

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4393377号
(P4393377)

(45) 発行日 平成22年1月6日 (2010.1.6)

(24) 登録日 平成21年10月23日 (2009.10.23)

(51) Int. Cl. F I
B O 1 J 13/04 (2006.01) B O 1 J 13/02 A
C O 8 J 9/32 (2006.01) C O 8 J 9/32 C E R
C O 8 L 101/00 (2006.01) C O 8 J 9/32 C E Z
C O 8 L 101:00

請求項の数 4 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2004-508200 (P2004-508200)
(86) (22) 出願日 平成15年5月22日 (2003.5.22)
(86) 国際出願番号 PCT/JP2003/006409
(87) 国際公開番号 W02003/099955
(87) 国際公開日 平成15年12月4日 (2003.12.4)
審査請求日 平成17年5月11日 (2005.5.11)
(31) 優先権主張番号 特願2002-188728 (P2002-188728)
(32) 優先日 平成14年5月24日 (2002.5.24)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000188951
松本油脂製薬株式会社
大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号
(74) 代理人 100080609
弁理士 大島 正孝
(72) 発明者 増田 俊明
大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号松本油
脂製薬株式会社内
(72) 発明者 高原 一郎
大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号松本油
脂製薬株式会社内
(72) 発明者 藤江 孝司
大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号松本油
脂製薬株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱膨張性マイクロカプセルおよびその利用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ニトリル系単量体 (I) 40 ~ 90 重量%、分子内に1つの不飽和二重結合とカルボキシル基を有する単量体 (II) 7 ~ 53 . 81 重量%、分子内に2以上の重合性二重結合を有する単量体 (III) 0 . 01 ~ 5 重量%および、単量体 (I)、(II)、(III)と異なり且つ共重合可能な単量体 (IV) 0 ~ 20 重量%からなり、且つ単量体 (II)の有するカルボキシル基と反応する官能基を持つ単量体を1重量%以上は含有しない単量体混合物を重合して得られた重合体からなる外殻および該外殻内に封入された発泡剤からなりそして最大膨張温度が210 以上であり、加熱膨張させた膨張体に荷重15 MPaを付与したとき、荷重付与後の膨張体の体積保持率が50%以上である熱膨張性マイクロカプセル。

【請求項 2】

単量体混合物の重合時の重合開始剤が油溶性の過酸化物、アゾ化合物または反応温度で1 ~ 25時間の半減期を有するものである請求項1に記載の熱膨張性マイクロカプセル。

【請求項 3】

ニトリル系単量体 (I) がアクリロニトリルおよびメタクリロニトリルである請求項1または2に記載の熱膨張性マイクロカプセル。

【請求項 4】

請求項1 ~ 3のいずれかに記載の熱膨張性マイクロカプセルまたはその膨張体と、樹脂とからなる樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

技術分野

本発明は、熱膨張性マイクロカプセルおよびその利用に関する。さらに詳しくは、広範囲な温度領域において優れた発泡性能を示す熱膨張性マイクロカプセル、およびその利用に関する。

【0002】

従来の技術

熱可塑性重合体を壁材とし、内包物に低沸点溶剤を封じ込めた熱膨張性マイクロカプセルは従来多く検討がなされてきた。特公昭42-26524号公報には熱膨張性マイクロカプセルの全般的な製造方法が開示されている。特開昭62-286534号公報および特開平5-285376号公報（対応米国特許第5536756号明細書）に開示された技術は、耐熱性熱膨張性マイクロカプセルの製造方法であり、壁材重合体に、アクリロニトリル系単量体を80%以上あるいはガラス転移温度の高い単独重合体を形成し得る単量体を使用して壁材の膨張開始温度を上げ、さらに少量のラジカル重合性多官能性単量体を併用してマイクロカプセルが発泡時に壁材を熱重合し硬化させて耐熱性を向上させる方法である。これらの方法では加熱時に架橋が瞬時に起こりかつ架橋密度もかなり高くならなければ期待すべき効果は得られない。

WO99/43758は、高温で使用可能な熱膨張性マイクロカプセルを開示している。このマイクロカプセルは、熱膨張をすると同時に壁材に含まれるカルボキシル基と反応する官能基を持つ熱硬化性樹脂を硬化させて耐熱性を発現させるものであり、得られる膨張体（発泡体）はガラス状の脆性の外殻（シェル）を有することが特徴である。従って発泡体は弾性を有するマイクロカプセルとは全く異なっている。使用できるマトリックスが非常に硬いものや弾性を有しないものに使用されるが、形状変化のある多孔体を作成するときには樹脂の特性を失うことがあり好ましくない。

従来、上記の如き熱膨張性マイクロカプセルはニトリル系単量体と（メタ）アクリル酸エステル系単量体を主成分としたアクリル系共重合体を壁材として開発が進行してきた。しかしながら、これらの単量体による共重合体を壁材に有する熱膨張性マイクロカプセルでは発泡温度領域の可変領域が狭く、特に高温領域において限界がある。

【0003】

発明の開示

本発明者らは広範囲な発泡温度領域、特に高温領域（160℃以上）において良好な発泡性能を有する熱膨張性マイクロカプセルの必要性について検討し、鋭意研究した結果、本発明を完成するに至った。

【0004】

すなわち、本発明の目的は、高温度域で安定発泡、高発泡倍率を有し、得られた発泡体は高弾性体として振る舞い、柔らかいマトリックス樹脂や厚いマトリックス樹脂中で安定な熱可塑性の弾性体を提供することができるマイクロカプセルを提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、上記マイクロカプセルの利用を提供することにある。

【0005】

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に、ニトリル系単量体（I）40～90重量%、分子内に1つの不飽和二重結合とカルボキシル基を有する単量体（II）7～53.81重量%、分子内に2以上の重合性二重結合を有する単量体（III）0.01～5重量%および、単量体（I）、（II）、（III）と異なり且つ共重合可能な単量体（IV）0～20重量%からなり、且つ単量体（II）の有するカルボキシル基と反応する官能基を持つ単量体を1重量%以上は含有しない単量体混合物を重合して得られた重合体からなる外殻および該外殻内に封入された発泡剤からなりそして最大膨張温度が210℃以上であり、加熱膨張させた膨張体に荷重15MPaを付与したとき、荷重付与後の膨張体の体積保持率が50%以上である熱膨張性マイクロカプセルにより達成される。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第2に、本発明の熱膨張性マイクロカプセルまたはその膨張体と、樹脂とからなる樹脂組成物によって達成される。

【0006】

発明の好ましい実施形態

本発明に用いられるニトリル系単量体(I)としては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロルアクリロニトリル、 α -エトキシアクリロニトリル、フマロニトリルまたはこれらの任意の混合物等が挙げられる。これらのうち、アクリロニトリルおよび/またはメタクリロニトリルが特に好ましい。

ニトリル系単量体の使用量は、重合性単量体混合物に対し、40~90重量%、特に好ましくは50~90重量%である。40重量%未満では本発明の目的を達成することは難しい。

10

分子内に1つの不飽和二重結合とカルボキシル基を有する単量体(II)としては、例えば、アクリル酸(AA)、メタクリル酸(MAA)、イタコン酸、スチレンスルホン酸またはナトリウム塩、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、およびそれらの混合物を挙げることができる。

分子内に1つの不飽和二重結合とカルボキシル基を有する単量体(II)の使用量は、重合性単量体混合物に対し、7~53.81重量%である。53.81重量%を超えると本発明の目的を達成することは難しい。7重量%未満では高温領域における発泡性が低下する。

【0007】

20

分子内に2以上の重合性二重結合を有する単量体(III)としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、などの芳香族ジビニル化合物、メタクリル酸アリル、トリアクリルホルマール、トリアリルイソシアネート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、PEG#200ジ(メタ)アクリレート、PEG#400ジ(メタ)アクリレート、PEG#600ジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ジメチロール-トリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールアクリル酸安息香酸エステル、トリメチロールプロパンアクリル酸安息香酸エステル、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、フェニルグリシジルエーテルアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー、フェニルグリシジルエーテルアクリレートトルエンジイソシアネートウレタンプレポリマー、ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー、ペンタエリスリトールトリアクリレートトルエンジイソシアネートウレタンプレポリマー、ペンタエリスリトールトリアクリレートイソホロンジイソシアネートウレタンプレポリマー等およびそれらの混合物が含まれる。

30

40

【0008】

分子内に2以上の重合性二重結合を有するモノマー(III)の使用量は、重合性単量体混合物に対し、0.01~5重量%、より好ましくは0.2~1.5重量%である。0.01重量%未満あるいは、5重量%を超えると高温領域における発泡性能が不良になり、本発明の目的を達成することは難しい。単量体(IV)は、前記単量体(I)、(II)、(III)と異なり且つ共重合可能である。

50

単量体 (I V) は、外殻の重合体の膨張特性を調整するために用いられる。単量体 (I V) としては、例えば、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、n - ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、t - ブチル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、カルボキシエチルアクリレートなどの (メタ) アクリル酸エステル、スチレン、スチレンスルホン酸またはそのナトリウム塩、 α - メチルスチレン、クロロスチレンなどスチレン系モノマー、アクリルアミド、置換アクリルアミド、メタクリルアミド、置換メタクリルアミドなどのラジカル開始剤により重合反応が進行するモノマー、およびそれらの混合物である。

単量体 (I V) の使用量は、重合性単量体混合物に対し、0 ~ 20 重量%、より好ましくは 0 ~ 15 重量% である。20 重量%を超えると本発明の目的を達成することは難しい。

10

【0009】

また、本発明は、単量体 (I I) の有するカルボキシル基と反応する官能基を持つ単量体、例えば N - メチロールアクリルアミドなどを実質的に含有しない。

かかる単量体を重合単量体混合物が 1 重量%以上で含有すると得られる膨張体が非常に硬く脆いものになるので好ましくない。

重合開始剤としては、好ましくは、例えば油溶性の過酸化物である過酸化ジアルキル、過酸化ジアシル、ペルオキシ酸エステル、ペルオキシジカーボネートおよびアゾ化合物、または反応温度で 1 ~ 25 時間の半減期を有するものを挙げることができる。このような重合開始剤を単独であるいは組合せて使用して前記単量体を懸濁重合することによって外殻重合体を製造する。

20

【0010】

発泡剤としては、好ましくは、熱膨張性マイクロカプセルの外殻重合体の軟化温度以下の温度の沸点を有する液体が使用される。その例としては、例えば炭素数 3 から 8 の直鎖状の脂肪族炭化水素およびそのフルオロ化物、炭素数 3 から 8 の分岐状の脂肪族炭化水素およびそのフルオロ化物、炭素数 3 から 8 の直鎖状の脂環族炭化水素およびそのフルオロ化物、炭素数が 2 から 8 の炭化水素基を有するエーテル化合物、または該炭化水素基の水素原子の 1 部が弗素原子によって置換された化合物などがある。具体的にはプロパン、シクロプロパン、ブタン、シクロブタン、イソブタン、ペンタン、シクロペンタン、ネオペンタン、イソペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、2 - メチルペンタン、2, 2 - ジメチルブタン、ヘプタン、シクロヘプタン、オクタン、シクロオクタン、メチルヘプタン類、トリメチルペンタン類、 $C_3F_7OCH_3$ 、 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ などのハイドロフルオロエーテル類を挙げることができる。これらは 1 種あるいはそれ以上の混合物として用いられる。

30

熱膨張性マイクロカプセルの製造にあたっては、従来方法である懸濁重合法を用いることができる。懸濁重合は、通常、分散剤を含有する水系分散媒体中に重合性単量体混合物および発泡剤を分散させ発泡剤の存在下に単量体混合物を重合させて行う。水系分散媒体中における分散安定剤としては、例えばシリカ、水酸化マグネシウム、リン酸カルシウム、水酸化アルミニウムなどの無機微粒子が用いられる。その他に、分散安定補助剤として、例えばジエタノールアミンと脂肪族ジカルボン酸の縮合生成物、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、各種乳化剤などが用いられる。

40

このような方法を採用することにより、最大膨張温度が、210 以上である熱膨張性マイクロカプセルを得ることができる。そして得られた熱膨張性マイクロカプセルは、210 以上の高温度域で安定発泡、高発泡倍率を有し、得られた発泡体は高弾性体として振る舞う。

【0011】

本発明の熱膨張性マイクロカプセルは、加熱膨張させた膨張体に荷重 15 MPa を負荷したとき、荷重付与後の体積保持率が 50 % 以上であるのが好ましい。さらに好ましくは

50

70%以上であり、特に好ましくは80%以上である。

本発明により得られた熱膨張性マイクロカプセル、あるいはその膨張体を用いて、各種樹脂へ練り込み成形を行うことができる。これにより軽量化された樹脂組成物を得ることができる。成形方法としては、例えばカレンダー加工、押出し成形、ブロー成形、射出成形など、従来既知の方法を用いることができる。

用いることができる樹脂としては、例えばゴムあるいはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニルなどといった熱可塑性樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂などといった熱硬化性樹脂を挙げることができる。

【0012】

実施例

10

次に、本発明の具体例を説明する。

実施例 1

固形分40重量%のコロイダルシリカ40g、ジエタノールアミン・アジピン酸縮合物1g、塩化ナトリウム150gおよびイオン交換水500gを加え混合後、pH3.5に調整し水系分散媒体を調製した。

アクリロニトリル100g、メタクリロニトリル100g、メタクリル酸10g、エチレングリコールジメタクリレート1g、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)1gを混合して均一溶液の単量体混合物とし、これをイソブタン、イソペンタンとともにオートクレーブ中に仕込み混合した。その後、水系分散媒体をオートクレーブ中に仕込み、5分間700rpmで攪拌後、窒素置換し、反応温度60℃で8時間反応させた。反応圧力は0.5MPa、攪拌は350rpmで行った。

20

【0013】

この反応により作成された熱膨張性マイクロカプセルの熱膨張特性分析を行った。パーキンエルマー社製のTMA-7型を用いて、特開平11-002615号公報に記載の方法で膨張特性の分析を行った。その結果、発泡開始温度が105℃、最大膨張温度が175℃であった。

次にSBS樹脂中での発泡性能の評価を行った。SBS樹脂(スチレン・ブタジエンブロックコポリマー)に実施例1で得られた熱膨張性カプセル1重量%を混合し、シート化した後、160℃で加熱をしたところSBSの比重が0.9から0.45まで下がった。

また、SBS樹脂(JSR製TR2787、比重0.94g/cm³、メルトフローレート6.0g/10分、200℃/49.0N)97.5重量%、熱膨張性マイクロカプセル2.5重量%を混合し、続いて型締力約80トン、スクリー径32mmを有する射出成形機を用いて、射出圧力約1000kg/cm²、シリンダー温度150~190℃にて射出成形を行い、直径98mm×厚み3mmの円盤状の成形物を得た。結果を表1に示す。

30

【0014】

比較例 1

メタクリル酸を用いない以外、実施例1の処方と同様にして熱膨張性マイクロカプセルを作成した。

得られた熱膨張性マイクロカプセルをパーキンエルマー社製のTMA-7型を用いて膨張特性の分析を行ったところ、発泡開始温度が105℃、最大膨張温度が155℃であった。

40

次にSBS樹脂中での発泡性能の評価を行った。SBS樹脂と比較例1で得られた熱膨張性カプセル1重量%を混合し、シート化後160℃で加熱をしたところSBSの比重が0.9から0.7まで下がった。

つづいて実施例1と同様に射出成型を行った。結果を表1に示す。

【0015】

【表1】

表 1

使用熱膨張性 マイクロカプセル	射出温度(°C)	密度 (g/cm ³)	軽量化率(%)
実施例1	150	0.70	23.5
	170	0.72	23.4
	190	0.80	14.8
比較例1	150	0.79	16.0
	170	0.83	11.7
	190	0.87	7.4

10

【0016】

実施例 2

固形分 40 重量%のコロイダルシリカ 40 g、ジエタノールアミン - アジピン酸縮合物 1 g、塩化ナトリウム 160 g、イオン交換水 500 g を加え混合後、pH 3.5 に調整し水系分散媒体を調製した。

アクリロニトリル 50 g、メタクリロニトリル 50 g、メタクリル酸 120 g、エチレングリコールジメタクリレート 3 g およびアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル) 1 g を混合して均一溶液の単量体混合物とし、これを 2-メチルペンタン 20 g、2,2,4-トリメチルペンタン 15 g とともにオートクレーブ中に仕込み混合した。その後、水系分散媒体をオートクレーブ中に仕込み、5 分間 700 rpm で攪拌後、窒素置換し、反応温度 60 で 8 時間反応させた。反応圧力は 0.5 MPa、攪拌は 350 rpm で行った。

20

この反応により作成された熱膨張性マイクロカプセルの熱膨張特性分析を行った。パーキンエルマー社製の TMA-7 型を用いて膨張特性の分析を行ったところ、発泡開始温度が 190、最大膨張温度が 260 であった。

つづいて実施例 1 と同様に射出成型を行った。温度条件は 190 ~ 250 で行った。結果を表 2 に示す。

【0017】

30

比較例 2

メタクリル酸を用いない以外、実施例 2 の処方と同様にして熱膨張性マイクロカプセルを作成した。

得られた熱膨張性マイクロカプセルをパーキンエルマー社製の TMA-7 型を用いて膨張特性の分析を行ったところ、発泡開始温度が 182、最大膨張温度が 206 であった。

つづいて実施例 2 と同様に射出成型を行った。結果を表 2 に示す。

【0018】

【表 2】

表 2

使用熱膨張性 マイクロカプセル	射出温度(°C)	密度 (g/cm ³)	軽量化率(%)
実施例2	190	0.88	6.4
	210	0.81	13.8
	230	0.75	20.2
	250	0.69	26.6
比較例2	190	0.79	16.0
	210	0.81	13.8
	230	0.88	6.4
	250	0.89	5.3

10

【 0 0 1 9 】

実施例 3

固形分 4 0 重量 % のコロイダルシリカ 4 5 g、ジエタノールアミン - アジピン酸縮合物 1 g、塩化ナトリウム 1 4 0 g およびイオン交換水 5 0 0 g を加え混合後、p H 3 . 5 に調整し水系分散媒体を調製した。

アクリロニトリル 7 0 g、メタクリロニトリル 7 0 g、メタクリル酸 7 0 g、エチレングリコールジメタクリレート 3 g、アゾピス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) 1 g を混合して均一溶液の単量体混合物とし、これをイソペンタン 2 0 g、2 - メチルペンタン 3 0 g とともにオートクレーブ中に仕込み混合した。その後、水系分散媒体をオートクレーブ中に仕込み、5 分間 7 0 0 r p m で攪拌後、窒素置換し、反応温度 6 0 で 8 時間反応させた。反応圧力は 0 . 5 M P a、攪拌は 3 5 0 r p m で行った。

20

この反応により作成された熱膨張性マイクロカプセルの熱膨張特性分析を行った。パーキンエルマー社製の T M A - 7 型を用いて膨張特性の分析を行ったところ、発泡開始温度が 1 6 0 、最大膨張温度が 2 0 0 であった。

つづいて実施例 1 と同様に射出成型を行った。温度条件は 1 5 0 ~ 2 1 0 で行った。結果を表 3 に示す。

30

【 0 0 2 0 】

比較例 3

メタクリル酸を用いない以外、実施例 3 の処方と同様にして熱膨張性マイクロカプセルを作成した。

得られた熱膨張性マイクロカプセルをパーキンエルマー社製の T M A - 7 型を用いて膨張特性の分析を行ったところ、発泡開始温度が 1 5 3 、最大膨張温度が 1 7 5 であった。

つづいて実施例 3 と同様に射出成型を行った。結果を表 3 に示す。

【 0 0 2 1 】

【 表 3 】

40

表 3

使用熱膨張性 マイクロカプセル	射出温度(°C)	密度 (g/cm ³)	軽量化率(%)
実施例3	150	0.71	24.5
	170	0.66	29.7
	190	0.68	27.7
	210	0.81	13.8
比較例3	150	0.67	28.7
	170	0.73	22.3
	190	0.81	13.8
	210	0.87	7.4

10

【0022】

実施例 4

固形分 40 重量 % のコロイダルシリカ 45 g、ジエタノールアミン - アジピン酸縮合物を 1 g、塩化ナトリウムを 140 g、イオン交換水 500 g を加え混合後、pH 3.5 に調整し水系分散媒体を調製した。

アクリロニトリル 70 g、メタクリロニトリル 70 g、イタコン酸 70 g、エチレングリコールジメタクリレート 3 g、 α -メチルスチレン 10 g、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル) 1 g を混合して均一溶液の単量体混合物とし、これをイソペンタン 20 g、2-メチルペンタン 30 g とともにオートクレーブ中に仕込み混合した。その後、水系分散媒体をオートクレーブ中に仕込み、5 分間 700 rpm で攪拌後、窒素置換し、反応温度 60 で 8 時間反応させた。反応圧力は 0.5 MPa、攪拌は 350 rpm で行った。

20

この反応により作成された熱膨張性マイクロカプセルの熱膨張特性分析を行った。パーキンエルマー社製の TMA-7 型を用いて膨張特性の分析を行ったところ、発泡開始温度が 163、最大膨張温度が 210 であった。

つづいて実施例 1 と同様に射出成型を行った。結果を表 4 に示す。

30

【0023】

比較例 4

イタコン酸を用いない以外、実施例 4 の処方と同様にして熱膨張性マイクロカプセルを作成した。

得られた熱膨張性マイクロカプセルをパーキンエルマー社製の TMA-7 型を用いて膨張特性の分析を行ったところ、発泡開始温度が 160、最大膨張温度が 183 であった。

つづいて実施例 1 と同様に射出成型を行った。結果を表 4 に示す。

【0024】

【表 4】

40

表 4

使用熱膨張性 マイクロカプセル	射出温度(℃)	密度 (g/cm ³)	軽量化率(%)
実施例4	150	0.83	11.7
	170	0.70	25.5
	190	0.65	30.9
	210	0.72	23.4
比較例4	150	0.83	11.7
	170	0.78	17.0
	190	0.83	11.7
	210	0.89	5.3

10

【0025】

実施例 5

固形分 40 重量%のコロイダルシリカ 40 g、ジエタノールアミン - アジピン酸縮合物 1 g、塩化ナトリウム 150 g およびイオン交換水 500 g を加え混合後、pH 3.5 に調整し水系分散媒体を調製した。

アクリロニトリル 100 g、メタクリロニトリル 100 g、メタクリル酸 10 g、エチレングリコールジメタクリレート 1 g、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル) 1 g を混合して均一溶液の単量体混合物とし、これをイソペンタン 64 g とともにオートクレーブ中に仕込み混合した。その後、水系分散媒体をオートクレーブ中に仕込み、5 分間 700 rpm で攪拌後、窒素置換し、反応温度 60 で 8 時間反応させた。反応圧力は 0.5 MPa、攪拌は 350 rpm で行った。

20

この反応により作成された熱膨張性マイクロカプセルの熱膨張特性分析を行った。パーキンエルマー社製の TMA-7 型を用いて膨張特性の分析を行ったところ、発泡開始温度が 140、最大膨張温度が 197 であった。

【0026】

比較例 5

固形分 40 重量%のコロイダルシリカ 25 g、ジエタノールアミン - アジピン酸縮合物 0.6 g、塩化ナトリウム 55 g およびイオン交換水 160 g を加え混合後、pH 3.5 に調整し水系分散媒体を調製した。

アクリロニトリル 45 g、N,N-ジメチルアクリルアミド 16 g、N-メチロールアクリルアミド 5 g、メタクリル酸 23 g、エチレングリコールジメタクリレート 0.1 g およびアゾビスイソブチロニトリル 0.3 g を混合して均一溶液の単量体混合物とし、これをイソペンタン 15 g とともにオートクレーブ中に仕込み混合した。その後、水系分散媒体をオートクレーブ中に仕込み、5 分間 700 rpm で攪拌後、窒素置換し、反応温度 70 で 20 時間反応させた。反応圧力は 0.5 MPa、攪拌は 350 rpm で行った。

30

この反応により作成された熱膨張性マイクロカプセルの熱膨張特性分析を行った。パーキンエルマー社製の TMA-7 型を用いて膨張特性の分析を行ったところ、発泡開始温度が 141、最大膨張温度が 200 であった。

40

【0027】

次に実施例 1 と比較例 1、および実施例 5 と比較例 5 で得られた熱膨張性マイクロカプセルの膨張体の荷重付与前後での体積保持率(%)を評価した。実施例 1 と比較例 1 との比較により熱膨張性マイクロカプセルにカルボキシル基を有する単量体(II)を用いた場合と用いない場合の体積保持率の比較を実施した。実施例 5 と比較例 5 で熱膨張性マイクロカプセルに単量体(II)のカルボキシル基と反応する官能基を有する単量体を用いない場合と用いた場合の比較を実施した。

体積保持率とは、発泡体の荷重付与前真比重(D1)、荷重付与後真比重(D2)を測

50

定し、下式より求める。

$$\text{体積保持率}(\%) = \{ 1 - (D2 - D1) / D1 \} \times 100$$

体積保持率は、好ましくは50%以上、より好ましくは70%以上、特に好ましくは80%以上である。体積保持率が、50%未満では、形状変化のない多孔体を作成するときに有効であるが、形状変化を伴う樹脂中での発泡において樹脂の特性を失うことがあり、好ましくない。

荷重付与方法は、25においてステンレス製のシリンダー内（内径12.5mm）に発泡体を充填した後、上方からピストンにより任意の荷重を0.5時間付与することによる。

評価結果を表5に示す。

10

【0028】

【表5】

表5

体積保持率(%)

使用膨張体	荷重1.0MPa	荷重2.0MPa	荷重4.0MPa	荷重15MPa
実施例1	96	95	90	87
比較例1	97	95	92	89
実施例5	96	93	88	85
比較例5	78	47	13	11

20

【0029】

上記結果より、本発明で得られた熱膨張性マイクロカプセルは高温下での発泡性能と発泡体の高弾性率による加重付与後の体積保持率において、従来発見されている熱膨張性マイクロカプセルをはるかに上回る性能を発現するマイクロカプセルであると言える。

【0030】

以上のとおり、本発明の熱膨張性マイクロカプセルは使用可能温度域、特に高温領域において良好な発泡性能を示し、発泡開始温度も調節可能であるため、様々な種類の樹脂の押出加工、射出成型加工に用いることができ、樹脂の軽量化、耐久性能向上、断熱性能、防音性能を付与することができる。

30

フロントページの続き

- (72)発明者 白壁 由章
大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号松本油脂製薬株式会社内
- (72)発明者 三木 勝志
大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号松本油脂製薬株式会社内

審査官 北村 英隆

- (56)参考文献 特開平05-285376(JP,A)
特開平10-053756(JP,A)
特開平05-329360(JP,A)
特開平09-019635(JP,A)
特開2002-012693(JP,A)
国際公開第99/046320(WO,A1)
国際公開第99/043758(WO,A1)
特開平09-234758(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J 13/02-13/22
C08J 9/32
C09K 3/00