



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0050965
(43) 공개일자 2020년05월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 9/16 (2006.01) B01J 13/18 (2006.01)
C08F 220/28 (2006.01) C08F 220/56 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 9/16 (2013.01)
B01J 13/18 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7006221
(22) 출원일자(국제) 2018년09월05일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년03월02일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/032835
(87) 국제공개번호 WO 2019/049881
국제공개일자 2019년03월14일
(30) 우선권주장
JP-P-2017-170741 2017년09월06일 일본(JP)

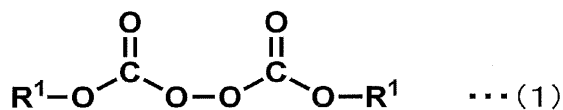
(71) 출원인
니치유 가부시킴가이샤
일본국 도쿄도 시부야구 에비스 4초메 20반 3고
(72) 발명자
하야시 마사키
일본 아이치현 지타군 다케토요초 아자니시몬 82
반치 니치유 가부시킴가이샤 나이
고토 게이치
일본 아이치현 지타군 다케토요초 아자니시몬 82
반치 니치유 가부시킴가이샤 나이
이토야마 료스케
일본 아이치현 지타군 다케토요초 아자니시몬 82
반치 니치유 가부시킴가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 열팽창성 마이크로 캡슐, 그 제조 방법, 및 발포 성형품

(57) 요약

코어 및 셸을 포함하는 코어셸형 구조를 갖는 열팽창성 마이크로 캡슐로서, 상기 코어는, 휘발성 물질을 함유하고, 상기 셸은, 중합체를 함유하고, 상기 중합체는, 단량체 혼합물과 일반식 (1) :



(식 (1) 중, R¹ 은 각각 독립적으로, 탄소수가 2 내지 12 의 불포화 탄화수소기이고, 당해 불포화 탄화수소기는 -CO-O-, -O-CO-, 및 -O- 중 어느 하나 이상에서 중단되어도 된다) 로 나타내는 유기 과산화물을 반응하여 얻어지는 중합체인 열팽창성 마이크로 캡슐. 본 발명의 열팽창성 마이크로 캡슐은, 폭넓은 온도역에 있어서 주저앉음 현상을 억제할 수 있는, 우수한 내열성과 높은 발포 배율을 갖는다.

(52) CPC특허분류

C08F 220/282 (2020.02)

C08F 220/285 (2020.02)

C08F 220/56 (2013.01)

명세서

청구범위

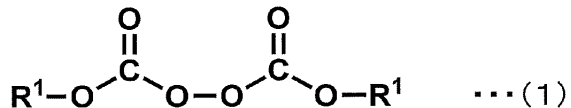
청구항 1

코어 및 셸을 포함하는 코어셸형 구조를 갖는 열팽창성 마이크로 캡슐로서,

상기 코어는, 휘발성 물질을 함유하고,

상기 셸은, 중합체를 함유하고,

상기 중합체는, 단량체 혼합물과 일반식 (1) :

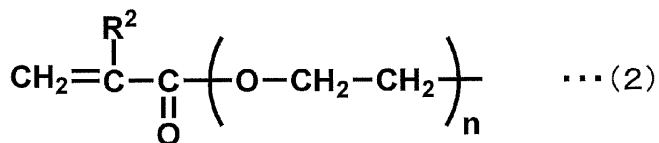


(식 (1) 중, R^1 은 각각 독립적으로, 탄소수가 2 내지 12 의 불포화 탄화수소기이고, 당해 불포화 탄화수소기는 $-CO-O-$, $-O-CO-$, 및 $-O-$ 중 어느 하나 이상에서 중단되어도 된다) 로 나타내는 유기 과산화물을 반응하여 얻어지는 중합체인 것을 특징으로 하는 열팽창성 마이크로 캡슐.

청구항 2

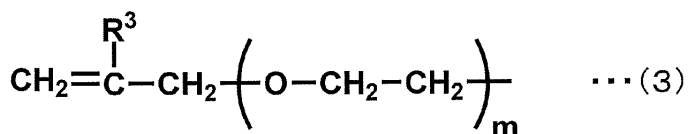
제 1 항에 있어서,

상기 일반식 (1) 중, R^1 이 일반식 (2) :



(식 (2) 중, R^2 는 수소 또는 메틸기를 나타내고, n 은 1 내지 2 의 정수를 나타낸다) 로 나타내는 중합성기, 및

일반식 (3) :



(식 (3) 중, R^3 은 수소 또는 메틸기를 나타내고, m 은 0 내지 2 의 정수를 나타낸다) 으로 나타내는 중합성기 중 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 열팽창성 마이크로 캡슐.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 단량체 혼합물은, 니트릴계 모노머를 포함하고,

상기 단량체 혼합물 중, 상기 니트릴계 모노머의 비율이, 25 질량% 이상 100 질량% 이하인 것을 특징으로 하는 열팽창성 마이크로 캡슐.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 단량체 혼합물이, 추가로 카르복실기를 갖는 모노머, (메트)아크릴아미드계 모노머, 알킬(메트)아크릴레이

트, (메트)아크릴산과 지환족 알코올의 에스테르 화합물, 아릴(메트)아크릴레이트, 스티렌계 모노머, 비닐에스테르계 모노머, 및 할로겐화비닐계 모노머로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 열팽창성 마이크로 캡슐.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 열팽창성 마이크로 캡슐의 제조 방법으로서,

적어도, 상기 단량체 혼합물, 상기 일반식 (1) 로 나타내는 유기 과산화물, 및 상기 휘발성 물질을 함유하는 유성 혼합액을, 수성 분산 매체에 분산시켜 분산액을 얻는 공정과,

얻어진 분산액 중에서, 상기 단량체 혼합물과 상기 일반식 (1) 로 나타내는 유기 과산화물을 반응시켜, 단량체 혼합물을 중합시키는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 열팽창성 마이크로 캡슐의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 열팽창성 마이크로 캡슐을 사용하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 발포 성형품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 열팽창성 마이크로 캡슐, 그 제조 방법, 및 발포 성형품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수지의 경량화나 기능성, 의장성의 부여를 위하여, 화학 발포제나 물리 발포제를 사용한 각종 발포 성형이 실시되고 있는데, 도료 등의 박막이나, 가스 누출이 일어나기 쉬운 소재, 고품질의 외관 등이 요구되는 소재 등의 발포에, 열팽창성 마이크로 캡슐이 발포제로서 사용되고 있다.

[0003] 열팽창성 마이크로 캡슐은, 중합체로 형성된 셸과, 가열에 의해 기화되는 휘발성 물질이 내포된 코어로 이루어지는 코어셸형 구조를 갖는 마이크로 캡슐로, 열팽창성 미소구, 열발포성 마이크로스페어 등으로도 불리고 있다. 열팽창성 마이크로 캡슐은, 수성 분산 매체 중에서, 단량체 혼합물, 휘발성 물질 및 중합 개시제를 함유하는 유성 혼합 액체를, 현탁 중합함으로써 제조할 수 있는 것이, 예를 들어, 특허문헌 1 에 개시되어 있다.

[0004] 셸을 형성하는 중합체로는, 예를 들어, 가스 배리어성이 양호한 열가소성 수지가 이용되고 있다. 또, 휘발성 물질로는, 예를 들어, 중합체의 연화점 이하의 온도에서 기화되는 탄화수소 등이 사용된다. 열팽창성 마이크로 캡슐이 가열되면, 중합체의 연화와 동시에, 내포된 휘발성 물질의 기화에 따른 내압의 상승에 의해 셸이 연신되어, 열팽창성 마이크로 캡슐의 팽창 (발포) 이 시작된다. 그리고, 가열이 계속되면, 발포 배율은 더욱 커진다. 이 시점에서 냉각시킨 경우, 셸이 연신된 상태로 고화되어, 팽창 입자 (중공 입자) 가 형성된다. 한편, 추가로 가열을 계속한 경우, 셸의 박막화와 함께, 기화된 휘발성 물질이 셸의 박막부나 파단부로부터 빠져 나가, 마이크로 캡슐이 수축되어 버린다 (이하, 주저앉음 현상이라고도 부른다).

[0005] 이 주저앉음 현상은, 팽창에 의해 연신된 셸의, 가스 배리어성, 내열성, 강도의 부족에 기초하는 현상이다. 주저앉음 현상을 저감시키기 위해서, 예를 들어, 특허문헌 2 에는, 단량체 혼합물에 포함되는 가교제 (다관능의 단량체) 를 0.1 내지 1 질량% 배합함으로써, 주저앉음 현상을 저감시킬 수 있고, 내용제성을 향상시킬 수 있는 것이 개시되어 있다.

[0006] 특허문헌 3 에는, 이상 활성 산소량이 7.8 % 이상인 과산화물을 중합 개시제로서 사용함으로써, 내용제성이 향상된 열팽창성 마이크로 캡슐의 제조 방법이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 특허공보 소42-26524호

(특허문헌 0002) 일본 특허공보 평5-15499호

(특허문헌 0003) 일본 특허 제5824171호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 전술한 주저앉음 현상이 고온 영역까지 일어나지 않는 열팽창성 마이크로 캡슐을, 일반적으로 내열성이 우수하다고 한다. 열팽창성 마이크로 캡슐을 사용한 발포 성형품의 제조에 있어서, 성형 가공의 용이함의 관점에서, 폭넓은 온도역에 있어서, 주저앉음 현상을 억제하는 것을 과제로서 들 수 있다.

[0009] 그러나, 특허문헌 2 에 기재되는 다관능의 단량체를 소량 배합하는 방법에서는, 셀을 형성하는 중합체의 강도의 향상 등에 대한 효과는 부족하다. 또, 국소적으로 고도의 가교 구조를 갖는 마이크로겔이 생성되기 때문에, 팽창에 의해 셀이 연신되었을 때에, 그 불균일성으로부터 셀의 파단에 이르기 쉽다. 이 때문에, 고온시의 주저앉음 현상의 억제에는 충분하지 않았다. 한편, 다관능의 단량체의 첨가량을 증가시키면, 현탁 중합시에 입자끼리의 응집이 일어나기 쉬워, 열팽창성 마이크로 캡슐을 합성할 수 있어도, 셀을 형성하는 중합체가 전체적으로 3 차원적인 가교 구조를 취함으로써, 셀이 연신되지 않게 되어, 그 발포 배율은 억제되어 버린다.

[0010] 한편, 중합체의 용융 상태에서의 장력이나 변형 경화성 등의 용융 특성을 향상시키는 수단으로서, 중합체의 고분자량화나 중합체에 대한 분기 구조의 도입이 유효하다고 생각된다. 특허문헌 3 에 있어서는, 4 관능의 퍼옥시케탈로서, 2,2-비스(4,4-디-*t*-부틸퍼옥시시클로헥실)프로판을 중합 개시제로서 사용한 경우, 그 분해 과정에 있어서 최종적으로는 4 개의 라디칼이 동일 분자 내에 생성됨으로써, 분기 구조를 갖는 중합체가 생성된다.

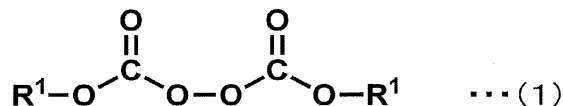
그러나, 4 개의 라디칼의 일부는 케이지 반응에 의해 실패되기 때문에, 3 방향으로 연장된 중합체나 2 방향으로 연장된 직사슬형의 중합체도 생성되는 것이 알려져 있다. 또한, 분해에 의해 4 개의 *t*-부톡시라디칼도 생성되고, 이들로부터는 직사슬형의 폴리머를 생성한다. 이와 같이, 4 관능의 퍼옥시케탈을 중합 개시제에 사용해도, 중합체에 대한 분기 구조의 도입 효율은 높지 않다. 또한, 일반적으로 퍼옥시케탈류는 유기 과산화물 중에서도 비교적 분해 온도는 높고, 2,2-비스(4,4-디-*t*-부틸퍼옥시시클로헥실)프로판의 10 시간 반감기 온도는 95 ℃ 이고, 85 ℃ 의 중합에서는 15 시간에 있어서도 그 분해율은 약 25 % 이다. 이 때문에, 이 중합 조건에 있어서는, 분자 내의 4 개의 과산화 결합 중, 평균 1 개의 과산화 결합이 분해되어 있는 상태이고, 분기 구조의 중합체의 생성은 미량으로 추측된다. 이 때문에, 특허문헌 4 에 있어서는, 내용제성의 향상은 확인되어 있지만, 주저앉음 현상의 억제에는 이르지 않았다.

[0011] 따라서, 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은, 폭넓은 온도역에 있어서 주저앉음 현상을 억제할 수 있는, 우수한 내열성과 높은 발포 배율을 갖는 열팽창성 마이크로 캡슐 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 즉, 본 발명은, 코어 및 셀을 포함하는 코어셀형 구조를 갖는 열팽창성 마이크로 캡슐로서, 상기 코어는, 휘발성 물질을 함유하고, 상기 셀은, 중합체를 함유하고, 상기 중합체는, 단량체 혼합물과 일반식 (1) :

[0013] [화학식 1]



[0014]

[0015] (식 (1) 중, R^1 은 각각 독립적으로, 탄소수가 2 내지 12 의 불포화 탄화수소기이고, 당해 불포화 탄화수소기는 -CO-O-, -O-CO-, 및 -O- 중 어느 하나 이상에서 중단되어도 된다) 로 나타내는 유기 과산화물을 반응하여 얻어지는 중합체인 열팽창성 마이크로 캡슐에 관한 것이다.

[0016] 또, 본 발명은, 상기 열팽창성 마이크로 캡슐의 제조 방법으로서, 적어도, 상기 단량체 혼합물, 상기 일반식 (1) 로 나타내는 유기 과산화물, 및 상기 휘발성 물질을 함유하는 유성 혼합액을, 수성 분산 매체에 분산시켜 분산액을 얻는 공정과, 얻어진 분산액 중에서, 상기 단량체 혼합물과 상기 일반식 (1) 로 나타내는 유기 과산화

물을 반응시켜, 단량체 혼합물을 중합시키는 공정을 포함하는 열팽창성 마이크로 캡슐의 제조 방법에 관한 것이다.

[0017] 또한, 본 발명은, 상기 열팽창성 마이크로 캡슐을 사용하여 이루어지는 발포 성형품에 관한 것이다.

발명의 효과

[0018] 일반적으로, 열팽창성 마이크로 캡슐에 있어서, 열팽창에 의해 셸이 연신될 때, 반드시 전체가 균일하게 연신되는 것은 아니고, 강도가 약한 박막부가 보다 연신되어, 그 지점으로부터 가스 누출이나 셸의 파단에 이른다. 한편, 본 발명의 열팽창성 마이크로 캡슐은, 상기 일반식 (1) 로 나타내는 유기 과산화물을 사용하여 단량체 혼합물을 중합하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 열팽창성 마이크로 캡슐은, 상기 유기 과산화물이, 분자 내에 2 개 이상의 에틸렌성 불포화 결합을 갖기 때문에, 당해 유기 과산화물의 과산화 결합의 분해에 의해, 단량체 혼합물이 반응한 매크로 모노머가 생성되고, 또한 당해 매크로 모노머가 단량체 혼합물과 공중합됨으로써, 다분기 구조의 중합체로 형성된 셸을 갖는 것으로 추정된다. 혹은, 상기 유기 과산화물이, 단량체 혼합물과 공중합한 후, 중합체 중에 잔존하는 과산화 결합이 분해되어, 단량체 혼합물이 중합됨으로써, 본 발명의 열팽창성 마이크로 캡슐은, 다분기 구조의 중합체로 형성된 셸을 갖는 것으로 추정된다. 이와 같은 다분기 구조를 갖는 중합체로 형성된 셸을 갖는 열팽창성 마이크로 캡슐은, 열팽창에 의해 셸이 연신되면, 변형 경화성 (고도로 분기 구조를 갖는 고분자량이, 고연신시에 점도가 급상승하는 현상) 에 의해, 고연신된 박막부는 점도 상승에 의해 연신되기 어려워지는 데에 반하여, 점도 상승이 완만한 후막부가 보다 연신되기 때문에, 마이크로 캡슐 전체가 균일하게 연신되는 것이라고 추정되는 결과, 가스 누출이나 중합체의 파단이 일어나기 어려워진다고 생각된다. 따라서, 본 발명의 열팽창성 마이크로 캡슐은, 고온시의 주저앉음 현상을 억제할 수 있고, 내열성이 우수하다.

[0019] 또, 실질적으로 다관능의 단량체를 사용하지 않는 본 발명의 열팽창성 마이크로 캡슐은, 전술한 중합 기구에 의해, 3 차원적인 가교 구조를 갖지 않는다고 추정되기 때문에, 발포 배율이 높다.

[0020] 따라서, 본 발명의 열팽창성 마이크로 캡슐을 이용하면, 발포 성형 가공시에 폭넓은 가공 조건에 있어서, 용이하게 발포 성형품을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1 은, 열팽창성 마이크로 캡슐에 있어서의, 대표적인 실시예 및 비교예의 TMA 의 측정 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] <열팽창성 마이크로 캡슐>

[0023] 본 발명의 열팽창성 마이크로 캡슐은, 코어 및 셸을 포함하는 코어셸형 구조를 갖고, 상기 코어는 가열에 의해 기화되는 휘발성 물질을 함유하고, 상기 셸은 중합체를 함유한다.

[0024] 상기 열팽창성 마이크로 캡슐은, 통상적으로 상기 셸을 형성하는 중합체의 연화 온도 이상으로 가열되면, 내포된 휘발성 물질의 기화에 따른 내압의 상승에 의해 셸이 연신되고, 팽창이 시작되기 때문에, 상기 중합체의 연화 온도는, 사용 목적에 따라 적절히 선택할 수 있지만, 50 ℃ 이상 240 ℃ 이하인 것이 바람직하고, 80 ℃ 이상 220 ℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 100 ℃ 이상 200 ℃ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 상기 중합체의 연화 온도는, 통상적으로 중합체의 유리 전이 온도에 대응하여, 예를 들어, 시차 주사 열량계 (DSC) 등에 의해 측정할 수 있다.

[0025] <DSC 측정 조건>

[0026] 측정 시료로는, 휘발성 물질을 포함하지 않는 중합체를 별도 합성한 시료를 측정해도 되고, 열팽창성 마이크로 캡슐의 셸을 측정하는 경우에는, 예를 들어, N,N-디메틸포름아미드 (DMF) 등의 용매에 열팽창성 마이크로 캡슐을 용해 또는 팽윤시킨 후에, 용매와 휘발성 물질을 건조시킨 시료를 측정할 수 있다.

[0027] 알루미늄팬에 시료를 칭량하여 DSC 에 세팅하고, 시료를 넣지 않은 동타입의 알루미늄팬을 레퍼런스로 하여, 10 ℃/분으로 승온시킴으로써 얻어진 DSC 차트로부터 유리 전이 온도를 결정할 수 있다.

[0028] 열팽창성 마이크로 캡슐은, 평균 입경이, 1 μm 이상 500 μm 이하인 것이 바람직하고, 3 μm 이상 300 μm 이하인 것이 보다 바람직하고, 5 μm 이상 200 μm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 평균 입경이, 1 μm 보다 작은

경우, 쉘의 두께가 얇기 때문에, 충분한 발포 배율을 얻을 수 없고, 500 μm 보다 큰 경우, 발포 후의 기포 직경이 지나치게 커 발포 성형품의 기계적 강도가 저하되기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 상기 평균 입경은, 이하의 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치에 의해 측정할 수 있다.

[0029] <레이저 회절식 입도 분포 측정 조건>

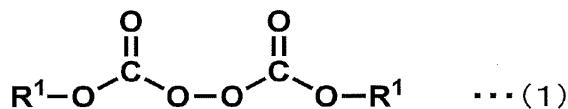
[0030] 상기 열팽창성 마이크로 캡슐의 평균 입경은, 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치 (SALD-2100, 시마즈 제작소사 제조) 를 사용하여 측정하였다. 입경의 적산% (체적 기준 및 대수 스케일) 의 입경 분포 곡선에 기초하여 얻어지는 50 % 입자경 (메디안 직경) 을 평균 입경으로서 산출하였다.

[0031] 상기 열팽창성 마이크로 캡슐은, 발포 개시 온도 (T_s) 가 한정되는 것은 아니지만, 50 $^{\circ}\text{C}$ 이상 240 $^{\circ}\text{C}$ 이하인 것이 바람직하고, 100 $^{\circ}\text{C}$ 이상 230 $^{\circ}\text{C}$ 이하인 것이 보다 바람직하고, 120 $^{\circ}\text{C}$ 이상 220 $^{\circ}\text{C}$ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또, 상기 열팽창성 마이크로 캡슐은, 최대 발포 온도 (T_{max}) 가 한정되는 것은 아니지만, 80 $^{\circ}\text{C}$ 이상 300 $^{\circ}\text{C}$ 이하인 것이 바람직하고, 120 $^{\circ}\text{C}$ 이상 290 $^{\circ}\text{C}$ 이하인 것이 보다 바람직하고, 150 $^{\circ}\text{C}$ 이상 280 $^{\circ}\text{C}$ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 열팽창성 마이크로 캡슐을 사용한 발포 성형에 있어서, 발포 개시 온도 (T_s) 및 최대 발포 온도 (T_{max}) 가 지나치게 낮으면, 성형 전의 혼련시에 발포되어 버리는 경우가 있고, 발포 개시 온도 (T_s) 및 최대 발포 온도 (T_{max}) 가 지나치게 높으면, 성형시에 발포되지 않는 경우가 있기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 상기 발포 개시 온도 (T_s) 는, 후술하는 열기계 분석 장치 (TMA) 에 의한 측정 방법에 의해 구해진다.

[0032] <중합체>

[0033] 본 발명의 중합체는, 단량체 혼합물과 일반식 (1) :

[0034] [화학식 2]



[0035]

[0036] (식 (1) 중, R^1 은 각각 독립적으로, 탄소수가 2 내지 12 의 불포화 탄화수소기이고, 당해 불포화 탄화수소기는 $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, 및 $-\text{O}-$ 중 어느 하나 이상에서 중단되어도 된다) 로 나타내는 유기 과산화물을 반응하여 얻어지는 중합체이다.

[0037] <단량체 혼합물>

[0038] 본 발명의 단량체 혼합물은, 단량체 (모노머) 를 포함하는 단량체 (모노머) 성분이다. 상기 단량체는, 얻어지는 중합체가 휘발성 물질에 의해 용해되지 않고, 휘발성 물질을 내포한 마이크로 캡슐을 후술하는 제조 방법에 의해 합성할 수 있으면, 특별히 한정되지 않는다. 상기 단량체 혼합물은, 열팽창성 마이크로 캡슐에, 가스 배리어성, 내열성, 내용제성을 부여하는 관점에서, 단량체로서, 니트릴계 모노머를 사용하는 것이 바람직하다.

[0039] 상기 니트릴계 모노머로는, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 푸마로니트릴, 3-에톡시아크릴로니트릴, 크로토노니트릴 등을 들 수 있고, 이들 중에서도, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴이 바람직하다. 상기 니트릴계 모노머는 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0040] 상기 단량체 혼합물 중에, 상기 니트릴계 모노머를 포함하는 경우, 상기 단량체 혼합물 중, 상기 니트릴계 모노머는, 열팽창성 마이크로 캡슐에, 가스 배리어성, 내열성, 내용제성을 부여하는 관점에서, 25 질량% 이상 100 질량% 이하인 것이 바람직하고, 50 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 75 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0041] 또, 상기 니트릴계 모노머는, 아크릴로니트릴에 의해 중합 속도를 빠르게 하는 관점, 및 메타크릴로니트릴에 의해 중합체의 저장 탄성률, 가스 배리어성을 높게 할 수 있는 관점에서, 아크릴로니트릴과 메타크릴로니트릴을 병용하는 것이 바람직하고, 이 경우, 아크릴로니트릴과 메타크릴로니트릴의 질량비 (아크릴로니트릴/메타크릴로니트릴) 는, 10/90 이상 90/10 이하인 것이 바람직하고, 20/80 이상 80/20 이하인 것이 보다 바람직하고, 30/70 이상 70/30 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 아크릴로니트릴과 메타크릴로니트릴의 질량비가 90/10 보

다 큰 경우, 발포 개시 온도가 낮아지는 경우나, 고온에서의 발포 배율이 작아지는 경우가 있다. 아크릴로니트릴과 메타크릴로니트릴의 질량비가 10/90 보다 작은 경우, 중합이 충분히 완결되지 않아, 발포 배율이 작아지는 경우가 있다.

[0042] 또, 상기 단량체 혼합물은, 단량체로서, 상기 니트릴계 모노머 이외의 다른 단량체를 사용할 수 있다. 상기 다른 단량체의 종류 및 조성에 의해, 열팽창성 마이크로 캡슐의 발포 개시 온도, 최대 발포 온도, 최대 발포 배율을 조정할 수 있고, 사용 목적에 따른 열팽창성 마이크로 캡슐을 합성할 수 있다.

[0043] 상기 다른 단량체로는, 상기 니트릴계 모노머와 공중합 가능한 단량체이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어, (메트)아크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 말레산, 시트라콘산, 푸마르산, 계피산, 비닐벤조산, 숙신산모노(2-(메트)아크릴로일옥시에틸), 프탈산모노(2-(메트)아크릴로일옥시에틸), 말레산모노(2-(메트)아크릴로일옥시에틸), ω -카르복시-폴리카프로락톤모노(메트)아크릴레이트 등의 카르복실기를 갖는 모노머 ; (메트)아크릴아미드, N,N-디메틸(메트)아크릴아미드, N-이소프로필(메트)아크릴아미드, N,N-디메틸아미노프로필(메트)아크릴아미드, 디아세톤(메트)아크릴아미드, (메트)아크릴로일모르폴린 등의 (메트)아크릴아미드계 모노머 ; 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, tert-부틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트 등의 알킬(메트)아크릴레이트 ; 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메트)아크릴레이트, 2-에틸-2-아다만틸(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산과 지환족 알코올의 에스테르 화합물 ; 페닐(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트 등의 아릴(메트)아크릴레이트 ; 메톡시에틸(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 페녹시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 2-페닐페녹시에틸(메트)아크릴레이트, 테트라하이드로프로푸릴(메트)아크릴레이트, (2-메틸-2-에틸-1,3-디옥솔란-4-일)메틸(메트)아크릴레이트, (3-에틸옥세탄-3-일)메틸(메트)아크릴레이트, 고리형 트리메틸올프로판포르말(메트)아크릴레이트 등의 사슬형 또는 고리형의 에테르 결합을 갖는 모노머 ; N,N-디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, N-(메트)아크릴로일옥시에틸헥사하이드로프탈이미드, N-페닐말레이미드, N-시클로헥실말레이미드, N-비닐피롤리돈 등의 질소 원자를 갖는 모노머 ; 스티렌, α -메틸스티렌, 에틸스티렌 등의 스티렌계 모노머 ; 아세트산비닐, 프로피온산비닐 등의 비닐에스테르계 모노머 ; 염화비닐, 염화비닐리덴 등의 할로겐화비닐계 모노머 ; 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, 이소부틸비닐에테르 등의 비닐에테르계 모노머 등을 들 수 있다. 상기 다른 단량체는 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0044] 또, 이들 중에서도, 카르복실기를 갖는 모노머, (메트)아크릴아미드계 모노머, 알킬(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산과 지환족 알코올의 에스테르 화합물, 아릴(메트)아크릴레이트, 스티렌계 모노머, 비닐에스테르계 모노머, 할로겐화비닐계 모노머인 것이 바람직하고, (메트)아크릴산, 이타콘산, 말레산, (메트)아크릴아미드, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 스티렌, 아세트산비닐, 염화비닐리덴인 것이 보다 바람직하다.

[0045] 상기 단량체 혼합물 중에, 상기 카르복실기를 갖는 모노머, 및/또는 (메트)아크릴아미드계 모노머를 포함하는 경우, 상기 단량체 혼합물 중, 상기 카르복실기를 갖는 모노머, 및/또는 (메트)아크릴아미드계 모노머는, 열팽창성 마이크로 캡슐에, 내열성, 내용제성을 부여하는 관점에서, 10 질량% 이상인 것이 바람직하고, 15 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 그리고, 40 질량% 이하인 것이 바람직하고, 35 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0046] 상기 단량체 혼합물 중에, 상기 알킬(메트)아크릴레이트, 상기 (메트)아크릴산과 지환족 알코올의 에스테르 화합물, 상기 아릴(메트)아크릴레이트, 상기 스티렌계 모노머, 상기 비닐에스테르계 모노머 중 어느 하나 이상을 포함하는 경우, 상기 단량체 혼합물 중, 상기 알킬(메트)아크릴레이트, 상기 (메트)아크릴산과 지환족 알코올의 에스테르 화합물, 상기 아릴(메트)아크릴레이트, 상기 스티렌계 모노머, 상기 비닐에스테르계 모노머 중 어느 하나 이상은, 열팽창성 마이크로 캡슐의 발포 개시 온도 등의 발포 특성을 조정하기 쉽고, 발포 성형품의 매트릭스 수지에 대한 분산성이 향상됨으로써, 발포 성형품의 외관을 향상시킬 수 있는 관점에서, 2 질량% 이상인 것이 바람직하고, 3 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 그리고, 20 질량% 이하인 것이 바람직하고, 15 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0047] 상기 단량체 혼합물 중에, 상기 할로겐화비닐계 모노머를 포함하는 경우, 상기 단량체 혼합물 중, 상기 할로겐화비닐계 모노머는, 열팽창성 마이크로 캡슐에, 가스 배리어성을 부여하는 관점에서, 5 질량% 이상인 것이 바람직하고, 10 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 그리고, 40 질량% 이하인 것이 바람직하고, 30 질량% 이

하인 것이 보다 바람직하다.

[0048] 또, 상기 단량체 혼합물은, 열팽창성 마이크로 캡슐의 발포 특성이나 내열성, 내용제성 등을 개량하기 위해서, 필요에 따라, 단량체로서, 관능기를 갖는 단량체나 다관능 단량체를 병용해도 된다. 상기 관능기를 갖는 단량체, 상기 다관능 단량체는, 중합체 사이에서 가교 반응이 발생하여, 중합체로 형성되는 셀을 강고하게 할 수 있다.

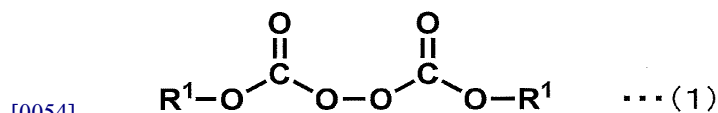
[0049] 상기 관능기를 갖는 모노머로는, 예를 들어, 하이드록시기를 갖는 모노머, 이소시아네이트기를 갖는 모노머, 에폭시기를 갖는 모노머, 알콕시실릴기를 갖는 모노머, 알릴기를 갖는 모노머 등을 들 수 있다. 또, 상기 다관능 단량체로는, 예를 들어, 다가 알코올과 (메트)아크릴산의 에스테르 화합물을 들 수 있다. 상기 관능기를 갖는 단량체, 상기 다관능 단량체는 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0050] 상기 단량체 혼합물 중, 상기 관능기를 갖는 단량체 및/또는 상기 다관능 단량체를 포함하는 경우, 상기 단량체 혼합물 중, 상기 관능기를 갖는 단량체 및/또는 상기 다관능 단량체는, 0.01 질량% 이상 5 질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.1 질량% 이상 2 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0051] <일반식 (1) 로 나타내는 유기 과산화물>

[0052] 본 발명의 일반식 (1) 로 나타내는 유기 과산화물은, 분자 내에 2 개 이상의 에틸렌성 불포화 결합과, 피옥시디카보네이트 구조를 갖는 유기 과산화물이다. 상기 일반식 (1) 로 나타내는 유기 과산화물은 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0053] [화학식 3]



[0055] (식 (1) 중, R^1 은 각각 독립적으로, 탄소수가 2 내지 12 의 불포화 탄화수소기이고, 당해 불포화 탄화수소기는 -CO-O-, -O-CO-, 및 -O- 중 어느 하나 이상에서 중단되어도 된다)

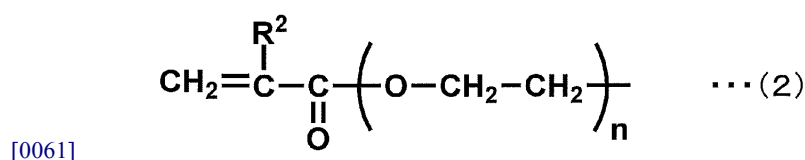
[0056] 상기 일반식 (1) 로 나타내는 유기 과산화물은, 피옥시디카보네이트 구조를 갖는 유기 과산화물인 점에서, 통상적으로 10 시간 반감기 온도는 30 ℃ 이상 50 ℃ 이하가 된다. 또한, 10 시간 반감기 온도 (T10) 는, 상기 유기 과산화물을, 예를 들어, 0.05 내지 0.1 몰/리터가 되도록 벤젠에 용해시킨 용액을 열분해시켰을 때에, 당해 유기 과산화물이 10 시간에 반감기를 맞이하는 온도인 것을 의미한다.

[0057] 상기 일반식 (1) 중, 상기 불포화 탄화수소기는, 직사슬형, 분기형 및 고리형 중 어느 것이어도 된다. 상기 탄화수소기의 탄소수는, 2 이상 10 이하인 것이 바람직하고, 3 이상 8 이하인 것이 보다 바람직하다. 탄소수가 2 인 것은 실질상의 하한이고, 탄소수가 12 보다 많아지면 중합 활성이 떨어지기 때문에 바람직하지 않다.

[0058] 상기 일반식 (1) 중, 상기 불포화 탄화수소기에 있어서의 에틸렌성 불포화 이중 결합의 위치에 한정은 없지만, 단량체 혼합물과의 공중합성의 관점에서, 불포화 탄화수소기의 말단에 에틸렌성 불포화 이중 결합이 있는 것이 바람직하다. 상기 에틸렌성 불포화 이중 결합으로는, 예를 들어, 비닐기, 이소프로페닐기, 2-부테닐기, 알릴기, 메틸릴기, 비닐렌기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 말레오일기, 푸마로일기, 스티릴기 등을 들 수 있고, 단량체의 공중합성의 관점에서, 비닐기, 알릴기, 메틸릴기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기인 것이 바람직하다.

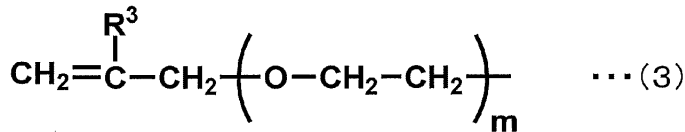
[0059] 상기 일반식 (1) 중, R^1 은, 상기 일반식 (1) 로 나타내는 유기 과산화물의 합성이 용이하다는 관점에서, 하기 일반식 (2) 로 나타내는 중합성기, 및 하기 일반식 (3) 으로 나타내는 중합성기 중 어느 하나 이상인 것이 바람직하다.

[0060] [화학식 4]



[0062] (식 (2) 중, R^2 는 수소 또는 메틸기를 나타내고, n 은 1 내지 2 의 정수 (整數) 를 나타낸다)

[0063] [화학식 5]



[0064]

[0065] (식 (3) 중, R^3 은 수소 또는 메틸기를 나타내고, m 은 0 내지 2 의 정수를 나타낸다)

[0066] 상기 일반식 (2) 중, n 은, 중합 활성의 관점에서 1 인 것이 바람직하고, 또, 상기 일반식 (3) 중, m 은, 중합 활성의 관점에서 0 내지 1 인 것이 바람직하다.

[0067] 상기 일반식 (1) 로 나타내는 유기 과산화물로는, 예를 들어, 디(2-아크릴로일옥시에틸)퍼옥시디카보네이트, 디(2-(2'-아크릴로일옥시에틸)에틸)퍼옥시디카보네이트, 디(2-메타크릴로일옥시에틸)퍼옥시디카보네이트, 디(2-(2'-메타크릴로일옥시에틸)에틸)퍼옥시디카보네이트, 디알릴퍼옥시디카보네이트, 디(2-알릴옥시에틸)퍼옥시디카보네이트, 디(2-(2'-알릴옥시에틸)에틸)퍼옥시디카보네이트, 디메탈릴퍼옥시디카보네이트, 디(2-메탈릴옥시에틸)퍼옥시디카보네이트, 디(2-(2'-메탈릴옥시에틸)에틸)퍼옥시디카보네이트 등을 들 수 있다.

또한, 상기 일반식 (1) 로 나타내는 유기 과산화물은, 일본 공개특허공보 소62-114956호 등에 기재된 제조 방법으로 얻을 수 있다. 예를 들어, 상기 일반식 (1) 과 동일한 R^1 로 나타내는 알코올체 ($R^1\text{-OH}$) 를 포스겐 과 반응시킴으로써 클로로포르메이트체를 합성하고, 이어서, 클로로포르메이트체와 과산화수소 및 수산화나트륨 또는 수산화칼륨을 반응시킴으로써, 상기 일반식 (1) 로 나타내는 유기 과산화물을 합성할 수 있다. 그 때, 반응 온도는 통상적으로 -5 내지 25 °C 이다. 반응 용매로는, 예를 들어, 톨루엔 등의 방향족계 탄화수소류, 메틸에틸케톤 등의 케톤류, 테트라하이드로푸란 등의 에테르류, 아세트산에틸 등의 에스테르류, 염화메틸렌 등의 할로젠화 탄화수소류 등을 사용할 수 있다. 반응 후에, 잉여의 원료나 부생물을 제거하기 위해서, 예를 들어, 이온 교환수나, 탄산수소나트륨, 탄산나트륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 염기성 수용액을 사용하여 세정하고, 목적물을 정제할 수 있다.

[0068] 상기 일반식 (1) 로 나타내는 유기 과산화물은, 상기 단량체 혼합물 100 질량부에 대하여, 0.01 질량부 이상 10 질량부 이하로 사용하는 것이 바람직하고, 0.05 질량부 이상 6 질량부 이하로 사용하는 것이 보다 바람직하고, 0.1 질량부 이상 4 질량부 이하로 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 상기 일반식 (1) 로 나타내는 유기 과산화물이, 상기 단량체 혼합물 100 질량부에 대하여, 0.01 질량부보다 적은 경우, 충분히 분기 구조가 형성되지 않아, 용융 장력이 향상되지 않기 때문에 발포 배율이 작아지는 경향이 있고, 10 질량부보다 많은 경우, 분자량이 작아지기 때문에 발포 배율이 작아지는 경향을 갖는다. 상기의 바람직한 범위에 있어서, 고분자량의 다 분기 폴리머를 효율적으로 제조할 수 있고, 그 결과, 고온 영역이나 성형 가공시에 있어서 장시간, 쉘의 파열이나 가스 누출이 일어나지 않는 열팽창성 마이크로 캡슐을 얻는 것이 가능해진다.

[0069] 또, 상기 단량체 혼합물과 상기 일반식 (1) 로 나타내는 유기 과산화물을 반응할 때에, 또한 중합체의 분자량이나 분기도의 조정, 생산성의 향상, 잔존하는 단량체의 저감을 위해서, 중합 개시제를 사용할 수 있다. 상기 중합 개시제로는, 특별히 한정되지 않고, 이 분야에서 일반적으로 사용되고 있는 것을 사용할 수 있는데, 단량체 혼합물에 가용할 수 있는, 유용성 중합 개시제가 바람직하다.

[0070] 상기 중합 개시제로는, 예를 들어, 디-n-프로필퍼옥시디카보네이트, 디이소프로필퍼옥시디카보네이트, 디-n-프로필퍼옥시디카보네이트, 디-sec-부틸퍼옥시디카보네이트, 디-2-에틸헥실퍼옥시디카보네이트, 비스-(4-t-부틸시클로헥실)퍼옥시디카보네이트, 디-2-에톡시에틸퍼옥시디카보네이트, 디메톡시부틸퍼옥시디카보네이트 등의 퍼옥시디카보네이트 ; t-부틸퍼옥시네오데카노에이트, t-아밀퍼옥시네오데카노에이트, t-헥실퍼옥시네오데카노에이트, 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시네오데카노에이트, 1-시클로헥실-1-메틸에틸퍼옥시네오데카노에이트, 쿠밀퍼옥시네오데카노에이트, (α, α'-비스-네오데카노일퍼옥시)디-이소프로필벤젠, t-부틸퍼옥시피발레이트, t-아밀퍼옥시피발레이트, t-헥실퍼옥시피발레이트, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-아밀퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-헥실퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 2,5-디메틸-2,5-비스(2-에틸헥사노일퍼옥시)헥산 등의 퍼옥시에스테르 ; 디이소부틸릴퍼옥사이드, 비스(3,5,5-트리메틸헥사노일)퍼옥사이드, 디라우로일퍼옥사이드, 비스(3-카르복시프로피오닐)퍼옥사이드, 디벤조일퍼옥사이드 등의 디아실퍼옥사이드 ; 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-

아조비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온산)디메틸 등의 아조 화합물 등을 들 수 있다. 상기 중합 개시제는 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0071] 상기 중합 개시제는, 10 시간 반감기 온도가, 20 °C 이상 80 °C 이하인 것이 바람직하고, 25 °C 이상 60 °C 이하인 것이 보다 바람직하고, 30 °C 이상부터 50 °C 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 중합 개시제의 10 시간 반감기 온도가, 20 °C 보다 낮은 경우, 중합 개시제의 분해 속도가 지나치게 빠르기 때문에, 단량체가 잔존하여, 발포 배율이 작아지는 경향이 있다. 상기 중합 개시제의 10 시간 반감기 온도가, 80 °C 보다 높은 경우, 중합 후에 많은 중합 개시제가 중합체 중에 잔존하기 때문에, 발포 성형시에 중합체가 가교됨으로써 발포 배율이 저하되는 경우나, 발포 성형품의 착색 원인이 되는 경우가 있다. 또한, 10 시간 반감기 온도 (T10) 는, 상기 중합 개시제를, 예를 들어, 0.05 내지 0.1 몰/리터가 되도록 벤젠에 용해시킨 용액을 열분해시켰을 때에, 당해 중합 개시제가 10 시간에 반감기를 맞이하는 온도인 것을 의미한다.

[0072] 상기 중합 개시제를 사용하는 경우, 상기 중합 개시제는, 단량체 혼합물 100 질량부에 대하여, 0.1 질량부 이상 8 질량부 이하로 사용하는 것이 바람직하고, 0.2 질량부 이상 5 질량부 이하로 사용하는 것이 보다 바람직하고, 0.3 질량부 이상 3 질량부 이하로 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 상기 중합 개시제가, 단량체 혼합물 100 질량부에 대하여, 0.1 질량부보다 적은 경우, 중합이 완결되지 않기 때문에 효과가 발휘되지 않는 경우가 있고, 8 질량부보다 많은 경우, 분자량이 작아지기 때문에 발포 배율이 작아지는 경향을 갖는다.

[0073] 상기 중합 개시제를 사용하는 경우, 상기 일반식 (1) 로 나타내는 유기 과산화물과 상기 중합 개시제의 질량비 (일반식 (1) 로 나타내는 유기 과산화물/중합 개시제) 는 목적에 따라 적절히 선택할 수 있기 때문에 특별히 제한은 없지만, 5/95 이상인 것이 바람직하고, 15/85 이상인 것이 보다 바람직하고, 그리고, 95/5 이하인 것이 바람직하고, 85/15 이하인 것이 보다 바람직하다. 바람직한 범위를 벗어난 경우에는, 상기 중합 개시제를 복합한 효과가 나타나지 않는 경우가 있다.

[0074] <휘발성 물질>

[0075] 본 발명의 휘발성 물질은, 상기 열팽창성 마이크로 캡슐에 내포되는 물질이다. 상기 휘발성 물질은, 상기 중합체를 용해하지 않고, 상기 열팽창성 마이크로 캡슐의 발포 개시 온도 (T_s) 이하의 비점을 갖는 액체를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 발포 개시 온도 (T_s) 는, 후술하는 열기계 분석 장치 (TMA) 에 의해 구할 수 있다.

[0076] 상기 휘발성 물질로는, 예를 들어, 프로판, n-부탄, 이소부탄, 부텐, 이소부텐, n-펜탄, 이소펜탄, 네오펜탄, 석유에테르, n-헥산, 시클로헥산, n-헵탄, 메틸시클로헥산, n-옥탄, 이소옥탄, 노난, 데칸, 이소도데칸, 노말파라핀, 이소파라핀 혼합물 등의 탄소수 20 이하의 탄화수소 ; 부탄올, t-부탄올, 시클로헥산을 등의 탄소수 14 이하의 알코올 ; CCl₃F, CCl₂F₂, CClF₃, CClF₂-CClF₂ 등의 클로로플루오로카본 ; 테트라메틸실란, 트리메틸에틸실란, 트리메틸이소프로필실란 등의 테트라알킬실란 등 ; 아조디카르보아미드 등의 중합체의 연화점 이하의 온도에서 분해하여, 기체를 발생시키는 물질 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, n-부탄, 이소부탄, n-펜탄, 이소펜탄, 석유에테르, n-헥산, 이소옥탄, 이소도데칸이 바람직하다. 상기 휘발성 물질은 단독으로, 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0077] 상기 휘발성 물질은, 상기 단량체 혼합물 100 질량부에 대하여, 5 질량부 이상 50 질량부 이하인 것이 바람직하고, 10 질량부 이상 40 질량부 이하인 것이 바람직하고, 15 질량부 이상 35 질량부 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0078] 또한, 상기 휘발성 물질은, 열팽창성 마이크로 캡슐 발포 거동을 제어하기 위하여, 상기 발포 개시 온도 (T_s) 이상의 비점을 갖는 액체를 조합하여 사용할 수도 있다.

[0079] <열팽창성 마이크로 캡슐의 제조 방법>

[0080] 본 발명의 열팽창성 마이크로 캡슐의 제조 방법은, 적어도, 상기 단량체 혼합물, 상기 일반식 (1) 로 나타내는 유기 과산화물, 및 상기 휘발성 물질을 함유하는 유성 혼합액을, 수성 분산 매체에 분산시켜 분산액을 얻는 공정 (분산 공정) 과, 얻어진 분산액 중에서, 상기 단량체 혼합물과 상기 일반식 (1) 로 나타내는 유기 과산화물을 반응시켜, 단량체 혼합물을 중합시키는 공정 (중합 공정) 을 포함하는 제조 방법이다.

[0081] <유성 혼합액>

- [0082] 본 발명의 유성 혼합액은, 적어도, 상기 단량체 혼합물, 상기 일반식 (1) 로 나타내는 유기 과산화물, 및 상기 휘발성 물질을 함유하는 혼합액 (혼합물) 이다. 또, 상기 유성 혼합액은, 필요에 따라, 상기 중합 개시제 외에 연쇄 이동제, 산화 방지제, 광안정제, 자외선 흡수제, 대전 방지제, 난연제, 안료, 염료, 실란 커플링, 소포제 등을 배합해도 된다.
- [0083] <수성 분산 매체>
- [0084] 상기 수성 분산 매체는, 상기 유성 혼합액을 분산시키기 위한, 물을 주성분으로 하는 매체이다. 상기 물로는, 이온 교환수, 증류수 등을 사용할 수 있고, 상기 수성 분산 매체는, 메탄올, 에탄올, 프로판올 등의 알코올류, 아세톤 등의 수용성 유기 용매를 추가로 함유해도 된다.
- [0085] 상기 수성 분산 매체는, 상기 단량체 혼합물 100 질량부에 대하여, 70 질량부 이상 1000 질량부 이하로 사용하는 것이 바람직하고, 100 질량부 이상 900 질량부 이하로 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0086] 상기 수성 분산 매체는, 분산 안정제를 포함하고 있어도 된다. 상기 분산 안정제로는, 예를 들어, 콜로이드 실리카, 알루미늄하이드록사이드, 인산칼슘, 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 황산바륨, 탄산바륨, 탄산칼슘, 피로인산마그네슘 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 실리카를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 분산 안정제는 단독으로, 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0087] 상기 분산 안정제를 사용하는 경우, 상기 분산 안정제는, 상기 단량체 혼합물 100 질량부에 대하여, 0.1 질량부 이상 30 질량부 이하로 사용하는 것이 바람직하고, 0.5 질량부 이상 15 질량부 이하로 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0088] 상기 수성 분산 매체는, 수용성 또는 수분산성의 분산 안정 보조제를 포함하고 있어도 된다. 상기 분산 안정 보조제로는, 예를 들어, 디에탄올아민-지방족 디카르복실산 축합물 (예를 들어, 디에탄올아민-아디프산 축합물, 디에탄올아민-이타콘산 축합물 등), 우레아-포름알데히드 축합물, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌이민, 폴리옥시에틸렌알킬아민, 폴리디알킬아미노알킬(메트)아크릴레이트 (예를 들어, 폴리디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 등), 폴리디알킬아미노알킬(메트)아크릴아미드 (예를 들어, 폴리디메틸아미노프로필(메트)아크릴아미드 등), 폴리(메트)아크릴아미드, 카티온성 폴리(메트)아크릴아미드, 폴리아민술폰, 폴리알릴아민, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐알코올, 폴리스티렌술폰산염, 젤라틴, 메틸셀룰로오스, 디알킬술폰산염, 소르비탄 지방족 에스테르, 폴리옥시에틸렌알킬에테르의 인산에스테르, 테트라메틸암모늄 수산화물 혹은 염화물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 디에탄올아민-지방족 디카르복실산 축합물, 폴리비닐피롤리돈을 사용하는 것이 바람직하다. 또, 디에탄올아민-지방족 디카르복실산 축합물은, 산가는, 60 mgKOH/g 이상 140 mgKOH/g 이하인 것이 바람직하고, 65 mgKOH/g 이상 120 mgKOH/g 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 분산 안정 보조제는 단독으로, 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0089] 상기 분산 안정 보조제를 사용하는 경우, 상기 분산 안정 보조제는, 상기 단량체 혼합물 100 질량부에 대하여, 0.05 질량부 이상 10 질량부 이하로 사용하는 것이 바람직하고, 0.1 질량부 이상 5 질량부 이하로 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0090] 상기 수성 분산 매체는, 보다 균일한 입자 형상을 갖는 열팽창성 마이크로 캡슐이 얻어지는 관점에서, 전해질을 포함하고 있어도 된다. 상기 전해질로는, 예를 들어, 염화나트륨, 염화칼륨, 염화마그네슘, 염화칼슘, 염화아연, 황산나트륨, 황산마그네슘, 황산암모늄, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등을 들 수 있고, 이들 중에서도, 염화나트륨을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 전해질은 단독으로, 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0091] 상기 전해질을 사용하는 경우, 상기 전해질은, 상기 단량체 혼합물 100 질량부에 대하여, 200 질량부 이하로 사용하는 것이 바람직하고, 0.5 질량부 이상 50 질량부 이하로 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0092] 상기 수성 분산 매체는, 중합시의 열팽창성 마이크로 캡슐끼리의 응집이나, 중합 반응기 내부 표면의 스케일 부착 방지의 관점에서, 중합 보조제를 포함하고 있어도 된다. 상기 중합 보조제로는, 예를 들어, 아질산나트륨, 아질산칼륨 등의 아질산알칼리 금속염 ; 수용성 아스코르브산, 수용성 비타민 B 류, 수용성 폴리페놀류, 수용성 포스포산, 붕산 등을 들 수 있다. 상기 중합 보조제는 단독으로, 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0093] 상기 중합 보조제를 사용하는 경우, 상기 중합 보조제는, 상기 단량체 혼합물 100 질량부에 대하여, 0.001 질량부 이상 1 질량부 이하로 사용하는 것이 바람직하고, 0.005 질량부 이상 0.1 질량부 이하로 사용하는 것이 보다

바람직하다.

- [0094] 상기 수성 분산 매체는, 필요에 따라, 물에 상기 분산 안정제, 상기 분산 안정 보조제, 상기 전해질, 상기 중합 보조제 등의 각 성분을 첨가함으로써 조정할 수 있다. 각 성분을 첨가하는 순서에 특별히 제한은 없지만, 예를 들어, 물에 상기 분산 안정제를 첨가하고, 상기 분산 안정 보조제, 상기 전해질, 상기 중합 보조제 등을 첨가하여 수성 분산 매체를 조정할 수 있다.
- [0095] 또한, 사용하는 상기 분산 안정제나 상기 분산 안정 보조제의 종류에 따라, 상기 수성 분산 매체의 pH 를 조정하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 상기 분산 안정제로서 콜로이달 실리카를 사용하는 경우, 상기 수성 분산 매체는, 염산 등을 첨가하여 pH 를 3 내지 4 로 조정하는 것이 바람직하다.
- [0096] <분산 공정>
- [0097] 본 발명의 열팽창성 마이크로 캡슐의 제조 방법에 있어서, 상기 분산 공정에서는, 상기 수성 분산 매체에, 상기 유성 혼합액을 첨가하고, 교반 (분산) 시킴으로써 분산액을 조정한다. 상기 유성 혼합액의 첨가 방식은, 일괄 첨가, 분할 첨가 및 연속 첨가 중 어느 것이어도 되고, 특별히 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 분산 공정에 있어서, 단량체 혼합물의 중합을 피할 필요가 있는 경우, 상기 일반식 (1) 로 나타내는 유기 과산화물과 상기 중합 개시제를 배합하지 않는 유성 혼합액을, 상기 수성 분산 매체에 첨가하여 분산액을 조정하고, 이어서, 상기 일반식 (1) 로 나타내는 유기 과산화물과 상기 중합 개시제를 분산액에 첨가하고, 추가로 교반 (분산) 시킴으로써 분산액을 조정해도 된다.
- [0098] 상기 분산 공정에 있어서의 교반기 (분산기) 로는, 호모믹서, 호모제나이저, 스테틱믹서, 초음파 분산기, 막유화 장치 등의 공지된 교반기 (분산기) 를 사용할 수 있고, 배치식이어도 되고 연속식이어도 된다.
- [0099] 상기 분산 공정에 있어서의 교반 (분산) 온도는, 0 ℃ 이상 40 ℃ 이하인 것이 바람직하고, 5 ℃ 이상 30 ℃ 이하인 것이 보다 바람직하다. 또, 상기 분산 공정에 있어서의 교반 (분산) 시간은, 1 분 이상 120 분 이하인 것이 바람직하고, 3 분 이상 60 분 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0100] 상기 분산액 중의 유적 (油滴) 의 평균 입경은, 목적으로 하는 열팽창성 마이크로 캡슐의 평균 입경과 거의 동일하게 조정하는 것이 바람직하고, 1 μm 이상 500 μm 이하인 것이 바람직하고, 3 μm 이상 300 μm 이하인 것이 보다 바람직하고, 5 μm 이상 200 μm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 분산액 중의 유적의 평균 입경은, 분산 안정제 및 분산 안정 보조제의 종류 및 양이나, 교반기 (분산기) 의 회전수 및 처리 시간 등에 의해 조정할 수 있다.
- [0101] <중합 공정>
- [0102] 본 발명의 열팽창성 마이크로 캡슐의 제조 방법에 있어서, 상기 중합 공정은, 탈기 또는 질소 치환된 반응 장치에 있어서, 상기의 분산 공정을 거쳐 얻어진 분산액을 교반하에서, 예를 들어, 가열함으로써 실시된다. 상기 일반식 (1) 로 나타내는 유기 과산화물 및 상기 중합 개시제의 분해 방법으로는, 가열에 의해 분해하는 방법이나, 광에 의해 분해하는 방법, 또, 촉진제 등을 병용하는 것에 의한 레독스적인 분해 방법 등이 있고, 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0103] 상기 중합 공정에 있어서의 교반은, 유적의 부상, 중합 후의 열팽창성 마이크로 캡슐의 부상 혹은 침강을 방지할 수 있는 정도로 완만하게 교반하면 된다. 중합 반응이 진행됨에 따라, 유성 혼합물에 불용인 중합체가 물과의 계면에 석출됨으로써 자발적으로 셸이 형성되고, 그 셸 내에 휘발성 물질이 내포된 열팽창성 마이크로 캡슐이 얻어진다.
- [0104] 상기 중합 공정에 있어서의 온도는, 30 ℃ 이상 90 ℃ 이하인 것이 바람직하고, 40 ℃ 이상 80 ℃ 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 중합 공정에 있어서의 중합 시간은, 1 시간 이상 40 시간 이하인 것이 바람직하고, 3 시간 이상 20 시간 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 중합 공정에 있어서, 온도를 일정하게 유지하면서 중합을 실시해도 되고, 생산성의 향상, 잔존하는 단량체나 일반식 (1) 로 나타내는 유기 과산화물, 중합 개시제의 저감을 위해서, 단계적 또는 연속적으로 온도를 승온시켜 중합을 실시해도 된다.
- [0105] 상기 중합 공정 후에, 열팽창성 마이크로 캡슐 중에 잔존하는 단량체의 양은, 사용한 단량체의 합계량에 대하여, 0.5 질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.3 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.1 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 잔존하는 단량체를 포함하지 않는 것이 가장 바람직하다. 상기 잔존하는 단량체의 양이, 0.5 질량% 보다 많은 경우, 잔존하는 단량체에 의해 셸을 구성하는 중합체가 가소화됨으로써 발포 배율이 작아지기 때문에, 바람직하지 않다. 또한, 상기 잔존하는 단량체의 양은, 예를 들어, N,N-디메틸포름아미드

(DMF) 등의 용매에 열팽창성 마이크로 캡슐을 용해 또는 팽윤시킨 후에, 용액을 가스 크로마토그래피에 의해 측정함으로써 잔존하는 단량체의 양을 구할 수 있다.

[0106] 상기 중합 공정에 의해, 중합체로 형성된 셀 내에 휘발성 물질이 내포된 열팽창성 마이크로 캡슐이, 수성 분산 매체에 분산된 상태로 합성된다. 이와 같은 수성 분산 매체에 분산된 열팽창성 마이크로 캡슐은, 예를 들어, 침강, 여과, 원심 제수(除水) 등의 공지된 방법에 의해 분리할 수 있다(분리 공정). 상기 분리 공정은, 필요에 따라, 수세를 실시하면서 반복 실시해도 된다.

[0107] 상기와 같이, 수성 분산 매체로부터 분리된 열팽창성 마이크로 캡슐은, 열팽창하지 않는 정도의 비교적 저온에서 건조시킬 수 있다(건조 공정). 건조 공정은 상압 또는 감압하에서 실시할 수 있다. 또, 건조 효율을 높이기 위해서, 질소 등의 기류하에서 실시해도 된다. 또한, 필요에 따라, 수성 분산 매체로부터 분리된 열팽창성 마이크로 캡슐을, 예비 가열함으로써, 열팽창성 마이크로 캡슐의 발포 개시 온도(T_g) 등의 발포 특성을 조정할 수 있다(예비 가열 공정). 상기 예비 가열 공정은, 수성 분산 매체로부터 분리된 열팽창성 마이크로 캡슐의 발포 개시 온도(T_g)보다 5 °C 내지 80 °C 낮은 온도에서 처리하는 것이 바람직하고, 10 °C 내지 70 °C 낮은 온도에서 처리하는 것이 보다 바람직하다. 또, 상기 예비 가열 공정은, 5 초 내지 60 분간 처리하는 것이 바람직하고, 10 초 내지 30 분간 처리하는 것이 보다 바람직하다. 상기 예비 가열 공정에 의해, 예를 들어, 수성 분산 매체로부터 분리된 열팽창성 마이크로 캡슐의 발포 개시 온도(T_g)를, 3 °C 내지 60 °C 정도 저하시킬 수 있기 때문에, 소망하는 발포 특성이 얻어지도록, 예비 가열 공정의 조건을 적절히 선택할 수 있다.

[0108] <발포 성형품>

[0109] 본 발명의 발포 성형품은, 예를 들어, 열팽창성 마이크로 캡슐 또는 열팽창성 마이크로 캡슐을 포함하는 마스터 배치를, 열가소성 수지 등의 매트릭스 수지에 더하고, 사출 성형 등의 성형 방법을 사용하여 성형하며, 성형시의 가열에 의해, 열팽창성 마이크로 캡슐을 발포시킴으로써, 발포 성형품을 제조할 수 있다.

[0110] 상기 열가소성 수지로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 폴리염화비닐, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 에틸렌·아세트산비닐 공중합체, 폴리비닐알코올, 폴리스티렌, 스티렌·아크릴로니트릴·부타디엔 공중합체, 아크릴 수지, 폴리에틸렌옥사이드 등의 열가소성 수지; 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리아세탈, 폴리페닐렌설파이트 등의 엔지니어링 플라스틱; 스티렌계, 올레핀계, 염화비닐계, 염소화 폴리에틸렌계, 클로로술폰화 에틸렌계, 폴리에스테르계, 우레탄계, 아미드계 등의 열가소성 엘라스토머 등을 들 수 있다. 상기 열가소성 수지는 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0111] 상기 열팽창성 마이크로 캡슐의 사용량은, 열가소성 수지 100 질량부에 대하여, 0.2 질량부 이상 20 질량부 이하인 것이 바람직하고, 1 질량부 이상 10 질량부 이하인 것이 보다 바람직하다. 또, 기포 직경이나 발포 배율을 조정하기 위해서, 화학 발포제나 물리 발포제 등의 공지된 발포제를 병용해도 된다. 상기 화학 발포제로는, 예를 들어, 아조디카르본아미드, 히드라조디카르본아미드, 아조비스이소부티로니트릴, 탄산수소나트륨, 탄산수소나트륨과 시트르산 또는 시트르산일나트륨 등의 시트르산모노알칼리 금속염의 혼합물 등을 들 수 있다. 상기 물리 발포제로는, 예를 들어, 탄산 가스, 액화 탄산 가스, 초임계 탄산 가스, 탄화수소류, 하이드로클로로플루오로카본류, 하이드로플루오로카본류 등을 들 수 있다.

[0112] 상기 마스터 배치를 제조하는 방법으로는, 예를 들어, 열가소성 수지 또는 미리 각종 첨가제가 배합된 열가소성 수지 등에 본 발명의 열팽창성 마이크로 캡슐을 첨가하고, 동방향 2 축 압출기 등을 사용하여 발포 개시 온도 이하에서 혼련하고, 펠릿타이저로 원하는 크기로 절단함으로써 펠릿상으로 형성하는 방법 등을 들 수 있다. 또, 상기 열가소성 수지와 본 발명의 열팽창성 마이크로 캡슐, 각종 첨가제를 가압 니더, 뱅버리 믹서 등의 배치식의 혼련기로 혼련하고, 조립기(造粒機)로 펠릿 형상으로 형성시켜도 된다.

[0113] 상기 발포 성형품의 성형 방법으로는, 예를 들어, 사출 성형, 압출 성형, 캘린더 성형, 혼련 성형 등을 들 수 있다. 사출 성형의 경우, 예를 들어, 코어백법이나 쇼트샷법 등을 채용할 수 있다.

[0114] 또, 본 발명의 열팽창성 마이크로 캡슐은, 예를 들어, 접착제, 접착제의 박리제, 실링제, 발포 잉크, 광택 제거 도료, 미끄럼 방지 도료, 벽지, 구두창, 합성 피혁, 부직포, 자동차 언더코트, 웨더스트립, 타이어 트레드, 자동차 내장재, 합성 목재 등의 각종 용도에, 경량화나 다공질성, 차음성, 단열성, 내충격성, 슬립성, 쿠션성 등의 기능을 부여하는 것을 목적으로 사용할 수 있다. 특히, 상기 열팽창성 마이크로 캡슐은, 예를 들어, 강도나 고외관 품질 등이 요구되는, 자동차 내장재 등의 플라스틱 성형품의 경량화 등에 바람직하게 사용할 수 있

다. 또한, 상기 열팽창성 마이크로 캡슐은, 상기 각종 용도에서는, 미리 발포 (팽창) 시켜도 되고, 또는 미 발포인 채로 사용할 수도 있다.

[0115] 실시예

[0116] 이하에 실시예를 들어, 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들에만 한정되지 않는다.

[0117] <실시예 1>

[0118] <열팽창성 마이크로 캡슐의 제조>

[0119] 고형분 20 질량% 의 콜로이드 실리카 수분산액 (상품명 「스노텍스-0」, 닛산 화학 공업사 제조) 12.5 g, 폴리 비닐피롤리돈 0.075 g 및 염화나트륨 52 g 을 이온 교환수 198 g 에 첨가하여 혼합하고, pH 가 3.0 이 되도록, 36 질량% 의 염산을 첨가하여, 수성 분산 매체를 조정하였다.

[0120] 한편, 단량체 혼합물로서, 아크릴로니트릴 20.0 g, 메타크릴로니트릴 19.2 g, 메타크릴산 10.9 g (질량비 : 아 크릴로니트릴/메타크릴로니트릴/메타크릴산 = 40/38/22) 과, 휘발성 물질로서 이소옥탄 15.0 g (단량체 혼합물 100 질량부에 대해 30 질량부) 과, 일반식 (1) 로 나타내는 유기 과산화물로서 디(2-메타크릴로일옥시에틸)퍼옥 시디카보네이트 3.26 g (순도 : 46 질량%, 아세트산에틸 용액, 단량체 혼합물 100 질량부에 대해 희석제를 제 외한 순분량으로서 3.0 질량부) (이하, 유기 과산화물 A1 이라고도 칭한다) 을 혼합하여, 유성 혼합액을 조정하 였다.

[0121] 이어서, 상기에서 얻어진 수성 분산 매체와 유성 혼합액을, 20 °C 이하에서 호모믹서 (T.K 호모믹서 MARKII, 토 쿠슈 기화 공업사 제조) 를 사용하여, 8 분간, 2,400 rpm 으로 교반함으로써, 유성 혼합액을 수성 분산 매체에 분산시켰다. 얻어진 분산액을 교반기가 부착된 반응 장치에 주입하고, 300 rpm 으로 교반하여, 질소 치환 후, 반응 온도 50 °C 에서 6 시간, 추가로 70 °C 에서 1 시간 중합시켰다. 냉각 후, 생성된 열팽창성 마이 크로 캡슐을 여과하고, 이온 교환수로 세정한 후에, 감압하에서 30 °C, 6 시간 건조시켜 열팽창성 마이크로 캡 술을 얻었다. 얻어진 열팽창성 마이크로 캡슐에 대하여, 상기 서술한 레이저 회절식 입도 분포 측정에 의해 평균 입경을 구하고, 또, 이하의 열기계 분석 장치 (TMA) 의 측정에 의해 발포 개시 온도 (T_s), 최대 발포 온도 (T_{max}), 최대 변위량 (D_{max}) 을 구하고, 또한 내열성을 평가하였다.

[0122] <열기계 분석 장치 (TMA) 의 측정 조건>

[0123] 열기계 분석 장치 (TMA) (TMA/SS6100, 에스에스아이 · 나노테크놀로지사 제조) 를 사용하고, 시료 250 μ g 을 직 경 7 mm, 깊이 1 mm 의 알루미늄제 용기에 넣고, 위에서부터 0.1 N 의 힘을 가한 상태로, 5 °C/분의 승온 속도 로 60 °C 부터 350 °C 까지 가열하고, 측정 단자의 수직 방향에 있어서의 변위를 측정하였다. 변위가 올라 가기 시작하는 온도를 발포 개시 온도 (T_s), 최대 변위량 (D_{max}) 이 되는 온도를 최대 발포 온도 (T_{max}) 로 하였 다. 또, 내열성은, D_{max} 의 70 % 이상의 변위량이 되는 온도폭 ($\Delta T_{70\%}$) 으로 평가하였다.

[0124] <실시예 2 내지 7 및 비교예 1 내지 7>

[0125] 실시예 1 에서 사용한 유성 혼합액을 구성하는 각종 성분 및 그 양, 중합 온도를 표 1 에 나타내는 것으로 변경 하는 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 조작으로, 열팽창성 마이크로 캡슐을 제조하였다. 또한, 중합 개시 제는, 일반식 (1) 로 나타내는 유기 과산화물과 동시, 혹은 일반식 (1) 로 나타내는 유기 과산화물 대신에 사용 하였다. 일반식 (1) 로 나타내는 유기 과산화물 및 중합 개시제의 사용량은, 희석제를 제외한 순분량을 나 타낸다. 얻어진 각 열팽창성 마이크로 캡슐의 각 물성에 대해 평가한 결과를 표 1 에 나타낸다.

표 1

		실시에								비교예						
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	
단량체 혼합물 (질량부)	아크릴로니트릴	40	40	40	40	40	66	66	40	40	40	40	40	40	66	
	메타크릴로니트릴	38	38	38	38	38	31	31	38	38	38	38	38	38	31	
	메타크릴산	22	22	22	22	22	—	—	22	22	22	22	22	22	—	
	아세트산비닐	—	—	—	—	—	3	3	—	—	—	—	—	—	3	
	DPHA	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	3.0	—	—	—	0.2	
	TMPTA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	—	—	
취발성 물질 (질량부)	이소옥탄	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
	유기 과산화물 A1	3.0	1.5	1.0	0.5	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	유기 과산화물 A2	—	—	—	—	—	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	
	유기 과산화물 A3	—	—	—	—	—	—	1.0	—	—	—	—	—	—	—	
중합 개시제 (질량부)	중합 개시제 B1	—	3.0	2.0	2.5	—	2.0	2.0	3.0	3.0	3.0	3.0	—	—	3.0	
	중합 개시제 B2	—	—	—	—	2.0	—	—	—	—	—	—	3.0	—	—	
	중합 개시제 B3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.0	—	
반응 조건	온도(°C) / 시간(h)	50 / 6	50 / 6	50 / 6	50 / 6	60 / 6	50 / 6	50 / 6	50 / 6	50 / 6	50 / 6	50 / 6	60 / 6	85 / 15	50 / 6	
	온도(°C) / 시간(h)	70 / 1	70 / 1	70 / 1	70 / 1	80 / 1	70 / 1	70 / 1	70 / 1	70 / 1	70 / 1	70 / 1	80 / 1	—	70 / 1	
열팽창성 마이크로 캡슐의 물성	평균 입径(μm)	39	32	29	27	35	30	28	28	38	※1	29	34	35	25	
	T _g (°C)	188	190	192	191	177	138	137	180	165	—	160	184	175	135	
	T _{max} (°C)	248	268	255	253	245	171	168	198	211	—	200	203	205	164	
	D _{max} (μm)	608	581	978	1,143	690	702	675	947	559	—	563	622	450	560	
	ΔT _{70%} (°C)	88	113	86	91	71	56	58	40	46	—	35	33	42	32	

[0126]

[0127] 표 1 중, DPHA 는, 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트의 혼합물 (시그마 알도리치 시약) ;

[0128] TMPTA 는, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 (도쿄 화학 공업 시약) ;

[0129] 유기 과산화물 A1 은, 디(2-메타크릴로일옥시에틸)퍼옥시디카보네이트 (순도 : 46 질량%, 아세트산에틸 용액) ;

[0130] 유기 과산화물 A2 는, 디알릴퍼옥시디카보네이트 (순도 : 40 질량%, 톨루엔 용액) ;

[0131] 유기 과산화물 A3 은, 디(2-알릴옥시에틸)퍼옥시디카보네이트 (순도 : 44 질량%, 톨루엔 용액) ;

[0132] 유기 과산화물 B1 은, 디-sec-부틸퍼옥시디카보네이트 (상품명 「퍼로일 SBP」, 니치유사 제조, 순도 : 50 질량%, 탄화수소 용액) ;

[0133] 유기 과산화물 B2 는, t-부틸퍼옥시피발레이트 (상품명 「퍼부틸 PV」, 니치유사 제조, 순도 : 71 질량%, 탄화수소 용액) ;

[0134] 유기 과산화물 B3 은, 2,2-비스(4,4-디-t-부틸퍼옥시시클로헥실)프로판 (상품명 「퍼테트라 A」, 니치유사 제조, 순도 : 20 질량%, 에틸벤젠 용액) ; 을 나타낸다.

[0135] 또, ※1 은, 반응 중에 다량의 응집물이 생성되어, 열팽창성 마이크로 캡슐을 합성할 수 없었던 것을 나타낸다.

[0136] 도 1 에는, 실시예 4 및 비교예 1 의 TMA 의 측정 결과를 나타낸다. 도 1 의 결과로부터, 본 발명의 일반식 (1) 로 나타내는 유기 과산화물을 사용한 열팽창성 마이크로 캡슐은, 고온역의 내열성이 향상되어 있는 것이 명확하다. 또한, 표 1 의 결과로부터, 본 발명의 일반식 (1) 로 나타내는 유기 과산화물을 사용한 열팽창성 마이크로 캡슐은, 일반식 (1) 로 나타내는 유기 과산화물을 사용하지 않고, 소량의 다관능 단량체를 포함하는 것이나 다관능의 유기 과산화물을 포함하는 것과 비교하여, 고온역의 내열성이 향상되어 있는 것은 명확하다.

도면

도면1

