(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1月12日(12.01.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/282242 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 20/20 (2006.01)　*C08F 2/44* (2006.01)
C08F 2/18 (2006.01)　*B01J 13/16* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2022/026655

(22) 国際出願日：　2022年7月5日(05.07.2022)

(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 2021-111341　2021年7月5日(05.07.2021)　JP

(71) 出願人: 日本ゼオン株式会社 (**ZEON CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目６番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 渡邉　真司 (**WATANABE, Masashi**); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目６番２号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 柳生　左京 (**YAGYU, Sakyo**); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目６番２号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

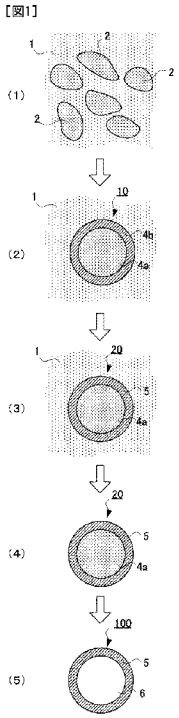
(74) 代理人: 岸本 達人，外 (**KISHIMOTO, Tatsuhito et al.**); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目１６番１０号 オークビル京橋３階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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, ME, 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.

(54) **Title:** HOLLOW PARTICLES, METHOD FOR PRODUCING HOLLOW PARTICLES, RESIN COMPOSITION, MOLDED ARTICLE, AND METHOD FOR PRODUCING MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称： 中空粒子、中空粒子の製造方法、樹脂組成物、成形体、及び成形体の製造方法

[図1]



(57) **Abstract:** Provided are hollow particles each having a high porosity, excellent pressure resistance, and excellent adhesiveness to a resin. Each of the hollow particles is provided with a shell comprising a resin and a hollow part surrounded by the shell, in which the porosity is 50% or more, the shell contains, as the resin, a polymer that contains a crosslinkable monomer unit in an amount of 60 to 100 parts by mass relative to 100 parts by mass of all of monomer units, and the surface of each of the hollow particles has at least one reactive group selected from a hydroxyl group and an amino group and the hydroxyl value is 0.20 mol/g or more or an amine value is 0.20 mmol/g or more, or the surface of each of the hollow particles has at least one reactive group selected from a carboxyl group, a carboxylic anhydride group and a sulfo group and the acid value is 0.20 mmol/g or more.

(57) 要約：空隙率が高く、耐圧性に優れ、樹脂との密着性に優れる中空粒子を提供する。樹脂を含むシェル及び当該シェルに取り囲まれた中空部を備える中空粒子であり、空隙率が５０％以上であり、前記シェルが前記樹脂として、全単量体単位１００質量部中に架橋性単量体単位を６０～１００質量部含む重合体を含有し、前記中空粒子の表面に、水酸基及びアミノ基から選ばれる少なくとも１種の反応性基を有し、水酸基価が０．２０ｍｍｏｌ／ｇ以上であるか、又はアミン価が０．２０ｍｍｏｌ／ｇ以上である、或いは、前記中空粒子の表面に、カルボキシ基、無水カルボン酸基及びスルホ基からなる群から選ばれる少なくとも１種の反応性基を有し、酸価が０．２０ｍｍｏｌ／ｇ以上である、中空粒子。

WO 2023/282242 A1

［続葉有］

(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, 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, 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))

明　細　書

発明の名称 ：

中空粒子、中空粒子の製造方法、樹脂組成物、成形体、及び成形体の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、中空粒子及びその製造方法、当該中空粒子を含有する樹脂組成物、並びに当該中空粒子に由来する中空粒子を含む成形体及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 中空粒子（中空樹脂粒子）は、粒子の内部に空洞がある粒子であり、内部が実質的に樹脂で満たされた中実粒子と比べて、光を良く散乱させ、光の透過性を低くできるため、不透明度、白色度などの光学的性質に優れた有機顔料や隠蔽剤として水系塗料、紙塗被組成物などの用途で汎用されている。近年では更に、自動車、電気、電子、建築等の各種分野で用いられる樹脂や塗料等の軽量化剤、断熱化剤等としても利用されている。

[0003] 中空粒子を添加した各種組成物及び成形体の軽量化、断熱化等の効果を向上させるためには、中空粒子は、他の材料との混練時及び混練後の成形時において高い空隙率を維持できることが望ましい。しかし、中空粒子は、空隙率を高くすると、シェル厚が薄くなるため、潰れやすくなってしまう。したがって、空隙率が高く、かつ、潰れにくい中空粒子が求められている。

[0004] 例えば特許文献１、２には、ビニル基等のラジカル重合可能な官能基と、エポキシ基等の架橋可能な官能基とを有する反応性単量体を重合させた後、ポリアミン系化合物等の架橋剤により架橋した重合体を含むシェルを有する中空粒子が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第２０１９／１７７００６号

特許文献2：特開２００６－８９６４８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献１、２に記載される中空粒子は、空隙率を高くした場合に耐圧性が不十分になりやすく、高空隙率と耐圧性の両立が困難である。

また、従来の中空粒子を樹脂に含有させた樹脂組成物は、中空粒子を含有しない樹脂組成物に比べて、引張強度や曲げ強さ等の外力に対する強度に関する物性が低下するという問題がある。これは、樹脂組成物中の中空粒子と樹脂との密着性が不十分であることに起因すると考えられる。

[0007] 本開示は、上記実情に鑑み、空隙率が高く、耐圧性に優れ、樹脂との密着性に優れる中空粒子、当該中空粒子の製造方法、及び当該中空粒子を含有する樹脂組成物を提供することを目的とする。更に、本開示は、当該中空粒子に由来する中空粒子を含む成形体、及び当該成形体の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、シェルを形成する重合体が架橋性単量体単位を多く含み、且つ表面に反応性基を有する中空粒子は、樹脂との密着性に優れ、空隙率を高くしても、優れた耐圧性を発揮することができることを見出した。

[0009] 本開示は、樹脂を含むシェル及び当該シェルに取り囲まれた中空部を備える中空粒子であり、空隙率が５０％以上であり、前記シェルが前記樹脂として、全単量体単位１００質量部中に架橋性単量体単位を６０～１００質量部含む重合体を含有し、前記中空粒子の表面に、水酸基及びアミノ基から選ばれる少なくとも１種の反応性基を有し、水酸基価が０．２０ｍｍｏｌ／ｇ以上であるか、又はアミン価が０．２０ｍｍｏｌ／ｇ以上である、中空粒子を提供する。

[0010] また、本開示は、樹脂を含むシェル及び当該シェルに取り囲まれた中空部を備える中空粒子であり、空隙率が５０％以上であり、前記シェルが前記樹

脂として、全単量体単位１００質量部中に架橋性単量体単位を６０～１００質量部含む重合体を含有し、前記中空粒子の表面に、カルボキシ基、無水カルボン酸基及びスルホ基からなる群から選ばれる少なくとも１種の反応性基を有し、酸価が０．２０ｍｍｏｌ／ｇ以上である、中空粒子を提供する。

[0011] 本開示の中空粒子においては、前記架橋性単量体単位が、反応性基含有単量体単位及び反応性基非含有単量体単位を含むことが好ましい。

[0012] 本開示の中空粒子においては、前記架橋性単量体単位１００質量部中、反応性基含有単量体単位の含有量が１０質量部以上であることが好ましい。

また、本開示の中空粒子においては、前記シェルが前記樹脂として、全単量体単位１００質量部中に、架橋性単量体単位を６０～９７質量部含み、且つ非架橋性単量体単位を３～４０質量部含み、前記非架橋性単量体単位１００質量部中、反応性基含有単量体単位の含有量が８０質量部以上であることも好ましい。

[0013] 本開示の中空粒子においては、体積平均粒径が１μｍ以上であることが好ましい。

[0014] また、本開示は、上述した水酸基及びアミノ基から選ばれる少なくとも１種の反応性基を有する本開示の中空粒子を製造する方法であって、

重合性単量体、疎水性溶剤、分散安定剤、及び水系媒体を含む混合液を調製する工程と、

前記混合液を懸濁させることにより、前記重合性単量体及び前記疎水性溶剤を含む単量体組成物の液滴が前記水系媒体中に分散した懸濁液を調製する工程と、

前記懸濁液を重合反応に供することにより、樹脂を含むシェルに取り囲まれた中空部を有し、かつ、前記中空部に前記疎水性溶剤を内包する前駆体粒子を含む前駆体組成物を調製する重合工程と、

前記前駆体粒子に内包される前記疎水性溶剤を除去する溶剤除去工程と、を有し、

前記重合工程において、前記懸濁液を重合反応に供する第一の重合反応を

行った後、更に第二の重合性単量体を添加して、第二の重合反応を行ってもよく、

前記混合液に含まれる重合性単量体１００質量部中に、架橋性単量体を６０～１００質量部含有し、

前記混合液に含まれる重合性単量体及び前記第二の重合性単量体の少なくともいずれかが、水酸基及びアミノ基から選ばれる少なくとも１種の反応性基を有する架橋性又は非架橋性の単量体を含む、中空粒子の製造方法を提供する。

[0015] また、本開示は、上述したカルボキシ基、無水カルボン酸基及びスルホ基からなる群から選ばれる少なくとも１種の反応性基を有する本開示の中空粒子を製造する方法であって、

重合性単量体、疎水性溶剤、分散安定剤、及び水系媒体を含む混合液を調製する工程と、

前記混合液を懸濁させることにより、前記重合性単量体及び前記疎水性溶剤を含む単量体組成物の液滴が前記水系媒体中に分散した懸濁液を調製する工程と、

前記懸濁液を重合反応に供することにより、樹脂を含むシェルに取り囲まれた中空部を有し、かつ、前記中空部に前記疎水性溶剤を内包する前駆体粒子を含む前駆体組成物を調製する重合工程と、

前記前駆体粒子に内包される前記疎水性溶剤を除去する溶剤除去工程と、を有し、

前記重合工程において、前記懸濁液を重合反応に供する第一の重合反応を行った後、更に第二の重合性単量体を添加して、第二の重合反応を行ってもよく、

前記混合液に含まれる重合性単量体１００質量部中に、架橋性単量体を６０～１００質量部含有し、

前記混合液に含まれる重合性単量体及び前記第二の重合性単量体の少なくともいずれかが、カルボキシ基、無水カルボン酸基及びスルホ基からなる群

から選ばれる少なくとも１種の反応性基を有する架橋性又は非架橋性の単量体を含む、中空粒子の製造方法を提供する。

[0016] 本開示の中空粒子の製造方法においては、前記混合液に含まれる重合性単量体及び前記第二の重合性単量体の少なくともいずれかが、前記反応性基を有する架橋性単量体を含むことが好ましい。

[0017] 本開示の中空粒子の製造方法においては、前記混合液に含まれる架橋性単量体が、反応性基非含有単量体を含有することが好ましい。

[0018] 本開示の中空粒子の製造方法においては、前記混合液に含まれる重合性単量体及び前記第二の重合性単量体に含まれる架橋性単量体の合計１００質量部中、反応性基含有単量体の含有量が１０質量部以上であることが好ましい。

また、本開示の中空粒子の製造方法においては、前記混合液に含まれる重合性単量体及び前記第二の重合性単量体の少なくともいずれかが、非架橋性単量体を含み、前記混合液に含まれる重合性単量体及び前記第二の重合性単量体の合計１００質量部中、前記架橋性単量体の含有量が６０～９７質量部であり、前記非架橋性単量体の含有量が３～４０質量部であり、前記非架橋性単量体の合計１００質量部中、反応性基含有単量体の含有量が８０質量部以上であることも好ましい。

[0019] また、本開示は、前記本開示の中空粒子と、官能基を有する樹脂とを含有し、前記中空粒子が表面に有する反応性基が、前記樹脂が有する官能基と反応し得る、樹脂組成物を提供する。

[0020] また、本開示は、前記本開示の中空粒子に由来する中空粒子と、樹脂の固化物とを含み、前記中空粒子のシェルと、前記樹脂の固化物とが架橋結合している、成形体を提供する。

[0021] また、本開示は、前記本開示の中空粒子と、前記中空粒子が表面に有する反応性基と反応し得る官能基を有する樹脂とを混合する工程と、

前記樹脂を固化させる工程と、

前記中空粒子が有する反応性基と、前記樹脂が有する官能基とを反応させ

る工程とを有する、成形体の製造方法を提供する。

発明の効果

[0022] 上記の如き本開示によれば、空隙率が高く、耐圧性に優れ、樹脂との密着性に優れる中空粒子、当該中空粒子の製造方法、及び当該中空粒子を含有する樹脂組成物を提供することができる。また、上記の如き本開示によれば、当該中空粒子に由来する中空粒子を含む成形体、及び当該成形体の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本開示の中空粒子の製造方法の一例を説明する図である。

発明を実施するための形態

[0024] 本開示において、数値範囲における「～」とは、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含むことを意味する。

また、本開示において、（メタ）アクリレートとは、アクリレート及びメタクリレートの各々を表し、（メタ）アクリルとは、アクリル及びメタクリルの各々を表し、（メタ）アクリロイルとは、アクリロイル及びメタクリロイルの各々を表す。

また、本開示において、重合性単量体とは、付加重合が可能な官能基（本開示において、単に重合性官能基と称する場合がある）を有する化合物である。本開示において、重合性単量体としては、付加重合が可能な官能基としてエチレン性不飽和結合を有する化合物が一般に用いられる。

重合性単量体としては、非架橋性単量体と、架橋性単量体がある。非架橋性単量体は重合性官能基を１つだけ有する重合性単量体であり、架橋性単量体は重合性官能基を２つ以上有し、重合反応により樹脂中に架橋結合を形成する重合性単量体である。

[0025] １．中空粒子

本開示の中空粒子は、樹脂を含有するシェル（外殻）と、当該シェルに取り囲まれた中空部とを備える粒子である。

本開示において、中空部は、樹脂材料により形成される中空粒子のシェル

から明確に区別される空洞状の空間である。中空粒子のシェルは多孔質構造を有していても良いが、その場合には、中空部は、多孔質構造内に均一に分散された多数の微小な空間とは明確に区別できる大きさを有している。

中空粒子が有する中空部は、例えば、粒子断面のＳＥＭ観察等により、又は粒子をそのままＴＥＭ観察等することにより確認することができる。

また、中空粒子が有する中空部は、用途に応じて、空気等の気体で満たされていてもよいし、真空に近い減圧状態であってもよいし、溶剤を含有していてもよい。

中空粒子は、粒子内部に中空部を有することから、中空粒子を添加した各種組成物及び成形体等に軽量化、断熱化等の性能を付与することができる。

[0026] 本開示の中空粒子は、空隙率が５０％以上であり、シェルが、全単量体単位１００質量部中に架橋性単量体単位を６０～１００質量部含む重合体を含有し、中空粒子の表面に反応性基を有する。

本開示において、中空粒子が表面に反応性基を有するとは、シェルの表面に反応性基が共有結合により固定されていることを意味する。

本開示の中空粒子が表面に有する反応性基は、シェルを形成する重合体中の架橋性単量体単位又は非架橋性単量体単位が有する反応性基が、中空粒子の表面に露出したものを含むことが好ましい。

なお、架橋性単量体単位又は非架橋性単量体単位が有する反応性基は、シェルの形成に用いられる重合性単量体が予め有するものであってもよいし、重合性単量体の重合反応後に導入されるものであってもよいし、重合反応に伴って生成するものであってもよい。水系媒体を含むスラリー中で重合反応を行う場合、例えば、エポキシ基を有する重合性単量体は、水、或いはアルカリ又は酸との接触により、エポキシ基が開環して水酸基に変換されるため、重合反応後においては、水酸基を有する単量体単位となる。

また、例えば、水酸基を有する重合性単量体の重合反応後に、チオール基等の反応性基を有するシランカップリング剤を反応させることにより、単量体単位に反応性基を導入してもよい。

[0027] 本開示の中空粒子は、シェル中に占める架橋性単量体単位の含有割合が多く、シェル中に共有結合ネットワークが密に張り巡らされていることにより、シェルの強度が高いため、高い空隙率を有していても、耐圧性に優れる。また、本開示の中空粒子は、粒子表面に反応性基を有することにより、樹脂との密着性に優れるため、中空粒子を樹脂に含有させた場合の樹脂物性の低下を抑制することができる。従来の中空粒子を樹脂に含有させた樹脂組成物においては、中空粒子を含有しない樹脂組成物と比べて、成形体としたときの引張強度や曲げ強さ等の物性が低下するという問題があった。これは、樹脂と中空粒子との界面の密着性が低く、樹脂と中空粒子との界面の強度が相対的に低いためと推定される。本開示の中空粒子を樹脂に含有させた樹脂組成物においては、成形体としたときの樹脂と中空粒子との界面の密着性が高いため、物性の低下が抑制されると推定される。なお、本開示の中空粒子との密着性に優れる樹脂は、本開示の中空粒子が表面に有する反応性基と反応し得る官能基を有する樹脂である。ここで、中空粒子が有する反応性基と、樹脂が有する官能基との反応とは、共有結合を形成する反応であればよい。そのような官能基を有する樹脂を含有する樹脂組成物に、本開示の中空粒子を含有させた場合は、成形体とする過程で、中空粒子が表面に有する反応性基と、樹脂が有する官能基とが反応して架橋結合が形成されるため、樹脂と中空粒子との界面は高い密着性を有する。また、本開示の中空粒子と、上記官能基を有する相溶剤として働く樹脂とを含有する樹脂組成物においては、官能基を有しない樹脂を更に含有する場合にも、中空粒子と樹脂との密着性を向上させることが可能となる。

更に、粒子表面に反応性基を有する本開示の中空粒子を、当該反応性基と反応し得る官能基を有する樹脂中に分散させた場合、粒子と樹脂との極性が近く、親和性が高くなることにより、中空粒子の分散性が良好になる。中空粒子を含有する成形体において、中空粒子が凝集していると、成形体の加圧時に、中空粒子が凝集した箇所に圧がかかりやすいため中空粒子が潰れやすい。しかしながら、本開示の中空粒子を、官能基を有する樹脂に含有させて

得た成形体は、中空粒子が均一に分散しやすく、中空粒子の凝集が抑制されるため、加圧した際に圧が均一にかかりやすい。そのため、中空粒子の耐圧性が向上し、中空粒子の潰れが抑制される傾向がある。また、本開示の中空粒子を、官能基を有する樹脂に含有させて得た成形体においては、中空粒子の反応性基と樹脂の官能基とが架橋結合していることによって、粒子表面近傍に３次元的な架橋構造を有する。それによっても、中空粒子の耐圧性が向上し、中空粒子の潰れが抑制される傾向がある。

[0028] ［反応性基］

本開示の中空粒子が表面に有する反応性基は、組み合わせて用いる樹脂が有する官能基との化学反応により、中空粒子と樹脂との間に架橋を与える基である。

上記反応性基としては、例えば、水酸基、アミノ基、エポキシ基、チオール基、イソシアネート基、カルボキシ基、無水カルボン酸基、スルホ基、クロロスルホ基、リン酸基、ニトリル基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルコキシシラン基、シラノール基等が挙げられる。上記反応性基は、樹脂が有する官能基と反応し得るものを適宜選択して用いることができ、特に限定はされない。また、本開示の中空粒子が表面に有する反応性基は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

なお、本開示において、中空粒子が表面に有するアミノ基は、アンモニア、第一級アミン又は第二級アミンから水素を除去した１価の官能基(－NH_2、－ＮＨＲ、－ＮＲＲ’)であればよい。中でも、樹脂との密着性を向上する点から－NH_2又は－ＮＨＲが好ましく、－ＮＨＲがより好ましい。ここで、－ＮＨＲ及び－ＮＲＲ’におけるＲ及びＲ’は有機基を表す。Ｒ及びＲ’は、中空粒子の樹脂との密着性を向上する点から、炭素数６以下のアルキル基が好ましく、炭素数４以下のアルキル基がより好ましい。

[0029] 中空粒子を含有する樹脂組成物において、樹脂は、用途に応じて適宜選択されるが、樹脂と中空粒子との相溶性及び密着性を向上しやすい点から、樹脂が有する官能基としては、カルボキシ基又は無水カルボン酸基等の酸性基

、エポキシ基、水酸基、アミノ基、イソシアネート基、アミド結合、及び炭素数１～４のアルコキシカルボニル基等が好ましい。

樹脂が有する官能基がカルボキシ基又は無水カルボン酸基である場合、中空粒子が有する反応性基としては、例えば、水酸基、アミノ基、エポキシ基、イソシアネート基等が好ましい。

樹脂が有する官能基がエポキシ基である場合、中空粒子が有する反応性基としては、例えば、水酸基、アミノ基、チオール基、カルボキシ基、無水カルボン酸基等が好ましい。

樹脂が有する官能基が水酸基である場合、中空粒子が有する反応性基としては、例えば、カルボキシ基、無水カルボン酸基、スルホ基、エポキシ基等が好ましい。

樹脂が有する官能基がアミノ基である場合、中空粒子が有する反応性基としては、例えば、カルボキシ基、無水カルボン酸基、スルホ基、エポキシ基等が好ましい。

樹脂が有する官能基がイソシアネート基である場合、中空粒子が有する反応性基としては、例えば水酸基、アミノ基、エポキシ基等が好ましい。

樹脂が有する官能基がアミド結合である場合、中空粒子が有する反応性基としては、例えば、カルボキシ基、無水カルボン酸基等が好ましい。

樹脂が有する官能基が炭素数１～４のアルコキシカルボニル基である場合、中空粒子が有する反応性基としては、水酸基及びアミノ基が好ましい。水酸基を有する中空粒子は、樹脂に含まれる炭素数１～４のアルコキシカルボニル基とのエステル交換反応により、樹脂と架橋結合することができる。アミノ基を有する中空粒子は、樹脂に含まれる炭素数１～４のアルコキシカルボニル基とのアミノリシス反応により、樹脂と架橋結合することができる。

本開示の中空粒子が表面に有する反応性基としては、樹脂に含まれるカルボキシ基、無水カルボン酸基、エポキシ基、イソシアネート基及び炭素数１～４のアルコキシカルボニル基との反応性に優れる点から、水酸基及びアミノ基から選ばれる少なくとも１種が好ましく、これらの樹脂との密着性を向

上する点から、水酸基及びアミノ基の両方を含むことがより好ましい。樹脂に含まれる水酸基及びアミノ基との反応性に優れる点からは、本開示の中空粒子が表面に有する反応性基としては、カルボキシ基、無水カルボン酸基及びスルホ基からなる群から選ばれる少なくとも１種が好ましい。樹脂に含まれるアミド結合との反応性に優れる点からは、本開示の中空粒子が表面に有する反応性基としては、カルボキシ基及び無水カルボン酸基から選ばれる少なくとも１種が好ましい。

[0030] 本開示の中空粒子が表面に水酸基を有する場合、中空粒子の水酸基価は、樹脂との密着性を向上する点及び耐圧性を向上する点から、好ましくは０．２０ｍｍｏｌ／ｇ以上、より好ましくは０．３０ｍｍｏｌ／ｇ以上、更に好ましくは０．４０ｍｍｏｌ／ｇ以上であり、より更に好ましくは０．５０ｍｍｏｌ／ｇ以上である。水酸基価の上限は、特に限定はされないが、耐圧性の低下を抑制する点から、好ましくは３．００ｍｍｏｌ／ｇ以下、より好ましくは２．５０ｍｍｏｌ／ｇ以下、更に好ましくは２．００ｍｍｏｌ／ｇ以下であり、より更に好ましくは１．００ｍｍｏｌ／ｇ以下である。

本開示の中空粒子が表面に水酸基及びアミノ基を有する場合も、中空粒子の水酸基価は、上述した下限値以上であることが好ましく、上述した上限値以下であることが好ましい。

中空粒子の水酸基価は、中空粒子が表面に有する水酸基量の指標とすることができる。水酸基価はＪＩＳ Ｋ ００７０に準拠して測定される。

[0031] 本開示の中空粒子が表面にアミノ基を有する場合、中空粒子のアミン価は、樹脂との密着性を向上する点及び耐圧性を向上する点から、好ましくは０．２０ｍｍｏｌ／ｇ以上、より好ましくは０．２４ｍｍｏｌ／ｇ以上、更に好ましくは０．２５ｍｍｏｌ／ｇ以上である。アミン価の上限は、特に限定はされないが、耐圧性の低下を抑制する点から、好ましくは０．６０ｍｍｏｌ／ｇ以下、より好ましくは０．５０ｍｍｏｌ／ｇ以下、更に好ましくは０．４０ｍｍｏｌ／ｇ以下である。

本開示の中空粒子が表面に水酸基及びアミノ基を有する場合も、中空粒子

のアミン価は、上述した下限値以上であることが好ましく、上述した上限値以下であることが好ましい。

中空粒子のアミン価は、中空粒子が表面に有するアミノ基量の指標とすることができる。アミン価はＪＩＳ Ｋ ７２３７に準拠して測定される。

[0032] 本開示の中空粒子が表面にカルボキシ基、無水カルボン酸基及びスルホ基からなる群から選ばれる少なくとも１種の反応性基を有する場合、中空粒子の酸価は、樹脂との密着性を向上する点及び耐圧性を向上する点から、好ましくは０．２０ｍｍｏｌ／ｇ以上、より好ましくは０．２４ｍｍｏｌ／ｇ以上、更に好ましくは０．２５ｍｍｏｌ／ｇ以上である。酸価の上限は、特に限定はされないが、耐圧性の低下を抑制する点から、好ましくは１．００ｍｍｏｌ／ｇ以下、より好ましくは０．９０ｍｍｏｌ／ｇ以下であり、０．６０ｍｍｏｌ／ｇ以下であってもよく、０．５０ｍｍｏｌ／ｇ以下であってもよく、０．４０ｍｍｏｌ／ｇ以下であってもよい。

中空粒子の酸価は、中空粒子が表面に有する酸性基量の指標とすることができる。酸価はＪＩＳ Ｋ ００７０に準拠して測定される。

[0033] ［重合体］

本開示の中空粒子のシェルは、樹脂として、架橋性単量体単位を含む重合体を含有する。上記重合体は、中空粒子のシェルの骨格を形成するものであり、非架橋性単量体単位を更に含んでいてもよい。上記重合体は、典型的には、後述する本開示の中空粒子の製造方法に用いられる重合性単量体の重合体である。

本開示の中空粒子においては、上記重合体が、反応性基を有する架橋性又は非架橋性の単量体単位を含むことが好ましく、中空粒子の樹脂との密着性及び耐圧性の両立の観点から、反応性基を有する架橋性単量体単位を含むことがより好ましい。

なお、本開示において、架橋性単量体単位は、架橋性単量体に由来する単量体単位であり、非架橋性単量体単位は、非架橋性単量体に由来する単量体単位である。上記重合体において、架橋性単量体単位の含有量が１００質量

部未満の場合、架橋性単量体単位以外の単量体単位は、非架橋性単量体単位である。

[0034]（架橋性単量体）

架橋性単量体はエチレン性不飽和二重結合を複数有するため、単量体同士を連結することができ、シェルの架橋密度を高めることができる。

架橋性単量体としては、重合性官能基を２つ有する２官能の架橋性単量体、及び重合性官能基を３つ以上有する３官能以上の架橋性単量体を挙げることができる。

また、架橋性単量体は、反応性基を有する反応性基含有単量体であってもよいし、反応性基を有しない反応性基非含有単量体であってもよい。

架橋性単量体はそれぞれ単独で、または２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0035] 反応性基を有する架橋性単量体としては、例えば、２－ヒドロキシ－３－メタクリロイルオキシプロピルアクリレート、２－ヒドロキシ－１，３－ジメタクリロキシプロパン（１，３－ビス（メタクリロイルオキシ）－２－プロパノール）、グリセリンジアクリレート等の水酸基を有する単量体；ジアリルアミン等のアミノ基を有する単量体；１，１－（ビスアクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネート等のイソシアネート基を有する単量体等を挙げることができる。また、東亞合成（株）製のアロニックス（登録商標）Ｍ－５１０、Ｍ－５２０等のカルボキシ基を有する多塩基酸変性アクリルオリゴマーは、一分子中にアクリロイル基を２個以上有するため、反応性基としてカルボキシ基を有する架橋性単量体として用いることができる。

[0036] 反応性基を有しない架橋性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジビニルナフタレン、ジシクロペンタジエン、エチリデンテトラシクロドデセン、ジアリルフタレート、アリル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート；ブタジエン、イソ

プレン等のジエン系単量体等の２官能の架橋性単量体；及び、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（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、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、ジペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレート及びこれらのエトキシ化体等の３官能以上の架橋性単量体を挙げることができる。

また、反応性基を有しない架橋性単量体としては、多官能ウレタンアクリレート、並びに、両末端をビニル変性又は（メタ）アクリル変性されたポリフェニレンエーテル、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレンとブタジエンのブロック共重合体（ＳＢＳ）及びスチレンとイソプレンのブロック共重合体（ＳＩＳ）等のオリゴマータイプ又は高分子タイプのものも使用することができる。

[0037] 上記架橋性単量体単位は、反応性基を有する反応性基含有単量体単位、反応性基を有しない反応性基非含有単量体単位、又はこれらの組み合わせであり、特に限定はされない。上記架橋性単量体単位は、中空粒子の樹脂との密着性と耐圧性の両立の観点からは、反応性基含有単量体単位を含有することが好ましく、耐圧性を向上する観点からは、反応性基非含有単量体単位を含有することが好ましく、反応性基含有単量体単位及び反応性基非含有単量体単位の両方を含有することがより好ましい。

[0038] 上記架橋性単量体単位が反応性基含有単量体単位を含有する場合、架橋性単量体単位１００質量部中の反応性基含有単量体単位の含有量は、反応性基含有単量体の種類に応じて適宜調整され、特に限定はされないが、中空粒子と樹脂との密着性を向上する点、及び中空粒子の耐圧性を向上する点から、下限としては、好ましくは１０質量部以上、より好ましくは１２質量部以上、更に好ましくは１５質量部以上、より更に好ましくは２０質量部以上である。上限としては、特に限定はされず、架橋性単量体単位が反応性基含有単量体単位からなるものであってもよいが、例えば反応性基非含有単量体単位

を含有させて中空粒子の耐圧性を向上する点から、好ましくは６０質量部以下、より好ましくは５０質量部以下、更に好ましくは４０質量部以下である。

[0039] 上記架橋性単量体単位が反応性基非含有単量体単位を含有する場合、架橋性単量体単位１００質量部中の反応性基非含有単量体単位の含有量は、中空粒子の耐圧性を向上する点から、下限としては、好ましくは４０質量部以上、より好ましくは５０質量部以上、更に好ましくは６０質量部以上である。上限としては、特に限定はされないが、例えば反応性基含有単量体単位を十分に含有させて中空粒子と樹脂との密着性を向上する点から、好ましくは９０質量部以下、より好ましくは８５質量部以下、更に好ましくは８０質量部以下である。

[0040] また、架橋性単量体単位が、２官能の架橋性単量体単位と、３官能以上の架橋性単量体単位とを組み合わせて含むことは、中空粒子の耐圧性を向上する点から好ましい。

２官能の架橋性単量体単位と、３官能以上の架橋性単量体単位とを組み合わせて含む場合、架橋性単量体単位１００質量部中の２官能の架橋性単量体単位の含有量は、特に限定はされないが、下限としては、中空粒子の耐圧性を向上する点から、好ましくは６０質量部以上、より好ましくは７０質量部以上であり、上限としては、３官能以上の架橋性単量体単位を十分に含有させる点から、好ましくは９０質量部以下であり、より好ましくは８５質量部以下である。

なお、本開示においては、２官能の架橋性単量体に由来する架橋性単量体単位を「２官能の架橋性単量体単位」と称し、３官能以上の架橋性単量体に由来する架橋性単量体単位を「３官能以上の架橋性単量体単位」と称する。

[0041] 上記架橋性単量体単位が、（メタ）アクリル系架橋性単量体単位を含むことも、中空粒子の耐圧性を向上する点から好ましい。重合性官能基として（メタ）アクリロイル基を有する重合性単量体は、反応性に優れるため、（メタ）アクリル系重合性単量体を用いることにより、シェルの強度を向上し、

中空粒子の耐圧性を向上することができる。

反応性基を有する（メタ）アクリル系架橋性単量体としては、中でも、２－ヒドロキシ－３－メタクリロイルオキシプロピルアクリレート、１，３－ビス（メタクリロイルオキシ）－２－プロパノール、及びグリセリンジアクリレートが好ましく、２－ヒドロキシ－３－メタクリロイルオキシプロピルアクリレート、及び１，３－ビス（メタクリロイルオキシ）－２－プロパノールがより好ましい。

反応性基を有しない２官能の（メタ）アクリル系架橋性単量体としては、中でも、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート及びペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレートが好ましい。また、これらの２官能の（メタ）アクリル系架橋性単量体は、重合性官能基がメタクリロイル基である２官能のメタクリル系架橋性単量体がより好ましい。

反応性基を有しない３官能以上の（メタ）アクリル系架橋性単量体としては、中でも、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート及びペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートが好ましい。

なお、本開示において、（メタ）アクリル系架橋性単量体は、重合性官能基としてメタクリロイル基又はアクリロイル基を少なくとも１つ有する架橋性単量体であればよいが、全ての重合性官能基がメタクリロイル基又はアクリロイル基であることが好ましい。一方で、メタクリル系架橋性単量体は、重合性官能基としてメタクリロイル基を少なくとも１つ有し、アクリロイル基を有しない架橋性単量体であり、全ての重合性官能基がメタクリロイル基であることが好ましい。

[0042] また、上記架橋性単量体単位が、反応性基を有しない分子量２５０以下のビニル系架橋性単量体に由来する架橋性単量体単位を含むことも、中空粒子の耐圧性を向上する点から好ましい。

なお、本開示において、ビニル系架橋性単量体とは、全ての重合性官能基がビニル基である架橋性単量体のことをいい、ここでのビニル基には（メタ）アクリロイル基は含まれないものとする。

反応性基を有しない分子量２５０以下のビニル系架橋性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジビニルナフタレン、ジアリルフタレート等を挙げることができ、中でもジビニルベンゼンが好ましい。

[0043] 中空粒子の耐圧性を向上する点からは、架橋性単量体単位１００質量部中、（メタ）アクリル系架橋性単量体単位、及び反応性基を有しない分子量２５０以下のビニル系架橋性単量体に由来する架橋性単量体単位の合計含有量が、６０質量部超過であることが好ましく、７０質量部以上であることがより好ましく、７５質量部以上であることが更に好ましい。

[0044] 本開示の中空粒子においては、上記重合体の全単量体単位１００質量部中、架橋性単量体単位の含有量が、６０～１００質量部である。中空粒子の耐圧性を向上する点から、下限としては、好ましくは６５質量以上、より好ましくは７０質量部以上、更に好ましくは７５質量部以上である。上記重合体が非架橋性単量体単位を含む場合、全単量体単位１００質量部中の架橋性単量体の含有量の上限は、特に限定はされないが、非架橋性単量体単位の機能を十分に発揮させる観点から、９７質量部以下であってもよく、９５質量部以下であってもよく、９０質量部以下であってもよく、８０質量部以下であってもよい。

[0045]（非架橋性単量体）

上記重合体は、本開示の効果を損なわない範囲で、更に非架橋性単量体単位を含んでいてもよい。上記重合体が、架橋性単量体単位と非架橋性単量体単位を組み合わせて含むことにより、中空粒子のシェルの機械的特性を向上できる場合がある。

また、非架橋性単量体は、反応性基を有する反応性基含有単量体であってもよいし、反応性基を有しない反応性基非含有単量体であってもよい。

非架橋性単量体はそれぞれ単独で、または２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0046] 反応性基を有する非架橋性単量体としては、例えば、２－ヒドロキシエチ

ル（メタ）アクリレート等の水酸基を有する非架橋性単量体；メタクリル酸２－（ｔｅｒｔ－ブチルアミノ）エチル、４－ビニルベンジルアミン等のアミノ基を有する非架橋性単量体；グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル等のエポキシ基を有する非架橋性単量体；スチレンスルホン酸及びそのアルカリ金属塩、メタクリルスルホン酸ナトリウム、イソプレンスルホン酸ナトリウム、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸等のスルホ基を有する非架橋性単量体；アリルメルカプタン等のチオール基を有する非架橋性単量体；２－（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート等のリン酸基を有する非架橋性単量体；２－イソシアナトエチル（メタ）アクリレート、２－（２－メタクリロイルオキシエチルオキシ）エチルイソシアナート等のイソシアネート基を有する非架橋性単量体等を挙げることができる。なお、エポキシ基を有する非架橋性単量体は、中空粒子の表面に水酸基を導入するために用いられる。

反応性基を有する非架橋性単量体においても、反応性基を有する架橋性単量体と同様に、上記のような予め反応性基を有するものに限定されず、重合反応後に反応性基を導入可能なものであってもよい。

反応性基を有する非架橋性単量体としては、中でも、反応性に優れる点から、（メタ）アクリル系非架橋性単量体が好ましい。

[0047] 反応性基を有しない非架橋性単量体としては、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、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル系非架橋性単量体；スチレン、ビニルトルエン、α－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、エチルビニルベンゼン、エチルビニルビフェニル、エチルビニルナフタレン等の芳香族ビニル単量体；エチレン、プロピレン、ブチレン、ビニルシクロヘキサン、ノルボルネン、トリシクロドデセン、１，４－メタノ－１，４，４ａ，９ａ－テトラヒドロフルオレン等のモノオレフィン単量体等が挙げられる。

反応性基を有しない非架橋性単量体としては、中でも、反応性に優れ、シ

ェルの機械的特性が向上しやすい点から、（メタ）アクリル系非架橋性単量体及び芳香族ビニル単量体が好ましい。（メタ）アクリル系非架橋性単量体としては、ブチルアクリレート及びメチルメタクリレートから選ばれる少なくとも１種がより好ましい。芳香族ビニル単量体としては、エチルビニルベンゼン及びスチレンから選ばれる少なくとも１種がより好ましい。

[0048] 上記非架橋性単量体単位は、反応性基含有単量体単位、反応性基非含有単量体単位、又はこれらの組み合わせであり、特に限定はされないが、中空粒子の樹脂との密着性と耐圧性の両立の観点から、反応性基含有単量体単位を含有することが好ましい。

上記非架橋性単量体単位が反応性基含有単量体単位を含有する場合、非架橋性単量体単位１００質量部中の反応性基含有単量体単位の含有量は、中空粒子と樹脂との密着性を向上する点から、下限としては、好ましくは８０質量部以上、より好ましくは９０質量部以上であり、１００質量部であってもよい。上限としては、特に限定はされず、例えば、９５質量部以下であってもよい。

[0049] 本開示の中空粒子においては、上記重合体の全単量体単位１００質量部中、非架橋性単量体単位の含有量が０～４０質量部である。上限としては、耐圧性の低下を抑制する点から、好ましくは３５質量部以下、より好ましくは３０質量部以下である。下限としては、特に限定はされないが、非架橋性単量体単位の機能を十分に発揮させる観点から、３質量部以上であってもよく、５質量部以上であってもよく、１０質量部以上であってもよく、２０質量部以上であってもよい。

[0050] また、上記重合体の全単量体単位１００質量部中、反応性基含有単量体単位の含有量は、反応性基含有単量体の種類に応じて適宜調整され、特に限定はされないが、下限としては、本開示の中空粒子と樹脂との密着性を向上する点から、好ましくは１０質量部以上、より好ましくは１２質量部以上、更に好ましくは１５質量部以上、より更に好ましくは２０質量部以上である。上限としては、特に限定はされず、上記重合体が反応性基含有単量体単位か

らなるものであってもよいが、例えば反応性基を有しない架橋性単量体単位を含有させて中空粒子の耐圧性を向上する点からは、好ましくは６０質量部以下、より好ましくは５０質量部以下、更に好ましくは４０質量部以下である。

[0051] また、中空粒子の耐圧性を向上する点からは、上記重合体の全単量体単位１００質量部中、（メタ）アクリル系重合性単量体単位、及び反応性基を有しない分子量２５０以下のビニル系架橋性単量体に由来する架橋性単量体単位の合計含有量が、６０質量部超過であることが好ましく、７０質量部以上であることがより好ましく、７５質量部以上であることが更に好ましい。

[0052] 本開示の中空粒子において、上記重合体の含有量は、シェルの全固形分１００質量％中、好ましくは９０質量％以上、より好ましくは９５質量％以上である。上記重合体の含有量を上記下限値以上とすることにより、中空粒子の耐圧性を向上することができる。

なお、本開示において固形分とは、溶剤を除く全ての成分であり、液状の重合性単量体等は固形分に含まれるものとする。

[0053] ［極性成分］

本開示の中空粒子が備えるシェルは、更に、極性成分を含有していてもよい。極性成分としては、有機酸又はその金属塩や、後述する極性樹脂を用いることができる。

なお、極性成分の具体的な内容については、後述する本開示の中空粒子の製造方法で述べる通りである。

また、中空粒子のシェル中に極性成分が含まれていること、及びその含有量は、例えば、熱分解ガスクロマトグラフィーにより確認することができる。

[0054] 本開示の中空粒子のシェルが、極性成分として、有機酸又はその金属塩を含有する場合、シェル中の有機酸又はその金属塩の合計含有量は、好ましくは０．０００１～０．１質量％であり、より好ましくは０．００１～０．０１質量％である。

一方、本開示の中空粒子のシェルが、極性成分として極性樹脂を含有する場合、シェル中の極性樹脂の含有量は、好ましくは０．１～１０．０質量％であり、より好ましくは０．３～８．０質量％である。

極性成分の含有量が上記下限値以上であることにより、中空粒子のシェルの厚みを制御しやすく、中空粒子の耐圧性を向上することができる。一方、極性成分の含有量が上記上限値以下であることにより、重合体の含有割合の低下を抑制できることから、シェルの強度の低下を抑制し、中空粒子の耐圧性の低下を抑制することができる。

[0055] ［中空粒子の物性］

本開示の中空粒子は、空隙率が５０％以上であり、好ましくは６０％以上である。空隙率が上記下限値以上であることにより、中空粒子は、軽量性及び断熱性等に優れる。本開示の中空粒子の空隙率の上限は、特に限定はされないが、中空粒子の強度の低下を抑制し、耐圧性を向上する点から、好ましくは９０％以下であり、より好ましくは８０％以下であり、更に好ましくは７０％以下である。

[0056] 本開示の中空粒子の空隙率は、中空粒子の見かけ密度D_1及び真密度D_0から算出することができる。

中空粒子の見かけ密度D_1の測定法は以下の通りである。まず、容量１００ｃｍ^{3}のメスフラスコに約３０ｃｍ^{3}の中空粒子を充填し、充填した中空粒子の質量を精確に秤量する。次に、中空粒子が充填されたメスフラスコに、気泡が入らないように注意しながら、イソプロパノールを標線まで精確に満たす。メスフラスコに加えたイソプロパノールの質量を精確に秤量し、下記式（Ｉ）に基づき、中空粒子の見かけ密度D_1（ｇ／ｃｍ^3）を計算する。

式（Ｉ）

見かけ密度D_1＝［中空粒子の質量］／（１００－［イソプロパノールの質量］÷［測定温度におけるイソプロパノールの比重］）

見かけ密度D_1は、中空部が中空粒子の一部であるとみなした場合の、中空粒子全体の比重に相当する。

[0057] 中空粒子の真密度D_0の測定法は以下の通りである。中空粒子を予め粉砕した後、容量１００ｃｍ^{3}のメスフラスコに中空粒子の粉砕片を約１０ｇ充填し、充填した粉砕片の質量を精確に秤量する。あとは、上記見かけ密度の測定と同様にイソプロパノールをメスフラスコに加え、イソプロパノールの質量を精確に秤量し、下記式（ＩＩ）に基づき、中空粒子の真密度D_0（ｇ／ｃｍ^3）を計算する。

式（ＩＩ）

真密度D_0＝［中空粒子の粉砕片の質量］／（１００－［イソプロパノールの質量］÷［測定温度におけるイソプロパノールの比重］）

真密度D_0は、中空粒子のうちシェル部分のみの比重に相当する。上記測定方法から明らかなように、真密度D_0の算出に当たっては、中空部は中空粒子の一部とはみなされない。

[0058] 中空粒子の空隙率（％）は、中空粒子の見かけ密度D_1と真密度D_0により、下記式（ＩＩＩ）により算出される。

式（ＩＩＩ）

空隙率（％）＝１００－（見かけ密度D_1／真密度D_0）×１００

[0059] 本開示の中空粒子の体積平均粒径は、特に限定はされないが、耐圧性を向上する点、及び中空粒子同士の凝集性が小さくなるため、優れた分散性を発揮することができる点から、下限としては、好ましくは１μｍ以上、より好ましくは５μｍ以上、更に好ましくは８μｍ以上であり、シェル厚のばらつきを抑制し、耐圧性の低下を抑制する点から、上限としては、好ましくは２０μｍ以下、より好ましくは１５μｍ以下、更に好ましくは１３μｍ以下である。

[0060] 中空粒子の粒度分布（体積平均粒径（Ｄｖ）／個数平均粒径（Ｄｎ））は、例えば、１．１以上２．５以下であってもよい。当該粒度分布が２．５以下であることにより、圧縮強度特性が粒子間でバラつきの少ない粒子が得られる。また、当該粒度分布が２．５以下であることにより、例えば、シート状の成形体を製造する際に、厚さが均一な製品を製造することができる。

中空粒子の体積平均粒径（Ｄｖ）及び個数平均粒径（Ｄｎ）は、例えば、粒度分布測定装置により中空粒子の粒径を測定し、その個数平均及び体積平均をそれぞれ算出し、得られた値をその粒子の個数平均粒径（Ｄｎ）及び体積平均粒径（Ｄｖ）とすることができる。粒度分布は、体積平均粒径を個数平均粒径で除した値とする。

[0061] 本開示の中空粒子の形状は、内部に中空部が形成されていれば特に限定されないが、耐圧性の観点から、球形であることが好ましい。

本開示の中空粒子は、１又は２以上の中空部を有していてもよいが、高い空隙率と、機械強度との良好なバランスを維持する点から、中空部を１つのみ有するものが好ましい。また、本開示の中空粒子が備えるシェル、及び、中空部を２つ以上有する場合に隣接し合う中空部を仕切る隔壁は、多孔質状となっていてもよいが、耐圧性の低下を抑制する点から、密実であることが好ましい。

[0062] 本開示の中空粒子は、平均円形度が０．９５～１．００であることが好ましく、０．９７～１．００であることがより好ましい。なお、円形度は、粒子像と同じ投影面積を有する円の周囲長を、粒子の投影像の周囲長で除した値として定義される。また、本開示における平均円形度は、粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、平均円形度は中空粒子が完全な球形の場合に１を示し、中空粒子の表面形状が複雑になるほど小さな値となる。

本開示の中空粒子の形状のイメージの一例は、薄い皮膜からなりかつ気体で膨らんだ袋であり、その断面図は図１の（５）中の中空粒子１００の通りである。この例においては、外側に薄い１枚の皮膜が設けられ、その内部が気体で満たされる。

なお、粒子形状は、例えば、ＳＥＭやＴＥＭにより確認することができる。

[0063] 従来の中空粒子には不純物粒子が混在していることが多い。ここで、不純物粒子とは、１μｍ以上又は粒子の粒径の５％以上の大きさの割れ、欠け又

は穴を有する粒子である。

本開示の中空粒子はそのような不純物粒子の量が低減されている。本開示の中空粒子は、極性が高い反応性基を有する重合性単量体を用いて製造されることにより、重合工程において、疎水性溶剤からの重合体の析出と重合体のシェル化が均一に進行しやすいため、シェルの割れ、欠け又は穴の発生等が抑制されると推定される。本開示の中空粒子においては、中空粒子と不純物粒子の合計粒子数を１００％としたときに、不純物粒子の割合が、好ましくは５％以下、より好ましくは４％以下、更に好ましくは２％以下、特に好ましくは０％である。

なお、不純物粒子の割合は、電界放出形走査電子顕微鏡（ＦＥ－ＳＥＭ）を用い、倍率１０００倍の視野角で観察し、任意に選択した粒子１００個に含まれる不純物粒子の個数として求める。

[0064] ２．中空粒子の製造方法

本開示の中空粒子の製造方法は、上述した本開示の中空粒子を製造できる方法であれば特に限定はされず、例えば、乳化重合方法又は懸濁重合法により製造することができる。中でも、上述した好ましい体積平均粒径の中空粒子を製造することが容易な点から、懸濁重合法による製造方法が好ましい。

[0065] 懸濁重合法による本開示の中空粒子の製造方法としては、例えば、重合性単量体、疎水性溶剤、分散安定剤、及び水系媒体を含む混合液を調製する工程と、前記混合液を懸濁させることにより、前記重合性単量体及び前記疎水性溶剤を含む単量体組成物の液滴が前記水系媒体中に分散した懸濁液を調製する工程と、前記懸濁液を重合反応に供することにより、樹脂を含むシェルに取り囲まれた中空部を有し、かつ、前記中空部に前記疎水性溶剤を内包する前駆体粒子を含む前駆体組成物を調製する重合工程と、前記前駆体粒子に内包される前記疎水性溶剤を除去する溶剤除去工程とを有する中空粒子の製造方法を挙げることができる。

なお、本開示においては、中空部が疎水性溶剤で満たされた中空粒子を、中空部が気体で満たされた中空粒子の中間体と考えて、「前駆体粒子」と称

する場合がある。本開示において「前駆体組成物」とは、前駆体粒子を含む組成物を意味する。

[0066] 上記中空粒子の製造方法は、重合性単量体、疎水性溶剤、分散安定剤、及び水系媒体を含む混合液を懸濁させることにより、重合性単量体と疎水性溶剤が相分離し、重合性単量体が表面側に偏在し、疎水性溶剤が中心部に偏在した分布構造を有する液滴が水系媒体中に分散してなる懸濁液を調製し、この懸濁液を重合反応に供することによって液滴の表面を硬化させて疎水性溶剤で満たされた中空部を有する中空粒子を形成するという基本技術に従うものである。

上記中空粒子の製造方法は、混合液を調製する工程と、懸濁液を調製する工程と、懸濁液を重合反応に供する工程と、溶剤を除去する工程とを含み、更にこれら以外の工程を含んでもよい。また、技術的に可能である限り、上記各工程、及び、その他の付加的な工程の２つまたはそれ以上を、一つの工程として同時に行っても良いし、順序を入れ替えて行っても良い。例えば、混合液を調製する材料を投入しながら同時に懸濁を行うというように、混合液の調製と懸濁を一つの工程中で同時に行ってもよい。

[0067] 上記中空粒子の製造方法の好ましい一例として、以下の工程を含む製造方法を挙げることができる。

（１）混合液調製工程

重合性単量体、疎水性溶剤、分散安定剤、及び水系媒体を含む混合液を調製する工程

（２）懸濁工程

前記混合液を懸濁させることにより、重合性単量体及び疎水性溶剤を含有する単量体組成物の液滴が水系媒体中に分散した懸濁液を調製する工程

（３）重合工程

前記懸濁液を重合反応に供することにより、樹脂を含むシェルに取り囲まれた中空部を有し、かつ前記中空部に疎水性溶剤を内包する前駆体粒子を含む前駆体組成物を調製する工程

（４）固液分離工程

前駆体組成物を固液分離することにより、中空部に疎水性溶剤を内包する前駆体粒子を得る工程、及び

（５）溶剤除去工程

前駆体粒子に内包される疎水性溶剤を除去し、中空粒子を得る工程

[0068] 図１は、本開示の中空粒子の製造方法の一例を示す模式図である。図１中の（１）～（５）は、上記各工程（１）～（５）に対応する。各図の間の白矢印は、各工程の順序を指示するものである。なお、図１は説明のための模式図に過ぎず、上記製造方法は図に示すものに限定されない。また、本開示の各製造方法に使用される材料の構造、寸法及び形状は、これらの図における各種材料の構造、寸法及び形状に限定されない。

図１の（１）は、混合液調製工程における混合液の一実施形態を示す断面模式図である。この図に示すように、混合液は、水系媒体１、及び当該水系媒体１中に分散する低極性材料２を含む。ここで、低極性材料２とは、極性が低く水系媒体１と混ざり合いにくい材料を意味する。本開示において低極性材料２は、重合性単量体及び疎水性溶剤を含む。

図１の（２）は、懸濁液調製工程における懸濁液の一実施形態を示す断面模式図である。懸濁液は、水系媒体１、及び当該水系媒体１中に分散する単量体組成物の液滴１０を含む。単量体組成物の液滴１０は、重合性単量体及び疎水性溶剤を含んでいるが、液滴内の分布は不均一である。単量体組成物の液滴１０は、疎水性溶剤４ａと、重合性単量体を含む疎水性溶剤以外の材料４ｂが相分離し、疎水性溶剤４ａが中心部に偏在し、疎水性溶剤以外の材料４ｂが表面側に偏在し、分散安定剤（図示せず）が表面に付着した構造を有している。

図１の（３）は、重合工程により得られる、中空部に疎水性溶剤を内包する前駆体粒子を含む前駆体組成物の一実施形態を示す断面模式図である。当該前駆体組成物は、水系媒体１、及び当該水系媒体１中に分散する、中空部に疎水性溶剤４ａを内包する前駆体粒子２０を含む。当該前駆体粒子２０の

外表面を形成するシェル５は、上記単量体組成物の液滴１０中の重合性単量体の重合により形成されたものであり、当該重合性単量体の重合体を樹脂として含む。

図１の（４）は、固液分離工程後の前駆体粒子の一実施形態を示す断面模式図である。この図１の（４）は、上記図１の（３）の状態から水系媒体１を除去した状態を示す。

図１の（５）は、溶剤除去工程後の中空粒子の一実施形態を示す断面模式図である。この図１の（５）は、上記図１の（４）の状態から疎水性溶剤４ａを除去した状態を示す。前駆体粒子から疎水性溶剤を除去することにより、気体で満たされた中空部６をシェル５の内部に有する中空粒子１００が得られる。

以下、上記５つの工程及びその他の工程について、順に説明する。

[0069] （１）混合液調製工程

本工程は、重合性単量体、疎水性溶剤、分散安定剤、及び水系媒体を含む混合液を調製する工程である。混合液は、本開示の効果を損なわない範囲において、その他の材料を更に含有していてもよい。

混合液は、更に重合開始剤を含有することが好ましく、中でも、油溶性重合開始剤を含有することが好ましい。

混合液の材料について、（Ａ）重合性単量体、（Ｂ）疎水性溶剤、（Ｃ）重合開始剤、（Ｄ）分散安定剤、（Ｅ）水系媒体、（Ｆ）その他の材料の順に説明する。

[0070] （Ａ）重合性単量体

上記製造方法において、混合液中の重合性単量体は、少なくとも架橋性単量体を含み、本開示の効果を損なわない範囲において非架橋性単量体を更に含んでいてもよい。

架橋性単量体及び非架橋性単量体としては、上述したものを用いることができる。

[0071] 混合液中の架橋性単量体は、反応性基を有する反応性基含有単量体、反応

性基を有しない反応性基非含有単量体、又はこれらの組み合わせであり、特に限定はされない。

混合液中の架橋性単量体は、耐圧性を向上する観点からは、反応性基非含有単量体を含有することが好ましい。後述する重合工程において、第二の重合性単量体として反応性基含有単量体を添加して第二の重合反応を行う場合は、混合液中の重合性単量体は、反応性基含有単量体を含有しなくてもよいが、反応性基を効率的に導入する観点からは、反応性基含有単量体を含有することが好ましい。

[0072] 混合液中の架橋性単量体が反応性基含有単量体を含有する場合、架橋性単量体１００質量部中の反応性基含有単量体の含有量は、中空粒子と樹脂との密着性を向上する点、及び中空粒子の耐圧性を向上する点から、下限としては、好ましくは１０質量部以上、より好ましくは１２質量部以上、更に好ましくは１５質量部以上、より更に好ましくは２０質量部以上である。上限としては、特に限定はされず、架橋性単量体が反応性基含有単量体からなるものであってもよいが、反応性基非含有単量体を十分に含有させて中空粒子の耐圧性を向上する点から、好ましくは６０質量部以下、より好ましくは５０質量部以下、更に好ましくは４０質量部以下である。

[0073] 混合液中の架橋性単量体が反応性基非含有単量体を含有する場合、架橋性単量体１００質量部中の反応性基非含有単量体の含有量は、中空粒子の耐圧性を向上する点から、下限としては、好ましくは４０質量部以上、より好ましくは５０質量部以上、更に好ましくは６０質量部以上である。上限としては、特に限定はされないが、例えば反応性基含有単量体を十分に含有させて中空粒子と樹脂との密着性を向上する点から、好ましくは９０質量部以下、より好ましくは８５質量部以下、更に好ましくは８０質量部以下である。

[0074] また、混合液中の架橋性単量体が、２官能の架橋性単量体と、３官能以上の架橋性単量体とを組み合わせて含むことは、中空粒子の耐圧性を向上する点から好ましい。

２官能の架橋性単量体と、３官能以上の架橋性単量体とを組み合わせて含

む場合、架橋性単量体１００質量部中の２官能の架橋性単量体の含有量は、特に限定はされないが、下限としては、中空粒子の耐圧性を向上する点から、好ましくは６０質量部以上、より好ましくは７０質量部以上であり、上限としては、３官能以上の架橋性単量体を十分に含有させる点から、好ましくは９０質量部以下であり、より好ましくは８５質量部以下である。

[0075] 更に、混合液中の架橋性単量体が、（メタ）アクリル系架橋性単量体を含むことは、反応性を向上し、中空粒子の耐圧性を向上する点から好ましい。

また、混合液中の架橋性単量体が、反応性基を有しない分子量２５０以下のビニル系架橋性単量体に由来する架橋性単量体単位を含むことも、中空粒子の耐圧性を向上する点から好ましい。

混合液に含まれる架橋性単量体１００質量部中、（メタ）アクリル系架橋性単量体、及び反応性基を有しない分子量２５０以下のビニル系架橋性単量体の合計含有量は、特に限定はされないが、中空粒子の耐圧性を向上する点から、６０質量部超過であることが好ましく、７０質量部以上であることがより好ましく、７５質量部以上であることが更に好ましい。

[0076] 混合液中の重合性単量体の総質量１００質量部に対し、架橋性単量体の含有量は、中空粒子の耐圧性を向上する点から、好ましくは６０質量部以上、より好ましくは６５質量部以上、更に好ましくは７０質量部以上、より更に好ましくは７５質量部以上である。混合液中の重合性単量体が非架橋性単量体を含む場合、上記架橋性単量体の含有量の上限は、特に限定はされず、１００質量部であってもよいが、非架橋性単量体の機能を十分に発揮させる観点から、９７質量部以下であってもよく、９５質量部以下であってもよく、９０質量部以下であってもよく、８０質量部以下であってもよい。

[0077] 混合液中の重合性単量体が非架橋性単量体を含む場合、混合液中の非架橋性単量体は、反応性基含有単量体、反応性基非含有単量体、又はこれらの組み合わせであり、特に限定はされないが、中空粒子の樹脂との密着性と耐圧性の両立の観点から、反応性基含有単量体を含有することが好ましい。

混合液中の非架橋性単量体が反応性基含有単量体を含有する場合、非架橋

性単量体１００質量部中の反応性基含有単量体の含有量は、中空粒子と樹脂との密着性を向上する点から、下限としては、好ましくは８０質量部以上、より好ましくは９０質量部以上であり、１００質量部であってもよい。上限としては、特に限定はされず、例えば、９５質量部以下であってもよい。

[0078] 混合液中の重合性単量体が非架橋性単量体を含む場合、混合液中の重合性単量体の総質量１００質量部に対して、非架橋性単量体の含有量は、架橋性単量体を十分に含有させる点から、好ましくは４０質量部以下、より好ましくは３５質量部以下、更に好ましくは３０質量部以下である。一方で、非架橋性単量体の含有量は、０質量部であってもよいが、非架橋性単量体の機能を十分に発揮させる観点から、３質量部以上であってもよく、５質量部以上であってもよく、１０質量部以上であってもよく、２０質量部以上であってもよい。

[0079] 混合液中の重合性単量体の含有量は、特に限定はされないが、シェルの強度を向上し、中空粒子の耐圧性を向上する点から、混合液中で油相となる材料のうち疎水性溶剤を除いた固形分の総質量１００質量％に対し、重合性単量体の含有量が、好ましくは９０質量％以上、より好ましくは９５質量％以上である。

[0080] （Ｂ）疎水性溶剤

上記製造方法で用いられる疎水性溶剤は、非重合性で且つ難水溶性の有機溶剤である。

疎水性溶剤は、粒子内部に中空部を形成するスペーサー材料として働く。後述する懸濁工程において、疎水性溶剤を含む単量体組成物の液滴が水系媒体中に分散した懸濁液が得られる。懸濁工程においては、単量体組成物の液滴内で相分離が発生する結果、極性の低い疎水性溶剤が重合性単量体液滴の内部に集まりやすくなる。最終的に、単量体組成物の液滴においては、その内部に疎水性溶剤が、その周縁に疎水性溶剤以外の他の材料が各自の極性に従って分布する。

そして、後述する重合工程において、疎水性溶剤を内包した中空粒子を含

む水分散液が得られる。すなわち、疎水性溶剤が粒子内部に集まることにより、得られる前駆体粒子の内部には、疎水性溶剤で満たされた中空部が形成されることとなる。

[0081] 上記製造方法において、疎水性溶剤は、重合性単量体の種類に応じて適宜選択され、特に限定はされない。疎水性溶剤としては、公知のものを使用することができ、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどのエーテルエステル類；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；ブタン、ペンタン、ヘキサン、メチルヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類；等を挙げることができる。これらの疎水性溶剤は、それぞれ単独で、又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

中でも、粒子内に中空部が形成されやすく、シェルの厚みが均一になりやすい点から、疎水性溶剤としては、芳香族炭化水素類及び脂肪族炭化水素類からなる群から選ばれる少なくとも１種の炭化水素系溶剤が好ましく、脂肪族炭化水素類がより好ましく、飽和脂肪族炭化水素類が更に好ましい。

炭化水素系溶剤としては、飽和炭化水素系溶剤の割合が５０質量％以上であることが好ましく、６０質量％以上であることがより好ましく、８０質量％以上であることが更に好ましい。飽和炭化水素系溶剤の割合が上記下限値以上であると、単量体組成物の液滴内で相分離が十分に発生することにより、中空部を１つのみ有する中空粒子が得られやすく、多孔質粒子の生成を抑制することができる。

また、炭化水素系溶剤としては、炭素数４～７の炭化水素系溶剤が好ましい。炭素数４～７の炭化水素化合物は、重合工程時に前駆体粒子中に容易に内包され易く、かつ溶剤除去工程時に前駆体粒子中から容易に除去することができる。中でも、炭素数５又は６の炭化水素系溶剤が好ましく、ヘキサン及びシクロヘキサンから選ばれる少なくとも１種が特に好ましい。更に、架橋性単量体として、ジビニルベンゼン等のビニル系架橋性単量体を用いる場

合はヘキサンを用いることが好ましく、（メタ）アクリル系架橋性単量体のみを用いる場合はシクロヘキサンを用いることが好ましい。

[0082] また、特に限定はされないが、疎水性溶剤の沸点は、後述する溶剤除去工程における除去の容易さの点から、好ましくは１３０℃以下、より好ましくは１２０℃以下であり、一方で、前駆体粒子への内包されやすさの点から、好ましくは５０℃以上、より好ましくは６０℃以上である。

なお、疎水性溶剤が、複数種類の疎水性溶剤を含有する混合溶剤であり、沸点を複数有する場合は、当該混合溶剤に含まれる溶剤のうち最も沸点が高い溶剤の沸点が上記上限値以下であることが好ましく、当該混合溶剤に含まれる溶剤のうち最も沸点が低い溶剤の沸点が上記下限値以上であることが好ましい。

[0083] また、上記製造方法で用いられる疎水性溶剤は、２０℃における比誘電率が３以下であることが好ましい。比誘電率は、化合物の極性の高さを示す指標の１つである。疎水性溶剤の比誘電率が３以下と十分に小さい場合には、重合性単量体液滴中で相分離が速やかに進行し、中空部が形成されやすいと考えられる。

２０℃における比誘電率が３以下の疎水性溶剤の例は、以下の通りである。カッコ内は比誘電率の値である。

ペンタン（１．８）、ヘキサン（１．９）、ヘプタン（１．９）、オクタン（１．９）、シクロヘキサン（２．０）、ベンゼン（２．３）、トルエン（２．４）。

２０℃における比誘電率に関しては、公知の文献（例えば、日本化学会編「化学便覧基礎編」、改訂４版、丸善株式会社、平成５年９月３０日発行、ＩＩ－４９８～ＩＩ－５０３ページ）に記載の値、及びその他の技術情報を参照できる。２０℃における比誘電率の測定方法としては、例えば、ＪＩＳ　Ｃ　２１０１：１９９９の２３に準拠し、かつ測定温度を２０℃として実施される比誘電率試験等が挙げられる。

[0084] 混合液中の疎水性溶剤の量を変えることにより、中空粒子の空隙率を調節

することができる。後述する懸濁工程において、架橋性単量体等を含む油滴が疎水性溶剤を内包した状態で重合反応が進行するため、疎水性溶剤の含有量が多いほど、得られる中空粒子の空隙率が高くなる傾向がある。

本開示において、混合液中の疎水性溶剤の含有量は、重合性単量体１００質量部に対し、５０質量部以上５００質量部以下であることが、中空粒子の粒子径を制御しやすく、中空粒子の強度を維持しながら空隙率を高めやすく、粒子内の残留疎水性溶剤量を低減しやすい点から好ましい。混合液中の疎水性溶剤の含有量は、重合性単量体１００質量部に対し、好適には６０質量部以上４００質量部以下であり、より好適には７０質量部以上３００質量部以下である。

[0085] （Ｃ）重合開始剤

上記製造方法においては、混合液が、重合開始剤として油溶性重合開始剤を含有することが好ましい。油溶性重合開始剤を用いた懸濁重合法においては、単量体組成物の液滴の内部で、油溶性重合開始剤がラジカルを発生させるため、液滴を成長させ過ぎることなく、目的とする粒径の前駆体粒子を製造することができる。また、油溶性重合開始剤を用いた懸濁重合法においては、重合開始剤が、水系媒体中に分散した重合性単量体と接触する機会が存在しないため、目的とする中空部を有する樹脂粒子の他に、比較的粒径の小さい密実粒子等の余分な樹脂粒子が副成することを抑制できる。

[0086] 油溶性重合開始剤は、２５℃の水に対する溶解度が２ｇ／Ｌ以下の親油性のものであれば特に制限されない。油溶性重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、ｔ－ブチルペルオキシド－２－エチルヘキサノエート、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、アゾビスイソブチロニトリル、２，２’－アゾビス（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル）等が挙げられる。

[0087] 混合液中の重合性単量体１００質量部に対し、重合開始剤の含有量は、好適には０．１～１０質量部、より好適には０．５～７質量部、さらに好適には１～５質量部である。重合開始剤の含有量が上記範囲内であることにより

、重合反応を十分進行させ、かつ重合反応終了後に重合開始剤が残存するおそれが小さく、予期せぬ副反応が進行するおそれも小さい。

[0088] （Ｄ）分散安定剤

分散安定剤は、懸濁工程において、単量体組成物の液滴を水系媒体中に分散させる剤である。分散安定剤としては、例えば、有機系水溶性高分子安定剤、無機系水溶性高分子安定剤、及び無機分散安定剤が挙げられる。本開示においては、懸濁液中で液滴の粒子径をコントロールし易く、得られる中空粒子の粒径分布を狭くできる点、及びシェルが薄くなりすぎることを抑制して、中空粒子の耐圧性の低下を抑制する点から、分散安定剤として、無機分散安定剤を用いることが好ましい。

無機分散安定剤としては、例えば、硫酸バリウム、及び硫酸カルシウム等の硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、及び炭酸マグネシウム等の炭酸塩；リン酸カルシウム等のリン酸塩；酸化アルミニウム、及び酸化チタン等の金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム及び水酸化第二鉄等の金属水酸化物；二酸化ケイ素等の無機化合物が挙げられる。これらの無機分散安定剤は１種又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

上記無機分散安定剤の中でも、難水溶性の無機分散安定剤が好ましく、上述した硫酸塩、炭酸塩、リン酸塩、金属水酸化物等の難水溶性金属塩がより好ましく、金属水酸化物が更に好ましく、水酸化マグネシウムが特に好ましい。

なお、本開示において、難水溶性の無機分散安定剤は、１００ｇの水に対する溶解度が０．５ｇ以下である無機化合物であることが好ましい。難水溶性金属塩は、１００ｇの水に対する溶解度が０．５ｇ以下である無機金属塩であることが好ましい。

本開示においては、特に、難水溶性の無機分散安定剤を、コロイド粒子の形態にて水系媒体に分散させた状態、すなわち、難水溶性の無機分散安定剤コロイド粒子を含有するコロイド分散液の状態で用いることが好ましい。こ

れにより、単量体組成物の液滴の粒径分布を狭くすることができることに加え、洗浄により、得られる中空粒子中における無機分散安定剤の残留量を容易に低く抑えることができる。

難水溶性の無機分散安定剤コロイド粒子を含有するコロイド分散液は、たとえば、水酸化アルカリ金属塩及び水酸化アルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも１種と、水溶性多価金属塩（水酸化アルカリ土類金属塩を除く。）とを水系媒体中で反応させることで調製することができる。

水酸化アルカリ金属塩としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが挙げられる。水酸化アルカリ土類金属塩としては、水酸化バリウム、水酸化カルシウムなどが挙げられる。

水溶性多価金属塩としては、上記水酸化アルカリ土類金属塩に該当する化合物以外の水溶性を示す多価金属塩であればよいが、例えば、塩化マグネシウム、リン酸マグネシウム、硫酸マグネシウムなどのマグネシウム金属塩；塩化カルシウム、硝酸カルシウム、酢酸カルシウム、硫酸カルシウムなどのカルシウム金属塩；塩化アルミニウム、硫酸アルミニウムなどのアルミニウム金属塩；塩化バリウム、硝酸バリウム、酢酸バリウムなどのバリウム塩；塩化亜鉛、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛などの亜鉛塩；などが挙げられる。これらの中でも、マグネシウム金属塩、カルシウム金属塩、およびアルミニウム金属塩が好ましく、マグネシウム金属塩がより好ましく、塩化マグネシウムが特に好ましい。なお、水溶性多価金属塩は、それぞれ単独で、あるいは２種以上を組み合わせて使用することができる。

上記した水酸化アルカリ金属塩及び水酸化アルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも１種と、上記した水溶性多価金属塩とを水系媒体中で反応させる方法としては、特に限定されないが、水酸化アルカリ金属塩及び水酸化アルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも１種の水溶液と、水溶性多価金属塩の水溶液とを混合する方法が挙げられる。

また、難水溶性の無機分散安定剤コロイド粒子を含有するコロイド分散液として、コロイダルシリカを用いることもできる。

有機系水溶性高分子安定剤としては、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等が挙げられる。

無機系水溶性高分子化合物としては、例えば、トリポリリン酸ナトリウム等が挙げられる。

[0089] 分散安定剤の含有量は、特に限定はされないが、重合性単量体と疎水性溶剤の合計質量１００質量部に対し、好適には０．５～１０質量部であり、より好適には１．０～８．０質量部である。分散安定剤の含有量が上記下限値以上であることにより、単量体組成物の液滴が懸濁液中で合一しないように十分に分散させることができる。一方、分散安定剤の含有量が上記上限値以下であることにより、造粒時に懸濁液の粘度が上昇するのを防止し、懸濁液が造粒機で閉塞する不具合を回避することができる。

また、分散安定剤の含有量は、水系媒体１００質量部に対し、通常２質量部以上１５質量部以下であり、３質量部以上８質量部以下であることが好ましい。

[0090] （Ｅ）水系媒体

本開示において水系媒体とは、水、親水性溶剤、及び、水と親水性溶剤との混合物からなる群より選ばれる媒体を意味する。

本開示における親水性溶剤は、水と十分に混ざり合い相分離を起こさないものであれば特に制限されない。親水性溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール等のアルコール類；テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）；ジメチルスルフォキシド（ＤＭＳＯ）等が挙げられる。

水系媒体の中でも、その極性の高さから、水を用いることが好ましい。また、水としては、シェルに含まれる金属の含有量を低減させる点から、イオン交換水を用いることが好ましい。

水と親水性溶剤の混合物を用いる場合には、単量体組成物の液滴を形成する観点から、当該混合物全体の極性が低くなりすぎないことが重要である。この場合、例えば、水と親水性溶剤との質量比（水：親水性溶剤）を９９：

１～５０：５０としてもよい。

[0091] （Ｆ）その他の材料

混合液は、本開示の効果を損なわない範囲において、上述した（Ａ）～（Ｅ）の材料とは異なるその他の材料を更に含有していてもよい。

混合液は、その他の材料として、極性成分を含有していてもよい。混合液が極性成分を含むことにより、得られる中空粒子のシェルの厚さを適切に調整できる。

極性成分としては、例えば、後述する極性樹脂、或いは有機酸又はその金属塩を用いることができる。

[0092] 本開示において、極性樹脂とは、ヘテロ原子を含む繰り返し単位を含有する重合体をいう。具体的には、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ヘテロ原子を含むビニル系樹脂等が挙げられる。

極性樹脂は、通常、水に対する溶解度が１ｇ／Ｌ未満である。

[0093] 前記極性樹脂は、ヘテロ原子含有単量体の単独重合体又は共重合体であってもよいし、ヘテロ原子含有単量体とヘテロ原子非含有単量体との共重合体であってもよい。前記極性樹脂がヘテロ原子含有単量体とヘテロ原子非含有単量体との共重合体である場合は、中空粒子の粒径を制御しやすい点から、当該共重合体を構成する全繰り返し単位１００質量％中、ヘテロ原子含有単量体単位の割合が、好ましくは５０質量％以上、より好ましくは７０質量％以上、更に好ましくは９０質量％以上である。

[0094] 前記極性樹脂の数平均分子量（Ｍｎ）は、特に限定はされないが、テトラヒドロフランを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって測定されるポリスチレン換算値で、好ましくは３０００以上２００００以下の範囲内であり、より好ましくは４０００以上１７０００以下の範囲内であり、より更に好ましくは６０００以上１５０００以下の範囲内である。前記極性樹脂の数平均分子量（Ｍｎ）が上記下限値以上であることにより、極性樹脂の溶解性が向上し、中空粒子の粒子径のコントロールがしやすく、上記上限値以下であることにより、シェルの強度の低下を抑制すること

ができる。

[0095] 極性成分として極性樹脂を用いる場合、極性樹脂の含有量は、重合性単量体１００質量部に対し、好ましくは０．１質量部以上１０．０質量部以下であり、より好ましくは０．３質量部以上８．０質量部以下であり、より更に好ましくは０．５質量部以上８．０質量部以下である。極性樹脂の含有量が上記下限値以上であると、中空粒子のシェルの厚みを制御しやすく、極性樹脂の含有量が上記上限値以下であると、重合性単量体の含有割合の低下を抑制できることから、シェルの強度の低下を抑制することができる。

[0096] 有機酸としては、ロジン酸や高級脂肪酸を挙げることができる。高級脂肪酸としては、例えば、カルボキシル基中の炭素原子を含まない炭素数が１０～２５の高級脂肪酸を挙げることができる。

有機酸の金属塩に用いられる金属としては、例えば、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ等のアルカリ金属、及びＭｇ、Ｃａ等のアルカリ土類金属等を挙げることができ、中でもアルカリ金属が好ましく、Ｌｉ、Ｎａ及びＫから選ばれる少なくとも１種がより好ましい。

[0097] 極性成分として、有機酸又はその金属塩を用いる場合、有機酸又はその金属塩の合計含有量は、重合性単量体と疎水性溶剤の合計１００質量部に対し、好ましくは０．０００１質量部以上０．０２質量部以下であり、より好ましくは０．００１質量部以上０．０１質量部以下であり、より更に好ましくは０．００１５質量部以上０．００６質量部以下である。上記含有量が上記下限値以上であると、中空粒子のシェルの厚みを制御しやすい。

[0098] 前記の各材料及び必要に応じ他の材料を混合し、適宜攪拌等することによって混合液が得られる。当該混合液においては、上記（Ａ）重合性単量体、（Ｂ）疎水性溶剤及び（Ｃ）重合開始剤などの親油性材料を含む油相が、（Ｄ）分散安定剤及び（Ｅ）水系媒体などを含む水相中において、粒径数ｍｍ程度の大きさで分散している。混合液におけるこれら材料の分散状態は、材料の種類によっては肉眼でも観察することが可能である。

混合液調製工程では、前記の各材料及び必要に応じ他の材料を単に混合し

、適宜攪拌等することによって混合液を得てもよいが、シェルが均一になりやすい点から、重合性単量体、疎水性溶剤及び重合開始剤を含む油相と、分散安定剤及び水系媒体を含む水相とを予め別に調製し、これらを混合することにより、混合液を調製することが好ましい。本開示においては、難水溶性の無機分散安定剤をコロイド粒子の形態にて水系媒体に分散させたコロイド分散液を、水相として好ましく用いることができる。

このように油相と水相を予め別に調製した上で、これらを混合することにより、シェル部分の組成が均一な中空粒子を製造することができる。

[0099] （２）懸濁工程

懸濁工程は、上述した混合液を懸濁させることにより、疎水性溶剤を含む単量体組成物の液滴が水系媒体中に分散した懸濁液を調製する工程である。

単量体組成物の液滴を形成するための懸濁方法は特に限定されないが、例えば、インライン型乳化分散機（大平洋機工社製、商品名：マイルダー、及び株式会社ユーロテック製、商品名：キャビトロン等の横型のインライン型分散機；ＩＫＡ製、商品名：ＤＲＳ　２０００／５等の縦型のインライン型分散機等）、高速乳化分散機（プライミクス株式会社製、商品名：Ｔ．Ｋ．ホモミクサー　ＭＡＲＫ　ＩＩ型等）等の強攪拌が可能な装置を用いて行う。

懸濁工程で調製される懸濁液においては、上記親油性材料を含みかつ１～２０μｍ程度の粒径を持つ単量体組成物の液滴が、水系媒体中に均一に分散している。このような単量体組成物の液滴は肉眼では観察が難しく、例えば光学顕微鏡等の公知の観察機器により観察できる。

懸濁工程においては、単量体組成物の液滴中に相分離が生じるため、極性の低い疎水性溶剤が液滴の内部に集まりやすくなる。その結果、得られる液滴は、その内部に疎水性溶剤が、その周縁に重合性単量体等の疎水性溶剤以外の材料が分布することとなる。

[0100] （３）重合工程

本工程は、上述した懸濁液調製工程により得られた懸濁液を重合反応に供

することにより、樹脂を含むシェルに取り囲まれた中空部を有し、かつ中空部に疎水性溶剤を内包する前駆体粒子を含む前駆体組成物を調製する工程である。

本工程では、懸濁液を重合反応に供する第一の重合反応を行った後、当該第一の重合反応により得られる前駆体組成物に、更に第二の重合性単量体を添加して、第二の重合反応を行ってもよい。重合工程においてこのように２段階で重合反応を行うことにより、中空粒子の耐溶剤性を向上させることができる場合がある。

前駆体粒子は、単量体組成物の液滴に含まれる重合性単量体、及び必要に応じて添加される第二の重合性単量体の重合により形成される。前駆体粒子が備えるシェルは、単量体組成物の液滴に含まれる重合性単量体、及び必要に応じて添加される第二の重合性単量体の重合体を樹脂として含む。

本工程においては、疎水性溶剤を内部に含む単量体組成物の液滴のシェル部分が重合するため、得られる前駆体粒子の内部には、疎水性溶剤で満たされた中空部が形成される。

[0101] 本工程で行われる重合方式は、特に限定はされず、例えば、回分式（バッチ式）、半連続式、及び連続式等が採用できる。

重合温度は、好ましくは４０～８０℃であり、より好ましくは５０～７０℃である。

重合温度に昇温する際の昇温速度は、好ましくは２０℃／ｈ以上、より好ましくは４５℃／ｈ以上である。なお、上記昇温速度は、通常、１００℃／ｈ以下である。

重合の反応時間は好ましくは１～２０時間であり、より好ましくは２～１５時間である。

また、重合反応時における懸濁液の攪拌速度は、好ましくは２０～２００ｒｐｍ、より好ましくは２０～１００ｒｐｍである。架橋性単量体として４官能以上の架橋性単量体を含む場合は、特に上記攪拌速度が２０～１００ｒｐｍであることが好ましい。

[0102] 上記第二の重合反応を行う場合、上記第一の重合反応は、懸濁液中の重合性単量体の重合転化率が、好ましくは９３質量％以上、より好ましくは９５質量％以上、更に好ましくは９８質量％以上、より更に好ましくは９９質量％以上になるまで行われることが好ましい、

なお、本開示において重合転化率は、第一の重合反応直後の反応液に含まれる、第一の重合反応により生成した粒子の固形分の質量と、第一の重合反応後に未反応のまま残留した重合性単量体の質量から、下記式（ＩＶ）により求められる。また、未反応の重合性単量体の質量は、ガスクロマトグラフィー（ＧＣ）を用いて測定することができる。

重合転化率（質量％）＝１００－（未反応の重合性単量体の質量／第一の重合反応により生成した粒子の固形分の質量）×１００　　式（ＩＶ）

[0103] 上記第二の重合反応の際に添加する第二の重合性単量体としては、特に限定はされないが、中空粒子の耐溶剤性を向上する点、及び中空粒子と樹脂との密着性を向上する点から、反応性基を有する架橋性又は非架橋性の単量体が好ましい。

なお、反応性基を有する架橋性又は非架橋性の単量体は、水系媒体に対する溶解度が高いため、第二の重合性単量体として反応性基を有する架橋性又は非架橋性の単量体を用いると、第二の重合性単量体の一部が、水系媒体に溶解したまま重合反応が進行しない場合がある。その場合は、得られた中空粒子の真密度D_0及び中空粒子の製造に用いた重合性単量体及び疎水性溶剤の質量等から理論空隙率を算出し、更に、真密度D_0及び理論空隙率から中空粒子の理論見かけ密度D_2を算出する。そして、中空粒子の見かけ密度D_1及び理論見かけ密度D_2から、水相側に移行した単量体量を算出し、水相側に移行した単量体量を考慮して、得られた中空粒子のシェルに含まれる重合体中の各単量体単位の含有量を算出することができる。

また、第二の重合性単量体としては、第二の重合性単量体がシェルに取り込まれて熱運動を促進しやすく、中空粒子の強度が向上する点から、２０℃の蒸留水に対する溶解度が好ましくは２ｇ／Ｌ以上、より好ましくは１０ｇ

／Ｌ以上、更に好ましくは１５ｇ／Ｌ以上である。なお、第二の重合性単量体の２０℃の蒸留水に対する溶解度の上限は、特に限定はされないが、通常、８０ｇ／Ｌ以下である。

[0104] また、上記第二の重合性単量体の分子量は、特に限定はされないが、中空粒子の耐溶剤性を向上する点から、好ましくは３００以下、より好ましくは２５０以下である。上記分子量の下限は特に限定はされず、通常５０以上である。

[0105] 上記第二の重合反応を行う場合、上記第二の重合性単量体の添加量は、中空粒子の耐溶剤性を向上する点から、混合液中の重合性単量体１００質量部に対して３～５０質量部であることが好ましい。第二の重合性単量体として反応性基含有単量体を用いる場合の添加量としては、１０～５０質量部であることがより好ましい。

[0106] 上記第二の重合反応を行う場合、第一の重合反応の反応時間は、好ましくは０．５～５時間であり、より好ましくは１～３時間であり、第二の重合反応の反応時間は、好ましくは１～６時間であり、更に好ましくは２～４時間である。

[0107] 上記中空粒子の製造方法においては、中空粒子の樹脂との密着性と耐圧性の両立の観点から、混合液に含まれる重合性単量体及び第二の重合性単量体の少なくともいずれかが、反応性基を有する架橋性又は非架橋性の単量体を含むことが好ましく、反応性基を有する架橋性単量体を含むことがより好ましい。

[0108] 反応性基を有する架橋性単量体を含む場合、その含有量は、当該単量体の種類に応じて適宜調整され、特に限定はされないが、中空粒子と樹脂との密着性を向上する点から、混合液に含まれる重合性単量体及び第二の重合性単量体に含まれる架橋性単量体の合計１００質量部中、反応性基含有単量体の含有量は、好ましくは１０質量部以上、より好ましくは１２質量部以上、更に好ましくは１５質量部以上、より更に好ましくは２０質量部以上である。上限としては、特に限定はされず、架橋性単量体が反応性基含有単量体から

なるものであってもよいが、例えば反応性基を有しない架橋性単量体を含有させて中空粒子の耐圧性を向上する点からは、好ましくは６０質量部以下、より好ましくは５０質量部以下、更に好ましくは４０質量部以下である。

[0109] 反応性基を有する非架橋性単量体を含む場合、その含有量は、当該単量体の種類に応じて適宜調整され、特に限定はされないが、中空粒子と樹脂との密着性を向上する点から、混合液に含まれる重合性単量体及び第二の重合性単量体に含まれる非架橋性単量体の合計１００質量部中、反応性基を有する非架橋性単量体の含有量は、下限としては、好ましくは８０質量部以上、より好ましくは９０質量部以上であり、１００質量部であってもよい。上限としては、特に限定はされず、例えば、９５質量部以下であってもよい。

また、混合液に含まれる重合性単量体及び第二の重合性単量体の合計１００質量部中、非架橋性単量体の含有量は０～４０質量部であるが、上記非架橋性単量体の含有量は、下限としては、３質量部以上であってもよく、５質量部以上であってもよく、１０質量部以上であってもよく、２０質量部以上であってもよい。上限としては、中空粒子の耐圧性の低下を抑制する点から、好ましくは３５質量部以下、より好ましくは３０質量部以下である。

なお、上記非架橋性単量体の含有量が上記下限値以上である場合、混合液に含まれる重合性単量体及び第二の重合性単量体の合計１００質量部中の上記架橋性単量体の含有量の上限は、９７質量部以下であってもよく、９５質量部以下であってもよく、９０質量部以下であってもよく、８０質量部以下であってもよい。上記非架橋性単量体の含有量が上記上限値以下である場合、混合液に含まれる重合性単量体及び第二の重合性単量体の合計１００質量部中の上記架橋性単量体の含有量の上限は、６５質量部以上であってもよく、７０質量部以上であってもよい。

[0110] また、混合液に含まれる重合性単量体及び第二の重合性単量体の合計１００質量部中、反応性基を有する架橋性又は非架橋性の単量体の含有量は、当該単量体の種類に応じて適宜調整され、特に限定はされないが、下限としては、本開示の中空粒子と樹脂との密着性を向上する点から、好ましくは１０

質量部以上、より好ましくは１２質量部以上、更に好ましくは１５質量部以上、より更に好ましくは２０質量部以上である。上限としては、特に限定はされず、重合性単量体が反応性基含有単量体からなるものであってもよいが、例えば反応性基を有しない架橋性単量体単位を含有させて中空粒子の耐圧性を向上する点からは、好ましくは６０質量部以下、より好ましくは５０質量部以下、更に好ましくは４０質量部以下である。

[0111] また、中空粒子の耐圧性を向上する点から、混合液に含まれる重合性単量体及び第二の重合性単量体の合計１００質量部中、（メタ）アクリル系重合性単量体、及び反応性基を有しない分子量２５０以下のビニル系架橋性単量体の合計含有量が、６０質量部超過であることが好ましく、７０質量部以上であることがより好ましく、７５質量部以上であることが更に好ましい。

同様の観点から、混合液に含まれる重合性単量体及び第二の重合性単量体に含まれる架橋性単量体１００質量部中、（メタ）アクリル系架橋性単量体、及び反応性基を有しない分子量２５０以下のビニル系架橋性単量体の合計含有量が、６０質量部超過であることが好ましく、７０質量部以上であることがより好ましく、７５質量部以上であることが更に好ましい。

[0112] （４）固液分離工程

本工程は、上述した重合工程により得られる、前駆体粒子を含む前駆体組成物を固液分離することにより、前駆体粒子を含む固体分を得る工程である。

[0113] 前駆体組成物を固液分離する方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。固液分離の方法としては、例えば、遠心分離法、ろ過法、静置分離等が挙げられ、この中でも遠心分離法又はろ過法を採用することができ、操作の簡便性の観点から遠心分離法を採用してもよい。

固液分離工程後、後述する溶剤除去工程を実施する前に、予備乾燥工程等の任意の工程を実施してもよい。予備乾燥工程としては、例えば、固液分離工程後に得られた固体分を、乾燥機等の乾燥装置や、ハンドドライヤー等の乾燥器具により予備乾燥する工程が挙げられる。

[0114] （５）溶剤除去工程

本工程は、前記固液分離工程により得られた前駆体粒子に内包される疎水性溶剤を除去する工程である。

前駆体粒子に内包される疎水性溶剤を気中にて除去することにより、前駆体粒子内部の疎水性溶剤が空気と入れ替わり、気体で満たされた中空粒子が得られる。

[0115] 本工程における「気中」とは、厳密には、前駆体粒子の外部に液体分が全く存在しない環境下、及び、前駆体粒子の外部に、疎水性溶剤の除去に影響しない程度のごく微量の液体分しか存在しない環境下を意味する。「気中」とは、前駆体粒子がスラリー中に存在しない状態と言い替えることもできるし、前駆体粒子が乾燥粉末中に存在する状態と言い替えることもできる。すなわち、本工程においては、前駆体粒子が外部の気体と直に接する環境下で疎水性溶剤を除去することが重要である。

[0116] 前駆体粒子中の疎水性溶剤を気中にて除去する方法は、特に限定されず、公知の方法が採用できる。当該方法としては、例えば、減圧乾燥法、加熱乾燥法、気流乾燥法又はこれらの方法の併用が挙げられる。

特に、加熱乾燥法を用いる場合には、加熱温度は疎水性溶剤の沸点以上、かつ前駆体粒子のシェル構造が崩れない最高温度以下とする必要がある。したがって、前駆体粒子中のシェルの組成と疎水性溶剤の種類によるが、例えば、加熱温度を５０～２００℃としてもよく、７０～２００℃としてもよく、１００～２００℃としてもよい。

気中における乾燥操作によって、前駆体粒子内部の疎水性溶剤が、外部の気体により置換される結果、中空部を気体が占める中空粒子が得られる。

[0117] 乾燥雰囲気は特に限定されず、中空粒子の用途によって適宜選択することができる。乾燥雰囲気としては、例えば、空気、酸素、窒素、アルゴン等が考えられる。また、いったん気体により中空粒子内部を満たした後、減圧乾燥することにより、一時的に内部が真空である中空粒子も得られる。

[0118] 別の方法として、重合工程で得られたスラリー状の前駆体組成物を固液分

離せずに、前駆体粒子及び水系媒体を含むスラリー中で、当該前駆体粒子に内包される疎水性溶剤をスラリーの水系媒体に置換することにより、疎水性溶剤を除去してもよい。

この方法においては、疎水性溶剤の沸点から３５℃差し引いた温度以上の温度で、前駆体組成物に不活性ガスをバブリングすることにより、前駆体粒子に内包される疎水性溶剤を除去することができる。

ここで、前記疎水性溶剤が、複数種類の疎水性溶剤を含有する混合溶剤であり、沸点を複数有する場合、溶剤除去工程での疎水性溶剤の沸点とは、当該混合溶剤に含まれる溶剤のうち最も沸点が高い溶剤の沸点、すなわち複数の沸点のうち最も高い沸点とする。

前駆体組成物に不活性ガスをバブリングする際の温度は、中空粒子中の疎水性溶剤の残留量を低減する点から、疎水性溶剤の沸点から３０℃差し引いた温度以上の温度であることが好ましく、２０℃差し引いた温度以上の温度であることがより好ましい。なお、バブリングの際の温度は、通常、前記重合工程での重合温度以上の温度とする。特に限定はされないが、バブリングの際の温度を、５０℃以上１００℃以下としてもよい。

バブリングする不活性ガスとしては、特に限定はされないが、例えば、窒素、アルゴン等を挙げることができる。

バブリングの条件は、疎水性溶剤の種類及び量に応じて、前駆体粒子に内包される疎水性溶剤を除去できるように適宜調整され、特に限定はされないが、例えば、不活性ガスを１～３Ｌ／ｍｉｎの量で、１～１０時間バブリングしてもよい。

この方法においては、前駆体粒子に不活性ガスが内包された水系スラリーが得られる。このスラリーを固液分離して得られた中空粒子を乾燥し、中空粒子に残留した水系媒体を除去することにより、中空部を気体が占める中空粒子が得られる。

[0119] スラリー状の前駆体組成物を固液分離した後、前駆体粒子中の疎水性溶剤を気中にて除去することにより中空部が気体で満たされた中空粒子を得る方

法と、前駆体粒子及び水系媒体を含むスラリー中で、当該前駆体粒子に内包される疎水性溶剤を除去した後、固液分離し、前駆体粒子中の水系媒体を気中にて除去することにより中空部が気体で満たされた中空粒子を得る方法を比べると、前者の方法は、疎水性溶剤を除去する工程で中空粒子が潰れにくいという利点があり、後者の方法は、不活性ガスを用いたバブリングを行うことにより疎水性溶剤の残留が少なくなるという利点がある。

[0120] その他、重合工程の後、固液分離工程の前に、重合工程で得られたスラリー状の前駆体組成物を固液分離せずに、前駆体粒子に内包される疎水性有機溶剤を除去する方法として、例えば、所定の圧力下（高圧下、常圧下又は減圧下）で、前駆体組成物から前駆体粒子に内包される疎水性有機溶剤を蒸発留去させる方法；所定の圧力下（高圧下、常圧下又は減圧下）で、前駆体組成物に窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスあるいは水蒸気を導入して蒸発留去させる方法；を用いてもよい。

[0121] （６）その他

上記（１）～（５）以外の工程としては、例えば、下記（６－ａ）洗浄工程や下記（６－ｂ）中空部の再置換工程を付加しても良い。

（６－ａ）洗浄工程

洗浄工程とは、前記固液分離工程前に、前駆体粒子を含む前駆体組成物中に残存する分散安定剤を除去するために、酸またはアルカリを添加して洗浄を行う工程である。使用した分散安定剤が、酸に可溶な無機分散安定剤である場合、前駆体粒子を含む前駆体組成物へ酸を添加して、洗浄を行うことが好ましく、一方、使用した分散安定剤が、アルカリに可溶な無機化合物である場合、前駆体粒子を含む前駆体組成物へアルカリを添加して、洗浄を行うことが好ましい。

また、分散安定剤として、酸に可溶な無機分散安定剤を使用した場合、前駆体粒子を含む前駆体組成物へ酸を添加し、ｐＨを、好ましくは６．５以下、より好ましくは６以下に調整することが好ましい。添加する酸としては、硫酸、塩酸、硝酸等の無機酸、および蟻酸、酢酸等の有機酸を用いることが

できるが、分散安定剤の除去効率が大きいことや製造設備への負担が小さいことから、特に硫酸が好適である。

[0122] （６－ｂ）中空部の再置換工程

中空部の再置換工程とは、中空粒子内部の気体や液体を、他の気体や液体に置換する工程である。このような置換により、中空粒子内部の環境を変えたり、中空粒子内部に選択的に分子を閉じ込めたり、用途に合わせて中空粒子内部の化学構造を修飾したりすることができる。

[0123] 本開示の中空粒子は、耐圧性に優れるため、他の材料との混練時及び混練後の成形時に潰れ難く、成形体に添加された場合に、軽量化材、断熱材、防音材、制振材等としての効果に優れるため、成形体用添加剤として特に好適であり、樹脂との混練時及び混練後の成形時においても潰れ難く、樹脂との密着性に優れるため、樹脂製成形体用添加剤として特に好適に用いられる。

本開示の中空粒子は、樹脂と強化繊維を用いて形成される繊維強化成形体においても、フィラーとして含有させることができる。

本開示の中空粒子を含有する樹脂製成形体の用途としては、後述する本開示の樹脂組成物及び本開示の成形体の用途と同様のものを挙げることができる。

また、本開示の中空粒子は、高空隙率を有し、潰れ難く、耐熱性にも優れるため、アンダーコート材に要求される断熱性、緩衝性（クッション性）を満たし、感熱紙用途に即した耐熱性も満たす。また、本開示の中空粒子は、光沢、隠ぺい力等に優れたプラスチックピグメントとしても有用である。

更に、本開示の中空粒子は、内部に香料、薬品、農薬、インキ成分等の有用成分を浸漬処理、減圧または加圧浸漬処理等の手段により封入できるため、内部に含まれる成分に応じて各種用途に利用することができる。

[0124] ３．樹脂組成物

本開示の樹脂組成物は、上述した本開示の中空粒子と、樹脂とを含有する。

本開示の樹脂組成物は、樹脂として、官能基を有する樹脂を含有し、上述

した本開示の中空粒子が表面に有する反応性基が、樹脂が有する官能基と反応し得る。

[0125] 本開示において、中空粒子が表面に有する反応性基と、樹脂が有する官能基との反応は、共有結合を形成する反応であればよく、例えば、付加反応、置換反応、脱水縮合反応、又はエステル交換反応等であってよい。

本開示の樹脂組成物は、各種用途に使用可能な形状とする前の状態のものであり、典型的には液状である。本開示の樹脂組成物において、中空粒子が有する反応性基、及び樹脂が有する官能基は、典型的には未反応であるが、一部が反応して架橋結合を形成していてもよい。

本開示の樹脂組成物は、中空粒子を含有しているにも関わらず、中空粒子による物性の低下を抑制することができる樹脂組成物である。本開示の樹脂組成物においては、成形体とする過程で、樹脂が有する官能基と、中空粒子が表面に有する反応性基とが反応して架橋結合を形成することができ、樹脂と中空粒子との界面の密着性に優れるため、成形体としたときの物性の低下が抑制されると推定される。

本開示の樹脂組成物は、官能基を有しない樹脂を更に含有する場合においても、物性の低下を抑制することができる。これは、樹脂が有する官能基と、中空粒子の表面に有する反応性基との親和性が高いことにより、樹脂組成物中においては、官能基を有する樹脂が、中空粒子の周囲に偏在しやすく、官能基を有しない樹脂を更に含有する場合においても、樹脂が有する官能基と、中空粒子が表面に有する反応性基とが架橋結合を形成することができるためと推定される。

また、本開示の樹脂組成物に含まれる中空粒子は、空隙率が高く、耐圧性に優れるため、樹脂組成物中において潰れが抑制される。このような中空粒子を含有することにより、本開示の樹脂組成物には、軽量化、断熱化等の中空粒子による性能が付与される。

[0126] ［樹脂］

本開示の樹脂組成物が含有する樹脂は、樹脂組成物の保存状態で、樹脂の

硬化反応、又は中空粒子が有する反応性基と、樹脂が有する官能基との架橋反応が進行しないものであればよい。本開示の樹脂組成物の保存状態は、特に限定されないが、温度２０～４０℃、湿度４０～７０％ＲＨの常温常湿環境下、又は、温度０～２０℃、湿度１０～３０％ＲＨの低温低湿環境下が好ましい。

本開示の樹脂組成物が含有する樹脂としては、例えば、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂、触媒等の添加により常温で硬化可能な常温硬化性樹脂等の硬化性樹脂を挙げることができる。中でも、熱硬化性樹脂、及び常温硬化性樹脂を好ましく用いることができる。

なお、本開示の樹脂組成物が含有する樹脂は、未反応の単量体、プレポリマー又はマクロモノマーであってもよいし、重合体であってもよいし、ポリアミック酸のような硬化樹脂の前駆体であってもよい。本開示の樹脂組成物が含有する樹脂は、典型的には、加熱、光照射、或いは、硬化剤、重合開始剤、又は触媒等を用いて硬化することにより、バインダー（結着剤）として機能する。

また、本開示の樹脂組成物が含有する樹脂は、少なくとも一部が、中空粒子の反応性基と反応し得る官能基を有するものであればよく、官能基を有しない樹脂を更に含有していてもよい。

[0127] 熱硬化性樹脂としては、公知のものを用いることができ、特に限定はされないが、例えば、フェノール系樹脂、メラミン系樹脂、尿素系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂、シリコーン系樹脂、アルキド系樹脂、ポリイミド系樹脂等、又はこれらの樹脂の硬化前の前駆体等が挙げられる。

[0128] 触媒の添加により常温で硬化可能な常温硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ系接着剤、シリコーン系接着剤、アクリル系接着剤等の触媒の添加により常温で硬化可能な接着剤等が挙げられる。

[0129] 本開示の樹脂組成物において、官能基を有する樹脂としては、例えば、エポキシ基を有する樹脂として、エポキシ系樹脂（エポキシ化合物）を用いる

ことができる。水酸基及びイソシアネート基を有する樹脂として、ポリウレタン系樹脂を誘導するポリオール成分及びポリイソシアネート成分を含む樹脂を用いることができる。カルボキシ基及びアミド基を有する樹脂として、ポリイミド系樹脂の前駆体であるポリアミック酸を用いることができる。

[0130] エポキシ系樹脂（エポキシ化合物）としては、例えば、ビキシレノール型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＳ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡＦ型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、トリスフェノール型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ｔｅｒｔ－ブチル－カテコール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、線状脂肪族エポキシ樹脂、ブタジエン構造を有するエポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、スピロ環含有エポキシ樹脂、シクロヘキサン型エポキシ樹脂、シクロヘキサンジメタノール型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、トリメチロール型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂、イソシアヌレート型エポキシ樹脂、フェノールフタルイミジン型エポキシ樹脂、フェノールフタレイン型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらのエポキシ系樹脂は、それぞれ単独で、又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0131] ポリウレタン系樹脂は、ポリオール成分とポリイソシアネート成分との反応により得られる。

ポリウレタン系樹脂を誘導するポリオール成分としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、スクロース、ポリオキシプロピレントリオール、ポリエステルポリオール等が挙げられる。

[0132] ポリウレタン系樹脂を誘導するポリイソシアネート成分としては、例えば

、脂肪族ポリイソシアネートや芳香族ポリイソシアネートなどが挙げられる。

脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、２，４，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、２－メチルペンタン－１，５－ジイソシアネート、３－メチルペンタン－１，５－ジイソシアネートなどの鎖状構造を有するポリイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、４，４’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、１，４－シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート、１，３－ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサンなどの環状構造を有するポリイソシアネート；などが挙げられる。

芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート、２，２’－ジフェニルメタンジイソシアネート、２，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、４，４’－ジベンジルジイソシアネート、１，５－ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、１，３－フェニレンジイソシアネート、１，４－フェニレンジイソシアネート、ジアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、α，α，α，α－テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどが挙げられる。

[0133] ポリイミド系樹脂の前駆体であるポリアミック酸は、テトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸、又はテトラカルボン酸ジエステル等のテトラカルボン酸誘導体等のテトラカルボン酸成分と、ジアミン成分との反応により得られる。

テトラカルボン酸成分としては、例えば、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、４，４’－オキシジフタル酸無水物、ピロメリット酸およびその二無水物、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸およびその

二無水物等が挙げられる。

ジアミン成分としては、例えば、パラフェニレンジアミン、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル等が挙げられる。

[0134] また、官能基を有する樹脂としては、フェノール系樹脂等の水酸基を有する樹脂；メラミン系樹脂等のアミノ基を有するバインダー樹脂等を用いることもできる。

[0135] 本開示の樹脂組成物において、樹脂の含有量は、特に限定はされないが、通常、樹脂組成物の全固形分１００質量％中、４０～９５質量％であり、好ましくは５０～９５質量％であり、より好ましくは７０～９５質量％であり、８５～９５質量％であってもよい。樹脂の含有量が上記下限値以上であることにより、樹脂組成物の成形性に優れ、また、得られる成形体の機械的強度を向上することができる。樹脂の含有量が上記上限値以下であることにより、中空粒子を十分に含有させることができるため、成形体の軽量化等の効果にも優れる。

また、本開示の樹脂組成物において、官能基を有する樹脂の含有量は、特に限定はされないが、樹脂組成物の全固形分１００質量％中、好ましくは３０～９５質量％であり、より好ましくは４０～９０質量％である。また、官能基を有する樹脂の含有量は、特に限定はされないが、中空粒子１００質量部に対し、好ましくは１００～１０００質量部であり、より好ましくは３００～９００部である。官能基を有する樹脂の含有量が上記下限値以上であることにより、樹脂と中空粒子との密着性を向上しやすく、一方、上記上限値以下であることにより、中空粒子を十分に含有させることができるため、成形体の軽量化等の効果にも優れる。

[0136] ［中空粒子］

本開示の樹脂組成物が含有する中空粒子は、上述した本開示の中空粒子である。

本開示の樹脂組成物において、中空粒子の含有量は、特に限定はされないが、樹脂組成物の全固形分１００質量％中に、下限としては、好ましくは５

質量％以上、より好ましくは１０質量％以上であり、上限としては、好ましくは５０質量％以下、より好ましくは３０質量％以下、更に好ましくは２０質量％以下、より更に好ましくは１５質量％以下である。中空粒子の含有量が上記下限値以上であることにより、樹脂組成物の軽量化等の効果を向上することができる。中空粒子の含有量が上記上限値以下であることにより、樹脂組成物中に樹脂を十分に含有させることができるため、成形体としたときの物性の低下を抑制し、機械的強度を向上することができる。

[0137] 本開示の樹脂組成物において、成形体としたときの中空粒子と樹脂との密着性、及び中空粒子の耐圧性を向上する点から、反応性基を有する中空粒子と、官能基を有する樹脂の好ましい組み合わせとしては、例えば、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、及び無水カルボン酸基からなる群から選ばれる少なくとも１種の反応性基を有する中空粒子と、エポキシ系樹脂との組み合わせ；水酸基、アミノ基、カルボキシ基、無水カルボン酸基及びスルホ基からなる群から選ばれる少なくとも１種の反応性基を有する中空粒子と、ポリオール成分及びポリイソシアネート成分を含む樹脂との組み合わせ；水酸基、アミノ基、カルボキシ基及び無水カルボン酸基からなる群から選ばれる少なくとも１種の反応性基を有する中空粒子と、ポリアミック酸との組み合わせ等を挙げることができる。ここで、水酸基及びアミノ基を含む群から選ばれる少なくとも１種の反応性基を有する中空粒子としては、水酸基及びアミノ基の両方を含むことが、中空粒子の樹脂との密着性が向上しやすい点から好ましい。

[0138] ［溶剤］

本開示の樹脂組成物は、各成分を溶解若しくは分散させるための溶剤を更に含有していてもよい。溶剤としては公知のものを用いることができ、樹脂の種類に応じて適宜選択される。

[0139] ［その他の添加剤］

本開示の樹脂組成物は、本開示の効果を損なわない範囲で、必要に応じ、紫外線吸収剤、着色剤、熱安定剤、フィラー等の添加剤を更に含有していて

もよい。

また、本開示の樹脂組成物は、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、ポリエチレン繊維等の有機又は無機の強化繊維を含有するものであってもよい。

また、本開示の樹脂組成物は、保存状態で中空粒子の反応性基と樹脂の官能基とが反応しない範囲で、上記樹脂を熱により硬化させるための硬化剤、硬化促進剤、熱重合開始剤、触媒等、或いは、上記樹脂を光照射により硬化させるための光重合開始剤、重合促進剤、触媒等を更に含有していてもよい。

[0140] ［樹脂組成物の製造方法］

本開示の樹脂組成物は、例えば、前記本開示の中空粒子と、前記樹脂と、更に必要に応じて添加される添加剤、溶剤等とを混合することにより得られる。混合方法は、公知の方法を用いることができ、特に限定はされない。

本開示の樹脂組成物を製造する際の混合の条件は、中空粒子が有する反応性基と樹脂が有する官能基とが反応しない条件に適宜設定され、特に限定はされない。

[0141] ４．成形体

本開示の成形体は、上述した本開示の中空粒子に由来する中空粒子と、樹脂の固化物とを含み、前記中空粒子のシェルと、前記樹脂の固化物とが架橋結合している。

本開示の成形体は、上述した本開示の樹脂組成物を成形体としたものであってもよいし、或いは、本開示の中空粒子と、熱可塑性樹脂とを溶融混練し、成形体としたものであってもよい。

[0142] なお、本開示において、固化物とは、化学反応を経て又は経ないで固化した物をいう。樹脂の固化物としては、例えば、樹脂が硬化反応により硬化した硬化物、樹脂が乾燥により固化した物、熱可塑性樹脂の冷却により固化した物等が挙げられる。本開示の樹脂組成物を用いて得られる成形体は、必要に応じて硬化剤、重合開始剤、又は触媒等を使用して硬化した樹脂の硬化物

を、樹脂の固化物として含有する。この場合、樹脂の固化物は、硬化剤等を含有していてもよい。本開示の中空粒子と、熱可塑性樹脂とを溶融混練し、成形することにより得られる成形体は、熱可塑性樹脂が冷却して固化した固化物を、樹脂の固化物として含有する。

本開示の成形体においては、成形体中に含まれる中空粒子の潰れが抑制されており、空隙率の低下が抑制されているため、軽量化、断熱化等の性能が付与されている。また、本開示の成形体においては、樹脂と中空粒子との密着性に優れるため、中空粒子を含有しながら、引張強度や曲げ強さ等の外力に対する強度に関する樹脂物性の低下が抑制されている。

[0143] ［成形体の製造方法］

本開示の成形体が、上述した本開示の樹脂組成物を成形体としたもの、或いは、本開示の中空粒子と熱可塑性樹脂とを溶融混練し、成形体としたもののいずれであっても、本開示の成形体の製造方法は、

本開示の中空粒子と、前記中空粒子が表面に有する反応性基と反応し得る官能基を有する樹脂とを混合する工程（以下、第１工程と称する）と、

前記樹脂を固化させる工程（以下、第２工程と称する）と、

前記中空粒子が有する反応性基と、前記樹脂が有する官能基とを反応させる工程（以下、第３工程と称する）とを有する。

本開示の成形体の製造方法においては、上記第１工程、第２工程及び第３工程の順序は特に限定されない。例えば、上記第１工程の後、上記第２工程及び第３工程を行ってもよい。この場合、上記第２工程及び第３工程の順序は特に限定されない。技術的に可能であれば上記第２工程及び第３工程を同時に行っても良い。或いは、上記第１工程及び第３工程を同時に行った後、上記第２工程を行ってもよい。

[0144] 上記第１工程では、少なくとも本開示の中空粒子と、当該中空粒子が表面に有する反応性基と反応し得る官能基を有する樹脂を少なくとも含む混合物を調製する。上記第１工程で調製する混合物は、当該官能基を有しない樹脂を更に含んでいてもよいし、必要に応じ、添加剤又は溶剤等を更に含んでい

てもよい。

上記第１工程で調製する混合物において、官能基を有する樹脂の含有量は、特に限定はされないが、中空粒子１００質量部に対し、好ましくは１００～１０００質量部、より好ましくは３００～９００部である。

[0145] 上記第２工程では、上記第１工程で得られた混合物、又は上記第１工程で得られた混合物に、樹脂を硬化させるための硬化剤又は触媒等を更に添加した混合物を、化学反応を経て又は経ないで固化させることにより、樹脂の固化物が生成する。

[0146] 上記第３工程では、上記第１工程で得られた混合物、上記第１工程で得られた混合物に、樹脂を硬化させるための硬化剤又は触媒等を更に添加した混合物、又は上記第２工程で得られた樹脂の固化物と竜空粒子とを含有する混合物を、中空粒子が有する反応性基と、樹脂が有する官能基との反応が進行する条件下において反応させることにより、中空粒子のシェルと樹脂とが架橋結合する。

[0147] 以下に、上述した本開示の樹脂組成物を成形体とする方法について詳細に説明する。

（１）第１工程

本開示の樹脂組成物の成形体を製造する方法において、上記第１工程は、上述した本開示の樹脂組成物を調製する工程であってよい。

[0148] （２）第２工程

上記第２工程の方法は、樹脂の種類に応じて適宜選択され、特に限定はされない。本開示の樹脂組成物は、典型的には上述した硬化性樹脂を含有するため、上記第２の工程の方法は、当該硬化性樹脂が硬化する方法を用いることが好ましい。硬化性樹脂が、硬化剤又は触媒等により硬化する場合は、当該硬化剤又は触媒等は、第２工程で添加される。硬化性樹脂の硬化方法としては、特に限定はされないが、例えば、加熱、紫外線又は電子線等の光照射等を挙げることができる。或いは、触媒等の添加により常温で硬化する硬化性樹脂の場合は、触媒等を添加して常温で混合することにより硬化させても

よい。

[0149]（硬化剤）

上記樹脂を硬化させるための硬化剤（架橋剤）としては、公知の硬化剤又は架橋剤の中から、樹脂の種類に応じて適宜選択することができ、特に限定はされない。

エポキシ系樹脂の硬化剤としては、例えば、アミン類、酸無水物類、イミダゾール類、チオール類、フェノール類、ナフトール類、ベンゾオキサジン類、シアネートエステル類、及びカルボジイミド類等を挙げることができる。

硬化剤の含有量は、樹脂の種類に応じて適宜調整され、特に限定はされないが、例えば、樹脂（主剤）１００質量部に対し、５～１２０質量部であってよい。

なお、硬化剤により硬化する樹脂は、中空粒子が有する反応性基、及び硬化剤のいずれとも反応する官能基を有する樹脂であってもよいし、中空粒子の反応性基とのみ反応する官能基と、硬化剤とのみ反応する官能基とを各々有する樹脂であってもよい。

[0150]（触媒）

上記樹脂を硬化させるための触媒は、公知のものの中から、樹脂の種類に応じて適宜選択することができ、特に限定はされない。

ポリイミド系樹脂の硬化、すなわちイミド化反応に用いられる触媒としては、例えば、有機酸無水物及び有機塩基の組み合わせを挙げることができる。有機酸無水物としては、例えば、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水マレイン酸、無水フタル酸等が挙げられる。有機塩基としては、ピリジン、ピコリン等の複素環式化合物；トリエチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン等の３級アミン；等が挙げられる。

触媒の含有量は、樹脂の種類に応じて適宜調整され、特に限定はされない。

[0151] 樹脂組成物を硬化させる際には、例えば、支持体に樹脂組成物を塗布し、

必要に応じて乾燥した後、硬化条件下として硬化させてもよい。

前記支持体の材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等の樹脂；銅、アルミ、ニッケル、クロム、金、銀等の金属等を挙げることができる。

樹脂組成物を塗布する方法としては、公知の方法を用いることができ、例えば、ディップコート、ロールコート、カーテンコート、ダイコート、スリットコート、グラビアコート等が挙げられる。

樹脂組成物が溶剤を含有する場合は、前記塗布の後、本開示の樹脂組成物を乾燥させることが好ましい。乾燥温度は、当該樹脂組成物を未硬化又は半硬化の状態としたまま、溶剤を除去する観点から、当該樹脂組成物が硬化しない程度の温度とすることが好ましく、通常、２０℃以上２００℃以下、好ましくは３０℃以上１５０℃以下である。また、乾燥時間は、通常、３０秒間以上１時間以下、好ましくは１分間以上３０分間以下である。

樹脂組成物を硬化させる際の温度は、樹脂の種類に応じて適宜調整され、特に限定はされない。熱硬化性樹脂の場合は、通常、３０℃以上４００℃以下、好ましくは７０℃以上３００℃以下、より好ましくは１００℃以上２００℃以下である。加熱の方法は特に制限されず、例えば電気オーブンなどを用いて行えばよい。

また、硬化時間は、通常５分間以上５時間以下、好ましくは３０分間以上３時間以下である。

[0152] （３）第３工程

中空粒子が有する反応性基と、樹脂が有する官能基とを反応させる第３工程の方法としては、当該反応性基と官能基とが、付加反応、置換反応、脱水縮合反応、又はエステル交換反応等の反応により共有結合を形成する方法を、当該反応性基及び官能基の種類に応じて適宜選択する。第３工程の方法は、上述した第２工程における硬化方法と同様の方法であってよい。

上記第３工程は、上記第２工程における樹脂の硬化反応に伴って行われることが好ましい。

樹脂の硬化反応に伴って、中空粒子の反応性基と樹脂の官能基とが反応する場合は、本開示の樹脂組成物を所望の形状に硬化させることにより、上記第２工程及び第３工程を同時に行うことができる。例えば、樹脂の硬化反応、及び中空粒子の反応性基と樹脂の官能基との反応が、いずれも硬化剤又は触媒の添加により常温で進行する場合は、本開示の樹脂組成物に硬化剤又は触媒を添加した後、樹脂組成物を硬化させることより、上記第２工程及び第３工程を同時に行うことができる。或いは、樹脂の硬化反応、及び中空粒子の反応性基と樹脂の官能基との反応が、いずれも熱により進行する場合は、本開示の樹脂組成物を加熱することにより、上記第２工程及び第３工程を同時に行うことができる。

樹脂の硬化反応が進行する条件下で、中空粒子の反応性基と樹脂の官能基との反応が進行しない場合は、特に限定はされないが、中空粒子の反応性基と樹脂の官能基との反応が進行しやすい点から、樹脂の硬化反応の前に、中空粒子の反応性基と樹脂の官能基とを反応させることが好ましい。例えば、樹脂の硬化反応が熱により進行し、中空粒子の反応性基と樹脂の官能基との反応が触媒により進行する場合は、まずは触媒を添加することにより中空粒子の反応性基と樹脂の官能基とを反応させて第３工程を行った後、加熱することで第２工程を行うことが好ましい。

[0153] 次に、本開示の中空粒子と熱可塑性樹脂とを溶融混練し、成形して得られる本開示の成形体を製造する方法について詳細に説明する。

この方法では、樹脂として熱可塑性樹脂が用いられる。熱可塑性樹脂の少なくとも一部が、中空粒子の反応性基と反応し得る官能基を有するものであればよい。

[0154] （１）第１工程

熱可塑性樹脂と、中空粒子とを混合する方法は、熱可塑性樹脂を溶融させて行う溶融混練である。当該溶融混練時の温度は、使用する熱可塑性樹脂を溶融できる温度であればよく、特に限定はされないが、中空粒子の潰れを抑制する点から、２５０℃以下であることが好ましい。

前記混練は、公知の方法で行うことができ、特に限定はされないが、例えば、単軸混練機又は二軸混練機等の混練装置を用いて行うことができる。

[0155] 上記熱可塑性樹脂は、例えば、バインダー樹脂のみからなるものであってもよいし、更に、バインダー樹脂と中空粒子との相溶性を向上させるための相溶化剤を含むものであってもよい。また、官能基を有するバインダー樹脂のみからなるものであってもよいし、官能基を有しないバインダー樹脂と、官能基を有する相溶化剤とを組み合わせて含むものであってもよいし、官能基を有するバインダー樹脂と、官能基を有する相溶化剤とを組み合わせて含むものであってもよい。

[0156] （バインダー樹脂）

バインダー樹脂として使用可能な熱可塑性樹脂としては、公知のものを用いることができ、特に限定はされないが、例えば、ポリ塩化ビニル；ポリ塩化ビニリデン；ポリビニルアルコール；エチレン－ビニルアルコール共重合体、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－メチル（メタ）アクリレート共重合体、エチレン－エチル（メタ）アクリレート共重合体、及びエチレン－ブチル（メタ）アクリレート共重合体等のエチレン系共重合体；低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）、直線状低密度ポリエチレン（ＬＬＤＰＥ）、超低密度ポリエチレン（ＵＬＤＰＥ）、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）等のポリエチレン系樹脂、ポリプロピレンホモポリマー（ＰＰホモポリマー）、ランダムポリプロピレン（ランダムＰＰ）、ブロックポリプロピレン（ブロックＰＰ）等のポリプロピレン系樹脂、ポリブテン系樹脂、ポリブタジエン系樹脂、ポリイソプレン系樹脂、ポリシクロオレフィン、及びプロピレン－α－オレフィン共重合体等のポリオレフィン系樹脂及び当該ポリオレフィン系樹脂を変性させた変性ポリオレフィン系樹脂；スチレン－アクリロニトリル共重合体、及びスチレン－ブタジエン－アクリロニトリル共重合体等のスチレン系共重合体；ポリスチレン；ポリテルペン；ポリアセタール；ポリメチル（メタ）アクリレート；酢酸セルロース；ポリカーボネート；ポリエチレンテレフタレート、及びポリブチレンテレフタレー

ト等のポリエステル系樹脂；熱可塑性ポリウレタン；４フッ化エチレン樹脂（ＰＴＦＥ）；エチレン系アイオノマー、ウレタン系アイオノマー、スチレン系アイオノマー、及びフッ素系アイオノマー等のアイオノマー系樹脂；ポリフェニレンサルファイド等の熱可塑性プラストマー；並びに熱可塑性エラストマー等を挙げることができる。なお、バインダー樹脂として使用可能な変性ポリオレフィン系樹脂としては、例えば、後述する相溶化剤として使用可能なものと同様のものを挙げることができる。

これらの熱可塑性樹脂は、それぞれ単独で、又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

これらの熱可塑性樹脂のうち、官能基を有する樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール、エチレン－ビニルアルコール共重合体、酢酸セルロース等の水酸基を有するバインダー樹脂、ポリメチル（メタ）アクリレート等の炭素数１～４のアルコキシカルボニル基を有するバインダー樹脂、酸変性ポリオレフィン系樹脂等の酸性基を有するバインダー樹脂等が挙げられる。

[0157] 本開示におけるポリオレフィン系樹脂には、１種のオレフィンの重合体、２種以上のオレフィンの共重合体、及び１種又は２種以上のオレフィンと１種又は２種以上の他の単量体との共重合体が含まれる。なお、１種又は２種以上のオレフィンと１種又は２種以上の他の単量体との共重合体であるポリオレフィン系樹脂において、オレフィンの共重合割合は、５０質量％以上であることが好ましい。

ポリオレフィン系樹脂としては、例えば上述したポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリブテン系樹脂、ポリブタジエン系樹脂、ポリイソプレン系樹脂、ポリシクロオレフィン、及びプロピレン－α－オレフィン共重合体等を挙げることができる。

ここで、例えばポリエチレン系樹脂とは、エチレン以外のオレフィン又は他の単量体の少量が共重合したものであってもよく、他のポリオレフィン系樹脂においても同様である。プロピレン－α－オレフィン共重合体とは、プロピレンと、プロピレン以外のα－オレフィンとの共重合体であり、更に他

の単量体の少量が共重合したものであってもよい。ここで、少量が共重合しているとは、例えば共重合割合が１０質量％以下であってもよく、５質量％以下であってもよい。

ポリオレフィン系樹脂の合成に用いられるオレフィンとしては、炭素数２～３０のアルケンが好ましく、炭素数２～４のアルケン及び炭素数５～３０のα－オレフィンから選ばれる少なくとも１種がより好ましく、炭素数２～１０のα－オレフィンから選ばれる少なくとも１種が更に好ましい。

ポリオレフィン系樹脂の合成に使用してもよいオレフィンとは異なる他の単量体としては、例えば、オレフィンと共重合可能な不飽和結合を有する炭素数４～３０の単量体を挙げることができ、具体的には、酢酸ビニル等を挙げることができる。

プロピレン－α－オレフィン共重合体において、プロピレンとα－オレフィンとの共重合割合は、特に限定はされないが、プロピレンの共重合割合が好ましくは５０～９０質量％であり、より好ましくは７０～９０質量％である。また、プロピレン－α－オレフィン共重合体に用いられるα－オレフィンとしては、炭素数２～６のα－オレフィンが好ましく、エチレン及びブテンが特に好ましい。

[0158] バインダー樹脂の含有量は、特に限定はされないが、上記第１工程で得られる混合物１００質量％中、すなわち成形体１００質量％中、下限としては、機械的強度を向上する点から、好ましくは５０質量％以上、より好ましくは６０質量％以上である。一方、上限としては、中空粒子を十分に含有させる点から、好ましくは９５質量％以下、より好ましくは９０質量％以下であり、相溶化剤を含有する場合は、８０質量％以下であってもよく、７０質量％以下であってもよい。

[0159] （相溶化剤）

本開示の成形体は、バインダー樹脂と中空粒子との相溶性を向上させるために、相溶化剤を含有していてもよい。

バインダー樹脂と中空粒子との相溶性を向上する効果に優れる点から、相

溶化剤と組み合わせて用いるバインダー樹脂としては、上記熱可塑性プラストマーが好ましく、ポリオレフィン系樹脂がより好ましい。

また、バインダー樹脂が官能基を有しない場合は、中空粒子と樹脂との密着性を向上する観点から、官能基を有する樹脂として、相溶化剤を含有することが好ましい。

[0160] 相溶化剤としては、例えば、変性ポリオレフィン系樹脂を好ましく用いることができる。変性ポリオレフィン系樹脂は、中空粒子との密着性に優れ、また、バインダー樹脂としてのポリオレフィン系樹脂と中空粒子との相溶性を向上する点で好ましい。

変性ポリオレフィン系樹脂に用いられるポリオレフィン系樹脂としては、上述した熱可塑性プラストマーとして用いられるポリオレフィン系樹脂と同種のものを挙げることができるが、重量平均分子量が後述する好ましい範囲になるものを用いることが好ましい。変性ポリオレフィン系樹脂に用いられるポリオレフィン系樹脂としては、上記熱可塑性プラストマーとの親和性が良好である点から、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリブタジエン系樹脂、ポリイソプレン系樹脂、及びプロピレン－α－オレフィン共重合体が好ましく、ポリプロピレン系樹脂が特に好ましい。

[0161] 変性ポリオレフィン系樹脂に導入する官能基としては、バインダー樹脂と中空粒子との相溶性を向上する点から、例えば、カルボキシ基又は無水カルボン酸基等の酸性基、及びエポキシ基等を好ましく用いることができる。

[0162] カルボキシ基又はカルボン酸無水物基が導入されたカルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂は、例えば、ポリオレフィン系樹脂に、α，β－不飽和カルボン酸及びその酸無水物から選ばれる少なくとも１種をグラフトすることにより得ることができる。α，β－不飽和カルボン酸及びその酸無水物としては、例えば、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、及びこれらの酸無水物等が挙げられ、中でも、無水マレイン酸及びマレイン酸が好ましく、無水マレイン酸がより好ましい。

カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂としては、例えば、三洋化成工業（

株）製のユーメックスシリーズ等の市販品を用いてもよい。

[0163] カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂の酸価は、特に限定はされないが、下限としては、バインダー樹脂と中空粒子との相溶性を向上する点から、好ましくは３ｍｇＫＯＨ／ｇ以上、より好ましくは１０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上、更に好ましくは１５ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であり、上限としては、バインダー樹脂との親和性の観点から、好ましくは１５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、より好ましくは１２０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、更に好ましくは１００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下である。

[0164] エポキシ基が導入されたエポキシ変性ポリオレフィン系樹脂は、例えば、オレフィンと、エポキシ基含有単量体とを含む重合性単量体を共重合することにより得ることができる。エポキシ基含有単量体としては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、エポキシブテン等が挙げられる。

エポキシ変性ポリオレフィン系樹脂としては、例えば、日油（株）製のモディパー（登録商標）Ａ４１００、Ａ４３００、Ａ４４００等の市販品を用いてもよい。

[0165] 上記相溶化剤は、重量平均分子量の下限が、好ましくは１０，０００以上、より好ましくは１５，０００以上、更に好ましくは２０，０００以上であり、重量平均分子量の上限が、好ましくは６０,０００以下、より好ましくは５５,０００以下、更に好ましくは５０,０００以下である。相溶化剤の重量平均分子量が上記下限値以上且つ上記上限値以下であることにより、バインダー樹脂及び中空粒子との親和性が向上し、成形体の物性の低下が抑制されやすい。

なお、本開示において、樹脂の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって測定されるポリスチレン換算値とする。

[0166] 相溶化剤の含有量は特に限定はされないが、中空粒子１００質量部に対し、好ましくは１０～１５０質量部、より好ましくは２０～１００質量部、更

に好ましくは３０～７０質量部である。相溶化剤の含有量が上記下限値以上であることにより、成形体としたときの物性の低下を抑制し、機械的強度を向上する効果に優れる。相溶化剤の含有量が上記上限値以下であることにより、バインダー樹脂と中空粒子を十分に含有させることができるため、軽量化された強度に優れる成形体とすることができる。

[0167] 上記第１工程で得られる混合物１００質量％中、すなわち成形体１００質量％中、特に限定はされないが、樹脂組成物の全固形分１００質量％中、好ましくは３０～９５質量％であり、より好ましくは４０～９０質量％、更に好ましくは６０～９０質量％である。また、官能基を有する樹脂の含有量は、特に限定はされないが、中空粒子１００質量部に対し、好ましくは１００～１０００質量部、より好ましくは３００～９００部である。官能基を有する樹脂の含有量が上記下限値以上であることにより、樹脂と中空粒子との密着性を向上しやすく、一方、上記上限値以下であることにより、中空粒子を十分に含有させることができるため、成形体の軽量化等の効果にも優れる。

[0168] 成形体としたときの中空粒子と樹脂との密着性、及び中空粒子の耐圧性を向上する点から、中空粒子と官能基を有する樹脂の好ましい組み合わせとしては、例えば、カルボキシ基、無水カルボン酸基及びスルホ基からなる群から選ばれる少なくとも１種の反応性基を有する中空粒子と、ポリビニルアルコール、エチレン－ビニルアルコール共重合体、及び酢酸セルロースからなる群から選ばれる少なくとも１種の水酸基を有する樹脂との組み合わせ；水酸基及びアミノ基から選ばれる少なくとも１種の反応性基を有する中空粒子と、酸変性ポリオレフィン系樹脂との組み合わせ；水酸基及びアミノ基を有する中空粒子と、ポリメチル（メタ）アクリレートとの組み合わせ等を挙げることができる。ここで、水酸基及びアミノ基を含む群から選ばれる少なくとも１種の反応性基を有する中空粒子としては、水酸基及びアミノ基の両方を含むことが、中空粒子の樹脂との密着性が向上しやすい点から好ましい。

[0169] また、第１工程で調製する中空粒子と熱可塑性樹脂を含む混合物は、必要に応じ、添加剤を更に含有していてもよい。当該添加剤としては、上述した

本開示の樹脂組成物に使用可能なものを、同様に使用することができる。

[0170] （２）第２工程

樹脂を硬化させる第２工程は、上記第１工程での溶融混練により得られる中空粒子と熱可塑性樹脂を含む混合物を、押出成形、射出成形、プレス成形等の公知の成形方法で所望の形状に成形することにより行われる。

[0171] （３）第３工程

中空粒子が有する反応性基と、樹脂が有する官能基とを反応させる第３工程の方法としては、上述した当該反応性基と官能基とが共有結合を形成する方法を、当該反応性基及び官能基の種類に応じて適宜選択する。第３工程の方法としては、特に限定はされないが、例えば、加熱、硬化剤又は触媒等の添加剤の添加、紫外線又は電子線等の光照射等を挙げることができる。中でも、熱可塑性樹脂を用いた成形体の製造方法では、中空粒子が有する反応性基と、樹脂が有する官能基との反応が、熱により進行することが、製造容易性の観点から好ましい。熱可塑性樹脂を用いる場合は、中空粒子と熱可塑性樹脂との混練、及びその後の成形が高温下で行われるため、中空粒子が有する反応性基と、樹脂が有する官能基との反応が熱により進行する場合は、第１工程又は第２工程と同時に第３工程を行うことができる。

一方で、例えば、中空粒子が有する反応性基と、樹脂が有する官能基との反応が光照射により進行する場合は、熱可塑性樹脂を溶融混練又は成形する条件下で、中空粒子が有する反応性基と、樹脂が有する官能基との反応が進行しないため、熱可塑性樹脂を溶融混練する際に、併せて中空粒子が有する反応性基と、樹脂が有する官能基とを反応させるための光照射を行ってもよい。

[0172] ［樹脂の固化物］

本開示の成形体は、上述した樹脂の固化物を含有する樹脂成形体である。

本開示の成形体が含有する樹脂の固化物の含有量は、特に限定はされないが、成形体の全固形分１００質量％中、成形体の物性の低下を抑制し、機械的強度を向上する点から、好ましくは７０質量％以上、より好ましくは８０

質量％以上であり、中空粒子を十分に含有させる点から、好ましくは９５質量％以下、より好ましくは９０質量％以下である。

[0173] ［中空粒子］

本開示の成形体が有する中空粒子は、上述した本開示の中空粒子に由来するものであり、すなわち、上述した本開示の中空粒子が表面に有していた反応性基が、樹脂に含まれる官能基と反応して架橋結合を形成した後のものである。

本開示の成形体においては、中空粒子のシェルが、上記樹脂の固化物と架橋結合している。当該架橋結合としては、例えば、中空粒子が有していた水酸基、アミノ基、カルボキシ基及び無水カルボン酸基からなる群から選ばれる少なくとも１種の反応性基と、樹脂が有していたエポキシ基との反応により形成された架橋結合；中空粒子が有していたカルボキシ基、無水カルボン酸基及びスルホ基からなる群から選ばれる少なくとも１種の反応性基と、樹脂が有していた水酸基との反応により形成された架橋結合；中空粒子が有していた水酸基及びアミノ基から選ばれる少なくとも１種の反応性基と、樹脂が有していたイソシアネート基との反応により形成された架橋結合；中空粒子が有していた水酸基及びアミノ基から選ばれる少なくとも１種の反応性基と、樹脂が有していたカルボキシ基及び無水カルボン酸基から選ばれる少なくとも１種との反応により形成された架橋結合；及び、中空粒子が有していた水酸基と、樹脂が有していた炭素数１～４のアルコキシカルボニル基との反応により形成された架橋結合を挙げることができる。

より具体的には、エポキシ系樹脂の固化物を含有する本開示の成形体において、上記架橋結合としては、例えば、中空粒子が有していた水酸基、アミノ基、カルボキシ基及び無水カルボン酸基からなる群から選ばれる少なくとも１種の反応性基と、エポキシ系樹脂が有していたエポキシ基との付加反応により形成された架橋結合が挙げられる。

ポリウレタン系樹脂の固化物を含有する本開示の成形体において、上記架橋結合としては、例えば、中空粒子が有していたカルボキシ基、無水カルボ

ン酸基及びスルホ基からなる群から選ばれる少なくとも１種の反応性基と、ポリオール成分の水酸基との脱水縮合反応により形成された架橋結合、及び、中空粒子が有していた水酸基及びアミノ基から選ばれる少なくとも１種の反応性基と、ポリイソシアネート成分のイソシアネート基との付加反応により形成された架橋結合が挙げられる。

ポリイミド系樹脂の固化物を含有する本開示の成形体において、上記架橋結合としては、例えば、中空粒子が有していた水酸基及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも１種の反応性基と、ポリアミック酸のカルボキシ基との脱水縮合反応により形成された架橋結合、及び中空粒子が有していたカルボキシ基及び無水カルボン酸基から選ばれる少なくとも１種と、ポリアミック酸のアミド結合との脱水縮合反応により形成された架橋結合が挙げられる。

酸変性ポリオレフィンの固化物を含有する本開示の成形体において、上記架橋結合としては、例えば、中空粒子が有していた水酸基及びアミノ基から選ばれる少なくとも１種の反応性基と、酸変性ポリオレフィンが有するカルボキシ基及び無水カルボン酸基から選ばれる少なくとも１種との脱水縮合反応により形成された架橋結合が挙げられる。

ポリメチル（メタ）アクリレートの固化物を含有する本開示の成形体において、上記架橋結合としては、例えば、中空粒子が有していた水酸基と、ポリメチル（メタ）アクリレートが有するメトキシカルボニル基とのエステル交換反応により形成された架橋結合、及び中空粒子が有していたアミノ基と、ポリメチル（メタ）アクリレートが有するメトキシカルボニル基とのアミノリシス反応により形成された架橋結合が挙げられる。

[0174] 本開示の成形体が含有する中空粒子の含有量は、特に限定はされないが、成形体の全固形分１００質量％中、軽量化等の効果を十分に付与する点から、好ましくは５質量％以上、より好ましくは１０質量％以上であり、成形体の物性の低下を抑制し、機械的強度の低下を抑制する点から、好ましくは３０質量％以下、より好ましくは２０質量％以下、更に好ましくは１５質量％

以下である。中空粒子の含有量が上記下限値以上であることにより、成形体の軽量化等の効果を向上することができる。中空粒子の含有量が上記上限値以下であることにより、成形体中に樹脂を十分に含有させることができるため、成形体としたときの物性の低下を抑制し、機械的強度を向上することができる。

[0175] 成形体の形状は、特に限定はされず、本開示の樹脂組成物を用いて成形可能な各種形状とすることができ、例えば、シート状、フィルム状又は板状であってもよい。成形体が繊維を含む場合は、成形体中の繊維が不織布状であってもよいし、繊維強化プラスチックに本開示の中空粒子を添加した成形体であってもよい。

[0176] 本開示の樹脂組成物及び本開示の成形体の用途としては、例えば、自動車、電気、電子、建築、航空、宇宙等の各種分野に用いられる光反射材、断熱材、遮音材及び低誘電体等の部材、食品用容器、スポーツシューズ、サンダル等の履物、家電部品、自転車部品、文具、工具、３Ｄプリンターのフィラメント等を挙げることができる。

実施例

[0177] 以下に、実施例及び比較例を挙げて本開示を更に具体的に説明するが、本開示はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、部及び％は、特に断りのない限り質量基準である。

[0178] ［実施例１］

（１）混合液調製工程

まず、下記材料を混合し油相とした。

エチレングリコールジメタクリレート　２４部

ペンタエリスリトールテトラアクリレート　２０部

ジビニルベンゼン　１７部

エチルビニルベンゼン　１３部

２－ヒドロキシ－３－メタクリロイルオキシプロピルアクリレート　２６部

２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）（油溶性重合開始剤、和光純薬社製、商品名：Ｖ－６５）　３部

ロジン酸（軟化点１５０℃以上、酸価：１５０～１６０ｍｇＫＯＨ／ｇ）　０．００７部

ヘキサン　１００部（疎水性溶剤）

次に、攪拌槽において、室温条件下で、イオン交換水４９４部に塩化マグネシウム（水溶性多価金属塩）１７．１部を溶解した水溶液に、イオン交換水１２１部に水酸化ナトリウム（水酸化アルカリ金属）１２．１部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド（難水溶性の金属水酸化物コロイド）分散液（水酸化マグネシウム４部）を調製し、水相とした。

得られた水相と油相を混合することにより、混合液を調製した。

[0179] （２）懸濁工程

上記混合液調製工程で得た混合液を、分散機（プライミクス株式会社製、商品名：ホモミクサー）により、回転数４，０００ｒｐｍの条件下で１分間攪拌して懸濁させ、疎水性溶剤を内包した単量体組成物の液滴が水中に分散した懸濁液を調製した。

[0180] （３）重合工程

上記懸濁工程で得た懸濁液を、窒素雰囲気で、４０℃から３０分かけて６５℃まで昇温し（昇温速度：５０℃／ｈ）、６５℃の温度条件下で１時間３０分攪拌して重合反応を行い、前駆体粒子を含む前駆体組成物を得た。

[0181] （４）洗浄工程及び固液分離工程

上記前駆体組成物を希硫酸により洗浄（２５℃、１０分間）して、ｐＨを５．５以下にした。次いで、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水２００部を加えて再スラリー化し、水洗浄処理（洗浄、濾過、脱水）を室温（２５℃）で数回繰り返し行って、濾過分離して固体分を得た。得られた固体分を乾燥機にて４０℃の温度で乾燥させ、疎水性溶剤を内包した前駆体粒子を得た。

[0182] （５）溶剤除去工程

上記固液分離工程で得られた前駆体粒子を、真空乾燥機にて、２００℃、窒素雰囲気の条件下で１２時間加熱処理することで、粒子に内包されていた疎水性溶剤を除去し、実施例１の中空粒子を得た。得られた中空粒子は、走査型電子顕微鏡の観察結果及び空隙率の値から、これらの粒子が球状であり、かつ中空部を有することを確認した。

[0183] ［実施例２］

実施例１において、上記「（１）混合液調製工程」で、油相に添加する重合性単量体の種類及び量を表１に示す通りとした以外は、実施例１と同様の手順で、実施例２の中空粒子を得た。

[0184] ［実施例３～１１、比較例１～３］

実施例１において、上記「（１）混合液調製工程」で、油相に添加する重合性単量体の種類及び量、並びに疎水性溶剤の種類及び量を表１に示す通りとした以外は、実施例１と同様の手順で、実施例３～１１及び比較例１～３の中空粒子を得た。

[0185] ［実施例１２］

実施例１において、上記「（１）混合液調製工程」で、油相に添加する材料を下記の通りに変更し、上記「（３）重合工程」で、懸濁液の重合反応を行った後、引き続き、２－ヒドロキシ－３－メタクリロイルオキシプロピルアクリレート１５部を攪拌槽に添加し、窒素雰囲気下、６５℃の温度条件下、撹拌速度１００ｒｐｍで、２時間３０分攪拌することで第二の重合反応を行った以外は、実施例１と同様の手順で、実施例１２の中空粒子を得た。

＜実施例１２の油相＞

エチレングリコールジメタクリレート　６５部

ペンタエリスリトールテトラアクリレート　２０部

２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）（油溶性重合開始剤、和光純薬社製、商品名：Ｖ－６５）　３部

ロジン酸（軟化点１５０℃以上、酸価：１５０～１６０ｍｇＫＯＨ／ｇ

）　０．００７部

シクロヘキサン　１２０部（疎水性溶剤）

[0186] ［実施例１３］

実施例１２において、エチレングリコールジメタクリレート及びペンタエリスリトールテトラアクリレートの添加量を表１に示す通りに変更し、第二の重合反応の際に、２－ヒドロキシ－３－メタクリロイルオキシプロピルアクリレート１５部に代えて、メタクリル酸２－ヒドロキシエチル３３部を添加した以外は、実施例１２と同様の手順で、実施例１３の中空粒子を得た。

[0187] ［比較例４］

実施例１２において、エチレングリコールジメタクリレート６５部及びペンタエリスリトールテトラアクリレート２０部に代えて、グリシジルメタクリレート１００部を用い、第二の重合反応の際に、２－ヒドロキシ－３－メタクリロイルオキシプロピルアクリレート１５部に代えて、架橋剤としてエチレンジアミン４０部を添加した以外は、実施例１２と同様の手順で、比較例４の中空粒子を得た。

[0188] ［評価］

各実施例及び各比較例で得た中空粒子について、以下の測定及び評価を行った。結果を表１に示す。

[0189] １．中空粒子の体積平均粒径

レーザー回折式粒度分布測定器（島津製作所社製、商品名：ＳＡＬＤ－２０００）を用いて中空粒子の粒径を測定し、その体積平均を算出して、体積平均粒径とした。

[0190] ２．中空粒子の密度及び空隙率

２－１．中空粒子の見かけ密度の測定

まず、容量１００ｃｍ^{3}のメスフラスコに約３０ｃｍ^{3}の中空粒子を充填し、充填した中空粒子の質量を精確に秤量した。次に、中空粒子の充填されたメスフラスコに、気泡が入らないように注意しながら、イソプロパノールを標線まで精確に満たした。メスフラスコに加えたイソプロパノールの質量を

精確に秤量し、下記式（Ｉ）に基づき、中空粒子の見かけ密度D_1（ｇ／ｃｍ^3）を計算した。

式（Ｉ）

見かけ密度D_1＝［中空粒子の質量］／（１００－［イソプロパノールの質量］÷［測定温度におけるイソプロパノールの比重］）

[0191] ２－２．中空粒子の真密度の測定

予め中空粒子を粉砕した後、容量１００ｃｍ^{3}のメスフラスコに中空粒子の粉砕片を約１０ｇ充填し、充填した粉砕片の質量を精確に秤量した。

あとは、上記見かけ密度の測定と同様にイソプロパノールをメスフラスコに加え、イソプロパノールの質量を精確に秤量し、下記式（ＩＩ）に基づき、中空粒子の真密度D_0（ｇ／ｃｍ^3）を計算した。

式（ＩＩ）

真密度D_0＝［中空粒子の粉砕片の質量］／（１００－［イソプロパノールの質量］÷［測定温度におけるイソプロパノールの比重］）

[0192] ２－３．空隙率の算出

中空粒子の見かけ密度D_1と真密度D_0から、下記式（ＩＩＩ）に基づき、中空粒子の空隙率を計算した。

式（ＩＩＩ）

空隙率（％）＝１００－（見かけ密度D_1／真密度D_0）×１００

[0193] ３．水酸基価の測定

反応性基として水酸基を導入した中空粒子について、ＪＩＳ Ｋ ００７０に準拠し、電位差滴定法により水酸基価を測定した。具体的な測定方法は以下の通りである。

[0194] ３－１．酸価の測定

２ｇの中空粒子をエタノール５０ｍＬに添加して混合し、中空粒子を含有する試料溶液を得た。中空粒子を含有する試料溶液について、電位差測定装置ＡＴ－７１０（京都電子工業（株）製）を用い、０．１ｍｏｌ/ＬのＫＯＨアルコール溶液を滴定液として電位差滴定を行い、得られた変曲点を終点と

した。この本試験とは別に、中空粒子を含有しない試料溶液について空試験を実施し、下記式より中空粒子の酸価を算出した。

酸価（ｍｍｏｌ／ｇ）＝（V_1－V_0）×Ｎ×ｆ／Ｓ

Ｓ：試料溶液の質量

V_1：本試験での滴定液量（ｍＬ）

V_0：空試験での滴定液量（ｍＬ）

Ｎ：滴定液の濃度（ｍｏｌ／Ｌ）

ｆ：滴定液のファクター

[0195] ３－２．水酸基価の測定

無水酢酸１８ｍＬをピリジン１００ｍＬに溶解して調製したアセチル化薬を５ｍＬに、中空粒子２ｇを入れて混合し、混合液を得た。得られた混合液を、１０５℃の湯浴中で１時間加熱し、水冷した後、混合液に精製水を３０ｍＬ添加し、中空粒子を含有する試料溶液を得た。中空粒子を含有する試料溶液について、電位差測定装置ＡＴ－７１０（京都電子工業（株）製）を用い、０．５ｍｏｌ／ＬのＮａＯＨ水溶液を滴定液として電位差滴定を行い、得られた変曲点を終点とした。この本試験とは別に、中空粒子を添加していない溶液について空試験を実施し、下記式より水酸基価を算出した。

水酸基価（ｍｍｏｌ／ｇ）＝｛（V_1－V_0）×Ｎ×ｆ／Ｓ｝＋酸価

Ｓ：試料溶液の質量

V_1：本試験での滴定液量（ｍＬ）

V_0：空試験での滴定液量（ｍＬ）

Ｎ：滴定液の濃度（ｍｏｌ／Ｌ）

ｆ：滴定液のファクター

[0196] ４．アミン価の測定

反応性基としてアミノ基を導入した中空粒子について、ＪＩＳ Ｋ ７２３７に準拠し、電位差滴定法によりアミン価を測定した。具体的な測定方法は以下の通りである。

２－ニトロトルエンと酢酸との混合溶液（２－ニトロトルエン：酢酸の体

積比が９：４）６５ｍＬに中空粒子２ｇを入れて混合し、中空粒子を含有する試料溶液を得た。中空粒子を含有する試料溶液について、電位差測定装置ＡＴ－７１０（京都電子工業（株）製）を用い、０．１ｍｏｌ／Ｌの過塩素酸酢酸溶液を滴定液として電位差滴定を行い、得られた変曲点を終点とした。この本試験とは別に、中空粒子を添加していない溶液について空試験を実施し、下記式よりアミン価を算出した。

アミン価（ｍｍｏｌ／ｇ）＝（V_1－V_0）×Ｎ×ｆ／Ｓ

Ｓ：試料溶液の質量

V_1：本試験での滴定液量（ｍＬ）

V_0：空試験での滴定液量（ｍＬ）

Ｎ：滴定液の濃度（ｍｏｌ／Ｌ）

ｆ：滴定液のファクター

[0197] ５．樹脂との密着性

５－１．酸変性ＰＰとの密着性

２００℃以上に加熱したホットプレートで、中空粒子０．２ｇと酸変性ＰＰ（商品名：ユーメックス１００１、三洋化成工業（株）製、ポリプロピレンのセグメントと無水カルボン酸のセグメントを有する高変性ポリプロピレン）０．８ｇを溶融、混合して混合物を得た。得られた混合物を溶融状態で５ｍｍ程度に薄く延ばしてから冷却し、成形体とした。得られた成形体を割り、断面における中空粒子と樹脂（酸変性ＰＰ）の界面の状態をＳＥＭで観察した。１００個以上の中空粒子を観察し、凝集破壊している中空粒子の割合を算出して、下記評価基準により密着性を評価した。なお、凝集破壊している中空粒子とは、シェルごと割れている状態の中空粒子であり、中空粒子と樹脂の界面の密着性が高いほど、凝集破壊が生じやすい。各実施例において、凝集破壊している中空粒子は、シェルは割れているものの、中空部の形状は維持されていた。

（密着性評価基準）

Ａ：凝集破壊している中空粒子が４０％以上

Ｂ：凝集破壊している中空粒子が２５％以上４０％未満

Ｃ：凝集破壊している中空粒子が１０％以上２５％未満

Ｄ：凝集破壊している中空粒子が１０％未満

[0198] ５－２．エポキシ系樹脂との密着性

エポキシ系接着剤（商品名：クイック５、コニシ（株）製）のＡ剤（主剤）０．８ｇに中空粒子０．２ｇを添加し、均一になるまで混合して樹脂組成物を得た。更に、得られた樹脂組成物にＢ剤（硬化剤）を０．９ｇ加えて混合して混合物を得た。得られた混合物を２ｍｍ程度に薄く延ばしてから常温で２４時間放置し、硬化させて成形体とした。得られた成形体を割り、断面における中空粒子と樹脂（エポキシ系樹脂）の界面の状態をＳＥＭで観察した。１００個以上の中空粒子を観察し、凝集破壊している中空粒子の割合を算出して、上述した酸変性ＰＰとの密着性の評価基準と同じ評価基準により、エポキシ系樹脂との密着性を評価した。なお、各実施例において、凝集破壊している中空粒子は、シェルは割れているものの、中空部の形状は維持されていた。

[0199] ６．耐圧性

２００℃以上に加熱したホットプレートで、中空粒子０．１ｇとポリプロピレン（商品名：ノバテックＰＰ　ＭＡ１Ｂ、日本ポリプロ社製）０．９ｇを溶融、混合して混合物を得た。得られた混合物を、Φ１４ｍｍの熱プレス機用金型（アズワン（株）製）に入れ、金型ごと２３０℃の乾燥機に入れて１５分加熱した。取り出した金型を９０℃に設定した熱プレス機（型番：Ｈ３００－１５、アズワン（株）製）に設置し、９０℃のシリンダーを金型に入れた。金型表面の温度が１３０℃に下がった時点でプレス圧３０ＭＰａの圧力をかけて成形体を作製した。この際、プレス機のシリンダー圧は２ＭＰａとした。得られた成形体の比重を測定し、下記評価基準により耐圧性を評価した。なお、成形体中の中空粒子の空隙を維持したと仮定した場合の理論比重は０．８２である。

更に、下記式（Ｖ）～（ＶＩＩ）により空隙維持率を算出した。なお、硬

化剤、硬化促進剤、触媒等の樹脂を硬化させるための添加剤を用いた場合は、下記式（Ｖ）及び（ＶＩ）において、樹脂の固化物の量としては、樹脂の添加量とこれらの添加剤の添加量の合計量を用いてもよい。

式（Ｖ）：

全ての中空粒子が空隙を維持したときの理論比重Ａ１

＝１／｛（中空粒子の量（質量％）／中空粒子の見かけ密度D_1（ｇ／ｃｍ^3））＋（樹脂の固化物の量（質量％）／樹脂の固化物の比重（ｇ／ｃｍ^3））｝

式（ＶＩ）：

全ての中空粒子が潰れたときの理論比重Ａ２

＝１／｛（中空粒子の量（質量％）／中空粒子の真密度D_0（ｇ／ｃｍ^3））＋（樹脂の固化物の量（質量％）／樹脂の固化物の比重（ｇ／ｃｍ^3））｝

式（ＶＩＩ）：

空隙維持率（％）＝｛（Ａ２ー得られた成形体の比重（ｇ／ｃｍ^3））／（Ａ２－Ａ１）｝×１００

（耐圧性評価基準）

Ａ：０．８２以上０．８４未満（空隙維持率が８０～１００％）

Ｂ：０．８４以上０．８７未満（空隙維持率が５３～７９％）

Ｃ：０．８７以上０．８９未満（空隙維持率が３６～５２％）

Ｄ：０．８９以上（空隙維持率が０～３５％）

[0200] ７．不純物粒子の割合

ＦＥ－ＳＥＭを用いて倍率１０００倍の視野角で中空粒子を観察し、任意に選択した１００個の粒子に含まれる不純物粒子の個数をカウントすることにより、不純物粒子率を算出した。なお、各実施例及び比較例で得られた中空粒子は、不純物粒子以外の粒子は、球状であり、中空部を有するものであった。

[0201]

[表1]

表1

				実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
重合性単量体	架橋性単量体	反応性基非含有	エチレングリコールジメタクリレート（部）	24	25	54	65	68	41		47	55	50	40	65	47	80	70	65	
			ペンタエリスリトールテトラアクリレート（部）	20	20	20	20	20	20		20	20	20	20	20	20	20	20	20	
			ジビニルベンゼン（部）	17	17															
		反応性基含有	2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピルアクリレート（部）	26		26	15	12	39	100					15（第二の重合反応）			10		
			ジアリルアミン（部）		25							25	30	40					15	
	非架橋性単量体	反応性基非含有	エチルビニルベンゼン（部）	13	13															
		反応性基含有	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル（部）								33					33（第二の重合反応）				
			グリシジルメタクリレート（部）																	100
油溶性重合開始剤（部）				3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
親水性溶剤		シクロヘキサン（部）				120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
		ヘキサン（部）		100	100															
疎性成分		ロジン酸（部）		0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.607	0.007	0.007
分散安定剤		水酸化マグネシウム（部）		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
イオン交換水（部）				615	615	615	615	615	615	615	615	615	615	615	615	615	615	615	615	615
架橋剤		エチレンジアミン（部）																		40
中空粒子物性		体積平均粒径（μm）		12.4	11.8	10.5	10.2	10.2	9.8	8.9	10.7	12.5	11.2	11.2	10.6	10.7	8.7	9.5	9.8	10.7
		見かけ密度D_1（g/cm^3）		0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.41	0.38	0.42	0.42	0.42	0.42
		真密度D_0（g/cm^3）		1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
		空隙率（%）		65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	66	68	65	65	65	65
		水酸基価（mmol/g）		0.54		0.52	0.38	0.21	0.61	2.60	1.30				0.35	1.10		0.19		未測定
		アミン価（mmol/g）			0.25							0.24	0.38	0.58					0.18	
	樹脂との密着性	酸変性PP		A	A	A	B	B	A	A	B	B	A	A	B	B	D	C	D	B
		エポキシ系樹脂		A	A	A	B	C	A	A	B	A	A	A	B	B	D	D	C	B
不純物粒子（%）		耐圧性		B	B	A	A	A	A	B	C	B	B	C	B	C	B	B	B	D
				3	2	2	1	1	4	1	4	3	4	4	1	4	0	1	2	8

[0202] 表１に示す各実施例及び各比較例の中空粒子について、樹脂との密着性の評価のために作製した成形体Ｍ１～Ｍ２６及びＣＭ１～ＣＭ８を表２に示す。成形体Ｍ１～Ｍ２６は、本開示の中空粒子に由来する中空粒子と、樹脂の固化物とを含み、中空粒子のシェルが、樹脂の固化物と架橋結合していた。

[0203] [表2]

表2

樹脂成形体番号	中空粒子				樹脂			硬化剤	中空粒子と樹脂との密着性
	実施例番号	反応性基	水酸基価又はアミン価(mmol/g)	質量%	種類	官能基	質量%	質量%	
M1	実施例1	-OH	0.54	20	酸変性PP	無水カルボン酸基	80	0	A
M2	実施例1	-OH	0.54	11	エポキシ系接着剤	エポキシ基	42	47	A
M3	実施例2	-NHR	0.25	20	酸変性PP	無水カルボン酸基	80	0	A
M4	実施例2	-NHR	0.25	11	エポキシ系接着剤	エポキシ基	42	47	A
M5	実施例3	-OH	0.52	20	酸変性PP	無水カルボン酸基	80	0	A
M6	実施例3	-OH	0.52	11	エポキシ系接着剤	エポキシ基	42	47	A
M7	実施例4	-OH	0.38	20	酸変性PP	無水カルボン酸基	80	0	B
M8	実施例4	-OH	0.38	11	エポキシ系接着剤	エポキシ基	42	47	B
M9	実施例5	-OH	0.21	20	酸変性PP	無水カルボン酸基	80	0	B
M10	実施例5	-OH	0.21	11	エポキシ系接着剤	エポキシ基	42	47	C
M11	実施例6	-OH	0.61	20	酸変性PP	無水カルボン酸基	80	0	A
M12	実施例6	-OH	0.61	11	エポキシ系接着剤	エポキシ基	42	47	A
M13	実施例7	-OH	2.60	20	酸変性PP	無水カルボン酸基	80	0	A
M14	実施例7	-OH	2.60	11	エポキシ系接着剤	エポキシ基	42	47	A
M15	実施例8	-OH	1.30	20	酸変性PP	無水カルボン酸基	80	0	B
M16	実施例8	-OH	1.30	11	エポキシ系接着剤	エポキシ基	42	47	B
M17	実施例9	-NHR	0.24	20	酸変性PP	無水カルボン酸基	80	0	B
M18	実施例9	-NHR	0.24	11	エポキシ系接着剤	エポキシ基	42	47	A
M19	実施例10	-NHR	0.38	20	酸変性PP	無水カルボン酸基	80	0	A
M20	実施例10	-NHR	0.38	11	エポキシ系接着剤	エポキシ基	42	47	A
M21	実施例11	-NHR	0.58	20	酸変性PP	無水カルボン酸基	80	0	A
M22	実施例11	-NHR	0.58	11	エポキシ系接着剤	エポキシ基	42	47	A
M23	実施例12	-OH	0.35	20	酸変性PP	無水カルボン酸基	80	0	B
M24	実施例12	-OH	0.35	11	エポキシ系接着剤	エポキシ基	42	47	B
M25	実施例13	-OH	1.10	20	酸変性PP	無水カルボン酸基	80	0	B
M26	実施例13	-OH	1.10	11	エポキシ系接着剤	エポキシ基	42	47	B
CM1	比較例1	-	-	20	酸変性PP	無水カルボン酸基	80	0	D
CM2	比較例1	-	-	11	エポキシ系接着剤	エポキシ基	42	47	D
CM3	比較例2	-OH	0.19	20	酸変性PP	無水カルボン酸基	80	0	C
CM4	比較例2	-OH	0.19	11	エポキシ系接着剤	エポキシ基	42	47	D
CM5	比較例3	-NHR	0.18	20	酸変性PP	無水カルボン酸基	80	0	D
CM6	比較例3	-NHR	0.18	11	エポキシ系接着剤	エポキシ基	42	47	C
CM7	比較例4	-	未測定	20	酸変性PP	無水カルボン酸基	80	0	B
CM8	比較例4	-	未測定	11	エポキシ系接着剤	エポキシ基	42	47	B

[0204] [考察]

比較例１で得られた中空粒子は、シェルに含まれる重合体が、反応性基を有する単量体単位を含んでおらず、粒子表面に反応性基を十分に有しないも

のであったため、樹脂との密着性に劣っていた。

比較例２で得られた中空粒子は、シェルに含まれる重合体が、水酸基を有する単量体単位を含んでいたものの、粒子表面に有する水酸基の量が不十分であり、水酸基価が０．２０ｍｍｏｌ／ｇ未満であったため、樹脂との密着性に劣っていた。

比較例３で得られた中空粒子は、シェルに含まれる重合体が、アミノ基を有する単量体単位を含んでいたものの、粒子表面に有するアミノ基の量が不十分であり、アミン価が０．２０ｍｍｏｌ／ｇ未満であったため、樹脂との密着性に劣っていた。

比較例４で得られた中空粒子は、グリシジルメタクリレートを重合させた後、エチレンジアミンで架橋することによりシェルが形成された中空粒子であり、耐圧性に劣っていた。比較例４で得られた中空粒子は、シェルが架橋性単量体単位を含んでいないことにより、シェルの強度が不十分であったため、耐圧性に劣っていたと推定される。

[0205] 実施例１～１３で得られた中空粒子は、シェルに含まれる重合体が、全単量体単位１００質量部中に架橋性単量体単位を６０～１００質量部含有し、シェルに含まれる重合体が、水酸基及びアミノ基から選ばれる少なくとも１種を有する単量体単位を含むことにより、粒子表面に水酸基及びアミノ基から選ばれる少なくとも１種を有し、水酸基価が０．２０ｍｍｏｌ／ｇ以上であるか、又はアミン価が０．２０ｍｍｏｌ／ｇ以上であったため、空隙率が５０％以上と高くても、耐圧性に優れており、水酸基又はアミノ基と架橋結合を形成可能な官能基を有する酸変性ＰＰ樹脂及びエポキシ系樹脂を用いた成形体中での樹脂との密着性に優れていた。

中でも、実施例１～６、９、１０、１２で得られた中空粒子は耐圧性が特に優れていた。これらの実施例で得られた中空粒子は、架橋性単量体単位の含有量が多く、架橋性単量体単位として反応性基非含有単量体単位を含み、且つ、（メタ）アクリル系単量体単位及び反応性基を有しない分子量２５０以下のビニル系架橋性単量体に由来する架橋性単量体単位の合計含有量が多

いものであったため、耐圧性を向上する効果に優れていたと推定される。中でも、実施例３～６で得られた中空粒子は特に耐圧性に優れていた。これらの実施例で得られた中空粒子は、架橋性単量体単位の含有量、及び、（メタ）アクリル系単量体単位及び反応性基を有しない分子量２５０以下のビニル系架橋性単量体に由来する架橋性単量体単位の合計含有量が特に多かったためと推定される。

また、実施例７で得られた中空粒子も耐圧性に優れていた。実施例７で得られた中空粒子は、架橋性単量体単位として反応性基非含有単量体単位を含んでいなかったものの、架橋性単量体単位の含有量が多く、且つ、（メタ）アクリル系単量体単位及び反応性基を有しない分子量２５０以下のビニル系架橋性単量体に由来する架橋性単量体単位の合計含有量が多いものであったため、耐圧性を向上する効果に優れていたと推定される。

[0206] また、実施例１２、１３は、シェルの形成に用いた重合性単量体が、それぞれ実施例４、８と同じであるものの、水酸基価は実施例４、８に比べてやや低下していた。これは、実施例１２、１３において、第二の重合反応の際に添加した水酸基を有する重合性単量体の一部がシェルに取り込まれなかったためと推定される。実施例１２、１３における各単量体単位の含有量は、中空粒子の真密度D_0及び理論空隙率から算出される理論見かけ密度D_2と、中空粒子の見かけ密度D_1とから算出される水相側に移行した単量体量を考慮して、算出することができる。

理論空隙率、理論見かけ密度D_2、及び全重合性単量体中の水相側に移行した単量体量を求める計算式は以下の通りである。

理論空隙率（％）＝（疎水性溶剤の質量部／疎水性溶剤比重）／（疎水性溶剤の質量部／疎水性溶剤比重＋重合性単量体の質量部／真密度D_0）×１００

理論見かけ密度D_2（ｇ／ｃｍ^3）＝真密度D_0×（１００－理論空隙率）

水相側に移行した単量体量（質量％）＝（理論見かけ密度D_2－見かけ密度D_1）／理論見かけ密度D_2×１００

実施例１２においては、全単量体単位１００質量部に対し、エチレングリコールジメタクリレートに由来する単量体単位の含有量が６７質量部、ペンタエリスリトールテトラアクリレートに由来する単量体単位の含有量が２１質量部、２－ヒドロキシ－３－メタクリロイルオキシプロピルアクリレートに由来する単量体単位の含有量が１２質量部であった。

実施例１２において、水相側に移行した単量体（２－ヒドロキシ－３－メタクリロイルオキシプロピルアクリレート）量は、全重合性単量体中の２．９質量％であった。これを考慮して、例えばエチレングリコールジメタクリレート（ＥＧＤＭＡ）単位は以下のようにして算出した。なお、算出される各単量体単位量は、小数点以下第一位を四捨五入した値とした。

ＥＧＤＭＡ単位量（６７質量部）＝ＥＧＤＭＡの仕込み量（６５質量部）×１００／（１００－水相側に移行した単量体量（２．９質量部））

実施例１３においても、実施例１２と同様にして各単量体単位量を算出した結果、全単量体単位１００質量部に対し、エチレングリコールジメタクリレートに由来する単量体単位の含有量が５２質量部、ペンタエリスリトールテトラアクリレートに由来する単量体単位の含有量が２２質量部、メタクリル酸２－ヒドロキシエチルに由来する単量体単位の含有量が２６質量部であった。なお、実施例１３において、水相側に移行した単量体（メタクリル酸２－ヒドロキシエチル）量は、全重合性単量体中の９．５質量％であった。

[0207] ［実施例１４～２９］

実施例１において、上記「（１）混合液調製工程」で、油相に添加する重合性単量体の種類及び量、並びに疎水性溶剤の種類及び量を表３に示す通りとした以外は、実施例１と同様の手順で、実施例１４～２９の中空粒子を得た。

[0208] 実施例１４～２９で得た中空粒子について、実施例１～１３で行った上述の測定を行った。実施例１８、２９で得た中空粒子については、酸価の測定も行った。中空粒子の酸価は、上記「３．水酸基価の測定」の「３－１．酸価の測定」と同様の方法により測定した。なお、実施例１４～２９で得られ

た中空粒子は、不純物粒子以外の粒子は、球状であり、中空部を有するものであった。

[0209] [表3]

表3

			実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29
複合性単量体	保護性単量体	反応性基非含有	エチレングリコールジメタクリレート（部）	65	65		40	40	30				10	10	10	10		25
			ペンタエリスリトールテトラアクリレート（部）			20		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
			ジビニルベンゼン（部）					29	25	29			29	29	29	29	29	29
			トリメチロールプロパントリアクリレート（部）			50												
			2官能ウレタンアクリレート（部）				10											
		反応性基含有	2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピルアクリレート（部）	15	15	30												
			グリセリンジアクリレート（部）				30											
			1,3-ビス(メタクリロイルオキシ)-2-ヒドロキシプロパン（部）							45	45	40	25	25	25	25	45	10
			多官能酸性アクリルオリゴマー（部）					10										
			ジアリルアミン（部）						20									
	架橋性単量体	反応性基非含有	エチルビニルベンゼン（部）					1	1	1			1	1	1	1	1	1
			スチレン（部）				20				30							
			メチルメタクリレート（部）		20						35							
			アセルアクリレート（部）	20														
		反応性基含有	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル（部）											15				
			アクリル酸2-ヒドロキシエチル（部）									15						
			アリルグリシルエーテル（部）												15			
			グリシルメタクリレート（部）											15				
			メタクリル酸2-(tert-ブチルアミノ)エチル（部）							5	5	15					5	
			メタクリルアミド（部）															
			2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（部）															15
油溶性重合開始剤（部）				3	3	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
親水性溶剤			シクロヘキサン（部）	120	120	120												
			ヘキサン（部）	0.007	0.007	0.007	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
酸性成分			ロジン酸（部）	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007
分散安定剤			水酸化マグネシウム（部）	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
イオン交換水（部）				615	615	615	615	615	615	615	615	615	615	615	615	615	615	615
中空粒子	体積平均粒径（μm）			8.6	10.3	9.9	11.4	12.0	11.7	10.7	10.7	10.7	10.1	9.7	10.2	11.0	11.8	12.5	10.3
	見かけ密度D（g/cm^3）			0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.3	0.42
	真密度ρ（g/cm^3）			1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
	空隙率（%）			65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	75	65
	水酸基価（mmol/g）			0.36	0.38	0.55	0.54			0.61	0.59	0.60	0.52	0.66	0.69	0.88	0.82	0.64	
	アミン価（mmol/g）								0.22	0.36	0.34	0.33	0.71					0.31	
	酸価（mmol/g）							0.88											0.22
不純物粒子（%）				4	4	0	4	2	2	0	0	0	2	2	2	0	0	2	3

[0210] 実施例１４～２９で得た中空粒子について、実施例１～１３と同様に、酸性ＰＰとの密着性、及びエポキシ系樹脂との密着性の評価を行い、更に、ＰＭＭＡ、ポリウレタン系樹脂、及びポリイミド系樹脂の各樹脂との密着性の

評価も行った。ＰＭＭＡ、ポリウレタン系樹脂、及びポリイミド系樹脂の各樹脂との密着性の評価は、下記の通りに、ＰＭＭＡ成形体、ポリウレタン系樹脂成形体、又はポリイミド系樹脂成形体を作製し、得られた成形体について、上述した酸変性ＰＰとの密着性の評価と同様にして、中空粒子と各樹脂との密着性を評価した。

実施例１４～２９で得た中空粒子と樹脂との密着性の評価のために作製した成形体M_A１～M_A８０について、各成分の含有割合、及び評価結果等を表４～表６に示す。成形体M_A１～M_A８０のうち、M_A２３、７８及び８０は、中空粒子が有する反応性基と、樹脂が有する官能基とが反応性を有しないものであったため、中空粒子のシェルは、樹脂の固化物と架橋結合していなかった。これら以外の成形体は、本開示の中空粒子に由来する中空粒子と、樹脂の固化物とを含み、前記中空粒子のシェルが、樹脂の固化物と架橋結合していた。

[0211] ＜ＰＭＭＡ成形体の作製＞

１８０℃以上に加熱したホットプレートで、中空粒子０．２ｇとアクリル樹脂（ポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ））０．８ｇを溶融、混合して混合物を得た。得られた混合物を溶融状態で５ｍｍ程度に薄く延ばしてから冷却することにより、中空粒子を含有するＰＭＭＡ成形体を得た。

[0212] ＜ポリウレタン系樹脂成形体の作製＞

ポリオール成分０．４ｇとポリイソシアネート成分０．４ｇに中空粒子０．２ｇを添加し、均一になるまで混合した。得られた混合物をアルミ皿に流し込み、２００℃で２時間放置し硬化させることにより、中空粒子を含有するポリウレタン系樹脂成形体を得た。

[0213] ＜ポリイミド系樹脂成形体の作製＞

ポリアミック酸０．８ｇに中空粒子０．２ｇを添加し、均一になるまで混合した。得られた混合物をアルミ皿に流し込み、３５０℃で１時間放置しアミック酸の閉環反応によるイミド硬化を行うことにより、中空粒子を含有するポリイミド系樹脂成形体を得た。

[0214] 表３に示す各実施例の中空粒子について、樹脂との密着性の評価のために作製した成形体M_A1～M_A80を表４～表６に示す。表４～表６に示す各成形体は、本開示の中空粒子に由来する中空粒子と、樹脂の固化物とを含み、前記中空粒子のシェルが、樹脂の固化物と架橋結合していた。

[0215] [表4]

表4

樹脂成形体番号	中空粒子						樹脂			硬化剤	中空粒子と樹脂との密着性
	実施例番号	反応性基	水酸基価 (mmol/g)	アミン価 (mmol/g)	酸価 (mmol/g)	質量%	種類	官能基	質量%	質量%	
M_A1	実施例14	-OH	0.36	-	-	20	酸変性PP	無水カルボン酸基	80	0	B
M_A2	実施例14	-OH	0.36	-	-	11	エポキシ系接着剤	エポキシ基	42	47	B
M_A3	実施例14	-OH	0.36	-	-	20	PMMA	メトキシカルボニル基	80	0	B
M_A4	実施例14	-OH	0.36	-	-	20	ポリウレタン系樹脂	水酸基 イソシアネート基	80	0	B
M_A5	実施例14	-OH	0.36	-	-	20	ポリイミド系樹脂	カルボキシ基 アミド結合	80	0	B
M_A6	実施例15	-OH	0.38	-	-	20	酸変性PP	無水カルボン酸基	80	0	B
M_A7	実施例15	-OH	0.38	-	-	11	エポキシ系接着剤	エポキシ基	42	47	B
M_A8	実施例15	-OH	0.38	-	-	20	PMMA	メトキシカルボニル基	80	0	B
M_A9	実施例15	-OH	0.38	-	-	20	ポリウレタン系樹脂	水酸基 イソシアネート基	80	0	B
M_A10	実施例15	-OH	0.38	-	-	20	ポリイミド系樹脂	カルボキシ基 アミド結合	80	0	B
M_A11	実施例16	-OH	0.55	-	-	20	酸変性PP	無水カルボン酸基	80	0	B
M_A12	実施例16	-OH	0.55	-	-	11	エポキシ系接着剤	エポキシ基	42	47	B
M_A13	実施例16	-OH	0.55	-	-	20	PMMA	メトキシカルボニル基	80	0	B
M_A14	実施例16	-OH	0.55	-	-	20	ポリウレタン系樹脂	水酸基 イソシアネート基	80	0	B
M_A15	実施例16	-OH	0.55	-	-	20	ポリイミド系樹脂	カルボキシ基 アミド結合	80	0	B
M_A16	実施例17	-OH	0.54	-	-	20	酸変性PP	無水カルボン酸基	80	0	B
M_A17	実施例17	-OH	0.54	-	-	11	エポキシ系接着剤	エポキシ基	42	47	B
M_A18	実施例17	-OH	0.54	-	-	20	PMMA	メトキシカルボニル基	80	0	B
M_A19	実施例17	-OH	0.54	-	-	20	ポリウレタン系樹脂	水酸基 イソシアネート基	80	0	B
M_A20	実施例17	-OH	0.54	-	-	20	ポリイミド系樹脂	カルボキシ基 アミド結合	80	0	B
M_A21	実施例18	-COOH	-	-	0.88	20	酸変性PP	無水カルボン酸基	80	0	C
M_A22	実施例18	-COOH	-	-	0.88	11	エポキシ系接着剤	エポキシ基	42	47	B
M_A23	実施例18	-COOH	-	-	0.88	20	PMMA	メトキシカルボニル基	80	0	C
M_A24	実施例18	-COOH	-	-	0.88	20	ポリウレタン系樹脂	水酸基 イソシアネート基	80	0	B
M_A25	実施例18	-COOH	-	-	0.88	20	ポリイミド系樹脂	カルボキシ基 アミド結合	80	0	B
M_A26	実施例19	-NHR	-	0.22	-	20	酸変性PP	無水カルボン酸基	80	0	B
M_A27	実施例19	-NHR	-	0.22	-	11	エポキシ系接着剤	エポキシ基	42	47	B
M_A28	実施例19	-NHR	-	0.22	-	20	PMMA	メトキシカルボニル基	80	0	B
M_A29	実施例19	-NHR	-	0.22	-	20	ポリウレタン系樹脂	水酸基 イソシアネート基	80	0	B
M_A30	実施例19	-NHR	-	0.22	-	20	ポリイミド系樹脂	カルボキシ基 アミド結合	80	0	B

[0216]

[表5]

表5

樹脂成形体番号	中空粒子					樹脂			硬化剤	中空粒子と樹脂との密着性
	実施例番号	反応性基	水酸基価 (mmol/g)	アミン価 (mmol/g)	質量%	種類	官能基	質量%	質量%	
M_A31	実施例20	-OH, -NHR	0.61	0.35	20	酸変性PP	無水カルボン酸基	80	0	A
M_A32	実施例20	-OH, -NHR	0.61	0.35	11	エポキシ系接着剤	エポキシ基	42	47	A
M_A33	実施例20	-OH, -NHR	0.61	0.35	20	PMMA	メトキシカルボニル基	80	0	A
M_A34	実施例20	-OH, -NHR	0.61	0.35	20	ポリウレタン系樹脂	水酸基 イソシアネート基	80	0	A
M_A35	実施例20	-OH, -NHR	0.61	0.35	20	ポリイミド系樹脂	カルボキシ基 アミド結合	80	0	A
M_A36	実施例21	-OH, -NHR	0.59	0.34	20	酸変性PP	無水カルボン酸基	80	0	A
M_A37	実施例21	-OH, -NHR	0.59	0.34	11	エポキシ系接着剤	エポキシ基	42	47	A
M_A38	実施例21	-OH, -NHR	0.59	0.34	20	PMMA	メトキシカルボニル基	80	0	A
M_A39	実施例21	-OH, -NHR	0.59	0.34	20	ポリウレタン系樹脂	水酸基 イソシアネート基	80	0	A
M_A40	実施例21	-OH, -NHR	0.59	0.34	20	ポリイミド系樹脂	カルボキシ基 アミド結合	80	0	A
M_A41	実施例22	-OH, -NHR	0.60	0.33	20	酸変性PP	無水カルボン酸基	80	0	A
M_A42	実施例22	-OH, -NHR	0.60	0.33	11	エポキシ系接着剤	エポキシ基	42	47	A
M_A43	実施例22	-OH, -NHR	0.60	0.33	20	PMMA	メトキシカルボニル基	80	0	A
M_A44	実施例22	-OH, -NHR	0.60	0.33	20	ポリウレタン系樹脂	水酸基 イソシアネート基	80	0	A
M_A45	実施例22	-OH, -NHR	0.60	0.33	20	ポリイミド系樹脂	カルボキシ基 アミド結合	80	0	A
M_A46	実施例23	-OH, -NHR	0.52	0.71	20	酸変性PP	無水カルボン酸基	80	0	A
M_A47	実施例23	-OH, -NHR	0.52	0.71	11	エポキシ系接着剤	エポキシ基	42	47	A
M_A48	実施例23	-OH, -NHR	0.52	0.71	20	PMMA	メトキシカルボニル基	80	0	A
M_A49	実施例23	-OH, -NHR	0.52	0.71	20	ポリウレタン系樹脂	水酸基 イソシアネート基	80	0	A
M_A50	実施例23	-OH, -NHR	0.52	0.71	20	ポリイミド系樹脂	カルボキシ基 アミド結合	80	0	A
M_A51	実施例24	-OH	0.66	-	20	酸変性PP	無水カルボン酸基	80	0	B
M_A52	実施例24	-OH	0.66	-	11	エポキシ系接着剤	エポキシ基	42	47	B
M_A53	実施例24	-OH	0.66	-	20	PMMA	メトキシカルボニル基	80	0	B
M_A54	実施例24	-OH	0.66	-	20	ポリウレタン系樹脂	水酸基 イソシアネート基	80	0	B
M_A55	実施例24	-OH	0.66	-	20	ポリイミド系樹脂	カルボキシ基 アミド結合	80	0	B
M_A56	実施例25	-OH	0.69	-	20	酸変性PP	無水カルボン酸基	80	0	B
M_A57	実施例25	-OH	0.69	-	11	エポキシ系接着剤	エポキシ基	42	47	B
M_A58	実施例25	-OH	0.69	-	20	PMMA	メトキシカルボニル基	80	0	B
M_A59	実施例25	-OH	0.69	-	20	ポリウレタン系樹脂	水酸基 イソシアネート基	80	0	B
M_A60	実施例25	-OH	0.69	-	20	ポリイミド系樹脂	カルボキシ基 アミド結合	80	0	B

[0217]

[表6]

表6

樹脂成形体番号	中空粒子						樹脂			硬化剤	中空粒子と樹脂との密着性
	実施例番号	反応性基	水酸基価 (mmol/g)	アミン価 (mmol/g)	酸価 (mmol/g)	質量%	種類	官能基	質量%	質量%	
M_A61	実施例26	-OH	0.88	-	-	20	酸変性PP	無水カルボン酸基	80	0	B
M_A62	実施例26	-OH	0.88	-	-	11	エポキシ系接着剤	エポキシ基	42	47	B
M_A63	実施例26	-OH	0.88	-	-	20	PMMA	メトキシカルボニル基	80	0	B
M_A64	実施例26	-OH	0.88	-	-	20	ポリウレタン系樹脂	水酸基 イソシアネート基	80	0	B
M_A65	実施例26	-OH	0.88	-	-	20	ポリイミド系樹脂	カルボキシ基 アミド結合	80	0	B
M_A66	実施例27	-OH	0.82	-	-	20	酸変性PP	無水カルボン酸基	80	0	B
M_A67	実施例27	-OH	0.82	-	-	11	エポキシ系接着剤	エポキシ基	42	47	B
M_A68	実施例27	-OH	0.82	-	-	20	PMMA	メトキシカルボニル基	80	0	B
M_A69	実施例27	-OH	0.82	-	-	20	ポリウレタン系樹脂	水酸基 イソシアネート基	80	0	B
M_A70	実施例27	-OH	0.82	-	-	20	ポリイミド系樹脂	カルボキシ基 アミド結合	80	0	B
M_A71	実施例28	-OH, -NHR	0.64	0.31	-	20	酸変性PP	無水カルボン酸基	80	0	A
M_A72	実施例28	-OH, -NHR	0.64	0.31	-	11	エポキシ系接着剤	エポキシ基	42	47	A
M_A73	実施例28	-OH, -NHR	0.64	0.31	-	20	PMMA	メトキシカルボニル基	80	0	A
M_A74	実施例28	-OH, -NHR	0.64	0.31	-	20	ポリウレタン系樹脂	水酸基 イソシアネート基	80	0	A
M_A75	実施例28	-OH, -NHR	0.64	0.31	-	20	ポリイミド系樹脂	カルボキシ基 アミド結合	80	0	A
M_A76	実施例29	$-SO_3H$	-	-	0.22	20	酸変性PP	無水カルボン酸基	80	0	C
M_A77	実施例29	$-SO_3H$	-	-	0.22	11	エポキシ系接着剤	エポキシ基	42	47	A
M_A78	実施例29	$-SO_3H$	-	-	0.22	20	PMMA	メトキシカルボニル基	80	0	C
M_A79	実施例29	$-SO_3H$	-	-	0.22	20	ポリウレタン系樹脂	水酸基 イソシアネート基	80	0	A
M_A80	実施例29	$-SO_3H$	-	-	0.22	20	ポリイミド系樹脂	カルボキシ基 アミド結合	80	0	C

[0218] 更に、実施例１４～２９で得た中空粒子について、下記の通りに、ＰＭＭＡ、ポリウレタン系樹脂、及びポリイミド系樹脂の各樹脂の成形体中での耐圧性の評価を行った。

実施例１４～２９で得た中空粒子の耐圧性のために作製した成形体M_P１～M_P４８について、各成分の含有割合、及び評価結果等を表７～表９に示す。成形体M_P１～M_P４８のうち、M_P１３、４６及び４８は、中空粒子が有する反応性基と、樹脂が有する官能基とが反応性を有しないものであったため、中空粒子のシェルは、樹脂の固化物と架橋結合していなかった。これら以外の成形体は、本開示の中空粒子に由来する中空粒子と、樹脂の固化物とを含み、前記中空粒子のシェルが、樹脂の固化物と架橋結合していた。

[0219] ＜ＰＭＭＡ成形体中での耐圧性＞

１８０℃以上に加熱したホットプレートで、中空粒子０．１ｇとアクリル

樹脂を溶融、混合して樹脂組成物とした。得られた樹脂組成物を、Φ１４ｍｍの熱プレス機用金型（アズワン（株）製）に入れ、金型ごと２３０℃の乾燥機に入れて１５分加熱した。取り出した金型を９０℃に設定した熱プレス機（型番：Ｈ３００－１５、アズワン（株）製）に設置し、９０℃のシリンダーを金型に入れた。金型表面の温度が１３０℃に下がった時点でプレス圧４５ＭＰａの圧力をかけて成形体を作製した。この際、プレス機のシリンダー圧は３ＭＰａとした。得られた成形体の比重を測定した。上述した式（Ｖ）、（ＶＩ）及び（ＶＩＩ）により空隙維持率を計算し、下記評価基準により耐圧性を評価した。

（耐圧性評価基準）

Ａ：空隙維持率が７１～１００％

Ｂ：空隙維持率が５１～７０％

Ｃ：空隙維持率が２１～５０％

Ｄ：空隙維持率が０～２０％

[0220] ＜ポリウレタン系樹脂成形体中での耐圧性＞

ポリオール成分０．４５ｇとポリイソシアネート０．４５ｇに中空粒子０．１ｇを添加し、均一になるまで混合した。得られた混合物を、Φ１４ｍｍの熱プレス機用金型（アズワン（株）製）に入れ、金型ごと２００℃の乾燥機に入れて２時間加熱した。取り出した金型を９０℃に設定した熱プレス機（型番：Ｈ３００－１５、アズワン（株）製）に設置し、９０℃のシリンダーを金型に入れた。金型表面の温度が１３０℃に下がった時点でプレス圧４５ＭＰａの圧力をかけて成形体を作製した。この際、プレス機のシリンダー圧は３ＭＰａとした。得られた成形体の比重を測定した。上述した式（Ｖ）、（ＶＩ）及び（ＶＩＩ）により空隙維持率を計算し、上記「ＰＭＭＡ成形体中での耐圧性」と同様の評価基準により耐圧性を評価した。

[0221] ＜ポリイミド系樹脂成形体中での耐圧性＞

ポリアミック酸０．９ｇに中空粒子０．１ｇを添加し、均一になるまで混合した。得られた混合物を、Φ１４ｍｍの熱プレス機１金型（アズワン（株

）製）に入れ、金型ごと３５０℃の乾燥機に入れて２時間加熱した。取り出した金型を９０℃に設定した熱プレス機（型番：Ｈ３００－１５、アズワン（株）製）に設置し、９０℃のシリンダーを金型に入れた。金型表面の温度が１３０℃に下がった時点でプレス圧４５ＭＰａの圧力をかけて成形体を作製した。この際、プレス機のシリンダー圧は３ＭＰａとした。得られた成形体の比重を測定した。上述した式（Ｖ）、（ＶＩ）及び（ＶＩＩ）により空隙維持率を計算し、上記「ＰＭＭＡ成形体中での耐圧性」と同様の評価基準により耐圧性を評価した。

[0222] [表7]

表7

樹脂成形体番号	中空粒子							樹脂			耐圧性
	実施例番号	反応性基	水酸基価 (mmol/g)	アミン価 (mmol/g)	酸価 (mmol/g)	架橋性単量体単位 (質量%)	質量%	種類	官能基	質量%	
M_p1	実施例14	-OH	0.36	-	-	80	10	PMMA	ﾒﾄｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾙ基	90	C
M_p2	実施例14	-OH	0.36	-	-	80	10	ﾎﾟﾘｳﾚﾀﾝ系樹脂	水酸基 ｲｿｼｱﾈｰﾄ基	90	C
M_p3	実施例14	-OH	0.36	-	-	80	10	ﾎﾟﾘｲﾐﾄﾞ系樹脂	ｶﾙﾎﾞｷｼ基 ｱﾐﾄﾞ結合	90	C
M_p4	実施例15	-OH	0.38	-	-	80	10	PMMA	ﾒﾄｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾙ基	90	C
M_p5	実施例15	-OH	0.38	-	-	80	10	ﾎﾟﾘｳﾚﾀﾝ系樹脂	水酸基 ｲｿｼｱﾈｰﾄ基	90	C
M_p6	実施例15	-OH	0.38	-	-	80	10	ﾎﾟﾘｲﾐﾄﾞ系樹脂	ｶﾙﾎﾞｷｼ基 ｱﾐﾄﾞ結合	90	C
M_p7	実施例16	-OH	0.55	-	-	100	10	PMMA	ﾒﾄｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾙ基	90	A
M_p8	実施例16	-OH	0.55	-	-	100	10	ﾎﾟﾘｳﾚﾀﾝ系樹脂	水酸基 ｲｿｼｱﾈｰﾄ基	90	A
M_p9	実施例16	-OH	0.55	-	-	100	10	ﾎﾟﾘｲﾐﾄﾞ系樹脂	ｶﾙﾎﾞｷｼ基 ｱﾐﾄﾞ結合	90	A
M_p10	実施例17	-OH	0.54	-	-	80	10	PMMA	ﾒﾄｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾙ基	90	C
M_p11	実施例17	-OH	0.54	-	-	80	10	ﾎﾟﾘｳﾚﾀﾝ系樹脂	水酸基 ｲｿｼｱﾈｰﾄ基	90	C
M_p12	実施例17	-OH	0.54	-	-	80	10	ﾎﾟﾘｲﾐﾄﾞ系樹脂	ｶﾙﾎﾞｷｼ基 ｱﾐﾄﾞ結合	90	C
M_p13	実施例18	-COOH	-	-	0.88	99	10	PMMA	ﾒﾄｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾙ基	90	B
M_p14	実施例18	-COOH	-	-	0.88	99	10	ﾎﾟﾘｳﾚﾀﾝ系樹脂	水酸基 ｲｿｼｱﾈｰﾄ基	90	A
M_p15	実施例18	-COOH	-	-	0.88	99	10	ﾎﾟﾘｲﾐﾄﾞ系樹脂	ｶﾙﾎﾞｷｼ基 ｱﾐﾄﾞ結合	90	A
M_p16	実施例19	-NHR	-	0.22	-	99	10	PMMA	ﾒﾄｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾙ基	90	B
M_p17	実施例19	-NHR	-	0.22	-	99	10	ﾎﾟﾘｳﾚﾀﾝ系樹脂	水酸基 ｲｿｼｱﾈｰﾄ基	90	B
M_p18	実施例19	-NHR	-	0.22	-	99	10	ﾎﾟﾘｲﾐﾄﾞ系樹脂	ｶﾙﾎﾞｷｼ基 ｱﾐﾄﾞ結合	90	B

[0223]

[表8]

表8

樹脂成形体番号	中空粒子						樹脂			耐圧性
	実施例番号	反応性基	水酸基価 (mmol/g)	アミン価 (mmol/g)	架橋性単量体単位 (質量%)	質量%	種類	官能基	質量%	
M_p19	実施例20	-OH, -NHR	0.61	0.35	94	10	PMMA	ﾒﾄｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾙ基	90	A
M_p20	実施例20	-OH, -NHR	0.61	0.35	94	10	ﾎﾟﾘｳﾚﾀﾝ系樹脂	水酸基 ｲｿｼｱﾈｰﾄ基	90	A
M_p21	実施例20	-OH, -NHR	0.61	0.35	94	10	ﾎﾟﾘｲﾐﾄﾞ系樹脂	ｶﾙﾎﾞｷｼ基 ｱﾐﾄﾞ結合	90	A
M_p22	実施例21	-OH, -NHR	0.59	0.34	65	10	PMMA	ﾒﾄｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾙ基	90	B
M_p23	実施例21	-OH, -NHR	0.59	0.34	65	10	ﾎﾟﾘｳﾚﾀﾝ系樹脂	水酸基 ｲｿｼｱﾈｰﾄ基	90	B
M_p24	実施例21	-OH, -NHR	0.59	0.34	65	10	ﾎﾟﾘｲﾐﾄﾞ系樹脂	ｶﾙﾎﾞｷｼ基 ｱﾐﾄﾞ結合	90	B
M_p25	実施例22	-OH, -NHR	0.60	0.33	60	10	PMMA	ﾒﾄｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾙ基	90	B
M_p26	実施例22	-OH, -NHR	0.60	0.33	60	10	ﾎﾟﾘｳﾚﾀﾝ系樹脂	水酸基 ｲｿｼｱﾈｰﾄ基	90	B
M_p27	実施例22	-OH, -NHR	0.60	0.33	60	10	ﾎﾟﾘｲﾐﾄﾞ系樹脂	ｶﾙﾎﾞｷｼ基 ｱﾐﾄﾞ結合	90	B
M_p28	実施例23	-OH, -NHR	0.52	0.71	84	10	PMMA	ﾒﾄｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾙ基	90	B
M_p29	実施例23	-OH, -NHR	0.52	0.71	84	10	ﾎﾟﾘｳﾚﾀﾝ系樹脂	水酸基 ｲｿｼｱﾈｰﾄ基	90	B
M_p30	実施例23	-OH, -NHR	0.52	0.71	84	10	ﾎﾟﾘｲﾐﾄﾞ系樹脂	ｶﾙﾎﾞｷｼ基 ｱﾐﾄﾞ結合	90	B
M_p31	実施例24	-OH	0.66	-	84	10	PMMA	ﾒﾄｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾙ基	90	B
M_p32	実施例24	-OH	0.66	-	84	10	ﾎﾟﾘｳﾚﾀﾝ系樹脂	水酸基 ｲｿｼｱﾈｰﾄ基	90	B
M_p33	実施例24	-OH	0.66	-	84	10	ﾎﾟﾘｲﾐﾄﾞ系樹脂	ｶﾙﾎﾞｷｼ基 ｱﾐﾄﾞ結合	90	B
M_p34	実施例25	-OH	0.69	-	84	10	PMMA	ﾒﾄｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾙ基	90	B
M_p35	実施例25	-OH	0.69	-	84	10	ﾎﾟﾘｳﾚﾀﾝ系樹脂	水酸基 ｲｿｼｱﾈｰﾄ基	90	B
M_p36	実施例25	-OH	0.69	-	84	10	ﾎﾟﾘｲﾐﾄﾞ系樹脂	ｶﾙﾎﾞｷｼ基 ｱﾐﾄﾞ結合	90	B

[0224]

[表9]

表9

樹脂成形体番号	中空粒子							樹脂			耐圧性
	実施例番号	反応性基	水酸基価 (mmol/g)	アミン価 (mmol/g)	酸価 (mmol/g)	架橋性単量体単位 (質量%)	質量%	種類	官能基	質量%	
M_P37	実施例26	-OH	0.88	-	-	84	10	PMMA	ﾒﾄｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾙ基	90	B
M_P38	実施例26	-OH	0.88	-	-	84	10	ﾎﾟﾘｳﾚﾀﾝ系樹脂	水酸基 ｲｿｼｱﾈｰﾄ基	90	B
M_P39	実施例26	-OH	0.88	-	-	84	10	ﾎﾟﾘｲﾐﾄﾞ系樹脂	ｶﾙﾎﾞｷｼ基 ｱﾐﾄﾞ結合	90	B
M_P40	実施例27	-OH	0.82	-	-	84	10	PMMA	ﾒﾄｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾙ基	90	B
M_P41	実施例27	-OH	0.82	-	-	84	10	ﾎﾟﾘｳﾚﾀﾝ系樹脂	水酸基 ｲｿｼｱﾈｰﾄ基	90	B
M_P42	実施例27	-OH	0.82	-	-	84	10	ﾎﾟﾘｲﾐﾄﾞ系樹脂	ｶﾙﾎﾞｷｼ基 ｱﾐﾄﾞ結合	90	B
M_P43	実施例28	-OH, -NHR	0.64	0.31	-	94	10	PMMA	ﾒﾄｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾙ基	90	A
M_P44	実施例28	-OH, -NHR	0.64	0.31	-	94	10	ﾎﾟﾘｳﾚﾀﾝ系樹脂	水酸基 ｲｿｼｱﾈｰﾄ基	90	A
M_P45	実施例28	-OH, -NHR	0.64	0.31	-	94	10	ﾎﾟﾘｲﾐﾄﾞ系樹脂	ｶﾙﾎﾞｷｼ基 ｱﾐﾄﾞ結合	90	A
M_P46	実施例29	$-SO_3H$	-	-	0.22	84	10	PMMA	ﾒﾄｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾙ基	90	B
M_P47	実施例29	$-SO_3H$	-	-	0.22	84	10	ﾎﾟﾘｳﾚﾀﾝ系樹脂	水酸基 ｲｿｼｱﾈｰﾄ基	90	B
M_P48	実施例29	$-SO_3H$	-	-	0.22	84	10	ﾎﾟﾘｲﾐﾄﾞ系樹脂	ｶﾙﾎﾞｷｼ基 ｱﾐﾄﾞ結合	90	B

[0225] ［考察］

実施例１４～１７及び１９～２８で得られた中空粒子は、実施例１～１３で得られた中空粒子と同様に、シェルに含まれる重合体が、全単量体単位１００質量部中に架橋性単量体単位を６０～１００質量部含有し、シェルに含まれる重合体が、水酸基及びアミノ基から選ばれる少なくとも１種を有する単量体単位を含むことにより、粒子表面に水酸基及びアミノ基から選ばれる少なくとも１種を有し、水酸基価が０．２０ｍｍｏｌ／ｇ以上であるか、又はアミン価が０．２０ｍｍｏｌ／ｇ以上であった。そのため、表４～６に示されるように、水酸基又はアミノ基と架橋結合を形成可能な官能基を有する酸変性ＰＰ樹脂、エポキシ系樹脂、ＰＭＭＡ、ポリウレタン系樹脂、又はポリイミド系樹脂を用いた成形体中での樹脂との密着性に優れていた。また、空隙率が５０％以上と高くても耐圧性に優れており、表７～９に示されるように、ＰＭＭＡ、ポリウレタン系樹脂、又はポリイミド系樹脂を用いた成形体中では、耐圧性が同等に優れることが明らかにされた。

表４～表６に示す結果から明らかなように、中でも、実施例２０～２３、

２８で得られた中空粒子は、酸変性ＰＰ樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン樹脂又はポリイミド系樹脂を用いた成形体中での樹脂との密着性に優れていた。これは、中空粒子が反応性基として、水酸基及びアミノ基の両方を有していたためと推定される。

また、表７～表９に示す結果から明らかなように、実施例１６、２０、２８で得られた中空粒子は特に耐圧性に優れていた。これは、架橋性単量体単位の含有量が多く、反応性基を含有しない架橋性単量体単位を含み、且つ、（メタ）アクリル系重合性単量体単位、及び反応性基を有しない分子量２５０以下のビニル系架橋性単量体に由来する架橋性単量体単位の合計含有量が多かったためと推定される。

[0226] 実施例１８で得られた中空粒子は、シェルに含まれる重合体が、全単量体単位１００質量部中に架橋性単量体単位を６０～１００質量部含有し、シェルに含まれる重合体が、カルボキシ基を有する単量体単位を含むことにより、粒子表面にカルボキシ基を有し、酸価が０．２０ｍｍｏｌ／ｇ以上であった。そのため、表４に示されるように、カルボキシ基と架橋結合を形成可能な官能基を有するエポキシ系樹脂、ポリウレタン樹脂又はポリイミド系樹脂を用いた成形体中での樹脂との密着性に優れていた。また、空隙率が５０％以上と高くても、耐圧性に優れており、表７に示されるように、ポリウレタン樹脂又はポリイミド系樹脂を用いた成形体中での耐圧性に特に優れることが明らかにされた。

実施例２９で得られた中空粒子は、シェルに含まれる重合体が、全単量体単位１００質量部中に架橋性単量体単位を６０～１００質量部含有し、シェルに含まれる重合体が、スルホ基を有する単量体単位を含むことにより、粒子表面にスルホ基を有し、酸価が０．２０ｍｍｏｌ／ｇ以上であった。そのため、表６に示されるように、スルホ基と架橋結合を形成可能な官能基を有するエポキシ系樹脂又はポリウレタン樹脂を用いた成形体中での樹脂との密着性に優れていた。また、空隙率が５０％以上と高くても、耐圧性に優れていた。

表４に示す成形体M_A２３、及び表６に示す成形体M_A７８及び８０において、中空粒子と樹脂との密着性が劣っていたのは、中空粒子のシェルが樹脂の固化物と架橋結合していなかったためと推定される。

[0227] なお、表１に示す耐圧性の評価に用いられた成形体は、樹脂として官能基を有しないポリプロピレンを用いたため、中空粒子のシェルと樹脂の固化物とが架橋結合していない。表７～９に示す成形体のうち、中空粒子のシェルが樹脂の固化物と架橋結合を形成しているにもかかわらず、表１に示す耐圧性と比べた際に、耐圧性が同等又はやや劣っているものがあるのは、表７～９に示す成形体の方が、作製過程でより強い外圧がかかったためと推定される。

また、中空粒子の耐圧性は、中空粒子のシェルと樹脂の固化物とが架橋結合しているか否かだけでなく、中空粒子のシェルの強度も大きく影響する。例えば、架橋性単量体単位の含有量が多い程、及び、（メタ）アクリル系単量体単位及び反応性基を有しない分子量２５０以下のビニル系架橋性単量体に由来する架橋性単量体単位の合計含有量が多いほど、中空粒子のシェル強度は向上する傾向がある。また、反応性基を含まない架橋性単量体単位を含む場合に、中空粒子のシェル強度は向上する傾向がある。そのため、上記架橋結合を形成していてシェルの強度に劣る中空粒子に比べて、上記架橋結合を形成しておらずシェルの強度に優れる中空粒子の方が、耐圧性が優れる場合がある。同等のシェル強度を有する中空粒子では、中空粒子のシェルが樹脂の固化物と架橋結合することにより、中空粒子の耐圧性が向上する傾向がある。例えば、表７に示す実施例１８の中空粒子を用いた成形体M_P１３～M_P１５を比べると、中空粒子のシェルと樹脂の固化物とが架橋結合していないM_P１３に比べ、架橋結合しているM_P１４及びM_P１５の方が耐圧性に優れていた。

符号の説明

[0228] １　水系媒体

２　低極性材料

４ａ　疎水性溶剤

４ｂ　疎水性溶剤以外の材料

５　シェル

６　中空部

１０　液滴

２０　前駆体粒子

１００　中空部が気体で満たされた中空粒子

請求の範囲

[請求項1] 樹脂を含むシェル及び当該シェルに取り囲まれた中空部を備える中空粒子であり、

空隙率が５０％以上であり、

前記シェルが前記樹脂として、全単量体単位１００質量部中に架橋性単量体単位を６０～１００質量部含む重合体を含有し、

前記中空粒子の表面に、水酸基及びアミノ基から選ばれる少なくとも１種の反応性基を有し、

水酸基価が０．２０ｍｍｏｌ／ｇ以上であるか、又はアミン価が０．２０ｍｍｏｌ／ｇ以上である、中空粒子。

[請求項2] 樹脂を含むシェル及び当該シェルに取り囲まれた中空部を備える中空粒子であり、

空隙率が５０％以上であり、

前記シェルが前記樹脂として、全単量体単位１００質量部中に架橋性単量体単位を６０～１００質量部含む重合体を含有し、

前記中空粒子の表面に、カルボキシ基、無水カルボン酸基及びスルホ基からなる群から選ばれる少なくとも１種の反応性基を有し、

酸価が０．２０ｍｍｏｌ／ｇ以上である、中空粒子。

[請求項3] 前記反応性基がスルホ基である、請求項２に記載の中空粒子。

[請求項4] 前記架橋性単量体単位が、反応性基含有単量体単位及び反応性基非含有単量体単位を含む、請求項１又は２に記載の中空粒子。

[請求項5] 前記架橋性単量体単位１００質量部中、反応性基含有単量体単位の含有量が１０質量部以上である、請求項１又は２に記載の中空粒子。

[請求項6] 前記シェルが前記樹脂として、全単量体単位１００質量部中に、架橋性単量体単位を６０～９７質量部含み、且つ非架橋性単量体単位を３～４０質量部含み、

前記非架橋性単量体単位１００質量部中、反応性基含有単量体単位の含有量が８０質量部以上である、請求項１又は２に記載の中空粒子

。

[請求項7] 体積平均粒径が１μｍ以上である、請求項１又は２に記載の中空粒子。

[請求項8] 請求項１に記載の中空粒子を製造する方法であって、

重合性単量体、疎水性溶剤、分散安定剤、及び水系媒体を含む混合液を調製する工程と、

前記混合液を懸濁させることにより、前記重合性単量体及び前記疎水性溶剤を含む単量体組成物の液滴が前記水系媒体中に分散した懸濁液を調製する工程と、

前記懸濁液を重合反応に供することにより、樹脂を含むシェルに取り囲まれた中空部を有し、かつ、前記中空部に前記疎水性溶剤を内包する前駆体粒子を含む前駆体組成物を調製する重合工程と、

前記前駆体粒子に内包される前記疎水性溶剤を除去する溶剤除去工程と、を有し、

前記重合工程において、前記懸濁液を重合反応に供する第一の重合反応を行った後、更に第二の重合性単量体を添加して、第二の重合反応を行ってもよく、

前記混合液に含まれる重合性単量体１００質量部中に、架橋性単量体を６０～１００質量部含有し、

前記混合液に含まれる重合性単量体及び前記第二の重合性単量体の少なくともいずれかが、水酸基及びアミノ基から選ばれる少なくとも１種の反応性基を有する架橋性又は非架橋性の単量体を含む、中空粒子の製造方法。

[請求項9] 請求項２に記載の中空粒子を製造する方法であって、

重合性単量体、疎水性溶剤、分散安定剤、及び水系媒体を含む混合液を調製する工程と、

前記混合液を懸濁させることにより、前記重合性単量体及び前記疎水性溶剤を含む単量体組成物の液滴が前記水系媒体中に分散した懸濁

液を調製する工程と、

前記懸濁液を重合反応に供することにより、樹脂を含むシェルに取り囲まれた中空部を有し、かつ、前記中空部に前記疎水性溶剤を内包する前駆体粒子を含む前駆体組成物を調製する重合工程と、

前記前駆体粒子に内包される前記疎水性溶剤を除去する溶剤除去工程と、を有し、

前記重合工程において、前記懸濁液を重合反応に供する第一の重合反応を行った後、更に第二の重合性単量体を添加して、第二の重合反応を行ってもよく、

前記混合液に含まれる重合性単量体１００質量部中に、架橋性単量体を６０～１００質量部含有し、

前記混合液に含まれる重合性単量体及び前記第二の重合性単量体の少なくともいずれかが、カルボキシ基、無水カルボン酸基及びスルホ基からなる群から選ばれる少なくとも１種の反応性基を有する架橋性又は非架橋性の単量体を含む、中空粒子の製造方法。

[請求項10] 前記混合液に含まれる重合性単量体及び前記第二の重合性単量体の少なくともいずれかが、前記反応性基を有する架橋性単量体を含む、請求項８又は９に記載の中空粒子の製造方法。

[請求項11] 前記混合液に含まれる架橋性単量体が、反応性基非含有単量体を含有する、請求項８又は９に記載の中空粒子の製造方法。

[請求項12] 前記混合液に含まれる重合性単量体及び前記第二の重合性単量体に含まれる架橋性単量体の合計１００質量部中、反応性基含有単量体の含有量が１０質量部以上である、請求項８又は９に記載の中空粒子の製造方法。

[請求項13] 前記混合液に含まれる重合性単量体及び前記第二の重合性単量体の少なくともいずれかが、非架橋性単量体を含み、前記混合液に含まれる重合性単量体及び前記第二の重合性単量体の合計１００質量部中、前記架橋性単量体の含有量が６０～９７質量部であり、前記非架橋性

単量体の含有量が３～４０質量部であり、前記非架橋性単量体の合計１００質量部中、反応性基含有単量体の含有量が８０質量部以上である、請求項８又は９に記載の中空粒子の製造方法。

[請求項14] 請求項１又は２に記載の中空粒子と、官能基を有する樹脂とを含有し、

前記中空粒子が表面に有する反応性基が、前記樹脂が有する官能基と反応し得る、樹脂組成物。

[請求項15] 前記中空粒子と前記官能基を有する樹脂との組み合わせが、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、及び無水カルボン酸基からなる群から選ばれる少なくとも１種の反応性基を有する中空粒子と、エポキシ系樹脂との組み合わせ；水酸基、アミノ基、カルボキシ基、無水カルボン酸基及びスルホ基からなる群から選ばれる少なくとも１種の反応性基を有する中空粒子と、ポリオール成分及びポリイソシアネート成分を含む樹脂との組み合わせ；及び、水酸基、アミノ基、カルボキシ基及び無水カルボン酸基からなる群から選ばれる少なくとも１種の反応性基を有する中空粒子と、ポリアミック酸との組み合わせから選ばれるいずれかである、請求項１４に記載の樹脂組成物。

[請求項16] 請求項１又は２に記載の中空粒子に由来する中空粒子と、樹脂の固化物とを含み、前記中空粒子のシェルが、前記樹脂の固化物と架橋結合している、成形体。

[請求項17] 前記架橋結合が、中空粒子が有していた水酸基、アミノ基、カルボキシ基及び無水カルボン酸基からなる群から選ばれる少なくとも１種の反応性基と、樹脂が有していたエポキシ基との反応により形成された架橋結合；中空粒子が有していたカルボキシ基、無水カルボン酸基及びスルホ基からなる群から選ばれる少なくとも１種の反応性基と、樹脂が有していた水酸基との反応により形成された架橋結合；中空粒子が有していた水酸基及びアミノ基から選ばれる少なくとも１種の反応性基と、樹脂が有していたイソシアネート基との反応により形成さ

れた架橋結合；中空粒子が有していた水酸基及びアミノ基から選ばれる少なくとも１種の反応性基と、樹脂が有していたカルボキシ基及び無水カルボン酸基から選ばれる少なくとも１種との反応により形成された架橋結合；及び、中空粒子が有していた水酸基及びアミノ基から選ばれる少なくとも１種と、樹脂が有していた炭素数１～４のアルコキシカルボニル基との反応により形成された架橋結合；から選ばれるいずれかである、請求項１６に記載の成形体。

[請求項18] 請求項１又は２に記載の中空粒子と、前記中空粒子が表面に有する反応性基と反応し得る官能基を有する樹脂とを混合する工程と、

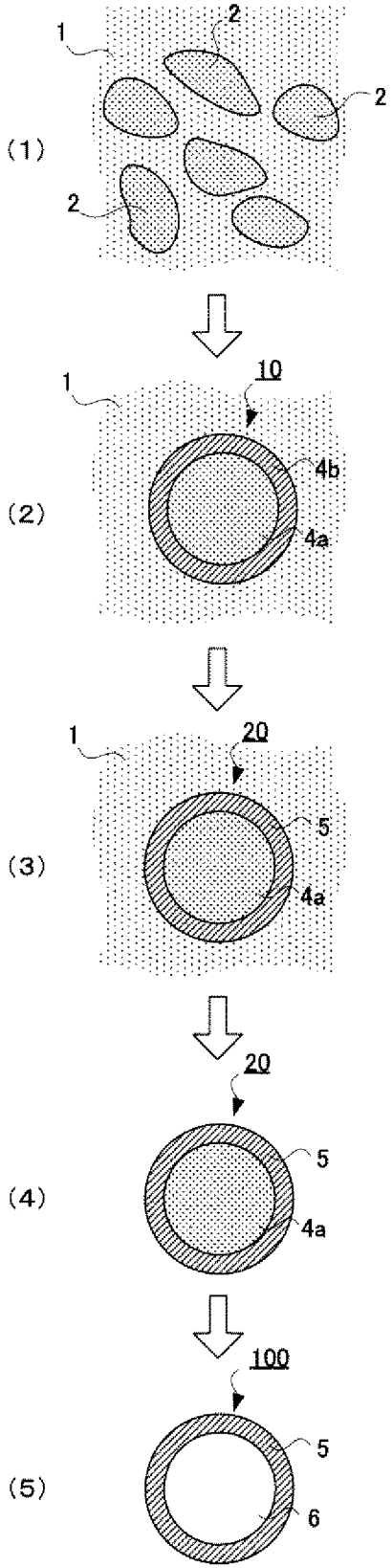
前記樹脂を固化させる工程と、

前記中空粒子が有する反応性基と、前記樹脂が有する官能基とを反応させる工程とを有する、成形体の製造方法。

[請求項19] 前記中空粒子と前記官能基を有する樹脂との組み合わせが、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、及び無水カルボン酸基からなる群から選ばれる少なくとも１種の反応性基を有する中空粒子と、エポキシ系樹脂との組み合わせ；水酸基、アミノ基、カルボキシ基、無水カルボン酸基及びスルホ基からなる群から選ばれる少なくとも１種の反応性基を有する中空粒子と、ポリオール成分及びポリイソシアネート成分を含む樹脂との組み合わせ；水酸基、アミノ基、カルボキシ基及び無水カルボン酸基からなる群から選ばれる少なくとも１種の反応性基を有する中空粒子と、ポリアミック酸との組み合わせ；カルボキシ基、無水カルボン酸基及びスルホ基からなる群から選ばれる少なくとも１種の反応性基を有する中空粒子と、ポリビニルアルコール、エチレン－ビニルアルコール共重合体、及び酢酸セルロースからなる群から選ばれる少なくとも１種の水酸基を有する樹脂との組み合わせ；水酸基及びアミノ基から選ばれる少なくとも１種の反応性基を有する中空粒子と、酸変性ポリオレフィン系樹脂との組み合わせ；及び、水酸基及びアミノ基を有する中空粒子と、ポリメチル（メタ）アクリレートとの

組み合わせから選ばれるいずれかである、請求項１８に記載の成形体の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/026655

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 20/20(2006.01)i; ***C08F 2/18***(2006.01)i; ***C08F 2/44***(2006.01)i; ***B01J 13/16***(2006.01)i
FI: B01J13/16; C08F20/20; C08F2/18; C08F2/44 B

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)

C08F20/20; C08F2/18; C08F2/44; B01J13/16

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 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2021/112110 A1 (ZEON CORP) 10 June 2021 (2021-06-10) claims 1-6, paragraphs [0008], [0020]-[0021], examples 1-5, 7-10, table 1	1-2, 4-8, 10-14, 16, 18
A		3, 9, 15, 17, 19
X	WO 2020/066623 A1 (ZEON CORP) 02 April 2020 (2020-04-02) claims 1-4, paragraphs [0009], [0018]-[0021], examples, production examples 1, 4, table 1	1-14, 16, 18
A		15, 17, 19
A	WO 2019/177006 A1 (SEKISUI PLASTICS) 19 September 2019 (2019-09-19) claims	1-19
A	JP 4-279637 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD) 05 October 1992 (1992-10-05) claims	1-19

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 September 2022	**27 September 2022**
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/JP2022/026655

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2021/112110 A1	10 June 2021	(Family: none)	
WO 2020/066623 A1	02 April 2020	US 2021/0354102 A1 claims 1-4, paragraphs [0009], [0018]-[0021], examples, production examples 1, 4, table 1 EP 3858473 A1 CN 112739455 A KR 10-2021-0063334 A	
WO 2019/177006 A1	19 September 2019	US 2021/0001300 A1 claims EP 3766571 A1 CN 111902206 A KR 10-2020-0130282 A TW 201945072 A	
JP 4-279637 A	05 October 1992	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/026655

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 20/20(2006.01)i; C08F 2/18(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; B01J 13/16(2006.01)i
FI: B01J13/16; C08F20/20; C08F2/18; C08F2/44 B

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））

C08F20/20; C08F2/18; C08F2/44; B01J13/16

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	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	WO 2021/112110 A1 (日本ゼオン株式会社) 10.06.2021 (2021-06-10) 請求項１－６，［０００８］、［００２０］－［００２１］、実施例１－５，７－１０、表１	1-2,4-8,10-14,16,18
A		3,9,15,17,19
X	WO 2020/066623 A1 (日本ゼオン株式会社) 02.04.2020 (2020-04-02) 請求項１－４，［０００９］、［００１８］－［００２１］、実施例の製造例１，４、表１	1-14,16,18
A		15,17,19
A	WO 2019/177006 A1 (積水化成品工業株式会社) 19.09.2019 (2019-09-19) 請求の範囲	1-19
A	JP 4-279637 A (日本合成ゴム株式会社) 05.10.1992 (1992-10-05) 特許請求の範囲	1-19

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
13.09.2022	27.09.2022

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）
柴田　啓二 4V 5810

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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/JP2022/026655

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2021/112110 A1	10.06.2021	（ファミリーなし）	
WO 2020/066623 A1	02.04.2020	US 2021/0354102 A1 請求項１－４，［０００９］、［００１８］－［００２１］、実施例の製造例１，４、表１ EP 3858473 A1 CN 112739455 A KR 10-2021-0063334 A	
WO 2019/177006 A1	19.09.2019	US 2021/0001300 A1 請求の範囲 EP 3766571 A1 CN 111902206 A KR 10-2020-0130282 A TW 201945072 A	
JP 4-279637 A	05.10.1992	（ファミリーなし）	