

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7412653号
(P7412653)

(45)発行日 令和6年1月12日(2024.1.12)

(24)登録日 令和5年12月28日(2023.12.28)

(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 13/14 (2006.01)

B 0 1 J 13/14

C 0 8 L 83/10 (2006.01)

C 0 8 L 83/10

請求項の数 10 (全37頁)

(21)出願番号 特願2023-552180(P2023-552180)

(86)(22)出願日 令和5年1月18日(2023.1.18)

(86)国際出願番号 PCT/JP2023/001244

(87)国際公開番号 WO2023/140263

(87)国際公開日 令和5年7月27日(2023.7.27)

審査請求日 令和5年8月28日(2023.8.28)

(31)優先権主張番号 特願2022-7763(P2022-7763)

(32)優先日 令和4年1月21日(2022.1.21)

(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 太野垣 直哉

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 中田 光祐

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱膨張性微小球、中空粒子及びそれらの用途

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱可塑性樹脂を含む外殻と、加熱することによって気化する発泡剤と、有機ケイ素化合物を含む熱膨張性微小球であって、

前記熱可塑性樹脂は重合性炭素-炭素二重結合を1個有する非架橋性単量体を含む重合性成分の重合体であり、

前記非架橋性単量体は二トリル系単量体を含み、前記非架橋性単量体に占める二トリル系単量体の重量割合が30～100重量%であり、

前記発泡剤は前記外殻に内包され、

前記有機ケイ素化合物が前記外殻の外表面よりも内側及び/又は前記外殻の外表面上に存在し、

前記有機ケイ素化合物が、 $R^1SiO_3/2$ で示されるT単位及び $R^2_2SiO_2/2$ で示されるD単位から選ばれる少なくとも1つを有し、

前記 R^1 及び前記 R^2 が炭素原子を1～15個有する一価の有機基である、熱膨張性微小球。

【請求項2】

前記有機ケイ素化合物がシラノール基及び/又はアルコキシシリル基を有する、請求項1に記載の熱膨張性微小球。

【請求項3】

前記非架橋性単量体がカルボキシル基含有単量体を含む、請求項1又は2に記載の熱膨

10

20

張性微小球。

【請求項 4】

前記有機ケイ素化合物の含有量が、前記熱膨張性微小球 100 重量部に対して 0.05 ~ 50 重量部である、請求項 1 又は 2 に記載の熱膨張性微小球。

【請求項 5】

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 6】

熱可塑性樹脂を含む外殻部と、前記外殻部に囲まれた中空部と、有機ケイ素化合物を含む中空粒子であって、

比重が 0.005 ~ 0.6 であり、

前記熱可塑性樹脂は重合性炭素 - 炭素二重結合を 1 個有する非架橋性単量体を含む重合性成分の重合体であり、

前記非架橋性単量体はニトリル系単量体を含み、前記非架橋性単量体に占めるニトリル系単量体の重量割合が 30 ~ 100 重量%であり、

前記有機ケイ素化合物が前記外殻部の外表面よりも内側及び / 又は前記外殻部の外表面上に存在し、

前記有機ケイ素化合物が $R^1 SiO_3 / 2$ で示される T 単位及び $R^2_2 SiO_2 / 2$ で示される D 単位から選ばれる少なくとも 1 つを有し、

前記 R^1 及び前記 R^2 が炭素原子を 1 ~ 15 個有する一価の有機基である、中空粒子。

【請求項 7】

請求項 5 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を含む、微粒子付着中空粒子。

【請求項 8】

請求項 6 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を含む、微粒子付着中空粒子。

【請求項 9】

請求項 1 に記載の熱膨張性微小球、請求項 5 に記載の中空粒子、請求項 6 に記載の中空粒子、請求項 7 に記載の微粒子付着中空粒子及び請求項 8 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 10】

請求項 9 に記載の組成物を成形してなる、成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱膨張性微小球、中空粒子及びそれらの用途に関する。

【背景技術】

【0002】

熱可塑性樹脂を外殻とし、内部に発泡剤を内包した微粒子である熱膨張性微小球（熱膨張性マイクロカプセル）は、加熱することで、膨張させることが可能である。

熱膨張性微小球の使用方法としては、他の基材とを配合し、配合物を加熱する際に熱膨張性微小球を膨張させる方法が一般的であり、これにより基材の軽量化だけでなく、基材に意匠性やクッション性等を付与することができる。

また近年では、熱膨張性微小球を膨張させた真球状に近い中空粒子を、基材への機能性付与剤として使用する方法も開発されている。

例えば、地球温暖化や大気汚染の環境上の問題から、自動車の燃費を向上させるため、自動車の軽量化が強く求められており、各部材の軽量化が図られるなか、塗料であるゾル状の有機材料に熱膨張性微小球を膨張させた中空粒子を配合して、塗料を軽量化する検討が実施されている。

しかし、一般的な熱膨張性微小球を膨張させた中空粒子は、基材との配合工程や製造、加工工程、特に中空粒子を配合した塗料の圧送工程や塗布工程等で受ける高い圧力負荷に

10

20

30

40

50

より、中空粒子の外殻が破れたり、凹んだりと変形した状態となり、要求される機能が付与されないといった問題がある。

【 0 0 0 3 】

近年では、特許文献 1 のように、熱膨張性マイクロカプセルの外殻である熱可塑性樹脂が（メタ）アクリロニトリルを 9 5 重量 % 以上含有し、（メタ）アクリロニトリル中の 7 0 重量 % 以上がアクリロニトリルであるモノマー混合物の重合体で、かつ架橋度が 6 0 重量 % 以上の熱膨張性微小球が開発されており、得られる熱膨張性微小球は、その外殻の強度が向上し、加工工程に耐えうる性能を有するとなっている。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【 0 0 0 4 】

【文献】日本国特開 2 0 1 0 - 1 3 2 8 6 0 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

特許文献 1 のような熱膨張性微小球は膨張前の状態では、加工工程の外力等に耐えうる性能を有しているが、前記熱膨張性微小球を膨張させた中空粒子は、膨張前と比較して外殻の厚みが薄くなるため機械的強度が低下してしまい、高い圧力負荷、特に塗料への使用時に受ける 2 0 M P a 以上の圧力負荷をかけた場合、中空粒子の外殻が破れたり、凹んだりと中空粒子が真球状に近い状態から変形した状態となる為、基材の軽量化ができないことを確認した。

20

このように、高い圧力負荷に対して、外殻の破れや凹み等の変形を抑制できる中空粒子とその中空粒子が得られる熱膨張性微小球は、これまでなかった。

本発明の目的は、高い圧力負荷に対して、外殻の破れや凹み等の変形を抑制できる中空粒子とその中空粒子が得られる熱膨張性微小球、及びそれら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】

【 0 0 0 6 】

本発明者らは鋭意検討を行った結果、特定の熱膨張性微小球であれば、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、加熱することによって気化する発泡剤と、有機ケイ素化合物を含む熱膨張性微小球であって、前記発泡剤は前記外殻に内包され、前記有機ケイ素化合物が前記外殻の外表面よりも内側及び / 又は前記外殻の外表面上に存在し、前記有機ケイ素化合物が $R^1 SiO_{3/2}$ で示される T 単位及び $R^2_2 SiO_{2/2}$ で示される D 単位から選ばれる少なくとも 1 つを有し、前記 R^1 及び前記 R^2 が炭素原子を 1 ~ 1 5 個有する一価の有機基である、熱膨張性微小球である。

30

【 0 0 0 7 】

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 つの要件をさらに満足すると好ましい。

1) 前記有機ケイ素化合物がシラノール基及び / 又はアルコキシシリル基を有する。

2) 前記熱可塑性樹脂が重合性炭素 - 炭素二重結合を 1 個有する非架橋性単量体を含む重合性成分の重合体であって、前記非架橋性単量体がニトリル系単量体を含む。

40

3) 前記熱可塑性樹脂が重合性炭素 - 炭素二重結合を 1 個有する非架橋性単量体を含む重合性成分の重合体であって、前記非架橋性単量体がカルボキシル基含有単量体を含む。

4) 前記有機ケイ素化合物の含有量が、熱膨張性微小球 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 5 ~ 5 0 重量部である。

【 0 0 0 8 】

本発明の第一の態様の中空粒子は、上記熱膨張性微小球の膨張体である。

また、本発明者らは鋭意検討を行った結果、本発明の第二の態様である特定の中空粒子であると、上記課題を解決できることも見出した。

すなわち、本発明の第二の態様の中空粒子は、熱可塑性樹脂を含む外殻部と、前記外殻

50

部に囲まれた中空部と、有機ケイ素化合物を含む中空粒子であって、前記有機ケイ素化合物が前記外殻部の外表面よりも内側及び／又は前記外殻部の外表面上に存在し、前記有機ケイ素化合物が $R^1SiO_3/2$ で示されるT単位及び $R^2_2SiO_2/2$ で示されるD単位から選ばれる少なくとも1つを有し、前記 R^1 及び前記 R^2 が炭素原子を1～15個有する一価の有機基である、中空粒子である。

【0009】

本発明の第二の態様の中空粒子は、比重が0.005～0.6であると好ましい。

【0010】

本発明の微粒子付着中空粒子は、上記中空粒子と上記中空粒子の外殻部の外表面に付着した微粒子とを含むものである。

【0011】

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。

本発明の成形体は、上記組成物を成形してなるものである。

【発明の効果】

【0012】

本発明の熱膨張性微小球は、高い圧力負荷に対して、外殻の変形が抑制された中空粒子を得ることができる。

本発明の第一の態様の中空粒子は、上記熱膨張性微小球の膨張体であるので、高い圧力負荷に対して、外殻の変形を抑制できる。

本発明の第二の態様の中空粒子は、高い圧力負荷に対して、外殻の変形を抑制できる。

本発明の微粒子付着中空粒子は、上記中空粒子を含んでいるので、高い圧力負荷に対して、外殻の変形を抑制できる。

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の少なくとも1種を含んでいるので、高い圧力負荷に対して変形を抑制できる。

本発明の成形体は、上記組成物を成形して得られるので、軽量である。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】熱膨張性微小球の一例を示す概略図である。

【図2】微粒子付着中空粒子の一例を示す概略図である。

【図3】中空粒子を乾式加熱膨張法で製造するための製造装置の発泡工程部の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明の熱膨張性微小球は、熱可塑性樹脂を含む外殻と、加熱により気化する発泡剤と、有機ケイ素化合物を含むものであり、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としては、例えば、図1に示すような熱可塑性樹脂を含む外殻（シェル）6と、発泡剤を必須に含むコア7を有するコア-シェル構造を有する形態が挙げられる。

【0015】

本発明の熱膨張性微小球は、 $R^1SiO_3/2$ で示されるシロキサン単位であるT単位及び $R^2_2SiO_2/2$ で示されるシロキサン単位であるD単位から選ばれる少なくとも1つを有し、T単位が有する R^1 及びD単位が有する R^2 が炭素原子を1～15個有する一価の有機基である有機ケイ素化合物を含む。さらに、有機ケイ素化合物は、熱膨張性微小球の外殻の外表面よりも内側及び／又は熱膨張性微小球の外殻の外表面上に存在する。なお、本発明において、熱膨張性微小球の外殻の外表面よりも内側とは、熱膨張性微小球の外殻中に存在している状態、熱膨張性微小球の外殻の内表面上に存在している状態、及び外殻に内包されている状態のいずれか少なくとも1つの状態をいう。

このような熱膨張性微小球を加熱して得られる中空粒子は、その外殻の外表面、外殻中

10

20

30

40

50

、及び外殻の内表面から選ばれる少なくとも1つの箇所に、有機ケイ素化合物が加熱された物（有機ケイ素化合物の熱処理物）が被覆する、又は有機ケイ素化合物が加熱された物が外殻の熱可塑性樹脂と海島構造を形成するように存在することができ、その熱処理物が中空粒子の外殻を支え、高い圧力負荷に対して、破れや凹みなどによる中空粒子の外殻の変形を抑制できると考えられる。

熱膨張性微小球が含む有機ケイ素化合物は、例えば、電子線マイクロアナライザ（EPMA）を用いて波長分散分光法（WDX）による元素分析を行う方法や、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いてエネルギー分散分光法（EDX）による元素分析を行う方法等により、熱膨張性微小球の断面を分析して、確認することができる。

【0016】

10

本発明の熱膨張性微小球の態様としては、特に限定はないが、得られる中空粒子の外殻の変形をより抑制する点で、有機ケイ素化合物が、外殻の外表面よりも内側又は外殻の外表面上に存在すると好ましく、外殻の外表面よりも内側に存在するとより好ましく、外殻の内表面上に存在する及び／又は外殻に内包されていると特に好ましい。

【0017】

有機ケイ素化合物は、特に限定はないが、シラノール基及び／又はアルコキシシリル基を有すると、シラノール基同士の脱水縮合反応や、シラノール基と加水分解性アルコキシシリル基の縮合反応や、加水分解性アルコキシシリル基同士の縮合反応によるシロキサン結合が形成するため、有機ケイ素化合物の熱処理物の強度が向上する点で好ましい。

アルコキシシリル基が有するアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。

20

有機ケイ素化合物がシラノール基及び／又はアルコキシシリル基を有する場合、有機ケイ素化合物はケイ素原子に結合した水酸基やアルコキシ基を含む構成単位を含有することができる。具体的には、 $(XO)RSiO_{2/2}$ 単位、 $(XO)_2RSiO_{1/2}$ 単位、 $(XO)SiO_{3/2}$ 単位、 $(XO)_2SiO_{2/2}$ 単位、 $(XO)_3SiO_{1/2}$ 単位が挙げられ、XOは水酸基やアルコキシ基である。

【0018】

また、有機ケイ素化合物は、特に限定はないが、加熱により硬化する性質である熱硬化性を有するものであると好ましい。有機ケイ素化合物が熱硬化性を有するものであると、熱膨張性微小球を加熱膨張させる際に、効率的に有機ケイ素化合物の熱処理物（硬化物）の強度が高まり、高い圧力負荷に対して、中空粒子の外殻の変形を抑制することができる。

30

有機ケイ素化合物は、特に限定はないが、膨張性と中空粒子の耐圧性を両立させる点で、熱膨張性微小球の加熱膨張途中に硬化することが好ましい。

【0019】

有機ケイ素化合物はそれを構成する構成単位として、 $R^1SiO_{3/2}$ で示されるシロキサン単位であるT単位及び $R^2_2SiO_{2/2}$ で示されるシロキサン単位であるD単位から選ばれる少なくとも1つを有し、T単位中の R^1 及びD単位中の R^2 は、それぞれ独立して、炭素数1～15の1価の有機基である。 R^1 、 R^2 は同じであってもよく、異なってもよい。

R^1 、 R^2 は、特に限定はないが、炭化水素基であると好ましい。炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基；フェニル基等の芳香族基等が挙げられる。また、 R^1 、 R^2 は芳香環等の環状構造を有していてもよい。

40

【0020】

T単位中の R^1 が有するフェニル基の含有量としては、特に限定はないが、有機ケイ素化合物1molに対して、好ましくは0～60mol%、さらに好ましくは0～40mol%、特に好ましくは0～20mol%である。該含有量が上記範囲であると、有機ケイ素化合物の熱処理物の強度や硬度が高くなり、さらに速い硬化速度で形成され、効率よく中空粒子の外殻の変形が抑制される傾向がある。

D単位中の R^2 が有するフェニル基の含有量としては、特に限定はないが、有機ケイ素化合物1molに対して、好ましくは0～60mol%、さらに好ましくは0～40mol%

50

1%、特に好ましくは0~20mol%である。該含有量が上記範囲であると、有機ケイ素化合物の熱処理物の強度や硬度が高くなり、さらに速い硬化速度で形成され、効率よく中空粒子の外殻の変形が抑制される傾向がある。

【0021】

T単位中の R^1 が有するアルキル基の含有量としては、特に限定はないが、有機ケイ素化合物1molに対して、好ましくは40~100mol%、さらに好ましくは60~100mol%、特に好ましくは80~100mol%である。該含有量が上記範囲であると、有機ケイ素化合物の熱処理物の強度や硬度が高くなり、さらに速い硬化速度で形成され、効率よく中空粒子の外殻の変形が抑制される傾向がある。

D単位中の R^2 が有するアルキル基の含有量としては、特に限定はないが、有機ケイ素化合物1molに対して、好ましくは40~100mol%、さらに好ましくは60~100mol%、特に好ましくは80~100mol%である。該含有量が上記範囲であると、有機ケイ素化合物の熱処理物の強度や硬度が高くなり、さらに速い硬化速度で形成され、効率よく中空粒子の外殻の変形が抑制される傾向がある。

【0022】

有機ケイ素化合物を構成する単位的全単位数に占めるT単位及びD単位の単位数の割合は、特に限定はないが、好ましくは40~100%、より好ましくは50~100%、さらに好ましくは60~100%、特に好ましくは70~100%である。該割合が40%以上であると、有機ケイ素化合物やその熱処理物は網目構造を有するようになり、その強度が向上し、中空粒子の外殻の変形が抑制される傾向がある。なお、有機ケイ素化合物がT単位又はD単位を有する場合、有機ケイ素化合物を構成する単位的全単位数に占めるT単位又はD単位の単位数の割合の好ましい数値範囲は、上記範囲となる。

また、有機ケイ素化合物の態様としては、特に限定はないが、本願効果をより奏する点で、T単位を有する化合物であると好ましい。

【0023】

有機ケイ素化合物は、T単位及びD単位から選ばれる少なくとも1つを有するものであって、下記一般式(I)で示される単位を有するものであってもよい。

$$R_m Si(OX)_n O_{(4-m-n)/2} \quad (I)$$

【0024】

上記一般式(I)におけるRは、上記 R^1 や上記 R^2 と同様に炭素数1~15の1価の有機基である。

上記一般式(I)におけるmは、特に限定はないが、本願効果を奏する点で、好ましくは1.0~2.0、より好ましくは1.0~1.6、さらに好ましくは1.0~1.3、特に好ましくは1.0~1.2、最も好ましくは1.0~1.1である。

なお、mが1.0である場合、有機ケイ素化合物はT単位で構成されていることを示す。一方、mが2.0である場合、有機ケイ素化合物はD単位で構成されていることを示す。

【0025】

上記一般式(I)におけるOXは、前述の水酸基やアルコキシ基であって、上記シラノール基や上記アルコキシシリル基の一部を示すものであるとよい。

上記一般式(I)におけるnは0以上であり、0を超えるものであると、有機ケイ素化合物の熱処理物の強度が向上する点で好ましい。

【0026】

有機ケイ素化合物の分子量は、特に限定はないが、250~300000であると好ましい。該分子量が250以上であると、有機ケイ素化合物の熱処理物の強度や硬度が向上する傾向がある。また、該分子量が250以上であると、熱膨張性微小球の外殻の外表面より内側に有機ケイ素化合物が存在しやすくなる傾向もある。一方、該分子量が30000以下であると、熱膨張性微小球の膨張は阻害されず、軽量な中空粒子が得られる傾向がある。該分子量の下限は、より好ましくは400、さらに好ましくは800、特に好ましくは1000である。一方、該分子量の上限は、より好ましくは200000、さらに好ましくは100000、特に好ましくは50000である。さらに、例えば、より好ま

10

20

30

40

50

しくは250~200000、さらに好ましくは400~100000である。

なお、有機ケイ素化合物が繰り返し単位を有する場合、分子量は重量平均分子量を意味する。また分子量が重量平均分子量である場合、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量を意味する。

【0027】

有機ケイ素化合物が熱硬化性を有する場合、有機ケイ素化合物の硬化温度(T_{Gel})は、特に限定はないが、好ましくは100以上300未満、より好ましくは100~250、さらに好ましくは100~220である。該硬化温度が上記範囲内であると、熱膨張性微小球を膨張させる際に、効果的に有機ケイ素化合物の熱処理物(硬化物)の強度が高まり、高い圧力負荷に対して、中空粒子の外殻の変形が抑制される傾向がある。

10

有機ケイ素化合物の硬化温度(T_{Gel})は、例えば、レオメーターを使用した動的粘弾性測定により確認することができる。この動的粘弾性測定は、有機ケイ素化合物を一定の昇温速度にて昇温して加熱し、加熱した有機ケイ素化合物の粘度を測定し、粘度が増大し始める温度を有機ケイ素化合物の硬化温度とする。

有機ケイ素化合物の硬化温度(T_{Gel})は、後述する熱膨張性微小球の最大膨張温度(T_{max})未満であると、膨張性と中空粒子の耐圧性を両立させる点で好ましい。

【0028】

有機ケイ素化合物としては、例えば、シリコンレジン、シリコンオリゴマー等が挙げられる。

20

また、有機ケイ素化合物としては、例えば、信越化学株式会社製のKR-220L、KR-220LP、X-40-2667A、X-40-2756、KR-480、KR-216、KR-242A、KR-251、KR-112、KR-211、KR-212、KR-255、KR-271、KR-272、KR-282、KR-300、KR-216、KC-89S、KR-515、KR-500、X-40-9225、X-40-9246、X-40-9250、KR-401N、X-40-9227、KR-510、KR-9218、KR-400、X-40-2327、KR-401、KR-213、X-40-9312、X-40-2450、X-40-9300、X-40-9301、KR-517、X-24-9590、KR-516、KR-518、KR-519、KR-513、X-40-9296、KR-511、KR-2710、KR-470、X-40-2678；ダウ・東レ株式会社製のDOWSIL RSN-6018 Resin Intermediate、RSN-0217 Flake Resin、RSN-0220 Flake Resin、RSN-0233 Flake Resin、RSN-0249 Flake Resin、RSN-0255 Flake Resin；旭化成ワッカーシリコン株式会社製のSILRES MK POWDER、MK FLLAKES、SILRES HK46、SILRES H44、SILRES KX、SILRES MP50E、SILRES H62C等が挙げられる。

30

【0029】

有機ケイ素化合物の含有量は、特に限定はないが、熱膨張性微小球100重量部に対して、好ましくは0.05~50重量部である。該含有量が0.05重量部以上であると、得られる中空粒子の外殻部の強度を向上させることができるため、外部からの圧力に対して、中空粒子の変形が抑制される傾向がある。一方、該含有量が50重量部以下であると、軽量な中空粒子を得られる傾向がある。該含有量の下限は、より好ましくは0.1重量部、さらに好ましくは0.3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。一方、該含有量の上限は、より好ましくは35重量部、さらに好ましくは20重量部、特に好ましくは15重量部、最も好ましくは10重量部である。さらに、例えば、より好ましくは0.1~35重量部、さらに好ましくは0.3~20重量部である。なお、有機ケイ素化合物の含有量は、実施例に記載の方法によるものである。

40

【0030】

本発明の熱膨張性微小球において、その外殻を形成する熱可塑性樹脂は、重合性炭素-

50

炭素二重結合を 1 個有する非架橋性単量体（以下、単に非架橋性単量体ということがある）を含む重合性成分の重合体であると、効率的に発泡剤を内包し、膨張させることができ、好ましい。

さらに、重合性成分は重合性炭素 - 炭素二重結合を少なくとも 2 個有する架橋性単量体（以下、単に架橋性単量体ということがある）を含んでいてもよい。非架橋性単量体、架橋性単量体は共に付加反応が可能な成分であり、架橋性単量体は熱可塑性樹脂に橋架け構造を導入できる成分である。

【 0 0 3 1 】

非架橋性単量体としては、例えば、アクリロニトリル、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；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や、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や、不飽和ジカルボン酸の無水物や、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のカルボキシル基含有単量体；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）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル系単量体；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の（メタ）アクリルアミド系単量体；*N*-フェニルマレイミド、*N*-シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系単量体；スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系単量体；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。カルボキシル基含有単量体は、一部又は全部のカルボキシル基が重合時や重合後に中和されていてもよい。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もあり、（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。これらの非架橋性単量体は、1 種を単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 3 2 】

重合性成分に占める非架橋性単量体の重量割合は、特に限定はないが、好ましくは 90 ~ 100 重量%である。該重量割合が 90 重量%以上であると、軽量な中空粒子を得ることができる傾向がある。該重量割合の下限は、より好ましくは 93 重量%、さらに好ましくは 95 重量%、特に好ましくは 97 重量%、最も好ましくは 98 重量%である。一方、該重量割合の上限は、より好ましくは 99.9 重量%、さらに好ましくは 99.8 重量%、特に好ましくは 99.7 重量%、最も好ましくは 99.6 重量%である。さらに、例えば、より好ましくは 95 ~ 99.8 重量%、さらに好ましくは 97 ~ 99.6 重量%である。

【 0 0 3 3 】

非架橋性単量体としてニトリル系単量体を含むと、熱可塑性樹脂のガスバリア性が高くなるため、加熱処理の際、内包される気化した発泡剤が漏えいしにくくなり、軽量な中空粒子を得ることができ好ましい。さらに、得られる中空粒子は、発泡剤をその中空部に保持できるため、高い内圧を保持することも可能となり、膜厚が非常に薄い状態である中空粒子であっても、内圧により中空粒子の内側から外殻を押し支え、高い圧力負荷に対して中空粒子の変形を抑制できるため好ましい。

【 0 0 3 4 】

非架橋性単量体に占めるニトリル系単量体の重量割合は、特に限定はないが、好ましくは 30 ~ 100 重量% の割合である。該重量割合の下限は、より好ましくは 40 重量%、さらに好ましくは 50 重量%、特に好ましくは 60 重量%、最も好ましくは 70 重量% である。一方、該重量割合の上限は、より好ましくは 98 重量%、さらに好ましくは 95 重量%、特に好ましくは 90 重量% である。さらに、例えば、より好ましくは 40 ~ 98 重量%、さらに好ましくは 50 ~ 95 重量% である。

【 0 0 3 5 】

非架橋性単量体がニトリル系単量体を含む場合、ニトリル系単量体としてアクリロニトリル（以下、単に AN ということがある）を含むと、熱膨張性微小球の外殻のガスバリア性に加えて剛性も向上するため、得られる中空粒子の外殻は、高い圧力負荷に対して破れることなく、より変形を抑制できるため好ましい。また、外殻部の剛性の向上により、特に中空粒子を基材成分と混合する際に受ける、応力や摩擦力に対する耐性も向上するため好ましい。さらに、アクリロニトリルを用いることで、熱膨張性微小球の外殻の耐溶剤性も向上するため、得られる中空粒子が有機溶剤等と共用される際の制限が緩和されるため好ましい。

10

【 0 0 3 6 】

非架橋性単量体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 25 ~ 100 重量% である。該重量割合の下限は、より好ましくは 40 重量%、さらに好ましくは 50 重量%、特に好ましくは 60 重量%、最も好ましくは 65 重量% である。一方、該重量割合の上限は、より好ましくは 97 重量%、さらに好ましくは 92 重量%、特に好ましくは 87 重量% である。さらに、例えば、より好ましくは 40 ~ 97 重量%、さらに好ましくは 50 ~ 92 重量% である。

20

また、アクリロニトリルの重量割合が上記範囲であると、有機ケイ素化合物はアクリロニトリルに溶解しやすいため、有機ケイ素化合物が熱膨張性微小球の外殻の外表面よりも内側に存在している状態のものが得られやすい。さらに、アクリロニトリルの重量割合が 60 重量% 以上である場合、重合工程で発生する油滴（粒子）内のポリアクリロニトリル共重合体が、油滴（粒子）内でアクリロニトリルを含む重合性成分から析出しやすいため、有機ケイ素化合物は、熱膨張性微小球の外殻の内表面上及び / 又は外殻に内包されている状態が得られやすい。

30

【 0 0 3 7 】

ニトリル系単量体がアクリロニトリル及びメタクリロニトリル（以下、単に MAN ということがある）を含むと、熱膨張性微小球の外殻の緻密性が高くなるため、加熱処理の際、内包される気化した発泡剤が漏れにくいくなり、軽量な中空粒子を得ることができるため好ましい。さらに、得られる中空粒子は、発泡剤をその中空部に保持できるため、高い内圧を保持することも可能となり、膜厚が非常に薄い状態である中空粒子であっても、内圧により中空粒子の内側から外殻を押し支え、高い圧力負荷に対して中空粒子の変形を抑制でき、好ましい。

【 0 0 3 8 】

非架橋性単量体が AN 及び MAN を含む場合、AN 及び MAN の重量比は、特に限定はないが、好ましくは AN : MAN = 20 : 80 ~ 99 : 1 である。該重量比が上記範囲にあると、熱膨張性微小球の外殻は緻密性を有するため、結果として、得られる中空粒子は、非常に軽量であり且つ、高い圧力負荷に対して中空粒子の外殻の変形を抑制する傾向がある。該重量比の下限は、より好ましくは 35 : 65、さらに好ましくは 50 : 50、特に好ましくは 65 : 35 である。一方、該重量比の上限は、より好ましくは 95 : 5、さらに好ましくは 90 : 10、特に好ましくは 85 : 15 である。さらに、例えば、より好ましくは 35 : 65 ~ 95 : 5、さらに好ましくは 50 : 50 ~ 90 : 10 である。

40

【 0 0 3 9 】

非架橋性単量体が（メタ）アクリル酸エステル系単量体を含むと、熱膨張性微小球の外殻を形成する熱可塑性樹脂は、加熱軟化時の延伸性に富むとともに、靱性にも優れたもの

50

となるため、得られる中空粒子は結果として軽量で、中空粒子の外殻部は高い圧力負荷に対して変形を抑制することができる。

非架橋性単量体に占める（メタ）アクリル酸エステルの重量割合は、特に限定はないが、好ましくは 0.2 ~ 50 重量%である。該重量割合の下限は、より好ましくは 0.5 重量%、さらに好ましくは 1 重量%である。一方、該重量割合の上限は、より好ましくは 40 重量%、さらに好ましくは 30 重量%、特に好ましくは 20 重量%である。さらに、例えば、より好ましくは 0.5 ~ 40 重量%、さらに好ましくは 1 ~ 30 重量%である。

【0040】

非架橋性単量体がカルボキシル基含有単量体を含むと、熱膨張性微小球の耐熱性を向上させることができ好ましい。また、十分な耐熱性を有することができるため、有機ケイ素化合物の熱処理物の強度や硬度を効率的に高め、得られた中空粒子の外殻は高い圧力負荷に対して変形を抑制することができるため好ましい。

非架橋性単量体がカルボキシル基含有単量体を含む場合、非架橋性単量体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 5 ~ 70 重量%である。該重量割合が上記範囲にあると、熱膨張性微小球の外殻の剛性も向上させることができ、得られる膜厚が非常に薄い状態にある中空粒子の外殻は、高い圧力負荷に対して変形を抑制する傾向がある。該重量割合の下限は、より好ましくは 10 重量%である。一方、該重量割合の上限は、より好ましくは 60 重量%、さらに好ましくは 50 重量%、特に好ましくは 40 重量%である。さらに、例えば、より好ましくは 5 ~ 60 重量%、さらに好ましくは 10 ~ 50 重量%である。

【0041】

非架橋性単量体がニトリル系単量体とカルボキシル基含有単量体を含む場合、非架橋性単量体に占めるニトリル系単量体とカルボキシル基含有単量体の重量割合の合計は、特に限定はないが、好ましくは 50 ~ 100 重量%、より好ましくは 60 ~ 100 重量%である。該重量割合の合計が 50 重量%以上であると、熱膨張性微小球の外殻はガスバリア性が高く、十分な耐熱性を有し、かつ剛性を付与することができるため、得られる膜厚が非常に薄い状態にある中空粒子は軽量で、熱安定性が高く、高い圧力負荷に対して変形を抑制する傾向がある。

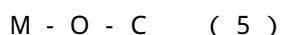
また、非架橋性単量体がニトリル系単量体とカルボキシル基含有単量体を含む場合、ニトリル系単量体とカルボキシル基含有単量体の含有量の合計に占める、カルボキシル基含有単量体の含有量の重量割合は、特に限定はないが、好ましくは 5 ~ 70 重量%である。該重量割合が上記範囲にあると、熱膨張性微小球の外殻の剛性も向上させることができ、得られる膜厚が非常に薄い状態にある中空粒子の外殻は、高い圧力負荷に対して変形を抑制する傾向がある。該重量割合の下限は、より好ましくは 10 重量%である。一方、該重量割合の上限は、より好ましくは 60 重量%、さらに好ましくは 50 重量%、特に好ましくは 40 重量%である。さらに、例えば、より好ましくは 5 ~ 60 重量%、さらに好ましくは 10 ~ 50 重量%である。

【0042】

非架橋性単量体にカルボキシル基含有単量体を含む場合、熱膨張性微小球の外殻の剛性をさらに高め、得られる中空粒子の外殻が、高い圧力に対して変形を抑制できるよう、周期表 3 ~ 12 族に属する金属を含有する有機化合物による表面処理や、カルボキシル基と金属イオンによる架橋構造の形成を行ってもよい。

【0043】

ここで、周期表 3 ~ 12 族に属する金属を含有する有機化合物としては、以下の一般式（5）で示される結合を少なくとも 1 つ有する化合物及び / 又は金属アミノ酸化合物等が挙げられる。



（但し、M は周期表 3 ~ 12 族に属する金属原子であり、炭素原子 C は酸素原子 O と結合し、酸素原子 O 以外には水素原子及び / 又は炭素原子のみと結合している。）。

周期表 3 ~ 12 族に属する金属としては、例えば、スカンジウム、イッテルビウム、セ

10

20

30

40

50

リウム等の3族金属；チタン、ジルコニウム、ハフニウム等の4族金属；バナジウム、ニオブウム、タンタル等の5族金属；クロム、モリブデン、タングステン等の6族金属；マンガン、レニウム等の7族金属；鉄、ルテニウム、オスミウム等の8族金属；コバルト、ロジウム等の9族金属；ニッケル、パラジウム等の10族金属；銅、銀、金等の11族金属；亜鉛、カドミウム等の12族金属等を挙げることができる。上記金属の分類は、社団法人日本化学会発行の「化学と教育」、54巻、4号（2006年）の末尾に綴じこまれた「元素の周期表（2005）」（2006日本化学会原子量小委員会）に基づいている。

架橋構造を形成する金属イオンとしては、2価以上の金属カチオンを形成するものが好ましく、例えばAl、Ca、Mg、Fe、Ti、Cu、Zn等の金属カチオンが挙げられる。

10

【0044】

重合性成分は前述したように、架橋性単量体を含んでいてもよい。重合性成分が架橋性単量体を含むと、熱膨張性微小球の外殻の緻密性が向上し、さらに剛性が向上するため、得られる膜厚が非常に薄い状態にある中空粒子の外殻は、高い圧力負荷に対して変形を抑制することができる、好ましい。

架橋性単量体としては、例えば、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、1,6-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、1,10-デカンジオールジ（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、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジ（メタ）アクリレート、2-メチル-1,8-オクタンジオールジ（メタ）アクリレートなどのアルカンジオールジ（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、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、PEG#1000ジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール#400ジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール#700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、ポリテトラメチレングリコール#650ジ（メタ）アクリレート、エトキシ化ポリプロピレングリコール#700ジ（メタ）アクリレートなどのポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート；エトキシ化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート（EO付加2～30）；プロポキシ化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート；プロポキシ化エトキシ化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート；グリセリンジ（メタ）アクリレート；ポリブタジエンジ（メタ）アクリレート；ポリイソプレンジ（メタ）アクリレート；2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレート；ジメチロール-トリシクロデカンジ（メタ）アクリレート；ジビニルベンゼン；エトキシ化グリセリントリアクリレート；1,3,5-トリ（メタ）アクリロイル・ヘキサヒドロ1,3,5-トリアジン；トリアリルイソシアヌレート；ペンタエリスリトールトリ（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；1,2,4-トリビニルベンゼン；ジトリメチロールプロパントトラ（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）アクリレート等の二官能架橋性単量体、三官能架橋性単量体、及び四官能以上の架橋性単量体等が挙げられる。これら架橋性単量体は1種又は2種以上を併用してもよい。

20

30

40

【0045】

重合性成分に占める架橋性単量体の重量割合は、特に限定はないが、好ましくは0.1～10重量%である。該重量割合が0.1重量%以上であると熱膨張性微小球の外殻の剛性が十分となり、得られる中空粒子の外殻は、高い圧力負荷に対して変形を抑制できる傾向がある。一方、該重量割合が10重量%以下であると、軽量な中空粒子を得ることができる傾向がある。該重量割合の下限は、より好ましくは0.2重量%、特に好ましくは0.3重量%、最も好ましくは0.4重量%である。一方、該重量割合の上限は、より好ましくは7重量%、さらに好ましくは5重量%、特に好ましくは3重量%、最も好ましくは

50

2重量%である。さらに、例えば、より好ましくは0.2～5重量%、さらに好ましくは0.4～3重量%である。

【0046】

発泡剤は加熱することで気化する成分であり、熱膨張性微小球の外殻に内包される。これにより、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、例えば、メタン、エタン、プロパン、（イソ）ブタン、（イソ）ペンタン、（イソ）ヘキサン、（イソ）ヘプタン、（イソ）オクタン、（イソ）ノナン、（イソ）デカン、（イソ）ウンデカン、（イソ）ドデカン、（イソ）トリデカン等の炭素数1～13の炭化水素；（イソ）ヘキサデカン、（イソ）エイコサン等の炭素数13超で20以下の炭化水素；プソイドクメン、石油エーテル、初留点150～260 及び/又は蒸留範囲70～360 であるノルマルパラフィンやイソパラフィン等の石油分留物等の炭化水素；塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等の炭素数1～12の炭化水素のハロゲン化物；ハイドロフルオロエーテル等の含弗素化合物；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炭素数1～5のアルキル基を有するシラン類；アゾジカルボンアミド、N, N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、4, 4'-オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）等の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る。

発泡剤は1種の化合物から構成されていてもよく、2種以上の化合物の混合物から構成されていてもよい。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。

【0047】

また、熱膨張性微小球を膨張させて得られる中空粒子は、基本的には気化した状態の発泡剤を中空部に含有しているが、発泡剤の一部が液化又は固化した状態で中空部に含有していてもよい。

熱膨張性微小球を膨張させて得られる中空粒子が、非常に薄い厚みの外殻を有する状態にあっても、外部からの高い圧力負荷に対してその外殻の変形を抑制する点で、中空部の内圧を高い状態に維持できるように、中空粒子が一般的な使用条件で想定される25 における蒸気圧が100 kPaを超える化合物を含有していると好ましい。よって、熱膨張性微小球が含有する発泡剤は25 における蒸気圧が100 kPaを超える化合物を含むと好ましい。

【0048】

25 における蒸気圧が100 kPaを超える化合物としては、例えば、塩化メチル、メタン、エタン、プロパン、（イソ）ブタンなどが挙げられ、これらの中でもイソブタンが特に好ましい。25 における蒸気圧が100 kPaを超える化合物がイソブタンであると、軽量な中空粒子が得られるだけでなく、得られる中空粒子の外殻から発泡剤が漏れにくい、中空粒子の中空部の内圧を高く維持できることがあり、外部からの高い圧力負荷に対して高い反発力を有することができるため、中空粒子の外殻の変形を抑制することができる。

発泡剤は25 における蒸気圧が100 kPaを超える化合物を、1種又は2種以上含んでいてもよい。

【0049】

発泡剤が25 における蒸気圧が100 kPaを超える化合物を含む場合、特に限定はないが、発泡剤に占める25 における蒸気圧が100 kPaを超える化合物の重量割合が、10～100重量%であると好ましい。該重量割合が10重量%以上であると、得られる中空粒子の中空部は高い内圧を維持できるため、外部からの高い圧力負荷に対して高い反発力を有することができるため、中空粒子の外殻の変形を抑制する傾向がある。該重量割合の下限は、より好ましくは35重量%、さらに好ましくは40重量%である。一方、該重量割合の上限は、より好ましくは99重量%である。さらに、例えば、より好ましくは35～100重量%、さらに好ましくは40～99重量%である。

【 0 0 5 0 】

本発明の熱膨張性微小球における発泡剤の内包率は、熱膨張性微小球全体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。

発泡剤の内包率は、特に限定されないが、好ましくは2～35重量%である。該内包率が上記範囲にあると、加熱膨張時に熱膨張性微小球の内部の圧力が高くなり、さらに発泡剤の漏えいしにくくなるため、結果として軽量な中空粒子が得られる傾向がある。該内包率の下限は、より好ましくは4重量%、さらに好ましくは5重量%、特に好ましくは6重量%である。一方、該内包率の上限は、より好ましくは25重量%、さらに好ましくは20重量%、特に好ましくは15重量%である。さらに、例えば、より好ましくは4～25重量%、さらに好ましくは5～20重量%である。

10

【 0 0 5 1 】

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、本発明の効果を奏する点で、好ましくは90～250 である。該膨張開始温度の下限は、(1) 100、(2) 110、(3) 120、(4) 130、(5) 135 の順で好ましい(括弧内の数字が大きくなるほど好ましい)。一方、該膨張開始温度の上限は、好ましくは250、より好ましくは220、さらに好ましくは200、特に好ましくは190 である。さらに、例えば、より好ましくは100～250、さらに好ましくは120～200、特に好ましくは130～190 である。

【 0 0 5 2 】

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、有機ケイ素化合物の熱処理物の強度や硬度を高める点で、好ましくは150 以上、より好ましくは180 以上、特に好ましくは200 以上である。該最大膨張温度の上限は、より好ましくは300 である。さらに、例えば、より好ましくは150～300、さらに好ましくは180～300 である。

20

なお、本発明の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。

【 0 0 5 3 】

本発明の熱膨張性微小球の体積平均粒子径(以下、単に平均粒子径ということがある)は、特に限定はないが、好ましくは5～80 μm である。該平均粒子径が5 μm 以上であると、得られる中空粒子の外殻の変形を抑制できる傾向がある。一方、該平均粒子径が80 μm 以下であると、熱膨張性微小球の外殻の厚みが均一になり、発泡剤の漏えいしにくく、軽量な中空粒子が得られる傾向がある。該平均粒子径の下限は、より好ましくは10 μm 、さらに好ましくは15 μm である。一方、該平均粒子径の上限は、より好ましくは70 μm 、さらに好ましくは60 μm である。さらに、例えば、より好ましくは10～70 μm 、さらに好ましくは15～60 μm である。

30

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

【 0 0 5 4 】

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40%以下、より好ましくは35%以下、さらに好ましくは30%以下、特に好ましくは25%以下である。

40

変動係数 CV は、以下に示す計算式 (1) 及び (2) で算出される。

【 0 0 5 5 】

【 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。)

10

【0056】

本発明の熱膨張性微小球の最大体積膨張倍率は、特に限定はないが、好ましくは5～200倍である。該膨張倍率が5倍以上であると軽量な中空粒子が得られる傾向がある。一方、該膨張倍率が200倍以下であると、得られる中空粒子の外殻部の剛直性が向上し、中空粒子は外部からの高い圧力負荷に対して変形が抑制される傾向がある。該膨張倍率の下限は、より好ましくは10倍、さらに好ましくは13倍である。一方、該膨張倍率の上限は、より好ましくは180倍、さらに好ましくは150倍である。さらに、例えば、より好ましくは10～180倍、さらに好ましくは13～150倍である。

【0057】

20

本発明の熱膨張性微小球は、高い圧力負荷に対する耐性に優るため、射出成形、押出成形、混練成形、カレンダー成形、ブロー成形、圧縮成形、真空成型、熱成形等の成形加工の利用に好適である。また、塩ビペースト等のペースト状物や、EVAエマルジョン、アクリルエマルジョン、ウレタンバインダー等の液状組成物に混合して使用することも可能である。

【0058】

〔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、その製造方法としては、重合性成分、発泡剤、有機ケイ素化合物及び重合開始剤を含む油性混合物を水性分散媒に分散させ、重合性成分を重合させる工程（以下、単に重合工程ということがある）を含む方法が挙げられる。

30

また、上記の他に、重合性成分、発泡剤及び重合開始剤を含む油性混合物を水性分散媒に分散させ、重合性成分を重合させる工程（以下、単に中間体重合工程ということがある）と、その中間体重合工程により得られる熱膨張性微小球の中間体（以下、単に中間体ということがある）と有機ケイ素化合物を混合する工程（以下、単に有機ケイ素混合工程ということがある）を含む方法が挙げられる。この方法においては、油性混合物が有機ケイ素化合物を含んでいてもよい。

【0059】

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-sec-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サイド、ジベンゾイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド；メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド等のケトンパーオキサイド；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サイド、t-ブチルハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド；ジクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド等のジアルキルパーオキサイド；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が挙げられる。

40

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-

50

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。

【0060】

重合開始剤の配合量は、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0.05~10重量部、より好ましくは0.1~8重量部、さらに好ましくは0.2~5重量部である。該配合量が0.05重量部未満であると、重合されない重合性成分が残存し、結果として剛性と弾性を有した外殻が得られないことがあり、熱膨張性微小球を膨張させて得られる中空粒子の外殻が、高い圧力に対して変形してしまうことがある。一方、該配合量が10重量部超であると、膨張性が低下し、軽量な中空粒子が得られないことがある。これらの重合開始剤は、1種又は2種以上を併用してもよい。

10

【0061】

(中間体)重合工程で使用する水性分散媒は、油性混合物を分散させるイオン交換水等の水を主成分とする媒体であり、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。また、本発明において(中間体)重合工程とは、重合工程又は中間体重合工程を意味する。

水性分散媒の使用量は、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100~1000重量部である。

【0062】

20

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、例えば、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種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

電解質の含有量は、特に限定はないが、水性分散媒100重量部に対して、好ましくは0.1~50重量部である。

【0063】

水性分散媒は、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、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、重クロム酸カリウム、亜硝酸アルカリ金属塩、金属(III)ハロゲン化物、ホウ酸、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100gあたり1g以上溶解する状態であることを意味する。

30

水性分散媒中に含まれる水溶性化合物の量は、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0.0001~1.0重量部、より好ましくは0.0003~0.1重量部、さらに好ましくは0.001~0.05重量部である。

【0064】

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有していてもよい。

40

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。

分散安定剤の配合量は、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0.05~100重量部、より好ましくは0.2~70重量部である。

分散安定補助剤としては、例えば、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。

50

【 0 0 6 5 】

水性分散媒は、例えば、水（イオン交換水）に、必要に応じて、電解質、水溶性化合物、分散安定剤、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。

（中間体）重合工程では、水酸化ナトリウムや、水酸化ナトリウム及び塩化亜鉛の存在下で重合を行ってもよい。

【 0 0 6 6 】

（中間体）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、ブライミクス社製）等により攪拌する方法や、スタティックミキサー（例えば、株式会社ノリタケエンジニアリング社製）等の静止型分散装置を用いる方法、膜懸濁法、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分散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、分散液を攪拌するのが好ましく、その攪拌は、例えば、単量体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。

【 0 0 6 7 】

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30～90、より好ましくは40～88で制御される。反応温度を保持する時間は、1～20時間程度が好ましい。重合初期圧力は、特に限定はないが、ゲージ圧で0～5MPa、より好ましくは0.2～3MPaである。

【 0 0 6 8 】

（中間体）重合工程後に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%、より好ましくは20～40重量%のケーキ状物とし、ケーキ状物を、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、含水率5重量%以下、好ましくは3重量%以下、より好ましくは1重量%以下の乾燥粉体とする。

イオン性物質の含有量を低減させる目的で、ケーキ状物を水洗及び/又は再分散後に再濾過し、乾燥させても構わない。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。

【 0 0 6 9 】

有機ケイ素化合物混合工程は、上記で説明した中間体重合工程で得られた中間体と、有機ケイ素化合物を混合する工程である。これにより、外殻の外表面上に有機ケイ素化合物が存在する熱膨張性微小球を得ることができる。

有機ケイ素化合物混合工程で使用する中間体は、スラリー状態のものを使用してもよく、ケーキ状物を使用してもよく、乾燥粉体を使用してもよい。

【 0 0 7 0 】

有機ケイ素化合物混合工程としては、例えば、以下の1)～4)等の工程が挙げられる。

1) 中間体の乾燥粉体やケーキ状物と、有機ケイ素化合物と、水やアルコール等の揮発性液状物を混合して、得られた混合物をスプレー等により噴霧し、その後に乾燥する工程

2) 中間体のスラリーと、有機ケイ素化合物を混合して、得られた混合物をスプレー等により噴霧し、その後に乾燥する工程

3) 中間体のケーキ状物やスラリーと有機ケイ素化合物を混合し、その混合物を脱液し、乾燥する工程

4) 中間体の乾燥粉体と有機ケイ素化合物を混合機にて混合する工程

有機ケイ素化合物混合工程においては、中間体の膨張開始温度よりも低い温度にて、加熱してもよい。

有機ケイ素化合物混合工程にて使用される装置としては、公知の装置を使用することができ、一般的な揺動または攪拌を行える装置であってもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 1 】

〔 中空粒子 〕

本発明の第一の態様である中空粒子は、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。

本発明の第一の態様である中空粒子は、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り、有機ケイ素化合物の熱処理物が中空粒子の外殻部の外表面及び／又は外殻部の外表面よりも内側に存在し得るため、高い圧力に対して、中空粒子の外殻の変形を抑制することができる。なお、中空粒子の外殻部の外表面よりも内側とは、中空粒子の外殻部中、中空粒子の外殻部の内表面上、及び中空粒子の外殻部に囲まれた中空部のいずれか少なくとも1つの箇所をいう。

10

【 0 0 7 2 】

また、本発明の第二の態様である中空粒子は、熱可塑性樹脂を含む外殻部と、その外殻部に囲まれた中空部と、有機ケイ素化合物を含む中空粒子であって、有機ケイ素化合物が外殻部の外表面よりも内側及び／又は外殻部の外表面上に存在し、有機ケイ素化合物が $R^1SiO_3/2$ で示されるシロキサン単位であるT単位及び $R^2_2SiO_2/2$ で示されるシロキサン単位であるD単位から選ばれる少なくとも1つを有し、 R^1 及び R^2 が炭素原子を1～15個有する一価の有機基である。なお、本発明において、中空粒子の外殻部の外表面よりも内側とは、中空粒子の外殻部中、外殻部の内表面上及び中空部の少なくとも1つの箇所に存在している状態をいう。

このように、本発明の第二の態様である中空粒子の外殻部の外表面、外殻部中及び外殻部の内表面から選ばれる少なくとも1つの箇所に有機ケイ素化合物が存在することで、有機ケイ素化合物により中空粒子の外殻部が支えられ、高い圧力負荷に対して、破れや凹みなどによる中空粒子の外殻の変形を抑制できると考えられる。

20

本発明の第二の態様の中空粒子は上記の第一の態様の中空粒子であってもよく、含まれる有機ケイ素化合物は加熱された物（熱処理物）であってもよい。

本発明の中空粒子は、軽量であり、組成物や成形体に含ませると材料物性に優れる。

【 0 0 7 3 】

本発明の第二の態様の中空粒子に含まれる有機ケイ素化合物は、例えば、電子線マイクロアナライザ（EPMA）を用いて波長分散分光法（WDX）による元素分析を行う方法や、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いてエネルギー分散分光法（EDX）による元素分析を行う方法等により、熱膨張性微小球の断面を分析して、確認することができる。

30

本発明の第二の態様の中空粒子としては、特に限定はないが、外殻部の変形をより抑制する点で、有機ケイ素化合物が外殻部の外表面よりも内側又は外殻の外表面上に存在すると好ましく、外表面よりも内側に存在するとより好ましい。

【 0 0 7 4 】

本発明の第二の態様の中空粒子に含まれる有機ケイ素化合物は、それを構成する構成単位として、 $R^1SiO_3/2$ で示されるT単位及び $R^2_2SiO_2/2$ で示されるD単位から選ばれる少なくとも1つを有し、T単位中の R^1 及びD単位中の R^2 は炭素数1～15の1価の有機基である。

R^1 、 R^2 は、特に限定はないが、炭化水素基であると好ましい。炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基；フェニル基等の芳香族基等が挙げられる。また、 R^1 、 R^2 は芳香環等の環状構造を有していてもよい。

40

R^1 、 R^2 は同じであってもよく、異なってもよい。

【 0 0 7 5 】

R^1 及び R^2 が有するフェニル基の含有量としては、特に限定はないが、有機ケイ素化合物1molに対して、好ましくは0～60mol%、さらに好ましくは0～40mol%、特に好ましくは0～20mol%である。該含有量が上記範囲であると、有機ケイ素化合物の強度や硬度が高くなり、効率よく中空粒子の外殻の変形が抑制される傾向がある。

R^1 及び R^2 が有するアルキル基の含有量としては、特に限定はないが、有機ケイ素化合物1molに対して、好ましくは40～100mol%、さらに好ましくは60～10

50

0 mol %、特に好ましくは80～100 mol %である。該含有量が上記範囲であると、有機ケイ素化合物の強度や硬度が高くなり、効率よく中空粒子の外殻部の変形が抑制される傾向がある。

【0076】

本発明の第二の態様の中空粒子に含まれる有機ケイ素化合物を構成する単位的全単位数に占めるT単位及びD単位の単位数の合計の割合は、特に限定はないが、好ましくは40～100%、より好ましくは50～100%、さらに好ましくは60～100%、特に好ましくは70～100%である。該割合が40%以上であると、有機ケイ素化合物は網目構造を有してその強度が向上し、中空粒子の外殻部の変形が抑制される傾向がある。なお、有機ケイ素化合物がT単位又はD単位を有する場合、有機ケイ素化合物を構成する単位

10

の全単位数に占めるT単位又はD単位の単位数の割合の好ましい数値範囲は、上記範囲となる。

また、有機ケイ素化合物の態様としては、特に限定はないが、本願効果を奏する点で、T単位を有する化合物であると好ましい。

【0077】

本発明の第二の態様の中空粒子に含まれる有機ケイ素化合物の含有量は、特に限定はないが、中空粒子100重量部に対して、好ましくは0.05～50重量部である。該含有量が0.05重量部以上であると、中空粒子の外殻部の強度が向上し、中空粒子の変形が抑制される傾向がある。一方、該含有量が50重量部以下であると、軽量となる傾向がある。該含有量の下限は、より好ましくは0.1重量部、さらに好ましくは0.3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。一方、該含有量の上限は、より好ましくは35重量部、さらに好ましくは20重量部、特に好ましくは15重量部、最も好ましくは10重量部である。さらに、例えば、より好ましくは0.1～35重量部、さらに好ましくは0.3～20重量部である。

20

【0078】

本発明の第二の態様の中空粒子の外殻部を形成する熱可塑性樹脂は、特に限定はないが、上記重合性成分の重合体であるとよい。

【0079】

本発明の第一の態様の中空粒子は前述したとおり、基本的には気化した状態の発泡剤を中空部に含有しており、発泡剤の一部が液化又は固化した状態で中空部に含有していてもよい。また、中空粒子の中空部には外部環境から取り込まれた空気等が含まれていてもよい。

30

本発明の第一の態様の中空粒子がその中空部に発泡剤を含有すると、中空部の内圧を高い状態で維持することができ、外部からの高い圧力負荷が中空粒子にかかった際に、内部から中空粒子の外殻部を押しささえるよう高い反発力を有することができるため、外殻部の変形を抑制することができる。

【0080】

本発明の第二の態様の中空粒子は、特に限定はないが、その中空部に気体状の加熱により気化する化合物を含有していると好ましい。また、本発明の第二の態様の中空粒子は一部液体や固体の状態の加熱により気化する化合物を中空部に含有していてもよく、外部環境から取り込まれた空気等が含まれていてもよい。加熱により気化する化合物は上記発泡剤であってもよい。

40

【0081】

本発明の中空粒子の中空部に含有される加熱により気化する化合物（発泡剤）の内包率は、中空粒子に対する加熱により気化する化合物（発泡剤）の重量割合を意味するものであり、詳細には実施例に記載された測定方法によるものと定義する。

該内包率は、特に限定はないが、好ましくは2～35重量%である。該内包率が上記範囲にあると、中空部の内圧を高い状態で維持することができ、さらに外殻部の厚みを維持しているため、外からの高い圧力に対して変形を抑制することができる。該内包率が2重量%未満であると、十分な内圧が得られず、外部からの高い圧力負荷に対して中空粒子の

50

外殻が、変形してしまうことがある。一方、該内包率が35重量%を超えると、中空粒子の外殻部の厚みが非常に薄くなるため、外部からの高い圧力負荷に対し、外殻部が変形してしまうことがある。該内包率の下限は、より好ましくは4重量%、さらに好ましくは5重量%である。一方、該内包率の上限は、より好ましくは28重量%、さらに好ましくは23重量%、特に好ましくは18重量%である。さらに、例えば、より好ましくは4~28重量%、さらに好ましくは5~23重量%である。

【0082】

本発明の中空粒子の体積平均粒子径（以下、単に平均粒子径ということがある）は、用途に応じて自由に設計することができるために、特に限定はないが、中空粒子の外殻部の変形を抑制する点で、好ましくは6~300 μm である。該平均粒子径が6 μm 未満であると、中空粒子の外殻部の厚みが薄くなることがあり、外部からの高い圧力に対して、中空粒子の外殻部が変形してしまうことがある。一方、該平均粒子径が300 μm を超えると、中空粒子の外殻部の厚みが不均一となりやすく、加熱により気化する化合物（発泡剤）が漏れいしやすくなり、外部からの高い圧力負荷に対して、中空粒子の外殻部が変形してしまうことがある。該平均粒子径の下限は、より好ましくは10 μm 、さらに好ましくは15 μm 、特に好ましくは20 μm である。一方、該平均粒子径の上限は、より好ましくは250 μm 、さらに好ましくは200 μm である。

なお、中空粒子の体積平均粒子径は、実施例で測定される方法によるものである。

【0083】

本発明の中空粒子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35%以下、さらに好ましくは30%以下、特に好ましくは25%以下である。中空粒子の粒度分布の変動係数CVは、前述の計算式（1）及び（2）より算出することができる。

【0084】

本発明の中空粒子の真比重は、特に限定はないが、好ましくは0.005~0.6である。該真比重が0.005未満であると、中空粒子の外殻部の厚みが薄く、外部からの高い圧力負荷に対して、中空粒子の外殻部が変形してしまうことがある。一方、該真比重が0.6超であると、低比重化効果が小さく、中空粒子を用いて組成物を調製する際、その添加量が大きくなり、組成物や成形体としての物性低下につながることもある。該真比重の下限は、より好ましくは0.01、さらに好ましくは0.015、特に好ましくは0.020である。一方、該真比重の上限は、より好ましくは0.4、さらに好ましくは0.3

【0085】

本発明の中空粒子は特に限定はないが、例えば、上記の熱膨張性微小球を、好ましくは100~450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、湿式加熱膨張法のいずれでもよい。

乾式加熱膨張法としては、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。

【0086】

〔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、その中空粒子の外殻部の外表面に付着した微粒子とを含むものである。微粒子付着中空粒子は、図2に示すように、外殻部2の外表面に付着した微粒子（4や5）から構成されていてもよい。ここでいう付着とは、単に中空粒子の外殻部2の外表面に微粒子が吸着された状態（図2の微粒子4の状態）であってもよく、外表面近傍の外殻部を形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

10

20

30

40

50

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。

【0087】

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よい。

微粒子の形状は、不定形であってもよく、球状であってもよい。微粒子の形状としては、例えば、球状、針状、板状等が挙げられる。

微粒子を構成する無機物としては、例えば、ワラステナイト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、タルク、ペントナイト、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。

10

【0088】

微粒子を構成する有機物としては、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、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。

20

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。

【0089】

微粒子の平均粒子径は、特に限定はないが、好ましくは $0.001 \sim 30 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.005 \sim 25 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ である。ここでいう微粒子の平均粒子径とは、レーザー回折法により測定された微粒子の粒子径である。

30

【0090】

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/中空粒子の体積平均粒子径)は、中空粒子の表面への微粒子の付着性の観点から、好ましくは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。

【0091】

微粒子付着中空粒子全体に占める微粒子の重量割合は、特に限定はないが、好ましくは95重量%以下、より好ましくは90重量%以下、さらに好ましくは85重量%以下、特に好ましくは80重量%以下である。微粒子の重量割合が95重量%以上であると、微粒子付着中空粒子を用いて組成物を調製する際、その添加量が大きくなり、非経済的であることがある。該重量割合の下限は、好ましくは20重量%、より好ましくは40重量%である。

40

【0092】

本発明の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 $0.06 \sim 0.6$ である。該真比重が 0.06 未満であると、外殻部の膜厚が非常に薄くなることがあり、外部からの高い圧力負荷に対して、中空粒子の外殻部が変形してしまうことがある。一方、該真比重が 0.6 超であると、低比重化効果が小さく、中空粒子を用いて組成物を調製する際、その添加量が大きくなり、組成物や成形体としての物性低下につながるがある。該真比重の下限は、より好ましくは0.1、さらに好ましくは0.12である。一方、該真比重の上限は、より好ましくは0.3、さらに好ましくは0.2である。

【0093】

50

本発明の中空粒子又は微粒子付着中空粒子は、膨張余力性を有するものであってもよい。
膨張余力性とは、中空粒子又は微粒子付着中空粒子を加熱するとさらに膨張する性質（再膨張）を意味する。

中空粒子又は微粒子付着中空粒子の膨張余力率は、特に限定はないが、好ましくは5～85%である。該膨張余力率が5%未満であると、中空粒子又は微粒子付着中空粒子が含有する発泡剤の保持性能が低くなることがあり、結果として外部からの高い圧力負荷に対して、反発力が低下することがあるため、中空粒子又は微粒子付着中空粒子の外殻が変形してしまうことがある。一方、該膨張余力率が85%超であると、十分な低比重化効果が得られないことがある。該膨張余力率の下限は、より好ましくは10%、さらに好ましくは15%である。一方、該膨張余力率の上限は、より好ましくは80%、さらに好ましくは70%である。

10

なお、中空粒子又は微粒子付着中空粒子の膨張余力率は、熱膨張性微小球を最大膨張させて得られる中空粒子（以下、最大膨張時の中空粒子ということがある）に対する膨張程度を示しており、中空粒子の真比重（ d_2 ）、又は微粒子付着中空粒子に含まれる中空粒子の真比重（ d_4 ）及び、最大膨張時の中空粒子の真比重（ d_5 ）を測定し、以下に示す計算式で算出される。

中空粒子の膨張余力率（%）＝（ $1 - d_5 / d_2$ ）× 100

微粒子付着中空粒子の膨張余力率（%）＝（ $1 - d_5 / d_4$ ）× 100

また、中空粒子の真比重（ d_2 ）、微粒子付着中空粒子に含まれる中空粒子の真比重（ d_4 ）、及び最大膨張時の中空粒子の真比重（ d_5 ）は実施例で測定される方法によるものである。

20

【0094】

本発明の微粒子付着中空粒子を後述する組成物に配合すると、塗料組成物や接着剤組成物として有用である。

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、以下の混合工程と付着工程を含む方法が挙げられる。

混合工程：熱膨張性微小球と微粒子とを混合する工程

付着工程：混合工程で得られた混合物を熱膨張性微小球の外殻を形成する熱可塑性樹脂の軟化点超の温度に加熱して、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

30

【0095】

（混合工程）

混合工程は、熱膨張性微小球と微粒子とを混合する工程である。混合工程で使用する熱膨張性微小球及び微粒子は、上記にて説明したものである。

混合工程において、熱膨張性微小球及び微粒子の配合量の合計に占める、微粒子の重量割合は、特に限定はないが、好ましくは95重量%以下、より好ましくは90重量%以下、さらに好ましくは85重量%以下、特に好ましくは80重量%以下である。該重量割合が95重量%超であると、微粒子付着中空粒子の真比重が大きくなり、低比重化効果が小さくなることがある。

【0096】

40

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、一般的な揺動また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、例えば、リボン型混合機、垂直スクルー型混合機等の揺動攪拌または攪拌を行える粉体混合機等が挙げられる。また、スーパーミキサー（株式会社カワタ製）、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）等の装置を用いてもよい。

【0097】

（付着工程）

50

付着工程は、上記にて説明した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形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。

加熱は、一般的な接触伝熱型また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、例えば、レーディゲミキサー（株式会社マツボー製）、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。

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、最適膨張温度とするのがよく、好ましくは100～300、より好ましくは130～270、さらに好ましくは150～250である。

【0098】

〔組成物及び成形体〕

本発明の組成物は、上記にて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（以下、単に粒状物ということがある）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等）、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；ポリ乳酸（PLA）、酢酸セルロース、PBS、PHA、澱粉樹脂等のバイオプラスチック；シリコーン系、変性シリコーン系、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、アクリル系の塗料成分；セメントやモルタルやコージエライト等の無機物等が挙げられる。これらの基材成分は、1種又は2種以上を併用してもよい。

【0099】

本発明の組成物は、粒状物と、基材成分と、必要に応じてその他の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、粒状物と、基材成分とを混合して得られた組成物を、更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。

その他成分としては、例えば、ガラス繊維、カーボンファイバー、天然繊維等の補強繊維；タルク、酸化チタン、シリカ、炭酸カルシウム、無機顔料等の無機粉末；アクリル系微粒子、スチレン系微粒子、ウレタン系微粒子、シリコーン系微粒子等の高分子微粒子；顔料；難燃剤；化学発泡剤；シリコーンオイル、パラフィンオイル等のオイル類等が挙げられる。

【0100】

本発明の組成物が含有する粒状物の量は、基材成分100重量部に対して、好ましくは0.1～20重量部である。該含有量が上記範囲であると、軽量で且つ基材成分が有する物性を維持した組成物が得ることができる。該含有量の上限は、より好ましくは15重量部、さらに好ましくは13重量部、特に好ましくは10重量部である。一方、該含有量の下限は、より好ましくは0.3重量部、さらに好ましくは0.5重量部、特に好ましくは1重量部である。

本発明の組成物の製造方法は、特に限定はないが、ニーダー、ローラー、ミキシングロー

10

20

30

40

50

ル、ミキサー、単軸混練機、二軸混練機、多軸混練機等を用いて混合する方法であると好ましい。

【0101】

本発明の熱膨張性微小球を膨張して得られる中空粒子は、上記にて説明したとおり外部からの高い圧力負荷に対して中空粒子の外殻部の変形を抑制できるものであるから、従来の中空粒子では十分に軽量化充填材としての性能を発揮することができなかった用途に対して利用することが期待される。そのような用途として、例えば、塗料組成物や接着剤組成物等が挙げられる。

【0102】

本発明の組成物は、成形用マスターバッチであってもよい。特に、成形用マスターバッチが熱膨張性微小球を含む場合、その膨張開始温度よりも低い温度で軟化又は融解する基材成分を用いるとよい。

熱膨張性微小球の膨張開始温度よりも低い温度で軟化又は融解する基材成分としては、例えば、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）、ポリエチレン、変性ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリプロピレン、変性ポリオレフィン、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）等の熱可塑性樹脂；エチレン系アイオノマー、ウレタン系アイオノマー、スチレン系アイオノマー、フッ素系アイオノマー等のアイオノマー樹脂；オレフィン系エラストマー、スチレン系エラストマー、ウレタン系エラストマー等の熱可塑性エラストマー等が挙げられる。

成形用マスターバッチは、押出成形、射出成形、プレス成形等の方法にて樹脂成形体を製造する際に利用でき、樹脂成形体に気泡を導入する方法として、好適に用いられる。

【0103】

成形用マスターバッチを用いて樹脂成形体を製造する際に、用いられる樹脂としては、上記の基材成分から選択されればよく、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、ポリエチレン、変性ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリプロピレン、変性ポリオレフィン、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）、ナイロン6、ナイロン66、変性ポリアミド、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）、ポリフェニレンエーテル（PPE）、変性ポリフェニレンエーテル、アイオノマー樹脂、オレフィン系エラストマー、スチレン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリ乳酸（PLA）、酢酸セルロース、PBS、PHA、澱粉樹脂、天然ゴム、イソブレンゴム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、クロロブレンゴム（CR）、ニトリルゴム（NBR）、ブチルゴム、シリコンゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、フッ素ゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）等や、それらの混合物が挙げられる。

【0104】

本発明の組成物が成形用マスターバッチである場合、成形用マスターバッチに含まれる粒状物の量は、特に限定はないが、基材成分100重量部に対して、20重量部超、750重量部以下である。該含有量が上記範囲であると、粒状物の分散性が良好で、軽量の成形体得られる傾向がある。該含有量の上限は、より好ましくは500重量部、さらに好ましくは300重量部、特に好ましくは200重量部である。一方、該含有量の下限は、より好ましくは40重量部、さらに好ましくは50重量部である。

【0105】

本発明の成形体は、上記で説明した組成物を成形してなるものである。

本発明の成形体としては、例えば、塗膜や成形品等を挙げることができる。

本発明の成形体では、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、チップング性等の諸物性が向上している。さらに、これら以外に得られる効果として、ヒケやソリに対する安定化、成形収縮率の低減、寸法安定性等も期待される。

また、基材成分として無機物を含む成形体は、さらに焼成することによって、セラミックフィルタ等を得ることができる。

【実施例】

【0106】

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%」を意味するものであり、「部」とは「重量部」を意味するものである。さらに、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。

また、以下の実施例及び比較例で挙げた熱膨張性微小球、中空粒子、微粒子付着中空粒子について、次に示す要領で物性を測定し、さらに性能を評価した。

【0107】

〔熱膨張性微小球の体積平均粒子径（ D_{50} ）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 D_{50} 値を体積平均粒子径とした。

【0108】

〔中空粒子の体積平均粒子径の測定〕

測定装置として、Malvern社製のレーザー回折式粒度分布測定装置（マスタサイザー3000）を使用し、乾式測定法により測定した。平均粒子径は体積基準測定による D_{50} 値を採用した。

【0109】

〔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} ）の測定〕

測定装置として、DMA（DMA Q800型 TA instruments社製）を使用した。微小球0.5mgを直径6.0mm、深さ4.8mmのアルミカップに入れ、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（ T_s ）とし、最大変位量を示した温度を最大膨張温度（ T_{max} ）とした。

【0110】

〔熱膨張性微小球の真比重（ d_1 ）の測定〕

熱膨張性微小球の真比重（ d_1 ）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（ W_{B1} （g））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、イソプロピルアルコール100mLの充填されたメスフラスコの重量（ W_{B2} （g））を秤量した。また、容量100ccのメスフラスコを空にし、乾燥後、メスフラスコ重量（ W_{S1} （g））を秤量した。秤量したメスフラスコに約50mLの熱膨張性微小球を充填し、熱膨張性微小球の充填されたメスフラスコの重量（ W_{S2} （g））を秤量した。そして、熱膨張性微小球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（ W_{S3} （g））を秤量した。そして、得られた W_{B1} 、 W_{B2} 、 W_{S1} 、 W_{S2} 及び W_{S3} を下記の式に導入して、熱膨張性微小球の真比重（ d_1 ）を算出した。

$$d_1 = \{ (W_{S2} - W_{S1}) \times (W_{B2} - W_{B1}) / 100 \} / \{ (W_{B2} - W_{B1}) - (W_{S3} - W_{S1}) \}$$

$S_3 - W_{S2} \}$

【0111】

〔中空粒子の真比重 (d_2) の測定〕

中空粒子の真比重 (d_2) は、上記で説明した熱膨張性微小球の真比重 (d_1) の測定と同様にして測定した。

【0112】

〔微粒子付着中空粒子の真比重 (d_3) の測定〕

微粒子付着中空粒子の真比重 (d_3) は、上記で説明した熱膨張性微小球の真比重 (d_1) の測定と同様にして測定した。

【0113】

〔微粒子付着中空粒子中に含まれる中空粒子の真比重 (d_4) の測定〕

微粒子付着中空粒子中に含まれる中空粒子の真比重 (d_4) は、以下のようにして測定した。

まず、前処理として、微粒子付着中空粒子から微粒子を洗い流す操作を行った。具体的には、微粒子付着中空粒子と、水と、さらに必要に応じて酸又は塩基とを混合し、これを攪拌することにより、微粒子を分解又は洗い流した。ついで、これをろ過することにより固液分離した。この操作を数回繰り返すことにより、微粒子付着中空粒子から微粒子が取り除かれた中空粒子を得た。例えば、微粒子が炭酸カルシウムや水酸化マグネシウムである場合、塩酸等で洗浄後、さらに水洗工程を数回繰り返すことにより微粒子を付着しない中空粒子を取り出すことができる。

次に、得られた中空粒子を乾燥した。そして、この中空粒子について、上記で説明した熱膨張性微小球の真比重 (d_1) の測定と同様にして、真比重 (d_4) を測定した。

【0114】

〔熱膨張性微小球及び(微粒子付着)中空粒子の含水率の測定〕

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。熱膨張性微小球及び(微粒子付着)中空粒子の含水率 (重量%) を、それぞれ C_{w1} 及び C_{w2} とした。

C_{w1} : 熱膨張性微小球の含水率 (重量%)

C_{w2} : (微粒子付着) 中空粒子の含水率 (重量%)

【0115】

〔熱膨張性微小球の発泡剤の内包率 (C_1) の測定〕

熱膨張性微小球 1.0 g を直径 80 mm、深さ 15 mm のステンレス製蒸発皿に入れ、その重量 (W_1 (g)) を測定した。アセトニトリルを 30 ml 加え均一に分散させ、24 時間室温で放置した後に、130 で 2 時間減圧乾燥後の重量 (W_2 (g)) を測定した。

熱膨張性微小球の発泡剤の内包率 (C_1 、重量%) は、下記の式により算出した。なお、式中の C_{w1} は、上記にて説明した方法で測定したものである。

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

【0116】

〔中空粒子の加熱により気化する化合物 (発泡剤) の内包率 (C_2) の測定〕

中空粒子 0.5 g を直径 80 mm、深さ 15 mm のステンレス製蒸発皿に入れ、その重量 (W_3 (g)) を測定した。アセトニトリルを 30 ml 加え均一に分散させ、24 時間室温で放置した後に、130 で 2 時間減圧乾燥後の重量 (W_4 (g)) を測定した。

中空粒子の加熱により気化する化合物 (発泡剤) の内包率 (C_2 、重量%) は、下記の式により算出した。なお、式中の C_{w2} は、上記にて説明した方法で測定したものである。

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

【0117】

〔微粒子付着中空粒子中の中空粒子の加熱により気化する化合物 (発泡剤) の内包率 (C_3) の測定〕

微粒子付着中空粒子中の中空粒子の加熱により気化する化合物 (発泡剤) の内包率 (C

10

20

30

40

50

3) は、以下のようにして測定した。

まず、前処理として、微粒子付着中空粒子から微粒子を洗い流す操作を行った。具体的には、微粒子付着中空粒子と、水と、さらに必要に応じて酸又は塩基とを混合し、これを攪拌することにより、微粒子を分解又は洗い流した。ついで、これをろ過することにより固液分離した。この操作を数回繰り返すことにより、微粒子付着中空粒子から微粒子が取り除かれた中空粒子を得た。

次に、得られた中空粒子を乾燥した。そして、この中空粒子について、上記で説明した中空粒子の発泡剤の内包率 (C_2) の測定と同様の方法で、発泡剤の加熱により気化する化合物 (発泡剤) (C_3 、重量%) を測定した。

【0118】

〔熱膨張性微小球が含む有機ケイ素化合物の含有量 (C_4) の測定〕

熱膨張性微小球 10.0 g を直径 80 mm、深さ 15 mm のステンレス製蒸発皿に入れ、次に、その蒸発皿にメタノールを 50 ml 加え均一に分散、浸漬させ、うわ蓋をのせて環境温度 25 で 2 時間静置した。その後、吸引ろ過装置を用いて固液分離し、浸漬後の熱膨張性微小球 (S) を全て回収した。回収した熱膨張性微小球 (S) を環境温度 40 で 24 時間静置し、完全にメタノールを揮発させ、その重量 (W_5 (g)) を測定した。また、熱膨張性微小球 (S) の発泡剤の内包率 (C_5) は、上記にて説明した熱膨張性微小球の発泡剤の内包率 (C_1) の測定と同様の方法で測定した。

そして、得られた W_5 、 C_5 、 C_1 を下記の式に導入して、熱膨張性微小球が含む有機ケイ素化合物の量 (C_4 、重量部) を算出した。

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

【0119】

〔熱膨張性微小球が含む有機ケイ素化合物の確認〕

適量の熱膨張性微小球とエポキシ樹脂系接着剤を混合し、均一に分散させて、その混合物を硬化させた。次に、得られた硬化物をカミソリ刃で切削し、熱膨張性微小球を切断した。熱膨張性微小球の切断したものを卓上走査型電子顕微鏡 (株式会社日立ハイテクノロジーズ社製: Miniscope (登録商標) TM3030 Plus) にて観察し、エネルギー分散分光法 (EDX) により、熱膨張性微小球の断面における元素分析を実施した。熱膨張性微小球の断面の元素分析から、ケイ素 (Si) 元素が検出された分布により有機ケイ素化合物の有無と、その存在箇所を確認した。

【0120】

〔熱膨張性微小球の最大膨張倍率 (R_{ex})〕

熱膨張性微小球の最大膨張倍率は、熱膨張性微小球の体積に対する加熱膨張後の最大膨張時に増大した体積割合を膨張倍率と定義する。

アルミコンテナ (アズワン社製 品番 C-1) に熱膨張性微小球 1 g を入れ、アルミホイルで内容物が漏れないよう封をし、オープン (エスベック社製 PHH-102) 槽内の温度が安定な状態を確認し熱膨張性微小球を封入したアルミコンテナを入れ、静置した。

加熱後得られた (膨張した) 熱膨張性微小球の真比重の測定を実施した。真比重の測定は、上記で説明した中空粒子の真比重 (d_2) の測定と同様にして実施した。

加熱条件は上記で得られた膨張開始温度から最大膨張温度より 100 高い温度までの範囲で各 2 分間加熱し、最も真比重の低い値が最大膨張と定義し最大膨張倍率とした。熱膨張性微小球の最大膨張倍率 (R_{ex}) は下記の式より算出した。

d_1 : 熱膨張性微小球の真比重

d_5 : 最大膨張時の (膨張した) 熱膨張性微小球の真比重

$$R_{ex} = (d_1 / d_5)$$

【0121】

< 耐圧性評価 >

塩化ビニル樹脂 56 重量部、可塑剤としてジイソニルフタレート 92 重量部及び充填剤としての炭酸カルシウム 52 重量部を配合して塩化ビニルペーストを作製した。作製し

た塩化ビニルペーストの比重は 1.3 であった。この塩化ビニルペーストに中空粒子又は微粒子付着中空粒子を所定量配合し、脱泡を実施し、比重 1.0 の塩化ビニル系コンパウンドとした。塩化ビニル系コンパウンドの比重が 1.0 であることを、JIS K-5600 に基づき比重カップを用いて確認した。

上記で調製した塩化ビニル系コンパウンドを耐圧容器に約 180 ml 注入し、加圧プレス器を使用して、(i) 20 MPa で 20 分、(ii) 20 MPa で 1 時間、(iii) 20 MPa で 5 時間、又は (iv) 20 MPa で 24 時間、の各条件下で加圧し、取り出した加圧後のコンパウンドを攪拌脱泡機にて脱泡し、コンパウンド比重を 50 mL の比重カップを用いて測定した。これにより、中空粒子、微粒子付着中空粒子の外部からの圧力に対する変形の耐性について評価した。

【0122】

〔耐圧評価後の中空粒子体積保持率 (R)〕

上記耐圧評価に使用した塩化ビニルペースト (比重 1.3) に、中空粒子又は微粒子付着中空粒子を所定量配合し、脱泡を実施し、比重 1.0 の塩化ビニル系コンパウンドとした。

上記で調製した塩化ビニル系コンパウンドを耐圧容器に約 180 ml 注入し、加圧プレス器を使用して、(iv) 20 MPa で 24 時間の耐圧評価を実施した条件の耐圧評価後のコンパウンドを攪拌脱泡機にて脱泡し、コンパウンド比重 (d_c) を 50 ml の比重カップを用いて測定した。

上記耐圧評価にて得られた塩化ビニル系コンパウンドの測定比重 (d_c)、配合した塩化ビニルペーストの真比重 (d_a) とその重量 (W_a)、及び、配合した中空粒子又は微粒子付着中空粒子の重量 (W_b) から、耐圧評価後の中空粒子又は微粒子付着中空粒子の真比重 (d_d) を下記の式により算出した。

次に、中空粒子体積保持率 (R) を、耐圧評価後の中空粒子又は微粒子付着中空粒子の真比重 (d_d)、及び耐圧評価前の中空粒子又は微粒子付着中空粒子の真比重 (d_b) から、下記式により算出した。

$$d_d = W_b / [\{ (W_a + W_b) - d_c \times (W_a / d_a) \} / d_c]$$

$$R = (d_b / d_d) \times 100$$

また、(iv) 20 MPa で 24 時間の耐圧評価中空粒子体積保持率 (R) から、以下の指標により評価した。

× (不良である数値) : $40 > R$
 (問題ない数値) : $70 > R \geq 40$
 (好ましい数値) : $R \geq 70$

【0123】

〔実施例 1 (微小球 1)〕

イオン交換水 450 部に、塩化ナトリウム 110 部を溶解させ、ポリビニルピロリドン 0.9 部、コロイダルシリカ (有効濃度 20 重量%) 65 部、及びカルボキシメチル化ポリエチレンイミン・Na 塩 0.04 部を添加し、pH を 3.0 に調整して水性分散媒を調製した。

これとは別に、アクリロニトリル 150 部、メタクリロニトリル 48 部、メタクリル酸メチル 9 部、ジエチレングリコールジメタクリレート (EDMA) 2 部、ジ (2-エチルヘキシル) パーオキシジカーボネート (P-OPP) 3 部、イソブタン 28 部、オルガノポリシロキサン (信越化学株式会社製、製品名: KR-220L) 5 部を混合、溶解させて油性混合物とした。

水性分散媒と油性混合物を混合し、得られた混合液をホモミキサー (プラミクス社製、TK ホモミキサー) により回転数 10000 rpm で 1 分間分散して、懸濁液を調製した。この懸濁液を容量 1.5 リットルの加圧反応容器に移して窒素置換をしてから反応初期圧 0.35 MPa にし、80 rpm 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 1 を得た。得られた熱膨張性微小球の物性を表 1 に示す。

【 0 1 2 4 】

〔実施例 2 ～ 1 5（微小球 2 ～ 1 5）、比較例 1 ～ 5（微小球 A ～ E）〕

表 1 ～ 2 に示す反応条件に変更する以外は、実施例 1 と同様にして熱膨張性微小球をそれぞれ得た。得られた熱膨張性微小球の物性を表 1 ～ 2 に示す。

なお、使用した原料の詳細を表 3 に示す。また、表 1 ～ 2 に記載の原料を以下の略号で示す。

E D M A：ジエチレングリコールジメタクリレート

T M P：トリメチロールプロパントリメタクリレート

B A C - 4 5：大阪有機化学工業株式会社製、ポリブタジエンジアクリレート、分子量約 1 0 0 0 0

イソブタン：2 - メチルペンタン

イソペンタン：2 - メチルブタン

イソオクタン：2 , 2 , 4 - トリメチルペンタン

【 0 1 2 5 】

【表 1】

			実施例									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
			微小球	微小球	微小球	微小球	微小球	微小球	微小球	微小球	微小球	微小球
油性混合物 [重量部]	非架橋性 単量体	アクリロニトリル	150	150	150	150	184	185	165	176	178	156
		メタクリロニトリル	48	48	48	48	30	8	15	8	2	-
		メタクリル酸メチル	9	9	-	-	-	-	-	-	-	-
		メタクリル酸	-	-	9	9	24	47	60	60	60	84
	架橋性 単量体	E D M A	2	2	1.2	-	-	0.6	-	-	2.5	-
		T M P	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-
		B A C - 4 5	-	-	-	2	1.4	2	2.4	2.2	-	2.2
	重合開始剤	P - O P P	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	発泡剤	イソブタン	28	28	26	28	23	28	11	46	35	33
		イソペンタン	10	10	-	-	10	-	19	5	-	-
		イソオクタン	-	-	-	-	-	2	-	-	-	2
	有機ケイ素 化合物	K R - 2 2 0 L	5	-	-	-	-	-	-	2	-	-
		K R - 2 2 0 L P	-	2.5	10	22	40	-	10	-	60	5
		K R - 3 0 0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7
		K R - 5 0 0	-	2.5	-	-	-	6.0	-	-	-	-
		K C - 8 9 S	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-
		K R - 2 5 5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
水性分散媒 [重量部]	8 2 8 U S		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3 - メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	イオン交換水		450	450	450	450	550	550	550	550	550	550
	塩化ナトリウム		110	110	110	110	147	147	147	147	147	147
	ポリビニルピロリドン		0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
	コロイダルシリカ		65	65	65	58	70	65	65	58	60	65
	カルボキシメチル化 ポリエチレンイミン・Na塩		0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
熱膨張性 微小球 の物性	p H		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	体積平均粒子径 (μm)		21	21	21	32	18	22	21	30	25	21
	真比重 (d 1)		1.10	1.10	1.14	1.16	1.18	1.13	1.15	1.10	1.19	1.12
	発泡剤の内包率 (C 1) (重量%)		14.6	14.6	10.0	10.2	9.6	10.0	9.6	15.8	9.5	11.2
	T s (℃)		115	115	115	115	140	160	170	170	170	190
	T m a x (℃)		161	162	168	170	180	205	220	220	220	250
	最大発泡倍率(Rex)		73	73	76	77	56	70	58	92	54	62
	有機ケイ素化合物の 含有量(C 4) [重量部]		2.0	1.9	4.1	8.4	12.8	2.1	3.5	1.32	17.7	4.1

【 0 1 2 6 】

10

20

30

40

50

【表 2】

			実施例					比較例				
			11	12	13	14	15	1	2	3	4	5
			微小球	微小球	微小球	微小球	微小球	微小球	微小球	微小球	微小球	微小球
			11	12	13	14	15	A	B	C	D	E
油性混合物 [重量部]	非架橋性 単量体	アクリロニトリル	120	96	180	168	176	150	150	165	96	150
		メタクリロニトリル	31	96	42	48	8	48	48	15	96	48
		メタクリル酸メチル	-	-	-	-	-	9	-	-	-	-
		メタクリル酸	91	49	18	24	60	-	9	60	49	9
	架橋性 単量体	EDMA	-	-	-	-	-	2	1.2	-	-	1.2
		TMP	-	1.8	-	-	-	-	-	-	1.8	-
		BAC-45	1	-	2.2	3	2.2	-	-	2.4	-	-
	重合開始剤	P-OPP	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	発泡剤	イソブタン	20	-	40	30	30	28	26	11	-	26
		イソペンタン	26	24	-	10	5	10	-	19	24	-
		イソオクタン	6	48	-	-	-	-	-	-	48	-
	有機ケイ素 化合物	KR-220L	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		KR-220LP	-	4.8	16	8	5	-	-	-	-	-
		KR-300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		KR-500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		KC-89S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	KR-255		-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
	828US		-	-	-	-	-	-	-	-	4.8	-
	3-メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン		-	-	-	-	-	-	-	-	-	10
水性分散媒 [重量部]	イオン交換水		550	600	550	550	600	450	450	550	600	450
	塩化ナトリウム		147	147	147	147	147	110	110	147	147	110
	ポリビニルピロリドン		0.9	2	1	1	1	0.9	0.9	0.9	2	0.9
	コロイダルシリカ		55	60	70	60	60	65	65	65	60	65
	カルボキシメチル化 ポリエチレンイミン・Na塩		0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
	pH		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
熱膨張性 微小球 の物性	体積平均粒径 (μm)		30	25	21	30	27	21	21	22	25	21
	真比重 (d1)		1.03	1.05	1.14	1.12	1.08	1.07	1.08	1.12	1.04	1.10
	発泡剤の内包率 (C1) (重量%)		16.3	19.5	11.8	12.0	10.3	14.7	9.6	9.5	19.5	9.8
	Ts (℃)		170	160	122	131	172	115	115	170	160	115
	Tmax (℃)		240	210	174	180	215	160	162	205	200	162
	最大発泡倍率(Rex)		103	76	59	64	51	71	54	51	69	55
	有機ケイ素化合物の 含有量(C4) [重量部]		3.3	1.5	5.3	2.7	5	0	0	0	0	0

【 0 1 2 7 】

10

20

30

40

50

【表 3】

原料名	詳細
K R - 2 2 0 L	信越化学工業株式会社製、オルガノポリシロキサン、 T 単位 ($R^1SiO_{3/2}$) を有する (T 単位数の割合は 98%)、 R^1 : メチル基、 シラノール基含有、重量平均分子量 : 4720、 軟化温度 : 70°C、硬化温度 (T Gel) : 140°C
K R - 2 2 0 L P	信越化学工業株式会社製、オルガノポリシロキサン、 T 単位 ($R^1SiO_{3/2}$) を有する (T 単位数の割合は 98%)、 R^1 : メチル基、 シラノール基含有、重量平均分子量 : 4720、 軟化温度 : 70°C、硬化温度 (T Gel) : 140°C
K R - 3 0 0	信越化学工業株式会社製、オルガノポリシロキサン、 T 単位 ($R^1SiO_{3/2}$) を有する、 R^1 : メチル基とフェニル基、 シラノール基含有
K R - 5 0 0	信越化学工業株式会社製、アルコキシシロキサン、 T 単位 ($R^1SiO_{3/2}$) を有する、 R^1 : メチル基、 アルコキシシリル基含有、重量平均分子量 : 1240
K C - 8 9 S	信越化学工業株式会社製、アルコキシシロキサン、 T 単位 ($R^1SiO_{3/2}$) を有する、 R^1 : メチル基、 アルコキシシリル基含有、分子量 : 280
K R - 2 5 5	信越化学工業株式会社製、オルガノポリシロキサン、 T 単位 ($R^1SiO_{3/2}$) ・ D 単位 ($R^2_2SiO_{2/2}$) を有する R^1 及び R^2 : メチル基とフェニル基 シラノール基含有、重量平均分子量 : 300000
8 2 8 U S	三菱ケミカル株式会社製、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、分子量 : 370

10

20

【0128】

〔製造例 1 (微粒子付着中空粒子 1)〕

製造例 1 では、25 部の実施例 1 で得られた微小球 1 と、75 部の炭酸カルシウム (備北粉化工業株式会社製のホワイトン S B 赤 ; レーザー回折法による平均粒子径約 1.8 μ m) とを、セパラブルフラスコに添加して混合し、次いで、この混合物を攪拌しながら 5 分間かけて加熱温度 150 まで昇温して、150 で 3 分間温度保温し、微粒子付着中空粒子 1 を得た。得られた微粒子付着中空粒子 1 の真比重は 0.16 であり、微粒子付着中空粒子に含まれる中空粒子の真比重は 0.042 であった。発泡剤の内包率 (C_3) は 14.5 重量% であった。

30

【0129】

〔製造例 2 ~ 12 及び 16 ~ 18 (微粒子付着中空粒子 2 ~ 12 及び 16 ~ 18)、製造比較例 1 ~ 5 (微粒子付着中空粒子 A ~ E)〕

製造例 2 ~ 12、製造例 16 ~ 18 及び製造比較例 1 ~ 5 では、製造例 1 と同様の方法で、それぞれ表 4 ~ 6 に示す配合に従い微粒子付着中空粒子を製造した。なお、加熱温度については、以下の条件に変更して製造した。得られた微粒子付着中空粒子の物性を表 4 ~ 6 に示す。

製造例 2 : 5 分間かけて加熱温度 150 まで昇温して、150 で 3 分間温度保温
 製造例 3 : 5 分間かけて加熱温度 155 まで昇温して、155 で 3 分間温度保温
 製造例 4 : 5 分間かけて加熱温度 155 まで昇温して、155 で 3 分間温度保温
 製造例 5 : 7 分間かけて加熱温度 170 まで昇温、温度保温実施せず
 製造例 6 : 7 分間かけて加熱温度 185 まで昇温、温度保温実施せず
 製造例 7 : 7 分間かけて加熱温度 195 まで昇温、温度保温実施せず
 製造例 8 : 7 分間かけて加熱温度 190 まで昇温、温度保温実施せず
 製造例 9 : 7 分間かけて加熱温度 200 まで昇温、温度保温実施せず
 製造例 10 : 7 分間かけて加熱温度 220 まで昇温、温度保温実施せず
 製造例 11 : 7 分間かけて加熱温度 220 まで昇温、温度保温実施せず
 製造例 12 : 7 分間かけて加熱温度 195 まで昇温、温度保温実施せず

40

50

製造例 16 : 7 分間かけて加熱温度 170 まで昇温、温度保温実施せず

製造例 17 : 7 分間かけて加熱温度 175 まで昇温、温度保温実施せず

製造例 18 : 10 分間かけて加熱温度 200 まで昇温、温度保温実施せず

比較製造例 1 : 5 分間かけて 150 まで昇温して、150 で 3 分間温度保温

比較製造例 2 : 5 分間かけて加熱温度 155 まで昇温して、155 で 3 分間温度保温

比較製造例 3 : 7 分間かけて加熱温度 195 まで昇温、温度保温実施せず

比較製造例 4 : 7 分間かけて加熱温度 185 まで昇温、温度保温実施せず

比較製造例 5 : 5 分間かけて加熱温度 155 まで昇温して、155 で 3 分間温度保温

【0130】

〔製造例 13 ~ 15 (中空粒子 13 ~ 15)〕

10

実施例 7 で得られた微小球 7、及び実施例 10 で得られた微小球 10 を使用して、乾式加熱膨張法により、中空粒子 13 ~ 15 を製造した。乾式加熱膨張法としては、特開 2006 - 213930 号公報に記載されている内部噴射方法を採用した。具体的には、図 3 に示す発泡工程部を備えた製造装置を用いて、以下の手順で熱膨張性微小球を加熱膨張させて、中空粒子を製造した。

【0131】

(発泡工程部の説明)

図 3 に示すとおり、発泡工程部は、出口に分散ノズル (11) を備え且つ中央部に配置された気体導入管 (番号表記せず) と、分散ノズル (11) の下流部に設置された衝突板 (12) と、気体導入管の周囲に間隔を空けて配置された過熱防止筒 (10) と、過熱防止筒 (10) の周囲に間隔を空けて配置された熱風ノズル (8) とを備える。この発泡工程部において、気体導入管内の矢印方向に熱膨張性微小球を含む気体流体 (13) が流されており、気体導入管と過熱防止筒 (10) との間に形成された空間には、熱膨張性微小球の分散性の向上及び気体導入管と衝突板の過熱防止のための気体流 (14) が矢印方向に流されており、さらに、過熱防止筒 (10) と熱風ノズル (8) との間に形成された空間には、熱膨張のための熱風流が矢印方向に流されている。ここで、熱風流 (15) と気体流体 (13) と気体流 (14) とは、通常、同一方向の流れである。過熱防止筒 (10) の内部には、冷却のために、冷媒流 (9) が矢印方向に流されている。

20

【0132】

(製造装置の操作)

30

噴射工程では、熱膨張性微小球を含む気体流体 (13) を、出口に分散ノズル (11) を備え且つ熱風流 (15) の内側に設置された気体導入管に流し、気体流体 (13) を分散ノズル (11) から噴射させる。

分散工程では、気体流体 (13) を分散ノズル (11) の下流部に設置された衝突板 (12) に衝突させ、熱膨張性微小球が熱風流 (15) 中に万遍なく分散するように操作される。ここで、分散ノズル (11) から出た気体流体 (13) は、気体流 (14) とともに衝突板 (12) に向かって誘導され、これと衝突する。

膨張工程では、分散した熱膨張性微小球を熱風流 (15) 中で膨張開始温度以上に加熱して膨張させる。その後、得られた中空粒子を冷却部分に通過させる等して回収する。

【0133】

40

(膨張条件及び結果)

製造例 13 では、実施例 7 で得られた微小球 7 を図 3 に示す製造装置を用い、膨張条件として、原料供給量 0.5 kg/min 、原料分散気体量 $0.35 \text{ m}^3/\text{min}$ 、熱風流量 $8.0 \text{ m}^3/\text{min}$ 、熱風温度 320 に設定し、中空粒子 13 を得た。

製造例 14 では、実施例 7 で得られた微小球 7 を図 3 に示す製造装置を用い、膨張条件として、原料供給量 0.5 kg/min 、原料分散気体量 $0.35 \text{ m}^3/\text{min}$ 、熱風流量 $8.0 \text{ m}^3/\text{min}$ 、熱風温度 340 に設定し、中空粒子 14 を得た。

製造例 15 では、実施例 10 で得られた微小球 10 を図 3 に示す製造装置を用い、膨張条件として、原料供給量 0.5 kg/min 、原料分散気体量 $0.35 \text{ m}^3/\text{min}$ 、熱風流量 $8.0 \text{ m}^3/\text{min}$ 、熱風温度 390 に設定し、中空粒子 15 を得た。

50

得られた中空粒子の物性を表 5 に示す。

【 0 1 3 4 】

【 表 4 】

			製造例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
原料	熱膨張性微小球		微小球 1	微小球 2	微小球 3	微小球 4	微小球 5	微小球 6	微小球 7	微小球 8
中空粒子	得られた中空粒子		—	—	—	—	—	—	—	—
	原料 【重量部】	微小球配合量	25	35	30	30	25	35	40	40
		炭酸カルシウム (微粒子) 配合量	75	65	70	70	75	65	60	60
	得られた 微粒子付着中空粒子		微粒子 付着中空 粒子 1	微粒子 付着中空 粒子 2	微粒子 付着中空 粒子 3	微粒子 付着中空 粒子 4	微粒子 付着中空 粒子 5	微粒子 付着中空 粒子 6	微粒子 付着中空 粒子 7	微粒子 付着中空 粒子 8
(微粒子付着) 中空粒子		体積平均粒子径 (μm)	61	58	58	97	49	59	60	81
中空粒子 (d 2)		真比重	—	—	—	—	—	—	—	—
微粒子付着 中空粒子 (d 3)			0.16	0.14	0.16	0.12	0.2	0.15	0.11	0.13
微粒子付着中空粒子に 含まれる中空粒子 (d 4)			0.042	0.051	0.050	0.037	0.053	0.054	0.045	0.054
中空粒子 (C 2)		発泡剤の内包率 (重量%)	—	—	—	—	—	—	—	—
微粒子付着中空粒子に 含まれる中空粒子 (C 3)			14.5	14.5	9.8	10.2	9.6	10.0	9.6	15.8

【 0 1 3 5 】

【 表 5 】

			製造例							
			9	10	11	12	13	14	15	16
原料	熱膨張性微小球		微小球 9	微小球 10	微小球 11	微小球 12	微小球 7	微小球 7	微小球 10	微小球 13
中空粒子	得られた中空粒子		—	—	—	—	中空 粒子 13	中空 粒子 14	中空 粒子 15	—
	原料 〔重量部〕	微小球配合量	40	30	30	30	—	—	—	30
		炭酸カルシウム (微粒子) 配合量	60	70	70	70	—	—	—	70
	得られた 微粒子付着中空粒子		微粒子 付着中空 粒子9	微粒子 付着中空 粒子10	微粒子 付着中空 粒子11	微粒子 付着中空 粒子12	—	—	—	微粒子 付着中空 粒子16
(微粒子付着) 中空粒子		体積平均粒子径 (μm)	74	66	85	66	55	60	62	60
中空粒子 (d 2)		真比重	—	—	—	—	0.058	0.044	0.040	—
微粒子付着 中空粒子 (d 3)			0.1	0.11	0.15	0.18	—	—	—	0.16
微粒子付着中空粒子に 含まれる中空粒子 (d 4)			0.041	0.034	0.047	0.057	—	—	—	0.050
中空粒子 (C 2)		発泡剤の内包率 (重量%)	—	—	—	—	9.6	9.6	11.2	—
微粒子付着中空粒子に 含まれる中空粒子 (C 3)			9.5	11.2	16.3	19.5	—	—	—	11.2

【 0 1 3 6 】

10

20

30

40

50

【表 6】

			製造例		比較製造例				
			17	18	1	2	3	4	5
原料	熱膨張性微小球		微小球 1.4	微小球 1.5	微小球 A	微小球 B	微小球 C	微小球 D	微小球 E
中空粒子	得られた中空粒子		—	—	—	—	—	—	—
	原料 【重量部】	微小球配合量	30	40	25	30	40	30	30
		炭酸カルシウム (微粒子) 配合量	70	60	75	70	60	70	70
	得られた 微粒子付着中空粒子		微粒子 付着中空 粒子1.7	微粒子 付着中空 粒子1.8	微粒子 付着中空 粒子A	微粒子 付着中空 粒子B	微粒子 付着中空 粒子C	微粒子 付着中空 粒子D	微粒子 付着中空 粒子E
	(微粒子付着) 中空粒子	体積平均粒子径 (μm)	85	70	61	58	63	66	59
中空粒子 (d 2)			—	—	—	—	—	—	—
微粒子付着 中空粒子 (d 3)			0.15	0.14	0.16	0.16	0.11	0.18	0.15
微粒子付着中空粒子に 含まれる中空粒子 (d 4)			0.047	0.058	0.042	0.050	0.045	0.057	0.047
中空粒子 (C 2)			—	—	—	—	—	—	—
微粒子付着中空粒子に 含まれる中空粒子 (C 3)			11.3	9.8	14.7	9.5	9.4	19.2	9.8

10

【0137】

< 評価 1 >

塩化ビニル樹脂（株式会社トクヤマ製 ZEST-P-21）56重量部、可塑剤としてジイソノニルフタレート92重量部及び充填剤としての炭酸カルシウム52重量部を配合してなる塩化ビニルペースト（比重1.30）に、製造例1で得られた微粒子付着中空粒子1を8.8重量部添加し混練後、攪拌脱泡機にて脱泡し、塩化ビニル系コンパウンドとした。得られた塩化ビニル系コンパウンドの比重は1.0であった。ついで、得られたコンパウンドについて、上記の「耐圧性評価」で説明した要領に従い、外部からの圧力負荷に対する変形耐性の評価を行った。結果を表7に示す。

【0138】

< 評価 2 ~ 23 >

評価2 ~ 23では軽量化剤として配合される（微粒子付着）中空粒子とその添加量を、表7 ~ 9に示すとおりに変更する以外は評価1と同様にして、評価を行った。結果を表7 ~ 9に示す。

【0139】

【表 7】

評価 No			1	2	3	4	5	6	7	8
塩化ビニル系 コンパウンド	軽量 化材	中空粒子	微粒子 付着中空 粒子1	微粒子 付着中空 粒子2	微粒子 付着中空 粒子3	微粒子 付着中空 粒子4	微粒子 付着中空 粒子5	微粒子 付着中空 粒子6	微粒子 付着中空 粒子7	微粒子 付着中空 粒子8
		真比重	0.16	0.14	0.16	0.12	0.20	0.15	0.11	0.13
		配合量【重量部】	8.8	7.5	8.8	6.3	11.5	8.1	5.7	6.9
	基材	塩化ビニルペースト 比重	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
		塩化ビニルペースト 【重量部】	200	200	200	200	200	200	200	200
		コンパウンド比重	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
加圧後の コンパウンド比重	20MPa×20min		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.01	1.01
	20MPa×1h		1.05	1.08	1.04	1.01	1.02	1.01	1.01	1.04
	20MPa×5h		1.10	1.12	1.06	1.02	1.03	1.01	1.02	1.05
	20MPa×24h		1.14	1.15	1.08	1.03	1.07	1.02	1.03	1.08
加圧後の中空粒子 体積保持率 (R)	20MPa×24h		53	50	72	88	76	93	89	71
	判定		O	O	OO	OO	OO	OO	OO	OO

40

50

【 0 1 4 0 】

【 表 8 】

評価 No			9	10	11	12	13	14	15	16
塩化ビニル系 コンパウンド	軽量 化材	中空粒子	微粒子 付着中空 粒子 9	微粒子 付着中空 粒子 10	微粒子 付着中空 粒子 11	微粒子 付着中空 粒子 12	中空粒子 13	中空粒子 14	中空粒子 15	微粒子 付着中空 粒子 A
		真比重	0.10	0.11	0.15	0.18	0.058	0.044	0.040	0.16
		配合量 [重量部]	5.1	5.7	8.1	10.1	2.8	2.1	1.9	8.8
	基材	塩化ビニルペースト 比重	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
		塩化ビニルペースト [重量部]	200	200	200	200	200	200	200	200
		コンパウンド比重	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
加圧後の コンパウンド比重		20MPa×20min	1.03	1.02	1.03	1.05	1.01	1.00	1.00	1.20
		20MPa×1h	1.06	1.02	1.05	1.10	1.01	1.04	1.01	1.29
		20MPa×5h	1.07	1.03	1.07	1.12	1.02	1.05	1.01	1.30
		20MPa×24h	1.12	1.03	1.08	1.16	1.02	1.05	1.02	1.30
加圧後の中空粒子 体積保持率 (R)		20MPa×24h	57	89	72	49	93	81	93	12
		判定	○	○○	○○	○	○○	○○	○○	×

10

【 0 1 4 1 】

【 表 9 】

評価 No			17	18	19	20	21	22	23
塩化ビニル系 コンパウンド	軽量 化材	中空粒子	微粒子 付着中空 粒子B	微粒子 付着中空 粒子C	微粒子 付着中空 粒子D	微粒子 付着中空 粒子E	微粒子 付着中空 粒子16	微粒子 付着中空 粒子17	微粒子 付着中空 粒子18
		真比重	0.16	0.11	0.18	0.15	0.16	0.15	0.14
		配合量 [重量部]	8.8	5.7	10.1	8.1	8.8	8.1	7.5
	基材	塩化ビニルペースト 比重	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
		塩化ビニルペースト [重量部]	200	200	200	200	200	200	200
		コンパウンド比重	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
加圧後の コンパウンド比重		20MPa×20min	1.15	1.01	1.16	1.05	1.00	1.00	1.00
		20MPa×1h	1.23	1.03	1.22	1.23	1.02	1.01	1.00
		20MPa×5h	1.30	1.15	1.28	1.30	1.05	1.04	1.04
		20MPa×24h	1.30	1.21	1.30	1.30	1.07	1.06	1.05
加圧後の中空粒子 体積保持率 (R)		20MPa×24h	12	31	14	12	75	79	82
		判定	×	×	×	×	〇〇	〇〇	〇〇

20

30

【 0 1 4 2 】

上記にて説明した評価 1 ~ 15 及び 21 ~ 23 より、 $R^1SiO_3/2$ で示される T 単位及び $R^2_2SiO_3/2$ で示される D 単位から選ばれる少なくとも 1 つを有し、 R^1 及び R^2 が炭素原子を 1 ~ 15 個有する一価の有機基である有機ケイ素化合物を含む熱膨張性微小球から得られる（微粒子付着）中空粒子であれば、有機ケイ素化合物が加熱されて得られる熱処理物により、中空粒子の外殻が支えられると考えられる。これにより、20MPa 以上の圧力負荷をかけ、特に長時間かけた場合であっても、塩ビ系コンパウンドの比重の変動が抑制されており、中空粒子の外殻の変形が抑制されており、軽量化効果が得られている。

40

一方、上記にて説明した評価 16 ~ 20 より、上記有機ケイ素化合物を含んでいない熱膨張性微小球から得られる（微粒子付着）中空粒子であると、（微粒子付着）中空粒子の外殻の支えが得られず、20MPa 以上の圧力負荷をかけ、特に長時間かけた場合、塩ビ系コンパウンドの比重の変動が抑制されておらず、中空粒子の外殻の変形し、軽量化効果が得られていない。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 4 3 】

本発明によれば、従来の熱膨張性微小球と比較して、高い圧力負荷に対して、外殻の破れや凹み等の変形を抑制できる中空粒子を得ることができる。

50

本発明の熱膨張性微小球から得られる中空粒子は、高い圧力負荷に対して、外殻の破れや凹み等の変形を抑制できるため、例えば、自動車用ボディシーラー、自動車用アンダーボディコーティング剤、自動車用塗布型制振材、建築用シーリング材等に好適に使用することができる。

また、本発明の熱膨張性微小球は、たとえば、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使用することができ、さらに、基材成分に配合して、射出成形、押出成形、プレス成形等の成形を行って、遮音性、断熱性、遮熱性、吸音性等に優れる成形体の製造に使用することもできる。

【符号の説明】

【 0 1 4 4 】

- 1 微粒子付着中空粒子
- 2 外殻部（外殻）
- 3 中空部
- 4 微粒子（吸着された状態）
- 5 微粒子（めり込み、固定された状態）
- 6 熱可塑性樹脂を含む外殻（シェル）
- 7 発泡剤を含むコア
- 8 熱風ノズル
- 9 冷媒流
- 10 過熱防止筒
- 11 分散ノズル
- 12 衝突板
- 13 熱膨張性微小球を含む気体流体
- 14 気体流
- 15 熱風流

10

20

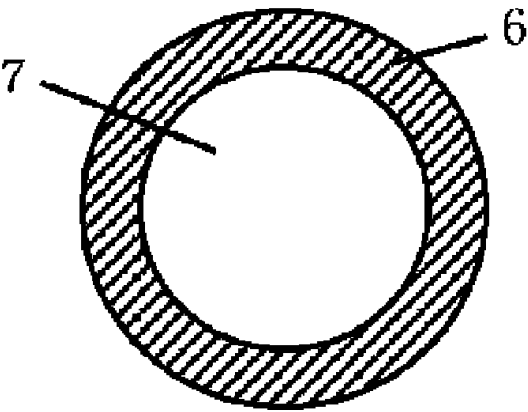
30

40

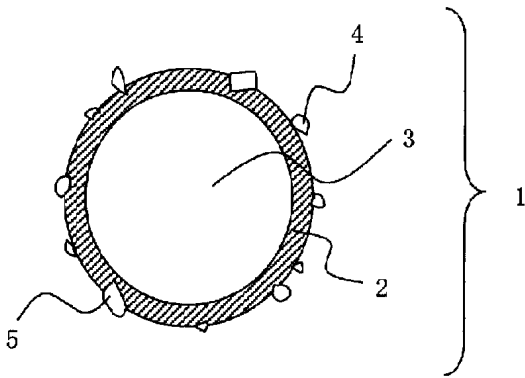
50

【図面】

【図 1】

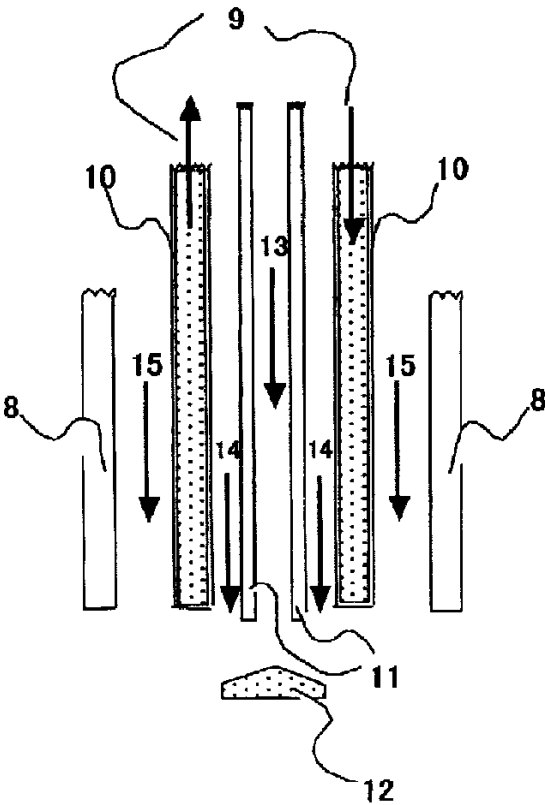


【図 2】



10

【図 3】



20

30

40

50

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭 6 4 - 0 4 5 4 6 8 (J P , A)
 特開 2 0 0 7 - 2 0 3 1 6 4 (J P , A)
 特開 2 0 1 2 - 1 6 7 2 8 6 (J P , A)
 特開 2 0 0 2 - 3 6 3 5 3 7 (J P , A)
 特開昭 6 3 - 1 2 8 0 7 5 (J P , A)
 特開平 1 0 - 0 3 3 9 7 1 (J P , A)
 特開 2 0 0 1 - 2 2 0 5 1 0 (J P , A)
 特開 2 0 0 3 - 1 4 7 2 0 7 (J P , A)
 特開 2 0 1 1 - 1 9 5 8 1 3 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
 B 0 1 J 1 3 / 0 2 - 1 3 / 2 2
 C 0 8 F 2 / 0 0 - 2 / 6 0
 C 0 8 J 9 / 0 0 - 9 / 4 2