



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0130713  
(43) 공개일자 2024년08월29일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08F 220/44 (2006.01) B01J 13/14 (2006.01)  
C08F 2/18 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)  
C08F 220/06 (2006.01) C08F 220/14 (2006.01)  
C08F 222/10 (2006.01) C08J 9/32 (2017.01)
- (52) CPC특허분류  
C08F 220/44 (2013.01)  
B01J 13/14 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7022924  
(22) 출원일자(국제) 2023년01월18일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년07월09일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/001244  
(87) 국제공개번호 WO 2023/140263  
국제공개일자 2023년07월27일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2022-007763 2022년01월21일 일본(JP)
- (71) 출원인  
마쓰모토유시세이야쿠 가부시키키가이샤  
일본국 오사카후, 야오시 시부카와초 2초메 1-3
- (72) 발명자  
다야가키 나오야  
일본국 5810075 오사카후 야오시 시부카와초 2초메 1-3 마쓰모토유시세이야쿠 가부시키키가이샤 내
- (74) 대리인  
특허법인필앤은지

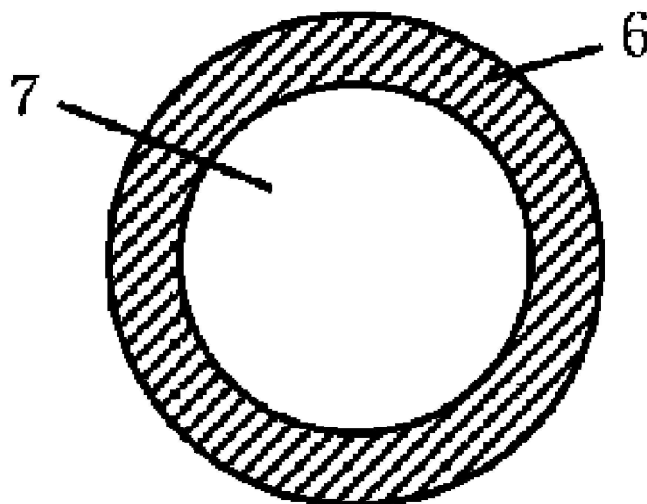
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 열팽창성 미소구, 중공 입자 및 이들의 용도

(57) 요약

본 발명의 목적은, 높은 압력 부하에 대해, 외피의 깨짐이나 패임 등의 변형을 억제할 수 있는 중공 입자가 얻어지는 열팽창성 미소구 및 그 용도를 제공하는 것이다. 열가소성 수지를 함유하는 외피와, 가열에 의해 기화되는 발포제와, 유기 규소 화합물을 포함하는 열팽창성 미소구로서, 상기 발포제는 상기 외피에 내포되고, 상기 유기 규소 화합물이 상기 외피의 외표면보다 내측 및/또는 상기 외피의 외표면상에 존재하고, 상기 유기 규소 화합물이  $R^1SiO_{3/2}$ 로 표시되는 T 단위 및  $R^2SiO_{2/2}$ 로 표시되는 D 단위로부터 선택되는 적어도 하나를 갖고, 상기  $R^1$  및 상기  $R^2$ 가 탄소 원자를 1~15개 갖는 1가(價)의 유기기인, 열팽창성 미소구.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*C08F 2/18* (2013.01)

*C08F 2/44* (2013.01)

*C08F 220/06* (2013.01)

*C08F 220/14* (2013.01)

*C08F 222/1006* (2022.08)

*C08J 9/32* (2021.05)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

열가소성 수지를 함유하는 외피와, 가열에 의해 기화되는 발포제와, 유기 규소 화합물을 포함하는 열팽창성 미소구로서,

상기 발포제는 상기 외피에 내포되고,

상기 유기 규소 화합물이 상기 외피의 외표면보다 내측 및/또는 상기 외피의 외표면에 존재하고,

상기 유기 규소 화합물이  $R^1SiO_{3/2}$ 로 표시되는 T 단위 및  $R^2_2SiO_{2/2}$ 로 표시되는 D 단위로부터 선택되는 적어도 하나를 갖고,

상기  $R^1$  및 상기  $R^2$ 가 탄소 원자를 1~15개 갖는 1가의 유기기인, 열팽창성 미소구.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 유기 규소 화합물이 실라놀기 및/또는 알콕시실릴기를 갖는, 열팽창성 미소구.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 열가소성 수지가 중합성 탄소-탄소 이중 결합을 1개 갖는 비가교성 단량체를 포함하는 중합성 성분의 중합체이며, 상기 비가교성 단량체가 니트릴계 단량체를 포함하는, 열팽창성 미소구.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열가소성 수지가 중합성 탄소-탄소 이중 결합을 1개 갖는 비가교성 단량체를 포함하는 중합성 성분의 중합체이며, 상기 비가교성 단량체가 카복실기 함유 단량체를 포함하는, 열팽창성 미소구.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 규소 화합물의 함유량이, 열팽창성 미소구 100 중량부에 대해 0.05~50 중량부인, 열팽창성 미소구.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 열팽창성 미소구의 팽창체인, 중공 입자.

#### 청구항 7

열가소성 수지를 함유하는 외피부와, 상기 외피부에 둘러싸인 중공부와, 유기 규소 화합물을 포함하는 중공 입자로서,

상기 유기 규소 화합물이 상기 외피부의 외표면보다 내측 및/또는 상기 외피부의 외표면에 존재하고,

상기 유기 규소 화합물이  $R^1SiO_{3/2}$ 로 표시되는 T 단위 및  $R^2_2SiO_{2/2}$ 로 표시되는 D 단위로부터 선택되는 적어도 하나를 갖고,

상기  $R^1$  및 상기  $R^2$ 가 탄소 원자를 1~15개 갖는 1가의 유기기인, 중공 입자.

## 청구항 8

제7항에 있어서,

비중이 0.005~0.6인, 중공 입자.

## 청구항 9

제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 중공 입자와, 상기 중공 입자의 외피부의 외표면에 부착된 미립자를 포함하는, 미립자 부착 중공 입자.

## 청구항 10

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 열팽창성 미소구, 제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 중공 입자 및 제9항에 기재된 미립자 부착 중공 입자로부터 선택되는 적어도 1종과, 기재 성분을 포함하는, 조성물.

## 청구항 11

제10항에 기재된 조성물을 성형해 이루어지는, 성형체.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 열팽창성 미소구, 중공 입자 및 이들의 용도에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 열가소성 수지를 외피로 하고, 내부에 발포제를 내포한 미립자인 열팽창성 미소구(열팽창성 마이크로캡슐)는 가열에 의해 팽창시킬 수 있다.

[0003] 열팽창성 미소구의 사용 방법으로는, 다른 기재와 배합해, 배합물을 가열할 때 열팽창성 미소구를 팽창시키는 방법이 일반적이고, 이에 따라 기재의 경량화 뿐만 아니라, 기재에 디자인성이나 쿠션성 등을 부여할 수 있다.

[0004] 또한, 최근에는, 열팽창성 미소구를 팽창시킨 진구상에 가까운 중공 입자를, 기재로의 기능성 부여제로서 사용하는 방법도 개발되고 있다.

[0005] 예를 들면, 지구 온난화나 대기 오염 등의 환경상의 문제로 인해, 자동차의 연비를 향상시키기 위해 자동차의 경량화가 강하게 요구되고 있어, 각 부재의 경량화가 도모되고 있는 가운데, 도료인 졸(sol)상의 유기 재료에 열팽창성 미소구를 팽창시킨 중공 입자를 배합해, 도료를 경량화하는 검토가 실시되고 있다.

[0006] 그러나, 일반적인 열팽창성 미소구를 팽창시킨 중공 입자는, 기재와의 배합 공정이나 제조, 가공 공정, 특히 중공 입자를 배합한 도료의 압송 공정이나 도포 공정 등에서 받는 높은 압력 부하에 의해, 중공 입자의 외피가 깨지거나 패이는 등의 변형된 상태가 되어, 요구되는 기능이 부여되지 않는다고 하는 문제가 있다.

[0007] 최근에는, 특허 문헌 1과 같이, 열팽창성 마이크로캡슐의 외피인 열가소성 수지가 (메트)아크릴로니트릴을 95 중량% 이상 함유하고, (메트)아크릴로니트릴 중의 70 중량% 이상이 아크릴로니트릴인 모노머 혼합물의 중합체이면서, 또한 가교도가 60 중량% 이상인 열팽창성 미소구가 개발되어 있고, 얻어지는 열팽창성 미소구는 외피의 강도가 향상되어, 가공 공정에 견딜 수 있는 성능을 갖는 것으로 되어 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 특허 문헌 1: 일본 특허공개 2010-132860호 공보

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0009] 특히 문헌 1과 같은 열팽창성 미소구는, 팽창전 상태에서는, 가공 공정의 외력 등에 견딜 수 있는 성능을 갖고 있지만, 상기 열팽창성 미소구를 팽창시킨 중공 입자는, 팽창전과 비교해 외피의 두께가 얇아지기 때문에, 기계적 강도가 저하되어, 높은 압력 부하, 특히 도로에 사용할 때에 받는 20 MPa 이상의 압력 부하를 가한 경우, 중공 입자의 외피가 깨지거나 패이는 등, 중공 입자가 진구상에 가까운 상태에서부터 변형된 상태가 되기 때문에, 기재의 경량화가 불가능한 것을 확인했다.

[0010] 이와 같이, 높은 압력 부하에 대해, 외피의 깨짐이나 패임 등의 변형을 억제할 수 있는 중공 입자와 그 중공 입자가 얻어지는 열팽창성 미소구는 지금까지 없었다.

[0011] 본 발명의 목적은, 높은 압력 부하에 대해, 외피의 깨짐이나 패임 등의 변형을 억제할 수 있는 중공 입자와 그 중공 입자가 얻어지는 열팽창성 미소구, 및 이들의 용도를 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0012] 본 발명자는 예의 검토한 결과, 특징의 열팽창성 미소구라면 상기 과제를 해결할 수 있다는 것을 알아내, 본 발명에 도달했다.

[0013] 즉, 본 발명은, 열가소성 수지를 함유하는 외피와, 가열에 의해 기화되는 발포제와, 유기 규소 화합물을 포함하는 열팽창성 미소구로서, 상기 발포제는 상기 외피에 내포되고, 상기 유기 규소 화합물이 상기 외피의 외표면보다 내측 및/또는 상기 외피의 외표면에 존재하고, 상기 유기 규소 화합물이  $R^1SiO_{3/2}$ 로 표시되는 T 단위 및  $R^2_2SiO_{2/2}$ 로 표시되는 D 단위로부터 선택되는 적어도 하나를 갖고, 상기  $R^1$  및 상기  $R^2$ 가 탄소 원자를 1~15개 갖는 1가(價)의 유기기인, 열팽창성 미소구이다.

[0014] 본 발명의 열팽창성 미소구는, 이하의 1)~4) 중 적어도 하나의 요건을 더 만족하는 것이 바람직하다.

[0015] 1) 상기 유기 규소 화합물이 실라놀기 및/또는 알콕시실릴기를 갖는다.

[0016] 2) 상기 열가소성 수지가 중합성 탄소-탄소 이중 결합을 1개 갖는 비가교성 단량체를 포함하는 중합성 성분의 중합체이며, 상기 비가교성 단량체가 니트릴계 단량체를 포함한다.

[0017] 3) 상기 열가소성 수지가 중합성 탄소-탄소 이중 결합을 1개 갖는 비가교성 단량체를 포함하는 중합성 성분의 중합체이며, 상기 비가교성 단량체가 카복실기 함유 단량체를 포함한다.

[0018] 4) 상기 유기 규소 화합물의 함유량이, 열팽창성 미소구 100 중량부에 대해 0.05~50 중량부이다.

[0019] 본 발명의 제1 형태의 중공 입자는, 상기 열팽창성 미소구의 팽창체이다.

[0020] 또한, 본 발명자는 예의 검토한 결과, 본 발명의 제2 형태인 특징의 중공 입자라면, 상기 과제를 해결할 수 있다는 것도 알아냈다.

[0021] 즉, 본 발명의 제2 형태의 중공 입자는, 열가소성 수지를 함유하는 외피부와, 상기 외피부에 둘러싸인 중공부와, 유기 규소 화합물을 포함하는 중공 입자로서, 상기 유기 규소 화합물이 상기 외피부의 외표면보다 내측 및/또는 상기 외피부의 외표면에 존재하고, 상기 유기 규소 화합물이  $R^1SiO_{3/2}$ 로 표시되는 T 단위 및  $R^2_2SiO_{2/2}$ 로 표시되는 D 단위로부터 선택되는 적어도 하나를 갖고, 상기  $R^1$  및 상기  $R^2$ 가 탄소 원자를 1~15개 갖는 1가의 유기기인, 중공 입자이다.

[0022] 본 발명의 제2 형태의 중공 입자는, 비중이 0.005~0.6인 것이 바람직하다.

[0023] 본 발명의 미립자 부착 중공 입자는, 상기 중공 입자와, 상기 중공 입자의 외피부의 외표면에 부착된 미립자를 포함하는 것이다.

[0024] 본 발명의 조성물은, 상기 열팽창성 미소구, 상기 중공 입자 및 상기 미립자 부착 중공 입자로부터 선택되는 적어도 1종과, 기재 성분을 포함하는 것이다.

[0025] 본 발명의 성형체는, 상기 조성물을 성형해 이루어지는 것이다.

### 발명의 효과

- [0026] 본 발명의 열팽창성 미소구는, 높은 압력 부하에 대해, 외피의 변형이 억제된 중공 입자를 얻을 수 있다.
- [0027] 본 발명의 제1 형태의 중공 입자는, 상기 열팽창성 미소구의 팽창체이므로, 높은 압력 부하에 대해 외피의 변형을 억제할 수 있다.
- [0028] 본 발명의 제2 형태의 중공 입자는, 높은 압력 부하에 대해 외피의 변형을 억제할 수 있다.
- [0029] 본 발명의 미립자 부착 중공 입자는, 상기 중공 입자를 포함하고 있으므로, 높은 압력 부하에 대해 외피의 변형을 억제할 수 있다.
- [0030] 본 발명의 조성물은, 상기 열팽창성 미소구, 상기 중공 입자 및 상기 미립자 부착 중공 입자의 적어도 1종을 포함하고 있으므로, 높은 압력 부하에 대해 변형을 억제할 수 있다.
- [0031] 본 발명의 성형체는 상기 조성물을 성형해 얻어지므로 경량이다.

### 도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은 열팽창성 미소구의 일례를 나타내는 개략도이다.
- 도 2는 미립자 부착 중공 입자의 일례를 나타내는 개략도이다.
- 도 3은 중공 입자를 건식 가열 팽창법으로 제조하기 위한 제조 장치의 발포 공정부의 개략도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 본 발명의 열팽창성 미소구는, 열가소성 수지를 함유하는 외피와, 가열에 의해 기화되는 발포제와, 유기 규소 화합물을 포함하는 것으로, 미소구 전체적으로 열팽창성(미소구 전체가 가열에 의해 부풀어 오르는 성질)을 나타낸다.
- [0034] 본 발명의 열팽창성 미소구로는, 예를 들면 도 1에 나타내는 바와 같은 열가소성 수지를 함유하는 외피(셸, 6), 및 발포제를 필수로 함유하는 코어(7)를 갖는 코어-셸 구조를 갖는 형태를 들 수 있다.
- [0035] 본 발명의 열팽창성 미소구는,  $R^1SiO_{3/2}$ 로 표시되는 실록산 단위인 T 단위 및  $R^2SiO_{2/2}$ 로 표시되는 실록산 단위인 D 단위로부터 선택되는 적어도 하나를 갖고, T 단위가 갖는  $R^1$  및 D 단위가 갖는  $R^2$ 가 탄소 원자를 1~15개 갖는 1가의 유기기인 유기 규소 화합물을 포함한다. 또한, 유기 규소 화합물은, 열팽창성 미소구의 외피의 외표면보다 내측 및/또는 열팽창성 미소구의 외피의 외표면에 존재한다. 한편, 본 발명에 있어서, 열팽창성 미소구의 외피의 외표면보다 내측이란, 열팽창성 미소구의 외피내에 존재하고 있는 상태, 열팽창성 미소구의 외피의 내표면에 존재하고 있는 상태, 및 외피에 내포되어 있는 상태 중 적어도 하나의 상태를 말한다.
- [0036] 이와 같은 열팽창성 미소구를 가열해 얻어지는 중공 입자는, 그 외피의 외표면, 외피내, 및 외피의 내표면으로부터 선택되는 적어도 하나의 개소에, 유기 규소 화합물이 가열된 것(유기 규소 화합물의 열처리물)이 피복되거나 또는 유기 규소 화합물이 가열된 것이 외피의 열가소성 수지와 섬(island) 구조를 형성하도록 존재할 수 있어, 그 열처리물이 중공 입자의 외피를 지지해, 높은 압력 부하에 대해 깨짐이나 패임 등에 의한 중공 입자의 외피의 변형을 억제할 수 있다고 생각된다.
- [0037] 열팽창성 미소구가 포함하는 유기 규소 화합물은, 예를 들면 전자선 마이크로 애널라이저(EPMA)를 이용해 파장 분산 분광법(WDX)에 의한 원소 분석을 실시하는 방법이나, 주사형 전자현미경(SEM)을 이용해 에너지 분산 분광법(EDX)에 의한 원소 분석을 실시하는 방법 등에 의해 열팽창성 미소구의 단면을 분석해 확인할 수 있다.
- [0038] 본 발명의 열팽창성 미소구의 형태로는, 특별히 한정되지 않지만, 얻어지는 중공 입자의 외피의 변형을 더욱 억제한다는 점에서, 유기 규소 화합물이 외피의 외표면보다 내측 또는 외피의 외표면에 존재하는 것이 바람직하고, 외피의 외표면보다 내측에 존재하는 것이 더 바람직하고, 외피의 내표면에 존재하거나 또는 외피에 내포되어 있는 것이 특히 바람직하다.
- [0039] 유기 규소 화합물은, 특별히 한정되지 않지만, 실라놀기 및/또는 알콕시실릴기를 갖는 것이, 실라놀기끼리의 탈수 축합 반응이나, 실라놀기와 가수분해성 알콕시실릴기의 축합 반응이나, 가수분해성 알콕시실릴기끼리의 축합 반응에 의해 실록산 결합이 형성되기 때문에, 유기 규소 화합물의 열처리물의 강도가 향상된다는 점에서 바람직하다.

- [0040] 알콕시실릴기가 갖는 알콕시기로는, 예를 들면 메톡시기, 에톡시기 등을 들 수 있다.
- [0041] 유기 규소 화합물이 실라놀기 및/또는 알콕시실릴기를 갖는 경우, 유기 규소 화합물은 규소 원자에 결합한 수산기나 알콕시기를 포함하는 구성 단위를 함유할 수 있다. 구체적으로는,  $(XO)RSiO_{2/2}$  단위,  $(XO)_2RSiO_{1/2}$  단위,  $(XO)SiO_{3/2}$  단위,  $(XO)_2SiO_{2/2}$  단위,  $(XO)_3SiO_{1/2}$  단위를 들 수 있고, XO는 수산기나 알콕시기이다.
- [0042] 또한, 유기 규소 화합물은, 특별히 한정되지 않지만, 가열에 의해 경화되는 성질인 열경화성을 갖는 것이 바람직하다. 유기 규소 화합물이 열경화성을 갖는 것이면, 열팽창성 미소구를 가열 팽창시킬 때, 효율적으로 유기 규소 화합물의 열처리물(경화물)의 강도가 높아져, 높은 압력 부하에 대해 중공 입자의 외피의 변형을 억제할 수 있다.
- [0043] 유기 규소 화합물은, 특별히 한정되지 않지만, 팽창성과 중공 입자의 내압성을 양립시키는 점에서, 열팽창성 미소구의 가열 팽창 도중에 경화되는 것이 바람직하다.
- [0044] 유기 규소 화합물은 이를 구성하는 구성 단위로서  $R^1SiO_{3/2}$ 로 표시되는 실록산 단위인 T 단위 및  $R^2SiO_{2/2}$ 로 표시되는 실록산 단위인 D 단위로부터 선택되는 적어도 하나를 갖고, T 단위 중의  $R^1$  및 D 단위 중의  $R^2$ 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1~15의 1가의 유기기이다.  $R^1$ 과  $R^2$ 는 같아도 되고, 달라도 된다.
- [0045]  $R^1$  및  $R^2$ 는, 특별히 한정되지 않지만, 탄화수소기인 것이 바람직하다. 탄화수소기로는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기 등의 알킬기; 페닐기 등의 방향족기 등을 들 수 있다. 또한,  $R^1$  및  $R^2$ 는 방향환 등의 환상 구조를 가질 수도 있다.
- [0046] T 단위 중의  $R^1$ 이 갖는 페닐기의 함유량으로는, 특별히 한정되지 않지만, 유기 규소 화합물 1 mol에 대해, 바람직하게는 0~60 mol%, 더 바람직하게는 0~40 mol%, 특히 바람직하게는 0~20 mol%이다. 상기 함유량이 전술한 범위내이면, 유기 규소 화합물의 열처리물의 강도나 경도가 높아지고, 더 빠른 경화 속도로 형성되어, 효율적으로 중공 입자의 외피의 변형이 억제되는 경향이 있다.
- [0047] D 단위 중의  $R^2$ 가 갖는 페닐기의 함유량으로는, 특별히 한정되지 않지만, 유기 규소 화합물 1 mol에 대해, 바람직하게는 0~60 mol%, 더 바람직하게는 0~40 mol%, 특히 바람직하게는 0~20 mol%이다. 상기 함유량이 전술한 범위내이면, 유기 규소 화합물의 열처리물의 강도나 경도가 높아지고, 더 빠른 경화 속도로 형성되어, 효율적으로 중공 입자의 외피의 변형이 억제되는 경향이 있다.
- [0048] T 단위 중의  $R^1$ 이 갖는 알킬기의 함유량으로는, 특별히 한정되지 않지만, 유기 규소 화합물 1 mol에 대해, 바람직하게는 40~100 mol%, 더 바람직하게는 60~100 mol%, 특히 바람직하게는 80~100 mol%이다. 상기 함유량이 전술한 범위내이면, 유기 규소 화합물의 열처리물의 강도나 경도가 높아지고, 더 빠른 경화 속도로 형성되어, 효율적으로 중공 입자의 외피의 변형이 억제되는 경향이 있다.
- [0049] D 단위 중의  $R^2$ 가 갖는 알킬기의 함유량으로는, 특별히 한정되지 않지만, 유기 규소 화합물 1 mol에 대해, 바람직하게는 40~100 mol%, 더 바람직하게는 60~100 mol%, 특히 바람직하게는 80~100 mol%이다. 상기 함유량이 전술한 범위내이면, 유기 규소 화합물의 열처리물의 강도나 경도가 높아지고, 더 빠른 경화 속도로 형성되어, 효율적으로 중공 입자의 외피의 변형이 억제되는 경향이 있다.
- [0050] 유기 규소 화합물을 구성하는 단위의 전체 단위수에서 차지하는, T 단위와 D 단위의 단위수의 합계의 비율은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 40~100%, 보다 바람직하게는 50~100%, 더 바람직하게는 60~100%, 특히 바람직하게는 70~100%이다. 상기 비율이 40% 이상이면, 유기 규소 화합물이나 그 열처리물이 망눈 구조를 가지게 되어, 그 강도가 향상되고, 중공 입자의 외피의 변형이 억제되는 경향이 있다. 한편, 유기 규소 화합물이 T 단위 또는 D 단위를 갖는 경우, 유기 규소 화합물을 구성하는 단위의 전체 단위수에서 차지하는, T 단위 또는 D 단위의 단위수의 비율의 바람직한 수치 범위는 전술한 범위가 된다.
- [0051] 또한, 유기 규소 화합물의 형태로는, 특별히 한정되지 않지만, 본 발명의 효과를 더욱 발휘한다는 점에서, T 단위를 갖는 화합물인 것이 바람직하다.
- [0052] 유기 규소 화합물은, T 단위 및 D 단위로부터 선택되는 적어도 하나를 갖는 것이며, 하기 일반식 (I)로 표시되



는 단위를 갖는 것일 수 있다.

[0053]  $R_mSi(OX)_nO_{(4-m-n)/2} \cdots (I)$

[0054] 상기 일반식 (I)에서의 R은, 상기  $R^1$ 이나 상기  $R^2$ 와 마찬가지로, 탄소수 1~15의 1가의 유기기이다.

[0055] 상기 일반식 (I)에서의 m은, 특별히 한정되지 않지만, 본 발명의 효과를 발휘한다는 점에서, 바람직하게는 1.0~2.0, 보다 바람직하게는 1.0~1.6, 더 바람직하게는 1.0~1.3, 특히 바람직하게는 1.0~1.2, 가장 바람직하게는 1.0~1.1이다.

[0056] 한편, m이 1.0인 경우, 유기 규소 화합물은 T 단위로 구성되어 있는 것을 나타낸다. 한편, m이 2.0인 경우, 유기 규소 화합물은 D 단위로 구성되어 있는 것을 나타낸다.

[0057] 상기 일반식 (I)에서의 OX는 전술한 수산기나 알콕시기이며, 상기 실라놀기나 상기 알콕시실릴기의 일부를 나타내는 것일 수 있다.

[0058] 상기 일반식 (I)에서의 n은 0 이상이며, 0을 초과하면, 유기 규소 화합물의 열처리물의 강도가 향상된다는 점에서 바람직하다.

[0059] 유기 규소 화합물의 분자량은, 특별히 한정되지 않지만, 250~300000인 것이 바람직하다. 상기 분자량이 250 이상이면, 유기 규소 화합물의 열처리물의 강도나 경도가 향상되는 경향이 있다. 또한, 상기 분자량이 250 이상이면, 열팽창성 미소구의 외피의 외표면보다 내측에 유기 규소 화합물이 존재하기 쉬워지는 경향도 있다. 한편, 상기 분자량이 300000 이하이면, 열팽창성 미소구의 팽창은 저해되지 않고, 경량의 중공 입자가 얻어지는 경향이 있다. 상기 분자량의 하한은, 보다 바람직하게는 400, 더 바람직하게는 800, 특히 바람직하게는 1000이다. 한편, 상기 분자량의 상한은, 보다 바람직하게는 200000, 더 바람직하게는 100000, 특히 바람직하게는 50000이다. 또한, 예를 들어, 보다 바람직하게는 250~200000, 더 바람직하게는 400~100000이다.

[0060] 한편, 유기 규소 화합물이 반복 단위를 갖는 경우, 분자량은 중량 평균 분자량을 의미한다. 또한, 분자량이 중량 평균 분자량인 경우, 겔 투과 크로마토그래피(GPC, Gel Permeation Chromatography)로 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 의미한다.

[0061] 유기 규소 화합물이 열경화성을 갖는 경우, 유기 규소 화합물의 경화 온도( $T_{Gel}$ )는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 100℃ 이상 300℃ 미만, 보다 바람직하게는 100℃~250℃, 더 바람직하게는 100℃~220℃이다. 상기 경화 온도가 전술한 범위내이면, 열팽창성 미소구를 팽창시킬 때, 효과적으로 유기 규소 화합물의 열처리물(경화물)의 강도가 높아져, 높은 압력 부하에 대해 중공 입자의 외피의 변형이 억제되는 경향이 있다.

[0062] 유기 규소 화합물의 경화 온도( $T_{Gel}$ )는, 예를 들면 레오미터를 사용한 동적 점탄성 측정에 의해 확인할 수 있다. 상기 동적 점탄성 측정은, 유기 규소 화합물을 일정한 승온 속도로 승온시켜 가열하고, 가열한 유기 규소 화합물의 점도를 측정해, 점도가 증대하기 시작하는 온도를 유기 규소 화합물의 경화 온도로 한다.

[0063] 유기 규소 화합물의 경화 온도( $T_{Gel}$ )는, 후술하는 열팽창성 미소구의 최대 팽창 온도( $T_{max}$ ) 미만인 것이, 팽창성과 중공 입자의 내압성을 양립시키는 점에서 바람직하다.

[0064] 유기 규소 화합물로는, 예를 들면 실리콘 레진, 실리콘 올리고머 등을 들 수 있다.

[0065] 또한, 유기 규소 화합물로는, 예를 들면 Shin-Etsu Chemical사의 KR-220L, KR-220LP, X-40-2667A, X-40-2756, KR-480, KR-216, KR-242A, KR-251, KR-112, KR-211, KR-212, KR-255, KR-271, KR-272, KR-282, KR-300, KR-216, KC-89S, KR-515, KR-500, X-40-9225, X-40-9246, X-40-9250, KR-401N, X-40-9227, KR-510, KR-9218, KR-400, X-40-2327, KR-401, KR-213, X-40-9312, X-40-2450, X-40-9300, X-40-9301, KR-517, X-24-9590, KR-516, KR-518, KR-519, KR-513, X-40-9296, KR-511, KR-2710, KR-470, X-40-2678; Dow Toray사의 DOWSIL RSN-6018 Resin Intermediate, RSN-0217 Flake Resin, RSN-0220 Flake Resin, RSN-0233 Flake Resin, RSN-0249 Flake Resin, RSN-0255 Flake Resin; Asahikasei Wacker Silicone사의 SILRES MK POWDER, MK FLLAKES, SILRES HK46, SILRES H44, SILRES KX, SILRES MP50E, SILRES H62C 등을 들 수 있다.

[0066] 유기 규소 화합물의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 열팽창성 미소구 100 중량부에 대해, 바람직하게는 0.05~50 중량부이다. 상기 함유량이 0.05 중량부 이상이면, 얻어지는 중공 입자의 외피부의 강도를 향상시킬 수 있기 때문에, 외부로부터의 압력에 대해 중공 입자의 변형이 억제되는 경향이 있다. 한편, 상기 함유량이 50



중량부 이하이면, 경량의 중공 입자가 얻어지는 경향이 있다. 상기 함유량의 하한은, 보다 바람직하게는 0.1 중량부, 더 바람직하게는 0.3 중량부, 특히 바람직하게는 0.5 중량부, 가장 바람직하게는 1 중량부이다. 한편, 상기 함유량의 상한은, 보다 바람직하게는 35 중량부, 더 바람직하게는 20 중량부, 특히 바람직하게는 15 중량부, 가장 바람직하게는 10 중량부이다. 또한, 예를 들어, 보다 바람직하게는 0.1~35 중량부, 더 바람직하게는 0.3~20 중량부이다. 한편, 유기 규소 화합물의 함유량은 실시예에 기재하는 방법에 의한 것이다.

[0067] 본 발명의 열팽창성 미소구에 있어서, 외피를 형성하는 열가소성 수지는, 중합성 탄소-탄소 이중 결합을 1개 갖는 비가교성 단량체(이하, 단순히 '비가교성 단량체'라고도 한다)를 포함하는 중합성 성분의 중합체인 것이, 효율적으로 발포제를 내포하고 팽창시킬 수 있으므로 바람직하다.

[0068] 또한, 중합성 성분은 중합성 탄소-탄소 이중 결합을 적어도 2개 갖는 가교성 단량체(이하, 단순히 '가교성 단량체'라고도 한다)를 포함할 수도 있다. 비가교성 단량체, 가교성 단량체는 모두 부가 반응이 가능한 성분이며, 가교성 단량체는 열가소성 수지에 가교 구조를 도입할 수 있는 성분이다.

[0069] 비가교성 단량체로는, 예를 들면 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 푸말로니트릴, 말레오니트릴 등의 니트릴계 단량체; 염화 비닐 등의 할로겐화 비닐계 단량체; 염화 비닐리덴 등의 할로겐화 비닐리덴계 단량체; 아세트산 비닐, 프로피온산 비닐, 부티르산 비닐 등의 비닐 에스테르계 단량체; 아크릴산, 메타크릴산, 에타크릴산, 크로톤산, 신남산 등의 불포화 모노카복실산이나, 말레산, 이타콘산, 푸마르산, 시트라콘산, 클로로말레산 등의 불포화 디카복실산이나, 불포화 디카복실산의 무수물이나, 말레산 모노메틸, 말레산 모노에틸, 말레산 모노부틸, 푸마르산 모노메틸, 푸마르산 모노에틸, 이타콘산 모노메틸, 이타콘산 모노에틸, 이타콘산 모노부틸 등의 불포화 디카복실산 모노에스테르 등의 카복실기 함유 단량체; 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, t-부틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸 헥실(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트, 페닐(메트)아크릴레이트, 이소보닐(메트)아크릴레이트, 시클로 헥실(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 2-히드록시 에틸(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산 에스테르계 단량체; 아크릴 아미드, 치환 아크릴 아미드, 메타크릴 아미드, 치환 메타크릴 아미드 등의 (메트)아크릴 아미드계 단량체; N-페닐말레이미드, N-시클로헥시말레이미드 등의 말레이미드계 단량체; 스티렌, α-메틸스티렌 등의 스티렌계 단량체; 에틸렌, 프로필렌, 이소부틸렌 등의 에틸렌 불포화 모노올레핀계 단량체; 비닐 메틸 에테르, 비닐 에틸 에테르, 비닐 이소부틸 에테르 등의 비닐 에테르계 단량체; 비닐 메틸 케톤 등의 비닐 케톤계 단량체; N-비닐 카바졸, N-비닐 피롤리돈 등의 N-비닐계 단량체; 비닐 나프탈렌염 등을 들 수 있다. 카복실기 함유 단량체는, 일부 또는 전부의 카복실기가 중합시 또는 중합 후에 중화되어도 된다. 아크릴산 또는 메타크릴산을 한꺼번에 (메트)아크릴산이라고도 하고, (메트)아크릴레이트는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 의미하고, (메트)아크릴은 아크릴 또는 메타크릴을 의미하는 것으로 한다. 이들 비가교성 단량체는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0070] 중합성 성분에 차지하는 비가교성 단량체의 중량 비율은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 90~100 중량%이다. 상기 중량 비율이 90 중량% 이상이면, 경량의 중공 입자를 얻을 수 있다. 상기 중량 비율의 하한은, 보다 바람직하게는 93 중량%, 더 바람직하게는 95 중량%, 특히 바람직하게는 97 중량%, 가장 바람직하게는 98 중량%이다. 한편, 상기 중량 비율의 상한은, 보다 바람직하게는 99.9 중량%, 더 바람직하게는 99.8 중량%, 특히 바람직하게는 99.7 중량%, 가장 바람직하게는 99.6 중량%이다. 또한, 예를 들어, 보다 바람직하게는 95~99.8 중량%, 더 바람직하게는 97~99.6 중량%이다.

[0071] 비가교성 단량체로서 니트릴계 단량체를 포함하면, 열가소성 수지의 가스 배리어성이 높아지기 때문에, 가열 처리시, 내포되는 기화된 발포제가 쉽게 누설되지 않게 되어, 경량의 중공 입자를 얻을 수 있으므로 바람직하다. 또한, 얻어지는 중공 입자는, 발포제를 그 중공부에 보유할 수 있기 때문에, 높은 내압을 유지하는 것도 가능해져, 막두께가 매우 얇은 상태인 중공 입자라도, 내압에 의해 중공 입자의 내측으로부터 외피를 밀어 지지해, 높은 압력 부하에 대해 중공 입자의 변형을 억제할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0072] 비가교성 단량체에 차지하는 니트릴계 단량체의 중량 비율은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 30~100 중량%의 비율이다. 상기 중량 비율의 하한은, 보다 바람직하게는 40 중량%, 더 바람직하게는 50 중량%, 특히 바람직하게는 60 중량%, 가장 바람직하게는 70 중량%이다. 한편, 상기 중량 비율의 상한은, 보다 바람직하게는 98 중량%, 더 바람직하게는 95 중량%, 특히 바람직하게는 90 중량%이다. 또한, 예를 들어, 보다 바람직하게는 40~98 중량%, 더 바람직하게는 50~95 중량%이다.

[0073] 비가교성 단량체가 니트릴계 단량체를 포함하는 경우, 니트릴계 단량체로서 아크릴로니트릴(이하, 단순히 'AN'이라고도 한다)을 포함하면, 열팽창성 미소구의 외피의 가스 배리어성에 더해 강성도 향상되기 때문에, 얻어지

는 중공 입자의 외피가 높은 압력 부하에 대해 깨지지 않고, 변형을 더욱 억제할 수 있기 때문에 바람직하다. 또한, 외피부의 강성의 향상에 의해, 특히 중공 입자를 기재 성분과 혼합할 때에 받는 응력이나 마찰력에 대한 내성도 향상되기 때문에 바람직하다. 또한, 아크릴로니트릴을 이용함으로써, 열팽창성 미소구의 외피의 내용제 성도 향상되기 때문에, 얻어지는 중공 입자가 유기용제 등과 함께 이용될 때의 제한이 완화되므로 바람직하다.

[0074] 비가교성 단량체에 차지하는 아크릴로니트릴의 중량 비율은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 25~100 중량%이다. 상기 중량 비율의 하한은, 보다 바람직하게는 40 중량%, 더 바람직하게는 50 중량%, 특히 바람직하게는 60 중량%, 가장 바람직하게는 65 중량%이다. 한편, 상기 중량 비율의 상한은, 보다 바람직하게는 97 중량%, 더 바람직하게는 92 중량%, 특히 바람직하게는 87 중량%이다. 또한, 예를 들어, 보다 바람직하게는 40~97 중량%, 더 바람직하게는 50~92 중량%이다.

[0075] 또한, 아크릴로니트릴의 중량 비율이 전술한 범위내이면, 유기 규소 화합물이 아크릴로니트릴에 용해되기 쉽기 때문에, 유기 규소 화합물이 열팽창성 미소구의 외피의 외표면보다 내측에 존재하고 있는 상태의 것을 쉽게 얻을 수 있다. 또한, 아크릴로니트릴의 중량 비율이 60 중량% 이상인 경우, 중합 공정에서 발생하는 유적(油滴)(입자)내의 폴리 아크릴로니트릴 공중합체가, 유적(입자)내에서 아크릴로니트릴을 포함하는 중합성 성분으로부터 석출되기 쉽기 때문에, 유기 규소 화합물이 열팽창성 미소구의 외피의 내표면상 및/또는 외피에 내포되어 있는 상태를 쉽게 얻을 수 있다.

[0076] 니트릴계 단량체가 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴(이하, 단순히 'MAN'이라고도 한다)을 포함하면, 열팽창성 미소구의 외피의 치밀성이 높아지기 때문에, 가열 처리시, 내포되는 기화된 발포제가 쉽게 누설되지 않게 되어, 경량의 중공 입자를 얻을 수 있으므로 바람직하다. 또한, 얻어지는 중공 입자는, 발포제를 그 중공부에 보유할 수 있기 때문에, 높은 내압을 유지하는 것도 가능해져, 막두께가 매우 얇은 상태인 중공 입자라도, 내압에 의해 중공 입자의 내측으로부터 외피를 밀어 지지해, 높은 압력 부하에 대해 중공 입자의 변형을 억제할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0077] 비가교성 단량체가 AN 및 MAN을 포함하는 경우, AN과 MAN의 중량비는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 AN:MAN=20:80~99:1이다. 상기 중량비가 전술한 범위내이면, 열팽창성 미소구의 외피가 치밀성을 갖기 때문에, 결과적으로, 얻어지는 중공 입자가 매우 경량이며, 높은 압력 부하에 대해 중공 입자의 외피의 변형을 억제하는 경향이 있다. 상기 중량비의 하한은, 보다 바람직하게는 35:65, 더 바람직하게는 50:50, 특히 바람직하게는 65:35이다. 한편, 상기 중량비의 상한은, 보다 바람직하게는 95:5, 더 바람직하게는 90:10, 특히 바람직하게는 85:15이다. 또한, 예를 들어, 보다 바람직하게는 35:65~95:5, 더 바람직하게는 50:50~90:10이다.

[0078] 비가교성 단량체가 (메트)아크릴산 에스테르계 단량체를 포함하면, 열팽창성 미소구의 외피를 형성하는 열가소성 수지는, 가열 연화시의 연신성이 풍부할 뿐만 아니라 인성(靱性)도 뛰어난 것이 되기 때문에, 얻어지는 중공 입자는 결과적으로 경량이고, 중공 입자의 외피부는 높은 압력 부하에 대해 변형을 억제할 수 있다.

[0079] 비가교성 단량체에 차지하는 (메트)아크릴산 에스테르의 중량 비율은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 0.2~50 중량%이다. 상기 중량 비율의 하한은, 보다 바람직하게는 0.5 중량%, 더 바람직하게는 1 중량%이다. 한편, 상기 중량 비율의 상한은, 보다 바람직하게는 40 중량%, 더 바람직하게는 30 중량%, 특히 바람직하게는 20 중량%이다. 또한, 예를 들어, 보다 바람직하게는 0.5~40 중량%, 더 바람직하게는 1~30 중량%이다.

[0080] 비가교성 단량체가 카복실기 함유 단량체를 포함하면, 열팽창성 미소구의 내열성을 향상시킬 수 있어 바람직하다. 또한, 충분한 내열성을 가질 수 있기 때문에, 유기 규소 화합물의 열처리물의 강도나 경도를 효율적으로 높여, 얻어진 중공 입자의 외피가 높은 압력 부하에 대해 변형을 억제할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0081] 비가교성 단량체가 카복실기 함유 단량체를 포함하는 경우, 비가교성 단량체에 차지하는 카복실기 함유 단량체의 중량 비율은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 5~70 중량%이다. 상기 중량 비율이 전술한 범위내이면, 열팽창성 미소구의 외피의 강성도 향상시킬 수 있어, 얻어지는 막두께가 매우 얇은 상태인 중공 입자의 외피가 높은 압력 부하에 대해 변형을 억제하는 경향이 있다. 상기 중량 비율의 하한은, 보다 바람직하게는 10 중량%이다. 한편, 상기 중량 비율의 상한은, 보다 바람직하게는 60 중량%, 더 바람직하게는 50 중량%, 특히 바람직하게는 40 중량%이다. 또한, 예를 들어, 보다 바람직하게는 5~60 중량%, 더 바람직하게는 10~50 중량%이다.

[0082] 비가교성 단량체가 니트릴계 단량체와 카복실기 함유 단량체를 포함하는 경우, 비가교성 단량체에 차지하는 니트릴계 단량체와 카복실기 함유 단량체의 중량 비율의 합계는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 50~100 중량%, 보다 바람직하게는 60~100 중량%이다. 상기 중량 비율의 합계가 50 중량% 이상이면, 열팽창성 미소구의

외피는 가스 배리어성이 높고, 충분한 내열성을 가지며, 또한 강성을 부여할 수 있기 때문에, 얻어지는 막두께가 매우 얇은 상태인 중공 입자가 경량이고, 열안정성이 높고, 높은 압력 부하에 대해 변형을 억제하는 경향이 있다.

[0083] 또한, 비가교성 단량체가 니트릴계 단량체와 카복실기 함유 단량체를 포함하는 경우, 니트릴계 단량체와 카복실기 함유 단량체의 함유량의 합계에 차지하는 카복실기 함유 단량체의 함유량의 중량 비율은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 5~70 중량%이다. 상기 중량 비율이 전술한 범위내이면, 열팽창성 미소구의 외피의 강성도 향상시킬 수 있어, 얻어지는 막두께가 매우 얇은 상태인 중공 입자의 외피가 높은 압력 부하에 대해 변형을 억제하는 경향이 있다. 상기 중량 비율의 하한은, 보다 바람직하게는 10 중량%이다. 한편, 상기 중량 비율의 상한은, 보다 바람직하게는 60 중량%, 더 바람직하게는 50 중량%, 특히 바람직하게는 40 중량%이다. 또한, 예를 들어, 보다 바람직하게는 5~60 중량%, 더 바람직하게는 10~50 중량%이다.

[0084] 비가교성 단량체에 카복실기 함유 단량체를 포함하는 경우, 열팽창성 미소구의 외피의 강성을 더욱 높여, 얻어지는 중공 입자의 외피가 높은 압력에 대해 변형을 억제할 수 있도록, 주기율표 3~12족에 속하는 금속을 함유하는 유기 화합물에 의한 표면 처리나, 카복실기와 금속 이온에 의한 가교 구조의 형성을 실시할 수도 있다.

[0085] 여기에서, 주기율표 3~12족에 속하는 금속을 함유하는 유기 화합물로는, 이하의 일반식 (5)로 표시되는 결합을 적어도 하나 갖는 화합물 및/또는 금속 아미노산 화합물 등을 들 수 있다.

[0086]  $M-O-C \cdots (5)$

[0087] (단, M은 주기율표 3~12족에 속하는 금속 원자이고, 탄소 원자 C는 산소 원자 O와 결합하고, 산소 원자 O 외에는 수소 원자 및/또는 탄소 원자에만 결합하고 있다.)

[0088] 주기율표 3~12족에 속하는 금속으로는, 예를 들면 스칸듐, 이터븀, 세륨 등의 3족 금속; 티타늄, 지르코늄, 하프늄 등의 4족 금속; 바나듐, 니오븀, 탄탈럼 등의 5족 금속; 크롬, 몰리브덴, 텅스텐 등의 6족 금속; 망간, 레늄 등의 7족 금속; 철, 루테튬, 오스뮴 등의 8족 금속; 코발트, 로늄 등의 9족 금속; 니켈, 팔라듐 등의 10족 금속; 동, 은, 금 등의 11족 금속; 아연, 카드뮴 등의 12족 금속 등을 들 수 있다. 상기 금속의 분류는, 사단법인 일본화학회 발행의 「화학과 교육」, 54권, 4호(2006년)의 말미에 덧붙여진 「원소의 주기율표(2005)」(2006 일본화학회 원자량 소위원회)에 기초하고 있다.

[0089] 가교 구조를 형성하는 금속 이온으로는, 2가 이상의 금속 카티온을 형성하는 것이 바람직하고, 예를 들면 Al, Ca, Mg, Fe, Ti, Cu, Zn 등의 금속 카티온을 들 수 있다.

[0090] 중합성 성분은 전술한 바와 같이, 가교성 단량체를 포함해도 된다. 중합성 성분이 가교성 단량체를 포함하면, 열팽창성 미소구의 외피의 치밀성이 향상되고, 강성이 더 향상되기 때문에, 얻어지는 막두께가 매우 얇은 상태인 중공 입자의 외피가 높은 압력 부하에 대해 변형을 억제할 수 있어 바람직하다.

[0091] 가교성 단량체로는, 예를 들면 에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 1,9-노난디올 디(메트)아크릴레이트, 1,10-데칸디올 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디(메트)아크릴레이트, 3-메틸-1,5-펜탄디올 디(메트)아크릴레이트, 2-메틸-1,8-옥탄디올 디(메트)아크릴레이트 등의 아르칸디올 디(메트)아크릴레이트; 디에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, PEG #200 디(메트)아크릴레이트, PEG #400 디(메트)아크릴레이트, PEG #600 디(메트)아크릴레이트, PEG #1000 디(메트)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 #400 디(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 #700 디(메트)아크릴레이트, 폴리에테트라메틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 폴리에테트라메틸렌글리콜 #650 디(메트)아크릴레이트, 에톡시화 폴리프로필렌 글리콜 #700 디(메트)아크릴레이트 등의 폴리알킬렌글리콜 디(메트)아크릴레이트; 에톡시화 비스페놀A 디(메트)아크릴레이트(E0 부가 2~30); 프로폭시화 비스페놀A 디(메트)아크릴레이트; 프로폭시화 에톡시화 비스페놀A 디(메트)아크릴레이트; 글리세린 디(메트)아크릴레이트; 폴리부타디엔 디(메트)아크릴레이트; 폴리이소프렌 디(메트)아크릴레이트; 2-히드록시-3-아크릴로일옥시프로필 메타크릴레이트; 디메틸올-트리시클로데칸 디(메트)아크릴레이트; 디비닐 벤젠; 에톡시화 글리세린 트리아크릴레이트; 1,3,5-트리(메트)아크릴로일 · 헥사히드로 1,3,5-트리아진; 트리아릴 이소시아누레이트; 펜타에리스리톨 트리(메트)아크릴레이트; 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트; 1,2,4-트리비닐벤젠; 디트리메틸올프로판 테트라(메트)아크릴레이트; 펜타에리스리톨 테트라(메트)아크릴레이트; 디펜타에리스리톨 헥사(메트)아크릴레이트 등의 2관능 가교성 단량체, 3관능 가교성 단량체, 및 4관능 이상의 가교성 단량체 등을 들 수 있다. 이들 가교성 단량체는 1종 또는 2종 이상을 병용할 수도 있다.

- [0092] 중합성 성분에 차지하는 가교성 단량체의 중량 비율은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 0.1~10 중량%이다. 상기 중량 비율이 0.1 중량% 이상이면, 열팽창성 미소구의 외피의 강성이 충분하게 되어, 얻어지는 중공 입자의 외피가 높은 압력 부하에 대해 변형을 억제할 수 있는 경향이 있다. 한편, 상기 중량 비율이 10 중량% 이하이면, 경량의 중공 입자가 얻어지는 경향이 있다. 상기 중량 비율의 하한은, 보다 바람직하게는 0.2 중량%, 특히 바람직하게는 0.3 중량%, 가장 바람직하게는 0.4 중량%이다. 한편, 상기 중량 비율의 상한은, 보다 바람직하게는 7 중량%, 더 바람직하게는 5 중량%, 특히 바람직하게는 3 중량%, 가장 바람직하게는 2 중량%이다. 또한, 예를 들어, 보다 바람직하게는 0.2~5 중량%, 더 바람직하게는 0.4~3 중량%이다.
- [0093] 발포제는 가열에 의해 기화되는 성분으로, 열팽창성 미소구의 외피에 내포된다. 이에 따라, 열팽창성 미소구는 미소구 전체적으로 열팽창성(미소구 전체가 가열에 의해 부풀어 오르는 성질)을 나타내게 된다.
- [0094] 발포제로는, 예를 들면 메탄, 에탄, 프로판, (이소)부탄, (이소)펜탄, (이소)헥산, (이소)헵탄, (이소)옥탄, (이소)노난, (이소)데칸, (이소)운데칸, (이소)도데칸, (이소)트리데칸 등의 탄소수 1~13의 탄화수소; (이소)헥사데칸, (이소)에이코산 등의 탄소수 13 초과 20 이하의 탄화수소; 슈도쿠멘(pseudocumene), 석유 에테르, 초류점 150~260℃ 및/또는 증류 범위 70~360℃인 노멀 파라핀이나 이소파라핀 등의 석유 분류물 등의 탄화수소; 염화 메틸, 염화 메틸렌, 클로로포름, 사염화탄소 등의 탄소수 1~12의 탄화수소의 할로겐화물; 하이드로 플루오로 에테르 등의 함불소 화합물; 테트라메틸실란, 트리메틸에틸실란, 트리메틸 이소프로필실란, 트리메틸-n-프로필실란 등의 탄소수 1~5의 알킬기를 갖는 실란류; 아조디카본아미드, N,N'-디니트로소헵타메틸렌테트라민, 4,4'-옥시비스(벤젠술폰닐히드라지드) 등의 가열에 의해 열분해해 가스를 생성하는 화합물 등을 들 수 있다.
- [0095] 발포제는 1종의 화합물로 구성되어도 되고, 2종 이상의 화합물의 혼합물로 구성되어도 된다. 발포제는 직쇄형, 분지형, 지환형 중 어느 하나라도 되고, 지방족인 것이 바람직하다.
- [0096] 또한, 열팽창성 미소구를 팽창시켜 얻어지는 중공 입자는, 기본적으로는 기화된 상태의 발포제를 중공부에 함유하고 있지만, 발포제의 일부가 액화 또는 고화된 상태로 중공부에 함유되어 있어도 된다.
- [0097] 열팽창성 미소구를 팽창시켜 얻어지는 중공 입자가, 매우 얇은 두께의 외피를 갖는 상태라도, 외부로부터의 높은 압력 부하에 대해 그 외피의 변형을 억제하는 점에서, 중공부의 내압을 높은 상태로 유지할 수 있도록, 중공 입자가 일반적인 사용 조건으로 상정되는 25℃에서의 증기압이 100 kPa를 초과하는 화합물을 함유하고 있으면 바람직하다. 따라서, 열팽창성 미소구가 함유하는 발포제는 25℃에서의 증기압이 100 kPa를 초과하는 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0098] 25℃에서의 증기압이 100 kPa를 초과하는 화합물로는, 예를 들면 염화 메틸, 메탄, 에탄, 프로판, (이소)부탄 등을 들 수 있고, 이들 중에서 이소부탄이 특히 바람직하다. 25℃에서의 증기압이 100 kPa를 초과하는 화합물이 이소부탄이면, 경량의 중공 입자를 얻어질 뿐만 아니라, 얻어지는 중공 입자의 외피로부터 발포제가 쉽게 누설되지 않아 중공 입자의 중공부의 내압을 높게 유지할 수 있고, 외부로부터의 높은 압력 부하에 대해 높은 반발력을 가질 수 있기 때문에, 중공 입자의 외피의 변형을 억제할 수 있다.
- [0099] 발포제는 25℃에서의 증기압이 100 kPa를 초과하는 화합물을 1종 또는 2종 이상 포함해도 된다.
- [0100] 발포제가 25℃에서의 증기압이 100 kPa를 초과하는 화합물을 포함하는 경우, 특별히 한정되지 않지만, 발포제에 차지하는 25℃에서의 증기압이 100 kPa를 초과하는 화합물의 중량 비율이 10~100 중량%인 것이 바람직하다. 상기 중량 비율이 10 중량% 이상이면, 얻어지는 중공 입자의 중공부는 높은 내압을 유지할 수 있기 때문에, 외부로부터의 높은 압력 부하에 대해 높은 반발력을 가질 수 있어, 중공 입자의 외피의 변형을 억제하는 경향이 있다. 상기 중량 비율의 하한은, 보다 바람직하게는 35 중량%, 더 바람직하게는 40 중량%이다. 한편, 상기 중량 비율의 상한은, 보다 바람직하게는 99 중량%이다. 또한, 예를 들어, 보다 바람직하게는 35~100 중량%, 더 바람직하게는 40~99 중량%이다.
- [0101] 본 발명의 열팽창성 미소구에서의 발포제의 내포율은, 열팽창성 미소구 전체의 중량에 대한, 열팽창성 미소구에 내포된 발포제의 중량의 백분율로 정의된다.
- [0102] 발포제의 내포율은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 2~35 중량%이다. 상기 내포율이 전술한 범위내이면, 가열 팽창시에 열팽창성 미소구의 내부의 압력이 높아져, 발포제의 누설이 더욱 힘들어지기 때문에, 결과적으로 경량의 중공 입자가 얻어지는 경향이 있다. 상기 내포율의 하한은, 보다 바람직하게는 4 중량%, 더 바람직하게는 5 중량%, 특히 바람직하게는 6 중량%이다. 한편, 상기 내포율의 상한은, 보다 바람직하게는 25 중량%, 더 바람직하게는 20 중량%, 특히 바람직하게는 15 중량%이다. 또한, 예를 들어, 보다 바람직하게



는 4~25 중량%, 더 바람직하게는 5~20 중량%이다.

[0103] 본 발명의 열팽창성 미소구의 팽창 개시 온도( $T_s$ )는, 특별히 한정되지 않지만, 본 발명의 효과를 발휘한다는 점에서, 바람직하게는 90~250℃이다. 상기 팽창 개시 온도의 하한은, (1) 100℃, (2) 110℃, (3) 120℃, (4) 130℃, (5) 135℃의 순으로 바람직하다(괄호 내의 숫자가 커질수록 바람직하다). 한편, 상기 팽창 개시 온도의 상한은, 바람직하게는 250℃, 보다 바람직하게는 220℃, 더 바람직하게는 200℃, 특히 바람직하게는 190℃이다. 또한, 예를 들어, 보다 바람직하게는 100~250℃, 더 바람직하게는 120~200℃, 특히 바람직하게는 130~190℃이다.

[0104] 본 발명의 열팽창성 미소구의 최대 팽창 온도( $T_{max}$ )는, 특별히 한정되지 않지만, 유기 규소 화합물의 열처리물의 강도나 경도를 높이는 점에서, 바람직하게는 150℃ 이상, 보다 바람직하게는 180℃ 이상, 특히 바람직하게는 200℃ 이상이다. 상기 최대 팽창 온도의 상한은, 보다 바람직하게는 300℃이다. 또한, 예를 들어, 보다 바람직하게는 150~300℃, 더 바람직하게는 180~300℃이다.

[0105] 한편, 본 발명의 열팽창성 미소구의 팽창 개시 온도( $T_s$ ) 및 최대 팽창 온도( $T_{max}$ )는, 실시예의 측정 방법에 의한 것이다.

[0106] 본 발명의 열팽창성 미소구의 체적 평균 입자경(이하, 단순히 '평균 입자경'이라고도 한다)은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 5~80 $\mu\text{m}$ 이다. 상기 평균 입자경이 5 $\mu\text{m}$  이상이면, 얻어지는 중공 입자의 외피의 변형을 억제할 수 있는 경향이 있다. 한편, 상기 평균 입자경이 80 $\mu\text{m}$  이하이면, 열팽창성 미소구의 외피의 두께가 균일하게 되어, 발포제가 쉽게 누설되지 않고, 경량의 중공 입자가 얻어지는 경향이 있다. 상기 평균 입자경의 하한은, 보다 바람직하게는 10 $\mu\text{m}$ , 더 바람직하게는 15 $\mu\text{m}$ 이다. 한편, 상기 평균 입자경의 상한은, 보다 바람직하게는 70 $\mu\text{m}$ , 더 바람직하게는 60 $\mu\text{m}$ 이다. 또한, 예를 들어, 보다 바람직하게는 10~70 $\mu\text{m}$ , 더 바람직하게는 15~60 $\mu\text{m}$ 이다.

[0107] 한편, 열팽창성 미소구의 체적 평균 입자경은, 실시예의 측정 방법에 의한 것이다.

[0108] 본 발명의 열팽창성 미소구의 입도 분포의 변동 계수(CV)는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 40% 이하, 보다 바람직하게는 35% 이하, 더 바람직하게는 30% 이하, 특히 바람직하게는 25% 이하이다.

[0109] 변동 계수(CV)는, 이하에 나타내는 계산식 (1) 및 (2)에 의해 산출된다.

### 수학식 1

$$CV = (s / \langle x \rangle) \times 100 (\%) \quad \dots (1)$$

$$s = \left\{ \sum_{i=1}^n (x_i - \langle x \rangle)^2 / (n-1) \right\}^{1/2} \quad \dots (2)$$

[0110]

(식 중, s는 입자경의 표준 편차,  $\langle x \rangle$ 는 평균 입자경,  $x_i$ 는 i번째의 입자경, n는 입자의 수이다.)

[0112] 본 발명의 열팽창성 미소구의 최대 체적 팽창 배율은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 5~200배이다. 상기 팽창 배율이 5배 이상이면, 경량의 중공 입자가 얻어지는 경향이 있다. 한편, 상기 팽창 배율이 200배 이하이면, 얻어지는 중공 입자의 외피부의 강직성이 향상되어, 중공 입자는 외부로부터의 높은 압력 부하에 대해 변형이 억제되는 경향이 있다. 상기 팽창 배율의 하한은, 보다 바람직하게는 10배, 더 바람직하게는 13배이다. 한편, 상기 팽창 배율의 상한은, 보다 바람직하게는 180배, 더 바람직하게는 150배이다. 또한, 예를 들어, 보다 바람직하게는 10~180배, 더 바람직하게는 13~150배이다.

[0113] 본 발명의 열팽창성 미소구는, 높은 압력 부하에 대한 내성이 뛰어나기 때문에, 사출 성형, 압출 성형, 혼련 성형, 캘린더 성형, 블로우 성형, 압축 성형, 진공 성형, 열 성형 등의 성형 가공에 이용하기에 바람직하다. 또한, 염화비닐 페이스트 등의 페이스트상물이나, EVA 에멀션, 아크릴 에멀션, 우레탄 바인더 등의 액상 조성물에 혼합해 사용하는 것도 가능하다.

[0114] [열팽창성 미소구의 제조 방법]

- [0115] 본 발명의 열팽창성 미소구에 있어서, 그 제조 방법으로는, 중합성 성분, 발포제, 유기 규소 화합물 및 중합 개시제를 함유하는 유성 혼합물을 수성 분산매에 분산시켜, 중합성 성분을 중합시키는 공정(이하, 단순히 '중합 공정'이라고도 한다)을 포함하는 방법을 들 수 있다.
- [0116] 또한, 그 외에, 중합성 성분, 발포제 및 중합 개시제를 함유하는 유성 혼합물을 수성 분산매에 분산시켜 중합성 성분을 중합시키는 공정(이하, 단순히 '중간 체 중합 공정'이라고도 한다), 및 중간체 중합 공정에 의해 얻어지는 열팽창성 미소구의 중간체(이하, 단순히 '중간체'라고도 한다)와 유기 규소 화합물을 혼합하는 공정(이하, 단순히 '유기 규소 혼합 공정'이라고도 한다)을 포함하는 방법을 들 수 있다. 상기 방법에서는 유성 혼합물이 유기 규소 화합물을 함유하고 있어도 된다.
- [0117] 중합 개시제로는, 특별히 한정되지 않지만, 과산화물이나 아조 화합물 등을 들 수 있다.
- [0118] 과산화물로는, 예를 들면 디이소프로필 퍼옥시 디카보네이트, 디-sec-부틸 퍼옥시 디카보네이트, 디-2-에틸 헥실 퍼옥시 디카보네이트, 디벤질 퍼옥시 디카보네이트 등의 퍼옥시 디카보네이트; 디라우로일 퍼옥사이드, 디벤조일 퍼옥사이드 등의 디아실 퍼옥사이드; 메틸 에틸 케톤 퍼옥사이드, 시클로헥사논 퍼옥사이드 등의 케톤 퍼옥사이드; 2,2-비스(t-부틸 퍼옥시)부탄 등의 퍼옥시케탈; 쿠멘하이드로 퍼옥사이드, t-부틸하이드로 퍼옥사이드 등의 하이드로 퍼옥사이드; 디쿠밀 퍼옥사이드, 디-t-부틸 퍼옥사이드 등의 디알킬 퍼옥사이드; t-헥실 퍼옥시 피발레이트, t-부틸 퍼옥시 이소부틸레이트 등의 퍼옥시 에스테르를 들 수 있다.
- [0119] 아조 화합물로는, 예를 들면 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스 이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트), 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 1,1'-아조비스(시클로헥산-1-카보니트릴) 등을 들 수 있다.
- [0120] 중합 개시제의 배합량은, 특별히 한정되지 않지만, 중합성 성분 100 중량부에 대해, 바람직하게는 0.05~10 중량부, 보다 바람직하게는 0.1~8 중량부, 더 바람직하게는 0.2~5 중량부이다. 상기 배합량이 0.05 중량부 미만이면, 중합되지 않는 중합성 성분이 잔존해, 결과적으로 강성과 탄성을 갖는 외피가 얻어지지 않을 수 있고, 열팽창성 미소구를 팽창시켜 얻어지는 중공 입자의 외피가 높은 압력에 대해 변형될 수 있다. 한편, 상기 배합량이 10 중량부를 초과하면, 팽창성이 저하되어, 경량의 중공 입자가 얻어지지 않을 수 있다. 이들 중합 개시제는 1종 또는 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0121] (중간체) 중합 공정에서 사용하는 수성 분산매는, 유성 혼합물을 분산시키는 이온 교환수 등의 물을 주성분으로 하는 매체이며, 메탄올, 에탄올, 프로판올 등의 알코올이나, 아세톤 등의 친수성 유기성의 용매를 더 함유할 수도 있다. 본 발명에서의 친수성이란, 물에 임의로 혼화할 수 있는 상태인 것을 의미한다. 또한, 본 발명에서 (중간체) 중합 공정이란, 중합 공정 또는 중간체 중합 공정을 의미한다.
- [0122] 수성 분산매의 사용량은, 특별히 한정되지 않지만, 중합성 성분 100 중량부에 대해, 바람직하게는 100~1000 중량부이다.
- [0123] 수성 분산매는, 전해질을 더 함유할 수 있다. 전해질로는, 예를 들면 염화 나트륨, 염화 마그네슘, 염화 칼슘, 황산나트륨, 황산마그네슘, 황산암모늄, 탄산나트륨 등을 들 수 있다. 이들 전해질은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0124] 전해질의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 수성 분산매 100 중량부에 대해, 바람직하게는 0.1~50 중량부이다.
- [0125] 수성 분산매는, 수산기, 카복실산(염)기 및 포스폰산(염)기로부터 선택되는 친수성 관능기와 헤테로 원자가 동일한 탄소 원자에 결합한 구조를 갖는 수용성 1,1-치환 화합물류, 카복실산(염)기 및 포스폰산(염)기로부터 선택되는 친수성 관능기가 치환한 알킬기가 질소 원자와 결합한 구조를 갖는 폴리알킬렌이민류, 수용성 아스코르빈산류, 수용성 폴리페놀류, 수용성 비타민B류, 중크롬산 칼륨, 아질산 알칼리 금속염, 금속(III) 할로겐화물, 붕산, 및 수용성 포스폰산(염)류로부터 선택되는 적어도 1종의 수용성 화합물을 함유할 수 있다. 한편, 본 발명에서의 수용성이란, 물 100g당 1g 이상 용해되는 상태인 것을 의미한다.
- [0126] 수성 분산매 중에 함유되는 수용성 화합물의 양은, 특별히 한정되지 않지만, 중합성 성분 100 중량부에 대해, 바람직하게는 0.0001~1.0 중량부, 보다 바람직하게는 0.0003~0.1 중량부, 더 바람직하게는 0.001~0.05 중량부이다.
- [0127] 수성 분산매는, 전해질이나 수용성 화합물 외에, 분산 안정제나 분산 안정 보조제를 함유해도 된다.



- [0128] 분산 안정제로는, 예를 들면 제3 인산 칼슘, 복분해 생성법에 의해 얻어지는 피로인산 마그네슘, 피로인산 칼슘이나, 콜로이드 실리카(colloidal silica), 알루미늄 졸, 수산화 마그네슘 등을 들 수 있다. 이들 분산 안정제는 1종 또는 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0129] 분산 안정제의 배합량은, 특별히 한정되지 않지만, 중합성 성분 100 중량부에 대해, 바람직하게는 0.05~100 중량부, 보다 바람직하게는 0.2~70 중량부이다.
- [0130] 분산 안정 보조제로는, 예를 들면 고분자 타입의 분산 안정 보조제, 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제, 양쪽성 계면활성제, 비이온성 계면활성제 등의 계면활성제를 들 수 있다. 이들 분산 안정 보조제는, 1종 또는 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0131] 수성 분산매는, 예를 들면 물(이온 교환수)에, 필요에 따라, 전해질, 수용성 화합물, 분산 안정제, 분산 안정 보조제 등을 배합해 조제된다. 중합시의 수성 분산매의 pH는, 수용성 화합물, 분산 안정제, 분산 안정 보조제의 종류에 따라 적절하게 결정할 수 있다.
- [0132] (중간체) 중합 공정에서는, 수산화 나트륨이나, 수산화 나트륨 및 염화 아연의 존재하에서 중합을 실시할 수도 있다.
- [0133] (중간체) 중합 공정에서는, 소정 입자경의 구상 유적(油滴)이 조제되도록 유성 혼합물을 수성 분산매 중에 현탁 분산시킨다.
- [0134] 유성 혼합물을 현탁 분산시키는 방법으로는, 예를 들면 호모 믹서(예를 들면, PRIMIX사 제품) 등에 의해 교반하는 방법이나, 스테틱 믹서(예를 들면, Noritake Engineering 제품) 등의 정지형 분산 장치를 이용하는 방법, 막(膜)현탁법, 초음파 분산법 등의 일반적인 분산 방법을 들 수 있다.
- [0135] 계속해서, 유성 혼합물이 구상 유적으로서 수성 분산매에 분산된 분산액을 가열함으로써 현탁 중합을 개시한다. 중합 반응중에는 분산액을 교반하는 것이 바람직하고, 그 교반은, 예를 들면 단량체의 부상이나 중합 후의 열팽창성 미소구의 침강을 방지할 수 있을 정도로 느리게 실시하면 된다.
- [0136] 중합 온도는, 중합 개시제의 종류에 따라 자유롭게 설정되지만, 바람직하게는 30~90℃, 보다 바람직하게는 40~88℃로 제어된다. 반응 온도를 유지하는 시간은 1~20시간 정도가 바람직하다. 중합 초기 압력은, 특별히 한정되지 않지만, 게이지압으로 0~5 MPa, 보다 바람직하게는 0.2~3 MPa이다.
- [0137] (중간체) 중합 공정 후에 얻어진 슬러리를 원심분리기, 가압 프레스기, 진공 탈수기 등에 의해 여과해, 함수율 10~50 중량%, 바람직하게는 15~45 중량%, 보다 바람직하게는 20~40 중량%의 케이크 형성물로 하고, 케이크 형성물을 선반형 건조기, 간접 가열 건조기, 유동 건조기, 진공 건조기, 진동 건조기, 기류 건조기 등에 의해 건조해, 함수율 5 중량% 이하, 바람직하게는 3 중량% 이하, 보다 바람직하게는 1 중량% 이하의 건조 분체로 한다.
- [0138] 이온성 물질의 함유량을 저감시키는 것을 목적으로, 케이크 형성물을 수세 및/또는 재분산 후에 재여과해, 건조시켜도 무방하다. 또한, 슬러리를 분무 건조기, 유동 건조기 등에 의해 건조해, 건조 분체를 얻어도 된다.
- [0139] 유기 규소 화합물 혼합 공정은, 전술한 중간체 중합 공정에서 얻어진 중간체와 유기 규소 화합물을 혼합하는 공정이다. 이에 따라, 외피의 외표면상에 유기 규소 화합물이 존재하는 열팽창성 미소구를 얻을 수 있다.
- [0140] 유기 규소 화합물 혼합 공정에서 사용하는 중간체는, 슬러리 상태의 것을 사용해도 되고, 케이크 형성물을 사용해도 되고, 건조 분체를 사용해도 된다.
- [0141] 유기 규소 화합물 혼합 공정으로는, 예를 들면 이하의 1)~4) 등의 공정을 들 수 있다.
- [0142] 1) 중간체의 건조 분체나 케이크 형성물과, 유기 규소 화합물과, 물이나 알코올 등의 휘발성 액상물을 혼합하고, 얻어진 혼합물을 스프레이 등에 의해 분무한 후에 건조하는 공정.
- [0143] 2) 중간체의 슬러리와 유기 규소 화합물을 혼합하고, 얻어진 혼합물을 스프레이 등에 의해 분무한 후에 건조하는 공정.
- [0144] 3) 중간체의 케이크 형성물이나 슬러리와 유기 규소 화합물을 혼합하고, 그 혼합물을 탈액(脫液)해 건조하는 공정.
- [0145] 4) 중간체의 건조 분체와 유기 규소 화합물을 혼합기에서 혼합하는 공정.

- [0146] 유기 규소 화합물 혼합 공정에서는, 중간체의 팽창 개시 온도보다 낮은 온도에서 가열해도 된다.
- [0147] 유기 규소 화합물 혼합 공정에서 사용하는 장치로는, 공지의 장치를 사용할 수 있고, 일반적인 요동 또는 교반을 실시할 수 있는 장치라도 된다.
- [0148] [중공 입자]
- [0149] 본 발명의 제1 형태인 중공 입자는, 전술한 열팽창성 미소구를 가열 팽창시켜 얻어지는 입자이다.
- [0150] 본 발명의 제1 형태인 중공 입자는, 전술한 열팽창성 미소구를 가열 팽창시켜 얻어지는 입자로서, 유기 규소 화합물의 열처리물이 중공 입자의 외피부의 외표면 및/또는 외피부의 외표면보다 내측에 존재할 수 있기 때문에, 높은 압력에 대해 중공 입자의 외피의 변형을 억제할 수 있다. 한편, 중공 입자의 외피부의 외표면보다 내측이란, 중공 입자의 외피부내, 중공 입자의 외피부의 내표면상, 및 중공 입자의 외피부에 둘러싸인 중공부 중 적어도 하나의 개소를 말한다.
- [0151] 또한, 본 발명의 제2 형태인 중공 입자는, 열가소성 수지를 함유하는 외피부와, 상기 외피부에 둘러싸인 중공부와, 유기 규소 화합물을 포함하는 중공 입자이며, 유기 규소 화합물이 외피부의 외표면보다 내측 및/또는 외피부의 외표면상에 존재하고, 유기 규소 화합물이  $R^1SiO_{3/2}$ 로 표시되는 실록산 단위인 T 단위 및  $R^2_2SiO_{2/2}$ 로 표시되는 실록산 단위인 D 단위로부터 선택되는 적어도 하나를 갖고,  $R^1$  및  $R^2$ 가 탄소 원자를 1~15개 갖는 1가의 유기기이다. 한편, 본 발명에 있어서, 중공 입자의 외피부의 외표면보다 내측이란, 중공 입자의 외피부내, 외피부의 내표면상 및 중공부 중 적어도 하나의 개소에 존재하고 있는 상태를 말한다.
- [0152] 이와 같이, 본 발명의 제2 형태인 중공 입자의 외피부의 외표면, 외피부내 및 외피부의 내표면으로부터 선택되는 적어도 하나의 개소에 유기 규소 화합물이 존재함으로써, 유기 규소 화합물에 의해 중공 입자의 외피부가 지지되어, 높은 압력 부하에 대해 깨짐이나 패임 등에 의한 중공 입자의 외피의 변형을 억제할 수 있다고 생각된다.
- [0153] 본 발명의 제2 형태의 중공 입자는 상기 제1 형태의 중공 입자라도 되고, 포함되는 유기 규소 화합물은 가열된 것(열처리물)이라도 된다.
- [0154] 본 발명의 중공 입자는 경량으로, 조성물이나 성형체에 포함시키면 재료 물성이 뛰어나다.
- [0155] 본 발명의 제2 형태의 중공 입자에 포함되는 유기 규소 화합물은, 예를 들면 전자선 마이크로 애널라이저(EPMA)를 이용해 파장 분산 분광법(WDX)에 의한 원소 분석을 실시하는 방법이나, 주사형 전자현미경(SEM)을 이용해 에너지 분산 분광법(EDX)에 의한 원소 분석을 실시하는 방법 등에 의해, 열팽창성 미소구의 단면을 분석해 확인할 수 있다.
- [0156] 본 발명의 제2 형태의 중공 입자로는, 특별히 한정되지 않지만, 외피부의 변형을 더욱 억제하는 점에서, 유기 규소 화합물이 외피부의 외표면보다 내측 또는 외피의 외표면상에 존재하는 것이 바람직하고, 외표면보다 내측에 존재하는 것이 보다 바람직하다.
- [0157] 본 발명의 제2 형태의 중공 입자에 포함되는 유기 규소 화합물은, 이를 구성하는 구성 단위로서  $R^1SiO_{3/2}$ 로 표시되는 T 단위 및  $R^2_2SiO_{2/2}$ 로 표시되는 D 단위로부터 선택되는 적어도 하나를 갖고, T 단위 중의  $R^1$  및 D 단위 중의  $R^2$ 는 탄소수 1~15의 1가의 유기기이다.
- [0158]  $R^1$  및  $R^2$ 는, 특별히 한정되지 않지만, 탄화수소기인 것이 바람직하다. 탄화수소기로는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기 등의 알킬기; 페닐기 등의 방향족기 등을 들 수 있다. 또한,  $R^1$  및  $R^2$ 는 방향환 등의 환상 구조를 가지고 있어도 된다.
- [0159]  $R^1$ 과  $R^2$ 는 동일해도 되고, 달라도 된다.
- [0160]  $R^1$  및  $R^2$ 가 갖는 페닐기의 함유량으로는, 특별히 한정되지 않지만, 유기 규소 화합물 1 mol에 대해, 바람직하게는 0~60 mol%, 더 바람직하게는 0~40 mol%, 특히 바람직하게는 0~20 mol%이다. 상기 함유량이 전술한 범위내이면, 유기 규소 화합물의 강도나 경도가 높아져, 효율적으로 중공 입자의 외피의 변형이 억제되는 경향이

있다.

- [0161]  $R^1$  및  $R^2$ 가 갖는 알킬기의 함유량으로는, 특별히 한정되지 않지만, 유기 규소 화합물 1 mol에 대해, 바람직하게는 40~100 mol%, 더 바람직하게는 60~100 mol%, 특히 바람직하게는 80~100 mol%이다. 상기 함유량이 전술한 범위내이면, 유기 규소 화합물의 강도나 경도가 높아져, 효율적으로 중공 입자의 외피부의 변형이 억제되는 경향이 있다.
- [0162] 본 발명의 제2 형태의 중공 입자에 포함되는 유기 규소 화합물을 구성하는 단위의 전체 단위수에서 차지하는, T 단위 및 D 단위의 단위수의 합계의 비율은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 40~100%, 보다 바람직하게는 50~100%, 더 바람직하게는 60~100%, 특히 바람직하게는 70~100%이다. 상기 비율이 40% 이상이면, 유기 규소 화합물이 망눈 구조를 가져 그 강도가 향상되어, 중공 입자의 외피부의 변형이 억제되는 경향이 있다. 한편, 유기 규소 화합물이 T 단위 또는 D 단위를 갖는 경우, 유기 규소 화합물을 구성하는 단위의 전체 단위수에서 차지하는, T 단위 또는 D 단위의 단위수의 비율의 바람직한 수치 범위는, 전술한 범위가 된다.
- [0163] 또한, 유기 규소 화합물의 형태로는, 특별히 한정되지 않지만, 본 발명의 효과를 발휘한다는 점에서, T 단위를 갖는 화합물인 것이 바람직하다.
- [0164] 본 발명의 제2 형태의 중공 입자에 포함되는 유기 규소 화합물의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 중공 입자 100 중량부에 대해, 바람직하게는 0.05~50 중량부이다. 상기 함유량이 0.05 중량부 이상이면, 중공 입자의 외피부의 강도가 향상되어, 중공 입자의 변형이 억제되는 경향이 있다. 한편, 상기 함유량이 50 중량부 이하이면, 경량이 되는 경향이 있다. 상기 함유량의 하한은, 보다 바람직하게는 0.1 중량부, 더 바람직하게는 0.3 중량부, 특히 바람직하게는 0.5 중량부, 가장 바람직하게는 1 중량부이다. 한편, 상기 함유량의 상한은, 보다 바람직하게는 35 중량부, 더 바람직하게는 20 중량부, 특히 바람직하게는 15 중량부, 가장 바람직하게는 10 중량부이다. 또한, 예를 들어, 보다 바람직하게는 0.1~35 중량부, 더 바람직하게는 0.3~20 중량부이다.
- [0165] 본 발명의 제2 형태의 중공 입자의 외피부를 형성하는 열가소성 수지는, 특별히 한정되지 않지만, 상기 중합성 성분의 중합체일 수 있다.
- [0166] 본 발명의 제1 형태의 중공 입자는 전술한 바와 같이, 기본적으로는 기화된 상태의 발포제를 중공부에 함유하고, 발포제의 일부가 액화 또는 고화된 상태로 중공부에 함유되어 있어도 된다. 또한, 중공 입자의 중공부에는 외부 환경으로부터 유입된 공기 등이 포함되어 있어도 된다.
- [0167] 본 발명의 제1 형태의 중공 입자가 그 중공부에 발포제를 함유하면, 중공부의 내압을 높은 상태로 유지할 수 있어, 외부로부터의 높은 압력 부하가 중공 입자에 가해졌을 때, 내부에서 중공 입자의 외피부를 밀어 지지하도록 높은 반발력을 가질 수 있기 때문에, 외피부의 변형을 억제할 수 있다.
- [0168] 본 발명의 제2 형태의 중공 입자는, 특별히 한정되지 않지만, 그 중공부에 가열에 의해 기화되는 기체 상태의 화합물을 함유하고 있는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 제2 형태의 중공 입자는 가열에 의해 기화되는 일부 액체나 고체 상태의 화합물을 중공부에 함유하고 있어도 되고, 외부 환경으로부터 유입된 공기 등이 포함되어 있어도 된다. 가열에 의해 기화되는 화합물은 상기 발포체일 수 있다.
- [0169] 본 발명의 중공 입자의 중공부에 함유되는 가열에 의해 기화되는 화합물(발포제)의 내포율은, 중공 입자에 대한 가열에 의해 기화되는 화합물(발포제)의 중량 비율을 의미하는 것으로, 상세하게는 실시예에 기재된 측정 방법에 의한 것으로 정의한다.
- [0170] 상기 내포율은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 2~35 중량%이다. 상기 내포율이 전술한 범위내이면, 중공부의 내압을 높은 상태로 유지할 수 있고, 또한 외피부의 두께를 유지하기 때문에, 외부로부터의 높은 압력에 대해 변형을 억제할 수 있다. 상기 내포율이 2 중량% 미만이면, 충분한 내압을 얻지 못하여, 외부로부터의 높은 압력 부하에 대해 중공 입자의 외피가 변형되는 일이 있다. 한편, 상기 내포율이 35 중량%를 넘으면, 중공 입자의 외피부의 두께가 너무 얇아지기 때문에, 외부로부터의 높은 압력 부하에 대해 외피부가 변형되는 일이 있다. 상기 내포율의 하한은, 보다 바람직하게는 4 중량%, 더 바람직하게는 5 중량%이다. 한편, 상기 내포율의 상한은, 보다 바람직하게는 28 중량%, 더 바람직하게는 23 중량%, 특히 바람직하게는 18 중량%이다. 또한, 예를 들어, 보다 바람직하게는 4~28 중량%, 더 바람직하게는 5~23 중량%이다.
- [0171] 본 발명의 중공 입자의 체적 평균 입자경(이하, 단순히 '평균 입자경'이라고도 한다)은, 용도에 따라 자유롭게 설계할 수 있기 때문에, 특별히 한정되지 않지만, 중공 입자의 외피부의 변형을 억제하는 점에서, 바람직하게는 6~300 $\mu$ m이다. 상기 평균 입자경이 6 $\mu$ m 미만이면, 중공 입자의 외피부의 두께가 얇아질 수 있어, 외부로부터의

높은 압력에 대해 중공 입자의 외피부가 변형되는 일이 있다. 한편, 상기 평균 입자경이  $300\mu\text{m}$ 를 넘으면, 중공 입자의 외피부의 두께가 불균일해지기 쉽고, 가열에 의해 기화되는 화합물(발포제)이 누설되기 쉬워져, 외부로부터의 높은 압력 부하에 대해 중공 입자의 외피부가 변형되는 일이 있다. 상기 평균 입자경의 하한은, 보다 바람직하게는  $10\mu\text{m}$ , 더 바람직하게는  $15\mu\text{m}$ , 특히 바람직하게는  $20\mu\text{m}$ 이다. 한편, 상기 평균 입자경의 상한은, 보다 바람직하게는  $250\mu\text{m}$ , 더 바람직하게는  $200\mu\text{m}$ 이다.

[0172] 한편, 중공 입자의 체적 평균 입자경은, 실시예의 측정 방법에 의한 것이다.

[0173] 본 발명의 중공 입자의 입도 분포의 변동 계수(CV)는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 35% 이하, 더 바람직하게는 30% 이하, 특히 바람직하게는 25% 이하이다. 중공 입자의 입도 분포의 변동 계수(CV)는, 전술한 계산식 (1) 및 (2)에 의해 산출할 수 있다.

[0174] 본 발명의 중공 입자의 진비중은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 0.005~0.6이다. 상기 진비중이 0.005 미만이면, 중공 입자의 외피부의 두께가 얇아, 외부로부터의 높은 압력 부하에 대해 중공 입자의 외피가 변형될 수 있다. 한편, 상기 진비중이 0.6를 초과하면, 저비중화 효과가 작고, 중공 입자를 이용해 조성물을 조제할 때 첨가량이 많아져, 조성물이나 성형체로서의 물성 저하로 이어질 수 있다. 상기 진비중의 하한은, 보다 바람직하게는 0.01, 더 바람직하게는 0.015, 특히 바람직하게는 0.020이다. 한편, 상기 진비중의 상한은, 보다 바람직하게는 0.4, 더 바람직하게는 0.3이다.

[0175] 본 발명의 중공 입자는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 상기 열팽창성 미소구를, 바람직하게는  $100\sim 450^\circ\text{C}$ 에서 가열 팽창시킴으로써 얻을 수 있다.

[0176] 가열 팽창의 방법으로는, 특별히 한정되지 않지만, 건식 가열 팽창법, 습식 가열 팽창법의 어느 것이라도 된다.

[0177] 건식 가열 팽창법으로는, 일본 특허공개 2006-213930호 공보에 기재되어 있는 방법, 특히 내부 분사 방법을 들 수 있다. 또한, 다른 건식 가열 팽창법으로는, 일본 특허공개 2006-96963호 공보에 기재된 방법 등이 있다.

[0178] 습식 가열 팽창법으로는, 일본 특허공개 소62-201231호 공보에 기재된 방법 등이 있다.

[0179] [미립자 부착 중공 입자]

[0180] 본 발명의 미립자 부착 중공 입자는, 전술한 중공 입자, 및 상기 중공 입자의 외피부의 외표면에 부착된 미립자를 포함하는 것이다. 미립자 부착 중공 입자는, 도 2에 나타내는 바와 같이, 외피부(2)의 외표면에 부착된 미립자(4) 또는 미립자(5)로 구성되어 있어도 된다. 여기에서 말하는 부착이란, 단순히 중공 입자의 외피부(2)의 외표면에 미립자가 흡착된 상태(도 2의 미립자(4)의 상태)라도 되고, 외표면 근방의 외피부를 형성하는 열가소성 수지가 가열에 의해 용해되어, 중공 입자의 외피의 외표면에 미립자가 박혀 고정된 상태(도 2의 미립자(5)의 상태)라도 된다는 의미이다.

[0181] 미립자가 중공 입자에 부착됨으로써, 중공 입자의 비산을 억제해 핸들링을 향상시킬 수 있고, 또한, 바인더나 수지 등의 기재 성분으로의 분산성도 향상시킬 수 있다.

[0182] 미립자로는 다양한 것을 사용할 수 있으며, 무기물, 유기물의 어떤 소재라도 된다.

[0183] 미립자의 형상은, 부정형이라도 되고, 구(球)상이라도 된다. 미립자의 형상으로는, 예를 들면 구상, 침(針)상이나 판(板)상 등을 들 수 있다.

[0184] 미립자를 구성하는 무기물로는, 예를 들면 규회석(wollastonite), 견운모(sericite), 카올린, 마이카, 클레이, 탈크, 벤토나이트, 알루미늄 실리케이트, 엽락석(pyrophyllite), 몬모릴로나이트(montmorillonite), 규산칼슘, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 돌로마이트(dolomite), 황산칼슘, 황산바륨, 글래스 플레이크(glass flake), 질화 붕소, 탄화 규소, 실리카, 알루미늄, 운모, 이산화 티탄, 산화 아연, 산화 마그네슘, 산화 아연, 하이드로탈사이트(hydrocalcite), 카본 블랙, 이황화 몰리브덴, 이황화 텅스텐, 세라믹 비즈, 글래스 비즈, 수정 비즈, 글래스 마이크로 벌룬 등을 들 수 있다.

[0185] 미립자를 구성하는 유기물로는, 예를 들면 카복시메틸 셀룰로오스 나트륨, 히드록시 에틸 셀룰로오스, 메틸 셀룰로오스, 에틸 셀룰로오스, 니트로 셀룰로오스, 히드록시 프로필 셀룰로오스, 알긴산 나트륨, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리아크릴산 나트륨, 카복시비닐 폴리머, 폴리비닐 메틸 에테르, 스테아린산 마그네슘, 스테아린산 칼슘, 스테아린산 아연, 폴리에틸렌 왁스, 라우린산 아미드, 미리스틴산 아미드, 팔미틴산 아미드, 스테아린산 아미드, 경화 피마자유, (메트)아크릴 수지, 폴리아미드 수지, 실리콘 수지, 우레탄 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 불소계 수지 등을 들 수 있다.



- [0186] 미립자를 구성하는 무기물이나 유기물은, 실란커플링제, 파라핀 왁스, 지방산, 수지산, 우레탄 화합물, 지방산 에스테르 등의 표면 처리제로 처리되어도 되고, 미처리의 것이라도 무방하다.
- [0187] 미립자의 평균 입자경은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 0.001~30 $\mu\text{m}$ , 더 바람직하게는 0.005~25 $\mu\text{m}$ , 특히 바람직하게는 0.01~20 $\mu\text{m}$ 이다. 여기에서 말하는 미립자의 평균 입자경이란, 레이저 회절법에 의해 측정된 미립자의 입자경이다.
- [0188] 미립자의 평균 입자경과 중공 입자의 평균 입자경의 비율(미립자의 평균 입자경/중공 입자의 체적 평균 입자경)은, 중공 입자의 표면으로의 미립자의 부착성 측면에서, 바람직하게는 1 이하, 보다 바람직하게는 0.1 이하, 더 바람직하게는 0.05 이하이다.
- [0189] 미립자 부착 중공 입자 전체에 차지하는 미립자의 중량 비율은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 95 중량% 이하, 보다 바람직하게는 90 중량% 이하, 더 바람직하게는 85 중량% 이하, 특히 바람직하게는 80 중량% 이하이다. 미립자의 중량 비율이 95 중량% 이상이면, 미립자 부착 중공 입자를 이용해 조성물을 조제할 때 첨가량이 많아져, 비경제적일 수 있다. 상기 중량 비율의 하한은, 바람직하게는 20 중량%, 보다 바람직하게는 40 중량%이다.
- [0190] 본 발명의 미립자 부착 중공 입자의 진비중은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 0.06~0.6이다. 상기 진비중이 0.06 미만이면, 외피부의 막두께가 너무 얇아질 수 있어, 외부로부터의 높은 압력 부하에 대해 중공 입자의 외피부가 변형될 수 있다. 한편, 상기 진비중이 0.6를 초과하면, 저비중화 효과가 작고, 중공 입자를 이용해 조성물을 조제할 때 첨가량이 많아져, 조성물이나 성형체로서의 물성 저하로 이어질 수 있다. 상기 진비중의 하한은, 보다 바람직하게는 0.1, 더 바람직하게는 0.12이다. 한편, 상기 진비중의 상한은, 보다 바람직하게는 0.3, 더 바람직하게는 0.2이다.
- [0191] 본 발명의 중공 입자 또는 미립자 부착 중공 입자는, 팽창 여력성을 갖는 것일 수 있다.
- [0192] 팽창 여력성이란, 중공 입자 또는 미립자 부착 중공 입자를 가열하면 더 팽창하는 성질(재팽창)을 의미한다.
- [0193] 중공 입자 또는 미립자 부착 중공 입자의 팽창 여력율은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 5~85%이다. 상기 팽창 여력율이 5% 미만이면, 중공 입자 또는 미립자 부착 중공 입자가 함유하는 발포제의 유지 성능이 낮아질 수 있고, 결과적으로 외부로부터의 높은 압력 부하에 대해 반발력이 저하될 수 있기 때문에, 중공 입자 또는 미립자 부착 중공 입자의 외피가 변형되는 경우가 있다. 한편, 상기 팽창 여력율이 85%를 초과하면, 충분한 저비중화 효과가 얻어지지 않을 수 있다. 상기 팽창 여력율의 하한은, 보다 바람직하게는 10%, 더 바람직하게는 15%이다. 한편, 상기 팽창 여력율의 상한은, 보다 바람직하게는 80%, 더 바람직하게는 70%이다.
- [0194] 한편, 중공 입자 또는 미립자 부착 중공 입자의 팽창 여력율은, 열팽창성 미소구를 최대 팽창시켜 얻어지는 중공 입자(이하, '최대 팽창시의 중공 입자'라고도 한다)에 대한 팽창 정도를 나타내고, 중공 입자의 진비중( $d_2$ ) 또는 미립자 부착 중공 입자에 포함되는 중공 입자의 진비중( $d_4$ ), 및 최대 팽창시의 중공 입자의 진비중( $d_5$ )을 측정해, 이하에 나타내는 계산식에 의해 산출한다.
- [0195] 중공 입자의 팽창 여력율( $\%$ )= $(1-d_5/d_2) \times 100$
- [0196] 미립자 부착 중공 입자의 팽창 여력율( $\%$ )= $(1-d_5/d_4) \times 100$
- [0197] 또한, 중공 입자의 진비중( $d_2$ ), 미립자 부착 중공 입자에 포함되는 중공 입자의 진비중( $d_4$ ), 및 최대 팽창시의 중공 입자의 진비중( $d_5$ )은 실시예의 측정 방법에 의한 것이다.
- [0198] 본 발명의 미립자 부착 중공 입자를 후술하는 조성물에 배합하면, 도료 조성물이나 접착제 조성물로서 유용하다.
- [0199] 본 발명의 미립자 부착 중공 입자에 있어서, 그 제조 방법은, 예를 들면 이하의 혼합 공정과 부착 공정을 포함하는 방법을 들 수 있다.
- [0200] 혼합 공정: 열팽창성 미소구와 미립자를 혼합하는 공정
- [0201] 부착 공정: 혼합 공정에서 얻어진 혼합물을 열팽창성 미소구의 외피를 형성하는 열가소성 수지의 연화점을 초과하는 온도로 가열해, 열팽창성 미소구를 팽창시킴과 동시에, 얻어지는 중공 입자의 외표면에 미립자를 부착시키

는 공정

[0202] (혼합 공정)

[0203] 혼합 공정은, 열팽창성 미소구와 미립자를 혼합하는 공정이다. 혼합 공정에서 사용하는 열팽창성 미소구 및 미립자는 전술한 것이다.

[0204] 혼합 공정에 있어서, 열팽창성 미소구와 미립자의 배합량의 합계에서 차지하는 미립자의 중량 비율은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 95 중량% 이하, 보다 바람직하게는 90 중량% 이하, 더 바람직하게는 85 중량% 이하, 특히 바람직하게는 80 중량% 이하이다. 상기 중량 비율이 95 중량% 초과이면, 미립자 부착 중공 입자의 진비중이 높아져, 저비중화 효과가 낮아질 수 있다.

[0205] 혼합 공정에 있어서, 열팽창성 미소구와 미립자를 혼합하는데 이용되는 장치로는, 특별히 한정되지 않지만, 용기와 교반 날개와 같은 매우 간단한 기구를 구비한 장치를 이용해 실시할 수 있다. 또한, 일반적인 요동 또는 교반을 실시할 수 있는 분체 혼합기를 이용해도 된다.

[0206] 분체 혼합기로는, 예를 들면 리본형 혼합기, 수직 스크류형 혼합기 등의 요동 교반 또는 교반을 실시할 수 있는 분체 혼합기 등을 들 수 있다. 또한, 슈퍼 믹서(KAWATA MFG 제품), 하이스피드 믹서(주식회사 후카에 제품), 뉴그랩 머신(SEISHIN ENTERPRISE 제품), SV 믹서(Kobelco Eco-Solutions 제품) 등의 장치를 이용해도 된다.

[0207] (부착 공정)

[0208] 부착 공정은, 전술한 혼합 공정에서 얻어진 열팽창성 미소구와 미립자를 함유하는 혼합물을, 열팽창성 미소구의 외피를 형성하는 열가소성 수지의 연화점을 초과하는 온도로 가열하는 공정이다. 부착 공정에서는, 열팽창성 미소구를 팽창시킴과 동시에, 얻어지는 중공 입자의 외피부의 외표면에 미립자를 부착시킨다.

[0209] 가열은, 일반적인 접촉 전열형 또는 직접 가열형의 혼합식 건조 장치를 이용해 실시하면 된다.

[0210] 혼합식 건조 장치의 기능에 대해서는, 특별히 한정되지 않지만, 온도 조절 가능하고 원료를 분산 혼합하는 능력이나, 경우에 따라 건조를 앞당기기 위한 감압 장치나 냉각 장치를 구비한 것이 바람직하다.

[0211] 가열에 사용하는 장치로는, 예를 들면 뢰디게 믹서(MATSUBO 제품), 솔리드에어(Hosokawa Micron 제품) 등을 들 수 있다.

[0212] 가열의 온도 조건에 대해서는 열팽창성 미소구의 종류에도 의하지만, 최적 팽창 온도로 하면 되고, 바람직하게는 100~300℃, 보다 바람직하게는 130~270℃, 더 바람직하게는 150~250℃이다.

[0213] [조성물 및 성형체]

[0214] 본 발명의 조성물은, 전술한 열팽창성 미소구, 중공 입자 및 미립자 부착 중공 입자로부터 선택되는 적어도 1종(이하, 단순히 '입상물(粒狀物)'이라고도 한다)과, 기재 성분을 함유하는 것이다.

[0215] 기재 성분으로는, 예를 들면 천연 고무, 부틸 고무, 실리콘 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔 고무(EPDM) 등의 고무류; 불포화 폴리에스테르, 에폭시 수지, 페놀 수지 등의 열경화성 수지; 폴리에틸렌 왁스, 파라핀 왁스 등의 왁스류; 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체(EVA), 이오노머, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐(PVC), 아크릴 수지, 열가소성 폴리우레탄, 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체(AS 수지), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS 수지), 폴리스티렌(PS), 폴리아미드 수지(나일론 6, 나일론 66 등), 폴리카보네이트, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리아세탈(POM), 폴리페닐렌 설파이드(PPS) 등의 열가소성 수지; 올레핀계 엘라스토머, 스티렌계 엘라스토머 등의 열가소성 엘라스토머; 폴리락트산(PLA), 아세트산 셀룰로오스, PBS, PHA, 전분 수지 등의 바이오 플라스틱; 실리콘계, 변성 실리콘계, 폴리 설파이드계, 변성 폴리 설파이드계, 우레탄계, 아크릴계, 폴리이소부틸렌계, 부틸 고무계 등의 실링 재료; 우레탄계, 에틸렌-아세트산 비닐 공중합물계, 염화 비닐계, 아크릴계의 도료 성분; 시멘트, 모르타르 또는 코디에라이트(Cordierite) 등의 무기물 등을 들 수 있다. 이들 기재 성분은 1종 또는 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0216] 본 발명의 조성물은, 입상물, 기재 성분, 및 필요에 따라 기타 성분을 혼합함으로써 조제할 수 있다. 또한, 입상물과 기재 성분을 혼합해 얻어진 조성물을, 다른 기재 성분과 더 혼합해 본 발명의 조성물로 할 수도 있다.

[0217] 기타 성분으로는, 예를 들면 유리 섬유, 탄소 섬유, 천연 섬유 등의 보강 섬유; 탈크, 산화 티탄, 실리카, 탄산 칼슘, 무기 안료 등의 무기 분말; 아크릴계 미립자, 스티렌계 미립자, 우레탄계 미립자, 실리콘계 미립자 등의 고분자 미립자; 안료; 난연제; 화학 발포제; 실리콘 오일, 파라핀 오일 등의 오일류 등을 들 수 있다.



- [0218] 본 발명의 조성물이 함유하는 입상물의 양은, 기재 성분 100 중량부에 대해, 바람직하게는 0.1~20 중량부이다. 상기 함유량이 전술한 범위내이면, 경량이면서도 기재 성분이 갖는 물성을 유지한 조성물을 얻을 수 있다. 상기 함유량의 상한은, 보다 바람직하게는 15 중량부, 더 바람직하게는 13 중량부, 특히 바람직하게는 10 중량부이다. 한편, 상기 함유량의 하한은, 보다 바람직하게는 0.3 중량부, 더 바람직하게는 0.5 중량부, 특히 바람직하게는 1 중량부이다.
- [0219] 본 발명의 조성물의 제조 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 니더, 롤, 믹싱 롤, 믹서, 단축 혼련기, 2축 혼련기, 다축 혼련기 등을 이용해 혼합하는 방법인 것이 바람직하다.
- [0220] 본 발명의 열팽창성 미소구를 팽창시켜 얻어지는 중공 입자는, 전술한 바와 같이 외부로부터의 높은 압력 부하에 대해 중공 입자의 외피부의 변형을 억제할 수 있는 것이기 때문에, 종래의 중공 입자로는 충분히 경량화 충전재로서의 성능을 발휘할 수 없었던 용도로의 이용이 기대된다. 이와 같은 용도로는, 예를 들면 도료 조성물이나 접착제 조성물 등을 들 수 있다.
- [0221] 본 발명의 조성물은 성형용 마스터 배치라도 된다. 특히, 성형용 마스터 배치가 열팽창성 미소구를 포함하는 경우, 상기 팽창 개시 온도보다 낮은 온도에서 연화 또는 용해되는 기재 성분을 이용하면 된다.
- [0222] 열팽창성 미소구의 팽창 개시 온도보다 낮은 온도에서 연화 또는 용해되는 기재 성분으로는, 예를 들면 폴리에틸렌 왁스, 파라핀 왁스 등의 왁스류; 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체(EVA), 폴리에틸렌, 변성 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 변성 폴리프로필렌, 변성 폴리올레핀, 폴리염화비닐(PVC), 아크릴 수지, 열가소성 폴리우레탄, 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체(AS 수지), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS 수지), 폴리스티렌(PS), 폴리카보네이트, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT) 등의 열가소성 수지; 에틸렌계 이오노머, 우레탄계 이오노머, 스티렌계 이오노머, 불소계 이오노머 등의 이오노머 수지; 올레핀계 엘라스토머, 스티렌계 엘라스토머, 우레탄계 엘라스토머 등의 열가소성 엘라스토머 등을 들 수 있다.
- [0223] 성형용 마스터 배치는, 압출 성형, 사출 성형, 프레스 성형 등의 방법으로 수지 성형체를 제조할 때 이용할 수 있고, 수지 성형체에 기포를 도입하는 방법으로서 바람직하게 이용된다.
- [0224] 성형용 마스터 배치를 이용해 수지 성형체를 제조할 때, 이용되는 수지로는, 전술한 기재 성분으로부터 선택되면 되고, 예를 들면 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체(EVA), 폴리에틸렌, 변성 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 변성 폴리프로필렌, 변성 폴리올레핀, 폴리염화비닐(PVC), 아크릴 수지, 열가소성 폴리우레탄, 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체(AS 수지), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS 수지), 폴리스티렌(PS), 나일론 6, 나일론 66, 변성 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리아세탈(POM), 폴리페닐렌 설파이드(PPS), 폴리페닐렌 에테르(PPE), 변성 폴리페닐렌 에테르, 이오노머 수지, 올레핀계 엘라스토머, 스티렌계 엘라스토머, 폴리에스테르계 엘라스토머, 폴리락트산(PLA), 아세트산 셀룰로오스, PBS, PHA, 전분 수지, 천연 고무, 이소프렌 고무(IR), 부타디엔 고무(BR), 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 클로로프렌 고무(CR), 니트릴 고무(NBR), 부틸 고무, 실리콘 고무, 아크릴 고무, 우레탄고무, 불소고무, 에틸렌-프로필렌-디엔 고무(EPDM) 등이나, 이들의 혼합물을 들 수 있다.
- [0225] 본 발명의 조성물이 성형용 마스터 배치인 경우, 성형용 마스터 배치에 포함되는 입상물의 양은, 특별히 한정되지 않지만, 기재 성분 100 중량부에 대해, 20 중량부 초과 750 중량부 이하이다. 상기 함유량이 전술한 범위내이면, 입상물의 분산성이 양호하고, 경량의 성형체가 얻어지는 경향이 있다. 상기 함유량의 상한은, 보다 바람직하게는 500 중량부, 더 바람직하게는 300 중량부, 특히 바람직하게는 200 중량부이다. 한편, 상기 함유량의 하한은, 보다 바람직하게는 40 중량부, 더 바람직하게는 50 중량부이다.
- [0226] 본 발명의 성형체는 전술한 조성물을 성형해 이루어지는 것이다.
- [0227] 본 발명의 성형체로는, 예를 들면 도막이나 성형품 등을 들 수 있다.
- [0228] 본 발명의 성형체에서는, 경량성, 다공성, 흡음성, 단열성, 저열전도성, 저유전율화, 디자인성, 충격 흡수성, 강도, 치핑(chipping)성 등의 여러 물성이 향상된다. 또한, 이들 이외에 얻어지는 효과로서, 싱크마크(sink mark)나 휨(warp)에 대한 안정화, 성형 수축율의 저감, 치수 안정성 등도 기대된다.
- [0229] 또한, 기재 성분으로서 무기물을 포함하는 성형체는, 더 소성함으로써 세라믹 필터 등을 얻을 수 있다.
- [0230] 실시예
- [0231] 이하, 본 발명의 열팽창성 미소구의 실시예에 대해 구체적으로 설명한다.

- [0232] 한편, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다. 이하의 실시예 및 비교예에 있어서, 한정이 없는 한, '%'는 '중량%'를 의미하고, '부'는 '중량부'를 의미하는 것이다. 또한, 이하에서는, 열팽창성 미소구를 간단히 '미소구'라고도 한다.
- [0233] 또한, 이하의 실시예 및 비교예에서 예로 든 열팽창성 미소구, 중공 입자, 미립자 부착 중공 입자에 대해, 이하에 기재하는 요령으로 물성을 측정하고, 성능을 평가했다.
- [0234] [열팽창성 미소구의 체적 평균 입자경(D50)과 입도 분포의 측정]
- [0235] 측정 장치로서 Nikkiso사의 마이크로 트랙 입도 분포계(모델 9320-HRA)를 사용해, 체적 기준 측정에 의한 D50치를 체적 평균 입자경으로 했다.
- [0236] [중공 입자의 체적 평균 입자경의 측정]
- [0237] 측정 장치로서 Malvern사의 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치(Mastersizer 3000)를 사용해, 건식 측정법에 의해 측정했다. 평균 입자경은 체적 기준 측정에 의한 D50치를 채용했다.
- [0238] [열팽창성 미소구의 팽창 개시 온도( $T_s$ ) 및 최대 팽창 온도( $T_{max}$ )의 측정]
- [0239] 측정 장치로서 DMA(DMA Q800형 TA instruments 제품)를 사용했다. 미소구 0.5mg를 직경 6.0mm, 깊이 4.8mm의 알루미늄 컵에 넣고, 미소구층의 상부에 알루미늄 덮개(직경 5.6mm, 두께 0.1mm)를 덮어 시료를 준비했다. 그 시료에 상측으로부터 가압기에 의해 0.01N의 힘을 가한 상태로 샘플 높이를 측정했다. 가압기에 의해 0.01N의 힘을 가한 상태로 20℃에서 350℃까지 10℃/분의 승온 속도로 가열하고, 가압기의 수직 방향에서의 변위량을 측정했다. 정방향으로의 변위 개시 온도를 팽창 개시 온도( $T_s$ )로 하고, 최대 변위량을 나타낸 온도를 최대 팽창 온도( $T_{max}$ )로 했다.
- [0240] [열팽창성 미소구의 진비중( $d_1$ )의 측정]
- [0241] 열팽창성 미소구의 진비중( $d_1$ )은 이하의 측정 방법으로 측정했다.
- [0242] 진비중은 환경 온도 25℃, 상대 습도 50%의 분위기하에서 이소프로필 알코올을 이용한 액침법(아르키메데스법)에 의해 측정했다.
- [0243] 구체적으로는, 용량 100ml의 메스플라스크를 비워 건조한 후, 메스플라스크 중량( $W_{B1}(g)$ )을 칭량했다. 칭량한 메스플라스크에 이소프로필 알코올을 메니스커스(meniscus)까지 정확하게 채운 후, 이소프로필 알코올 100ml가 만충된 메스플라스크의 중량( $W_{B2}(g)$ )을 칭량했다. 또한, 용량 100cc의 메스플라스크를 비워 건조한 후, 메스플라스크의 중량( $W_{S1}(g)$ )을 칭량했다. 칭량한 메스플라스크에 약 50ml의 열팽창성 미소구를 충전하고, 열팽창성 미소구가 충전된 메스플라스크의 중량( $W_{S2}(g)$ )을 칭량했다. 그리고, 열팽창성 미소구가 충전된 메스플라스크에, 이소프로필 알코올을 기포가 들어가지 않도록 메니스커스까지 정확하게 채운 후의 중량( $W_{S3}(g)$ )을 칭량했다. 그리고, 얻어진  $W_{B1}$ ,  $W_{B2}$ ,  $W_{S1}$ ,  $W_{S2}$  및  $W_{S3}$ 를 하기 식에 도입해, 열팽창성 미소구의 진비중( $d_1$ )을 산출했다.
- [0244] 
$$d_1 = \{(W_{S2} - W_{S1}) \times (W_{B2} - W_{B1}) / 100\} / \{(W_{B2} - W_{B1}) - (W_{S3} - W_{S2})\}$$
- [0245] [중공 입자의 진비중( $d_2$ )의 측정]
- [0246] 중공 입자의 진비중( $d_2$ )은, 전술한 열팽창성 미소구의 진비중( $d_1$ )의 측정과 동일하게 측정했다.
- [0247] [미립자 부착 중공 입자의 진비중( $d_3$ )의 측정]
- [0248] 미립자 부착 중공 입자의 진비중( $d_3$ )은, 전술한 열팽창성 미소구의 진비중( $d_1$ )의 측정과 동일하게 측정했다.
- [0249] [미립자 부착 중공 입자 중에 포함되는 중공 입자의 진비중( $d_4$ )의 측정]
- [0250] 미립자 부착 중공 입자 중에 포함되는 중공 입자의 진비중( $d_4$ )은 이하와 같이 측정했다.
- [0251] 우선, 전처리로서 미립자 부착 중공 입자로부터 미립자를 씻어내는 조작을 실시했다. 구체적으로는, 미립자 부착 중공 입자, 물, 및 필요에 따라 산 또는 염기를 혼합하고, 이것을 교반하는 것에 의해 미립자를 분해 또는

씻어냈다. 그 다음에, 이것을 여과함으로써 고액 분리했다. 이와 같은 조작을 수차례 반복함으로써, 미립자 부착 중공 입자로부터 미립자가 제거된 중공 입자를 얻었다. 예를 들면, 미립자가 탄산칼슘이나 수산화 마그네슘인 경우, 염산 등으로 세정한 후, 다시 수세 공정을 수차례 반복함으로써 미립자가 부착되지 않은 중공 입자를 추출할 수 있다.

[0252] 다음으로, 얻어진 중공 입자를 건조했다. 그리고, 상기 중공 입자에 대해, 전술한 열팽창성 미소구의 진비중( $d_1$ )의 측정과 동일하게 하여, 진비중( $d_4$ )을 측정했다.

[0253] [열팽창성 미소구 및 (미립자 부착)중공 입자의 함수율의 측정]

[0254] 측정 장치로서 칼피셔(Karl Fischer) 수분계(MKA-510N형, KYOTO ELECTRONICS MANUFACTURING 제품)를 이용해 측정했다. 열팽창성 미소구 및 (미립자 부착)중공 입자의 함수율(중량%)을 각각  $C_{w1}$  및  $C_{w2}$ 로 했다.

[0255]  $C_{w1}$ : 열팽창성 미소구의 함수율(중량%)

[0256]  $C_{w2}$ : (미립자 부착)중공 입자의 함수율(중량%)

[0257] [열팽창성 미소구의 발포제의 내포율( $C_1$ )의 측정]

[0258] 열팽창성 미소구 1.0g을 직경 80mm, 깊이 15mm의 스테인리스제 증발 접시에 넣고 중량( $W_1(g)$ )을 측정했다. 아세트니트릴을 30ml 첨가하고 균일하게 분산시켜, 24시간 실온에서 방치한 후에, 130℃에서 2시간 감압 건조한 후의 중량( $W_2(g)$ )을 측정했다.

[0259] 열팽창성 미소구의 발포제의 내포율( $C_1$ , 중량%)은 하기 식에 의해 산출했다. 한편, 식 중의  $C_{w1}$ 는 전술한 방법으로 측정한 것이다.

[0260]  $C_1 = 100 \times \{100 \times (W_1 - W_2) / 1.0 - C_{w1}\} / (100 - C_{w1})$

[0261] [중공 입자의 가열에 의해 기화되는 화합물(발포제)의 내포율( $C_2$ )의 측정]

[0262] 중공 입자 0.5g을 직경 80mm, 깊이 15mm의 스테인리스제 증발 접시에 넣고 중량( $W_3(g)$ )을 측정했다. 아세트니트릴을 30ml 첨가하고 균일하게 분산시켜, 24시간 실온에서 방치한 후에, 130℃에서 2시간 감압 건조한 후의 중량( $W_4(g)$ )을 측정했다.

[0263] 중공 입자의 가열에 의해 기화되는 화합물(발포제)의 내포율( $C_2$ , 중량%)은 하기 식에 의해 산출했다. 한편, 식 중의  $C_{w2}$ 는 전술한 방법으로 측정한 것이다.

[0264]  $C_2 = 100 \times \{100 \times (W_3 - W_4) / 1.0 - C_{w2}\} / (100 - C_{w2})$

[0265] [미립자 부착 중공 입자 중의 중공 입자의 가열에 의해 기화되는 화합물(발포제)의 내포율( $C_3$ )의 측정]

[0266] 미립자 부착 중공 입자 중의 중공 입자의 가열에 의해 기화되는 화합물(발포제)의 내포율( $C_3$ )은 이하와 같이 측정했다.

[0267] 우선, 전처리로서 미립자 부착 중공 입자로부터 미립자를 씻어내는 조작을 실시했다. 구체적으로는, 미립자 부착 중공 입자, 물, 및 필요에 따라 산 또는 염기를 더 혼합하고, 이것을 교반하는 것에 의해 미립자를 분해 또는 씻어냈다. 그 다음에, 이것을 여과함으로써 고액 분리했다. 이와 같은 조작을 수차례 반복함으로써, 미립자 부착 중공 입자로부터 미립자가 제거된 중공 입자를 얻었다.

[0268] 다음으로, 얻어진 중공 입자를 건조했다. 그리고, 상기 중공 입자에 대해, 전술한 중공 입자의 발포제의 내포율( $C_2$ )의 측정과 같은 방법으로, 발포제의 가열에 의해 기화되는 화합물(발포제)( $C_3$ , 중량%)을 측정했다.

[0269] [열팽창성 미소구가 포함하는 유기 규소 화합물의 함유량( $C_4$ )의 측정]

[0270] 열팽창성 미소구 10.0g을 직경 80mm, 깊이 15mm의 스테인리스제 증발 접시에 넣은 다음, 이 증발 접시에 메탄올을 50ml 첨가해 균일하게 분산, 침지시키고, 덮개를 덮어 환경 온도 25℃에서 2시간 가만히 두었다. 그 후, 흡인 여과 장치를 이용해 고액 분리해, 침지 후의 열팽창성 미소구(S)를 모두 회수했다. 회수한 열팽창성 미소구

(S)를 환경 온도 40℃에서 24시간 가만히 두어, 완전하게 메탄올을 휘발시키고, 중량( $W_5(g)$ )을 측정했다. 또한, 열팽창성 미소구(S)의 발포제의 내포율( $C_5$ )은, 전술한 열팽창성 미소구의 발포제의 내포율( $C_1$ )의 측정과 동일한 방법으로 측정했다.

[0271] 그리고, 얻어진  $W_5$ ,  $C_5$ ,  $C_1$ 을 하기 식에 도입해, 열팽창성 미소구가 포함하는 유기 규소 화합물의 양( $C_4$ , 중량부)을 산출했다.

[0272]  $C_4 = \{(10.0 - W_5) / 10.0\} \times 100 - (C_1 - C_5)$

[0273] [열팽창성 미소구가 포함하는 유기 규소 화합물의 확인]

[0274] 적당량의 열팽창성 미소구와 에폭시 수지계 접착제를 혼합해 균일하게 분산시키고, 그 혼합물을 경화시켰다. 다음으로, 얻어진 경화물을 면도기날로 절삭해, 열팽창성 미소구를 절단했다. 열팽창성 미소구를 절단한 것을 탁상 주사형 전자현미경(Hitachi High-Tech 제품: Miniscope(등록상표) TM3030 Plus)으로 관찰해, 에너지 분산 분광법(EDX)에 의해, 열팽창성 미소구의 단면에서의 원소 분석을 실시했다. 열팽창성 미소구 단면의 원소 분석으로부터, 규소(Si) 원소가 검출된 분포에 의해 유기 규소 화합물의 유무와 그 존재 개소를 확인했다.

[0275] [열팽창성 미소구의 최대 팽창 배율( $R_{ex}$ )]

[0276] 열팽창성 미소구의 최대 팽창 배율은, 열팽창성 미소구의 체적에 대한, 가열 팽창 후의 최대 팽창시에 증대한 체적 비율을 팽창 배율로 정의한다.

[0277] 알루미늄 컨테이너(AS ONE CORPORATION 제품, 품번 C-1)에 열팽창성 미소구 1g을 넣고, 알루미늄 호일로 내용물이 새지 않도록 밀봉하고, 오븐(ESPEC Corp. 제품, PHH-102)조내의 온도가 안정적인 상태를 확인해 열팽창성 미소구를 봉입한 알루미늄 컨테이너를 넣고, 가만히 두었다.

[0278] 가열 후 얻어진 (팽창한) 열팽창성 미소구의 진비중을 측정했다. 진비중의 측정은 전술한 중공 입자의 진비중( $d_2$ )의 측정과 동일하게 실시했다.

[0279] 가열 조건은, 상기에서 얻어진 팽창 개시 온도로부터 최대 팽창 온도보다 100℃ 높은 온도까지의 범위에서 각 2분간 가열하고, 가장 진비중이 낮은 값을 최대 팽창이라고 정의하고, 최대 팽창 배율로 했다. 열팽창성 미소구의 최대 팽창 배율( $R_{ex}$ )은 하기 식에 의해 산출했다.

[0280]  $d_1$ : 열팽창성 미소구의 진비중

[0281]  $d_5$ : 최대 팽창시의 (팽창한) 열팽창성 미소구의 진비중

[0282]  $R_{ex} = (d_1 / d_5)$

[0283] <내압성 평가>

[0284] 염화 비닐 수지 56 중량부, 가소제로서 디이소노닐 프탈레이트 92 중량부, 및 충전제로서의 탄산칼슘 52 중량부를 배합해 염화 비닐 페이스트를 제작했다. 제작한 염화 비닐 페이스트의 비중은 1.3이었다. 이 염화 비닐 페이스트에 중공 입자 또는 미립자 부착 중공 입자를 소정량 배합하고, 탈포(脫泡)를 실시해, 비중 1.0의 염화 비닐계 화합물로 했다. 염화 비닐계 화합물의 비중이 1.0인 것을, JIS K-5600에 기초해 비중 컵을 이용해 확인했다.

[0285] 이와 같이 조제한 염화 비닐계 화합물을 내압 용기에 약 180ml 주입하고, 가압 프레스기를 사용해 (i) 20 MPa로 20분, (ii) 20 MPa로 1시간, (iii) 20 MPa로 5시간, 또는 (iv) 20 MPa로 24시간의 각 조건하에서 가압하고, 취출한 가압 후의 화합물을 교반 탈포기에서 탈포해, 화합물 비중을 50ml의 비중 컵을 이용해 측정했다. 이것에 의해, 중공 입자, 미립자 부착 중공 입자의 외부로부터의 압력에 대한 변형의 내성에 대해 평가했다.

[0286] [내압 평가 후의 중공 입자 체적 유지율(R)]

[0287] 상기 내압 평가에 사용한 염화 비닐 페이스트(비중 1.3)에, 중공 입자 또는 미립자 부착 중공 입자를 소정량 배합하고, 탈포를 실시해, 비중 1.0의 염화 비닐계 화합물로 했다.

[0288] 상기와 같이 조제한 염화 비닐계 화합물을 내압 용기에 약 180ml 주입하고, 가압 프레스기를 사용해 (iv) 20 MPa로 24시간의 내압 평가를 실시한 조건의 내압 평가 후의 화합물을 교반 탈포기에서 탈포해, 화합물 비중(d

을 50ml의 비중 컵을 이용해 측정했다.

- [0289] 상기 내압 평가에서 얻어진 염화 비닐계 화합물의 측정 비중( $d_c$ ), 배합한 염화 비닐 페이스트의 진비중( $d_a$ )과 그 중량( $W_a$ ), 및, 배합한 중공 입자 또는 미립자 부착 중공 입자의 중량( $W_b$ )으로부터, 내압 평가 후의 중공 입자 또는 미립자 부착 중공 입자의 진비중( $d_d$ )을 하기 식에 의해 산출했다.
- [0290] 다음으로, 중공 입자 체적 유지율(R)을, 내압 평가후의 중공 입자 또는 미립자 부착 중공 입자의 진비중( $d_d$ ), 및 내압 평가전의 중공 입자 또는 미립자 부착 중공 입자의 진비중( $d_b$ )으로부터, 하기 식에 의해 산출했다.
- [0291] 
$$d_d = W_b / \{ (W_a + W_b) - d_c \times (W_a / d_a) \} / d_c$$
- [0292] 
$$R = (d_b / d_d) \times 100$$
- [0293] 또한, (iv) 20 MPa로 24시간의 내압 평가 중공 입자 체적 유지율(R)로부터, 이하의 지표에 의해 평가했다.
- [0294] ×(불량 수치):  $40 > R$
- [0295] ○(문제 없는 수치):  $70 > R \geq 40$
- [0296] ○○(바람직한 수치):  $R \geq 70$
- [0297] [실시에 1(미소구 1)]
- [0298] 이온 교환수 450부에, 염화 나트륨 110부를 용해시키고, 폴리비닐 피롤리돈 0.9부, 콜로이드 실리카(유효 농도 20 중량%) 65부 및 카복시메틸화 폴리에틸렌이민·Na염 0.04부를 첨가해, pH를 3.0으로 조정해 수성 분산매를 조제했다.
- [0299] 이와는 별도로, 아크릴로니트릴 150부, 메타크릴로니트릴 48부, 메타크릴산 메틸 9부, 디에틸헥실리콜 디메타크릴레이트(EDMA) 2부, 디(2-에틸헥실)퍼옥시 디카보네이트(P-OPP) 3부, 이소부탄 28부, 오르가노폴리실록산(Shin-Etsu Chemical사, 제품명: KR-220L) 5부를 혼합, 용해시켜 유성 혼합물로 했다.
- [0300] 수성 분산매와 유성 혼합물을 혼합하고, 얻어진 혼합액을 호모 믹서(PRIMIX사 제품, TK 호모믹서)에 의해 회전수 10000 rpm으로 1분간 분산시켜 현탁액을 조제했다. 이 현탁액을 용량 1.5 리터의 가압 반응 용기로 옮겨 질소 치환한 후, 반응 초기압 0.35 MPa로 하고, 80 rpm으로 교반하면서 중합 온도 60℃로 20시간 중합 반응했다. 중합 후, 생성물을 여과, 건조해, 열팽창성 미소구 1을 얻었다. 얻어진 열팽창성 미소구의 물성을 표 1에 나타낸다.
- [0301] [실시에 2~15(미소구 2~15), 비교예 1~5(미소구 A~E)]
- [0302] 표 1 및 표 2에 나타내는 반응 조건으로 변경하는 것 외에는, 실시에 1과 마찬가지로 하여 열팽창성 미소구를 각각 얻었다. 얻어진 열팽창성 미소구의 물성을 표 1 및 표 2에 나타낸다.
- [0303] 한편, 사용한 원료의 상세를 표 3에 나타낸다. 또한, 표 1 및 표 2에 기재된 원료를 이하의 약어로 나타낸다.
- [0304] EDMA: 디에틸헥실리콜 디메타크릴레이트
- [0305] TMP: 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트
- [0306] BAC-45: OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY 제품, 폴리부타디엔 디아크릴레이트, 분자량 약 10000
- [0307] 이소부탄: 2-메틸펜탄
- [0308] 이소펜탄: 2-메틸부탄
- [0309] 이소옥탄: 2,2,4-트리메틸펜탄

표 1

			실시예									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
			미소구	미소구	미소구	미소구	미소구	미소구	미소구	미소구	미소구	미소구
유성혼합물 (중량부)	비가교성 단량체	아크릴로니트릴	150	150	150	150	184	185	165	176	178	156
		메타크릴로니트릴	48	48	48	48	30	8	15	8	2	-
		메타크릴산메틸	9	9	-	-	-	-	-	-	-	-
		메타크릴산	-	-	9	9	24	47	60	60	60	84
	가교성 단량체	EDMA	2	2	1.2	-	-	0.6	-	-	2.5	-
		TMP	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-
		BAC-45	-	-	-	2	1.4	2	2.4	2.2	-	2.2
	중합개시제	P-OPP	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	발포제	이소부탄	28	28	26	28	23	28	11	46	35	33
		이소펜탄	10	10	-	-	10	-	19	5	-	-
		이소옥탄	-	-	-	-	-	2	-	-	-	2
	유기규소 화합물	KR-220L	5	-	-	-	-	-	-	2	-	-
		KR-220LP	-	2.5	10	22	40	-	10	-	60	5
		KR-300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7
		KR-500	-	2.5	-	-	-	6.0	-	-	-	-
		KC-895	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-
		KR-255	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	828US		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3-메타크릴옥시프로필 트리메톡시 실란		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
수성분산매 (중량부)	이온 교환수		450	450	450	450	550	550	550	550	550	550
	염화 나트륨		110	110	110	110	147	147	147	147	147	147
	폴리비닐 피롤리돈		0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
	콜로이드 실리카		65	65	65	58	70	65	65	58	60	65
	카복시메틸화 폴리에틸렌이민·Na염		0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
	pH		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
열팽창성 미소구의 물성	체적평균입자경(μm)		21	21	21	32	18	22	21	30	25	21
	진비중(d1)		1.10	1.10	1.14	1.16	1.18	1.13	1.15	1.10	1.19	1.12
	발포제 내포율(C1) (중량%)		14.6	14.6	10.0	10.2	9.6	10.0	9.6	15.8	9.5	11.2
	Ts (°C)		115	115	115	115	140	160	170	170	170	190
	Tmax (°C)		161	162	168	170	180	205	220	220	220	250
	최대팽창배율(Rex)		73	73	76	77	56	70	58	92	54	62
	유기규소화합물의 함유량(C4) (중량부)		2.0	1.9	4.1	8.4	12.8	2.1	3.5	1.32	17.7	4.1

[0310]



표 2

			실시에					비교예				
			11	12	13	14	15	1	2	3	4	5
			미소구 11	미소구 12	미소구 13	미소구 14	미소구 15	미소구 A	미소구 B	미소구 C	미소구 D	미소구 E
유성혼합물 (중량부)	비가교성 단량체	아크릴로니트릴	120	96	180	168	176	150	150	165	96	150
		메타크릴로니트릴	31	96	42	48	8	48	48	15	96	48
		메타크릴산메틸	-	-	-	-	-	9	-	-	-	-
		메타크릴산	91	49	18	24	60	-	9	60	49	9
	가교성 단량체	EDMA	-	-	-	-	-	2	1.2	-	-	1.2
		TMP	-	1.8	-	-	-	-	-	-	1.8	-
		BAC-45	1	-	2.2	3	2.2	-	-	2.4	-	-
	중합개시제	P-OPP	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	발포제	이소부탄	20	-	40	30	30	28	26	11	-	26
		이소펜탄	26	24	-	10	5	10	-	19	24	-
		이소옥탄	6	48	-	-	-	-	-	-	48	-
	유기규소 화합물	KR-220L	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		KR-220LP	-	4.8	16	8	5	-	-	-	-	-
		KR-300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		KR-500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		KC-89S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		KR-255	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
	828US		-	-	-	-	-	-	-	-	4.8	-
	3-메타크릴옥시프로필 트리메톡시 실란		-	-	-	-	-	-	-	-	-	10
수성분산매 (중량부)	이온 교환수		550	600	550	550	600	450	450	550	600	450
	염화 나트륨		147	147	147	147	147	110	110	147	147	110
	폴리비닐 피롤리돈		0.9	2	1	1	1	0.9	0.9	0.9	2	0.9
	클로이드 실리카		55	60	70	60	60	65	65	65	60	65
	카복시메틸화 폴리에틸렌이민·Na염		0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
	pH		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
열팽창성 미소구의 물성	체적평균입자경(μm)		30	25	21	30	27	21	21	22	25	21
	진비중(d1)		1.03	1.05	1.14	1.12	1.08	1.07	1.08	1.12	1.04	1.10
	발포제 내포율(C1) (중량%)		16.3	19.5	11.8	12.0	10.3	14.7	9.6	9.5	19.5	9.8
	Ts (°C)		170	160	122	131	172	115	115	170	160	115
	Tmax (°C)		240	210	174	180	215	160	162	205	200	162
	최대팽창배율(Rex)		103	76	59	64	51	71	54	51	69	55
	유기규소화합물의 함유량(C4) (중량부)		3.3	1.5	5.3	2.7	5	0	0	0	0	0

[0311]

표 3

원료명	상세
KR-220L	Shin-Etsu Chemical 제품, 오르가노폴리실록산, T 단위(R <sup>1</sup> SiO <sub>3/2</sub> )를 갖고 T 단위수의 비율은 98%, R <sup>1</sup> : 메틸기, 실라놀기 함유, 중량평균분자량: 4720, 연화 온도: 70°C, 경화 온도(T Gel): 140°C
KR-220LP	Shin-Etsu Chemical 제품, 오르가노폴리실록산, T 단위(R <sup>1</sup> SiO <sub>3/2</sub> )를 갖고 T 단위수의 비율은 98%, R <sup>1</sup> : 메틸기, 실라놀기 함유, 중량평균분자량: 4720, 연화 온도: 70°C, 경화 온도(T Gel): 140°C
KR-300	Shin-Etsu Chemical 제품, 오르가노폴리실록산, T 단위(R <sup>1</sup> SiO <sub>3/2</sub> )를 가짐, R <sup>1</sup> : 메틸기, 실라놀기 함유
KR-500	Shin-Etsu Chemical 제품, 오르가노폴리실록산, T 단위(R <sup>1</sup> SiO <sub>3/2</sub> )를 가짐, R <sup>1</sup> : 메틸기, 알콕시실릴기 함유, 중량평균분자량: 1240
KC-89S	Shin-Etsu Chemical 제품, 오르가노폴리실록산, T 단위(R <sup>1</sup> SiO <sub>3/2</sub> )를 가짐, R <sup>1</sup> : 메틸기, 알콕시실릴기 함유, 중량평균분자량: 280
KR-255	Shin-Etsu Chemical 제품, 오르가노폴리실록산, T 단위(R <sup>1</sup> SiO <sub>3/2</sub> ) 및 D 단위(R <sup>2</sup> <sub>2</sub> SiO <sub>2/2</sub> )를 가짐, R <sup>1</sup> 및 R <sup>2</sup> : 메틸기와 페닐기 실라놀기 함유, 중량평균분자량: 300000
828US	Mitsubishi Chemical 제품, 비스페놀A형 에폭시 수지, 분자량: 370

[0312]

- [0313] [제조예 1(미립자 부착 중공 입자 1)]
- [0314] 제조예 1에서는, 25부의 실시예 1에서 얻어진 미소구 1과, 75부의 탄산칼슘(Bihoku Funka Kogyo사의 화이톤 SB 레드; 레이저 회절법에 의한 평균 입자경 약 1.8 $\mu$ m)을, 세퍼러블 플라스크에 첨가하고 혼합한 후, 계속해서, 상기 혼합물을 교반하면서 5분에 걸쳐 가열 온도 150℃까지 승온하고, 150℃에서 3분간 온도를 유지해 미립자 부착 중공 입자 1을 얻었다. 얻어진 미립자 부착 중공 입자 1의 진비중은 0.16이고, 미립자 부착 중공 입자에 포함되는 중공 입자의 진비중은 0.042였다. 발포제의 내포율(C<sub>3</sub>)은 14.5 중량%였다.
- [0315] [제조예 2~12 및 16~18(미립자 부착 중공 입자 2~12 및 16~18), 제조 비교예 1~5(미립자 부착 중공 입자 A~E)]
- [0316] 제조예 2~12, 제조예 16~18 및 제조 비교예 1~5에서는, 제조예 1과 같은 방법으로, 각각 표 4~6에 나타내는 배합에 따라 미립자 부착 중공 입자를 제조했다. 한편, 가열 온도에 대해서는, 이하의 조건으로 변경해 제조했다. 얻어진 미립자 부착 중공 입자의 물성을 표 4~6에 나타낸다.
- [0317] 제조예 2: 5분에 걸쳐 가열 온도 150℃까지 승온하고, 150℃에서 3분간 온도 유지.
- [0318] 제조예 3: 5분에 걸쳐 가열 온도 155℃까지 승온하고, 155℃에서 3분간 온도 유지.
- [0319] 제조예 4: 5분에 걸쳐 가열 온도 155℃까지 승온하고, 155℃에서 3분간 온도 유지.
- [0320] 제조예 5: 7분에 걸쳐 가열 온도 170℃까지 승온, 온도 유지하지 않음.
- [0321] 제조예 6: 7분에 걸쳐 가열 온도 185℃까지 승온, 온도 유지하지 않음.
- [0322] 제조예 7: 7분에 걸쳐 가열 온도 195℃까지 승온, 온도 유지하지 않음.
- [0323] 제조예 8: 7분에 걸쳐 가열 온도 190℃까지 승온, 온도 유지하지 않음.
- [0324] 제조예 9: 7분에 걸쳐 가열 온도 200℃까지 승온, 온도 유지하지 않음.
- [0325] 제조예 10: 7분에 걸쳐 가열 온도 220℃까지 승온, 온도 유지하지 않음.
- [0326] 제조예 11: 7분에 걸쳐 가열 온도 220℃까지 승온, 온도 유지하지 않음.
- [0327] 제조예 12: 7분에 걸쳐 가열 온도 195℃까지 승온, 온도 유지하지 않음.
- [0328] 제조예 16: 7분에 걸쳐 가열 온도 170℃까지 승온, 온도 유지하지 않음.
- [0329] 제조예 17: 7분에 걸쳐 가열 온도 175℃까지 승온, 온도 유지하지 않음.
- [0330] 제조예 18: 10분에 걸쳐 가열 온도 200℃까지 승온, 온도 유지하지 않음.
- [0331] 비교 제조예 1: 5분에 걸쳐 150℃까지 승온하고, 150℃에서 3분간 온도 유지.
- [0332] 비교 제조예 2: 5분에 걸쳐 가열 온도 155℃까지 승온하고, 155℃에서 3분간 온도 유지.
- [0333] 비교 제조예 3: 7분에 걸쳐 가열 온도 195℃까지 승온, 온도 유지하지 않음.
- [0334] 비교 제조예 4: 7분에 걸쳐 가열 온도 185℃까지 승온, 온도 유지하지 않음.
- [0335] 비교 제조예 5: 5분에 걸쳐 가열 온도 155℃까지 승온하고, 155℃에서 3분간 온도 유지.
- [0336] [제조예 13~15(중공 입자 13~15)]
- [0337] 실시예 7에서 얻어진 미소구 7, 및 실시예 10에서 얻어진 미소구 10을 사용해, 건식 가열 팽창법에 의해 중공 입자 13~15를 제조했다. 건식 가열 팽창법으로서는, 일본 특허공개 2006-213930호 공보에 기재되어 있는 내부분사 방법을 채용했다. 구체적으로는, 도 3에 나타내는 발포 공정부를 구비한 제조 장치를 이용해, 이하의 순서로 열팽창성 미소구를 가열 팽창시켜 중공 입자를 제조했다.
- [0338] (발포 공정부의 설명)
- [0339] 도 3에 나타내는 바와 같이, 발포 공정부는, 출구에 분산 노즐(11)을 구비하고 중앙부에 배치된 기체 도입관(부재 번호 없음), 분산 노즐(11)의 하류부에 마련된 충돌판(12), 기체 도입관의 주위에 간격을 두고 배치된 과일

방지통(10), 및 과열 방지통(10)의 주위에 간격을 두고 배치된 열풍 노즐(8)을 구비한다. 이 발포 공정부에 있어서, 기체 도입관 내의 화살표 방향으로 열팽창성 미소구를 포함하는 기체 유체(13)가 흐르고, 기체 도입관과 과열 방지통(10) 사이에 형성된 공간에는, 열팽창성 미소구의 분산성 향상 및 기체 도입관과 충돌판의 과열 방지를 위한 기체류(14)가 화살표 방향으로 흐르고, 또한 과열 방지통(10)과 열풍 노즐(8) 사이에 형성된 공간에는, 열팽창을 위한 열풍류가 화살표 방향으로 흐르고 있다. 여기에서, 열풍류(15)와 기체 유체(13)와 기체류(14)는, 통상, 동일 방향의 흐름이다. 과열 방지통(10)의 내부에는, 냉각을 위해, 냉매류(9)가 화살표 방향으로 흐르고 있다.

[0340] (제조 장치의 조작)

[0341] 분사 공정에서는, 열팽창성 미소구를 포함하는 기체 유체(13)를, 출구에 분산 노즐(11)을 구비하고 열풍류(15)의 내측에 설치된 기체 도입관에 흘려, 기체 유체(13)를 분산 노즐(11)로부터 분사시킨다.

[0342] 분산 공정에서는, 기체 유체(13)를 분산 노즐(11)의 하류부에 설치된 충돌판(12)에 충돌시켜, 열팽창성 미소구가 열풍류(15) 중에 구석구석 분산되도록 조작된다. 여기에서, 분산 노즐(11)로부터 나온 기체 유체(13)는, 기체류(14)와 함께 충돌판(12)을 향해 유도되어 이것과 충돌한다.

[0343] 팽창 공정에서는, 분산된 열팽창성 미소구를 열풍류(15) 중에서 팽창 개시 온도 이상으로 가열해 팽창시킨다. 그 후, 얻어진 중공 입자를 냉각 부분에 통과시키는 등으로 회수한다.

[0344] (팽창 조건 및 결과)

[0345] 제조예 13에서는, 실시예 7에서 얻어진 미소구 7을 도 3에 나타내는 제조 장치를 이용하고, 팽창 조건으로서 원료 공급량 0.5 kg/min, 원료 분산 기체량 0.35 m<sup>3</sup>/min, 열풍 유량 8.0 m<sup>3</sup>/min, 열풍 온도 320℃로 설정하여, 중공 입자 13을 얻었다.

[0346] 제조예 14에서는, 실시예 7에서 얻어진 미소구 7을 도 3에 나타내는 제조 장치를 이용하고, 팽창 조건으로서 원료 공급량 0.5 kg/min, 원료 분산 기체량 0.35 m<sup>3</sup>/min, 열풍 유량 8.0 m<sup>3</sup>/min, 열풍 온도 340℃로 설정하여, 중공 입자 14를 얻었다.

[0347] 제조예 15에서는, 실시예 10에서 얻어진 미소구 10을 도 3에 나타내는 제조 장치를 이용하고, 팽창 조건으로서 원료 공급량 0.5 kg/min, 원료 분산 기체량 0.35 m<sup>3</sup>/min, 열풍 유량 8.0 m<sup>3</sup>/min, 열풍 온도 390℃로 설정하여, 중공 입자 15를 얻었다.

[0348] 얻어진 중공 입자의 물성을 표 5에 나타낸다.

표 4

			제조예							
			1	2	3	4	5	6	7	8
원료	열팽창성 미소구		미소구1	미소구2	미소구3	미소구4	미소구5	미소구6	미소구7	미소구8
중공입자	수득된 중공입자		-	-	-	-	-	-	-	-
	원료(중량부)	미소구 배합량	25	35	30	30	25	35	40	40
		탄산칼슘(미립자) 배합량	75	65	70	70	75	65	60	60
	수득된 미립자 부착 중공입자		미립자 부착 중공입자 1	미립자 부착 중공입자 2	미립자 부착 중공입자 3	미립자 부착 중공입자 4	미립자 부착 중공입자 5	미립자 부착 중공입자 6	미립자 부착 중공입자 7	미립자 부착 중공입자 8
(미립자 부착) 중공입자		체적평균입자경(μm)	61	58	58	97	49	59	60	81
중공입자(d2)		진비중	-	-	-	-	-	-	-	-
미립자 부착 중공입자(d3)			0.16	0.14	0.16	0.12	0.2	0.15	0.11	0.13
미립자 부착 중공입자에 함유되는 중공입자(d4)			0.042	0.051	0.050	0.037	0.053	0.054	0.045	0.054
중공입자(C2)		발포제 내포율 (중량%)	-	-	-	-	-	-	-	-
미립자 부착 중공입자에 함유되는 중공입자(C3)			14.5	14.5	9.8	10.2	9.6	10.0	9.6	15.8

[0349]

표 5

			제조예							
원료			9	10	11	12	13	14	15	16
열팽창성 미소구			미소구9	미소구10	미소구11	미소구12	미소구7	미소구7	미소구10	미소구13
중공입자	수득된 중공입자		-	-	-	-	중공입자13	중공입자14	중공입자15	-
	원료(중량부)	미소구 배합량	40	30	30	30	-	-	-	30
		탄산칼슘(미립자) 배합량	60	70	70	70	-	-	-	70
	수득된 미립자 부착 중공입자		미립자 부착 중공입자 9	미립자 부착 중공입자 10	미립자 부착 중공입자 11	미립자 부착 중공입자 12	-	-	-	미립자 부착 중공입자 16
	(미립자 부착) 중공입자	체적평균입자경(μm)	74	66	85	66	55	60	62	60
중공입자(d2)			-	-	-	-	0.058	0.044	0.040	-
미립자 부착 중공입자(d3)			0.1	0.11	0.15	0.18	-	-	-	0.16
미립자 부착 중공입자에 함유되는 중공입자(d4)			0.041	0.034	0.047	0.057	-	-	-	0.050
중공입자(C2)			-	-	-	-	9.6	9.6	11.2	-
미립자 부착 중공입자에 함유되는 중공입자(C3)			9.5	11.2	16.3	19.5	-	-	-	11.2

[0350]

표 6

			제조예		비교 제조예				
원료			17	18	1	2	3	4	5
열팽창성 미소구			미소구14	미소구15	미소구A	미소구B	미소구C	미소구D	미소구E
중공입자	수득된 중공입자		-	-	-	-	-	-	-
	원료(중량부)	미소구 배합량	30	40	25	30	40	30	30
		탄산칼슘(미립자) 배합량	70	60	75	70	60	70	70
	수득된 미립자 부착 중공입자		미립자 부착 중공입자 17	미립자 부착 중공입자 18	미립자 부착 중공입자 A	미립자 부착 중공입자 B	미립자 부착 중공입자 C	미립자 부착 중공입자 D	미립자 부착 중공입자 E
	(미립자 부착) 중공입자	체적평균입자경(μm)	85	70	61	58	63	66	59
중공입자(d2)			-	-	-	-	-	-	-
미립자 부착 중공입자(d3)			0.15	0.14	0.16	0.16	0.11	0.18	0.15
미립자 부착 중공입자에 함유되는 중공입자(d4)			0.047	0.058	0.042	0.050	0.045	0.057	0.047
중공입자(C2)			-	-	-	-	-	-	-
미립자 부착 중공입자에 함유되는 중공입자(C3)			11.3	9.8	14.7	9.5	9.4	19.2	9.8

[0351]

[0352] <평가 1>

[0353] 염화 비닐 수지(Tokuyama Corporation 제품, ZEST-P-21) 56 중량부, 가소제로서의 디이소노닐 프탈레이트 92 중량부 및 충전제로서의 탄산칼슘 52 중량부를 배합해 이루어지는 염화 비닐 페이스트(비중 1.30)에, 제조예 1에서 얻어진 미립자 부착 중공 입자 1을 8.8 중량부 첨가해 혼련한 후, 교반 탈포기에서 탈포해, 염화 비닐계 화합물로 했다. 얻어진 염화 비닐계 화합물의 비중은 1.0이었다. 계속해서, 얻어진 화합물에 대해, 전술한 '내압성 평가'에서 설명한 요령에 따라, 외부로부터의 압력 부하에 대한 변형 내성의 평가를 실시했다. 결과를 표 7에 나타낸다.

[0354] <평가 2~23>

[0355] 평가 2~23에서는 경량화제로서 배합되는 (미립자 부착) 중공 입자와 그 첨가량을, 표 7~9에 나타내는 바와 같

이 변경하는 것 외에는 평가 1과 동일하게 하여, 평가를 실시했다. 결과를 표 7~9에 나타낸다.

표 7

평가 No.			1	2	3	4	5	6	7	8
염화비닐계 화합물	경량화제	중공입자	미립자 부착 중공입자 1	미립자 부착 중공입자 2	미립자 부착 중공입자 3	미립자 부착 중공입자 4	미립자 부착 중공입자 5	미립자 부착 중공입자 6	미립자 부착 중공입자 7	미립자 부착 중공입자 8
		진비중	0.16	0.14	0.16	0.12	0.20	0.15	0.11	0.13
		배합량(중량부)	8.8	7.5	8.8	6.3	11.5	8.1	5.7	6.9
	기재	염화비닐 페이스트 비중	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
		염화비닐 페이스트(중량부)	200	200	200	200	200	200	200	200
	화합물 비중		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
가압후의 화합물 비중		20MPa×20min	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.01	1.01
		20MPa×1h	1.05	1.08	1.04	1.01	1.02	1.01	1.01	1.04
		20MPa×5h	1.10	1.12	1.06	1.02	1.03	1.01	1.02	1.05
		20MPa×24h	1.14	1.15	1.08	1.03	1.07	1.02	1.03	1.08
가압후의 중공입자 체적유지율(R)		20MPa×24h	53	50	72	88	76	93	89	71
		판정	○	○	○○	○○	○○	○○	○○	○○

[0356]

표 8

평가 No.			9	10	11	12	13	14	15	16
염화비닐계 화합물	경량화제	중공입자	미립자 부착 중공입자 9	미립자 부착 중공입자 10	미립자 부착 중공입자 11	미립자 부착 중공입자 12	중공입자 13	중공입자 14	중공입자 15	미립자 부착 중공입자 A
		진비중	0.10	0.11	0.15	0.18	0.058	0.044	0.040	0.16
		배합량(중량부)	5.1	5.7	8.1	10.1	2.8	2.1	1.9	8.8
	기재	염화비닐 페이스트 비중	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
		염화비닐 페이스트(중량부)	200	200	200	200	200	200	200	200
	화합물 비중		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
가압후의 화합물 비중		20MPa×20min	1.03	1.02	1.03	1.05	1.01	1.00	1.00	1.20
		20MPa×1h	1.06	1.02	1.05	1.10	1.01	1.04	1.01	1.29
		20MPa×5h	1.07	1.03	1.07	1.12	1.02	1.05	1.01	1.30
		20MPa×24h	1.12	1.03	1.08	1.16	1.02	1.05	1.02	1.30
가압후의 중공입자 체적유지율(R)		20MPa×24h	57	89	72	49	93	81	93	12
		판정	○	○○	○○	○	○○	○○	○○	×

[0357]

## 표 9

평가 No.			17	18	19	20	21	22	23
염화비닐계 화합물	경량화제	중공입자	미립자 부착 중공입자 B	미립자 부착 중공입자 C	미립자 부착 중공입자 D	미립자 부착 중공입자 E	미립자 부착 중공입자 16	미립자 부착 중공입자 17	미립자 부착 중공입자 18
		진비중	0.16	0.11	0.18	0.15	0.16	0.15	0.14
		배합량(중량부)	8.8	5.7	10.1	8.1	8.8	8.1	7.5
	기재	염화비닐 페이스트 비중	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
		염화비닐 페이스트(중량부)	200	200	200	200	200	200	200
	화합물 비중		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	가압후의 화합물 비중		20MPa×20min	1.15	1.01	1.16	1.05	1.00	1.00
20MPa×1h			1.23	1.03	1.22	1.23	1.02	1.01	1.00
20MPa×5h			1.30	1.15	1.28	1.30	1.05	1.04	1.04
20MPa×24h			1.30	1.21	1.30	1.30	1.07	1.06	1.05
가압후의 중공입자 체적 유지율(R)		20MPa×24h	12	31	14	12	75	79	82
		판정	×	×	×	×	○○	○○	○○

[0358]

[0359] 전술한 평가 1~15 및 21~23으로부터,  $R^1SiO_{3/2}$ 로 표시되는 T 단위 및  $R^2SiO_{3/2}$ 로 표시되는 D 단위로부터 선택되는 적어도 하나를 갖고,  $R^1$  및  $R^2$ 가 탄소 원자를 1~15개 갖는 1가의 유기기인 유기 규소 화합물을 포함하는 열팽창성 미소구로부터 얻어지는 (미립자 부착) 중공 입자이면, 유기 규소 화합물이 가열되어 얻어지는 열처리물에 의해, 중공 입자의 외피가 유지된다고 생각된다. 이에 따라, 20 MPa 이상의 압력 부하를, 특히 장시간 가한 경우라도, 염화비닐계 화합물의 비중의 변동이 억제되어, 중공 입자의 외피의 변형이 억제되고, 경량화 효과가 얻어지고 있다.

[0360] 한편, 전술한 평가 16~20으로부터, 상기 유기 규소 화합물을 포함하지 않은 열팽창성 미소구로부터 얻어지는 (미립자 부착) 중공 입자이면, (미립자 부착) 중공 입자의 외피의 지지를 받지 못해, 20 MPa 이상의 압력 부하를, 특히 장시간 가한 경우, 염화비닐계 화합물의 비중의 변동이 억제되지 않아, 중공 입자의 외피가 변형되고, 경량화 효과가 얻어지지 못하고 있다.

[0361] <산업상의 이용 가능성>

[0362] 본 발명에 의하면, 종래의 열팽창성 미소구와 비교해, 높은 압력 부하에 대해, 외피의 깨짐이나 패임 등의 변형을 억제할 수 있는 중공 입자를 얻을 수 있다.

[0363] 본 발명의 열팽창성 미소구로부터 얻어지는 중공 입자는, 높은 압력 부하에 대해, 외피의 깨짐이나 패임 등의 변형을 억제할 수 있기 때문에, 예를 들면 자동차용 보디 실러, 자동차용 언더보디 코팅제, 자동차용 도포형 제진재, 건축용 실링재 등에 적합하게 사용할 수 있다.

[0364] 또한, 본 발명의 열팽창성 미소구는, 예를 들어, 접착제, 도료, 잉크, 실링재, 모르타르, 지점토, 도기 등의 경량화제로서 사용할 수 있고, 또한 기재 성분에 배합해 사출 성형, 압출 성형, 프레스 성형 등의 성형을 실시하여, 차음성, 단열성, 차열성, 흡음성 등이 뛰어난 성형체의 제조에 사용할 수도 있다.

## 부호의 설명

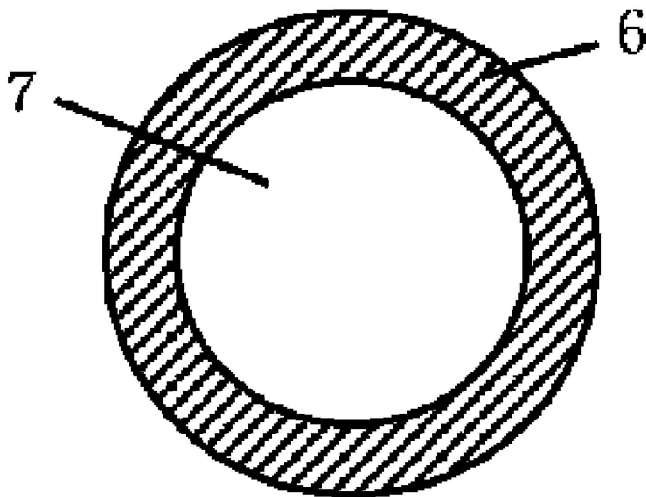
- [0365] 1: 미립자 부착 중공 입자  
2: 외피부(외피)  
3: 중공부  
4: 미립자(흡착된 상태)  
5: 미립자(박혀 고정된 상태)



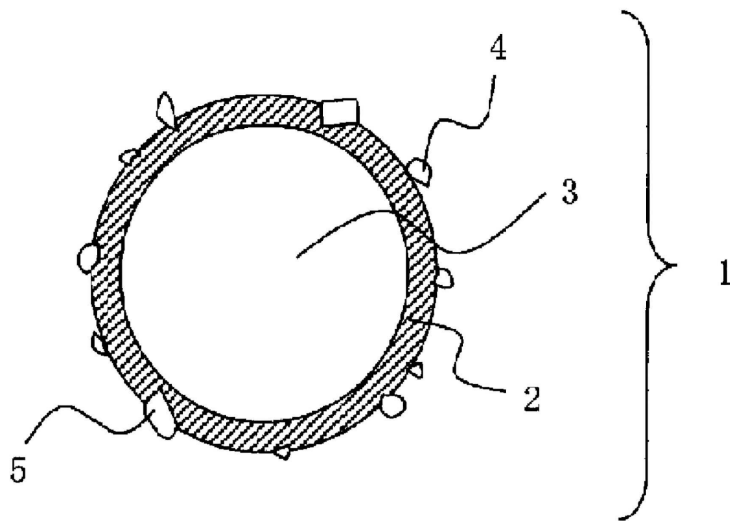
- 6: 열가소성 수지를 함유하는 외피(셸)
- 7: 발포제를 함유하는 코어
- 8: 열풍 노즐
- 9: 냉매류
- 10: 과열 방지통
- 11: 분산 노즐
- 12: 충돌판
- 13: 열팽창성 미소구를 포함하는 기체 유체
- 14: 기체류
- 15: 열풍류

도면

도면1



도면2



도면3

