

(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
2017 年 10 月 12 日(12.10.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/175519 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 3/00 (2006.01) *C08J 9/32* (2006.01)
B01J 13/18 (2006.01) *C08K 9/10* (2006.01)
C08F 220/42 (2006.01) *C08L 33/18* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/007856
- (22) 国際出願日: 2017 年 2 月 28 日(28.02.2017)
- (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 2016-076021 2016 年 4 月 5 日(05.04.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社クレハ(KUREHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 野村 晋太郎(NOMURA, Shintaro); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 石川 勝之(ISHIKAWA, Masayuki); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 栗生 奈緒子(KURIU, Naoko); 〒

1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 遠藤 俊蔵(ENDO, Shunzo); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 鈴木 康弘(SUZUKI, Yasuhiro); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP).

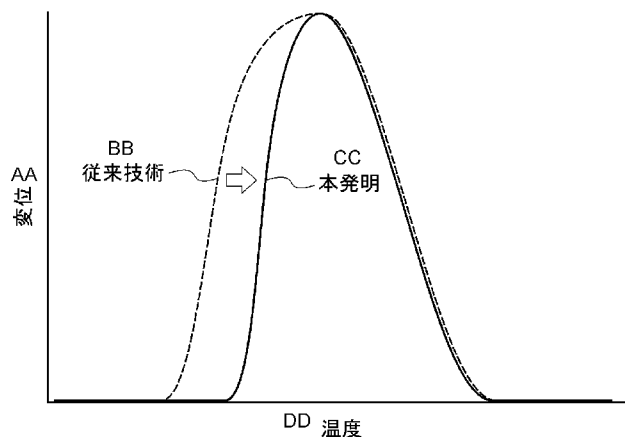
(74) 代理人: 正林 真之, 外(SHOBAYASHI, Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 1-7-12 サビアタワー Tokyo (JP).

(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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: MICROSPHERE, THERMALLY FOAMABLE RESIN COMPOSITION, FOAM MOLDED BODY AND MANUFACTURING METHOD FOR SAME

(54) 発明の名称: マイクロスフェア、熱発泡性樹脂組成物、並びに発泡成形体及びその製造方法



AA Displacement
BB Prior art
CC The present invention
DD Temperature

(57) Abstract: Provided are a microsphere exhibiting sharp foaming behavior while maintaining sufficient foaming performance, a thermally foamable resin composition and foam molded body using the same, and a manufacturing method for the foam molded body. The microsphere according to the present invention includes an outer shell including a polymer and a foaming agent enclosed within the outer shell, and satisfies formula (1): $20 \leq T_s - T_g \leq 75$ (°C). In the formula, T_s (°C) represents the foaming initialization temperature of the microsphere and T_g (°C) represents the glass transition temperature of the polymer.

(57) 要約: 十分な発泡性能を維持しながら、シャープな発泡挙動を示すマイクロスフェア、それを用いた熱発泡性樹脂組成物及び発泡成形体、並びに前記発泡成形体の製造方法を提供する。本発明に係るマイクロスフェアは、重合体を含む外殻と、前記外殻内に封入された発泡剤と、を含み、下記式(1): $20 \leq T_s - T_g \leq 75$ (°C) を満たす。式中、 T_s (°C) は、前記マイクロスフェアの発泡開始温度を表し、 T_g (°C) は、前記重合体のガラス転移温度を表す。

WO 2017/175519 A1



(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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

マイクロスフェア、熱発泡性樹脂組成物、並びに発泡成形体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、マイクロスフェア、熱発泡性樹脂組成物、並びに発泡成形体及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 熱膨張性マイクロカプセルとも呼ばれる「マイクロスフェア」は、揮発性の発泡剤を重合体からなる外殻でマイクロカプセル化したものであって、通常、熱発泡性を有する（「熱発泡性マイクロスフェア」）。マイクロスフェアの製造において、一般には、水系分散媒体中で、重合性単量体と発泡剤を含有する重合性混合物との懸濁重合を進行させると、発泡剤を内包するように外殻（シェル）が形成される。

[0003] この外殻を形成する重合体には、一般に、ガスバリア性が良好な熱可塑性樹脂が用いられる。外殻を形成する重合体は、加熱により軟化する。発泡剤としては、一般に、外殻を形成する重合体の軟化点以下の温度でガス状になる炭化水素等の低沸点化合物が用いられる。

[0004] マイクロスフェアを加熱すると、発泡剤が気化して膨張する力が外殻に働くが、同時に、外殻を形成する重合体の弾性率が急激に減少するため、ある温度を境にして急激な膨張が起きる。この温度は、「発泡開始温度」と呼ばれる。この発泡開始温度以上に加熱されると、前記膨張現象により発泡体粒子（独立気泡体）が形成され、更に加熱されると、発泡剤が薄くなった外殻を透過して内圧が低下し、発泡体粒子が収縮してしまう（ヘタリ現象）。なお、前記膨張現象による体積増加が最大となる温度は、「最大発泡温度」と呼ばれる。

[0005] マイクロスフェアは、その発泡体粒子を形成する前記特性を利用して、

意匠性付与剤、機能性付与剤、軽量化剤等の広範な分野で用いられている。

例えば、合成樹脂（熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂）やゴム等のポリマー材料、塗料、インク等に添加して用いられる。それぞれの用途分野で高性能化が要求されるようになると、マイクロスフェアに対する要求水準も高くなり、例えば、耐熱性等の加工特性の改善が求められる。

[0006] 耐熱性を有し、高温でも使用可能なマイクロスフェアとして、例えば、主成分となる単量体がアクリロニトリル（Ⅰ）であり、カルボキシル基を含有する単量体（ⅠⅠ）、この単量体のカルボキシル基と反応する基を持つ単量体（ⅠⅠⅠ）を重合して得られた共重合体を外殻とし、該共重合体の軟化温度以下の沸点を有する液体を内包するマイクロスフェアが提案されている（特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献１：国際公開第９９／４３７５８号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] ところで、マイクロスフェアには、シャープな発泡挙動を示すことが求められている。ここで、マイクロスフェアがシャープな発泡挙動を示すとは、マイクロスフェアの各粒子が互いに近接した発泡開始温度を有し、発泡温度条件下で一斉に発泡を開始しやすいことを意味する。マイクロスフェアがシャープな発泡挙動を示さないと、マイクロスフェアを発泡させる際に発泡ムラが生じやすく、均一な発泡体が形成されにくい点、及び、低温で予期せぬ発泡が生じる場合があるため、マイクロスフェアを発泡させるよりも前段階の一次加工を行う際の温度幅を狭くする必要が生じる点で不利である。

[0009] 本発明者らによる検討の結果、従来のマイクロスフェアでは、十分な発泡性能及びシャープな発泡挙動の両立が困難であることが判明した。

[0010] 本発明は、上記の課題に鑑みなされたものであって、十分な発泡性能を維持しながら、シャープな発泡挙動を示すマイクロスフェア、それを用いた熱発泡性樹脂組成物及び発泡成形体、並びに前記発泡成形体の製造方法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

[0011] 本発明者らは、マイクロスフェアの発泡開始温度とマイクロスフェアの外殻を形成する重合体のガラス転移温度との差を所定の範囲に調整することにより、上記の課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0012] 本発明の第一の態様は、重合体を含む外殻と、前記外殻内に封入された発泡剤と、を含み、下記式（１）を満たすマイクロスフェアである。

$$20 \leq T_s - T_g \leq 75 \text{ (}^\circ\text{C)} \quad (1)$$

（式中、 T_s （ $^\circ\text{C}$ ）は、前記マイクロスフェアの発泡開始温度を表し、 T_g （ $^\circ\text{C}$ ）は、前記重合体のガラス転移温度を表す。）

[0013] 前記重合体は、メタクリロニトリル由来の構造単位とメタクリル酸由来の構造単位とを主成分として含む共重合体を含有することが好ましい。

[0014] 前記発泡剤は、ヘキサン 75～100 重量％及びその他の発泡剤 0～25 重量％からなることが好ましい。

[0015] 本発明の第二の態様は、前記マイクロスフェアと、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、及び繊維からなる群より選択される少なくとも１種と、を含有する熱発泡性樹脂組成物である。

[0016] 本発明の第三の態様は、前記マイクロスフェアの発泡体粒子と、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、及び繊維からなる群より選択される少なくとも１種と、を含有する発泡成形体である。

[0017] 本発明の第四の態様は、前記マイクロスフェアと、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、及び繊維からなる群より選択される少なくとも１種と、を含有する熱発泡性樹脂組成物からなる未発泡成形体を、前記マイクロスフェアの発泡開始温度以上の温度で加熱する工程を含む、発泡成形体の製造方法であ

る。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、十分な発泡性能を維持しながら、シャープな発泡挙動を示すマイクロスフェア、それを用いた熱発泡性樹脂組成物及び発泡成形体、並びに前記発泡成形体の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]図1は、本発明のマイクロスフェアと従来のマイクロスフェアとの間で発泡挙動を模式的に対比したグラフである。

発明を実施するための形態

[0020] <マイクロスフェア>

本発明のマイクロスフェアは、重合体を含む外殻と、前記外殻内に封入された発泡剤と、を含み、通常、熱発泡性を有する（「熱発泡性マイクロスフェア」）。このような構造を有するマイクロスフェアは、一般に、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも一種の重合性単量体を発泡剤の存在下に懸濁重合することにより製造することができる。

[0021] 本発明のマイクロスフェアは、下記式（1）を満たす。

$$20 \leq T_s - T_g \leq 75 \text{ (}^\circ\text{C)} \quad (1)$$

（式中、 T_s （ $^\circ\text{C}$ ）は、前記マイクロスフェアの発泡開始温度を表し、 T_g （ $^\circ\text{C}$ ）は、前記重合体のガラス転移温度を表す。）

本発明のマイクロスフェアは、 $25 \leq T_s - T_g \leq 65$ （ $^\circ\text{C}$ ）を満たすことが好ましく、 $30 \leq T_s - T_g \leq 55$ （ $^\circ\text{C}$ ）を満たすことがより好ましい。

[0022] 上記式（1）は、温度 T_s において発泡剤が発泡できる蒸気圧に達したときに、外殻がバリア性を保ちつつ十分に柔らかくなっていることを表しており、その結果、加熱温度が T_s 以上となったときにマイクロスフェアが急激に発泡し、シャープな発泡挙動を示す状況を反映していると考えられる。

[0023] 図1は、本発明のマイクロスフェアと従来のマイクロスフェアとの間で発泡挙動を模式的に対比したグラフである。本発明のマイクロスフェア

では、従来のマイクロスフェアと比較して、最大発泡温度 T_{max} はほとんど変化せず、発泡開始温度 T_s が高温側にシフトした結果、発泡挙動がシャープになったことが分かる。

[0024] 本発明のマイクロスフェアにおいて、最大発泡温度 T_{max} と発泡開始温度 T_s との差 $T_{max} - T_s$ は、好ましくは 40°C 以下、より好ましくは 5°C 以上 35°C 以下、更により好ましくは 10°C 以上 30°C 以下である。 $T_{max} - T_s$ が上記範囲内であると、マイクロスフェアの発泡挙動がよりシャープとなりやすい。

[0025] なお、本発明において、ガラス転移温度 T_g としては、ポリマーハンドブック [Polymer Handbook, J. Brandrup, Interscience, 1989] に記載されている値を用いてFOXの式から算出される値を採用する。

[0026] 発泡開始温度は熱機械分析装置（以下、「TMA」という。）によって測定することができる。具体的には、本発明において、発泡開始温度とは、マイクロスフェアをサンプルとして、TMAを用いて、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温し、サンプルが占める部分の高さの変位を連続的に測定した場合に、前記高さの変位が始まった時点の温度をいう。

[0027] 最大発泡温度はTMAによって測定することができる。具体的には、本発明において、最大発泡温度とは、マイクロスフェアをサンプルとして、TMAを用いて、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温し、サンプルが占める部分の高さの変位を連続的に測定した場合に、前記高さの変位が最も大きかった時点の温度をいう。

[0028] (1) ビニル単量体

外殻を形成する重合体としては、例えば、ビニル単量体に由来する構造単位を含む重合体が挙げられ、十分な発泡性能を維持しながら、シャープな発泡挙動を示すマイクロスフェアを得やすいことから、メタクリロニトリル由来の構造単位とメタクリル酸由来の構造単位とを主成分として含む共重合体（以下、「メタクリロニトリル・メタクリル酸共重合体」ともいう。）を

含有することが好ましい。

[0029] メタクリロニトリル・メタクリル酸共重合体は、発泡性、ガスバリア性、耐熱性、及び／又は耐溶剤性等の観点から、その他のビニル単量体由来の構造単位を含んでいてもよい。その他のビニル単量体としては、例えば、アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -エトキシアクリロニトリル、フマロニトリル等の、メタクリロニトリル以外のニトリル単量体；塩化ビニル；塩化ビニリデン；酢酸ビニル；クロロプレン、イソプレン、ブタジエン等の共役ジエン；N-フェニルマレイミド、N-ナフチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、メチルマレイミド等のN-置換マレイミド；アクリル酸、クロトン酸、無水マレイン酸等の、メタクリル酸以外の不飽和酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、ジシクロペンテニルアクリレート等のアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、イソボルニルメタクリレート等のメタクリル酸エステル；スチレン、 α -メチルスチレン、ハロゲン化スチレン等のビニル芳香族化合物が挙げられ、特にメタクリル酸エステルが好ましい。

[0030] メタクリロニトリル・メタクリル酸共重合体において、メタクリロニトリル由来の構造単位とメタクリル酸由来の構造単位との合計に対し、メタクリロニトリル由来の構造単位の含有量は、好ましくは10～90重量%、より好ましくは15～85重量%、更により好ましくは20～80重量%であり、メタクリル酸由来の構造単位の含有量は、好ましくは10～90重量%、より好ましくは15～85重量%、更により好ましくは20～80重量%である。上記含有量が上記範囲内であると、マイクロスフェアの発泡特性を調製しやすい。

[0031] メタクリロニトリル・メタクリル酸共重合体において、本発明の目的を損なうことなく、発泡性、ガスバリア性、耐熱性、及び／又は耐溶剤性等を向上させる観点から、ビニル単量体由来の構造単位全体に対し、メタクリロニトリル由来の構造単位とメタクリル酸由来の構造単位との合計の含有量は、

好ましくは90～100重量%、より好ましくは90～99重量%、更により好ましくは90～98重量%であり、その他のビニル単量体由来の構造単位の含有量は、好ましくは0～10重量%、より好ましくは1～10重量%、更により好ましくは2～10重量%である。

[0032] より具体的には、メタクリロニトリル由来の構造単位とメタクリル酸由来の構造単位との合計に対し、メタクリロニトリル由来の構造単位の含有量が10～90重量%であり、メタクリル酸由来の構造単位の含有量が10～90重量%であり、ビニル単量体由来の構造単位全体に対し、メタクリロニトリル由来の構造単位とメタクリル酸由来の構造単位との合計の含有量が90～100重量%であり、その他のビニル単量体由来の構造単位の含有量が0～10重量%であるメタクリロニトリル・メタクリル酸共重合体が挙げられる。

[0033] 更により具体的には、メタクリロニトリル由来の構造単位とメタクリル酸由来の構造単位との合計に対し、メタクリロニトリル由来の構造単位の含有量が15～85重量%であり、メタクリル酸由来の構造単位の含有量が15～85重量%であり、ビニル単量体由来の構造単位全体に対し、メタクリロニトリル由来の構造単位とメタクリル酸由来の構造単位との合計の含有量が90～98重量%であり、その他のビニル単量体由来の構造単位の含有量が2～10重量%であるメタクリロニトリル・メタクリル酸共重合体が挙げられる。

[0034] なお、黄変防止、不要な水溶性重合物の生成防止等の観点から、外殻を形成する重合体は、アクリロニトリル由来の構造単位を含まないことが好ましい。

[0035] (2) 架橋性単量体

本発明において、高発泡体を得やすいことから、外殻を形成する重合体は、重合性単量体として、架橋性単量体由来の構造単位を含まないことが好ましい。架橋性単量体としては、2つ以上の重合性炭素-炭素二重結合($-C=C-$)を有する多官能性化合物が挙げられる。重合性炭素-炭素二重結合

としては、例えば、ビニル基、メタクリル基、アクリル基、及びアリル基が挙げられる。2つ以上の重合性炭素－炭素二重結合は、それぞれ同一でも又は相異なってもよい。

[0036] (3) 発泡剤

発泡剤は、加熱により気体となる物質である。発泡剤としては、発泡開始温度に応じた沸点を有する炭化水素等を用いることができ、例えば、メタン、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、イソヘキサン、*n*－ヘプタン、イソヘプタン、*n*－オクタン、イソオクタン、*n*－ノナン、イソノナン、*n*－デカン、イソデカン、*n*－ドデカン、イソドデカン、石油エーテル、イソパラフィン混合物等の炭化水素、及びその異性体混合物； CCl_3F 、 CCl_2F_2 、 CClF_3 、 $\text{CClF}_2\text{---CClF}_2$ 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。発泡剤は、単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。これらの中でも、十分な発泡性能が発揮されることから、*n*－ヘキサンが好ましい。また、所望により、加熱により熱分解して気体となる化合物を使用してもよい。

[0037] 前記発泡剤は、十分な発泡性能とシャープな発泡挙動との両立の観点から、ヘキサン75～100重量%及びその他の発泡剤0～15重量%からなることが好ましく、ヘキサン80～100重量%及びその他の発泡剤0～20重量%からなることがより好ましい。その他の発泡剤としては、上記で具体的に例示した、*n*－ヘキサン以外の発泡剤が挙げられ、十分な発泡性能とシャープな発泡挙動との両立の観点から、イソオクタンが好ましい。

[0038] マイクロスフェアー中に封入される発泡剤の割合は、外殻を形成する重合体100重量部に対し、好ましくは5～50重量部、より好ましくは15～40重量部、更により好ましくは20～30重量部である。したがって、重合性単量体と発泡剤の使用割合は、重合後に外殻重合体と発泡剤とが上記割

合となるように調節することが望ましい。発泡剤の割合が上記範囲内であると、発泡倍率が不十分となりにくい点、及び、外殻の厚みが薄くなりすぎず、加工時に加熱下での剪断力を受けて早期発泡や外殻の破裂を起こすことが抑制されやすい点で好ましい。

[0039] (4) マイクロスフェアの製造方法

本発明のマイクロスフェアの製造方法は、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも一種の重合性単量体を発泡剤の存在下に懸濁重合する方法により製造することができる。より具体的な製造方法としては、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。

[0040] (5) マイクロスフェア

本発明のマイクロスフェアの平均粒径は、特に限定されず、好ましくは $1 \sim 200 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $3 \sim 150 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $5 \sim 100 \mu\text{m}$ である。マイクロスフェアの平均粒径が上記範囲内であると、発泡性が十分となりやすい点；美しい外観が要求される分野では、表面の平滑性が損なわれにくい点；及び加工時の剪断力に対する抵抗性が不十分となりにくい点で好ましい。

[0041] <熱発泡性樹脂組成物及びその製造方法>

本発明に係る熱発泡性樹脂組成物は、前記マイクロスフェアと、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、及び繊維からなる群より選択される少なくとも１種と、を含有する。熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、及び繊維の各々は、単独で、又は２種以上を組み合わせ使用することができる。前記熱発泡性樹脂組成物において、マイクロスフェアの含有量は、前記熱可塑性樹脂、前記熱硬化性樹脂、及び前記繊維からなる群より選択される少なくとも１種 100 重量部に対し、好ましくは $10 \sim 70$ 重量部、より好ましくは $20 \sim 60$ 重量部、更により好ましくは $30 \sim 50$ 重量部である。マイクロスフェアの含有量が上記範囲内であると、良好な発泡状態を有する発泡成形体を得やすい。

[0042] 熱可塑性樹脂としては、特に限定されず、例えば、ポリ塩化ビニル（P V

C)、ポリプロピレン (P P)、エチレン酢酸ビニル共重合体 (E V A)、熱可塑性エラストマー (T P E)、エチレン・メタクリル酸メチル共重合物 (E M M A)、エチレン・ α -オレフィン共重合体 (L L D P E)、低密度ポリエチレン (L D P E) 等が挙げられる。また、熱硬化性樹脂としては、エチレン・プロピレン・ジエンゴム (E P D M)、シリコンゴム、エポキシ樹脂等が挙げられる。繊維としては、特に限定されず、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、パルプ繊維、合成繊維等が挙げられる。

[0043] 本発明に係る、熱発泡性樹脂組成物の製造方法は、前記マイクロスフェアの発泡開始温度未満の温度で、前記マイクロスフェアと熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、及び繊維からなる群より選択される少なくとも 1 種とを混練し熱処理する工程を含む。前記混練及び熱処理の方法としては、特に限定されず、例えば、押出し等が挙げられる。押出しの具体例としては、前記熱可塑性樹脂、前記熱硬化性樹脂、及び繊維からなる群より選択される少なくとも 1 種に未熱処理の前記マイクロスフェアを配合し、このマイクロスフェアの発泡開始温度未満の温度で押出加工によりペレットを作成する方法が挙げられる。

[0044] <発泡成形体及びその製造方法>

本発明に係る発泡成形体は、前記マイクロスフェアの発泡体粒子と、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、及び繊維からなる群より選択される少なくとも 1 種と、を含有する。前記発泡体粒子は、マイクロスフェアを発泡開始温度以上の温度に加熱することにより、マイクロスフェアが膨脹して形成される気泡体であり、通常、独立気泡体である。熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、及び繊維の各々としては、上記で具体的に例示したものが挙げられる。

[0045] 本発明に係る発泡成形体は、前記マイクロスフェアを用いた発泡成形により、軽量化が図られ、必要に応じ意匠性が施されている。発泡成形体の形状は、特に限定されず、シート状、棒状、パイプ状、ブロック状、及びその他の任意の形状のいずれであってもよい。上記発泡成形体は、発泡成形による軽量化が図られるとともに防音効果や断熱効果に優れるので、自動車用樹

脂成形品として好適に使用することができる。

[0046] 本発明に係る、発泡成形体の製造方法は、前記マイクロスフェアと、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、及び繊維からなる群より選択される少なくとも1種と、を含有する熱発泡性樹脂組成物からなる未発泡成形体を、前記マイクロスフェアの発泡開始温度以上の温度で加熱する工程を含む。ここで、前記熱発泡性樹脂組成物は、例えば、上述の方法により製造することができる。また、前記熱発泡性樹脂組成物におけるマイクロスフェアの含有量としては、上述の範囲を採用することができる。

[0047] マイクロスフェアの発泡開始温度は、マイクロスフェアを発泡開始温度未満の温度で加熱することで、低下する場合がある。よって、本発明に係る、発泡成形体の製造方法において、マイクロスフェアの発泡開始温度は、前記熱発泡性樹脂組成物を製造する際に熱処理を行っている場合は、その熱処理後のマイクロスフェアの発泡開始温度をいう。

実施例

[0048] 以下、実施例を示して本発明を更に具体的に説明するが、本発明の範囲は、これらの実施例に限定されるものではない。

[0049] [発泡挙動の測定]

実施例又は比較例におけるマイクロスフェアの発泡開始温度及び最大発泡温度を測定した。具体的には、容器にサンプル0.5mgを入れて、TMA（型番「TMA/SDTA840」、メトラ・トレード株式会社製）を用いて、昇温速度5℃/分で昇温し、サンプルが占める部分の高さの変位を連続的に測定した。そして、前記高さの変位が始まった時点の温度を未熱処理の発泡開始温度（ T_s ）とし、前記高さの変位が最も大きかった時点の温度を最大発泡温度（ T_{max} ）とした。以下、前記高さの変位が最も大きかった時点の前記高さの変位を「最大変位」という。

[0050] マイクロスフェアが十分に発泡したか否かを以下の評価基準で判定した。結果を表1に示す。

○：TMAで測定した最大変位が500 μ m以上である場合、発泡性能が

十分であると判定する。

×：TMAで測定した最大変位が500 μ m未満である場合、発泡性能が不十分であると判定する。

[0051] 発泡挙動がシャープであるか否かを以下の評価基準で判定した。結果を表1に示す。

○：T_{max} - T_sが40℃以下である場合、発泡挙動がシャープであると判定する。

×：T_{max} - T_sが40℃超である場合、発泡挙動がブロードであると判定する。

[0052] [実施例1]

(1) 水系分散媒体の調製

20重量%コロイダルシリカ32.5g、50重量%ジエタノールアミン-アジピン酸縮合生成物（酸価=78mg KOH/g）1.3g、亜硝酸ナトリウム0.48g、塩化ナトリウム89g及び水283gを混合して、水系分散媒体を調製した。この水系分散媒体に5重量%の塩酸水溶液を加えて、pHを3.5に調整した。

[0053] (2) 重合性混合物の調製

表1に示す重量（g）のメタクリロニトリル（MAN）、メタクリル酸（MAA）、メチルアクリレート（MA）、イソペンタン、イソオクタン、n-ヘキサン、及びイソドデカン並びに2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル1.0gを混合して、重合性単量体混合物を調製した。

[0054] (3) 懸濁重合

前記で調製した水系分散媒体と重合性混合物とを、ホモジナイザーで攪拌混合して、水系分散媒体中に重合性単量体混合物の微小な液滴を形成した。この重合性混合物の微小な液滴を含有する水系分散媒体を、攪拌機付きの重合缶（1.5L）に仕込み、温水バスを用いて60℃で9時間、更に70℃で16時間加熱して反応させた。重合開始から8時間が経過した時点で、pH 3.5の塩酸水溶液2.0gに重合可能な反応基を有するシランカップリン

グ剤である３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン０．０５ｇを溶解させ重合缶（重合反応系）中に添加した。重合後、生成したマイクロスフェアを含有するスラリーを濾過・水洗し、乾燥して、平均粒径２０μmのマイクロスフェアを得た。

[0055] （４）発泡挙動の評価

得られたマイクロスフェアについて、発泡開始温度 T_s 及び最大発泡温度 T_{max} をＴＭＡで評価した。なお、マイクロスフェアの外殻を形成する重合体のガラス転移温度 T_g は、ポリマーハンドブック〔Polymer HandBook, J. Brandrup, Interscience, 1989〕に記載されている値を用いてFOXの式から算出した。

[0056] [表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
重合性単量体									
MAN	75	65	75	85	75	55	65	75	55
MAA	23	33	23	13	23	43	33	23	43
MA	2	2	2	2	2	2	2	2	2
発泡剤									
イソペンタン	0	0	0	0	0	25	25	30	0
イソオクタン	0	0	5	25	25	0	0	0	0
ヘキサン	25	25	20	0	0	0	0	0	0
イソドデカン	0	0	0	0	0	0	0	0	30
T_g	137	146	137	128	137	156	146	137	156
T_s (°C)	182	182	188	227	214	173	158	142	245
T_{max} (°C)	194	210	197	229	230	223	215	198	271
$T_{max}-T_s$	12	28	9	2	16	50	57	56	26
T_s-T_g	45	36	51	99	77	17	12	5	89
最大変位 (μm)	1317	1450	1073	217	348	2207	1258	2505	94
発泡性能	○	○	○	×	×	○	○	○	×
発泡挙動	○	○	○	○	○	×	×	×	○

[0057] 表１から明らかな通り、本発明に係るマイクロスフェアは、十分な発泡性能を維持しながら、シャープな発泡挙動を示すことが分かる。

請求の範囲

[請求項1] 重合体を含む外殻と、前記外殻内に封入された発泡剤と、を含み、下記式（１）を満たすマイクロスフェア。

$$20 \leq T_s - T_g \leq 75 \text{ (}^\circ\text{C)} \quad (1)$$

（式中、 T_s （ $^\circ\text{C}$ ）は、前記マイクロスフェアの発泡開始温度を表し、 T_g （ $^\circ\text{C}$ ）は、前記重合体のガラス転移温度を表す。）

[請求項2] 前記重合体は、メタクリロニトリル由来の構造単位とメタクリル酸由来の構造単位とを主成分として含む共重合体を含有する請求項１に記載のマイクロスフェア。

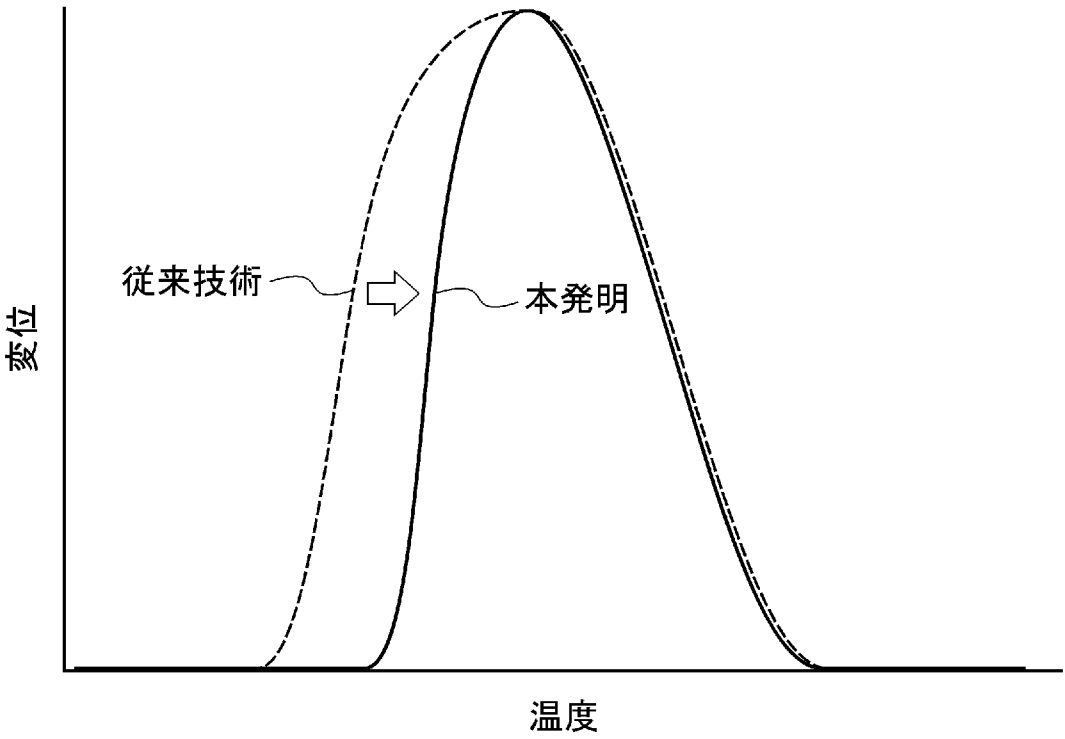
[請求項3] 前記発泡剤は、ヘキサン 75～100重量％及びその他の発泡剤 0～25重量％からなる請求項１又は２に記載のマイクロスフェア。

[請求項4] 請求項１～３のいずれか１項に記載のマイクロスフェアと、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、及び繊維からなる群より選択される少なくとも１種と、を含有する熱発泡性樹脂組成物。

[請求項5] 請求項１～３のいずれか１項に記載のマイクロスフェアの発泡体粒子と、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、及び繊維からなる群より選択される少なくとも１種と、を含有する発泡成形体。

[請求項6] 請求項１～３のいずれか１項に記載のマイクロスフェアと、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、及び繊維からなる群より選択される少なくとも１種と、を含有する熱発泡性樹脂組成物からなる未発泡成形体を、前記マイクロスフェアの発泡開始温度以上の温度で加熱する工程を含む、発泡成形体の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/007856

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K3/00(2006.01)i, B01J13/18(2006.01)i, C08F220/42(2006.01)i, C08J9/32(2006.01)i, C08K9/10(2006.01)i, C08L33/18(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)

C09K3/00, B01J13/02-22, C08F220/42, C08J9/32, C08K9/10, C08L33/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 2006-2133 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 05 January 2006 (05.01.2006), examples 1 to 4 & JP 2006-2134 A & JP 2012-179604 A & JP 2012-210626 A	1-6
X	JP 2015-129290 A (Matsumoto Yushi-Seiyaku Co., Ltd.), 16 July 2015 (16.07.2015), examples 1 to 5 & JP 2012-122025 A	1-2, 4-6

☒ 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
26 April 2017 (26.04.17)

Date of mailing of the international search report
16 May 2017 (16.05.17)

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/JP2017/007856

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007/072769 A1 (Kureha Corp.), 28 June 2007 (28.06.2007), claims; paragraphs [0005], [0028]; examples 4, 14, 26, 27, 31 to 35 & JP 2014-80616 A & US 2009/0292031 A1 & US 2014/0243438 A1 & EP 1964903 A1 & KR 10-2008-0084938 A & CN 101341227 A & KR 10-2014-0025615 A	1-6
X	JP 2013-234255 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 21 November 2013 (21.11.2013), claims; paragraph [0035]; examples 2 to 4 (Family: none)	1-6
X	WO 2006/030946 A1 (Kureha Corp.), 23 March 2006 (23.03.2006), examples 1 to 3 & JP 4945243 B2 & US 2007/0219281 A1 examples 1 to 3 & EP 1811007 A1 & DE 602005020342 D & CN 101014679 A & AT 462773 T	1-2, 4-6

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, B01J13/18(2006.01)i, C08F220/42(2006.01)i, C08J9/32(2006.01)i, C08K9/10(2006.01)i, C08L33/18(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, B01J13/02-22, C08F220/42, C08J9/32, C08K9/10, C08L33/18

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 2006-2133 A（積水化学工業株式会社）2006.01.05, 実施例1～4 & JP 2006-2134 A & JP 2012-179604 A & JP 2012-210626 A	1-6
X	JP 2015-129290 A（松本油脂製菓株式会社）2015.07.16, 実施例1～5 & JP 2012-122025 A	1-2, 4-6

☑ 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

26.04.2017

国際調査報告の発送日

16.05.2017

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）

吉岡 沙織

4Z

3646

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

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
X	WO 2007/072769 A1 (株式会社クレハ) 2007. 06. 28, 請求の範囲、 段落[0005]、[0028]、実施例4、14、26、27、31～35 & JP 2014-80616 A & US 2009/0292031 A1 & US 2014/0243438 A1 & EP 1964903 A1 & KR 10-2008-0084938 A & CN 101341227 A & KR 10-2014-0025615 A	1-6
X	JP 2013-234255 A (積水化学工業株式会社) 2013. 11. 21, 特許請求の範囲、段落[0035]、実施例2～4 (ファミリーなし)	1-6
X	WO 2006/030946 A1 (株式会社クレハ) 2006. 03. 23, 実施例1～3 & JP 4945243 B2 & US 2007/0219281 A1、実施例1～3 & EP 1811007 A1 & DE 602005020342 D & CN 101014679 A & AT 462773 T	1-2, 4-6