(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2025年3月27日(27.03.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/062901 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 3/12 (2006.01)
C08F 212/00 (2006.01)
C08F 255/00 (2006.01)
C09D 7/65 (2018.01)
C09D 201/00 (2006.01)
H01L 23/29 (2006.01)
H01L 23/31 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/029223

(22) 国際出願日： 2024年8月16日(16.08.2024)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2023-150759 2023年9月19日(19.09.2023) JP

(71) 出願人: 積水化成品工業株式会社 (**SEKISUI KASEI CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満二丁目４番４号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 高橋 智之 (**TAKAHASHI Tomoyuki**); 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満二丁目４番４号 積水化成品工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人青藍国際特許事務所 (**SEIRAN IP FIRM**); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満四丁目３番２５号 梅田プラザビル別館８階 Osaka (JP).

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

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

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** HOLLOW RESIN PARTICLES, USE THEREOF, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称： 中空樹脂粒子、その用途、およびその製造方法

(57) **Abstract:** Provided are hollow resin particles capable of exhibiting excellent low dielectric characteristics and exhibiting uniform low dielectric characteristics. In addition, provided is a use of the hollow resin particles. Also, provided is a method for producing the hollow resin particles. Hollow resin particles according to an embodiment of the present invention each have a shell portion and a hollow portion surrounded by the shell portion, wherein the amount of metal residue is 30 ppm or less, the dielectric loss tangent Df at a frequency of 10 GHz is 0.0050 or less, and the F value, which is an index of the uniformity of the dielectric loss tangent Df, is 0.30 or less.

(57) 要約：優れた低誘電特性を発現でき、均一な低誘電特性を発現できる、中空樹脂粒子を提供する。また、そのような中空樹脂粒子の用途を提供する。さらに、そのような中空樹脂粒子を製造する方法を提供する。 本発明の実施形態による中空樹脂粒子は、シェル部と該シェル部により囲われた中空部分を有する中空樹脂粒子であって、金属残渣量が３０ｐｐｍ以下であり、周波数１０ＧＨｚにおける誘電正接Ｄｆが０．００５０以下であり、該誘電正接Ｄｆの均一性の指標であるＦ値が０．３０以下である。

WO 2025/062901 A1

明　細　書

発明の名称 ： 中空樹脂粒子、その用途、およびその製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、中空樹脂粒子、その用途、およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002]　近年、各種電子機器の情報処理量と通信速度の増大に伴い、搭載される半導体デバイスの高集積化、配線の高密度化、及び多層化などの実装技術が急速に進展している。半導体デバイスにおいて用いられる半導体部材に用いられる絶縁樹脂材料には、高い周波数の信号の伝送速度を高め、信号伝送時の損失を低減させるために、絶縁樹脂の比誘電率及び誘電正接が低いことが要求される。

[0003]　このような要求に対し、シェル部と該シェル部により囲われた中空部分を有する中空樹脂粒子を絶縁樹脂に混在させることで、絶縁樹脂内に空域を導入し、低比誘電化、低誘電正接化を図る技術が報告されている。

[0004]　中空樹脂粒子の一つとしてアクリル系中空樹脂粒子が知られている。

[0005]　例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートやジペンタエリスリトールヘキサアクリレートをはじめとするアクリル系多官能モノマーを主成分としたモノマーを疎水性溶剤と共に懸濁重合することでアクリル系中空樹脂粒子が得られることが報告されている（特許文献１）。

[0006]　しかし、アクリル系樹脂は、比誘電率及び誘電正接が高く、低誘電特性を悪化させる。このため、特許文献１に記載のアクリル系中空樹脂粒子は、近年の高周波数の信号を処理する半導体デバイスには適用できない。

[0007]　他方、アクリル系中空樹脂粒子に比べて低誘電特性を有する中空樹脂粒子として、スチレン系中空樹脂粒子が知られている。

[0008]　低誘電特性を有するスチレン系中空樹脂粒子として、例えば、樹脂を含むシェルと該シェルに取り囲まれた中空部を備える中空粒子であって、該シェル中の該樹脂が、全単量体単位１００質量部中に架橋性単量体単位を７０～

１００質量部含む重合体であり、空隙率が６０％以上であり、該中空粒子表面に存在する界面活性剤の含有量が２００ｐｐｍ以下であり、周波数１ＭＨｚにおける比誘電率が１．６以下である中空粒子が報告されている（特許文献２）。

[0009] 特許文献２で報告されている中空粒子は、効果発現のために、界面活性剤を使用しないことで界面活性剤残渣を低減している。しかし、界面活性剤を使用しないで中空粒子を製造すると、製造中に粒子の凝集や合一が発生してしまい、規格外の粒子が副生してしまう。このような規格外の粒子が副生すると、粒子によって低誘電特性にばらつきが生じてしまい、均一な低誘電特性が発現できないという問題が生じる。

[0010] また、特許文献２で報告されている中空粒子は、界面活性剤を使用しないかわりに、分散安定剤として水酸化マグネシウムコロイドを使用している。しかし、このような金属化合物を用いると、得られる中空粒子中に金属残渣が多く含まれやすい。そして、金属残渣量の多い中空粒子は、低誘電特性が発現できなかったり、均一な低誘電特性が発現できなかったりするという問題がある。また、多量の金属残渣は、腐食の原因にもなり得る。

[0011] さらに、特許文献２で報告されている中空粒子は、全単量体単位１００質量部中に架橋性単量体単位を７０～１００質量部（実施例では、９５．２質量部または９１．９質量部）という多くの架橋性単量体を使用して製造し、これによって、シェルの強度を向上させている。しかし、多くの架橋性単量体を使用すると、未反応の架橋反応性部位が残存してしまい、低誘電特性の発現に悪影響を及ぼすという問題がある。

[0012] 低誘電特性を有する別のスチレン系中空樹脂粒子として、例えば、シェル部と該シェル部により囲われた中空部分を有する中空樹脂粒子であって、該中空樹脂粒子中に含まれる特定の金属元素の濃度の合計が２００ｍｇ／ｋｇ（２００ｐｐｍ）以下である中空樹脂粒子が報告されている（特許文献３）。

[0013] 特許文献３で報告されている中空樹脂粒子は、優れた低誘電特性を発現で

きる。ところが、特許文献３で報告されている中空樹脂粒子は、特許文献２で報告されている中空粒子とは異なり、界面活性剤を使用して製造しているにもかかわらず、均一な低誘電特性が発現できていないことが判明した。

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献1：特許第６５１３２７３号

特許文献2：国際公開第２０２２／１０７６７４号

特許文献3：特開２０２２－９６２９８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0015] 本発明の課題は、優れた低誘電特性を発現でき、均一な低誘電特性を発現できる、中空樹脂粒子を提供することにある。また、そのような中空樹脂粒子の用途を提供することにある。さらに、そのような中空樹脂粒子を製造する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0016] ［１］本発明の実施形態による中空樹脂粒子は、シェル部と該シェル部により囲われた中空部分を有する中空樹脂粒子であって、金属残渣量が３０ｐｐｍ以下であり、周波数１０ＧＨｚにおける誘電正接Ｄｆが０．００５０以下であり、該誘電正接Ｄｆの均一性の指標であるＦ値が０．３０以下である。

［２］上記［１］に記載の中空樹脂粒子は、上記誘電正接Ｄｆが０．００３０以下であってもよい。

［３］上記［１］または［２］に記載の中空樹脂粒子は、上記Ｆ値が０．１５以下であってもよい。

［４］上記［１］から［３］までのいずれかに記載の中空樹脂粒子は、平均粒子径が０．１μｍ～１０．０μｍであってもよい。

［５］上記［１］から［４］までのいずれかに記載の中空樹脂粒子は、上

記シェル部が、芳香族系単官能モノマー（ａ）および芳香族系架橋性モノマー（ｂ）を含むモノマー成分（Ｍ）の反応により得られる芳香族系ポリマー（Ｐ１）を含んでいてもよい。

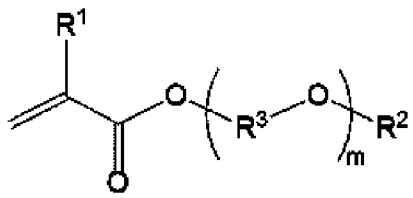
［６］上記［５］に記載の中空樹脂粒子は、上記シェル部中の上記芳香族系ポリマー（Ｐ１）の含有割合が６０重量％～１００重量％であってもよい。

［７］上記［５］または［６］に記載の中空樹脂粒子は、上記モノマー成分（Ｍ）中の上記芳香族系架橋性モノマー（ｂ）の含有割合が６０重量％以下であってもよい。

［８］上記［５］から［７］までのいずれかに記載の中空樹脂粒子は、上記モノマー成分（Ｍ）が親水性単官能モノマー（ｃ）を含んでいてもよい。

［９］上記［８］に記載の中空樹脂粒子は、上記親水性単官能モノマー（ｃ）が一般式（１）または一般式（２）で表されるものであってもよい。

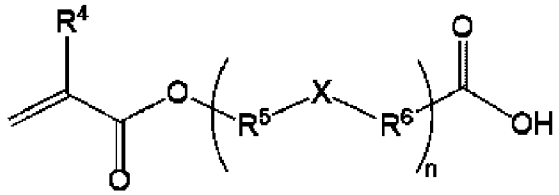
[化1]



(1)

一般式（１）において、R^1はＨまたはCH_3を表し、R^2はＨ、アルキル基、またはフェニル基を表し、R^3は炭素数２～１８のアルカンジイル基を表し、ｍはR^3－Ｏで表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数であって１～１００の数を表し、ｍ個のR^3は互いに独立している。

[化2]



(2)

一般式（２）において、R^4はＨまたはCH_3を表し、R^5は炭素数１～１０のアルカンジイル基または炭素数２～１０のアルケンジイル基を表し、R^6は単結合、炭素数１～１０のアルカンジイル基、炭素数２～１０のアルケンジイル基、またはフェニレン基を表し、Ｘは単結合、エステル結合、エーテル結合、またはカルボニル基を表し、ｎは１～５の数を表し、ｎ個のR^5、Ｘ、R^6は互いに独立している。

［１０］上記［５］から［９］までのいずれかに記載の中空樹脂粒子は、上記モノマー成分（Ｍ）がビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）を含んでいてもよい。

［１１］上記［１０］に記載の中空樹脂粒子は、上記モノマー成分（Ｍ）中の上記ビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）の含有割合が０．１０重量％～１．０重量％であってもよい。

［１２］上記［１１］に記載の中空樹脂粒子は、上記モノマー成分（Ｍ）中の上記ビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）の含有割合が０．１０重量％～０．５０重量％であってもよい。

［１３］上記［１０］から［１２］までのいずれかに記載の中空樹脂粒子は、上記ビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）がポリオキシエチレンスチレン化プロペニルフェニルエーテル硫酸エステルアンモニウムであってもよい。

［１４］上記［１］から［１３］までのいずれかに記載の中空樹脂粒子は、上記シェル部が、非架橋性ポリマー（Ｐ２）を含んでいてもよい。

［１５］上記［１４］に記載の中空樹脂粒子は、上記シェル部中の上記非架橋性ポリマー（Ｐ２）の含有割合が０重量％～４０重量％であってもよい。

［１６］上記［１］から［１５］までのいずれかに記載の中空樹脂粒子は、半導体部材用樹脂組成物に用いてもよい。

［１７］上記［１］から［１５］までのいずれかに記載の中空樹脂粒子は、塗料組成物に用いてもよい。

［１８］上記［１］から［１５］までのいずれかに記載の中空樹脂粒子は、断熱性樹脂組成物に用いてもよい。

［１９］上記［１］から［１５］までのいずれかに記載の中空樹脂粒子は、光拡散性樹脂組成物に用いてもよい。

［２０］上記［１］から［１５］までのいずれかに記載の中空樹脂粒子は、光拡散フィルムに用いてもよい。

［２１］本発明の実施形態による半導体部材用樹脂組成物は、上記［１］から［１５］までのいずれかに記載の中空樹脂粒子を含む。

［２２］本発明の実施形態による塗料組成物は、上記［１］から［１５］までのいずれかに記載の中空樹脂粒子を含む。

［２３］本発明の実施形態による断熱性樹脂組成物は、上記［１］から［１５］までのいずれかに記載の中空樹脂粒子を含む。

［２４］本発明の実施形態による光拡散性樹脂組成物は、上記［１］から［１５］までのいずれかに記載の中空樹脂粒子を含む。

［２５］本発明の実施形態による光拡散フィルムは、上記［１］から［１５］までのいずれかに記載の中空樹脂粒子を含む。

［２６］本発明の実施形態による中空樹脂粒子の製造方法は、シェル部と該シェル部により囲われた中空部分を有する中空樹脂粒子の製造方法であって、油相と水相を混合し、撹拌して、懸濁液を調製し、該懸濁液に含まれるモノマー成分（Ｍ）の懸濁重合を行い、該油相が、芳香族系単官能モノマー（ａ）と芳香族系架橋性モノマー（ｂ）を含み、該水相が、ビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）を含み、該モノマー成分（Ｍ）中の該芳香族系単官能モノマー（ａ）の含有割合が３０重量％以上であり、該モノマー成分（Ｍ）中の該芳香族系架橋性モノマー（ｂ）の含有割合が６０重量％以下であり、該モノマー成分（Ｍ）中の該ビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）の含有割合が０．１０重量％～１．０重量％である。

発明の効果

[0017] 本発明の実施形態によれば、優れた低誘電特性を発現でき、且つ、均一な

低誘電特性を発現できる、中空樹脂粒子を提供することができる。また、そのような中空樹脂粒子の用途を提供することができる。さらに、そのような中空樹脂粒子を製造する方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の実施形態について説明するが、本発明はこれらの実施形態には限定されない。

[0019] 本明細書中で「（メタ）アクリル」との表現がある場合は、「アクリルおよび／またはメタクリル」を意味し、「（メタ）アクリレート」との表現がある場合は、「アクリレートおよび／またはメタクリレート」を意味する。

[0020] ≪≪中空樹脂粒子≫≫

[0021] 本発明の実施形態による中空樹脂粒子は、シェル部と該シェル部により囲われた中空部分を有する中空樹脂粒子である。ここでいう中空とは、内部が樹脂以外の物質、例えば、気体や液体等で満たされている状態を意味し、本発明の効果をより発現させ得る点で、好ましくは、気体で満たされている状態を意味する。

[0022] 本発明の実施形態による中空樹脂粒子において、中空部分は、１つの中空領域からなるものであってもよいし、複数の中空領域からなるものであってもよい。シェル部を構成する樹脂成分が相対的に多くなり、基材等の中空部分への浸入を防ぐ観点から、中空部分は１つの中空領域からなることが好ましい。

[0023] 本発明の実施形態による中空樹脂粒子の平均粒子径は、好ましくは０．１μｍ～１０．０μｍであり、より好ましくは０．１μｍ～５．０μｍであり、さらに好ましくは０．２μｍ～４．０μｍである。また、中空樹脂粒子の用途（特に、半導体部材用途）によっては、本発明の実施形態による中空樹脂粒子の平均粒子径は、さらに好ましくは０．２μｍ～３．０μｍであり、さらに好ましくは０．２μｍ～２．０μｍであり、さらに好ましくは０．２μｍ～１．０μｍであり、特に好ましくは０．２μｍ～０．８μｍであり、最も好ましくは０．２μｍ～０．６μｍである。中空樹脂粒子の平均粒子径

が０．１μｍ未満の場合、シェル部の厚みが相対的に薄くなるため、十分な強度を有する中空樹脂粒子とならないおそれがある。中空樹脂粒子の平均粒子径が１０．０μｍより大きい場合、懸濁重合中にモノマー成分が重合して生じるポリマーと溶剤との相分離が生じにくくなるおそれがあり、これによってシェル部の形成が困難となるおそれがある。

[0024] 本発明の実施形態による中空樹脂粒子は、金属残渣量が、代表的には３０ｐｐｍ以下である。中空樹脂粒子の金属残渣量が３０ｐｐｍを超えると、優れた低誘電特性を発現できないおそれや、均一な低誘電特性を発現できないないおそれがある。また、中空樹脂粒子の金属残渣量が３０ｐｐｍを超えると、腐食の原因にもなり得る。

[0025] 本発明の実施形態による中空樹脂粒子は、周波数１０ＧＨｚにおける誘電正接Ｄｆが、代表的には０．００５０以下であり、好ましくは０．００４５以下であり、より好ましくは０．００４０以下であり、さらに好ましくは０．００３５以下であり、特に好ましくは０．００３０以下である。周波数１０ＧＨｚにおける誘電正接Ｄｆが、上記範囲内にあれば、本発明の実施形態による中空樹脂粒子は、優れた低誘電特性を発現し得る。

[0026] 本発明の実施形態による中空樹脂粒子は、誘電正接Ｄｆの均一性の指標であるＦ値が、代表的には０．３０以下であり、好ましくは０．２５以下であり、より好ましくは０．２０以下であり、さらに好ましくは０．１５以下であり、特に好ましくは０．１３以下である。誘電正接Ｄｆの均一性の指標であるＦ値が、上記範囲内にあれば、本発明の実施形態による中空樹脂粒子は、均一な低誘電特性を発現し得る。

[0027] Ｆ値は、誘電正接Ｄｆの均一性の指標であり、測定点数５点で中空樹脂粒子の誘電正接Ｄｆを測定して、Ｄｆの最大値（Df_{max}）とＤｆの最小値（Df_{min}）とＤｆの平均値（Df_{av}）を算出し、Ｆ値＝（$Df_{max}-Df_{min}$）／Df_{av}の式によって算出される値である。このＦ値が小さいほうが誘電正接Ｄｆのばらつきが少ないことを意味し、均一な低誘電特性が発現できることを意味する。

[0028] ≪シェル部≫

シェル部は、好ましくは、芳香族系ポリマー（Ｐ１）を含む。

[0029] シェル部中の芳香族系ポリマー（Ｐ１）の含有割合は、本発明の効果をより発現させ得る点で、好ましくは６０重量％～１００重量％であり、より好ましくは７０重量％～１００重量％であり、さらに好ましくは８０重量％～１００重量％である。

[0030] 芳香族系ポリマー（Ｐ１）は、代表的には、芳香族系単官能モノマー（ａ）および芳香族系架橋性モノマー（ｂ）を含むモノマー成分（Ｍ）の反応により得られる。シェル部が、このような、芳香族系単官能モノマー（ａ）および芳香族系架橋性モノマー（ｂ）を含むモノマー成分の反応により得られる芳香族系ポリマー（Ｐ１）を含むことにより、本発明の効果がより発現し得る。

[0031] 芳香族系ポリマー（Ｐ１）は、このように、モノマー成分（Ｍ）の反応により得られるものとして規定し得る。これは、芳香族系ポリマー（Ｐ１）は、モノマー成分（Ｍ）の反応により芳香族系ポリマー（Ｐ１）となるため、芳香族系ポリマー（Ｐ１）をその構造により直接特定することが不可能であり、また、およそ実際的でないという事情（「不可能・非実際的事情」）が存在するため、「モノマー成分（Ｍ）の反応により得られる」との規定により、芳香族系ポリマー（Ｐ１）を「物」として妥当に特定したものである。

[0032] モノマー成分（Ｍ）中の芳香族系単官能モノマー（ａ）の含有割合は、本発明の効果をより発現させ得る点で、好ましくは３０重量％以上であり、より好ましくは３０重量％～８０重量％であり、さらに好ましくは３５重量％～７０重量％であり、特に好ましくは４０重量％～６０重量％である。モノマー成分（Ｍ）中の芳香族系単官能モノマー（ａ）の含有割合が上記範囲内にあれば、本発明の効果をより発現させ得る。

[0033] モノマー成分（Ｍ）中の芳香族系架橋性モノマー（ｂ）の含有割合は、本発明の効果をより発現させ得る点で、好ましくは６０重量％以下であり、より好ましくは１０重量％～６０重量％であり、さらに好ましくは２０重量％

～５５重量％であり、特に好ましくは３０重量％～５０重量％である。モノマー成分（Ｍ）中の芳香族系架橋性モノマー（ｂ）の含有割合が上記範囲内にあれば、本発明の効果をより発現させ得る。モノマー成分（Ｍ）中の芳香族系架橋性モノマー（ｂ）の含有割合が多すぎると、未反応の反応性部位が残存してしまい、低誘電特性の十分な発現に悪影響を及ぼすおそれがある。モノマー成分（Ｍ）中の芳香族系架橋性モノマー（ｂ）の含有割合が少なすぎると、架橋密度が低くなるため、シェル部の強度が低下するおそれがある。

[0034] 芳香族系単官能モノマー（ａ）は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

[0035] 芳香族系単官能モノマー（ａ）は、単官能の芳香族系モノマーであれば、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な芳香族系単官能モノマーを採用し得る。このような芳香族系単官能モノマー（ａ）としては、本発明の効果をより発現させ得る点などから、例えば、スチレン、エチルビニルベンゼン、α－メチルスチレン、ビニルトルエン、ｏ－クロロスチレン、ｍ－クロロスチレン、ｐ－クロロスチレン、ビニルビフェニル、ビニルナフタレンが挙げられる。本発明の効果をより一層発現させ得る点や反応性の点などから、芳香族系単官能モノマー（ａ）としては、好ましくは、スチレンおよびエチルビニルベンゼンからなる群から選択される少なくとも１種である。

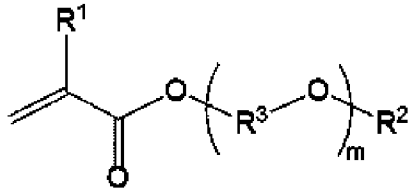
[0036] 芳香族系架橋性モノマー（ｂ）は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

[0037] 芳香族系架橋性モノマー（ｂ）は、架橋性を有する芳香族系モノマーであれば、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な芳香族系架橋性モノマーを採用し得る。このような芳香族系架橋性モノマー（ｂ）としては、本発明の効果をより発現させ得る点などから、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジアリルフタレートが挙げられる。本発明の効果をより一層発現させ得る点や反応性の点などから、芳香族系架橋性モノマー（ｂ）としては、好ましくは、ジビニルベンゼンである。

[0038] モノマー成分（Ｍ）は、親水性単官能モノマー（ｃ）を含んでいてもよい。親水性単官能モノマー（ｃ）は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

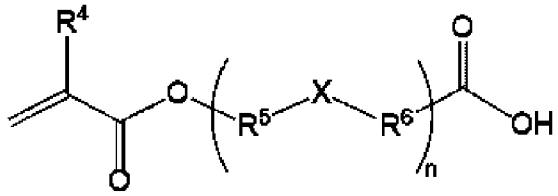
[0039] 親水性単官能モノマー（ｃ）として、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な親水性単官能モノマーを採用し得る。本発明の効果をより発現させ得る点で、親水性単官能モノマー（ｃ）は、好ましくは、一般式（１）または一般式（２）で表される。

[0040] [化3]



(1)

[0041] [化4]



(2)

[0042] 一般式（１）中、R^1はＨまたはCH_3を表す。

[0043] 一般式（１）中、R^2はＨ、アルキル基，またはフェニル基を表す。

[0044] 一般式（１）中、R^3は炭素数２～１８のアルカンジイル基を表し、好ましくは炭素数２～８のアルカンジイル基であり、より好ましくは炭素数２～４のアルカンジイル基である。アルカンジイル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。

[0045] アルカンジイル基としては、例えば、メチレン基、エタン－１，１－ジイル基、エタン－１，２－ジイル基、プロパン－１，２－ジイル基、プロパン－２，２－ジイル基、プロパン－１，３－ジイル基、２－メチルプロパン－１，３－ジイル基、ブタン－１，３－ジイル基、ブタン－２，３－ジイル基、ブタン－

１，４－ジイル基が挙げられる。

[0046] 一般式（１）中、R^3－Ｏは、炭素数２～１８のオキシアルキレン基であり、好ましくは炭素数２～８のオキシアルキレン基であり、より好ましくは炭素数２～４のオキシアルキレン基である。また、R^3－Ｏが、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、およびオキシブチレン基から選ばれる少なくとも２種類以上の場合は、R^3－Ｏの付加形態は、ランダム付加、ブロック付加、交互付加のいずれの形態であってもよい。なお、ここでいう付加形態は、形態そのものを意味するものであり、付加反応によって得られなければならないことを意味するものではない。

[0047] 一般式（１）中、R^3－Ｏとしては、本発明の効果をより発現させ得る点で、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、およびオキシブチレン基（代表的には、オキシテトラメチレン基）からなる群から選択される少なくとも１種である。

[0048] 一般式（１）中、ｍはR^3－Ｏで表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数（「鎖長」と称することがある）を表す。ｍは１～１００の数であり、好ましくは１～４０の数であり、より好ましくは２～３０の数であり、さらに好ましくは３～２０の数であり、特に好ましくは４～１８の数であり、最も好ましくは５～１５の数である。ｍが上記範囲内にあることにより、本発明の効果がより発現し得る。

[0049] 一般式（１）中、ｍ個のR^3は互いに独立している。一般式（１）中、R^3－Ｏが２種以上の場合、例えば、オキシエチレン基（C_2H_4O）とオキシプロピレン基（C_3H_6O）からなる場合、ｍは、それぞれのオキシアルキレン基の平均付加モル数の合計となる。具体的には、例えば、－（R^3－Ｏ）$_m$－が、－［（C_2H_4O）$_p$（C_3H_6O）$_q$］－である場合（上述の通り、付加形態は、ランダム付加、ブロック付加、交互付加のいずれの形態であってもよい）、ｍ＝ｐ＋ｑとなる。

[0050] 一般式（１）で表される親水性単官能モノマー（ｃ）としては、例えば、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、エトキシポリエチレング

リコールメタクリレート、プロポキシポリエチレングリコールメタクリレート、ブトキシポリエチレングリコールメタクリレート、ヘキサオキシポリエチレングリコールメタクリレート、オクトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールメタクリレート、ラウロキシポリエチレングリコールメタクリレート、ステアロキシポリエチレングリコールメタクリレート、フェノキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールテトラメチレングリコールモノメタクリレート、プロピレングリコールポリブチレングリコールモノメタクリレート、モノエチレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレートが挙げられる。

[0051] 一般式（１）で表される親水性単官能モノマー（ｃ）としては、市販品も採用できる。このような市販品としては、例えば、日油株式会社製の商品名「ブレンマー」シリーズが採用できる。

[0052] 一般式（２）中、R^4はＨまたはCH_3を表す。

[0053] 一般式（２）中、R^5は炭素数１～１０のアルカンジイル基または炭素数２～１０のアルケンジイル基を表す。上記アルカンジイル基の炭素数は、好ましくは炭素数２～６であり、より好ましくは炭素数２～４である。アルカンジイル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。上記アルケンジイル基の炭素数は、好ましくは炭素数２～６であり、より好ましくは炭素数２～４である。アルケンジイル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。

[0054] R^5に関し、アルカンジイル基としては、例えば、前述したものが挙げられる。R^5に関し、アルケンジイル基としては、例えば、エテン－１，２－ジイル基、１－プロペン－１，３－ジイル基、２－ブテン－１，４－ジイル基、１－メチル－１－ブテン－１，４－ジイル基、２－シクロヘキセン－１，４－ジイル基が挙げられる。

[0055] 一般式（２）中、R^6は単結合、炭素数１～１０のアルカンジイル基、炭素数２～１０のアルケンジイル基、またはフェニレン基を表す。上記アルカンジイル基の炭素数は、好ましくは炭素数２～６であり、より好ましくは炭素数２～４である。アルカンジイル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。上記アルケンジイル基の炭素数は、好ましくは炭素数２～６であり、より好ましくは炭素数２～４である。アルケンジイル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。

[0056] R^6に関し、アルカンジイル基としては、例えば、前述したものが挙げられる。R^6に関し、アルケンジイル基としては、例えば、前述したものが挙げられる。

[0057] 一般式（２）中、Ｘは単結合、エステル結合、エーテル結合、またはカルボニル基を表す。エステル結合は、R^5－Ｏ－ＣＯ－R^6の構造であってもよいし、R^5－ＣＯ－Ｏ－R^6の構造であってもよい。

[0058] 一般式（２）中、ｎは１～５の数を表し、ｎ個のR^5、Ｘ、R^6は互いに独立している。

[0059] 一般式（２）で表される親水性単官能モノマー（ｃ）としては、例えば、２－メタクリロイルオキシエチルコハク酸、２－メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、２－メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、２－アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、２－アクリロイルオキシエチルコハク酸、２－アクリロイルオキシエチルフタル酸が挙げられる。

[0060] 一般式（２）で表される親水性単官能モノマー（ｃ）としては、市販品も採用できる。このような市販品としては、例えば、共栄社化学株式会社製の商品名「ライトエステルＨＯ－ＭＳ（Ｎ）」が採用できる。

[0061] 親水性単官能モノマー（ｃ）としては、ＳＰ値が９．０～１３．０であることが好ましく、９．５～１２．５であることがより好ましく、１０．０～１２．０であることがさらに好ましい。ＳＰ値が上記範囲にある親水性単官能モノマー（ｃ）を採用すると、製造中に粒子の凝集や合一が発生することを抑制し得、規格外の粒子の副生を低減し得、より均一な低誘電特性を発現

し得る。

[0062] 親水性単官能モノマー（ｃ）のＳＰ値は、カタログや文献に記載されている場合はその記載された値を、カタログや文献に記載されていない場合は、下記のようにして計算できる。

ＳＰ値は、「接着」（沖津俊直、高分子刊行会、４０巻８号（１９９６）、ｐ．３４２－ｐ．３５０）の表１に記載された、沖津による各種原子団のΔＦ、Δｖ値を用い、下記式（Ａ）により算出した溶解性パラメータδを意味する。また、混合溶剤、共重合体の場合は、ＳＰ値は、下記式（Ｂ）により算出した溶解性パラメータδを意味する。

$$\delta = \Sigma \Delta F / \Sigma \Delta v \qquad (A)$$

$$\delta_{mix} = \phi_1 \delta_1 + \phi_2 \delta_2 + \cdots + \phi_n \delta_n \qquad (B)$$

式（Ａ）中、ΔＦは、「接着」の表１におけるΔＦを表し、Δｖは、「接着」の表１におけるモル容積Δｖを表す。φは、モル分率を表し、$\phi_1 + \phi_2 + \cdots + \phi_n = 1$である。

例えば、溶剤としてのヘプタンのＳＰ値は以下のように求める。

ヘプタンは、原子団として、－CH_3を２個、－CH_2－を５個有する。各々の原子団について、「接着」の表１よりΔＦ、Δｖ値を求める。

ΣΔＦ＝２０５×２＋１３２×５＝１０７０

ΣΔｖ＝３１．８×２＋１６．５×５＝１４６．１

従って、上記式（Ａ）よりヘプタンのδ_{hep}は、以下のように求められる。

δ_{hep}＝ΣΔＦ／ΣΔｖ＝１０７０／１４６．１＝７．３２

複数種類の親水性単量体モノマー（ｃ）を使用する場合は、上記した要領で、ＳＰ値（溶解性パラメータδ）およびモル分率を基に、混合された親水性単量体モノマー（ｃ）全体のＳＰ値（δ_{mix}）が算出される。

[0063] モノマー成分（Ｍ）中の親水性単官能モノマー（ｃ）の含有割合は、本発明の効果をより発現させ得る点で、好ましくは１０重量％以下であり、より好ましくは９．０重量％以下であり、さらに好ましくは８．０重量％以下であり、さらに好ましくは７．０重量％以下であり、さらに好ましくは１．０

重量％～７．０重量％であり、さらに好ましくは１．５重量％～７．０重量％であり、さらに好ましくは２．０重量％～７．０重量％である。モノマー成分（Ｍ）中の親水性単官能モノマー（ｃ）の含有割合が上記範囲内にあれば、本発明の効果をより発現させ得る。

[0064] モノマー成分（Ｍ）は、好ましくは、ビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）を含む。ビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。モノマー成分（Ｍ）がビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）を含むと、芳香族系ポリマー（Ｐ１）中にビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）がモノマー成分として取り込まれる。したがって、懸濁重合における粒子表面に界面活性剤が確実に偏在でき、界面活性効果が向上し得る。このため、ビニル基を有さない非反応性界面活性剤を使用するときに比べて、使用量を低減させても、優れた界面活性効果が得られ、製造中に粒子の凝集や合一が発生することを抑制でき、規格外の粒子の副生を低減でき、より均一な低誘電特性を発現し得る。

[0065] 芳香族系ポリマー（Ｐ１）中にビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）がモノマー成分として取り込まれると、芳香族系ポリマー（Ｐ１）は、ビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）由来の構造単位を含む。すなわち、ビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）がCH_2＝Ｃ（Ｒ）－Ｚ（ＲはＨまたはCH_3）で表される場合、芳香族系ポリマー（Ｐ１）は、ビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）由来の－Ｚ基を有する。

[0066] 本発明の実施形態による中空樹脂粒子は、その製造において、界面活性剤としてビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）を用い、ビニル基を有さない非反応性界面活性剤の使用量をできるだけ用いないことが好ましい。すなわち、本発明の実施形態による中空樹脂粒子においては、その製造において用いる界面活性剤全量中のビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）の含有割合が、好ましくは５０重量％～１００重量％であり、より好ましくは７０重量％～１００重量％であり、さらに好ましくは９０重量％～１００重量％であり、特に好ましくは９５重量％～１００重量％であり、最も好ましくは

９８重量％～１００重量％である。本発明の実施形態による中空樹脂粒子においては、その製造において用いる界面活性剤中のビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）の含有割合が上記範囲内にあれば、使用量を低減させても、優れた界面活性効果が得られ、製造中に粒子の凝集や合一が発生することを抑制でき、規格外の粒子の副生を低減でき、より均一な低誘電特性を発現し得る。

[0067] モノマー成分（Ｍ）中のビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）の含有割合は、本発明の効果をより発現させ得る点で、好ましくは０．０５重量％～１．０重量％であり、より好ましくは０．１０重量％～０．５０重量％であり、さらに好ましくは０．１５重量％～０．４５重量％である。モノマー成分（Ｍ）中のビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）の含有割合が上記範囲内にあれば、本発明の効果をより発現し得る。モノマー成分（Ｍ）中のビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）の含有割合が上記範囲を外れて大きすぎると、均一な低誘電特性を発現できないおそれがある。この原因の一つは、ビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）は、その構造自体に金属元素が含まれている場合はもちろんのこと、その構造自体に金属元素が含まれていなくても、無視できない量の金属残渣が含まれているからと考えられ、このような金属残渣の含有については、本発明の完成にあたって本発明者の検討により判明した新たな知見である。他方、モノマー成分（Ｍ）中のビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）の含有割合が上記範囲を外れて小さすぎると、界面活性効果が十分に発現できないことになり、製造中に粒子の凝集や合一が発生してしまい、規格外の粒子が副生し、粒子によって低誘電特性にばらつきが生じてしまい、均一な低誘電特性が発現できないおそれがある。このように、本発明においては、モノマー成分（Ｍ）中のビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）の含有割合を上記範囲内に適切な調整することにより、本発明の効果をより発現し得、特に、より均一な低誘電特性を発現し得る。

[0068] ビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）としては、ビニル基を有し且つ

界面活性効果を発現できる化合物であれば、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な化合物を採用し得る。このようなビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）としては、例えば、ビニル基を有するアニオン性界面活性剤、ビニル基を有する非イオン性界面活性剤が挙げられる。

[0069] ビニル基を有するアニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレン－１－（アリルオキシメチル）アルキルエーテル硫酸エステルアンモニウム、ポリオキシエチレンスチレン化プロペニルフェニルエーテル硫酸エステルアンモニウム、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル硫酸アンモニウム、α－スルホ－ω－（１－アルコキシメチル－２－（２－プロペニルオキシ）エトキシ）－ポリ（オキシ－１，２－エタンジイル）アンモニウム、ポリオキシプロピレンアリルエーテルリン酸エステル、ビス（ポリオキシエチレンフェニルエーテル）メタクリレート硫酸エステルが挙げられる。

[0070] ポリオキシエチレン－１－（アリルオキシメチル）アルキルエーテル硫酸エステルアンモニウムの市販品としては、例えば、第一工業製薬株式会社製の商品名「アクアロンＫＨ－１０」、商品名「アクアロンＫＨ－１０２５」（「アクアロンＫＨ－１０」の２５重量％水溶液）が挙げられる。

[0071] ポリオキシエチレンスチレン化プロペニルフェニルエーテル硫酸エステルアンモニウムの市販品としては、例えば、第一工業製薬株式会社製の商品名「アクアロンＡＲ－１０」、「アクアロンＡＲ－２０」、「アクアロンＡＲ－１０２５」（「アクアロンＡＲ－１０」の２５重量％水溶液）が挙げられる。

[0072] ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル硫酸アンモニウムの市販品としては、例えば、花王株式会社製の商品名「ラテムルＰＤ－１０４」が挙げられる。

[0073] α－スルホ－ω－（１－アルコキシメチル－２－（２－プロペニルオキシ）エトキシ）－ポリ（オキシ－１，２－エタンジイル）アンモニウムの市販品としては、例えば、株式会社ＡＤＥＫＡ製の商品名「アデカリアソープＳＲ－１０」、「アデカリアソープＳＲ－２０」が挙げられる。

[0074] ポリオキシプロピレンアリルエーテルリン酸エステルの市販品としては、例えば、株式会社ＡＤＥＫＡ製の商品名「アデカリアソープＰＰ－７０」が挙げられる。

[0075] ビス（ポリオキシエチレンフェニルエーテル）メタクリレート硫酸エステルの市販品としては、例えば、日本乳化剤株式会社製の商品名「アントックスＭＳ－６０」が挙げられる。

[0076] ビニル基を有する非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンスチレン化プロペニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン－１－（アリルオキシメチル）アルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテルが挙げられる。

[0077] ポリオキシエチレンスチレン化プロペニルフェニルエーテルの市販品としては、例えば、第一工業製薬株式会社製の商品名「アクアロンＡＮ－１０」、「アクアロンＡＮ－２０」、「アクアロンＡＮ－３０」、「アクアロンＡＮ－５０６５」が挙げられる。

[0078] ポリオキシエチレン－１－（アリルオキシメチル）アルキルエーテルの市販品としては、例えば、第一工業製薬株式会社製の商品名「アクアロンＫＮ－１０」、「アクアロンＫＮ－２０」、「アクアロンＫＮ－３０」、「アクアロンＫＮ－５０６５」、株式会社ＡＤＥＫＡ製の商品名「アデカリアソープＥＲ－１０」、「アデカリアソープＥＲ－２０」、「アデカリアソープＥＲ－３０」、「アデカリアソープＥＲ－４０」が挙げられる。

[0079] ポリオキシアルキレンアルケニルエーテルの市販品としては、例えば、花王株式会社製の商品名「ラテムルＰＤ－４２０」、「ラテムルＰＤ－４３０」、「ラテムルＰＤ－４５０」が挙げられる。

[0080] 本発明の効果をより発現させ得る点で、ビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）としては、好ましくは、ポリオキシエチレンスチレン化プロペニルフェニルエーテル硫酸エステルアンモニウムである。

[0081] モノマー成分（Ｍ）中の、芳香族系単官能モノマー（ａ）、芳香族系架橋性モノマー（ｂ）、一般式（１）または一般式（２）で表される親水性単官

能モノマー（ｃ）、およびビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）の合計の含有割合は、本発明の効果をより発現させ得る点で、好ましくは８０重量％～１００重量％であり、より好ましくは８５重量％～１００重量％であり、さらに好ましくは９０重量％～１００重量％であり、特に好ましくは９５重量％～１００重量％である。

[0082] モノマー成分（Ｍ）は、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切なその他のモノマーを含んでいてもよい。その他のモノマーは、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

[0083] シェル部は、芳香族系ポリマー（Ｐ１）以外に、非架橋性ポリマー（Ｐ２）を含んでいてもよい。非架橋性ポリマー（Ｐ２）は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。非架橋性ポリマー（Ｐ２）を含むことにより、懸濁重合の際の重合油滴の相分離を促進し得、均一な粒子が形成されやすくなり得るため、結果として、優れた低誘電特性や均一な低誘電特性を発現し得る。

[0084] 非架橋性ポリマー（Ｐ２）としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な非架橋性ポリマー（Ｐ２）を採用し得る。このような非架橋性ポリマー（Ｐ２）としては、カルボキシル基を有さない非架橋性ポリマーが好ましく、例えば、パラフィン、ポリオレフィン、スチレン系ポリマー、および（メタ）アクリル酸エステル系ポリマーからなる群から選択される少なくとも１種が挙げられる。

[0085] シェル部中の非架橋性ポリマー（Ｐ２）の含有割合は、本発明の効果をより発現させ得る点で、好ましくは０重量％～４０重量％であり、より好ましくは３重量％～３０重量％であり、さらに好ましくは５重量％～２０重量％である。シェル部中の非架橋性ポリマー（Ｐ２）の含有割合が大きすぎると、優れた低誘電特性が発現できないおそれや、均一な低誘電特性を発現できないおそれがある。

[0086] パラフィンとしては、例えば、パラフィンワックス、流動パラフィンが挙げられる。

[0087] ポリオレフィンとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリα－オレフィンなどが挙げられる。

[0088] スチレン系ポリマーとしては、例えば、ポリスチレン、スチレン－アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体などが挙げられる。

[0089] （メタ）アクリル酸エステル系ポリマーとしては、例えば、ポリメチル（メタ）アクリレート、ポリエチル（メタ）アクリレート、ポリブチル（メタ）アクリレート、ポリプロピル（メタ）アクリレート、スチレン－メチル（メタ）アクリレート共重合体、スチレン－エチル（メタ）アクリレート共重合体、スチレン－ブチル（メタ）アクリレート共重合体、スチレン－プロピル（メタ）アクリレート共重合体などが挙げられる。

[0090] ≪≪中空樹脂粒子の製造方法≫≫

本発明の実施形態による中空樹脂粒子は、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な方法で製造し得る。本発明の効果をより発現させ得る点で、本発明の実施形態による中空樹脂粒子は、好ましくは、本発明の実施形態による中空樹脂粒子の製造方法によって製造し得る。

[0091] 本発明の実施形態による中空樹脂粒子の製造方法は、シェル部と該シェル部により囲われた中空部分を有する中空樹脂粒子の製造方法である。

[0092] 本発明の実施形態による中空樹脂粒子の製造方法においては、油相と水相を混合し、撹拌して、懸濁液を調製し、該懸濁液に含まれるモノマー成分（Ｍ）の懸濁重合を行う。ここにいうモノマー成分（Ｍ）は、前述した≪シェル部≫の項におけるモノマー成分（Ｍ）と同義であり、モノマー成分（Ｍ）の反応により芳香族系ポリマー（Ｐ１）が得られることを意味する。すなわち、本発明の実施形態による中空樹脂粒子の製造方法においては、モノマー成分（Ｍ）は、懸濁液に含まれる全モノマー成分、すなわち、懸濁重合に供される油相中のモノマー成分と水相中のモノマー成分との合計を意味する。

[0093] 油相は、代表的には、芳香族系単官能モノマー（ａ）と芳香族系架橋性モノマー（ｂ）を含む。芳香族系単官能モノマー（ａ）、芳香族系架橋性モノ

マー（ｂ）については、前述した≪シェル部≫の項における説明を援用し得る。

[0094] 本発明の実施形態による中空樹脂粒子の製造方法においては、モノマー成分（Ｍ）中の芳香族系単官能モノマー（ａ）の含有割合が３０重量％以上であり、好ましくは３０重量％～８０重量％であり、より好ましくは３５重量％～７０重量％であり、さらに好ましくは４０重量％～６０重量％である。モノマー成分（Ｍ）中の芳香族系単官能モノマー（ａ）の含有割合が上記範囲内にあれば、本発明の効果をより発現させ得る。

[0095] 本発明の実施形態による中空樹脂粒子の製造方法においては、モノマー成分（Ｍ）中の芳香族系架橋性モノマー（ｂ）の含有割合が６０重量％以下であり、好ましくは１０重量％～６０重量％であり、より好ましくは２０重量％～５５重量％であり、さらに好ましくは３０重量％～５０重量％である。モノマー成分（Ｍ）中の芳香族系架橋性モノマー（ｂ）の含有割合が上記範囲内にあれば、本発明の効果をより発現させ得る。モノマー成分（Ｍ）中の芳香族系架橋性モノマー（ｂ）の含有割合が多すぎると、未反応の反応性部位が残存してしまい、低誘電特性の十分な発現に悪影響を及ぼすおそれがある。モノマー成分（Ｍ）中の芳香族系架橋性モノマー（ｂ）の含有割合が少なすぎると、架橋密度が低くなるため、シェル部の強度が低下するおそれがある。

[0096] 油相は、親水性単官能モノマー（ｃ）を含んでいてもよい。親水性単官能モノマー（ｃ）については、前述した≪シェル部≫の項における説明を援用し得る。

[0097] 本発明の実施形態による中空樹脂粒子の製造方法においては、モノマー成分（Ｍ）中の親水性単官能モノマー（ｃ）の含有割合は、本発明の効果をより発現させ得る点で、好ましくは１０重量％以下であり、より好ましくは９．０重量％以下であり、さらに好ましくは８．０重量％以下であり、さらに好ましくは７．０重量％以下であり、さらに好ましくは１．０重量％～７．０重量％であり、さらに好ましくは１．５重量％～７．０重量％であり、さ

らに好ましくは２．０重量％～７．０重量％である。モノマー成分（Ｍ）中の親水性単官能モノマー（ｃ）の含有割合が上記範囲内にあれば、本発明の効果をより発現させ得る。

[0098] 油相は、有機溶剤を含んでいてもよい。有機溶剤は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。有機溶剤としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な有機溶剤を採用し得る。このような有機溶剤としては、好ましくは、沸点１００℃未満の有機溶剤が挙げられる。有機溶剤として沸点１００℃未満の有機溶媒を用いることにより、得られる中空樹脂粒子の中空部分からの溶媒除去が容易になり、製造コストの低減が可能となる。

[0099] 沸点１００℃未満の有機溶剤としては、例えば、ヘプタン、ヘキサン、シクロヘキサン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、クロロホルム、四塩化炭素、などが挙げられる。

[0100] 有機溶媒の使用量は、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な使用量を採用し得る。このような使用量としては、油相中のモノマー成分１００重量部に対して、例えば、１０重量部～３００重量部である。

[0101] 油相は、重合開始剤を含んでいてもよい。重合開始剤は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。重合開始剤としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な重合開始剤を採用し得る。

[0102] 重合開始剤は、１０時間半減期温度が９０℃以下であることが好ましい。このような重合開始剤を用いれば、中空樹脂粒子内に残存する重合開始剤を完全に分解し得る。

[0103] 重合開始剤としては、例えば、過酸化ラウロイル、過酸化ベンゾイル、オルソクロロ過酸化ベンゾイル、オルソメトキシ過酸化ベンゾイル、３，５，５－トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド等の有機過酸化物；２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、１，１’－アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル

）等のアゾ系化合物；が挙げられる。

[0104] 重合開始剤の使用量は、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な使用量を採用し得る。このような使用量としては、懸濁液に含まれるモノマー成分（Ｍ）（懸濁重合に供される油相中のモノマー成分と水相中のモノマー成分との合計）１００重量部に対して、例えば、０．１重量部～５重量部である。

[0105] 油相は、非架橋性ポリマー（Ｐ２）を含んでいてもよい。非架橋性ポリマー（Ｐ２）は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。非架橋性ポリマー（Ｐ２）については、前述した≪シェル部≫の項における説明を援用し得る。

[0106] 非架橋性ポリマー（Ｐ２）の使用量は、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な使用量を採用し得る。このような使用量としては、懸濁液に含まれるモノマー成分（Ｍ）（懸濁重合に供される油相中のモノマー成分と水相中のモノマー成分との合計）１００重量部に対して、例えば、０重量部～６７重量部であり、より好ましくは３重量部～４３重量部であり、さらに好ましくは５重量部～２５重量部である。非架橋性ポリマー（Ｐ２）の使用量が多すぎると、優れた低誘電特性が発現できないおそれや、均一な低誘電特性を発現できないおそれがある。

[0107] 油相は、上記した成分以外に、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切なその他の成分を含んでいてもよい。

[0108] 水相は、代表的には、ビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）を含む。ビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）については、前述した≪シェル部≫の項における説明を援用し得る。

[0109] 本発明の実施形態による中空樹脂粒子の製造方法においては、モノマー成分（Ｍ）中のビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）の含有割合が０．０５重量％～１．０重量％であり、好ましくは０．１０重量％～０．５０重量％であり、より好ましくは０．１５重量％～０．４５重量％である。モノマー成分（Ｍ）中のビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）の含有割合が上

記範囲内にあれば、本発明の効果をより発現し得る。モノマー成分（M）中のビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）の含有割合が上記範囲を外れて大きすぎると、均一な低誘電特性を発現できないおそれがある。この原因の一つは、≪シェル部≫の項における説明と同様、ビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）は、その構造自体に金属元素が含まれている場合はもちろんのこと、その構造自体に金属元素が含まれていなくても、無視できない量の金属残渣が含まれているからと考えられ、このような金属残渣の含有については、本発明の完成にあたって本発明者の検討により判明した新たな知見である。他方、モノマー成分（M）中のビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）の含有割合が上記範囲を外れて小さすぎると、界面活性効果が十分に発現できないことになり、製造中に粒子の凝集や合一が発生してしまい、規格外の粒子が副生し、粒子によって低誘電特性にばらつきが生じてしまい、均一な低誘電特性が発現できないおそれがある。このように、本発明においては、モノマー成分（M）中のビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）の含有割合を上記範囲内に適切な調整することにより、本発明の効果をより発現し得、特に、より均一な低誘電特性を発現し得る。

[0110] 水相は、代表的には、水性媒体を含む。水性媒体としては、例えば、水、水と低級アルコール（メタノール、エタノール等）との混合媒体などが挙げられる。水としては、イオン交換水および蒸留水からなる群から選ばれる少なくとも１種が好ましい。

[0111] 水相は、上記した成分以外に、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切なその他の成分を含んでいてもよい。

本発明の実施形態による中空樹脂粒子の製造方法においては、上記で説明した油相と水相を混合し、撹拌して、懸濁液を調製し、該懸濁液に含まれるモノマー成分（M）の懸濁重合を行う。

[0112] 油相と水相を混合する方法としては、懸濁重合を行うことができれば、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な方法を採用し得る。

[0113] 懸濁液の調製は、油相と水相を混合して攪拌を行って、水相に油相を分散

させて行う。水相への油相の分散は、水相中で油相を液滴状で存在させることができさえすれば、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な分散方法を採用し得る。このような分散方法としては、代表的には、ホモジナイザーを用いた分散方法であり、例えば、超音波ホモジナイザーや高圧ホモジナイザーなどが挙げられる。

[0114] 懸濁重合の方法は、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な方法を採用し得る。

[0115] 重合温度は、懸濁重合に適した温度であれば、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な重合温度を採用し得る。このような重合温度としては、例えば、３０℃～９５℃である。

[0116] 重合時間は、懸濁重合に適した時間であれば、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な重合時間を採用し得る。このような重合時間としては、好ましくは１時間～２０時間である。

[0117] 重合後に好ましく行う後加熱は、完成度の高い中空樹脂粒子を得るために好適な処理である。

[0118] 重合後に好ましく行う後加熱の温度は、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な温度を採用し得る。このような後加熱の温度としては、好ましくは５０℃～１２０℃である。

[0119] 重合後に好ましく行う後加熱の時間は、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な時間を採用し得る。このような後加熱の時間としては、好ましくは１時間～１０時間である。

[0120] 懸濁重合によって得られるスラリーについて、必要に応じて、蒸留、溶剤除去、分級、洗浄、乾燥などを行うことにより、中空樹脂粒子が得られる。

[0121] ≪≪中空樹脂粒子の用途≫≫

本発明の実施形態による中空樹脂粒子は、各種用途に採用し得る。本発明の効果をより活用し得る点で、本発明の実施形態による中空樹脂粒子は、半導体部材に好適であり、代表的には、半導体部材用樹脂組成物に好適に用い得る。また、本発明の実施形態による中空樹脂粒子は、上記の半導体部材用

樹脂組成物への用途の他に、塗料組成物、断熱性樹脂組成物、光拡散性樹脂組成物、光拡散フィルムなど、本発明の効果を活用し得る用途へも適用し得る。

[0122] ≪半導体部材用樹脂組成物≫

本発明の実施形態による中空樹脂粒子は、低誘電化、低誘電正接化が達成でき、優れた耐熱性を発現できるので、半導体部材用樹脂組成物に好適に用い得る。

[0123] 本発明の実施形態による半導体部材用樹脂組成物は、本発明の実施形態による中空樹脂粒子を含む。

[0124] 半導体部材とは、半導体を構成する部材を意味し、例えば、半導体パッケージや半導体モジュールが挙げられる。本明細書において、半導体部材用樹脂組成物とは、半導体部材に用いる樹脂組成物を意味する。

[0125] 半導体パッケージとは、ＩＣチップを必須構成部材として、モールド樹脂、アンダーフィル材、モールドアンダーフィル材、ダイボンド材、半導体パッケージ基板用プリプレグ、半導体パッケージ基板用金属張積層板、及び半導体パッケージ用プリント回路基板のビルドアップ材料から選ばれる少なくとも１種の部材を用いて構成されるものである。

[0126] 半導体モジュールとは、半導体パッケージを必須構成部材として、プリント回路基板用プリプレグ、プリント回路基板用金属張積層板、プリント回路基板用ビルドアップ材料、ソルダーレジスト材、カバーレイフィルム、電磁波シールドフィルム、及びプリント回路基板用接着シートから選ばれる少なくとも１種の部材を用いて構成されるものである。

[0127] ≪塗料組成物≫

本発明の実施形態による中空樹脂粒子は、それを含む塗膜に優れた外観を付与し得るため、塗料組成物に好適に用い得る。

[0128] 本発明の実施形態による塗料組成物は、本発明の実施形態による中空樹脂粒子を含む。

[0129] 本発明の実施形態による塗料組成物は、好ましくは、バインダー樹脂およ

びＵＶ硬化性樹脂から選ばれる少なくとも１種を含む。バインダー樹脂は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。ＵＶ硬化性樹脂は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

[0130] バインダー樹脂としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切なバインダー樹脂を採用し得る。このようなバインダー樹脂としては、例えば、有機溶剤または水に可溶な樹脂、水中に分散できるエマルション型の水性樹脂が挙げられる。バインダー樹脂としては、具体的には、例えば、アクリル樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、塩素化ポリオレフィン樹脂、アモルファスポリオレフィン樹脂が挙げられる。

[0131] ＵＶ硬化性樹脂としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切なＵＶ硬化性樹脂を採用し得る。このようなＵＶ硬化性樹脂としては、例えば、多官能（メタ）アクリレート樹脂、多官能ウレタンアクリレート樹脂が挙げられ、多官能（メタ）アクリレート樹脂が好ましく、１分子中に３個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能（メタ）アクリレート樹脂がより好ましい。１分子中に３個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能（メタ）アクリレート樹脂としては、具体的には、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、１，２，４－シクロヘキサンテトラ（メタ）アクリレート、ペンタグリセロールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジ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、トリペンタエリスリトールトリアクリレート、トリペンタエリスリトールヘキサアクリレートが挙げられる。

[0132] 本発明の実施形態による塗料組成物が、バインダー樹脂およびＵＶ硬化性樹脂から選ばれる少なくとも１種を含む場合、その含有割合は、目的に応じて、任意の適切な含有割合を採用し得る。代表的には、バインダー樹脂（エマルション型の水性樹脂の場合は固形分換算）およびＵＶ硬化性樹脂から選

ばれる少なくとも１種と本発明の実施形態による中空樹脂粒子との合計量に対して、本発明の実施形態による中空樹脂粒子が、好ましくは５重量％～５０重量％であり、より好ましくは１０重量％～５０重量％であり、さらに好ましくは２０重量％～４０重量％である。

[0133] ＵＶ硬化性樹脂が用いられる場合には、好ましくは、光重合開始剤が併用される。光重合開始剤としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な光重合開始剤を採用し得る。このような光重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン類、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類、ホスフィンオキシド類、ケタール類、α－ヒドロキシアルキルフェノン類、α－アミノアルキルフェノン、アントラキノン類、チオキサントン類、アゾ化合物、過酸化物類（特開２００１－１３９６６３号公報等に記載）、２，３－ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合物類、フルオロアミン化合物類、芳香族スルホニウム類、オニウム塩類、ボレート塩、活性ハロゲン化合物、α－アシルオキシムエステルが挙げられる。

[0134] 本発明の実施形態による塗料組成物は、溶剤を含んでいてもよい。溶剤は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。本発明の実施形態による塗料組成物が溶剤を含む場合、その含有割合は、目的に応じて、任意の適切な含有割合を採用し得る。

[0135] 溶剤としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な溶剤を採用し得る。このような溶剤としては、好ましくは、バインダー樹脂またはＵＶ硬化性樹脂を溶解または分散できる溶剤である。このような溶剤としては、油系塗料であれば、例えば、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；ジオキサン、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテル系溶剤；が挙げられ、水系塗料であれば、例えば、水、アルコール類が挙げられる。

[0136] 本発明の実施形態による塗料組成物は、必要に応じて粘度を調整するために、希釈が施されていてもよい。希釈剤としては、目的に応じて、任意の適

切な希釈剤を採用し得る。このような希釈剤としては、前述した溶剤が挙げられる。希釈剤は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

[0137] 本発明の実施形態による塗料組成物は、必要に応じて、他の成分、例えば、塗面調整剤、流動性調整剤、紫外線吸収剤、光安定剤、硬化触媒、体質顔料、着色顔料、金属顔料、マイカ粉顔料、染料が含まれていてもよい。

[0138] 本発明の実施形態による塗料組成物を使用して塗膜を形成する場合、その塗工方法としては、目的に応じて、任意の適切な塗工方法を採用し得る。このような塗工方法としては、例えば、スプレー塗装法、ロール塗装法、ハケ塗り法、コーティングリバースロールコート法、グラビアコート法、ダイコート法、コンマコート法、スプレーコート法が挙げられる。

[0139] 本発明の実施形態による塗料組成物を使用して塗膜を形成する場合、その形成方法としては、目的に応じて、任意の適切な形成方法を採用し得る。このような形成方法としては、例えば、基材の任意の塗工面に塗工して塗工膜を作製し、この塗工膜を乾燥させた後、必要に応じて塗工膜を硬化させることによって、塗膜を形成する方法が挙げられる。基材としては、例えば、金属、木材、ガラス、プラスチック（ＰＥＴ（ポリエチレンテレフタレート）、ＰＣ（ポリカーボネート）、アクリル樹脂、ＴＡＣ（トリアセチルセルロース）など）が挙げられる。

[0140] ≪断熱性樹脂組成物≫

本発明の実施形態による中空樹脂粒子は、それを含む塗膜に優れた断熱性を付与し得るため、断熱性樹脂組成物に好適に用い得る。本発明の実施形態による中空樹脂粒子を含む塗膜は、紫外光から近赤外光までの波長の範囲において優れた反射率を発現し得る。

[0141] 本発明の実施形態による断熱性樹脂組成物は、本発明の実施形態による中空樹脂粒子を含む。

[0142] 本発明の実施形態による断熱性樹脂組成物は、好ましくは、バインダー樹脂およびＵＶ硬化性樹脂から選ばれる少なくとも１種を含む。バインダー樹脂、ＵＶ硬化性樹脂については、前述の塗料組成物についての説明を援用し

得る。

[0143] 本発明の実施形態による断熱性樹脂組成物は、溶剤を含んでいてもよい。溶剤については、前述の塗料組成物についての説明を援用し得る。

[0144] 本発明の実施形態による断熱性樹脂組成物は、必要に応じて粘度を調整するために、希釈が施されていてもよい。希釈剤としては、前述の塗料組成物についての説明を援用し得る。

[0145] 本発明の実施形態による断熱性樹脂組成物は、必要に応じて、他の成分、例えば、塗面調整剤、流動性調整剤、紫外線吸収剤、光安定剤、硬化触媒、体質顔料、着色顔料、金属顔料、マイカ粉顔料、染料が含まれていてもよい。

[0146] 本発明の実施形態による断熱性樹脂組成物を使用して塗膜を形成する場合の塗工方法、形成方法としては、前述の塗料組成物についての説明を援用し得る。

[0147] ≪光拡散性樹脂組成物≫

本発明の実施形態による中空樹脂粒子は、それを含む塗膜に優れた光拡散性を付与し得るため、光拡散性樹脂組成物に好適に用い得る。

[0148] 本発明の実施形態による光拡散性樹脂組成物は、本発明の実施形態による中空樹脂粒子を含む。

[0149] 本発明の実施形態による光拡散性樹脂組成物は、好ましくは、バインダー樹脂およびＵＶ硬化性樹脂から選ばれる少なくとも１種を含む。バインダー樹脂、ＵＶ硬化性樹脂については、前述の塗料組成物についての説明を援用し得る。

[0150] 本発明の実施形態による光拡散性樹脂組成物は、溶剤を含んでいてもよい。溶剤については、前述の塗料組成物についての説明を援用し得る。

[0151] 本発明の実施形態による光拡散性樹脂組成物は、必要に応じて粘度を調整するために、希釈が施されていてもよい。希釈剤としては、前述の塗料組成物についての説明を援用し得る。

[0152] 本発明の実施形態による光拡散性樹脂組成物は、必要に応じて、他の成分

、例えば、塗面調整剤、流動性調整剤、紫外線吸収剤、光安定剤、硬化触媒、体質顔料、着色顔料、金属顔料、マイカ粉顔料、染料が含まれていてもよい。

[0153] 本発明の実施形態による光拡散性樹脂組成物を使用して塗膜を形成する場合の塗工方法、形成方法としては、前述の塗料組成物についての説明を援用し得る。

[0154] ≪光拡散フィルム≫

本発明の実施形態による中空樹脂粒子は、それを含む塗膜を備えるフィルムに優れた光拡散性を付与し得るため、光拡散フィルムにも好適に用い得る。

[0155] 本発明の実施形態による光拡散フィルムは、本発明の実施形態による中空樹脂粒子を含む。

[0156] 本発明の実施形態による光拡散フィルムは、本発明の実施形態による光拡散性樹脂組成物から形成される光拡散層と基材を含む。なお、光拡散層は、光拡散フィルムの最外層であってもよいし、最外層でなくてもよい。本発明の実施形態による光拡散フィルムは、目的に応じて、任意の適切なその他の層を含んでいてもよい。このようなその他の層としては、例えば、保護層、ハードコート層、平坦化層、高屈折率層、絶縁層、導電性樹脂層、導電性金属微粒子層、導電性金属酸化物微粒子層、プライマー層が挙げられる。

[0157] 基材としては、例えば、金属、木材、ガラス、プラスチックフィルム、プラスチックシート、プラスチックレンズ、プラスチックパネル、陰極線管、蛍光表示管、液晶表示板が挙げられる。プラスチックフィルム、プラスチックシート、プラスチックレンズ、プラスチックパネルを構成するプラスチックとしては、例えば、ＰＥＴ（ポリエチレンテレフタレート）、ＰＣ（ポリカーボネート）、アクリル樹脂、ＴＡＣ（トリアセチルセルロース）が挙げられる。

実施例

[0158] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実

施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「重量部」を、「％」は「重量％」を意味する。

[0159] ＜平均粒子径＞

動的光散乱法を利用して、中空樹脂粒子または粒子のＺ平均粒子径を測定し、測定されたＺ平均粒子径を得られた中空樹脂粒子または粒子の平均粒子径とした。

すなわち、まず、得られたスラリー状の中空樹脂粒子または粒子をイオン交換水で希釈し、０．１重量％に調整した水分散体にレーザー光を照射し、中空樹脂粒子または粒子から散乱される散乱光強度をマイクロ秒単位の時間変化で測定した。そして、検出された中空樹脂粒子または粒子に起因する散乱強度分布を正規分布に当てはめて、平均粒子径を算出するためのキュムラント解析法により中空樹脂粒子または粒子のＺ平均粒子径を求めた。

このＺ平均粒子径の測定は、市販の粒子径測定装置で簡便に実施できる。以下の実施例および比較例では、粒子径測定装置（マルバーン社製ゼータサイザーナノＺＳ）を使用してＺ平均粒子径を測定した。通常、市販の粒子径測定装置は、データ解析ソフトが搭載されており、データ解析ソフトが測定データを自動的に解析することでＺ平均粒子径を算出できるようになっている。

[0160] ＜ＴＥＭ測定：中空樹脂粒子または粒子の中空の有無と形状の観察＞

乾燥粉体としての中空樹脂粒子または粒子に対し、メイワフォーシス社製「オスミウムコータＮｅｏｃ－Ｐｒｏ」コーティング装置を用いて表面処理（１０Ｐａ、５ｍＡ、１０秒）を行った。次いで、中空樹脂粒子または粒子をＴＥＭ（透過型電子顕微鏡、日立ハイテクノロジーズ社製Ｈ－７６００）にて観察し、中空の有無および中空樹脂粒子または粒子の形状を確認した。この時、加速電圧は８０ｋＶとし、倍率は５０００倍または１万倍として撮影した。なお、中空率を算出する場合は、ＴＥＭによる観察される測長結果に基づいて、粒子１００個の平均値として算出すればよい。

[0161] ＜金属残渣量測定＞

金属残渣量について、以下のように測定した。

（測定試料）

洗浄済みの５０ｍＬポリ容器に中空樹脂粒子を０．５ｇ精秤した。洗浄用エタノールを１ｍＬ加えて、よく混合分散した。さらにイオン交換水５０ｍＬを注加して、よく混合した。超音波洗浄抽出を約１０ｍｉｎ実施後、６０℃恒温槽にて６０ｍｉｎ静置した。静置後のスラリーを水系０．２０μｍクロマトディスクでろ過したものを測定試料とした。

（測定方法）

測定試料中の金属残渣量を下記条件で測定した。金属残渣量は予め作成した検量線より求めた。金属残渣量は下式より算出した。金属残渣量（ｐｐｍ）＝測定金属元素濃度（μｇ/ｍＬ)×５１（ｍＬ）÷試料量（ｇ）また、定量下限値は１ｐｐｍであり、測定結果が、定量下限値以下の場合は定量下限値の１ｐｐｍを測定結果とした。

（ＩＣＰ測定条件）

測定装置＝（株）島津製作所製「ＩＣＰＥ－９０００」マルチタイプＩＣＰ発光分光分析装置

測定元素＝Ｃａ、Ｋ、Ｌｉ、Ｍｇ、Ｎａ

観測方向＝軸方向

高周波出力＝１．２０ｋｗ

キャリアー流量＝０．７Ｌ／ｍｉｎ

プラズマ流量＝１０．０Ｌ／ｍｉｎ

補助流量＝０．６Ｌ／ｍｉｎ

露光時間＝３０秒

検量線用標準液＝米国ＳＰＥＸ社「ＸＳＴＣ－１３」汎用混合標準溶液３１元素混合（ベース５％HNO_3）：各約１０ｍｇ／Ｌ、「ＸＳＴＣ－８」汎用混合標準溶液１３元素混合（ベースH_2O／ｔｒａｃｅ　ＨＦ）：各約１０ｍｇ／Ｌ

[0162] ＜誘電特性の評価＞

〔中空樹脂粒子の誘電特性の評価〕

中空樹脂粒子の誘電特性は、ＡＥＴ社製の誘電率測定装置（ＡＤＭＳ０１Ｎｃシリーズ）を用いて測定した。周波数１０ＧＨｚ、測定環境は２３℃、相対湿度５１±１％下における、共振器を利用した摂動理論に基づいて中空樹脂粒子の誘電正接（Ｄｆ）を算出した。

さらに、誘電正接Ｄｆの均一性の指標であるＦ値を算出した。Ｆ値は、測定点数５点で中空樹脂粒子の誘電正接Ｄｆを測定して、Ｄｆの最大値（Df_{max}）とＤｆの最小値（Df_{min}）とＤｆの平均値（Df_{av}）を算出し、

Ｆ値＝（Df_{max}－Df_{min}）／Df_{av}

の式によって算出した。

Ｆ値が小さいほうが誘電正接Ｄｆのばらつきが少ないことを意味し、均一な低誘電特性が発現できることを意味する。得られたＦ値に基づき、下記の基準で評価した。

Ｆ値が０．１５未満：◎

Ｆ値が０．１５以上～０．２５未満：○

Ｆ値が０．２５以上～０．３５未満：△

Ｆ値が０．３５以上：×

〔フィルムの誘電特性の評価〕

フィルムの誘電特性は、ＡＥＴ社製の誘電率測定装置（ＡＤＭＳ０１Ｎｃシリーズ）を用いて測定した。周波数１０ＧＨｚ、測定環境は２３℃、相対湿度５１±１％下における、共振器を利用した摂動理論に基づき、フィルムの誘電正接（Ｄｆ）を算出した。

誘電正接の測定結果は、粒子を含まないフィルムの測定値を１００％にした相対割合（％）として表した。この相対割合は、８５％未満が好ましく、８０％以下がより好ましく、７５％以下がさらに好ましく、７０％以下が特に好ましい。

さらに、誘電正接Ｄｆの均一性の指標であるＦ値を算出した。Ｆ値は、測定点数５点でフィルムの誘電正接Ｄｆを測定して、Ｄｆの最大値（Df_{max}）と

Ｄｆの最小値（Df_{min}）とＤｆの平均値（Df_{av}）を算出し、

Ｆ値＝（Df_{max}－Df_{min}）／Df_{av}

の式によって算出した。

Ｆ値が小さいほうが誘電正接Ｄｆのばらつきが少ないことを意味し、均一な低誘電特性が発現できることを意味する。得られたＦ値に基づき、下記の基準で評価した。

Ｆ値が０．１５未満：◎

Ｆ値が０．１５以上～０．２５未満：○

Ｆ値が０．２５以上～０．３５未満：△

Ｆ値が０．３５以上：×

[0163] ＜使用原料＞

使用した原料は下記の通りである。

[0164] 〔芳香族系単官能モノマー（ａ）〕

・スチレン

[0165] 〔芳香族系架橋性モノマー（ｂ）〕

・ジビニルベンゼン（ＤＶＢ）８１０（日鉄ケミカル＆マテリアル株式会社、８１重量％含有品、１９重量％はエチルビニルベンゼン（ＥＶＢ））

[0166] 〔親水性単官能モノマー（ｃ）〕

・一般式（１）に該当する化合物：ポリエチレングリコールプロピレングリコールモノメタクリレート（日油株式会社製、商品名「ブレンマー５０ＰＥＰ－３００」、一般式（１）において、R^1＝CH_3、R^2＝Ｈ、（R^3－Ｏ）$_m$＝［（C_2H_4O）$_{3.5}$（C_3H_6O）$_{2.5}$］、ランダム付加形態、ＳＰ値＝１０．５）

・一般式（１）に該当する化合物：メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（日油株式会社製、商品名「ブレンマーＰＭＥ－１００」、一般式（１）において、R^1＝CH_3、R^2＝CH_3、（R^3－Ｏ）$_m$＝［（C_2H_4O）$_2$］、ＳＰ値＝９．３）

・一般式（１）に該当する化合物：ポリエチレングリコールモノアクリレート（日油株式会社製、商品名「ブレンマーＡＥ－９０Ｕ」、一般式（１）

において、R^1＝Ｈ、R^2＝Ｈ、（R^3－Ｏ）$_m$＝［（C_2H_4O）$_2$］、ＳＰ値＝１２．８）

・一般式（２）に該当する化合物：２－メタクリロイルオキシエチルコハク酸（共栄社化学株式会社製、商品名「ライトエステルＨＯ－ＭＳ（Ｎ）」、一般式（２）において、R^4＝CH_3、R^5＝CH_2CH_2、R^6＝CH_2CH_2、Ｘ＝－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－、ｎ＝１、ＳＰ値＝１０．２）

[0167]〔ビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）〕

・ポリオキシエチレンスチレン化プロペニルフェニルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩（第一工業製薬株式会社製、商品名「アクアロンＡＲ－１０」）

・α－スルホ－ω－（１－アルコキシメチル－２－（２－プロペニルオキシ）エトキシ）－ポリ（オキシ－１，２－エタンジイル）アンモニウム（株式会社ＡＤＥＫＡ製、商品名「アデカリアソープＳＲ－１０」）

[0168]〔ビニル基を有さない非反応性界面活性剤〕

・ジ－２－エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム（日油株式会社製、商品名「ラピゾールＡ－８０」、純分８０重量％）

[0169]〔非架橋性ポリマー（Ｐ２）〕

・パラフィンワックス（Ｎｕｃｅｒａ　Ｓｏｌｕｔｉｏｎｓ社製、商品名「ＶＹＢＡＲ２６０」）

[0170]〔有機溶剤〕

・ヘプタン

[0171]〔重合開始剤〕

・ラウロイルパーオキサイド（日油株式会社製、商品名「パーロイルＬ」）

[0172]〔水性媒体〕

・イオン交換水

[0173]〔実施例１〕

表１に示す組成で油相および水相を調整した後、油相と水相を混合し、ホモミキサー（プライミクス株式会社製、商品名「Ｔ．Ｋ．ホモミキサーＭＡ

ＲＫＩＩ２．５型」）を用い、回転速度８０００ｒｐｍで１０分間処理して乳化液（混合液）を得た。続けて、高圧乳化機ＮＶＲ（吉田機械興行社製、型式「ＥＭ０５５－Ｐ２０－０６００－Ｅｘｐ」）を用いて、入口処理圧２０Ｍｐａおよび出口圧力１０Ｍｐａの条件で乳化処理させ、懸濁液を作製した。得られた懸濁液を６０℃で１０時間加熱した後、９０℃に昇温してから３時間加熱することで懸濁重合を行った。

懸濁重合によって得られたスラリーから、蒸留によって有機溶剤を除去した後、５００メッシュ（目開き２５μｍ）の金網で大径粒子を分級除去し、中空樹脂粒子を含むスラリーを得た。

中空樹脂粒子を含むスラリーを、噴霧乾燥機（坂本技研社製、機械名「スプレードライヤー」、型式「アトマイザーテイクアップ方式」、型番「ＴＲＳ－３ＷＫ」）を用いて、以下の装置条件下、噴霧乾燥することにより、中空樹脂粒子（１）を得た。中空樹脂粒子（１）が単中空構造の中空粒子であることがＴＥＭ測定によって確認できた。

＜装置条件＞

中空樹脂粒子を含むスラリー供給速度：２５ｍＬ／ｍｉｎ

アトマイザ回転数：１２０００ｒｐｍ

風量：２m^3／ｍｉｎ

入口温度（スプレードライヤーに備えられた、中空樹脂粒子を含むスラリーが噴霧されて導入される投入口の入口温度）：１８５℃

出口温度（スプレードライヤーに備えられた、中空樹脂粒子が排出される排出口の出口温度）：７０℃

結果を表１に示した。

[0174] 〔実施例２〕

表１に示すように、実施例１の水相中に亜硝酸ナトリウムを表１に示す組成で加えた以外は、実施例１と同様に行い、中空樹脂粒子（２）を得た。中空樹脂粒子（２）が単中空構造の中空粒子であることがＴＥＭ測定によって確認できた。

結果を表１に示した。

[0175]〔実施例３〕

表１に示すように、親水性単官能モノマー（ｃ）として、「ブレンマー５０ＰＥＰ－３００」に代えて、「ライトエステルＨＯ－ＭＳ（Ｎ）」を用いた以外は、実施例１と同様に行い、中空樹脂粒子（３）を得た。中空樹脂粒子（３）が単中空構造の中空粒子であることがＴＥＭ測定によって確認できた。

結果を表１に示した。

[0176]〔実施例４〕

表１に示すように、「アクアロンＡＲ－１０」の使用量を１．５重量部に変更した以外は、実施例１と同様に行い、中空樹脂粒子（４）を得た。中空樹脂粒子（４）が単中空構造の中空粒子であることがＴＥＭ測定によって確認できた。

結果を表１に示した。

[0177]〔実施例５〕

表１に示すように、「アクアロンＡＲ－１０」の使用量を５．０重量部に変更した以外は、実施例１と同様に行い、中空樹脂粒子（５）を得た。中空樹脂粒子（５）が単中空構造の中空粒子であることがＴＥＭ測定によって確認できた。

結果を表１に示した。

[0178]〔実施例６〕

表１に示すように、反応性界面活性剤（ｄ）として、「アクアロンＡＲ－１０」：３．０重量部に代えて、「アデカリアソープＳＲ－１０」：３．５重量部を用いた以外は、実施例１と同様に行い、中空樹脂粒子（６）を得た。中空樹脂粒子（６）が単中空構造の中空粒子であることがＴＥＭ測定によって確認できた。

結果を表１に示した。

[0179]〔実施例７〕

表１に示すように、親水性単官能モノマー（ｃ）として、「ブレンマー５０ＰＥＰ－３００」に代えて、「ブレンマーＰＭＥ－１００」を用いた以外は、実施例１と同様に行い、中空樹脂粒子（７）を得た。中空樹脂粒子（７）が単中空構造の中空粒子であることがＴＥＭ測定によって確認できた。

結果を表１に示した。

[0180] 〔実施例８〕

表１に示すように、親水性単官能モノマー（ｃ）として、「ブレンマー５０ＰＥＰ－３００」に代えて、「ブレンマーＡＥ－９０Ｕ」を用いた以外は、実施例１と同様に行い、中空樹脂粒子（８）を得た。中空樹脂粒子（８）が単中空構造の中空粒子であることがＴＥＭ測定によって確認できた。

結果を表１に示した。

[0181] 〔比較例１〕

表２に示すように、実施例１の水相中に亜硝酸ナトリウムを表２に示す組成で加えた以外は、実施例１と同様に行い、中空樹脂粒子（Ｃ１）を得た。中空樹脂粒子（Ｃ１）が単中空構造の中空粒子であることがＴＥＭ測定によって確認できた。

結果を表２に示した。

[0182] 〔比較例２〕

表２に示すように、実施例１の水相中に亜硝酸ナトリウムを表２に示す組成で加えた以外は、実施例１と同様に行い、中空樹脂粒子（Ｃ２）を得た。中空樹脂粒子（Ｃ２）が単中空構造の中空粒子であることがＴＥＭ測定によって確認できた。

結果を表２に示した。

[0183] 〔比較例３〕

表２に示すように、ビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）である「アクアロンＡＲ－１０」に代えて、ビニル基を有さない非反応性界面活性剤である「ラピゾールＡ－８０」を純分として同量（使用量として３．７５ｇ、純分８０重量％なので純分として３．０ｇ）

用いた以外は、実施例１と同様に行い、中空樹脂粒子（Ｃ３）を得た。中空樹脂粒子（Ｃ３）が単中空構造の中空粒子であることがＴＥＭ測定によって確認できた。

結果を表２に示した。

[0184] 〔比較例４〕

表２に示すように、ビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）である「アクアロンＡＲ－１０」の使用量を増やした以外は、実施例１と同様に行い、中空樹脂粒子（Ｃ４）を得た。中空樹脂粒子（Ｃ４）が単中空構造の中空粒子であることがＴＥＭ測定によって確認できた。

結果を表２に示した。

[0185] 〔比較例５〕

表２に示すように、親水性単官能モノマー（ｃ）である「ブレンマー５０ＰＥＰ－３００」の使用量を増やし、代わりに、芳香族系単官能モノマー（ａ）と芳香族系架橋性モノマー（ｂ）の量を減らした以外は、実施例１と同様に行い、中空樹脂粒子（Ｃ５）を得た。中空樹脂粒子（Ｃ５）が単中空構造の中空粒子であることがＴＥＭ測定によって確認できた。

結果を表２に示した。

[0186]

[表1]

				実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
油相	①	芳香族単官能モノマー（a）（重量部）	スチレン	306	306	306	306	306	306	306	306
			DVB810 EVB	94	94	94	94	94	94	94	94
	②	芳香族架橋性モノマー（b）（重量部）	DVB	400	400	400	400	400	400	400	400
	③	親水性単官能モノマー（c）（重量部）	ﾗｲﾄｴｽﾃﾙHO-MS(N)	0	0	50	0	0	0	0	0
			ﾌﾞﾚﾝﾏｰ50PEP-300	50	50	0	50	50	50	0	0
			ﾌﾞﾚﾝﾏｰPME-100	0	0	0	0	0	0	50	0
			ﾌﾞﾚﾝﾏｰAE-90U	0	0	0	0	0	0	0	50
	④	非架橋性ポリマー（P2）（重量部）	VYBAR260	150	150	150	150	150	150	150	150
	⑤	有機溶剤（重量部）	ﾍﾌﾟﾀﾝ	400	400	400	400	400	400	400	400
	⑥	重合開始剤（重量部）	ﾃﾄﾗﾒﾁﾙﾊﾟｰｵｷｻｲﾄﾞ	16	16	16	16	16	16	16	16
水相	⑦	水性媒体（重量部）	イオン交換水	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000
	⑧	反応性界面活性剤（d）（重量部）	ｱｸｱﾛﾝAR-10	3.0	3.0	3.0	1.5	5.0	0	3.0	3.0
			ｱﾃﾞｶﾘｱｿｰﾌﾟ SR-10	0	0	0	0	0	3.5	0	0
	⑨	非反応性界面活性剤（重量部）	ﾋﾞｽﾃｰﾙA-80	0	0	0	0	0	0	0	0
	⑩	金属成分（重量部）	亜硝酸ナトリウム	0	0.005	0	0	0	0	0	0
割合	モノマー成分(M)（①+②+③+⑧+⑨）中の含有割合（重量割合）		①芳香族単官能モノマー（a）	46.9%	46.9%	46.9%	47.0%	46.8%	46.9%	46.9%	46.9%
			②芳香族架橋性モノマー（b）	46.9%	46.9%	46.9%	47.0%	46.8%	46.9%	46.9%	46.9%
			③親水性単官能モノマー（c）	5.9%	5.9%	5.9%	5.9%	5.8%	5.9%	5.9%	5.9%
			⑧反応性界面活性剤（d）	0.35%	0.35%	0.35%	0.18%	0.58%	0.41%	0.35%	0.35%
			⑨非反応性界面活性剤	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
	モノマー成分(M)（①+②+③+⑧+⑨）100重量部に対する④非架橋性ポリマー（P2）の配合割合（重量部）			17.58%	17.58%	17.58%	17.62%	17.54%	17.57%	17.58%	17.58%
評価	平均粒子径			453nm	444nm	443nm	445nm	450nm	479nm	461nm	439nm
	中空構造			単中空	単中空	単中空	単中空	単中空	単中空	単中空	単中空
	金属残渣量			24ppm	29ppm	22ppm	19ppm	28ppm	21ppm	28ppm	29ppm
	誘電正接Df			0.0029	0.0039	0.0027	0.0024	0.0041	0.0030	0.0048	0.0049
	F値			◎	○	◎	◎	○	◎	○	○
				0.12	0.24	0.10	0.14	0.24	0.13	0.30	0.30

[0187]

[表2]

					比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
油相	①	芳香族単官能モノマー（a）（重量部）	スチレン		306	306	306	306	286
			DVB810	EVB	94	94	94	94	84
	②	芳香族架橋性モノマー（b）（重量部）		DVB	400	400	400	400	360
	③	親水性単官能モノマー（c）（重量部）	ライトエステルHO-MS(N)		0	0	0	0	0
			ブレンマー50PEP-300		50	50	50	50	120
			ブレンマーPME-100		0	0	0	0	0
			ブレンマーAE-90U		0	0	0	0	0
	④	非架橋性ポリマー（P2）（重量部）	VYBAR260		150	150	150	150	150
水相	⑤	有機溶剤（重量部）	ヘプタン		400	400	400	400	400
	⑥	重合開始剤（重量部）	ラウロイルパーオキサイド		16	16	16	16	16
	⑦	水性媒体（重量部）	イオン交換水		4000	4000	4000	4000	4000
	⑧	反応性界面活性剤（d）（重量部）	アクアロンAR-10		3.0	3.0	0	10.0	3.0
			アデカリアソープSR-10		0	0	0	0	0
	⑨	非反応性界面活性剤（重量部）	ラピゾールA-80		0	0	3.0	0	0
	⑩	金属成分（重量部）	亜硝酸ナトリウム		0.015	0.060	0	0	0
割合	モノマー成分(M)（①+②+③+⑧+⑨）中の含有割合（重量割合）		①芳香族単官能モノマー（a）		46.9%	46.9%	46.9%	46.5%	43.4%
			②芳香族架橋性モノマー（b）		46.9%	46.9%	46.9%	46.5%	42.2%
			③親水性単官能モノマー（c）		5.9%	5.9%	5.9%	5.8%	14.1%
			⑧反応性界面活性剤（d）		0.35%	0.35%	0.00%	1.16%	0.35%
			⑨非反応性界面活性剤		0.00%	0.00%	0.35%	0.00%	0.00%
	モノマー成分(M)（①+②+③+⑧+⑨）100重量部に対する④非架橋性ポリマー（P2）の配合割合（重量部）				17.58%	17.58%	17.58%	17.44%	17.58%
評価	平均粒子径				466nm	460nm	433nm	457nm	477nm
	中空構造				単中空	単中空	単中空	単中空	単中空
	金属残渣量				44ppm	88ppm	233ppm	61ppm	32ppm
	誘電正接Df				0.0055	0.0075	0.0089	0.0067	0.0072
	F値				△	×	×	×	×
					0.33	0.44	0.55	0.49	0.35

[0188] 〔実施例９〕

実施例１で得られた中空樹脂粒子（１）を添加したフィルムを以下のようにして作製し、得られたフィルムの誘電特性の評価を行った。

実施例１で得られた中空樹脂粒子（１）０．６ｇと、超高耐熱ポリイミドワニスＳＰＩＸＡＲＥＡ　ＨＲ００２（ソマール株式会社製）１０ｇを、遊星撹拌脱泡機（ＫＵＲＡＢＯ株式会社製、「マゼルスターＫＫ－２５０」）を用いて脱泡撹拌し、評価用混合物を作製した。評価用混合物を厚み５ｍｍのガラス板にウエット厚２５０μｍに設定したアプリケーターを用いて塗工した後、１２０℃にて１０分、１８０℃にて１８０分、２７０℃にて６０分加熱することで溶剤を除去した後、室温下まで冷却することで、粒子を含むフィルムを得た。

結果を表３に示した。

[0189]〔実施例１０〕

実施例１で得られた中空樹脂粒子（１）に代えて、実施例２で得られた中空樹脂粒子（２）を用い、実施例９と同様に行って、粒子を含むフィルムを得た。

結果を表３に示した。

[0190]〔比較例６〕

実施例１で得られた中空樹脂粒子（１）に代えて、比較例１で得られた中空樹脂粒子（Ｃ１）を用い、実施例９と同様に行って、粒子を含むフィルムを得た。

結果を表３に示した。

[0191]〔比較例７〕

実施例１で得られた中空樹脂粒子（１）に代えて、比較例２で得られた中空樹脂粒子（Ｃ２）を用い、実施例９と同様に行って、粒子を含むフィルムを得た。

結果を表３に示した。

[0192]

[表3]

	実施例９	実施例１０	比較例６	比較例７	
	実施例１で得られた中空樹脂粒子（１）を含むフィルム	実施例２で得られた中空樹脂粒子（２）を含むフィルム	比較例１で得られた中空樹脂粒子（Ｃ１）を含むフィルム	比較例２で得られた中空樹脂粒子（Ｃ２）を含むフィルム	粒子を含まないフィルム
誘電正接（相対割合%）	68	78	85	87	100
F値	◎	○	×	×	–
	0.13	0.22	0.35	0.41	

産業上の利用可能性

[0193] 本発明の実施形態による中空樹脂粒子、本発明の実施形態による製造方法により得られる中空樹脂粒子は、半導体部材用樹脂組成物、塗料組成物、断熱性樹脂組成物、光拡散性樹脂組成物、光拡散フィルムなどの各種用途に適用し得る。

請求の範囲

[請求項1] シェル部と該シェル部により囲われた中空部分を有する中空樹脂粒子であって、

金属残渣量が３０ｐｐｍ以下であり、

周波数１０ＧＨｚにおける誘電正接Ｄｆが０．００５０以下であり、

該誘電正接Ｄｆの均一性の指標であるＦ値が０．３０以下である、中空樹脂粒子。

[請求項2] 前記誘電正接Ｄｆが０．００３０以下である、請求項１に記載の中空樹脂粒子。

[請求項3] 前記Ｆ値が０．１５以下である、請求項１に記載の中空樹脂粒子。

[請求項4] 平均粒子径が０．１μｍ～１０．０μｍである、請求項１に記載の中空樹脂粒子。

[請求項5] 前記シェル部が、芳香族系単官能モノマー（ａ）および芳香族系架橋性モノマー（ｂ）を含むモノマー成分（Ｍ）の反応により得られる芳香族系ポリマー（Ｐ１）を含む、請求項１に記載の中空樹脂粒子。

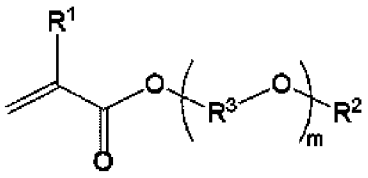
[請求項6] 前記シェル部中の前記芳香族系ポリマー（Ｐ１）の含有割合が６０重量％～１００重量％である、請求項５に記載の中空樹脂粒子。

[請求項7] 前記モノマー成分（Ｍ）中の前記芳香族系架橋性モノマー（ｂ）の含有割合が６０重量％以下である、請求項５に記載の中空樹脂粒子。

[請求項8] 前記モノマー成分（Ｍ）が親水性単官能モノマー（ｃ）を含む、請求項５に記載の中空樹脂粒子。

[請求項9] 前記親水性単官能モノマー（ｃ）が一般式（１）または一般式（２）で表される、請求項８に記載の中空樹脂粒子。

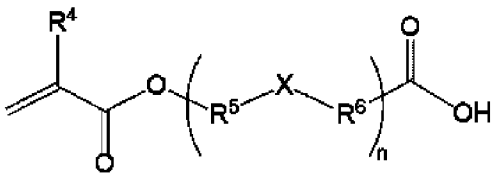
[化1]



(1)

一般式（１）において、R^1はＨまたはＣＨ$_3$を表し、R^2はＨ、アルキル基、またはフェニル基を表し、R^3は炭素数２～１８のアルカンジイル基を表し、ｍはR^3－Ｏで表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数であって１～１００の数を表し、ｍ個のR^3は互いに独立している。

[化2]



(2)

一般式（２）において、R^4はＨまたはＣＨ$_3$を表し、R^5は炭素数１～１０のアルカンジイル基または炭素数２～１０のアルケンジイル基を表し、R^6は単結合、炭素数１～１０のアルカンジイル基、炭素数２～１０のアルケンジイル基、またはフェニレン基を表し、Ｘは単結合、エステル結合、エーテル結合、またはカルボニル基を表し、ｎは１～５の数を表し、ｎ個のR^5、Ｘ、R^6は互いに独立している。

[請求項10] 前記モノマー成分（Ｍ）がビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）を含む、請求項５に記載の中空樹脂粒子。

[請求項11] 前記モノマー成分（Ｍ）中の前記ビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）の含有割合が０．１０重量％～１．０重量％である、請求項１０に記載の中空樹脂粒子。

[請求項12] 前記モノマー成分（Ｍ）中の前記ビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）の含有割合が０．１０重量％～０．５０重量％である、請求

項１１に記載の中空樹脂粒子。

[請求項13] 前記ビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）がポリオキシエチレンスチレン化プロペニルフェニルエーテル硫酸エステルアンモニウムである、請求項１０に記載の中空樹脂粒子。

[請求項14] 前記シェル部が、非架橋性ポリマー（Ｐ２）を含む、請求項１に記載の中空樹脂粒子。

[請求項15] 前記シェル部中の前記非架橋性ポリマー（Ｐ２）の含有割合が０重量％～４０重量％である、請求項１４に記載の中空樹脂粒子。

[請求項16] 半導体部材用樹脂組成物に用いる、請求項１から１５までのいずれかに記載の中空樹脂粒子。

[請求項17] 塗料組成物に用いる、請求項１から１５までのいずれかに記載の中空樹脂粒子。

[請求項18] 断熱性樹脂組成物に用いる、請求項１から１５までのいずれかに記載の中空樹脂粒子。

[請求項19] 光拡散性樹脂組成物に用いる、請求項１から１５までのいずれかに記載の中空樹脂粒子。

[請求項20] 光拡散フィルムに用いる、請求項１から１５までのいずれかに記載の中空樹脂粒子。

[請求項21] 請求項１から１５までのいずれかに記載の中空樹脂粒子を含む、半導体部材用樹脂組成物。

[請求項22] 請求項１から１５までのいずれかに記載の中空樹脂粒子を含む、塗料組成物。

[請求項23] 請求項１から１５までのいずれかに記載の中空樹脂粒子を含む、断熱性樹脂組成物。

[請求項24] 請求項１から１５までのいずれかに記載の中空樹脂粒子を含む、光拡散性樹脂組成物。

[請求項25] 請求項１から１５までのいずれかに記載の中空樹脂粒子を含む、光拡散フィルム。

[請求項26] シェル部と該シェル部により囲われた中空部分を有する中空樹脂粒子の製造方法であって、

油相と水相を混合し、撹拌して、懸濁液を調製し、該懸濁液に含まれるモノマー成分（Ｍ）の懸濁重合を行い、

該油相が、芳香族系単官能モノマー（ａ）と芳香族系架橋性モノマー（ｂ）を含み、

該水相が、ビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）を含み、

該モノマー成分（Ｍ）中の該芳香族系単官能モノマー（ａ）の含有割合が３０重量％以上であり、

該モノマー成分（Ｍ）中の該芳香族系架橋性モノマー（ｂ）の含有割合が６０重量％以下であり、

該モノマー成分（Ｍ）中の該ビニル基を有する反応性界面活性剤（ｄ）の含有割合が０．１０重量％～１．０重量％である、

中空樹脂粒子の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/029223

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 3/12(2006.01)i; ***C08F 212/00***(2006.01)i; ***C08F 255/00***(2006.01)i; ***C09D 7/65***(2018.01)i; ***C09D 201/00***(2006.01)i; ***H01L 23/29***(2006.01)i; ***H01L 23/31***(2006.01)i
FI: C08J3/12 Z; C08F212/00; C08F255/00; C09D7/65; C09D201/00; H01L23/30 R

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J3/00-3/28; C08J99/00; C08F212/00; C08F255/00; C09D7/65; C09D201/00; H01L23/29; H01L23/31

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2022-096298 A (SEKISUI PLASTICS CO., LTD.) 29 June 2022 (2022-06-29) claim 1, paragraph [0071], example 13	1-26
Y	WO 2021/039798 A1 (SEKISUI PLASTICS CO., LTD.) 04 March 2021 (2021-03-04) paragraphs [0017]-[0018], [0031]	1-26
A	WO 2023/074651 A1 (ZEON CORPORATION) 04 May 2023 (2023-05-04) claims, examples	1-26
A	JP 2000-313818 A (JSR CORP.) 14 November 2000 (2000-11-14) claims, paragraph [0009], examples	1-26

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
17 October 2024	**29 October 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/029223

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2022-096298 A	29 June 2022	WO 2022/130938 A1	
		TW 202235153 A	
		CN 116685611 A	
		KR 10-2023-0096101 A	
WO 2021/039798 A1	04 March 2021	US 2022/0306784 A1 paragraphs [0039]-[0041], [0072]-[0075]	
		EP 4023681 A1	
		KR 10-2022-0024724 A	
WO 2023/074651 A1	04 May 2023	CN 118119445 A	
		KR 10-2024-0088903 A	
		TW 202334261 A	
JP 2000-313818 A	14 November 2000	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/029223

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08J 3/12(2006.01)i; C08F 212/00(2006.01)i; C08F 255/00(2006.01)i; C09D 7/65(2018.01)i; C09D 201/00(2006.01)i; H01L 23/29(2006.01)i; H01L 23/31(2006.01)i
FI: C08J3/12 Z; C08F212/00; C08F255/00; C09D7/65; C09D201/00; H01L23/30 R

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08J3/00-3/28; C08J99/00; C08F212/00; C08F255/00; C09D7/65; C09D201/00; H01L23/29; H01L23/31

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2022-096298 A (積水化成品工業株式会社) 29.06.2022 (2022-06-29) 請求項1, [0071], 実施例13	1-26
Y	WO 2021/039798 A1 (積水化成品工業株式会社) 04.03.2021 (2021-03-04) [0017]-[0018], [0031]	1-26
A	WO 2023/074651 A1 (日本ゼオン株式会社) 04.05.2023 (2023-05-04) 請求の範囲, 実施例	1-26
A	JP 2000-313818 A (ジェイエスアール株式会社) 14.11.2000 (2000-11-14) 特許請求の範囲, [0009], 実施例	1-26

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
17.10.2024	29.10.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
深谷　陽子 4F 4516
電話番号 03-3581-1101 内線 3430

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/029223

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2022-096298 A	29.06.2022	WO 2022/130938 A1	
		TW 202235153 A	
		CN 116685611 A	
		KR 10-2023-0096101 A	
WO 2021/039798 A1	04.03.2021	US 2022/0306784 A1 [0039]-[0041], [0072]-[0075]	
		EP 4023681 A1	
		KR 10-2022-0024724 A	
WO 2023/074651 A1	04.05.2023	CN 118119445 A	
		KR 10-2024-0088903 A	
		TW 202334261 A	
JP 2000-313818 A	14.11.2000	（ファミリーなし）	