【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第３部門第３区分
【発行日】平成25年10月10日(2013.10.10)

【公開番号】特開2012-77103(P2012-77103A)
【公開日】平成24年4月19日(2012.4.19)
【年通号数】公開・登録公報2012-016
【出願番号】特願2010-220441(P2010-220441)
【国際特許分類】
Ｃ０９Ｋ　3/00　(2006.01)
Ｂ０１Ｊ　13/04　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｃ０９Ｋ　3/00　１１１Ｂ
Ｂ０１Ｊ　13/02　Ａ

【手続補正書】
【提出日】平成25年8月28日(2013.8.28)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
水を含有する吸水性樹脂からなるコア部と、前記コア部を被覆し金属を含む架橋層とから構成される、水内包粒子。
【請求項２】
前記金属が周期表３～１４族に属する、請求項１に記載の水内包粒子。
【請求項３】
前記コア部がカルボキシル基含有単量体を必須とする重合性成分を重合して得られる吸水性樹脂からなり、前記架橋層が金属を含有する有機化合物と前記カルボキシル基との反応によって形成される層である、請求項１または２に記載の水内包粒子。
【請求項４】
前記金属の重量割合が前記水内包粒子の乾燥粒子の重量に対して０．０５～１５重量％である、請求項１～３のいずれかに記載の水内包粒子。
【請求項５】
含水率が粒子全体の５～４０重量％である、請求項１～４のいずれかに記載の水内包粒子。
【請求項６】
金属を含有する有機化合物で、水を含有する吸水性樹脂からなる原料粒子Ｂの表面に架橋層を形成する工程Ｃを含む、水内包粒子の製造方法。
【請求項７】
前記吸水性樹脂がカルボキシル基含有単量体を必須とする重合性成分を重合して得られる樹脂である、請求項６に記載の水内包粒子の製造方法。
【請求項８】
前記金属を含有する有機化合物が油溶性であり、前記金属が周期表３～１４族に属する、請求項６または７に記載の水内包粒子の製造方法。
【請求項９】
前記金属を含有する有機化合物が、下記一般式（１）で示される結合を少なくとも１つ有する化合物および／または金属アミノ酸化合物である、請求項６～８のいずれかに記載

の水内包粒子の製造方法。
　　Ｍ－Ｏ－Ｃ　　（１）
（但し、Ｍは周期表３～１４族に属する金属原子であり、炭素原子Ｃは酸素原子Ｏと結合し、酸素原子Ｏ以外には水素原子および／または炭素原子のみと結合している。）
【請求項１０】
　前記工程Ｃに先立ち、カルボキシル基含有単量体を必須とする重合性成分を重合して、得られた原料粒子Ａを単離する工程Ａと、前記原料粒子Ａに水を含ませて前記原料粒子Ｂを調製する工程Ｂとを行う、請求項６～９のいずれかに記載の水内包粒子の製造方法。
【請求項１１】
　請求項１～５のいずれかに記載の水内包粒子および／または請求項６～１０のいずれかに記載の水内包粒子の製造方法で得られる水内包粒子と、基材成分とを含む、組成物。
【請求項１２】
　請求項１１に記載の組成物を成形してなる、成形物。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００２】
　熱可塑性樹脂を外殻とし、ペンタン、ヘキサン等の低沸点炭化水素が発泡剤としてその内部に封入された構造を有する熱膨張性マイクロカプセルは、古くから知られている（特許文献１参照）。これらの熱膨張性マイクロカプセルは、その発泡剤が低沸点炭化水素であるために、可燃性が高く、取扱いに注意が必要である。また、熱膨張性マイクロカプセルは膨張する際、低沸点炭化水素が外殻を透過して外に漏れだすことがあるので、大気汚染が懸念される。
　最近、発泡剤としての水を含んだ吸収性樹脂からなるコア部と、熱可塑性樹脂からなるシェルとから構成された熱膨張マイクロスフェアー（特許文献２参照）が開発されている。しかし、この熱膨張マイクロスフェアーにおいて、水は熱可塑性樹脂を透過しやすいために、内包された水は保持されにくく、加熱膨張する前に抜け出てしまうという問題がある。
【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００６
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００６】
　この水内包粒子が以下の（１）～（４）に示す要件を少なくとも１つ満足すると好ましい。
（１）前記金属が周期表３～１４族に属する。
（２）前記コア部がカルボキシル基含有単量体を必須とする重合性成分を重合して得られる吸水性樹脂からなり、前記架橋層が金属を含有する有機化合物と前記カルボキシル基との反応によって形成される層である。
（３）前記金属の重量割合が前記水内包粒子の乾燥粒子の重量に対して０．０５～１５重量％である。
（４）含水率が粒子全体の５～４０重量％である。
【手続補正４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００３７
【補正方法】変更
【補正の内容】

【００３７】
原料粒子Ｂの平均粒子径は特に限定されないが、好ましくは１～１００μｍ、より好ましは２～８０μｍ、さらに好ましくは３～６０μｍ、特に好ましくは５～５０μｍである。平均粒子径が１００μｍ超であると、基材と水内包粒子とを含む組成物を成形して得られる成形物の強度が低下することがある。一方、平均粒子径が１μｍ未満であると、得られる水内包粒子の比表面積が大きくなるため、水の長期間の保持性が低下することがあり、また、基材と水内包粒子とを含む組成物中で水内包粒子の分散性が低下することがある。
原料粒子Ｂとしては、工程Ａおよび工程Ｂを経て製造されたものが、その平均粒子径や含水率の調整を容易にできるために好ましい。しかし、原料粒子Ｂの製造方法は、上記工程Ａおよび工程Ｂに限定されるものではなく、たとえば、カルボキシル基含有単量体を必須とする重合性成分を重合して得られる吸水性樹脂の塊を粉砕して粒子化する製造方法等でもよい。ここで、吸水性樹脂中のカルボキシル基は、アルカリ性物質等で一部または全部が中和されていてもよい。
【手続補正５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００７２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００７２】
水内包粒子の含水率について、特に限定はないが、好ましくは粒子全体の５～４０重量％、さらに好ましくは１０～３０重量％、特に好ましくは２０～３０重量％である。水内包粒子の含水率が５重量％未満の場合、基材の軽量化が十分に行えないことがある。一方、水内包粒子の含水率が４０重量％超の場合、基材の軽量化は図れるが、強度が低下することがある。
水内包粒子の平均粒子径は特に限定されないが、好ましくは１～１００μｍ、より好ましは２～８０μｍ、さらに好ましくは３～６０μｍ、特に好ましくは５～５０μｍである。平均粒子径が１００μｍ超であると、基材と水内包粒子とを含む組成物を成形して得られる成形物の強度が低下することがある。一方、平均粒子径が１μｍ未満であると、得られる水内包粒子の比表面積が大きくなるため、水の長期間の保持性が低下することがあり、また、基材と水内包粒子とを含む組成物中で水内包粒子の分散性が低下することがある。
【手続補正６】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００８４
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００８４】
〔水内包粒子の評価〕
塩化ビニル樹脂（ベストリット社、Ｅ－７０１）９００ｇ、炭酸カルシウム（備北粉化工業　ＢＦ－２００）８５０ｇ、フタル酸ジイソノニル１５００ｇからなるＰＶＣペーストを準備した。次いで、水内包粒子１０ｇをＰＶＣペースト９０ｇに添加し、Ｔ．Ｋ　ホモディスパー２．５型（プライミクス社）にて攪拌回転数７００ｒｐｍで１０分間分散後、０．３ｍｍ厚さで塗布してグリーンシートを調製した。得られたグリーンシートを、それぞれ１００℃、１１０℃、１２０℃、１３０℃および１４０℃の成形温度に設定したオーブンで２０分間加熱して、５枚の発泡シートを得て、それぞれの真比重を測定した。表１には成形温度１２０℃で２０分間加熱して得られた発泡シートの真比重を代表値として示す。
また、実施例１で成形温度を変えて得られた５枚の発泡シートの真比重と、その成形温度とをプロットして、発泡シートの成形温度と真比重との関係を示すグラフを図２に示す

。図２のブランクでは、上記ＰＶＣペーストのみから得られたグリーンシートについて測定した。
【手続補正７】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００８５
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００８５】
（実施例２～６）
実施例１で、工程Ｂで用いる水のｐＨや、工程Ｃで使用する金属含有有機化合物である有効成分９９％のテトラキス（２－エチルヘキシルオキシ）チタンの添加量を表１に示すように変更する以外は実施例１と同様にして水内包粒子をそれぞれ得た。得られた水内包粒子の含水率、その１カ月後の含水率および水内包粒子の乾燥粒子に含まれる金属の重量割合をそれぞれ求め、結果を表１に示す。
次いで、実施例１と同様にして発泡シートをそれぞれ得て、真比重を測定した。表１には成形温度１２０℃で２０分間加熱して得られた発泡シートの真比重を示す。
また、実施例２～６のそれぞれにおいて、成形温度を変えて得られた５枚の発泡シートの真比重と、その成形温度とをプロットして、発泡シートの成形温度と真比重との関係を示すグラフを図２に示す。
【手続補正８】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００８６
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００８６】
（比較例１）
工程Ｃを行わない以外は実施例１と同様の製造方法で水内包粒子を得た。得られた水内包粒子の含水率、その１カ月後の含水率および水内包粒子の乾燥粒子に含まれる金属の重量割合をそれぞれ求め、結果を表１に示す。
次いで、実施例１と同様にして発泡シートをそれぞれ得て、真比重を測定した。表１には成形温度１２０℃で２０分間加熱して得られた発泡シートの真比重を示す。
また、比較例１において、成形温度を変えて得られた５枚の発泡シートの真比重と、その成形温度とをプロットして、発泡シートの成形温度と真比重との関係を示すグラフを図２に示す。