

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7674338号  
(P7674338)

(45)発行日 令和7年5月9日(2025.5.9)

(24)登録日 令和7年4月28日(2025.4.28)

(51)国際特許分類	F I		
C 0 8 J 9/16 (2006.01)	C 0 8 J 9/16		C E Y
C 0 8 J 9/228(2006.01)	C 0 8 J 9/228		
C 0 8 F 220/18 (2006.01)	C 0 8 F 220/18		
B 2 2 C 7/02 (2006.01)	B 2 2 C 7/02	1 0 1	

請求項の数 5 (全20頁)

(21)出願番号	特願2022-511692(P2022-511692)	(73)特許権者	000000941 株式会社カネカ 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号
(86)(22)出願日	令和3年3月4日(2021.3.4)	(74)代理人	110000338 弁理士法人 H A R A K E N Z O W O R L D P A T E N T & T R A D E M A R K
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/008342	(72)発明者	小林 剛 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会社カネカ内
(87)国際公開番号	WO2021/199878	(72)発明者	鈴木 基理人 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会社カネカ内
(87)国際公開日	令和3年10月7日(2021.10.7)	(72)発明者	木口 太郎
審査請求日	令和6年1月23日(2024.1.23)		
(31)優先権主張番号	特願2020-60992(P2020-60992)		
(32)優先日	令和2年3月30日(2020.3.30)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子、メタクリル酸メチル系発泡粒子、メタクリル酸メチル系発泡成形体および消失模型

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

構成単位としてメタクリル酸メチル単位、アクリル酸エステル単位および架橋剤に由来する構成単位を含む基材樹脂と、発泡剤とを含み、

体積平均粒子径は0.30mm~0.50mmであり、

前記基材樹脂において、

(a) 前記メタクリル酸メチル単位および前記アクリル酸エステル単位の合計量100重量部に対する、前記メタクリル酸メチル単位の含有量は90.0重量部~99.0重量部であり、前記アクリル酸エステル単位の含有量は1.0重量部~10.0重量部であり、

(b) 前記メタクリル酸メチル単位および前記アクリル酸エステル単位の合計量100重量部に対する、前記架橋剤に由来する構成単位の含有量は0.05重量部以上0.20重量部未満であり、かつ

(c) 前記基材樹脂100重量部に対する、芳香族ビニル化合物に由来する構成単位の含有量は2.5重量部以下である、発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子。

【請求項2】

前記アクリル酸エステルはアクリル酸ブチルである、請求項1に記載の発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子。

【請求項3】

請求項1または2に記載の発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子を発泡してなる、メタクリル酸メチル系発泡粒子。

## 【請求項 4】

請求項 3 に記載のメタクリル酸メチル系発泡粒子を型内成形してなる、メタクリル酸メチル系発泡成形体。

## 【請求項 5】

請求項 4 に記載のメタクリル酸メチル系発泡成形体を含む、消失模型。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子、メタクリル酸メチル系発泡粒子、メタクリル酸メチル系発泡性成形体および消失模型に関する。

10

## 【背景技術】

## 【0002】

金属鑄造を行うとき、発泡成形体で作製した模型を鑄造砂に埋没し、当該発泡成形体に対して熔融金属を流し込んで発泡成形体と金属とを置換することにより、鑄物を鑄造する消失模型鑄造法（フルモールド法）が知られている。フルモールド法では、メタクリル酸メチル系重合体の発泡成形体が、鑄造時の残渣低減の観点から、使用されている。

## 【0003】

メタクリル酸メチル重合体の発泡成形体を製造するための発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子の従来技術としては、下記特許文献 1 および 2 に示すような技術がある。特許文献 1 には、メタクリル酸メチルとアクリル酸エステルと多官能性単量体とを重合してなり、かつ粒子径が 0.5 ~ 1.4 mm である発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子が開示されている。

20

## 【0004】

特許文献 2 には、メタクリル酸エステル系単量体とスチレン系化合物との混合物を懸濁重合させてなり、かつ平均粒子径が 0.3 ~ 0.5 mm である発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子が開示されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【文献】国際公開公報 WO 2016 / 047490 号

30

【文献】日本国特開 2003 - 261603 号

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

しかしながら、上述のような従来技術は、発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子により提供される発泡成形体の表面品質、および当該発泡成形体の燃焼時の残渣低減の観点から、改善の余地がある。

## 【0007】

以上のような状況に鑑み、本発明の一実施形態の目的は、表面品質に優れかつ燃焼時の残渣が少ない発泡成形体を提供し得る、新規の発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子を提供することにある。

40

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

発明者らは、前記課題を解決するため鋭意検討した結果、本発明を完成させるに至った。

## 【0009】

本発明の一実施形態に係る発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子は、構成単位としてメタクリル酸メチル単位、アクリル酸エステル単位および架橋剤に由来する構成単位を含む基材樹脂と、発泡剤とを含み、体積平均粒子径は 0.30 mm ~ 0.50 mm であり、前記基材樹脂において、(a) 前記メタクリル酸メチル単位および前記アクリル酸エステル単位の合計量 100 重量部に対する、前記メタクリル酸メチル単位の含有量は 90.0 重

50

量部～99.0重量部であり、前記アクリル酸エステル単位の含有量は1.0重量部～10.0重量部であり、(b)前記メタクリル酸メチル単位および前記アクリル酸エステル単位の合計量100重量部に対する、前記架橋剤に由来する構成単位の含有量は0.05重量部以上0.20重量部未満であり、かつ(c)前記基材樹脂100重量部に対する、芳香族ビニル化合物に由来する構成単位の含有量は2.5重量部以下である。

#### 【発明の効果】

##### 【0010】

本発明の一実施形態によれば、表面品質に優れかつ燃焼時の残渣が少ない発泡成形体を提供し得る、発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子を提供することができるという効果を奏する。

10

#### 【発明を実施するための形態】

##### 【0011】

本発明の一実施形態について以下に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。本発明は、以下に説明する各構成に限定されるものではなく、請求の範囲に示した範囲で種々の変更が可能である。また、異なる実施形態または実施例にそれぞれ開示された技術的手段を組み合わせ得られる実施形態または実施例についても、本発明の技術的範囲に含まれる。さらに、各実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を組み合わせることにより、新しい技術的特徴を形成することができる。なお、本明細書中に記載された学術文献及び特許文献の全てが、本明細書中において参考文献として援用される。また、本明細書において特記しない限り、数値範囲を表す「A～B」は、「A以上(Aを含みかつAより大きい)B以下(Bを含みかつBより小さい)」を意図する。

20

##### 【0012】

本明細書において、「発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子」を「発泡性樹脂粒子」と称する場合もあり、「メタクリル酸メチル系発泡粒子」を「発泡粒子」と称する場合もあり、「メタクリル酸メチル系発泡成形体」を「発泡成形体」と称する場合もある。

##### 【0013】

#### 〔1. 本発明の一実施形態の技術的思想〕

本発明者らが検討したところ、特許文献1および2に開示された発泡性樹脂粒子を用いて得られる発泡成形体は、表面品質および燃焼時の残渣低減の観点から、改善の余地がある。

30

##### 【0014】

例えば、特許文献1に記載の発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子は、粒径が大きい。それ故、当該発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子を発泡してなる発泡粒子を用いる型物成形体作製のときに、発泡粒子の薄肉箇所(金型内の狭い箇所)への充填性が悪い。その結果、特許文献1に記載の技術では表面美麗性に劣る成形体得られる。

##### 【0015】

特許文献2に記載のメタクリル酸メチル重合体の発泡成形体は、表面平滑性の向上のためにスチレン成分を含んでいる。本発明者は、スチレン成分を含む発泡成形体は、燃焼時に残渣が発生し鋳物品質に悪影響を与えることを独自に見出した。

##### 【0016】

以上のような状況に鑑み、本発明の一実施形態は、発泡性、充填性、および収縮性に優れた発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子、メタクリル酸メチル系発泡粒子およびメタクリル酸メチル系発泡成形体を提供することにある。

40

##### 【0017】

発明者らは、以下の課題を独自に見出した：(1)大きい体積平均粒子径を有する発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子を発泡してなるメタクリル酸メチル系発泡粒子は、金型への充填性が悪いこと；(2)小さい体積平均粒子径を有する発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子は、発泡性が悪いこと；(3)小さい体積平均粒子径を有する発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子を発泡してなるメタクリル酸メチル系発泡粒子は、成形時の収縮が大きいこと；並びに(4)前記(2)および(3)の結果、当該メタクリル酸メチル系発

50

泡粒子を型内成形してなる発泡成形体は、表面品質に劣ること。発明者らは、独自に見出した課題に着目し、鋭意検討の結果、本発明を完成するに至った。

【0018】

〔2. 発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子〕

本発明の一実施形態に係る発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子は、構成単位としてメタクリル酸メチル単位、アクリル酸エステル単位および架橋剤に由来する構成単位を含む基材樹脂と、発泡剤とを含み、体積平均粒子径は0.30mm～0.50mmであり、前記基材樹脂において、(a)前記メタクリル酸メチル単位および前記アクリル酸エステル単位の合計量100重量部に対する、前記メタクリル酸メチル単位の含有量は90.0重量部～99.0重量部であり、前記アクリル酸エステル単位の含有量は1.0重量部～10.0重量部であり、(b)前記メタクリル酸メチル単位および前記アクリル酸エステル単位の合計量100重量部に対する、前記架橋剤に由来する構成単位の含有量は0.05重量部以上0.20重量部未満であり、かつ(c)前記基材樹脂100重量部に対する、芳香族ビニル化合物に由来する構成単位の含有量は2.5重量部以下である。

10

【0019】

「本発明の一実施形態に係る発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子」を、以下「本発泡性樹脂粒子」と称する場合もある。

【0020】

本発泡性樹脂粒子を公知の方法により発泡することにより、発泡粒子を提供できる。本発泡性樹脂粒子を発泡してなる発泡粒子を公知の方法により型内成形することにより、発泡成形体を提供できる。

20

【0021】

本発泡性樹脂粒子は、前記構成を有するため、表面品質に優れかつ燃焼時の残渣が少ない発泡成形体を、提供できるという利点を有する。本明細書において、発泡成形体の表面品質は、下記実施例に記載のように、発泡成形体の表面美麗性によって評価される。発泡成形体の表面品質は、当該発泡成形体の原料である発泡性樹脂粒子の発泡性、並びに発泡粒子の充填性および収縮性により影響を受ける。発泡性樹脂粒子の発泡性、並びに発泡粒子の充填性および収縮性に優れるほど、発泡成形体の表面品質は優れるものとなる。従って、本発泡性樹脂粒子は、前記構成を有するため、(a)発泡性に優れ、かつ(b)充填性および収縮性に優れる発泡粒子を提供できる、という利点も有する。

30

【0022】

(基材樹脂)

本発泡性樹脂粒子が含む基材樹脂は、構成単位としてメタクリル酸メチル単位、アクリル酸エステル単位および架橋剤に由来する構成単位を含む。本明細書において、「メタクリル酸メチル単位」とは、メタクリル酸メチル単量体に由来する構成単位であり、「アクリル酸エステル単位」とは、アクリル酸エステル単量体に由来する構成単位である。本明細書において、「単量体」の表記は省略する場合がある。故に、本明細書において、例えば、単に「メタクリル酸メチル」および「アクリル酸エステル」と表記した場合は、それぞれ、「メタクリル酸メチル単量体」および「アクリル酸エステル単量体」を意図する。

【0023】

本発泡性樹脂粒子が含む基材樹脂において、メタクリル酸メチル単位およびアクリル酸エステル単位の合計量100重量部に対する、(a)メタクリル酸メチル単位の含有量は90.0重量部～99.0重量部であり、かつアクリル酸エステル単位の含有量は1.0重量部～10.0重量部であり、(b)メタクリル酸メチル単位の含有量は91.0重量部～99.0重量部、かつアクリル酸エステル単位の含有量は1.0重量部～9.0重量部であることが好ましく、(c)メタクリル酸メチル単位の含有量は92.0重量部～97.0重量部、かつアクリル酸エステル単位の含有量は3.0重量部～8.0重量部であることがより好ましく、(d)メタクリル酸メチル93.0重量部～96.0重量部、かつアクリル酸エステル4.0重量部～7.0重量部であることがより好ましく、(e)メタクリル酸メチル単位の含有量は94.0重量部～96.0重量部、かつアクリル酸エス

40

50

テル単位の含有量は4.0重量部～6.0重量部であることがさらに好ましく、(f)メタクリル酸メチル単位の含有量は94.5重量部～95.0重量部、かつアクリル酸エステル単位の含有量は5.0重量部～5.5重量部であることが特に好ましい。基材樹脂において、メタクリル酸メチル単位およびアクリル酸エステル単位の合計量100重量部に対するメタクリル酸メチル単位の含有量が99.0重量部を超える場合、発泡性樹脂粒子は、発泡性および成形性に劣る傾向がある。その結果当該発泡性樹脂粒子は、表面品質に優れた発泡成形体を提供しづらい。基材樹脂において、メタクリル酸メチル単位およびアクリル酸エステル単位の合計量100重量部に対するアクリル酸エステル単位の含有量が10重量部を超える場合、発泡粒子が収縮しやすい傾向にある。

#### 【0024】

本発明の一実施形態に係るアクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチルなどが挙げられる。アクリル酸エステルとしては、アクリル酸ブチルが特に好ましい。換言すれば、アクリル酸エステル単位が、アクリル酸ブチル単量体に由来するアクリル酸ブチル単位であることが特に好ましい。アクリル酸ブチルは、基材樹脂のガラス転移温度を低下させる効果大きい。そのため、当該構成によると、発泡性に優れた発泡性樹脂粒子を提供できる。

#### 【0025】

本発泡性樹脂粒子の基材樹脂は、架橋剤に由来する構成単位を含む。本発泡性樹脂粒子の基材樹脂が架橋剤に由来する構成単位を含むことにより、当該発泡性樹脂粒子は、収縮性に優れた発泡粒子を提供できる。

#### 【0026】

架橋剤としては、例えば、ラジカル反応性を示す官能基を2つ以上有する化合物が挙げられる。ラジカル反応性を示す官能基を2つ以上有する化合物の中でも、架橋剤としては、官能基を2つ有する二官能性単量体を用いることが好ましい。換言すれば、本発泡性樹脂粒子の基材樹脂は、架橋剤に由来する構成単位として、二官能性単量体に由来する構成単位である二官能性単量体単位を含むことが好ましい。当該構成によると、(a)発泡性樹脂粒子は発泡性に優れ、(b)当該発泡性樹脂粒子を発泡してなる発泡粒子は収縮性に優れ、(c)当該発泡粒子を型内成形してなる発泡成形体は表面品質に優れるという利点を有する。

#### 【0027】

二官能性単量体としては、例えば、(a)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等のエチレングリコールまたは当該エチレングリコールのオリゴマーの両末端水酸基を、アクリル酸もしくはメタクリル酸でエステル化した化合物、(b)ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート等の2価のアルコールの水酸基をアクリル酸またはメタクリル酸でエステル化した化合物、および(c)ジビニルベンゼン等のアルケニル基を2個有するアリール化合物等があげられる。ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレートは基材樹脂の分子量を調整のし易いため、二官能性単量体としては、1,6-ヘキサンジオールジアクリレートなどのヘキサンジオールジ(メタ)アクリレートが好ましい。本明細書において「(メタ)アクリレート」は、メタクリレートおよび/またはアクリレートを意図する。

#### 【0028】

基材樹脂において、メタクリル酸メチル単位およびアクリル酸エステル単位の合計量100重量部に対する、架橋剤に由来する構成単位の含有量は0.05重量部以上0.20重量部未満であり、0.05重量部～0.19重量部が好ましく、0.05重量部～0.17重量部以下がより好ましく、0.08重量部～0.15重量部以下がより好ましく、0.08重量部～0.13重量部がさらに好ましい。前記構成によると、(a)発泡性樹脂粒子は発泡性に優れ、(b)当該発泡性樹脂粒子を発泡してなる発泡粒子は収縮性に優れ、(c)当該発泡粒子を型内成形してなる発泡成形体は表面品質に優れるという利点を

10

20

30

40

50

有する。前記構成によると、さらに、発泡成形体は、強度に優れ、かつ燃焼時の残渣が少ないという利点を有する。

【0029】

本発泡性樹脂粒子の基材樹脂は、構成単位として、さらに、芳香族ビニル化合物に由来する構成単位を含有していても良い。芳香族ビニル化合物としては、スチレン、*p*-メチルスチレン、パラメチルスチレン、*t*-ブチルスチレンおよびクロルスチレン等が挙げられる。本発泡性樹脂粒子の基材樹脂が芳香族ビニル化合物に由来する構成単位を含む場合、強度に優れる発泡成形体を得ることができる。

【0030】

燃焼時の残渣の少ない発泡成形体を得る観点から、基材樹脂における芳香族ビニル化合物に由来する構成単位の量はできる限り少ないことが好ましい。基材樹脂において、基材樹脂100重量部に対する、芳香族ビニル化合物に由来する構成単位の含有量は2.5重量部以下であり、2.5重量部未満が好ましく、2.0重量部以下がより好ましく、1.5重量部以下がより好ましく、1.0重量部以下がさらに好ましく、0重量部が特に好ましい。すなわち、本発泡性樹脂粒子の基材樹脂は、芳香族ビニル化合物に由来する構成単位を含有しないことが特に好ましい。

10

【0031】

(発泡剤)

本発泡性樹脂粒子に含まれる発泡剤は、特に限定されない。発泡剤としては、例えば、(a)プロパン、イソブタン、ノルマルブタン、イソペンタン、ノルマルペンタン、ネオペンタン等の炭素数3以上5以下の炭化水素である脂肪族炭化水素類、および(b)ジフルオロエタン、テトラフルオロエタン等のオゾン破壊係数がゼロであるハイドロフルオロカーボン類、等の揮発性発泡剤があげられる。これらの発泡剤は1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせて使用しても何ら差し支えない。

20

【0032】

本発泡性樹脂粒子において、発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子100重量部に対する、発泡剤の含有量は、5重量部~12重量部が好ましく、7重量部~10重量部がより好ましい。当該構成によると、十分な発泡性を有する発泡性樹脂粒子を提供でき、かつ重厚な重合設備が不要となる、という利点を有する。

【0033】

(その他の添加剤)

本発泡性樹脂粒子は、基材樹脂および発泡剤に加えて、任意でその他の添加剤を含んでもよい。上記その他の添加剤としては、溶剤、可塑剤、気泡調整剤、難燃剤、難燃助剤、熱線輻射抑制剤、顔料、染料および帯電防止剤などが挙げられる。

30

【0034】

溶剤としては、特に限定されるものではないが、沸点50以上の溶剤が好ましい。沸点50以上の溶剤としては、例えば、(a)トルエン、ヘキサン、ヘプタン等の炭素数6以上(C6以上)の脂肪族炭化水素、および(b)シクロヘキサン、シクロオクタン等のC6以上の脂環族炭化水素、などが挙げられる。発泡性に優れる発泡性樹脂粒子を得ることができることから、沸点50以上の溶剤としては、トルエンおよび/またはシクロヘキサンが好ましい。本発泡性樹脂粒子において、基材樹脂100重量部に対する、溶剤の含有量は、1.5重量部~3.0重量部が好ましい。基材樹脂100重量部に対する溶剤の含有量が、(a)1.5重量部以上である場合、十分な発泡力を有する発泡性樹脂粒子を得ることができ、(b)3.0重量部以下である場合、表面の膨張が抑制された、すなわち寸法安定性に優れる発泡成形体を得ることができる。

40

【0035】

可塑剤としては、特に限定されるものではないが、沸点200以上である高沸点可塑剤が好ましい。前記高沸点可塑剤としては、例えば、(a)ステアリン酸トリグリセライド、パルミチン酸トリグリセライド、ラウリン酸トリグリセライド、ステアリン酸ジグリセライド、ステアリン酸モノグリセライド等の脂肪酸グリセライド、(b)ヤシ油、パー

50

ム油、パーム核油等の植物油、(c)ジオクチルアジペート、ジブチルセバケート等の脂肪族エステル、および(d)流動パラフィン、シクロヘキサン等の有機炭化水素、などが挙げられる。

【0036】

本発泡性樹脂粒子において、基材樹脂100重量部に対する、可塑剤の含有量は、0.40重量部～4.00重量部が好ましく、0.50重量部～3.50重量部が好ましく、0.60重量部～3.00重量部がより好ましく、0.70重量部～2.70重量部がより好ましく、0.80重量部～2.40重量部がより好ましく、0.90重量部～2.10重量部がより好ましく、1.00重量部～1.80重量部がさらに好ましく、1.20重量部～1.50重量部が特に好ましい。当該構成によると、発泡性樹脂粒子は発泡性に

10

【0037】

気泡調整剤としては、例えば、(a)メチレンビスステアリン酸アמיד、エチレンビスステアリン酸アמיד等の脂肪族ビスアמיד、および(b)ポリエチレンワックス、などが挙げられる。

【0038】

(重量平均分子量)

本発泡性樹脂粒子は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)で測定し、ポリスチレンで換算した重量平均分子量が、10万～40万であることが好ましい。当該構成によると、表面品質に優れかつ燃焼時の残渣が少ない発泡成形体を得ることが

20

【0039】

(体積平均粒子径)

本発泡性樹脂粒子の体積平均粒子径は、0.30mm～0.50mmであり、0.35～0.45mmが好ましく、0.40mm～0.45mmがより好ましい。発泡性樹脂粒子の体積平均粒子径が0.30mm未満である場合、発泡性樹脂粒子は、発泡時の発泡性低下および/または発泡時のブロッキング量の増加をもたらす。発泡性樹脂粒子の体積平均粒子径が0.50mmより大きい場合、発泡性樹脂粒子を発泡してなる発泡粒子は、当該発泡粒子を成形機へ充填するとき、狭い空間への充填性が悪くなる。なお、成形機における狭い空間は、得られる発泡成形体における厚さの薄い部位に対応する。本明細書において、発泡性樹脂粒子の体積平均粒子径とは、粒度分析計(例えば画像処理方式ミロトラックJPA粒度分析計)を用いて、発泡性樹脂粒子の粒径を体積基準で測定し、得られた結果を累積分布で表示し、体積累積50%となる粒径とする。

30

【0040】

本発泡性樹脂粒子は、発泡性に優れるものである。発泡性樹脂粒子の発泡性は、発泡性樹脂粒子が所定の倍率の発泡粒子に至るまでの、当該発泡性樹脂粒子の加熱時間により、評価される。本明細書において、発泡性樹脂粒子の発泡性は以下の(1)～(3)を順に実施して得られた加熱時間によって評価する：(1)100の蒸し器に発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子を入れ、当該発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子を加熱する；(2)一定時間ごとに、前記発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子が発泡されてなるメタクリル酸メチル系発泡粒子を前記蒸し器から取り出し、当該メタクリル酸メチル系発泡粒子の発泡倍率を計測する；(3)前記発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子を当該蒸し器に入れてから、発泡倍率45倍のメタクリル酸メチル系発泡粒子が得られるまでの時間、すなわち発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子の加熱時間を計測する。ここで、メタクリル酸メチル系発泡粒子の発泡倍率は、以下(1)～(3)を順に実施して得られた値とする：

40

発泡倍率( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) = 発泡粒子の体積( $\text{cm}^3$ ) / 10g。

50

## 【 0 0 4 1 】

本明細書において、メタクリル酸メチル系発泡粒子の発泡倍率は、上述の方法で算出されるため、高倍率ともいえる。また、発泡倍率の単位は、実際には上述の式に基づき  $\text{cm}^3 / \text{g}$  であるが、本明細書では、便宜上発泡倍率の単位を「倍」と表記する。

## 【 0 0 4 2 】

加熱時間が短いほど、発泡性樹脂粒子が発泡性に優れることを意図する。本発泡性樹脂粒子は、上述のように計測されて得られた加熱時間が、6分未満であることが好ましく、5分30秒未満であることがより好ましく、5分未満であることがより好ましく、4分30秒未満であることがさらに好ましく、4分未満であることが特に好ましい。当該構成によると、発泡性樹脂粒子は表面品質により優れる発泡成形体を提供できる。

10

## 【 0 0 4 3 】

## 〔 3 . 発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子の製造方法 〕

本発明の一実施形態に係る発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子の製造方法は、メタクリル酸メチル単量体およびアクリル酸エステル単量体を含む単量体混合物を共重合する共重合工程と、得られた共重合体に発泡剤を含浸させる発泡剤含浸工程とを含む。前記共重合工程は、( a ) 前記単量体混合物 1 0 0 重量部に対して 0 . 2 0 重量部 ~ 1 . 2 0 重量部の第 1 の難水溶性無機塩の存在下、単量体混合物の共重合を開始する開始工程と、( b ) 前記開始工程後、重合転化率が 3 5 % ~ 7 0 % の時点で、前記単量体混合物 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 8 重量部 ~ 0 . 5 0 重量部の第 2 の難水溶性無機塩を、反応混合物中に添加する添加工程と、をさらに含む。前記共重合工程において、前記メタクリル酸メチル単量体および前記アクリル酸エステル単量体の合計使用量 1 0 0 重量部に対する、前記メタクリル酸メチル単量体の使用量は 9 0 . 0 重量部 ~ 9 9 . 0 重量部であり、前記アクリル酸エステル単量体の使用量は 1 . 0 重量部 ~ 1 0 . 0 重量部である。

20

## 【 0 0 4 4 】

本明細書において、「難水溶性無機塩」とは、25 の水に対する溶解度が 0 . 1  $\text{mg} / \text{ml}$  以下である無機塩を意図する。

## 【 0 0 4 5 】

「本発明の一実施形態に係る発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子の製造方法」を、以下「本製造方法」と称する場合もある。

## 【 0 0 4 6 】

本製造方法は、前記構成を有するため、表面品質に優れかつ燃焼時の残渣が少ない発泡成形体を提供し得る、発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子を提供することができる。また、本製造方法は、前記構成を有するため、〔 2 . 発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子 〕の項に記載の本発泡性樹脂粒子を提供できる、という利点を有する。すなわち、本製造方法は、〔 2 . 発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子 〕の項に記載の本発泡性樹脂粒子を製造するために好適に用いられる。なお、本製造方法における「共重合体」は、〔 2 . 発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子 〕の項に記載の発泡性樹脂粒子が含む「基材樹脂」に相当する。

30

## 【 0 0 4 7 】

以下、本製造方法に関する各工程について説明するが、以下に詳説した事項以外は、適宜、〔 2 . 発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子 〕の項の記載を援用する。また、〔 2 . 発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子 〕の項で説明した本発泡性樹脂粒子は、本製造方法によって製造されることが好ましいが、本製造方法以外の方法によって製造されてもよい。すなわち、本発泡性樹脂粒子の製造方法は以下に説明するような本製造方法の態様に限定されるものではない。

40

## 【 0 0 4 8 】

## ( 3 - 1 . 共重合工程 )

本製造方法が有する共重合工程としては、水性懸濁液中で単量体混合物の重合を行う懸濁重合が挙げられる。以下、共重合工程で得られる共重合体(基材樹脂)を単に「樹脂粒子」と称する場合もある。

50

## 【0049】

本発明における「水性懸濁液」とは、攪拌等を用いて、単量体液滴および/または樹脂粒子を、水または水溶液中に分散させた状態の液体を指す。水性懸濁液中には、(a)水溶性の界面活性剤および単量体が溶解していても良く、また(b)水に不溶の分散剤、重合開始剤、連鎖移動剤、架橋剤、気泡調整剤、難燃剤、溶剤、可塑剤等が単量体と共に分散していても良い。

## 【0050】

水性懸濁液中の単量体および重合体(樹脂)と水または水溶液との重量比は、得られるメタクリル酸メチル系樹脂/水または水溶液の比として、1.0/0.6~1.0/3.0が好ましい。なお、ここで言及する「水溶液」とは、水と、メタクリル酸メチル系樹脂以外の成分とからなる溶液を意図する。

10

## 【0051】

共重合工程は、単量体混合物100重量部に対して0.20重量部~1.20重量部の第1の難水溶性無機塩の存在下、単量体混合物の共重合を開始する開始工程を含む。開始工程は、例えば、(a)水、(b)メタクリル酸メチル単量体およびアクリル酸エステル単量体を含む単量体混合物、(c)単量体混合物100重量部に対して0.20重量部~1.20重量部の第1の難水溶性無機塩、(d)架橋剤、および、任意で(e)重合開始剤、界面活性剤、難水溶性無機塩以外の分散剤、連鎖移動剤、気泡調整剤、難燃剤、溶剤および可塑剤など、を含む水性懸濁液を用いて、単量体混合物の共重合を開始する工程である。

20

## 【0052】

本明細書において、「重合反応の開始前」を「重合初期」と称する場合もある。開始工程において水性懸濁液に配合(添加)される第1の難水溶性無機塩、および任意で配合される重合開始剤などは、重合初期に使用される物質(原料)といえる。

## 【0053】

開始工程において、第1の難水溶性無機塩は、分散剤として機能し得る。開始工程すなわち重合初期において使用する第1の難水溶性無機塩としては、例えば、第三リン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウム、ハイドロキシアパタイト、カオリンなどが挙げられる。

## 【0054】

また、開始工程において、(a)ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドンなどの水溶性高分子、および/または(b)オレフィンスルホン酸ソーダ、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダなどのアニオン系界面活性剤を、第1の難水溶性無機塩と併用してもよい。

30

## 【0055】

開始工程において使用する第1の難水溶性無機塩としては、樹脂粒子及び/又は単量体の液滴の保護力の観点から、第三リン酸カルシウムが好ましい。開始工程は、液滴の分散安定性の観点から、難水溶性無機塩である第三リン酸カルシウムおよびアニオン系界面活性剤であるオレフィンスルホン酸ソーダの存在下、単量体混合物の共重合を開始する工程であることが好ましい。

## 【0056】

開始工程は、単量体混合物100重量部に対して、好ましくは0.20重量部~1.20重量部、より好ましくは0.20重量部~1.10重量部、さらに好ましくは0.40重量部~1.10重量部、の第1の難水溶性無機塩の存在下、単量体混合物の共重合を開始する工程であることが好ましい。単量体混合物100重量部に対して0.20重量部以上の第1の難水溶性無機塩の存在下单量体混合物の共重合を開始する場合、得られる発泡性樹脂粒子の体積平均粒子径が大きくなりすぎる虞がない。単量体混合物100重量部に対して1.10重量部以下の第1の難水溶性無機塩の存在下单量体混合物の共重合を開始する場合、発泡性樹脂粒子の微粒子が多く発生する虞がない。すなわち、上述の範囲内の量の第1の難水溶性無機塩の存在下、単量体混合物の共重合を開始することにより、所望の体積平均粒子径を有する発泡性樹脂粒子を収率よく得ることができる。

40

50

## 【 0 0 5 7 】

開始工程において、水溶性高分子および/またはアニオン系界面活性剤を第1の難水溶性無機塩と併用する場合、水溶性高分子および/またはアニオン系界面活性剤の水性懸濁液中の濃度としては、単量体混合物の濃度を基準として、30ppm～100ppmが好ましい。

## 【 0 0 5 8 】

共重合工程は、開始工程後、重合転化率が35%～70%の時点で、単量体混合物100重量部に対して0.08重量部～0.50重量部の第2の難水溶性無機塩を、反応混合物中に添加する添加工程を含む。

## 【 0 0 5 9 】

本明細書において、「重合反応の開始後」を「重合途中」と称する場合もある。添加工程において、反応混合物中に添加される第2の難水溶性無機塩は、重合途中に使用される物質(原料)といえる。

## 【 0 0 6 0 】

共重合工程における単量体混合物の重合(共重合)が懸濁重合で行われる場合、添加工程における反応混合物は、水性懸濁液ともいえる。

## 【 0 0 6 1 】

添加工程において、第2の難水溶性無機塩は、分散剤として機能し得る。添加工程すなわち重合途中において使用する第2の難水溶性無機塩としては、第1の難水溶性無機塩として既に例示した物質が挙げられる。第2の難水溶性無機塩としては、第三リン酸カルシウム、ハイドロキシアパタイトおよびカオリンからなる群から選択される1種以上であることが好ましく、第三リン酸カルシウムであることがより好ましい。当該構成によると、分散剤の添加(追加)以降の樹脂粒子同士の合一を防ぐことができ、目的の粒径の樹脂粒子が得られるという利点を有する。

## 【 0 0 6 2 】

添加工程は、開始工程後、重合転化率が35%～70%の時点で、単量体混合物100重量部に対して、好ましくは0.08重量部～0.50重量部、より好ましくは0.10重量部～0.50重量部、さらに好ましくは0.10重量部～0.30重量部、特に好ましくは0.10重量部～0.20重量部、の第2の難水溶性無機塩を、反応混合物中に添加する工程であることが好ましい。添加工程において、単量体混合物100重量部に対して0.08重量部以上の第2の難水溶性無機塩を反応混合物中に添加する場合、得られる発泡性樹脂粒子の体積平均粒子径が大きくなりすぎる虞がない。添加工程において、単量体混合物100重量部に対して0.50重量部以下の第2の難水溶性無機塩を反応混合物中に添加する場合、難水溶性無機塩の過剰な使用により生産コストが高くなる。すなわち、添加工程において、上述の範囲内の量の第2の難水溶性無機塩を反応混合物中に添加することにより、所望の体積平均粒子径を有する発泡性樹脂粒子を、低い生産コストで得ることができる。

## 【 0 0 6 3 】

添加工程は、好ましくは重合転化率が35%～70%の時点で、より好ましくは重合転化率が40%～50%の時点で第2の難水溶性無機塩を反応混合物中に添加することが好ましい。当該構成によると、所望の体積平均粒子径を有する発泡性樹脂粒子を得ることができる。本明細書における重合転化率の測定方法については、下記実施例にて詳述する。

## 【 0 0 6 4 】

共重合工程は、重合温度を変化させて少なくとも2段階で実施されることが好ましい。重合温度が異なる2つの重合工程を、便宜上、以下、第1重合工程および第2重合工程と称する。共重合工程は、重合温度が異なる連続した第1重合工程および第2重合工程を含むことが好ましいともいえる。

## 【 0 0 6 5 】

共重合工程は、例えば、(a)70～90の重合温度で、かつ低温分解型の重合開始剤を用いて実施される第1重合工程と、(b)当該第1重合工程に連続して実施され、

10

20

30

40

50

第1重合工程よりも高い重合温度（例えば90～110）で、かつ高温分解型の重合開始剤を用いて実施される第2重合工程と、を含むことが好ましい。共重合工程では、上述した第1重合工程において主要な重合反応が行われ、上述した第2重合工程において残存する単量体を低減させることが好ましい。

【0066】

重合開始剤としては、一般に熱可塑性重合体の製造に用いられるラジカル発生型重合開始剤を用いることができる。代表的なラジカル発生型重合開始剤としては、例えば、(a)過酸化ベンゾイル、ラウロイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、イソプロピル-t-ブチルパーオキシカーボネート、過安息香酸ブチル、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーピバレート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-アミルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネートなどの有機過酸化物、および(b)アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリルなどのアゾ化合物、が挙げられる。これらの重合開始剤は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用しても良い。

10

【0067】

上述したラジカル発生型重合開始剤のうち、(a)過酸化ベンゾイル、ラウロイルパーオキサイド、t-ブチルパーピバレート、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、アゾビスイソブチロニトリルおよびアゾビスジメチルバレロニトリルは低温分解型の重合開始剤であり、(b)t-ブチルパーオキシベンゾエート、イソプロピル-t-ブチルパーオキシカーボネート、過安息香酸ブチル、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-アミルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサンおよびt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネートは高温分解型の重合開始剤である。

20

【0068】

重合開始剤の使用量は、第1重合工程における使用量と第2重合工程における使用量とを合計して、例えば、単量体混合物100重量部に対して0.1重量部～0.5重量部以下が好ましい。当該構成によると、発泡性に優れる発泡性樹脂粒子が得られる。

30

【0069】

開始工程は、(a)第1の難水溶性無機塩、低温分解型の重合開始剤および高温分解型の重合開始剤の存在下、単量体混合物の共重合を開始する工程であってもよく、(b)第1の難水溶性無機塩および低温分解型の重合開始剤の存在下、単量体混合物の共重合を開始する工程であってもよい。開始工程が第1の難水溶性無機塩および低温分解型の重合開始剤の存在下单量体混合物の共重合を開始する工程である場合、高温分解型の重合開始剤は、開始工程後すなわち重合途中に、反応混合物（水性懸濁液）中に添加されてもよい。

【0070】

共重合工程において、連鎖移動剤を使用することが好ましい。連鎖移動剤としては、特に限定されず、メタクリル酸メチル系樹脂の重合に用いられる周知の物質を使用できる。連鎖移動剤としては、例えば、(a)アルキルメルカプタン類、チオグリコール酸エステル類等の単官能連鎖移動剤、および(b)エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ソルビトール等の多価アルコール水酸基をチオグリコール酸または3-メルカプトプロピオン酸でエステル化した多官能性連鎖移動剤、があげられる。アルキルメルカプタン類としては、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタンおよびt-ドデシルメルカプタンなどが挙げられる。連鎖移動剤の使用量は、例えば、基材樹脂100重量部に対して0.1重量部以上0.5重量部未満が好ましい。

40

【0071】

50

### ( 3 - 2 . 発泡剤含浸工程 )

発泡剤含浸工程では、共重合工程にて得られた共重合体であるメタクリル酸メチル系樹脂粒子に発泡剤を含浸させることにより、発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子を得ることができる。

#### 【 0 0 7 2 】

発泡剤含浸工程は任意の時点で行われることが可能であり、例えば、第 2 重合工程と共に行われるか、または第 2 重合工程の後に行われ得る。

#### 【 0 0 7 3 】

発泡剤含浸工程は、単量体から共重合体への重合転化率が 8 0 % ~ 9 5 % の時点で、得られた共重合体に発泡剤を含浸させることが好ましい。重合転化率が 8 0 % 以上の時点で共重合体に発泡剤を含浸させる場合、発泡剤が共重合体の内部へ適度に含浸されるため、共重合体の軟化による共重合体同士の凝集が生じる虞が無く、製造収率が良好となる。重合転化率が 9 5 % 以下の時点で共重合体に発泡剤を含浸させる場合、発泡剤が共重合体の内部まで十分に含浸されるため、得られる発泡性樹脂粒子を発泡させてなる発泡粒子に二重の気泡構造（硬芯）が形成される虞がない。その結果、当該発泡粒子を型内成形することにより、表面品質に優れる発泡成形体を得ることができる。

10

#### 【 0 0 7 4 】

発泡剤含浸工程において、共重合体であるメタクリル酸メチル系樹脂粒子に含浸させる発泡剤の量は、好ましい態様を含み、〔 2 . 発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子 〕 の（発泡剤）の項にて記載した、発泡性樹脂粒子における発泡剤の含有量と同じである。当該構成によると、十分な発泡性を有する発泡性樹脂粒子が得られるとともに、発泡剤含浸工程において共重合体の凝集を引き起こすことなく、安全に発泡性樹脂粒子を製造できる。

20

#### 【 0 0 7 5 】

発泡剤含浸工程において、共重合体に発泡剤を含浸させるときの処理温度（含浸温度とも称する。）および処理時間（含浸時間とも称する。）は特に限定されない。

#### 【 0 0 7 6 】

発泡剤含浸工程において、発泡剤を共重合体に含浸させるときの含浸温度は、9 5 ~ 1 2 0 以下が好ましく、1 0 0 ~ 1 1 7 以下がより好ましい。含浸温度が 9 5 以上である場合、発泡剤が共重合体の内部まで十分に含浸されるため、得られる発泡性樹脂粒子を発泡させてなる発泡粒子に二重の気泡構造（硬芯）が形成される虞がない。その結果、当該発泡粒子を型内成形することにより、表面品質に優れる発泡成形体得られる。含浸温度が 1 2 0 以下である場合、重合機内の圧力が高くなりすぎないため、大きな圧力に耐え得る重装備な含浸設備を必要とすることなく、均一な気泡構造を有する発泡粒子を提供し得る発泡性樹脂粒子を得ることができる。

30

#### 【 0 0 7 7 】

本製造方法において、溶剤（例えば沸点 5 0 以上の溶剤）を使用する場合、発泡剤含浸工程の直前または、発泡剤含浸工程と同時に、溶剤を反応混合物（水性懸濁液）中に添加することが好ましい。

#### 【 0 0 7 8 】

#### 〔 4 . メタクリル酸メチル系発泡粒子 〕

本発明の一実施形態に係るメタクリル酸メチル系発泡粒子は、〔 2 . 発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子 〕 の項に記載の発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子、または〔 3 . 発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子の製造方法 〕 の項に記載の製造方法により製造された発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子、を発泡してなる発泡粒子である。

40

#### 【 0 0 7 9 】

「本発明の一実施形態に係るメタクリル酸メチル系発泡粒子」を、以下「本発泡粒子」と称する場合もある。

#### 【 0 0 8 0 】

本発泡性樹脂粒子は、一般的な発泡方法によって、発泡粒子とすることができる。具体的には、例えば以下の（ 1 ） ~ （ 3 ） の操作を順に行うことにより、メタクリル酸メチル

50

系発泡粒子を得ることができる：(1) 攪拌機を具備した容器内に発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子を入れる；(2) 水蒸気等の熱源により当該発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子を加熱する；(3) 前記(2)により、所望の発泡倍率まで発泡を行い、メタクリル酸メチル系発泡粒子を得る。

#### 【0081】

発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子の発泡は、当該発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子から後述するメタクリル酸メチル系発泡成形体を得るために、予備的に行う発泡ともいえる。そのため、発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子の発泡は、「予備発泡」と称される場合もあり、メタクリル酸メチル系発泡粒子を「メタクリル酸メチル系予備発泡粒子」と称する場合もある。

10

#### 【0082】

本発泡粒子は、充填性に優れるものである。発泡粒子の充填性は、所定の形状および大きさを有する容器に当該発泡粒子を入れたとき、当該容器に実際に入った発泡粒子の体積により、評価される。本明細書において、発泡粒子の充填性は以下の(1)～(3)を順に実施して得られた体積によって評価する：(1) 発泡倍率45倍のメタクリル酸メチル系発泡粒子を、長さ120mm、幅80mmおよび厚さ6mmの容器に入れる；(2) 当該容器内のメタクリル酸メチル系発泡粒子をメスシリンダーに入れる(移し替える)；(3) メスシリンダーの目盛から、当該メタクリル酸メチル系発泡粒子の体積を計測する。

#### 【0083】

前記体積が大きいほど、発泡粒子が充填性に優れることを意図する。本発泡粒子は、上述のように計測されて得られた体積が、 $50\text{ cm}^3$ 以上であることが好ましく、 $51\text{ cm}^3$ 以上であることがさらに好ましく、 $52\text{ cm}^3$ 以上であることが特に好ましい。当該構成によると、発泡粒子は表面品質により優れる発泡成形体を提供できる。

20

#### 【0084】

〔5.メタクリル酸メチル系発泡成形体〕

本発明の一実施形態に係るメタクリル酸メチル系発泡成形体は、〔4.メタクリル酸メチル系発泡粒子〕の項に記載のメタクリル酸メチル系発泡粒子を型内成形してなる発泡成形体である。

#### 【0085】

「本発明の一実施形態に係るメタクリル酸メチル系発泡成形体」を、以下「本発泡成形体」と称する場合もある。

30

#### 【0086】

本発泡粒子は、一般的な型内成形方法によって成形することにより、発泡成形体とすることができる。具体的には、例えば以下の(1)～(3)の操作を順に行うことにより、メタクリル酸メチル系発泡成形体を得ることができる：(1) 閉鎖し得るが密閉しえない金型内にメタクリル酸メチル系発泡粒子を充填する；(2) 水蒸気により当該メタクリル酸メチル系発泡粒子を加熱する；(3) 前記(2)により当該メタクリル酸メチル系発泡粒子同士を融着させることにより、メタクリル酸メチル系発泡成形体を得る。

#### 【0087】

本発明の一実施形態に係るメタクリル酸メチル系発泡成形体は、表面品質に優れるものである。また、本発明の一実施形態に係るメタクリル酸メチル系発泡成形体は、当該発泡成形体を鑄造砂に埋没し、当該発泡成形体に対して熔融金属を流し込んで当該発泡成形体と金属とを置換した場合、残渣が少ないという利点を有する。これらの理由から、本発明の一実施形態に係るメタクリル酸メチル系発泡成形体は、消失模型として好適に使用できる。

40

#### 【0088】

〔6.消失模型〕

本発明の一実施形態に係る消失模型は、〔5.メタクリル酸メチル系発泡成形体〕の項に記載のメタクリル酸メチル系発泡成形体を含む。

#### 【0089】

50

本発明の一実施形態に係る消失模型は、表面品質に優れ、かつ燃焼時の残渣が少ないため、様々な金属鑄造に好適に利用できる。

【0090】

本発明の一実施形態は、以下の様な構成であってもよい。

(1) 構成単位としてメタクリル酸メチル単位、アクリル酸エステル単位および架橋剤に由来する構成単位を含む基材樹脂と、発泡剤とを含み、体積平均粒子径は0.30mm～0.50mmであり、前記基材樹脂において、(a)前記メタクリル酸メチル単位および前記アクリル酸エステル単位の合計量100重量部に対する、前記メタクリル酸メチル単位の含有量は90.0重量部～99.0重量部であり、前記アクリル酸エステル単位の含有量は1.0重量部～10.0重量部であり、(b)前記メタクリル酸メチル単位および前記アクリル酸エステル単位の合計量100重量部に対する、前記架橋剤に由来する構成単位の含有量は0.05重量部以上0.20重量部未満であり、かつ(c)前記基材樹脂100重量部に対する、芳香族ビニル化合物に由来する構成単位の含有量は2.5重量部以下である、発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子。

10

(2) 前記アクリル酸エステルはアクリル酸ブチルである、(1)に記載の発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子。

(3) (1)または(2)に記載の発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子を発泡してなる、メタクリル酸メチル系発泡粒子。

(4) (3)に記載のメタクリル酸メチル系発泡粒子を型内成形してなる、メタクリル酸メチル系発泡成形体。

20

(5) (4)に記載のメタクリル酸メチル系発泡成形体を含む、消失模型。

【実施例】

【0091】

以下に実施例および比較例を挙げるが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0092】

(発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子の重合転化率)

重合中に水性懸濁液のサンプリングを行い、当該水性懸濁液をろ過した。ろ紙上に残った樹脂成分の重量を計量し、得られた重量を加熱前重量とした。次いで、当該樹脂成分に重合禁止剤を加えた後150で30分樹脂成分を加熱することで揮発成分を除去した。その後、得られた樹脂成分の重量を計量し、得られた重量を加熱後重量とした。下記式を用いて重合転化率を算出した。

30

重合転化率(%) = 加熱後重量 / 加熱前重量 × 100。

【0093】

(発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子の体積平均粒子径)

画像処理方式ミリトラックJPA粒度分析計を用いて、発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子の粒径を体積基準で測定した。得られた結果を累積分布で表示し、体積累積50%となる粒径を体積平均粒子径とした。

【0094】

(発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子の発泡性)

40

以下の(1)～(3)を順に実施した：(1)100の蒸し器に発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子を入れ、当該発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子を加熱した；(2)一定時間ごとに、前記発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子が発泡されてなるメタクリル酸メチル系発泡粒子を前記蒸し器から取り出し、当該メタクリル酸メチル系発泡粒子の発泡倍率を計測した；(3)前記発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子を当該蒸し器に入れてから、発泡倍率45倍のメタクリル酸メチル系発泡粒子が得られるまでの時間、すなわち発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子の加熱時間を計測した。下記の基準に基づき、得られた加熱時間から発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子の発泡性を評価した。

(優れる)：加熱時間が4分未満

○(良好)：加熱時間が4分以上6分未満

50

× (不良) : 加熱時間が6分以上。

【0095】

ここで、メタクリル酸メチル系発泡粒子の発泡倍率は、以下(1)~(3)を順に実施して得た：(1)メタクリル酸メチル系発泡粒子を10g秤取り、1000cm<sup>3</sup>のメスシリンダーへ入れた；(2)メスシリンダーの目盛から、10gのメタクリル酸メチル系発泡粒子の体積を測定した；(3)以下の式により、メタクリル酸メチル系発泡粒子の発泡倍率を算出した；

発泡倍率 (cm<sup>3</sup> / g) = 発泡粒子の体積 (cm<sup>3</sup>) / 10g。

【0096】

(メタクリル酸メチル系発泡粒子の充填性)

10

以下の(1)~(3)を順に実施した：(1)発泡倍率45倍のメタクリル酸メチル系発泡粒子を、長さ120mm、幅80mmおよび厚さ6mmの容器に入れた；(2)当該容器内のメタクリル酸メチル系発泡粒子をメスシリンダーに入れた(移し替えた)；(3)メスシリンダーの目盛から、当該メタクリル酸メチル系発泡粒子の体積を計測した。下記の基準に基づき、得られた体積からメタクリル酸メチル系発泡粒子の充填性を評価した。

(優れる) : 体積が52cm<sup>3</sup>以上

○(良好) : 体積が50cm<sup>3</sup>以上52cm<sup>3</sup>未満

×(不良) : 体積が50cm<sup>3</sup>未満。

【0097】

(メタクリル酸メチル系発泡粒子の収縮性)

20

発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子を、加圧式予備発泡機「大開工業製、BHP」を用いて、吹き込み蒸気圧0.12~0.16MPaの条件で、発泡倍率45倍のメタクリル酸メチル系発泡粒子を得るよう発泡した。かかる操作により、発泡倍率45倍のメタクリル酸メチル系発泡粒子を得た。得られたメタクリル酸メチル系発泡粒子を1日、室温(約23)環境下に放置した後、当該メタクリル酸メチル系発泡粒子の表面の収縮の程度を観察した。下記基の基準に基づき、メタクリル酸メチル系発泡粒子の表面の観察結果からメタクリル酸メチル系発泡粒子の収縮性を評価した。

(優れる) : 目視により、メタクリル酸メチル系発泡粒子の表面にシワが観察されず、かつ表面にツヤがある。

○(良好) : 目視により、メタクリル酸メチル系発泡粒子の表面にシワが観察されず、かつ表面にツヤが観察されない。

30

×(不良) : 目視により、メタクリル酸メチル系発泡粒子の表面にシワが観察される。

【0098】

(メタクリル酸メチル系発泡成形体の表面品質)

メタクリル酸メチル系発泡成形体の表面の状態を目視観察した。以下の基準に基づき、観察結果からメタクリル酸メチル系発泡成形体の表面品質を評価した。

(優れる) : 表面に粒子間がほとんどなく、すなわち表面が非常に美麗

(良好) : 表面に粒間はあるが少なく、すなわち表面が美麗

×(不良) : 表面に粒間が多く、すなわち表面が外観不良。

【0099】

40

(メタクリル酸メチル系発泡成形体の燃焼時の残渣の評価)

約7g(約300cm<sup>3</sup>)のメタクリル酸メチル系発泡成形体にガスバーナーで火を付け、メタクリル酸メチル系発泡成形体を燃焼し、燃焼時のススの発生状況を目視で観察した。以下の基準に基づき、ススの観察結果からメタクリル酸メチル系発泡成形体の燃焼時の残渣を評価した。

(優れる) : ススがほとんど発生しない

○(良好) : ススが僅かに発生している

×(不良) : ススが大量に発生している。

【0100】

(実施例1)

50

攪拌機付き6Lオートクレーブに水150重量部、第1の難水溶性無機塩として第三リン酸カルシウム0.53重量部、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸ソーダ0.0075重量部、ラウロイルパーオキシド0.08重量部、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン0.1重量部、架橋剤として1,6-ヘキサンジオールジアクリレート0.1重量部およびn-ドデシルメルカプタン0.24重量部を仕込み、第1の難水溶性無機塩を含む混合液を調製した。その後、当該混合液中に、(a)単量体混合物としてメタクリル酸メチル95重量部およびアクリル酸ブチル5重量部、並びに(b)トルエン1重量部を仕込み、水性懸濁液を調製した。次いで、水性懸濁液の温度を80に昇温して重合を開始し、すなわち開始工程を実施した。重合開始から1時間45分経過後(開始工程後)、重合転化率を測定したところ43%であった。重合開始から1時間45分経過後(開始工程後)、第2の難水溶性無機塩として第三リン酸カルシウム0.12重量部を反応混合物(水性懸濁液)中に添加し、添加工程を実施した。

10

## 【0101】

その後さらに2時間35分経過後、シクロヘキサン1.5重量部、および発泡剤としてノルマルリッチブタン(ノルマルリッチブタンにおける、ノルマルブタンとイソブタンとの重量比(ノルマルブタン/イソブタン)は70/30である。)9重量部を水性懸濁液中に仕込んだ。その後、水性懸濁液の温度を101に昇温した。次いで、水性懸濁液の温度を101にて10時間保持することにより、重合および共重合体への発泡剤の含浸(共重合工程および発泡剤含浸工程)を行った。その後、水洗懸濁液を冷却した。水洗懸濁液の冷却後、得られた生成物を洗浄、脱水および乾燥することにより発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子を得た。

20

## 【0102】

得られた発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子を、目開き0.355mmおよび0.600mmの篩で篩い分けした。かかる操作により、粒径0.355mm~0.600mmの発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子を採取した。

## 【0103】

加圧式予備発泡機「大開工業製、BHP」を用いて、得られた発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子を発泡し、発泡倍率45倍のメタクリル酸メチル系発泡粒子を得た。

## 【0104】

次いで、KR-57成形機を用いて、かつ長さ450、幅300および厚さ10mmの金型を用いて、得られたメタクリル酸メチル系発泡粒子を型内成形し、メタクリル酸メチル系発泡成形体を得た。

30

## 【0105】

上述の方法に従い、発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子の体積平均粒子径および発泡性、メタクリル酸メチル系発泡粒子の充填性および収縮性、並びに、メタクリル酸メチル系発泡成形体の表面品質および燃焼時の残渣を評価した。評価結果は表1に示した。

## 【0106】

## (実施例2)

使用した単量体混合物をメタクリル酸メチル97重量部およびアクリル酸ブチル3重量部に変更した以外は、実施例1と同様の操作をし、発泡性樹脂粒子、発泡粒子、発泡成形体を得た。各評価項目を実施例1と同様に評価した。評価結果は表1に示した。

40

## 【0107】

## (実施例3)

使用した単量体混合物をメタクリル酸メチル93重量部およびアクリル酸ブチル7重量部に変更した以外は、実施例1と同様の操作をし、発泡性樹脂粒子、発泡粒子、発泡成形体を得た。各評価項目を実施例1と同様に評価した。評価結果は表1に示した。

## 【0108】

## (実施例4)

使用した単量体混合物をメタクリル酸メチル94.5重量部およびアクリル酸メチル5.5重量部に変更した以外は、実施例1と同様の操作をし、発泡性樹脂粒子、発泡粒子、

50

発泡成形体を得た。各評価項目を実施例 1 と同様に評価した。評価結果は表 1 に示した。

【 0 1 0 9 】

( 実施例 5 )

架橋剤である 1 , 6 - ヘキサンジアクリレートの使用量を 0 . 0 6 重量部に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作をし、発泡性樹脂粒子、発泡粒子、発泡成形体を得た。各評価項目を実施例 1 と同様に評価した。評価結果は表 1 に示した。

【 0 1 1 0 】

( 実施例 6 )

架橋剤である 1 , 6 - ヘキサンジアクリレートの使用量を 0 . 1 8 重量部に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作をし、発泡性樹脂粒子、発泡粒子、発泡成形体を得た。各評価項目を実施例 1 と同様に評価した。評価結果は表 1 に示した。

10

【 0 1 1 1 】

( 実施例 7 )

開始工程において、第 1 の難水溶性無機塩である第三リン酸カルシウムの使用量 1 . 0 5 重量部に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作をし、発泡性樹脂粒子、発泡粒子、発泡成形体を得た。各評価項目を実施例 1 と同様に評価した。評価結果は表 1 に示した。

【 0 1 1 2 】

( 実施例 8 )

開始工程において、第 1 の難水溶性無機塩である第三リン酸カルシウムの使用量を 0 . 4 1 重量部に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作をし、発泡性樹脂粒子、発泡粒子、発泡成形体を得た。各評価項目を実施例 1 と同様に評価した。評価結果は表 1 に示した。

20

【 0 1 1 3 】

( 実施例 9 )

さらに芳香族ビニル化合物としてスチレン 1 . 0 重量部を使用した以外は、実施例 1 と同様の操作をし、発泡性樹脂粒子、発泡粒子、発泡成形体を得た。各評価項目を実施例 1 と同様に評価した。評価結果は表 1 に示した。

【 0 1 1 4 】

( 比較例 1 )

使用した単量体混合物をメタクリル酸メチル 1 0 0 重量部、アクリル酸ブチル 0 重量部に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作をし、発泡性樹脂粒子、発泡粒子、発泡成形体を得た。各評価項目を実施例 1 と同様に評価した。評価結果は表 2 に示した。

30

【 0 1 1 5 】

( 比較例 2 )

使用した単量体混合物をメタクリル酸メチル 8 8 重量部、アクリル酸ブチル 1 2 重量部に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作をし、発泡性樹脂粒子、発泡粒子、発泡成形体を得た。各評価項目を実施例 1 と同様に評価した。評価結果は表 2 に示した。

【 0 1 1 6 】

( 比較例 3 )

架橋剤である 1 , 6 - ヘキサンジアクリレートの使用量を 0 重量部に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作をし、発泡性樹脂粒子、発泡粒子、発泡成形体を得た。各評価項目を実施例 1 と同様に評価した。評価結果は表 2 に示した。

40

【 0 1 1 7 】

( 比較例 4 )

架橋剤である 1 , 6 - ヘキサンジアクリレートの使用量を 0 . 2 2 重量部に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作をし、発泡性樹脂粒子、発泡粒子、発泡成形体を得た。各評価項目を実施例 1 と同様に評価した。評価結果は表 2 に示した。

【 0 1 1 8 】

( 比較例 5 )

開始工程において、第 1 の難水溶性無機塩である第三リン酸カルシウムの使用量を 0 . 1 7 重量部に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作をし、発泡性樹脂粒子、発泡粒子、

50

発泡成形体を得た。各評価項目を実施例 1 と同様に評価した。評価結果は表 2 に示した。

【 0 1 1 9 】

( 比較例 6 )

さらに芳香族ビニル化合物としてスチレン 3 . 0 重量部を使用した以外は、実施例 1 と同様の操作をし、発泡性樹脂粒子、発泡粒子、発泡成形体を得た。各評価項目を実施例 1 と同様に評価した。評価結果は表 2 に示した。

【 0 1 2 0 】

【 表 1 】

(表 1)

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
配合組成	メタクリル酸メチル 重量部	95.0	97.0	93.0	94.5	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0
	アクリル酸ブチル 重量部	5.0	3.0	7.0	—	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	アクリル酸メチル 重量部	—	—	—	5.5	—	—	—	—	—
	スチレン 重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0
	1,6-ヘキサンジアクリレート 重量部	0.10	0.10	0.10	0.10	0.06	0.18	0.10	0.10	0.10
開始工程における 第三リン酸ナトリウム 重量部	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	1.05	0.41	0.53
シクロヘキサン 重量部	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
体積平均粒子径 mm	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.34	0.48	0.42
物性	充填性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎
	発泡性	◎	○	◎	○	◎	○	○	◎	◎
	収縮性	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	◎
	表面品質	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	○	◎
	残渣	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【 0 1 2 1 】

10

20

30

40

50

【表2】

(表2)

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
配合組成	重量部	100.0	88.0	95.0	95.0	95.0	95.0
	メタクリル酸メチル	—	12.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	アクリル酸ブチル	—	—	—	—	—	—
	アクリル酸メチル	—	—	—	—	—	—
	スチレン	—	—	—	—	—	3.0
1,6-ヘキサンジアクリレート	0.10	0.10	0	0.22	0.10	0.10	0.10
開始工程における 第三リン酸ナトリウム	重量部	0.53	0.53	0.53	0.53	0.17	0.53
シクロヘキサン	重量部	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
体積平均粒子径	mm	0.42	0.42	0.42	0.42	0.70	0.42
物性	充填性	◎	◎	◎	◎	×	◎
	発泡性	×	◎	◎	×	◎	◎
	収縮性	◎	×	×	◎	◎	◎
	表面品質	×	×	×	×	×	◎
	残渣	◎	◎	◎	◎	◎	×

10

20

30

## 【産業上の利用可能性】

【0122】

本発明の一実施形態によると、表面品質に優れかつ燃焼時の残渣が少ない発泡成形体を提供し得る、発泡性メタクリル酸メチル系樹脂粒子を提供できる。そのため、本発明の一実施形態は、フルモールド法により金属鑄造を行うときの消失模型として好適に利用できる。

40

50

## フロントページの続き

兵庫県高砂市高砂町宮前町1 - 8 株式会社カネカ内

審査官 大村 博一

- (56)参考文献 特開2000-86804(JP,A)  
特開2015-183111(JP,A)  
特開2020-84040(JP,A)  
国際公開第2020/203537(WO,A1)  
特開2016-160354(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C08J 9/00 - 9/42  
C08C 19/00 - 19/44  
C08F 6/00 - 246/00  
301/00  
B22C 5/00 - 9/30  
B29C 33/40  
B29C 44/00 - 44/60  
67/20