



(21)申請案號：111130053

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 08 月 10 日

(51)Int. Cl. :

*C08L23/06 (2006.01)**C08L23/08 (2006.01)**C08L33/12 (2006.01)**C08K7/22 (2006.01)**C08J3/22 (2006.01)**C08J9/14 (2006.01)**C08J9/16 (2006.01)**B29B9/06 (2006.01)**B29C44/00 (2006.01)*

(30)優先權：2021/08/11 日本

2021-131364

2022/01/24 日本

2022-008514

(71)申請人：日商積水化學工業股份有限公司(日本) SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：川口泰広 KAWAGUCHI, YASUHIRO (JP)；吉田博一 YOSHIDA, HIROKAZU (JP)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 34 頁

(54)名稱

發泡成形用母料及發泡成形體

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種發泡成形用母料及使用該發泡成形用母料之發泡成形體，上述發泡成形用母料能夠經時性地維持發泡，能夠製造過發泡較少之發泡成形體。

本發明係一種發泡成形用母料，其含有基質樹脂及熱膨脹性微膠囊，且直徑 0.001 μm 以上之孔隙率相對於每單位重量之界面面積的比率（直徑 0.001 μm 以上之孔隙率/每單位重量之界面面積）為 0.015%/cm²/g 以下，揮發成分為 0.7 重量%以下。

無

【發明摘要】

【中文發明名稱】 發泡成形用母料及發泡成形體

【英文發明名稱】 無

【中文】

本發明之目的在於提供一種發泡成形用母料及使用該發泡成形用母料之發泡成形體，上述發泡成形用母料能夠經時性地維持發泡，能夠製造過發泡較少之發泡成形體。

本發明係一種發泡成形用母料，其含有基質樹脂及熱膨脹性微膠囊，且直徑 $0.001\ \mu\text{m}$ 以上之孔隙率相對於每單位重量之界面面積的比率（直徑 $0.001\ \mu\text{m}$ 以上之孔隙率/每單位重量之界面面積）為 $0.015\%/ \text{cm}^2/\text{g}$ 以下，揮發成分為 0.7 重量%以下。

【英文】

無

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 發泡成形用母料及發泡成形體

【英文發明名稱】 無

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種發泡成形用母料及使用該發泡成形用母料之發泡成形體。

【先前技術】

【0002】 塑膠發泡體根據發泡體之素材及所形成之氣泡之狀態之不同，而能夠表現出隔熱性、絕熱性、隔音性、吸音性、防振性、輕量化等，因此被用於各種用途中。作為製造此種塑膠發泡體之方法，可例舉藉由加熱含有化學發泡劑之母料來使之發泡、成形之方法。

【0003】 另一方面，專利文獻1中記載了藉由使用含有化學發泡劑之乙烯- α -烯烴共聚物之母料顆粒，無論樹脂種類為何，均可得到硬度或發泡倍率高且形成均勻氣泡之射出發泡成形體。

又，專利文獻2中記載有一種發泡樹脂母料，其以聚烯烴樹脂或苯乙烯樹脂為基質樹脂，並使用熱膨脹性微膠囊來代替化學發泡劑作為發泡劑。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 專利文獻1：日本特開2000-178372號公報

專利文獻2：日本特開平11-343362號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 含有化學發泡劑之母料有時即使加熱亦不發泡，存在發泡劑可能於射出發泡成形機內急劇分解等問題，難以操作。又，存在根據樹脂之種類之不同而無法獲得充分之發泡倍率、作為成形體難以獲得期望之硬度之情形。

又，化學發泡劑於加熱分解時同時產生分解氣體與發泡殘渣，成形體中殘留之殘渣有時影響成形體之接著性能。又，使用化學發泡劑時，存在難以經時性地維持發泡之問題。

進而，即使於使用熱膨脹性微膠囊之情形時，所得之發泡體之發泡倍率亦較低，難以得到過發泡較少之發泡成形體。

【0006】 本發明之目的在於提供一種發泡成形用母料，其能夠經時性地維持發泡，能夠製造過發泡較少之發泡成形體。又，本發明之目的還在於提供一種使用該發泡成形用母料之發泡成形體。

[解決課題之技術手段]

【0007】 本公開（1）係一種發泡成形用母料，其含有基質樹脂及熱膨脹性微膠囊，且直徑 $0.001\ \mu\text{m}$ 以上之孔隙率相對於每單位重量之界面面積的比率（直徑 $0.001\ \mu\text{m}$ 以上之孔隙率/每單位重量之界面面積）為 $0.015\%/ \text{cm}^2/\text{g}$ 以下，揮發成分為 0.7 重量%以下。

本公開（2）係如本公開（1）所記載之發泡成形用母料，其粒度分佈（CV值）為 20% 以下。

本公開（3）係如本公開（1）或（2）所記載之發泡成形用母料，其中，直徑 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上之孔隙率為 4% 以下。

本公開（4）係如本公開（1）至（3）中任一項所記載之發泡成形用母料，其中，直徑 $0.001\ \mu\text{m}$ 以上之孔隙率為 11% 以下。

本公開（5）係如本公開（1）至（4）中任一項所記載之發泡成形用母料，

其中，基質樹脂為選自由聚乙烯系樹脂及丙烯酸系樹脂所組成之群中之至少一種。

本公開（6）係如本公開（1）至（5）中任一項所記載之發泡成形用母料，其中，基質樹脂之含量為30重量%以上80重量%以下，熱膨脹性微膠囊之含量為20重量%以上70重量%以下。

本公開（7）係如本公開（1）至（6）中任一項所記載之發泡成形用母料，其每單位重量之界面面積為500~1600 cm²/g。

本公開（8）係一種發泡成形體，其係使用本公開（1）至（7）中任一項所記載之發泡成形用母料而成。

以下對本發明進行詳細說明。

【0008】 本發明人等經努力研究，結果發現，於將孔隙率/每單位重量之界面面積及揮發成分設於規定範圍內之情形時，能夠經時性地維持發泡，能得到過發泡較少之發泡成形體，從而完成本發明。

【0009】 關於本發明之發泡成形用母料，直徑0.001 μm以上之孔隙率較佳為11%以下。藉由使上述直徑0.001 μm以上之孔隙率處於上述範圍內，能進一步抑制母料中之揮發成分。上述直徑0.001 μm以上之孔隙率之更佳上限為10%，進而較佳上限為9.0%，進而更佳上限為8.5%，其較佳下限為1%，例如為5%以上，特別是6%以上，尤其是7%以上。

再者，本說明書中，上述直徑0.001 μm以上之孔隙率係指細孔直徑0.001 μm以上之孔隙於發泡成形用母料之體積中所占之容積。

【0010】 關於本發明之發泡成形用母料，直徑0.1 μm以上之孔隙率較佳為4%以下。藉由使上述直徑0.1 μm以上之孔隙率處於上述範圍內，能進一步抑制母料中之揮發成分。上述直徑0.1 μm以上之孔隙率之更佳上限為3%，進而較佳上限為2%，進而更佳上限為1.8%，其較佳下限為0.1%，例如為0.2%以上，尤其

是0.3%以上。

再者，本說明書中，上述直徑0.1 μm 以上之孔隙率係指細孔直徑0.1 μm 以上之孔隙於發泡成形用母料之體積中所占之容積。

上述直徑0.001 μm 以上之孔隙率、直徑0.1 μm 以上之孔隙率例如可使用孔隙計（Thermo Pascal 14B，Thermo Fisher Scientific公司製造）以壓汞（mercury porosimetry）法來測定。

【0011】 關於本發明之發泡成形用母料，發泡成形用母料1 g中之熱膨脹性微膠囊與基質樹脂之接觸界面之面積（每單位重量之界面面積）較佳為500 cm^2/g 以上1600 cm^2/g 以下。藉由使上述每單位重量之界面面積處於上述範圍內，能得到發泡性高之母料。上述每單位重量之界面面積之更佳下限為650 cm^2/g ，進而較佳下限為670 cm^2/g ，其更佳上限為1400 cm^2/g ，進而較佳上限為1200 cm^2/g 。

再者，本說明書中，上述每單位重量之界面面積可根據熱膨脹性微膠囊之體積平均粒徑、真比重、發泡成形用母料中之熱膨脹性微膠囊之含量而算出。

【0012】 關於本發明之發泡成形用母料，直徑0.001 μm 以上之孔隙率相對於每單位重量之界面面積的比率（直徑0.001 μm 以上之孔隙率/每單位重量之界面面積）為0.015%/ cm^2/g 以下。由此，能夠經時性地維持發泡，能得到過發泡較少之發泡成形體。結果，亦能較佳地用於施加強剪力之成形、或要求低成形溫度之成形。上述直徑0.001 μm 以上之孔隙率/每單位重量之界面面積之較佳下限為0.005%/ cm^2/g ，較佳上限為0.013%/ cm^2/g ，更佳下限為0.007%/ cm^2/g ，更佳上限為0.012%/ cm^2/g 。

【0013】 關於本發明之發泡成形用母料，平均細孔徑之較佳下限為0.01 μm ，較佳上限為0.05 μm 。藉由使上述平均細孔徑處於上述範圍內，能進一步抑制揮發成分。上述平均細孔徑之更佳下限為0.012 μm ，更佳上限為0.04 μm 。

再者，本說明書中，上述平均細孔徑可與上述直徑 $0.001\ \mu\text{m}$ 以上之孔隙率、直徑 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上之孔隙率之情形同樣地以壓汞法進行測定。

【0014】 關於本發明之發泡成形用母料，揮發成分為0.7重量%以下。藉由使上述揮發成分為0.7重量%以下，於發泡成形中，在與其他樹脂混合之情形時，能夠形成均勻之發泡微胞 (cell)。上述揮發成分之較佳下限為0.2重量%，更佳下限為0.3重量%，其較佳上限為0.6重量%，更佳上限為0.5重量%。

再者，本說明書中，上述揮發成分可根據於烘箱內在 70°C 加熱60分鐘後之重量變化來測定。

【0015】 關於本發明之發泡成形用母料，平均外徑較佳為1.0 mm以上4.0 mm以下。藉由設於上述範圍內，能使母料中所含有之熱膨脹性微膠囊均勻地分散。上述外徑之更佳下限為1.3 mm，進而較佳下限為1.5 mm，其更佳上限為3.5 mm，進而較佳上限為3.0 mm。

【0016】 本發明之發泡成形用母料之粒度分佈 (CV值) 較佳為20%以下。藉由使上述CV值為20%以下，擠製或射出發泡成形時能夠與樹脂均勻地混煉。上述CV值之較佳下限為0.5%，更佳上限為5.0%。

再者，上述平均外徑、CV值可藉由利用卡尺之實際尺寸測定之樣本量擴大至n之評價 (例如 $n=10$) 來測定。

【0017】 本發明之發泡成形用母料之形狀並無特別限制，較佳為柱狀形狀。作為上述柱狀形狀，較佳為圓柱狀、角柱狀或與之類似之形狀。例如，可例舉圓柱狀、橢圓柱狀、多角形柱狀 (三角柱狀、四角柱狀、五角柱狀、六角柱狀等)，就易操作之觀點而言，特佳為圓柱狀。又，亦可具有微小之凹凸。

【0018】 本發明之發泡成形用母料之真比重之較佳下限為 $0.80\ \text{g}/\text{cm}^3$ 。若上述真比重為 $0.80\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上，則意味著母料中存在之熱膨脹性微膠囊膨脹，因此可抑制成形後所得之成形品之發泡倍率降低。

上述真比重之更佳下限為 0.90 g/cm^3 ，較佳上限為 1.0 g/cm^3 。

上述真比重係指除孔隙外之僅素材之比重，表示 20°C 時之母料之單位體積之質量和與之等體積之 4°C 時之水之質量的比。上述真比重可利用依據JIS K 7112 A法（水中置換法）之方法來測定。

【0019】 本發明之發泡成形用母料含有基質樹脂。

本發明中，作為上述基質樹脂，含有選自丙烯酸系樹脂及聚乙烯系樹脂之至少一種。由此，能製造外觀品質良好之發泡成形體。

【0020】 作為上述丙烯酸系樹脂，可例舉丙烯酸、甲基丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯等丙烯酸系單體之均聚物，或包含其等之(甲基)丙烯酸系共聚物。

作為上述(甲基)丙烯酸酯，例如可例舉(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯等。又，作為上述(甲基)丙烯酸酯，有(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯等。其中上述(甲基)丙烯酸表示丙烯酸或甲基丙烯酸。

【0021】 上述(甲基)丙烯酸系共聚物中，作為與丙烯酸系單體共聚之其他共聚單體，可例舉 α -烯烴、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙酸乙烯酯等。

其中，較佳為丙烯酸系單體與 α -烯烴之共聚物，更佳為乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物（EMMA）。

該等共聚單體能夠以無規共聚物、接枝共聚物、嵌段共聚物之形式存在於丙烯酸系樹脂中。

【0022】 於上述丙烯酸系樹脂為乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物之情形時，甲基丙烯酸甲酯（MMA）之含量較佳為32重量%以下，更佳為25重量%以下，通常為0重量%以上。

藉由使用上述MMA含量處於上述範圍內之(甲基)丙烯酸系共聚物，可提高成形性或熱膨脹性微膠囊之分散性。

【0023】 上述丙烯酸系樹脂之重量平均分子量為10,000以上。

藉由將上述重量平均分子量設於上述範圍內，可獲得外觀優異之成形品。

上述重量平均分子量 (Mw) 係藉由凝膠滲透層析 (GPC) 法以聚苯乙烯換算分子量進行測定。

【0024】 上述丙烯酸系樹脂之熔融指數之較佳下限為1 g/10分鐘，較佳上限為500 g/10分鐘，更佳上限為50 g/10分鐘。

藉由將上述熔融指數設為1 g/10分鐘以上，可防止母料之變形，藉由將上述熔融指數設為500 g/10分鐘以下，可使所得之成形體外觀良好。

再者，熔融指數係指顯示樹脂之流動性之指數，以樹脂量表示，上述樹脂量為「於經加熱器加熱之圓筒容器內將一定量之合成樹脂以規定溫度(例如190°C)加熱，並以規定負載(例如2.16 kg)加壓，自設於容器底部之開口部(噴嘴)每10分鐘擠出」之樹脂量。單位係使用g/10分鐘，以JIS K7210-1中規定之測定方法進行測定。

【0025】 作為上述聚乙烯系樹脂，並無特別限制，例如可例舉低密度聚乙烯樹脂、高密度聚乙烯樹脂、直鏈狀低密度聚乙烯樹脂、超高分子量聚乙烯樹脂等聚乙烯樹脂。又，可例舉乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸二甲胺基甲酯共聚物、乙烯-乙烯醇共聚物等共聚物。其中，上述乙烯系樹脂較佳為低密度聚乙烯樹脂。

【0026】 上述基質樹脂可為丙烯酸系樹脂及聚乙烯系樹脂之混合樹脂。於此情形時，丙烯酸系樹脂與聚乙烯系樹脂之混合比較佳為3：7~7：3。

【0027】 關於上述基質樹脂，選自丙烯酸系樹脂及聚乙烯系樹脂之至少一

種可為100重量%，除丙烯酸系樹脂、聚乙烯系樹脂以外，亦可適當混合一種或兩種以上之其他樹脂成分。

再者，於使用上述其他樹脂成分之情形時，上述丙烯酸系樹脂的比率較佳為80重量%以上，更佳為90重量%以上，通常未達100重量%。

【0028】 作為上述其他樹脂成分，可例舉橡膠成分。作為上述橡膠成分，可使用天然橡膠（NR）、丁二烯橡膠（BR）、苯乙烯丁二烯橡膠（SBR）、異戊二烯橡膠（IR）、丙烯腈-丁二烯橡膠（NBR）、丁基橡膠（IIR）、氯丁二烯橡膠（CR）、胺酯（urethane）橡膠（U）、聚矽氧橡膠（Si）等。又，可混合使用選自上述橡膠成分之一種或兩種以上。

【0029】 又，作為上述其他樹脂成分，可使用一般的熱塑性樹脂。

作為上述熱塑性樹脂，例如可例舉聚氯乙烯、聚丙烯、聚環氧丙烷、聚苯乙烯等一般的熱塑性樹脂、聚對苯二甲酸丁二酯、尼龍、聚碳酸酯、聚對苯二甲酸乙二酯等工程塑膠。再者，其等之中，較佳為選自由低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚丙烯及聚苯乙烯所組成之群中之至少一種。

【0030】 本發明之發泡成形用母料中之上述基質樹脂之含量之較佳下限為30重量%，較佳上限為80重量%。藉由使上述基質樹脂之含量為30重量%以上，可防止製作母料時發泡，藉由使上述基質樹脂之含量為80重量%以下，可獲得期望之發泡倍率。上述基質樹脂之含量之更佳下限為40重量%，更佳上限為75重量%。

【0031】 本發明之發泡成形用母料較佳為於熱膨脹性微膠囊及基質樹脂中均含有來自甲基丙烯酸甲酯之成分。

又，較佳為來自甲基丙烯酸甲酯之成分於熱膨脹性微膠囊之殼中所占之含量為15~25重量%，且來自甲基丙烯酸甲酯之成分於上述基質樹脂中所占之含量為3~25重量%。

【0032】 本發明之發泡成形用母料含有熱膨脹性微膠囊。

本發明之發泡成形用母料中之上述熱膨脹性微膠囊之含量之較佳下限為20重量%，較佳上限為70重量%。藉由將上述熱膨脹性微膠囊之含量設為20重量%以上，可獲得期望之發泡倍率。藉由將上述熱膨脹性微膠囊之含量設為70重量%以下，可防止製作母料時發泡，結果可提高發泡成形品之發泡倍率。上述熱膨脹性微膠囊之含量之更佳下限為25重量%，更佳上限為60重量%，進而較佳上限為55重量%。

【0033】 構成上述熱膨脹性微膠囊之殼較佳為由「使含有聚合性單體 (I) 之單體混合物聚合而成之聚合物」構成，上述聚合性單體 (I) 由選自丙烯腈、甲基丙烯腈及偏二氯乙烯之至少一種構成。

藉由添加上述聚合性單體 (I)，可提高殼之氣體阻隔性。

【0034】 又，於欲進一步提高耐熱性之情形時，構成上述熱膨脹性微膠囊之殼較佳為由「使如下單體混合物聚合而成之聚合物」構成，上述單體混合物含有聚合性單體 (I) 40~90重量%、及具有羧基且碳數為3~8之自由基聚合性不飽和羧酸單體 (II) 5~50重量%。

【0035】 上述單體混合物中之聚合性單體 (I) 之含量之較佳下限為40重量%，較佳上限為90重量%。若上述單體混合物中之聚合性單體 (I) 之含量未達40重量%，則存在因殼之氣體阻隔性降低而使發泡倍率降低之情形。若上述單體混合物中之聚合性單體 (I) 之含量超過90重量%，則存在耐熱性無法提高之情形。上述單體混合物中之聚合性單體 (I) 之含量之更佳下限為50重量%，更佳上限為80重量%。

【0036】 作為上述具有羧基且碳數為3~8之自由基聚合性不飽和羧酸單體 (II)，例如可使用每分子中具1個以上用於離子交聯之游離羧基者。具體而言，例如可例舉不飽和單羧酸、不飽和二羧酸或其酸酐、不飽和二羧酸之單酯或其衍

生物等。

作為上述不飽和單羧酸，可例舉丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、巴豆酸、肉桂酸等。作為上述不飽和二羧酸，可例舉馬來酸、伊康酸、富馬酸、檸康酸、氯馬來酸等。作為上述不飽和二羧酸之單酯，可例舉馬來酸單甲酯、馬來酸單乙酯、馬來酸單丁酯、富馬酸單甲酯、富馬酸單乙酯、伊康酸單甲酯、伊康酸單乙酯、伊康酸單丁酯等。其等可單獨使用，亦可併用兩種以上。其等之中，特佳為丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸、馬來酸酐、伊康酸。

【0037】 上述單體混合物中之「來自上述具有羧基且碳數為3~8之自由基聚合性不飽和羧酸單體(II)之鏈段」之含量之較佳下限為5重量%，較佳上限為50重量%。若上述來自自由基聚合性不飽和羧酸單體(II)之鏈段之含量未達5重量%，則存在最大發泡溫度為190°C以下之情形，若上述來自自由基聚合性不飽和羧酸單體(II)之鏈段之含量超過50重量%，則雖最大發泡溫度提高，但發泡倍率降低。上述來自自由基聚合性不飽和羧酸單體(II)之鏈段之含量之更佳下限為10重量%，更佳上限為40重量%。

【0038】 作為上述單體混合物，只要上述聚合性單體(I)及上述來自具有羧基且碳數為3~8之自由基聚合性不飽和羧酸單體(II)之鏈段之含量處於上述範圍內，則並無特別限制，較佳為使用下述單體混合物(1)~(3)。

【0039】 上述單體混合物(1)含有上述聚合性單體(I)40~90重量%及上述具有羧基且碳數為3~8之自由基聚合性不飽和羧酸單體(II)5~50重量%，且不含有於分子內具有2個以上雙鍵之聚合性單體(III)。

【0040】 上述單體混合物(1)在上述單體混合物中不含有於分子內具有2個以上雙鍵之聚合性單體(III)。上述聚合性單體(III)一般用作交聯劑。

上述單體混合物(1)中，藉由使用含有規定量之上述聚合性單體(I)及自由基聚合性不飽和羧酸單體(II)之單體混合物，可得到具有充分強度之殼。由

此，即使於上述單體混合物中不含有於分子內具有2個以上雙鍵之聚合性單體(III)時，亦能製成具有優異之耐剪切性、耐熱性、發泡性之熱膨脹性微膠囊。上述具有充分強度之理由並不明確，但認為與羧基彼此間之脫水縮合反應引起之交聯有關。

又，於添加上述聚合性單體(III)之情形時，熱膨脹性微膠囊之粒子形狀變形，結果導致容積比重(bulk specific gravity)降低。若容積比重降低，則於下一步驟中，尤其於利用擠製成形製造母料之情形時，熱膨脹性微膠囊容易受到剪切，因此熱膨脹性微膠囊有發泡傾向。結果，由於母料之真比重降低等，無法製作穩定之母料，於之後利用射出成形等進行發泡成形之情形時，發泡倍率易產生偏差。

【0041】 如此，上述單體混合物(1)中，可在不使用上述於分子內具有2個以上雙鍵之聚合性單體(III)之情況下得到具有充分之強度及耐熱性之熱膨脹性微膠囊。再者，本說明書中，所謂「在上述單體混合物中不含有於分子內具有2個以上雙鍵之聚合性單體(III)」係指實質上不含有聚合性單體(III)，含有極微量之上述聚合性單體(III)之情形視為不含有上述聚合性單體(III)。

【0042】 再者，作為上述聚合性單體(III)，可例舉具有2個以上自由基聚合性雙鍵之單體。具體而言，例如可例舉：二乙基苯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯等。又，可例舉：1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、分子量為200~600之聚乙二醇之二(甲基)丙烯酸酯、丙三醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯等。

進而，可例舉：三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改質三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三烯丙基縮甲醛三(甲基)丙烯酸酯等。

此外，可例舉：新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二羥甲基三環癸烷二(甲基)丙烯酸酯等。

【0043】 上述單體混合物(2)含有上述聚合性單體(I) 40~90重量%、上述具有羧基且碳數為3~8之自由基聚合性不飽和羧酸單體(II) 5~50重量%、上述聚合性單體(III) 0.2重量%以下、及金屬陽離子氫氧化物(IV) 0.1~10重量%。

【0044】 上述單體混合物(2)較佳為含有於分子內具有2個以上雙鍵之聚合性單體(III)。上述聚合性單體(III)具有作為交聯劑之作用。

藉由含有上述聚合性單體(III)，可強化殼之強度，熱膨脹時微胞壁不易破裂。

【0045】 作為上述聚合性單體(III)，只要與上述具有羧基且碳數為3~8之自由基聚合性不飽和羧酸單體(II)不同，則並無特別限制，一般可較佳地使用具有2個以上自由基聚合性雙鍵之單體。具體而言，例如可例舉：二乙基苯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯等。

又，可例舉：1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、分子量為200~600之聚乙二醇之二(甲基)丙烯酸酯、丙三醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯等。

進而，可例舉：三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改質三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等。

【0046】 上述單體混合物(2)中之上述聚合性單體(III)之含量之較佳上限為0.2重量%。於添加超過0.2重量%之上述聚合性單體(III)之情形時，熱膨

脹性微膠囊之粒子形狀變形，結果導致容積比重降低。若容積比重降低，則於下一步驟中，尤其於利用擠製成形製造母料之情形時，熱膨脹性微膠囊容易受到剪切，因此熱膨脹性微膠囊有發泡傾向。結果，由於母料之真比重降低等，無法製作穩定之母料，於之後利用射出成形等進行發泡成形之情形時，發泡倍率易產生偏差。本發明中，藉由將上述聚合性單體（III）之含量設為0.2重量%以下，可防止容積比重降低。上述聚合性單體（III）之含量之較佳下限為0重量%，更佳上限為0.1重量%。

【0047】 上述單體混合物（2）較佳為含有金屬陽離子氫氧化物（IV）。

藉由含有上述金屬陽離子氫氧化物（IV），而與上述自由基聚合性不飽和羧酸單體（II）之羧基之間產生離子鍵，因此剛性提高，可提高耐熱性。結果，可製成於高溫區域長時間不發生破裂、收縮之熱膨脹性微膠囊。又，即使於高溫區域中，殼之彈性模數亦不易降低，因此即使於進行施加強剪力之混練成形、壓延成形、擠製成形、射出成形等成形加工之情形時，亦不會發生熱膨脹性微膠囊之破裂、收縮。

又，由於係離子鍵結而非共價鍵結，因此熱膨脹性微膠囊之粒子形狀接近真球，不易產生變形。認為其原因在於：基於離子鍵之交聯與基於共價鍵之交聯相比，鍵結力弱，因此於聚合中由單體轉化成聚合物時，熱膨脹性微膠囊之體積在收縮時均勻地產生收縮。

【0048】 作為上述金屬陽離子氫氧化物（IV）之金屬陽離子，只要為與上述自由基聚合性不飽和羧酸單體（II）反應而形成離子鍵之金屬陽離子，則並無特別限制，例如可例舉Na、K、Li、Zn、Mg、Ca、Ba、Sr、Mn、Al、Ti、Ru、Fe、Ni、Cu、Cs、Sn、Cr、Pb等之離子。其中，由於係以與上述自由基聚合性不飽和羧酸單體（II）形成離子鍵為目的，因此必須為氫氧化物，而NaCl等氯化物由於離子鍵較弱，此處並不相宜。其等之中，較佳為2~3價之金屬陽離子之

Ca、Zn、Al之離子，特佳為Zn之離子。該等金屬陽離子氫氧化物（IV）可單獨使用，亦可併用兩種以上。

【0049】 上述單體混合物（2）中之上述金屬陽離子氫氧化物（IV）之含量之較佳下限為0.1重量%，較佳上限為10重量%。若上述金屬陽離子氫氧化物（IV）之含量未達0.1重量%，則存在耐熱性方面達不到效果之情形，若上述金屬陽離子氫氧化物（IV）之含量超過10重量%，則存在發泡倍率顯著變差之情形。上述金屬陽離子氫氧化物（IV）之含量之更佳下限為0.5重量%，更佳上限為5重量%。

【0050】 上述單體混合物（3）含有上述聚合性單體（I）40~90重量%、具有羧基且碳數為3~8之自由基聚合性不飽和羧酸單體（II）5~50重量%、及金屬陽離子氫氧化物（IV）0.1~10重量%，且不含有於分子內具有2個以上雙鍵之聚合性單體（III）。

【0051】 上述單體混合物（3）之特徵在於不含有於分子內具有2個以上雙鍵之聚合性單體（III）。

藉由在自由基聚合性不飽和羧酸單體（II）與金屬陽離子氫氧化物（IV）之間發生基於離子鍵之交聯，即使於上述單體混合物中不含有於分子內具有2個以上雙鍵之聚合性單體（III）時，所得之殼亦具有充分之強度及耐熱性。再者，於添加上述聚合性單體（III）之情形時，熱膨脹性微膠囊之粒子形狀變形，結果導致容積比重降低。若容積比重降低，則於下一步驟中，尤其於利用擠製成形製造母料之情形時，熱膨脹性微膠囊容易受到剪切，因此熱膨脹性微膠囊有發泡傾向。結果，由於母料之真比重降低等，無法製作穩定之母料，於之後利用射出成形等進行發泡成形之情形時，發泡倍率易產生偏差。

【0052】 上述單體混合物（3）中，以基於離子鍵之交聯為主，減少基於共價鍵之交聯，藉此，可於不使用上述於分子內具有2個以上雙鍵之聚合性單體

(III)之情況下得到具有充分之強度及耐熱性之熱膨脹性微膠囊。再者，本說明書中，所謂「在上述單體混合物中不含有於分子內具有2個以上雙鍵之聚合性單體(III)」係指實質上不含有聚合性單體(III)，含有極微量之上述聚合性單體(III)之情形視為不含有上述聚合性單體(III)。

【0053】 除上述聚合性單體(I)、自由基聚合性不飽和羧酸單體(II)等以外，上述單體混合物中還可添加其等以外之其他單體。作為上述其他單體，例如可例舉：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸雙環戊烯酯等丙烯酸酯類；甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸異苄酯等甲基丙烯酸酯類；乙酸乙烯酯、苯乙烯等乙烯基單體等。該等其他單體可根據熱膨脹性微膠囊所需之特性適當選擇使用，其中，可較佳地使用甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯等。構成殼之所有單體中之其他單體之含量較佳為未達10重量%。若上述其他單體之含量為10重量%以上，則微胞壁之氣體阻隔性降低，熱膨脹性易惡化，故不佳。

【0054】 為使上述單體聚合，上述單體混合物中含有聚合起始劑。

作為上述聚合起始劑，例如可較佳地使用二烷基過氧化物、二醯基過氧化物、過氧酯、過氧化二碳酸酯、偶氮化合物等。

作為上述二烷基過氧化物，可例舉甲基乙基過氧化物、二第三丁基過氧化物、異丁基過氧化物、二異丙苯基過氧化物等。

作為上述二醯基過氧化物，可例舉苯甲醯過氧化物、2,4-二氯苯甲醯過氧化物、3,5,5-三甲基己醯過氧化物等。

作為上述過氧酯，可例舉過氧化特戊酸第三丁酯、過氧化特戊酸第三己酯、過氧化新癸酸第三丁酯、過氧化新癸酸第三己酯、過氧化新癸酸1-環己基-1-甲基乙酯、過氧化新癸酸1,1,3,3-四甲基丁酯等。

作為上述過氧化二碳酸酯，可例舉過氧化二碳酸雙(4-第三丁基環己基)酯、

過氧化二碳酸二正丙酯、過氧化二碳酸二異丙酯、過氧化二碳酸二(2-乙基乙基)酯、過氧化二碳酸二甲氧基丁酯等。

作為上述偶氮化合物，可例舉2,2'-偶氮二異丁腈、2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、1,1'-偶氮(1-環己烷腈)等。

【0055】 構成上述殼之聚合物之重量平均分子量之較佳下限為10萬，較佳上限為200萬。若重量平均分子量未達10萬，則存在殼之強度降低之情形，若重量平均分子量超過200萬，則存在殼之強度過高、發泡倍率降低之情形。

【0056】 上述殼可視需要進而含有穩定劑、紫外線吸收劑、抗氧化劑、防靜電劑、阻燃劑、矽烷偶合劑、色料等。

【0057】 上述熱膨脹性微膠囊於上述殼中包含有揮發性膨脹劑作為核劑。上述揮發性膨脹劑係於構成殼之聚合物之軟化點以下之溫度時呈氣體狀之物質，較佳為低沸點有機溶劑。

作為上述揮發性膨脹劑，例如可例舉低分子量烴、氟氯碳化合物、四烷基矽烷等。

作為上述低分子量烴，例如可例舉乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、正丁烷、異丁烷、丁烯、異丁烯、正戊烷、異戊烷、新戊烷、正己烷、庚烷、異辛烷、石油醚等。

作為上述氟氯碳化合物，例如可例舉 CCl_3F 、 CCl_2F_2 、 CClF_3 、 $\text{CClF}_2\text{-CClF}_2$ 等。

作為上述四烷基矽烷，例如可例舉四甲基矽烷、三甲基乙基矽烷、三甲基異丙基矽烷、三甲基正丙基矽烷等。

其中，較佳為異丁烷、正丁烷、正戊烷、異戊烷、正己烷、異辛烷、石油醚及其等之混合物。該等揮發性膨脹劑可單獨使用，亦可併用兩種以上。

又，作為揮發性膨脹劑，可使用藉由加熱而熱分解成為氣體狀之熱分解型化合物。

【0058】 關於上述熱膨脹性微膠囊，上述揮發性膨脹劑之中，較佳為使用碳數為5以下之低沸點烴。藉由使用此種烴，可製成發泡倍率高、迅速開始發泡之熱膨脹性微膠囊。

又，作為揮發性膨脹劑，可使用藉由加熱而熱分解成為氣體狀之熱分解型化合物。

【0059】 本發明之發泡成形用母料中，用作核劑之揮發性膨脹劑之含量之較佳下限為10重量%，較佳上限為25重量%。

上述殼之厚度根據核劑之含量而變化，若減少核劑之含量而導致殼過厚，則發泡性能降低，若增加核劑之含量，則殼之強度降低。於將上述核劑之含量設為10~25重量%之情形時，可兼顧防止熱膨脹性微膠囊之永久變形及提高發泡性能。

【0060】 上述熱膨脹性微膠囊之最大發泡溫度（ T_{max} ）之較佳下限為180°C，較佳上限為230°C。若最大發泡溫度未達180°C，則耐熱性降低，因此於高溫區域或成形加工時，熱膨脹性微膠囊發生破裂、收縮。又，於製造母料時因剪切而發泡，無法穩定地製造未發泡之母料。最大發泡溫度之更佳下限為190°C。

再者，本說明書中，最大發泡溫度係指，一面自常溫對熱膨脹性微膠囊進行加熱一面測定其直徑時，熱膨脹性微膠囊之直徑達到最大時（最大位移量）之溫度。

【0061】 關於上述熱膨脹性微膠囊，利用熱機械分析測得之最大位移量（ D_{max} ）之較佳下限為300 μm ，較佳上限為1200 μm 。

再者，上述最大位移量係指，一面自常溫對規定量之熱膨脹性微膠囊進行加熱一面測定其直徑時，整體規定量之熱膨脹性微膠囊之直徑達到最大時之值。

又，發泡起始溫度（ T_s ）之較佳下限為160°C，較佳上限為200°C。

再者，本說明書中，最大發泡溫度係指，一面自常溫對熱膨脹性微膠囊進行

加熱一面測定其直徑時，熱膨脹性微膠囊達到最大位移量時之溫度。

【0062】 上述熱膨脹性微膠囊之平均粒徑之較佳下限為15 μm ，較佳上限為25 μm 。藉由平均粒徑為15 μm 以上，所得之成形體之發泡充分，藉由平均粒徑為25 μm 以下，所得之成形體之強度充分。平均粒徑之更佳下限為18 μm ，更佳上限為23 μm 。

再者，上述熱膨脹性微膠囊之平均粒徑係指，使用粒度分佈直徑測定器測得之體積平均粒徑。

其中，於求取母料中存在之熱膨脹性微膠囊之平均粒徑之情形時，將熱膨脹性微膠囊用單刃剃刀切斷，用SEM（掃描式電子顯微鏡）測定截面中之20個以上之熱膨脹性微膠囊之截面直徑，將位於前80%之截面直徑之平均值作為熱膨脹性微膠囊之平均粒徑。

【0063】 上述熱膨脹性微膠囊之真比重之較佳下限為0.95 g/cm^3 。若上述真比重為0.95 g/cm^3 以上，則可得到發泡性高之成形品。

上述真比重之更佳下限為1.0 g/cm^3 ，較佳上限為1.10 g/cm^3 。

上述真比重指係指除孔隙外之僅素材之比重，表示上述熱膨脹性微膠囊之單位體積之質量和與之等體積之4°C時之水之質量的比。上述真比重可利用依據JIS K 7112 A法（水中置換法）之方法來測定。

【0064】 作為製造上述熱膨脹性微膠囊之方法，例如可例舉如下方法等：進行製備水性介質之步驟；進行使含有上述聚合性單體（I）40~90重量%、具有羧基且碳數為3~8之自由基聚合性不飽和羧酸單體（II）5~50重量%、及揮發性膨脹劑之油性混合液分散於水性介質中之步驟；之後，進行使上述單體聚合之步驟。

【0065】 於製造上述熱膨脹性微膠囊之情形時，首先進行製備水性介質之步驟。具體而言，例如於聚合反應容器中添加水及分散穩定劑，並視需要添加輔

助穩定劑，藉此製備含有分散穩定劑之水性分散介質。又，亦可視需要添加亞硝酸鹼金屬鹽、氯化亞錫、氯化錫、重鉻酸鉀等。

【0066】 作為上述分散穩定劑，例如可例舉二氧化矽、磷酸鈣、氫氧化鎂、氫氧化鋁、氫氧化鐵、硫酸鋇、硫酸鈣、硫酸鈉、草酸鈣、碳酸鈣、碳酸鋇、碳酸鎂等。

【0067】 上述分散穩定劑之添加量並無特別限制，可根據分散穩定劑之種類、熱膨脹性微膠囊之粒徑等適當決定，相對於單體100重量份，較佳下限為0.1重量份，較佳上限為20重量份。

【0068】 作為上述輔助穩定劑，例如可例舉二乙醇胺與脂肪族二羧酸之縮合產物、脲與甲醛之縮合產物等。又，可例舉聚乙烯吡咯啉酮、聚環氧乙烷、聚乙亞胺、四甲基氫氧化銨、明膠、甲基纖維素、聚乙烯醇、磺琥珀酸二辛酯、山梨糖醇酯、各種乳化劑等。

【0069】 又，上述分散穩定劑與輔助穩定劑之組合同時並無特別限制，例如可例舉膠體二氧化矽與縮合產物之組合、膠體二氧化矽與水溶性含氮化合物之組合、氫氧化鎂或磷酸鈣與乳化劑之組合等。其中，較佳為膠體二氧化矽與縮合產物之組合。

進而，作為上述縮合產物，較佳為二乙醇胺與脂肪族二羧酸之縮合產物，特佳為二乙醇胺與己二酸之縮合物或二乙醇胺與伊康酸之縮合產物。

【0070】 作為上述水溶性含氮化合物，可例舉聚乙烯吡咯啉酮、聚乙亞胺、聚氧乙烷烷基胺、聚(甲基)丙烯酸二烷基胺基烷基酯、聚二烷基胺基烷基(甲基)丙烯醯胺、聚丙烯醯胺、聚陽離子性丙烯醯胺、聚胺磺、聚烯丙胺等。

作為上述聚(甲基)丙烯酸二烷基胺基烷基酯，可例舉聚甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯、聚丙烯酸二甲基胺基乙酯等。

作為上述聚二烷基胺基烷基(甲基)丙烯醯胺，可例舉聚二甲基胺基丙基丙烯

醯胺、或聚二甲基胺基丙基甲基丙烯醯胺等。其等之中，可較佳地使用聚乙烯吡咯啉酮。

【0071】 上述膠體二氧化矽之添加量根據熱膨脹性微膠囊之粒徑適當決定，相對於乙烯系單體100重量份，較佳下限為1重量份，較佳上限為20重量份。上述膠體二氧化矽之添加量之進而較佳下限為2重量份，進而較佳上限為10重量份。又，上述縮合產物或水溶性含氮化合物之添加量亦根據熱膨脹性微膠囊之粒徑適當決定，相對於單體100重量份，較佳下限為0.05重量份，較佳上限為2重量份。

【0072】 除上述分散穩定劑及輔助穩定劑以外，還可進而添加氯化鈉、硫酸鈉等無機鹽。藉由添加無機鹽，可得到粒子形狀更均勻之熱膨脹性微膠囊。上述無機鹽之添加量通常相對於單體100重量份較佳為0~100重量份。

【0073】 含有上述分散穩定劑之水性分散介質係將分散穩定劑或輔助穩定劑於去離子水中摻合而製備，此時水相之pH根據所使用之分散穩定劑或輔助穩定劑之種類適當決定。例如，於使用膠體二氧化矽等二氧化矽作為分散穩定劑之情形時，利用酸性介質進行聚合，為使水性介質為酸性，視需要添加鹽酸等酸來將系統之pH調節至3~4。另一方面，於使用氫氧化鎂或磷酸鈣之情形時，於鹼性介質中進行聚合。

【0074】 繼而，於製造熱膨脹性微膠囊之方法中，進行將含有上述聚合性單體（I）40~90重量%、具有羧基且碳數為3~8之自由基聚合性不飽和羧酸單體（II）5~50重量%、及揮發性膨脹劑之油性混合液分散於水性介質中之步驟。該步驟中，可分別將單體及揮發性膨脹劑添加至水性分散介質中，於水性分散介質中製備油性混合液，但通常係預先將兩者混合製成油性混合液，之後再添加至水性分散介質中。此時，可分別於不同容器中預先製備油性混合液及水性分散介質，並藉由於另一容器中一面攪拌一面混合而使油性混合液分散於水性分散介質中。

質中，之後再添加至聚合反應容器中。

再者，為使上述單體聚合，而使用聚合起始劑，上述聚合起始劑可預先添加至上述油性混合液中，亦可將水性分散介質與油性混合液於聚合反應容器內攪拌混合後再添加。

【0075】 作為使上述油性混合液以規定粒徑乳化分散於水性分散介質中之方法，可例舉利用均勻混合器（例如特殊機化工業公司製造）等進行攪拌之方法、或通過管線混合器或單元式靜止型分散器等靜止型分散裝置之方法等。

再者，對於上述靜止型分散裝置，可分別供給水性分散介質與聚合性混合物，亦可供給預先混合、攪拌而成之分散液。

【0076】 上述熱膨脹性微膠囊可藉由對經上述步驟而得之分散液進行例如加熱而使單體聚合來製造。藉由此種方法製造之熱膨脹性微膠囊，其最大發泡溫度高，耐熱性優異，於高溫區域或成形加工時不會破裂、收縮。又，由於容積比重高，故於製造母料時不會因剪切而發泡，可穩定地製造未發泡之母料。

【0077】 本發明之發泡成形用母料可含有化學發泡劑。藉由含有上述化學發泡劑，例如於使用碳酸氫鈉等化學發泡劑之情形時，可利用分解時產生之 CO_2 來提高發泡性能。又，藉由並用上述熱膨脹性微膠囊與化學發泡劑，可抑制單獨使用化學發泡劑之情形時容易發生之連續氣泡之生成。

【0078】 作為上述化學發泡劑，只要為常溫呈粉末狀者則並無特別限制，可使用以往通常用作化學發泡劑者。具體而言，例如可例舉：碳酸氫鈉等無機系化學發泡劑；偶氮二甲醯胺、 $\text{N,N}'$ -二亞硝基五亞甲基四胺、 $\text{P,P}'$ -氧基雙苯磺醯肼、對甲苯磺醯肼等有機系化學發泡劑。

【0079】 本發明之發泡成形用母料可含有潤滑劑等添加劑。藉由含有上述潤滑劑，製造母料時對熱膨脹性微膠囊施加之剪切受到抑制，不易發生微發泡等，又，可提高熱膨脹性微膠囊之分散性，容易製造母料。結果，可以生產效率

良好且穩定地製造熱膨脹性微膠囊濃度高之母料。

【0080】 作為上述潤滑劑，只要為於製造母料時之溫度溶解者則並無特別限制，可使用以往通常用作潤滑劑者。具體而言，例如可例舉：黏度平均分子量3,000以下之聚乙烯蠟、甘油單硬脂酸酯、二甘油硬脂酸酯等甘油脂肪酸酯；硬脂酸等脂肪酸；及被稱作複合潤滑劑者。

【0081】 製造本發明之發泡成形用母料之方法並無特別限制，例如可藉由進行將基質樹脂與熱膨脹性微膠囊混合之混合步驟、將混合步驟所得之線料冷卻之冷卻步驟、及將冷卻步驟後之線料切斷之切斷步驟而製造（冷切割法）。

又，亦可採用進行上述混合步驟後不進行冷卻步驟而直接進行切斷步驟之方法（熱切割法）。進而，亦可採用擠壓成片狀後進行冷卻步驟、切斷步驟之方法（片切割法）。

【0082】 作為上述混合步驟，可例舉：將兩個以上之送料機與擠製機之供給口連接，將基質樹脂與熱膨脹性微膠囊自不同送料機供給至擠製機內，藉由擠製機之混練來進行混合之方法；及預先混合後供給至擠製機內之方法等。

作為上述混合步驟中所採用之擠製機，可例舉具有送料口、排氣口、螺桿、溫度調節功能、排出口（頭，head）者。

又，作為上述擠製機，有單軸、雙軸、多軸等多種擠製方式，較佳為雙螺桿擠製機。進而，雙螺桿可例舉異方向方式、同方向方式（錐形方式、平行方式）等，本發明之製造方法中較佳為採用同方向方式（錐形方式、平行方式均可）。

【0083】 又，上述混合步驟中，較佳為使用氮氣等不活性氣體對擠製機內部進行置換，或利用一段及多段排氣口進行脫氣（即打開排氣口）。又，亦可自上述排氣口利用抽真空強制脫氣。

【0084】 上述混合步驟較佳為於擠製機之機筒溫度為90~110°C之範圍內進行。較佳為將靠近擠製機之原料添加部分之區域之溫度設於上述範圍內。

又，上述混合步驟較佳為於螺桿轉速為270~330 rpm之範圍內進行（於此情形時，擠出量約為100 kg/小時）。

【0085】 關於上述冷卻步驟中之線料之冷卻方法，可例舉空冷方式及水冷方式，較佳為採用水冷方式。

又，於採用上述水冷方式之情形時，為去除附著於線料之水，較理想為於切割線料之造粒機之前導入除水器或乾燥器。

作為利用上述水冷方式之冷卻方法，例如可例舉一面使線料與水接觸而冷卻，一面將線料朝切斷器（切割器）之方向搬送之方法。

作為利用上述水冷方式之冷卻方法中之淹沒距離（水冷距離），於擠出量為100 kg左右之情形時較佳為60~200 cm。進而，線料牽引速度較佳為0.2~0.6 m/s左右。

【0086】 上述切斷步驟中，使用線料切割器等將冷卻後之線料以適當之間隔切斷並顆粒化。上述線料切割器並無特別限制，可視目的適當選擇。

【0087】 關於本發明之發泡成形用母料之特性（直徑0.001 μm 以上之孔隙率/每單位重量之界面面積、揮發成分等），可利用基質樹脂、熱膨脹性微膠囊、視需要添加之潤滑劑之各組成、含有比率來適當控制。

又，本發明之發泡成形用母料之特性亦可利用上述混合步驟中之擠製機內之溫度、排氣口之開閉、上述冷卻步驟中之淹沒距離等來適當控制。

【0088】 使用射出成形等成形方法，使於本發明之發泡成形用母料中添加有熱塑性樹脂等基質樹脂之樹脂組合物成形，並利用成形時之加熱及上述熱膨脹性微膠囊進行發泡，藉此可製造發泡成形體。此種發泡成形體亦為本發明之一。

以此種方法得到之本發明之發泡成形體可獲得高發泡倍率及高外觀品質，並且均勻地形成獨立氣泡，輕量性、絕熱性、耐撞擊性、剛性等優異，可較佳地

用於住宅用建材、汽車用構件、鞋底等用途。

【0089】 作為上述熱塑性樹脂等基質樹脂，只要不妨礙本發明之目的則並無特別限制，例如可使用聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚環氧丙烷、聚乙烯等一般的熱塑性樹脂。又，可例舉聚對苯二甲酸丁二酯、尼龍、聚碳酸酯、聚對苯二甲酸乙二酯等工程塑膠。又，可使用乙烯系、氯乙烯系、烯烴系、胺酯系、酯系等熱塑性彈性體，亦可並用該等樹脂。又，作為上述基質樹脂，較佳為使用與上述基質樹脂同樣之樹脂。

【0090】 相對於上述熱塑性樹脂100重量份，本發明之發泡成形用母料之添加量較佳為0.5~20重量份，更佳為1~10重量份。

【0091】 本發明之發泡成形體之成形方法並無特別限制，例如可例舉混練成形、壓延成形、擠製成形、射出成形等。於射出成形之情形時，製程並無特別限制，可例舉於模具中添加部分樹脂材料使之發泡之短射（short shot）法、或於模具中填滿樹脂材料後將模具打開至欲發泡之程度之抽芯法等。

【0092】 作為利用本發明之發泡成形體之成形方法而得之成形品之用途，例如可例舉門飾板、儀錶板（儀錶盤）等汽車內裝材料、或保險桿等汽車外裝材料等。又，可例舉木粉塑膠等建材用途、鞋底、人造軟木等用途。

[發明之效果]

【0093】 根據本發明，能夠提供一種發泡成形用母料，其能夠經時性地維持發泡，能夠製造過發泡較少之發泡成形體。又，能夠提供使用該發泡成形用母料之發泡成形體。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0094】 以下例舉實施例更詳細地說明本發明，但本發明並不僅限定於該等實施例。

【0095】 (熱膨脹性微膠囊之製作)

於聚合反應容器中投入水300重量份、作為調節劑之氯化鈉89重量份、作為水溶性聚合抑制劑之亞硝酸鈉0.07重量份、作為分散穩定劑之膠體二氧化矽(旭電化公司製造)8重量份及聚乙烯吡咯啉酮(第一工業製藥公司製造)0.3重量份，製備水性分散介質。繼而，將由表1所示之摻含量之金屬鹽、單體、揮發性膨脹劑、聚合起始劑構成之油性混合液添加至水性分散介質中並混合，藉此來製備分散液。全部分散液為15 kg。將所得之分散液用均勻混合攪拌混合，並裝入至經氮氣置換之加壓聚合器(20 L)內，進行加壓(0.2 MPa)，於60°C反應20小時，藉此製備反應產物。針對所得之反應產物，利用離心分離機反覆進行脫水及水洗後，進行乾燥而得到熱膨脹性微膠囊(No.1~4)。

再者，表1中，將聚合性單體(I)記為單體(I)，將自由基聚合性不飽和羧酸單體(II)記為單體(II)，將聚合性單體(III)記為單體(III)。

【0096】 (實施例1)

(母料顆粒之製作)

添加作為基質樹脂之低密度聚乙烯(LDPE, TOSOH公司製造, Petrocene248) 68重量份、作為潤滑劑之脂肪酸酯4重量份、及所得之熱膨脹性微膠囊28重量份，混合後供給至雙螺桿擠製機(東芝機械公司製造, TEM48SS, 同方向方式)。之後，將靠近原料添加部分之區域(C2部分、C3部分)之機筒溫度設為C2部分98°C、C3部分99°C而進行混練。再者，設於擠製機之排氣口打開以進行擠製。繼而，一面使擠製之線料與水接觸而冷卻(淹沒距離: 80 cm)，一面將線料朝切斷器(切割器)之方向搬送。之後，使用線料切割器進行切割從而進行顆粒化，得到母料

顆粒。

【0097】 （發泡成形體之製造）

將所得之母料顆粒3重量份及烯烴系彈性體（TPO，三井化學公司製造，Milastomer 7030BS）100重量份混合，將所得之混合顆粒供給至擠製成形機之進料斗以進行熔融混練、擠製成形，得到板狀之發泡成形體。再者，擠製條件係將模具溫度設為190°C。

【0098】 （實施例2~10、比較例1~5）

（母料顆粒之製作）

使用表2所示之類別及添加量之熱膨脹性微膠囊、基質樹脂及潤滑劑，如表2所示調整擠製機溫度、排氣口開閉、淹沒距離，除此以外，以與實施例1相同之方式製作母料顆粒、發泡成形體。再者，表2中之EMMA表示乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物（住友化學公司製造，Acryft CM5021）。再者，Acryft CM5021之MMA含量為28重量%，熔融指數為450 g/10分鐘。再者，上述熔融指數係以JIS K7210-1中規定之測定方法測得。

【0099】 （評價）

針對熱膨脹性微膠囊（No.1~4）、以及實施例1~10及比較例1~5中所得之成形體，對下述性能進行評價。將結果示於表1及表2。

【0100】 （1）熱膨脹性微膠囊之評價

（1-1）體積平均粒徑

使用粒度分佈徑測定器（LA-910，HORIBA公司製造）測定體積平均粒徑。

【0101】 （1-2）發泡起始溫度、最大發泡溫度、最大位移量

使用熱機械分析裝置（TMA）（TMAQ400，TA instruments公司製造）測定發泡起始溫度（Ts）、最大位移量（Dmax）及最大發泡溫度（Tmax）。具體而言，將試樣25 μg投入到直徑7 mm、深度1 mm之鋁製容器內，於自上方施加0.1 N之

力之狀態下，以5°C/min之升溫速度自80°C加熱至250°C，測定測定端子於垂直方向上之位移，將位移開始上升之溫度作為發泡起始溫度，將位移之最大值作為最大位移量，將最大位移量時之溫度作為最大發泡溫度。

【0102】 (1-3) 真比重

將所得之熱膨脹性微膠囊2.7~2.8 g投入乾式自動密度計（株式會社島津製作所製造，AccuPycII 1340）中，測定真比重（氣體為空氣，加壓至0.15~0.18 MPa）。

【0103】 [表1]

熱膨脹性微膠囊 No.		①	②	③	④		
熱膨脹性微膠囊	添加量 (重量份)	單體 (I)	丙烯腈	20	20	28	20
			甲基丙烯腈	30	30	42	30
		單體 (II)	甲基丙烯酸	30	30	29.9	30
		單體 (III)	三羥甲基丙烷三丙烯酸酯	0	0	0	0
		金屬鹽 (IV)	氫氧化鋅	0.15	0.15	0	0.3
		其他單體	甲基丙烯酸甲酯	20	20	0.1	20
		揮發性膨脹劑	異戊烷	23.8	17	0	0
			正戊烷	0	0	29.8	0
			異辛烷	6	4.3	0	29.8
		聚合起始劑	2,2'-偶氮二異丁腈	0.8	0.8	0.8	0.8
	2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)		0.6	0.6	0.6	0.6	
	平均粒徑 (μm)		25	19	27.3	28.5	
	發泡起始溫度 (Ts) (°C)		169	174	165	215	
	最大發泡溫度 (Tmax) (°C)		214	202	209	224	
	最大位移量 (Dmax) (μm)		891	435	1386	895	
真比重 (g/cm ³)		1.028	1.037	1.043	1.062		

【0104】 (2) 母料顆粒之評價

(2-1) 孔隙率、平均細孔徑

針對所得之母料顆粒，使用孔隙計（Thermo Pascal 14B），利用壓汞法測定孔隙率、平均細孔徑。再者，關於孔隙率，測定細孔直徑0.1 μm以上之孔隙之容積比（直徑0.1 μm以上之孔隙率）、細孔直徑0.001 μm以上之孔隙之容積比（直徑0.001 μm以上之孔隙率）。

【0105】 (2-2) 每單位重量之界面面積

使用熱膨脹性微膠囊之體積平均粒徑、真比重、母料中之熱膨脹性微膠囊含量，藉由計算算出每單位重量之界面面積。具體而言，採用以下公式。

每單位重量之界面面積 (cm²/g) = 熱膨脹性微膠囊每1 g之表面積×母料中之熱膨脹性微膠囊含量

又，上述熱膨脹性微膠囊每1 g之表面積係採用以下公式。

熱膨脹性微膠囊每1 g之表面積 = 1個熱膨脹性微膠囊之表面積×熱膨脹性微膠囊每1 g之個數

1個熱膨脹性微膠囊之表面積 = $4 \times \pi \times (\text{體積平均粒徑}/2)^2$

熱膨脹性微膠囊每1 g之個數 = $1/\text{1個之體積}/\text{真比重} = 1/(4/3 \times \pi \times (\text{體積平均粒徑}/2)^3) / \text{真比重}$

又，算出直徑0.001 μm以上之孔隙率相對於每單位重量之界面面積的比率 (直徑0.001 μm以上之孔隙率/每單位重量之界面面積)。

【0106】 (2-3) 揮發成分

稱取約10 g母料至鋁杯中，於70°C加熱60分鐘後，於乾燥器中自然冷卻至40°C以下，進行稱重。藉由以下公式算出揮發成分。

$$V = [(B - C) / (B - A)] \times 100$$

V：揮發成分 (%)

A：鋁杯之重量 (g)

B：放入有試樣之鋁杯之質量 (g)

C：放入有試樣之鋁杯之加熱並自然冷卻後之重量 (g)

【0107】 (2-4) 平均外徑之測定

隨機取10個所得之母料顆粒，用卡尺測定每個顆粒之外徑，並算出平均外徑。

【0108】 (2-5) 粒度分佈 (CV值)

根據上述 (2-4) 中所得之10個之平均值及標準偏差，利用以下公式求出CV值。

$$\text{CV值} = (\text{標準偏差}/\text{平均值}) \times 100$$

【0109】 (2-6) 發泡性維持率

對加熱6分鐘後及加熱8分鐘後之發泡位移進行測定後，由該等發泡位移算出發泡性維持率。以下示出發泡位移、發泡性維持率之計算方法。

[發泡位移]

稱取(0.25±0.01 g)所得之母料顆粒並投入至試管(φ=約14 mm, Fisherbrand Cat.No.141-961-29同等品)中。將試管於設定為200°C之烘箱中加熱6分鐘，之後測定發泡高度，利用下述公式算出每1 g母料顆粒之加熱6分鐘後之發泡位移。又，以同樣之方法算出加熱8分鐘後之發泡位移。

$$\text{發泡位移 (mm/g)} = \text{發泡高度 (mm)} / \text{投入之顆粒重量 (g)}$$

[發泡性維持率]

根據所得之加熱6分鐘後及加熱8分鐘後之發泡位移，利用下述公式算出發泡性維持率。

$$\text{發泡性維持率 (\%)} = (\text{加熱8分鐘後之發泡位移}/\text{加熱6分鐘後之發泡位移}) \times 100$$

【0110】 (3) 成形體之評價**(3-1) 截面狀態**

用切割器切出成形體之截面，用掃描式電子顯微鏡(日本電子公司製造，JEOL JSM-6510A)觀察截面狀態，對每單位面積(1 cm²)之破胞(破裂之發泡微胞)之個數進行計數。

【0111】 (3-2) 表面粗糙度

利用3D形狀測定機(基恩士公司製造)測量成形體表面之表面粗糙度(Rz)。

【0112】 [表2]

				實施例										比較例				
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5
母料	原料	熱膨脹性微膠囊	類別	①	①	①	①	①	①	②	③	④	④	①	①	①	①	①
			添加量(重量份)	28	28	28	28	28	48	48	48	48	48	48	28	28	28	28
		基質樹脂添加量(重量份)	LDPE	68	68	68	68	68	48	48	0	48	48	68	68	68	68	48
			EMMA	0	0	0	0	0	0	0	48	0	0	0	0	0	0	0
		潤滑劑添加量(重量份)			4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	製造條件	擠製機溫度(°C)	C2部分	98	99	100	97	110	110	110	110	110	115	64	69	60	96	64
			C3部分	99	100	100	100	110	110	110	110	110	115	89	91	89	99	88
		排氣口開閉			開	開	開	開	開	開	開	開	開	閉	閉	閉	開	閉
		淹沒距離(cm)			80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	120
	成形品	原料	母料添加量(重量份)		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
基質樹脂添加量(重量份)			TPO	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
評價	母料	每單位重量之界面面積(cm ² /g)		672	672	672	672	672	1152	1600	960	1152	1152	672	672	672	672	1152
		直徑 0.1 μm 以上之孔隙率(%)		1.0	2.6	3.2	0.3	1.9	5.6	1.6	1.6	2.2	2.0	5.4	4.8	4.6	1.5	6.6
		直徑 0.001 μm 以上之孔隙率(%)		7.9	9.0	10.0	8.2	9.0	13.7	8.7	7.9	8.0	4.6	12.8	11.4	11.4	8.5	19.2
		直徑 0.001 μm 以上之孔隙率/每單位重量之界面面積		0.012	0.013	0.015	0.012	0.013	0.012	0.005	0.008	0.007	0.004	0.019	0.017	0.017	0.013	0.017
		平均細孔徑(μm)		0.010	0.014	0.017	0.010	0.012	0.042	0.011	0.010	0.013	0.013	0.033	0.035	0.035	0.013	0.056
		揮發成分		0.451	0.411	0.365	0.495	0.349	0.338	0.349	0.412	0.425	0.450	0.750	0.987	0.770	1.330	0.525
		平均外徑(mm)		1.66	1.67	1.65	1.95	1.72	1.86	2.76	2.71	3.1	3.1	1.68	1.64	1.68	1.69	1.86
		粒度分佈[CV值](%)		3.70	3.20	2.69	4.60	2.26	37.00	1.64	1.78	0.63	0.65	4.67	2.47	4.67	3.22	38.00
	發泡性維持率(%)		93.40	89.70	104.30	99.50	93.64	99.10	91.12	90.93	90.00	89.00	57.00	59.00	61.60	66.40	65.00	
	成形品	截面狀態 破胞個數(個/cm ²)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	5	5	4	5
表面粗糙度(μm)		3.60	4.50	4.80	4.70	5.20	12.40	3.80	4.40	3.60	3.80	7.6	4.6	7	4.5	12.60		

[產業上之可利用性]

【0113】 根據本發明，能夠提供一種發泡成形用母料，其能夠經時性地維持發泡，能夠製造過發泡較少之發泡成形體。又，能夠提供一種使用該發泡成形用母料之發泡成形體。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種發泡成形用母料，其含有基質樹脂及熱膨脹性微膠囊，且直徑 $0.001\ \mu\text{m}$ 以上之孔隙率相對於每單位重量之界面面積的比率（直徑 $0.001\ \mu\text{m}$ 以上之孔隙率/每單位重量之界面面積）為 $0.015\%/ \text{cm}^2/\text{g}$ 以下，揮發成分為 0.7 重量%以下。

【請求項2】如請求項1之發泡成形用母料，其粒度分佈（CV值）為 20% 以下。

【請求項3】如請求項1或2之發泡成形用母料，其中，直徑 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上之孔隙率為 4% 以下。

【請求項4】如請求項1至3中任一項之發泡成形用母料，其中，直徑 $0.001\ \mu\text{m}$ 以上之孔隙率為 11% 以下。

【請求項5】如請求項1至4中任一項之發泡成形用母料，其中，基質樹脂為選自由聚乙烯系樹脂及丙烯酸系樹脂所組成之群中之至少一種。

【請求項6】如請求項1至5中任一項之發泡成形用母料，其中，基質樹脂之含量為 30 重量%以上 80 重量%以下，熱膨脹性微膠囊之含量為 20 重量%以上 70 重量%以下。

【請求項7】如請求項1至6中任一項之發泡成形用母料，其每單位重量之界面面積為 $500\sim 1600\ \text{cm}^2/\text{g}$ 。

【請求項8】一種發泡成形體，其係使用請求項1至7中任一項之發泡成形用母料而成。