(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
2004 年5 月21 日 (21.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/041955 A1

(51) 国際特許分類[7]: C09K 3/00, C08F 20/44, B01J 13/16

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013906

(22) 国際出願日: 2003 年10 月30 日 (30.10.2003)

(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2002-325569 2002 年11 月8 日 (08.11.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒530-8565 大阪府 大阪市 北区西天満２丁目４番４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): 山内 博史 (YAMAUCHI,Hiroshi) [JP/JP]; 〒746-0006 山口県 周南市 開成町４５６０ 積水化学工業株式会社内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 安富 康男 (YASUTOMI,Yasuo); 〒532-0011 大阪府 大阪市 淀川区西中島５丁目４番２０号 中央ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HEAT-EXPANDABLE MICROCAPSULES

(54) 発明の名称: 熱膨張性マイクロカプセル

(57) Abstract: The invention aims at providing heat-expandable microcapsules capable of being expanded at low temperature and giving expanded microcapsules which little shrink even at high temperature. The invention relates to heat-expandable microcapsules comprising a shell polymer and a volatile expanding agent component which gasifies at a temperature not higher than the softening point of the shell polymer, wherein the shell polymer comprises at least 70 wt% of a nitrile monomer component with the acrylonitrile content of the nitrile monomer component ranging from 40 to 85 wt%, and the volatile expanding agent component contains at least 30 wt% of a volatile expanding agent having a branched-chain structure or a cyclic structure.

(57) 要約: 本発明は、低温で熱膨張させることができ、かつ、高温においても膨張したマイクロカプセルが収縮しにくい熱膨張性マイクロカプセルを提供することを目的にする。 本発明は、シェルポリマーと前記シェルポリマーの軟化点以下の温度でガス状になる揮発性膨張剤とを含有する熱膨張性マイクロカプセルであって、前記シェルポリマーは、ニトリル系モノマー成分を７０重量%以上含有し、かつ、前記ニトリル系モノマー成分中のアクリロニトリル成分の含有量が４０～８５重量%であり、前記揮発性膨張剤は、分岐鎖構造を有する揮発性膨張剤又は環状構造を有する揮発性膨張剤を３０重量%以上含有する熱膨張性マイクロカプセルである。

WO 2004/041955 A1

明細書

熱膨張性マイクロカプセル

技術分野

本発明は、低温で熱膨張させることができ、かつ、高温においても膨張したマイクロカプセルが収縮しにくい熱膨張性マイクロカプセルに関する。

背景技術

熱膨張性マイクロカプセルは、軽量化を目的とした塗料やプラスチックの充填材等、種々の分野への用途展開が図られている。熱膨張性マイクロカプセルは、通常、揮発性膨張剤を熱可塑性樹脂によりマイクロカプセル化したものである。このような熱膨張性マイクロカプセルは、水系分散媒体中で、少なくとも発泡剤と重合性単量体とを含有する重合性混合物を懸濁重合する方法により製造されてきた。この方法によれば、重合反応が進むにつれて、生成する重合体によりシェルが形成され、その中に揮発性膨張剤が包み込まれ熱膨張性マイクロカプセルが得られる。

近年、熱膨張性マイクロカプセル単体としての利用においても、熱膨張性マイクロカプセルを含有する塗料等の材料としての利用においても、より低温度で熱膨張することが求められている。低温で膨張する熱膨張性マイクロカプセルを得る方法としては、低沸点の溶剤を揮発性膨張剤として用いる方法や、重合体のガラス転移温度（Ｔｇ）が低くなるような重合性単量体を用いる方法等が知られている。

また、オーブン等で加熱して熱膨張をさせる場合、どうしても温度ムラがあり、高温にさらされた部分だけ膨張後のマイクロカプセルが再び収縮してしまう、いわゆる、「へたり」が生じてしまうという問題があった。

また、加熱温度が低温であった部分は発泡しない等品質にムラができ歩留まりが悪いといった問題があった。特に低い温度で熱膨張する従来の熱膨張性マイクロカプセルは、材料の端面だけが高い温度になるような用途では膨張後のマイクロカプセルの「へたり」が生じやすいといった問題が顕著であった。

耐熱性に優れた熱膨張性マイクロカプセルとしては、例えば、特許第２８９４９９０号公報に、ニトリル系モノマー８０重量%以上、非ニトリル系モノマー２０重量%以下及び架橋剤０．１～１重量%含有する成分から得られるポリマーを用いて、該ポリマーの軟化点以下の温度でガス状になる揮発性膨張剤をマイクロカプセル化した熱膨張性マイクロカプセルが開示されている。しかしながら、この熱膨張性マイクロカプセルは、耐熱性には優れるものの、低温では発泡させることができないという問題があった。

発明の要約

本発明の目的は、低温で熱膨張させることができ、かつ、高温においても膨張したマイクロカプセルが収縮しにくい熱膨張性マイクロカプセルを提供することである。

本発明は、シェルポリマーと前記シェルポリマーの軟化点以下の温度でガス状になる揮発性膨張剤とを含有する熱膨張性マイクロカプセルであって、前記シェルポリマーは、ニトリル系モノマー成分を７０重量%以上含有し、かつ、前記ニトリル系モノマー成分中のアクリロニトリル成分の含有量が４０～８５重量%であり、前記揮発性膨張剤は、分岐鎖構造を有する揮発性膨張剤又は環状構造を有する揮発性膨張剤を３０重量%以上含有する熱膨張性マイクロカプセルである。

発明の詳細な開示

以下に本発明を詳述する。

本発明の熱膨張性マイクロカプセルは、シェルポリマーと揮発性膨張剤とを含有する。

本発明者らは、低い温度で熱膨張させることができる従来の熱膨張性マイクロカプセルは、高温にさらされると揮発性膨張剤がシェルポリマーから抜けてマイクロカプセルがしぼむため「へたり」を生じると考え、揮発性膨張剤がシェルポリマーから抜けにくくするために以下の手段を考えた。

１）揮発性膨張剤としてかさ高い立体構造の分子を選ぶ。

２）シェルポリマーのガスバリア性を高くする。

即ち、本発明の熱膨張性マイクロカプセルにおいては、上記揮発性膨張剤として、ｎ－ペンタン、ｎ－ヘキサン等の直鎖状の分子のみからなる揮発性膨張剤ではなく、イソブタン、イソペンタン、ネオペンタン、イソヘキサン、シクロヘキサン等の分岐鎖状構造又は環状構造の揮発性膨張剤を含有する揮発性膨張剤を用いる。また、シェルポリマーとして、アクリロニトリルやメタクリロニトリル等のニトリル系モノマー成分の含有量が高いものを用いる。

揮発性膨張剤がいかにかさ高い立体構造を有していても、シェルポリマーのガスバリア性が高くなければ揮発性膨張剤はシェルポリマーから抜けていくばかりで膨張させることができない。一方、シェルポリマーのガスバリア性が高くても揮発性膨張剤がシェルポリマーから抜けやすい構造であれば高温に加熱され軟化したシェルポリマーから揮発性膨張剤が抜けマイクロカプセルはしぼんでしまう。また、分岐鎖状構造又は環状構造の揮発性膨張剤は一般的に直鎖状の揮発性膨張剤に比べ沸点が低い。従って、低い温度で熱膨張させたい場合は有利である。

本発明者らは、検討の結果、シェルポリマーとして、ニトリル系モノマー成分を７０重量%以上含有し、かつ、ニトリル系モノマー成分中のアクリロニトリル成分の含有量が４０～８５重量%であるものを用い、揮発性膨張剤として、分岐鎖構造を有する揮発性膨張剤又は環状構造を有する揮発性膨張剤を３０重量%以上含有するものを用いた場合には、低温で熱膨張させることができ、かつ、高温においても膨張したマイクロカプセルが収縮しにくい熱膨張性マイクロカプセルが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

上記ニトリル系モノマー成分としては特に限定されないが、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、α－クロルアクリロニトリル、α－エトキシアクリロニトリル、フマロニトリル等からなる成分等が挙げられる。なかでも、アクリロニトリル又はメタクリロニトリルが好適である。

上記シェルポリマーのニトリル系モノマー成分の含有量は７０重量%以上である。７０重量%未満であると、シェルポリマーのガスバリア性が低下してしまい、得られる熱膨張性マイクロカプセルは、高温で「へたり」が生する。好ましくは８０重量%である。

また、上記ニトリル系モノマー中のアクリロニトリル成分の含有量は４０～８５重量％である。この範囲外であると、シェルポリマーのガスバリア性が低下してしまい、得られる熱膨張性マイクロカプセルは、高温で「へたり」が生する。シェルポリマーが高いガスバリア性を発揮するためには、ガスバリア性の高いポリマーを与えるモノマーを用いることと、高い重合度とを両立する必要がある。ポリアクリロニトリル単体のガスバリア性は、メタクリロニトリル等の他のニトリル系モノマーからなるポリマーに比べて低い。しかし、他のニトリル系モノマーが重合効率が低く高い重合度を得にくいのに対して、アクリロニトリルは比較的反応性が高く高い重合度を得やすい。従って、アクリロニトリル成分の含有率が特定の範囲内、即ち、４０～８５重量％の範囲内にあるときに、特に高いガスバリア性を有するシェルポリマーが得られるものと考えられる。好ましくは５０～７０重量％、より好ましくは５５～６５重量％である。

上記シェルポリマーを構成する非ニトリル系モノマー成分としては特に限定されないが、スチレン、α-メチルスチレン、酢酸ビニル、メタクリル酸エステル類、アクリル酸エステル類からなる群から選択される少なくとも１つからなる成分が好ましい。なかでも、酢酸ビニルがより好適である。

また、上記シェルポリマーは、必要に応じて架橋性のモノマーにからなる成分を有していてもよい。上記架橋剤のモノマーとしては、例えば、ジビニルベンゼン、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、トリアクリルホルマール、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、メタクリル酸アリル、ジメタクリル酸１，３－ブチルグリコール、トリアリルイソシアネート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等が挙げられる。なかでも、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等が好適である。これらの架橋性のモノマーからなる成分の含有量は０．１～１重量％であることが好ましい。

上記シェルポリマーを合成する方法としては、上記各モノマーを従来公知の方法により重合すればよく特に限定されない。重合の際には、必要に応じて重合開始剤を用いる。適宜配合することによって調製される。好適な重合開始剤として

は、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ｔ－ブチルパーオキサイド、２，２’－アゾビス(2,4－ジメチルワレロニトリル)、ｔ－ブチルパーオキシビバレート、ジ－ｓｅｃ－ブチルパーオキシジカーボネート、ジ－ｔ－ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート等が挙げられる。

上記揮発性膨張剤としては、上記シェルポリマーの軟化点（一般的には約１２０～１５０℃）以下の温度でガス状になる物質であれば特に限定されず、例えば、プロパン、プロピレン、ノルマルブタン、イソブタン、ブテン、ノルマルペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、ノルマルヘキサン、イソヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、２，２－ジメチルヘキサン、石油エーテル；塩化メチル、メチレンクロリド、CCl_3F、CCl_2F_2等のメタンのハロゲン化物；テトラメチルシラン、トリメチルエチルシラン等のテトラアルキルシラン等の低沸点液体や、アゾイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）等の加熱により分解してガス状になる化合物等が挙げられる。

上記揮発性膨張剤は、分岐鎖状構造又は環状構造の揮発性膨張剤を３０重量％以上含有する。３０重量％未満であると、高温に加熱されたときに熱膨張性マイクロカプセルに「へたり」が生じてしまう。好ましくは５０重量％以上、より好ましくは８０重量％以上である。

上記分岐鎖状構造又は環状構造の揮発性膨張剤としては、例えば、イソブタン、イソペンタン、ネオペンタン、イソヘキサン、シクロヘキサン、２，２－ジメチルヘキサン等の、かさ高い立体構造を有する揮発性膨張剤が挙げられる。

本発明の熱膨張性マイクロカプセルを製造する方法としては特に限定されない。特に好適な方法としては、例えば、特公昭４２－２６５２４号公報に記載されているような、モノマー、架橋剤、揮発性膨張剤、重合開始剤を混合し水性媒体中に分散させて懸濁重合する方法等が挙げられる。

上記懸濁重合に用いる水性媒体としては特に限定されないが、脱イオン水が好ましく、この場合、酸を加えてｐＨを約３～４に調整しておくことが好ましい。上記水性媒体には、例えば、シリカ、リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、塩化

ナトリウム、硫酸ナトリウム等の無機分散剤を添加してもよく、ジエタノールアミンーアジピン酸縮合物、ゼラチン、メチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ジオクチルスルホサクシネート、ソルビタンエステル等の有機分散剤を添加してもよい。

発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

（実施例１）

アクリロニトリル５１重量部、メタクリロニトリル４５重量部、メタクリル酸メチル１重量部、酢酸ビニル３重量部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート０．１７重量部、イソペンタン２５重量部、ｔ－ブチルパーオキシビバレート１重量部、ジ－ｓｅｃ－ブチルパーオキシジカーボネート０．３重量部、ジ－ｔ－ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート１．２重量部からなる油相を作製した。次いで、脱イオン水７３００重量部、コロイダルシリカ分散液（固形分２０％）１２６０重量部、重クロム酸カリウム（２．５％水溶液）４５重量部、ポリビニルピロリドン８重量部、塩化ナトリウム２２００重量部、３５％塩酸８．５重量部からなる水相を作成した。

上記油相と水相を全量混合した後、ホモジナイザーを用いて６０００ｒｐｍで５分間ミキシングを行い、４～５ｋｇ／ｃｍ^{2}の加圧下、６０℃で２０時間反応させて熱膨張性マイクロカプセルを得た。遠心分離機を用いて予備脱水した後、４０℃に保った静置乾燥機で得られた熱膨張性マイクロカプセルを乾燥し、粉体状の熱膨張性マイクロカプセルを得た。

（実施例２～７）

モノマーと揮発性膨張剤を表１に示した割合に変更したこと以外は実施例１と同様に行って熱膨張性マイクロカプセルを作製した。

表１

	配合量(重量部)						
	アクリロニトリル	メタクリロニトリル	メタクリル酸メチル	酢酸ビニル	イソブタン	イソペンタン	ノルマルペンタン
実施例1	51	45	1	3	0	25	0
実施例2	81	15	1	3	0	25	0
実施例3	61	35	1	3	0	12.5	12.5
実施例4	61	25	11	3	0	25	0
実施例5	61	35	1	3	0	25	0
実施例6	61	35	1	3	12.5	12.5	0
実施例7	62	35	0	3	0	25	0

（比較例１）

撹拌機付き重合反応器に脱イオン水１００重量部、コロイダルシリカ分散液（固形分３０重量%）１５重量部を仕込み、ジエタノールアミンとアジピン酸縮合物（１０%水溶液）２．５重量部を加えた。重クロム酸カリウム（２．５%水溶液）を加えた後ｐＨ４に調整して水相を調製した。次いで、ネオペンタンを２０重量%含むメチルメタクリレート１００重量部及び過酸化ベンゾイル０．１重量部を混合し油相を調製した。

この油相を水相に加え撹拌しながら反応させた後、濾過を行い熱膨張性マイクロカプセルを取り出した。

（比較例２）

撹拌機付き重合反応器に脱イオン水１００重量部、コロイダルシリカ分散液（固形分３０重量%）１５重量部を仕込み、ジエタノールアミンとアジピン酸縮合物（１０%水溶液）２．５重量部を加えた。重クロム酸カリウム（２．５%水溶液）を加えた後ｐＨ４に調整して水相を調製した。次いで、ネオヘキサンを２０重量%含むメチルメタクリレート９０重量部、アクリロニトリル（ＶＣＮ）１０重量部、ジビニルベンゼン０．０２５重量部の混合物及び過酸化ベンゾイル０．１重量部を混合し油相を調製した。

この油相を水相に加え撹拌しながら反応させた後、濾過を行い熱膨張性マイクロカプセルを取り出した。

（比較例３）

撹拌機付き重合反応器に脱イオン水１００重量部、コロイダルシリカ分散液（固形分３０重量%）１５重量部を仕込み、ジエタノールアミンとアジピン酸縮合物（１０%水溶液）２．５重量部を加えた。重クロム酸カリウム（２．５%水溶液）を加えた後ｐＨ４に調整して水相を調製した。次いで、ネオヘキサンを２０重量%含むメチルメタクリレート５０部、アクリロニトリル５０部、ジビニルベンゼン０．０２５部の混合物及び過酸化ベンゾイル０．１重量部を混合し油相を調製した。

この油相を水相に加え撹拌しながら反応させた後、濾過を行い熱膨張性マイクロカプセルを取り出した。

（比較例４）

アクリロニトリル２４５０重量部、メタクリル酸メチル４００重量部、トリアクリルホルマール９重量部、ｎ－ペンタン５５０重量部、アゾビスイソブチロニトリル１５重量部を混合した油相と、脱イオン水６３００重量部、コロイダルシリカ分散液（固形分２０%、日産化学社製）１０８０重量部、重クロム酸カリウム（２．５%水溶液）３０重量部、ジエタノールアミン－アジピン酸縮合物（５０%水溶液、酸価１００ｍｇＫＯＨ／ｇ）４０重量部、塩化ナトリウム２２００重量部を混合し、３５%塩酸１．５重量部を加えてｐＨ３．２に調製した水相とをホモミキサー（特殊機化工業社製）を用い窒素雰囲気下２ｋｇ／m^2に加圧しつつ１００００ｒｐｍで６０秒間撹拌混合した後、窒素置換した容積１５リットルの加圧重合反応容器に仕込み、２ｋｇ／m^2に加圧して、６０℃で２０時間反応させた。

水洗と遠心分離とを数回繰り返した後脱水して熱膨張性マイクロカプセルを含む水分３２%の湿潤ケーキを得た。次いで一昼夜風乾して平均粒径２１．４μｍ

の熱膨張性マイクロカプセルを得た。

（比較例５）

脱イオン水６００重量部、コロイダルシリカ分散液（固形分２０％）１００重量部、ジエタノールアミンーアジピン酸縮合物（５０％水溶液）５重量部を混合し硫酸を用いてｐＨ３の水相を調製した。アクリロニトリル１５０重量部、メタクリル酸メチル６０重量部、アクリル酸メチル４０重量部、イソブタン４５重量部、ノルマルペンタン２５重量部、ジイソプロピルオキシジカーボネート５重量部からなる油相を調製した。水相中で懸濁重合し、平均粒径１６.１μｍの熱膨張性マイクロカプセルを得た。

（比較例６）

アクリロニトリル６０重量部、塩化ビニリデン１５０重量部、メタクリル酸メチル４０重量部、イソブタン５５重量部、ノルマルペンタン１５重量部、ジイソプロピルオキシジカーボネート５重量部からなる油相を調製し、比較例５で調製した水相中で懸濁重合し、平均粒径１１．７μｍの熱膨張性マイクロカプセルを得た。

（評価）

実施例１～７及び比較例１～７で作製した熱膨張性マイクロカプセルについて、以下の方法により評価を行った。

結果を表２に示した。

なお、表２中のニトリル含有量は、シェルポリマー中のニトリル系モノマー成分の含有量を重量％で表したものである。また、表２中のアクリロニトリル含有量は、ニトリル系モノマー成分中のアクリロニトリル成分の含有量を重量％で表したものである。また、分岐鎖状構造又は環状構造を有する膨張剤含有量は、揮発性膨張剤中の分岐鎖状構造又は環状構造の揮発性膨張剤の含有量を重量％で表したものである。

（１）発泡開始温度、膨張性及び高温での「へたり」の評価方法

熱機械分析装置（ＴＡインスツルメンツ社製、２９４０ＴＭＡ）を用いて、熱膨張性マイクロカプセル２５０μｇを直径７ｍｍ深さ１ｍｍの円筒状のアルミカップに入れ、上から０．１Ｎの力を加えた状態で８０℃から２２０℃まで５℃／分の昇温速度で加熱した際の加圧端子の垂直方向における変位量を測定した。ここで、変位が観測され始めた温度を発泡開始温度とした。

得られた最大変位量から、下記基準により熱膨張性マイクロカプセルの膨張性を評価した。

膨張性の評価基準

◎：最大変位量が８００μｍ以上

○：最大変位量が５００μｍ以上、８００μｍ未満

△：最大変位量が１００μｍ以上、５００μｍ未満

×：最大変位量が１００μｍ未満

更に、１７０℃における変位量から、下記基準により熱膨張性マイクロカプセルの高温での「へたり」の程度を評価した。

高温での「へたり」の評価基準

◎：１７０℃における変位量が５００μｍ以上

○：１７０℃における変位量が３００μｍ以上、５００μｍ未満

△：１７０℃における変位量が１００μｍ以上、３００μｍ未満

×：１７０℃における変位量が１００μｍ未満

表２

	ニトリル含有量（重量%）	アクリロニトリル含有量（重量%）	分岐状構造又は環状構造を有する揮発性膨張剤含有量（重量%）	発泡開始温度（℃）	膨張性	へたり
実施例1	96	53	100	120～130	○	○
実施例2	96	84	100	120～130	○	○
実施例3	96	64	50	125以下	◎	○
実施例4	86	71	100	125以下	◎	○
実施例5	96	64	100	120以下	◎	◎
実施例6	96	64	100	120以下	◎	◎
実施例7	97	64	100	120～130	○	○
比較例1	0	0	100	殆ど発泡せず	×	×
比較例2	10	100	100	殆ど発泡せず	×	×
比較例3	50	100	100	120以下	△	×
比較例4	95	67	0	130～140	○	×
比較例5	60	100	64	120～130	○	×
比較例6	24	100	79	120以下	×	×
比較例7	57	100	70	120以下	△	×

表２より、実施例１～７で作製した熱膨張性マイクロカプセルは、低温でも熱膨張させることができ、発泡倍率も高かった。また、高温でも「へたり」が生じなかった。従って、低温から高温まで広い温度範囲で高い発泡倍率が得られるこ

とが確認された。

一方、比較例１、２、６で作製した熱膨張性マイクロカプセルは、ニトリル系モノマー成分を含まないか、又は、わずかしか含まないことから、シェルポリマーのガスバリア性がほとんどなく、ほとんど膨張しなかった。

また、比較例３、７で作製した熱膨張性マイクロカプセルは、ニトリル系モノマー成分が少なく、かつ、ニトリル系モノマー成分中のアクリロニトリル成分の比率が少ないことから、シェルポリマーのガスバリア性が低く、低温でマイクロカプセルは熱膨張するものの発泡倍率は低く高温で「へたり」が生じた。

比較例４で作製した熱膨張性マイクロカプセルは、揮発性膨張剤が直鎖状分子のみからなることから、揮発性膨張剤の分子がかさ高くなくシェルポリマーから抜けやすく、低温で熱膨張しにくく、高温で「へたり」が生じた。

比較例５で作製した熱膨張性マイクロカプセルは、ニトリル系モノマー成分にしめるアクリロニトリル成分の割合が高く、ガスバリア性を高める他のニトリル成分が少なくなるためシェルポリマーのガスバリア性が高くなく高温で「へたり」が生じた。

産業上の利用可能性

本発明によれば、低温で熱膨張させることができ、かつ、高温においても膨張したマイクロカプセルが収縮しにくい熱膨張性マイクロカプセルを提供することができる。

請求の範囲

1．シェルポリマーと前記シェルポリマーの軟化点以下の温度でガス状になる揮発性膨張剤とを含有する熱膨張性マイクロカプセルであって、

前記シェルポリマーは、ニトリル系モノマー成分を７０重量%以上含有し、かつ、前記ニトリル系モノマー成分中のアクリロニトリル成分の含有量が４０～８５重量%であり、

前記揮発性膨張剤は、分岐鎖構造を有する揮発性膨張剤又は環状構造を有する揮発性膨張剤を３０重量%以上含有する

ことを特徴とする熱膨張性マイクロカプセル。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/13906

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C09K3/00, C08F20/44, B01J13/16

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)
Int.Cl[7] C09K3/00, B01J13/02-13/22, C08F20/44, C08F220/44-220/48, C08J9/00-9/42

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

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 Y	WO 01/83636 A1 (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 08 November, 2001 (08.11.01), Claims 1,5, 8 to 14; page 32, line 8 to page 33, line 11 & JP 2002-12693 A & EP 1288272 A1 & US 2003/0114546 A1 & US 2003/0143399 A1	1 1
X Y	WO 01/83100 A1 (AKZO NOBEL N.V.), 08 November, 2001 (08.11.01), Claim 1; page 6, line 26 to page 7, line 2; table 1 & EP 1149628 A1 & US 2001/0051666 A1 & EP 1289643 A1 & JP 2003-531928 A	1 1

☒ 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 document 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	Date of mailing of the international search report
06 January, 2004 (06.01.04)	20 January, 2004 (20.01.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/13906

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 01/72410 A1 (Matsumoto Yushi-Seiyaku Co., Ltd.), 04 October, 2001 (04.10.01), Claim 1; page 8, line 13 to page 9, line 13 & US 2002/0180075 A1 & EP 1302239 A1 & JP 2001-570366 A	1 1
Y	JP 2002-226620 A (Nippon Firaito Kabushiki Kaisha), 14 August, 2002 (14.08.02), Claims 1, 8, 9; Par. Nos. [0013], [0014], [0027] (Family: none)	1
Y	EP 572233 A1 (Matsumoto Yushi-Seiyaku Co., Ltd.), 01 February, 1993 (01.02.93), Claims 1, 2 & JP 5-329360 A & US 5861214 A	1

国際調査報告

国際出願番号　PCT／JP03／13906

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int. Cl⁷　C09K3／00, C08F20／44, B01J13／16

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（IPC））
Int. Cl⁷　C09K3／00, B01J13／02－13／22,
C08F20／44, C08F220／44－220／48
C08J9／00－9／42

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

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	関連する請求の範囲の番号
X	WO 01／83636 A1（呉羽化学工業株式会社）2001.11.08, 請求項1, 5, 8－14, 第32頁第8行～第33頁第11行 & JP 2002－12693 A & EP 1288272 A1 & US 2003／0114546 A1 & US 2003／0143399 A1	1
Y		1

☒ 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　06. 01. 2004

国際調査報告の発送日　20. 1. 2004

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ISA／JP）
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）　4V　3344
藤原　浩子

電話番号　03－3581－1101　内線　3483

国際調査報告

国際出願番号 PCT／JP03／13906

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	関連する請求の範囲の番号
X Y	WO 01／83100 A1（AKZO NOBEL N. V.）2001．11．08，請求項1，第6頁第26行～第7頁第2行，表1 & EP 1149628 A1 & US 2001／0051666 A1 & EP 1289643 A1 & JP 2003－531928 A	1 1
X Y	WO 01／72410 A1（松本油脂製薬株式会社）2001．10．04，請求項1，第8頁第13行～第9頁第13行 & US 2002／0180075 A1 & EP 1302239 A1 & JP 2001－570366 A	1 1
Y	JP 2002－226620 A（日本フィライト株式会社）2002．08．14，請求項1，8，9，段落【0013】【0014】【0027】（ファミリーなし）	1
Y	EP 572233 A1（松本油脂製薬株式会社）1993．12．01，請求項1，2 & JP 5－329360 A & US 5861214 A	1