

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2023年10月5日(05.10.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/190294 A1

(51) 国際特許分類:

C09K 21/08 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)  
C09K 21/12 (2006.01) C08J 9/32 (2006.01)  
C08K 9/10 (2006.01) C09K 3/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/012116

(22) 国際出願日: 2023年3月27日(27.03.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2022-051358 2022年3月28日(28.03.2022) JP

(71) 出願人: 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 大日方 秀平 (OBINATA, Shuhei); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 星山 裕希 (HOSHIYAMA, Yuuki); 〒3490198 埼玉県蓮田市黒浜3535 積水化学工業株式会社内 Saitama (JP). 脇屋 武司 (WAKIYA, Takeshi); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).

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

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

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

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

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: THERMALLY EXPANDABLE MICROCAPSULES

(54) 発明の名称: 熱膨張性マイクロカプセル

(57) Abstract: The present invention provides: thermally expandable microcapsules which have excellent foamability, and which enable the achievement of a foam molded body having excellent flame retardancy; and a foamable masterbatch, a foamable resin composition, and a foam molded body, each of which uses the thermally expandable microcapsules. The present invention pertains to thermally expandable microcapsules each comprising a shell, and a volatile expanding agent enclosed as a core agent in the shell, wherein the shell contains a flame retardant.

(57) 要約: 本発明は、高い発泡性を有するとともに、優れた難燃性を有する発泡成形体を得ることが可能な熱膨張性マイクロカプセル、該熱膨張性マイクロカプセルを用いた発泡性マスターバッチ、発泡性樹脂組成物及び発泡成形体を提供する。本発明は、シェルに、コア剤として揮発性膨張剤が内包された熱膨張性マイクロカプセルであって、前記シェルは、難燃剤を含有する、熱膨張性マイクロカプセル。



WO 2023/190294 A1

## 明 細 書

**発明の名称**：熱膨張性マイクロカプセル

### 技術分野

[0001] 本発明は、熱膨張性マイクロカプセル、該熱膨張性マイクロカプセルを用いた発泡性マスターバッチ、発泡成形体及び発泡性樹脂組成物に関する。

### 背景技術

[0002] 熱膨張性マイクロカプセルは、意匠性付与剤や軽量化剤として幅広い用途に使用されており、発泡インク、壁紙をはじめとした軽量化を目的とした塗料等にも利用されている。

このような熱膨張性マイクロカプセルとしては、熱可塑性シェルポリマーの中に、シェルポリマーの軟化点以下の温度でガス状になる揮発性膨張剤が内包されているものが広く知られている。

[0003] このような熱膨張性マイクロカプセルとしては、例えば、特許文献1には、低沸点の脂肪族炭化水素等の揮発性膨張剤をモノマーと混合した油性混合液を、油溶性重合触媒とともに分散剤を含有する水性分散媒体中に攪拌しながら添加し懸濁重合を行うことにより得られる、揮発性膨張剤を内包する熱膨張性マイクロカプセルが開示されている。

また、特許文献2には、(メタ)アクリロイル基、反応性炭素-炭素二重結合を有する分子量500以上の架橋性単量体からなる重合体を含有する熱膨張性微小球が開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特公昭42-26524号公報

特許文献2：国際公開第2019/150951号

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] 上記特許文献1及び2に記載の熱膨張性マイクロカプセル（熱膨張性微小球

)は、熱可塑性樹脂等の樹脂に添加した後、発泡工程を経ることで発泡成形体を作製できる。

一方で、得られる発泡成形体に難燃性を付与させることが求められているが、従来の熱膨張性マイクロカプセルに一般的な難燃剤を混合して発泡成形体を作製する場合、発泡性が不十分になるという問題がある。

[0006] 本発明は、高い発泡性を有するとともに、優れた難燃性を有する発泡成形体を得ることが可能な熱膨張性マイクロカプセル、該熱膨張性マイクロカプセルを用いた発泡性マスターバッチ、発泡性樹脂組成物及び発泡成形体を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本開示(1)は、シェルに、コア剤として揮発性膨張剤が内包された熱膨張性マイクロカプセルであって、前記シェルは、難燃剤を含有する、熱膨張性マイクロカプセルである。

本開示(2)は、難燃剤は、リン系難燃剤及びハロゲン系難燃剤からなる群から選択される少なくとも1種を含む、本開示(1)に記載の熱膨張性マイクロカプセルである。

本開示(3)は、難燃剤の平均粒子径が10nm以上、5000nm以下である、本開示(1)又は(2)に記載の熱膨張性マイクロカプセルである。

本開示(4)は、難燃剤の平均粒子径(A)と、シェルの厚み(B)との比(A/B)が0.002~0.8である、本開示(1)~(3)の何れかに記載の熱膨張性マイクロカプセルである。

本開示(5)は、難燃剤の含有量が、熱膨張性マイクロカプセル全体に対して0.01重量%以上、10重量%以下である、本開示(1)~(4)の何れかに記載の熱膨張性マイクロカプセルである。

本開示(6)は、難燃剤はシェル内部に含有されている、本開示(1)~(5)のいずれかに記載の熱膨張性マイクロカプセルである。

本開示(7)は、難燃性元素の含有量が、熱膨張性マイクロカプセル全体に対して0.001重量%以上、10重量%以下である、本開示(1)~(6)

)の何れかに記載の熱膨張性マイクロカプセルである。

本開示(8)は、更に、Si系化合物及びMg系化合物からなる群から選択される少なくとも1種の無機系化合物を含有する、本開示(1)～(7)のいずれかに記載の熱膨張性マイクロカプセルである。

本開示(9)は、無機系化合物の含有量が、熱膨張性マイクロカプセル全体に対して0.01～10重量%である、本開示(8)記載の熱膨張性マイクロカプセルである。

本開示(10)は、難燃剤に対する無機系化合物の重量比率(無機系化合物/難燃剤)が0.01～10000である、本開示(8)又は(9)に記載の熱膨張性マイクロカプセルである。

本開示(11)は、本開示(1)～(10)のいずれかに記載の熱膨張性マイクロカプセル及び熱可塑性樹脂を含有する、発泡性マスターバッチである。

本開示(12)は、本開示(1)～(10)のいずれかに記載の熱膨張性マイクロカプセルと、難燃性化合物と、熱可塑性樹脂とを含有する、発泡性樹脂組成物である。

本開示(13)は、熱膨張性マイクロカプセルに含まれる難燃剤の平均粒子径(A)と、難燃性化合物の平均粒子径(C)との比(A/C)が0.0003～1.0である、本開示(12)に記載の発泡性樹脂組成物である。

本開示(14)は、本開示(1)～(10)のいずれかに記載の熱膨張性マイクロカプセル、本開示(11)に記載の発泡性マスターバッチ、又は、本開示(12)又は(13)に記載の発泡性樹脂組成物を用いてなる、発泡成形体である。以下、本発明を詳述する。

[0008] 本発明の一実施態様である熱膨張性マイクロカプセルを構成するシェルは、難燃剤を含有する。熱膨張性マイクロカプセルを構成するシェルが、上記難燃剤を含有することで、発泡性樹脂組成物に添加した場合に、樹脂組成物全体の難燃剤含有率低下を抑制し、難燃特性が向上させることができる。その結果、高い発泡性と優れた難燃性を両立させることが可能となる。さらに、

シェルに難燃剤が微細化された状態で局在化していることにより難燃性を向上させることができる。

また、発泡性樹脂組成物全体の難燃剤量を多くする必要がなくなり、発泡特性の低下を防止できる。

更に、上記難燃剤を含有することで、樹脂との親和性が上がり、分散性が向上する。その結果、均一な気泡を有する成形体を作製することができる。

本発明では、シェルに難燃剤に相当する成分を含有するものであればよく、シェル中に難燃剤と重合体化合物とが別々に含まれる形態でもよく、難燃剤と重合体化合物とが一体化して含まれる形態でもよい。

なお、上記難燃剤とは、例えば、プラスチック、木材及び繊維等の可燃性物質に添加された場合、得られる物質に難燃性を付与することができる物質である。

[0009] 上記難燃剤としては、リン系難燃剤、ハロゲン系難燃剤、窒素含有難燃剤、無機系難燃剤等が挙げられる。なかでも、難燃特性が高いことから、リン系難燃剤及びハロゲン系難燃剤からなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、特に、環境や人体に与える影響が小さいことから、リン系難燃剤が好ましい。

[0010] 上記リン系難燃剤としては、芳香族リン酸エステル、脂肪族リン酸エステル、含ハロゲンリン酸エステル、重合性リン化合物、リン酸塩、ポリリン酸塩、リン系スピロ化合物等が挙げられる。

上記芳香族リン酸エステルとしては、例えば、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、芳香族ペンタエリスリトールジホスホネート等が挙げられる。

上記脂肪酸リン酸エステルとしては、トリオクチルホスフェート等が挙げられる。

上記含ハロゲンリン酸エステルとしては、トリス（ハロプロピル）ホスフェート、トリス（ハロエチル）ホスフェート等が挙げられる。

上記重合性リン化合物としては、例えば、ビニルホスフォネート、アリルホ

スフォネート等が挙げられる。

[0011] 上記リン酸塩としては、オルトリン酸メラミン塩、オルトリン酸ピペラジン塩、ピロリン酸メラミン塩、ピロリン酸ピペラジン塩、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム等が挙げられる。

上記ポリリン酸塩としては、ポリリン酸アンモニウム、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラミン・メラム・メレム、ポリリン酸ピペラジン等が挙げられる。

これらの中でも、ポリリン酸アンモニウムが好ましい。

[0012] 上記リン酸塩及びポリリン酸塩の例示における「メラミン」又は「ピペラジン」は、N, N, N', N' -テトラメチルジアミノメタン、エチレンジアミン、N, N' -ジメチルエチレンジアミン、N, N' -ジエチルエチレンジアミン、N, N -ジメチルエチレンジアミン、N, N -ジエチルエチレンジアミン、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N' -ジエチルエチレンジアミン、1, 2 -プロパンジアミン、1, 3 -プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1, 7 -ジアミノヘプタン、1, 8 -ジアミノオクタン、1, 9 -ジアミノノナン、1, 10 -ジアミノデカン、trans - 2, 5 -ジメチルピペラジン、1, 4 -ビス (2 -アミノエチル) ピペラジン、1, 4 -ビス (3 -アミノプロピル) ピペラジン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、アクリルグアナミン、2, 4 -ジアミノ - 6 -ノニル - 1, 3, 5 -トリアジン、2, 4 -ジアミノ - 6 -ヒドロキシ - 1, 3, 5 -トリアジン、2 -アミノ - 4, 6 -ジヒドロキシ - 1, 3, 5 -トリアジン、2, 4 -ジアミノ - 6 -メトキシ - 1, 3, 5 -トリアジン、2, 4 -ジアミノ - 6 -エトキシ - 1, 3, 5 -トリアジン、2, 4 -ジアミノ - 6 -プロポキシ - 1, 3, 5 -トリアジン、2, 4 -ジアミノ - 6 -イソプロポキシ - 1, 3, 5 -トリアジン、2, 4 -ジアミノ - 6 -メルカプト - 1, 3, 5 -トリアジン、2 -アミノ - 4, 6 -ジメルカプト - 1, 3, 5 -トリアジン、アンメリン、フタロジグアナミン、メラミンシアヌレ

ート、ピロリン酸メラミン、ブチレンジグアナミン、ノルボルネンジグアナミン、メチレンジグアナミン、エチレンジメラミン、トリメチレンジメラミン、テトラメチレンジメラミン、ヘキサメチレンジメラミン、1, 3-ヘキシレンジメラミンに置き換えた名称の化合物も使用することができる。

[0013] 本発明においては、上記リン酸塩及びポリリン酸塩の1種を単独で用いてもよく、また、イントメッセント系難燃剤として上記リン酸塩及びポリリン酸塩から選ばれる2種以上を混合して用いてもよく、更に、イントメッセント系難燃剤として、上記リン酸塩及びポリリン酸塩から選ばれる1種以上と金属酸化物とを混合して用いてもよい。

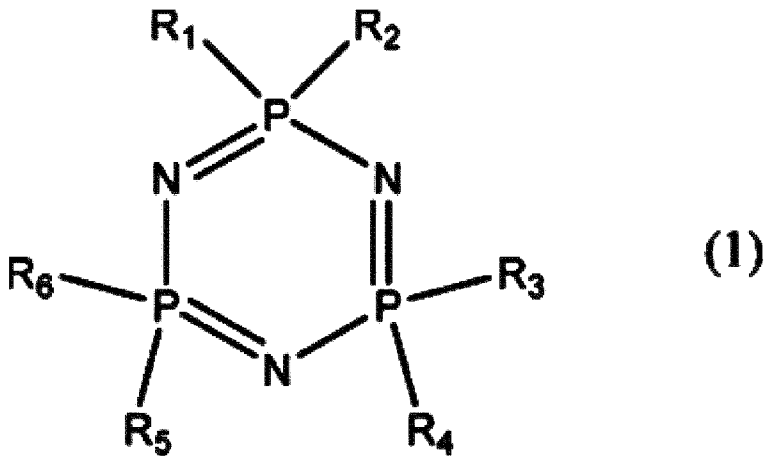
上記リン酸塩及びポリリン酸塩から選ばれる1種以上と併用する金属酸化物としては、例えば、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、二酸化ケイ素、酸化チタン、酸化マンガン ( $MnO$ 、 $MnO_2$ )、酸化鉄 ( $FeO$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Fe_3O_4$ )、酸化銅、酸化ニッケル、酸化スズ、酸化アルミニウム、アルミン酸カルシウム等が挙げられる。

これらの中でも、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化カルシウムが好ましい。

上記リン酸塩及びポリリン酸塩から選ばれる1種以上と、金属酸化物とを混合して用いる場合、これらの質量比は以下のとおりに調整することが好ましい。金属酸化物に対するリン酸塩及びポリリン酸塩から選ばれる1種以上の質量比〔リン酸塩及びポリリン酸塩の合計質量／金属酸化物の質量〕は、難燃性を向上させる観点から、好ましくは4以上100以下、より好ましくは6以上50以下、更に好ましくは10以上35以下である。すなわち、上記リン酸塩及びポリリン酸塩の合計質量／金属酸化物の質量は4～100であることが好ましく、6～50であることがより好ましく、10～35であることが更に好ましい。

[0014] 上記ホスファゼン系化合物は、分子中に $-P=N-$ 結合を有する有機化合物である。ホスファゼン系化合物としては、比較的高い分解温度を有することより、好ましくは、下記一般式(1)で表されるものが好ましい。

[0015] [化1]



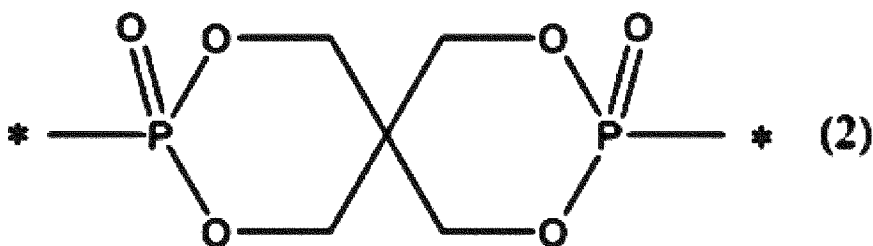
[0016] 上記式 (1) 中、 $R_1 \sim R_6$  はそれぞれ独立に、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 12 のアリールオキシ基、アミノ基、ハロゲン原子のいずれかを示す。

このようなホスファゼン系化合物の例としては、大塚化学社から市販されている「SPB-100」等が挙げられる。

[0017] 上記リン系スピロ化合物としては、リン原子を有するスピロ化合物であれば特に限定されない。なお、スピロ化合物とは、二つの環状化合物が一つの炭素を共有した構造を有する化合物であり、リン原子を有するスピロ化合物とは、上記二つの環状化合物を構成する元素の少なくとも一つがリン原子である化合物である。

リン系スピロ化合物としては、例えば、分子内に、以下の式 (2) で表される構造を有する化合物を用いることが好ましい。なお、式 (2) において\*は、他の置換基との連結部分を示す。

[0018] [化2]



[0019] 上記窒素含有難燃剤としては、トリアジン誘導体、トリス(2-ビドロシキ

エチル) イソシアヌレート、トリス (2, 3-エポキシプロピル) イソシアヌレート、メラミンシアヌレート、ベンゾグアナミン、メラミン等があげられ、構造体に酸素を含むものが好ましい。なお、本明細書における窒素含有難燃剤とは、リンを含有しない難燃剤である。

[0020] 上記ハロゲン系難燃剤としては、塩素系難燃剤、臭素系難燃剤が好ましい。上記塩素系難燃剤としては、塩素化パラフィン、塩素化ポリエチレンパークロロペンタシクロデカン等が挙げられる。

上記臭素系難燃剤としては、分子構造中に臭素を含有する難燃剤であれば特に限定されない。上記臭素系難燃剤としては、例えば、デカブロモジフェニルエーテル、オクタブロモジフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノール A (T B B A)、T B B A エポキシオリゴマー、T B B A カーボネートオリゴマー、T B B A ビス (ジブロモプロピルエーテル)、T B B A ビス (アリールエーテル)、デカブロモジフェニルエタン [ビス (ペンタブロモフェニル) エタン]、1, 2-ビス (2, 4, 6-トリブロモフェノキシ) エタン、2, 4, 6-トリス (2, 4, 6-チロブロモフェノキシ) -1, 3, 5-トリアジン、2, 6-*o r* (2, 4-) ジブロモフェノールホモポリマー、臭素化ポリスチレン、ポリ臭素化スチレン、エチレンビステトラブロモフタルイミド、ヘキサブロモシクロドデカン、ヘキサブロモベンゼン、ペンタブロモベンジルアクリレートモノマー、ペンタブロモベンジルアクリレートポリマー等が挙げられる。これらの中でも、難燃性及び発泡性の観点から、デカブロモジフェニルエタンが好ましい。これらの臭素系難燃剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

なお、上記ハロゲン系難燃剤には、ハロゲン系のリン系難燃剤、窒素含有難燃剤、及び無機系難燃剤は含まれない。

[0021] 上記無機系難燃剤としては、金属酸化物、金属水酸化物、金属塩類等の金属化合物等が挙げられる。上記金属化合物としては、酸化ジルコニウム、水酸化アルミニウム、ドーソナイト、アルミン酸化カルシウム、2水和石こう、水酸化カルシウム、ほう酸亜鉛、メタほう酸バリウム、ほう砂、カオリンク

レー、炭酸カルシウム、モリブテン化合物、アンモニウムアルミニウムハイドロオキシカーボネート、フェロセン、錫化合物等が挙げられる。

[0022] 上記難燃剤には、難燃助剤を併用してもよい。これにより、難燃剤との相乗効果により、難燃性を向上できるとともに、難燃剤の含有量を低減できる。特に、上記難燃剤としてハロゲン系難燃剤を用いる場合は、難燃助剤と併用することで、燃焼時にハロゲン系難燃剤と反応し、不燃性のハロゲン化物となる。これにより、酸素遮蔽効果が生じる。

[0023] 上記難燃助剤としては、アンチモン系難燃助剤が好ましい。上記アンチモン系難燃助剤としては、例えば、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン等が挙げられ、市販品としては、例えば、日本精鉱社製の「PATOX-M」、「PATOX-MK」、「PATOX-K」等が挙げられる。

[0024] 上記難燃助剤の含有量は、難燃剤との相乗効果の観点から、難燃剤100重量部に対して、20~80重量部であることが好ましく、30~70重量部であることがより好ましく、40~60重量部であることが更に好ましい。難燃剤の含有量は、仕込み量から算出してよく、また熱膨張性マイクロカプセルのX線構造解析等を用いて測定してもよい。

[0025] 上記難燃剤の融点は、240~600℃であることが好ましく、250~550℃であることがより好ましく、255~500℃であることが更に好ましい。上記範囲内とすることで、燃焼時の熱によって融解しやすくなり発泡成形体の燃焼を抑制することができる。

[0026] 上記難燃剤は、微粒子状（難燃性微粒子）であることが好ましい。

この場合、上記難燃剤は、平均粒子径が10nm以上、5000nm以下であることが好ましく、より好ましくは50nm以上、1000nm以下である。上記範囲内とすることで、樹脂中で難燃性微粒子が分散される。すなわち、上記難燃剤の平均粒子径は10~5000nmであることが好ましく、50~1000nmであることがより好ましい。

上記平均粒子径は、粒子径分布測定装置（ELSZ-2000ZS、大塚電子社製）を用いた観察により測定することができる。

[0027] 上記難燃剤としては、比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $5\sim 300\text{ m}^2/\text{g}$ である。上記範囲内とすることで、樹脂中で難燃剤が分散される。

上記比表面積は、表面積／細孔径分析装置（NOVA 4200e、カンタクローム・インスツルメンツ社製）を用いて、窒素の吸着等温線を測定し、測定結果から、BET法に準拠して、難燃剤の比表面積を算出することで測定できる。

[0028] 上記難燃剤の含有量の好ましい下限は、熱膨張性マイクロカプセル全体に対して0.01重量%、好ましい上限は10重量%である。0.01重量%以上とすることで、発泡成形体の難燃性低下を抑制することができる。10重量%以下とすることで、成形時の熔融混練に対するシェルの強度を高めることができ、また遮光性や外観性能をより一層高めることができる。より好ましい下限は0.3重量%、より好ましい上限は9重量%、更に好ましい上限は8重量%、更により好ましい上限は7重量%である。すなわち、上記難燃剤の含有量は0.01～10重量%であることが好ましく、0.3～9重量%であることがより好ましく、0.3～8重量%であることが更に好ましく、0.3～7重量%であることが更に好ましい。

なお、難燃剤の含有量は、熱重量分析における重量減少分から求めることができる。

また、上記難燃剤の含有量は、添加する難燃剤、その他成分の添加量からも算出することができる。

[0029] 本発明の一実施態様である熱膨張性マイクロカプセルを構成するシェルは、重合体化合物を含有する。

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

[0030] 上記ニトリル系モノマーは特に限定されず、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル、 $\alpha$ -エトキシアクリロニトリル、フマルニトリル、又は、これらの混合物等が挙げられる。これらの

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

[0031] 上記モノマー組成物中のニトリル系モノマーの含有量の好ましい下限は40重量%、好ましい上限は90重量%である。40重量%以上とすることで、シェルのガスバリア性を高めて発泡倍率を向上させることができる。90重量%以下とすることで、耐熱性を向上させたり、黄変を防止したりすることができる。より好ましい下限は50重量%、より好ましい上限は80重量%である。すなわち、上記ニトリル系モノマーの含有量は40~90重量%であることが好ましく、50~80重量%であることがより好ましい。

[0032] 上記カルボキシル基を有するモノマーとしては、例えば、カルボキシル基を有し、炭素数が3~8のラジカル重合性不飽和カルボン酸モノマーを用いることができる。

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

上記不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸等の不飽和モノカルボン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、シトラコン酸、クロロマレイン酸等が挙げられる。

上記不飽和ジカルボン酸のモノエステルとしては、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノブチル等が挙げられる。

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

[0033] 上記モノマー組成物中における、上記カルボキシル基を有するモノマーの含有量の好ましい下限は5重量%、好ましい上限は70重量%である。5重量%以上とすることで、最大発泡温度を高めることができ、70重量%以下とすることで、発泡倍率を向上させることが可能となる。より好ましい下限は

10重量%、より好ましい上限は60重量%である。

すなわち、上記ニトリル系モノマーの含有量は5～70重量%であることが好ましく、10～60重量%であることがより好ましい。なお、上記含有量はモノマー全体に対する含有量を意味する。

[0034] 上記モノマー組成物は、分子内に二重結合を2つ以上有する架橋性モノマーを含有することが好ましい。上記架橋性モノマーは、架橋剤としての役割を有する。上記架橋性モノマーを含有することにより、シェルの強度を強化することができ、熱膨張時にセル壁が破泡し難くなる。

[0035] 上記架橋性モノマーとしては、ラジカル重合性二重結合を2つ以上有するモノマーが挙げられ、具体例には例えば、ジビニルベンゼン、ジ(メタ)アクリレート、3官能以上の(メタ)アクリレート等が挙げられる。

上記ジ(メタ)アクリレートとしては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。また、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。更に、重量平均分子量が200～600であるポリエチレングリコールのジ(メタ)アクリレートを用いてもよい。

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

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

[0036] 上記モノマー組成物中における、上記架橋性モノマーの含有量の好ましい下限は0.1重量%、好ましい上限は1.0重量%である。上記架橋性モノマーの含有量を0.1重量%以上とすることで、架橋剤としての効果を十分に発揮することができ、上記架橋性モノマーの含有量を1.0重量%以下とすることで、熱膨張性マイクロカプセルの発泡倍率を向上させることが可能となる。上記架橋性モノマーの含有量のより好ましい下限は0.15重量%、より好ましい上限は0.9重量%である。すなわち、上記架橋性モノマーの含有量は0.1～1.0重量%であることが好ましく、0.15～0.9重量%であることがより好ましい。

[0037] 上記モノマー組成物は、上記ニトリル系モノマーと、カルボキシル基を有するモノマー、架橋性モノマー以外の他のモノマーを含有することが好ましい。上記他のモノマーを含有することで、熱膨張性マイクロカプセルと熱可塑性樹脂等のマトリックス樹脂の混和性が良好となり、該熱膨張性マイクロカプセルを用いた発泡成形体が優れた外観を有する。

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

[0038] 上記モノマー組成物中における、上記他のモノマーの含有量の好ましい下限は0.1重量%、好ましい上限は30重量%である。上記他のモノマーの含

有量を0.1重量%以上とすることで、熱膨張性マイクロカプセルを用いた組成物の分散性を向上させることができ、30重量%以下とすることで、セル壁のガスバリア性を向上させて、熱膨張性を改善することが可能となる。上記他のモノマーの含有量のより好ましい下限は0.3重量%、より好ましい上限は25重量%である。すなわち、上記他のモノマーの含有量は0.1~30重量%であることが好ましく、0.3~25重量%であることがより好ましい。

[0039] 上記モノマー組成物は、上記ニトリル系モノマー、カルボキシル基を有するモノマー、架橋性モノマー、他のモノマー以外に熱硬化性樹脂を含有していてもよい。

上記熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミド樹脂等が挙げられる。これらのなかでは、エポキシ樹脂、フェノール樹脂が好ましい。

[0040] 上記エポキシ樹脂としては特に限定されず、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂等が挙げられる。

上記フェノール樹脂としては、例えば、ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂、ベンジリックエーテル型フェノール樹脂等が挙げられる。これらのなかでは、ノボラック型フェノール樹脂が好ましい。

[0041] 上記熱硬化性樹脂は、カルボキシル基と反応する官能基を1分子中に2個以上有することが好ましい。上記カルボキシル基と反応する官能基を2個以上有することで、熱硬化性樹脂の硬化性をより強固なものとすることができる。特に、上記モノマー組成物がカルボキシル基を有するモノマーを含有する場合は、加熱発泡させる際の熱によって、カルボキシル基と熱硬化性樹脂とがより強固に結合し、耐熱性や耐久性を大幅に向上させることが可能となる。

なお、上記熱硬化性樹脂は、ラジカル重合性の二重結合を有しないものであ

ることが好ましい。

[0042] 上記カルボキシル基と反応する官能基としては、例えば、グリシジル基、フェノール基、メチロール基、アミノ基等が挙げられる。なかでも、グリシジル基が好ましい。上記カルボキシル基と反応する官能基としては、同種のものを用いてもよく、2種以上のものを用いてもよい。

[0043] 上記モノマー組成物中における、上記熱硬化性樹脂の含有量の好ましい下限は0.01重量%、好ましい上限は30重量%である。

上記熱硬化性樹脂の含有量を0.01重量%以上とすることで、加熱発泡時の耐圧縮性を向上できる。上記熱硬化性樹脂の含有量を30重量%以下とすることで、シェルのガスバリア性を改善し、発泡性が向上する。より好ましい下限は0.1重量%、より好ましい上限は15重量%である。すなわち、上記熱硬化性樹脂の含有量は0.01~30重量%であることが好ましく、0.1~15重量%であることがより好ましい。

[0044] 難燃剤と重合体化合物とが一体化して含まれる形態である場合、上記重合体化合物は、難燃性モノマーを含有するモノマー組成物の重合体を含有することが好ましい。

上記難燃性モノマーとしては、例えば、リン原子含有モノマー、ハロゲン含有モノマー等が挙げられる。

上記リン原子含有モノマーとしては、リン酸誘導体、ホスフィン誘導体、ホスフィン酸誘導体、ホスホン酸誘導体、ホスホラン誘導体、ホスファゼン誘導体等が挙げられる。

[0045] 上記リン酸誘導体としては、例えば、2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、2-アクリロイルオキシプロピルホスフェート、2-メタクリロイルオキシプロピルホスフェート、ジ(2-アクリロイルオキシエチル)ホスフェート、ジ(2-メタクリロイルオキシエチル)ホスフェート、ジ(2-アクリロイルオキシプロピル)ホスフェート、ジ(2-メタクリロイルオキシプロピル)ホスフェート、メチル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、メチル-2-メタ

クリロイルオキシエチルホスフェート、メチル-2-アクリロイルオキシプロピルホスフェート、メチル-2-メタクリロイルオキシプロピルホスフェート、エチル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、エチル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、エチル-2-アクリロイルオキシプロピルホスフェート、エチル-2-メタクリロイルオキシプロピルホスフェート、プロピル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、プロピル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、プロピル-2-アクリロイルオキシプロピルホスフェート、プロピル-2-メタクリロイルオキシプロピルホスフェート、ブチル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ブチル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ブチル-2-アクリロイルオキシプロピルホスフェート、ブチル-2-メタクリロイルオキシプロピルホスフェート、フェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、フェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、フェニル-2-アクリロイルオキシプロピルホスフェート、フェニル-2-メタクリロイルオキシプロピルホスフェート、トリ(2-アクリロイルオキシエチル)ホスフェート、トリ(2-メタクリロイルオキシエチル)ホスフェート、トリ(2-アクリロイルオキシプロピル)ホスフェート、トリ(2-メタクリロイルオキシプロピル)ホスフェート、ジメチル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジメチル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジメチル-2-アクリロイルオキシプロピルホスフェート、ジメチル-2-メタクリロイルオキシプロピルホスフェート、ジエチル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジエチル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジエチル-2-アクリロイルオキシプロピルホスフェート、ジエチル-2-メタクリロイルオキシプロピルホスフェート、ジプロピル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジプロピル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジプロピル-2-アクリロイルオキシプロピルホスフェート、ジプロピル-2-メタクリロイルオキシプロピルホスフェート、ジブチル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート

、ジブチル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリロイルオキシプロピルホスフェート、ジブチル-2-メタクリロイルオキシプロピルホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシプロピルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシプロピルホスフェート等が挙げられる。

[0046] 上記ハロゲン含有モノマーとしては、メタクリル酸2,4,6-トリブロモフェニル、アクリル酸2,4,6-トリブロモフェニル、2,4-ジクロロスチレン、2,4-ジブロモスチレン、2,4,6-トリクロロスチレン、2,4,6-トリブロモスチレン、ペンタクロロスチレン、ペンタブロモスチレン、ペンタブロモベンジルアクリレート、ペンタブロモベンジルメタクリレート等が挙げられる。

[0047] 上記モノマー組成物中における、上記難燃性モノマーの含有量の好ましい下限は0.1重量%、好ましい上限は25重量%である。上記難燃性モノマーの含有量を0.1重量%以上とすることで、熱膨張性マイクロカプセルを用いた場合の難燃性を向上させることができ、25重量%以下とすることで、セル壁のガスバリア性を向上させて、熱膨張性を改善することが可能となる。上記難燃性モノマーの含有量のより好ましい下限は0.3重量%、より好ましい上限は22重量%である。すなわち、上記難燃性モノマーの含有量は0.1~25重量%であることが好ましく、0.3~22重量%であることがより好ましい。

[0048] 上記モノマー組成物には、上記モノマーを重合させるため、重合開始剤を添加する。

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

具体例には、例えば、メチルエチルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイドなどの過酸化ジアルキル；イソブチルパ

ーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイドなどの過酸化ジアシル等が挙げられる。

また、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート等が挙げられる。

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

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

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

[0049] 上記シェルを構成する重合体化合物の重量平均分子量の好ましい下限は5万、好ましい上限は200万である。すなわち、上記シェルを構成する樹脂の重量平均分子量は5万~200万であることが好ましい。5万以上であると、シェルの強度を向上させることができ、200万以下であると、シェルの強度が高くなりすぎることなく、発泡倍率も維持することができる。上記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で溶媒としてDMFを用いて測定を行い、ポリメタクリル酸メチル換算により求められる値である。GPCによってポリメタクリル酸メチル換算による上記

重量平均分子量を測定する際のカラムとしては、例えば、HSP gel RT MB-H (Waters社製) 等が挙げられ、分子量スタンダードとしては、M-75 (Shodex社製) 等が挙げられる。

[0050] 本発明の一実施態様である熱膨張性マイクロカプセルを構成するシェルは、更に、Si系化合物及びMg系化合物からなる群から選択される少なくとも1種の無機系化合物を含有することが好ましい。

上記無機系化合物を含有することで、成形時に樹脂中での熱膨張性マイクロカプセル同士の融着を抑制することが可能となる。また、上記無機系化合物を含有することで難燃性を向上させることもできる。

なお、上記無機系化合物は、上記難燃剤とは異なるものである。

[0051] 上記Si系化合物、Mg系化合物としては、ケイ素、マグネシウムの酸化物、水酸化物、炭酸塩又は炭酸水素塩を含有するものであることが好ましい。これらのSi系化合物、Mg系化合物は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0052] 上記Si系化合物としては、コロイダルシリカ、ケイ酸ゾル等のほか、3号水ガラス、オルトケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム等が挙げられる。なかでも、コロイダルシリカが好ましい。

上記Mg系化合物としては、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、水酸化酸化マグネシウム、ヒドロタルサイト、ジヒドロタルサイト、炭酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸マグネシウムカルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸水素マグネシウム、ピロリン酸マグネシウム、ホウ酸マグネシウム等が挙げられる。なかでも、水酸化マグネシウムが好ましい。

[0053] 上記無機系化合物としては、他に例えば、水酸化アルミニウム、水酸化第二鉄、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸ナトリウム、シュウ酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等を添加してもよい。また、必要に応じて、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム等の無機塩や、亜硝酸アルカリ金属塩、塩化第一スズ、塩化第二スズ、重クロム酸カリウム等を添加してもよい。

[0054] 上記無機系化合物としては、微粒子状のものが好ましい。

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

[0055] 上記無機系化合物の含有量は、熱膨張性マイクロカプセル全体に対して $0.01$ 重量%、好ましい上限は $10$ 重量%である。 $0.01$ 重量%以上とすることで、成形時に樹脂中での熱膨張性マイクロカプセル同士の融着を抑制することができる。 $10$ 重量%以下とすることで、成形時の樹脂分散性をより一層高めることができる。より好ましい下限は $0.3$ 重量%、より好ましい上限は $5$ 重量%である。すなわち、上記無機系化合物の含有量は $0.01\sim 10$ 重量%であることが好ましく、 $0.3\sim 5$ 重量%であることがより好ましい。

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

[0056] 上記難燃剤に対する無機系化合物の重量比率 (無機系化合物/難燃剤) は、 $0.01\sim 10000$ であることが好ましい。 $0.01$ 以上とすることで、成形時に樹脂中での熱膨張性マイクロカプセル同士の融着を抑制することができる。 $10000$ 以下とすることで、成形時の樹脂分散性をより一層高めることができ、また難燃性をより一層高めることができる。より好ましい下限は $0.3$ 、更に好ましい下限は $0.5$ 、より好ましい上限は $3000$ 、更に好ましい上限は $2000$ 、更により好ましい上限は $1000$ 、特に好ましい上限は $900$ 、とりわけ好ましい上限は $800$ である。すなわち、上記無機系化合物/難燃剤は $0.01\sim 10000$ であることが好ましく、 $0.3\sim 3000$ であることがより好ましく、 $0.5\sim 2000$ であることが更に

好ましく、0.5～1000であることが更により好ましく、0.5～900であることが特に好ましく、0.5～800であることがとりわけ好ましい。

[0057] 本発明では、上記難燃剤及び無機系化合物は、熱膨張性マイクロカプセルのシェル表面に存在していてもよく、シェル内部に存在していてもよく、シェルとコア剤の界面に存在していてもよいが、上記難燃剤、無機系化合物が熱膨張性マイクロカプセルのシェル内部に含有されていることが好ましい。本発明の好適な実施態様においては、難燃剤はシェル内部に含有されていることが好ましい。難燃剤はシェル内部に含有されている場合、難燃剤の脱落が生じ難くなり発泡体の外観を良好にできると共に、発泡性能を高く維持することが容易となる。また、上記熱膨張性マイクロカプセルは、最外層を有し、最外層に難燃剤、無機系化合物が含まれることが好ましい。このような構成とすることで、得られる発泡成形体の難燃性をより一層高めることが可能となる。

なお、上記難燃剤及び無機系化合物の存在位置は、埋め込み樹脂中に分散した熱膨張性マイクロカプセルの中心付近を通るように薄膜を作製した後、透過型電子顕微鏡等を用いて確認することができる。

[0058] 本発明において、難燃性元素の含有量が、熱膨張性マイクロカプセル全体に対して0.001重量%以上、10重量%以下であることが好ましい。上記難燃性元素の含有量を0.001重量%以上とすることで、熱膨張性マイクロカプセルを用いて得られる発泡成形体の難燃性を向上させることができ、10重量%以下とすることで、シェルのガスバリア性を向上させて、熱膨張性を改善することが可能となる。上記難燃性元素の含有量のより好ましい下限は0.01重量%、さらに好ましい下限は0.1重量%、特に好ましい下限は0.3重量%、より好ましい上限は7重量%、さらに好ましい上限は5重量%、特に好ましい上限は4重量%である。すなわち、上記難燃性元素の含有量は0.001～10重量%であることが好ましく、0.01～7重量%であることがより好ましく、0.1～5重量%であることがさらに好まし

く、0.3～4重量%であることが特に好ましい。

上記難燃性元素の含有量は、固体NMR測定によって測定することができる。

なお、上記難燃性元素とは、リン、ハロゲン元素などの元素、あるいはアンチモン、アルミニウム、スズなどの元素をいう。なかでもリン、ハロゲン元素が好ましく、特にリン元素が好ましい。

[0059] 上記シェルは、金属カチオンを含有していてもよい。上記シェルが金属カチオンを含有することにより、シェルを構成する共重合体にカルボキシル基が含まれる場合、前記金属カチオンがカルボキシル基と反応して共重合体がイオン架橋することで耐熱性が向上し、高温領域において長時間破裂、収縮の起こらない熱膨張性マイクロカプセルとすることが可能となる。また、高温領域においてもシェルの弾性率が低下しにくいことから、強い剪断力が加えられる混練成形、カレンダー成形、押出成形、射出成形等の成形加工を行う場合であっても、熱膨張性マイクロカプセルの破裂、収縮が起こることがない。

なお、上述したイオン架橋は、上記共重合体の側鎖として存在する遊離カルボキシル基間に架橋が形成されていることを意味する。なお、金属カチオン1価あたりのカルボキシル基の配列する数は、金属種によって異なる。

[0060] 上記金属カチオンとしては、上記共重合体の有するカルボキシル基と反応して共重合体をイオン架橋させる金属カチオンであれば、特に限定されず、例えば、Li、Na、K、Zn、Mg、Ca、Ba、Sr、Mn、Al、Ti、Ru、Fe、Ni、Cu、Cs、Sn、Cr、Pb等のイオンが挙げられる。これらは単独で用いても良く、2種以上を併用してもよい。これらのなかでは、Ca、Zn、Alのイオンが好ましく、特にZnのイオンが好適である。

なお、上記金属カチオンを2種以上用いる場合の組み合わせとしては特に限定されないが、アルカリ金属のイオンと上記アルカリ金属以外の金属カチオンとを組み合わせ用いることが好ましい。上記アルカリ金属のイオンを有

することにより、カルボキシル基等の官能基が活性化され、上記アルカリ金属以外の金属カチオンと上記共重合体が有するカルボキシル基との反応を促進させることができる。

上記アルカリ金属としては、例えば、Na、K、Li等が挙げられる。

[0061] 上記シェルは、更に必要に応じて、安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、シランカップリング剤、色剤等を含有していてもよい。

[0062] 本発明の一実施態様である熱膨張性マイクロカプセルは、難燃剤の平均粒子径(A)と、シェルの厚み(B)との比(A/B)が0.002~0.8であることが好ましい。上記範囲内とすることで、高い発泡性と優れた難燃性を両立させることができる。より好ましい下限は0.01、より好ましい上限は0.5である。すなわち、上記A/Bは0.01~0.5であることがより好ましい。

また、上記シェルの厚みは、0.5 μm以上、8 μm以下であることが好ましい。

なお、上記シェルの厚みは、シリコンウェハー上に固定された熱膨張性マイクロカプセル10個の断面を、熱膨張性マイクロカプセルの中心付近を通るようにFIB-SEM(Helios 650、FEI社)を用いて任意の5か所の厚みを測定し、平均値を算出することで測定することができる。

[0063] 本発明の一実施態様である熱膨張性マイクロカプセルは、上記シェルにコア剤として揮発性膨張剤が内包されている。

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

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

また、CCl<sub>3</sub>F、CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、CClF<sub>3</sub>、CClF<sub>2</sub>-CClF<sub>2</sub>等のクロ

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

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

[0064] 本発明の一実施態様である熱膨張性マイクロカプセルでは、上述した揮発性膨張剤のなかでも、炭素数が5以下の低沸点炭化水素を用いることが好ましい。このような炭化水素を用いることにより、発泡倍率が高く、速やかに発泡を開始する熱膨張性マイクロカプセルとすることができる。

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

[0065] 本発明の一実施態様である熱膨張性マイクロカプセルは、最大発泡温度（ $T_{max}$ ）の好ましい下限が150℃である。150℃以上とすることで、耐熱性が高くなり、熱膨張性マイクロカプセルを含有する組成物を高温領域で成形する際に、熱膨張性マイクロカプセルが破裂、収縮することを防止することができる。また、成形時における熱膨張性マイクロカプセル同士の凝集を抑制して、外観を良好なものとすることができる。より好ましい下限は160℃、好ましい上限は240℃である。すなわち、上記 $T_{max}$ は150～240℃であることが好ましく、160～240℃であることがより好ましい。

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

[0066] 本発明の一実施態様である熱膨張性マイクロカプセルは、熱機械分析で測定した最大変位量（ $D_{max}$ ）の好ましい下限が10μmである。10μm未

満であると、発泡倍率が低下し、所望の発泡性能が得られないことがある。より好ましい下限は $20\ \mu\text{m}$ 、更に好ましい下限は $100\ \mu\text{m}$ 、更により好ましい下限は $300\ \mu\text{m}$ である。また、上記最大変位量の好ましい上限は $2000\ \mu\text{m}$ 、より好ましい上限は $1800\ \mu\text{m}$ 、更に好ましい上限は $1500\ \mu\text{m}$ である。すなわち、上記 $D_{\text{max}}$ は $10\sim 2000\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $20\sim 1800\ \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $100\sim 1500\ \mu\text{m}$ であることが更に好ましく、 $300\sim 1500\ \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。

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

[0067] また、発泡開始温度 ( $T_s$ ) の好ましい上限は $180^\circ\text{C}$ である。 $180^\circ\text{C}$ 以下とすることで、発泡が容易となり所望の発泡倍率を実現することができる。好ましい下限は $125^\circ\text{C}$ 、より好ましい上限は $175^\circ\text{C}$ である。すなわち、上記 $T_s$ は $125\sim 180^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $125\sim 175^\circ\text{C}$ であることがより好ましい。

[0068] 本発明の一実施態様である熱膨張性マイクロカプセルの体積平均粒子径の好ましい下限は $3\ \mu\text{m}$ 、好ましい上限は $45\ \mu\text{m}$ である。 $3\ \mu\text{m}$ 以上であることで、得られる成形体の気泡が適度なものとなり、発泡倍率を十分なものとすることができ、 $45\ \mu\text{m}$ 以下であることで、得られる成形体の気泡が大きくなりすぎることなく、外観に優れるものとなる。より好ましい下限は $5\ \mu\text{m}$ 、より好ましい上限は $35\ \mu\text{m}$ である。すなわち、上記熱膨張性マイクロカプセルの体積平均粒子径は $3\sim 45\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5\sim 35\ \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

上記熱膨張性マイクロカプセルの体積平均粒子径のCV値（変動係数）は、 $40\%$ 以下であることが好ましく、 $30\%$ 以下であることがより好ましく、 $20\%$ 以下であることが更に好ましい。 $40\%$ 以下であることで、得られる成形体の気泡が均一なものとなり、厚みを均一なものとするができる。

さらに、成形体表面に存在する気泡も均一であるため、外観に優れるものとなる。

なお、好ましい下限については特に限定されないが、0%であることが好ましい。

上記熱膨張性マイクロカプセルの体積平均粒子径は、レーザー回折・散乱法粒度分布測定装置等を用いて測定することができる。また、上記CV値に関しても、上記測定の際に算出することができる。

[0069] 上記熱膨張性マイクロカプセルを製造する方法としては特に限定されないが、例えば、難燃剤（及び難燃助剤）、無機系化合物を含有する水性分散媒体を調製する工程、モノマー組成物、揮発性膨張剤とを含有する油性混合液を水性分散媒体中に分散させる工程、及び、上記モノマーを重合させる工程を行うことにより製造することができる。

上記モノマー組成物としては、上記ニトリル系モノマー、カルボキシル基を有するモノマー、架橋性モノマー、他のモノマーを含有するものを用いることができる。

[0070] 本発明の一実施態様である熱膨張性マイクロカプセルを製造する場合、最初に水性分散媒体を調製する工程を行う。具体例には例えば、重合反応容器に、水、難燃剤、無機系化合物、必要に応じて補助安定剤を加えることにより、難燃剤、無機系化合物を含有する水性分散媒体を調製する。

[0071] 上記補助安定剤としては、例えば、ジエタノールアミンと脂肪族ジカルボン酸との縮合生成物、尿素とホルムアルデヒドとの縮合生成物等が挙げられる。また、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンイミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ゼラチン、メチルセルロース、ポリビニルアルコール、ジオクチルスルホサクシネート、ソルビタンエステル、各種乳化剤等が挙げられる。

[0072] また、補助安定剤に加えて、縮合生成物、水溶性窒素化合物を添加してもよい。

上記縮合生成物としては、ジエタノールアミンと脂肪族ジカルボン酸との縮

合生成物が好ましく、特にジエタノールアミンとアジピン酸との縮合物やジエタノールアミンとイタコン酸との縮合生成物が好ましい。

[0073] 上記水溶性窒素化合物としては、例えば、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリジメチルアミノエチルメタクリレートやポリジメチルアミノエチルアクリレートに代表されるポリジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレートが挙げられる。また、ポリジメチルアミノプロピルアクリルアミドやポリジメチルアミノプロピルメタクリルアミドに代表されるポリジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリルアミド、ポリアクリルアミド、ポリカチオン性アクリルアミド、ポリアミンサルフォン、ポリアリルアミン等が挙げられる。これらのなかでは、ポリビニルピロリドンが好適に用いられる。

[0074] 上記難燃剤、無機系化合物、補助安定剤、必要に応じて分散剤を含有する水性分散媒体は、脱イオン水に配合して調製され、この際の水相のpHは、使用する難燃剤、無機系化合物、補助安定剤の種類によって適宜決められる。例えば、無機系化合物としてコロイダルシリカ等のSi系化合物を使用する場合は、酸性の水性分散媒体を用いて重合が行われ、水性分散媒体を酸性にするには、必要に応じて塩酸等の酸を加えて系のpHが3～4に調製される。一方、無機系化合物として水酸化マグネシウム等のMg系化合物やリン酸カルシウムを使用する場合は、pHが8～11に調製されたアルカリ性の水性分散媒体を用いて重合させる。

[0075] 次いで、熱膨張性マイクロカプセルを製造する方法では、モノマー組成物と、揮発性膨張剤とを含有する油性混合液を水性分散媒体中に分散させる工程を行う。

具体的には、モノマー組成物と、揮発性膨張剤とを含有する油性混合液を水性分散媒体中に分散させる工程を行う。この工程では、モノマー組成物及び揮発性膨張剤を別々に水性分散媒体に添加して、水性分散媒体中で油性混合液を調製してもよいが、通常は、予め両者を混合し油性混合液としてから、水性分散媒体に添加する。この際、油性混合液と水性分散媒体とを予め別々

の容器で調製しておき、別の容器で攪拌しながら混合することにより油性混合液を水性分散媒体に分散させた後、重合反応容器に添加してもよい。この工程において、油性混合液からなる油滴と水性分散媒体の界面に無機系化合物が存在し、その結果、得られる熱膨張性マイクロカプセルの表面に無機系化合物を存在させることができる。

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

難燃剤及び必要に応じて分散剤を水性分散媒体ではなくモノマー組成物に添加して上記工程を行ってもよい。この場合、熱膨張性マイクロカプセルの内部に、使用した難燃剤を存在させることができる。

また、難燃剤と重合体化合物とが一体化して含まれる形態とする場合は、難燃剤を添加せずに、難燃性モノマーを含有するモノマー組成物を用いてもよい。

[0076] 上記油性混合液を水性分散媒体中に所定の粒子径で乳化分散させる方法としては、ホモミキサー（例えば、特殊機化工業社製）、ホモジナイザー等により攪拌する方法や、ラインミキサーやエレメント式静止型分散器等の静止型分散装置を通過させる方法等が挙げられる。

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

更に、上記難燃剤は、粉碎分散処理等を行うことで平均粒子径を調整した後に添加してもよい。上記粉碎分散処理の方法としては、例えば、クラッシャー、ミル（湿式または乾式のビーズミル、ボールミル、ジェットミル、遊星式ミル等）、ブレンダー等が挙げられる。

[0077] 本発明の一実施態様である熱膨張性マイクロカプセルは、上述した工程を経て得られた分散液を、加熱することによりモノマーを重合させる工程、及び、洗浄する工程を行うことにより、製造することができる。このような方法により製造された熱膨張性マイクロカプセルは、最大発泡温度が高く、耐熱

性に優れ、高温領域での成形時においても破裂、収縮することがない。

[0078] 上記熱膨張性マイクロカプセル及び熱可塑性樹脂（ベースレジン）を含有する発泡性マスターバッチもまた本発明の1つである。

また、熱膨張性マイクロカプセルと、難燃性化合物と、熱可塑性樹脂（ベースレジン）とを含有する発泡性樹脂組成物もまた本発明の1つである。

[0079] 上記難燃性化合物とは、熱膨張性マイクロカプセルとは別に含有する難燃性成分のことをいう。上記難燃性化合物としては、上記難燃剤と同様のものを使用することができる。

上記発泡性樹脂組成物における上記難燃性化合物の含有量は特に限定されないが、上記熱可塑性樹脂100重量部に対する好ましい下限が10重量部、好ましい上限が90重量部である。

[0080] 上記発泡性樹脂組成物において、熱膨張性マイクロカプセルに含まれる難燃剤の平均粒子径（A）と、難燃性化合物の平均粒子径（C）との比（A/C）は0.0003～1.0であることが好ましい。上記範囲内であることで、高い発泡性と優れた難燃性を両立させることができる。

なお、上記難燃性化合物は、平均粒子径が1μm以上、50μm以下であることが好ましく、より好ましくは5μm以上、30μm以下である。すなわち、上記難燃性化合物の平均粒子径は1～50μmであることが好ましく、5～30μmであることがより好ましい。

上記平均粒子径は、走査型電子顕微鏡（Regulus 8220、日立ハイテクノロジーズ社製）を用いた観察により測定することができる。

[0081] 上記ベースレジンに使用される熱可塑性樹脂は特に限定されず、通常が発泡成形に用いられる熱可塑性樹脂を用いることができる。上記熱可塑性樹脂として、具体的には、例えば、低密度ポリエチレン（LDPE）、ポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、塩化ビニル、ポリスチレン、熱可塑性エラストマー、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体（EMMA）等が挙げられる。

これらのなかでは、融点が低く加工しやすいことから、LDPE、PP、E

V A、EMMA等が好ましい。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0082] 上記発泡性マスターバッチ、発泡性樹脂組成物における上記熱膨張性マイクロカプセルの含有量は特に限定されないが、上記熱可塑性樹脂100重量部に対する好ましい下限が10重量部、好ましい上限が90重量部である。

[0083] 上記発泡性マスターバッチを製造する方法としては、特に限定されないが、例えば、熱可塑性樹脂等のベースレジン、各種添加剤等の原材料を、同方向2軸押出機等を用いて予め混練する。次いで、所定温度まで加熱し、熱膨張性マイクロカプセル等の発泡剤を添加した後、更に混練することにより得られる混練物を、ペレタイザーにて所望の大きさに切断することによりペレット形状にしてマスターバッチとする方法等が挙げられる。また、熱可塑性樹脂等のベースレジンや熱膨張性マイクロカプセル等の原材料をバッチ式の混練機で混練した後、造粒機で造粒することによりペレット形状のマスターバッチを製造してもよい。

また、上記発泡性マスターバッチを製造する方法としては、熱膨張性マイクロカプセルに加えて、上記難燃性化合物を添加する方法が挙げられる。

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

[0084] また、上記熱膨張性マイクロカプセル、発泡性マスターバッチ、発泡性樹脂組成物を用いて得られる発泡成形体もまた本発明の1つである。特に上記熱膨張性マイクロカプセルは、難燃性が必要な用途にも好適に使用可能であることから、凹凸形状等の高外観品質を有する発泡シート、住宅用壁紙等の用途に好適に用いることができる。

具体的には、上記熱膨張性マイクロカプセル、発泡性マスターバッチ又は発泡性樹脂組成物と、マトリックス樹脂とを混練し、成形することで発泡成形体を得られる。また、発泡性樹脂組成物を単独で成形することによっても発泡成形体を得ることができる。

本発明によれば、加熱膨張時において、ガスバリア性を向上させて耐久性を改善できるとともに、発泡倍率及び難燃性が向上させることが可能となる。

[0085] 上記発泡成形体の成形方法としては、特に限定されず、例えば、混練成形、カレンダー成形、押出成形、射出成形等が挙げられる。射出成形の場合、工法は特に限定されず、金型に樹脂材料を一部入れて発泡させるショートショート法や金型に樹脂材料をフル充填した後に金型を発泡させたいところまで開くコアバック法等が挙げられる。

### 発明の効果

[0086] 本発明によれば、高い発泡性を有するとともに、優れた難燃性を有する発泡成形体を得ることが可能な熱膨張性マイクロカプセル、該熱膨張性マイクロカプセルを用いた発泡性マスターバッチ、発泡性樹脂組成物及び発泡成形体とすることができる。

### 発明を実施するための形態

[0087] 以下に実施例を掲げて本発明の態様を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されない。

[0088] (実施例1)

#### [熱膨張性マイクロカプセルの作製]

無機系化合物（分散剤）としてコロイダルシリカ（旭電化社製、1次平均粒子径：20nm）19重量部、ポリビニルピロリドン（BASF社製）0.8重量部をイオン交換水250重量部に加え混合し、水性分散媒体を調製した。

アクリロニトリル20重量%、メタクリロニトリル30重量%、メタクリル酸40重量%、メタクリル酸メチル10重量%を混合して均一溶液のモノマー組成物とした。このモノマー組成物97重量部に添加剤としてポリエーテルエステル酸のアミン塩（ディスパロン-234、楠本化成社製）0.2重量部、及び、リン系難燃剤1としてポリリン酸アンモニウム（AP423、クラリアントケミカルズ社製、粉碎処理）2.7重量部を添加してビーズミル（イージーナノRMB、AIMEX社製）にて粉碎分散処理した後、オー

トクレーブ中に仕込んだ。更に、重合開始剤（2，2′-アゾビスイソブチロニトリル）0.8重量部、2，2′-アゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）0.6重量部、イソペンタン5重量部、イソオクタン20重量部を添加してオートクレーブ中に仕込み混合した（油性混合物）。

なお、油性混合物中のポリリン酸アンモニウムは、平均粒子径が150nmであった。

その後、水性分散媒体に添加し、懸濁させて、分散液を調製した。

得られた分散液をホモジナイザーで攪拌混合し、窒素置換した加圧重合器内へ仕込み、加圧（0.5MPa）しながら60℃で20時間反応させることにより、反応生成物を得た。得られた反応生成物について、ろ過と水洗を繰り返した後、乾燥することにより、熱膨張性マイクロカプセルを得た。

なお、得られた熱膨張性マイクロカプセルを粒子の含有量が3重量%となるように、埋め込み樹脂（テクノビット4000、Kulzer社製）に添加し、分散させて、熱膨張性マイクロカプセル埋め込み樹脂を作製した。埋め込み樹脂中に分散した熱膨張性マイクロカプセルの中心付近を通るようにミクロトーム（EMUC7、LEICA社製）で薄膜を作製し、透過型電子顕微鏡（JEM-2100、日本電子社製）で難燃剤の存在位置を確認したところ、シェルの内部に難燃剤が存在することが確認できた。

#### [0089] [発泡性樹脂組成物及び発泡成形体の作製]

ポリプロピレン樹脂80重量部及びポリエチレン樹脂20重量部に対して、得られた熱膨張性マイクロカプセル40重量部、酸化防止剤として2，6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.5重量部、ジラウリルチオジプロピオネート0.3重量部、架橋助剤としてトリメチロールプロパントリメタクリレート3.2重量部、難燃性化合物としてポリリン酸アンモニウム（エクソリットAP462、クラリアント社製、平均粒子径：20μm）15重量部を混合し、発泡性樹脂組成物を得た。

得られた発泡性樹脂組成物について、8インチロール（191-TM、安田精機製作所社製）を用いて130℃でロールシートを作製した。このロール

シートをカットし、プレス機（PA-40E/40C、小平製作所社製）にて170℃で加熱することでシート厚みが7mmの発泡成形体を得た。

[0090]（実施例2～9）

[熱膨張性マイクロカプセルの作製]

モノマー組成物、難燃剤、難燃助剤、無機系化合物を表1に示す組成で混合した以外は実施例1と同様にして熱膨張性マイクロカプセルを得た。

なお、実施例2では、難燃剤としてリン系難燃剤2（ファイヤガードFCX-210、スピロ環ジホスフォネート化合物、帝人社製、粉碎処理、融点：250℃、比表面積：1.0m<sup>2</sup>/g）を用いた。

実施例3では、難燃剤としてリン系難燃剤3（アデカスタブFP-2500S、ハロゲン非含有リン酸エステル、ADEKA社製、粉碎処理、融点：270℃、比表面積：1.4m<sup>2</sup>/g）を用いた。

実施例4では、難燃剤としてデカブロモジフェニルエタン（SAYTEX8010、アルベマール日本社製、粉碎処理、融点：350℃）を用い、更に難燃助剤として三酸化アンチモン（PATOX-M、日本精鉱社製、粉碎処理、融点：656℃、比表面積：3.0m<sup>2</sup>/g）を用いた。

油性混合物中におけるリン系難燃剤2、3及びデカブロモジフェニルエタンの平均粒子径は150nmであった。

[0091] [発泡性樹脂組成物及び発泡成形体の作製]

熱可塑性樹脂、熱膨張性マイクロカプセル、酸化防止剤、架橋助剤、難燃性化合物を表2に示す組成で混合した以外は実施例1と同様にして発泡性樹脂組成物及び発泡成形体を得た。

なお、実施例2では、難燃性化合物としてリン系難燃剤（ファイヤガードFCX-210、帝人社製）を用いた。

実施例3では、難燃性化合物としてイントメッセント系難燃剤（アデカスタブFP-2500S、ADEKA社製）を用いた。

実施例4では、難燃性化合物としてデカブロモジフェニルエタン（SAYTEX8010、アルベマール日本社製）を用い、更に難燃助剤として三酸化

アンチモン（P A T O X - M、日本精鉱社製）を用いた。

[0092]（実施例 1 0 ~ 1 4）

〔熱膨張性マイクロカプセルの作製〕

モノマー組成物、難燃剤、無機系化合物を表 1 に示す組成で混合した以外は実施例 1 と同様にして熱膨張性マイクロカプセルを得た。

なお、実施例 1 0 では、難燃剤としてポリリン酸アンモニウム（A P 4 2 3、粉碎処理）を用い、ビーズミルによる粉碎分散処理後の平均粒子径は 1 0 n m であった。

実施例 1 1 では、難燃剤としてポリリン酸アンモニウム（A P 4 2 3、粉碎処理）を用い、ビーズミルによる粉碎分散処理後の平均粒子径は 1 0 0 n m であった。

実施例 1 2 では、難燃剤としてポリリン酸アンモニウム（A P 4 2 3、粉碎処理）を用い、ビーズミルによる粉碎分散処理後の平均粒子径は 2 5 0 n m であった。

実施例 1 3 では、難燃剤としてポリリン酸アンモニウム（A P 4 2 3、粉碎処理）を用い、ビーズミルによる粉碎分散処理後の平均粒子径は 5 0 0 n m であった。

実施例 1 4 では、難燃剤としてポリリン酸アンモニウム（A P 4 2 3、粉碎処理）を用い、ビーズミルによる粉碎分散処理後の平均粒子径は 1 0 0 0 n m であった。

[0093] 〔発泡性樹脂組成物及び発泡成形体の作製〕

熱可塑性樹脂、熱膨張性マイクロカプセル、酸化防止剤、架橋助剤、難燃性化合物を表 2 に示す組成で混合した以外は実施例 1 と同様にして発泡性樹脂組成物及び発泡成形体を得た。

[0094]（実施例 1 5）

〔熱膨張性マイクロカプセルの作製〕

難燃剤としてポリリン酸アンモニウム（粉碎処理）2. 7 重量部、添加剤として酸性基を有するコポリマー（D I S P E R B Y K - 1 0 2、B Y K 社製

) 0.2重量部をイオン交換水100重量部に加え混合した後、ビーズミルにて粉碎分散処理し、難燃剤分散液を得た。無機系化合物としてコロイダルシリカ(旭電化社製、一次平均粒子径:20nm)19重量部、ポリビニルピロリドン(BASF社製)0.8重量部、1N塩酸1.8重量部、上記難燃剤分散液をイオン交換水150重量部に加え混合した後、pH3.5に調整し水性分散媒体を調製した。

なお、難燃剤分散液中のポリリン酸アンモニウムは、平均粒子径が150nmの粒子状であった。

アクリロニトリル20重量%、メタクリロニトリル30重量%、メタクリル酸40重量%、メタクリル酸メチル10重量%を混合して均一溶液のモノマー組成物とした。このモノマー組成物97重量部に重合開始剤(2,2'-アゾビスイソブチロニトリル)0.8重量部、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.6重量部、イソペンタン30重量部を添加してオートクレーブ中に仕込み混合した。

その後、水性分散媒体に添加し、懸濁させて、分散液を調製した。

得られた分散液をホモジナイザーで攪拌混合し、窒素置換した加圧重合器内へ仕込み、加圧(0.5MPa)しながら60℃で20時間反応させることにより、反応生成物を得た。得られた反応生成物について、ろ過と水洗を繰り返した後、乾燥することにより、熱膨張性マイクロカプセルを得た。

なお、得られた熱膨張性マイクロカプセルを粒子の含有量が3重量%となるように、埋め込み樹脂(テクノビット4000、Kulzer社製)に添加し、分散させて、熱膨張性マイクロカプセル埋め込み樹脂を作製した。埋め込み樹脂中に分散した熱膨張性マイクロカプセルの中心付近を通るようにミクロトーム(EMUC7、LEICA社製)で薄膜を作製し、透過型電子顕微鏡(JEM-2100、日本電子社製)で難燃剤の存在位置を確認したところ、粒子の表面に難燃剤が存在することが確認できた。

#### [0095] [発泡性樹脂組成物及び発泡成形体の作製]

得られた熱膨張性マイクロカプセルを表2に示す組成で混合した以外は実施

例 1 と同様にして発泡性樹脂組成物及び発泡成形体を得た。

[0096] (実施例 16)

[熱膨張性マイクロカプセルの作製]において、油性混合物に、添加剤としてフローレンDOPA-15BHFS (共栄社化学社製)を0.4重量部添加した以外は実施例1と同様にして熱膨張性マイクロカプセルを得た。

なお、得られた熱膨張性マイクロカプセルを粒子の含有量が3重量%となるように、埋め込み樹脂(テクノビット4000、Kulzer社製)に添加し、分散させて、熱膨張性マイクロカプセル埋め込み樹脂を作製した。埋め込み樹脂中に分散した熱膨張性マイクロカプセルの中心付近を通るようにミクロトーム(EMUC7、LEICA社製)で薄膜を作製し、透過型電子顕微鏡(JEM-2100、日本電子社製)で難燃剤の存在位置を確認したところ、シェルとコア剤の界面に難燃剤が存在することが確認できた。

また、得られた熱膨張性マイクロカプセルを表3に示す組成で混合した以外は実施例1と同様にして発泡性樹脂組成物及び発泡成形体を得た。

[0097] (実施例 17)

アクリロニトリル20重量%、メタクリロニトリル30重量%、メタクリル酸35重量%、リン酸2-(メタクリロイルオキシ)エチル5重量%、メタクリル酸メチル10重量%を混合して均一溶液のモノマー組成物を用いた以外は、実施例1と同様にして、熱膨張性マイクロカプセル、発泡性樹脂組成物及び発泡成形体を得た。

[0098] (実施例 18~19)

発泡成形体のシート厚みを表3に示すように変更した以外は、実施例1と同様にして、熱膨張性マイクロカプセル、発泡性樹脂組成物及び発泡成形体を得た。

[0099] (比較例 1)

[熱膨張性マイクロカプセルの作製]において、難燃剤を添加しなかった以外は実施例1と同様にして熱膨張性マイクロカプセル、発泡性樹脂組成物及び発泡成形体を得た。

[0100] (比較例 2～9)

比較例 1 の熱膨張性マイクロカプセルを用いた。

また、熱可塑性樹脂、熱膨張性マイクロカプセル、酸化防止剤、架橋助剤、難燃性化合物を表 3 に示す組成で混合した以外は実施例 1 と同様にして発泡性樹脂組成物及び発泡成形体を得た。

[0101] (評価方法)

得られた熱膨張性マイクロカプセル、発泡成形体の性能を以下の方法で評価した。結果を表 1～3 に示した。

[0102] (1) 熱膨張性マイクロカプセルの評価

(1-1) 体積平均粒子径測定

得られた熱膨張性マイクロカプセルの体積平均粒子径をレーザー回折・散乱法粒度分布測定装置 (LS 13 320、ベックマンコールター社製) を用いて測定した。具体的には、熱膨張性マイクロカプセル 100 mg を水 3 ml に分散させた後、レーザー回折・散乱法粒度分布測定装置に投入することで、体積平均粒子径を測定した。

[0103] (1-2) シェルの厚み

シェルの厚みは、シリコンウェハー上に固定された熱膨張性マイクロカプセル 10 個の断面を、熱膨張性マイクロカプセルの中心付近を通るように FIB-SEM (Helios 650、FEI 社) を用いて任意の 5 か所の厚みを測定し、平均値を算出することで測定した。

[0104] (1-3) 難燃性元素 (P 元素及び Br 元素) 含有量測定

NMR (ECZ-400R、JEOL 社製) を用い、標品としてポリリン酸を用いた固体<sup>31</sup>P-NMR 測定にて難燃性元素 (P 元素) 含有量を算出した。また、蛍光 X 線分析装置 (EDX-800HS、島津製作所社製) を用い、標品としてデカブロモジフェニルエタンを用いた蛍光 X 線測定にて難燃性元素 (Br 元素) 含有量を算出した。

[0105] (1-4) 発泡開始温度、最大変位量及び最大発泡温度測定

熱機械分析装置 (TMA) (TMA 2940、TA インスツルメント社製)

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

[0106] (2) 発泡成形体の評価

(2-1) 密度（見掛け密度）

発泡成形体の見掛け密度は、JIS K 7222 : 2005 に準拠して測定した。

[0107] (2-2) 25%圧縮強度

発泡成形体の25%圧縮強度は、JIS K 6767 に準拠し、 $23\ ^\circ\text{C}$  で測定した。

[0108] (2-3) ゲル分率（架橋度）

発泡成形体から約  $100\ \text{mg}$  の試験片を採取し、試験片の重量  $A\ (\text{mg})$  を精秤した。次に、この試験片を  $120\ ^\circ\text{C}$  のキシレン  $30\ \text{cm}^3$  中に浸漬して24時間放置した後、 $200$ メッシュの金網で濾過して金網上の不溶解分を採取、真空乾燥し、不溶解分の重量  $B\ (\text{mg})$  を精秤した。得られた値から、下記式により架橋度（質量%）を算出した。

$$\text{架橋度（質量\%）} = (B/A) \times 100$$

[0109] (2-4) 発泡性評価

得られた発泡成形体の表面、断面の外観、気泡構造を目視または電子顕微鏡で観察し、以下の基準で評価した。

A : 表面状態が平滑、かつ、気泡が均一

B1 : 気泡は均一だが、表面状態が粗い

B2 : 表面状態は平滑だが、粗大気泡が見られる

C : 表面が粗く、また粗大気泡も見られる

[0110] (2-5) 難燃性評価

公定基準（ISO 3582、JIS K 6400-6、ASTM D 4986）に準拠した方法で総燃焼時間を測定し、判定を行った。

具体的には、試験片（ $150 \pm 1 \times 50 \pm 1 \times t$  [mm]）を水平に保持した後、38mm炎を60秒間接炎し、標線間100mmの燃焼速度及び燃焼挙動により総燃焼時間測定を行った。

[0111]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	比較例1	
組成	種類(数値は添加量(重量部))	2.7	-	-	0.135	1.35	4.05	6.75	13.5	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	-	-	
	リン系難燃剤1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	リン系難燃剤2	-	2.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	リン系難燃剤3	-	-	2.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	予加剤シエラエチン	-	-	-	2.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	平均粒子径[A](nm)	150	150	150	150	150	150	150	150	150	100	250	500	1000	150	150	-	-	
	熱膨張性マイクロセル全体に対する含有量(重量%)	2	2	2	0.1	1	3	5	10	2	2	2	2	2	2	2	-	-	
	存在箇所	セル内部	セル内部	セル内部	セル内部	セル内部	セル内部	セル内部	セル内部	セル内部	セル内部	セル内部	セル内部	セル内部	セル内部	粒子表面	コア/セル界面	-	-
	種類(重量部)	-	-	-	1.35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	マイクロセル全体に対する含有量(重量%)	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
分散剤	種類	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	
	熱膨張性マイクロセル全体に対する含有量(重量%)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	難燃剤に対する重量比	2.5	2.5	2.5	2.5	50	1.67	1.00	0.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	1	-	
	トリ系モノマー	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
	メタクリロニトリル	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
	メタクリロニトリル	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	少原子含有モノマー	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	35	
	メタクリル酸	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
	メタクリル酸メチル	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	イソペンタン	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
評価	体積平均粒子径(μm)	25.0	25.2	25.1	25.8	24.7	25.9	26.0	26.1	25.0	25.4	25.3	25.0	25.1	25.2	25.3	25.0	25.1	
	セルの厚み[B]	4.08	4.09	4.08	4.11	4.06	4.14	4.14	4.15	4.08	4.09	4.09	4.08	4.08	4.09	4.09	4.08	4.08	
	難燃剤の平均粒子径[A]とセルの厚み[B]の比([A]/[B])	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.025	0.02	0.06	0.12	0.25	0.04	0.04	-	
	セルの厚み[B]と平均粒子径の比([B]/平均粒子径)	0.163	0.162	0.163	0.161	0.164	0.165	0.160	0.159	0.163	0.161	0.162	0.163	0.163	0.162	0.162	0.163	0.163	
	難燃剤の平均含有量(重量%)	0.81	0.40	0.48	2.20	0.04	0.40	1.21	2.02	4.05	0.81	0.81	0.80	0.81	0.80	0.79	0.81	0.01	
	発泡開始温度[Tmax](°C)	162	161	163	161	164.5	163	160.5	160	157	163	162.5	161	158	155	162.5	163	161.5	
	最大発泡温度[Tmax](°C)	215	213.5	215.5	214	213	214.5	213	210	207.5	214	213.5	212.5	209	207	215	214	212.5	
	最大変位量[Dmax](μm)	900	912	892	910	876	921	821	763	641	952	904	832	743	824	915	910	856	

[0112] [表2]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
熱可塑性樹脂	ホリロピシ	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	ホリエチシ	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
熱膨張性マイロカセル	種類	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
	熱膨張性マイロカセル全体に対する難燃剤量(重量%)	2	2	2	2	0.1	1	3	5	10	2	2	2	2
酸化防止剤	添加量	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	難燃剤量	0.8	0.8	0.8	0.8	0.04	0.4	1.2	2	4	0.8	0.8	0.8	0.8
架橋助剤	2,0-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	シラカリンオキシジブチオネート	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
難燃性化合物	トリメチロールプロパントリメタクリレート	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
	AP462	15	-	-	-	18	17	13	10	5	15	15	15	15
配合(重量部)	FCX-210	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	FP-2500S	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
シートの厚み(mm)	SAYTEX8010	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PATOX-M	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
密度(kg/m <sup>3</sup> )	25%圧縮強度(kPa)	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
	発泡性	28	27	27	28	31	30	26	25	23	27	27	28	28
難燃性	総燃焼時間(sec)	29	23	38	29	23	38	29	23	38	29	38	29	23
	発泡性	44	44	45	44	44	45	44	44	45	44	45	44	44
評価	発泡性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	難燃性	26	27	27	23	28	28	26	25	24	23	24	27	28

[0113]

[表3]

		実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
配合 (重量部)	熱可塑性樹脂	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	種類	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	比較例1	比較例1	比較例1	比較例1	比較例1	比較例1	比較例1	比較例1	比較例1
	熱融性マイクログラセル に対する難燃剤量(重量%)	2	2	-	2	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	添加量	40	40	40	40	40	40	60	60	60	60	60	60	60	60
	難燃剤量	0.8	0.8	-	0.8	0.8	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	酸化防止剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	架橋助剤	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
	難燃性化合物	15	15	15	15	15	15	20	20	20	20	20	20	20	20
評価	トリクロロ-ルロロハントメタクリレート	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	FOX-210	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	FP-2500S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	SAYTEX8010	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PATOX-M	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	シート厚み(mm)	7	7	7	5	9	7	7	7	7	7	7	7	7	7
	密度(kg/m <sup>3</sup> )	27	27	28	27	28	28	28	28	28	29	29	22	20	24
	25%圧縮強度(kPa)	38	29	29	41	19	29	34	26	41	41	41	28	22	37
	ゲル分率(%)	45	44	44	45	45	44	42	43	44	44	44	45	43	46
	発泡性	A	A	A	A	A	A	C	C	C	C	C	A	A	A
難燃性	26	26	26	29	24	43	28	28	28	27	27	42	44	47	
総燃焼時間(sec)															

産業上の利用可能性

[0114] 本発明によれば、高い発泡性を有するとともに、優れた難燃性を有する発泡成形体を得ることが可能な熱膨張性マイクロカプセル、該熱膨張性マイクロカプセルを用いた発泡性マスターバッチ、発泡性樹脂組成物及び発泡成形体を提供することができる。

## 請求の範囲

- [請求項1] シェルに、コア剤として揮発性膨張剤が内包された熱膨張性マイクロカプセルであって、前記シェルは、難燃剤を含有する、熱膨張性マイクロカプセル。
- [請求項2] 難燃剤は、リン系難燃剤及びハロゲン系難燃剤からなる群から選択される少なくとも1種を含む、請求項1に記載の熱膨張性マイクロカプセル。
- [請求項3] 難燃剤の平均粒子径が10nm以上、5000nm以下である、請求項1又は2に記載の熱膨張性マイクロカプセル。
- [請求項4] 難燃剤の平均粒子径(A)と、シェルの厚み(B)との比(A/B)が0.002~0.8である、請求項1~3の何れかに記載の熱膨張性マイクロカプセル。
- [請求項5] 難燃剤の含有量が、熱膨張性マイクロカプセル全体に対して0.01重量%以上、10重量%以下である、請求項1~4の何れかに記載の熱膨張性マイクロカプセル。
- [請求項6] 難燃剤はシェル内部に含有されている、請求項1~5のいずれかに記載の熱膨張性マイクロカプセル。
- [請求項7] 難燃性元素の含有量が、熱膨張性マイクロカプセル全体に対して0.001重量%以上、10重量%以下である、請求項1~6の何れかに記載の熱膨張性マイクロカプセル。
- [請求項8] 更に、Si系化合物及びMg系化合物からなる群から選択される少なくとも1種の無機系化合物を含有する、請求項1~7のいずれかに記載の熱膨張性マイクロカプセル。
- [請求項9] 無機系化合物の含有量が、熱膨張性マイクロカプセル全体に対して0.01~10重量%である、請求項8に記載の熱膨張性マイクロカプセル。
- [請求項10] 難燃剤に対する無機系化合物の重量比率(無機系化合物/難燃剤)が0.01~10000である、請求項8又は9に記載の熱膨張性マイ

クロカプセル。

- [請求項11] 請求項1～10のいずれかに記載の熱膨張性マイクロカプセル及び熱可塑性樹脂を含有する、発泡性マスターバッチ。
- [請求項12] 請求項1～10のいずれかに記載の熱膨張性マイクロカプセルと、難燃性化合物と、熱可塑性樹脂とを含有する、発泡性樹脂組成物。
- [請求項13] 熱膨張性マイクロカプセルに含まれる難燃剤の平均粒子径（A）と、難燃性化合物の平均粒子径（C）との比（A/C）が0.0003～1.0である、請求項12に記載の発泡性樹脂組成物。
- [請求項14] 請求項1～10のいずれかに記載の熱膨張性マイクロカプセル、請求項11に記載の発泡性マスターバッチ、又は、請求項12又は13に記載の発泡性樹脂組成物を用いてなる、発泡成形体。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/012116

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<p><i>C09K 21/08</i>(2006.01)i; <i>C09K 21/12</i>(2006.01)i; <i>C08K 9/10</i>(2006.01)i; <i>C08L 101/00</i>(2006.01)i; <i>C08J 9/32</i>(2006.01)i; <i>C09K 3/00</i>(2006.01)i  FI: C09K3/00 111B; C09K21/12; C09K21/08; C08J9/32; C08L101/00; C08K9/10</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09K21/08; C09K21/12; C08K9/10; C08L101/00; C08J9/32; C09K3/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 108641033 A (SANMING JINLANG NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 12 October 2018 (2018-10-12) claims, paragraphs [0008]-[0009], [0018], examples 1-9, application examples 1-2	1-2, 5-11, 14
Y		3-4, 12-13
X	WO 2020/158613 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 06 August 2020 (2020-08-06) claims, paragraphs [0031], [0035]-[0038], [0050], examples	1-2, 5-11, 14
Y		3-4, 12-13
Y	JP 11-323015 A (TORAY IND INC) 26 November 1999 (1999-11-26) claims, paragraphs [0005], [0021]-[0022]	3-4, 12-13
A	JP 2-283766 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD) 21 November 1990 (1990-11-21) claims, examples 1-5	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>06 June 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>13 June 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/JP2023/012116</b>
---

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 108641033 A	12 October 2018	(Family: none)	
WO 2020/158613 A1	06 August 2020	US 2022/0119614 A1 claims, paragraphs [0059], [0069]-[0074], [0097], examples EP 3892654 A1 CN 113272341 A TW 202039666 A	
JP 11-323015 A	26 November 1999	(Family: none)	
JP 2-283766 A	21 November 1990	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09K 21/08(2006.01)i; C09K 21/12(2006.01)i; C08K 9/10(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i; C08J 9/32(2006.01)i; C09K 3/00(2006.01)i FI: C09K3/00 111B; C09K21/12; C09K21/08; C08J9/32; C08L101/00; C08K9/10		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C09K21/08; C09K21/12; C08K9/10; C08L101/00; C08J9/32; C09K3/00 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	CN 108641033 A (SANMING JINLANG NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 12.10.2018 (2018 - 10 - 12) 請求の範囲、 [0008] - [0009]、 [0018]、 実施例1 - 9、 応用 例1 - 2	1-2, 5-11, 14
Y		3-4, 12-13
X	WO 2020/158613 A1 (積水化学工業株式会社) 06.08.2020 (2020 - 08 - 06) 請求の範囲、 [0031]、 [0035] - [0038]、 [0050]、 実施 例	1-2, 5-11, 14
Y		3-4, 12-13
Y	JP 11-323015 A (東レ株式会社) 26.11.1999 (1999 - 11 - 26) 特許請求の範囲、 [0005]、 [0021] - [0022]	3-4, 12-13
A	JP 2-283766 A (ジェイエスアール株式会社) 21.11.1990 (1990 - 11 - 21) 特許請求の範囲、 実施例1 - 5	1-14
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に 公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若し くは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を 付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の 後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵 触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引 用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性 又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献 との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がな いと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	06.06.2023	国際調査報告の発送日 13.06.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  柴田 啓二 4V 5810  電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/012116

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN 108641033 A	12.10.2018	(ファミリーなし)	
WO 2020/158613 A1	06.08.2020	US 2022/0119614 A1 請求の範囲、[0059]、[0069] - [0074]、[0097]、 実施例 EP 3892654 A1 CN 113272341 A TW 202039666 A	
JP 11-323015 A	26.11.1999	(ファミリーなし)	
JP 2-283766 A	21.11.1990	(ファミリーなし)	