



(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 202402924 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 01 月 16 日

(21)申請案號：112119647

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 05 月 26 日

(51)Int. Cl.：

C08L21/00 (2006.01)

C08K7/22 (2006.01)

C08J3/20 (2006.01)

G01N19/00 (2006.01)

(30)優先權：2022/05/30

日本

2022-087499

(71)申請人：日商日本瑞翁股份有限公司 (日本) ZEON CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：渡邊真司 WATANABE, MASASHI (JP)；堅田有信 KATADA, ARINOBU (JP)

(74)代理人：許世正

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：31 項 圖式數：2 共 130 頁

(54)名稱

含空心粒子之彈性體組成物及其製造方法

(57)摘要

提供在成形工序中維持高的尺寸穩定性且由空心粒子所賦予之特性或功能不易損壞之含空心粒子之彈性體組成物，以及用以製造該彈性體組成物的在混練工序中空心粒子不易毀損、空隙殘存率穩定且由空心粒子所賦予之特性或功能不易損壞的製造方法。本揭露之含空心粒子之彈性體組成物係「包含基材彈性體與具有包含特定樹脂之殼體的空心粒子且透過動態黏彈性量測獲得之在 60°C 下之儲存彈性模數 G' 為 2.5 MPa 以下」的組成物，依循指定試驗法使用該組成物製作片狀成形體而量測到的空隙殘存率為 80% 以上。並且，本揭露之製造方法將「包含基材彈性體與具有包含特定樹脂之殼體的空心粒子且透過動態黏彈性量測獲得之在 60°C 下之儲存彈性模數 G' 為 2.5 MPa 以下」的原料混合物使用密閉式混練機在儲存彈性模數 G' 成為 2.5 MPa 以下的溫度下進行預混練後直接，或者預混練後進一步在儲存彈性模數 G' 成為 2.5 MPa 以下的溫度下預熱後，在儲存彈性模數 G' 成為 2.5 MPa 以下的溫度下混練。

To provide an elastomer composition containing hollow particles, which is configured to maintain high dimensional stability in a molding process and which is less likely to deteriorate its properties or functions imparted by the hollow particles, and a production method thereof, in which the hollow particles are resistant to collapse and have a stable void remaining ratio in a kneading process of the production method, and in which the properties or functions imparted by the hollow particles are less likely to deteriorate. The elastomer composition containing the hollow particles according to the present disclosure is a composition comprising a base material elastomer and hollow particles, which comprise a shell containing a specific resin, and having a storage modulus G' at 60°C of 2.5 MPa or less, which is obtained by dynamic viscoelasticity measurement, wherein a void remaining ratio is 80% or more, which is obtained by producing and measuring a sheet-shaped molded body by use of the composition according to a predetermined test method. In the production method of the present disclosure, a raw material mixture comprising a base material elastomer and hollow particles, which comprise a shell containing a specific resin, and having a storage modulus G' at 60°C of 2.5 MPa or less, which is obtained by dynamic viscoelasticity measurement, is pre-kneaded by use of an closed type kneader at a temperature at which the storage modulus G' becomes 2.5 MPa or less, and just after the pre-kneading or after the raw material mixture is further pre-heated at a temperature

at which the storage modulus G' becomes 2.5 MPa or less following the pre-kneading, the raw material mixture is kneaded at a temperature at which the storage modulus G' becomes 2.5 MPa or less.

【發明摘要】

【中文發明名稱】 含空心粒子之彈性體組成物及其製造方法

【英文發明名稱】 ELASTOMER COMPOSITION CONTAINING
HOLLOW PARTICLES AND PRODUCTION
METHOD THEREOF

【中文】

提供在成形工序中維持高的尺寸穩定性且由空心粒子所賦予之特性或功能不易損壞之含空心粒子之彈性體組成物，以及用以製造該彈性體組成物的在混練工序中空心粒子不易毀損、空隙殘存率穩定且由空心粒子所賦予之特性或功能不易損壞的製造方法。本揭露之含空心粒子之彈性體組成物係「包含基材彈性體與具有包含特定樹脂之殼體的空心粒子且透過動態黏彈性量測獲得之在 60°C 下之儲存彈性模數 G' 為 2.5 MPa 以下」的組成物，依循指定試驗法使用該組成物製作片狀成形體而量測到的空隙殘存率為 80% 以上。並且，本揭露之製造方法將「包含基材彈性體與具有包含特定樹脂之殼體的空心粒子且透過動態黏彈性量測獲得之在 60°C 下之儲存彈性模數 G' 為 2.5 MPa 以下」的原料混合物使用密閉式混練機在儲存彈性模數 G' 成為 2.5 MPa 以下的溫度下進行預混練後直接，或者預混練後進一步在儲存彈性模數 G' 成為 2.5 MPa 以下的溫度下預熱後，在儲存彈性模數 G' 成為 2.5 MPa 以下的溫度下混練。

220165TW(2023TWP4705)

第 1 頁，共 3 頁（發明摘要）

【英文】

To provide an elastomer composition containing hollow particles, which is configured to maintain high dimensional stability in a molding process and which is less likely to deteriorate its properties or functions imparted by the hollow particles, and a production method thereof, in which the hollow particles are resistant to collapse and have a stable void remaining ratio in a kneading process of the production method, and in which the properties or functions imparted by the hollow particles are less likely to deteriorate. The elastomer composition containing the hollow particles according to the present disclosure is a composition comprising a base material elastomer and hollow particles, which comprise a shell containing a specific resin, and having a storage modulus G' at 60°C of 2.5 MPa or less, which is obtained by dynamic viscoelasticity measurement, wherein a void remaining ratio is 80% or more, which is obtained by producing and measuring a sheet-shaped molded body by use of the composition according to a predetermined test method. In the production method of the present disclosure, a raw material mixture comprising a base material elastomer and hollow particles, which comprise a shell containing a specific resin, and having a storage modulus G' at 60°C of 2.5 MPa or less, which is obtained by dynamic viscoelasticity measurement, is pre-kneaded by use of an closed type kneader at a temperature at which the storage modulus G' becomes 2.5 MPa or less, and just after the pre-kneading or after the raw material mixture is further pre-heated at a temperature at which the storage modulus G' becomes 2.5 MPa or less following the pre-kneading, the raw material mixture is kneaded at a temperature at which the

220165TW(2023TWP4705)

storage modulus G' becomes 2.5 MPa or less.

【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】 含空心粒子之彈性體組成物及其製造方法

【英文發明名稱】 ELASTOMER COMPOSITION CONTAINING
HOLLOW PARTICLES AND PRODUCTION
METHOD THEREOF

【技術領域】

【0001】 本揭露係關於含有空心粒子的彈性體組成物及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 彈性體產品著眼於以橡膠為代表之彈性體素材的橡膠狀彈性或柔軟性，在廣泛的領域使用於衝擊吸收材、流體屏蔽墊料、管等各式各樣的用途。一般而言，將「於基材彈性體因應用途而混合有必要之成分」的彈性體組成物在熔融狀態下混練，透過擠製成形、壓縮成形等方法來成形同時將基材彈性體交聯，藉此可獲得零件、塗膜、填充用尖口材等各式各樣之型態的彈性體產品。

【0003】 作為將彈性體產品輕量化的方法，已知有「於基材彈性體中混合發泡劑，於成形工序中藉由加熱使之發泡，做成發泡彈性體成形體」的方法。專利文獻 1 記載有：以提供能夠製造尺寸穩定性優異、表面性良好且有效輕量化之橡膠產品的硫化成形用橡膠組成物為目的，作為得達成該目的之手段，使用於在 100℃ 下具有特定之慕尼黑黏度的基材橡膠混合有空心粒子的硫化成形用

220165TW(2023TWP4705)

橡膠組成物，所述空心粒子係由「由熱塑性樹脂而成之外殼」與「內包於其且會因加熱而汽化之發泡劑」所構成且潛在膨脹率為20～80%。

【0004】 然而，於基材彈性體中混合發泡劑以製造發泡彈性體成形體的方法由於透過發泡形成之氣孔的尺寸控制不易，故所獲得之彈性體產品的尺寸穩定性並不佳。上述專利文獻 1 之方法以獲得尺寸穩定性優異的發泡彈性體成形體一事為技術課題之一，而尋求進一步之尺寸穩定性的提升。

【0005】 作為於成形體內導入多個微細氣孔以賦予輕量化、隔熱化、不透明化等特性或功能的方法，已知使用使基材樹脂含有空心粒子而成的成形材料（專利文獻 2 及 3）。使基材樹脂中含有空心粒子而成的成形材料由於成形材料所包含之空心粒子的空洞會成為氣孔，故完全無需透過發泡形成之氣孔的尺寸控制。

【0006】 『專利文獻』

《專利文獻 1》：日本專利第 6116787 號

《專利文獻 2》：國際專利公開第 2020/261926 號

《專利文獻 3》：國際專利公開第 2021/112110 號

【發明內容】

【0007】 使基材彈性體中含有空心粒子而成的成形材料，尋求於成形時空心粒子不易毀損，維持高的尺寸穩定性，由空心粒子所賦予之特性或功能不易損壞。

【0008】 並且，為了製造使基材彈性體中含有空心粒子而成的成形材料，尋求於將包含基材彈性體及空心粒子的原料混合物混練時，空心粒子不易毀損。尤其，在於基材彈性體中混合空心粒子的情況下，由於會進行如輥混練般之剪力強的混練作為收尾混練，故與在於彈性體以外之基材樹脂中混合空心粒子來混練的情形相比會產生高的剪力，於混練中空心粒子易於毀損。

【0009】 本揭露係鑑於上述問題而完成者，其目的在於提供在成形工序中空心粒子不易毀損、維持高的尺寸穩定性且由空心粒子所賦予之特性或功能不易損壞的含空心粒子之彈性體組成物。

【0010】 並且，本揭露之目的在於提供在將含有基材彈性體及空心粒子之原料混合物混練的工序中空心粒子不易毀損、混練後之空隙殘存率穩定且由空心粒子所賦予之特性或功能不會因混練而損壞之含空心粒子之彈性體組成物的製造方法。

【0011】 本揭露提供一種含空心粒子之彈性體組成物，其係至少包含基材彈性體與空心粒子且

透過動態黏彈性量測獲得之在 60°C 下之儲存彈性模數 G' 為 2.5 MPa 以下的組成物，

前述空心粒子係具備包含樹脂之殼體及由該殼體包圍之空心部且該殼體含有聚合物作為前述樹脂的空心粒子，所述聚合物於

所有單體單元 100 質量份中包含 50 質量份以上之交聯性單體單元；其中

使用該組成物依循下述含空心粒子之彈性體成形體之空隙殘存率的量測方法製作片狀成形體而量測到的空隙殘存率為 80% 以上。

〔含空心粒子之彈性體成形體之空隙殘存率的量測方法〕

將含空心粒子之彈性體組成物透過 120°C 之熱壓機以 1 MPa 以下的壓力加壓成形，藉此製作片狀之含空心粒子之彈性體成形體。

量測所獲得之彈性體成形體的比重，依循下述式 (D) 計算彈性體成形體內之空心粒子的空隙殘存率。

$$\text{空隙殘存率 (\%)} = [(c-a) / (c-b)] \times 100 \quad \text{式 (D)}$$

a：加壓後之片狀成形體的比重；

b：假設為維持空隙之成形體的比重（計算值）；

c：假設為全部空心粒子毀損之成形體的比重（計算值）

【0012】 並且，本揭露提供一種含空心粒子之彈性體組成物的製造方法，其係至少包含基材彈性體與空心粒子之含空心粒子之彈性體組成物的製造方法，其中

準備至少包含基材彈性體與空心粒子且透過於摻合成分的均勻化處理後進行之動態黏彈性量測獲得之在 60°C 下之儲存彈性模數 G' 為 2.5 MPa 以下的原料混合物，所述空心粒子具備包含樹

脂之殼體及由該殼體包圍之空心部且該殼體含有聚合物作為前述樹脂，所述聚合物於所有單體單元 100 質量份中包含 50 質量份以上之交聯性單體單元；

將前述原料混合物使用密閉式混練機在透過於前述均勻化處理後進行之動態黏彈性量測獲得之儲存彈性模數 G' 成為 2.5 MPa 以下的溫度下進行預混練；

將該原料混合物於進行預混練後直接或者在透過於前述均勻化處理後進行之動態黏彈性量測獲得之儲存彈性模數 G' 成為 2.5 MPa 以下的溫度下進行預熱後，在透過於前述均勻化處理後進行之動態黏彈性量測獲得之儲存彈性模數 G' 成為 2.5 MPa 以下的溫度下混練。

【0013】 本揭露之含空心粒子之彈性體組成物由於含有強度因由包含交聯性單體單元之含有比例高的聚合物之樹脂而成的殼體而提高且即使在高溫環境下強度亦受惠於交聯結構而不會下降的空心粒子，故在成形工序中空心粒子不易毀損，維持高的尺寸穩定性，由空心粒子所賦予之特性或功能不易損壞。

【0014】 因此，根據本揭露之含空心粒子之彈性體組成物，可獲得具有高的尺寸穩定性且具有優異之特性或功能的含空心粒子成形體。

【0015】 並且，本揭露之含空心粒子之彈性體組成物的製造方法使用強度因由包含交聯性單體單元之含有比例高的聚合物之

樹脂而成的殼體而提高且即使在高溫環境下強度亦受惠於交聯結構而不會下降的空心粒子，再者，將含有基材彈性體及空心粒子之原料混合物在 60°C 下之儲存彈性模數 G' 做成 2.5 MPa 以下且在使用原料混合物的儲存彈性模數 G' 成為 2.5 MPa 以下的溫度下進行預混練及收尾混練，藉此可壓低於混練時在原料混合物之內部施加於空心粒子的內壓或剪力等負荷。

【0016】 因此，根據本揭露之製造方法，由於在混練工序中空心粒子不易毀損，空隙殘存率穩定，由空心粒子所賦予之特性或功能不易損壞，故可獲得具有優異之特性或功能的含空心粒子之彈性體組成物。

【圖式簡單說明】

【0017】 〈圖 1〉係說明在本揭露中使用之空心粒子的製造方法之一例的圖。

【0018】 〈圖 2〉係繪示在懸浮工序中之懸浮液之一實施型態的示意圖。

【實施方式】

【0019】 在使用含空心粒子之彈性體組成物來成形的情況下，空心粒子有可能會因成形時之加壓／加熱而毀損。

【0020】 並且，為了製造含空心粒子之彈性體組成物，於將包含基材彈性體及空心粒子的原料混合物混練時，空心粒子有可能會毀損。尤其，在於基材彈性體中混合空心粒子的情況下，由於

與在於彈性體以外之基材樹脂中混合空心粒子的情形相比會產生高的剪力，故於混練中空心粒子易於毀損。

【0021】 尤其，在使用空隙率大的空心粒子的情況下，由於一般空心粒子的殼體厚度薄或者粒徑大，故更易於毀損。

【0022】 本揭露之研究者發現在將具有「由含有包含一定量以上之交聯性單體單元之聚合物的樹脂而成」之殼體的空心粒子摻合於基材彈性體中而成之彈性體組成物在 60°C 下之儲存彈性模數 G' 為 2.5 MPa 以下的情況下，由於在使用該彈性體組成物來成形時空心粒子不易毀損，故可維持存在於所獲得之彈性體成形體的內部之空心粒子的空隙率，由空心粒子所賦予之特性或功能不易損壞。

【0023】 並且，本揭露之研究者發現在對將具有「由含有包含一定量以上之交聯性單體單元之聚合物的樹脂而成」之殼體的空心粒子摻合於基材彈性體中而成之原料混合物進行均勻化處理後量測到之在 60°C 下之儲存彈性模數 G' 為 2.5 MPa 以下的情況下，可維持存在於將該原料混合物混練而獲得之彈性體組成物的內部之空心粒子的空隙率，由空心粒子所賦予之特性或功能不易損壞。

【0024】 本揭露係依據上述見解而完成者。

【0025】 本揭露之含空心粒子之彈性體組成物之特徵在於：其係至少包含基材彈性體與空心粒子且

透過動態黏彈性量測獲得之在 60°C 下之儲存彈性模數 G' 為 2.5 MPa 以下的組成物，

前述空心粒子係具備包含樹脂之殼體及由該殼體包圍之空心部且該殼體含有聚合物作為前述樹脂的空心粒子，所述聚合物於所有單體單元 100 質量份中包含 50 質量份以上之交聯性單體單元；其中

使用該組成物依循下述含空心粒子之彈性體成形體之空隙殘存率的量測方法製作片狀成形體而量測到的空隙殘存率為 80% 以上。

〔含空心粒子之彈性體成形體之空隙殘存率的量測方法〕

將含空心粒子之彈性體組成物透過 120°C 之熱壓機以 1 MPa 以下的壓力加壓成形，藉此製作片狀之含空心粒子之彈性體成形體。

量測所獲得之彈性體成形體的比重，依循下述式 (D) 計算彈性體成形體內之空心粒子的空隙殘存率。

$$\text{空隙殘存率 (\%)} = [(c-a) / (c-b)] \times 100 \quad \text{式 (D)}$$

a：加壓後之片狀成形體的比重；

b：假設為維持空隙之成形體的比重（計算值）；

c：假設為全部空心粒子毀損之成形體的比重（計算值）

【0026】 本揭露之含空心粒子之彈性體組成物的製造方法係製造前述含空心粒子之彈性體組成物的方法，其特徵在於：

準備至少包含基材彈性體與空心粒子且透過於摻合成分的均勻化處理後進行之動態黏彈性量測獲得之在 60°C 下之儲存彈性模數 G' 為 2.5 MPa 以下的原料混合物，所述空心粒子具備包含樹脂之殼體及由該殼體包圍之空心部且該殼體含有聚合物作為前述樹脂，所述聚合物於所有單體單元 100 質量份中包含 50 質量份以上之交聯性單體單元；

將前述原料混合物使用密閉式混練機在透過於前述均勻化處理後進行之動態黏彈性量測獲得之儲存彈性模數 G' 成為 2.5 MPa 以下的溫度下進行預混練；

將該原料混合物於進行預混練後直接或者在透過於前述均勻化處理後進行之動態黏彈性量測獲得之儲存彈性模數 G' 成為 2.5 MPa 以下的溫度下進行預熱後，在透過於前述均勻化處理後進行之動態黏彈性量測獲得之儲存彈性模數 G' 成為 2.5 MPa 以下的溫度下混練。

【0027】 以下說明本揭露之含空心粒子之彈性體組成物、其製造方法及彈性體成形體的製造方法。

【0028】 在本揭露中，所謂在數值範圍中之「 $\sim$ 」意謂包含其前後所記載之數值作為下限值及上限值。

【0029】 並且，在本揭露中，所謂（甲基）丙烯酸酯表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯之各者，所謂（甲基）丙烯酸表示丙烯酸及甲基丙烯酸之各者，所謂（甲基）丙烯醯基表示丙烯醯基及甲基

丙烯醯基之各者。

【0030】 並且，在本揭露中，所謂聚合性單體係具有能夠加成聚合之官能基（在本揭露中，有時單純稱為聚合性官能基）的化合物。在本揭露中，作為聚合性單體，一般使用具有乙烯性不飽和鍵作為能夠加成聚合之官能基的化合物。

【0031】 在本揭露中，將僅具有 1 個聚合性官能基的聚合性單體稱為非交聯性單體，將具有 2 個以上之聚合性官能基的聚合性單體稱為交聯性單體。交聯性單體係藉由聚合反應於樹脂中形成交聯鍵的聚合性單體。

【0032】 [含空心粒子之彈性體組成物]

【0033】 本揭露之含空心粒子之彈性體組成物係用以透過擠製成形、壓縮成形等熔融成形法來製造彈性體製部件、與其他材質之零件一體成形的彈性體部件、被膜、填充用尖口材等彈性體成形體的成形材料。

【0034】 本揭露之含空心粒子之彈性體組成物藉由含有空心粒子，可將例如輕量化、隔熱化、低介電常數化、光反射／散射化、抗菌劑等功能性成分的載持等多種特性賦予彈性體成形體。因此，作為使用該彈性體組成物而製造之彈性體成形體的用途，可列舉例如：使用於汽車、電氣、電子、建築、航空、航太等各種領域之光反射材、隔熱材、隔音材及低介電體等部件；要求隔熱性、緩衝性（cushioning property）、光反射性或抗菌性等的表

面塗覆材或底部塗覆材；運動鞋或涼鞋等鞋履的緩衝材（cushion）；家電零件；自行車零件；文具；工具；3D 列印機的含空心粒子線材（filament）；複合微球泡材製的浮力材等。

【0035】 本揭露之含空心粒子之彈性體組成物由於使用業已成形為空心形狀的空心粒子而不含用以將彈性體成形體做成多孔質的發泡劑，故不會發生起因於發泡劑的發泡之彈性體成形體的尺寸變動。

【0036】 並且，本揭露之含空心粒子之彈性體組成物由於含有強度因由包含交聯性單體單元之含有比例高的聚合物之樹脂而成的殼體而提高且即使在高溫環境下強度亦受惠於交聯結構而不會下降的空心粒子，故在成形工序中空心粒子不易毀損，維持高的尺寸穩定性，由空心粒子所賦予之特性或功能不易損壞。

【0037】 因此，根據本揭露之含空心粒子之彈性體組成物，可獲得具有高的尺寸穩定性且具有優異之特性或功能的含空心粒子成形體。

【0038】 〔儲存彈性模數〕

【0039】 本揭露之含空心粒子之彈性體組成物，就減輕在含空心粒子之彈性體組成物的混練時之在該彈性體組成物內之空心粒子之毀損的觀點而言，以透過動態黏彈性量測獲得之在 60℃ 下之儲存彈性模數為 2.5 MPa 以下一事為特徵，以 1.7 MPa 以下為佳。

【0040】 並且，儲存彈性模數 G' 的下限並不特別受限，但為了維持由彈性體組成物所獲得之成形體的硬度，以 0.5 MPa 以上為佳，以 0.8 MPa 以上為更佳。

【0041】 含空心粒子之彈性體組成物在 60℃ 下之儲存彈性模數可由透過含空心粒子之彈性體組成物的動態黏彈性量測獲得之儲存彈性模數的溫度相依曲線來界定。在本揭露中，可適當實施應用於樹脂之動態黏彈性量測的一般方法，舉例而言，可透過以下方法來進行。

【0042】 [動態黏彈性量測的方法]

【0043】 動態黏彈性量測使用型號名 HAAKE MARS III (Thermo Fisher Scientific 公司製) 或旋轉平板型流變儀 (型號名 ARES-G2, TA Instruments 公司製) 等量測裝置，使用平行板或交叉影線板 (cross hatch plate)，在下述條件下進行。

【0044】 〈 量測條件 〉

頻率：1 Hz

幾何形狀：平行板或交叉影線板 (20 mm $\varnothing$)

樣本集：使試片 (2~4 mm 厚) 熔接於做成設定溫度 170℃ 之 20 mm $\varnothing$ 板之後，設置於動態黏彈性量測裝置，使之自 170℃ 以 5℃/min 降溫至室溫 (例如 25℃)，同時量測 150℃~室溫的儲存彈性模數 G' (單位：MPa)。

降溫速度：5℃/分鐘

溫度範圍：150°C至室溫

應變：0.001

間隙：1.5 mm

試片，舉例而言，可使用本揭露之含空心粒子之彈性體組成物利用 160°C的壓機製作 2 mm 厚的片體，利用衝壓成形機衝壓成形為 20 mm $\varnothing$ 的形狀來製作。

【0045】 [調節儲存彈性模數的方法]

【0046】 含空心粒子之彈性體組成物在 60°C下之透過動態黏彈性量測獲得之儲存彈性模數 G' 可藉由使塑化劑的添加量、空心粒子的添加量、空心粒子的粒徑、空心粒子的表面組成、空心粒子以外之有機或無機微粒子的種類（例如碳或矽石等）或添加量等要素之一個或二個以上變化來調節。上述要素之中，尤其，塑化劑的添加量及空心粒子的添加量可能成為儲存彈性模數 G' 的重大變動要素。

【0047】 藉由使塑化劑的添加量增多，可使含空心粒子之彈性體組成物的儲存彈性模數 G' 縮小，藉由使塑化劑的添加量減少，可使含空心粒子之彈性體組成物的儲存彈性模數 G' 增大。塑化劑的添加量為了將含空心粒子之彈性體組成物之透過動態黏彈性量測獲得之儲存彈性模數 G' 調節於 2.5 MPa 以下，相對於基材彈性體 100 質量份，通常在 35~100 質量份的範圍適當增減，以 45~90 質量份為佳。

【0048】 並且，藉由使空心粒子的添加量增多，可使含空心粒子之彈性體組成物的儲存彈性模數 G' 增大，藉由使空心粒子的添加量減少，可使含空心粒子之彈性體組成物的儲存彈性模數 G' 縮小。空心粒子的添加量為了將含空心粒子之彈性體組成物之透過動態黏彈性量測獲得之儲存彈性模數 G' 調節於 2.5 MPa 以下，同時考量與對於輕量化、隔熱化、緩衝性等空心粒子之目標的貢獻之平衡，相對於基材彈性體 100 質量份，通常在 5~80 質量份的範圍適當增減。

【0049】 [基材彈性體]

【0050】 作為基材，可使用彈性體，亦即可使用具有橡膠狀彈性的聚合物。作為彈性體並不特別限定，但可列舉例如：橡膠、熱塑性彈性體等。

【0051】 作為橡膠，可使用例如：天然橡膠、異戊二烯橡膠、丁二烯橡膠（BR）、苯乙烯丁二烯橡膠（SBR）、氯丁橡膠、丙稀腈丁二烯橡膠、乙烯- α -烯烴共聚物橡膠、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物（EPDM）等乙烯- α -烯烴-非共軛二烯共聚物橡膠、鹵乙烯- α -烯烴-非共軛二烯共聚物橡膠、磺化乙烯- α -烯烴-非共軛二烯共聚物橡膠、順丁烯二酸化乙烯- α -烯烴-非共軛二烯共聚物橡膠、丁基橡膠、異丁烯異戊二烯橡膠、腈橡膠、氯化腈橡膠、胺甲酸酯橡膠、矽橡膠、氯磺化聚乙烯橡膠、氯化聚乙烯橡膠、丙烯酸橡膠、表氯醇橡膠、氟橡膠、多硫橡膠、環氧丙

烷橡膠等。

【0052】 並且，所謂熱塑性彈性體，一般係具有在常溫(25℃)下表現橡膠狀彈性且在高溫下可塑化而成形這樣的性質者。作為熱塑性彈性體，可使用從以前就使用作為成形用樹脂的熱塑性彈性聚合物，可列舉例如：胺甲酸酯系彈性體、苯乙烯系彈性體、烯烴系彈性體、醯胺系彈性體及酯系彈性體等。

【0053】 此等基材彈性體可使用 1 種或併用 2 種以上。基材彈性體以包含選自乙烯— α -烯烴—非共軛二烯共聚物橡膠、丁二烯橡膠、苯乙烯丁二烯橡膠、天然橡膠、異戊二烯橡膠、腈橡膠、氫化腈橡膠、丁基橡膠、氟橡膠、矽橡膠、丙烯腈丁二烯橡膠、氯平橡膠、丙烯酸橡膠、氯磺化聚乙烯橡膠、氯化聚乙烯橡膠、胺甲酸酯橡膠、異丁烯異戊二烯橡膠、多硫橡膠、環氧丙烷橡膠及表氯醇橡膠之至少 1 種為佳，以包含選自乙烯— α -烯烴—非共軛二烯共聚物橡膠、丁二烯橡膠、苯乙烯丁二烯橡膠、天然橡膠、異戊二烯橡膠及丙烯酸橡膠之至少 1 種為較佳，以包含選自乙烯— α -烯烴—非共軛二烯共聚物橡膠、丁二烯橡膠及苯乙烯丁二烯橡膠之至少 1 種為更佳，以包含乙烯— α -烯烴—非共軛二烯共聚物橡膠更為較佳。

【0054】 乙烯— α -烯烴—非共軛二烯共聚物橡膠係乙烯、 α -烯烴與非共軛二烯的雜亂共聚物。作為 α -烯烴，可列舉：丙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、

1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一烯、1-十二烯等。此等之中，以丙烯、1-己烯、1-辛烯為佳，以丙烯為尤佳。此等 α -烯烴可使用 1 種或併用 2 種以上。乙烯與 α -烯烴的莫耳比（乙烯／ α -烯烴）並無特別限定，但以 40／60～95／5 為佳，以 50／50～85／15 為較佳，以 60／40～80／20 為更佳。

【0055】 作為非共軛二烯，可列舉：1,4-己二烯、3-甲基-1,4-己二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯、5-亞乙基-2-降萜烯、5-亞異丙基-2-降萜烯、5-異丁烯基-2-降萜烯、環戊二烯、雙環戊二烯、降萜二烯等。此等之中，以 5-亞乙基-2-降萜烯、雙環戊二烯為佳。此等非共軛二烯可使用 1 種或併用 2 種以上。

【0056】 作為丁二烯橡膠（BR），可列舉：低順式 BR、高順式 BR、高反式 BR 等。並且，作為丁二烯橡膠，亦可使用已導入含氮原子官能基、含矽原子官能基、含氧原子官能基等的改質 BR。

【0057】 作為苯乙烯丁二烯橡膠（SBR），可列舉：溶液聚合 SBR、乳化聚合 SBR 等。並且，作為苯乙烯丁二烯橡膠，亦可使用酸改質 SBR。作為酸改質 SBR 的市售品，可列舉：商品名 Nipol LX206（日本瑞翁股份有限公司製）、商品名 Nipol LX209（同公司製）、商品名 BM-430B（同公司製）、商品名 BM-451B（同公司製）。

【0058】 在使用選自乙烯— α -烯烴—非共軛二烯共聚物橡膠、丁二烯橡膠及苯乙烯丁二烯橡膠之至少 1 種作為基材彈性體

之至少一部分的情況下，在基材彈性體整體中選自乙烯— α -烯烴—非共軛二烯共聚物橡膠、丁二烯橡膠及苯乙烯丁二烯橡膠的橡膠所占之質量比例以 50 質量%以上為佳，以 70 質量%以上為較佳，以 90 質量%以上為更佳。在基材彈性體整體中選自乙烯— α -烯烴—非共軛二烯共聚物橡膠、丁二烯橡膠及苯乙烯丁二烯橡膠的橡膠所占之質量比例之良佳上限為 100 質量%。

【0059】 在基材彈性體整體中乙烯— α -烯烴—非共軛二烯共聚物橡膠所占之質量比例以 50 質量%以上為佳，以 70 質量%以上為較佳，以 90 質量%以上為更佳。在基材彈性體整體中乙烯— α -烯烴—非共軛二烯共聚物橡膠所占之質量比例之良佳上限為 100 質量%。

【0060】 基材彈性體的碘價並無特別限定，但以 5～50 g/100g 為佳，以 10～40 g/100g 為較佳，以 15～30 g/100g 為更佳。若基材彈性體的碘價位於上述範圍內，則可獲得交聯效率高的彈性體組成物，可獲得可提供耐壓縮永久應變性優異並且耐環境劣化性優異之硫化彈性體產品的彈性體組成物。

【0061】 在基材彈性體包含如苯乙烯丁二烯橡膠或苯乙烯系熱塑性彈性體般之具有苯乙烯單體單元之彈性體的情況下，藉由改變基材彈性體中之苯乙烯單體單元的含量，可調節本揭露之彈性體組成物的剛性。然而，在基材彈性體中之苯乙烯單體單元的含量過多的情況下，由於將彈性體組成物及其原料混合物熔融混

練時之剛性亦變高，故有可能使熔融混練時之儲存彈性模數 G' 充分降低一事變得困難。緣此，基材彈性體所包含之苯乙烯單體單元的含有比例以基材彈性體總質量的 0 質量%以上且 60 質量%以下為佳，以 0 質量%以上且 50 質量%以下為較佳。

【0062】 就使由本揭露之彈性體組成物所製造之成形體的尺寸穩定性及表面性狀優化的觀點而言，前述基材彈性體遵循 JIS K6300 量測到的慕尼黏度 ($ML(1+4)100^{\circ}C$) 以 20 以上且 75 以下為佳，以 20 以上且 60 以下為較佳，以 20 以上且 55 以下為更佳。

【0063】 在慕尼黏度相關之上述表現「 $ML(1+4)100^{\circ}C$ 」中，「M」意謂慕尼單位，「L」意謂轉子形狀為 L 型，「1+4」意謂預熱時間為 1 分鐘且轉子旋轉時間為 4 分鐘，「 $100^{\circ}C$ 」意謂量測溫度為 $100^{\circ}C$ 。

【0064】 [空心粒子]

【0065】 在本揭露中使用之空心粒子係具備含有樹脂之殼體（外殼）與由該殼體包圍之空心部的粒子。

【0066】 在本揭露中，空心部係自透過樹脂材料形成之空心粒子的殼體明確區分出之空洞狀的空間。空心粒子的殼體亦可具有多孔結構，但在此情況下，空心部具有可與於多孔結構內均勻分散之多個微小的空間明確區分的大小。本揭露之空心粒子就耐壓性等的觀點而言，以具備密實的殼體為佳。

【0067】 空心粒子所具有之空心部，舉例而言，可藉由粒子截面的 SEM 觀察等或者藉由對粒子直接進行 TEM 觀察等來確認。

【0068】 並且，本揭露之空心粒子所具有之空心部亦可充滿空氣等氣體，亦可為真空或減壓狀態，亦可含有溶劑。

【0069】 在本揭露中使用之空心粒子由於強度會因由包含交聯性單體單元之含有比例高的聚合物之樹脂而成的殼體而提高且即使在高溫環境下強度亦受惠於交聯結構而不會下降，故耐壓性優異，於與其他材料的混練時及混練後的成形時不易毀損，在添加至成形體的情況下，賦予輕量化、隔熱、隔音、阻尼、光散射等多種效果，並且作為另一用途，由於作為可將香料、藥品、農藥、墨水成分等有用成分透過浸漬處理、減壓或加壓浸漬處理等手段封入至空心內部的密封材之效果優異，故合適使用作為成形體用添加劑。並且，由於在本揭露中使用之空心粒子即使經過混練或射出成形等會施加外壓或剪力等負荷的製程亦不易毀損，空隙率不易下降，故尤其合適使用作為經過施加負荷的製程而獲得之成形體用的添加劑。

【0070】 在本揭露中使用之空心粒子的空隙率以 50%以上為佳，以 60%以上為較佳，以 65%以上為更佳。藉由空隙率為上述下限值以上，輕量性、耐熱性、隔熱性及介電特性等特性亦優異。空心粒子之空隙率的上限並不特別受限，但就抑制空心粒子之耐壓性的下降這點而言，以 90%以下為佳，以 85%以下為較佳，以

80%以下為更佳。

【0071】 空心粒子的空隙率係由空心粒子的表觀密度 D_1 及真密度 D_0 計算。

【0072】 空心粒子之表觀密度 D_1 的量測法係如同以下。首先，於容量 100 cm^3 之容量瓶填充約 30 cm^3 的空心粒子，精確秤量所填充之空心粒子的質量。其次，於填充有空心粒子之容量瓶將異丙醇精確充滿至標示容量 100 cm^3 的標線，同時注意不要讓氣泡進入。精確秤量加入至容量瓶之異丙醇的質量，依據下述式（I）計算空心粒子的表觀密度 D_1 （ g/cm^3 ）。

【0073】 式（I）：

表觀密度 $D_1 = (\text{空心粒子的質量}) / [100 - (\text{異丙醇的質量}) \div (\text{在量測溫度下之異丙醇的比重})]$

【0074】 表觀密度 D_1 相當於在空心部視為空心粒子之一部分的情形中之空心粒子整體的比重。

【0075】 空心粒子之真密度 D_0 的量測法係如同以下。預先粉碎空心粒子之後，於容量 100 cm^3 之容量瓶填充約 10 g 之空心粒子的碎片，精確秤量所填充之碎片的質量。隨後，比照上述表觀密度的量測將異丙醇加入至容量瓶，精確秤量異丙醇的質量，依據下述式（II）計算空心粒子的真密度 D_0 （ g/cm^3 ）。

【0076】 式（II）：

真密度 $D_0 = (\text{空心粒子之碎片的質量}) / [100 - (\text{異丙醇的質量}) \div (\text{在量測溫度下之異丙醇的比重})]$

【0077】 真密度 D_0 相當於空心粒子之中僅殼體部分的比重。如由上述量測方法可明瞭，當要計算真密度 D_0 時，空心部不視為空心粒子的一部分。

【0078】 空心粒子的空隙率(%)藉由空心粒子的表觀密度 D_1 與真密度 D_0 透過下述式 (III) 來計算。

【0079】 式 (III)：

$$\text{空隙率}(\%) = 100 - (\text{表觀密度 } D_1 / \text{真密度 } D_0) \times 100$$

【0080】 空心粒子的毀損難易度可藉由依循下述加壓試驗法量測到的空隙殘存率來表示。

【0081】 [加壓試驗法]

【0082】 將聚丙烯樹脂：空心粒子的質量比為 90：10 之聚丙烯樹脂及空心粒子的混合物在 200℃下熔融並混合，放入熱壓機用模具進一步在 200℃下加熱 15 分鐘後攪拌，隨後放上設定成 80℃的熱壓機，將加熱至 80℃的壓缸放入至模具，在前述模具的表面溫度成為 140℃的時點上，以 15 MPa 加壓，之後，將前述混合物自前述模具取出，透過設定成 200℃的熱壓機以 1 MPa 以下的壓力加壓以成形為片狀。量測所獲得之片狀成形體的比重，依循下述式 (D) 計算空心粒子的空隙殘存率。

$$\text{空隙殘存率}(\%) = [(c-a) / (c-b)] \times 100 \quad \text{式 (D)}$$

式（D）中之記號的意義如下。

- a：加壓成形後之片狀成形體的比重；
- b：假設為維持空隙之成形體的比重（計算值）；
- c：假設為全部空心粒子毀損之成形體的比重（計算值）

【0083】 此外，加壓成形後之成形體的比重遵循 JIS K 7112 利用水中置換法來量測。

【0084】 所謂「假設為維持空隙之成形體」，意謂假設為「混合至聚丙烯樹脂之空心粒子在熱壓工序後之成形體中亦未毀損，而維持混合前之空隙率」的成形體。假設為維持空隙之成形體的比重 b 透過下述式（E）來計算。

$$b = 1 / [(P_A / P_G) + (R_A / R_G)] \qquad \text{式 (E)}$$

【0085】 在求出上述 b 的計算式中，P_A 表示空心粒子的添加量，P_G 表示空心粒子的比重，R_A 表示基材彈性體的添加量，R_G 表示基材彈性體的比重。

【0086】 假設為全部空心粒子毀損之成形體的比重 c 透過下述式（F）來計算。

$$c = \{ R_G \times R_A + [D_0 \times P_A \times (1 - P_V / 100)] \} / [R_A + P_A \times (1 - P_V / 100)] \qquad \text{式 (F)}$$

【0087】 在求出上述 c 的計算式中，R_A 表示基材彈性體的添加量，R_G 表示基材彈性體的比重，D₀ 表示空心粒子的真密度，P_A 表示空心粒子的添加量，P_V 表示空心粒子的空隙率（%）。

【0088】 作為使用於上述加壓試驗的聚丙烯樹脂，可使用在 230℃下之 MFR（熔體流動速率）為 10～30 g/min——良佳為 15～25 g/min——的聚丙烯樹脂。作為此種聚丙烯樹脂的市售品，可舉出例如日本聚丙烯公司製之產品名：NOVATEC-PP，等級：MA1B（在 230℃下之 MFR 為 21 g/min）等。

【0089】 上述空隙殘存率愈大，在含空心粒子之彈性體組成物的製造過程以及在使用含空心粒子之彈性體組成物來製造彈性體成形體的過程中空心粒子愈不易毀損，由空心粒子所賦予之效果愈可維持而不會減低，成形時之尺寸穩定性亦愈高。在空心粒子的毀損完全沒發生的情況下，空隙殘存率成為 100%。

【0090】 在本揭露中使用之空心粒子之利用上述試驗方法得到的空隙殘存率能夠達成 80%以上，亦能夠達成 100%。

【0091】 在本揭露中使用之空心粒子的體積平均粒徑，作為下限，以 5.0 μm 以上為佳，以 6.0 μm 以上為較佳，以 7.0 μm 以上為更佳，作為上限，以 40.0 μm 以下為佳，以 30.0 μm 以下為較佳，以 20.0 μm 以下為更佳。若空心粒子的體積平均粒徑為上述下限值以上，則易於兼顧高空隙率與優異的耐壓性，並且，由於空心粒子彼此的凝集性會變小，故可發揮優異的分散性。若空心粒子的體積平均粒徑為上述上限值以下，則殼體的均勻性易於上升，故易於獲得耐壓性優異的空心粒子。

【0092】 此外，本揭露之空心粒子的粒徑，舉例而言，可藉由

相對於聚合性單體與疏水性溶劑之合計質量的分散穩定劑之含量等來調節。

【0093】 在本揭露中使用之空心粒子之殼體的厚度並不特別受限，但就提升耐壓性這點而言，以 0.30 μm 以上為佳，以 0.40 μm 以上為較佳，以 0.50 μm 以上為更佳，以 0.60 μm 以上更為較佳，就提高空隙率這點而言，以 3.00 μm 以下為佳，以 2.00 μm 以下為較佳，以 1.50 μm 以下為更佳。

【0094】 此外，在本揭露中，空心粒子之殼體的厚度定為「使用空心粒子的體積平均粒徑 R 及空隙率透過下述式（1）計算空心粒子的內徑 r，使用該內徑 r 及體積平均粒徑 R 透過下述式（2）計算出」之值。

【0095】 式（1）：

$$4 \div 3\pi \times (R \div 2)^3 \times (\text{空隙率} \div 100) = 4 \div 3\pi \times (r \div 2)^3$$

【0096】 式（2）：

$$\text{殼體厚} = (R - r) \div 2$$

【0097】 此外，在上述式（1）中之空隙率係由百分率所示之數值。

【0098】 在本揭露中使用之空心粒子的粒度分布（體積平均粒徑（Dv）／個數平均粒徑（Dn）），舉例而言，亦可為 1.1 以上且 2.5 以下。藉由該粒度分布為 2.5 以下，可獲得壓縮強度特性及耐熱性在粒子間參差少的粒子。並且，藉由該粒度分布為 2.5

以下，舉例而言，可於製造添加有本揭露之空心粒子的片狀之成形體時製造厚度均勻的產品。

【0099】 空心粒子的體積平均粒徑（ D_v ）及個數平均粒徑（ D_n ），舉例而言，可藉由粒度分布量測裝置量測空心粒子的粒徑，分別計算其個數平均及體積平均，將所獲得之值定為此粒子的個數平均粒徑（ D_n ）及體積平均粒徑（ D_v ）。粒度分布定為將體積平均粒徑除以個數平均粒徑之值。

【0100】 在本揭露中使用之空心粒子的形狀只要於內部形成有空心部即不特別受限，可列舉例如：球形、橢球形、不定形等。此等之中，就製造的容易度及耐壓性等的觀點而言以球形為佳。

【0101】 本揭露所使用之空心粒子亦可具有 1 或 2 個以上的空心部，但就維持高空隙率與機械強度之良好的平衡這點而言，以僅具有 1 個或 2 個空心部者為佳，以僅具有 1 個空心部者為較佳。本揭露所使用之空心粒子的僅具有 1 個空心部之粒子的個數比例以 90% 以上為佳，以 95% 以上為較佳，以超過 95% 為更佳。

【0102】 並且，空心粒子所具備之殼體及在具有 2 個以上之空心部的情況下將相鄰的空心部隔開的隔牆亦可呈多孔狀，但就提升耐壓性這點而言，以密實為佳。

【0103】 在本揭露中使用之空心粒子的平均圓度亦可為 0.950～0.995。

【0104】 本揭露之空心粒子之形狀的圖像之一例係由薄的皮

膜而成且以氣體膨起的袋體，其剖面圖係如同圖 1 之（5）中之空心粒子 10。在此例中，於外側設置有 1 片薄的皮膜，其內部充滿氣體。

【0105】 此外，粒子形狀可透過例如 SEM 或 TEM 來確認。

【0106】 並且，本揭露之空心粒子的熱裂解起始溫度以 150～400℃為佳，以 200～350℃為較佳。熱裂解起始溫度位於上述範圍之空心粒子的耐熱性優異。

【0107】 所謂空心粒子的熱裂解起始溫度，意謂減少 5%質量時的溫度，可藉由 TG-DTA 裝置，在空氣氣體環境下，在空氣流量 230 mL／分鐘、升溫速度 10℃／分鐘的條件下量測。

【0108】 彈性體組成物中之空心粒子的含量並不特別受限，但通常相對於基材彈性體 100 質量份為 5～80 質量份。

【0109】 以下詳細說明在本揭露中使用之空心粒子的製造方法之一例。

【0110】 空心粒子可透過包含例如下述工序的製造方法來獲得：製備包含聚合性單體、疏水性溶劑、聚合起始劑、分散穩定劑及水系介質之混合液的工序；

藉由使前述混合液懸浮來製備含有前述聚合性單體、前述疏水性溶劑及前述聚合起始劑之單體組成物的液滴分散於前述水系介質中之懸浮液的工序；以及

藉由將前述懸浮液供於聚合反應來製備包含前驅物粒子之前驅物組成物的工序，所述前驅物粒子具有由包含樹脂之殼體包圍之空心部且將前述疏水性溶劑內包於前述空心部。

【0111】 上述製造方法係依循以下基本技術者：藉由使包含聚合性單體、疏水性溶劑、聚合起始劑、分散穩定劑及水系介質的混合液懸浮，來製備「具有聚合性單體與疏水性溶劑發生相分離、聚合性單體偏處於表面側、疏水性溶劑偏處於中心部的分布結構」的液滴分散於水系介質中而成的懸浮液，藉由將此懸浮液供於聚合反應來使液滴的表面固化，形成具有充滿疏水性溶劑之空心部的空心粒子。

【0112】 在上述基本技術中，可推測藉由調節聚合性單體的組成及疏水性溶劑的種類等，在分散於懸浮液中之單體組成物的液滴中，聚合性單體與疏水性溶劑會充分發生相分離，在將懸浮液供於聚合反應時，聚合性單體的聚合反應會均勻進行，藉此可形成組成及厚度等的均勻性優異的殼體。

【0113】 空心粒子的製造方法包含：製備混合液的工序、製備懸浮液的工序、將懸浮液供於聚合反應的工序，亦可更包含此等以外的工序。並且，只要技術上可行，可將上述各工序及其他附加的工序之 2 個或其以上作為一個工序同時進行，亦可更換順序來進行。舉例而言，亦可以一邊放入製備混合液的材料一邊同時進行懸浮這樣的方式在一個工序中同時進行混合液的製備與懸

浮。

【0114】 作為空心粒子的製造方法之良佳的一例，可舉出包含以下工序的製造方法。

(1) 混合液製備工序

製備包含聚合性單體、疏水性溶劑、聚合起始劑、分散穩定劑及水系介質之混合液的工序

(2) 懸浮工序

藉由使前述混合液懸浮來製備含有聚合性單體、疏水性溶劑及聚合起始劑之單體組成物的液滴分散於水系介質中之懸浮液的工序

(3) 聚合工序

藉由將前述懸浮液供於聚合反應來製備包含前驅物粒子之前驅物組成物的工序，所述前驅物粒子具有由包含樹脂之殼體包圍之空心部且將前述疏水性溶劑內包於前述空心部

(4) 固液分離工序

藉由將前述前驅物組成物固液分離以獲得將疏水性溶劑內包於空心部之前驅物粒子的工序

(5) 溶劑去除工序

將內包於透過前述固液分離工序獲得之前驅物粒子的疏水性溶劑去除以獲得空心粒子的工序

【0115】 此外，在本揭露中，有將空心部充滿疏水性溶劑的空

心粒子理解為空心部充滿氣體的空心粒子之中間產物而稱為「前驅物粒子」的情形。在本揭露中，所謂「前驅物組成物」意謂包含前驅物粒子的組成物。

【0116】 圖 1 係繪示本揭露之製造方法之一例的示意圖。圖 1 中之（1）～（5）對應上述各工序（1）～（5）。各圖之間的白箭號係指示各工序的順序者。此外，圖 1 止於用於說明的示意圖，本揭露之製造方法並不限於圖所示者。並且，本揭露之製造方法所使用之材料的結構、尺寸及形狀並不限於在此等圖中之各種材料的結構、尺寸及形狀。

【0117】 圖 1 之（1）係繪示在混合液製備工序中之混合液之一實施型態的剖面示意圖。如此圖所示，混合液包含水系介質 1 及分散於該水系介質 1 中的低極性材料 2。於此，所謂低極性材料 2 意謂極性低而不易與水系介質 1 互相摻混的材料。在本揭露中，低極性材料 2 包含聚合性單體、疏水性溶劑及聚合起始劑。

【0118】 圖 1 之（2）係繪示在懸浮工序中之懸浮液之一實施型態的剖面示意圖。懸浮液包含水系介質 1 及分散於該水系介質 1 中之單體組成物的液滴 8。單體組成物的液滴 8 包含聚合性單體、疏水性溶劑及聚合起始劑，但液滴內的分布並不均勻。單體組成物的液滴 8 具有以下結構：疏水性溶劑 4a 與包含聚合性單體之疏水性溶劑以外的材料 4b 發生相分離，疏水性溶劑 4a 偏處於中心部，疏水性溶劑以外的材料 4b 偏處於表面側，分散穩定劑

（圖未繪示）附著於表面。

【0119】 圖 1 之（3）係繪示透過聚合工序而獲得之包含將疏水性溶劑內包於空心部之前驅物粒子之前驅物組成物之一實施型態的剖面示意圖。該前驅物組成物包含水系介質 1 及分散於該水系介質 1 中之將疏水性溶劑 4a 內包於空心部的前驅物粒子 9。形成該前驅物粒子 9 之外表面的殼體 6 係藉由上述單體組成物的液滴 8 中之聚合性單體的聚合來形成者，包含該聚合性單體的聚合物作為樹脂。

【0120】 圖 1 之（4）係繪示固液分離工序後之前驅物粒子之一實施型態的剖面示意圖。此圖 1 之（4）繪示自上述圖 1 之（3）的狀態去除水系介質 1 的狀態。

【0121】 圖 1 之（5）係繪示溶劑去除工序後之空心粒子之一實施型態的剖面示意圖。此圖 1 之（5）繪示自上述圖 1 之（4）的狀態去除疏水性溶劑 4a 的狀態。藉由自前驅物粒子去除疏水性溶劑，可獲得於殼體 6 的內部具有充滿氣體之空心部 7 的空心粒子 10。

【0122】 以下依序說明上述 5 個工序及其他工序。

【0123】 （1）混合液製備工序

【0124】 本工序係製備包含聚合性單體、疏水性溶劑、聚合起始劑、分散穩定劑及水系介質之混合液的工序。混合液在不損及本揭露之效果的範圍中，亦可更含有其他材料。

【0125】 茲依（A）聚合性單體、（B）疏水性溶劑、（C）聚合起始劑、（D）分散穩定劑、（E）水系介質的順序說明混合液的材料。

【0126】 （A）聚合性單體

【0127】 作為聚合性單體，可使用以往使用於空心粒子的製作之眾所周知的聚合性單體，並不特別受限，但聚合性單體之至少一部分包含交聯性單體。若聚合性單體包含交聯性單體，則可提高殼體的交聯密度，故易於形成強度優異的殼體，空心粒子易於成為球狀，於粒子內易於形成可與殼體明確區分的空心部。

【0128】 並且，就聚合反應易於穩定這點而言，作為聚合性單體，以聚合性官能基係（甲基）丙烯酸酯基或乙烯基的聚合性單體為佳，以包含（甲基）丙烯酸酯基作為聚合性官能基的丙烯酸系單體為較佳。此外，在本揭露中，所謂聚合反應穩定，意謂聚合反應的反應性良好，聚合反應均勻進行。

【0129】 並且，若聚合性單體包含丙烯酸系單體及烴單體，則就聚合反應既易於穩定又可提升空心粒子的耐壓性這點而言為尤佳。藉由將丙烯酸系單體與烴單體共聚合，可提升烴單體的反應率，故聚合性單體整體的反應性提升的結果，可推測聚合反應易於穩定。並且，若聚合性單體包含丙烯酸系單體及烴單體，則藉由與疏水性溶劑的互溶性變得適切，於將懸浮液供於聚合反應時，聚合性單體的聚合反應易於均勻進行，所形成之殼體易於成為組

成及厚度等的均勻性優異的殼體，故可推測空心粒子的耐壓性上升。

【0130】 作為烴單體，就聚合反應易於穩定這點而言，以聚合性官能基係乙烯基者為佳。

【0131】 此外，在本揭露中，將具有（甲基）丙烯酸基作為聚合性官能基的聚合性單體稱為丙烯酸系單體，將具有（甲基）丙烯酸基作為聚合性官能基的交聯性單體稱為交聯性丙烯酸系單體，將具有（甲基）丙烯酸基作為聚合性官能基的非交聯性單體稱為非交聯性丙烯酸系單體。在交聯性丙烯酸系單體中，只要至少 1 個聚合性官能基係（甲基）丙烯酸基即可，但以全部的聚合性官能基都係（甲基）丙烯酸基為佳。

【0132】 並且，在本揭露中，將由碳與氫而成之聚合性單體稱為烴單體，將由碳與氫而成之交聯性單體稱為交聯性烴單體，將由碳與氫而成之非交聯性單體稱為非交聯性烴單體。

【0133】 作為本揭露之製造方法所使用之交聯性單體，以交聯性丙烯酸系單體及交聯性烴單體為佳。

【0134】 作為交聯性丙烯酸系單體，可列舉例如：（甲基）丙烯酸烯丙酯、（甲基）丙烯酸乙烯酯、二（甲基）丙烯酸乙二酯、二（甲基）丙烯酸二乙二酯、二（甲基）丙烯酸新戊四醇酯、（甲基）丙烯酸-2-羥基-3-（甲基）丙烯酸氧丙酯等 2 官能之交聯性丙烯酸系單體；以及三（甲基）丙烯酸三羥甲基丙烷、四（甲基）

丙烯酸雙(三羥甲基丙烷)、三(甲基)丙烯酸新戊四醇酯、四(甲基)丙烯酸新戊四醇酯、六(甲基)丙烯酸二新戊四醇酯、多(甲基)丙烯酸二新戊四醇酯及此等之乙氧化物等 3 官能以上之交聯性丙烯酸系單體。

【0135】 作為交聯性烴單體，可列舉例如：二乙烯基苯、二乙烯基聯苯及二乙烯基萘等 2 官能之交聯性烴單體。

【0136】 再者，作為交聯性單體，可舉出：酞酸二烯丙酯等交聯性烯丙基系單體等。

【0137】 此等交聯性單體可分別單獨使用或組合 2 種以上使用。

【0138】 就獲得提升殼體之強度且耐壓性優異的空心粒子這點而言，交聯性單體以包含具有 3 個以上之聚合性官能基的 3 官能以上之交聯性單體為佳。

【0139】 作為 3 官能以上之交聯性單體，以上述 3 官能以上之交聯性丙烯酸系單體為佳，其中，以四(甲基)丙烯酸新戊四醇酯、三(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷、乙氧化三(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷、乙氧化四(甲基)丙烯酸新戊四醇酯、三(甲基)丙烯酸新戊四醇酯、多(甲基)丙烯酸二新戊四醇酯為佳，以四(甲基)丙烯酸新戊四醇酯及三(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷為較佳。

【0140】 就獲得提升殼體之強度且耐壓性優異的空心粒子這

點而言，交聯性單體以包含僅具有 2 個聚合性官能基的 2 官能之交聯性單體與具有 3 個以上之聚合性官能基的 3 官能以上之交聯性單體為較佳。

【0141】 作為 2 官能之交聯性單體，以選自由上述 2 官能之交聯性丙烯酸系單體及上述 2 官能之交聯性烴單體而成之群組之至少 1 種為佳。

【0142】 作為 2 官能之交聯性丙烯酸系單體，其中以二（甲基）丙烯酸乙二酯及二（甲基）丙烯酸新戊四醇酯為佳，以二（甲基）丙烯酸乙二酯為較佳。

【0143】 作為 2 官能之交聯性烴單體，其中以二乙基苯為佳。

【0144】 交聯性單體的含量，就提升空心粒子的耐壓性這點而言，於聚合性單體 100 質量份中，以 50 質量份以上為佳，以 60 質量份以上為較佳，以 70 質量份以上為更佳，以 80 質量份以上更為較佳。若交聯性單體的含量為上述下限值以上，則於粒子內易於形成空心部，粒子易於成為球狀，進一步可提高殼體之交聯密度，故亦有可提升空心粒子的耐溶劑性、強度、耐熱性等這樣的好處。另一方面，在不損及本揭露之效果的範圍中，聚合性單體亦可含有非交聯性單體，在此情況下，交聯性單體的含量於聚合性單體 100 質量份中，舉例而言，亦可為 95 質量份以下，亦可為 90 質量份以下。

【0145】 此外，所謂交聯性單體的含量，係 2 官能之交聯性單體及 3 官能以上之交聯性單體的合計含量。

【0146】 在交聯性單體含有 3 官能以上之交聯性單體的情況下，就提升空心粒子的耐壓性這點而言，3 官能以上之交聯性單體的含量於聚合性單體 100 質量份中，作為下限，以 10 質量份以上為佳，以 20 質量份以上為較佳，作為上限，以 50 質量份以下為佳，以 40 質量份以下為較佳，以 30 質量份以下為更佳。

【0147】 在交聯性單體包含 2 官能之交聯性單體及 3 官能以上之交聯性單體的情況下，就提升空心粒子的耐壓性這點而言，相對於 2 官能之交聯性單體與 3 官能以上之交聯性單體的合計質量 100 質量份，3 官能以上之交聯性單體的含量，作為下限，以 5 質量份以上為佳，以 10 質量份以上為較佳，以 20 質量份以上為更佳，作為上限，以 50 質量份以下為佳，以 40 質量份以下為較佳。

【0148】 聚合性單體在不損及本揭露之效果的範圍中亦可包含非交聯性單體。作為非交聯性單體，可列舉例如：（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-2-乙基己酯、（甲基）丙烯酸月桂酯等（甲基）丙烯酸烷酯、（甲基）丙烯酸環氧丙酯、（甲基）丙烯酸-2-羥乙酯、（甲基）丙烯酸、（甲基）丙烯醯胺、N-羥甲基（甲基）丙烯醯胺、N-丁氧甲基（甲基）丙烯醯胺等非交聯性丙烯酸系單體；苯乙烯、

乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、乙基乙烯基苯、乙基乙烯基聯苯、乙基乙烯基萘等芳族乙烯單體、乙烯、丙烯、丁烯等一烯烴單體、丁二烯、異戊二烯等二烯系單體等非交聯性烴單體；乙酸乙烯酯等羧酸乙烯酯單體；鹵化苯乙烯等鹵化芳族乙烯單體；氯乙基等鹵乙基單體；二氯亞乙烯等二鹵亞乙烯單體；乙烯基吡啶單體；等。此等非交聯性單體可分別單獨使用或組合 2 種以上使用。

【0149】 作為非交聯性單體，其中就聚合反應易於穩定且抑制空心粒子之耐壓性的下降這點而言，以（甲基）丙烯酸烷酯及芳族乙烯單體為佳，以芳族乙烯單體為較佳。作為（甲基）丙烯酸烷酯，其中以丙烯酸丁酯及甲基丙烯酸甲酯為佳。作為芳族乙烯單體，其中以乙基乙烯基苯為佳。

【0150】 就提升聚合反應的穩定性這點而言，丙烯酸系單體的含量於聚合性單體 100 質量份中，以 10 質量份以上為佳，以 20 質量份以上為較佳。

【0151】 並且，就提升聚合反應的穩定性這點及提升空心粒子的耐壓性這點而言，於聚合性單體 100 質量份中，丙烯酸系單體及烴單體的含量以 80 質量份以上為佳，以 90 質量份以上為較佳，以 98 質量份以上為更佳，以 99 質量份以上更為較佳。

【0152】 在聚合性單體含有丙烯酸系單體與烴單體的情況下，就提升空心粒子的耐壓性這點而言，相對於丙烯酸系單體及

烴單體之合計 100 質量份，烴單體的含量，作為下限，以 10 質量份以上為佳，以 20 質量份以上為較佳，以 30 質量份以上為更佳，作為上限，以 90 質量份以下為佳，以 80 質量份以下為較佳。

【0153】 混合液中之聚合性單體的含量並不特別受限，但就空心粒子的空隙率、粒徑及機械強度之平衡的觀點而言，相對於排除水系介質之混合液中成分的總質量 100 質量%，作為下限，以 30 質量%以上為佳，以 40 質量%以上為較佳，作為上限，以 60 質量%以下為佳，以 50 質量%以下為較佳。

【0154】 並且，就空心粒子之機械強度的觀點而言，相對於在混合液中呈油相的材料之中排除疏水性溶劑之固態成分的總質量 100 質量%之聚合性單體的含量，以 95 質量%以上為佳，以 97 質量%以上為較佳。

【0155】 此外，在本揭露中，所謂固態成分，係排除溶劑之全部的成分，液狀之聚合性單體等定為固態成分所包含者。

【0156】 (B) 疏水性溶劑

【0157】 在本揭露之製造方法中使用之疏水性溶劑係非聚合性且水難溶性的有機溶劑。

【0158】 疏水性溶劑作為於粒子內部形成空心部的間隔材料運作。在於後所述之懸浮工序中，獲得包含疏水性溶劑之單體組成物的液滴分散於水系介質中的懸浮液。在懸浮工序中，在單體組成物的液滴內發生相分離的結果，極性低的疏水性溶劑變得易

於集中於單體組成物之液滴的內部。最終在單體組成物的液滴中，依循各自的極性，疏水性溶劑分布於其內部，疏水性溶劑以外之其他材料分布於其周緣。

【0159】 然後，在於後所述之聚合工序中，獲得包含內包有疏水性溶劑之前驅物粒子水分散液。亦即，藉由疏水性溶劑集中於粒子內部，於所獲得之前驅物粒子的內部會形成充滿疏水性溶劑的空心部。

【0160】 疏水性溶劑可自眾所周知的疏水性溶劑之中適當選擇，並不特別受限，可列舉例如：乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯類；乙酸丙二醇一甲基醚酯、乙酸丙二醇一乙基醚酯等醚酯類；以及烴系溶劑，其中可良佳使用烴系溶劑。

【0161】 作為烴系溶劑，可列舉例如：包含戊烷、己烷、庚烷、辛烷、2-甲基丁烷及 2-甲基戊烷等鏈狀烴系溶劑及環己烷、甲基環己烷及環庚烷等環狀烴系溶劑的脂族烴類；以及苯、甲苯、二甲苯等芳族烴類等。

【0162】 此等疏水性溶劑可分別單獨使用或組合 2 種以上使用。

【0163】 在懸浮工序中，就在單體組成物的液滴內易於發生聚合性單體與疏水性溶劑的相分離這點而言，作為疏水性溶劑，以選擇對水的溶解度較聚合性單體所包含之交聯性單體還小的有機溶劑為佳。

【0164】 並且，在聚合性單體包含丙烯酸系單體及烴系單體的情況下，作為疏水性溶劑，以使用鏈狀烴系溶劑為佳。作為鏈狀烴系溶劑，其中以碳數 5～8 的鏈狀烴系溶劑為佳，以選自由戊烷、己烷、庚烷及辛烷而成之群組之至少 1 種為較佳。

【0165】 另一方面，在聚合性單體包含丙烯酸系單體且不含烴系單體的情況下，作為疏水性溶劑，以使用碳數 4～7 的烴系溶劑為佳，以使用碳數 5～7 的烴系溶劑為較佳。於此，作為烴系溶劑，可為芳族烴類，亦可為脂族烴類，但其中以脂族烴類為佳，以環狀烴系溶劑為較佳，以選自由環己烷、環庚烷及甲基環己烷而成之群組之至少 1 種為更佳。

【0166】 若使用如上述般之聚合性單體與疏水性溶劑的組合，則就空心粒子的耐壓性易於上升這點而言為佳。尤其，若使用包含丙烯酸系單體及烴系單體之聚合性單體與上述良佳之疏水性溶劑的組合，則殼體的均勻性上升，藉此空心粒子的耐壓性上升，故為佳。

【0167】 並且，雖不特別受限，但疏水性溶劑的沸點，就在於後所述之溶劑去除工序中易於去除這點而言，以 130℃以下為佳，以 100℃以下為較佳，另一方面，就易於內包於前驅物粒子這點而言，以 50℃以上為佳，以 60℃以上為較佳。

【0168】 此外，在疏水性溶劑係含有多種疏水性溶劑的混合溶劑而具有多個沸點的情況下，以該混合溶劑所包含之溶劑之中

沸點最高之溶劑的沸點為上述上限值以下為佳，以該混合溶劑所包含之溶劑之中沸點最低之溶劑的沸點為上述下限值以上為佳。

【0169】 並且，在本揭露之製造方法中使用之疏水性溶劑以在 20℃下之相對介電常數為 2.0 以下為佳。相對介電常數係表示化合物之極性高低的指標之一。在疏水性溶劑的相對介電常數為 2.0 以下之足夠小的情況下，可想見在單體組成物的液滴中相分離會快速進行，易於形成空心部。

【0170】 在 20℃下之相對介電常數為 2.0 以下的疏水性溶劑之例係如同以下。括弧內係相對介電常數之值。

戊烷（1.8）、己烷（1.9）、庚烷（1.9）、辛烷（1.9）、環己烷（2.0）。

【0171】 關於在 20℃下之相對介電常數，可參照眾所周知的文獻（例如日本化學會編《化學便覽基礎篇》，修訂第 4 版，丸善股份有限公司，平成 5 年（西元 1993 年）9 月 30 日發行，頁 II-498～II-503）所記載之值及其他技術資訊。作為在 20℃下之相對介電常數的量測方法，可舉出例如遵循 JIS C 2101:1999 之 23 且將量測溫度定為 20℃來實施的相對介電常數試驗等。

【0172】 藉由改變混合液中之疏水性溶劑的量，可調節空心粒子的空隙率。在於後所述之聚合工序中，由於包含聚合性單體等之油滴在內包有疏水性溶劑的狀態下進行聚合反應，故疏水性溶劑的含量愈多，所獲得之空心粒子的空隙率有變得愈高的傾向。

【0173】 在本揭露中，混合液中之疏水性溶劑的含量相對於聚合性單體 100 質量份為 50 質量份以上且 500 質量份以下一事，就易於控制空心粒子的粒徑、易於維持空心粒子的強度同時提高空隙率、易於減低粒子內之殘留疏水性溶劑量諸點而言為佳。混合液中之疏水性溶劑的含量相對於聚合性單體 100 質量份，以 70 質量份以上且 300 質量份以下較為合適，以 90 質量份以上且 200 質量份以下更為合適。

【0174】 (C) 聚合起始劑

【0175】 在本揭露之製造方法中，以混合液含有油溶性聚合起始劑作為聚合起始劑為佳。作為於將混合液懸浮後將單體組成物的液滴聚合的方法，有使用水溶性聚合起始劑之乳化聚合法與使用油溶性聚合起始劑之懸浮聚合法，可藉由使用油溶性聚合起始劑來進行懸浮聚合。

【0176】 油溶性聚合起始劑只要係對水的溶解度為 0.2 質量 % 以下之親油性者即不特別受限，可列舉例如：過氧化苯甲醯基、過氧化月桂醯基、過氧-2-乙基己酸三級丁酯、過氧二乙基乙酸三級丁酯、過氧新戊酸三級丁酯等有機過氧化物；2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)等偶氮化合物等。

【0177】 相對於混合液中之聚合性單體 100 質量份，聚合起始劑的含量以 0.1~10 質量份為合適，以 0.5~7 質量份較為合

適，以 1～5 質量份更為合適。若聚合起始劑的含量為上述下限值以上，則可使聚合反應充分進行，若為上述上限值以下，則於聚合反應結束後油溶性聚合起始劑殘存之虞小，非預期之副反應進行之虞亦小。

【0178】 (D) 分散穩定劑

【0179】 分散穩定劑係在懸浮工序中使單體組成物的液滴分散於水系介質中的藥劑。在本揭露中，就易於在懸浮液中控制液滴的粒徑而可窄化所獲得之空心粒子的粒徑分布這點及抑制殼體變得過薄而抑制空心粒子之強度的下降這點而言，以使用無機分散穩定劑作為分散穩定劑為佳。

【0180】 作為無機分散穩定劑，可列舉例如：硫酸鋇及硫酸鈣等硫酸鹽；碳酸鋇、碳酸鈣及碳酸鎂等碳酸鹽；磷酸鈣等磷酸鹽；氧化鋁及氧化鈦等金屬氧化物；氫氧化鋁、氫氧化鎂、氫氧化鈣、氫氧化鋇及氫氧化鐵等金屬氫氧化物；等無機化合物。此等無機分散穩定劑可使用 1 種或組合 2 種以上使用。

【0181】 上述無機分散穩定劑之中，以於上所述之硫酸鹽、碳酸鹽、磷酸鹽、金屬氫氧化物等水難溶性金屬鹽為佳，以金屬氫氧化物為較佳，以氫氧化鎂為尤佳。

【0182】 此外，在本揭露中，所謂水難溶性以對 100 g 之水的溶解度為 0.5 g 以下為佳。

【0183】 在本揭露中，尤佳為在使水難溶性之無機分散穩定

劑以膠體粒子的型態分散於水系介質的狀態，亦即在含有水難溶性之無機分散穩定劑膠體粒子之膠體分散液的狀態下使用。除了可藉此窄化單體組成物之液滴的粒徑分布以外，還可藉由清洗來輕易壓低在所獲得之空心粒子中之無機分散穩定劑的殘留量。

【0184】 含有水難溶性之無機分散穩定劑膠體粒子的膠體分散液，舉例而言，可藉由使選自氫氧化鹼金屬鹽及氫氧化鹼土金屬鹽之至少 1 種與水溶性多價金屬鹽（排除氫氧化鹼土金屬鹽。）在水系介質中反應來製備。

【0185】 作為氫氧化鹼金屬鹽，可列舉：氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀等。作為氫氧化鹼土金屬鹽，可列舉：氫氧化鋇、氫氧化鈣等。

【0186】 作為水溶性多價金屬鹽，只要係符合上述氫氧化鹼土金屬鹽的化合物以外之表現水溶性的多價金屬鹽即可，但可列舉例如：氯化鎂、磷酸鎂、硫酸鎂等鎂金屬鹽；氯化鈣、硝酸鈣、乙酸鈣、硫酸鈣等鈣金屬鹽；氯化鋁、硫酸鋁等鋁金屬鹽；氯化鋇、硝酸鋇、乙酸鋇等鋇鹽；氯化鋅、硝酸鋅、乙酸鋅等鋅鹽；等。此等之中，以鎂金屬鹽、鈣金屬鹽及鋁金屬鹽為佳，以鎂金屬鹽為較佳，以氯化鎂為尤佳。此外，水溶性多價金屬鹽可分別單獨使用或組合 2 種以上使用。

【0187】 作為使選自於上所述之氫氧化鹼金屬鹽及氫氧化鹼土金屬鹽之至少 1 種與於上所述之水溶性多價金屬鹽在水系介質

中反應的方法，並不特別受限，但可舉出將選自氫氧化鹼金屬鹽及氫氧化鹼土金屬鹽之至少 1 種的水溶液與水溶性多價金屬鹽的水溶液混合的方法。

【0188】 分散穩定劑的含量並不特別受限，但相對於聚合性單體與疏水性溶劑的合計質量 100 質量份，以 0.5～15 質量份為佳，以 1～10 質量份為較佳。藉由分散穩定劑的含量為上述下限值以上，可使單體組成物的液滴在懸浮液中以不聚結的方式充分分散。另一方面，藉由分散穩定劑的含量為上述上限值以下，可防止於造粒時懸浮液的黏度上升，避免懸浮液在造粒機堵塞之不良狀況。

【0189】 並且，分散穩定劑的含量相對於水系介質 100 質量份，以 0.5～15 質量份為佳，以 0.5～10 質量份為較佳。

【0190】 (E) 水系介質

【0191】 在本揭露中，所謂水系介質，意謂選自由水、親水性溶劑及水與親水性溶劑之混合物而成之群組的介質。

【0192】 在使用水與親水性溶劑之混合物的情況下，就形成單體組成物之液滴的觀點而言，該混合物整體的極性不會變得過低一事實屬重要。在此情況下，舉例而言，亦可將水與親水性溶劑的質量比（水：親水性溶劑）做成 99：1～50：50。

【0193】 在本揭露中之親水性溶劑只要係與水充分摻混而不會發生相分離者即不特別受限。作為親水性溶劑，可列舉例如：

甲醇、乙醇等醇類；四氫呋喃（THF）；二甲亞砜（DMSO）等。

【0194】 水系介質的含量並不特別受限，但就將空心粒子的粒徑及空隙率做成於後所述之良佳範圍內的觀點而言，相對於混合液所包含之聚合性單體 100 質量份，作為下限，以 200 質量份以上為佳，以 400 質量份以上為較佳，以 600 質量份以上為更佳，作為上限，以 1000 質量份以下為佳，以 800 質量份以下為較佳。

【0195】 混合液在不損及本揭露之效果的範圍中，亦可更含有與於上所述之（A）～（E）之材料相異的其他材料。

【0196】 藉由將前述各材料及視需求之其他材料混合、適當攪拌等，可獲得混合液。在該混合液中，包含上述（A）聚合性單體、（B）疏水性溶劑及（C）聚合起始劑等親油性材料的油相在包含（D）分散穩定劑及（E）水系介質等的水相中，以粒徑數 mm 程度的大小分散。在混合液中之此等材料的分散狀態，依材料的種類，有可能即使肉眼亦能夠觀察。

【0197】 在混合液製備工序中，亦可藉由將前述各材料及視需求之其他材料單純混合、適當攪拌等來獲得混合液，但就殼體易於變得均勻這點而言，良佳為預先分別製備包含聚合性單體、疏水性溶劑及聚合起始劑的油相與包含分散穩定劑及水系介質的水相，將此等混合，藉此製備混合液。在本揭露中，可良佳使用使水難溶性之無機分散穩定劑以膠體粒子的型態分散於水系介質的膠體分散液作為水相。

【0198】 藉由如此預先分別製備油相與水相之後將此等混合，可製造殼體部分之組成均勻的空心粒子，空心粒子之粒徑的控制亦變得容易。

【0199】 (2) 懸浮工序

【0200】 懸浮工序係藉由使於上所述之混合液懸浮來製備包含疏水性溶劑之單體組成物的液滴分散於水系介質中之懸浮液的工序。

【0201】 用以形成單體組成物之液滴的懸浮方法並不特別受限，可採用眾所周知的懸浮方法。作為製備懸浮液時所使用的分散機，可列舉例如：大平洋機工股份有限公司製之 Milder（產品名）、EUROTEC 股份有限公司製之 Cavitron（產品名）、IKA 製之聯機分散機（例如 DISPAX-REACTOR（註冊商標）DRS（產品名））等臥式或立式的聯機分散機；PRIMIX 股份有限公司製之均質混合機 MARK II 系列等乳化分散機等。

【0202】 於在懸浮工序中製備之懸浮液中，單體組成物的液滴均勻分散於水系介質中，所述單體組成物的液滴包含上述親油性材料且擁有 5～40 μm 左右之粒徑。此種單體組成物的液滴在肉眼下不易觀察，可藉由例如光學顯微鏡等眾所周知的觀察儀器來觀察。

【0203】 在懸浮工序中，由於在單體組成物的液滴中發生相分離，故極性低的疏水性溶劑變得易於集中於液滴的內部。其結

果，所獲得之液滴成為疏水性溶劑分布於其內部而疏水性溶劑以外之材料分布於其周緣。

【0204】 圖 2 係繪示在懸浮工序中之懸浮液之一實施型態的示意圖。圖 2 中之單體組成物的液滴 8 定為將其剖面示意性繪示者。此外，圖 2 終究只係示意圖，在本揭露中之懸浮液未必受限於圖 2 所繪示者。圖 2 之一部分對應於上所述之圖 1 之（2）。

【0205】 圖 2 繪示有於水系介質 1 中單體組成物的液滴 8 及分散於水系介質 1 中之聚合性單體 4c 分散的狀況。液滴 8 係藉由分散穩定劑 3 包圍油溶性之單體組成物 4 的周圍而構成。

【0206】 單體組成物中包含有油溶性聚合起始劑 5 以及聚合性單體及疏水性溶劑（皆未繪示於圖）。

【0207】 液滴 8 係包含單體組成物 4 的微小油滴，油溶性聚合起始劑 5 在該微小油滴的內部使聚合起始自由基產生。因此，可製造定為目標之粒徑的前驅物粒子而不會使微小油滴過度成長。

【0208】 在使用此種油溶性聚合起始劑的懸浮聚合法中，不存在聚合起始劑與分散於水系介質 1 中之聚合性單體 4c 接觸的機會。因此，藉由使用油溶性聚合起始劑，可抑制具有定為目標之空心部的樹脂粒子之外粒徑相對較小的密實粒子等多餘的樹脂粒子副生成。

【0209】 （3）聚合工序

【0210】 本工序係藉由將透過於上所述之懸浮工序獲得之懸浮液供於聚合反應來製備包含前驅物粒子之前驅物組成物的工序，所述前驅物粒子具有由包含樹脂之殼體包圍之空心部且將疏水性溶劑內包於空心部。前驅物粒子係藉由單體組成物的液滴所包含之聚合性單體的聚合來形成，前驅物粒子所具備之殼體包含上述聚合性單體的聚合物作為樹脂。

【0211】 聚合方式並無特別限定，可採用例如：分批式（批次式）、半連續式及連續式等。

【0212】 聚合溫度以 40～90℃為佳，以 50～80℃為較佳。

【0213】 並且，聚合的反應時間以 1～48 小時為佳，以 4～36 小時為較佳。

【0214】 並且，在本揭露之製造方法中，在聚合工序中，亦可在懸浮液中之聚合性單體之聚合反應的途中進一步添加聚合性單體來進行聚合反應。藉由在聚合工序中如此以 2 階段進行聚合反應，有時候可提升空心粒子的耐壓性。

【0215】 在聚合工序中，由於在內部包含疏水性溶劑之單體組成物的液滴之殼體部分聚合，故如上所述，所獲得之前驅物粒子的內部形成有充滿疏水性溶劑的空心部。

【0216】 （4）固液分離工序

【0217】 本工序係藉由將包含透過於上所述之聚合工序獲得之前驅物粒子的前驅物組成物固液分離來獲得包含前驅物粒子之

固體成分的工序。

【0218】 將前驅物組成物固液分離的方法並不特別受限，可使用眾所周知的方法。作為固液分離的方法，可列舉例如：離心分離法、過濾法、靜置分離等，其中可採用離心分離法或過濾法，就操作之簡便性的觀點而言，亦可採用離心分離法。

【0219】 於固液分離工序後且實施於後所述之溶劑去除工序前，亦可實施預乾燥工序等任意工序。作為預乾燥工序，可舉出例如將於固液分離工序後獲得之固體成分藉由乾燥機等乾燥裝置或烘手機等乾燥器具來進行預乾燥的工序。

【0220】 (5) 溶劑去除工序

【0221】 本工序係將內包於透過前述固液分離工序獲得之前驅物粒子的疏水性溶劑去除的工序。

【0222】 藉由將內包於前驅物粒子之疏水性溶劑在空氣中去除，前驅物粒子內部的疏水性溶劑與空氣替換，獲得充滿氣體的空心粒子。

【0223】 在本工序中之所謂「空氣中」，嚴格上意謂於前驅物粒子的外部完全不存在液體成分的環境下，以及於前驅物粒子的外部僅存在不影響疏水性溶劑之去除的程度之極微量之液體成分的環境下。所謂「空氣中」，亦可改稱為前驅物粒子不存在於漿料中的狀態，亦可改稱為前驅物粒子存在於乾燥粉末中的狀態。亦即，在本工序中，在前驅物粒子直接接觸外部之氣體的環境下

將疏水性溶劑去除一事實屬重要。

【0224】 將前驅物粒子中之疏水性溶劑在空氣中去除的方法並不特別受限，可採用眾所周知的方法。作為該方法，可列舉例如：減壓乾燥法、加熱乾燥法、氣流乾燥法或此等方法的併用。

【0225】 尤其，在使用加熱乾燥法的情況下，加熱溫度必須定為疏水性溶劑的沸點以上且前驅物粒子之殼體結構不會崩解的最高溫度以下。雖取決於前驅物粒子中之殼體的組成與疏水性溶劑的種類，但舉例而言，亦可將加熱溫度定為 $50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ ，亦可定為 $70 \sim 200^{\circ}\text{C}$ ，亦可定為 $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 。

【0226】 藉由在空氣中之乾燥操作，前驅物粒子內部的疏水性溶劑為外部之氣體所置換的結果，可獲得氣體占據空心部的空心粒子。

【0227】 乾燥氣體環境並不特別受限，可依空心粒子的用途適當選擇。作為乾燥氣體環境，可考量例如：空氣、氧氣、氮氣、氬氣等。並且，藉由暫且透過氣體充滿空心粒子內部之後予以減壓乾燥，亦可獲得內部暫時真空的空心粒子。

【0228】 作為另一方法，亦可不使在聚合工序中獲得之漿料狀的前驅物組成物固液分離，而在包含前驅物粒子及水系介質的漿料中將內包於該前驅物粒子的疏水性溶劑去除。

【0229】 在此方法中，藉由在自疏水性溶劑的沸點減去 35°C 之溫度以上的溫度下於前驅物組成物將惰性氣體（inert gas）起

泡，可將內包於前驅物粒子的疏水性溶劑去除。

【0230】 於此，在前述疏水性溶劑係含有多種疏水性溶劑的混合溶劑而具有多個沸點的情況下，所謂在溶劑去除工序中之疏水性溶劑的沸點，定為該混合溶劑所包含之溶劑之中沸點最高之溶劑的沸點，即多個沸點之中最高的沸點。

【0231】 於前驅物組成物將惰性氣體起泡時的溫度，就減低空心粒子中之疏水性溶劑的殘留量這點而言，以自疏水性溶劑的沸點減去 30℃之溫度以上的溫度為佳，以減去 20℃之溫度以上的溫度為較佳。此外，起泡時的溫度通常定為在前述聚合工序中之聚合溫度以上的溫度。雖不特別受限，但亦可將起泡時的溫度定為 50℃以上且 100℃以下。

【0232】 作為起泡的惰性氣體並不特別受限，但可列舉例如：氮氣、氬氣等。

【0233】 起泡的條件因應疏水性溶劑之種類及量，以可將內包於前驅物粒子之疏水性溶劑去除的方式適當調整，並不特別受限，但舉例而言，亦可將惰性氣體以 1～3 L/min 之量起泡 1～10 小時。

【0234】 在此方法中，可獲得含有水系介質之空心粒子的漿料。藉由將此漿料固液分離而獲得之空心粒子乾燥，去除空心粒子所含有的水系介質，可獲得氣體占據空心部的空心粒子。

【0235】 若要比較「將漿料狀之前驅物組成物固液分離後，將

前驅物粒子中之疏水性溶劑在空氣中去除，藉此獲得空心部充滿氣體的空心粒子」的方法與「在包含前驅物粒子及水系介質的漿料中，將內包於該前驅物粒子的疏水性溶劑去除後固液分離，將空心粒子中之水系介質在空氣中去除，藉此獲得空心部充滿氣體的空心粒子」的方法，前者的方法有在將疏水性溶劑去除的工序中空心粒子不易毀損這樣的優點，後者的方法有藉由進行使用惰性氣體之起泡而疏水性溶劑的殘留量變少這樣的優點。

【0236】 除此之外，作為「於聚合工序之後且固液分離工序之前，不使在聚合工序中獲得之漿料狀的前驅物組成物固液分離，而將內包於前驅物粒子的疏水性有機溶劑去除」的方法，亦可使用例如：在指定壓力下（高壓下、常壓下或減壓下）自前驅物組成物使內包於前驅物粒子的疏水性有機溶劑蒸餾去除的方法；在指定壓力下（高壓下、常壓下或減壓下），將氮氣、氬氣、氦氣等惰性氣體或水蒸氣導入至前驅物組成物使之蒸餾去除的方法。

【0237】 （6）其他

【0238】 作為上述（1）～（5）以外的工序，亦可附加例如下述（6-a）清洗工序或下述（6-b）空心部的再置換工序。

【0239】 （6-a）清洗工序

【0240】 所謂清洗工序，係於前述溶劑去除工序前為了將殘存於包含前驅物粒子的前驅物組成物中之分散穩定劑去除而添加酸或鹼以進行清洗的工序。在使用之分散穩定劑係可溶於酸之無

機分散穩定劑的情況下，良佳為對包含前驅物粒子的前驅物組成物添加酸來進行清洗，另一方面，在使用之分散穩定劑係可溶於鹼之無機化合物的情況下，良佳為對包含前驅物粒子的前驅物組成物添加鹼來進行清洗。

【0241】 並且，在使用可溶於酸之無機分散穩定劑作為分散穩定劑的情況下，良佳為對包含前驅物粒子的前驅物組成物添加酸，以將 pH 調整成 6.5 以下為佳，以調整成 6 以下為較佳。作為添加之酸，可使用硫酸、鹽酸、硝酸等無機酸及甲酸、乙酸等有機酸，但就分散穩定劑的去除效率大或對製造設備的負擔小而言，以硫酸尤為合適。

【0242】 (6-b) 空心部的再置換工序

【0243】 所謂空心部的再置換工序，係將空心粒子內部的氣體或液體置換成其他氣體或液體的工序。藉由此種置換，可改變空心粒子內部的環境，或將分子選擇性封閉於空心粒子內部，或配合用途修飾空心粒子內部的化學結構。

【0244】 在本揭露中使用之空心粒子包含於上所述之聚合性單體的聚合物作為殼體的主成分，該聚合物形成空心粒子之殼體的骨架。

【0245】 本揭露之空心粒子就提升耐壓性這點而言，殼體所包含之上述聚合物包含交聯性單體單元。於上述聚合物之所有單體單元 100 質量份中，交聯性單體單元的含量為 50 質量份以上，

以 60 質量份以上為佳，以 70 質量份以上為更佳，以 80 質量份以上更為較佳。另一方面，在不損及本揭露之效果的範圍中，上述聚合物亦可含有非交聯性單體單元，在此情況下，交聯性單體單元的含量於上述聚合物之所有單體單元 100 質量份中，舉例而言，亦可為 95 質量份以下，亦可為 90 質量份以下。

【0246】 在本揭露中使用之空心粒子就提升耐壓性這點而言，以殼體所包含之上述聚合物包含 3 官能以上之交聯性單體單元為佳。於上述聚合物之所有單體單元 100 質量份中，3 官能以上之交聯性單體單元的含量，作為下限，以 10 質量份以上為佳，以 20 質量份以上為較佳，作為上限，以 50 質量份以下為佳，以 40 質量份以下為較佳，以 30 質量份以下為更佳。

【0247】 在本揭露中使用之空心粒子就提升耐壓性這點而言，以殼體所包含之上述聚合物包含 2 官能之交聯性單體單元及 3 官能以上之交聯性單體單元為佳。在上述聚合物包含 2 官能之交聯性單體單元與 3 官能以上之交聯性單體單元的情況下，於 2 官能之交聯性單體單元及 3 官能以上之交聯性單體單元的合計 100 質量份中，3 官能以上之交聯性單體單元的含量以 5 質量份以上為佳，以 10 質量份以上為較佳，以 20 質量份以上為更佳，另一方面，以 50 質量份以下為佳，以 40 質量份以下為較佳。

【0248】 此外，在本揭露中，有時候將源自 2 官能之交聯性單體之交聯性單體單元稱為「2 官能之交聯性單體單元」，有時

候將源自 3 官能以上之交聯性單體之交聯性單體單元稱為「3 官能以上之交聯性單體單元」。

【0249】 並且，在本揭露中使用之空心粒子就殼體的均勻性易於上升這點而言，以殼體所包含之上述聚合物包含丙烯酸系單體單元為佳。丙烯酸系單體單元的含量並不特別受限，但於所有單體單元 100 質量%中，以 10 質量份以上為佳，以 20 質量份以上為較佳。

【0250】 並且，在本揭露中使用之空心粒子就殼體的均勻性易於上升、耐壓性上升這點而言，以殼體所包含之上述聚合物包含丙烯酸系單體單元及烴單體單元為佳。

【0251】 於上述聚合物之所有單體單元 100 質量份中，丙烯酸系單體單元及烴單體單元的合計含量以 80 質量份以上為佳，以 90 質量份以上為較佳，以 98 質量份以上為更佳，以 99 質量份以上更為較佳。

【0252】 在殼體所包含之上述聚合物包含丙烯酸系單體單元及烴單體單元的情況下，就提升空心粒子的耐壓性這點而言，於丙烯酸系單體單元及烴單體單元之合計 100 質量份中，烴單體單元的含量，作為下限，以 10 質量份以上為佳，以 20 質量份以上為較佳，以 30 質量份以上為更佳，作為上限，以 90 質量份以下為佳，以 80 質量份以下為較佳。

【0253】 於在本揭露中使用之空心粒子中，由上述聚合性單

體合成之聚合物的含量於殼體之所有固態成分 100 質量%中，以 96 質量%以上為佳，以 97 質量%以上為較佳。藉由將上述聚合物的含量做成上述下限值以上，可抑制空心粒子之耐壓性的下降。亦即，就抑制空心粒子之耐壓性的下降這點而言，於殼體之所有固態成分 100 質量%中，上述聚合物以外之成分的含量以 4 質量%以下為佳，以 3 質量%以下為較佳。

【0254】 此外，作為在本揭露中使用之空心粒子所包含之上述聚合物以外的成分，可列舉例如：未反應而就此殘留的聚合性單體、與上述聚合性單體之聚合物相異的聚合物、聚合起始劑的分解物、於聚合性單體的原料以雜質之形式包含的低分子化合物等。此等之低沸點者（例如沸點 200℃以下）通常會在空心粒子的製造過程中去除，但高沸點者（例如沸點 250℃以上）有時候會殘留而未去除。

【0255】 〔塑化劑〕

【0256】 本揭露之含空心粒子之彈性體組成物為了將在指定條件下量測到之含空心粒子之彈性體組成物的儲存彈性模數 G' 做成一定值以下，視需求添加塑化劑。作為塑化劑，可使用：在車載用材料、一般的塑膠、橡膠產品等用途中一般使用作為塑化劑者或賦予柔軟性者。

【0257】 舉例而言，可將下述使用作為塑化劑：加工油、潤滑油、石蠟、液態石蠟、石油瀝青（petroleum asphalt）、凡士林等

石油系軟化劑；煤瀝、煤瀝瀝青 (coal-tar pitch) 等煤瀝系軟化劑；蓖麻油、亞麻仁油、菜子油、椰子油等脂肪油系軟化劑；松油；蜂蠟、棕櫚蠟、羊毛脂等蠟類；蓖麻油酸、棕櫚酸、硬脂酸鋁、硬脂酸鈣、月桂酸鋅等脂肪酸及脂肪酸鹽；石油樹脂、雜排聚丙烯、薰草酮萆樹脂等合成高分子物質；酞酸二辛酯、己二酸二辛酯、癸二酸二辛酯等酯系塑化劑；碳酸二異十二酯等碳酸酯系塑化劑；其他微晶蠟、硫化油膏 (factice)、液狀聚丁二烯、改質液狀聚丁二烯、液狀聚硫橡膠、烴系合成潤滑油等。此等塑化劑可使用 1 種或併用 2 種以上。

【0258】 就防止自使用本揭露之含空心粒子之彈性體組成物而製造之成形體滲出塑化劑的觀點而言，以包含選自由具有與基材彈性體鍵結的反應活性點並且重量平均分子量為 1000 以上且 100000 以下的高分子而成之群組的塑化劑（在下面有時候稱為「含反應活性點塑化劑」。）作為塑化劑為佳。

【0259】 上述含反應活性點塑化劑不只於彈性體組成物及其原料混合物的熔融混練中作為塑化劑發揮功能，由於在彈性體組成物及其原料混合物的熔融混練時或使用彈性體組成物之成形體的製造時會與基材彈性體分子鍵結，含反應活性點塑化劑其自身會與彈性體組成物及其原料混合物中的基質一體化，故還可防止塑化劑的滲出。

【0260】 尤其，在使用多量之塑化劑的情況下，塑化劑易於滲

出。緣此，在為了使於彈性體組成物及其原料混合物的熔融混練時之儲存彈性模數 G' 足夠低而欲添加多量之塑化劑的情況下，以使用上述含反應活性點塑化劑為佳。

【0261】 在含反應活性點塑化劑的分子結構中成為本體部的高分子骨架只要係於彈性體組成物及其原料混合物的熔融混練時具有適度的相容性及軟化性或流動性而得作為塑化劑發揮功能者，亦可為具有任何化學結構者，但舉例而言，可示例具有於主鏈或側鏈中亦可包含氧、氮、矽等異種原子之烴系高分子結構的骨架。

【0262】 所謂與基材彈性體鍵結的反應活性點，意謂具有與存在於基材彈性體上的反應活性點形成化學上、物理上或物理化學上的鍵結之功能的化學結構。在含反應活性點塑化劑於一分子中具有 2 個以上之與基材彈性體鍵結的反應活性點的情況下，由於含反應活性點塑化劑會於 2 個基材彈性體分子之間形成中介有塑化劑的交聯結構，塑化劑與基質會高度一體化，故防止塑化劑之滲出的效果高。

【0263】 在含反應活性點塑化劑於一分子中具有 2 個以上之反應活性點且該反應活性點係亦可鍵結至空心粒子者的情況下，含反應活性點塑化劑不只會於 2 個基材彈性體分子之間形成交聯結構，亦還於基材彈性體分子與空心粒子之間及 2 個空心粒子之間形成交聯結構，防止塑化劑之滲出的效果變得更高。

【0264】 在含反應活性點塑化劑之每一分子之反應活性點的數量過多的情況下，彈性體組成物及其原料混合物中的基質會過度網絡化，熔融流動性會變差。緣此，就將本揭露之含空心粒子之彈性體組成物及其原料混合物在指定條件下量測到之儲存彈性模數 G' 做成一定值以下的觀點而言，含反應活性點塑化劑之每一分子之反應活性點的數量以 $2 \sim 10000$ 為佳。

【0265】 就賦予充分之塑性的觀點而言，含反應活性點塑化劑以在常溫（ $20^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$ ）之範圍內的至少一點上係液狀為佳，以在 $10^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ 之範圍內的至少一點上係液狀為較佳，以在 $20^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ 之範圍內的至少一點上係液狀為更佳。

【0266】 就賦予充分的塑性這樣的相同觀點而言，含反應活性點塑化劑以玻璃轉移溫度為 -10°C 以下為佳，以 $-120^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$ 為較佳。

【0267】 在基材彈性體如丁二烯橡膠或苯乙烯丁二烯橡膠般具有乙烯性雙鍵的情況下，由於基材彈性體上之乙烯性雙鍵得成為反應活性點，故可利用乙烯性雙鍵作為與基材彈性體鍵結的反應活性點。

【0268】 並且，在空心粒子的殼體係由具有乙烯性雙鍵之單體或交聯性單體所合成且未反應之乙烯性雙鍵殘留於殼體上的情況下，由於殼體上的乙烯性雙鍵得成為反應活性點，故可利用乙烯性雙鍵作為與空心粒子鍵結的反應活性點。

【0269】 緣此，在使用選自由丁二烯橡膠及苯乙烯丁二烯橡膠而成之群組之彈性體作為基材彈性體的情況下，可使用具有乙烯性雙鍵的高分子作為含反應活性點塑化劑。

【0270】 作為選自由具有乙烯性雙鍵並且重量平均分子量為 1000 以上且 100000 以下的高分子而成之群組之含反應活性點塑化劑，可良佳使用在常溫下液狀的二烯橡膠。

【0271】 作為在常溫下液狀的二烯橡膠，可列舉例如：未改質液狀聚丁二烯橡膠；丙烯酸酯改質液狀聚丁二烯等改質液狀聚丁二烯橡膠；液狀苯乙烯—丁二烯橡膠；未改質液狀聚異戊二烯橡膠；羥基末端液狀聚異戊二烯橡膠等改質液狀聚異戊二烯橡膠等。此等之中，以未改質液狀聚丁二烯橡膠及改質液狀聚丁二烯橡膠為佳。

【0272】 並且，作為選自由具有乙烯性雙鍵並且重量平均分子量為 1000 以上且 100000 以下的高分子而成之群組之含反應活性點塑化劑，亦可良佳使用具有末端雙鍵的聚烯烴。作為具有末端雙鍵的聚烯烴，可舉出例如具有末端雙鍵的聚丙烯。

【0273】 彈性體組成物中之塑化劑的含量並不特別受限，通常相對於基材彈性體 100 質量份為 35～100 質量份，以 45～90 質量份為佳。

【0274】 在使用上述含反應活性點塑化劑的情況下，由於含反應活性點塑化劑之含量在適切的範圍中，賦予塑性的效果較由

連結結構之形成所致之組成物的彈性上升還占優勢，故在作為塑化劑達成充分的功能的同時，亦可防止滲出。然而，若含反應活性點塑化劑的含量過少，則由連結結構之形成所致之組成物的彈性上升會占優勢，故賦予塑性的效果會受到阻礙。並且，若含反應活性點塑化劑的含量變得過多，則賦予塑性的效果會變大，但連結結構之形成會達到飽和，游離之狀態的塑化劑會變得易於滲出。

【0275】 由以上理由，在單獨使用含反應活性點塑化劑的情況下，含反應活性點塑化劑的含量相對於基材彈性體 100 質量份，以 65～90 質量份為佳，以 70～85 質量份為較佳，以 70～80 質量份為更佳。

【0276】 並且，在將不具有反應活性點之塑化劑與含反應活性點塑化劑組合使用的情況下，相對於塑化劑之總量，含反應活性點塑化劑的比例以 5～35 質量%為佳，以 10～30 質量%為較佳。

【0277】 [硫化／交聯劑]

【0278】 本揭露之含空心粒子之彈性體組成物為了將基材彈性體交聯，視需求添加硫化／交聯劑。作為硫化／交聯劑，可列舉：硫粉、沉澱硫、膠態硫、不溶性硫等硫；氯化硫、硒、碲等無機系硫化劑；二硫化咪啉、二硫化烷基酚類、二硫化胺硫甲醯基類、胺二硫甲酸鹽等含硫有機化合物；1,1-二(三級丁基過氧)-3,3,5-三甲基環己烷、過氧化二(三級丁基)、過氧化二異丙苯基、

過氧化三級丁基異丙苯基、2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧)己烷、1,3-雙(三級丁基過氧化異丙基)苯等有機過氧化物類等。此等硫化／交聯劑可使用 1 種或將 2 種以上混合而使用。硫化／交聯劑的摻合量可因應其種類適當選定，但相對於基材彈性體 100 質量份，通常為 0.1～10 質量份的範圍，以 0.5～5 質量份的範圍為佳。並且，亦可視需求併用硫化促進劑、硫化促進助劑。

【0279】 [其他成分]

【0280】 本揭露之含空心粒子之彈性體組成物亦可在不損及本揭露之目標的範圍中，視需求含有以往眾所周知的強化劑、填充劑、硫化促進助劑、軟化劑、加工助劑、抗老化劑、紫外線吸收劑、發泡劑、發泡助劑、滑劑、顏料、著色劑、分散劑、阻燃劑等添加劑。

【0281】 強化劑有提高彈性體之拉伸強度、撕裂強度、耐磨耗性等機械性質的效果。作為此種強化劑，可具體列舉：SRF、GPF、FEF、HAF、ISAF、SAF、FT、MT 等碳黑、經矽烷耦合劑等施以表面處理的此等碳黑、微粉矽酸、矽石等。此等強化劑可使用 1 種或併用 2 種以上。強化劑的摻合量並不特別受限，通常相對於基材彈性體 100 質量份為 230 質量份以下。

【0282】 作為填充劑，可列舉：碳酸鈣、輕質碳酸鈣、重質碳酸鈣、碳酸鎂、滑石、黏土、玻璃珠、中空玻璃球等無機填充劑；高苯乙烯樹脂、薰草酮茛樹脂、酚樹脂、木質素、改質三聚氰胺

樹脂、石油樹脂等有機填充劑，尤其可良佳使用無機填充劑。此等填充劑可使用 1 種或併用 2 種以上而使用。填充劑的摻合量並不特別受限，通常相對於基材彈性體 100 質量份為 30～200 質量份。

【0283】 作為硫化促進劑，可具體列舉：六亞甲四胺等醛氨類；二苯胍、二鄰甲苯胍、鄰甲苯縮二胍等胍類；二苯硫脲、二鄰甲苯硫脲、N,N'-二乙硫脲、二月桂基硫脲等硫脲類；巰基苯并噻唑、二硫化二苯并噻唑、N,N'-二(乙胺硫甲醯巰基)苯并噻唑等噻唑類；N-三級丁基-2-苯并噻唑次磺醯胺等次磺醯胺類；二硫化四甲胺硫甲醯基、二硫化四乙胺硫甲醯基、二硫化四丁胺硫甲醯基等胺硫甲醯基類；二甲胺硫甲酸鋅、二甲胺二硫甲酸鈉、二甲胺二硫甲酸銅、二甲胺硫甲酸碲、二甲胺硫甲酸鐵等胺硫甲酸鹽類；丁基硫代黃原酸鋅等黃原酸鹽類等。

【0284】 此等硫化促進劑可使用 1 種或併用 2 種以上。硫化促進劑的摻合量相對於基材彈性體 100 質量份，通常為 0.1～20 質量份的範圍，以 0.2～10 質量份的範圍為佳。作為硫化促進助劑，可具體列舉：氧化鎂、鋅華等金屬氧化物；硬脂酸、油酸、硬脂酸鋅等有機酸（鹽）類等，尤其可良佳使用鋅華、硬脂酸。此等硫化促進助劑可使用 1 種或併用 2 種以上。硫化促進助劑的摻合量相對於基材彈性體 100 質量份，通常為 0.5～20 質量份的範圍。

【0285】 作為軟化劑，可列舉：加工油、潤滑油、石蠟、液體石蠟、石油瀝青、凡士林等石油系軟化劑；煤溶、煤溶瀝青等煤溶系軟化劑；蓖麻油、亞麻仁油、菜子油、椰子油等脂肪油系軟化劑；松油；蜂蠟、棕櫚蠟、羊毛脂等蠟類；蓖麻油酸、棕櫚酸、硬脂酸鋁、硬脂酸鈣、月桂酸鋅等脂肪酸及脂肪酸鹽；石油樹脂、雜排聚丙烯、薰草酮茛樹脂等合成高分子物質；酞酸二辛酯、己二酸二辛酯、癸二酸二辛酯等酯系塑化劑；碳酸二異十二酯等碳酸酯系塑化劑；其他微晶蠟、硫化油膏（factice）、液狀聚丁二烯、改質液狀聚丁二烯、液狀多硫橡膠、烴系合成潤滑油等。其中，以石油系軟化劑為佳，以加工油為尤佳。軟化劑的摻含量並不特別受限，通常相對於基材彈性體 100 質量份為 10～200 質量份。

【0286】 作為加工助劑，可列舉：蓖麻油酸、硬脂酸、棕櫚酸、月桂酸等高脂肪酸；硬脂酸鋁、硬脂酸鋅、硬脂酸鈣等高脂肪酸的鹽；蓖麻油酸、硬脂酸、棕櫚酸、月桂酸等高脂肪酸的酯類等。作為抗老化劑，可列舉例如：胺系、受阻酚系、硫系抗老化劑等。

【0287】 作為滑劑，可列舉：液態石蠟等烴系、硬脂酸等脂肪酸系、硬脂醯胺等脂肪醯胺系、硬脂酸丁酯等酯系、硬脂醇等醇系等化合物或混合物、金屬皂等。

【0288】 作為顏料，可列舉：二氧化鈦、氧化鋅、群青、鐵丹、鋅鋁白、鉛、鎘、鐵、鈷、鋁、鹽酸鹽、硝酸鹽等無機顏料；偶

氮顏料、酞青顏料、喹吡酮顏料、喹吡酮醌顏料、二噁吡顏料、蔥并嘧啶顏料、蔥嵌蔥醌（anthanthrone）顏料、陰丹士林顏料、黃土酮顏料、茈顏料、迫位酮（perinone）顏料、二酮基吡咯并吡咯顏料、喹啉黃顏料、蔥醌顏料、硫靛顏料、苯并咪唑酮顏料、異吲哚啉顏料、碳黑等有機顏料。

【0289】 [含空心粒子之彈性體組成物的製造方法]

【0290】 本揭露之含空心粒子之彈性體組成物的製造方法並不特別受限。一般而言，將包含基材彈性體及空心粒子且進一步視需求包含塑化劑、硫化／交聯劑等其他成分的原料混合物於透過在基材彈性體軟化的溫度下進行預混練來使摻合成分均勻之後，進行施加如輥混練之高剪力的收尾混練，藉此將摻合成分進一步均勻化且微細化，獲得含空心粒子之彈性體組成物。為了防止在預混練的途中原料混合物因硫化／交聯劑而交聯，亦可在預混練後之收尾混練的工序中添加硫化／交聯劑。再者，亦可在收尾混練的工序中添加空心粒子。

【0291】 在本揭露中，為了使在將含空心粒子之彈性體組成物之原料混合物混練的階段之空心粒子的毀損減少，良佳為：準備至少包含基材彈性體與空心粒子且透過於摻合成分的均勻化處理後進行之動態黏彈性量測獲得之在 60°C 下之儲存彈性模數 G' 為 2.5 MPa 以下的原料混合物，所述空心粒子具備包含樹脂之殼體及由該殼體包圍之空心部且該殼體含有聚合物作為前述樹脂，

所述聚合物於所有單體單元 100 質量份中包含 50 質量份以上之交聯性單體單元；

將前述原料混合物使用密閉式混練機在透過於前述均勻化處理後進行之動態黏彈性量測獲得之儲存彈性模數 G' 成為 2.5 MPa 以下的溫度下進行預混練；

將該原料混合物於進行預混練後直接或者在透過於前述均勻化處理後進行之動態黏彈性量測獲得之儲存彈性模數 G' 成為 2.5 MPa 以下的溫度下進行預熱後，在透過於前述均勻化處理後進行之動態黏彈性量測獲得之儲存彈性模數 G' 成為 2.5 MPa 以下的溫度下混練。並且，為了將成分均勻混合，以前述混練的工序（收尾混練的工序）係藉由輥混練來進行為佳。

【0292】 並且，在上述製造方法中，所謂「在混練溫度 60°C 以上混練」，意謂將混練裝置的設定溫度定為 60°C 以上。同理，所謂「在溫度 A°C 下混練」、「定為混練溫度 A°C」、「在溫度 A°C 下預熱」或「定為成形溫度 A°C」，意謂將混練裝置、加熱裝置、成形裝置等裝置溫度設定成該數值（A）。

【0293】 上述製造方法使用強度因由包含交聯性單體單元之含有比例高的聚合物之樹脂而成的殼體而提高且即使在高溫環境下亦受惠於交聯結構而強度不會下降的空心粒子，再者，將含有基材彈性體及空心粒子之原料混合物在 60°C 下之儲存彈性模數 G' 做成 2.5 MPa 以下且在使原料混合物的儲存彈性模數 G' 成為

2.5 MPa 以下的溫度下進行預混練及收尾混練，藉此可壓低於收尾混練時在原料混合物之內部施加於空心粒子的內壓或剪力等負荷。

【0294】 因此，根據本揭露之製造方法，由於在混練工序中空心粒子不易毀損，空隙殘存率穩定，由空心粒子所賦予之特性或功能不易損壞，故可獲得具有優異之特性或功能的含空心粒子之彈性體組成物。

【0295】 並且，根據上述製造方法，即使將原料混合物重複混練數次，存在於該原料混合物之內部的空心粒子亦可維持初期即具有的空隙率，不易引發空心粒子的效果損壞。因此，只要係在彈性體組成物交聯（硫化）之前，即可將自成形裝置回收的彈性體組成物再利用作為原料混合物。

【0296】 為了實施上述方法，茲將透過原料混合物的動態黏彈性量測獲得之在 60°C 下之儲存彈性模數 G' 成為 2.5 MPa 以下的處理方法預先界定。

【0297】 原料混合物的動態黏彈性量測只要以與含空心粒子之彈性體組成物的動態黏彈性量測相同的方法進行即可，但由於原料混合物係混練前的組成物，摻合成分的均勻性並不充分，故若就此進行動態黏彈性量測，則量測值會大幅偏差或無法量測。是故，原料混合物的動態黏彈性量測有必要藉由對該原料混合物中包含之摻合成分的分布進行均勻化處理，在成為獲得穩定之量

測值的狀態後進行。此均勻化處理的條件並不特別限制，但舉例而言，亦可在下述條件下進行均勻化處理。

【0298】〔均勻化處理〕

【0299】將至少包含基材彈性體與前述空心粒子的混合物使用密閉式混練機在混練溫度 100℃、混練部件的轉數 50 rpm 下混練，藉此均勻化。

【0300】此外，在為了界定在 60℃下之儲存彈性模數為 2.5 MPa 以下的原料混合物而進行動態黏彈性量測的情況下，只要可適當評價在含空心粒子之彈性體組成物的製造階段中之空心粒子的毀損難易度，在對於在 60℃下之儲存彈性模數的變動之影響小的範圍內亦可使用不含含空心粒子之彈性體組成物所含有之一部分成分的模擬原料混合物進行簡易的量測。

【0301】舉例而言，含空心粒子之彈性體組成物的硫化／交聯劑，由於通常在硫化／交聯劑之一般使用量的範圍內對於在 60℃下之儲存彈性模數的變動之影響小，故可使用不含硫化／交聯劑之模擬混合物作為用於動態黏彈性量測的試樣。

【0302】一般而言，為了將包含基材彈性體及空心粒子且進一步視需求包含塑化劑、硫化／交聯劑等其他成分的組成物均勻混練，以施加如輥混練般之高剪力為符合期望，但空心粒子易於因高剪力而毀損。

【0303】在本揭露中，將上述特定的原料混合物使用密閉式

混練機，在透過於前述均勻化處理後進行之動態黏彈性量測獲得之儲存彈性模數 G' 成為 2.5 MPa 以下的溫度下進行預混練後，直接或者在透過於預混練後進一步於前述均勻化處理後進行之動態黏彈性量測獲得之儲存彈性模數 G' 成為 2.5 MPa 以下的溫度下預熱後，在透過於前述均勻化處理後進行之動態黏彈性量測獲得之儲存彈性模數 G' 成為 2.5 MPa 以下的溫度下進行收尾混練，藉此即使進行施加如輥混練般之高剪力的混練，對空心粒子施加的負荷亦不會變得過大，故可避免空心粒子的毀損，同時製造均勻混合之彈性體組成物。

【0304】 在本揭露中所謂在預混練及上述均勻化處理中使用之密閉式混練機，係謂於中心部具備收納係為處理對象之橡膠材料的腔室，於該腔室內設置有 2 個轉子（攪拌部件），具有將放入至 2 個轉子間的橡膠以磨碎的方式揉合之機制者。所謂轉子，係為了將材料整體均勻摻混而無遺漏而於輥狀的轉軸安裝有翼（葉片）者，成為材料的橡膠在此腔室內摻混，同時承受轉子的剪力。

【0305】 作為密閉式混練機，可使用例如：捏合機或班布瑞混練機，更加具體而言，作為捏合機，可列舉：產品名：Plasti-Corder Lab-Station（Brabender 公司製）、產品名：MS 式加壓型捏合機（Moriyama INC. 製），作為班布瑞混練機，可舉出產品名：MIXTRON BB MIXER（神戶製鋼所股份有限公司製）。

【0306】 並且，作為用於收尾混練的混練機，舉例而言，可使用二根摻混輥，更加具體而言，可舉出產品名：摻混輥 DY6-15（DAIHAN CO., LTD.製）。

【0307】 用於預混練的密閉式混練機與用於均勻化處理的密閉式混練機無須係完全相同構造的裝置。惟就依據在界定原料混合物之處理方法的階段量測到之原料混合物的黏彈特性盡可能正確預測在預混原料混合物的階段中之原料混合物的黏彈特性動向的觀點而言，以在預混練的階段與均勻化處理的階段使用具有相同裝置構造的密閉式混練機為佳。

【0308】 可利用如下的方法作為一例來進行混練。首先，使用如剪力較輥混練還弱的捏合機或班布瑞混練機般之密閉式混練機，將混練溫度設定成 100℃，待該密閉式混練機的溫度穩定再放入基材彈性體，隨後一邊使密閉式混練機的轉子以轉數 30～100 rpm 旋轉，一邊將空心粒子、塑化劑、硫化／交聯劑等成分以任意順序添加，藉此進行預混練。

【0309】 其次，將輥混練機的混練溫度設定成 60℃以上，待輥混練機的溫度穩定再將經預混練的原料混合物直接放入至輥混練機內進行輥混練，藉此可獲得本揭露之含空心粒子之彈性體組成物。藉由將經預混練的原料混合物自密閉式混練機直接放入至輥混練機內，可防止原料混合物的溫度自預混練工序運送至收尾混練工序中下降、其熔融流動性下降、在收尾混練中之空心粒子

的毀損增大。

【0310】 於此，所謂「自密閉式混練機直接放入至輥混練機內」的「直接」，意謂如下程度之短時間：用以將原料混合物自預混練工序運送至收尾混練工序的所需時間，抑制於在實際使用上可無視在收尾混練中之空心粒子之毀損增大的程度之範圍內。

【0311】 更加具體而言，對於使用經預混練的原料混合物而製作之彈性體成形體依循於後所述之含空心粒子之彈性體成形體之空隙殘存率的量測方法量測到的空隙率與對於使用最終獲得之含空心粒子之彈性體組成物而製作之彈性體成形體以相同方法量測到的空隙率之差（單位：%），以 10%以下為佳，以 5%以下為更佳。

【0312】 並且，若將於預混練後未進行預熱至直接起始收尾混練之所需時間以時間的單位具體表示，則以將原料混合物的收尾混練於預混練後 10 分鐘以內起始為佳，以於 5 分鐘以內起始為更佳。

【0313】 在製程的問題上，在於將原料混合物自預混練裝置取出而運送至收尾混練裝置時原料混合物的溫度變得較 60℃還低的情況下，為了維持於原料混合物的儲存彈性模數 G' 成為 2.5 MPa 以下的溫度，良佳為利用烘箱等加熱裝置將預熱溫度定為 60℃以上，預熱適度的時間例如 1 小時左右再將該原料混合物放入至收尾混練裝置，起始混練。

【0314】 為了防止在預混練的途中原料混合物因硫化／交聯劑而交聯，亦可於預混練後的輥混練工序中添加硫化／交聯劑。再者，亦可於輥混練工序中添加空心粒子。

【0315】 並且，在預混練及輥混練之任一者中，皆為了防止原料混合物因硫化／交聯劑而交聯，以在混練溫度 100℃以下進行混練為佳。

【0316】 如上操作而獲得之含空心粒子之彈性體組成物可做成擁有任意型態之成形用材料的產品。舉例而言，亦可將熔融狀態的含空心粒子之彈性體組成物成形為長片狀、塊狀、填料狀等型態，亦可二次加工為將長片收捲而成之卷狀、將長片裁切成指定長度之條片狀等型態。

【0317】 〔含空心粒子之彈性體成形體的製造方法〕

【0318】 使用本揭露之含空心粒子之彈性體組成物製造成形體的方法並不特別受限，但以包含將含空心粒子之彈性體組成物在成形溫度 60℃以上混練的工序為佳。

【0319】 一般而言，在使用成形用彈性體組成物製造彈性體成形體的情況下，藉由將該彈性體組成物混練，做成成分均勻的熔融狀態，實施擠製成形、壓縮成形、擠製疊合等任意成形方法。使用本揭露之含空心粒子之彈性體組成物，以成形溫度 60℃以上之形式進行成形，藉此可將成形時之含空心粒子之彈性體組成物的儲存彈性模數 G' 做成 2.5 MPa 以下，由於施加於空心粒子之外

壓或剪力等負荷不會變得過大，故可避免空心粒子的毀損，同時製造彈性體成形體。

【0320】 在本揭露中獲得之含空心粒子之彈性體成形體能夠將依循下述試驗方法量測到的空隙殘存率做成 80%以上，以能夠做成 90%以上為佳，以能夠做成 95%以上為更佳，以亦能夠達成 100%為更佳。

【0321】 [含空心粒子之彈性體成形體之空隙殘存率的量測方法]

【0322】 將含空心粒子之彈性體組成物透過 120℃之熱壓機以 1 MPa 以下的壓力加壓成形，藉此製作片狀之含空心粒子之彈性體成形體。

【0323】 量測所獲得之彈性體成形體的比重，依循下述式(D)計算彈性體成形體內之空心粒子的空隙殘存率。

【0324】 此外，下述式(D)與在為了評價空心粒子的毀損難度而進行之上述加壓試驗法中計算空隙殘存率的式(D)相同。

空隙殘存率(%) = [(c-a) / (c-b)] ×100 式(D)

a：加壓後之成形體的比重；

b：假設為維持空隙之成形體的比重（計算值）；

c：假設為全部空心粒子毀損之成形體的比重（計算值）

【0325】 『實施例』

【0326】 以下列舉實施例及比較例進一步具體說明本揭露，

但本揭露並非僅受限於此等實施例者。此外，份及%除非特別註記，否則係質量基準。

【0327】〔空心粒子的製備〕

【0328】〔製造例 1（空心粒子 A）〕

【0329】（1）混合液製備工序

【0330】首先，將下述材料混合做成油相。

交聯性單體：二甲基丙烯酸乙二酯 25 份

交聯性單體：三甲基丙烯酸三羥甲基丙烷 30 份

交聯性單體：二乙烯基苯 45 份

油溶性聚合起始劑：2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)3 份

疏水性溶劑：己烷 160 份

【0331】另一方面，在攪拌槽中，在室溫下，將於離子交換水 121 份溶解有氫氧化鈉（氫氧化鹼金屬）12.1 份的水溶液在攪拌下緩慢添加至於離子交換水 494 份溶解有氯化鎂（水溶性多價金屬鹽）17.1 份的水溶液，製備氫氧化鎂膠體（水難溶性之金屬氫氧化物膠體）分散液（氫氧化鎂 4 份），做成水相。

【0332】藉由將所獲得之水相與油相混合，製備混合液。

【0333】（2）懸浮工序

【0334】將在上述混合液製備工序中獲得之混合液藉由分散機（PRIMIX 公司製，產品名：均質混合機）在轉數 4,000 rpm 的條件下攪拌 1 分鐘使之懸浮，製備內包有疏水性溶劑之單體組成

物的液滴分散於水中的懸浮液。

【0335】 (3) 聚合工序

【0336】 將在上述懸浮工序中獲得之懸浮液在氮氣環境下、65°C的溫度條件下攪拌 1 小時 30 分鐘進行聚合反應，獲得包含內包有疏水性溶劑之前驅物粒子之前驅物組成物。

【0337】 (4) 清洗工序及固液分離工序

【0338】 將上述前驅物組成物藉由稀硫酸清洗（25°C，10 分鐘），將 pH 做成 5.5 以下。隨後，藉由過濾將水分離之後，新加入離子交換水 200 份予以再漿料化，在室溫（25°C）下重複進行水清洗處理（清洗、過濾、脫水）數次，過濾分離而獲得固體成分。使所獲得之固體成分利用乾燥機在 40°C的溫度下乾燥，獲得內包有疏水性溶劑之前驅物粒子。

【0339】 (5) 溶劑去除工序

【0340】 將在上述固液分離工序中獲得之前驅物粒子利用真空乾燥機在 200°C、氮氣環境的條件下進行加熱處理 12 小時，藉此將內包於粒子的疏水性溶劑去除，獲得空心粒子 A。所獲得之空心粒子由掃描式電子顯微鏡的觀察結果及空隙率之值確認此等粒子係球狀且具有空心部。

【0341】 [製造例 2（空心粒子 B）]

【0342】 除了在製造例 1 中，在上述「(1) 混合液製備工序」中將油相的處理方法如下述變更以外，以與製造例 1 相同的程序

獲得製造例 2 之空心粒子（空心粒子 B）。

交聯性單體：二甲基丙烯酸乙二酯 70 份

交聯性單體：三甲基丙烯酸三羥甲基丙烷 30 份

油溶性聚合起始劑：2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)3 份

疏水性溶劑：環己烷 48 份

疏水性溶劑：甲苯 112 份

【0343】 所獲得之空心粒子由掃描式電子顯微鏡的觀察結果及空隙率之值確認此等粒子係球狀且具有空心部。

【0344】 〔空心粒子的物性評價〕

【0345】 對於在各製造例中獲得之空心粒子進行以下物性評價。

【0346】 1.空心粒子的體積平均粒徑

【0347】 使用粒度分布量測機（BECKMAN COULTER 公司製，產品名：Multisizer 4e）量測空心粒子的體積平均粒徑。量測條件定為孔徑：50 μm 、分散介質：ISOTON II（產品名）、濃度 10%、量測粒子個數：100,000 個。

【0348】 具體而言，取粒子樣品 0.2 g 至燒杯，於其中加入界面活性劑水溶液（FUJIFILM 公司製，產品名：DRIWEL）作為分散劑。對其進一步加入分散介質 2 mL，使粒子溼潤之後，加入分散介質 10 mL，以超音波分散器使之分散 1 分鐘再進行利用上述粒度分布量測機之量測。

【0349】 2.空心粒子的密度及空隙率

【0350】 2-1.空心粒子之表觀密度的量測

【0351】 首先，於容量 100 cm^3 之容量瓶填充約 30 cm^3 的空心粒子，精確秤量所填充之空心粒子的質量。其次，於填充有空心粒子之容量瓶將異丙醇精確充滿至標線，同時注意不要讓氣泡進入。精確秤量加入至容量瓶之異丙醇的質量，依據上述式（I）計算空心粒子的表觀密度 $D_1\text{ (g/cm}^3\text{)}$

【0352】 2-2.空心粒子之真密度的量測

【0353】 預先粉碎空心粒子之後，於容量 100 cm^3 之容量瓶填充約 10 g 之空心粒子的碎片，精確秤量所填充之碎片的質量。

【0354】 隨後，比照上述表觀密度的量測將異丙醇加入至容量瓶，精確秤量異丙醇的質量，依據上述式（II）計算空心粒子的真密度 $D_0\text{ (g/cm}^3\text{)}$ 。

【0355】 2-3.空隙率的計算

【0356】 由空心粒子的表觀密度 D_1 與真密度 D_0 ，依據上述式（III）計算空心粒子的空隙率。

【0357】 3.空心粒子的空隙殘存率

【0358】 將空心粒子的空隙殘存率依循以下加壓試驗法來量測。

【0359】 〔加壓試驗法〕

【0360】 將聚丙烯樹脂：空心粒子的質量比為 $90:10$ 之聚丙

烯樹脂(日本聚丙烯公司製，商品名：NOVATEC-PP，等級：MA1B)及空心粒子的混合物在 200℃下熔融並混合，放入熱壓機用模具進一步在 200℃下加熱 15 分鐘後，將前述混合物以刮勺攪拌，隨後放上設定成 80℃的熱壓機，將加熱至 80℃的壓缸放入至模具，在前述模具的表面溫度成為 140℃的時點上，以 15 MPa 加壓，之後，將前述混合物自前述模具取出，透過設定成 200℃的熱壓機以 1 MPa 以下的壓力加壓以做成厚度 0.3 mm 的片狀成形體。量測所獲得之片狀成形體的比重，依循下述式 (D) 計算空心粒子的空隙殘存率。

空隙殘存率 (%) = [(c-a) / (c-b)] ×100 式 (D)

式 (D) 中之記號的意義如下。

- a：加壓成形後之片狀成形體的比重；
- b：假設為維持空隙之成形體的比重（計算值）；
- c：假設為全部空心粒子毀損之成形體的比重（計算值）

【0361】 茲針對在各製造例中獲得之空心粒子，材料的添加量（質量份）及物性評價的結果揭示於表 1。

【0362】 此外，表 1 所示之加壓試驗法的空隙殘存率係樣品數 10（n=10）的平均值。

【0363】 『 表 1 』

組成（質量份）			製造例 1(空心粒子 A)	製造例 2(空心粒子 B)
聚 合 性 單 體	交聯性單體	二甲基丙烯酸乙二酯	25	70
		三甲基丙烯酸三羥甲基丙烷	30	30
		二乙烯基苯	45	
油溶性聚合起始劑			3	3
疏水性溶劑		己烷	160	
		環己烷		48
		甲苯		112
分散穩定劑		氫氧化鎂	4	4
離子交換水			615	615
空 心 粒 子 物 性	體積平均粒徑(μm)		11.8	21.2
	表觀密度 D _I (g/cm ³)		0.30	0.30
	真密度 D ₀ (g/cm ³)		1.20	1.20
	空隙率(%)		75.00	75.00
	在加壓試驗下的空隙殘存率(%)		100	100

【0364】 〔 彈性體組成物的製造、彈性體成形體的製造 〕

【0365】 〔 實施例 1 〕

【0366】 於捏合機（Plasti-Corder Lab-Station，Brabender 公司製）內放入乙烯－丙烯－二烯三元共聚物（EPDM）（在 100℃ 下的慕尼黏度（JIS K6300）ML（1＋4）100℃：25，產品名：Nordel IP 4725，製造商名：陶氏化學公司製）100 質量份，在混練溫度 100℃、轉數 50 rpm 下起始混練，一邊放入在製造例 1 中獲得之 220165TW(2023TWP4705)

空心粒子 A 25 質量份、碳（產品名：SEAST S，製造商名：TOKAI CARBON CO., LTD.製）45 質量份、矽石（產品名：NIPSIL VN-3，製造商名：東曹矽化工公司製）29 質量份、作為塑化劑之加工油（氫化高黏度油：Diana Process Oil PW-300，出光興產公司製）75 份，一邊進行預混練。

【0367】 預混練後之混合物於輥混練前放入至 60℃的烘箱預熱 1 小時以上，將混合物的溫度維持於 60℃。

【0368】 將預熱至 60℃的混合物放入至將輥混練溫度設定成 80℃的二根摻混輥混練機（型號名：DY6-15，輥徑：6 吋，輥間距：0.5 mm，DAIHAN CO., LTD.製）內，隨後，一邊放入作為硫化劑之硫 1.5 份、作為硫化促進劑之一硫化四甲基胺硫甲醯基（試藥等級）2 份，一邊進行輥混練（轉數：前方輥為 24 rpm／後方輥為 21 rpm，混練時間：15 分鐘）。

【0369】 將結束了輥混練之熔融狀態的混合物在 80℃下加熱 6 小時使之乾燥，獲得實施例 1 之含空心粒子之彈性體組成物。

【0370】 將所獲得之含空心粒子之彈性體組成物藉由 120℃的熱壓機以 1 MPa 以下的壓力加壓成形，藉此做成厚度 0.3 mm 的片狀成形體（含空心粒子彈性之體成形體）。

【0371】 [實施例 2]

【0372】 除了在實施例 1 中，將預熱溫度自 60℃變更為 80℃，以與實施例 1 相同的程序獲得實施例 2 之含空心粒子之彈性體組

成物。

【0373】 將所獲得之含空心粒子之彈性體組成物在與實施例 1 相同的成形條件下加壓成形，獲得實施例 2 之含空心粒子之彈性體成形體。

【0374】 [實施例 3]

【0375】 除了在實施例 1 中，使用在製造例 2 中獲得之空心粒子 B 25 質量份代替在製造例 1 中獲得之空心粒子 A 25 質量份，以與實施例 1 相同的程序獲得實施例 3 之含空心粒子之彈性體組成物。

【0376】 將所獲得之含空心粒子之彈性體組成物在與實施例 1 相同的成形條件下加壓成形，獲得實施例 3 之含空心粒子之彈性體成形體。

【0377】 [實施例 4]

【0378】 所謂在實施例 4 中使用之非油展苯乙烯丁二烯橡膠，意謂未添加作為塑化劑之油性成分的苯乙烯丁二烯橡膠。

【0379】 於捏合機（Plasti-Corder Lab-Station，Brabender 公司製）內放入非油展苯乙烯丁二烯橡膠（在 100℃下之慕尼黏度（JIS K6300）ML（1+4）100℃：52.0，苯乙烯單元的含量：23.5 質量%，產品名：Nipol（註冊商標）1502，製造商名：日本瑞翁股份有限公司製）100 質量份，在混練溫度 100℃、轉數 50 rpm 下起始混練，一邊放入在製造例 1 中獲得之空心粒子 A 25 質量

份、碳（產品名：SEAST S，製造商名：TOKAI CARBON CO., LTD. 製）25 質量份、矽石（產品名：NIPSIL VN-3，製造商名：東曹矽化工公司製）29 質量份、作為塑化劑之加工油（氫化高黏度油：Diana Process Oil PW-300，出光興產公司製）65 份、作為具有乙烯性雙鍵的塑化劑之液狀聚丁二烯（重量平均分子量：2100，產品名：液狀聚丁二烯 B2000，製造商名：日本曹達股份有限公司製）10 質量份，一邊進行預混練。

【0380】 將預混練後之混合物於輥混練前放入至 60℃的烘箱預熱 1 小時以上，將混合物的溫度維持於 60℃。

【0381】 將預熱至 60℃的混合物放入至將輥混練溫度設定成 80℃的二根摻混輥混練機（型號名：DY6-15，輥徑：6 吋，輥間距：0.5 mm，DAIHAN CO., LTD.製）內，隨後，一邊放入作為硫化劑之硫 1.5 份、作為硫化促進劑之一硫化四甲基胺硫甲醯基（試藥等級）2 份，一邊進行輥混練（轉數：前方輥為 24 rpm／後方輥為 21 rpm，混練時間：15 分鐘）。

【0382】 將結束了輥混練之熔融狀態的混合物在 80℃下加熱 6 小時使之乾燥，獲得實施例 4 之含空心粒子之彈性體組成物。

【0383】 將所獲得之含空心粒子之彈性體組成物藉由 120℃的熱壓機以 1 MPa 以下的壓力加壓成形，藉此做成厚度 0.3 mm 的片狀成形體（含空心粒子之彈性體成形體）。

【0384】 [實施例 5]

【0385】 除了在實施例 4 中，將碳的量自 25 質量份變更為 45 質量份，將係為塑化劑之加工油的量自 65 質量份變更為 55 質量份，將係為具有乙烯性雙鍵的塑化劑之液狀聚丁二烯的量自 10 質量份變更為 20 質量份，以與實施例 4 相同的程序獲得實施例 5 之含空心粒子之彈性體組成物。

【0386】 將所獲得之含空心粒子之彈性體組成物在與實施例 4 相同的成形條件下加壓成形，獲得實施例 5 之含空心粒子之彈性體成形體。

【0387】 [實施例 6]

【0388】 除了在實施例 4 中，將碳的量自 25 質量份變更為 45 質量份，將係為塑化劑之加工油的量自 65 質量份變更為 0 質量份，將係為具有乙烯性雙鍵的塑化劑之液狀聚丁二烯的量自 10 質量份變更為 60 質量份，以與實施例 4 相同的程序獲得實施例 6 之含空心粒子之彈性體組成物。

【0389】 將所獲得之含空心粒子之彈性體組成物在與實施例 4 相同的成形條件下加壓成形，獲得實施例 6 之含空心粒子之彈性體成形體。

【0390】 [實施例 7]

【0391】 除了在實施例 4 中，將碳的量自 25 質量份變更為 45 質量份，將係為塑化劑之加工油的量自 65 質量份變更為 0 質量份，將係為具有乙烯性雙鍵的塑化劑之液狀聚丁二烯的量自 10 質

量份變更為 75 質量份，再來關於加熱條件，將預熱溫度自 60℃變更為 80℃，以與實施例 4 相同的程序獲得實施例 7 之含空心粒子之彈性體組成物。

【0392】 將所獲得之含空心粒子之彈性體組成物在與實施例 4 相同的成形條件下加壓成形，獲得實施例 7 之含空心粒子之彈性體成形體。

【0393】 [實施例 8]

【0394】 除了在實施例 4 中，將碳的量自 25 質量份變更為 45 質量份，將係為塑化劑之加工油的量自 65 質量份變更為 0 質量份，將係為具有乙烯性雙鍵的塑化劑之液狀聚丁二烯的量自 10 質量份變更為 80 質量份，以與實施例 4 相同的程序獲得實施例 8 之含空心粒子之彈性體組成物。

【0395】 將所獲得之含空心粒子之彈性體組成物在與實施例 4 相同的成形條件下加壓成形，獲得實施例 8 之含空心粒子之彈性體成形體。

【0396】 [實施例 9]

【0397】 所謂在實施例 9 中使用之油展苯乙烯丁二烯橡膠，意謂添加有數質量%之作為塑化劑之油性成分的苯乙烯丁二烯橡膠。

【0398】 於捏合機（Plasti-Corder Lab-Station，Brabender 公司製）內放入油展苯乙烯丁二烯橡膠（在 100℃下之慕尼黏度（JIS

K6300) ML (1 + 4) 100°C : 49.0, 苯乙烯單元的含量 : 40.0 質量%, 產品名 : Nipol (註冊商標) 1739, 製造商名 : 日本瑞翁股份有限公司製) 100 質量份, 在混練溫度 100°C、轉數 50 rpm 下起始混練, 一邊放入在製造例 1 中獲得之空心粒子 A 25 質量份、碳 (產品名 : SEAST S, 製造商名 : TOKAI CARBON CO., LTD.製) 45 質量份、矽石 (產品名 : NIPSIL VN-3, 製造商名 : 東曹矽化工公司製) 29 質量份、作為具有乙烯性雙鍵的塑化劑之液狀聚丁二烯 (重量平均分子量 : 2100, 產品名 : 液狀聚丁二烯 B2000, 製造商名 : 日本曹達股份有限公司製) 60 質量份, 一邊進行預混練。

【0399】 將預混練後之混合物於輥混練前放入至 60°C 的烘箱預熱 1 小時以上, 將混合物的溫度維持於 60°C。

【0400】 將預熱至 60°C 的混合物放入至將輥混練溫度設定成 80°C 的二根摻混輥混練機 (型號名 : DY6-15, 輥徑 : 6 吋, 輥間距 : 0.5 mm, DAIHAN CO., LTD.製) 內, 隨後, 一邊放入作為硫化劑之硫 1.5 份、作為硫化促進劑之一硫化四甲基胺硫甲醯基 (試藥等級) 2 份, 一邊進行輥混練 (轉數 : 前方輥為 24 rpm / 後方輥為 21 rpm, 混練時間 : 15 分鐘)。

【0401】 將結束了輥混練之熔融狀態的混合物在 80°C 下加熱 6 小時使之乾燥, 獲得實施例 9 之含空心粒子之彈性體組成物。

【0402】 將所獲得之含空心粒子之彈性體組成物藉由 120°C

的熱壓機以 1 MPa 以下的壓力加壓成形，藉此做成厚度 0.3 mm 的片狀成形體（含空心粒子之彈性體成形體）。

【0403】 〔實施例 10〕

【0404】 除了在實施例 9 中，將係為具有乙烯性雙鍵的塑化劑之液狀聚丁二烯的量自 60 質量份變更為 75 質量份，再來關於加熱條件，將預熱溫度自 60℃變更為 80℃，以與實施例 9 相同的程序獲得實施例 10 之含空心粒子之彈性體組成物。

【0405】 將所獲得之含空心粒子之彈性體組成物在與實施例 9 相同的成形條件下加壓成形，獲得實施例 10 之含空心粒子之彈性體成形體。

【0406】 〔實施例 11〕

【0407】 除了在實施例 9 中，將係為具有乙烯性雙鍵的塑化劑之液狀聚丁二烯的量自 60 質量份變更為 80 質量份，以與實施例 9 相同的程序獲得實施例 11 之含空心粒子之彈性體組成物。

【0408】 將所獲得之含空心粒子之彈性體組成物在與實施例 9 相同的成形條件下加壓成形，獲得實施例 11 之含空心粒子之彈性體成形體。

【0409】 〔實施例 12〕

【0410】 於捏合機（Plasti-Corder Lab-Station，Brabender 公司製）內放入丁二烯橡膠（在 100℃下之慕尼黏度（JIS K6300）ML（1+4）100℃：44.0，苯乙烯單元的含量：0 質量%，產品名：

Nipol(註冊商標)BR1220,製造商名:日本瑞翁股份有限公司製) 100 質量份,在混練溫度 100°C、轉數 50 rpm 下起始混練,一邊放入在製造例 1 中獲得之空心粒子 A 25 質量份、碳(產品名:SEAST S,製造商名:TOKAI CARBON CO., LTD.製) 45 質量份、矽石(產品名:NIPSIL VN-3,製造商名:東曹矽化工公司製) 29 質量份、作為具有乙烯性雙鍵的塑化劑之液狀聚丁二烯(重量平均分子量:2100,產品名:液狀聚丁二烯 B2000,製造商名:日本曹達股份有限公司製) 60 質量份,一邊進行預混練。

【0411】 將預混練後之混合物於輥混練前放入至 60°C 的烘箱預熱 1 小時以上,將混合物的溫度維持於 60°C。

【0412】 將預熱至 60°C 的混合物放入至將輥混練溫度設定成 80°C 的二根摻混輥混練機(型號名:DY6-15,輥徑:6 吋,輥間距:0.5 mm,DAIHAN CO., LTD.製)內,隨後,一邊放入作為硫化劑之硫 1.5 份、作為硫化促進劑之一硫化四甲基胺硫甲醯基(試藥等級) 2 份,一邊進行輥混練(轉數:前方輥為 24 rpm/後方輥為 21 rpm、混練時間:15 分鐘)。

【0413】 將結束了輥混練之熔融狀態的混合物在 80°C 下加熱 6 小時使之乾燥,獲得實施例 12 之含空心粒子之彈性體組成物。

【0414】 將所獲得之含空心粒子之彈性體組成物藉由 120°C 的熱壓機以 1 MPa 以下的壓力加壓成形,藉此做成厚度 0.3 mm 的片狀成形體(含空心粒子之彈性體成形體)。

【0415】 〔實施例 13〕

【0416】 除了在實施例 12 中，將係為具有乙烯性雙鍵的塑化劑之液狀聚丁二烯的量自 60 質量份變更為 75 質量份，再來關於加熱條件，將預熱溫度自 60℃變更為 80℃，以與實施例 12 相同的程序獲得實施例 13 之含空心粒子之彈性體組成物。

【0417】 將所獲得之含空心粒子之彈性體組成物在與實施例 12 相同的成形條件下加壓成形，獲得實施例 13 之含空心粒子之彈性體成形體。

【0418】 〔實施例 14〕

【0419】 除了在實施例 12 中，將係為具有乙烯性雙鍵的塑化劑之液狀聚丁二烯的量自 60 質量份變更為 80 質量份，以與實施例 12 相同的程序獲得實施例 14 之含空心粒子之彈性體組成物。

【0420】 將所獲得之含空心粒子之彈性體組成物在與實施例 12 相同的成形條件下加壓成形，獲得實施例 14 之含空心粒子之彈性體成形體。

【0421】 〔比較例 1〕

【0422】 除了在實施例 1 中未進行預熱，以與實施例 1 相同的程序獲得比較例 1 之含空心粒子之彈性體組成物。

【0423】 將所獲得之含空心粒子之彈性體組成物在與實施例 1 相同的成形條件下加壓成形，獲得比較例 1 之含空心粒子之彈性體成形體。

【0424】〔比較例 2〕

【0425】除了在實施例 1 中未進行預熱，並且輥混練亦未加熱即進行，以與實施例 1 相同的程序獲得比較例 2 之含空心粒子之彈性體組成物。

【0426】將所獲得之含空心粒子之彈性體組成物在與實施例 1 相同的成形條件下加壓成形，獲得比較例 2 之含空心粒子之彈性體成形體。

【0427】〔比較例 3〕

【0428】除了在實施例 1 中，將塑化劑的量變更為 30 質量份，以與實施例 1 相同的程序獲得比較例 3 之含空心粒子之彈性體組成物。

【0429】將所獲得之含空心粒子之彈性體組成物在與實施例 1 相同的成形條件下加壓成形，獲得比較例 3 之含空心粒子之彈性體成形體。

【0430】〔含空心粒子之彈性體組成物及彈性體成形體的物性評價〕

【0431】1.儲存彈性模數 G' 的量測

【0432】利用以下方法進行在各實施例及各比較例中獲得之含空心粒子之彈性體組成物及在各實施例及各比較例中獲得之預混練工序階段之原料混合物的動態黏彈性量測。此外，預混練工序階段之原料混合物係擁有不含硫化劑與硫化促進劑之處理方法

的模擬原料混合物。若於預混練工序階段之原料混合物加入作為硫化劑之硫 1.5 份及作為硫化促進劑之一硫化四甲基胺硫甲醯基 2 份，則會成為與最終處理方法之原料混合物及含空心粒子之彈性體組成物的處理方法相同。

【0433】 由量測結果界定彈性體組成物在 60°C 下之儲存彈性模數 G' 、原料混合物在 60°C 下之儲存彈性模數 G' 、原料混合物在輥混練起始時溫度（預熱溫度）下之儲存彈性模數 G' 及原料混合物在輥混練溫度下之儲存彈性模數 G' 。

【0434】 〔動態黏彈性量測的方法〕

【0435】 動態黏彈性量測使用型號名 HAAKE MARS III（Thermo Fisher Scientific 公司製）來量測。試片使用含空心粒子之彈性體組成物及原料混合物，利用 160°C 的壓機製作 2 mm 厚的片體，利用衝壓成形機衝壓成形為 20 mm $\varnothing$ 的形狀來製作。使試片（2 mm 厚）熔接於做成設定溫度 170°C 之 20 mm $\varnothing$ 平行板之後，設置於動態黏彈性量測裝置，使之自 170°C 以 5°C/min 降溫至室溫，同時量測 150°C～室溫的儲存彈性模數 G' （單位：MPa）。

【0436】 〈量測條件〉

頻率：1 Hz

幾何形狀：平行板（20 mm $\varnothing$ ）

應變：0.001

間隙：1.5 mm

【0437】 2.含空心粒子之彈性體成形體之空隙殘存率的量測

【0438】 量測在各實施例及各比較例中獲得之片狀之彈性體成形體的比重，依循下述式（D）計算彈性體成形體內之空心粒子的空隙殘存率。

空隙殘存率（%）= [（c-a）／（c-b）] ×100 式（D）

a：藉由加壓成形而獲得之片狀成形體的比重；

b：假設為維持空隙之成形體的比重（計算值）；

c：假設為全部空心粒子毀損之成形體的比重（計算值）

【0439】 茲針對在各製造例中獲得之彈性體組成物及彈性體成形體，材料的添加量（質量份）、混練條件及物性評價的結果揭示於表 2。

【0440】 此外，表 2 所示之加壓成形後之彈性體成形體的空隙殘存率係樣品數 10（n=10）的平均值。

【0441】 並且，在各實施例及各比較例中之混練條件，整體而言如同以下。

【0442】 〈預混練〉

裝置：Plasti-Corder Lab-Station（Brabender 公司製）

混合機：W 250E

葉片：輥型

轉數：50 rpm

混練溫度：100℃

【0443】 〈 輥混練條件〉

裝置：二根摻混輥 DY6-15 (DAIHAN CO., LTD.製)

輥徑：6 吋

轉數：前方輥為 24 rpm／後方輥為 21 rpm

輥間距：0.5 mm

設定溫度：25～80℃

混練時間：15 分鐘

【0444】『表 2-1』

組成（質量份）		實施 例 1	實施 例 2	實施 例 3	實施 例 4	實施 例 5	實施 例 6	實施 例 7	實施 例 8
彈性 體 組 成 物	EPDM	100	100	100					
	非油展苯乙烯丁二烯橡膠 慕尼黏度：52.0，苯乙烯量：23.5%				100	100	100	100	100
	油展苯乙烯丁二烯橡膠 慕尼黏度：49.0，苯乙烯量：40.0%								
	丁二烯橡膠 慕尼黏度：44.0，苯乙烯量：0%								
	空心粒子 A（製造例 1）	25	25		25	25	25	25	25
	空心粒子 B（製造例 2）			25					
	碳	45	45	45	25	45	45	45	45
	矽石	29	29	29	29	29	29	29	29
	塑化劑（加工油）	75	75	75	65	55			
	塑化劑（液狀聚丁二烯）				10	20	60	75	80
	硫化劑	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	硫化促進劑	2	2	2	2	2	2	2	2
混 練 溫 度 條 件	預混練（捏合機）的溫度[°C]	100	100	100	100	100	100	100	100
	預熱的溫度[°C]	60	80	60	60	60	60	60	60
	輥混練的溫度[°C]	80	80	80	80	80	80	80	80
特 性	彈性體組成物在 60°C 下 之儲存彈性模數[MPa]	1.7	1.7	1.6	1.7	1.7	2.1	1.9	1.6
	預混練階段之原料混合物在 60°C 下 之儲存彈性模數[MPa]	1.7	1.7	1.6	1.7	1.6	1.7	1.7	1.7
	原料混合物其自身在輥混練起始時溫度 （預熱溫度）下之儲存彈性模數[MPa]	1.7	1.2	1.6	1.7	1.7	1.6	1.6	1.7
	原料混合物在輥混練溫度下 之儲存彈性模數[MPa]	1.2	1.2	1.1	1.1	1.2	1.2	1.2	1.1
	彈性體成形體內之空心粒子的 空隙殘存率[%]	100	100	100	100	100	85	90	100

【0445】 『 表 2-2 』

組成（質量份）		實施 例 9	實施 例 10	實施 例 11	實施 例 12	實施 例 13	實施 例 14	比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3
彈 性 體 組 成 物	EPDM							100	100	100
	非油展苯乙烯丁二烯橡膠 慕尼黏度：52.0，苯乙烯量：23.5%									
	油展苯乙烯丁二烯橡膠 慕尼黏度：49.0，苯乙烯量：40.0%	100	100	100						
	丁二烯橡膠 慕尼黏度：44.0，苯乙烯量：0%				100	100	100			
	空心粒子 A（製造例 1）	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	空心粒子 B（製造例 2）									
	碳	45	45	45	45	45	45	45	45	45
	矽石	29	29	29	29	29	29	29	29	29
	塑化劑（加工油）							75	75	30
	塑化劑（液狀聚丁二烯）	60	75	80	60	75	80			
	硫化劑	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	硫化促進劑	2	2	2	2	2	2	2	2	2
混 練 溫 度 條 件	預混練（捏合機）的溫度[°C]	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	預熱的溫度[°C]	60	60	60	60	60	60	25	25	60
	輥混練的溫度[°C]	80	80	80	80	80	80	80	25	80
特 性	彈性體組成物之在 60°C 下之儲存彈性模數[MPa]	2.2	1.9	1.6	2.5	2.3	2.2	1.7	1.7	3.2
	預混練階段之原料混合物在 60°C下 之儲存彈性模數[MPa]	1.6	1.7	1.7	1.7	1.7	1.6	1.7	1.7	3.2
	原料混合物其自身在輥混練起始時溫度 （預熱溫度）下之儲存彈性模數[MPa]	1.7	1.6	1.7	1.6	1.7	1.7	4.6	4.6	3.2
	原料混合物在輥混練溫度下 之儲存彈性模數[MPa]	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	4.6	2.2
	彈性體成形體內之空心粒子的 空隙殘存率[%]	87	90	100	85	90	100	75	14	45

【0446】 [討 論]

【0447】 在實施例 1 及 3 中，使用包含基材彈性體與空心粒子的原料混合物，將自預混練至輥混練的工序在預混練溫度 220165TW(2023TWP4705)

100°C、預混練轉數 50 rpm、預熱溫度 60°C、輥混練溫度 80°C 下進行以製造彈性體組成物，所述空心粒子含有形成殼體之樹脂於所有單體單元 100 質量份中包含 50 質量份以上之交聯性單體單元的聚合物。

【0448】 其結果，實施例 1 的彈性體組成物在 60°C 下之儲存彈性模數及均勻化處理後之原料混合物在 60°C 下之儲存彈性模數為 1.7 MPa。實施例 3 的彈性體組成物在 60°C 下之儲存彈性模數及均勻化處理後之原料混合物在 60°C 下之儲存彈性模數為 1.6 MPa。據此，實施例 1 及 3 皆為彈性體組成物在 60°C 下之儲存彈性模數及均勻化處理後之原料混合物在 60°C 下之儲存彈性模數為 2.5 MPa 以下。

【0449】 預混練階段之原料混合物的處理方法在不含硫化劑及硫化促進劑這點上與最終獲得之彈性體組成物相異，但在 60°C 下之儲存彈性模數並未因此程度之組成的差異而大幅變動。

【0450】 並且，藉由將在實施例 1 及 3 中獲得之彈性體組成物加壓成形來製造片狀成形體，結果存在於成形體內之空心粒子的空隙殘存率為 100%，由此亦確認於成形工序中空心粒子不易毀損，可獲得空隙殘存率高的成形體。

【0451】 在實施例 1 中，原料混合物在輥混練起始時溫度（等於預熱溫度）即 60°C 下之儲存彈性模數為 1.7 MPa，其為 2.5 MPa 以下，但原料混合物在輥混練溫度即 80°C 下之儲存彈性模數成為

1.2 MPa，變得較輥混練起始時之儲存彈性模數還要更低。是故，由輥混練所致之負荷受到抑制，可想見空心粒子不易毀損。

【0452】 並且，在實施例 3 中，原料混合物在輥混練起始時溫度（等於預熱溫度）即 60°C 下之儲存彈性模數為 1.6 MPa，其為 2.5 MPa 以下，但原料混合物在輥混練溫度即 80°C 下之儲存彈性模數成為 1.1 MPa，變得較輥混練起始時之儲存彈性模數還要更低。是故，由輥混練所致之負荷受到抑制，可想見空心粒子不易毀損。

【0453】 在實施例 2 中，使用與實施例 1 相同的原料混合物，將自預混練至輥混練的工序在預混練溫度 100°C、預混練轉數 50 rpm、預熱溫度 80°C、輥混練溫度 80°C 下進行以製造彈性體組成物。由於在實施例 2 中使用之原料混合物及所獲得之彈性體組成物與實施例 1 相同，故此等之在 60°C 下之儲存彈性模數為 2.5 MPa 以下。

【0454】 並且，藉由將在實施例 2 中獲得之彈性體組成物加壓成形來製造片狀成形體，結果存在於成形體內之空心粒子的空隙殘存率為 100%，由此亦確認於成形工序中空心粒子不易毀損，可獲得空隙殘存率高的成形體。

【0455】 實施例 1 與實施例 2 使用擁有相同組成之原料混合物，但原料混合物之輥混練起始時溫度（等於預熱溫度）相異。亦即，實施例 1 之輥混練起始時溫度為 60°C，實施例 2 之輥混練

起始時溫度為 80°C。雖有此種製程溫度之差異，但實施例 1 與實施例 2 皆為彈性體成形體內之空心粒子的空隙殘存率為 100%，單看空隙殘存率的結果並無法發現空心粒子之毀損難易度之差。然而，在實施例 2 中，原料混合物之輥混練起始時溫度及原料混合物之輥混練溫度皆為 80°C，自輥混練之初始階段至結束階段，原料混合物在製程溫度即 80°C 下之儲存彈性模數一直為 1.2 MPa，與實施例 1 相比由輥混練所致之負荷受到抑制。是故，可想見實現較實施例 1 空心粒子還要更不易毀損的混練條件。

【0456】 在比較例 1 及 2 中，使用與實施例 1 相同的原料混合物。由於在比較例 1 及 2 中使用之原料混合物及所獲得之彈性體組成物的組成與實施例 1 相同，故此等之在 60°C 下之儲存彈性模數為 2.5 MPa 以下。

【0457】 然而，在比較例 1 中，由於未預熱，故輥混練起始時溫度如室溫（25°C）之低。藉由將在比較例 1 中獲得之彈性體組成物加壓成形來製造片狀成形體，結果存在於成形體內之空心粒子的空隙殘存率為 75%。比較例 1 使用擁有與實施例 1 相同組成的原料混合物，但原料混合物在輥混練起始時溫度即 25°C 下之儲存彈性模數為 4.6 MPa，其超過 2.5 MPa。是故，由輥混練所致之負荷在輥混練的初始階段中與實施例 1 相比增大，可想見多量的空心粒子毀損。

【0458】 在比較例 2 中，由於放置在室溫下而未預熱，亦在

室溫下進行輥混練工序，故輥混練自初始階段至結束階段一直在室溫（25℃）下進行。藉由將在比較例 2 中獲得之彈性體組成物加壓成形來製造片狀成形體，結果存在於成形體內之空心粒子的空隙殘存率為 14%。

【0459】 比較例 2 使用擁有與實施例 1 及比較例 1 相同組成的原料混合物，但輥混練自初始階段至結束階段，原料混合物在製程溫度即 25℃下之儲存彈性模數一直為 4.6 MPa，其超過 2.5 MPa。是故，由輥混練所致之負荷自輥混練之初始階段至結束階段，與實施例 1 及比較例 1 相比一直增大，可想見多量的空心粒子毀損。

【0460】 在比較例 3 中，將在實施例 1 的原料混合物中塑化劑的含量減少至 30 質量份，結果彈性體組成物在 60℃下之儲存彈性模數及均勻化處理後之原料混合物在 60℃下之儲存彈性模數皆成為 3.2 MPa，其超過 2.5 MPa。並且，藉由將所獲得之彈性體組成物加壓成形來製造片狀成形體，結果存在於成形體內之空心粒子的空隙殘存率成為 45%，空心粒子無法維持初期所具有之空隙率。

【0461】 比較例 3 的原料混合物在輥混練起始時溫度（等於預熱溫度）即 60℃下之儲存彈性模數為 3.2 MPa，原料混合物在輥混練溫度即 80℃下之儲存彈性模數為 2.2 MPa，自輥混練之初始階段至結束階段，原料混合物在製程溫度即 60～80℃下之儲存

彈性模數一直超過 2.5 MPa。是故，由輥混練所致之負荷自輥混練之初始階段至結束階段，與實施例 1 相比一直增大，可想見多量的空心粒子毀損。

【0462】 實施例 4 及 5 係在實施例 1 之原料混合物中將基材彈性體自 EPDM 變更為非油展苯乙烯丁二烯橡膠並將不具有反應活性點之塑化劑的一部分替換成含反應活性點塑化劑的實施例。

【0463】 實施例 4 之原料混合物係在實施例 1 之原料混合物中將基材彈性體由自 EPDM 變更為非油展苯乙烯丁二烯橡膠，將碳的含量自 45 質量份變更為 25 質量份，在實施例 1 之原料混合物中將塑化劑（加工油）的含量自 75 質量份減少至 65 質量份，加入含反應活性點塑化劑（液狀聚丁二烯）10 質量份，塑化劑與含反應活性點塑化劑的合計量與實施例 1 之塑化劑含量相同做成 75 質量份者。混練條件與實施例 1 相同，將自預混練至輥混練的工序在預混練溫度 100℃、預混練轉數 50 rpm、預熱溫度 60℃、輥混練溫度 80℃下進行以製造彈性體組成物。

【0464】 其結果，在實施例 4 中獲得之彈性體組成物在 60℃下之儲存彈性模數及均勻化處理後之原料混合物在 60℃下之儲存彈性模數為 1.7 MPa，其為 2.5 MPa 以下。

【0465】 實施例 5 之原料混合物係在實施例 1 之原料混合物中將基材彈性體自 EPDM 變更為非油展苯乙烯丁二烯橡膠，將塑化劑（加工油）的含量自 75 質量份減少至 55 質量份，加入含反

應活性點塑化劑（液狀聚丁二烯）20 質量份，塑化劑與含反應活性點塑化劑的合計量與實施例 1 之塑化劑含量相同做成 75 質量份者。混練條件與實施例 1 相同，將自預混練至輥混練的工序在預混練溫度 100℃、預混練轉數 50rpm、預熱溫度 60℃、輥混練溫度 80℃下進行以製造彈性體組成物。

【0466】 其結果，在實施例 5 中獲得之彈性體組成物在 60℃下之儲存彈性模數為 1.7 MPa，均勻化處理後之原料混合物在 60℃下之儲存彈性模數為 1.6 MPa，其皆為 2.5 MPa 以下。

【0467】 在實施例 4 及 5 中，由於將不具有反應活性點之塑化劑的一部分替換成含反應活性點塑化劑，故有可能於基材彈性體的分子間中介含反應活性點塑化劑而形成有交聯結構。然而，由於含反應活性點塑化劑的使用量少，故於預混練階段之原料混合物在 60℃下之儲存彈性模數與所獲得之彈性體組成物在 60℃下之儲存彈性模數之間未觀察到大幅的變動。

【0468】 並且，藉由將在實施例 4 及 5 中獲得之彈性體組成物加壓成形來製造片狀成形體，結果存在於成形體內之空心粒子的空隙殘存率為 100%，由此亦確認於成形工序中空心粒子不易毀損，可獲得空隙殘存率高的成形體。

【0469】 在實施例 4 中，原料混合物在輥混練起始時溫度（等於預熱溫度）即 60℃下之儲存彈性模數為 1.7 MPa，其為 2.5 MPa 以下，但原料混合物在輥混練溫度即 80℃下之儲存彈性模數成為

1.1 MPa，變得較輥混練起始時之儲存彈性模數還要更低。是故，由輥混練所致之負荷受到抑制，可想見空心粒子不易毀損。

【0470】 在實施例 5 中，原料混合物在輥混練起始時溫度（等於預熱溫度）即 60℃下之儲存彈性模數為 1.7 MPa，其為 2.5 MPa 以下，但原料混合物在輥混練溫度即 80℃下之儲存彈性模數成為 1.2 MPa，變得較輥混練起始時之儲存彈性模數還要更低。是故，由輥混練所致之負荷受到抑制，可想見空心粒子不易毀損。

【0471】 實施例 6 至 8 係在實施例 1 之原料混合物中將基材彈性體自 EPDM 變更為非油展苯乙烯丁二烯橡膠並將不具有反應活性點之塑化劑變更為含反應活性點塑化劑的實施例。

【0472】 實施例 6 之原料混合物係在實施例 1 之原料混合物中將基材彈性體自 EPDM 變更為非油展苯乙烯丁二烯橡膠並使用含反應活性點塑化劑（液狀聚丁二烯）60 質量份代替使用塑化劑（加工油）75 質量份者。混練條件與實施例 1 相同，將自預混練至輥混練的工序在預混練溫度 100℃、預混練轉數 50 rpm、預熱溫度 60℃、輥混練溫度 80℃下進行以製造彈性體組成物。

【0473】 其結果，在實施例 6 中獲得之彈性體組成物在 60℃下之儲存彈性模數為 2.1 MPa，均勻化處理後之原料混合物在 60℃下之儲存彈性模數為 1.7 MPa，其皆為 2.5 MPa 以下。

【0474】 在實施例 6 中，由於在基材彈性體的分子間中介含反應活性點塑化劑而形成有交聯結構，故可想見與預混練階段之

原料混合物在 60°C 下之儲存彈性模數相比，所獲得之彈性體組成物在 60°C 下之儲存彈性模數變大。

【0475】 並且，藉由將在實施例 6 中獲得之彈性體組成物加壓成形來製造片狀成形體，結果存在於成形體內之空心粒子的空隙殘存率為 85%，由此亦確認於成形工序中空心粒子不易毀損，可獲得空隙殘存率高的成形體。

【0476】 在實施例 6 中，原料混合物在輥混練起始時溫度（等於預熱溫度）即 60°C 下之儲存彈性模數為 1.6 MPa，其為 2.5 MPa 以下，但原料混合物在輥混練溫度即 80°C 下之儲存彈性模數成為 1.2 MPa，變得較輥混練起始時之儲存彈性模數還要更低。是故，由輥混練所致之負荷受到抑制，可想見空心粒子不易毀損。

【0477】 實施例 7 之原料混合物係在實施例 1 之原料混合物中將基材彈性體自 EPDM 變更為非油展苯乙炔丁二烯橡膠並使用含反應活性點塑化劑（液狀聚丁二烯）75 質量份代替使用塑化劑（加工油）75 質量份者。混練條件與實施例 1 相同，將自預混練至輥混練的工序在預混練溫度 100°C、預混練轉數 50 rpm、預熱溫度 60°C、輥混練溫度 80°C 下進行以製造彈性體組成物。

【0478】 其結果，在實施例 7 中獲得之彈性體組成物在 60°C 下之儲存彈性模數為 1.9 MPa，均勻化處理後之原料混合物在 60°C 下之儲存彈性模數為 1.7 MPa，其皆為 2.5 MPa 以下。

【0479】 在實施例 7 中，與預混練階段之原料混合物在 60°C

下之儲存彈性模數相比，彈性體組成物在 60°C 下之儲存彈性模數變大，但若要與實施例 6 相比，儲存彈性模數增大的差分小。其理由可想見係因：在實施例 7 中之含反應活性點塑化劑的使用量較在實施例 6 中之含反應活性點塑化劑的使用量還多。更加詳細而言，可想見實施例 7 之彈性體組成物之透過含反應活性點塑化劑的使用量變大來使塑性增大的效果，對於透過於基材彈性體的分子間中介含反應活性點塑化劑而形成有交聯結構來使儲存彈性模數增大的效果有所拮抗，因而與實施例 6 相比儲存彈性模數增大的差分變小。

【0480】 並且，藉由將在實施例 7 中獲得之彈性體組成物加壓成形來製造片狀成形體，結果存在於成形體內之空心粒子的空隙殘存率為 90%，由此亦確認於成形工序中空心粒子不易毀損，可獲得空隙殘存率高的成形體。

【0481】 在實施例 7 中，原料混合物在輥混練起始時溫度（等於預熱溫度）即 60°C 下之儲存彈性模數為 1.6 MPa，其為 2.5 MPa 以下，但原料混合物在輥混練溫度即 80°C 下之儲存彈性模數成為 1.2 MPa，變得較輥混練起始時之儲存彈性模數還要更低。是故，由輥混練所致之負荷受到抑制，可想見空心粒子不易毀損。

【0482】 實施例 7 之原料混合物在輥混練起始時溫度（60°C）下之儲存彈性模數及原料混合物在輥混練溫度（80°C）下之儲存彈性模數與實施例 6 相同，但實施例 7 之成形體的空隙殘存率為

90%，較實施例 6 之成形體的空隙殘存率（85%）還高。其理由可想見係因：實施例 7 之彈性體組成物之透過含反應活性點塑化劑的使用量變大來使塑性增大的效果，對於透過於基材彈性體的分子間中介含反應活性點塑化劑而形成有交聯結構來使儲存彈性模數增大的效果有所拮抗。亦即，由於藉由使塑性增大的效果有所拮抗，在原料混合物之輥混練溫度自 60°C 上升至 80°C 的過程中，原料混合物之儲存彈性模數急速變低，故由輥混練所致之負荷較實施例 6 還受到抑制，可想見空心粒子不易毀損。

【0483】 實施例 8 之原料混合物係在實施例 1 之原料混合物中將基材彈性體自 EPDM 變更為非油展苯乙炔丁二烯橡膠並使用含反應活性點塑化劑（液狀聚丁二烯）80 質量份代替使用塑化劑（加工油）75 質量份者。混練條件與實施例 1 相同，將自預混練至輥混練的工序在預混練溫度 100°C、預混練轉數 50 rpm、預熱溫度 60°C、輥混練溫度 80°C 下進行以製造彈性體組成物。

【0484】 其結果，在實施例 8 中獲得之彈性體組成物在 60°C 下之儲存彈性模數為 1.6 MPa，均勻化處理後之原料混合物在 60°C 下之儲存彈性模數為 1.7 MPa，其皆為 2.5 MPa 以下。

【0485】 在實施例 8 中，即便使用較實施例 7 還多量的含反應活性點塑化劑，所獲得之彈性體組成物在 60°C 下之儲存彈性模數仍係與含反應活性點塑化劑的使用量為少量之實施例 4 及 5 相同程度之低的值。其理由可想見係因：於基材彈性體的分子間中

介含反應活性點塑化劑而形成有交聯結構的反應呈飽和狀態，使儲存彈性模數增大的效果達到上限，相對於此，未與基材彈性體鍵結之游離狀態之含反應活性點塑化劑的含量增加，使塑性增大的效果變得占優勢。

【0486】 並且，藉由將在實施例 8 中獲得之彈性體組成物加壓成形來製造片狀成形體，結果存在於成形體內之空心粒子的空隙殘存率為 100%，由此亦確認於成形工序中空心粒子不易毀損，可獲得空隙殘存率高的成形體。

【0487】 在實施例 8 中，原料混合物在輥混練起始時溫度（等於預熱溫度）即 60℃下之儲存彈性模數為 1.7 MPa，其為 2.5 MPa 以下，但原料混合物在輥混練溫度即 80℃下之儲存彈性模數成為 1.1 MPa，變得較輥混練起始時之儲存彈性模數還要更低。是故，由輥混練所致之負荷受到抑制，可想見空心粒子不易毀損。

【0488】 實施例 8 之原料混合物在輥混練起始時溫度（60℃）下之儲存彈性模數及原料混合物在輥混練溫度（80℃）下之儲存彈性模數與實施例 6、7 幾乎相同，但實施例 8 之成形體的空隙殘存率為 100%，較實施例 6、7 之成形體的空隙殘存率還高。其理由可想見係因：實施例 8 之彈性體組成物之透過含反應活性點塑化劑的使用量變大來使塑性增大的效果較透過於基材彈性體的分子間中介含反應活性點塑化劑而形成有交聯結構來使儲存彈性模數增大的效果還占優勢。亦即，藉由使塑性增大的效果占優勢，

在原料混合物之輥混練溫度自 60°C 上升至 80°C 的過程中，原料混合物之儲存彈性模數急速變低，故由輥混練所致之負荷較實施例 6、7 還受到抑制，可想見空心粒子不易毀損。

【0489】 實施例 9 至 11 係在實施例 1 之原料混合物中將基材彈性體自 EPDM 變更為油展苯乙炔丁二烯橡膠並將不具有反應活性點之塑化劑變更為含反應活性點塑化劑的實施例。

【0490】 實施例 9 之原料混合物係在實施例 1 之原料混合物中將基材彈性體自 EPDM 變更為油展苯乙炔丁二烯橡膠並使用含反應活性點塑化劑(液狀聚丁二烯)60 質量份代替使用塑化劑(加工油)75 質量份者。混練條件與實施例 1 相同，將自預混練至輥混練的工序在預混練溫度 100°C、預混練轉數 50 rpm、預熱溫度 60°C、輥混練溫度 80°C 下進行以製造彈性體組成物。

【0491】 其結果，在實施例 9 中獲得之彈性體組成物在 60°C 下之儲存彈性模數為 2.2 MPa，均勻化處理後之原料混合物在 60°C 下之儲存彈性模數為 1.6 MPa，其皆為 2.5 MPa 以下。

【0492】 在實施例 9 中，由於在基材彈性體的分子間中介含反應活性點塑化劑而形成有交聯結構，故可想見與預混練階段之原料混合物在 60°C 下之儲存彈性模數相比，所獲得之彈性體組成物在 60°C 下之儲存彈性模數變大。

【0493】 並且，藉由將在實施例 9 中獲得之彈性體組成物加壓成形來製造片狀成形體，結果存在於成形體內之空心粒子的空

隙殘存率為 87%，由此亦確認於成形工序中空心粒子不易毀損，可獲得空隙殘存率高的成形體。

【0494】 在實施例 9 中，原料混合物在輥混練起始時溫度（等於預熱溫度）即 60℃下之儲存彈性模數為 1.7 MPa，其為 2.5 MPa 以下，但原料混合物在輥混練溫度即 80℃下之儲存彈性模數成為 1.2 MPa，變得較輥混練起始時之儲存彈性模數還要更低。是故，由輥混練所致之負荷受到抑制，可想見空心的粒子不易毀損。

【0495】 實施例 10 之原料混合物係在實施例 1 之原料混合物中將基材彈性體自 EPDM 變更為油展苯乙炔丁二烯橡膠並使用含反應活性點塑化劑（液狀聚丁二烯）75 質量份代替使用塑化劑（加工油）75 質量份者。混練條件與實施例 1 相同，將自預混練至輥混練的工序在預混練溫度 100℃、預混練轉數 50 rpm、預熱溫度 60℃、輥混練溫度 80℃下進行以製造彈性體組成物。

【0496】 其結果，在實施例 10 中獲得之彈性體組成物在 60℃下之儲存彈性模數為 1.9 MPa，均勻化處理後之原料混合物在 60℃下之儲存彈性模數為 1.7 MPa，其皆為 2.5 MPa 以下。

【0497】 在實施例 10 中，與預混練階段之原料混合物在 60℃下之儲存彈性模數相比，彈性體組成物在 60℃下之儲存彈性模數變大，但若與實施例 9 相比，則儲存彈性模數增大的差分小。其理由可想見係因：在實施例 10 中之含反應活性點塑化劑的使用量較在實施例 9 中之含反應活性點塑化劑的使用量還多。更加詳

細而言，實施例 10 之彈性體組成物之透過含反應活性點塑化劑的使用量變大來使塑性增大的效果，對於透過於基材彈性體的分子間中介含反應活性點塑化劑而形成有交聯結構來使儲存彈性模數增大的效果有所拮抗，可想見藉此與實施例 9 相比儲存彈性模數增大的差分變小。

【0498】 並且，藉由將在實施例 10 中獲得之彈性體組成物加壓成形來製造片狀成形體，結果存在於成形體內之空心粒子的空隙殘存率為 90%，由此亦確認於成形工序中空心粒子不易毀損，可獲得空隙殘存率高的成形體。

【0499】 在實施例 10 中，原料混合物在輥混練起始時溫度（等於預熱溫度）即 60℃下之儲存彈性模數為 1.6 MPa，其為 2.5 MPa 以下，但原料混合物在輥混練溫度即 80℃下之儲存彈性模數成為 1.2 MPa，變得較輥混練起始時之儲存彈性模數還要更低。是故，由輥混練所致之負荷受到抑制，可想見空心粒子不易毀損。

【0500】 實施例 10 之原料混合物在輥混練起始時溫度（60℃）下之儲存彈性模數及原料混合物在輥混練溫度（80℃）下之儲存彈性模數與實施例 9 幾乎相同，但實施例 10 之成形體的空隙殘存率為 90%，較實施例 9 之成形體的空隙殘存率（87%）還高。其理由可想見係因：實施例 10 之彈性體組成物之透過含反應活性點塑化劑的使用量變大來使塑性增大的效果，對於透過於基材彈性體的分子間中介含反應活性點塑化劑而形成有交聯結構來使

儲存彈性模數增大的效果有所拮抗。亦即，藉由使塑性增大的效果有所拮抗，在原料混合物之輥混練溫度自 60℃上升至 80℃的過程中，原料混合物之儲存彈性模數急速變低，故由輥混練所致之負荷較實施例 9 還受到抑制，可想見空心粒子不易毀損。

【0501】 實施例 11 之原料混合物係在實施例 1 之原料混合物中將基材彈性體自 EPDM 變更為油展苯乙烯丁二烯橡膠並使用含反應活性點塑化劑(液狀聚丁二烯)80 質量份代替使用塑化劑(加工油)75 質量份者。混練條件與實施例 1 相同，將自預混練至輥混練的工序在預混練溫度 100℃、預混練轉數 50 rpm、預熱溫度 60℃、輥混練溫度 80℃下進行以製造彈性體組成物。

【0502】 其結果，在實施例 11 中獲得之彈性體組成物在 60℃下之儲存彈性模數為 1.6 MPa，均勻化處理後之原料混合物在 60℃下之儲存彈性模數為 1.7 MPa，其皆為 2.5 MPa 以下。

【0503】 在實施例 11 中，即便使用較實施例 10 還多量的含反應活性點塑化劑，所獲得之彈性體組成物在 60℃下之儲存彈性模數與實施例 10 相比仍呈低的值。其理由可想見係因：於基材彈性體的分子間中介含反應活性點塑化劑而形成有交聯結構的反應呈飽和狀態，使儲存彈性模數增大的效果達到上限，相對於此，未與基材彈性體鍵結之游離狀態之含反應活性點塑化劑的含量增加，使塑性增大的效果變得占優勢。

【0504】 並且，藉由將在實施例 11 獲得之彈性體組成物加壓

成形來製造片狀成形體，結果存在於成形體內之空心粒子的空隙殘存率為 100%，由此亦確認於成形工序中空心粒子不易毀損，可獲得空隙殘存率高的成形體。

【0505】 在實施例 11 中，原料混合物在輥混練起始時溫度（等於預熱溫度）即 60℃下之儲存彈性模數為 1.7 MPa，其為 2.5 MPa 以下，但原料混合物在輥混練溫度即 80℃下之儲存彈性模數成為 1.2 MPa，變得較輥混練起始時之儲存彈性模數還要更低。是故，由輥混練所致之負荷受到抑制，可想見空心粒子不易毀損。

【0506】 實施例 11 之原料混合物在輥混練起始時溫度（60℃）下之儲存彈性模數及原料混合物在輥混練溫度（80℃）下之儲存彈性模數與實施例 9、10 幾乎相同，但實施例 11 之成形體的空隙殘存率為 100%，較實施例 9、10 之成形體的空隙殘存率還高。其理由可想見係因：實施例 11 之彈性體組成物之透過含反應活性點塑化劑的使用量變大來使塑性增大的效果較透過於基材彈性體的分子間中介含反應活性點塑化劑而形成有交聯結構來使儲存彈性模數增大的效果還占優勢。亦即，藉由使塑性增大的效果占優勢，在原料混合物之輥混練溫度自 60℃上升至 80℃的過程中，原料混合物之儲存彈性模數急速變低，故由輥混練所致之負荷較實施例 9、10 還受到抑制，可想見空心粒子不易毀損。

【0507】 實施例 12 至 14 係在實施例 1 之原料混合物中將基材彈性體自 EPDM 變更為丁二烯橡膠並將不具有反應活性點之塑

化劑變更為含反應活性點塑化劑的實施例。

【0508】 實施例 12 之原料混合物係在實施例 1 之原料混合物中將基材彈性體自 EPDM 變更為丁二烯橡膠並使用含反應活性點塑化劑（液狀聚丁二烯）60 質量份代替使用塑化劑（加工油）75 質量份者。混練條件與實施例 1 相同，將自預混練至輥混練的工序在預混練溫度 100°C、預混練轉數 50 rpm、預熱溫度 60°C、輥混練溫度 80°C 下進行以製造彈性體組成物。

【0509】 其結果，在實施例 12 中獲得之彈性體組成物在 60°C 下之儲存彈性模數為 2.5 MPa，均勻化處理後之原料混合物在 60°C 下之儲存彈性模數為 1.7 MPa，其皆為 2.5 MPa 以下。

【0510】 在實施例 12 中，由於在基材彈性體的分子間中介含反應活性點塑化劑而形成有交聯結構，故可想見與預混練階段之原料混合物在 60°C 下之儲存彈性模數相比，所獲得之彈性體組成物在 60°C 下之儲存彈性模數變大。

【0511】 並且，藉由將在實施例 12 中獲得之彈性體組成物加壓成形來製造片狀成形體，結果存在於成形體內之空心粒子的空隙殘存率為 85%，由此亦確認於成形工序中空心粒子不易毀損，可獲得空隙殘存率高的成形體。

【0512】 在實施例 12 中，原料混合物在輥混練起始時溫度（等於預熱溫度）即 60°C 下之儲存彈性模數為 1.6 MPa，其為 2.5 MPa 以下，但原料混合物在輥混練溫度即 80°C 下之儲存彈性模數成為

1.2 MPa，變得較輥混練起始時之儲存彈性模數還要更低。是故，由輥混練所致之負荷受到抑制，可想見空心粒子不易毀損。

【0513】 實施例 13 之原料混合物係在實施例 1 之原料混合物中將基材彈性體自 EPDM 變更為丁二烯橡膠並使用含反應活性點塑化劑（液狀聚丁二烯）75 質量份代替使用塑化劑（加工油）75 質量份者。混練條件與實施例 1 相同，將自預混練至輥混練的工序在預混練溫度 100°C、預混練轉數 50 rpm、預熱溫度 60°C、輥混練溫度 80°C 下進行以製造彈性體組成物。

【0514】 其結果，在實施例 13 中獲得之彈性體組成物在 60°C 下之儲存彈性模數為 2.3 MPa，均勻化處理後之原料混合物在 60°C 下之儲存彈性模數為 1.7 MPa，其皆為 2.5 MPa 以下。

【0515】 在實施例 13 中，與預混練階段之原料混合物在 60°C 下之儲存彈性模數相比，彈性體組成物在 60°C 下之儲存彈性模數變大，但若與實施例 12 相比，則儲存彈性模數增大的差分小。其理由可想見係因：在實施例 13 中之含反應活性點塑化劑的使用量較在實施例 12 中之含反應活性點塑化劑的使用量還多。更加詳細而言，實施例 13 之彈性體組成物之透過含反應活性點塑化劑的使用量變大來使塑性增大的效果，對於透過於基材彈性體的分子間中介含反應活性點塑化劑而形成有交聯結構來使儲存彈性模數增大的效果有所拮抗，可想見藉此與實施例 12 相比儲存彈性模數增大的差分變小。

【0516】 並且，藉由將在實施例 13 中獲得之彈性體組成物加壓成形來製造片狀成形體，結果存在於成形體內之空心粒子的空隙殘存率為 90%，由此亦確認於成形工序中空心粒子不易毀損，可獲得空隙殘存率高的成形體。

【0517】 在實施例 13 中，原料混合物在輥混練起始時溫度(等於預熱溫度)即 60°C 下之儲存彈性模數為 1.7 MPa，其為 2.5 MPa 以下，但原料混合物在輥混練溫度即 80°C 下之儲存彈性模數成為 1.2 MPa，變得較輥混練起始時之儲存彈性模數還要更低。是故，由輥混練所致之負荷受到抑制，可想見空心粒子不易毀損。

【0518】 實施例 13 之原料混合物在輥混練起始時溫度(60°C)下之儲存彈性模數及原料混合物在輥混練溫度(80°C)下之儲存彈性模數與實施例 12 幾乎相同，但實施例 13 之成形體的空隙殘存率為 90%，較實施例 12 之成形體的空隙殘存率(85%)還高。其理由可想見係因：實施例 13 之彈性體組成物之透過含反應活性點塑化劑的使用量變大來使塑性增大的效果，對於透過於基材彈性體的分子間中介含反應活性點塑化劑而形成有交聯結構來使儲存彈性模數增大的效果有所拮抗。亦即，藉由使塑性增大的效果有所拮抗，在原料混合物之輥混練溫度自 60°C 上升至 80°C 的過程中，原料混合物之儲存彈性模數急速變低，故由輥混練所致之負荷較實施例 12 還受到抑制，可想見空心粒子不易毀損。

【0519】 實施例 14 之原料混合物係在實施例 1 之原料混合物

中將基材彈性體自 EPDM 變更為丁二烯橡膠並使用含反應活性點塑化劑（液狀聚丁二烯）80 質量份代替使用塑化劑（加工油）75 質量份者。混練條件與實施例 1 相同，將自預混練至輥混練的工序在預混練溫度 100℃、預混練轉數 50 rpm、預熱溫度 60℃、輥混練溫度 80℃下進行以製造彈性體組成物。

【0520】 其結果，在實施例 14 中獲得之彈性體組成物在 60℃下之儲存彈性模數為 2.2 MPa，均勻化處理後之原料混合物在 60℃下之儲存彈性模數為 1.6 MPa，其皆為 2.5 MPa 以下。

【0521】 在實施例 14 中，即便使用較實施例 13 還多量的含反應活性點塑化劑，所獲得之彈性體組成物在 60℃下之儲存彈性模數與實施例 13 相比仍呈低的值。其理由可想見係因：於基材彈性體的分子間中介含反應活性點塑化劑而形成有交聯結構的反應呈飽和狀態，使儲存彈性模數增大的效果達到上限，相對於此，未與基材彈性體鍵結之游離狀態之含反應活性點塑化劑的含量增加，使塑性增大的效果變得占優勢。

【0522】 並且，藉由將在實施例 14 中獲得之彈性體組成物加壓成形來製造片狀成形體，結果存在於成形體內之空心粒子的空隙殘存率為 100%，由此亦確認於成形工序中空心粒子不易毀損，可獲得空隙殘存率高的成形體。

【0523】 在實施例 14 中，原料混合物在輥混練起始時溫度（等於預熱溫度）即 60℃下之儲存彈性模數為 1.7 MPa，其為 2.5 MPa

以下，但原料混合物在輥混練溫度即 80℃下之儲存彈性模數成為 1.2 MPa，變得較輥混練起始時之儲存彈性模數還要更低。是故，由輥混練所致之負荷受到抑制，可想見空心粒子不易毀損。

【0524】 實施例 14 之原料混合物在輥混練起始時溫度(60℃) 下之儲存彈性模數及原料混合物在輥混練溫度 (80℃) 下之儲存彈性模數與實施例 12、13 幾乎相同，但實施例 14 之成形體的空隙殘存率為 100%，較實施例 12、13 之成形體的空隙殘存率還高。其理由可想見係因：實施例 14 之彈性體組成物之透過含反應活性點塑化劑的使用量變大來使塑性增大的效果較透過於基材彈性體的分子間中介含反應活性點塑化劑而形成有交聯結構來使儲存彈性模數增大的效果還占優勢。亦即，藉由使塑性增大的效果占優勢，在原料混合物之輥混練溫度自 60℃上升至 80℃的過程中，原料混合物之儲存彈性模數急速變低，故由輥混練所致之負荷較實施例 12、13 還受到抑制，可想見空心粒子不易毀損。

【符號說明】

【0525】

- 1:水系介質
- 2:低極性材料
- 3:分散穩定劑
- 4:單體組成物
- 4a:疏水性溶劑
- 4b:疏水性溶劑以外的材料

220165TW(2023TWP4705)

4c:分散於水系介質中的聚合性單體

5:油溶性聚合起始劑

6:殼體

7:空心部

8:液滴

9:前驅物粒子

10:空心部充滿氣體的空心粒子

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種含空心粒子之彈性體組成物，其係至少包含基材彈性體與空心粒子且

透過動態黏彈性量測獲得之在 60°C下之儲存彈性模數 G' 為 2.5 MPa 以下的組成物，

前述空心粒子係具備包含樹脂之殼體及由該殼體包圍之空心部且該殼體含有聚合物作為前述樹脂的空心粒子，所述聚合物於所有單體單元 100 質量份中包含 50 質量份以上之交聯性單體單元；其中

使用該組成物依循下述含空心粒子之彈性體成形體之空隙殘存率的量測方法製作片狀成形體而量測到的空隙殘存率為 80%以上；

〔含空心粒子之彈性體成形體之空隙殘存率的量測方法〕

將含空心粒子之彈性體組成物透過 120°C之熱壓機以 1 MPa 以下的壓力加壓成形，藉此製作片狀之含空心粒子之彈性體成形體；

量測所獲得之彈性體成形體的比重，依循下述式 (D) 計算彈性體成形體內之空心粒子的空隙殘存率；

$$\text{空隙殘存率 (\%)} = [(c-a) / (c-b)] \times 100 \quad \text{式 (D)}$$

a：加壓後之片狀成形體的比重；

b：假設為維持空隙之成形體的比重（計算值）；

c：假設為全部空心粒子毀損之成形體的比重（計算值）。

【請求項2】 如請求項 1 所述之含空心粒子之彈性體組成物，其中前述空心粒子依循下述加壓試驗法量測到的空隙殘存率為 80%以上；

〔加壓試驗法〕

將聚丙烯樹脂：空心粒子的質量比為 90：10 之聚丙烯樹脂及空心粒子的混合物在 200℃下熔融並混合，放入熱壓機用模具進一步在 200℃下加熱 15 分鐘後攪拌，隨後放上設定成 80℃的熱壓機，將加熱至 80℃的壓缸放入至模具，在前述模具的表面溫度成為 140℃的時點上，以 15 MPa 加壓，之後，將前述混合物自前述模具取出，透過設定成 200℃的熱壓機以 1 MPa 以下的壓力加壓以成形為片狀；量測所獲得之片狀成形體的比重，依循下述式（D）計算空心粒子的空隙殘存率；

空隙殘存率（%）= [（c-a）／（c-b）] ×100 式（D）

式（D）中之記號的意義如下；

a：加壓成形後之片狀成形體的比重；

b：假設為維持空隙之成形體的比重（計算值）；

c：假設為全部空心粒子毀損之成形體的比重（計算值）。

【請求項3】 如請求項 1 所述之含空心粒子之彈性體組成物，其中前述空心粒子的空隙率為 50%以上。

【請求項4】 如請求項 1 所述之含空心粒子之彈性體組成物，其中前述空心粒子的體積平均粒徑為 5.0 μm 以上且 40.0 μm 以下。

【請求項5】 如請求項 1 所述之含空心粒子之彈性體組成物，其中前述聚合物含有源自 3 官能以上之交聯性單體的 3 官能以上之交聯性單體單元作為前述交聯性單體單元，於前述聚合物之所有單體單元 100 質量份中，前述 3 官能以上之交聯性單體單元的含量為 10 質量份以上且 50 質量份以下。

【請求項6】 如請求項 1 所述之含空心粒子之彈性體組成物，其中前述聚合物含有源自 2 官能之交聯性單體的 2 官能之交聯性單體單元與源自 3 官能以上之交聯性單體的 3 官能以上之交聯性單體單元作為前述交聯性單體單元。

【請求項7】 如請求項 6 所述之含空心粒子之彈性體組成物，其中於前述 2 官能之交聯性單體單元及前述 3 官能以上之交聯性單體單元之合計 100 質量份中，前述 3 官能以上之交聯性單體單元的含量為 5 質量份以上且 40 質量份以下。

【請求項8】 如請求項 1 所述之含空心粒子之彈性體組成物，其中前述基材彈性體係選自由乙烯- α -烯烴-非共軛二烯共聚物橡膠、丁二烯橡膠、苯乙烯丁二烯橡膠、天然橡膠、異戊二烯橡膠、腈橡膠、氫化腈橡膠、丁基橡膠、氟橡膠、矽橡膠、丙烯酸丁二烯橡膠、氯丁二烯橡膠、氯磺化聚乙烯橡膠、

氯化聚乙烯橡膠、胺甲酸酯橡膠、異丁烯異戊二烯橡膠、多硫橡膠、環氧丙烷橡膠及表氯醇橡膠而成之群組之至少 1 種。

【請求項9】 如請求項 8 所述之含空心粒子之彈性體組成物，其中前述基材彈性體之至少一部分係選自由乙烯— α -烯烴—非共軛二烯共聚物橡膠、丁二烯橡膠、苯乙烯丁二烯橡膠而成之群組之至少 1 種。

【請求項10】 如請求項 1 所述之含空心粒子之彈性體組成物，其相對於基材彈性體 100 質量份含有 35~100 質量份之塑化劑。

【請求項11】 如請求項 10 所述之含空心粒子之彈性體組成物，其中前述基材彈性體之至少一部分係選自由丁二烯橡膠及苯乙烯丁二烯橡膠而成之群組之至少 1 種，前述塑化劑之至少一部分具有與基材彈性體鍵結的反應活性點並且係重量平均分子量超過 1000 且未達 100000 的高分子。

【請求項12】 如請求項 1 所述之含空心粒子之彈性體組成物，其中前述基材彈性體遵循 JIS K6300 而量測到的慕尼黏度(ML (1 + 4) 100°C) 為 20 以上且 75 以下。

【請求項13】 如請求項 1 所述之含空心粒子之彈性體組成物，其中前述基材彈性體所包含之苯乙烯單體單元的含有比例為 0 質量%以上且 60 質量%以下。

【請求項14】 一種含空心粒子之彈性體組成物的製造方法，其係至少包含基材彈性體與空心粒子之含空心粒子之彈性體組成物的製造方法，其中

準備至少包含基材彈性體與空心粒子且透過於摻合成分的均勻化處理後進行之動態黏彈性量測獲得之在 60°C 下之儲存彈性模數 G' 為 2.5 MPa 以下的原料混合物，所述空心粒子具備包含樹脂之殼體及由該殼體包圍之空心部且該殼體含有聚合物作為前述樹脂，所述聚合物於所有單體單元 100 質量份中包含 50 質量份以上之交聯性單體單元；

將前述原料混合物使用密閉式混練機在透過於前述均勻化處理後進行之動態黏彈性量測獲得之儲存彈性模數 G' 成為 2.5 MPa 以下的溫度下進行預混練；

將該原料混合物於進行前述預混練後直接或在透過於前述均勻化處理後進行之動態黏彈性量測獲得之儲存彈性模數 G' 成為 2.5 MPa 以下的溫度下進行預熱後，在透過於前述均勻化處理後進行之動態黏彈性量測獲得之儲存彈性模數 G' 成為 2.5 MPa 以下的溫度下混練。

【請求項15】 如請求項 14 所述之含空心粒子之彈性體組成物的製造方法，其中在前述預混練中，將前述原料混合物使用密閉式混練機在混練溫度 100°C 以上進行前述預混練。

【請求項16】 如請求項 14 所述之含空心粒子之彈性體組成物的製造方法，其中在未進行前述預熱的情況下，在前述預混練後 10 分鐘以內開始前述原料混合物的混練。

【請求項17】 如請求項 14 所述之含空心粒子之彈性體組成物的製造方法，其中在前述預熱中，預熱溫度為 60°C 以上。

【請求項18】 如請求項 14 所述之含空心粒子之彈性體組成物的製造方法，其中在前述混練中，混練溫度為 60°C 以上。

【請求項19】 如請求項 14 所述之含空心粒子之彈性體組成物的製造方法，其中前述混練的工序係透過輥混練來進行。

【請求項20】 如請求項 14 所述之含空心粒子之彈性體組成物的製造方法，其中前述空心粒子依循下述加壓試驗法量測到的空隙殘存率為 80% 以上；

〔加壓試驗法〕

將聚丙烯樹脂：空心粒子的質量比為 90：10 之聚丙烯樹脂及空心粒子的混合物在 200°C 下熔融並混合，放入熱壓機用模具進一步在 200°C 下加熱 15 分鐘後攪拌，隨後放上設定成 80°C 的熱壓機，將加熱至 80°C 的壓缸放入至模具，在前述模具的表面溫度成為 140°C 的時點上，以 15 MPa 加壓，之後，將前述混合物自前述模具取出，透過設定成 200°C 的熱壓機以 1 MPa 以下的壓力加壓以成形為片狀；量測所獲得之片狀成形體的比重，依循下述式(D)計算空心粒子的空隙殘存率；

空隙殘存率 (%) = $[(c-a) / (c-b)] \times 100$ 式 (D)

式 (D) 中之記號的意義如下；

a：加壓成形後之片狀成形體的比重；

b：假設為維持空隙之成形體的比重（計算值）；

c：假設為全部空心粒子毀損之成形體的比重（計算值）。

【請求項21】 如請求項 14 所述之含空心粒子之彈性體組成物的製造方法，其中前述空心粒子的空隙率為 50%以上。

【請求項22】 如請求項 14 所述之含空心粒子之彈性體組成物的製造方法，其中前述空心粒子的體積平均粒徑為 5.0 μm 以上且 40.0 μm 以下。

【請求項23】 如請求項 14 所述之含空心粒子之彈性體組成物的製造方法，其中前述聚合物含有源自 3 官能以上之交聯性單體的 3 官能以上之交聯性單體單元作為前述交聯性單體單元，於前述聚合物之所有單體單元 100 質量份中，前述 3 官能以上之交聯性單體單元的含量為 10 質量份以上且 50 質量份以下。

【請求項24】 如請求項 14 所述之含空心粒子之彈性體組成物的製造方法，其中前述聚合物含有源自 2 官能之交聯性單體的 2 官能之交聯性單體單元與源自 3 官能以上之交聯性單體的 3 官能以上之交聯性單體單元作為前述交聯性單體單元。

【請求項25】 如請求項 24 所述之含空心粒子之彈性體組成物的製造方法，其中前述 2 官能之交聯性單體單元及前述 3 官能

以上之交聯性單體單元之合計 100 質量份中，前述 3 官能以上之交聯性單體單元的含量為 5 質量份以上且 40 質量份以下。

【請求項26】 如請求項 14 所述之含空心粒子之彈性體組成物的製造方法，其中前述基材彈性體係選自由乙烯— α -烯烴—非共軛二烯共聚物橡膠、丁二烯橡膠、苯乙烯丁二烯橡膠、天然橡膠、異戊二烯橡膠、腈橡膠、氫化腈橡膠、丁基橡膠、氟橡膠、矽橡膠、丙烯腈丁二烯橡膠、氯平橡膠、丙烯酸橡膠、氯磺化聚乙烯橡膠、氯化聚乙烯橡膠、胺甲酸酯橡膠、異丁烯異戊二烯橡膠、多硫橡膠、環氧丙烷橡膠及表氯醇橡膠而成之群組之至少 1 種。

【請求項27】 如請求項 26 所述之含空心粒子之彈性體組成物的製造方法，其中前述基材彈性體之至少一部分係選自由乙烯— α -烯烴—非共軛二烯共聚物橡膠、丁二烯橡膠、苯乙烯丁二烯橡膠而成之群組之至少 1 種。

【請求項28】 如請求項 14 所述之含空心粒子之彈性體組成物的製造方法，其中前述原料混合物相對於基材彈性體 100 質量份含有 35~100 質量份之塑化劑。

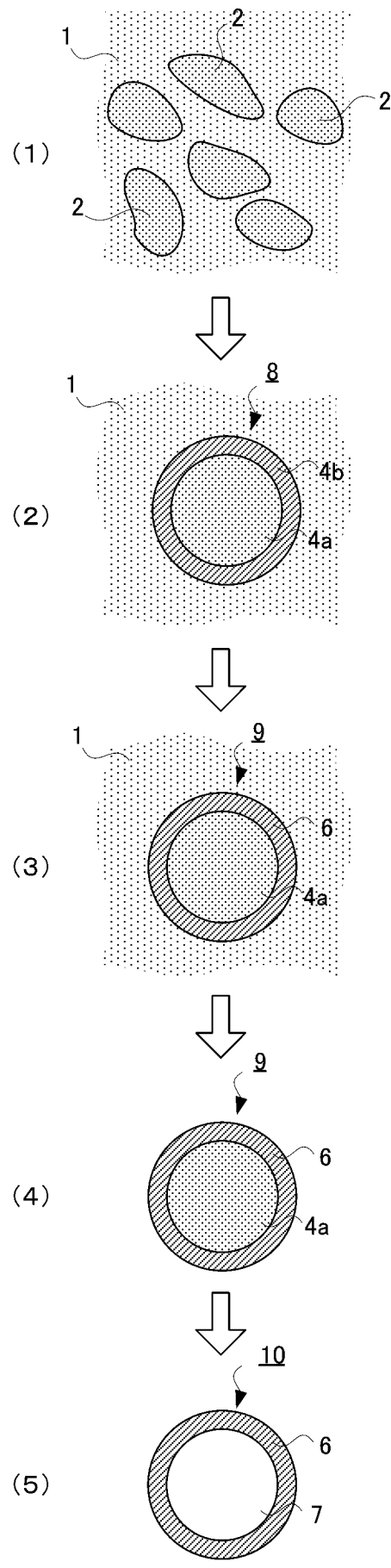
【請求項29】 如請求項 28 所述之含空心粒子之彈性體組成物的製造方法，其中前述基材彈性體之至少一部分係選自由丁二烯橡膠及苯乙烯丁二烯橡膠而成之群組之至少 1 種，前述塑化劑

之至少一部分具有與基材彈性體鍵結的反應活性點並且係重量平均分子量超過 1000 且未達 100000 的高分子。

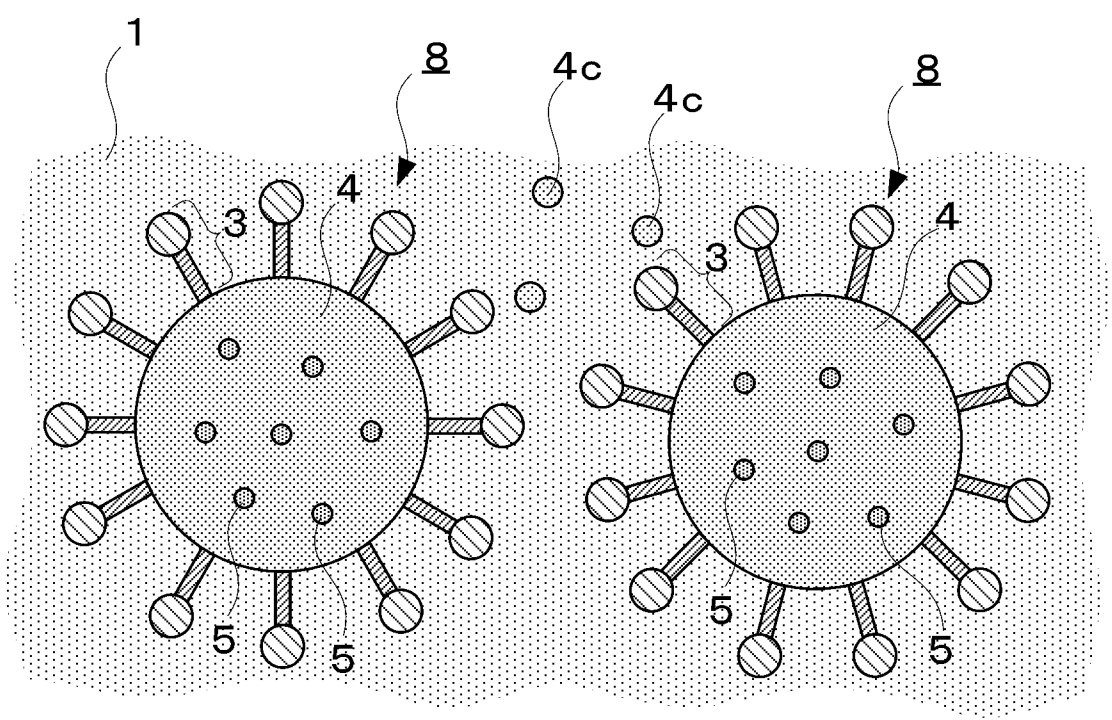
【請求項30】 如請求項 14 所述之含空心粒子之彈性體組成物的製造方法，其中前述基材彈性體遵循 JIS K6300 量測到的慕尼黏度（ML（1+4）100℃）為 20 以上且 75 以下。

【請求項31】 如請求項 14 所述之含空心粒子之彈性體組成物的製造方法，其中前述基材彈性體所包含之苯乙烯單體單元的含有比例為 0 質量%以上且 60 質量%以下。

【發明圖式】



【圖1】



【圖2】