(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5746487号
(P5746487)

(45)発行日　平成27年7月8日(2015.7.8)　(24)登録日　平成27年5月15日(2015.5.15)

(51)Int.Cl.		F I		
C09K 3/00	(2006.01)	C09K	3/00	111B
B01J 13/02	(2006.01)	C09K	3/00	111Z
B01J 13/22	(2006.01)	B01J	13/02	
C08J 9/32	(2006.01)	B01J	13/22	
		C08J	9/32	CER

請求項の数 9　(全 22 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2010-220441 (P2010-220441)
(22)出願日　平成22年9月30日 (2010.9.30)
(65)公開番号　特開2012-77103 (P2012-77103A)
(43)公開日　平成24年4月19日 (2012.4.19)
審査請求日　平成25年9月26日 (2013.9.26)

(73)特許権者　000188951
松本油脂製薬株式会社
大阪府八尾市渋川町２丁目１番３号
(72)発明者　太野垣　直哉
大阪府八尾市渋川町２丁目１番３号　松本油脂製薬株式会社内
(72)発明者　野村　貫通
大阪府八尾市渋川町２丁目１番３号　松本油脂製薬株式会社内

審査官　井上　恵理

最終頁に続く

(54)【発明の名称】水内包粒子、その製造方法および用途

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

基材に配合して軽量化に用いられる水内包粒子であって、

カルボキシル基含有単量体を必須とする重合性成分を重合して得られ水を含有する吸水性樹脂からなるコア部と、前記コア部を被覆し周期表３～１４族に属する金属を含む架橋層とから構成され、前記金属の重量割合が前記水内包粒子の乾燥粒子の重量に対して０．０５～１５重量％である、水内包粒子。

【請求項２】

前記架橋層が金属を含有する有機化合物と前記カルボキシル基との反応によって形成される層である、請求項１に記載の水内包粒子。

【請求項３】

含水率が粒子全体の５～４０重量％である、請求項１または２に記載の水内包粒子。

【請求項４】

前記金属を含有する有機化合物が、下記一般式（１）で示される結合を少なくとも１つ有する化合物および／または金属アミノ酸化合物である、請求項２または３に記載の水内包粒子。

Ｍ－Ｏ－Ｃ　　（１）

（但し、Ｍは周期表３～１４族に属する金属原子であり、炭素原子Ｃは酸素原子Ｏと結合し、酸素原子Ｏ以外には水素原子および／または炭素原子のみと結合している。）

【請求項５】

請求項１～４のいずれかに記載の水内包粒子と、基材成分とを含む、組成物。
【請求項６】
請求項５に記載の組成物を成形してなる、成形物。
【請求項７】
周期表３～１４族に属する金属を含有する有機化合物で、カルボキシル基含有単量体を必須とする重合性成分を重合して得られ水を含有する吸水性樹脂からなる原料粒子Ｂの表面に架橋層を形成して、水内包粒子を調製し、（前記金属を含有する有機化合物のモル数）／（前記原料粒子Ｂに含まれるカルボキシル基のモル数）が０．００１～０．５である工程Ｃと、
前記水内包粒子と基材成分とを含む組成物を調製し、前記組成物を成形する工程Ｄとを含む、
成形物の製造方法。
【請求項８】
前記金属を含有する有機化合物が、下記一般式（１）で示される結合を少なくとも１つ有する化合物および／または金属アミノ酸化合物である、請求項７に記載の成形物の製造方法。
Ｍ－Ｏ－Ｃ　　（１）
（但し、Ｍは周期表３～１４族に属する金属原子であり、炭素原子Ｃは酸素原子Ｏと結合し、酸素原子Ｏ以外には水素原子および／または炭素原子のみと結合している。）
【請求項９】
前記工程Ｃに先立ち、前記重合性成分を重合して、得られた原料粒子Ａを単離する工程Ａと、前記原料粒子Ａに水を含ませて前記原料粒子Ｂを調製する工程Ｂとを行う、請求項７または８に記載の成形物の製造方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、水内包粒子、その製造方法および用途に関する。
【背景技術】
【０００２】
熱可塑性樹脂を外殻とし、ペンタン、ヘキサン等の低沸点炭化水素が発泡剤としてその内部に封入された構造を有する熱膨張性マイクロカプセルは、古くから知られている（特許文献１参照）。これらの熱膨張性マイクロカプセルは、その発泡剤が低沸点炭化水素であるために、可燃性が高く、取扱いに注意が必要である。また、熱膨張性マイクロカプセルは膨張する際、低沸点炭化水素が外殻を透過して外に漏れだすことがあるので、大気汚染が懸念される。
最近、発泡剤としての水を含んだ吸収性樹脂からなるコア部と、熱可塑性樹脂からなるシェルとから構成された熱膨張マイクロスフェアー（特許文献２参照）が開発されている。しかし、この熱膨張マイクロスフェアーにおいて、水は熱可塑性樹脂を透過しやすいために、内包された水は保持されにくく、加熱膨張する前に抜け出てしまうという問題がある。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００３】
【特許文献１】米国特許第３６１５９７２号明細書
【特許文献２】特開２００９－６７８９８号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】

本発明の目的は、可燃性が低く、発泡剤として作用する水の揮散が長期間保管しても抑制され、基材の軽量化を図ることができる水内包粒子、その製造方法および用途を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【０００５】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、水を含んだ吸収性樹脂の表面に金属を含む架橋層を形成することによって、上記課題が達成できることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明にかかる水内包粒子は、水を含有する吸水性樹脂からなるコア部と、前記コア部を被覆する金属を含む架橋層とから構成される。

【０００６】

この水内包粒子が以下の（１）～（４）に示す要件を少なくとも１つ満足すると好ましい。

（１）前記金属が周期表３～１４族に属する。

（２）前記コア部がカルボキシル基含有単量体を必須とする重合性成分を重合して得られる吸水性樹脂からなり、前記架橋層が金属を含有する有機化合物と前記カルボキシル基との反応によって形成される層である。

（３）前記金属の重量割合が前記水内包粒子の乾燥粒子の重量に対して０．０５～１５重量％である。

（４）含水率が粒子全体の５～４０重量％である。

【０００７】

本発明にかかる水内包粒子の製造方法は、金属を含有する有機化合物で、水を含有する吸水性樹脂からなる原料粒子Ｂの表面に架橋層を形成する工程Ｃを含む製造方法である。

この水内包粒子の製造方法が以下の（Ａ）～（Ｄ）に示す要件を少なくとも１つ満足すると好ましい。

【０００８】

（Ａ）前記吸水性樹脂がカルボキシル基含有単量体を必須とする重合性成分を重合して得られる樹脂である。

（Ｂ）前記金属を含有する有機化合物が油溶性であり、前記金属が周期表３～１４族に属する。

（Ｃ）前記金属を含有する有機化合物が、下記一般式（１）で示される結合を少なくとも１つ有する化合物および／または金属アミノ酸化合物である。

Ｍ－Ｏ－Ｃ　　（１）

（但し、Ｍは周期表３～１４族に属する金属原子であり、炭素原子Ｃは酸素原子Ｏと結合し、酸素原子Ｏ以外には水素原子および／または炭素原子のみと結合している。）

（Ｄ）前記工程Ｃに先立ち、カルボキシル基含有単量体を必須とする重合性成分を重合して、得られた原料粒子Ａを単離する工程Ａと、前記原料粒子Ａに水を含ませて前記原料粒子Ｂを調製する工程Ｂとを行う。

本発明の組成物は、上記水内包粒子および／または上記製造方法で得られる水内包粒子と、基材成分とを含む組成物である。

本発明の成形物は、上記組成物を成形してなる成形物である。

【発明の効果】

【０００９】

本発明の水内包粒子は、可燃性が低く、発泡剤として作用する水の揮散が長期間保管しても抑制されており、基材の軽量化を図ることができる。

本発明の水内包粒子の製造方法は、上記水内包粒子を効率よく製造することができる。

【００１０】

本発明の組成物は、上記水内包粒子を含有するので、可燃性が低く、発泡剤として作用する水の揮散が長期間保管しても抑制されており、基材の軽量化を図ることができる。

本発明の成形物は、上記組成物を成形して得られるので、製造時に安全性が高く、軽量

である。
【図面の簡単な説明】
【００１１】
【図１】水内包粒子の一例を示す概略図である。
【図２】発泡シートの成形温度と真比重との関係を示すグラフである。
【発明を実施するための形態】
【００１２】
〔水内包粒子の製造方法〕
本発明の水内包粒子の製造方法は、金属を含有する有機化合物で水を含有する吸水性樹脂からなる原料粒子Ｂを表面処理する工程Ｃを含む製造方法である。以下では、簡単のために、「金属を含有する有機化合物」を「金属含有有機化合物」ということがある。
本発明の水内包粒子の製造方法は、前記工程Ｃに先立って、カルボキシル基含有単量体を必須とする重合性成分を重合して、得られた原料粒子Ａを単離する工程Ａと、前記原料粒子Ａに水を含ませて前記原料粒子Ｂを調製する工程Ｂとをさらに含むものであってもよい。
以下では、工程Ａおよび工程Ｂについて先に説明した上で、工程Ｃを詳しく説明する。
【００１３】
（工程Ａ）
工程Ａは、重合性成分を重合して原料粒子Ａを得て、単離する工程である。
重合性成分は、カルボキシル基含有単量体を必須とする。カルボキシル基含有単量体は、遊離カルボキシル基を１分子当たり１個以上有するものであれば特に限定はないが、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸等の不飽和モノカルボン酸；マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、シトラコン酸、クロロマレイン酸等の不飽和ジカルボン酸；不飽和ジカルボン酸の無水物；マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノブチル等の不飽和ジカルボン酸モノエステル等が挙げられる。これらのカルボキシル基含有単量体は、１種または２種以上を併用してもよい。カルボキシル基含有単量体は、一部または全部のカルボキシル基が重合時に中和されていてもよい。上記カルボキシル基含有単量体のうち、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸およびイタコン酸が好ましく、アクリル酸およびメタクリル酸がさらに好ましく、メタクリル酸が特に好ましい。
【００１４】
重合性成分に占めるカルボキシル基含有単量体の重量割合は、水が十分に保持され、その揮散抑制や、工程Ｃで用いる金属含有有機化合物に対する高い反応性という観点からは、好ましくは１０重量％以上、より好ましくは３０重量％以上、さらに好ましくは５０重量％以上、特に好ましくは８０重量％以上である。カルボキシル基含有単量体の重量割合の上限は１００重量％である。カルボキシル基含有単量体の重量割合が１０重量％未満であると、水の十分な保持性や、その揮散抑制の効果が十分に得られないことがある。
重合性成分は、カルボキシル基含有単量体を必須成分とし、その他の単量体成分を１種または２種以上併用してもよい。その他の単量体成分としては、特に限定はないが、たとえば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、フマロニトリル等のニトリル系単量体；塩化ビニル等のハロゲン化ビニル系単量体；塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン系単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル系単量体；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、ｔ－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、ステアリル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル系単量体；アクリルアミド、置換アクリルアミド、メタクリルアミド、置換メタクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド系単量体；Ｎ－フェニルマレイミド、Ｎ－シクロヘキシルマレイミ

ド等のマレイミド系単量体；スチレン、α－メチルスチレン等のスチレン系単量体；エチレン、プロピレン、イソブチレン等のエチレン不飽和モノオレフイン系単量体；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル系単量体；ビニルメチルケトン等のビニルケトン系単量体；Ｎ－ビニルカルバゾール、Ｎ－ビニルピロリドン等のＮ－ビニル系単量体；ビニルナフタリン塩等を挙げることができる。なお、（メタ）アクリルは、アクリルまたはメタクリルを意味する。

【００１５】

重合性成分は、上記に示すカルボキシル基含有単量体やその他の単量体成分以外に、重合性二重結合を２個以上有する重合性単量体（架橋剤）を含んでいてもよい。架橋剤を用いて重合することにより、３次元網目構造を形成し水の十分な保持性を高めることができる。

架橋剤としては、特に限定はないが、たとえば、ジビニルベンゼン等の芳香族ジビニル化合物；メタクリル酸アリル、トリアクリルホルマール、トリアリルイソシアネート、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、１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，９－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、ＰＥＧ＃２００ジ（メタ）アクリレート、ＰＥＧ＃６００ジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスルトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスルトールヘキサアクリレート、２－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオールジアクリレート等のジ（メタ）アクリレート化合物等を挙げることができる。これらの架橋剤は、１種または２種以上を併用してもよい。

【００１６】

架橋剤の量については、特に限定はないが、架橋剤の重量割合が小さいと、吸水性樹脂の架橋密度が低くなり、架橋によって形成される３次元の網目が大きくなるため、水の吸収力が高まる。しかし、架橋剤の重量割合が小さすぎるとゲル強度が保てなくなるという観点からは、重合性成分に占める架橋剤の重量割合は、好ましくは０．０１～５重量％、さらに好ましくは０．１～２重量％、特に好ましくは０．２～１重量％である。

工程Ａにおいては、重合性成分を重合開始剤の存在下で重合させることが好ましい。重合開始剤としては、特に限定はないが、過酸化物やアゾ化合物等を挙げることができる。

【００１７】

過酸化物としては、たとえば、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ－ｓｅｃ－ブチルパーオキシジカーボネートおよびジ－２－エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ－２－オクチルパーオキシジカーボネート、ジベンジルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート；ｔ－ブチルパーオキシピバレート、ｔ－ヘキシルパーオキシピバレート、１－シクロヘキシル－１－メチルエチルパーオキシネオデカノエート、ｔ－ブチルパーオキシ３，５，５－トリメチルヘキサノエート等のパーオキシエステル；ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド等を挙げることができる。

アゾ化合物としては、たとえば、２，２′－アゾビス（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル）、２，２′－アゾビスイソブチロニトリル、２，２′－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、２，２′－アゾビス（２－メチルプロピオネート）、２，２′－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）等を挙げることができる。上記重合開始剤のなかでも、パーオキシジカーボネートが好ましい。

【００１８】

これらの重合開始剤は、１種または２種以上を併用してもよい。重合開始剤としては、重合性成分に対して可溶な油溶性の重合開始剤が好ましい。

重合開始剤の量については、特に限定はないが、前記重合性成分１００重量部に対して、０．３～８重量部であると好ましい。

【００１９】

工程Ａでは、連鎖移動剤等の存在下で重合してもよい。

工程Ａでは、通常、水性分散媒中で重合が行われる。水性分散媒中で重合性成分等を分

散させ、重合性成分を含む微細な液滴を形成させ、重合させることによって、粒子状の原料粒子Ａを効率良く製造することができる。

【００２０】

水性分散媒は、イオン交換水等の水を主成分とする媒体であり、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコールや、アセトン等の親水性有機性の溶媒をさらに含有してもよい。水性分散媒は、電解質をさらに含有してもよい。電解質としては、たとえば、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸アンモニウム、炭酸ナトリウム等を挙げることができる。これらの電解質は、１種または２種以上を併用してもよい。電解質の含有量については、特に限定はないが、水性分散媒１００重量部に対して０．１～５０重量部含有するのが好ましい。

水性分散媒は、水酸基、カルボン酸（塩）基およびホスホン酸（塩）基から選ばれる親水性官能基とヘテロ原子とが同一の炭素原子に結合した構造を有する水溶性１，１－置換化合物類、重クロム酸カリウム、亜硝酸アルカリ金属塩、金属（ＩＩＩ）ハロゲン化物、ホウ酸、水溶性アスコルビン酸類、水溶性ポリフェノール類、水溶性ビタミンＢ類および水溶性ホスホン酸（塩）類から選ばれる少なくとも１種の水溶性化合物を含有してもよい。なお、本発明における水溶性とは、水１００ｇあたり１ｇ以上溶解する状態であることを意味する。

【００２１】

水性分散媒中に含まれる水溶性化合物の量については、特に限定はないが、重合性成分１００重量部に対して、好ましくは０．０００１～１．０重量部、さらに好ましくは０．０００３～０．１重量部、特に好ましくは０．００１～０．０５重量部である。水溶性化合物の量が少なすぎると、水性分散媒中に溶出した重合性成分の重合抑制効果が十分に得られないことがある。一方、水溶性化合物の量が多すぎると、重合速度が低下し、原料である重合性成分の残存量が増加することがある。

水性分散媒は、電解質や水溶性化合物以外に、分散安定剤や分散安定補助剤を含有していてもよい。

【００２２】

分散安定剤としては、特に限定はないが、たとえば、第三リン酸カルシウム、複分解生成法により得られるピロリン酸マグネシウム、ピロリン酸カルシウムや、コロイダルシリカ、アルミナゾル等を挙げることができる。これらの分散安定剤は、１種または２種以上を併用してもよい。

分散安定剤の配合量は、重合性成分１００重量部に対して、好ましくは０．１～２０重量部、さらに好ましくは０．５～１０重量部である。

【００２３】

分散安定補助剤としては、特に限定はないが、たとえば、高分子タイプの分散安定補助剤、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両性イオン界面活性剤、ノニオン性界面活性剤等の界面活性剤を挙げることができる。これらの分散安定補助剤は、１種または２種以上を併用してもよい。

水性分散媒は、たとえば、水（イオン交換水）に、水溶性化合物とともに、必要に応じて分散安定剤および／または分散安定補助剤等を配合して調製される。重合時の水性分散媒のｐＨは、水溶性化合物、分散安定剤、分散安定補助剤の種類によって適宜決められる。

【００２４】

工程Ａでは、水酸化ナトリウムおよび塩化亜鉛の存在下で重合を行ってもよい。

工程Ａでは、所定粒子径の球状油滴が調製されるように油性混合物を水性分散媒中に乳化分散させる。

【００２５】

油性混合物を乳化分散させる方法としては、たとえば、ホモミキサー（たとえば、特殊機化工業株式会社製）等により攪拌する方法や、スタティックミキサー（たとえば、株式会社ノリタケエンジニアリング社製）等の静止型分散装置を用いる方法、膜乳化法、超音

波分散法等の一般的な分散方法を挙げることができる。
次いで、油性混合物が球状油滴として水性分散媒に分散された分散液を加熱することにより、懸濁重合を開始する。重合反応中は、分散液を攪拌するのが好ましく、その攪拌は、たとえば、単量体の浮上や重合後の原料粒子Ａの沈降を防止できる程度に緩く行えばよい。
【００２６】
重合温度は、重合開始剤の種類によって自由に設定されるが、好ましくは３０～１００℃、さらに好ましくは４０～９０℃の範囲で制御される。反応温度を保持する時間は、０．１～２０時間程度が好ましい。
原料粒子Ａは、以上説明した工程Ａで得られると好ましいが、その調製方法を限定するわけではない。
【００２７】
このようにして、工程Ａで得られた重合液に対して、通常の分離方法、たとえば、吸引濾過、遠心分離、遠心濾過等の操作により、原料粒子Ａを水性分散媒から分離する。さらに、分離後に得られた原料粒子Ａの含液ケーキを気流乾燥、減圧加熱乾燥等の操作により、原料粒子Ａを乾燥状態で得ることができる。
乾燥後の原料粒子Ａの水分は特に限定されないが、工程Ｂにおける有機溶媒中での分散性を高め、水を均一に吸収させる観点からは、原料粒子Ａ全体の２０％以下であることが好ましい。
【００２８】
原料粒子Ａの平均粒子径は特に限定されないが、好ましくは１～１００μｍ、より好ましは２～８０μｍ、さらに好ましくは３～６０μｍ、特に好ましくは５～５０μｍである。平均粒子径が１００μｍ超であると、基材と水内包粒子とを含む組成物を成形して得られる成形物の強度が低下することがある。一方、平均粒子径が１μｍ未満であると、得られる水内包粒子の表面積が大きくなるため、水の長期間の保持性が低下することがあり、また、基材と水内包粒子とを含む組成物中で水内包粒子の分散性が低下することがある。
原料粒子Ａは、上記に示した工程Ａ以外にも、たとえば、溶液重合、乳化重合、分散重合等の公知の重合法や、吸水性樹脂架橋物をジェットミル等の装置等により機械的に粉砕するという方法等で得ることもできる。
【００２９】
（工程Ｂ）
工程Ｂは、工程Ａで単離された原料粒子Ａに水を含ませて原料粒子Ｂを調製する工程である。
工程Ｂは、たとえば、原料粒子Ａおよび水を有機溶媒中で混合して行われる。
【００３０】
有機溶媒としては、特に限定はないが、水と相溶および／または混和しない有機溶媒が好ましい。このような有機溶媒としては、たとえば、１，１－ジクロロエタン、１，２－ジクロロエタン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素；１－ノナナール、メチルエチルケトン等のケトン；サリチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、オクタナール等のアルデヒド；ヘプタン酸エチル、酢酸イソアミル、酢酸オクチル、サリチル酸メチル等のエステル；炭化水素等が挙げられるが、その中でも炭化水素がさらに好ましい。
炭化水素としては、たとえば、イソブタン、シクロブタン、ペンタン、イソペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、イソヘキサン（２－メチルペンタン、３－メチルペンタン、２，２－ジメチルブタン、２，３－ジメチルブタン）、シクロヘキサン、ヘプタン、イソヘプタン（２，２，３－トリメチルブタン、２，２－ジメチルペンタン、２，３－ジメチルペンタン、２，４－ジメチルペンタン、２－メチルヘキサン）、３－エチルペンタン、３－メチルヘキサン、１，１，２，２－テトラメチルシクロプロパン、イソオクタン、オクタン、デカン、テトラデカン、アイコサン、イソブチルシクロヘキサン、ブチルシクロヘキサン、シクロデカン、ノルマルペンチルシクロペンタン、ｔｅｒｔ－ブチルシクロヘ

キサン、ｔｒａｎｓ－１－イソプロピル－４－メチルシクロヘキサン、ウンデカン、アミルシクロヘキサン、ドデカン、イソドデカン（２，２，４，６，６－ペンタメチルヘプタン、２－メチルウンデカン）、３－メチルウンデカン、シクロドデカン、ヘキシルシクロヘキサン、トリデカン、４－メチルドデカン、ペンチルシクロヘキサン、テトラデカン、ノルマルオクチルシクロヘキサン、ペンタデカン、ノニルシクロヘキサン、ヘキサデカン、７－メチルトリデカン、イソヘキサデカン（２，２，４，４，６，８，８－ヘプタメチルノナンヘキサデカン）、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、１，２－ジメチルベンゼン、フラン、ピロール、シクロペンタジエン、１－メチルエチルベンゼン、１，２，４－トリメチルベンゼン、１，２，３－トリメチルベンゼン、１，３，５－トリメチルベンゼン、オクタデカン、デシルシクロヘキサン、ヘプタデカン、２，６，１０，１４－テトラメチルペンタデカン、イソエイコサン等を挙げることができる。

【００３１】

これらの炭化水素でも、沸点が１２０℃以上のものが、工程Ｃにおける処理温度よりも高い沸点を有する炭化水素が望まれるため好ましい。沸点が１２０℃以上の炭化水素としては、たとえば、オクタン、デカン、テトラデカン、アイコサン、イソブチルシクロヘキサン、ブチルシクロヘキサン、シクロデカン、ノルマルペンチルシクロペンタン、ｔｅｒｔ－ブチルシクロヘキサン、ｔｒａｎｓ－１－イソプロピル－４－メチルシクロヘキサン、ウンデカン、アミルシクロヘキサン、ドデカン、イソドデカン（２，２，４，６，６－ペンタメチルヘプタン、２－メチルウンデカン）、３－メチルウンデカン、シクロドデカン、ヘキシルシクロヘキサン、トリデカン、４－メチルドデカン、ペンチルシクロヘキサン、テトラデカン、ノルマルオクチルシクロヘキサン、ペンタデカン、ノニルシクロヘキサン、ヘキサデカン、７－メチルトリデカン、イソヘキサデカン（２，２，４，４，６，８，８－ヘプタメチルノナンヘキサデカン）、オクタデカン、デシルシクロヘキサン、ヘプタデカン、２，６，１０，１４－テトラメチルペンタデカン、イソエイコサン、エチルベンゼン、１，２－ジメチルベンゼン、１，２，４－トリメチルベンゼン、１，２，３－トリメチルベンゼン、１，３，５－トリメチルベンゼン等が挙げられる。

これらの炭化水素でも、炭素数９未満の炭化水素では、原料粒子Ａに含浸してしまい、含浸した有機溶媒が発泡剤として作用することによって可燃性の問題が生じることがあるので、沸点が１２０℃以上で、且つ、炭素数９以上の炭化水素がよい。このような炭化水素としては、たとえば、デカン、テトラデカン、ヘキサデカン、イソドデカン、アイコサン、７－メチルトリデカン、ウンデカン、ドデカン、テトラデカン、トリデカン、ペンタデカン、ヘプタデカン、オクタデカン、１，２，４－トリメチルベンゼン、１，２，３－トリメチルベンゼン、１，３，５－トリメチルベンゼン等が挙げられる。

【００３２】

工程Ｂにおける原料粒子Ａの添加量は特に限定はないが、有機溶媒１００重量部に対し、好ましくは１～５０重量部、より好ましくは３～４０重量部、さらに好ましくは５～３５重量部である。

工程Ｂで用いられる水のｐＨは、特に限定はないが、水の吸収効率向上、および、後述する工程Ｃにおける金属含有有機化合物との反応性の観点から、好ましくは３～１２、さらに好ましくは５～１２、特に好ましくは８～１０である。水のｐＨが３未満の場合、工程Ｂの時間が長くなることがある。一方、水のｐＨが１２超であると、金属含有有機化合物との反応性が低下することがある。

【００３３】

工程Ｂで用いられる水のｐＨは、たとえば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ性物質や、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸等の酸性物質を用いて調整されていてもよい。

水の添加量は、原料粒子Ａ１００重量部に対して５～６５重量部が好ましい。水の添加量が５重量部未満の場合、理論量通りの含水率が得られないことがある。一方、水の添加量が６５重量部を超える場合、得られる原料粒子Ｂ同士が引っ付いて合一してしまうことがあるため、次の工程Ｃで得られる水内包粒子表面に均一に架橋層が形成されず、水の揮

散が十分に抑制されないことがある。

【００３４】

原料粒子Ｂの調製工程は、攪拌下で行われることが好ましく、その攪拌は、たとえば、原料粒子Ａの沈降を防止できる程度に緩く行えばよい。

工程Ｂの所要時間については、特に限定はないが、原料粒子Ａと水とが接触し、原料粒子Ａが徐々に水を含浸していくので、好ましくは１５分間以上、さらに好ましくは３０分間以上である。工程Ｂの所要時間が１５分間より短時間であると、十分に水を含浸しないことがある。

工程Ｂの処理温度については特に限定はないが、水が液体状態であることが好ましいことから、好ましくは５～８０℃、より好ましくは１５～５０℃、さらに好ましくは２０～４０℃である。

【００３５】

（工程Ｃ）

工程Ｃは、金属含有有機化合物で原料粒子Ｂの表面に架橋層を形成する工程である。原料粒子Ｂは、水を含有する吸水性樹脂からなる。

この吸水性樹脂が、カルボキシル基含有単量体を必須とする重合性成分を重合して得られる樹脂であると好ましい。なお、カルボキシル基含有単量体を必須とする重合性成分については、既に上記で説明したとおりである。

【００３６】

原料粒子Ｂのカルボキシル基は、その一部または全部が中和された状態であるカルボキシレート基であってもよい。

原料粒子Ｂの含水率について、特に限定はないが、好ましくは粒子全体の５～４０重量％、さらに好ましくは１０～３５重量％、特に好ましくは１５～３０重量％である。原料粒子Ｂの含水率が５重量％未満の場合、基材の軽量化が十分に行えないことがある。一方、原料粒子Ｂの含水率が４０重量％を超える場合、原料粒子Ｂ同士が引っ付いて合一してしまうことがあるため、得られる水内包粒子表面に均一に架橋層が形成されず、水の揮散が十分に抑制されないことがある。

【００３７】

原料粒子Ｂの平均粒子径は特に限定されないが、好ましくは１～１００μｍ、より好ましは２～８０μｍ、さらに好ましくは３～６０μｍ、特に好ましくは５～５０μｍである。平均粒子径が１００μｍ超であると、基材と水内包粒子とを含む組成物を成形して得られる成形物の強度が低下することがある。一方、平均粒子径が１μｍ未満であると、得られる水内包粒子の比表面積が大きくなるため、水の長期間の保持性が低下することがあり、また、基材と水内包粒子とを含む組成物中で水内包粒子の分散性が低下することがある。

原料粒子Ｂとしては、工程Ａおよび工程Ｂを経て製造されたものが、その平均粒子径や含水率の調整を容易にできるために好ましい。しかし、原料粒子Ｂの製造方法は、上記工程Ａおよび工程Ｂに限定されるものではなく、たとえば、カルボキシル基含有単量体を必須とする重合性成分を重合して得られる吸水性樹脂の塊を粉砕して粒子化する製造方法等でもよい。ここで、吸水性樹脂中のカルボキシル基は、アルカリ性物質等で一部または全部が中和されていてもよい。

【００３８】

金属含有有機化合物は、水溶性および油溶性のいずれでもよいが、原料粒子Ｂの表面に架橋層を形成する効率を高めるためには、金属含有有機化合物が油溶性であると好ましい。ここで、油溶性とは、トルエン１００ｇあたり１ｇ以上溶解する状態であることを意味する。

金属含有有機化合物に含まれる金属は、周期表３～１４族に属する金属であれば特に限定はなく、たとえば、スカンジウム、イッテルビウム、セリウム等の３族金属；チタン、ジルコニウム、ハフニウム等の４族金属；バナジウム、ニオビウム、タンタル等の５族金属；クロム、モリブデン、タングステン等の６族金属；マンガン、レニウム等の７族金属

；鉄、ルテニウム、オスミウム等の８族金属；コバルト、ロジウム等の９族金属；ニッケル、パラジウム等の１０族金属；銅、銀、金等の１１族金属；亜鉛、カドミウム等の１２族金属；アルミニウム、ガリウム等の１３族金属；スズ、鉛等の１４族金属等を挙げることができる。これらの金属は１種または２種以上を併用してもよい。上記金属の分類は、社団法人日本化学会発行の「化学と教育」、５４巻、４号（２００６年）の末尾に綴じこまれた「元素の周期表（２００５）」（２００６日本化学会原子量小委員会）に基づいている。

【００３９】

これらの金属のうちでも、遷移金属（３～１１族に属する金属）が好ましく、４～５族に属する金属がさらに好ましい。

遷移金属としては、たとえば、スカンジウム、イッテルビウム、セリウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオビウム、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、銅、銀、金等が挙げられる。その中でも、スカンジウム、イッテルビウム、ジルコニウム、チタン、バナジウム、ニオビウム、クロム、モリブデン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、銅、銀等の周期表４～５周期に属する遷移金属が好ましく、チタン、ジルコニウムおよびバナジウム等であると、水の揮散が十分に抑制されるのでさらに好ましい。

【００４０】

上記金属の原子価数については、特に限定はないが、１金属原子当りの架橋効率が高いという点で、２～５価が好ましく、３～５価がさらに好ましく、４～５価が特に好ましい。原子価数が１価であると、水内包粒子の耐溶剤性が低くなることがある。また、６価以上であると架橋効率が下がることがあり好ましくない。

金属含有有機化合物を構成する金属種およびその原子価数の組合せとしては、耐熱性向上の観点からは、亜鉛（ＩＩ）、カドミウム（ＩＩ）、アルミニウム（ＩＩＩ）、バナジウム（ＩＩＩ）、イッテルビウム（ＩＩＩ）、チタン（ＩＶ）、ジルコニウム（ＩＶ）、鉛（ＩＶ）、セリウム（ＩＶ）、バナジウム（Ｖ）、ニオビウム（Ｖ）、タンタル（Ｖ）等が好ましい。

【００４１】

前記金属含有有機化合物が、下記一般式（１）で示される結合を少なくとも１つ有する化合物および／または金属アミノ酸化合物であると好ましい。

Ｍ－Ｏ－Ｃ　　（１）

（但し、Ｍは周期表３～１４族に属する金属原子であり、炭素原子Ｃは酸素原子Ｏと結合し、酸素原子Ｏ以外には水素原子および／または炭素原子のみと結合している。）

まず、一般式（１）で示される結合を少なくとも１つ有する化合物を詳しく説明する。

【００４２】

－一般式（１）で示される結合を少なくとも１つ有する化合物－

一般式（１）で示される金属原子－酸素原子間の結合（Ｍ－Ｏ間の結合）は、イオン結合、共有結合（配位結合を含む）のいずれであってもよいが、共有結合が好ましい。

上記一般式（１）で示される結合を少なくとも１つ有する化合物が、金属－アルコキシド結合および／または金属－アリールオキシド結合を有する化合物であると、水の揮散に対する高い抑制効果を水内包粒子に付与することができる。以下では、簡単のために、「金属－アルコキシド結合および／または金属－アリールオキシド結合」を「ＭＯ結合」と記載し、「金属－アルコキシド結合および／または金属－アリールオキシド結合を有する化合物」を「ＭＯ化合物」と記載することがある。

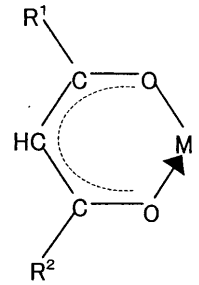
【００４３】

ＭＯ化合物は、金属－アルコキシド結合または金属－アリールオキシド結合を少なくとも１つ有する化合物である。ＭＯ化合物は、金属－Ｏ－Ｃ＝Ｏ結合（金属－アシレート結合）、金属－ＯＣＯＮ結合（金属－カーバメート結合）、金属＝Ｏ結合（金属オキシ結合）や、以下の一般式（２）（式中、$Ｒ^{1}$、$Ｒ^{2}$は互いに同一であっても、相異していても

良い有機基である。）に示した金属－アセチルアセトナート結合等の、ＭＯ結合ではない金属に対する結合をさらに有していてもよい。Ｍは金属を示す。

【００４４】

【化１】



（２）

【００４５】

上記でも明らかであるが、ＭＯ結合と金属－Ｏ－Ｃ＝Ｏ結合（金属－アシレート結合）とは相違する概念であって、金属－Ｏ－Ｃ＝Ｏ結合（金属－アシレート結合）にはＭＯ結合はない。

ＭＯ化合物は、たとえば、以下に示す化合物（１）～化合物（４）の４つに分類される。

【００４６】

化合物（１）：

化合物（１）は、金属アルコキシドおよび金属アリールオキシドであり、たとえば、以下の化学式（Ａ）で示される化合物である。

$$M(OR)_n \qquad (A)$$

（但し、Ｍは金属を示し；ｎは金属Ｍの原子価数であり；Ｒは炭素数１～２０の炭化水素基であり、ｎ個あるそれぞれの炭化水素基は、同一であっても異なっていてもよく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。）

【００４７】

化合物（１）において、Ｍ（金属）およびｎ（原子価数）は上記で説明したとおりである。

また、Ｒは、脂肪族であっても芳香族であってもよく、飽和であっても不飽和であってもよい。Ｒとしては、たとえば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、２－エチルヘキシル基、アリル基、ｎ－デシル基、トリデシル基、ステアリル基、シクロペンチル基等の脂肪族炭化水素基；フェニル基、トルイル基、キシリル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素基等が挙げられる。

【００４８】

化合物（１）としては、たとえば、ジエトキシ亜鉛、ジイソプロポキシ亜鉛等の亜鉛（ＩＩ）アルコキシド＊；カドミウムジメトキシド＊、カドミウムジエトキシド＊等のカドミウム（ＩＩ）アルコキシド＊；アルミニウムトリイソプロポキシド＊、アルミニウムトリエトキシド＊等のアルミニウム（ＩＩＩ）アルコキシド＊；バナジウムトリエトキシド＊、バナジウムトリイソプロポキシド＊等のバナジウム（ＩＩＩ）アルコキシド＊；イッテルビウムトリエトキシド＊、イッテルビウムトリイソプロポキシド＊等のイッテルビウム（ＩＩＩ）アルコキシド＊；テトラメトキシチタン＊、テトラエトキシチタン＊、テトライソプロポキシチタン＊、テトラノルマルプロポキシチタン＊、テトラノルマルブトキシドチタン＊、テトラキス（２－エチルヘキシルオキシ）チタン＊、テトラフェノキシチタン＊等のチタン（ＩＶ）アルコキシド＊；テトラメトキシジルコニウム＊、テトラエトキシジルコニウム＊、テトライソプロポキシジルコニウム＊、テトラノルマルプロポキシジルコニウム＊、テトラノルマルブトキシジルコニウム＊、テトラキス（２－エチルヘキシルオキシ）ジルコニウム＊、テトラフェノラートジルコニウム＊等のジルコニウム（ＩＶ）アルコキシ＊；テトラノルマルプロポキシ鉛＊、テトラノルマルブトキシ鉛＊等の鉛

（ＩＶ）アルコキシド＊；テトラメトキシセリウム＊、テトラエトキシセリウム＊、テトライソプロポキシセリウム＊、テトラノルマルプロポキシセリウム＊、テトラノルマルブトキシセリウム＊、テトラキス（２－エチルヘキシルオキシ）セリウム＊、テトラフェノラートセリウム＊等のセリウム（ＩＶ）アルコキシド＊；ニオビウムペンタメトキシド＊、ニオビウムペンタエトキシド＊、ニオビウムペンタブトキシド＊等のニオビウム（Ｖ）アルコキシド＊；トリメトキシオキシバナジウム＊、トリエトキシオキシバナジウム＊、トリ（ｎ－プロポキシ）オキシバナジウム＊、イソプロポキシオキシバナジウム＊、トリ（ｎ－ブトキシド）オキシバナジウム＊、イソブトキシオキシバナジウム＊等のアルコキシオキシバナジウム（Ｖ）＊；その他、タンタル、マンガン、コバルト、銅等の金属の金属アルコキシド＊等が挙げられる。

上記および以下に示す金属含有有機化合物の例示のうちで、化合物名の末尾に「＊」印があるものは、油溶性である。

【００４９】

化合物（２）：

化合物（２）は上記化合物（１）のオリゴマーおよびポリマーであり、一般には化合物（１）を縮合して得られるものである。化合物（２）は、たとえば、以下の化学式（Ｂ）で示される化合物である。化学式（Ｂ）では、部分的に加水分解した構造を示している。

$$RO[-M(OR)_2O-]_{x-1}R \qquad (B)$$

（但し、ＭおよびＲは化学式（Ａ）と同じ；ｘが２以上の整数である。）

【００５０】

化合物（２）の分子量については、特に限定はないが、数平均分子量が好ましくは２００～５０００、特に好ましくは３００～３０００である。数平均分子量が２００未満は架橋効率が低くなることがある。一方、数平均分子量が５０００超では架橋度合いのコントロールが難しくなることがある。

化合物（２）としては、たとえば、化学式（Ｂ）でｘ＝２～１５を満足するチタンアルコキシポリマー＊やチタンアルコキシダイマー＊等が挙げられる。

【００５１】

化合物（２）の具体例としては、たとえば、ヘキサメチルジチタネート＊、オクタメチルトリチタネート＊等のチタンメトキシポリマー＊；ヘキサエチルジチタネート＊、オクタエチルトリチタネート＊等のチタンエトキシポリマー＊；ヘキサイソプロピルジチタネート＊、オクタイソプロピルトリチタネート＊、ヘキサノルマルプロピルジチタネート＊、オクタノルマルプロピルトリチタネート＊等のチタンプロポキシポリマー＊；ヘキサブチルジチタネート＊、オクタブチルトリチタネート＊等のチタンブトキシポリマー＊；ヘキサフェニルジチタネート＊、オクタフェニルトリチタネート＊等のチタンフェノキシポリマー＊；ポリヒドロキシチタンステアレート（化学式：$i-C_3H_7O[Ti(OH)(OCOC_{17}H_{35})O]_n-i-C_3H_7$）＊等のアルコキシチタン－アシレートポリマー＊；チタンメトキシダイマー＊、チタンエトキシダイマー＊、チタンブトキシダイマー＊、チタンフェノキシダイマー＊等、チタンアルコキシダイマー＊等が挙げられる。

【００５２】

化合物（３）：

化合物（３）は、ＭＯ結合を有する金属キレート化合物である。化合物（３）は、ＭＯ結合を少なくとも１つ有し、且つ、ヒドロキシル基、ケト基、カルボキシル基およびアミノ基から選ばれる少なくとも１種の電子供与性基を有する配位子化合物がＭに配位した金属キレート化合物である。配位子化合物には、電子供与性基が１個以上あればよいが、２～４個あるものが好ましい。化合物（３）には、ＭＯ結合、Ｍおよび配位子化合物が複数個あってもよい。

配位子化合物としては、特に限定はないが、たとえば、アルカノールアミン類、カルボン酸類、ヒドロキシカルボン酸（塩）類、β－ジケトン、β－ケトエステル、ジオール類およびアミノ酸類等が挙げられる。

【００５３】

アルカノールアミン類としては、たとえば、エタノールアミン、ジエタノールアミンおよびトリエタノールアミン等が挙げられる。
カルボン酸類としては、たとえば、酢酸等が挙げられる。
【００５４】
β－ケトエステルとしては、たとえば、アセト酢酸エチル等が挙げられる。
ジオール類としては、たとえば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、３－メチル－１，３ブンタンジオール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，３－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、ヘキシレングリコール、オクチレングリコール等が挙げられる。
【００５５】
配位子化合物がアルカノールアミン類である化合物（３）としては、たとえば、チタンテトラキス（ジエタノールアミネート）＊、イソプロポキシチタントリス（ジエタノールアミネート）＊、ジイソプロポキシチタンビス（ジエタノールアミネート）＊、トリイソプロポキシチタンモノ（ジエタノールアミネート）＊、ジブトキシチタンビス（ジエタノールアミネート）＊、チタンテトラキス（トリエタノールアミネート）＊、ジメトキシチタンビス（トリエタノールアミネート）＊、ジエトキシチタンビス（トリエタノールアミネート）＊、イソプロポキシチタントリス（トリエタノールアミネート）＊、ジイソプロポキシチタンビス（トリエタノールアミネート）＊、トリイソプロポキシチタンモノ（トリエタノールアミネート）＊、ジ－ｎ－ブトキシチタンビス（トリエタノールアミネート）＊等のアルカノールアミン－アルコキシチタンキレート化合物＊；ジルコニウムテトラキス（ジエタノールアミネート）＊、イソプロポキシジルコニウムトリス（ジエタノールアミネート）＊、ジイソプロポキシジルコニウムビス（ジエタノールアミネート）＊、トリイソプロポキシジルコニウムモノ（ジエタノールアミネート）＊、ジブトキシジルコニウムビス（ジエタノールアミネート）＊、ジルコニウムテトラキス（トリエタノールアミネート）＊、ジメトキシジルコニウムビス（トリエタノールアミネート）＊、ジエトキシジルコニウムビス（トリエタノールアミネート）＊、イソプロポキシジルコニウムトリス（トリエタノールアミネート）＊、ジイソプロポキシジルコニウムビス（トリエタノールアミネート）＊、トリイソプロポキシジルコニウムモノ（トリエタノールアミネート）＊、ジ－ｎ－ブトキシジルコニウムビス（トリエタノールアミネート）＊等のアルカノールアミン－アルコキシジルコニウムキレート化合物＊；セリウムテトラキス（ジエタノールアミネート）＊、イソプロポキシセリウムトリス（ジエタノールアミネート）＊、ジイソプロポキシセリウムビス（ジエタノールアミネート）＊、トリイソプロポキシセリウムモノ（ジエタノールアミネート）＊、ジブトキシセリウムビス（ジエタノールアミネート）＊、セリウムテトラキス（トリエタノールアミネート）＊、ジメトキシセリウムビス（トリエタノールアミネート）＊、ジエトキシセリウムビス（トリエタノールアミネート）＊、イソプロポキシセリウムトリス（トリエタノールアミネート）＊、ジイソプロポキシセリウムビス（トリエタノールアミネート）＊、トリイソプロポキシセリウムモノ（トリエタノールアミネート）＊、ジ－ｎ－ブトキシセリウムビス（トリエタノールアミネート）＊等のアルカノールアミン－アルコキシセリウムキレート化合物＊等が挙げられる。
【００５６】
配位子化合物がヒドロキシカルボン酸（塩）類である化合物（３）としては、たとえば、チタンラクテート、ジヒドロキシチタンビス（ラクテート）、ジヒドロキシチタンビス（ラクテート）モノアンモニウム塩、ジヒドロキシチタンビス（ラクテート）ジアンモニウム塩、ジヒドロキシチタンビス（グリコレート）、チタンラクテートアンモニウム塩等のヒドロキシカルボン酸（塩）－アルコキシチタンキレート化合物；ジルコニウムラクテート、モノヒドロキシジルコニウムトリス（ラクテート）、ジヒドロキシジルコニウムビス（ラクテート）、ジヒドロキシジルコニウムビス（ラクテート）モノアンモニウム塩、ジヒドロキシジルコニウムビス（ラクテート）ジアンモニウム塩、ジヒドロキシジルコニウムビス（グリコレート）、ジルコニウムラクテートアンモニウム塩等のヒドロキシカルボン酸（塩）－アルコキシジルコニウムキレート化合物；セリウムラクテート、モノヒド

ロキシセリウムトリス（ラクテート）、ジヒドロキシセリウムビス（ラクテート）、ジヒドロキシセリウムビス（ラクテート）モノアンモニウム塩、ジヒドロキシセリウムビス（ラクテート）ジアンモニウム塩、ジヒドロキシセリウムビス（グリコレート）、セリウムラクテートアンモニウム塩等のヒドロキシカルボン酸（塩）－アルコキシセリウムキレート化合物等が挙げられる。

【００５７】

配位子化合物がβ－ジケトンである化合物（３）としては、たとえば、亜鉛アセチルアセトネート＊等のアルコキシ亜鉛－β－ジケトンキレート化合物＊；アルミニウムアセチルアセトナート＊等のβ－ジケトン－アルコキシアルミニウムキレート化合物＊；バナジウムアセチルアセトナート＊等のβ－ジケトン－アルコキシバナジウムキレート化合物＊；チタンテトラキス（アセチルアセトナート）＊、ジメトキシチタンビス（アセチルアセトナート）＊、ジエトキシチタンビス（アセチルアセトナート）＊、ジイソプロポキシチタンビス（アセチルアセテート）＊、ジノルマルプロポキシチタンビス（アセチルアセトナート）＊、ジブトキシチタンビス（アセチルアセトナート）＊、チタンテトラキス（２，４－ヘキサンジオナト）＊、チタンテトラキス（３，５－ヘプタンジオナト）＊等のβ－ジケトンキレート－アルコキシチタン化合物＊；ジヒドロキシジルコニウムビス（アセチルアセトネート）＊、ジルコニウムテトラキス（アセチルアセトネート）＊、トリブトキシジルコニウムモノ（アセチルアセトネート）＊、ジブトキシジルコニウムビス（アセチルアセトネート）＊、モノブトキシジルコニウムトリス（アセチルアセトネート）＊等のβ－ジケトン－アルコキシジルコニウムキレート化合物＊；ジヒドロキシセリウムビス（アセチルアセトネート）＊、セリウムテトラキス（アセチルアセトネート）＊、トリブトキシセリウムモノ（アセチルアセトネート）＊、ジブトキシセリウムビス（アセチルアセトネート）＊、モノブトキシセリウムトリス（アセチルアセトネート）＊等のβ－ジケトン－アルコキシセリウムキレート化合物＊等が挙げられる。

配位子化合物がβ－ケトエステルである化合物（３）としては、たとえば、ジイソプロポキシチタンビス（エチルアセトアセテート）＊等のβ－ケトエステル－アルコキシチタンキレート化合物＊；ジブトキシジルコニウムビス（エチルアセトアセテート）＊等のβ－ケトエステル－アルコキシジルコニウムキレート化合物＊等が挙げられる。

【００５８】

配位子化合物がβ－ジケトンおよびβ－ケトエステルである化合物（３）としては、たとえば、モノブトキシチタンモノ（アセチルアセトネート）ビス（エチルアセトアセテート）＊等のアルコキシチタン－β－ジケトンおよびβ－ケトエステルキレート化合物＊；モノブトキシジルコニウムモノ（アセチルアセトネート）ビス（エチルアセトアセテート）＊等のβ－ジケトンおよびβ－ケトエステル－アルコキシジルコニウムキレート化合物＊；モノブトキシセリウムモノ（アセチルアセトネート）ビス（エチルアセトアセテート）＊等のβ－ジケトンおよびβ－ケトエステル－アルコキシセリウムキレート化合物＊等が挙げられる。

配位子化合物がジオール類である化合物（３）としては、たとえば、ジオクチロキシチタンビス（オクチレングリコレート）＊等のアルコキシチタン－ジオールキレート化合物＊等が挙げられる。

化合物（３）は、タンタル、マンガン、コバルト、銅等の金属原子に上記配位子化合物が配位した金属キレート化合物およびその誘導体であってもよい。

【００５９】

化合物（４）：

化合物（４）はＭＯ結合および金属－アシレート結合をそれぞれ少なくとも１つ有する化合物である。

化合物（４）は、たとえば、以下の化学式（Ｃ）で示される化合物である。

$$M(OCOR^{1})_{n-m}(OR)_{m} \qquad (C)$$

（但し、Ｍ、ｎおよびＲは、化学式（Ａ）と同じ；R^{1}はＲと同一であっても異なっていてもよい。；ｍは１≦ｍ≦（ｎ－１）を満足する正の整数である。）

【００６０】
化合物（４）は、化学式（Ｃ）で示される化合物が縮合して得られるものでもよい。
化合物（４）としては、たとえば、トリブトキシジルコニウムモノステアレート＊等のアルコキシチタン－アシレート化合物＊；トリブトキシジルコニウムモノステアレート＊等のアルコキシジルコニウム－アシレート化合物＊；トリブトキシセリウムモノステアレート＊等のアルコキシセリウム－アシレート化合物＊等が挙げられる。
【００６１】
－金属アミノ酸化合物－
金属含有有機化合物は、金属アミノ酸化合物であってもよい。金属アミノ酸化合物は、周期表３～１４族に属する金属の塩と、以下に示すアミノ酸類との反応で得られるアミノ酸キレート金属化合物である。
アミノ酸類とは、アミノ基（－NH_2）とカルボキシル基（－ＣＯＯＨ）を同一分子内に有するアミノ酸のみならず、アミノ基の代りにイミノ基（－ＮＨ）を有するプロリンやヒドロキシプロリン等のイミノ酸をも包含する。アミノ酸は、通常α－アミノ酸であるが、β、γ、δまたはω－アミノ酸であってもよい。
【００６２】
アミノ酸類は、アミノ酸のアミノ基の水素原子の１つまたは２つが置換されたものや、アミノ酸のアミノ基の窒素とカルボキシル基の酸素でキレート化した錯体等のアミノ酸誘導体をも包含する。
アミノ酸類のｐＫａは、好ましくは１～７である。
【００６３】
アミノ酸類としては、たとえば、ジヒドロキシメチルグリシン、ジヒドロキシエチルグリシン、ジヒドロキシプロピルグリシン、ジヒドロキシブチルグリシン、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、セリン、ヒスチジン、トレオニン、グリシルグリシン、１－アミノシクロプロパンカルボン酸、１－アミノシクロヘキサンカルボン酸、２－アミノシクロヘキサンヒドロカルボン酸等が挙げられる。これらの中でも、ジヒドロキシエチルグリシン、グリシン、セリン、トレオニン、グリシルグリシンが架橋効率という観点において好ましい。
上記アミノ酸類と反応する周期表３～１４族に属する金属の塩としては、塩基性塩化ジルコニルが好ましい。金属アミノ酸化合物の市販品としては、たとえば、オルガチックスＺＢ－１２６（松本製薬工業社製）等が挙げられる。
【００６４】
上記金属含有有機化合物の中でも、テトライソプロポキシチタン＊、テトラノルマルプロポキシチタン＊、テトラキス（２－エチルヘキシルオキシ）チタン＊、ジオクチロキシチタンビス（オクチレングリコレート）＊、チタンテトラキス（アセチルアセトナート）＊、ジイソプロポキシチタンビス（エチルアセトアセテート）＊、ジルコニウムテトラキス（アセチルアセトナート）＊等であると、水の揮散が十分に抑制され、取扱いが容易であるので好ましい。
工程Ｃにおいて、金属含有有機化合物のモル比（金属含有有機化合物のモル数／原料粒子Ｂに含まれるカルボキシル基（カルボキシレート基も含む）のモル数）については、特に限定はないが、好ましくは０．００１～０．５、より好ましくは０．００２～０．３、さらに好ましくは０．００３～０．２、特に好ましくは０．００４～０．１、最も好ましくは０．００５～０．０５である。金属含有有機化合物のモル比が０．００１未満では、水の揮散が十分に抑制されなくなることがあり、基材の軽量化を図ることが困難になるおそれがある。一方、金属含有有機化合物のモル比が０．５超では、架橋層が不均一に形成されたり、水内包粒子の含水率が低下することがある。
【００６５】
工程Ｃは、原料粒子Ｂと金属含有有機化合物とを接触させ、その表面に架橋層を形成させる工程であれば、特に限定はないが、原料粒子Ｂおよび金属含有有機化合物を前述の有機溶媒中で混合して行うと好ましい。

工程Ｃを有機溶媒中で行う場合、原料粒子Ｂ、金属含有有機化合物および有機溶媒等を含む分散混合物に対する原料粒子Ｂの重量割合は、好ましくは０．５～５０重量％、より好ましくは３～４０重量％、さらに好ましくは５～３５重量％である。原料粒子Ｂの重量割合が０．５重量％未満では、架橋層を形成する効率が低くなることがある。一方、原料粒子Ｂの重量割合が５０重量％超では、架橋層が不均一に形成されることがある。

【００６６】

分散混合物中の金属含有有機化合物の重量割合は、特に限定はないが、架橋層が均一に形成されるためには、好ましくは０．１～２０重量％、さらに好ましくは０．５～１５重量％である。金属含有有機化合物の重量割合が０．１重量％未満では、架橋層の形成効率が低くなることがある。一方、金属含有有機化合物の重量割合が２０重量％超では、架橋層が不均一に形成されたり、水内包粒子の含水率が低下することがある。

工程Ｃは工程Ｂに引き続いて行うとよく、すなわち、工程Ｂで得られた原料粒子Ｂおよび有機溶媒を含む反応液に、金属含有有機化合物を添加して、水内包粒子を製造してもよい。この場合は、反応工程を簡略化できる。また、工程Ｃを有機溶媒中で行うことになるので、原料粒子Ｂの表面に架橋層を形成する効率を高めるためには、金属含有有機化合物が油溶性であると好ましい。

【００６７】

工程Ｃは、上記で説明した以外の方法で行ってもよく、たとえば、湿化した原料粒子Ｂ（ｗｅｔケーキ状の原料粒子Ｂ）表面に架橋層を形成する方法等を挙げることができる。この方法としては、たとえば、原料粒子Ｂと、金属含有有機化合物と、有機溶媒とを（均一に）含み、原料粒子Ｂの重量割合が、好ましくは５０重量％以上、さらに好ましくは６０重量％以上、特に好ましくは７０重量％以上である混合物を準備し、気流乾燥、減圧加熱乾燥等の操作を行って有機溶媒を除去して水内包粒子を得る方法等を挙げることができる。

工程Ｃにおける処理温度については特に限定はないが、好ましくは３０～１８０℃、さらに好ましくは４０～１５０℃、特に好ましくは５０～１２０℃の範囲である。この処理温度を保持する時間は、０．１～２０時間程度が好ましい。

【００６８】

工程Ｃにおける圧力については特に限定はないが、水の蒸発を抑制する観点から、ゲージ圧で０～５．０ＭＰａ、さらに好ましくは０．１～３．０ＭＰａ、特に好ましくは０．２～２．０ＭＰａの範囲である。

工程Ｃでは、通常、吸引濾過、遠心分離、遠心濾過等の操作後、表面に架橋層を形成した水内包粒子を有機溶媒から分離し、水内包粒子を得ることができる。

【００６９】

〔水内包粒子およびその用途〕

以下、水内包粒子およびその用途について詳しく説明する。

本発明の水内包粒子は、たとえば、図１に示すように、コア部１と、前記コア部１を被覆し金属を含む架橋層２とから構成される。金属は、通常、イオン結合や共有結合（配位結合を含む）を形成した状態で含まれる。また、金属は、１～６価の金属イオンの状態で架橋層２に含まれ、０価の単体状態ではないのがよい。コア部１は水を含有する吸水性樹脂から構成され、カルボキシル基含有単量体を必須とする重合性成分を重合して得られると好ましい。また、架橋層２は、金属を含有する有機化合物と前記カルボキシル基との反応によって形成される層であると好ましい。

【００７０】

本発明の水内包粒子の構造は、前述の原料粒子Ｂの構造と比較して、架橋層２を除いて、外見上、大差はない。しかし、その諸物性には大差がある場合がある。

本発明の水内包粒子は、たとえば、上記で説明した工程Ｃを含む製造方法（好ましくは工程Ｂおよび工程Ｃを含む製造方法、さらに好ましくは工程Ａ、工程Ｂおよび工程Ｃを含む製造方法）によって製造することができるが、これらの製造方法に限定されない。上記製造方法で既に説明した事項であって、水内包粒子および用途の説明にも関する事項につ

いては、冗長を避けるために以下では特段説明しないこともある。その場合は、製造方法の説明をそのまま援用するものとする。

【００７１】

水内包粒子の乾燥粒子の重量に対する金属の重量割合は、好ましくは０．０５～１５重量％、より好ましくは０．５～１４重量％、さらに好ましくは１．５～１０重量％である。金属の重量割合が０．０５重量％未満では水の揮散の抑制が不十分になることがある。一方、金属の重量割合が１５重量％超では、水内包粒子の含水率が低下することがある。ここで、乾燥粒子とは、水内包粒子を８０℃の雰囲気下で４８時間乾燥して得られる粒子である。

水内包粒子に含まれる金属の詳しい説明は、金属含有有機化合物を構成する金属の説明と同じである。周期表３～１４族に属する金属の中でも、好ましくは遷移金属であり、さらに好ましくは周期表４～５族に属する金属である。

【００７２】

水内包粒子の含水率について、特に限定はないが、好ましくは粒子全体の５～４０重量％、さらに好ましくは１０～３０重量％、特に好ましくは２０～３０重量％である。水内包粒子の含水率が５重量％未満の場合、基材の軽量化が十分に行えないことがある。一方、水内包粒子の含水率が４０重量％超の場合、基材の軽量化は図れるが、強度が低下することがある。

水内包粒子の平均粒子径は特に限定されないが、好ましくは１～１００μｍ、より好ましは２～８０μｍ、さらに好ましくは３～６０μｍ、特に好ましくは５～５０μｍである。平均粒子径が１００μｍ超であると、基材と水内包粒子とを含む組成物を成形して得られる成形物の強度が低下することがある。一方、平均粒子径が１μｍ未満であると、得られる水内包粒子の比表面積が大きくなるため、水の長期間の保持性が低下することがあり、また、基材と水内包粒子とを含む組成物中で水内包粒子の分散性が低下することがある。

【００７３】

本発明の組成物は、本発明の水内包粒子および／または本発明の水内包粒子の製造方法で得られる水内包粒子と、基材成分とを含む。

基材成分としては特に限定はないが、たとえば、天然ゴム、ブチルゴム、シリコンゴム、エチレン－プロピレン－ジエンゴム（ＥＰＤＭ）等のゴム類；エポキシ樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂；ポリエチレンワックス、パラフィンワックス等のワックス類；エチレン－酢酸ビニル共重合体（ＥＶＡ）、アイオノマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル（ＰＶＣ）、アクリル樹脂、熱可塑性ポリウレタン、アクリロニトリル－スチレン共重合体（ＡＳ樹脂）、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体（ＡＢＳ樹脂）、ポリスチレン（ＰＳ）、ポリアミド樹脂（ナイロン６、ナイロン６６など）、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリブチレンテレフタレート（ＰＢＴ）、ポリアセタール（ＰＯＭ）、ポリフェニレンサルファイド（ＰＰＳ）等の熱可塑性樹脂；オレフィン系エラストマー、スチレン系エラストマー等の熱可塑性エラストマー；ポリ乳酸（ＰＬＡ）、酢酸セルロース、ＰＢＳ、ＰＨＡ、澱粉樹脂等のバイオプラスチック；変性シリコン系、ウレタン系、ポリサルファイド系、アクリル系、シリコン系、ポリイソブチレン系、ブチルゴム系等のシーリング材料；ウレタン系、エチレン－酢酸ビニル共重合物系、塩化ビニル系、アクリル系の塗料成分；セメントやモルタルやコージエライト等の無機物等が挙げられる。

本発明の組成物は、これらの基材成分と水内包粒子とを混合することによって調製することができる。

【００７４】

本発明の組成物の用途としては、たとえば、成形用組成物、塗料組成物、粘土組成物、繊維組成物、接着剤組成物、粉体組成物等を挙げることができる。

本発明の組成物が、特に、水内包粒子とともに、基材成分として、比較的低い融点を有する化合物および／または熱可塑性樹脂（たとえば、ポリエチレンワックス、パラフィン

ワックス等のワックス類、エチレン－酢酸ビニル共重合体（ＥＶＡ）、アイオノマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル（ＰＶＣ）、アクリル樹脂、熱可塑性ポリウレタン、アクリロニトリル－スチレン共重合体（ＡＳ樹脂）、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体（ＡＢＳ樹脂）、ポリスチレン（ＰＳ）、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリブチレンテレフタレート（ＰＢＴ）等の熱可塑性樹脂；オレフィン系エラストマー、スチレン系エラストマー等の熱可塑性エラストマー）を含む場合は、樹脂成形用マスターバッチとして用いることができる。この場合、この樹脂成形用マスターバッチ組成物は、射出成形、押出成形、プレス成形等に利用され、樹脂成形時の気泡導入に好適に用いられる。樹脂成形時に用いられる樹脂としては、上記基材成分から選択されれば特に限定はないが、例えば、エチレン－酢酸ビニル共重合体（ＥＶＡ）、アイオノマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル（ＰＶＣ）、アクリル樹脂、熱可塑性ポリウレタン、アクリロニトリル－スチレン共重合体（ＡＳ樹脂）、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体（ＡＢＳ樹脂）、ポリスチレン（ＰＳ）、ポリアミド樹脂（ナイロン６、ナイロン６６など）、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリブチレンテレフタレート（ＰＢＴ）、ポリアセタール（ＰＯＭ）、ポリフェニレンサルファイド（ＰＰＳ）、オレフィン系エラストマー、スチレン系エラストマー、ポリ乳酸（ＰＬＡ）、酢酸セルロース、ＰＢＳ、ＰＨＡ、澱粉樹脂、天然ゴム、ブチルゴム、シリコンゴム、エチレン－プロピレン－ジエンゴム（ＥＰＤＭ）等、およびそれらの混合物などが挙げられる。また、ガラス繊維やカーボンファイバーなどの補強繊維を含有していてもよい。

【００７５】

本発明の成形物は、この組成物を成形して得られる。本発明の成形物としては、たとえば、成形品や塗膜等の成形物等を挙げることができる。本発明の成形物では、軽量性、多孔性、吸音性、断熱性、低熱伝導性、低誘電率化、意匠性、衝撃吸収性、強度等の諸物性が向上している。

基材成分として無機物を含む成形物は、さらに焼成することによって、セラミックフィルタ等が得られる。

【００７６】

本発明の成形物は、同一基材成分のみから構成された成形物と比較して軽量化がなされている。この軽量化は、本発明の組成物に含まれる水内包粒子のコア部にある水が、成形時に気化し水内包粒子の外部に漏れ出て、その結果として、基材成分中の水内包粒子の周囲に空間が形成されて体積が増加し、同時に水内包粒子の重量が減少するので、成形物は軽量化されることになる。

【実施例】

【００７７】

以下に、本発明の水内包粒子の実施例について、具体的に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。以下の実施例および比較例において、断りのない限り、「％」とは「重量％」を意味するものとする。

【００７８】

〔平均粒子径の測定〕

測定装置として、日機装株式会社のマイクロトラック粒度分布計（型式９３２０－ＨＲＡ）を使用し、Ｄ５０値を粒子の平均粒子径とした。

【００７９】

〔水内包粒子の含水率の測定〕

水内包粒子の含水率を、測定装置として、カールフィッシャー水分計（ＭＫＡ－５１０Ｎ型、京都電子工業株式会社製）を用いて測定した。また、水内包カプセルを環境温度２５℃にて１ヶ月間放置した後の含水率の測定を行った。

【００８０】

〔真比重の測定〕

試料の真比重は環境温度２５℃、相対湿度５０％の雰囲気下において蒸留水を用いた液

浸法（アルキメデス法）による以下の測定方法で測定した。
具体的には、容量１００ｍｌのメスフラスコを空にし、乾燥後、メスフラスコ重量（WB_1）を秤量した。秤量したメスフラスコに蒸留水をメニスカスまで正確に満たした後、蒸留水１００ｍｌの充満されたメスフラスコの重量（WB_2）を秤量した。
また、容量１００ｍｌのメスフラスコを空にし、乾燥後、メスフラスコ重量（WS_1）を秤量した。秤量したメスフラスコに約５０ｍｌの塩化ビニル樹脂を充填し、塩化ビニル樹脂の充填されたメスフラスコの重量（WS_2）を秤量した。そして、塩化ビニル樹脂の充填されたメスフラスコに、蒸留水を気泡が入らないようにメニスカスまで正確に満たした後の重量（WS_3）を秤量した。そして、得られたWB_1、WB_2、WS_1、WS_2およびWS_3を下式に導入して、塩化ビニル樹脂の真比重（ｄ）を計算した。

$$d = \{(WS_2 - WS_1) \times (WB_2 - WB_1) / 100\} / \{(WB_2 - WB_1) - (WS_3 - WS_2)\}$$

【００８１】
（実施例１）
〔工程Ａ〕
イオン交換水６８０ｇに塩化ナトリウム２０５ｇを溶解し、次いで、ポリビニルピロリドン４．１ｇ、シリカ有効成分２０重量％であるコロイダルシリカ３０ｇ、カルボキシメチル化ポリエチレンイミン０．５ｇを添加し、硫酸を用いてｐＨ２．８～３．２に調整して、水性分散媒を調製した。
メタクリル酸２００ｇ、１，９－ノナンジオールジアクリレート２ｇ、有効成分５０％のジ－ｓｅｃ－ブチルパーオキシジカーボネート含有液１４ｇを混合して、油性混合物を調製した。
水性分散媒および油性混合物を混合し、得られた混合液をクレアミクス（エム・テクニック社製）により分散して、懸濁液を調製した。この懸濁液を容量１．５リットルの加圧反応器に移して窒素置換をしてから反応初期圧０．５ＭＰａにし、８０ｒｐｍで攪拌しつつ重合温度６０℃で１５時間重合した。得られた重合液を濾過し、脱液した後、乾燥を行って原料粒子Ａを得た。
【００８２】
〔工程Ｂ〕
有機溶媒であるヘキサデカン２５０ｇに原料粒子Ａを３０ｇ加え、Ｔ．Ｋ　ホモディスパー　２．５型（プライミクス社）にて攪拌回転数７００ｒｐｍで分散させた。得られた分散液にｐＨ＝９である水（添加水）１０．５ｇを添加し、３０分間攪拌して、原料粒子Ａに水を含ませて（中和膨潤して）原料粒子Ｂを調製した。
【００８３】
〔工程Ｃ〕
上記で得られた原料粒子Ｂが分散したヘキサデカンに、金属含有有機化合物である有効成分９９％のテトラキス（２－エチルヘキシルオキシ）チタンを２ｇ添加した。得られた混合液を加圧反応器に移し、７０℃で３時間加熱して、金属含有有機化合物で原料粒子Ｂの表面に架橋層を形成した。得られた反応液を濾過にて脱液し、ジエチルエーテルにより洗浄を２回程度行い、さらに、ヘキサデカンの洗浄を行って水内包粒子を得た。
得られた水内包粒子の含水率およびその１カ月後の含水率を測定した。さらに、この水内包粒子を８０℃の雰囲気下で４８時間乾燥して乾燥粒子を得た。この乾燥粒子についてＩＣＰ質量分析を行い、乾燥粒子に含まれる金属の重量割合を計算した。これらの結果を表１に示す。
【００８４】
〔水内包粒子の評価〕
塩化ビニル樹脂（ベストリット社、Ｅ－７０１）９００ｇ、炭酸カルシウム（備北粉化工業　ＢＦ－２００）８５０ｇ、フタル酸ジイソノニル１５００ｇからなるＰＶＣペーストを準備した。次いで、水内包粒子１０ｇをＰＶＣペースト９０ｇに添加し、Ｔ．Ｋ　ホモディスパー２．５型（プライミクス社）にて攪拌回転数７００ｒｐｍで１０分間分散後

、０．３ｍｍ厚さで塗布してグリーンシートを調製した。得られたグリーンシートを、それぞれ１００℃、１１０℃、１２０℃、１３０℃および１４０℃の成形温度に設定したオーブンで２０分間加熱して、５枚の発泡シートを得て、それぞれの真比重を測定した。表１には成形温度１２０℃で２０分間加熱して得られた発泡シートの真比重を代表値として示す。

また、実施例１で成形温度を変えて得られた５枚の発泡シートの真比重と、その成形温度とをプロットして、発泡シートの成形温度と真比重との関係を示すグラフを図２に示す。図２のブランクでは、上記ＰＶＣペーストのみから得られたグリーンシートについて測定した。

【００８５】

（実施例２～６）

実施例１で、工程Ｂで用いる水のｐＨや、工程Ｃで使用する金属含有有機化合物である有効成分９９％のテトラキス（２－エチルヘキシルオキシ）チタンの添加量を表１に示すように変更する以外は実施例１と同様にして水内包粒子をそれぞれ得た。得られた水内包粒子の含水率、その１カ月後の含水率および水内包粒子の乾燥粒子に含まれる金属の重量割合をそれぞれ求め、結果を表１に示す。

次いで、実施例１と同様にして発泡シートをそれぞれ得て、真比重を測定した。表１には成形温度１２０℃で２０分間加熱して得られた発泡シートの真比重を示す。

また、実施例２～６のそれぞれにおいて、成形温度を変えて得られた５枚の発泡シートの真比重と、その成形温度とをプロットして、発泡シートの成形温度と真比重との関係を示すグラフを図２に示す。

【００８６】

（比較例１）

工程Ｃを行わない以外は実施例１と同様の製造方法で水内包粒子を得た。得られた水内包粒子の含水率、その１カ月後の含水率および水内包粒子の乾燥粒子に含まれる金属の重量割合をそれぞれ求め、結果を表１に示す。

次いで、実施例１と同様にして発泡シートをそれぞれ得て、真比重を測定した。表１には成形温度１２０℃で２０分間加熱して得られた発泡シートの真比重を示す。

また、比較例１において、成形温度を変えて得られた５枚の発泡シートの真比重と、その成形温度とをプロットして、発泡シートの成形温度と真比重との関係を示すグラフを図２に示す。

【００８７】

【表１】

			実施例						比較例
			1	2	3	4	5	6	1
水内包粒子の製造方法	工程Ｂ	有機溶媒[g]	250	250	250	250	250	250	250
		原料粒子A[g]	30	30	30	30	30	30	30
		原料粒子Aの含水率[%]	5	5	5	5	5	5	5
		添加水のpH	9	9	9	9	3	9	9
		添加水[g]	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5
	工程Ｃ	原料粒子Bの含水率[%]	26.2	26	26	26	26	26	28.2
		原料粒子Bの平均粒子径[μm]	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6
		金属含有有機化合物[g]*1	2	5	10	30	30	50	0
		金属含有有機化合物のモル比 *2	0.0015	0.004	0.008	0.023	0.023	0.04	0
水内包粒子	物性	水内包粒子径[μm]	28.2	28.5	28.2	28.3	28	28.5	28.5
		金属の重量割合[wt%] *3	0.6	1.4	2.8	8	8	12.6	0
		含水率[%]	25.8	25.5	26.2	19.8	17.8	10.6	28.2
		1ヶ月後含水率[%]	26	25.8	26	19.8	17.2	10.6	25.2
発泡シート	物性	真比重 *4	0.7	0.67	0.64	0.57	0.6	0.71	0.79

*1 有効成分99%のテトラキス(2ーエチルヘキシルオキシ)チタン
*2 金属含有有機化合物のモル数/原料粒子Bに含まれるカルボキシル基(カルボキシレート基も含む)のモル数
*3 水内包粒子の乾燥粒子の重量に対する金属の重量割合
*4 成形温度120℃×加熱20分間

【００８８】

実施例１～６では、得られる水内包粒子の吸水率が１ヵ月後であっても高々０．３％し

か低下しないのに対して、比較例１ではその１０倍の３％も低下している。以上から、本発明の水内包粒子では、発泡剤として作用する水の揮散が長期間保管しても抑制されていることが分かる。

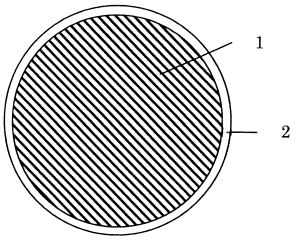
【符号の説明】

【００８９】

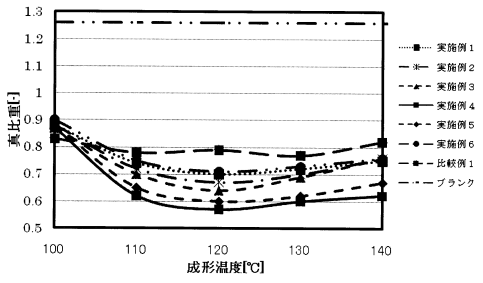
１　コア部

２　架橋層

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. FI
C08J 9/32 CEZ

(56)参考文献 特開２００７－０７７３９３（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－００１３０７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
Ｃ０９Ｋ ３／００
Ｂ０１Ｊ １３／０２－１３／２２
Ｃ０８Ｊ ９／００－ ９／４２