

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7678944号
(P7678944)

(45)発行日 令和7年5月16日(2025.5.16)

(24)登録日 令和7年5月8日(2025.5.8)

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 K	3/00	(2006.01)	C 0 9 K	3/00	1 1 1 B
B 0 1 J	13/02	(2006.01)	B 0 1 J	13/02	
C 0 8 J	9/32	(2006.01)	C 0 8 J	9/32	C E R
C 0 8 L	101/00	(2006.01)	C 0 8 J	9/32	C E Z
C 0 8 F	20/04	(2006.01)	C 0 8 L	101/00	

請求項の数 6 (全23頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2024-563518(P2024-563518)
 (86)(22)出願日 令和6年2月21日(2024.2.21)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2024/006163
 (87)国際公開番号 WO2024/185497
 (87)国際公開日 令和6年9月12日(2024.9.12)
 審査請求日 令和6年10月28日(2024.10.28)
 (31)優先権主張番号 特願2023-35400(P2023-35400)
 (32)優先日 令和5年3月8日(2023.3.8)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)
 早期審査対象出願

(73)特許権者 000188951
 松本油脂製菓株式会社
 大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号
 (72)発明者 飯塚 友洋
 大阪府八尾市渋川町二丁目1番3号 松
 本油脂製菓株式会社内
 審査官 井上 恵理

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱膨張性微小球及びその用途

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱可塑性樹脂を含む外殻と、前記外殻に内包されかつ加熱することによって気化する発泡剤とを含む熱膨張性微小球であって、
 前記熱可塑性樹脂が、カルボキシ基含有単量体を含み、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、スチレン系単量体及び(メタ)アクリルアミド系単量体から選ばれる少なくとも1種を含む重合性成分の重合体であり、
 前記重合性成分に占める前記カルボキシ基含有単量体の重量割合が15.6～80重量%であり、前記(メタ)アクリル酸エステル系単量体、前記スチレン系単量体及び前記(メタ)アクリルアミド系単量体から選ばれる少なくとも1種の重量割合が10～68.6重量%であり、
 前記発泡剤が炭素数5～6の炭化水素を71重量%以上含み、
 前記熱膨張性微小球の最大膨張温度より20 低い温度にて2分間加熱した際の圧縮後の復元効率が0超3.5以下であり、
 前記熱膨張性微小球の最大膨張温度より20 低い温度にて2分間加熱した際の圧縮回復度が65%以上である、熱膨張性微小球。

【請求項2】

前記重合性成分に占めるアクリロニトリルの重量割合が13重量%以下である、請求項1に記載の熱膨張性微小球。

【請求項3】

請求項 1 に記載の熱膨張性微小球の膨張体である、中空粒子。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の中空粒子と、前記中空粒子の外殻部の外表面に付着した微粒子とからなる、微粒子付着中空粒子。

【請求項 5】

請求項 1 又は 2 に記載の熱膨張性微小球、請求項 3 に記載の中空粒子及び請求項 4 に記載の微粒子付着中空粒子から選ばれる少なくとも 1 種と、基材成分を含む組成物。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の組成物を成形してなる、成形物。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱膨張性微小球及びその用途に関する。

【背景技術】

【0002】

熱可塑性樹脂を外殻とし、その内部に発泡剤が封入された構造を有する微小球は、一般に熱膨張性微小球（熱膨張性マイクロカプセル）と呼ばれている。熱膨張性微小球は、熱処理を加えることで膨張する特長を有する微小球体である。

この熱膨張性微小球は幅広い用途に利用されており、例えば、熱膨張性微小球は基材に配合される。成形時に与えられる熱処理により、成形と同時に熱膨張性微小球は膨張し、成形物の軽量化だけではなく、成形物に意匠性やクッション性等を付与することができる。

20

熱膨張性微小球は膨張機能を確保するため、その外殻に使用される熱可塑性樹脂は通常、ガスバリア性を有していることが必要となる。

【0003】

このような熱膨張性微小球としては、特許文献 1 に発泡剤を内包する外殻が、ポリメタクリルイミド（polymethacrylimide）構造を有する共重合体を形成し得る熱発泡性マイクロスフェアが開示されており、特に、共重合反応によりポリメタクリルイミド構造を形成し得る単量体として、メタクリロニトリルとメタクリル酸である熱発泡性マイクロスフェアの具体例が開示されている。

特許文献 2 には、メタクリル酸エステル系単量体およびカルボキシル基含有単量体を必須とし、ニトリル系単量体が前記メタクリル酸エステル系単量体およびカルボキシル基含有単量体の合計量 100 重量部に対して 0 ~ 30 重量部である重合性成分を重合して得られる熱可塑性樹脂からなる外殻とし、内包する発泡剤が炭素数 8 以上の炭化水素を必須とする熱膨張性微小球が開示されている。

30

特許文献 3 には、熱膨張性微小球を熱膨張させて得られる中空微粒子の 70 で測定される繰り返し高温耐圧性が 75 % 以上であり、前期熱膨張前後の発泡剤保持率が 80 % 以上を満たす熱膨張性微小球が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

40

【文献】国際公開第 2007/072769 号

【文献】国際公開第 2015/178329 号

【文献】日本国特開 2011-195813 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところが、特許文献 1 で開示されている熱発泡性マイクロスフェアは、耐熱性に優れ、且つ、発泡倍率が高く、安定した発泡挙動を示すものとしているが、それを使用して得られる成形物は、外圧による影響で変形してしまうと、元の形状に戻りにくいものであった。さらに、特許文献 2 に記載の熱膨張性微小球はほぼ球状で、膨張性に優れ、樹脂と混

50

合した際に作業性が良いものではあるが、膨張特性が不十分であり、それを使用して得られる成形物は、外圧による影響で変形してしまうと、元の形状に戻りにくいものであった。また、特許文献3で開示されている熱膨張性微小球は、球に近い形状を有し、外殻の厚みが均一で、外殻よりも内部側に大きな樹脂粒が存在することが抑制されるものとしているが、それを使用して得られる成形物は、外圧による影響で変形してしまうと、元の形状に戻りにくいものであった。

本発明の目的は、長期に渡って変形しにくい成形物を得ることが可能な熱膨張性微小球及びその用途を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは鋭意検討を行った結果、特定の熱可塑性樹脂を含む外殻と、その外殻に内包される発泡剤を含む熱膨張性微小球であって、特定の物性を示すものであると、上記課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。

すなわち本発明は、熱可塑性樹脂を含む外殻と、前記外殻に内包されかつ加熱することによって気化する発泡剤とを含む熱膨張性微小球であって、前記熱可塑性樹脂が、カルボキシル基含有単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、スチレン系単量体及び(メタ)アクリルアミド系単量体から選ばれる少なくとも1種を含む重合性成分の重合体であり、前記熱膨張性微小球の最大膨張温度より20 低い温度にて2分間加熱した際の圧縮後の復元効率が0超3 . 5以下であり、前記熱膨張性微小球の最大膨張温度より20 低い温度にて2分間加熱した際の圧縮回復度が65%以上である、熱膨張性微小球である。

【0007】

本発明の熱膨張性微小球は、以下の1)~4)のうちの少なくとも1つを満たすと好ましい。

1)前記重合性成分が前記カルボキシル基含有単量体を含み、前記(メタ)アクリル酸エステル系単量体、前記スチレン系単量体及び前記(メタ)アクリルアミド系単量体から選ばれる少なくとも1種を含む。

2)前記重合性成分に占める前記カルボキシル基含有単量体の重量割合が10~80重量%であり、前記(メタ)アクリル酸エステル系単量体、前記スチレン系単量体及び前記(メタ)アクリルアミド系単量体から選ばれる少なくとも1種の重量割合が10~77重量%である。

3)前記発泡剤が炭素数5~6の炭化水素を70重量%以上含む。

4)前記重合性成分に占めるアクリロニトリルの重量割合が13重量%以下である。

【0008】

本発明の中空粒子は、上記熱膨張性微小球の膨張体である。

本発明の微粒子付着中空粒子は、上記中空粒子と、前記中空粒子の外殻部の外表面に付着した微粒子とからなるものである。

【0009】

本発明の組成物は、上記熱膨張性微小球、上記中空粒子及び上記微粒子付着中空粒子から選ばれる少なくとも1種と、基材成分を含むものである。

本発明の成形物は、上記組成物を成形してなるものである。

【発明の効果】

【0010】

本発明の熱膨張性微小球は、長期に渡って変形しにくい成形物を得ることができる。

【0011】

本発明の中空粒子は、軽量であり、復元性に優れる。

本発明の微粒子付着中空粒子は、上記中空粒子と前記中空粒子の外殻部の外表面に付着した微粒子とからなるものであり、軽量であり、復元性に優れる。

本発明の組成物は、上記熱膨張性微小球、上記中空粒子及び上記微粒子付着中空粒子から選ばれる少なくとも1種と基材成分を含むものであり、軽量で、長期に渡って変形しにくい成形物を得ることができる。

10

20

30

40

50

本発明の成形物は、上記組成物を成形してなるものであり、軽量で、長期に渡って変形しにくいものである。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】熱膨張性微小球の一例を示す概略図である。

【図2】微粒子付着樹脂中空粒子の一例を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

〔熱膨張性微小球〕

本発明の熱膨張性微小球は、熱可塑性樹脂を含む外殻と、その外殻に内包されかつ加熱することによって気化する発泡剤とを含むものであって、微小球全体として熱膨張性（微小球全体が加熱により膨らむ性質）を示す。

本発明の熱膨張性微小球は図1に示すように、外殻（シェル）6と、発泡剤（コア）7とから構成されるコア-シェル構造を有している。

【0014】

本発明の熱膨張性微小球は、その外殻を形成する熱可塑性樹脂が重合性成分の重合体である。重合性成分は（ラジカル）重合性炭素-炭素二重結合を1つ有する単量体を含むものであり、（ラジカル）重合性炭素-炭素二重結合を1つ有する単量体は付加反応が可能な成分である。

【0015】

重合性成分は、カルボキシル基含有単量体、（メタ）アクリル酸エステル系単量体、スチレン系単量体及び（メタ）アクリルアミド系単量体から選ばれる少なくとも1種を含むものである。カルボキシル基含有単量体、（メタ）アクリル酸エステル系単量体、スチレン系単量体及び（メタ）アクリルアミド系単量体は、（ラジカル）重合性炭素-炭素二重結合を1つ有する単量体を含むものである。

さらに、本発明の熱膨張性微小球は、その最大膨張温度より20 低い温度にて2分間加熱した際の圧縮後の復元効率が0超3.5以下であり、かつその最大膨張温度より20 低い温度にて2分間加熱した際の圧縮回復度が65%以上となるものである。

このような熱膨張性微小球であることで、高い耐熱性を有し、かつ柔軟性を有する外殻となり、さらに得られる膨張体は高い内部からの圧力を有することができ、これにより外力による変形が抑制されたり、変形したとしても早く復元すると考えられ、長期に渡って変形しにくい成形物を得ることができる。

【0016】

カルボキシル基含有単量体としては、特に限定はないが、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸等の不飽和モノカルボン酸；マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、シトラコン酸、クロロマレイン酸等の不飽和ジカルボン酸；不飽和ジカルボン酸の無水物；マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノブチル等の不飽和ジカルボン酸モノエステル等が挙げられ、これらの単量体は1種又は2種以上を併用してもよい。また、当該単量体の有する一部又は全部のカルボキシル基は、重合時や重合後に中和されていてもよく、塩の状態であってもよい。

【0017】

（メタ）アクリル酸エステル系単量体としては、特に限定はないが、例えば、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、t-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、フェニル（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、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等が挙げられ、これらの単量体は1種又は2種以上を併用してもよい。

10

20

30

40

50

本発明においては、アクリル酸又はメタクリル酸を合わせて(メタ)アクリル酸ということがある。また、本発明においては、(メタ)アクリレートは、アクリレート又はメタクリレートを意味し、(メタ)アクリルは、アクリル又はメタクリルを意味するものとする。

【0018】

スチレン系単量体としては、特に限定はないが、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、スチレンスルホン酸とその塩等が挙げられ、これらのスチレン系単量体は1種又は2種以上を併用してもよい。

(メタ)アクリルアミド系単量体としては、例えば、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等が挙げられ、これらの単量体は1種又は2種以上を併用してもよい。

10

【0019】

重合性成分に占める、カルボキシル基含有単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、スチレン系単量体及び(メタ)アクリルアミド系単量体の合計の重量割合は、特に限定はないが、好ましくは20~100重量%である。該重量割合が上記範囲であると、外殻の耐熱性が向上し、良好な柔軟性を有する外殻となる傾向がある。さらに、加熱時の黄色化も少なくなる傾向がある。該重量割合の上限は、より好ましくは99.99重量%、さらに好ましくは99.98重量%である。一方、該重量割合の下限は、より好ましくは25重量%、さらに好ましくは30重量%である。また、該重量割合は、例えば、より好ましくは25~99.99重量%、さらに好ましくは30~99.98重量%である。

20

【0020】

重合性成分がカルボキシル基含有単量体を含む場合、重合性成分に占めるカルボキシル基含有単量体の重量割合は、特に限定はないが、好ましくは10~80重量%である。該重量割合が10重量%以上であると、外殻の耐熱性が向上し、復元性が向上する傾向がある。一方、該重量割合が80重量%以下であると、外殻の剛性が高くなりすぎず、適度な状態になる傾向がある。該重量割合の上限は、より好ましくは75重量%、さらに好ましくは70重量%、特に好ましくは65重量%、最も好ましくは60重量%である。一方、該重量割合の下限は、より好ましくは14重量%、さらに好ましくは18重量%である。また、該重量割合は、例えば、より好ましくは14~70重量%、さらに好ましくは18~65重量%である。

30

【0021】

重合性成分は、特に限定はないが、カルボキシル基含有単量体を含み、さらに(メタ)アクリル酸エステル系単量体、スチレン系単量体及び(メタ)アクリルアミド系単量体から選ばれる少なくとも1種を含むと、耐熱性が向上し、得られる膨張体の復元性が向上する点で好ましく、また加熱時の黄色化が軽減する点でも好ましい。

【0022】

重合性成分がカルボキシル基含有単量体を含み、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、スチレン系単量体及び(メタ)アクリルアミドから選ばれる少なくとも1種を含む場合、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、スチレン系単量体及び(メタ)アクリルアミドから選ばれる少なくとも1種の重量割合は、好ましくは10~77重量%である。該重量割合が10重量%以上であると、外殻の耐熱性が向上し、復元性が向上する傾向がある。また、加熱時の黄色化が軽減する傾向がある。一方、該重量割合が77重量%以下であると、外殻の剛性が高くなりすぎず、適度な状態になる傾向がある。該重量割合の上限は、より好ましくは65重量%、さらに好ましくは55重量%、特に好ましくは45重量%である。一方、該重量割合の下限は、より好ましくは12重量%、さらに好ましくは14重量%である。また、該重量割合は、例えば、より好ましくは12~70重量%、さらに好ましくは14~65重量%である。

40

【0023】

重合性成分に占めるアクリロニトリルの重量割合は、特に限定はないが、好ましくは13重量%以下である。該重量割合が13重量%以下であると、外殻の剛性が適度な状態に

50

なり、得られる膨張体の外力に対する復元性が向上する傾向がある。また、加熱時の黄色化が軽減する傾向がある。該重量割合の上限は、より好ましくは10重量%、さらに好ましくは7重量%、特に好ましくは5重量%である。一方、該重量割合の下限は、好ましくは0重量%である。また、該重量割合は、例えば、より好ましくは0～10重量%、さらに好ましくは0～7重量%であるとよい。

【0024】

重合性成分は上記アクリロニトリル、カルボキシ基含有単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、スチレン系単量体及び(メタ)アクリルアミド系単量体以外に、(ラジカル)重合性炭素-炭素二重結合を1つ有する単量体(以下、単にその他の単量体ということがある)を含んでいてもよい。

10

その他の単量体成分としては、例えば、メタクリロニトリル、フマロニトリル、マレオニトリル等のアクリロニトリル以外のニトリル系単量体；塩化ビニル等のハロゲン化ビニル系単量体；塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン系単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル系単量体；エチレン、プロピレン、イソブチレン等のエチレン不飽和モノオレフィン系単量体；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル系単量体；ビニルメチルケトン等のビニルケトン系単量体；N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドン等のN-ビニル系単量体；ビニルナフタリン塩等が挙げられる。これらのその他の単量体成分は1種又は2種以上を併用してもよい。

【0025】

20

重合性成分は特に限定はないが、メタクリロニトリルを含んでいてもよい。重合性成分がメタクリロニトリルを含むと、外殻のガスバリア性が向上し、膨張性能が向上する点で好ましい。

重合性成分に占めるメタクリロニトリルの重量割合は、特に限定はないが、好ましくは0～70重量%である。該重量割合の上限は、より好ましくは65重量%、さらに好ましくは60重量%、特に好ましくは55重量%である。一方、該重量割合の下限は、より好ましくは5重量%、さらに好ましくは10重量%、特に好ましくは15重量%である。さらに、該重量割合は、例えば、より好ましくは0～65重量%、より好ましくは5～60重量%ある。

【0026】

30

重合性成分は上記の(ラジカル)重合性炭素-炭素二重結合を1つ有する単量体以外に、(ラジカル)重合性炭素-炭素二重結合を少なくとも2つ有する単量体(以下、単に架橋剤ということがある)を含んでもよい。架橋剤も付加反応が可能な成分であり、得られる熱可塑性樹脂は橋架け構造を有することができ、また、得られる熱膨張性微小球は、内包された発泡剤の熱膨張時における保持率(内包保持率)の低下が抑制される傾向がある。

【0027】

架橋剤としては、例えば、ジビニルベンゼン等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、ネオペンチルグリコールジ(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、1,6-ヘキサジオールジ(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、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、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスルトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスルトールテトラアクリレート、ジペンタエリスルトールヘキサアクリレート、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート化合物等が挙げられ、これらの架橋剤は1種又は2種以上を併用してもよい。

40

【0028】

50

重合性成分は架橋剤を含んでいなくともよいが、その量については特に限定はなく、重合性成分 100 重量% に対して、好ましくは 0 ~ 4 重量%、より好ましくは 0.01 ~ 2 重量%、さらに好ましくは 0.02 ~ 1 重量%、特に好ましくは 0.05 ~ 0.5 重量% である。

【0029】

本発明の熱膨張性微小球が含有する発泡剤は、加熱することで気化する成分であり、熱膨張性微小球を構成する外殻に内包されて含まれることによって、熱膨張性微小球は微小球全体として熱膨張性（微小球全体が加熱により膨らむ性質）を示すようになる。

発泡剤としては、特に限定はないが、例えば、プロパン、ブタン、イソブタン、n-ペンタン、2-メチルブタン、2,2-ジメチルプロパン、シクロペンタン、n-ヘキサン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、2,2-ジメチルブタン、2,3-ジメチルブタン、ヘプタン、イソヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、イソノナン、デカン、イソデカン、ドデカン、イソドデカン、トリデカン、イソトリデカン、4-メチルドデカン、テトラデカン、イソテトラデカン、ペンタデカン、イソペンタデカン、ヘキサデカン、イソヘキサデカン、2,2,4,4,6,8,8-ヘプタメチルノナン、ヘプタデカン、イソヘプタデカン、オクタデカン、イソオクタデカン、ナノデカン、イソナノデカン、2,6,10,14-テトラメチルペンタデカン、シクロドデカン、シクロトリデカン、ヘキシルシクロヘキサン、ヘプチルシクロヘキサン、n-オクチルシクロヘキサン、シクロペンタデカン、ノニルシクロヘキサン、デシルシクロヘキサン、ペンタデシルシクロヘキサン、ヘキサデシルシクロヘキサン、ヘプタデシルシクロヘキサン、オクタデシルシクロヘキサン等の炭化水素；ハイドロフルオロエーテル等の含弗素化合物；テトラアルキルシラン；加熱により熱分解してガスを生成する化合物等が挙げられ、1種又は2種以上を併用してもよい。

上記発泡剤は、直鎖状、分岐状、脂環状のいずれでもよく、脂肪族であるものが好ましい。

【0030】

発泡剤は特に限定はないが、炭素数 5 ~ 6 の炭化水素を含むと、外殻の耐熱性とのバランスがとれ、得られる膨張体が変形したときの復元性が向上する点で好ましい。

発泡剤が炭素数 5 ~ 6 の炭化水素を含む場合、発泡剤に占める炭素数 5 ~ 6 の炭化水素の重量割合は、特に限定はないが、好ましくは 70 重量% 以上である。該重量割合の下限は、より好ましくは 75 重量% 以上、さらに好ましくは 80 重量% 超、特に好ましくは 85 重量% 超、最も好ましくは 90 重量% 以上である。一方、該重量割合の上限は、好ましくは 100 重量% である。発泡剤は炭素数 5 ~ 6 の炭化水素のみで構成されていてもよい。

また、発泡剤が炭素数 5 の炭化水素又は炭素数 6 の炭化水素を含む場合、発泡剤に占める炭素数 5 の炭化水素又は炭素数 6 の炭化水素の重量割合は、上記範囲となるとよい。

【0031】

発泡剤が炭素数 5 の炭化水素及び炭素数 6 の炭化水素を含む場合、炭素数 5 の炭化水素と炭素数 6 の炭化水素の重量比（炭素数 5 の炭化水素 / 炭素数 6 の炭化水素）は、特に限定はないが、好ましくは 55 / 45 ~ 90 / 10 である。該重量比が上記範囲であると、外殻の耐熱性とのバランスがとれ、膨張性能が向上する傾向がある。該重量比の上限は、より好ましくは 85 / 15、さらに好ましくは 80 / 20 である。一方、該重量比の下限は、より好ましくは 58 / 42、さらに好ましくは 60 / 40 である。該重量比は、例えば、より好ましくは 58 / 42 ~ 85 / 15、さらに好ましくは 60 / 40 ~ 80 / 20 である。

【0032】

本発明の熱膨張性微小球に内包される発泡剤の含有量は、熱膨張性微小球の重量に対する熱膨張性微小球に内包された発泡剤の重量の百分率で定義される。

該含有量は、特に限定はないが、好ましくは 5 ~ 50 重量% である。該含有量が 5 重量% 以上であると、熱膨張性微小球の膨張性能が向上する傾向がある。一方、該含有量が 50 重量% 以下であると、耐熱性が向上する傾向がある。該含有量の上限は、より好ましく

は40重量%、さらに好ましくは35重量%、特に好ましくは30重量%である。一方、該含有量の下限は、より好ましくは7重量%、さらに好ましくは10重量%、である。また、該含有量は、例えば、より好ましくは7~40重量%、さらに好ましくは10~30重量%である。

【0033】

本発明の熱膨張性微小球は上述したように、その最大膨張温度より20 低い温度にて2分間加熱した際の圧縮後の復元効率が0超3.5以下であり、かつその最大膨張温度より20 低い温度にて2分間加熱した際の圧縮回復度が65%以上となるものである。

本発明の熱膨張性微小球が上記復元効率及び圧縮回復度を満たさないと、得られる処理物である膨張体が外力により変形してしまう。

10

【0034】

本発明の熱膨張性微小球において、その最大膨張温度より20 低い温度にて2分間加熱した際に得られる処理物の圧縮後の復元効率は、好ましくは3.1、より好ましくは2.7、さらに好ましくは2.4である。一方、該復元効率の下限は、好ましくは0.5、より好ましくは1.0である。また、該復元効率は、例えば、好ましくは0.5~3.1、より好ましくは1.0~2.7である。

なお、熱膨張性微小球の最大膨張温度より20 低い温度にて2分間加熱した際の圧縮後の復元効率は、実施例で測定される方法によるものであり、その単位はMPa/mmである。

【0035】

本発明の熱膨張性微小球において、その最大膨張温度より20 低い温度にて2分間加熱した際に得られる処理物の圧縮回復度は、好ましくは70~100%、さらに好ましくは75~100%である。

なお、熱膨張性微小球の最大膨張温度より20 低い温度にて2分間加熱した際の圧縮回復度は、実施例で測定される方法によるものである。

20

【0036】

本発明の熱膨張性微小球の膨張開始温度(T_s)は、特に限定はないが、好ましくは100~200 である。該膨張開始温度が100 以上であると、耐熱性が向上する傾向がある。一方、該膨張開始温度が200 以下であると、膨張性能が向上する傾向がある。該膨張開始温度の上限は、より好ましくは190 、さらに好ましくは180 、特に好ましくは170 、最も好ましくは160 である。一方、該膨張開始温度の下限は、より好ましくは110 、さらに好ましくは120 、特に好ましくは130 である。また、該膨張開始温度は、例えば、より好ましくは110~180 、さらに好ましくは130~170 である。

30

【0037】

本発明の熱膨張性微小球の最大膨張温度(T_{max})は、特に限定はないが、好ましくは140~300 である。該最大膨張温度が140 以上であると、十分な耐熱性を有する傾向がある。一方、該最大膨張温度が300 以下であると、膨張性能が向上する傾向がある。該最大膨張温度の上限は、より好ましくは250 、さらに好ましくは220 、特に好ましくは210 である。一方、該最大膨張温度の下限は、より好ましくは150 、さらに好ましくは160 である。また、該最大膨張温度は、例えば、より好ましくは150~250 、さらに好ましくは160~210 である。

40

なお、熱膨張性微小球の膨張開始温度(T_s)及び最大膨張温度(T_{max})は、実施例で測定される方法によるものである。

【0038】

本発明の熱膨張性微小球の平均粒子径は、特に限定はないが、好ましくは1~200 μ mである。該平均粒子径が1 μ m以上であると、熱膨張性微小球の膨張性能が向上する傾向がある。一方、該平均粒子径が200 μ m以下であると、耐熱性が向上する傾向がある。該平均粒子径の上限は、より好ましくは80 μ m、さらに好ましくは50 μ m、特に好ましくは40 μ mである。一方、該平均粒子径の下限は、より好ましくは5 μ m、さらに

50

好ましくは $10 \mu\text{m}$ である。また、該平均粒子径は、例えば、より好ましくは $5 \sim 80 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $10 \sim 50 \mu\text{m}$ である。

なお、熱膨張性微小球の平均粒子径は、実施例で測定される方法によるものである。

【0039】

本発明の熱膨張性微小球の粒度分布の変動係数 CV は、特に限定はないが、好ましくは 50% 以下、より好ましくは 40% 以下、さらに好ましくは 35% 以下、特に好ましくは 30% 以下である。熱膨張性微小球の粒度分布の変動係数 CV は、以下に示す計算式 (1) 及び (2) で算出される。

【0040】

【数1】

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

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

(式中、s は粒子径の標準偏差、 $\langle x \rangle$ は平均粒子径、 x_i は i 番目の粒子径、n は粒子の数である。)

【0041】

本発明の熱膨張性微小球の最大膨張倍率は、特に限定はないが、好ましくは 10 倍以上、より好ましくは 15 倍以上、さらにより好ましくは 20 倍以上、特に好ましくは 30 倍以上、さらに好ましくは 50 倍以上である。一方、最大膨張倍率の上限値は、好ましくは 300 倍である。

【0042】

〔熱膨張性微小球の製造方法〕

本発明の熱膨張性微小球において、その製造方法は、重合性成分と、発泡剤と、重合開始剤とを含有する油性混合物を水性分散媒中に分散させ、重合性成分を重合させる工程 (以下では、単に重合工程ということがある) を含む方法である。

【0043】

重合開始剤としては、特に限定はないが、過酸化物やアゾ化合物等が挙げられる。

過酸化物としては、例えば、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ - s e c - ブチルパーオキシジカーボネート、ジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジベンジルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート；ジラウロイルパーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド；メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド；2, 2 - ビス (t - ブチルパーオキシ) ブタン等のパーオキシケタール；クメンハイドロパーオキシド、t - ブチルハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド；ジクミルパーオキシド、ジ - t - ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド；t - ヘキシルパーオキシピバレート、t - ブチルパーオキシイソブチレート等のパーオキシエステル等が挙げられる。

【0044】

アゾ化合物としては、例えば、2, 2' - アゾビス (4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロピオネート)、2, 2' - アゾビス (2 - メチルブチロニトリル)、1, 1' - アゾビス (シクロヘキサン - 1 - カルボニトリル) 等が挙げられる。

【0045】

重合開始剤の量は、特に限定はないが、重合性成分 100 重量部に対して、好ましくは 0.05 ~ 15 重量部であり、さらに好ましくは 0.1 ~ 10 重量部、最も好ましくは 0

10

20

30

40

50

． 3 ~ 5 重量部である。該使用量が上記範囲内であると、得られる熱膨張性微小球の耐熱性や膨張性能が向上する傾向がある。

【 0 0 4 6 】

重合工程では、水性分散媒は重合性成分および発泡剤を必須とする油性混合物を分散させる媒体であり、イオン交換水等の水を主成分とする。水性分散媒は、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコールや、アセトン等の親水性有機性の溶媒をさらに含有してもよい。本発明における親水性とは、水に任意に混和できる状態であることを意味する。水性分散媒の使用量については、特に限定はないが、重合性成分 1 0 0 重量部に対して、1 0 0 ~ 1 0 0 0 重量部の水性分散媒を使用するのが好ましい。

【 0 0 4 7 】

水性分散媒は、電解質をさらに含有してもよい。電解質としては、たとえば、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸アンモニウム、炭酸ナトリウム等が挙げられる。これらの電解質は、1 種又は 2 種以上を併用してもよい。

電解質を使用する場合、その量については、特に限定はないが、水性分散媒 1 0 0 重量部に対して、好ましくは 0 . 1 ~ 5 0 重量部である。

【 0 0 4 8 】

水性分散媒は、カルボン酸（塩）基及びホスホン酸（塩）基から選ばれる親水性官能基が置換したアルキル基が窒素原子と結合した構造を有するポリアルキレンイミン類、水酸基、カルボン酸（塩）基及びホスホン酸（塩）基から選ばれる親水性官能基とヘテロ原子とが同一の炭素原子に結合した構造を有する水溶性 1 , 1 - 置換化合物類、重クロム酸カリウム、亜硝酸アルカリ金属塩、金属（ I I I ）ハロゲン化物、ホウ酸、水溶性アスコルビン酸類、水溶性ポリフェノール類、水溶性ビタミン B 類及び水溶性ホスホン酸（塩）類から選ばれる少なくとも 1 種の水溶性化合物を含有してもよい。

なお、本発明における水溶性とは、水 1 0 0 g あたり 1 g 以上溶解する状態であることを意味する。

【 0 0 4 9 】

水性分散媒中に含まれる水溶性化合物の量については、特に限定はないが、重合性成分 1 0 0 重量部に対して、好ましくは 0 . 0 0 0 1 ~ 1 . 0 重量部、さらに好ましくは 0 . 0 0 0 3 ~ 0 . 1 重量部、特に好ましくは 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 5 重量部である。水溶性化合物の量が少なすぎると、水溶性化合物による効果が十分に得られないことがある。また、水溶性化合物の量が多すぎると、重合速度が低下したり、原料である重合性成分の残存量が増加したりすることがある。

【 0 0 5 0 】

水性分散媒は、電解質や水溶性化合物以外に、分散安定剤や分散安定補助剤を含んでもよい。

分散安定剤としては、例えば、第三リン酸カルシウム、複分解生成法により得られるピロリン酸マグネシウム、ピロリン酸カルシウムや、コロイダルシリカ、アルミナゾル、水酸化マグネシウム等が挙げられる。これらの分散安定剤は、1 種又は 2 種以上を併用してもよい。

分散安定剤の量は、重合性成分 1 0 0 重量部に対して、好ましくは 0 . 0 5 ~ 3 0 重量部、さらに好ましくは 0 . 2 ~ 2 0 重量部である。

【 0 0 5 1 】

分散安定補助剤としては、特に限定はないが、たとえば、高分子タイプの分散安定補助剤、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両性イオン界面活性剤、ノニオン性界面活性剤等の界面活性剤等が挙げられる。これらの分散安定補助剤は、1 種又は 2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 5 2 】

水性分散媒は、例えば、水（イオン交換水）に、水溶性化合物とともに、必要に応じて分散安定剤や分散安定補助剤等を配合して調製される。重合時の水性分散媒の pH は、水

10

20

30

40

50

溶性化合物、分散安定剤、分散安定補助剤の種類によって適宜決められる。

【0053】

本発明の熱膨張性微小球において、その製造方法では、水酸化ナトリウム及び/又は塩化亜鉛の存在下で重合を行ってもよい。

本発明の熱膨張性微小球において、その製造方法では、所定粒子径の球状油滴が調製されるように油性混合物を水性分散媒中に懸濁分散させる。

また、重合工程においては、連鎖移動剤、有機顔料、表面が疎水性処理された無機顔料や無機粒子等をさらに使用してもよい。

【0054】

重合工程では、所定粒子径の球状油滴が調製されるように、油性混合物を水性分散媒中に懸濁分散させる。

油性混合物を懸濁分散させる方法としては、例えば、ホモミキサー（例えば、プライミクス株式会社製）等により攪拌する方法や、スタティックミキサー（例えば、株式会社ノリタケカンパニーリミテド製）等の静止型分散装置を用いる方法、膜乳化法、超音波分散法等の一般的な分散方法を挙げることができる。

次いで、油性混合物が球状油滴として水性分散媒に分散された水系懸濁液を加熱することにより、懸濁重合を開始する。重合反応中は、水系懸濁液を攪拌するのが好ましく、その攪拌は、たとえば、単量体成分の浮上や重合後の熱膨張性微小球の沈降を防止できる程度に緩く行えばよい。

【0055】

重合温度は、重合開始剤の種類によって自由に設定されるが、好ましくは30～100、さらに好ましくは40～90の範囲で制御される。反応温度を保持する時間は、0.1～20時間程度が好ましい。重合初期圧力については特に限定はないが、ゲージ圧で0～5.0MPa、さらに好ましくは0.1～3.0MPaである。

【0056】

得られたスラリーを遠心分離機、加圧プレス機、真空脱水機等により濾過し、含水率10～50重量%、好ましくは15～45重量%、さらに好ましくは20～40重量%の湿粉を得ることができる。また、得られた湿粉を、棚型乾燥機、間接加熱乾燥機、流動乾燥機、真空乾燥機、振動乾燥機、気流乾燥機等により乾燥し、乾燥粉体を得られる。得られた乾燥粉体の含水率は、好ましくは8重量%以下、より好ましくは5重量%以下である。

また、イオン性物質の含有量を低減させる目的で、得られた湿粉又は乾燥粉体を水洗及び/又は再分散後に再濾過し、乾燥させてもよい。また、スラリーを噴霧乾燥機、流動乾燥機等により乾燥し、乾燥粉体を得てもよい。湿粉と乾燥粉体は使用用途に応じて適宜選択することができる。

【0057】

〔中空粒子〕

本発明の中空粒子は、上記で説明した熱膨張性微小球を加熱膨張させて得られる粒子である。また、本発明の中空粒子は軽量であり、組成物や成形物に含ませると材料物性に優れる。

【0058】

本発明の中空粒子は、上記で説明した熱膨張性微小球を、好ましくは80～450で加熱膨張させることで得られる。加熱膨張の方法としては、特に限定はなく、乾式加熱膨張法、湿式加熱膨張法等のいずれでもよい。乾式加熱膨張法としては、例えば、特開2006-213930号公報に記載されている方法、特に内部噴射方法が挙げられる。また、別の乾式加熱膨張法としては、特開2006-96963号公報に記載の方法等がある。湿式加熱膨張法としては、特開昭62-201231号公報に記載の方法等がある。

【0059】

本発明の中空粒子の平均粒子径は、特に限定はないが、用途に応じて自由に設計することができ、好ましくは3～1000 μm 、より好ましくは10～500 μm 、さらに好ましくは15～300 μm 、特に好ましくは30～300 μm である。

本発明の中空粒子の粒度分布の変動係数CVについては、特に限定はないが、好ましくは50%以下、より好ましくは40%以下、さらに好ましくは35%以下、特に好ましくは30%以下である。

【0060】

本発明の中空粒子の真比重については、特に限定はないが、本願効果を奏する点で、好ましくは0.001~0.60、より好ましくは0.002~0.50、さらに好ましくは0.003~0.40、特に好ましくは0.004~0.30、最も好ましくは0.005~0.20である。

【0061】

〔微粒子付着中空粒子〕

本発明の微粒子付着中空粒子は、上記で説明した中空粒子と、その外殻部の外表面に付着した微粒子とを含むものであって、例えば、図2のように、中空粒子(1)の外殻部(2)の外表面に付着した微粒子(4や5)で形成されたものである。

ここでいう付着とは、単に中空粒子の外殻2の外表面に微粒子4及び5が、吸着された状態(図2の微粒子4の状態)であってもよく、外表面近傍の外殻を構成する熱可塑性樹脂が加熱によって融解し、中空粒子の外殻の外表面に微粒子がめり込み、固定された状態(図2の微粒子5の状態)であってもよいという意味である。微粒子の粒子形状は不定形であってもよく、球状であってもよい。

微粒子が中空粒子に付着することにより、中空粒子の飛散を抑制しハンドリングを向上させることができ、また、バインダーや樹脂等の基材成分への分散性も向上させることができる。

【0062】

微粒子としては、種々のものを使用することができ、無機物、有機物のいずれの素材であってもよい。微粒子の形状としては、球状、針状や板状等が挙げられる。

微粒子を構成する無機物としては、特に限定はないが、例えば、ワラストナイト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、タルク、ベントナイト、アルミナシリケート、パイロフィライト、モンモリロナイト、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ガラスフレーク、窒化ホウ素、炭化珪素、シリカ、アルミナ、雲母、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、ハイドロサルタイト、カーボンブラック、二硫化モリブデン、二硫化タングステン、セラミックビーズ、ガラスビーズ、水晶ビーズ、ガラスマイクロバルーン等が挙げられる。

【0063】

微粒子を構成する有機物としては、特に限定はないが、例えば、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ニトロセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ナトリウム、カルボキシビニルポリマー、ポリビニルメチルエーテル、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ポリエチレンワックス、ラウリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、硬化ひまし油、(メタ)アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、シリコーン樹脂、ウレタン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、フッ素系樹脂等が挙げられる。

微粒子を構成する無機物や有機物は、シランカップリング剤、パラフィンワックス、脂肪酸、樹脂酸、ウレタン化合物、脂肪酸エステル等の表面処理剤で処理されていてもよく、未処理のものでもよい。

【0064】

微粒子の平均粒子径は、特に限定はないが、好ましくは0.001~30 μm 、より好ましくは0.005~25 μm 、特に好ましくは0.01~20 μm である。なお、該平均粒子径は、レーザー回折法により測定された体積基準の累積50%粒子径の値である。

微粒子の平均粒子径と中空粒子の平均粒子径との比率(微粒子の平均粒子径/中空粒子の平均粒子径)は特に限定はないが、中空粒子表面への微粒子の付着性の点で、好ましく

10

20

30

40

50

は 1 以下、より好ましくは 0.1 以下、さらに好ましくは 0.05 以下である。

【0065】

微粒子付着中空粒子全体に占める微粒子の重量割合については、特に限定はないが、好ましくは 10 ~ 95 重量%、より好ましくは 20 ~ 90 重量%以下、さらに好ましくは 30 ~ 85 重量%、特に好ましくは 40 ~ 80 重量%である。該重量割合が上記範囲内であると、微粒子を付着させることの効果が向上する傾向がある。

【0066】

微粒子付着中空粒子の真比重は、特に限定はないが、好ましくは 0.01 ~ 0.60、より好ましくは 0.03 ~ 0.40、さらに好ましくは 0.05 ~ 0.30、特に好ましくは 0.07 ~ 0.20 である。

10

【0067】

本発明の微粒子付着中空粒子において、その製造方法は、例えば、微粒子付着熱膨張性微小球を加熱膨張させることによって得ることができる。微粒子付着中空粒子の製造方法としては、熱膨張性微小球と微粒子とを混合する工程（混合工程）と、前記混合工程で得られた混合物を前記軟化点超の温度に加熱して、前記熱膨張性微小球を膨張させるとともに、得られる中空粒子の外表面に微粒子を付着させる工程（付着工程）を含む製造方法が好ましい。

【0068】

混合工程は、前述の熱膨張性微小球と前述の微粒子とを混合する工程である。

混合工程における熱膨張性微小球及び微粒子の合計に対する微粒子の重量割合は、特に限定はないが、好ましくは 10 ~ 95 重量%、より好ましくは 20 ~ 90 重量%、さらに好ましくは 30 ~ 85 重量%、特に好ましくは 40 ~ 80 重量%である。

20

【0069】

混合工程において、熱膨張性微小球と微粒子とを混合するのに用いられる装置としては、特に限定はなく、容器と攪拌羽根といった極めて簡単な機構を備えた装置を用いて行うことができる。また、一般的な揺動又は攪拌を行える粉体混合機を用いてもよい。

粉体混合機としては、たとえば、リボン型混合機、垂直スクリー型混合機等の揺動攪拌又は攪拌を行える粉体混合機を挙げることができる。また、攪拌装置を組み合わせたより効率のよい多機能な粉体混合機であるスーパーミキサー（株式会社カワタ製）及びハイスピードミキサー（株式会社深江製）、ニューグラムマシン（株式会社セイシン企業製）、SVミキサー（株式会社神鋼環境ソリューション社製）等を用いてもよい。

30

【0070】

付着工程は、前述の混合工程で得られた熱膨張性微小球と微粒子とを含む混合物を、熱膨張性微小球の外殻を構成する熱可塑性樹脂の軟化点超の温度に加熱する工程である。付着工程では、熱膨張性微小球を膨張させるとともに、得られる中空粒子の外殻部の外表面に微粒子を付着させる。

加熱する工程では、一般的な接触伝熱型又は直接加熱型の混合式乾燥装置を用いて行えばよい。混合式乾燥装置の機能については、特に限定はないが、温度調節可能で原料を分散混合する能力や、場合により乾燥を早めるための減圧装置や冷却装置を備えたものが好ましい。加熱に使用する装置としては、特に限定はないが、たとえば、レーディゲミキサー（株式会社マツポー製）、ソリッドエアー（株式会社ホソカワミクロン）等が挙げられる。

40

加熱の温度条件については熱膨張性微小球の種類にもよるが、熱膨張性微小球の最大膨張温度付近とするのがよく、好ましくは 70 ~ 250、より好ましくは 80 ~ 230、さらに好ましくは 90 ~ 220 である。

【0071】

〔組成物及び成形物〕

本発明の組成物は、上記で説明した熱膨張性微小球、中空粒子、及び微粒子付着中空粒子から選ばれる少なくとも 1 種と、基材成分とを含むものである。

基材成分としては、例えば、天然ゴム、ブチルゴム、シリコンゴム、エチレン - プロピ

50

レン - ジエンゴム (EPDM) 等のゴム類; 不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂; ポリエチレンワックス、パラフィンワックス等のワックス類; エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (EVA)、アイオノマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル (PVC)、アクリル樹脂、熱可塑性ポリウレタン、アクリロニトリル - スチレン共重合体 (AS樹脂)、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン共重合体 (ABS樹脂)、ポリスチレン (PS)、ポリアミド樹脂 (ナイロン6、ナイロン66など)、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリアセタール (POM)、ポリフェニレンサルファイド (PPS) 等の熱可塑性樹脂; オレフィン系エラストマー、スチレン系エラストマー等の熱可塑性エラストマー; ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン - テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン - テトラフルオロエチレン共重合体、ヘキサフルオロプロピレン - テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン - テトラフルオロエチレン等のフッ素含有樹脂; ポリ乳酸 (PLA)、酢酸セルロース、ポリブチレンサクシネート (PBS)、ポリヒドロキシアルカノエート (PHA)、澱粉樹脂等のバイオプラスチック; シリコン系、変性シリコン系、ポリサルファイド系、変性ポリサルファイド系、ウレタン系、アクリル系、ポリイソブチレン系、ブチルゴム系等のシーリング材料; ウレタン系、エチレン - 酢酸ビニル共重合体系、塩化ビニル系、アクリル系等のエマルジョンやプラスチック等の液状物成分; セメントやモルタルやコーズエライト等の無機物; セルロース、ケナフ、フスマ、アラミド繊維、フェノール繊維、ポリエステル系繊維、アクリル系繊維、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン系繊維、ポリビニルアルコール系繊維、レーヨン等の有機繊維が挙げられ、1種又は2種以上を併用してもよい。

10

20

【0072】

本発明の組成物は、熱膨張性微小球、中空粒子及び微粒子付着中空粒子から選ばれる少なくとも1種と、基材成分とを混合することによって調製することができる。また、熱膨張性微小球、中空粒子、及び微粒子付着中空粒子から選ばれる少なくとも1種と、基材成分とを混合して得られた組成物に、さらに別の基材成分と混合して本発明の組成物とすることもできる。

本発明の組成物は、熱膨張性微小球、中空粒子、及び微粒子付着中空粒子から選ばれる少なくとも1種と基材成分以外に、用途に応じて、その他の成分を含んでもよい。その他成分としては、例えば、可塑剤、充填材、着色剤、高沸点有機溶剤、接着剤等が挙げられる。

30

【0073】

本発明の組成物において、熱膨張性微小球、中空粒子及び微粒子付着中空粒子の含有量の合計は、特に限定はないが、基材成分100重量部に対して、好ましくは0.05~750重量部である。該含有量の合計が0.05重量部以上であると、十分に軽量な成形物が得られる傾向がある。一方、該含有量の合計が750重量部以下であると、熱膨張性微小球、中空粒子及び微粒子付着中空粒子から選ばれる少なくとも1種の均一分散性がより向上する傾向がある。該含有量の合計の上限は、より好ましくは700重量部、さらに好ましくは650重量部、特に好ましくは600重量部、最も好ましくは500重量部である。一方、該含有量の合計の下限は、より好ましくは0.1重量部、さらに好ましくは0.2重量部、特に好ましくは0.5重量部、最も好ましくは1重量部である。また、該含有量の合計は、例えば、好ましくは0.1~700重量部、さらに好ましくは0.5~600重量部である。

40

【0074】

本発明の組成物を調製する方法は特に限定はなく、従来公知の方法を採用すればよい。該方法としては、例えば、ホモミキサー、スタティックミキサー、ヘンシェルミキサー、タンブラーミキサー、プラネタリーミキサー、ニーダー、ロール、ミキシングロール、ミキサー、単軸混練機、二軸混練機、多軸混練機等の混合機を用いて、機械的に均一に混合

50

させる方法が挙げられる。

本発明の組成物としては、例えば、ゴム組成物、成形用組成物、塗料用組成物、粘土組成物、接着剤組成物、粉体組成物等を挙げることができる。

【0075】

本発明の成形物は、上記で説明した組成物を成形してなるものである。

本発明の成形物としては、例えば、成形品や塗膜等を挙げることができる。

本発明の成形物では、軽量性、多孔性、吸音性、断熱性、低熱伝導性、低誘電率化、意匠性、衝撃吸収性、強度等の諸物性が向上し、また、外観に優れるという効果も得ることができる。

【実施例】

【0076】

以下に、本発明の熱膨張性微小球の実施例について、具体的に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。以下の実施例及び比較例において、断りのない限り、「%」とは「重量%」を意味し、「部」とは「重量部」を意味するものである。

また、以下の実施例および比較例で挙げた熱膨張性微小球について、次に示す要領で物性を測定し、さらに性能を評価した。以下では、熱膨張性微小球を簡単のために「微小球」ということがある。

【0077】

〔熱膨張性微小球の平均粒子径(D50)と粒度分布の測定〕

測定装置として、日機装株式会社製のマイクロトラック粒度分布計(型式9320-HRA)を使用し、体積基準測定によるD50値を平均粒子径とした。

【0078】

〔熱膨張性微小球の膨張開始温度(Ts)、及び最大膨張温度(Tmax)の測定〕

測定装置として、DMA(DMA Q800型 TA instruments社製)を使用した。熱膨張性微小球0.5mgを直径5.6mm、深さ4.8mmのアルミカップに入れ、熱膨張性微小球層の上部にアルミ蓋(直径5.6mm、厚み0.1mm)をのせて試料を準備した。その試料に上から加圧子により0.01Nの力を加えた状態でサンプル高さを測定した。加圧子により0.01Nの力を加えた状態で20 から350 まで10 /minの昇温速度で加熱し、加圧子の垂直方向における変位量を測定した。正方向への変位開始温度を膨張開始温度(Ts)とし、最大変位量(Hmax)を示した温度を最大膨張温度(Tmax)とした。

【0079】

〔熱膨張性微小球の含水率(Cw1)の測定〕

測定装置として、カールフィッシャー水分計(MKA-510N型 京都電子工業株式会社製)を用いて測定した。熱膨張性微小球の含水率(重量%)をCw1とした。

【0080】

〔熱膨張性微小球の発泡剤の内包率(C1)の測定〕

熱膨張性微小球1.0gを直径80mm、深さ15mmのステンレス製蒸発皿に入れ、その重量(W1(g))を測定した。アセトニトリルを30ml加え均一に分散させ、24時間室温で静置した後に、130 で2時間減圧乾燥後の重量(W2(g))を測定した。

熱膨張性微小球の発泡剤の内包率(C1)は、下記の式により算出した。

$$C_1(\text{重量}\%) = 100 \times \{ 100 \times (W_1 - W_2) / 1.0 - C_{w1} \} / (100 - C_{w1})$$

(式中、熱膨張性微小球の含水率Cw1は、上記の方法で測定した値を採用した。)

【0081】

〔炭素数5~6の炭化水素の重量割合の測定〕

熱膨張性微小球中の発泡剤に占める炭素数5~6の炭化水素の重量割合は、ガスクロマトグラフィー ヘッドスペース法により、以下のようにして測定した。

バイアル瓶に0.05g程度の熱膨張性微小球を秤取し、そのバイアル瓶にN、N-ジ

10

20

30

40

50

メチルホルムアミドを1 g程度添加後、素早く密閉した。ついで、密封されたバイアル瓶を140で1時間保温した後、気相(ヘッドスペース)をガスタイトシリンジで採取し、これをGC(GCカラム:RESTEK社製Rxi-625i1MS(長さ30m、内径0.32mm、膜厚1.8μm))に導入することにより、発泡剤に占める炭素数5~6の炭化水素の重量割合を測定した。標準試料としては、ノルマルヘキサンを採用した。

【0082】

〔真比重の測定〕

熱膨張性微小球、中空粒子、又は微粒子付着中空粒子(以下、単に総じて粒子試料ということがある)の真比重は、以下の測定方法で測定した。

真比重は環境温度25、相対湿度50%の雰囲気下においてイソプロピルアルコールを用いた液浸法(アルキメデス法)により測定した。具体的には、容量100mLのメスフラスコを空にし、乾燥後、メスフラスコ重量(WB1)を秤量した。秤量したメスフラスコにイソプロピルアルコールをメニスカスまで正確に満たした後、イソプロピルアルコール100mLの充満されたメスフラスコの重量(WB2)を秤量した。また、容量100mLのメスフラスコを空にし、乾燥後、メスフラスコ重量(WS1)を秤量した。秤量したメスフラスコに約50mLの粒子試料を充填し、粒子試料の充填されたメスフラスコの重量(WS2)を秤量した。そして、粒子試料の充填されたメスフラスコに、イソプロピルアルコールを気泡が入らないようにメニスカスまで正確に満たした後の重量(WS3)を秤量した。そして、得られたWB1、WB2、WS1、WS2及びWS3を下式に導入して、粒子試料の真比重(d)を算出した。

$$d = \{ (WS2 - WS1) \times (WB2 - WB1) / 100 \} / \{ (WB2 - WB1) - (WS3 - WS2) \}$$

【0083】

〔Tmaxより20低い温度で加熱した処理物の作製方法〕

アルミ箔で縦12cm、横13cm、高さ9cmの底面の平らな箱を作製し、その中に乾燥した微小球1.0gを均一になるように入れ、これをギア式オープン中に入れ、上記方法で得られた最大膨張温度(Tmax)より20低い温度にて2分間加熱膨張し、加熱処理物を作製した。

【0084】

〔復元効率の測定〕

内径5.65mm、深さ4.8mmのアルミカップを上記に記載の方法により得られた最大膨張温度より20低い温度にて2分間加熱膨張した処理物で満たすように入れ、加熱処理物の層の上部に直径5.6mmおよび厚み0.1mmのアルミ蓋を載せて、試料を準備した。

測定装置としてDMA(DMA Q800型 TA instruments社製)を使用し、準備した試料を25の雰囲気下で加圧子によりアルミ蓋の上部から0Nから18Nまで10N/minの速度で加圧し、18Nから0Nまで10N/minの速度で除圧する操作を行った。

得られた応力と加圧子の位置(加熱処理物の層の高さ)を基準として、18N加圧時の応力をA1、加圧子の位置をB1とした。次に、除圧時において、除圧を開始してから0.1mm加圧子が移動した際の応力をA'1とした。

測定されたA1、A'1から、以下の計算式(3)により、熱膨張性微小球の最大膨張温度より20低い温度にて2分間加熱した処理物の圧縮後の復元効率を算出した。なお、算出される復元効率は絶対値である。

$$(\text{復元効率}) = | (A'1 - A1) / 0.1 | \quad (3)$$

【0085】

〔圧縮回復度の測定〕

上記の復元効率の測定において実施した操作を5回繰り返した。得られた加圧子の位置(加熱処理物の層の高さ)を基準として、n回操作時のアルミ蓋の上部を0Nから18Nまで10N/minの速度で加圧した際の2.5Nの力を加えた状態の加圧子の位置をLn

($n = 1 \sim 5$)とした。測定された L_n から、以下の計算式(4)により、熱膨張性微小球の最大膨張温度より20℃低い温度にて2分間加熱した際に得られた処理物の圧縮回復度を算出した。圧縮回復度が高いほど、熱膨張性微小球の加熱処理物である膨張体は変形が抑制されていることを示す。

$$(\text{圧縮回復度}(\%)) = (L_5 / L_1) \times 100 \quad (4)$$

【0086】

〔成形物の比重測定〕

得られた成形物について、精密比重計AX200(島津製作所社製)を用いた液浸法により、比重を測定した。

【0087】

〔成形物の圧縮永久歪みの測定〕

得られた成形物について、JIS K6262に準拠した方法により、25℃、22時間、25%圧縮の条件で圧縮永久歪み(%)を測定した。測定した圧縮永久歪みに関して、以下の評価基準に基づいて判定し、以上を合格とした。

○：圧縮永久歪みが50%以下であり、成形物の変形が抑制されている。

×：圧縮永久歪みが50%超であり、成形物の変形が生じている。

【0088】

〔成形物の曲げ強度の測定〕

得られた成形物について、JIS K7171に準拠した方法により、成形物から切り出した長さ80mm×幅25mm×厚み2mmの試験片に対してインストロン万能試験機(インストロン社)を用いて3点曲げ柔軟性の評価を行った。間隔64mmで設置された1対の支柱を有する治具上に、試験片をセットし、支柱間の中心に当たる位置において、試験片を、1mm/分の速度で上方から押し込みながら、曲げ弾性率(MPa)を測定した。さらに、上記の方法より基材樹脂の曲げ弾性率も測定した。

測定した試験片の曲げ弾性率及び基材樹脂の曲げ弾性率から以下の計算式(5)より曲げ強度を算出し、以下の評価基準に基づいて判定し、以上を合格とした。

$$\text{曲げ強度} = \text{成形物の曲げ弾性率} / \text{基材樹脂の弾性率} \quad (5)$$

○：曲げ強度が0.90以上であり、成形物の変形がより抑制されている。

○：曲げ強度が0.75以上0.90未満であり、成形物の変形が抑制されている。

×：曲げ強度が0.75未満であり、成形物の変形が生じている。

なお、上記の成形物の圧縮永久歪みが○であり、かつ成形物の曲げ強度が○又は○であることで、長期に渡って変形しにくい成形物を得たとした。

【0089】

〔成形物の黄色度の測定〕

得られた成形物について、色彩色差計(コニカミノルタ社製、CR-400)を用いて、成形物の b^* 値を測定した。この b^* 値は、 $L^*a^*b^*$ 表色系における b^* 値のことであり、この値が大きいほど、黄色化していることを示す。測定した成形物の b^* 値より黄色度を評価し、以下の評価基準に基づいて判定し、以上を合格とした。

○：黄変度が3.0未満であり、成形物の黄色化を抑制できている。

○：黄変度が3.0以上10.0未満であり、成形物の黄色化をやや抑制できている。

×：黄変度が10.0以上であり、成形物の黄色化を抑制できていない。

【0090】

〔熱膨張性微小球の製造〕

(実施例1)

イオン交換水680部に、塩化ナトリウム170部を溶解させ、ポリビニルピロリドン1.0部、カルボキシメチル化ポリイミン・Na塩0.05部及びコロイダルシリカ(有効濃度20%)55部を添加し、pHを3.0に調整し水性分散媒を調製した。

これとは別に、アクリロニトリル2部、メタクリル酸65部、メタクリルアミド20部、スチレン10部、メタクリロニトリル160部、PEG#200ジアクリレート1部、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート(純度70%)7部、2-メチルプタ

10

20

30

40

50

ン（イソペンタン）65部を混合し油性混合物を調製した。

水性分散媒体と油性混合物を混合し、得られた混合液をホモミキサー（プライミクス株式会社製、TKホモミキサー）により回転数10000rpmで1分間分散して、水系懸濁液を調製した。

得られた水系懸濁液を容量1.5リットルの加圧反応器に移して窒素置換をしてから反応初期圧0.35MPaにし、80rpmで攪拌しつつ重合温度60で20時間重合反応した。重合後、生成物を濾過、乾燥し、熱膨張性微小球Aを得た。得られた熱膨張性微小球の物性を測定し、評価した。その結果を表1に示す。

【0091】

（実施例2～9、比較例1～8）

実施例2～9及び比較例1～8は、実施例1と同様に表1～2に示すように変更する以外は、同様にして熱膨張性微小球B～Pをそれぞれ得た。しかし、比較例3では、熱膨張性微小球は得られなかった。

得られたそれぞれの熱膨張性微小球の物性を実施例1と同様に測定し、評価した。結果を表1～2に示す。

【0092】

なお、表1および表2においては、以下に示す略号が使用されている。

1.9ND-A：1,9-ノナンジオールジアクリレート

4EG-A：PEG#200ジアクリレート

【0093】

〔成形物の製造〕

（実施例1）

オレフィン系エラストマー（三井化学社製、ミラストマー8032NS、圧縮永久歪み（23/22時間）30%、弾性率60MPa、比重0.88）を970重量部と、実施例1で得られた微小球Aを30重量部とを均一に混合した樹脂組成物を、射出成形機（日本製鋼所株式会社製、J85AD-110H、型締力85トン）のホッパーに供給して熔融混練し、ショートショット法による射出成形を行い、板状の成形物を得た。なお、成形条件は、成形温度：微小球Aの最大膨張温度（ T_{max} ）、射出充填時間：1秒、射出速度：200mm/sec、金型の表面温度：30、成形物の厚み：7.0mmとなるようにした。得られた成形物の物性を測定し、評価した。その結果を表1に示す。

【0094】

（実施例2～9、比較例1～8）

実施例2～9、及び比較例1～8においては、実施例1と同様の条件で射出成形を行い、板状の成形物を得た。得られた成形物の物性を測定し、評価した。その結果を表1～2に示す。なお、成形温度は各熱膨張性微小球の最大膨張温度で行った。

【0095】

10

20

30

40

50

【表 1】

		実施例										比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9		1	
熱膨張性微小球	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J			
	2	5	10	30	55								
	65	50	120	75	40	60	5	80	75	45			
			75			70	75	50	85				
						75	175	125	90	155			
	20	15	20	30	20								
重合性成分 (重量部)	N-tert-ブチルアクリルアミド												
	スチレン	10	20	20	20	20							
	メタクリロニトリル	160	170	20	120	145	45						
	塩化ビニリデン												
	1, 9ND-A		0.6			1.1				0.4			
	4EG-A	1.1	0.6	1.1	1.1		0.4	0.4	0.6		0.4		
	イソブタン		13										
	イソペンタン	65	52	50	58		35	50		70			
	ノルマルペンタン						32		62				
	イソヘキサン					65		20			55		
イソオクタン				7		3	5	18					
イソデカン			20										
イソドデカン											20		
発泡剤の含有量 (重量%)	18	18	19	18	19	20	21	22	20	21			
炭素数5~6の炭化水素の重量割合 (重量%)	100	80.5	71	88	100	94	92	76	100	72			
熱膨張性微小球の評価	平均粒子径 (μm)	30	28	20	20	25	23	18	22	32	22		
	膨張開始温度 (°C)	150	145	185	160	140	150	130	150	165	125		
	最大膨張温度 (°C)	200	190	240	220	180	190	175	195	200	160		
	微小球の比重	1.0	1.0	1.1	1.1	1.0	1.0	1.0	1.1	1.0	1.0		
	処理物の比重	0.019	0.025	0.039	0.032	0.022	0.028	0.035	0.029	0.024	0.035		
	復元効率 (MPa/mm)	1.8	2.7	3.4	2.6	2.0	2.4	2.4	3.1	2.1	4.0		
	圧縮回復率 (%)	78	71	68	75	85	77	76	74	82	67		
	成形物比重	0.408	0.463	0.554	0.514	0.437	0.486	0.532	0.475	0.454	0.535		
	圧縮永久歪 (%)	41.9	47.3	48.1	44.8	38.1	49.2	44.0	45.1	40.5	48.4		
	曲げ弾性率 (MPa)	58	54	48	55	57	56	55	50	58	43		
曲げ強度	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×			
黄色化抑制	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×			

【 0 0 9 6 】

10

20

30

40

50

【表 2】

		比較例							
		2	3	4	5	6	7	8	
重合性成分 (重量部)	熱膨張性微小球	K		L	M	N	O	P	
	アクリロニトリル			4			150		
	メタクリル酸	23	130	179	59	20		77	
	アクリル酸		80			20		26	
	メタクリル酸メチル	23	40			215	13	153	
	メタクリルアミド								
	N-tert-ブチルアクリルアミド	12							
	スチレン			21					
	メタクリロニトリル	140		51	196			105	
	塩化ビニリデン	58							
発泡剤 (重量部)	1,9ND-A		0.4			0.8	1		
	4EG-A	0.4		0.3	0.4			1	
	イソブタン					51			
	イソペンタン	23		49			60	38	
	ノルマルペンタン				76				
	イソヘキサン		30						
	イソオクタン	2		5		38		38	
	イソデカン		20						
	インドカン		25	10					
	発泡剤の含有量(重量%)	8		18	21	24	24	17	22
炭素数5~6の炭化水素の重量割合(重量%)	発泡剤に占める	90		75	100	0	100	48	
	平均粒子径(μm)	26		20	50	21	15	25	
	膨張開始温度(°C)	150		209	130	112	125	150	
	最大膨張温度(°C)	210		245	210	128	165	180	
	微小球の比重	1.1		1.1	1.0	1.1	1.0	1.1	
	処理物の比重	0.115		0.063	0.023	0.983	0.137	0.055	
	復元効率(MPa/mm)	45		99	27	37.0	7.4	5.5	
	圧縮回復度(%)	62		55	59	97	53	60	
	成形物比重	0.693		0.647	0.446	0.763	0.677	0.612	
	圧縮永久歪(%)	57.0		54.1	52.3	59.9	55.6	53.7	
成形物の評価	圧縮永久歪	×		×	×	×	×	×	
	曲げ弾性率(MPa)	49		39	48	37	40	41	
	曲げ強度	○		×	○	×	×	×	
	黄色化抑制	×		○	○	○	×	○	

10

20

30

【0097】

実施例1~9の熱膨張性微小球は、その外殻を構成する熱可塑性樹脂が重合性成分の重合体であって、重合性成分がカルボキシル基含有単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、スチレン系単量体及び(メタ)アクリルアミド系単量体から選ばれる少なくとも1種を含み、熱膨張性微小球の最大膨張温度より20低い温度にて2分間加熱した際の圧縮後の復元効率が0超3.5以下であり、熱膨張性微小球の最大膨張温度より20低い温度にて2分間加熱した際の圧縮回復度が65%以上であるものであるため、長期に渡って変形しにくい成形物を得ることができる。また、黄色化が軽減されることが確認される。

40

一方、比較例からも分かるように、上記のような特徴を有さない熱膨張性微小球であると、それらを使用して得られた成形物は長期に渡って変形を抑制できてはいない。

【産業上の利用可能性】

【0098】

本発明の熱膨張性微小球は、例えば、パテ、塗料、インク、シーリング材、モルタル、紙粘土、陶器等の軽量化材として用いることができ、また基材成分とともに用いて、射出

50

成形、押出成形、プレス成形等の成形を行い、遮音性、断熱性、遮熱性、吸音性等に優れた成形物を製造することができる。

【符号の説明】

【0099】

- 1 微粒子付着中空粒子
- 2 外殻部
- 3 中空部
- 4 微粒子（吸着された状態）
- 5 微粒子（めり込み、固定化された状態）
- 6 外殻（シェル）
- 7 発泡剤（コア）

10

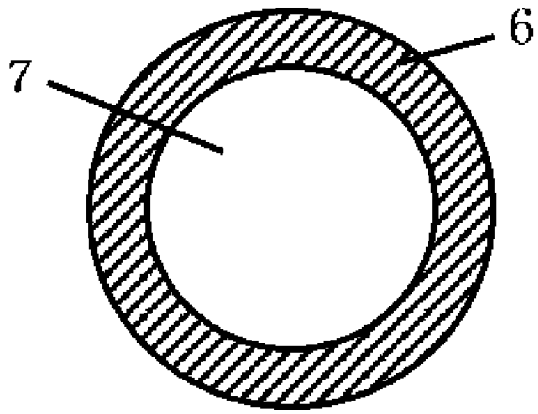
20

30

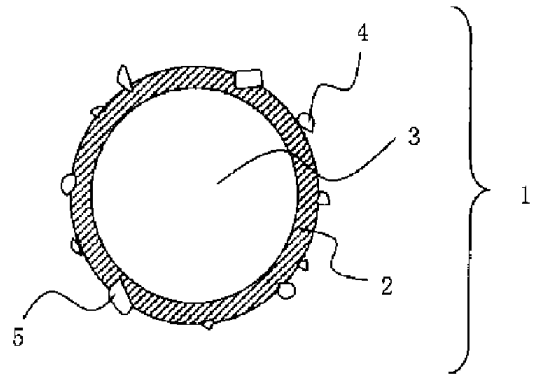
40

50

【図面】
【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (51)国際特許分類
- | | F I |
|---------------------------------|----------------|
| <i>C 0 8 F 220/04 (2006.01)</i> | C 0 8 F 20/04 |
| <i>C 0 8 F 2/18 (2006.01)</i> | C 0 8 F 220/04 |
| <i>C 0 8 K 9/10 (2006.01)</i> | C 0 8 F 2/18 |
| | C 0 8 K 9/10 |
- (56)参考文献 国際公開第 2 0 0 7 / 0 4 9 6 1 6 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 8 / 0 2 5 5 7 5 (W O , A 1)
特表 2 0 1 3 - 5 1 1 5 8 3 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)
- C 0 9 K 3 / 0 0
B 0 1 J 1 3 / 0 2 - 1 3 / 2 2
C 0 8 J 9 / 0 0 - 9 / 4 2