



(10) 申请公布号 CN 118338958 A

(43) 申请公布日 2024.07.12

(21) 申请号 202280079952.X

(22) 申请日 2022.12.07

(30) 优先权数据

2021-201030 2021.12.10 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.05.31

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/045009 2022.12.07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/106307 JA 2023.06.15

(71) 申请人 日本瑞翁株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 森村光稀

(74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事

务所(普通合伙) 11413

专利代理师 杨卫萍 刘继富

(51) Int.Cl.

B01J 13/14 (2006.01)

C08F 2/18 (2006.01)

C08F 212/36 (2006.01)

权利要求书1页 说明书32页 附图1页

(54) 发明名称

中空颗粒、树脂组合物以及树脂成型体

(57) 摘要

本发明提供一种高频率时的介电损耗角正切低的中空颗粒。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,孔隙率为50%以上,上述壳含有包含91质量%以上的烃单体单元且包含50质量%以上的交联性单体单元的聚合物作为上述树脂,上述烃单体单元中的至少一部分为交联性烃单体单元,上述聚合物的双键残留率为30.0%以下,中空颗粒的频率为10GHz时的介电损耗角正切为 $3.00 \times 10^{-3}$ 以下。

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,  
所述中空颗粒的孔隙率为50%以上,  
所述壳含有包含91质量%以上的烃单体单元且包含50质量%以上的交联性单体单元的聚合物作为所述树脂,所述烃单体单元中的至少一部分为交联性烃单体单元,所述聚合物的双键残留率为30.0%以下,  
所述中空颗粒的频率为10GHz时的介电损耗角正切为 $3.00 \times 10^{-3}$ 以下。
2. 根据权利要求1所述的中空颗粒,其中,所述中空颗粒的频率为10GHz时的相对介电常数为1.00以上且1.40以下。
3. 根据权利要求1或2所述的中空颗粒,其中,所述孔隙率为65%以上。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的中空颗粒,其中,所述中空颗粒的体积平均粒径为 $1.0\mu\text{m}$ 以上且 $10.0\mu\text{m}$ 以下。
5. 一种树脂组合物,其含有权利要求1~4中任一项所述的中空颗粒和基体树脂。
6. 一种树脂成型体,其含有权利要求1~4中任一项所述的中空颗粒和基体树脂。

## 中空颗粒、树脂组合物以及树脂成型体

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种中空颗粒、以及含有该中空颗粒的树脂组合物和树脂成型体。

### 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,因此为了轻质化、隔热化、低介电常数化等而被添加到树脂、涂料或各种成型体等中使用,其用途涉及汽车、自行车、航空、电气、电子、建筑、家电、容器、文具、工具、鞋类等广泛的领域。

[0003] 在电气或电子等领域中,为了使绝缘材料低介电常数化和低介电损耗角正切化,尝试在绝缘材料中添加中空颗粒。但是,由于具有丙烯酸系树脂的壳的中空颗粒具有相对介电常数和介电损耗角正切较高的倾向,因此存在不能充分地得到低介电常数化和低介电损耗角正切化的效果的问题。

[0004] 因此,为了实现中空颗粒的低介电常数化和低介电损耗角正切化,制造使用了苯乙烯系树脂的中空颗粒。

[0005] 例如,在专利文献1中公开了一种中空颗粒,该中空颗粒通过如下方法得到:在作为表面活性剂的水溶液的水相中分散包含苯乙烯、二乙烯基苯、具有特定结构的(甲基)丙烯酸酯系单体、过氧化物系聚合引发剂、侧链结晶性聚烯烃以及庚烷的油相,使其悬浮聚合,由此得到。

[0006] 专利文献2中公开了一种中空颗粒,该中空颗粒通过如下方法得到:在作为聚乙烯醇的水溶液的水相中分散包含二乙烯基苯、过氧化物系聚合引发剂以及十六烷的油相,使其悬浮聚合,由此得到。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:国际公开第2021/085189号;

[0010] 专利文献2:日本特开2002-80503号公报。

### 发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 此外,近年来,在电子设备的信息处理中,为了传输大容量的信息,进行了提高传输频率的努力,要求能够应对高频传输的低介电常数化和低介电损耗角正切化的技术。

[0013] 然而,现有的中空颗粒没有充分降低在频率为10GHz左右的高频率时的相对介电常数和介电损耗角正切,特别是难以降低介电损耗角正切。

[0014] 本发明的问题是提供一种高频率时的介电损耗角正切低的中空颗粒、以及含有该中空颗粒的树脂组合物和树脂成型体。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 对于具有通过聚合性单体的聚合而形成的壳的中空颗粒,本发明人着眼于其中的壳的树脂组成和残留在壳中的未反应的聚合性官能团量,发现通过使成为壳的骨架的聚合

物中含有大量烃单体单元并且调节壳的形成方法,使双键残留率为特定量以下,进而,通过提高中空颗粒的孔隙率,可得到在10GHz这样高频率时显示出低介电损耗角正切的中空颗粒。

[0017] 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,上述中空颗粒的孔隙率为50%以上,上述壳含有包含91质量%以上的烃单体单元且包含50质量%以上的交联性单体单元的聚合物作为上述树脂,上述烃单体单元中的至少一部分为交联性烃单体单元,上述聚合物的双键残留率为30.0%以下,上述中空颗粒的频率为10GHz时的介电损耗角正切为 $3.00 \times 10^{-3}$ 以下。

[0018] 在本发明的中空颗粒中,优选上述中空颗粒的频率为10GHz时的相对介电常数为1.00以上且1.40以下。

[0019] 在本发明的中空颗粒中,优选上述孔隙率为65%以上。

[0020] 在本发明的中空颗粒中,优选上述中空颗粒的体积平均粒径为1.0 $\mu\text{m}$ 以上且10.0 $\mu\text{m}$ 以下。

[0021] 进而,本发明提供一种树脂组合物,其含有上述本发明的中空颗粒和基体树脂。

[0022] 进而,本发明提供一种树脂成型体,其含有上述本发明的中空颗粒和基体树脂。

[0023] 发明效果

[0024] 如上所述,本发明提供一种高频率时的介电损耗角正切低的中空颗粒。进而,本发明提供一种含有该中空颗粒的树脂组合物和树脂成型体。

## 附图说明

[0025] 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

[0026] 另外,在本发明中,数值范围中的“~”是指包含在其前后记载的数值作为下限值和上限值。

[0027] 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。

[0028] 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。

[0029] 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。交联性单体为通过聚合反应在树脂中形成交联键的聚合性单体。

[0030] 此外,在本发明中,烃单体是指由碳和氢形成的聚合性单体。交联性烃单体是指具有两个以上聚合性官能团且由碳和氢形成的聚合性单体,非交联性烃单体是指仅具有一个聚合性官能团且由碳和氢形成的聚合性单体。

[0031] 此外,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。

[0032] 本发明的中空颗粒的特征在于,其具有包含树脂的壳和被该壳包围的中空部,上

述中空颗粒的孔隙率为50%以上,上述壳含有包含91质量%以上的烃单体单元并且包含50质量%以上的交联性单体单元的聚合物作为上述树脂,上述烃单体单元中的至少一部分为交联性烃单体单元,上述聚合物的双键残留率为30.0%以下,上述中空颗粒的频率为10GHz时的介电损耗角正切为 $3.00 \times 10^{-3}$ 以下。

[0033] 本发明的中空颗粒是具有含有树脂的壳(外壳)和被该壳包围的中空部的颗粒。

[0034] 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。从介电特性的观点出发,本发明的中空颗粒优选具有密实的壳。

[0035] 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。

[0036] 此外,从发挥优异的介电特性的方面出发,本发明的中空颗粒优选中空颗粒具有的中空部被空气等气体充满。

[0037] 使用苯乙烯系树脂等烃系树脂而得到的中空颗粒,虽然构成壳的树脂自身的介电特性良好,但是难以充分降低高频率时的介电损耗角正切。

[0038] 与此相对,本发明的中空颗粒是即使在10GHz这样的高频率时介电损耗角正切也低的中空颗粒。可推断本发明的中空颗粒由于成为壳的骨架的聚合物包含大量烃单体单元且双键残留率低,与现有的中空颗粒相比壳的分子运动受到抑制。此外,本发明的中空颗粒通过使上述聚合物包含50质量%以上的交联性单体单元,成为具有明确区别于壳的中空部的颗粒。本发明的中空颗粒典型地是通过悬浮聚合法而得到的,在使用包含50质量%以上的交联性单体的聚合性单体的悬浮聚合法中,可推断在分散于悬浮液中的单体组合物的液滴中,构成壳的成分容易与疏水性溶剂相分离,并且形成强度优异的壳,由此抑制颗粒的变形,因此形成在颗粒内具有明确区别于壳的中空部的中空颗粒。可推断本发明的中空颗粒由于具有如上所述的分子运动性低的壳,而且具有明确区别于壳的中空部,进而孔隙率充分高,因此即使在10GHz这样的高频率时介电损耗角正切也充分低。另外,空气层的介电损耗角正切为0,中空颗粒内的空气层的比例越大,则介电损耗角正切越低,因此中空颗粒的孔隙率越高,则能够实现越低的介电损耗角正切。

[0039] 以下,对本发明的中空颗粒的制造方法的一个例子进行说明,然后对本发明的中空颗粒进行详细说明,进而对含有本发明的中空颗粒的树脂组合物和树脂成型体也进行说明。

[0040] 1. 中空颗粒的制造方法

[0041] 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:

[0042] 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;

[0043] 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;以及

[0044] 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,该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,

[0045] 在上述混合液所包含的上述聚合性单体100质量%中,烃单体的含量为91质量%以上,并且交联性单体的含量为50质量%以上,上述烃单体中的至少一部分为交联性烃单体,

[0046] 上述混合液所包含的上述聚合引发剂为有机过氧化物,

[0047] 在制备上述前体组合物的工序中,聚合反应的温度为高于上述聚合引发剂的10小时半衰期温度的温度。

[0048] 上述本发明的制造方法遵循如下基本技术: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,制备具有聚合性单体和疏水性溶剂相分离、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。

[0049] 关于上述本发明的制造方法,在上述基本技术中,通过使用包含50质量%以上的交联性单体的聚合性单体,能够得到如上所述地具有明确区别于壳的中空部并且孔隙率高的中空颗粒,进而,通过使聚合性单体中的烃单体的含量和交联性单体的含量为上述特定量以上、使用有机过氧化物作为聚合引发剂、使聚合温度为高于聚合引发剂的10小时半衰期温度的温度,能够得到即使在高频率时也显示出低介电损耗角正切的中空颗粒。可认为通过本发明的制造方法而得到的中空颗粒在高频率时的介电损耗角正切低的原因如下。首先,能够在颗粒内形成中空部并充分提高孔隙率,由此能够充分增大中空颗粒内的空气层的比例,因此能够实现低介电损耗角正切化。而且,用于形成壳的上述聚合性单体包含大量烃单体,形成包含大量烃的壳,因此与以丙烯酸系树脂为壳的主成分的中空颗粒等相比,形成分子运动性低的壳,由此根据壳的组成,中空颗粒的介电损耗角正切容易降低。进而,通过使用有机过氧化物作为聚合引发剂、并且使聚合温度为高于聚合引发剂的10小时半衰期温度的温度,在壳中降低未反应的聚合性不饱和键、聚合引发剂的分解物的残留量,由此能够抑制中空颗粒的介电损耗角正切的增加。由于未反应的聚合性不饱和键、聚合引发剂的分解物会增大壳的分子运动,因此当它们的残留量多时,中空颗粒的介电损耗角正切有时会增加。当使用有机过氧化物作为聚合引发剂时,与使用其它聚合引发剂的情况相比,容易促进聚合反应,并且分解物容易被除去而难以残留,因此能够降低未反应的聚合性不饱和键和聚合引发剂的分解物的残留量。

[0050] 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、以及将悬浮液供给至聚合反应的工序,还可以包括除这些以外的工序。此外,只要技术上可行,可以将上述各工序和其它附加的工序中的两个或两个以上作为一个工序同时进行,也可以调换顺序进行。例如,可以以一边投入制备混合液的材料一边同时进行悬浮的方式,在一个工序中同时进行混合液的制备和悬浮。

[0051] 作为本发明的中空颗粒的制造方法的优选的一个例子,能够举出包括以下工序的制造方法。

[0052] (1) 混合液制备工序

[0053] 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;

[0054] (2) 悬浮工序

[0055] 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;

[0056] (3) 聚合工序

[0057] 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,该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;

[0058] (4) 固液分离工序

[0059] 通过将前体组合物固液分离,得到在中空部内包疏水性溶剂的前体颗粒的工序;以及

[0060] (5) 溶剂除去工序

[0061] 除去通过上述固液分离工序而得到的前体颗粒所内包的疏水性溶剂,得到中空颗粒的工序。

[0062] 另外,在本发明中,将中空部充满疏水性溶剂的中空颗粒认为是中空部充满气体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。

[0063] 图1为示出本发明的制造方法的一个例子的示意图。图1中的(1)~(5)与上述各工序(1)~(5)相对应。各图之间的白箭头指示各工序的顺序。另外,图1仅为用于说明的示意图,本发明的制造方法并不限定于图中所示的方法。此外,本发明的制造方法所使用的材料的结构、尺寸以及形状并不限定于这些图中的各种材料的结构、尺寸以及形状。

[0064] 图1的(1)为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、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、疏水性溶剂以及聚合引发剂。

[0065] 图1的(2)为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、疏水性溶剂以及聚合引发剂,但液滴内的分布不均匀。单体组合物的液滴8具有如下结构:疏水性溶剂4a和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。

[0066] 图1的(3)为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通过聚合上述单体组合物的液滴8中的聚合性单体而形成,包含该聚合性单体的聚合物作为树脂。

[0067] 图1的(4)为示出固液分离工序后的前体颗粒的一个实施方式的剖面示意图。该图1的(4)示出从上述图1的(3)的状态中除去了水系介质1的状态。

[0068] 图1的(5)为示出溶剂除去工序后的中空颗粒的一个实施方式的剖面示意图。该图1的(5)示出从上述图1的(4)的状态中除去了疏水性溶剂4a的状态。通过从前体颗粒中除去疏水性溶剂,可得到在壳6的内部具有充满气体的中空部7的中空颗粒10。

[0069] 以下,依次对上述五个工序和其它工序进行说明。

[0070] (1) 混合液制备工序

[0071] 本工序为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。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。

[0072] 按照(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。

[0073] (A) 聚合性单体

[0074] 混合液中的聚合性单体至少包含烃单体和交联性单体。在此,烃单体包含交联性烃单体,交联性单体可以由交联性烃单体形成,也可以是交联性烃单体和包含杂原子的交联性单体的混合物。

[0075] 此外,在不损害本发明的效果的范围内,混合液中的聚合性单体还可以包含非交联性单体,混合液中的非交联性单体可以由非交联性烃单体形成,也可以是非交联性烃单体和包含杂原子的非交联性单体的混合物。

[0076] [烃单体]

[0077] 混合液中的烃单体至少包含交联性烃单体,还可以包含非交联性烃单体。

[0078] 作为交联性烃单体,可举出例如: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;丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、戊二烯和己二烯等直链状或支链状的二烯烃、以及双环戊二烯、环戊二烯和亚乙基四环十二碳烯等脂环式二烯烃等二烯系单体等。此外,还能够使用例如聚丁二烯、聚异戊二烯、苯乙烯与丁二烯的嵌段共聚物(SBS)、以及苯乙烯与异戊二烯的嵌段共聚物(SIS)等交联性大分子单体。这些交联性烃单体能够分别单独使用或者组合使用两种以上。从聚合反应容易稳定、可得到介电特性、耐溶剂性、强度以及耐热性等优异的中空颗粒的方面出发,尤其优选芳香族二乙烯基单体,更优选二乙烯基苯。

[0079] 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、丁烯等直链状或支链状的单烯烃;乙烯基环己烷、降冰片烯、三环十二碳烯和1,4-甲桥-1,4,4a,9a-四氢茚等脂环式单烯烃等单烯烃单体等。这些非交联性烃单体能够分别单独使用或者组合使用两种以上。从提高中空颗粒的介电特性的方面出发,尤其优选芳香族单乙烯基单体,特别优选乙基乙烯基苯。

[0080] 在本发明的制造方法中,作为交联性烃单体和非交联性烃单体的合计的烃单体的含量相对于混合液所包含的100质量%的聚合性单体为91质量%以上,由此能够得到介电特性优异的中空颗粒。从更加提高中空颗粒的介电特性的方面出发,上述烃单体的含量优选为94质量%以上,更优选为96质量%以上,进一步优选为100质量%。当烃单体的含量为上述下限值以上时,容易得到由降低双键残留率带来的低介电损耗角正切化的效果,并且能够提高中空颗粒的耐热性。在混合液中的聚合性单体含有与烃单体不同的聚合性单体的情况下,上述烃单体的含量例如可以为99质量%以下,也可以为98质量%以下。

[0081] 交联性烃单体的含量没有特别限定,从提高中空颗粒的介电特性、耐溶剂性、强度和耐压性等的方面、以及形成与壳明确区别的中空部的方面出发,相对于混合液所包含的100质量%的聚合性单体,优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为75质量%以上,更进一步优选为90质量%以上,特别优选为95质量%以上。可推断通过包含大

量交联性烃单体,交联部分变多,因此不易发生壳的破损,耐压性提高。交联性烃单体的含量的上限没有特别限定,例如可以为98质量%以下,也可以为96质量%以下。通过组合包含交联性烃单体和非交联性单体,能够提高中空颗粒的耐热性。

[0082] 非交联性烃单体的含量没有特别限定,从形成与壳明确区别的中空部的方面出发,相对于混合液所包含的100质量%的聚合性单体,优选为50质量%以下,更优选为40质量%以下,进一步优选为30质量%以下,更进一步优选为20质量%以下。非交联性烃单体的含量的下限没有特别限定,例如可以为2质量%以上,也可以为4质量%以上。

[0083] [与烃单体不同的聚合性单体]

[0084] 在不损害本发明的效果的范围内,混合液中的聚合性单体还可以包含与烃单体不同的聚合性单体。与烃单体不同的聚合性单体可以是交联性单体,也可以是非交联性单体。

[0085] 作为与烃单体不同的交联性单体,能够举出例如:乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、3-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二三羟甲基丙烷四(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、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇多(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸乙烯酯等交联性丙烯酸系单体;邻苯二甲酸二烯丙酯等交联性烯丙基系单体等。此外,还能够使用例如两末端被乙烯基改性的聚苯醚、以及两末端被(甲基)丙烯酸改性的聚苯醚等交联性大分子单体。

[0086] 作为与烃单体不同的非交联性单体,能够举出例如:(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、(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、聚乙二醇丁二醇(甲基)丙烯酸酯、丙二醇聚丁二醇单(甲基)丙烯酸酯、单乙二醇单(甲基)丙烯酸酯等非交联性丙烯酸系单体;(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺等丙烯酰胺系单体及其衍生物;乙酸乙烯酯等羧酸乙烯酯单体;氯乙烯等卤代乙烯基单体;偏二氯乙烯等偏二卤乙烯单体;乙烯基吡啶单体等。此外,还能够使用例如末端被(甲基)丙烯酸改性的聚苯乙烯、以及末端被(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。

[0087] 在本发明的制造方法中,从形成明确区别于壳的中空部的方面出发,作为交联性烃单体和与烃单体不同的交联性单体的合计的交联性单体的含量相对于混合液所包含的100质量%的聚合性单体为50质量%以上,优选为70质量%以上,更优选为75质量%以上,进一步优选为90质量%以上,更进一步优选为95质量%以上。当交联性单体的含量为50质量%以上时,在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,此外,通过形成强度优异的壳,由此可抑制颗粒的变形,因此容易形成中空部。此外,由于能够通过增

加交联性单体的含量来提高壳的交联密度,从而也具有能够提高得到的中空颗粒的耐溶剂性、强度以及耐压性等优点。可推断通过包含大量交联性单体,交联部分变多,因此不易发生壳的破损,耐压性提高。

[0088] 在混合液中的聚合性单体含有非交联性单体的情况下,交联性单体的含量例如可以为98质量%以下,也可以为96质量%以下。通过组合包含交联性单体和非交联性单体,能够提高中空颗粒的耐热性。

[0089] 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,相对于除水系介质以外的混合液中成分的总质量100质量%,优选为15~50质量%,更优选为20~40质量%。

[0090] 此外,从提高中空颗粒的介电特性的方面出发,混合液中成为油相的材料之中,聚合性单体的含量相对于除疏水性溶剂以外的固体成分的总质量100质量%优选为96质量%以上,更优选为97质量%以上。

[0091] 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含在固体成分中。

[0092] (B) 疏水性溶剂

[0093] 在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。

[0094] 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在单体组合物的液滴的内部。最终,在单体组合物的液滴中,疏水性溶剂分布在其内部,除疏水性溶剂以外的其它材料根据各自的极性分布在其周围。

[0095] 而且,在后述的聚合工序中,可得到包含前体颗粒的水分散液,该前体颗粒内包疏水性溶剂。即,通过使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充满疏水性溶剂的中空部。

[0096] 作为疏水性溶剂,优选选择在20°C的水中的溶解度比混合液所包含的交联性烃单体小的有机溶剂。在此,在组合包含两种以上交联性烃单体或疏水性溶剂的情况下,优选以上述溶解度最大的疏水性溶剂的上述溶解度比上述溶解度最小的交联性烃单体的上述溶解度还小的方式,根据交联性烃单体的种类选择疏水性溶剂。

[0097] 作为在20°C的水中的溶解度比上述交联性烃单体小的有机溶剂,能够从公知的有机溶剂中适当选择,没有特别限定,能够优选使用例如烃系溶剂。从在20°C的水中的溶解度比作为在本发明中优选使用的交联性烃单体的二乙烯基苯小这方面出发,也优选烃系溶剂。

[0098] 作为烃系溶剂,能够举出例如: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;环己烷、甲基环己烷以及环庚烷等环状烃系溶剂;苯、甲苯以及二甲苯等芳香族烃系溶剂等。

[0099] 从容易形成中空部的方面、容易得到介电特性优异的中空颗粒的方面、以及容易被除去而容易降低中空颗粒中的疏水性溶剂的残留量的方面出发,尤其优选链状烃系溶剂,更优选碳原子数为5~8的链状烃系溶剂,进一步优选选自戊烷、己烷、庚烷以及辛烷中的至少一种。

[0100] 另外,疏水性溶剂能够分别单独使用或者组合使用两种以上。

[0101] 此外,疏水性溶剂的沸点没有特别限定,从在后述的溶剂除去工序中容易除去的方面出发,优选为130°C以下,更优选为100°C以下,另一方面,从容易被内包于前体颗粒的方面出发,优选为50°C以上,更优选为60°C以上。

[0102] 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,优选该混合溶剂所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,优选该混合溶剂所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。

[0103] 此外,在本发明的制造方法中使用的疏水性溶剂优选在20°C时的相对介电常数为2.0以下。相对介电常数是表示化合物的极性高低的指标之一。可认为在疏水性溶剂的相对介电常数为2.0以下这样充分小的情况下,在单体组合物的液滴中迅速地进行相分离,容易形成中空部。

[0104] 在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。

[0105] 戊烷(1.8)、己烷(1.9)、庚烷(1.9)、辛烷(1.9)。

[0106] 关于在20°C时的相对介电常数,能够参考公知的文献(例如,日本化学会编《化学便覧基礎編》(化学便覧基础篇),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)所记载的值、以及其它技术信息。作为在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。

[0107] 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,以包含聚合性单体等的油滴内包疏水性溶剂的状态进行聚合反应,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。

[0108] 在本发明中,从容易控制中空颗粒的粒径、容易维持中空颗粒的强度并提高孔隙率、以及容易降低颗粒内的残留疏水性溶剂量量的方面出发,混合液中的疏水性溶剂的含量相对于100质量份的聚合性单体优选为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60质量份以上且400质量份以下,进一步优选为70质量份以上且300质量份以下。

[0109] (C) 聚合引发剂

[0110] 在本发明的制造方法中,通过使用有机过氧化物作为聚合引发剂,能够得到介电损耗角正切低的中空颗粒。另外,有机过氧化物由于是亲油性的,因此在后述的悬浮工序中存在于单体组合物的液滴内,在后述的聚合工序中,在单体组合物的液滴内部产生聚合引发自由基,因此能够不使液滴过度生长而制造目标粒径的前体颗粒。从容易进入单体组合物的液滴内部的观点出发,本发明中使用的聚合引发剂在水中的溶解度优选为0.2质量%以下。

[0111] 作为在本发明中优选使用的有机过氧化物,能够举出例如过氧化二苯甲酰(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,从容易得到介电特性优异的中空颗粒的方面出发,尤其优选选自过氧化二乙基乙酸叔丁酯和过氧化新戊酸叔丁酯中的至少一种,更优选过氧化二乙基乙酸叔丁酯。

[0112] 相对于混合液中的100质量份的聚合性单体,聚合引发剂的含量优选为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。当油溶性聚合引发剂的含量为上述下限值以上时,能够使聚合反应充分进行,当油溶性聚合引发剂的含量为上述上限值以下时,聚合反应结束后残留聚合引发剂的可能性小,进行预料之外的副反应的可能性也小。

[0113] (D)分散稳定剂

[0114] 分散稳定剂为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。在本发明中,从容易在悬浮液中控制液滴的粒径而能够得到的中空颗粒的粒径分布变窄的方面、以及抑制壳变得过薄而抑制中空颗粒的强度的降低的方面出发,优选使用无机分散稳定剂作为分散稳定剂。

[0115] 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、碳酸钙以及碳酸镁等碳酸盐;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、氢氧化钡以及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。

[0116] 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。

[0117] 另外,在本发明中,难溶于水的无机分散稳定剂优选为在100g的水中的溶解度为0.5g以下的无机化合物。难溶于水的金属盐优选为在100g的水中的溶解度为0.5g以下的无机金属盐。

[0118] 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的状态下使用难溶于水的无机分散稳定剂,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。

[0119] 含有难溶于水的无机分散稳定剂胶体颗粒的胶体分散液能够通过例如如下方法来制备:使选自碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物中的至少一种与水溶性多价金属盐(除碱土金属氢氧化物以外)在水系介质中反应。

[0120] 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。

[0121] 作为水溶性多价金属盐,只要是除属于上述碱土金属氢氧化物的化合物以外的显示出水溶性的多价金属盐即可,可举出例如:氯化镁、磷酸镁、硫酸镁等镁金属盐;氯化钙、硝酸钙、乙酸钙、硫酸钙等钙金属盐;氯化铝、硫酸铝等铝金属盐;氯化钡、硝酸钡、乙酸钡等钡盐;氯化锌、硝酸锌、乙酸锌等锌盐等。在这些之中,优选镁金属盐、钙金属盐以及铝金属盐,更优选镁金属盐,特别优选氯化镁。另外,水溶性多价金属盐能够分别单独使用或者组合使用两种以上。

[0122] 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。

[0123] 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,能够使用胶

体二氧化硅。

[0124] 此外,在本发明的制造方法中,优选不使用表面活性剂作为分散稳定剂。这是因为,当作为分散稳定剂使用的表面活性剂残留在中空颗粒的表面时,存在使中空颗粒的介电损耗角正切增加的倾向。

[0125] 另外,在本发明中,表面活性剂是指在一分子中兼具亲水基团和疏水基团的化合物,包括通常用作表面活性剂的化合物。表面活性剂在25°C的水中的溶解度通常为1g/L以上。

[0126] 作为表面活性剂,可举出例如阴离子系表面活性剂、非离子系表面活性剂、阳离子系表面活性剂以及两性表面活性剂,可以是公知的表面活性剂。

[0127] 作为阴离子系表面活性剂,可举出例如:高级脂肪酸的碱金属盐等羧酸盐;高级醇硫酸酯盐、高级烷基醚硫酸酯盐等硫酸酯盐;烷基苯磺酸盐、烷基磺酸盐、石蜡磺酸盐等磺酸盐;高级醇磷酸酯盐等磷酸酯盐等。

[0128] 作为非离子系表面活性剂,可举出例如:高级醇环氧乙烷加成物、脂肪酸环氧乙烷加成物、高级烷基胺环氧乙烷加成物、聚丙二醇环氧乙烷加成物等聚乙二醇型非离子表面活性剂;聚环氧乙烷、甘油的脂肪酸酯、季戊四醇的脂肪酸酯、山梨糖醇或山梨糖醇酐的脂肪酸酯、多元醇的烷基醚、烷醇胺的脂肪族酰胺等多元醇型非离子表面活性剂等。

[0129] 作为阳离子系表面活性剂,可举出例如烷基三甲基铵盐等季铵盐等。

[0130] 作为两性表面活性剂,可举出例如高级烷基氨基丙酸盐等氨基酸型两性表面活性剂、高级烷基二甲基甜菜碱、高级烷基二羟基乙基甜菜碱等甜菜碱型两性表面活性剂等。

[0131] 此外,在本发明中,聚乙烯醇、甲基纤维素、乙基纤维素、聚丙烯酸、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)共聚物等兼具亲水基团和疏水基团的高分子化合物也包括在表面活性剂中。

[0132] 此外,表面活性剂的分子量没有特别限定,通常小于3000。

[0133] 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增加,避免悬浮液在造粒机中堵塞的不良情况。

[0134] 此外,分散稳定剂的含量相对于100质量份的水系介质通常为2质量份以上且15质量份以下,优选为3质量份以上且8质量份以下。

[0135] (E) 水系介质

[0136] 在本发明中,水系介质是指选自水、亲水性溶剂、以及水与亲水性溶剂的混合物中的介质。

[0137] 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,重要的是使该混合物整体的极性不变得过低。在该情况下,例如,可以使水与亲水性溶剂的质量比(水:亲水性溶剂)为99:1~50:50。

[0138] 本发明中的亲水性溶剂只要是与水充分混合而不发生相分离的溶剂则没有特别限制。作为亲水性溶剂,可举出例如:甲醇、乙醇等醇类;四氢呋喃(THF);二甲基亚砜(DMSO)等。

[0139] 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。

[0140] 通过将上述各材料和根据需要的其它材料混合并进行适当搅拌等可得到混合液。在该混合液中,包含上述(A)聚合性单体、(B)疏水性溶剂以及(C)聚合引发剂等亲油性材料的油相以粒径为数毫米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。根据材料的种类,混合液中的这些材料的分散状态有时即使用肉眼也能够观察。

[0141] 在混合液制备工序中,虽然可以通过将上述各材料和根据需要的其它材料单纯混合并进行适当搅拌等来得到混合液,但是从壳容易变得均匀的方面出发,优选预先分别制备包含聚合性单体、疏水性溶剂及聚合引发剂的油相和包含分散稳定剂及水系介质的水相,将它们混合,由此来制备混合液。在本发明中,能够优选使用将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而得到的胶体分散液作为水相。

[0142] 通过像这样在预先分别制备油相和水相的基础之上将它们混合,能够制造壳部分的组成均匀的中空颗粒,也容易控制中空颗粒的粒径。

[0143] (2) 悬浮工序

[0144] 悬浮工序为通过使上述混合液悬浮来制备包含疏水性溶剂的单体组合物的液滴分散在水系介质中的悬浮液的工序。

[0145] 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。作为制备悬浮液时使用的分散机,能够使用例如:太平洋机工株式会社制的Milder(:产品名)、株式会社Eurotec制的Cavitron(:产品名)、IKA公司制的管线型分散机(例如DISPAX-REACTOR(注册商标)DRS(:产品名))等卧式或立式的管线型分散机;谱莱密克司株式会社制的Homomixer-MARK II系列等乳化分散机等。

[0146] 在悬浮工序中制备的悬浮液中,包含上述亲油性材料且具有 $1 \sim 10\mu\text{m}$ 左右的粒径的单体组合物的液滴在水系介质中均匀地分散。这样的单体组合物的液滴不易用肉眼观察,能够利用例如光学显微镜等公知的观察设备来观察。

[0147] 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变得容易聚集在液滴的内部。结果是,在得到的液滴中,疏水性溶剂分布在其内部,除疏水性溶剂以外的材料分布在其周围。

[0148] 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、聚合性单体以及疏水性溶剂。

[0149] 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。

[0150] 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在水系介质中分散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,能够抑制除作为目标的具有中空部的树脂颗粒以外的粒径较小的密实颗粒等多余的树脂颗粒作为副产物而产生。

[0151] (3) 聚合工序

[0152] 本工序为通过将利用上述悬浮工序而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,该前体颗粒具有被包含树脂的壳包围的中空部且在中空部

内包疏水性溶剂。前体颗粒通过单体组合物的液滴所包含的聚合性单体的聚合而形成,前体颗粒具有的壳包含上述聚合性单体的聚合物作为树脂。

[0153] 聚合方式没有特别限定,能够采用例如分批式(间歇式)、半连续式以及连续式等。

[0154] 在本发明的制造方法中,使聚合工序中的聚合温度为高于聚合引发剂的10小时半衰期温度的温度。由此,能够使聚合反应充分进行,降低双键残留率。从相同的观点出发,聚合温度高于聚合引发剂的10小时半衰期温度并且聚合温度与聚合引发剂的10小时半衰期温度之差优选为3°C以上,更优选为5°C以上。另外,在组合使用多种聚合引发剂的情况下,优选以10小时半衰期温度最高的聚合引发剂为基准来如上所述地设定聚合温度。

[0155] 此外,从使聚合反应充分进行的方面出发,聚合温度的下限优选为20°C以上,更优选为65°C以上,进一步优选为80°C以上。

[0156] 另一方面,聚合温度的上限以成为水系介质不蒸发的温度的方式进行适当调节,没有特别限定,例如在使用水作为水系介质的情况下,为了不使水蒸发,优选小于100°C。

[0157] 升温至聚合温度时的升温速度没有特别限定,优选为10°C/小时~60°C/小时,更优选为15°C/小时~55°C/小时。

[0158] 此外,从使聚合反应充分进行、降低双键残留率的方面出发,聚合的反应时间优选为7小时以上,更优选为15小时以上,进一步优选为24小时以上,另一方面,从抑制制造效率降低的方面出发,优选为48小时以下。

[0159] 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,因此如上所述地在得到的前体颗粒的内部形成充满疏水性溶剂的中空部。

[0160] (4) 固液分离工序

[0161] 本工序为通过将利用上述聚合工序而得到的包含前体颗粒的前体组合物固液分离来得到包含前体颗粒的固体成分的工序。

[0162] 将前体组合物固液分离的方法没有特别限定,能够使用公知的方法。作为固液分离的方法,可举出例如离心分离法、过滤法、静置分离等,其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。

[0163] 在固液分离工序后、实施后述的溶剂除去工序前,可以实施预干燥工序等任意的工序。作为预干燥工序,可举出例如通过干燥机等干燥装置、干手器等干燥器具将在固液分离工序后得到的固体成分进行预干燥的工序。

[0164] (5) 溶剂除去工序

[0165] 本工序为除去通过上述固液分离工序得到的前体颗粒所内包的疏水性溶剂的工序。

[0166] 例如,通过在气体中除去前体颗粒所内包的疏水性溶剂,使前体颗粒内部的疏水性溶剂与空气置换,可得到充满气体的中空颗粒。

[0167] 本工序中的“气体中”严格意义上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,在本工序中,重要的是在前体颗粒与外部的气体直接接触的环境下除去疏水性溶剂。

[0168] 在气体中除去前体颗粒中的疏水性溶剂的方法没有特别限定,能够采用公知的方

法。作为该方法,可举出例如减压干燥法、加热干燥法、气流干燥法或这些方法的并用。

[0169] 特别是在使用加热干燥法的情况下,加热温度需要为疏水性溶剂的沸点以上且前体颗粒的壳结构不会损坏的最高温度以下。因此,虽然也取决于前体颗粒中的壳的组成和疏水性溶剂的种类,但是例如加热温度可以为50~200°C,也可以为70~200°C,还可以为100~200°C。

[0170] 通过在气体中的干燥操作,前体颗粒内部的疏水性溶剂被外部的的气体置换,结果可得到气体占据中空部的中空颗粒。

[0171] 干燥环境没有特别限定,能够根据中空颗粒的用途适当选择。作为干燥环境,可考虑例如空气、氧、氮、氩等。此外,在暂时用气体充满中空颗粒内部后,进行减压干燥,由此也可得到内部暂时为真空的中空颗粒。

[0172] 作为另一个方法,也可以不将在聚合工序中得到的浆料状的前体组合物进行固液分离,而在包含前体颗粒和水系介质的浆料中除去疏水性溶剂。

[0173] 在该方法中,例如,在从疏水性溶剂的沸点减去35°C后的温度以上的温度在前体组合物中鼓入非活性气体,由此能够除去前体颗粒所内包的疏水性溶剂。

[0174] 在此,在上述疏水性溶剂是含有多种疏水性溶剂的混合溶剂、具有多个沸点的情况下,溶剂除去工序中的疏水性溶剂的沸点是指该混合溶剂所包含的溶剂之中沸点最高的溶剂的沸点,即多个沸点之中最高的沸点。

[0175] 从降低中空颗粒中的疏水性溶剂的残留量的方面出发,在前体组合物中鼓入非活性气体时的温度优选为从疏水性溶剂的沸点减去30°C后的温度以上的温度,更优选为用疏水性溶剂的沸点减去20°C后的温度以上的温度。另外,进行鼓泡时的温度通常设为在上述聚合工序中的聚合温度以上的温度。虽然没有特别限定,但是鼓泡时的温度可以为50°C以上且100°C以下。

[0176] 作为鼓入的非活性气体,没有特别限定,能够举出例如氮、氩等。

[0177] 鼓泡的条件根据疏水性溶剂的种类和量以能够除去前体颗粒所内包的疏水性溶剂的方式适当调节,没有特别限定,例如,可以以1~3L/分钟的量鼓入非活性气体1~10小时。

[0178] 在该方法中,可得到内包非活性气体的中空颗粒的水系浆料。对将该浆料固液分离而得到的中空颗粒进行干燥,除去残留在中空颗粒内的水系介质,由此可得到气体占据中空部的中空颗粒。

[0179] 将浆料状的前体组合物固液分离后、在气体中除去前体颗粒中的疏水性溶剂从而得到中空部充满气体的中空颗粒的方法,与在包含前体颗粒和水系介质的浆料中除去该前体颗粒所内包的疏水性溶剂后、进行固液分离并在气体中除去残留在颗粒中的水系介质从而得到中空部充满气体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使用非活性气体的鼓泡从而减少疏水性溶剂的残留量的优点。

[0180] 另外,作为在聚合工序之后、固液分离工序之前不将在聚合工序中得到的浆料状的前体组合物固液分离而除去前体颗粒所内包的疏水性溶剂的方法,可以使用例如如下方法:在规定的压强下(高压下、常压下或减压下),从前体组合物中蒸发除去前体颗粒所内包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),向前体组合物中导

入氮、氩、氦等非活性气体或者水蒸气而蒸发除去的方法。

[0181] (6) 其它

[0182] 作为除上述(1)~(5)以外的工序,可以附加例如下述(6-a)清洗工序、下述(6-b)颗粒内部的置换工序。

[0183] (6-a) 清洗工序

[0184] 清洗工序是指在上述溶剂除去工序前为了除去在包含前体颗粒的前体组合合物中残留的分散稳定剂而添加酸或碱并进行清洗的工序。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合物添加酸并进行清洗,另一方面,在使用的分散稳定剂为可溶于碱的无机化合物的情况下,优选向包含前体颗粒的前体组合合物添加碱并进行清洗。

[0185] 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合物添加酸,将pH调节为优选6.5以下,更优选6以下。作为添加的酸,能够使用:硫酸、盐酸、硝酸等无机酸;以及甲酸、乙酸等有机酸,从使分散稳定剂的除去效率高、对制造设备的负担小的方面出发,特别优选硫酸。

[0186] (6-b) 颗粒内部的置换工序

[0187] 颗粒内部的置换工序是指将中空颗粒内部的气体、液体置换成其它气体、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。

[0188] 2. 中空颗粒

[0189] 本发明的中空颗粒的特征在于,其具有包含树脂的壳和被该壳包围的中空部,上述中空颗粒的孔隙率为50%以上,上述壳含有包含91质量%以上的烃单体单元且包含50质量%以上的交联性单体单元的聚合物作为上述树脂,上述烃单体单元中的至少一部分为交联性烃单体单元,上述聚合物的双键残留率为30.0%以下,上述中空颗粒的频率为10GHz时的介电损耗角正切为 $3.00 \times 10^{-3}$ 以下。

[0190] 本发明的中空颗粒包含上述聚合性单体的聚合物作为壳的主成分,该聚合物形成中空颗粒的壳的骨架。

[0191] 在本发明的中空颗粒中,通过使烃单体单元的含量相对于壳所包含的上述聚合物中的100质量份的全部结构单元为91质量%以上,介电特性提高。从更加提高中空颗粒的介电特性的方面出发,烃单体单元的含量优选为94质量%以上,更优选为96质量%以上,进一步优选为100质量%。当烃单体单元的含量为上述下限值以上时,容易得到由降低双键残留率带来的低介电损耗角正切化的效果,并且能够提高中空颗粒的耐热性。在上述聚合物含有与烃单体单元不同的单体单元的情况下,上述烃单体单元的含量例如可以为99质量%以下,也可以为98质量%以下。

[0192] 在本发明的中空颗粒中,通过使交联性单体单元的含量相对于壳所包含的上述聚合物中的100质量份的全部结构单元为50质量%以上,能够具有明确区别于壳的中空部,并且耐溶剂性、强度以及耐压性等优异。交联性单体单元的含量优选为70质量%以上,更优选为75质量%以上,进一步优选为90质量%以上,特别优选为95质量%以上。上述交联性单体单元的含量上限没有特别限定,例如可以为98质量%以下,也可以为96质量%以下。通过组合包含交联性单体单元和非交联性单体单元,能够提高中空颗粒的耐热性。

[0193] 此外,在本发明的中空颗粒中,从提高介电特性、进而也提高耐溶剂性、强度以及耐压性等的方面、以及能够具有明确区别于壳的中空部的方面出发,交联性烃单体单元的含量相对于壳所包含的上述聚合物中的100质量份的全部结构单元优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为75质量%以上,更进一步优选为90质量%以上,特别优选为95质量%以上。上述交联性烃单体单元的含量上限没有特别限定,例如可以为98质量%以下,也可以为96质量%以下。通过组合包含交联性烃单体单元和非交联性单体单元,能够提高中空颗粒的耐热性。

[0194] 在本发明的中空颗粒中,在壳所包含的上述聚合物含有非交联性烃单体单元的情况下,非交联性烃单体单元的含量没有特别限定,从为了具有明确区别于壳的中空部的方面出发,相对于壳所包含的上述聚合物中的100质量份的全部结构单元,优选为50质量%以下,更优选为40质量%以下,进一步优选为30质量%以下,更进一步优选为20质量%以下。非交联性烃单体单元的含量下限没有特别限定,例如可以为2质量%以上,也可以为4质量%以上。

[0195] 在本发明的中空颗粒中,上述聚合性单体的聚合物的含量在壳的100质量%的全部固体成分中优选为96质量%以上,更优选为97质量%以上,进一步优选为98质量%以上,更进一步优选为99质量%以上。通过使上述聚合物的含量为上述下限值以上,能够提高中空颗粒的介电特性和强度。

[0196] 在本发明的中空颗粒中,壳所包含的上述聚合物的双键残留率为30.0%以下,优选为20.0%以下,更优选为15.0%以下。可推断在本发明的中空颗粒中,上述双键残留率为上述上限值以下有助于介电特性的提高。此外,当双键残留率为上述上限值以下时,会成为耐热性优异的中空颗粒。双键残留率的下限没有特别限定,从提高中空颗粒的介电特性的方面出发,双键残留率越低则越优选。从制造容易性的观点出发,双键残留率的下限例如可以为1%以上,也可以为3%以上,还可以为5%以上。

[0197] 上述双键残留率能够如下所述地求出。

[0198] 首先,对于中空颗粒所包含的聚合物和在中空颗粒的制作中使用的聚合反应前的聚合性单体,测定由吸光度表示的红外吸收光谱。

[0199] 另一方面,将在中空颗粒的制作中使用的聚合性单体之中含量最多的聚合性单体确定为基准单体。在含量最多的聚合性单体有多种的情况下,将其中的一种确定为基准单体。从该基准单体的结构中选择一种在聚合反应前后不增减的结构。作为在聚合反应前后不增减的结构,优选选择如下结构:在基准单体具有的对聚合反应没有贡献的结构之中,在红外吸收光谱中出现的峰能够明确区别于聚合性不饱和双键(C=C)的峰且是强度强的峰的结构。将来自选择的该结构的峰作为基准峰。

[0200] 然后,分别在聚合物的红外吸收光谱、以及聚合性单体的红外吸收光谱中,计算出上述基准峰的峰强度除以包含显示上述基准峰的结构单体的含有比例而得到的值,将计算出的值作为基准峰强度。

[0201] 此外,分别在聚合物的红外吸收光谱、以及聚合性单体的红外吸收光谱中,测定来自聚合性不饱和双键(C=C)的峰的峰强度。

[0202] 将根据聚合反应前的聚合性单体的红外吸收光谱求出的来自聚合性不饱和双键(C=C)的峰的峰强度( $M_1$ )相对于基准峰强度( $M_0$ )的比( $M_1/M_0$ )作为双键残留率为100%时的

峰强度比。

[0203] 也同样地求出根据中空颗粒所包含的聚合物的红外吸收光谱求出的来自聚合性不饱和双键(C=C)的峰的峰强度( $P_1$ )相对于基准峰强度( $P_0$ )的比( $P_1/P_0$ )。然后,基于根据聚合性单体的红外吸收光谱求出的上述峰强度比( $M_1/M_0$ )和根据聚合物的红外吸收光谱求出的上述峰强度比( $P_1/P_0$ ),通过下述式(A),能够计算出双键残留率。

[0204] 式(A)

$$[0205] \quad \text{双键残留率}(\%) = \{(P_1/P_0) / (M_1/M_0)\} \times 100$$

[0206] 另外,峰强度能够定量为:在峰两端的外侧放置基点,将基点之间用直线连接得到基线,从基线到峰顶的高度。此外,在双键残留率的计算中使用的峰强度和峰强度比的值按照JIS Z8401:1999的规则B为保留3位有效数字的值,双键残留率为保留到小数点后第一位的值。

[0207] 例如,在中空颗粒的制作中使用的聚合性单体为95质量%的二乙烯基苯和5质量%的乙基乙烯基苯的情况下,基准单体为含量最多的二乙烯基苯。从二乙烯基苯的结构中选择例如二乙烯基苯包含的苯环的C-H键作为在聚合反应前后不增减的结构。然后,测定由95质量%的二乙烯基苯和5质量%的乙基乙烯基苯构成的聚合性单体的红外吸收光谱、以及中空颗粒含有的聚合物的红外吸收光谱。在各光谱中,将来自二乙烯基苯包含的苯环的C-H键的峰确定为基准峰。来自二乙烯基苯包含的苯环的C-H键的峰和来自乙基乙烯基苯包含的苯环的C-H键的峰出现在相同的位置,因此二乙烯基苯和乙基乙烯基苯属于作为包含显示上述基准峰的结构单体。因此,将该基准峰的峰强度除以作为二乙烯基苯的含有比例和乙基乙烯基苯的含有比例的合计即1.00而得到的值作为基准峰强度。此外,在各光谱中,测定来自二乙烯基苯包含的聚合性不饱和双键(C=C)和乙基乙烯基苯包含的聚合性不饱和双键(C=C)的峰的峰强度。然后,基于根据聚合性单体的红外吸收光谱求出的来自聚合性不饱和双键(C=C)的峰的峰强度( $M_1$ )相对于基准峰强度( $M_0$ )的比( $M_1/M_0$ )、以及根据中空颗粒含有的聚合物的红外吸收光谱求出的来自聚合性不饱和双键(C=C)的峰的峰强度( $P_1$ )相对于基准峰强度( $P_0$ )的比( $P_1/P_0$ ),通过上述式(A)计算出双键残留率。

[0208] 此外,红外吸收光谱能够通过例如衰减全反射法(ATR法)来进行测定。作为红外吸收光谱的测定装置,能够举出例如珀金埃尔默(PERKIN ELMER)公司制的产品名:Spectrum One。

[0209] 此外,在本发明的中空颗粒中,从抑制介电特性的恶化的方面出发,在壳的100质量%的全部固体成分中,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,进一步优选为2质量%以下,更进一步优选为1质量%以下。

[0210] 另外,作为本发明的中空颗粒所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、在聚合性单体的原料中作为杂质包含的低分子化合物等。这些成分中,低沸点的成分(例如沸点为200°C以下)通常在中空颗粒的制造过程中被除去,但是高沸点的成分(例如沸点为250°C以上)有时没有被除去而残留。

[0211] 本发明的中空颗粒从提高介电特性的观点出发,存在于中空颗粒表面的表面活性剂的含量优选为500ppm以下,更优选为200ppm以下,进一步优选为100ppm以下,更进一步优选为50ppm以下。在中空颗粒的制造过程中使用了表面活性剂的情况下,例如在混合液中含

有表面活性剂的情况下,有时在得到的中空颗粒的表面残留表面活性剂,但是通过在中空颗粒的制造过程中不使用表面活性剂作为分散稳定剂,能够使存在于中空颗粒表面的表面活性剂的含量为10ppm以下,更优选为1ppm以下。

[0212] 另外,在本发明中,存在于中空颗粒表面的表面活性剂的含量是指存在于中空颗粒表面的表面活性剂的质量相对于中空颗粒的质量的比例。存在于中空颗粒表面的表面活性剂能够通过例如在水中中对中空颗粒进行超声波处理来提取。提取到水中的表面活性剂的种类和质量能够根据<sup>1</sup>H-NMR光谱的峰位置和峰强度来确定。

[0213] 本发明的中空颗粒从提高介电特性的观点出发,金属的含量优选为100ppm以下,更优选为80ppm以下,进一步优选为70ppm以下。在此,金属中也包括金属离子。此外,本发明的中空颗粒当表面活性剂的含量和金属的含量两者都降低至上述上限值以下时,能够超过由表面活性剂量的降低带来的效果和由金属含量的降低带来的效果的总和而提高介电特性。

[0214] 另外,在本发明中,中空颗粒中的金属的含量是指中空颗粒所包含的金属成分的合计质量相对于中空颗粒的质量的比例。为了使中空颗粒中的金属的含量为上述上限值以下,优选进行例如使用不包含金属的聚合引发剂、使用离子交换水作为水系介质、在中空颗粒的制造中进行上述清洗工序、在中空颗粒的制造中在上述溶剂除去工序中采用在气体中除去前体颗粒所内包的疏水性溶剂的方法等。

[0215] 另外,中空颗粒所包含的金属的含量能够通过ICP发射光谱分析法来进行测定。金属种类的确定能够通过荧光X射线分析(XRF)来进行。

[0216] 本发明的中空颗粒的频率为10GHz时的介电损耗角正切为 $3.00 \times 10^{-3}$ 以下,优选为 $2.60 \times 10^{-3}$ 以下,更优选为 $2.50 \times 10^{-3}$ 以下,进一步优选为 $1.00 \times 10^{-3}$ 以下,更进一步优选为 $8.00 \times 10^{-4}$ 以下,特别优选为 $7.50 \times 10^{-4}$ 以下,下限没有特别限定,例如可以为 $1.00 \times 10^{-4}$ 以上。

[0217] 此外,本发明的中空颗粒的频率为10GHz时的相对介电常数优选为1.50以下,更优选为1.45以下,进一步优选为1.40以下,下限没有特别限定,例如可以为1.00以上。

[0218] 在本发明中,中空颗粒的相对介电常数和介电损耗角正切在测定频率为10GHz的条件下使用微扰方式的测定装置来测定。

[0219] 本发明的中空颗粒的孔隙率为50%以上,优选为60%以上,更优选为65%以上,进一步优选为70%以上。通过使孔隙率为上述下限值以上,中空颗粒的介电特性优异,进而轻质性和隔热性等也优异。中空颗粒的孔隙率的上限没有特别限定,从抑制中空颗粒的强度的降低、不易破碎的方面出发,优选为90%以下,更优选为85%以下,进一步优选为80%以下。

[0220] 中空颗粒的孔隙率可根据中空颗粒的表观密度 $D_1$ 和真密度 $D_0$ 来算出。

[0221] 中空颗粒的表观密度 $D_1$ 的测定方法如下。首先,将约 $30\text{cm}^3$ 的中空颗粒填充在容量为 $100\text{cm}^3$ 的容量瓶中,精确称量填充的中空颗粒的质量。接下来,向填充了中空颗粒的容量瓶中一边注意不要进入气泡一边将异丙醇精确注满至刻度线。精确称量加入到容量瓶中的异丙醇的质量,基于下述式(I)计算中空颗粒的表观密度 $D_1$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )。

[0222] 式(I)

[0223] 表观密度 $D_1 = [\text{中空颗粒的质量}] / (100 - [\text{异丙醇的质量}]) / [\text{在测定温度}$

[0224] 时的异丙醇的比重)

[0225] 表观密度 $D_1$ 相当于在将中空部视为中空颗粒的一部分的情况下的中空颗粒整体的比重。

[0226] 中空颗粒的真密度 $D_0$ 的测定方法如下。在预先将中空颗粒粉碎后,将约10g的中空颗粒的碎片填充在容量为 $100\text{cm}^3$ 的容量瓶中,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,基于下述式(II)计算中空颗粒的真密度 $D_0$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )。

[0227] 式(II)

[0228] 真密度 $D_0 = [\text{中空颗粒的碎片质量}] / (100 - [\text{异丙醇的质量}] / [\text{在测定温度时的异丙醇的比重}])$

[0229] 真密度 $D_0$ 相当于中空颗粒之中仅壳部分的比重。根据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。

[0230] 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 $D_0$ ,通过下述式(III)来算出。

[0231] 式(III)

[0232] 孔隙率(%) =  $100 - (\text{表观密度} D_1 / \text{真密度} D_0) \times 100$

[0233] 本发明的中空颗粒的体积平均粒径的下限优选为 $1.0\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $1.5\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $2.0\mu\text{m}$ 以上。另一方面,中空颗粒的体积平均粒径的上限优选为 $10.0\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $8.0\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $6.0\mu\text{m}$ 以下。当中空颗粒的体积平均粒径为上述下限值以上时,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,可抑制壳厚的不均,容易形成均匀的壳,此外,中空颗粒变得不易破碎,因此具有高机械强度。此外,体积平均粒径在上述范围内的中空颗粒由于粒径充分小,因此优选用作电路基板等基板材料,也能够添加到厚度薄的小型基板中。

[0234] 本发明的中空颗粒的形状只要在内部形成中空部则没有特别限定,可举出例如球形、椭球形、不规则形状等。在这些之中,从制造的容易性和耐压性等的观点出发,优选球形。

[0235] 本发明的中空颗粒可以具有一个或两个以上的中空部,从维持高孔隙率和机械强度的良好平衡的方面、以及提高介电特性的方面出发,优选仅具有一个中空部。本发明的中空颗粒中,仅具有一个或两个中空部的颗粒的比例优选为90质量%以上,更优选为95质量%以上。进而,仅具有一个中空部的颗粒的比例优选为90质量%以上,更优选为95质量%以上。

[0236] 此外,本发明的中空颗粒具有的壳和在具有两个以上中空部的情况下隔开相邻的中空部的间隔壁可以为多孔状,从提高介电特性的方面出发,优选为密实的。

[0237] 本发明的中空颗粒的平均圆形度可以为 $0.950 \sim 0.995$ 。

[0238] 本发明的中空颗粒的形状的图像的一个例子是由薄的皮膜形成且充满气体的袋子,其剖面图如图1的(5)中的中空颗粒10所示。在该例子中,在外侧设置一张薄的皮膜,其内部充满气体。

[0239] 另外,颗粒形状能够通过例如SEM、TEM来确认。

[0240] 中空颗粒的粒度分布(体积平均粒径( $D_v$ )/数均粒径( $D_n$ ))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,可得到在颗粒间性能不均小的颗粒。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的树脂成型体时,能够制造厚度均匀的产品。

[0241] 中空颗粒的体积平均粒径(Dv)和数均粒径(Dn)例如能够通过如下方式来得到:通过粒度分布测定装置对中空颗粒的粒径进行测定,分别计算出其数均和体积平均,将得到的值作为该颗粒的数均粒径(Dn)和体积平均粒径(Dv)。粒度分布为用体积平均粒径除以数均粒径而得到的值。

[0242] 此外,本发明的中空颗粒由于圆形度为0.85以下的颗粒的比例少,也会使得介电特性优异。圆形度为0.85以下的颗粒典型地是发生了凹陷等变形、破裂的颗粒,在本发明中有时称为“不规则形颗粒”。这样的不规则形中空颗粒由于与球状的中空颗粒相比孔隙率低,因此介电特性差。因此,通过降低中空颗粒所包含的不规则形颗粒的比例,能够提高中空颗粒的介电特性。

[0243] 此外,不规则形颗粒与球状的中空颗粒相比,中空部所占的比例少,树脂所占的比例多,由此由热分解带来的重量减少快速进行,因此热分解开始温度低。因此,通过降低中空颗粒所包含的不规则形颗粒的比例,能够提高中空颗粒的耐热性。

[0244] 此外,不规则形颗粒与球状的颗粒相比,分散在基体树脂中时容易凝聚,存在分散性差的问题。进而,不规则形颗粒由于容易在局部施加外压,因此也存在耐压性比球状的颗粒差的问题。在将不规则形颗粒分散在基体树脂中的情况下,容易生成凝聚物,容易对凝聚物施加外压,因此耐压性更差。因此,通过降低中空颗粒所包含的不规则形颗粒的比例,能够提高中空颗粒的分散性和耐压性。

[0245] 本发明的中空颗粒可以少量包含发生了颗粒的破裂、变形等的圆形度低的颗粒作为杂质,在100质量%的本发明的中空颗粒中,圆形度为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。

[0246] 圆形度定义为: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。在颗粒是完美的球体的情况下,圆形度为1,颗粒的表面形状越复杂,则圆形度的值越小。

[0247] 在本发明中,圆形度使用流式颗粒图像测定装置以图像分辨率0.185 $\mu\text{m}$ /像素进行测量。

[0248] 作为流式颗粒图像测定装置,能够优选使用例如JASCO INTERNATIONAL株式会社制的商品名“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分散处理5分钟。

[0249] 平均圆形度为任意选择的1000~3000个颗粒的圆形度的平均值。

[0250] 在本发明中,中空颗粒的热分解开始温度优选为150~400 $^{\circ}\text{C}$ ,尤其优选为335 $^{\circ}\text{C}$ 以上,更优选为340 $^{\circ}\text{C}$ 以上,进一步优选为345 $^{\circ}\text{C}$ 以上。中空颗粒的热分解开始温度可以为370 $^{\circ}\text{C}$ 以下,也可以为350 $^{\circ}\text{C}$ 以下。热分解开始温度越高,则中空颗粒的耐热性越优异。

[0251] 在本发明中,中空颗粒的热分解开始温度如下地进行测定:在重量减少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 $^{\circ}\text{C}$ /分钟的条件进行

测定。

[0252] 作为本发明的中空颗粒的用途,能够举出例如作为汽车、电气、电子、建筑、航空、航天等各种领域所使用的低介电材料、隔热材料、隔音材料以及光反射材料等的构件、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打印机的细丝(filament)等中的添加剂的用途。由于介电特性优异,本发明的中空颗粒在电气或电子领域中尤其优选用于实现低传输损耗的添加剂。例如,本发明的中空颗粒优选用作电路基板材料,具体而言,通过使电路基板的绝缘树脂层含有本发明的中空颗粒,能够降低电路基板的传输损耗。

[0253] 此外,本发明的中空颗粒除此以外还优选用作层间绝缘材料、干膜抗蚀剂、阻焊剂、接合线(bonding wire)、电磁线(magnet wire)、半导体密封材料、环氧密封材料、模塑底部填充剂(mold under fill)、底部填充剂(under fill)、芯片黏合膏(die bond paste)、缓冲涂层(buffer coat)材料、覆铜层叠板、柔性基板、高频器件模块、天线模块、车载雷达等半导体材料中的添加剂。在这些之中,特别优选作为层间绝缘材料、阻焊剂、电磁线、环氧密封材料、底部填充剂、缓冲涂层材料、覆铜层叠板、柔性基板、高频器件模块、天线模块、车载雷达等半导体材料中的添加剂。

[0254] 此外,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,能够用作树脂成型体用添加剂,此外,也能够作为填料含有在使用树脂和强化纤维形成的纤维强化成型体中。

[0255] 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。

[0256] 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。

[0257] 进而,本发明的中空颗粒也优选用作防锈剂。本发明的中空颗粒由于作为降低电导率的添加剂也是有用的,因此例如含有本发明的中空颗粒的涂料能够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)。此外,添加到防锈涂料中的中空颗粒也能够内包防锈添加剂。

[0258] 3. 树脂组合物

[0259] 本发明的树脂组合物含有上述本发明的中空颗粒和基体树脂。

[0260] 本发明的树脂组合物可以为液态树脂组合物,也可以为树脂成型体。作为液态树脂组合物,能够举出例如:包含固化反应前的液态的基体树脂的液态树脂组合物、在溶剂中溶解或分散各成分而成的液态树脂组合物、或者基体树脂为热塑性树脂并通过使该树脂熔融使树脂组合物成为液态的液态树脂组合物等。作为树脂成型体,能够举出例如通过公知的方法将上述液态树脂组合物制成成型体的树脂成型体。

[0261] 本发明的液态的树脂组合物含有的基体树脂没有特别限定,可以是例如热固性树脂、光固化性树脂、常温固化性树脂等固化性树脂、或者热塑性树脂等。

[0262] 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,还可以是聚酰胺酸这样的固化树脂的前体。本发明的树脂组合物含有的基体树脂例如可以通过加热、光照、或者使用固化剂、聚合引发剂或催化剂等进行固化,作为黏结剂(binder)发挥功能。

[0263] 作为热固性树脂,没有特别限定,能够使用公知的热固性树脂,可举出例如:酚系树脂、三聚氰胺系树脂、脲系树脂、不饱和聚酯系树脂、环氧系树脂、聚氨酯系树脂、硅系树脂、醇酸系树脂、热固型改性聚苯醚系树脂、热固型聚酰亚胺系树脂、苯并噁嗪系树脂、烯丙基系树脂、苯胺系树脂、马来酰亚胺系树脂、双马来酰亚胺三嗪系树脂、液晶性聚酯系树脂、乙烯基酯系树脂、不饱和聚酯系树脂、氰酸酯系树脂、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者组合使用两种以上。

[0264] 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。

[0265] 作为热塑性树脂,可举出例如聚烯烃系树脂、聚酰胺系树脂、聚碳酸酯系树脂、聚苯硫醚系树脂、聚醚醚酮系树脂、聚苯乙烯系树脂、聚苯醚系树脂、液晶性高分子(LCP)等。

[0266] 这些基体树脂能够分别单独使用或者组合使用两种以上。

[0267] 作为熔融混炼包含本发明的中空颗粒和热塑性树脂的树脂组合物并进行成型时使用的热塑性树脂,没有特别限定,能够使用公知的热塑性树脂,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、聚醚醚酮、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)、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者组合使用两种以上。

[0268] 在要求低介电常数化或低介电损耗角正切化的用途中,作为基体树脂,尤其优选使用环氧系树脂、热固型改性聚苯醚系树脂、热固型聚酰亚胺系树脂、硅系树脂、苯并噁嗪系树脂、三聚氰胺系树脂、脲系树脂、烯丙基系树脂、酚系树脂、不饱和聚酯系树脂、聚氨酯系树脂、苯胺系树脂等绝缘性树脂,尤其优选使用环氧系树脂、热固型聚酰亚胺系树脂、改性聚苯醚系树脂、硅系树脂、苯并噁嗪系树脂、以及三聚氰胺系树脂等。这些绝缘性树脂能够分别单独使用或者组合使用两种以上。

[0269] 在本发明的树脂组合物的100质量%的全部固体成分中,基体树脂的含量没有特别限定,优选为50~95质量%以下。通过使基体树脂的含量为上述下限值以上,在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,因此能够使其充分发挥由本发明的中空颗粒带来的低介电损耗角正切化等效果。

[0270] 本发明的树脂组合物根据树脂的种类,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物。作为固化剂,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。

[0271] 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。

[0272] 在本发明的树脂组合物的100质量%的全部固体成分中,本发明的中空颗粒的含量没有特别限定,优选为5~50质量%。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低介电损耗角正切化等效果。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。

[0273] 在不损害本发明的效果的范围内,本发明的树脂组合物根据需要还可以含有相容剂、紫外线吸收剂、着色剂、热稳定剂、填料、阻燃剂等添加剂、溶剂等。

[0274] 此外,本发明的树脂组合物在制成树脂成型体时,还可以包含碳纤维、玻璃纤维、芳纶纤维、聚乙烯纤维等有机或无机的纤维。

[0275] 本发明的树脂组合物可通过例如将上述本发明的中空颗粒、基体树脂、以及根据需要添加的添加剂和溶剂等混合而得到。在本发明的树脂组合物中的基体树脂为热塑性树脂的情况下,也可以通过在熔融的热塑性树脂中加入上述本发明的中空颗粒和根据需要添加的添加剂而进行熔融混炼来混合。

[0276] 本发明的树脂成型体的制造方法没有特别限定,例如能够通过如下方法来得到树脂成型体:将固化反应前的液态的基体树脂含有中空颗粒等而成的液态树脂组合物、或是在溶剂中溶解或分散各成分而成的液态树脂组合物涂敷于支承体,根据需要使其干燥、固化,由此得到。

[0277] 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。这些支承体可以在表面涂有离型剂。

[0278] 作为涂敷液态树脂组合物的方法,能够使用公知的方法,可举出例如浸涂、辊涂、帘涂、模涂、狭缝涂敷、凹版涂敷等。

[0279] 此外,也能够通过将液态树脂组合物含浸于基材并根据需要使其干燥、固化来得到树脂成型体。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。

[0280] 在液态树脂组合物含有溶剂的情况下,优选在上述涂敷或含浸后使该树脂组合物干燥。干燥温度优选为基体树脂不会固化的程度的温度,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。

[0281] 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,例如使用电烘箱等进行即可。

[0282] 另外,固化反应前的液态的基体树脂以及溶解或分散在溶剂中的基体树脂可以是热固性树脂,也可以是热塑性树脂。

[0283] 或者,也可以通过用挤出成型、注射成型、压制成型、压缩成型等公知的成型方法将含有热塑性树脂作为基体树脂并且是该树脂熔融而成的液态树脂组合物成型为期望的形状,由此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,混炼能够用公知的方法进行,没有特别限定,例如能够使用单轴混炼机或双轴混炼机等混炼装置来进行。

[0284] 本发明的树脂成型体包含本发明的中空颗粒和基体树脂。

[0285] 另外,树脂成型体所包含的基体树脂是固化物。作为固化物的基体树脂是经过或不经过化学反应而固化的树脂,可举出例如通过固化反应而固化的树脂、通过干燥而固化的树脂、热塑性树脂通过冷却而固化的树脂等。使用上述树脂组合物而得到的成型体含有根据需要使用固化剂、聚合引发剂或催化剂等进行固化的树脂的固化物作为基体树脂。在该情况下,基体树脂可以含有固化剂等。通过熔融混炼本发明的中空颗粒和热塑性树脂并进行成型而得到的成型体含有热塑性树脂冷却固化而成的固化物作为基体树脂。

[0286] 本发明的树脂成型体由于包含本发明的中空颗粒,因此介电特性优异。

[0287] 本发明的树脂成型体的频率为10GHz时的介电损耗角正切优选为 $1.50 \times 10^{-2}$ 以下,更优选为 $1.00 \times 10^{-2}$ 以下,进一步优选为 $9.50 \times 10^{-3}$ 以下,更进一步优选为 $9.00 \times 10^{-3}$ 以下,下限没有特别限定,例如可以为 $1.00 \times 10^{-4}$ 以上。

[0288] 本发明的树脂成型体的频率为10GHz时的相对介电常数优选为2.50以下,更优选为2.40以下,进一步优选为2.30以下,下限没有特别限定,例如可以为1.00以上。

[0289] 在本发明中,树脂成型体的相对介电常数和介电损耗角正切在测定频率为10GHz的条件下使用微扰方式的测定装置来测定。

[0290] 本发明的树脂成型体的形状没有特别限定,能够为能够成型的各种形状,能够为例如片状、膜状、板状、管状、以及其它各种立体形状等任意的形状。此外,在树脂成型体包含纤维的情况下,树脂成型体中的纤维可以是无纺布状。此外,在树脂成型体包含纤维的情况下,也可以是在含有上述树脂和纤维的纤维强化塑料中添加了本发明的中空颗粒的树脂组合物的成型体。

[0291] 作为本发明的树脂组合物和树脂成型体的用途,能够举出例如上述本发明的中空颗粒的用途之中能够使用树脂组合物或树脂成型体的用途。

[0292] 实施例

[0293] 以下,举出实施例和比较例对本发明进行更具体地说明,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。

[0294] [实施例1]

[0295] (1) 混合液制备工序

[0296] 首先,混合下述材料制成油相。

[0297] 二乙烯基苯37.5份

[0298] 乙基乙烯基苯1.6份

[0299] 过氧化二乙基乙酸叔丁酯(10小时半衰期温度:75°C)0.89份

[0300] 疏水性溶剂:庚烷(在20°C的水中的溶解度:2.2mg/L,沸点98.4°C)60.8份

[0301] 接下来,在搅拌槽中,在搅拌下缓缓地向在225份的离子交换水中溶解了15.7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11.0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8份),制成水相。

[0302] 通过混合得到的水相和油相来制备混合液。

[0303] (2) 悬浮工序

[0304] 通过将在上述混合液制备工序中得到的混合液使用乳化分散机(谱莱密克司株式

会社制,产品名:Homomixer),在转速4000rpm的条件下搅拌1分钟,由此进行使其悬浮的处理,制备内包疏水性溶剂的单体组合物的液滴分散在水中的悬浮液。

[0305] (3) 聚合工序

[0306] 将在上述悬浮工序中得到的悬浮液在氮环境下升温至80°C,在80°C的温度条件下搅拌24小时,进行聚合反应。通过该聚合反应,得到作为内包疏水性溶剂的前体颗粒分散在水中的浆料液的前体组合物。

[0307] (4) 清洗工序和固液分离工序

[0308] 通过稀硫酸将在上述聚合工序中得到的前体组合物进行清洗(25°C、10分钟),使pH为5.5以下。接下来,在通过过滤将水分离后,新加入200份的离子交换水使其再浆料化,在室温(25°C)反复进行数次水清洗处理(清洗、过滤、脱水),进行过滤分离,得到固体成分。用干燥机在40°C的温度使得到的固体成分干燥,得到内包疏水性溶剂的前体颗粒。

[0309] (5) 溶剂除去工序

[0310] 用真空干燥机在200°C的真空条件下将在上述固液分离工序中得到的前体颗粒加热处理12小时,由此除去颗粒所内包的疏水性溶剂,得到实施例1的中空颗粒。关于得到的中空颗粒,根据扫描型电子显微镜的观察结果和孔隙率的值确认这些颗粒为球状并且具有中空部。

[0311] [实施例2]

[0312] 在实施例1中,在上述“(1) 混合液制备工序”中,使用辛烷(在20°C的水中的溶解度:0.7mg/L,沸点125.6°C)代替庚烷作为疏水性溶剂,进而在上述“(3) 聚合工序”中,如表1所示地变更聚合温度,除此以外,以与实施例1相同的步骤制造实施例2的中空颗粒。

[0313] [实施例3]

[0314] 在实施例1中,在上述“(1) 混合液制备工序”中,使用过氧化新戊酸叔丁酯(10小时半衰期温度:55°C)代替过氧化二乙基乙酸叔丁酯作为聚合引发剂,如表1所示地变更水相的制备中使用的氯化镁和氢氧化钠的量,进而在上述“(3) 聚合工序”中,如表1所示地变更聚合温度,除此以外,以与实施例1相同的步骤制造实施例3的中空颗粒。

[0315] [实施例4]

[0316] 在实施例1中,在上述“(1) 混合液制备工序”中,将二乙烯基苯的添加量变更为24.6份,将乙基乙烯基苯的添加量变更为14.5份,进而如表1所示地变更水相的制备中使用的氯化镁和氢氧化钠的量,除此以外,以与实施例1相同的步骤制造实施例4的中空颗粒。

[0317] [实施例5]

[0318] 在实施例1中,在上述“(1) 混合液制备工序”中,将二乙烯基苯的添加量变更为35.6份,将乙基乙烯基苯的添加量变更为1.5份,向油相中追加2.0份的乙二醇二甲基丙烯酸酯,进而如表1所示地变更水相的制备中使用的氯化镁和氢氧化钠的量,除此以外,以与实施例1相同的步骤制造实施例5的中空颗粒。

[0319] [实施例6]

[0320] 在实施例1中,在上述“(1) 混合液制备工序”中,将二乙烯基苯的添加量变更为22.3份,将乙基乙烯基苯的添加量变更为15.6份,进而如表1所示地变更水相的制备中使用的氯化镁和氢氧化钠的量,除此以外,以与实施例1相同的步骤制造实施例6的中空颗粒。

[0321] [实施例7]

[0322] 在实施例1中,在上述“(1)混合液制备工序”中,将二乙烯基苯的添加量变更为31.6份,将乙基乙烯基苯的添加量变更为1.3份,使用0.75份的过氧化二乙基乙酸叔丁酯和1.07份的过氧化新戊酸叔丁酯作为聚合引发剂,将庚烷的量变更为67.1份,进而如表1所示地变更水相的制备中使用的氯化镁和氢氧化钠的量,除此以外,以与实施例1相同的步骤制造实施例7的中空颗粒。

[0323] [实施例8]

[0324] 在实施例1中,在上述“(1)混合液制备工序”中,如表1所示地变更水相的制备中使用的氯化镁和氢氧化钠的量,在上述“(3)聚合工序”中,如表1所示地变更聚合温度,进而在“(4)清洗工序和固液分离工序”中,在进行再浆料化时添加非离子系表面活性剂,消除颗粒彼此的凝聚,进一步增加水清洗处理的次数,除此以外,以与实施例1相同的步骤制造实施例8的中空颗粒。

[0325] [比较例1]

[0326] 在实施例1中,如下所述地变更上述“(1)混合液制备工序”,进而在上述“(3)聚合工序”中,如表2所示地变更聚合温度,除此以外,以与实施例1相同的步骤制造比较例1的中空颗粒。

[0327] 比较例1的混合液制备工序如下所述地进行。

[0328] 首先,混合下述材料制成油相。

[0329] 乙二醇二甲基丙烯酸酯31.85份

[0330] 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯13.65份

[0331] 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(10小时半衰期温度:51°C)1.04份

[0332] 疏水性溶剂:环己烷54.5份

[0333] 接下来,在搅拌槽中,在搅拌下缓缓地向在225份的离子交换水中溶解了23.5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16.5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12份),制成水相。

[0334] 通过混合得到的水相和油相来制备混合液。

[0335] [比较例2]

[0336] 首先,混合下述材料制成油相。

[0337] 苯乙烯(St)12.5份

[0338] 二乙烯基苯16.2份

[0339] 乙基乙烯基苯3.8份

[0340] HS CRYSTA4100(:产品名,侧链结晶性聚烯烃,丰国制油株式会社制)3.3份

[0341] BLEMMER(注册商标)50PEP-300(:产品名,聚乙二醇丙二醇单甲基丙烯酸酯,日油株式会社制)3.3份

[0342] PEROYL L(:产品名,聚合引发剂,日油株式会社制)1.07份

[0343] 疏水性溶剂:庚烷26.04份

[0344] 接下来,混合370份的离子交换水和0.18份的RAPISOL A-80(表面活性剂,日油株式会社制),制作水相。

[0345] 向水相中加入油相,使用超声波均质器进行悬浮液的制备。在70°C加热得到的悬

浮液4小时,由此进行聚合,得到浆料。在100°C加热得到的浆料24小时,由此制造比较例2的中空颗粒。

[0346] [比较例3]

[0347] 首先,混合下述材料制成油相。

[0348] 二乙烯基苯48.0份

[0349] 乙基乙烯基苯2.0份

[0350] 过氧化苯甲酰(10小时半衰期温度:74°C)1.0份

[0351] 疏水性溶剂:十六烷50.0份

[0352] 接下来,在搅拌槽中,制备在3000份的离子交换水中溶解了10份的聚乙烯醇(PVA)而成的水溶液,制成水相。

[0353] 通过混合得到的水相和油相来制备混合液。

[0354] 通过与实施例1的悬浮工序相同的方法进行使得到的混合液悬浮的处理,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。

[0355] 将得到的悬浮液在氮环境下升温至70°C,在70°C的温度条件下搅拌24小时,进行聚合反应。通过该聚合反应,得到内包疏水性溶剂的前体颗粒分散在水中的浆料。

[0356] 接下来,使用滤纸过滤得到的浆料,分离内包疏水性溶剂的前体颗粒。在温度约70°C、压力约100000Pa(大气压下)的条件下,通过干燥前体颗粒来除去颗粒所内包的疏水性溶剂,制造比较例3的中空颗粒。

[0357] [评价]

[0358] 对于在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和表2。

[0359] 1.中空颗粒的密度和孔隙率

[0360] 1-1.中空颗粒的表观密度的测定

[0361] 首先,将约30cm<sup>3</sup>的中空颗粒填充在容量为100cm<sup>3</sup>的容量瓶中,精确称量填充的中空颗粒的质量。接下来,向填充了中空颗粒的容量瓶中一边注意不要进入气泡一边将异丙醇精确注满至刻度线。精确称量加入到容量瓶中的异丙醇的质量,基于上述式(I)计算中空颗粒的表观密度D<sub>1</sub>(g/cm<sup>3</sup>)。

[0362] 式(I)

[0363] 表观密度D<sub>1</sub>=[中空颗粒的质量]/(100-[异丙醇的质量]/[在测定温度时的异丙醇的比重])

[0364] 1-2.中空颗粒的真密度的测定

[0365] 在预先将中空颗粒粉碎后,将约10g的中空颗粒的碎片填充在容量为100cm<sup>3</sup>的容量瓶中,精确称量填充的碎片的质量。

[0366] 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,基于下述式(II)计算中空颗粒的真密度D<sub>0</sub>(g/cm<sup>3</sup>)。

[0367] 式(II)

[0368] 真密度D<sub>0</sub>=[中空颗粒的碎片质量]/(100-[异丙醇的质量]/[在测定温度时的异丙醇的比重])

[0369] 1-3.孔隙率的计算

- [0370] 根据中空颗粒的表观密度 $D_1$ 和真密度 $D_0$ ,基于下述式(HI)计算中空颗粒的孔隙率。
- [0371] 式(III)
- [0372] 孔隙率(%) =  $100 - (\text{表观密度}D_1 / \text{真密度}D_0) \times 100$
- [0373] 2. 体积平均粒径(Dv)和数均粒径(Dn)的测定、以及粒径分布(Dv/Dn)的计算
- [0374] 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(Dv)和数均粒径(Dn),计算粒径分布(Dv/Dn)。测定条件为孔径:50 $\mu\text{m}$ 、分散介质:ISOTON II(:产品名)、浓度10%、测定颗粒个数:100000个。
- [0375] 具体而言,取0.2g的颗粒样品至烧杯中,向其中加入表面活性剂水溶液(富士胶片株式会社制,产品名:DRYWEL)作为分散剂。向其中进一步加入2ml的分散介质,使颗粒润湿后,加入10ml的分散介质,用超声波分散器使其分散1分钟后使用上述粒度分布测定仪进行测定。
- [0376] 3. 双键残留率的测定
- [0377] 对于在中空颗粒的制作中使用的聚合反应前的聚合性单体和中空颗粒包含的聚合物,使用ATR-IR(珀金埃尔默(PERKIN ELMER)公司制,产品名:Spectrum One)测定由吸光度表示的红外吸收光谱。对于聚合反应前的聚合性单体的测定通过如下方式进行:将0.1g的由与在中空颗粒的制作中使用的聚合性单体相同种类和含有比例的聚合性单体构成的测定样品放置于单元上部,使晶体与该测定样品接触并进行测定。对于中空颗粒包含的聚合物的测定,通过将0.1g的中空颗粒放置于单元上部,从上方紧固压缩用的轴承,由此使晶体与中空颗粒接触并进行测定。
- [0378] 根据得到的红外吸收光谱,通过上述方法计算出双键残留率。例如,在实施例5中如下地计算出双键残留率。
- [0379] 在实施例5中,使用35.6份的二乙烯基苯、1.5份的乙基乙烯基苯、以及2.0份的乙二醇二甲基丙烯酸酯作为聚合性单体。将含量最多的二乙烯基苯(91质量%)作为基准单体,选择二乙烯基苯包含的苯环的C-H键作为在聚合反应前后不增减的结构。
- [0380] 分别在聚合反应前的聚合性单体的红外吸收光谱和聚合物的红外吸收光谱中,将来自二乙烯基苯包含的苯环的C-H键的峰确定为基准峰。来自二乙烯基苯包含的苯环的C-H键的峰和来自乙基乙烯基苯包含的苯环的C-H键的峰出现在相同的位置,因此将该基准峰的峰强度除以二乙烯基苯的含有比例和乙基乙烯基苯的含有比例的合计(0.95)而得到的值作为基准峰强度。根据聚合反应前的聚合性单体的红外吸收光谱求出的基准峰强度为0.167,根据聚合物的红外吸收光谱求出的基准峰强度为0.0760。
- [0381] 接下来,在各红外吸收光谱中,测定来自聚合性不饱和双键(C=C)的峰的峰强度,上述聚合性不饱和双键(C=C)来自二乙烯基苯、乙基乙烯基苯、以及乙二醇二甲基丙烯酸酯。根据聚合反应前的聚合性单体的红外吸收光谱求出的来自聚合性不饱和双键(C=C)的峰的峰强度为0.0724,根据聚合物的红外吸收光谱求出的来自聚合性不饱和双键(C=C)的峰的峰强度为0.00438。
- [0382] 由此,根据聚合反应前的聚合性单体的红外吸收光谱求出的来自聚合性不饱和双键(C=C)的峰的峰强度( $M_1$ )相对于基准峰强度( $M_0$ )的比( $M_1/M_0$ )为0.0724/0.167,计算出为0.434。根据聚合物的红外吸收光谱求出的来自聚合性不饱和双键(C=C)的峰的峰强度( $P_1$ )相对于基准峰强度( $P_0$ )的比( $P_1/P_0$ )为0.00438/0.0760,计算出为0.0576。

[0383] 然后,将根据聚合性单体的红外吸收光谱求出的上述峰强度比 ( $M1/M0$ ) 和根据聚合物的红外吸收光谱求出的上述峰强度比 ( $P1/P0$ ) 应用于上述式 (A), 双键残留率根据计算式  $(0.0576/0.434) \times 100$ , 计算出为13.3%。

#### [0384] 4. 金属含量的测定

[0385] 使用微波 (珀金埃尔默 (PERKIN ELMER) 公司制, Multiwave 3000) 进行精确称量的10g的中空颗粒的湿式分解, 使用ICP发射光谱仪 (珀金埃尔默公司制, Optima 2100DV型) 对得到的分解物进行ICP发射光谱分析, 测定金属的合计质量。另外, 金属种类的确定通过利用荧光X射线分析 (XRF) 的元素分析来进行。计算出分解物中的金属的合计质量相对于中空颗粒的质量的比例, 作为中空颗粒中的金属含量。

#### [0386] 5. 中空颗粒的相对介电常数 ( $Dk$ ) 和介电损耗角正切 ( $Df$ ) 的测定

[0387] 使用微扰方式的测定装置 (AET公司制, 型号: ADMS01Nc) 测定频率为10GHz、室温 (25°C) 时的中空颗粒的相对介电常数和介电损耗角正切。

#### [0388] 6. 耐热性

[0389] 将3mg左右的中空颗粒放入样品盘中, 使用TG-DTA装置 (株式会社理学制, 产品名: Thermo Plus EV02), 升温速度为10°C/分钟、空气流量为230mL, 在空气环境下进行测定, 求出重量减少5%的温度 ( $Td5$ )。  $Td5$  越高, 则中空颗粒的耐热性越优异。

[0390] (耐热性评价基准)

[0391] A:  $Td5$  为345°C以上

[0392] B:  $Td5$  为340°C以上且小于345°C

[0393] C:  $Td5$  为335°C以上且小于340°C

[0394] D:  $Td5$  小于335°C

#### [0395] 7. 包含中空颗粒的聚酰亚胺膜的相对介电常数 ( $Dk$ ) 和介电损耗角正切 ( $Df$ ) 的测定

##### [0396] 7-1. 包含中空颗粒的聚酰亚胺膜的制作

[0397] 在杯中称量50g的聚酰胺酸溶液 (宇部兴产株式会社制, 产品名: U-Wanis-A), 添加2.5g的中空颗粒, 使其均匀地分散在行星式搅拌脱泡装置 (仓敷纺织株式会社制, 产品名: Mazerustar) 中, 得到树脂组合物。接下来, 在玻璃板上粘贴铝箔, 使用棒涂机No. 75将得到的树脂组合物涂覆于铝箔上, 形成涂膜。在氮环境下对该涂膜以120°C加热30分钟、以150°C加热10分钟、以200°C加热10分钟、以250°C加热30分钟, 使聚酰胺酸聚酰亚胺化, 使涂膜固化, 在铝箔上形成包含中空颗粒的聚酰亚胺膜。将该膜与铝箔的层叠体在1N当量浓度的盐酸水溶液中浸渍一晚, 由此除去铝箔, 仅得到膜。用离子交换水清洗得到的膜, 进行干燥, 由此得到包含中空颗粒的聚酰亚胺膜。

##### [0398] 7-2. 膜的相对介电常数 ( $Dk$ ) 和介电损耗角正切 ( $Df$ ) 的测定

[0399] 将在上述中得到的包含中空颗粒的聚酰亚胺膜裁剪成宽度3mm、长度80mm, 得到测定样品。对于得到的测定样品, 使用微扰方式的测定装置 (AET公司制, 型号: ADMS01Nc), 对频率为10GHz、室温 (25°C) 下的含有中空颗粒的聚酰亚胺膜的相对介电常数和介电损耗角正切进行测定。

[0400] 此外, 作为参考例1, 对不包含中空颗粒的聚酰亚胺膜同样地测定相对介电常数和介电损耗角正切。

[0401] [表1]

[0402]

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
聚合性单体	二烯基苯	37.5	37.5	37.5	24.6	22.3	31.6	37.5
	乙基烯基苯	1.6	1.6	1.6	14.5	15.6	1.3	1.6
	EGDMA							
	烃单体 [%]	100	100	100	100	100	100	100
疏水性溶剂	交联性单体 [%]	96	96	96	63	59	96	96
	交联性烃单体 [%]	96	96	96	63	59	96	96
	庚烷	60.8		60.8	60.8	60.8	67.1	60.8
	辛烷		60.8					
聚合引发剂	过氧化新戊酸叔丁酯			0.89			1.07	
	过氧化二乙基乙酸叔丁酯	0.89	0.89		0.89	0.89	0.75	0.89
	10小时半衰期温度 (°C)	75	75	55	75	75	75	75
	Mg(OH) <sub>2</sub>	8	8	10	10	10	10	10
分散稳定剂	MgCl <sub>2</sub>	15.7	15.7	19.6	19.6	19.6	19.6	19.6
	NaOH	11.0	11.0	13.7	13.7	13.7	13.7	13.7
	离子交换水	280	280	280	280	280	280	280
	聚合温度 (°C)	80	90	65	80	80	80	90
中空颗粒物性	聚合时间 (h)	24	24	24	24	24	24	24
	Dv (µm)	4.1	4.4	3.1	3.4	3.5	3.3	3.2
	Dv/Dn	1.4	1.3	1.4	1.3	1.4	1.4	1.4
	孔隙率 (%)	70	69	69	68	69	75	70
聚酰亚胺膜物性	双键残留率 (%)	12.8	14.3	24.5	12.1	13.3	11.9	16.1
	金属含量 (ppm)	25	26	41	42	41	39	23
	相对介电常数 (10GHz)	1.36	1.37	1.37	1.37	1.38	1.31	1.37
	介电损耗角正切 (10GHz)	2.41E-03	2.35E-03	2.32E-03	2.27E-03	2.97E-03	2.57E-03	5.98E-04
聚酰亚胺膜物性	耐热性	B	B	B	A	C	B	A
	相对介电常数 (10GHz)	2.23	2.24	2.25	2.23	2.24	2.23	2.25
	介电损耗角正切 (10GHz)	8.76E-03	8.70E-03	8.91E-03	8.84E-03	9.65E-03	9.13E-03	8.68E-03

[0403] [表2]

[0404] 表2

[0405]

		比较例1	比较例2	比较例3	参考例1
聚合性单体	二乙烯基苯		16.2	48.0	
	乙基乙烯基苯		3.8	2.0	
	EGDMA	31.85			
	TMPT	13.65			
	St		12.5		
	50PEP-300		3.3		
疏水性溶剂	环己烷	54.5			
	庚烷		26.04		
	十六烷			50.0	
添加剂	HS4100		3.3		
聚合引发剂	2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)	1.04			
	过氧化苯甲酰			1.0	
	Peroyl L		1.07		
	10小时半衰期温度(°C)	51	62	74	
分散稳定剂	Mg(OH) <sub>2</sub>	12			
	MgCl <sub>2</sub>	23.5			
	NaOH	16.5			
	PVA			10	
	A-80		0.18		
离子交换水		280	370	3000	
聚合条件	聚合温度(°C)	65	70	70	
	聚合时间(h)	24	4	24	
中空颗粒物性	Dv(μm)	2.6	0.4	10.0	
	Dv/Dn	1.2	1.5	1.3	
	孔隙率(%)	64	36	60	
	双键残留率(%)	14.7	25.1	36.1	
	金属含量(ppm)	57	-	-	
	相对介电常数(10GHz)	1.45	1.80	1.52	
	介电损耗角正切(10GHz)	1.13E-02	9.10E-03	2.50E-02	
耐热性	D	D	C		
聚酰亚胺膜物性	相对介电常数(10GHz)	2.26	2.67	2.55	3.14
	介电损耗角正切(10GHz)	1.43E-02	1.39E-02	1.80E-02	1.76E-02

[0406] 各材料的添加量(质量份)、以及各测定或评价的结果示于表1和表2。

[0407] 另外,在表1和表2中,为了简化,介电损耗角正切的数值使用JIS X 0210所规定的指数表述。例如,“ $2.41 \times 10^{-3}$ ”表述为“2.41E-03”。

[0408] 此外,在表1和表2中简称的意思如下。

[0409] EGDMA:乙二醇二甲基丙烯酸酯

[0410] TMPT:三羟甲基丙烷三丙烯酸酯

[0411] St:苯乙烯

[0412] 50PEP-300:聚乙二醇丙二醇单甲基丙烯酸酯(日油株式会社制,产品名:BLEMMER(注册商标)50PEP-300)

[0413] HS4100:侧链结晶性聚烯烃(丰国制油株式会社制,产品名:HS CRYSTA4100)

[0414] PVA:聚乙烯醇

[0415] A-80:阴离子表面活性剂,磺基琥珀酸二酯盐(日油株式会社制,产品名:RAPISOL A-80)

[0416] [考察]

[0417] 在比较例1中得到的中空颗粒是使用丙烯酸系单体而形成的,介电特性差,使聚酰亚胺膜低介电常数化和低介电损耗角正切化的效果也差。可认为在比较例1中得到的中空颗粒由于壳中的聚合物不包含烃单体单元,因此壳的介电特性差,作为颗粒整体也介电特性差。

[0418] 比较例2相当于专利文献1的实施例1,得到的中空颗粒的介电特性差,使聚酰亚胺

膜低介电常数化和低介电损耗角正切化的效果也差。可认为在比较例2中得到的中空颗粒由于壳中的聚合物所包含的烃单体单元的量少,因此壳的介电特性差,进而孔隙率小也导致介电特性恶化,因此作为颗粒整体介电特性差。

[0419] 在比较例3中得到的中空颗粒的壳所包含的聚合物的双键残留率高,介电特性差,使聚酰亚胺膜低介电常数化和低介电损耗角正切化的效果也差。此外,关于在比较例3中得到的中空颗粒,存在于颗粒表面的表面活性剂(PVA)的含量为3000ppm。可推断在比较例3中得到的中空颗粒由于壳所包含的聚合物的双键残留率高,因此壳的介电特性差,进而由于在制造过程中使用的PVA残留在颗粒表面,也使得中空颗粒的介电特性恶化。另外,可推断在比较例3中得到的中空颗粒的双键残留率高是由于聚合温度低。

[0420] 与此相对,在各实施例得到的中空颗粒是球状且具有中空部的中空颗粒,孔隙率为50%以上,壳含有包含91质量%以上的烃单体单元且包含50质量%以上的交联性单体单元的聚合物作为树脂,该聚合物的双键残留率为30.0%以下,频率为10GHz时的介电损耗角正切低至 $3.00 \times 10^{-3}$ 以下,介电特性优异。

[0421] 可推断在各实施例得到的中空颗粒即使在频率为10GHz时介电特性也优异是因为成为壳的骨架的聚合物包含大量烃,并且该聚合物的双键残留率低,由此壳的分子运动性低,并且孔隙率足够高。此外,可认为在各实施例得到的中空颗粒中,聚合引发剂的分解物的残留量少、在颗粒表面不存在表面活性剂、金属含量少,也有助于提高介电特性。另外,在各实施例得到的中空颗粒是没有使用表面活性剂而得到的中空颗粒,因此在颗粒表面没有检测出表面活性剂。此外,在各实施例得到的中空颗粒使聚酰亚胺膜低介电常数化和低介电损耗角正切化的效果也优异。

[0422] 此外,可推断与在实施例5~6中得到的中空颗粒相比,在实施例1~4中得到的中空颗粒的介电特性优异是因为在成为壳的骨架的聚合物中,烃单体单元的含量特别多,并且原料所包含的杂质少,由此壳中除该聚合物以外的成分的含量特别少。

[0423] 可推断在实施例7中得到的中空颗粒的介电特性特别优异是因为孔隙率高。

[0424] 可推断在实施例8中得到的中空颗粒的介电损耗角正切低是因为在清洗工序中除去了更多的杂质,由此可抑制由杂质的吸湿带来的介电损耗角正切的上升。

[0425] 另外,对于在各实施例得到的中空颗粒,检查任意1000~3000个颗粒,结果在任一实施例中,圆形度为0.85以下的颗粒的比例均为7质量%以下,仅具有一个或两个中空部的颗粒的比例均为95质量%以上。

[0426] 附图标记说明

[0427] 1:水系介质;

[0428] 2:低极性材料;

[0429] 4a:疏水性溶剂;

[0430] 4b:除疏水性溶剂以外的材料;

[0431] 6:壳;

[0432] 7:中空部;

[0433] 8:液滴;

[0434] 9:前体颗粒;

[0435] 10:中空部充满气体的中空颗粒。

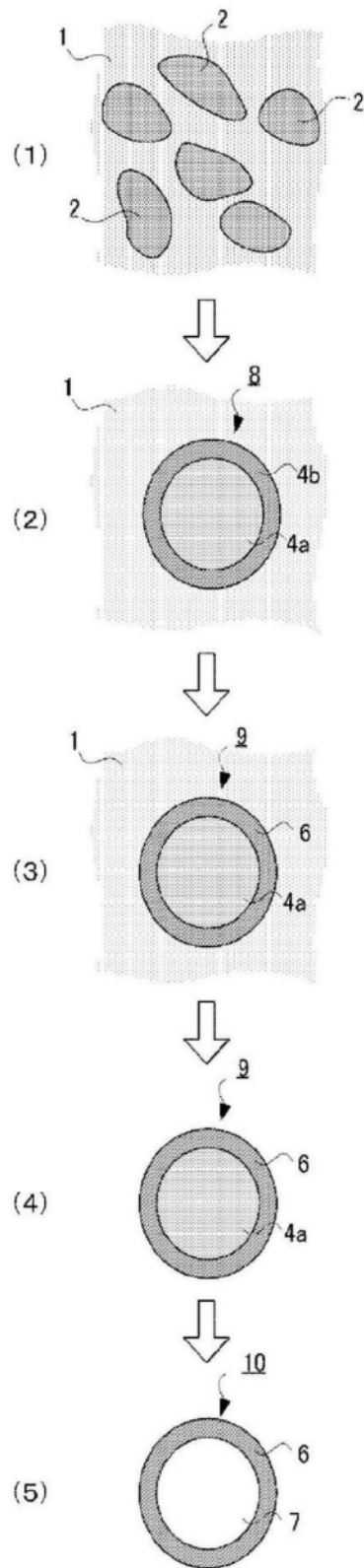


图1