

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年8月24日(24.08.2023)

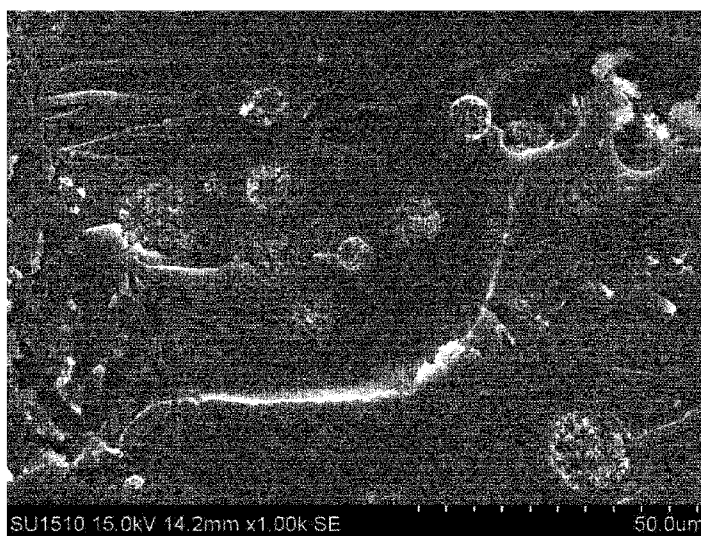
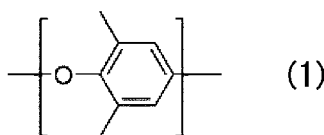


(10) 国際公開番号
WO 2023/157597 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 290/00 (2006.01) *C08F 290/04* (2006.01)
C08F 12/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/002380
- (22) 国際出願日: 2023年1月26日(26.01.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-023680 2022年2月18日(18.02.2022) JP
特願 2022-053673 2022年3月29日(29.03.2022) JP
- (71) 出願人: 積水化成品工業株式会社 (SEKISUI KASEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満二丁目4番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 松野 晋弥 (MATSUNO Shinya); 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満二丁目4番4号 積水化成品工業株式会社内 Osaka (JP). 田中 健太郎 (TANAKA Kentaro); 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満二丁目4番4号 積水化成品工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 鎌田 耕一, 外 (KAMADA Koichi et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号梅田プラザビル別館8階 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

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

(54) 発明の名称: 中空樹脂粒子、その製造方法、およびその用途



(57) Abstract: Provided are hollow resin particles having a shell part and a hollow portion surrounded by the shell part, said hollow resin particles being capable of achieving dielectric lowering and dielectric loss tangent lowering and exhibiting excellent heat resistance. Also provided is a method for producing the hollow resin particles. Further provided is use of the hollow resin particles. Hollow resin particles according to one embodiment of the present invention have a shell part and a hollow portion surrounded by the shell part, wherein the shell part contains a polymer (P) that has an ether structure



WO 2023/157597 A1

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

represented by formula (1) and a phosphoric acid ester structure.

(57) 要約 : シェル部と該シェル部により囲われた中空部分を有する中空樹脂粒子であって、低誘電率化、低誘電正接化が達成でき、優れた耐熱性を発現できる、中空樹脂粒子を提供する。また、そのような中空樹脂粒子を製造する方法を提供する。さらに、そのような中空樹脂粒子の用途を提供する。本発明の実施形態による中空樹脂粒子は、シェル部と該シェル部により囲われた中空部分を有する中空樹脂粒子であって、該シェル部が、式(1)により表されるエーテル構造およびリン酸エステル構造を有するポリマー(P)を含む。

明 細 書

発明の名称：中空樹脂粒子、その製造方法、およびその用途

技術分野

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

背景技術

[0002] 電子機器を用いた情報処理の高速化を図るため、多層プリント基板の絶縁層を低誘電率化、低誘電正接化する試みがなされている。その一環として、シェル部と該シェル部により囲われた中空部分を有する中空粒子を熱硬化性樹脂に混在させることで、樹脂層に空域を導入し、低誘電率化、低誘電正接化を図る検討がなされている。

[0003] このような用途に使用される中空樹脂粒子には、例えば、該中空樹脂粒子が混在する熱硬化性樹脂を成型加工する際やはんだを使用する際に加熱されても、該中空樹脂粒子に実質的な変化が生じないような高い耐熱性が求められている。

[0004] さらに、中空樹脂粒子を熱硬化性樹脂に混在させる場合、従来の中空樹脂粒子においては、混練時に熱硬化性樹脂が中空樹脂粒子内部へ侵入してしまうことがあり、中空樹脂粒子内部の空域が維持できないという問題が生じ得る。

[0005] 従来の中空樹脂粒子として、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートやジペンタエリスリトールヘキサアクリレートをはじめとするアクリル系多官能モノマーを主成分としたモノマーを疎水性溶剤と共に懸濁重合することでアクリル系中空樹脂粒子が得られることが報告されている（特許文献1）。しかし、アクリル系樹脂は、誘電率、誘電正接の数値が高く、耐熱性が不十分である。このことから、特許文献1に記載のアクリル系中空樹脂粒子は、樹脂層の低誘電率化、低誘電正接化を図る目的、樹脂層に高い耐熱性を付与する目的に対しては不向きである。

[0006] 従来の中空樹脂粒子として、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリ

レートを始めとするアクリル系多官能モノマーと、メチルメタクリレートを始めとするアクリル系単官能モノマーを主成分としたモノマーを、分散安定剤を含む極性溶剤と共に懸濁重合することで、多孔質中空ポリマー粒子が得られることが報告されている（特許文献2）。しかし、アクリル系樹脂は、誘電率、誘電正接の数値が高く、耐熱性が不十分である。このことから、特許文献1に記載のアクリル系中空樹脂粒子と同様、特許文献2に記載の多孔質中空ポリマー粒子は、樹脂層の低誘電率化、低誘電正接化を図る目的、樹脂層に高い耐熱性を付与する目的に対しては不向きである。さらに、多孔質中空ポリマー粒子はシェル表層部が薄く、熱硬化性樹脂が多孔質中空ポリマー粒子内部へ侵入しやすい。

[0007] 従来の中空樹脂粒子として、多官能モノマーと単官能モノマーを重合して得られる中空樹脂粒子を樹脂に配合することで、絶縁特性に優れ、低誘電率かつ低誘電正接の有機絶縁材とすることが報告され、具体的なモノマーとしては、スチレン、メチルメタクリレート、ジビニルベンゼン、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートなどが使用されている（特許文献3）。しかし、特許文献3に記載の中空樹脂粒子は、スチレン系モノマーと、誘電率、誘電正接の数値の高いアクリル系モノマーを併用しているため、樹脂層の低誘電率化、低誘電正接化が不十分である。また、特許文献3には、耐熱性の指針として、窒素雰囲気化、10℃/分の昇温条件でのTG-DTA測定による10%重量減少温度が示されているが、耐熱性が不十分である。

[0008] 従来の中空樹脂粒子として、シェルが架橋性モノマーの重合体及び共重合体、及び該架橋性モノマーと単官能性モノマーとの共重合体のいずれかでなり、単相構造を有する、代表的には、ジビニルベンゼンを炭素数8～18の飽和炭化水素類（より具体的には、ヘキサデカン）と共に懸濁重合することで得られるスチレン系中空樹脂粒子が報告されており、該中空樹脂粒子と熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物が、電子機器等に用いられる多層プリント基板の製造に好適であることが報告されている（特許文献4）。しかし、特許文献4に記載の中空樹脂粒子は、その製造に炭素数8～18の飽和炭化水素類

(より具体的には、ヘキサデカン)を使用しているため、蒸留等による中空部分からの溶媒除去が難しく、得られるスチレン系中空樹脂粒子中に炭素数8～18の飽和炭化水素類が残存しており、中空部分を完全に空気に置換したスチレン系中空樹脂粒子が得られ難い。また、中空部分を完全に空気に置換したスチレン系中空樹脂粒子とするためには、上記のような溶媒除去のために製造コストがかかる。さらに、特許文献4に記載のスチレン系中空樹脂粒子は、耐熱性が不十分である。

[0009] 従来の中空樹脂粒子として、ビニル系モノマー単位およびリン酸エステル系モノマー単位を含む重合体からなり、体積平均粒子径が0.5～1000 μm である中空樹脂粒子が報告されている(特許文献5)。しかし、特許文献5に記載の中空樹脂粒子は、特許文献3に記載の中空樹脂粒子と同様、スチレン系モノマーと、誘電率、誘電正接の数値の高いアクリル系モノマーを併用しているため、樹脂層の低誘電率化、低誘電正接化が不十分であり、耐熱性も不十分である。

[0010] 従来の中空樹脂粒子として、シェルおよび中空部からなる中空高分子微粒子であって、シェルが少なくとも1種の架橋性モノマーと少なくとも1種の単官能性モノマーとの共重合体からなる単層構造を有し、かつ、該共重合体は、該架橋性モノマーが、該単官能性モノマーと該架橋性モノマーとの合計量に対して59.2重量%以上含まれる混合物を重合して得られる中空高分子微粒子が報告されている(特許文献6)。しかし、特許文献6に記載の中空樹脂粒子は、アクリル系およびスチレン系の組成の中空樹脂粒子である。アクリル系の組成は、誘電率、誘電正接の数値が高く、耐熱性が不十分である。スチレン系の組成は、耐熱性が不十分である。

[0011] 2官能性ポリフェニレンエーテルオリゴマーの末端をビニル基に変換したビニル化合物と重量平均分子量が10000以上の高分子量体を必須成分として含有する硬化性樹脂組成物が、低誘電率、低誘電正接で、耐熱性に優れた硬化物を与えることが報告されている(特許文献7)。しかし、特許文献7に記載の樹脂組成物は、ビニル基や不飽和二重結合を有する樹脂組成物で

ある。ビニル基や不飽和二重結合は、製造プロセスでの加熱により酸化反応が生じ、熱分解による発熱によって、樹脂組成物に反りが発生したり、樹脂組成物の熱履歴によって誘電正接が悪化したりする。

[0012] 重量平均分子量1000以上であって、25℃のクロロホルム中で測定して0.03~0.12 dl/gの固有粘度を有し、かつ、分子末端炭素-炭素不飽和二重結合を有する置換基により末端変性された変性ポリフェニレンエーテル化合物と、(B) 数平均分子量10000未満であって、分子中のスチレン含有量が50質量%以下、ブタジエン含有量が50質量%以上である架橋性スチレンブタジエンコポリマーと、(C) 重量平均分子量10,000以上のスチレン系熱可塑性エラストマーと、(D) 硬化促進剤と、(E) 無機充填材と、(F) 難燃剤と、を含有し、前記(A)成分：[前記(B)成分+前記(C)成分]の配合比が90：10~10：90である熱硬化性樹脂組成物が、強靱性を有し、誘電特性に優れ、得られる基板において面内の誘電率のバラツキが抑制され、かつ反りの発生を抑制できることが報告されている(特許文献8)。しかし、特許文献8に記載の樹脂組成物は、樹脂の硬化温度が100℃以上であり、溶媒や溶剤の沸点以上の温度が必要であることから、この樹脂組成物を用いて懸濁重合法による中空粒子を作製することは困難である。

先行技術文献

特許文献

- [0013] 特許文献1：特許第6513273号公報
特許文献2：特許第4445495号公報
特許文献3：特開2000-313818号公報
特許文献4：特許第4171489号公報
特許文献5：国際公開第2020/054816号パンフレット
特許文献6：特許第4448930号公報
特許文献7：特開2006-83364号公報
特許文献8：特開2018-95815号公報

発明の概要

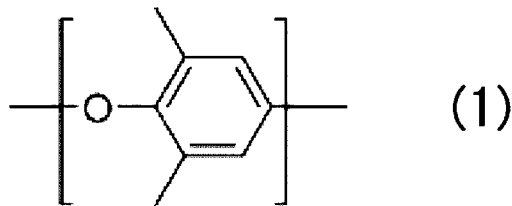
発明が解決しようとする課題

[0014] 本発明は上記従来課題を解決するためになされたものであり、その主たる目的は、シェル部と該シェル部により囲われた中空部分を有する中空樹脂粒子であって、低誘電率化、低誘電正接化が達成でき、優れた耐熱性を発現できる、中空樹脂粒子を提供することにある。また、そのような中空樹脂粒子を製造する方法を提供することにある。さらに、そのような中空樹脂粒子の用途を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0015] [1] 本発明の実施形態による中空樹脂粒子は、シェル部と該シェル部により囲われた中空部分を有する中空樹脂粒子であって、該シェル部が、式(1)により表されるエーテル構造およびリン酸エステル構造を有するポリマー(P)を含む。

[化1]



[2] 上記[1]に記載の中空樹脂粒子において、上記ポリマー(P)が、上記式(1)により表されるエーテル構造とラジカル反応性基を有する化合物(A)と該化合物(A)と反応するモノマー(M)の反応によって得られるポリマー(AM)であり、該モノマー(M)がリン酸エステル構造とラジカル反応性基を有する化合物(B)を含むものであってもよい。

[3] 上記[2]に記載の中空樹脂粒子において、上記化合物(A)と上記モノマー(M)の比率が、該化合物(A)と該モノマー(M)の合計量を100重量部とした場合、重量部比(化合物(A)：モノマー(M))で、(20重量部～80重量部)：(80重量部～20重量部)であってよい。

。

[4] 上記 [2] または [3] に記載の中空樹脂粒子において、上記化合物 (A) と上記モノマー (M) の合計量を 100 重量部としたときに、該合計量に対する上記化合物 (B) の量が 0.0001 重量部～0.0190 重量部であってもよい。

[5] 上記 [1] に記載の中空樹脂粒子において、上記ポリマー (P) が硫黄元素を有するものであってもよい。

[6] 上記 [5] に記載の中空樹脂粒子において、該中空樹脂粒子のビニル基残存率が 15% 以下であってもよい。

[7] 上記 [5] または [6] に記載の中空樹脂粒子において、該中空樹脂粒子の大気下における発熱開始温度が 290℃ 以上であってもよい。

[8] 上記 [5] から [7] までのいずれかに記載の中空樹脂粒子において、該中空樹脂粒子の硫黄原子含有量が 0.1 質量%～3.0 質量%であってもよい。

[9] 上記 [5] から [8] までのいずれかに記載の中空樹脂粒子において、上記ポリマー (P) が、上記式 (1) により表されるエーテル構造とラジカル反応性基を有する化合物 (A) と該化合物 (A) と反応するモノマー (M) の反応によって得られるポリマー (AM) とチオールとの反応によって得られるポリマーであってもよい。

[10] 上記 [9] に記載の中空樹脂粒子において、上記化合物 (A) と上記モノマー (M) の比率が、該化合物 (A) と該モノマー (M) の合計量を 100 重量部とした場合、重量部比 (化合物 (A) : モノマー (M)) で、(20 重量部～80 重量部) : (80 重量部～20 重量部) であってもよい。

[11] 上記 [1] から [10] までのいずれかに記載の中空樹脂粒子において、該中空樹脂粒子の体積平均粒子径が 0.1 μm～100 μm であってもよい。

[12] 上記 [1] から [11] までのいずれかに記載の中空樹脂粒子に

において、該中空樹脂粒子の粒子径の変動係数（CV値）が10%～50%であってよい。

[13] 上記[1]から[12]までのいずれかに記載の中空樹脂粒子において、上記中空樹脂粒子を窒素雰囲気下において10℃/分で昇温した際の5%重量減少温度が290℃以上であってよい。

[14] 上記[1]から[13]までのいずれかに記載の中空樹脂粒子において、該中空樹脂粒子は半導体部材用樹脂組成物に用いてもよい。

[15] 上記[1]から[13]までのいずれかに記載の中空樹脂粒子において、該中空樹脂粒子は塗料組成物に用いてもよい。

[16] 上記[1]から[13]までのいずれかに記載の中空樹脂粒子において、該中空樹脂粒子は断熱性樹脂組成物に用いてもよい。

[17] 上記[1]から[13]までのいずれかに記載の中空樹脂粒子において、該中空樹脂粒子は光拡散性樹脂組成物に用いてもよい。

[18] 上記[1]から[13]までのいずれかに記載の中空樹脂粒子において、該中空樹脂粒子は光拡散フィルムに用いてもよい。

[19] 本発明の実施形態による半導体部材用樹脂組成物は、上記[1]から[13]までのいずれかに記載の中空樹脂粒子を含む。

[20] 本発明の実施形態による塗料組成物は、上記[1]から[13]までのいずれかに記載の中空樹脂粒子を含む。

[21] 本発明の実施形態による断熱性樹脂組成物は、上記[1]から[13]までのいずれかに記載の中空樹脂粒子を含む。

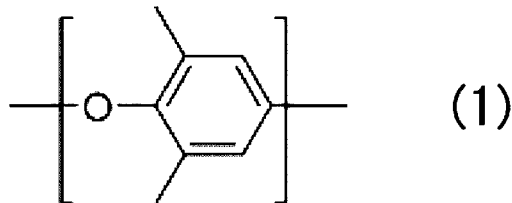
[22] 本発明の実施形態による光拡散性樹脂組成物は、上記[1]から[13]までのいずれかに記載の中空樹脂粒子を含む。

[23] 本発明の実施形態による光拡散フィルムは、上記[1]から[13]までのいずれかに記載の中空樹脂粒子を含む。

[24] 本発明の実施形態による中空樹脂粒子の製造方法は、式(1)により表されるエーテル構造とラジカル反応性基を有する化合物(A)20重量部～80重量部と該化合物(A)と反応するモノマー(M)80重量部～

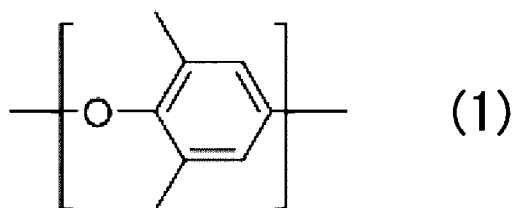
20重量部（化合物（A）とモノマー（M）の合計量を100重量部とする）を、非反応性溶剤の存在下、水系媒体中で反応させ、該モノマー（M）がリン酸エステル構造とラジカル反応性基を有する化合物（B）を含む。

[化2]



[25] 本発明の実施形態による中空樹脂粒子の製造方法は、式（1）により表されるエーテル構造とラジカル反応性基を有する化合物（A）20重量部～80重量部と該化合物（A）と反応するモノマー（M）80重量部～20重量部（化合物（A）とモノマー（M）の合計量を100重量部とする）を、非反応性溶剤と混合して、油相を調製する油相調製工程（I）と、水系媒体を含む水相に該油相を添加して攪拌することにより懸濁液を調製する懸濁重合工程（II）と、該懸濁液にチオールを添加して反応させて反応物を調製するチオールエン反応工程（III）と、を含む。

[化3]



発明の効果

[0016] 本発明の実施形態によれば、シェル部と該シェル部により囲われた中空部分を有する中空樹脂粒子であって、低誘電率化、低誘電正接化が達成でき、優れた耐熱性を発現できる、中空樹脂粒子を提供することができる。また、そのような中空樹脂粒子を製造する方法を提供することができる。さらに、そのような中空樹脂粒子の用途を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0017] [図1]実施例1で得られた粒子(1)の断面写真図である。
- [図2]実施例2で得られた粒子(2)の断面写真図である。
- [図3]実施例3で得られた粒子(3)の断面写真図である。
- [図4]実施例4で得られた粒子(4)の断面写真図である。
- [図5]実施例5で得られた粒子(5)の断面写真図である。
- [図6]実施例6で得られた粒子(6)の断面写真図である。
- [図7]実施例7で得られた粒子(7)の断面写真図である。
- [図8]比較例1で得られた粒子(C1)の断面写真図である。
- [図9]比較例3で得られた粒子(C3)の断面写真図である。
- [図10]実施例8で得られた粒子(8)の断面写真図である。
- [図11]実施例9で得られた粒子(9)の断面写真図である。
- [図12]実施例10で得られた粒子(10)の断面写真図である。
- [図13]実施例11で得られた粒子(11)の断面写真図である。
- [図14]実施例12で得られた粒子(12)の断面写真図である。
- [図15]実施例13で得られた粒子(13)の断面写真図である。
- [図16]実施例14で得られた粒子(14)の断面写真図である。
- [図17]実施例15で得られた粒子(15)の断面写真図である。
- [図18]実施例16で得られた粒子(16)の断面写真図である。
- [図19]実施例17で得られた粒子(17)の断面写真図である。
- [図20]比較例4で得られた粒子(C4)の断面写真図である。
- [図21]比較例5で得られた粒子(C5)の断面写真図である。
- [図22]実施例5で得られた粒子(5)を用いて製造したフィルムの断面写真図である。
- [図23]比較例3で得られた粒子(C3)を用いて製造したフィルムの断面写真図である。
- [図24]実施例21で得られた塗料組成物(6-1)の紫外可視近赤外分光光度計測定結果図である。

[図25]実施例24で得られた塗料組成物(9-1)の紫外可視近赤外分光光度計測定結果図である。

発明を実施するための形態

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

[0019] 本明細書中で「(メタ)アクリル」との表現がある場合は、「アクリルおよび/またはメタクリル」を意味し、「(メタ)アクリレート」との表現がある場合は、「アクリレートおよび/またはメタクリレート」を意味し、「(メタ)アリル」との表現がある場合は、「アリルおよび/またはメタリル」を意味し、「(メタ)アクロレイン」との表現がある場合は、「アクロレインおよび/またはメタクロレイン」を意味する。また、本明細書中で「酸(塩)」との表現がある場合は、「酸および/またはその塩」を意味する。塩としては、例えば、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩が挙げられ、具体的には、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩などが挙げられる。

[0020] 《《1. 中空樹脂粒子》》

《1-1. 中空樹脂粒子の構造と特性》

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

[0021] シェル部と該シェル部により囲われた中空部分は、1つの中空領域からなるものであってもよいし、複数の中空領域からなるもの(多孔質構造)であってもよい。

[0022] 本発明の実施形態による中空樹脂粒子の体積平均粒子径は、好ましくは0.1 μm ~100 μm であり、より好ましくは0.2 μm ~50.0 μm であり、さらに好ましくは0.3 μm ~30.0 μm であり、特に好ましくは0.4 μm ~20.0 μm である。本発明の実施形態による中空樹脂粒子の

体積平均粒子径が上記範囲内であれば、本発明の効果がより発現し得る。本発明の実施形態による中空樹脂粒子の体積平均粒子径が上記範囲を外れて小さすぎる場合、シェル部の厚みが相対的に薄くなるため、十分な強度を有する中空樹脂粒子とならないおそれがあり、また、中空樹脂粒子を熱硬化性樹脂に混練した場合に該熱硬化性樹脂が中空樹脂粒子内部へ侵入するおそれがある。本発明の実施形態による中空樹脂粒子の平均粒子径が上記範囲を外れて大きすぎる場合、懸濁重合中にモノマー成分が重合して生じるポリマーと溶剤との相分離が生じにくくなるおそれがあり、これによってシェル部の形成が困難となるおそれがある。

[0023] 本発明の実施形態による中空樹脂粒子の粒子径の変動係数（CV値）は、好ましくは10%～50%であり、より好ましくは15%～45%であり、さらに好ましくは18%～42%であり、特に好ましくは20%～40%である。本発明の実施形態による中空樹脂粒子の粒子径の変動係数（CV値）が上記範囲内であれば、本発明の効果がより発現し得る。本発明の実施形態による中空樹脂粒子の粒子径の変動係数（CV値）が上記範囲を外れて小さすぎる場合、中空樹脂粒子を熱硬化性樹脂に混練した際、該中空樹脂粒子が該熱硬化性樹脂内で分散し難く、例えば、樹脂組成物から樹脂層とした場合に、厚みにバラつきが生じるおそれがある。本発明の実施形態による中空樹脂粒子の粒子径の変動係数（CV値）が上記範囲を外れて大きすぎる場合、粗大粒子量の増加により、例えば、樹脂組成物から樹脂層とした場合に、薄膜困難化や厚みにバラツキが生じるおそれがある。

[0024] 本発明の実施形態による中空樹脂粒子は、窒素雰囲気下において10℃/分で昇温した際の5%重量減少温度が、好ましくは290℃以上であり、より好ましくは300℃以上であり、さらに好ましくは320℃以上であり、特に好ましくは340℃以上であり、最も好ましくは360℃以上である。上記5%重量減少温度の上限は、現実的には、好ましくは500℃以下である。本発明の実施形態による中空樹脂粒子の、窒素雰囲気下において10℃/分で昇温した際の5%重量減少温度が上記範囲内であれば、本発明の実施

形態による中空樹脂粒子は優れた耐熱性を発現できる。本発明の実施形態による中空樹脂粒子の、窒素雰囲気下において10℃/分で昇温した際の5%重量減少温度が、上記範囲を外れて小さすぎる場合、加熱により粒子に変形が生じてしまい、例えば、中空樹脂粒子を熱硬化性樹脂と混練した場合、硬化反応のための加熱により中空樹脂粒子に変形が生じてしまい、中空部分が失われることで、低誘電率効果、低誘電正接化効果が低下してしまうおそれがある。

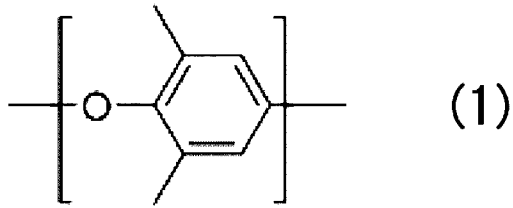
[0025] 本発明の実施形態による中空樹脂粒子は、該中空樹脂粒子中に含まれるリン元素量が、好ましくは1,000 $\mu\text{g/g}$ 以下であり、より好ましくは750 $\mu\text{g/g}$ 以下であり、さらに好ましくは600 $\mu\text{g/g}$ 以下であり、特に好ましくは500 $\mu\text{g/g}$ 以下である。本発明の実施形態による中空樹脂粒子中に含まれるリン元素量が上記範囲内であれば、本発明の効果がより発現し得る。本発明の実施形態による中空樹脂粒子中に含まれるリン元素量が上記範囲を外れて大きすぎる場合、該中空樹脂粒子を含む樹脂組成物から形成した樹脂層の低誘電率化、低誘電正接化が達成できないおそれがある。

[0026] 本発明の実施形態による中空樹脂粒子は、該中空樹脂粒子中に含まれるマグネシウム元素量が、好ましくは200 $\mu\text{g/g}$ 以下であり、より好ましくは150 $\mu\text{g/g}$ 以下であり、さらに好ましくは125 $\mu\text{g/g}$ 以下であり、特に好ましくは100 $\mu\text{g/g}$ 以下である。本発明の実施形態による中空樹脂粒子中に含まれるマグネシウム元素量が上記範囲内であれば、本発明の効果がより発現し得る。本発明の実施形態による中空樹脂粒子中に含まれるマグネシウム元素量が上記範囲を外れて大きすぎる場合、該中空樹脂粒子を含む樹脂組成物から形成した樹脂層の低誘電率化、低誘電正接化が達成できないおそれがある。

[0027] ≪1-2. シェル部≫

シェル部は、式(1)により表されるエーテル構造およびリン酸エステル構造を有するポリマー(P)を含む。シェル部がこのような構造を有するポリマー(P)を含むことにより、本発明の効果がより発現し得る。

[化4]

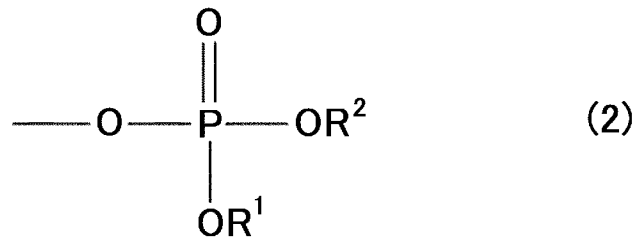


[0028] ポリマー（P）が有する式（1）により表されるエーテル構造は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0029] ポリマー（P）が有するリン酸エステル構造は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0030] リン酸エステル構造は、本発明の効果をより発現させ得る点で、好ましくは、式（2）により表される。

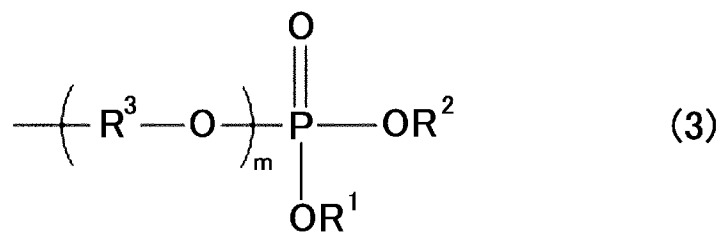
[化5]



[0031] 式（2）中、R¹、R²は、それぞれ独立に有機基または水素原子を表す。式（2）中のR¹、R²が採り得る有機基とは、炭素原子を含む基であり、無機原子を含んでいてもよい。

[0032] 式（2）中のR¹、R²が採り得る有機基は、本発明の効果をより発現させ得る点で、より好ましくは、式（3）により表される。

[化6]



- [0033] 式(3)中、 R^1 、 R^2 は、それぞれ独立に有機基または水素原子を表す。式(3)中の R^1 、 R^2 が採り得る有機基とは、炭素原子を含む基であり、無機原子を含んでいてもよい。式(3)中、 R^3 は炭素数1~30の直鎖または分岐アルキレン基であり、 m は1~300を表す。
- [0034] 式(3)中、 R^3 は、好ましくは、炭素数1~20の直鎖状または分岐鎖を有しているアルキレン基であり、より好ましくは、炭素数1~10の直鎖状または分岐鎖を有しているアルキレン基であり、さらに好ましくは、炭素数1~8の直鎖状または分岐鎖を有しているアルキレン基であり、特に好ましくは、炭素数1~6の直鎖状または分岐鎖を有しているアルキレン基であり、最も好ましくは、炭素数1~4の直鎖状または分岐鎖を有しているアルキレン基である。
- [0035] 式(3)中、 m は、好ましくは1~100であり、より好ましくは1~50であり、さらに好ましくは1~40であり、特に好ましくは1~30である。
- [0036] リン酸エステル構造は、リン酸モノエステル構造(R^1 、 R^2 のいずれもが水素原子)であってもよいし、リン酸ジエステル構造(R^1 、 R^2 の一方が有機基でもう一方が水素原子)であってもよいし、リン酸トリエステル構造(R^1 、 R^2 のいずれもが有機基)であってもよい。本発明の効果をより発現させ得る点で、リン酸エステル構造は、好ましくは、リン酸モノエステル構造またはリン酸ジエステル構造である。
- [0037] ポリマー(P)は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。
- [0038] シェル部中のポリマー(P)の含有割合は、本発明の効果をより発現させ得る点で、好ましくは60重量%~100重量%であり、より好ましくは70重量%~100重量%であり、さらに好ましくは80重量%~100重量%であり、特に好ましくは90重量%~100重量%である。
- [0039] ポリマー(P)は硫黄元素を有していてもよい。すなわち、ポリマー(P)は、式(1)により表されるエーテル構造、リン酸エステル構造、および

硫黄元素を有するものであってもよい。

[0040] ポリマー（P）が有し得る硫黄元素は、好ましくは、アルキルチオ基（R-S-（Rはアルキル基）で表される基）に含まれる硫黄元素である。

[0041] 上記アルキルチオ基が有するアルキル基は、好ましくは、炭素数1～20の直鎖状または分岐鎖を有しているアルキル基であり、より好ましくは、炭素数4～16の直鎖状または分岐鎖を有しているアルキル基であり、さらに好ましくは、炭素数6～12の直鎖状または分岐鎖を有しているアルキル基であり、特に好ましくは、炭素数8～10の直鎖状または分岐鎖を有しているアルキル基である。

[0042] 本発明の実施形態による中空樹脂粒子は、ポリマー（P）が硫黄元素を有する場合、ビニル基残存率が、好ましくは15%以下であり、より好ましくは12%以下であり、さらに好ましくは10%以下であり、特に好ましくは8%以下である。本発明の実施形態による中空樹脂粒子のビニル基残存率が上記範囲内であれば、すなわち、残存ビニル基が非常に少なければ、熱分解（例えば、200～300℃程度の半導体部材の製造プロセス温度下での熱分解）による発熱が抑制され、より優れた耐熱性を発現できる。また、このような耐熱性向上への寄与のみならず、本発明の実施形態による中空樹脂粒子のビニル基残存率が上記範囲内であれば、すなわち、残存ビニル基が非常に少なければ、低誘電率化、低誘電正接化がより達成できる。本発明の実施形態による中空樹脂粒子のビニル基残存率が上記範囲を外れて大きすぎると、製造プロセスでの加熱により粒子に酸化反応が生じて、分解、発熱が生じてしまうおそれがあり、例えば、熱硬化性樹脂に混練させて得られる熱硬化性樹脂組成物に反りが発生するおそれがあり、また、低誘電率化、低誘電正接化が達成できないおそれがある。

[0043] 本発明の実施形態による中空樹脂粒子は、ポリマー（P）が硫黄元素を有する場合、蛍光X線分析による硫黄原子含有量が、好ましくは0.1質量%～3.0質量%であり、より好ましくは0.5質量%～2.5質量%であり、さらに好ましくは0.8質量%～2.0質量%であり、特に好ましくは1

． 0質量%～1．5質量%である。本発明の実施形態による中空樹脂粒子の硫黄原子含有量が上記範囲内であれば、熱分解（例えば、200～300℃程度の半導体部材の製造プロセス温度下での熱分解）による発熱が抑制される。また、このような発熱性抑制への寄与のみならず、本発明の実施形態による中空樹脂粒子の硫黄原子含有量が上記範囲内であれば、粒子へのチオールエン反応が十分に進行し、それに伴い、粒子中のビニル基が低減することで、低誘電率化、低誘電正接化がより達成できる。本発明の実施形態による中空樹脂粒子の硫黄原子含有量が上記範囲を外れて大きすぎると、臭気が強くなって実使用上での問題が生じるおそれがある。本発明の実施形態による中空樹脂粒子の硫黄原子含有量が上記範囲を外れて小さすぎると、粒子へのチオールエン反応が十分に進行されず、粒子中にビニル基が多く残存してしまい、製造プロセスでの加熱により粒子の分解、発熱が生じてしまうおそれがあり、例えば、熱硬化性樹脂に混練させて得られる熱硬化性樹脂組成物に反りが発生するおそれがあり、また、低誘電率化、低誘電正接化が達成できないおそれがある。

[0044] 本発明の実施形態による中空樹脂粒子は、ポリマー（P）が硫黄元素を有する場合、大気下における発熱開始温度が、好ましくは290℃以上であり、より好ましくは300℃以上であり、さらに好ましくは310℃以上であり、特に好ましくは315℃以上である。本発明の実施形態による中空樹脂粒子の、大気下における発熱開始温度が上記範囲内であれば、本発明の実施形態による中空樹脂粒子は、より優れた耐熱性を発現し得る。また、本発明の実施形態による中空樹脂粒子の、大気下における発熱開始温度が上記範囲内であれば、本発明の実施形態による中空樹脂粒子は、より優れた耐熱性を発現できる。本発明の実施形態による中空樹脂粒子の、大気下における発熱開始温度が、上記範囲を外れて小さすぎる場合、例えば、加熱により粒子が酸化反応を起こし、粒子が分解、発熱するおそれがあり、例えば、熱硬化性樹脂に混練させて得られる熱硬化性樹脂組成物に反りが発生するおそれがある。

[0045] シェル部は、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な他の成分を含んでいてもよい。

[0046] ポリマー（P）としては、式（1）により表されるエーテル構造およびリン酸エステル構造を有するポリマーであれば、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切なポリマーを採用し得る。本発明の効果をより発現し得る点で、このようなポリマー（P）としては、次の2つの実施形態が好ましく挙げられる。

（1）ポリマー（P）の実施形態1：式（1）により表されるエーテル構造およびリン酸エステル構造を有するポリマーであり、好ましくは、式（1）により表されるエーテル構造とラジカル反応性基を有する化合物（A）と該化合物（A）と反応するモノマー（M）の反応によって得られるポリマー（AM）であり、該モノマー（M）がリン酸エステル構造とラジカル反応性基を有する化合物（B）を含む。

（2）ポリマー（P）の実施形態2：式（1）により表されるエーテル構造、リン酸エステル構造、および硫黄元素を有するポリマーであり、好ましくは、式（1）により表されるエーテル構造とラジカル反応性基を有する化合物（A）と該化合物（A）と反応するモノマー（M）の反応によって得られるポリマー（AM）とチオールとの反応によって得られるポリマーであり、該モノマー（M）がリン酸エステル構造とラジカル反応性基を有する化合物（B）を含む。

[0047] <ポリマー（P）の実施形態1>

ポリマー（P）の一つの好ましい実施形態1は、式（1）により表されるエーテル構造およびリン酸エステル構造を有するポリマーであり、好ましくは、式（1）により表されるエーテル構造とラジカル反応性基を有する化合物（A）と該化合物（A）と反応するモノマー（M）の反応によって得られるポリマー（AM）であり、該モノマー（M）がリン酸エステル構造とラジカル反応性基を有する化合物（B）を含む。すなわち、ポリマー（P）の一つの好ましい実施形態1は、ポリマー（AM）である。

[0048] 式（１）により表されるエーテル構造とラジカル反応性基を有する化合物（Ａ）は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

[0049] リン酸エステル構造とラジカル反応性基を有する化合物（Ｂ）は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

[0050] ラジカル反応性基としては、ラジカル反応性基として一般に知られる基であれば、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切なポリマーを採用し得る。本発明の効果をより発現し得る点で、このようなラジカル反応性基としては、好ましくは、炭素－炭素不飽和二重結合を有する基が挙げられ、具体的には、例えば、ビニル基、アクリル基、メタクリル基、アクリルアミド基、アリル基が挙げられる。

[0051] ラジカル反応性基は、本発明の効果をより発現し得る点で、好ましくは、式（４）で表される構造を有する。

[化7]

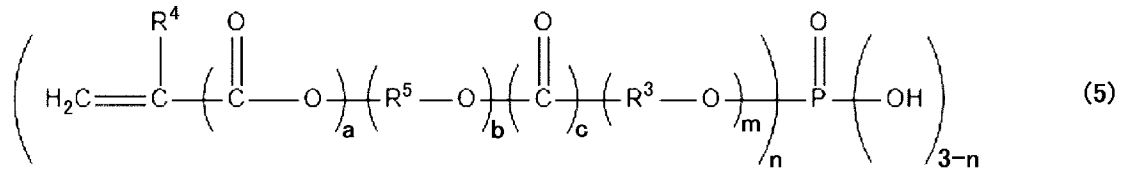


[0052] 式（４）中、R⁴はメチル基または水素原子を表す。

[0053] 化合物（Ａ）とモノマー（Ｍ）の比率は、該化合物（Ａ）と該モノマー（Ｍ）の合計量を１００重量部とした場合、重量部比（化合物（Ａ）：モノマー（Ｍ））で、好ましくは（２０重量部～８０重量部）：（８０重量部～２０重量部）であり、より好ましくは（２０重量部～７０重量部）：（８０重量部～３０重量部）であり、さらに好ましくは（２５重量部～６０重量部）：（７５重量部～４０重量部）であり、特に好ましくは（３０重量部～５０重量部）：（７０重量部～５０重量部）である。化合物（Ａ）の含有割合が、上記範囲を外れて小さすぎると、耐熱性が不十分となるおそれがある。化合物（Ａ）の含有割合が、上記範囲を外れて大きすぎると、シェル部と該シェル部により囲われた中空部分の形成が困難となるおそれがある。

- [0054] 化合物（A）とモノマー（M）の合計量を100重量部としたときに、該合計量に対する化合物（B）の量は、好ましくは0.0001重量部～0.0190重量部であり、より好ましくは0.0005重量部～0.0190重量部であり、さらに好ましくは0.0010重量部～0.0170重量部であり、特に好ましくは0.0015重量部～0.0150重量部である。化合物（B）の量が上記範囲を外れて小さすぎると、平均粒子径の小径化や油滴の分散安定性が不十分になり、重合塊状物や粗大粒子の形成が多発するおそれがある。化合物（B）の含有割合が、上記範囲を外れて大きすぎると、シェル部と該シェル部により囲まれた中空部分の形成が困難となるおそれがある。
- [0055] 化合物（A）としては、式（1）により表されるエーテル構造とラジカル反応性基を有していれば、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な化合物を採用し得る。本発明の効果をより発現し得る点で、このような化合物（A）としては、好ましくは、ポリフェニレンエーテルが挙げられる。ポリフェニレンエーテルの市販品としては、例えば、商品名「NORYL（登録商標）」シリーズ（NORYL（登録商標）SA9000など）（SABIC株式会社製）、商品名「ユピエース（登録商標）」シリーズ（三菱化学株式会社製）、商品名「ザイロン（登録商標）」シリーズ（旭化成株式会社製）、商品名「OPE-2St」シリーズ（三菱瓦斯化学株式会社製）が挙げられる。
- [0056] 耐熱性に優れた中空樹脂粒子をより簡便に作成可能な点から、ポリフェニレンエーテルはオリゴマーであることが好ましく、数平均分子量Mnが500～3,500であることが好ましい。
- [0057] 化合物（B）としては、リン酸エステル構造とラジカル反応性基を有していれば、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な化合物を採用し得る。本発明の効果をより発現し得る点で、このような化合物（B）としては、好ましくは、式（5）で表される化合物である。

[化8]



[0058] 式(5)中、R³、R⁵は炭素数1～30の直鎖または分岐アルキレン基であり、R⁴はメチル基または水素原子を表す。式(5)中、mは1～300を表す。式(5)中、nは1～3を表す。式(5)中、aは0または1であり、bは0～300であり、cは0または1である。

[0059] 式(5)中、R³は、好ましくは、炭素数1～20の直鎖状または分岐鎖を有しているアルキレン基であり、より好ましくは、炭素数1～10の直鎖状または分岐鎖を有しているアルキレン基であり、さらに好ましくは、炭素数1～8の直鎖状または分岐鎖を有しているアルキレン基であり、特に好ましくは、炭素数1～6の直鎖状または分岐鎖を有しているアルキレン基であり、最も好ましくは、炭素数1～4の直鎖状または分岐鎖を有しているアルキレン基である。

[0060] 式(5)中、R⁵は、好ましくは、炭素数1～20の直鎖状または分岐鎖を有しているアルキレン基であり、より好ましくは、炭素数1～10の直鎖状または分岐鎖を有しているアルキレン基であり、さらに好ましくは、炭素数1～8の直鎖状または分岐鎖を有しているアルキレン基であり、特に好ましくは、炭素数1～6の直鎖状または分岐鎖を有しているアルキレン基であり、最も好ましくは、炭素数1～4の直鎖状または分岐鎖を有しているアルキレン基である。

[0061] 式(5)中、mは、好ましくは1～100であり、より好ましくは1～50であり、さらに好ましくは1～40であり、特に好ましくは1～30である。

[0062] 式(5)中、bは、好ましくは0～100であり、より好ましくは0～50であり、さらに好ましくは0～10であり、特に好ましくは0～5であり、最も好ましくは0または1である。

- [0063] 化合物（B）としては、市販品として入手できるものを採用してもよい。このような化合物（B）としては、例えば、相溶性の観点から、商品名「KAYAMER（登録商標）PM-21」（日本化薬株式会社製）が挙げられる。
- [0064] 化合物（B）以外のモノマー（M）としては、例えば、架橋性モノマー、単官能モノマーが挙げられる。本発明の効果をより発現し得る点で、化合物（A）および／または化合物（B）の末端基と反応するモノマーが好ましい。
- [0065] 架橋性モノマーとしては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリル酸エステル；N，N′-メチレンビス（メタ）アクリルアミド、N，N′-エチレンビス（メタ）アクリルアミド等の多官能アクリルアミド誘導体；ジアルルアミン、テトラアリロキシエタン等の多官能アリル誘導体；ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジアルルフタレート等の芳香族系架橋性モノマー；が挙げられる。本発明の効果をより発現し得る点で、架橋性モノマーとしては、芳香族系架橋性モノマーが好ましく、ジビニルベンゼンがより好ましい。架橋性モノマーは、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。
- [0066] 単官能モノマーとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート等の炭素数1～16のアルキル（メタ）アクリル酸エステル；スチレン、 α -メチルスチレン、エチルビニルベンゼン、ビニルトルエン、*o*-クロロスチレン、*m*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、ビニルビフェニル、ビニルナフタレン等の芳香族系単官能モノマー；ジメチルマレエート、ジエチルフマレート、ジメチルフマレート、ジエチルフマレート等のジカルボン酸エステル系モノマー；無水マレイン酸；N-ビニルカルバゾール；（メタ）アクリロニトリル；が挙げられる。本発明の効果をより発現し得る点で、単官能モノマーとしては、芳香族系単官能モノマーが好ましく、スチ

レン、エチルビニルベンゼンがより好ましい。単官能モノマーは、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0067] 化合物(A)とモノマー(M)の反応は、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な反応によって行うことができる。このような反応としては、好ましくは、懸濁重合反応である。

[0068] 懸濁重合反応を行う際には、代表的には、水相に油相を加えて懸濁させて重合反応を行う。水相や油相には、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な溶剤を含んでいてもよい。このような溶剤としては、例えば、後述するような水系媒体や非反応性溶剤が挙げられる。溶剤は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0069] 化合物(A)とモノマー(M)の反応を行う際には、本発明の効果を損なわない範囲で、化合物(A)及びモノマー(M)のいずれにも該当しない任意の適切な添加剤(C)を用いてもよい。添加剤(C)は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。ここでいう添加剤(C)には、後述するような水系媒体や非反応性溶剤などの溶剤、分散安定剤は含まない。

[0070] 添加剤(C)の含有割合は、化合物(A)とモノマー(M)の合計量に対して、好ましくは0重量%～40重量%であり、より好ましくは0重量%～30重量%であり、さらに好ましくは0重量%～20重量%であり、特に好ましくは0重量%～10重量%である。

[0071] 添加剤(C)としては、本発明の効果を損なわない範囲で、化合物(A)およびモノマー(M)のいずれにも該当しない任意の適切な添加剤を採用し得る。このような添加剤(C)としては、例えば、非架橋性ポリマー、重合開始剤、界面活性剤が挙げられる。

[0072] 添加剤(C)として非架橋性ポリマーを含むことにより、反応進行に伴い生成するポリマー(P)と溶剤との相分離が促され、シェル形成が促進し得る。

[0073] 非架橋性ポリマーとしては、例えば、ポリオレフィン、スチレン系ポリマー、(メタ)アクリル酸系ポリマー、スチレンー(メタ)アクリル酸系ポリ

マーからなる群から選択される少なくとも1種が挙げられる。

- [0074] ポリオレフィンとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ α -オレフィンなどが挙げられる。モノマー組成物への溶解性の観点から、原料に長鎖の α -オレフィンを使用した側鎖結晶性ポリオレフィン、メタロセン触媒で製造された低分子量ポリオレフィンやオレフィンオリゴマーの使用が好ましい。
- [0075] スチレン系ポリマーとしては、例えば、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体などが挙げられる。
- [0076] (メタ)アクリル酸系ポリマーとしては、例えば、ポリメチル(メタ)アクリレート、ポリエチル(メタ)アクリレート、ポリブチル(メタ)アクリレート、ポリプロピル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。
- [0077] スチレン-(メタ)アクリル酸系ポリマーとしては、例えば、スチレン-メチル(メタ)アクリレート共重合体、スチレン-エチル(メタ)アクリレート共重合体、スチレン-ブチル(メタ)アクリレート共重合体、スチレン-プロピル(メタ)アクリレート共重合体などが挙げられる。
- [0078] 懸濁重合反応においては、より安定に所望の中空樹脂粒子を製造し得る観点から、添加剤(C)として界面活性剤を用いてもよい。界面活性剤としては、本発明の効果をより発現させ得る点で、両性界面活性剤およびアニオン性界面活性剤から選択される少なくとも一種が好ましく、少なくとも両性界面活性剤を選択することがより好ましい。具体的には、水性媒体を含む水相中に両性界面活性剤およびアニオン性界面活性剤から選択される少なくとも一種を添加することが好ましく、水性媒体を含む水相中に少なくとも両性界面活性剤を添加すること(両性界面活性剤のみを添加することや、両性界面活性剤およびアニオン性界面活性剤の両方を添加すること)がより好ましい。
- [0079] 両性界面活性剤としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な両性界面活性剤を採用し得る。このような両性界面活性剤としては、樹脂

粒子の製造において使用し得る公知の両性界面活性剤を使用することができる。両性界面活性剤としては、例えば、ラウリルジメチルアミノオキサイド、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、リン酸エステル系界面活性剤、亜リン酸エステル系界面活性剤が挙げられる。両性界面活性剤は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0080] アニオン性界面活性剤としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切なアニオン性界面活性剤を採用し得る。このようなアニオン性界面活性剤としては、例えば、脂肪酸塩、ポリスルホン酸塩、ポリカルボン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルアリアルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル硫酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルリン酸スルホン酸塩、グリセロールボレート脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセロール脂肪酸エステルが挙げられ、具体的には、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル硫酸エステル塩、 β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩が挙げられる。アニオン性界面活性剤は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0081] 界面活性剤の使用量は、水性媒体100重量部に対して、好ましくは0.01重量部～0.3重量部の範囲内であり、より好ましくは0.02重量部～0.2重量部の範囲内である。

[0082] 化合物(A)とモノマー(M)の反応を行う際には、本発明の効果を損なわない範囲で、化合物(A)及びモノマー(M)のいずれにも該当しない任意の適切な分散安定剤(D)を用いてもよい。分散安定剤(D)は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0083] 分散安定剤(D)は、水系媒体100重量部に対して、0.5重量部～1

0重量部が好ましい。分散安定剤（D）は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0084] 分散安定剤（D）としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリカルボン酸、セルロース類（ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等）、ポリビニルピロリドン、トリポリリン酸ナトリウム等の無機系水溶性高分子化合物が挙げられる。また、分散安定剤としては、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛等のリン酸塩；ピロリン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウム、ピロリン酸アルミニウム、ピロリン酸亜鉛等のピロリン酸塩；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、コロイダルシリカ等の難水溶性無機化合物；も挙げられる。これらの中でも、中空樹脂粒子からの除去が比較的容易であり、中空樹脂粒子の表面に残存しにくいことから、ピロリン酸マグネシウムが好ましい。

[0085] <ポリマー（P）の実施形態2>

ポリマー（P）の別の一つの好ましい実施形態2は、式（1）により表されるエーテル構造、リン酸エステル構造、および硫黄元素を有するポリマーであり、好ましくは、式（1）により表されるエーテル構造とラジカル反応性を有する化合物（A）と該化合物（A）と反応するモノマー（M）の反応によって得られるポリマー（AM）とチオールとの反応によって得られるポリマーであり、該モノマー（M）がリン酸エステル構造とラジカル反応性を有する化合物（B）を含む。すなわち、ポリマー（P）の別の一つの好ましい実施形態2は、ポリマー（AM）とチオールとの反応によって得られるポリマーである。

[0086] ポリマー（AM）については、<ポリマー（P）の実施形態1>における説明を援用し得る。

[0087] ポリマー（AM）とチオールとの反応は、一般的にチオールエン反応として知られる反応で採用される方法であれば、本発明の効果を損なわない範囲

で、任意の適切な方法で行うことができる。代表的には、ポリマー（AM）とチオールと開始剤ラジカル種を混合し、加熱し、攪拌することにより得られる。この場合、チオールと反応させるポリマー（AM）は、化合物（A）とモノマー（M）の反応混合物（代表的には、懸濁液）の形態でチオールと反応させてもよい。

[0088] チオールとしては、 $R-SH$ （Rはアルキル基）で表されるチオールであれば、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切なチオールを採用し得る。代表的には、上記アルキル基は、好ましくは、炭素数1～20の直鎖状または分岐鎖を有しているアルキル基であり、より好ましくは、炭素数4～16の直鎖状または分岐鎖を有しているアルキル基であり、さらに好ましくは、炭素数6～12の直鎖状または分岐鎖を有しているアルキル基であり、特に好ましくは、炭素数8～10の直鎖状または分岐鎖を有しているアルキル基である。チオールは、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0089] ポリマー（AM）とチオールとを反応させることにより、ポリマー（AM）が有するビニル基とチオールとのチオールエン反応が起こり、該ビニル基の少なくとも一部がアルキルチオ基に変換されるため、中空樹脂粒子中の残存ビニル基が低減され、熱分解（例えば、200～300℃程度の半導体部材の製造プロセス温度下での熱分解）による発熱が抑制され、より優れた耐熱性を発現できる。また、中空樹脂粒子中の残存ビニル基が低減されることにより、このような耐熱性向上への寄与のみならず、低誘電率化、低誘電正接化がより達成できる。

[0090] ≪1-3. 中空樹脂粒子の用途≫

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

断熱性組成物（例えば、断熱性樹脂組成物）、光拡散性組成物（例えば、光拡散性樹脂組成物）、光拡散フィルム等の用途へも適用し得る。

[0091] <半導体部材用樹脂組成物>

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

[0092] 本発明の実施形態による半導体部材用樹脂組成物は、本発明の実施形態による中空樹脂粒子を含む。

[0093] 半導体部材とは、半導体を構成する部材を意味し、例えば、半導体パッケージや半導体モジュールが挙げられる。本明細書において、半導体部材用樹脂組成物とは、半導体部材に用いる樹脂組成物を意味する。

[0094] 半導体パッケージとは、ICチップを必須構成部材として、モールド樹脂、アンダーフィル材、モールドアンダーフィル材、ダイボンダ材、半導体パッケージ基板用プリプレグ、半導体パッケージ基板用金属張積層板、及び半導体パッケージ用プリント回路基板のビルドアップ材料から選ばれる少なくとも1種の部材を用いて構成されるものである。

[0095] 半導体モジュールとは、半導体パッケージを必須構成部材として、プリント回路基板用プリプレグ、プリント回路基板用金属張積層板、プリント回路基板用ビルドアップ材料、ソルダーレジスト材、カバーレイフィルム、電磁波シールドフィルム、及びプリント回路基板用接着シートから選ばれる少なくとも1種の部材を用いて構成されるものである。

[0096] <塗料組成物>

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

[0097] 本発明の実施形態による塗料組成物は、本発明の実施形態による中空樹脂粒子を含む。

[0098] 本発明の実施形態による塗料組成物は、好ましくは、バインダー樹脂およびUV硬化性樹脂から選ばれる少なくとも1種を含む。バインダー樹脂は、

1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。UV硬化性樹脂は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0099] バインダー樹脂としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切なバインダー樹脂を採用し得る。このようなバインダー樹脂としては、例えば、有機溶剤または水に可溶性樹脂、水中に分散できるエマルション型の水性樹脂が挙げられる。バインダー樹脂としては、具体的には、例えば、アクリル樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、塩素化ポリオレフィン樹脂、アモルファスポリオレフィン樹脂が挙げられる。

[0100] UV硬化性樹脂としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切なUV硬化性樹脂を採用し得る。このようなUV硬化性樹脂としては、例えば、多官能（メタ）アクリレート樹脂、多官能ウレタンアクリレート樹脂が挙げられ、多官能（メタ）アクリレート樹脂が好ましく、1分子中に3個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能（メタ）アクリレート樹脂がより好ましい。1分子中に3個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能（メタ）アクリレート樹脂としては、具体的には、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、1, 2, 4-シクロヘキサントラ（メタ）アクリレート、ペンタグリセロールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールトリアクリレート、トリペンタエリスリトールヘキサアクリレートが挙げられる。

[0101] 本発明の実施形態による塗料組成物が、バインダー樹脂およびUV硬化性樹脂から選ばれる少なくとも1種を含む場合、その含有割合は、目的に応じて、任意の適切な含有割合を採用し得る。代表的には、バインダー樹脂（エマルション型の水性樹脂の場合は固形分換算）およびUV硬化性樹脂から選ばれる少なくとも1種と本発明の実施形態による中空樹脂粒子との合計量に

対して、本発明の実施形態による中空樹脂粒子が、好ましくは5重量%~50重量%であり、より好ましくは10重量%~50重量%であり、さらに好ましくは20重量%~40重量%である。

[0102] UV硬化性樹脂が用いられる場合には、好ましくは、光重合開始剤が併用される。光重合開始剤としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な光重合開始剤を採用し得る。このような光重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン類、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類、ホスフィンオキシド類、ケタール類、 α -ヒドロキシアルキルフェノン類、 α -アミノアルキルフェノン、アントラキノロン類、チオキサントン類、アゾ化合物、過酸化物質類（特開2001-139663号公報等に記載）、2,3-ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合物類、フルオロアミン化合物類、芳香族スルホニウム類、オニウム塩類、ボレート塩、活性ハロゲン化合物、 α -アシルオキシムエステルが挙げられる。

[0103] 本発明の実施形態による塗料組成物は、溶剤を含んでいてもよい。溶剤は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。本発明の実施形態による塗料組成物が溶剤を含む場合、その含有割合は、目的に応じて、任意の適切な含有割合を採用し得る。

[0104] 溶剤としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な溶剤を採用し得る。このような溶剤としては、好ましくは、バインダー樹脂またはUV硬化性樹脂を溶解または分散できる溶剤である。このような溶剤としては、油系塗料であれば、例えば、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；ジオキサン、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテル系溶剤；が挙げられ、水系塗料であれば、例えば、水、アルコール類が挙げられる。

[0105] 本発明の実施形態による塗料組成物は、必要に応じて粘度を調整するために、希釈が施されていてもよい。希釈剤としては、目的に応じて、任意の適切な希釈剤を採用し得る。このような希釈剤としては、前述した溶剤が挙げ

られる。希釈剤は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0106] 本発明の実施形態による塗料組成物は、必要に応じて、他の成分、例えば、塗面調整剤、流動性調整剤、紫外線吸収剤、光安定剤、硬化触媒、体質顔料、着色顔料、金属顔料、マイカ粉顔料、染料が含まれていてもよい。

[0107] 本発明の実施形態による塗料組成物を使用して塗膜を形成する場合、その塗工方法としては、目的に応じて、任意の適切な塗工方法を採用し得る。このような塗工方法としては、例えば、スプレー塗装法、ロール塗装法、ハケ塗り法、コーティングリバーサーロールコート法、グラビアコート法、ダイコート法、コンマコート法、スプレーコート法が挙げられる。

[0108] 本発明の実施形態による塗料組成物を使用して塗膜を形成する場合、その形成方法としては、目的に応じて、任意の適切な形成方法を採用し得る。このような形成方法としては、例えば、基材の任意の塗工面に塗工して塗工膜を作製し、この塗工膜を乾燥させた後、必要に応じて塗工膜を硬化させることによって、塗膜を形成する方法が挙げられる。基材としては、例えば、金属、木材、ガラス、プラスチック（PET（ポリエチレンテレフタレート）、PC（ポリカーボネート）、アクリル樹脂、TAC（トリアセチルセルロース）など）が挙げられる。

[0109] <断熱性樹脂組成物>

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

[0110] 本発明の実施形態による断熱性樹脂組成物は、本発明の実施形態による中空樹脂粒子を含む。

[0111] 本発明の実施形態による断熱性樹脂組成物は、好ましくは、バインダー樹脂およびUV硬化性樹脂から選ばれる少なくとも1種を含む。バインダー樹脂、UV硬化性樹脂については、前述の塗料組成物についての説明を援用し得る。

- [0112] 本発明の実施形態による断熱性樹脂組成物は、溶剤を含んでいてもよい。溶剤については、前述の塗料組成物についての説明を援用し得る。
- [0113] 本発明の実施形態による断熱性樹脂組成物は、必要に応じて粘度を調整するために、希釈が施されていてもよい。希釈剤としては、前述の塗料組成物についての説明を援用し得る。
- [0114] 本発明の実施形態による断熱性樹脂組成物は、必要に応じて、他の成分、例えば、塗面調整剤、流動性調整剤、紫外線吸収剤、光安定剤、硬化触媒、体質顔料、着色顔料、金属顔料、マイカ粉顔料、染料が含まれていてもよい。
- [0115] 本発明の実施形態による断熱性樹脂組成物を使用して塗膜を形成する場合の塗工方法、形成方法としては、前述の塗料組成物についての説明を援用し得る。
- [0116] <光拡散性樹脂組成物>
- 本発明の実施形態による中空樹脂粒子は、それを含む塗膜に優れた光拡散性を付与し得るため、光拡散性樹脂組成物に好適に用い得る。
- [0117] 本発明の実施形態による光拡散性樹脂組成物は、本発明の実施形態による中空樹脂粒子を含む。
- [0118] 本発明の実施形態による光拡散性樹脂組成物は、好ましくは、バインダー樹脂およびUV硬化性樹脂から選ばれる少なくとも1種を含む。バインダー樹脂、UV硬化性樹脂については、前述の塗料組成物についての説明を援用し得る。
- [0119] 本発明の実施形態による光拡散性樹脂組成物は、溶剤を含んでいてもよい。溶剤については、前述の塗料組成物についての説明を援用し得る。
- [0120] 本発明の実施形態による光拡散性樹脂組成物は、必要に応じて粘度を調整するために、希釈が施されていてもよい。希釈剤としては、前述の塗料組成物についての説明を援用し得る。
- [0121] 本発明の実施形態による光拡散性樹脂組成物は、必要に応じて、他の成分、例えば、塗面調整剤、流動性調整剤、紫外線吸収剤、光安定剤、硬化触媒

、体質顔料、着色顔料、金属顔料、マイカ粉顔料、染料が含まれていてもよい。

[0122] 本発明の実施形態による光拡散性樹脂組成物を使用して塗膜を形成する場合の塗工方法、形成方法としては、前述の塗料組成物についての説明を援用し得る。

[0123] <光拡散フィルム>

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

[0124] 本発明の実施形態による光拡散フィルムは、本発明の実施形態による中空樹脂粒子を含む。

[0125] 本発明の実施形態による光拡散フィルムは、本発明の実施形態による光拡散性樹脂組成物から形成される光拡散層と基材を含む。なお、光拡散層は、光拡散フィルムの最外層であってもよいし、最外層でなくてもよい。本発明の実施形態による光拡散フィルムは、目的に応じて、任意の適切なその他の層を含んでいてもよい。このようなその他の層としては、例えば、保護層、ハードコート層、平坦化層、高屈折率層、絶縁層、導電性樹脂層、導電性金属微粒子層、導電性金属酸化物微粒子層、プライマー層が挙げられる。

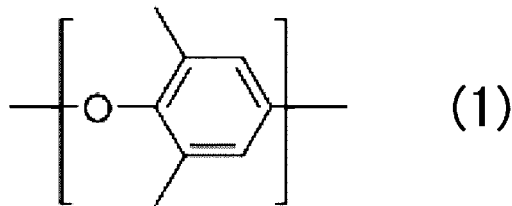
[0126] 基材としては、例えば、金属、木材、ガラス、プラスチックフィルム、プラスチックシート、プラスチックレンズ、プラスチックパネル、陰極線管、蛍光表示管、液晶表示板が挙げられる。プラスチックフィルム、プラスチックシート、プラスチックレンズ、プラスチックパネルを構成するプラスチックとしては、例えば、PET（ポリエチレンテレフタレート）、PC（ポリカーボネート）、アクリル樹脂、TAC（トリアセチルセルロース）が挙げられる。

[0127] << 2. 中空樹脂粒子の製造方法 >>

本発明の実施形態による中空樹脂粒子の製造方法としては、次の2つの実施形態が好ましく挙げられる。

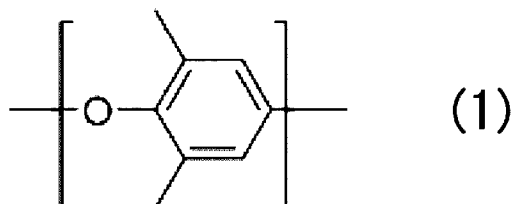
(1) 製造方法の実施形態1：式(1)により表されるエーテル構造とラジカル反応性基を有する化合物(A) 20重量部～80重量部と該化合物(A)と反応するモノマー(M) 80重量部～20重量部(化合物(A)とモノマー(M)の合計量を100重量部とする)を、非反応性溶剤の存在下、水系媒体中で反応させ、該モノマー(M)がリン酸エステル構造とラジカル反応性基を有する化合物(B)を含む。

[化9]



(2) 製造方法の実施形態2：式(1)により表されるエーテル構造とラジカル反応性基を有する化合物(A) 20重量部～80重量部と該化合物(A)と反応するモノマー(M) 80重量部～20重量部(化合物(A)とモノマー(M)の合計量を100重量部とする)を、非反応性溶剤と混合して、油相を調製する油相調製工程(I)と、水系媒体を含む水相に該油相を添加して攪拌することにより懸濁液を調製する懸濁重合工程(II)と、該懸濁液にチオールを添加して反応させて反応物を調製するチオールエン反応工程(III)と、を含む。

[化10]

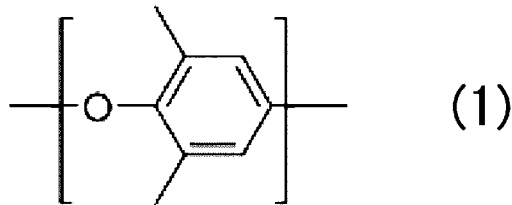


[0128] 上記製造方法によれば、好ましくは、本発明の実施形態による中空樹脂粒子を簡易に製造し得る。

[0129] <製造方法の実施形態1>

本発明の中空樹脂粒子の製造方法の一つの好ましい実施形態1は、式(1)

）により表されるエーテル構造とラジカル反応性基を有する化合物（A） 20重量部～80重量部と該化合物（A）と反応するモノマー（M） 80重量部～20重量部（化合物（A）とモノマー（M）の合計量を100重量部とする）を、非反応性溶剤の存在下、水系媒体中で反応させ、該モノマー（M）がリン酸エステル構造とラジカル反応性基を有する化合物（B）を含む。
[化11]



[0130] 上記製造方法1によれば、代表的には、シェル部と該シェル部により囲われた中空部分を有する中空樹脂粒子であって、該シェル部が、式（1）により表されるエーテル構造およびリン酸エステル構造を有するポリマー（P）を含む中空樹脂粒子が得られ、好ましくは、該ポリマー（P）が、該式（1）により表されるエーテル構造とラジカル反応性基を有する化合物（A）と該化合物（A）と反応するモノマー（M）の反応によって得られるポリマー（AM）であり、該モノマー（M）がリン酸エステル構造とラジカル反応性基を有する化合物（B）を含む。

[0131] 化合物（A）とモノマー（M）を、非反応性溶剤の存在下、水系媒体中で反応させることにより、本発明の実施形態による中空樹脂粒子が得られ得る。代表的には、本発明の実施形態による中空樹脂粒子は、化合物（A）とモノマー（M）を懸濁重合反応に供することによって製造し得る。

[0132] 懸濁重合は、代表的には、水系媒体を含む水相と、化合物（A）とモノマー（M）と非反応性溶剤を含む油相とを用いた懸濁重合であり、好ましくは、水系媒体を含む水相に化合物（A）とモノマー（M）と非反応性溶剤を含む油相を添加して分散させて加熱して懸濁重合を行う。

[0133] 分散は、水相中で油相を液滴状で存在させることができさえすれば、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な分散方法を採用し得る。このよ

うな分散方法としては、代表的には、ホモキサーやホモジナイザーを用いた分散方法であり、例えば、ポリトロンホモジナイザー、超音波ホモジナイザーや高圧ホモジナイザーなどが挙げられる。

[0134] 重合温度は、懸濁重合に適した温度であれば、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な重合温度を採用し得る。このような重合温度としては、好ましくは30℃～80℃である。

[0135] 重合時間は、懸濁重合に適した時間であれば、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な重合時間を採用し得る。このような重合時間としては、好ましくは1時間～48時間である。

[0136] 重合後に好ましく行う後加熱は、完成度の高い中空樹脂粒子を得るために好適な処理である。

[0137] 重合後に好ましく行う後加熱の温度は、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な温度を採用し得る。このような後加熱の温度としては、好ましくは70℃～120℃である。

[0138] 重合後に好ましく行う後加熱の時間は、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な時間を採用し得る。このような後加熱の時間としては、好ましくは1時間～24時間である。

[0139] 化合物(A)とモノマー(M)については、《《1. 中空樹脂粒子》》の《1-2. シェル部》の項目における説明をそのまま援用し得る。

[0140] 水系媒体としては、例えば、水、水と低級アルコール(メタノール、エタノール等)との混合媒体などが挙げられる。

[0141] 水系媒体の使用量は、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な量を採用し得る。このような水系媒体の使用量は、代表的には、水相に油相を加えて懸濁させて行う懸濁重合反応において該反応が適切に進行する量であり、化合物(A)とモノマー(M)と非反応性溶剤の合計量100重量部に対して、好ましくは100重量部～5000重量部であり、より好ましくは150重量部～2000重量部である。

[0142] 非反応性溶剤は、化合物(A)とモノマー(M)とのいずれとも化学的な

反応を起こさない溶剤であり、好ましくは、有機溶剤である。非反応性溶剤は、代表的には、粒子に空域を与える中空化剤として作用する。非反応性溶剤としては、例えば、ヘプタン、ヘキサン、トルエン、シクロヘキサン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、クロロホルム、四塩化炭素が挙げられる。中空樹脂粒子からの除去が容易である点で、非反応性溶剤の沸点は100℃未満であることが好ましい。

[0143] 中空化剤としての非反応性溶剤は、単一溶剤であってもよいし、混合溶剤であってもよい。

[0144] 非反応性溶剤の添加量は、化合物(A)とモノマー(M)の合計量100重量部に対して、好ましくは20重量部～250重量部である。

[0145] 化合物(A)とモノマー(M)の反応を行う際には、本発明の効果を損なわない範囲で、化合物(A)及びモノマー(M)のいずれにも該当しない任意の適切な添加剤(C)を用いてもよい。添加剤(C)は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。ここでいう添加剤(C)には、水系媒体や非反応性溶剤などの溶剤、分散安定剤は含まない。

[0146] 添加剤(C)の含有割合は、化合物(A)とモノマー(M)の合計量に対して、好ましくは0重量%～40重量%であり、より好ましくは0重量%～30重量%であり、さらに好ましくは0重量%～20重量%であり、特に好ましくは0重量%～10重量%である。

[0147] 添加剤(C)としては、本発明の効果を損なわない範囲で、化合物(A)及びモノマー(M)のいずれにも該当しない任意の適切な添加剤を採用し得る。このような添加剤(C)としては、例えば、非架橋性ポリマー、重合開始剤が挙げられる。

[0148] 非架橋性ポリマーについては、《《1. 中空樹脂粒子》》の《1-2. シェル部》の項目における説明をそのまま援用し得る。

[0149] 重合開始剤としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な重合開始剤を採用し得る。このような重合開始剤としては、例えば、過酸化ラウロイル、過酸化ベンゾイル、オルソクロロ過酸化ベンゾイル、オルソメト

キシ過酸化ベンゾイル、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等の有機過酸化物；2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビスシクロヘキサノカルボニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系化合物；などが挙げられる。

[0150] 重合開始剤の含有割合は、化合物(A)とモノマー(M)の合計量に対して、0.1重量%~5重量%の範囲が好ましい。重合開始剤は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0151] 化合物(A)とモノマー(M)の反応を行う際には、本発明の効果を損なわない範囲で、化合物(A)及びモノマー(M)のいずれにも該当しない任意の適切な分散安定剤(D)を用いてもよい。分散安定剤(D)は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

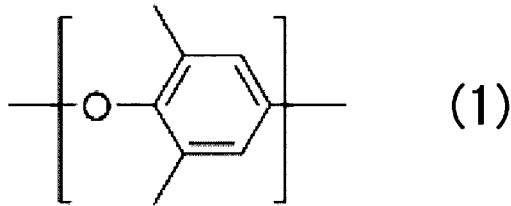
[0152] 分散安定剤(D)は、水系媒体100重量部に対して、0.5重量部~10重量部が好ましい。分散安定剤(D)は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0153] 分散安定剤(D)の具体例としては、《《1. 中空樹脂粒子》》の《1-2. シェル部》の項目における説明をそのまま援用し得る。

[0154] <製造方法の実施形態2>

本発明の中空樹脂粒子の製造方法の別の一つの好ましい実施形態2は、式(1)により表されるエーテル構造とラジカル反応性基を有する化合物(A)20重量部~80重量部と該化合物(A)と反応するモノマー(M)80重量部~20重量部(化合物(A)とモノマー(M)の合計量を100重量部とする)を、非反応性溶剤と混合して、油相を調製する油相調製工程(I)と、水系媒体を含む水相に該油相を添加して攪拌することにより懸濁液を調製する懸濁重合工程(II)と、該懸濁液にチオールを添加して反応させて反応物を調製するチオールエン反応工程(III)と、を含む。

[化12]



[0155] 上記製造方法2によれば、代表的には、シェル部と該シェル部により囲われた中空部分を有する中空樹脂粒子であって、該シェル部が、式(1)により表されるエーテル構造、リン酸エステル構造、および硫黄元素を有するポリマー(P)を含む中空樹脂粒子が得られ、好ましくは、該ポリマー(P)が、該式(1)により表されるエーテル構造とラジカル反応性基を有する化合物(A)と該化合物(A)と反応するモノマー(M)の反応によって得られるポリマー(AM)とチオールとの反応によって得られるポリマーであり、該モノマー(M)がリン酸エステル構造とラジカル反応性基を有する化合物(B)を含む。

[0156] 油相調製工程(1)においては、化合物(A)20重量部～80重量部とモノマー(M)80重量部～20重量部(化合物(A)とモノマー(M)の合計量を100重量部とする)を、非反応性溶剤と混合して、油相を調製する。

[0157] 化合物(A)とモノマー(M)の比率は、該化合物(A)と該モノマー(M)の合計量を100重量部とした場合、重量部比(化合物(A):モノマー(M))で、好ましくは(20重量部～80重量部):(80重量部～20重量部)であり、より好ましくは(20重量部～70重量部):(80重量部～30重量部)であり、さらに好ましくは(25重量部～60重量部):(75重量部～40重量部)であり、特に好ましくは(30重量部～50重量部):(70重量部～50重量部)である。化合物(A)の含有割合が、上記範囲を外れて小さすぎると、耐熱性が不十分となるおそれがある。化合物(A)の含有割合が、上記範囲を外れて大きすぎると、シェル部と該シェル部により囲われた中空部分の形成が困難となるおそれがある。

- [0158] 化合物（A）とモノマー（M）については、《《1. 中空樹脂粒子》》の《1-2. シェル部》の項目における説明をそのまま援用し得る。
- [0159] 非反応性溶剤は、化合物（A）とモノマー（M）とのいずれとも化学的な反応を起こさない溶剤であり、好ましくは、有機溶剤である。非反応性溶剤は、代表的には、粒子に空域を与える中空化剤として作用する。非反応性溶剤としては、例えば、ヘプタン、ヘキサン、トルエン、シクロヘキサン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、クロロホルム、四塩化炭素が挙げられる。中空樹脂粒子からの除去が容易である点で、非反応性溶剤の沸点は100℃未満であることが好ましい。
- [0160] 中空化剤としての非反応性溶剤は、単一溶剤であってもよいし、混合溶剤であってもよい。
- [0161] 非反応性溶剤の添加量は、化合物（A）とモノマー（M）の合計量100重量部に対して、好ましくは20重量部～250重量部である。
- [0162] 化合物（A）とモノマー（M）の反応を行う際には、本発明の効果を損なわない範囲で、化合物（A）及びモノマー（M）のいずれにも該当しない任意の適切な添加剤（C）を用いてもよい。添加剤（C）は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。ここでいう添加剤（C）には、水系媒体や非反応性溶剤などの溶剤、分散安定剤は含まない。
- [0163] 添加剤（C）の含有割合は、化合物（A）とモノマー（M）の合計量に対して、好ましくは0重量%～40重量%であり、より好ましくは0重量%～30重量%であり、さらに好ましくは0重量%～20重量%であり、特に好ましくは0重量%～10重量%である。
- [0164] 添加剤（C）としては、本発明の効果を損なわない範囲で、化合物（A）及びモノマー（M）のいずれにも該当しない任意の適切な添加剤を採用し得る。このような添加剤（C）としては、例えば、非架橋性ポリマー、重合開始剤が挙げられる。
- [0165] 非架橋性ポリマーについては、《《1. 中空樹脂粒子》》の《1-2. シェル部》の項目における説明をそのまま援用し得る。

- [0166] 重合開始剤としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な重合開始剤を採用し得る。このような重合開始剤としては、例えば、過酸化ラウロイル、過酸化ベンゾイル、オルソクロロ過酸化ベンゾイル、オルソメトキシ過酸化ベンゾイル、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等の有機過酸化物；2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系化合物；などが挙げられる。
- [0167] 重合開始剤の含有割合は、化合物(A)とモノマー(M)の合計量に対して、0.1重量%~5重量%の範囲が好ましい。重合開始剤は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。
- [0168] 懸濁重合工程(11)においては、水系媒体を含む水相に、油相調製工程(1)で得られた油相を添加して攪拌することにより懸濁液を調製する。
- [0169] 水系媒体としては、例えば、水、水と低級アルコール(メタノール、エタノール等)との混合媒体などが挙げられる。
- [0170] 水系媒体の使用量は、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な量を採用し得る。このような水系媒体の使用量は、代表的には、水相に油相を添加して懸濁させて行う懸濁重合反応において該反応が適切に進行する量であり、化合物(A)とモノマー(M)と非反応性溶剤の合計量100重量部に対して、好ましくは100重量部~5000重量部であり、より好ましくは150重量部~2000重量部である。
- [0171] 懸濁重合工程(11)においては、水系媒体を含む水相に、本発明の効果を損なわない範囲で、化合物(A)及びモノマー(M)のいずれにも該当しない任意の適切な分散安定剤(D)が含まれていてもよい。分散安定剤(D)は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。
- [0172] 分散安定剤(D)は、水系媒体100重量部に対して、0.5重量部~10重量部が好ましい。
- [0173] 分散安定剤(D)の具体例としては、《《1. 中空樹脂粒子》》の《1-

2. シェル部》の項目における説明をそのまま援用し得る。

- [0174] 分散は、水相中で油相を液滴状で存在させることができさえすれば、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な分散方法を採用し得る。このような分散方法としては、代表的には、ホモキサーやホモジナイザーを用いた分散方法であり、例えば、ポリトロンホモジナイザー、超音波ホモジナイザーや高圧ホモジナイザーなどが挙げられる。
- [0175] 重合温度は、懸濁重合に適した温度であれば、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な重合温度を採用し得る。このような重合温度としては、好ましくは30℃～80℃である。
- [0176] 重合時間は、懸濁重合に適した時間であれば、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な重合時間を採用し得る。このような重合時間としては、好ましくは1時間～48時間である。
- [0177] 重合後には、後加熱をおこなってもよい。重合後に後加熱を行うと、より完成度の高い中空樹脂粒子を得ることができる。後加熱の温度は、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な温度を採用し得る。このような後加熱の温度としては、好ましくは70℃～120℃である。
- [0178] 後加熱の時間は、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な時間を採用し得る。このような後加熱の時間としては、好ましくは1時間～24時間である。
- [0179] 後加熱は、次のチオールエン反応工程(111)で行ってもよい。
- [0180] 以上の懸濁重合工程(11)において、得られる懸濁液中には、化合物(A)とモノマー(M)の反応によって得られるポリマー(AM)が含まれる。
- [0181] チオールエン反応工程(111)においては、懸濁重合工程(11)で得られた懸濁液にチオールを添加して反応させて反応物を調製する。
- [0182] チオールエン反応工程(111)においては、懸濁重合工程(11)で得られた懸濁液に含まれるポリマー(AM)とチオールとのチオールエン反応が起こる。ポリマー(AM)とチオールとのチオールエン反応は、一般的に

チオールエン反応として知られる反応で採用される方法であれば、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な方法で行うことができる。代表的には、ポリマー（AM）とチオールと開始剤ラジカル種を混合し、加熱し、攪拌することにより得られる。

[0183] チオールエン反応工程（111）における条件としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な条件を採用しうる。

[0184] チオールエン反応工程（111）においては、反応を促進させる目的で、重合開始剤を用いてもよい。重合開始剤の具体例としては、例えば、2，2'-アゾビス-2，4-ジメチルバレロニトリル、2，2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系重合開始剤；過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化オクタノイル、メチルエチルケトンパーオキシド、プロピルパーオキシジカーボネート、クメンヒドロパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド等の過酸化物系重合開始剤；が挙げられる。これらの重合開始剤は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0185] チオールエン反応工程（111）における加熱の温度としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な温度を採用し得る。このような加熱の温度としては、好ましくは、使用している重合開始剤が99%以上分解する温度である。

[0186] チオールエン反応工程（111）における加熱の時間としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な時間を採用し得る。このような加熱の時間としては、好ましくは、使用している重合開始剤が99%以上分解する時間である。

[0187] チオールとしては、《《1. 中空樹脂粒子》》の《1-2. シェル部》の項目における説明をそのまま援用し得る。

[0188] ポリマー（AM）とチオールとを反応させることにより、ポリマー（AM）が有するビニル基とチオールとのチオールエン反応が起こり、該ビニル基の少なくとも一部がアルキルチオ基に変換されるため、中空樹脂粒子中の残存ビニル基が低減され、熱分解（例えば、200～300℃程度の半導体部

材の製造プロセス温度下での熱分解)による発熱が抑制され、より優れた耐熱性を発現できる。また、中空樹脂粒子中の残存ビニル基が低減されることにより、このような耐熱性向上への寄与のみならず、低誘電率化、低誘電正接化がより達成できる。

[0189] 本発明の実施形態による中空樹脂粒子の製造方法は、油相調製工程(Ⅰ)、懸濁重合工程(ⅠⅠ)、チオールエン反応工程(ⅠⅠⅠ)を含んでいれば、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な他の工程を含んでいてもよい。このような他の工程としては、例えば、洗浄工程が挙げられる。

実施例

[0190] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「重量部」を、「%」は「重量%」を意味する。

[0191] 《体積平均粒子径、変動係数の測定》

粒子の体積平均粒子径の測定は、以下のようにしてコールター法により行った。

粒子の体積平均粒子径は、コールターMultisizer(登録商標)3(ベックマン・コールター株式会社製測定装置)により測定した。測定は、ベックマン・コールター株式会社発行のMultisizer(登録商標)3ユーザズマニュアルに従って校正されたアパチャーを用いて実施した。なお、測定に用いるアパチャーは、測定する粒子の想定体積平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下の場合には $50\mu\text{m}$ のサイズを有するアパチャーを選択し、測定する粒子の想定体積平均粒子径が $10\mu\text{m}$ より大きく $30\mu\text{m}$ 以下の場合には $100\mu\text{m}$ のサイズを有するアパチャーを選択し、粒子の想定体積平均粒子径が $30\mu\text{m}$ より大きく $90\mu\text{m}$ 以下の場合には $280\mu\text{m}$ のサイズを有するアパチャーを選択し、粒子の想定体積平均粒子径が $90\mu\text{m}$ より大きく $150\mu\text{m}$ 以下の場合には $400\mu\text{m}$ のサイズを有するアパチャーを選択する等、測定する粒子の大きさによって、適宜選択した。測定後の体積平均粒子径が想定体積平均粒子径と異なった場合は、適正なサイズ

を有するアパチャーに変更して、再度測定を行った。Current（アパチャー電流）およびGain（ゲイン）は、選択したアパチャーのサイズによって、適宜設定した。例えば、50 μ mのサイズを有するアパチャーを選択した場合、Current（アパチャー電流）は-800、Gain（ゲイン）は4と設定し、100 μ mのサイズを有するアパチャーを選択した場合、Current（アパチャー電流）は-1600、Gain（ゲイン）は2と設定し、280 μ m及び400 μ mのサイズを有するアパチャーを選択した場合、Current（アパチャー電流）は-3200、Gain（ゲイン）は1と設定した。

測定用試料としては、粒子0.1gを0.1重量%ノニオン性界面活性剤水溶液10ml中にタッチミキサー（ヤマト科学株式会社製、「TOUCH MIXER MT-31」）および超音波洗浄器（株式会社ヴェルヴォクリア製、「ULTRASONIC CLEANER VS-150」）を用いて分散させ、分散液としたものを使用した。測定中は、ビーカー内を気泡が入らない程度に緩く攪拌しておき、粒子を10万個測定した時点で測定を終了した。なお、粒子の体積平均粒子径は、10万個の粒子の体積基準の粒度分布における算術平均とした。

粒子の粒子径の変動係数（CV値）は、以下の数式によって算出した。
粒子の粒子径の変動係数（%）＝（粒子の体積基準の粒度分布の標準偏差÷粒子の体積平均粒子径）×100（%）

[0192] <<断面観察>>

乾燥した粒子を光硬化性樹脂「D-800」（日本電子株式会社製）と混合し、紫外光を照射することで硬化物を得た。その後、硬化物をニッパーで裁断し、断面部分を、カッターを用いて平滑に加工し、日本電子株式会社製、「オートファインコータJFC-1300」スパッタ装置を用いて試料をコーティングした。次いで、試料の断面を株式会社日立ハイテクノロジーズ製、「SU1510」走査電子顕微鏡の二次電子検出器を用いて、撮影した。

[0193] ≪窒素雰囲気下において10℃/分で昇温した際の5%重量減少温度の測定（実施例1～7、比較例1～3）≫

5%重量減少温度は、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製「TG/DTA6200、AST-2」示差熱重量同時測定装置を用いて測定した。サンプリング方法及び温度条件に関しては以下のように行った。

白金製測定容器の底に、すきまのないように試料を10.5±0.5mg充てんして、測定用のサンプルとした。窒素ガス流量230mL/分のもと、アルミナを基準物質として、5%重量減少温度を測定した。TG/DTA曲線は、昇温速度10℃/分で30℃から500℃までサンプルを昇温させて得た。この得られた曲線から装置付属の解析ソフトを用いて、5%重量減少時の温度を算出し、5%重量減少温度とした。

[0194] ≪窒素雰囲気下において10℃/分で昇温した際の5%重量減少温度および発熱開始温度の測定（実施例8～17、比較例4～5）≫

5%重量減少温度および発熱開始温度は、株式会社日立ハイテクサイエンス製「NEXTA STA200RV」示差熱重量同時測定装置を用いて測定した。サンプリング方法および温度条件に関しては、以下のように行った。白金製測定容器の底に、すきまのないように試料を10.5±0.5mg充てんして、測定用のサンプルとした。TG-DSC曲線は、昇温速度10℃/分で30℃から800℃までサンプルを昇温させて得た。なお、基準物質はアルミナを用いた。5%重量減少温度は窒素ガス流量300mL/分のもと、得られたTG曲線から装置付属の解析ソフトを用いて求めた。具体的には、測定開始時の試料重量に対して5%下降した際の温度を5%重量減少温度とした。発熱開始温度はAirガス流量200mL/分および保護ガスとして窒素ガスを流量100mL/分のもと、得られたDSC曲線から装置付属の解析ソフトを用いて求めた。具体的には、低温側のベースラインと、そのDSC曲線における発熱ピーク立ち上がり時の傾きが最大となる点における接線との交点を求めた。この交点の温度を発熱開始温度とした。ただし、発熱ピークが複数ある場合は、最も低温側のピークを用いた。

[0195] 《リン元素量およびマグネシウム元素量の測定》

リン元素量、マグネシウム元素量はマルチタイプICP発光分光分析装置（株式会社島津製作所製、「ICPE-9000」）を用いて、測定した。粒子約1.0gを精秤し、精秤した粒子を、電気炉（株式会社いすゞ製のマッフル炉「STR-15K」）を用いて450℃で3時間加熱することにより、灰化させた。灰化した粒子を濃塩酸2mlに溶解させ、蒸留水にて50mlにメスアップして測定試料とした。その後、測定試料について、下記測定条件にて、上記マルチタイプICP発光分光分析装置による測定を実施し、各元素（Mg、P）の波長のピーク強度を得た。次いで、得られた各元素（Mg、P）の波長のピーク強度から、下記検量線作成方法により作成した定量用の検量線に基づき、測定試料中の各元素（Mg、P）の濃度（ $\mu\text{g}/\text{ml}$ ）を算出した。そして、算出した各元素（Mg、P）の濃度 T_c （ $\mu\text{g}/\text{ml}$ ）と、上記の精秤した粒子の重量 W （g）とを以下の式に代入し、粒子中の各元素量を算出した。

$$\text{元素量} (\mu\text{g}/\text{g}) = (T_c (\mu\text{g}/\text{ml}) / W (\text{g})) \times 50 (\text{ml})$$

＜測定条件＞

測定波長：Mg（285.213nm）、P（177.499nm）

観測方向：軸方向

高周波出力：1.20kW

キャリアー流量：0.7L/min

プラズマ流量：10.0L/min

補助流量：0.6L/min

露光時間：30秒

＜検量線作成方法＞

検量線用標準液（米国SPEX社製、「XSTC-13（汎用混合標準溶液）」、元素混合（ベース5% HNO_3 ）—各約10mg/l）を蒸留水で段階的に希釈調製して、0ppm（ブランク）、0.2ppm、1ppm、2.5ppm、及び5ppmの濃度の標準液をそれぞれ調製した。各濃度の標

準液について、上記測定条件にて上記マルチタイプICP発光分光分析装置による測定を実施し、各元素（Mg、P）の波長のピーク強度を得た。各元素（Mg、P）について、濃度とピーク強度をプロットし、最小二乗法による近似線（直線あるいは二次曲線）を求め、求めた近似線を定量用の検量線とした。

[0196] ≪蛍光X線により測定される粒子中の硫黄原子の含有量≫

粒子中の硫黄原子の含有量は、蛍光X線分析のオーダー分析法により求めた。具体的には、株式会社リガク社製「ZSX Primus IV」蛍光X線測定装置を使って、下記条件にて、硫黄の強度測定を行い、オーダー分析法により、粒子中の硫黄原子の含有量を求めた。試料作製方法は、微量粉末用容器（Rigaku製、33990051）に試料約20mgを量り取り、PPフィルム（Rigaku製、3399G003）を被せて、装置付属の10mmφ用試料ケースにセットし測定試料とした。

<装置条件>

- ・装置：ZSX Primus IV
- ・X線管球ターゲット：Rh
- ・測定径：10mm
- ・スピン：しない
- ・雰囲気：真空
- ・試料形態：金属
- ・バランス成分：C₈H₈O
- ・試料フィルム：P. P. Film
- ・試料重量厚さ：設定する

<定性元素条件>

- ・S-K α
- ・管球：Rh（30kV-100mA）
- ・1次フィルタ：OUT
- ・アッテネータ：1/1

- ・スリット：S 4
- ・分光結晶：G e H
- ・ 2θ ：110.830 deg（測定範囲：107 deg～114 deg）
- ・検出器：P C
- ・P H A：150
- ・ステップ：0.05 deg
- ・時間：0.15 sec

[0197] ≪ビニル基残存率の測定≫

粒子中のビニル基の残存率を、J I S K 0070-1992に準拠して測定した。

200 mlの三角フラスコに、実施例、比較例で製造した粒子を1.8 g、シクロヘキサン100 g、ウィイス試薬（0.1 mol/L塩化ヨウ素・酢酸溶液）25 gを加え、十分に振って混合した。その後、45分間放置し、粒子中に含まれるエチレン性不飽和基と塩化ヨウ素の反応を進行させた。次に、混合液に10重量%ヨウ化カリウム水溶液20 g、水100 g、1重量%でんぷん水溶液を0.5 g加えて十分に振って混合し、青色に着色した混合液を作成した。青色が消えるまで0.1 mol/Lチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定した。滴定量から、混合液の残存塩化ヨウ素量（mol）を算出した。次に、残存塩化ヨウ素量（mol）から、粒子の（A）残存ビニル基量（mol）を算出した。また、実施例、比較例で製造した粒子1.8重量部を構成する重合体を、すべて単量体とした場合のビニル基量を、粒子の（B）理論全ビニル基量（mol）とした。

下記式に基づいてビニル基残存率（%）を算出した。

$$\text{ビニル基残存率（\%）} = \left[\frac{\text{（A）残存ビニル基量}}{\text{（B）理論全ビニル基量}} \right] \times 100$$

[0198] ≪生産性≫

重合完了後に得られたスラリー全量をJ I S試験用ふるい（目開き：150 μ mおよび75 μ m）（J I S規格番号：Z 8801-1:2019）

に手動で振とうさせながら通した。ふるいに残存した粒子（ふるいを通過しなかった粒子）を乾燥させ、重量を測定した。ポリマー全量に対する相対比率を算出し、生産性の基準とした。

[0199] 〔実施例1〕

エーテル構造を有する化合物としての反応性低分子量ポリフェニレンエーテル（商品名「Norly」（登録商標）SA9000-111樹脂）、SABIC株式会社製）100g、ジビニルベンゼン（DVB）810（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製、81%含有品、19%はエチルビニルベンゼン（EVB））100g、ヘプタン200g、重合開始剤としての2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）（商品名「V-65」、富士フィルム和光純薬株式会社製）2.34g、リン酸基を有するラジカル重合性モノマーとしての「KAYAMER（登録商標）PM-21」（日本化薬株式会社製）1.20gを混合し、油相を作製した。

水相としてのピロリン酸マグネシウム2重量%水分散液1,281gに油相を加え、ポルトロンホモジナイザー「PT10-35」（株式会社セントラル科学貿易製）を用いて、7,000rpmにて5分間分散させて、懸濁液を作製した。得られた懸濁液を55℃で5時間加熱後、重合器の内部温度を80℃に昇温（二次昇温）し、上記懸濁液を80℃で2時間攪拌することによって、重合反応を完了させた。得られたスラリーに塩酸を加え、ピロリン酸マグネシウムを分解させた後、ろ過による脱水で固形分を分離し、水洗を繰り返すことで精製を行った後、80℃で24時間乾燥することで粒子（1）を得た。

得られた粒子（1）の断面写真図を図1に示す。

得られた粒子（1）は、シェルにより囲われた中空が一つの中空領域からなる中空樹脂粒子（1a）とシェルにより囲われた中空が多孔質構造からなる中空樹脂粒子（1b）との混合物であることが確認できた。

得られた粒子（1）の体積平均粒子径は11.3 μ m、変動係数は33.3%であった。

得られた粒子（１）の、窒素雰囲気下において１０℃／分で昇温した際の５％重量減少温度は３８９℃であった。

配合量および各種測定結果などを表１に示す。

[0200] [実施例２]

リン酸基を有するラジカル重合性モノマーとしての「KAYAMER（登録商標）PM-21」（日本化薬株式会社製）の使用量を２．００gに変更した以外は、実施例１と同様に行い、粒子（２）を得た。

得られた粒子（２）の断面写真図を図２に示す。

得られた粒子（２）は、シェルにより囲われた中空が複数の中空領域からなる（多孔質構造である）中空樹脂粒子であることが確認できた。

得られた粒子（２）の体積平均粒子径は１２．７μm、変動係数は３５．２％であった。

得られた粒子（２）の、窒素雰囲気下において１０℃／分で昇温した際の５％重量減少温度は３８５℃であった。

配合量および各種測定結果などを表１に示す。

[0201] [実施例３]

エーテル構造を有する化合物としての反応性低分子量ポリフェニレンエーテル（商品名「Norly（登録商標）SA9000-111樹脂」、SABIC株式会社製）の使用量を８０gに変更し、ジビニルベンゼン（DVB）810（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製、８１％含有品、１９％はエチルビニルベンゼン（EVB））の使用量を１２０gに変更した以外は、実施例１と同様に行い、粒子（３）を得た。

得られた粒子（３）の断面写真図を図３に示す。

得られた粒子（３）は、シェルにより囲われた中空が複数の中空領域からなる（多孔質構造である）中空樹脂粒子であることが確認できた。

得られた粒子（３）の体積平均粒子径は１１．３μm、変動係数は３４．９％であった。

得られた粒子（３）の、窒素雰囲気下において１０℃／分で昇温した際の

5%重量減少温度は414℃であった。

配合量および各種測定結果などを表1に示す。

[0202] [実施例4]

エーテル構造を有する化合物としての反応性低分子量ポリフェニレンエーテル（商品名「Norly（登録商標）SA9000-111樹脂」、SABIC株式会社製）80gに代えて、エーテル構造を有する化合物としての二官能ポリフェニレンエーテルオリゴマー（商品名「OPE-2St 1200」、三菱瓦斯化学株式会社製）80gを使用した以外は、実施例3と同様に行い、粒子（4）を得た。

得られた粒子（4）の断面写真図を図4に示す。

得られた粒子（4）は、シェルにより囲われた中空が複数の中空領域からなる（多孔質構造である）中空樹脂粒子であることが確認できた。

得られた粒子（4）の体積平均粒子径は9.8μm、変動係数は42.9%であった。

得られた粒子（4）の、窒素雰囲気下において10℃/分で昇温した際の5%重量減少温度は362℃であった。

配合量および各種測定結果などを表1に示す。

[0203] [実施例5]

水相としてのピロリン酸マグネシウム2重量%水分散液1,281gに油相を加え、ポリトロンホモジナイザー「PT10-35」（株式会社セントラル科学貿易製）を用いて、7,000rpmにて5分間分散させて、懸濁液を作製することに代えて、水相としてのピロリン酸マグネシウム2.5重量%水分散液1,381gに油相を加え、ポリトロンホモジナイザー「PT10-35」（株式会社セントラル科学貿易製）を用いて、7,000rpmにて5分間分散した後に、高圧乳化機NVL-AS200（吉田機械興業株式会社製）を用いて、処理圧力20MPaにて乳化処理させ、懸濁液を作製した以外は、実施例3と同様に行い、粒子（5）を得た。

得られた粒子（5）の断面写真図を図5に示す。

得られた粒子（５）は、シェルにより囲われた中空が複数の中空領域からなる（多孔質構造である）中空樹脂粒子であることが確認できた。

得られた粒子（５）の体積平均粒子径は $4.2\ \mu\text{m}$ 、変動係数は 35.3% であった。

得られた粒子（５）の、窒素雰囲気下において $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温した際の 5% 重量減少温度は $399\text{ }^\circ\text{C}$ であった。

配合量および各種測定結果などを表１に示す。

[0204] 〔実施例６〕

水相としてのピロリン酸マグネシウム 2.5 重量％水分散液 $1,381\text{ g}$ に油相を加えることに代えて、水相としてのピロリン酸マグネシウム 2.5 重量％水分散液 $1,381\text{ g}$ とラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン（純分 35% ） 0.51 g の混合液に油相を加えた以外は、実施例５と同様に行い、粒子（６）を得た。

得られた粒子（６）の断面写真図を図６に示す。

得られた粒子（６）は、シェルにより囲われた中空が複数の中空領域からなる（多孔質構造である）中空樹脂粒子であることが確認できた。

得られた粒子（６）の体積平均粒子径は $4.5\ \mu\text{m}$ 、変動係数は 31.1% であった。

得られた粒子（６）の、窒素雰囲気下において $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温した際の 5% 重量減少温度は $392\text{ }^\circ\text{C}$ であった。

配合量および各種測定結果などを表１に示す。

[0205] 〔実施例７〕

エーテル構造を有する化合物としての反応性低分子量ポリフェニレンエーテル（商品名「Noryl（登録商標）SA9000-111樹脂」、SABC株式会社製）の使用量を 60 g に変更し、ジビニルベンゼン（DVB） 810 （日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製、 81% 含有品、 19% はエチルビニルベンゼン（EVB））の使用量を 140 g に変更した以外は、実施例６と同様に行い、粒子（７）を得た。

得られた粒子（7）の断面写真図を図7に示す。

得られた粒子（7）は、シェルにより囲われた中空が複数の中空領域からなる（多孔質構造である）中空樹脂粒子であることが確認できた。

得られた粒子（7）の体積平均粒子径は $3.8\ \mu\text{m}$ 、変動係数は29.4%であった。

得られた粒子（7）の、窒素雰囲気下において $10\ ^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温した際の5%重量減少温度は $394\ ^\circ\text{C}$ であった。

配合量および各種測定結果などを表1に示す。

[0206] [比較例1]

メタクリル酸メチル80g、エチレングリコールジメタクリレート80g、シクロヘキサン120g、酢酸エチル40g、重合開始剤としての2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）（商品名「V-65」、富士フィルム和光純薬株式会社製）1.60g、リン酸基を有するラジカル重合性モノマーとしての「KAYAMER（登録商標）PM-21」（日本化薬株式会社製）0.32g、ラウリルリン酸140gを混合し、油相を作製した。

水相としてのピロリン酸マグネシウム2重量%水分散液1,281gに油相を加え、ポリトロンホモジナイザー「PT10-35」（株式会社セントラル科学貿易製）を用いて、7,000rpmにて5分間分散させて、懸濁液を作製した。得られた懸濁液を $55\ ^\circ\text{C}$ で5時間加熱後、重合器の内部温度を $80\ ^\circ\text{C}$ に昇温（二次昇温）し、上記懸濁液を $80\ ^\circ\text{C}$ で2時間攪拌することによって、重合反応を完了させた。得られたスラリーに塩酸を加え、ピロリン酸マグネシウムを分解させた後、ろ過による脱水で固形分を分離し、水洗を繰り返すことで精製を行った後、 $80\ ^\circ\text{C}$ で24時間乾燥することで粒子（C1）を得た。

得られた粒子（C1）の断面写真図を図8に示す。

得られた粒子（C1）は、シェルにより囲われた中空が一つの中空領域からなる中空樹脂粒子（C1a）と、シェルにより囲われた中空が多孔質構造

からなる中空樹脂粒子（C1b）との混合物であることが確認できた。

得られた粒子（C1）の体積平均粒子径は7.4 μm、変動係数は26.6%であった。

得られた粒子（C1）の、窒素雰囲気下において10℃/分で昇温した際の5%重量減少温度は239℃であった。

[0207] [比較例2]

リン酸基を有するラジカル重合性モノマーとしての「KAYAMER（登録商標）PM-21」（日本化薬株式会社製）の使用量を4.00gに変更した以外は、実施例1と同様に行った。

その結果、粒子が破碎しており、中空樹脂粒子を得られることができなかった。

配合量および各種測定結果などを表1に示す。

[0208] [比較例3]

リン酸基を有するラジカル重合性モノマーとしての「KAYAMER（登録商標）PM-21」（日本化薬株式会社製）1.20gに代えて、ラウリルリン酸1.20gを使用した以外は、実施例1と同様に行い、粒子（C3）を得た。

得られた粒子（C3）の断面写真図を図9に示す。

得られた粒子（C3）は、シェルにより囲われた中空が複数の中空領域からなる（多孔質構造である）中空樹脂粒子であることが確認できた。

得られた粒子（C3）の体積平均粒子径は12.3 μm、変動係数は34.5%であった。

得られた粒子（C3）の、窒素雰囲気下において10℃/分で昇温した際の5%重量減少温度は392℃であった。

配合量および各種測定結果などを表1に示す。

[0209] [実施例8]

エーテル構造を有する化合物としての反応性低分子量ポリフェニレンエーテル（商品名「Noryl（登録商標）SA9000-111樹脂」、SA

B I C株式会社製) 56 g、ジビニルベンゼン (DVB) 810 (日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製、81%含有品、19%はエチルビニルベンゼン (EVB)) 84 g、ヘプタン140 g、重合開始剤としての2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) (商品名「V-65」、富士フィルム和光純薬株式会社製) 2.34 g、リン酸基を有するラジカル重合性モノマーとしての「KAYAMER (登録商標) PM-21」 (日本化薬株式会社製) 0.84 gを混合し、油相を作製した。

水相としてのピロリン酸マグネシウム2.5重量%水分散液1214 gに油相を加え、ポリトロンホモジナイザー「PT10-35」 (株式会社セントラル科学貿易製) を用いて、7000 rpmにて2分間分散させた後、高圧乳化機 NVL-AS200 (吉田機械興業株式会社製) を用いて、処理圧力20 MPaにて乳化処理させ、懸濁液を作製した。得られた懸濁液を55℃で5時間加熱後、チオールとしての1-オクタンチオール (東京化成株式会社製) 0.7 gを重合器内へ添加し、重合器の内部温度を80℃に昇温 (二次昇温) し、上記懸濁液を80℃で2時間攪拌することによって、重合反応を完了させた。

得られたスラリーに塩酸を加え、ピロリン酸マグネシウムを分解させた後、ろ過による脱水で固形分を分離し、水洗を繰り返すことで精製を行った後、80℃で24時間乾燥することで粒子 (8) を得た。

得られた粒子 (8) の断面写真図を図10に示す。

得られた粒子 (8) は、シェルにより囲われた中空が多孔質構造からなる中空樹脂粒子であることが確認できた。

得られた粒子 (8) の体積平均粒子径は3.8 μm 、変動係数は28.4%であった。

得られた粒子 (8) の、窒素雰囲気下において10℃/分で昇温した際の5%重量減少温度は403.3℃であった。

配合量および各種測定結果などを表2に示す。

[0210] [実施例9]

チオールとしての1-オクタンチオールの使用量を7.0gとした以外は、実施例8と同様に行い、粒子(9)を得た。

得られた粒子(9)の断面写真図を図11に示す。

得られた粒子(9)は、シェルにより囲われた中空が多孔質構造からなる中空樹脂粒子であることが確認できた。

得られた粒子(9)の体積平均粒子径は3.4 μ m、変動係数は22.7%であった。

得られた粒子(9)の、窒素雰囲気下において10 $^{\circ}$ C/分で昇温した際の5%重量減少温度は390.9 $^{\circ}$ Cであった。

配合量および各種測定結果などを表2に示す。

[0211] [実施例10]

水相としてのピロリン酸マグネシウム2.5重量%水分散液1214gに油相を加えることに代えて、水相としてのピロリン酸マグネシウム2.5重量%水分散液1214gとラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン(純分35%)0.51gの混合液に油相を加えた以外は、実施例9と同様に行い、粒子(10)を得た。

得られた粒子(10)の断面写真図を図12に示す。

得られた粒子(10)は、シェルにより囲われた中空が多孔質構造からなる中空樹脂粒子であることが確認できた。

得られた粒子(10)の体積平均粒子径は3.8 μ m、変動係数は28.1%であった。

得られた粒子(10)の、窒素雰囲気下において10 $^{\circ}$ C/分で昇温した際の5%重量減少温度は388.5 $^{\circ}$ Cであった。

得られた粒子(10)のリン元素量は230 μ g/gであり、マグネシウム元素量は89 μ g/gであった。

配合量および各種測定結果などを表2に示す。

[0212] [実施例11]

チオールとしての1-オクタンチオールの使用量を14.0gとした以外

は、実施例8と同様に行い、粒子(11)を得た。

得られた粒子(11)の断面写真図を図13に示す。

得られた粒子(11)は、シェルにより囲われた中空が多孔質構造からなる中空樹脂粒子であることが確認できた。

得られた粒子(11)の体積平均粒子径は3.6 μ m、変動係数は24.8%であった。

得られた粒子(11)の、窒素雰囲気下において10 $^{\circ}$ C/分で昇温した際の5%重量減少温度は299.4 $^{\circ}$ Cであった。

配合量および各種測定結果などを表2に示す。

[0213] [実施例12]

チオールとして1-ヘキサチオール7.0g(東京化成株式会社製)を用いた以外は、実施例8と同様に行い、粒子(12)を得た。

得られた粒子(12)の断面写真図を図14に示す。

得られた粒子(12)は、シェルにより囲われた中空が多孔質構造からなる中空樹脂粒子であることが確認できた。

得られた粒子(12)の体積平均粒子径は3.5 μ m、変動係数は24.9%であった。

得られた粒子(12)の、窒素雰囲気下において10 $^{\circ}$ C/分で昇温した際の5%重量減少温度は382.7 $^{\circ}$ Cであった。

配合量および各種測定結果などを表2に示す。

[0214] [実施例13]

チオールとしての1-ドデカチオール7.0g(和光純薬工業株式会社製)を用いた以外は、実施例8と同様に行い、粒子(13)を得た。

得られた粒子(13)の断面写真図を図15に示す。

得られた粒子(13)は、シェルにより囲われた中空が多孔質構造からなる中空樹脂粒子であることが確認できた。

得られた粒子(13)の体積平均粒子径は3.3 μ m、変動係数は24.5%であった。

得られた粒子（13）の、窒素雰囲気下において10℃/分で昇温した際の5%重量減少温度は375.9℃であった。

配合量および各種測定結果などを表2に示す。

[0215] [実施例14]

ポリトロンホモジナイザー「PT10-35」（株式会社セントラル科学貿易製）を用いて、7000rpmにて2分間分散させた後、得られた懸濁液を55℃で5時間加熱後、チオールとしての1-オクタンチオール7.0gを重合器内へ添加し、重合器の内部温度を80℃に昇温（二次昇温）し、上記懸濁液を80℃で2時間攪拌することによって、重合反応を完了させた以外は、実施例8と同様に行い、粒子（14）を得た。

得られた粒子（14）の断面写真図を図16に示す。

得られた粒子（14）は、シェルにより囲われた中空が多孔質構造からなる中空樹脂粒子であることが確認できた。

得られた粒子（14）の平均粒子径は10.3μm、変動係数は38.9%であった。

得られた粒子（14）の、窒素雰囲気下において10℃/分で昇温した際の5%重量減少温度は361.8℃であった。

配合量および各種測定結果などを表2に示す。

[0216] [実施例15]

エーテル構造を有する化合物として二官能ポリフェニレンエーテルオリゴマー（商品名「OPE-2St 1200」、三菱瓦斯化学株式会社製）56gを用い、チオールとしての1-オクタンチオールの使用量を7.0gに変更した以外は、実施例8と同様に行い、粒子（15）を得た。

得られた粒子（15）の断面写真図を図17に示す。

得られた粒子（15）は、シェルにより囲われた中空が多孔質構造からなる中空樹脂粒子であることが確認できた。

得られた粒子（15）の体積平均粒子径は3.7μm、変動係数は25.8%であった。

得られた粒子（15）の、窒素雰囲気下において10℃/分で昇温した際の5%重量減少温度は339.0℃であった。

配合量および各種測定結果などを表2に示す。

[0217] [実施例16]

エーテル構造を有する化合物としての反応性低分子量ポリフェニレンエーテル（商品名「Norly（登録商標）SA9000-111樹脂」、SABIC株式会社製）42g、ジビニルベンゼン（DVB）810（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製、81%含有品、19%はエチルビニルベンゼン（EVB））98g、チオールとしての1-オクタンチオール7gを重合器内へ添加し、重合器の内部温度を80℃に昇温（二次昇温）し、上記懸濁液を80℃で2時間攪拌することによって、重合反応を完了させた以外は、実施例8と同様に行い、粒子（16）を得た。

得られた粒子（16）の断面写真図を図18に示す。

得られた粒子（16）は、シェルにより囲われた中空が多孔質構造からなる中空樹脂粒子であることが確認できた。

得られた粒子（16）の体積平均粒子径は4.6μm、変動係数は41.2%であった。

得られた粒子（16）の、窒素雰囲気下において10℃/分で昇温した際の5%熱重量減少温度は392.3℃であった。

配合量および各種測定結果などを表2に示す。

[0218] [実施例17]

エーテル構造を有する化合物としての反応性低分子量ポリフェニレンエーテル（商品名「Norly（登録商標）SA9000-111樹脂」、SABIC株式会社製）84g、ジビニルベンゼン（DVB）810（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製、81%含有品、19%はエチルビニルベンゼン（EVB））56g、チオールとしての1-オクタンチオール7gを重合器内へ添加し、重合器の内部温度を80℃に昇温（二次昇温）し、上記懸濁液を80℃で2時間攪拌することによって、重合反応を完了させた以外は、

実施例8と同様に行い、粒子(17)を得た。

得られた粒子(17)の断面写真図を図19に示す。

得られた粒子(17)は、シェルにより囲われた中空が単一構造からなる中空樹脂粒子であることが確認できた。

得られた粒子(17)の平均粒子径は6.4 μm であった。

得られた粒子(17)の、窒素雰囲気下において10°C/分で昇温した際の5%熱重量減少温度は354.4°Cであった。

配合量および各種測定結果などを表2に示す。

[0219] [比較例4]

メタクリル酸メチル70g、エチレングリコールジメタクリレート70g、酢酸エチル35g、シクロヘキサン105g、重合開始剤としての2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(商品名「V-65」、富士フィルム和光純薬株式会社製)1.4g、KAYAMER(登録商標)PM-21(日本化薬株式会社製)0.28gを混合し、油相を作製した。

水相としてのピロリン酸マグネシウム2.5重量%水分散液1214gに油相を加え、ポリトロンホモジナイザー「PT10-35」(株式会社セントラル科学貿易製)を用いて、7000rpmにて2分間分散させ、懸濁液を作製した。得られた懸濁液を55°Cで5時間加熱後、重合器の内部温度を80°Cに昇温(二次昇温)し、上記懸濁液を80°Cで2時間攪拌することによって、重合反応を完了させた。

得られたスラリーに塩酸を加え、ピロリン酸マグネシウムを分解させた後、ろ過による脱水で固形分を分離し、水洗を繰り返すことで精製を行った後、80°Cで24時間乾燥することで粒子(C4)を得た。

得られた粒子(C4)の断面写真図を図20に示す。

得られた粒子(C4)は、シェルにより囲われた中空が多孔質構造からなる中空樹脂粒子であることが確認できた。

得られた粒子(C4)の体積平均粒子径は7.4 μm 、変動係数は26.

6%であった。

得られた粒子（C4）の、窒素雰囲気下において10℃/分で昇温した際の5%熱重量減少温度は239.2℃であった。

配合量および各種測定結果などを表2に示す。

[0220] [比較例5]

エーテル構造を有する化合物としての二官能ポリフェニレンエーテルオリゴマー（商品名「OPE-2St 1200」、三菱瓦斯化学株式会社製）56g、ジビニルベンゼン（DVB）810（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製、81%含有品、19%はエチルビニルベンゼン（EVB））84g、ヘプタン140g、重合開始剤としての2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）（商品名「V-65」、富士フィルム和光純薬株式会社製）2.34g、リン酸基を有するラジカル重合性モノマーとしての「KAYAMER（登録商標）PM-21」（日本化薬株式会社製）0.84gを混合し、油相を作製した。

水相としてのピロリン酸マグネシウム2.5重量%水分散液1214gに油相を加え、ポリトロンホモジナイザー「PT10-35」（株式会社セントラル科学貿易製）を用いて、7000rpmにて2分間分散させた後、高圧乳化機NVL-AS200（吉田機械興業株式会社製）を用いて、処理圧力20MPaにて乳化処理させ、懸濁液を作製した。得られた懸濁液を55℃で5時間加熱後、重合器の内部温度を80℃に昇温（二次昇温）し、上記懸濁液を80℃で2時間攪拌することによって、重合反応を完了させた。

得られたスラリーに塩酸を加え、ピロリン酸マグネシウムを分解させた後、ろ過による脱水で固形分を分離し、水洗を繰り返すことで精製を行った後、80℃で24時間乾燥することで粒子（C5）を得た。

得られた粒子（C5）の断面写真図を図21に示す。

得られた粒子（C5）は、シェルにより囲われた中空が多孔質構造からなる中空樹脂粒子であることが確認できた。

得られた粒子（C5）の体積平均粒子径は9.8μm、変動係数は42.

9%であった。

得られた粒子（C5）の、窒素雰囲気下において10℃/分で昇温した際の5%熱重量減少温度は371.6℃であった。

配合量および各種測定結果などを表2に示す。

[0221]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3	
油相	エーテル構造とラジカル反応性基を有する化合物 (A)	100	100	80	--	80	60	--	100	100	
	リン酸エステル構造とラジカル反応性基を有する化合物 (B)	1.20	2.00	1.20	1.20	1.20	1.20	0.32	4.00	--	
	モノマー (M)	--	--	--	--	--	--	80	--	--	
	化合物 (B)以外のモノマー (M)	100	100	120	120	120	140	--	100	100	
	添加剤 (C)	エチレングリコールシメタクリレート (g)	--	--	--	--	--	--	80	--	--
		ラウリルリン酸 (g)	--	--	--	--	--	--	--	--	1.20
		V-65 (g)	2.34	2.34	2.34	2.34	2.34	2.34	1.60	2.34	2.34
		ラウリルジメチルアミノ酢酸ヘタイン (g)	--	--	--	--	0.51	0.51	--	--	--
	非反応性溶剤	ヘプタン (g)	200	200	200	200	200	200	--	200	200
		酢酸エチル (g)	--	--	--	--	--	--	40	--	--
シクロヘキサン (g)		--	--	--	--	--	--	120	--	--	
ヒロリン酸マグネシウム 2.0wt%水分散体 (g)		1281	1281	1281	1281	--	--	1281	1281	1281	
ヒロリン酸マグネシウム 2.5wt%水分散体 (g)		--	--	--	--	1381	1381	1381	--	--	
物性、評価	体積平均粒子径(μm)	11.3	12.7	11.3	9.8	4.2	4.5	3.8	7.4	12.3	
	変動係数(%)	33.3	35.2	34.9	42.9	35.3	31.1	29.4	26.6	34.5	
	室温雰囲気下における5%懸濁液の温度(°C)	389	385	414	362	399	392	394	239	392	
	リン元素濃度(μg/g)	230	170	150	170	270	250	220	80	430	
	マグネシウム元素濃度(μg/g)	81	22	22	79	48	52	85	33	57	
水相	生成性	確認されず	確認されず	確認されず	確認されず	確認されず	確認されず	確認されず	確認されず	10.2%	
		--	--	--	--	5.1%	--	--	--	--	

[0222]

[表2]

		実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	比較例4	比較例5	
油相	エーテル誘導体とラジカル反応性種を有する化合物 (A) (重量部)	56	56	56	56	56	56	56	56	42	84	---	---	
	リン酸エステル誘導体とラジカル反応性種を有する化合物 (B)	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	56	
	モノマー (M) (重量部)	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	0.28	0.84	
	化合物 (B)以外のモノマー (M)	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	70	---	
	添加剤 (C) (重量部)	84	84	84	84	84	84	84	84	98	56	---	84	
	非反応性溶剤 (重量部)	エチレンジグリコールジメタクリレート (g)	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
		V-65 (g)	2.34	2.34	2.34	2.34	2.34	2.34	2.34	2.34	2.34	2.34	1.40	2.34
		ラウリルメチルアルミノ酢酸ヘタイン (g)	---	---	0.51	---	---	---	---	---	---	---	---	---
		ヘプタン (g)	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	---	140
	水相	非反応性溶剤 (重量部)	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
分初定剤 (D) の水分量 (重量部)		1214	1214	1214	1214	1214	1214	1214	1214	1214	1214	1214	1214	
1-オクタチンチオール (g)		0.7	7.0	7.0	14.0	---	---	7.0	7.0	7.0	7.0	---	---	
1-ヘキサンチオール (g)		---	---	---	---	7.0	---	---	---	---	---	---	---	
物質、評価	チオール (重量部)	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
	1-ドデカンチオール (g)	---	---	---	---	---	7.0	---	---	---	---	---	---	
	体積平均粒子径 (μm)	3.8	3.4	3.8	3.6	3.5	3.3	10.3	3.7	4.6	6.4	7.4	9.8	
	変動係数 (%)	28.4	22.7	28.1	24.8	24.9	24.5	38.9	25.8	41.2	26.5	26.6	42.9	
	標準状態の気下における5%湿度減少温度 (°C)	403.3	390.9	388.5	299.4	382.7	375.9	361.8	339.0	339.2	354.4	239.2	371.6	
	大気下における発熱開始温度 (°C)	291.9	322.4	320.9	325.3	326.9	314.7	313.1	298.7	312.4	328.3	271.7	236.6	
	揮発成分割合 (重量%)	0.13	1.20	1.11	2.52	1.70	0.88	1.21	1.17	1.11	1.76	検出下限	検出下限	
	検出下限は0.002%	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	以下	以下	
	ビニル懸濁液 (重量%)	10.9	7.7	7.1	9.2	8.0	8.9	8.2	7.7	6.9	12	1.1	13.3	
	検出下限は150μmを越える割合	確認されず	確認されず	確認されず	確認されず	確認されず	確認されず	確認されず	確認されず	確認されず	確認されず	確認されず	確認されず	
検出下限は75μmを越える割合	---	6.2%	確認されず	---	---	---	---	---	---	---	---	---		

[0223] [実施例18]

実施例1で得られた中空樹脂粒子(粒子(1))0.425gと、酢酸工

チル 8.3 g と、溶剤可溶型ポリイミド KPI-MX300F（河村産業株式会社製）1.7 g を、遊星攪拌脱泡機（KURABO 株式会社製、「マゼルスター KK-250」）を用いて脱泡攪拌し、樹脂組成物（1）を作製した。

樹脂組成物（1）を厚み 5 mm のガラス板にウエット厚 250 μ m に設定したアプリケーションを用いて塗工した後、60°C で 30 分、90°C にて 10 分、150°C にて 30 分、200°C にて 30 分加熱することで酢酸エチルを除去した後、室温下まで冷却することで、フィルム（1）を得た。

[0224] [実施例 19]

実施例 1 で得られた中空樹脂粒子（粒子（1））0.425 g に代えて、実施例 5 で得られた中空樹脂粒子（粒子（5））0.425 g を用いた以外は、実施例 18 と同様に行い、樹脂組成物（5）、フィルム（5）を得た。

フィルム（5）の断面サンプルを、断面作製装置「IB-19500CP」（日本電子株式会社製）によるクロスセクションポリッシャ法にて作製し、株式会社日立ハイテクノロジーズ製「S-3400N」走査電子顕微鏡を用いて、断面観察した。得られた断面写真図を図 22 に示す。

断面写真図において、白色部分はポリイミドを意味し、白色部分内に観察できる球状物質は中空樹脂粒子を意味している。また、中空樹脂粒子内部の黒色箇所は空気層を示している。

図 22 のように、中空樹脂粒子内部が黒色で観察された場合は、ポリイミドフィルム内において、中空樹脂粒子の空隙維持ができていないこと、すなわち、樹脂（ポリイミド）が中空樹脂粒子内部に侵入していないことを意味している。

[0225] [比較例 6]

実施例 1 で得られた中空樹脂粒子（粒子（1））0.425 g に代えて、比較例 1 で得られた中空樹脂粒子（粒子（C1））0.425 g を用いた以外は、実施例 18 と同様に行い、樹脂組成物（C1）、フィルム（C1）

を得た。

[0226] [比較例7]

実施例1で得られた中空樹脂粒子(粒子(1))0.425gに代えて、比較例3で得られた中空樹脂粒子(粒子(C3))0.425gを用いた以外は、実施例18と同様に行い、樹脂組成物(C3)、フィルム(C3)を得た。

フィルム(C3)の断面サンプルを、断面作製装置「IB-19500CP」(日本電子株式会社製)によるクロスセクションポリッシャ法にて作製し、株式会社日立ハイテクノロジーズ製「S-3400N」走査電子顕微鏡を用いて、断面観察した。得られた断面写真図を図23に示す。

断面写真図において、白色部分はポリイミドを意味し、白色部分内に観察できる球状物質は中空樹脂粒子を意味している。また、中空樹脂粒子内部の黒色箇所は空気層を示している。

図23のように、中空樹脂粒子の内部の一部が黒色ではなく灰色や白色で観察された場合は、樹脂(ポリイミド)が中空樹脂粒子内部に一部侵入して空隙部が減少したことを意味している。

[0227] <<性能評価：比誘電率・誘電正接評価>>

実施例18、19、比較例6~7で得られたフィルムの比誘電率・誘電正接評価を空洞共振法(測定周波数：5.8GHz)にて実施した。測定結果は粒子を含まないフィルムの測定値を100%にした相対割合(%)とした。結果を表3に示す。

[0228] [表3]

	実施例18	実施例19	比較例6	比較例7	ブランク
	実施例1の中空樹脂粒子(粒子(1))を含むフィルム	実施例5の中空樹脂粒子(粒子(5))を含むフィルム	比較例1の中空樹脂粒子(粒子(C1))を含むフィルム	比較例3の中空樹脂粒子(粒子(C3))を含むフィルム	粒子を含まないフィルム(参考)
比誘電率(%)	86	79	81	92	100
誘電正接(%)	74	72	132	78	100

[0229] 表3の結果から、本発明によって提供される中空樹脂粒子は、基材の比誘

電率・誘電正接を下げる効果を有することが確認でき、半導体材料の低誘電率化、低誘電正接化を図る目的に対して有効であることがわかる。

[0230] [実施例20]

実施例9で得られた中空樹脂粒子（粒子（9））0.425gと、酢酸エチル8.3gと、溶剤可溶型ポリイミドKPI-MX300F（河村産業株式会社製）1.7gを、遊星攪拌脱泡機（KURABO株式会社製、「マゼルスターKK-250」）を用いて脱泡攪拌し、樹脂組成物（9）を作製した。

樹脂組成物（9）を厚み5mmのガラス板にウエット厚250 μ mに設定したアプリケーションを用いて塗工した後、60 $^{\circ}$ Cで30分、90 $^{\circ}$ Cにて10分、150 $^{\circ}$ Cにて30分、200 $^{\circ}$ Cにて30分加熱することで酢酸エチルを除去した後、室温下まで冷却することで、フィルム（9）を得た。

[0231] [比較例8]

実施例9で得られた中空樹脂粒子（粒子（9））0.425gに代えて、比較例4で得られた中空樹脂粒子（粒子（C4））0.425gを用いた以外は、実施例20と同様に行い、樹脂組成物（C4）、フィルム（C4）を得た。

[0232] ≪性能評価：比誘電率・誘電正接評価≫

実施例20、比較例8で得られたフィルムの比誘電率・誘電正接評価を空洞共振法（測定周波数：5.8GHz）にて実施した。測定結果は粒子を含まないフィルムの測定値を100%にした相対割合（%）とした。結果を表4に示す。

[0233] [表4]

	実施例20 実施例9の 中空樹脂粒子 (粒子(9)) を含む フィルム	比較例8 比較例4の 中空樹脂粒子 (粒子(C4)) を含む フィルム	ブランク 粒子 を含まない フィルム (参考)
比誘電率 (%)	68	87	100
誘電正接 (%)	62	131	100

[0234] 表4の結果から、本発明によって提供される中空樹脂粒子は、基材の比誘電率・誘電正接を下げる効果を有することが確認でき、半導体材料の低誘電率化、低誘電正接化を図る目的に対して有効であることがわかる。

[0235] [実施例21]

市販の水性塗料（アサヒペン社製、商品名「水性多用途カラークリア」）10gに対し、実施例6で得られた中空樹脂粒子（粒子（6））を2.5g加え、遊星攪拌脱泡機（KURABO社製、マゼルスターKK-250）を用いて脱泡攪拌し、塗料組成物（6-1）を得た。

[0236] ≪性能評価：紫外可視近赤外光の反射特性評価≫

実施例21で得られた塗料組成物（6-1）を隠蔽率試験紙の黒側にウェット厚250 μ mに設定したアプリケーションにて塗工した後、室温下で十分に乾燥させ、評価用サンプル板を得た。サンプル板の紫外光、可視光、および近赤外光に対する反射率を以下の手順で評価した。

反射率の測定装置として島津製作所社製の紫外可視近赤外分光光度計（Solid Spec 3700）を使用し、サンプル板における塗工面の紫外光から近赤外光（波長300nm～2500nm）の反射特性を反射率（%）として測定した。なお、測定は60mm Φ 積分球を用い、スペクトラロンを標準白板に使用して行った。

得られた結果を図24に示す。図24に示すように、紫外光から近赤外光のほぼ全ての波長において、40%以上の高い反射率を有することがわかる。

また、近赤外線線の反射効果を有することから、断熱性効果が付与されていることがわかる。

[0237] [実施例22]

実施例6で得られた中空樹脂粒子（粒子（6））2重量部と、市販のアクリル系水性艶あり塗料（カンペパピオ社製、商品名「スーパーヒット」）20重量部とを、遊星攪拌脱泡機（KURABO社製、マゼルスターKK-250）を用いて、3分間混合し、1分間脱泡することによって、塗料組成物

(6-2)を得た。得られた塗料組成物(6-2)を、クリアランス75 μ mのブレードをセットした塗工装置を用いてABS樹脂(アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂)板上に塗布した後、乾燥することによって、塗膜(6-2)を得た。

[0238] <<性能評価：艶消し性評価>>

実施例22で得られた塗料組成物(6-2)を厚み3mmの亚克力板に吹き付け塗工することにより、厚み50 μ mの艶消し塗膜を作成した。得られた塗膜は、ブツ(突起)も見られず、良好な艶消し性を有していた。

[0239] [実施例23]

実施例6で得られた中空樹脂粒子(粒子(6))7.5重量部、亚克力樹脂(DIC社製、製品名「アクリディックA811」)30重量部、架橋剤(DIC社製、製品名「VM-D」)10重量部、溶剤として酢酸ブチル50重量部を、遊星攪拌脱泡機(KURABO社製、マゼルスターKK-250)を用いて、3分間混合し、1分間脱泡することによって、光拡散性樹脂組成物(6)を得た。

得られた光拡散性樹脂組成物(6)を、クリアランス50 μ mのブレードをセットした塗工装置を用いて、厚さ125 μ mのPETフィルム上に塗布した後、70℃で10分乾燥することによって、光拡散フィルム(6)を得た。

[0240] <<性能評価：光拡散性評価>>

実施例23で得られた光拡散フィルム(6)の全光線透過率およびヘイズを、それぞれJIS K 7361-1:1997およびJIS K 7136:2000に従い、ヘイズメーター(日本電色工業株式会社製、商品名「NDH 2000」)を使用して測定した。ヘイズの値は、光拡散フィルムを透過した光(透過光)の拡散性が高い程、高くなる。

測定した結果、ヘイズが42.1%、全光線透過率が83.6であり、実施例23で得られた光拡散フィルム(6)が光拡散性に優れていることが認められた。

[0241] [実施例 24]

市販の水性塗料（アサヒペン社製、商品名「水性多用途カラークリア」）10g に対し、実施例 9 で得られた中空樹脂粒子（粒子（9））を 2.5g 加え、遊星攪拌脱泡機（KURABO 社製、マゼルスター KK-250）を用いて脱泡攪拌し、塗料組成物（9-1）を得た。

[0242] ≪性能評価：紫外可視近赤外光の反射特性評価≫

実施例 24 で得られた塗料組成物（9-1）を隠蔽率試験紙の黒側にウェット厚 250 μm に設定したアプリケーションにて塗工した後、室温下で十分に乾燥させ、評価用サンプル板を得た。サンプル板の紫外光、可視光、および近赤外光に対する反射率を以下の手順で評価した。

反射率の測定装置として島津製作所社製の紫外可視近赤外分光光度計（Solid Spec 3700）を使用し、サンプル板における塗工面の紫外光から近赤外光（波長 300 nm ~ 2500 nm）の反射特性を反射率（%）として測定した。なお、測定は 60 mm Φ 積分球を用い、スペクトラロンを標準白板に使用して行った。

得られた結果を図 25 に示す。図 25 に示すように、紫外光から近赤外光のほぼ全ての波長において、40% 以上の高い反射率を有することがわかる。

また、近赤外線線の反射効果を有することから、断熱性効果が付与されていることがわかる。

[0243] [実施例 25]

実施例 9 で得られた中空樹脂粒子（粒子（9））2 重量部と、市販のアクリル系水性艶あり塗料（カンペパピオ社製、商品名「スーパーヒット」）20 重量部とを、遊星攪拌脱泡機（KURABO 社製、マゼルスター KK-250）を用いて、3 分間混合し、1 分間脱泡することによって、塗料組成物（9-2）を得た。得られた塗料組成物（9-2）を、クリアランス 75 μm のブレードをセットした塗工装置を用いて ABS 樹脂（アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂）板上に塗布した後、乾燥することによって、

塗膜（9-2）を得た。

[0244] <<性能評価：艶消し性評価>>

実施例25で得られた塗料組成物（9-2）を厚み3mmの亚克力板に吹き付け塗工することにより、厚み50 μ mの艶消し塗膜を作成した。得られた塗膜は、ブツ（突起）も見られず、良好な艶消し性を有していた。

[0245] [実施例26]

実施例9で得られた中空樹脂粒子（粒子（9））7.5重量部、亚克力樹脂（DIC社製、製品名「アクリディックA811」）30重量部、架橋剤（DIC社製、製品名「VM-D」）10重量部、溶剤として酢酸ブチル50重量部を、遊星攪拌脱泡機（KURABO社製、マゼルスターKK-250）を用いて、3分間混合し、1分間脱泡することによって、光拡散性樹脂組成物（9）を得た。

得られた光拡散性樹脂組成物（9）を、クリアランス50 μ mのブレードをセットした塗工装置を用いて、厚さ125 μ mのPETフィルム上に塗布した後、70 $^{\circ}$ Cで10分乾燥することによって、光拡散フィルム（9）を得た。

[0246] <<性能評価：光拡散性評価>>

実施例26で得られた光拡散フィルム（9）の全光線透過率およびヘイズを、それぞれJIS K 7361-1:1997およびJIS K 7136:2000に従い、ヘイズメーター（日本電色工業株式会社製、商品名「NDH 2000」）を使用して測定した。ヘイズの値は、光拡散フィルムを透過した光（透過光）の拡散性が高い程、高くなる。

測定した結果、ヘイズが40.4%、全光線透過率が82.1であり、実施例26で得られた光拡散フィルム（9）が光拡散性に優れていることが認められた。

産業上の利用可能性

[0247] 本発明の実施形態による中空樹脂粒子、本発明の実施形態による製造方法により得られる中空樹脂粒子は、半導体材料などに利用可能である。本発明

の実施形態による中空樹脂粒子、本発明の実施形態による製造方法により得られる中空樹脂粒子は、例えば、半導体部材用樹脂組成物の用途に適用し得る。

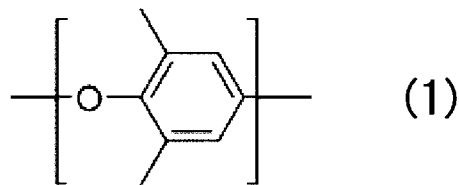
請求の範囲

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

該シェル部が、式(1)により表されるエーテル構造およびリン酸エステル構造を有するポリマー(P)を含む、

中空樹脂粒子。

[化1]



[請求項2] 前記ポリマー(P)が、前記式(1)により表されるエーテル構造とラジカル反応性基を有する化合物(A)と該化合物(A)と反応するモノマー(M)の反応によって得られるポリマー(AM)であり、該モノマー(M)がリン酸エステル構造とラジカル反応性基を有する化合物(B)を含む、請求項1に記載の中空樹脂粒子。

[請求項3] 前記化合物(A)と前記モノマー(M)の比率が、該化合物(A)と該モノマー(M)の合計量を100重量部とした場合、重量部比(化合物(A) : モノマー(M))で、(20重量部~80重量部) : (80重量部~20重量部)である、請求項2に記載の中空樹脂粒子。

[請求項4] 前記化合物(A)と前記モノマー(M)の合計量を100重量部としたときに、該合計量に対する前記化合物(B)の量が0.0001重量部~0.0190重量部である、請求項2に記載の中空樹脂粒子。

[請求項5] 前記ポリマー(P)が硫黄元素を有する、請求項1に記載の中空樹脂粒子。

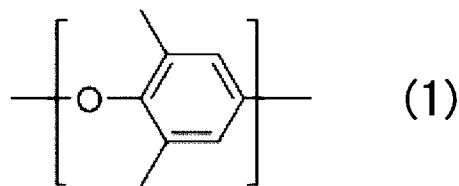
[請求項6] ビニル基残存率が15%以下である、請求項5に記載の中空樹脂粒

子。

- [請求項7] 大気下における発熱開始温度が290℃以上である、請求項5に記載の中空樹脂粒子。
- [請求項8] 硫黄原子含有量が0.1質量%～3.0質量%である、請求項5に記載の中空樹脂粒子。
- [請求項9] 前記ポリマー（P）が、前記式（1）により表されるエーテル構造とラジカル反応性基を有する化合物（A）と該化合物（A）と反応するモノマー（M）の反応によって得られるポリマー（AM）とチオールとの反応によって得られるポリマーである、請求項5に記載の中空樹脂粒子。
- [請求項10] 前記化合物（A）と前記モノマー（M）の比率が、該化合物（A）と該モノマー（M）の合計量を100重量部とした場合、重量部比（化合物（A）：モノマー（M））で、（20重量部～80重量部）：（80重量部～20重量部）である、請求項9に記載の中空樹脂粒子。
- [請求項11] 体積平均粒子径が0.1μm～100μmである、請求項1から10までのいずれかに記載の中空樹脂粒子。
- [請求項12] 粒子径の変動係数（CV値）が10%～50%である、請求項1から10までのいずれかに記載の中空樹脂粒子。
- [請求項13] 前記中空樹脂粒子を窒素雰囲気下において10℃/分で昇温した際の5%重量減少温度が290℃以上である、請求項1から10までのいずれかに記載の中空樹脂粒子。
- [請求項14] 半導体部材用樹脂組成物に用いる、請求項1から10までのいずれかに記載の中空樹脂粒子。
- [請求項15] 塗料組成物に用いる、請求項1から10までのいずれかに記載の中空樹脂粒子。
- [請求項16] 断熱性樹脂組成物に用いる、請求項1から10までのいずれかに記載の中空樹脂粒子。

- [請求項17] 光拡散性樹脂組成物に用いる、請求項1から10までのいずれかに記載の中空樹脂粒子。
- [請求項18] 光拡散フィルムに用いる、請求項1から10までのいずれかに記載の中空樹脂粒子。
- [請求項19] 請求項1から10までのいずれかに記載の中空樹脂粒子を含む、半導体部材用樹脂組成物。
- [請求項20] 請求項1から10までのいずれかに記載の中空樹脂粒子を含む、塗料組成物。
- [請求項21] 請求項1から10までのいずれかに記載の中空樹脂粒子を含む、断熱性樹脂組成物。
- [請求項22] 請求項1から10までのいずれかに記載の中空樹脂粒子を含む、光拡散性樹脂組成物。
- [請求項23] 請求項1から10までのいずれかに記載の中空樹脂粒子を含む、光拡散フィルム。
- [請求項24] 式(1)により表されるエーテル構造とラジカル反応性基を有する化合物(A)20重量部～80重量部と該化合物(A)と反応するモノマー(M)80重量部～20重量部(化合物(A)とモノマー(M)の合計量を100重量部とする)を、非反応性溶剤の存在下、水系媒体中で反応させ、
 該モノマー(M)がリン酸エステル構造とラジカル反応性基を有する化合物(B)を含む、
 中空樹脂粒子の製造方法。

[化2]



- [請求項25] 式(1)により表されるエーテル構造とラジカル反応性基を有する

化合物（A） 20重量部～80重量部と該化合物（A）と反応するモノマー（M） 80重量部～20重量部（化合物（A）とモノマー（M）の合計量を100重量部とする）を、非反応性溶剤と混合して、油相を調製する油相調製工程（I）と、

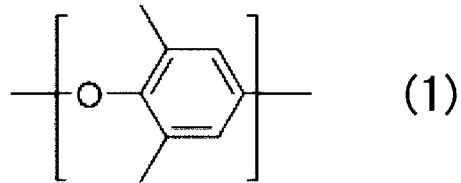
水系媒体を含む水相に該油相を添加して攪拌することにより懸濁液を調製する懸濁重合工程（II）と、

該懸濁液にチオールを添加して反応させて反応物を調製するチオールエン反応工程（III）と、

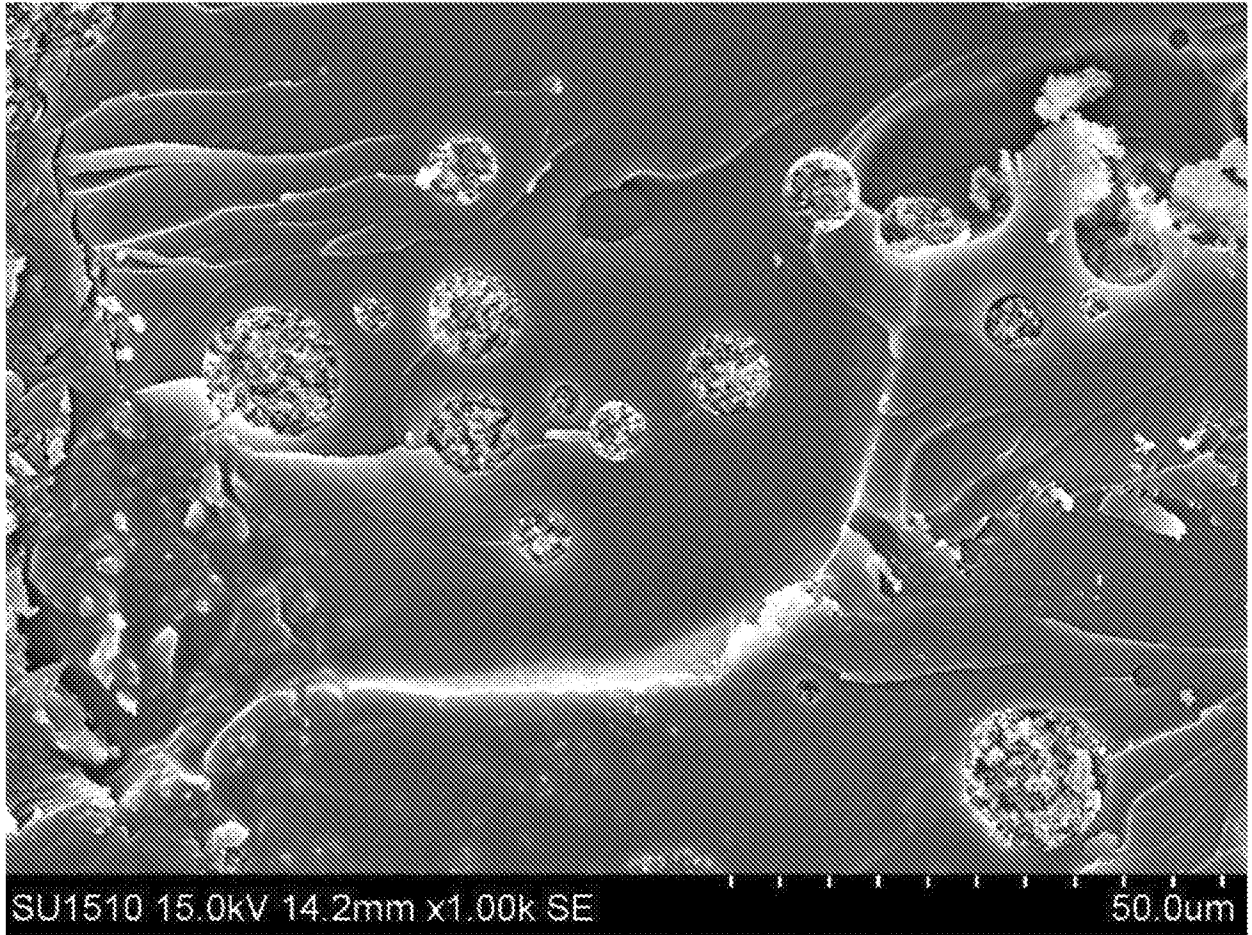
を含む、

中空樹脂粒子の製造方法。

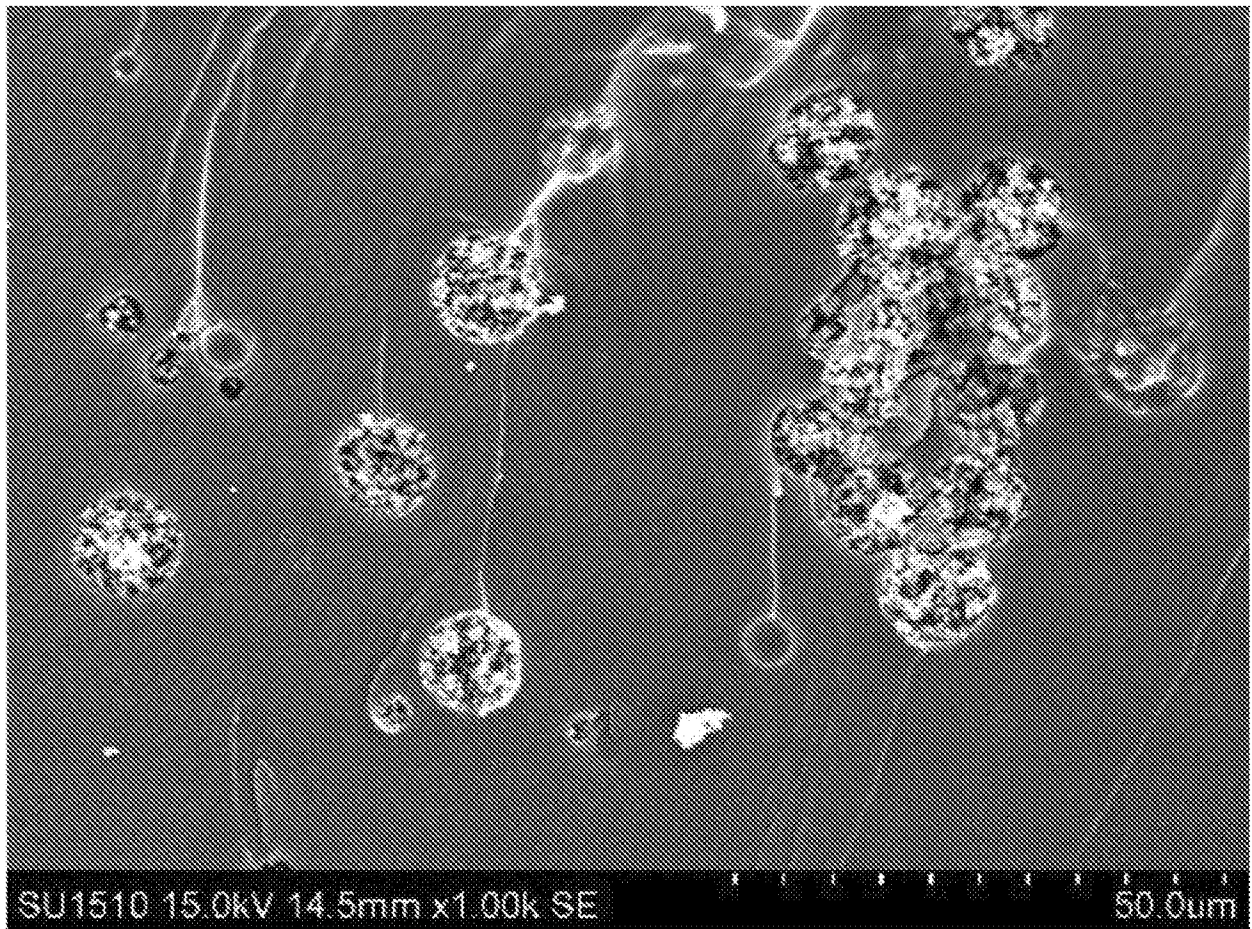
[化3]



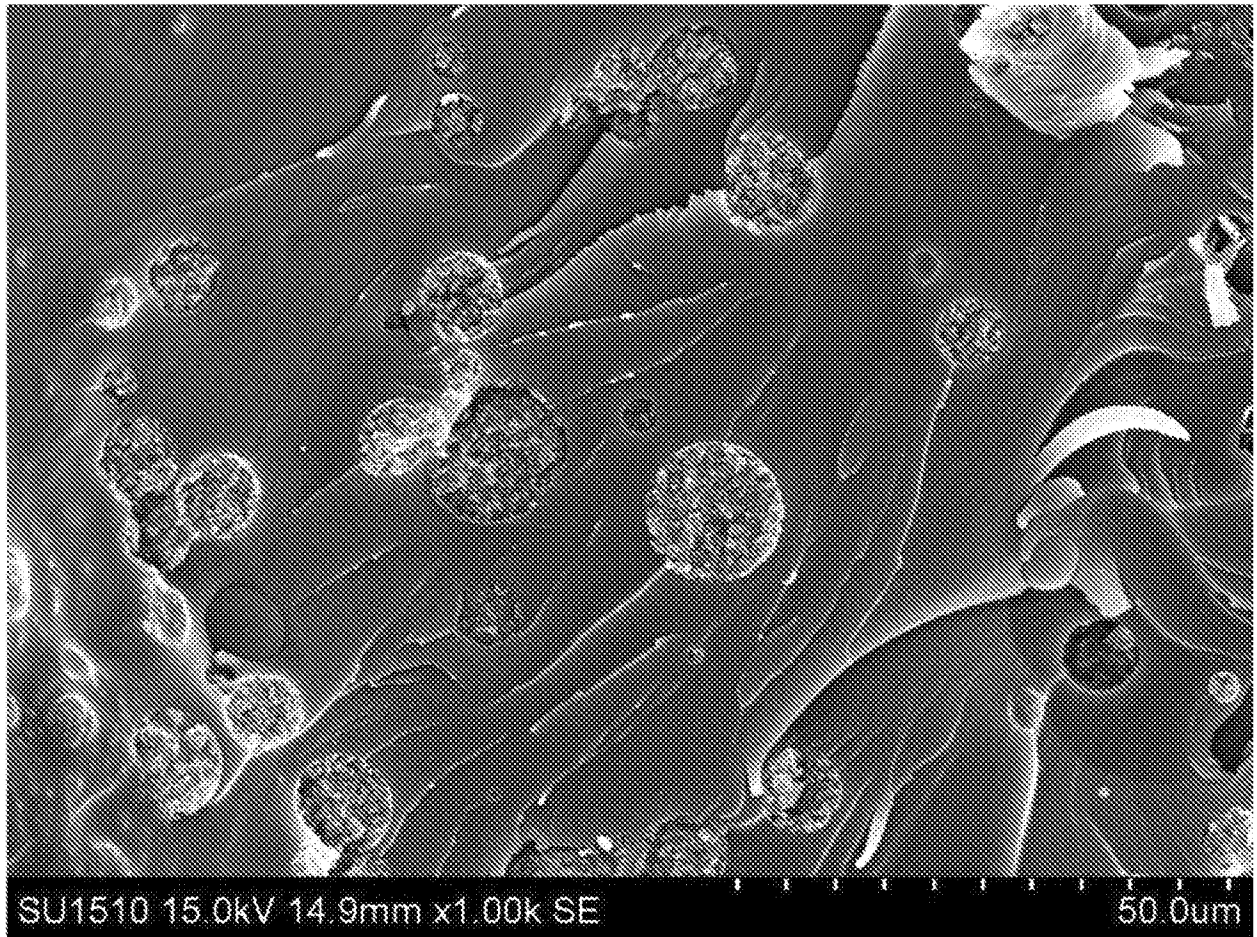
[図1]



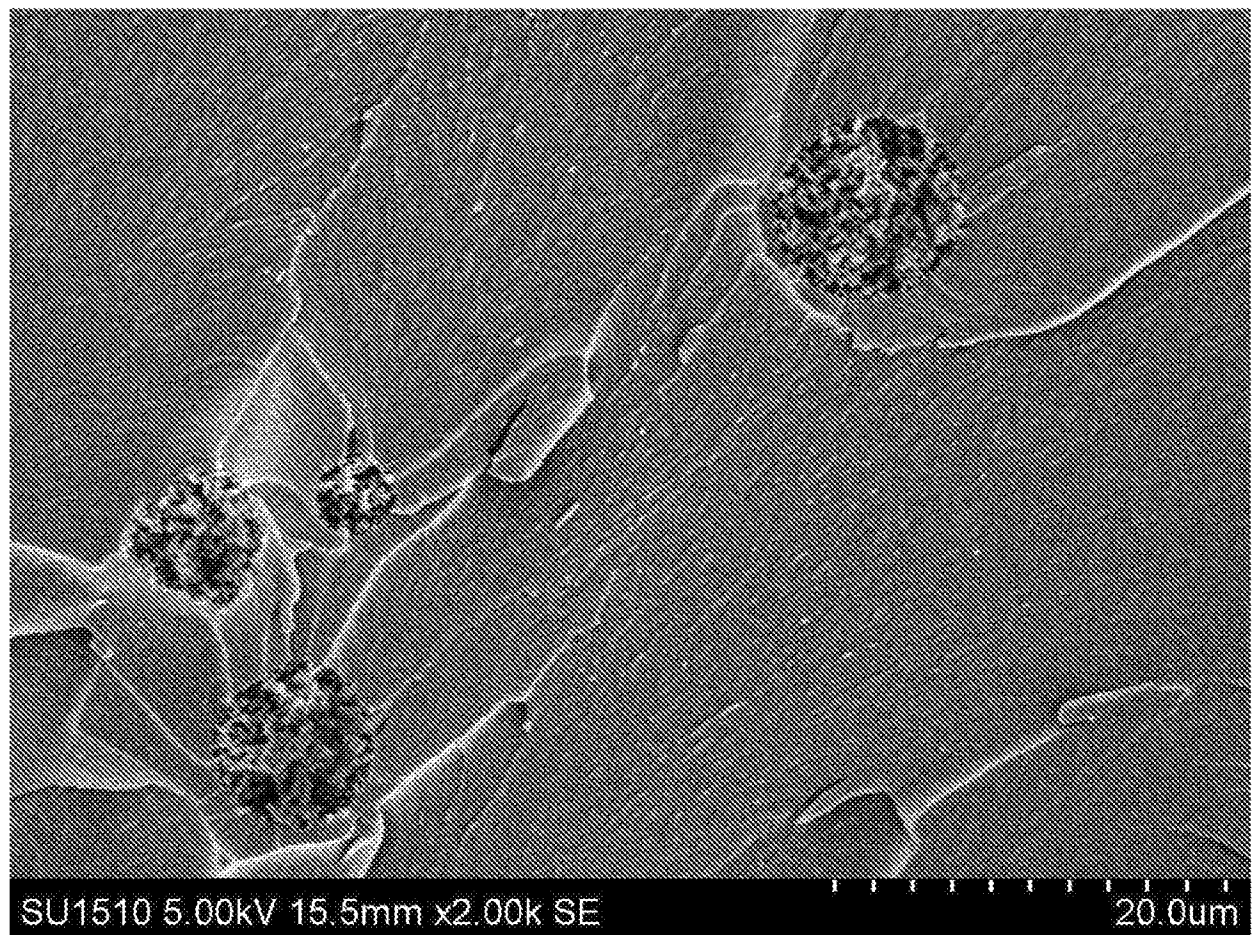
[図2]



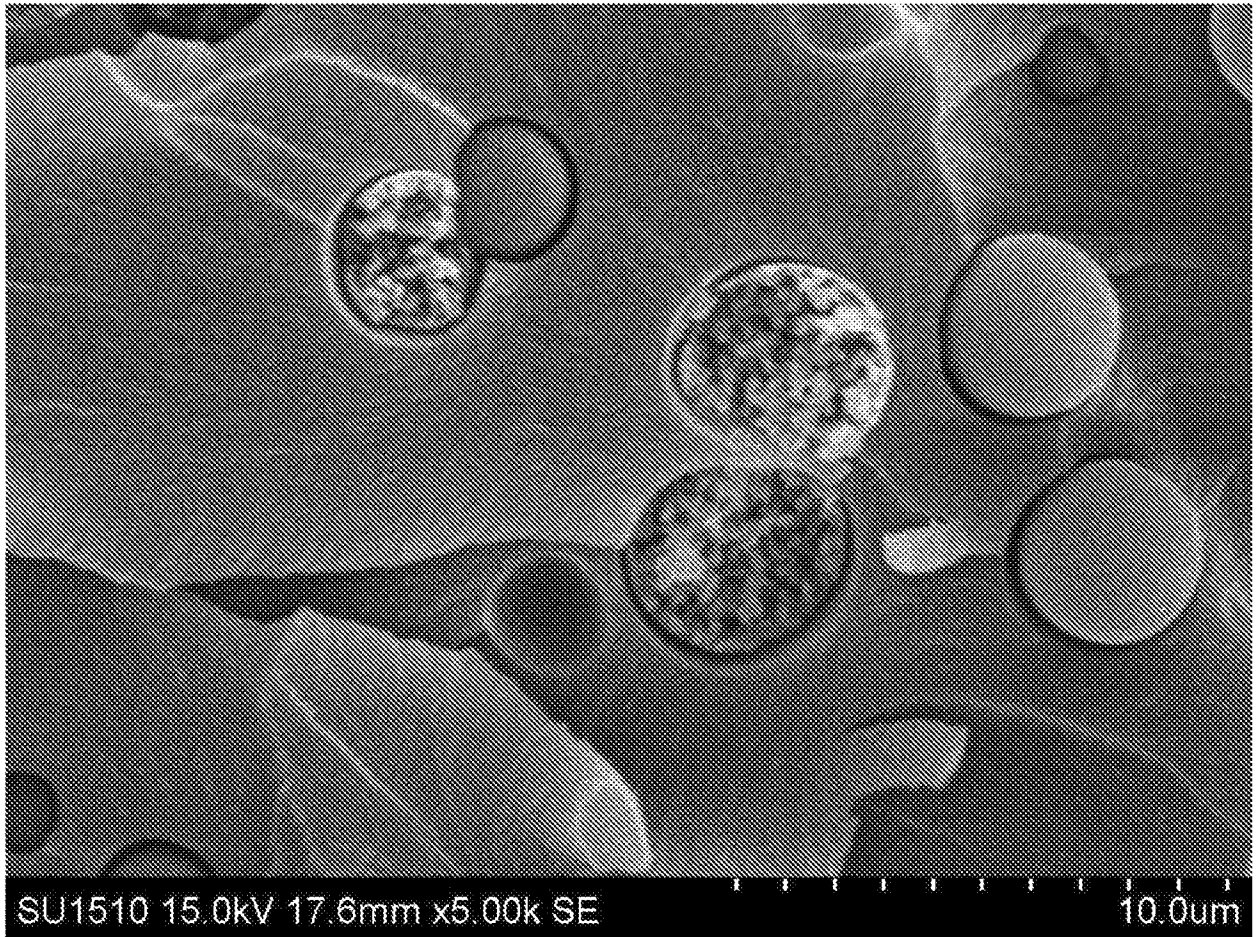
[図3]



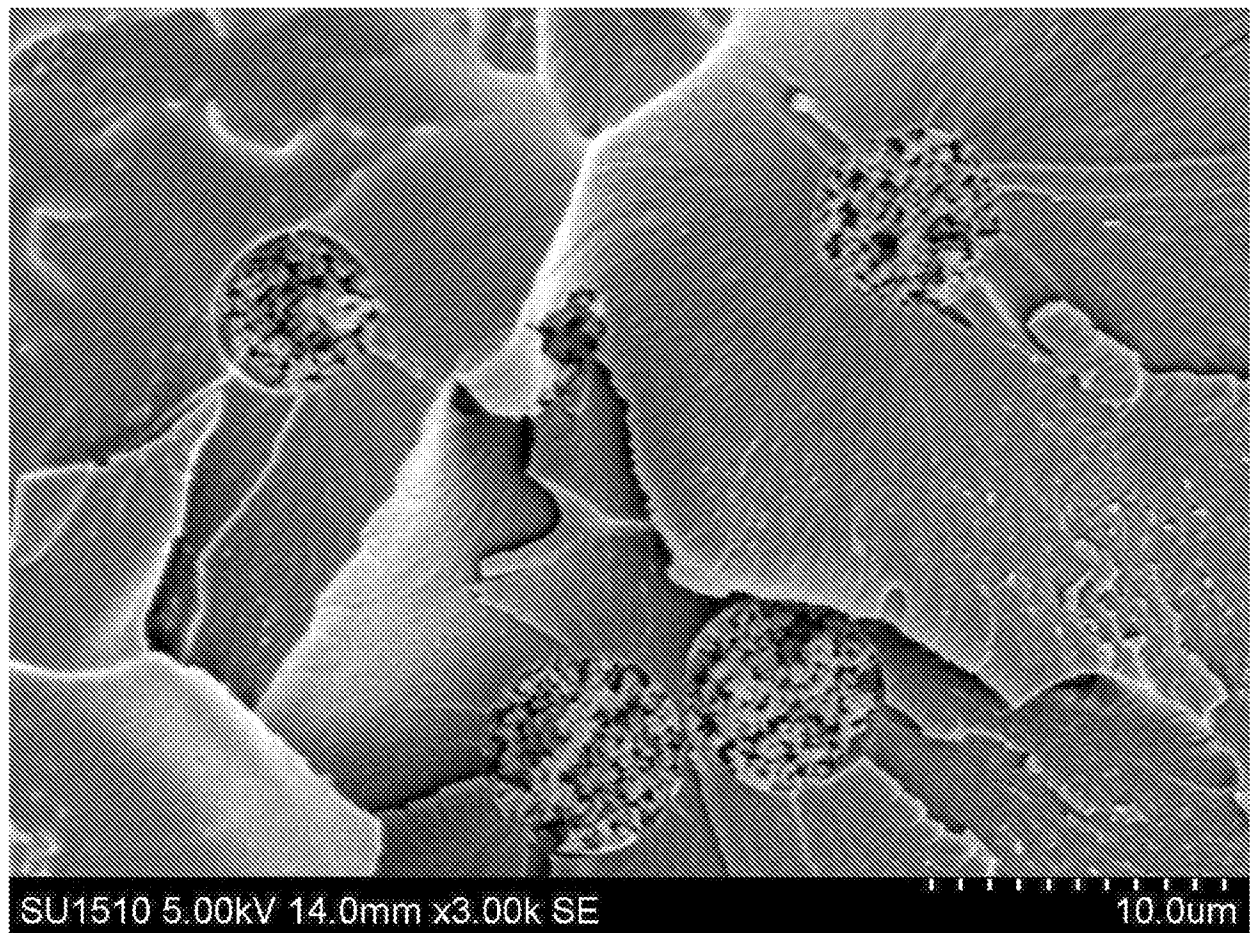
[図4]



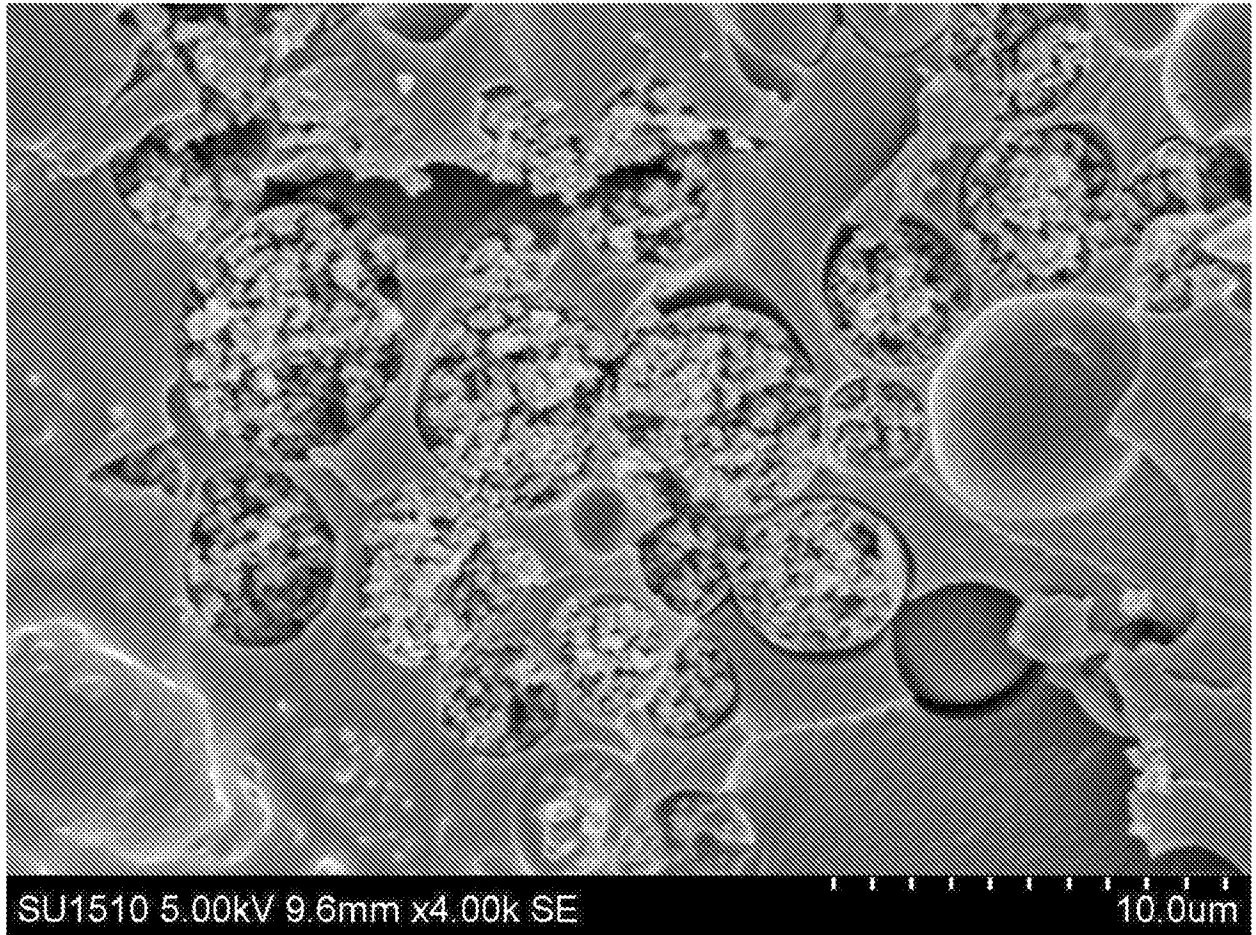
[図5]



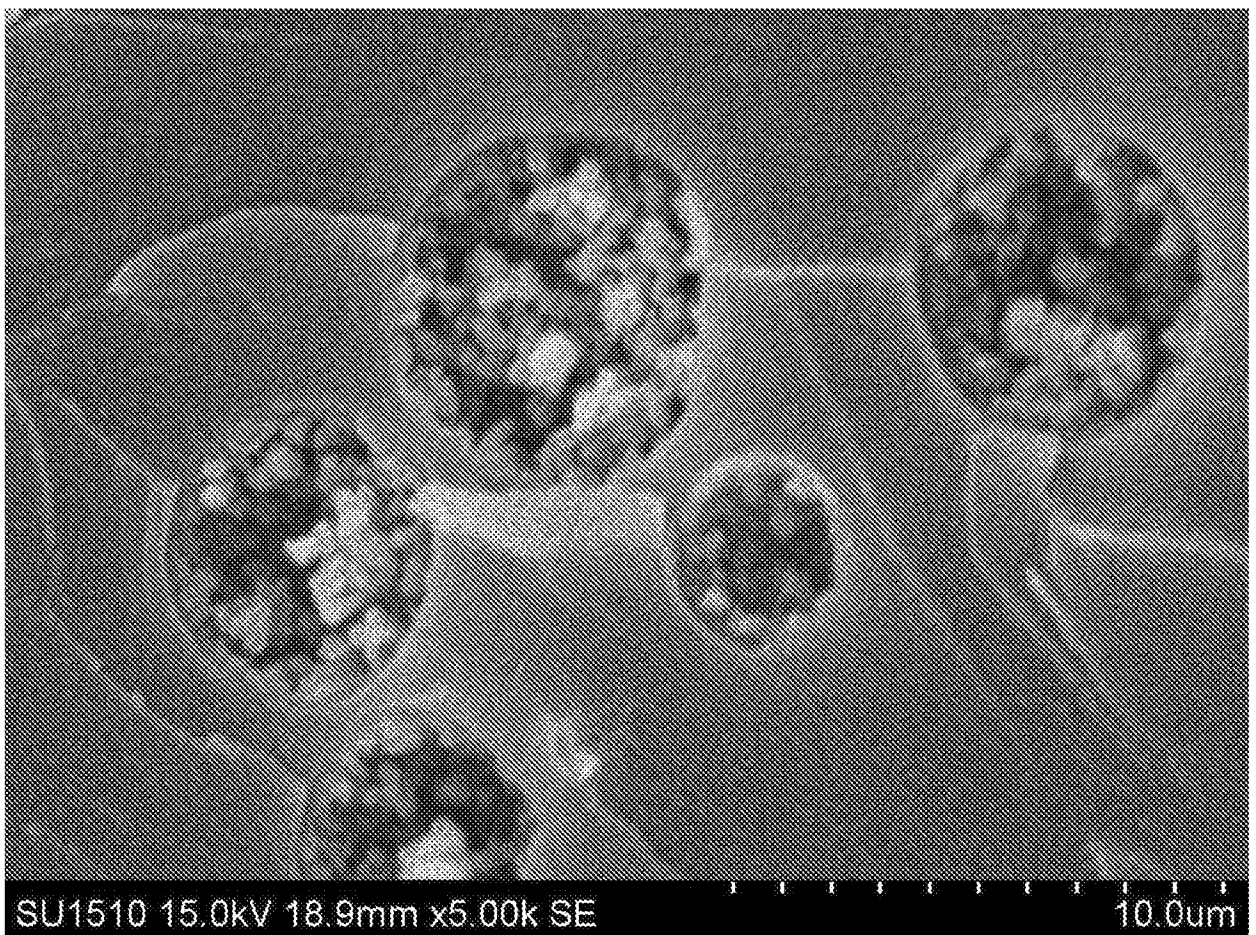
[図6]



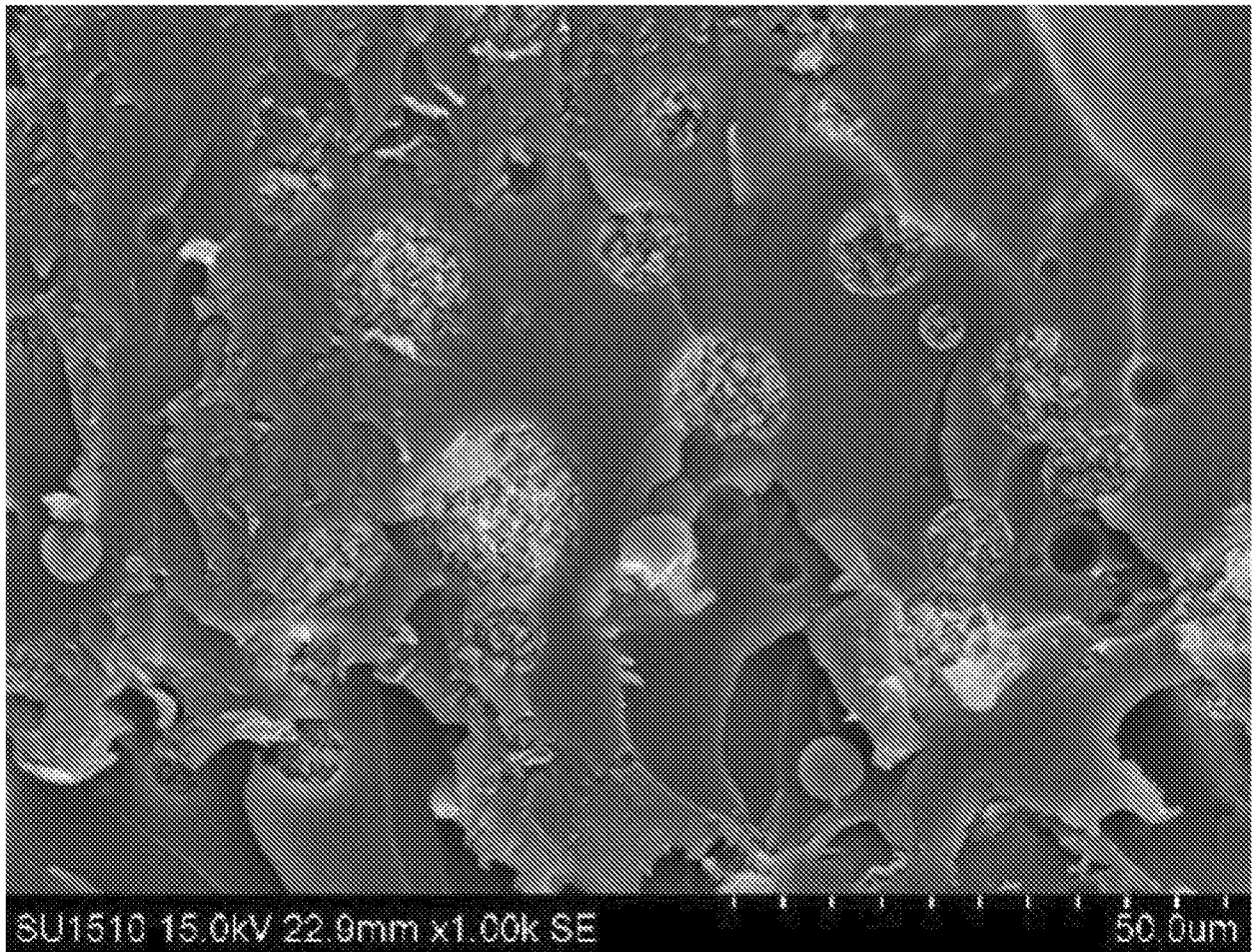
[図7]



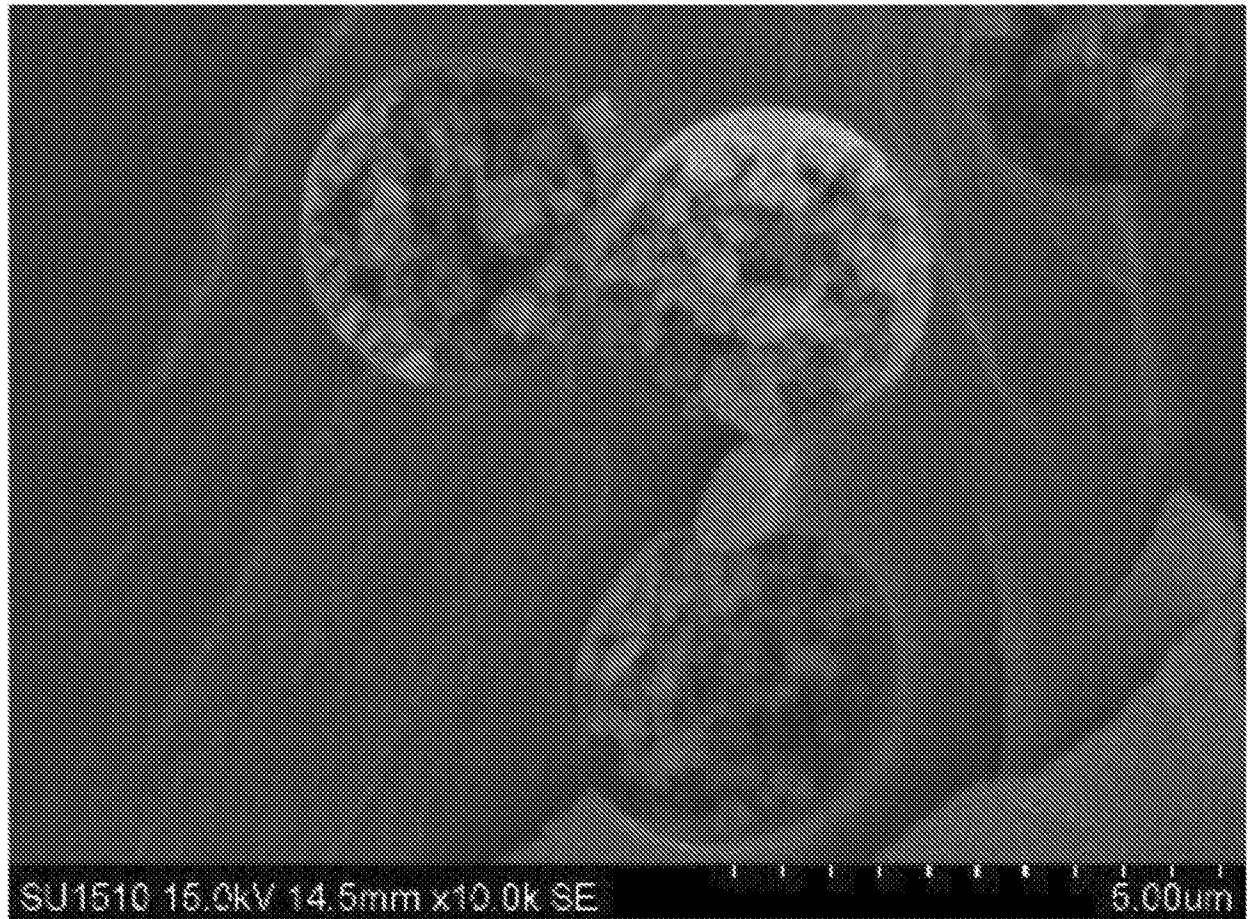
[図8]



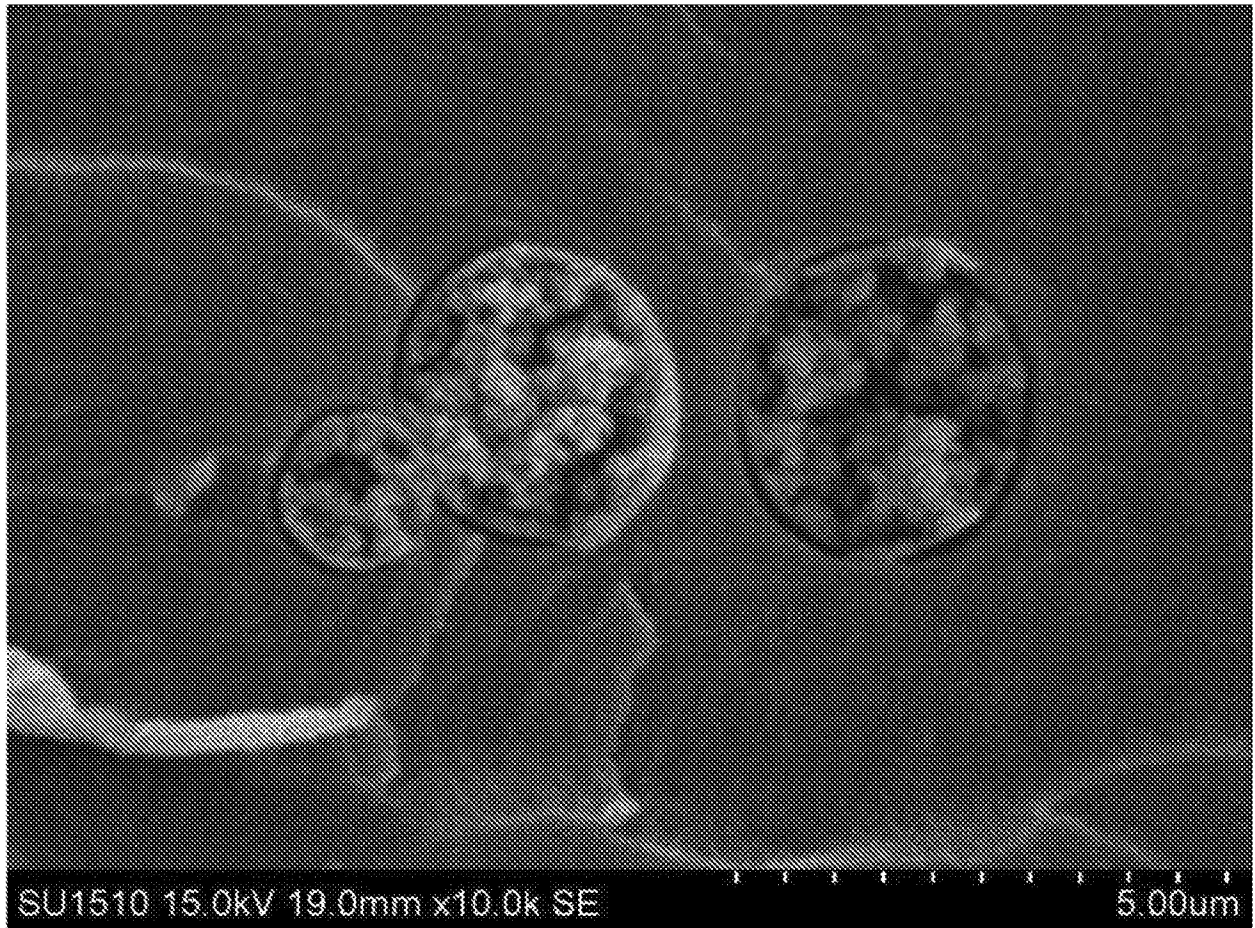
[図9]



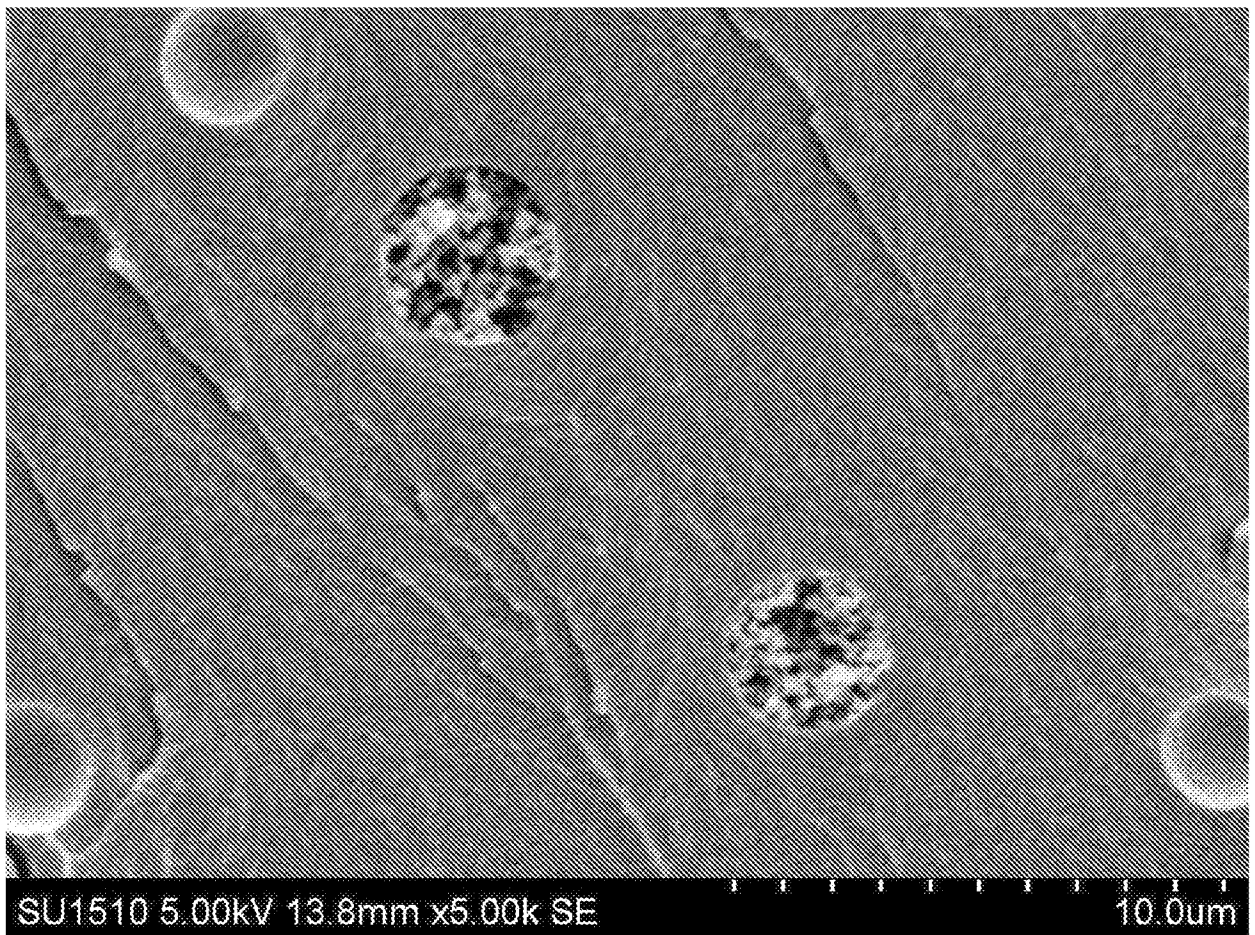
[図10]



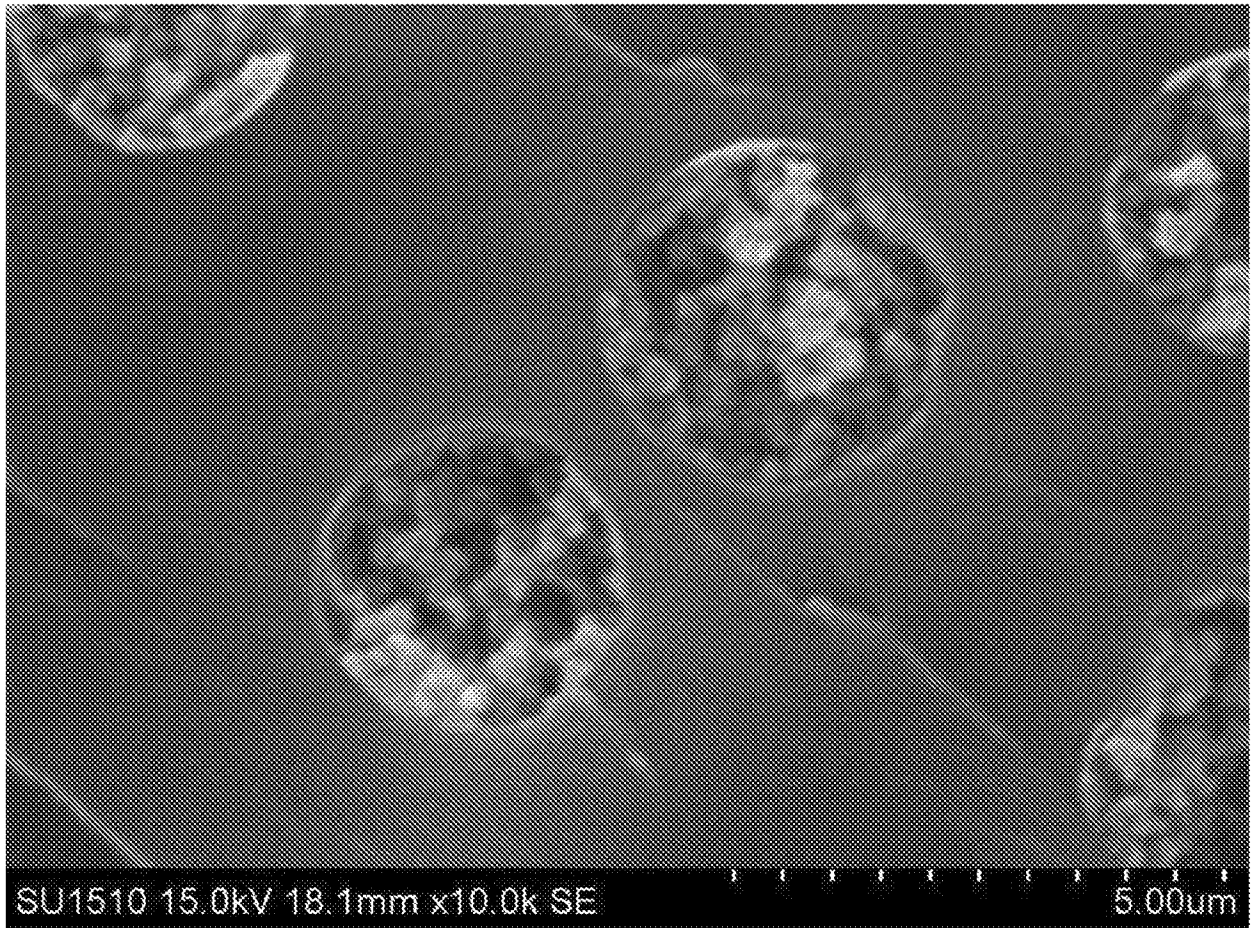
[図11]



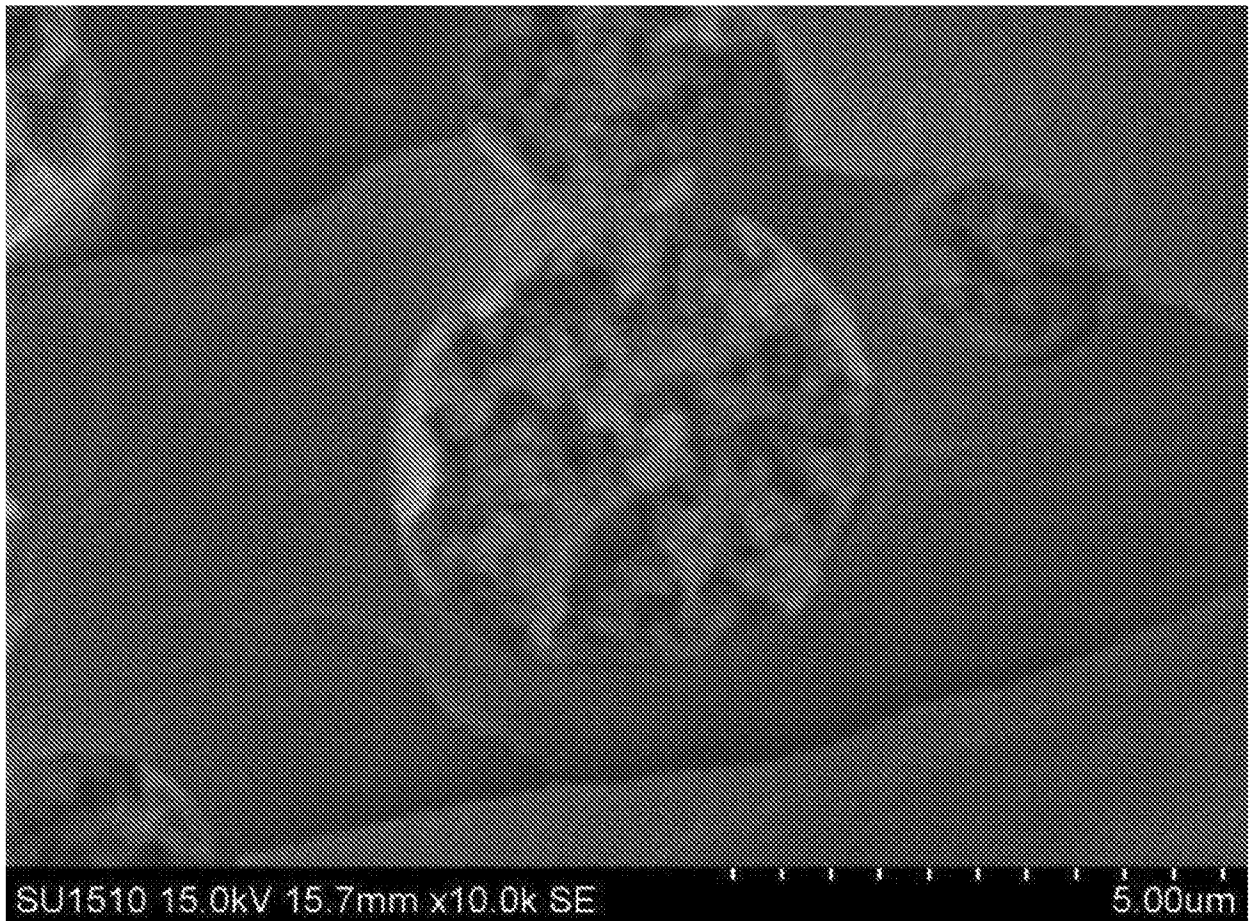
[図12]



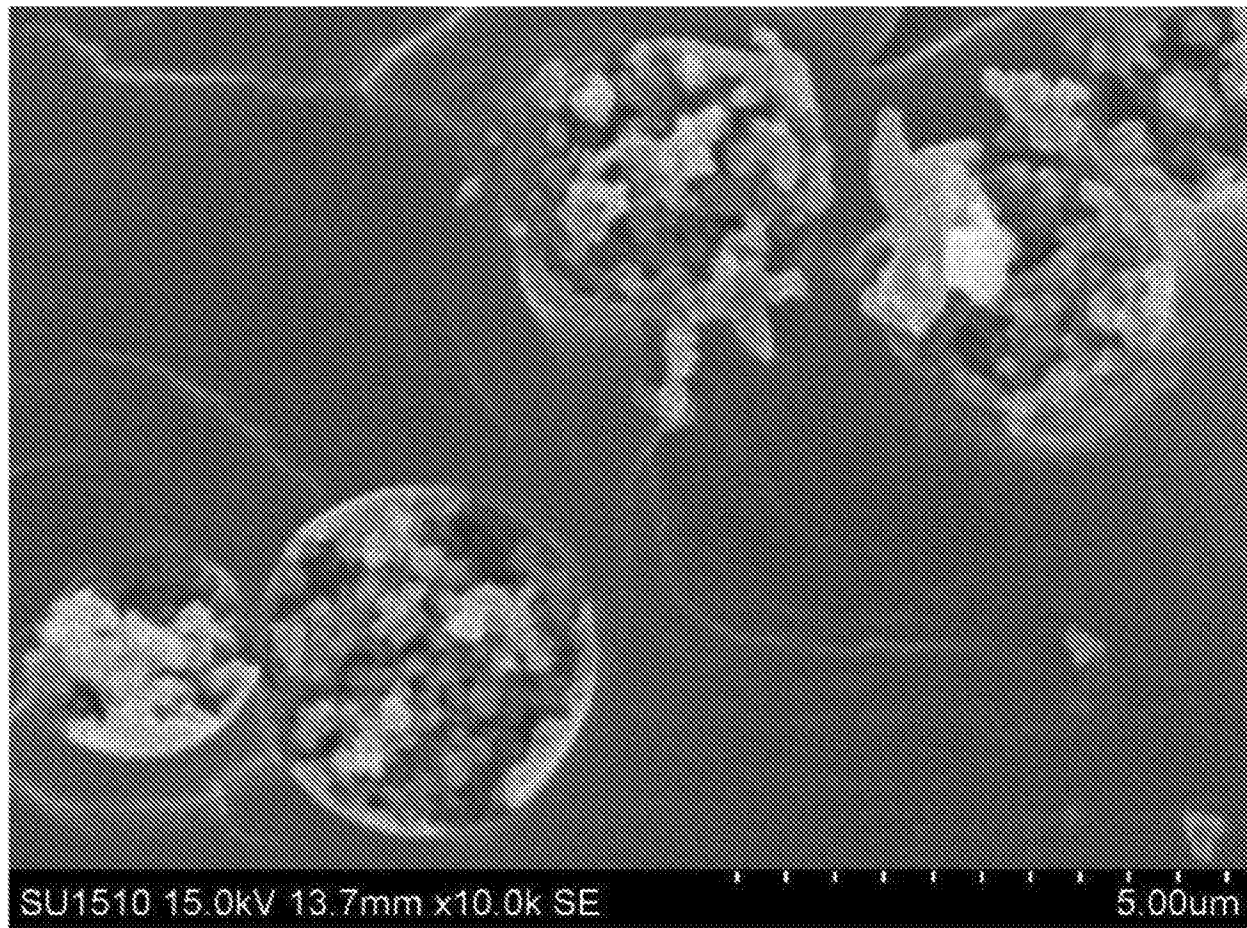
[圖13]



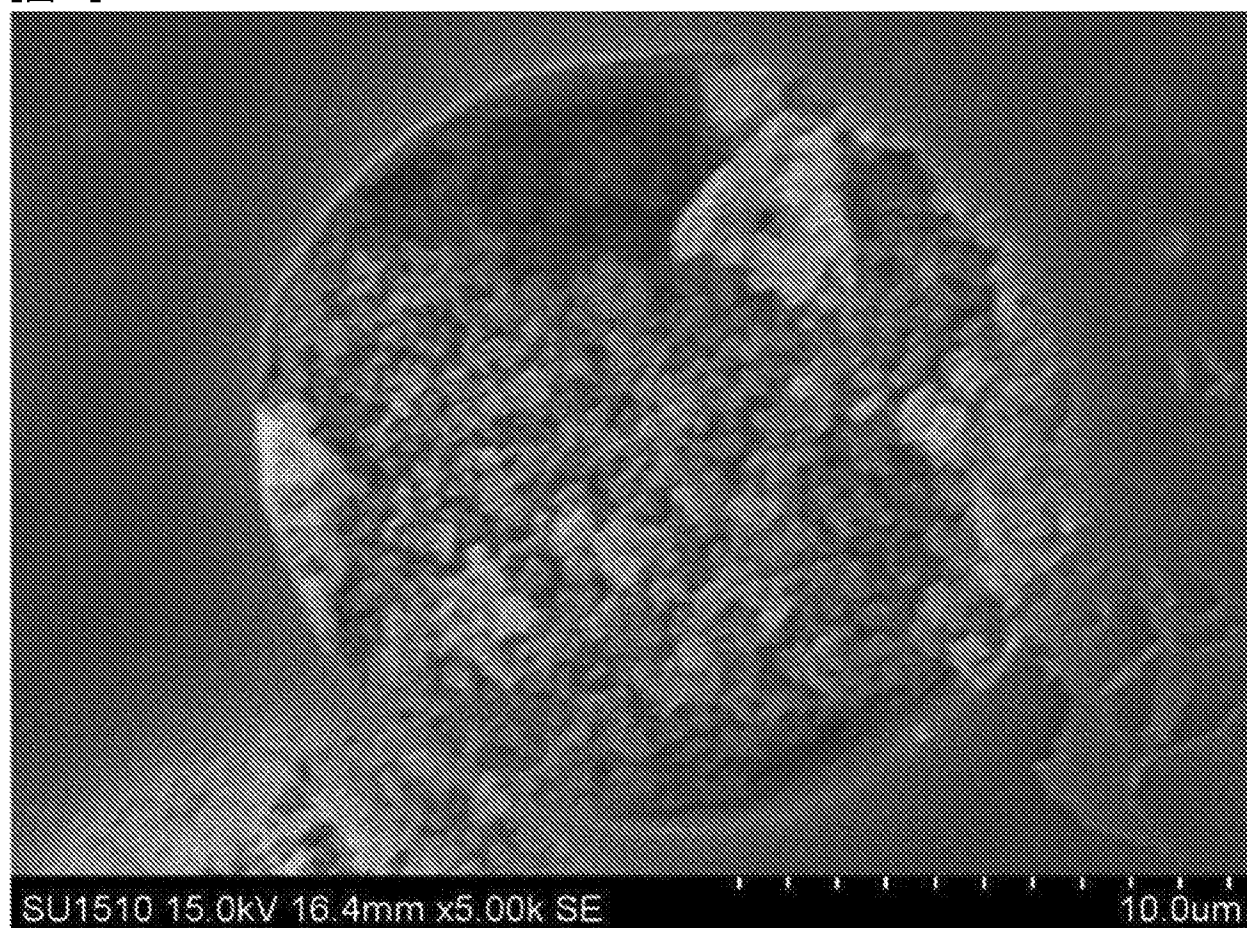
[圖14]




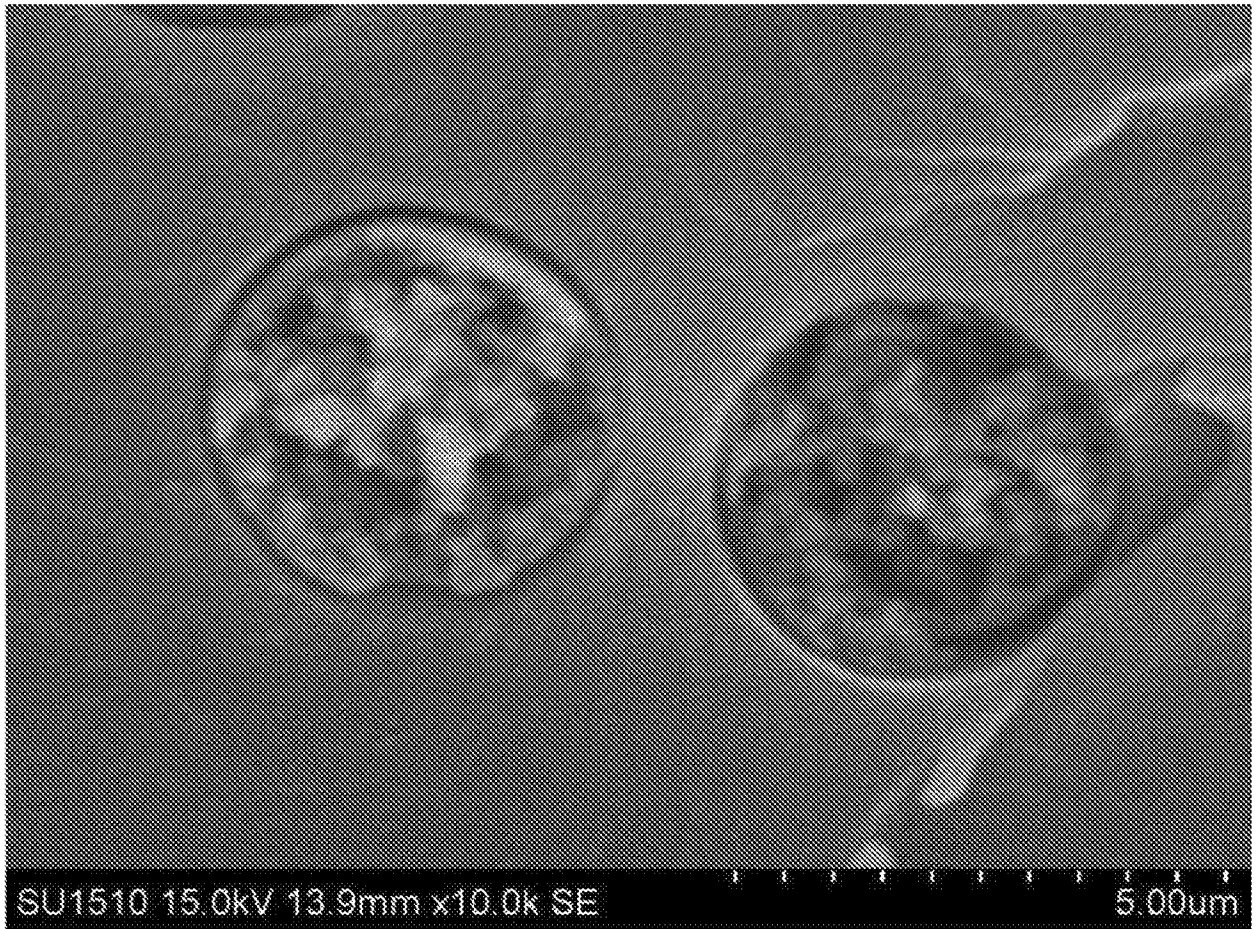
[図15]



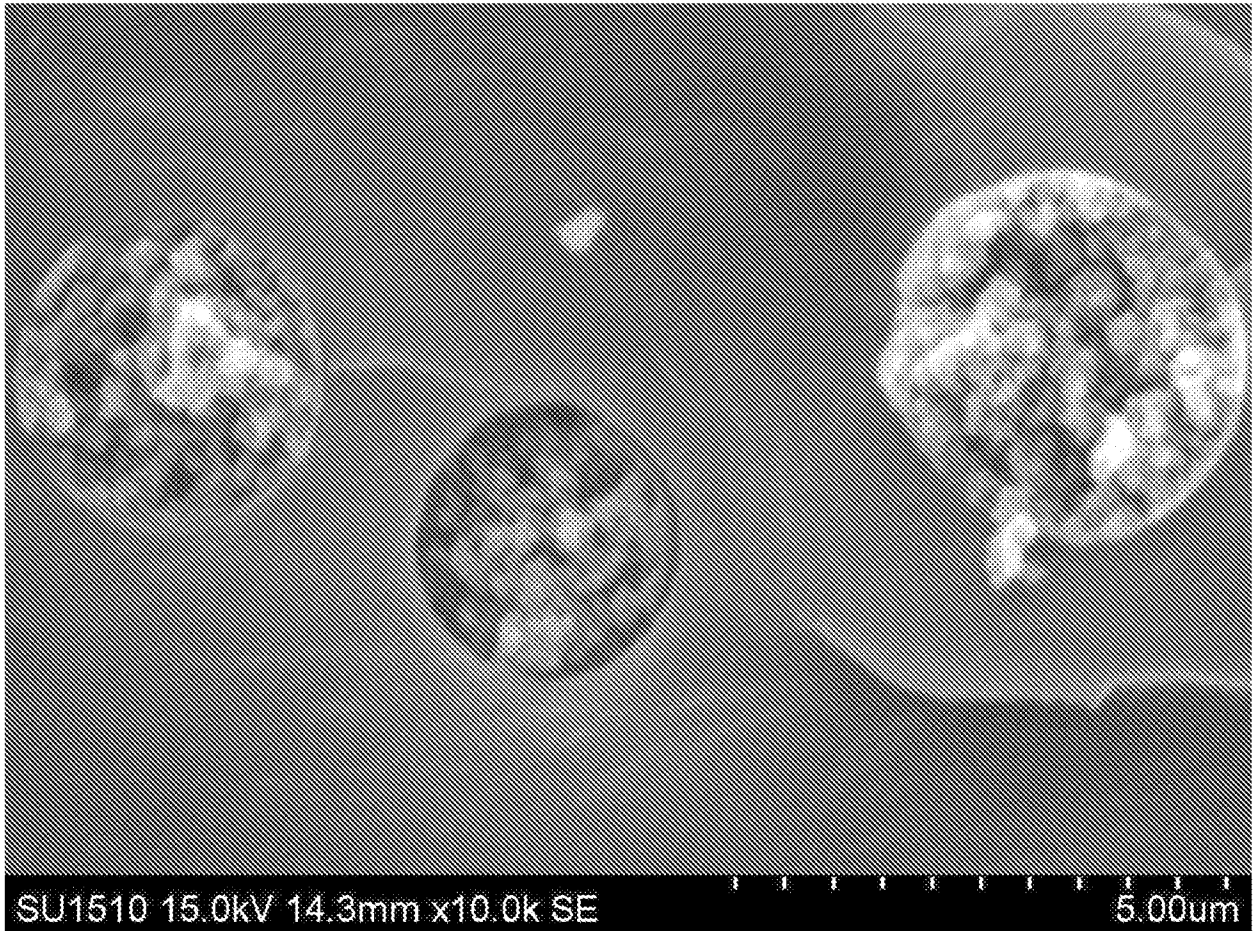
[図16]




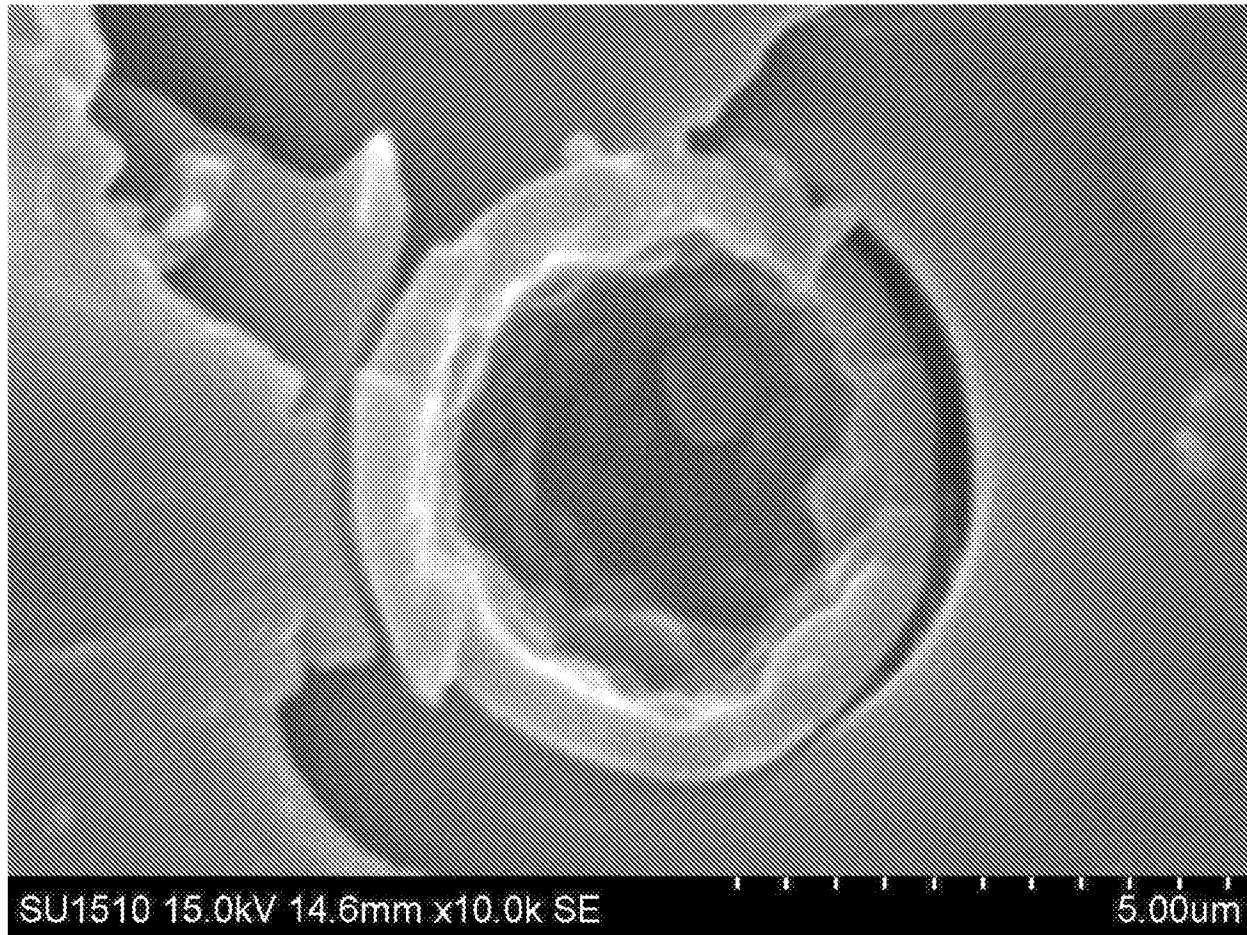
[17]




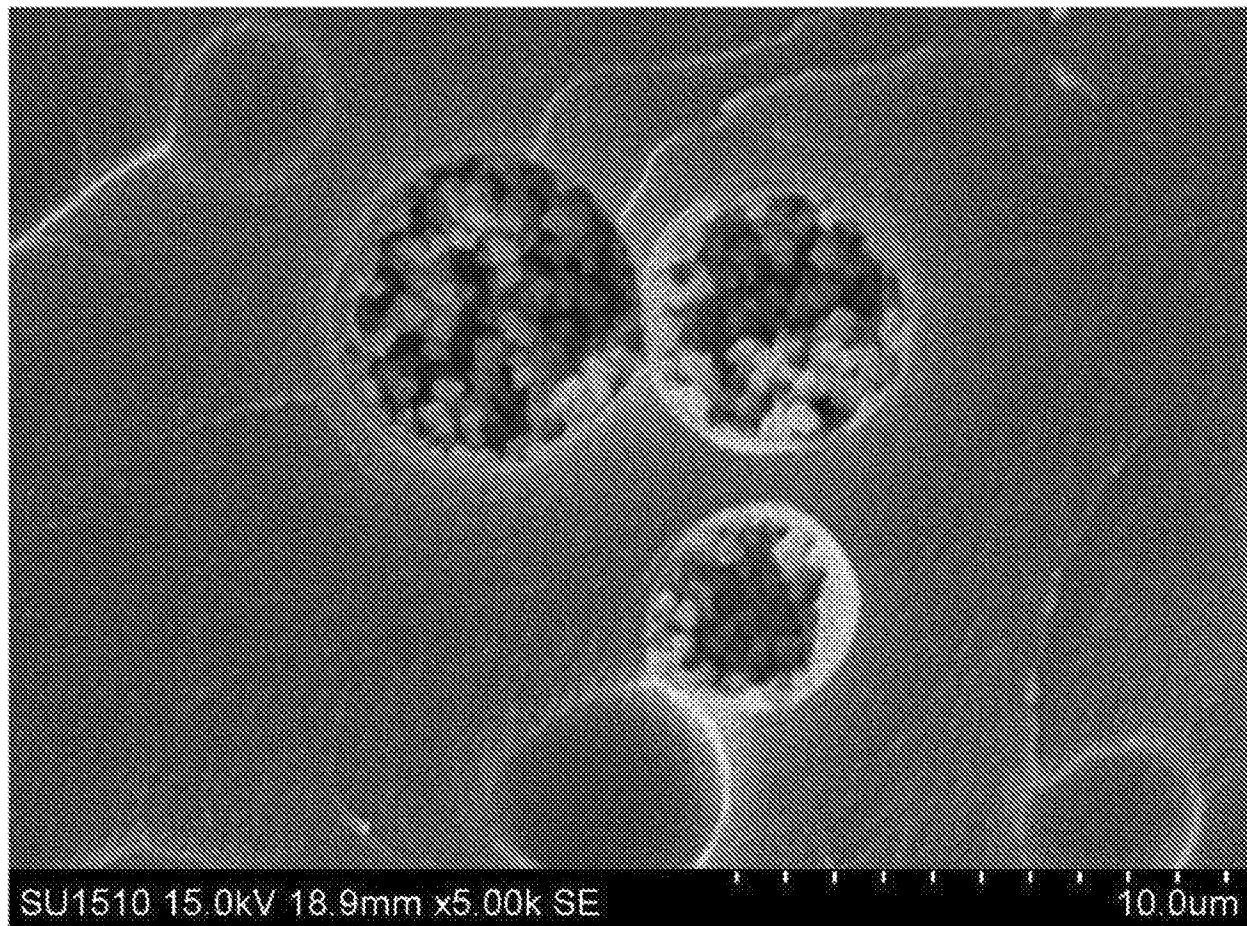
[18]



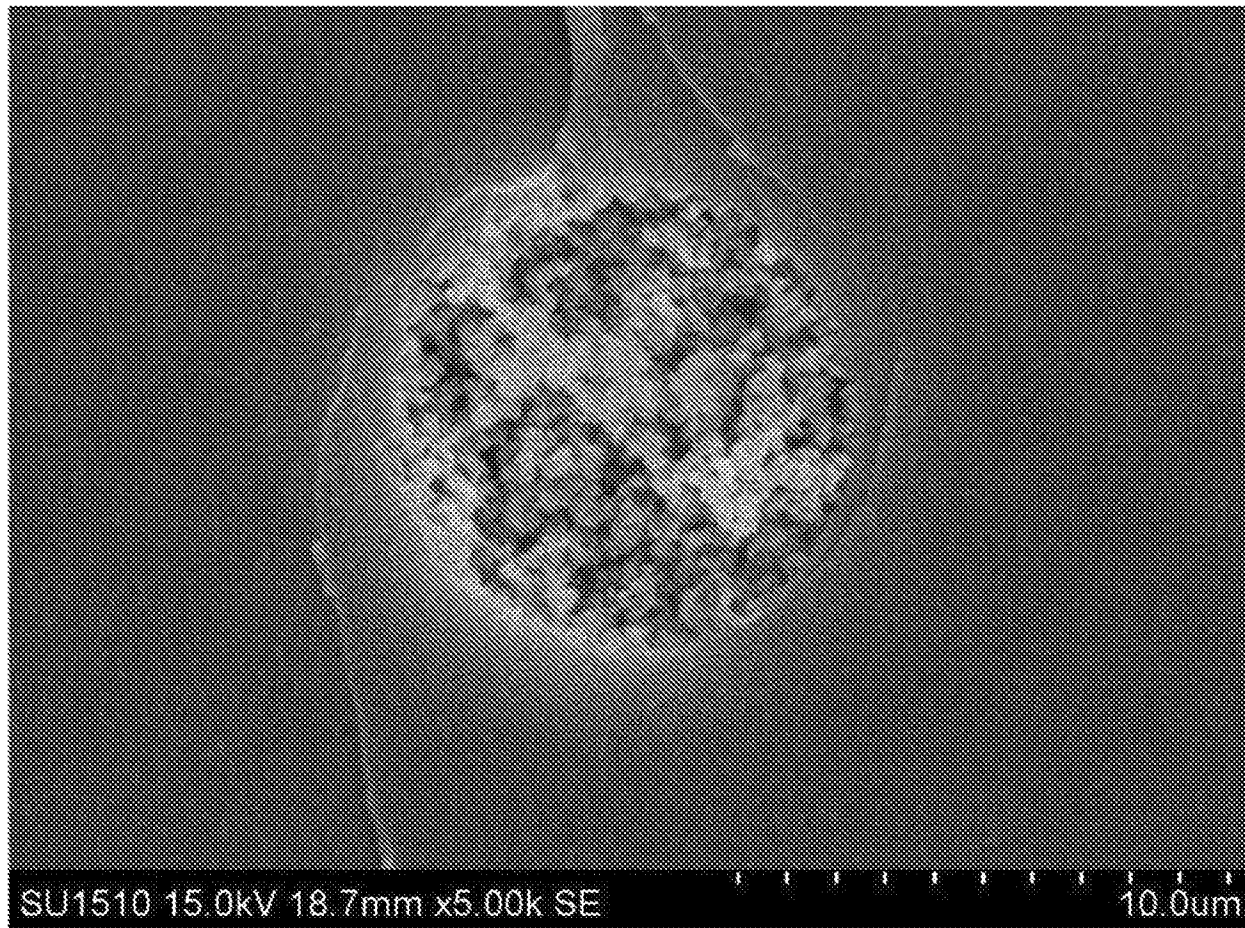
[19]



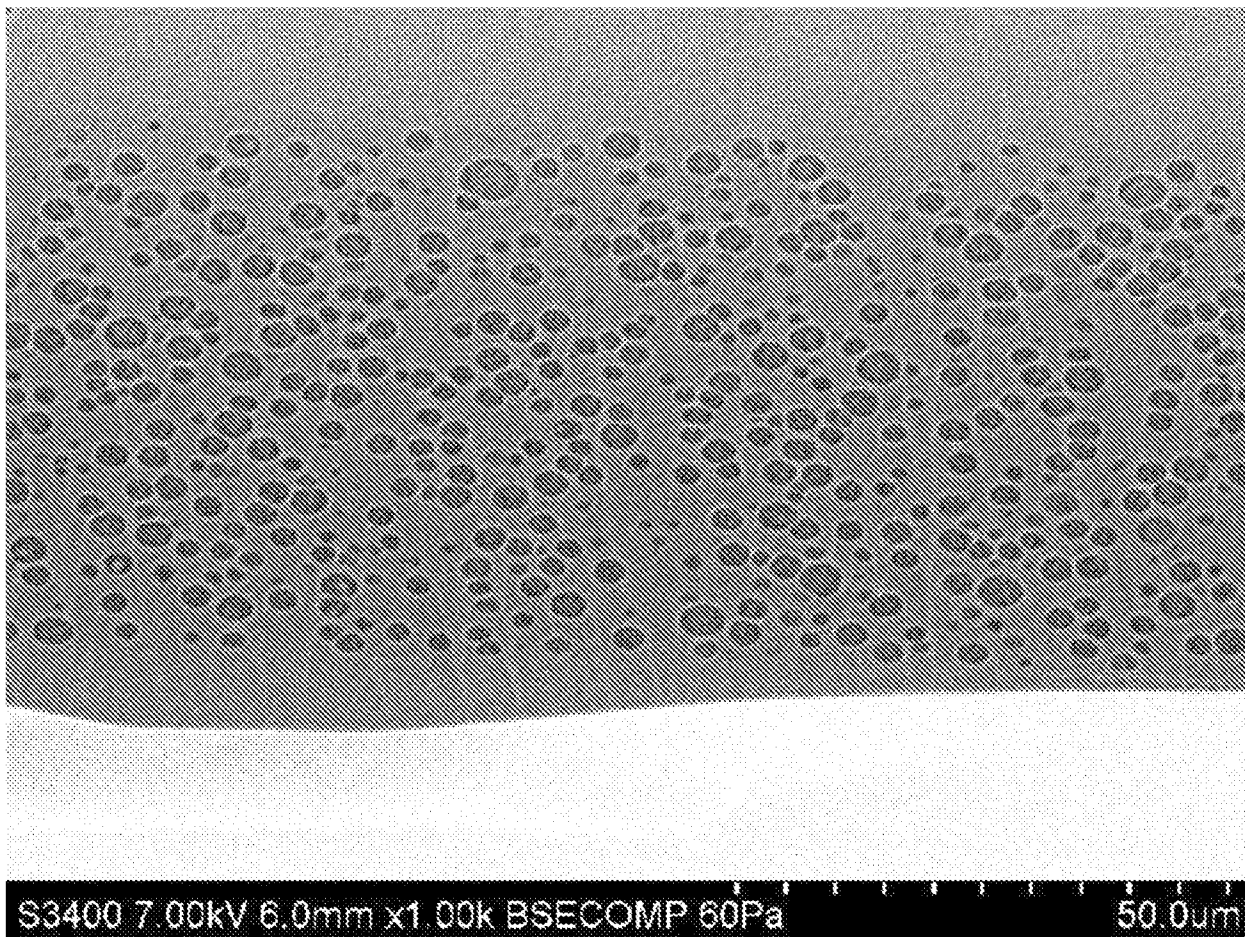
[20]



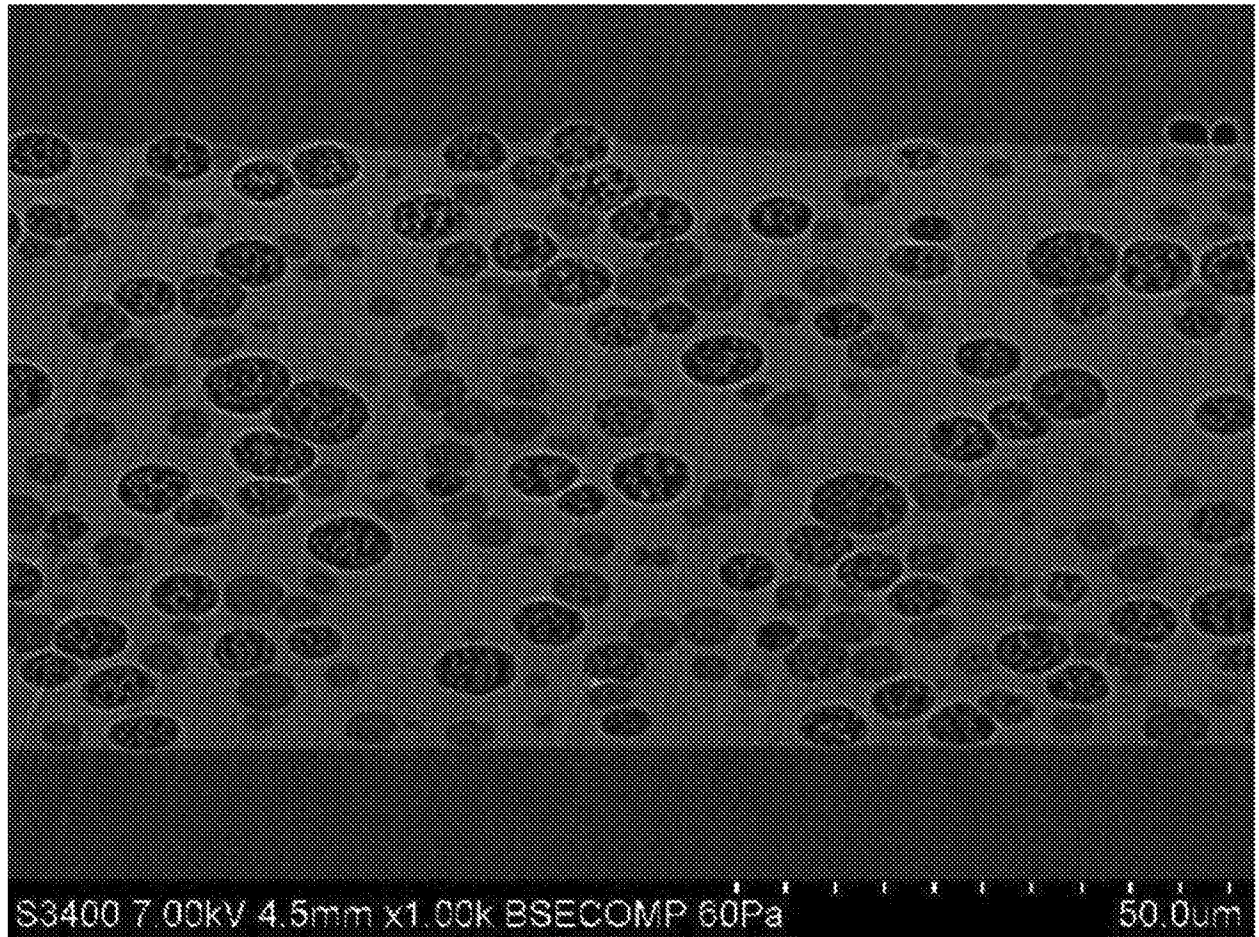
[図21]



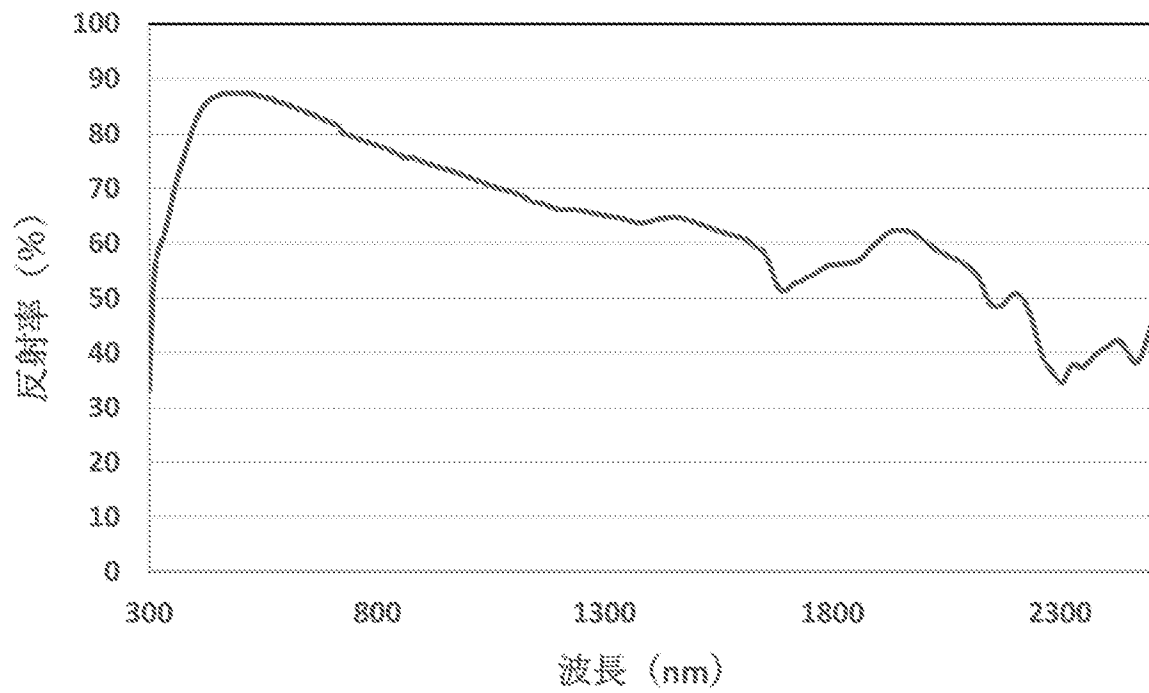
[図22]



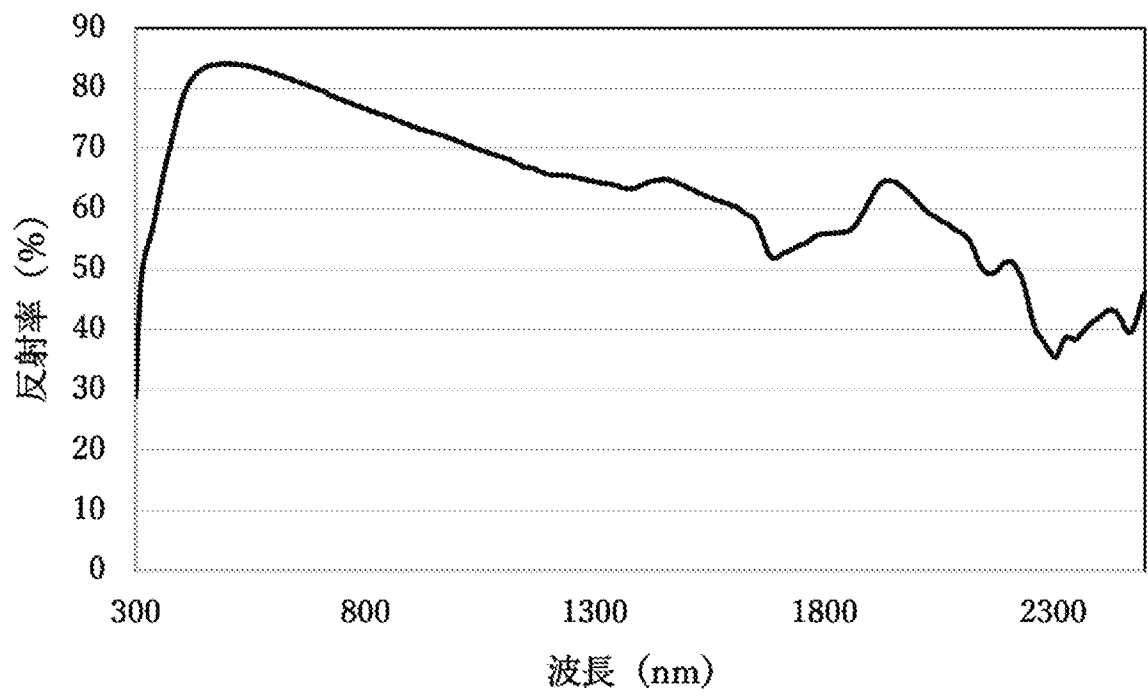
[図23]



[図24]



[図25]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/002380

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 290/00</i> (2006.01)i; <i>C08F 12/00</i> (2006.01)i; <i>C08F 290/04</i> (2006.01)i FI: C08F290/00; C08F12/00 510; C08F290/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F290/00; C08F12/00; C08F290/04		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2020/054816 A1 (SEKISUI KASEI CO LTD) 19 March 2020 (2020-03-19)	1-25
A	WO 2019/177013 A1 (SEKISUI KASEI CO LTD) 19 September 2019 (2019-09-19)	1-25
A	JP 2021-514408 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC) 10 June 2021 (2021-06-10)	1-25
A	JP 2017-160399 A (ASAHI KASEI CORP) 14 September 2017 (2017-09-14)	1-25
A	WO 2021/112117 A1 (ZEON CORP) 10 June 2021 (2021-06-10)	1-25
A	WO 2018/025575 A1 (MATSUMOTO YUSHI SEIYAKU KK) 08 February 2018 (2018-02-08)	1-25
P, A	WO 2022/131127 A1 (SEKISUI KASEI CO LTD) 23 June 2022 (2022-06-23)	1-25
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 29 March 2023		Date of mailing of the international search report 11 April 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/002380

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/054816	A1	19 March 2020	JP 2022-169699 A US 2022/0041775 A1 EP 3851464 A1 CN 112703212 A KR 10-2021-0052522 A	
WO	2019/177013	A1	19 September 2019	CN 111819243 A KR 10-2020-0131825 A TW 201940229 A	
JP	2021-514408	A	10 June 2021	US 2020/0377712 A1 WO 2019/164754 A1 EP 3755741 A1 CN 111630090 A KR 10-2020-0123430 A CA 3089993 A1	
JP	2017-160399	A	14 September 2017	CN 107177043 A	
WO	2021/112117	A1	10 June 2021	US 2022/0355264 A1 CN 114761440 A	
WO	2018/025575	A1	08 February 2018	US 2019/0194415 A1 EP 3495396 A1 CN 109476772 A KR 10-2019-0035756 A	
WO	2022/131127	A1	23 June 2022	TW 202231714 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 290/00(2006.01)i; C08F 12/00(2006.01)i; C08F 290/04(2006.01)i FI: C08F290/00; C08F12/00 510; C08F290/04		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F290/00; C08F12/00; C08F290/04 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2020/054816 A1（積水化成品工業株式会社）19.03.2020（2020 - 03 - 19）	1-25
A	WO 2019/177013 A1（積水化成品工業株式会社）19.09.2019（2019 - 09 - 19）	1-25
A	JP 2021-514408 A（ダウ グローバル テクノロジーズ エルエルシー）10.06.2021（2021 - 06 - 10）	1-25
A	JP 2017-160399 A（旭化成株式会社）14.09.2017（2017 - 09 - 14）	1-25
A	WO 2021/112117 A1（日本ゼオン株式会社）10.06.2021（2021 - 06 - 10）	1-25
A	WO 2018/025575 A1（松本油脂製薬株式会社）08.02.2018（2018 - 02 - 08）	1-25
P, A	WO 2022/131127 A1（積水化成品工業株式会社）23.06.2022（2022 - 06 - 23）	1-25
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	29.03.2023	国際調査報告の発送日 11.04.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 岡部 佐知子 4J 4149 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/002380

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2020/054816	A1	19.03.2020	JP	2022-169699	A	
				US	2022/0041775	A1	
				EP	3851464	A1	
				CN	112703212	A	
				KR	10-2021-0052522	A	
WO	2019/177013	A1	19.09.2019	CN	111819243	A	
				KR	10-2020-0131825	A	
				TW	201940229	A	
JP	2021-514408	A	10.06.2021	US	2020/0377712	A1	
				WO	2019/164754	A1	
				EP	3755741	A1	
				CN	111630090	A	
				KR	10-2020-0123430	A	
				CA	3089993	A1	
JP	2017-160399	A	14.09.2017	CN	107177043	A	
WO	2021/112117	A1	10.06.2021	US	2022/0355264	A1	
				CN	114761440	A	
WO	2018/025575	A1	08.02.2018	US	2019/0194415	A1	
				EP	3495396	A1	
				CN	109476772	A	
				KR	10-2019-0035756	A	
WO	2022/131127	A1	23.06.2022	TW	202231714	A	