

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年11月16日(16.11.2017)



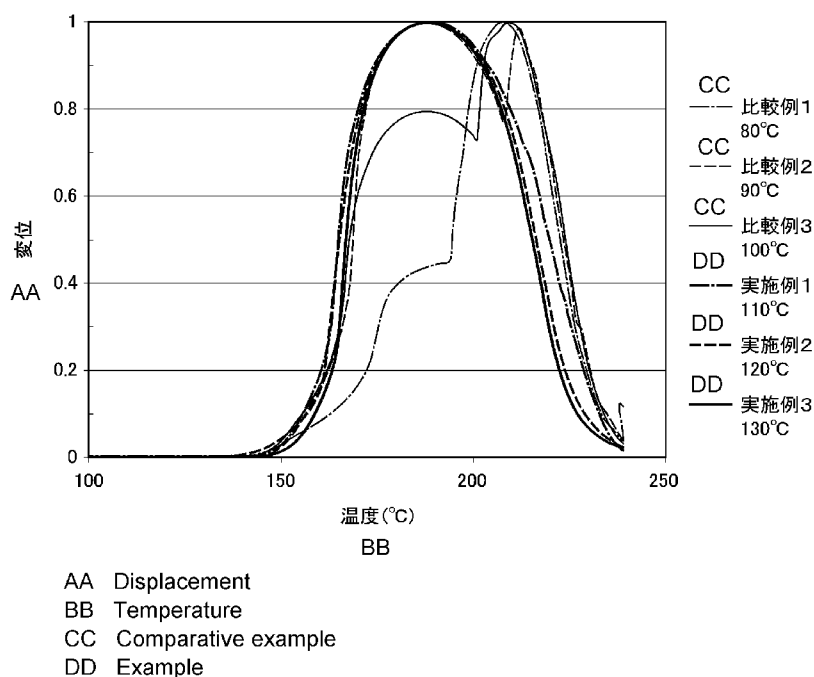
(10) 国際公開番号

WO 2017/195438 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 9/32 (2006.01) B29C 44/34 (2006.01)
B29C 44/00 (2006.01) C08J 9/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/007855
- (22) 国際出願日: 2017年2月28日(28.02.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-095480 2016年5月11日(11.05.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社クレハ (KUREHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 野村 晋太郎 (NOMURA, Shintaro); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 鈴木 康弘 (SUZUKI, Yasuhiro); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 栗生 奈緒子 (KURIU, Naoko); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 石川 勝之 (ISHIKAWA, Masayuki); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 遠藤 俊蔵 (ENDO, Shunzo); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 江尻 哲男 (EJIRI, Tetsuo); 〒1038552 東

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FOAMED MOLDING

(54) 発明の名称: 発泡成形体の製造方法



(57) Abstract: Provided is a foamed molding producing method capable of producing a foamed molding using microspheres (hereinafter, MS) while reducing energy consumption and improving productivity. The method for producing a foamed molding according to the present invention comprises step A for obtaining an unfoamed molding comprising a thermally-foamable composition, and a step for heating and foaming the unfoamed molding at T2 (° C), wherein: the thermally-foamable composition contains MS and a substrate comprising a thermoplastic resin, a thermosetting resin,

京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 正林 真之, 外(SHOBAYASHI, Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 1-7-12 サピアタワー Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

and/or fibers; the MS has an outer shell containing a polymer, and a foaming agent enclosed in the outer shell; step A includes a step for heating the thermally-foamable composition at T1 (°C); the foaming start temperature and maximum foaming temperature of the MS after the heating are lower than these temperatures before the heating by 10°C or more and 5°C or more, respectively; T1 is 105°C or more but less than the foaming start temperature Ts of the MS before the heating; and T2 is Ts-40°C or more but less than the maximum foaming temperature -3°C of the MS before the heating.

(57) 要約: 省エネルギー化及び生産性向上を図りつつ、マイクロスフェア (以下、MS) を用いて発泡成形体を製造することができる発泡成形体の製造方法を提供する。本発明に係る、発泡成形体の製造方法は、熱発泡性組成物からなる未発泡成形体を得る工程Aと、該未発泡成形体をT2 (°C) で加熱発泡させる工程と、を含み、該熱発泡性組成物は、MSと、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、及び／又は繊維からなる基材と、を含有し、該MSは、重合体を含む外殻と、該外殻内に封入された発泡剤と、を含み、工程Aは、T1 (°C) で該熱発泡性組成物を熱処理する工程を含み、該熱処理後のMSの発泡開始温度及び最大発泡温度は、該熱処理前の水準より、それぞれ、10°C以上及び5°C以上低く、T1は105°C以上該熱処理前のMSの発泡開始温度Ts未満であり、T2はTs-40°C以上かつ該熱処理前のMSの最大発泡温度-3°C未満である方法。

明 細 書

発明の名称：発泡成形体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、発泡成形体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 熱膨張性マイクロカプセルとも呼ばれる「マイクロスフェア」は、揮発性の発泡剤を重合体からなる外殻でマイクロカプセル化したものであって、通常、熱発泡性を有する（「熱発泡性マイクロスフェア」）。マイクロスフェアの製造において、一般には、水系分散媒体中で、重合性単量体と発泡剤を含有する重合性混合物との懸濁重合を進行させると、発泡剤を内包するように外殻（シェル）が形成される。

[0003] この外殻を形成する重合体には、一般に、ガスバリア性が良好な熱可塑性樹脂が用いられる。外殻を形成する重合体は、加熱により軟化する。発泡剤としては、一般に、外殻を形成する重合体の軟化点以下の温度でガス状になる炭化水素等の低沸点化合物が用いられる。

[0004] マイクロスフェアを加熱すると、発泡剤が気化して膨張する力が外殻に働くが、同時に、外殻を形成する重合体の弾性率が急激に減少するため、ある温度を境にして急激な膨張が起きる。この温度は、「発泡開始温度」と呼ばれる。この発泡開始温度以上に加熱されると、前記膨張現象により発泡体粒子（独立気泡体）が形成され、更に加熱されると、発泡剤が薄くなった外殻を透過して内圧が低下し、発泡体粒子が収縮してしまう（ヘタリ現象）。なお、前記膨張現象による体積増加が最大となる温度は、「最大発泡温度」と呼ばれる。

[0005] マイクロスフェアは、その発泡体粒子を形成する前記特性を利用して、意匠性付与剤、機能性付与剤、軽量化剤等の広範な分野で用いられている。例えば、合成樹脂（熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂）やゴム等のポリマー材料、塗料、インク等に添加して用いられる。それぞれの用途分野で高性能化

が要求されるようになると、マイクロスフェアに対する要求水準も高くなり、例えば、耐熱性等の加工特性の改善が求められる。

[0006] 耐熱性を有し、高温でも使用可能なマイクロスフェアとして、例えば、主成分となる単量体がアクリロニトリル（Ⅰ）であり、カルボキシル基を含有する単量体（ⅠⅠ）、この単量体のカルボキシル基と反応する基を持つ単量体（ⅠⅠⅠ）を重合して得られた共重合体を外殻とし、該共重合体の軟化温度以下の沸点を有する液体を内包するマイクロスフェアが提案されている（特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献１：国際公開第９９／４３７５８号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] ところで、発泡開始温度が高いと、多くの熱量を投入しないと、マイクロスフェアを発泡させることが難しい。また、最大発泡温度付近で発泡を行うことで、最も効率的に成形を行うことができるものの、最大発泡温度が高いと、やはり多くの熱量を投入することが求められる。このように、発泡開始温度及び最大発泡温度が高いと、マイクロスフェアを加熱発泡させて発泡成形体を製造する際に多大な熱量が必要とされ、省エネルギー化及び生産性向上を図ることが難しい。

[0009] 本発明は、上記の課題に鑑みなされたものであって、省エネルギー化及び生産性向上を図りつつ、マイクロスフェアを用いて発泡成形体を製造することができる発泡成形体の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、発泡開始温度よりも低い所定の温度で熱処理することで発泡開始温度及び最大発泡温度が所定の範囲で低下するマイクロスフェアを用いることにより、上記の課題が解決されることを見出し、本発明を完成す

るに至った。

[0011] 本発明の態様は、発泡成形体の製造方法であって、

前記方法は、熱発泡性組成物からなる未発泡成形体を得る工程（A）と、
前記未発泡成形体を温度 T_2 （℃）で加熱発泡させる工程（B）と、を含み、

前記熱発泡性組成物は、マイクロスフェアと、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、及び繊維からなる群より選択される少なくとも１種の基材と、を含有し、

前記マイクロスフェアは、重合体を含む外殻と、前記外殻内に封入された発泡剤と、を含み、

工程（A）は、温度 T_1 （℃）で前記熱発泡性組成物を熱処理する工程（a）を含み、

工程（a）で熱処理した後のマイクロスフェアの発泡開始温度は、工程（a）で熱処理する前のマイクロスフェアの発泡開始温度より、 10°C 以上低く、

工程（a）で熱処理した後のマイクロスフェアの最大発泡温度は、工程（a）で熱処理する前のマイクロスフェアの最大発泡温度より、 5°C 以上低く、

温度 T_1 及び T_2 は、それぞれ下記式（１）及び（２）を満たす方法である。

$$105 \leq T_1 < T_s \text{ (}^{\circ}\text{C)} \quad (1)$$

$$T_s - 40 \leq T_2 < T_{\text{max}} - 3 \text{ (}^{\circ}\text{C)} \quad (2)$$

（式中、 T_s （℃）は、工程（a）で熱処理する前のマイクロスフェアの発泡開始温度を表し、 T_{max} （℃）は、工程（a）で熱処理する前のマイクロスフェアの最大発泡温度を表す。）

[0012] 工程（A）において、工程（a）で熱処理した前記熱発泡性組成物を成形することにより、前記未発泡成形体を得ることが好ましい。あるいは、工程（A）において、工程（a）で熱処理する前の前記熱発泡性組成物を成形し

た後、成形された前記熱発泡性組成物を工程（a）で熱処理することにより、前記未発泡成形体を得ることが好ましい。

[0013] 前記重合体は、（メタ）アクリロニトリル由来の構造単位と（メタ）アクリル酸エステル由来の構造単位とを含む共重合体を含有することが好ましい。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、省エネルギー化及び生産性向上を図りつつ、マイクロスフェアを用いて発泡成形体を製造することができる発泡成形体の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は、実施例又は比較例におけるマイクロスフェアの発泡挙動を示すグラフである。

[図2]図2は、実施例におけるマイクロスフェアの発泡挙動を示す別のグラフである。

発明を実施するための形態

[0016] <発泡成形体の製造方法>

本発明に係る、発泡成形体の製造方法は、熱発泡性組成物からなる未発泡成形体を得る工程（A）と、前記未発泡成形体を温度 T_2 （℃）で加熱発泡させる工程（B）と、を含む。前記熱発泡性組成物は、マイクロスフェアと、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、及び繊維からなる群より選択される少なくとも1種の基材と、を含有する。

[0017] [基材]

基材は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、及び繊維からなる群より選択される少なくとも1種である。熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、及び繊維の各々は、単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。熱可塑性樹脂としては、特に限定されず、例えば、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリプロピレン（PP）、エチレン酢酸ビニル共重合体（EVA）、熱可塑性エラストマー（TPE）、エチレン・メタクリル酸メチル共重合体（以下、「E

MMA」ともいう。)等が挙げられる。熱硬化性樹脂としては、エチレンープロピレンージエンゴム (EPDM)、シリコンゴム、エポキシ樹脂等が挙げられる。繊維としては、特に限定されず、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、パルプ繊維、合成繊維等が挙げられる。

[0018] [マイクロスフェア]

本発明で用いるマイクロスフェアは、重合体を含む外殻と、前記外殻内に封入された発泡剤と、を含み、通常、熱発泡性を有する(「熱発泡性マイクロスフェア」)。このような構造を有するマイクロスフェアは、一般に、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも一種の重合性単量体を発泡剤の存在下に懸濁重合することにより製造することができる。前記熱発泡性組成物において、マイクロスフェアの含有量は、前記基材100重量部に対し、好ましくは1~120重量部、より好ましくは1~70重量部、更により好ましくは1~60重量部、一層更により好ましくは1~50重量部である。マイクロスフェアの含有量が上記範囲内であると、良好な発泡状態を有する発泡成形体を得やすい。

[0019] (1) ビニル単量体

外殻を形成する重合体としては、例えば、ビニル単量体に由来する構造単位を含む重合体が挙げられ、発泡開始温度よりも低い温度で熱処理することで発泡開始温度及び最大発泡温度が低下するマイクロスフェアを得やすいことから、(メタ)アクリロニトリル由来の構造単位と(メタ)アクリル酸エステル由来の構造単位とを含む共重合体(以下、「(メタ)アクリロニトリル・(メタ)アクリル酸エステル共重合体」ともいう。)を含有することが好ましい。なお、本明細書において、「(メタ)アクリロニトリル」とは、アクリロニトリル及び／又はメタクリロニトリルを意味し、換言すれば、アクリロニトリル及びメタクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種のニトリル単量体を意味する。また、本明細書において、「(メタ)アクリル酸エステル」とは、アクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステルを意味し、換言すれば、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エス

ルからなる群より選ばれる少なくとも一種の不飽和酸エステル単量体を意味する。

[0020] アクリル酸エステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、ジシクロペンテニルアクリレートが挙げられ、これらに限定されない。メタクリル酸エステルとしては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、イソボルニルメタクリレートが挙げられ、これらに限定されない。

[0021] (メタ) アクリロニトリル・(メタ) アクリル酸エステル共重合体は、発泡性、ガスバリア性、耐熱性、及び／又は耐溶剤性等の観点から、その他のビニル単量体由来の構造単位を含んでいてもよい。その他のビニル単量体としては、例えば、 α -クロロアクリロニトリル、 α -エトキシアクリロニトリル、フマロニトリル等の、(メタ) アクリロニトリル以外のニトリル単量体；塩化ビニル；塩化ビニリデン；酢酸ビニル；クロロプレン、イソプレン、ブタジエン等の共役ジエン；N-フェニルマレイミド、N-ナフチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、メチルマレイミド等のN-置換マレイミド；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、無水マレイン酸等の不飽和酸；スチレン、 α -メチルスチレン、ハロゲン化スチレン等のビニル芳香族化合物が挙げられる。

[0022] (メタ) アクリロニトリル・(メタ) アクリル酸エステル共重合体において、(メタ) アクリロニトリル由来の構造単位と(メタ) アクリル酸エステル由来の構造単位との合計に対し、(メタ) アクリロニトリル由来の構造単位の含有量は、好ましくは50～99重量%、より好ましくは55～99重量%、更により好ましくは60～99重量%であり、(メタ) アクリル酸エステル由来の構造単位の含有量は、好ましくは1～50重量%、より好ましくは1～45重量%、更により好ましくは1～40重量%である。上記含有量が上記範囲内であると、(メタ) アクリロニトリル由来の構造単位が主成分となるため、形成されるマイクロスフェアの発泡開始温度を高めることができる。

[0023] (メタ) アクリロニトリル・(メタ) アクリル酸エステル共重合体において、本発明の目的を損なうことなく、発泡性、ガスバリア性、耐熱性、及び／又は耐溶剤性等を向上させる観点から、ビニル単量体由来の構造単位全体に対し、(メタ) アクリロニトリル由来の構造単位と(メタ) アクリル酸エステル由来の構造単位との合計の含有量は、好ましくは90～100重量%、より好ましくは92～99重量%、更により好ましくは95～98重量%であり、その他のビニル単量体由来の構造単位の含有量は、好ましくは0～10重量%、より好ましくは1～8重量%、更により好ましくは2～5重量%である。

[0024] なお、耐湿性等の観点から、外殻を形成する重合体は、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、無水マレイン酸等の不飽和酸由来の構造単位を含まないことが好ましい。

[0025] (2) 架橋性単量体

本発明では、重合性単量体として、前記の如きビニル単量体と架橋性単量体とを併用することができる。架橋性単量体を併用することにより、加工性、発泡特性、耐熱性、耐溶剤性等を改良することができる。架橋性単量体としては、2つ以上の重合性炭素-炭素二重結合($-C=C-$)を有する多官能性化合物が用いられる。重合性炭素-炭素二重結合としては、例えば、ビニル基、メタクリル基、アクリル基、及びアリル基が挙げられる。2つ以上の重合性炭素-炭素二重結合は、それぞれ同一又は相異なってもよい。

[0026] 架橋性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、これらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等のジエチレン性不飽和カルボン酸エステル；1,4-ブタンジオール、1,9-ノナンジオール等の脂肪族両末端アルコール由来のアクリレート又はメタクリレート；N,N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル等のジビニル化合物；等の二官能の架橋性単量体が挙げられる。

- [0027] 他の架橋性単量体としては、例えば、トリアクリル酸トリメチロールプロパン、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、トリアクリルホルマール等の三官能以上の多官能架橋性単量体が挙げられる。
- [0028] 架橋性単量体の中でも、発泡性と加工性とのバランスを取りやすい点で、重合性炭素－炭素二重結合を2個有する二官能架橋性単量体が好ましい。二官能架橋性単量体としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、アルキルジオール、アルキルエーテルジオール、及びアルキルエステルジオールからなる群より選ばれるジオール化合物から誘導された屈曲性連鎖を介して、直接的又は間接的に、2個の重合性炭素－炭素二重結合が連結された構造の化合物であることが好ましい。
- [0029] 上記の屈曲性連鎖を介して2個の重合性炭素－炭素二重結合が連結された構造の二官能架橋性単量体としては、例えば、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、アルキルジオールジアクリレート、アルキルジオールジメタクリレート、アルキルエーテルジオールジアクリレート、アルキルエーテルジオールジメタクリレート、アルキルエステルジオールジアクリレート、アルキルエステルジオールジメタクリレート、及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。
- [0030] 架橋性単量体として、このような屈曲性連鎖を持つ二官能架橋性単量体を用いると、発泡倍率を高度に保持しながら、外殻の重合体の弾性率の温度依存性を小さくすることができ、しかも混練加工、カレンダー加工、押出加工、射出成形等の加工工程で、剪断力を受けても、外殻の破壊や内包ガスの散逸が起こり難いマイクロスフェアを得ることができる。
- [0031] 架橋性単量体の使用割合は、ビニル単量体100重量部に対して、好ましくは5重量部以下（即ち、0～5重量部）、より好ましくは0.01～5重量部、更により好ましくは0.05～4重量部、特に好ましくは0.1～3重量部である。架橋性単量体の使用割合が上記範囲内であると、加工性が低

下しにくい点、及び、外殻を形成する重合体の熱可塑性が低下しにくく発泡が困難になりにくい点で好ましい。

[0032] (3) 発泡剤

発泡剤は、加熱により気体となる物質である。発泡剤としては、発泡開始温度に応じた沸点を有する炭化水素等を用いることができ、例えば、メタン、エタン、エチレン、プロパン、プロペン、*n*-ブタン、イソブタン、ブテン、イソブテン、*n*-ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、*n*-ヘキサン、イソヘキサン、*n*-ヘプタン、イソヘプタン、*n*-オクタン、イソオクタン、*n*-ノナン、イソノナン、*n*-デカン、イソデカン、*n*-ドデカン、イソドデカン、石油エーテル、イソパラフィン混合物等の炭化水素、及びその異性体混合物； CCl_3F 、 CCl_2F_2 、 CClF_3 、 $\text{CClF}_2-\text{CClF}_2$ 等のクロロフルオロカーボン；テトラメチルシラン、トリメチルエチルシラン、トリメチルイソプロピルシラン、トリメチル-*n*-プロピルシラン等のテトラアルキルシラン等が挙げられる。発泡剤は、単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。これらの中でも、イソブタン、*n*-ブタン、*n*-ペンタン、イソペンタン、*n*-ヘキサン、イソオクタン、イソドデカン、及びそれらの異性体混合物、石油エーテル、並びにこれらの2種以上の混合物が好ましい。また、所望により、加熱により熱分解して気体となる化合物を使用してもよい。

[0033] マイクロスフェア中に封入される発泡剤の割合は、全量基準で、好ましくは5～50重量%、より好ましくは7～40重量%である。したがって、重合性単量体と発泡剤の使用割合は、重合後に外殻重合体と発泡剤とが上記割合となるように調節することが望ましい。

[0034] (4) マイクロスフェアの製造方法

本発明で用いるマイクロスフェアは、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも一種の重合性単量体を発泡剤の存在下に懸濁重合する方法により製造することができる。より具体的な製造方法としては、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。

[0035] (5) マイクロスフェア

本発明で用いるマイクロスフェアは、重合体から形成された外殻内に発泡剤が封入された構造を有している。外殻を形成する重合体は、重合性単量体（主としてビニル単量体）の重合より形成されるが、ビニル単量体と架橋性単量体とを併用することにより、外殻重合体の弾性率の温度依存性を小さくすることができる。

[0036] 重合体として、例えば、ビニル単量体に由来する構造単位を含む重合体、好ましくは（メタ）アクリロニトリル・（メタ）アクリル酸エステル共重合体を用いることにより、発泡開始温度よりも低い温度で熱処理することで発泡開始温度及び最大発泡温度が低下するマイクロスフェアを得やすい。

[0037] 本発明で用いるマイクロスフェアの平均粒径は、特に限定されず、好ましくは $1 \sim 200 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $3 \sim 150 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $5 \sim 100 \mu\text{m}$ である。マイクロスフェアの平均粒径が上記範囲内であると、発泡性が十分となりやすい点；美しい外観が要求される分野では、表面の平滑性が損なわれにくい点；及び加工時の剪断力に対する抵抗性が不十分となりにくい点で好ましい。

[0038] 本発明で用いるマイクロスフェアにおける発泡剤の含有量は、全重量基準で、好ましくは $5 \sim 50$ 重量%、より好ましくは $7 \sim 40$ 重量%である。発泡剤の含有量が上記範囲内であると、発泡倍率が不十分となりにくい点、及び、外殻の厚みが薄くなりすぎず、加工時に加熱下での剪断力を受けて早期発泡や外殻の破裂を起こすことが抑制されやすい。

[0039] 本発明で用いるマイクロスフェアの発泡開始温度は、温度 T_1 （℃）で前記熱発泡性組成物を熱処理することにより、 10°C 以上、好ましくは $20 \sim 60^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $30 \sim 50^\circ\text{C}$ 、更により好ましくは $35 \sim 45^\circ\text{C}$ 低下する。

[0040] 本発明で用いるマイクロスフェアの最大発泡温度は、温度 T_1 （℃）で前記熱発泡性組成物を熱処理することにより、 5°C 以上、好ましくは $10 \sim 40^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $12 \sim 30^\circ\text{C}$ 、更により好ましくは $15 \sim 25^\circ\text{C}$ 低

下する。

[0041] [工程 (A)]

工程 (A) では、熱発泡性組成物からなる未発泡成形体を得る。上述の通り、前記熱発泡性組成物は、マイクロスフェアと、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、及び繊維からなる群より選択される少なくとも 1 種の基材と、を含有する。工程 (A) は、温度 T_1 (°C) で前記熱発泡性組成物を熱処理する工程 (a) を含む。温度 T_1 (°C) で前記熱発泡性組成物を熱処理するタイミングは特に限定されず、前記熱発泡性組成物を成形する前でも、前記熱発泡性組成物を成形した後であってもよい。具体的には、以下の通りである。即ち、一実施形態では、工程 (A) において、工程 (a) で熱処理した前記熱発泡性組成物を成形することにより、前記未発泡成形体を得る。別の実施形態では、工程 (A) において、工程 (a) で熱処理する前の前記熱発泡性組成物を成形した後、成形された前記熱発泡性組成物を工程 (a) で熱処理することにより、前記未発泡成形体を得る。いずれの場合も、工程 (A) では、温度 T_1 (°C) で前記熱発泡性組成物を熱処理することにより、同時に、未熱処理の前記マイクロスフェアが温度 T_1 (°C) で熱処理される。これにより、マイクロスフェアの発泡開始温度及び最大発泡温度を低下させることができる。

[0042] 温度 T_1 (°C) は、下記式 (1) を満たす。

$$105 \leq T_1 < T_s \text{ (°C)} \quad (1)$$

(式中、 T_s (°C) は、工程 (a) で熱処理する前のマイクロスフェアの発泡開始温度を表す。)

[0043] 工程 (A) 中の工程 (a) において、温度 T_1 (°C) で前記熱発泡性組成物を熱処理し、その結果、未熱処理の前記マイクロスフェアを温度 T_1 (°C) で熱処理する方法としては、特に限定されず、例えば、押出し、熱プレス、乾燥等が挙げられる。押出しの具体例としては、前記基材、特に熱可塑性樹脂に未熱処理の前記マイクロスフェアを配合し、このマイクロスフェアが実質的に発泡しない条件下で押出加工によりペレットを作成する方法

が挙げられる。その際、押出加工に用いるダイスの温度を T_1 に設定することにより、温度 T_1 (°C) で前記熱発泡性組成物を熱処理し、また、未熱処理の前記マイクロスフェアを温度 T_1 (°C) で熱処理することができる。熱プレス具体例としては、熱可塑性樹脂に未熱処理の前記マイクロスフェアを混合し、このマイクロスフェアが実質的に発泡しない条件下で熱プレス機を用いてプレスする方法が挙げられる。上記プレス温度を T_1 に設定することにより、温度 T_1 (°C) で前記熱発泡性組成物を熱処理し、また、未熱処理の前記マイクロスフェアを温度 T_1 (°C) で熱処理することができる。乾燥具体例としては、水に前記基材とともに未熱処理の前記マイクロスフェアを分散させ、この分散液を抄造する、即ち、分散液を抄紙スクリーン上に注ぎ、不織布状の堆積物を得、これを、前記マイクロスフェアが実質的に発泡しない条件下で乾燥させる方法が挙げられる。上記乾燥時の温度を T_1 に設定することにより、温度 T_1 (°C) で前記熱発泡性組成物を熱処理し、また、未熱処理の前記マイクロスフェアを温度 T_1 (°C) で熱処理することができる。また、熱可塑性樹脂と未熱処理の前記マイクロスフェアとの混合物を、このマイクロスフェアが実質的に発泡しない条件下でオープン等を用いて、温度 T_1 (°C) に加熱することにより、温度 T_1 (°C) で前記熱発泡性組成物を熱処理し、また、未熱処理の前記マイクロスフェアを温度 T_1 (°C) で熱処理してもよい。

[0044] [工程 (B)]

工程 (B) では、前記未発泡成形体を温度 T_2 (°C) で加熱発泡させる。これにより、目的とする発泡成形体を得ることができる。具体的には、例えば、工程 (A) の具体的な方法の説明におけるペレット、不織布状の堆積物中のマイクロスフェアを温度 T_2 (°C) で発泡させることにより、前記発泡成形体を得ることができる。

[0045] 温度 T_2 (°C) は、下記式 (2) を満たす。

$$T_s - 40 \leq T_2 < T_{\max} - 3 \text{ (°C)} \quad (2)$$

(式中、 T_s は前記の通りであり、 $T_{\max}$ (°C) は、未熱処理の前記マイ

クロスフェアーの最大発泡温度を表す。)

[0046] 式(2)から明らかな通り、 T_s より40℃低い温度以上かつ T_{max} より3℃低い温度未満での加熱発泡により、エネルギーコストを抑制した状態で、前記マイクロスフェアーを発泡させ、発泡成形体を得ることができる。

温度 T_2 (℃)は、具体的には下記式(2-1)を満たし、より具体的には下記式(2-2)を満たす。

$$150 \leq T_2 < T_{max} - 3 \text{ (℃)} \quad (2-1)$$

$$150 \leq T_2 < 205 \quad (2-2)$$

[0047] 式(2-1)を満たす場合、150℃以上かつ T_{max} より3℃低い温度未満での加熱発泡により、エネルギーコストを抑制した状態で、前記マイクロスフェアーを発泡させ、発泡成形体を得ることができる。

[0048] 式(2-2)を満たす場合、150℃以上かつ205℃未満での加熱発泡により、エネルギーコストを抑制した状態で、前記マイクロスフェアーを発泡させ、発泡成形体を得ることができる。

[0049] [発泡開始温度]

発泡開始温度は熱機械分析装置(以下、「TMA」という。)によって測定することができる。具体的には、本発明において、発泡開始温度とは、マイクロスフェアー単独又はマイクロスフェアーとEMMAとの1:1(重量比)の混合物をサンプルとして、TMAを用いて、昇温速度5℃/分で昇温し、サンプルが占める部分の高さの変位を連続的に測定した場合に、前記高さの変位が始まった時点の温度をいう。

[0050] [最大発泡温度]

最大発泡温度はTMAによって測定することができる。具体的には、本発明において、発泡開始温度とは、マイクロスフェアー単独又はマイクロスフェアーとEMMAとの1:1(重量比)の混合物をサンプルとして、TMAを用いて、昇温速度5℃/分で昇温し、サンプルが占める部分の高さの変位を連続的に測定した場合に、前記高さの変位が最も大きかった時点の温度をいう。

[0051] [発泡成形体]

本発明に係る製造方法で得られる発泡成形体は、前記マイクロスフェアーを用いた発泡成形により、軽量化が図られ、必要に応じ意匠性が施されている。発泡成形体の形状は、特に限定されず、シート状、棒状、パイプ状、ブロック状、及びその他の任意の形状のいずれであってもよい。上記発泡成形体は、発泡成形による軽量化が図られるとともに防音効果や断熱効果に優れるので、自動車用樹脂成形品として好適に使用することができる。

実施例

[0052] 以下、実施例を示して本発明を更に具体的に説明するが、本発明の範囲は、これらの実施例に限定されるものではない。

[0053] [発泡挙動の測定]

実施例又は比較例におけるマイクロスフェアーの発泡開始温度及び最大発泡温度を測定した。具体的には、容器にサンプル 1 m g を入れて、熱機械分析装置（型番「TMA/SDTA840」、メトラー・トレード株式会社製）を用いて、昇温速度 5℃/分で昇温し、サンプルが占める部分の高さの変位を連続的に測定した。そして、前記高さの変位が始まった時点の温度を未熱処理の発泡開始温度（ T_s ）とし、前記高さの変位が最も大きかった時点の温度を最大発泡温度（ T_{max} ）とした。その際、発泡挙動の均質性を以下の評価基準で判定した。比較例 0～3 及び実施例 1～3 の結果を表 1 に、比較例 0 及び実施例 4～9 の結果を表 2 に示す。前記高さの変位のグラフを、比較例 1～3 及び実施例 1～3 については図 1 に、実施例 4～9 については図 2 に示す。

○：前記高さの変位のグラフにおいて、ピーク（肩ピークを含む。）が単独で存在する場合、発泡挙動の均質性が良好であると判定する。

×：前記高さの変位のグラフにおいて、ピーク（肩ピークを含む。）が複数存在する場合、発泡挙動の均質性が不良であると判定する。

[0054] [発泡性の測定]

上記発泡挙動の測定の際に 188℃での変位値を読み取った。また、実施

例又は比較例におけるマイクロスフェアーを発泡させて、発泡密度を測定した。具体的には、サンプル0.5gをアルミカップに秤り取り、180℃で5分間オープンで加熱発泡させた後に、得られた発泡体を取り出し、50mlのメスフラスコに入れ、イソプロパノールでメスアップしてサンプル重量を測定し、メスアップ後の重量から発泡体の密度（発泡密度）を求めた。これらの結果から、発泡性を以下の評価基準で判定した。比較例0～3及び実施例1～3の結果を表1に、比較例0及び実施例4～9の結果を表2に示す。

○：188℃での変位値：500μm以上、かつ、発泡密度：0.040g／ml以下

△：188℃での変位値：500μm以上、かつ、発泡密度：0.040g／ml超

×：188℃での変位値：500μm未満、かつ、発泡密度：0.040g／ml超

[0055] [比較例0：未熱処理品]

マイクロスフェアー（株式会社クレハ社製マイクロスフェアー、H1100）を未熱処理品として用い、発泡開始温度 T_s 及び最大発泡温度 T_{max} をTMAで評価すると、それぞれ190℃及び208℃であった。

[0056] [実施例1]

押出機（株式会社テクノベル製、KZW-15）を用いて、EMMA（MFR0.25g／10min、融解温度67℃）とマイクロスフェアー（H1100）とを混合し、ブレンド比1：1（重量比）になるように、スクリー回転数100R／minで押出した。その時のスクリー温度は70℃から90℃で設定し、ダイス（φ2.5×2ホール）の温度（熱処理温度： T_1 ）を110℃として、サンプルを得た。得られたサンプルを上述の通り評価した。

[0057] [実施例2]

熱処理温度（ T_1 ）を120℃とした以外は実施例1と同様にしてサン

ルを作製、評価した。

[0058] [実施例 3]

熱処理温度 (T1) を 130℃とした以外は実施例 1 と同様にしてサンプルを作製、評価した。

[0059] [比較例 1]

熱処理温度 (T1) を 80℃とした以外は実施例 1 と同様にしてサンプルを作製、評価した。

[0060] [比較例 2]

熱処理温度 (T1) を 90℃とした以外は実施例 1 と同様にしてサンプルを作製、評価した。

[0061] [比較例 3]

熱処理温度 (T1) を 100℃とした以外は実施例 1 と同様にしてサンプルを作製、評価した。

[0062] [表1]

	熱処理 温度 (T1)	発泡開始 温度 (Ts)	最大発泡 温度 (Tmax)	188℃ での 変位値	発泡密度	発泡 挙動の 均質性	発泡性
単位	℃	℃	℃	μm	g/ml	—	—
比較例 0 (未処理品)	—	190 (0)	208 (0)	—	0.018	—	—
比較例 1	80	148 (-42)	207 (-1)	136	0.058	×	×
比較例 2	90	150 (-40)	188 (-20)	379	0.042	×	×
比較例 3	100	148 (-42)	209 (+1)	425	0.037	×	△
実施例 1	110	149 (-41)	189 (-19)	818	0.036	○	○
実施例 2	120	146 (-44)	188 (-20)	1425	0.034	○	○
実施例 3	130	152 (-38)	188 (-20)	919	0.035	○	○

※ () カッコ内の数字は比較例 0 との差を示す。

[0063] [実施例 4]

比較例 1 のサンプル 2.0 g を 130℃で 5 分間オーブンで加熱処理して

、熱処理サンプルを作製し、実施例 1 と同様にしてこの熱処理サンプルを評価した。

[0064] [実施例 5]

比較例 2 のサンプル 2. 0 g を 130℃で 5 分間オーブンで加熱処理して、熱処理サンプルを作製し、実施例 1 と同様にしてこの熱処理サンプルを評価した。

[0065] [実施例 6]

比較例 3 のサンプル 2. 0 g を 130℃で 5 分間オーブンで加熱処理して、熱処理サンプルを作製し、実施例 1 と同様にしてこの熱処理サンプルを評価した。

[0066] [実施例 7]

実施例 1 のサンプル 2. 0 g を 130℃で 5 分間オーブンで加熱処理して、熱処理サンプルを作製し、実施例 1 と同様にしてこの熱処理サンプルを評価した。

[0067] [実施例 8]

実施例 2 のサンプル 2. 0 g を 130℃で 5 分間オーブンで加熱処理して、熱処理サンプルを作製し、実施例 1 と同様にしてこの熱処理サンプルを評価した。

[0068] [実施例 9]

実施例 3 のサンプル 2. 0 g を 130℃で 5 分間オーブンで加熱処理して、熱処理サンプルを作製し、実施例 1 と同様にしてこの熱処理サンプルを評価した。

[0069]

[表2]

	熱処理 温度 (T ₁)	発泡開始 温度 (T _s)	最大発泡 温度 (T _{max})	188℃ での 変位値	発泡密度	発泡 挙動の 均質性	発泡性
単位	℃	℃	℃	μm	g/ml	—	—
比較例0 (未処理品)	—	190 (0)	208 (0)	—	0.018	—	—
実施例4	130	150 (−40)	187 (−19)	1134	0.034	○	○
実施例5	130	151 (−39)	188 (−20)	960	0.035	○	○
実施例6	130	151 (−39)	188 (−20)	1208	0.035	○	○
実施例7	130	150 (−40)	189 (−19)	874	0.040	○	○
実施例8	130	150 (−40)	189 (−19)	1006	0.035	○	○
実施例9	130	150 (−40)	189 (−19)	1006	0.035	○	○

※ () カッコ内の数字は比較例0との差を示す。

[0070] 表1及び2並びに図1及び2から明らかな通り、本発明の製造方法によれば、発泡開始温度と最大発泡温度が低下し、加熱発泡時の温度を下げることで、エネルギーコストを抑えることができ、省エネルギー性に優れるとともに、発泡挙動の均質性に優れるため、マイクロスフェアが一様に発泡しており、発泡状態が良好であることから、総合的に生産性に優れていることが分かる。

請求の範囲

[請求項1]

発泡成形体の製造方法であって、

前記方法は、熱発泡性組成物からなる未発泡成形体を得る工程（A）と、前記未発泡成形体を温度 T_2 （℃）で加熱発泡させる工程（B）と、を含み、

前記熱発泡性組成物は、マイクロスフェアと、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、及び繊維からなる群より選択される少なくとも1種の基材と、を含有し、

前記マイクロスフェアは、重合体を含む外殻と、前記外殻内に封入された発泡剤と、を含み、

工程（A）は、温度 T_1 （℃）で前記熱発泡性組成物を熱処理する工程（a）を含み、

工程（a）で熱処理した後のマイクロスフェアの発泡開始温度は、工程（a）で熱処理する前のマイクロスフェアの発泡開始温度より、 10°C 以上低く、

工程（a）で熱処理した後のマイクロスフェアの最大発泡温度は、工程（a）で熱処理する前のマイクロスフェアの最大発泡温度より、 5°C 以上低く、

温度 T_1 及び T_2 は、それぞれ下記式（1）及び（2）を満たすことを特徴とする方法。

$$105 \leq T_1 < T_s \text{ (}^{\circ}\text{C)} \quad (1)$$

$$T_s - 40 \leq T_2 < T_{\text{max}} - 3 \text{ (}^{\circ}\text{C)} \quad (2)$$

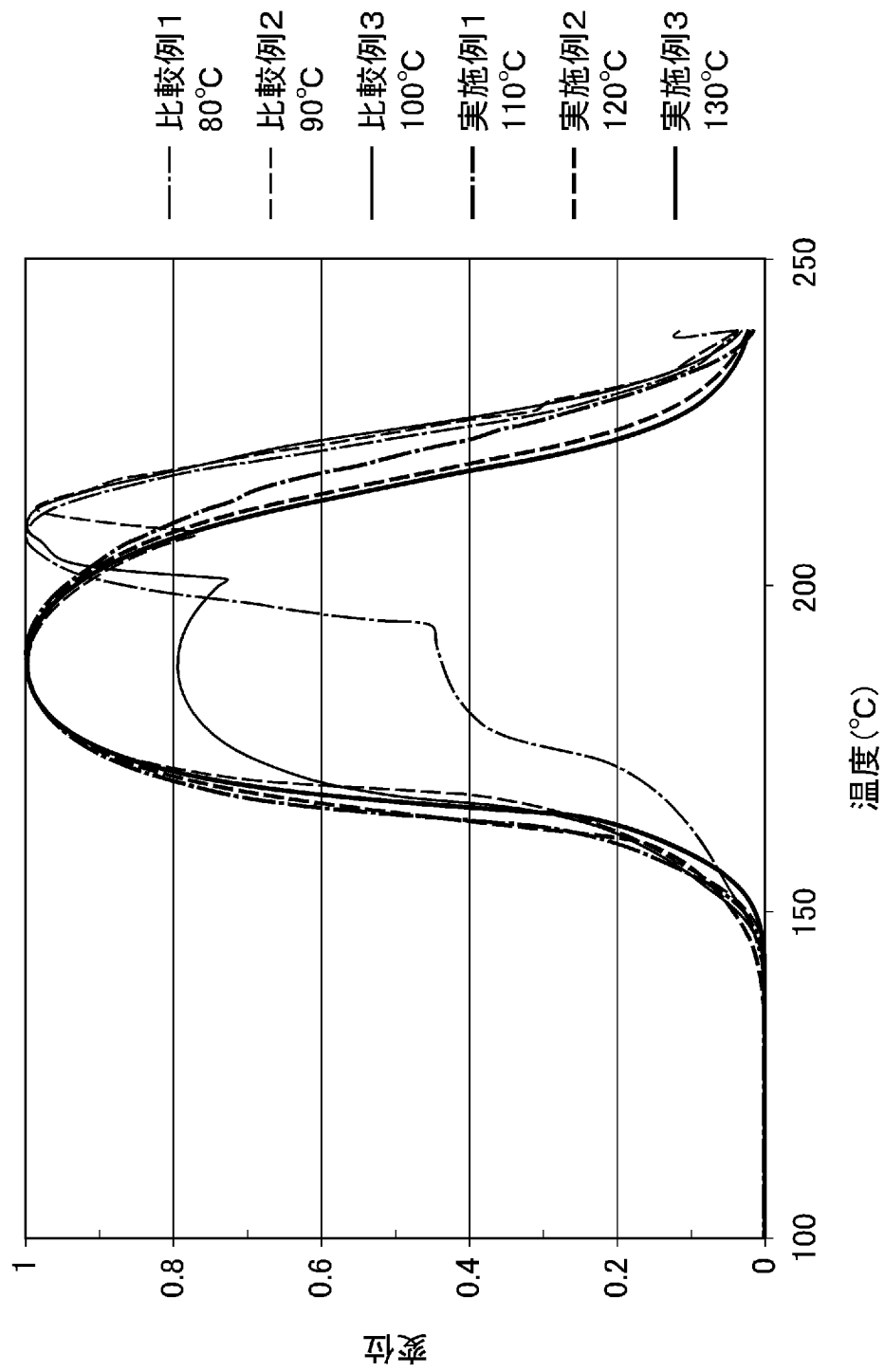
（式中、 T_s （℃）は、工程（a）で熱処理する前のマイクロスフェアの発泡開始温度を表し、 T_{max} （℃）は、工程（a）で熱処理する前のマイクロスフェアの最大発泡温度を表す。）

[請求項2]

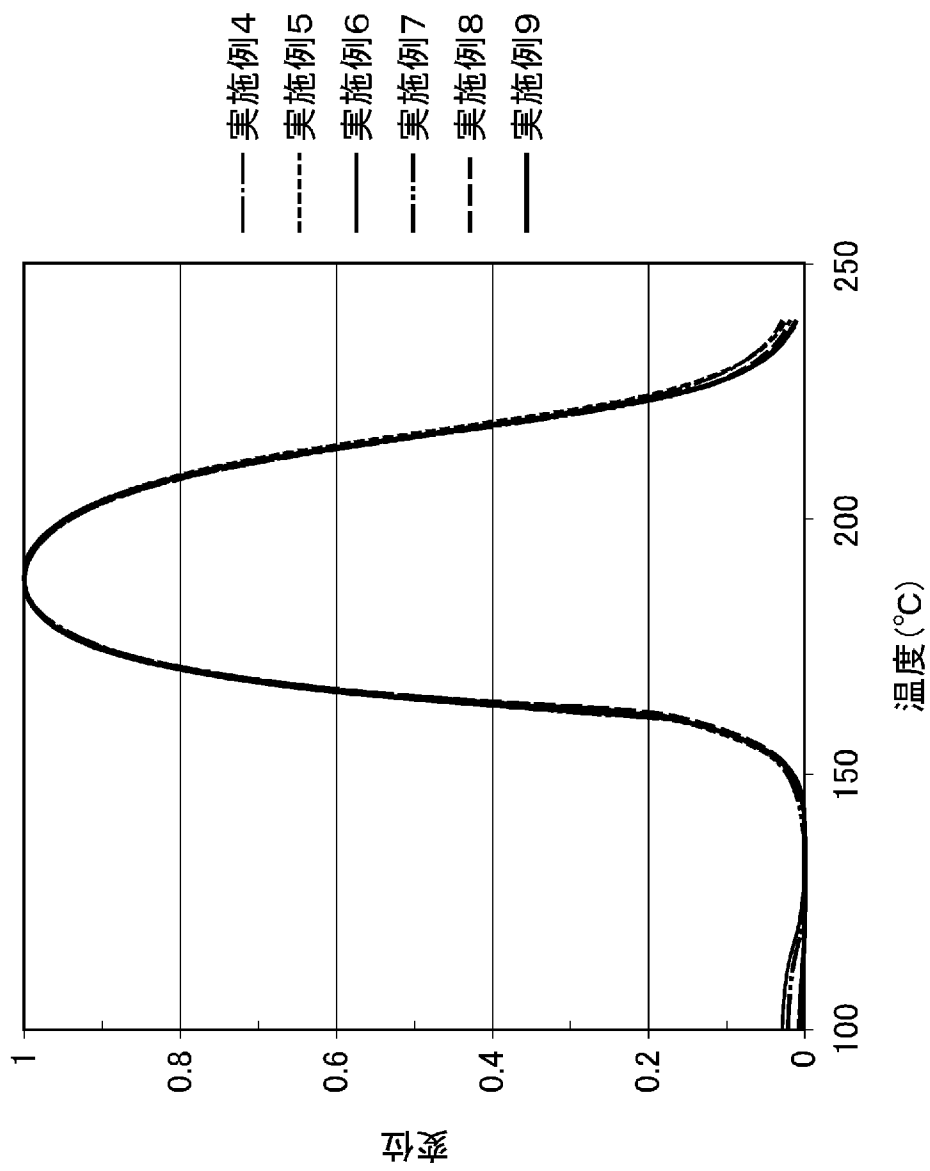
工程（A）において、工程（a）で熱処理した前記熱発泡性組成物を成形することにより、前記未発泡成形体を得る請求項1に記載の方法。

- [請求項3] 工程（A）において、工程（a）で熱処理する前の前記熱発泡性組成物を成形した後、成形された前記熱発泡性組成物を工程（a）で熱処理することにより、前記未発泡成形体を得る請求項1に記載の方法。
- [請求項4] 前記重合体は、（メタ）アクリロニトリル由来の構造単位と（メタ）アクリル酸エステル由来の構造単位とを含む共重合体を含有する請求項1から3のいずれか1項に記載の方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/007855

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J9/32(2006.01)i, B29C44/00(2006.01)i, B29C44/34(2006.01)i, C08J9/14(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J9/00-9/42, B29C44/00-44/60, C09K3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/030946 A1 (Kureha Corp.), 23 March 2006 (23.03.2006), entire text; particularly, claims; description, page 6, line 15 to page 10, line 13; page 18, line 16 to page 26, line 29 & US 2007/0219281 A1 claims; paragraphs [0017] to [0040], [0075] to [0117] & EP 1811007 A1 & DE 602005020342 D & CN 101014679 A & AT 462773 T	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 May 2017 (22.05.17)

Date of mailing of the international search report
30 May 2017 (30.05.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/007855

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2017-057296 A (Matsumoto Yushi-Seiyaku Co., Ltd.), 23 March 2017 (23.03.2017), entire text; particularly, claims; paragraphs [0011] to [0024], [0063] to [0068], [0112] to [0123] (Family: none)	1-4
A	WO 2007/072769 A1 (Kureha Corp.), 28 June 2007 (28.06.2007), entire text; particularly, claims; paragraphs [0059] to [0063]; examples & JP 2014-80616 A & US 2009/0292031 A1 & US 2014/0243438 A1 & EP 1964903 A1 & KR 10-2008-0084938 A & CN 101341227 A & KR 10-2014-0025615 A	1-4
A	JP 2012-136695 A (Matsumoto Yushi-Seiyaku Co., Ltd.), 19 July 2012 (19.07.2012), entire text; particularly, claims; examples (Family: none)	1-4
A	JP 2012-122025 A (Matsumoto Yushi-Seiyaku Co., Ltd.), 28 June 2012 (28.06.2012), entire text; particularly, claims; examples & JP 2015-129290 A	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08J9/32(2006.01)i, B29C44/00(2006.01)i, B29C44/34(2006.01)i, C08J9/14(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08J9/00-9/42, B29C44/00-44/60, C09K3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2006/030946 A1（株式会社クレハ）2006.03.23, 文献全体、特に請求の範囲、明細書第6頁第15行-第10頁第13行、第18頁第16行-第26頁第29行 & US 2007/0219281 A1, Claims, [0017]-0040], [0075]-[0117] & EP 1811007 A1 & DE 602005020342 D & CN 101014679 A & AT 462773 T	1-4
E, X	JP 2017-057296 A（松本油脂製薬株式会社）2017.03.23, 文献全体、特に特許請求の範囲、段落【0011】-【0024】、【0063】-【0068】、【0112】-【0123】（ファミリーなし）	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.05.2017

国際調査報告の発送日

30.05.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

大村 博一

4 F

3973

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2007/072769 A1 (株式会社クレハ) 2007.06.28, 文献全体、特に請求の範囲、[0059]-[0063]、実施例 & JP 2014-80616 A & US 2009/0292031 A1 & US 2014/0243438 A1 & EP 1964903 A1 & KR 10-2008-0084938 A & CN 101341227 A & KR 10-2014-0025615 A	1 - 4
A	JP 2012-136695 A (松本油脂製薬株式会社) 2012.07.19, 文献全体、特に特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 4
A	JP 2012-122025 A (松本油脂製薬株式会社) 2012.06.28, 文献全体、特に特許請求の範囲、実施例 & JP 2015-129290 A	1 - 4