] 本発明において「極性モノマー」には、(メタ) アクリル酸、カルボキシエチル (メタ) アクリレート、カルボキシペンチル (メタ) アクリレート、 ω -カルボキシ-ポリカプロラクトンモノアクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチルアクリレート、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸などのカルボキシル基含有モノマー；無水マレイン酸、無水イタコン酸などの酸無水物モノマー；(メタ) アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸4-ヒドロキシブチル、(メタ) アクリル酸6-ヒドロキシヘキシル、(メタ) アクリル酸8-ヒドロキシオクチル、(メタ) アクリル酸10-ヒドロキシデシル、(メタ) アクリル酸12-ヒドロキシラウリル、(4-ヒドロキシメチルシクロヘキシル) メチル (メタ) アクリレートなどのヒドロキシル基含有モノマー；N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジエチル (メタ) アクリルアミドなどのアミド基含有モノマーなどが例示され、これらを単独または2種以上の組合せで用いることができる。

[0033] このように、重合性組成物を部分重合してなるプレポリマーシロップは、上記エチレン性不飽和モノマー、および／またはエチレン性不飽和モノマーとこれと共重合可能な極性モノマーからなる重合性組成物を部分重合してな

るプレポリマーシロップである。ここで、エチレン性不飽和モノマーおよび極性モノマーの種類および組み合わせにもよるが、エチレン性不飽和モノマーおよび極性モノマーの合計に対して、エチレン性不飽和モノマー70～100重量%、極性モノマー0～30重量%の範囲であることが好ましく、より好ましくはエチレン性不飽和モノマー80～95重量%に対し、極性モノマー5～20重量%の範囲である。前記極性モノマーの使用量が30重量%を超える場合には、乳化工程で形成される油中水型エマルションがゲル状になり前記油中水型エマルションを成形することが困難となる場合がある。

[0034] 重合性組成物を部分重合してプレポリマーシロップを製造する方法は、特に限定されず、公知のポリマーシロップ製造方法が適用され得る。このような方法には、限定はされないが、例えば、重合性組成物に、少量の重合開始剤を含有させ、重合開始剤の種類により、熱エネルギー、紫外線、または遠赤外線、可視光などに暴露し、所望の粘度およびベースに調整することが含まれる。プレポリマーシロップにおける粘度は、1～50 Pa・s、好ましくは5～30 Pa・s、さらに好ましくは5～20 Pa・sである。ここで、粘度は、B型粘度型にて25℃下測定される。

[0035] プレポリマーシロップにおけるベースは、1～50重量%、好ましくは5～40重量%、更に好ましくは5～30重量%である。プレポリマーシロップのベースは、プレポリマーシロップ約0.5gを精秤し、これを130℃で2時間乾燥した後の重量を精秤して重量減少量（揮発分（未反応モノマー重量））を求め、以下の式によって算出することができる。

[0036] プレポリマーシロップのベース（%）＝〔1－（重量減少量）／（乾燥前のプレポリマーシロップの重量）〕×100

[0037] プレポリマーシロップのM_w（重量平均分子量）は、10万～1000万、好ましくは20万～900万、20万～800万である。

[0038] 重量平均分子量（M_w）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）により測定できる。より具体的には、GPC測定装置として、商品名「HLC-8120GPC」（東ソー株式会社製）を用いて、ポリスチレン換

算値により、次のGPCの測定条件で測定して求めることができる。

GPCの測定条件

- ・サンプル濃度：0.1重量%（テトラヒドロフラン溶液）
- ・サンプル注入量：100 μ l
- ・溶離液：テトラヒドロフラン（THF）
- ・流量（流速）：0.5 mL/min
- ・カラム温度（測定温度）：40°C
- ・カラム：商品名「TSK GEL GMHHR-H（20）」（東ソー株式会社製）を2本連結
- ・検出器：示差屈折計

[0039] 本発明において、上記のプレポリマーシロップにおける部分重合を達成する際に用いられる重合開始剤、あるいは、プレポリマーシロップと混合され、本発明の連続油相成分を調製するのに使用される上記ii)成分である重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤、アニオン重合開始剤、カチオン重合開始剤などの重合開始剤が含まれる。さらにラジカル重合開始剤としては、熱重合開始剤、光重合開始剤、レドックス重合開始剤などがあげられる。前記熱重合開始剤としては、例えばアゾ化合物、過酸化物、ペルオキシ炭酸、ペルオキシカルボン酸、過硫酸カリウム、*t*-ブチルペルオキシイソブチレート、および2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルが挙げられる。前記光重合開始剤としては、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン（例として、チバジャパンズ社製、商品名：ダロキュアー2959）、 α -ヒドロキシ- α, α' -ジメチルアセトフェノン（例として、チバジャパンズ社製、商品名：ダロキュアー1173）、メトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン（例として、チバジャパンズ社製、商品名：イルガキュアー651）、2-ヒドロキシ-2-シクロヘキシルアセトフェノン（例として、チバジャパンズ社製、商品名：イルガキュアー184）などのアセトフェノン系光重合開始剤、ベンジルジメチルケタールなどのケタール系光重合開始剤、その他のハロゲン化ケトン、アシルフォ

スフィンオキサイド（例として、チバジャパンズ社製、商品名：イルガキュアー 819）などを挙げることができる。これら重合開始剤は、単独で用いてもよく、また、2種類以上を併用してもよい。

[0040] 重合開始剤の使用量は、上記のプレポリマーシロップにおける部分重合を達成する際に用いられる重合開始剤の場合、アルキル（メタ）アクリレートと極性モノマーとの混合モノマー 100 重量部に対して、0.03～1 重量部、好ましくは、0.05～0.5 重量部である。

[0041] 得られたプレポリマーシロップと混合される重合開始剤の使用量としては、上記単量体成分および重合開始剤の組み合わせにもよるが、プレポリマーシロップ、または前記プレポリマーシロップと架橋剤からなる連続油相成分全体の重量 100 重量部に対し、0.05～5.0 重量部の範囲であることが好ましく、より好ましくは 0.1～1.0 重量部である。前記重合開始剤の使用量が 0.05 重量部未満の場合には、未反応の単量体成分が多くなる可能性があり、得られる多孔質材料中の残存単量体量が増加する傾向になる。一方、上記重合開始剤の使用量が 5.0 重量部を超える場合には、得られる発泡体材料の機械的性質が劣化する場合がある。

[0042] なお、上記光重合開始剤によるラジカル発生量は、照射する光の種類や強度、時間、モノマー及び溶剤混合物中の溶存酸素量などによっても変化する。溶存酸素が多い場合には、ラジカル発生量が抑制され、重合が十分に進行せず、未反応物が多くなることがある。従って、光照射前に、組成物中に窒素等の不活性ガスを吹き込み、酸素を窒素で置換しておくことが好ましい。

[0043] 重合開始剤として光重合開始剤を用いる場合には、所望により実質的に有機溶剤などの環境負荷物質を含まずに製造することができる。さらに、単量体組成物を重合時に長時間加熱する必要がない。そのため、油中水型エマルションを構成する連続油相成分と不混和製の共連続または不連続相成分の沸点温度を考慮する必要がなく、且つ光重合途上において、所望の分子構造を有する発泡体シートを連続的に短時間で得ることができる。

[0044] 本発明に用いる架橋剤は、典型的にはポリマー鎖を一緒につないで、より

三次元的な分子構造を製造するために存在する。架橋剤の特定のタイプと量の選択は、得られるフォームに所望される構造的、機械的、および流体処理特性に左右される。架橋剤の具体的なタイプおよび量の選択は、構造および機械的性質の望ましい組合せを有した好ましい発泡体の最終的な実現において重要である。このような架橋剤には、メタクリレート類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類およびそれらの混合物がある。これらには、ジ、トリおよびテトラ - アクリレート類、ジ、トリおよびテトラ - メタクリレート類、ジ、トリおよびテトラ - アクリルアミド類、ジ、トリおよびテトラ - メタクリルアミド類、およびこれら架橋剤の混合物がある。適切なアクリレートおよびメタクリレート架橋剤はジオール類、トリオール類およびテトラオール類から誘導でき、それらには 1, 10 デカンジオール、1, 8 オクタンジオール、1, 6 ヘキサジオール、1, 4 ブタンジオール、1, 3 ブタンジオール、1, 4 ブタ 2 エンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシノール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ソルビトールなどがある（アクリルアミドおよびメタクリルアミド架橋剤は、対応するジアミン類、トリアミン類およびテトラアミン類から誘導しうる）。好ましいジオール類は、少なくとも 2、更に好ましくは少なくとも 4、最も好ましくは 6 つの炭素原子を有している。架橋剤の使用量は、連続油相成分を構成する上記エチレン性不飽和モノマーと極性モノマーの組み合わせにもよるが、前記重合性組成物を部分重合してなる少なくとも 1 種のプレポリマーシロップ 100 重量部に対し、5 ~ 30 重量部の範囲であることが好ましく、より好ましくは 10 ~ 30 重量部である。前記架橋剤の使用量が 5 重量部未満の場合には、耐熱性の低下に伴い高含水架橋重合体を脱水する工程において収縮により気泡構造が崩れる場合があるので好ましくない。一方、上記架橋剤の使用量が 30 重量部を超える場合には、得られる発泡体材料の機械的性質が劣化するので好ましくない。

[0045] 本発明の連続油相成分は、このような、(i) エチレン性不飽和モノマーおよ

び任意に該エチレン性不飽和モノマーと共重合可能な少なくとも1種の極性モノマーを含んで成る重合性組成物を部分重合して得られるプレポリマーシロップ、(ii)少なくとも1種の重合開始剤、および(iii)少なくとも1種の架橋剤を均一に混合して得ることができる。

[0046] 本発明に用いる共連続または不連続相成分b)は、実質的に連続油相成分と不混和性のあらゆる流体を使用することができる。最も良く知られている不混和性の流体は水である。不混和性の流体は、光重合開始剤を含んでも良い。

[0047] 本発明の油中水型エマルションはエマルションを安定化させるために塩を必要としないが、塩を添加しても良い。塩としては、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カルシウム、リン酸カリウム、塩化ナトリウム、塩化カリウムなどが例示されるが、これに限定されない。

[0048] 本発明の油中水型エマルションを形成するのに使用される連続油相成分と不混和性の共連続または不連続相成分の相対量は、得られるポリマーフォームの構造的、機械的、および性能的特性を決定する上で重要である。連続油相成分と不混和性の共連続または不連続相成分との容積比は、密度、気泡サイズ、気泡構造、およびフォーム構造を形成する壁体の寸法など発泡体の特徴に影響を与えるので、硬質発泡体フォームを得たい場合には、不連続相成分を少なくし、軟質発泡体フォームを得たい場合には、不連続相成分を多くする。

[0049] 具体的には、本発明においては、不混和性の共連続または不連続相成分の割合が高い状態においても、エマルション全体が安定的に保たれる。この為、エマルション全体に対して、不混和性の共連続または不連続相成分が74重量%以上であってもよく、好ましくは、74重量%以上99重量%以下であり得る。

[0050] 発泡体の密度および微細構造も、エマルションの製造方法の態様、すなわち、連続油相成分に対する不混和性の共連続または不連続相成分の添加速度

、攪拌方法、に左右される。従って、微細構造を得る場合には、添加速度を遅くし、高せん断条件で添加することが好ましく、径を大きくする場合には、添加速度を速くし、低せん断条件で添加することが好ましい。

[0051] 本発明の油中水型エマルションでは、さらに界面活性剤を含む。本発明に用いる界面活性剤は、油中水型エマルションを生成する作用を有するものであれば特に限定されないが、油中水型エマルションを生成する作用を有するものであれば特に限定されないが、なかでも親水性対親油性バランス（以下、H. L. B. と略す）が3.5～6.0程度の界面活性剤が適切で、例えば、ソルビタンセスキオレート、ソルビタンモノオレート、ソルビタンモノステアレートなどのソルビタンの高級脂肪酸エステル、グリセロールステアレート、ポリグリセロールオレートなどグリセロールあるいはポリグリセロールの高級脂肪酸エステルなどがあげられる。これらの界面活性剤は望ましい作用効果を得るために2種以上混合して用いてもよい。

[0052] さらに、これらの界面活性剤と、H. L. B. の高い界面活性剤、例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンオレイン酸エステルなどのポリオキシエチレンの脂肪酸エステルなどを含む非イオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸エステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンジノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルのリン酸エステルなどを含むアニオン性界面活性剤などとを混合してH. L. B. を3.5～6.0程度に調整したものを用いることもできる。特に、ソルビタンセスキオレート、ソルビタンモノオレート、ソルビタンモノステアレートから選ばれた少なくとも一種の界面活性剤と、H. L. B. が6.5～11.5のポリオキシエチレンアルキルエーテルま

たはポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルの、リン酸エステルから選ばれた少なくとも一種の界面活性剤を混合して、H. L. B. を3.5~6.0程度に調整したものは、容易に広い範囲で気孔の大きさを変えることができる。

[0053] 前記連続油相成分a)に対する界面活性剤c)の割合は、前記連続油相成分a)が100重量部に対し、1~30重量部が望ましく、より好ましくは5~20重量部である。界面活性剤の使用量が5重量部未満の場合には、界面活性剤本来の作用効果が十分に発現できないことがある。一方、上記界面活性剤の使用量が30重量部を超える場合には、得られる発泡体シートが脆くなる場合があり、使用量に見合う更なる効果が期待できず、不経済である。

[0054] エマルションは典型的には低剪断条件下、すなわち連続および分散相の穏やかな混合を提供する、動翼ミキサーまたはピンミキサーなどの乳化機を使用した振盪、および電磁攪拌棒の使用などの方法で調製される。

[0055] 高剪断条件は、ローターステーターミキサー、ホモジナイザー、またはミクロ流動化装置によって達成されても良い。本発明のエマルションは、連続またはバッチ操作によって製造しても良い。

[0056] 連続的にエマルションを製造するのに適切な装置としては、静的ミキサー、ローターステーターミキサー、およびピンミキサーが挙げられる。攪拌速度を上げることで、または混合方法でエマルション中に乳化剤をより微細に分散するようデザインされた装置を使用することで、より激しい攪拌を達成しても良い。バッチ方法エマルションは、組み合わせた成分を手または機械で混合または振盪して製造しても良い。例えば被動動翼ミキサーまたは3枚プロペラ混合羽根を使用して、バッチ方法におけるより激しい攪拌を達成しても良い。

[0057] また、上記油中水型エマルションには、任意成分として、粘着付与樹脂、タルクや炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸やその塩類、クレー、雲母紛、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、亜鉛華、ベントナイン、カーボンブラック、シリカ、アルミナ、アルミニウムシリケート、アセチレンブラック、アルミニウム粉などの充填剤、顔料、染料などの従来公知の

各種の添加剤を乳化安定性と重合反応性を阻害しない範囲内で適宜に配合することができる。

[0058] 本発明においては、油中水型エマルションを賦形し重合するには、油中水型エマルションの形成において連続的に連続油相成分と共連続または不連続相成分を乳化機に供給して油中水型エマルションを形成し、得られた油中水型エマルションを重合して高含水架橋重合体を得、その後に高含水架橋重合体を脱水する工程を連続的に行う「連続法」や、適当な量の水相および油相を乳化機に供給し、乳化機内の油中水型エマルションを用いて高含水架橋重合体を得、次いでこれを脱水する「バッチ法」のいずれでも用いることができる。油中水型エマルションを連続的に重合する連続重合法は生産効率が高く、重合時間の短縮効果と重合装置の短縮化とを最も有効に利用できるのが好ましい方法である。

[0059] 具体的には、シート状の多孔質重合体の連続重合法として、加熱装置によってベルトコンベアーのベルト表面が加温される構造の、走行するベルト上に本発明の油中水型エマルションを連続的に供給し、ベルトの上で平滑なシート状に賦形しつつ加熱によって重合する方法；あるいは加熱装置に代えて、化学線を照射する装置を用いて同様に、走行するベルト上に本発明の油中水型エマルションを連続的に供給し、ベルトの上で平滑なシート状に賦形しつつ化学光によって重合する方法がある。

[0060] 従って、1つの態様としては、上記重合装置に油中水型エマルションを供給し、加熱することで多孔質重合体を得ることができる。本発明の油中水型エマルションでは、常温～150℃の範囲で油中水型エマルションを加熱することが好ましく、油中水型エマルションの安定性、重合速度の観点から、好ましくは70～150℃の範囲、より好ましくは80～130℃、特に好ましくは90～110℃の範囲である。重合温度が常温未満では、重合に長時間を要し、工業的生産に好ましくない場合がある。他方、重合温度が150℃を越える場合には、得られる多孔質材料の孔径が不均一となり、また多孔質材料の強度が低下するため好ましくない場合がある。また、重合温度は

、重合中に２段階、さらには多段階に変更させてもよく、こうした重合の仕方を排除するものではない。

[0061] また一方で、生産性を考慮し、油中水型エマルションを形成した後、それらを例えば紫外線および可視光線などの化学線に曝露して、重合および架橋する方法も好ましく用いられる。

[0062] この時、油中水型エマルションが形成した後、それらを例えば紫外線および可視光線などの化学線に曝露して、重合および架橋しても良い。好ましくは、可視および／または紫外範囲の光（ $200\text{ nm} \sim 800\text{ nm}$ ）が使用されて、本発明の油中水型エマルションを重合させることとする。油中水型エマルションには光を散乱させる強い傾向があるため、油中水型エマルションをより良く貫通できる、この範囲の長い波長を使用することが好ましい。好ましい波長は、これらの波長で活性化できる光重合開始剤の入手しやすさと、光源の入手しやすさのために、 $200 \sim 800\text{ nm}$ 、より好ましくは $300 \sim 800\text{ nm}$ 、最も好ましくは $300 \sim 450\text{ nm}$ である。使用する光重合開始剤は、使用光源の波長（群）を吸収できなくてはならない。本発明において、光照射に用いられる代表的なものとしては、紫外線照射を行うことができる紫外線ランプとして、波長 $300 \sim 400\text{ nm}$ 領域にスペクトル分布を持つものがあり、その例としてはケミカルランプ、ブラックライト（東芝ライテック（株）製の商品名）、メタルハライドランプがあげられる。

[0063] 本発明における紫外線の光照度は、紫外線ランプから紫外線被照射物（油中水型エマルション）までの距離や電圧の調節によって目的の照度に設定されるが、特開 $2003-13015$ 号公報に開示された方法で、各工程における紫外線照射をそれぞれ複数段階に分割して行い、それにより粘着性能を更に精密に調節することができる。この紫外線照射は、重合禁止作用のある酸素が得られるポリマー重合率、分子量及び分子量分布に及ぼす影響をできるだけ防ぐために、窒素ガス雰囲気下、或いは、不活性ガス雰囲気下で行うか、基材に流延した紫外線重合型単量体組成物に、シリコーン等の剥離剤をコートしたポリエチレンテレフタレート等の紫外線は通過するが酸素を遮断す

るフィルムを積層させて行うことが好ましい。

[0064] 本発明に係る発泡体シートの製造方法では、例えば、上記油中水型エマルジョンを熱可塑性樹脂フィルムの一面に塗工し、不活性ガス雰囲気下あるいはシリコン等の剥離剤をコートした紫外線透過性のフィルムによる被覆で酸素が遮断された状態で光照射する工程を含むこともできる。

[0065] このような熱可塑性樹脂フィルムとして、例えば、ポリエステル、オレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニルなどのプラスチックフィルムやシートが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0066] 本発明において、上記油中水型エマルジョンを基材の一面に塗工する方法としては、特に限定されるものではなく、一般に用いられているロールコーター、ダイコーター、ナイフコーターなどを用いて行うことができる。

[0067] 本発明において、光重合に際しての不活性ガス雰囲気とは、光照射ゾーン中の酸素を窒素などの不活性ガスにより置換した雰囲気をいうものとする。従って、不活性ガス雰囲気においては、できるだけ酸素が存在しないことが望ましく、酸素濃度で5000ppm以下であることが好ましい。

[0068] 上記油中水型エマルジョンを重合させた後に、上記共連続または不連続相成分は典型的には多孔質重合体中になおも存在する。この残留共連続または不連続相成分は、多孔質重合体を乾燥することで除去しても良い。適切な乾燥方法としては、例えば真空乾燥、凍結乾燥、圧搾乾燥、電子レンジ乾燥、熱オープン内での乾燥、赤外線による乾燥、またはこれらの技術の組み合わせが挙げられる。

[0069] 本発明の上記油中水型エマルジョンから製造される多くのポリマーフォームは、典型的には独立気泡であるが、連続気泡フォームを製造することもできる。これはほとんどまたは全ての気泡が、隣接した気泡と妨げられない連絡をしていることを意味する。

[0070] フォーム気泡、特に比較的モノマーを含まない不混和性の共連続または不連続相液滴を囲むモノマー含有連続油相の重合によって形成される気泡は、形が実質的に球状の傾向がある。大多数の用途では気泡サイズは、典型的に

は1～200 μ m、好ましくは100 μ m未満、より好ましくは50 μ m未満、最も好ましくは20 μ m未満の範囲である。

[0071] 本発明の発泡体シートは、クッション材、絶縁材、断熱材、防音材、防塵材および濾過材などの無数の用途に適する。

実施例

[0072] 以下に、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。なお、各例中の部は、重量基準であり、%は容量基準である。以下に特に規定のない室温放置条件は全て23℃65%RH（1時間）である。実施例等における評価項目は下記のようにして測定を行った。

[0073] （プレポリマーシロップの調製）

（シロップ1の調製） エチレン性不飽和モノマーとしてアクリル酸2-エチルヘキシル（東亜合成社製、以下「2EHA」と略す）90重量部、極性モノマーとしてアクリル酸（東亜合成社製、以下、「AA」と略す）10重量部からなる混合モノマー溶液100重量部に対し、2, 2-ジメトキシー-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン（チバジャパン（株）製、商品名「IRGACURE 651」）0.05重量部、1-ヒドロキシーシクロヘキシル-フェニル-ケトン（チバジャパン（株）製、商品名「IRGACURE 184」）0.05重量部を加えた溶液を4つ口フラスコに投入し、窒素雰囲気下、紫外線に曝露して部分的に光重合させることによって、部分重合したベース7.1%のモノマーシロップを得た。

[0074] （シロップ2の調製） 2EHA/AA=90/10シロップ1の調製において、2EHAを66.7重量部、AAを33.3重量部とした以外はシロップ1の調製と同様の操作により、ベース7.1%のモノマーシロップを得た。

[0075] （実施例1） 部分重合したプレポリマーシロップ1を100重量部に、1, 9-ノナンジオールジアクリレート（大阪有機化学工業社製、商品名；ビスコート#260）30重量部、ジフェニル（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）フォ

スフィンオキサイド（例として、BASF社製、商品名：ルシリンTP0）0.5重量部、2-ヒドロキシ-2-シクロヘキシルアセトフェノン（例として、チバジヤパンズ社製、商品名：イルガキュアー184）0.1重量部を均一混合して連続油相成分（以下、「油相」と称する）とした。前記油相成分100重量部に対して界面活性剤としてソルビタンモノオレエート（花王社製、商品名：レオドールSP-010V）15重量部を添加し、窒素雰囲気下、攪拌機にて充分攪拌混合した。一方、共連続または不連続相成分（以下、「水相」と称する）としてイオン交換水700重量部を常温下、前記油相成分を仕込んだ乳化機である攪拌混合機内に連続的に滴下供給し、安定なHIPEを形成させた。

[0076] 得られたHIPEを光照射後の厚さが300 μ mとなるように種々の剥離処理された基材上に塗布し連続的に成形した。更にその上に厚さ38 μ mの離型処理されたポリエチレンテレフタレートフィルムを被せた。このシートにブラックライト（15W/cm）を用いて光照度5mW/cm²（ピーク感度最大波350nmのトプコンUVR-T1で測定）の紫外線を照射し、厚さ300 μ mの高含水架橋重合体を得た。次に上面フィルムを剥離し、前記高含水架橋重合体を130℃にて10分間に亘って加熱することによって厚さ約300 μ mの架橋型発泡体シートを得た。

[0077] （実施例2） 実施例1において、連続油相成分にシロップ2を用い、前記連続油相成分100重量部に対して界面活性剤としてレオドールSP-010Vを17重量部、水相としてイオン交換水1150重量部を配合した以外は、実施例1と同様の操作により厚さ約300 μ mの架橋型発泡体シートを得た。

[0078] （比較例1） 実施例1において、連続油相成分にエチレン性不飽和モノマーとして2EHAを90重量部、極性モノマーとしてAAを10重量部からなる混合モノマー100重量部に対し、IRGACURE 651を0.05重量部、IRGACURE 184を0.05重量部加えたモノマー溶液を用いた以外は、実施例2と同様の操作により厚さ約300 μ mの高含水架橋重合体を得たが、乳化工程終了から30分以内にHIPEエマルジョン表面に遊離水が確認された。ま

た、HIPEエマルションの成形工程および重合工程においても遊離水が確認された。加熱乾燥処理することによって約300 μ mの架橋型発泡体シートを得た。ここで、混合モノマーは、プレポリマーを含まない。

[0079] (比較例2) 実施例2において、連続油相成分にエチレン性不飽和モノマーとして2EHAを66.7重量部、IBXAを33.3重量部とし、極性モノマーを含まない混合モノマー100重量部に対し、IRGACURE 651を0.05重量部、IRGACURE 184を0.05重量部加えたモノマー溶液を用いた以外は、実施例2と同様の操作により厚さ約300 μ mの高含水架橋重合体を得たが、乳化工程終了から30分以内にHIPEエマルション表面に遊離水が確認された。また、HIPEエマルションの成形工程および重合工程においても遊離水が確認された。加熱乾燥処理することによって約300 μ mの架橋型発泡体シートを得た。ここで、混合モノマーは、プレポリマーを含まない。

[0080] (試験評価)

上記実施例および比較例で得た試験体について、発泡性の試験を行った。結果を表1に示した。

[0081] (エマルション安定性) 乳化工程で調製した油中水型エマルションを容量50mlの容器に約30g秤量し、乳化工程から1時間後、3時間後、10時間後の遊離水の発生状況を観察して、常温下の静置保存安定性を評価した。
○；4時間以上経過後も遊離水なし、△；4時間以上経過後に遊離水発生、
×；0.5時間までに遊離水発生

[0082] (平均気泡径の測定) 作製した発泡体シートをマイクロームカッターで厚み方向に切断したものを測定用試料とした。測定用試料の切断面を走査型電子顕微鏡(日立製、S-4800)で120倍にて撮影した。そして、撮影した画像を用いて任意範囲の気泡の気泡径を測定し、その測定値から平均気泡径を算出した。

[0083] (加熱乾燥後のシート収縮) 作製した発泡体シートをマイクロームカッターで厚み方向に切断したものを測定用試料とした。測定用試料の切断面を走査型電子顕微鏡(日立製、S-4800)で120倍にて撮影し、気泡構造を観察し

た。○；収縮によって潰れた気泡がない、△；収縮によって潰れた気泡が僅かにある、×；収縮によって気泡構造を維持できない。上述した評価結果を、下記の表1および2に併せて示す。

[表1]

		実施例1			実施例2			比較例1			比較例2		
	シロップ・モノマー番号 部	シロップ1 100			シロップ2 100			モノマー1 100			モノマー2 100		
	モノマー種類	2EHA AA			2EHA AA			2EHA AA			2EHA IBXA		
	モノマー割合	90 10			67 33			90 10			67 33		
		30			25			30			25		
架橋剤	NDDA [部]												
光開始剤 [部]	ルシリンTPO	0.5			0.5			0.5			0.5		
	Irg 184	0.1			0.1			0.1			0.1		
b成分	イオン交換水 [部]	700			1150			1150			1150		
c成分	レオドールSP-010V	15			17			17			17		
エマルション含水率 [%]		85.9			90.8			90.8			90.8		
遊離水の発生	乳化工程後のHIPE表面	◎			○			×			×		
	HIPE成形工程・重合工程	○			○			△			△		

請求の範囲

- [請求項1] 以下の（a）、（b）、および（c）の成分を含む油中水型エマルジョン：
- （a）i）少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーを含んでなる重合性組成物を部分重合して得られるプレポリマーシロップ、ii）少なくとも1種の重合開始剤、およびiii）少なくとも1種の架橋剤を含む連続油相成分；
- （b）該連続油相成分と不混和性の少なくとも1種の共連続または不連続相成分；および
- （c）少なくとも1種の界面活性剤。
- [請求項2] 前記（a）成分を構成するプレポリマーシロップが、少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーおよび該エチレン性不飽和モノマーと共重合可能な少なくとも1種の極性モノマーを含んで成る重合性組成物を部分重合して得られる少なくとも1種のプレポリマーシロップである、請求項1記載の油中水型エマルジョン。
- [請求項3] 前記エチレン性不飽和モノマーが、アルキル基中の炭素数が1～20個の少なくとも1種のアルキル（メタ）アクリレートを含む、請求項1または2に記載の油中水型エマルジョン。
- [請求項4] 前記共連続または不連続相成分が水である、請求項1から3までのいずれか1項に記載の油中水型エマルジョン。
- [請求項5] 前記共連続または不連続相成分が、前記エマルジョン全体の少なくとも74体積パーセントを構成する、請求項1から4までのいずれか1項に記載の油中水型エマルジョン。
- [請求項6] 前記連続油相成分中の架橋剤の量が、プレポリマーシロップ100重量部に対して、5重量部以上含まれる、請求項1から5までのいずれか1項に記載の油中水型エマルジョン。
- [請求項7] 請求項1～6までのいずれか1項に記載の油中水型エマルジョンの調製方法であって、

(a) i) 少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーを含んでなる重合性組成物を部分重合してプレポリマーシロップを得る工程、
ii) 該プレポリマーシロップに、少なくとも1種の重合開始剤および少なくとも1種の架橋剤を混合することにより、連続油相成分を得る工程； および
(b) 該連続油相成分と不混和性の少なくとも1種の共連続または不連続相成分と (c) 少なくとも1つの界面活性剤とを混合する工程、
を含む調製方法。

[請求項8] 前記重合性組成物が、さらに、前記エチレン性不飽和モノマーと共重合可能な少なくとも1種の極性モノマーを含む、請求項7に記載の油中水型エマルションの調製方法。

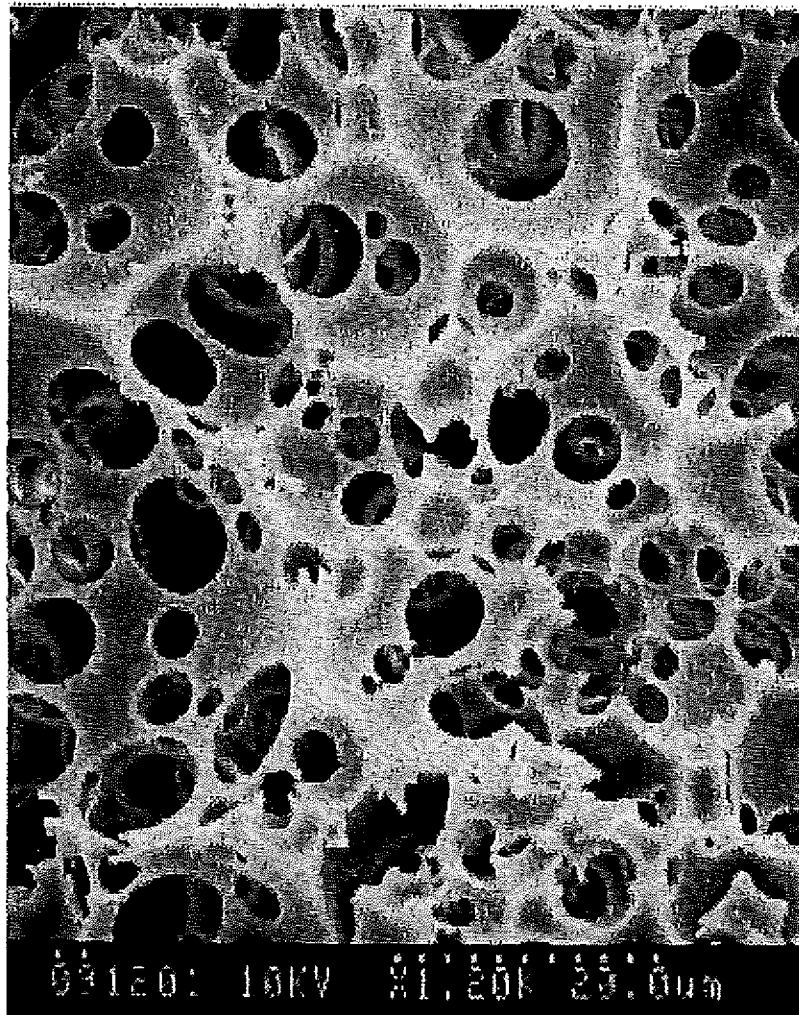
[請求項9] 発泡体シートの製造方法であって、
(a) 請求項7に記載の調製方法で得られる油中水型エマルションを成形する工程；
(b) 該油中水型エマルション中の重合開始剤を活性化し得る熱エネルギー、遠赤外線、紫外線、または可視光に前記油中水型エマルションを暴露して、高含水架橋重合体を形成する工程； および
(c) 前記高含水架橋重合体を脱水する工程、
を含む発泡体シートの製造方法。

[請求項10] (a) 前記油中水型エマルションの調製および成形工程、(b) 前記高含水架橋重合体の形成工程、および (c) 前記高含水架橋重合体の脱水工程が連続的に行われる、請求項9に記載の発泡体シートの製造方法。

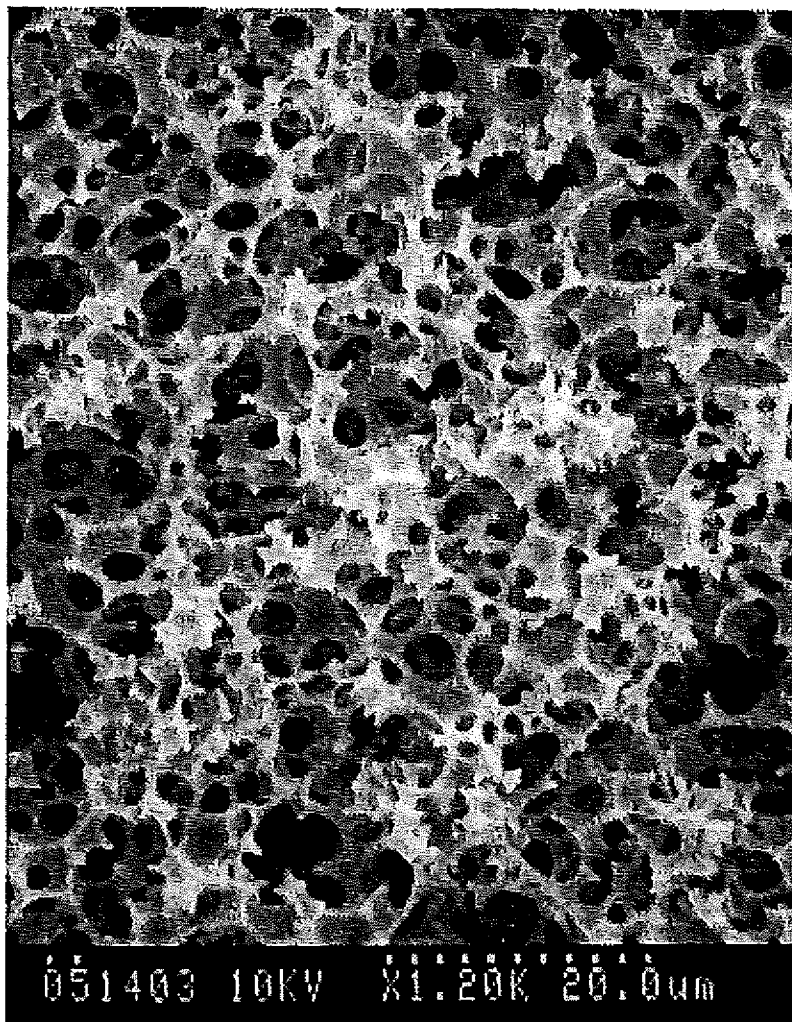
[請求項11] 独立気泡構造を有する、請求項9または10のいずれかに記載の製造方法によって得られる発泡体シート。

[請求項12] 連続気泡構造を有する、請求項9または10のいずれかに記載の製造方法によって得られる発泡体シート。

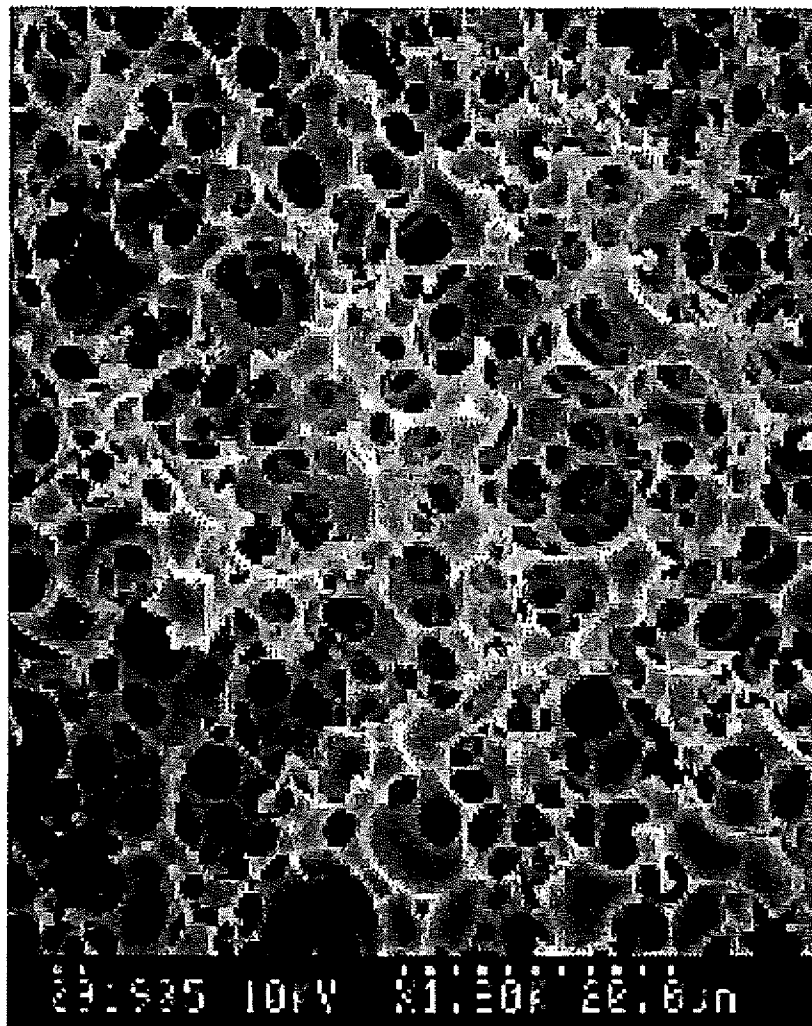
[図1]



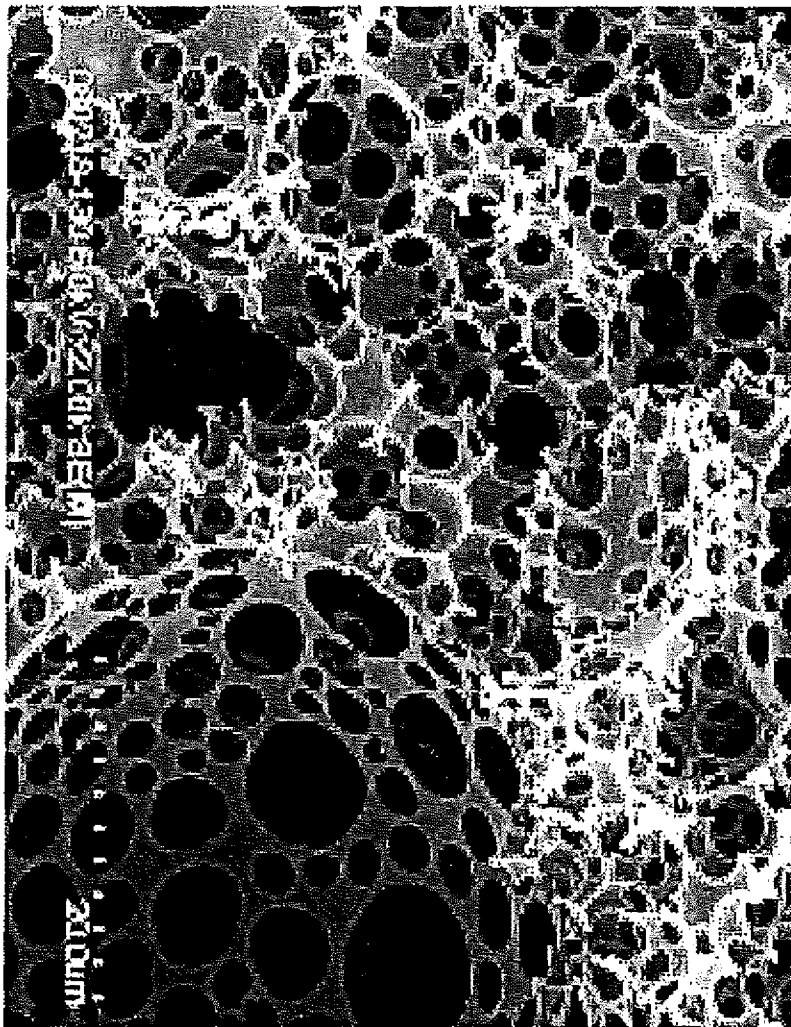
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/071448

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/32(2006.01) i, C08J9/28(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F2/32, C08J9/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-246804 A (Kuraray Co., Ltd.), 27 September 2007 (27.09.2007), claims 1 to 8; paragraphs [0001], [0004], [0019] to [0021], [0024], [0031], [0035], [0037] to [0038], [0040], [0043], [0046]; examples (Family: none)	1-12
X A	JP 4-351512 A (Schock & Co., GmbH), 07 December 1992 (07.12.1992), claims 1, 6; paragraphs [0016], [0020] to [0022], [0030] to [0031], [0034], [0044]; examples & US 5331016 A & EP 0503156 A2	1, 3-7, 9-12 2, 8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 January, 2010 (18.01.10)

Date of mailing of the international search report
26 January, 2010 (26.01.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/071448

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2003-514963 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 22 April 2003 (22.04.2003), paragraphs [0086], [0099] & WO 2001/038404 A1	1, 3-5 2, 6-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F2/32(2006.01)i, C08J9/28(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F2/32, C08J9/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2007-246804 A (株式会社クラレ) 2007. 09. 27, 請求項1-8、【0001】、【0004】、【0019】～【0021】、 【0024】、【0031】、【0035】、【0037】～【0038】、 【0040】、【0043】、【0046】、実施例 (ファミリーなし)	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 01. 2010

国際調査報告の発送日

26. 01. 2010

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

繁田 えい子

4 J

9342

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 4-351512 A (シヨク ウント コンパニー ゲゼルシャフト ミ ツト ベシユレンクテル ハフツング) 1992. 12. 07, 請求項 1, 6, 【0016】、【0020】～【0022】、【0030】 ～【0031】、【0034】、【0044】、実施例 & US 5331016 A & EP 0503156 A2	1, 3-7, 9-12 2, 8
X A	JP 2003-514963 A (株式会社日本触媒) 2003. 04. 22, 【0086】、【0099】 & WO 2001/038404 A1	1, 3-5 2, 6-12