



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0133963
(43) 공개일자 2024년09월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 220/44 (2006.01) B01J 13/14 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) C08F 220/06 (2006.01)
C08F 220/14 (2006.01) C08J 9/32 (2017.01)
C08K 3/36 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 220/44 (2013.01)
B01J 13/14 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7011052
- (22) 출원일자(국제) 2023년01월18일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년04월02일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/001391
- (87) 국제공개번호 WO 2023/140295
국제공개일자 2023년07월27일
- (30) 우선권주장
JP-P-2022-007976 2022년01월21일 일본(JP)
JP-P-2022-015011 2022년02월02일 일본(JP)

- (71) 출원인
세키스이가가쿠 고교가부시키가이샤
일본 오사카후 오사카시 기타구 니시템마 2조메 4-4
- (72) 발명자
가와구치 야스히로
일본 야마구치켄 슈난시 가이세이쵸 4560 도쿠야마 세키스이 고교 가부시키가이샤 나이
다무라 고우지
일본 야마구치켄 슈난시 가이세이쵸 4560 도쿠야마 세키스이 고교 가부시키가이샤 나이
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 열팽창성 마이크로캡슐, 발포용 수지 조성물 및 발포체

(57) 요약

본 발명은, 발포 배율이 높고, 경량이며 외관이 우수한 성형체를 제조할 수 있는 열팽창성 마이크로캡슐, 및 그 열팽창성 마이크로캡슐을 사용한 발포용 수지 조성물 및 발포체를 제공한다. 본 발명은, 중합체로 이루어지는 셀에, 코어제로서 휘발성 팽창제가 내포된 열팽창성 마이크로캡슐로서, 상기 셀은, 카르보닐기 함유 모노머를 함유하는 모노머 조성물을 중합시켜 이루어지는 중합체, 및 이산화규소를 함유하고, 온도 70 °C 에서 1 시간 정도 치시켰을 때의 휘발분이 0.55 중량% 이상, 2 중량% 이하인, 열팽창성 마이크로캡슐이다.

(52) CPC특허분류

C08F 2/44 (2013.01)

C08F 220/06 (2013.01)

C08F 220/14 (2013.01)

C08J 9/32 (2021.05)

C08K 3/36 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

중합체로 이루어지는 셀에, 코어제로서 휘발성 팽창제가 내포된 열팽창성 마이크로캡슐로서,

상기 셀은, 카르보닐기 함유 모노머를 함유하는 모노머 조성물을 중합시켜 이루어지는 중합체, 및 이산화규소를 함유하고,

온도 70 °C 에서 1 시간 정치시켰을 때의 휘발분이 0.55 중량% 이상, 2 중량% 이하인, 열팽창성 마이크로캡슐.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

온도 210 °C 에서 20 분간 정치시켰을 때의 휘발분이 20 중량% 이상, 30 중량% 이하인, 열팽창성 마이크로캡슐.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

온도 210 °C 에서 20 분간 정치시켰을 때의 휘발분에 대한 온도 70 °C 에서 1 시간 정치시켰을 때의 휘발분의 비율이 8 % 이하인, 열팽창성 마이크로캡슐.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

온도 50 °C, 습도 80 % 이상에서 12 시간 정치시켰을 때의 중량 증가율이 60 중량% 이하인, 열팽창성 마이크로캡슐.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

평균 입자경이 10 μm 이상, 45 μm 이하인, 열팽창성 마이크로캡슐.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

최대 발포 온도 (Tmax) 가 180 °C 이상, 225 °C 이하인, 열팽창성 마이크로캡슐.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 열팽창성 마이크로캡슐 및 열가소성 수지를 함유하는, 발포성 수지 조성물.

청구항 8

제 7 항에 기재된 발포성 수지 조성물을 사용하여 얻어지는, 발포체.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은, 열팽창성 마이크로캡슐, 및 그 열팽창성 마이크로캡슐을 사용한 발포용 수지 조성물 및 발포체에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 지금까지, 수지 재료의 경량화나 고기능화를 목적으로 하여, 발포제를 사용하여 재료를 발포시키는 것이 실시되고 있으며, 이와 같은 발포제로서는, 열팽창성 마이크로캡슐이나 화학 발포제가 일반적으로 사용되고 있다.
- [0003] 열팽창성 마이크로캡슐로는, 열가소성 셀 폴리머 중에, 셀 폴리머의 연화점 이하의 온도에서 가스상이 되는 액체의 휘발성 팽창제가 내포되어 있는 것이 널리 알려져 있다. 예를 들어, 특허문헌 1 에는, 저비점의 지방족 탄화수소 등의 휘발성 팽창제를 모노머와 혼합한 유성 혼합액을, 유용성 중합 촉매와 함께 분산제를 함유하는 수계 분산 매체 중에 교반하면서 첨가하고 현탁 중합을 실시함으로써, 휘발성 팽창제를 내포하는 열팽창성 마이크로캡슐을 제조하는 방법이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 일본 특허공보 소42-26524호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 그러나, 이 방법에 의해 얻어진 열팽창성 마이크로캡슐을 발포제로서 사용한 경우, 얻어지는 성형체에 함몰 등의 결함이 발생하여 외관적으로 열등하다는 문제가 있다.
- [0006] 또, 상기 서술한 외관 불량에 대한 대책을 실시한 경우에는, 발포 성능의 저감을 초래하고, 얻어지는 성형체의 밀도가 불충분해지는 등의 문제가 발생한다.
- [0007] 본 발명은, 발포 배율이 높고, 경량이며 외관이 우수한 성형체를 제조할 수 있는 열팽창성 마이크로캡슐, 및 그 열팽창성 마이크로캡슐을 사용한 발포용 수지 조성물 및 발포체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 개시 (1) 은, 중합체로 이루어지는 셀에, 코어제로서 휘발성 팽창제가 내포된 열팽창성 마이크로캡슐로서, 상기 셀은, 카르보닐기 함유 모노머를 함유하는 모노머 조성물을 중합시켜 이루어지는 중합체, 및 이산화규소를 함유하고, 온도 70 ℃ 에서 1 시간 정치(靜置)시켰을 때의 휘발분이 0.55 중량% 이상, 2 중량% 이하인, 열팽창성 마이크로캡슐이다.
- [0009] 본 개시 (2) 는, 온도 210 ℃ 에서 20 분간 정치시켰을 때의 휘발분이 20 중량% 이상, 30 중량% 이하인, 본 개시 (1) 에 기재된 열팽창성 마이크로캡슐이다.
- [0010] 본 개시 (3) 은, 온도 210 ℃ 에서 20 분간 정치시켰을 때의 휘발분에 대한 온도 70 ℃ 에서 1 시간 정치시켰을 때의 휘발분의 비율이 8 % 이하인, 본 개시 (1) 또는 (2) 에 기재된 열팽창성 마이크로캡슐이다.
- [0011] 본 개시 (4) 는, 온도 50 ℃, 습도 80 % 이상에서 12 시간 정치시켰을 때의 중량 증가율이 60 중량% 이하인, 본 개시 (1) ~ (3) 중 어느 하나에 기재된 열팽창성 마이크로캡슐이다.
- [0012] 본 개시 (5) 는, 평균 입자경이 10 μm 이상, 45 μm 이하인, 본 개시 (1) ~ (4) 중 어느 하나에 기재된 열팽창성 마이크로캡슐이다.
- [0013] 본 개시 (6) 은, 최대 발포 온도 (Tmax) 가 180 ℃ 이상, 225 ℃ 이하인, 본 개시 (1) ~ (5) 중 어느 하나에 기재된 열팽창성 마이크로캡슐이다.
- [0014] 본 개시 (7) 은, 본 개시 (1) ~ (6) 중 어느 하나에 기재된 열팽창성 마이크로캡슐 및 열가소성 수지를 함유하는, 발포성 수지 조성물이다.
- [0015] 본 개시 (8) 은, 본 개시 (7) 에 기재된 발포성 수지 조성물을 사용하여 얻어지는, 발포체이다.
- [0016] 이하, 본 발명을 상세하게 서술한다.

- [0017] 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 얻어지는 성형체의 성능에 열팽창성 마이크로캡슐의 휘발분이 크게 관련되어 있는 것을 알아내었다.
- [0018] 그래서, 셀에, 카르보닐기 함유 모노머를 함유하는 모노머 조성물을 중합시켜 이루어지는 중합체, 및 이산화규소를 포함하는 열팽창성 마이크로캡슐에 대해서, 휘발분을 소정의 범위로 함으로써, 발포 배율이 높고, 경량이며 외관이 우수한 성형체를 제조할 수 있는 열팽창성 마이크로캡슐이 얻어지는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.
- [0019] 본 발명의 열팽창성 마이크로캡슐은, 온도 70 °C 에서 1 시간 정치시켰을 때의 휘발분이 0.55 중량% 이상, 2 중량% 이하이다. 상기 휘발분이 0.55 중량% 이상임으로써, 성형품의 외관과 발포성 향상을 양립시킬 수 있다. 또, 2 중량% 이하임으로써, 특히 성형품의 외관을 향상시킬 수 있다.
- [0020] 또, 이와 같은 열팽창성 마이크로캡슐은, 발포 시에 응집이 일어나기 어렵고, 발포 성능의 향상에 기여하는 것이 가능해진다.
- [0021] 또한, 이와 같은 열팽창성 마이크로캡슐은, 다입자의 집합체로 했을 때의 유동성도 우수하기 때문에, 예를 들어, 성형 시에 호퍼 등으로부터 안정적으로 투입하는 것이 가능해진다.
- [0022] 상기 온도 70 °C 에서 1 시간 정치시켰을 때의 휘발분의 바람직한 하한은 0.57 중량%, 보다 바람직한 하한은 0.6 중량%, 바람직한 상한은 1.8 중량%, 보다 바람직한 상한은 1.5 중량% 이다.
- [0023] 또한, 본 명세서에 있어서 상기 온도 70 °C 에서 1 시간 정치시켰을 때의 휘발분은, 오븐을 사용하여 온도 70 °C, 습도 20 % 미만에서 1 시간 가열한 후의 중량 변화로부터 측정할 수 있다. 당해 휘발분의 측정에 있어서, 습도가 20 % 미만인 경우, 습도의 차이로 인한 중량 변화의 차이는 무시할 수 있는 정도이다.
- [0024] 본 발명에서는, 열팽창성 마이크로캡슐의 성분을 조정하는 것이나, 열팽창성 마이크로캡슐을 제조할 때의 반응 공정, 세정 공정, 건조 공정을 조정함으로써, 온도 70 °C 에서 1 시간 정치시켰을 때의 휘발분, 후술하는 온도 210 °C 에서 20 분간 정치시켰을 때의 휘발분, 휘발분의 비율, 중량 증가율, 평균 원형도를 제어할 수 있다.
- [0025] 본 발명의 열팽창성 마이크로캡슐은, 온도 210 °C 에서 20 분간 정치시켰을 때의 휘발분이 20 중량% 이상, 30 중량% 이하인 것이 바람직하다. 상기 휘발분이 20 중량% 이상임으로써, 충분한 발포성을 확보할 수 있다. 또, 30 중량% 이하임으로써, 발포 성형체로 했을 때의 높은 외관을 확보할 수 있다.
- [0026] 상기 온도 210 °C 에서 20 분간 정치시켰을 때의 휘발분의 보다 바람직한 하한은 23 중량%, 더욱 바람직한 하한은 25 중량%, 보다 바람직한 상한은 28 중량%, 더욱 바람직한 상한은 27 중량% 이다.
- [0027] 또한, 본 명세서에 있어서 상기 온도 210 °C 에서 20 분간 정치시켰을 때의 휘발분은, 오븐을 사용하여 온도 210 °C, 습도 20 % 미만에서 20 분간 가열한 후의 중량 변화로부터 측정할 수 있다.
- [0028] 본 발명의 열팽창성 마이크로캡슐은, 온도 210 °C 에서 20 분간 정치시켰을 때의 휘발분에 대한 온도 70 °C 에서 1 시간 정치시켰을 때의 휘발분의 비율 ($[\text{온도 } 70 \text{ }^\circ\text{C} \text{ 에서 } 1 \text{ 시간 정치시켰을 때의 휘발분} / \text{온도 } 210 \text{ }^\circ\text{C} \text{ 에서 } 20 \text{ 분간 정치시켰을 때의 휘발분}] \times 100$) 이 8 % 이하인 것이 바람직하다.
- [0029] 상기 비율이 8 % 이하임으로써, 발포 후의 응집을 억제하여, 외관이 양호 (평활) 하며 발포 배율이 높은 발포 성형체를 얻을 수 있다. 보다 바람직한 상한은 7.5 %, 더욱 바람직한 상한은 5 %, 더욱더 바람직한 상한은 3 % 이다. 바람직한 하한에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 0 % 이다.
- [0030] 본 발명의 열팽창성 마이크로캡슐은, 온도 50 °C, 습도 80 % 이상에서 12 시간 정치시켰을 때의 중량 증가율이 60 중량% 이하인 것이 바람직하다. 상기 중량 증가율이 60 중량% 이하임으로써, 발포 성형체로 했을 때의 외관을 향상시킬 수 있다.
- [0031] 상기 중량 증가율의 보다 바람직한 상한은 50 중량%, 더욱 바람직한 상한은 35 중량%, 바람직한 하한은 10 중량%, 보다 바람직한 하한은 20 중량% 이다.
- [0032] 또한, 본 명세서에 있어서 상기 중량 증가율은, 항온 항습기를 사용하여 온도 50 °C, 습도 80 % 이상에서 12 시간 정치시켰을 때의 중량 변화로부터 측정할 수 있다. 당해 중량 증가율의 측정에 있어서, 습도가 80 % 이상인 경우, 습도의 차이로 인한 중량 변화의 차이는 무시할 수 있는 정도이다.
- [0033] 본 발명의 열팽창성 마이크로캡슐은, 최대 발포 온도 (Tmax) 의 바람직한 하한이 180 °C, 바람직한 상한이 225 °C 이다. 상기 범위 내로 함으로써, 내열성이 높아지고, 열팽창성 마이크로캡슐을 함유하는 조성물을 고온

영역에서 성형할 때에, 열팽창성 마이크로캡슐이 파열, 수축되는 것을 방지할 수 있다. 또, 성형 시에 있어서의 열팽창성 마이크로캡슐끼리의 응집을 억제하여, 외관을 양호한 것으로 할 수 있다. 보다 바람직한 하한은 185 °C, 더욱 바람직한 하한은 190 °C, 보다 바람직한 상한은 222 °C, 더욱 바람직한 상한은 220 °C 이다.

[0034] 또한, 본 명세서에 있어서, 최대 발포 온도는, 열팽창성 마이크로캡슐을 상온에서부터 가열하면서 그 직경을 측정했을 때에, 열팽창성 마이크로캡슐의 직경이 최대가 되었을 때 (최대 변위량) 에 있어서의 온도를 의미한다. 또, 변위가 상승하기 시작하는 온도를 발포 개시 온도로 한다.

[0035] 또, 발포 개시 온도 (Ts) 의 바람직한 상한은 170 °C 이다. 170 °C 이하로 함으로써, 발포가 용이해져 원하는 발포 배율을 실현할 수 있다. 보다 바람직한 상한은 165 °C 이고, 바람직한 하한은 145 °C, 보다 바람직한 상한은 165 °C 이다.

[0036] 또한, 본 발명의 열팽창성 마이크로캡슐은, 열기계 분석으로 측정된 최대 변위량 (Dmax) 의 바람직한 하한이 350 μm, 바람직한 상한이 1600 μm, 보다 바람직한 하한이 500 μm, 보다 바람직한 상한이 1500 μm 이다. 상기 범위 내로 함으로써, 발포 배율이 향상되어, 원하는 발포 성능이 얻어진다. 또한, 상기 최대 변위량은, 소정량의 열팽창성 마이크로캡슐을 상온에서부터 가열하면서 그 직경을 측정했을 때에, 소정량 전체의 열팽창성 마이크로캡슐의 직경이 최대가 될 때의 값을 말한다.

[0037] 본 발명의 열팽창성 마이크로캡슐의 평균 입자경 (체적 평균 입자경) 의 바람직한 하한은 10 μm, 바람직한 상한은 45 μm 이다. 상기 범위 내로 함으로써, 얻어지는 성형체의 기포가 적당한 것이 되고, 충분한 발포 배율이 얻어지며, 외관 면에서도 우수한 것으로 할 수 있다. 보다 바람직한 하한은 15 μm, 더욱 바람직한 하한은 20 μm, 보다 바람직한 상한은 35 μm, 더욱 바람직한 상한은 32 μm, 특히 바람직한 상한은 30 μm 이다.

[0038] 또, 본 발명의 열팽창성 마이크로캡슐의 체적 평균 입자경의 CV 값은, 35 % 이하인 것이 바람직하고, 통상 10 % 이상이고, 바람직하게는 15 % 이상이다.

[0039] 또한, 상기 평균 입자경 (체적 평균 입자경) 및 CV 값은, 입도 분포 직경 측정기 등을 사용함으로써 측정할 수 있다.

[0040] 본 발명의 열팽창성 마이크로캡슐의 평균 원형도의 바람직한 하한은 0.910, 바람직한 상한은 0.980 이다. 상기 범위 내로 함으로써, 성형 시의 외관을 함몰 없이 평활하게 할 수 있다. 보다 바람직한 하한은 0.920, 보다 바람직한 상한은 0.970 이다.

[0041] 상기 평균 원형도는, 예를 들어, Mastersizer 3000 (Malvern Panalytical 사 제조) 의 습식 측정 시의 화상에 의해 원형도를 측정하고, 평균 원형도를 산출한 것이다. 또한, 상기 원형도는, 열팽창성 마이크로캡슐의 화상으로부터 산출된 면적을 열팽창성 마이크로캡슐의 화상의 외접원의 면적으로 나눈 수치 (열팽창성 마이크로캡슐의 화상 면적/열팽창성 마이크로캡슐의 화상의 외접원의 면적) 를 나타낸다.

[0042] 또, CALPAS (일본 레이저 회사) 의 건식 측정의 화상에 의해 원형도를 측정하고 평균 원형도를 산출해도 된다.

[0043] 본 발명의 열팽창성 마이크로캡슐을 구성하는 셀은, 카르보닐기 함유 모노머를 함유하는 모노머 조성물을 중합시켜 이루어지는 중합체, 및 이산화규소를 포함하는 것이다.

[0044] 상기 셀은, 이산화규소를 포함한다.

[0045] 상기 이산화규소는, 상기 셀의 표면에 부착되어 있어도 되고, 셀 내에 혼재되어 있어도 된다. 또한, 상기 이산화규소에는, 이산화규소의 수화물도 포함된다.

[0046] 상기 이산화규소로서는, 실리카 미립자에 포함되는 것이나 콜로이달 실리카에 포함되는 것 등을 들 수 있다.

[0047] 상기 콜로이달 실리카는, 이산화규소 또는 이산화규소의 수화물의 콜로이드이다.

[0048] 상기 이산화규소를 함유하는 콜로이달 실리카로서는, 평균 입자경이 10 ~ 300 nm 인 것이 바람직하다.

[0049] 본 발명의 열팽창성 마이크로캡슐에 있어서의, 상기 이산화규소의 함유량의 바람직한 하한은 1 중량%, 바람직한 상한은 5 중량% 이다. 상기 이산화규소의 함유량을 1 중량% 이상으로 함으로써, 열팽창성 마이크로캡슐의 평균 입자경을 안정적으로 유지할 수 있고, 상기 이산화규소의 함유량을 5 중량% 이하로 함으로써, 발포 성능이 우수한 열팽창성 마이크로캡슐을 얻을 수 있게 된다. 상기 이산화규소의 함유량의 보다 바람직한 하한은 1.5 중량%, 보다 바람직한 상한은 3 중량%, 더욱 바람직한 하한은 1.7 중량%, 더욱 바람직한 상한은 2.8 중량% 이다.

- [0050] 상기 셀은, 카르보닐기 함유 모노머를 함유하는 모노머 조성물을 중합시켜 이루어지는 중합체, 그리고 이산화규소를 포함한다.
- [0051] 상기 카르보닐기 함유 모노머로서는, 상기 탄소수가 3 ~ 8 인 라디칼 중합성 불포화 카르복실산 모노머, 탄소수가 3 ~ 8 인 라디칼 중합성 불포화 카르복실산에스테르 모노머, 다관능성 카르복실산에스테르 모노머 등을 들 수 있다.
- [0052] 상기 탄소수가 3 ~ 8 인 라디칼 중합성 불포화 카르복실산 모노머로서는, 예를 들어, 이온 가교시키기 위한 유리(遊離) 카르복실기를 분자당 1 개 갖는 것을 사용할 수 있다.
- [0053] 구체적으로는 예를 들어, 불포화 카르복실산이나 그 무수물을 들 수 있고, 이것들은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0054] 상기 불포화 카르복실산으로는, 아크릴산, 메타크릴산, 에타크릴산, 크로톤산, 신남산 등의 불포화 모노카르복실산, 말레산, 이타콘산, 푸마르산, 시트라콘산, 클로로말레산 등의 불포화 디카르복실산을 들 수 있다.
- [0055] 이것들 중에서는, 특히 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 무수 말레산, 이타콘산이 바람직하다.
- [0056] 상기 모노머 조성물 중에 있어서의, 상기 탄소수 3 ~ 8 의 라디칼 중합성 불포화 카르복실산 모노머의 함유량의 바람직한 하한은 5 중량%, 바람직한 상한은 50 중량% 이다. 5 중량% 이상으로 함으로써, 최대 발포온도를 높일 수 있고, 50 중량% 이하로 함으로써, 발포 배율을 향상시키는 것이 가능해진다. 바람직한 하한은 10 중량%, 바람직한 상한은 30 중량% 이다.
- [0057] 상기 탄소수가 3 ~ 8 인 라디칼 중합성 불포화 카르복실산에스테르 모노머로서는, 예를 들어, (메트)아크릴산에스테르가 바람직하고, 특히, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산 n-부틸 등의 메타크릴산알킬에스테르류가 바람직하다. 또, 메타크릴산시클로헥실, 메타크릴산벤질, 메타크릴산이소보르닐 등의 지환·방향고리·복소고리 함유 메타크릴산에스테르류가 바람직하다.
- [0058] 상기 모노머 조성물 중에 있어서의, 상기 탄소수가 3 ~ 8 인 라디칼 중합성 불포화 카르복실산에스테르 모노머의 함유량의 바람직한 하한은 0.01 중량%, 바람직한 상한은 35 중량% 이다. 상기 탄소수가 3 ~ 8 인 라디칼 중합성 불포화 카르복실산에스테르 모노머의 함유량을 0.01 중량% 이상으로 함으로써, 열팽창성 마이크로캡슐을 사용한 조성물의 분산성을 향상시킬 수 있고, 35 중량% 이하로 함으로써, 셀벽의 가스 배리어성을 향상시키고, 열팽창성을 개선하는 것이 가능해진다. 상기 탄소수가 3 ~ 8 인 라디칼 중합성 불포화 카르복실산에스테르 모노머의 함유량의 보다 바람직한 하한은 0.05 중량%, 보다 바람직한 상한은 30 중량% 이다.
- [0059] 상기 다관능성 카르복실산에스테르 모노머란, 라디칼 중합성 이중 결합을 2 개 이상 갖는 카르복실산에스테르 모노머를 말하며, 상기 탄소수가 3 ~ 8 인 라디칼 중합성 불포화 카르복실산에스테르 모노머와는 상이한 것이다.
- [0060] 상기 다관능성 카르복실산에스테르 모노머는, 가교제로서의 역할을 갖는다. 상기 다관능성 카르복실산에스테르 모노머를 함유함으로써, 셀의 강도를 강화할 수 있고, 열팽창 시에 셀벽이 파포(破泡) 되기 어려워진다.
- [0061] 상기 다관능성 카르복실산에스테르 모노머로서는, 구체적으로는 예를 들어, 디(메트)아크릴레이트, 3 관능 이상의 (메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0062] 상기 디(메트)아크릴레이트로서는, 예를 들어, 에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 프로필렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 또, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 1,9-노난디올 디(메트)아크릴레이트, 글리세린 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 디(메트)아크릴레이트, 디메틸올-트리시클로데칸 디(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 또한, 중량 평균 분자량이 200 ~ 600 인 폴리에틸렌글리콜의 디(메트)아크릴레이트를 사용해도 된다.
- [0063] 상기 3 관능의 (메트)아크릴레이트로서는, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 트리알릴포르말 트리(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 또, 상기 4 관능 이상의 (메트)아크릴레이트로서는, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0064] 이것들 중에서는, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트 등의 3 관능성의 것이나, 폴리에틸렌글리콜 등의 2

관능성의 (메트)아크릴레이트가, 아크릴로니트릴을 주체로 한 셀에는 비교적 균일하게 가교가 실시된다.

- [0065] 상기 모노머 조성물 중에 있어서의, 상기 다관능성 카르복실산에스테르 모노머의 함유량의 바람직한 하한은 0.1 중량%, 바람직한 상한은 1.0 중량% 이다. 상기 다관능성 카르복실산에스테르 모노머의 함유량을 0.1 중량% 이상으로 함으로써, 가교제로서의 효과를 충분히 발휘할 수 있고, 상기 다관능성 카르복실산에스테르 모노머의 함유량을 1.0 중량% 이하로 함으로써, 열팽창성 마이크로캡슐의 발포 배율을 향상시키는 것이 가능해진다. 상기 다관능성 카르복실산에스테르 모노머의 함유량의 보다 바람직한 하한은 0.15 중량%, 보다 바람직한 상한은 0.9 중량% 이다.
- [0066] 상기 모노머 조성물은, 상기 카르보닐기 함유 모노머 이외에, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 니트릴계 모노머를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0067] 상기 니트릴계 모노머를 첨가함으로써, 셀의 가스 배리어성을 향상시킬 수 있다.
- [0068] 또, 상기 카르보닐기 함유 모노머, 니트릴계 모노머 이외에도, 염화비닐리덴, 디비닐벤젠, 아세트산비닐, 스티렌계 모노머 등을 함유해도 된다.
- [0069] 상기 모노머 조성물 중의 니트릴계 모노머의 함유량의 바람직한 하한은 40 중량%, 바람직한 상한은 90 중량% 이다. 40 중량% 이상으로 함으로써, 셀의 가스 배리어성을 높이고 발포 배율을 향상시킬 수 있다. 90 중량% 이하로 함으로써, 내열성을 향상시키거나, 황변을 방지하거나 할 수 있다. 보다 바람직한 하한은 50 중량%, 보다 바람직한 상한은 80 중량% 이다.
- [0070] 특히, 내열성, 발포 배율, 경량성, 경도, 내마모성의 관점에서, 상기 모노머 조성물은, 니트릴계 모노머 40 ~ 90 중량% 와 카르보닐기 함유 모노머 10 ~ 60 중량% 를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0071] 상기 모노머 조성물 중에는, 상기 모노머를 중합시키기 위해, 중합 개시제를 함유시킨다.
- [0072] 상기 중합 개시제로서는, 예를 들어, 과산화디알킬, 과산화디아실, 퍼옥시에스테르, 퍼옥시디카보네이트, 아조 화합물 등이 바람직하게 사용된다.
- [0073] 구체적으로는, 예를 들어, 메틸에틸퍼옥사이드, 디-t-부틸퍼옥사이드, 디쿠밀퍼옥사이드 등의 과산화디알킬 ; 이소부틸퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드, 2,4-디클로로벤조일퍼옥사이드, 3,5,5-트리메틸헥사노일퍼옥사이드 등의 과산화디아실 등을 들 수 있다.
- [0074] 또, t-부틸퍼옥시피발레이트, t-헥실퍼옥시피발레이트, t-부틸퍼옥시네오데카노에이트, t-헥실퍼옥시네오데카노에이트, 1-시클로헥실-1-메틸에틸퍼옥시네오데카노에이트, 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시네오데카노에이트 등을 들 수 있다.
- [0075] 또, 쿠밀퍼옥시네오데카노에이트, (α, α-비스-네오데카노일퍼옥시)디소프로필벤젠 등의 퍼옥시에스테르 ; 비스(4-t-부틸시클로헥실)퍼옥시디카보네이트, 디-n-프로필-옥시디카보네이트, 디소프로필퍼옥시디카보네이트 등을 들 수 있다.
- [0076] 또한, 디(2-에틸에틸퍼옥시)디카보네이트, 디메톡시부틸퍼옥시디카보네이트, 디(3-메틸-3-메톡시부틸퍼옥시)디카보네이트 등의 퍼옥시디카보네이트 등을 들 수 있다.
- [0077] 게다가, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 1,1'-아조비스(1-시클로헥산카르보니트릴) 등의 아조 화합물 등을 들 수 있다.
- [0078] 상기 셀을 구성하는 중합체의 중량 평균 분자량의 바람직한 하한은 10 만, 바람직한 상한은 200 만이다. 10 만 이상이면, 셀의 강도의 저하를 억제할 수 있고, 200 만 이하이면, 셀의 강도가 과도한 상승을 억제하고, 발포 배율의 저하를 억제할 수 있다.
- [0079] 상기 셀은, 추가로 필요에 따라, 안정제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 대전 방지제, 난연제, 실란 커플링제, 색제 등을 함유하고 있어도 된다.
- [0080] 본 발명의 열팽창성 마이크로캡슐은, 상기 셀에 코어제로서 휘발성 팽창제가 내포되어 있다.
- [0081] 상기 휘발성 팽창제는, 셀을 구성하는 폴리머의 연화점 이하의 온도에서 가스상이 되는 물질이며, 저비점 유기 용제가 바람직하다.
- [0082] 상기 휘발성 팽창제로서는, 예를 들어, 에탄, 에틸렌, 프로판, 프로펜, n-부탄, 이소부탄, 부텐, 이소부텐, n-

펜탄, 이소펜탄, 네오펜탄, n-헥산, 헵탄, 석유 에테르, 이소옥탄, 옥탄, 데칸, 이소도데칸, 도데칸, 헥산데칸 등의 저분자량 탄화수소 등을 들 수 있다.

- [0083] 또, CCl_3F , CCl_2F_2 , $CClF_3$, $CClF_2-CClF_2$ 등의 클로로플루오로카본 ; 테트라메틸실란, 트리메틸에틸실란, 트리메틸 이소프로필실란, 트리메틸-n-프로필실란 등의 테트라알킬실란 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 이소부탄, n-부탄, n-펜탄, 이소펜탄, n-헥산, 이소옥탄, 이소도데칸, 및 이것들의 혼합물이 바람직하다. 이들 휘발성 팽창제는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0084] 또, 휘발성 팽창제로서, 가열에 의해 열 분해되어 가스상이 되는 열분해형 화합물을 사용해도 된다.
- [0085] 본 발명의 열팽창성 마이크로캡슐에서는, 상기 서술한 휘발성 팽창제 중에서도, 탄소수가 5 이하인 저비점 탄화수소를 사용하는 것이 바람직하다. 이와 같은 탄화수소를 사용함으로써, 발포 배율이 높아, 신속하게 발포를 개시하는 열팽창성 마이크로캡슐로 할 수 있다.
- [0086] 또, 휘발성 팽창제로서, 가열에 의해 열 분해되어 가스상이 되는 열분해형 화합물을 사용하는 것으로 해도 된다.
- [0087] 본 발명의 열팽창성 마이크로캡슐을 제조하는 방법으로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 수성 매체를 조제하는 공정, 모노머 조성물과 휘발성 팽창제를 함유하는 유성 혼합액을 수성 매체 중에 분산시키는 공정, 및 상기 모노머를 중합시키는 공정을 실시함으로써 제조할 수 있다.
- [0088] 상기 모노머 조성물로는, 예를 들어, 상기 서술한 니트릴계 모노머 40 ~ 90 중량% 와 카르보닐기 함유 모노머 10 ~ 60 중량% 를 함유하는 것을 사용할 수 있다.
- [0089] 본 발명의 열팽창성 마이크로캡슐을 제조하는 경우, 최초로 수성 매체를 조제하는 공정을 실시한다. 구체적으로는 예를 들어, 중합 반응 용기에, 물과 이산화규소를 함유하는 분산 안정제, 필요에 따라 보조 안정제를 첨가함으로써, 이산화규소를 함유하는 수성 분산 매체를 조제한다. 또, 필요에 따라, 아질산알칼리 금속염, 염화제1주석, 염화제2주석, 중크롬산칼륨 등을 첨가해도 된다.
- [0090] 상기 이산화규소를 함유하는 분산 안정제로서는, 콜로이드 실리카를 들 수 있다.
- [0091] 상기 콜로이드 실리카로서는, 콜로이드 용액 (수분산액) 의 pH 가 7 을 초과하는 알칼리성 콜로이드 실리카를 사용해도 되고, pH 가 7 미만인 산성 콜로이드 실리카를 사용해도 된다. 그 중에서도, 알칼리성 콜로이드 실리카가 보다 바람직하다.
- [0092] 또, 상기 콜로이드 실리카로서는, 고형분으로서의 이산화규소를 10 ~ 50 중량% 함유하고, 단 (單) 분산인 것이 바람직하다.
- [0093] 상기 이산화규소 이외의 분산 안정제로서는, 예를 들어, 인산칼슘, 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 수산화제2철, 황산바륨, 황산칼슘, 황산나트륨, 옥살산칼슘, 탄산칼슘, 탄산바륨, 탄산마그네슘 등을 들 수 있다.
- [0094] 상기 이산화규소를 함유하는 분산 안정제의 첨가량은, 열팽창성 마이크로캡슐의 입자경에 따라 적절히 결정되지만, 유성 혼합액 (유상) 100 중량부에 대하여 바람직한 하한이 2.5 중량부, 바람직한 상한이 7 중량부이다. 더욱 바람직한 하한은 3 중량부, 더욱 바람직한 상한은 5 중량부이다. 또한, 상기 유상의 양은, 모노머와 휘발성 팽창제의 합계량을 의미한다.
- [0095] 상기 보조 안정제로서는, 예를 들어, 디에탄올아민과 지방족 디카르복실산의 축합 생성물, 우레아와 포름알데히드의 축합 생성물 등을 들 수 있다. 또, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리에틸렌이민, 테트라메틸암모늄하이드록시드, 젤라틴, 메틸셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 디옥틸술포숙시네이트, 소르비탄에스테르, 각종 유화제 등을 들 수 있다.
- [0096] 또, 상기 분산 안정제와 보조 안정제의 조합으로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 콜로이드 실리카와 축합 생성물의 조합, 콜로이드 실리카와 수용성 질소 함유 화합물의 조합 등을 들 수 있다. 이것들 중에서는, 콜로이드 실리카와 축합 생성물의 조합이 바람직하다.
- [0097] 또한, 상기 축합 생성물로는, 디에탄올아민과 지방족 디카르복실산의 축합 생성물이 바람직하고, 특히 디에탄올아민과 아디프산의 축합물이나 디에탄올아민과 이타콘산의 축합 생성물이 바람직하다.
- [0098] 상기 수용성 질소 함유 화합물로는, 예를 들어, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌이민, 폴리옥시에틸렌알킬아민, 폴리디메틸아미노에틸메타크릴레이트나 폴리디메틸아미노에틸아크릴레이트로 대표되는 폴리디알킬아미노알킬(메

트)아크릴레이트를 들 수 있다. 또, 폴리디메틸아미노프로필아크릴아미드나 폴리디메틸아미노프로필메타크릴아미드로 대표되는 폴리디알킬아미노알킬(메트)아크릴아미드, 폴리아크릴아미드, 폴리 카티온성 아크릴아미드, 폴리아민술폰, 폴리알릴아민 등을 들 수 있다. 이것들 중에서는, 폴리비닐피롤리돈이 바람직하게 사용된다.

- [0099] 상기 촉합 생성물 또는 수용성 질소 함유 화합물의 양에 대해서는, 열팽창성 마이크로캡슐의 입자경에 따라 적절히 결정되지만, 유성 혼합액 100 중량부에 대하여 바람직한 하한이 0.05 중량부, 바람직한 상한이 0.2 중량부이다.
- [0100] 상기 분산 안정제 및 보조 안정제에 더하여, 추가로 염화나트륨, 황산나트륨 등의 무기염을 첨가해도 된다. 무기염을 첨가함으로써, 보다 균일한 입자 형상을 갖는 열팽창성 마이크로캡슐을 얻을 수 있다. 상기 무기염의 첨가량은, 통상적으로 모노머 100 중량부에 대하여 0 ~ 100 중량부가 바람직하다.
- [0101] 상기 분산 안정제를 함유하는 수성 분산 매체는, 분산 안정제나 보조 안정제를 탈이온수에 배합하여 조제되고, 이 때의 수상의 pH 는, 사용하는 분산 안정제나 보조 안정제의 종류에 따라 적절히 결정된다. 예를 들어, 분산 안정제로서 이산화규소를 사용하는 경우에는, 산성 매체에서 중합이 행해지고, 수성 매체를 산성으로 하기 위해서는, 필요에 따라 염산 등의 산을 첨가하여 계의 pH 가 3 ~ 4 로 조제된다. 한편, 수산화마그네슘 또는 인산칼슘을 사용하는 경우에는, 알칼리성 매체 중에서 중합시킨다.
- [0102] 이어서, 열팽창성 마이크로캡슐을 제조하는 방법에서는, 모노머 조성물과 휘발성 팽창제를 함유하는 유성 혼합액을 수성 매체 중에 분산시키는 공정을 실시한다.
- [0103] 구체적으로는, 예를 들어, 상기 서술한 니트릴계 모노머 40 ~ 90 중량% 와, 카르보닐기 함유 모노머 10 ~ 60 중량% 를 함유하는 모노머 조성물과, 휘발성 팽창제를 함유하는 유성 혼합액을 수성 매체 중에 분산시키는 공정을 실시한다. 이 공정에서는, 모노머 조성물 및 휘발성 팽창제를 별도로 수성 분산 매체에 첨가하여, 수성 분산 매체 중에서 유성 혼합액을 조제해도 되지만, 통상적으로는 미리 양자를 혼합하여 유성 혼합액으로 하고 나서, 수성 분산 매체에 첨가한다. 이 때, 유성 혼합액과 수성 분산 매체를 미리 별도의 용기에서 조제해 두고, 별도의 용기에서 교반하면서 혼합함으로써 유성 혼합액을 수성 분산 매체에 분산시킨 후 (1 차 분산액), 중합 반응 용기에 첨가해도 된다.
- [0104] 또한, 상기 모노머를 중합시키기 위해서, 중합 개시제가 사용되지만, 상기 중합 개시제는, 미리 상기 유성 혼합액에 첨가해도 되고, 수성 분산 매체와 유성 혼합액을 중합 반응 용기 내에서 교반 혼합한 후에 첨가해도 된다.
- [0105] 상기 모노머 조성물과 휘발성 팽창제를 함유하는 유성 혼합액을 수성 매체 중에 분산시키는 공정으로는, 후퇴 날개 등의 교반 날개나 회분식 고속 회전 고전단형 분산기 (예를 들어 일본 공개특허공보 평7-96167호) 및 연속식 고속 회전 고전단형 분산기 (예를 들어 일본 공개특허공보 2000-191817호) 등에 의해 교반하는 방법을 들 수 있다. 또, 라인 믹서나 정적 관내 혼합기 (스태틱 믹서) 등의 관내형 분산 장치를 통과시키는 방법 등을 들 수 있다.
- [0106] 본 발명에서는, 상기 모노머 조성물과 휘발성 팽창제를 함유하는 유성 혼합액을 수성 매체 중에 분산시키는 공정에 있어서, 정적 관내 혼합기를 사용하여 분산시키는 것이 바람직하다. 상기 정적 관내 혼합기를 사용함으로써, 조내가 아니라 관내에서의 혼합, 및 교반 날개를 사용하지 않는 정적인 혼합이 가능해지기 때문에, 본 발명의 열팽창성 마이크로캡슐을 바람직하게 제작할 수 있다. 또, 그 때에, 유성 혼합액과 수성 분산 매체를 미리 별도의 용기에서 1 차 분산액 조제해 두고, 가압된 상태에서 정적 관내 혼합기에 투입하는 것이 바람직하다.
- [0107] 또한, 상기 정적 관내 혼합기 (스태틱 믹서) 는, 양 단이 개구된 통형상체 내에, 다수의 구멍이 형성된 복수 장의 관상 엘리먼트가 장착되어 있다. 또, 적어도 일부의 이웃하는 복수 장의 관상 엘리먼트의 사이에서 이웃하는 관상 엘리먼트의 구멍의 중심이 서로 맞지 않지만 적어도 서로의 개구의 일부는 대향하도록 복수 장 중첩되어 있는 구조로 되어 있다.
- [0108] 이와 같은 공정을 실시함으로써, 본 발명의 열팽창성 마이크로캡슐을 바람직하게 제조할 수 있다. 또, 상기 가압은, 1 ~ 6 MPa 로 실시하는 것이 바람직하다.
- [0109] 또, 유량에 의해 엘리먼트에 존재하는 구멍의 개수를 설정하는 것이 바람직하다.
- [0110] 또한, 상기 가압은, 구멍 직경과 유속에 따라 설정할 수 있다. 상기 구멍 직경은 1 ~ 3 mm 인 것이 바람직하다. 유속에 대해서는 100 ~ 500 L/min가 바람직하다. 구체적으로는, 구멍 직경 2 mm, 유속 200

L/min 등의 조합이 바람직하다.

- [0111] 본 발명의 열팽창성 마이크로캡슐은, 상기 서술한 공정을 거쳐 얻어진 분산액을, 가열함으로써 모노머를 중합시키는 공정, 및 세정하는 공정을 실시함으로써 제조할 수 있다. 이와 같은 방법에 의해 제조된 열팽창성 마이크로캡슐은, 최대 발포 온도가 높고, 내열성이 우수하고, 고온 영역에서의 성형 시에 있어서도 파열, 수축되는 일이 없다.
- [0112] 본 발명의 열팽창성 마이크로캡슐의 제조 방법에서는, 세정 공정을 실시한다.
- [0113] 상기 세정 공정으로는, 예를 들어, 침지 세정, 유수 세정, 샤워 세정 방법 등을 들 수 있고, 나아가서는 이것들과 초음파나 요동을 합친 세정 방법 등을 적용할 수 있다.
- [0114] 또, 상기 세정 공정은, 탈수 공정과 병용하며 실시함으로써 생산 효율을 향상시키는 것이 가능해진다. 구체적으로는 이하의 방법을 들 수 있다.
- [0115] 압착 탈수기에서 공급된 슬러리를 웨트 케이크로 한 후에 소정량의 세정수 (이온 교환수가 바람직함) 를 탈수기 내에 공급하고 재차 압착한다. 재차 세정수를 공급하여 압착한다. 이 공정을 수 회 반복한다. 여기서 탈수기에 공급하는 슬러리량과 세정수의 양이나 비율 및 세정 횟수가 염화나트륨, 황산나트륨 등의 무기염을 제거하는 데에 중요해진다.
- [0116] 이 공정을 거침으로써, 무기염을 제거하는 것이 가능해져, 반도체 용도나 자동차 부재 용도 (성형 용도) 에 있어서의 설비의 부식을 방지할 수 있다.
- [0117] 상기 세정 공정에 있어서의 세정수 양 [체적] 은, 중합 슬러리에 대하여 2.5 ~ 5 배량으로 하는 것이 바람직하다.
- [0118] 본 발명의 열팽창성 마이크로캡슐의 제조 방법에서는, 이어서 건조 공정을 실시한다.
- [0119] 상기 건조 공정에서는, 액체 성분을 휘발시키는 목적 외에, 셀의 이산화규소 함유량을 조정할 수 있다.
- [0120] 상기 건조 공정으로는, 자연 건조, 열풍 건조 (유동층 건조), 진공 건조 등의 방법을 사용할 수 있다.
- [0121] 상기 건조 온도는, 30 ℃ 이상이 바람직하고, 32 ℃ 이상이 보다 바람직하고, 35 ℃ 이상이 더욱 바람직하고, 70 ℃ 이하가 바람직하고, 68 ℃ 이하가 보다 바람직하고, 65 ℃ 이하가 더욱 바람직하다.
- [0122] 또, 상기 건조 공정에 있어서의 건조 시간 (총 건조 시간) 은, 12 시간 이상이 바람직하고, 13 시간 이상이 보다 바람직하고, 14 시간 이상이 보다 바람직하고, 20 시간 이하가 바람직하고, 18 시간 이하가 보다 바람직하다.
- [0123] 상기 건조 공정은, 일정 온도에서 건조시켜도 되고, 단계적으로 건조 온도를 변화시켜 실시해도 된다.
- [0124] 또, 단계적으로 건조 온도를 변화시키는 경우, 복수 회로 나누어도 된다.
- [0125] 그 때의 건조 공정의 횟수는, 2 ~ 4 회로 하는 것이 바람직하고, 3 회 건조를 실시하는 것이 보다 바람직하다 (제 1 건조 공정 ~ 제 3 건조 공정). 이 경우, 제 1 건조 공정은 평균 건조 온도를 40 ℃ 이하, 제 2 건조 공정은 평균 건조 온도를 40 ℃ 초과, 50 ℃ 이하, 제 3 건조 공정은 평균 건조 온도를 50 ℃ 초과로 하는 것이 바람직하다.
- [0126] 상기 건조 방법으로는, 특히 진공 건조를 사용하는 것이 바람직하다. 그 경우에는, 가열 진공 진동 건조기 등을 사용하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0127] 또, 상기 진공 건조에 있어서의 진공값의 범위로서는, -0.065 ~ -0.100 MPa 인 것이 바람직하고, -0.070 ~ -0.095 MPa 인 것이 보다 바람직하고, -0.075 ~ -0.090 MPa 인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 상기 진공값은 진공 마노미터나 진공계에 의해 측정할 수 있다.
- [0128] 본 발명의 열팽창성 마이크로캡슐에, 열가소성 수지 등의 매트릭스 수지를 첨가한 발포성 수지 조성물, 또는 열팽창성 마이크로캡슐과 열가소성 수지 등의 베이스 레진을 혼합함으로써 마스터 배치 펠릿이 얻어진다.
- [0129] 또, 상기 마스터 배치 펠릿에 열가소성 수지 등의 매트릭스 수지를 첨가한 발포성 수지 조성물을 첨가하고, 사출 성형 등의 성형 방법을 사용하여 성형한 후, 성형 시의 가열에 의해 상기 열팽창성 마이크로캡슐을 발포시킴으로써, 발포를 제조할 수 있다.

- [0130] 본 발명의 발포성 수지 조성물은, 매트릭스 수지 100 중량부에 대하여 열팽창성 마이크로캡슐을 0.1 ~ 10 중량부 함유하는 것이 바람직하다.
- [0131] 또, 상기 발포성 수지 조성물은, 화학 발포제를 함유하고 있어도 된다.
- [0132] 상기 화학 발포제로서는, 상온에서 분말상인 것이면 특별히 한정되지 않고, 종래부터 화학 발포제로서 범용되고 있는 것을 사용할 수 있다.
- [0133] 상기 화학 발포제는, 유기계 발포제와 무기계 발포제로 분류되고, 각각 추가로 열분해형과 반응형으로 분류된다.
- [0134] 유기계의 열분해형 발포제로서는, ADCA (아조디카본아미드), DPT (N,N'-디니트로펜타메틸렌테트라민), OBSH (4,4'-옥시비스벤젠술폰닐히드라지드) 등이 자주 사용된다.
- [0135] 무기계의 열분해형 발포제로서는, 탄산수소염, 탄산염, 탄산수소염과 유기산염의 조합 등이 있다. 상기 화학 발포제로서는, 열분해형 화학 발포제를 사용하는 것이 바람직하다. 또, 열분해형 화학 발포제의 성능을 결정하는 것은, 분해 온도, 가스 발생량, 입자경이다.
- [0136] 상기 화학 발포제의 분해 온도는 180 ~ 200 °C 인 것이 바람직하다.
- [0137] 상기 분해 온도는, 필요에 따라 우레아계나 아연계의 발포 보조제 등을 조합하여 사용함으로써 조정할 수 있다.
- [0138] 상기 화학 발포제의 가스 발생량은, 220 ~ 240 ml/g 인 것이 바람직하다. 또한, 상기 가스 발생량이란, 화학 발포제가 분해될 때에 발생하는 가스의 체적이다. 이 가스가 기포 내의 가스가 되기 때문에, 발포 배율에 영향을 미친다.
- [0139] 또한, 상기 화학 발포제와 시트르산염이나 산화아연과 병용함으로써 기포 직경을 작게 하는 것이 가능하다.
- [0140] 상기 화학 발포제는 통상적으로는 분말이고, 입자경이 작을수록 단위 중량당의 입자수가 많아진다. 입자수가 많을수록 발생 기포수가 많아지는 경향이 있다.
- [0141] 상기 화학 발포제의 평균 입자경 (메디안 직경) 의 바람직한 하한은 4 μm, 바람직한 상한은 20 μm 이다. 상기 범위 내로 함으로써, 얻어지는 성형체의 기포가 적당한 것이 되고, 충분한 발포 배율이 얻어지며, 외관 면에서도 우수한 것으로 할 수 있다. 보다 바람직한 하한은 5 μm, 보다 바람직한 상한은 10 μm 이다.
- [0142] 상기 발포 성형체의 성형 방법으로는, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어, 혼련 성형, 캘린더 성형, 압출 성형, 사출 성형 등을 들 수 있다. 사출 성형의 경우, 공법은 특별히 한정되지 않고, 금형에 수지 재료를 일부 넣고 발포시키는 쇼트 쇼트법이나 금형에 수지 재료를 풀 충전시킨 후에 금형을 발포시키고자 하는 곳까지 개방하는 코어백법 등을 들 수 있다.

발명의 효과

- [0143] 본 발명에 따르면, 발포 배율이 높고, 경량이며 외관이 우수한 성형체를 제조할 수 있는 열팽창성 마이크로캡슐, 및 그 열팽창성 마이크로캡슐을 사용한 발포용 수지 조성물 및 발포제를 제작할 수 있다. 또, 본 발명의 열팽창성 마이크로캡슐은, 자동차 부재, 도료, 점착제 및 잉크에 바람직하게 사용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0144] 이하에 실시예를 게재하여 본 발명의 양태를 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에만 한정되지 않는다.
- [0145] (실시예 1)
- [0146] (열팽창성 마이크로캡슐의 제작)
- [0147] 고형분 20 중량% 의 콜로이드 실리카 330 중량부 (평균 입자경 20 nm), 폴리비닐피롤리돈 12 중량부, 염화나트륨 1096 중량부, 아질산나트륨 0.85 중량부를 이온 교환수 3300 중량부에 첨가하여 혼합한 후, 수계 분산 매체를 조제하였다. 또한, 콜로이드 실리카 (수분산액) 로서는, 알칼리성 콜로이드 실리카를 사용하였다.
- [0148] 아크릴로니트릴 390 중량부 (28 중량%), 메타크릴로니트릴 585 중량부 (42 중량%), 메타크릴산 420 중량부 (29.9 중량%), 메타크릴산메틸 1.4 중량부 (0.1 중량%) 를 혼합하여 균일 용액의 모노머 조성물 (괄호 내는

모노머 조성물 전체에 대한 중량%) 로 하였다. 이것에 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 11.1 중량부, 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴) 8.3 중량부, n 펜탄 440 중량부를 첨가하고 탱크 1 의 안에 주입하여 혼합하였다.

- [0149] 이어서, 수계 분산 매체를 탱크 2 의 안에 주입하고, 탱크 1 의 유성 혼합물을 탱크 2 에 투입, 혼합하여 1 차 분산액을 얻었다. 이 때, 1 차 분산액의 pH 는 3.5 ~ 4.0 이 된다. 얻어진 1 차 분산액을 정적 관내 혼합기 (스태틱 믹서, 주식회사 후지킨사 제조, 분산군) 를 사용하여, 유속이 200 L/min, 압력 1.5 MPa 로 통과시켰다. 통과한 액은 오토클레이브 안에 주입하였다.
- [0150] 또한, 사용한 엘리먼트식 정지형 분산기는, 관상 엘리먼트가 두께 5 mm, 유효 직경 15 mm, 관상 엘리먼트의 구멍 직경 2 mm 이며 막자상의 형상을 하고 있고, 이웃하는 상이한 종류의 관상 엘리먼트의 사이에서 적어도 일부가 대향할 수 있는 구멍수가 78 개인 것을 사용하였다. 그리고, 제 1 엘리먼트와 제 2 엘리먼트의 조합으로 구성되는 유닛의 수는 10 세트로 각 관상 엘리먼트의 구멍을 통과하는 유체가 되도록 세팅하였다.
- [0151] 그 후, 질소 치환하고, 반응 온도 60 °C 에서 15 시간 반응시켰다. 반응 압력은 0.5 MPa, 교반은 200 rpm 으로 실시하였다.
- [0152] 그 후, 얻어진 중합 슬러리 8000 L 를 압착 탈수 장치 (이시가키사 제조, 필터 프레스) 에 분할하여 공급하고, 탈수한 후에 세정수의 소정량을 탈수기에 공급하고, 세정 공정을 실시하여, 건조전 열팽창성 마이크로캡슐을 얻었다. 또한, 세정 공정은, 중합 슬러리 300 L 에 대하여 1000 L 의 세정수를 사용하여 세정을 실시하였다.
- [0153] 얻어진 건조전 열팽창성 마이크로캡슐에 대해서, 가열 진공 건조기 (츄오 화학기사 제조, VU 형) 를 사용하여 진공 건조 (총 건조 시간 : 12.5 시간, 진공값 : -0.085 MPa) 를 실시함으로써, 열팽창성 마이크로캡슐을 얻었다.
- [0154] 진공 건조에 대해서, 구체적으로는 설정 온도 45, 50, 55 °C 에서 5.5 시간 건조 (제 1 건조 공정) 를 실시하고, (모두 10 °C/hr 로 승온) 그 후, 설정 온도 60, 65 °C 에서 1.5 시간 건조 (제 2 건조 공정) 를 실시하였다. (모두 10 °C/hr 로 승온) 이어서, 5 °C/hr 로 승온시킨 후, 설정 온도 70 °C, 건조 온도 (초기) 43 °C, 건조 온도 (종료 시) 60 °C 에서 5.5 시간 건조 (제 3 건조 공정) 를 실시하였다. 또한, 설정 온도란 건조기의 재킷 설정 온도, 건조 시간이란 실제의 건조 시간을 말한다. 각 설정 온도에서의 건조 온도, 시간을 표 2 및 표 3 에 나타낸다.
- [0155] (발포체 전구체의 제조)
- [0156] 표 1 에 나타내는 배합으로 헨셀 믹서 (120 °C 에서 드라이 업) 를 사용하며 혼합을 실시하여, 발포성 수지 조성물을 얻었다.
- [0157] 얻어진 발포성 수지 조성물 300 g 을 8 인치의 래버러토리 롤기로 3 분간 가열 혼련하였다. 롤 온도는 발포체의 발포 개시 온도로부터 30 °C ~ 50 °C 이하의 온도로 하였다.
- [0158] 다음으로, 혼련 후의 롤 시트를 재료로 하고, 롤과 동일한 온도 설정의 프레스기로 두께 1 ~ 2 mm, 세로 150 mm × 가로 150 mm 로 성형하여 프레스 시트 (발포 전구체) 를 얻었다. 또한, 프레스 조건은 예열 3 분간, 가압 3 분간, 냉각 3 분간이며, 면압이 예열 시에는 5 ~ 8 MPa, 가압 시와 냉각 시에는 20 MPa 로 하였다.
- [0159] (실시예 2 ~ 6, 비교예 1 ~ 6)
- [0160] 얻어진 건조전 열팽창성 마이크로캡슐에 대해서, 표 2 및 표 3 에 나타내는 건조 조건 (제 1 ~ 제 3 건조 공정, 총 건조 시간, 진공값), 세정 조건 (중합 슬러리 300 L 에 대한 세정수량) 에서 건조 공정, 세정 공정을 실시한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 열팽창성 마이크로캡슐, 발포 전구체를 얻었다.
- [0161] (비교예 7)
- [0162] (열팽창성 마이크로캡슐의 제작)
- [0163] 고휘분 20 중량% 의 콜로이드 실리카 330 중량부 (평균 입자경 20 nm), 폴리비닐피롤리돈 12 중량부, 염화나트륨 1096 중량부, 아질산나트륨 0.85 중량부를 이온 교환수 3300 중량부에 첨가하여 혼합한 후, 수계 분산 매체를 조제하였다. 또한, 콜로이드 실리카 (수분산액) 로서는, 알칼리성 콜로이드 실리카를 사용하였다.
- [0164] 아크릴로니트릴 978 중량부 (70 중량%), 메타크릴로니트릴 418 중량부 (30 중량%) 를 혼합하여 균일 용액의 모노머 조성물 (괄호 내는 모노머 조성물 전체에 대한 중량%) 로 하였다. 이것에 2,2'-아조비스(이소부티

로니트릴) 11.1 중량부, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 8.3 중량부, n 펜탄 440 중량부를 첨가하고 탱크 1 의 안에 주입하여 혼합하였다.

- [0165] 이어서, 수계 분산 매체를 탱크 2 의 안에 주입하고, 탱크 1 의 유성 혼합물을 탱크 2 에 투입, 혼합하여 1 차 분산액을 얻었다. 이 때, 1 차 분산액의 pH 는 3.5 ~ 4.0 이 된다. 얻어진 1 차 분산액을 정적 관내 혼합기 (스태틱 믹서, 주식회사 후지킨사 제조, 분산균) 를 사용하여, 유속이 200 L/min, 압력 1.5 MPa 로 통과시켰다. 통과한 액은 오토클레이브 안에 주입하였다.
- [0166] 또한, 사용한 엘리먼트식 정지형 분산기는, 관상 엘리먼트가 두께 5 mm, 유효 직경 15 mm, 관상 엘리먼트의 구멍 직경 2 mm 이며 막자상의 형상을 하고 있고, 이웃하는 상이한 종류의 관상 엘리먼트의 사이에서 적어도 일부가 대향할 수 있는 구멍수가 78 개인 것을 사용하였다. 그리고, 제 1 엘리먼트와 제 2 엘리먼트의 조합으로 구성되는 유닛의 수는 10 세트로 각 관상 엘리먼트의 구멍을 통과하는 유체가 되도록 세팅하였다.
- [0167] 그 후, 질소 치환하고, 반응 온도 60 ℃ 에서 15 시간 반응시켰다. 반응 압력은 0.5 MPa, 교반은 200 rpm 으로 실시하였다.
- [0168] 그 후, 얻어진 중합 슬러리 8000 L 를 압착 탈수 장치 (이시가키사 제조, 필터 프레스) 에 분할하여 공급하고, 탈수한 후에 세정수의 소정량을 탈수기에 공급하고, 세정 공정을 실시하여, 건조전 열팽창성 마이크로캡슐을 얻었다. 또한, 세정 공정은, 중합 슬러리 300 L 에 대하여 1000 L 의 세정수를 사용하여 세정을 실시하였다.
- [0169] 얻어진 건조전 열팽창성 마이크로캡슐에 대해서, 표 2 및 표 3 에 나타내는 건조 조건 (제 1 ~ 제 3 건조 공정, 총 건조 시간, 진공값), 세정 조건 (중합 슬러리 300 L 에 대한 세정수량) 에서 건조 공정, 세정 공정을 실시한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 열팽창성 마이크로캡슐, 발포 전구체를 얻었다.

표 1

		첨가량			
		실시예1~6 비교예1~6	비교예7		
열팽창성 마이크로 캡슐	니트릴계 모노머	아크릴로니트릴	28	모노머 내에서의 중량%	
		메타크릴로니트릴	42		
		메타크릴산	29.9		
		메타크릴산메틸	0.1		
	중합 개시제	n-펜탄	29.8	29.8	모노머에 대한 중량%
		2,2'-아조비스(이소부티로니트릴 2,2'-아조비스(4-메톡시- 2,4-디메틸발레로니트릴))	0.8	0.8	
	발포성 수지 조성물	열가소성 수지	100	PVC 100 중량부 에 대한 첨가량 (중량부)	
		화학 발포제	30		
		가소제	33		
		열안정제	1.5		
발포제		5			

[0170]

[0171] (1) 열팽창성 마이크로캡슐의 평가

[0172] (1-1) 발포 개시 온도, 최대 발포 온도, 최대 변위량

[0173] 열기계 분석 장치 (TMA) (TMA2940, TA instruments 사 제조) 를 사용하여, 발포 개시 온도 (Ts), 최대 변위량 (Dmax) 및 최대 발포 온도 (Tmax) 를 측정하였다. 구체적으로는, 시료 25 µg 을 직경 7 mm, 깊이 1 mm 의 알루미늄제 용기에 넣고, 위에서부터 0.1 N 의 힘을 가한 상태에서 5 °C/min 의 승온 속도로 80 °C 에서부터 220 °C 까지 가열하고, 측정 단자의 수직 방향에 있어서의 변위를 측정하고, 변위가 상승하기 시작하는 온도를 발포 개시 온도, 그 변위의 최대값을 최대 변위량으로 하고, 최대 변위량에 있어서의 온도를 최대 발포 온도로 하였다.

[0174] (1-2) 평균 입자경 (체적 평균 입자경), 평균 원형도

[0175] 입도 분포 직경 측정기 (LA-950, HORIBA 사 제조) 를 사용하여, 체적 평균 입자경을 측정하였다. 또, Mastersizer 3000 (Malvern Panalytical 사 제조) 의 습식 측정 시의 화상에 의해 상기 서술한 방법으로 평균

원형도를 측정하였다.

- [0176] (1-3) 휘발분 (70 °C 에서 1 시간, 210 °C 에서 20 분간)
- [0177] 열팽창성 마이크로캡슐 약 10 g 을 알루미늄 컵에 계량하고, 70 °C 에서 1 시간 가열한 후, 데시케이터 안에서 40 °C 이하까지 방랭시키고, 그 중량을 잰다. 다음 식에 의해 휘발분을 산출하였다.
- [0178] 또, 210 °C 에서 20 분간 가열한 후의 휘발분에 대해서도 동일하게 측정하였다. 또, 온도 210 °C 에서 20 분간 정치시켰을 때의 휘발분에 대한 온도 70 °C 에서 1 시간 정치시켰을 때의 휘발분의 비율 ([온도 70 °C 에서 1 시간 정치시켰을 때의 휘발분/온도 210 °C 에서 20 분간 정치시켰을 때의 휘발분]×100) 을 산출하였다.
- [0179] $V = [(B - C) / (B - A)] \times 100$
- [0180] V : 휘발분 (중량%)
- [0181] A : 알루미늄 컵의 중량 (g)
- [0182] B : 시료가 들어간 알루미늄 컵의 질량 (g)
- [0183] C : 시료가 들어간 알루미늄 컵의 가열 방랭 후의 중량 (g)
- [0184] (1-4) 중량 증가율
- [0185] 온도 50 °C, 습도 80 % 이상에서 12 시간 정치시킨 전후의 휘발분을 상기 (1-3) 의 「70 °C, 1 시간」 과 동일한 방법으로 측정하여, 다음 식에 의해 중량 증가율을 측정하였다.
- [0186] $D = (E - F) / E \times 100$
- [0187] D : 중량 증가율
- [0188] E : 온도 50 °C, 습도 80 % 이상에서 12 시간 정치시킨 후의 휘발분
- [0189] F : 온도 50 °C, 습도 80 % 이상에서 12 시간 정치시키기 전의 휘발분
- [0190] (1-5) SiO₂ 함유량
- [0191] 열팽창성 마이크로캡슐을 미량 (약 0.01 g) 채취하고, EDS 에너지 분산형 X 선 분석 장치 (JSM-6510, 일본 전자사 제조) 를 사용하여 SiO₂ 함유량 (열팽창성 마이크로캡슐 내의 이산화규소 함유량) 을 측정하였다.
- [0192] (1-6) 열팽창성 마이크로캡슐의 발포 시의 응집도
- [0193] 열팽창성 마이크로캡슐을 0.05 g 칭량하여 알루미늄 컵에 넣고, 200 °C 에서 1.5 분 정치 후의 발포된 열팽창성 마이크로캡슐의 응집도를 마이크로스코프로 확인하였다. 또한, 응집이 전혀 보이지 않는 경우를 「없음」, 약간 응집되어 있는 경우를 「있음」, 대부분의 열팽창성 마이크로캡슐이 응집되어 있는 경우를 「강하게 응집」으로 하였다.
- [0194] (1-7) 호퍼 유동성
- [0195] JIS K7370 에 기재된 부피 비중 측정용의 용기를 사용하여, 얻어진 열팽창성 마이크로캡슐을 호퍼의 상부까지 투입하고, 그 후, 자체 무게로 낙하시켜 호퍼가 비워질 때 (열팽창성 마이크로캡슐이 모두 떨어졌을 때) 의 초수를 측정하였다.
- [0196] (2) 발포체 (성형체) 의 평가
- [0197] (2-1) 외관 (함몰 개수)
- [0198] 얻어진 프레스 시트 (발포 전구체) 를 테플론 (등록 상표) 시트 상에 두고, 200 °C 의 기어 오븐 내에 넣고 10 분간 가열하여 열팽창성 마이크로캡슐을 발포시켰다. 10 분 후에 기어 오븐으로부터 취출하여 30 분 이상 방랭시키고, 방랭 후의 발포체 샘플의 외관을 관찰하여, 표면의 요철로부터 함몰 개수를 카운트하였다. 또한, 비교예 7 에서 얻어진 발포 전구체에 관해서는, 밀도가 1 g/cm³ 을 초과하는 것이었기 때문에, 외관의 관찰을 실시하지 않았다.
- [0199] (2-2) 밀도 측정

[0200]

언어진 발포체의 밀도 (발포 후 밀도) 를 JIS K-7112 A 법 (수중 치환법) 에 준거된 방법에 의해 측정하였다.

표 2

	실시예							비교예							
	1	2	3	4	5	6		1	2	3	4	5	6	7	
진조 조건	진조 온도 (°C)	37~41	37~41	36~41	34~40	34~40	35~40	34~40	34~40	34~40	34~40	34~40	34~40	34~40	37~41
	평균 진조 온도	40	40	39	37	37	38	37	37	37	37	37	37	37	40
	진조 시간 (hr)	5.5	4.5	5.5	6.5	6	5.1	3	4	3	3	6	6	6	5.5
	승온 속도 (°C/hr)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	진조 온도 (°C)	40~43	40~43	40~43	40~44	40~43	40~44	40~44	40~44	40~44	40~44	40~58	40~58	40~58	40~43
	평균 진조 온도	42	42	42	43	42	42	42	42	42	42	50	50	50	42
	진조 시간 (hr)	1.5	2	1.5	2	3.3	4.2	3	4.5	12	6.5	7.5	7.5	7.5	1.5
	승온 속도 (°C/hr)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	진조 온도 (°C)	43~60	43~61	43~61	44~60	45~60	44~60	44~60	44~60	44~60	44~60	-	-	75	43~60
	평균 진조 온도	52	53	53	52	52	51	52	52	52	52	-	-	75	52
진조 시간 (hr)	5.5	7.5	7.5	7	6.5	6.5	9	11	-	-	-	-	6.5	5.5	
승온 속도 (°C/hr)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	-	-	6.5	5	
총 진조 시간 (hr)	12.5	14.0	14.5	15.5	15.8	15.8	15.0	19.5	15.0	15.0	12.5	20.0	16.0	12.5	
진공도 (MPa)	-0.085	-0.085	-0.085	-0.085	-0.085	-0.075	-0.085	-0.075	-0.085	-0.075	-0.085	-0.085	-0.085	-0.085	
세정수량	1000	800	1000	800	800	800	600	400	400	300	600	600	600	1000	
평가 평균 (마이크로 캡슐)	Ts (°C)	162	162	163	162	163	162	164	163	164	164	167	163	135	
	Tmax (°C)	201	200	202	202	202	200	202	201	201	201	202	202	175	
	Dmax (µm)	1400	1361	1211	1016	969	1030	742	920	756	655	655	780	900	
	평균 입자경 (µm)	290	311	295	305	310	305	295	305	303	295	295	312	295	
	평균 휘발도	0.931	0.910	0.915	0.926	0.905	0.909	0.781	0.744	0.786	0.791	0.819	0.756	0.868	
	SiO ₂ 함유량 (wt%)	1.88	2.69	2.32	2.22	1.57	1.63	2.26	2.22	2.69	2.32	1.27	1.27	1.44	
	70°C, 1hr(A)	0.61	0.72	0.78	1.20	1.51	1.91	3.02	3.02	3.44	3.44	8.01	0.51	0.46	
	210°C, 20min(B)	2.65	2.62	2.61	26.5	26.0	27.0	27.1	26.5	27.2	33.5	24.8	24.8	24.9	
	A/B*100(%)	2.3	2.7	3.0	4.5	5.8	7.1	11.1	9.4	12.6	27.2	33.5	24.8	24.9	
	증가율 (%)	57.9	53.5	57.8	42.9	29.8	26.5	32.9	26.5	37.5	37.5	11.0	79.6	81.6	
발포시의 응집도	없음	없음	없음	없음	없음	없음	있음	있음	있음	있음	관개 용량	없음	없음		
특성	호퍼 팽어짐 (조)	4.97	5.1	5.05	5.2	5.25	5.45	6.05	5.85	6.55	7	4.45	5.5		
	활용 개수 (개/900m ²)	0	0	0	0	0	0	5	2	5	7	3	5		
평가 (성형체)	밀도 (g/cm ³)	0.65	0.64	0.66	0.68	0.69	0.68	0.71	0.66	0.715	0.74	0.735	0.78		
	발포성	(마이크로캡슐의 발포 응집률)													

[0201]

표 3

		설정 온도 (°C)	건조 온도 (°C)	시간 (Hr)			설정 온도 (°C)	건조 온도 (°C)	시간 (Hr)		
실시예1	제 1 건조 공정	45	37-38	3	비교예1	제 1 건조 공정	40	34-36	1		
		50	39-40	1			45	36-38	1		
		55	40-41	1.5			50	38-40	1		
	제 2 건조 공정	60	40-43	1		제 2 건조 공정	55	40-44	1		
		65		60			1				
		70		43-60			5.5		65	1	
실시예2	제 1 건조 공정	40	37	1.5	비교예2	제 3 건조 공정	70	44-60	9		
		45	37-40	1			제 1 건조 공정	40	34-36	1.5	
		50	41	2				45	36-38	1.5	
	55	40-43	0.5	50		38-40		1			
	60		0.5	제 2 건조 공정		55	40-44	2			
	65		1			60		1.5			
70	43-61	7.5	65		1						
실시예3	제 1 건조 공정	40	36-37	2	비교예3	제 3 건조 공정	70	44-60	11		
		45	37-40	1			제 1 건조 공정	40	34-36	1	
		50	41	2.5				45	36-38	1	
	55	40-43	0.5	50		38-40		1			
	60		0.5	제 2 건조 공정		55	40-58	1			
	65		0.5			60		11			
70	43-61	7.5	제 3 건조 공정		-	-		-			
실시예4	제 1 건조 공정	40	34-36	2	비교예4	제 1 건조 공정	45	34-38	4		
		45	36-38	1			50	38-40	2		
		50	38-40	3.5			제 2 건조 공정	55	40-58	1	
	55	40-44	0.5	60		5.5					
	60		0.5	제 3 건조 공정		-		-		-	
	실시예5		제 2 건조 공정	65		44-60	7	비교예5	제 1 건조 공정	45	34-38
70		45-60		6.5	50		38-40			2	
40		34-37		1.5	제 2 건조 공정		55			40-58	1
45		39	0.5	60		5.5					
50		40	4	65		1					
실시예6		제 1 건조 공정	55	40-43	2.3	비교예6	제 3 건조 공정		80	75	6.5
	60		0.5		제 1 건조 공정			75	70	16	
	65		0.5					제 1 건조 공정	45	37-38	3
	70	45-60	6.5	50			39-40		1		
	제 2 건조 공정	40	35-37	2	비교예7		제 2 건조 공정		55	40-41	1.5
		45	37-40	0.5				60	40-43	1	
50		38-40	2.6	65		0.5					
실시예7	제 1 건조 공정	55	40-44	3.2	비교예7	제 3 건조 공정	70	43-60	5.5		
		60		0.5			제 1 건조 공정	45	37-38	3	
		65		0.5				50	39-40	1	
	70	45-60	6.5	55		40-41		1.5			
	실시예8	제 2 건조 공정	70⇒67	44-60		6.5	비교예7	제 2 건조 공정	60	40-43	1
			40	35-37		2			제 3 건조 공정	65	0.5
45			37-40	0.5	70	43-60				5.5	
50		38-40	2.6	70	43-60	5.5					

[0202]

[0203] 산업상 이용가능성

[0204] 본 발명에 따르면, 발포 배율이 높고, 경량이며 외관이 우수한 성형체를 제조할 수 있는 열팽창성 마이크로캡슐, 및 그 열팽창성 마이크로캡슐을 사용한 발포용 수지 조성물 및 발포체를 제공할 수 있다.