



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108884376 B

(45) 授权公告日 2021.04.02

(21) 申请号 201780021707.2

(22) 申请日 2017.02.28

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108884376 A

(43) 申请公布日 2018.11.23

(30) 优先权数据
2016-076021 2016.04.05 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.09.29

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2017/007856 2017.02.28

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/175519 JA 2017.10.12

(73) 专利权人 株式会社吴羽
地址 日本东京

(72) 发明人 野村晋太郎 石川胜之
栗生奈绪子 远藤俊藏 铃木康弘

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 童春媛 杨骥

(51) Int.Cl.
C09K 3/00 (2006.01)
B01J 13/18 (2006.01)
C08F 220/42 (2006.01)
C08J 9/32 (2006.01)
C08K 9/10 (2006.01)
C08L 33/18 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2006002133 A, 2006.01.05
WO 2007072769 A1, 2007.06.28
JP 2013234255 A, 2013.11.21
JP 2015129290 A, 2015.07.16
WO 2006030946 A1, 2006.03.23
王季昌. 丙烯酸树脂玻璃化温度(T_g)的设计和选择.《中国涂料》.2008,第52-56页.

审查员 胡新涛

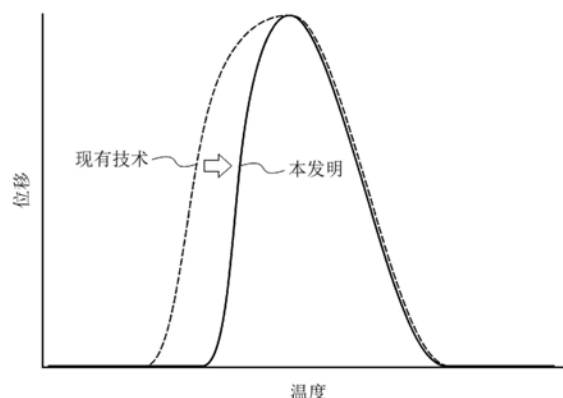
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

微球体、热发泡性树脂组合物、以及发泡成型体及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种维持充分的发泡性能的同时,显示敏锐的发泡行为的微球体、使用了该微球体的热发泡性树脂组合物及发泡成型体、以及所述发泡成型体的制造方法。本发明的微球体包含:含有聚合物的外壳;以及封入至所述外壳内的发泡剂,所述微球体满足下述式(1): $20 \leq T_s - T_g \leq 75 (^{\circ}\text{C})$ 。式中, $T_s (^{\circ}\text{C})$ 表示所述微球体的发泡起始温度, $T_g (^{\circ}\text{C})$ 表示所述聚合物的玻璃化转变温度。



1. 一种微球体, 包含: 由聚合物形成的外壳; 以及封入至所述外壳内的发泡剂, 所述微球体满足下述式(1)及(2), 其中,

所述发泡剂由正己烷75~100重量%以及其他发泡剂0~25重量%构成,

所述聚合物是包含源自乙烯基单体的结构单元的聚合物, 含有包含源自甲基丙烯腈的结构单元和源自甲基丙烯酸的单元作为主要成分的共聚物,

相对于所述源自乙烯基单体的结构单元整体, 所述源自甲基丙烯腈的结构单元和所述源自甲基丙烯酸的单元合计的含量为90~100重量%, 源自其他乙烯基单体的结构单元的含量为0~10重量%,

$$20 \leq T_s - T_g \leq 75 (^{\circ}\text{C}) \quad (1)$$

式中, $T_s (^{\circ}\text{C})$ 表示所述微球体的发泡起始温度, $T_g (^{\circ}\text{C})$ 表示所述聚合物的玻璃化转变温度,

$$T_{\text{max}} - T_s \leq 40 (^{\circ}\text{C}) \quad (2)$$

式中, $T_{\text{max}} (^{\circ}\text{C})$ 表示所述微球体的最大发泡温度, $T_s (^{\circ}\text{C})$ 如上所述,

由 T_s 表示的所述发泡起始温度是指, 将微球体作为样品, 使用热机械分析装置, 以升温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 进行升温, 在连续测定样品所占部分的高度的位移的情况下, 所述高度的位移开始的时间点的温度,

由 T_g 表示的所述玻璃化转变温度是, 使用聚合物手册 [Polymer Handbook, J. Brandrup, Interscience, 1989] 中记载的值根据 FOX 算式计算出的值,

由 T_{max} 表示的所述最大发泡温度是指, 将微球体作为样品, 使用热机械分析装置, 以升温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 进行升温, 在连续测定样品所占部分的高度的位移的情况下, 所述高度的位移最大的时间点的温度。

2. 根据权利要求1所述的微球体, 其中, 所述微球体满足下述式(100),

$$30 \leq T_s - T_g \leq 55 (^{\circ}\text{C}) \quad (100)$$

式中, $T_s (^{\circ}\text{C})$ 及 $T_g (^{\circ}\text{C})$ 如上所述。

3. 一种热发泡性树脂组合物, 含有: 权利要求1或2所述的微球体; 以及选自由热塑性树脂、热固性树脂以及纤维构成的组中的至少一种。

4. 一种发泡成型体, 含有: 权利要求1或2所述的微球体的发泡体粒子; 以及选自由热塑性树脂、热固性树脂以及纤维构成的组中的至少一种。

5. 一种发泡成型体的制造方法, 包括: 将由热发泡性树脂组合物形成的未发泡成型体在所述微球体的发泡起始温度以上的温度下进行加热的工序, 其中, 所述热发泡性树脂组合物含有: 权利要求1或2所述的微球体; 以及选自由热塑性树脂、热固性树脂以及纤维构成的组中的至少一种。

微球体、热发泡性树脂组合物、以及发泡成型体及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种微球体、热发泡性树脂组合物、以及发泡成型体及其制造方法。

背景技术

[0002] 也被称为热膨胀性微囊的“微球体”是通过由聚合物形成的外壳将挥发性的发泡剂微囊化而成的,通常具有热发泡性(“热发泡性微球体”)。在微球体的制造中,一般而言,当在水系分散介质中使聚合性单体与含有发泡剂的聚合性混合物进行悬浮聚合时,以内包发泡剂的方式形成外壳(壳)。

[0003] 对于形成该外壳的聚合物而言,一般使用阻气性良好的热塑性树脂。形成外壳的聚合物通过加热而软化。作为发泡剂,一般使用在形成外壳的聚合物的软化点以下的温度下为气态的烃等低沸点化合物。

[0004] 当对微球体进行加热时,发泡剂气化而膨胀的力会作用于外壳,同时,形成外壳的聚合物的弹性模量急剧减少,因此以某一温度为边界而发生急剧的膨胀。该温度被称为“发泡起始温度”。当加热至该发泡起始温度以上时,通过所述膨胀现象而形成发泡体粒子(独立气泡体),当进一步加热时,发泡剂透过变薄的外壳而使内压降低,导致发泡体粒子收缩(塌陷现象)。需要说明的是,由所述膨胀现象引起的体积增加达到最大的温度被称为“最大发泡温度”。

[0005] 微球体利用形成其发泡体粒子的所述特性,应用于设计性赋予剂、功能性赋予剂、轻量化剂等广泛领域。例如,可添加于合成树脂(热塑性树脂及热固性树脂)、橡胶等聚合物材料、涂料、油墨等而应用。若在各个用途领域中要求高性能化,则对微球体的要求水准也变高,例如会要求耐热性等加工特性的改善。

[0006] 作为具有耐热性、即使在高温下也能使用的微球体,例如提出了一种微球体:作为主要成分的单体为丙烯腈(I),将含有羧基的单体(II)、具有与该单体的羧基反应的基团的单体(III)聚合而得到的共聚物作为外壳,内包具有该共聚物的软化温度以下的沸点的液体(专利文献1)。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:国际公开第99/43758号

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 再者,对于微球体而言,要求显示敏锐的发泡行为。在此,微球体显示敏锐的发泡行为是指,微球体的各粒子具有相互接近的发泡起始温度,在发泡温度条件下容易同时开始发泡。若微球体不显示敏锐的发泡行为,则在如下方面是不利的:在使微球体发泡时容易产生发泡不均,难以形成均匀的发泡体;以及有时在低温下产生非预期的发泡,因此产生在进行使微球体发泡的前一阶段的一次加工时缩窄温度宽度的需要。

[0012] 本发明人等的研究结果表明了：在以往的微球体中，难以兼顾充分的发泡性能及敏锐的发泡行为。

[0013] 本发明是鉴于上述问题而完成的，其目的在于，提供一种维持充分的发泡性能的同时，显示敏锐的发泡行为的微球体、使用了该微球体的热发泡性树脂组合物及发泡成型体、以及所述发泡成型体的制造方法。

[0014] 技术方案

[0015] 本发明人等发现了如下事实，从而完成了本发明：通过将微球体的发泡起始温度与形成微球体的外壳的聚合物的玻璃化转变温度之差调整为规定范围，可解决上述问题。

[0016] 本发明的第一方案是一种微球体，包含：含有聚合物的外壳；以及封入至所述外壳内的发泡剂，所述微球体满足下述式(1)。

[0017] $20 \leq T_s - T_g \leq 75 (^{\circ}\text{C})$ (1)

[0018] (式中， $T_s (^{\circ}\text{C})$ 表示所述微球体的发泡起始温度， $T_g (^{\circ}\text{C})$ 表示所述聚合物的玻璃化转变温度。)

[0019] 优选的是，所述聚合物含有包含源自甲基丙烯腈的结构单元和源自甲基丙烯酸的结构单元作为主要成分的共聚物。

[0020] 优选的是，所述发泡剂由己烷75~100重量%以及其他发泡剂0~25重量%构成。

[0021] 本发明的第二方案是一种热发泡性树脂组合物，含有：所述微球体；以及选自由热塑性树脂、热固性树脂以及纤维构成的组中的至少一种。

[0022] 本发明的第三方案是一种发泡成型体，含有：所述微球体的发泡体粒子；以及选自由热塑性树脂、热固性树脂以及纤维构成的组中的至少一种。

[0023] 本发明的第四方案是一种发泡成型体的制造方法，包括：将由热发泡性树脂组合物形成的未发泡成型体在所述微球体的发泡起始温度以上的温度下进行加热的工序，其中，所述热发泡性树脂组合物含有：所述微球体；以及选自由热塑性树脂、热固性树脂以及纤维构成的组中的至少一种。

[0024] 有益效果

[0025] 根据本发明，能提供一种维持充分的发泡性能的同时，显示敏锐的发泡行为的微球体、使用了该微球体的热发泡性树脂组合物及发泡成型体、以及所述发泡成型体的制造方法。

附图说明

[0026] 图1是在本发明的微球体与以往的微球体之间示意性地对比了发泡行为的曲线图。

具体实施方式

[0027] <微球体>

[0028] 本发明的微球体包含：含有聚合物的外壳；以及封入至所述外壳内的发泡剂，通常具有热发泡性(“热发泡性微球体”)。具有这种结构的微球体一般可以通过在含有分散稳定剂的水系分散介质中将至少一种聚合性单体在发泡剂的存在下悬浮聚合来制造。

[0029] 本发明的微球体满足下述式(1)。

[0030] $20 \leq T_s - T_g \leq 75 (^{\circ}\text{C})$ (1)

[0031] (式中, $T_s (^{\circ}\text{C})$ 表示所述微球体的发泡起始温度, $T_g (^{\circ}\text{C})$ 表示所述聚合物的玻璃化转变温度。)

[0032] 本发明的微球体优选满足 $25 \leq T_s - T_g \leq 65 (^{\circ}\text{C})$, 更优选满足 $30 \leq T_s - T_g \leq 55 (^{\circ}\text{C})$ 。

[0033] 上述式(1)表示:在温度 T_s 下达到发泡剂能发泡的蒸汽压时,外壳保持阻隔性且变得充分柔软,其结果是,可以认为反映了如下状况:当加热温度为 T_s 以上时,微球体急剧地发泡,显示敏锐的发泡行为。

[0034] 图1是在本发明的微球体与以往的微球体之间示意性地对比了发泡行为的曲线图。在本发明的微球体中,与以往的微球体相比,最大发泡温度 T_{max} 几乎没有变化,发泡起始温度 T_s 向高温侧位移,结果可知发泡行为变得敏锐。

[0035] 在本发明的微球体中,最大发泡温度 T_{max} 与发泡起始温度 T_s 之差 $T_{\text{max}} - T_s$ 优选为 40°C 以下,更优选为 5°C 以上 35°C 以下,更进一步优选为 10°C 以上 30°C 以下。若 $T_{\text{max}} - T_s$ 在上述范围内,则微球体的发泡行为容易变得更敏锐。

[0036] 需要说明的是,在本发明中,作为玻璃化转变温度 T_g ,采用使用聚合物手册(Polymer HandBook, J.Brandrup, Interscience, 1989)中记载的值根据FOX算式计算出的值。

[0037] 发泡起始温度可以通过热机械分析装置(以下,称为“TMA”)进行测定。具体而言,在本发明中,发泡起始温度是指,将微球体作为样品,使用TMA,以升温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 进行升温,在连续测定样品所占部分的高度的位移的情况下,所述高度的位移开始的时间点的温度。

[0038] 最大发泡温度可以通过TMA进行测定。具体而言,在本发明中,最大发泡温度是指,将微球体作为样品,使用TMA,以升温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 进行升温,在连续测定样品所占部分的高度的位移的情况下,所述高度的位移最大的时间点的温度。

[0039] (1) 乙烯基单体

[0040] 作为形成外壳的聚合物,例如可列举出包含源自乙烯基单体的结构单元的聚合物,从容易得到维持充分的发泡性能的同时,显示敏锐的发泡行为的微球体的方面考虑,优选含有包含源自甲基丙烯腈的结构单元和源自甲基丙烯酸的结构单元作为主要成分的共聚物(以下,也称为“甲基丙烯腈/甲基丙烯酸共聚物”)。

[0041] 从发泡性、阻气性、耐热性和/或耐溶剂性等观点考虑,甲基丙烯腈/甲基丙烯酸共聚物也可以包含源自其他乙烯基单体的结构单元。作为其他乙烯基单体,例如可列举出:丙烯腈、 α -氯丙烯腈、 α -乙氧基丙烯腈、反丁烯二腈等甲基丙烯腈以外的腈单体;氯乙烯;偏氯乙烯;醋酸乙烯;氯丁二烯、异戊二烯、丁二烯等共轭二烯;N-苯基马来酰亚胺、N-萘基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、甲基马来酰亚胺等N-取代马来酰亚胺;丙烯酸、巴豆酸、马来酸酐等甲基丙烯酸以外的不饱和酸;丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸二环戊烯酯等丙烯酸酯;甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异冰片酯等甲基丙烯酸酯;苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、卤化苯乙烯等乙烯基芳香族化合物,特别优选甲基丙烯酸酯。

[0042] 在甲基丙烯腈/甲基丙烯酸共聚物中,相对于源自甲基丙烯腈的结构单元与源自甲基丙烯酸的结构单元的合计,源自甲基丙烯腈的结构单元的含量优选为10~90重量%,

更优选为15~85重量%，更进一步优选为20~80重量%，源自甲基丙烯酸的结构单元的含量优选为10~90重量%，更优选为15~85重量%，更进一步优选为20~80重量%。若上述含量在上述范围内，则容易制备微球体的发泡特性。

[0043] 在甲基丙烯腈/甲基丙烯酸共聚物中，从提高发泡性、阻气性、耐热性和/或耐溶剂性等而不损害本发明的目的的观点考虑，相对于源自乙烯基单体的结构单元整体，源自甲基丙烯腈的结构单元与源自甲基丙烯酸的结构单元的合计的含量优选为90~100重量%，更优选为90~99重量%，更进一步优选为90~98重量%，源自其他乙烯基单体的结构单元的含量优选为0~10重量%，更优选为1~10重量%，更进一步优选为2~10重量%。

[0044] 更具体而言，可列举出如下甲基丙烯腈/甲基丙烯酸共聚物：相对于源自甲基丙烯腈的结构单元与源自甲基丙烯酸的结构单元的合计，源自甲基丙烯腈的结构单元的含量为10~90重量%，源自甲基丙烯酸的结构单元的含量为10~90重量%，相对于源自乙烯基单体的结构单元整体，源自甲基丙烯腈的结构单元与源自甲基丙烯酸的结构单元的合计的含量为90~100重量%，源自其他乙烯基单体的结构单元的含量为0~10重量%。

[0045] 进一步更具体而言，可列举出如下甲基丙烯腈/甲基丙烯酸共聚物：相对于源自甲基丙烯腈的结构单元与源自甲基丙烯酸的结构单元的合计，源自甲基丙烯腈的结构单元的含量为15~85重量%，源自甲基丙烯酸的结构单元的含量为15~85重量%，相对于源自乙烯基单体的结构单元整体，源自甲基丙烯腈的结构单元与源自甲基丙烯酸的结构单元的合计的含量为90~98重量%，源自其他乙烯基单体的结构单元的含量为2~10重量%。

[0046] 需要说明的是，从防止黄变、防止生成不必要的水溶性聚合物等观点考虑，形成外壳的聚合物优选不包含源自丙烯腈的结构单元。

[0047] (2) 交联性单体

[0048] 在本发明中，从容易得到高发泡体的方面考虑，形成外壳的聚合物优选不包含源自交联性单体的结构单元作为聚合性单体。作为交联性单体，可列举出具有两个以上聚合性碳-碳双键($-C=C-$)的多官能性化合物。作为聚合性碳-碳双键，例如可列举出：乙烯基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基以及烯丙基。两个以上聚合性碳-碳双键各自既可以相同也可以不同。

[0049] (3) 发泡剂

[0050] 发泡剂是通过加热变成气体的物质。作为发泡剂，可以使用具有与发泡起始温度对应的沸点的烃等，例如可列举出：甲烷、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、正己烷、异己烷、正庚烷、异庚烷、正辛烷、异辛烷、正壬烷、异壬烷、正癸烷、异癸烷、正十二烷、异十二烷、石油醚、异链烷烃混合物等烃、及其异构体混合物； CCl_3F 、 CCl_2F_2 、 $CClF_3$ 、 $CClF_2-CClF_2$ 等氯氟烃；四甲基硅烷、三甲基乙基硅烷、三甲基异丙基硅烷、三甲基正丙基硅烷等四烷基硅烷等。发泡剂可以单独或者组合两种以上使用。其中，从可发挥充分的发泡性能的方面考虑，优选正己烷。此外，根据所需，也可以使用通过加热进行热分解而变成气体的化合物。

[0051] 从兼顾充分的发泡性能和敏锐的发泡行为的观点考虑，所述发泡剂优选由己烷75~100重量%以及其他发泡剂0~15重量%构成，更优选由己烷80~100重量%以及其他发泡剂0~20重量%构成。作为其他发泡剂，可列举出上述具体例示出的、正己烷以外的发泡剂，从兼顾充分的发泡性能和敏锐的发泡行为的观点考虑，优选异辛烷。

[0052] 相对于形成外壳的聚合物100重量份,封入至微球体中的发泡剂的比例优选为5~50重量份,更优选为15~40重量份,更进一步优选为20~30重量份。因此,理想的是,以外壳聚合物和发泡剂在聚合后为上述比例的方式对聚合性单体和发泡剂的使用比例进行调节。若发泡剂的比例在上述范围内,则在如下方面是优选的:发泡倍率难以变得不充分;以及外壳的厚度不会变得过薄,容易抑制在加工时受到加热下的剪切力而引起早期发泡、外壳的破裂。

[0053] (4) 微球体的制造方法

[0054] 就本发明的微球体的制造方法而言,可以通过在含有分散稳定剂的水系分散介质中将至少一种聚合性单体在发泡剂的存在下悬浮聚合的方法来制造。作为更具体的制造方法,并不特别限定,可以使用公知的方法。

[0055] (5) 微球体

[0056] 本发明的微球体的平均粒径并不特别限定,优选为1~200 μm 、更优选为3~150 μm 、特别优选为5~100 μm 。若微球体的平均粒径在上述范围内,则在如下方面是优选的:发泡性容易变得充分;在要求漂亮的外观的领域,表面的平滑性难以受损;以及对于加工时的剪切力的抵抗性难以变得不充分。

[0057] <热发泡性树脂组合物及其制造方法>

[0058] 本发明的热发泡性树脂组合物含有:所述微球体;以及选自由热塑性树脂、热固性树脂以及纤维构成的组中的至少一种。热塑性树脂、热固性树脂以及纤维的每一种可以单独或者组合两种以上使用。在所述热发泡性树脂组合物中,相对于选自由所述热塑性树脂、所述热固性树脂以及所述纤维构成的组中的至少一种100重量份,微球体的含量优选为10~70重量份、更优选为20~60重量份、更进一步优选为30~50重量份。若微球体的含量在上述范围内,则容易得到具有良好的发泡状态的发泡成型体。

[0059] 作为热塑性树脂,并不特别限定,例如可列举出:聚氯乙烯(PVC)、聚丙烯(PP)、乙烯醋酸乙烯共聚物(EVA)、热塑性弹性体(TPE)、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物(EMMA)、乙烯- α -烯烃共聚物(LLDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)等。此外,作为热固性树脂,可列举出:乙烯-丙烯-二烯橡胶(EPDM)、硅橡胶、环氧树脂等。作为纤维,并不特别限定,例如可列举出:玻璃纤维、碳纤维、金属纤维、纸浆纤维、合成纤维等。

[0060] 本发明的热发泡性树脂组合物的制造方法包括:在小于所述微球体的发泡起始温度的温度下,将所述微球体和选自由热塑性树脂、热固性树脂以及纤维构成的组中的至少一种混炼并进行热处理的工序。作为所述混炼以及热处理的方法,并不特别限定,例如可列举出挤出等。作为挤出的具体例,可列举出:将未热处理的所述微球体配合至选自由所述热塑性树脂、所述热固性树脂以及纤维构成的组中的至少一种,在小于该微球体的发泡起始温度的温度下通过挤出加工来制成颗粒的方法。

[0061] <发泡成型体及其制造方法>

[0062] 本发明的发泡成型体含有:所述微球体的发泡体粒子;以及选自由热塑性树脂、热固性树脂以及纤维构成的组中的至少一种。所述发泡体粒子是通过将微球体加热至发泡起始温度以上的温度,微球体膨胀而形成的气泡体,通常为独立气泡体。作为热塑性树脂、热固性树脂以及纤维的每一种,可列举出上述具体例示的物质。

[0063] 通过使用了所述微球体的发泡成型,本发明的发泡成型体可谋求轻量化,可根据

需要施加设计性。发泡成型体的形状并不特别限定,可以为片状、棒状、管状、块状以及其他任意形状中的任一种。由于可谋求由发泡成型实现的轻量化,并且隔音效果、绝热效果优异,因此,上述发泡成型体能优选用作汽车用树脂成型品。

[0064] 本发明的发泡成型体的制造方法包括:将由热发泡性树脂组合物形成的未发泡成型体在所述微球体的发泡起始温度以上的温度下进行加热的工序,其中,所述热发泡性树脂组合物含有:所述微球体;以及选自由热塑性树脂、热固性树脂以及纤维构成的组中的至少一种。在此,所述热发泡性树脂组合物例如可以通过上述方法来制造。此外,作为所述热发泡性树脂组合物中的微球体的含量,可以采用上述范围。

[0065] 通过将微球体在小于发泡起始温度的温度下进行加热,微球体的发泡起始温度有时会降低。由此,在本发明的发泡成型体的制造方法中,微球体的发泡起始温度是指,在制造所述热发泡性树脂组合物时进行热处理的情况下,该热处理后的微球体的发泡起始温度。

[0066] 实施例

[0067] 以下,示出实施例而更具体地说明本发明,但本发明的范围并不限于这些实施例。

[0068] [发泡行为的测定]

[0069] 对实施例或比较例中的微球体的发泡起始温度以及最大发泡温度进行了测定。具体而言,在容器中放入样品0.5mg,使用TMA(型号“TMA/SDTA840”、METTLER TOLEDO株式会社制),以升温速度5℃/分钟进行升温,连续测定了样品所占部分的高度的位移。然后,将所述高度的位移开始的时间点的温度设为未热处理的发泡起始温度(T_s),将所述高度的位移最大的时间点的温度设为最大发泡温度(T_{max})。以下,将所述高度的位移最大的时间点的所述高度的位移称为“最大位移”。

[0070] 按以下的评价基准判定了微球体是否充分发泡。将结果示于表1。

[0071] ○:在由TMA测定出的最大位移为500 μ m以上的情况下,判定为发泡性能充分。

[0072] ×:在由TMA测定出的最大位移小于500 μ m的情况下,判定为发泡性能不充分。

[0073] 按以下的评价基准判定了发泡行为是否敏锐。将结果示于表1。

[0074] ○:在 $T_{max}-T_s$ 为40℃以下的情况下,判定为发泡行为敏锐。

[0075] ×:在 $T_{max}-T_s$ 大于40℃的情况下,判定为发泡行为迟钝。

[0076] [实施例1]

[0077] (1) 水系分散介质的制备

[0078] 混合20重量%胶体二氧化硅32.5g、50重量%二乙醇胺-己二酸缩合产物(酸值=78mgKOH/g)1.3g、亚硝酸钠0.48g、氯化钠89g以及水283g,制备了水系分散介质。在该水系分散介质中加入5重量%的盐酸水溶液,将pH调整为3.5。

[0079] (2) 聚合性混合物的制备

[0080] 混合表1所示的重量(g)的甲基丙烯腈(MAN)、甲基丙烯酸(MAA)、丙烯酸甲酯(MA)、异戊烷、异辛烷、正己烷、异十二烷以及2,2'-偶氮二异丁腈1.0g,制备了聚合性单体混合物。

[0081] (3) 悬浮聚合

[0082] 将所述制备出的水系分散介质和聚合性混合物利用均化器搅拌混合,在水系分散

介质中形成了聚合性单体混合物的微小液滴。将含有该聚合性混合物的微小液滴的水系分散介质装入至带搅拌器的聚合釜(1.5L),使用热水浴在60℃下加热9小时,进一步在70℃下加热16小时,使其进行反应。在聚合开始起经过了8小时的时间点,使作为具有可聚合的反应基团的硅烷偶联剂的3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷0.05g溶解于pH3.5的盐酸水溶液2.0g,并添加至聚合釜(聚合反应体系)中。在聚合后,将所生成的含有微球体的浆料过滤、水洗,进行干燥而得到了平均粒径20 μ m的微球体。

[0083] (4) 发泡行为的评价

[0084] 针对所得的微球体,通过TMA评价了发泡起始温度Ts以及最大发泡温度Tmax。需要说明的是,形成微球体的外壳的聚合物的玻璃化转变温度Tg使用聚合物手册(Polymer HandBook, J.Brandrup, Interscience, 1989)中记载的值根据FOX算式计算出。

[0085] [表1]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6
聚合性单体									
MAN	75	65	75	85	75	55	65	75	55
MAA	23	33	23	13	23	43	33	23	43
MA	2	2	2	2	2	2	2	2	2
发泡剂									
异戊烷	0	0	0	0	0	25	25	30	0
异辛烷	0	0	5	25	25	0	0	0	0
己烷	25	25	20	0	0	0	0	0	0
异十二烷	0	0	0	0	0	0	0	0	30
Tg	137	146	137	128	137	156	146	137	156
Ts (°C)	182	182	188	227	214	173	158	142	245
Tmax (°C)	194	210	197	229	230	223	215	198	271
Tmax-Ts	12	28	9	2	16	50	57	56	26
Ts-Tg	45	36	51	99	77	17	12	5	89
最大位移 (μ m)	1317	1450	1073	217	348	2207	1258	2505	94
发泡性能	○	○	○	×	×	○	○	○	×
发泡行为	○	○	○	○	○	×	×	×	○

[0087] 根据表1明显可知,本发明的微球体维持充分的发泡性能的同时,显示敏锐的发泡行为。

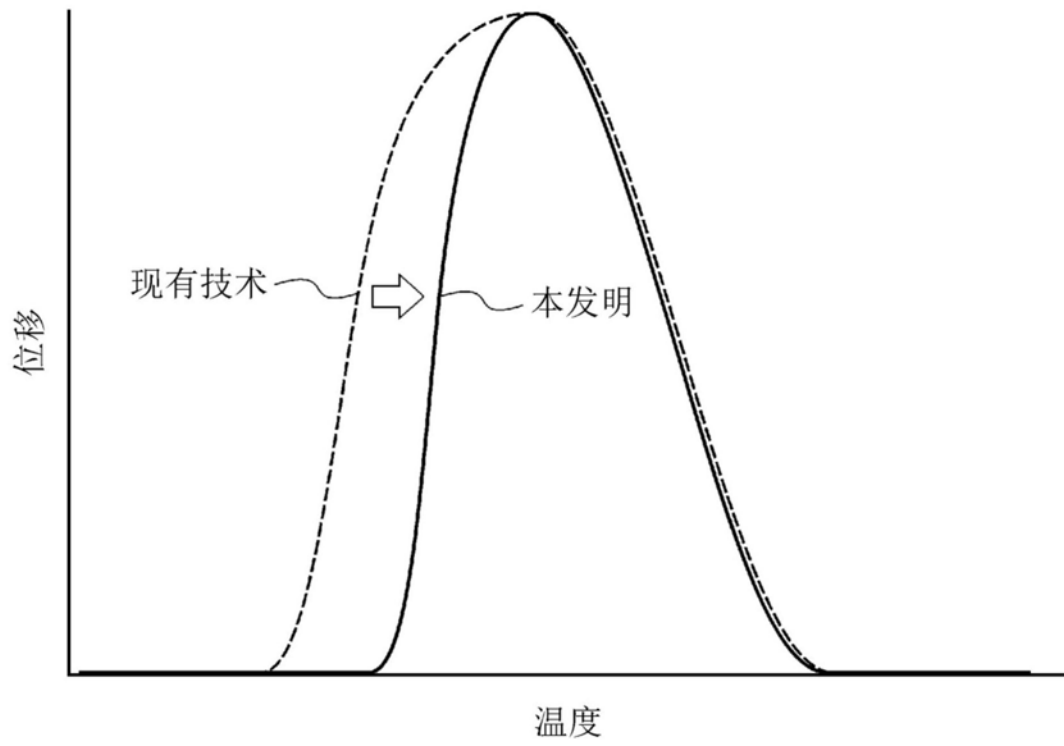


图1