

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02811733.6

[51] Int. Cl.

C09K 3/00 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

C08F 2/18 (2006.01)

B01J 13/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 11 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 100436562C

[22] 申请日 2002.6.10 [21] 申请号 02811733.6

[30] 优先权

[32] 2001.6.11 [33] JP [31] 174946/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/005737 2002.6.10

[87] 国际公布 WO2002/100971 日 2002.12.19

[85] 进入国家阶段日期 2003.12.11

[73] 专利权人 株式会社吴羽

地址 日本东京都中央区日本桥浜町三丁目 3 番 2 号

[72] 发明人 田崎保浩 浅井源三 佐竹义克

[56] 参考文献

JP11-181210A 1999.7.6

JP2000-086937A 2000.3.28

JP10-176078A 1998.6.30

审查员 袁海宾

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 庞立志

权利要求书 3 页 说明书 28 页

[54] 发明名称

热发泡性微球体及其制造方法

[57] 摘要

本发明提供一种热发泡性微球体,其具有在由聚合物形成的外壳内封入了发泡剂的结构,该外壳含有有机硅化合物。本发明还提供热发泡性微球体的制造方法,在水系分散介质中使至少含有发泡剂和聚合性单体的聚合性混合物进行悬浮聚合,制造具有由生成的聚合物形成的外壳内封入了发泡剂的结构的热发泡性微球体的方法中,在有机硅化合物的存在下使聚合性混合物进行悬浮聚合。

1. 一种热发泡性微球体，其是具有在通过由聚合物形成的外壳密封而形成的核内封入发泡剂的结构的热发泡性微球体，其特征在于，由聚合物形成的外壳是使至少含有在形成外壳的聚合物的软化点以下的温度下呈气态的发泡剂和聚合性单体的聚合性混合物在有机硅化合物存在下进行悬浮聚合形成的，且通过有机硅化合物混入该外壳中、该聚合物与有机硅化合物的化学键合、或者上述方式的组合，含有有机硅化合物。

2. 根据权利要求1所记载的热发泡性微球体，有机硅化合物是硅烷偶联剂。

3. 根据权利要求1所记载的热发泡性微球体，有机硅化合物是具有选自乙烯基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基以及烯丙基中的至少一种可聚合的反应基的有机硅化合物。

4. 根据权利要求1所记载的热发泡性微球体，以热发泡性微球体的总重量为基准，含有0.005-5重量%的有机硅化合物。

5. 根据权利要求1所记载的热发泡性微球体，由聚合物形成的外壳，进一步含有附着于其表面的无机物或有机物或者它们的混合物。

6. 根据权利要求5所记载的热发泡性微球体，无机物和有机物都是平均粒径10 μm以下的微粒子。

7. 根据权利要求6所记载的热发泡性微球体，平均粒径10 μm以下的无机微粒子是胶态二氧化硅。

8. 根据权利要求1所记载的热发泡性微球体，由聚合物形成的外壳，由选自包含偏二氯乙烯共聚物的偏二氯乙烯聚合物和包含(甲基)丙烯腈共聚物的(甲基)丙烯腈聚合物的聚合物构成。

9. 一种热发泡性微球体的制造方法，其是在水系分散介质中使至少含有发泡剂和聚合性单体的聚合性混合物进行悬浮聚合，制造具有通过由生成的聚合物形成的外壳密封而形成的核内封入在形成外壳的该生成聚合物的软化点以下的温度下呈气态的发泡剂的结构的热发泡性微球体的方法，其中由聚合物形成的外壳通过有机硅化合物混入该外壳中、该聚合物与有机硅化合物的化学键合、或者上述方式的组合而含有有机硅化合物，并且其中，在有机硅化合物的存在下使聚合性混合物进行悬浮聚合。

10. 根据权利要求 9 所记载的制造方法, 有机硅化合物是硅烷偶联剂。

11. 根据权利要求 9 所记载的制造方法, 有机硅化合物是具有从乙烯基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基以及烯丙基中选择的至少一种可聚合的反应基的有机硅化合物。

12. 根据权利要求 9 所记载的制造方法, 通过 (i) 使添加了有机硅化合物的聚合性混合物进行悬浮聚合的方法、(ii) 在聚合过程中向含有水系分散介质和聚合性混合物的聚合反应体系添加有机硅化合物, 再继续悬浮聚合的方法、或 (iii) 将两者组合的方法, 在有机硅化合物的存在下使聚合性混合物进行悬浮聚合。

13. 根据权利要求 12 所记载的制造方法, 在聚合过程中向含有水系分散介质和聚合性混合物的聚合反应体系添加有机硅化合物, 再继续悬浮聚合, 这时, 将聚合开始时、聚合过程中以及聚合反应结束时的聚合反应体系的 pH 控制在 7 以下。

14. 根据权利要求 9 所记载的制造方法, 在含有由无机微粒子构成的分散稳定剂的水系分散介质中使聚合性混合物进行悬浮聚合, 聚合反应结束后, 回收由生成的聚合物形成的外壳表面附着有无机微粒子的热发泡性微球体。

15. 根据权利要求 14 所记载的制造方法, 在含有由至少在酸性区域对水系分散介质不溶的无机微粒子构成的分散稳定剂的水系分散介质中, 使聚合性混合物进行悬浮聚合, 这时, 将在聚合开始时、聚合过程中以及聚合反应结束时的聚合反应体系的 pH 控制在 7 以下。

16. 根据权利要求 14 所记载的制造方法, 无机微粒子是胶态二氧化硅。

17. 根据权利要求 9 所记载的制造方法, 在有机硅化合物存在下使聚合性混合物悬浮聚合, 这时, 在聚合过程中, 向聚合反应体系添加无机物或有机物或者它们的混合物, 继续悬浮聚合, 聚合反应结束后, 回收由生成的聚合物形成的外壳表面附着有无机物或有机物或者它们的混合物的热发泡性微球体。

18. 一种热发泡性微球体的制造方法, 其是在水系分散介质中使至少含有发泡剂和聚合性单体的聚合性混合物进行悬浮聚合, 制造具有在通过由生成的聚合物形成的外壳密封而形成的核内封入在形成外

壳的该生成聚合物的软化点以下的温度下呈气态的发泡剂的结构的热发泡性微球体的方法，并且其中，在聚合反应结束后，在用有机硅化合物处理回收的热发泡性微球体的表面的同时，用无机物或有机物或它们的混合物对其进行表面处理。

19. 根据权利要求 18 所记载的制造方法，有机硅化合物是硅烷偶联剂。

20. 根据权利要求 18 所记载的制造方法，聚合性单体是从 (a) 偏二氯乙烯以及可与偏二氯乙烯共聚的乙烯基类单体的混合物、以及 (b) (甲基)丙烯腈以及可与(甲基)丙烯腈共聚的乙烯基类单体的混合物中选择的单体混合物。

热发泡性微球体及其制造方法

技术领域

本发明涉及具有在由聚合物形成的外壳内封入了发泡剂的结构的热发泡性微球体，更详细地说，涉及与无机物和/或有机物等其他材料的粘结性优异的热发泡性微球体及其制造方法。本发明的热发泡性微球体能够适用于以涂料和油墨领域为首的广泛的产业领域。

背景技术

热发泡性微球体也称为热膨胀性微囊，以在发泡油墨中的用途为首，目前正在努力向以轻量化为目的的涂料和塑料的填充剂等各种领域扩大用途。热发泡性微球体通常是通过聚合物将挥发性液体发泡剂微囊化得到的物质。这样的热发泡性微球体一般可采用在水系介质中悬浮聚合至少含有发泡剂和聚合性单体的聚合性混合物的方法制造。随着聚合反应进行，得到具有下述结构的热发泡性微球体：由生成的聚合物形成外壳，发泡剂封入其中，即，包入上述外壳内。

当热发泡性微球体的用途领域扩大，同时在各个用途领域要求高性能化时，对热发泡性微球体的要求水准也增高。

对热发泡性微球体所要求的特性之一，可列举出在加热发泡时和其后，发泡体粒子间的熔融粘着引起的聚集少，甚至基本不聚集。作为对热发泡性微球体进一步要求的特性之一，可列举出在干燥时等，即使经历高温下的热过程，也显示出敏锐的发泡开始行为。

热发泡性微球体，不仅能以未发泡状态配合到油墨或涂料、塑料等中，而且有时也在发泡的状态下使用。发泡体粒子由于是中空塑料球，所以重量极轻，例如当作为涂料的填充剂使用时，能够谋求被涂饰物的轻量化。可是，若发泡体粒子彼此聚集，则难以与涂料等基质混合，严重的情况下，在混合时发泡体粒子会被破坏。

作为防止发泡体粒子间聚集的方法，考虑了用无机微粒子被覆未发泡的热发泡性微球体表面的方法。可是，要使无机微粒子均匀地附着于热发泡性微球体表面、进而严格地控制其附着量是极为困难的。如果不能使无机微粒子均匀地附着于热发泡性微球体表面，则

难以均匀发泡。如果无机微粒子的附着量过少，则不能充分防止加热发泡时的熔融粘着。如果无机微粒子的附着量过多，则使之充分发泡变得困难，最坏的情况下，有时不能发泡。

对热发泡性微球体要求发泡敏锐，且能够形成形状和大小均匀的发泡体粒子。为此，进行了聚合性单体的选择和悬浮聚合条件的改良等（例如，特开平 11-209504 号公报）。可是，当使热发泡性微球体表面只附着无机微粒子时，发泡性的控制变得困难，那样优异的各种特性也被损害。

已知在水系分散介质中通过悬浮聚合法制造热发泡性微球体时，若使用含有胶态二氧化硅等无机微粒子作为分散稳定剂的水系分散介质，则无机微粒子附着在得到的热发泡性微球体表面。可是，由于无机微粒子与热发泡性微球体的附着力小，因此难以使足够防止发泡体粒子熔融附着的量的无机微粒子均匀且强固地附着在热发泡性微球体表面。所以，在聚合完成后的回收工序中过滤和洗净反应混合物时，用作分散稳定剂的无机微粒子大部分含于滤液中。

暂且附着于热发泡性微球体表面的无机微粒子也易于在洗净工序或其后的处理工序中简单地脱离，难以严格地控制无机微粒子的附着量。而且，作为分散稳定剂使用胶态二氧化硅等时，滤液因游离二氧化硅而白浊。白浊的滤液如果不在投入聚集剂沉淀后离心分离，除去无机微粒子的话，则不能废弃。附着于热发泡性微球体表面的无机微粒子在其后的处理工序中脱离时，成为起粉的原因，导致作业环境恶化。

增大胶态二氧化硅等分散稳定剂的量时，能够使无机微粒子在热发泡性微球体表面的附着量增多。可是，滤液的白浊问题、在洗净工序和其后的处理工序中的无机微粒子的脱离问题等未被解决。而且，用这种方法增多无机微粒子在热发泡性微球体表面的附着量时，产生下述问题：得到的热发泡性微球体的平均粒径减小，粒径分布变大。

另一方面，希望得到显示敏锐发泡开始行为的热发泡性微球体。热发泡性微球体，从其用途看，有时使之分散于水性乳液等水系分散介质中后使用。使用涂覆机将含有热发泡性微球体的水系分散液涂覆于底层材料后，进行干燥和加热发泡。此时，为了缩短干燥时

间，有时吹高温热风来干燥。现有的热发泡性微球体，由于干燥时经历的高温度下的热过程，其一部分在不到发泡温度的温度下也发泡，作为整体显示宽幅的发泡行为。其结果，发泡体层的表面性和平滑性被损害，有时引起实用上的问题。

为此，提出了下述方案：热发泡性微球体的发泡行为，能通过控制外壳树脂对温度的弹性率、以及控制封入到外壳内的发泡剂对温度的蒸气压来控制（特愿 2000-131859 号；对应于特开 2002-12693 号公报以及 W001/83636 号公报）。可是，只采用这样的现有技术，难以得到即使经受在干燥时经历的高温度下的热过程也显示敏锐发泡行为的热发泡性微球体。

另外，也希望得到与其他材料的粘结性被改良的热发泡性微球体。热发泡性微球体，很多情况下，以未发泡的状态配合到油墨、涂料、塑料等各种基质中，其后加热发泡，但发泡体粒子与基质的粘结性差时，物性上和外观上容易发生各种的不良情况。此时，外壳的改性技术非常重要。如果能够提高热发泡性微球体的外壳、特别是其表面的粘结性，则能够改善与各种基质的粘结性。

而且，如果能够使热发泡性微球体外壳的粘结性提高，则能够均匀且强固地附着无机微粒子等，其附着量的严格控制也成为可能。进而，能够精密地控制并且设计热发泡性微球体的发泡行为。而且，可以提供调制用无机微粒子包覆树脂粒子表面的混合（hybrid）中空微小球或功能性添加剂的新手段。可是，以前关于提高热发泡性微球体外壳的粘结性的技术手段，未提出任何方案。

发明内容

本发明目的在于提供一种提高了与其他材料的粘结性的热发泡性微球体及其制造方法。

本发明目的还在于提供一种抑制了发泡体粒子间的熔融粘着的热发泡性微球体及其制造方法。

进一步地，本发明的目的在于提供一种即使在干燥时等经历高温度下的热过程，也显示发泡开始极为敏锐的行为的热发泡性微球体及其制造方法。

本发明的其他目的在于提供一种能够在表面强固地粘接其他材

料，据此能够调制混合中空微小球或功能性添加剂等的热发泡性微球体及其制造方法。

本发明的另一其他目的在于在采用悬浮聚合法制造热发泡性微球体的方法中，减轻或抑制用作分散稳定剂的无机微粒子引起的废水的白浊问题。

本发明人为了完成上述课题而锐意研究，结果发现在热发泡性微球体中，通过使由聚合物形成的外壳含有硅烷偶联剂等有机硅化合物，与其他材料的粘结性显著提高。

为了使由聚合物形成的外壳含有有机硅化合物，在通过聚合性混合物的悬浮聚合法制造热发泡性微球体的方法中，可以在有机硅化合物的存在下使聚合性混合物进行悬浮聚合。另外，用有机硅化合物对通过悬浮聚合法得到的热发泡性微球体进行表面处理的方法也有效。

外壳含有有机硅化合物的热发泡性微球体，能够使无机微粒子等均匀且强固地附着在其表面，能够严格控制其附着量。因此，外壳含有有机硅化合物的热发泡性微球体，不会损害发泡特性，能够防止发泡体粒子因熔融粘着引起的聚集。

采用悬浮聚合法制造热发泡性微球体的场合，在含有胶态二氧化硅等无机微粒子作为分散稳定剂的水系分散介质中进行悬浮聚合时，能够按照设计的那样使无机微粒子均匀且强固地附着在外壳表面。而且，根据此方法，能够减轻悬浮聚合后废水的白浊问题。

本发明基于这些发现而完成。

这样，根据本发明，提供一种热发泡性微球体，其特征在于，在具有下述结构的热发泡性微球体中，所述结构为在由聚合物形成的外壳内封入了发泡剂，由聚合物形成的外壳含有有机硅化合物。

另外，根据本发明，提供一种热发泡性微球体的制造方法，其特征在于，在水系分散介质中使至少含有发泡剂和聚合性单体的聚合性混合物进行悬浮聚合，制造具有由生成的聚合物形成的外壳内封入了发泡剂的结构的热发泡性微球体的方法中，在有机硅化合物的存在下使聚合性混合物进行悬浮聚合。

进一步地，根据本发明，提供一种热发泡性微球体的制造方法，其特征在于，在水系分散介质中使至少含有发泡剂和聚合性单体的

聚合性混合物进行悬浮聚合，制造具有由生成的聚合物形成的外壳内封入了发泡剂的结构的热发泡性微球体的方法中，聚合反应结束后，用有机硅化合物处理回收的热发泡性微球体的表面。

具体实施方式

1. 热发泡性微球体

本发明的热发泡性微球体，具有在通过由聚合物形成的外壳密封而形成的核内封入了发泡剂的结构，其外壳含有有机硅化合物。作为有机硅化合物使用硅烷偶联剂时，能够使有机硅化合物容易地附着于外壳。具有各种官能团的硅烷偶联剂均可以得到，当使用它们时，易于用各种官能团对外壳进行化学修饰。

如果使用具有可聚合的官能团的硅烷偶联剂，使之与形成外壳的聚合物共聚，则能够形成含有化学结合的有机硅化合物的外壳。通过深入研究悬浮聚合法，也能够制造硅烷偶联剂等有机硅化合物更多地分布于外壳表面的热发泡性微球体。

本发明的热发泡性微球体由于外壳含有有机硅化合物，因此通过该有机硅化合物，能够使其他材料强固地附着在外壳表面。例如，当通过有机硅化合物使无机微粒子附着于外壳表面时，能够使之均匀且强固地附着，其附着量的严格控制也成为可能。这样附着了无机微粒子的热发泡性微球体，其发泡体粒子的熔融粘着被有效抑制。如果减少无机微粒子的附着量，则能够在防止热发泡性微球体自身聚集的同时，提高与其他材料的粘接性。

在本发明的热发泡性微球体中，如上所述，有机硅化合物优选为硅烷偶联剂，特别优选具有可聚合的官能团的硅烷偶联剂。其理由是因为，通过使用硅烷偶联剂，能够实现与其他材料的更强固的结合，同时能够导入各种官能团进行所需的改性。

本发明的热发泡性微球体的平均粒径没有特别限定，通常为 3-100 μm ，优选为 5-50 μm 的范围内。本发明的热发泡性微球体中的发泡剂含量通常为 5-50 重量%，优选为 7-35 重量%。作为发泡剂，有低沸点有机溶剂、通过加热分解产生气体的化合物等，其中优选低沸点有机溶剂。发泡剂从在形成外壳的聚合物的软化点以下的温度为气体状态的物质中选择。

本发明的热发泡性微球体的外壳，通常由气体阻隔性和耐热性优异的聚合物形成。具体而言，能够使用丙烯酸酯、(甲基)丙烯腈、偏二氯乙烯、氯乙烯、苯乙烯等各种聚合性单体形成。其中，偏二氯乙烯共聚物和(甲基)丙烯腈共聚物，在使气体阻隔性、耐溶剂性、耐热性、发泡性等高度平衡方面优选。

根据本发明，通过使用的聚合性单体的组合和组成比的控制、以及发泡剂种类的选择，能够得到显示各种发泡行为的热发泡性微球体。

2. 热发泡性微球体的制造方法

本发明的热发泡性微球体，可以通过下述方法得到：在水系分散介质中使至少含有发泡剂和聚合性单体的聚合性混合物进行悬浮聚合，制造具有通过由生成的聚合物构成的外壳密封而形成的核内封入了在形成外壳的该生成聚合物的软化点以下的温度下呈气态的发泡剂的结构的热发泡性微球体的方法中，在有机硅化合物的存在下使聚合性混合物进行悬浮聚合。

作为有机硅化合物，优选具有从乙烯基、甲基丙烯酰(メタクリル)基、丙烯酰(アクリル)基、以及烯丙基中选择的至少一种可聚合的反应基的有机硅化合物。这种聚合性有机硅化合物，能够通过共聚强固地化学结合在形成热发泡性微球体外壳的聚合物中从而含有该有机硅化合物。

在有机硅化合物的存在下使聚合性混合物进行悬浮聚合的具体方法，可列举出：(i)使添加了有机硅化合物的聚合性混合物进行悬浮聚合的方法；(ii)在聚合过程中向含有水系分散介质和聚合性混合物的聚合反应体系中添加有机硅化合物，再继续悬浮聚合的方法；(iii)将上述两者组合的方法等。

在这些方法中，优选(ii)在聚合过程中向含有水系分散介质和聚合性混合物的聚合反应体系中添加有机硅化合物，再继续悬浮聚合的方法。那时，更优选将聚合开始时、聚合过程中、以及聚合反应结束时聚合反应体系的pH控制在7以下，更优选6以下，特别优选5.5以下的方法。虽然也取决于使用的分散稳定剂的种类，但多数情况下，当聚合反应体系的pH超过7时，有时得不到充分的效果。

作为使外壳含有有机硅化合物的其他方法，可列举出用有机硅化合物处理通过悬浮聚合得到的热发泡性微球体表面的方法。作为表面

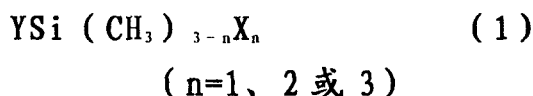
处理方法，可采用干式法、湿式法、喷雾法、整体掺合法等采用硅烷偶联剂的一般填料处理方法。

由聚合体形成的外壳含有有机硅化合物的本发明热发泡性微球体，能够使无机物和/或有机物等其他材料附着在其表面。据此，能够防止发泡体粒子熔融粘着，改变外壳表面的性质。特别是无机物，由于通常大多能够与有机硅化合物的有机官能团或甲硅烷醇基反应或相互作用，因此优选。

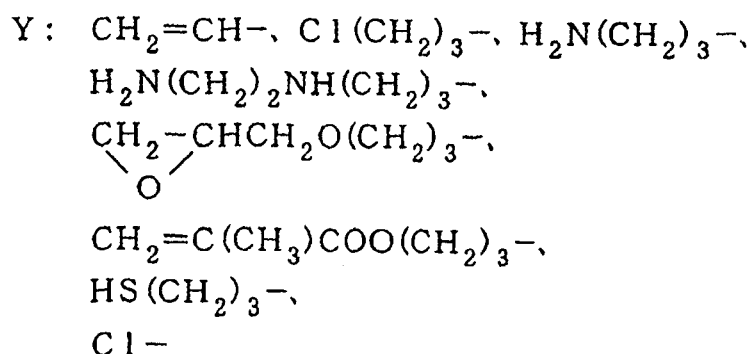
作为使外壳附着无机物和/或有机物等其他材料的方法，可列举出：(i)采用悬浮聚合法聚合热发泡性微球体时，作为分散稳定剂等从最初就存在于聚合反应体系中的方法；(ii)在聚合反应过程中添加到聚合反应体系的方法；(iii)将两者组合的方法等。

(1) 有机硅化合物:

本发明使用的有机硅化合物是指具有有机基团的硅化合物，其中，优选硅烷偶联剂。作为硅烷偶联剂，式(1)所表示的有机硅化合物是代表性的物质。

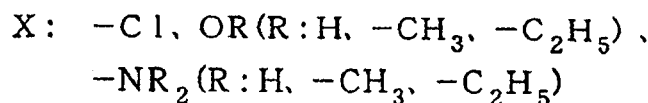


式(1)中, Y表示有机或无机的官能团, 是乙烯基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基、烯丙基、环氧基、氨基、巯基、氯基、或者具有这些基团的官能团。作为Y的具体实例, 可列举出以下的官能团。



式(1)中, X 是氯原子等卤素原子、-OR (R=氢原子、或者甲基或乙基等低级烷基)、-NR₂ (R=氢原子、或者甲基或乙基等低级烷基)等,

多数情况下是与硅原子结合的水解性基团。作为 X 的具体实例,可列举以下基团。



作为具有可聚合的反应基团的有机硅化合物,可列举出具有乙烯基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基、或烯丙基的有机硅化合物。

作为优选的有机硅化合物的具体实例,可列举出 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三(三甲基甲硅烷氧基)硅烷、乙烯基三氯硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三(2-三甲基甲硅烷氧基)硅烷、烯丙基三甲基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-[N-烯丙基-N-(2-氨基乙基)]氨基丙基三甲氧基硅烷、3-(N-烯丙基-N-环氧丙基)氨基丙基三甲氧基硅烷、3-(N-烯丙基-N-甲基丙烯酰基)氨基丙基三甲氧基硅烷、N,N-二[3-(甲基二甲氧基甲硅烷基)丙基]甲基丙烯酰胺、N,N-二[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]甲基丙烯酰胺、1-(3-甲基丙烯酰氧基丙基)-1,1,3,3,3-五甲基二硅氧烷、三甲氧基甲硅烷基乙烯基双环[2,2,1]庚烷等。

其中,特别优选 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等具有可聚合的反应基的硅烷偶联剂。这些有机硅化合物,能够分别单独使用,或者 2 种以上组合使用。

有机硅化合物的含量,按热发泡性微球体的总重量基准,优选为 0.005 重量%以上,更优选 0.01 重量%以上,特别优选 0.015 重量%以上。当有机硅化合物含量过少时,不能充分提高与其他材料的粘接性。

有机硅化合物含量的上限,优选为 5 重量%,更优选为 1 重量%左右。有机硅化合物的含量更优选为 0.01-5 重量%,特别优选为 0.015-1 重量%。当有机硅化合物的含量过多时,提高粘接性的效果

饱和，而且不经济。

(2) 无机物和/或有机物：

本发明使用的无机物，可列举出二氧化硅、碳酸钙、滑石、氧化钛、玻璃、高岭粘土、云母、霞石、合成硅酸、石英粉、硅石粉、硅藻土、硫酸钡、轻石粉、其他的无机颜料等微粉体。另外，无机物还可列举出胶态二氧化硅、氢氧化镁、磷酸钙等胶体。作为无机物优选这种无机微粒子。

另一方面，有机物优选能够与有机硅化合物的官能团或甲硅烷醇基反应或相互作用的有机物。作为具体实例，可列举具有官能团或极性基团的聚合物。这些有机物优选是微粒子。

这些无机物和/或有机物能够分别单独使用，或者2种以上组合使用。其中，优选胶态二氧化硅等可用作分散稳定剂的物质。

无机物和/或有机物的平均粒径不特别限定，优选比热发泡性微球体的平均粒径充分小。通常为 $10\mu\text{m}$ 以下，优选为 $1\mu\text{m}$ 以下，更优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以下。

无机物和/或有机物的含量(附着量)，按热发泡性微球体的总重量基准，优选为0.01-50重量%，更优选为0.05-10重量%。如果无机物和/或有机物的含量过少，有时难以在防止热发泡性微球体自身凝集的同时，其外壳充分发挥粘接性或其他的功能。

通过无机物和/或有机物的附着来防止发泡体粒子的熔融粘着的场合，无机物和/或有机物的含量(附着量)，按热发泡性微球体的总重量基准，优选为1.5-15重量%左右。无机物和/或有机物的含量过多时，发泡困难。

(3) 发泡剂：

本发明使用的发泡剂通常为在形成外壳的聚合物的软化点以下的温度呈气体状的物质。这样的发泡剂优选低沸点有机溶剂，可列举出乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、正丁烷、异丁烷、丁烯、异丁烯、正戊烷、异戊烷、新戊烷、2,2,4-三甲基戊烷、正己烷、异己烷、石油醚、庚烷等低分子量烃； CCl_3F 等氟氯碳；四甲基硅烷等四烷基硅烷；等等。

其中，优选异丁烷、正丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、异己烷、庚烷、2,2,4-三甲基戊烷、石油醚、以及其中2种以上的混合物。

另外, 根据需要, 也可以使用通过加热发生热分解成为气体状的化合物。

(4) 聚合性单体:

聚合性单体可列举出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、二环戊烯基丙烯酸酯等丙烯酸酯; 甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、异冰片基甲基丙烯酸酯等甲基丙烯酸酯; 丙烯腈、甲基丙烯腈、偏二氯乙烯、氯乙烯、苯乙烯、醋酸乙烯酯、 α -甲基苯乙烯、氯丁二烯、氯丁二烯橡胶 (Neoprene)、丁二烯等。这些聚合性单体可以分别单独使用, 也可以 2 种以上组合使用。

热发泡性微球体, 优选形成外壳的聚合物为热塑性, 且具有气体阻隔性的物质。从这些观点出发, 优选偏二氯乙烯 (共) 聚合物以及 (甲基) 丙烯腈 (共) 聚合物。

作为偏二氯乙烯 (共) 聚合物, 可列举出作为聚合性单体, 单独使用偏二氯乙烯, 或使用偏二氯乙烯以及可与之共聚的乙烯基类单体的混合物, 而得到的 (共) 聚合物。作为可与偏二氯乙烯共聚的单体, 可列举出丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、苯乙烯、醋酸乙烯酯等。

作为这种偏二氯乙烯 (共) 聚合物, 优选作为聚合性单体使用 (A) 偏二氯乙烯 30-100 重量%, (B) 选自丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯及醋酸乙烯酯中的至少一种单体 0-70 重量%而得到的 (共) 聚合物。当偏二氯乙烯的共聚合比例低于 30 重量%时, 气体阻隔性过低, 故不优选。

另外, 作为偏二氯乙烯 (共) 聚合物, 是 (A1) 偏二氯乙烯 40-80 重量%、(B1) 选自丙烯腈和甲基丙烯腈的至少一种单体 0-60 重量%、和 (B2) 选自丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的至少一种单体 0-60 重量%的共聚物。通过制成这种共聚物, 发泡温度的设计容易, 还容易实现高发泡倍率。

希望得到耐溶剂性和高温下的发泡性时, 优选由 (甲基) 丙烯腈 (共) 聚合物形成外壳。(甲基) 丙烯腈 (共) 聚合物可列举出作为聚合性单体, 单独使用 (甲基) 丙烯腈, 或者使用 (甲基) 丙烯腈以及可与之共聚的乙烯基系单体得到的 (共) 聚合物。

作为可与 (甲基) 丙烯腈共聚的乙烯基系单体, 可列举出偏二氯

乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯、醋酸乙烯酯等。

作为这种(甲基)丙烯腈(共)聚合物,优选作为聚合性单体使用(C)选自丙烯腈和甲基丙烯腈的至少一种单体 30-100 重量%、和(D)选自偏二氯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯及醋酸乙烯酯的至少一种单体 0-70 重量%得到的(共)聚合物。当(甲基)丙烯腈的共聚合比例低于 30 重量%时,耐溶剂性和耐热性不充分。

(甲基)丙烯腈(共)聚合物,可分为(甲基)丙烯腈的使用比例大且发泡温度高的(共)聚合物,以及(甲基)丙烯腈的使用比例小且发泡温度低的(共)聚合物。

作为(甲基)丙烯腈的使用比例大的(共)聚合物,可列举出作为聚合性单体使用(C)选自丙烯腈和甲基丙烯腈的至少一种单体 80-100 重量%、和(D)选自偏二氯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯及醋酸乙烯酯的至少一种单体 0-20 重量%得到的(共)聚合物。

另一方面,(甲基)丙烯腈的使用比例小的(共)聚合物,可列举出作为聚合性单体使用(C)选自丙烯腈和甲基丙烯腈的至少一种单体 30 重量%以上但不到 80 重量%、和(D)选自偏二氯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯及醋酸乙烯酯的至少一种单体超过 20 重量%但在 70 重量%以下得到的(共)聚合物。

另外,作为(甲基)丙烯腈(共)聚合物,优选使用(C1)选自丙烯腈和甲基丙烯腈的至少一种单体 51-100 重量%、和(D1)偏二氯乙烯 0-40 重量%、(D2)选自丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的至少一种单体 0-48 重量%得到的(共)聚合物。

作为外壳的共聚物,在希望是不含偏二氯乙烯的(共)聚合物的场合,优选作为聚合性单体使用(E)选自丙烯腈和甲基丙烯腈的至少一种单体 30-100 重量%、和(F)选自丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的至少一种单体 0-70 重量%得到的(甲基)丙烯腈(共)聚合物。

另外,优选作为聚合性单体使用(E1)丙烯腈 1-99 重量%、(E2)甲基丙烯腈 1-99 重量%、和(F)选自丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的至少一种单体 0-70 重量%得到的共聚合物。

进一步地,为了得到加工性、发泡性、气体阻隔性、耐溶剂性特别优异的热发泡性微球体,外壳的(甲基)丙烯腈(共)聚合物,

优选作为聚合性单体使用 (E1) 丙烯腈 20-80 重量%、(E2) 甲基丙烯腈 20-80 重量%、和 (F) 选自丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的至少一种单体 0-20 重量%得到的共聚合物。

(5) 交联性单体:

为了改良发泡特性、加工特性、耐溶剂性、耐热性,可以与上述聚合性单体一起使用交联性单体。作为交联性单体,通常使用有 2 个以上的碳-碳双键的化合物。

更具体地,作为交联性单体,可列举出二乙烯基苯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷、二甲基丙烯酸 1,3-丁二醇酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯等。

交联性单体的使用比例,按聚合性单体的总重量基准,通常为 0.05-5 重量%,优选为 0.1-3 重量%。

(6) 聚合引发剂:

聚合引发剂没有特别限定,能够使用在此领域一般所使用的聚合引发剂,但优选对聚合性单体为可溶性的油溶性聚合引发剂。更具体地,作为聚合引发剂,可列举出过氧化二烷基、过氧化二酰基、过氧化酯、过氧化二碳酸酯、以及偶氮化合物。

聚合引发剂通常含在单体混合物中,但在必需抑制早期聚合的场合,也可以在造粒工序中或造粒工序后向水系分散介质中添加其一部分或全部,使之转移到聚合性混合物的液滴中。聚合引发剂,按水系分散介质基准,通常以 0.0001-3 重量%的比例使用。

(7) 水系分散介质:

悬浮聚合通常在含有分散稳定剂的水系分散介质中进行。作为分散稳定剂,能够列举出二氧化硅、氢氧化镁等无机微粒子。此外,还可以使用辅助稳定剂,例如二乙醇胺与脂肪族二羧酸的缩合产物、聚乙烯吡咯烷酮、聚环氧乙烷、各种乳化剂等。分散稳定剂相对于聚合性单体 100 重量份,通常以 0.1-20 重量份的比例使用。

含有分散稳定剂的水系分散介质,通常将分散稳定剂或辅助稳定剂配合到去离子水中进行调制。聚合时水相的 pH,根据使用的分散稳定剂或辅助稳定剂的种类适宜确定。例如,作为分散稳定剂使用胶态二氧化硅等二氧化硅的场合,在酸性环境下进行聚合。为了使水系分散介质为酸性,根据需要加入酸,将体系的 pH 调整为 7 以下,

优选 pH6 以下、特别优选 pH 3-4 左右。氢氧化镁或磷酸钙等在酸性环境下溶于水系分散介质的分散稳定剂的场合，在碱性环境下使之聚合。

作为分散稳定剂的优选组合之一，有胶态二氧化硅与缩合产物的组合。作为缩合产物，优选二乙醇胺与脂肪族二羧酸的缩合产物，特别优选二乙醇胺与己二酸的缩合产物、二乙醇胺与衣康酸的缩合产物。缩合产物的酸价优选是 60 以上但小于 95，更优选是 65-90。而且，当添加氯化钠、硫酸钠等无机盐时，容易得到具有更均匀粒子形状的热发泡性微球体。无机盐通常优选使用食盐。

胶态二氧化硅的用量，也根据其粒径而变化，通常相对于聚合性单体 100 重量份为 0.5-20 重量份、优选 1-15 重量份的比例。缩合产物相对于聚合性单体 100 重量份，通常以 0.05-2 重量份的比例使用。无机盐相对于聚合性单体 100 重量份，以 0-100 重量份的比例使用。

作为分散稳定剂的其他优选组合，可列举出胶态二氧化硅与水溶性含氮化合物的组合。其中，优选使用胶态二氧化硅与聚乙烯吡咯烷酮的组合。再有，作为其他优选的组合，有氢氧化镁和/或磷酸钙与乳化剂的组合。

作为分散稳定剂，能够使用通过水溶性多价金属化合物（例如氯化镁）与氢氧化碱金属盐（例如氢氧化钠）在水相中的反应而得到的难水溶性金属氢氧化物（例如氢氧化镁）的胶体。另外，作为磷酸钙，能够使用磷酸钠与氯化钙在水相中的反应产物。

乳化剂一般不使用，但根据要求，也可以使用阴离子性表面活性剂，例如二烷基磺基琥珀酸盐或聚氧乙烯烷基（烯丙基）醚的磷酸酯等。

作为聚合助剂，可以使水系分散介质中存在选自亚硝酸碱金属盐、氯化亚锡、氯化锡、水可溶性抗坏血酸类、以及硼酸的至少一种化合物。如果在这些化合物的存在下进行悬浮聚合，则在聚合时，不产生聚合粒子之间的凝集，聚合物不会附着于聚合罐壁，能够一边高效地除去聚合引起的放热，一边稳定地制造热发泡性微球体。

在亚硝酸碱金属盐之中，亚硝酸钠和亚硝酸钾在容易得到以及价格方面优选。作为抗坏血酸类，可列举出抗坏血酸、抗坏血酸的金

属盐、抗坏血酸的酯等。其中，优选使用水可溶性的物质。

所谓水可溶性抗坏血酸类，是指在 23℃ 的水中的溶解性为 $1\text{g}/100\text{cm}^3$ 以上，优选抗坏血酸和其碱金属盐。其中，在容易得到以及价格、作用效果方面特别优选使用 L-抗坏血酸（维生素 C）、抗坏血酸钠、以及抗坏血酸钾。

这些化合物，相对于聚合性单体 100 重量份，通常以 0.001-1 重量份、优选 0.01-0.1 重量份的比例使用。

（8）悬浮聚合：

向水系分散介质中添加各成分的顺序是任意的，但通常加入水和分散稳定剂，根据需要加入稳定助剂和聚合助剂等，调制含有分散稳定剂的水系分散介质。另一方面，聚合性单体和发泡剂，可以分别加到水系分散介质中，在水系分散介质中一体化，形成聚合性混合物（油性混合物），但通常预先将两者混和后添加到水系分散介质中。聚合引发剂可以预先添加到聚合性单体中使用，但在必需避免早期的聚合时，例如可以将聚合性单体与发泡剂的混合物添加到水系分散介质中，一边搅拌一边加入聚合引发剂，在水系分散介质中一体化。也可以用别的容器进行聚合性混合物与水系分散介质的混合，用具有高剪切力的搅拌机或分散机搅拌混合后，装入到聚合罐中。通过对聚合性混合物和水系分散介质进行搅拌混合，在水系分散介质中调制聚合性混合物的液滴（造粒）。液滴的平均粒径，与作为目的的热发泡性微球体的平均粒径大体一致为好。

悬浮聚合通常将反应槽脱气，或用惰性气体置换，升温到 30-100℃ 的温度进行。在将具有聚合反应性的有机硅化合物添加到聚合性混合物中进行聚合的场合，通过按照常规方法进行悬浮聚合，在由聚合物形成的外壳中含有有机硅化合物。在悬浮聚合的过程中将有机硅化合物添加到聚合反应体系的场合，优选从悬浮聚合开始通常经过 1-12 小时左右，优选 2-10 小时左右后，添加有机硅化合物。可以推定，通过在聚合过程中添加有机硅化合物，能够提高外壳表面部分的有机硅化合物的密度。

在聚合过程中将有机硅化合物添加到聚合反应体系的场合，为了将聚合反应体系的 pH 保持为 7 以下，优选加入盐酸等酸来调整 pH。特别是将胶态二氧化硅等至少在酸性区域不溶于水系分散介质的无

机微粒子用作分散稳定剂的场合，从聚合开始时到聚合终了时之间，将聚合反应体系的 pH 保持为 7 以下为好，为此，可以用聚合户流向聚合反应体系加入酸进行 pH 调整。

在聚合过程中加入无机物和/或有机物的场合，从悬浮聚合开始通常经过 1-12 小时，优选 2-10 小时后，加入无机物和/或有机物为好。此时，优选预先向聚合性混合物中添加有机硅化合物，或者在添加无机物和/或有机物的同时或者在此之前，将有机硅化合物添加到聚合反应体系中。

悬浮聚合后，水相可以通过例如过滤、离心分离、沉淀而被除去。热发泡性微球体过滤和洗净后干燥。热发泡性微球体在发泡剂未气体化的程度的比较低的温度下干燥。所回收的热发泡性微球体，可根据需要用有机硅化合物进行表面处理。另外，也可以使无机物和/或有机物附着于表面。再有，也可以使用无机物以外的各种材料包覆表面。

3. 用途

本发明的热发泡性微球体，使之加热发泡（热膨胀），或者在未发泡的状态下用于各种领域。热发泡性微球体，例如利用其膨胀性，可以用于汽车等的涂料的填充剂、壁纸、发泡油墨（T 恤衫等带有的浮凸（relief）花样）的发泡剂、防收缩剂等。

本发明的热发泡性微球体，利用发泡引起的体积增加，用于塑料、涂料、各种资材等的轻量化或多孔化、赋予各种功能性（例如滑动性、绝热性、缓冲性、蔽音性等）。

本发明的热发泡性微球体，能够很好地用于要求表面性或平滑性的涂料、壁纸、油墨领域。另外，本发明的热发泡性微球体，能够很好地用于要求与基质树脂的粘接性高的用途。再有，本发明的热发泡性微球体，能够用作中空的微小树脂制微球体表面被无机物和/或有机物包覆的功能性添加剂。

实施例

以下举出实施例和比较例，更具体说明本发明。各种物性等的测定方法如下。

<测定方法>

(1) 发泡倍率:

将热发泡性微球体 0.7g 放入齿轮式烘箱中, 在规定温度(发泡温度)下加热 2 分钟, 使之发泡。将得到的发泡体放入量筒中测定体积, 用发泡体的体积除以未发泡时的热发泡性微球体体积, 算出发泡倍率。此时, 对于发泡倍率, 从 70℃开始以 5℃的步长升温得到最大发泡倍率的时刻的该发泡倍率定义为最大发泡倍率。

(2) 粘结剂体系中的发泡特性:

相对于含有乙烯·醋酸乙烯共聚物(EVA)的 EVA 系水性乳液(浓度 55 重量%)的 EVA 5 重量份, 加入热发泡性微球体 1 重量份, 调制涂覆液。将该涂覆液用具有 200 μm 缝隙的涂覆机涂覆到双面美术纸上后, 放入烘箱干燥。

在使用外壳树脂的玻璃转变温度为 100℃以上的热发泡性微球体的场合, 干燥在 90℃进行 5 分钟, 在使用外壳树脂的玻璃转变温度为 70℃以上小于 100℃的热发泡性微球体的场合, 干燥在 60℃进行 5 分钟。

接着, 放入规定温度的烘箱加热 2 分钟。此时, 对于发泡倍率, 从 70℃开始以 5℃的步长升温、加热, 将大多数粒子发泡的温度定义为发泡开始温度。而且, 将即使在低于发泡开始温度的加热温度下也发泡的粒子定义为异常发泡粒子。用光学显微镜观察在小于发泡开始温度下加热的涂覆膜表面确认有无异常发泡粒子存在。

(3) 平均粒径和粒径分布:

使用岛津制作所生产的粒径分布测定器 SALD-3000J 测定。

[比较例 1]

(1) 水系分散介质的调制

混合胶态二氧化硅 5.5g、二乙醇胺-己二酸缩合产物(酸价=78mg KOH/g) 0.825g、亚硝酸钠 0.132g、以及水 594.38g, 调制水系分散介质 600g。添加盐酸调整 pH, 使该水系分散介质的 pH 达到 3.2。

(2) 聚合性混合物的调制

混合丙烯腈 110g、甲基丙烯酸甲酯 110g、乙二醇二甲基丙烯酸酯 0.44 g、戊烷 39.6 g、以及 2, 2'-偶氮二(2, 4-二甲基戊腈) 1.32g, 调制聚合性混合物。单体成分的重量%为丙烯腈/甲基丙烯酸甲酯=50/50。

(3) 液滴的调制

将上述调制的水系分散介质和聚合性混合物用均化器搅拌混合，在水系分散介质中调制聚合性混合物的微小液滴。

(4) 悬浮聚合

将含有该聚合性混合物的微小液滴的水系分散介质装入带搅拌机的聚合罐(1.5L)，使用温水浴在53℃使之反应22小时。反应终了后，得到pH6.3的反应混合物。过滤和水洗该反应混合物，再反复进行2次此操作后，干燥，回收平均粒径14μm的热发泡性微球体。

最初的滤液为乳白色，即使用100倍量的水稀释仍然是很强烈地白浊状态。第2次的滤液仍白浊，第3次的滤液也未成为可直接废弃程度的透明液。回收这些滤液，投入凝集剂，使悬浮粒子沉淀后，离心分离，分离为固体成分和透明废液。在工业生产中，为了防止公害，废液的白浊除去工序很必要，经济负担大。

(5) 热发泡性微球体

这样得到的热发泡性微球体所含的二氧化硅量为0.8重量%，相当于装料量的39重量%。当使该热发泡性微球体发泡时，可看到发泡体粒子间的强熔融粘着。在发泡温度145℃下的发泡倍率为40倍。调查粘结剂体系中的发泡行为，结果可看到大量即使在低于大多数粒子发泡的温度(140℃)的加热温度下也发泡的粒子(异常发泡粒子)。也就是说，显示出非常宽幅的发泡开始行为。当将显示这种发泡开始行为的热发泡性微球体用于要求表面性或平滑性的涂料、壁纸、油墨领域时，表面性或平滑性受损，在实用性能上产生问题。

[实施例1]

在比较例1的悬浮聚合工序(4)中，在从聚合开始经过6小时的时刻，向聚合罐(聚合反应体系)中添加具有可聚合反应基的硅烷偶联剂3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷0.2g。再在聚合开始经过7小时的时刻，向聚合罐中添加盐酸，将聚合反应体系的pH调整为3.0。这样，除了在比较例1的悬浮聚合工序(4)中添加硅烷偶联剂和盐酸以外，与比较例1同样地制造了热发泡性微球体。

反应结束后，反应混合物的pH为4.5。过滤和水洗该反应混合物，再反复进行2次此操作后，干燥，回收平均粒径14μm的热发泡性微球体。最初的滤液透明而没有白浊，只调整pH就能废弃。

这样得到的热发泡性微球体所含的二氧化硅量为 2.0 重量%，计算出几乎全部装料量都含在热发泡性微球体中。使该热发泡性微球体发泡，结果发泡体粒子间的熔融粘着少，看不到强烈的凝集。在发泡温度 145℃ 的发泡倍率为 40 倍。调查粘结剂体系中的发泡行为，结果几乎没有即使在低于大多数粒子发泡的温度（140℃）的加热温度下也发泡的异常发泡粒子，该热发泡性微球体显示出敏锐的发泡开始行为。

[实施例 2]

在比较例 1 的聚合性混合物调制工序（2）中，添加具有可聚合反应基的硅烷偶联剂 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 0.2g。调制含有硅烷偶联剂的聚合性混合物，然后在下面的液滴调制工序（3）中，在用均化器搅拌混合水系分散介质和聚合性混合物之前，加入盐酸，将 pH 调整为 3.0 后，将聚合性混合物的微小液滴造粒，除此以外，与比较例 1 同样地调制了热发泡性微球体。

反应结束后，反应混合物的 pH 为 5.5。反应混合物中生成了若干量的凝集物，用 200 目筛除去凝集物。然后，过滤和水洗反应混合物，再反复进行 2 次此操作后，干燥，回收平均粒径 14 μm 的热发泡性微球体。在最初的滤液中可看到极少量的白浊，但第 2 次和第 3 次的滤液中看不到白浊。

这样得到的热发泡性微球体所含的二氧化硅量为 2.0 重量%，计算出几乎全部装料量含在热发泡性微球体中。使该热发泡性微球体发泡，结果发泡体粒子间的熔融粘着少，看不到强烈的凝集。在发泡温度 145℃ 下的发泡倍率为 40 倍。调查在粘结剂体系中的发泡行为，结果几乎没有即使在低于大多数粒子发泡的温度（140℃）的加热温度下也发泡的异常发泡粒子，该热发泡性微球体显示出敏锐的发泡开始行为。

[实施例 3]

除了在实施例 1 中，不进行在聚合开始 7 小时后向聚合罐中添加盐酸以调整 pH 的操作以外，与实施例 1 同样地调制了热发泡性微球体。反应结束后，反应混合物的 pH 为 5.8。过滤和水洗反应混合物，再反复进行 2 次此操作后，干燥，回收平均粒径 14 μm 的热发泡性微球体。在最初的滤液中可看到极少量的白浊，但第 2 次和第 3 次的滤液中看不到白浊。

这样得到的热发泡性微球体所含的二氧化硅量为 2.0 重量%，计算

出几乎全部装料量含在热发泡性微球体中。使该热发泡性微球体发泡，结果发泡体粒子间的熔融粘着少，看不到强烈的凝集。在发泡温度 145℃ 下的发泡倍率为 40 倍。调查在粘结剂体系中的发泡行为，结果几乎没有即使在低于大多数粒子发泡的温度（140℃）的加热温度下也发泡的异常发泡粒子，该热发泡性微球体显示出敏锐的发泡开始行为。

[实施例 4]

在比较例 1 的悬浮聚合工序（4）中，在聚合开始经过 6 小时的时刻，向聚合罐（聚合反应体系）中添加具有可聚合反应基的硅烷偶联剂 3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷 0.2g。再在聚合开始经过 7 小时的时刻，向聚合罐中添加盐酸，将聚合反应体系的 pH 调整为 3.0。这样，除了在比较例 1 的悬浮聚合工序（4）中添加硅烷偶联剂和盐酸以外，与比较例 1 同样地制造了热发泡性微球体。

反应结束后，反应混合物的 pH 为 4.5。过滤和水洗该反应混合物，再反复进行 2 次此操作后，干燥，回收平均粒径 14 μm 的热发泡性微球体。最初的滤液透明而没有白浊，只调整 pH 就能废弃。

这样得到的热发泡性微球体所含的二氧化硅量为 2.0 重量%，计算出几乎全部装料量含在热发泡性微球体中。使该热发泡性微球体发泡，结果发泡体粒子间的熔融粘着少，看不到强烈的凝集。在发泡温度 145℃ 下的发泡倍率为 40 倍。调查在粘结剂体系中的发泡行为，结果几乎没有即使在低于大多数粒子发泡的温度（140℃）的加热温度下也发泡的异常发泡粒子，该热发泡性微球体显示出敏锐的发泡开始行为。

[实施例 5]

在比较例 1 的悬浮聚合工序（4）中，在聚合开始经过 6 小时的时刻，向聚合罐（聚合反应体系）中添加具有可聚合反应基的硅烷偶联剂 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 0.6g。再在聚合开始经过 7 小时的时刻，向聚合罐中添加盐酸，将聚合反应体系的 pH 调整为 3.0。这样，除了在比较例 1 的悬浮聚合工序（4）中添加硅烷偶联剂和盐酸以外，与比较例 1 同样地制造了热发泡性微球体。

反应结束后，反应混合物的 pH 为 4.2。过滤和水洗该反应混合物，再反复进行 2 次此操作后，干燥，回收平均粒径 15 μm 的热发泡性微球体。最初的滤液透明而没有白浊，只调整 pH 就能废弃。这样得到的热发泡性微球体所含的二氧化硅量为 2.0 重量%，计算出几乎全部装料

量含在热发泡性微球体中。

使该热发泡性微球体发泡，结果发泡体粒子间的熔融粘着少，看不到强烈的凝集。在发泡温度 145℃ 下的发泡倍率为 42 倍。调查在粘剂体系中的发泡行为，结果几乎没有即使在低于大多数粒子发泡的温度（140℃）的加热温度下也发泡的异常发泡粒子，该热发泡性微球体显示出敏锐的发泡开始行为。

将显示出这种敏锐的发泡开始行为的热发泡性微球体用于要求表面性或平滑性的涂料、壁纸、油墨领域时，确认表面性或平滑性非常优良。

[比较例 2]

(1) 水系分散介质的调制

混合胶态二氧化硅 4g、二乙醇胺-己二酸缩合产物（酸价=78mg KOH/g）0.5g、亚硝酸钠 0.12g、以及水 595.38g，调制水系分散介质 600g。添加盐酸调整 pH，使该水系分散介质的 pH 达到 3.2。

(2) 聚合性混合物的调制

混合丙烯腈 120g、甲基丙烯酸甲酯 60g、丙烯酸甲酯 20g、乙二醇二甲基丙烯酸酯 0.4 g、异戊烷 22 g、以及 2, 2'-偶氮二(2, 4-二甲基戊腈) 1.2g，调制聚合性混合物。单体成分的重量%为丙烯腈/甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸甲酯=60/30/10。

(3) 液滴的调制

将上述调制的水系分散介质和聚合性混合物用均化器搅拌混合，在水系分散介质中调制聚合性混合物的微小液滴。

(4) 悬浮聚合

将含有该聚合性混合物的微小液滴的水系分散介质装入带搅拌机的聚合罐（1.5L），使用温水浴在 53℃ 使之反应 22 小时。反应结束后，得到 pH5.9 的反应混合物。过滤和水洗该反应混合物，再反复进行 2 次此操作后，干燥，回收平均粒径 16 μm 的热发泡性微球体。

最初的滤液为乳白色，即使用 100 倍量的水稀释仍然是很强的白浊状态。第 2 次的滤液仍白浊，第 3 次的滤液也未成为可直接废弃程度的透明液。回收这些滤液，投入凝集剂，使悬浮粒子沉淀后，离心分离，分离为固体成分和透明废液。

(5) 热发泡性微球体

这样得到的热发泡性微球体所含的二氧化硅量为 0.6 重量%，相当于装料量的 34 重量%。当使该热发泡性微球体发泡时，可看到发泡体粒子间的强熔融粘着。在发泡温度 140℃ 下的发泡倍率为 46 倍。调查在粘结剂体系中的发泡行为，结果可看到大量即使在低于大多数粒子发泡的温度（135℃）的加热温度下也发泡的异常发泡粒子。也就是说，显示出非常宽幅的发泡开始行为。当将显示这种宽幅的发泡开始行为的热发泡性微球体用于要求表面性或平滑性的涂料、壁纸、油墨领域时，表面性或平滑性受损，在实用性能上产生问题。

[实施例 6]

在比较例 2 的悬浮聚合工序（4）中，在聚合开始经过 6 小时的时刻，向聚合罐（聚合反应体系）中添加具有可聚合反应基的硅烷偶联剂 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 0.1g。再在聚合开始经过 7 小时的时刻，向聚合罐中添加盐酸，将聚合反应体系的 pH 调整为 3.0。这样，除了在比较例 2 的悬浮聚合工序（4）中添加硅烷偶联剂和盐酸以外，与比较例 2 同样地制造了热发泡性微球体。

反应结束后，反应混合物的 pH 为 4.2。过滤和水洗该反应混合物，再反复进行 2 次此操作后，干燥，回收平均粒径 17 μm 的热发泡性微球体。最初的滤液透明而没有白浊，只调整 pH 就能废弃。

这样得到的热发泡性微球体所含的二氧化硅量为 1.7 重量%，计算出几乎全部装料量含在热发泡性微球体中。使该热发泡性微球体发泡，结果发泡体粒子间的熔融粘着少，看不到强烈的凝集。在发泡温度 140℃ 下的发泡倍率为 50 倍。调查在粘结剂体系中的发泡行为，结果几乎没有即使在低于大多数粒子发泡的温度（135℃）的加热温度下也发泡的异常发泡粒子，该热发泡性微球体显示出敏锐的发泡开始行为。

[实施例 7]

在比较例 2 的聚合性混合物调制工序（2）中，添加具有可聚合反应基的硅烷偶联剂 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 0.1g，调制含有硅烷偶联剂的聚合性混合物，然后在下面的液滴调制工序（3）中，在用均化器搅拌混合水系分散介质和聚合性混合物之前，加入盐酸，将 pH 调整为 3.0 后，将聚合性混合物的微小液滴造粒，除此以外，与比较例 2 同样地调制了热发泡性微球体。

反应结束后，反应混合物的 pH 为 5.5。反应混合物中生成了若干

量的凝集物，用 100 目筛除去凝集物。然后，过滤和水洗反应混合物，再反复进行 2 次此操作后，干燥，回收平均粒径 $16\ \mu\text{m}$ 的热发泡性微球体。在最初的滤液中可看到极少量的白浊，但第 2 次和第 3 次的滤液中看不到白浊。

这样得到的热发泡性微球体所含的二氧化硅量为 1.7 重量%，计算出几乎全部装料量含在热发泡性微球体中。使该热发泡性微球体发泡，结果发泡体粒子间的熔融粘着少，看不到强烈的凝集。在发泡温度 $140\ ^\circ\text{C}$ 下的发泡倍率为 47 倍。调查在粘结剂体系中的发泡行为，结果几乎没有即使在低于大多数粒子发泡的温度 ($135\ ^\circ\text{C}$) 的加热温度下也发泡的异常发泡粒子，该热发泡性微球体显示出敏锐的发泡开始行为。

[实施例 8]

在比较例 2 的悬浮聚合工序 (4) 中，在聚合开始经过 6 小时的时刻，向聚合罐 (聚合反应体系) 中添加具有可聚合反应基的硅烷偶联剂 3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷 0.5g。再在聚合开始经过 7 小时的时刻，向聚合罐中添加盐酸，将聚合反应体系的 pH 调整为 3.0。这样，除了在比较例 2 的悬浮聚合工序 (4) 中添加硅烷偶联剂和盐酸以外，与比较例 2 同样地制造了热发泡性微球体。

反应结束后，反应混合物的 pH 为 4.0。过滤和水洗该反应混合物，再反复进行 2 次此操作后，干燥，回收平均粒径 $17\ \mu\text{m}$ 的热发泡性微球体。最初的滤液透明而没有白浊，只调整 pH 就能废弃。

这样得到的热发泡性微球体所含的二氧化硅量为 1.7 重量%，计算出几乎全部装料量含在热发泡性微球体中。使该热发泡性微球体发泡，结果发泡体粒子间的熔融粘着少，看不到强烈的凝集。在发泡温度 $140\ ^\circ\text{C}$ 下的发泡倍率为 50 倍。调查在粘结剂体系下的发泡行为，结果几乎没有即使在低于大多数粒子发泡的温度 ($135\ ^\circ\text{C}$) 的加热温度下也发泡的异常发泡粒子，该热发泡性微球体显示出敏锐的发泡开始行为。

将显示出这样敏锐的发泡开始行为的热发泡性微球体用于要求表面性或平滑性的涂料、壁纸、油墨领域时，确认表面性或平滑性非常优良。

[比较例 3]

(1) 水系分散介质的调制

混合胶态二氧化硅 16.5g、二乙醇胺-己二酸缩合产物 (酸价=78mg

KOH/g) 1.65g、食盐 169.8g、亚硝酸钠 0.11g、以及水 368.94g, 调制水系分散介质 557g。添加盐酸进行调整, 使得水系分散介质的 pH 达到 3.2。

(2) 聚合性混合物的调制

混合丙烯腈 147.4g、甲基丙烯腈 68.2g、甲基丙烯酸甲酯 4.4g、甲基丙烯酸三羟甲基丙烷 0.66g、正戊烷 26.2g、石油醚 15g、以及 2, 2'-偶氮异丁腈 1.2g, 调制聚合性混合物。单体成分的重量%为丙烯腈/甲基丙烯酸腈/甲基丙烯酸甲酯=67/31/2。

(3) 液滴的调制

将上述调制的水系分散介质和聚合性混合物用均化器搅拌混合, 在水系分散介质中调制聚合性混合物的微小液滴。

(4) 悬浮聚合

将含有上述聚合性混合物的微小液滴的水系分散介质装入带搅拌机的聚合罐 (1.5L), 使用温水浴在 60℃使之反应 20 小时。反应结束后, 过滤和水洗反应混合物, 再反复进行数次此操作后, 干燥, 回收平均粒径 28 μm 的热发泡性微球体。

(5) 热发泡性微球体

这样得到的热发泡性微球体所含的二氧化硅量为 5.5 重量%。调制该热发泡性微球体的 5%水浆液, 当用搅拌机对该浆液搅拌处理 60 分钟时, 在浆液中产生从热发泡性微球体游离的二氧化硅引起的白浊。其后, 从该浆液回收的热发泡性微球体中所含有的二氧化硅量降低为 1.3 重量%。当使该热发泡性微球体发泡时, 可看到发泡体粒子间的强熔融粘着。

在发泡温度 170℃的发泡倍率为 55 倍。调查在粘结剂体系中的发泡行为, 结果可看到大量即使在低于大多数粒子发泡的温度 (140℃) 的加热温度下也发泡的异常发泡粒子。也就是说, 显示出非常宽幅的发泡开始行为。当将显示这样的发泡开始行为的热发泡性微球体用于要求表面性或平滑性的涂料、壁纸、油墨领域时, 表面性或平滑性受损, 在实用性能上产生问题。

[实施例 9]

在比较例 3 的悬浮聚合工序 (4) 中, 在聚合开始经过 6 小时的时刻, 向聚合罐 (聚合反应体系) 中添加具有可聚合的反应基的硅烷偶

联剂 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 0.2g。再在聚合开始经过 7 小时的时刻，向聚合罐中添加盐酸，将聚合反应体系的 pH 调整为 3.0。这样，除了在比较例 3 的悬浮聚合工序（4）中添加硅烷偶联剂和盐酸以外，与比较例 3 同样地制造了热发泡性微球体。反应结束后，反应混合物的 pH 为 4.2。过滤和水洗该反应混合物，再反复进行数次此操作后，干燥，回收平均粒径 $28\mu\text{m}$ 的热发泡性微球体。

这样得到的热发泡性微球体所含的二氧化硅量为 5.5 重量%，调制该热发泡性微球体的 5% 水浆液，当用搅拌机将该浆液搅拌处理 60 分钟后，在浆液中基本看不到白浊。其后，从该浆液回收的热发泡性微球体中所含有的二氧化硅量为 5.4 重量%，与处理前比几乎未变化。

使该热发泡性微球体发泡，结果看不到发泡体粒子间的熔融粘着。在发泡温度 170°C 下的发泡倍率为 55 倍。调查在粘结剂体系中的发泡行为，结果几乎没有即使在低于大多数粒子发泡的温度（ 140°C ）的加热温度下也发泡的异常发泡粒子，该热发泡性微球体显示出敏锐的发泡开始行为。

将显示出这样敏锐的发泡开始行为的热发泡性微球体用于要求表面性或平滑性的涂料、壁纸、油墨领域时，确认表面性或平滑性非常优良。

[实施例 10]

在比较例 3 的悬浮聚合工序（4）中，在聚合开始经过 6 小时的时刻，向聚合罐（聚合反应体系）中添加具有可聚合的反应基的硅烷偶联剂 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 0.3g 和二氧化硅胶体 5.5g。再在聚合开始经过 7 小时的时刻，向聚合罐中添加盐酸，将聚合反应体系的 pH 调整为 3.0。这样，除了在比较例 3 的悬浮聚合工序（4）中同时追加添加硅烷偶联剂和二氧化硅胶体，并添加盐酸以外，与比较例 3 同样地制造了热发泡性微球体。反应结束后，反应混合物的 pH 为 4.2。过滤和水洗该反应混合物，再反复进行数次此操作后，干燥，回收平均粒径 $28\mu\text{m}$ 的热发泡性微球体。

这样得到的热发泡性微球体所含的二氧化硅量为 7.7 重量%，调制该热发泡性微球体的 5% 水浆液，当用搅拌机将该浆液搅拌处理 60 分钟后，浆液出现极微少的白浊。其后，从该浆液回收的热发泡性微球体中所含有的二氧化硅量为 7.4 重量%，与处理前比几乎未变化。

使该热发泡性微球体发泡，结果看不到发泡体粒子间的熔融粘着。在发泡温度 170℃ 下的发泡倍率为 55 倍。调查在粘结剂体系中的发泡行为，结果几乎没有即使在低于大多数粒子发泡的温度（140℃）的加热温度下也发泡的异常发泡粒子，该热发泡性微球体显示出敏锐的发泡开始行为。

将显示出这样敏锐的发泡开始行为的热发泡性微球体用于要求表面性或平滑性的涂料、壁纸、油墨领域时，确认表面性或平滑性非常优良。

[比较例 4]

在比较例 3 的悬浮聚合工序（4）中，在聚合开始经过 6 小时的时刻，向聚合罐（聚合反应体系）中添加二氧化硅胶体 5.5g。再在聚合开始经过 7 小时的时刻，向聚合罐中添加盐酸，将聚合反应体系的 pH 调整为 3.0。这样，除了在比较例 3 的悬浮聚合工序（4）中追加添加二氧化硅胶体，并添加盐酸以外，与比较例 3 同样地制造了热发泡性微球体。反应结束后，反应混合物的 pH 为 4.5。过滤和水洗该反应混合物，再反复进行数次此操作后，干燥，回收平均粒径 27 μm 的热发泡性微球体。

最初的滤液为乳白色，即使用 100 倍量的水稀释仍然是很强的白浊状态。第 2 次的滤液仍白浊，第 3 次的滤液也未成为可直接废弃程度的透明液。

这样得到的热发泡性微球体所含的二氧化硅量为 5.8 重量%，与比较例 3 的二氧化硅量没有大的差别，由此可知，聚合开始后，即使只追加添加二氧化硅胶体，在热发泡性微球体上也不会附着二氧化硅胶体。

调制该热发泡性微球体的 5% 水浆液，当用搅拌机将该浆液搅拌处理 60 分钟后，浆液出现极微少的白浊。其后，从该浆液回收的热发泡性微球体中所含有的二氧化硅量降低为 1.4 重量%。

当使该热发泡性微球体发泡时，在发泡体粒子间可看到强的熔融粘着。在发泡温度 170℃ 下的发泡倍率为 55 倍。调查在粘结剂体系中的发泡行为，结果可看到大量即使在低于大多数粒子发泡的温度（140℃）的加热温度下也发泡的异常发泡粒子。该热发泡性微球体显示出非常宽幅的发泡开始行为。

当将显示这样宽幅的发泡开始行为的热发泡性微球体用于要求表面性或平滑性的涂料、壁纸、油墨领域时,确认表面性或平滑性受损,在实用性能上产生问题。

[比较例 5]

调制比较例 3 的乳化液滴后,在聚合开始时追加添加胶态二氧化硅 5.5g,除此以外,与比较例 3 同样滴制造了热发泡性微球体。这样得到的热发泡性微球体,平均粒径小,为 $20\mu\text{m}$,在发泡温度 170°C 下的发泡倍率降低到 40 倍。因此,不能够保持平均粒径,只增加胶态二氧化硅量。

[比较例 6]

(1) 水系分散介质的调制

向去离子水 770g 加入固体成分 40 重量%的胶态二氧化硅 22g,溶解。再溶解二乙醇胺-己二酸缩合物 0.8g、亚硝酸钠 0.13g,然后加入盐酸,调制 pH3.5 的水系分散介质。

(2) 聚合性混合物的调制

调制由偏二氯乙烯 123.2g、丙烯腈 85.8g、甲基丙烯酸甲酯 11g、三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷 0.33g、2,2'-偶氮二-二甲基戊腈 1.1g 以及丁烷 35.2g 构成的聚合性混合物。单体成分的重量%为偏二氯乙烯/丙烯腈/甲基丙烯酸甲酯=56/39/5。

(3) 液滴的调制

将上述调制的水系分散介质和聚合性混合物用均化器搅拌混合,在水系分散介质中调制聚合性混合物的微小液滴。

(4) 悬浮聚合

将含有该聚合性混合物的微小液滴的水系分散介质装入带搅拌机的聚合罐(1.5L),使用温水浴在 50°C 使之反应 22 小时。反应结束后,过滤和水洗反应混合物,再反复进行数次此操作后,干燥,回收平均粒径 $14\mu\text{m}$ 的热发泡性微球体。

(5) 热发泡性微球体

这样得到的热发泡性微球体所含的二氧化硅量为 3.3 重量%。调制该热发泡性微球体的 5%水浆液,当用搅拌机将该浆液搅拌处理 60 分钟后,在浆液中产生从热发泡性微球体游离的二氧化硅所致的白浊。其后,从该浆液回收的热发泡性微球体中所含有的二氧化硅量降低为 2.4

重量%。

当使该热发泡性微球体发泡时，可看到发泡体粒子间的强熔融粘着。在发泡温度 130℃ 下的发泡倍率为 50 倍。调查在粘结剂体系中的发泡行为，结果可看到大量即使在低于大多数粒子发泡的温度（80℃）的加热温度下也发泡的异常发泡粒子。该热发泡性微球体显示出非常宽幅的发泡开始行为。

当将显示这样的宽幅的发泡开始行为的热发泡性微球体用于要求表面性或平滑性的涂料、壁纸、油墨领域时，确认表面性或平滑性受损，在实用性能上产生问题。

[实施例 11]

在比较例 6 的悬浮聚合工序（4）中，在聚合开始经过 6 小时的时刻，向聚合罐（聚合反应体系）中添加具有可聚合的反应基的硅烷偶联剂 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 0.2g。再在聚合开始经过 7 小时的时刻，向聚合罐中添加盐酸，将聚合反应体系的 pH 调整为 3.0。这样，除了比较例 6 的悬浮聚合工序（4）中添加硅烷偶联剂和盐酸以外，与比较例 6 同样地制造了热发泡性微球体。反应结束后，反应混合物的 pH 为 3.5。过滤和水洗反应混合物，再反复进行数次此操作后，干燥，回收平均粒径 14 μm 的热发泡性微球体。

这样得到的热发泡性微球体所含的二氧化硅量为 3.3 重量%。调制该热发泡性微球体的 5% 水浆液，当用搅拌机将该浆液搅拌处理 60 分钟后，在浆液中几乎看不到白浊。其后，从该浆液回收的热发泡性微球体中所含有的二氧化硅量为 3.2 重量%，与处理前比几乎未变化。使该热发泡性微球体发泡，结果看不到发泡体粒子间的熔融粘着。

在发泡温度 130℃ 下的发泡倍率为 50 倍。调查在粘结剂体系中的发泡行为，结果几乎没有即使在低于大多数粒子发泡的温度（80℃）的加热温度下也发泡的异常发泡粒子，该热发泡性微球体显示出敏锐的发泡开始行为。将显示出这样敏锐的发泡开始行为的热发泡性微球体用于要求表面性或平滑性的涂料、壁纸、油墨领域时，确认表面性或平滑性非常优良。

工业实用性

本发明提供一种提高了与其他材料的粘结性的热发泡性微球体及其

制造方法。本发明提供一种抑制了发泡体粒子间的熔融粘着的热泡性微球体及其制造方法。另外，本发明提供即使在干燥时等经历高温度的热过程，也显示敏锐的发泡行为的热发泡性微球体及其制造方法。

进一步地，本发明提供能够在表面强固地粘接其他材料，据此能够调制混合中空微小球或功能性添加剂等的热发泡性微球体及其制造方法。根据本发明的制造方法，能够减轻或抑制用作分散稳定剂的无机微粒子引起的废水的白浊问题。因此，本发明的制造方法是对环境有利的方法。本发明的热发泡性微球体，可作为塑料、涂料、油墨、各种资材等的添加剂在广泛的技术领域利用。