202346073

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202346073 A

(43)公開日： 中華民國 112 (2023) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：112111530 (22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 03 月 27 日

(51)Int. Cl.： *B29C51/10 (2006.01)* *B29C51/14 (2006.01)*
B29C51/36 (2006.01) *B29C45/26 (2006.01)*
C08K7/22 (2006.01)

(30)優先權：2022/03/28 日本 2022-051357

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

(72)發明人：大日方秀平 OBINATA, SHUHEI (JP) ；脇屋武司 WAKIYA, TAKESHI (JP) ；山田恭幸 YAMADA, YASUYUKI (JP)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 30 頁

(54)名稱

成形體

(57)摘要

本發明提供一種不易發生因表面之凹凸或白化所致之外觀不良，並且強度亦較高之成形體。本發明係一種成形體，其包含：於殼中含有樹脂及黑色材料之中空粒子，且上述中空粒子之平均粒徑為 3 ～ 200 μm。

無

【發明摘要】

【中文發明名稱】　成形體

【英文發明名稱】　無

【中文】

本發明提供一種不易發生因表面之凹凸或白化所致之外觀不良，並且強度亦較高之成形體。

本發明係一種成形體，其包含：於殼中含有樹脂及黑色材料之中空粒子，且上述中空粒子之平均粒徑為3～200 μm。

【英文】

無

【指定代表圖】　無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】　成形體

【英文發明名稱】　無

【技術領域】

【0001】　本發明係關於一種成形體。

【先前技術】

【0002】　粒子內部具有空隙之中空粒子出於「輕量化、光擴散、造孔化、賦予絕熱性、賦予隔音性、低介電性、賦予耐衝擊性、改善剛性、改良質感、防止縮痕（sink mark）、改善塗佈性」等目的而被用於射出成形物、射出壓縮成形物、擠出成形物、中空成形物等各種成形體、壁紙、塗料、密封劑、黏著劑、擴散材等極其廣泛之領域中。

【0003】　作為此種中空粒子，已知有如專利文獻1中記載之藉由使用特殊之界面活性劑而獲得之中空樹脂粒子等。

此種熱塑性中空樹脂微粒子與不具有中空結構之球狀樹脂微粒子相比，光擴散性優異，故而於作為光擴散板等光擴散材使用時，可獲得優異之效果。

先前技術文獻

專利文獻

【0004】　專利文獻1：日本特開2020-045399號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】　然而，於使用上述專利文獻1中記載之中空粒子及樹脂來製作成

形體之情形時，會產生於成形體表面產生源自於中空粒子之白斑點，或產生表面凹凸，從而損壞成形體外觀這一問題。

【0006】 本發明之目的在於提供一種不易發生因表面之凹凸或白化所致之外觀不良，並且強度亦較高之成形體。

[解決課題之技術手段]

【0007】 本發明（1）係一種成形體，其包含：於殼中含有樹脂及黑色材料之中空粒子，且上述中空粒子之平均粒徑為3～200 μm。

本發明（2）係如本發明（1）中記載之成形體，其中，黑色材料為黑色顏料或黑色染料。

本發明（3）係如本發明（2）中記載之成形體，其中，黑色顏料係選自由碳系黑色顏料及氧化物系黑色顏料所組成之群中之至少1種。

本發明（4）係如本發明（2）中記載之成形體，其中，黑色染料係有機系黑色染料。

本發明（5）係如本發明（1）至（4）中任一項記載之成形體，其中，黑色材料之含量相對於中空粒子整體為0.01～30重量%。

本發明（6）係如本發明（1）至（5）中任一項記載之成形體，其中，成形體進而含有著色材料。

以下，對本發明進行詳述。

【0008】 本發明之一實施方式之成形體包含：於殼中含有樹脂及黑色材料之中空粒子。

作為上述中空粒子，可核部分為空隙，亦可於核部分內包有液體等，較佳為核部分為空隙。如此，藉由核部分為空隙，具有即便對成形體施加熱，尺寸亦不易發生變化這一優點、及自液體揮發之揮發分較少這一優點。

又，於使用發泡粒子等之情形時，有可能因存在未發泡粒子而使比重下降不

充分，但於使用中空粒子之情形時，所有粒子均能促進比重下降，從而可有效率地降低成形體之比重。

【0009】 構成本發明之一實施方式之成形體之中空粒子於殼中含有黑色材料。

藉由含有上述黑色材料，可提高成形體之強度，並且可進一步提昇成形體之遮光性及外觀性能。再者，上述黑色材料係藉由吸收太陽光中包括可見光區域在內之所有光線而顯示黑色者。雖然普通之黑色顏料係吸收可見光區域（約380～780 nm）之光而顯示黑色，但實際上亦會吸收包括對熱之促進程度較大之800～1,400 nm之波長區域在內之近紅外區域之光。

又，藉由含有上述黑色材料，提昇了成形體中之中空粒子之分散性，從而使成形體表面之白斑點不易顯眼。

進而，藉由含有上述黑色材料，提高了成形體之熱保持力，從而可減小成形體之溫度變化。

此外，藉由含有上述黑色材料，提高了中空粒子之殼強度，從而於混練時中空粒子不易被破壞。

【0010】 上述黑色材料之OD（optical density）值之較佳之下限為1.5，較佳之上限為5.0。藉由設為上述範圍內，可獲得兼具較高之遮光性及漆黑性之成形體。即，上述黑色材料之OD值較佳為1.5～5.0。

上述黑色材料之OD值係指於對含有50重量%之上述黑色材料之丙烯酸樹脂（塗膜厚度為1 μm）進行測定之情形時之OD值。

再者，於本說明書中，光學密度（OD值）係指將對於光學密度變化元件之入射光強度設為I_O，將穿透光強度設為I_T時，以$X=-\log(I_T/I_O)$表示之值X。

再者，光學密度（OD值）可藉由使用色彩色差計、麥克貝思密度計（Macbeth densitometer）等來進行測定。

【0011】 作為上述黑色材料，可例舉黑色顏料、黑色染料、黑色導電性聚合物等。尤佳為包含選自由黑色顏料、黑色染料及黑色導電性聚合物所組成之群中之至少1種。其中，較佳為黑色顏料。

作為上述黑色顏料，除了碳系黑色顏料、氧化物系黑色顏料等無機系黑色顏料以外，還可例舉有機系黑色顏料。其中，較佳為選自由碳系黑色顏料及氧化物系黑色顏料所組成之群中之至少1種。

作為上述碳系黑色顏料，可例舉碳黑（carbon black）、黑鉛（black lead）、活性碳、石墨烯（graphene）等。作為上述碳黑，可例舉爐黑（furnace black）、槽黑（channel black）、乙炔黑（acetylene black）、熱碳黑（thermal black）、燈黑（lamp black）、骨黑（bone black）等。又，亦可使用奈米碳管（carbon nanotube）、碳奈米纖維（carbon nanofiber）、富勒烯（fullerene）、石墨（graphite）等。

作為上述氧化物系黑色顏料，除了鈦黑（black titanium oxide）、氧化鐵、磁鐵礦（magnetite）、氧化亞銅以外，還可例舉以銅與鉻、銅與錳、銅與鐵及錳、鈷與鉻及鐵為主金屬成分之複合氧化物黑色顏料等。

又，作為上述無機系黑色顏料，亦可使用鈦黑、銅、鐵、錳、鈷、鉻、鎳、鋅、鈣、銀等之金屬氧化物、複合氧化物、金屬硫化物、金屬硫酸鹽、金屬碳酸鹽等。作為上述有機黑色顏料，可例舉苯胺黑（aniline black）（C.I.顏料黑1）等。

其中，就除了優異之耐熱性以外，於樹脂中之分散性亦優異，可賦予均質之黑色之方面而言，更佳為碳黑。

【0012】 作為上述黑色染料，可例舉無機系黑色染料、有機系黑色染料等。其中，較佳為有機系黑色染料。

作為上述無機系黑色染料，可例舉金屬錯鹽偶氮系黑色染料。

作為上述金屬錯鹽偶氮系黑色染料，可例舉Neo Super Black C-832（商品名為Solvent Black27，中央合成化學公司製造）等。

【0013】 作為上述有機系黑色染料，可例舉雙偶氮系黑色染料、吖啡系黑色染料、酞青系黑色染料、蒽醌系黑色染料、靛系黑色染料等。

作為上述雙偶氮系黑色染料，可例舉OIL BLACK860（商品名為Solvent Black3，Orient Chemical Industries,Ltd.製造）等。

作為上述吖啡系黑色染料，可例舉NUBIAN BLACK TH-807（商品名為Solvent Black7，Orient Chemical Industries,Ltd.製造）等。

【0014】 作為上述黑色導電性聚合物，例如可例舉：聚噻吩、聚多巴胺、聚吡咯、聚苯胺、聚伸苯乙烯、聚苯、聚乙炔、聚喹噁啉、聚噁二唑、聚苯并噻二唑等、及具有複數個該等導電骨架之聚合物等。其中，較佳為聚噻吩及其衍生物，尤佳為聚(3,4-乙烯二氧噻吩)[PEDOT]、聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚(苯乙烯磺酸酯)[PEDOT/PSS]、聚噻吩并噻吩（polythienothiophene）。

【0015】 上述黑色材料之中，較佳為微粒子狀之黑色材料（黑色微粒子）。

作為上述黑色微粒子，平均粒徑較佳為1 μm以下，更佳為10～500 nm。藉由設為上述範圍內，使得黑色微粒子分散於樹脂中，色相（黑色）變得均勻。

上述平均粒徑例如可藉由使用粒徑分佈測定裝置（ELSZ-2000ZS，大塚電子公司製造）進行觀察、或者以通過分散於嵌埋樹脂中之中空粒子之中心附近之方式製作薄膜後，使用穿透式電子顯微鏡等進行觀察而測定。

【0016】 上述黑色材料之含量之較佳之下限相對於中空粒子整體為0.01重量%，較佳之上限為30重量%。藉由設為0.01重量%以上，可抑制成形時樹脂中之中空粒子彼此熔合。藉由設為30重量%以下，可提高殼對於成形時之熔融混練之強度，且可進一步提昇外觀性能。更佳之下限為0.3重量%，更佳之上限為15重量%，進而較佳之上限為10重量%，進而更佳之上限為7重量%。即，上述黑色材料之含量較佳為0.01～30重量%，更佳為0.3～15重量%，進而較佳為0.3～10重量%，尤佳為0.3～7重量%。

再者，關於黑色材料之含量，例如，將中空粒子於氮氣環境下以10℃/min升溫至600℃，保持10分鐘後，以10℃/min降溫至400℃並保持10分鐘，將環境切換為空氣，於空氣下升溫至1000℃，並於1000℃維持10分鐘。可根據此時400℃～1000℃之重量減少量求出黑色材料之含量。

又，上述黑色材料之含量亦可根據製造步驟中所添加之黑色材料及其他成分之添加量進行計算而求出。

【0017】 作為上述黑色材料，比表面積較佳為500 m^2/g以下，更佳為5～300 m^2/g。藉由設為上述範圍內，使得黑色材料分散於樹脂中，色相（黑色）變得均勻。

上述比表面積可藉由使用表面積/細孔徑分析裝置（NOVA4200e，康塔儀器公司製造）測定氮之吸附等溫線，根據測定結果，依據BET法算出黑色材料之比表面積而測得。

【0018】 上述黑色材料較佳為DBP（鄰苯二甲酸二丁酯）吸油量為30 $cm^3/100$ g以上140 $cm^3/100$ g以下。藉由使上述DBP吸油量處於上述範圍內，使得結構（structure）適當，從而可提高黑色度。上述DBP吸油量之更佳之下限為45 $cm^3/100$ g，更佳之上限為110 $cm^3/100$ g。

再者，上述DBP吸油量可依據JIS K 6221來進行測定。

【0019】 於本發明中，上述黑色材料可存在於中空粒子之殼表面，亦可存在於殼內部，還可存在於殼之內側表面。較佳為上述黑色材料存在於中空粒子之殼表面。於黑色材料存在於殼表面之情形時，可使成形體之外觀良好。又，上述中空粒子較佳為具有最外層，並且於最外層中含有黑色材料。藉由設為此種構成，可進一步提昇成形時於樹脂中之分散性。

又，上述黑色材料亦可存在於殼表面與殼內部之兩者，即，黑色材料之一部分露出，一部分存在於內部，於該情形時，可進而抑制因表面之凹凸及白化所致

之外觀不良。

再者，關於上述黑色材料之存在位置，可以通過分散於嵌埋樹脂中之中空粒子之中心附近之方式製作薄膜後，使用穿透式電子顯微鏡等進行確認。

【0020】 構成上述中空粒子之殼含有樹脂。

上述樹脂例如較佳為使用不飽和羧酸系單體、腈系單體、多官能性單體、共軛二烯系單體、乙烯基單體等單體組合物之聚合物。又，亦可將該等併用2種以上作為共聚物使用。

尤佳為單獨使用多官能性單體，或併用不飽和羧酸系單體與腈系單體。

【0021】 作為上述不飽和羧酸系單體，較佳為(甲基)丙烯酸酯、不飽和羧酸。

作為上述(甲基)丙烯酸酯，較佳為甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯等甲基丙烯酸烷基酯類、或甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸異莰酯等含有脂環、芳香環、雜環之甲基丙烯酸酯類。

【0022】 作為上述不飽和羧酸，可例舉：丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、丁烯酸、肉桂酸等不飽和單羧酸、順丁烯二酸、伊康酸、反丁烯二酸、檸康酸、氯順丁烯二酸等。

又，亦可使用上述不飽和二羧酸之單酯。

作為上述不飽和二羧酸之單酯，可例舉：順丁烯二酸單甲酯、順丁烯二酸單乙酯、順丁烯二酸單丁酯、反丁烯二酸單甲酯、反丁烯二酸單乙酯、伊康酸單甲酯、伊康酸單乙酯、伊康酸單丁酯等。

其中，尤佳為丙烯酸、甲基丙烯酸、順丁烯二酸、順丁烯二酸酐、伊康酸。

【0023】 上述腈系單體並無特別限定，例如可例舉：丙烯腈、甲基丙烯腈、α-氯丙烯腈、α-乙氧基丙烯腈、反丁烯二腈（fumaronitrile）、或該等之混合物等。其中，尤佳為丙烯腈及甲基丙烯腈。該等可單獨使用，亦可併用2種以上。

【0024】 作為上述多官能性單體，可例舉具有2個以上自由基聚合性雙鍵之單體，作為具體例，例如可例舉：二乙烯苯、二(甲基)丙烯酸酯、3官能以上之(甲基)丙烯酸酯等。

作為上述二(甲基)丙烯酸酯，例如可例舉：乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯等。又，可例舉：1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙三醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、二羥甲基-三環癸烷二(甲基)丙烯酸酯等。進而，亦可使用重量平均分子量為200～600之聚乙二醇之二(甲基)丙烯酸酯。

作為上述3官能之(甲基)丙烯酸酯，可例舉：三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改質三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、1,3,5-三丙烯醯基六氫-1,3,5-三吡-三(甲基)丙烯酸酯（triacrylformal-tri(meth)acrylate）等。又，作為上述4官能以上之(甲基)丙烯酸酯，可例舉：新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等。

其中，三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯等3官能性者、及聚乙二醇等之2官能性之(甲基)丙烯酸酯可相對均勻地與以丙烯腈為主體之殼交聯。

藉由含有上述多官能性單體，可強化殼之強度。

【0025】 作為上述共軛二烯系單體，例如可例舉：丁二烯、異戊二烯、氯丁二烯等。

作為上述乙烯基單體，可例舉：氯乙烯、偏二氯乙烯、乙酸乙烯酯、苯乙烯等。該等可單獨使用，亦可併用2種以上。

【0026】 作為上述樹脂，亦可含有熱固性樹脂。

作為上述熱固性樹脂，例如可例舉：環氧樹脂、酚樹脂、三聚氰胺樹脂、尿素樹脂、聚醯亞胺樹脂、雙順丁烯二醯亞胺樹脂等。其中，較佳為環氧樹脂、酚

樹脂。

【0027】 作為上述環氧樹脂，並無特別限定，例如可例舉：雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、雙環戊二烯型環氧樹脂、環氧丙基胺型環氧樹脂等。

作為上述酚樹脂，例如可例舉：酚醛清漆型酚樹脂、可溶酚醛型酚樹脂、苄醚（benzylic ether）型酚樹脂等。其中，較佳為酚醛清漆型酚樹脂。

【0028】 上述熱固性樹脂較佳為於1個分子中具有2個以上之與羧基反應之官能基。藉由具有2個以上之與上述羧基反應之官能基，可使熱固性樹脂之硬化性更為牢固。尤其是，於上述單體組合物含有具有羧基之單體之情形時，藉由進行加熱發泡時之熱，羧基與熱固性樹脂更為牢固地鍵結，從而可大幅提昇耐熱性及耐久性。

再者，上述熱固性樹脂較佳為不具有自由基聚合性之雙鍵。

【0029】 作為與上述羧基反應之官能基，例如可例舉：環氧丙基、酚基、羥甲基、胺基等。其中，較佳為環氧丙基。作為與上述羧基反應之官能基，可使用同種者，亦可使用2種以上者。

【0030】 為了使上述單體發生聚合，向上述單體組合物中添加聚合起始劑。

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

作為具體例，例如可例舉：甲基乙基過氧化物、二第三丁基過氧化物、二異丙苯基過氧化物等二烷基過氧化物；異丁基過氧化物、過氧化苯甲醯、過氧化2,4-二氯苯甲醯、過氧化3,5,5-三甲基己醯等二醯基過氧化物等。

又，可例舉：過氧化特戊酸第三丁酯（t-butyl peroxypivalate）、過氧化特戊酸第三己酯、過氧化新癸酸第三丁酯（t-butyl peroxyneodecanoate）、過氧化新癸

酸第三己酯、過氧化新癸酸1-環己基-1-甲基乙酯、過氧化新癸酸1,1,3,3,-四甲基丁酯等。

又，可例舉：過氧化新癸酸異丙苯酯、(α,α-雙-新癸醯基過氧基)二異丙基苯等過氧酯；過氧化二碳酸雙(4-第三丁基環己基)酯、過氧化二碳酸二正丙酯、過氧化二碳酸二異丙酯等。

進而，可例舉：過氧化二碳酸二(2-乙基乙基)酯、過氧化二碳酸二甲氧基丁酯、過氧化二碳酸二(3-甲基-3-甲氧基丁基)酯等過氧化二碳酸酯等。

此外，還可例舉：2,2'-偶氮二異丁腈、2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、1,1'-偶氮雙(1-環己甲腈)（1,1-azobis(cyclohexane carbonitrile)）等偶氮化合物等。

【0031】 構成上述殼之樹脂之重量平均分子量之較佳之下限為5萬，較佳之上限為200萬。即，構成上述殼之樹脂之重量平均分子量較佳為5萬～200萬。藉由為5萬以上，能夠提高殼之強度，藉由為200萬以下，能夠使殼之強度適當。

上述重量平均分子量係利用凝膠滲透層析法（GPC），使用DMF作為溶劑來進行測定，並藉由聚甲基丙烯酸甲酯換算而求出之值。作為利用GPC測定基於聚甲基丙烯酸甲酯換算之上述重量平均分子量時之管柱，例如可例舉HSPgel RT MB-H（Waters公司製造）等，作為分子量標準，可例舉M-75（Shodex公司製造）等。

【0032】 上述殼亦可含有金屬陽離子。藉由使上述殼含有金屬陽離子，於構成殼之共聚物中含有羧基之情形時，上述金屬陽離子與羧基反應，共聚物發生離子交聯，從而可形成耐熱性提昇，於高溫區域中長時間不會發生破裂、收縮之中空粒子。又，由於即便在高溫區域中，殼之彈性模數亦不易降低，故而即便於進行施加較強之剪力之混練成形、壓延成形、擠壓成形、射出成形等成形加工之情形時，亦不會發生中空粒子之破裂、收縮。

再者，上述之離子交聯意指作為上述共聚物之側鏈存在之自由羧基間形成交聯。再者，金屬陽離子每1價之羧基之排列數根據金屬種類而不同。

【0033】 作為上述金屬陽離子，並無特別限定，只要是與上述共聚物具有之羧基反應而使共聚物發生離子交聯之金屬陽離子即可，例如可例舉：Li、Na、K、Zn、Mg、Ca、Ba、Sr、Mn、Al、Ti、Ru、Fe、Ni、Cu、Cs、Sn、Cr、Pb等離子。該等可單獨使用，亦可併用2種以上。其中，較佳為Ca、Zn、Al離子，尤其適宜為Zn離子。

再者，作為使用2種以上之上述金屬陽離子之情形時之組合，並無特別限定，較佳為將鹼金屬之離子與除了上述鹼金屬以外之金屬陽離子組合使用。藉由具有上述鹼金屬之離子，能夠活化羧基等官能基，從而促進除了上述鹼金屬以外之金屬陽離子與上述共聚物所具有之羧基之反應。

作為上述鹼金屬，例如可例舉Na、K、Li等。

【0034】 上述殼進而亦可視需要含有穩定劑、紫外線吸收劑、抗氧化劑、抗靜電劑、難燃劑、矽烷偶合劑、色料等。

【0035】 上述中空粒子之平均粒徑之下限為3 μm，上限為200 μm。藉由設為3 μm以上，可提高成形體之空隙率，藉由設為200 μm以下，可改善成形體之外觀性。上述平均粒徑之較佳之下限為5 μm，更佳之下限為15 μm，較佳之上限為150 μm，更佳之上限為100 μm，進而較佳之上限為80 μm，尤佳之上限為60 μm，尤其更佳之上限為50 μm。即，上述中空粒子之平均粒徑為3～200 μm，較佳為5～150 μm，更佳為15～100 μm，進而較佳為15～80 μm，尤佳為15～60 μm，尤其更佳為15～50 μm。

上述中空粒子之平均粒徑之CV值（變異係數）較佳為40%以下，更佳為30%以下，進而較佳為20%以下。藉由為40%以下，所獲得之成形體之氣泡變得均勻，從而可使厚度均勻。進而，由於成形體表面存在之氣泡亦均勻，故而外觀優異。

再者，關於較佳之下限，並無特別限定，較佳為0%。

上述中空粒子之平均粒徑意指個數平均粒徑，上述中空粒子之個數平均粒徑可藉由使用SEM等測量將成形體切斷而獲得之剖面中之至少50個中空粒子之粒徑，算出其平均值而測得。又，上述CV值亦可於進行上述測定時算出。再者，於中空粒子之剖面非真圓之情形時，將（最大徑＋最小徑）/2之平均值作為粒徑。

【0036】 上述中空粒子較佳為黑色材料之平均粒徑（A）與殼之厚度（B）之比（A/B）為0.01～20。藉由設為上述範圍內，可兼具殼之強度及外觀性。更佳之下限為0.2，更佳之上限為5。

又，上述殼之厚度較佳為0.01 μm以上1 μm以下。

進而，上述中空粒子較佳為殼之厚度（B）與中空粒子之平均粒徑（C）之比（B/C）為0.001～0.01。

再者，上述殼之厚度可藉由使用SEM等，按照每個粒子任意5處之方式，測定將成形體切斷而獲得之剖面中之10個中空粒子之殼之厚度，並算出平均值而測得。

【0037】 上述中空粒子較佳為光學密度（OD值）為0.5以上。藉由設為0.5以上，可獲得兼具較高之遮光性及漆黑性之黑色塗膜、黑矩陣（black matrix）。更佳之下限為0.8，較佳之上限為1.6。即，上述中空粒子之OD值較佳為0.5～1.6，更佳為0.8～1.6。

再者，光學密度（OD值）可藉由使用麥克貝思密度計等來進行測定。

【0038】 製造上述中空粒子之方法並無特別限定，例如，可藉由進行以下步驟來製造：製備含有分散劑之水性分散介質之步驟；添加單體組合物、黑色材料、中空化劑之步驟；及使上述單體發生聚合之步驟。

【0039】 於製造上述中空粒子之情形時，首先進行製備水性分散介質之步驟。作為具體例，例如，藉由向聚合反應容器中添加水、分散劑、視需要之輔助

穩定劑，而製備含有分散劑之水性分散介質。

【0040】 作為上述分散劑，較佳為除了聚乙烯醇等乳化劑以外，還使用選自由Si系化合物及Mg系化合物所組成之群中之至少1種無機系化合物。

藉由含有上述無機系化合物，可抑制成形時中空粒子彼此熔合。

再者，上述無機系化合物與上述黑色材料不同。

【0041】 作為上述Si系化合物、Mg系化合物，較佳為含有矽、鎂之氧化物、氫氧化物、碳酸鹽或碳酸氫鹽。該等Si系化合物、Mg系化合物可單獨使用，亦可併用2種以上。

【0042】 作為上述Si系化合物，除了膠體二氧化矽、矽酸溶膠等以外，還可例舉3號水玻璃、原矽酸鈉、偏矽酸鈉等。其中，較佳為膠體二氧化矽。

作為上述Mg系化合物，可例舉：氧化鎂、氫氧化鎂、氫氧化氧化鎂、水滑石、二水滑石、碳酸鎂、鹼性碳酸鎂、碳酸鎂鈣、磷酸鎂、磷酸氫鎂、焦磷酸鎂、硼酸鎂等。其中，較佳為氫氧化鎂。

【0043】 作為上述無機系化合物，此外，例如亦可添加磷酸鈣、氫氧化鋁、氫氧化鐵、硫酸鋇、硫酸鈣、硫酸鈉、草酸鈣、碳酸鈣、碳酸鋇等。

又，視需要，亦可添加氯化鈉、硫酸鈉等無機鹽、或亞硝酸鹼金屬鹽、氯化亞錫、氯化錫、重鉻酸鉀等。

【0044】 作為上述無機系化合物，較佳為微粒子狀者。

於上述無機系化合物為微粒子狀之情形時，1次粒徑較佳為0.5 μm以下，更佳為5～100 nm（0.1 μm）。藉由設為上述範圍內，可抑制成形時樹脂中之中空粒子彼此熔合。上述1次粒徑可藉由使用掃描型電子顯微鏡（Regulus8220，日立高新技術公司製造）之觀察來進行測定。

【0045】 關於上述分散劑之添加量，相對於單體組合物整體，較佳之下限為0.5重量%，較佳之上限為30重量%。藉由設為0.5重量%以上，可抑制製成中空

粒子時之凝聚。藉由設為30重量%以下，可進一步提昇分散性。更佳之下限為1重量%，更佳之上限為25重量%。即，上述分散劑之添加量較佳為0.5～30重量%，更佳為1～25重量%。

【0046】 作為上述輔助穩定劑，例如可例舉：二乙醇胺與脂肪族二羧酸之縮合產物、尿素與甲醛之縮合產物等。又，可例舉：聚乙烯吡咯啶酮、聚環氧乙烷、聚乙亞胺、氫氧化四甲基銨、明膠、甲基纖維素、磺基丁二酸二辛酯、山梨醇酐酯、各種乳化劑等。

【0047】 又，除了輔助穩定劑以外，亦可添加縮合產物、水溶性氮化合物。

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

【0048】 作為上述水溶性氮化合物，例如可例舉：聚乙烯吡咯啶酮、聚乙亞胺、聚氧乙烯烷基胺、以聚甲基丙烯酸二甲胺乙酯及聚丙烯酸二甲胺基乙酯為代表之聚(甲基)丙烯酸二烷基胺基烷基酯。又，可例舉：以聚二甲胺基丙基丙烯醯胺及聚二甲胺基丙基甲基丙烯醯胺為代表之聚二烷基胺基烷基(甲基)丙烯醯胺、聚丙烯醯胺、聚陽離子性丙烯醯胺、聚胺碸、聚烯丙胺等。其中，可適宜地使用聚乙烯吡咯啶酮。

【0049】 含有上述分散劑、視需要之輔助穩定劑之水性分散介質係摻合於去離子水中而製備，此時之水相之pH可根據所使用之分散劑、輔助穩定劑之種類來適當決定。例如，於將膠體二氧化矽等Si系化合物作為分散劑使用之情形時，使用酸性之水性分散介質進行聚合，為了使水性分散介質成為酸性，可視需要加入鹽酸等酸而將系統之pH調整為3～4。另一方面，於將氫氧化鎂等Mg系化合物或磷酸鈣作為無機系化合物使用之情形時，可使用將pH調整為8～11之鹼性之水性分散介質來進行聚合。

【0050】 其次，於製造中空粒子之方法中，進行添加單體組合物、黑色材

料、中空化劑之步驟。

於該步驟中，可將單體組合物、黑色材料、中空化劑分別添加至水性分散介質中，於水性分散介質中製備油性混合液，但通常亦可提前將兩者混合製成油性混合液後再添加至水性分散介質中。此時，亦可提前在不同之容器中製備油性混合液及水性分散介質，並於另一容器中攪拌並同時混合，藉此使油性混合液分散於水性分散介質中後再添加至聚合反應容器中。於該步驟中，可使分散劑存在於包含油性混合液之油滴與水性分散介質之界面。

再者，為了使上述單體發生聚合，可使用聚合起始劑，上述聚合起始劑可提前添加於上述油性混合液中，亦可將水性分散介質及油性混合液於聚合反應容器內攪拌混合後再進行添加。

再者，黑色材料、分散劑可添加至水性分散介質中，亦可之後再添加。

尤其是，藉由調整中空粒子之成分（尤其是單體、中空化劑）及添加量、或調整製造熱膨脹性微膠囊（microcapsule）時之反應步驟，能夠控制所獲得之中空粒子之平均粒徑。再者，作為反應步驟之調整，例如可例舉：充分進行使油性混合液乳化分散於水性分散介質中之前之預攪拌；使油性混合液以特定之粒徑乳化分散於水性分散介質中等。

中空劑之添加量相對於單體組合物10重量份尤佳為設為50～2800重量份。

【0051】 作為使上述油性混合液以特定之粒徑乳化分散於水性分散介質中之方法，可例舉：藉由均質攪拌機（例如，特殊機化工業公司製造）、均質機等進行攪拌之方法、及通過管線攪拌器（line mixer）或元件式靜止型分散器等靜止型分散裝置之方法等。

又，藉由調整上述攪拌時之攪拌力（轉速等），亦可控制所獲得之中空粒子之平均粒徑。

再者，可向上述靜止型分散裝置中分開供給水性分散介質及單體組合物，亦

可供給經提前混合、攪拌之分散液。

【0052】 上述中空化劑係用於形成「作為核之中空部分」之物質。

就於中空化步驟中進行乾燥之情形時容易使用之方面而言，上述中空化劑較佳為沸點為-50～100℃之有機溶劑。

【0053】 作為上述中空化劑，例如可例舉：正丁烷、異丁烷、丁烷、丁烯、異丁烯、正戊烷、異戊烷、新戊烷、正己烷、環己烷、庚烷、石油醚、異辛烷、辛烷、癸烷、異十二烷、十二烷、十六烷等低分子量烴等。又，可例舉：乙酸乙酯、甲基乙基酮、丙酮、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳等。其中，較佳為環己烷、異丁烷、正丁烷、正戊烷、異戊烷、正己烷、異辛烷、異十二烷及該等之混合物。該等中空化劑可單獨使用，亦可併用2種以上。

又，作為中空化劑，亦可使用藉由加熱而熱分解成為氣體狀之熱分解型化合物。

【0054】 上述中空粒子可藉由對經過上述步驟所獲得之分散液進行如下步驟來製造：藉由加熱、加壓而使單體發生聚合之步驟；及進行清洗之步驟。

尤其是於使上述單體發生聚合之步驟中，藉由將加熱時之溫度設為40～100℃，將加壓時之壓力設為0.2～1.0 MPa，可控制所獲得之中空粒子之平均粒徑。

【0055】 本發明之一實施方式之成形體除了上述中空粒子以外，還含有基質樹脂。

作為上述基質樹脂，較佳為熱塑性樹脂。作為上述熱塑性樹脂，具體而言，例如可例舉：低密度聚乙烯（LDPE）、聚丙烯（PP）等聚烯烴、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、氯乙烯、聚苯乙烯、熱塑性彈性體、烯烴系熱塑性彈性體(TPV)、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物（EMMA）等。

其中，就熔點較低且易於加工這一方面而言，較佳為LDPE、EVA、EMMA

等。該等可單獨使用，亦可併用2種以上。

【0056】 本發明之一實施方式之成形體中之上述中空粒子之含量並無特別限定，相對於上述基質樹脂100重量份，較佳之下限為1重量份，較佳之上限為90重量份。

【0057】 本發明之一實施方式之成形體較佳為進而含有著色材料。

作為上述著色材料，可使用普通之染料、有機顏料、無機顏料，較佳為使用有機顏料。作為上述有機顏料，可例舉藍色顏料、紅色顏料、黃色顏料、綠色顏料、紫色顏料、橙色顏料等各色顏料。上述有機顏料之結構可例舉：酞青系顏料、單偶氮系顏料、重氮系顏料、縮合重氮系顏料等偶氮系顏料；二酮吡咯并吡咯（diketo-pyrrolo-pyrrole）系顏料、異吲哚啉酮（isoindolinone）系顏料、異吲哚啉系顏料、喹吖酮系顏料、靛藍系顏料、硫靛藍系顏料、喹酞酮（quinophthalon）系顏料、二噁呯系顏料、蒽醌系顏料、苝系顏料、紫環酮（perinone）系顏料等多環系顏料等。又，作為上述著色材料，亦可使用與上述黑色材料相同者。

【0058】 作為上述藍色顏料，可例舉酞青系顏料、蒽醌系顏料、二噁呯系顏料等以有機化合物為主成分之有機顏料。其中，較佳為酞青系顏料，更佳為金屬酞青顏料、單鹵化金屬酞青顏料（分子中具有1個鹵素原子之鹵化金屬酞青顏料）。

作為上述酞青系顏料，較佳為銅酞青顏料及單鹵化銅酞青顏料。

【0059】 作為上述藍色顏料，根據色指數（C.I.）中被分類為顏料之化合物，具體而言，可列舉：C.I.顏料藍1、1:2、9、14、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:5、15:6、16、17、17:1、19、22、25、27、28、29、33、35、36、56、56:1、60、61、61:1、62、63、66、67、68、71、72、73、74、75、76、78、79、80等。作為酞青系顏料，較佳為C.I.顏料藍15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、17、17:1、75，作為銅酞青顏料及單鹵化銅酞青顏料，較佳為C.I.顏料藍15、15:1、

15:2、15:3、15:4、15:6、16、17、17:1。作為蒽醌系顏料，較佳為C.I.顏料藍60。作為二噁吩系顏料，較佳為C.I.顏料藍80。

【0060】 作為上述紅色顏料，可例舉：C.I.顏料紅1、2、3、4、5、6、7、8、9、12、14、15、16、17、21、22、23、31、32、37、38、41、47、48:1、48:2、48:3、48:4、49、49:1，49:2、50:1、52:2、53、53:1、53:2、53:3、57、57:1、57:2、58:4、60、63、63:1、63:2、64、64:1、68、69、81、81:1、81:2、81:3、81:4、83、88、90:1、101、101:1、104、108、108:1、109、112、113、114、122、123、144、146、147、149、151、166、168、169、170、172、173、174、175、176、177、178、179、181、184、185、187、188、190、193、194、200、202、206、207、208、209、210、214、215、216、221、224、230、231、232、233、235、236、237、238、239、242、243、245、247、249、250、251、253、254、255、256、257、258、259、260、262、263、264、265、266、267、268、269、270、271、272、273、274、275、276、291等。

【0061】 作為上述黃色顏料，可例舉：C.I.顏料黃1、1:1、2、3、4、5、6、9、10、12、13、14、16、17、24、31、32、34、35、35:1、36、36:1、37、37:1、40、41、42、43、48、53、55、60、61、62、62:1、63、65、73、74、75、77、81、83、87、93、94、95、97、98、100、101、104、105、108、109、110、111、116、117，119、120、126、127、127:1、128、129、133、134、136、138、139、142、147、148、150、151、153、154、155、157、158、159、160、161、162、163、164、165、166、167、168、169、170、172、180、181、182、183、184、185、188、189、190、191、191:1、192、193、194、195、196、197、198、199、200、202、203、204、205、206、207、208、213、215等。

【0062】 作為上述綠色顏料，可例舉：C.I.顏料綠1、2、4、7、8、10、13、14、15、17、18、19、26、36、45、48、50、51、54、55、58、59、62、63、鋁

酞青、聚鹵化鋁酞青、氫氧化鋁酞青、二苯氧基氧膦基氧基鋁酞青、二苯基氧磷基氧基鋁酞青、聚鹵化二苯氧基氧膦基氧基鋁酞青、聚鹵化二苯基氧磷基氧基鋁酞青等。

【0063】 作為上述紫色顏料，可例舉：C.I.顏料紫1、1:1、2、2:2、3、3:1、3:3、5、5:1、14、15、16、19、23、25、27、29、31、32、37、39、42、44、47、49、50等。

【0064】 作為上述橙色顏料，可列舉：C.I.顏料橙1、2、5、13、16、17、19、20、21、22、23、24、34、36、38、39、43、46、48、49、61、62、64、65、67、68、69、70、71、72、73、74、75、78、79等。

【0065】 作為上述無機顏料，可例舉：硫酸鋇、硫酸鉛、氧化鈦（金紅石型、銳鈦礦型等）、鉻黃、鐵丹、氧化鉻等。

【0066】 藉由使用上述中空粒子，可獲得具有凹凸形狀等高外觀品質之成形體，可適宜地用於住宅用壁紙、汽車用內飾材料等用途。作為本發明之一實施方式之成形體之成形方法並無特別限定，例如可例舉：混練成形、壓延成形、擠壓成形、射出成形等。

[發明之效果]

【0067】 根據本發明，可製成不易發生因表面之凹凸或白化所致之外觀不良，並且強度亦較高之成形體。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0068】 以下列舉實施例對本發明之態樣進一步詳細地進行說明，但本發

明並不僅限於該等實施例。

【0069】 （實施例1）

（中空粒子之製作）

將聚乙烯醇（PVA，Mitsubishi Chemical公司製造，GH-20，黏度40～46 mPa・s，皂化度86.5～89.0 mol%）2.0重量份作為分散劑加入至離子交換水250重量份中進行混合，製備水性介質。

進而，除了作為單體組合物之二乙烯苯10重量份以外，還加入作為添加劑之聚醚酯酸之胺鹽（Disparlon-234，楠本化成公司製造）0.2重量份、及作為黑色材料之碳黑0.26重量份，藉由超音波照射進行分散處理後，添加環己烷200重量份，製成混合溶液。向該混合溶液中添加聚合起始劑（2,2'-偶氮二異丁腈）0.8重量份，放入至高壓釜中進行混合。

再者，使用MA100（Mitsubishi Chemical公司製造，一次平均粒徑24 nm，比表面積110 m^2/g，DBP吸油量100 $cm^3/100\ g$）作為碳黑。

其後，添加至水性介質中，使其懸浮，製備分散液。

利用均質機攪拌混合所獲得之分散液，並放入至經氮氣置換後之加壓聚合器內，進行加壓（0.5 MPa）之同時於60℃反應20小時，藉此獲得反應產物。對所獲得之反應產物反覆進行過濾及水洗後進行乾燥，藉此獲得中空粒子。

黑色材料之含量係根據所添加之黑色材料及其他成分之添加量而算出。

再者，將所獲得之中空粒子添加於嵌埋樹脂（Technovit 4000，Kulzer公司製造）中，使其分散，而製作中空粒子嵌埋樹脂。以通過分散於嵌埋樹脂中之中空粒子之中心附近之方式，利用切片機（EMUC7，LEICA公司製造）製作薄膜，利用穿透式電子顯微鏡（JEM-2100，日本電子公司製造）確認黑色材料之存在位置，可確認到一部分露出，一部分存在於粒子之殼內部（存在於表面及內部）。

【0070】 （成形體之製作）

計量出所獲得之中空粒子5 g、TPV樹脂（MILASTOMER 7030BS，含有碳黑，三井化學公司製造）195 g後，於杯中進行混合，利用8英吋輥（191-TM，安田精機製作所公司製造）於110℃製作成形體。

【0071】　（實施例2）

除了將環己烷之添加量自200重量份變更為500重量份以外，以與實施例1相同之方式製作中空粒子及成形體。

【0072】　（實施例3）

除了將環己烷之添加量自200重量份變更為800重量份以外，以與實施例1相同之方式製作中空粒子及成形體。

【0073】　（實施例4）

除了將碳黑變更為#2350（Mitsubishi Chemical公司製造，一次平均粒徑15 nm，比表面積320 m^2/g，DBP吸油量65 $cm^3/100\ g$）以外，以與實施例2相同之方式製作中空粒子及成形體。

【0074】　（實施例5）

除了將碳黑變更為MA14（Mitsubishi Chemical公司製造，一次平均粒徑40 nm，比表面積56 m^2/g，DBP吸油量73 $cm^3/100\ g$）以外，以與實施例2相同之方式製作中空粒子及成形體。

【0075】　（實施例6）

除了將碳黑變更為MA220（Mitsubishi Chemical公司製造，一次平均粒徑55 nm，比表面積36 m^2/g，DBP吸油量93 $cm^3/100\ g$）以外，以與實施例2相同之方式製作中空粒子及成形體。

【0076】　（實施例7）

向離子交換水250重量份中加入氯化鈉75重量份、有效成分為20重量%之膠體二氧化矽30重量份、聚乙烯吡咯啶酮2.0重量份及乙二胺四乙酸四鈉鹽0.6重量

份後，將所獲得之混合物之pH調整為2.0～3.0，製備水性分散介質。

另外，相對於丙烯腈0.2重量份、甲基丙烯腈5.5重量份、甲基丙烯酸4重量份、丙烯酸甲酯0.3重量份之單體組合物，混合環己烷500重量份及有效成分為50%之過氧化二碳酸二第二丁酯含有液1.6重量份，製備油性混合物。

向該油性混合物中添加聚醚酯酸之胺鹽（Disparlon-234，楠本化成公司製造）0.2重量份、及作為黑色材料之碳黑（MA100，Mitsubishi Chemical公司製造，一次平均粒徑24 nm，比表面積110 m^2/g）0.39重量份，藉由超音波照射進行分散處理後，放入至高壓釜中進行混合。

其後，添加至水性介質中，使其懸浮，製備分散液。

利用均質機攪拌混合所獲得之分散液，並加入至經氮氣置換後之加壓聚合器內，進行加壓（0.5 MPa）之同時於60℃反應20小時，藉此獲得反應產物。對所獲得之反應產物反覆進行過濾及水洗後進行乾燥，藉此獲得中空粒子。

又，使用所獲得之中空粒子，以與實施例1相同之方式製作成形體。

【0077】　（實施例8）

除了使用丙烯腈3.3重量份、甲基丙烯腈2.5重量份、甲基丙烯酸3重量份、甲基丙烯酸甲酯1.2重量份作為單體組合物以外，以與實施例8相同之方式製作中空粒子及成形體。

【0078】　（實施例9）

將作為分散劑之有效成分為20重量%之膠體二氧化矽（旭電化公司製造，1次平均粒徑：20 nm）30重量份、聚乙烯吡咯啶酮（BASF公司製造）2.0重量份加入至離子交換水250重量份中進行混合，製備水性分散介質。

將丙烯腈2重量份、甲基丙烯腈3重量份、甲基丙烯酸4重量份、甲基丙烯酸甲酯1重量份混合，製成均勻溶液之單體組合物。添加作為添加劑之聚醚酯酸之胺鹽（Disparlon-234，楠本化成公司製造）0.2重量份、及作為黑色材料之碳黑

（MA100，Mitsubishi Chemical公司製造，一次平均粒徑24 nm，比表面積110 m^2/g）0.39重量份，藉由超音波照射分散處理後，放入至高壓釜中。進而，添加聚合起始劑（2,2'-偶氮二異丁腈）0.8重量份、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)0.6重量份、環己烷500重量份，放入至高壓釜中進行混合。

其後，添加至水性介質中，使其懸浮，製備分散液。

利用均質機攪拌混合所獲得之分散液，並加入至經氮氣置換後之加壓聚合器內，進行加壓（0.5 MPa）之同時於60℃反應20小時，藉此獲得反應產物。對所獲得之反應產物反覆進行過濾及水洗後進行乾燥，藉此獲得中空粒子。

【0079】　（實施例10）

除了將環己烷之添加量自200重量份變更為100重量份以外，以與實施例1相同之方式製作中空粒子及成形體。

【0080】　（實施例11）

除了將環己烷之添加量自200重量份變更為2700重量份以外，以與實施例1相同之方式製作中空粒子及成形體。

【0081】　（實施例12）

除了將環己烷之添加量自200重量份變更為3500重量份以外，以與實施例2相同之方式製作中空粒子及成形體。

【0082】　（實施例13）

除了將碳黑之添加量自0.26重量份變更為0.52重量份以外，以與實施例2相同之方式製作中空粒子及成形體。

【0083】　（實施例14）

除了將碳黑之添加量自0.26重量份變更為1.12重量份以外，以與實施例2相同之方式製作中空粒子及成形體。

【0084】　（實施例15）

除了添加Solvent Black3（黑色染料，OIL BLACK860，Orient Chemical Industries,Ltd.製造）0.26重量份來代替碳黑0.26重量份以外，以與實施例2相同之方式製作中空粒子及成形體。

【0085】（實施例16）

除了將環己烷之添加量自200重量份變更為250重量份以外，以與實施例1相同之方式製作中空粒子及成形體。

【0086】（實施例17）

除了將環己烷之添加量自200重量份變更為90重量份以外，以與實施例1相同之方式製作中空粒子及成形體。

【0087】（比較例1）

除了不添加黑色材料以外，以與實施例1相同之方式製作中空粒子及成形體。

【0088】（比較例2）

除了將環己烷之添加量自200重量份變更為40重量份以外，以與實施例1相同之方式製作中空粒子及成形體。

【0089】（比較例3）

除了將環己烷之添加量自200重量份變更為4500重量份以外，以與實施例1相同之方式製作中空粒子及成形體。

【0090】（評價方法）

藉由以下方法評價所獲得之中空粒子及成形體之性能。將結果示於表1中。

【0091】（1）中空粒子之評價

（1-1）個數平均粒徑測定

使用SEM等，測定將成形體切斷而獲得之剖面中之至少50個中空粒子之粒徑，將其平均值作為個數平均粒徑。

【0092】　（1-2）殼之厚度

使用SEM等，按照每個粒子任意5處之方式，測定將成形體切斷而獲得之剖面中之10個中空粒子之殼之厚度，並算出平均值，藉此測定出殼之厚度。

【0093】　（2）成形體之評價

（2-1）外觀（白斑點）評價

利用光學顯微鏡，對所獲得之成形體之表面（1 mm見方）之白斑點個數進行計數，並按照以下基準進行評價。

【0094】　未達10個：○○○

10個以上且未達20個：○○

20個以上且未達50個：○

50個以上且未達70個：△

70個以上：×

【0095】　（2-2）外觀（色差）評價

對於所獲得之成形體樣品，使用色彩色差計（CM-26dG，柯尼卡美能達公司製造），測定任意5處之L*、a*、b*值。算出與未添加粒子之基材樹脂之色差ΔE*ab＝√（（ΔL*）^2＋（Δa*）^2（Δb*）^2）之平均值，並按照以下基準進行評價。

【0096】　未達0.5：○○○

0.5以上且未達1.0：○○

1.0以上且未達2.0：○

2.0以上且未達3.0：△

3.0以上：×

【0097】　（2-3）表面粗糙度

藉由3D形狀測定機（基恩士公司製造），測量成形體表面之表面粗糙度（Rz值）。對於所測得之Rz值，按照以下基準進行評價。

【0098】 未達50 μm：◯◯

50 μm以上80 μm以下：◯

超過80 μm且為100 μm以下：△

超過100 μm：×

【0099】 （2-4）強度

藉由依據JIS K 6767之方法，於23℃測定成形體之25%壓縮強度。對於所獲得之25%壓縮強度，按照以下基準進行評價。

未達30 kPa：◯◯

30 kPa以上且未達40 kPa：◯

40 kPa以上且未達50 kPa：△

50 kPa以上：×

【0100】 [表1]

		實施例																	比較例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	1	2	3
分散劑	種類	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	膠體二氧化矽	膠體二氧化矽	膠體二氧化矽	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA
	添加量(重量份)	2	2	2	2	2	2	6	6	6	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
黑色材料	種類	CB	CB	CB	CB	CB	CB	CB	CB	CB	CB	CB	CB	CB	CB	Solvent Black3(黑色染料)	CB	CB	-	CB	CB
	一次平均粒徑(nm)	24	24	24	15	40	55	24	24	24	24	24	24	24	24	-	24	24	-	24	24
	比表面積(m^2/g)	110	110	110	320	56	36	110	110	110	110	110	110	110	110	-	110	110	-	110	110
	DBP吸油量($cm^3/100g$)	100	100	100	65	73	93	100	100	100	100	100	100	100	100	-	100	100	-	100	100
	添加量(重量份)	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.39	0.39	0.39	0.26	0.26	0.26	0.52	1.12	0.26	0.26	0.26	-	0.26	0.26
單體組合物	二乙烯苯	10	10	10	10	10	10	-	-	-	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	丙烯腈	-	-	-	-	-	-	0.2	3.3	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	甲基丙烯腈	-	-	-	-	-	-	5.5	2.5	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	甲基丙烯酸	-	-	-	-	-	-	4	3	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	丙烯酸甲酯	-	-	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	甲基丙烯酸甲酯	-	-	-	-	-	-	-	1.2	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
添加劑	聚醚酯酸之胺鹽	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
聚合起始劑	2,2'-偶氮二異丁腈	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	-	-	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	過氧化二碳酸二第二丁酯	-	-	-	-	-	-	0.8	0.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)	-	-	-	-	-	-	-	-	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
中空化劑	環己烷	200	500	800	500	500	500	500	500	500	100	2700	3500	500	500	500	250	90	500	40	4500
黑色材料含量(重量%)		2.53	2.53	2.53	2.53	2.53	2.53	2.38	2.38	2.38	2.53	2.53	2.53	4.94	10.07	2.53	2.53	2.53	-	2.53	2.53
黑色材料存在位置		表面及內部	表面及內部	表面及內部	表面及內部	表面及內部	表面及內部	表面及內部	表面及內部	表面及內部	表面及內部	表面及內部	表面及內部	表面及內部	表面及內部	殼內部	表面及內部	表面及內部	-	表面及內部	表面及內部
中空粒子之平均粒徑(μm)		10.2	25.1	41	25.6	25.2	25.4	26	25.1	25.6	5.2	140.4	180.2	25.4	25.6	24.7	25.1	25.4	24.8	2.5	210
殼厚度(nm)		103	106	101	98	108	103	102	106	103	101	105	102	106	104	110	202	508	100	99	102
殼厚度與平均粒徑之比		0.0101	0.0042	0.0025	0.0038	0.0043	0.0041	0.0039	0.0042	0.0040	0.0194	0.0007	0.0006	0.0042	0.0041	0.0045	0.0080	0.0200	0.0040	0.0396	0.0005
黑色材料之平均粒徑與殼厚度之比		0.23	0.23	0.24	0.15	0.37	0.53	0.24	0.23	0.23	0.24	0.23	0.24	0.23	0.23	-	0.12	0.047	-	0.24	0.24
評價	白斑點 評價	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○	○	○○○	○○○	○○	○○○	○○○	×	○○○	×
	ΔL*a*b*(與基質樹脂之差) 評價	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○	○	○○○	○○○	○○	○○○	○○○	×	○○○	×
	表面粗糙度 評價	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○	○	○○○	○○○	○○	○○○	○○○	○○○	○○○	×
	25%壓縮強度 評價	○	○○	○○	○○	○○	○○	○○	○○	○○	○	○	○	○○	○○	○○	○○	○	○○	×	○

[產業上之可利用性]

【0101】 根據本發明，可提供一種不易發生因表面之凹凸或白化所致之外觀不良，並且強度亦較高之成形體。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種成形體，其包含：於殼中含有樹脂及黑色材料之中空粒子，且上述中空粒子之平均粒徑為3～200 μm。

【請求項2】如請求項1之成形體，其中，黑色材料為黑色顏料或黑色染料。

【請求項3】如請求項2之成形體，其中，黑色顏料係選自由碳系黑色顏料及氧化物系黑色顏料所組成之群中之至少1種。

【請求項4】如請求項2之成形體，其中，黑色染料係有機系黑色染料。

【請求項5】如請求項1至4中任一項之成形體，其中，黑色材料之含量相對於中空粒子整體為0.01～30重量%。

【請求項6】如請求項1至5中任一項之成形體，其中，成形體進而含有著色材料。