

(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
2019年8月8日(08.08.2019)



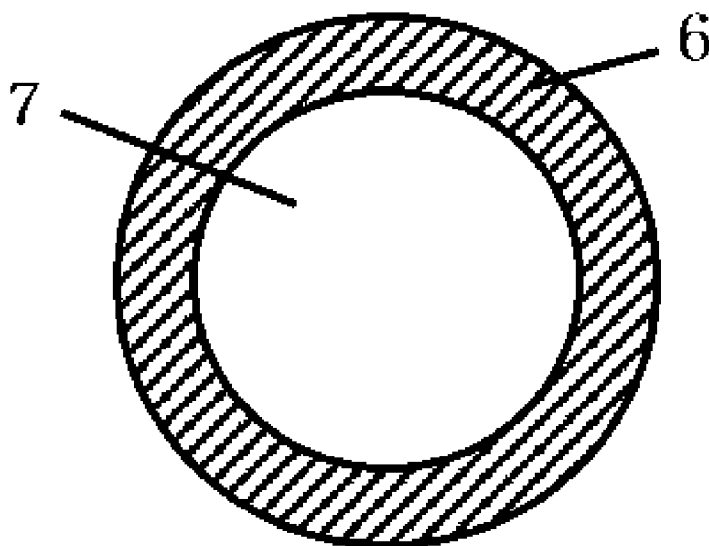
(10) 国際公開番号

WO 2019/150951 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 3/00 (2006.01) *C08J 3/12* (2006.01)
C08F 136/22 (2006.01) *C08J 9/32* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/001096
- (22) 国際出願日: 2019年1月16日(16.01.2019)
- (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 2018-014704 2018年1月31日(31.01.2018) JP
- (71) 出願人: 松本油脂製薬株式会社 (MATSUMOTO YUSHI-SEIYAKU CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5810075 大阪府八尾市渋川町二丁目1番3号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 太野垣 直哉 (TAYAGAKI, Naoya); 〒5810075 大阪府八尾市渋川町二丁目1番3号 松本油脂製薬株式会社内 Osaka (JP).
三木 勝志 (MIKI, Katsushi); 〒5810075 大阪府八尾市渋川町二丁目1番3号 松本油脂製薬株式会社内 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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,

(54) Title: HEAT-EXPANDABLE MICROSPHERES AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 熱膨張性微小球およびその用途



(57) Abstract: The purpose of the present invention provides: heat-expandable microspheres which give hollow resin particles that can be inhibited from suffering shell breakage or deformations, e.g., a dent, under a high pressure load; and a use of the heat-expandable microspheres. The heat-expandable microspheres of the present invention are each configured of a shell comprising a thermoplastic resin and a blowing agent which is enclosed in the shell and which gasifies upon heating, the thermoplastic resin being a polymer of polymerizable ingredients including a crosslinkable monomer (A) having a molecular weight of 500 or higher and having at least two (meth)acryloyl groups and a reactive carbon-carbon double bond besides the (meth)acryloyl groups.



SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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))

(57) 要約: 本発明の目的は、高い圧力負荷に対して、外殻の破れや凹み等の変形を抑制できる樹脂中空粒子が得られる熱膨張性微小球、及びその用途を提供することである。本発明の熱膨張性微小球は、熱可塑性樹脂からなる外殻とそれに内包され、かつ加熱することによって気化する発泡剤とから構成される熱膨張性微小球であって、前記熱可塑性樹脂が、(メタ)アクリロイル基を少なくとも2つ有し、かつ前記(メタ)アクリロイル基以外に反応性炭素-炭素二重結合を有する分子量500以上の架橋性単量体(A)を含む重合性成分の重合体である。

明 細 書

発明の名称：熱膨張性微小球およびその用途

技術分野

[0001] 本発明は、熱膨張性微小球及びその利用に関する。

背景技術

[0002] 熱可塑性樹脂を外殻とし、内部に発泡剤を内包した微粒子である熱膨張性微小球（熱膨張性マイクロカプセル）は、加熱することで、膨張させることが可能である。

熱膨張性微小球の使用方法としては、他の基材とを配合し、配合物を加熱する際に熱膨張性微小球を膨張させる方法が一般的であり、これにより基材の軽量化だけでなく、基材に意匠性やクッション性等を付与することができる。

近年では、熱膨張性微小球を膨張させた真球状に近い樹脂中空粒子を、基材への機能性付与剤として使用する方法も開発されている。

例えば、地球温暖化や大気汚染の環境上の問題から、自動車の燃費を向上させるため、自動車の軽量化が強く求められており、各部材の軽量化が図られるなか、塗料であるゾル状の有機材料に熱膨張性微小球を膨張させた樹脂中空粒子を配合して、塗料を軽量化する検討が実施されている。

しかし、一般的な熱膨張性微小球を膨張させた樹脂中空粒子は、基材との配合工程や製造、加工工程、特に樹脂中空粒子を配合した塗料の圧送工程や塗布工程等で受ける高い圧力負荷により、樹脂中空粒子の外殻が破れたり、凹んだりと変形した状態となり、要求される機能が付与されないといった問題がある。

近年では、特許文献1のように、熱膨張性微小球の外殻である熱可塑性樹脂が（メタ）アクリロニトリルを95重量%以上含有し、（メタ）アクリロニトリル中の70重量%以上がアクリロニトリルであるモノマー混合物の重合体で、かつ架橋度が60重量%以上の熱膨張性微小球が開発されており、

得られる熱膨張性微小球は、その外殻の強度が大幅に向上し、加工工程に耐えうる性能を有するとなっている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特開2010-132860号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1のような熱膨張性微小球は膨張前の状態では、加工工程の外力等に耐えうる性能を有しているが、前記熱膨張性微小球を膨張させた樹脂中空粒子は、膨張前と比較して外殻の膜厚が薄くなり、機械的強度が低下してしまい、高い圧力負荷、特に塗料への使用時に受ける20MPa以上の圧力負荷をかけた場合、樹脂中空粒子の外殻が破れたり、凹んだり樹脂中空粒子が真球状に近い状態から変形した状態となる為、基材の軽量化ができないことを確認した。

このように、高い圧力負荷に対して、外殻の破れや凹み等の変形を抑制できる樹脂中空粒子が得られる、熱膨張性微小球はこれまでなかった。

本発明の目的は、高い圧力負荷に対して、外殻の破れや凹み等の変形を抑制できる樹脂中空粒子が得られる熱膨張性微小球、及びその用途を提供することである。

課題を解決するための手段

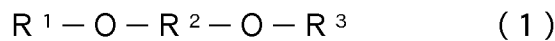
[0005] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、熱膨張性微小球の外殻を構成する熱可塑性樹脂が特定の架橋性単量体を含む重合性成分の重合体であれば、上記課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。

[0006] すなわち、本発明は、熱可塑性樹脂からなる外殻とそれに内包され、かつ加熱することによって気化する発泡剤とから構成される熱膨張性微小球であって、前記熱可塑性樹脂が、（メタ）アクリロイル基を少なくとも2つ有し

、かつ前記（メタ）アクリロイル基以外に反応性炭素－炭素二重結合を有する分子量500以上の架橋性単量体（A）を含む重合性成分の重合体である、熱膨張性微小球である。

[0007] 本発明の熱膨張性微小球が、以下の1)～4)のうちの少なくとも1つの要件をさらに満足すると好ましい。

1) 前記架橋性単量体（A）が下記一般式（1）で示される化合物である。



（式中、 R^1 および R^3 は（メタ）アクリロイル基であり、 R^2 は反応性炭素－炭素二重結合を有し、重合体鎖を含む構造である。）

2) 前記重合体鎖が、構成単位としてジエンを含む。

3) 前記ジエンが、ブタジエン及び／またはイソプレンである。

4) 前記重合性成分がニトリル系単量体を含む。

[0008] 本発明の樹脂中空粒子は、上記の熱膨張性微小球の膨張体である。

[0009] 本発明の微粒子付着樹脂中空粒子は、上記樹脂中空粒子と、上記樹脂中空粒子の外殻部の外表面に付着した微粒子とからなるものである。

[0010] 本発明の組成物は、上記熱膨張性微小球、上記樹脂中空粒子、及び上記微粒子付着樹脂中空粒子から選ばれる少なくとも1種と、基材成分とを含むものである。

本発明の成形物は、上記組成物を成形してなるものである。

発明の効果

[0011] 本発明の熱膨張性微小球は、高い圧力負荷に対して、外殻の変形が抑制された樹脂中空粒子を得ることができる。

本発明の樹脂中空粒子は、上記熱膨張性微小球を用いているので、高い圧力負荷に対して、外殻の変形を抑制できる。

本発明の微粒子付着樹脂中空粒子は、上記熱膨張性微小球を用いているので、高い圧力負荷に対して、外殻の変形を抑制できる。

本発明の組成物は、上記熱膨張性微小球、上記樹脂中空粒子、及び上記微粒子付着樹脂中空粒子の少なくとも1種を含んでいるので、高い圧力負荷に

対して変形を抑制できる。

本発明の成形物は、上記組成物を成形して得られるので、軽量である。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]熱膨張性微小球の一例を示す概略図である。

[図2]微粒子付着樹脂中空粒子の一例を示す概略図である。

[図3]樹脂中空粒子を乾式加熱膨張法で製造するための製造装置の発泡工程部の概略図である。

[図4]評価2において、20MPaで1時間加圧する前のコンパウンドの光学顕微鏡写真である。

[図5]評価2において、20MPaで1時間加圧した後のコンパウンドの光学顕微鏡写真である。

[図6]評価14において、20MPaで1時間加圧する前のコンパウンドの光学顕微鏡写真である。

[図7]評価14において、20MPaで1時間加圧した後のコンパウンドの光学顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の熱膨張性微小球は図1に示すように、熱可塑性樹脂からなる外殻（シェル）6と、それに内包される（コア）7とから構成される熱膨張性微小球である。この熱膨張性微小球はコア－シェル構造をとっており、熱膨張性微小球は微小球全体として熱膨張性（微小球全体が加熱により膨らむ性質）を示す。熱可塑性樹脂は、重合性成分の重合体である。

[0014] 重合性成分は、分子内に少なくとも1つ以上の重合性基を有する単量体を意味し、重合することによって熱膨張性微小球の外殻を形成する熱可塑性樹脂となる成分である。重合性成分としては、反応性炭素－炭素二重結合を1個有する非架橋性単量体（以下、単に非架橋性単量体という）、及び反応性炭素－炭素二重結合を2個以上有する架橋性単量体（以下、単に架橋性単量体という）が挙げられる。架橋性単量体により橋架け構造を重合体に導入することができる。ここでいう反応性炭素－炭素二重結合は、ラジカル反応性

を示す炭素－炭素二重結合を意味し、ベンゼン環やナフタレン環等の芳香環内にある炭素－炭素二重結合ではなく、ビニル基、（メタ）アクリロイル基、アリル基、ビニレン基等に含まれる炭素－炭素二重結合が挙げられる。ここで、（メタ）アクリロイル基は、アクリロイル基またはメタクリロイル基を意味するものとする。

[0015] 重合性成分は、（メタ）アクリロイル基を少なくとも2つ有し、かつ前記（メタ）アクリロイル基以外に反応性炭素－炭素二重結合を有する分子量500以上の架橋性単量体（A）を含む。ここで、架橋性単量体（A）が有する少なくとも2つの（メタ）アクリロイル基は、同一であってもよく、異なってもよい。

[0016] （メタ）アクリロイル基は反応性炭素－炭素二重結合と極性を持った炭素－酸素二重結合を有した構造であるため、非常に高いラジカル反応性を持つ。

このため、重合体の橋架け構造は、主に（メタ）アクリロイル基が寄与し、熱膨張性微小球の外殻部は緻密性が向上し、剛性が向上する。また、重合体はその分子中に反応性炭素－炭素二重結合を有した状態となり、さらに、架橋性単量体（A）の分子量は500以上であるため、重合体の分子量をより大きくすることが可能となり、高い弾性を有すると考えられる。

このことから、架橋性単量体（A）を含む重合性成分の重合体である熱可塑性樹脂は、剛性と弾性とを持ち合わせている為、前記熱可塑性樹脂を外殻とした熱膨張性微小球より得られる、膜厚が非常に薄い状態にある樹脂中空粒子であっても、高い圧力負荷に対して、外殻の変形を抑制することができる。

[0017] 架橋性単量体（A）の分子量は500以上であり、好ましくは500～5000である。架橋性単量体（A）の分子量が、500以上であると、架橋性単量体（A）を含む重合性成分の重合体である熱可塑性樹脂は、剛性と弾性とを持ち合わせている為、前記熱可塑性樹脂を外殻とした熱膨張性微小球より得られる、膜厚が非常に薄い状態にある樹脂中空粒子であっても、高

い圧力負荷に対して、外殻の変形を抑制することができる。

[0018] 架橋性単量体（A）の分子量のより好ましい上限は35000、さらに好ましい上限は25000、特に好ましい上限は15000である。一方、より好ましい下限は600、さらに好ましい下限は1000、特に好ましい下限は1500である。

架橋性単量体（A）の分子量が50000を超えると、熱膨張性微小球の外殻の熱可塑性樹脂中で不均一に存在してしまうことがあるため、得られた樹脂中空粒子が高い圧力負荷に対して、外殻の変形を抑制できないことがある。

一方、架橋性単量体（A）の分子量が500より低いと、高い弾性を有することができず、得られた樹脂中空粒子が高い圧力負荷に対して、外殻の変形を抑制できない。

[0019] 架橋性単量体（A）が下記一般式（1）で示される化合物であると、熱膨張性微小球の外殻の熱可塑性樹脂に剛性と弾性とを与えることができ、前記熱膨張性微小球から得られる、膜厚が非常に薄い状態にある樹脂中空粒子であっても、高い圧力負荷に対して、外殻の変形を抑制できるため、好ましい。

[0020] $R^1-O-R^2-O-R^3$ (1)

（式中、 R^1 及び R^3 は（メタ）アクリロイル基であり、 R^2 は反応性炭素－炭素二重結合を有し、重合体鎖を含む構造である。）

[0021] 前記 R^2 は、反応性炭素－炭素二重結合を有し、重合体鎖を含む構造である。前記反応性炭素－炭素二重結合は重合体鎖に含まれていてもよく、重合体鎖以外の構造部に含まれていてもよい。本願効果を奏する点で、反応性炭素－炭素二重結合は重合体鎖に含まれていることが好ましい。重合体鎖に反応性炭素－炭素二重結合を有することで、前記 R^2 の屈曲を抑制することができるため、熱膨張性微小球の外殻となる熱可塑性樹脂が高い弾性を有すると考えられる。このことから、前記熱膨張性微小球より得られる、膜厚が非常に薄い状態にある樹脂中空粒子であっても、高い圧力負荷に対して、外殻の変

形を抑制することができると考えられる。

また、前記 R^2 は、重合体鎖のみで構成された構造でもよく、重合体鎖と重合体鎖以外の有機基及び／又は無機基とが結合した構造でもよい。

前記有機基は、炭素元素を含む機能性基と定義する。有機基としては、特に限定はないが、アルキル基；アルキレン基；アルケニル基；アルキニル基；アルコキシ基；オキシアルキレン基；カルボキシル基；無水カルボキシル基；エステル基；カルボニル基；アミド基；ウレタン基；フェニル基；フェニレン基；反応性炭素－炭素二重結合を有する（メタ）アクリロイル基、アリル基等が挙げられる。

上記有機基は１種が重合体鎖に結合、または２種以上が重合体鎖に結合していてもよい。

また、前記無機基は、炭素元素を含まない機能性基と定義する。無機基としては、特に限定はないが、ヒドロキシル基；エーテル基；アミノ基；スルホ基；フルオロ基やクロロ基等のハロゲン基；シラノール基等が挙げられる。

上記無機基は前記有機基と同様に、１種が重合体鎖に結合、または２種以上が重合体鎖に結合していてもよい。

さらに、前記 R^2 は、直鎖状の構造又は枝分かれの構造となることがある。

[0022] また、前記 R^2 の分子量としては、好ましい下限が 330、より好ましい下限は 430、さらに好ましい下限は 830、特に好ましい下限は 1330 である。一方、好ましい上限は 49858、より好ましい上限は 34860、さらに好ましい上限は 24860、特に好ましい上限は 14860 である。

R^2 の分子量が 49858 を超えると、熱膨張性微小球の外殻の熱可塑性樹脂中で不均一に存在してしまうことがあるため、得られる樹脂中空粒子が高い圧力負荷に対して、外殻の変形を抑制できないことがある。

一方、 R^2 の分子量が 330 より低いと、高い弾性を有することができないことがあるため、得られる樹脂中空粒子が高い圧力負荷に対して、外殻の変形を抑制できないことがある。

[0023] さらに、前記重合体鎖が、構成単位としてジエンを含むと、架橋性単量体 (A) に含まれる反応性炭素-炭素二重結合の数が増えるため、熱膨張性微小球の外殻の熱可塑性樹脂に弾性を与えることができ、前記熱膨張性微小球から得られる、膜厚が非常に薄い状態にある樹脂中空粒子であっても、高い圧力負荷に対して、外殻の変形を抑制できるため、好ましい。

[0024] 前記ジエンとしては、1, 3-ブタジエン (本発明では、単にブタジエンともいう) ; 1, 3-ペンタジエン; 1, 3-ヘキサジエン; 2, 4-ヘキサジエン; 1, 3-ヘプタジエン; 1, 3-オクタジエン; イソプレン; クロロプレン; 2-メチル-1, 3-ブタジエン、2-エチル-1, 3-ブタジエン、2-プロピル-1, 3-ブタジエン、2-ブチル-1, 3-ブタジエン、2-ペンチル-1, 3-ブタジエン、2-ヘキシル-1, 3-ブタジエン、2-ヘプチル-1, 3-ブタジエン、2-オクチル-1, 3-ブタジエン、2-ネオペンチル-1, 3-ブタジエン等の2-アルキル-1, 3-ブタジエン; 2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジエチル-1, 3-ブタジエン、2-メチル-3-エチル-1, 3-ブタジエン、2-メチル-3-イソプロピル-1, 3-ブタジエン等の2, 3-ジアルキル-1, 3-ブタジエン; 1-フェニル-1, 3-ブタジエン; 2-フェニル-1, 3-ブタジエン等のアリール-1, 3-ブタジエン; 1-フェニル-2, 4-ペンタジエン; 2-クロロ-1, 3-ブタジエン; 2-シアノ-1, 3-ブタジエン; 3-メチル-1, 3-ペンタジエン等の共役ジエン、1, 4-ヘキサジエン; 3-メチル-1, 4-ヘキサジエン; 4-メチル-1, 4-ヘキサジエン; 5-メチル-1, 4-ヘキサジエン; 4, 5-ジメチル-1, 4-ヘキサジエン; 7-メチル-1, 6-オクタジエン; 8-メチル-4-エチリデン-1, 7-ノナジエンおよび4-エチリデン-1, 7-ウンデカジエン; メチルテトラヒドロインデン; 5-エチリデン-2-ノルボルネン; 5-メチレン-2-ノルボルネン; 5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン; 5-ビニリデン-2-ノルボルネン; 6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン; 5-ビニル-2-ノルボルネン; 5-

イソプロペニル-2-ノルボルネン；5-イソブテニル-2-ノルボルネン；シクロペンタジエン；ノルボルナジエン等の非共役ジエンが挙げられる。

ジエンの中でも、本発明の効果をより奏する点で、ブタジエン、1,3-ペンタジエン、イソプレン、クロロプレン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンが好ましく、ブタジエン、イソプレンがさらに好ましい。

上記ジエンは1種又は2種以上含んでも良い。

前記重合体鎖が、構成単位として2種以上のジエンを含む場合、重合体鎖はランダム共重合体のようにランダムに各ジエンの構成単位が重合した重合体でもよく、ブロック共重合体のように各ジエンの構成単位が各々纏まりをもって重合した重合体でもよい。

[0025] 前記重合体鎖については、本発明の効果を阻害しない範囲で、構成単位としてジエン以外を含んでも良い。ジエン以外の構成単位としては、1,3,5-ヘキサトリエン等の構成単位中に反応性炭素-炭素二重結合を3つ以上有しているポリエン系構成単位；アクリロニトリルやメタクリロニトリル等のニトリル系構成単位；スチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルエチルベンゼン、ビニルキシレン、ビニルナフタレン、ジフェニルエチレン等の芳香族系ビニル構成単位；エチレン、ポリプロピレン、イソブチレン等のオレフィン系構成単位等が挙げられる。

前記ジエン以外の構成単位は1種又は2種以上含んでも良い。

重合体鎖にジエン以外の構成単位を含む場合は、重合体鎖はランダム共重合体のようにランダムにジエンとそれ以外の構成単位が重合した重合体でもよく、ブロック共重合体のようにジエンとそれ以外の構成単位が各々纏まりをもって重合した重合体でもよい。

[0026] 重合体鎖を構成する全構成単位の重合度に対する、ジエンの構成単位の重合度の割合は、特に限定はないが、1) 10%以上、2) 20%以上、3) 40%以上、4) 55%以上、5) 65%以上、6) 75%以上、7) 90%以上、8) 100%の順で好ましい（前に記載したものよりも、後で記載したものの方が好ましい）。

ジエンの構成単位の重合度の割合が10%よりも低い場合、熱膨張性微小球の外殻である熱可塑性樹脂の弾性が低下し、得られる樹脂中空粒子の外殻が、高い圧力負荷により変形することがある。

前記重合体鎖が、構成単位としてジエンを含む場合、前記重合体鎖はシス構造又はトランス構造の少なくとも1種の構造を含むことがある。

[0027] 重合性成分に対する架橋性単量体（A）の重量割合は、重合性成分全体を100重量%として、好ましくは0.1～10.0重量%である。

重合性成分に対する架橋性単量体（A）の重量割合がこの範囲であると、熱膨張性微小球の外殻の熱可塑性樹脂に剛性と弾性とを与えることができ、前記熱膨張性微小球から得られる、膜厚が非常に薄い状態にある樹脂中空粒子であっても、高い圧力負荷に対して、樹脂中空粒子の外殻が破れることなく、真球状に近い形状を維持できる、または高い圧力負荷から解放した後、瞬時に真球状に近い形状へ回復することができ、結果として、樹脂中空粒子の外殻の変形を抑制できるため、好ましい。

重合性成分に対する架橋性単量体（A）の重量割合が0.1重量%未満の場合は、前記熱可塑性樹脂に剛性と弾性とを与える十分な効果が得られないことがある。一方、10.0重量%を超える場合、外殻部の剛性が高く、軽量の樹脂中空粒子を得られないことがある。

重合性成分に対する架橋性単量体（A）の重量割合のより好ましい下限は0.2重量%、さらに好ましい下限は0.3重量%、特に好ましい下限は0.4重量%である。一方、より好ましい上限は7.0重量%、さらに好ましい上限は5.0重量%、特に好ましい上限は3.0重量%、最も好ましい上限は2.0重量%である。

[0028] また、重合性成分は本発明の効果を阻害しない範囲で、架橋性単量体（A）以外の架橋性単量体（以下、その他架橋性単量体ということがある）を含んでもよい。

その他架橋性単量体としては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘ

キサンジオールジ（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、1，10－デカンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、3－メチル－1，5ペンタンジオールジ（メタ）アクリレート、2－メチル－1，8オクタンジオールジ（メタ）アクリレートなどのアルカンジオールジ（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、PEG#200ジ（メタ）アクリレート、PEG#400ジ（メタ）アクリレート、PEG#600ジ（メタ）アクリレート、PEG#1000ジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール#400ジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール#700ジ（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコール#650ジ（メタ）アクリレート、エトキシ化ポリプロピレングリコール#700ジ（メタ）アクリレートなどのポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート；エトキシ化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート（EO付加2～30）、プロポキシ化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、プロポキシ化エトキシ化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、2－ヒドロキシー3－アクリロイロキシプロピルメタクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼン、エトキシ化グリセリントリアクリレート、1，3，5－トリ（メタ）アクリロイル・ヘキサヒドロ1，3，5－トリアジン、トリアリルイソシアヌレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、1，2，4－トリビニルベンゼン、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、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）アクリレート等の二官能架橋性単量体、三官能性単量体、及び四官能以上の架橋性単量体などが挙げられる。上記その他架橋性単量体は1種又は2種

以上を併用しても良い。

[0029] 重合性成分に対するその他架橋性単量体の重量割合は、重合性成分全体を100重量%として、好ましくは0.05～2.0重量%である。

重合性成分に対するその他架橋性単量体の重量割合がこの範囲であると、熱膨張性微小球の外殻の熱可塑性樹脂の緻密性が向上し、剛性を付与することができるため好ましい。

重合性成分に対するその他架橋性単量体の重量割合が0.05%未満の場合は、熱膨張性微小球の外殻の剛性を十分な付与効果が得られないことがある。一方、重合性成分に対するその他架橋性単量体の重量割合が2.0重量%超の場合、外殻部の剛性が高くなりすぎること、軽量の樹脂中空粒子を得られなくなることや、熱膨張性微小球の外殻を構成する熱可塑性樹脂の弾性が低下し脆くなるため得られる樹脂中空粒子の外殻が、高い圧力負荷に対して変形してしまうことがある。

重合性成分に対するその他架橋性単量体の重量割合のより好ましい下限は0.1重量%、さらに好ましい下限は0.2重量%、特に好ましい下限は0.3重量%である。一方、より好ましい上限は1.5重量%、さらに好ましい上限は1.0重量%、特に好ましい上限は0.8重量%である。

[0030] 架橋性単量体(A)と架橋性単量体(A)以外の架橋性単量体とを含む場合、架橋性単量体全体に対する架橋性単量体(A)の重量割合は、好ましくは10～100重量%である。

架橋性単量体全体に対する架橋性単量体(A)の重量割合のより好ましい下限は20重量%、さらに好ましい下限は30重量%、特に好ましい下限は50重量%、より好ましい上限は99重量%である。架橋性単量体全体に対する架橋性単量体(A)の重量割合がこの範囲であると、熱膨張性微小球の外殻の熱可塑性樹脂に剛性と弾性とを与えることができ、前記熱膨張性微小球から得られる、膜厚が非常に薄い状態にある樹脂中空粒子であっても、高い圧力負荷に対して、外殻が破れることなく、真球状に近い形状を維持できる、または、高い圧力負荷から解放した後、瞬時に真球状に近い形状へ回復

することができ、結果として、外殻の変形を抑制できるため、好ましい。

架橋性単量体全体に対する架橋性単量体（A）の重量割合が、10重量%未満であると、前記熱可塑性樹脂に剛性と弾性とを付与できる十分な効果が得られないことがある。

[0031] 重合性成分は、架橋性単量体の他に、非架橋性単量体を含む。

非架橋性単量体としては、特に限定はないが、たとえば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、フマロニトリル、マレオニトリル等のニトリル系単量体；塩化ビニル等のハロゲン化ビニル系単量体；塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン系単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル系単量体；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や、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の不飽和ジカルボン酸や、不飽和ジカルボン酸の無水物や、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の不飽和ジカルボン酸モノエステル等のカルボキシル基含有単量体；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル系単量体；アクリルアミド、置換アクリルアミド、メタクリルアミド、置換メタクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド系単量体；*N*-フェニルマレイミド、*N*-シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系単量体；スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系単量体；エチレン、プロピレン、イソブチレン等のエチレン不飽和モノオレフィン系単量体；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル系単量体；ビニルメチ

ルケトン等のビニルケトン系単量体；N－ビニルカルバゾール、N－ビニルピロリドン等のN－ビニル系単量体；ビニルナフタリン塩等を挙げることができる。カルボキシル基含有単量体は、一部または全部のカルボキシル基が重合時や重合後に中和されていてもよい。アクリル酸またはメタクリル酸を合わせて（メタ）アクリル酸ということもあり、（メタ）アクリレートは、アクリレートまたはメタクリレートを意味し、（メタ）アクリルは、アクリルまたはメタクリルを意味するものとする。これらの非架橋性単量体は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0032] 非架橋性単量体がニトリル系単量体を含むと、熱膨張性微小球の外殻を構成する熱可塑性樹脂のガスバリア性が高くなるため、内包される炭化水素等の発泡剤が気化した際に漏えいしにくくなり、軽量の樹脂中空粒子が得られるだけでなく、膜厚が非常に薄い状態にある樹脂中空粒子の中空部は、気化した発泡剤による高い内圧を保持することも可能となるため、樹脂中空粒子の外殻が、高い圧力負荷に対して、変形を抑制できるため好ましい。

[0033] 非架橋性単量体に対するニトリル系単量体の重量割合は、特に限定はないが、好ましくは30～100重量%の割合である。

非架橋性単量体に対するニトリル系単量体の重量割合の、より好ましい下限は40重量%、さらに好ましい下限は50重量%、特に好ましい下限は60重量%、最も好ましい下限は70重量%である。一方、非架橋性単量体に対するニトリル系単量体の重量割合のより好ましい上限は98重量%、さらに好ましい上限は95重量%、特に好ましい上限は90重量%である。

[0034] 非架橋性単量体がニトリル系単量体を含む場合、ニトリル系単量体としてアクリロニトリル（以下、単にANということもある）を用いると、熱膨張性微小球の外殻のガスバリア性に加えて剛性も向上するため、得られる樹脂中空粒子の外殻は、高い圧力負荷に対して破れることなく、より変形を抑制できるため好ましい。また、外殻部の剛性の向上により、特に樹脂中空粒子を基材成分と混合する際に受ける、応力や摩擦力に対する耐性も向上するため好ましい。さらに、アクリロニトリルを用いることで、熱膨張性微小球の

外殻の耐溶剤性も向上するため、得られる樹脂中空粒子が有機溶剤等と共用される際の制限が緩和されるため好ましい。

非架橋性単量体に対するアクリロニトリルの重量割合は、特に限定はないが、25～100重量%である。非架橋性単量体に対するアクリロニトリルの重量割合のより好ましい下限は40重量%、さらに好ましい下限は50%、特に好ましい範囲は60重量%、最も好ましい下限は65%である。一方、非架橋性単量体に対するアクリロニトリルの重量割合のより好ましい上限は97重量%である。

[0035] ニトリル系単量体がアクリロニトリル及びメタクリロニトリル（以下、単にMANということもある）を含むと、熱膨張性微小球の外殻の緻密性が高くなるため、内包される炭化水素等の発泡剤が気化した際に漏えいしにくくなり、軽量の樹脂中空粒子が得られるだけでなく、膜厚が非常に薄い状態にある樹脂中空粒子の中空部は、気化した発泡剤により、高い内圧を保持することも可能となるため、樹脂中空粒子の外殻が、より一層高い圧力負荷に対して、変形を抑制できるため好ましい。

[0036] 非架橋性単量体がAN及びMANを含む場合、AN及びMANの重量比は、特に限定はないが、好ましくはAN：MAN＝20：80～100：0、より好ましくはAN：MAN＝35：65～95：5、さらに好ましくはAN：MAN＝50：50～90：10、特に好ましくは65：35～85：15、最も好ましくはAN：MAN＝70：30～80：20である。AN及びMANの重量比がこの範囲にあると、熱膨張性微小球の外殻は緻密性を有するため、結果として、得られる樹脂中空粒子は、非常に軽量であり且つ、高い圧力負荷に対して、前記樹脂中空粒子の外殻の変形を抑制することができる。

[0037] 非架橋性単量体が（メタ）アクリル酸エステルを含む場合、熱膨張性微小球の外殻である熱可塑性樹脂は、加熱軟化時の延伸性に富むとともに、靱性にも優れたものとなるため、得られる樹脂中空粒子は結果として軽量で、前記樹脂中空粒子の外殻は高い圧力負荷に対して、変形を抑制することができ

る。

非架橋性単量体が（メタ）アクリル酸エステルを含む場合、非架橋性単量体に対する（メタ）アクリル酸エステルの重量割合は、特に限定はないが、好ましくは1～50重量%、より好ましくは3～45重量%、さらに好ましくは5～40重量%である。非架橋性単量体に対する（メタ）アクリル酸エステルの重量割合が50重量%超であると、ガスバリア性が低下し、軽量の樹脂中空粒子が得られないばかりか、高い圧力負荷に対して、熱膨張性微小球より得られる樹脂中空粒子の外殻が変形することがある。一方、非架橋性単量体に対する（メタ）アクリル酸エステルの重量割合が1重量%未満であると、加熱軟化時の延伸性が低く軽量の樹脂中空粒子が得られないことがある。

[0038] 非架橋単量体がアクリロニトリル（AN）と（メタ）アクリル酸エステルを含む場合、非架橋性単量体に対するアクリロニトリルと（メタ）アクリル酸エステルの合計の重量割合は特に限定はないが、好ましくは40～100重量%である。

アクリロニトリルと（メタ）アクリル酸エステルの合計の重量割合がこの範囲であると、熱膨張性微小球の外殻である熱可塑性樹脂は、ガスバリア性が高く、加熱軟化時の延伸性に富むとともに、靱性にも優れたものとなるため、得られる樹脂中空粒子は結果として軽量で、前記樹脂中空粒子の外殻は高い圧力負荷に対して、変形を抑制することができる。

アクリロニトリルと（メタ）アクリル酸エステルの合計の重量割合のより好ましい下限は50重量%、さらに好ましい下限は60重量%、より好ましい下限は75重量%であり、より好ましい上限は99重量%である。一方、40重量%未満であると熱膨張性微小球の外殻に十分なガスバリア性と加熱軟化時の延伸性が付与されないため軽量の樹脂中空粒子が得られないことがある。

（メタ）アクリル酸エステルの中でも、本願効果をより奏する点で、メタクリル酸メチルが好ましい。

[0039] 非架橋性単量体がカルボキシル基含有単量体を含むと、熱膨張性微小球の耐熱性を向上させることができるため好ましい。カルボキシル基含有単量体のうち、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸及びイタコン酸が好ましく、アクリル酸及びメタクリル酸がさらに好ましく、より耐熱性を向上できる点で、メタクリル酸が特に好ましい。

非架橋性単量体がカルボキシル基含有単量体を含む場合、非架橋性単量体に対するカルボキシル基含有単量体の重合割合が、特に限定はないが、好ましくは5～70重量%、より好ましくは10～65重量%、さらに好ましくは13～60重量%、特に好ましくは15～50重量%、最も好ましくは20～40重量%である。カルボキシル基含有単量体の重合割合がこの範囲にあると、前記熱膨張性微小球の外殻である熱可塑性樹脂の剛性も向上させることができ、得られる膜厚が非常に薄い状態にある樹脂中空粒子の外殻は、高い圧力負荷に対して、変形を抑制することができる。

非架橋性単量体に対するカルボキシル基含有単量体の重量割合が5重量%未満の場合には、耐熱性が不十分となり、樹脂中空粒子と基材の配合や製造における加熱工程において樹脂中空粒子の比重が増加する可能性がある。一方、非架橋性単量体に対するカルボキシル基含有単量体の重量割合が70重量%を超えるとガスバリア性が低下し、軽量の樹脂中空粒子が得られないばかりか、外殻部が脆くなることがあり、高い圧力負荷に対して、樹脂中空粒子の外殻が変形することがある。

[0040] 非架橋性単量体がニトリル系単量体とカルボキシル基含有単量体を含む場合、非架橋性単量体に対するニトリル系単量体とカルボキシル基含有単量体の合計の重量割合は特に限定はないが、好ましくは50～100重量%、より好ましくは60～100重量%である。

非架橋性単量体に対するニトリル系単量体とカルボキシル基含有単量体の合計の重量割合がこの範囲であると、ガスバリア性が高く、熱膨張性微小球の外殻は十分な耐熱性を有し且つ剛性を付与することができるため、得られる膜厚が非常に薄い状態にある樹脂中空粒子は軽量で、熱安定性が高く、高

い圧力負荷に対して、変形を抑制することができる。

[0041] 非架橋性単量体にカルボキシル基含有単量体を含む場合、熱膨張性微小球の外殻の剛性をさらに高め、膨張させて得られる樹脂中空粒子の外殻が、高い圧力に対して、変形を抑制できるよう、周期表3～12族に属する金属を含有する有機化合物による表面処理や、カルボキシル基と金属イオンによる架橋構造の形成を行ってもよい。

ここで、周期表3～12族に属する金属を含有する有機化合物としては、一般式(2)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等が挙げられる。



(但し、Mは周期表3～12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。)

周期表3～12族に属する金属としては、例えば、スカンジウム、イットルビウム、セリウム等の3族金属；チタン、ジルコニウム、ハフニウム等の4族金属；バナジウム、ニオブウム、タンタル等の5族金属；クロム、モリブデン、タングステン等の6族金属；マンガン、レニウム等の7族金属；鉄、ルテニウム、オスミウム等の8族金属；コバルト、ロジウム等の9族金属；ニッケル、パラジウム等の10族金属；銅、銀、金等の11族金属；亜鉛、カドミウム等の12族金属等を挙げることができる。上記金属の分類は、社団法人日本化学会発行の「化学と教育」、54巻、4号(2006年)の末尾に綴じこまれた「元素の周期表(2005)」(2006日本化学会原子量小委員会)に基づいている。

架橋構造を形成する金属イオンとしては、2価以上の金属カチオンを形成するものが好ましく、例えばAl、Ca、Mg、Fe、Ti、Cu、Zn等の金属カチオンが挙げられる。

[0042] 発泡剤は、加熱することで気化する成分であり、熱膨張性微小球の熱可塑性樹脂からなる外殻に内包されることによって、熱膨張性微小球は微小球全

体として熱膨張性（微小球全体が加熱により膨らむ性質）を示すようになる。

[0043] 発泡剤としては、特に限定されないが、たとえば、メタン、エタン、プロパン、（イソ）ブタン、（イソ）ペンタン、（イソ）ヘキサン、（イソ）ヘプタン、（イソ）オクタン、（イソ）ノナン、（イソ）デカン、（イソ）ウンデカン、（イソ）ドデカン、（イソ）トリデカン等の炭素数3～13の炭化水素；（イソ）ヘキサデカン、（イソ）エイコサン等の炭素数13超で20以下の炭化水素；プソイドクメン、石油エーテル、初留点150～260℃および／または蒸留範囲70～360℃であるノルマルパラフィンやイソパラフィン等の石油分留物等の炭化水素；塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等の炭素数1～12の炭化水素のハロゲン化物；ハイドロフルオロエーテル等の含弗素化合物；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、トリメチルー*n*-プロピルシラン等の炭素数1～5のアルキル基を有するシラン類；アゾジカルボンアミド、*N*，*N*'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、4，4'-オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）等の加熱により熱分解してガスを生成する化合物等が挙げられる。

発泡剤は、1種の化合物から構成されていてもよく、2種以上の化合物の混合物から構成されていてもよい。発泡剤は、直鎖状、分岐状、脂環状のいずれでもよく、脂肪族であるものが好ましい。

[0044] また、熱膨張性微小球を膨張させて得られる樹脂中空粒子は、基本的には気化した状態の発泡剤を中空部に含有しているが、発泡剤の一部が液化又は固化した状態で前記中空部に含有していてもよい。

熱膨張性微小球を膨張させて得られる膜厚が非常に薄い状態にある樹脂中空粒子が、外部からの高い圧力負荷に対して、樹脂中空粒子の外殻の変形を抑制するために、中空部の内圧を高い状態に維持できるよう、25℃における蒸気圧が100kPaを超える発泡剤を熱膨張性微小球に含有すると好ましい。

前記 25℃における蒸気圧が 100 kPa を超える発泡剤としては、例えば、塩化メチル、メタン、エタン、プロパン、（イソ）ブタンなどが挙げられ、これらの中でもイソブタンが特に好ましい。イソブタンであると、軽量の樹脂中空粒子が得られるだけでなく、得られる樹脂中空粒子の外殻から発泡剤が漏れにくいになるため、前記樹脂中空粒子の中空部の内圧を高い状態で維持できることがあり、外部からの高い圧力負荷に対して高い反発力を有することができるため、樹脂中空粒子の外殻の変形を抑制することができる。

25℃における蒸気圧が 100 kPa を超える発泡剤は、1 種から構成されていてもよく、2 種以上の混合物から構成されていてもよい。

[0045] 発泡剤が前記 25℃における蒸気圧が 100 kPa を超える発泡剤を含む場合、特に限定はないが、発泡剤全体に対する 25℃における蒸気圧が 100 kPa を超える発泡剤の重量割合が、30～100 重量%であると好ましい。発泡剤全体に対する 25℃における蒸気圧が 100 kPa を超える発泡剤の重量割合がこの範囲であると、熱膨張性微小球を膨張して得られる樹脂中空粒子の中空部は、高い内圧を維持できるため、外部からの高い圧力負荷に対して高い反発力を有することができるため、樹脂中空粒子の外殻の変形を抑制できる。

発泡剤全体に対する 25℃における蒸気圧が 100 kPa を超える発泡剤の重量割合の好ましい下限は 35 重量%、特に好ましい下限は 40 重量%であり、好ましい上限は 99 重量%である。

また、さらに、発泡剤に占める 25℃における蒸気圧が 100 kPa 以下の炭化水素を少なくとも 1 種含むと、熱膨張性微小球の最大膨張温度を向上できるだけでなく、得られる樹脂中空粒子の中空部の内圧を調整することができる。

[0046] 熱膨張性微小球の発泡剤の内包率は、熱膨張性微小球の重量に対する熱膨張性微小球に内包された発泡剤の重量の百分率で定義される。

発泡剤の内包率については、特に限定されないが、熱膨張性微小球の重量

に対して、好ましくは2～35重量%である。前記内包率がこの範囲にあると、加熱により高い内圧が得られるため、結果として軽量の樹脂中空粒子を得ることができる。前記内包率が2重量%未満であると、加熱時に十分な内圧が得られず、軽量の樹脂中空粒子が得られないことがある。一方、35重量%を超えると、熱膨張性微小球の外殻の膜厚が薄くなるため、ガスバリア性が低下し、結果として軽量の樹脂中空粒子が得られないことがある。

前記内包率の下限は、より好ましくは3%、さらに好ましくは4重量%、特に好ましくは5重量%である。一方、前記内包率の上限は、より好ましくは25重量%、さらに好ましくは18重量%、特に好ましくは16重量%、最も好ましくは14重量%である。

[0047] 熱膨張性微小球の膨張開始温度 (T_s) は、特に限定はないが、好ましくは70℃以上、より好ましくは80℃以上、さらに好ましくは90℃以上、特に好ましくは100℃以上、最も好ましくは110℃以上である。熱膨張性微小球の膨張開始温度の上限値は、好ましくは250℃、より好ましくは220℃、さらに好ましくは200℃、特に好ましくは180℃、最も好ましくは150℃である。

熱膨張性微小球の膨張開始温度が70℃未満及び250℃超の場合、本願効果を奏することができないことがある。

[0048] 熱膨張性微小球の最大膨張温度 (T_{max}) については、特に限定はないが、好ましくは、90℃以上、より好ましくは100℃以上、さらに好ましくは110℃以上、特に好ましくは120℃以上、最も好ましくは130℃以上である。熱膨張性微小球の最大膨張温度の上限値は、好ましくは300℃である。

熱膨張性微小球の最大膨張温度が90℃未満および300℃超の場合、本願効果を奏することができないことがある。

なお、熱膨張性微小球の膨張開始温度 (T_s) および最大膨張温度 (T_{max}) は、実施例で測定される方法によるものである。

[0049] 熱膨張性微小球の体積平均粒子径（以下、単に平均粒子径ということもあ

る) (D50) は、特に限定されないが、好ましくは $5 \sim 80 \mu\text{m}$ である。 $5 \mu\text{m}$ 未満であると熱膨張性微小球の外殻部の厚みが薄くなることがあり十分なガスバリア性を維持できないため軽量の樹脂中空粒子が得られないことがある。 $80 \mu\text{m}$ を超えると外殻部の厚みにムラが発生しやすく、発泡剤が漏れいしやすく軽量の樹脂中空粒子が得られないことがある。

体積平均粒子径の下限は、より好ましくは $10 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $15 \mu\text{m}$ である。一方、体積平均粒子径の上限は、より好ましくは $70 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $60 \mu\text{m}$ である。

なお、体積平均粒子径は、実施例で測定される方法によるものである。

[0050] 熱膨張性微小球の粒度分布の変動係数CVは、特に限定されないが、好ましくは35%以下、さらに好ましくは30%以下、特に好ましくは25%以下である。

変動係数CVは、以下に示す計算式(1)及び(2)で算出される。

[0051] [数1]

$$CV = (s / \langle x \rangle) \times 100 (\%) \quad \dots (1)$$

$$s = \left\{ \sum_{i=1}^n (x_i - \langle x \rangle)^2 / (n-1) \right\}^{1/2} \quad \dots (2)$$

(式中、sは粒子径の標準偏差、 $\langle x \rangle$ は平均粒子径、 x_i はi番目の粒子径、nは粒子の数である。)

[0052] 熱膨張性微小球の最大膨張倍率は、特に限定はないが、好ましくは10～200倍である。10倍未満であると膨張倍率が低く軽量の樹脂中空粒子が得られない。一方、200倍を超えると外殻部の剛直性が低くなることがあり、樹脂中空粒子は外部からの高い圧力負荷に対して変形することがある。

熱膨張性微小球の最大膨張倍率の下限は、より好ましくは12倍、さらに好ましくは14倍である。一方、熱膨張性微小球の最大膨張倍率の上限は、より好ましくは180倍、さらに好ましくは150倍である。

なお、熱膨張性微小球の最大膨張倍率は、実施例で測定される方法による

ものである。

[0053] 本発明の熱膨張性微小球は、外殻を構成する熱可塑性樹脂が剛性および弾性を併せ持っており、高い圧力負荷に対する耐性に優れているため、射出成形、押出成形、混練成形、カレンダー成形、ブロー成形、圧縮成形、真空成型、熱成形等の成形加工の利用に好適である。また、塩ビペースト等のペースト状物や、EVAエマルジョン、アクリルエマルジョン、ウレタンバインダー等の液状組成物に混合して使用することも可能である。

[0054] 〔熱膨張性微小球の製造方法〕

本発明の熱膨張性微小球の製造方法は、非架橋性単量体と架橋性単量体（A）とを含む重合性成分と、発泡剤と、重合開始剤とを含有する油性混合物を水性分散媒中に分散させ、前記重合性成分を重合させる工程（以下では、重合工程ということがある。）を含む製造方法である。

[0055] 重合開始剤としては、特に限定はないが、過酸化物やアゾ化合物等を挙げることができる。

過酸化物としては、例えば、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジベンジルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート；ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド；メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド等のケトンパーオキサイド；2, 2-ビス（t-ブチルパーオキシ）ブタン等のパーオキシケタール；クメンハイドロパーオキサイド、t-ブチルハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド；ジクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド等のジアルキルパーオキサイド；t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシイソブチレート等のパーオキシエステルを挙げることができる。

[0056] アゾ化合物としては、例えば、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'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾ

ビス（２－メチルプロピオネート）、２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）、１，１’－アゾビス（シクロヘキサン－１－カルボニトリル）等を挙げることができる。

[0057] 重合開始剤の配合量については、重合性成分１００重量部に対して、０．０５～１０重量部が好ましく、０．１～８重量部がより好ましく、０．２～５重量部がさらに好ましい。重合開始剤の配合量が０．０５重量部未満の場合、重合されない重合性成分が残存し、結果として剛性と弾性を有した外殻が得られないことがあり、熱膨張性微小球を膨張させて得られる樹脂中空粒子の外殻が、高い圧力に対して変形してしまうことがある。一方、重合開始剤の配合量が１０重量部超の場合、膨張性が低下し、軽量の樹脂中空粒子が得られないことがある。これらの重合開始剤は１種を単独で使用してもよく、２種以上を併用して良い。

[0058] さらに、例えば、重合温度よりも１０時間半減期が高い重合開始剤（以後、その他重合開始剤ということもある。）を併用し、膨張させた樹脂中空粒子を作成する際に与える加熱により、残存する反応性炭素－炭素二重結合由来の橋かけ構造を形成することができる。

その他重合開始剤については、その他重合開始剤の１０時間半減期温度が、９０℃超１７０℃以下が好ましい。その他重合開始剤の１０時間半減期温度が、この範囲であると、熱膨張性微小球の重合工程においては分解せず、加熱膨張工程において分解しラジカルが発生するため残存する反応性炭素－炭素二重結合由来の橋かけ構造を形成することができるため、得られる樹脂中空粒子は外部からの高い圧力負荷に対して変形を抑制できることがある。

その他重合開始剤の１０時間半減期温度の下限は９５℃が好ましく、１１０℃がより好ましく、１３０℃がさらに好ましい。また、重合開始剤の１０時間半減期温度の上限は、１６７℃が好ましく、１６５℃がより好ましく、１６３℃がさらに好ましい。

前記その他重合開始剤としては、例えば、１，１－ジ（ｔ－ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン、１，１－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）シクロヘキ

サン、2, 2-ジ(4, 4-ジ-(*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキシル)プロパン、*t*-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサネート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、*t*-ヘキシルパーオキシベンゾネート、ジクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ヘキシルパーオキシド等の過酸化物や、2, 2'-アゾビス(N-(2-プロペニル)2-メチルプロピオンアמיד、1-(1-シアノー1-メチルエチル)アゾフォルアמיד、2, 2'-アゾビス(N-ブチル-2-メチルプロピオンアמיד)、2, 2'-アゾビス(N-シクロヘキシル-2-メチルプロピオンアמיד)、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)等のアゾ化合物を挙げることができる。

上記その他重合開始剤は1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0059] 本発明の熱膨張性微小球の製造方法では、油性混合物を水性分散媒中に分散させた水系懸濁液を調製し、重合性成分を重合させる。

水性分散媒は、油性混合物を分散させるイオン交換水等の水を主成分とする媒体であり、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコールや、アセトン等の親水性有機性の溶媒をさらに含有してもよい。本発明における親水性とは、水に任意に混和できる状態であることを意味する。水性分散媒の使用量については、特に限定はないが、重合性成分100重量部に対して、100～1000重量部の水性分散媒を使用するのが好ましい。

[0060] 水性分散媒は、電解質をさらに含有してもよい。電解質としては、例えば、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸アンモニウム、炭酸ナトリウム等を挙げることができる。これらの電解質は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。電解質の含有量については、特に限定はないが、水性分散媒100重量部に対して0.1～50重量部含有するのが好ましい。

[0061] 水性分散媒は、カルボン酸(塩)基及びホスホン酸(塩)基から選ばれる親水性官能基が置換したアルキル基が窒素原子と結合した構造を有するポリ

アルキレンイミン類、水酸基、カルボン酸（塩）基及びホスホン酸（塩）基から選ばれる親水性官能基とヘテロ原子とが同一の炭素原子に結合した構造を有する水溶性 1, 1-置換化合物類、重クロム酸カリウム、亜硝酸アルカリ金属塩、金属（ⅠⅠⅠ）ハロゲン化物、ホウ酸、水溶性アスコルビン酸類、水溶性ポリフェノール類、水溶性ビタミンB類及び水溶性ホスホン酸（塩）類から選ばれる少なくとも1種の水溶性化合物を含有してもよい。なお、本発明における水溶性とは、水100gあたり1g以上溶解する状態であることを意味する。

水性分散媒中に含まれる水溶性化合物の量については、特に限定はないが、重合性成分100重量部に対して、好ましくは0.0001～1.0重量部、より好ましくは0.0003～0.1重量部、さらに好ましくは0.001～0.05重量部である。

[0062] 水性分散媒は、電解質や水溶性化合物以外に、分散安定剤や分散安定補助剤を含有していてもよい。

分散安定剤としては、特に限定はないが、例えば、第三リン酸カルシウム、複分解生成法により得られるピロリン酸マグネシウム、ピロリン酸カルシウムや、コロイダルシリカ、アルミナゾル、水酸化マグネシウム等を挙げることができる。これらの分散安定剤は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

分散安定剤の配合量は、重合性成分100重量部に対して、好ましくは0.05～100重量部、より好ましくは0.2～70重量部である。

分散安定補助剤としては、特に限定はないが、例えば、高分子タイプの分散安定補助剤、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両性イオン界面活性剤、ノニオン性界面活性剤等の界面活性剤を挙げることができる。これらの分散安定補助剤は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0063] 水性分散媒は、例えば、水（イオン交換水）に、必要に応じて、電解質、水溶性化合物、分散安定剤、分散安定補助剤等を配合して調製される。重合

時の水性分散媒のpHは、水溶性化合物、分散安定剤、分散安定補助剤の種類によって適宜決められる。

重合工程では、水酸化ナトリウムや、水酸化ナトリウム及び塩化亜鉛の存在下で重合を行ってもよい。

[0064] 重合工程では、所定粒子径の球状油滴が調製されるように油性混合物を水性分散媒中に懸濁分散させる。

油性混合物を懸濁分散させる方法としては、例えば、ホモミキサー（例えば、プライミクス社製）等により攪拌する方法や、スタティックミキサー（例えば、株式会社ノリタケエンジニアリング社製）等の静止型分散装置を用いる方法、膜懸濁法、超音波分散法等の一般的な分散方法を挙げることができる。

次いで、油性混合物が球状油滴として水性分散媒に分散された分散液を加熱することにより、懸濁重合を開始する。重合反応中は、分散液を攪拌するのが好ましく、その攪拌は、例えば、単量体の浮上や重合後の熱膨張性微小球の沈降を防止できる程度に緩く行えばよい。

[0065] 重合温度は、重合開始剤の種類によって自由に設定されるが、好ましくは30～90℃、より好ましくは40～88℃の範囲で制御される。反応温度を保持する時間は、1～20時間程度が好ましい。重合初期圧力については特に限定はないが、ゲージ圧で0～5MPa、より好ましくは0.2～3MPaの範囲である。

[0066] 得られたスラリーを遠心分離機、加圧プレス機、真空脱水機等により濾過し、含水率10～50重量%、好ましくは15～45重量%、より好ましくは20～40重量%のケーキ状物とし、ケーキ状物を、棚型乾燥機、間接加熱乾燥機、流動乾燥機、真空乾燥機、振動乾燥機、気流乾燥機等により乾燥し、含水率5重量%以下、好ましくは3重量%以下、より好ましくは1重量%以下の乾燥粉体とする。

イオン性物質の含有量を低減させる目的で、ケーキ状物を水洗及び／又は再分散後に再濾過し、乾燥させても構わない。また、スラリーを噴霧乾燥機

、流動乾燥機等により乾燥し、乾燥粉体を得てもよい。

[0067] 〔樹脂中空粒子〕

本発明の樹脂中空粒子は、上記で説明した熱膨張性微小球の製造方法で得られる熱膨張性微小球を加熱膨張させて得られる粒子である。樹脂中空粒子は、軽量であり、組成物や成形物に含めると材料物性に優れる。

本発明の樹脂中空粒子は、上記で説明した熱膨張性微小球の製造方法で得られる熱膨張性微小球を加熱膨張させて得られる粒子であり、特定の重合性成分を重合して得られる熱可塑性樹脂からなる外殻から構成されるため、高い圧力に対して、前記樹脂中空粒子の外殻の変形を抑制することができる。

[0068] 本発明の樹脂中空粒子は、上記で説明した熱膨張性微小球の製造方法で得られる熱膨張性微小球を、好ましくは70～450℃で加熱膨張させることで得られる。加熱膨張の方法としては、特に限定はなく、乾式加熱膨張法、湿式加熱膨張法等のいずれでもよい。

乾式加熱膨張法としては、特開2006-213930号公報に記載されている方法、特に内部噴射方法を挙げることができる。また、別の乾式加熱膨張法としては、特開2006-96963号公報に記載の方法等がある。湿式加熱膨張法としては、特開昭62-201231号公報に記載の方法等がある。

[0069] 樹脂中空粒子は前記のとおり、基本的には気化した状態の発泡剤を中空部に含有しているが、発泡剤の一部が液化又は固化した状態で前記中空部に含有していてもよい。また、樹脂中空粒子の中空部には外部環境から取り込まれた空気等が含まれていてもよい。

樹脂中空粒子の中空部に発泡剤を含有すると、中空部の内圧を高い状態で維持することができ、外部からの高い圧力負荷が樹脂中空粒子にかかった際に、内部から樹脂中空粒子の外殻を押しささえるよう高い反発力を有することができるため、外殻の変形を抑制することができる。

[0070] 樹脂中空粒子の中空部に含有される発泡剤の内包率は、樹脂中空粒子に対する発泡剤の重量割合を意味するものであり、詳細には実施例に記載された

測定方法によるものと定義する。発泡剤の内包率については、特に限定はないが、好ましくは2～35重量%である。樹脂中空粒子の中空部に含有される発泡剤の内包率がこの範囲にあると、中空部の内圧を高い状態で維持することができ、さらに外殻部の厚みを維持しているため、外からの高い圧力に対して変形を抑制することができる。

樹脂中空粒子の中空部に含有される発泡剤の内包率が2重量%未満であると、十分な内圧が得られず、外部からの高い圧力負荷に対して樹脂中空粒子の外殻が、変形してしまうことがある。一方、樹脂中空粒子の中空部に含有される発泡剤の内包率が35重量%を超えると、樹脂中空粒子の膜厚が非常に薄くなるため、外部からの高い圧力負荷に対し、樹脂中空粒子の外殻が変形してしまうことがある。樹脂中空粒子の中空部に含有される発泡剤の内包率のより好ましい下限は4重量%、さらに好ましい下限は5重量%であり、一方、より好ましい上限は28重量%、さらに好ましい上限は23重量%、特に好ましい上限は18重量%、特に好ましい上限は17重量%である。

[0071] 樹脂中空粒子の平均粒子径については用途に応じて自由に設計することができるために、特に限定はないが、樹脂中空粒子の外殻の変形を抑制する点で、好ましくは10～300 μm である。10 μm 未満であると、樹脂中空粒子の外殻の厚みが薄くなることがあり、外部からの高い圧力に対して、樹脂中空粒子の外殻が変形してしまうことがある。300 μm を超えると、樹脂中空粒子の外殻の厚みにムラが発生しやすく、発泡剤が漏えいしやすくなり、外部からの高い圧力負荷に対して、樹脂中空粒子の外殻が変形してしまうことがある。

平均粒子径の下限は、より好ましくは30 μm 、さらに好ましくは40 μm であり、平均粒子径の上限は、より好ましくは250 μm 、さらに好ましくは200 μm である。

なお、樹脂中空粒子の平均粒子径は、実施例で測定される方法によるものである。

また、樹脂中空粒子の粒度分布の変動係数CVについては、特に限定はな

いが、好ましくは35%以下、さらに好ましくは30%以下、特に好ましくは25%以下である。

[0072] 樹脂中空粒子の真比重については特に限定はないが、好ましくは0.005～0.6、さらに好ましくは0.015～0.4、特に好ましくは0.020～0.3である。樹脂中空粒子の真比重が0.005より小さい場合は、樹脂中空粒子の外殻の厚みが薄く、外部からの高い圧力負荷に対して、樹脂中空粒子の外殻が変形してしまうことがある。一方、樹脂中空粒子の真比重が0.6より大きい場合は、低比重化効果が小さくなるため、樹脂中空粒子を用いて組成物を調製する際、その添加量が大きくなり、組成物や成形体としての物性低下につながることもある。

[0073] 樹脂中空粒子(1)は、図2に示すように、その外殻(2)の外表面に付着した微粒子(4や5)から構成されていてもよく、以下では、微粒子付着中空粒子ということがある。

ここでいう付着とは、単に微粒子付着樹脂中空粒子の外殻2の外表面に微粒子4及び5が、吸着された状態(図2の微粒子4の状態)であってもよく、外表面近傍の外殻を構成する熱可塑性樹脂が加熱によって融解し、微粒子付着樹脂中空粒子の外殻の外表面に微粒子充填剤がめり込み、固定された状態(図2の微粒子5の状態)であってもよいという意味である。微粒子の粒子形状は不定形であっても球状であってもよい。

微粒子が樹脂中空粒子に付着することにより、樹脂中空粒子の飛散を抑制しハンドリングを向上させることができ、また、バインダーや樹脂等の基材成分への分散性も向上させることができる。

[0074] 微粒子としては、種々のものを使用することができ、無機物、有機物のいずれの素材であってもよい。微粒子の形状としては、球状、針状や板状等が挙げられる。

微粒子を構成する無機物としては、特に限定はないが、例えば、ワラストナイト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、タルク、ベントナイト、アルミナシリケート、パイロフィライト、モンモリロナイト、珪酸カルシウ

ム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ガラスフレーク、窒化ホウ素、炭化珪素、シリカ、アルミナ、雲母、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、ハイドロサルタイト、カーボンブラック、二硫化モリブデン、二硫化タングステン、セラミックビーズ、ガラスビーズ、水晶ビーズ、ガラスマイクロバルーン等が挙げられる。

[0075] 微粒子を構成する有機物としては、特に限定はないが、例えば、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ニトロセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ナトリウム、カルボキシビニルポリマー、ポリビニルメチルエーテル、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ポリエチレンワックス、ラウリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、硬化ひまし油、(メタ)アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、シリコーン樹脂、ウレタン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、フッ素系樹脂等が挙げられる。

微粒子を構成する無機物や有機物は、シランカップリング剤、パラフィンワックス、脂肪酸、樹脂酸、ウレタン化合物、脂肪酸エステル等の表面処理剤で処理されていてもよく、未処理のものでもよい。

[0076] 微粒子の平均粒子径は、好ましくは $0.001 \sim 30 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.005 \sim 25 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ である。ここでいう微粒子の平均粒子径とは、レーザー回折法により測定された微粒子の粒子径である。

微粒子の平均粒子径と樹脂中空粒子の平均粒子径との比率（微粒子の平均粒子径／樹脂中空粒子の平均粒子径）は、樹脂中空粒子表面への微粒子の付着性の観点から好ましくは1以下、より好ましくは0.1以下、さらに好ましくは0.05以下である。

[0077] 微粒子付着樹脂中空粒子に対する微粒子の重量割合については、特に限定

はないが、95重量%未満が好ましく、さらに好ましくは90重量%未満、特に好ましくは85重量%未満、最も好ましくは80重量%未満である。微粒子の重量割合が95重量%以上である場合は、微粒子付着樹脂中空粒子を用いて組成物を調製する際、その添加量が大きくなり、非経済的であることがある。微粒子の重量割合の好ましい下限は20重量%であり、特に好ましい下限は40重量%である。

[0078] 微粒子付着樹脂中空粒子の真比重については、特に限定はないが、好ましくは0.06～0.60である。微粒子付着樹脂中空粒子の真比重が0.06未満であると、外殻部の膜厚が非常に薄くなることがあり、外部からの高い圧力負荷に対して、樹脂中空粒子の外殻が変形してしまうことがある。一方、0.60を超える場合、低比重化効果が小さくなるため、樹脂中空粒子を用いて組成物を調製する際、その添加量が大きくなり、組成物や成形体としての物性低下につながることもある。

微粒子付着樹脂中空粒子の真比重のより好ましい下限は0.10、特に好ましい下限は0.12である。一方、より好ましい上限は0.30、特に好ましい上限は0.20である。

[0079] 樹脂中空粒子又は樹脂付着樹脂中空粒子は、膨張余力性を有するものであってもよい。膨張余力性とは、樹脂中空粒子又は樹脂付着樹脂中空粒子を加熱するとさらに膨張する性質（再膨張）を意味する。

樹脂中空粒子又は樹脂付着樹脂中空粒子の膨張余力率は、特に限定されないが、好ましくは5～85%である。前記膨張余力率が5%未満であると、樹脂中空粒子又は樹脂付着樹脂中空粒子の外殻部が内包する発泡剤の保持性能が低くなることがあり、十分な発泡剤内包量を保持していないことがあり、結果として外部からの高い圧力負荷に対して、樹脂中空粒子又は樹脂付着樹脂中空粒子の外殻が変形してしまうことがある。一方、85%を超える場合は、十分な軽量化効果が得られないことがある。

樹脂中空粒子又は樹脂付着樹脂中空粒子の膨張余力率のより好ましい下限は10%、特に好ましい下限は15%であり、一方、膨張余力率のより好ま

しい上限は80%、特に好ましい上限は70%である。

なお、樹脂中空粒子又は樹脂付着樹脂中空粒子の膨張余力率は、熱膨張性微小球を最大膨張させて得られる樹脂中空粒子（以下、最大膨張時の樹脂中空粒子ということがある）に対する膨張程度を示しており、樹脂中空粒子の真比重（ d_2 ）、又は微粒子付着樹脂中空粒子に含まれる樹脂中空粒子の真比重（ d_4 ）および、最大膨張時の樹脂中空粒子の真比重（ d_5 ）を測定し、以下に示す計算式で算出される。

$$\text{樹脂中空粒子の膨張余力率 (\%)} = (1 - d_5 / d_2) \times 100$$

$$\text{微粒子付着樹脂中空粒子の膨張余力率 (\%)} = (1 - d_5 / d_4) \times 100$$

また、樹脂中空粒子の真比重（ d_2 ）、微粒子付着樹脂中空粒子に含まれる樹脂中空粒子の真比重（ d_4 ）、及び最大膨張時の樹脂中空粒子の真比重（ d_5 ）は実施例で測定される方法によるものである。

[0080] 樹脂中空粒子が微粒子付着樹脂中空粒子の場合、微粒子付着樹脂中空粒子を後述の組成物に配合すると、塗料組成物や接着剤組成物として有用である。

微粒子付着樹脂中空粒子は、例えば、微粒子付着熱膨張性微小球を加熱膨張させることによって得ることができる。微粒子付着樹脂中空粒子の製造方法としては、熱膨張性微小球と微粒子とを混合する工程（混合工程）と、前記混合工程で得られた混合物を前記軟化点超の温度に加熱して、前記熱膨張性微小球を膨張させるとともに、得られる樹脂中空粒子の外表面に微粒子を付着させる工程（付着工程）を含む製造方法が好ましい。

[0081] 前記混合工程は、熱膨張性微小球と微粒子とを混合する工程である。混合工程で使用する熱膨張性微小球及び微粒子は、上記で説明したとおりである。

混合工程における熱膨張性微小球及び微粒子の合計に対する微粒子の重量割合は、特に限定はないが、好ましくは95重量%未満、より好ましくは90重量%未満、特に好ましくは85重量%未満、最も好ましくは80重量%

未満である。熱膨張性微小球及び微粒子の合計に対する微粒子の重量割合が 95 重量%より大きい場合は、微粒子付着樹脂中空粒子の真比重が大きくなり、低比重化効果が小さくなることがある。

[0082] 前記混合工程において、熱膨張性微小球と微粒子とを混合するのに用いられる装置としては、特に限定はなく、容器と攪拌羽根といった極めて簡単な機構を備えた装置を用いて行うことができる。また、一般的な揺動または攪拌を行える粉体混合機を用いてもよい。粉体混合機としては、たとえば、リボン型混合機、垂直スクリー型混合機等の揺動攪拌または攪拌を行える粉体混合機を挙げることができる。また、近年、攪拌装置を組み合わせたより効率のよい多機能な粉体混合機であるスーパーミキサー（株式会社カワタ製）およびハイスピードミキサー（株式会社深江製）、ニューグラムマシン（株式会社セイシン企業製）、SVミキサー（株式会社神鋼環境ソリューション社製）等も紹介されており、これらを用いてもよい。

[0083] 前記付着工程は、前記混合工程で得られた、熱膨張性微小球と微粒子とを含む混合物を、熱膨張性微小球の外殻を構成する熱可塑性樹脂の軟化点超の温度に加熱する工程である。付着工程では、熱膨張性微小球を膨張させるとともに、得られる樹脂中空粒子の外殻部の外表面に微粒子を付着させる。

加熱は、一般的な接触伝熱型または直接加熱型の混合式乾燥装置を用いて行えばよい。混合式乾燥装置の機能については、特に限定はないが、温度調節可能で原料を分散混合する能力や、場合により乾燥を早めるための減圧装置や冷却装置を備えたものが好ましい。加熱に使用する装置としては、特に限定はないが、たとえば、レーディゲミキサー（株式会社マツボー製）、ソリッドエアー（株式会社ホソカワミクロン）等を挙げることができる。

加熱の温度条件については、熱膨張性微小球の種類にもよるが最適膨張温度とするのが良く、好ましくは60～250℃、より好ましくは70～230℃、さらに好ましくは80～220℃である。

[0084] [組成物及び成形物]

本発明の組成物は、上記で説明した熱膨張性微小球、樹脂中空粒子、及び

微粒子付着樹脂中空粒子から選ばれる少なくとも１種と、基材成分とを含むものである。

基材成分としては、特に限定はなく、天然ゴム、ブチルゴム、シリコンゴム、エチレンープロピレンージエンゴム（ＥＰＤＭ）等のゴム類；不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂；ポリエチレンワックス、パラフィンワックス等のワックス類；エチレンー酢酸ビニル共重合体（ＥＶＡ）、アイオノマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル（ＰＶＣ）、アクリル樹脂、熱可塑性ポリウレタン、アクリロニトリルースチレン共重合体（ＡＳ樹脂）、アクリロニトリルーブタジエンスチレン共重合体（ＡＢＳ樹脂）、ポリスチレン（ＰＳ）、ポリアミド樹脂（ナイロン６、ナイロン６６など）、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリブチレンテレフタレート（ＰＢＴ）、ポリアセタール（ＰＯＭ）、ポリフェニレンサルファイド（ＰＰＳ）等の熱可塑性樹脂；オレフィン系エラストマー、スチレン系エラストマー等の熱可塑性エラストマー；ポリ乳酸（ＰＬＡ）、酢酸セルロース、ＰＢＳ、ＰＨＡ、澱粉樹脂等のバイオプラスチック；シリコーン系、変性シリコーン系、ポリサルファイド系、変性ポリサルファイド系、ウレタン系、アクリル系、ポリイソブチレン系、ブチルゴム系等のシーリング材料；ウレタン系、エチレンー酢酸ビニル共重合体系、塩化ビニル系、アクリル系の塗料成分；セメントやモルタルやコージェライト等の無機物等が挙げられる。これらの基材成分は、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

本発明の組成物は、樹脂中空粒子及び基材成分以外に、用途に応じて適宜使用されるその他の成分を含んでもよい。

[0085] 本発明の組成物は、これらの基材成分と熱膨張性微小球、樹脂中空粒子、及び微粒子付着樹脂中空粒子から選ばれる少なくとも１種とを混合することによって調製することができる。また、基材成分と熱膨張性微小球、樹脂中空粒子、及び微粒子付着樹脂中空粒子から選ばれる少なくとも１種とを混合して得られた組成物を更に別の基材成分と混合して本発明の組成物とするこ

ともできる。

基材成分 100 重量部に対する熱膨張性微小球、樹脂中空粒子、及び微粒子付着樹脂中空粒子から選ばれる少なくとも 1 種の重量割合は、好ましくは 0.1～20 重量部、より好ましくは 0.3～15 重量部、さらに好ましくは 0.5～13 重量部、特に好ましくは 1.0～10 重量部である。この範囲であると、軽量で且つ基材成分が有する物性を維持した組成物が得ることができる。

混合方法は、特に限定はないが、ニーダー、ロール、ミキシングロール、ミキサー、単軸混練機、二軸混練機、多軸混練機等により混合することが好ましい。

[0086] 特に、本発明の熱膨張性微小球を膨張して得られる樹脂中空粒子は、上述のとおり外部からの高い圧力負荷に対して樹脂中空粒子の外殻の変形を抑制できるものであるから、従来の樹脂中空粒子では十分に軽量化充填材としての性能を発揮することができなかった用途に対して利用することが期待される。そのような用途として、例えば、塗料組成物や接着剤組成物等が挙げられる。

[0087] 本発明の熱膨張性微小球を膨張して得られた樹脂中空粒子と塗料成分またはシーリング材料とを配合して得られた、塗料組成物や接着剤組成物に、高い圧力負荷をかけた際の、樹脂中空粒子の外殻の変形率 R は、特に限定はないが、好ましくは 85% 以下、より好ましくは 55% 以下、さらに好ましくは 35% 以下、特に好ましくは 20% 以下、最も好ましくは 15% 以下である。

変形率 R が 85% 超であると、樹脂中空粒子と基材成分とを含む組成物や、樹脂中空粒子と基材成分とを含む組成物から得られる成形体を軽量化できないことがある。

樹脂中空粒子の外殻の変形率 R についての詳細は、実施例にて記載する。

[0088] また、本発明の組成物が、特に、熱膨張性微小球とともに、基材成分として、熱膨張性微小球の膨張開始温度より低い融点を有する化合物及び／又は

熱可塑性樹脂（例えば、ポリエチレンワックス、パラフィンワックス等のワックス類、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、ポリエチレン、変性ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリプロピレン、変性ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル（PVC）、アクリル樹脂、熱可塑性ポリウレタン、アクリロニトリルスチレン共重合体（AS樹脂）、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体（ABS樹脂）、ポリスチレン（PS）、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）等の熱可塑性樹脂；エチレン系アイオノマー、ウレタン系アイオノマー、スチレン系アイオノマー、フッ素系アイオノマー等のアイオノマー樹脂；オレフィン系エラストマー、スチレン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー等の熱可塑性エラストマー）を含む場合は、樹脂成形用マスターバッチとして用いることができる。この場合、この樹脂成形用マスターバッチ組成物は、射出成形、押出成形、プレス成形等を利用され、樹脂成形時の気泡導入に好適に用いられる。樹脂成形時に用いられる樹脂としては、上記基材成分から選択されれば特に限定はないが、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、ポリエチレン、変性ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリプロピレン、変性ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル（PVC）、アクリル樹脂、熱可塑性ポリウレタン、アクリロニトリルスチレン共重合体（AS樹脂）、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体（ABS樹脂）、ポリスチレン（PS）、ポリアミド樹脂（ナイロン6、ナイロン66等）、変性ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリアセタール（POM）、ポリフェニレンサルファイド（PPS）、ポリフェニレンエーテル（PPE）、変性ポリフェニレンエーテル、アイオノマー樹脂、オレフィン系エラストマー、スチレン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリ乳酸（PLA）、酢酸セルロース、PBS、PHA、澱粉樹脂、天然ゴム、イソプレングム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、クロロプレングム（CR）、ニトリルゴ

ム（NBR）、ブチルゴム、シリコンゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、フッ素ゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）等、及びそれらの混合物等が挙げられる。また、ガラス繊維、カーボンファイバー、天然繊維等の補強繊維；タルク、酸化チタン、シリカ、無機顔料等の無機粉末；アクリル系微粒子、スチレン系微粒子、ウレタン系微粒子、シリコン系微粒子等の高分子微粒子や有機顔料等の有機粉末、難燃剤、化学発泡剤等を含含有していてもよい。

[0089] 本発明の成形物は、上記で説明した組成物を成形してなるものである。本発明の成形物としては、たとえば、塗膜や成形品等の成形物を挙げることができる。

本発明の成形物では、軽量性、多孔性、吸音性、断熱性、低熱伝導性、低誘電率化、意匠性、衝撃吸収性、強度、チッピング性等の諸物性が向上している。さらに、これら以外に得られる効果として、ヒケやソリに対する安定化、成形収縮率の低減、寸法安定性等も期待される。

また、基材成分として無機物を含む成形物は、さらに焼成することによって、セラミックフィルタ等が得られる。

実施例

[0090] 以下に、本発明の熱膨張性微小球の実施例について、具体的に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。以下の実施例及び比較例において、断りのない限り、「%」とは「重量%」を意味するものである。以下では、熱膨張性微小球を簡単のために「微小球」ということがある。また、以下の実施例および比較例で挙げた熱膨張性微小球、樹脂中空粒子、微粒子付着樹脂中空粒子について、次に示す要領で物性を測定し、さらに性能を評価した。

[0091] 〔熱膨張性微小球の体積平均粒子径（D50）と粒度分布の測定〕

測定装置として、日機装株式会社製のマイクロトラック粒度分布計（型式9320-HRA）を使用し、体積基準測定によるD50値を体積平均粒子径とした。

[0092] [樹脂中空粒子の平均粒子径の測定]

測定装置として、Malvern社製のレーザー回折式粒度分布測定装置（マスタサイザー3000）を使用し、乾式測定法により測定した。平均粒子径は体積基準測定によるD50値を採用した。

[0093] [熱膨張性微小球の膨張開始温度（ T_s ）及び最大膨張温度（ T_{max} ）の測定]

測定装置として、DMA（DMA Q800型 TA instruments社製）を使用した。微小球0.5mgを直径6.0mm、深さ4.8mmのアルミカップに入れ、微小球層の上部にアルミ蓋（直径5.6mm、厚み0.1mm）をのせて試料を準備した。その試料に上から加圧子により0.01Nの力を加えた状態でサンプル高さを測定した。加圧子により0.01Nの力を加えた状態で20℃から300℃まで10℃/minの昇温速度で加熱し、加圧子の垂直方向における変位量を測定した。正方向への変位開始温度を膨張開始温度（ T_s ）とし、最大変位量を示した温度を最大膨張温度（ T_{max} ）とした。

[0094] [熱膨張性微小球の真比重（ d_1 ）の測定]

熱膨張性微小球の真比重（ d_1 ）は、以下の測定方法で測定した。

真比重は環境温度25℃、相対湿度50%の雰囲気下においてイソプロピルアルコールを用いた液浸法（アルキメデス法）により測定した。

具体的には、容量100ccのメスフラスコを空にし、乾燥後、メスフラスコ重量（ W_{B1} （g））を秤量した。秤量したメスフラスコにイソプロピルアルコールをメニスカスまで正確に満たした、イソプロピルアルコール100ccの充填されたメスフラスコの重量（ W_{B2} （g））を秤量した。また、容量100ccのメスフラスコを空にし、乾燥後、メスフラスコ重量（ W_{S1} （g））を秤量した。秤量したメスフラスコに約50ccの熱膨張性微小球を充填し、熱膨張性微小球の充填されたメスフラスコの重量（ W_{S2} （g））を秤量した。そして、熱膨張性微小球の充填されたメスフラスコに、イソプロピルアルコールを気泡が入らないようにメニスカスまで正確に満たした後

の重量 (W_{S3} (g)) を秤量した。そして、得られた W_{B1} 、 W_{B2} 、 W_{S1} 、 W_{S2} 及び W_{S3} を下式に導入して、熱膨張性微小球の真比重 (d_1) を求めた。

$$d_1 = \{ (W_{S2} - W_{S1}) \times (W_{B2} - W_{B1}) / 100 \} / \{ (W_{B2} - W_{B1}) - (W_{S3} - W_{S2}) \}$$

[0095] 〔樹脂中空粒子の真比重 (d_2) の測定〕

樹脂中空粒子の真比重 (d_2) は、上記で説明した熱膨張性微小球の真比重 (d_1) の測定と同様にして測定した。

[0096] 〔微粒子付着樹脂中空粒子の真比重 (d_3) の測定〕

微粒子付着樹脂中空粒子の真比重 (d_3) は、上記で説明した熱膨張性微小球の真比重 (d_1) の測定と同様にして測定した。

[0097] 〔微粒子付着樹脂中空粒子中に含まれる樹脂中空粒子の真比重 (d_4) の測定〕

微粒子付着樹脂中空粒子中に含まれる樹脂中空粒子の真比重 (d_4) は、以下のようにして測定した。

まず、前処理として、微粒子付着樹脂中空粒子から微粒子を洗い流す操作を行った。具体的には、微粒子付着樹脂中空粒子と、水と、さらに必要に応じて酸又は塩基とを混合し、これを攪拌することにより、微粒子を分解又は洗い流した。ついで、これをろ過することにより固液分離した。この操作を数回繰り返すことにより、微粒子付着樹脂中空粒子から微粒子が取り除かれた樹脂中空粒子を得た。例えば、微粒子が炭酸カルシウムや水酸化マグネシウムである場合、塩酸等で洗浄後、さらに水洗工程を数回繰り返すことにより微粒子を付着しない樹脂中空粒子を取り出すことができる。

次に、得られた樹脂中空粒子を乾燥した。そして、この樹脂中空粒子について、上記で説明した熱膨張性微小球の真比重 (d_1) の測定と同様にして、真比重 (d_4) を測定した。

[0098] 〔熱膨張性微小球及び（微粒子付着）樹脂中空粒子の含水率の測定〕

測定装置として、カールフィッシャー水分計 (MKA-510N型 京都電子工業株式会社製) を用いて測定した。熱膨張性微小球及び（微粒子付着

）樹脂中空粒子の含水率（重量％）を、それぞれ C_{w1} 及び C_{w2} とした。

C_{w1} ：熱膨張性微小球の含水率（重量％）

C_{w2} ：（微粒子付着）樹脂中空粒子の含水率（重量％）

[0099]〔熱膨張性微小球の発泡剤の内包率（ C_1 ）の測定〕

熱膨張性微小球 1.0 g を直径 80 mm、深さ 15 mm のステンレス製蒸発皿に入れ、その重量（ W_1 （g））を測定した。アセトニトリルを 30 mL 加え均一に分散させ、24 時間室温で放置した後に、130℃で 2 時間減圧乾燥後の重量（ W_2 （g））を測定した。

熱膨張性微小球の発泡剤の内包率（ C_1 ）は、下記の式により計算される。

$$C_1 \text{ (重量\%)} = 100 \times \{ 100 \times (W_1 - W_2) / 1.0 - C_{w1} \} / (100 - C_{w1})$$

（式中、熱膨張性微小球の含水率 C_{w1} は、上記方法で測定される。）

[0100]〔樹脂中空粒子の発泡剤の内包率（ C_2 ）の測定〕

樹脂中空粒子 W_3 （g）を直径 80 mm、深さ 15 mm のステンレス製蒸発皿に入れ、その重量（ W_4 （g））を測定した。ここで、通常、 W_3 （g）は 0.2～0.5 g 程度の値である。アセトニトリルを 30 mL 加え均一に分散させ、30 分間室温で放置した後に、130℃で 2 時間加熱乾燥後の重量（ W_5 （g））を測定した。

樹脂中空粒子の発泡剤の内包率（ C_2 ）は、下記の式により計算される。

$$C_2 \text{ (重量\%)} = 100 \times \{ 100 \times (W_4 - W_5) / W_3 - C_{w2} \} / (100 - C_{w2})$$

（式中、樹脂中空粒子の含水率 C_{w2} は、上記方法で測定される。）

[0101]〔微粒子付着樹脂中空粒子中の樹脂中空粒子の発泡剤の内包率（ C_3 ）の測定〕

微粒子付着樹脂中空粒子中の樹脂中空粒子の発泡剤の内包率（ C_3 ）は、以下のようにして測定した。

まず、前処理として、微粒子付着樹脂中空粒子から微粒子を洗い流す操作を行った。具体的には、微粒子付着樹脂中空粒子と、水と、さらに必要に応

じて酸又は塩基とを混合し、これを攪拌することにより、微粒子を分解又は洗い流した。ついで、これをろ過することにより固液分離した。この操作を数回繰り返すことにより、微粒子付着樹脂中空粒子から微粒子が取り除かれた樹脂中空粒子を得た。

次に、得られた樹脂中空粒子を乾燥した。そして、この樹脂中空粒子について、上記で説明した樹脂中空粒子の発泡剤の内包率（ C_2 ）の測定と同様の方法で、発泡剤の内包率（ C_3 ）を測定した。

[0102] 〔熱膨張性微小球の最大膨張倍率（ R_{ex} ）〕

熱膨張性微小球の最大膨張倍率は、熱膨張性微小球の体積に対する加熱膨張後の最大膨張時に増大した体積割合を膨張倍率と定義する。

アルミコンテナ（アズワン社製 品番C-1）に熱膨張性微小球1gをいれ、アルミホイルで内容物が漏れないよう封をし、オーブン（エスベック社製 PHH-102）槽内の温度が安定な状態を確認し熱膨張性微小球封入したアルミコンテナを入れ、静置した。

加熱後得られた（膨張した）熱膨張性微小球の真比重の測定を実施した。真比重の測定は上記方法と同様に実施した。

加熱条件は上記で得られた膨張開始温度から最大膨張温度より100℃高い温度までの範囲で各2分間加熱し、最も真比重の低い値が最大膨張と定義し最大膨張倍率とした。熱膨張性微小球の最大膨張倍率（ R_{ex} ）は下記の式より算出した。

d_1 ：熱膨張性微小球の真比重

d_5 ：最大膨張時の（膨張した）熱膨張性微小球の真比重（最大膨張時の樹脂中空粒子の真比重）

$$R_{ex} = (d_1 \div d_5)$$

[0103] 〔耐圧評価〕

塩化ビニル樹脂56重量部、可塑剤としてジイソノニルフタレート92重量部及び充填剤としての炭酸カルシウム52重量部を配合して塩化ビニルペーストを作製した。作製した塩化ビニルペーストの比重は1.3であった。

この塩化ビニルペーストに樹脂中空粒子、又は微粒子付着樹脂中空粒子を所定量配合し、脱泡を実施し、比重 1.0 の塩化ビニル系コンパウンドとした。塩化ビニル系コンパウンドの比重が 1.0 であることを、JIS K-5600 に基づき比重カップを用いて確認した。

上記で調製した塩化ビニル系コンパウンドを耐圧容器に約 180 ml 注入し、加圧プレス器を使用して、(i) 20 MPa で 20 分、(ii) 20 MPa で 1 時間、(iii) 20 MPa で 5 時間、又は (iv) 20 MPa で 24 時間、の各条件下で加圧し、取り出した加圧後のコンパウンドを攪拌脱泡機にて脱泡し、コンパウンド比重を 50 ml の比重カップを用いて測定した。これにより、樹脂中空粒子、微粒子付着樹脂中空粒子の外部からの圧力に対する変形の耐性について評価した。

また加圧後のコンパウンドを光学顕微鏡で観察し、樹脂中空粒子、微粒子付着樹脂中空粒子の状態を確認した。

[0104] [耐圧評価後の樹脂中空粒子変形率 R]

上記耐圧評価に使用した塩化ビニルペースト（比重 1.3）に樹脂中空粒子、又は微粒子付着樹脂中空粒子を所定量配合し、脱泡を実施し、比重 1.0 の塩化ビニル系コンパウンドとした。

上記で調製した塩化ビニル系コンパウンドを耐圧容器に約 180 ml 注入し、加圧プレス器を使用して、20 MPa で 1 時間の条件で耐圧評価を実施した。耐圧評価後のコンパウンドを攪拌脱泡機にて脱泡し、コンパウンド比重 (d_c) を 50 ml の比重カップを用いて測定した。

上記耐圧評価にて得られた塩化ビニル系コンパウンドの測定比重 (d_c)、配合した塩化ビニルペーストの真比重 (d_a) 及び重量 (W_a)、配合した樹脂中空粒子又は微粒子付着樹脂中空粒子の重量 (W_b) から、下記式により耐圧評価後の樹脂中空粒子又は微粒子付着樹脂中空粒子の真比重 (d_d) を下記式によって算出した。

次に、樹脂中空粒子の変形率 (R) を、耐圧評価後の樹脂中空粒子、又は微粒子付着樹脂中空粒子の真比重 (d_d)、耐圧評価前の樹脂中空粒子、又は微

粒子付着樹脂中空粒子の真比重 (d_b) から、下記式により算出した。

$$d_d = W_b \div [\{ (W_a + W_b) - d_c \times (W_a \div d_a) \} \div d_c]$$

$$R = \{ 1 - (d_b \div d_d) \} \times 100$$

また、得られた変形率 (R) から、以下の指標により評価した。

× (不良である数値) : $R > 85$

○ (問題ない数値) : $85 \geq R > 55$

○○ (好ましい数値) : $55 \geq R$

[0105] [微小球1 実施例1]

イオン交換水500部に、塩化ナトリウム126部を溶解させ、ポリビニルピロリドン0.45部、カルボキシメチル化ポリエチレンイミン・Na塩 (CMPEI) 0.1部およびコロイダルシリカ (有効濃度20%) 40部を添加し、pHを3.0に調整して水性分散媒を調製した。

一方、アクリロニトリル120部、メタクリロニトリル120部、ポリブタジエンジアクリレート (サートマー社製 品番CN-307) 2.3部、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート (POPP) 3部、イソブタン30部を混合、溶解し油性混合物とした。

水性分散媒と油性混合物を混合し、得られた混合液をホモミキサー (プラミクス社製、TKホモミキサー) により回転数10000rpmで1分間分散して、懸濁液を調製した。この懸濁液を容量1.5リットルの加圧反応容器に移して窒素置換をしてから反応初期圧0.35MPaにし、80rpmで攪拌しつつ重合温度60℃で20時間重合反応した。重合後、生成物を濾過、乾燥し、熱膨張性微小球1を得た。得られた熱膨張性微小球の物性は表1に示す。

[0106] [微小球2~11、16~20 実施例2~16]

実施例8、10、12~13、15~16では実施例1と同様のポリブタジエンジアクリレート (サートマー社製 品番CN-307)、実施例2~4、9、11、14~16では架橋性単量体 (A) として、ポリブタジエンジアクリレート (大阪有機化学工業社製 品番BAC-45)、実施例5、

7では両末端メタクリル基導入ポリブタジエン ウレタン結合型（日本曹達株式会社製 品番TE-2000）、実施例6、11ではイソプレン重合物の無水マレイン酸付加物と2-ヒドロキシエチルメタクリレートとのエステル化物（クラレ社製 品番UC-203M）を使用し表1～2に示すように反応条件をそれぞれ変更する以外は、実施例1と同様にして、熱膨張性微小球2～11、16～20を得た。得られた各熱膨張性微小球の物性を表1～2に示す。

[0107] [微小球12～15 比較例1～4]

比較例1～4では架橋性単量体（A）は使用せず、表3に示すように反応条件をそれぞれ変更する以外は、実施例1と同様にして熱膨張性微小球12～15を得た。さらにその物性を評価し、表3に示した。

[0108] [樹脂中空粒子1 実施例1]

実施例1で得られた微小球1は乾式加熱膨張法により、樹脂中空粒子1を製造した。乾式加熱膨張法として特開2006-213930号公報に記載されている内部噴射方法を採用した。具体的には、図3に示す発泡工程部を備えた製造装置を用いて、以下の手順で熱膨張性微小球を加熱膨張させて、樹脂中空粒子を製造した。

[0109] （発泡工程部の説明）

図3に示すとおり、発泡工程部は、出口に分散ノズル（11）を備え且つ中央部に配置された気体導入管（番号表記せず）と、分散ノズル（11）の下流部に設置された衝突板（12）と、気体導入管の周囲に間隔を空けて配置された過熱防止筒（10）と、過熱防止筒（10）の周囲に間隔を空けて配置された熱風ノズル（8）とを備える。この発泡工程部において、気体導入管内の矢印方向に熱膨張性微小球を含む気体流体（13）が流されており、気体導入管と過熱防止筒（10）との間に形成された空間には、熱膨張性微小球の分散性の向上及び気体導入管と衝突板の過熱防止のための気体流（14）が矢印方向に流されており、さらに、過熱防止筒（10）と熱風ノズル（8）との間に形成された空間には、熱膨張のための熱風流が矢印方向に

流されている。ここで、熱風流（１５）と気体流体（１３）と気体流（１４）とは、通常、同一方向の流れである。過熱防止筒（１０）の内部には、冷却のために、冷媒流（９）が矢印方向に流されている。

[0110] （製造装置の操作）

噴射工程では、熱膨張性微小球を含む気体流体（１３）を、出口に分散ノズル（１１）を備え且つ熱風流（１５）の内側に設置された気体導入管に流し、気体流体（１３）を前記分散ノズル（１１）から噴射させる。

分散工程では、気体流体（１３）を分散ノズル（１１）の下流部に設置された衝突板（１２）に衝突させ、熱膨張性微小球が熱風流（１５）中に万遍なく分散するように操作される。ここで、分散ノズル（１１）から出た気体流体（１３）は、気体流（１４）とともに衝突板（１２）に向かって誘導され、これと衝突する。

膨張工程では、分散した熱膨張性微小球を熱風流（１５）中で膨張開始温度以上に加熱して膨張させる。その後、得られた樹脂中空粒子を冷却部分に通過させる等して回収する。

[0111] （膨張条件及び結果）

実施例１で得られた微小球１では、図３に示す製造装置を用い、膨張条件として、原料供給量 0.8 kg/min 、原料分散気体量 $0.35\text{ m}^3/\text{min}$ 、熱風流量 $9.0\text{ m}^3/\text{min}$ 、熱風温度 270°C に設定し、樹脂中空粒子１を得た。得られた樹脂中空粒子１の真比重（ d_2 ）は 0.035 であった。発泡剤の内包率（ C_2 ）は 10.1% であった。

[0112] 〔樹脂中空粒子６、９、１４、１８ 実施例６、９、１４、比較例３〕

実施例６で得られた微小球６では熱風処理温度 330°C 、実施例９で得られた微小球９では熱風処理温度 280°C 、実施例１４で得られた微小球１８では熱風処理温度 360°C 、比較例３で得られた微小球１４では熱風処理温度 275°C でそれぞれ樹脂中空粒子６、９、１８、１４を得た。得られた各樹脂中空粒子の物性を表１～３に示す。

[0113] 〔微粒子付着中空粒子２ 実施例２〕

実施例 2 では、30 部の実施例 2 で得られた微小球 2 と、70 部の炭酸カルシウム（備北粉化工業株式会社製のホワイトン S B 赤；レーザー回折法による平均粒子径約 $1.8 \mu\text{m}$ ）とを、セパラブルフラスコに添加して混合し、次いで、この混合物を攪拌しながら 5 分間かけて加熱温度 155°C まで昇温して、微粒子付着樹脂中空粒子 2 を得た。得られた微粒子付着樹脂中空粒子 2 の真比重は 0.144 であり、微粒子付着樹脂中空粒子に含まれる樹脂中空粒子の真比重は 0.045 であった。発泡剤の内包率 (C_3) は 8.6% であった。

[0114] 〔微粒子付着中空粒子 3～5、7～8、10～11、16～17、19～20 実施例 3～5、7～8、10～13、15～16〕

実施例 3～5、7～8、10～13、15～16 では、実施例 2 と同様の方法で、それぞれ表 1～2 に示す配合に従い、微粒子付着樹脂中空粒子を製造した。なお、加熱温度について、実施例 3 では 130°C 、実施例 4 では 155°C 、実施例 5 では 170°C 、実施例 7 では 158°C 、実施例 8 では 175°C 、実施例 10 では 175°C 、実施例 11 では 160°C 、実施例 12 では 170°C 、実施例 13 では 170°C 、実施例 15 では 180°C 、実施例 16 では 170°C で製造した。得られた各微粒子付着樹脂中空粒子の物性は表 1～2 に示す。

[0115] 〔微粒子付着中空粒子 12、13、15 比較例 1、2、4〕

比較例 1、2、4 では、実施例 2 と同様の方法で、それぞれ表 3 に示す配合に従い、微粒子付着樹脂中空粒子を製造した。なお、加熱温度について、比較例 1 では 155°C 、比較例 2 では 160°C 、比較例 4 では 150°C の条件で製造した。得られた各微粒子付着樹脂中空粒子の物性は表 3 に示す。

[0116]

[表1]

				実施例								
				1	2	3	4	5	6	7	8	
熱膨張性微小球				微小球 1	微小球 2	微小球 3	微小球 4	微小球 5	微小球 6	微小球 7	微小球 8	
水系懸濁液 〔重量部〕	油性混合物	非架橋性 単量体	アクリロニトリル	120	168	153	151	192	100	180	175	
			メタクリロニトリル	120	72	5	65	0	35	45	0	
			メチル メタクリレート	0	0	82	0	0	0	15	29	
			インボルニル メタクリレート	0	0	0	0	0	9	0	0	
			メタクリル酸	0	0	0	74	48	96	0	36	
		架橋性 単量体 (A)	CN-307	2.3	0	0	0	0	0	0	0.8	
			BAC-45	0	1.1	1.5	0.4	0	0	0	0	
			TE-2000	0	0	0	0	0.5	0	1.2	0	
			UC-203M	0	0	0	0	0	2	0	0	
		その他架橋 性単量体	EDMA	0	0	0	1.6	0	0	0	0	
			TMP	0	0	0	0	0	0	1.2	0	
		重合開始剤	P-OPP	3	0	0	0	1	3	0	0	
			P-365	0	3	3	0	2.5	0	0	0	
			V65	0	0	0	3	0	0	2	2	
		その他重合開始剤	ジクミル パーオキサイド	0	0	0	0	0	0	2	2	
			プロパン	0	0	0	0	5	0	0	0	
		発泡剤	インブタン	30	25	22	45	22	30	31	22	
			インペンタン	0	0	15	0	0	0	0	0	
			イソオクタン	0	0	0	5	5	10	0	0	
	水性分散媒	イオン交換水		500	500	500	500	500	500	500	500	
		電解質	塩化ナトリウム	126	126	126	126	126	126	126	126	
		補助安定剤	ポリビニル ピロリドン	0.45	0.35	0.4	0.4	0.3	0.25	0.3	0.3	
		安定剤	コロイダルシリカ	40	70	62	45	78	68	73	73	
			CMPEI	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.15	0.15	
		pH		3	3	3	3	3	3	3	3	
		熱膨張性 微小球 の物性		重合性分における 架橋性単量体 (A) の重量割合 [%]		0.95	0.46	0.62	0.17	0.21	0.83	0.50
			架橋性単量体全体における 架橋性単量体 (A) の重量割合 [%]		100.0	100.0	100.0	20.0	100.0	100.0	50.0	100.0
			非架橋性単量体における ニトリル系単量体の重量割合 [%]		100.0	100.0	65.8	90.0	80.0	56.3	93.8	72.9
			非架橋性単量体における アクリロニトリルの重量割合 [%]		50.0	70.0	63.8	62.9	80.0	41.7	75.0	72.9
			体積平均粒子径 (D50) [μm]		13	20	30	43	18	22	25	21
			真比重 (d ₁)		1.07	1.10	1.03	1.01	1.05	1.02	1.03	1.14
			微小球の発泡剤の内包率 C ₁ [%]		10.2	8.9	11.8	16.3	10.6	13.3	10.5	7.8
			膨張性能	膨張開始温度 [℃]	122	118	100	122	149	172	123	158
				最大膨張温度 [℃]	155	163	151	173	185	193	154	192
				最大膨張倍率 [R _{ex}]	111	79	125	100	43	111	96	60
(微粒子 付着) 樹脂中空 粒子	微小球を膨張して 得られた樹脂中空粒子		樹脂中空 粒子 1	—	—	—	—	—	樹脂中空 粒子 6	—	—	
	微小球を膨張して得られた 微粒子付着樹脂中空粒子		—	微粒子付 着樹脂中 空粒子 2	微粒子付 着樹脂中 空粒子 3	微粒子付 着樹脂中 空粒子 4	微粒子付 着樹脂中 空粒子 5	—	微粒子付 着樹脂中 空粒子 7	微粒子付 着樹脂中 空粒子 8		
	微粒子付着 樹脂中空粒子を 製造するための原料 および配合量	微小球の配合量 〔重量部〕	—	30	30	30	40	—	30	30		
		炭酸カルシウム (微粒子) の配合量 〔重量部〕	—	70	70	70	60	—	70	70		
(微粒子 付着) 樹脂中空 粒子の 物性	樹脂中空粒子の 平均粒子径 (D50) [μm]		40.2	56.1	80.1	111	55	56.3	77.2	55.4		
	樹脂中空粒子の真比重 (d ₂)		0.035	—	—	—	—	0.06	—	—		
	微粒子付着樹脂中空粒子に含まれる 樹脂中空粒子の真比重 (d ₄)		—	0.045	0.052	0.058	0.037	—	0.034	0.055		
	発泡剤の内包率 C ₂ [%]		10.1	—	—	—	—	12.9	—	—		
	発泡剤の内包率 C ₃ [%]		—	8.6	11.6	16.1	10.2	—	10.1	7.5		

[0117]

[表2]

				実施例								
				9	10	11	12	13	14	15	16	
熱膨張性微小球				微小球 9	微小球 1 0	微小球 1 1	微小球 1 6	微小球 1 7	微小球 1 8	微小球 1 9	微小球 2 0	
水系懸濁液 〔重量部〕	油性混合物	非架橋性 単量体	アクリロニトリル	163	168	168	185	200	150	180	180	
			メタクリロニトリル	67	10	72	0	0	30	10	0	
			メチル メタクリレート	10	0	0	8	0	0	0	0	
			インボール メタクリレ、ト	0	0	0	0	0	0	0	10	
			メタクリル酸	0	62	0	47	40	60	50	50	
			CN-3 0 7	0	8.5	0	10	12	0	10	20	
		架橋性 単量体 (A)	BAC-4 5	3.8	0	2	0	0	15	8	5	
			TE-2 0 0 0	0	0	0	0	0	0	0	0	
			UC-2 0 3 M	0	0	2	0	0	0	0	0	
			その他架橋 性単量体	EDMA	0	0	0	0	0	0	0	0
		重合開始剤	TMP	0	0	0	0	0	0	0	0	0
			P-O P P	3	3	0	1	0	3	3	0	0
			P-3 5 5	0	0	0	3	3	0	0	0	0
			V 6 5	0	1	3	0	1	0	1	3	
		その他重合開始剤	ジクミル パーオキリイド	0	0	0	0	0	1	5	5	
			プロパン	0	0	0	0	0	0	0	0	
			イソブタン	33	60	25	31	30	30	30	30	
			イソペンタン	0	5	0	0	0	0	5	0	
		発泡剤	イソオクタン	0	0	0	0	0	0	0	0	
	イオン交換水		500	500	500	500	500	500	500	500		
	電解質		塩化ナトリウム	126	126	126	126	126	126	126	126	
	補助安定剤		ポリビニル ピロリドン	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
	水性分散媒	安定剤	コロイダルシリカ	70	58	70	73	73	70	58	70	
		CMPEI	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	
		pH	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
		重合性分における 架橋性単量体 (A) の重量割合 [%]	1.56	3.42	1.64	4.00	4.76	5.88	6.98	9.43		
	熱膨張性 微小球の 物性	架橋性単量体全体における 架橋性単量体 (A) の重量割合 [%]			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
非架橋性単量体における ニトリル系単量体の重量割合 [%]			95.8	74.2	100.0	77.1	83.3	75.0	79.2	75.0		
非架橋性単量体における アクリロニトリルの重量割合 [%]			67.9	70.0	70.0	77.1	83.3	62.5	75.0	75.0		
体積平均粒径(D50) [μm]			25	30	20	30	25	31	27	21		
真比重 (d ₄)			1.02	0.99	1.1	1.05	1.04	1.04	1.03	1.06		
微小球の発泡剤の内包率C ₁ [%]			11.3	19.8	9.1	10.5	10.2	10	11.3	9.8		
膨張性能		膨張開始温度 [℃]			121	163	118	155	145	165	148	150
		最大膨張温度 [℃]			153	193	157	185	173	178	160	158
		最大膨張倍率 [R _{ex}]			96	70	100	80	70	40	20	16
(微粒子 付着) 樹脂中空 粒子		微小球を膨張して 得られた樹脂中空粒子			樹脂中空 粒子 9	—	—	—	—	樹脂中空 粒子 1 8	—	—
		微小球を膨張して得られた 微粒子付着樹脂中空粒子			—	微粒子付着 樹脂中空粒 子 1 0	微粒子付着 樹脂中空粒 子 1 1	微粒子付着 樹脂中空粒 子 1 6	微粒子付着 樹脂中空粒 子 1 7	—	微粒子付着 樹脂中空粒 子 1 9	微粒子付着 樹脂中空粒 子 2 0
		微粒子付着 樹脂中空粒子を 製造するための原料 および配合量	微小球の配合量 〔重量部〕	—	25	30	30	40	—	50	50	
	炭酸カルシウム (微粒子) の配合量 〔重量部〕		—	75	70	70	60	—	50	50		
(微粒子 付着) 樹脂中空 粒子の 物性	樹脂中空粒子の 平均粒径(D50) [μm]			76.3	76.4	55.3	80.9	71.3	80.3	86.5	54.5	
	樹脂中空粒子の真比重(d ₂)			0.061	—	—	—	—	0.045	—	—	
	微粒子付着樹脂中空粒子に含まれる 樹脂中空粒子の真比重(d ₄)			—	0.055	0.053	0.040	0.045	—	0.060	0.060	
	発泡剤の内包率C ₂ [%]			11.0	—	19.5	9.1	10.1	10.0	9.9	—	
	発泡剤の内包率C ₃ [%]			—	19.5	9.1	10.1	10.0	—	10.2	9.3	

[0118]

〔表3〕

熱膨張性微小球				比較例				
				1 微小球 1 2	2 微小球 1 3	3 微小球 1 4	4 微小球 1 5	
水系懸濁液 〔重量部〕	油性混合物	非架橋性 単量体	アクリロニトリル	168	143	144	225	
			メタクリロニトリル	72	61	96	0	
			メチルメタクリレート	0	0	0	15	
			メタクリル酸	0	36	0	0	
		ポリブタジエン			0	0	3.6	0
		架橋性 単量体	その他架橋 性単量体	トリエチレングリコール ジアクリレート	0.96	0.96	0	0
				ジペンタエリスリトール ヘキサアクリレ・ト	0	0	0	1.5
		開始剤	P-O-P-P	0	3	0	1.7	
			A-I-B-N	2	0	3.6	0	
			V-F-O	1.5	0	0	0	
		発泡剤	イソブタン	0	48	0	0	
	ノルマルペンタン		0	0	72	48		
	イソペンタン		36	0	0	0		
	イソオクタン		24	0	0	0		
	水性分散媒	イオン交換水			550	550	550	550
		電解質	塩化ナトリウム	130	130	130	130	
		補助安定剤	ポリビニルピロリドン	0.7	0.7	0.7	0.7	
		安定剤	コロイダルシリカ	67	80	80	70	
		添加剤	亜硝酸ナトリウム	0.18	0.18	0.24	0	
			クロム酸カリウム (2.6%水溶液)	0	0	0	0.45	
		pH			3	3	3	3
		熱膨張性 微小球の物性	重合性分における 架橋性単量体 (A) の重量割合 [%]			0.00	0.00	0.00
架橋性単量体全体における 架橋性単量体 (A) の重量割合 [%]			0.0	0.0	0.0	0.0		
非架橋性単量体における ニトリル系単量体の重量割合 [%]			100.0	85.0	98.5	93.8		
非架橋性単量体における アクリロニトリルの重量割合 [%]			70.0	59.6	59.1	93.8		
体積平均粒子径 (D50) [μm]			31	25	20	33		
真比重 (d ₁)			0.97	1.02	0.96	1.01		
発泡剤の内包率 C ₁ [%]			19.2	15.3	22.2	15.7		
膨張性能	膨張開始温度 [℃]			125	143	123	103	
	最大膨張温度 [℃]			173	167	158	141	
	最大膨張倍率 [R _{ex}]			105	110	96	123	
(微粒子 付着) 樹脂中空 粒子	膨張して得られた樹脂中空粒子					樹脂中空 粒子 1 4		
	膨張して得られた 微粒子付着樹脂中空粒子			微粒子付着 樹脂中空粒 子 1 2	微粒子付着 樹脂中空粒 子 1 3	—	微粒子付着 樹脂中空粒 子 1 5	
	微粒子付着 樹脂中空粒子を 製造するための原料 および配合量	微小球の配合量 〔重量部〕		30	30	—	30	
		炭酸カルシウム (微粒 子) の配合量 〔重量部〕		70	70	—	70	
(微粒子 付着) 樹脂中空 粒子の 物性	樹脂中空粒子の 平均粒子径 (D50) [μm]			95.2	70.4	56.3	92.8	
	樹脂中空粒子の真比重 (d ₂)			—	—	0.045	—	
	微粒子付着樹脂中空粒子に含まれる 樹脂中空粒子の真比重 (d ₄)			0.035	0.045	—	0.045	
	発泡剤の内包率 C ₂ [%]			—	—	21.9	—	
	発泡剤の内包率 C ₃ [%]			18.9	14.7	—	15.4	

〔0119〕 〔評価 1〕

塩化ビニル樹脂（株式会社トクヤマ製 品番 Z E S T - P - 2 1）5 6 部、ジイソノニルフタレート 9 2 部及び炭酸カルシウム 5 2 部を配合してなる塩化ビニル樹脂ゾル（比重 1. 3）に、実施例 1 で得られた樹脂中空粒子 1 を 1. 6 7 部添加し混練後、攪拌脱泡機にて脱泡し、塩化ビニル系コンパウンドとした。得られた塩化ビニル系コンパウンドの比重は 1. 0 であった。

ついで、得られたコンパウンドについて、上記で説明した要領に従い、外

部からの圧力負荷に対する変形耐性の評価を行った。結果を表4に示す。本発明の樹脂中空粒子は、外からの高い圧力負荷に対して変形を抑制できるため樹脂中空粒子の変形率が低く、結果として加圧前後でのコンパウンドの比重変動が少なく軽量化が効果的である。

[0120] [評価2～20]

評価2～20では、軽量化剤として配合される（微粒子付着）樹脂中空粒子が表4に示すものに変更する以外は、評価1と同様にして、評価を行った。結果を表4～6に示す。

さらに評価2において、20MPaで1時間の条件で加圧した後のコンパウンドを光学顕微鏡で観察し、微粒子付着樹脂中空粒子の状態を確認した。評価前の微粒子付着樹脂中空粒子の状態を図4に、評価後の微粒子付着樹脂中空粒子の状態を図5に示す。図5の画像からは、図4と比較して、残存する微粒子付着樹脂中空粒子が多数確認できた。

一方、評価12～15では、20MPaで1時間加圧後のコンパウンドの比重は全て1.31であり、軽量化材の効果が全く発揮されていなかった。評価14において、20MPaで1時間の条件で加圧した後のコンパウンドを光学顕微鏡で観察し、樹脂中空粒子の状態を確認した。評価前の樹脂中空粒子の状態を図6に、評価後の樹脂中空粒子の状態を図7に示す。図7の画像からは、図6と比較して、樹脂中空粒子は変形しているため樹脂中空粒子はほとんど確認できなかった。

[0121]

[表4]

			評価1	評価2	評価3	評価4	評価5	評価6	評価7
塩化 ビニル系 コンパウンド	軽量化材	中空粒子	樹脂中空 粒子1	微粒子付 着樹脂中 空粒子2	微粒子付 着樹脂中 空粒子3	微粒子付 着樹脂中 空粒子4	微粒子付 着樹脂中 空粒子5	樹脂中空 粒子6	微粒子付 着樹脂中 空粒子7
		配合量 [部]	1.67	7.76	9.19	10.41	4.62	2.95	5.70
		真比重	0.035	0.144	0.166	0.184	0.091	0.06	0.11
	基材	塩化ビニル ペースト [部]	200	200	200	200	200	200	200
	コンパウンド比重		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
加圧後の コンパウンド比重		20MPa×20min	1.02	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01
		20MPa×1h	1.04	1.05	1.04	1.05	1.05	1.04	1.04
		20MPa×5h	1.05	1.06	1.05	1.07	1.05	1.05	1.06
		20MPa×24h	1.09	1.08	1.10	1.08	1.07	1.06	1.08
加圧後の 樹脂中空粒子 変形率 (R)		20MPa×20min	8.06	3.77	3.77	3.70	3.98	4.21	3.86
		20MPa×1h	16.03 〇〇	18.31 〇〇	14.56 〇〇	17.73 〇〇	19.18 〇〇	16.00 〇〇	15.20 〇〇
		20MPa×5h	19.90	21.78	18.03	24.35	19.18	19.78	22.40
		20MPa×24h	34.67	28.51	34.38	27.57	26.36	23.49	29.34

[0122] [表5]

			評価8	評価9	評価10	評価11	評価12	評価13	評価14
塩化 ビニル系 コンパウンド	軽量化材	中空粒子	微粒子付 着樹脂中 空粒子8	樹脂中空 粒子9	微粒子付 着樹脂中 空粒子 10	微粒子付 着樹脂中 空粒子 11	微粒子付 着樹脂中 空粒子 12	微粒子付 着樹脂中 空粒子 13	樹脂中空 粒子 14
		配合量 [部]	9.79	3.00	12.05	9.39	5.88	7.76	2.17
		真比重	0.175	0.061	0.207	0.169	0.113	0.144	0.045
	基材	塩化ビニル ペースト [部]	200	200	200	200	200	200	200
	コンパウンド比重		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
加圧後の コンパウンド比重		20MPa×20min	1.02	1.02	1.02	1.01	1.29	1.28	1.28
		20MPa×1h	1.04	1.03	1.05	1.05	1.31	1.31	1.31
		20MPa×5h	1.06	1.05	1.07	1.07	1.31	1.31	1.31
		20MPa×24h	1.10	1.09	1.10	1.08	1.33	1.31	1.31
加圧後の 樹脂中空粒子 変形率 (R)		20MPa×20min	7.35	8.22	7.71	3.76	88.95	84.29	91.50
		20MPa×1h	14.42 〇〇	12.15 〇〇	18.83 〇〇	17.98 〇〇	93.63 ×	91.19 ×	99.00 ×
		20MPa×5h	21.23	19.78	25.90	24.69	93.63	91.19	99.00
		20MPa×24h	34.09	34.21	36.02	27.95	98.17	91.19	99.00

[0123]

[表6]

			評価15	評価16	評価17	評価18	評価19	評価20
塩化 ビニル系 コンパウンド	軽量化材	中空粒子	微粒子付 着樹脂中 空粒子 15	微粒子付 着樹脂中 空粒子 16	微粒子付 着樹脂中 空粒子 17	樹脂中空 粒子18	微粒子付 着樹脂中 空粒子 19	微粒子付 着樹脂中 空粒子 20
		配合量 [部]	7.76	6.84	5.70	2.17	6.12	6.12
		真比重	0.144	0.13	0.11	0.045	0.12	0.12
	基材	塩化ビニル ペースト [部]	200	200	200	200	200	200
	コンパウンド比重		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
加圧後の コンパウンド比重		20MPa×20min	1.27	1.01	1.01	1.02	1.02	1.04
		20MPa×1h	1.31	1.03	1.03	1.04	1.04	1.05
		20MPa×5h	1.31	1.05	1.06	1.07	1.06	1.08
		20MPa×24h	1.31	1.07	1.07	1.11	1.10	1.12
加圧後の 樹脂中空粒子 変形率(R)		20MPa×20min	81.92	3.96	3.77	7.44	7.31	15.49
		20MPa×1h	91.19 ×	12.08 〇〇	11.18 〇〇	14.56 〇〇	14.33 〇〇	19.18 〇〇
		20MPa×5h	91.19	19.90	21.78	24.75	21.07	29.85
		20MPa×24h	91.19	27.42	25.18	37.48	33.83	43.17

[0124] 表1～3では、表7に示す略号が用いられている。

[表7]

略 号	内 容
CN-307	ポリブタジエンジアクリレート、サートマー社製、品番CN-307、分子量3500 R ¹ 、R ³ :アクリロイル基、R ² :ポリブタジエン構造
BAC-45	ポリブタジエンジアクリレート、大阪有機化学工業株式会社製、品番BAC-45、分子量10000 R ¹ 、R ³ :アクリロイル基、R ² :ポリブタジエン構造
TE-2000	両末端メタクリル基導入ポリブタジエン ウレタン結合同型、日本曹達株式会社製、品番TE-2000、分子量2000 R ¹ 、R ³ :メタクリロイル基、R ² :ウレタン基導入ポリブタジエン構造
UC-203M	イソブレン重合物の無水マレイン酸付加物と2-ヒドロキシエチルメタクリレートとのエステル化物、株式会社クラレ製、品番UC-203M、分子量35000 R ¹ 、R ³ :メタクリロイル基、R ² :1-一部無水マレイン酸を付加させ、2-ヒドロキシエチルメタクリレートとエステル化させたポリイソブレン構造
EDMA	エチレングリコールジメタクリレート
TMP	トリメチロールプロパントリメタクリレート
P-OPP	ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート
P-355	ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキサノイル)パーオキサイド
V65	2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)
AIBN	2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)
V70	2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)
CMPEI	カルボキシメチル化ポリエチレンイミン・Na塩

産業上の利用可能性

[0125] 本発明によれば、従来の熱膨張性微小球と比較して、高い圧力負荷に対して、外殻の破れや凹み等の変形を抑制できる樹脂中空粒子を得ることができる。

本発明の熱膨張性微小球から得られる樹脂中空粒子は、高い圧力負荷に対して、外殻の破れや凹み等の変形を抑制できるため、例えば、自動車用ボデ

ィシーラー、自動車用アンダーボディコーティング剤、自動車用塗布型制振材、建築用シーリング材等に好適に使用することができる。

また、本発明の熱膨張性微小球は、たとえば、パテ、塗料、インク、シーリング材、モルタル、紙粘土、陶器等の軽量化材として使用することができる、さらに、基材成分に配合して、射出成形、押出成形、プレス成形等の成形を行って、遮音性、断熱性、遮熱性、吸音性等に優れる成形物の製造に使用することもできる。

符号の説明

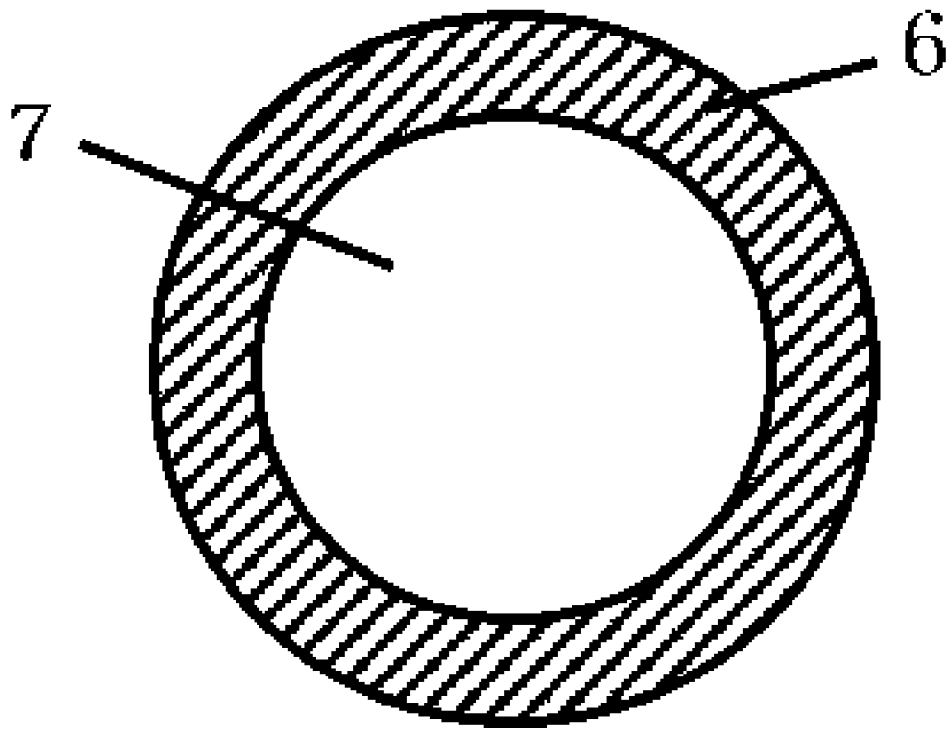
- [0126]
- 1 微粒子付着樹脂中空粒子
 - 2 外殻部（外殻）
 - 3 中空部
 - 4 微粒子（吸着された状態）
 - 5 微粒子（めり込み、固定された状態）
 - 6 熱可塑性樹脂からなる外殻
 - 7 発泡剤
 - 8 熱風ノズル
 - 9 冷媒流
 - 10 過熱防止筒
 - 11 分散ノズル
 - 12 衝突板
 - 13 熱膨張性微小球を含む気体流体
 - 14 気体流
 - 15 熱風流

請求の範囲

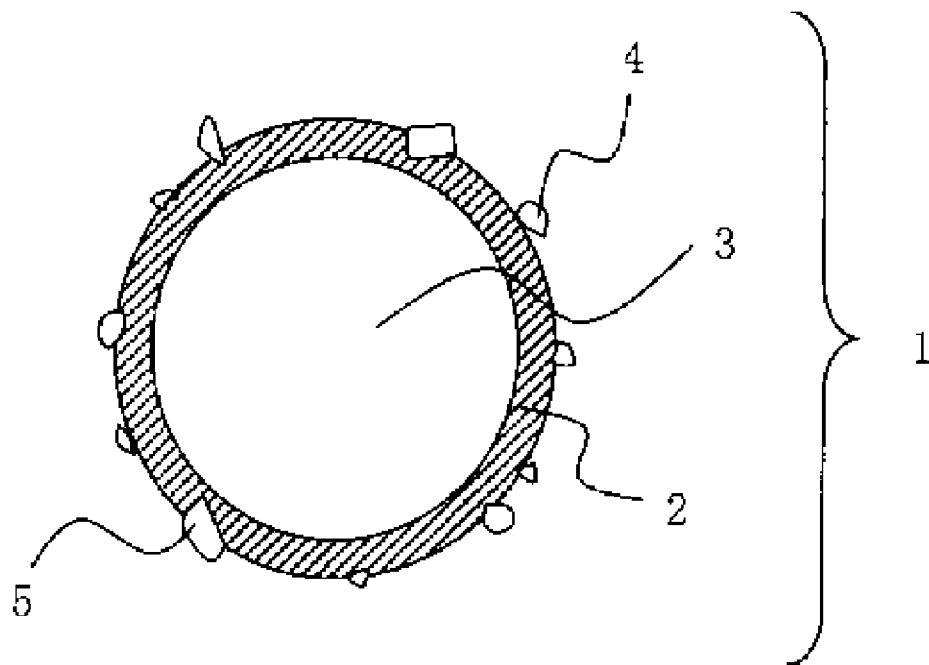
- [請求項1] 熱可塑性樹脂からなる外殻とそれに内包され、かつ加熱することによって気化する発泡剤とから構成される熱膨張性微小球であって、
前記熱可塑性樹脂が、（メタ）アクリロイル基を少なくとも2つ有し、かつ前記（メタ）アクリロイル基以外に反応性炭素－炭素二重結合を有する分子量500以上の架橋性単量体（A）を含む重合性成分の重合体である、
熱膨張性微小球。
- [請求項2] 前記架橋性単量体（A）が下記一般式（1）で示される化合物である、請求項1に記載の熱膨張性微小球。
$$R^1-O-R^2-O-R^3 \quad (1)$$

（式中、 R^1 および R^3 は（メタ）アクリロイル基であり、 R^2 は反応性炭素－炭素二重結合を有し、重合体鎖を含む構造である。）
- [請求項3] 前記重合体鎖が、構成単位としてジエンを含む、請求項2に記載の熱膨張性微小球。
- [請求項4] 前記ジエンが、ブタジエン及び／またはイソプレンである、請求項3に記載の熱膨張性微小球。
- [請求項5] 前記重合性成分がニトリル系単量体を含む、請求項1～4のいずれかに記載の熱膨張性微小球。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれかに記載の熱膨張性微小球の膨張体である、樹脂中空粒子。
- [請求項7] 請求項6に記載の樹脂中空粒子と、前記樹脂中空粒子の外殻部の外表面に付着した微粒子とからなる、微粒子付着樹脂中空粒子。
- [請求項8] 請求項1～5のいずれかに記載の熱膨張性微小球、請求項6に記載の樹脂中空粒子、及び請求項7に記載の微粒子付着樹脂中空粒子から選ばれる少なくとも1種と、基材成分とを含む、組成物。
- [請求項9] 請求項8に記載の組成物を成形してなる、成形体。

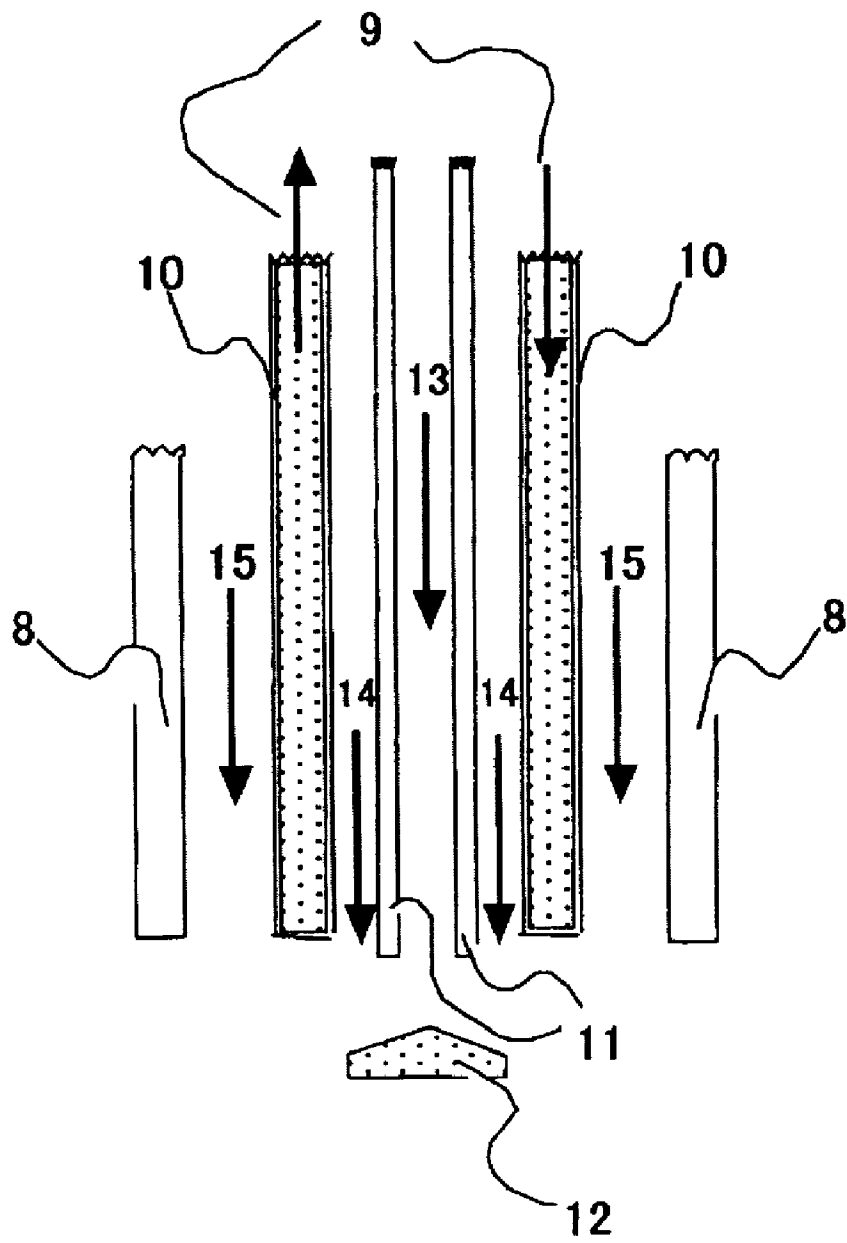
[図1]



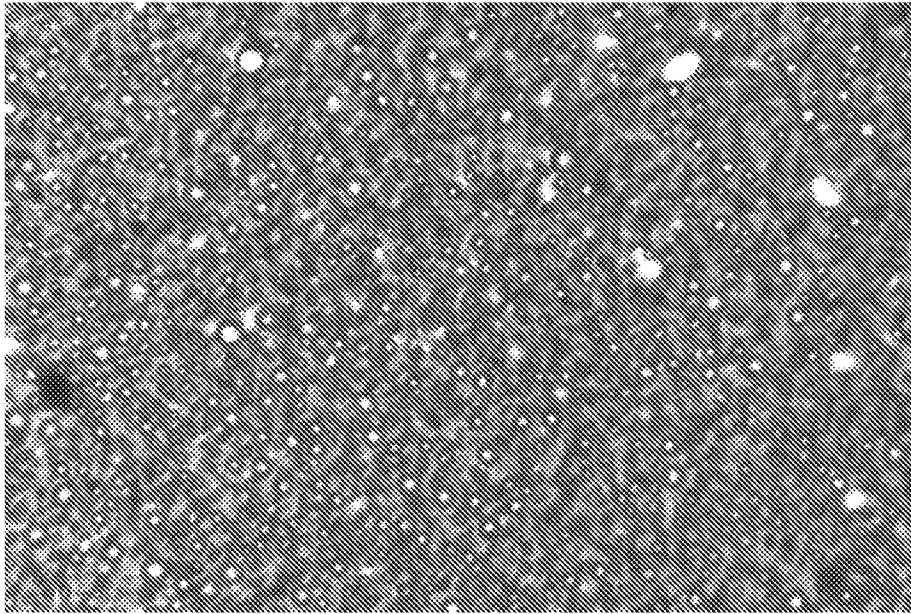
[図2]



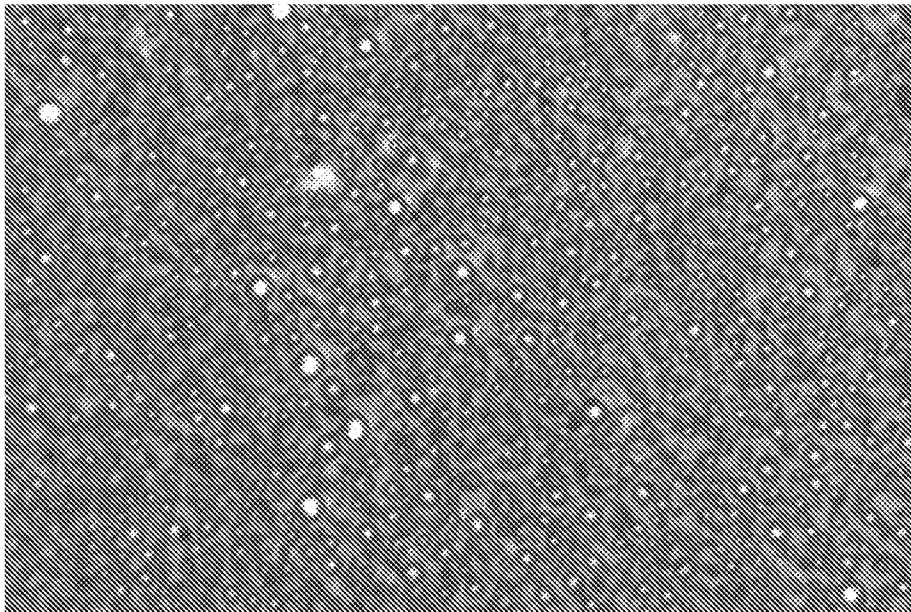
[図3]



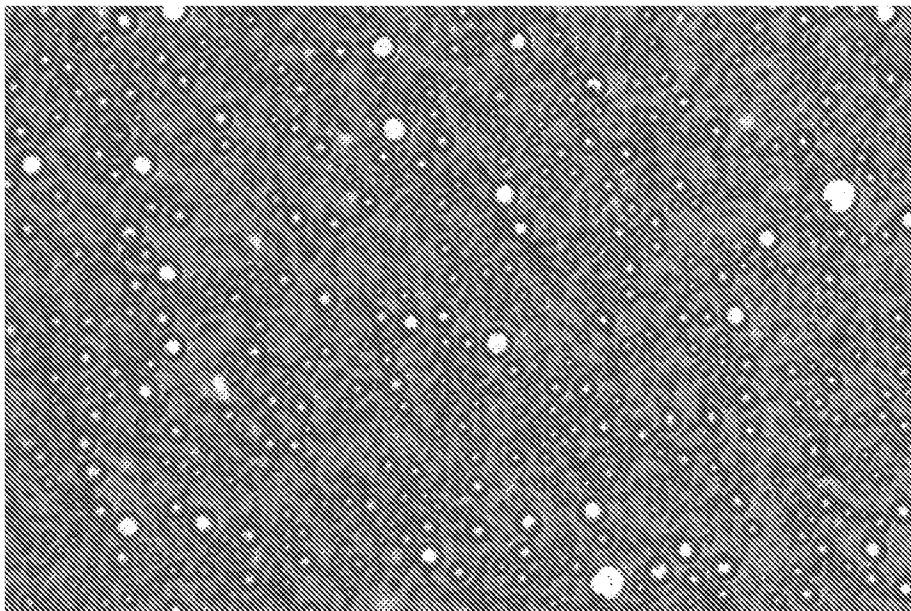
[図4]



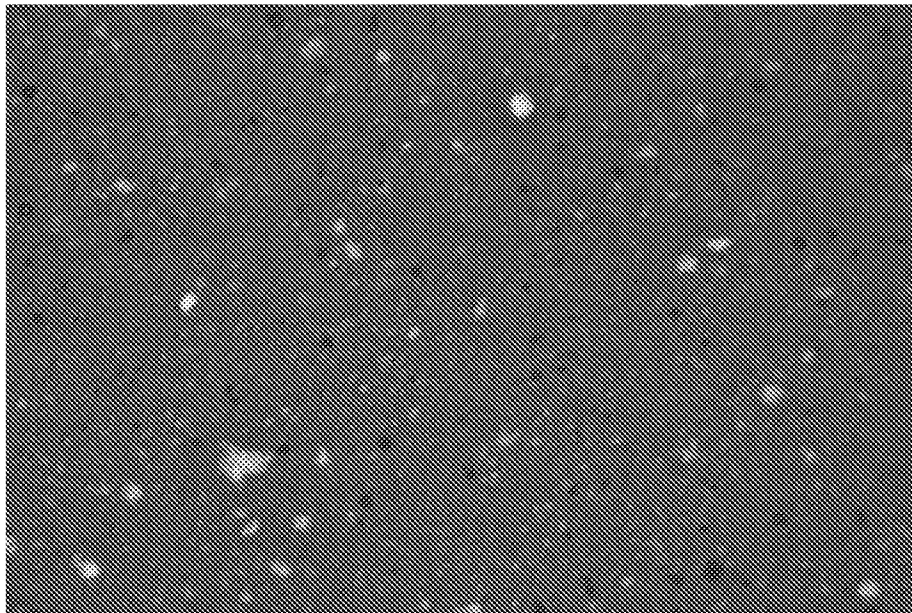
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/001096

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09K3/00 (2006.01) i, C08F136/22 (2006.01) i, C08J3/12 (2006.01) i,
C08J9/32 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C09K3/00, C08F136/22, C08J3/12, C08J9/32

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-003951 A (MATSUMOTO YUSHI-SEIYAKU CO., LTD.) 08 January 2015, claims, examples, paragraph [0029] (Family: none)	1, 2, 5-9
X	WO 2007/046273 A1 (MATSUMOTO YUSHI-SEIYAKU CO., LTD.) 26 April 2007, comparative examples 1, 2 & US 2009/0176098 A1 (Comp. ex) & EP 1947121 A1 & CN 101291958 A & KR 10-2008-0072664 A	1, 5, 6, 9
A	JP 2012-102288 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 31 May 2015, claims, examples (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 March 2019 (19.03.2019)

Date of mailing of the international search report
02 April 2019 (02.04.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/001096

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2017/014064 A1 (MATSUMOTO YUSHI-SEIYAKU CO., LTD.) 26 January 2017, claims, examples & US 2018/0208733 A1 (claims, examples) & CN 107849286 A & KR 10-2018-0034504 A	1-9
A	WO 2014/157188 A1 (SEKISUI PLASTICS CO., LTD.) 02 October 2014, claims, examples & US 2016/0053100 A1 (claims, examples) & EP 2980109 A1 (claims, examples) & CN 105073803 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09K3/00(2006.01)i, C08F136/22(2006.01)i, C08J3/12(2006.01)i, C08J9/32(2006.01)i

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))

Int.Cl. C09K3/00, C08F136/22, C08J3/12, C08J9/32

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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	JP 2015-003951 A (松本油脂製薬株式会社) 2015.01.08, 特許請求の範囲、実施例、[0029] (ファミリーなし)	1, 2, 5-9
X	WO 2007/046273 A1 (松本油脂製薬株式会社) 2007.04.26, 比較例 1、2 & US 2009/0176098 A1 (Comp. ex) & EP 1947121 A1 & CN 101291958 A & KR 10-2008-0072664 A	1, 5, 6, 9
A	JP 2012-102288 A (横浜ゴム株式会社) 2012.05.31, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-9

C欄の続きにも文献が列挙されている。

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矛盾するものではなく、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

19.03.2019

国際調査報告の発送日

02.04.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

緒形 友美

4 V

5280

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 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
A	WO 2017/014064 A1 (松本油脂製薬株式会社) 2017.01.26, 請求の範囲、実施例 & US 2018/0208733 A1 (Claims, examples) & CN 107849286 A & KR 10-2018-0034504 A	1-9
A	WO 2014/157188 A1 (積水化成品工業株式会社) 2014.10.02, 請求の範囲、実施例 & US 2016/0053100 A1 (Claims, examples) & EP 2980109 A1 (Claims, examples) & CN 105073803 A	1-9