

(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
2024年12月12日(12.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/253110 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 9/32 (2006.01) C09K 3/00 (2006.01)
B01J 13/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/020446

(22) 国際出願日: 2024年6月5日(05.06.2024)

(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 2023-092770 2023年6月5日(05.06.2023) JP

(71) 出願人: 積水化学工業株式会社 (SEKISUI
CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大
阪府大阪市北区西天満2丁目4番
4号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 大日方 秀平 (OBINATA, Shuhei);
〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-
1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 山
田 恭幸 (YAMADA, Yasuyuki); 〒6180021 大
阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人 W i s e P l u s
(WISEPLUS IP FIRM); 〒5320003 大阪府大阪
市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,

LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: MOLDED BODY

(54) 発明の名称: 成形体

(57) Abstract: The present invention provides: a molded body having high tensile strength; and a foam molded body. The present invention is a molded body containing a curable resin and thermally expandable microcapsules. The thermally expandable microcapsules each have a shell containing, as a core agent, a volatile expansion agent. A cumulative distribution of the volume-equivalent particle diameters of the molded body indicates that the D99/D50 is 1.0-2.0, where D50 is the particle diameter at a cumulative frequency of 50 vol% and D99 is the particle diameter at a cumulative frequency of 99 vol%.

(57) 要約: 本発明は、引張強度が高い成形体及び発泡成形体を提供する。本発明は、硬化性樹脂及び熱膨張性マイクロカプセルを含有し、前記熱膨張性マイクロカプセルは、コア剤として揮発性膨張剤を内包するシェルを有し、体積換算粒子径の積算分布において、累積頻度50体積%の粒子径をD50、累積頻度99体積%の粒子径をD99とした場合、D99/D50が1.0以上2.0以下である、成形体である。



WO 2024/253110 A1

明 細 書

発明の名称：成形体

技術分野

[0001] 本発明は、引張強度が高い成形体及び発泡成形体に関する。

背景技術

[0002] 発泡成形体は、素材や形成された気泡の状態等を変化させることにより、遮熱性、断熱性、遮音性、吸音性、防振性、軽量化等の諸性能を発現させることができることから、様々な用途で用いられている。

近年、発泡成形体を製造するにあたり、熱膨張性マイクロカプセルが使用されている。例えば、特許文献1には、ベースレジン及び熱膨張性マイクロカプセルを含有する発泡成形用マスターバッチが開示されている。ここで、ベースレジンとしては熱可塑性樹脂が記載されている。

また、特許文献2には、光重合性化合物、光重合開始剤、及び、熱膨張性マイクロカプセルを含む樹脂組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2020-045484号公報

特許文献2：特開2021-059044号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、光又は熱硬化性組成物が熱膨張性マイクロカプセルを含む場合、得られる発泡成形体の引張強度が低いという問題があった。

[0005] 本発明は、引張強度が高い成形体及び発泡成形体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示(1)は、硬化性樹脂及び熱膨張性マイクロカプセルを含有し、前記熱膨張性マイクロカプセルは、コア剤として揮発性膨張剤を内包するシェル

を有し、体積換算粒子径の積算分布において、累積頻度 50 体積%の粒子径を D_{50} 、累積頻度 99 体積%の粒子径を D_{99} とした場合、 D_{99}/D_{50} が 1.0 以上 2.0 以下である、成形体である。

本開示 (2) は、前記熱膨張性マイクロカプセルは、 D_{50} が $5\ \mu\text{m}$ 以上 $45\ \mu\text{m}$ 以下である、本開示 (1) に記載の成形体である。

本開示 (3) は、前記熱膨張性マイクロカプセルの含有量が、成形体全体に対して、0.1 体積%以上 95 体積%以下である、本開示 (1) 又は (2) に記載の成形体である。

本開示 (4) は、気泡を有する発泡成形体であって、前記気泡は、体積換算粒子径の積算分布において、累積頻度 50 体積%の気泡径を D_{50} 、累積頻度 99 体積%の気泡径を D_{99} とした場合、 D_{99}/D_{50} が 1.0 以上 2.0 以下である、発泡成形体である。

本開示 (5) は、前記気泡は、 D_{50} が $10\ \mu\text{m}$ 以上 $200\ \mu\text{m}$ 以下である、本開示 (4) に記載の発泡成形体である。

本開示 (6) は、前記気泡の含有量が、発泡成形体全体に対して、5 体積%以上 99.9 体積%以下である、本開示 (4) 又は (5) に記載の発泡成形体である。

以下、本発明を詳述する。

[0007] 本発明者らは、鋭意検討の結果、硬化性樹脂及び熱膨張性マイクロカプセルを含有する成形体において、熱膨張性マイクロカプセルの累積頻度 50 体積%の粒子径、累積頻度 99 体積%の粒子径の比を所定の範囲とすることにより、引張強度が高い成形体及び発泡成形体を得ることが可能となることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0008] 本発明の成形体は、硬化性樹脂を含有する。

上記硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、(メタ)アクリル樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、シアネート樹脂、イソシアネート樹脂、マレイミド樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、ポリイミド樹脂、フェノキシ樹脂等が挙げられる。なかでも、上記硬化性樹脂は、ウレタ

ン樹脂を含むことが好ましい。これらの硬化性樹脂は、単独で用いられてもよいし、2種以上が組み合わせて用いられてもよい。

[0009] 上記エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールE型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、2, 2'-ジアリルビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノール型エポキシ樹脂、プロピレンオキシド付加ビスフェノールA型エポキシ樹脂、レゾルシノール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、スルフィド型エポキシ樹脂、ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレンフェノールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、アルキルポリオール型エポキシ樹脂、ゴム変性型エポキシ樹脂、グリシジルエステル化合物等が挙げられる。なかでも、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、及び、ビスフェノールE型エポキシ樹脂からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

また、上記（メタ）アクリル樹脂としては、例えば、（メタ）アクリル酸に水酸基を有する化合物を反応させることにより得られる（メタ）アクリル酸エステル化合物、（メタ）アクリル酸とエポキシ樹脂とを反応させることにより得られるエポキシ（メタ）アクリレート、イソシアネート化合物に水酸基を有する（メタ）アクリル酸誘導体を反応させることにより得られるウレタン（メタ）アクリレート等が挙げられる。

上記（メタ）アクリル酸エステル化合物としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸ヘプチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2-（アセトアセトキシ）エチル（AAEM

A)、メタクリル酸2-アミノエチル(塩酸塩)(AEMA)、メタクリル酸アリル(AMA)、メタクリル酸コレステリル(CMA)、メタクリル酸t-ブチルジメチルシリル(BDSMA)、メタクリル酸(ジエチレングリコールモノメチルエーテル)(DEGMA)、メタクリル酸2-(ジメチルアミノ)エチル(DMAEMA)、メタクリル酸(エチレングリコールモノメチルエーテル)(EGMA)、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル(HEMA)、メタクリル酸ドデシル(LMA)、メタクリル酸イソボルニル(IBMMA)等が挙げられる。

[0010] 上記ウレタン樹脂としては、ウレタン結合($-NHCOO-$)を分子内に少なくとも1個有する化合物であれば特に限定されない。上記ウレタン樹脂としては、例えば、イソシアネート化合物とポリオール化合物との反応により得られるもの、塩化カルボニルとアミンとの反応により得られるもの等が挙げられる。

上記イソシアネート化合物としては、芳香族系、脂肪族系、脂環系、もしくはこれらの2種以上を混合したものをを用いることができる。

上記ポリオール化合物としては、第一級アルコール、第二級アルコール、フェノール等のアルコール類、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、炭素-炭素結合よりなる主鎖を有するポリマーポリオール等の一般的にポリオールとして用いられるものを広く用いることができる。

上記ウレタン樹脂としては、例えば、エステル・エーテル系ポリウレタン、エーテル系ポリウレタン、ポリエステル系ポリウレタン、カーボネート系ポリウレタン、アクリル系ポリウレタン等が挙げられる。また、上記ウレタン樹脂としては、(メタ)アクリレートブロック化ポリウレタン(ABPU)を用いることが好ましい。また、上記ウレタン樹脂としては、ウレタンエラストマーを用いてもよい。

更に、上記ウレタン樹脂に上記(メタ)アクリル樹脂を共重合させたものを用いてもよい。

加えて、上記共重合としては、鎖延長剤を介して共重合されたものを用いて

もよい。

上記鎖延長剤は少なくとも1つのジオール、ジアミンまたはジチオール鎖延長剤（例えばエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 11-ウンデカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 2-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、これらの相当するジアミンおよびジチオール類似物、リシンエチルエステル、アルギニンエチルエステル、p-アラニンベースジアミン、ならびに少なくとも1つのジイソシアネートおよび少なくとも1つのジオール、ジアミンまたはジチオール鎖延長剤から製造されたランダムコポリマーまたはブロックコポリマー、（例えば米国特許出願公開第2014/0010858号を参照されたい）等が挙げられる。

[0011] 本発明の成形体における上記硬化性樹脂の含有量の好ましい下限は、成形体全体に対して50重量%、好ましい上限は99重量%である。上記範囲内とすることで、成形体の強度を高くすることができる。より好ましい下限は70重量%、より好ましい上限は97重量%である。

[0012] 本発明の成形体は、熱膨張性マイクロカプセルを含有し、上記熱膨張性マイクロカプセルは、コア剤として揮発性膨張剤を内包するシェルを有するものである。

上記熱膨張性マイクロカプセルを構成するシェルは、重合体化合物を含有することが好ましい。

上記重合体化合物は、ニトリル系モノマーと、カルボキシル基を有するモノマーとを含有するモノマー組成物の重合体であることが好ましい。

[0013] 上記ニトリル系モノマーは特に限定されず、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -エトキシアクリロニトリル、フマルニトリル、又は、これらの混合物等が挙げられる。これらの

なかでは、アクリロニトリル及びメタクリロニトリルが特に好ましい。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0014] 上記モノマー組成物中のニトリル系モノマーの含有量の好ましい下限は20重量%、好ましい上限は90重量%である。20重量%以上とすることで、シェルのガスバリア性を高めて発泡倍率を向上させることができる。90重量%以下とすることで、耐熱性を向上させたり、黄変を防止したりすることができる。より好ましい下限は30重量%、より好ましい上限は80重量%である。

[0015] 上記カルボキシル基を有するモノマーとしては、例えば、カルボキシル基を有し、炭素数が3～8のラジカル重合性不飽和カルボン酸モノマーを用いることができる。

具体的には例えば、不飽和ジカルボン酸やその無水物又は不飽和ジカルボン酸のモノエステルやその誘導体が挙げられ、これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記不飽和ジカルボン酸としては、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が挙げられる。

上記不飽和ジカルボン酸のモノエステルとしては、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が挙げられる。

これらのなかでは、特にアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸が好ましい。

[0016] 上記モノマー組成物における、上記カルボキシル基を有するモノマーの含有量の好ましい下限は5重量%、好ましい上限は70重量%である。5重量%以上とすることで、最大発泡温度を高めることができ、70重量%以下とすることで、発泡倍率を向上させることが可能となる。より好ましい下限は10重量%、より好ましい上限は60重量%である。

[0017] 上記モノマー組成物は、分子内に二重結合を2つ以上有する架橋性モノマーを含有することが好ましい。上記架橋性モノマーは、架橋剤としての役割を有する。上記架橋性モノマーを含有することにより、シェルの強度を強化することができ、熱膨張時にセル壁が破泡し難くなる。

[0018] 上記架橋性モノマーとしては、ラジカル重合性二重結合を2つ以上有するモノマーが挙げられ、具体例には例えば、ジビニルベンゼン、ジ（メタ）アクリレート、3官能以上の（メタ）アクリレート等が挙げられる。

上記ジ（メタ）アクリレートとしては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。また、1，6-ヘキサジオールジ（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、グリセリンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。更に、重量平均分子量が200～600であるポリエチレングリコールのジ（メタ）アクリレートを用いてもよい。

上記3官能の（メタ）アクリレートとしては、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリアリルホルマールトリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。また、上記4官能以上の（メタ）アクリレートとしては、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

これらのなかでは、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等の3官能性のものや、ポリエチレングリコール等の2官能性の（メタ）アクリレートが、アクリロニトリルを主体としたシェルには比較的均一に架橋が施される。

[0019] 上記モノマー組成物中における、上記架橋性モノマーの含有量の好ましい下限は0.1重量%、好ましい上限は1.0重量%である。上記架橋性モノマーの含有量を0.1重量%以上とすることで、架橋剤としての効果を十分に発揮することができ、上記架橋性モノマーの含有量を1.0重量%以下とすることで、熱膨張性マイクロカプセルの発泡倍率を向上させることが可能となる。上記架橋性モノマーの含有量のより好ましい下限は0.15重量%、より好ましい上限は0.9重量%である。

[0020] 上記モノマー組成物は、上記ニトリル系モノマーと、カルボキシル基を有するモノマー、架橋性モノマー以外の他のモノマーを含有することが好ましい。上記他のモノマーを含有することで、熱膨張性マイクロカプセルと硬化性化合物との混和性が良好となり、該熱膨張性マイクロカプセルを用いた発泡成形体が優れた外観を有する。

上記他のモノマーとしては、（メタ）アクリル酸エステルのほか、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、スチレン等のビニルモノマー等も挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。なかでも（メタ）アクリル酸エステルが好ましく、特に、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル等のメタクリル酸アルキルエステル類、又は、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸イソボルニル等の脂環・芳香環・複素環含有メタクリル酸エステル類が好ましい。

[0021] 上記モノマー組成物中における、上記他のモノマーの含有量の好ましい下限は0.1重量%、好ましい上限は60重量%である。上記他のモノマーの含有量を0.1重量%以上とすることで、熱膨張性マイクロカプセルを用いた組成物の分散性を向上させることができ、60重量%以下とすることで、セル壁のガスバリア性を向上させて、熱膨張性を改善することが可能となる。上記他のモノマーの含有量のより好ましい下限は0.3重量%、より好ましい上限は50重量%である。

[0022] 上記モノマー組成物には、上記モノマーを重合させるため、重合開始剤を添

加する。

上記重合開始剤としては、例えば、過酸化ジアルキル、過酸化ジアシル、パーオキシエステル、パーオキシジカーボネート、アゾ化合物等が好適に用いられる。

具体例には、例えば、メチルエチルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイドなどの過酸化ジアルキル；イソブチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイドなどの過酸化ジアシル等が挙げられる。

また、*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、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、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、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート等が挙げられる。

また、クミルパーオキシネオデカノエート、(α , α -ビス-ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼンなどのパーオキシエステル；ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-*n*-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等が挙げられる。

更に、ジ(2-エチルエチルパーオキシ)ジカーボネート、ジメトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチルパーオキシ)ジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート等が挙げられる。

加えて、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、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(2,4-ジメチルバレロニトリル)、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)などのアゾ化合物等が挙げられる。

[0023] 上記シェルを構成する重合体化合物の重量平均分子量の好ましい下限は10万、好ましい上限は200万である。10万未満であると、シェルの強度が

低下することがあり、200万を超えると、シェルの強度が高くなりすぎ、発泡倍率が低下することがある。

[0024] 上記シェルは、更に必要に応じて、安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、シランカップリング剤、色剤等を含有していてもよい。

[0025] 上記熱膨張性マイクロカプセルは、上記シェルにコア剤として揮発性膨張剤が内包されている。上記揮発性膨張剤は、シェルを構成するポリマーの軟化点以下の温度でガス状になる物質であり、低沸点有機溶剤が好適である。

[0026] 上記揮発性膨張剤（コア剤）としては、例えば、炭素数が8未満の炭化水素、炭素数が8以上の炭化水素、石油エーテル、クロロフルオロカーボン、テトラアルキルシラン等が挙げられる。

上記炭素数が8未満の炭化水素としては、エタン、エチレン、プロパン、プロペン、*n*-ブタン、イソブタン、ブテン、イソブテン、*n*-ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、*n*-ヘキサン、ヘプタン等が挙げられる。

上記炭素数が8以上の炭化水素としては、イソオクタン、オクタン、デカン、イソドデカン、ドデカン、ヘキサシデカン等が挙げられる。

上記クロロフルオロカーボンとしては、 CCl_3F 、 CCl_2F_2 、 CClF_3 、 $\text{CClF}_2-\text{CClF}_2$ 等が挙げられる。上記テトラアルキルシランとしては、テトラメチルシラン、トリメチルエチルシラン、トリメチルイソプロピルシラン、トリメチル-*n*-プロピルシラン等が挙げられる。なかでも、イソブタン、*n*-ブタン、*n*-ペンタン、イソペンタン、*n*-ヘキサン、及び、これらの混合物が好ましい。これらの揮発性膨張剤は、2種以上を併用してもよい。

また、本発明では、炭素数が8未満の炭化水素と、炭素数が8以上の炭化水素とを組み合わせ用いてもよい。例えば、ペンタンとイソオクタンとを組み合わせ用いることが好ましい。

更に、揮発性膨張剤として、加熱により熱分解してガス状となる熱分解型化合物を用いてもよい。

[0027] また、上記熱膨張性マイクロカプセルにおいて、コア剤の含有量は15～3

0重量%であることが好ましい。上記範囲内とすることで、成形時のせん断への耐久性に優れるとともに、発泡倍率を向上させることができる。上記コア剤の含有量のより好ましい下限は18重量%、より好ましい上限は26重量%である。

[0028] 上記熱膨張性マイクロカプセルは、体積換算粒子径の積算分布において、累積頻度50体積%の粒子径をD50、累積頻度99体積%の粒子径をD99とした場合、 $D99/D50$ が1.0以上2.0以下である。

なお、上記体積換算粒子径の積算分布は、成形体について、X線CTを用いて得られた画像中の熱膨張性マイクロカプセルの粒子径を測定した場合における累積個数に換算した積算分布を意味する。本発明では、X線CTを用いた観察により、成形体における「D50」「D99」を測定するものであるため、例えば、粒度分布計等を用いた自動測定による熱膨張性マイクロカプセルの測定値とは異なるものとなる。

上記 $D99/D50$ が1.0以上2.0以下であることで、熱膨張性マイクロカプセルに含有される粗大粒子の割合を低くすることができ、当該熱膨張性マイクロカプセルを用いた成形体について、引張強度が高いものとすることができる。

なお、本発明における $D99/D50$ は、成形体中における累積頻度50体積%の粒子径、累積頻度99体積%の粒子径から算出したものである。一般的に、熱膨張性マイクロカプセルと硬化性樹脂とを混合した後は、熱膨張性マイクロカプセルが潰れたり、混合時の温度によってわずかに発泡したりすることがあるが、本発明では、成形体中における $D99/D50$ を規定することで、均一な発泡を実現することができ、更に引張強度が高いものとすることができる。

[0029] 上記 $D99/D50$ の好ましい下限は1.1、より好ましい下限は1.2であり、好ましい上限は1.9、より好ましい上限は1.8、更に好ましい上限は1.75である。

上記「 $D99/D50$ 」は、累積頻度に基づいた粒子径から算出されたもの

であり、一般的なバラツキの指標であるCV値（標準偏差／平均値）とは数値の意味合い、算出方法が異なるものである。

また、上記「D50」は、体積累積頻度50体積%に基づく粒子径であり、通常用いられる平均粒子径（粒子の直径の算術平均値）とは異なるものである。特に、熱膨張性マイクロカプセルは、懸濁重合等の方法を粒子化されるため、「D50」と「平均粒子径」との間にズレが生じることが一般的である。なお、「D50」と「平均粒子径（硬化性樹脂との混合前）」との差（D50－平均粒子径）の好ましい下限は0.001 μ m、より好ましい下限は0.01 μ mであり、好ましい上限は10 μ m、より好ましい上限は2 μ mである。

更に、本発明では、「D90」ではなく、「D99」を用いることで、単なるバラツキの目安としてではなく、本発明の効果を得るための基準として使用することができる。

[0030] 上記熱膨張性マイクロカプセルは、体積換算粒子径の積算分布において、累積頻度50体積%の粒子径をD50、累積頻度99体積%の粒子径をD99とした場合、D99とD50の体積換算比 $[(D99)^3 / (D50)^3]$ が好ましくは1.0以上である。また、上記D99とD50の体積換算比は、例えば2.0以上であり、好ましくは8.0以下、より好ましくは7.5以下、さらに好ましくは7.0以下である。

上記 $(D99)^3 / (D50)^3$ が上記上限以下であることで、成形体の引張強度を更に改善することができる。

[0031] 上記熱膨張性マイクロカプセルは、D50の好ましい下限は5 μ m、より好ましい下限は10 μ mであり、好ましい上限は45 μ m、より好ましい上限は30 μ mである。上記D50が上記下限以上であることで、発泡性を良好なものとすることができ、上記上限以下であることで、表面性を良好なものとすることができる。

更に、上記熱膨張性マイクロカプセルは、D99の好ましい下限は5 μ m、より好ましい下限は7 μ mであり、好ましい上限は100 μ m、より好まし

い上限は $80\mu\text{m}$ である。上記D99が上記下限以上であることで、発泡性を良好なものとすることができ、上記上限以下であることで、表面性を良好なものとすることができる。

加えて、上記熱膨張性マイクロカプセルは、D1の好ましい下限は $5.0\mu\text{m}$ 、より好ましい下限は $7.0\mu\text{m}$ であり、好ましい上限は $30\mu\text{m}$ 、より好ましい上限は $25\mu\text{m}$ である。上記D1が上記下限以上であることで、発泡性を良好なものとすることができ、上記上限以下であることで、表面性を良好なものとすることができる。

[0032] 本発明において、上記「D50」とは、成形体について、X線CTを用いて得られた画像中の熱膨張性マイクロカプセルの粒子径を測定した場合において、小粒子側からの分布の累積頻度が50体積％に達する点の粒子径である。また、「D99」とは、同様に分布の累積頻度が99体積％に達する点の粒子径のことである。更に、「D1」とは、同様に分布の累積頻度が1体積％に達する点の粒子径のことである。上記D1、D50、D99は、例えば、X線CTを用いて測定できる。

[0033] 上記熱膨張性マイクロカプセルは、最大発泡温度（ T_{max} ）の好ましい下限が 170°C である。 170°C 以上とすることで、耐熱性が高くなり、熱膨張性マイクロカプセルを含有する組成物を高温領域で塗工する際に、熱膨張性マイクロカプセルが破裂、収縮することを防止することができる。また、成形時における熱膨張性マイクロカプセル同士の凝集を抑制して、外観を良好なものとすることができる。より好ましい下限は 175°C 、好ましい上限は 240°C である。

なお、本明細書において、最大発泡温度は、熱膨張性マイクロカプセルを常温から加熱しながらその径を測定したときに、熱膨張性マイクロカプセルの径が最大となったとき（最大変位量）における温度を意味する。

[0034] 上記熱膨張性マイクロカプセルは、熱機械分析で測定した最大変位量（ D_{max} ）の好ましい下限が $10\mu\text{m}$ である。 $10\mu\text{m}$ 未満であると、発泡倍率が低下し、所望の発泡性能が得られないことがある。より好ましい下限は2

0 μm 、更に好ましい下限は100 μm 、更により好ましい下限は300 μm である。また、上記最大変位量の好ましい上限は2000 μm 、より好ましい上限は1800 μm 、更に好ましい上限は1500 μm である。

なお、上記最大変位量は、所定量の熱膨張性マイクロカプセルを常温から加熱しながらその径を測定したときに、所定量全体の熱膨張性マイクロカプセルの径が最大となるときの値をいう。

[0035] また、発泡開始温度 (T_s) の好ましい上限は185℃である。185℃以下とすることで、発泡が容易となり所望の発泡倍率を実現することができる。好ましい下限は130℃、より好ましい上限は180℃である。

[0036] 上記熱膨張性マイクロカプセルの体積平均粒子径の好ましい下限は5 μm 、好ましい上限は45 μm である。5 μm 未満であると、得られる成形体の気泡が小さすぎるため、発泡倍率が不十分となることがあり、45 μm を超えると、得られる成形物の気泡が大きくなりすぎるため、外観の面で問題となることがある。より好ましい下限は7 μm 、より好ましい上限は35 μm である。

上記熱膨張性マイクロカプセルの体積平均粒子径は、レーザー回折・散乱法粒度分布測定装置等を用いて測定することができる。

[0037] 上記シェルは、金属カチオンを含有していてもよい。上記シェルが金属カチオンを含有することにより、シェルを構成する共重合体にカルボキシル基が含まれる場合、前記金属カチオンがカルボキシル基と反応して共重合体がイオン架橋することで耐熱性が向上し、高温領域において長時間破裂、収縮の起こらない熱膨張性マイクロカプセルとすることが可能となる。また、高温領域においてもシェルの弾性率が低下しにくいことから、強い剪断力が加えられる混錬成形、カレンダー成形、押出成形、射出成形等の成形加工を行う場合であっても、熱膨張性マイクロカプセルの破裂、収縮が起こることがない。

なお、上述したイオン架橋は、上記共重合体の側鎖として存在する遊離カルボキシル基間に架橋が形成されていることを意味する。なお、金属カチオン

1 価あたりのカルボキシル基の配列する数は、金属種によって異なる。

[0038] 上記金属カチオンとしては、上記共重合体の有するカルボキシル基と反応して共重合体をイオン架橋させる金属カチオンであれば、特に限定されず、例えば、Li、Na、K、Zn、Mg、Ca、Ba、Sr、Mn、Al、Ti、Ru、Fe、Ni、Cu、Cs、Sn、Cr、Pb等のイオンが挙げられる。これらは単独で用いても良く、2 種以上を併用してもよい。これらのなかでは、Ca、Zn、Alのイオンが好ましく、特にZnのイオンが好適である。

なお、上記金属カチオンを2 種以上用いる場合の組み合わせとしては特に限定されないが、アルカリ金属のイオンと上記アルカリ金属以外の金属カチオンとを組み合わせる用いることが好ましい。上記アルカリ金属のイオンを有することにより、カルボキシル基等の官能基が活性化され、上記アルカリ金属以外の金属カチオンと上記共重合体が有するカルボキシル基との反応を促進させることができる。

上記アルカリ金属としては、例えば、Na、K、Li等が挙げられる。

[0039] 上記シェルは、更に必要に応じて、安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、シランカップリング剤、色剤等を含有していてもよい。

[0040] 上記熱膨張性マイクロカプセルは、上記シェルにコア剤として揮発性膨張剤が内包されている。

上記揮発性膨張剤は、シェルを構成するポリマーの軟化点以下の温度でガス状になる物質であり、低沸点有機溶剤が好適である。

上記揮発性膨張剤としては、例えば、エタン、エチレン、プロパン、プロペン、n-ブタン、イソブタン、ブテン、イソブテン、n-ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、n-ヘキサン、ヘプタン、石油エーテル、イソオクタン、オクタン、デカン、イソドデカン、ドデカン、ヘキサデカン等の低分子量炭化水素等が挙げられる。

また、 CCl_3F 、 CCl_2F_2 、 CClF_3 、 $\text{CClF}_2-\text{CClF}_2$ 等のクロロフルオロカーボン；テトラメチルシラン、トリメチルエチルシラン、トリ

メチルイソプロピルシラン、トリメチルーｎ－プロピルシラン等のテトラアルキルシラン等が挙げられる。なかでも、イソブタン、ｎ－ブタン、ｎ－ペンタン、イソペンタン、ｎ－ヘキサン、イソオクタン、イソドデカン及び、これらの混合物が好ましい。これらの揮発性膨張剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

また、揮発性膨張剤として、加熱により熱分解してガス状となる熱分解型化合物を用いてもよい。

[0041] 上記熱膨張性マイクロカプセルでは、上述した揮発性膨張剤のなかでも、炭素数が5以下の低沸点炭化水素を用いることが好ましい。このような炭化水素を用いることにより、発泡倍率が高く、速やかに発泡を開始する熱膨張性マイクロカプセルとすることができる。

また、揮発性膨張剤として、加熱により熱分解してガス状になる熱分解型化合物を用いることとしてもよい。

[0042] 本発明の成形体における上記熱膨張性マイクロカプセルの含有量（体積比率）は特に限定されないが、成形体全体に対して好ましい下限が0.1体積％、好ましい上限が95体積％である。上記範囲内とすることで、成形体の強度をより高くすることができる。上記熱膨張性マイクロカプセルの含有量のより好ましい下限は1体積％、より好ましい上限は50体積％、特に好ましい上限は30体積％である。

また、本発明の成形体における上記熱膨張性マイクロカプセル以外の体積比率は特に限定されないが、成形体全体に対して好ましい下限が90体積％、好ましい上限が99.5体積％、より好ましい下限が93体積％、より好ましい上限が99体積％である。

上記熱膨張性マイクロカプセルの含有量は高分解能3DX線頭微鏡（nano3DX、リガク社製）を用いた観察及び解析により測定することができる。特に、上記熱膨張性マイクロカプセル抽出領域の体積と、熱膨張性マイクロカプセル以外の抽出領域の体積から、成形体中の粒子（熱膨張性マイクロカプセル）体積比率及び成形体中の粒子以外の体積比率を算出することがで

きる。

[0043] 上記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。

例えば、水性媒体を調製する工程、ニトリル系モノマーと、カルボキシル基を有するモノマーと、架橋性モノマーと、それ以外のモノマーとを含有するモノマー組成物と、揮発性膨張剤とを含有する油性混合液を水性媒体中に分散させる工程、及び、上記モノマーを重合させる工程を行うことにより製造することができる。

本発明では、使用する原料の組成、添加量に加えて、分散工程、重合工程、分級工程を調整することで、「 $D99/D50$ 」、「 $[(D99)^3/(D50)^3]$ 」が所定の範囲内の熱膨張性マイクロカプセルを製造することができる。

[0044] 上記熱膨張性マイクロカプセルを製造する場合、最初に水性分散媒体を調製する工程を行う。具体例には例えば、重合反応容器に、水、無機系化合物、必要に応じて補助安定剤を加えることにより、無機系化合物を含有する水性分散媒体を調製する。

本発明では、特に無機系化合物、補助安定剤を添加すること、その添加量を調整することで、「 $D99/D50$ 」、「 $[(D99)^3/(D50)^3]$ 」が所定の範囲内の熱膨張性マイクロカプセルを製造することができる。

[0045] 上記無機系化合物としては、 Si 系化合物、 Mg 系化合物を用いることが好ましい。

上記 Si 系化合物、 Mg 系化合物としては、ケイ素、マグネシウムの酸化物、水酸化物、炭酸塩又は炭酸水素塩を含有するものであることが好ましい。

上記 Si 系化合物としては、コロイダルシリカ、ケイ酸ゾル等のほか、3号水ガラス、オルトケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム等が挙げられる。なかでも、コロイダルシリカが好ましい。

上記 Mg 系化合物としては、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、水酸化酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト、ジハイドロタルサイト、炭酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸マグネシウムカルシウム、リン

酸マグネシウム、リン酸水素マグネシウム、ピロリン酸マグネシウム、ホウ酸マグネシウム等が挙げられる。なかでも、水酸化マグネシウムが好ましい。

上記無機系化合物としては、他に例えば、リン酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化第二鉄、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸ナトリウム、シュウ酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等を添加してもよい。また、必要に応じて、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム等の無機塩や、亜硝酸アルカリ金属塩、塩化第一スズ、塩化第二スズ、重クロム酸カリウム等を添加してもよい。

[0046] 上記無機系化合物が微粒子状である場合、1次粒子径は $0.5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $5\sim 100\text{nm}$ ($0.1\mu\text{m}$) である。上記範囲内とすることで、成形時に樹脂中での熱膨張性マイクロカプセル同士の融着を抑制することができる。上記1次粒子径は、走査型電子顕微鏡 (Regulus 8220、日立ハイテクノロジーズ社製) を用いた観察により測定することができる。

[0047] 上記無機系化合物の含有量は、熱膨張性マイクロカプセル全体に対して好ましい下限は 0.01 重量%、好ましい上限は 7 重量%である。 0.01 重量%以上とすることで、成形時に樹脂中での熱膨張性マイクロカプセル同士の融着を抑制することができる。 7 重量%以下とすることで、成形時の樹脂分散性をより一層高めることができる。より好ましい下限は 0.3 重量%、より好ましい上限は 5 重量%である。

なお、上記無機系化合物の含有量は、熱膨張性マイクロカプセルを形成するモノマー組成物、揮発性膨張剤、その他成分の重量から算出することができる。

[0048] 上記補助安定剤としては、例えば、ジエタノールアミンと脂肪族ジカルボン酸との縮合生成物、尿素とホルムアルデヒドとの縮合生成物、水溶性窒素化合物等が挙げられる。また、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンイミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ゼラチン

ン、メチルセルロース、ポリビニルアルコール、ジオクチルスルホサクシネート、ソルビタンエステル、各種乳化剤等が挙げられる。

上記補助安定剤の含有量は、熱膨張性マイクロカプセル全体に対して好ましい下限は0.01重量%、好ましい上限は5.0重量%である。0.01重量%以上とすることで、成形時に樹脂中での熱膨張性マイクロカプセル同士の融着を抑制することができる。5.0重量%以下とすることで、成形時の樹脂分散性をより一層高めることができる。より好ましい下限は0.1重量%、より好ましい上限は3.0重量%である。

[0049] 上記縮合生成物としては、ジエタノールアミンと脂肪族ジカルボン酸との縮合生成物が好ましく、特にジエタノールアミンとアジピン酸との縮合物やジエタノールアミンとイタコン酸との縮合生成物が好ましい。

上記水溶性窒素化合物としては、例えば、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリジメチルアミノエチルメタクリレートやポリジメチルアミノエチルアクリレートに代表されるポリジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレートが挙げられる。また、ポリジメチルアミノプロピルアクリルアミドやポリジメチルアミノプロピルメタクリルアミドに代表されるポリジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリルアミド、ポリアクリルアミド、ポリカチオン性アクリルアミド、ポリアミンサルフォン、ポリアリルアミン等が挙げられる。これらのなかでは、ポリビニルピロリドンが好適に用いられる。

[0050] 上記無機系化合物、補助安定剤、必要に応じて分散剤を含有する水性分散媒体は、脱イオン水に配合して調製され、この際の水相のpHは、使用する無機系化合物、補助安定剤の種類によって適宜決められる。例えば、無機系化合物としてコロイダルシリカ等のSi系化合物を使用する場合は、酸性の水性分散媒体を用いて重合が行われ、水性分散媒体を酸性にするには、必要に応じて塩酸等の酸を加えて系のpHが3～4に調製される。一方、無機系化合物として水酸化マグネシウム等のMg系化合物やリン酸カルシウムを使用する場合は、pHが8～11に調製されたアルカリ性の水性分散媒体を用い

て重合させる。

[0051] 次いで、熱膨張性マイクロカプセルを製造する方法では、モノマー組成物と、揮発性膨張剤とを含有する油性混合液を水性分散媒体中に分散させる工程を行う。

具体的には、モノマー組成物と、揮発性膨張剤とを含有する油性混合液を水性分散媒体中に分散させる工程を行う。この工程では、モノマー組成物及び揮発性膨張剤を別々に水性分散媒体に添加して、水性分散媒体中で油性混合液を調製してもよいが、通常は、予め両者を混合し油性混合液としてから、水性分散媒体に添加する。この際、油性混合液と水性分散媒体とを予め別々の容器で調製しておき、別の容器で攪拌しながら混合することにより油性混合液を水性分散媒体に分散させた後、重合反応容器に添加してもよい。この工程において、油性混合液からなる油滴と水性分散媒体の界面に無機系化合物が存在し、その結果、得られる熱膨張性マイクロカプセルの表面に無機系化合物を存在させることができる。

なお、上記モノマーを重合するために、重合開始剤が使用されるが、上記重合開始剤は、予め上記油性混合液に添加してもよく、水性分散媒体と油性混合液とを重合反応容器内で攪拌混合した後に添加してもよい。

[0052] 上記油性混合液を水性分散媒体中に所定の粒子径で乳化分散させる方法としては、ホモミキサー、ホモジナイザー（例えば、特殊機化工業社製）等により攪拌する方法や、ラインミキサーやエレメント式静止型分散器等の静止型分散装置、マイクロリアクターを通過させる方法等が挙げられる。

なお、上記静止型分散装置には水性分散媒体と重合性混合物を別々に供給してもよいし、予め混合、攪拌した分散液を供給してもよい。

上記マイクロリアクターは、複数の流入路が合流する空間を有するものであって、合流空間につながる流入路の直径が、好ましくは $1\ \mu\text{m}$ から $1000\ \mu\text{m}$ であるものをいう。マイクロリアクターとしては、例えば複数のマイクロリアクターを直列に繋げた連続マイクロリアクターや、基本的に反応流路を通過させるだけで、機械的な混合機を持たないスタティックマイクロリア

クター等が挙げられる。なお、マイクロリアクターの形状等については特に制限はなく、公知のものを使用でき、T字型マイクロリアクターやY字型マイクロリアクターなどいかなる形状のものを用いてもよい。

[0053] 特に、本発明では、上記モノマー組成物と、揮発性膨張剤とを含有する油性混合液を水性媒体中に分散させる工程において、エレメントブロック式静止型分散器（以下、単にブロック式静止型分散器ともいう）、マイクロリアクターを用いて分散させることが好ましい。

従来用いられてきた攪拌翼や回分式高速回転高剪断型分散器を用いた攪拌混合による懸濁重合では、局所的に混合が不均一となり、粗大粒子を含んだ熱膨張性マイクロカプセルが得られるという不具合がある。上記ブロック式静止型分散器、マイクロリアクターを用いて、孔径サイズと流速を調整して得られた液滴を重合することで、粗大粒子と微粉が少ない熱膨張性マイクロカプセルを提供することができ、その結果、上記D99/D50を満たす成形体、発泡成形体を得られる。

[0054] 上記ブロック式静止型分散器を用いて分散を行う場合、油性混合液と水性分散媒体とを予め別々の容器で一次分散液調製しておき、加圧した状態でブロック式静止型分散器に投入することが好ましい。

なお、上記ブロック式静止型分散器（スタティックミキサー）は、両端が開口された筒状体内に、多数の孔が形成された複数枚の板状ブロックが装着されている。また、少なくとも一部の隣り合う複数枚の板状のブロックの間に隣り合う板状ブロックの孔の中心が互いに合わないが少なくとも互いの開口の一部は対向するように複数枚重ね合わされている構造になっている。

[0055] 上記ブロック式静止型分散器を用いて分散を行う場合、流量に加えて、ブロック个数、ブロックに存在する孔の个数（ブロック孔数）、ブロック孔径を設定することが好ましい。

上記ブロック式静止型分散器を用いる際の流量は30～250L/minであることが好ましく、50～200L/minであることがさらに好ましい。

上記ブロック個数は7個以上、30個以下であることが好ましく、10個以上、20個以下であることがさらに好ましい。

また、上記ブロック孔径は0.5mm以上、5mm以下であることが好ましく、1mm以上、3mm以下であることがさらに好ましい。

更に、ブロック孔数は55個以上、95個以下であることが好ましく、65個以上、85個以下であることがさらに好ましい。

[0056] また、上記ホモジナイザーを用いて分散を行う場合、回転数は6000rpm以上、12000rpm以下であることが好ましく、8000rpm以上、10000rpm以下であることがより好ましい。更に、攪拌時間は5分以上、20分以下であることが好ましく、6分以上、10分以下であることがより好ましい。

なお、上記ホモジナイザーを用いて分散を行う場合は、後述する分級工程を併せて行うことが好ましい。

[0057] 上記熱膨張性マイクロカプセルは、上述した工程を経て得られた分散液を、例えば、加熱することによりモノマーを重合させる工程を行うことにより、製造することができる。

上記重合温度は、50～90℃とすることが好ましい。なお、上記重合温度は重合時に一定温度としてもよく、複数回に分けて段階的に上昇させてもよい。

また、上記重合圧力は、窒素で加圧して0.5～1.0MPaであることが好ましい。なお、上記重合圧力とする際は、その前に窒素置換もしくは真空操作を行うことが好ましい。

[0058] 上記熱膨張性マイクロカプセルの作製においては、上述した工程を行った後に分級工程を行ってもよい。

上記分級工程としては、例えば、振動篩式分級機、電磁振動式分級機、音波式分級機、JIS規格の篩等を使用した篩分級のほか、乾式分級（風力分級）、湿式分級等が挙げられる。

上記乾式分級（風力分級）は、空気の流れを利用して粒子を分級する方法を

いう。

上記風力分級としては、粒子を空気の流れにのせて、スクリーンに衝突させ、スクリーンの網目を通過する粒子と通過しない粒子とに分級する方法、粒子を旋回気流の流れにのせて、旋回気流により与えられる遠心力と、気流の旋回中心に向かう気流の流れとの相互作用によって大小二つの粒径のグループに分級する方法（遠心分級）が挙げられる。そのほか、重力分級、慣性分級等が挙げられる。

上記風力分級を行うための風力分級機としては、自由渦型遠心分級機、強制渦型遠心分級機、重力分級機、慣性分級機等が使用できる。

また、上記湿式分級としては、重力分級（液中での沈降速度差によって分級）、水力分級（粒子の沈降方向と逆向きの水流を加えて分級）、遠心分級（遠心力場で沈降速度差を利用して分級）等が挙げられる。

[0059] 上記熱膨張性マイクロカプセルは、上述した工程を経て得られた分散液を、加熱することによりモノマーを重合させる工程、及び、洗浄する工程を行うことにより、製造することができる。このような方法により製造された熱膨張性マイクロカプセルは、最大発泡温度が高く、耐熱性に優れ、高温領域での塗工時においても破裂、収縮することがない。

[0060] 本発明の成形体を製造する方法としては、特に限定されないが、例えば、硬化性化合物、各種添加剤等に、熱膨張性マイクロカプセルを添加した硬化性組成物を作製した後、光照射等にて成形する方法等が挙げられる。

上記混練機としては、熱膨張性マイクロカプセルを破壊することなく混練できるものであれば特に限定されず、例えば、プロペラ型攪拌機、加圧ニーダー、バンバリーミキサー等が挙げられる。

[0061] また、気泡を有する発泡成形体であって、上記気泡は、体積換算粒子径の積算分布において、累積頻度 50 体積%の気泡径を D_{50} 、累積頻度 99 体積%の気泡径を D_{99} とした場合、 D_{99}/D_{50} が 1.0 以上 2.0 以下である、発泡成形体もまた本発明の 1 つである。

[0062] 本発明の発泡成形体は、体積換算粒子径の積算分布において、累積頻度 50

体積%の気泡径をD50、累積頻度99体積%の気泡径をD99とした場合、 $D99/D50$ が1.0以上2.0以下である。

なお、上記体積換算粒子径の積算分布は、発泡成形体について、X線CTを用いて得られた画像中の気泡の気泡径を測定した場合における累積個数に換算した積算分布を意味する。本発明では、X線CTを用いた観察により、発泡成形体における発泡後気泡の「D50」「D99」を測定するものであるため、例えば、粒度分布計等を用いた自動測定による熱膨張性マイクロカプセルの測定値とは異なるものとなる。

上記 $D99/D50$ が1.0以上2.0以下であることで、粗大気泡の割合を低くすることができ、当該熱膨張性マイクロカプセルを用いた発泡成形体について、引張強度が高いものとすることができる。

上記 $D99/D50$ の好ましい下限は1.1、より好ましい下限は1.2であり、好ましい上限は1.9、より好ましい上限は1.8、更に好ましい上限は1.75である。

[0063] 上記気泡は、D50の好ましい下限は $10\mu\text{m}$ 、より好ましい下限は $15\mu\text{m}$ であり、好ましい上限は $200\mu\text{m}$ 、より好ましい上限は $180\mu\text{m}$ である。上記D50が上記下限以上であることで、発泡性を良好なものとすることができ、上記上限以下であることで、表面性を良好なものとすることができる。

更に、上記気泡は、D99の好ましい下限は $15\mu\text{m}$ 、より好ましい下限は $30\mu\text{m}$ であり、好ましい上限は $250\mu\text{m}$ 、より好ましい上限は $200\mu\text{m}$ である。上記D99が上記下限以上であることで、発泡性を良好なものとすることができ、上記上限以下であることで、表面性を良好なものとすることができる。

[0064] 上記気泡の含有量は、発泡成形体全体に対して、5体積%以上99.9体積%以下であることが好ましい。上記気泡の含有量のより好ましい下限は10体積%、さらに好ましい下限は20体積%、よりさらに好ましい下限は30体積%であり、より好ましい上限は99体積%、さらに好ましい上限は98

体積%、よりさらに好ましい上限は95体積%である。

また、本発明の発泡成形体における上記気泡以外の体積比率は特に限定されないが、発泡成形体全体に対して好ましい下限が15体積%、好ましい上限が90体積%、より好ましい下限が20体積%、より好ましい上限が80体積%である。

[0065] 上記発泡成形体の成形方法としては、特に限定されず、例えば、硬化性化合物、各種添加剤等に、熱膨張性マイクロカプセルを添加した硬化性組成物を作製した後、光照射等にて成形し、更に加熱発泡させる方法等を用いることができる。

発明の効果

[0066] 本発明によれば、引張強度が高いことに加えて、引張り時の延伸性が大きく破損しにくい成形体及び発泡成形体とすることができる。

発明を実施するための形態

[0067] 以下に実施例を掲げて本発明の態様を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されない。

[0068] (実施例1)

(熱膨張性マイクロカプセルの作製)

アクリロニトリル20重量%、メタクリロニトリル30重量%、メタクリル酸20重量%、メチルメタクリレート30重量%を混合して均一溶液のモノマー組成物とした。このモノマー組成物97重量部をオートクレーブ中に仕込んだ。更に、重合開始剤(2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル)0.8重量部、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)0.6重量部、イソペンタン15重量部、イソオクタン10重量部を添加し、混合することで、油性混合物を作製した。

また、分散剤(無機系化合物)としてコロイダルシリカ(旭電化社製、1次平均粒子径: 20nm)30重量部、ポリビニルピロリドン(BASF社製)0.8重量部をイオン交換水250重量部に加え混合し、水性分散媒体を調製した。

得られた油性混合物をタンク 1、水系分散媒体をタンク 2 の中に仕込み、タンク 1 の油性混合物をタンク 2 に投入、混合し一次分散液を得た。

得られた一次分散液をブロック式静止型分散器を用いて、流量 120 L/min で通過させた。通過した液はオートクレーブ中に仕込んだ。なお、使用したブロック式静止型分散器は、板状ブロックの孔数が 70 個、孔径 2 mm のものを使用した。そして、ブロック数は 20 個とした。

その後、窒素置換し、反応温度 60℃ で 15 時間反応させた。反応圧力は 0.5 MPa、攪拌は 200 rpm で行った。

更に、得られた重合スラリー 8000 L を圧搾脱水装置に分割して供給し、脱水した後に洗浄水の所定量を脱水機に供給し、洗浄工程を行った後、乾燥させて、熱膨張性マイクロカプセルを得た。

[0069] (成形体及び発泡成形体の作製)

光硬化性化合物として ABPU [メタクリレートブロック化ポリウレタン] を 70.6 重量部、DEGMA [ジ(エチレングリコール)メチルエーテルメタクリレート] を 8.2 重量部、IBMA [イソボロニルメタクリレート] を 12.4 重量部、PACM [4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン] を 5.3 重量部、光硬化剤として PPO [フェニルビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド] を 0.5 重量部、得られた熱膨張性マイクロカプセル 3.0 重量部を添加、混合し、縦 40 mm、横 150 mm、深さ 0.2 mm の型に流し込んだ後、365 nm の光を 48 時間照射して成形体を得た。

得られた成形体について加熱オーブンを用いて、210℃、10 分間加熱し、発泡成形体を得た。

[0070] (実施例 2～4)

表 1 に示す種類の分散剤を、表 1 に示す含有量となるように添加した以外は実施例 1 と同様にして熱膨張性マイクロカプセル、成形体及び発泡成形体を作製した。なお、実施例 4 では、コロイダルシリカ(旭電化社製、1 次平均粒子径: 20 nm)に加えて、アジピン酸とジエタノールアミンの縮合物を

6. 7 重量部添加した。

[0071] (実施例 5、6)

表 1 に示す種類及び量のモノマー組成物、コア剤を用いた以外は実施例 1 と同様にして熱膨張性マイクロカプセル、成形体及び発泡成形体を作製した。

[0072] (実施例 7)

分散器として、ブロック式静止型分散器に代えて、ホモジナイザー（ポリトロン社製）を用いた以外は実施例 1 と同様にして、熱膨張性マイクロカプセル、成形体及び発泡成形体を得た。なお、ホモジナイザーの回転数は 1 0 0 0 0 r p m、分散時間は 5 分とした。

[0073] (実施例 8)

分散器として、ブロック式静止型分散器に代えて、マイクロリアクター（化繊ノズル社製）を用い、水性分散媒体と油性混合物とを合流して分散させた以外は実施例 1 と同様にして、熱膨張性マイクロカプセル、成形体及び発泡成形体を得た。なお、水性分散媒体の流量（水）は 1 0 m L / 分、油性混合物の流量（油）は 1 m L / 分とした。

[0074] (実施例 9)

成形体の作製において、熱膨張性マイクロカプセルの添加量を 1. 3 重量部とした以外は実施例 1 と同様にして、成形体及び発泡成形体を得た。

[0075] (比較例 1)

分散器として、ブロック式静止型分散器に代えて、ホモジナイザー（ポリトロン社製）を用いた以外は実施例 1 と同様にして、熱膨張性マイクロカプセル、成形体及び発泡成形体を得た。なお、ホモジナイザーの回転数は 5 0 0 0 r p m、分散時間は 3 0 分とした。

[0076] (比較例 2)

分散器として、ブロック式静止型分散器に代えて、ホモジナイザー（ポリトロン社製）を用いた以外は実施例 1 と同様にして、熱膨張性マイクロカプセル、成形体及び発泡成形体を得た。なお、ホモジナイザーの回転数は 2 0 0 0 r p m、分散時間は 3 0 分とした。

[0077] (評価方法)

得られた熱膨張性マイクロカプセル、成形体、発泡成形体の性能を以下の方法で評価した。結果を表1に示した。

[0078] (1) 熱膨張性マイクロカプセルの評価

(1-1) 体積平均粒子径測定

得られた熱膨張性マイクロカプセルの体積平均粒子径をレーザー回折・散乱法粒度分布測定装置(LS 13 320、ベックマンコールター社製)を用いて測定した。

[0079] (1-2) 発泡開始温度、最大変位量及び最大発泡温度測定

熱機械分析装置(TMA)(TMA 2940、TA インスツルメント社製)を用い、発泡開始温度(T_s)、最大変位量(D_{max})及び最大発泡温度(T_{max})を測定した。具体的には、試料 $25\mu g$ を直径7mm、深さ1mmのアルミ製容器に入れ、上から0.1Nの力を加えた状態で、 $5^\circ C/min$ の昇温速度で $80^\circ C$ から $250^\circ C$ まで加熱し、測定端子の垂直方向における変位を測定し、変位が上がり始める温度を発泡開始温度、その変位の最大値を最大変位量とし、最大変位量における温度を最大発泡温度とした。

[0080] (2) 成形体の評価

(D1、D50、D99測定)

得られた成形体について、カミソリを用いて縦1.2mm、横1.2mm、高さ10mmの成形体サンプルを作製し、X線CTを用いて得られた画像中の熱膨張性マイクロカプセルの粒子径を全て測定し、D1、D50、D99を算出した。また、算出したD50、D99から「 $D99/D50$ 」を算出した。更に、D50と上記体積平均粒子径とから「 $D50 - \text{平均粒子径}$ 」を算出した。具体的な測定条件、画像解析の条件は、以下のとおりである。

[X線CT使用装置]

3DX線頭微鏡(高分解能3DX線頭微鏡 nano3DX、リガク社製)

[X線CT測定条件]

X線ターゲット: Mo

レンズ：L0270 ($0.27\mu\text{m}/\text{pixel}$)

ビニング：2

露光時間：15秒

撮像枚数：1000枚

〔画像解析〕

画像処理ソフトウェア（「Avizo 3D Pro 2022.2」Thermo Fisher Scientific社製）を用いて、X線CT装置で得られた画像を以下の手順で解析した。

（i）画像連結：複数視野に渡るサンプルの場合は画像を連結した。

（ii）：（i）の画像に対し、Non-Local Mean Filterを適用した。Non-Local Mean Filterの条件は、初期値とした。

（iii）熱膨張性マイクロカプセル領域抽出：（ii）の画像に対し、Interactive Thresholdingを適用し、熱膨張性マイクロカプセル領域のみが抽出されるよう閾値を調整した。

（iv）領域分割処理：（iii）の画像に対し、Separate Objectsを適用し、隣り合う熱膨張性マイクロカプセル抽出領域を各領域に分割した。Separate Objectsの条件は、以下の通りとした。なお、Separate Objectsの条件は、撮影条件や成形体の種類によって、適宜変更可能である。

・Marker Extent：2

・その他条件は、初期値とした。

（v）画像端部処理：（iv）の画像に対し、Border Killを適用し、画像端部に接している熱膨張性マイクロカプセル抽出領域を除去した。なお、Border Killの条件は、初期値とした。

（vi）体積解析：（v）の画像に対し、Label Analysisを適用し、各熱膨張性マイクロカプセル抽出領域の体積（voxel）を解析した。得られた体積から実寸体積を算出した。実寸体積は下記式により算出

される。

実寸体積 (μm^3) = 体積 (v o x e l) $\times$ 解像度³ ($\mu\text{m}/\text{p i x e l}$)

(v i i) D 1、D 5 0、D 9 9 算出：実寸体積から球相当径を算出し、体積換算粒子径の積算分布において、累積頻度 1 体積%の粒子径を D 1、累積頻度 5 0 体積%の粒子径を D 5 0、累積頻度 9 9 体積%の粒子径を D 9 9 として算出した。

熱膨張性マイクロカプセル抽出領域の体積と、熱膨張性マイクロカプセル以外の抽出領域の体積とから、成形体中の粒子（熱膨張性マイクロカプセル）体積比率及び成形体中の粒子以外の体積比率を算出した。

[0081] (3) 発泡成形体の評価

(3-1) D 1、D 5 0、D 9 9 測定

得られた発泡成形体について、カミソリを用いて縦 1. 2 mm、横 1. 2 mm、高さ 1 0 mm の発泡成形体サンプルを作製し、X 線 C T を用いて得られた画像中の気泡の気泡径を全て測定し、D 1、D 5 0、D 9 9 を算出した。また、算出した D 5 0、D 9 9 から「D 9 9 / D 5 0」を算出した。具体的な測定条件、画像解析の条件は、以下のとおりである。

[X 線 C T 使用装置]

3 D X 線顕微鏡（高分解能 3 D X 線顕微鏡 n a n o 3 D X、リガク社製）

[X 線 C T 測定条件]

X 線ターゲット：M o

レンズ：L 0 2 7 0 ($0. 2 7 \mu\text{m}/\text{p i x e l}$)

ビニング：2

露光時間：1 5 秒

撮像枚数：1 0 0 0 枚

[画像解析]

画像処理ソフトウェア（「A v i z o 3 D P r o 2 0 2 2. 2」T h e r m o F i s h e r S c i e n t i f i c 社製）を用いて、X 線 C T

装置で得られた画像を以下の手順で解析した。

(i) 画像連結：複数視野に渡るサンプルの場合は画像を連結した。

(ii) : (i) の画像に対し、Non-Local Mean Filter を適用した。Non-Local Mean Filter の条件は、初期値とした。

(iii) 熱膨張性マイクロカプセル領域抽出：(ii) の画像に対し、Interactive Thresholding を適用し、気泡領域のみが抽出されるよう閾値を調整した。

(iv) 領域分割処理：(iii) の画像に対し、Separate Objects を適用し、隣り合う気泡抽出領域を各領域に分割した。Separate Objects の条件は、以下の通りとした。なお、Separate Objects の条件は、撮影条件や発泡成形体の種類によって、適宜変更可能である。

- ・Marker Extent : 8

- ・その他条件は、初期値とした。

(v) 画像端部処理：(iv) の画像に対し、Border Kill を適用し、画像端部に接している気泡領域を除去した。なお、Border Kill の条件は、初期値とした。

(vi) 体積解析：(v) の画像に対し、Label Analysis を適用し、各気泡抽出領域の体積 (voxel) を解析した。得られた体積から実寸体積を算出した。実寸体積は下記式により算出される。

実寸体積 (μm^3) = 体積 (voxel) $\times$ 解像度³ ($\mu\text{m}/\text{pixel}$)

(vii) D1、D50、D99 算出：実寸体積から球相当径を算出し、体積換算粒子径の積算分布において、累積頻度 1 体積%の気泡径を D1、累積頻度 50 体積%の気泡径を D50、累積頻度 99 体積%の気泡径を D99 として算出した。

気泡抽出領域の体積と、気泡以外の抽出領域の体積とから、発泡成形体中の

気泡体積比率、発泡成形体中の気泡以外の体積比率を算出した。

[0082] (3-2) 引張強度測定

得られた発泡成形体を J I S K 6251 準拠の 6 号形で打ち抜き、ダンベル状の試験片を作製した。この試験片について、引張り試験装置 (O R I E N T E C 社製、テンシロン) を用い、引張速度 50 mm/min、掴み具間距離 50 mm、25℃の条件で引張試験することにより、25℃における引張強度と延伸率を測定した。

引張強度と延伸率は以下の基準で評価した。

[引張強度]

○ : 10 N 以上

△ : 8 N 以上 10 N 未満

× : 8 N 未満

[延伸率]

○ : 200% 以上

△ : 180% 以上 200% 未満

× : 180% 未満

[0083]

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2
分散剤	種類	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂
	粒子全体に対する含有量 (%)	4.5	5.5	3	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
	種類	-	-	-	アジピン酸とジエチルアミンの混合物	-	-	-	-	-	-	-
	補助安定剤	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-
熱膨張性 マイクロゲル	粒子全体に対する含有量 (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ニトリル系モノマー	20	20	20	20	1.7	33	20	20	20	20	20
	メタクリロニトリル	30	30	30	30	54.2	25	30	30	30	30	30
	カルボキシル基含有モノマー	20	20	20	20	40.7	30	20	20	20	20	20
モノ-組成物 (有機樹脂分)	メタクリレート	30	30	30	30	0	12	30	30	30	30	30
	その他モノマー	0	0	0	0	3.4	0	0	0	0	0	0
	メタアクリレート	15	15	15	15	12.5	10	15	15	15	15	15
	イソペンタン	10	10	10	10	12.5	15	10	10	10	10	10
分散工程	イソオクタン	プロパノール	プロパノール	プロパノール	プロパノール	プロパノール	プロパノール	プロパノール	プロパノール	プロパノール	プロパノール	プロパノール
	使用分散器	プロパノール	プロパノール	プロパノール	プロパノール	プロパノール	プロパノール	プロパノール	プロパノール	プロパノール	プロパノール	プロパノール
	分散条件	120L/分	120L/分	120L/分	120L/分	120L/分	120L/分	120L/分	120L/分	120L/分	120L/分	120L/分
	分散条件	25.1	20.7	28.9	24.3	24.8	24.5	24.3	24.8	25.1	38.2	42.3
評価	発泡前の平均粒子径 (μm)	164	167	161	163	169	162	164	163	164	162	159
	発泡開始温度 [Ts] (°C)	210	207	208	208	214	211	208	208	210	209	205
	最大発泡温度 [Tmax] (°C)	862	698	903	758	823	803	801	768	862	794	858
	最大変位量 [Dmax] (μm)	12.5	9.3	23.1	12.1	12.4	12.3	10.4	11.2	12.5	18.3	20.1
	体積換算粒子径	25.5	21.1	29.3	24.7	25.4	25.1	24.5	24.9	25.5	38.4	42.5
	D50	39	32.0	48.2	39.4	41.0	40.2	48.1	27.3	39	109	96.2
	D99	1.53	1.52	1.65	1.60	1.61	1.60	1.96	1.10	1.53	2.84	2.26
	D99/D50	0.40	0.40	0.40	0.40	0.60	0.60	0.20	0.10	0.40	0.20	0.20
	D50-平均粒子径	2.17	1.98	2.34	2.14	2.16	2.14	2.11	2.14	0.93	2.78	3.17
	成形体中の粒子体積比率 (体積%)	97.83	98.02	97.56	97.86	97.84	97.86	97.89	97.86	99.07	97.22	96.83
	成形体中の粒子以外の体積比率 (体積%)	34.5	29.3	37.4	34.8	32.5	33.2	33.1	32.5	34.2	45.3	49.4
発泡成形体	D1	81.5	73.2	95.6	81.3	82.1	82.5	83.2	81.4	81.5	124	136
	D50	113.5	101.5	137.8	112.8	114.5	114.2	159.3	93.2	112.1	273	298
	D99	1.39	1.39	1.44	1.39	1.39	1.38	1.91	1.14	1.38	2.20	2.19
	D99/D50	42.2	38.2	45.3	42.4	42.1	42.5	42.3	42.1	20.3	58.4	65.2
	発泡成形体中の気泡体積比率 (体積%)	57.8	61.8	54.7	57.6	57.9	57.5	57.7	57.9	79.7	41.6	34.8
	発泡成形体中の気泡以外の体積比率 (体積%)	○	○	○	○	○	○	△	○	○	×	×
	引張強度 (N)	○	○	○	○	○	○	△	○	○	×	×
	延伸率 (%)	○	○	○	○	○	○	△	○	○	×	×

産業上の利用可能性

[0084] 本発明によれば、引張強度が高い成形体及び発泡成形体を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 硬化性樹脂及び熱膨張性マイクロカプセルを含有し、
前記熱膨張性マイクロカプセルは、コア剤として揮発性膨張剤を内包するシェルを有し、体積換算粒子径の積算分布において、累積頻度50体積%の粒子径をD50、累積頻度99体積%の粒子径をD99とした場合、 $D99/D50$ が1.0以上2.0以下である、成形体。
- [請求項2] 前記熱膨張性マイクロカプセルは、D50が $5\mu\text{m}$ 以上 $45\mu\text{m}$ 以下である、請求項1に記載の成形体。
- [請求項3] 前記熱膨張性マイクロカプセルの含有量が、成形体全体に対して、0.1体積%以上95体積%以下である、請求項1又は2に記載の成形体。
- [請求項4] 気泡を有する発泡成形体であって、
前記気泡は、体積換算粒子径の積算分布において、累積頻度50体積%の気泡径をD50、累積頻度99体積%の気泡径をD99とした場合、 $D99/D50$ が1.0以上2.0以下である、発泡成形体。
- [請求項5] 前記気泡は、D50が $10\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下である、請求項4に記載の発泡成形体。
- [請求項6] 前記気泡の含有量が、発泡成形体全体に対して、5体積%以上99.9体積%以下である、請求項4又は5に記載の発泡成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/020446

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08J 9/32</i> (2006.01)i; <i>B01J 13/18</i> (2006.01)i; <i>C09K 3/00</i> (2006.01)i FI: C08J9/32 CEZ; B01J13/18; C09K3/00 111B 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) C08J9/32; B01J13/18; C09K3/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 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	WO 2023/013682 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 09 February 2023 (2023-02-09) claims, paragraphs [0033]-[0036], [0058]-[0063], examples	1-6
Y		1-6
Y	JP 2021-59044 A (NABTESCO CORP.) 15 April 2021 (2021-04-15) claims, examples	1-6
Y	WO 2023/085239 A1 (TORAY ENGINEERING CO., LTD.) 19 May 2023 (2023-05-19) claims, examples	1-6
☐ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent 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 08 August 2024		Date of mailing of the international search report 20 August 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/020446

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2023/013682	A1	09 February 2023	CN	116648476	A	
JP	2021-59044	A	15 April 2021	EP	3800218	A1	
				claims, examples			
WO	2023/085239	A1	19 May 2023	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
C08J 9/32(2006.01)i; B01J 13/18(2006.01)i; C09K 3/00(2006.01)i
FI: C08J9/32 CEZ; B01J13/18; C09K3/00 111B

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））
C08J9/32; B01J13/18; C09K3/00

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
日本国実用新案公報 1922 - 1996年
日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年
日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年
日本国登録実用新案公報 1994 - 2024年

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 請求項の番号
X	WO 2023/013682 A1（積水化学工業株式会社）09.02.2023（2023 - 02 - 09） 請求の範囲,段落0033-0036, 0058-0063, 実施例	1-6
Y		1-6
Y	JP 2021-59044 A（ナプテスコ株式会社）15.04.2021（2021 - 04 - 15） 請求の範囲, 実施例	1-6
Y	WO 2023/085239 A1（東レエンジニアリング株式会社）19.05.2023（2023 - 05 - 19） 請求の範囲, 実施例	1-6

☐ 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、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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抵触するものではなく、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
08.08.2024

国際調査報告の発送日
20.08.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）
加賀 直人 4F 9843
電話番号 03-3581-1101 内線 3430

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/020446

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2023/013682	A1	09.02.2023	CN	116648476	A	
JP	2021-59044	A	15.04.2021	EP	3800218	A1	
				請求の範囲, 実施例			
WO	2023/085239	A1	19.05.2023	(ファミリーなし)			