(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119585367 A
(43)申请公布日 2025.03.07

(21)申请号 202380058862.7
(22)申请日 2023.07.14
(30)优先权数据
2022-136909 2022.08.30 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.02.10
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/026013 2023.07.14
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/048093 JA 2024.03.07
(71)申请人 日本瑞翁株式会社
地址 日本东京
(72)发明人 森村光稀
(74)专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事务所(普通合伙) 11413
专利代理师 杨卫萍 刘继富
(51)Int.Cl.
C08L 101/00(2006.01)
C08F 2/18(2006.01)
C08F 2/44(2006.01)
C08F 212/36(2006.01)
C08K 7/22(2006.01)

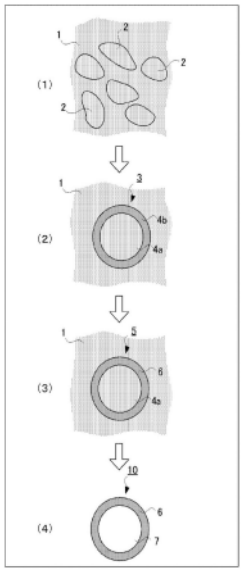
权利要求书1页 说明书38页 附图1页

(54)发明名称

中空颗粒、树脂组合物以及成型体

(57)摘要

本发明提供一种介电损耗角正切降低、性能稳定性提高的中空颗粒。一种中空颗粒,其具有包含至少一种聚合物的壳和被该壳包围的中空部,在构成上述壳所包含的全部聚合物的全部单体单元的100质量%中,非交联性单体单元的含量为15质量%以上且60质量%以下,上述中空颗粒在频率10GHz时的介电损耗角正切为5.00×10^{-4}以下。



CN 119585367 A

1.一种中空颗粒,其具有包含至少一种聚合物的壳和被所述壳包围的中空部,

在构成所述壳所包含的全部聚合物的全部单体单元的100质量%中,非交联性单体单元的含量为15质量%以上且60质量%以下,

所述中空颗粒在频率10GHz时的介电损耗角正切为5.00×10^{-4}以下。

2.根据权利要求1所述的中空颗粒,其中,所述壳所包含的全部聚合物的双键残留率为15.0%以下。

3.根据权利要求1或2所述的中空颗粒,其中,所述壳包含来自非交联性单体的聚合物的结构。

4.根据权利要求3所述的中空颗粒,其中,所述非交联性单体的聚合物为选自由芳香族单乙烯基单体单元构成的聚合物、以及由芳香族单乙烯基单体单元和二烯系单体单元构成的聚合物中的至少一种聚合物。

5.根据权利要求1或2所述的中空颗粒,其中,所述中空颗粒在频率10GHz时的相对介电常数为1.00以上且1.40以下。

6.根据权利要求1或2所述的中空颗粒,其中,所述壳所包含的全部聚合物为烃聚合物。

7.根据权利要求1或2所述的中空颗粒,其中,所述中空颗粒的孔隙率为70%以上。

8.根据权利要求1或2所述的中空颗粒,其中,圆度为0.85以下的颗粒的比例为5质量%以下。

9.根据权利要求1或2所述的中空颗粒,其中,所述中空颗粒的体积平均粒径为1.0μm以上且10.0μm以下。

10.根据权利要求1或2所述的中空颗粒,其中,所述中空颗粒的粒度分布(体积平均粒径(Dv)/数均粒径(Dn))为1.00以上且1.40以下。

11.一种树脂组合物,其含有权利要求1~10中任一项所述的中空颗粒和基体树脂。

12.一种成型体,其含有权利要求1~10中任一项所述的中空颗粒和基体树脂的固化物。

中空颗粒、树脂组合物以及成型体

技术领域

[0001] 本发明涉及中空颗粒、以及含有该中空颗粒的树脂组合物和成型体。

背景技术

[0002] 中空颗粒(中空树脂颗粒)由于在颗粒的内部具有空洞,因此为了轻质化、隔热化、低介电常数化等而被添加到树脂、涂料或各种成型体等中使用,其用途涉及汽车、自行车、航空、电气、电子、建筑、家电、容器、文具、工具、鞋类等广泛的领域。

[0003] 在电气或电子等领域中,为了使绝缘材料低介电常数化和低介电损耗角正切化,正在尝试在绝缘材料中添加中空颗粒。

[0004] 例如,在专利文献1中,作为在低介电常数的有机绝缘材料中使用的中空交联树脂颗粒,公开了一种中空交联树脂颗粒,其为将1～100重量%的交联性单体和0～99重量%的非交联性单体聚合而得到的颗粒(在此,将交联性单体和非交联性单体的合计设为100重量%),平均粒径为0.03～10μm,并且存在于颗粒中的平均金属离子浓度为50ppm以下。专利文献1的中空交联树脂颗粒通过使用乳化剂(表面活性剂)将单体分散在水中进行种子聚合来制造。

[0005] 在专利文献2中,公开了一种中空颗粒,其通过如下方法来得到:使包含芳香族系交联性单体(a)、芳香族系单官能单体(b)、具有特定结构的(甲基)丙烯酸酯系单体(c)、侧链结晶性聚烯烃、聚合引发剂、以及有机溶剂的有机混合溶液分散于包含表面活性剂的水溶液中,使其悬浮聚合。

[0006] 在专利文献3中,公开了一种中空颗粒,其通过如下方法来得到:使包含交联性单体的含量为70质量%以上的烃单体、碳原子数为5～8的烃系溶剂、以及聚合引发剂的油相分散于作为水相的难溶于水的金属氢氧化物胶体中,使其悬浮聚合。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2000-313818号公报;

[0010] 专利文献2:国际公开第2021/085189号;

[0011] 专利文献3:国际公开第2022/092076号。

发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 为了使各种材料低介电损耗角正切化而添加的中空颗粒优选介电损耗角正切更低。

[0014] 此外,壳由聚合物形成的中空颗粒在高湿环境下或长期保存后等情况下存在中空颗粒自身的介电特性容易恶化的问题,在包含中空颗粒的电路基板中存在容易发生离子迁移等异常的问题。因此,要求性能稳定性优异的中空颗粒。

[0015] 本发明的课题是提供介电损耗角正切降低、性能稳定性提高的中空颗粒。

[0016] 进而,本发明的目的在于提供通过含有上述中空颗粒从而在使介电损耗角正切降低的同时抑制性能稳定性降低的树脂组合物和成型体。

[0017] 用于解决问题的方案

[0018] 本发明人发现,在壳由聚合物形成的中空颗粒中,在使壳所包含的非交联性单体单元的含量为特定的范围内的情况下,能够使介电损耗角正切降低、使性能稳定性提高,从而完成了本发明。

[0019] 本发明提供一种中空颗粒,其具有包含至少一种聚合物的壳和被该壳包围的中空部,

[0020] 在构成上述壳所包含的全部聚合物的全部单体单元的100质量%中,非交联性单体单元的含量为15质量%以上且60质量%以下,

[0021] 上述中空颗粒在频率10GHz时的介电损耗角正切为5.00×10^{-4}以下。

[0022] 在本发明的中空颗粒中,优选上述壳所包含的全部聚合物的双键残留率为15.0%以下。

[0023] 在本发明的中空颗粒中,上述壳可以包含来自非交联性单体的聚合物的结构。

[0024] 上述非交联性单体的聚合物优选为选自由芳香族单乙烯基单体单元构成的聚合物、以及由芳香族单乙烯基单体单元和二烯系单体单元构成的聚合物中的至少一种聚合物。

[0025] 在本发明的中空颗粒中,优选在频率10GHz时的相对介电常数为1.00以上且1.40以下。

[0026] 在本发明的中空颗粒中,优选上述壳所包含的全部聚合物为烃聚合物。

[0027] 在本发明的中空颗粒中,优选孔隙率为70%以上。

[0028] 在本发明的中空颗粒中,优选圆度为0.85以下的颗粒的比例为5质量%以下。

[0029] 在本发明的中空颗粒中,优选体积平均粒径为1.0μm以上且10.0μm以下。

[0030] 在本发明的中空颗粒中,优选粒度分布(体积平均粒径(Dv)/数均粒径(Dn))为1.00以上且1.40以下。

[0031] 进而,本发明提供一种树脂组合物,其含有上述本发明的中空颗粒和基体树脂。

[0032] 进而,本发明提供一种成型体,其含有上述本发明的中空颗粒和基体树脂的固化物。

[0033] 发明效果

[0034] 根据如上所述的本发明,能够提供比以往的中空颗粒介电损耗角正切低、性能稳定性提高的中空颗粒。

[0035] 进而,本发明能够提供通过含有上述中空颗粒从而在使介电损耗角正切降低的同时抑制性能稳定性降低的树脂组合物和成型体。

附图说明

[0036] 图1为说明本发明的中空颗粒的制造方法的一个例子的图。

具体实施方式

[0037] 本发明的中空颗粒的特征在于,其具有包含至少一种聚合物的壳和被该壳包围的

中空部，

[0038] 在构成上述壳所包含的全部聚合物的全部单体单元的100质量%中，非交联性单体单元的含量为15质量%以上且60质量%以下，

[0039] 上述中空颗粒在频率10GHz时的介电损耗角正切为5.00×10^{-4}以下。

[0040] 本发明的中空颗粒的壳所含有的聚合物由多种单体单元构成。在本发明中，“单体单元”为与聚合性单体对应的结构单元。聚合性单体为具有能够进行聚合反应的官能团(在本发明中，有时简称为“聚合性官能团”)的化合物。

[0041] 本发明的中空颗粒的壳所包含的单体单元可以来自壳原料所包含的聚合性单体，也可以来自构成壳原料所包含的预先准备的聚合物的各单体单元。另外，在本发明中，将壳所包含的聚合物的原料称为“壳原料”，聚合引发剂不包含在壳原料中。在本发明中，“壳原料组合物”为含有壳原料的组合物。在制造本发明的中空颗粒时使用的壳原料至少包含聚合性单体，也可以一并包含聚合性单体以及使聚合性单体预先聚合而成的聚合物。

[0042] 本发明的中空颗粒的壳是通过壳原料中的聚合性单体的加成聚合而形成的。另一方面，壳原料所包含的预先准备的聚合物可以是通过加成聚合、氧化聚合、缩聚反应或开环聚合等公知的聚合反应、或者这些聚合反应的组合而得到的聚合物。因此，本发明的中空颗粒的壳所包含的单体单元典型地为通过加成聚合反应而形成的结构单元，但有时也包含通过预先进行的其它聚合反应而形成的结构单元作为单体单元。另外，在本发明中，能够进行加成聚合的官能团没有特别限定，但典型地为包含烯属不饱和键的聚合性官能团。

[0043] 在本发明中，将仅具有一个聚合性官能团的聚合性单体称为非交联性单体，将具有两个以上聚合性官能团的聚合性单体称为交联性单体。在此，作为聚合性官能团，仅考虑与聚合反应相应的官能团。交联性单体能够通过聚合反应在聚合物中形成交联键。非交联性单体通常无法在聚合物中形成交联键。

[0044] 本发明的中空颗粒是通过下述方式实现了低介电损耗角正切的中空颗粒：使用壳所包含的非交联性单体单元的含量达到上述特定的范围内的壳原料，将形成壳时的聚合反应的条件设为比以往更高温且更长时间。

[0045] 介电损耗角正切是“在施加电场时其一部分能量转化为热而损失的程度”。在中空颗粒中，能够通过抑制壳的分子运动从而抑制能量损失，因此能够使介电损耗角正切降低。在作为本发明中空颗粒的壳的主成分的聚合物中，在具有聚合性不饱和双键的主链或侧链的末端，分子运动容易变得活跃。因此，为了抑制壳的分子运动，减少聚合物的末端是有效的。而且，为了减少壳所包含的聚合物的末端，抑制聚合物的支化、促进位于聚合物末端的聚合性不饱和双键的交联反应(以下，有时简称为“末端的交联反应”)是有效的。

[0046] 可推断在本发明中，通过使用壳所包含的非交联性单体单元的含量达到上述特定的范围内的壳原料，从而能够抑制聚合物的支化，促进末端的交联反应。作为促进末端的交联反应的原因，可推断是由于通过抑制聚合物的支化，从而使空间位阻变小，聚合物之间变得容易反应。

[0047] 在本发明的中空颗粒中，可推断通过抑制聚合物的支化，具有聚合性不饱和双键的聚合物的末端减少，由此壳的分子运动被抑制，进而构成壳的聚合物彼此之间发生缠结，因此壳的分子运动被更进一步抑制。

[0048] 此外，由于空气层的介电损耗角正切为0，所以中空颗粒内的空气层的比例越大，

则中空颗粒的介电损耗角正切越低。然而,当使用壳所包含的非交联性单体单元的含量达到上述特定的范围内的壳原料时,得到的中空颗粒容易产生凹陷,因此难以提高孔隙率从而提高空气层的比例。与此相对地,发现在本发明中,即使使用壳所包含的非交联性单体单元的含量达到上述特定的范围内的壳原料,通过以比以往更高温且更长时间进行用于形成壳的聚合反应,可抑制颗粒的凹陷。可推断这是因为,当使用非交联性单体单元的含量达到上述范围内的壳原料时,即使将聚合温度设为高温,通过抑制聚合物的支化从而使形成壳时聚合物析出的速度适度地变慢,使壳的形成均匀地进行。

[0049] 本发明的中空颗粒通过像这样抑制壳的分子运动,进而抑制颗粒的凹陷,能够具有充足的孔隙率,由此可实现在频率10GHz时的介电损耗角正切为5.0×10^{-4}以下这样的低介电损耗角正切。

[0050] 此外,本发明的中空颗粒具有充足的孔隙率,因此不仅介电损耗角正切低,相对介电常数也低,具有优异的介电特性。另外,在本发明中,相对介电常数和介电损耗角正切越低,则介电特性越良好。

[0051] 此外,由于本发明的中空颗粒的性能稳定性优异,所以即使在高湿环境下或长期保存后等情况下,中空颗粒自身的介电特性也不易恶化,含有本发明的中空颗粒的电路基板也不易发生离子迁移。可推断以往的中空颗粒的性能稳定性不充分是由于壳所包含的聚合物因空气中的臭氧的影响而氧化劣化。聚合物的氧化劣化是因聚合物所包含的聚合性不饱和双键的臭氧氧化而发生的。更具体而言,空气中的氧与碳自由基加成从而引起氧化反应,上述碳自由基通过位于键合力弱的不饱和双键的β位的氢被夺走而产生。可认为通过这样的聚合物的氧化劣化,壳中的氧原子的含量增大,结果中空颗粒的介电特性恶化。此外,可做出如下推断:壳中的氧原子的含量增大,结果壳变得容易吸湿,因此在含有中空颗粒的电路基板中,通过吸湿后的中空颗粒的壳中的水,使布线图案的阳极的金属离子化而溶出,溶出的金属离子在电极间、线路间移动,在阴极或线路以金属的形式生成,由此发生离子迁移,引起短路故障。而且,可认为由于聚合物所包含的聚合性不饱和双键能够臭氧氧化,所以聚合物所包含的聚合性不饱和双键的量越多,则壳的氧化劣化越容易进行。此外,上述那样的壳的氧化劣化容易在空气中水分多的高湿环境下、或在暴露于空气的时间长的长期保存等情况中进行,并且上述氧化反应容易通过热促进。因此,中空颗粒的介电特性的恶化和在含有中空颗粒的电路基板中的异常也容易在高湿或高温环境下、或者长期保存后发生。

[0052] 与此相对,本发明的中空颗粒如上所述地通过在壳所包含的聚合物中具有聚合性不饱和双键的主链或侧链的末端少,从而使聚合性不饱和双键的量减少,因此即使在高湿或高温环境下、或者长期保存后等情况下,壳也不易氧化劣化,结果性能稳定性优异。

[0053] 另外,在本发明中,越是不易发生中空颗粒自身的性质的变化、或者在含有中空颗粒的材料中越是不易发生由中空颗粒引起的性质的变化,则中空颗粒的性能稳定性越良好。

[0054] 此外,用于印刷基板等电子材料的中空颗粒由于在基板的部件安装工序中暴露于高温下,所以要求耐热性。然而,以往的中空颗粒在壳中大量残留具有聚合性不饱和双键的聚合物的末端,因此有时容易促进在高温下的分解,耐热性不充分。与此相对,本发明的中空颗粒由于具有聚合性不饱和双键的聚合物的末端少,因此耐热性优异。

[0055] 此外,在本发明的中空颗粒的制造过程中,各颗粒的壳的形成容易均匀地进行,由

此能够得到异形颗粒的比例小的中空颗粒。在此,异形颗粒为圆度低的颗粒,典型地是发生了凹陷等变形、破裂的颗粒。这种异形的中空颗粒与球状的中空颗粒相比孔隙率低,因此介电特性差。因此,通过降低中空颗粒所包含的异形颗粒的比例,能够提高中空颗粒的介电特性。

[0056] 此外,与球状的颗粒相比,异形颗粒存在分散在基体树脂中时容易凝聚、分散性差的问题。进而,异形颗粒由于容易在局部受到外压,因此也存在与球状颗粒相比耐压性差的问题。在将异形颗粒分散于基体树脂中的情况下,容易生成凝聚物,凝聚物容易受到外压,因此耐压性进一步变差。因此,通过降低中空颗粒所包含的异形颗粒的比例,能够提高中空颗粒的分散性和耐压性。

[0057] 此外,当使用壳所包含的非交联性单体单元的含量达到上述下限值以上的壳原料时,通常得到的中空颗粒的壳会变得容易溶胀,但通过以比以往更高温且更长时间进行聚合反应,能够形成不易溶胀的壳。当使用壳所包含的非交联性单体单元的含量达到上述下限值以上的壳原料时,交联稀疏的部分变多,因此容易形成容易溶胀的壳。另一方面,可推断通过以比以往更高温且更长时间进行聚合反应,交联变得密集,从而形成不易溶胀的壳。将中空颗粒分散于包含基体树脂和溶剂的树脂清漆中时,当中空颗粒的壳溶胀时,基体树脂或溶剂等侵入中空颗粒的内部,内部的空气层减少,因此可能难以维持介电特性。与此相对,本发明的中空颗粒为抑制了壳的溶胀的中空颗粒,在分散于树脂清漆中时,基体树脂或溶剂等不易侵入到颗粒内部。

[0058] 以下,对本发明的中空颗粒的制造方法的一个例子进行说明,然后对本发明的中空颗粒进一步详细说明。

[0059] 另外,在本发明中,数值范围中的“~”表示包含其前后记载的数值作为下限值和上限值。

[0060] 1.中空颗粒的制造方法

[0061] 本发明的中空颗粒典型地通过基于悬浮聚合法的后述的制造方法来制造。

[0062] 作为本发明的中空颗粒的制造方法,能够举出例如具有如下工序的方法:

[0063] 制备包含壳原料、疏水性溶剂、聚合引发剂、分散稳定剂以及水系介质的混合液的工序;

[0064] 通过使上述混合液悬浮,从而制备含有上述壳原料、上述疏水性溶剂、以及上述聚合引发剂的壳原料组合物的液滴分散在上述水系介质中而成的悬浮液的工序;以及

[0065] 通过将上述悬浮液供于聚合反应,从而制备包含前体颗粒的前体组合物的工序,上述前体颗粒具有被包含聚合物的壳所包围的中空部并且在上述中空部内包上述疏水性溶剂。

[0066] 在上述制造方法中,通过使包含壳原料、疏水性溶剂、聚合引发剂、分散稳定剂以及水系介质的混合液悬浮来制备具有如下分布结构的壳原料组合物的液滴分散在水系介质中而成的悬浮液,上述分布结构为壳原料与疏水性溶剂相分离、壳原料集中存在于表面侧而疏水性溶剂集中存在于中心部的分布结构。当将该悬浮液供于聚合反应时,在壳原料组合物的液滴的表面开始析出聚合物,进一步进行聚合反应,由此使液滴的表面固化而形成壳,成为具有被疏水性溶剂充满的中空部的中空颗粒。

[0067] 另外,在本发明中,将中空部被疏水性溶剂充满的中空颗粒认为是中空部被气体

充满的中空颗粒的中间体,有时称为“前体颗粒”。在本发明中,“前体组合物”表示包含前体颗粒的组合物。

[0068] 上述的制造方法包括制备混合液的工序、制备悬浮液的工序、将悬浮液供于聚合反应的工序,也可以进一步包括除这些以外的工序。此外,只要技术上可行,则可以将上述各工序和其它附加的工序中的两个或两个以上作为一个工序同时进行,也可以调换顺序进行。例如,可以以一边投入制备混合液的材料一边同时进行悬浮的方式,在一个工序中同时进行混合液的制备和悬浮。

[0069] 作为本发明的中空颗粒的制造方法的优选的一个例子,能够举出包括以下的工序的制造方法。

[0070] (1)混合液制备工序

[0071] 制备包含壳原料、疏水性溶剂、聚合引发剂、分散稳定剂以及水系介质的混合液的工序;

[0072] (2)悬浮工序

[0073] 通过使上述混合液悬浮,从而制备含有壳原料、疏水性溶剂以及聚合引发剂的壳原料组合物的液滴分散在水系介质中而成的悬浮液的工序;

[0074] (3)聚合工序

[0075] 通过将上述悬浮液供于聚合反应,从而制备包含前体颗粒的前体组合物的工序,上述前体颗粒具有被包含聚合物的壳所包围的中空部并且在上述中空部内包疏水性溶剂;以及

[0076] (4)溶剂除去工序

[0077] 除去内包在前体颗粒中的疏水性溶剂,得到中空颗粒的工序。

[0078] 图1是示出本发明的制造方法的一个例子的示意图。图1中的(1)~(4)对应于上述各工序(1)~(4)。各图之间的白色箭头指示各工序的顺序。另外,图1只是用于说明的示意图,本发明的制造方法并不限定于图中示出的制造方法。此外,本发明的制造方法中使用的材料的结构、尺寸和形状不限于这些图中的各种材料的结构、尺寸和形状。

[0079] 图1的(1)是示出混合液制备工序中的混合液的一个实施方式的剖面示意图。如此图所示,混合液包含水系介质1和分散在该水系介质1中的低极性材料2。在此,低极性材料2是指极性低且难以与水系介质1混合的材料。在本发明中,低极性材料2包含壳原料、疏水性溶剂以及聚合引发剂。

[0080] 图1的(2)是示出悬浮工序中的悬浮液的一个实施方式的剖面示意图。悬浮液包含水系介质1和分散在该水系介质1中的壳原料组合物的液滴3。壳原料组合物的液滴3包含壳原料、疏水性溶剂和聚合引发剂,但液滴内的分布是不均匀的。壳原料组合物的液滴3具有如下结构:疏水性溶剂4a与包含壳原料的除疏水性溶剂以外的材料4b发生相分离,疏水性溶剂4a集中存在于中心部,除疏水性溶剂以外的材料4b集中存在于表面侧,分散稳定剂(未图示)附着于表面。

[0081] 图1的(3)为示出通过聚合工序而得到的包含前体颗粒的前体组合物的一个实施方式的剖面示意图,上述前体颗粒在中空部内包疏水性溶剂。该前体组合物包含水系介质1和分散在该水系介质1中的、在中空部内包疏水性溶剂4a的前体颗粒5。形成该前体颗粒5的外表面的壳6通过上述壳原料组合物的液滴3所包含的聚合性单体的聚合而形成。

[0082] 图1的(4)为示出溶剂除去工序后的中空颗粒的一个实施方式的剖面示意图。该图1的(4)示出从上述图1的(3)的状态除去了水系介质1和疏水性溶剂4a的状态。通过除去前体颗粒所内包的疏水性溶剂,可得到在壳6的内部具有被气体充满的中空部7的中空颗粒10。

[0083] 以下,对上述四个工序和其它工序依次进行说明。

[0084] (1)混合液制备工序

[0085] 本工序为制备包含壳原料、疏水性溶剂、聚合引发剂、分散稳定剂以及水系介质的混合液的工序。在不损害本发明的效果的范围内,混合液也可以进一步含有其它材料。

[0086] 对于混合液的材料,按照(A)壳原料、(B)疏水性溶剂、(C)聚合引发剂、(D)分散稳定剂、(E)水系介质的顺序进行说明。

[0087] (A)壳原料

[0088] 壳原料至少包含聚合性单体,也可以进一步包含预先聚合而成的聚合物。作为壳原料使用的聚合物可以具有聚合性官能团、也可以不具有聚合性官能团。

[0089] 壳原料优选至少包含交联性单体、进而包含选自非交联性单体和非交联性单体的聚合物中的至少一种作为聚合性单体,更优选包含交联性单体和非交联性单体作为聚合性单体。壳原料所包含的交联性单体成为壳中的交联性单体单元,壳原料所包含的非交联性单体成为壳中的非交联性单体单元。此外,关于壳原料所包含的聚合物,构成该聚合物的非交联性单体单元和交联性单体单元分别成为壳中的非交联性单体单元和交联性单体单元。

[0090] 另外,在本发明中,将由碳和氢构成的聚合性单体称为烃单体,将具有(甲基)丙烯酰基作为聚合性官能团的聚合性单体称为丙烯酸系单体。

[0091] 此外,在本发明中,(甲基)丙烯酸酯表示丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,(甲基)丙烯酸表示丙烯酸和甲基丙烯酸,(甲基)丙烯酰基表示丙烯酰基和甲基丙烯酰基。

[0092] 作为交联性单体,可以使用具有两个以上能够加成聚合的官能团的化合物。作为交联性单体,能够举出例如:二乙烯基苯、二乙烯基联苯和二乙烯基萘等芳香族二乙烯基单体,丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、戊二烯和己二烯等直链状或支链状的二烯烃、以及双环戊二烯、环戊二烯和亚乙基四环十二碳烯等脂环式的二烯烃等二烯系单体等交联性烃单体;(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸乙烯酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、3-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇聚(甲基)丙烯酸酯以及它们的乙氧基化物等交联性丙烯酸系单体;邻苯二甲酸二烯丙酯等交联性烯丙基系单体等。这些交联性单体能够分别单独使用或者组合两种以上使用。

[0093] 作为交联性单体,从反应性的观点出发,优选选自交联性烃单体、交联性丙烯酸系单体以及交联性烯丙基系单体中的至少一种。从降低中空颗粒的介电损耗角正切、提高性能稳定性的方面出发,尤其更优选交联性烃单体,进一步优选芳香族二乙烯基单体,特别优选二乙烯基苯。

[0094] 在本发明中,100质量%的壳原料中的交联性单体的含量,从提高壳的强度和中空颗粒容易维持高孔隙率的方面出发,优选为40质量%以上,更优选为45质量%以上,进一步优

选为50质量%以上,更进一步优选为60质量%以上,另一方面,从降低中空颗粒的介电损耗角正切、提高性能稳定性的方面出发,优选为85质量%以下,更优选为80质量%以下,进一步优选为75质量%以下,更进一步优选为65质量%以下。

[0095] 另外,在本发明中,作为壳中的交联性单体单元的原料,优选包含上述交联性单体。

[0096] 作为非交联性单体,可使用仅具有一个能够加成聚合的官能团的化合物。作为非交联性单体,能够举出例如:非交联性烃单体;(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸叔丁基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-氨基乙酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、丙氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、丁氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、己氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、辛氧基聚乙二醇聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、月桂氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、硬脂氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇四亚甲基二醇(甲基)丙烯酸酯、丙二醇聚丁二醇单(甲基)丙烯酸酯、单乙二醇单(甲基)丙烯酸酯等非交联性丙烯酸系单体;乙酸乙烯酯等羧酸乙烯酯单体;卤代苯乙烯等卤代芳香族乙烯基单体;氯乙烯等卤代乙烯基单体;偏二氯乙烯等偏二卤乙烯单体;乙烯基吡啶等。

[0097] 作为上述非交联性烃单体,能够举出例如:苯乙烯、乙烯基甲苯、α-甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙基乙烯基苯、乙基乙烯基联苯以及乙基乙烯基萘等芳香族单乙烯基单体;乙烯、丙烯和丁烯等直链状或支链状的单烯烃,以及乙烯基环己烷、降冰片烯和三环十二碳烯等脂环式的单烯烃等单烯烃单体等。

[0098] 这些非交联性单体能够分别单独使用或者组合两种以上使用。

[0099] 作为非交联性单体,从降低中空颗粒的介电损耗角正切、提高性能稳定性的方面出发,尤其优选非交联性烃单体,更优选选自芳香族单乙烯基单体和单烯烃单体中的至少一种,进一步优选芳香族单乙烯基单体,更进一步优选选自苯乙烯和乙基乙烯基苯中的至少一种。

[0100] 作为壳原料使用的聚合物优选是非交联性单体的聚合物。在本发明中,非交联性单体的聚合物只要是包含非交联性单体单元的聚合物即可,优选使用例如由非交联性单体单元构成的聚合物、以及由非交联性单体单元和二烯系单体单元构成的聚合物。即,非交联性单体的聚合物中使用的交联性单体优选为二烯系单体。此外,在非交联性单体的聚合物包含交联性单体单元的情况下,该聚合物所包含的非交联性单体单元的含量优选为20质量%以上。

[0101] 非交联性单体的聚合物可以是通过公知的聚合反应而得到的聚合物。作为通过加成聚合而得到的非交联性单体的聚合物,能够举出例如上述的非交联性单体的加成聚合物、以及上述的非交联性单体与交联性单体的加成聚合物等。作为通过加成聚合以外的聚合反应而得到的非交联性单体的聚合物,能够举出例如聚苯醚和改性聚苯醚等。另外,上述的非交联性单体的聚合物可以是均聚物,也可以是共聚物。

[0102] 从降低中空颗粒的介电损耗角正切、提高性能稳定性的方面出发,作为非交联性

单体的聚合物,优选选自由芳香族单乙烯基单体单元构成的聚合物、以及由芳香族单乙烯基单体单元和二烯系单体单元构成的聚合物中的至少一种聚合物。

[0103] 作为由芳香族单乙烯基单体单元构成的聚合物,尤其特别优选聚苯乙烯。

[0104] 作为由芳香族单乙烯基单体单元和二烯系单体单元构成的聚合物,能够举出例如苯乙烯与丁二烯的嵌段共聚物(例如,苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)等)、苯乙烯与异戊二烯的嵌段共聚物(例如,苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)等)、以及苯乙烯与双环戊二烯的嵌段共聚物等包含芳香族单乙烯基聚合物嵌段和共轭二烯聚合物嵌段的嵌段共聚物,尤其特别优选苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)。

[0105] 另外,在非交联性单体的聚合物中,可以对不饱和键的至少一部分进行氢化反应。

[0106] 此外,非交联性单体的聚合物可以是包含聚合性官能团的聚合物,也可以是不包含聚合性官能团的聚合物。

[0107] 非交联性单体的聚合物的重均分子量没有特别限定,从降低中空颗粒的介电损耗角正切、提高性能稳定性的方面出发,优选为1万以上、更优选为10万以上,另一方面,优选为100万以下、更优选为50万以下。

[0108] 另外,在本发明中,重均分子量(Mw)为通过使用了四氢呋喃的凝胶渗透色谱(GPC)而测定的聚苯乙烯换算值。

[0109] 作为非交联性单体的聚合物,可以使用例如日本瑞翁株式会社制的ZEONEX(注册商标)和ZEONOR(注册商标)(均为环烯烃聚合物)、以及日本瑞翁株式会社制的Quintac(注册商标)(具有聚苯乙烯和聚异戊二烯的嵌段结构的热塑性弹性体)等市售品。

[0110] 在本发明中,非交联性单体和非交联性单体的聚合物的合计含量在100质量%的壳原料中,从降低中空颗粒的介电损耗角正切、提高性能稳定性的方面出发,优选为15质量%以上,更优选为20质量%以上,进一步优选为25质量%以上,更进一步优选为35质量%以上,另一方面,从提高壳的强度和中空颗粒容易维持高孔隙率的方面出发,优选为60质量%以下,更优选为55质量%以下,进一步优选为50质量%以下,更进一步优选为40质量%以下。

[0111] 另外,在本发明中,作为壳中的非交联性单体单元的原料,优选包含选自非交联性单体和非交联性单体的聚合物中的至少一种,更优选至少包含非交联性单体。

[0112] 另外,在使中空颗粒的介电损耗角正切降低、使性能稳定性提高的方面上,各种非交联性单体和非交联性单体的聚合物的优选含量因其种类或并用的壳原料的种类而不同。

[0113] 在壳原料包含选自芳香族单乙烯基单体和单烯烃单体中的至少一种非交联性单体的情况下,该非交联性单体的含量在不并用该非交联性单体和由芳香族单乙烯基单体单元构成的聚合物的情况下,在100质量%的壳原料中,能够优选在15质量%以上且60质量%以下的范围内使用。作为上限,优选为55质量%以下,更优选为50质量%以下,进一步优选为40质量%以下。另一方面,在并用该非交联性单体和由芳香族单乙烯基单体单元构成的聚合物的情况下,该非交联性单体的含量在100质量%的壳原料中,作为下限,优选为1质量%以上,更优选为2质量%以上,作为上限,优选为30质量%以下,更优选为20质量%以下,进一步优选为10质量%以下。

[0114] 在壳原料包含由芳香族单乙烯基单体单元构成的聚合物的情况下,该聚合物的含量在100质量%的壳原料中,只要为60质量%以下则均优选,例如,在100质量%的壳原料中可以为30质量%以上,也可以为40质量%以上,还可以为50质量%以上,或者可以为60质量%。可

推断由芳香族单乙烯基单体单元构成的聚合物不易引起壳的强度的降低和孔隙率的降低，即使增加含量，壳的强度也容易变得良好，中空颗粒也容易维持孔隙率。当壳原料包含由芳香族单乙烯基单体单元构成的聚合物时，从在降低壳的介电损耗角正切的同时抑制壳的强度的降低、进而容易得到孔隙率高的中空颗粒的方面出发而优选。

[0115] 由芳香族单乙烯基单体单元和二烯系单体单元构成的聚合物不易溶于后述的疏水性溶剂，因此该聚合物在100质量%的壳原料中的含量优选为20质量%以下，更优选为10质量%以下，进一步优选为5质量%以下。该含量的下限没有特别限定，例如，在100质量%的壳原料中可以为1质量%以上。

[0116] 在本发明中，优选将非交联性单体和非交联性单体的聚合物各自的含量根据种类调节为优选的量，使非交联性单体和非交联性单体的聚合物的合计含量为15质量%以上且60质量%以下的范围内。尤其是，更优选将由芳香族单乙烯基单体、单烯烃单体、芳香族单乙烯基单体单元构成的聚合物、以及由芳香族单乙烯基单体单元和二烯系单体单元构成的聚合物各自的含量调节为优选的量，使它们的合计含量为15质量%以上且60质量%以下的范围内。从降低中空颗粒的介电损耗角正切、提高性能稳定性的方面出发，该合计含量更优选为20质量%以上，进一步优选为25质量%以上，更进一步优选为35质量%以上，另一方面，从提高壳的强度和中空颗粒容易维持高孔隙率的方面出发，更优选为55质量%以下，进一步优选为50质量%以下，更进一步优选为40质量%以下。

[0117] 在本发明中，从降低中空颗粒的介电损耗角正切、提高性能稳定性的方面出发，在100质量%的壳原料中，非交联性单体、非交联性单体的聚合物以及交联性单体的合计含量优选为95质量%以上，更优选为97质量%以上，进一步优选为99质量%以上，最优选为100质量%。

[0118] 存在壳中包含的杂原子的含量越少，则中空颗粒的相对介电常数和介电损耗角正切越低、性能稳定性和耐热性越高的倾向。因此，从提高中空颗粒的介电特性、性能稳定性和耐热性的方面出发，烃化合物的含量相对于100质量%的壳原料，优选为70质量%以上，更优选为80质量%以上，进一步优选为90质量%以上，更进一步优选为95质量%以上，最优选为100质量%。另外，烃化合物为烃单体及其聚合物。

[0119] 混合液中的壳原料的含量没有特别限定，从中空颗粒的孔隙率、粒径以及机械强度的平衡的观点出发，相对于除水系介质以外的混合液中成分的总质量100质量%，优选为15～50质量%，更优选为20～40质量%。

[0120] 此外，在得到的中空颗粒中，从抑制强度的降低、介电特性的恶化以及性能稳定性的降低的方面出发，相对于在混合液中成为油相的材料中除疏水性溶剂以外的固体成分的总质量100质量%，壳原料的含量优选为96质量%以上，更优选为97质量%以上。

[0121] 另外，在本发明中，固体成分是除溶剂以外的全部成分，液态的聚合性单体等包含在固体成分中。

[0122] (B)疏水性溶剂

[0123] 本发明的制造方法中使用的疏水性溶剂是非聚合性且难溶于水的有机溶剂。

[0124] 疏水性溶剂作为在颗粒内部形成中空部的间隔材料而发挥作用。在后述的悬浮工序中，得到包含疏水性溶剂的壳原料组合物的液滴分散在水系介质中的悬浮液。在悬浮工序中，在壳原料组合物的液滴内发生相分离，结果极性低的疏水性溶剂变得容易聚集在液

滴的内部。最终,在壳原料组合物的液滴中,按照各自的极性,疏水性溶剂分布在其内部,除疏水性溶剂以外的其它材料分布在其周围。

[0125] 而且,在后述的聚合工序中,可得到包含前体颗粒的水分散液,上述前体颗粒内包疏水性溶剂。即,通过疏水性溶剂聚集在颗粒内部,从而在得到的前体颗粒的内部形成被疏水性溶剂充满的中空部。

[0126] 疏水性溶剂能够从公知的疏水性溶剂中适当选择,没有特别限定,能够举出例如:乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类;丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯等醚酯类;以及烃系溶剂。尤其优选烃系溶剂,更优选碳原子数为5~8的烃系溶剂。

[0127] 作为烃系溶剂,能够举出例如:包含戊烷、己烷、庚烷、辛烷、2-甲基丁烷和2-甲基戊烷、石蜡系溶剂等链状烃系溶剂,以及环己烷、甲基环己烷和环庚烷等环状烃系溶剂的脂肪族烃类;以及苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃类等。

[0128] 这些疏水性溶剂能够分别单独使用或组合使用两种以上。

[0129] 在悬浮工序中,从在壳原料组合物的液滴内容易发生壳原料和疏水性溶剂的相分离的方面出发,作为疏水性溶剂,优选选择在水中的溶解度比壳原料中包含的交联性单体更小的有机溶剂。

[0130] 此外,在壳原料以大于50质量%的比例包含烃化合物的情况下,作为疏水性溶剂,优选烃系溶剂,更优选链状烃系溶剂,进一步优选碳原子数为5~8的链状烃系溶剂,更进一步优选选自戊烷、己烷、庚烷以及辛烷中的至少一种。

[0131] 此外,疏水性溶剂的沸点没有特别限定,从在后述的溶剂除去工序中容易除去的方面出发,优选为130℃以下,更优选为100℃以下,另一方面,从容易被内包于前体颗粒的观点出发,优选为50℃以上,更优选为60℃以上。

[0132] 另外,在疏水性溶剂是含有多种疏水性溶剂的混合溶剂且具有多个沸点的情况下,优选该混合溶剂所包含的溶剂中沸点最高的溶剂的沸点为上述上限值以下,优选该混合溶剂所包含的溶剂中沸点最低的溶剂的沸点为上述下限值以上。

[0133] 此外,疏水性溶剂在20℃时的相对介电常数优选为2.5以下,更优选为2.0以下。相对介电常数是表示化合物的极性高低的指标之一。可认为在疏水性溶剂的相对介电常数优选为2.5以下、更优选为2.0以下这样充分小的情况下,壳原料组合物的液滴中会迅速地进行相分离,容易形成中空部。

[0134] 20℃时的相对介电常数为2.0以下的疏水性溶剂的例子如下。括号内为相对介电常数的值。

[0135] 戊烷(1.8)、己烷(1.9)、庚烷(1.9)、辛烷(1.9)、环己烷(2.0)。

[0136] 关于20℃时的相对介电常数,能够参考公知的文献(例如,日本化学会编《化学便览基础篇》,修订4版,丸善株式会社,平成5年(1993年)9月30日发行,第II-498~II-503页)中所记载的值、以及其它技术信息。作为20℃时的相对介电常数的测定方法,可举出例如按照JIS C 2101:1999的23并且将测定温度设为20℃而实施的相对介电常数试验等。

[0137] 通过改变混合液中的疏水性溶剂的量,能够调节中空颗粒的孔隙率。在后述的悬浮工序中,在包含壳原料等的油滴内包疏水性溶剂的状态下进行聚合反应,因此存在疏水性溶剂的含量越多,则得到的中空颗粒的孔隙率越高的倾向。

[0138] 在本发明中,从容易控制中空颗粒的粒径、容易在维持中空颗粒的强度的同时提

高孔隙率、容易降低颗粒内的残留疏水性溶剂量的方面出发,混合液中的疏水性溶剂的含量相对于100质量份的壳原料优选为50质量份以上且500质量份以下。混合液中的疏水性溶剂的含量相对于100质量份的壳原料更优选为70质量份以上且300质量份以下,进一步优选为80质量份以上且200质量份以下。

[0139] (C)聚合引发剂

[0140] 在本发明的制造方法中,混合液优选含有油溶性聚合引发剂作为聚合引发剂。油溶性聚合引发剂只要是在水中的溶解度为0.2质量%以下的亲油性的聚合引发剂则没有特别限制,能够举出例如:过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、过氧化二乙基乙酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔丁酯等有机过氧化物;2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)等偶氮化合物等。从容易提高中空颗粒的介电特性的方面出发,尤其优选使用有机过氧化物作为油溶性聚合引发剂。在使用有机过氧化物作为聚合引发剂的情况下,由于容易减少残留于壳的未反应的聚合性不饱和键的量,因此能够抑制壳的分子运动的增大。此外,当在壳中残留聚合引发剂的分解物时,存在使壳的分子运动增大的倾向,但有机过氧化物的分解物容易被除去。因此,在使用有机过氧化物作为聚合引发剂的情况下,能够减少残留于壳的聚合引发剂的分解物的量从而抑制壳的分子运动的增大。

[0141] 聚合引发剂的含量相对于混合液中的100质量份的聚合性单体优选为0.1~10质量份,更优选为0.5~7质量份,进一步优选为1~5质量份。当聚合引发剂的含量为上述下限值以上时,能够使聚合反应充分进行,当其为上述上限值以下时,聚合反应结束后聚合引发剂残留的可能性小,进行预料之外的副反应的可能性也小。

[0142] (D)分散稳定剂

[0143] 分散稳定剂是在悬浮工序中使壳原料组合物的液滴分散在水系介质中的试剂。作为分散稳定剂,可举出例如无机分散稳定剂、有机系或无机系的水溶性高分子稳定剂、以及表面活性剂等。

[0144] 在本发明中,从容易在悬浮液中控制液滴的粒径、容易通过清洗工序除去分散稳定剂、以及抑制壳变得过薄而抑制中空颗粒的强度降低的方面出发,优选使用无机分散稳定剂作为分散稳定剂。

[0145] 作为无机分散稳定剂,可举出例如:硫酸钡和硫酸钙等硫酸盐;碳酸钡、碳酸钙和碳酸镁等碳酸盐;磷酸钙等磷酸盐;氧化铝和氧化钛等金属氧化物;氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钡和氢氧化铁等金属氢氧化物;二氧化硅等无机化合物。这些无机分散稳定剂能够使用一种或组合使用两种以上。

[0146] 作为无机分散稳定剂,尤其能够优选使用难溶于水的无机分散稳定剂。在此,难溶于水是指在25℃的水中的溶解度优选小于1g/L。

[0147] 作为难溶于水的无机分散稳定剂,尤其优选金属氢氧化物,更优选氢氧化镁。

[0148] 在本发明中,特别优选在以胶体颗粒的形态分散在水系介质中的状态下,即在含有难溶于水的无机分散稳定剂胶体颗粒的胶体分散液的状态下使用难溶于水的无机分散稳定剂。由此,能够通过后述的清洗工序容易地除去无机分散稳定剂。

[0149] 含有难溶于水的无机分散稳定剂胶体颗粒的胶体分散液能够通过例如如下方法来制备:使选自碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物中的至少一种与水溶性多价金属盐

(除碱土金属氢氧化物以外)在水系介质中反应。

[0150] 作为碱金属氢氧化物,可举出例如氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾等。作为碱土金属氢氧化物,可举出氢氧化钡、氢氧化钙等。

[0151] 作为水溶性多价金属盐,只要是除属于上述碱土金属氢氧化物的化合物以外的显示出水溶性的多价金属盐即可,可举出例如:氯化镁、磷酸镁、硫酸镁等镁金属盐;氯化钙、硝酸钙、乙酸钙、硫酸钙等钙金属盐;氯化铝、硫酸铝等铝金属盐;氯化钡、硝酸钡、乙酸钡等钡盐;氯化锌、硝酸锌、乙酸锌等锌盐等。在这些之中,优选镁金属盐、钙金属盐和铝金属盐,更优选镁金属盐,特别优选氯化镁。

[0152] 作为使选自上述碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物中的至少一种与上述水溶性多价金属盐在水系介质中反应的方法,没有特别限定,例如,只要将选自碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物中的至少一种的水溶液与水溶性多价金属盐的水溶液混合即可。

[0153] 此外,作为含有难溶于水的无机分散稳定剂胶体颗粒的胶体分散液,也能够使用胶体二氧化硅。

[0154] 作为有机系水溶性高分子稳定剂,可举出例如聚乙烯醇、聚羧酸类(聚丙烯酸等)、纤维素类(羟乙基纤维素、羧甲基纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素等)、聚乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯酰亚胺、聚环氧乙烷、聚(羟基硬脂酸-g-甲基丙烯酸甲酯-co-甲基丙烯酸)共聚物等。

[0155] 作为无机系水溶性高分子稳定剂,可举出例如三聚磷酸钠等。

[0156] 表面活性剂是指在一分子中同时具有亲水基团和疏水基团的化合物,可举出公知的阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂和两性表面活性剂等离子型表面活性剂、以及非离子型表面活性剂等。

[0157] 另外,水溶性高分子稳定剂和表面活性剂通常在25℃的水中的溶解度为1g/L以上。

[0158] 分散稳定剂的含量没有特别限定,相对于壳原料和疏水性溶剂的合计质量100质量份优选为0.5~15质量份,更优选为1~10质量份。通过使分散稳定剂的含量为上述下限值以上,能够使壳原料组合物的液滴在悬浮液中充分分散而不聚集成一体。另一方面,通过使分散稳定剂的含量为上述上限值以下,能够防止在造粒时悬浮液的黏度上升,避免悬浮液在造粒机中堵塞的不良情况。

[0159] 此外,分散稳定剂的含量相对于100质量份的水系介质优选为0.5~15质量份,更优选为0.5~10质量份。

[0160] 在本发明的中空颗粒中,从抑制介电特性的恶化和性能稳定性的恶化的观点出发,分散稳定剂的残留量越少则越优选,最优选不含有分散稳定剂,特别地,优选不含有有机系水溶性高分子稳定剂、无机系水溶性高分子稳定剂和表面活性剂。通过仅使用无机分散稳定剂作为分散稳定剂,能够得到不含有有机系水溶性高分子稳定剂、无机系水溶性高分子稳定剂、或表面活性剂中的任一者的中空颗粒。

[0161] (E)水系介质

[0162] 在本发明中,水系介质是指选自水、亲水性溶剂、以及水与亲水性溶剂的混合物中的介质。

[0163] 在使用水与亲水性溶剂的混合物的情况下,从形成壳原料组合物的液滴的观点出

发,不使该混合物整体的极性变得过低尤为重要。在该情况下,可以例如使水与亲水性溶剂的质量比(水:亲水性溶剂)为99:1～50:50。

[0164] 本发明中的亲水性溶剂只要是与水充分混合而不发生相分离的溶剂则没有特别限制。作为亲水性溶剂,可举出例如:甲醇、乙醇等醇类;四氢呋喃(THF);二甲基亚砜(DMSO)等。

[0165] 水系介质的含量没有特别限定,从使中空颗粒的粒径和孔隙率在后述的优选范围内的观点出发,相对于混合液所包含的壳原料100质量份,作为下限,优选为200质量份以上,更优选为400质量份以上,进一步优选为600质量份以上,作为上限,优选为1000质量份以下,更优选为800质量份以下。

[0166] 在不损害本发明的效果的范围内,混合液可以进一步含有与上述(A)～(E)的材料不同的其它材料。

[0167] 通过将上述的各材料与根据需要的其它材料混合并进行适当搅拌等,可得到混合液。在该混合液中,包含上述(A)壳原料、(B)疏水性溶剂以及(C)聚合引发剂等亲油性材料的油相以粒径为数mm左右的大小分散在包含(D)分散稳定剂和(E)水系介质等的水相中。混合液中的这些材料的分散状态根据材料的种类通过肉眼也能够观察。

[0168] 在混合液制备工序中,虽然可以通过简单地将上述各材料与根据需要的其它材料混合并适当搅拌等来得到混合液,但是从壳容易变得均匀的方面出发,优选预先分别制备包含壳原料、疏水性溶剂及聚合引发剂的油相和包含分散稳定剂及水系介质的水相,将它们混合,由此来制备混合液。在本发明中,作为水相,能够优选使用将难溶于水的无机分散稳定剂以胶体颗粒的形态分散在水系介质中而得到的胶体分散液。

[0169] 通过像这样在预先分别制备油相和水相之后将它们混合,能够制造壳部分的组成均匀的中空颗粒,也容易控制中空颗粒的粒径。

[0170] (2)悬浮工序

[0171] 悬浮工序为通过使上述混合液悬浮来制备包含疏水性溶剂的壳原料组合物的液滴分散在水系介质中而成的悬浮液的工序。

[0172] 用于形成壳原料组合物的液滴的悬浮方法没有特别限定,能够采用公知的悬浮方法。作为制备悬浮液时使用的分散机,能够使用例如:大平洋机工株式会社制的Milder、株式会社Eurotec制的Cavitron、IKA公司制的管线型分散机(例如DISPAX-REACTOR(注册商标)DRS)等卧式或立式的管线型分散机;谱莱密克司株式会社制的Homomixer MARK II系列等乳化分散机等。

[0173] 在悬浮工序中制备的悬浮液中,包含上述亲油性材料且具有1～10μm左右的粒径的壳原料组合物的液滴在水系介质中均匀地分散。这样的壳原料组合物的液滴不易用肉眼观察,能够利用例如光学显微镜等公知的观察设备来观察。

[0174] 在悬浮工序中,在壳原料组合物的液滴中发生相分离,因此极性低的疏水性溶剂变得容易聚集在液滴的内部。其结果是在得到的液滴中,疏水性溶剂分布在其内部,除疏水性溶剂以外的材料分布在其周围。

[0175] 分散在水系介质中的壳原料组合物的液滴通过分散稳定剂将油溶性的壳原料组合物的周围包围而构成。在壳原料组合物的液滴中包含油溶性聚合引发剂、壳原料以及疏水性溶剂。

[0176] 壳原料组合物的液滴是微小油滴,油溶性聚合引发剂在该微小油滴的内部产生聚合引发自由基。因此,能够不使微小油滴过度生长而制造目标粒径的前体颗粒。

[0177] 在这样的使用油溶性聚合引发剂的悬浮聚合法中,聚合引发剂没有与分散在水系介质中的聚合性单体相接触的机会。因此,通过使用油溶性聚合引发剂,能够抑制除作为目标的具有中空部的树脂颗粒以外的、粒径较小的密实颗粒等多余的树脂颗粒作为副产物而产生。

[0178] (3)聚合工序

[0179] 本工序为通过将利用上述悬浮工序而得到的悬浮液供于聚合反应来制备包含前体颗粒的前体组合物的工序,上述前体颗粒具有被包含聚合物的壳所包围的中空部且在中空部内包有疏水性溶剂。

[0180] 聚合方式没有特别限定,能够采用例如分批式(间歇式)、半连续式以及连续式等公知的聚合方式。

[0181] 在本发明中,从抑制颗粒产生凹陷,得到高孔隙率、介电特性优异的中空颗粒的观点出发,聚合反应的条件优选为聚合温度为80℃以上并且聚合的反应时间为10小时以上。聚合的反应时间更优选为20小时以上。

[0182] 聚合温度的上限,没有特别限定,从抑制水系介质的蒸发的方面出发,优选为95℃以下。

[0183] 聚合的反应时间的上限没有特别限定,从制造容易性的观点出发,优选为36小时以下。

[0184] (4)溶剂除去工序

[0185] 本工序为除去前体颗粒所内包的疏水性溶剂的工序。在本发明中,可以采用将前体颗粒分散于水系介质中而成的浆料固液分离、然后在气体中除去前体颗粒所内包的疏水性溶剂的方法,也可以采用在浆料中除去前体颗粒所内包的疏水性溶剂的方法。

[0186] 上述固液分离的方法没有特别限定,可举出例如离心分离法、过滤法、静置分离等。从操作简便、分散稳定剂的除去效率高的方面出发,尤其优选过滤法。

[0187] 可以在除去疏水性溶剂之前对固液分离后的前体颗粒实施预干燥。预干燥可以通过例如以下方式进行:通过干燥机等干燥装置、干手器等干燥器具对通过固液分离而得到的包含前体颗粒的固体成分进行干燥。

[0188] 本工序中的“气体中”严格来说是指在前体颗粒的外部完全不存在液体成分的环境下、以及在前体颗粒的外部仅存在不影响除去疏水性溶剂的程度的极微量的液体成分的环境下。“气体中”也能够说是前体颗粒不存在于浆料中的状态,还能够说是前体颗粒存在于干燥粉末中的状态。即,重要的是在前体颗粒与外部的气体直接接触的环境下除去疏水性溶剂。

[0189] 在气体中除去前体颗粒中的疏水性溶剂的方法没有特别限定,能够采用公知的方法。作为该方法,可举出例如减压干燥法、加热干燥法、气流干燥法或这些方法的并用。

[0190] 特别是在使用加热干燥法的情况下,加热温度需要为疏水性溶剂的沸点以上且前体颗粒的壳结构不会瓦解的最高温度以下。因此,虽然也取决于前体颗粒中的壳的组成和疏水性溶剂的种类,但是例如可以将加热温度设为50~200℃,也可以设为70~200℃,还可以设为100~200℃。

[0191] 通过气体中的干燥操作,前体颗粒内部的疏水性溶剂被外部的气体置换,结果得到气体占据中空部的中空颗粒。

[0192] 干燥环境没有特别限定,能够根据中空颗粒的用途适当选择。作为干燥环境,可考虑例如空气、氧、氮、氩等。此外,暂时由气体充满中空颗粒内部之后,通过进行减压干燥,也可得到内部暂时为真空的中空颗粒。

[0193] 作为在前体颗粒分散于水系介质中而成的浆料中除去前体颗粒所内包的疏水性溶剂的方法,能够举出例如在规定的压强下在该浆料中蒸馏除去前体颗粒所内包的疏水性溶剂的方法等,更具体而言,能够举出在选自高压下、常压下以及减压下的规定的压强下向该浆料中导入氮、氩、氦等非活性气体或者水蒸气从而蒸馏除去中空颗粒内的疏水性溶剂的方法等。从疏水性溶剂的除去效率优异的方面出发,尤其优选通过在规定的压强下向分散有前体颗粒的浆料中导入非活性气体从而蒸馏除去中空颗粒内的疏水性溶剂的方法。

[0194] 作为向浆料中导入非活性气体的方法,优选使用例如在浆料中鼓泡非活性气体的方法。

[0195] 此外,从降低疏水性溶剂的残留量的方面出发,向浆料中导入非活性气体时的温度优选为从疏水性溶剂的沸点减去35℃后的温度以上的温度,优选为从疏水性溶剂的沸点减去30℃后的温度以上的温度,更优选为从疏水性溶剂的沸点减去20℃后的温度以上的温度。在此,在上述疏水性溶剂是含有多种疏水性溶剂的混合溶剂、具有多个沸点的情况下,溶剂除去工序中的疏水性溶剂的沸点是指该混合溶剂所包含的溶剂中沸点最高的溶剂的沸点、即多个沸点中最高的沸点。另外,向浆料中导入非活性气体时的温度通常设为上述聚合工序中的聚合温度以上的温度。虽然没有特别限定,但是向浆料中导入非活性气体时的温度可以为50～100℃。

[0196] 在浆料中鼓泡非活性气体时的条件根据疏水性溶剂的种类和量以能够除去前体颗粒所内包的疏水性溶剂的方式适当调节,没有特别限定,例如,可以以1～3L/min的量鼓泡非活性气体1～72小时。

[0197] 根据向浆料中导入非活性气体的方法,可得到内包有非活性气体的中空颗粒的浆料。通过对该浆料进行固液分离、干燥除去残留在得到的中空颗粒内的水分,由此可得到气体占据中空部的中空颗粒。

[0198] (5)清洗工序

[0199] 本发明的中空颗粒的制造方法优选在上述的溶剂除去工序之前具有清洗工序。

[0200] 清洗工序为从通过上述聚合工序而得到的前体颗粒除去分散稳定剂的工序。

[0201] 清洗工序可以例如向通过聚合工序而得到的前体组合物中添加酸或碱,使前体颗粒所包含的分散稳定剂溶解于水系介质中后,将前体颗粒从水系介质中分离来进行。在使用的分散稳定剂为可溶于酸的无机分散稳定剂的情况下,优选添加酸,在使用的分散稳定剂为可溶于碱的无机分散稳定剂的情况下,优选添加碱。

[0202] 在使用的分散稳定剂为可溶于酸的无机分散稳定剂的情况下,向前体组合物添加酸,将pH调节为优选6.5以下,更优选6以下。作为添加的酸,能够使用硫酸、盐酸、硝酸等无机酸和甲酸、乙酸等有机酸,从分散稳定剂的除去效率高、对制造设备的负担小的方面出发,特别优选硫酸。

[0203] 从中空颗粒的介电损耗角正切容易降低的方面出发,在清洗工序中,优选重复数

次将添加了酸或碱后分离的前体颗粒用离子交换水清洗、脱水的操作。此外,在清洗工序中,为了抑制前体颗粒的凝聚,也可向浆料中添加少量的非离子型表面活性剂。

[0204] 将前体颗粒从水系介质中分离的方法没有特别限定,能够举出例如与上述的固液分离的方法相同的方法。从操作简便、分散稳定剂的除去效率高的方面出发,尤其优选过滤法。此外,在将前体颗粒从水系介质中分离时,优选通过公知的方法对通过过滤法等而得到的前体颗粒进行脱水。

[0205] (6)筛分工序(异物除去工序)

[0206] 本发明的中空颗粒的制造方法优选在上述的溶剂除去工序之后具有筛分工序。通过进行筛分工序,能够除去粗粉和凝聚物,容易地除去异物。

[0207] 作为筛分方法,能够采用公知的方法,没有特别限定。例如,可以使用不锈钢制等的金属网进行筛分。更具体而言,通过使置有中空颗粒的金属网振动,得到通过金属网的中空颗粒,由此能够得到筛分后的中空颗粒。筛分工序中使用的金属网的筛孔径根据中空颗粒的大小适当选择。在得到的中空颗粒中,优选使圆度为0.85以下的颗粒的比例达到5质量%以下的筛孔径。

[0208] (7)其它

[0209] 作为除上述(1)~(6)以外的工序,也可以附加例如颗粒内部的置换工序。

[0210] 颗粒内部的置换工序是指将中空颗粒内部的气体、液体置换为其它气体、液体的工序。通过这样的置换,能够改变中空颗粒内部的环境、或者能够选择性地将分子封入中空颗粒内部、或者能够配合用途来修饰中空颗粒内部的化学结构。

[0211] 2.中空颗粒

[0212] 本发明的中空颗粒是具有含有至少一种聚合物的壳(外壳)和被该壳包围的中空部的颗粒。

[0213] 在本发明中,中空部是明显区别于壳的空洞状的空间。中空颗粒的壳可以具有多孔结构,但在这种情况下,中空部具有能够明显区别于均匀分散在多孔结构内的众多微小空间的尺寸。从介电特性等观点出发,本发明的中空颗粒优选具有密实的壳。

[0214] 中空颗粒具有的中空部例如能够通过颗粒剖面的SEM观察等来确认、或者通过直接对颗粒进行TEM观察等来确认。

[0215] 此外,从发挥优异的介电特性的方面出发,本发明的中空颗粒优选中空颗粒所具有的中空部被空气等气体所充满。

[0216] 本发明的中空颗粒包含聚合物作为壳的主成分,聚合物形成中空颗粒的壳的骨架。中空颗粒的壳所包含的聚合物至少包含壳原料所包含的聚合性单体聚合而成的聚合物,也可以进一步包含壳原料所包含的聚合物。另外,壳原料所包含的聚合物在壳中可以与其它聚合物键合,也可以不键合。

[0217] 在本发明的中空颗粒具有的壳中,从抑制介电特性的恶化、强度的降低以及性能稳定性的降低的方面出发,聚合物的含量在壳的全部固体成分的100质量%中优选为96质量%以上,更优选为97质量%以上,进一步优选为98质量%以上,更进一步优选为99质量%以上。

[0218] 本发明的中空颗粒是通过在如上所述的高温且长时间下进行聚合反应而得到的,因此实质上全部的壳原料都形成聚合物。因此,在本发明的中空颗粒中,壳所包含的聚合物

的各单体单元的组成能够由制造时使用的壳原料的组成求出。

[0219] 在本发明的中空颗粒中,在构成壳所包含的全部聚合物的全部单体单元的100质量%中,非交联性单体单元的含量为15质量%以上且60质量%以下。从降低中空颗粒的介电损耗角正切、提高性能稳定性的方面出发,非交联性单体单元的含量优选为20质量%以上,更优选为25质量%以上,进一步优选为35质量%以上,另一方面,从提高壳的强度和中空颗粒容易维持高孔隙率的方面出发,优选为55质量%以下,更优选为50质量%以下,进一步优选为40质量%以下。

[0220] 此外,从降低本发明的中空颗粒的介电损耗角正切、提高性能稳定性以及提高壳的强度和中空颗粒容易维持高孔隙率的方面出发,相对于非交联性单体单元的总量100质量%,芳香族单乙烯基单体单元和单烯烃单体单元的合计含量优选为80质量%以上,更优选为90质量%以上,进一步优选为95质量%以上,可以为100质量%以上。从相同的观点出发,相对于非交联性单体单元的总量100质量%,芳香族单乙烯基单体单元的含量优选为80质量%以上,更优选为90质量%以上,进一步优选为95质量%以上,可以为100质量%以上。

[0221] 本发明的中空颗粒具有的壳可以包含来自非交联性单体的聚合物的结构。在本发明的中空颗粒中,在构成壳所包含的全部聚合物的全部单体单元的100质量%中,来自非交联性单体的聚合物的结构的含量相当于在100质量%的上述壳原料中的非交联性单体的聚合物的含量。来自上述非交联性单体的聚合物的结构的含量没有特别限定,优选以壳中的非交联性单体单元的含量达到上述的范围的方式适当调节。此外,来自上述非交联性单体的聚合物的结构的含量优选以该聚合物中的交联性单体单元的含量在构成壳所包含的全部聚合物的全部单体单元的100质量%中达到20质量%以下的方式进行调节,更优选以达到10质量%以下的方式进行调节,进一步优选以达到5质量%以下的方式进行调节。特别地,优选以该聚合物中的二烯系单体单元的含量达到上述上限值以下的方式进行调节。由此,变得容易得到仅具有一个中空部的中空颗粒。

[0222] 在本发明的中空颗粒中,在构成壳所包含的全部聚合物的全部单体单元的100质量%中,交联性单体单元的含量为40质量%以上且85质量%以下。从提高壳的强度和中空颗粒容易维持高孔隙率的方面出发,交联性单体单元的含量优选为45质量%以上,更优选为50质量%以上,进一步优选为60质量%以上,另一方面,从降低中空颗粒的介电损耗角正切、提高性能稳定性的方面出发,优选为80质量%以下,更优选为75质量%以下,进一步优选为65质量%以下。

[0223] 本发明的中空颗粒具有的壳优选包含烃单体单元。在本发明的中空颗粒中,在构成壳所包含的全部聚合物的全部单体单元的100质量%中,烃单体单元的含量相当于在100质量%的上述壳原料中的烃化合物的含量。在本发明的中空颗粒中,最优选壳含有的全部聚合物为烃聚合物。

[0224] 此外,本发明的中空颗粒从提高介电特性、性能稳定性和耐热性的方面出发,相对于壳所包含的全部聚合物的100质量%,杂原子的含量优选为5质量%以下,更优选为3质量%以下,进一步优选为1质量%以下,最优选为0质量%。

[0225] 在壳所包含的全部聚合物中,本发明的中空颗粒的双键残留率优选为15.0%以下,更优选为13.5%以下,进一步优选为11.0%以下,更进一步优选为10.0%以下,特别优选为9.5%以下。存在双键残留率越低,则中空颗粒的介电损耗角正切越低的倾向。虽然双键残留

率越低则越优选,但从制造容易性的观点出发,双键残留率可以为2.0%以上,也可以为5.0%以上,还可以为7.0%以上。

[0226] 上述双键残留率能够如下所述地求出。

[0227] 首先,对于中空颗粒所包含的聚合物和在中空颗粒的制造中使用的壳原料,测定吸光度表示的红外吸收光谱。

[0228] 另一方面,将中空颗粒所包含的聚合物的全部单体单元之中含量最多的单体单元确定为基准单体单元。在含量最多的单体单元有多种的情况下,将其中的一种确定为基准单体单元。从该基准单体单元的结构中选择一种在聚合反应前后不增减的结构。作为在聚合反应前后不增减的结构,优选选择如下结构:在基准单体单元具有的不参与聚合反应的结构之中,在红外吸收光谱中出现的峰能够明确区别于聚合性不饱和双键(C=C)的峰并且是强度高的峰的结构。将来自所选择的该结构的峰作为基准峰。

[0229] 然后,分别在聚合物的红外吸收光谱、以及壳原料的红外吸收光谱中,计算出上述基准峰的峰强度除以包含显示上述基准峰的结构的单体的含有比例而得到的值,将计算出的值作为基准峰强度。

[0230] 此外,分别在聚合物的红外吸收光谱、以及壳原料的红外吸收光谱中,测定来自聚合性不饱和双键(C=C)的峰的峰强度。

[0231] 将由壳原料的红外吸收光谱求出的来自聚合性不饱和双键(C=C)的峰的峰强度(M_1)相对于基准峰强度(M_0)的比(M_1/M_0)作为双键残留率为100%时的峰强度比。

[0232] 也同样地求出由中空颗粒所包含的聚合物的红外吸收光谱求出的来自聚合性不饱和双键(C=C)的峰的峰强度(P_1)相对于基准峰强度(P_0)的比(P_1/P_0)。然后,根据由壳原料的红外吸收光谱求出的上述峰强度比(M_1/M_0)和由聚合物的红外吸收光谱求出的上述峰强度比(P_1/P_0),通过下述式(A),能够计算出双键残留率。

[0233] 式(A):

$$双键残留率(\%)=\{(P_1/P_0)/(M_1/M_0)\}\times 100$$

[0234] 另外,峰强度能够以如下方式进行定量:在峰两端的外侧设置基点,从以直线连接基点而成的基线到峰顶的高度。此外,在双键残留率的计算中使用的峰强度和峰强度比的值按照JIS Z8401:1999的规则B为保留3位有效数字的值,双键残留率为保留到小数点后第一位的值。

[0235] 此外,红外吸收光谱能够通过例如衰减全反射法(ATR法)来进行测定。作为红外吸收光谱的测定装置,能够举出例如珀金埃尔默(PERKIN ELMER)公司制的产品名:Spectrum One。

[0236] 本发明的中空颗粒优选孔隙率为70%以上。当孔隙率为70%以上时,中空颗粒的介电特性优异,进而轻质性、耐热性以及隔热性等也优异。中空颗粒的孔隙率的上限没有特别限定,从抑制中空颗粒的强度的降低、使其不易破碎的方面出发,优选为90%以下,更优选为85%以下,进一步优选为80%以下。

[0237] 中空颗粒的孔隙率根据中空颗粒的表观密度D_1和真密度D_0算出。

[0238] 中空颗粒的表观密度D_1的测定方法如下。首先,在容量为100cm^3的容量瓶中填充约30cm^3的中空颗粒,精确称量填充的中空颗粒的质量。接着,在填充了中空颗粒的容量瓶中,

一边注意不使气泡进入,一边精确地装满异丙醇至刻度线。精确称量加入到容量瓶中的异丙醇的质量,基于下式(I)计算中空颗粒的表观密度D_1(g/cm^3)。

式(I)

[0239] 表观密度D_1=[中空颗粒的质量]/(100-[异丙醇的质量]/[在测定温度时的异丙醇的比重])

[0240] 表观密度D_1相当于将中空部视为中空颗粒的一部分时的中空颗粒整体的比重。

[0241] 中空颗粒的真密度D_0的测定方法如下。预先将中空颗粒粉碎后,在容量为100cm^{3}的容量瓶中填充约10g的中空颗粒的碎片,精确称量填充的碎片的质量。然后,与上述表观密度的测定同样地将异丙醇加入到容量瓶中,精确称量异丙醇的质量,基于下式(II)计算中空颗粒的真密度D_0(g/cm^3)。

式(II)

[0242] 真密度D_0=[中空颗粒的碎片质量]/(100-[异丙醇的质量]/[在测定温度时的异丙醇的比重])

[0243] 真密度D_0相当于中空颗粒中的仅壳部分的比重。由上述测定方法可明确,在计算真密度D_0时,中空部不被视为中空颗粒的一部分。

[0244] 中空颗粒的孔隙率(%)由中空颗粒的表观密度D_1和真密度D_0通过下式(III)算出。

式(III)

[0245] 孔隙率(%)=100-(表观密度D_1/真密度D_0)×100

[0246] 本发明的中空颗粒的体积平均粒径的下限优选为1.0μm以上,更优选为1.5μm以上,进一步优选为2.0μm以上。另一方面,中空颗粒的体积平均粒径的上限优选为10.0μm以下,更优选为7.0μm以下,进一步优选为5.0μm以下,进一步优选为4.0μm以下。

[0247] 当中空颗粒的体积平均粒径为上述下限值以上时,存在以下倾向:中空颗粒的分散性变得良好,并且容易形成均匀的壳,壳厚的不均被抑制,由此中空颗粒的耐压性提高。从相同的观点出发,本发明的中空颗粒中,粒径小于1.0μm的颗粒的以体积基准计的比例优选为8体积%以下,更优选为5体积%以下,进一步优选为4体积%以下。

[0248] 当中空颗粒的体积平均粒径为上述上限值以下时,中空颗粒由于粒径足够小,所以优选用作电路基板等的基板材料,也能够添加到厚度薄的小型基板中。从相同的观点出发,本发明的中空颗粒中,粒径大于10.0μm的颗粒的以体积基准计的比例优选为5体积%以下,更优选为2体积%以下,进一步优选为1体积%以下。

[0249] 本发明的中空颗粒的形状只要在内部形成中空部则没有特别限定,例如可为球形、椭球形、或者不规则形状等,但从中空颗粒的介电特性、分散性以及耐压性的观点出发,优选为球形。在上述的本发明的中空颗粒的制造方法中,通过使用上述的壳原料,如上所述地将聚合反应的条件设为高温且长时间,能够制造圆度高的中空颗粒。

[0250] 本发明的中空颗粒可以包含少量发生了颗粒的破裂、变形等的圆度低的中空颗粒或不具有中空部的颗粒等作为杂质,但在100质量%的本发明的中空颗粒中,圆度为0.85以下的颗粒的比例优选为5质量%以下,更优选为4质量%以下,进一步优选为3质量%以下。能够

通过上述的筛分工序,使圆度为0.85以下的颗粒的比例达到上述上限值以下。

[0251] 圆度定义为:具有与颗粒的投影像相同面积的圆的直径(圆面积当量直径)除以具有与颗粒的投影像相同周长的圆的直径(圆周长当量直径)而得到的值。在颗粒为完美球体的情况下,圆度为1,颗粒的表面形状越复杂,则圆度的值越小。

[0252] 本发明的中空颗粒的平均圆度可以为0.950~0.995。

[0253] 在本发明中,圆度使用流式颗粒成像测定装置,以0.185μm/像素的图像分辨率进行测量。

[0254] 作为流式颗粒成像测定装置,能够优选使用例如佳司科国际(JASCO INTERNATIONAL)株式会社制的商品名"IF-3200"。测定样品通过例如如下方式来制备:对在直链烷基苯磺酸钠的水溶液(浓度0.3%)中加入了0.10~0.12g的中空颗粒而成的混合液用超声波清洗机分散处理5分钟。

[0255] 平均圆度是任意选择的1000~3000个颗粒的圆度的平均值。

[0256] 本发明的中空颗粒可以具有一个或两个以上的中空部,从维持高孔隙率与机械强度的良好的平衡的方面、以及提高介电特性的方面出发,优选仅具有一个中空部。

[0257] 在本发明的中空颗粒仅具有一个中空部的情况下,在本发明的中空颗粒中可以包含少量具有两个以上的中空部的中空颗粒、或不具有中空部的颗粒作为杂质。在本发明的中空颗粒中,仅具有一个中空部的颗粒的个数比例优选为90%以上,更优选为95%以上。

[0258] 此外,本发明的中空颗粒具有的壳以及在具有两个以上的中空部的情况下将相邻的中空部隔开的间隔壁可以为多孔状,从提高介电特性的方面出发,优选是密实的。

[0259] 本发明的中空颗粒的形状的图像的一个例子是由薄的皮膜形成并且因气体而鼓起的袋子,其剖面图如图1的(4)中的中空颗粒10所示。在该例子中,在外侧设置有一张薄的皮膜,其内部被气体充满。

[0260] 另外,颗粒形状能够通过例如SEM、TEM来确认。

[0261] 本发明的中空颗粒的粒度分布(体积平均粒径(Dv)/数均粒径(Dn))优选为1.00以上且1.40以下,更优选为1.00以上且1.35以下。如果中空颗粒的粒度分布为上述范围内,则可得到在颗粒间性能的不均小的颗粒。此外,能够在例如制造添加了本发明的中空颗粒的片状的树脂成型体时,制造出厚度均匀的产品。

[0262] 中空颗粒的体积平均粒径(Dv)和数均粒径(Dn)能够通过例如如下方式来得到:通过粒度分布测定装置来测定中空颗粒的粒径,分别算出其数均和体积平均,将得到的值作为该颗粒的数均粒径(Dn)和体积平均粒径(Dv)。粒度分布为体积平均粒径除以数均粒径而得到的值。

[0263] 本发明的中空颗粒在频率10GHz时的介电损耗角正切为5.00×10^{-4}以下,优选为4.00×10^{-4}以下,更优选为3.50×10^{-4}以下。上述介电损耗角正切的下限没有特别限定,可以例如为1.00×10^{-4}以上。

[0264] 本发明的中空颗粒在频率10GHz时的相对介电常数优选为1.40以下,更优选为1.37以下,进一步优选为1.35以下。上述相对介电常数的下限没有特别限定,可以例如为1.00以上。

[0265] 在本发明中,中空颗粒的相对介电常数和介电损耗角正切使用扰动方式的测定装置来测定。

[0266] 本发明的中空颗粒由于性能稳定性优异,所以在130℃、湿度85%RH、120小时的条件下的HAST试验前后,在频率10GHz时的介电损耗角正切的差能够小于0.005,根据更优选的实施方式能够使差小于0.001。

[0267] 本发明的中空颗粒从降低中空颗粒的介电损耗角正切和提高中空颗粒的性能稳定性的方面出发,存在于颗粒表面的表面活性剂和有机系或无机系的水溶性高分子稳定剂(以下,简称为“表面活性剂等”)的含量优选为200ppm以下,更优选为100ppm以下,进一步优选为50ppm以下。通过在上述的中空颗粒的制造过程中仅使用无机分散稳定剂作为分散稳定剂,能够使存在于中空颗粒表面的表面活性剂等的含量小于检出限。

[0268] 另外,在本发明中,存在于中空颗粒表面的表面活性剂等的含量是指存在于中空颗粒表面的表面活性剂等的质量相对于中空颗粒的质量的比例。存在于中空颗粒表面的表面活性剂等能够通过例如在水中对中空颗粒进行超声波处理来萃取。萃取到水中的表面活性剂等的种类和质量能够根据^{1}H-NMR光谱的峰位置和峰强度来确定。在该方法中,存在于中空颗粒表面的表面活性剂量等的检出限通常为0.05ppm。

[0269] 在本发明中,中空颗粒的热分解起始温度优选为345℃以上,更优选为350℃以上。热分解起始温度在上述下限值以上的中空颗粒的耐热性优异。中空颗粒的热分解起始温度的上限虽然没有特别限定,但可以例如为400℃以下。

[0270] 在本发明中,中空颗粒的热分解起始温度为重量减少了5%时的温度,能够通过TG-DTA装置在空气环境下以空气流量230mL/分钟、升温速度10℃/分钟的条件进行测定。

[0271] 作为本发明的中空颗粒的用途,能够举出例如作为汽车、电气、电子、建筑、航空、航天等各种领域中使用的低介电材料、隔热材料、隔音材料和光反射材料等构件、食品用容器、运动鞋、凉鞋等鞋类、家电部件、自行车部件、文具、工具、3D打印机的纤丝(filament)、复合泡沫等浮力材料等中的添加剂的用途。本发明的中空颗粒由于介电损耗角正切小、介电特性优异、性能稳定性优异,在电气或电子领域中尤其优选用作可靠性高的材料。例如,本发明的中空颗粒优选用作电路基板材料,具体而言,通过使电路基板的绝缘树脂层含有本发明的中空颗粒,能够在抑制由中空颗粒引起的不良情况的同时降低绝缘树脂层的介电损耗角正切。此外,本发明的中空颗粒还优选用作层间绝缘材料、干膜抗蚀剂、阻焊剂、接合线(bonding wire)、磁导线(magnet wire)、半导体密封材料、环氧密封材料、模塑底部填充剂(mold under fill)、底部填充剂(under fill)、芯片焊接膏(die bond paste)、缓冲涂层材料、覆铜层压板、柔性基板等半导体材料中的添加剂,或者高频器件模块、天线模块、车载雷达等中使用的半导体材料中的添加剂。在这些之中,特别优选作为层间绝缘材料、阻焊剂、磁导线、半导体密封材料、环氧密封材料、底部填充胶、缓冲涂层材料、覆铜层压板、柔性基板等半导体材料中的添加剂,或者高频器件模块、天线模块、车载雷达等中使用的半导体材料中的添加剂。另外,本发明的中空颗粒不限于用于半导体材料,也能够用于各种电子材料。

[0272] 此外,本发明的中空颗粒作为在印刷线路板等电子部件的制造中使用的绝缘树脂片中的添加剂也是有用的。含有本发明的中空颗粒的绝缘树脂片例如能够通过如下方式制造:制备将热塑性树脂、热固性树脂、热塑性弹性体或它们的混合物与本发明的中空颗粒混合而成的树脂组合物,将该树脂组合物涂敷在片状基材的单面或双面并干燥、挤出成型、或者进行转印等,由此成型为片状。在绝缘树脂片含有的树脂或弹性体具有黏合性的情况下,

能够将该绝缘树脂片作为黏合性片使用,具体而言,例如能够作为接合片使用。接合片是在制造多层印刷线路基板的情况下,用于将导体层与有机绝缘层接合的绝缘黏合层形成材料。

[0273] 此外,本发明的中空颗粒具有高孔隙率,不易破碎,耐热性也优异,因此满足底涂材料所要求的隔热性、缓冲性(减震(Cushion)性),也满足符合热敏纸用途的耐热性。此外,本发明的中空颗粒作为光泽、遮盖力等优异的塑料颜料也是有用的。

[0274] 进而,本发明的中空颗粒由于能够通过浸渍处理、减压或加压浸渍处理等方法在内部封入香料、药品、农药、油墨成分等有用成分,因此能够根据内部所包含的成分而用于各种用途。

[0275] 进而,本发明的中空颗粒也优选用作防锈剂。本发明的中空颗粒由于作为降低电导率的添加剂也是有用的,因此例如含有本发明的中空颗粒的涂料能够作为用于提高钢材等的防腐蚀性、防锈性的防锈涂料(涂装基底、润滑涂料等)使用。此外,在添加到防锈涂料中的中空颗粒中也能够内包防锈添加剂。

[0276] 3.树脂组合物

[0277] 本发明的树脂组合物至少含有上述本发明的中空颗粒和基体树脂,典型地为液态,但也可以为颗粒状,或者也可以为预浸料。本发明的树脂组合物可以作为后述的成型体的成型材料使用。

[0278] 作为液态的树脂组合物,可举出例如包含固化反应前的液态的基体树脂的液态的树脂组合物、在溶剂中溶解或分散各成分而成的液态的树脂组合物等。在此,固化反应前的液态的基体树脂和在溶剂中溶解或分散的基体树脂可以是例如热固性树脂、常温固化性树脂或热塑性树脂。或者,也可以是通过基体树脂熔融而使树脂组合物成为液态的液态的树脂组合物。预浸料可通过例如将液态的树脂组合物含浸于基材中并干燥而得到。作为颗粒状的树脂组合物,能够举出例如将包含热塑性的基体树脂和中空颗粒的树脂组合物熔融混炼、冷却固化时制成颗粒状的树脂组合物。

[0279] 与不含中空颗粒的情况相比,含有现有的中空颗粒的树脂组合物和成型体存在在高湿环境下或长期保存后等情况下性能稳定性降低的倾向。与此相对,含有本发明的中空颗粒的树脂组合物和成型体通过含有中空颗粒可在降低介电损耗角正切的同时抑制性能稳定性的降低。

[0280] 作为基体树脂,能够举出例如热固性树脂、光固化性树脂、常温固化性树脂等固化性树脂以及热塑性树脂。尤其能够优选使用热固性树脂、常温固化性树脂以及热塑性树脂。

[0281] 另外,基体树脂可以是未反应的单体、预聚物或大分子单体,也可以是聚合物,还可以是聚酰胺酸那样的固化树脂的前体。本发明的树脂组合物含有的基体树脂例如通过加热、光照、或者使用固化剂、聚合引发剂或催化剂等进行固化,由此作为黏合剂(binder)发挥功能。

[0282] 作为热固性树脂,能够使用公知的热固性树脂,没有特别限定,可举出例如酚醛系树脂、三聚氰胺系树脂、脲醛系树脂、不饱和聚酯系树脂、环氧系树脂、聚氨酯系树脂、硅系树脂、醇酸系树脂、苯并噁嗪系树脂、烯丙基系树脂、苯胺系树脂、改性聚苯醚系树脂、热固型聚酰亚胺系树脂、马来酰亚胺系树脂、双马来酰亚胺三嗪系树脂、液晶性聚酯系树脂、乙烯基酯系树脂、氰酸酯系树脂等或这些树脂固化前的前体等。

[0283] 作为常温固化性树脂,可举出例如环氧系黏合剂、有机硅系黏合剂、丙烯酸系黏合剂等能够通过添加催化剂而在常温固化的黏合剂等。

[0284] 作为热塑性树脂,优选使用PA6、PA66以及PA12等聚酰胺系树脂、聚苯硫醚系树脂、液晶性高分子(LCP)、聚苯乙烯系树脂、聚苯醚系树脂等。作为热塑性树脂,还能够进一步举出:聚丙烯和聚乙烯等聚烯烃系树脂、聚碳酸酯系树脂、聚醚醚酮系树脂、聚醚酮酮系树脂、聚酰亚胺系树脂、聚酰胺酰亚胺系树脂、聚醚酰亚胺系树脂、聚氯乙烯系树脂、聚(甲基)丙烯酸酯系树脂、聚偏二氟乙烯系树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)系树脂、丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS)系树脂、聚苯醚系树脂、聚酯系树脂、聚四氟乙烯系树脂、热塑性弹性体等。另外,热塑性弹性体通常是指具有在常温(25℃)显现橡胶弹性、在高温能够被塑化而成型的性质的物质。作为热塑性弹性体,能够举出例如聚氨酯系弹性体、苯乙烯系弹性体、烯烃系弹性体、酰胺系弹性体、以及酯系弹性体等。

[0285] 在要求低介电损耗角正切化的用途中,作为基体树脂,优选使用热固性树脂或热塑性树脂,尤其优选使用环氧系树脂、热固型聚酰亚胺系树脂、改性聚苯醚系树脂、硅系树脂、苯并噁嗪系树脂、三聚氰胺系树脂等热固性树脂。

[0286] 在本发明的树脂组合物中,基体树脂的含量没有特别限定,通常,在树脂组合物的100质量%的全部固体成分中,优选为40～95质量%,作为下限,更优选为50质量%以上,进一步优选为70质量%以上,可以为85质量%以上,作为上限,更优选为90质量%以下。当基体树脂的含量为上述下限值以上时,能够使树脂组合物的成型性优异,并且提高制成成型体时的机械强度。当基体树脂的含量为上述上限值以下时,能够使其充分含有中空颗粒,因此由中空颗粒带来的树脂组合物的低介电损耗角正切化、低介电常数化、轻质化等效果优异。

[0287] 另外,基体树脂能够单独使用一种,或组合使用两种以上。

[0288] [中空颗粒]

[0289] 本发明的树脂组合物含有的中空颗粒是上述本发明的中空颗粒。

[0290] 在本发明的树脂组合物中,中空颗粒的含量没有特别限定,在树脂组合物的100质量%的全部固体成分中,作为下限,优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,作为上限,优选为50质量%以下,更优选为30质量%以下,可以为20质量%以下,也可以为15质量%以下。当中空颗粒的含量为上述下限值以上时,由中空颗粒带来的树脂组合物的低介电损耗角正切化、低介电常数化、轻质化等效果优异。当中空颗粒的含量为上述上限值以下时,由于能够使树脂组合物中充分含有树脂,因此能够抑制制成成型体时的物性的降低,使机械强度提高。

[0291] [溶剂]

[0292] 本发明的树脂组合物可以进一步含有用于使各成分溶解或分散的溶剂。作为溶剂,能够使用公知的溶剂,根据基体树脂的种类适当选择。

[0293] [其它添加剂]

[0294] 在不损害本发明的效果的范围内,本发明的树脂组合物还可以根据需要进一步含有固化剂、固化促进剂、聚合引发剂、紫外线吸收剂、着色剂、热稳定剂、填料等添加剂。

[0295] 此外,本发明的树脂组合物还可以为含有碳纤维、玻璃纤维、芳纶纤维、聚乙烯纤维、纤维素纳米纤维、液晶性高分子(LCP)纤维等有机或无机的增强纤维的树脂组合物。本发明的树脂组合物所包含的增强纤维可以用作预浸料的基材,也可以作为填料被含有。

[0296] 如上所述,在本发明的树脂组合物所含有的本发明的中空颗粒中,基体树脂或溶剂不易侵入到内部。因此,在本发明的树脂组合物中,能够使基体树脂或溶剂不侵入中空颗粒的内部、全部中空颗粒都能够维持孔隙的时间达到10天以上,根据更优选的实施方式则能够使该时间达到30天以上。例如,能够判断在对树脂组合物进行离心分离时,浮在该树脂组合物的上部的中空颗粒没有被基体树脂和溶剂中的任一者侵入。

[0297] 在此,树脂组合物所包含的基体树脂和溶剂如上所述,基体树脂可以例如为环氧系树脂、热固型聚酰亚胺系树脂、改性聚苯醚系树脂等在电子材料用途中通用的树脂。

[0298] 4.成型体

[0299] 本发明的成型体包含上述本发明的中空颗粒和基体树脂的固化物。本发明的成型体由于含有中空颗粒,因此被赋予了低介电损耗角正切化、低介电常数化、轻质化等性能。

[0300] 本发明的成型体可以是将上述的本发明的树脂组合物制成的成型体,或者也可以是将本发明的中空颗粒和热塑性树脂熔融混炼而制成的成型体。

[0301] 另外,在本发明中,基体树脂的固化物是基体树脂经过化学反应或不经过化学反应而固化的树脂,可举出例如通过固化反应而固化的树脂、通过干燥而固化的树脂、热塑性树脂通过冷却而固化的树脂等。使用本发明的树脂组合物而得到的成型体也可以根据需要含有使用了固化剂、聚合引发剂或催化剂等而固化的基体树脂的固化物作为基体树脂的固化物。在该情况下,基体树脂的固化物可以含有固化剂等。通过将本发明的中空颗粒和热塑性树脂熔融混炼并成型而得到的成型体含有热塑性树脂冷却并固化而成的固化物作为基体树脂的固化物。

[0302] 上述本发明的树脂组合物的成型体能够通过例如使上述固化性树脂固化而得到。作为固化性树脂的固化方法,没有特别限定,能够举出例如加热、紫外线或电子束等光照射等。或者,在添加催化剂等从而在常温固化的固化性树脂的情况下,也可以通过添加催化剂等在常温混合来使其固化。

[0303] 作为用于使上述树脂固化的固化剂(交联剂)或催化剂,能够从公知的固化剂(交联剂)或催化剂中根据树脂的种类适当选择,没有特别限定。

[0304] 作为环氧系树脂的固化剂,能够举出例如胺类、酸酐类、咪唑类、硫醇类、酚类、萘酚类、苯并噁嗪类、氰酸酯类、以及碳二亚胺类等。

[0305] 固化剂的含量根据树脂的种类适当调节,没有特别限定,例如相对于100质量份的树脂(主剂)可以为5~120质量份。

[0306] 在使树脂组合物固化时,可以例如将树脂组合物涂敷于支承体、根据需要进行干燥后,在固化条件下进行固化。

[0307] 作为上述支承体的材料,能够举出例如:聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等树脂;铜、铝、镍、铬、金、银等金属等。在该支承体的表面也可以涂有脱模剂。

[0308] 作为涂敷树脂组合物的方法,能够使用公知的方法,可举出例如浸涂、辊涂、帘涂、模涂、狭缝涂敷、凹版涂敷等。

[0309] 在树脂组合物含有溶剂的情况下,优选在上述涂敷后干燥本发明的树脂组合物。干燥温度从在该树脂组合物为未固化或半固化的状态下直接除去溶剂的观点出发,优选为该树脂组合物不固化的程度的温度,通常为20℃以上且200℃以下,优选为30℃以上且150℃以下。此外,干燥时间通常为30秒以上且1小时以下,优选为1分钟以上且30分钟以下。

[0310] 使树脂组合物固化时的温度可根据基体树脂的种类适当调节,没有特别限定。在热固性树脂的情况下通常为30℃以上且400℃以下,优选为70℃以上且300℃以下,更优选为100℃以上且200℃以下。加热的方法没有特别限制,例如使用电烘箱等来进行即可。

[0311] 此外,固化时间通常为5分钟以上且5小时以下,优选为30分钟以上且3小时以下。

[0312] 在本发明的树脂组合物为预浸料的情况下,能够通过使该预浸料固化而得到成型体。

[0313] 预浸料固化的优选条件与上述树脂组合物固化的优选条件相同。

[0314] 在将本发明的中空颗粒和热塑性树脂熔融混炼并成型而得到的本发明的成型体中,作为热塑性树脂,能够使用公知的热塑性树脂,没有特别限定。能够举出例如与能够用于上述本发明的树脂组合物的热塑性树脂相同的热塑性树脂。

[0315] 包含热塑性树脂的本发明的成型体可以根据需要进一步含有添加剂。作为该添加剂,能够同样地使用能够用于上述本发明的树脂组合物的添加剂。

[0316] 上述熔融混炼时的温度只要是能够熔融使用的热塑性树脂的温度即可,没有特别限定,但从抑制中空颗粒的破碎的观点出发,优选为250℃以下。

[0317] 上述混炼能够用公知的方法进行,没有特别限定,能够使用例如单轴混炼机或双轴混炼机等混炼装置来进行。

[0318] 上述成型的方法没有特别限定,能够采用例如挤出成型、注射成型、压制成形等公知的成型方法。

[0319] 在本发明的成型体中,在100质量%的成型体中基体树脂的固化物的含量没有特别限定,但从抑制成型体的物性的降低、使机械强度提高的方面出发,优选为70质量%以上,更优选为80质量%以上,从使其充分含有中空颗粒的方面出发,优选为95质量%以下,更优选为90质量%以下。

[0320] 本发明的成型体含有的中空颗粒的含量没有特别限定,以质量基准计,在100质量%的成型体中,优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,优选为30质量%以下,更优选为20质量%以下,进一步优选为15质量%以下。另一方面,中空颗粒的含量以体积基准计,在100体积%的成型体中,优选为10质量%以上,更优选为20质量%以上,优选为50质量%以下,更优选为40质量%以下,进一步优选为30质量%以下。当中空颗粒的含量为上述下限值以上时,由中空颗粒带来成型体的低介电损耗角正切化、低介电常数化、轻质化等效果优异。当中空颗粒的含量为上述上限值以下时,能够使成型体中充分含有基体树脂,因此能够抑制成型体的物性的降低,使机械强度提高。

[0321] 成型体的形状没有特别限定,能够制成能够成型的各种形状,可以为例如片状、膜状或板状。在成型体包含纤维的情况下,成型体中的纤维可以为无纺布状,也可以是在纤维强化塑料中添加了本发明的中空颗粒的成型体。

[0322] 本发明的成型体在频率10GHz时的介电损耗角正切优选为5.00×10^{-3}以下,更优选为4.50×10^{-3}以下,进一步优选为4.30×10^{-3}以下。上述介电损耗角正切的下限没有特别限定,可以例如为1.00×10^{-3}以上。

[0323] 本发明的成型体在频率10GHz时的相对介电常数优选为2.50以下,更优选为2.30以下,进一步优选为2.20以下。上述相对介电常数的下限没有特别限定,可以例如为1.00以上。

[0324] 在本发明中,成型体的相对介电常数和介电损耗角正切使用扰动方式的测定装置来测定。

[0325] 作为本发明的树脂组合物和本发明的成型体的用途,能够举出例如在上述本发明的中空颗粒的用途中能够使用树脂组合物或成型体的用途。

[0326] 实施例

[0327] 以下,举出实施例和比较例以更具体地说明本发明,但本发明并不只限定于这些实施例。另外,只要没有特别说明,份和%为质量基准。

[0328] [实施例1]

[0329] 1.中空颗粒的制备

[0330] (1)混合液制备工序

[0331] 首先,将下述材料混合,制成油相。

[0332] 二乙烯基苯 31.4份

[0333] 乙基乙烯基苯 7.3份

[0334] 过氧化二乙基乙酸叔丁酯 0.89份

[0335] 疏水性溶剂(庚烷) 61.3份

[0336] 接着,在搅拌槽中,在搅拌下慢慢地向在211份的离子交换水中溶解了19.6份的氯化镁(水溶性多价金属盐)而成的水溶液中添加在69份的离子交换水中溶解了13.7份的氢氧化钠(碱金属氢氧化物)而成的水溶液,制备氢氧化镁胶体(难溶于水的金属氢氧化物胶体)分散液(氢氧化镁10份),制成水相。

[0337] 通过将得到的水相与油相混合来制备混合液。

[0338] (2)悬浮工序

[0339] 通过对在上述混合液制备工序中得到的混合液使用乳化分散机(谱莱密克司株式会社制,产品名:HOMOMIXER)在转速4000rpm的条件下搅拌1分钟,由此进行使其悬浮的处理,制备内包了疏水性溶剂的壳原料组合物的液滴分散在水中的悬浮液。

[0340] (3)聚合工序

[0341] 将在上述悬浮工序中得到的悬浮液在氮环境中升温至80℃,在80℃的温度条件下搅拌24小时进行聚合反应。通过该聚合反应,得到作为内包有疏水性溶剂的前体颗粒分散在水中的浆料液的前体组合物。

[0342] (4)清洗工序

[0343] 在室温(25℃)向在上述聚合工序中得到的前体组合物中添加稀硫酸,使pH为5.5以下,搅拌10分钟后进行过滤、脱水。接着,在室温(25℃)直接重复进行数次用离子交换水对前体颗粒进行清洗、过滤、脱水的一系列工序。

[0344] (5)溶剂除去工序

[0345] 将在上述清洗工序中得到的前体颗粒在干燥机中以40℃的温度干燥,从而进行预干燥。

[0346] 接着,在真空干燥机中在200℃的真空条件下对前体颗粒进行12小时加热处理,由此除去颗粒中内包的疏水性溶剂,得到中空部被空气充满的中空颗粒。

[0347] (6)筛分工序

[0348] 对在上述溶剂除去工序中得到的中空颗粒使用筛孔径为45μm的金属网进行筛分,

回收通过金属网向下落下的中空颗粒,由此得到实施例1的中空颗粒。

[0349] 2.含有中空颗粒的PPE膜的制备

[0350] 称量20份的聚苯醚(PPE)的65%甲苯溶液(三菱瓦斯化学株式会社制,产品名:OPE-2200)到杯中,添加0.15份的中空颗粒、PERCUMYL(注册商标)D(日油株式会社制),使其均匀地分散到行星式搅拌脱泡装置(仓敷纺织株式会社制,产品名:Mazerustar)中,得到含中空颗粒树脂组合物。另外,中空颗粒的添加量以含有中空颗粒的PPE膜中的中空颗粒的含量达到30体积%的方式进行调节。在玻璃板上无褶皱地贴上铝箔,使用棒涂机No.75将得到的树脂组合物涂覆于铝箔上,形成涂膜。在氮环境下对该涂膜以80℃1小时、120℃30分钟、160℃1小时的顺序进行加热,使其固化,在铝箔上形成含有中空颗粒的PPE膜。将该膜与铝箔的层叠体在1N当量浓度的盐酸水溶液中浸渍一晚,由此除去铝箔,仅得到膜。用离子交换水清洗得到的膜,进行干燥,由此得到含有中空颗粒的PPE膜。

[0351] 3.含有中空颗粒的两面覆铜层压板的制备

[0352] (1)含中空颗粒树脂组合物的制备

[0353] 在20份的二甲基甲酰胺(DMF)和6份的甲乙酮(MEK)的混合溶剂(室温)中,溶解90份的溴化环氧树脂(东都化成株式会社制,产品名:YDB-500EK 75,环氧当量500,固体成分75质量%)和10份的甲酚酚醛清漆型环氧树脂(东都化成株式会社制,产品名:YDCN220EK 75,环氧当量210,固体成分75质量%),进而添加2份的双氰胺(DICY)(日本碳化物工业株式会社制)和0.1份的2-乙基-4-甲基咪唑(产品名:CUREZOL(注册商标)2E4MZ,四国化成工业株式会社制),将其搅拌混合,由此制备树脂清漆。

[0354] 接下来,使用分散机将冷却至室温的95份的树脂清漆和5份的中空颗粒以3000rpm搅拌混合30分钟,由此得到含中空颗粒树脂组合物。

[0355] (2)含中空颗粒预浸料的制作

[0356] 将得到的含中空颗粒树脂组合物含浸于玻璃布(日东纺织株式会社制,产品名:WEA116E)后,在150~170℃加热干燥3~10分钟,由此除去溶剂,得到含中空颗粒预浸料。

[0357] (3)含有中空颗粒的两面覆铜层压板的制作

[0358] 在一张得到的含中空颗粒预浸料的两面配置35μm厚的铜箔,在180℃、2小时、压强2.94MPa(30kg/cm^2)的固化条件下进行加热加压,由此得到厚度为0.13mm的含有中空颗粒的两面覆铜层压板。

[0359] [实施例2~8、比较例1、5、6]

[0360] 在实施例1中,在上述“(1)混合液制备工序”中,按照表1或表2变更添加到油相中的壳原料的种类和量,在实施例8中按照表1进一步变更疏水性溶剂和聚合引发剂的添加量,除此以外,以与实施例1相同的步骤制造实施例2~8、比较例1、5、6的中空颗粒、含有中空颗粒的PPE膜以及含有中空颗粒的两面覆铜层压板。

[0361] [比较例2]

[0362] 在实施例1中,在上述“(1)混合液制备工序”中,按照表2变更添加到油相中的壳原料和聚合引发剂的种类和量,进而,在上述“(3)聚合工序”中,将反应温度从80℃变更为40℃,将反应时间从24小时变更为4小时,除此以外,以与实施例1同样的步骤制造比较例2的中空颗粒。

[0363] [比较例3]

[0364] 在实施例1中,在上述“(1)混合液制备工序”中,按照表2变更添加到油相中的壳原料和聚合引发剂的种类和量以及疏水性溶剂的量,进而,在上述“(3)聚合工序”中,将反应温度从80℃变更为65℃,将反应时间从24小时变更为4小时,除此以外,以与实施例1同样的步骤制造比较例3的中空颗粒。

[0365] [比较例4]

[0366] 作为与专利文献2(国际公开第2021/085189号)相当的中空颗粒,制造比较例4的中空颗粒。

[0367] 首先,将下述材料混合,制成油相。

[0368] 二乙烯基苯 17.5份

[0369] 乙基乙烯基苯 4.1份

[0370] 苯乙烯 13.5份

[0371] 聚苯乙烯(重均分子量30万) 2.1份

[0372] Blemmer(注册商标)50PEP-300(:产品名,聚乙二醇丙二醇单甲基丙烯酸酯,日油株式会社制) 3.5份

[0373] 过氧化二乙基乙酸叔丁酯 1.16份

[0374] 疏水性溶剂(庚烷) 28.1份

[0375] 接下来,混合34份的离子交换水和0.017份的RAPISOL A-80(表面活性剂,日油株式会社制),制作水相。

[0376] 向水相中加入油相,使用超声波均质器进行悬浮液的制备。将得到的悬浮液在70℃加热4小时,由此进行聚合,得到浆料。将得到的浆料在100℃加热24小时,由此得到比较例4的中空颗粒。

[0377] 另外,在各实施例中得到的中空颗粒中仅具有一个中空部的颗粒的个数比例均为90%以上。

[0378] [评价]

[0379] 对于在各实施例和各比较例中得到的中空颗粒、含有中空颗粒的PPE膜以及含有中空颗粒的两面覆铜层压板,进行以下的测定和评价。结果示于表1和表2。

[0380] <关于中空颗粒的测定或评价>

[0381] 1.粒径和粒度分布

[0382] 使用利用库尔特计数法的粒度分布测定机(贝克曼库尔特公司制,产品名:Multisizer 4e)测定中空颗粒的体积平均粒径(Dv)和数均粒径(Dn)。测定条件设为孔径:50μm、分散介质:ISOTON II(:产品名)、浓度10%、测定颗粒个数:100000个。

[0383] 具体而言,取0.2g的颗粒样品于烧杯中,向其中加入表面活性剂水溶液(富士胶片株式会社制,产品名:DRIWEL)作为分散剂。进一步向其中加入2ml的分散介质,使颗粒湿润后,加入10ml的分散介质,在用超声波分散器使其分散1分钟之后进行利用上述粒度分布测定机的测定。

[0384] 根据测定的体积平均粒径(Dv)和数均粒径(Dn)算出粒径分布(Dv/Dn)。

[0385] 此外,算出在测定颗粒中粒径小于1.0μm的颗粒的以体积基准计的比例(体积%)和粒径大于10.0μm的颗粒的以体积基准计的比例(体积%)。

[0386] 2.孔隙率

[0387] 2-1.中空颗粒的表观密度的测定

[0388] 首先,在容量为100cm^{3}的容量瓶中填充约30cm^{3}的中空颗粒,精确称量填充的中空颗粒的质量。接着,在填充了中空颗粒的容量瓶中,一边注意不使气泡进入,一边精确地装满异丙醇至刻度线。精确称量加入到容量瓶中的异丙醇的质量,基于下式(I)计算中空颗粒的表观密度D_1(g/cm^3)。

式(I)

[0389] 表观密度D_1=[中空颗粒的质量]/(100-[异丙醇的质量]/[在测定温度时的异丙醇的比重])

[0390] 2-2.中空颗粒的真密度的测定

[0391] 预先将中空颗粒粉碎后,在容量为100cm^{3}的容量瓶中填充约10g的中空颗粒的碎片,精确称量填充的碎片的质量。

[0392] 然后,与上述表观密度的测定同样地将异丙醇加入到容量瓶中,精确称量异丙醇的质量,基于下式(II)计算中空颗粒的真密度D_0(g/cm^3)。

式(II)

[0393] 真密度D_0=[中空颗粒的碎片质量]/(100-[异丙醇的质量]/[在测定温度时的异丙醇的比重])

[0394] 2-3.孔隙率的算出

[0395] 根据中空颗粒的表观密度D_1和真密度D_0,基于下式(III)计算中空颗粒的孔隙率。

式(III)

[0396] 孔隙率(%)=100-(表观密度D_1/真密度D_0)×100

[0397] 3.双键残留率

[0398] 对于中空颗粒包含的聚合物和壳原料,使用ATR-IR(珀金埃尔默(PERKIN ELMER)公司制,产品名:Spectrum One)测定吸光度表示的红外吸收光谱。对于壳原料的测定通过如下方式进行:将0.1g的在中空颗粒的制作中使用的壳原料放置于单元上部,使晶体与该测定样品接触并进行测定。对于中空颗粒包含的聚合物的测定,通过将0.1g的中空颗粒放置于单元上部,从上方紧固压缩用的轴承,由此使晶体与中空颗粒接触并进行测定。

[0399] 根据得到的红外吸收光谱,通过上述方法计算出双键残留率。

[0400] 例如,在实施例1中,使用31.4份(81质量%)的二乙烯基苯和7.3份(19质量%)的乙基乙烯基苯作为壳原料。将来自含量最多的二乙烯基苯(81质量%)的单体单元作为基准单体单元,选择二乙烯基苯包含的苯环的C-H键作为在聚合反应前后不增减的结构。

[0401] 分别在壳原料的红外吸收光谱和聚合物的红外吸收光谱中,将来自二乙烯基苯包含的苯环的C-H键的峰确定为基准峰。来自二乙烯基苯包含的苯环的C-H键的峰和来自乙基乙烯基苯包含的苯环的C-H键的峰出现在相同的位置,因此将用该基准峰的峰强度除以二乙烯基苯的含有比例和乙基乙烯基苯的含有比例的合计(1.00)而得到的值作为基准峰强度。根据壳原料的红外吸收光谱求出的基准峰强度为0.167,根据聚合物的红外吸收光谱求出的基准峰强度为0.0869。

[0402] 接下来,在各红外吸收光谱中,测定来自二乙烯基苯、乙基乙烯基苯的聚合性不饱和双键(C=C)的峰的峰强度。根据壳原料的红外吸收光谱求出的来自聚合性不饱和双键(C=C)的峰的峰强度为0.0725,根据聚合物的红外吸收光谱求出的来自聚合性不饱和双键(C=C)的峰的峰强度为0.00494。

[0403] 由此,根据壳原料的红外吸收光谱求出的来自聚合性不饱和双键(C=C)的峰的峰强度(M_1)相对于基准峰强度(M_0)的比(M_1/M_0)为0.0725/0.167,计算出为0.434。根据聚合物的红外吸收光谱求出的来自聚合性不饱和双键(C=C)的峰的峰强度(P_1)相对于基准峰强度(P_0)的比(P_1/P_0)为0.00494/0.0869,计算出为0.0568。

[0404] 然后,将根据壳原料的红外吸收光谱求出的上述峰强度比(M_1/M_0)和根据聚合物的红外吸收光谱求出的上述峰强度比(P_1/P_0)应用于下述式(A),双键残留率根据计算式(0.0568/0.434)×100,计算出为13.1%。

[0405] 式(A):

$$双键残留率(\%)=\{(P_1/P_0)/(M_1/M_0)\}\times 100$$

[0406] 在实施例2、5、8以及比较例1~3中,通过与实施例1同样的方法求出双键残留率。

[0407] 在实施例3、4中,除二乙烯基苯和乙基乙烯基苯以外,进一步使用苯乙烯作为壳原料。来自二乙烯基苯包含的苯环的C-H键的峰、来自乙基乙烯基苯包含的苯环的C-H键的峰和来自苯乙烯包含的苯环的C-H键的峰出现在相同的位置,因此在求出各红外吸收光谱中的基准峰的峰强度时,将基准峰除以二乙烯基苯的含有比例、乙基乙烯基苯的含有比例和苯乙烯的含有比例的合计(实施例3和4中均为1.00)而得到的值作为基准峰强度。此外,在各红外吸收光谱中,测定来自二乙烯基苯、乙基乙烯基苯和苯乙烯的聚合性不饱和双键(C=C)的峰的峰强度作为来自聚合性不饱和双键(C=C)的峰的峰强度。其它通过与实施例1同样的方法求出双键残留率。

[0408] 在实施例6中,除二乙烯基苯和乙基乙烯基苯以外,进一步使用聚苯乙烯作为壳原料。来自二乙烯基苯包含的苯环的C-H键的峰、来自乙基乙烯基苯包含的苯环的C-H键的峰和来自聚苯乙烯包含的苯环的C-H键的峰出现在相同的位置,因此在求出各红外吸收光谱中的基准峰的峰强度时,将基准峰除以二乙烯基苯的含有比例、乙基乙烯基苯的含有比例和聚苯乙烯的含有比例的合计(1.00)而得到的值作为基准峰强度。其它通过与实施例1同样的方法求出双键残留率。

[0409] 在实施例7中,除二乙烯基苯和乙基乙烯基苯以外,进一步使用SIS作为壳原料。来自二乙烯基苯包含的苯环的C-H键的峰、来自乙基乙烯基苯包含的苯环的C-H键的峰和来自SIS所包含的苯乙烯单元包含的苯环的C-H键的峰出现在相同的位置,因此在求出各红外吸收光谱中的基准峰的峰强度时,将基准峰除以二乙烯基苯的含有比例、乙基乙烯基苯的含有比例和SIS中的苯乙烯单元的含有比例的合计(0.98)而得到的值作为基准峰强度。此外,在各红外吸收光谱中,测定来自二乙烯基苯、乙基乙烯基苯和SIS的聚合性不饱和双键(C=C)的峰的峰强度作为来自聚合性不饱和双键(C=C)的峰的峰强度。其它通过与实施例1同样的方法求出双键残留率。

[0410] 在比较例4中,除二乙烯基苯和乙基乙烯基苯以外,进一步使用苯乙烯、聚苯乙烯(重均分子量30万)以及Blemmer(注册商标)50PEP-300(:产品名,聚乙二醇丙二醇单甲基丙

烯酸酯,日油株式会社制)作为壳原料。因此,在求出各红外吸收光谱中的基准峰的峰强度时,将基准峰除以二乙烯基苯的含有比例、乙基乙烯基苯的含有比例、苯乙烯的的含有比例和聚苯乙烯的含有比例的合计(0.91)而得到的值作为基准峰强度。此外,在各红外吸收光谱中,测定来自二乙烯基苯、乙基乙烯基苯、苯乙烯以及聚乙二醇丙二醇单甲基丙烯酸酯的聚合性不饱和双键(C=C)的峰的峰强度作为来自聚合性不饱和双键(C=C)的峰的峰强度。其它通过与实施例1同样的方法求出双键残留率。

[0411] 在比较例5～6中,除二乙烯基苯和乙基乙烯基苯以外,进一步使用苯乙烯作为壳原料。将来自含量最多的苯乙烯的单体单元作为基准单体单元,选择苯乙烯包含的苯环的C-H键作为在聚合反应前后不增减的结构。分别在壳原料的红外吸收光谱和聚合物的红外吸收光谱中,将来自苯乙烯包含的苯环的C-H键的峰确定为基准峰。在求出各红外吸收光谱中的基准峰的峰强度时,将基准峰除以二乙烯基苯的含有比例、乙基乙烯基苯的含有比例和苯乙烯的含有比例的合计(比较例5和6中均为1.00)而得到的值作为基准峰强度。此外,在各红外吸收光谱中,测定来自二乙烯基苯、乙基乙烯基苯和苯乙烯的聚合性不饱和双键(C=C)的峰的峰强度作为来自聚合性不饱和双键(C=C)的峰的峰强度。其它通过与实施例1同样的方法求出双键残留率。

[0412] 4.相对介电常数(Dk)和介电损耗角正切(Df)

[0413] 使用扰动方式的测定装置(AET公司制,型号:ADMS01Nc),测定频率为10GHz、室温(25℃)时的中空颗粒的相对介电常数和介电损耗角正切。

[0414] 5.性能稳定性

[0415] 对于中空颗粒,使用高加速寿命试验装置(爱斯佩克株式会社制),在130℃、湿度85%RH、120小时处理的条件下实施HAST试验,通过与上述同样的方法测定HAST试验后的介电损耗角正切(Df)。基于将HAST试验前的中空颗粒的介电损耗角正切设为Df_1、将HAST试验后的中空颗粒的介电损耗角正切设为Df_2时的Df_1与Df_2之差δ(δ=Df_2-Df_1),评价中空颗粒的性能稳定性。另外,可推断δ越大,则氧化劣化越进行。

[0416] (性能稳定性评价基准)

[0417] A:δ小于0.001

[0418] B:δ为0.001以上且小于0.005

[0419] C:δ为0.005以上且小于0.01

[0420] D:δ为0.01以上

[0421] 6.圆度

[0422] 通过对在直链烷基苯磺酸钠的水溶液(浓度0.3%)中放入了0.10～0.12g的中空颗粒的混合液用超声波清洗机分散处理5分钟来制备测定样品。使用流式颗粒成像测定装置(佳司科国际(JASCO INTERNATIONAL)株式会社制、产品名:IF-3200),对于测定样品中包含的各颗粒以下述的测定条件测定圆度。算出圆度为0.85以下的颗粒的以质量基准计的比例,按照下述评价基准进行评价。

[0423] 另外,虽然中空颗粒的粒径越小则测定样品中包含的中空颗粒的个数越多,但各实施例和各比较例均在1000～3000个的范围内。

[0424] (测定条件)

[0425] 流动池的垫片厚度:50μm

[0426] 远心变焦透镜倍率:4.5倍

[0427] 总倍率:9.0倍

[0428] 测定量:0.5mL

[0429] 图像分辨率:0.185μm/像素

[0430] 检测算法:重影检测

[0431] 阈值:15%

[0432] (圆度评价基准)

[0433] A:圆度为0.85以下的颗粒为3质量%以下

[0434] B:圆度为0.85以下的颗粒大于3质量%且为5质量%以下

[0435] C:圆度为0.85以下的颗粒大于5质量%且为10质量%以下

[0436] D:圆度为0.85以下的颗粒大于10质量%

[0437] 7.清漆渗透性

[0438] 向8.4份的中空颗粒中加入70份的环氧树脂jER(注册商标)828(三菱化学株式会社制)、25份的MEK(甲乙酮),用行星式搅拌脱泡装置(仓敷纺织株式会社制,产品名:Mazerustar)使其均匀地分散,得到含中空颗粒树脂组合物(含有中空颗粒的清漆)。用150rpm的振荡机对其进行搅拌。每24小时采集1.5ml振荡后的含中空颗粒树脂组合物并进行离心分离,以全部中空颗粒浮在树脂组合物的上部、不存在沉淀物的天数来进行评价。另外,在离心分离含中空颗粒树脂组合物时,浮在该树脂组合物的上部的中空颗粒是指环氧树脂和MEK均未侵入内部。

[0439] (清漆渗透性评价基准)

[0440] A:中空颗粒上浮的天数为30天以上

[0441] B:中空颗粒上浮的天数为10天以上且小于30天

[0442] C:中空颗粒上浮的天数小于10天

[0443] <关于含有中空颗粒的PPE膜的测定或评价>

[0444] 8.相对介电常数(Dk)和介电损耗角正切(Df)

[0445] 使用扰动方式的测定装置(AET公司制,型号:ADMS01Nc),测定频率为10GHz、室温(25℃)时的含有中空颗粒的PPE膜的相对介电常数和介电损耗角正切。

[0446] 9.颗粒分散性

[0447] 用裁剪机将含有中空颗粒的PPE膜沿厚度方向切断,用SEM观察其剖面。对于任意选择的100个中空颗粒,确认颗粒彼此有无凝聚,基于单独存在的颗粒的比例,评价PPE膜中的中空颗粒的分散性。

[0448] (颗粒分散性评价基准)

[0449] A:膜中全部颗粒单独存在。

[0450] B:膜中单独存在的颗粒的比例为50%以上且小于100%。

[0451] C:膜中单独存在的颗粒的比例大于10%且小于50%。

[0452] D:膜中单独存在的颗粒的比例为10%以下。

[0453] <关于含有中空颗粒的两面覆铜层压板的评价>

[0454] 10.性能稳定性

[0455] 对于得到的两面覆铜层压板,使用高加速寿命试验装置(爱斯佩克株式会社制),

在110℃、湿度85%RH、100小时处理的条件下实施HAST试验。对HAST试验后的两面覆铜层压板施加规定时间的50V的电压,测定电阻值,确认有无异常,根据下述评价基准进行评价。另外,将电阻值发生变化的情况视为有异常。可认为电阻值的变化是由离子迁移引起的。

[0456] (性能稳定性评价基准)

[0457] A:即使施加电压400小时也没有异常

[0458] B:即使施加电压200小时也没有异常,但是在施加电压时间达到400小时之前发生异常

[0459] C:即使施加电压100小时也没有异常,但是在施加电压时间达到200小时之前发生异常

[0460] D:在施加电压时间达到100小时之前发生异常

[0461] [参考例1]

[0462] 在上述实施例1的“2.含有中空颗粒的PPE膜的制备”中,没有添加中空颗粒,除此以外同样地进行,得到不含有中空颗粒的PPE膜。对于得到的PPE膜,与含有中空颗粒的PPE膜同样地测定相对介电常数(Dk)和介电损耗角正切(Df)。

[0463] [表1]

[0464]

表1

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8
壳原料	DVB[份]	31.4	24.4	31.2	24.5	19.4	24.5	25.0	26.7
	EVB[份]	7.3	14.3	1.3	1.0	19.4	1.0	14.0	6.2
	ST[份]			6.2	13.2				
	PS[份]						13.2		
	SIS[份]							0.8	
非交联性单体单元的含量[质量%]		19	37	19	37	50	37	36	19
疏水性溶剂	庚烷[份]	61.3	61.3	61.3	61.3	61.3	61.3	61.3	67.1
聚合引发剂	有机过氧化物[份]	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.75
分散稳定剂	$Mg(OH)_2$[份]	10	10	10	10	10	10	10	10
中空颗粒	Dv [μm]	3.2	2.6	2.8	3.3	2.5	3.3	3.5	3.1
	Dv/Dn	1.32	1.33	1.35	1.34	1.33	1.31	1.34	1.34
	粒径小于1.0μm的颗粒(vol%)	2.1	3.3	3.2	2.0	3.4	2.0	1.9	2.0
	粒径大于10.0μm的颗粒(vol%)	1.2	1.0	1.0	1.1	1.3	1.0	1.1	1.2
	孔隙率[%]	70	70	70	70	70	70	70	75
	双键残留率[%]	13.1	9.9	12.5	9.4	8.6	10.1	14.4	12.9
	Dk@10GHz	1.35	1.33	1.35	1.34	1.34	1.32	1.33	1.28
	Df@10GHz	3.82E-04	2.93E-04	3.56E-04	3.01E-04	2.20E-04	3.10E-04	3.11E-04	3.64E-04
	性能稳定性	B	A	B	A	A	A	B	B
	圆度	A	A	A	B	B	A	A	A
	清漆渗透性	A	A	A	A	A	A	A	A
含有中空颗粒的PPE膜	Dk@10GHz	2.20	2.18	2.19	2.19	2.18	2.18	2.18	2.17
	Df@10GHz	4.30E-03	4.26E-03	4.29E-03	4.28E-03	4.24E-03	4.27E-03	4.28E-03	4.29E-03
	颗粒分散性	A	A	A	A	A	A	A	A
含有中空颗粒的两面覆铜层压板	性能稳定性	B	A	B	A	A	A	B	B

[0465] [表2]

[0466]

表2

		比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	参考例1
壳原料	DVB[份]	37.2	24.4	25.2	17.5	11.6	7.7	
	EVB[份]	1.5	14.3	1.0	4.1	1.1	1.2	
	ST[份]				13.5	26.0	29.7	
	PS[份]				2.1			
	50PEP-300[份]				3.5			
非交联性单体单元的含量[质量%]		4	37	4	57	70	80	
疏水性溶剂	庚烷[份]	61.3	61.3	73.4	28.1	61.3	61.3	
聚合引发剂	有机过氧化物[份]	0.89			1.16	0.89	0.89	
	偶氮化合物[份]		0.89	0.6				
分散稳定剂	$Mg(OH)_2$[份]	10	10	10		10	10	
	A-80 [部]				0.017			
中空颗粒	Dv [μm]	2.7	2.3	2.6	0.39	2.4	2.6	
	Dv/Dn	1.36	1.41	1.34		1.39	1.42	
	粒径小于1.0μm的颗粒(vol%)	5.3	3.5	1.0	99.0	3.3	3.2	
	粒径大于10.0μm的颗粒(vol%)	1.2	1.1	1.0	0.0	1.0	1.0	
	孔隙率[%]	70	41	80	36	64	39	
	双键残留率[%]	18.3	29.5	22.1	20.1	15.4	17.5	
	Dk@10GHz	1.37	1.51	1.30	1.80	1.43	1.52	
	Df@10GHz	5.80E-04	1.39E-03	3.00E-03	7.00E-03	7.87E-04	9.10E-04	
	性能稳定性	C	D	C	C	C	D	
	圆度	A	D	A	C	C	D	
	清漆渗透性	A	C	A	B	C	C	
含有中空颗粒的PPE膜	Dk@10GHz	2.19	2.24	2.17	2.32	2.21	2.24	2.55
	Df@10GHz	4.35E-03	4.95E-03	5.09E-03	6.31E-03	4.42E-03	4.45E-03	6.01E-03
	颗粒分散性	A	B	A	D	B	B	
含有中空颗粒的两面覆铜层压板	性能稳定性	C	D	C	D	C	D	

[0467] 各材料的添加量(质量份)、以及各测定或评价的结果示于表1和表2。

[0468] 另外,在表1和表2中,为了简化,介电损耗角正切的数值使用JIS X 0210所规定的指数表述。例如,“3.64×10^{-4}”表述为“3.64E-04”。

[0469] 此外,在表1和表2中简称的含义如下。

[0470] DVB:二乙烯基苯

[0471] EVB:乙基乙烯基苯

[0472] St:苯乙烯

[0473] PS:聚苯乙烯(重均分子量:30万)

[0474] SIS:苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(日本瑞翁株式会社制、商品名:Quintac(注册商标)、苯乙烯含量:24质量%、重均分子量Mw:106000)

[0475] 50PEP-300:聚乙二醇丙二醇单甲基丙烯酸酯(日油株式会社制、产品名,Blemmer(注册商标)50PEP-300)

[0476] A-80:RAPISOL A-80(表面活性剂,日油株式会社制)

[0477] 另外,实施例中使用的聚苯乙烯(PS)不具有聚合性不饱和双键。实施例中使用的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)未进行氢化反应,包含聚合性不饱和双键。

[0478] [考察]

[0479] 在比较例1中,由于使用了非交联性单体单元的含量小于15质量%的壳原料,因此即使使形成壳时的聚合反应的条件与实施例相同,得到的中空颗粒的双键残留率也高,介电损耗角正切也高,性能稳定性也差。而且,在比较例1中得到的中空颗粒使PPE膜低介电损耗角正切化的效果差,含有中空颗粒的两面覆铜层压板的性能稳定性也差。

[0480] 比较例2与专利文献3的比较例3类似。在比较例2中,虽然使用了非交联性单体单元的含量为15质量%以上且60质量%以下的壳原料,但使形成壳时的聚合反应以比实施例更低的温度且更短的时间进行,由此得到的中空颗粒的双键残留率高,并且具有凹陷,因此孔隙率低,相对介电常数和介电损耗角正切高,性能稳定性差。而且,在比较例2中得到的中空颗粒使PPE膜低介电损耗角正切化和低介电常数化的效果差,含有中空颗粒的两面覆铜层压板的性能稳定性也差。此外,在比较例2中得到的中空颗粒由于圆度小的异形颗粒的比例高,因此在树脂组合物中的分散性差。此外,在比较例2中得到的中空颗粒在清漆中,基体树脂或溶剂容易侵入到中空颗粒的内部。可推断这是因为,由于聚合反应为低温且短时间,因此交联稀疏的部分变多,壳容易溶胀。

[0481] 在比较例3中,使用非交联性单体单元的含量小于15质量%的壳原料,使形成壳时的聚合反应以比实施例更低的温度且更短的时间进行,由此得到的中空颗粒与比较例1的中空颗粒相比,双键残留率更高,介电损耗角正切更高,性能稳定性差。而且,在比较例3中得到的中空颗粒使PPE膜低介电损耗角正切化的效果差,含有中空颗粒的两面覆铜层压板的性能稳定性也差。

[0482] 另外,根据实施例2与比较例2的比较、以及比较例1与比较例3的比较表明,非交联性单体单元的含量为15质量%以上的情况与小于15质量%的情况相比,将聚合反应变更为更低的温度且更短的时间的情况下的双键残留率显著增加。

[0483] 比较例4与专利文献2的实施例1类似。在比较例4中,虽然使用了非交联性单体单元的含量为15质量%以上且60质量%以下的壳原料,但使形成壳时的聚合反应以比实施例更低的温度且更短的时间进行,由此得到的中空颗粒的双键残留率高,并且具有凹陷,因此孔隙率低,相对介电常数和介电损耗角正切高,性能稳定性差。而且,在比较例4中得到的中空颗粒使PPE膜低介电损耗角正切化和低介电常数化的效果差,含有中空颗粒的两面覆铜层压板的性能稳定性也差。此外,在比较例4中得到的中空颗粒由于圆度小的异形颗粒的比例高,进而体积平均粒径小,因此在树脂组合物中的分散性特别地差。在比较例4的含有中空

颗粒的两面覆铜层压板中,可认为由于中空颗粒的分散性差,所以存在中空颗粒的凝聚物,在中空颗粒与基体树脂的界面产生间隙,水分进入该间隙,因此性能稳定性显著恶化。此外,在比较例4中,可认为由于使用了表面活性剂作为分散稳定剂,因此在得到的中空颗粒中残留有表面活性剂。可推断在比较例4中得到的中空颗粒也由于残留的表面活性剂的影响而介电特性恶化。此外,可推断在比较例4中得到的中空颗粒由于使用50PEP-300作为壳原料,因此壳中所包含的杂原子的含量较多,也导致介电特性和性能稳定性恶化。

[0484] 在比较例5、6中,由于使用了非交联性单体单元的含量大于60质量%的壳原料,因此即使使形成壳时的聚合反应的条件与实施例相同,得到的中空颗粒也由于具有凹陷而孔隙率低,进而由于末端的交联反应难以进行从而双键残留率高,因此相对介电常数和介电损耗角正切高,性能稳定性差。而且,在比较例5、6中得到的中空颗粒使PPE膜低介电损耗角正切化和低介电常数化的效果差。此外,在比较例5、6中得到的中空颗粒由于圆度小的异形颗粒的比例高,因此在树脂组合物中的分散性差。在比较例5、6的含有中空颗粒的两面覆铜层压板中,可认为由于中空颗粒的介电特性差,所以性能稳定性恶化,此外由于中空颗粒的分散性差,所以存在中空颗粒的凝聚物,在中空颗粒与基体树脂的界面产生间隙,水分进入该间隙,因此性能稳定性更加恶化。此外,在比较例5、6中得到的中空颗粒在清漆中,基体树脂或溶剂容易渗透到中空颗粒的内部。可推断这是因为,由于中空颗粒具有凹陷并且因交联不充分而疏松的部分多,因此壳容易溶胀。

[0485] 与此相对,在各实施例中,通过使用非交联性单体单元的含量为15质量%以上且60质量%以下的壳原料,使形成壳时的聚合反应为高温且长时间,由此得到的中空颗粒的双键残留率低,凹陷的产生被抑制从而孔隙率高,相对介电常数和介电损耗角正切低,性能稳定性优异。而且,在各实施例中得到的中空颗粒使PPE膜低介电损耗角正切化和低介电常数化的效果优异,含有中空颗粒的两面覆铜层压板的性能稳定性也优异。

[0486] 特别是,非交联性单体单元的含量为35质量%以上且双键残留率为11.0%以下的实施例2、4、5和6的中空颗粒的介电损耗角正切低,性能稳定性优异,含有中空颗粒的两面覆铜层压板的性能稳定性优异。可认为实施例7的中空颗粒由于使用了SIS作为壳原料,因此虽然双键残留率比较高,但通过非交联性单体单元的含量为35质量%以上,聚合物的末端的交联反应充分进行,由此各种性能优异。

[0487] 此外,在各实施例中得到的中空颗粒中圆度小的异形颗粒的比例少,在树脂组合物中的分散性优异。

[0488] 此外,在各实施例中得到的中空颗粒在清漆中壳不易溶胀,因此基体树脂或溶剂不易侵入中空颗粒的内部。

[0489] 附图标记说明

[0490] 1:水系介质; 2:低极性材料;

[0491] 3:壳原料组合物的液滴; 4a:疏水性溶剂;

[0492] 4b:除疏水性溶剂以外的材料; 5:前体颗粒;

[0493] 6:壳; 7:中空部;

[0494] 10:中空部被气体充满的中空颗粒。

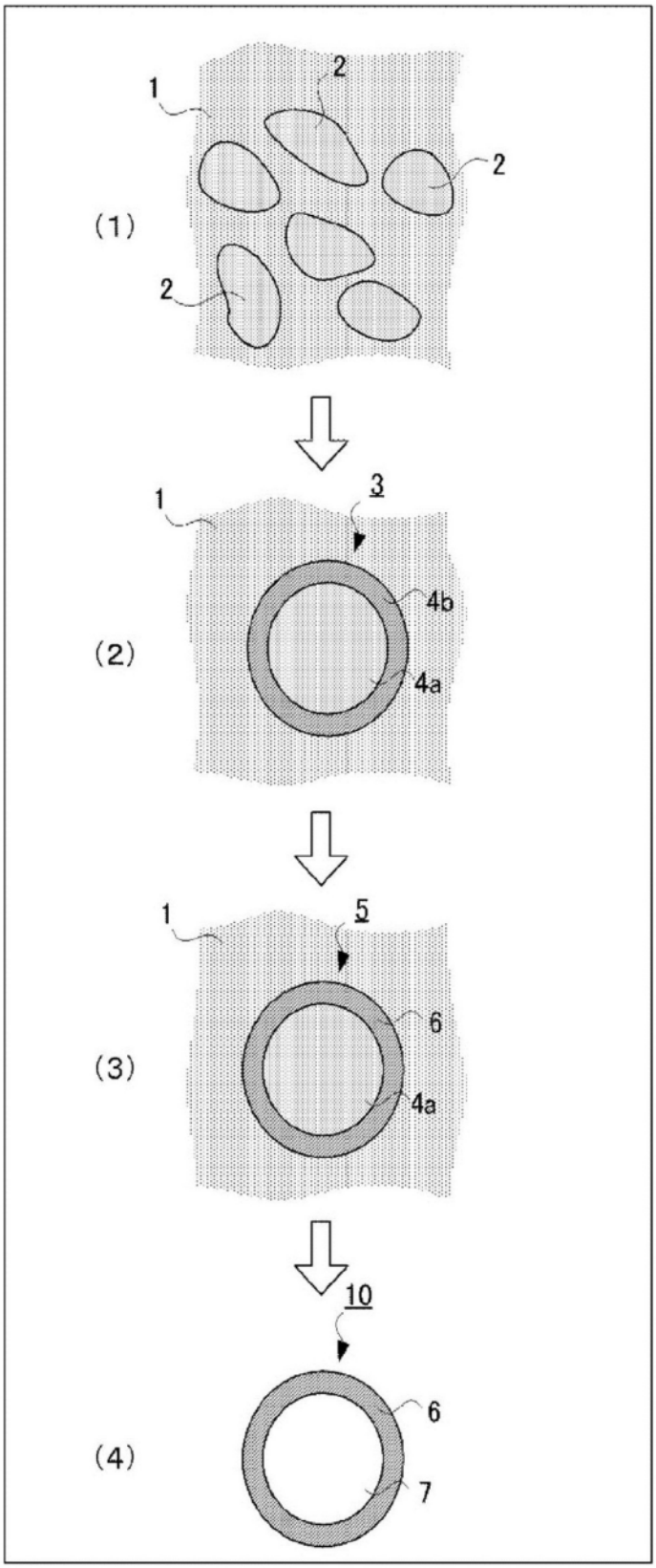


图1