



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108368415 B

(45) 授权公告日 2021.01.05

(21) 申请号 201680073791.8
 (22) 申请日 2016.10.04
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 108368415 A
 (43) 申请公布日 2018.08.03
 (30) 优先权数据
 2015-248194 2015.12.21 JP
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2018.06.15
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/JP2016/079529 2016.10.04
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02017/110201 JA 2017.06.29

(73) 专利权人 株式会社吴羽
 地址 日本东京
 (72) 发明人 铃木康弘 野村晋太郎 远藤俊藏
 (74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
 代理人 罗文锋
 (51) Int.Cl.
 C09K 3/00 (2006.01)
 B01J 13/14 (2006.01)
 C08J 9/32 (2006.01)
 (56) 对比文件
 CN 104334268 A, 2015.02.04
 审查员 胡新涛

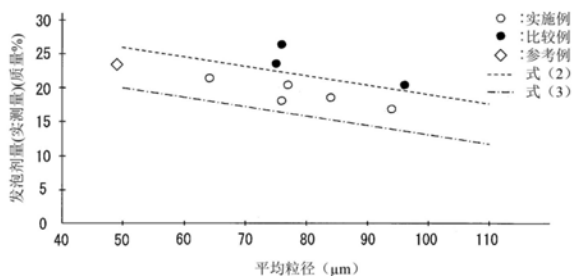
权利要求书1页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

微球体、含有该微球体的热发泡性树脂组合物、结构构件及成型体、以及该结构构件及该成型体的制造方法

(57) 摘要

一种微球体,其含有外壳和封入于外壳内的发泡剂,发泡剂含有因加热而成为气体的化合物,在将微球体的平均粒径(D50)设为A(μm)、发泡剂相对于微球体的量设为B1(质量%)时,满足下述式(1)以及(2)的关系。 $50 \leq A \leq 190$ ···式(1)
 $B1 \leq -0.14 \times A + 33$ ···(2)。



1. 一种微球体,其特征在于,含有外壳和封入于所述外壳内的发泡剂,所述发泡剂含有因加热而成为气体的化合物,在将所述微球体的平均粒径D50设为A、所述发泡剂相对于所述微球体的量设为B1时,满足下述式(1)以及(2)的关系,其中,所述A的单位为 μm ,所述B1的单位为质量%,

所述外壳为包含仅由(甲基)丙烯腈和选自由偏氯乙烯、(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯、以及醋酸乙烯构成的组中的一种以上的单体形成的聚合性单体的单体的聚合物,

$$76 \leq A \leq 120 \quad \text{式(1)}$$

$$-0.14 \times A + 27 \leq B1 \leq -0.14 \times A + 33 \quad \text{式(2)}。$$

2. 根据权利要求1所述的微球体,其中,所述微球体的发泡开始温度为 200°C 以上。

3. 根据权利要求1所述的微球体,其中,使所述微球体发泡时的发泡粒子的密度为 0.024g/ml 以下。

4. 根据权利要求1所述的微球体,其中,将在 150°C 下对所述微球体进行了5分钟热处理,然后在 200°C 下加热5分钟使其发泡时的发泡粒子的密度设为R1,并将在 150°C 下对所述微球体进行了5分钟热处理,然后在 190°C 下加热5分钟使其发泡时的发泡粒子的密度设为R2时,满足下述式(7)的关系,

$$R1/R2 \leq 1.3 \quad \text{式(7)}。$$

5. 一种微球体的制造方法,其为热发泡性微球体的制造方法,其特征在于,在含有分散稳定剂的水系分散介质中,使至少一种聚合性单体在发泡剂的存在下进行悬浮聚合,由此具有发泡剂封入于由生成聚合物形成的外壳内的结构,

所述发泡剂含有因加热而成为气体的化合物,

在将所述微球体的平均粒径D50设为A、所述聚合性单体设为100质量份时的所述发泡剂的量设为B2时,满足下述式(4)以及(5)的关系,其中,所述A的单位为 μm ,所述B2的单位为质量份,

所述外壳为包含仅由(甲基)丙烯腈和选自由偏氯乙烯、(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯、以及醋酸乙烯构成的组中的一种以上的单体形成的聚合性单体的单体的聚合物,

$$76 \leq A \leq 120 \quad \text{式(4)}$$

$$-0.22 \times A + 39 \leq B2 \leq -0.22 \times A + 43 \quad \text{式(5)}。$$

6. 一种热发泡性树脂组合物,其含有权利要求1~4中任一项所述的微球体和热塑性树脂。

7. 一种结构构件,其在含有聚合物以及纤维中的至少任一种的原材料中具备权利要求1~4中任一项所述的微球体。

8. 一种成型体,其含有使权利要求1~4中任一项所述的微球体发泡而成的发泡粒子。

9. 一种结构构件的制造方法,其中,所述结构构件在原材料中具备微球体,所述制造方法包括:

在原材料中具备权利要求1~4中任一项所述的微球体的状态下,以低于所述微球体的发泡开始温度的温度对所述微球体进行热处理的工序。

10. 一种成型体的制造方法,其包括:以所述热处理后的所述微球体的发泡开始温度以上的温度对由权利要求9所述的结构构件的制造方法得到的所述结构构件进行加热的工序。

微球体、含有该微球体的热发泡性树脂组合物、结构构件及成型体、以及该结构构件及该成型体的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种微球体、含有该微球体的热发泡性树脂组合物、结构构件及成型体、以及该结构构件及该成型体的制造方法。

背景技术

[0002] 也被称为微囊的微球体使挥发性的发泡剂在外壳微囊化而成。微球体具有如下性质：若被加热，则以发泡开始温度为界限急剧膨胀。

[0003] 以往，主要开发了平均粒径小于50 μm 的微球体。但是，从微球体的用途以及其成型体的进一步轻型化等观点考虑，现在开发了平均粒径为50 μm 以上的微球体（例如参照专利文献1）。

[0004] 微球体有时与合成树脂以及橡胶等聚合物材料（母材）混炼而使用。另外，有时不是将微球体与作为母材的聚合物材料直接混炼，而是预先将微球体混炼于低熔点的热塑性树脂而制作母粒，在刚要成型前将该母粒添加于聚合物材料进行混炼。因此，若微球体的发泡开始温度低，则与聚合物材料或热塑性树脂混炼加工时，微球体恐怕会发泡。由此，必须降低加工温度，可使用的聚合物材料或热塑性树脂的种类受到限制。

[0005] 另外，若微球体被加热至发泡开始温度以上，则会发泡成发泡粒子。不过，若进一步加热该微球体，则外壳的厚度变薄，发泡剂会透过外壳。如此一来，发泡粒子的内压降低，发泡粒子收缩，即会发生所谓的塌陷现象。

[0006] 由此，现在期望一种微球体，其发泡倍率必然要大，发泡开始温度高，并且难以发生塌陷现象。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1：日本公开专利公报“特开2013-212432号公报（2013年10月17日公开）”

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 针对这种希望，在平均粒径小于50 μm 的微球体中，通过改变聚合性单体的种类或者添加交联性单体等，成功开发出了发泡倍率大，发泡开始温度高，并且难以发生塌陷现象的微球体。

[0012] 微球体通常由悬浮聚合制造。此时，可通过调整悬浮聚合时的乳化条件来改变微球体的粒径。由此，也考虑到：在为了制造发泡倍率大，发泡开始温度高，并且难以发生塌陷现象的平均粒径小于50 μm 的微球体的一些条件中，若仅调整悬浮聚合的乳化条件，则可得到发泡倍率大，发泡开始温度高，并且难以发生塌陷现象的平均粒径为50 μm 以上的微球体。

[0013] 但是，若仅调整悬浮聚合的乳化条件，仅增大微球体的粒径的话，则微球体的发泡倍率变低，或发泡开始温度降低，或发生微球体的塌陷现象。

[0014] 因此,在平均粒径为50 μm 以上的微球体中,现状是:无法得到发泡倍率大,发泡开始温度高,并且难以发生塌陷现象的微球体。

[0015] 本发明是为了解决上述问题而做出的。即,其目的在于,提供一种微球体、含有这种微球体的热发泡性树脂组合物以及结构构件、含有使这种微球体发泡而成的发泡粒子的成型体、结构构件的制造方法、以及成型体的制造方法,就该微球体而言,在平均粒径为50 μm 以上190 μm 以下的情况下,发泡倍率大,发泡开始温度高,并且难以发生塌陷现象。

[0016] 技术方案

[0017] 本发明人等进行了深入的研究,其结果发现了如下惊人的事实:微球体中的发泡剂的最佳含量依赖于微球体的平均粒径。而且还发现了如下事实,从而完成了本发明,即,若相对于微球体的平均粒径,使发泡剂的量优化,则在平均粒径为50 μm 以上190 μm 的情况下,也可得到发泡倍率大,发泡开始温度高,并且难以发生塌陷现象的微球体。

[0018] 根据本发明的一方案,可提供一种微球体,其特征在于,含有外壳和封入于该外壳内的发泡剂,该发泡剂含有因加热而成为气体的化合物,在将该微球体的平均粒径(D50)设为A(μm)、该发泡剂相对于该微球体的量设为B1(质量%)时,满足下述式(1)以及(2)的关系。

[0019] $50 \leq A \leq 190$. . . 式(1)

[0020] $B1 \leq -0.14 \times A + 33$. . . 式(2)

[0021] 根据本发明的其他方案,可提供一种微球体,其特征在于,含有外壳和封入于该外壳内的发泡剂,该外壳由含有聚合性单体的单体的聚合物构成,该发泡剂含有因加热而成为气体的化合物,在将该微球体的平均粒径(D50)设为A(μm)、所述发泡剂的量设为B2(质量份)时,满足下述式(4)以及(5)的关系。

[0022] $50 \leq A \leq 190$. . . 式(4)

[0023] $B2 \leq -0.22 \times A + 43$. . . (5)

[0024] (上述式(5)中,B2意指:将所述聚合性单体设为100质量份时的所述发泡剂的质量份。)

[0025] 发明效果

[0026] 根据本发明的一方案以及其他方案的微球体,由于相对于微球体的平均粒径,优化了发泡剂的量,因此即使微球体的平均粒径为50 μm 以上190 μm 以下,发泡倍率也大,发泡开始温度也高,并且也难以发生塌陷现象。

附图说明

[0027] 图1为表示发泡剂量(实测量)相对于实施例以及比较例的微球体的平均粒径的关系的图表。

[0028] 图2为表示发泡剂量(装料量)相对于实施例以及比较例的微球体的平均粒径的关系的图表。

具体实施方式

[0029] 以下,对本发明的实施方式的微球体、含有该微球体的热发泡性树脂组合物、结构构件及其制造方法、以及成型体及其制造方法进行详细说明。

[0030] <<<微球体>>>

[0031] 微球体含有外壳和封入于外壳内的发泡剂。若外壳由可封入发泡剂的材料构成，则没有特别限定，例如优选的是，由含有聚合性单体的单体的聚合物构成。发泡剂含有在外壳的构成材料(例如，上述聚合物)的软化点以下的温度成为气体的化合物。

[0032] 在将微球体的平均粒径(D50)设为A(μm)，发泡剂相对于微球体的量设为B1(质量%)时，本实施方式的微球体满足下述式(1)以及(2)的关系。需要说明的是，由于微球体含有发泡剂，因此B1为大于0质量%的值，这是不言而喻的。

[0033] $50 \leq A \leq 190$. . . 式(1)

[0034] $B1 \leq -0.14 \times A + 33$. . . 式(2)

[0035] 如上所述，发泡剂的最佳含量依赖于微球体的平均粒径。上述式(2)表示该关系。上述式(2)为由实验导出的式子。B1的值满足上述式(2)，由此，微球体内的发泡剂的量得以优化。由此，因后述的理由，可避免如下可能性：微球体的发泡开始温度变低，塌陷现象变得容易发生，另外发泡倍率也变小。

[0036] 优选的是，上述微球体进一步满足下述式(3)的关系。通过使B1的值满足下述式(3)的关系，可使微球体内的发泡剂的量变为进一步最佳的量，使微球体的发泡倍率变得更大。

[0037] $-0.14 \times A + 27 \leq B1$. . . 式(3)

[0038] 微球体的平均粒径A为使用粒径分析装置(产品名“FPIA-3000”，SYSMEX株式会社制)对微球体的粒度分布进行测定时的中值粒径。微球体的平均粒径A的下限优选为55 μm 以上，更优选为60 μm 以上。另外，微球体的平均粒径A的上限优选为120 μm 以下，更优选为100 μm 以下。

[0039] 微球体的外壳内的发泡剂的量B1可使用气相色谱仪(产品名“GC-14B”，岛津制作所公司制)进行测定。具体而言，可通过N,N-二甲基甲酰胺(DMF)使微球体膨润，对该液体的上清液进行气相色谱分析，由此求出微球体中的发泡剂量。

[0040] 在上述内容中，虽然通过直接测定含于微球体的发泡剂的量来进行掌握，但也可以根据发泡剂的装料量进行掌握。在该情况下，在将微球体的平均粒径(D50)设为A(μm)，发泡剂的量设为B2(质量份)时，微球体满足下述式(4)以及(5)的关系。需要说明的是，由于微球体含有发泡剂，因此B2为大于0质量份的值，这是不言而喻的。

[0041] $50 \leq A \leq 190$. . . 式(4)

[0042] $B2 \leq -0.22 \times A + 43$. . . 式(5)

[0043] 上述式(5)中，B2意指：将聚合性单体设为100质量份时的发泡剂的质量份。

[0044] 如上所述，发泡剂的最佳含量依赖于微球体的平均粒径。上述式(5)以发泡剂的装料量表示该关系。上述式(5)为由实验导出的式子。B1的值满足上述式(5)，由此，微球体内的发泡剂的量得以优化。由此，因后述的理由，可避免如下可能性：微球体的发泡开始温度变低，塌陷现象变得容易发生，另外发泡倍率也变小。需要说明的是，上述式(4)中的平均粒径A的测定方法以及优选的范围与上述式(1)中的平均粒径A的情况同样，因此，此处省略说明。

[0045] 优选的是，上述微球体进一步满足下述式(6)的关系。通过使B2的值满足下述式(6)的关系，可使微球体内的发泡剂的量变为进一步最佳的量，使微球体的发泡倍率变得更大。

大。

[0046] $-0.22 \times A + 39 \leq B2 \dots$ 式(6)

[0047] 微球体在发泡开始温度以上进行发泡(膨胀)。若加热微球体,则发泡剂汽化膨胀而产生的力作用于外壳,与此同时,形成外壳的聚合物的弹性模量急剧减少,因此以某个温度为界限而引发微球体的急剧膨胀。在本说明书中,引发该急剧膨胀的温度称为“发泡开始温度”。具体而言,使用微球体0.25mg,以升温速度5°C/分钟进行升温,连续地测定该高度的位移,将微球体的高度的位移开始的温度设为发泡开始温度。此处,在本说明书中,在没有特别提及的情况下,“微球体的发泡开始温度”意指未热处理的微球体的发泡开始温度。

[0048] 优选的是,微球体的发泡开始温度为200°C以上。通过使微球体的发泡开始温度为200°C以上,可提高与后述的聚合物材料或热塑性树脂的混炼加工时的加工温度,因此可增加聚合物材料或热塑性树脂的种类的选项。微球体的发泡开始温度更优选为210°C以上,最优选为220°C以上。

[0049] 使微球体发泡时的发泡粒子的密度优选为0.024g/ml以下,更优选为0.022g/ml以下。此处的“发泡粒子的密度”意指:以150°C对微球体进行5分钟热处理,然后以200°C进行5分钟加热而使其发泡时的发泡粒子的真密度。若至少在该条件测定的发泡粒子的密度为0.024g/ml以下,则可说微球体的发泡倍率大。此处,本说明书中的“发泡粒子”意指发泡中或发泡后的微球体。

[0050] 优选的是,将在150°C下对微球体进行了5分钟热处理,然后在200°C下加热5分钟而得的发泡粒子的密度设为R1,将在150°C下对微球体进行了5分钟热处理,然后在190°C下加热5分钟而得的发泡粒子的密度设为R2,此时,微球体满足下述式(7)的关系。

[0051] $R1/R2 \leq 1.3 \dots$ 式(7)

[0052] 此处,R1/R2可用作微球体的塌陷程度的指标。具体而言,若R1/R2<1,则以200°C进行加热而进行发泡的发泡粒子比以190°C进行加热而进行发泡的发泡粒子的发泡倍率大。另外,若R1/R2=1,则以200°C进行加热而进行发泡的发泡粒子与以190°C进行加热而进行发泡的发泡粒子的发泡倍率相同。这意味着均未发生微球体的塌陷现象。另一方面,若R1/R2>1,则以200°C进行加热而进行发泡的发泡粒子比以190°C进行加热而进行发泡的发泡粒子的发泡倍率小,这意味着发生了微球体的塌陷现象。因此,通过使微球体满足上述式(7)的关系,可以说在200°C下没有发生微球体的塌陷现象,或基本没有发生微球体的塌陷现象。

[0053] 《外壳》

[0054] 如上所述,外壳可由含有聚合性单体的单体的聚合物构成。单体为用于形成外壳的单体,优选除了聚合性单体以外,还含有交联性单体。就单体而言,除了聚合性单体以外,还含有交联性单体,由此可改良发泡特性以及耐热性等。外壳中的(甲基)丙烯腈的含有比率越高,则所形成的微球体的发泡开始温度越趋于变高。因此,从提高微球体的发泡开始温度的观点考虑,外壳优选为以(甲基)丙烯腈为主成分的聚合物。

[0055] <聚合性单体>

[0056] 聚合性单体为具有一个碳-碳双键(-C=C-)的化合物。作为碳-碳双键,例如,可列举乙烯基、(甲基)丙烯酰基、以及烯丙基等。作为聚合性单体,没有特别限定,从聚合物的外壳具有气体阻隔性、耐溶剂性以及耐热性,另外,可生成具有良好的发泡性、根据希望具有

高温下的发泡性的聚合物的观点考虑,优选的是,使用选自由丙烯腈以及甲基丙烯腈构成的组中的至少一种单体(有时将该单体总称为“(甲基)丙烯腈”)和/或偏氯乙烯。

[0057] 在聚合性单体中,除了(甲基)丙烯腈和/或偏氯乙烯以外,还可以添加这些单体以外的聚合性单体。作为除了(甲基)丙烯腈和/或偏氯乙烯以外的聚合性单体,没有特别限定,例如可列举:丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、二环戊烯基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异冰片酯等(甲基)丙烯酸酯;氯乙烯、苯乙烯、醋酸乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯丁二烯、氯丁橡胶、丁二烯等。

[0058] 在聚合性单体含有(甲基)丙烯腈的情况下,聚合性单体优选为:仅含有(甲基)丙烯腈;或者含有(甲基)丙烯腈和选自由偏氯乙烯、(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯、以及醋酸乙烯构成的组中的至少一种单体(以下,有时称为“(甲基)丙烯腈以外的特定的单体”),更优选为仅由(甲基)丙烯腈和上述(甲基)丙烯腈以外的特定的单体形成的聚合性单体。如上所述,在聚合物单体含有(甲基)丙烯腈的情况下,(甲基)丙烯腈的含有比率越高,则所形成的微球体的发泡开始温度越趋于变高。另外,也可根据(甲基)丙烯腈以外的特定的单体的种类以及组成,对所形成的微球体的发泡开始温度以及最大发泡倍率(通过常规方法,作为发泡粒子的体积/微球体的体积进行计算)等进行调整。因此,通过调整(甲基)丙烯腈与(甲基)丙烯腈以外的特定的单体的比例以及(甲基)丙烯腈以外的特定的单体的种类及组成,可形成所希望的微球体。

[0059] 在聚合性单体含有(甲基)丙烯腈和(甲基)丙烯腈以外的特定的单体的情况下,(甲基)丙烯腈的含量优选为25质量%以上且小于100质量%,更优选为25质量%以上99.5质量%以下,进一步优选为30质量%以上99质量%以下。另外,在该情况下,(甲基)丙烯腈以外的特定的单体的含量优选为大于0质量%且75质量%以下,优选为0.5质量%以上75质量%以下,进一步优选为1质量%以上70质量%以下。需要说明的是,在该情况下,将(甲基)丙烯腈与(甲基)丙烯腈以外的特定的单体的总量设为100质量%。

[0060] 作为(甲基)丙烯腈以外的特定的单体,特别优选为甲基丙烯酸甲酯。若(甲基)丙烯腈的含有比率过低,则所形成的微球体的发泡开始温度变低,另外气体阻隔性有时不足。

[0061] 在聚合性单体含有偏氯乙烯的情况下,聚合性单体优选含有:偏氯乙烯和选自由(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯、以及醋酸乙烯构成的组中的至少一种单体(以下,有时称为“偏氯乙烯以外的特定的单体”)。在含有偏氯乙烯的情况下,偏氯乙烯的含有比率越高,则所形成的微球体的气体阻隔性越高,其含有比率越低,则所形成的微球体的气体阻隔性越趋于变低。另外,也可根据偏氯乙烯以外的特定的单体的种类以及组成,对所形成的微球体的发泡开始温度以及最大发泡倍率等进行调整。因此,通过调整偏氯乙烯与偏氯乙烯以外的特定的单体的比例,以及,偏氯乙烯以外的特定的单体的种类及组成,可形成所希望的微球体。

[0062] 在聚合性单体含有偏氯乙烯和偏氯乙烯以外的特定的单体的情况下,偏氯乙烯的含量优选为30质量%以上95质量%以下,更优选为35质量%以上90质量%以下,进一步优选为40质量%以上80质量%以下。另外,在该情况下,偏氯乙烯以外的特定的单体的含量优选为5质量%以上70质量%以下,优选为10质量%以上65质量%以下,进一步优选为20质量%以上60质量%以下。需要说明的是,在该情况下,将偏氯乙烯与偏氯乙烯以外的特定的单体的总量设为100质量%。

[0063] 作为偏氯乙烯以外的特定的单体,优选列举(甲基)丙烯腈以及甲基丙烯酸甲酯。在聚合性单体含有偏氯乙烯、(甲基)丙烯腈20~50质量%、以及甲基丙烯酸甲酯的情况下,优选偏氯乙烯45~75质量%,(甲基)丙烯腈20~50质量%,以及甲基丙烯酸甲酯3~10质量%(将总量设为100质量%)。从所形成的微球体的气体阻隔性充分,可得到所希望的最大发泡倍率的观点考虑,偏氯乙烯的含有比率优选在上述范围内。

[0064] 聚合性单体优选为不含有具有羧基的单体。作为具有羧基的单体,可列举丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、以及衣康酸等。作为聚合性单体,在使用具有羧基的单体,特别使用甲基丙烯酸的情况下,可提高外壳的耐热性。另一方面,在聚合性单体不含有具有羧基的单体的情况下,本发明的效果充分显现,聚合时的聚合性混合物(油相)的分散变得稳定。另外,在该情况下,没有如下担忧:除油滴以外,在水系分散介质中发生异常聚合,或者,进而,在包括所得的微球体的发泡工序的成型体的制造时,常常观察到塌陷现象。由此,成型体的制造条件没有限制,另外,热稳定性良好。进而,在聚合性单体不含有具有羧基的单体的情况下,即使在湿度高的条件下,发泡性也不会降低。因此,在该情况下,没有微球体的用途被限定的担忧。需要说明的是,在聚合性单体含有具有羧基的单体的情况下,在湿度高的条件下,发泡性有时降低,这是因为,外壳的阻隔性是氢键引起的,在存在水分的状况下,羧基可能引发阻隔性的降低。

[0065] <交联性单体>

[0066] 交联性单体为具有两个以上碳-碳双键的化合物。作为交联性单体,例如可列举:二乙烯基苯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯(乙二醇二(甲基)丙烯酸酯)、二(甲基)丙烯酸二乙二醇酯(二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯)、二(甲基)丙烯酸三乙二醇酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、异氰酸三烯丙酯、三丙烯酸酰基缩甲醛(triacryl formal)、三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷、二(甲基)丙烯酸1,3-丁基乙二醇、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等。交联性单体的含量优选为聚合性单体的总量的0.01质量%以上5质量%以下,更优选为0.02质量%以上3质量%以下,进一步优选为0.03质量%以上2质量%以下。

[0067] 《发泡剂》

[0068] 发泡剂为因加热而成为气体的物质。作为发泡剂,可以使用具有根据发泡开始温度的沸点的烃等。作为发泡剂,例如可列举: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、正辛烷、异辛烷、异十二烷、石油醚、异构烷烃混合物等烃、以及其异构体混合物;CCl₃F、CCl₂F₂、CClF₃、CClF₂-CClF₂等氯氟烃;四甲基硅烷、三甲基乙基硅烷、三甲基异丙基硅烷、三甲基-n-丙基硅烷等四烷基硅烷等。这些发泡剂可以分别单独或者组合两种以上使用。其中,优选的是,异丁烷、正丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、异辛烷、异十二烷、以及它们的异构体混合物、石油醚、以及它们两种以上的混合物。另外,根据希望,作为发泡剂,可以使用因加热而热分解成气体的化合物。

[0069] <<<微球体的制造方法>>>

[0070] 例如,在含有分散稳定剂的水系分散介质中,使至少含有发泡剂和含有聚合性单体的单体的聚合性混合物悬浮聚合,从而能制造上述的微球体。

[0071] 《水系分散介质》

[0072] 作为水系分散介质,可使用水,具体而言,可使用去离子水或蒸馏水。水系分散介质相对于聚合性单体的总量的使用量没有特别限定,通常为0.5~30倍,大多情况为1~10

倍(质量比)。

[0073] <分散稳定剂>

[0074] 作为分散稳定剂,例如可列举: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。相对于聚合性单体的总量100质量份,通常以0.1质量份以上20质量份以下的比例使用分散稳定剂。

[0075] <其他添加剂>

[0076] 在水系分散介质中,除了分散稳定剂以外,还可以添加二乙醇胺与脂肪族二羧酸的缩合产物等辅助稳定剂。在使用胶体二氧化硅作为分散稳定剂的情况下,优选的是,使用二乙醇胺与脂肪族二羧酸的缩合产物作为辅助稳定剂。

[0077] 在水系分散介质中,除了分散稳定剂以外,作为聚合助剂,可以添加选自亚硝酸碱金属盐、氯化亚锡、氯化锡、水溶性抗坏血酸类、以及硼酸构成的组中的至少一种化合物。当在这些化合物的存在下进行悬浮聚合时,在聚合时,不会引起聚合粒子彼此的凝聚。另外,聚合物不会附着于聚合容器壁。由此,可一边高效地去除聚合发热,一边稳定地制造微球体。在亚硝酸碱金属盐中,从容易获取/价格的观点考虑,优选为亚硝酸钠或亚硝酸钾。相对于聚合性单体的总量100质量份,通常以0.001质量份以上1质量份以下,优选以0.01质量份以上0.1质量份以下的比例使用这些化合物。

[0078] 在水系分散介质中,除了分散稳定剂以外,还可以添加二烷基过氧化物、二酰基过氧化物,过氧化二碳酸酯、偶氮化合物等聚合引发剂。以水系分散介质为基准,通常以0.0001质量%以上3质量%以下的比例使用聚合引发剂。

[0079] 在进行悬浮聚合时,优选的是,根据所使用的分散稳定剂或辅助稳定剂的种类,选定最佳的pH条件。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,优选在酸性环境下进行聚合,例如,可在含有分散稳定剂的水系分散介质中添加酸,将体系的pH调整为约3~4。另外,在使用氢氧化镁或磷酸钙作为分散稳定剂的情况下,优选在碱性环境中进行聚合。

[0080] 在悬浮聚合中,在含有分散稳定剂的水系分散介质中,添加发泡剂以及外壳形成用单体,进行搅拌混合。发泡剂以及外壳形成用单体在水系分散介质中形成作为油相的液滴,因此通过搅拌混合,可造粒成所希望的大小的微细的液滴。此处,假想所制造的微球体的平均粒径,以满足上述式(5)那样的量添加发泡剂。

[0081] 在搅拌混合时,根据微球体的所希望的粒径,进行搅拌机的种类以及转速等的条件设定。此时,也考虑反应槽的大小以及形状、挡板的有无等来选择条件。作为搅拌机,优选为具有高剪切力的均化器。

[0082] 而且,将所得的分散液注入于反应槽内,然后,在该反应槽内进行悬浮聚合。在反应槽中,在温度40~80℃下,一边搅拌5~50小时一边进行。由聚合生成的微球体形成油相(固相),因此例如通过过滤等分离方法从微球体分离去除含有水系分散介质的水相。最后,根据需要,以发泡剂不会汽化的程度的比较低的温度对所得的微球体进行干燥。

[0083] 根据本实施方式,由于微球体满足上述式(1)以及(2)或满足上述式(4)以及(5),因此微球体的发泡倍率大,发泡开始温度高,并且难以发生塌陷现象。

[0084] 即,在平均粒径为50μm以上的微球体中,认为因如下原因造成发泡倍率小、发泡开始温度低、或容易发生塌陷现象。若微球体内的发泡剂的量相对于微球体的平均粒径过多,

则与之相应地,外壳的厚度变薄,因此在发泡时,从外壳处,发泡剂透过因热膨胀变得更薄的外壳,由此发生微球体的塌陷现象,并且微球体的发泡倍率降低。另外,若微球体内的发泡剂的量相对于微球体的平均粒径过多,则也取决于发泡剂的量多到什么程度,但在加热时,微球体的内压变得过高,由此,发泡开始温度有时降低。

[0085] 相对于此,根据本实施方式,微球体满足上述式(1)以及(2)或上述式(4)以及(5),因此相对于微球体的平均粒径,优化了微球体内的发泡剂的量。相对于微球体的平均粒径,优化了微球体内的发泡剂的量,由此,外壳的厚度不会过薄,在发泡时,也可抑制发泡剂透过外壳,因此可抑制微球体的塌陷现象的发生,并且该发泡倍率也变大。另外,相对于微球体的平均粒径,优化了微球体内的发泡剂的量,由此,在加热时,微球体的内压不会变得过高,可抑制发泡开始温度降低。由此,本实施方式的微球体的发泡倍率大,发泡开始温度高,并且难以发生塌陷现象。

[0086] <<<热发泡性树脂组合物、结构构件以及成型体>>>

[0087] 本实施方式的微球体利用其膨胀性,例如可用作汽车等的涂料的填充剂、壁纸、发泡油墨(T恤等带有浮凸图案)的发泡剂、防收缩剂,根据用途,也可用作将该微球体与其他材料组合而成的组合物或结构构件。

[0088] 具体而言,本实施方式的微球体可以将微球体与热塑性树脂熔融混炼而成的热发泡性树脂组合物的状态使用。该热发泡性树脂组合物可用作颗粒化而用于添加于下述原材料的母粒。

[0089] 作为上述热塑性树脂,没有特别限定,例如可列举:聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚环氧丙烷、聚乙烯等一般的热塑性树脂。另外,作为上述热塑性树脂,可使用乙烯系、氯乙烯系、烯炔系、氨基甲酸酯系、酯系等的热塑性弹性体,可将这些树脂并用而使用。

[0090] 本实施方式的微球体可以在含有聚合物以及纤维中的至少任一种的原材料中具备微球体的结构构件的状态进行使用。

[0091] 作为上述聚合物,例如可列举:聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚酰胺(PA)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚苯硫醚(PPS)、ABS(丙烯酸-丁二烯-苯乙烯)树脂、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物(SIS)、氢化SIS、天然橡胶、各种合成橡胶、以及热塑性聚氨酯等,但不限于此。

[0092] 作为上述纤维,例如可列举:玻璃纤维、红麻、碳纤维等。由于这样的纤维本身没有保持空气的功能,因此优选与作为独立气泡体的微球体一起使用。

[0093] 在该结构构件的制造时,优选的是,以在原材料中具备上述微球体的状态,以低于微球体的发泡开始温度的温度(例如,150℃)对上述微球体进行热处理。由于可将微球体的发泡开始温度维持在高的状态直至原材料中含有微球体,因此可使用各种材料作为原材料。上述热处理包括结构构件的制造时的干燥工序以及成型工序(例如母粒加工、热压加工、以及轧辊加工等)。另一方面,在原材料中含有微球体后,以低于微球体的发泡开始温度的温度对微球体进行热处理,由此,热处理后的微球体的发泡开始温度比未热处理的微球体的发泡开始温度低。由此,可使用各种材料作为上述原材料,并且可在制造成型体时以更少的热量使微球体发泡。

[0094] 可将本实施方式的微球体配合于结构构件以及涂料、油墨等,制成含有使微球体发泡而成的发泡粒子的成型体(例如,发泡成型品、发泡涂膜、发泡油墨)。通过使成型体含

有发泡粒子,可谋求成型体的缓冲性以及轻型化,并且可将滑动性、隔热性、以及隔音性等各种功能性提供给该成型体。

[0095] 在该成型体的制造时,优选的是,使用以低于微球体的发泡开始温度的温度进行了热处理的上述结构构件,以该热处理后的微球体的发泡开始温度以上的温度对该结构构件进行加热。由此,可以少的热量使微球体发泡。

[0096] [总结]

[0097] 以上,作为本发明的微球体的具体方案,可提供一种微球体,其特征在于,含有外壳和封入于该外壳内的发泡剂,该发泡剂含有因加热而成为气体的化合物,在将该微球体的平均粒径(D50)设为A(μm)、该发泡剂相对于该微球体的量设为B1(质量%)时,满足下述式(1)以及(2)的关系。

[0098] $50 \leq A \leq 190$. . . 式(1)

[0099] $B1 \leq -0.14 \times A + 33$. . . 式(2)

[0100] 根据本发明的其他方案,可提供一种微球体,其特征在于,含有外壳和封入于该外壳内的发泡剂,该外壳由含有聚合性单体的单体的聚合物构成,该发泡剂含有因加热而成为气体的化合物,在将该微球体的平均粒径(D50)设为A(μm)、该发泡剂的量设为B2(质量份)时,满足下述式(4)以及(5)的关系。

[0101] $50 \leq A \leq 190$. . . 式(4)

[0102] $B2 \leq -0.22 \times A + 43$. . . (5)

[0103] (上述式(5)中,B2意指:将所述聚合性单体设为100质量份时的所述发泡剂的质量份。)

[0104] 根据本发明的其他方案,可提供一种含有上述的微球体和热塑性树脂的热发泡性树脂组合物。

[0105] 根据本发明的其他方案,可提供一种在含有聚合物以及纤维中的至少任一种的原材料中具备上述的微球体的结构构件。

[0106] 根据本发明的其他方案,可提供一种含有使上述的微球体发泡而成的发泡粒子的成型体。

[0107] 根据本发明的其他方案,可提供一种在原材料中具备微球体的结构构件的制造方法,其包括:在原材料中具备该微球体的状态下,以低于该微球体的发泡开始温度的温度对该微球体进行热处理的工序。

[0108] 根据本发明的其他方案,可提供一种成型体的制造方法,其包括:以所述热处理后的所述微球体的发泡开始温度以上的温度对由上述的结构构件的制造方法得到的所述结构构件进行加热的工序。

[0109] 根据本发明的一方案以及其他方案的微球体,由于相对于微球体的平均粒径,优化了发泡剂的量,因此即使微球体的平均粒径为 $50\mu\text{m}$ 以上 $190\mu\text{m}$ 以下,发泡倍率也大,发泡开始温度也高,并且也难以发生塌陷现象。

[0110] 另外,根据本发明的其他方案的热发泡性树脂组合物,可提供一种热发泡性树脂组合物,其含有发泡倍率大、发泡开始温度高、并且难以发生塌陷现象的、平均粒径为 $50\mu\text{m}$ 以上 $190\mu\text{m}$ 以下的微球体。

[0111] 另外,根据本发明的其他方案的结构构件及其制造方法,可提供一种结构构件,其

含有发泡倍率大、发泡开始温度高、并且难以发生塌陷现象的、平均粒径为50 μm 以上190 μm 以下的微球体。

[0112] 进而,根据本发明的其他方案的成型体及其制造方法,通过含有使上述微球体发泡而成的发泡粒子,可提供一种缓冲性以及轻型化优异的成型体。

[0113] 本发明并不限于上述的各实施方式,在权利要求所示的范围内可以进行各种变更,对分别在不同的实施方式中公开的技术方案进行适当组合而得的实施方式也包含在本发明的技术范围内。进而,通过将各实施方式分别公开的技术方案组合,可形成新的技术特征。

[0114] 为了对本发明进行详细说明,以下列举实施例进行说明,但本发明不限于这些记载。

[0115] <实施例1>

[0116] (1) 水系分散介质的制备

[0117] 将20质量%的胶体二氧化硅210g、50质量%的二乙醇胺-己二酸缩合产物(酸值=78mgKOH/g)9.8g、亚硝酸钠0.84g、氯化钠1246g以及水3982g混合,制备了水系分散介质。在该水系分散介质中加入盐酸,将pH调整为3.5。

[0118] (2) 聚合性混合物的制备

[0119] 将作为聚合性单体的丙烯腈938g、甲基丙烯腈434g、甲基丙烯酸甲酯28g、作为发泡剂的异十二烷异构体混合物315g、异辛烷异构体混合物63g、异戊烷异构体混合物14g、作为交联性单体的二乙二醇二甲基丙烯酸酯15.4g、作为聚合引发剂的2,2'-偶氮二异丁腈16.8g混合,制备了聚合性混合物。相对于聚合性单体的总量100质量份,发泡剂总量(装料量)为28质量份。

[0120] (3) 悬浮聚合

[0121] 使用均化器以转速6000rpm对上述制备的水系分散介质和聚合性混合物进行搅拌混合30秒,在水系分散介质中形成了聚合性混合物的微小的液滴。将含有该聚合性混合物的微小的液滴的水系分散介质装料于带有搅拌机的聚合容器(10L),使用温水浴以转速360rpm、60 $^{\circ}\text{C}$ 加热反应13.5小时,进一步以70 $^{\circ}\text{C}$ 加热反应10小时。聚合后,对含有所生成的微球体的浆料进行过滤/水洗,然后进行干燥,得到了实施例1的微球体。

[0122] <实施例2>

[0123] 在实施例2中,作为发泡剂使用异十二烷异构体混合物259g、异辛烷异构体混合物49g、以及异戊烷异构体混合物14g,使用均化器以转速3500rpm进行了悬浮,除此以外,与实施例1的方法同样的方法得到了微球体。相对于聚合性单体的总量100质量份,发泡剂总量(装料量)为23质量份。

[0124] <实施例3>

[0125] 在实施例3中,作为发泡剂使用异十二烷异构体混合物280g、异辛烷异构体混合物56g、以及异戊烷异构体混合物14g,使用均化器以转速5000rpm进行了悬浮,除此以外,与实施例1的方法同样的方法得到了微球体。相对于聚合性单体的总量100质量份,发泡剂总量(装料量)为25质量份。

[0126] <实施例4>

[0127] 在实施例4中,使用20质量%的胶体二氧化硅189g、50质量%的二乙醇胺-己二酸

缩合产物(酸值=78mgKOH/g) 8.7g、水4002g,作为发泡剂使用异十二烷异构体混合物259g、异辛烷异构体混合物49g、以及异戊烷异构体混合物14g,使用均化器以转速3500rpm进行了悬浮,除此以外,以与实施例1的方法同样的方法得到了微球体。相对于聚合性单体的总量100质量份,发泡剂总量(装料量)为23质量份。

[0128] <实施例5>

[0129] 在实施例5中,作为发泡剂使用异十二烷异构体混合物224g、异辛烷异构体混合物42g、以及异戊烷异构体混合物14g,使用均化器以转速2000rpm进行了悬浮,除此以外,以与实施例1的方法同样的方法得到了微球体。相对于聚合性单体的总量100质量份,发泡剂总量(装料量)为20质量份。

[0130] <参考例>

[0131] 在参考例中,作为发泡剂使用异十二烷异构体混合物224g、以及异辛烷异构体混合物196g,使用均化器以转速7000rpm进行了悬浮48秒,除此以外,以与实施例1的方法同样的方法得到了微球体。相对于聚合性单体的总量100质量份,发泡剂总量(装料量)为30质量份。

[0132] <比较例1>

[0133] 在比较例1中,作为发泡剂使用异十二烷异构体混合物392g、异辛烷异构体混合物84g、以及异戊烷异构体混合物14g,除此以外,以与实施例2的方法同样的方法得到了微球体。相对于聚合性单体的总量100质量份,发泡剂总量(装料量)为35质量份。

[0134] <比较例2>

[0135] 在比较例2中,作为发泡剂使用异十二烷异构体混合物336g、异辛烷异构体混合物70g、以及异戊烷异构体混合物14g,除此以外,以与实施例2的方法同样的方法得到了微球体。相对于聚合性单体的总量100质量份,发泡剂总量(装料量)为30质量份。

[0136] <比较例3>

[0137] 在比较例3中,作为发泡剂使用异十二烷异构体混合物280g、异辛烷异构体混合物56g、以及异戊烷异构体混合物14g,除此以外,以与实施例5的方法同样的方法得到了微球体。相对于聚合性单体的总量100质量份,发泡剂总量(装料量)为25质量份。

[0138] <平均粒径(D50)>

[0139] 分别对实施例以及比较例的微球体的平均粒径(D50)进行了测定。具体而言,首先以筛网#100(网孔150 μ m)对微球体的浆料进行了筛分。将筛分了的浆料0.5g分散于纯离子交换水20ml,施加超声波15分钟以上使其分散,将其作为试样。然后,使用流动式粒径分析装置(产品名“FPIA-3000”,SYSMEX株式会社制),以测定条件总计数10000(拍摄粒子数为10000个)对含于该试样的浆料的平均粒径(D50)进行了测定。

[0140] <发泡剂量测定>

[0141] 分别对实施例以及比较例的微球体的发泡剂量进行了测定。具体而言,将微球体0.1g浸渍于N,N-二甲基甲酰胺(DMF)后,通过超声波使其分散15分钟,静置一晚而制备了膨润液。对该膨润液的上清液进行了气相色谱分析,由此求出了微球体的发泡剂量。

[0142] 气相色谱分析的条件如下所述。

[0143] 气相色谱仪:岛津制作所公司制GC-14B

[0144] 检测器:FID,温度200 $^{\circ}$ C

- [0145] 填充柱:岛津GLC公司制UCON LB-550X 10%
- [0146] Shimalite 80-100 AW-DMCS
- [0147] 升温程序:120℃ (11分钟) →15℃/分钟→180℃ (保持)
- [0148] 注入口温度:200℃
- [0149] 注入量:3μL
- [0150] 定量:校正曲线法(将已知量的试样溶解于DMF而成的溶液)
- [0151] <发泡开始温度测定>
- [0152] 分别对实施例以及比较例的微球体的发泡开始温度进行了测定。具体而言,将未热处理的微球体0.25mg投入容器,使用热机械分析装置(型号“TMA/SDTA840”,METTLER TOLEDO株式会社制),以升温速度5℃/分钟进行升温,连续地测定了该高度的位移。而且,将容器内的微球体的高度的位移开始的温度设为未热处理的发泡开始温度。另外,通过同样的方法,也对以150℃热处理5分钟微球体的发泡开始温度进行了测定。
- [0153] <发泡粒子密度测定>
- [0154] 使实施例以及比较例的微球体发泡,分别对发泡粒子密度进行了测定。具体而言,在铝杯中称量微球体0.5g以及硅油2.5g,充分混合后,通过烘箱以200℃进行5分钟加热发泡并取出,投入50ml的容量瓶,用异丙醇定容并根据样品重量、定容后的重量求出发泡了的发泡粒子的真密度。另外,除此以外,在铝杯中称量实施例以及比较例的微球体0.5g以及硅油2.5g,充分混合后,通过烘箱以190℃进行5分钟加热发泡并取出,投入50ml的容量瓶,用异丙醇定容并根据样品重量、定容后的重量求出发泡了的发泡粒子的真密度。需要说明的是,用于发泡粒子密度测定的微球体为在发泡前预先以150℃进行了5分钟热处理的微球体。
- [0155] 以下,将结果示于表1。
- [0156] [表1]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	参考例	比较例 1	比较例 2	比较例 3
聚合性单体 (g)	丙烯腈	67	67	67	67	67	67	67	67	67
	甲基丙烯腈	31	31	31	31	31	31	31	31	31
	甲基丙烯酸甲酯	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	聚合性单体总量(装料量)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
发泡剂(g)	异十二烷	22.5	18.5	20	18.5	16	16	28	24	20
	异辛烷	4.5	3.5	4	3.5	3	14	6	5	4
	异戊烷	1	1	1	1	1	0	1	1	1
	发泡剂总量(装料量)	28	23	25	23	20	30	35	30	25
发泡剂相对于微球体的量(实测量) (质量%)		21.5	18.1	20.5	18.6	16.9	23.5	26.4	23.6	20.5
发泡剂相对于聚合性单体 100 质量份的 量(装料量)(质量份)		28	23	25	23	20	30	35	30	25
平均粒径(μm)		64	76	77	84	94	49	76	75	96
发泡开始温 度(°C)	未热处理	219	206	221	204	223	209	217	212	206
	150°C/5 分钟	171	174	170	173	173	169	166	168	168
发泡粒子密 度(g/ml)	200°C/5 分钟(R1)	0.0140	0.0156	0.0138	0.0183	0.0202	0.0123	0.0619	0.0243	0.0303
	190°C/5 分钟(R2)	0.0136	0.0150	0.0127	0.0151	0.0186	0.0117	0.0272	0.0165	0.0183
	R1/R2	1.03	1.04	1.09	1.21	1.09	1.05	2.28	1.47	1.66

[0159] 比较例1~3的微球体内的发泡剂的量(实测量以及装料量)相对于微球体的平均粒径而言过多,因此没有满足上述式(2)或上述(5)(参照图1以及图2)。由此,比较例1~3的微球体的发泡开始温度高,但由R1/R2的值可知,发生了塌陷现象,发泡倍率也小。需要说明的是,根据发泡粒子密度测定一栏所记载的以200°C对微球体进行5分钟加热使其发泡而成的发泡粒子的真密度,对发泡倍率的大小进行了判断。

[0160] 相对于此,实施例1~5的微球体的发泡剂的量(实测量以及装料量)满足上述式(1)以及(2)(参照图1),还满足上述(4)以及上述(5)(参照图2),相对于微球体的平均粒径而言得到了优化,因此与参考例的平均粒径小于50μm的微球体同样地,发泡倍率大,发泡开始温度高,并且塌陷现象基本没发生。由此可确认到:在发泡剂的量满足上述式(1)以及(2)的情况下,或满足上述(4)以及上述(5)的情况下,可得到发泡倍率大,发泡开始温度高,并且塌陷现象难以发生的微球体。

[0161] 另外,实施例2的微球体和实施例3的微球体的平均粒径基本相同,但实施例3的微球体的发泡剂的量比实施例2的微球体多,因此发泡倍率大。

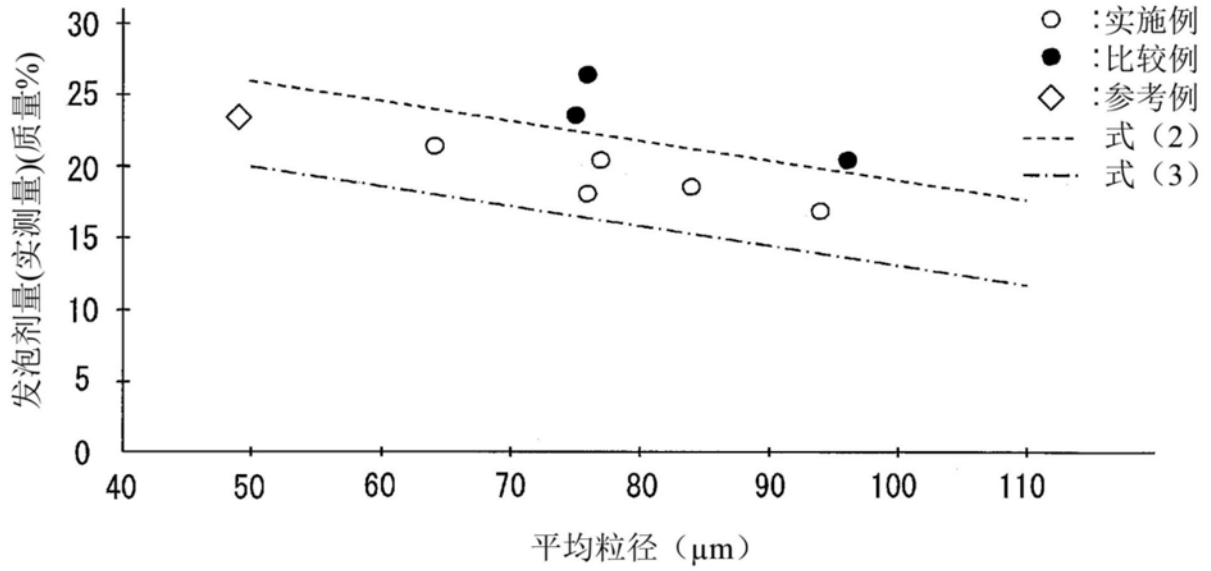


图1

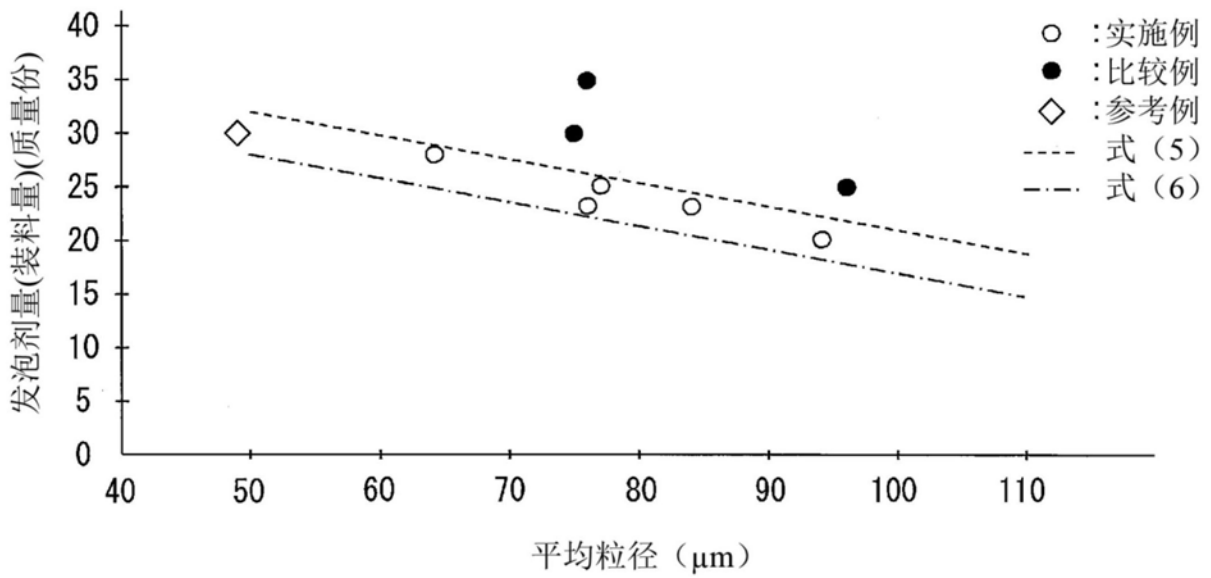


图2