



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118660751 A

(43) 申请公布日 2024.09.17

(21) 申请号 202380020530.X

(22) 申请日 2023.02.24

(30) 优先权数据

2022-029545 2022.02.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/006624 2023.02.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/163084 JA 2023.08.31

(71) 申请人 日本瑞翁株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 柳生左京 森村光稀

(74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事

务所(普通合伙) 11413

专利代理师 邵秋雨 刘继富

(51) Int.Cl.

B01J 13/02 (2006.01)

C08F 12/00 (2006.01)

C08F 212/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书36页 附图1页

(54) 发明名称

中空颗粒、树脂组合物及树脂成型体

(57) 摘要

本发明提供一种能够以低温除去颗粒内包含的疏水性溶剂的中空颗粒。本发明提供一种中空颗粒,其具有包含树脂的壳和被该壳包围的中空部,体积平均粒径 $D_v$ 为 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上且 $30.0\ \mu\text{m}$ 以下,在颗粒内部仅具有一个上述中空部,实测BET比表面积 $SA(m)$ 相对于根据表观密度 $D_1$ 和体积平均粒径 $D_v$ 算出的理论BET比表面积 $SA(t)$ 的比 $(SA(m)/SA(t))$ 为3.0以上。

1. 一种中空颗粒,其具有包含树脂的壳和被所述壳包围的中空部,所述中空颗粒的体积平均粒径 $D_v$ 为 $1.0\mu\text{m}$ 以上且 $30.0\mu\text{m}$ 以下,在颗粒内部仅具有一个所述中空部,所述中空颗粒的实测BET比表面积 $SA(m)$ 相对于根据表观密度 $D_1$ 和体积平均粒径 $D_v$ 算出的理论BET比表面积 $SA(t)$ 的比 $(SA(m)/SA(t))$ 为3.0以上。
2. 根据权利要求1所述的中空颗粒,其中,所述壳含有聚合物作为所述树脂,所述聚合物在100质量份的全部单体单元中包含10质量份以上的烃单体单元。
3. 根据权利要求2所述的中空颗粒,其中,所述聚合物在100质量份的全部单体单元中包含超过50质量份的交联性烃单体单元。
4. 根据权利要求2或3所述的中空颗粒,其中,所述聚合物在100质量份的全部单体单元中包含超过50质量份的交联性单体单元,并且包含来自双官能交联性单体的双官能交联性单体单元和来自三官能以上交联性单体的三官能以上交联性单体单元。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的中空颗粒,其中,所述中空颗粒的孔隙率为50%以上。
6. 一种树脂组合物,其包含权利要求1~5中任一项所述的中空颗粒和基体树脂。
7. 根据权利要求6所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物包含选自聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氨酯树脂、环氧树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)树脂、聚(甲基)丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚苯醚、聚苯硫醚、聚酯、聚四氟乙烯、马来酰亚胺树脂、双马来酰亚胺三嗪树脂、液晶性聚酯树脂、酚醛树脂、乙烯基酯树脂、不饱和聚酯树脂、氰酸酯树脂、聚醚酮酮树脂以及聚醚酰亚胺树脂中的至少一种作为所述基体树脂。
8. 根据权利要求6或7所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物还包含增强纤维。
9. 根据权利要求8所述的树脂组合物,其中,所述增强纤维的含量相对于所述中空颗粒和所述基体树脂的合计100质量份为5~200质量份。
10. 根据权利要求8或9所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物包含选自碳纤维和玻璃纤维中的至少一种作为所述增强纤维。
11. 根据权利要求6~10中任一项所述的树脂组合物,其中,所述中空颗粒的含量相对于100质量份的所述基体树脂为5~30质量份。
12. 一种树脂成型体,其是由权利要求6~11中任一项所述的树脂组合物而得到的。

## 中空颗粒、树脂组合物及树脂成型体

### 技术领域

[0001] 本发明涉及中空颗粒、以及含有该中空颗粒的树脂组合物及树脂成型体。

### 背景技术

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

[0003] 例如,在专利文献1中,公开了具有10~150nm的平均粒径和95%以上的凝胶分率、壳含有包含硅成分的有机-无机混合乙烯基系树脂的中空颗粒。

[0004] 在专利文献2中,公开了由包含乙烯基系单体单元和磷酸酯系单体单元的聚合物构成、体积平均粒径为0.5~1000 $\mu\text{m}$ 的中空聚合物颗粒。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2017-66351号公报;

[0008] 专利文献2:国际公开第2020/054816号。

### 发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 专利文献1中公开的中空颗粒通过乳液聚合法得到,专利文献2中公开的中空颗粒通过悬浮聚合法得到。在这些方法中,通常在使颗粒内部含有非反应性的疏水性溶剂后,经过除去该疏水性溶剂的工序来制造中空颗粒。本发明人们发现,在用于除去内包于颗粒的疏水性溶剂的干燥工序中,有时壳劣化,中空颗粒的性能恶化。另一方面,在使壳不劣化的干燥条件下,存在在中空颗粒的内部残留大量疏水性溶剂的问题。

[0011] 本发明的课题在于提供一种能够以低温除去颗粒内包含的疏水性溶剂的中空颗粒。

[0012] 进而,本发明的课题的目的在于提供一种通过含有该中空颗粒而提高了轻质性和隔热性的树脂组合物和树脂成型体。

[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 本发明人们发现,当中空颗粒的实测BET比表面积相对于理论BET比表面积的比为特定值以上时,能够以低温容易地除去颗粒内的疏水性溶剂,因此能够抑制壳的劣化,从而能够提高中空颗粒的性能。

[0015] 本发明提供一种中空颗粒,其具有包含树脂的壳和被该壳包围的中空部,

[0016] 体积平均粒径 $D_v$ 为1.0 $\mu\text{m}$ 以上且30.0 $\mu\text{m}$ 以下,

[0017] 在颗粒内部仅具有一个上述中空部,

[0018] 实测BET比表面积 $SA(m)$ 相对于根据表观密度 $D_1$ 和体积平均粒径 $D_v$ 算出的理论BET比表面积 $SA(t)$ 的比( $SA(m)/SA(t)$ )为3.0以上。

- [0019] 进而,本发明提供一种包含上述本发明的中空颗粒和基体树脂的树脂组合物。
- [0020] 进而,本发明提供一种由上述本发明的树脂组合物得到的树脂成型体。
- [0021] 发明效果
- [0022] 如上所述,本发明提供一种能够以低温除去颗粒内包含的疏水性溶剂的中空颗粒。
- [0023] 进而,本发明提供一种通过含有该中空颗粒而提高了轻质性和隔热性的树脂组合物和树脂成型体。

## 附图说明

- [0024] 图1为说明本发明的中空颗粒的制造方法的一个例子的图。

## 具体实施方式

- [0025] 在本发明中,数值范围中的“~”是指包含其前后记载的数值作为下限值和上限值。
- [0026] 此外,在本发明中,(甲基)丙烯酸酯表示丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,(甲基)丙烯酸表示丙烯酸和甲基丙烯酸,(甲基)丙烯酰基表示丙烯酰基和甲基丙烯酰基。
- [0027] 此外,在本发明中,聚合性单体是指具有能够加成聚合的官能团(在本发明中,有时简称为聚合性官能团)的化合物。在本发明中,作为聚合性单体,通常使用具有烯属不饱和键作为能够加成聚合的官能团的化合物。
- [0028] 在本发明中,将仅具有一个聚合性官能团的聚合性单体称为非交联性单体,将具有两个以上聚合性官能团的聚合性单体称为交联性单体。交联性单体是通过聚合反应在树脂中形成交联键的聚合性单体。
- [0029] 1. 中空颗粒
- [0030] 本发明的中空颗粒的特征在于具有包含树脂的壳和被该壳包围的中空部,
- [0031] 体积平均粒径 $D_v$ 为 $1.0\mu\text{m}$ 以上且 $30.0\mu\text{m}$ 以下,
- [0032] 在颗粒内部仅具有一个上述中空部,
- [0033] 实测BET比表面积 $SA(m)$ 相对于根据表观密度 $D_1$ 和体积平均粒径 $D_v$ 算出的理论BET比表面积 $SA(t)$ 的比 $(SA(m)/SA(t))$ 为3.0以上。
- [0034] 本发明的中空颗粒是具有含有树脂的壳(外壳)并仅具有一个被该壳包围的中空部的颗粒。另外,在本发明的中空颗粒中,作为杂质,可以包含少量具有两个以上中空部的中空颗粒或不具有中空部的颗粒。在本发明的中空颗粒中,仅具有一个中空部的颗粒的个数比例优选为90%以上,更优选为95%以上。
- [0035] 在本发明中,中空部是明确区别于由树脂材料形成的中空颗粒的壳的空洞状的空间。中空颗粒的壳可以具有多孔结构,在这种情况下,中空部具有能够明确区别于在多孔结构内均匀分散的多个微小空间的大小。
- [0036] 中空颗粒具有的中空部例如能够通过颗粒剖面的SEM观察等来确认,或通过对颗粒直接进行TEM观察等来确认。
- [0037] 此外,本发明的中空颗粒具有的中空部可以被空气等气体充满,也可以为真空或减压状态,还可以含有溶剂。在将本发明的中空颗粒作为添加剂等使用时,从得到由中空颗

粒带来的轻质化等效果的观点出发,中空部优选被气体充满。

[0038] 关于现有的中空颗粒,在制造工艺中,内包于颗粒的疏水性溶剂容易残留在颗粒内,为了充分除去疏水性溶剂,需要在例如200°C以上的高温下这样的条件进行干燥。因此,在用于除去疏水性溶剂的干燥工序中,中空颗粒的壳劣化,其结果是存在中空颗粒的耐压性、介电特性等性能恶化的问题。在使壳不劣化的干燥条件下,在中空颗粒的内部残留大量疏水性溶剂。包含在颗粒内残留有大量疏水性溶剂的中空颗粒的组合物在混炼或混合时,有可能残留在中空颗粒内的疏水性溶剂挥发而发泡,或者导致起火。此外,疏水性溶剂的残留量多的中空颗粒与疏水性溶剂的残留量少中空颗粒相比比重较重,因此也存在轻质化等的效率差的问题。

[0039] 与此相对,本发明的中空颗粒通过使实测BET比表面积SA(m)相对于理论BET比表面积SA(t)的比(SA(m)/SA(t))为3.0以上,即使在例如100°C以下、优选50°C以下的低温下这样的不使壳劣化的条件下,也能够容易地除去颗粒内的疏水性溶剂。SA(m)/SA(t)能够作为壳的孔隙度的指标,SA(m)/SA(t)的值越大,则壳中存在越多的细微的孔。本发明的中空颗粒通过使SA(m)/SA(t)为3.0以上,壳的孔隙度足够高,疏水性溶剂能够容易地透过壳,因此即使以低温干燥,也能够容易地除去颗粒内的疏水性溶剂。在本发明的中空颗粒中,由于能够在不使壳劣化的条件下容易地除去在制造工艺中内包于颗粒的疏水性溶剂,因此能够制成抑制了壳的劣化的、疏水性溶剂的残留量少中空颗粒。

[0040] 在专利文献1中,记载了在中空颗粒的BET比表面积相对于理论比表面积的比大于2.5时,有时不能得到期望的特性(光散射性、隔热性、光反射性等)。然而,相对于平均粒径为10~150nm的专利文献1的中空颗粒,本发明的中空颗粒的体积平均粒径为1.0μm以上且30.0μm以下,粒径大不相同。本发明中空颗粒的体积平均粒径为1.0μm以上且30.0μm以下,因此具有足够的壳厚,因此即使SA(m)/SA(t)为3.0以上,添加到各种成型体中时的轻质化等效果也优异。

[0041] 此外,在专利文献2中,公开了SA(m)/SA(t)为3.0以上的多孔颗粒。但是,多孔颗粒与在颗粒内仅具有一个中空部的中空颗粒相比,在添加到固化性树脂等的成型体中时,树脂等容易侵入颗粒内,颗粒内的空气层的比例降低,因此存在不能充分得到由颗粒添加带来的低介电化、隔热化、轻质化等效果的问题。这是因为中空颗粒内的空气层的比例越小,则相对介电常数和介电损耗角正切越高,热导率越高,比重越大。本发明的中空颗粒由于在颗粒内仅具有一个中空部,因此也解决了上述多孔颗粒的问题。

[0042] 另外,在本发明中,介电特性良好是指相对介电常数和介电损耗角正切低,相对介电常数和介电损耗角正切越低,则介电特性越良好。

[0043] 在本发明中,中空颗粒的理论BET比表面积SA(t)根据中空颗粒的表观密度D<sub>1</sub>和体积平均粒径D<sub>v</sub>,通过下式(A)算出。

[0044]  $SA(t) = 6 / (D_v \times D_1)$  式(A)

[0045] 关于中空颗粒的表观密度D<sub>1</sub>和体积平均粒径D<sub>v</sub>的求法,将在后面详细说明。

[0046] 在本发明中,中空颗粒的实测BET比表面积SA(m)通过氮吸附法(BET法)使用BET比表面积测定装置(例如,Mountech株式会社制,产品名:Macisorb HM model-1208等)测定。存在于壳中的细微的孔越多,则氮气越容易透过壳,因此实测BET比表面积SA(m)相对于理论BET比表面积SA(t)的比越大。

[0047] 本发明的中空颗粒的实测BET比表面积SA(m)相对于理论BET比表面积SA(t)的比(SA(m)/SA(t))为3.0以上。从更容易除去颗粒内的疏水性溶剂的观点出发,本发明的中空颗粒的SA(m)/SA(t)优选为3.5以上,更优选为4.0以上,进一步优选为4.5以上。本发明的中空颗粒的SA(m)/SA(t)的上限没有特别限定,从制造容易性的观点出发,优选为100以下,更优选为80以下,进一步优选为70以下。

[0048] SA(m)/SA(t)在上述范围内的中空颗粒能够通过例如适当选择在中空颗粒的制造中使用的聚合性单体和疏水性溶剂的种类,进而使中空颗粒的孔隙率为50%以上而得到。具体而言,在后述的本发明的中空颗粒的制造方法中,有效的是使用优选的聚合性单体和疏水性溶剂的组合,调节疏水性溶剂的添加量以使得孔隙率为50%以上。

[0049] 此外,本发明的中空颗粒的理论BET比表面积SA(t)没有特别限定,优选为0.50以上,更优选为1.00以上,另一方面,优选为12.00以下,更优选为10.00以下,进一步优选为8.00以下。

[0050] 本发明的中空颗粒的实测BET比表面积SA(m)没有特别限定,优选为2.00以上,更优选为5.00以上,另一方面,优选为500以下,更优选为400以下。

[0051] 本发明的中空颗粒的孔隙率优选为50%以上,更优选为60%以上,进一步优选为65%以上。通过使孔隙率为上述下限值以上,中空颗粒的SA(m)/SA(t)容易成为3.0以上,并且会成为低介电化、隔热化、轻质化等效果优异的中空颗粒。

[0052] 中空颗粒的孔隙率的上限没有特别限定,从抑制中空颗粒的耐压性降低的观点出发,优选为90%以下,更优选为85%以下,进一步优选为80%以下。

[0053] 中空颗粒的孔隙率根据中空颗粒的表观密度 $D_1$ 和真密度 $D_0$ 算出。

[0054] 中空颗粒的表观密度 $D_1$ 的测定法如下所述。首先,在容量为 $100\text{cm}^3$ 的容量瓶中填充约 $30\text{cm}^3$ 的中空颗粒,精确称量填充的中空颗粒的质量。接着,向填充有中空颗粒的容量瓶中一边注意不混入气泡,一边精确装满异丙醇至刻度线。精确称量加入到容量瓶中的异丙醇的质量,基于下式(I)来计算中空颗粒的表观密度 $D_1$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )。

[0055] 式(I):

[0056] 表观密度 $D_1 = [\text{中空颗粒的质量}] / (100 - [\text{异丙醇的质量}] / [\text{测定温度时的异丙醇的比重}])$

[0057] 表观密度 $D_1$ 相当于将中空部视为中空颗粒的一部分时的中空颗粒整体的比重。

[0058] 中空颗粒的真密度 $D_0$ 的测定法如下所述。在预先将中空颗粒粉碎之后,在容量 $100\text{cm}^3$ 的容量瓶中填充约10g的中空颗粒的碎片,精确称量填充的碎片的质量。然后,与上述表观密度的测定同样地将异丙醇加入到容量瓶中,精确称量异丙醇的质量,基于下式(II)来计算中空颗粒的真密度 $D_0$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )。

[0059] 式(II):

[0060] 真密度 $D_0 = [\text{中空颗粒的碎片的质量}] / (100 - [\text{异丙醇的质量}] / [\text{测定温度时的异丙醇的比重}])$

[0061] 真密度 $D_0$ 相当于中空颗粒中仅壳部分的比重。由上述测定方法显然可知,在算出真密度 $D_0$ 时,中空部不被视为中空颗粒的一部分。

[0062] 中空颗粒的孔隙率(%)根据中空颗粒的表观密度 $D_1$ 和真密度 $D_0$ ,通过下式(III)算出。

[0063] 式(III):

[0064] 孔隙率(%) =  $100 - (\text{表观密度} D_1 / \text{真密度} D_0) \times 100$

[0065] 本发明的中空颗粒的体积平均粒径为 $1.0\mu\text{m}$ 以上且 $30.0\mu\text{m}$ 以下,作为下限,优选为 $1.5\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $2.0\mu\text{m}$ 以上,作为上限,优选为 $20.0\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $10.0\mu\text{m}$ 以下。当中空颗粒的体积平均粒径为上述下限值以上时,容易兼顾高孔隙率和优异的耐压性,并且由于中空颗粒彼此的凝聚性变小,因此能够发挥优异的分散性。当中空颗粒的体积平均粒径为上述上限值以下时,壳的均匀性容易提高,因此容易得到耐压性优异的中空颗粒。

[0066] 另外,本发明的中空颗粒的粒径例如能够通过分散稳定剂相对于聚合性单体和疏水性溶剂的合计质量的含量等来调节。

[0067] 中空颗粒的粒度分布(体积平均粒径(Dv)/数均粒径(Dn))可以为例如1.1以上且2.5以下。通过使该粒度分布为2.5以下,可得到在颗粒间压缩强度特性和耐热性不均小的颗粒。此外,通过使该粒度分布为2.5以下,例如,在制造添加了本发明的中空颗粒的片状成型体时,能够制造厚度均匀的产品。

[0068] 中空颗粒的体积平均粒径(Dv)和数均粒径(Dn)能够通过例如如下方式来得到:通过粒度分布测定装置来测定中空颗粒的粒径,分别算出其数均和体积平均,将得到的值作为该颗粒的数均粒径(Dn)和体积平均粒径(Dv)。粒度分布是用体积平均粒径除以数均粒径而得到的值。

[0069] 本发明的中空颗粒的形状只要在内部仅具有一个中空部则没有特别限定,例如可举出球形、椭球形、不规则形状等。在这些中,从制造的容易性和耐压性等的观点出发,优选球形。

[0070] 本发明的中空颗粒的平均圆度可以为 $0.950 \sim 0.995$ 。

[0071] 本发明的中空颗粒的形状的图像的一个例子为由薄的皮膜形成并充气鼓起的袋子,其剖面图如后述的图1的(4)中的中空颗粒10所示。

[0072] 另外,颗粒形状能够通过例如SEM、TEM来确认。

[0073] 此外,从耐压性的观点出发,本发明的中空颗粒优选圆度为0.85以下的颗粒的比例少。圆度为0.85以下的颗粒典型地为发生了凹陷等变形、破裂的颗粒,在本发明中有时称为“异形颗粒”。这样的异形颗粒由于外压容易施加于局部,因此与球状的颗粒相比耐压性差。进而,异形颗粒与球状的颗粒相比,在分散于基体树脂时容易凝聚,存在分散性差的问题。将异形颗粒分散于基体树脂时,容易生成凝聚体,外压容易施加于凝聚体,因此耐压性更差。因此,通过降低中空颗粒中包含的异形颗粒的比例,能够提高中空颗粒的分散性和耐压性。

[0074] 本发明的中空颗粒可以包含少量发生了颗粒的破裂、变形等的圆度低的颗粒作为杂质,在100质量%的本发明的中空颗粒中,圆度为0.85以下的颗粒的比例优选为10质量%以下,更优选为7质量%以下,进一步优选为5质量%以下,更进一步优选为4质量%以下,特别优选为3质量%以下。

[0075] 圆度定义为:将具有与颗粒的投影像相同面积的圆的直径(圆面积当量直径)除以具有与颗粒的投影像相同周长的圆的直径(周长圆当量直径)而得到的值。在颗粒为完美的球体时,圆度为1,颗粒的表面形状越复杂,则圆度的值越小。

[0076] 在本发明中,圆度使用流式颗粒图像测定装置以图像分辨率 $0.185\mu\text{m}/\text{像素}$ 进行测

量。

[0077] 作为流式颗粒图像测定装置,能够优选使用例如JASCO INTERNATIONAL株式会社制的产品名“IF-3200”。测定样品通过例如如下方式来制备:用超声波清洗机对在直链烷基苯磺酸钠的水溶液(浓度0.3%)中加入了0.10~0.12g的中空颗粒而成的混合液进行5分钟分散处理。

[0078] 平均圆度是任意选择的1000~3000个颗粒的圆度的平均值。

[0079] 此外,本发明的中空颗粒的热分解起始温度优选为150~400℃,更优选为200~350℃。热分解起始温度在上述范围内的中空颗粒的耐热性优异。

[0080] 在本发明中,中空颗粒的热分解起始温度能够如下地进行测定:以重量减少5%时的温度,通过TG-DTA装置,在空气环境下以空气流量230mL/分钟、升温速度10℃/分钟的条件进行测定。

[0081] 本发明的中空颗粒的壳含有聚合物作为树脂。该聚合物典型地为通过后述的本发明的中空颗粒的制造方法使用的聚合性单体的聚合物。本发明的中空颗粒包含该聚合物作为壳的主要成分,该聚合物形成中空颗粒的壳的骨架。另外,用于合成该聚合物的聚合性单体的具体内容如后述的本发明的中空颗粒的制造方法所记载。

[0082] 壳所含有的聚合物没有特别限定,在100质量份的全部单体单元中,优选包含10质量份以上的烃单体单元,更优选包含10质量份以上的来自比重为 $1.18\text{g}/\text{cm}^3$ 以下的烃单体的单体单元。由此,中空颗粒的 $\text{SA}(\text{m})/\text{SA}(\text{t})$ 容易成为3.0以上。另外,在本发明中,有时将比重为 $1.18\text{g}/\text{cm}^3$ 以下的烃单体称为低比重烃单体,有时将来自低比重烃单体的单体单元称为低比重烃单体单元。作为低比重烃单体,更优选比重为 $1.00\text{g}/\text{cm}^3$ 以下的单体。

[0083] 以10质量份以上的比例包含烃单体单元的聚合物在通过悬浮聚合法合成时容易细微地析出,因此含有该聚合物的壳由细微的聚合物颗粒相连而形成。因此推测,含有以10质量份以上的比例包含烃单体单元的聚合物的壳由于比重降低,透气性提高,因此中空颗粒的 $\text{SA}(\text{m})/\text{SA}(\text{t})$ 容易成为3.0以上。

[0084] 从使中空颗粒的 $\text{SA}(\text{m})/\text{SA}(\text{t})$ 为3.0以上的观点出发,烃单体单元的含量或低比重烃单体单元的含量在100质量份的全部单体单元中可以为10质量份以上且100质量份以下。

[0085] 另外,在本发明中,烃单体是指由碳和氢构成的聚合性单体,将由碳和氢构成的交联性单体称为交联性烃单体,将由碳和氢构成的非交联性单体称为非交联性烃单体。

[0086] 本发明的中空颗粒含有的聚合物可以由烃构成,也可以包含杂原子。作为该杂原子,可举出例如氧原子、氮原子、硫原子等。在上述聚合物含有杂原子的情况下,尤其优选该杂原子仅为选自氧原子和氮原子中的至少一种。由此,中空颗粒的 $\text{SA}(\text{m})/\text{SA}(\text{t})$ 容易成为3.0以上。

[0087] 此外,从得到 $\text{SA}(\text{m})/\text{SA}(\text{t})$ 为3.0以上且仅具有一个中空部的中空颗粒的观点出发,上述聚合物的包含磷酸酯基等官能团的单体单元的含量在100质量份的聚合性单体单元中优选为0.1质量%以下,更优选不含有。当上述官能团量多时,存在中空颗粒的实测BET比表面积 $\text{SA}(\text{m})$ 变低的倾向, $\text{SA}(\text{m})/\text{SA}(\text{t})$ 难以成为3.0以上。

[0088] 从提高中空颗粒的介电特性的观点出发,在上述聚合物的100质量份的全部单体单元中,烃单体单元的含量优选超过50质量份,更优选为60质量份以上,进一步优选为70质量份以上,更进一步优选为80质量份以上,特别优选为90质量份以上。

[0089] 另外,在用于提高中空颗粒的介电特性的烃单体单元中,比重没有特别限定。

[0090] 在上述聚合物包含与烃单体单元不同的单体单元的情况下,烃单体单元的含量例如在上述聚合物的100质量份的全部单体单元中可以为95质量份以下,也可以为90质量份以下。

[0091] 本发明的中空颗粒中,壳中包含的上述聚合物可以包含丙烯酸系单体单元。由此,有时能够提高中空颗粒的耐压性。在包含丙烯酸系单体单元的情况下,丙烯酸系单体单元的含量在上述聚合物的100质量份的全部单体单元中,例如可以为10质量份以上,另一方面,从充分含有烃单体单元的观点出发,优选为90质量份以下。

[0092] 另外,壳中包含的上述聚合物在100质量份的全部单体单元中,烃单体单元和丙烯酸系单体单元的合计含量优选为80质量份以上,更优选为90质量份以上,进一步优选为98质量份以上,更进一步优选为99质量份以上。

[0093] 另外,在本发明中,丙烯酸系单体是指具有(甲基)丙烯酰基作为聚合性官能团的聚合性单体,将具有(甲基)丙烯酰基作为聚合性官能团的交联性单体称为交联性丙烯酸系单体,将具有(甲基)丙烯酰基作为聚合性官能团的非交联性单体称为非交联性丙烯酸系单体。在交联性丙烯酸系单体中,只要至少一个聚合性官能团是(甲基)丙烯酰基即可,优选全部聚合性官能团是(甲基)丙烯酰基。

[0094] 从容易得到仅具有一个中空部的中空颗粒的观点以及提高耐压性的观点出发,本发明的中空颗粒优选壳中包含的上述聚合物包含交联性单体单元。在上述聚合物的100质量份的全部单体单元中,交联性单体单元的含量优选超过50质量份,更优选为60质量份以上,进一步优选为70质量份以上,更进一步优选为80质量份以上。

[0095] 另一方面,在不损害本发明的效果的范围内,上述聚合物可以含有非交联性单体单元,此时,交联性单体单元的含量在上述聚合物的100质量份的全部单体单元中,例如可以为98质量份以下,也可以为96质量份以下,还可以为90质量份以下。

[0096] 从提高耐压性和介电特性的观点出发,本发明的中空颗粒优选壳中包含的上述聚合物在100质量份的全部单体单元中包含超过50质量份的交联性烃单体单元。交联性烃单体单元的含量更优选为60质量份以上,进一步优选为70质量份以上,更进一步优选为80质量份以上,特别优选为90质量份以上。交联性烃单体单元的含量上限没有特别限定,在上述聚合物的100质量份的全部单体单元中,例如可以为98质量份以下,也可以为96质量份以下。

[0097] 从提高耐压性的观点出发,本发明的中空颗粒也优选壳中包含的上述聚合物组合包含来自双官能交联性单体的双官能交联性单体单元和来自三官能以上交联性单体的三官能以上交联性单体单元。

[0098] 另外,在本发明中,有时将来自双官能交联性单体的交联性单体单元称为“双官能交联性单体单元”、有时将来自三官能以上交联性单体的交联性单体单元称为“三官能以上交联性单体单元”。

[0099] 在上述聚合物包含双官能交联性单体单元和三官能以上交联性单体单元的情况下,在双官能交联性单体单元和三官能以上交联性单体单元的合计100质量份中,三官能以上交联性单体单元的含量优选为5质量份以上,更优选为10质量份以上,进一步优选为20质量份以上,另一方面,优选为50质量份以下,更优选为40质量份以下。

[0100] 在本发明的中空颗粒中,在后述的本发明的中空颗粒的制造方法中使用的聚合性单体的聚合物的含量在壳的全部固体成分100质量%中,优选为96质量%以上,更优选为97质量%以上。通过使上述聚合物的含量为上述下限值以上,能够抑制中空颗粒的耐压性的降低。即,从抑制中空颗粒的耐压性的降低的观点出发,在壳的全部固体成分100质量%中,除上述聚合物以外的成分的含量优选为4质量%以下,更优选为3质量%以下。

[0101] 另外,作为本发明的中空颗粒中包含的除上述聚合物以外的成分,可举出例如以未反应的状态残留的聚合性单体、与上述聚合性单体的聚合物不同的聚合物、聚合引发剂的分解物、聚合性单体的原料中作为杂质包含的低分子化合物等。

[0102] 2. 中空颗粒的制造方法

[0103] 以下,对本发明的中空颗粒的制造方法的一个例子进行详细说明。

[0104] 本发明的中空颗粒能够通过例如如下本发明的中空颗粒的制造方法来得到,该中空颗粒的制造方法包括如下工序:

[0105] 制备包含聚合性单体、疏水性溶剂、聚合引发剂、分散稳定剂以及水系介质的混合液的工序;

[0106] 通过使上述混合液悬浮,制备含有上述聚合性单体、上述疏水性溶剂以及上述聚合引发剂的单体组合物的液滴分散在上述水系介质中的悬浮液的工序;

[0107] 通过将上述悬浮液供给至聚合反应,制备包含前体颗粒的前体组合物的工序,上述前体颗粒具有被包含树脂的壳包围的中空部并且在上述中空部内包上述疏水性溶剂;以及

[0108] 除去内包于上述前体颗粒的上述疏水性溶剂的工序。

[0109] 上述本发明的制造方法遵循如下的基本技术:通过使包含聚合性单体、疏水性溶剂、聚合引发剂、分散稳定剂以及水系介质的混合液悬浮,来制备具有聚合性单体与疏水性溶剂相分离、聚合性单体集中存在于表面侧而疏水性溶剂集中存在于中心部的分布结构的液滴分散在水系介质中而成的悬浮液,将该悬浮液供给至聚合反应,由此使液滴的表面固化,形成具有被疏水性溶剂充满的中空部的中空颗粒。

[0110] 推测在上述基本技术中,通过调节聚合性单体的组成和疏水性溶剂的种类等,在分散于悬浮液中的单体组合物的液滴中聚合性单体与疏水性溶剂充分相分离,将悬浮液供给至聚合反应时,聚合性单体的聚合物一边细微地析出一边形成壳,由此形成孔隙度高的壳,能够得到SA(m)/SA(t)为3.0以上的中空颗粒。

[0111] 本发明的中空颗粒的制造方法包括制备混合液的工序、制备悬浮液的工序、将悬浮液供给至聚合反应的工序以及除去疏水性溶剂的工序,还可以进一步包括除这些以外的工序。此外,只要技术上可行,也可以将上述各工序及其它附加的工序中的两个或两个以上作为一个工序同时进行,也可以调换顺序进行。例如,可以以一边投入制备混合液的材料一边同时进行悬浮的方式在一个工序中同时进行混合液的制备和悬浮。

[0112] 作为本发明的中空颗粒的制造方法的一个优选的例子,能够举出包括以下的工序的制造方法。

[0113] (1) 混合液制备工序

[0114] 制备包含聚合性单体、疏水性溶剂、聚合引发剂、分散稳定剂以及水系介质的混合液的工序;

[0115] (2) 悬浮工序

[0116] 通过使上述混合液悬浮,制备含有聚合性单体、疏水性溶剂以及聚合引发剂的单体组合物的液滴分散在水系介质中的悬浮液的工序;

[0117] (3) 聚合工序

[0118] 通过将上述悬浮液供给至聚合反应,制备包含前体颗粒的前体组合物的工序,上述前体颗粒具有被包含树脂的壳包围的中空部,并且在上述中空部内包疏水性溶剂;以及

[0119] (4) 溶剂除去工序

[0120] 除去内包于上述前体颗粒的疏水性溶剂的工序。

[0121] 另外,在本发明中,将中空部被疏水性溶剂充满的中空颗粒认为是中空部被气体充满的中空颗粒的中间体,有时称为“前体颗粒”。在本发明中,“前体组合物”是指包含前体颗粒的组合物。

[0122] 图1是示出本发明的制造方法的一个例子的示意图。图1中的(1)~(4)对应于上述各工序(1)~(4)。各图之间的白色箭头指示各工序的顺序。另外,图1只是用于进行说明的示意图,本发明的制造方法并不限于图中示出的制造方法。此外,本发明的制造方法中使用的材料的结构、尺寸和形状并不限于这些图中的各种材料的结构、尺寸和形状。

[0123] 图1的(1)是示出混合液制备工序中的混合液的一个实施方式的剖面示意图。如该图所示,混合液包含水系介质1和分散在该水系介质1中的低极性材料2。在此,低极性材料2是指极性低且不易与水系介质1混合的材料。在本发明中,低极性材料2包含聚合性单体、疏水性溶剂和聚合引发剂。

[0124] 图1的(2)是示出悬浮工序中的悬浮液的一个实施方式的剖面示意图。悬浮液包含水系介质1和分散在该水系介质1中的单体组合物的液滴8。单体组合物的液滴8包含聚合性单体、疏水性溶剂和聚合引发剂,但液滴内的分布是不均匀的。单体组合物的液滴8具有如下结构:疏水性溶剂4a与包含聚合性单体的除疏水性溶剂以外的材料4b相分离,疏水性溶剂4a集中存在于中心部,除疏水性溶剂以外的材料4b集中存在于表面侧,分散稳定剂(未图示)附着在表面。

[0125] 图1的(3)是示出通过聚合工序得到的、包含在中空部内包疏水性溶剂的前体颗粒的前体组合物的一个实施方式的剖面示意图。该前体组合物包含水系介质1和分散在该水系介质1中的在中空部内包疏水性溶剂4a的前体颗粒9。形成该前体颗粒9的外表面的壳6通过将上述单体组合物的液滴8中的聚合性单体聚合而形成,包含该聚合性单体的聚合物作为树脂。

[0126] 图1的(4)是示出溶剂除去工序后的中空颗粒的一个实施方式的剖面示意图。图1的(4)示出从上述图1的(3)的状态去除了疏水性溶剂4a的状态。其结果是得到壳6的中空部7被气体充满的中空颗粒10。

[0127] 以下,对上述四个工序和其它工序依次进行说明。

[0128] (1) 混合液制备工序

[0129] 本工序是制备包含聚合性单体、疏水性溶剂、聚合引发剂、分散稳定剂和水系介质的混合液的工序。在不损害本发明的效果的范围内,混合液还可以含有其它材料。

[0130] 以(A)聚合性单体、(B)疏水性溶剂、(C)聚合引发剂、(D)分散稳定剂、(E)水系介质的顺序对混合液的材料进行说明。

[0131] (A) 聚合性单体

[0132] 作为聚合性单体,能够使用以往在中空颗粒的制作中使用的公知的聚合性单体,没有特别限定,从中空颗粒的SA(m)/SA(t)容易成为3.0以上的观点出发,在100质量份的聚合性单体中,优选包含10质量份以上的烃单体,更优选包含10质量份以上的低比重烃单体。

[0133] 作为低比重烃单体,能够优选使用例如:二乙烯基苯、二乙烯基联苯、二乙烯基萘等芳香族二乙烯基单体;苯乙烯、乙烯基甲苯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙基乙烯基苯、乙基乙烯基联苯、乙基乙烯基萘等芳香族单乙烯基单体;异戊二烯、丁二烯、2,3-二甲基丁二烯、戊二烯、己二烯等直链状或支链状的二烯系单体;双环戊二烯、环戊二烯、亚乙基四环十二碳烯、乙烯基环己烷、降冰片烯和三环十二碳烯等脂环式烯烃等。这些单体能够分别单独使用或组合使用两种以上。从中空颗粒的SA(m)/SA(t)容易成为3.0以上的观点出发,尤其优选选自二乙烯基苯、苯乙烯、乙基乙烯基苯中的至少一种,进而,从提高中空颗粒的耐压性和介电特性的观点出发,更优选二乙烯基苯。

[0134] 从使中空颗粒的SA(m)/SA(t)为3.0以上的观点出发,烃单体或低比重烃单体的含量在100质量份的聚合性单体中可以为10质量份以上且100质量份以下。

[0135] 从提高中空颗粒的介电特性的观点出发,在100质量份的聚合性单体中,烃单体的含量优选超过50质量份,更优选为60质量份以上,进一步优选为70质量份以上,更进一步优选为80质量份以上,特别优选为90质量份以上。在包含与烃单体不同的聚合性单体作为聚合性单体的情况下,烃单体的含量例如在100质量份的聚合性单体中可以为95质量份以下,也可以为90质量份以下。

[0136] 在此,烃单体可以是交联性烃单体,也可以是非交联性烃单体。

[0137] 作为交联性烃单体,可举出例如:二乙烯基苯、二乙烯基联苯以及二乙烯基萘等芳香族二乙烯基单体、丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、戊二烯、己二烯等二烯系单体、双环戊二烯、亚乙基四环十二碳烯等脂环式烯烃等双官能交联性烃单体;聚丁二烯、聚异戊二烯、苯乙烯与丁二烯的嵌段共聚物(SBS)、苯乙烯与异戊二烯的嵌段共聚物(SIS)等高分子型的交联性烃单体等。

[0138] 作为非交联性烃单体,可举出例如:苯乙烯、乙烯基甲苯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙基乙烯基苯、乙基乙烯基联苯、乙基乙烯基萘等芳香族单乙烯基单体;乙烯、丙烯、丁烯等单烯烃单体;乙烯基环己烷、降冰片烯、三环十二碳烯等脂环式的单烯烃等。

[0139] 这些单体能够分别单独使用或组合使用两种以上。

[0140] 此外,作为烃单体,从反应性良好的观点出发,尤其优选具有乙烯基作为聚合性官能团的烃单体,更优选芳香族二乙烯基单体或芳香族单乙烯基单体,进一步优选选自二乙烯基苯、乙基乙烯基苯以及苯乙烯中的至少一种,更进一步优选选自二乙烯基苯和乙基乙烯基苯中的至少一种。

[0141] 聚合性单体也可以包含丙烯酸系单体。由此,有时能够提高中空颗粒的耐压性。在此,丙烯酸系单体可以是交联性丙烯酸系单体,也可以是非交联性丙烯酸系单体。

[0142] 作为交联性丙烯酸系单体,可举出例如:(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸乙酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、2-羟基-3-(甲基)丙烯酰氧基丙基(甲基)丙烯酸酯、两末端被(甲基)丙烯酸改性的聚苯醚等双官能交联性丙烯酸系单体;以及三羟甲基丙烷三

(甲基)丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇聚(甲基)丙烯酸酯以及它们的乙氧化物等三官能以上交联性丙烯酸系单体。

[0143] 作为非交联性丙烯酸系单体,可举出例如:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯等(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸叔丁基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-氨基乙酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、丙氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、丁氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、己氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、辛氧基聚乙二醇聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、月桂氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、硬脂氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇四甲二醇(甲基)丙烯酸酯、丙二醇聚丁二醇单(甲基)丙烯酸酯、单乙二醇单(甲基)丙烯酸酯等。除此以外,也能够使用例如末端被(甲基)丙烯酸改性的聚苯乙烯和末端被(甲基)丙烯酸改性的聚甲基丙烯酸甲酯等非交联性大分子单体。

[0144] 这些单体能够分别单独使用或组合使用两种以上。

[0145] 在聚合性单体包含丙烯酸系单体的情况下,丙烯酸系单体的含量在100质量份的聚合性单体中,例如可以为10质量份以上,另一方面,从充分含有烃单体的观点出发,优选为90质量份以下。

[0146] 在本发明中,在100质量份的聚合性单体中,烃单体和丙烯酸系单体的合计含量优选为80质量份以上,更优选为90质量份以上,进一步优选为98质量份以上,更进一步优选为99质量份以上。

[0147] 在不损害本发明的效果的范围内,聚合性单体还可以包含除烃单体和丙烯酸系单体以外的其它聚合性单体。作为其它聚合性单体,能够举出例如:乙酸乙烯酯等羧酸乙烯酯单体;卤代苯乙烯等卤代芳香族乙烯基单体;氯乙烯等卤代乙烯单体;偏二氯乙烯等偏二卤乙烯单体;乙烯基吡啶单体等。

[0148] 此外,聚合性单体优选包含交联性单体。当聚合性单体包含交联性单体时,由于能够提高壳的交联密度,因此容易形成强度优异的壳,中空颗粒容易成为球状,在颗粒内容易仅形成一个与壳明确区别的中空部。交联性单体的含量在100质量份的聚合性单体中优选超过50质量份,更优选为60质量份以上,进一步优选为70质量份以上,更进一步优选为80质量份以上。

[0149] 推测在使用包含超过50质量%的交联性单体的聚合性单体的悬浮聚合法中,在分散于悬浮液中的单体组合物的液滴中构成壳的成分和疏水性溶剂容易相分离,并且通过形成强度优异的壳,抑制颗粒的变形,因此形成在颗粒内仅具有一个与壳明确区别的中空部的中空颗粒。

[0150] 作为交联性单体,除了上述交联性烃单体和交联性丙烯酸系单体以外,还可举出邻苯二甲酸二烯丙酯等交联性烯丙基系单体、两末端被乙烯基改性的聚苯醚等高分子型的交联性单体等。

[0151] 在不损害本发明的效果的范围内,聚合性单体可以含有非交联性单体,此时,交联

性单体的含量在100质量份的聚合性单体中,例如可以为98质量份以下,也可以为96质量份以下。

[0152] 另外,交联性单体的含量是指双官能交联性单体和三官能以上交联性单体的合计含量。

[0153] 从提高中空颗粒的耐压性和介电特性的观点出发,在100质量份的聚合性单体中,交联性单体的含量优选超过50质量份,更优选为60质量份以上,进一步优选为70质量份以上,更进一步优选为80质量份以上,特别优选为90质量份以上。交联性单体的含量的上限没有特别限定,在100质量份的聚合性单体中,例如可以为98质量份以下,也可以为96质量份以下。

[0154] 从提高中空颗粒的耐压性的观点出发,聚合性单体也优选组合包含双官能交联性单体和三官能以上交联性单体。

[0155] 作为双官能交联性单体,优选选自上述双官能交联性单体和双官能交联性丙烯酸系单体中的至少一种。作为双官能交联性丙烯酸系单体,尤其优选乙二醇二(甲基)丙烯酸酯和季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯,更优选乙二醇二(甲基)丙烯酸酯。作为双官能交联性单体的,尤其优选二乙烯基苯。

[0156] 作为三官能以上交联性单体,优选上述三官能以上交联性丙烯酸系单体,尤其优选季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇聚(甲基)丙烯酸酯,更优选季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯和三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯。

[0157] 在聚合性单体包含双官能交联性单体和三官能以上交联性单体的情况下,在双官能交联性单体和三官能以上交联性单体的合计100质量份中,三官能以上交联性单体的含量优选为5质量份以上,更优选为10质量份以上,进一步优选为20质量份以上,另一方面,优选为50质量份以下,更优选为40质量份以下。

[0158] 混合液中的聚合性单体的含量没有特别限定,从中空颗粒的孔隙率、粒径以及机械强度的平衡的观点出发,相对于除了水系介质以外的混合液中成分的总质量100质量%,作为下限,优选为30质量%以上,更优选为40质量%以上,作为上限,优选为60质量%以下,更优选为50质量%以下。

[0159] 此外,从中空颗粒的机械强度的观点出发,相对于在混合液中成为油相的材料之中除了疏水性溶剂以外的固体成分的总质量100质量%,聚合性单体的含量优选为96质量%以上,更优选为97质量%以上。通过使聚合性单体的含量为上述下限值以上,能够抑制中空颗粒的耐压性的降低。

[0160] 另外,在本发明中,固体成分是指除溶剂以外的全部成分,液态的聚合性单体等包括在固体成分中。

[0161] (B) 疏水性溶剂

[0162] 本发明的制造方法中使用的疏水性溶剂是非聚合性且难溶于水的有机溶剂。

[0163] 疏水性溶剂作为在颗粒内部形成中空部的间隔材料发挥作用。在后述的悬浮工序中,可得到包含疏水性溶剂的单体组合物的液滴分散在水系介质中的悬浮液。在悬浮工序中,在单体组合物的液滴内发生相分离,结果是极性低的疏水性溶剂容易聚集于单体组合

物的液滴的内部。最终,在单体组合物的液滴中,按照各自的极性,疏水性溶剂分布在其内部,除疏水性溶剂以外的其它材料分布在其边缘。

[0164] 而且,在后述的聚合工序中,可得到包含内包了疏水性溶剂的前体颗粒的水分散液。即,通过疏水性溶剂聚集在颗粒内部,在得到的前体颗粒的内部形成被疏水性溶剂充满的中空部。

[0165] 疏水性溶剂能够从公知的疏水性溶剂中适当选择,没有特别限定,能够举出例如:乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类;丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯等醚酯类;以及烃系溶剂,尤其能够优选使用烃系溶剂。

[0166] 作为烃系溶剂,能够举出例如:包括戊烷、己烷、庚烷、辛烷、2-甲基丁烷以及2-甲基戊烷等链状烃系溶剂,以及环己烷、甲基环己烷和环庚烷等环状烃系溶剂的脂肪族烃类;以及苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃类等。

[0167] 这些疏水性溶剂能够分别单独使用或组合使用两种以上。

[0168] 从在单体组合物的液滴内容易发生聚合性单体和疏水性溶剂的相分离、在颗粒内容易形成中空部的观点、以及中空颗粒的 $SA(m)/SA(t)$ 容易成为3.0以上的观点出发,作为疏水性溶剂,优选选择在水中的溶解度比聚合性单体中包含的交联性单体小的有机溶剂。此外,从同样的观点出发,优选以使聚合性单体中包含的交联性单体与疏水性溶剂的HSP距离成为5.00以上且8.00以下的方式选择疏水性溶剂。上述HSP距离更优选为5.15以上且7.75以下,进一步优选为5.30以上且7.50以下。

[0169] HSP距离是指表示使用汉森溶解度参数(HSP)的物质间的溶解性的指标,能够判断为,HSP距离越接近0,则物质彼此的相溶性越高。HSP表示为将色散项 $dD$ 、极性项 $dP$ 、氢键项 $dH$ 作为坐标轴的三维空间(汉森空间)的矢量。 $dD$ 、 $dP$ 以及 $dH$ 这三个参数表示各物质所固有的值。在由汉森等人开发的软件(软件名:Hansen Solubility Parameter in Practice (HSPiP))中,包含各种物质的 $dD$ 、 $dP$ 以及 $dH$ 的数据库。此外,也能够使用HSPiP基于物质的化学结构算出HSP。

[0170] 在求出混合多个物质的混合物的HSP的情况下,基于该混合物包含的各物质的 $dD$ 、 $dP$ 及 $dH$ 的值、以及各物质的含有比例,算出各自的加权平均作为该混合物的色散项 $dD$ 、极性项 $dP$ 以及氢键项 $dH$ ,求出HSP。

[0171] HSP距离是由两种物质的HSP给出的矢量间距离,根据一种物质的色散项 $dD_1$ 、极性项 $dP_1$ 、氢键项 $dH_1$ 的值和另一种物质的色散项 $dD_2$ 、极性项 $dP_2$ 、氢键项 $dH_2$ 的值,通过下式(B)来算出。

[0172] 式(B)

$$[0173] \text{HSP距离} = \{4(dD_1 - dD_2)^2 + (dP_1 - dP_2)^2 + (dH_1 - dH_2)^2\}^{0.5}$$

[0174] 另外,在本发明中,HSP距离设为使用HSPiP(5.3.03版本)算出的值。在上述HSPiP中, $dD$ 、 $dP$ 以及 $dH$ 的值用到小数点后第一位为止的有效数字来表示,HSP距离的值用到小数点后第二位为止的有效数字来表示。

[0175] 此外,在100质量份的交联性单体中,在交联性烃单体的含量超过50质量份的情况下,作为疏水性溶剂,优选使用链状烃系溶剂。作为链状烃系溶剂,尤其优选碳原子数为5~8的链状烃系溶剂,更优选选自戊烷、己烷、庚烷以及辛烷中的至少一种。

[0176] 另一方面,在100质量份的交联性单体中交联性烃单体的含量为50质量份以下且

包含交联性丙烯酸系单体的情况下,作为疏水性溶剂,优选使用碳原子数为4~7的烃系溶剂,更优选使用碳原子数为5~7的烃系溶剂。在此,作为烃系溶剂,可以是芳香族烃类,也可以是脂肪族烃类,尤其优选脂肪族烃类,更优选选自己烷、环己烷、环庚烷以及甲基环己烷中的至少一种。

[0177] 当使用上述交联性单体和疏水性溶剂的组合时,容易得到SA(m)/SA(t)为3.0以上的中空颗粒。

[0178] 此外,疏水性溶剂的沸点没有特别限定,从在后述的溶剂除去工序中容易除去观点出发,优选为130°C以下,更优选为100°C以下,另一方面,从容易内包于前体颗粒的观点出发,优选为50°C以上,更优选为60°C以上。

[0179] 另外,在疏水性溶剂是含有多种疏水性溶剂的混合溶剂、具有多个沸点的情况下,优选该混合溶剂包含的溶剂之中沸点最高的溶剂的沸点为上述上限值以下,优选该混合溶剂包含的溶剂之中沸点最低的溶剂的沸点为上述下限值以上。

[0180] 此外,本发明的制造方法中使用的疏水性溶剂在20°C时的相对介电常数优选为2.5以下,更优选为2.0以下。相对介电常数是表示化合物的极性高低的指标之一。可以认为,在疏水性溶剂的相对介电常数为2.5以下这样充分小的情况下,在单体组合物的液滴中相分离迅速地进行,容易形成中空部。

[0181] 20°C时的相对介电常数为2.0以下的疏水性溶剂的例子如下。括号内是相对介电常数的值。

[0182] 戊烷(1.8)、己烷(1.9)、庚烷(1.9)、辛烷(1.9)、环己烷(2.0)。

[0183] 关于20°C时的相对介电常数,能够参照公知的文献(例如,日本化学会编《化学便览基础篇》,修订4版,丸善株式会社,平成5年(1993年)9月30日发行,II-498~II-503页)中记载的值及其它技术信息。作为20°C时的相对介电常数的测定方法,可举出例如按照JIS C 2101:1999的23并且使测定温度为20°C而实施的相对介电常数试验等。

[0184] 通过改变混合液中的疏水性溶剂的量,能够调节中空颗粒的孔隙率。在后述的悬浮工序中,在包含聚合性单体等的油滴内包疏水性溶剂的状态下进行聚合反应,因此存在疏水性溶剂的含量越多,则得到的中空颗粒的孔隙率越高的倾向。

[0185] 在本发明中,从容易控制中空颗粒的粒径、容易在维持中空颗粒的强度的同时提高孔隙率、容易降低颗粒内的残留疏水性溶剂量的观点出发,混合液中的疏水性溶剂的含量相对于100质量份的聚合性单体优选为50质量份以上且500质量份以下。混合液中的疏水性溶剂的含量相对于100质量份的聚合性单体更优选为70质量份以上且300质量份以下,进一步优选为90质量份以上且200质量份以下。

[0186] (C) 聚合引发剂

[0187] 在本发明的制造方法中,混合液优选含有油溶性聚合引发剂作为聚合引发剂。油溶性聚合引发剂只要是在水中的溶解度为0.2质量%以下的亲油性的聚合引发剂则没有特别限制,能够举出例如:过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、过氧化二乙基乙酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔丁酯等有机过氧化物;2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)等偶氮化合物等。

[0188] 聚合引发剂的含量相对于混合液中的100质量份的聚合性单体优选为0.1~10质量份,更优选为0.5~7质量份,进一步优选为1~5质量份。当聚合引发剂的含量为上述下限

值以上时,能够充分进行聚合反应,当聚合引发剂的含量为上述上限值以下时,在聚合反应结束后油性聚合引发剂残留的可能性小,进行预料之外的副反应的可能性也小。

[0189] (D)分散稳定剂

[0190] 分散稳定剂是在悬浮工序中使单体组合物的液滴分散在水系介质中的试剂。作为分散稳定剂,可举出例如无机分散稳定剂、有机系或无机系的水溶性高分子稳定剂、以及表面活性剂等。在本发明中,从容易在悬浮液中控制液滴的粒径而能够使得到的中空颗粒的粒径分布变窄的观点、以及抑制壳变得过薄而抑制中空颗粒的强度降低的观点出发,优选使用无机分散稳定剂作为分散稳定剂。

[0191] 作为无机分散稳定剂,可举出例如:硫酸钡和硫酸钙等硫酸盐;碳酸钡、碳酸钙和碳酸镁等碳酸盐;磷酸钙等磷酸盐;氧化铝和氧化钛等金属氧化物;氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钡和氢氧化铁等金属氢氧化物;二氧化硅等无机化合物。这些无机分散稳定剂能够使用一种或组合使用两种以上。

[0192] 在上述无机分散稳定剂中,优选难溶于水的无机分散稳定剂,更优选上述硫酸盐、碳酸盐、磷酸盐、金属氢氧化物等难溶于水的金属盐,进一步优选金属氢氧化物,特别优选氢氧化镁。

[0193] 另外,在本发明中,难溶于水是指优选在100g的水中的溶解度为0.5g以下。

[0194] 在本发明中,特别优选在使难溶于水的无机分散稳定剂以胶体颗粒的形态分散在水系介质中状态下,即在含有难溶于水的无机分散稳定剂胶体颗粒的胶体分散液的状态下使用该难溶于水的无机分散稳定剂。由此,除了能够使单体组合物的液滴的粒径分布变窄以外,还能够通过清洗,容易地将得到的中空颗粒中的无机分散稳定剂的残留量抑制得低。

[0195] 含有难溶于水的无机分散稳定剂胶体颗粒的胶体分散液能够通过例如使选自碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物中的至少一种与水溶性多价金属盐(除碱土金属氢氧化物以外)在水系介质中反应来制备。

[0196] 作为碱金属氢氧化物,可举出氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾等。作为碱土金属氢氧化物,可举出氢氧化钡、氢氧化钙等。

[0197] 作为水溶性多价金属盐,只要是除属于上述碱土金属氢氧化物的化合物以外的显示出水溶性的多价金属盐即可,可举出例如:氯化镁、磷酸镁、硫酸镁等镁金属盐;氯化钙、硝酸钙、乙酸钙、硫酸钙等钙金属盐;氯化铝、硫酸铝等铝金属盐;氯化钡、硝酸钡、乙酸钡等钡盐;氯化锌、硝酸锌、乙酸锌等锌盐等。在这些中,优选镁金属盐、钙金属盐和铝金属盐,更优选镁金属盐,特别优选氯化镁。

[0198] 作为使选自上述碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物中的至少一种与上述水溶性多价金属盐在水系介质中反应的方法,没有特别限定,可举出将选自碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物中的至少一种的水溶液与水溶性多价金属盐的水溶液混合的方法。

[0199] 此外,作为含有难溶于水的无机分散稳定剂胶体颗粒的胶体分散液,也能够使用胶体二氧化硅。

[0200] 作为有机系水溶性高分子稳定剂,可举出例如聚乙烯醇、聚羧酸类(聚丙烯酸等)、纤维素类(羟乙基纤维素、羧甲基纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素等)、聚乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯酰亚胺、聚环氧乙烷、聚(羟基硬脂酸-g-甲基丙烯酸甲酯-co-甲基丙烯酸)共聚物等。

[0201] 作为无机系水溶性高分子化合物,可举出例如三聚磷酸钠等。

[0202] 表面活性剂是指在一分子中同时具有亲水基团和疏水基团的化合物,可举出公知的阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂和两性表面活性剂等离子型表面活性剂、以及非离子型表面活性剂等。

[0203] 分散稳定剂的含量没有特别限定,相对于聚合性单体和疏水性溶剂的合计质量100质量份优选为0.5~15质量份,更优选为1~10质量份。通过使分散稳定剂的含量为上述下限值以上,能够使单体组合物的液滴在悬浮液中充分分散而不聚集成一体。另一方面,通过使分散稳定剂的含量为上述上限值以下,能够防止在造粒时悬浮液的黏度上升,避免悬浮液在造粒机中堵塞的不良情况。

[0204] 此外,分散稳定剂的含量相对于100质量份的水系介质优选为0.5~15质量份,更优选为0.5~10质量份。

[0205] (E) 水系介质

[0206] 在本发明中,水系介质是指选自水、亲水性溶剂、水与亲水性溶剂的混合物中的介质。

[0207] 在使用水与亲水性溶剂的混合物的情况下,从形成单体组合物的液滴的观点出发,重要的是该混合物整体的极性不变得过低。在这种情况下,可以例如使水与亲水性溶剂的质量比(水:亲水性溶剂)为99:1~50:50。

[0208] 本发明中的亲水性溶剂只要与水充分混合而不发生相分离则没有特别限制。作为亲水性溶剂,可举出例如:甲醇、乙醇等醇类;四氢呋喃(THF);二甲基亚砜(DMSO)等。

[0209] 水系介质的含量没有特别限定,从使中空颗粒的粒径和孔隙率在后述的优选范围内的观点出发,相对于混合液中包含的100质量份的聚合性单体,作为下限,优选为200质量份以上,更优选为400质量份以上,进一步优选为600质量份以上,作为上限,优选为1000质量份以下,更优选为800质量份以下。

[0210] 在不损害本发明的效果的范围内,混合液还可以含有与上述(A)~(E)的材料不同的其它材料。

[0211] 通过将上述的各材料与根据需要的其它材料混合并适当搅拌等来得到混合液。在该混合液中,包含上述(A)聚合性单体、(B)疏水性溶剂和(C)聚合引发剂等亲油性材料的油相以粒径为数mm左右的大小分散在包含(D)分散稳定剂和(E)水系介质等的水相中。混合液中的这些材料的分散状态根据材料的种类即使通过肉眼也能够进行观察。

[0212] 在混合液制备工序中,可以通过简单地将上述的各材料与根据需要的其它材料混合并适当搅拌等来得到混合液,但从壳容易变得均匀的观点出发,优选预先分别制备包含聚合性单体、疏水性溶剂和聚合引发剂的油相以及包含分散稳定剂和水系介质的水相,将它们混合,由此制备混合液。在本发明中,能够优选使用将难溶于水的无机分散稳定剂以胶体颗粒的形态分散在水系介质中而得到的胶体分散液作为水相。

[0213] 通过像这样在预先分别制备油相和水相之后将它们混合,也容易控制中空颗粒的粒径。

[0214] (2) 悬浮工序

[0215] 悬浮工序是通过使上述混合液悬浮来制备包含疏水性溶剂的单体组合物的液滴分散在水系介质中的悬浮液的工序。

[0216] 用于形成单体组合物的液滴的悬浮方法没有特别限定,能够采用公知的悬浮方法。作为在制备悬浊液时使用的分散机,可举出例如:大平洋机工株式会社制的Milder(:产品名)、Eurotec公司制的Cavitron(:产品名)、IKA公司制的管线式分散机(例如DISPAX-REACTOR(注册商标)DRS(:产品名))等卧式或立式的管线式分散机;谱莱密克司株式会社制的HOMOMIXER-MARK II系列等乳化分散机等。

[0217] 在悬浮工序中制备的悬浮液中,包含上述亲油性材料并且具有1~30 $\mu\text{m}$ 左右的粒径的单体组合物的液滴均匀地分散在水系介质中。这样的单体组合物的液滴不易通过肉眼进行观察,能够通过例如光学显微镜等公知的观察设备来进行观察。

[0218] 在悬浮工序中,在单体组合物的液滴中发生相分离,因此极性低的疏水性溶剂容易聚集在液滴的内部。其结果是,得到的液滴中,疏水性溶剂分布在其内部,除疏水性溶剂以外的材料分布在其周围。

[0219] 分散在水系介质中的单体组合物的液滴通过分散稳定剂将油溶性的单体组合物的周围包围而构成。在单体组合物的液滴中包含油溶性聚合引发剂、聚合性单体和疏水性溶剂。

[0220] 单体组合物的液滴是微小油滴,油溶性聚合引发剂在该微小油滴的内部产生聚合引发自由基。因此,能够不使微小油滴过度生长而制造目标粒径的前体颗粒。

[0221] 在使用这样的油溶性聚合引发剂的悬浮聚合法中,不存在聚合引发剂与分散在水系介质中的聚合性单体接触的机会。因此,通过使用油溶性聚合引发剂,能够抑制除了作为目标的具有中空部的树脂颗粒以外的粒径比较小的密实颗粒等多余的树脂颗粒作为副产物而产生。

[0222] (3) 聚合工序

[0223] 本工序是通过将利用上述悬浮工序得到的悬浮液供给至聚合反应来制备包含前体颗粒的前体组合物的工序,上述前体颗粒具有被包含树脂的壳包围的中空部,并且在中空部中内包疏水性溶剂。前体颗粒通过将单体组合物的液滴所包含的聚合性单体聚合而形成,前体颗粒所具有的壳包含上述聚合性单体的聚合物作为树脂。

[0224] 聚合方式没有特别限定,能够采用例如分次式(分批式)、半连续式以及连续式等。

[0225] 聚合温度优选为40~90 $^{\circ}\text{C}$ ,更优选为50~80 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0226] 此外,聚合的反应时间优选为1~48小时,更优选为1.5~36小时。

[0227] 在聚合工序中,在内部包含疏水性溶剂的单体组合物的液滴的壳部分进行聚合,因此,如上所述,在得到的前体颗粒的内部形成被疏水性溶剂充满的中空部。

[0228] (4) 溶剂除去工序

[0229] 本工序是除去内包于上述前体颗粒的疏水性溶剂的工序。在本发明中,通过低温或短时间的干燥,能够除去内包于前体颗粒的疏水性溶剂。由此,能够得到抑制了壳的劣化的中空颗粒。

[0230] 本发明中的溶剂除去工序能够通过例如在前体颗粒分散于水系介质的前体组合中,除去内包于前体颗粒的疏水性溶剂而不将前体颗粒从水系介质分离的方法来进行。

[0231] 作为除去内包于前体颗粒的疏水性溶剂而不将前体颗粒从水系介质分离的方法,能够举出例如在含有前体颗粒和水系介质的浆状前体组合中鼓泡(bubbling)非活性气体的方法。

[0232] 上述鼓泡时的温度只要为100°C以下即可,从抑制壳的劣化的观点出发,优选为95°C以下,更优选为90°C以下,进一步优选为75°C以下,更进一步优选为50°C以下。上述鼓泡时的温度的下限没有特别限定,从充分除去疏水性溶剂的观点出发,优选为30°C以上,更优选为40°C以上。

[0233] 作为鼓泡的非活性气体,没有特别限定,能够举出例如氮、氩等。

[0234] 鼓泡的条件可以根据内包于前体颗粒的疏水性溶剂的种类适当调节,没有特别限定,例如可以以1~8L/分钟的量鼓泡非活性气体1~100小时。从抑制壳的劣化的观点出发,鼓泡的时间优选为90小时以下,更优选为80小时以下。

[0235] 通过上述鼓泡,可得到中空部被非活性气体充满的中空颗粒分散在水系介质中的浆料。然后,例如通过对固液分离上述浆料而得到的中空颗粒的壳进行干燥,能够得到中空部被干燥环境的气体充满的中空颗粒。

[0236] 固液分离的方法没有特别限定,能够使用公知的方法。可举出例如离心分离法、过滤法、静置分离等,在这些之中,能够采用离心分离法或过滤法,从操作的简便性的观点出发,可以采用离心分离法。

[0237] 通过固液分离得到的中空颗粒由于壳处于湿润状态,因此优选进行用于除去壳中包含的水系介质的干燥。干燥壳的方法没有特别限定,例如能够使用减压干燥法、加热干燥法、气流干燥法或这些方法的并用等公知的方法。从抑制壳的劣化的观点出发,干燥壳时的温度优选为150°C以下,更优选为100°C以下,另一方面,从充分除去水系介质的观点出发,优选为30°C以上,更优选为40°C以上。此外,干燥壳时的干燥时间没有特别限定,从在抑制壳劣化的同时充分除去壳包含的水系介质的观点出发,优选为1~15小时。

[0238] 本发明中的溶剂除去工序也可以通过将利用上述聚合工序得到的前体组合物固液分离后在气体中除去内包于前体颗粒的疏水性溶剂的方法来进行。由此,前体颗粒内部的疏水性溶剂与空气替换,得到被气体充满的中空颗粒。

[0239] 在此,“气体中”严格来说是指在前体颗粒的外部完全不存在液体成分的环境下、以及在前体颗粒的外部仅存在不影响疏水性溶剂的除去的程度的极微量的液体成分的环境下。“气体中”也能够说是前体颗粒不存在于浆料中的状态,还能够说是前体颗粒存在于干燥粉末中的状态。即,是指前体颗粒与外部气体直接接触的环境下。

[0240] 作为将通过聚合工序得到的前体组合物固液分离的方法,能够采用上述固液分离的方法。

[0241] 在进行固液分离后,在气体中除去内包于前体颗粒的疏水性溶剂的方法只要是在50°C以下的温度环境下进行的方法即可,例如能够使用减压干燥法、加热干燥法、气流干燥法或这些方法的并用等公知的干燥方法。此外,从抑制壳的劣化的观点出发,干燥时的温度优选为150°C以下,更优选为100°C以下,另一方面,从充分除去疏水性溶剂的观点出发,优选为30°C以上,更优选为40°C以上。

[0242] 此外,干燥环境没有特别限定,能够根据中空颗粒的用途来适当选择。作为干燥环境,可考虑例如空气、氧、氮、氩等。此外,暂时用气体充满中空颗粒内部之后,通过进行减压干燥,也可得到内部暂时为真空的中空颗粒。

[0243] 通过气体中的干燥操作,前体颗粒内部的疏水性溶剂被外部的的气体置换,结果是得到气体占据中空部的中空颗粒。

[0244] 将浆料状的前体组合物固液分离之后、在气体中除去前体颗粒中的疏水性溶剂从而得到中空部被气体充满的中空颗粒的方法,与在包含前体颗粒和水系介质的浆料中除去内包于该前体颗粒的疏水性溶剂之后、进行固液分离并在气体中除去中空颗粒中的水系介质从而得到中空部被气体充满的中空颗粒的方法相比,前者的方法具有在除去疏水性溶剂的工序中空颗粒不易破碎的优点,后者的方法具有通过进行使用非活性气体的鼓泡从而使疏水性溶剂的残留量变少的优点。

[0245] 除此以外,作为在50°C以下的低温环境下除去内包于前体颗粒的疏水性溶剂的方法,能够举出:在规定的压强下(高压下、常压下或减压下),在包含前体颗粒和水系介质的浆料中蒸发除去内包于前体颗粒的疏水性溶剂的方法;以及在规定的压强下(高压下、常压下或减压下),向包含前体颗粒和水系介质的浆料中导入水蒸气而蒸发除去内包于前体颗粒的疏水性溶剂的方法等。

[0246] (5) 其它

[0247] 作为除上述(1)~(4)以外的工序,也可以附加例如下述(5-a)清洗工序、下述(5-b)颗粒内部的置换工序。

[0248] (5-a) 清洗工序

[0249] 清洗工序是指在上述溶剂除去工序之前为了除去残留在包含前体颗粒的前体组合物中的分散稳定剂而添加酸或碱来进行清洗的工序。在使用的分散稳定剂为可溶于酸的无机分散稳定剂的情况下,优选向包含前体颗粒的前体组合物中添加酸来进行清洗,另一方面,在使用的分散稳定剂为可溶于碱的无机分散稳定剂的情况下,优选向包含前体颗粒的前体组合物中添加碱来进行清洗。

[0250] 此外,在使用可溶于酸的无机分散稳定剂作为分散稳定剂的情况下,优选向包含前体颗粒的前体组合物中添加酸,优选将pH调节为6.5以下,更优选将pH调节为6以下。作为添加的酸,能够使用硫酸、盐酸、硝酸等无机酸以及甲酸、乙酸等有机酸,由于分散稳定剂的除去效率高、对制造设备的负担小,所以特别优选硫酸。

[0251] (5-b) 颗粒内部的置换工序

[0252] 颗粒内部的置换工序是指将中空颗粒内部的气体、液体置换为其它气体、液体的工序。通过这样的置换,能够改变中空颗粒内部的环境、或者选择性地将分子封入到中空颗粒内部、或者配合用途修饰中空颗粒内部的化学结构。

[0253] 3. 中空颗粒的用途

[0254] 本发明的中空颗粒在添加到成型体的情况下,作为轻质化材料、隔热材料、隔音材料、防震材料等的效果优异,因此优选作为成型体用添加剂,例如,优选用作树脂制成型体用添加剂。

[0255] 含有本发明的中空颗粒的成型体可以含有例如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚氨酯、环氧树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)树脂、丙烯腈-苯乙烯(AS)树脂、聚(甲基)丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚苯醚、聚苯硫醚、聚酯、聚四氟乙烯、马来酰亚胺树脂、双马来酰亚胺三嗪树脂、液晶性聚酯树脂、酚醛树脂、乙烯基酯树脂、不饱和聚酯树脂、氰酸酯(cyanate ester)树脂、聚醚酮酮树脂、聚醚酰亚胺树脂等热塑性树脂或热固性树脂作为树脂。另外,也可以根据树脂的种类适当混合胺类、酸酐类、咪唑类等固化剂或催化剂。

[0256] 此外,含有本发明的中空颗粒的成型体可以含有热塑性弹性体作为树脂。作为热塑性弹性体,能够使用一直以来用作成型用树脂的热塑性弹性聚合物,可举出例如聚氨酯系弹性体、苯乙烯系弹性体、烯烃系弹性体、酰胺系弹性体以及酯系弹性体等。热塑性弹性体是指具有通常在常温(25°C)显现橡胶弹性、能够在高温被塑化而成型的性质的物质。

[0257] 此外,含有本发明的中空颗粒的成型体不限于树脂制成型体,例如,可以为橡胶制成型体,也可以混合包含树脂和橡胶。含有本发明的中空颗粒的成型体可以含有例如天然橡胶(NR)、异戊二烯橡胶(IR)、丁二烯橡胶(BR)、苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶(SBR)、丙烯腈-丁二烯共聚物橡胶(NBR)、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物(EPDM)等橡胶。上述橡胶可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0258] 此外,含有本发明的中空颗粒的成型体还可以进一步含有碳纤维、玻璃纤维、芳纶纤维、聚乙烯纤维等有机或无机的纤维。在使用树脂或橡胶而形成的成型体、以及使用包含树脂或橡胶并进一步包含纤维的材料而形成的成型体中也能够含有本发明的中空颗粒作为填料。

[0259] 作为含有本发明的中空颗粒的树脂制成型体或橡胶制成型体的用途,能够举出例如汽车、电气、电子、建筑、航空、宇宙航天等各种领域所使用的光反射材料、隔热材料、隔音材料以及低介电材料等的构件、食品用容器、运动鞋、凉鞋等鞋类、家电部件、自行车部件、文具、工具、3D打印机的纤丝(filament)等。

[0260] 此外,本发明的中空颗粒由于介电特性也优异,因此例如作为在印刷线路板等电子部件的制造中使用的绝缘树脂片中的添加剂也是有用的。含有本发明的中空颗粒的绝缘树脂片例如能够通过如下方式制造:制备将上述热塑性树脂、热固性树脂、热塑性弹性体或它们的混合物与本发明的中空颗粒混合而成的组合物,将该组合物涂敷在片状基材的单面或双面并干燥、挤出成型、或者进行转印等,由此成型为片状。在绝缘树脂片含有的树脂或弹性体具有黏合性的情况下,能够将该绝缘树脂片作为黏合性片使用,具体而言,例如能够作为接合片使用。接合片是在制造多层印刷线路基板的情况下,用于接合导体层和有机绝缘层的绝缘黏合层形成材料。

[0261] 此外,本发明的中空颗粒具有高孔隙率,不易破碎,耐热性也优异,因此满足底涂材料所要求的隔热性、缓冲性(减震(Cushion)性),也满足符合热敏纸用途的耐热性。此外,本发明的中空颗粒作为光泽、遮盖力等优异的塑料颜料也是有用的。

[0262] 进而,本发明的中空颗粒能够通过浸渍处理、减压或加压浸渍处理等方法在内部封入香料、药品、农药、油墨成分等有用成分,因此能够根据内部所包含的成分用于各种用途。

[0263] 进而,本发明的中空颗粒也适合用作防锈剂。本发明的中空颗粒由于作为降低电导率的添加剂也是有用的,因此例如含有本发明的中空颗粒的涂料能够作为用于提高钢材等的防腐蚀性、防锈性的防锈涂料(涂装基底、润滑涂料等)使用。此外,在添加到防锈涂料中的中空颗粒中也能够内包防锈添加剂。

[0264] 4. 树脂组合物

[0265] 本发明的树脂组合物含有上述本发明的中空颗粒和树脂(基体树脂)。

[0266] 本发明的树脂组合物通常作为后述的树脂成型体的成型材料使用,例如可以是液态或颗粒状,也可以是预浸料。

[0267] 作为液态的树脂组合物,可举出例如含有固化反应前的液态的基体树脂的液态的树脂组合物、在溶剂中溶解或分散各成分而成的液态的树脂组合物等。或者,也可以是通过基体树脂熔融而使树脂组合物成为液态的液态的树脂组合物。预浸料可通过例如将液态的树脂组合物含浸于基材中并干燥而得到。作为颗粒状的树脂组合物,能够举出例如将包含热塑性的基体树脂和中空颗粒的树脂组合物熔融混炼、冷却固化时制成颗粒状的树脂组合物。

[0268] 如上所述,本发明的中空颗粒抑制了伴随壳的劣化的耐压性等性能的恶化。由于本发明的中空颗粒的耐压性优异,因此在将本发明的树脂组合物混炼或混合时、以及之后的成型时,容易维持中空颗粒内部的孔隙。因此,根据本发明的树脂组合物得到的树脂成型体的轻质性和隔热性优异。

[0269] 作为本发明的树脂组合物含有的基体树脂,能够举出与上述的含有本发明的中空颗粒的成型体中使用的树脂相同的树脂。以下进行更详细的说明。

[0270] 本发明的树脂组合物含有的基体树脂例如可以是热固性树脂、光固化性树脂、常温固化性树脂等固化性树脂或热塑性树脂等。

[0271] 此外,本发明的树脂组合物含有的基体树脂可以是未反应的单体、预聚物或大分子单体,也可以是聚合物,还可以是聚酰胺酸那样的固化树脂的前体,没有特别限定。本发明的树脂组合物含有的基体树脂可以例如通过加热、光照、或者使用固化剂、聚合引发剂或催化剂等进行固化,作为黏合剂(粘结剂)发挥功能。

[0272] 作为热固性树脂,能够使用公知的热固性树脂,没有特别限定,可举出例如酚醛树脂、三聚氰胺树脂、脲醛树脂、不饱和聚酯树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂、硅树脂、醇酸树脂、热固型改性聚苯醚树脂、热固型聚酰亚胺树脂、苯并噁嗪树脂、烯丙基树脂、苯胺树脂、马来酰亚胺树脂、双马来酰亚胺三嗪树脂、液晶性聚酯树脂、乙烯基酯树脂、氰酸酯树脂、聚醚酮酮树脂、聚醚酰亚胺树脂以及这些树脂固化前的前体等。这些热固性树脂能够分别单独使用或组合使用两种以上。

[0273] 作为常温固化性树脂,可举出例如环氧系黏合剂、有机硅系黏合剂、丙烯酸系黏合剂等能够通过添加催化剂而在常温固化的黏合剂等。

[0274] 作为热塑性树脂,可举出例如聚烯烃树脂、聚酰胺树脂、聚碳酸酯树脂、聚苯硫醚树脂、聚醚醚酮树脂、聚苯乙烯树脂、聚苯醚树脂、液晶性高分子(LCP)等。

[0275] 作为热塑性树脂,能够举出例如:聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃;PA6、PA66、PA12等聚酰胺;聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚酮酮、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚偏二氟乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)树脂、丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS)、聚苯醚、聚苯硫醚、聚酯、聚四氟乙烯、热塑性弹性体等。这些热塑性树脂能够分别单独使用或组合使用两种以上。

[0276] 这些基体树脂能够分别单独使用或组合使用两种以上。

[0277] 本发明的树脂组合物中包含的基体树脂可以根据用途适当选择,没有特别限定,例如优选包含选自聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氨酯树脂、环氧树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)树脂、聚(甲基)丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚苯醚、聚苯硫醚、聚酯、聚四氟乙烯、马来酰亚胺树脂、双马来酰亚胺三嗪树脂、液晶性聚酯树脂、酚醛树脂、乙烯基酯树脂、不饱和聚酯树脂、氰酸酯树脂、聚醚酮酮树脂以及聚醚酰亚胺树脂中的至少一种。

[0278] 在本发明的树脂组合中,基体树脂的含量没有特别限定,相对于树脂组合物的100质量份的固体成分优选为50~95质量份。通过使基体树脂的含量为上述下限值以上,制成树脂成型体时的成型性优异,并且得到的树脂成型体的机械强度优异。另一方面,通过使基体树脂的含量为上述上限值以下,能够使其充分含有本发明的中空颗粒,因此能够充分发挥由本发明的中空颗粒带来的轻质化和隔热化等效果。

[0279] 本发明的树脂组合还可以含有用于进行固化反应的固化剂、固化催化剂或引发剂等添加剂。这些能够根据基体树脂的种类从公知的添加剂中适当选择,没有特别限定。作为环氧树脂的固化剂,能够举出例如胺类、酸酐类、咪唑类、硫醇类、酚类、萘酚类、苯并噁嗪类、氰酸酯类以及碳二亚胺类等。

[0280] 固化剂的含量没有特别限定,例如相对于100质量份的基体树脂可以为5~120质量份。

[0281] 在本发明的树脂组合中,中空颗粒的含量没有特别限定,相对于100质量份的基体树脂优选为5~30质量份,更优选为10~30质量份。通过使中空颗粒的含量为上述下限值以上,能够充分发挥由本发明的中空颗粒带来的轻质化和隔热化等效果。另一方面,通过使中空颗粒的含量为上述上限值以下,能够充分含有基体树脂,因此能够提高成型性和机械强度。

[0282] 本发明的树脂组合还可包含增强纤维。作为增强纤维,能够举出例如碳纤维、玻璃纤维、芳纶纤维、聚乙烯纤维、纤维素纳米纤维等有机或无机的纤维。作为增强纤维,尤其优选选自碳纤维和玻璃纤维中的至少一种。

[0283] 另外,本发明的树脂组合中包含的增强纤维可以作为预浸料的基材使用,也可以作为填料含有。

[0284] 在本发明的树脂组合包含增强纤维的情况下,增强纤维的含量相对于中空颗粒和基体树脂的合计100质量份,作为下限,优选为5质量份以上,更优选为10质量份以上,作为上限,优选为200质量份以下,更优选为150质量份以下。当增强纤维的含量为上述下限值以上时,由增强纤维带来的强度提高效果优异。另一方面,当增强纤维的含量为上述上限值以下时,能够充分含有基体树脂和中空颗粒,因此能够提高成型性、以及轻质性和隔热性。

[0285] 本发明的树脂组合还可以含有溶剂。作为溶剂,能够使用公知的溶剂,可以根据基体树脂的种类适当选择。

[0286] 在本发明的树脂组合含有溶剂的情况下,本发明的树脂组合物的固体成分浓度优选为10~90质量%。

[0287] 本发明的树脂组合在不损害本发明的效果的范围内,还可以根据需要含有固化促进剂、填料、偶联剂、低应力剂、消泡剂、流平剂、紫外线吸收剂、发泡剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、着色剂、热稳定剂、填料、阻燃剂等添加剂。

[0288] 本发明的树脂组合例如通过将上述本发明的中空颗粒、基体树脂与进一步根据需要添加的其它成分混合而得到。混合方法没有特别限定,例如能够采用使用行星式搅拌机(planetary mixer)、球磨机、珠磨机、行星式搅拌机、辊磨机等公知的混合装置的方法。使用这样的混合装置而得到的本发明的树脂组合通常为液态的树脂组合(树脂清漆)。

[0289] 在基体树脂为热塑性树脂的情况下,可以通过在熔融的基体树脂(热塑性树脂)中加入上述本发明的中空颗粒和进一步根据需要添加的其它成分并进行熔融混炼,从而得到

本发明的树脂组合物。

[0290] 此外,能够通过如下方式得到预浸料:将通过混合上述本发明的中空颗粒、基体树脂以及根据需要进一步添加的其它成分而得到的树脂清漆含浸于基材并干燥。作为上述基材,能够举出例如:碳纤维、玻璃纤维、金属纤维、陶瓷纤维等无机纤维;以及聚酰胺纤维、聚酯系纤维、聚烯烃系纤维、诺沃洛伊德(Novoloid)纤维等有机合成纤维等,尤其优选玻璃纤维(玻璃布)。此外,上述基材的形态没有限定,能够使用织物、无纺布等。

[0291] 5. 树脂成型体

[0292] 本发明的树脂成型体是由上述本发明的树脂组合物而得到的树脂成型体。

[0293] 由本发明的树脂组合物得到树脂成型体的方法可根据树脂组合物中包含的基体树脂的种类、树脂组合物的形态等从公知的方法中适当选择,没有特别限定。

[0294] 在本发明的树脂组合物为清漆的情况下,例如,能够通过将该树脂组合物涂敷在支承体上,根据需要进行干燥、固化,由此得到树脂成型体。

[0295] 作为上述支承体的材料,能够举出例如:聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等树脂;铜、铝、镍、铬、金、银等金属等。这些支承体也可以在表面涂有离型剂。

[0296] 作为涂敷树脂组合物的方法,能够使用公知的方法,可以举出例如浸涂、辊涂、帘涂、模涂、狭缝涂敷、凹版涂敷等。

[0297] 在树脂组合物含有溶剂的情况下,优选在上述涂敷之后干燥该树脂组合物。干燥温度优选为基体树脂不固化的程度的温度,通常为20°C以上且200°C以下,优选为30°C以上且150°C以下。此外,干燥时间通常为30秒以上且1小时以下,优选为1分钟以上且30分钟以下。

[0298] 树脂组合物的固化反应通过与基体树脂的种类相应的方法来进行,没有特别限定。在包含通过加热来固化的基体树脂的情况下,用于固化反应的加热的温度可根据树脂的种类适当调节,没有特别限定,通常为30°C以上且400°C以下,优选为70°C以上且300°C以下,更优选为100°C以上且200°C以下。此外,固化时间为5分钟以上且5小时以下,优选为30分钟以上且3小时以下。加热的方法没有特别限制,使用例如电烘箱等来进行即可。

[0299] 另外,固化反应前的液态的基体树脂以及溶解或分散于溶剂的基体树脂可以是热固性树脂,也可以是热塑性树脂。

[0300] 在本发明的树脂组合物为预浸料的情况下,能够通过使该预浸料干燥、固化来得到树脂成型体。

[0301] 预浸料的干燥和固化的优选条件与上述树脂组合物的干燥和固化的优选条件相同。

[0302] 在本发明的树脂组合物为含有热塑性的基体树脂的颗粒状等的树脂组合物的情况下,例如,能够通过将树脂组合物熔融混炼,进而用挤出成型、注射成型、模压成型、压缩成型等公知的成型方法成型为期望的形状,从而得到本发明的树脂成型体。熔融混炼时的温度只要是能够将使用的热塑性树脂熔融的温度即可,没有特别限定。此外,混炼能够通过公知的方法进行,没有特别限定,能够使用例如单轴混炼机或双轴混炼机等混炼装置进行。

[0303] 本发明的树脂成型体的形状没有特别限定,可以是能够成型的各种形状,例如能够是片状、膜状、板状、管状以及其它各种立体形状等任意形状。

[0304] 作为本发明的树脂组合物及树脂成型体的用途,能够举出例如上述本发明的中空

颗粒的用途中能够使用树脂组合物或树脂成型体的用途。本发明的树脂组合物和树脂成型体由于轻质性和隔热性优异,因此适合于例如在汽车、电气、电子、建筑、航空、宇宙航天等各种领域中要求轻质性的构件和隔热材料等。

[0305] 实施例

[0306] 以下,举出实施例和比较例进一步对本发明进行具体说明,但本发明并不限定于这些实施例。另外,只要没有特别说明,份和%为质量基准。

[0307] [实施例1]

[0308] (1) 混合液制备工序

[0309] 首先,将下述材料混合,制成油相。

[0310] 二乙烯基苯37.15份

[0311] 乙基乙烯基苯1.55份

[0312] 过氧化二乙基乙酸叔丁酯(油溶性聚合引发剂)0.89份

[0313] 疏水性溶剂:庚烷61.3份

[0314] 另一方面,在搅拌槽中,在室温下,在搅拌下缓缓地向着在225份的离子交换水中溶解了19.59份的氯化镁(水溶性多价金属盐)的水溶液中添加在55份的离子交换水中溶解了13.72份的氢氧化钠(碱金属氢氧化物)的水溶液,制备氢氧化镁胶体(难溶于水的金属氢氧化物胶体)分散液(氢氧化镁4份),制成水相。

[0315] 通过将得到的水相与油相混合来制备混合液。

[0316] (2) 悬浮工序

[0317] 将在上述混合液制备工序中得到的混合液利用分散机(谱莱密克司株式会社制,产品名:HOMOMIXER)在转速4000rpm的条件下搅拌1分钟使其悬浮,制备内包疏水性溶剂的单体组合物的液滴分散在水中的悬浮液。

[0318] (3) 聚合工序

[0319] 将在上述悬浮工序中得到的悬浮液在氮环境下、65°C的温度条件下搅拌1小时30分钟进行聚合反应,得到内包疏水性溶剂的前体颗粒分散在水中的前体组合物。

[0320] (4) 清洗及溶剂除去工序

[0321] 通过稀硫酸清洗(25°C,10分钟)由上述聚合工序得到的前体组合物,使pH为5.5以下。接着,通过过滤分离水后,新加入200份的离子交换水进行再浆料化。以室温(25°C)重复进行该清洗和过滤处理数次,得到再浆料化的前体组合物。

[0322] 然后,在92°C的温度条件下,将4L/分钟的氮在前体组合物中鼓泡72小时,从而除去前体颗粒内包的疏水性溶剂。由此,得到中空部被氮充满的中空颗粒。

[0323] 然后,通过过滤分离得到中空颗粒,在氮环境下进行12小时的40°C的加热干燥,由此除去壳包含的水,得到中空部被氮充满的中空颗粒。

[0324] [实施例2]

[0325] 在实施例1中,在上述“(1)混合液制备工序”中,将氯化镁的添加量变更为7.59份,将氢氧化钠的添加量变更为5.49份,除此以外,以与实施例1同样的步骤得到实施例2的中空颗粒。

[0326] [实施例3~10]

[0327] 在实施例1中,在上述“(1)混合液制备工序”中,按照表1变更聚合性单体的种类和

添加量、以及疏水性溶剂的种类和添加量,在实施例3、8、9中,进一步将氯化镁的添加量变更为7.59份,将氢氧化钠的添加量变更为5.49份,除此以外,以与实施例1同样的步骤得到实施例3~10的中空颗粒。

[0328] [比较例1~4]

[0329] 在实施例1中,在上述“(1)混合液制备工序”中,按照表1变更聚合性单体的种类和添加量、以及疏水性溶剂的种类和添加量,在上述“(4)清洗及溶剂除去工序”之后,通过用真空干燥机在200°C的真空条件下对中空颗粒进行12小时的加热处理,进一步干燥,除此以外,以与实施例1同样的步骤得到比较例1~4的中空颗粒。

[0330] [评价]

[0331] 对各实施例和各比较例中得到的中空颗粒进行以下的测定和评价。结果示于表1。

[0332] 1. 中空颗粒的体积平均粒径

[0333] 使用粒度分布测定机(贝克曼库尔特公司制,产品名:Multisizer 4e)测定中空颗粒的体积平均粒径。测定条件是孔径:50 $\mu\text{m}$ 、分散介质:ISOTON II(产品名)、浓度10%、测定颗粒个数:100000个。

[0334] 具体而言,取0.2g的颗粒样品于烧杯中,向其加入作为分散剂的表面活性剂水溶液(富士胶片株式会社制,产品名:DRIWEL)。进一步向其加入2ml的分散介质,使颗粒湿润后,加入10ml的分散介质,在通过超声波分散器使其分散1分钟之后进行利用上述粒度分布测定机的测定。

[0335] 2. 中空颗粒的密度和孔隙率

[0336] 在各实施例中,作为测定样品,准备通过上述各实施例的步骤而得到的中空颗粒、以及对各实施例的中空颗粒进一步进行了与各比较例同样的以200°C真空干燥的中空颗粒。

[0337] 在各比较例中,作为测定样品,准备通过上述各比较例的步骤而得到的中空颗粒、以及以40°C加热干燥后采集的中空颗粒、即以200°C真空干燥前采集的中空颗粒。

[0338] 以下,有时将以40°C加热干燥后的中空颗粒称为低温干燥后的中空颗粒,将以200°C真空干燥后的中空颗粒称为高温干燥后的中空颗粒。

[0339] 2-1. 中空颗粒的表观密度的测定

[0340] 首先,在容量为100 $\text{cm}^3$ 的容量瓶中填充约30 $\text{cm}^3$ 的中空颗粒,精确称量填充的中空颗粒的质量。接着,向填充有中空颗粒的容量瓶中一边注意不混入气泡,一边精确装满异丙醇至刻度线。精确称量加入到容量瓶中的异丙醇的质量,基于上式(I)来计算中空颗粒的表观密度 $D_1$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )。

[0341] 另外,表1所示的表观密度 $D_1$ 在各实施例中是对低温干燥后的中空颗粒进行测定的结果,在各比较例中是对高温干燥后的中空颗粒行测定的结果。

[0342] 2-2. 中空颗粒的真密度的测定

[0343] 在预先将中空颗粒粉碎之后,在容量100 $\text{cm}^3$ 的容量瓶中填充约10g的中空颗粒的碎片,精确称量填充的碎片的质量。

[0344] 然后,与上述表观密度的测定同样地将异丙醇加入到容量瓶中,精确称量异丙醇的质量,基于上式(II)来计算中空颗粒的真密度 $D_0$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )。

[0345] 2-3. 孔隙率的算出

[0346] 根据中空颗粒的表观密度 $D_1$ 和真密度 $D_0$ ,基于上式(III)来计算中空颗粒的孔隙率。

[0347] 对于低温干燥后的中空颗粒和高温干燥后的中空颗粒求出孔隙率。

[0348] 3. 中空颗粒的比表面积

[0349] 在理论BET比表面积 $SA(t)$ 、实测BET比表面积 $SA(m)$ 以及它们的比的测定中,在各实施例,准备低温干燥后的中空颗粒作为测定样品,在各比较例中,准备高温干燥后的中空颗粒作为测定样品。

[0350] 3-1. 理论BET比表面积 $SA(t)$

[0351] 根据上述求出的中空颗粒的表观密度 $D_1$ 和体积平均粒径 $D_v$ ,通过下式(A)算出中空颗粒的理论BET比表面积 $SA(t)$ 。

[0352]  $SA(t) = 6 / (D_v \times D_1)$  式(A)

[0353] 3-2. 实测BET比表面积 $SA(m)$

[0354] 对于中空颗粒使用全自动BET比表面积测定装置(Mountech株式会社制,产品名:Macrosorb HM model-1208),通过氮吸附法(BET法)测定BET比表面积。

[0355] 3-3.  $SA(m) / SA(t)$

[0356] 根据中空颗粒的理论BET比表面积 $SA(t)$ 和实测BET比表面积 $SA(m)$ ,求出它们的比( $SA(m) / SA(t)$ )。

[0357] 4. 残留溶剂量

[0358] 在残留溶剂量测定中,在各实施例和各比较例的任一个中,准备低温干燥后的中空颗粒作为测定样品。用以下方法测定各测定样品中的残留溶剂量。

[0359] 将约100mg的测定样品(中空颗粒)放入30mL的带螺纹口玻璃瓶中,精确称量。接着,放入约10g的四氢呋喃(THF),精确称量。利用搅拌器将玻璃瓶中的混合物搅拌1小时,提取中空颗粒含有的疏水性溶剂。停止搅拌,使不溶于THF的中空颗粒的树脂成分沉淀,然后将过滤器(ADVANTEC株式会社制,产品名:膜过滤器25JP020AN)安装于注射筒,得到过滤了沉淀物的样品液。将该样品液注入气相色谱(GC)进行分析。根据GC的峰面积和预先制作的标准曲线求出中空颗粒含有的每单位质量的残留溶剂量(质量ppm)。详细的分析条件如下所述。

[0360] (分析条件)

[0361] 装置:GC-2010(株式会社岛津制作所制)

[0362] 色谱柱:DB-5(安捷伦科技有限公司制)

[0363] 膜厚0.25 $\mu$ m、内径0.25mm、长度30m

[0364] 检测器:FID

[0365] 载气:氮(线速度:28.8cm/秒)

[0366] 注入口温度:200 $^{\circ}$ C

[0367] 检测器温度:250 $^{\circ}$ C

[0368] 烘箱温度:以10 $^{\circ}$ C/分钟的速度从40 $^{\circ}$ C升高至230 $^{\circ}$ C,以230 $^{\circ}$ C保持2分钟

[0369] 采样量:2 $\mu$ L

[0370] 5. 耐压性

[0371] 在耐压性的评价中,使用通过上述各实施例和各比较例的步骤而得到的中空颗粒

作为测定样品。对于各测定样品(中空颗粒)用以下方法评价耐压性。

[0372] 将90份的作为热塑性树脂的聚丙烯(三菱化学株式会社制,产品名:MA1B,比重 $0.90\text{g}/\text{cm}^3$ )和10份的中空颗粒用搅拌机混合。接着,利用双轴混炼机(东芝机械株式会社制,产品名:TEM-35B),在以下的混炼条件下进行混炼、挤出、颗粒化,得到树脂组合物的颗粒。

[0373] <混炼条件>

[0374] 螺杆直径:37mm,L/D=32

[0375] 螺杆转速:250rpm

[0376] 树脂温度:190°C

[0377] 进料速率:20kg/小时

[0378] 将得到的树脂组合物的颗粒以80°C加热干燥6小时,接着使用热压装置在下述成型条件下进行注射成型,得到直径30mm、厚度5mm的成型体。

[0379] <注射成型条件>

[0380] 在 $\phi$ 30mm的模具中添加2g的得到的树脂组合物的颗粒,加热至200°C使其熔融。熔融后以50MPa的压强加压,保持1分钟后,冷却至室温,取出成型体。

[0381] 使用a:注射成型后的成型体的比重、b:假定维持了孔隙的成型体的比重(计算值)以及c:假定全部中空颗粒破碎了的成型体的比重(计算值),通过下式(C)来计算孔隙残存率。

[0382] 孔隙残存率(%) =  $\{(c-a)/(c-b)\} \times 100$  式(C)

[0383] 另外,注射成型后的成型体的比重a按照JIS K 7112用水中置换法进行测定。

[0384] 假定维持了孔隙的成型体的比重b通过下式(D)来计算。

[0385]  $b = 1 / \{(P_A/P_G) + (R_A/R_G)\}$  式(D)

[0386] 在求上述b的计算式中, $P_A$ 表示中空颗粒的添加量, $P_G$ 表示中空颗粒的比重(表观密度 $D_1$ ), $R_A$ 表示热塑性树脂的添加量, $R_G$ 表示热塑性树脂的比重。

[0387] 假定全部中空颗粒破碎了的成型体的比重c通过下式(E)来计算。

[0388]  $c = [R_G \times R_A + \{D_0 \times P_A \times (1 - P_V/100)\}] / \{R_A + P_A \times (1 - P_V/100)\}$  式(E)

[0389] 在求上述c的计算式中, $R_A$ 表示热塑性树脂的添加量, $R_G$ 表示热塑性树脂的比重, $D_0$ 表示中空颗粒的真密度, $P_A$ 表示中空颗粒的添加量, $P_V$ 表示中空颗粒的孔隙率(%)。

[0390] 基于注射成型后的成型体中的中空颗粒的孔隙残存率,利用下述评价基准对中空颗粒的耐压性进行评价。

[0391] (耐压性评价基准)

[0392] A:孔隙残存率为90%以上

[0393] B:孔隙残存率为60%以上且小于90%

[0394] C:孔隙残存率为20%以上且小于60%

[0395] D:孔隙残存率小于20%

[0396] 6. 中空颗粒的相对介电常数(Dk)和介电损耗角正切(Df)的测定

[0397] 在相对介电常数(Dk)和介电损耗角正切(Df)的测定中,使用通过上述各实施例和各比较例的步骤而得到的中空颗粒作为测定样品。使用微扰方式的测定装置(AET株式会社制,型号:ADMS01Nc),在频率1GHz、室温(25°C)测定中空颗粒的相对介电常数及介电损耗角

正切。

[0398] [表1]

[0399]

表1

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4
二乙烯基苯	37.15	37.15	24.38	31.58	4.37	8.74	32.35	3.13		25.88				
乙基乙烯基苯	1.55	1.55	14.32	1.32	0.18	0.36	1.35	0.13		1.08				
苯乙烯									4.55					
乙醇二甲基丙烯酸酯					31.85	27.3		29.34	40.95		45.5	45.5	36.4	
季戊四醇四丙烯酸酯					9.1	9.1							9.1	
三环突烷二甲醇二丙烯酸酯														45.5
甲基丙烯酸叔丁基氨基乙酯							5							
庚烷	61.3	61.3	61.3	67.1			61.3			73.04				54.5
环己烷					54.5	54.5		67.4						
体积平均粒径 (D <sub>v</sub> ) [μm]	4.1	7.2	3.4	3.1	8.0	6.7	3.4	26.0	8.2	2.5	11.2	3.6	12.7	22.3
低温干燥后	70	69	68	75	63	63	69	63	63	80	13	11	21	20
高温干燥后	70	70	69	75	64	64	69	64	65	80	65	65	65	64
表观密度 (D <sub>a</sub> ) / (D <sub>v</sub> × D <sub>s</sub> )	0.306	0.317	0.320	0.254	0.447	0.443	0.316	0.442	0.440	0.202	0.425	0.407	0.420	0.431
理论比表面积 S <sub>A(t)</sub> / (D <sub>v</sub> × D <sub>s</sub> )	4.78	2.63	5.51	7.62	1.68	2.02	5.58	0.52	1.66	11.88	1.26	4.10	1.12	0.62
实测BET比表面积 S <sub>A(m)</sub> [m <sup>2</sup> /g]	329.08	30.45	25.70	168.17	6.40	9.69	201.20	2.99	5.22	330.01	2.07	8.63	1.30	1.68
S <sub>A(m)</sub> /S <sub>A(t)</sub>	68.81	11.58	4.66	22.07	3.81	4.79	36.03	5.73	3.14	27.78	1.64	2.11	1.16	2.69
残留溶剂量 [ppm]	313	865	451	288	911	832	912	516	992	288	501000	491900	511100	490200
耐压性	B	A	B	B	A	A	B	B	B	B	D	D	C	C
相对介电常数@1GHz	1.36	1.36	1.37	1.31	1.41	1.40	1.38	1.38	1.39	1.25	1.60	1.61	1.61	1.50
介电损耗角正切@1GHz	5.20E-04	5.50E-04	4.80E-04	4.60E-04	5.70E-03	5.00E-03	1.30E-03	5.90E-04	4.90E-03	3.89E-04	1.00E-02	9.80E-03	1.10E-02	5.80E-03

[0400] 在表1中示出各材料的添加量(质量份)以及各测定或评价的结果。

[0401] 根据扫描式电子显微镜的观察结果和孔隙率的值,确认到各实施例和各比较例中

得到的中空颗粒为球状且为仅具有一个中空部的中空颗粒。在各实施例中,仅具有一个中空部的颗粒的个数比例为90%以上。

[0402] 此外,对于各实施例中得到的中空颗粒检查了任意的3000个颗粒,结果是在任一实施例中,圆度为0.85以下的颗粒的比例都为10质量%以下。

[0403] 另外,在各实施例中,使用的交联性单体与疏水性溶剂的HSP距离在5.46~7.46的范围内。

[0404] 比较例1~4中得到的中空颗粒的SA(m)/SA(t)小于3.0,无法通过在低温的干燥充分除去内包于颗粒的疏水性溶剂。这显然是因为低温干燥后的中空颗粒中残留的疏水性溶剂的残留量多、以及低温干燥后的中空颗粒的孔隙率低。推测在比较例1~4中,由于不使用烃单体作为聚合性单体,因此无法得到SA(m)/SA(t)为3.0以上的中空颗粒。在比较例1~4中,通过进行在200°C的干燥,能够充分除去中空颗粒内的疏水性溶剂。这显然是因为高温干燥后的中空颗粒的孔隙率高。另一方面,高温干燥后的中空颗粒的耐压性和介电特性差。推测在比较例1~4中,由于在200°C的干燥,中空颗粒的壳劣化,因此耐压性和介电特性恶化。另外,推测比较例3中得到的中空颗粒的耐压性比较良好是由于壳中的聚合物组合包含双官能交联性单体单元和三官能以上交联性单体单元,推测比较例4中得到的中空颗粒的耐压性比较良好是由于中空颗粒的粒径大,因此壳厚比较厚。

[0405] 与此相对,各实施例中得到的中空颗粒的SA(m)/SA(t)为3.0以上,因此能够通过低温的干燥充分除去内包于颗粒的疏水性溶剂。这显然是因为低温干燥后的中空颗粒中残留的疏水性溶剂的残留量少、以及低温干燥后的中空颗粒的孔隙率与高温干燥后的中空颗粒的孔隙率为相同的值。此外,各实施例中得到的中空颗粒的耐压性和介电特性优异。推测在各实施例中,由于能够通过低温的干燥充分除去内包于颗粒的疏水性溶剂,抑制了由于干燥引起的壳的劣化,因此抑制了耐压性和介电特性的恶化。

[0406] 此外,实施例1~4、7以及10中得到的中空颗粒由于壳中的交联性烃单体单元的含量多,因此介电特性优异,尤其是烃单体单元的含量多的实施例1~4以及10中得到的中空颗粒的介电特性特别优异。

[0407] 实施例5、6中得到的中空颗粒由于壳中的聚合物组合包含双官能交联性单体单元和三官能以上交联性单体单元,因此耐压性优异。

[0408] [实施例11]

[0409] 将100份聚丙烯(PP)(三菱化学株式会社制,产品名:MA1B,比重:0.90g/cm<sup>3</sup>)和25份的实施例5中得到的中空颗粒用搅拌机混合。接着,利用双轴混炼机(东芝机械株式会社制,产品名:TEM-35B),在以下混炼条件下对得到的混合物进行混炼、挤出、颗粒化,得到颗粒状的树脂组合物。

[0410] <混炼条件>

[0411] 螺杆直径:37mm,L/D=32

[0412] 螺杆转速:250rpm

[0413] 树脂温度:190°C

[0414] 进料速率:20kg/小时

[0415] 将得到的颗粒以80°C加热干燥6小时,接着使用热压装置,在以下条件下进行压缩成型,得到200mm见方、2mm厚的片状的树脂成型体。

- [0416] <压缩成型条件>
- [0417] 成型温度:190°C
- [0418] 加压压强:8MPa
- [0419] 加压时间:2分钟
- [0420] [实施例12~13]
- [0421] 在实施例11中,按照表2变更中空颗粒的添加量,除此以外,与实施例11同样地进行,得到实施例12~13的颗粒状的树脂组合物和片状的树脂成型体。
- [0422] [实施例14、比较例5]
- [0423] 在实施例11中,按照表2变更中空颗粒的种类,除此以外,与实施例11同样地进行,得到实施例14和比较例5的颗粒状的树脂组合物和片状的树脂成型体。
- [0424] [参考例1]
- [0425] 在实施例11中,不添加中空颗粒,除此以外,与实施例11同样地进行,得到参考例1的颗粒状的树脂组合物和片状的树脂成型体。
- [0426] [实施例15]
- [0427] 将100份的环氧树脂(三菱化学株式会社制,产品名:jER(注册商标)825、比重:1.20g/cm<sup>3</sup>)、4份的2-乙基-4-甲基咪唑(四国化成工业株式会社制)、25份的实施例5中得到的中空颗粒以室温(25°C)用行星搅拌机(仓敷纺织株式会社制,产品名:KK-250S)以自转1600rpm、公转1600rpm分散5分钟后,以公转1700rpm进行脱泡1分钟,由此得到清漆状的树脂组合物。
- [0428] 将得到的清漆倒入模具,以200°C使其热固化,由此得到200mm见方、厚度2mm的片状的树脂成型体。
- [0429] [比较例6]
- [0430] 在实施例15中,按照表2变更中空颗粒的种类,除此以外,与实施例15同样地进行,得到比较例6的颗粒状的树脂组合物和片状的树脂成型体。
- [0431] [参考例2]
- [0432] 在实施例15中,不添加中空颗粒,除此以外,与实施例15同样地进行,得到参考例2的颗粒状的树脂组合物和片状的树脂成型体。
- [0433] [实施例16]
- [0434] 与实施例15同样地进行,得到清漆状的树脂组合物。
- [0435] 将30mL的得到的清漆涂敷于裁剪为300mm×200mm的碳纤维(三菱化学株式会社制,产品名:TR3110MS,厚度:200μm、单位面积质量:200g/m<sup>2</sup>)。
- [0436] 通过悬挂涂敷了上述清漆的碳纤维,使过量的清漆因自重下落,自然干燥(风干),得到预浸料。
- [0437] 将得到的预浸料在150°C的热风循环型烘箱中固化120分钟,由此得到树脂成型体。
- [0438] [比较例7]
- [0439] 在实施例16中,按照表2变更中空颗粒的种类,除此以外,与实施例16同样地进行,得到比较例7的颗粒状的树脂组合物和片状的树脂成型体。
- [0440] [参考例3]

[0441] 在实施例16中,不添加中空颗粒,除此以外,与实施例16同样地进行,得到参考例3的颗粒状的树脂组合物和片状的树脂成型体。

[0442] [实施例17]

[0443] 与实施例15同样地进行,得到清漆状的树脂组合物。

[0444] 将30mL的得到的清漆涂敷于裁剪为300mm×200mm的玻璃纤维(日东纺织株式会社制,产品名:NE glass)。

[0445] 通过悬挂涂敷了上述清漆的玻璃纤维,使过量的清漆因自重下落,自然干燥(风干),得到预浸料。

[0446] 将得到的预浸料在150°C的热风循环型烘箱中固化120分钟,由此得到树脂成型体。

[0447] [实施例18、比较例8]

[0448] 在实施例17中,按照表2变更中空颗粒的种类,除此以外,与实施例17同样地进行,得到实施例18和比较例8的颗粒状的树脂组合物和片状的树脂成型体。

[0449] [参考例4]

[0450] 在实施例17中,不添加中空颗粒,除此以外,与实施例17同样地进行,得到参考例4的颗粒状的树脂组合物和片状的树脂成型体。

[0451] [实施例19]

[0452] 将100份的聚苯醚(PPE)(旭化成株式会社制,产品名:XYRON200H,比重:1.05g/cm<sup>3</sup>)和25份的实施例5中得到的中空颗粒用搅拌机混合。接着,利用双轴混炼机(东芝机械株式会社制,产品名:TEM-35B),在以下混炼条件下对得到的混合物进行混炼、挤出、颗粒化,得到颗粒状的树脂组合物。

[0453] <混炼条件>

[0454] 螺杆直径:37mm,L/D=32

[0455] 螺杆转速:250rpm

[0456] 树脂温度:250°C

[0457] 进料速率:20kg/小时

[0458] 将得到的颗粒以80°C加热干燥6小时,接着使用热压装置,在以下条件下进行压缩成型,得到200mm见方、2mm厚的片状的树脂成型体。

[0459] <压缩成型条件>

[0460] 成型温度:250°C

[0461] 加压压强:8MPa

[0462] 加压时间:2分钟

[0463] [实施例20、比较例9]

[0464] 在实施例19中,按照表2变更中空颗粒的种类,除此以外,与实施例19同样地进行,得到实施例20和比较例9的颗粒状的树脂组合物和片状的树脂成型体。

[0465] [参考例5]

[0466] 在实施例19中,不添加中空颗粒,除此以外,与实施例19同样地进行,得到参考例5的颗粒状的树脂组合物和片状的树脂成型体。

[0467] [实施例21]

[0468] 将100份的液晶性高分子(LCP)(上野制药株式会社制,产品名:2125G,比重 $1.62\text{g}/\text{cm}^3$ )和25份的实施例5中得到的中空颗粒用搅拌机混合。接着,利用双轴混炼机(东芝机械株式会社制,产品名:TEM-35B),在以下混炼条件下对得到的混合物进行混炼、挤出、颗粒化,得到颗粒状的树脂组合物。

[0469] <混炼条件>

[0470] 螺杆直径:37mm,L/D=32

[0471] 螺杆转速:250rpm

[0472] 树脂温度:350°C

[0473] 进料速率:20kg/小时

[0474] 将得到的颗粒以80°C加热干燥6小时,接着使用热压装置,在以下条件下进行压缩成型,得到200mm见方、2mm厚的片状的树脂成型体。

[0475] <压缩成型条件>

[0476] 成型温度:350°C

[0477] 加压压强:8MPa

[0478] 加压时间:2分钟

[0479] [比较例10]

[0480] 在实施例21中,按照表2变更中空颗粒的种类,除此以外,与实施例21同样地进行,得到比较例10的颗粒状的树脂组合物和片状的树脂成型体。

[0481] [参考例6]

[0482] 在实施例21中,不添加中空颗粒,除此以外,与实施例21同样地进行,得到参考例6的颗粒状的树脂组合物和片状的树脂成型体。

[0483] [实施例22]

[0484] 将100份的聚苯硫醚(PPS)(帝人株式会社制,产品名:E2000TJ,比重 $1.35\text{g}/\text{cm}^3$ )和25份的实施例5中得到的中空颗粒用搅拌机混合。接着,利用双轴混炼机(东芝机械株式会社制,产品名:TEM-35B),在以下混炼条件下对得到的混合物进行混炼、挤出、颗粒化,得到颗粒状的树脂组合物。

[0485] <混炼条件>

[0486] 螺杆直径:37mm,L/D=32

[0487] 螺杆转速:250rpm

[0488] 树脂温度:300°C

[0489] 进料速率:20kg/小时

[0490] 将得到的颗粒以80°C加热干燥6小时,接着使用热压装置,在以下条件下进行压缩成型,得到200mm见方、2mm厚的片状的树脂成型体。

[0491] <压缩成型条件>

[0492] 成型温度:300°C

[0493] 加压压强:8MPa

[0494] 加压时间:2分钟

[0495] [比较例11]

[0496] 在实施例22中,按照表2变更中空颗粒的种类,除此以外,与实施例22同样地进行,

得到比较例11的颗粒状的树脂组合物和片状的树脂成型体。

[0497] [参考例7]

[0498] 在实施例22中,不添加中空颗粒,除此以外,与实施例22同样地进行,得到参考例7的颗粒状的树脂组合物和片状的树脂成型体。

[0499] [实施例23]

[0500] 将100份的不饱和聚酯(不饱和PES)的前体(株式会社RESONAC制,产品名:RIGOLAC 158BQT)和25份的实施例5中得到的中空颗粒以室温(25°C)用行星搅拌机(仓敷纺织株式会社制,产品名:KK-250S)以自转1600rpm、公转1600rpm分散5分钟后,以公转1700rpm进行脱泡1分钟,由此得到清漆状的树脂组合物。

[0501] 将得到的清漆倒入模具,以200°C使其热固化,由此得到200mm见方、厚度2mm的片状的树脂成型体。

[0502] [实施例24、比较例12]

[0503] 在实施例23中,按照表2变更中空颗粒的种类,除此以外,与实施例23同样地进行,得到实施例24和比较例12的颗粒状的树脂组合物和片状的树脂成型体。

[0504] [参考例8]

[0505] 在实施例23中,不添加中空颗粒,除此以外,与实施例23同样地进行,得到参考例8的颗粒状的树脂组合物和片状的树脂成型体。

[0506] [评价]

[0507] 对各实施例、比较例以及参考例中得到的树脂成型体进行以下的测定和评价。结果示于表2。

[0508] 1. 轻质化率

[0509] 使用将树脂成型体切成10mm见方、2mm厚的试样,通过按照JIS K7112:1999的水中置换法测定比重。

[0510] 根据实施例或比较例中得到的树脂成型体的比重( $SG_1$ )和使用相同基体树脂的参考例(在包含增强纤维的情况下增强纤维也相同)中得到的树脂成型体的比重( $SG_0$ ),通过下式(1)计算轻质化率(%)。

[0511] 式(1):

$$[0512] \text{轻质化率}(\%) = \{(SG_0 - SG_1) / SG_0\} \times 100$$

[0513] 基于轻质化率,根据下述评价基准评价树脂成型体的轻质性。

[0514] (轻质性评价基准)

[0515] A: 轻质化率为15%以上

[0516] B: 轻质化率为10%以上且小于15%

[0517] C: 轻质化率为5%以上且小于10%

[0518] D: 轻质化率小于5%

[0519] 2. 热导率

[0520] 使用将树脂成型体切成100mm×50mm、2mm厚的试样,通过按照JIS A1412-2的平板热流计法测定热导率(mW/mK)。

[0521] 根据实施例或比较例中得到的树脂成型体的热导率( $TC_1$ )和使用相同基体树脂的参考例(在包含增强纤维的情况下增强纤维也相同)中得到的树脂成型体的热导率( $TC_0$ ),

通过下式(2)算出热导率降低率(%)。

[0522] 式(2)：

[0523]  $\text{热导率降低率}(\%) = \{(TC_0 - TC_1) / TC_0\} \times 100$

[0524] 基于热导率降低率,通过下述评价基准评价树脂成型体的隔热性。

[0525] (隔热性评价基准)

[0526] A:热导率降低率为30%以上

[0527] B:热导率降低率为20%以上且小于30%

[0528] C:热导率降低率为5%以上且小于20%

[0529] D:热导率降低率小于5%

[0530] [表2]

[0531]

表2

基体树脂	种类	实施例11	实施例12	实施例13	实施例14	比较例5	参考例1	实施例15	比较例6	参考例2	实施例16	比较例7	参考例3	实施例17	实施例18	比较例8	参考例4
	添加量[份]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	中空颗粒	实施例5	实施例5	实施例5	实施例4	比较例1		实施例5	比较例1		实施例5	比较例1		实施例5	实施例4	比较例1	
增强纤维	种类	-	-	-	-	-	-	-	-	-	碳纤维	碳纤维	-	碳纤维	碳纤维	碳纤维	-
	含量[份]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	125	125	100	125	125	125	100
	轻量化率 [%]	A	B	C	A	C	-	A	B	-	B	D	-	C	B	D	-
成型体	成型体比重	0.75	0.78	0.82	0.59	0.85	0.90	0.89	1.07	1.20	1.345	1.435	1.50	1.595	1.495	1.685	1.75
	热导率降低率 [%]	B	B	C	A	C	-	A	C	-	C	C	-	C	C	C	-
	热导率 [W/m·K]	0.098	0.104	0.110	0.079	0.120	0.130	0.122	0.168	0.168	0.180	1.006	1.008	1.090	0.506	0.505	0.590
基体树脂	种类	实施例19	实施例20	比较例9	参考例5	实施例21	比较例10	参考例6	实施例22	比较例11	参考例7	实施例23	实施例24	比较例12	参考例8		
	添加量[份]	100	100	100	100	100	100	LCP	PPS	PPS	PPS	不饱和PES	不饱和PES	不饱和PES	100	100	100
	中空颗粒	实施例5	实施例4	比较例1	-	实施例5	比较例1	-	实施例5	比较例1	-	实施例5	实施例4	比较例1	-	-	-
成型体	添加量[份]	25	25	25	-	25	25	-	25	25	-	25	25	25	-	-	-
	轻量化率 [%]	A	A	D	-	A	D	-	A	D	-	A	A	C	-	-	-
	成型体比重	0.81	0.64	1.03	1.05	1.03	1.62	1.62	0.94	1.35	1.35	0.89	0.69	1.12	1.20	1.20	1.20
热导率降低率 [%]	A	A	D	-	A	D	-	A	D	-	A	A	A	C	-	-	-
热导率 [W/m·K]	0.096	0.159	0.281	0.290	0.266	0.506	0.510	0.180	0.180	0.288	0.290	0.222	0.100	0.167	0.180	0.180	0.180

[0532] 表2所示的增强纤维的含量是相对于中空颗粒和基体树脂的合计100质量份的增强纤维的含量。

[0533] 当在基体树脂的种类、以及在添加了增强纤维的情况下增强纤维的种类相同的树脂成型体彼此之间比较性能时,与含有比较例1中得到的中空颗粒的比较例5~12的树脂成

型体相比,含有实施例5或4中得到的中空颗粒的实施例11~24的树脂成型体的轻质性及隔热性优异。

[0534] 此外,由实施例11~13表明,树脂组合物包含的中空颗粒的量越多,则轻质性和隔热性越高。

[0535] 当比较实施例13和14时,实施例14的树脂成型体的轻质性及隔热性优异。推测这是因为,实施例14中使用的中空颗粒(实施例4中得到的中空颗粒)的耐压性比实施例13中使用的中空颗粒(实施例5中得到的中空颗粒)更优异,因此实施例14的树脂成型体更容易维持中空颗粒内部的孔隙。

[0536] 根据实施例16、比较例7及参考例3的结果以及实施例17、18、比较例8及参考例4的结果,表明即使在树脂组合物中含有增强纤维的情况下,也能够得到由本发明的中空颗粒带来的轻质性和隔热性的提高效果。

[0537] 附图标记说明

[0538] 1:水系介质;

[0539] 2:低极性材料;

[0540] 4a:疏水性溶剂;

[0541] 4b:除疏水性溶剂以外的材料;

[0542] 6:壳;

[0543] 7:中空部;

[0544] 8:单体组合物的液滴;

[0545] 9:前体颗粒;

[0546] 10:中空颗粒。

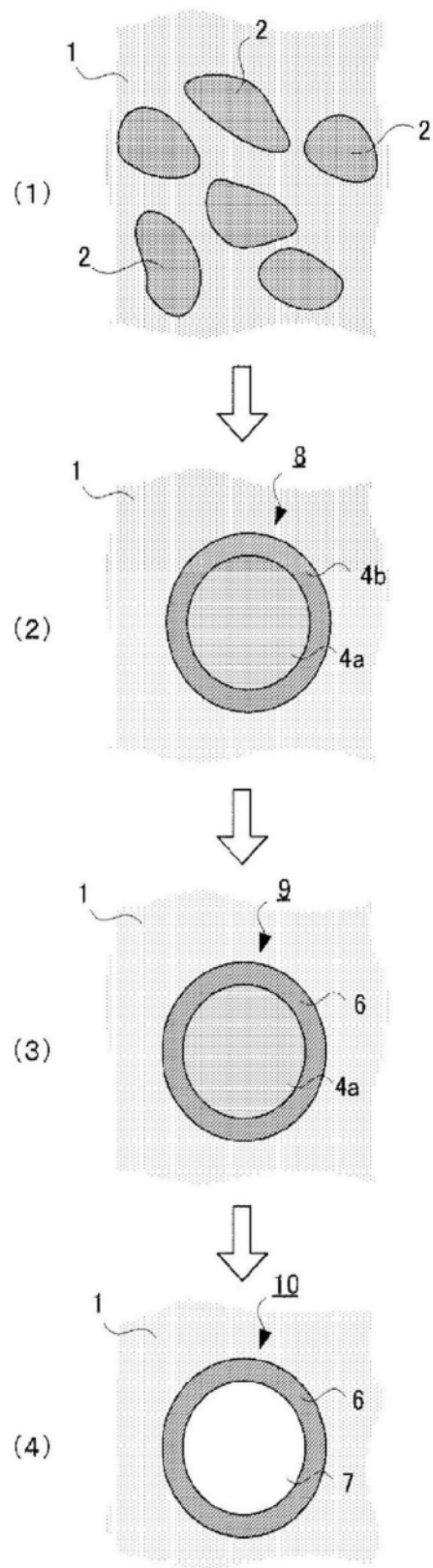


图1