202409114

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202409114 A

(43)公開日： 中華民國 113 (2024) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：112127363 (22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 07 月 21 日

(51)Int. Cl.： *C08F8/04* *(2006.01)* *C08J5/18* *(2006.01)*
C08K5/098 *(2006.01)* *C03C27/12* *(2006.01)*
C08L53/02 *(2006.01)* *B32B17/10* *(2006.01)*

(30)優先權：2022/08/30 日本 2022-136909

(71)申請人：日商日本瑞翁股份有限公司 (日本) ZEON CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：森村光稀 MORIMURA, MIKI (JP)

(74)代理人：許世正

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：1 共 95 頁

(54)名稱

空心粒子、樹脂組成物及成形體

(57)摘要

提供一種介電損耗正切減低且性能穩定性上升的空心粒子。一種空心粒子，其係具備包含至少 1 種聚合物之殼體及由該殼體包圍之空心部的空心粒子，其中構成前述殼體所包含之所有聚合物的所有單體單元 100 質量%中，非交聯性單體單元的含量為 15 質量%以上且 60 質量%以下，在頻率 10 GHz 之介電損耗正切為 5.00×10^{-4} 以下

To provide hollow particles having reduced dielectric dissipation factor and improved performance stability. Hollow particles which comprise a shell containing at least one kind of polymer and a hollow portion surrounded by the shell, wherein a content of a non-crosslinkable monomer unit in 100% by mass of all monomer units forming all polymers contained in the shell, is 15% by mass or more and 60% by mass or less, and wherein a dielectric dissipation factor at a frequency of 10 GHz is 5.00×10^{-4} or less.

20240911
專利案號：112127363
20240911

【發明摘要】

【中文發明名稱】 空心粒子、樹脂組成物及成形體

【英文發明名稱】 HOLLOW PARTICLES, RESIN COMPOSITION AND MOLDED BODY

【中文】

提供一種介電損耗正切減低且性能穩定性上升的空心粒子。一種空心粒子，其係具備包含至少1種聚合物之殼體及由該殼體包圍之空心部的空心粒子，其中構成前述殼體所包含之所有聚合物的所有單體單元100質量%中，非交聯性單體單元的含量為15質量%以上且60質量%以下，在頻率10 GHz之介電損耗正切為5.00×10^{-4}以下

【英文】

To provide hollow particles having reduced dielectric dissipation factor and improved performance stability. Hollow particles which comprise a shell containing at least one kind of polymer and a hollow portion surrounded by the shell, wherein a content of a non-crosslinkable monomer unit in 100% by mass of all monomer units forming all polymers contained in the shell, is 15% by mass or more and 60% by mass or less, and wherein a dielectric dissipation factor at a frequency of 10 GHz is 5.00×10^{-4} or less.

【指定代表圖】 無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 空心粒子、樹脂組成物及成形體

【英文發明名稱】 HOLLOW PARTICLES, RESIN COMPOSITION AND MOLDED BODY

【技術領域】

【0001】 本揭露係關於空心粒子，以及含有該空心粒子的樹脂組成物及成形體。

【先前技術】

【0002】 空心粒子（空心樹脂粒子）由於在粒子的內部有空洞，故已在輕量化、隔熱化、低介電常數化等目的上添加至樹脂、塗料或各種成形體等使用，其用途觸及汽車、自行車、航空、電氣、電子、建築、家電、容器、文具、工具、鞋履等廣泛的領域。

【0003】 在電氣或電子等領域中，已在使絕緣材料低介電常數化及低介電損耗正切化的目的上，嘗試將空心粒子添加至絕緣材料。

【0004】 舉例而言，專利文獻 1 揭露了一種空心交聯樹脂粒子作為使用於低介電常數之有機絕緣材的空心交聯樹脂粒子，其係將交聯性單體 1～100 重量%與非交聯性單體 0～99 重量%聚合而獲得之粒子（於此，交聯性單體與非交聯性單體的總和定為 100 重量%），其中平均粒徑為 0.03～10 μm 且存在於粒子的平均金屬離子濃度為 50 ppm 以下。專利文獻 1 之空心交聯樹脂粒子係藉由使用乳化劑（界面活性劑）使單體分散於水中以進行種子聚

合來製造。

【0005】 專利文獻 2 揭露了一種空心粒子，其係藉由使包含芳族系交聯性單體（a）、芳族系單官能單體（b）、具有特定結構之（甲基）丙烯酸酯系單體（c）、側鏈結晶性聚烯烴、聚合起始劑及有機溶媒的有機混合溶液分散於包含界面活性劑的水溶液，使之懸浮聚合來獲得。

【0006】 專利文獻 3 揭露了一種空心粒子，其係藉由使包含交聯性單體的含量為 70 質量%以上之烴單體、碳數 5～8 之烴系溶劑與聚合起始劑的油相分散於係為水難溶性之金屬氫氧化物膠體的水相，使之懸浮聚合來獲得。

【0007】 『專利文獻』

《專利文獻 1》：日本專利公開第 2000-313818 號公報

《專利文獻 2》：國際專利公開第 2021/085189 號

《專利文獻 3》：國際專利公開第 2022/092076 號

【發明內容】

【0008】 在使各種材料低介電損耗正切化之目的上添加的空心粒子，以介電損耗正切更低為符合期望。

【0009】 並且，殼體由聚合物所形成之空心粒子在高溼環境下或長期保存後等，有空心粒子自身的介電特性易於惡化這樣的問題，或者在含有空心粒子的電子電路基板中易於發生離子遷移等異常這樣的問題。是故，尋求性能穩定性優異的空心粒子。

【0010】 本揭露之課題係提供介電損耗正切減低且性能穩定性上升的空心粒子。

【0011】 再者，本揭露之目的在於提供藉由含有前述空心粒子而介電損耗正切減低同時性能穩定性的下降亦受到抑制的樹脂組成物及成形體。

【0012】 本發明人發現於將在殼體由聚合物所形成的空心粒子中殼體所包含之非交聯性單體單元的含量做成特定範圍內的情況下，可減低介電損耗正切並提升性能穩定性，達成本揭露。

【0013】 本揭露提供一種空心粒子，其係具備包含至少 1 種聚合物之殼體及由該殼體包圍之空心部的空心粒子，其中

構成前述殼體所包含之所有聚合物的所有單體單元 100 質量%中，非交聯性單體單元的含量為 15 質量%以上且 60 質量%以下，

在頻率 10 GHz 之介電損耗正切為 5.00×10^{-4} 以下。

【0014】 在本揭露之空心粒子中，前述殼體所包含之所有聚合物的殘留雙鍵率以 15.0%以下為佳。

【0015】 在本揭露之空心粒子中，前述殼體亦可包含源自非交聯性單體之聚合物的結構。

【0016】 前述非交聯性單體之聚合物以選自由芳族一乙烯單體單元而成之聚合物及由芳族一乙烯單體單元與二烯系單體單元而成之聚合物之至少 1 種的聚合物為佳。

【0017】 在本揭露之空心粒子中，在頻率 10 GHz 之相對介電常數以 1.00 以上且 1.40 以下為佳。

【0018】 在本揭露之空心粒子中，前述殼體所包含之所有聚合物以烴聚合物為佳。

【0019】 在本揭露之空心粒子中，空隙率以 70%以上為佳。

【0020】 在本揭露之空心粒子中，圓度為 0.85 以下之粒子的比例以 5 質量%以下為佳。

【0021】 在本揭露之空心粒子中，體積平均粒徑以 1.0 μm 以上且 10.0 μm 以下為佳。

【0022】 在本揭露之空心粒子中，粒度分布（體積平均粒徑（Dv）／個數平均粒徑（Dn））以 1.00 以上且 1.40 以下為佳。

【0023】 再者，本揭露提供含有前述本揭露之空心粒子與基質樹脂的樹脂組成物。

【0024】 再者，本揭露提供含有前述本揭露之空心粒子與基質樹脂之固化物的成形體。

【0025】 如上所述，根據本揭露，可提供介電損耗正切較以往之空心粒子還低且性能穩定性較以往之空心粒子還上升的空心粒子。

【0026】 再者，本揭露可提供藉由含有前述空心粒子而介電損耗正切減低同時性能穩定性的下降亦受到抑制的樹脂組成物及成形體。

【圖式簡單說明】

【0027】 〈圖 1〉圖 1 係說明本揭露之空心粒子的製造方法之一例的圖。

【實施方式】

【0028】 本揭露之空心粒子係具備包含至少 1 種聚合物之殼體及由該殼體包圍之空心部的空心粒子，其特徵在於：

構成前述殼體所包含之所有聚合物的所有單體單元 100 質量%中，非交聯性單體單元的含量為 15 質量%以上且 60 質量%以下，

在頻率 10 GHz 之介電損耗正切為 5.00×10^{-4} 以下。

【0029】 本揭露之空心粒子之殼體所含有之聚合物係由多個單體單元所構成。在本揭露中，「單體單元」係對應聚合性單體的結構單元。聚合性單體係具有得進行聚合反應之官能基（在本揭露中有時候單純稱作「聚合性官能基」）的化合物。

【0030】 本揭露之空心粒子的殼體所包含之單體單元可為源自殼體原料所包含之聚合性單體者，亦可為源自構成殼體原料所包含之預先準備之聚合物的各單體單元者。此外，在本揭露中，將殼體所包含之聚合物的原料稱作「殼體原料」，聚合起始劑定為殼體原料所不包含者。在本揭露中，所謂「殼體原料組成物」係含有殼體原料的組成物。使用於製造本揭露之空心粒子時之殼體原料至少包含聚合性單體，亦可為一併包含聚合性單體與使聚

合性單體預先聚合的聚合物者。

【0031】 本揭露之空心粒子的殼體係藉由殼體原料中之聚合性單體的加成聚合所形成。另一方面，殼體原料所包含之預先準備之聚合物可為藉由加成聚合、氧化聚合、聚縮反應或開環聚合等眾所周知的聚合反應，或者此等聚合反應的組合來獲得之聚合物。是故，本揭露之空心粒子的殼體所包含之單體單元典型上係透過加成聚合反應形成的結構單元，但有時候包含透過預先進行之其他聚合反應形成之結構單元作為單體單元。此外，在本揭露中，得進行加成聚合的官能基並不特別受限，但典型上係包含乙烯性不飽和鍵的聚合性官能基。

【0032】 在本揭露中，將僅具有 1 個聚合性官能基的聚合性單體稱作非交聯性單體，將具有 2 個以上之聚合性官能基的聚合性單體稱作交聯性單體。於此，作為聚合性官能基，僅考量相應於聚合反應的官能基。交聯性單體能夠透過聚合反應於聚合物中形成交聯鍵。非交聯性單體通常不會於聚合物中形成交聯鍵。

【0033】 本揭露之空心粒子係藉由下述來實現低介電損耗正切的空心粒子：使用殼體所包含之非交聯性單體單元的含量成為上述特定範圍內的殼體原料，並將形成殼體時之聚合反應的條件做成較以往還高溫且長時間。

【0034】 介電損耗正切係「於施加有電場時其能量之一部分成為熱而損失的程度」。在空心粒子中，藉由使殼體的分子運動

抑制可抑制能量損失，故可使介電損耗正切下降。在係為本揭露之空心粒子的殼體之主成分的聚合物中，在具有聚合性不飽和雙鍵之主鏈或側鏈的末端上分子運動易於變得活潑。是故，為了抑制殼體的分子運動，以減少聚合物的末端為有效。而且，為了減少殼體所包含之聚合物的末端，以抑制聚合物的分枝，促進位於聚合物的末端之聚合性不飽和雙鍵的交聯反應（下面有時候單純稱作「末端的交聯反應」）為有效。

【0035】 在本揭露中，可推測藉由使用殼體所包含之非交聯性單體單元的含量成為上述特定範圍內的殼體原料，可抑制聚合物的分枝，促進末端的交聯反應。作為促進末端的交聯反應的理由，可推測係因藉由聚合物的分枝受到抑制，立體阻礙變小，聚合物彼此變得易於反應之故。

【0036】 在本揭露之空心粒子中，可推測聚合物的分枝受到抑制，具有聚合性不飽和雙鍵之聚合物的末端減少，藉此殼體的分子運動受到抑制，再者，藉由構成殼體之聚合物彼此發生纏繞，殼體的分子運動更進一步受到抑制。

【0037】 並且，由於空氣層的介電損耗正切為 0，故空心粒子內之空氣層的比例愈大，空心粒子的介電損耗正切會變得愈低。然而，若使用如殼體所包含之非交聯性單體單元的含量成為上述特定範圍內的殼體原料，則於所獲得之空心粒子易於產生凹陷，故提高空隙率以增大空氣層的比例一事實屬困難。相對於此，在

本揭露中，發現即使使用如殼體所包含之非交聯性單體單元的含量成為上述特定範圍內的殼體原料，藉由將用以形成殼體的聚合反應在較以往還高溫且長時間下進行，亦可抑制粒子的凹陷。此可推測係因下述之故：若使用如非交聯性單體單元的含量成為上述範圍內的殼體原料，則即使將聚合溫度定於高溫，藉由聚合物的分枝受到抑制，於形成殼體時聚合物析出的速度亦會適度變慢，殼體的形成會均勻進行。

【0038】 本揭露之空心粒子，其殼體的分子運動如此受到抑制，再來，粒子的凹陷如此受到抑制可具有足夠的空隙率，藉此可達成在頻率 10 GHz 之介電損耗正切為 5.0×10^{-4} 以下這樣的低介電損耗正切。

【0039】 並且，本揭露之空心粒子由於係具有足夠的空隙率者，故不僅介電損耗正切，相對介電常數低，具有優異的介電特性。此外，在本揭露中，相對介電常數及介電損耗正切愈低，定為介電特性愈良好。

【0040】 並且，本揭露之空心粒子由於性能穩定性優異，故在高溼環境下或長期保存後，空心粒子自身的介電特性亦不易惡化，含有本揭露之空心粒子的電子電路基板不易發生離子遷移。以往之空心粒子的性能穩定性不充分，可推測係因殼體所包含之聚合物會因空氣中之臭氧的影響而氧化降解之故。聚合物的氧化降解係因聚合物所包含之聚合性不飽和雙鍵的臭氧氧化而發生。更加

具體而言，空氣中的氧加成至碳自由基而發生氧化反應，所述碳自由基係藉由拔去位於鍵結力弱之不飽和雙鍵之 β 位的氫而產生。藉由此種聚合物的氧化降解，殼體中之氧原子的含量增大的結果，可想見空心粒子的介電特性會惡化。並且，殼體中之氧原子的含量增大的結果，由於殼體變得易於吸溼，故在含有空心粒子的電子電路基板中，可推測佈線圖案之陽極的金屬會因已吸溼之空心粒子的殼體中之水而離子化、溶析，溶析之金屬離子會在電極間或佈線間移動，在陰極或佈線以金屬的形式生成，因而發生離子遷移，引發短路故障。而且，由於聚合物所包含之聚合性不飽和雙鍵得為臭氧所氧化，故可想見聚合物所包含之聚合性不飽和雙鍵的量愈多，殼體的氧化降解愈易於進行。並且，如上所述之殼體的氧化降解易於在於空氣中水分多的高溼環境下或暴露於空氣的時間長的長期保存等進行，並且，上述氧化反應易於因熱而促進。是故，空心粒子之介電特性的惡化及在含有空心粒子的電子電路基板中的異常亦易於在高溼或高溫環境下或者長期保存後發生。

【0041】 相對於此，本揭露之空心粒子如上所述，藉由在殼體所包含之聚合物中具有聚合性不飽和雙鍵之主鏈或支鏈的末端少，減低聚合性不飽和雙鍵的量，故即使在高溼或高溫環境下或者長期保存後等，殼體亦不易氧化降解的結果，性能穩定性優異。

【0042】 此外，在本揭露中，空心粒子自身的性質愈不易發生

變化，或者在含有空心粒子的材料中起因於空心粒子的性質愈不易發生變化，定為空心粒子的性能穩定性愈良好。

【0043】 並且，使用於印刷基板等電子材料的空心粒子由於在基板的零件安裝工序中暴露於高溫下，故要求耐熱性。然而，以往的空心粒子於殼體中殘存多量之具有聚合性不飽和雙鍵之聚合物的末端，因而易於促進在高溫下的分解，有時候耐熱性並不足夠。相對於此，本揭露之空心粒子由於具有聚合性不飽和雙鍵之聚合物的末端少，故耐熱性優異。

【0044】 並且，在本揭露之空心粒子的製造過程中，藉由各粒子之殼體的形成易於均勻進行，可獲得異形之粒子的比例少的空心粒子。於此，所謂異形的粒子係圓度低的粒子，典型上係發生了凹陷等變形或破損的粒子。此種異形的空心粒子因相比於球狀的空心粒子空隙率低而介電特性低劣。是故，藉由減低空心粒子所包含之異形之粒子的比例，可提升空心粒子的介電特性。

【0045】 並且，異形的粒子相比於球狀的粒子易於在使之分散於基質樹脂時凝集，有分散性低劣這樣的問題。再者，異形的粒子由於外壓易於局部施加，故相比於球狀的粒子亦有耐壓性低劣這樣的問題。在使異形的粒子分散於基質樹脂的情況下，因易於生成凝集體、外壓易於施加在凝集體而耐壓性更進一步低劣。是故，藉由減低空心粒子所包含之異形之粒子的比例，可提升空心粒子的分散性及耐壓性。

【0046】 並且，若使用如殼體所包含之非交聯性單體單元的含量成為上述下限值以上的殼體原料，通常所獲得之空心粒子的殼體會變成易於潤脹者，但藉由將聚合反應在較以往還高溫且長時間下進行，可形成不易潤脹的殼體。若使用如殼體所包含之非交聯性單體單元的含量成為上述下限值以上的殼體原料，則由於交聯稀疏的部分變多，故易於形成易於潤脹的殼體。另一方面，藉由將聚合反應在較以往還高溫且長時間下進行，可推測交聯會變密集，可形成不易潤脹的殼體。在使空心粒子分散於包含基質樹脂及溶劑的樹脂清漆時，若空心粒子的殼體潤脹，則基質樹脂或溶劑等會侵入至空心粒子的內部，內部的空氣層會減少，因而有可能變得不易維持介電特性。相對於此，本揭露之空心粒子係殼體的潤脹受到抑制者，在使之分散於樹脂清漆中時，基質樹脂或溶劑等不易侵入至粒子內部。

【0047】 以下說明本揭露之空心粒子的製造方法之一例之後，更加詳細說明本揭露之空心粒子。

【0048】 此外，在本揭露中，所謂在數值範圍中之「～」，意謂包含記載於其前後之數值作為下限值及上限值。

【0049】 1.空心粒子的製造方法

【0050】 本揭露之空心粒子典型上係藉由依據懸浮聚合法之後述製造方法來製造。

【0051】 作為本揭露之空心粒子的製造方法，可舉出例如具

有下述工序的方法：

製備包含殼體原料、疏水性溶劑、聚合起始劑、分散穩定劑及水系介質之混合液的工序；

藉由使前述混合液懸浮來製備含有前述殼體原料、前述疏水性溶劑及前述聚合起始劑之殼體原料組成物的液滴分散於前述水系介質中之懸浮液的工序；以及

藉由將前述懸浮液供於聚合反應來製備包含前驅物粒子之前驅物組成物的工序，所述前驅物粒子具有由包含聚合物之殼體包圍的空心部且將前述疏水性溶劑內包於前述空心部。

【0052】 在上述製造方法中，藉由使包含殼體原料、疏水性溶劑、聚合起始劑、分散穩定劑及水系介質的混合液懸浮，來製備「具有殼體原料與疏水性溶劑發生相分離、殼體原料偏處於表面側、疏水性溶劑偏處於中心部的分布結構」之殼體原料組成物的液滴分散於水系介質中而成的懸浮液。若將此懸浮液供於聚合反應，則在殼體原料組成物之液滴的表面上聚合物會開始析出，再來進行聚合反應，藉此液滴的表面會固化而形成殼體，成為具有充滿疏水性溶劑之空心部的空心粒子。

【0053】 此外，在本揭露中，有將空心部充滿疏水性溶劑的空心粒子理解為空心部充滿氣體的空心粒子之中間產物而稱作「前驅物粒子」的情形。在本揭露中，所謂「前驅物組成物」，意謂包含前驅物粒子的組成物。

【0054】 上述製造方法包含製備混合液的工序、製備懸浮液的工序、將懸浮液供於聚合反應的工序，亦可更包含此等以外的工序。並且，只要技術上可行，亦可將上述各工序及其他附加的工序之2個或其以上作為1個工序同時進行，亦可更換順序來進行。舉例而言，亦可以一邊放入製備混合液的材料一邊同時進行懸浮這樣的方式在1個工序中同時進行混合液的製備與懸浮。

【0055】 作為本揭露之空心粒子的製造方法之良佳的一例，可舉出包含以下工序的製造方法。

（1）混合液製備工序

製備包含殼體原料、疏水性溶劑、聚合起始劑、分散穩定劑及水系介質之混合液的工序；

（2）懸浮工序

藉由使前述混合液懸浮來製備含有殼體原料、疏水性溶劑及聚合起始劑之殼體原料組成物的液滴分散於水系介質中之懸浮液的工序；

（3）聚合工序

藉由將前述懸浮液供於聚合反應來製備包含前驅物粒子之前驅物組成物的工序，所述前驅物粒子具有由包含聚合物之殼體包圍的空心部且將疏水性溶劑內包於前述空心部；以及

（4）溶劑去除工序

將內包於前述前驅物粒子的疏水性溶劑去除以獲得空心粒子的工序。

【0056】 圖 1 係繪示本揭露之製造方法之一例的示意圖。圖 1 中之（1）～（4）對應上述各工序（1）～（4）。各圖之間的白箭號係指示各工序的順序者。此外，圖 1 止於用於說明的示意圖，本揭露之製造方法並不受限於圖所繪示者。並且，本揭露之製造方法所使用之材料的結構、尺寸及形狀並不受限於在此等圖中之各種材料的結構、尺寸及形狀。

【0057】 圖 1 之（1）係繪示在混合液製備工序中之混合液之一實施型態的剖面示意圖。如此圖所示，混合液包含水系介質 1 及分散於該水系介質 1 中的低極性材料 2。於此，所謂低極性材料 2，意謂極性低而不易與水系介質 1 摻混的材料。在本揭露中，低極性材料 2 包含殼體原料、疏水性溶劑及聚合起始劑。

【0058】 圖 1 之（2）係繪示在懸浮工序中之懸浮液之一實施型態的剖面示意圖。懸浮液包含水系介質 1 及分散於該水系介質 1 中之殼體原料組成物的液滴 3。殼體原料組成物的液滴 3 包含殼體原料、疏水性溶劑及聚合起始劑，但液滴內的分布並不均勻。殼體原料組成物的液滴 3 具有以下結構：疏水性溶劑 4a 與包含殼體原料之疏水性溶劑以外的材料 4b 發生相分離，疏水性溶劑 4a 偏處於中心部，疏水性溶劑以外的材料 4b 偏處於表面側，分散穩定劑（圖未繪示）附著於表面。

【0059】 圖 1 之（3）係繪示透過聚合工序獲得之包含將疏水性溶劑內包於空心部之前驅物粒子的前驅物組成物之一實施型態的剖面示意圖。該前驅物組成物包含水系介質 1 及分散於該水系介質 1 中之將疏水性溶劑 4a 內包於空心部的前驅物粒子 5。形成該前驅物粒子 5 之外表面的殼體 6 係藉由上述殼體原料組成物的液滴 3 所包含之聚合性單體的聚合來形成者。

【0060】 圖 1 之（4）係繪示溶劑去除工序後之空心粒子之一實施型態的剖面示意圖。此圖 1 之（4）繪示自上述圖 1 之（3）的狀態去除水系介質 1 及疏水性溶劑 4a 的狀態。藉由將內包於前驅物粒子的疏水性溶劑去除，可獲得於殼體 6 的內部具有氣體充滿之空心部 7 的空心粒子 10。

【0061】 以下依序說明上述上述 4 個工序及其他工序。

【0062】 （1）混合液製備工序

【0063】 本工序係製備包含殼體原料、疏水性溶劑、聚合起始劑、分散穩定劑及水系介質之混合液的工序。混合液在不損及本揭露之效果的範圍中，亦可更含有其他材料。

【0064】 茲針對混合液的材料，依（A）殼體原料、（B）疏水性溶劑、（C）聚合起始劑、（D）分散穩定劑、（E）水系介質的順序予以說明。

【0065】 （A）殼體原料

【0066】 殼體原料至少包含聚合性單體，亦可更包含使之預

先聚合的聚合物。使用作為殼體原料的聚合物可具有聚合性官能基，亦可不具有之。

【0067】 殼體原料至少包含交聯性單體作為聚合性單體，以更包含選自由非交聯性單體及非交聯性單體的聚合物而成之群組之至少 1 種為佳，以包含交聯性單體及非交聯性單體作為聚合性單體為較佳。殼體原料所包含之交聯性單體成為殼體中的交聯性單體單元，殼體原料所包含之非交聯性單體成為殼體中的非交聯性單體單元。並且，殼體原料所包含之聚合物中，構成該聚合物之非交聯性單體單元及交聯性單體單元分別成為殼體中的非交聯性單體單元及交聯性單體單元。

【0068】 此外，在本揭露中，將由碳與氫而成的聚合性單體稱作烴單體，將具有（甲基）丙烯醯基作為聚合性官能基的聚合性單體稱作丙烯酸系單體。

【0069】 並且，在本揭露中，所謂（甲基）丙烯酸酯表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯之各者，所謂（甲基）丙烯酸表示丙烯酸及甲基丙烯酸之各者，所謂（甲基）丙烯醯基表示丙烯醯基及甲基丙烯醯基之各者。

【0070】 作為交聯性單體，可使用具有 2 個以上之得加成聚合之官能基的化合物。作為交聯性單體，可列舉例如：二乙烯基苯、二乙烯基聯苯及二乙烯基萘等芳族二乙烯單體；丁二烯、異戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、戊二烯及己二烯等直鏈狀或分枝狀的

二烯烴，以及雙環戊二烯、環戊二烯及亞乙基四環十二烯等脂環的二烯烴等二烯系單體等交聯性烴單體；（甲基）丙烯酸烯丙酯、（甲基）丙烯酸乙烯酯、二（甲基）丙烯酸乙二酯、二（甲基）丙烯酸二乙二酯、二（甲基）丙烯酸新戊四醇酯、二（甲基）丙烯酸三環癸烷二甲酯、（甲基）丙烯酸-2-羥基-3-（甲基）丙烯醯氧丙酯、三（甲基）丙烯酸三羥甲基丙烷、四（甲基）丙烯酸雙(三羥甲基丙烷)、三（甲基）丙烯酸新戊四醇酯、四（甲基）丙烯酸新戊四醇酯、六（甲基）丙烯酸二新戊四醇酯、多（甲基）丙烯酸二新戊四醇酯及此等的乙氧化物等交聯性丙烯酸系單體；酞酸二烯丙酯等交聯性烯丙基系單體等。此等交聯性單體可分別單獨使用或組合 2 種以上使用。

【0071】 作為交聯性單體，就反應性的觀點而言，以選自由交聯性烴單體、交聯性丙烯酸系單體及交聯性烯丙基系單體而成之群組之至少 1 種為佳。其中，就減低空心粒子的介電損耗正切、提升性能穩定性這點而言，以交聯性烴單體為較佳，以芳族二乙烯單體為更佳，以二乙烯基苯為尤佳。

【0072】 在本揭露中，殼體原料 100 質量%中之交聯性單體的含量，就殼體的強度上升這點及空心粒子易於維持高空隙率這點而言，以 40 質量%以上為佳，以 45 質量%以上為較佳，以 50 質量%以上為更佳，以 60 質量%以上更為較佳，另一方面，就減低空心粒子的介電損耗正切、提升性能穩定性這點而言，以 85 質量

%以下為佳，以 80 質量%以下為較佳，以 75 質量%以下為更佳，以 65 質量%以下更為較佳。

【0073】 此外，在本揭露中，作為殼體中之交聯性單體單元的原料，以包含前述交聯性單體為佳。

【0074】 作為非交聯性單體，可使用僅具有 1 個得進行加成聚合之官能基的化合物。作為非交聯性單體，可列舉例如：非交聯性烴單體；（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）丙烯酸三級丁胺乙酯、（甲基）丙烯酸環氧丙酯、（甲基）丙烯酸-2-羥乙酯、（甲基）丙烯酸-2-胺乙酯、（甲基）丙烯酸、（甲基）丙烯醯胺、N-羥甲基（甲基）丙烯醯胺、N-丁氧甲基（甲基）丙烯醯胺、（甲基）丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯、（甲基）丙烯酸乙氧基聚乙二醇酯、（甲基）丙烯酸丙氧基聚乙二醇酯、（甲基）丙烯酸丁氧基聚乙二醇酯、（甲基）丙烯酸己氧基聚乙二醇酯、（甲基）丙烯酸辛氧基聚乙二醇聚丙二醇酯、（甲基）丙烯酸月桂氧基聚乙二醇酯、（甲基）丙烯酸硬脂氧基聚乙二醇酯、（甲基）丙烯酸苯氧基聚乙二醇聚丙二醇酯、一（甲基）丙烯酸聚乙二醇酯、一（甲基）丙烯酸聚丙二醇酯、一（甲基）丙烯酸聚乙二醇丙二醇酯、（甲基）丙烯酸聚乙二醇伸丁二醇酯、一（甲基）丙烯酸丙二醇聚丁二醇酯、一（甲基）丙烯酸一乙二醇酯等非交聯性丙烯酸系單體；乙酸乙烯酯等羧酸

乙烯酯單體；鹵化苯乙烯等鹵化芳族乙烯單體；氯乙烯等鹵乙烯單體；二氯亞乙烯等二鹵亞乙烯單體；乙烯基吡啶；等。

【0075】 作為上述非交聯性烴單體，可列舉例如：苯乙烯、乙烯基甲苯、α-甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、乙基乙烯基苯、乙基乙烯基聯苯及乙基乙烯基萘等芳族一乙烯單體；乙烯、丙烯及丁烯等直鏈狀或分枝狀的一烯烴，以及乙烯基環己烷、降萡烯及三環十二烯等脂環的一烯烴等一烯烴單體等。

【0076】 此等非交聯性單體可分別單獨使用或組合 2 種以上使用。

【0077】 作為非交聯性單體，其中，就減低空心粒子的介電損耗正切、提升性能穩定性這點而言，以非交聯性烴單體為佳，以選自芳族一乙烯單體及一烯烴單體之至少 1 種為較佳，以芳族一乙烯單體為更佳，以選自苯乙烯及乙基乙烯基苯之至少 1 種更為較佳。

【0078】 使用作為殼體原料的聚合物以非交聯性單體的聚合物為佳。在本揭露中，所謂非交聯性單體的聚合物，只要係包含非交聯性單體單元的聚合物即可，但可良佳使用例如：由非交聯性單體單元而成之聚合物及由非交聯性單體單元與二烯系單體單元而成之聚合物。亦即，使用於非交聯性單體的聚合物之交聯性單體以二烯系單體為佳。並且，在非交聯性單體的聚合物包含交聯性單體單元的情況下，該聚合物所包含之非交聯性單體單元的

含量以 20 質量%以上為佳。

【0079】 非交聯性單體的聚合物可為透過眾所周知的聚合反應獲得的聚合物。作為透過加成聚合獲得之非交聯性單體的聚合物，可列舉例如：於上已述之非交聯性單體的加成聚合物及於上已述之非交聯性單體與交聯性單體的加成聚合物等。作為透過加成聚合以外的聚合反應獲得之非交聯性單體的聚合物，可列舉例如：聚苯醚及改質聚苯醚等。此外，於上已述之非交聯性單體的聚合物可為均聚物，亦可為共聚物。

【0080】 就減低空心粒子的介電損耗正切、提升性能穩定性這點而言，作為非交聯性單體的聚合物，以選自由芳族一乙烯單體單元而成之聚合物及由芳族一乙烯單體單元與二烯系單體單元而成之聚合物之至少 1 種聚合物為佳。

【0081】 作為由芳族一乙烯單體單元而成之聚合物，其中以聚苯乙烯為尤佳。

【0082】 作為由芳族一乙烯單體單元與二烯系單體單元而成之聚合物，可舉出例如：苯乙烯與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）、苯乙烯與異戊二烯的嵌段共聚物（例如苯乙烯—異戊二烯—苯乙烯嵌段共聚物（SIS）等）及苯乙烯與雙環戊二烯的嵌段共聚物等包含芳族一乙烯基聚合物嵌段及共軛二烯聚合物嵌段的嵌段共聚物，其中以苯乙烯—異戊二烯—苯乙烯嵌段共聚物（SIS）為尤佳。

【0083】 此外，在非交聯性單體的聚合物中，亦可對不飽和鍵之至少一部分進行氫化反應。

【0084】 並且，非交聯性單體的聚合物可為包含聚合性官能基者，亦可為不含之者。

【0085】 非交聯性單體之聚合物的重量平均分子量並不特別受限，但就減低空心粒子的介電損耗正切、提升性能穩定性這點而言，以 1 萬以上為佳，以 10 萬以上為較佳，另一方面，以 100 萬以下為佳，以 50 萬以下為較佳。

【0086】 此外，在本揭露中，重量平均分子量（Mw）係透過使用四氫呋喃之凝膠滲透層析法（GPC）量測的聚苯乙烯換算值。

【0087】 作為非交聯性單體的聚合物，亦可使用例如：日本瑞翁股份有限公司製之 ZEONEX（註冊商標）及 ZEONOR（註冊商標）（皆為環烯烴聚合物），以及日本瑞翁股份有限公司製之 Quintac（註冊商標）（具有聚苯乙烯與聚異戊二烯之嵌段結構的熱塑性彈性體）等市售品。

【0088】 在本揭露中，殼體原料 100 質量%中，非交聯性單體及非交聯性單體之聚合物的合計含量，就減低空心粒子的介電損耗正切、提升性能穩定性這點而言，以 15 質量%以上為佳，以 20 質量%以上為較佳，以 25 質量%以上為更佳，以 35 質量%以上更為較佳，另一方面，就殼體的強度上升這點及空心粒子易於維持高空隙率這點而言，以 60 質量%以下為佳，以 55 質量%以下為較

佳，以 50 質量%以下為更佳，以 40 質量%以下更為較佳。

【0089】 此外，在本揭露中，作為殼體中之非交聯性單體單元的原料，以包含選自非交聯性單體及非交聯性單體的聚合物之至少 1 種為佳，以至少包含非交聯性單體為較佳。

【0090】 此外，在減低空心粒子的介電損耗正切、提升性能穩定性這點上，各種非交聯性單體及非交聯性單體之聚合物的良佳含量因其種類或者因併用之殼體原料的種類而異。

【0091】 在殼體原料包含選自芳族一乙烯單體及一烯烴單體之至少 1 種非交聯性單體的情況下，該非交聯性單體的含量在未與由該非交聯性單體與芳族一乙烯單體單元而成之聚合物併用的時候，可在殼體原料 100 質量%中 15 質量%以上且 60 質量%以下的範圍內良佳使用。作為上限，以 55 質量%以下為佳，以 50 質量%以下為較佳，以 40 質量%以下為更佳。另一方面，在與由該非交聯性單體與芳族一乙烯單體單元而成之聚合物併用的時候，該非交聯性單體的含量在殼體原料 100 質量%中，作為下限，以 1 質量%以上為佳，以 2 質量%以上為較佳，作為上限，以 30 質量%以下為佳，以 20 質量%以下為較佳，以 10 質量%以下為更佳。

【0092】 在殼體原料包含由芳族一乙烯單體單元而成之聚合物的情況下，該聚合物的含量在殼體原料 100 質量%中只要為 60 質量%以下皆為佳，舉例而言，在殼體原料 100 質量%中，亦可為

30質量%以上，亦可為40質量%以上，亦可為50質量%以上，或者亦可為60質量%。由芳族一乙烯單體單元而成之聚合物可推測不易引發殼體之強度的下降及空隙率的下降，此係因即使增加含量，殼體的強度亦易於變良好，空心粒子亦易於維持高空隙率之故。若殼體原料包含由芳族一乙烯單體單元而成之聚合物，則就減低殼體的介電損耗正切同時抑制殼體之強度的下降而易於獲得空隙率高的空心粒子這點而言為佳。

【0093】 由芳族一乙烯單體單元與二烯系單體單元而成之聚合物不易溶解在於後所述之疏水性溶劑，故殼體原料100質量%中的含量以20質量%以下為佳，以10質量%以下為較佳，以5質量%以下為更佳。該含量的下限並不特別受限，但舉例而言，殼體原料100質量%中可為1質量%以上。

【0094】 在本揭露中，良佳為將非交聯性單體及非交聯性單體的聚合物之各者的含量因應種類調整成良佳量，並將非交聯性單體及非交聯性單體之聚合物的合計含量做成15質量%以上且60質量%以下的範圍內。其中，較佳為將芳族一乙烯單體、一烯烴單體、由芳族一乙烯單體單元而成之聚合物及由芳族一乙烯單體單元與二烯系單體單元而成之聚合物之各者的含量調整成良佳量，並將此等的合計含量做成15質量%以上且60質量%以下的範圍內。該合計含量就減低空心粒子的介電損耗正切、提升性能穩定性這點而言，以20質量%以上為較佳，以25質量%以上為更

佳，以 35 質量%以上更為較佳，另一方面，就殼體的強度上升這點及空心粒子易於維持高空隙率這點而言，以 55 質量%以下為較佳，以 50 質量%以下為更佳，以 40 質量%以下更為較佳。

【0095】 在本揭露中，就減低空心粒子的介電損耗正切、提升性能穩定性這點而言，殼體原料 100 質量%中，非交聯性單體、非交聯性單體之聚合物及交聯性單體的合計含量以 95 質量%以上為佳，以 97 質量%以上為較佳，以 99 質量%以上為更佳，以 100 質量%為最佳。

【0096】 殼體所包含之雜原子的含量愈少，空心粒子的相對介電常數及介電損耗正切有愈下降的傾向，性能穩定性及耐熱性有愈上升的傾向。是故，就提升空心粒子的介電特性、性能穩定性及耐熱性這點而言，相對於殼體原料 100 質量%，烴化合物的含量以 70 質量%以上為佳，以 80 質量%以上為較佳，以 90 質量%以上為更佳，以 95 質量%以上更為較佳，以 100 質量%為最佳。此外，所謂烴化合物係烴單體及其聚合物。

【0097】 混合液中之殼體原料的含量並不特別受限，但就空心粒子的空隙率、粒徑及機械強度之平衡的觀點而言，相對於排除水系介質之混合液中成分的總質量 100 質量%，以 15～50 質量%為佳，以 20～40 質量%為較佳。

【0098】 並且，在所獲得之空心粒子中，就抑制強度的下降、介電特性的惡化及性能穩定性的下降這點而言，相對於在混合液

中呈油相的材料之中排除疏水性溶劑之固態成分的總質量100質量%之殼體原料的含量，以96質量%以上為佳，以97質量%以上為較佳。

【0099】 此外，在本揭露中，所謂固態成分係排除溶劑之全部的成分，液狀之聚合性單體等定為固態成分所包含者。

【0100】 （B）疏水性溶劑

【0101】 在本揭露之製造方法中使用之疏水性溶劑係非聚合性且水難溶性的有機溶劑。

【0102】 疏水性溶劑作為於粒子內部形成空心部的間隔材料運作。在於後所述之懸浮工序中，可獲得包含疏水性溶劑之殼體原料組成物的液滴分散於水系介質中的懸浮液。在懸浮工序中，在殼體原料組成物的液滴內發生相分離的結果，極性低的疏水性溶劑會變得易於集中於液滴的內部。最終在殼體原料組成物的液滴中，依循各自的極性，疏水性溶劑會分布於其內部，疏水性溶劑以外之其他材料會分布於其周緣。

【0103】 然後，在於後所述之聚合工序中，可獲得包含內包有疏水性溶劑之前驅物粒子的水分散液。亦即，藉由疏水性溶劑集中於粒子內部，於所獲得之前驅物粒子的內部會形成充滿疏水性溶劑的空心部。

【0104】 疏水性溶劑可自眾所周知的疏水性溶劑之中適當選擇，並不特別受限，可列舉例如：乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯類；

乙酸丙二醇一甲基醚酯、乙酸丙二醇一乙基醚酯等醚酯類；以及烴系溶劑。其中，以烴系溶劑為佳，以碳數 5～8 的烴系溶劑為較佳。

【0105】 作為烴系溶劑，可列舉例如：包含戊烷、己烷、庚烷、辛烷、2-甲基丁烷及 2-甲基戊烷、石蠟系溶劑等鏈狀烴系溶劑及環己烷、甲基環己烷及環庚烷等環狀烴系溶劑的脂族烴類；以及苯、甲苯、二甲苯等芳烴類等。

【0106】 此等疏水性溶劑可分別單獨使用或組合 2 種以上使用。

【0107】 在懸浮工序中，就於殼體原料組成物的液滴內易於發生殼體原料與疏水性溶劑的相分離這點而言，作為疏水性溶劑，以選擇對於水之溶解度較殼體原料所包含之交聯性單體還小的有機溶劑為佳。

【0108】 並且，在殼體原料以超過 50 質量%之比例包含烴化合物的情況下，作為疏水性溶劑，以烴系溶劑為佳，以鏈狀烴系溶劑為較佳，以碳數 5～8 的鏈狀烴系溶劑為更佳，以選自由戊烷、己烷、庚烷及辛烷而成之群組之至少 1 種更為較佳。

【0109】 並且，雖不特別受限，但疏水性溶劑的沸點就易於在於後所述之溶劑去除工序中去除這點而言，以 130℃以下為佳，以 100℃以下為較佳，另一方面，就易於內包於前驅物粒子這點而言，以 50℃以上為佳，以 60℃以上為較佳。

【0110】 此外，在疏水性溶劑係含有多種疏水性溶劑的混合溶劑而具有多個沸點的情況下，以該混合溶劑所包含之溶劑之中沸點最高之溶劑的沸點為上述上限值以下為佳，且以該混合溶劑所包含之溶劑之中沸點最低之溶劑的沸點為上述下限值以上為佳。

【0111】 並且，疏水性溶劑以在 20℃下之相對介電常數為 2.5 以下為佳，以 2.0 以下為較佳。相對介電常數係表示化合物之極性之高低的指標之一。在疏水性溶劑的相對介電常數係良佳為 2.5 以下、較佳為 2.0 以下之足夠小的情況下，在殼體原料組成物的液滴中相分離會快速進行，可想見易於形成空心部。

【0112】 在 20℃下之相對介電常數為 2.0 以下的疏水性溶劑之例係如同以下。括弧內係相對介電常數之值。

戊烷（1.8）、己烷（1.9）、庚烷（1.9）、辛烷（1.9）、環己烷（2.0）。

【0113】 關於在 20℃下之相對介電常數，可參照眾所周知的文獻（例如日本化學會編《化學便覽基礎篇》，修訂第 4 版，丸善股份有限公司，平成 5 年（西元 1993 年）9 月 30 日發行，頁 II-498～II-503）所記載之值及其他技術資訊。作為在 20℃下之相對介電常數的量測方法，可舉出例如遵循 JIS C 2101:1999 之 23 且將量測溫度定為 20℃來實施的相對介電常數試驗等。

【0114】 藉由改變混合液中之疏水性溶劑的量，可調節空心

粒子的空隙率。在於後所述之懸浮工序中，由於包含殼體原料等的油滴會在內包有疏水性溶劑的狀態下進行聚合反應，故疏水性溶劑的含量愈多，所獲得之空心粒子的空隙率有變得愈高的傾向。

【0115】 在本揭露中，混合液中之疏水性溶劑的含量相對於殼體原料 100 質量份為 50 質量份以上且 500 質量份以下一事，就易於控制空心粒子的粒徑、易於維持空心粒子的強度同時提高空隙率、易於減低粒子內之殘留疏水性溶劑量諸點而言為佳。混合液中之疏水性溶劑的含量相對於殼體原料 100 質量份，以 70 質量份以上且 300 質量份以下較為合適，以 80 質量份以上且 200 質量份以下更為合適。

【0116】 （C）聚合起始劑

【0117】 在本揭露之製造方法中，以混合液含有油溶性聚合起始劑作為聚合起始劑為佳。油溶性聚合起始劑只要係對於水的溶解度為 0.2 質量%以下之親油性者即不特別受限，可列舉例如：過氧化苯甲醯基、過氧化月桂醯基、過氧-2-乙基己酸三級丁酯、過氧二乙基乙酸三級丁酯、過氧新戊酸三級丁酯等有機過氧化物；2,2′-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、偶氮雙異丁腈、2,2′-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)等偶氮化合物等。其中，就空心粒子的介電特性易於提升這點而言，作為油溶性聚合起始劑，可良佳使用有機過氧化物。在使用有機過氧化物作為聚合起始劑的情況下，易於減低殘留於殼體之未反應之聚合性不飽和鍵的量，故可抑制殼體

之分子運動的增大。並且，若聚合起始劑的分解物殘留於殼體，則殼體之分子運動有增大的傾向，但易於去除有機過氧化物的分解物。是故，在使用有機過氧化物作為聚合起始劑的情況下，可減低殘留於殼體之聚合起始劑的分解物之量，抑制殼體之分子運動的增大。

【0118】 聚合起始劑的含量相對於混合液中之聚合性單體100質量份，以0.1～10質量份為合適，以0.5～7質量份較為合適，以1～5質量份更為合適。若聚合起始劑的含量為上述下限值以上，則可使聚合反應充分進行，若為上述上限值以下，則於聚合反應結束後聚合起始劑殘存之虞小，非預期之副反應進行之虞亦小。

【0119】 （D）分散穩定劑

【0120】 分散穩定劑係在懸浮工序中使殼體原料組成物的液滴分散於水系介質中的藥劑。作為分散穩定劑，可列舉例如：無機分散穩定劑、有機系或無機系的水溶性高分子穩定劑及界面活性劑等。

【0121】 在本揭露中，就易於在懸浮液中控制液滴的粒徑以透過清洗工序輕易去除分散穩定劑這點及抑制殼體變得過薄而抑制空心粒子之強度的下降這點而言，以使用無機分散穩定劑作為分散穩定劑為佳。

【0122】 作為無機分散穩定劑，可列舉例如：硫酸鋇及硫酸鈣

等硫酸鹽；碳酸鋇、碳酸鈣及碳酸鎂等碳酸鹽；磷酸鈣等磷酸鹽；氧化鋁及氧化鈦等金屬氧化物；氫氧化鋁、氫氧化鎂、氫氧化鈣、氫氧化鋇及氫氧化鐵等金屬氫氧化物；二氧化矽等無機化合物。此等無機分散穩定劑可使用 1 種或組合 2 種以上使用。

【0123】 作為無機分散穩定劑，其中，可良佳使用水難溶性的無機分散穩定劑。於此，所謂水難溶性，以對於 25℃之水的溶解度未達 1 g／L 為佳。

【0124】 作為水難溶性的無機分散穩定劑，其中，以金屬氫氧化物為佳，以氫氧化鎂為較佳。

【0125】 在本揭露中，尤佳為在使水難溶性之無機分散穩定劑以膠體粒子的型態分散於水系介質的狀態——亦即在含有水難溶性之無機分散穩定劑膠體粒子之膠體分散液的狀態——下使用。藉此，可透過於後所述之清洗工序來輕易去除無機分散穩定劑。

【0126】 含有水難溶性之無機分散穩定劑膠體粒子的膠體分散液，舉例而言，可藉由使選自氫氧化鹼金屬鹽及氫氧化鹼土金屬鹽之至少 1 種與水溶性多價金屬鹽（排除氫氧化鹼土金屬鹽。）在水系介質中反應來製備。

【0127】 作為氫氧化鹼金屬鹽，可列舉例如：氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀等。作為氫氧化鹼土金屬鹽，可列舉：氫氧化鋇、氫氧化鈣等。

【0128】 作為水溶性多價金屬鹽，只要係符合上述氫氧化鹼土金屬鹽的化合物以外之表現水溶性的多價金屬鹽即可，但可列舉例如：氯化鎂、磷酸鎂、硫酸鎂等鎂金屬鹽；氯化鈣、硝酸鈣、乙酸鈣、硫酸鈣等鈣金屬鹽；氯化鋁、硫酸鋁等鋁金屬鹽；氯化鋇、硝酸鋇、乙酸鋇等鋇鹽；氯化鋅、硝酸鋅、乙酸鋅等鋅鹽；等。此等之中，以鎂金屬鹽、鈣金屬鹽及鋁金屬鹽為佳，以鎂金屬鹽為較佳，以氯化鎂為尤佳。

【0129】 作為使選自於上已述之氫氧化鹼金屬鹽及氫氧化鹼土金屬鹽之至少 1 種與於上已述之水溶性多價金屬鹽在水系介質中反應的方法，並不特別受限，但舉例而言，將選自氫氧化鹼金屬鹽及氫氧化鹼土金屬鹽之至少 1 種的水溶液與水溶性多價金屬鹽的水溶液混合即可。

【0130】 並且，亦可使用矽酸膠作為含有水難溶性之無機分散穩定劑膠體粒子的膠體分散液。

【0131】 作為有機系水溶性高分子穩定劑，可列舉例如：聚乙烯醇、聚羧酸類（聚丙烯酸等）、纖維素類（羥乙纖維素、羧甲纖維素、甲基纖維素、乙基纖維素等）、聚乙烯基吡咯啶酮、聚丙烯醯亞胺、聚環氧乙烷、[聚羥基硬脂酸/(甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸)共聚物]接枝共聚物等。

【0132】 作為無機系水溶性高分子化合物，可舉出例如三聚磷酸鈉等。

【0133】 所謂界面活性劑係於 1 分子中兼具親水基與疏水基的化合物，可列舉：眾所周知的陰離子界面活性劑、陽離子界面活性劑及兩性界面活性劑等離子性界面活性劑，以及非離子性界面活性劑等。

【0134】 此外，水溶性高分子穩定劑及界面活性劑通常對於25℃之水的溶解度為 1 g／L 以上。

【0135】 分散穩定劑的含量並不特別受限，但相對於殼體原料及疏水性溶劑的合計質量 100 質量份，以 0.5～15 質量份為佳，以 1～10 質量份為較佳。藉由分散穩定劑的含量為上述下限值以上，可使殼體原料組成物的液滴在懸浮液中以不聚結的方式充分分散。另一方面，藉由分散穩定劑的含量為上述上限值以下，可於造粒時防止懸浮液的黏度上升，避免懸浮液在造粒機堵塞之不良狀況。

【0136】 並且，分散穩定劑的含量相對於水系介質 100 質量份，以 0.5～15 質量份為佳，以 0.5～10 質量份為較佳。

【0137】 在本揭露之空心粒子中，就抑制介電特性之惡化及性能穩定性之惡化的觀點而言，分散穩定劑的殘留量愈少愈佳，以不含分散穩定劑為最佳，尤其以不含有機系水溶性高分子穩定劑、無機系水溶性高分子穩定劑及界面活性劑為佳。藉由僅使用無機分散穩定劑作為分散穩定劑，可獲得不含有機系水溶性高分子穩定劑、無機系水溶性高分子穩定劑或界面活性劑之任一者的

空心粒子。

【0138】 （E）水系介質

【0139】 在本揭露中，所謂水系介質，意謂選自由水、親水性溶劑及水與親水性溶劑之混合物而成之群組的介質。

【0140】 在使用水與親水性溶劑之混合物的情況下，就形成殼體原料組成物之液滴的觀點而言，該混合物整體的極性不會變得過低一事實屬重要。在此情況下，舉例而言，亦可將水與親水性溶劑的質量比（水：親水性溶劑）做成 99：1～50：50。

【0141】 在本揭露中之親水性溶劑只要係與水充分摻混而不發生相分離者即不特別受限。作為親水性溶劑，可列舉例如：甲醇、乙醇等醇類；四氫呋喃（THF）；二甲亞碸（DMSO）等。

【0142】 水系介質的含量並不特別受限，但就將空心粒子的粒徑及空隙率做成於後所述之良佳範圍內的觀點而言，相對於混合液所包含之殼體原料 100 質量份，作為下限，以 200 質量份以上為佳，以 400 質量份以上為較佳，以 600 質量份以上為更佳，作為上限，以 1000 質量份以下為佳，以 800 質量份以下為較佳。

【0143】 混合液在不損及本揭露之效果的範圍中，亦可更含有與於上已述之（A）～（E）之材料相異的其他材料。

【0144】 藉由將前述各材料及視需求之其他材料混合、適當攪拌等可獲得混合液。在該混合液中，包含上述（A）殼體原料、（B）疏水性溶劑及（C）聚合起始劑等親油性材料的油相在包含

（D）分散穩定劑及（E）水系介質等的水相中，以粒徑數 mm 程度的大小分散。在混合液中之此等材料的分散狀態，依材料的種類，有可能即使在肉眼下亦能夠觀察。

【0145】 在混合液製備工序中，亦可藉由將前述各材料及視需求之其他材料單純混合、適當攪拌等來獲得混合液，但就殼體易於變得均勻這點而言，良佳為預先分別製備包含殼體原料、疏水性溶劑及聚合起始劑的油相與包含分散穩定劑及水系介質的水相，將此等混合，藉此製備混合液。在本揭露中，可良佳使用使水難溶性之無機分散穩定劑以膠體粒子的型態分散於水系介質的膠體分散液作為水相。

【0146】 藉由如此預先分別製備油相與水相再將此等混合，可製造殼體部分之組成均勻的空心粒子，空心粒子之粒徑的控制亦變得容易。

【0147】 （2）懸浮工序

【0148】 懸浮工序係藉由使於上所述之混合液懸浮來製備包含疏水性溶劑之殼體原料組成物的液滴分散於水系介質中之懸浮液的工序。

【0149】 用以形成殼體原料組成物之液滴的懸浮方法並不特別受限，可採用眾所周知的懸浮方法。作為製備懸浮液時使用的分散機，可使用例如：大平洋機工股份有限公司製之 MILDER、EUROTEC 股份有限公司製之 Cavitron、IKA 製之聯機分散機（例

如 DISPAX-REACTOR（註冊商標）DRS）等臥式或立式的聯機分散機；PRIMIX 股份有限公司製之均質混合機 MARK II 系列等乳化分散機等。

【0150】 於在懸浮工序中製備之懸浮液中，包含上述親油性材料且擁有 1～10 μm 左右之粒徑之殼體原料組成物的液滴均勻分散於水系介質中。此種殼體原料組成物的液滴在肉眼下不易觀察，可藉由例如光學顯微鏡等眾所周知的觀察儀器來觀察。

【0151】 在懸浮工序中，由於在殼體原料組成物的液滴中發生相分離，故極性低的疏水性溶劑變得易於集中於液滴的內部。其結果，所獲得之液滴成為疏水性溶劑分布於其內部而疏水性溶劑以外的材料分布於其周緣。

【0152】 分散於水系介質中之殼體原料組成物的液滴係藉由分散穩定劑圍繞油溶性之單體組成物的周圍來構成。在殼體原料組成物的液滴中包含有油溶性聚合起始劑、殼體原料及疏水性溶劑。

【0153】 殼體原料組成物的液滴係微小油滴，油溶性聚合起始劑在該微小油滴的內部使聚合起始自由基產生。因此，可製造定為目標之粒徑的前驅物粒子而不會使微小油滴過度成長。

【0154】 在使用此種油溶性聚合起始劑的懸浮聚合法中，不存在聚合起始劑與分散於水系介質中之聚合性單體接觸的機會。因此，藉由使用油溶性聚合起始劑，可抑制具有定為目標之空心

部的樹脂粒子之外粒徑相對較小的密實粒子等多餘的樹脂粒子副生成。

【0155】 （3）聚合工序

【0156】 本工序係藉由將透過於上所述之懸浮工序獲得之懸浮液供於聚合反應來製備包含前驅物粒子之前驅物組成物的工序，所述前驅物粒子具有由包含聚合物之殼體包圍之空心部且將疏水性溶劑內包於空心部。

【0157】 聚合方式並不特別受限，可採用例如：分批式（批次式）、半連續式及連續式等眾所周知的聚合方式。

【0158】 在本揭露中，就抑制粒子之凹陷的發生並以高空隙率獲得介電特性優異之空心粒子的觀點而言，聚合反應的條件以聚合溫度為 80℃以上且聚合的反應時間為 10 小時以上為佳。聚合的反應時間以 20 小時以上為較佳。

【0159】 聚合溫度的上限並不特別受限，但就抑制水系介質的蒸發這點而言，以 95℃以下為佳。

【0160】 聚合之反應時間的上限並不特別受限，但就製造容易性的觀點而言，以 36 小時以下為佳。

【0161】 （4）溶劑去除工序

【0162】 本工序係將內包於前驅物粒子之疏水性溶劑去除的工序。在本揭露中，可採用在將前驅物粒子分散於水系介質中的漿料固液分離之後將內包於前驅物粒子的疏水性溶劑在空氣中去

除的方法，亦可採用在漿料中將內包於前驅物粒子的疏水性溶劑去除的方法。

【0163】 上述固液分離的方法並不特別受限，可列舉例如：離心分離法、過濾法、靜置分離等。其中，就操作簡便且分散穩定劑的去除效率大而言，以過濾法為佳。

【0164】 對於經固液分離之前驅物粒子，亦可於去除疏水性溶劑前實施預乾燥。預乾燥，舉例而言，亦可藉由將包含透過固液分離獲得之前驅物粒子的固體成分利用乾燥機等乾燥裝置或烘手機等乾燥器具乾燥來進行。

【0165】 在本工序中之所謂「空氣中」，嚴格上意謂於前驅物粒子的外部完全不存在液體成分的環境下，以及於前驅物粒子的外部僅存在不影響疏水性溶劑之去除的程度之極微量之液體成分的環境下。所謂「空氣中」，亦可改稱為前驅物粒子不存在於漿料中的狀態，亦可改稱為前驅物粒子存在於乾燥粉末中的狀態。亦即，在前驅物粒子直接接觸外部之氣體的環境下將疏水性溶劑去除一事實屬重要。

【0166】 將前驅物粒子中之疏水性溶劑在空氣中去除的方法並不特別受限，可採用眾所周知的方法。作為該方法，可列舉例如：減壓乾燥法、加熱乾燥法、氣流乾燥法或此等方法的併用。

【0167】 尤其，在使用加熱乾燥法的情況下，加熱溫度必須定為疏水性溶劑的沸點以上且前驅物粒子之殼體結構不會崩解的最

高溫度以下。因此，雖取決於前驅物粒子中之殼體的組成與疏水性溶劑的種類，但舉例而言，亦可將加熱溫度定為 50～200℃，亦可定為 70～200℃，亦可定為 100～200℃。

【0168】 藉由在空氣中之乾燥操作，前驅物粒子內部的疏水性溶劑為外部之氣體所置換的結果，可獲得氣體占據空心部的空心粒子。

【0169】 乾燥氣體環境並不特別受限，可依空心粒子的用途適當選擇。作為乾燥氣體環境，可考量例如：空氣、氧氣、氮氣、氬氣等。並且，藉由暫且透過氣體充滿空心粒子內部之後予以減壓乾燥，亦可獲得內部暫時真空的空心粒子。

【0170】 作為在前驅物粒子分散於水系介質中的漿料中將內包於前驅物粒子之疏水性溶劑去除的方法，可舉出例如在指定壓力下使在該漿料中內包於前驅物粒子的疏水性溶劑蒸餾去除的方法等，更加具體而言，可舉出在選自高壓下、常壓下及減壓下之指定壓力下藉由將氮氣、氬氣、氦氣等惰性氣體（inert gas）或水蒸氣導入至該漿料使空心粒子內之疏水性溶劑蒸餾去除的方法等。其中，藉由在指定壓力下將惰性氣體導入至分散有前驅物粒子的漿料中使空心粒子內之疏水性溶劑蒸餾去除的方法，就疏水性溶劑的去除效率優異這點而言為佳。

【0171】 作為將惰性氣體導入至漿料中的方法，可良佳使用例如：於漿料將惰性氣體起泡的方法。

【0172】 並且，將惰性氣體導入至漿料時的溫度就減低疏水性溶劑的殘留量這點而言，以自疏水性溶劑的沸點減去 35℃之溫度以上的溫度為佳，以自疏水性溶劑的沸點減去 30℃之溫度以上的溫度為較佳，以自疏水性溶劑的沸點減去 20℃之溫度以上的溫度為更佳。於此，在前述疏水性溶劑係含有多種類之疏水性溶劑的混合溶劑而具有多個沸點的情況下，所謂在溶劑去除工序中之疏水性溶劑的沸點，定為該混合溶劑所包含之溶劑之中沸點最高之溶劑的沸點，即多個沸點之中最高的沸點。並且，將惰性氣體導入至漿料中時的溫度通常定為在前述聚合工序中之聚合溫度以上的溫度。將惰性氣體導入至漿料中時的溫度並不特別受限，但亦可定為 50～100℃。

【0173】 於漿料起泡惰性氣體時的條件因應疏水性溶劑之種類及量，以可將內包於前驅物粒子之疏水性溶劑去除的方式適當調整，並不特別受限，但舉例而言，亦可將惰性氣體以 1～3 L／min 之量起泡 1～72 小時。

【0174】 根據將惰性氣體導入至漿料的方法，可獲得內包有惰性氣體之空心粒子的漿料。藉由將此漿料固液分離，將殘留於所獲得之空心粒子的水分乾燥去除，可獲得氣體占據空心部的空心粒子。

【0175】 （5）清洗工序

【0176】 本揭露之空心粒子的製造方法以在於上已述之溶劑

去除工序之前具有清洗工序為佳。

【0177】 清洗工序可為自透過於上已述之聚合工序獲得之前驅物粒子去除分散穩定劑的工序。

【0178】 清洗工序係藉由例如下述來進行：於透過聚合工序獲得之前驅物組成物添加酸或鹼使前驅物粒子所包含之分散穩定劑溶解於水系介質中之後，將前驅物粒子自水系介質分離。在使用之分散穩定劑係可溶於酸之無機分散穩定劑的情況下，以添加酸為佳，在使用之分散穩定劑係可溶於鹼之無機分散穩定劑的情況下，以添加鹼為佳。

【0179】 在使用之分散穩定劑係可溶於酸之無機分散穩定劑的情況下，對前驅物組成物添加酸，以將 pH 調整成 6.5 以下為佳，以調整成 6 以下為較佳。作為添加之酸，可使用硫酸、鹽酸、硝酸等無機酸及甲酸、乙酸等有機酸，但就分散穩定劑的去除效率大或對製造設備的負擔小而言，以硫酸尤為合適。

【0180】 就空心粒子的介電損耗正切易於下降這點而言，在清洗工序中，以重複數次「於添加酸或鹼後將分離之前驅物粒子以離子交換水清洗並脫水」的操作為佳。並且，在清洗工序中，為了抑制前驅物粒子的凝集，亦可於漿料添加少量之非離子性界面活性劑。

【0181】 將前驅物粒子自水系介質分離的方法並不特別受限，可舉出例如：與於上已述之固液分離的方法相同的方法。其

中，就操作簡便且分散穩定劑的去除效率大而言，以過濾法為佳。並且，在將前驅物粒子自水系介質分離時，以將利用過濾法等獲得之前驅物粒子透過眾所周知的方法來脫水為佳。

【0182】 （6）篩分工序（異物去除工序）

【0183】 本揭露之空心粒子的製造方法以在於上已述之溶劑去除工序之後具有篩分工序為佳。藉由進行篩分工序，將粗粉及凝集體去除，可輕易將異物去除。

【0184】 作為篩分的方法，可採用眾所周知的方法，並不特別受限。舉例而言，亦可使用不鏽鋼製等的金屬絲網來進行篩分。更加具體而言，使承載有空心粒子的金屬絲網振動，獲得通過金屬絲網的空心粒子，藉此可獲得篩分後的空心粒子。使用於篩分工序之金屬絲網的孔徑可因應空心粒子的大小適當選擇。以如在所獲得之空心粒子中圓度為 0.85 以下之粒子的比例成為 5 質量%以下的孔徑為佳。

【0185】 （7）其他

【0186】 作為上述（1）～（6）以外的工序，亦可附加例如粒子內部的置換工序。

【0187】 所謂粒子內部的置換工序，係將空心粒子內部的氣體或液體置換成其他氣體或液體的工序。藉由此種置換，可改變空心粒子內部的環境，或將分子選擇性封閉於空心粒子內部，或配合用途修飾空心粒子內部的化學結構。

【0188】 2.空心粒子

【0189】 本揭露之空心粒子係具備含有至少 1 種聚合物之殼體（外殼）與由該殼體包圍之空心部的粒子。

【0190】 在本揭露中，空心部係自殼體明確區分出之空洞狀的空間。空心粒子的殼體亦可具有多孔結構，但在此情況下，空心部具有可與於多孔結構內均勻分散之多個微小的空間明確區分的大小。本揭露之空心粒子就介電特性等之觀點而言，以具備密實的殼體為佳。

【0191】 空心粒子所具有之空心部，舉例而言，可藉由粒子截面的 SEM 觀察等或者藉由對粒子直接進行 TEM 觀察等來確認。

【0192】 並且，本揭露之空心粒子就發揮優異的介電特性這點而言，以空心粒子所具有之空心部充滿空氣等氣體為佳。

【0193】 本揭露之空心粒子包含聚合物作為殼體的主成分，聚合物形成空心粒子之殼體的骨架。空心粒子的殼體所包含之聚合物至少包含殼體原料所包含之聚合性單體聚合而成之聚合物，亦可更包含殼體原料所包含之聚合物。此外，殼體原料所包含之聚合物在殼體中可與其他聚合物鍵結，亦可不與其他聚合物鍵結。

【0194】 在本揭露之空心粒子所具備之殼體中，聚合物的含量就抑制介電特性的惡化、強度的下降及性能穩定性的下降這點而言，於殼體之所有固態成分 100 質量%中，以 96 質量%以上為佳，以 97 質量%以上為較佳，以 98 質量%以上為更佳，以 99 質

量%以上更為較佳。

【0195】 本揭露之空心粒子由於係在如上所述之高溫且長時間下進行聚合反應而獲得者，故實質上所有殼體原料形成聚合物。是故，在本揭露之空心粒子中，殼體所包含之聚合物之各單體單元的組成可由製造時所使用之殼體原料的組成求出。

【0196】 在本揭露之空心粒子中，構成殼體所包含之所有聚合物的所有單體單元 100 質量%中，非交聯性單體單元的含量為 15 質量%以上且 60 質量%以下。就減低空心粒子的介電損耗正切、提升性能穩定性這點而言，非交聯性單體單元的含量，以 20 質量%以上為佳，以 25 質量%以上為較佳，以 35 質量%以上為更佳，另一方面，就殼體的強度上升這點及空心粒子易於維持高空隙率這點而言，以 55 質量%以下為佳，以 50 質量%以下為較佳，以 40 質量%以下為更佳。

【0197】 並且，就減低本揭露之空心粒子的介電損耗正切、提升性能穩定性這點，以及殼體的強度上升、空心粒子易於維持高空隙率這點而言，芳族一乙烯單體單元及一烯烴單體單元的合計含量相對於非交聯性單體單元之總量 100 質量%，以 80 質量%以上為佳，以 90 質量%以上為較佳，以 95 質量%以上為更佳，亦可為 100 質量%以上。就相同觀點而言，芳族一乙烯單體單元的含量相對於非交聯性單體單元之總量 100 質量%，以 80 質量%以上為佳，以 90 質量%以上為較佳，以 95 質量%以上為更佳，亦可為

100 質量%以上。

【0198】 本揭露之空心粒子所具備之殼體亦可包含源自非交聯性單體之聚合物的結構。在本揭露之空心粒子中，構成殼體所包含之所有聚合物的所有單體單元 100 質量%中之源自非交聯性單體的聚合物之結構的含量相當於於上已述之殼體原料 100 質量%中之非交聯性單體之聚合物的含量。源自前述非交聯性單體的聚合物之結構的含量並不特別受限，以殼體中之非交聯性單體單元的含量成為於上已述之範圍的方式適當調整為佳。並且，源自前述非交聯性單體的聚合物之結構的含量以該聚合物中之交聯性單體單元的含量於構成殼體所包含之所有聚合物的所有單體單元 100 質量%中成為 20 質量%以下的方式調整為佳，以成為 10 質量%以下的方式調整為較佳，以成為 5 質量%以下的方式調整為更佳。尤其，以該聚合物中之二烯系單體單元的含量成為上述上限值以下的方式調整為佳。藉此，變得易於獲得僅具有 1 個空心部的空心粒子。

【0199】 在本揭露之空心粒子中，構成殼體所包含之所有聚合物的所有單體單元 100 質量%中，交聯性單體單元的含量為 40 質量%以上且 85 質量%以下。就殼體的強度上升及空心粒子易於維持高空隙率這點而言，交聯性單體單元的含量以 45 質量%以上為佳，以 50 質量%以上為較佳，以 60 質量%以上為更佳，另一方面，就減低空心粒子的介電損耗正切、提升性能穩定性這點而言，

以 80 質量%以下為佳，以 75 質量%以下為較佳，以 65 質量%以下為更佳。

【0200】 本揭露之空心粒子所具備之殼體以包含烴單體單元為佳。在本揭露之空心粒子中，構成殼體所包含之所有聚合物的所有單體單元 100 質量%中之烴單體單元的含量相當於於上已述之殼體原料 100 質量%中之烴化合物的含量。在本揭露之空心粒子中，以殼體所含有之所有聚合物係烴聚合物為最佳。

【0201】 並且，本揭露之空心粒子就提升介電特性、性能穩定性及耐熱性這點而言，相對於殼體所包含之所有聚合物 100 質量%，雜原子的含量以 5 質量%以下為佳，以 3 質量%以下為較佳，以 1 質量%以下為更佳，以 0 質量%為最佳。

【0202】 本揭露之空心粒子在殼體所包含之所有聚合物中，以殘留雙鍵率為 15.0%以下為佳，以 13.5%以下為較佳，以 11.0%以下為更佳，以 10.0%以下更為較佳，以 9.5%以下為尤佳。殘留雙鍵率愈低，空心粒子的介電損耗正切有愈下降的傾向。殘留雙鍵率愈低愈佳，但就製造容易性的觀點而言，亦可為 2.0%以上，亦可為 5.0%以上，亦可為 7.0%以上。

【0203】 上述殘留雙鍵率可如以下進行來求出。

【0204】 首先，針對空心粒子所包含之聚合物與使用於空心粒子之製造的殼體原料量測顯示吸光度的紅外線吸收光譜。

【0205】 另一方面，空心粒子所包含之聚合物的所有單體單

元之中，將含量最多者界定為基準單體單元。在有多個含量最多者的情況下，將其中 1 個界定為基準單體單元。自該基準單體單元的結構選擇 1 個在聚合反應之前後不會增減的結構。作為在聚合反應之前後不會增減的結構，良佳為選擇基準單體單元所具有之不參與聚合反應的結構之中顯現於紅外線吸收光譜的尖峰可與聚合性不飽和雙鍵（C＝C）的尖峰明確區別且強度強之尖峰的結構。將源自所選擇之該結構的尖峰定為基準尖峰。

【0206】 然後，在聚合物的紅外線吸收光譜及殼體原料的紅外線吸收光譜之各者中，算出將上述基準尖峰的尖峰強度除以包含表現上述基準尖峰之結構之單體的含有比例之值，將所算出之值定為基準尖峰強度。

【0207】 並且，在聚合物的紅外線吸收光譜及殼體原料的紅外線吸收光譜之各者中，量測源自聚合性不飽和雙鍵（C＝C）之尖峰的尖峰強度。

【0208】 將自殼體原料的紅外線吸收光譜求出之源自聚合性不飽和雙鍵（C＝C）之尖峰的尖峰強度（M_1）相對於基準尖峰強度（M_0）之比（$M_1／M_0$）定為殘留雙鍵率 100%時的尖峰強度比。

【0209】 亦比照求出自空心粒子所包含之聚合物的紅外線吸收光譜求出之源自聚合性不飽和雙鍵（C＝C）之尖峰的尖峰強度（P_1）相對於基準尖峰強度（P_0）之比（$P_1／P_0$）。然後，由自殼體原料的紅外線吸收光譜求出之上述尖峰強度比（$M_1／M_0$）與自

聚合物的紅外線吸收光譜求出之上述尖峰強度比（P_1／P_0）透過下述式（A），可算出殘留雙鍵率。

【0210】 式（A）：

殘留雙鍵率（%）＝〔（P_1／P_0）／（M_1／M_0）〕×100

【0211】 此外，尖峰強度可以自基線至尖峰頂之高度的形式定量分析，所述基線係將基點置於尖峰之兩端的外側並將基點間以直線連接者。並且，殘留雙鍵率的計算所使用之尖峰強度及尖峰強度比之值遵循 JIS Z8401:1999 的規範 B，定為取整至有效位數 3 位之值，殘留雙鍵率定為取整至小數點以下第 1 位之值。

【0212】 並且，紅外線吸收光譜可透過例如全反射量測法（ATR 法）來量測。作為紅外線吸收光譜的量測裝置，可舉出例如 PERKIN ELMER 公司製，產品名：Spectrum One。

【0213】 本揭露之空心粒子以空隙率為 70%以上為佳。若空隙率為 70%以上，則空心粒子的介電特性優異，再來，輕量性、耐熱性及隔熱性等亦優異。空心粒子之空隙率的上限並不特別受限，但就抑制空心粒子之強度的下降、使之不易毀損這點而言，以 90%以下為佳，以 85%以下為較佳，以 80%以下為更佳。

【0214】 空心粒子的空隙率係由空心粒子的表觀密度 D_1 及真密度 D_0 計算。

【0215】 空心粒子之表觀密度 D_1 的量測法係如同以下。首先，於容量 100 cm^3 之容量瓶填充約 30 cm^3 的空心粒子，精確秤量所

填充之空心粒子的質量。其次，於填充有空心粒子之容量瓶將異丙醇精確充滿至標線，同時注意不要讓氣泡進入。精確秤量加入至容量瓶之異丙醇的質量，依據下述式（I）計算空心粒子的表觀密度 D_1（g／cm^3）。

【0216】 式（I）

表觀密度 D_1＝（空心粒子的質量）／〔100－（異丙醇的質量）／（在量測溫度下之異丙醇的比重）〕

【0217】 表觀密度 D_1 相當於在空心部視為空心粒子之一部分的情形中之空心粒子整體的比重。

【0218】 空心粒子之真密度 D_0 的量測法係如同以下。預先粉碎空心粒子之後，於容量 100 cm^3 之容量瓶填充約 10 g 之空心粒子的碎片，精確秤量所填充之碎片的質量。隨後，比照上述表觀密度的量測將異丙醇加入至容量瓶，精確秤量異丙醇的質量，依據下述式（II）計算空心粒子的真密度 D_0（g／cm^3）。

【0219】 式（II）

真密度 D_0＝（空心粒子之碎片的質量）／〔100－（異丙醇的質量）／（在量測溫度下之異丙醇的比重）〕

【0220】 真密度 D_0 相當於空心粒子之中僅殼體部分的比重。如由上述量測方法可明瞭，當要計算真密度 D_0 時，空心部不視為空心粒子的一部分。

【0221】 空心粒子的空隙率（%）藉由空心粒子的表觀密度 D_1

與真密度 D_0 透過下述式（III）來計算。

【0222】 式（III）

空隙率（%）＝100－（表觀密度 D_1／真密度 D_0）×100

【0223】 本揭露之空心粒子之體積平均粒徑的下限以 1.0 μm 以上為佳，以 1.5 μm 以上為較佳，以 2.0 μm 以上為更佳。另一方面，空心粒子之體積平均粒徑的上限以 10.0 μm 以下為佳，以 7.0 μm 以下為較佳，以 5.0 μm 以下為更佳，以 4.0 μm 以下更為較佳。

【0224】 若空心粒子的體積平均粒徑為上述下限值以上，則空心粒子的分散性變良好，並且，易於形成均勻的殼體，可抑制殼體厚度的參差，藉此空心粒子的耐壓性有上升的傾向。就相同觀點而言，本揭露之空心粒子之粒徑未達 1.0 μm 之粒子以體積基準計的比例以 8 體積%以下為佳，以 5 體積%以下為較佳，以 4 體積%以下為更佳。

【0225】 若空心粒子的體積平均粒徑為上述上限值以下，則粒徑足夠小，故可合適使用作為電子電路基板等基板材料，亦可添加至厚度薄的小型基板。就相同觀點而言，本揭露之空心粒子之粒徑超過 10.0 μm 之粒子以體積基準計的比例以 5 體積%以下為佳，以 2 體積%以下為較佳，以 1 體積%以下為更佳。

【0226】 本揭露之空心粒子的形狀只要於內部形成有空心部即不特別受限，可為例如：球形、橢球形或不定形等，但就空心

粒子之介電特性、分散性及耐壓性的觀點而言，以球形為佳。在於上已述之本揭露之空心粒子的製造方法中，藉由使用於上已述之殼體原料，將聚合反應的條件做成如上所述高溫且長時間，藉此可製造圓度高的空心粒子。

【0227】 本揭露之空心粒子亦可包含少量之發生粒子的破損或變形等之圓度低的空心粒子或不具有空心部的粒子等作為雜質，但本揭露之空心粒子 100 質量%中，圓度為 0.85 以下之粒子的比例以 5 質量%以下為佳，以 4 質量%以下為較佳，以 3 質量%以下為更佳。藉由進行於上已述之篩分工序，可將圓度為 0.85 以下之粒子的比例做成上述上限值以下。

【0228】 圓度定義為將具有與粒子的投影像相同面積之圓的直徑（面積相當之圓的直徑）除以具有與粒子的投影像相同周長之圓的直徑（周長相當之圓的直徑）之值。在粒子係完全之球體的情況下，圓度會成為 1，粒子的表面形狀變得愈複雜，圓度成為愈小之值。

【0229】 本揭露之空心粒子的平均圓度亦可為 0.950～0.995。

【0230】 在本揭露中，圓度使用流動式粒子影像量測裝置以影像解析度 0.185 μm／像素來測量。

【0231】 作為流動式粒子影像量測裝置，可良佳使用例如 JASCO INTERNATIONAL 股份有限公司製之商品名「IF-3200」。量測樣品，舉例而言，藉由將混合液以超音波清洗機分散處置 5

分鐘來製備，所述混合液係將 0.10～0.12 g 之空心粒子加入至直鏈烷基苯磺酸鈉之水溶液（濃度 0.3%）者。

【0232】 平均圓度定為在任意選擇之 1000～3000 個粒子之圓度的平均值。

【0233】 本揭露之空心粒子亦可具有 1 或 2 個以上的空心部，但就維持高空隙率與機械強度之良好的平衡這點及提升介電特性這點而言，以僅具有 1 個空心部者為佳。

【0234】 在本揭露之空心粒子係僅具有 1 個空心部者的情況下，本揭露之空心粒子亦可以雜質之形式包含有少量之具備 2 個以上之空心部的空心粒子或不具備空心部的粒子。在本揭露之空心粒子中，僅具有 1 個空心部之粒子的個數比例以 90%以上為佳，以 95%以上為較佳。

【0235】 並且，本揭露之空心粒子所具備之殼體及在具有 2 個以上之空心部的情形中將相鄰的空心部隔開的隔牆亦可呈多孔狀，但就提升介電特性這點而言，以密實為佳。

【0236】 本揭露之空心粒子之形狀的圖像之一例係由薄的皮膜而成且以氣體膨起的袋體，其剖面圖係如同圖 1 之（4）中之空心粒子 10。在此例中，於外側設有 1 片薄的皮膜，其內部充滿氣體。

【0237】 此外，粒子形狀可透過例如 SEM 或 TEM 來確認。

【0238】 本揭露之空心粒子的粒度分布（體積平均粒徑（Dv）

／個數平均粒徑（Dn））以 1.00 以上且 1.40 以下為佳，以 1.00 以上且 1.35 以下為較佳。若空心粒子的粒度分布為上述範圍內，則可獲得在粒子間性能的參差少的粒子。並且，舉例而言，可於製造添加了本揭露之空心粒子之片狀的樹脂成形體時，製造厚度均勻的產品。

【0239】 空心粒子的體積平均粒徑（Dv）及個數平均粒徑（Dn），舉例而言，可藉由粒度分布量測機來量測空心粒子的粒徑，分別計算其個數平均及體積平均，將所獲得之值定為此粒子的個數平均粒徑（Dn）及體積平均粒徑（Dv）。粒度分布定為將體積平均粒徑除以個數平均粒徑之值。

【0240】 本揭露之空心粒子在頻率 10 GHz 之介電損耗正切為 5.00×10^{-4} 以下，以 4.00×10^{-4} 以下為佳，以 3.50×10^{-4} 以下為較佳。上述介電損耗正切的下限並不特別受限，亦可為例如 1.00×10^{-4} 以上。

【0241】 本揭露之空心粒子在頻率 10 GHz 之相對介電常數以 1.40 以下為佳，以 1.37 以下為較佳，以 1.35 以下為更佳。上述相對介電常數的下限並不特別限制，亦可為例如 1.00 以上。

【0242】 在本揭露中，空心粒子的相對介電常數及介電損耗正切係使用擾動方式的量測裝置來量測。

【0243】 本揭露之空心粒子由於性能穩定性優異，故於在 130℃、溼度 85%RH、120 小時的條件下之 HAST 試驗前後之在頻

率 10 GHz 之介電損耗正切之差可做成未達 0.005，根據較佳的實施型態，可做成未達 0.001。

【0244】 本揭露之空心粒子就減低空心粒子的介電損耗正切這點及提升空心粒子的性能穩定性這點而言，存在於粒子表面之界面活性劑及有機系或無機系之水溶性高分子穩定劑（以下單純稱作「界面活性劑等」）的含量以 200 ppm 以下為佳，以 100 ppm 以下為較佳，以 50 ppm 以下為更佳。藉由在於上已述之空心粒子的製造過程中僅使用無機分散穩定劑作為分散穩定劑，可將存在於空心粒子表面之界面活性劑等的含量做成未達量測極限值。

【0245】 此外，在本揭露中，所謂存在於空心粒子表面之界面活性劑等的含量，係存在於空心粒子表面之界面活性劑等的質量相對於空心粒子之質量的比例。存在於空心粒子表面之界面活性劑等，可透過例如在水中對空心粒子進行超音波處理來萃取。於水中萃取之界面活性劑等的種類及質量可由 ^{1}H-NMR 光譜的尖峰位置及尖峰強度來界定。在此方法中，存在於空心粒子表面之界面活性劑量等的量測極限通常為 0.05 ppm。

【0246】 在本揭露中，空心粒子的熱裂解起始溫度以 345℃以上為佳，以 350℃以上為較佳。熱裂解起始溫度為上述下限值以上之空心粒子的耐熱性優異。空心粒子之熱裂解起始溫度的上限並不特別受限，但亦可為例如 400℃以下。

【0247】 在本揭露中，空心粒子的熱裂解起始溫度係減少 5%

重量時的溫度，可藉由 TG-DTA 裝置，在空氣氣體環境下，在空氣流量 230 mL／分鐘、升溫速度 10℃／分鐘的條件下量測。

【0248】 作為本揭露之空心粒子的用途，可舉出例如作為在使用於汽車、電氣、電子、建築、航空、航太等各種領域之低介電體、隔熱材、隔音材及光反射材等部件；食品用容器；運動鞋、涼鞋等鞋履；家電零件；自行車零件；文具；工具；3D 列印機的線材（filament）、複合微球泡材等浮力材等中之添加劑的用途。其中，本揭露之空心粒子就介電損耗正切低、介電特性優異、性能穩定性優異而言，在電氣或電子的領域中，合適使用作為可靠性高的材料。舉例而言，本揭露之空心粒子合適使用作為電子電路基板材料，具體而言，藉由使本揭露之空心粒子為電子電路基板的絕緣樹脂層所含有，可使絕緣樹脂層的介電損耗正切減低，同時抑制起因於空心粒子的不良狀況。並且，本揭露之空心粒子可合適使用作為在層間絕緣材料、乾膜光阻、抗焊劑、接合電線、電磁線、半導體密封材、環氧密封材、模具底部填充材、底部填充材、晶粒接合膏、緩衝塗覆材、覆銅堆疊板、可撓性基板等半導體材料中的添加劑，或者亦可合適使用作為使用於高頻器件模組、天線模組、車載雷達等之半導體材料中的添加劑。此等之中，尤其合適作為在層間絕緣材料、抗焊劑、電磁線、半導體密封材、環氧密封材、底部填充材、緩衝塗覆材、覆銅堆疊板、可撓性基板等半導體材料中的添加劑，或者作為在使用於高頻器件模組、

天線模組、車載雷達等之半導體材料中的添加劑。此外，本揭露之空心粒子並不受限於半導體材料用，可使用於各種電子材料。

【0249】 並且，本揭露之空心粒子作為對在印刷電路板等電子零件的製造中使用之絕緣樹脂薄片的添加劑亦有用。含有本揭露之空心粒子的絕緣樹脂薄片，舉例而言，可藉由製備將熱塑性樹脂、熱固性樹脂、熱塑性彈性體或此等的混合物與本揭露之空心粒子混合的樹脂組成物，透過將該樹脂組成物於片狀基材的單面或兩面塗布乾燥、擠製成形或者轉印等成形為片狀來製造。在絕緣樹脂薄片所含有之樹脂或彈性體具有接合性的情況下，可將該絕緣樹脂薄片作為接合性薄片使用，具體舉例而言，可使用作為接合片（bonding sheet）。接合片在製造多層印刷佈線基板的情況下，係用以接合導體層與有機絕緣層的絕緣接合層形成材料。

【0250】 並且，本揭露之空心粒子由於具有高空隙率、不易毀損、耐熱性亦優異，故滿足底部塗覆材所要求之隔熱性、緩衝性（cushioning property），亦滿足合於感熱紙用途之耐熱性。並且，本揭露之空心粒子作為光澤、遮蔽力等優異之塑膠顏料亦有用。

【0251】 再者，本揭露之空心粒子由於可藉由浸漬處理、減壓或加壓浸漬處理等手段將香料、藥品、農藥、墨水成分等有用成分封入至內部，故可因應內部所包含之成分利用於各種用途。

【0252】 再者，本揭露之空心粒子亦可合適作為抑蝕劑使用。本揭露之空心粒子由於作為降低導電度的添加劑亦有用，故舉例

而言，含有本揭露之空心粒子的塗料可作為用以提高鋼材等之防蝕性或抑蝕性的抑蝕塗料（塗裝基底、潤滑塗料等）使用。並且，亦可使添加至抑蝕塗料的空心粒子內包抑蝕添加劑。

【0253】 3.樹脂組成物

【0254】 本揭露之樹脂組成物至少含有於上已述之本揭露之空心粒子與基質樹脂，典型上係液狀但亦可為顆粒狀，或者亦可為預浸體。本揭露之樹脂組成物可為使用作為於後所述之成形體的成形材料者。

【0255】 作為液狀的樹脂組成物，可列舉例如：包含固化反應前之液狀的基質樹脂者、使各成分溶解或分散於溶劑而成者等。於此，固化反應前之液狀的基質樹脂及溶解或分散於溶劑的基質樹脂可為例如熱固性樹脂、常溫固性樹脂或熱塑性樹脂。或者，亦可為藉由基質樹脂熔融而樹脂組成物呈液狀者。預浸體，舉例而言，可藉由將液狀的樹脂組成物浸潤於基材並乾燥來獲得。作為顆粒狀的樹脂組成物，可舉出例如將包含熱塑性之基質樹脂與空心粒子的樹脂組成物熔融混練並於冷卻固化時做成顆粒狀者。

【0256】 以往之含有空心粒子的樹脂組成物及成形體相比於不含空心粒子的情形，在高溼環境下或長期保存後等有性能穩定性下降的傾向。相對於此，本揭露之含有空心粒子的樹脂組成物及成形體係藉由含有空心粒子以減低介電損耗正切同時亦抑制性能穩定性的下降者。

【0257】 作為基質樹脂，可列舉例如：熱固性樹脂、光固性樹脂、常溫固性樹脂等固化性樹脂及熱塑性樹脂。其中，可良佳使用熱固性樹脂、常溫固性樹脂及熱塑性樹脂。

【0258】 此外，基質樹脂可為未反應的單體、預聚物或巨單體，亦可為聚合物，亦可為如聚醯胺酸之固化樹脂的前驅物。本揭露之樹脂組成物所含有之基質樹脂藉由例如加熱固化、光照射固化或者使用固化劑、聚合起始劑或觸媒等固化來發揮作為黏結劑（結合劑）的功能。

【0259】 作為熱固性樹脂，可使用眾所周知者，並不特別受限，但可列舉例如：酚系樹脂、三聚氰胺系樹脂、脲系樹脂、不飽和聚酯系樹脂、環氧系樹脂、聚胺甲酸酯系樹脂、矽系樹脂、醇酸系樹脂、苯并噁呯系樹脂、烯丙基系樹脂、苯胺系樹脂、改質聚苯醚系樹脂、熱固型聚醯亞胺系樹脂、順丁烯二醯亞胺系樹脂、雙順丁烯二醯亞胺三呯系樹脂、液晶性聚酯系樹脂、乙烯酯系樹脂、氰酸酯系樹脂等或此等樹脂之固化前的前驅物等。

【0260】 作為常溫固性樹脂，可舉出例如：藉由環氧基系接合劑、聚矽氧系接合劑、丙烯酸系接合劑等觸媒的添加能夠在常溫下固化的接合劑等。

【0261】 作為熱塑性樹脂，可良佳使用例如：PA6、PA66 及 PA12 等聚醯胺系樹脂；聚苯硫醚系樹脂、液晶性高分子（LCP）、聚苯乙烯系樹脂、聚苯醚系樹脂等。作為熱塑性樹脂，亦可進一

步列舉：聚丙烯及聚乙烯等聚烯烴系樹脂、聚碳酸酯系樹脂、聚醚醚酮系樹脂、聚醚酮酮系樹脂、聚醯亞胺系樹脂、聚醯胺醯亞胺系樹脂、聚醚醯亞胺系樹脂、聚氯乙烯系樹脂、聚（甲基）丙烯酸酯系樹脂、聚二氟亞乙烯系樹脂、丙烯腈—丁二烯—苯乙烯共聚物（ABS）系樹脂、丙烯腈—苯乙烯共聚物（AS）系樹脂、聚苯醚系樹脂、聚酯系樹脂、聚四氟乙烯系樹脂、熱塑性彈性體等。此外，所謂熱塑性彈性體，一般係具有在常溫（25℃）下表現橡膠彈性且在高溫下可塑化而成形這樣的性質者。作為熱塑性彈性體，可列舉例如：胺甲酸酯系彈性體、苯乙烯系彈性體、烯烴系彈性體、醯胺系彈性體及酯系彈性體等。

【0262】 在要求低介電損耗正切化的用途中，作為基質樹脂，可良佳使用熱固化性樹脂或熱塑性樹脂，其中，可良佳使用環氧系樹脂、熱固型聚醯亞胺系樹脂、改質聚苯醚系樹脂、矽系樹脂、苯并噁唠系樹脂及三聚氰胺系樹脂等熱固性樹脂。

【0263】 在本揭露之樹脂組成物中，基質樹脂的含量並不特別受限，但通常於樹脂組成物的所有固態成分 100 質量%中，以 40～95 質量%為佳，作為下限，以 50 質量%以上為較佳，以 70 質量%以上為更佳，亦可為 85 質量%以上，作為上限，以 90 質量%以下為較佳。若基質樹脂的含量為上述下限值以上，則樹脂組成物的成形性優異，並且，可提升做成成形體時的機械強度。若基質樹脂的含量為上述上限值以下，則可使之充分含有空心粒子，

故由空心粒子所致之樹脂組成物的低介電損耗正切化、低介電常數化、輕量化等效果優異。

【0264】 此外，基質樹脂可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。

【0265】 〔空心粒子〕

【0266】 本揭露之樹脂組成物所含有之空心粒子係於上已述之本揭露之空心粒子。

【0267】 在本揭露之樹脂組成物中，空心粒子的含量並不特別受限，但於樹脂組成物的所有固態成分 100 質量%中，作為下限，以 5 質量%以上為佳，以 10 質量%以上為較佳，作為上限，以 50 質量%以下為佳，以 30 質量%以下為較佳，亦可為 20 質量%以下，亦可為 15 質量%以下。若空心粒子的含量為上述下限值以上，則由空心粒子所致之樹脂組成物的低介電損耗正切化、低介電常數化、輕量化等效果優異。若空心粒子的含量為上述上限值以下，則可使樹脂組成物中充分含有樹脂，故可抑制做成成形體時之物性的下降，提升機械強度。

【0268】 〔溶劑〕

【0269】 本揭露之樹脂組成物亦可更含有用以使各成分溶解或分散的溶劑。作為溶劑，可使用眾所周知者，可因應基質樹脂的種類適當選擇。

【0270】 〔其他添加劑〕

【0271】 本揭露之樹脂組成物在不損及本揭露之效果的範圍中，亦可視需求更含有：固化劑、固化促進劑、聚合起始劑、紫外線吸收劑、著色劑、熱穩定劑、填料等添加劑。

【0272】 並且，本揭露之樹脂組成物亦可為含有碳纖維、玻璃纖維、聚芳醯胺纖維、聚乙烯纖維、纖維素奈米纖維、液晶性高分子（LCP）纖維等有機或無機的強化纖維者。本揭露之樹脂組成物所包含之強化纖維亦可為以預浸體的基材之形式使用者，亦可為以填料之形式含有者。

【0273】 本揭露之樹脂組成物所含有之本揭露之空心粒子如上所述，基質樹脂或溶劑不易侵入至內部。是故，在本揭露之樹脂組成物中，基質樹脂或溶劑不會侵入至空心粒子的內部，可將所有空心粒子可維持空隙的期間做成 10 日以上，根據較佳的實施型態可做成 30 日以上。舉例而言，在將樹脂組成物離心分離時，漂浮於該樹脂組成物之頂部的空心粒子可判斷為基質樹脂及溶劑之任一者均未侵入。

【0274】 於此，樹脂組成物中所包含之基質樹脂及溶劑如上所述，基質樹脂可為例如環氧系樹脂、熱固型聚醯亞胺系樹脂、改質聚苯醚系樹脂等在電子材料用途中通用的樹脂。

【0275】 4.成形體

【0276】 本揭露之成形體包含於上已述之本揭露之空心粒子與基質樹脂之固化物。本揭露之成形體由於含有空心粒子，故附

有低介電損耗正切化、低介電常數化、輕量化等性能。

【0277】 本揭露之成形體亦可為將於上已述之本揭露之樹脂組成物做成成形體者，或者亦可為將本揭露之空心粒子與熱塑性樹脂熔融混練做成成形體者。

【0278】 此外，在本揭露中，所謂基質樹脂的固化物，係謂基質樹脂經過或未經化學反應而固化的樹脂，可列舉例如：透過固化反應來固化的樹脂、透過乾燥來固化的樹脂、熱塑性樹脂透過冷卻來固化的樹脂等。使用本揭露之樹脂組成物而獲得之成形體亦可含有視需求使用固化劑、聚合起始劑或觸媒等而固化之基質樹脂的固化物作為基質樹脂的固化物。在此情況下，基質樹脂的固化物亦可含有固化劑等。藉由將本揭露之空心粒子與熱塑性樹脂熔融混練成形而獲得之成形體含有熱塑性樹脂冷卻而固化之固化物作為基質樹脂的固化物。

【0279】 於上已述之本揭露之樹脂組成物的成形體可透過例如將於上已述之固化性樹脂固化來獲得。作為固化性樹脂的固化方法，並不特別受限，但可列舉例如：加熱、紫外線或電子束等光照射等。或者在藉由觸媒等的添加來在常溫下固化之固化性樹脂的情況下，亦可藉由添加觸媒等在常溫下混合來使之固化。

【0280】 作為用以使上述樹脂固化的固化劑（交聯劑）或觸媒，可由眾所周知者之中因應樹脂的種類適當選擇，並不特別受限。

【0281】 作為環氧系樹脂的固化劑，可列舉例如：胺類、酸酐類、咪唑類、硫醇類、酚類、萘酚類、苯并噁唠類、氰酸酯類及碳二亞胺類等。

【0282】 固化劑的含量可因應樹脂的種類適當調整，並不特別受限，但舉例而言，相對於樹脂（主劑）100 質量份，可為 5～120 質量份。

【0283】 在使樹脂組成物固化時，舉例而言，亦可將樹脂組成物塗布於支撐體，視需求乾燥後，在固化條件下使之固化。

【0284】 作為上述支撐體的材料，可列舉例如：聚對酞酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯等樹脂；銅、鋁、鎳、鉻、金、銀等金屬等。亦可於該支撐體的表面塗有脫模劑。

【0285】 作為塗布樹脂組成物的方法，可使用眾所周知的方法，可列舉例如：浸塗法、輥塗法、簾塗法、模塗法、狹縫塗法、輪轉凹版塗法等。

【0286】 在樹脂組成物含有溶劑的情況下，以於上述塗布之後使本揭露之樹脂組成物乾燥為佳。乾燥溫度就在將該樹脂組成物做成未固化或半固化的狀態下直接將溶劑去除的觀點而言，以定為該樹脂組成物不會固化之程度的溫度為佳，通常為 20℃以上且 200℃以下，以 30℃以上且 150℃以下為佳。並且，乾燥時間通常為 30 秒鐘以上且 1 小時以下，以 1 分鐘以上且 30 分鐘以下為佳。

【0287】 使樹脂組成物固化時的溫度可因應基質樹脂的種類適當調整，並不特別受限。在熱固性樹脂的情況下，通常為 30℃以上且 400℃以下，以 70℃以上且 300℃以下為佳，以 100℃以上且 200℃以下為較佳。加熱的方法並不特別受限，使用例如電氣烘箱等來進行即可。

【0288】 並且，固化時間通常為 5 分鐘以上且 5 小時以下，以 30 分鐘以上且 3 小時以下為佳。

【0289】 在本揭露之樹脂組成物係預浸體的情況下，可藉由使該預浸體固化來獲得成形體。

【0290】 預浸體之固化的良佳條件與於上已述之樹脂組成物之固化的良佳條件相同。

【0291】 在將本揭露之空心粒子與熱塑性樹脂熔融混練成形而獲得之本揭露之成形體中，作為熱塑性樹脂，可使用眾所周知者，並不特別受限。舉例而言，可舉出與能夠使用於於上已述之本揭露之樹脂組成物的熱塑性樹脂相同者。

【0292】 包含熱塑性樹脂的本揭露之成形體亦可視需求更含有添加劑。作為該添加劑，同樣可使用能夠使用於於上已述之本揭露之樹脂組成物者。

【0293】 上述熔融混練時之溫度只要係可將使用之熱塑性樹脂熔融的溫度即可，並不特別受限，但就抑制空心粒子的毀損這點而言，以 250℃以下為佳。

【0294】 上述混練可以眾所周知的方法來進行，並不特別受限，但舉例而言，可使用單軸混練機或雙軸混練機等混練裝置來進行。

【0295】 上述成形的方法並不特別受限，可採用例如：擠製成形、射出成形、加壓成形等眾所周知的成形方法。

【0296】 在本揭露之成形體中，成形體 100 質量%中之基質樹脂之固化物的含量並不特別受限，但就抑制成形體之物性的下降、提升機械強度這點而言，以 70 質量%以上為佳，以 80 質量%以上為較佳，就使之充分含有空心粒子這點而言，以 95 質量%以下為佳，以 90 質量%以下為較佳。

【0297】 本揭露之成形體所含有之空心粒子的含量並不特別受限，但以質量基準計，於成形體 100 質量%中，以 5 質量%以上為佳，以 10 質量%以上為較佳，且以 30 質量%以下為佳，以 20 質量%以下為較佳，以 15 質量%以下為更佳。另一方面，空心粒子的含量以體積基準計，於成形體 100 體積%中，以 10 質量%以上為佳，以 20 質量%以上為較佳，且以 50 質量%以下為佳，以 40 質量%以下為較佳，以 30 質量%以下為更佳。若空心粒子的含量為上述下限值以上，則由空心粒子所致之成形體的低介電損耗正切化、低介電常數化、輕量化等效果優異。若空心粒子的含量為上述上限值以下，則由於可使成形體中充分含有基質樹脂，故可抑制成形體之物性的下降、提升機械強度。

【0298】 成形體的形狀並不特別受限，可做成能夠成形的各種形狀，亦可為例如：片狀、薄膜狀或板狀。在成形體包含纖維的情況下，成形體中之纖維亦可為不織布狀，亦可為於纖維強化塑膠添加本揭露之空心粒子的成形體。

【0299】 本揭露之成形體在頻率 10 GHz 之介電損耗正切以 5.00×10^{-3} 以下為佳，以 4.50×10^{-3} 以下為較佳，以 4.30×10^{-3} 以下為更佳。上述介電損耗正切的下限並不特別受限，亦可為例如 1.00×10^{-3} 以上。

【0300】 本揭露之成形體在頻率 10 GHz 之相對介電常數以 2.50 以下為佳，以 2.30 以下為較佳，以 2.20 以下為更佳。上述相對介電常數的下限並不特別受限，亦可為例如 1.00 以上。

【0301】 在本揭露中，成形體的相對介電常數及介電損耗正切可使用擾動方式的量測裝置來量測。

【0302】 作為本揭露之樹脂組成物及本揭露之成形體的用途，可舉出例如於上已述之本揭露之空心粒子的用途之中能夠使用樹脂組成物或成形體的用途。

【0303】 『實施例』

【0304】 以下列舉實施例及比較例以進一步具體說明本揭露，但本揭露並非僅受限於此等實施例者。此外，份及%除非特別註記，否則係質量基準。

【0305】 〔實施例 1〕

【0306】 1.空心粒子的製備

【0307】 （1）混合液製備工序

【0308】 首先，將下述材料混合做成油相。

二乙烯基苯 31.4 份

乙基乙烯基苯 7.3 份

過氧二乙基乙酸三級丁酯 0.89 份

疏水性溶劑（庚烷）61.3 份

【0309】 其次，在攪拌槽中，將於離子交換水 69 份溶解有氫氧化鈉（氫氧化鹼金屬）13.7 份的水溶液在攪拌下緩慢添加至於離子交換水 211 份溶解有氯化鎂（水溶性多價金屬鹽）19.6 份的水溶液，製備氫氧化鎂膠體（水難溶性之金屬氫氧化物膠體）分散液（氫氧化鎂 10 份），做成水相。

【0310】 藉由將所獲得之水相與油相混合來製備混合液。

【0311】 （2）懸浮工序

【0312】 將在上述混合液製備工序中獲得之混合液使用乳化分散機（PRIMIX 股份有限公司製，產品名：均質混合機）在轉數 4,000 rpm 的條件下攪拌 1 分鐘，藉此進行使之懸浮的處理，製備內包有疏水性溶劑之殼體原料組成物的液滴分散於水中的懸浮液。

【0313】 （3）聚合工序

【0314】 將在上述懸浮工序中獲得之懸浮液在氮氣環境下升

溫至 80℃，在 80℃的溫度條件下攪拌 24 小時進行聚合反應。藉由此聚合反應，獲得係為內包有疏水性溶劑的前驅物粒子分散於水中之漿料液的前驅物組成物。

【0315】 （4）清洗工序

【0316】 在室溫（25℃）下，將稀硫酸添加至在上述聚合工序中獲得之前驅物組成物以將 pH 做成 5.5 以下，攪拌 10 分鐘之後進行過濾、脫水。隨後，在室溫（25℃）下直接重複進行數次將前驅物粒子以離子交換水清洗、過濾、脫水之一連串的工序。

【0317】 （5）溶劑去除工序

【0318】 將在上述清洗工序中獲得之前驅物粒子利用乾燥機在 40℃的溫度下使之乾燥，進行預乾燥。

【0319】 隨後，將前驅物粒子利用真空乾燥機在 200℃的真空條件下予以加熱處理 12 小時，藉此將內包於粒子的疏水性溶劑去除，獲得空心部充滿空氣的空心粒子。

【0320】 （6）篩分工序

【0321】 將在上述溶劑去除工序中獲得之空心粒子使用孔徑 45 μm 的金屬絲網來進行篩分，將通過金屬絲網掉落至下方的空心粒子回收，藉此獲得實施例 1 之空心粒子。

【0322】 2.含空心粒子 PPE 薄膜的製備

【0323】 計量聚苯醚（PPE）之 65%甲苯溶液（MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.製，產品名：OPE-2200）20 份

於杯中，添加空心粒子、PERCUMYL（註冊商標）D（日油股份有限公司製）0.15份，使之於行星式攪拌除泡裝置（倉敷紡績股份有限公司製，產品名：MAZERUSTAR）均勻分散，獲得含空心粒子樹脂組成物。此外，空心粒子的添加量以在含空心粒子PPE薄膜中之空心粒子的含量成為30體積%的方式調整。將鋁箔以無皺褶之方式貼附於玻璃板，於鋁箔之上使用棒塗機No.75塗布所獲得之樹脂組成物，形成塗膜。將該塗膜在氮氣環境下依序以80℃加熱1小時，以120℃加熱30分鐘，以160℃加熱1小時使之固化，將包含空心粒子的PPE薄膜形成於鋁箔上。使該薄膜與鋁箔的堆疊體浸漬於1 N鹽酸水溶液一晚，藉此去除鋁箔以僅獲得薄膜。將所獲得之薄膜以離子交換水清洗並乾燥，藉此獲得含空心粒子PPE薄膜。

【0324】 3.含空心粒子雙面覆銅堆疊板的製備

【0325】 （1）含空心粒子樹脂組成物的製備

【0326】 將溴化環氧樹脂（東都化成股份有限公司製，產品名：YDB-500EK75，環氧當量500，固態成分75質量%）90份及甲酚酚醛清漆型環氧樹脂（東都化成股份有限公司製，產品名：YDCN220EK75，環氧當量210，固態成分75質量%）10份溶解於二甲基甲醯胺（DMF）20份及甲基乙基酮（MEK）6份的混合溶劑（室溫），再來添加二氰二胺（DICY）（NIPPON CARBIDE INDUSTRIES CO., INC.製）2份及2-乙基-4-甲基咪唑（產品名：

CUREZOL（註冊商標）2E4MZ，四國化成工業股份有限公司製）0.1 份，將其攪拌混合，藉此製備樹脂清漆。

【0327】 其次，將冷卻至室溫的樹脂清漆 95 份與空心粒子 5 份使用分散器以 3000 rpm 攪拌混合 30 分鐘，藉此獲得含空心粒子樹脂組成物。

【0328】 （2）含空心粒子預浸體的製作

【0329】 使所獲得之含空心粒子樹脂組成物浸潤於玻璃布（日東紡製，產品名：WEA116E）後，在 150～170℃下加熱乾燥 3～10 分鐘，藉此去除溶劑，獲得含空心粒子預浸體。

【0330】 （3）含空心粒子雙面覆銅堆疊板的製作

【0331】 於 1 片所獲得之含空心粒子預浸體的兩面配置 35 μm 厚的銅箔，在 180℃、2 小時、壓力 2.94 MPa（30 kg／cm^2）的固化條件下加熱加壓，藉此獲得厚度 0.13 mm 之含空心粒子雙面覆銅堆疊板。

【0332】 〔實施例 2～8、比較例 1、5、6〕

【0333】 除了在實施例 1 中，在上述「（1）混合液製備工序」中將添加至油相之殼體原料的種類及量依循表 1 或表 2 變更，在實施例 8 中進一步將疏水性溶劑及聚合起始劑的添加量依循表 1 變更以外，以與實施例 1 相同的程序製造實施例 2～8、比較例 1、5、6 之空心粒子、含空心粒子 PPE 薄膜及含空心粒子雙面覆銅堆疊板。

【0334】〔比較例 2〕

【0335】除了在實施例 1 中，在上述「（1）混合液製備工序」中將添加至油相之殼體原料及聚合起始劑的種類及量依循表 2 變更，再來在上述「（3）聚合工序」中將反應溫度自 80℃變更為 40℃，將反應時間自 24 小時變更為 4 小時以外，以與實施例 1 相同的程序製造比較例 2 之空心粒子。

【0336】〔比較例 3〕

【0337】除了在實施例 1 中，在上述「（1）混合液製備工序」中將添加至油相之殼體原料及聚合起始劑的種類及量以及疏水性溶劑的量依循表 2 變更，再來在上述「（3）聚合工序」中將反應溫度自 80℃變更為 65℃，將反應時間自 24 小時變更為 4 小時以外，以與實施例 1 相同的程序製造比較例 3 之空心粒子。

【0338】〔比較例 4〕

【0339】以相當於專利文獻 2（國際專利公開第 2021/085189 號）之空心粒子的形式，製造比較例 4 之空心粒子。

【0340】首先，將下述材料混合做成油相。

二乙烯基苯 17.5 份

乙基乙烯基苯 4.1 份

苯乙烯 13.5 份

聚苯乙烯（重量平均分子量 30 萬）2.1 份

BLEMMER（註冊商標）50PEP-300（產品名，一甲基丙烯酸聚乙二醇丙二醇酯，日油股份有限公司製）3.5 份

過氧二乙基乙酸三級丁酯 1.16 份

疏水性溶劑（庚烷）28.1 份

【0341】 其次，將離子交換水 34 份與 RAPISOL A-80（界面活性劑，日油股份有限公司製）0.017 份混合，製作水相。

【0342】 於水相加入油相，使用超音波均質機進行懸浮液的製備。藉由將所獲得之懸浮液在 70℃下加熱 4 小時來進行聚合，獲得漿料。藉由將所獲得之漿料在 100℃下加熱 24 小時，獲得比較例 4 之空心粒子。

【0343】 此外，在各實施例獲得之空心粒子的僅具有 1 個空心部之粒子的個數比例皆為 90%以上。

【0344】 〔評價〕

【0345】 針對在各實施例及各比較例獲得之空心粒子、含空心粒子 PPE 薄膜及含空心粒子雙面覆銅堆疊板進行以下量測及評價。結果揭示於表 1 及表 2。

【0346】 〈關於空心粒子之量測或評價〉

【0347】 1.粒徑及粒度分布

【0348】 使用利用庫爾特計數器法之粒度分布量測機（BECKMAN COULTER 公司製，產品名：Multisizer 4e）量測空心粒子的體積平均粒徑（Dv）及個數平均粒徑（Dn）。量測條件

定為孔徑：50 μm、分散介質：ISOTON II（產品名）、濃度 10%、量測粒子個數：100,000 個。

【0349】 具體而言，取粒子樣品 0.2 g 至燒杯，於其中加入界面活性劑水溶液（FUJIFILM 公司製，產品名：DRIWEL）作為分散劑。對其進一步加入分散介質 2 mL，使粒子溼潤之後，加入分散介質 10 mL，以超音波分散器使之分散 1 分鐘再進行利用上述粒度分布量測機的量測。

【0350】 自量測之體積平均粒徑（Dv）及個數平均粒徑（Dn）計算粒度分布（Dv／Dn）。

【0351】 並且，量測粒子之中，粒徑未達 1.0 μm 之粒子以體積基準計之比例（體積%）及粒徑超過 10.0 μm 之粒子以體積基準計之比例（體積%）。

【0352】 2.空隙率

【0353】 2-1.空心粒子之表觀密度的量測

【0354】 首先，於容量 100 cm^3 之容量瓶填充約 30 cm^3 的空心粒子，精確秤量所填充之空心粒子的質量。其次，於填充有空心粒子之容量瓶將異丙醇精確充滿至標線，同時注意不要讓氣泡進入。精確秤量加入至容量瓶之異丙醇的質量，依據下述式（I）計算空心粒子的表觀密度 D_1（g／cm^3）。

【0355】 式（I）

表觀密度 D_1＝（空心粒子的質量）／〔100－（異丙醇的質量）／（在量測溫度下之異丙醇的比重）〕

【0356】 2-2.空心粒子之真密度的量測

【0357】 預先粉碎空心粒子之後，於容量 100 cm^3 之容量瓶填充約 10 g 之空心粒子的碎片，精確秤量所填充之碎片的質量。

【0358】 之後，比照上述表觀密度的量測將異丙醇加入至容量瓶，精確秤量異丙醇的質量，依據下述式（II）計算空心粒子的真密度 D_0（g／cm^3）。

【0359】 式（II）

真密度 D_0＝（空心粒子之碎片的質量）／〔100－（異丙醇的質量）／（在量測溫度下之異丙醇的比重）〕

【0360】 2-3.空隙率的計算

【0361】 由空心粒子的表觀密度 D_1 與真密度 D_0，依據下述式（III）計算空心粒子的空隙率。

【0362】 式（III）

空隙率（%）＝100－（表觀密度 D_1／真密度 D_0）×100

【0363】 3.殘留雙鍵率

【0364】 使用 ATR-IR（PERKIN ELMER 公司製，產品名：Spectrum One），對空心粒子所包含之聚合物及殼體原料量測顯示吸光度的紅外線吸收光譜。針對殼體原料的量測，將使用於空心粒子之製作的殼體原料 0.1 g 載於單元頂部，使晶體與該量測

樣品接觸來進行量測。針對空心粒子所包含之聚合物的量測，將空心粒子 0.1 g 載於單元頂部，自上方緊固壓縮用的軸承，藉此使晶體與空心粒子接觸來進行量測。

【0365】 自所獲得之紅外線吸收光譜透過於上已述之方法計算殘留雙鍵率。

【0366】 舉例而言，在實施例 1 中，使用二乙烯基苯 31.4 份（81 質量%）及乙基乙烯基苯 7.3 份（19 質量%）作為殼體原料。將源自含量最多的二乙烯基苯（81 質量%）之單體單元定為基準單體單元，選擇二乙烯基苯所包含之苯環的 C－H 鍵作為在聚合反應之前後不會增減的結構。

【0367】 在殼體原料的紅外線吸收光譜及聚合物的紅外線吸收光譜之各者中，將源自二乙烯基苯所包含之苯環的 C－H 鍵之尖峰界定為基準尖峰。源自二乙烯基苯所包含之苯環的 C－H 鍵之尖峰與源自乙基乙烯基苯所包含之苯環的 C－H 鍵之尖峰由於顯現於相同位置，故將該基準尖峰的尖峰強度除以二乙烯基苯之含有比例與乙基乙烯基苯之含有比例的總和（1.00）之值定為基準尖峰強度。由殼體原料的紅外線吸收光譜求出之基準尖峰強度為 0.167，由聚合物的紅外線吸收光譜求出之基準尖峰強度為 0.0869。

【0368】 隨後，在各紅外線吸收光譜中，量測源自二乙烯基苯及乙基乙烯基苯的聚合性不飽和雙鍵（C＝C）之尖峰的尖峰強度。

由殼體原料的紅外線吸收光譜求出之源自聚合性不飽和雙鍵（C＝C）之尖峰的尖峰強度為 0.0725，由聚合物的紅外線吸收光譜求出之源自聚合性不飽和雙鍵（C＝C）之尖峰的尖峰強度為 0.00494。

【0369】 據此，由殼體原料的紅外線吸收光譜求出之源自聚合性不飽和雙鍵（C＝C）之尖峰的尖峰強度（M_1）相對於基準尖峰強度（M_0）之比（M_1／M_0）為 0.0725／0.167，算出為 0.434。由聚合物的紅外線吸收光譜求出之源自聚合性不飽和雙鍵（C＝C）之尖峰的尖峰強度（P_1）相對於基準尖峰強度（P_0）之比（P_1／P_0）為 0.00494／0.0869，算出為 0.0568。

【0370】 然後，將由殼體原料的紅外線吸收光譜求出之上述尖峰強度比（M_1／M_0）與由聚合物的紅外線吸收光譜求出之上述尖峰強度比（P_1／P_0）應用於下述式（A），殘留雙鍵率由（0.0568／0.434）×100 的計算式算出為 13.1%。

【0371】 式（A）：

殘留雙鍵率（%）＝〔（P_1／P_0）／（M_1／M_0）〕×100

【0372】 在實施例 2、5、8 及比較例 1～3 中，透過與實施例 1 相同的方法來求出殘留雙鍵率。

【0373】 在實施例 3、4 中，除了二乙烯基苯及乙基乙烯基苯以外，還進一步使用苯乙烯作為殼體原料。源自二乙烯基苯所包含之苯環的 C－H 鍵之尖峰、源自乙基乙烯基苯所包含之苯環的

C－H 鍵之尖峰與源自苯乙烯所包含之苯環的 C－H 鍵之尖峰由於顯現於相同位置，故在各紅外線吸收光譜中求出基準尖峰的尖峰強度時，將基準尖峰除以二乙烯基苯之含有比例、乙基乙烯基苯之含有比例與苯乙烯之含有比例的總和（實施例 3 及 4 皆為 1.00）之值定為基準尖峰強度。並且，在各紅外線吸收光譜中，作為源自聚合性不飽和雙鍵（C＝C）之尖峰的尖峰強度，量測源自二乙烯基苯、乙基乙烯基苯及苯乙烯的聚合性不飽和雙鍵（C＝C）之尖峰的尖峰強度。其他透過與實施例 1 相同的方法來求出殘留雙鍵率。

【0374】 在實施例 6 中，除了二乙烯基苯及乙基乙烯基苯以外，還進一步使用聚苯乙烯作為殼體原料。源自二乙烯基苯所包含之苯環的 C－H 鍵之尖峰、源自乙基乙烯基苯所包含之苯環的 C－H 鍵之尖峰與源自聚苯乙烯所包含之苯環的 C－H 鍵之尖峰由於顯現於相同位置，故在各紅外線吸收光譜中求出基準尖峰的尖峰強度時，將基準尖峰除以二乙烯基苯之含有比例、乙基乙烯基苯之含有比例與聚苯乙烯之含有比例的總和（1.00）之值定為基準尖峰強度。其他透過與實施例 1 相同的方法來求出殘留雙鍵率。

【0375】 在實施例 7 中，除了二乙烯基苯及乙基乙烯基苯以外，還進一步使用 SIS 作為殼體原料。源自二乙烯基苯所包含之苯環的 C－H 鍵之尖峰、源自乙基乙烯基苯所包含之苯環的 C－

H 鍵之尖峰與源自 SIS 所包含之苯乙烯單元所包含之苯環的 C－H 鍵之尖峰由於顯現於相同位置，故在各紅外線吸收光譜中求出基準尖峰的尖峰強度時，將基準尖峰除以二乙烯基苯之含有比例、乙基乙烯基苯之含有比例與 SIS 中之苯乙烯單元之含有比例的總和（0.98）之值定為基準尖峰強度。並且，在各紅外線吸收光譜中，作為源自聚合性不飽和雙鍵（C＝C）之尖峰的尖峰強度，量測源自二乙烯基苯、乙基乙烯基苯及 SIS 的聚合性不飽和雙鍵（C＝C）之尖峰的尖峰強度。其他透過與實施例 1 相同的方法來求出殘留雙鍵率。

【0376】 在比較例 4 中，除了二乙烯基苯及乙基乙烯基苯以外，還進一步使用苯乙烯、聚苯乙烯（重量平均分子量 30 萬）及 BLEMMER（註冊商標）50PEP-300（產品名，一甲基丙烯酸聚乙二醇丙二醇酯，日油股份有限公司製）作為殼體原料。是故，在各紅外線吸收光譜中求出基準尖峰的尖峰強度時，將基準尖峰除以二乙烯基苯之含有比例、乙基乙烯基苯之含有比例、苯乙烯之含有比例與聚苯乙烯之含有比例的總和（0.91）之值定為基準尖峰強度。並且，在各紅外線吸收光譜中，作為源自聚合性不飽和雙鍵（C＝C）之尖峰的尖峰強度，量測源自二乙烯基苯、乙基乙烯基苯、苯乙烯及一甲基丙烯酸聚乙二醇丙二醇酯的聚合性不飽和雙鍵（C＝C）之尖峰的尖峰強度。其他透過與實施例 1 相同的方法來求出殘留雙鍵率。

【0377】 在比較例5～6中，除了二乙烯基苯及乙基乙烯基苯以外，還進一步使用苯乙烯作為殼體原料。將源自含量最多的苯乙烯之單體單元定為基準單體單元，選擇苯乙烯所包含之苯環的C－H鍵作為在聚合反應之前後不會增減的結構。在殼體原料的紅外線吸收光譜及聚合物的紅外線吸收光譜之各者中，將源自苯乙烯所包含之苯環的C－H鍵之尖峰界定為基準尖峰。於在各紅外線吸收光譜中求出基準尖峰的尖峰強度時，將除以二乙烯基苯之含有比例、乙基乙烯基苯之含有比例與苯乙烯之含有比例的總和（比較例5及6皆為1.00）之值定為基準尖峰強度。並且，在各紅外線吸收光譜中，作為源自聚合性不飽和雙鍵（C＝C）之尖峰的尖峰強度，量測源自二乙烯基苯、乙基乙烯基苯及苯乙烯的聚合性不飽和雙鍵（C＝C）之尖峰的尖峰強度。其他透過與實施例1相同的方法來求出殘留雙鍵率。

【0378】 4.相對介電常數（Dk）及介電損耗正切（Df）

【0379】 使用擾動方式的量測裝置（AET公司製，型號：ADMS01Nc）量測在頻率10 GHz、室溫（25℃）下之空心粒子的相對介電常數及介電損耗正切。

【0380】 5.性能穩定性

【0381】 針對空心粒子使用高度加速壽命試驗裝置（ESPEC CORP.製）在130℃、溼度85%RH、120小時處理下實施HAST試驗，透過與上述相同的方法來量測HAST試驗後之介電損耗正切

（Df）。依據將 HAST 試驗前之空心粒子的介電損耗正切定為 Df_1 並將 HAST 試驗後之空心粒子的介電損耗正切定為 Df_2 時之 Df_1 與 Df_2 之差 δ（$\delta = Df_2 - Df_1$），評價空心粒子的性能穩定性。此外，δ 愈大，可推測氧化降解愈進行。

【0382】 （性能穩定性評價基準）

A：δ 未達 0.001

B：δ 為 0.001 以上且未達 0.005

C：δ 為 0.005 以上且未達 0.01

D：δ 為 0.01 以上

【0383】 6.圓度

【0384】 將於直鏈烷基苯磺酸鈉的水溶液（濃度 0.3%）放入 0.10～0.12 g 之空心粒子的混合液以超音波清洗機進行分散處置 5 分鐘，藉此準備量測樣品。使用流動式粒子影像量測裝置（JASCO INTERNATIONAL CO., LTD.製，商品名：IF-3200），針對量測樣品中所包含之各粒子在下述量測條件下量測圓度。計算圓度為 0.85 以下之粒子之以質量基準計的比例，透過下述評價基準予以評價。

【0385】 此外，量測樣品中所包含之空心粒子的個數，空心粒子的粒徑愈小則愈多，但各實施例及各比較例之任一者均為 1000～3000 個的範圍內。

【0386】 （量測條件）

流通槽的隔片厚度：50 μm

遠心可變焦距鏡頭倍率：4.5 倍

總倍率：9.0 倍

量測量：0.5 mL

影像解析度：0.185 μm／像素

偵測演算法：鬼影偵測

閾值：15%

【0387】（圓度評價基準）

A：圓度為 0.85 以下的粒子為 3 質量%以下

B：圓度為 0.85 以下的粒子超過 3 質量%且 5 質量%以下

C：圓度為 0.85 以下的粒子超過 5 質量%且 10 質量%以下

D：圓度為 0.85 以下的粒子超過 10 質量%

【0388】 7.清漆浸透性

【0389】 於空心粒子 8.4 份加入環氧樹脂 jER(註冊商標)828（三菱化學股份有限公司製）70 份及 MEK（甲基乙基酮）25 份，使用行星式攪拌除泡裝置（倉敷紡績股份有限公司製，產品名：MAZERUSTAR）使之均勻分散，獲得含空心粒子樹脂組成物（含空心粒子清漆）。使其以 150 rpm 的振動機攪拌。將振動後之含空心粒子樹脂組成物每 24 小時採取 1.5 mL 離心分離，所有空心粒子漂浮於樹脂組成物的頂部，以沉澱物不存在的日數予以評價。此外，在將含空心粒子樹脂組成物離心分離時，漂浮於該樹脂組

成物之頂部的空心粒子意謂環氧樹脂及 MEK 之任一者均未侵入至內部。

【0390】（清漆浸透性評價基準）

A：空心粒子漂浮的日數為 30 日以上

B：空心粒子漂浮的日數為 10 日以上且未達 30 日

C：空心粒子漂浮的日數未達 10 日

【0391】〈關於含空心粒子 PPE 薄膜之量測或評價〉

【0392】8.相對介電常數（Dk）及介電損耗正切（Df）

【0393】使用擾動方式的量測裝置（AET 公司製，型號：ADMS01Nc），量測在頻率 10 GHz、室溫（25℃）下之含空心粒子 PPE 薄膜的相對介電常數及介電損耗正切。

【0394】9.粒子分散性

【0395】將含空心粒子 PPE 薄膜以裁切機沿厚度方向裁切，利用 SEM 觀察截面。針對任意選擇之 100 個空心粒子確認有無粒子彼此的凝集，依據單獨存在之粒子的比例，評價在 PPE 薄膜中之空心粒子的分散性。

【0396】（粒子分散性評價基準）

A：於薄膜中所有粒子單獨存在。

B:於薄膜中單獨存在之粒子的比例為 50%以上且未達 100%。

C：於薄膜中單獨存在之粒子的比例超過 10%且未達 50%。

D：於薄膜中單獨存在之粒子的比例為 10%以下。

【0397】 〈關於含空心粒子雙面覆銅堆疊板之評價〉

【0398】 10.性能穩定性

【0399】 針對所獲得之雙面覆銅堆疊板，使用高度加速壽命試驗裝置（ESPEC CORP.製）在 110℃、溼度 85%RH、100 小時處理下實施 HAST 試驗。對 HAST 試驗後之雙面覆銅堆疊板施加 50 V 之電壓指定時間，量測電阻值，確認異常的有無並透過下述評價基準予以評價。此外，將電阻值發生變化的情形定為有異常。電阻值的變化可想見係由離子遷移所致者。

【0400】 （性能穩定性評價基準）

A：即使施加 400 小時電壓亦無異常。

B：即使施加 200 小時電壓亦無異常，但電壓施加時間到達 400 小時之前便發生異常。

C：即使施加 100 小時電壓亦無異常，但電壓施加時間到達 200 小時之前便發生異常。

D：電壓施加時間到達 100 小時之前便發生異常。

【0401】 〔參考例 1〕

【0402】 除了在上述實施例 1 之「2.含空心粒子 PPE 薄膜的製備」中未添加空心粒子以外比照操作，獲得未含有空心粒子的 PPE 薄膜。針對所獲得之 PPE 薄膜，比照含空心粒子 PPE 薄膜量測相對介電常數（Dk）及介電損耗正切（Df）。

【0403】 『表 1』

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8
殼體原料	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	
非交聯性單體單元的含量[質量%]		19	37	19	37	50	37	36	19
疏水性溶劑	庚烷 [份]	61.3	61.3	61.3	61.3	61.3	61.3	61.3	67.1
聚合起始劑	有機過氧化物 [份]	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.75
分散穩定劑	$Mg(OH)_2$ [份]	10	10	10	10	10	10	10	10
空心粒子	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
	粒徑未達 1.0 μm 的粒子(vol%)	2.1	3.3	3.2	2.0	3.4	2.0	1.9	2.0
	粒徑超過 10.0 μm 的粒子(vol%)	1.2	1.0	1.0	1.1	1.3	1.0	1.1	1.2
	空隙率 [%]	70	70	70	70	70	70	70	75
	殘留雙鍵率 [%]	13.1	9.9	12.5	9.4	8.6	10.1	14.4	12.9
	Dk@10 GHz	1.35	1.33	1.35	1.34	1.34	1.32	1.33	1.28
	Df@10 GHz	3.82E-04	2.93E-04	3.56E-04	3.01E-04	2.20E-04	3.10E-04	3.11E-04	3.64E-04
	性能穩定性	B	A	B	A	A	A	B	B
	圓度	A	A	A	B	B	A	A	A
	清漆浸透性	A	A	A	A	A	A	A	A
含空心粒子 PPE 薄膜	Dk@10 GHz	2.20	2.18	2.19	2.19	2.18	2.18	2.18	2.17
	Df@10 GHz	4.30E-03	4.26E-03	4.29E-03	4.28E-03	4.24E-03	4.27E-03	4.28E-03	4.29E-03
	粒子分散性	A	A	A	A	A	A	A	A
含空心粒子雙面覆銅堆疊板	性能穩定性	B	A	B	A	A	A	B	B

【0404】 『表 2』

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	參考例 1
殼體原料	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			
非交聯性單體單元的含量[質量%]		4	37	4	57	70	80	
疏水性溶劑	庚烷 [份]	61.3	61.3	73.4	28.1	61.3	61.3	
聚合起始劑	有機過氧化物 [份]	0.89			1.16	0.89	0.89	
	偶氮化合物 [份]		0.89	0.6				
分散穩定劑	$Mg(OH)_2$ [份]	10	10	10		10	10	
	A-80 [份]				0.017			
空心粒子	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	
	粒徑未達 1.0 μm 的粒子(vol%)	5.3	3.5	1.0	99.0	3.3	3.2	
	粒徑超過 10.0 μm 的粒子(vol%)	1.2	1.1	1.0	0.0	1.0	1.0	
	空隙率 [%]	70	41	80	36	64	39	
	殘留雙鍵率 [%]	18.3	29.5	22.1	20.1	15.4	17.5	
	Dk@10 GHz	1.37	1.51	1.30	1.80	1.43	1.52	
	Df@10 GHz	5.80E-04	1.39E-03	3.00E-03	7.00E-03	7.87E-04	9.10E-04	
	性能穩定性	C	D	C	C	C	D	
	圓度	A	D	A	C	C	D	
	清漆浸透性	A	C	A	B	C	C	
含空心粒子 PPE 薄膜	Dk@10 GHz	2.19	2.24	2.17	2.32	2.21	2.24	2.55
	Df@10 GHz	4.35E-03	4.95E-03	5.09E-03	6.31E-03	4.42E-03	4.45E-03	6.01E-03
	粒子分散性	A	B	A	D	B	B	
含空心粒子雙面覆銅堆疊板	性能穩定性	C	D	C	D	C	D	

【0405】 表 1 及表 2 揭示各材料的添加量（質量份）及各量測或評價的結果。

【0406】 此外，在表 1 及表 2 中，介電損耗正切的數值為了簡易化而使用 JIS X 0210 所規定之指數標示。舉例而言，

「3.64×10^{-4}」標示為「3.64E-04」。

【0407】 並且，在表 1 及表 2 中簡稱的意義如下。

DVB：二乙烯基苯

EVB：乙基乙烯基苯

ST：苯乙烯

PS：聚苯乙烯（重量平均分子量：30 萬）

SIS：苯乙烯—異戊二烯—苯乙烯嵌段共聚物（日本瑞翁股份有限公司製，商品名：Quintac（註冊商標），苯乙烯含量：24 質量%，重量平均分子量 Mw：106,000）

50PEP-300：一甲基丙烯酸聚乙二醇丙二醇酯（日油股份有限公司製，產品名：BLEMMER（註冊商標）50PEP-300）

A-80：RAPISOL A-80（界面活性劑，日油股份有限公司製）

【0408】 此外，在實施例中使用之聚苯乙烯（PS）係不具有聚合性不飽和雙鍵者。在實施例中使用之苯乙烯—異戊二烯—苯乙烯嵌段共聚物（SIS）係未進行氫化反應而包含聚合性不飽和雙鍵者。

【0409】 〔討論〕

【0410】 在比較例 1 中，由於使用如非交聯性單體單元的含量成為未達 15 質量%之殼體原料，故即使將形成殼體時之聚合反應的條件比照實施例，所獲得之空心粒子仍殘留雙鍵率高、介電損耗正切高、性能穩定性差。而且，在比較例 1 中獲得之空心粒

子使 PPE 薄膜低介電損耗正切化的效果差，含空心粒子雙面覆銅堆疊板的性能穩定性亦差。

【0411】 比較例 2 與專利文獻 3 的比較例 3 類似。在比較例 2 中，雖然使用如非交聯性單體單元的含量成為 15 質量%以上且 60 質量%以下之殼體原料，但因將形成殼體時之聚合反應做成較實施例還低溫且短時間，而所獲得之空心粒子的殘留雙鍵率高，且因具有凹陷，而空隙率低、相對介電常數及介電損耗正切高、性能穩定性差。而且，在比較例 2 中獲得之空心粒子使 PPE 薄膜低介電損耗正切化及低介電常數化的效果差，含空心粒子雙面覆銅堆疊板的性能穩定性亦差。並且，在比較例 2 中獲得之空心粒子由於圓度小的異形之粒子的比例多，故在樹脂組成物中的分散性差。並且，在比較例 2 中獲得之空心粒子在清漆中，基質樹脂或溶劑易於侵入至空心粒子的內部。可推測此係因聚合反應為低溫且短時間，交聯稀疏的部分變多，因而殼體易於潤脹之故。

【0412】 在比較例 3 中，因使用如非交聯性單體單元的含量未達 15 質量%之殼體原料，且將形成殼體時之聚合反應做成較實施例還低溫且短時間，而所獲得之空心粒子相比於比較例 1 之空心粒子，殘留雙鍵率更高、介電損耗正切更高、性能穩定性差。而且，在比較例 3 中獲得之空心粒子使 PPE 薄膜低介電損耗正切化的效果差，含空心粒子雙面覆銅堆疊板的性能穩定性亦差。

【0413】 此外，由實施例 2 與比較例 2 的比較及比較例 1 與

比較例 3 的比較，表現出非交聯性單體單元的含量為 15 質量%以上的情形相比於未達 15 質量%的情形，將聚合反應變更為低溫且短時間的情況之殘留雙鍵率的增加實為顯著。

【0414】 比較例 4 與專利文獻 2 的實施例 1 類似。在比較例 4 中，雖然使用如非交聯性單體單元的含量成為 15 質量%以上且 60 質量%以下之殼體原料，但因將形成殼體時之聚合反應做成較實施例還低溫且短時間，而所獲得之空心粒子的殘留雙鍵率高，且因具有凹陷，而空隙率低、相對介電常數及介電損耗正切高、性能穩定性差。而且，在比較例 4 中獲得之空心粒子使 PPE 薄膜低介電損耗正切化及低介電常數化的效果差，含空心粒子雙面覆銅堆疊板的性能穩定性亦差。並且，在比較例 4 中獲得之空心粒子由於圓度小的異形之粒子的比例多，再來體積平均粒徑小，故在樹脂組成物中的分散性尤差。在比較例 4 之空心粒子雙面覆銅堆疊板中，可想見因空心粒子的分散性差，而存在空心粒子的凝集體，於空心粒子與基質樹脂的界面產生間隙，水分進入其間隙，因而性能穩定性顯著惡化。並且，在比較例 4 中，由於使用界面活性劑作為分散穩定劑，故可想見所獲得之空心粒子殘留有界面活性劑。在比較例 4 中獲得之空心粒子可推測亦會因殘留之界面活性劑的影響而介電特性惡化。並且，在比較例 4 中獲得之空心粒子藉由使用 50PEP-300 作為殼體原料，可推測亦會因殼體所包含之雜原子的含量較多而介電特性及性能穩定性惡化。

【0415】 在比較例5、6中，由於使用如非交聯性單體單元的含量成為超過60質量%之殼體原料，故即使將形成殼體時之聚合反應的條件比照實施例，所獲得之空心粒子亦由於因具有凹陷而空隙率低，再者，因末端的交聯反應不易進行而殘留雙鍵率高，故相對介電常數及介電損耗正切高、性能穩定性差。而且，在比較例5、6中獲得之空心粒子使PPE薄膜低介電損耗正切化及低介電常數化的效果差。並且，在比較例5、6中獲得之空心粒子由於圓度小的異形之粒子的比例多，故在樹脂組成物中的分散性差。在比較例5、6之空心粒子雙面覆銅堆疊板中，可想見除了因空心粒子的介電特性差而性能穩定性惡化以外，還因空心粒子的分散性差，而存在空心粒子的凝集體，於空心粒子與基質樹脂的界面產生間隙，水分進入其間隙，因而性能穩定性更為惡化。並且，在比較例5、6中獲得之空心粒子在清漆中，基質樹脂或溶劑易於侵入至空心粒子的內部。此可推測係因空心粒子具有凹陷，再者交聯不充分而稀疏的部分多，因而殼體易於潤脹之故。

【0416】 相對於此，在各實施例中，使用如非交聯性單體單元的含量成為15質量%以上且60質量%以下之殼體原料，將形成殼體時之聚合反應做成高溫且長時間，藉此所獲得之空心粒子的殘留雙鍵率低、凹陷的發生受到抑制而空隙率高、相對介電常數及介電損耗正切低、性能穩定性優異。而且，在各實施例中獲得之空心粒子使PPE薄膜低介電損耗正切化及低介電常數化的效果

優異，含空心粒子雙面覆銅堆疊板的性能穩定性亦優異。

【0417】 尤其，非交聯性單體單元的含量為 35 質量%以上且殘留雙鍵率為 11.0%以下之實施例 2、4、5 及 6 之空心粒子的介電損耗正切低、性能穩定性優異，含空心粒子雙面覆銅堆疊板的性能穩定性優異。實施例 7 之空心粒子藉由使用 SIS 作為殼體原料，殘留雙鍵率較高，但可想見非交聯性單體單元的含量為 35 質量%以上，聚合物之末端的交聯反應充分進行，藉此各種性能優異。

【0418】 並且，在各實施例中獲得之空心粒子之圓度小的異形之粒子的比例少，在樹脂組成物中的分散性優異。

【0419】 並且，在各實施例中獲得之空心粒子由於在清漆中殼體不易潤脹，故基質樹脂或溶劑不易侵入至空心粒子的內部。

【符號說明】

【0420】

1:水系介質

2:低極性材料

3:殼體原料組成物的液滴

4a:疏水性溶劑

4b:疏水性溶劑以外的材料

5:前驅物粒子

6:殼體

7:空心部

10:空心部充滿氣體的空心粒子

【發明申請專利範圍】

【請求項1】　一種空心粒子，其係具備包含至少 1 種聚合物之殼體及由該殼體包圍之空心部的空心粒子，其中

構成前述殼體所包含之所有聚合物的所有單體單元 100 質量%中，非交聯性單體單元的含量為 15 質量%以上且 60 質量%以下，

在頻率 10 GHz 之介電損耗正切為 5.00×10^{-4} 以下。

【請求項2】　如請求項 1 所述之空心粒子，其中前述殼體所包含之所有聚合物的殘留雙鍵率為 15.0%以下。

【請求項3】　如請求項 1 或 2 所述之空心粒子，其中前述殼體包含源自非交聯性單體之聚合物的結構。

【請求項4】　如請求項 3 所述之空心粒子，其中前述非交聯性單體之聚合物係選自由芳族一乙烯單體單元而成之聚合物及由芳族一乙烯單體單元與二烯系單體單元而成之聚合物之至少 1 種的聚合物。

【請求項5】　如請求項 1 或 2 所述之空心粒子，其中在頻率 10 GHz 之相對介電常數為 1.00 以上且 1.40 以下。

【請求項6】　如請求項 1 或 2 所述之空心粒子，其中前述殼體所包含之所有聚合物係烴聚合物。

【請求項7】　如請求項 1 或 2 所述之空心粒子，其中空隙率為 70%以上。

【請求項8】　如請求項1或2所述之空心粒子，其中圓度為0.85以下之粒子的比例為5質量%以下。

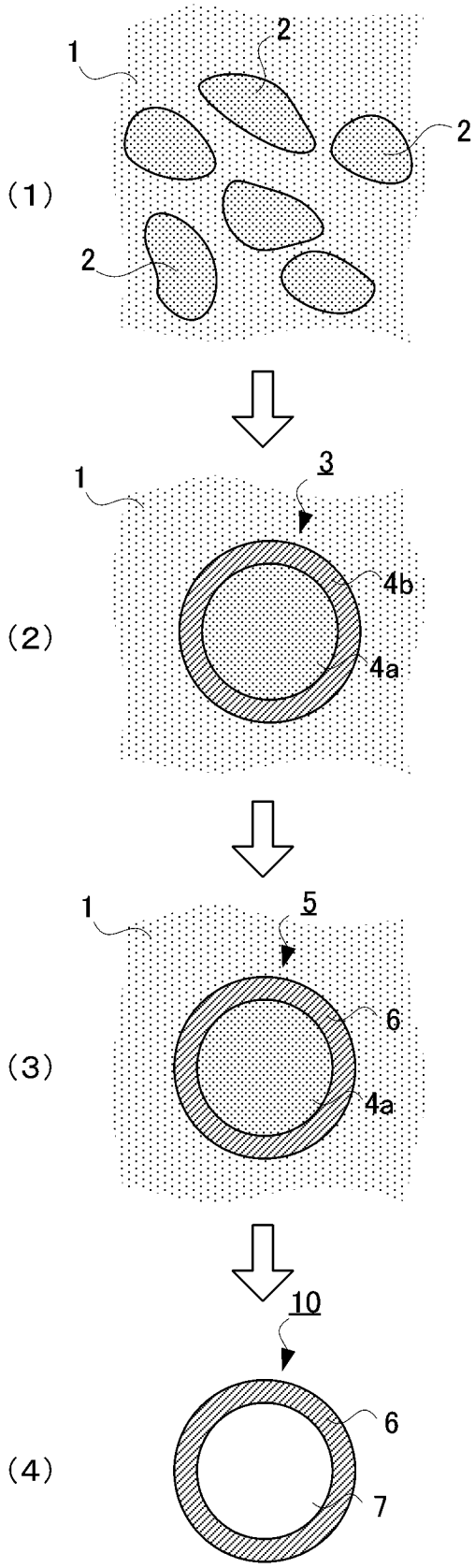
【請求項9】　如請求項1或2所述之空心粒子，其中體積平均粒徑為1.0 μm以上且10.0 μm以下。

【請求項10】　如請求項1或2所述之空心粒子，其中粒度分布（體積平均粒徑（Dv）／個數平均粒徑（Dn））為1.00以上且1.40以下。

【請求項11】　一種樹脂組成物，其含有如請求項1至10之任一項所述之空心粒子與基質樹脂。

【請求項12】　一種成形體，其含有如請求項1至10之任一項所述之空心粒子與基質樹脂之固化物。

【發明圖式】



【圖1】