



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2023-0098160  
(43) 공개일자 2023년07월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08F 12/36 (2006.01) C08F 2/18 (2006.01)  
C08F 2/44 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C08F 12/36 (2013.01)  
C08F 2/18 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7012874
- (22) 출원일자(국제) 2021년10월26일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2023년04월14일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2021/039457
- (87) 국제공개번호 WO 2022/092076  
국제공개일자 2022년05월05일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2020-182283 2020년10월30일 일본(JP)

- (71) 출원인  
니폰 제온 가부시키가이샤  
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1췌메 6반 2고
- (72) 발명자  
야규 사코  
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1췌메 6반 2고 니폰 제온 가부시키가이샤 내
- (74) 대리인  
특허법인우인

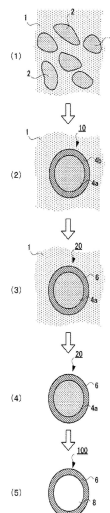
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **중공 입자의 제조 방법 및 중공 입자**

**(57) 요약**

소수성 용제의 잔류량을 저감할 수 있고, 전기 절연 특성 및 내용제성이 우수한 중공 입자를 얻을 수 있는 중공 입자의 제조 방법을 제공한다. 수지를 포함하는 셸 및 셸에 둘러싸인 중공부를 구비하고, 공극률이 50% 이상인 중공 입자의 제조 방법으로서, 중합성 단량체, 소수성 용제, 중합 개시제, 분산 안정제, 및 수계 매체를 포함하는 혼합액을 조제하는 공정과, 혼합액을 현탁시킴으로써 단량체 조성물의 액적이 수계 매체 중에 분산된 현탁액을 조제하는 공정과, 현탁액을 중합 반응에 제공함으로써, 셸에 둘러싸인 중공부를 갖고, 또한 중공부에 소수성 용제를 내포하는 전구체 입자를 포함하는 전구체 조성물을 조제하는 공정을 포함하고, 상기 중합성 단량체가 탄화수소 단량체이고, 중합성 단량체 100 질량% 중, 가교성 단량체의 함유량이 70 질량% 이상이고, 상기 소수성 용제가 탄소수 5 ~ 8의 탄화수소계 용제인 중공 입자의 제조 방법.

**대표도 - 도1**



(52) CPC특허분류  
*C08F 2/44* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

수지를 포함하는 셸 및 당해 셸에 둘러싸인 중공부를 구비하고, 공극률이 50% 이상인 중공 입자의 제조 방법으로서,

중합성 단량체, 소수성 용제, 중합 개시제, 분산 안정제, 및 수계 매체를 포함하는 혼합액을 조제하는 공정과, 상기 혼합액을 현탁시킴으로써, 상기 중합성 단량체, 상기 소수성 용제, 및 상기 중합 개시제를 함유하는 단량체 조성물의 액적이 상기 수계 매체 중에 분산된 현탁액을 조제하는 공정과,

상기 현탁액을 중합 반응에 제공함으로써, 수지를 포함하는 셸에 둘러싸인 중공부를 갖고, 또한 상기 중공부에 상기 소수성 용제를 내포하는 진구체 입자를 포함하는 진구체 조성물을 조제하는 공정을 포함하고,

상기 중합성 단량체가 탄화수소 단량체이고, 상기 중합성 단량체 100 질량% 중, 에틸렌성 불포화 이중 결합을 2개 이상 포함하는 가교성 단량체의 함유량이 70 질량% 이상이고,

상기 소수성 용제가, 탄소수 5 ~ 8의 탄화수소계 용제인, 중공 입자의 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 혼합액이, 로진산, 고급 지방산, 및 이들의 금속염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 중공 입자의 제조 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 분산 안정제가, 무기 분산 안정제인, 중공 입자의 제조 방법.

#### 청구항 4

제3항에 있어서,

상기 무기 분산 안정제가, 난수용성 금속염인, 중공 입자의 제조 방법.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중공 입자의 체적 평균 입경이 1 $\mu$ m 이상 10 $\mu$ m 이하인, 중공 입자의 제조 방법.

#### 청구항 6

수지를 포함하는 셸 및 당해 셸에 둘러싸인 중공부를 구비하고, 공극률이 50% 이상인 중공 입자로서,

상기 셸이 상기 수지로서, 탄화수소 중합체를 함유하고,

주파수 1 MHz에 있어서의 비유전율이 1.5 이하인, 중공 입자.

#### 청구항 7

제6항에 있어서,

주파수 1 MHz에 있어서의 유전 정접이 0.010 이하인, 중공 입자.

#### 청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서,

주파수 1 GHz에 있어서의 비유전율이 1.5 이하인, 중공 입자.

**청구항 9**

제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

주파수 1 GHz에 있어서의 유전 정접이 0.010 이하인, 중공 입자.

**청구항 10**

제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공극률이 60% 이상인, 중공 입자.

**청구항 11**

제6항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

체적 평균 입경이 1 $\mu$ m 이상 10 $\mu$ m 이하인, 중공 입자.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 개시는, 중공 입자의 제조 방법, 및 당해 제조 방법에 의해 얻어지는 중공 입자에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 중공 입자(중공 수지 입자)는, 입자의 내부에 공동이 있는 입자로, 내부가 실질적으로 수지로 채워진 중실 입자와 비교하여, 광을 잘 산란시켜, 광의 투과성을 낮게 할 수 있기 때문에, 불투명도, 백색도 등의 광학적 성질이 우수한 유기 안료나 은폐제로서 수계 도료, 종이 도피 조성물 등의 용도로 범용되고 있다. 근년에는 나아가, 자동차, 전기, 전자, 건축 등의 각종 분야에서 사용되는 수지나 도료 등의 경량화제, 단열화제 등으로서도 이용되고 있다.

[0003] 전자 재료 용도에서는, 예를 들어, 전자 회로 기판에 있어서, 크로스토크의 발생이나 전송 손실의 증대를 억제할 목적에서, 절연 수지층에 중공 입자를 함유시키는 경우가 있다. 전자 회로 기판에 있어서의 크로스토크 및 전송 손실은, 절연 수지층의 비유전율 및 유전 정접을 저하시킴으로써 억제할 수 있다. 중공 입자는, 입자 내부가 공동임으로써, 중공 입자의 첨가에 의해, 절연 수지층을 저유전율화 및 저유전정접화시키는 것이 시도되고 있다.

[0004] 예를 들어, 특허문헌 1에는, 저유전율의 유기 절연체에 사용되는 중공 가교 수지 입자로서, 가교성 단량체 1 ~ 100 중량%와 비가교성 단량체 0 ~ 99 중량%를 중합하여 얻어지는 입자로(여기서, 가교성 단량체와 비가교성 단량체의 합계는 100 중량%로 한다), 평균 입자경이 0.03 ~ 10 $\mu$ m이고, 또한 입자에 존재하는 평균 금속 이온 농도가 50 ppm 이하인, 중공 가교 수지 입자가 개시되어 있다. 특허문헌 1에는, 중합성 단량체 성분으로서, 가교성 단량체, 비가교성의 친수성 단량체, 및 비가교성의 공중합 가능한 그 밖의 중합성 단량체를 사용하는 것이 바람직하다고 기재되어 있다.

[0005] 또한, 특허문헌 2에는, 현탁 중합에 의해 중공 고분자 미립자를 제조하는 방법에 있어서, 중합성 성분으로서 적어도 1종의 가교성 모노머를 사용하고, 수난용성의 용매로서, 당해 적어도 1종의 가교성 모노머로부터 얻어지는 중합체 혹은 공중합체에 대하여 상용성이 낮은 성질을 갖고, 또한, 용매와 물 사이의 계면 장력( $Y^X$ )과, 가교성 모노머를 용매에 용해시켜 이루어지는 용액을 현탁 중합에 제공하여 얻어지는 폴리머 흡착 표면과 물 사이의 계면 장력( $Y^P$ )(mN/m)의 관계에 있어서,  $Y^X \geq Y^P$ 와 같은 조건이 성립하는 용매를 사용하는 방법이 개시되어 있다. 특허문헌 2에는, 가교성 모노머로서, 디비닐벤젠, 디비닐비페닐 등이 사용되고, 상기 조건을 만족하는 수난용성의 용매로서, 탄소수 12 ~ 18의 포화 탄화수소류가 사용된다는 취지가 기재되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2000-313818호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2004-190038호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0007] 그러나, 특허문헌 1에 기재된 중공 가교 수지 입자는, 비유전율 및 유전 정접이 충분히 낮은 것은 아니라, 전기 절연 특성이 우수하다고는 할 수 없다. 또한, 특허문헌 1에 기재된 중공 가교 수지 입자는, 극성 유기 용제가 침투해 버린다는 문제도 있다. 전자 재료 용도의 절연성 재료로서, 메틸에틸케톤 등의 극성 유기 용제를 사용하여 에폭시 수지 등에 중공 입자를 함유시키는 경우가 있다. 그 경우에 있어서, 극성 유기 용제가 중공 입자의 내부에 침투하면, 중공 입자에 의한 저유전율화 및 저유전정접화의 효과가 저감되는 경우가 있다.
- [0008] 특허문헌 2에 기재된 방법에서는, 중공 고분자 미립자에 내포된 수난용성의 용매가 잔류하기 쉽다는 문제가 있다. 중공 입자 내에 잔류하고 있는 수난용성 용제의 양이 많으면, 예를 들어, 중공 입자를 수지와 혼합하여 2축 혼련할 때에, 잔류 용제가 발화나 발연을 일으킬 우려가 있다. 또한, 특허문헌 2에 기재된 가교성 모노머와 수난용성 용매의 조합에서는, 입자 내부에 중공부가 형성되지 않는 경우가 있다.
- [0009] 본 개시의 과제는, 제조 프로세스에서 사용한 소수성 용제의 잔류량을 저감할 수 있고, 전기 절연 특성이 우수하고, 극성 유기 용제에 대한 내용제성이 우수한 중공 입자를 얻을 수 있는 중공 입자의 제조 방법, 및 당해 제조 방법에 의해 얻어지는 중공 입자를 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0010] 본 발명자는, 현탁 중합법에 의해 중공 입자를 제조하는 경우에 있어서, 전기 절연 특성이 우수하고, 극성 유기 용제에 대한 내용제성이 우수하고, 제조 프로세스에서 사용한 소수성 용제의 잔류량이 저감된 중공 입자를 얻기 위해서는, 중합성 단량체와 소수성 용제의 조합으로서 모두 탄화수소를 사용하고, 또한, 중합성 단량체 중의 가교성 단량체의 함유량을 특정량 이상으로 하고, 특정한 탄소수를 갖는 탄화수소계 용제를 사용하는 것이 유효한 것을 알아냈다.
- [0011] 본 개시는, 수지를 포함하는 셀 및 당해 셀에 둘러싸인 중공부를 구비하고, 공극률이 50% 이상인 중공 입자의 제조 방법으로서,
- [0012] 중합성 단량체, 소수성 용제, 중합 개시제, 분산 안정제, 및 수계 매체를 포함하는 혼합액을 조제하는 공정과,
- [0013] 상기 혼합액을 현탁식킴으로써, 상기 중합성 단량체, 상기 소수성 용제, 및 상기 중합 개시제를 함유하는 단량체 조성물의 액적이 상기 수계 매체 중에 분산된 현탁액을 조제하는 공정과,
- [0014] 상기 현탁액을 중합 반응에 제공함으로써, 수지를 포함하는 셀에 둘러싸인 중공부를 갖고, 또한 상기 중공부에 상기 소수성 용제를 내포하는 전구체 입자를 포함하는 전구체 조성물을 조제하는 공정을 포함하고,
- [0015] 상기 중합성 단량체가 탄화수소 단량체이고, 상기 중합성 단량체 100 질량% 중, 에틸렌성 불포화 이중 결합을 2개 이상 포함하는 가교성 단량체의 함유량이 70 질량% 이상이고,
- [0016] 상기 소수성 용제가, 탄소수 5 ~ 8의 탄화수소계 용제인, 중공 입자의 제조 방법을 제공한다.
- [0017] 본 개시의 중공 입자의 제조 방법에 있어서는, 상기 혼합액이, 로진산, 고급 지방산, 및 이들의 금속염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0018] 본 개시의 중공 입자의 제조 방법에 있어서는, 상기 분산 안정제가, 무기 분산 안정제인 것이 바람직하고, 상기 무기 분산 안정제가, 난수용성 금속염인 것이 보다 바람직하다.
- [0019] 본 개시의 중공 입자의 제조 방법에 있어서는, 상기 중공 입자의 체적 평균 입경이, 1 $\mu$ m 이상 10 $\mu$ m 이하인 것이 바람직하다.
- [0020] 본 개시는, 수지를 포함하는 셀 및 당해 셀에 둘러싸인 중공부를 구비하고, 공극률이 50% 이상인 중공

입자로서,

- [0021] 상기 셀이 상기 수지로서, 탄화수소 중합체를 함유하고,
- [0022] 주파수 1 MHz에 있어서의 비유전율이 1.5 이하인, 중공 입자를 제공한다.
- [0023] 본 개시의 중공 입자에 있어서는, 주파수 1 MHz에 있어서의 유전 정접이 0.010 이하인 것이 바람직하다.
- [0024] 또한, 본 개시의 중공 입자에 있어서는, 주파수 1 GHz에 있어서의 비유전율이 1.5 이하인 것이 바람직하고, 주파수 1 GHz에 있어서의 유전 정접이 0.010 이하인 것이 바람직하다.
- [0025] 본 개시의 중공 입자에 있어서는, 상기 공극률이 60% 이상인 것이 바람직하다.
- [0026] 본 개시의 중공 입자에 있어서는, 체적 평균 입경이 1 $\mu$ m 이상 10 $\mu$ m 이하인 것이 바람직하다.

**발명의 효과**

- [0027] 상기와 같은 본 개시의 제조 방법에 의하면, 전기 절연 특성이 우수하고, 극성 유기 용제에 대한 내용제성이 우수하고, 제조 프로세스에서 사용한 소수성 용제의 잔류량이 저감된 중공 입자를 얻을 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0028] 도 1은 본 개시의 제조 방법의 일례를 설명하는 도면이다.
- 도 2는 현탁 공정에 있어서의 현탁액의 일 실시형태를 나타내는 모식도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0029] 한편, 본 개시에 있어서, 수치 범위에 있어서의 「~」란, 그 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 것을 의미한다.
- [0030] 또한, 본 개시에 있어서, (메트)아크릴레이트란, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 각각을 나타내고, (메트)아크릴이란, 아크릴 및 메타크릴의 각각을 나타낸다.
- [0031] 본 개시의 제조 방법에 의해 얻어지는 중공 입자는, 수지를 함유하는 셀(외각)과, 당해 셀에 둘러싸인 중공부를 구비하는 입자이다.
- [0032] 본 개시에 있어서, 중공부는, 수지 재료에 의해 형성되는 중공 입자의 셀로부터 명확하게 구별되는 공동상의 공간이다. 중공 입자의 셀은 다공질 구조를 갖고 있어도 되는데, 그 경우에는, 중공부는, 다공질 구조 내에 균일하게 분산된 다수의 미소한 공간과는 명확하게 구별할 수 있는 크기를 갖고 있다. 본 개시의 제조 방법에 의하면, 중공 입자의 셀을 밀실(密實)한 것으로 할 수 있다.
- [0033] 중공 입자가 갖는 중공부는, 예를 들어, 입자 단면의 SEM 관찰 등에 의해, 또는 입자를 그대로 TEM 관찰 등을 함으로써 확인할 수 있다.
- [0034] 또한, 본 개시의 제조 방법에 의해 얻어지는 중공 입자는, 우수한 전기 절연 특성을 발휘하는 점에서, 중공 입자가 갖는 중공부는 공기 등의 기체로 채워져 있거나, 또는 진공에 가까운 감압 상태인 것이 바람직하다.
- [0035] 이하, 본 개시의 중공 입자의 제조 방법, 및 본 개시의 제조 방법에 의해 얻어지는 본 개시의 중공 입자에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0036] 1. 중공 입자의 제조 방법
- [0037] 본 개시의 중공 입자의 제조 방법은, 수지를 포함하는 셀 및 당해 셀에 둘러싸인 중공부를 구비하고, 공극률이 50% 이상인 중공 입자의 제조 방법으로서,
- [0038] 중합성 단량체, 소수성 용제, 중합 개시제, 분산 안정제, 및 수계 매체를 포함하는 혼합액을 조제하는 공정과,
- [0039] 상기 혼합액을 현탁시킴으로써, 상기 중합성 단량체, 상기 소수성 용제, 및 상기 중합 개시제를 함유하는 단량체 조성물의 액적이 상기 수계 매체 중에 분산된 현탁액을 조제하는 공정과,
- [0040] 상기 현탁액을 중합 반응에 제공함으로써, 수지를 포함하는 셀에 둘러싸인 중공부를 갖고, 또한 상기 중공부에 상기 소수성 용제를 내포하는 전구체 입자를 포함하는 전구체 조성물을 조제하는 공정을 포함하고,

- [0041] 상기 중합성 단량체가 탄화수소 단량체이고, 상기 중합성 단량체 100 질량% 중, 에틸렌성 불포화 이중 결합을 2개 이상 포함하는 가교성 단량체의 함유량이 70 질량% 이상이고,
- [0042] 상기 소수성 용제가, 탄소수 5 ~ 8의 탄화수소계 용제인 것을 특징으로 한다.
- [0043] 본 개시의 중공 입자의 제조 방법은, 중합성 단량체, 소수성 용제, 중합 개시제, 분산 안정제, 및 수계 매체를 포함하는 현탁액을 현탁시킴으로써, 중합성 단량체와 소수성 용제가 상분리되어, 중합성 단량체가 표면층에 편재하고, 소수성 용제가 중심부에 편재한 분포 구조를 갖는 액적이 수계 매체 중에 분산되어 이루어지는 현탁액을 조제하고, 이 현탁액을 중합 반응에 제공함으로써 액적의 표면을 경화시켜 소수성 용제로 채워진 중공부를 갖는 중공 입자를 형성한다는 기본 기술에 따른 것이다.
- [0044] 본 개시의 제조 방법에서는, 중합성 단량체로서 탄화수소 단량체를 사용하고, 소수성 용제로서 탄소수 5 ~ 8의 탄화수소계 용제를 사용함으로써, 셀로부터 명확하게 구별되는 중공부를 입자 내부에 형성할 수 있고, 입자 내에 있어서의 소수성 용제의 잔류량을 저감할 수 있고, 중공 입자의 비유전을 및 유전 정점을 현격하게 저하시키고, 또한, 중공 입자의 극성 유기 용제에 대한 내용제성을 향상시킬 수 있다. 한편, 본 개시에 있어서는, 극성 유기 용제에 대한 내용제성을, 간단히 내용제성이라고 칭하는 경우가 있다.
- [0045] 특허문헌 1에 기재된 중공 가교 수지 입자는, 전기 절연 특성 및 내용제성이 떨어진다. 특허문헌 1에 기재된 중공 가교 수지 입자는, 메틸메타크릴레이트 등에서 유래하는 헤테로 원자를 셀 중에 포함함으로써, 비유전을 및 유전 정점을 충분히 저하시킬 수 없고, 또한, 셀과 극성 유기 용제의 친화성이 양호하기 때문에, 극성 유기 용제가 셀을 침투하기 쉽다고 생각된다.
- [0046] 특허문헌 2에 기재된 방법으로 얻어지는 중공 고분자 미립자는, 제조 프로세스에서 사용하는 수난용성 용매의 잔류량이 많다. 특허문헌 2에 기재된 방법에서는, 상술한  $Y^X \geq Y^P$ 의 조건을 성립시키기 위하여, 수난용성의 용제로서 탄소수 12 ~ 18의 포화 탄화수소류를 사용하고 있다. 탄소수 12 ~ 18의 포화 탄화수소류는 끓는점이 높기 때문에, 입자 내에 잔류하기 쉽다. 또한, 특허문헌 2에 기재된 방법에서는, 입자 내에 중공부가 형성되기 어렵다. 특허문헌 2에 기재된 가교성 모노머와 수난용성 용매의 조합에서는, 상용성이 양호하기 때문에, 현탁액에 분산된 액적 내에서, 가교성 모노머와 수난용성 용매가 충분히 상분리되지 않아, 입자 내부에 중공부가 형성되기 어렵다고 생각된다.
- [0047] 이에 대하여, 본 개시의 제조 방법에서는, 소수성 용제로서 탄소수 5 ~ 8의 탄화수소계 용제를 사용함으로써, 중합 온도에서 소수성 용제가 휘발되기 어렵기 때문에 중합 반응을 충분히 진행시킬 수 있고, 또한, 용제 제거 공정에 의해 중공부에 내포되어 있는 소수성 용제가 제거되기 쉽기 때문에, 소수성 용제의 잔류량을 저감할 수 있다.
- [0048] 또한, 본 개시의 제조 방법에 의해 얻어지는 중공 입자는, 셀을 구성하는 중합체가 탄화수소 중합체이고, 헤테로 원자를 포함하지 않기 때문에, 비유전을 및 유전 정점이 낮아, 전기 절연 특성이 우수하다. 한편, 본 개시에 있어서는, 비유전을 및 유전 정점이 낮을수록, 전기 절연 특성이 우수한 것으로 한다.
- [0049] 또한, 본 개시의 제조 방법에서는, 에틸렌성 불포화 이중 결합을 2개 이상 포함하는 가교성의 탄화수소 단량체를, 중합성 단량체 100 질량% 중에 70 질량% 이상 포함함으로써, 입자 내에 중공부가 형성되기 쉽다. 상기 비율로 가교성의 탄화수소 단량체를 포함하는 중합성 단량체를 중합하면, 가교 밀도가 높은 중합체가 생성된다. 가교 밀도가 높은 중합체는, 가교 밀도가 낮은 중합체와 비교하여, 소수성 용제와 상분리되기 쉽다고 추정된다. 본 개시의 제조 방법에서는, 현탁액을 중합 반응에 제공하였을 때, 액적 내에서 생성된 셀을 구성하는 성분과, 탄소수 5 ~ 8의 탄화수소계 용제인 소수성 용제가 알맞은 상용성을 갖게 되기 때문에, 셀을 구성하는 성분과 소수성 용제가 상분리되어, 입자 내에 중공부가 형성되고, 중공부와 명확하게 구별되는 셀이 형성된다고 추정된다. 액적 내에 있어서, 셀을 구성하는 성분과 소수성 용제의 상용성이 지나치게 높으면, 다공질 입자가 생성되어 버리고, 한편으로, 이들의 상용성이 지나치게 낮으면, 중공 입자의 내부에 미세한 수지 입자가 생성되어 버린다. 또한, 중공 입자에 있어서는, 입자 내부의 기체로 채워진 공간이 클수록, 비유전을 및 유전 정점은 저하되는 경향이 있다. 입자 내부가 다공질이거나, 입자 내부에 미세한 수지 입자가 존재하고 있으면, 동일한 공극률을 갖고 있어도, 기체로 채워진 공간은 분산된 상태에서 존재하여, 1개의 공간의 크기가 작아진다. 그 때문에, 다공질 입자나, 입자 내부에 미세한 수지 입자가 많이 존재하는 중공 입자는, 비유전을 및 유전 정점이 증대되는 경향이 있다. 이에 대하여, 본 개시의 제조 방법에서는, 공극률이 50% 이상인 비율로, 입자 내에 셀과 명확하게 구별되는 공동상의 중공부가 형성되고, 입자 내부에 미세한 수지 입자가 생성되는 것도 억제되기 때문에, 비유전을 및 유전 정점의 증대가 억제되어, 전기 절연 특성이 더욱 향상된 중공 입자를 얻을 수 있다.

- [0050] 또한, 입자 내부가 다공질이면, 구조상, 용제가 셀을 침투하기 쉽기 때문에, 내용제성이 악화되는 경향이 있다. 이에 대하여, 본 개시의 제조 방법에서는, 셀과 명확하게 구별되는 공동상의 중공부가 형성되어, 셀은 밀실해지기 쉽다. 셀이 밀실하면, 구조상, 용제가 셀을 침투하기 어렵다. 또한, 본 개시의 제조 방법에서는, 중합성 단량체가 가교성 단량체를 70 질량% 이상 포함하기 때문에, 셀 중에 공유 결합 네트워크가 조밀하게 둘러쳐져, 셀의 가교 밀도가 높은 점에서도, 용제가 셀을 침투하기 어렵다. 또한, 본 개시의 제조 방법에 의해 얻어지는 중공 입자는, 셀을 구성하는 중합체가 탄화수소 중합체임으로써, 셀과 극성 유기 용제의 친화성이 낮기 때문에, 친화성의 관점에서 극성 용제가 침투하기 어렵다. 그 때문에, 본 개시의 제조 방법에 의해 얻어지는 중공 입자는, 극성 유기 용제에 대한 내용제성이 우수하다.
- [0051] 본 개시의 중공 입자의 제조 방법은, 혼합액을 조제하는 공정과, 현탁액을 조제하는 공정과, 현탁액을 중합 반응에 제공하는 공정을 포함하고, 이들 이외의 공정을 더 포함해도 된다. 또한, 기술적으로 가능한 한, 상기 각 공정, 및 그 밖의 부가적인 공정의 2개 또는 그 이상을, 하나의 공정으로서 동시에 행하여도 되고, 순서를 바꾸어 행하여도 된다. 예를 들어, 혼합액을 조제하는 재료를 투입하면서 동시에 현탁을 행한다는 것처럼, 혼합액의 조제와 현탁을 하나의 행정 중에서 동시에 행하여도 된다.
- [0052] 본 개시의 중공 입자의 제조 방법의 바람직한 일례로서, 이하의 공정을 포함하는 제조 방법을 들 수 있다.
- [0053] (1) 혼합액 조제 공정
- [0054] 중합성 단량체, 소수성 용제, 중합 개시제, 분산 안정제, 및 수계 매체를 포함하는 혼합액을 조제하는 공정
- [0055] (2) 현탁 공정
- [0056] 상기 혼합액을 현탁시킴으로써, 중합성 단량체, 소수성 용제, 및 중합 개시제를 함유하는 단량체 조성물의 액적이 수계 매체 중에 분산된 현탁액을 조제하는 공정
- [0057] (3) 중합 공정
- [0058] 상기 현탁액을 중합 반응에 제공함으로써, 수지를 포함하는 셀에 둘러싸인 중공부를 갖고, 또한 상기 중공부에 소수성 용제를 내포하는 전구체 입자를 포함하는 전구체 조성물을 조제하는 공정
- [0059] (4) 고액 분리 공정
- [0060] 상기 전구체 조성물을 고액 분리함으로써, 중공부에 소수성 용제를 내포하는 전구체 입자를 얻는 공정, 및
- [0061] (5) 용제 제거 공정
- [0062] 상기 고액 분리 공정에 의해 얻어진 전구체 입자에 내포되는 소수성 용제를 제거하여, 중공 입자를 얻는 공정
- [0063] 한편, 본 개시에 있어서는, 중공부가 소수성 용제로 채워진 중공 입자를, 중공부가 기체로 채워진 중공 입자의 중간체라고 생각하여, 「전구체 입자」라고 칭하는 경우가 있다. 본 개시에 있어서 「전구체 조성물」이란, 전구체 입자를 포함하는 조성물을 의미한다.
- [0064] 도 1은, 본 개시의 제조 방법의 일례를 나타내는 모식도이다. 도 1 중의 (1) ~ (5)는, 상기 각 공정(1) ~ (5)에 대응한다. 각 도면 사이의 흰 화살표는, 각 공정의 순서를 지시하는 것이다. 한편, 도 1은 설명을 위한 모식도에 불과하며, 본 개시의 제조 방법은 도면에 나타내는 것에 한정되지 않는다. 또한, 본 개시의 제조 방법에 사용되는 재료의 구조, 치수, 및 형상은, 이들 도면에 있어서의 각종 재료의 구조, 치수, 및 형상에 한정되지 않는다.
- [0065] 도 1의 (1)은, 혼합액 조제 공정에 있어서의 혼합액의 일 실시형태를 나타내는 단면 모식도이다. 이 도면에 나타내는 바와 같이, 혼합액은, 수계 매체(1), 및 당해 수계 매체(1) 중에 분산되는 저극성 재료(2)를 포함한다. 여기서, 저극성 재료(2)란, 극성이 낮아 수계 매체(1)와 서로 섞이기 어려운 재료를 의미한다. 본 개시에 있어서 저극성 재료(2)는, 중합성 단량체, 소수성 용제, 및 중합 개시제를 포함한다.
- [0066] 도 1의 (2)는, 현탁 공정에 있어서의 현탁액의 일 실시형태를 나타내는 단면 모식도이다. 현탁액은, 수계 매체(1), 및 당해 수계 매체(1) 중에 분산되는 단량체 조성물의 액적(10)을 포함한다. 단량체 조성물의 액적(10)은, 중합성 단량체, 소수성 용제, 및 중합 개시제를 포함하고 있으나, 액적 내의 분포는 불균일하다. 단량체 조성물의 액적(10)은, 소수성 용제(4a)와, 중합성 단량체를 포함하는 소수성 용제 이외의 재료(4b)가 상 분리되어, 소수성 용제(4a)가 중심부에 편재하고, 소수성 용제 이외의 재료(4b)가 표면층에 편재하고, 분산 안정제(도시 생략)가 표면에 부착된 구조를 갖고 있다.

- [0067] 도 1의 (3)은, 중합 공정에 의해 얻어지는, 중공부에 소수성 용제를 내포하는 전구체 입자를 포함하는 전구체 조성물의 일 실시형태를 나타내는 단면 모식도이다. 당해 전구체 조성물은, 수계 매체(1), 및 당해 수계 매체(1) 중에 분산되는, 중공부에 소수성 용제(4a)를 내포하는 전구체 입자(20)를 포함한다. 당해 전구체 입자(20)의 외표면을 형성하는 셸(6)은, 상기 단량체 조성물의 액적(10) 중의 중합성 단량체의 중합에 의해 형성된 것으로, 당해 중합성 단량체의 중합체를 수지로서 포함한다.
- [0068] 도 1의 (4)는, 고액 분리 공정 후의 전구체 입자의 일 실시형태를 나타내는 단면 모식도이다. 이 도 1의 (4)는, 상기 도 1의 (3)의 상태로부터 수계 매체(1)를 제거한 상태를 나타낸다.
- [0069] 도 1의 (5)는, 용제 제거 공정 후의 중공 입자의 일 실시형태를 나타내는 단면 모식도이다. 이 도 1의 (5)는, 상기 도 1의 (4)의 상태로부터 소수성 용제(4a)를 제거한 상태를 나타낸다. 전구체 입자로부터 소수성 용제를 제거함으로써, 기체로 채워진 중공부(8)를 셸(6)의 내부에 갖는 중공 입자(100)가 얻어진다.
- [0070] 이하, 상기 5개의 공정 및 그 밖의 공정에 대하여, 순서대로 설명한다.
- [0071] (1) 혼합액 조제 공정
- [0072] 본 공정은, 중합성 단량체, 소수성 용제, 중합 개시제, 분산 안정제, 및 수계 매체를 포함하는 혼합액을 조제하는 공정이다. 혼합액은, 본 개시의 효과를 손상시키지 않는 범위에 있어서, 그 밖의 재료를 더 함유하고 있어도 된다.
- [0073] 혼합액의 재료에 대하여, (A) 중합성 단량체, (B) 소수성 용제, (C) 중합 개시제, (D) 분산 안정제, (E) 수계 매체, (F) 그 밖의 재료의 순서로 설명한다.
- [0074] (A) 중합성 단량체
- [0075] 본 개시의 제조 방법에 있어서, 중합성 단량체로는, 탄소와 수소로 이루어지고, 부가 중합이 가능한 에틸렌성 불포화 이중 결합을 1개 이상 포함하는 탄화수소 단량체가 사용된다.
- [0076] 중합성 단량체로는, 에틸렌성 불포화 이중 결합을 1개만 포함하는 비가교성 단량체와, 에틸렌성 불포화 이중 결합을 2개 이상 포함하는 가교성 단량체가 있다. 가교성 단량체는, 중합 반응에 의해 수지 중에 가교 결합을 형성할 수 있다.
- [0077] 본 개시의 제조 방법에 사용되는 중합성 단량체는, 적어도 가교성 단량체를 포함하고, 본 개시의 효과를 손상시키지 않는 범위에 있어서, 비가교성 단량체를 더 포함하고 있어도 된다.
- [0078] [가교성 단량체]
- [0079] 가교성 단량체는 에틸렌성 불포화 이중 결합을 복수 갖기 때문에, 단량체끼리를 연결할 수 있어, 셸의 가교 밀도를 높일 수 있다.
- [0080] 본 개시의 제조 방법에 사용되는 가교성 단량체는, 에틸렌성 불포화 이중 결합을 2개 이상 갖는 탄화수소 단량체이며, 예를 들어, 디비닐벤젠, 디비닐비페닐, 디비닐나프탈렌 등을 들 수 있다. 이들 가교성 단량체는, 각각 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0081] 가교성 단량체로는, 그 중에서도, 중합 반응이 안정되기 쉽고, 또한, 강도 및 내열성이 우수한 중공 입자가 얻어지는 점에서, 디비닐벤젠이 바람직하게 사용된다.
- [0082] 또한, 가교성 단량체의 분자량은, 210 이하인 것이 바람직하고, 200 이하인 것이 보다 바람직하며, 150 이하인 것이 더욱 바람직하다. 가교성 단량체의 분자량이 상기 상한값 이하이면, 가교 밀도가 높은 중합체가 생성되어, 단량체 조성물의 액적 중에서, 셸을 구성하는 성분과 소수성 용제의 상분리가 촉진되기 때문에, 입자 내에 중공부가 형성되기 쉽다. 가교성 단량체의 분자량의 하한은, 특별히 한정되지는 않지만, 중합시의 가교성 단량체의 휘발을 억제하는 점에서, 100 이상인 것이 바람직하고, 120 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0083] 본 개시의 제조 방법에 있어서, 상기 중합성 단량체 100 질량% 중, 가교성 단량체의 함유량은 70 질량% 이상이다. 가교성 단량체의 함유량이 70 질량% 이상임으로써, 단량체 조성물의 액적 중에서, 셸을 구성하는 성분과 소수성 용제가 충분히 상분리되기 때문에, 중공부가 형성된다. 또한, 가교성 단량체의 함유량이 70 질량% 이상이면, 중공 입자의 셸 중에서 차지하는 가교성 단량체 단위의 함유 비율이 충분히 많아져, 셸 중에 공유 결합 네트워크가 조밀하게 둘러쳐지는 결과, 셸의 가교 밀도가 높아지기 때문에, 내용제성이 향상되고, 또한, 강도가 우수하여, 찌부러지기 어렵고, 외부로부터 부여되는 열 등에 대해서도 변형되기 어려운 셸을 형성할 수 있다.

가교성 단량체의 함유량은, 바람직하게는 80 질량% 이상, 보다 바람직하게는 90 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 95 질량% 이상이다.

- [0084] 상기 가교성 단량체로서 시판품을 사용한 경우에, 당해 시판품에 있어서의 가교성 단량체의 순도가 100% 미만으로, 불순물로서 가교성 단량체 이외의 물질을 포함하는 경우에는, 상술한 가교성 단량체의 함유량이란, 당해 시판품의 함유량이 아니라, 불순물을 제외한 가교성 단량체만의 함유량으로 한다.
- [0085] 상기 가교성 단량체의 시판품에는, 불순물로서, 예를 들어, 상기 가교성 단량체가 갖는 일부의 에틸렌성 불포화 이중 결합이 단결합이 되어, 에틸렌성 불포화 이중 결합을 1개만 갖는 것이 된 비가교성 단량체, 또는 상기 가교성 단량체의 원료로서 사용된 비가교성 단량체 등이 포함되어 있는 경우가 있다. 구체적으로는, 디비닐벤젠의 시판품에는, 불순물로서, 비가교성 단량체인 에틸비닐벤젠이 포함되어 있는 경우가 있다.
- [0086] [비가교성 단량체]
- [0087] 본 개시의 제조 방법에 있어서, 중합성 단량체가 포함하고 있어도 되는 비가교성 단량체는, 에틸렌성 불포화 이중 결합을 1개만 포함하는 탄화수소 단량체이며, 예를 들어, 스티렌, 비닐톨루엔,  $\alpha$ -메틸스티렌, p-메틸스티렌, 에틸비닐벤젠, 에틸비닐비페닐, 에틸비닐나프탈렌 등의 방향족 비닐 단량체; 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 등의 모노올레핀 단량체; 부타디엔, 이소프렌 등의 디엔계 단량체; 등을 들 수 있다. 이들 비가교성 단량체는 각각 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0088] 중합성 단량체에 포함되는 비가교성 단량체는, 가교성 단량체의 시판품에 포함되어 있는 불순물이어도 된다.
- [0089] 본 개시의 제조 방법에 있어서, 상기 중합성 단량체 100 질량% 중, 비가교성 단량체의 함유량은 30 질량% 이하이고, 바람직하게는 20 질량% 이하, 보다 바람직하게는 10 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 질량% 이하이다.
- [0090] 혼합액 중의 중합성 단량체의 함유량은, 특별히 한정은 되지 않지만, 중공 입자의 공극률, 입경, 및 기계적 강도의 밸런스의 관점에서, 수계 매체를 제외한 혼합액 중 성분의 총 질량 100 질량%에 대하여, 바람직하게는 15 ~ 50 질량%, 보다 바람직하게는 20 ~ 40 질량%, 더욱 바람직하게는 20 ~ 30 질량%이다.
- [0091] 또한, 중공 입자의 기계적 강도를 향상시키는 관점에서, 혼합액 중에서 유상이 되는 재료 중 소수성 용제를 제외한 고형분의 총 질량 100 질량%에 대한 중합성 단량체의 함유량은, 바람직하게는 90 질량% 이상, 보다 바람직하게는 95 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 99 질량% 이상이다.
- [0092] 한편, 본 개시에 있어서 고형분이란, 용제를 제외한 모든 성분으로, 액상의 중합성 단량체 등은 고형분에 포함되는 것으로 한다.
- [0093] (B) 소수성 용제
- [0094] 본 개시의 제조 방법에서 사용되는 소수성 용제는, 비중합성이고 또한 난수용성의 유기 용제이다.
- [0095] 소수성 용제는, 입자 내부에 중공부를 형성하는 스페이서 재료로서 작용한다. 후술하는 현탁 공정에 있어서, 소수성 용제를 포함하는 단량체 조성물의 액적이 수계 매체 중에 분산된 현탁액이 얻어진다. 현탁 공정에 있어서는, 단량체 조성물의 액적 내에서 상분리가 발생하는 결과, 극성이 낮은 소수성 용제가 단량체 조성물의 액적의 내부에 모이기 쉬워진다. 최종적으로, 단량체 조성물의 액적에 있어서는, 그 내부에 소수성 용제가, 그 주변에 소수성 용제 이외의 다른 재료가 각자의 극성에 따라 분포한다.
- [0096] 그리고, 후술하는 중합 공정에 있어서, 소수성 용제를 내포한 중공 입자를 포함하는 수분산액이 얻어진다. 즉, 소수성 용제가 입자 내부에 모임으로써, 얻어지는 전구체 입자의 내부에는, 소수성 용제로 채워진 중공부가 형성되게 된다.
- [0097] 본 개시의 제조 방법에서는, 소수성 용제로서, 탄소와 수소로 이루어지는 탄소수 5 ~ 8의 탄화수소계 용제를 사용한다. 탄소수 5 ~ 8의 탄화수소계 용제로는, 탄소수 5 ~ 8의 사슬형 지방족 탄화수소계 용제, 고리형 지방족 탄화수소계 용제, 및 방향족 탄화수소계 용제로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0098] 탄소수 5 ~ 8의 사슬형 지방족 탄화수소계 용제로는, 예를 들어, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 2-메틸부탄, 및 2-메틸펜탄 등을 들 수 있다.
- [0099] 탄소수 5 ~ 8의 고리형 지방족 탄화수소계 용제로는, 예를 들어, 시클로헥산 및 시클로헵탄 등을 들 수 있다.

- [0100] 탄소수 5 ~ 8의 방향족 탄화수소계 용제로는, 예를 들어, 벤젠, 톨루엔, 및 크실렌 등을 들 수 있다.
- [0101] 이들 소수성 용제는, 각각 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0102] 본 개시의 제조 방법에 사용하는 소수성 용제로는, 그 중에서도, 중공부가 형성되기 쉽고, 전기 절연 특성 및 내용제성이 우수한 중공 입자가 얻어지기 쉬운 점, 및 소수성 용제의 잔류량이 저감되기 쉬운 점에서, 탄소수 5 ~ 8의 사슬형 지방족 탄화수소계 용제 및 고리형 지방족 탄화수소계 용제로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 사용하는 것이 바람직하고, 탄소수 5 ~ 8의 사슬형 지방족 탄화수소계 용제가 보다 바람직하며, 더욱 바람직하게는, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄 등의 탄소수 5 ~ 8의 사슬형 포화 탄화수소계 용제이고, 보다 더 바람직하게는 펜탄, 헥산, 헵탄, 및 옥탄으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이다.
- [0103] 한편, 본 개시에 있어서, 소수성 용제가 탄소수 5 ~ 8의 탄화수소계 용제라는 것은, 탄소수 5 ~ 8의 탄화수소계 용제 이외의 소수성 용제가, 가스 크로마토그래피 분석(GC)에 의해 검출되지 않는 것을 의미한다.
- [0104] 또한, 특별히 한정되지 않지만, 소수성 용제의 끓는점은, 후술하는 용제 제거 공정에서 제거되기 쉬운 점에서, 바람직하게는 130℃ 이하, 보다 바람직하게는 100℃ 이하이고, 한편으로, 전구체 입자에 내포되기 쉬운 점에서, 바람직하게는 50℃ 이상, 보다 바람직하게는 60℃ 이상이다.
- [0105] 한편, 소수성 용제가, 복수 종류의 소수성 용제를 함유하는 혼합 용제이고, 끓는점을 복수 갖는 경우에는, 당해 혼합 용제에 포함되는 용제 중 가장 끓는점이 높은 용제의 끓는점이 상기 상한값 이하인 것이 바람직하고, 당해 혼합 용제에 포함되는 용제 중 가장 끓는점이 낮은 용제의 끓는점이 상기 하한값 이상인 것이 바람직하다.
- [0106] 또한, 본 개시의 제조 방법에서 사용되는 소수성 용제는, 20℃에서의 비유전율이 2.0 이하인 것이 바람직하다. 비유전율은, 화합물의 극성의 높이를 나타내는 지표의 하나이다. 소수성 용제의 비유전율이 2.0 이하로 충분히 작은 경우에는, 중합성 단량체 액적 중에서 상분리가 신속하게 진행되어, 중공이 형성되기 쉽다고 생각된다.
- [0107] 20℃에서의 비유전율이 2.0 이하인 소수성 용제의 예는, 이하와 같다. 괄호 안은 비유전율의 값이다.
- [0108] 펜탄(1.8), 헥산(1.9), 헵탄(1.9), 옥탄(1.9).
- [0109] 20℃에서의 비유전율에 관해서는, 공지의 문헌(예를 들어, 일본 화학회편 「화학 편람 기초편」, 개정 4판, 마루젠 주식회사, 1993년 9월 30일 발행, II-498 ~ II-503페이지)에 기재된 값, 및 그 밖의 기술 정보를 참조할 수 있다. 20℃에서의 비유전율의 측정 방법으로는, 예를 들어, JIS C 2101:1999의 23에 준거하고, 또한 측정 온도를 20℃로 하여 실시되는 비유전율 시험 등을 들 수 있다.
- [0110] 혼합액 중의 소수성 용제의 양을 바꿈으로써, 중공 입자의 공극률을 조절할 수 있다. 후술하는 현탁 공정에 있어서, 가교성 단량체 등을 포함하는 유적이 소수성 용제를 내포한 상태에서 중합 반응이 진행되기 때문에, 소수성 용제의 함유량이 많을수록, 얻어지는 중공 입자의 공극률이 높아지는 경향이 있다.
- [0111] 본 개시에 있어서, 혼합액 중의 소수성 용제의 함유량은, 중합성 단량체 100 질량부에 대하여, 50 질량부 이상 500 질량부 이하인 것이, 중공 입자의 입자경을 제어하기 쉽고, 중공 입자의 강도를 유지하면서 공극률을 높이기 쉽고, 입자 내의 잔류 소수성 용제량을 저감하기 쉬운 점에서 바람직하다. 혼합액 중의 소수성 용제의 함유량은, 중합성 단량체 100 질량부에 대하여, 보다 호적하게는 60 질량부 이상 400 질량부 이하이고, 더욱 호적하게는 70 질량부 이상 300 질량부 이하이다.
- [0112] (C) 중합 개시제
- [0113] 본 개시의 제조 방법에 있어서는, 혼합액이, 중합 개시제로서 유용성 중합 개시제를 함유하는 것이 바람직하다. 혼합액을 현탁 후에 단량체 조성물의 액적을 중합하는 방법으로서, 수용성 중합 개시제를 사용하는 유화 중합법과, 유용성 중합 개시제를 사용하는 현탁 중합법이 있고, 유용성 중합 개시제를 사용함으로써 현탁 중합을 행할 수 있다.
- [0114] 유용성 중합 개시제는, 물에 대한 용해도가 0.2 질량% 이하인 친유성의 것이면 특별히 제한되지 않는다. 유용성 중합 개시제로는, 예를 들어, 벤조일퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드, t-부틸퍼옥사이드-2-에틸헥사노에이트, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴) 등을 들 수 있다.
- [0115] 혼합액 중의 중합성 단량체 100 질량부에 대하여, 유용성 중합 개시제의 함유량은, 호적하게는 0.1 ~ 10 질량부, 보다 호적하게는 0.5 ~ 7 질량부, 더욱 호적하게는 1 ~ 5 질량부이다. 유용성 중합 개시제의 함유량이

상기 범위 내임으로써, 중합 반응을 충분히 진행시키고, 또한 중합 반응 종료 후에 유용성 중합 개시제가 잔존할 우려가 작아, 예기치 않은 부반응이 진행될 우려도 작다.

- [0116] (D) 분산 안정제
- [0117] 분산 안정제는, 현탁 공정에 있어서, 단량체 조성물의 액적을 수계 매체 중에 분산시키는 제이다. 본 개시에 있어서는, 현탁액 중에서 액적의 입자경을 컨트롤하기 쉬워, 얻어지는 중공 입자의 입경 분포를 좁게 할 수 있는 점, 및 셀이 지나치게 얇아지는 것을 억제하여, 중공 입자의 강도의 저하를 억제하는 점에서, 분산 안정제로서, 무기 분산 안정제를 사용하는 것이 바람직하다. 무기 분산 안정제에 의한 이러한 효과는, 특히, 무기 분산 안정제를 후술하는 입경 제어제와 조합하여 사용하는 경우에 발휘되기 쉽다.
- [0118] 무기 분산 안정제로는, 예를 들어, 황산바륨, 및 황산칼슘 등의 황산염; 탄산바륨, 탄산칼슘, 및 탄산마그네슘 등의 탄산염; 인산칼슘 등의 인산염; 산화알루미늄, 및 산화티탄 등의 금속 산화물; 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 수산화바륨, 및 수산화제2철 등의 금속 수산화물; 등의 무기 화합물을 들 수 있다. 이들 무기 분산 안정제는 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0119] 상기 무기 분산 안정제 중에서도, 상술한 황산염, 탄산염, 인산염, 금속 수산화물 등의 난수용성 금속염이 바람직하고, 금속 수산화물이 보다 바람직하며, 수산화마그네슘이 특히 바람직하다.
- [0120] 한편, 본 개시에 있어서 난수용성 금속염은, 100g의 물에 대한 용해도가 0.5g 이하인 무기 금속염인 것이 바람직하다.
- [0121] 본 개시에 있어서는, 특히, 난수용성의 무기 분산 안정제를, 콜로이드 입자의 형태로, 수계 매체에 분산시킨 상태, 즉, 난수용성의 무기 분산 안정제 콜로이드 입자를 함유하는 콜로이드 분산액의 상태에서 사용하는 것이 바람직하다. 난수용성의 무기 분산 안정제를, 난수용성의 무기 분산 안정제 콜로이드 입자를 함유하는 콜로이드 분산액의 상태에서 사용함으로써, 단량체 조성물의 액적의 입경 분포를 좁게 할 수 있는 것에 더하여, 세정에 의해, 얻어지는 중공 입자 중에 있어서의 무기 분산 안정제의 잔류량을 용이하게 낮게 억제할 수 있다.
- [0122] 난수용성의 무기 분산 안정제 콜로이드 입자를 함유하는 콜로이드 분산액은, 예를 들어, 수산화 알칼리 금속염 및 수산화 알칼리 토금속염에서 선택되는 적어도 1종과, 수용성 다가 금속염(수산화 알칼리 토금속염을 제외한다.)을 수계 매체 중에서 반응시킴으로써 조제할 수 있다.
- [0123] 수산화 알칼리 금속염으로는, 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등을 들 수 있다. 수산화 알칼리 토금속염으로는, 수산화바륨, 수산화칼슘 등을 들 수 있다.
- [0124] 수용성 다가 금속염으로는, 상기 수산화 알칼리 토금속염에 해당하는 화합물 이외의 수용성을 나타내는 다가 금속염이면 되는데, 예를 들어, 염화마그네슘, 인산마그네슘, 황산마그네슘 등의 마그네슘 금속염; 염화칼슘, 질산칼슘, 아세트산칼슘, 황산칼슘 등의 칼슘 금속염; 염화알루미늄, 황산알루미늄 등의 알루미늄 금속염; 염화바륨, 질산바륨, 아세트산바륨 등의 바륨염; 염화아연, 질산아연, 아세트산아연 등의 아연염; 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 마그네슘 금속염, 칼슘 금속염, 및 알루미늄 금속염이 바람직하고, 마그네슘 금속염이 보다 바람직하며, 염화마그네슘이 특히 바람직하다. 한편, 수용성 다가 금속염은, 각각 단독으로, 혹은 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0125] 상기한 수산화 알칼리 금속염 및 수산화 알칼리 토금속염에서 선택되는 적어도 1종과, 상기한 수용성 다가 금속염을 수계 매체 중에서 반응시키는 방법으로는, 특별히 한정되지 않지만, 수산화 알칼리 금속염 및 수산화 알칼리 토금속염에서 선택되는 적어도 1종의 수용액과, 수용성 다가 금속염의 수용액을 혼합하는 방법을 들 수 있다. 이 때에 있어서는, 난수용성의 금속 수산화물 콜로이드 입자의 입자경을 호적하게 제어할 수 있다는 관점에서, 수용성 다가 금속염의 수용액을 교반하면서, 그 수용액 중에, 수산화 알칼리 금속염 및 수산화 알칼리 토금속염에서 선택되는 적어도 1종의 수용액을 서서히 첨가함으로써 혼합하는 방법이 바람직하다.
- [0126] 또한, 체적 평균 입경이 1 $\mu$ m 이상 10 $\mu$ m 이하인 중공 입자를 얻는 관점에서는, 수산화 알칼리 금속염 및 수산화 알칼리 토금속염에서 선택되는 적어도 1종과, 수용성 다가 금속염을 수계 매체 중에서 반응시킬 때의 온도를, 20 $^{\circ}$ C 이상 50 $^{\circ}$ C 이하로 하여 얻은 콜로이드 분산액을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0127] 분산 안정제의 함유량은, 특별히 한정되지는 않지만, 중합성 단량체와 소수성 용제의 합계 질량 100 질량부에 대하여, 호적하게는 0.5 ~ 10 질량부이고, 보다 호적하게는 1.0 ~ 8.0 질량부이다. 분산 안정제의 함유량이 상기 하한값 이상임으로써, 단량체 조성물의 액적이 현탁액 중에서 합일하지 않도록 충분히 분산시킬 수 있다. 한편, 분산 안정제의 함유량이 상기 상한값 이하임으로써, 조립시에 현탁액의 점도가 상승하는 것을 방지하여,

현탁액이 조립기에서 폐색하는 문제를 회피할 수 있다.

- [0128] 또한, 분산 안정제의 함유량은, 수계 매체 100 질량부에 대하여, 통상 2 질량부 이상 15 질량부 이하이고, 3 질량부 이상 8 질량부 이하인 것이 바람직하다.
- [0129] (E) 수계 매체
- [0130] 본 개시에 있어서 수계 매체란, 물, 친수성 용제, 및 물과 친수성 용제의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 매체를 의미한다.
- [0131] 본 개시에 있어서의 친수성 용제는, 물과 충분히 서로 섞여 상분리를 일으키지 않는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 친수성 용제로는, 예를 들어, 메탄올, 에탄올 등의 알코올류; 테트라하이드로푸란(THF); 디메틸설폭시드(DMSO) 등을 들 수 있다.
- [0132] 수계 매체 중에서도, 그 극성의 높이로부터, 물을 사용하는 것이 바람직하다. 물과 친수성 용제의 혼합물을 사용하는 경우에는, 단량체 조성물의 액적을 형성하는 관점에서, 당해 혼합물 전체의 극성이 지나치게 낮아지지 않는 것이 중요하다. 이 경우, 예를 들어, 물과 친수성 용제의 질량비(물:친수성 용제)를 99:1 ~ 50:50으로 해도 된다.
- [0133] (F) 그 밖의 재료
- [0134] 혼합액은, 본 개시의 효과를 손상시키지 않는 범위에 있어서, 상술한 (A) ~ (E)의 재료와는 다른 그 밖의 재료를 더 함유하고 있어도 된다.
- [0135] 혼합액은, 그 밖의 재료로서, 입경 제어제를 함유하는 것이 바람직하다. 혼합액이 입경 제어제를 포함함으로써, 단량체 조성물의 액적의 입경, 및 얻어지는 중공 입자의 셸의 두께를 적절하게 조절할 수 있다.
- [0136] 입경 제어제로는, 로진산, 고급 지방산, 및 이들의 금속염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 바람직하게 사용할 수 있다. 이들 입경 제어제는, 후술하는 현탁 공정에 있어서, 중합성 단량체 및 소수성 용제를 포함하는 단량체 조성물의 액적의 입경을 적절하게 조절할 수 있다. 현탁 공정에 있어서는, 분산 안정제의 작용에 의해, 단량체 조성물의 액적이 수계 매체 중에서 형성된다. 당해 단량체 조성물의 액적에 있어서는, 중합성 단량체를 포함하는 소수성 용제 이외의 재료와, 소수성 용제가 상분리되어, 소수성 용제가 중심부에 편재하고, 소수성 용제 이외의 재료가 표면층에 편재한다. 혼합액이 입경 제어제를 함유하는 경우에는, 당해 단량체 조성물의 액적의 표면 근방에 입경 제어제가 편재하고, 분산 안정제가 액적의 표면에 부착된 구조를 갖는다고 추정된다. 이러한 재료의 분포 구조는, 수계 매체에 대한 각 재료의 친화성의 상이에 따라 형성된다. 혼합액이 입경 제어제를 함유함으로써, 현탁액 중의 단량체 조성물의 액적이 상기와 같은 재료의 분포 구조를 취하여, 액적 표면에서 분산 안정제와 입경 제어제의 상호 작용을 일으키기 때문에, 분산 안정제에 의한 액적의 분산성이 변화하여, 단량체 조성물의 액적의 입경을 적절하게 조절할 수 있다고 생각된다.
- [0137] 입경 제어제로는, 그 중에서도, 로진산 및 그 알칼리 금속염에서 선택되는 적어도 1종이 보다 바람직하다.
- [0138] 로진산은, 검 로진, 톨 로진, 및 우드 로진 등의 로진으로부터 얻을 수 있다.
- [0139] 이들 로진으로부터 얻어지는 로진산에 함유되는 성분으로는, 예를 들어, 아비에트산, 테하이드로아비에트산, 팔루스트르산, 이소피마르산, 피마르산 등을 들 수 있다. 로진산의 성분비는 일정하지는 않고, 로진의 종류 및 원료의 소나무종이나 산지 등에 따라 다르다.
- [0140] 본 개시에 사용하는 로진산 및 그 금속염으로는, 아비에트산, 테하이드로아비에트산, 팔루스트르산, 및 이들의 수소화물 등의 아비에트산류를 50 질량% 이상 포함하는 로진산 및 그 알칼리 금속염이 바람직하다.
- [0141] 고급 지방산으로는, 카르복실기 중의 탄소 원자를 포함하지 않는 탄소수가 10 ~ 25인 고급 지방산인 것이 바람직하다. 바람직한 고급 지방산으로는, 예를 들어, 라우르산( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ ), 트리데칸산( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$ ), 미리스트산( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$ ), 펜타데칸산( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}$ ), 팔미트산( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ ), 헵타데칸산( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$ ), 스테아르산( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ ), 아라키드산( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$ ), 베헨산( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$ ), 및 리그노세르산( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$ ) 등을 들 수 있다.
- [0142] 로진산 또는 고급 지방산의 금속염에 사용되는 금속으로는, 예를 들어, Li, Na, K 등의 알칼리 금속, 및 Mg, Ca 등의 알칼리 토금속 등을 들 수 있고, 그 중에서도 알칼리 금속이 바람직하고, Li, Na, 및 K에서 선택되는 적어

도 1종이 보다 바람직하다.

- [0143] 입경 제어제로서, 로진산, 고급 지방산, 및 이들의 금속염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 사용하는 경우, 로진산, 고급 지방산, 및 이들의 금속염의 합계 함유량은, 중합성 단량체와 소수성 용제의 합계 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.0001 질량부 이상 0.1 질량부 이하이고, 보다 바람직하게는 0.001 질량부 이상 0.01 질량부 이하이며, 보다 더 바람직하게는 0.0015 질량부 이상 0.006 질량부 이하이다. 상기 함유량이 상기 하한값 이상임으로써, 중공 입자의 입자경 및 셸의 두께를 제어하기 쉬워, 중공 입자의 강도를 향상시킬 수 있다. 한편, 상기 함유량이 상기 상한값 이하임으로써, 중합성 단량체의 함유 비율의 저하를 억제할 수 있기 때문에, 셸의 강도의 저하를 억제하여, 중공 입자의 찌부러짐을 더욱 억제할 수 있다.
- [0144] 상기의 각 재료 및 필요에 따라 다른 재료를 혼합하고, 적당히 교반 등을 함으로써 혼합액이 얻어진다. 당해 혼합액에 있어서는, 상기 (A) 중합성 단량체, (B) 소수성 용제, 및 (C) 중합 개시제 등의 친유성 재료를 포함하는 유상이, (D) 분산 안정제 및 (E) 수계 매체 등을 포함하는 수상 중에 있어서, 입경 수mm 정도의 크기로 분산되어 있다. 혼합액에 있어서의 이들 재료의 분산 상태는, 재료의 종류에 따라서는 육안으로도 관찰하는 것이 가능하다.
- [0145] 혼합액 조제 공정에서는, 상기의 각 재료 및 필요에 따라 다른 재료를 단순히 혼합하고, 적당히 교반 등을 함으로써 혼합액을 얻어도 되지만, 셸이 균일해지기 쉬운 점에서, 중합성 단량체, 소수성 용제, 및 중합 개시제를 포함하는 유상과, 분산 안정제 및 수계 매체를 포함하는 수상을 미리 따로 조제하고, 이들을 혼합함으로써, 혼합액을 조제하는 것이 바람직하다. 본 개시에 있어서는, 난수용성의 무기 분산 안정제를 콜로이드 입자의 형태로 수계 매체에 분산시킨 콜로이드 분산액을, 수상으로서 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0146] 이와 같이 유상과 수상을 미리 따로 조제한 뒤에, 이들을 혼합함으로써, 셸 부분의 조성이 균일한 중공 입자를 제조할 수 있고, 중공 입자의 입경의 제어도 용이해진다.
- [0147] (2) 현탁 공정
- [0148] 현탁 공정은, 상술한 혼합액을 현탁시킴으로써, 소수성 용제를 포함하는 단량체 조성물의 액적이 수계 매체 중에 분산된 현탁액을 조제하는 공정이다.
- [0149] 단량체 조성물의 액적을 형성하기 위한 현탁 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, (인라인형)유화 분산기(타이헤이요 기공사 제조, 상품명: 마일더, 및 주식회사 유로텍 제조, 상품명: 캐비트론 등의 횡형의 인라인형 분산기; IKA 제조, 상품명: DRS 2000/5 등의 중형의 인라인형 분산기 등), 고속 유화 분산기(프라이믹스 주식회사 제조, 상품명: T.K. 호모믹서 MARK II형 등) 등의 강교반이 가능한 장치를 사용하여 행한다.
- [0150] 현탁 공정에서 조제되는 현탁액에 있어서는, 상기 친유성 재료를 포함하고 또한 1 ~ 10 μm 정도의 입경을 갖는 단량체 조성물의 액적이, 수계 매체 중에 균일하게 분산되어 있다. 이러한 단량체 조성물의 액적은 육안으로는 관찰이 어렵고, 예를 들어 광학 현미경 등의 공지의 관찰 기기에 의해 관찰할 수 있다.
- [0151] 현탁 공정에 있어서는, 단량체 조성물의 액적 중에 상분리가 발생하기 때문에, 극성이 낮은 소수성 용제가 액적의 내부에 모이기 쉬워진다. 그 결과, 얻어지는 액적은, 그 내부에 소수성 용제가, 그 주연에 소수성 용제 이외의 재료가 분포하게 된다.
- [0152] 도 2는, 현탁 공정에 있어서의 현탁액의 일 실시형태를 나타내는 모식도이다. 도 2 중의 단량체 조성물의 액적(10)은, 그 단면을 모식적으로 나타내는 것으로 한다. 한편, 도 2는 어디까지나 모식도이며, 본 개시에 있어서의 현탁액은, 반드시 도 2에 나타내는 것에 한정되지는 않는다. 도 2의 일부는, 상술한 도 1의 (2)에 대응한다.
- [0153] 도 2에는, 수계 매체(1) 중에, 단량체 조성물의 액적(10) 및 수계 매체(1) 중에 분산된 중합성 단량체(4c)가 분산되어 있는 모습이 나타내어져 있다. 액적(10)은, 유용성의 단량체 조성물(4)의 주위를, 분산 안정제(3)가 둘러싸으로써 구성된다.
- [0154] 단량체 조성물 중에는 유용성 중합 개시제(5), 그리고, 중합성 단량체 및 소수성 용제(모두 도시 생략)가 포함된다.
- [0155] 액적(10)은, 단량체 조성물(4)을 포함하는 미소 유적이고, 유용성 중합 개시제(5)는 당해 미소 유적의 내부에서 중합 개시 라디칼을 발생시킨다. 따라서, 미소 유적을 지나치게 성장시키지 않고, 목적으로 하는 입경의 전구체 입자를 제조할 수 있다.

- [0156] 이러한 유용성 중합 개시제를 사용한 현탁 중합법에 있어서는, 중합 개시제가, 수계 매체(1) 중에 분산된 중합성 단량체(4c)와 접촉할 기회는 존재하지 않는다. 따라서, 유용성 중합 개시제를 사용함으로써, 목적으로 하는 중공부를 갖는 수지 입자 외에, 비교적 입경이 작은 밀실 입자 등의 여분의 수지 입자가 부성(副成)되는 것을 억제할 수 있다.
- [0157] (3) 중합 공정
- [0158] 본 공정은, 상술한 현탁 공정에 의해 얻어진 현탁액을 중합 반응에 제공함으로써, 수지를 포함하는 셀에 둘러싸인 중공부를 갖고, 또한 중공부에 소수성 용제를 내포하는 전구체 입자를 포함하는 전구체 조성물을 조제하는 공정이다. 전구체 입자는, 단량체 조성물의 액적에 포함되는 중합성 단량체의 중합에 의해 형성되고, 전구체 입자가 구비하는 셀은, 상기 중합성 단량체의 중합체를 수지로서 포함한다.
- [0159] 중합 방식에 특별히 한정은 없고, 예를 들어, 회분식(배치(batch)식), 반연속식, 및 연속식 등을 채용할 수 있다.
- [0160] 중합 온도는, 바람직하게는 40 ~ 80℃이고, 보다 바람직하게는 50 ~ 70℃이다.
- [0161] 중합 온도로 승온할 때의 승온 속도는, 바람직하게는 10℃/h ~ 60℃/h, 보다 바람직하게는 15℃/h ~ 55℃/h이다.
- [0162] 중합의 반응 시간은 바람직하게는 1 ~ 48시간이고, 보다 바람직하게는 4 ~ 36시간이다.
- [0163] 중합 공정에 있어서는, 소수성 용제를 내부에 포함하는 단량체 조성물의 액적의 셀 부분이 중합하기 때문에, 상술한 바와 같이, 얻어지는 전구체 입자의 내부에는, 소수성 용제로 채워진 중공부가 형성된다.
- [0164] (4) 고액 분리 공정
- [0165] 본 공정은, 상술한 중합 공정에 의해 얻어지는, 전구체 입자를 포함하는 전구체 조성물을 고액 분리함으로써, 전구체 입자를 포함하는 고체분을 얻는 공정이다.
- [0166] 전구체 조성물을 고액 분리하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 공지의 방법을 이용할 수 있다. 고액 분리의 방법으로는, 예를 들어, 원심 분리법, 여과법, 정치 분리 등을 들 수 있으며, 이 중에서도 원심 분리법 또는 여과법을 채용할 수 있고, 조작의 간편성의 관점에서 원심 분리법을 채용해도 된다.
- [0167] 고액 분리 공정 후, 후술하는 용제 제거 공정을 실시하기 전에, 예비 건조 공정 등의 임의의 공정을 실시해도 된다. 예비 건조 공정으로는, 예를 들어, 고액 분리 공정 후에 얻어진 고체분을, 건조기 등의 건조 장치나, 핸드 드라이어 등의 건조 기구에 의해 예비 건조시키는 공정을 들 수 있다.
- [0168] (5) 용제 제거 공정
- [0169] 본 공정은, 상기 고액 분리 공정에 의해 얻어진 전구체 입자에 내포되는 소수성 용제를 제거하는 공정이다.
- [0170] 전구체 입자에 내포되는 소수성 용제를 기중에서 제거함으로써, 전구체 입자 내부의 소수성 용제가 공기와 교체되어, 기체로 채워진 중공 입자가 얻어진다.
- [0171] 본 공정에 있어서의 「기중」이란, 엄밀하게는, 전구체 입자의 외부에 액체분이 전혀 존재하지 않는 환경하, 및 전구체 입자의 외부에, 소수성 용제의 제거에 영향을 주지 않을 정도의 극히 미량의 액체분밖에 존재하지 않는 환경하를 의미한다. 「기중」이란, 전구체 입자가 슬러리 중에 존재하지 않는 상태라고 환언할 수도 있고, 전구체 입자가 건조 분말 중에 존재하는 상태라고 환언할 수도 있다. 즉, 본 공정에 있어서는, 전구체 입자가 외부의 기체와 바로 접하는 환경하에서 소수성 용제를 제거하는 것이 중요하다.
- [0172] 전구체 입자 중의 소수성 용제를 기중에서 제거하는 방법은, 특별히 한정되지 않고, 공지의 방법을 채용할 수 있다. 당해 방법으로는, 예를 들어, 감압 건조법, 가열 건조법, 기류 건조법, 또는 이들 방법의 병용을 들 수 있다.
- [0173] 특히, 가열 건조법을 이용하는 경우에는, 가열 온도는 소수성 용제의 끓는점 이상, 또한 전구체 입자의 셀 구조가 무너지지 않는 최고 온도 이하로 할 필요가 있다. 따라서, 전구체 입자 중의 셀의 조성과 소수성 용제의 종류에 따라서 달라지지만, 예를 들어, 가열 온도를 50 ~ 200℃로 해도 되고, 70 ~ 200℃로 해도 되며, 100 ~ 200℃로 해도 된다.
- [0174] 기중에 있어서의 건조 조작에 의해, 전구체 입자 내부의 소수성 용제가, 외부의 기체에 의해 치환되는 결과, 중

공부를 기체가 차지하는 중공 입자가 얻어진다.

- [0175] 건조 분위기는 특별히 한정되지 않고, 중공 입자의 용도에 따라 적당히 선택할 수 있다. 건조 분위기로는, 예를 들어, 공기, 산소, 질소, 아르곤 등을 생각할 수 있다. 또한, 일단 기체에 의해 중공 입자 내부를 채운 후, 감압 건조시킴으로써, 일시적으로 내부가 진공인 중공 입자도 얻어진다.
- [0176] 다른 방법으로서, 중합 공정에서 얻어진 슬러리상의 전구체 조성물을 고액 분리하지 않고, 전구체 입자 및 수계 매체를 포함하는 슬러리 중에서, 당해 전구체 입자에 내포되는 소수성 용제를 슬러리의 수계 매체로 치환함으로써, 소수성 용제를 제거해도 된다.
- [0177] 이 방법에 있어서는, 소수성 용제의 끓는점에서 35℃ 뺀 온도 이상의 온도에서, 전구체 조성물에 불활성 가스를 버블링함으로써, 전구체 입자에 내포되는 소수성 용제를 제거할 수 있다.
- [0178] 여기서, 상기 소수성 용제가, 복수 종류의 소수성 용제를 함유하는 혼합 용제이고, 끓는점을 복수 갖는 경우, 용제 제거 공정에서의 소수성 용제의 끓는점이란, 당해 혼합 용제에 포함되는 용제 중 가장 끓는점이 높은 용제의 끓는점, 즉 복수의 끓는점 중 가장 높은 끓는점으로 한다.
- [0179] 전구체 조성물에 불활성 가스를 버블링할 때의 온도는, 중공 입자 중의 소수성 용제의 잔류량을 저감하는 점에서, 소수성 용제의 끓는점에서 30℃ 뺀 온도 이상의 온도인 것이 바람직하고, 20℃ 뺀 온도 이상의 온도인 것이 보다 바람직하다. 한편, 버블링시의 온도는, 통상, 상기 중합 공정에서의 중합 온도 이상의 온도로 한다. 특별히 한정되는 되지 않지만, 버블링시의 온도를, 50℃ 이상 100℃ 이하로 해도 된다.
- [0180] 버블링하는 불활성 가스로는, 특별히 한정되는 되지 않지만, 예를 들어, 질소, 아르곤 등을 들 수 있다.
- [0181] 버블링의 조건은, 소수성 용제의 종류 및 양에 따라, 전구체 입자에 내포되는 소수성 용제를 제거할 수 있도록 적당히 조정되며, 특별히 한정되는 되지 않지만, 예를 들어, 불활성 가스를 1 ~ 3 L/min의 양으로, 1 ~ 10시간 버블링해도 된다.
- [0182] 이 방법에 있어서는, 전구체 입자에 수계 매체가 내포된 수계 슬러리가 얻어진다. 이 슬러리를 고액 분리하여 얻어진 중공 입자를 건조시켜, 중공 입자 내의 수계 매체를 제거함으로써, 중공부를 기체가 차지하는 중공 입자가 얻어진다.
- [0183] 슬러리상의 전구체 조성물을 고액 분리한 후, 전구체 입자 중의 소수성 용제를 기중에서 제거함으로써 중공부가 기체로 채워진 중공 입자를 얻는 방법과, 전구체 입자 및 수계 매체를 포함하는 슬러리 중에서, 당해 전구체 입자에 내포되는 소수성 용제를 슬러리의 수계 매체로 치환한 후, 고액 분리하고, 전구체 입자 중의 수계 매체를 기중에서 제거함으로써 중공부가 기체로 채워진 중공 입자를 얻는 방법을 비교하면, 전자의 방법은, 소수성 용제를 제거하는 공정에서 중공 입자가 찌부러지기 어렵다는 이점이 있고, 후자의 방법은, 불활성 가스를 사용한 버블링을 행함으로써 소수성 용제의 잔류가 적어진다는 이점이 있다.
- [0184] 그 밖에, 중합 공정 후, 고액 분리 공정 전에, 중합 공정에서 얻어진 슬러리상의 전구체 조성물을 고액 분리하지 않고, 전구체 입자에 내포되는 소수성 유기 용제를 제거하는 방법으로서, 예를 들어, 소정의 압력하(고압하, 상압하, 또는 감압하)에서, 전구체 조성물로부터 전구체 입자에 내포되는 소수성 유기 용제를 증발 증류 제거시키는 방법; 소정의 압력하(고압하, 상압하, 또는 감압하)에서, 전구체 조성물에 질소, 아르곤, 헬륨 등의 불활성 가스 혹은 수증기를 도입하여 증발 증류 제거시키는 방법;을 이용해도 된다.
- [0185] (6) 기타
- [0186] 상기 (1) ~ (5) 이외의 공정으로는, 예를 들어, 하기 (6-a) 세정 공정이나 하기 (6-b) 중공부의 재치환 공정을 부가해도 된다.
- [0187] (6-a) 세정 공정
- [0188] 세정 공정이란, 상기 용제 제거 공정 전에, 전구체 입자를 포함하는 전구체 조성물 중에 잔존하는 분산 안정제를 제거하기 위하여, 산 또는 알칼리를 첨가하여 세정을 행하는 공정이다. 사용한 분산 안정제가, 산에 가용인 무기 분산 안정제인 경우, 전구체 입자를 포함하는 전구체 조성물에 산을 첨가하여, 세정을 행하는 것이 바람직하고, 한편, 사용한 분산 안정제가, 알칼리에 가용인 무기 화합물인 경우, 전구체 입자를 포함하는 전구체 조성물에 알칼리를 첨가하여, 세정을 행하는 것이 바람직하다.
- [0189] 또한, 분산 안정제로서, 산에 가용인 무기 분산 안정제를 사용한 경우, 전구체 입자를 포함하는 전구체 조성물

에 산을 첨가하여, pH를, 바람직하게는 6.5 이하, 보다 바람직하게는 6 이하로 조정하는 것이 바람직하다. 첨가하는 산으로는, 황산, 염산, 질산 등의 무기산, 및 포름산, 아세트산 등의 유기산을 사용할 수 있으나, 분산 안정제의 제거 효율이 큰 점이나 제조 설비로의 부담이 작은 점에서, 특히 황산이 호적하다.

[0190] (6-b) 중공부의 재치환 공정

[0191] 중공부의 재치환 공정이란, 중공 입자 내부의 기체나 액체를, 다른 기체나 액체로 치환하는 공정이다. 이러한 치환에 의해, 중공 입자 내부의 환경을 바꾸거나, 중공 입자 내부에 선택적으로 분자를 가두거나, 용도에 맞추어 중공 입자 내부의 화학 구조를 수식하거나 할 수 있다.

[0192] 2. 중공 입자

[0193] 본 개시의 중공 입자는, 수지를 포함하는 셸 및 당해 셸에 둘러싸인 중공부를 구비하고, 공극률이 50% 이상인 중공 입자로서,

[0194] 상기 셸이 상기 수지로서, 탄화수소 중합체를 함유하고,

[0195] 주파수 1 MHz에 있어서의 비유전율이 1.5 이하인 것을 특징으로 한다.

[0196] 본 개시의 중공 입자는, 상술한 본 개시의 제조 방법에 의해 얻을 수 있다.

[0197] 본 개시의 중공 입자는, 비유전율 및 유전 정접이 낮아, 전기 절연 특성이 우수하다.

[0198] 본 개시의 제조 방법에 의하면, 주파수 1 MHz에 있어서의 중공 입자의 비유전율을, 보다 바람직한 실시형태에 있어서는 1.4 이하로 할 수 있다. 본 개시의 중공 입자의 주파수 1 MHz에 있어서의 비유전율의 하한은, 특별히 한정은 되지 않지만, 통상 1.0 이상이다.

[0199] 또한, 본 개시의 제조 방법에 의하면, 주파수 1 MHz에 있어서의 중공 입자의 유전 정접을 0.010 이하로 할 수 있고, 보다 바람직한 실시형태에 있어서는 0.007 이하로 할 수 있다. 본 개시의 중공 입자의 주파수 1 MHz에 있어서의 유전 정접의 하한은, 특별히 한정은 되지 않지만, 통상 0.0001 이상이고, 0.001 이상이어도 된다.

[0200] 또한, 본 개시의 제조 방법에 의하면, 주파수 1 GHz에 있어서의 중공 입자의 비유전율을, 1.5 이하로 할 수 있고, 보다 바람직한 실시형태에 있어서는 1.4 이하로 할 수 있다. 본 개시의 중공 입자의 주파수 1 GHz에 있어서의 비유전율의 하한은, 특별히 한정은 되지 않지만, 통상 1.0 이상이다.

[0201] 또한, 본 개시의 제조 방법에 의하면, 주파수 1 GHz에 있어서의 중공 입자의 유전 정접을, 0.010 이하로 할 수 있고, 보다 바람직한 실시형태에 있어서는 0.005 이하로 할 수 있다. 본 개시의 중공 입자의 주파수 1 GHz에 있어서의 유전 정접의 하한은, 특별히 한정은 되지 않지만, 통상 0.001 이상이다.

[0202] 본 개시에 있어서, 중공 입자의 비유전율 및 유전 정접은, 측정 주파수 1 MHz 또는 1 GHz의 조건으로, 섭동 방식의 측정 장치를 사용하여 측정된다.

[0203] 본 개시의 중공 입자가 셸 중에 수지로서 함유하는 탄화수소 중합체는, 본 개시의 제조 방법에 사용되는 상기 중합성 단량체의 중합체이다.

[0204] 당해 탄화수소 중합체의 함유량은, 셸의 전체 고형분 100 질량% 중, 바람직하게는 99 질량% 이상, 보다 바람직하게는 99.5 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 99.9 질량% 이상이다. 탄화수소 중합체의 함유량을 상기 하한값 이상으로 함으로써, 중공 입자의 전기 절연 특성 및 내용제성을 향상시킬 수 있다.

[0205] 본 개시의 중공 입자가 구비하는 셸은, 전기 절연 특성의 저하 또는 내용제성의 저하를 억제하기 위하여, 헤테로 원자를 포함하지 않는 것이 바람직하지만, 본 개시의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 탄화수소 이외의 성분을 극히 소량 함유하고 있어도 된다. 셸이 함유하고 있어도 되는 탄화수소 이외의 성분으로는, 예를 들어, 상술한 입경 제어제를 들 수 있다. 셸에 포함되는 탄화수소 이외의 성분의 함유량은, 셸의 전체 고형분 100 질량% 중, 바람직하게는 1 질량% 이하, 보다 바람직하게는 0.5 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.1 질량% 이하이다. 탄화수소 이외의 성분의 함유량을 상기 상한값 이하로 함으로써, 중공 입자의 전기 절연 특성 및 내용제성을 향상시킬 수 있다.

[0206] 본 개시의 중공 입자는, 체적 평균 입경의 하한이 바람직하게는 1 $\mu$ m 이상, 보다 바람직하게는 1.5 $\mu$ m 이상, 더욱 바람직하게는 2 $\mu$ m 이상이다. 한편, 중공 입자의 체적 평균 입경의 상한은, 바람직하게는 10 $\mu$ m 이하이고, 보다 바람직하게는 8 $\mu$ m 이하이고, 더욱 바람직하게는 6 $\mu$ m 이하이다. 중공 입자의 체적 평균 입경이 상기 하한값 이상이면, 중공 입자끼리의 응집성이 작아지기 때문에, 우수한 분산성을 발휘할 수 있다. 중공 입자의 체

적 평균 입경이 상기 상한값 이하이면, 셀 두께의 편차가 억제되어, 균일한 셀이 형성되기 쉽고, 또한, 중공 입자가 찌부러지기 어려워지기 때문에, 높은 기계적 강도를 갖는다. 또한, 체적 평균 입경이 상기 범위 내인 중공 입자는, 전자 회로 기판의 절연 수지층에 함유시켜도 배선의 문제를 일으키지 않기 때문에, 전자 회로 기판의 재료로서 호적하게 사용된다.

- [0207] 중공 입자의 체적 평균 입경을 상술한 바람직한 범위 내로 하기 위해서는, 예를 들어, 혼합액 조제 공정에 있어서, 상술한 바람직한 분산 안정제 및 입경 제어제의 조합을 사용하고, 상술한 바람직한 소수성 용제를 더 사용하는 것이 바람직하다.
- [0208] 본 개시의 중공 입자의 형상은, 내부에 중공부가 형성되어 있으면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 구형, 타원구형, 부정형 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 제조의 용이함에서 구형이 바람직하다.
- [0209] 본 개시의 중공 입자는, 1 또는 2 이상의 중공부를 갖고 있어도 되는데, 높은 공극률과, 기계 강도의 양호한 밸런스를 유지하는 점, 및 전기 절연 특성을 향상시키는 점에서, 중공부를 1개만 갖는 것이 바람직하다. 또한, 본 개시의 중공 입자가 구비하는 셀, 및 중공부를 2개 이상 갖는 경우에 서로 인접하는 중공부를 구획하는 격벽은, 다공질상으로 되어 있어도 되지만, 전기 절연 특성을 향상시키는 점, 및 내용제성을 향상시키는 점에서, 밀실한 것이 바람직하다.
- [0210] 본 개시의 중공 입자는, 평균 원형도가, 0.950 ~ 0.995여도 된다.
- [0211] 본 개시의 중공 입자의 형상의 이미지의 일례는, 얇은 피막으로 이루어지고 또한 기체로 부풀 주머니이며, 그 단면도는 도 1의 (5) 중의 중공 입자(100)와 같다. 이 예에 있어서는, 외측에 얇은 1매의 피막이 형성되고, 그 내부가 기체로 채워진다.
- [0212] 한편, 입자 형상은, 예를 들어, SEM이나 TEM에 의해 확인할 수 있다. 또한, 입자 내부의 형상, 및 입자 내부에 있어서의 미세한 수지 입자의 존재는, 입자를 공지의 방법으로 등글게 자른 후, SEM이나 TEM에 의해 확인할 수 있다.
- [0213] 중공 입자의 입도 분포(체적 평균 입경(Dv)/개수 평균 입경(Dn))는, 예를 들어, 1.1 이상 2.5 이하여도 된다. 당해 입도 분포가 2.5 이하임으로써, 압축 강도 특성 및 내열성이 입자 간에서 편차가 적은 입자가 얻어진다. 또한, 당해 입도 분포가 2.5 이하임으로써, 예를 들어, 시트상의 성형체를 제조할 때에, 두께가 균일한 제품을 제조할 수 있다.
- [0214] 중공 입자의 체적 평균 입경(Dv) 및 개수 평균 입경(Dn)은, 예를 들어, 입도 분포 측정 장치에 의해 중공 입자의 입경을 측정하고, 그 개수 평균 및 체적 평균을 각각 산출하여, 얻어진 값을 그 입자의 개수 평균 입경(Dn) 및 체적 평균 입경(Dv)으로 할 수 있다. 입도 분포는, 체적 평균 입경을 개수 평균 입경으로 나눈 값으로 한다.
- [0215] 본 개시의 중공 입자는, 공극률이 50% 이상이고, 바람직하게는 60% 이상, 보다 바람직하게는 70% 이상, 더욱 바람직하게는 75% 이상이다. 공극률이 상기 하한값 이상임으로써, 중공 입자는, 경량성, 내열성, 및 단열성이 우수하고, 전기 절연 특성이 우수하다. 본 개시의 중공 입자의 공극률의 상한은, 특별히 한정되지는 않지만, 중공 입자의 강도의 저하를 억제하여, 찌부러지기 어렵게 하는 점에서, 바람직하게는 90% 이하이고, 보다 바람직하게는 85% 이하이며, 더욱 바람직하게는 80% 이하이다.
- [0216] 본 개시의 중공 입자의 공극률은, 중공 입자의 제조에 사용한 셀을 형성하는 재료의 첨가량과 비중, 및 소수성 용제의 첨가량과 비중으로부터 산출할 수 있다. 여기서, 셀을 형성하는 재료는, 상기 혼합액 조제 공정에서 조제되는 혼합액 중에서 유상이 되는 재료 중 소수성 용제를 제외한 고형분 재료이다. 소수성 용제는, 당해 혼합액 중의 소수성 용제이다.
- [0217] 셀을 형성하는 재료 100 질량%에 대하여, 중합성 단량체의 함유량이 99 질량% 이상인 경우에는, 셀이 중합성 단량체의 중합체로 이루어지는 것으로 간주할 수 있기 때문에, 중공 입자의 공극률을 하기 식(A)에 의해 산출할 수 있다.
- [0218] 식(A)
- [0219] 
$$\text{공극률(\%)} = 100 - \left[ \frac{\text{(중합성 단량체의 첨가량/중합성 단량체의 비중)}}{\text{(중합성 단량체의 첨가량/중합성 단량체의 비중)} + \text{(소수성 용제의 첨가량/소수성 용제의 비중)}} \right]$$
- [0220] 한편, 혼합액이 복수 종류의 중합성 단량체를 포함하는 경우, 상기 식(A)에 있어서의 「중합성 단량체의 첨가량

「중합성 단량체의 비중」은, 각종 중합성 단량체에서 산출되는 「중합성 단량체의 첨가량/중합성 단량체의 비중」의 총합으로 한다. 혼합액이 복수 종류의 소수성 용제를 포함하는 경우, 상기 식(A)에 있어서의 「소수성 용제의 첨가량/소수성 용제의 비중」은, 각종 소수성 용제에서 산출되는 「소수성 용제의 첨가량/소수성 용제의 비중」의 총합으로 한다.

[0221] 또한, 본 개시의 중공 입자의 공극률은, 중공 입자의 겉보기 밀도  $D_1$  및 진밀도  $D_0$ 으로부터 산출할 수도 있다.

[0222] 중공 입자의 겉보기 밀도  $D_1$ 의 측정법은 이하와 같다. 먼저, 용량  $100\text{cm}^3$ 의 메스 플라스크에 약  $30\text{cm}^3$ 의 중공 입자를 충전하고, 충전한 중공 입자의 질량을 정확하게 칭량한다. 다음으로, 중공 입자가 충전된 메스 플라스크에, 기포가 들어가지 않도록 주의하면서, 이소프로판올을 표선까지 정확하게 채운다. 메스 플라스크에 첨가한 이소프로판올의 질량을 정확하게 칭량하고, 하기 식(I)에 기초하여, 중공 입자의 겉보기 밀도  $D_1(\text{g}/\text{cm}^3)$ 을 계산한다.

[0223] 식(I)

[0224] 겉보기 밀도  $D_1 = [\text{중공 입자의 질량}]/(100 - [\text{이소프로판올의 질량}] \div [\text{측정 온도에서의 이소프로판올의 비중}])$

[0225] 겉보기 밀도  $D_1$ 은, 중공부가 중공 입자의 일부라고 간주한 경우의, 중공 입자 전체의 비중에 상당한다.

[0226] 중공 입자의 진밀도  $D_0$ 의 측정법은 이하와 같다. 중공 입자를 미리 분쇄한 후, 용량  $100\text{cm}^3$ 의 메스 플라스크에 중공 입자의 분쇄편을 약 10g 충전하고, 충전한 분쇄편의 질량을 정확하게 칭량한다. 다음은, 상기 겉보기 밀도의 측정과 마찬가지로 이소프로판올을 메스 플라스크에 첨가하고, 이소프로판올의 질량을 정확하게 칭량하고, 하기 식(II)에 기초하여, 중공 입자의 진밀도  $D_0(\text{g}/\text{cm}^3)$ 을 계산한다.

[0227] 식(II)

[0228] 진밀도  $D_0 = [\text{중공 입자의 분쇄편의 질량}]/(100 - [\text{이소프로판올의 질량}] \div [\text{측정 온도에서의 이소프로판올의 비중}])$

[0229] 진밀도  $D_0$ 은, 중공 입자 중 셸 부분만의 비중에 상당한다. 상기 측정 방법으로부터 분명한 바와 같이, 진밀도  $D_0$ 의 산출에 있어서는, 중공부는 중공 입자의 일부로는 간주되지 않는다.

[0230] 중공 입자의 공극률(%)은, 중공 입자의 겉보기 밀도  $D_1$ 과 진밀도  $D_0$ 에 의해, 하기 식(III)에 의해 산출된다.

[0231] 식(III)

[0232] 공극률(%) =  $100 - (\text{겉보기 밀도 } D_1/\text{진밀도 } D_0) \times 100$

[0233] 중공 입자의 공극률은, 중공 입자의 비중에 있어서 중공부가 차지하는 비율이라고 환언할 수 있다.

[0234] 종래의 중공 입자에는, 후술하는 비교예 1에서 얻어진 중공 입자와 같이, 중공 입자와 비교하여 입경이 매우 작은 미세한 수지 입자를 중공부 내에 포함하는 것이 있다. 본 개시의 중공 입자는, 전기 절연 특성이 우수한 점에서, 중공부에 존재하는 당해 미세한 수지 입자의 개수가, 3개/1입자 이하인 것이 바람직하고, 1개/1입자 이하인 것이 보다 바람직하며, 0개/1입자인 것이 더욱 바람직하다. 중공부에 존재하는 당해 미세한 수지 입자의 개수가 상기 상한값 이하임으로써, 중공부를 차지하는 기체의 비율을 많게 할 수 있기 때문에, 비유전을 및 유전 정점을 저하시킬 수 있다.

[0235] 한편, 상기 미세한 수지 입자의 입경은, 통상  $0.01 \sim 0.5\mu\text{m}$  정도로, 중공 입자의 입경의 1/10 이하이다.

[0236] 상술한 본 개시의 제조 방법에 의해, 중공부에 존재하는 상기 미세한 수지 입자의 개수를 상기 상한값 이하로 할 수 있다.

[0237] 본 개시의 중공 입자는, 셸 중에 가교성 단량체 단위를 충분히 포함함으로써 강도가 우수하기 때문에, 다른 재료와의 혼련시 및 혼련 후의 성형시에 찌부러지기 어려워, 성형체에 첨가된 경우에, 경량화제, 단열제, 방음제, 제진제 등으로서의 효과가 우수하다. 또한, 본 개시의 중공 입자는, 소수성 용제의 잔류량이 저감된 것이기 때

문에, 수지 등의 다른 재료와 혼련하였을 때에 발화나 발연을 일으킬 우려가 없다. 그 때문에, 본 개시의 중공 입자는 성형체용 첨가제로서 특히 호적하고, 수지계 성형체용 첨가제로서 특히 호적하게 사용된다.

[0238] 본 개시의 중공 입자를 함유하는 성형체는, 수지로서, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐, 폴리스티렌, 폴리우레탄, 에폭시 수지, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 수지, 아크릴로니트릴-스티렌(AS) 수지, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리페닐렌에테르, 폴리페닐렌술폰과이드, 폴리에스테르, 폴리테트라플루오로에틸렌, 말레이미드 수지, 비스말레이미드트리아진 수지, 액정성 폴리에스테르 수지, 페놀 수지, 비닐에스테르 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 시아네이트에스테르 수지, 폴리에테르 케톤케톤 수지, 폴리에테르이미드 수지 등의 열가소성 수지 또는 열경화성 수지를 함유하는 것이어도 된다. 한편, 수지 성분으로서 에폭시 수지를 사용하는 경우에는, 적당히, 아민류, 산 무수물류, 이미다졸류 등의 경화제 또는 촉매를 혼합하는 것이 바람직하다.

[0239] 또한, 본 개시의 중공 입자를 함유하는 성형체는, 탄소 섬유, 유리 섬유, 아라미드 섬유, 폴리에틸렌 섬유 등의 유기 또는 무기의 섬유를 더 함유하는 것이어도 된다. 본 개시의 중공 입자는, 열가소성 또는 열경화성의 수지를 사용하여 형성되는 성형체, 및 열가소성 또는 열경화성의 수지와 추가로 섬유를 포함하는 재료를 사용하여 형성되는 성형체에 있어서도, 필러로서 함유시킬 수 있다.

[0240] 본 개시의 중공 입자를 함유하는 수지계 성형체의 용도로는, 예를 들어, 자동차, 전기, 전자, 건축, 항공, 우주 등의 각종 분야에 사용되는 광 반사재, 단열재, 차음재, 및 저유전체 등의 부재, 식품용 용기, 스포츠 슈즈, 샌들 등의 신발, 가전 부품, 자전거 부품, 문구, 공구 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 본 개시의 중공 입자는, 전기 절연 특성 및 내용제성이 우수한 점에서, 전기 또는 전자의 분야에 있어서, 저유전율 또는 저전송손실을 실현하기 위한 재료로서 호적하게 사용된다. 예를 들어, 본 개시의 중공 입자는, 전자 회로 기판 재료로서 호적하게 사용되고, 구체적으로는, 본 개시의 중공 입자를, 전자 회로 기판의 절연 수지층에 함유시킴으로써, 절연 수지층의 비유전율을 저하시키고, 전자 회로 기판의 전송 손실을 저감할 수 있다.

[0241] 또한, 본 개시의 중공 입자는, 그 외에도, 층간 절연 재료, 드라이 필름 레지스트, 솔더 레지스트, 본딩 와이어, 마그넷 와이어, 반도체 봉지재, 에폭시 봉지재, 몰드 언더필, 언더필, 다이본드 페이스트, 버퍼 코트재, 동장 적층판, 플렉서블 기판, 고주파 디바이스 모듈, 안테나 모듈, 차량 탑재 레이더 등의 반도체 재료에 호적하다. 이들 중에서도, 층간 절연 재료, 솔더 레지스트, 마그넷 와이어, 에폭시 봉지재, 언더필, 버퍼 코트재, 동장 적층판, 플렉서블 기판, 고주파 디바이스 모듈, 안테나 모듈, 차량 탑재 레이더 등의 반도체 재료에 특히 호적하다.

[0242] 또한, 본 개시의 중공 입자는, 고공극률을 갖고, 찌부러지기 어렵고, 내열성도 우수하기 때문에, 언더코트재에 요구되는 단열성, 완충성(쿠션성)을 만족하고, 감열지 용도에 맞는 내열성도 만족한다. 또한, 본 개시의 중공 입자는, 광택, 은폐력 등이 우수한 플라스틱 피그먼트로서도 유용하다.

[0243] 또한, 본 개시의 중공 입자는, 내부에 향료, 약품, 농약, 잉크 성분 등의 유용 성분을 침지 처리, 감압 또는 가압 침지 처리 등의 수단에 의해 봉입할 수 있기 때문에, 내부에 포함되는 성분에 따라 각종 용도로 이용할 수 있다.

[0244] **실시예**

[0245] 이하에, 실시예 및 비교예를 들어 본 개시를 더욱 구체적으로 설명하는데, 본 개시는, 이들 실시예만으로 한정되는 것은 아니다. 한편, 부 및 %는, 특별히 언급이 없는 한 질량 기준이다.

[0246] [실시예 1]

[0247] (1) 혼합액 조제 공정

[0248] 먼저, 하기 재료를 혼합하여 유상으로 하였다.

[0249] DVB960(: 상품명, 닛테츠 케미컬 & 머티리얼사 제조, 디비닐벤젠의 순도: 96%, 에틸비닐벤젠의 함유 비율: 4%) 26.2 부

[0250] 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴)(유용성 중합 개시제, 후지 필름 와코 순약사 제조, 상품명: V-70) 0.6 부

[0251] 로진산(아라카와 화학사 제조, 상품명: 불균화 로진 론지스 R-CH, 연화점 150℃ 이상, 산가: 150 ~ 160 mgKOH/g) 0.002 부

- [0252] 소수성 용제: 헥산 73.4 부
- [0253] 다음으로, 교반조에 있어서, 40℃의 온도 조건하에서, 이온 교환수 225 부에 염화마그네슘(수용성 다가 금속염) 7.8 부를 용해시킨 수용액에, 이온 교환수 55 부에 수산화나트륨(수산화알칼리 금속) 5.5 부를 용해시킨 수용액을 교반하에서 서서히 첨가하여, 수산화마그네슘콜로이드(난수용성의 금속 수산화물 콜로이드) 분산액을 조제하고, 첨가 후 40분 후에 교반을 멈추고, 수상으로 하였다.
- [0254] 얻어진 수상과 유상을 혼합함으로써, 혼합액을 조제하였다.
- [0255] (2) 현탁 공정
- [0256] 상기 혼합액 조제 공정에서 얻은 혼합액을, 분산기(프라이믹스사 제조, 상품명: 호모믹서)에 의해, 회전수 4,000 rpm의 조건하에서 1분간 교반하여 현탁시켜, 소수성 용제를 내포한 단량체 조성물의 액적이 수중에 분산된 현탁액을 조제하였다.
- [0257] (3) 중합 공정
- [0258] 상기 현탁 공정에서 얻은 현탁액을, 질소 분위기에서, 40℃부터 1시간 30분에 걸쳐 65℃까지 승온하고, 그 후 65℃의 온도 조건하에서 4시간 교반하여 중합 반응을 행하였다. 이 중합 반응에 의해, 소수성 용제를 내포한 전구체 입자가 수중에 분산된 슬러리액인 전구체 조성물을 얻었다.
- [0259] (4) 세정 공정 및 고액 분리 공정
- [0260] 상기 중합 공정에서 얻은 전구체 조성물을 회황산에 의해 세정(25℃, 10분간)하여, pH를 5.5 이하로 하였다. 이어서, 여과에 의해 물을 분리한 후, 새롭게 이온 교환수 200 부를 첨가하여 재슬러리화하고, 물 세정 처리(세정, 여과, 탈수)를 실온(25℃)에서 수 회 반복하여 행하고, 여과 분리하여 고체분을 얻었다. 얻어진 고체분을 건조기로 40℃의 온도에서 건조시켜, 소수성 용제를 내포한 전구체 입자를 얻었다.
- [0261] (5) 용제 제거 공정
- [0262] 상기 고액 분리 공정에서 얻어진 전구체 입자를, 진공 건조기로, 200℃의 진공 조건하에서 6시간 가열 처리함으로써, 입자에 내포되어 있던 소수성 용제를 제거하여, 실시예 1의 중공 입자를 얻었다. 얻어진 중공 입자는, 주사형 전자 현미경의 관찰 결과 및 공극률의 값으로부터, 이들 입자가 구상이고, 또한 중공부를 갖는 것을 확인하였다.
- [0263] [실시예 2 ~ 5, 비교예 1 ~ 3]
- [0264] 실시예 1에 있어서, 상기 「(1) 혼합액 조제 공정」에서 조제하는 유상의 재료를 표 1에 나타내는 바와 같이 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 순서로, 실시예 2 ~ 5 및 비교예 1 ~ 3의 중공 입자를 제조하였다.
- [0265] [평가]
- [0266] 각 실시예 및 각 비교예에서 얻은 중공 입자에 대하여, 이하의 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0267] 1. 체적 평균 입경
- [0268] 입도 분포 측정기(베크만·쿨터사 제조, 상품명: 멀티사이저 4e)를 사용하여 중공 입자의 체적 평균 입경을 측정하였다. 측정 조건은, 애퍼처 직경: 50 μm, 분산 매체: 아이소톤 II(상품명), 농도 10%, 측정 입자 개수: 100,000개로 하였다.
- [0269] 구체적으로는, 입자 샘플 0.2g을 비커에 취하고, 그 안에 분산제로서 계면 활성제 수용액(후지 필름사 제조, 상품명: 드라이 웰)을 첨가하였다. 거기에, 분산 매체를 2ml 더 첨가하고, 입자를 습윤시킨 후, 분산 매체를 10ml 첨가하고, 초음파 분산기로 1분간 분산시키고 나서 상기 입도 분포 측정기에 의한 측정을 행하였다.
- [0270] 2. 공극률
- [0271] 혼합액 조제 공정에서 유상에 첨가한 중합성 단량체의 첨가량과 비중, 및 소수성 용제의 첨가량과 비중으로부터, 하기 식(A)에 의해 중공 입자의 공극률을 산출하였다.
- [0272] 식(A)
- [0273] 
$$\text{공극률(\%)} = 100 - [(\text{중합성 단량체의 첨가량}/\text{중합성 단량체의 비중})/(\text{중합성 단량체의 첨가량}/\text{중합성 단량체}$$

의 비중) + (소수성 용제의 첨가량/소수성 용제의 비중)}}]

[0274]

3. 중공 입자의 내부 상태

[0275]

중공 입자를 스페큘러로 의도적으로 깨고, 주사형 전자 현미경(닛폰 전자(주) 제조, 상품명: JSM7610F)을 사용하여 입자의 내부 상태를 관찰하였다. 중공부에 존재하는 미세한 수지 입자의 개수가 0개/1입자로, 입자 내부에 미세한 수지 입자가 관찰되지 않은 경우에는 「내부 입자 무」라고 평가하였다. 「내부 입자 무」라고 평가된 중공 입자는, 균일한 두께의 셸을 갖고, 셸과 명확하게 구별되는 중공부를 갖고 있었다. 중공부에 존재하는 미세한 수지 입자의 개수가 1개/1입자 이상으로, 입자 내부에 미세한 수지 입자가 관찰된 경우에는 「내부 입자 유」라고 평가하였다. 입자 내부에 중공부가 형성되어 있지 않고, 입자 내부 전체가 다공질이었을 경우에는 「다공질」이라고 평가하였다.

[0276]

4. 탈용제성

[0277]

30mL 나사구 형성 유리병에, 중공 입자 약 100mg을 넣고, 정확하게 칭량하였다. 계속해서 테트라하이드로푸란(THF)을 약 10g 넣고, 정확하게 칭량하였다. 유리병 중의 혼합물을, 스테러에 의해 1시간 교반하여, 중공 입자가 함유하고 있던 소수성 용제를 추출하였다. 교반을 정지시키고, THF에 불용인 중공 입자의 수지 성분을 침전시킨 뒤, 필터(어드반텍사 제조, 상품명: 멤브레인 필터 25JP020AN)를 주사통에 장착하여, 침전물을 여과한 샘플액을 얻었다. 그 샘플액을 가스 크로마토그래피(GC)에 주입하여 분석하였다. 중공 입자가 함유하고 있던 단위 질량당의 소수성 용제의 양(질량%)을, GC의 피크 면적과 미리 작성한 검량선으로부터 구하였다. 상세한 분석 조건은 이하와 같다.

[0278]

(분석 조건)

[0279]

장치: GC-2010(주식회사 시마즈 제작소 제조)

[0280]

칼럼: DB-5(애질런트·테크놀로지 주식회사 제조)

[0281]

막두께 0.25 μm, 내경 0.25mm, 길이 30m

[0282]

검출기: FID

[0283]

캐리어 가스: 질소(선속도: 28.8 cm/sec)

[0284]

주입구 온도: 200℃

[0285]

검출기 온도: 250℃

[0286]

오븐 온도: 40℃부터 10℃/분의 속도로 230℃까지 상승시키고, 230℃에서 2분 유지함

[0287]

샘플링량: 2 μL

[0288]

상기에 의해 구한 중공 입자 중의 소수성 용제의 양에 기초하여, 하기 평가 기준에 의해 탈용제성을 평가하였다.

[0289]

(탈용제성의 평가 기준)

[0290]

◎: 단위 질량당의 소수성 용제의 양이 0.1 질량% 미만

[0291]

○: 단위 질량당의 소수성 용제의 양이 0.1 질량% 이상 1 질량% 이하

[0292]

×: 단위 질량당의 소수성 용제의 양이 1 질량% 초과

[0293]

5. 내용제성

[0294]

25℃의 환경하, 중공 입자 200mg을 5mL의 유리병에 넣고, 그 후에 메틸에틸케톤(MEK)을 4mL 첨가하여 뚜껑을 덮었다. 그 유리병을 손으로 흔들어 10회 흔든 후에 25℃에서 24시간 방치하고, 침전된 중공 입자의 비율을 구하여, 하기 평가 기준으로 평가하였다. 한편, MEK 중에 침전된 중공 입자를 원심 분리기로 분리하고, 건조시켜, MEK 중에 침전된 중공 입자의 질량을 측정하였다. 중공 입자 전체의 질량에 대한, MEK 중에 침전된 중공 입자의 질량의 비율을 산출함으로써, 침전된 중공 입자의 비율을 구하였다.

[0295]

(내용제성의 평가 기준)

[0296]

○: 침전된 중공 입자가 5 질량% 미만

[0297] ×: 침전된 중공 입자가 5 질량% 이상

[0298] 6. 비유전율 및 유전 징점의 측정

[0299] 섭동 방식의 측정 장치(AET사 제조, 형식: ADMS01Nc)를 사용하여, 주파수 1 MHz 또는 1 GHz, 실온(25℃)하에서의 중공 입자의 비유전율 및 유전 징점을 측정하였다.

표 1

종류	실시에 1		실시에 2		실시에 3		실시에 4		실시에 5		비교예 1		비교예 2		비교예 3	
	DVB960	DVB960	DVB960	DVB960	DVB960	DVB960	DVB960	DVB960	DVB960	DVB960	EGDMA	EGDMA	EGDMA	EGDMA	DVB630	DVB630
총합성 단량체	26.2	26.2	26.2	26.2	26.2	26.2	26.2	26.2	26.2	26.2	100%	100%	100%	26.2	26.2	26.2
순도(함유량)	96%	96%	96%	96%	96%	96%	96%	96%	96%	96%	100%	100%	100%	100%	63%	63%
종류	핵산	핵산	옥탄	옥탄	옥탄	옥탄	옥탄	옥탄	옥탄	옥탄	핵산	핵산	핵산	핵산	핵산	핵산
소수성 용제	73.4	73.4	73.4	73.4	73.4	73.4	73.4	73.4	73.4	73.4	73.4	73.4	73.4	73.4	73.4	73.4
중합 개시제	V70	V70	V70	V70	V70	V70	V70	V70	V70	V70	V70	V70	V70	V70	V70	V70
첨가제	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
첨가제	로진산	로진산	로진산	로진산	로진산	로진산	로진산	로진산	로진산	로진산	로진산	로진산	로진산	로진산	로진산	로진산
첨가제	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
체적 평균 입경 [μm]	3.2	2.6	4.1	3.0	3.0	4.1	3.0	3.0	3.3	3.3	4.0	4.0	2.9	3.5	3.5	3.5
공극률 [%]	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
입자 내부 상태	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
탈용제	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
내용제 (MEK)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
유전율 (@ 1 MHz)	1.3	1.4	1.4	1.3	1.3	1.4	1.3	1.3	1.3	1.3	1.7	1.7	1.6	1.5	1.5	1.5
유전 징점 (@ 1 MHz)	0.0003	0.0004	0.0004	0.0005	0.0005	0.0004	0.0005	0.0005	0.0009	0.0009	0.021	0.021	0.017	0.017	0.017	0.017
유전율 (@ 1 GHz)	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.7	1.7	1.6	1.5	1.5	1.5
유전 징점 (@ 1 GHz)	0.002	0.003	0.002	0.004	0.004	0.002	0.004	0.004	0.008	0.008	0.029	0.029	0.030	0.027	0.027	0.027

[0300]

[0301] 한편, 표 1에 있어서, 약칭의 의미는 다음과 같다.

[0302] DVB960: 닛테츠 케미칼 & 머티리얼사 제조, 디비닐벤젠의 순도: 96%, 에틸비닐벤젠의 함유 비율: 4%

[0303] DVB630: 닛테츠 케미칼 & 머티리얼사 제조, 디비닐벤젠의 순도: 63%, 에틸비닐벤젠의 함유 비율: 37%

[0304] EGDMA: 에틸렌글리콜디메타크릴레이트

[0305] V70: 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴)(유용성 중합 개시제, 후지 필름 와코 순약사 제조, 상품명: V-70)

[0306] [고찰]

[0307] 비교예 1, 2에서는, 가교성 단량체로서, 산소 원자를 포함하는 에틸렌글리콜디메타크릴레이트를 사용하였기 때문에, 입자 내부에 중공부가 형성되었지만, 입자는 내용제성이 떨어지고, 비유전율 및 유전 정접이 높았다. 비교예 1, 2에서 얻어진 입자는, 셀 중에 산소 원자를 함유하는 것이기 때문에, 셀과 극성 용제의 친화성이 높음으로써 극성 용제가 침투하기 쉽고, 또한, 산소 원자의 존재에 의해 비유전율 및 유전 정접이 높아졌다고 생각된다. 또한, 비교예 1에서는, 얻어진 입자의 중공부 내에 미세한 수지 입자가 많이 존재하고 있었다. 이것은, 비교예 1에서 사용한 가교성 단량체와 소수성 용제의 상용성이 지나치게 낮았기 때문이라고 추정된다. 비교예 1에서 얻어진 입자는, 중공부 내에 미세한 수지 입자가 많이 존재하고 있었던 것에 의해, 비교예 2와 비교하여, 더욱 비유전율 및 유전 정접이 높아졌다고 생각된다.

[0308] 비교예 3에서는, 사용한 디비닐벤젠의 시판품이, 디비닐벤젠을 63 질량% 포함하고, 불순물로서 에틸비닐벤젠을 37 질량% 포함하는 것이고, 사용한 중합성 단량체 100 질량% 중, 가교성 단량체의 함유량이 70 질량% 미만이었다. 그 때문에, 비교예 3에서는, 얻어진 입자의 내부 전체가 다공질이며, 셀로부터 명확하게 구별되는 중공부가 형성되지 않았다. 또한, 비교예 3에서 얻어진 입자는, 내용제성이 떨어지고, 비유전율 및 유전 정접이 높았다. 비교예 3에서는, 단량체 조성물의 액적 중에서 셀을 구성하는 성분과 소수성 용제가 충분히 상분리되지 않았기 때문에, 다공질 입자가 생성되었다고 추정된다. 다공질 입자는, 구조상 용제가 침투하기 쉽고, 비유전율 및 유전 정접이 높아지기 쉽기 때문에, 비교예 3에서 얻어진 입자는, 내용제성 및 전기 절연 특성이 떨어졌다고 생각된다.

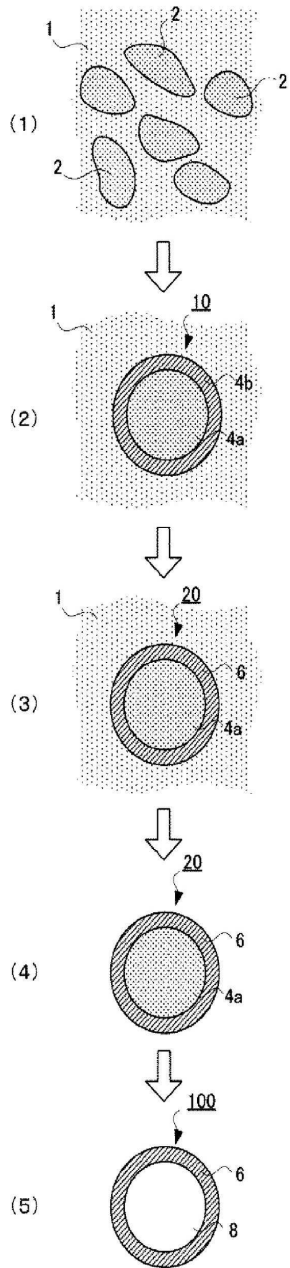
[0309] 이에 대하여, 각 실시예에서는, 중합성 단량체로서 탄화수소 단량체를 사용하고, 중합성 단량체 100 질량% 중의 가교성 단량체의 함유량이 70 질량% 이상이고, 소수성 용제로서 탄소수 5 ~ 8의 탄화수소계 용제를 사용하였기 때문에, 얻어진 입자는, 셀과 명확하게 구별되는 중공부를 갖는 중공 입자이고, 탈용제성 및 내용제성이 우수하고, 비유전율 및 유전 정접이 낮은 전기 절연 특성이 우수한 것이었다.

**부호의 설명**

- [0310]
- 1 수계 매체
  - 2 저극성 재료
  - 3 분산 안정제
  - 4 단량체 조성물
  - 4a 소수성 용제
  - 4b 소수성 용제 이외의 재료
  - 4c 수계 매체 중에 분산된 중합성 단량체
  - 5 유용성 중합 개시제
  - 6 셀
  - 8 중공부
  - 10 액적
  - 20 전구체 입자
  - 100 중공부가 기체로 채워진 중공 입자

도면

도면1



도면2

