(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116648476 A
(43)申请公布日 2023.08.25

(21)申请号 202280008926.8
(22)申请日 2022.08.03
(30)优先权数据
2021-130096 2021.08.06 JP
2022-008513 2022.01.24 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.07.03
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/029818 2022.08.03
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/013682 JA 2023.02.09
(71)申请人 积水化学工业株式会社
地址 日本大阪府
(72)发明人 川上健 松洼龙也 内山裕作
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
专利代理师 王永红
(51)Int.Cl.
C08J 3/22(2006.01)

权利要求书1页 说明书16页

(54)发明名称

热膨胀性微囊、发泡性母料及发泡成形体

(57)摘要

本发明提供能够制造表面均匀且不易发生表面不均、轻量性优异的发泡成形体的热膨胀性微囊。另外，提供使用了该热膨胀性微囊的发泡性母料及发泡成形体。本发明涉及一种热膨胀性微囊，其在壳中内包有作为核剂的挥发性膨胀剂，在使用了激光衍射/散射式粒度分布测定装置的体积换算粒径的筛下累积分布中，在将累积频率10体积%的粒径设为D10、将累积频率50体积%的粒径设为D50、将累积频率99体积%的粒径设为D99的情况下，D10/D50为0.6以上且1.0以下，并且D99/D50为1.0以上且2.0以下。

CN 116648476 A

1.一种热膨胀性微囊,其在壳中内包有作为核剂的挥发性膨胀剂,

在使用了激光衍射/散射式粒度分布测定装置的体积换算粒径的筛下累积分布中,在将累积频率10体积%的粒径设为D10、将累积频率50体积%的粒径设为D50、将累积频率99体积%的粒径设为D99的情况下,

D10/D50为0.6以上且1.0以下,并且D99/D50为1.0以上且2.0以下。

2.根据权利要求1所述的热膨胀性微囊,其中,

D99与D50的体积换算比[$(D99)^3/(D50)^3$]为1.0以上且8.0以下。

3.根据权利要求1或2所述的热膨胀性微囊,其中,

用D99与D10之差除以D50而得到的值[(D99-D10)/D50]为0以上且1.4以下。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的热膨胀性微囊,其中,

D99为15μm以上且80μm以下。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的热膨胀性微囊,其中,

壳包含含有腈系单体的单体组合物的聚合物。

6.根据权利要求1～5中任一项所述的热膨胀性微囊,其中,

壳厚度之比即最小壳厚度/最大壳厚度为0.4以上。

7.一种发泡性母料,其含有权利要求1～6中任一项所述的热膨胀性微囊及热塑性树脂。

8.一种发泡成形体,其使用权利要求1～6中任一项所述的热膨胀性微囊或权利要求7所述的发泡性母料而成。

热膨胀性微囊、发泡性母料及发泡成形体

技术领域

[0001] 本发明涉及热膨胀性微囊、使用了该热膨胀性微囊的发泡性母料及发泡成形体。

背景技术

[0002] 至今为止，出于树脂材料的轻量化、高功能化的目的，进行使用发泡剂使材料发泡的操作，作为这样的发泡剂，一般使用热膨胀性微囊、化学发泡剂。

[0003] 热膨胀性微囊作为外观设计性赋予剂、轻量化剂而被用于广泛的用途，也被利用于以发泡墨液、壁纸为代表的以轻量化为目的的涂料等。

[0004] 作为这样的热膨胀性微囊，在热塑性壳聚合物中内包有在壳聚合物的软化点以下的温度下成为气体状的挥发性膨胀剂的热膨胀性微囊被广为人知。

[0005] 例如，在专利文献1中记载了在外壳内封入有发泡剂的微球中，使微球的平均粒径与发泡剂的量满足规定的关系式。

[0006] 另外，在专利文献2中记载了一种树脂组合物，其含有中空粒子和有机基剂树脂，中空粒子中所含的空气量的体积比例为中空粒子整体的30％以上。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:国际公开第2017/110201号

[0010] 专利文献2:国际公开第2018/012415号

发明内容

[0011] 发明所要解决的问题

[0012] 然而，现有的热膨胀性微囊的发泡后的均匀性成为问题。特别是在薄层的发泡成形体利用热膨胀性微囊的情况下，如果不均匀地发泡，则得到的发泡成形体的表面变得粗糙，发生表面不均，表面性明显受损。

[0013] 另外，在使热膨胀性微囊发泡的工序中，发泡倍率低，发泡倍率存在偏差，因此，在得到的轻量性等功能性方面变差。

[0014] 本发明的目的在于，提供能够制造表面均匀且不易发生表面不均、轻量性优异的发泡成形体的热膨胀性微囊。

[0015] 另外，目的在于，提供使用了该热膨胀性微囊的发泡性母料及发泡成形体。

[0016] 用于解决问题的手段

[0017] 本发明(1)涉及一种热膨胀性微囊，其在壳中内包有作为核剂的挥发性膨胀剂，在使用了激光衍射/散射式粒度分布测定装置的体积换算粒径的筛下累积分布中，在将累积频率10体积％的粒径设为D10、将累积频率50体积％的粒径设为D50、将累积频率99体积％的粒径设为D99的情况下，D10/D50为0.6以上且1.0以下，并且D99/D50为1.0以上且2.0以下。

[0018] 本发明(2)涉及本发明(1)所述的热膨胀性微囊，其中，

[0019] D99与D50的体积换算比[$(D99)^3/(D50)^3$]为1.0以上且8.0以下。

[0020] 本发明(3)涉及本发明(1)或(2)所述的热膨胀性微囊,其中,

[0021] 用D99与D10之差除以D50而得到的值[(D99-D10)/D50]为0以上且1.4以下。

[0022] 本发明(4)涉及本发明(1)～(3)中任一项所述的热膨胀性微囊,其中,

[0023] D99为15μm以上且80μm以下。

[0024] 本发明(5)涉及本发明(1)～(4)中任一项所述的热膨胀性微囊,其中,

[0025] 壳包含含有腈系单体的单体组合物的聚合物。

[0026] 本发明(6)涉及本发明(1)～(5)中任一项所述的热膨胀性微囊,其中,

[0027] 壳厚度之比(最小壳厚度/最大壳厚度)为0.4以上。

[0028] 本发明(7)涉及一种发泡性母料,其含有本发明(1)～(6)中任一项所述的热膨胀性微囊及热塑性树脂。

[0029] 本发明(8)涉及一种发泡成形体,其使用本发明(1)～(6)中任一项所述的热膨胀性微囊或本发明(7)所述的发泡性母料而成。

[0030] 以下,对本发明进行详细叙述。

[0031] 本发明的热膨胀性微囊由壳、和作为核剂而被内包的挥发性膨胀剂构成。

[0032] 优选构成本发明的热膨胀性微囊的壳含有聚合物化合物。

[0033] 上述聚合物化合物优选为含有来自腈系单体的单元的聚合物,优选为含有来自腈系单体的单元、与来自具有羧基的单体和/或(甲基)丙烯酸酯单体的单元的聚合物。

[0034] 另外,上述聚合物化合物优选为含有腈系单体的单体组合物的聚合物,优选为含有腈系单体、与具有羧基的单体和/或(甲基)丙烯酸酯单体的单体组合物的聚合物。

[0035] 上述腈系单体没有特别限定,例如可举出丙烯腈、甲基丙烯腈、α-氯丙烯腈、α-乙氧基丙烯腈、富马腈或它们的混合物等。这些当中,特别优选为丙烯腈及甲基丙烯腈。这些腈系单体可以单独使用,也可以组合2种以上使用。

[0036] 上述单体组合物中的腈系单体的含量的优选的下限为20重量%、优选的上限为99重量%。通过设为20重量%以上,能够提高壳的阻气性,提高发泡倍率。通过设为99重量%以下,能够提高耐热性或者防止黄变。更优选的下限为30重量%、更优选的上限为98重量%。

[0037] 作为上述具有羧基的单体,例如可以使用具有羧基、且碳原子数为3～8的自由基聚合性不饱和羧酸单体。

[0038] 具体例如可举出不饱和二羧酸、其酸酐或不饱和二羧酸的单酯、其衍生物,这些单体可以单独使用,也可以组合2种以上使用。

[0039] 作为上述不饱和二羧酸,可举出丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、巴豆酸、肉桂酸等不饱和一元羧酸、马来酸、衣康酸、富马酸、柠康酸、氯马来酸等。

[0040] 作为上述不饱和二羧酸的单酯,可举出马来酸单甲酯、马来酸单乙酯、马来酸单丁酯、富马酸单甲酯、富马酸单乙酯、衣康酸单甲酯、衣康酸单乙酯、衣康酸单丁酯等。

[0041] 这些当中,特别优选为丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸。

[0042] 上述单体组合物中,上述具有羧基的单体的含量的优选的下限为5重量%、优选的上限为50重量%。通过设为5重量%以上,能够提高最大发泡温度,通过设为50重量%以下,能够提高发泡倍率。更优选的下限为10重量%、更优选的上限为30重量%。

[0043] 作为上述(甲基)丙烯酸酯单体,优选为(甲基)丙烯酸酯,特别优选为甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯等甲基丙烯酸烷基酯类、或甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸异冰片酯等含有脂环、芳香环、杂环的甲基丙烯酸酯类。

[0044] 上述单体组合物中,上述(甲基)丙烯酸酯单体的含量的优选的下限为0.1重量%、优选的上限为25重量%。通过将上述其他单体的含量设为0.1重量%以上,能够提高使用了热膨胀性微囊的组合物的分散性,通过设为25重量%以下,能够提高囊壁的阻气性,改善热膨胀性。上述(甲基)丙烯酸酯单体的含量的更优选的下限为0.3重量%、更优选的上限为22重量%。

[0045] 上述单体组合物优选含有在分子内具有2个以上双键的交联性单体。上述交联性单体具有作为交联剂的作用。通过含有上述交联性单体,能够强化壳的强度,在热膨胀时囊壁不易破裂。

[0046] 作为上述交联性单体,可举出具有2个以上自由基聚合性双键的单体,关于具体例,例如可举出:二乙烯基苯、二(甲基)丙烯酸酯、3官能以上的(甲基)丙烯酸酯等。

[0047] 作为上述二(甲基)丙烯酸酯,例如可举出:乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯等。另外,可举出1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、二羟甲基-三环癸烷二(甲基)丙烯酸酯等。此外,还可以使用重均分子量为200～600的聚乙二醇的二(甲基)丙烯酸酯。

[0048] 作为上述3官能的(甲基)丙烯酸酯,可举出:三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三烯丙基缩甲醛三(甲基)丙烯酸酯等。另外,作为上述4官能以上的(甲基)丙烯酸酯,可举出季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等。

[0049] 这些当中,三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯等3官能性的(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇等的2官能性的(甲基)丙烯酸酯对以丙烯腈为主体的壳比较均匀地实施交联。

[0050] 上述单体组合物中,上述交联性单体的含量的优选的下限为0.1重量%、优选的上限为1.0重量%。通过将上述交联性单体的含量设为0.1重量%以上,能够充分地发挥作为交联剂的效果,通过将上述交联性单体的含量设为1.0重量%以下,能够提高热膨胀性微囊的发泡倍率。上述交联性单体的含量的更优选的下限为0.15重量%、更优选的上限为0.9重量%。

[0051] 上述单体组合物优选含有上述腈系单体、和除了具有羧基的单体、(甲基)丙烯酸酯单体、交联性单体以外的其他单体。通过含有上述其他单体,热膨胀性微囊与热塑性树脂等基体树脂的混和性变得良好,使用了该热膨胀性微囊的发泡成形体具有优异的外观。

[0052] 作为上述其他单体,还可以举出氯乙烯、偏二氯乙烯、乙酸乙烯酯、苯乙烯等乙烯基单体等。这些单体可以单独使用,也可以组合2种以上使用。

[0053] 除了上述腈系单体、具有羧基的单体、(甲基)丙烯酸酯单体、交联性单体、其他单体以外,上述单体组合物还可以含有热固化性树脂。

[0054] 作为上述热固化性树脂,例如可举出:环氧树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、尿素树脂、聚酰亚胺树脂、双马来酰亚胺树脂等。这些当中,优选为环氧树脂、酚醛树脂。

[0055] 作为上述环氧树脂，没有特别限定，例如可举出：双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、苯酚酚醛型环氧树脂、甲酚酚醛型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂等。

[0056] 作为上述酚醛树脂，例如可举出：线型酚醛型酚醛树脂、甲阶酚醛型酚醛树脂、苯醚型(日文：ベンジリックエーテル型)酚醛树脂等。这些当中，优选为线型酚醛型酚醛树脂。

[0057] 上述热固化性树脂优选在1分子中具有2个以上与羧基发生反应的官能团。通过具有2个以上的上述与羧基发生反应的官能团，能够使热固化性树脂的固化性更强固。特别是在上述单体组合物含有具有羧基的单体的情况下，通过加热发泡时的热，羧基与热固化性树脂更强固地键合，能够大幅提高耐热性、耐久性。

[0058] 需要说明的是，上述热固化性树脂优选不具有自由基聚合性的双键。

[0059] 作为上述与羧基发生反应的官能团，例如可举出：缩水甘油基、酚基、羟甲基、氨基等。其中，优选为缩水甘油基。作为上述与羧基发生反应的官能团，可以使用同种官能团，也可以使用2种以上官能团。

[0060] 上述单体组合物中的上述热固化性树脂的含量的优选的下限为0.01重量％、优选的上限为30重量％。

[0061] 通过将上述热固化性树脂的含量设为0.01重量％以上，能够提高加热发泡时的耐压缩性。通过将上述热固化性树脂的含量设为30重量％以下，从而改善壳的阻气性，发泡性提高。更优选的下限为0.1重量％、更优选的上限为15重量％。

[0062] 为了使上述单体进行聚合，在上述单体组合物中添加聚合引发剂。

[0063] 作为上述聚合引发剂，例如可以适当地使用二烷基过氧化物、二酰基过氧化物、过氧化酯、过氧化二碳酸酯、偶氮化合物等。

[0064] 关于具体例，例如可举出：甲基乙基过氧化物、二叔丁基过氧化物、过氧化二异丙基苯等二烷基过氧化物；异丁基过氧化物、过氧化苯甲酰、2,4-二氯过氧化苯甲酰、双(3,5,5-三甲基己酰)过氧化物等二酰基过氧化物等。

[0065] 另外，可举出：叔丁基过氧化特戊酸酯、叔己基过氧化特戊酸酯、叔丁基过氧化新癸酸酯、叔己基过氧化新癸酸酯、1-环己基-1-甲基乙基过氧化新癸酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化新癸酸酯等。

[0066] 另外，可举出：过氧化新癸酸异丙苯酯、(α,α-双-新癸酰过氧化)二异丙基苯等过氧化酯；双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯、二正丙基过氧化二碳酸酯、二异丙基过氧化二碳酸酯等。

[0067] 此外，可举出：二(2-乙基乙基过氧化)二碳酸酯、二甲氧基丁基过氧化二碳酸酯、二(3-甲基-3-甲氧基丁基过氧化)二碳酸酯等过氧化二碳酸酯等。

[0068] 此外，可举出：2,2’-偶氮二异丁腈、2,2’-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2’-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、1,1’-偶氮双(1-环己甲腈)等偶氮化合物等。

[0069] 上述构成壳的聚合物化合物的重均分子量的优选的下限为10万、优选的上限为200万。如果小于10万，则有时壳的强度会降低，如果超过200万，则有时壳的强度会变得过高，发泡倍率会降低。

[0070] 上述壳可以根据需要而进一步含有稳定剂、紫外线吸收剂、抗氧剂、抗静电剂、阻燃剂、硅烷偶联剂、颜料等。

[0071] 本发明的热膨胀性微囊在上述壳中内包有作为核剂的挥发性膨胀剂。上述挥发性膨胀剂是在构成壳的聚合物的软化点以下的温度成为气体状的物质，优选为低沸点有机溶剂。

[0072] 作为上述挥发性膨胀剂(核剂)，例如可举出：碳原子数小于8的烃、碳原子数为8以上的烃、石油醚、氯氟烃、四烷基硅烷等。

[0073] 作为上述碳原子数小于8的烃，可举出乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、正丁烷、异丁烷、丁烯、异丁烯、正戊烷、异戊烷、新戊烷、正己烷、庚烷等。

[0074] 作为上述碳原子数为8以上的烃，可举出异辛烷、辛烷、癸烷、异十二烷、十二烷、十六烷等。

[0075] 作为上述氯氟烃，可举出CCl_3F、CCl_2F_2、$CClF_3$、$CClF_2$-$CClF_2$等。作为上述四烷基硅烷，可举出四甲基硅烷、三甲基乙基硅烷、三甲基异丙基硅烷、三甲基正丙基硅烷等。其中，优选为异丁烷、正丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、及它们的混合物。这些挥发性膨胀剂可以组合2种以上使用。

[0076] 另外，在本发明中，可以将碳原子数小于8的烃、与碳原子数为8以上的烃组合使用。例如，优选将戊烷与异辛烷组合使用。

[0077] 此外，作为挥发性膨胀剂，可以使用通过加热发生热分解而成为气体状的热分解型化合物。

[0078] 另外，在上述热膨胀性微囊中，核剂的含量优选为15～30重量％。通过设为上述范围内，成形时对剪切的耐久性优异，并且能够提高发泡倍率。上述核剂的含量的更优选的下限为18重量％、更优选的上限为24重量％。

[0079] 本发明的热膨胀性微囊的发泡开始温度(Ts)的优选的下限为110℃、优选的上限为250℃。通过设为上述范围内，在注塑成形的情况下，特别是在模具中填满树脂材料后将模具打开至想要发泡的程度的模芯后退发泡成形中，能够防止在模芯后退发泡过程中树脂温度变冷而发泡倍率无法上升的情形。更优选的下限为120℃、更优选的上限为180℃。

[0080] 本发明的热膨胀性微囊的最大发泡温度(Tmax)的优选的下限为130℃、优选的上限为270℃。通过设为上述范围内，能够提高耐热性，在高温区域、成形加工时，能够防止热膨胀性微囊发生破裂、收缩。另外，不会在制造母料颗粒时因剪切而发泡，能够稳定地制造未发泡的母料颗粒。更优选的下限为150℃、进一步优选的下限为160℃、更优选的上限为230℃、进一步优选的上限为225℃。

[0081] 需要说明的是，在本说明书中，最大发泡温度是指，在边从常温起加热热膨胀性微囊边测定其直径时，热膨胀性微囊的直径达到最大时(最大位移量)的温度。

[0082] 需要说明的是，本发明的热膨胀性微囊的最大位移量(Dmax)的优选的下限为300μm、优选的上限为2000μm。如果在上述范围内，则成为适度的发泡倍率，可得到期望的发泡性能。

[0083] 本发明的热膨胀性微囊在使用了激光衍射/散射式粒度分布测定装置的体积换算粒径的筛下累积分布中，在将累积频率10体积％的粒径设为D10、将累积频率50体积％的粒径设为D50、将累积频率99体积％的粒径设为D99的情况下，D10/D50为0.6以上且1.0以下。

[0084] 通过使上述D10/D50为0.6以上，能够降低热膨胀性微囊中所含的微粉的比例，发泡性能够提高。

[0085] 上述D10/D50的优选的下限为0.62、更优选的下限为0.63、进一步优选的下限为0.65，优选的上限为1.0、例如为0.9以下。

[0086] 本发明的热膨胀性微囊在使用了激光衍射/散射式粒度分布测定装置的体积换算粒径的筛下累积分布中，在将累积频率10体积％的粒径设为D10、将累积频率50体积％的粒径设为D50、将累积频率99体积％的粒径设为D99的情况下，D99/D50为1.0以上且2.0以下。

[0087] 上述D99/D50越接近1.0越好，且为2.0以下，由此能够降低热膨胀性微囊中所含的粗大粒子的比例，能够使使用了该热膨胀性微囊的成型品的表面性光滑。

[0088] 上述D99/D50的优选的上限为2.0、更优选的上限为1.9、进一步优选的上限为1.8、进一步更优选的上限为1.75，优选的下限为1.2、例如为1.3以上。

[0089] 上述“D10/D50”及“D99/D50”根据基于累积频率的粒径来计算，作为一般的偏差指标的CV值(标准偏差/平均值)是数值的含义，计算方法不同。

[0090] 另外，上述“D50”是基于累积频率50体积％的粒径，与通常使用的平均粒径(粒子的直径的算术平均值)不同。特别是热膨胀性微囊由于通过悬浮聚合等方法而粒子化，所以一般在“D50”与“平均粒径”之间产生偏差。

[0091] 此外，在本发明中，通过使用“D99”而不是“D90”，而可以作为用于得到本发明的效果的基准使用，而不仅仅是偏差的指标。

[0092] 本发明的热膨胀性微囊在使用了激光衍射/散射式粒度分布测定装置的体积换算粒径的筛下累积分布中，在将累积频率50体积％的粒径设为D50、将累积频率99体积％的粒径设为D99的情况下，D99与D50的体积换算比[$(D99)^3/(D50)^3$]优选为1.0以上。另外，上述D99与D50的体积换算比例如为2以上，优选为8.0以下、更优选为7.5以下、进一步优选为7.0以下。

[0093] 通过使上述$(D99)^3/(D50)^3$为上述上限以下，能够使使用了热膨胀性微囊的成型品的表面性更光滑。

[0094] 本发明的热膨胀性微囊在使用了激光衍射/散射式粒度分布测定装置的体积换算粒径的筛下累积分布中，在将累积频率10体积％的粒径设为D10、将累积频率50体积％的粒径设为D50、将累积频率99体积％的粒径设为D99的情况下，用D99与D10之差除以D50而得到的值[(D99-D10)/D50]为优选为0以上，例如为0.5以上，优选为1.4以下、更优选为1.3以下、进一步优选为1.2以下。

[0095] 通过使上述(D99-D10)/D50为上述上限以下，能够使使用了热膨胀性微囊的成型品的表面性更光滑。

[0096] 本发明的热膨胀性微囊的D10的优选的下限为1.0μm、更优选的下限为5.0μm、进一步优选的下限为8.0μm，优选的上限为40μm、更优选的上限为30μm、进一步优选的上限为25μm。通过使上述D10为上述下限以上，能够使发泡性良好，通过设为上述上限以下，能够使得到的成形体的表面性良好。

[0097] 另外，本发明的热膨胀性微囊的D50的优选的下限为5μm、更优选的下限为8μm、进一步优选的下限为10μm，优选的上限为60μm、更优选的上限为50μm、进一步优选的上限为40μm、进一步更优选的上限为30μm。通过使上述D50为上述下限以上，能够使发泡性良好，通过设为上述上限以下，能够使表面性良好。

[0098] 此外，本发明的热膨胀性微囊的D99的优选的下限为10μm、更优选的下限为15μm、

进一步优选的下限为20μm，优选的上限为80μm、更优选的上限为70μm、进一步优选的上限为60μm。通过使上述D99为上述下限以上，能够使发泡性良好，通过设为上述上限以下，能够使表面性良好。

[0099] 在本发明中，上述“D10”为在使用了激光衍射/散射式粒度分布测定装置的体积换算粒径的筛下累积分布中，从小粒子侧起的分布的累积频率达到10体积％的点的粒径。另外，“D50”为同样地分布的累积频率达到50体积％的点的粒径，“D99”为同样地分布的累积频率达到99体积％的点的粒径。上述D10、D50、D99例如可以使用激光衍射/散射式粒度分布测定装置(堀场制作所公司制、LA-950)来测定。

[0100] 本发明的热膨胀性微囊的壳厚度之比(最小壳厚度/最大壳厚度)的优选的下限为0.3、更优选的下限为0.4、优选的上限为1.0、更优选的上限为0.9。通过设为上述范围内，发泡时由挥发性膨胀剂产生的气体变得不易跑气，发泡性提高。

[0101] 上述壳厚度之比可以通过利用SEM等观察热膨胀性微囊的截面、并计算出最小壳厚度/最大壳厚度来测定。另外，本发明的热膨胀性微囊的中间壳厚[(最大壳厚+最小壳厚)/2]的优选的下限为1μm、更优选的下限为2μm、优选的上限为10μm、更优选的上限为6μm。

[0102] 上述“中间壳厚”可以根据通过“壳厚度之比”测定的“最大壳厚度”及“最小壳厚度”来计算。

[0103] 作为制造本发明的热膨胀性微囊的方法，没有特别限定。例如，可以通过进行如下工序来制造：制备水性介质的工序；使含有单体组合物和挥发性膨胀剂的油性混合液分散于水性介质中的工序，上述单体组合物含有腈系单体、具有羧基的单体、交联性单体、以及除此以外的单体；以及使上述单体进行聚合的工序。

[0104] 在本发明中，除了所使用的原料的组成、添加量以外，通过调整分散工序、聚合工序、分级工序，能够制造“D10/D50”、“D99/D50”、“$[(D99)^3/(D50)^3]$”、“[(D99-D10)/D50]”、“D10”、“D50”、“D99”、“壳厚比”、“中间壳厚”在规定的范围内的热膨胀性微囊。

[0105] 在制造本发明的热膨胀性微囊的情况下，首先进行制备水性介质的工序。关于具体例，例如可通过在聚合反应容器中添加水和分散稳定剂、根据需要使用的辅助稳定剂，从而制备含有分散稳定剂的水性分散介质。另外，根据需要，也可以添加亚硝酸碱金属盐、氯化亚锡、氯化锡、重铬酸钾等。

[0106] 作为上述分散稳定剂，例如可举出：胶体二氧化硅等二氧化硅、磷酸钙、氢氧化镁、氢氧化铝、氢氧化铁、硫酸钡、硫酸钙、硫酸钠、草酸钙、碳酸钙、碳酸钡、碳酸镁等。

[0107] 上述分散稳定剂的添加量没有特别限定，可根据分散稳定剂的种类、微囊的粒径等来适当确定，相对于单体100重量份，优选的下限为0.1重量份、优选的上限为20重量份。

[0108] 作为上述辅助稳定剂，例如可举出：二乙醇胺与脂肪族二羧酸的缩合产物、脲与甲醛的缩合产物。另外，可举出水溶性含氮化合物、聚环氧乙烷、聚乙烯亚胺、四甲基氢氧化铵、明胶、甲基纤维素、聚乙烯醇、磺基琥珀酸二辛酯、脱水山梨糖醇酯、各种乳化剂等

[0109] 作为上述水溶性含氮化合物，例如可举出：聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯亚胺、聚氧乙烯烷基胺、以聚甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、聚丙烯酸二甲基氨基乙酯为代表的聚(甲基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯等。另外，可举出以聚二甲基氨基丙基丙烯酰胺、聚二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺为代表的聚二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺、聚丙烯酰胺、聚阳离子性丙烯酰胺、聚胺砜、聚烯丙基胺等。这些当中，可以适当地使用聚乙烯基吡咯烷酮。

[0110] 另外，作为上述分散稳定剂与辅助稳定剂的组合，没有特别限定，可举出例如：胶体二氧化硅与缩合产物的组合、胶体二氧化硅与水溶性含氮化合物的组合、氢氧化镁或磷酸钙与乳化剂的组合等。这些之中，优选为胶体二氧化硅与缩合产物的组合。

[0111] 进一步地，作为上述缩合产物，优选为二乙醇胺与脂肪族二羧酸的缩合产物，特别优选为二乙醇胺与己二酸的缩合物、二乙醇胺与衣康酸的缩合产物。

[0112] 上述胶体二氧化硅的添加量可根据热膨胀性微囊的粒径来适当确定，相对于油相100重量份，优选的下限为1重量份、优选的上限为10重量份。进一步优选的下限为2重量份、进一步优选的上限为5重量份。另外，关于上述缩合产物或水溶性含氮化合物的量，也可以根据热膨胀性微囊的粒径来适当确定，相对于油相100重量份，优选的下限为0.05重量份、优选的上限为1重量份。

[0113] 除了上述分散稳定剂及辅助稳定剂以外，还可以进一步添加氯化钠、硫酸钠等无机盐。通过添加无机盐，能够得到具有更均匀的粒子形状的热膨胀性微囊。通常相对于单体100重量份，上述无机盐的添加量优选为0～100重量份。

[0114] 含有上述分散稳定剂的水性分散介质通过向去离子水中配合分散稳定剂、辅助稳定剂来制备，此时的水相的pH可根据所使用的分散稳定剂、辅助稳定剂的种类来适当地确定。例如，在使用胶体二氧化硅等二氧化硅作为分散稳定剂的情况下，在酸性介质中进行聚合，为了将水性介质制成酸性，可根据需要添加盐酸等酸而将体系的pH调整至3～4。另一方面，在使用氢氧化镁或磷酸钙的情况下，在碱性介质中使其聚合。

[0115] 接下来，在制造热膨胀性微囊的方法中，进行使含有单体组合物和挥发性膨胀剂的油性混合液分散于水性介质中的工序，所述单体组合物含有腈系单体、具有羧基的单体、交联性单体、以及除此以外的单体。在该工序中，可以分别将单体组合物及挥发性膨胀剂添加于水性分散介质中，在水性分散介质中制备油性混合液，但通常预先将两者混合制成油性混合液，然后添加于水性分散介质中。此时，可以在不同的容器中预先制备油性混合液和水性分散介质，再在另外的容器中边搅拌边进行混合，由此使油性混合液分散于水性分散介质后，再添加至聚合反应容器中。

[0116] 需要说明的是，为了使上述单体聚合，可以使用聚合引发剂，上述聚合引发剂可以预先添加于上述油性混合液中，也可以在将水性分散介质与油性混合液在聚合反应容器中搅拌混合后再添加。

[0117] 为了使上述单体进行聚合，使上述单体组合物中含有聚合引发剂。

[0118] 作为上述聚合引发剂，例如可以适当地使用：二烷基过氧化物、二酰基过氧化物、过氧化酯、过氧化二碳酸酯、偶氮化合物等。关于具体例，例如可举出：甲基乙基过氧化物、二叔丁基过氧化物、过氧化二异丙基苯等二烷基过氧化物；异丁基过氧化物、过氧化苯甲酰、2,4-二氯过氧化苯甲酰、双(3,5,5-三甲基己酰)过氧化物等二酰基过氧化物；叔丁基过氧化特戊酸酯、叔己基过氧化特戊酸酯、叔丁基过氧化新癸酸酯、叔己基过氧化新癸酸酯、1-环己基-1-甲基乙基过氧化新癸酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化新癸酸酯、过氧化新癸酸异丙苯酯、(α,α-双-新癸酰过氧化)二异丙基苯等过氧化酯；双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯、二正丙基过氧化二碳酸酯、二异丙基过氧化二碳酸酯、二(2-乙基乙基过氧化)二碳酸酯、二甲氧基丁基过氧化二碳酸酯、二(3-甲基-3-甲氧基丁基过氧化)二碳酸酯等过氧化二碳酸酯；2,2’-偶氮二异丁腈、2,2’-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2’-偶氮双

(2,4-二甲基戊腈)、1,1'-偶氮双(1-环己甲腈)等偶氮化合物等。

[0119] 在本发明中,为了使丙烯腈优先进行聚合,优选使用叔丁基过氧化特戊酸酯或2,2'-偶氮二异丁腈作为聚合引发剂。由此,与聚甲基丙烯腈相比,能够提高具有高增塑剂耐性的聚丙烯腈的比率。

[0120] 作为使上述油性混合液分散于水性分散介质中的方法,可举出:通过均化器(例如,特殊机化工业公司制)等进行搅拌的方法;从管道混合器、单元块式(日文:エレメントブロック式)静态型分散器(Static mixer)等静态型分散装置通过的方法等。

[0121] 需要说明的是,可以分别将水系分散介质和聚合性混合物供给至上述静态型分散装置,也可以供给经预先混合、搅拌的分散液。

[0122] 特别是在本发明中,在使含有上述单体组合物和挥发性膨胀剂的油性混合液分散于水性介质中的工序中,优选使用单元块式静态型分散器(以下,也简称为块式静态型分散器)使其分散。

[0123] 在以往采用的基于使用搅拌叶片、间歇式高速旋转高剪切型分散器的搅拌混合的悬浮聚合中,在局部变得混合不均匀,存在得到包含粗大粒子的热膨胀性微囊的不良情况。通过使用上述块式静态型分散器,调整孔径尺寸和流速而将得到的液滴进行聚合,由此能够提供粗大粒子和微粉少的热膨胀性微囊。

[0124] 在使用上述块式静态型分散器进行分散的情况下,优选预先将油性混合液和水性分散介质在不同的容器中制备一次分散液,在加压的状态下投入块式静态型分散器中。

[0125] 需要说明的是,上述块式静态型分散器(Static mixer)在两端开口的筒状体内安装有形成了多个孔的多片板状块。另外,形成为多片重叠的结构,使得:在至少一部分的相邻的多片板状的块之间,相邻的板状块的孔的中心互不重合,但至少彼此的开口的一部分相向。

[0126] 在使用上述块式静态型分散器进行分散的情况下,优选除了流量以外,还设定块个数、块中存在的孔的个数(块孔数)、块孔径。

[0127] 使用上述块式静态型分散器时的流量优选为50～200L/min。

[0128] 上述块个数优选为10个以上且20个以下。

[0129] 另外,上述块孔径优选为1mm以上且3mm以下。

[0130] 此外,块孔数优选为65个以上且85个以下。

[0131] 另外,在使用上述均化器进行分散的情况下,转速优选为6000rpm以上且12000rpm以下,更优选为8000rpm以上且10000rpm以下。此外,搅拌时间优选为5分钟以上且60分钟以下,更优选为6分钟以上且25分钟以下。

[0132] 需要说明的是,在使用上述均化器进行分散的情况下,优选与后述的分级工序一并进行。

[0133] 本发明的热膨胀性微囊可以通过进行如下工序来制造:对经过上述工序得到的分散液例如进行加热而使单体聚合。

[0134] 上述聚合温度优选设为50～90℃。需要说明的是,上述聚合温度可以在聚合时设为恒定温度,也可以分多次使其阶段性地上升。

[0135] 另外,优选的是,上述聚合压力用氮气进行加压,为0.5～1.0MPa。需要说明的是,设为上述聚合压力时,优选在之前进行氮气置换或真空操作。

[0136] 对于本发明的热膨胀性微囊而言，可以在进行了上述的工序之后进行分级工序。

[0137] 作为上述分级工序，例如，除了使用振动筛式分级机、电磁振动式分级机、声波式分级机、JIS标准的筛等的筛分级以外，还可以举出干式分级(风力分级)、湿式分级等。

[0138] 上述干式分级(风力分级)是指，利用空气的流动而对粒子进行分级的方法。

[0139] 作为上述风力分级，可举出：将粒子载置于空气的流动中，使其与过滤网进行碰撞而分级为从过滤网的网眼通过的粒子和没有通过的粒子的方法；将粒子载置于旋转气流的流动中，通过利用旋转气流赋予的离心力、与朝向气流的旋转中心的气流的流动的相互作用，而分级为大小两个粒径的组的方法(离心分级)。此外，还可以举出重力分级、惯性分级等。

[0140] 作为用于进行上述风力分级的风力分级机，可使用自由涡流型离心分级机、强制涡流型离心分级机、重力分级机、惯性分级机等。

[0141] 另外，作为上述湿式分级，可举出：重力分级(通过液体中的沉降速度差进行分级)、水力分级(施加与粒子的沉降方向相反方向的水流而进行分级)、离心分级(在离心力场中利用沉降速度差进行分级)等。

[0142] 另外，含有本发明的热膨胀性微囊及热塑性树脂(基础树脂)的发泡性母料也是本发明之一。

[0143] 上述基础树脂中使用的热塑性树脂没有特别限定，可以使用通常的发泡成形中使用的热塑性树脂。作为上述热塑性树脂，具体可举出例如：低密度聚乙烯(LDPE)、聚丙烯(PP)等聚烯烃、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、氯乙烯、聚苯乙烯、热塑性弹性体、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物(EMMA)等。

[0144] 作为上述热塑性弹性体，例如可举出：苯乙烯系热塑性弹性体(简记为SBC。以下，括号内表示简记号)、烯烃系热塑性弹性体(TPO)、烯烃系动态交联弹性体(TPV)、氨基甲酸酯系热塑性弹性体(TPU)、酯系热塑性弹性体(TPEE)、酰胺系热塑性弹性体(TPAE)等。

[0145] 作为上述苯乙烯系热塑性弹性体，例如可举出：苯乙烯-异丁烯嵌段共聚物(SIB)、苯乙烯-异丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIBS)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、苯乙烯-丁二烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBBS)、苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEPS)、苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)、苯乙烯-乙烯/乙烯/丙烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEEPS)等。

[0146] 其中，优选为烯烃系动态交联弹性体(TPV)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)。

[0147] 发泡性母料中的上述热膨胀性微囊的配合量没有特别限定，相对于上述热塑性树脂100重量份的优选的下限为10重量份、优选的上限为90重量份。

[0148] 作为制造上述发泡性母料的方法，没有特别限定，例如可举出如下方法等：使用同向双螺杆挤出机等预先对热塑性树脂等基础树脂、各种添加剂等原材料进行混炼。接下来，加热至规定温度，添加热膨胀性微囊等发泡剂后，进一步进行混炼，利用造粒机将由此得到的混炼物切断成期望的大小，由此制成颗粒形状而制成母料。另外，可以在利用间歇式混炼机对热塑性树脂等基础树脂、热膨胀性微囊等原材料进行混炼后，利用造粒机进行造粒，由此制造颗粒形状的母料。

[0149] 作为上述混炼机，只要是能够进行混炼而不会将热膨胀性微囊破坏的混炼机，就

没有特别限定，例如可举出加压捏合机、班伯里密炼机等。

[0150] 另外，使用本发明的热膨胀性微囊、发泡性母料而成的发泡成形体也是本发明之一。特别是，由于本发明的热膨胀性微囊的表面性优异，所以可得到具有凹凸形状等高外观品质的发泡片，能够适合用于住宅用壁纸等用途。

[0151] 具体而言，对本发明的热膨胀性微囊或含有本发明的热膨胀性微囊的发泡性母料和基体树脂进行混炼并成形，由此得到发泡成形体。

[0152] 作为上述发泡成形体的成形方法，没有特别限定，可举出例如混炼成形、压延成形、挤出成形、注塑成形等。在注塑成形的情况下，工艺没有特别限定，可举出：向模具中加入一部分树脂材料并使其发泡的短射(日文：ショートショート)法、向模具中填满树脂材料后将模具打开至想要发泡的程度的模芯后退法等。

[0153] 另外，作为上述基体树脂，可以使用与上述基础树脂同样的树脂。

[0154] 本发明的热膨胀性微囊、发泡性母料及发泡成形体例如可以以上述形态有利地用于车门内饰、仪表板(仪表盘)等汽车内装材料、保险杠等汽车外装材料、壁纸、木粉塑料等建材用途、鞋底、人造软木等。另外，也可以作为涂料、粘合剂来使用。此外，也可以用于半导体领域中的热剥离带等。

[0155] 发明效果

[0156] 根据本发明，可以得到能够制造表面均匀、且轻量性优异的发泡成形体的热膨胀性微囊。

[0157] 另外，可以得到使用了该热膨胀性微囊的发泡性母料及发泡成形体。

[0158] 此外，在形成厚度0.5mm左右的发泡薄膜的情况下，与发泡性的问题相比，更容易发生表面粗糙的问题，在形成厚度3mm左右的发泡成形体的情况下，与表面粗糙的问题相比，发泡性的问题变得更显著。本发明的热膨胀性微囊能够改善表面粗糙及发泡性的问题这两者，可以不拘于所得到的成形体的厚度来使用。

[0159] 此外，根据本发明，除表面的形状方面的均匀性以外，还可以针对表面的不均进行改善。

具体实施方式

[0160] 以下，举出实施例对本发明的方式更详细地进行说明，但本发明不仅仅限定于这些实施例。

[0161] (组成1[水系分散介质、油性混合物]的制备)

[0162] 将固体成分20重量％的胶体二氧化硅300g、聚乙烯基吡咯烷酮7g、氯化钠600g添加于离子交换水2000g中并混合后，调整至pH3.5，制备水系分散介质。

[0163] 将丙烯腈160g、甲基丙烯腈180g、甲基丙烯酸250g、甲基丙烯酸甲酯160g、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯6g混合，制成均匀溶液的单体组合物。向其中添加2,2’-偶氮二异丁腈10g、正戊烷200g、异辛烷50g，投入高压釜中，进行混合，得到油性混合物。

[0164] (组成2[水系分散介质、油性混合物]的制备)

[0165] 按照表1所示的组成将油性混合物与水系分散介质混合，除此以外，与组成1同样地得到了组成2[水系分散介质、油性混合物]。(表1的单位为g)

[0166] [表1]

[0167]

			组成	
			1	2
油性混合物	单体	丙烯腈	160	525
		甲基丙烯腈	180	210
		甲基丙烯酸甲酯	160	9
		甲基丙烯酸	250	0
		三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯	6	6
	溶剂	正戊烷	200	250
		异辛烷	50	0
	引发剂	偶氮二异丁腈	10	10
水系分散介质	分散剂	去离子水	2000	2000
		胶体二氧化硅(固体成分20重量%)	300	300
		聚乙烯基吡咯烷酮	7	7
		氯化钠	600	600
		盐酸	-	2.5

[0168] (实施例1)

[0169] (热膨胀性微囊的制作)

[0170] 将按照组成1得到的油性混合物投入罐1中,将水系分散介质投入罐2中,将罐1的油性混合物投入罐2中,进行混合,得到一次分散液。

[0171] 使用块式静态型分散器,使得到的一次分散液以流量120L/min通过。将通过后的液体投入高压釜中。需要说明的是,所使用的块式静态型分散器使用了板状块的孔数为70个、孔径2mm的块式静态型分散器。而且,块数设为20个。

[0172] 然后进行氮气置换,在反应温度60℃下反应15小时。反应压力为0.5MPa,搅拌以200rpm进行。

[0173] 此外,将得到的聚合浆料8000L分批供给至压榨脱水装置,进行脱水后,将规定量的清洗水供给至脱水机,进行清洗工序后,使其干燥,得到热膨胀性微囊。

[0174] (发泡性母料及发泡成形体的制作)

[0175] 添加基础树脂(低密度聚乙烯)100重量份、得到的热膨胀性微囊100重量份、润滑剂(硬脂磷酸)10重量份,通过里密炼机以100℃混炼30秒钟并挤出,同时进行颗粒化,得到母料颗粒。

[0176] 将得到的母料颗粒3重量份和烯烃系动态交联弹性体(TPV、三井化学公司制、MILASTOMER 7030BS、密度0.88g/cm^3)100重量份混合,将得到的混合颗粒供给至挤出成形机的料斗,进行熔融混炼,进行挤出成形,得到厚度0.5mm、3mm的厚度不同的板状的发泡成形体。需要说明的是,成形温度设为210℃。

[0177] (实施例2～5、比较例1)

[0178] 在使用了块式静态型分散器的分散中,将流量、块孔径、块数如表2所示地进行变更,除此以外,与实施例1同样地得到了热膨胀性微囊、发泡性母料及发泡成形体。

[0179] (实施例6)

[0180] 将按照组成1得到的油性混合物及水系分散介质投入罐中,使用均化器(PRIMIX公

司制、Homomixer)，在转速10000rpm、搅拌时间10分钟的条件下进行混合。

[0181] 然后进行氮气置换，以反应温度60℃反应15小时。反应压力为0.5MPa，搅拌以200rpm进行。

[0182] 此外，将得到的聚合浆料8000L分批供给至压榨脱水装置，进行脱水后，将规定量的清洗水供给至脱水机，进行清洗工序后，使其干燥。

[0183] 接下来，使用风力分级机(Aishin Nano Technologies公司制、DONASELEC)进行分级工序，除此以外，与实施例1同样地得到了热膨胀性微囊、发泡性母料及发泡成形体。

[0184] (实施例7、比较例2～6)

[0185] 将使用均化器的分散中的转速及搅拌时间、分级工序的有无如表2所示地进行变更，除此以外，与实施例6同样地得到了热膨胀性微囊、发泡性母料及发泡成形体。

[0186] (比较例7)

[0187] 通过使用振动筛式分级机(DALTON公司制、振动筛)进行分级，从而进行分级工序，除此以外，与实施例6同样地得到了热膨胀性微囊、发泡性母料及发泡成形体。

[0188] (比较例10～12)

[0189] 在使用了块式静态型分散器的分散中，将流量、块孔径、块孔数、块数如表2所示地进行变更，除此以外，与实施例1同样地得到了热膨胀性微囊、发泡性母料及发泡成形体。

[0190] (实施例8)

[0191] 使用按照组成2来代替组成1而得到的油性混合物及水系分散介质，除此以外，与实施例1同样地得到了热膨胀性微囊。

[0192] 另外，使用苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS、JSR公司制、TR1600、密度0.96g/cm^3)来代替烯烃系动态交联弹性体，将成形温度设为170℃，除此以外，与实施例1同样地得到了发泡性母料及发泡成形体。

[0193] (实施例9)

[0194] 使用按照组成2来代替组成1而得到的油性混合物及水系分散介质，除此以外，与实施例6同样地得到了热膨胀性微囊。

[0195] 另外，使用苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS、JSR公司制、TR1600、密度0.96g/cm^3)来代替烯烃系动态交联弹性体，将成形温度设为170℃，除此以外，与实施例1同样地得到了发泡性母料及发泡成形体。

[0196] (比较例8)

[0197] 使用按照组成2来代替组成1而得到的油性混合物及水系分散介质，除此以外，与比较例1同样地得到了热膨胀性微囊。

[0198] 另外，使用苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS、JSR公司制、TR1600、密度0.96g/cm^3)来代替烯烃系动态交联弹性体，将成形温度设为170℃，除此以外，与比较例1同样地得到了发泡性母料及发泡成形体。

[0199] (比较例9)

[0200] 使用按照组成2来代替组成1而得到的油性混合物及水系分散介质，除此以外，与比较例7同样地得到了热膨胀性微囊。

[0201] 另外，使用苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS、JSR公司制、TR1600、密度0.96g/cm^3)来代替烯烃系动态交联弹性体，将成形温度设为170℃，除此以外，与比较例7同

样地得到了发泡性母料及发泡成形体。

[0202] (评价方法)

[0203] 通过以下的方法对得到的热膨胀性微囊及发泡成形体的性能进行评价。将结果示于表2。

[0204] (1)热膨胀性微囊的评价

[0205] (1-1)粒径(D10、D50、D99)测定

[0206] 对于得到的热膨胀性微囊,通过使用了激光衍射/散射式粒度分布测定装置(堀场制作所公司制、LA-950)的体积换算粒径的筛下累积分布测定粒径(D10、D50、D99)。另外,根据测定的D10、D50、D99计算出“D10/D50”、“D99/D50”、“$(D99)^3/(D50)^3$”、“(D99-D10)/D50”。

[0207] 另外,与上述操作同样地测定“平均粒径”及“粒度分布的标准偏差”,用“平均粒径”除以“粒度分布的标准偏差”,由此计算出“CV值”。

[0208] (1-2)发泡开始温度及最大发泡温度

[0209] 使用热机械分析装置(TMA)(TMA2940、TA instruments公司制),测定发泡开始温度(Ts)、最大发泡温度(Tmax)。具体而言,将试样25μg加入至直径7mm、深度1mm的铝制容器中,在从上方施加0.1N的力的状态下,以5℃/min的升温速度从80℃加热至250℃,对测定端子的垂直方向上的位移进行测定,将位移开始上升的温度作为发泡开始温度。另外,测定发泡倍率,将发泡倍率达到最大的温度作为最大发泡温度。

[0210] (1-3)壳厚比

[0211] 将得到的热膨胀性微囊包埋于电子显微镜用试样包埋树脂(应研商事公司制、Epok812)中,以60℃×15小时用烘箱进行加热。

[0212] 然后,使用超薄切片机(Leica Microsystems公司制)将固化物切断,通过SEM观察得到的粒子截面,对1个热膨胀性微囊测定壳厚成为最大的10个部位、成为最小的10个部位,计算出各自的平均值之比(最小壳厚度/最大壳厚度)。对10个热膨胀性微囊进行同样的操作,将其平均值作为壳厚比。

[0213] 另外,根据得到的最小壳厚度及最大壳厚度计算出中间壳厚[(最大壳厚+最小壳厚)/2]。

[0214] (2)发泡成形体的评价

[0215] (2-1)表面粗糙度[表面性]

[0216] 通过3D形状测定机(KEYENCE公司制、VR-3000)测量发泡体表面的表面粗糙度(Ra)。

[0217] 另外,将成形体厚度0.5mm的表面性Ra相对于成形体厚度3mm的表面性Ra的变化率作为表面性恶化率。

[0218] (2-2)密度的测定、轻量化率

[0219] 通过基于JIS K-7112A法(水中置换法)的方法对得到的发泡成形体的密度(发泡后密度)进行测定。

[0220] 另外,计算出发泡后密度相对于发泡前密度的比率,作为轻量化率。

[0221] (2-3)成形体表面不均

[0222] 目视观察得到的发泡成形体整体,确认表面不均的有无。将未观察到表面不均的情况评价为“○”,将观察到表面不均的情况评价为“×”。

[0223] 需要说明的是，表面性Ra是对成形体的形状进行局部测定而得到的实测值，与此相对，表面不均是目视观察成形体表面整体并进行评价而得到的结果。

[0224] [表2]

	组成No.	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7	比较例10	比较例11	比较例12	实施例8	实施例9	比较例8	比较例9
		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2
分散工序	分散器种类	块	块	块	块	块	均化器	均化器	块	均化器	均化器	均化器	均化器	均化器	均化器	块	块	块	块	均化器	块	均化器
	块孔数(个)	70	70	70	70	70	-	-	70	-	-	-	-	-	-	50	70	70	70	-	70	-
	块孔径(mm)	2	2	2	2	1	-	-	2	-	-	-	-	-	-	2	4	2	2	-	2	-
	流量(L/min)	120	100	120	150	120	-	-	30	-	-	-	-	-	-	100	120	120	120	-	30	-
	块数(个)	20	20	10	20	20	-	-	20	-	-	-	-	-	-	20	20	6	20	-	20	-
	转速(rpm)	-	-	-	-	-	10000	7000	-	5000	5000	10000	10000	15000	10000	-	-	-	-	10000	-	10000
	搅拌时间(分钟)	-	-	-	-	-	10	60	-	10	10	10	30	10	10	-	-	-	-	10	-	10
	分级工序	-	-	-	-	-	风力	风力	-	-	风力	-	-	-	振动筛	-	-	-	-	风力	-	振动筛
粒径测定	D10	18.8	24.2	17.3	12.4	8.2	10.8	8.9	17.2	20.7	18.2	10.0	7.4	7.9	7.6	18.3	21.1	33	19.1	11.0	17.4	7.5
	D50	25.1	33.6	26.2	16.1	11.2	16.1	14.3	33.6	39.0	33.4	16.5	14.1	12.2	15.3	35.6	33	39	26.7	15.5	35.3	16.1
	D99	38.8	58.9	45.6	24.4	15.8	29.8	26.8	72.4	108.3	72.1	36.5	34.8	26.2	30	81.2	76.2	81.2	43.8	28.8	76.5	32.1
	D10/D50	0.749	0.720	0.660	0.770	0.732	0.671	0.622	0.512	0.531	0.545	0.606	0.525	0.648	0.497	0.514	0.639	0.846	0.715	0.710	0.493	0.466
	D99/D50	1.546	1.753	1.740	1.516	1.411	1.851	1.874	2.155	2.777	2.159	2.212	2.468	2.148	1.961	2.281	2.309	2.082	1.640	1.858	2.167	1.994
	$(D99)^2/(D50)^2$	3.69	5.39	5.27	3.48	2.81	6.34	6.58	10.00	21.41	10.06	10.82	15.03	9.90	7.54	11.87	12.31	9.03	4.41	6.41	10.18	7.93
	(D99-D10)/D50	0.80	1.03	1.08	0.75	0.68	1.18	1.25	1.64	2.25	1.61	1.61	1.94	1.50	1.46	1.77	1.67	1.24	0.93	1.15	1.07	1.53
CV值		19.2	36.5	24.2	15.3	12.5	19.2	19.6	38.1	39.9	30.5	24.1	22.1	19.8	18.2	40.1	36.9	44.5	22.1	23.1	36.8	18.9
中间壳厚[μm]		4.2	5.6	4.4	2.7	1.9	2.7	2.3	5.6	6.5	5.6	2.8	2.4	2.0	2.6	6.0	5.5	6.5	4.5	2.6	5.9	2.7
壳厚度之比		0.92	0.82	0.87	0.76	0.63	0.82	0.38	0.38	0.66	0.35	0.35	0.28	0.33	0.39	0.37	0.47	0.37	0.52	0.63	0.48	0.37
发泡开始温度[Ts]		166	165	163	168	167	166	169	164	163	166	166	167	170	168	167	165	167	126	129	122	128
最大发泡温度[Tmax]		211	215	211	207	208	206	200	213	209	210	210	207	205	208	215	212	208	168	164	170	166
成形体评价(0.5mm厚)	表面性 Ra(μm)	14.69	20.7	16.24	9.04	8.05	11.7	10.8	43.5	66.3	66	34	25.38	20.48	13.2	53.3	52.0	48.0	15.82	8.96	25	12.7
	密度(g/cm³)	0.61	0.48	0.52	0.55	0.58	0.55	0.60	0.64	0.55	0.58	0.63	0.68	0.64	0.67	0.66	0.59	0.58	0.46	0.51	0.54	0.58
	轻量化率	41.9%	45.3%	41.3%	37.3%	33.6%	38.0%	31.8%	27.7%	38.0%	33.6%	28.5%	22.5%	27.7%	23.3%	25.0%	33.0%	34.1%	51.8%	47.0%	43.7%	39.9%
成形体评价(3mm厚)	表面性 Ra(μm)	13.0	18.0	14.0	8.0	7.0	10.1	9.6	32.0	47.0	44.0	25.0	18.0	16.0	11.0	39.3	35.6	32.1	14.0	8.0	20.0	10.0
	密度(g/cm³)	0.55	0.52	0.55	0.59	0.63	0.59	0.62	0.68	0.59	0.63	0.68	0.73	0.68	0.73	0.68	0.59	0.62	0.49	0.55	0.59	0.63
	轻量化率	37.5%	41.2%	37.5%	33.3%	28.6%	33.3%	29.5%	23.1%	33.3%	28.6%	23.1%	16.7%	23.1%	16.7%	23.1%	33.0%	29.5%	48.8%	42.4%	38.8%	34.7%
表面性恶化率(0.5mm厚度Ra/3.0mm厚度Ra)		1.13	1.15	1.16	1.13	1.15	1.16	1.13	1.36	1.41	1.5	1.36	1.41	1.28	1.2	1.36	1.46	1.50	1.13	1.12	1.25	1.27
成形体表面不均		○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○	○	×	×

[0225] 产业上的可利用性

[0226] 根据本发明,可以提供能够制造表面均匀且不易发生表面不均、轻量性优异的发泡成形体的热膨胀性微囊。

[0227] 另外,能够提供使用了该热膨胀性微囊的发泡性母料及发泡成形体。