

(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
2016 年 9 月 9 日(09.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/140223 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 9/16 (2006.01) C08J 9/232 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/056261
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 1 日(01.03.2016)
- (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 2015-040572 2015 年 3 月 2 日(02.03.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社ジェイエスピー(JSP CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内三丁目 4 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: ▲桑 ▼田 陽太(KUWADA Yohta); 〒5100881 三重県四日市市大字六呂見 6 5 3 番地の 2 株式会社ジェイエスピー 四日市研究所内 Mie (JP). 村田 光司(MURATA Mitsushi); 〒5100881 三重県四日市市大字六呂見 6 5 3 番地の 2 株式会社ジェイエスピー 四日市研究所内 Mie (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人あいち国際特許事務所(AI-CHI, TAKAHASHI, IWAKURA & ASSOCIATES); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅 3 丁目 2 6 番 1 9 号 名駅永田ビル Aichi (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, 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, KN, KP, KR, 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.
- (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), ユーロアジア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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:

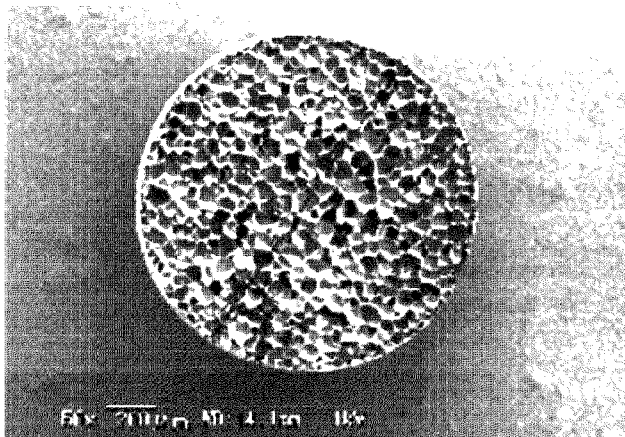
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: EXPANDABLE ACRYLIC RESIN PARTICLES, ACRYLIC RESIN EXPANDED PARTICLES, AND ACRYLIC RESIN EXPANDED PARTICLE MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: 発泡性アクリル系樹脂粒子、アクリル系樹脂発泡粒子、及びアクリル系樹脂発泡粒子成形体

(図 1)

AA
実施例 1



AA Embodiment 1

(57) Abstract: Provided are: an acrylic resin expanded particle molded article in which little soot is generated during combustion, the acrylic resin expanded particle molded article having exceptional casting properties and high strength; and expandable acrylic resin particles and acrylic resin expanded particles for obtaining this acrylic resin expanded particle molded article. The present invention provides expandable acrylic resin particles containing a physical foaming agent and a copolymer. The copolymer contains prescribed proportions of a methyl methacrylate component, an acrylic acid ester component, and a styrene component. The copolymer constitutes the base resin of the expandable acrylic resin particles. The water content of the expandable acrylic resin particles is 0.5 mass% or less. The present invention also provides acrylic resin expanded particles having a bulk density and cell diameter within prescribed ranges, the acrylic resin expanded particles comprising the copolymer, and an acrylic resin expanded particle molded article obtained by in-mold molding of expanded particles.

(57) 要約:

[続葉有]



燃焼時にススの発生が少なく、鑄造性に優れ、強度が高いアクリル系樹脂発泡粒子成形体、該アクリル系樹脂発泡粒子成形体を得るための発泡性アクリル系樹脂粒子及びアクリル系樹脂発泡粒子を提供する。物理発泡剤と共重合体とを含有する発泡性アクリル系樹脂粒子である。共重合体は、メタクリル酸メチル成分とアクリル酸エステル成分とスチレン成分との所定割合で含有する。共重合体は、発泡性アクリル系樹脂粒子の基材樹脂と構成している。発泡性アクリル系樹脂粒子中の水分含有量が0.5質量%以下である。また、共重合体からなり、高密度、気泡径が所定範囲内にあるアクリル系樹脂発泡粒子、及び発泡粒子を型内成形してなるアクリル系樹脂発泡粒子成形体である。

明 細 書

発明の名称：

発泡性アクリル系樹脂粒子、アクリル系樹脂発泡粒子、及びアクリル系樹脂発泡粒子成形体

技術分野

[0001] 本発明は、発泡性アクリル系樹脂粒子、アクリル系樹脂発泡粒子、アクリル系樹脂発泡粒子を型内成形してなるアクリル系樹脂発泡粒子成形体に関する。

背景技術

[0002] 従来、鋳造用の消失模型として、熱可塑性樹脂からなる発泡成形体がいわれている。例えば、発泡成形体は、次のような鋳造法に用いられている。まず、所望形状の発泡成形体に塗型剤がコーティングされる。次いで、発泡成形体が砂中に埋没された後、砂中の発泡成形体に熔融金属が流し込まれる。このとき、発泡成形体が熱分解して熔融金属に置き換わる。その後、熔融金属を冷却することにより金属の鋳物が得られる。

[0003] 消失模型用の発泡成形体としては、スチレン系樹脂からなる発泡粒子成形体等が用いられてきた。しかしながら、スチレン系樹脂発泡粒子成形体を用いた場合には、成形体の熱分解時に多量のススが発生するという問題があった。このススは、鋳肌を汚す原因になると共に、鋳物の内部にピンホールを発生させる原因になる。なお、スチレン系樹脂が芳香族環を有するため、ススが発生すると考えられる。そこで、ススの発生量の低減のために、メタクリル酸エステルと、スチレンや α -メチルスチレン等のスチレン系モノマー等との共重合体を消失模型として用いる技術が提案されている（特許文献1、2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平2-182733号公報

特許文献2：特開平4－283209号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、メタクリル酸エステル成分と α -メチルスチレン成分とを含有するアクリル系樹脂からなる発泡粒子成形体が消失模型として用いられる場合には、ススが発生するという問題はある程度解消される。一方、発泡粒子成形体の熱分解速度が高くなる。そのため、鑄造に使用される金属によっては、溶融金属が注湯される時に、溶融金属が鑄型内部に十分に行き渡り難くなったり、溶融金属が鑄型の外へ吹き出したりするおそれがある。この吹き出し現象を回避するためには、例えば溶融金属が慎重に注湯される必要がある。したがって、メタクリル酸エステル成分と α -メチルスチレン成分とを含有するアクリル系樹脂からなる発泡粒子成形体は鑄造性に課題を有していた。

[0006] 一方、実質的にメタクリル酸エステル共重合体からなるアクリル系樹脂の発泡粒子成形体において、該発泡粒子成形体が塗型剤のコーティング液中に浸漬される際に、メタクリル酸エステル共重合体からなるアクリル系樹脂の発泡粒子成形体は欠けたり、破損したりするおそれがあった。即ち、メタクリル酸エステル共重合体からなるアクリル系樹脂の発泡粒子成形体は、強度の面で課題を有していた。

[0007] 本発明は、かかる背景に鑑みてなされたものであり、燃焼時にススの発生が少なく、鑄造性に優れ、強度が高いアクリル系樹脂発泡粒子成形体、該アクリル系樹脂発泡粒子成形体を得るための発泡性アクリル系樹脂粒子及びアクリル系樹脂発泡粒子を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の一態様は、物理発泡剤と、

メタクリル酸メチル成分50～79モル%と、アクリル酸エステル成分1～10モル%と、スチレン成分20～40モル%との共重合体を含む基材樹脂と、を含有し、

水分含有量が0.5質量%以下である、発泡性アクリル系樹脂粒子にある。

[0009] 本発明の他の態様は、メタクリル酸メチル成分50～79モル%と、アクリル酸エステル成分1～10モル%と、スチレン成分20～40モル%との共重合体を基材樹脂とするアクリル系樹脂発泡粒子であって、

上記アクリル系樹脂発泡粒子の嵩密度が15～50kg/m³であり、

上記アクリル系樹脂発泡粒子の気泡径の平均値が30～70μmであり、
上記気泡径の変動係数が0.5以下である、アクリル系樹脂発泡粒子にある。

[0010] 本発明のさらに他の態様は、上記アクリル系樹脂発泡粒子を型内成形してなる、アクリル系樹脂発泡粒子成形体にある。

発明の効果

[0011] 上記発泡性アクリル系樹脂粒子（以下適宜、「発泡性樹脂粒子」という）は、基材樹脂がメタクリル酸メチル成分50～79モル%と、アクリル酸エステル成分1～10モル%と、スチレン成分20～40モル%との共重合体（ただし、メタクリル酸メチル成分とアクリル酸エステル成分とスチレン成分の合計は100モル%である）を含有する。そのため、上記発泡性樹脂粒子は、燃焼時にススの発生が少なく、鋳造性に優れたアクリル系樹脂発泡粒子成形体（以下、適宜「発泡粒子成形体」という）の製造を可能にする。特に、発泡性樹脂粒子を構成する基材樹脂において、芳香族環を有するスチレン成分の量が上記所定の範囲内に調整されている。したがって、上記発泡性樹脂粒子は、燃焼や鋳造時にススの発生が少ない発泡粒子成形体の製造を可能にする。さらに、上記発泡性樹脂粒子を構成する基材樹脂がアクリル酸エステル成分を含有しており、そのアクリル酸エステル成分が発泡粒子成形体の分解時における加熱分解ガスの発生速度の過度な上昇を抑制する。

[0012] 一方、メタクリル酸メチル成分やアクリル酸エステル成分を含有する従来の発泡性樹脂粒子から得られる発泡粒子を型内成型して得られる発泡粒子成形体は、強度に課題を残すものであった。本願発明者らは、発泡成形体の強

度低下の原因が発泡粒子の気泡径のばらつきに起因していることを見出した。さらに、該发泡粒子の気泡径のばらつきが発泡性樹脂粒子の水分量に関連することを突き止めた。そこで、上記のように发泡性樹脂粒子中の水分量を0.5質量%以下にしている。このような发泡性樹脂粒子を用いることにより、気泡の粗大化が防止されると共に、気泡径のバラツキが小さい发泡粒子を得ることができる。さらに、上記のごとく調整された基材樹脂の配合が、鑄造性や鑄肌の問題を解決し、さらに发泡粒子成形体の強度（欠け）という新たな問題を解決する。

[0013] さらに、上記发泡粒子は、基材樹脂としてメタクリル酸メチル成分50～79モル%とアクリル酸エステル成分1～10モル%とスチレン成分20～40モル%との共重合体（ただし、メタクリル酸メチル成分とアクリル酸エステル成分とスチレン成分の合計は100モル%である）を含有しているにもかかわらず、上記发泡粒子の気泡径が小さく、且つ上記发泡粒子の気泡径のバラツキも小さい。なお、気泡径のバラツキが小さい发泡粒子は成形性に優れるので、上記发泡粒子により強度に優れる发泡粒子成形体を製造することができる。

[0014] したがって、上記发泡粒子を型内成形して得られる发泡粒子成形体は、強度が向上しており、鑄造時における发泡粒子成形体の割れや欠けの問題を解消することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]実施例1の发泡粒子の断面を示す図面代用写真。

[図2]実施例2の发泡粒子の断面を示す図面代用写真。

[図3]実施例3の发泡粒子の断面を示す図面代用写真。

[図4]実施例4の发泡粒子の断面を示す図面代用写真。

[図5]比較例1の发泡粒子の断面を示す図面代用写真。

[図6]比較例2の发泡粒子の断面を示す図面代用写真。

[図7]比較例3の发泡粒子の断面を示す図面代用写真。

[図8]比較例4の发泡粒子の断面を示す図面代用写真。

発明を実施するための形態

- [0016] 次に、発泡性アクリル系樹脂粒子、アクリル系樹脂発泡粒子、アクリル系樹脂発泡粒子成形体の好ましい実施形態について説明する。これらの発泡性樹脂粒子、発泡粒子、発泡粒子成形体を構成する基材樹脂は、アクリル系樹脂であり、上述のようにメタクリル酸メチル成分とアクリル酸エステル成分とスチレン成分との共重合体である。
- [0017] アクリル酸エステルとしては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等のアクリル酸アルキルエステルが挙げられる。アクリル酸エステルとしては、1種又は2種以上を混合して用いることができる。好ましくは、アクリル酸エステルは、アクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、及びアクリル酸メチルからなるグループから選択される少なくとも1種である。この場合には、樹脂の分解が抑制されるため、加熱分解ガス発生速度がより遅い発泡成形体を得ることができる。
- [0018] 上記基材樹脂は、メタクリル酸メチル成分50モル%～79モル%と、アクリル酸エステル成分1モル%～10モル%と、スチレン成分20モル%～40モル%との共重合体からなる。ただし、メタクリル酸メチル成分とアクリル酸エステル成分とスチレン成分との合計が100モル%である。すなわち、共重合体は、実質的に、メタクリル酸メチル由来の構造単位50～79モル%と、アクリル酸エステル由来の構造単位1～10モル%と、スチレン由来の構造単位20～40モル%とからなる。
- [0019] 共重合体中のメタクリル酸メチル成分の比率が上記範囲よりも多い場合には、分解時における3級ラジカルの生成量が多くなり、アクリル系樹脂の分解反応速度が速くなりすぎるおそれがある。一方、メタクリル酸メチル成分の比率が上記範囲よりも少ない場合には、分解反応は抑制されるものの、燃焼時のススの発生量を低減することが困難になるおそれがある。同様の観点から、共重合体中のメタクリル酸メチル成分の配合比率は、55～77モル%であることが好ましく、60～75モル%であることがより好ましい。

[0020] また、共重合体中のアクリル酸エステル成分の比率が上記範囲よりも多い場合には、基材樹脂のガラス転移点が低くなりすぎるため、成形が困難となるおそれがある。一方、共重合体中のアクリル酸エステル成分の比率が上記範囲よりも少ない場合には、加熱分解ガス発生速度の遅延効果が得られないおそれがある。同様の観点から、共重合体中のアクリル酸エステル成分の配合比率は、2～8モル%であることが好ましい。

[0021] また、共重合体中のスチレン成分の比率が上記範囲よりも多い場合には、燃焼や鋳造時におけるススの発生量が多くなるおそれがある。一方、スチレン成分の比率が上記範囲よりも少ない場合には、発泡粒子成形体の強度が不足し、外観に優れる発泡粒子成形体を得られなくなるおそれがある。同様の観点から、共重合体中のスチレン成分の配合比率は22～35モル%であることが好ましい。

[0022] また、鋳造性の観点からは、アクリル酸エステル成分とメタクリル酸メチル成分の合計量と、スチレン成分量とのモル比は、2～4であることが好ましく、2.2～3.8であることがより好ましく、2.5～3.5であることがさらに好ましい。なお、上述のモル比は、スチレン成分量 (M_1) に対するアクリル酸エステル成分とメタクリル酸メチル成分との合計量 (M_2) のモル比 (M_2/M_1) である。

[0023] 上記共重合体の重量平均分子量は、5万～30万であることが好ましい。重量平均分子量がこの範囲にある場合には、発泡性樹脂粒子または発泡粒子の発泡性がより向上するとともに、発泡粒子成形体の強度や外観がより向上する。同様の観点から、共重合体の重量平均分子量は、10万～25万であることがより好ましい。

[0024] 上記発泡性アクリル系樹脂粒子は、アクリル系樹脂粒子に物理発泡剤を含浸させることにより得られる。物理発泡剤としては、例えば炭素数3～6の飽和炭化水素等が挙げられる。具体的には、例えばプロパン、*n*-ブタン、イソブタン、シクロブタン、*n*-ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、シクロペンタン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン等を用いることができる。

物理発泡剤としては、上述の物質のうちの単独の物質、または、上記の2種以上の混合物を用いることもできる。なお、シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環式飽和炭化水素は、発泡剤としてだけでなく、可塑剤としても働く。

[0025] 物理発泡剤は、脂環式飽和炭化水素を含有することが好ましい。物理発泡剤の全量中の脂環式飽和炭化水素の量の割合は、10質量%～50質量%であることが好ましく、15質量%～40質量%であることがより好ましく、20質量%～35質量%であることがさらに好ましい。これらの脂環式飽和炭化水素を用いた場合には、脂環式飽和炭化水素が発泡剤として働くだけでなく可塑剤としても働くため、発泡性樹脂粒子や発泡粒子の発泡性、成形性がより向上する。

[0026] 発泡性樹脂粒子中の揮発成分の含有割合は、10質量%以下であることが好ましく、9.5質量%以下であることがより好ましい。揮発成分の含有割合がこの範囲内であれば、発泡性樹脂粒子を発泡させて得られる発泡粒子の成形性がより向上する。その結果、発泡粒子成形体の強度をより向上させることができる。なお、発泡性樹脂粒子における揮発成分の含有割合は、概ね5質量%以上である。

[0027] 発泡性樹脂粒子の水分含有量は0.5質量%以下（0を含む）であり、0または0.5質量%以下である。発泡性樹脂粒子中の水分含有量が多すぎる場合には、発泡性樹脂粒子が発泡時に粗大な気泡を形成するので、発泡粒子の気泡が不均一となる。そのような発泡粒子を用いて成形体を成形すると、発泡粒子成形体の強度が低下したり、発泡粒子成形体の外観が悪化したりするおそれがある。発泡性樹脂粒子中の水分の含有量が上記のように0.5質量%以下（0を含む）であることにより、発泡粒子の気泡の粗大化が抑制される共に、発泡粒子の気泡径のバラツキが抑制される。また、該発泡粒子を型内成形すると、より強度が高い発泡粒子成形体を得られる。同様の観点から、発泡性樹脂粒子中の水分含有量は、0.4質量%以下であることがより好ましい。なお、乾燥条件が厳しくなり、製造コストが増大するという観点か

らは、水分含有量は0.05質量%以上が好ましく、0.1質量%以上が好ましい。

[0028] なお、従来のスチレンを主成分とする発泡粒子成形体の場合には、発泡性樹脂粒子の製造時に用いられる水が発泡性樹脂粒子中に引き込まれることがなく、発泡性樹脂粒子の水分の含有量が問題となることはなかった。これに対し、鑄造時のススの発生を低減させるために、スチレン成分の他に、メタクリル酸メチル成分やアクリル酸エステル成分を含有する共重合体を基材樹脂とした場合には、発泡性樹脂粒子の製造に水性媒体として用いられる水が、懸濁重合時に発泡性樹脂粒子中に引き込まれ易くなってしまう。その結果、発泡性樹脂粒子中の水分含有量が多くなる。また、発泡性樹脂粒子中に引き込まれた水分は通常の乾燥では乾燥され難いので、発泡性樹脂粒子中の水分含有量は増加する傾向がある。したがって、発泡性アクリル系樹脂粒子から発泡粒子を得た場合には、発泡粒子の気泡のばらつきが大きくなっていた。本願発明者らは、発泡粒子成形体の強度の低下が発泡粒子の気泡径のばらつきに原因があることを見出した。さらに、本願発明者らは、発泡粒子の気泡径のばらつきは、発泡粒子の基材樹脂がメタクリル酸メチル成分とアクリル酸エステル成分とを多く含有することによって、発泡性樹脂粒子中の水分量が多くなることが原因であることを突き止めた。そして、上述のように特定の基材樹脂からなる発泡性樹脂粒子の水分含有量を特定の値まで低減することにより、この問題を解決した。

[0029] 水分含有量が上記のごとく非常に低い発泡性樹脂粒子は、例えば、発泡性樹脂粒子の製造後に、遠心分離機で発泡性樹脂粒子の脱水を行った後、下記の2段階の乾燥を行うことにより得られる。具体的には、まず、気流乾燥装置を用いて発泡性樹脂粒子に気流を吹きつけ、発泡性樹脂粒子を配管中で気流に乗せて分散させながら瞬時に1次乾燥を行う。そして、発泡性樹脂粒子の表面を乾燥させる。このとき、気流出口の温度は、例えば30～40℃である。次いで、流動層乾燥機の槽内に1次乾燥後の発泡性樹脂粒子を入れ、温度10～30℃の空気を送り込み、槽内で発泡性樹脂粒子を浮遊させた流

動状態で30分以上かけて発泡性樹脂粒子の内部から十分に乾燥させる。この乾燥を以下適宜2次乾燥という。これらの2段階の乾燥工程を経ることにより、発泡性樹脂粒子中に含有される揮発性の物理発泡剤の逸散を防止しつつ、上述のように水分量が非常に低い発泡性樹脂粒子を得ることができる。なお、上記2段階の乾燥工程においては、気流乾燥の後に流動層乾燥を行うことが好ましい。

[0030] 発泡性樹脂粒子の平均粒子径は、0.2mm～1.5mmであることが好ましい。平均粒子径がこの範囲内にあれば、発泡粒子の充填性がより向上するため、例えば消失模型のような複雑な形状の成形体をより容易に得ることが可能となる。また、発泡粒子成形体の外観がより向上する。同様の観点から、発泡性樹脂粒子の平均粒子径は、0.3mm～1mmであることがより好ましい。

[0031] また、発泡性樹脂粒子の表面は、被覆剤をコーティングすることができる。被覆剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルリウム、ステアリン酸トリグリセライド、ステアリン酸モノグリセライド、ひまし硬化油などが挙げられる。被覆剤の添加量は、発泡性樹脂粒子100質量部に対して0.01質量部～2質量部であることが好ましい。

[0032] 発泡性樹脂粒子の発泡は、加熱により行われる。例えば発泡性樹脂粒子にスチーム等の加熱媒体を供給することにより行われる。さらに具体的には、攪拌装置の付いた円筒形の発泡機を用いて、スチーム等により発泡性樹脂粒子を加熱して発泡させる方法により、発泡粒子を得ることができる。なお、上述のように水分量の少ない発泡性樹脂粒子は、発泡時に気泡の粗大化を防止するので、気泡径のバラツキの小さい発泡粒子が得られる。

[0033] 発泡粒子は、基材樹脂に上記共重合体を含有しているにもかかわらず、気泡径が小さく、気泡径のバラツキも小さい。なお、気泡径のバラツキが小さい発泡粒子は成形性に優れるので、強度に優れる発泡粒子成形体が製造できる。

[0034] 上記発泡粒子は、気泡径の平均値が30～70 μ mである。気泡径の平均

値が上記範囲であれば、発泡粒子は成形性に優れる。また、該発泡粒子を型内成形するとき、強度の優れた発泡粒子成形体を得ることが可能になる。同様の観点から、気泡径の平均値は $35 \sim 60 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $40 \sim 55 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

さらに、発泡粒子における気泡径の変動係数は 0.5 以下である。気泡径の変動係数がこの範囲よりも大きい場合には、発泡粒子を型内成形して得られる発泡粒子成形体の強度が低下するおそれがある。同様の観点から、気泡径の変動係数は 0.45 以下であることが好ましい。

[0035] 発泡粒子の嵩密度は、 $15 \sim 50 \text{ kg/m}^3$ である。発泡粒子の嵩密度が上記範囲内であれば、消失模型用の発泡粒子成形体を得るために好適な、成形性に優れた発泡粒子となる。同様の観点から、発泡粒子の嵩密度は $18 \sim 45 \text{ kg/m}^3$ であることが好ましく、 $20 \sim 40 \text{ kg/m}^3$ であることが好ましい。

[0036] 発泡粒子成形体は、成形型内で多数の発泡粒子を相互に融着させることにより得られる。発泡粒子を成形する方法としては、例えば、金型内に発泡粒子を充填し、スチームなどで加熱する、型内成形法が挙げられる。なお、発泡粒子成形体は、消失模型として、金属の鑄造に好適に用いることができる。上記発泡性樹脂粒子を発泡して得られる発泡粒子を型内成形することによって得られる発泡粒子成形体を消失模型として用いる場合には、燃焼時にススの発生が少なく、分解ガスの発生速度が低いという上述の作用効果が顕著になる。また、上記発泡粒子を型内成形して得られる発泡粒子成形体は強度が向上しているので、鑄造時に、発泡粒子成形体が割れたり欠けたりする問題を解消することができる。

[0037] 発泡粒子成形体の最大曲げたわみ量は、 20 mm 以上であることが好ましい。最大曲げたわみ量がこの範囲内であれば、鑄造時における発泡粒子成形体の割れや欠けの問題がなく、消失模型用途として好適な十分な強度となる。最大曲げたわみ量は、JISK7221-2（1999年）に準拠して測定することができる。

[0038] なお、発泡性樹脂粒子は、従来から既知の方法で得ることができる。具体的には、例えば次のような方法で得ることができる。まず、攪拌装置の付いた密閉容器内において、アクリル酸エステルあるいはメタクリル酸エステル単量体などのアクリル系ビニルモノマーとスチレンモノマーとを、可塑剤、重合開始剤と共に適当な懸濁剤や懸濁助剤の存在下で水性媒体中に分散させる。その後、モノマーの重合反応を開始し、重合途中あるいは重合完了後に発泡剤を添加して発泡性アクリル系樹脂粒子を得ることができる。

実施例

[0039] (実施例 1)

以下、実施例にかかる発泡性樹脂粒子、発泡粒子、発泡粒子成形体について説明する。まず、以下のようにして、発泡性樹脂粒子を製造した。

[0040] まず、攪拌装置の付いた内容積が 3 L のオートクレーブ内に、脱イオン水 700 g、懸濁剤（第 3 リン酸カルシウム）1.3 g、界面活性剤（ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム）0.1 g、電解質（酢酸ナトリウム）1.1 g を投入した。

[0041] メタクリル酸メチル 350 g と、スチレン 135 g と、アクリル酸 n-ブチル 15 g との混合物に、重合開始剤 A 1.3 g と、重合開始剤 B 0.7 g と、可塑剤 7.5 g と、連鎖移動剤（具体的には、日本油脂社製のノフマー MSD）0.4 g とを溶解させた。なお、重合開始剤 A としては、過酸化ベンゾイル（具体的には、日本油脂社製のナイパー BW、水希釈粉体品）を用い、重合開始剤 B としては、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート（具体的には、日本油脂社製のパーブチル E）を用い、可塑剤としてはキシレンを用いた。そして、溶解物を攪拌速度 400 rpm で攪拌しながらオートクレーブ内に投入した。

[0042] 次に、オートクレーブ内の空気を窒素にて置換した後、オートクレーブ内を密閉した。次いで、オートクレーブ内の内容物を攪拌速度 400 rpm で攪拌しながら昇温を開始した。そして、1 時間 30 分かけてオートクレーブ内の温度を 80℃まで昇温させた。温度オートクレーブ内の温度が 80℃に

到達した後、この温度 80℃で4時間保持した。その後、温度 115℃まで6時間かけてオートクレーブ内の温度を昇温させ、この温度 115℃で5時間保持した。次いで、オートクレーブ内を温度 36℃まで4時間かけて冷却した。なお、上述の温度 80℃から 115℃への昇温開始時に、オートクレーブ内に発泡剤 80 g を 30 分かけて添加した。発泡剤としては、ペンタン（具体的には、n - ペンタン 80 質量%とイソペンタン 20 質量%との混合物）を用いた。また、発泡剤の添加後には、攪拌速度を 350 rpm に下げた。

[0043] 上述の冷却後、内容物である発泡性樹脂粒子をオートクレーブから取り出した。次いで、発泡性樹脂粒子に硝酸を添加し、発泡性樹脂粒子の表面に付着した第三リン酸カルシウムを溶解させた。次いで、遠心分離機を用いて発泡性樹脂粒子の脱水及び洗浄を行った。

[0044] 次に、遠心分離機で発泡性樹脂粒子の脱水を行った後、発泡性樹脂粒子の乾燥を次のようにして行った。すなわち、まず、気流乾燥装置を用いて発泡性樹脂粒子に気流を吹きつけ、発泡性樹脂粒子を配管中で気流に乗せ、分散させて乾燥を行った。この乾燥が1次乾燥であり、1次乾燥時の気流出口温度は30～40℃（平均35℃）である。次いで、1次乾燥後の発泡性樹脂粒子を流動層乾燥機に移し、乾燥機の槽内に温度25℃の空気を送り込むことにより発泡性樹脂粒子を槽内で浮遊させ、この状態で30分以上かけて発泡性樹脂粒子を乾燥させた。この乾燥が2次乾燥である。

[0045] 次に、発泡性樹脂粒子を篩にかけて、直径が0.3～0.6 mmの粒子を取り出した。次いで、発泡性樹脂粒子 100 質量部に対して、ステアリン酸亜鉛 0.10 質量部と、ステアリン酸カルシウム 0.15 質量部との混合物を添加し混合した。このようにして、ステアリン酸亜鉛とステアリン酸カルシウムで発泡性樹脂粒子を被覆した。

[0046] 次に、発泡性樹脂粒子を発泡させて発泡粒子を作製し、これらの発泡粒子を用いて発泡粒子成形体を作製した。具体的には、まず、発泡性樹脂粒子 300 g を容積 30 L の常圧予備発泡機内に投入した。次いで、発泡性樹脂粒

子を攪拌しながら予備発泡機内にスチームを供給することにより、発泡性樹脂粒子を発泡させ、嵩密度が 22 kg/m^3 の発泡粒子を得た。嵩密度の測定方法は後述する。この発泡粒子を後述の気泡径の測定に用いた。また、得られた発泡粒子の断面の倍率50倍の走査型電子顕微鏡写真を図1に示す。

[0047] 次いで、上記のようにして得られた発泡粒子を室温で1日間放置して熟成させた後、型物成形機（具体的には、DABO社製のDSM-0705VS）の金型のキャビティ内に充填した。次いで、キャビティ内にスチームを供給することにより発泡粒子を10秒間加熱した後、所定時間冷却した。その後、金型から発泡粒子成形体を取り出した。金型のキャビティは、縦300mm×横75mm×厚さ25mmの直方体形状である。得られた発泡粒子成形体を温度40℃で1日間乾燥させた後、後述の各評価に用いた。発泡粒子成形体の密度は、 22 kg/m^3 である。

[0048] （実施例2～4）

後述の表1に示す条件に変更した点を除いては、実施例1と同様にして発泡性樹脂粒子、発泡粒子、発泡粒子成形体を作製した。実施例2～4の発泡粒子の断面の走査型電子顕微鏡写真（倍率50倍）をそれぞれ図2～図4に示す。

[0049] （比較例1）

本例においては、発泡性樹脂粒子として、スチレン100モル%の重合体を基材樹脂とする発泡性スチレン系樹脂粒子（具体的には、(株)ジェイエスピー製のスチロダイヤ）を使用した。なお、発泡性スチレン系樹脂粒子の製造時における乾燥については、気流乾燥のみを行った。即ち、実施例1と同様の気流乾燥による乾燥を行った後、流動層乾燥は行っていない。この発泡性スチレン系樹脂粒子を用いて、実施例1と同様にして発泡粒子、発泡粒子成形体を作製した。なお、比較例1の発泡粒子の断面の倍率50倍の走査型電子顕微鏡写真を図5に示す。

[0050] （比較例2）

本例においては、乾燥時に流動層乾燥を行わなかった点を除いては、実施

例 1 と同様に、発泡性樹脂粒子、発泡粒子、発泡粒子成形体を作製した。なお、比較例 2 の発泡粒子の断面の倍率 50 倍の走査型電子顕微鏡写真を図 6 に示す。

[0051] (比較例 3)

本例においては、気流乾燥機における温度条件を 25℃に変更し、流動層乾燥を行わなかった点を除いては、実施例 1 と同様に、発泡性樹脂粒子、発泡粒子、発泡粒子成形体を作製した。なお、比較例 3 の発泡粒子の断面の倍率 50 倍の走査型電子顕微鏡写真を図 7 に示す。

[0052] (比較例 4)

本例においては、アクリル系樹脂の構成成分を後述の表 1 に示す配合に変更した点を除いては、実施例 1 と同様に、発泡性樹脂粒子、発泡粒子、発泡粒子成形体を作製した。なお、比較例 4 の発泡粒子の断面の倍率 50 倍の走査型電子顕微鏡写真を図 8 に示す。

[0053] 各実施例及び比較例において作製した上述の発泡性樹脂粒子に関して、以下のようにして、重量平均分子量、揮発成分の含有量、水分量、平均粒子径を測定した。また、以下のようにして発泡粒子の嵩密度、気泡径の平均値、気泡径の標準偏差、気泡径の変動係数を測定した。その結果を表 1 に示す。

[0054] 「重量平均分子量の測定」

発泡性樹脂粒子におけるアクリル系樹脂の重量平均分子量 M_w を測定した。重量平均分子量は、ポリスチレン（すなわち、PS）を標準物質としたゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）法により測定した。具体的には、東ソー（株）製の HLC-8320GPC を用いて、試料濃度：0.001 質量％（具体的には、THF 溶液の濃度）、キャリア：テトラヒドロフラン（すなわち、THF）、THF 流量：0.6 ml/分、サンプル側カラム：TSK gel super HM-H、リファレンス側カラム：TSK gel super HR-C、カラム温度：40℃、検出器：RI 検出器（具体的には、東ソー（株）製の示差屈折率検出器）という測定条件で測定を行った。即ち、発泡性樹脂粒子をテトラヒドロフラン（THF）に溶解

させ、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）で分子量を測定した。そして、測定値を標準PSで校正することにより、重量平均分子量を求めた。校正は、東ソー（株）製の標準PSを用いて作製した検量線に基づいて行った。

[0055] 「揮発成分の含有量の測定」

約1gの発泡性樹脂粒子を小数点4桁まで正確に秤量した。そして、秤量した発泡性樹脂粒子を、温度120℃に設定した熱風乾燥機内で4時間保持した。次いで、発泡性樹脂粒子を室温まで冷却した後、発泡性樹脂粒子を秤量した。加熱前後の重量変化から総揮発分量を求め、総揮発分量から水分量を減じることにより揮発分量を求めた。計算式はそれぞれ以下のとおりである。

$$\text{総揮発成分（質量％）} = \{ \text{加熱前質量（g）} - \text{加熱後質量（g）} \} \div \text{加熱前質量（g）} \times 100$$
$$\text{揮発成分（質量％）} = \text{総揮発成分（質量％）} - \text{水分（質量％）}$$

[0056] 「水分量の測定」

まず、発泡性樹脂粒子0.28gを秤量した。次いで、加熱水分気化装置を用いて発泡性樹脂粒子を温度160℃まで加熱することにより、発泡性樹脂粒子の内部の水分を気化させ、平沼産業社製のカールフィッシャー水分測定装置AQ-6を用いて、カールフィッシャー滴定（具体的には、電量滴定法）により、水分量を測定した。

[0057] 「平均粒子径の測定」

JIS規格（具体的には、JIS Z 8801）の篩を用いて発泡性樹脂粒子を篩い、篩上に残った発泡性樹脂粒子の重量を測定することにより、各区分の重量分率を求めた。ロジン・ラムラー分布式を用いて、小粒子側から63重量％までの積算時の粒径を求めた。これを平均粒子径とした。

[0058] 「嵩密度の測定」

まず、発泡粒子を1日間風乾させた後、メスシリンダーにおける1Lの標線まで発泡粒子を充填した。そして、この体積1Lあたりの発泡粒子の質量

を（単位：g）を計量した。次いで、体積1 L当たりの質量を単位換算することにより、嵩密度（単位：kg/m³）を算出した。

[0059] 「気泡径」

発泡粒子の平均気泡径の測定は次のようにして行った。即ち、まず、発泡粒子の切断面に黒色染料を塗った後、温度40℃で1日乾燥させる前処理を行った。次いで、発泡粒子の切断面の中心部における拡大写真を取得した。拡大写真の倍率は50倍である。次いで、ナノシステム株式会社製の画像処理ソフトNS2K-proを用いて、写真上における個々の気泡の気泡径を計測した。計測は、画像処理における各設定値を次のように設定して行った。具体的には、「円相当径計測」を「8近傍」に、「スケール設定」を「1画素」に、「領域設定」を「(1, 1) ~ (1598, 1065)」に、「モノクロ変換」を「あり」に、「平滑化フィルタ」を「3×3、8近傍、処理数3」に、「濃度ムラ補正」を「大きさ14」に、「NS法2値化」を「鮮明度10、感度2、ノイズ除去、濃度範囲0~255」に、「収縮」を「8近傍、処理数3」に、「面積による画像の選択」を「(100000000~∞μm²)のみ選択、8近傍」に、「隣と接続されない膨張」を「8近傍、処理数4」に設定した。同様にして無作為に抽出した20個の発泡粒子について気泡径の平均値をそれぞれ測定した。そして、20個の平均値の相加平均値を発泡粒子の気泡径の平均値とした。なお、気泡径の変動係数は、個々の気泡径D_iの標準偏差V (mm) / 気泡径平均値D_{av} (mm) で求められる値であり、気泡径のばらつき範囲を表す指標である。また、標準偏差は下式(1)により求められる。

$$V (mm) = [\sum (D_i - D_{av})^2 / (m - 1)]^{1/2} \quad \dots (1)$$

[0060] また、各実施例及び比較例の発泡粒子成形体の外観、鑄造性、強度を以下のようにして評価した。その結果を表1に示す。

[0061] 「外観」

密度22 kg/m³の発泡粒子成形体の表面における溶融や間隙の有無を目視で観察した。そして、下記の判定基準で評価を行った。発泡粒子成形体の

表面に溶融や間隙が見られない場合を「A」とし、発泡粒子成形体の表面に溶融や間隙がわずかに見られる場合を「B」とし、発泡粒子成形体の表面に溶融や間隙が多く見られる場合を「C」として評価した。

[0062] 「鑄造性」

鑄造性は、鑄肌及び鑄造時の様子により評価した。具体的には、発泡粒子成形体を消失模型として用いることにより、金属の鑄造を行った。発泡粒子成形体は、密度が 22 kg/m^3 で、 $75\text{ mm} \times 150\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ の直方体状である。鑄造は、フルモード鑄造法により行った。鑄込む金属としては、球状黒鉛鑄鉄（すなわち、FCD）を使用し、砂としてはアルカリフェノールガス硬化バインダー樹脂（具体的には、KAO社製 カオーステップC-800）を使用し、塗型剤としてはジルコン系塗型剤（具体的には、岡崎鉍産物社製のオカスーパー3021）を使用した。そして、鑄枠に、消失模型と湯道と堰とを設置し、砂を充填した。その後、二酸化炭素ガスを鑄枠全体に行き渡るように充填し、砂を硬化させた。溶融金属を流し込む湯口（入り口）と逃がし口を取り付け、加熱した溶融金属を湯口より流し込み、鑄込みを行った。鑄込み時間は10秒程度であり、鑄込み時の溶融金属の温度は約 1400°C であった。鑄込みを終えて、金属が冷えた後、鑄物を鑄枠から取り出し、ショットブラスト処理を行った。

[0063] （鑄肌の評価）

上記のようにして作製した鑄物におけるスス欠陥（「炭素欠陥」ともいう）の有無を目視で判断し、以下のA～Cの判定を行った。なお、スス欠陥とは、鑄造時に発泡粒子成形体（すなわち、消失模型）の熱分解物がうまく排出されずに砂型内に残ることによって引き起こされる、鑄肌や鑄物の内部に生じた空洞やへこみのことである。スス欠陥がない場合や少ない場合は燃焼時にススの発生がほとんどないか少ないことを意味する。

A：鑄物にスス欠陥が見られない場合

B：鑄物にスス欠陥がわずかに見られる場合

C：鑄物にスス欠陥が多く見られる場合

[0064] (注湯時の様子)

上記のようにして溶融金属を湯口に流し込んだ際の溶湯金属の吹き返しの有無を目視で判断し、以下のA～Cの判定を行った。

A : 吹き返しが無い場合

B : わずかに吹き返しがある場合

C : 吹き返しが激しい場合

[0065] 「強度」

成形体の強度は、最大荷重時の曲げたわみ量により評価した。具体的には、まず、密度 22 kg/m^3 の発泡粒子成形体から、縦 $300 \text{ mm} \times$ 横 $75 \text{ mm} \times$ 厚さ 25 mm の寸法の試験片を成形した。この試験片を用いて、JIS K 7221-2 (1999年) 附属書1に記載の「大形試験片による曲げ試験方法」に準拠して、島津製作所社製の島津オートグラフ測定装置を用い、3点曲げ試験にて測定した。3点曲げ試験における下部支点間距離は 200 mm である。試験速度は 10 mm/min で、最大荷重時の曲げたわみ量を測定した。

[0066]

[表1]

(表1)		実施例No.及び比較例No.		実施例				比較例			
				1	2	3	4	1	2	3	4
				70	70	70	70	—	70	70	87
発泡性 樹脂粒子	アクリル系 樹脂	メタクリル酸メチル	mol%	27	25	27	27	100	27	27	10
		スチレン	mol%	3	5	—	3	—	3	3	3
		アクリル酸n-ブチル	mol%	—	—	3	—	—	—	—	—
		アクリル酸メチル	mol%	20.4	20.3	22.5	21.5	26.5	20.4	21.1	25.6
	乾燥条件	重量平均 分子量Mw	$\times 10^4$ g/mol	30-40	30-40	30-40	30-40	30-40	30-40	25	30-40
		気流乾燥の 排出口温度	°C	室温、60分	室温、60分	室温、90分	室温、60分	なし	なし	なし	室温、60分
		流動層乾燥	—	7.6	7.2	7.5	7.3	7.3	7.5	7.6	6.8
	揮発成分の含有量	質量%	質量%	0.38	0.33	0.19	0.29	0.16	0.90	2.10	0.43
		水分含有量	質量%	0.45	0.48	0.44	0.45	0.45	0.43	0.44	0.42
	平均粒子径		mm	22	22	22	22	22	22	22	22
発泡樹脂 脂粒子	嵩密度		kg/m ³	50.4	49.3	50.0	45.8	42.1	56.7	75.8	43.7
	平均値		μm	20.0	18.0	20.0	15.3	12.7	43.3	45.0	13.9
	標準偏差		μm	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3	0.8	0.6	0.3
	変動係数		—	A	A	A	A	A	A	A	C
発泡樹脂 粒子成形体	外観		—	A	A	A	A	A	A	A	C
	鑄造性	鑄肌	—	A	A	A	A	C	A	—	—
		注湯時の様子	—	A	A	A	A	A	A	—	—
	強度(最大曲げたわみ)		mm	27.6	26.9	24.7	25.1	25.6	16.5	14.7	13.6

[0067] 表1より知られるように、共重合体を構成するモノマー組成比率が、メタクリル酸メチル50モル%~79モル%、アクリル酸エステル1モル%~10モル%、及びスチレン20モル%~40モル%であり、水分含有量が0.5質量%以下である発泡性樹脂粒子を用いることにより、気泡径の変動係数が小さい発泡粒子が得られることがわかる（各実施例参照）。また、実施例の発泡性樹脂粒子を発泡させることにより、気泡の粗大化を防止することができると共に、気泡径のバラツキの小さい発泡粒子を得ることができる（図1~図4参照）。そして、このような発泡粒子を用いることにより、燃焼時にススの発生が少なく、鋳造性に優れ、強度が高い発泡粒子成形体が得られる。また、これらの発泡樹脂成形体は、外観も良好である。

[0068] これに対し、比較例1においては、発泡性樹脂粒子中のスチレン成分が多いため、発泡粒子成形体の燃焼時におけるスス量が多く、鋳物にはスス欠陥が生じていた。また、比較例1のようなスチレン系樹脂発泡粒子では、気流乾燥のみでも水分量の少ない発泡性樹脂粒子を得ることができることがわかる。一方、アクリル系樹脂を基材樹脂とする発泡性樹脂粒子においては、気流乾燥のみでは比較例2のように水分量が多くなってしまう。このような水分量が多い発泡性樹脂粒子から得られる発泡粒子は、気泡径の変動係数が高く、発泡粒子成形体の強度が低下していた。図6に示すごとく、比較例2の発泡粒子においては、気泡の粗大化が確認された。

[0069] 比較例3においても、発泡性樹脂粒子中の水分量が多いため、発泡粒子の気泡が粗大化すると共に気泡径の変動係数も高くなり、発泡粒子成形体の強度がさらに低下していた。図7に示すごとく、比較例3の発泡粒子においては、気泡の粗大化が比較例2（図6参照）よりもさらに悪化していた。

また、比較例4においては、発泡性樹脂粒子中のスチレン成分量が少ないため、水分量が少ないにもかかわらず、発泡粒子成形体の外観が悪く、強度も不十分であった。

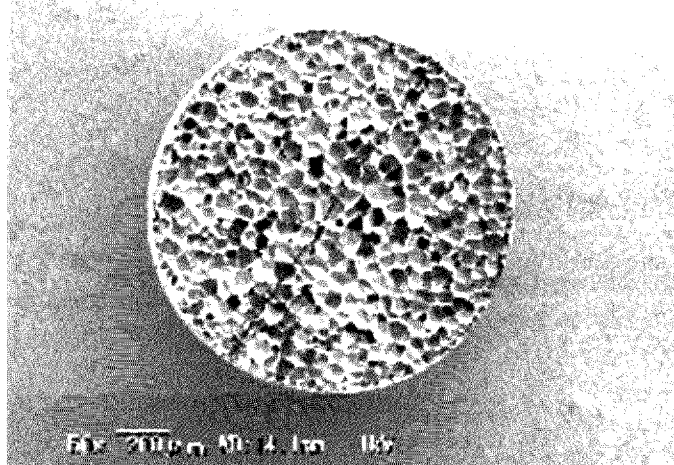
請求の範囲

- [請求項1] 物理発泡剤と、
メタクリル酸メチル成分50～79モル%と、アクリル酸エステル成分1～10モル%と、スチレン成分20～40モル%との共重合体を含む基材樹脂と、を含有し、
水分含有量が0.5質量%以下である、発泡性アクリル系樹脂粒子。
- [請求項2] 上記アクリル酸エステル成分が、アクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、及びアクリル酸メチルから選択される少なくとも1種である、請求項1に記載の発泡性アクリル系樹脂粒子。
- [請求項3] 上記スチレン成分の量に対する上記アクリル酸エステル成分と上記メタクリル酸メチル成分との合計量のモル比が2～4である、請求項1又は2に記載の発泡性アクリル系樹脂粒子。
- [請求項4] 上記共重合体の重量平均分子量が5万～30万である、請求項1～3のいずれか1項に記載の発泡性アクリル系樹脂粒子。
- [請求項5] 上記発泡性アクリル系樹脂粒子の水分含有量が0.05～0.4質量%である、請求項1～4のいずれか1項に記載の発泡性アクリル系樹脂粒子。
- [請求項6] メタクリル酸メチル成分50～79モル%と、アクリル酸エステル成分1～10モル%と、スチレン成分20～40モル%との共重合体を基材樹脂とするアクリル系樹脂発泡粒子であって、
上記アクリル系樹脂発泡粒子の嵩密度が15～50kg/m³であり、
上記アクリル系樹脂発泡粒子の気泡径の平均値が30～70μmであり、上記気泡径の変動係数が0.5以下である、アクリル系樹脂発泡粒子。
- [請求項7] 請求項6に記載のアクリル系樹脂発泡粒子を型内成形してなる、アクリル系樹脂発泡粒子成形体。

[図1]

(図 1)

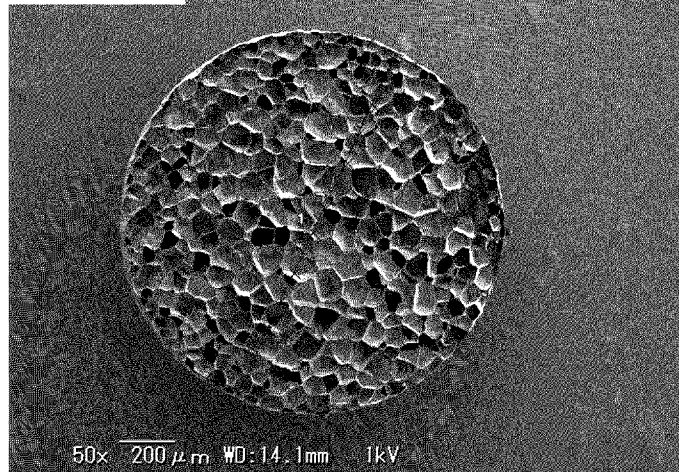
実施例 1



[図2]

(図 2)

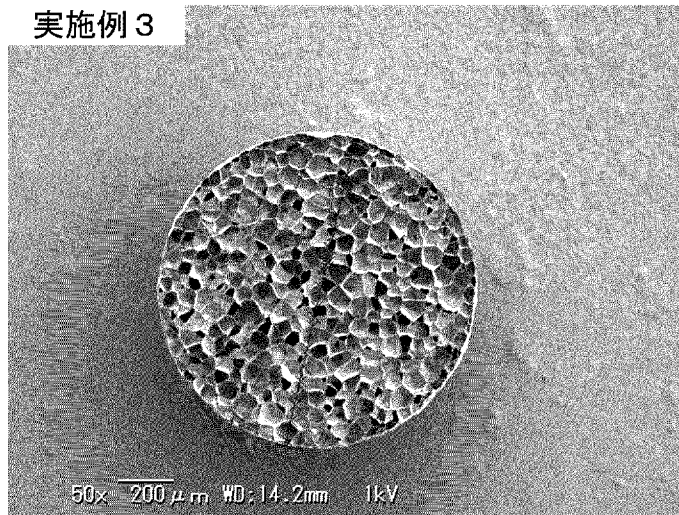
実施例 2



[図3]

(図 3)

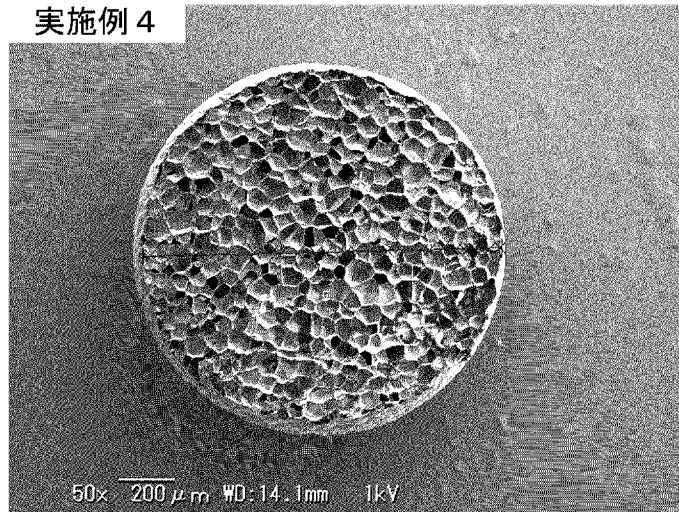
実施例 3



[図4]

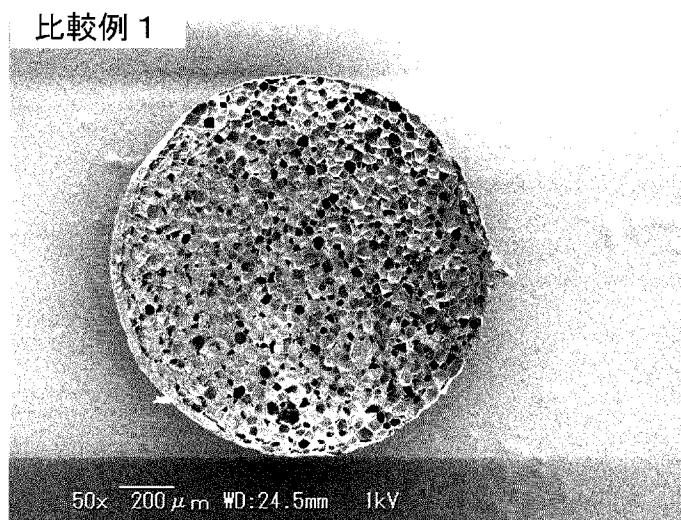
(図 4)

実施例 4



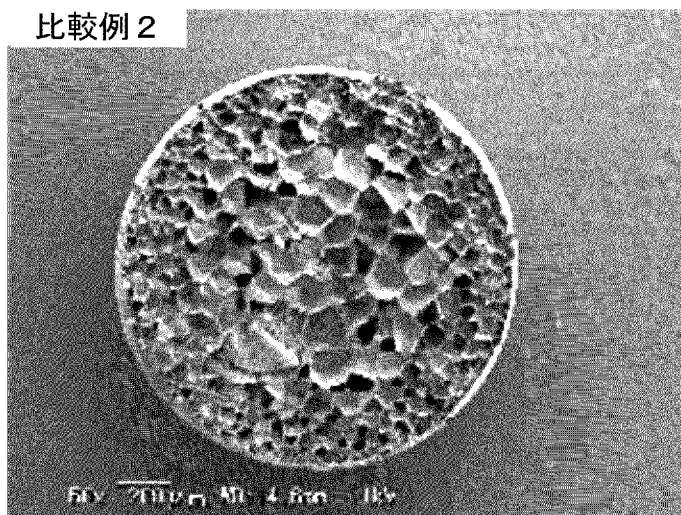
[図5]

(図 5)



[図6]

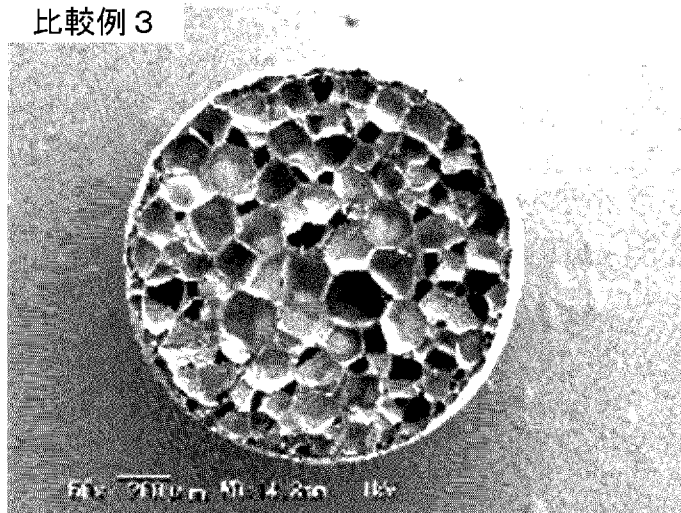
(図 6)



[図7]

(図 7)

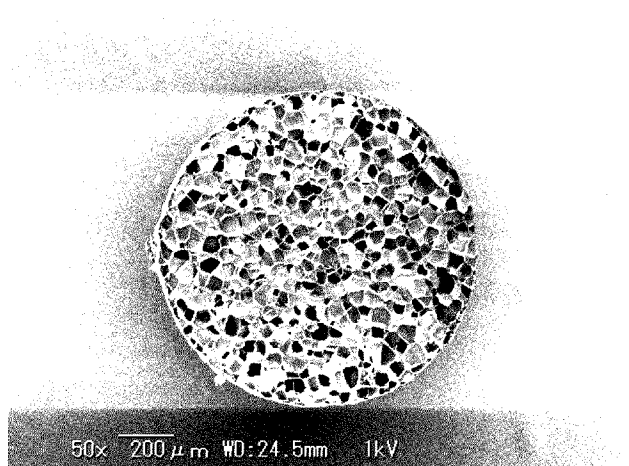
比較例 3



[図8]

(図 8)

実施例 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056261

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J9/16(2006.01)i, C08J9/232(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)

C08J9/00-9/42, C08F220/00-220/70

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
A	JP 50-022054 A (Kyowa Yuka Co., Ltd.), 08 March 1975 (08.03.1975), claims; page 1, right column, the last line to page 2, upper left column, line 5; examples (Family: none)	1-7
A	JP 04-283209 A (Sekisui Plastics Co., Ltd.), 08 October 1992 (08.10.1992), claim 1; paragraphs [0002], [0005]; examples (Family: none)	1-7

☒ 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 May 2016 (19.05.16)

Date of mailing of the international search report
31 May 2016 (31.05.16)

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/JP2016/056261

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 57-182334 A (Badische Yuka Co., Ltd.), 10 November 1982 (10.11.1982), claims; page 2, lower right column, lines 9 to 19; page 3, upper right column, lines 8 to 17; page 3, lower left column, lines 3 to 9; examples (Family: none)	1-7
A	JP 2005-263964 A (Sekisui Plastics Co., Ltd.), 29 September 2005 (29.09.2005), claims 1, 3; examples (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08J9/16(2006.01)i, C08J9/232(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. C08J9/00-9/42, C08F220/00-220/70

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
A	JP 50-022054 A (共和油化株式会社) 1975.03.08, 特許請求の範囲, 第1頁右欄最終行-第2頁左上欄第5行, 実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 04-283209 A (積水化成工業株式会社) 1992.10.08, 請求項1, [0002], [0005], 実施例 (ファミリーなし)	1-7

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

19.05.2016

国際調査報告の発送日

31.05.2016

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)

中川 裕文

4 F

5580

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

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	JP 57-182334 A (油化バーデイツシエ株式会社) 1982. 11. 10, 特許請求の範囲, 第 2 頁右下欄第 9-19 行, 第 3 頁右上欄第 8-17 行, 第 3 頁左下欄第 3-9 行, 実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2005-263964 A (積水化成品工業株式会社) 2005. 09. 29, 請求項 1, 3, 実施例 (ファミリーなし)	1-7