



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202513626 A

(43)公開日：中華民國 114 (2025) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：113133614 (22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 05 日

(51)Int. Cl. : C08F216/12 (2006.01) C08F212/08 (2006.01)
C08F212/36 (2006.01) C08F2/18 (2006.01)
C08K7/22 (2006.01) B01J13/14 (2006.01)

(30)優先權：2023/09/08 日本 2023-146014

(71)申請人：日商積水化成品工業股份有限公司 (日本) SEKISUI KASEI CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：柴谷彩花 SHIBATANI, AYAKA (JP)；松野晋弥 MATSUNO, SHINYA (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：30 共 74 頁

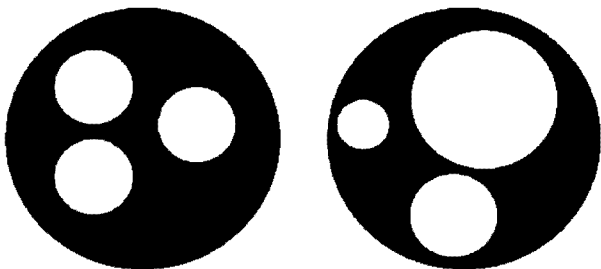
(54)名稱
中空樹脂粒子、其製造方法、及其用途

(57)摘要
本發明之實施方式之中空樹脂粒子係具有殼部及由該殼部所包圍之中空部分者，且該殼部包含具有特定之醚結構之聚合物(P)，上述中空樹脂粒子之視密度 $D1(g/cm^3)$ 與鬆裝密度 $D2(g/cm^3)$ 滿足數式 $D1-D2 \leq 0.70$ 。

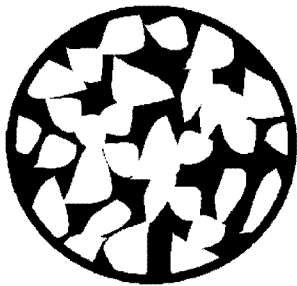
指定代表圖：



(a)



(b)



(c)

【圖1】



【發明摘要】

【中文發明名稱】

中空樹脂粒子、其製造方法、及其用途

【中文】

本發明之實施方式之中空樹脂粒子係具有殼部及由該殼部所包圍之中空部分者，且該殼部包含具有特定之醚結構之聚合物(P)，上述中空樹脂粒子之視密度 $D1(g/cm^3)$ 與鬆裝密度 $D2(g/cm^3)$ 滿足數式 $D1 - D2 \leq 0.70$ 。

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

中空樹脂粒子、其製造方法、及其用途

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種中空樹脂粒子、其製造方法、及其用途。

【先前技術】

【0002】 為了實現使用電子機器之資訊處理之高速化，嘗試了對多層印刷基板之絕緣層進行低介電常數化、低介電損耗因數化。作為其中一環節，進行了如下研究：藉由使具有殼部及由該殼部所包圍之中空部分之中空樹脂粒子混合存在於熱硬化性樹脂等中，而向樹脂層導入空隙，實現低介電常數化、低介電損耗因數化。

【0003】 對於用於此種用途之中空樹脂粒子，要求較高之耐熱性，例如即便在對混合存在有該中空樹脂粒子之熱硬化性樹脂等進行成型加工時或使用焊料時被加熱，該中空樹脂粒子亦不會產生實質變化。

【0004】 進而，於使中空樹脂粒子混合存在於熱硬化性樹脂等中而製成樹脂組合物之情形時，先前之中空樹脂粒子在進行混練時，熱硬化性樹脂等會滲入至中空樹脂粒子內部。從而，存在無法維持中空樹脂粒子內部之空隙，而不表現出樹脂組合物所期待之低介電特性之問題。

【0005】 作為先前之中空樹脂粒子，報告了一種多孔質中空聚合物粒子，其係藉由如下方式獲得：使將以三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯為代表之丙烯酸系多官能單體、及以甲基丙烯酸甲酯為代表之丙烯酸系單官能單體作為主成分的單體與疏水性溶劑一同進行懸浮聚合(專利文獻1)。

但是，一般而言，丙烯酸系樹脂之相對介電常數、介電損耗因數之數值較高，耐熱性不充分。因此，專利文獻1中所記載之多孔質中空聚合物粒子不適用於實現樹脂層之低介電常數化、低介電損耗因數化之目的、對樹脂層賦予高耐熱性之目的。進而，專利文獻1中所記載之多孔質中空聚合物粒子由於殼表層部較薄，且為多孔質狀，因此熱硬化性樹脂等容易滲入至多孔質中空聚合物粒子內部。

【0006】 作為先前之中空樹脂粒子，例如報告了一種中空樹脂粒子，其係藉由使二乙烯基苯與疏水性溶劑一同進行懸浮聚合而獲得(專利文獻2)。但是，含有較多二乙烯基苯之組成之中空樹脂粒子之耐熱性不充分。又，專利文獻2中所記載之中空樹脂粒子由於中空率較高，故而在與熱硬化性樹脂等進行混合及混練之情形時，中空樹脂粒子有可能破碎，又，由於殼表層部較薄，故而熱硬化性樹脂等容易滲入至中空樹脂粒子內部。

【0007】 作為先前之中空樹脂粒子，報告了一種中空樹脂粒子，其係藉由使異氰酸酯化合物與活性氫化合物進行反應而獲得，且殼部由具有脲鍵及/或胺基甲酸酯鍵之聚合物形成(專利文獻3)。但是，由於胺基甲酸酯組成之中空樹脂粒子之介電常數、介電損耗因數之數值較高，故而專利文獻3中所記載之中空樹脂粒子不適用於實現樹脂層之低介電常數化、低介電損耗因數化之目的。又，胺基甲酸酯組成之中空樹脂粒子之耐熱性不充分。

【0008】 報告了一種中空微粒子之製造方法及藉由該製造方法而獲得之中空微粒子，上述中空微粒子之製造方法包括如下步驟：步驟A，使包含氟取代單體及非聚合性溶劑之溶液分散於水中而獲得分散液；步驟

B，使氟取代單體聚合，而獲得含有含氟樹脂之相分離微粒子；及步驟C，去除相分離微粒子中之非聚合性溶劑而獲得中空微粒子(專利文獻4)。但是，由於氟系樹脂之相對介電常數之數值較高，故而專利文獻4中所記載之中空微粒子不適於實現樹脂層之低介電常數化之目的。

【0009】 報告了一種中空樹脂粒子，其係具有殼部及由殼部所包圍之中空部分者，且中空部分包含複數個中空區域或多孔質結構，殼部例如包含藉由聚苯醚與單體(B)之反應而獲得之聚合物(專利文獻5)。但是，專利文獻5中所記載之中空樹脂粒子之殼表層部較薄，熱硬化性樹脂等容易滲入至中空樹脂粒子內部。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0010】 專利文獻1：日本專利第4445495號公報

專利文獻2：國際公開第2022-092076號

專利文獻3：日本專利第6924533號公報

專利文獻4：日本專利特開2023-057052號公報

專利文獻5：日本專利特開2023-021971號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0011】 本發明係為了解決上述先前之問題而成者，其主要目的在於提供一種中空樹脂粒子，該中空樹脂粒子具有殼部及由該殼部所包圍之中空部分，抑制熱硬化性樹脂等滲入至粒子內部，且具有優異之耐熱性及優異之介電特性。又，提供一種製造此種中空樹脂粒子之方法。進而，提供此種中空樹脂粒子之用途。

[解決問題之技術手段]

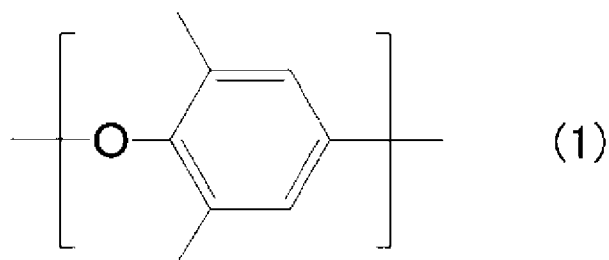
【0012】 [1]本發明之實施方式之中空樹脂粒子係具有殼部及由該殼部所包圍之中空部分者，且

該殼部包含具有式(1)所表示之醚結構之聚合物(P)，

上述中空樹脂粒子之視密度 $D1(g/cm^3)$ 與鬆裝密度(Aerated Bulk Density) $D2(g/cm^3)$ 滿足式(2)。

$$D1 - D2 \leq 0.70 \cdots (2)$$

[化1]



[2]如上述[1]中所記載之中空樹脂粒子，其中上述聚合物(P)係藉由包含化合物(A)及與該化合物(A)進行反應之單體(M)的組合物之反應而獲得之聚合物，上述化合物(A)具有上述式(1)所表示之醚結構及自由基反應性基，且

上述單體(M)包含芳香族系交聯性單體，

上述中空樹脂粒子可滿足選自由(a)及(b)所組成之群中之至少一者。

(a)上述組合物進而包含鏈轉移劑(B)。

(b)在將上述化合物(A)及上述單體(M)之合計量設為100重量份時，上述芳香族系交聯性單體為1重量份以上且未達32重量份。

[3]如上述[2]中所記載之中空樹脂粒子，其中上述單體(M)可包含芳香族系單官能單體。

[4]如上述[3]中所記載之中空樹脂粒子，其中上述芳香族系單官能單

體可為選自由苯乙烯、乙基乙烯基苯、乙烯基甲苯、鄰氯苯乙烯、間氯苯乙烯、對氯苯乙烯、乙烯基聯苯、乙烯基萘及茚所組成之群中之至少一種。

[5]如上述[2]至[4]中任一項所記載之中空樹脂粒子，其中上述化合物(A)可為於兩末端具有(甲基)丙烯醯基之聚苯醚。

[6]如上述[2]至[5]中任一項所記載之中空樹脂粒子，其中上述鏈轉移劑(B)可為選自由硫醇化合物、苯乙烯系二聚物、萜烯、鹵化烴及 α -甲基苯乙烯所組成之群中之至少一種。

[7]如上述[2]至[6]中任一項所記載之中空樹脂粒子，其中在將上述化合物(A)及上述單體(M)之合計量設為100重量份時，上述化合物(A)可為5重量份～60重量份。

[8]如上述[2]至[7]中任一項所記載之中空樹脂粒子，其中在將上述化合物(A)及上述單體(M)之合計量設為100重量份時，芳香族系單官能單體可為0重量份～80重量份。

[9]如上述[2]至[8]中任一項所記載之中空樹脂粒子，其中在將上述化合物(A)及上述單體(M)之合計量設為100重量份時，芳香族系交聯性單體可為10重量份～60重量份。

[10]如上述[1]至[9]中任一項所記載之中空樹脂粒子，其中上述中空部分可包含複數個中空區域或多孔質結構。

[11]如上述[1]至[10]中任一項所記載之中空樹脂粒子於氮氣氛圍下以10°C/分鐘升溫時之5%熱重量減少溫度可為300°C以上。

[12]如上述[1]至[11]中任一項所記載之中空樹脂粒子於頻率10 GHz下之介電損耗因數可未達0.0015。

[13]如上述[1]至[12]中任一項所記載之中空樹脂粒子可用於半導體構件用樹脂組合物。

[14]如上述[1]至[12]中任一項所記載之中空樹脂粒子可用於塗料組合物。

[15]如上述[1]至[12]中任一項所記載之中空樹脂粒子可用於隔熱性樹脂組合物。

[16]本發明之實施方式之半導體構件用樹脂組合物包含如上述[1]至[15]中任一項所記載之中空樹脂粒子。

[17]本發明之實施方式之塗料組合物包含如上述[1]至[15]中任一項所記載之中空樹脂粒子。

[18]本發明之實施方式之隔熱性樹脂組合物包含如上述[1]至[15]中任一項所記載之中空樹脂粒子。

[19]本發明之實施方式之中空樹脂粒子之製造方法係使包含具有式(1)所表示之醚結構及自由基反應性基之化合物(A)、及與該化合物(A)進行反應之單體(M)的組合物於非反應性溶劑之存在下在水系介質中進行反應，且

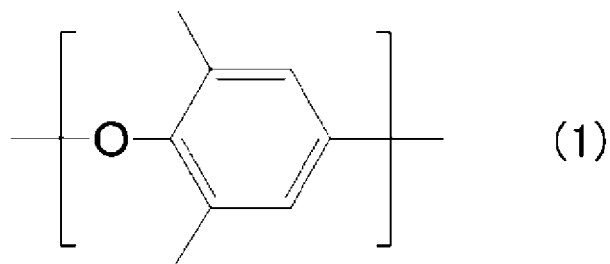
上述單體(M)包含芳香族系交聯性單體，

上述中空樹脂粒子滿足選自由(a)及(b)所組成之群中之至少一者。

(a)上述組合物進而包含鏈轉移劑(B)。

(b)在將上述化合物(A)及上述單體(M)之合計量設為100重量份時，上述芳香族系交聯性單體為1重量份以上且未達32重量份。

[化2]



[20]如上述[19]中所記載之中空樹脂粒子之製造方法，其中上述中空樹脂粒子滿足上述(a)，且在將上述化合物(A)及上述單體(M)之合計量設為100重量份時，上述芳香族系交聯性單體可為10重量份～60重量份。

[發明之效果]

【0013】 根據本發明之實施方式，可提供一種中空樹脂粒子，其具有殼部及由該殼部所包圍之中空部分，抑制熱硬化性樹脂等滲入至粒子內部，且具有優異之耐熱性及優異之介電特性。又，可提供一種製造此種中空樹脂粒子之方法。進而，可提供此種中空樹脂粒子之用途。

【圖式簡單說明】

【0014】

圖1中之(a)～(c)係對中空部分之結構進行說明之概略剖面圖。

圖2係實施例1中所獲得之粒子(1)之外觀之SEM照片圖。

圖3係實施例1中所獲得之粒子(1)之剖面之SEM照片圖。

圖4係實施例2中所獲得之粒子(2)之外觀之SEM照片圖。

圖5係實施例2中所獲得之粒子(2)之剖面之SEM照片圖。

圖6係實施例3中所獲得之粒子(3)之外觀之SEM照片圖。

圖7係實施例3中所獲得之粒子(3)之剖面之SEM照片圖。

圖8係實施例4中所獲得之粒子(4)之外觀之SEM照片圖。

圖9係實施例4中所獲得之粒子(4)之剖面之SEM照片圖。

圖10係實施例5中所獲得之粒子(5)之外觀之SEM照片圖。

圖11係實施例5中所獲得之粒子(5)之剖面之SEM照片圖。

圖12係實施例6中所獲得之粒子(6)之外觀之SEM照片圖。

圖13係實施例6中所獲得之粒子(6)之剖面之SEM照片圖。

圖14係實施例7中所獲得之粒子(7)之外觀之SEM照片圖。

圖15係實施例7中所獲得之粒子(7)之剖面之SEM照片圖。

圖16係實施例8中所獲得之粒子(8)之外觀之SEM照片圖。

圖17係實施例8中所獲得之粒子(8)之剖面之SEM照片圖。

圖18係實施例9中所獲得之粒子(9)之外觀之SEM照片圖。

圖19係實施例9中所獲得之粒子(9)之剖面之SEM照片圖。

圖20係實施例10中所獲得之粒子(10)之外觀之SEM照片圖。

圖21係實施例10中所獲得之粒子(10)之剖面之SEM照片圖。

圖22係實施例11中所獲得之粒子(11)之外觀之SEM照片圖。

圖23係實施例11中所獲得之粒子(11)之剖面之SEM照片圖。

圖24係實施例12中所獲得之粒子(12)之外觀之SEM照片圖。

圖25係實施例12中所獲得之粒子(12)之剖面之SEM照片圖。

圖26係實施例13中所獲得之粒子(13)之外觀之SEM照片圖。

圖27係實施例13中所獲得之粒子(13)之剖面之SEM照片圖。

圖28係比較例1中所獲得之粒子(14)之外觀之SEM照片圖。

圖29係比較例1中所獲得之粒子(14)之剖面之SEM照片圖。

圖30係比較例2中所獲得之粒子(15)之外觀之SEM照片圖。

【實施方式】

【0015】 以下，對本發明之實施方式進行說明，但本發明並不限定於該等實施方式。

【0016】 在本說明書中，於存在「(甲基)丙烯酸」之表現之情形時，意指「丙烯酸及/或甲基丙烯酸」，於存在「(甲基)丙烯酸酯」之表現之情形時，意指「丙烯酸酯及/或甲基丙烯酸酯」，於存在「(甲基)烯丙基」之表現之情形時，意指「烯丙基及/或甲基烯丙基」，於存在「(甲基)丙烯醯基」之表現之情形時，意指「丙烯醯基及/或甲基丙烯醯基」。

【0017】 <<<<1.中空樹脂粒子>>>>

<<1-1.中空樹脂粒子之結構及特性>>

本發明之實施方式之中空樹脂粒子係具有殼部及由該殼部所包圍之中空部分者，且視密度 $D1(g/cm^3)$ 與鬆裝密度 $D2(g/cm^3)$ 滿足下述式(2)。

$$D1 - D2 \leq 0.70 \cdots (2)$$

【0018】 此處所謂之中空意指內部充滿除樹脂以外之物質、例如氣體或液體等之狀態，就可進一步表現出本發明之效果之方面而言，較佳為意指充滿氣體之狀態。

【0019】 中空部分可包含1個中空區域，亦可包含複數個中空區域或多孔質結構。中空部分較佳為包含多孔質結構。圖1中之(a)係中空部分包含1個中空區域之中空樹脂粒子之概略剖面圖。圖1中之(b)係中空部分包含複數個中空區域之中空樹脂粒子之概略剖面圖。圖1中之(c)係中空部分包含多孔質結構之中空樹脂粒子之概略剖面圖。於中空部分包含複數個中空區域之情形時，如圖1中之(b)所示，中空部分具有複數個獨立孔。於中空部分為多孔質結構之情形時，中空部分如立體網狀結構般具有連通孔。於中空部分為多孔質結構之情形時，例如，中空部分可存在包含1個中空區域(連通孔)之情形及包含複數個獨立孔及1個以上之連通孔之混合形態之情形。

【0020】藉由使中空樹脂粒子之視密度D1與鬆裝密度D2滿足上述式(2)之關係，在於熱硬化性樹脂等中混練中空樹脂粒子而製成樹脂組合物時，可抑制樹脂滲入至粒子內部，可維持粒子內部之空隙。藉此，使用本發明之實施方式之中空樹脂粒子之樹脂組合物可表現出優異之介電特性。作為優異之介電特性，例如可例舉：低介電常數、低介電損耗因數。

【0021】D1－D2所表示之視密度D1與鬆裝密度D2之差之下限值例如為0以上。該差可為0以上0.60以下，亦可為0以上0.50以下，還可為0以上0.45以下。

【0022】本發明之實施方式之中空樹脂粒子之體積平均粒徑較佳為0.1 μm ～100 μm ，更佳為0.2 μm ～50.0 μm ，進而較佳為0.3 μm ～30.0 μm ，尤佳為0.4 μm ～20.0 μm 。若本發明之實施方式之中空樹脂粒子之體積平均粒徑處於上述範圍內，則可進一步表現出本發明之效果。於本發明之實施方式之中空樹脂粒子之體積平均粒徑偏離上述範圍並過小之情形時，殼部之厚度相對變薄，因此有無法成為具有充分強度之中空樹脂粒子之虞，又，在將中空樹脂粒子混練至熱硬化性樹脂等中之情形時，有該熱硬化性樹脂等滲入至中空樹脂粒子內部之虞。於本發明之實施方式之中空樹脂粒子之平均粒徑偏離上述範圍並過大之情形時，有在懸浮聚合過程中單體成分聚合而產生之聚合物與溶劑不易產生相分離之虞，從而有不易形成殼部之虞。

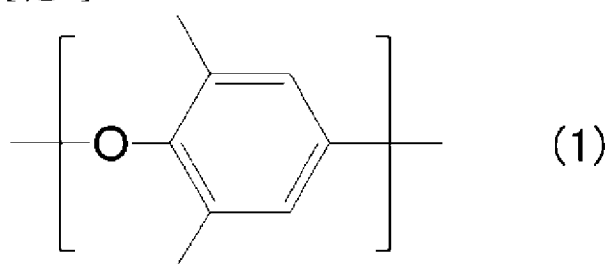
【0023】本發明之實施方式之中空樹脂粒子於氮氣氛圍下以10°C/分鐘升溫時之5%熱重量減少溫度較佳為300°C以上，更佳為320°C以上，進而較佳為340°C以上，尤佳為360°C以上。上述5%熱重量減少溫度之上限實際上較佳為500°C以下。若本發明之實施方式之中空樹脂粒子於氮氣氛

圍下以10°C/分鐘升溫時之5%熱重量減少溫度處於上述範圍內，則本發明之實施方式之中空樹脂粒子可表現出優異之耐熱性。於本發明之實施方式之中空樹脂粒子在氮氣氛圍下以10°C/分鐘升溫時之5%熱重量減少溫度偏離上述範圍並過小之情形時，例如，在將中空樹脂粒子混練至熱硬化性樹脂中而製成樹脂組合物時，粒子因用於硬化反應之加熱而產生變形，中空部分消失，因此有樹脂組合物藉由中空樹脂粒子而應表現出之介電特性、例如低介電常數化效果、低介電損耗因數化效果降低之虞。

【0024】 <<1-2.殼部>>

殼部包含具有式(1)所表示之醚結構之聚合物(P)。藉由使殼部包含具有此種結構之聚合物(P)，可表現出本發明之效果。

[化3]



【0025】 聚合物(P)可僅為一種，亦可為兩種以上。

【0026】 就可進一步表現出本發明之效果之方面而言，殼部中之聚合物(P)之含有比率較佳為60重量%~100重量%，更佳為70重量%~100重量%，進而較佳為80重量%~100重量%，尤佳為90重量%~100重量%。

【0027】 殼部亦可於不損害本發明之效果之範圍內包含任意適當之其他成分。

【0028】 <聚合物(P)>

聚合物(P)只要具有式(1)所表示之醚結構即可，可於不損害本發明之

效果之範圍內採用任意適當之聚合物。就可進一步表現出本發明之效果之方面而言，作為此種聚合物(P)，可例舉藉由具有式(1)所表示之醚結構及自由基反應性基之化合物(A)及與該化合物(A)進行反應之單體(M)之反應而獲得之聚合物，較佳為可例舉藉由化合物(A)、與該化合物(A)進行反應之單體(M)及鏈轉移劑(B)之反應而獲得之聚合物。單體(M)較佳為包含芳香族系交聯性單體。

【0029】 即，聚合物(P)例如為藉由包含化合物(A)及與該化合物(A)進行反應之單體(M)的組合物之反應而獲得之聚合物，此處，單體(M)包含芳香族系交聯性單體，聚合物(P)較佳為滿足選自由下述(a)及(b)所組成之群中之至少一者。

(a)組合物進而包含鏈轉移劑(B)。

(b)在將化合物(A)及單體(M)之合計量設為100重量份時，芳香族系交聯性單體為1重量份以上且未達32重量份。

【0030】 具有式(1)所表示之醚結構及自由基反應性基之化合物(A)可僅為一種，亦可為兩種以上。

【0031】 與化合物(A)進行反應之單體(M)可僅為一種，亦可為兩種以上。

【0032】 關於化合物(A)與單體(M)之比率，於將該化合物(A)及該單體(M)之合計量設為100重量份之情形時，以重量份比(化合物(A)：單體(M))計，較佳為(5重量份～80重量份)：(95重量份～20重量份)，更佳為(10重量份～80重量份)：(90重量份～20重量份)，進而較佳為(20重量份～70重量份)：(80重量份～30重量份)，進而更佳為(25重量份～60重量份)：(75重量份～40重量份)，尤佳為(30重量份～50重量份)：(70重量份

～50重量份)。若化合物(A)之含有比率偏離上述範圍並過小，則有耐熱性變得不充分之虞。若化合物(A)之含有比率偏離上述範圍並過大，則有不易形成殼部及由該殼部所包圍之中空部分之虞。例如，在將化合物(A)及單體(M)之合計量設為100重量份時，化合物(A)可為5重量份～60重量份，亦可為10重量份～50重量份。

【0033】 化合物(A)只要具有式(1)所表示之醚結構及自由基反應性基即可，可於不損害本發明之效果之範圍內採用任意適當之化合物。就可進一步表現出本發明之效果之方面而言，作為此種化合物(A)，較佳為可例舉聚苯醚。作為聚苯醚之市售品，例如可例舉：商品名「NORYL(註冊商標)」Series(NORYL(註冊商標)SA9000等)(SABIC公司製造)、商品名「Lupiac(註冊商標)」Series(三菱化學股份有限公司製造)、商品名「Zylon(註冊商標)」Series(旭化成股份有限公司製造)、商品名「OPE-2St」Series(三菱瓦斯化學股份有限公司製造)。化合物(A)亦可為於兩末端具有(甲基)丙烯酸酯基之聚苯醚。

【0034】 就可更簡便地製成耐熱性優異之中空樹脂粒子之方面而言，聚苯醚較佳為低聚物，數量平均分子量Mn較佳為500～3500。

【0035】 作為單體(M)，例如可例舉：交聯性單體、單官能單體。就可進一步表現出本發明之效果之方面而言，較佳為會與化合物(A)之末端基進行反應之單體。

【0036】 作為交聯性單體，例如可例舉：乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯等多官能(甲基)丙烯酸酯；N,N'-亞甲基雙(甲基)丙烯酸酯、N,N'-仲乙基雙(甲基)丙烯酸酯等多官能丙烯酸酯衍生物；二烯丙基胺、四烯丙氧基乙烷等多官能烯丙

基衍生物；二乙烯基苯、二乙烯基萘、鄰苯二甲酸二烯丙酯等芳香族系交聯性單體。就可進一步表現出本發明之效果之方面而言，作為交聯性單體，如上所述較佳為芳香族系交聯性單體，更佳為二乙烯基苯。交聯性單體可僅為一種，亦可為兩種以上。

【0037】 作為單官能單體，例如可例舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸鯨蠟酯等(甲基)丙烯酸烷基(碳數1~16)酯；苯乙烯、乙基乙烯基苯、乙烯基甲苯、鄰氯苯乙烯、間氯苯乙烯、對氯苯乙烯、乙烯基聯苯、乙烯基萘等芳香族系單官能單體；馬來酸二甲酯、富馬酸二乙酯、富馬酸二甲酯、富馬酸二乙酯等二羧酸酯系單體；馬來酸酐；N-乙烯基吡啶；(甲基)丙烯腈。就可進一步表現出本發明之效果之方面而言，作為單官能單體，較佳為芳香族系單官能單體，更佳為苯乙烯、乙基乙烯基苯。單官能單體可僅為一種，亦可為兩種以上。

【0038】 單體(M)較佳為包含芳香族系單官能單體。即，單體(M)較佳為包含芳香族系交聯性單體及芳香族系單官能單體。此時，芳香族系單官能單體例如為選自由苯乙烯、乙基乙烯基苯、乙烯基甲苯、鄰氯苯乙烯、間氯苯乙烯、對氯苯乙烯、乙烯基聯苯、乙烯基萘及茈所組成之群中之至少一種，較佳為苯乙烯、乙基乙烯基苯。單體(M)較佳為包含苯乙烯，更佳為包含二乙烯基苯、乙基乙烯基苯及苯乙烯。

【0039】 在將化合物(A)及單體(M)之合計量設為100重量份時，芳香族系單官能單體較佳為0重量份~80重量份，更佳為1重量份~80重量份，進而較佳為10重量份~80重量份，進而更佳為10重量份~70重量份，尤佳為20重量份~60重量份，特佳為30重量份~50重量份。

【0040】 在將化合物(A)及單體(M)之合計量設為100重量份時，芳香族系交聯性單體較佳為1重量份～60重量份，更佳為1重量份～50重量份，進而較佳為1重量份～32重量份，進而更佳為10重量份～32重量份，尤佳為10重量份～25重量份。

【0041】 於本發明之一較佳形態中，聚合物(P)滿足上述(a)。鏈轉移劑(B)可為選自由硫醇化合物、苯乙烯系二聚物、萜烯、鹵化烴及 α -甲基苯乙烯所組成之群中之至少一種。硫醇化合物例如為正辛硫醇(1-辛硫醇)、正十二烷硫醇(1-十二烷硫醇)、三級十二烷硫醇、2-羥基乙硫醇、正十八烷硫醇(十八烷硫醇)、仲烷基二硫醇、三聚硫氰酸等，較佳為正辛硫醇、正十二烷硫醇。苯乙烯系二聚物例如為 α -甲基苯乙烯二聚物等。萜烯例如為 γ -萜品烯、雙戊烯等。鹵化烴例如為鹵化烴。該等鏈轉移劑中，較佳為硫醇、 α -甲基苯乙烯及苯乙烯系二聚物，更佳為硫醇及 α -甲基苯乙烯，進而較佳為硫醇。該等鏈轉移劑可單獨使用，亦可組合兩種以上使用。

【0042】 藉由使聚合物(P)為藉由使用鏈轉移劑(B)之反應而獲得之聚合物，無論化合物(A)及單體(M)之種類及組成，均可形成殼部及由該殼部所包圍之中空部分。又，藉由使聚合物(P)為藉由使用鏈轉移劑(B)之反應而獲得之聚合物，可抑制熱硬化性樹脂等滲入至粒子內部，且實現具有優異之耐熱性及介電特性之中空樹脂粒子。藉由使用此種中空樹脂粒子，可使樹脂組合物表現出優異之介電特性。所謂具有優異之介電特性之中空樹脂粒子例如係具有低介電常數及低介電損耗因數之中空樹脂粒子。

【0043】 關於鏈轉移劑(B)之含量，在將化合物(A)及單體(M)之合計量設為100重量份時，較佳為0.1重量份～10重量份，更佳為0.1重量份

～5重量份，進而較佳為0.1重量份～3重量份，尤佳為0.1重量份～1重量份。

【0044】 於本發明之另一較佳形態中，聚合物(P)滿足上述(b)。藉由在將化合物(A)及單體(M)之合計量設為100重量份時，使芳香族系交聯性單體為1重量份以上且未達32重量份，中空樹脂粒子之介電特性進一步提昇。此種中空樹脂粒子例如具有優異之低介電常數及低介電損耗因數。芳香族系交聯性單體較佳為10重量份～未達32重量份，更佳為10重量份～25重量份。

【0045】 於本發明之一更佳形態中，聚合物(P)滿足上述(a)及(b)。於本發明之一進而較佳之形態中，聚合物(P)滿足上述(a)及(b)，且單體(M)包含芳香族系交聯性單體及芳香族系單官能單體。芳香族系單官能單體較佳為包含苯乙烯。在將化合物(A)及單體(M)之合計量設為100重量份時，苯乙烯較佳為1重量份～70重量份，更佳為10重量份～70重量份，進而較佳為20重量份～70重量份，尤佳為30重量份～70重量份。

【0046】 關於上述組合物之反應，可於不損害本發明之效果之範圍內藉由任意適當之反應來進行。例如，化合物(A)、單體(M)及鏈轉移劑(B)之反應係在鏈轉移劑(B)之存在下使化合物(A)與單體(M)進行懸浮聚合反應。

【0047】 在進行懸浮聚合反應時，具有代表性的是，向水相中添加油相並使其懸浮而進行聚合反應。水相或油相中亦可於不損害本發明之效果之範圍內包含任意適當之溶劑。作為此種溶劑，例如可例舉如下所述之水系介質或非反應性溶劑。溶劑可僅為一種，亦可為兩種以上。

【0048】 在進行化合物(A)與單體(M)之反應時，亦可於不損害本發

明之效果之範圍內使用不屬於化合物(A)、單體(M)及鏈轉移劑(B)之任一者的任意適當之添加劑(C)。添加劑(C)可僅為一種，亦可為兩種以上。此處所謂之添加劑(C)中不含如下所述之水系介質或非反應性溶劑等溶劑、分散穩定劑。

【0049】 關於添加劑(C)之含量，在將化合物(A)及單體(M)之合計量設為100重量份時，較佳為1重量份～40重量份，更佳為1重量份～30重量份，進而較佳為1重量份～20重量份，尤佳為1重量份～10重量份。

【0050】 作為添加劑(C)，可於不損害本發明之效果之範圍內採用不屬於化合物(A)、單體(M)及鏈轉移劑(B)之任一者的任意適當之添加劑(C)。作為此種添加劑(C)，例如可例舉：非交聯性聚合物、聚合起始劑、界面活性劑及其他化合物。

【0051】 藉由包含非交聯性聚合物作為添加劑(C)，促進隨著反應進行而生成之聚合物(P)與溶劑之相分離，可促進殼形成。

【0052】 作為非交聯性聚合物，例如可例舉選自由聚烯烴、苯乙烯系聚合物、(甲基)丙烯酸系聚合物、苯乙烯-(甲基)丙烯酸系聚合物、烴系樹脂所組成之群中之至少一種。

【0053】 作為聚烯烴，例如可例舉：聚乙烯、聚丙烯、聚 α -烯烴等。就於包含化合物(A)及單體(M)之單體成分中之溶解性之觀點而言，原料較佳為採用使用長鏈之 α -烯烴之側鏈結晶性聚烯烴、由茂金屬觸媒所製造之低分子量聚烯烴或烯烴低聚物。

【0054】 作為苯乙烯系聚合物，例如可例舉：聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物等。

【0055】 作為(甲基)丙烯酸系聚合物，例如可例舉：聚(甲基)丙烯酸

酸甲酯、聚(甲基)丙烯酸乙酯、聚(甲基)丙烯酸丁酯、聚(甲基)丙烯酸丙酯等。

【0056】 作為苯乙烯-(甲基)丙烯酸系聚合物，例如可例舉：苯乙烯-(甲基)丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-(甲基)丙烯酸乙酯共聚物、苯乙烯-(甲基)丙烯酸丁酯共聚物、苯乙烯-(甲基)丙烯酸丙酯共聚物等。

【0057】 關於烴系樹脂，例如可例舉：脂肪族/芳香族系烴樹脂、芳香族系烴樹脂、脂環系烴樹脂、脂肪族系烴樹脂。此處，脂肪族/芳香族系烴樹脂意指脂肪族烴與芳香族烴共聚而成之烴樹脂。脂肪族/芳香族系烴樹脂例如為以苯乙烯、乙烯基甲苯、茚、1,3-戊二烯等作為主原料聚合而成之樹脂。芳香族系烴樹脂例如為以苯乙烯、乙烯基甲苯、茚等作為主原料聚合而成之樹脂。脂環系烴樹脂例如為使脂肪族/芳香族系烴樹脂或芳香族系烴樹脂氫化而獲得之樹脂。該等烴系樹脂可單獨使用，亦可組合兩種以上使用。

【0058】 於懸浮聚合反應中，就可更穩定地製造所需之中空樹脂粒子之觀點而言，添加劑(C)可使用界面活性劑。作為界面活性劑，就可進一步表現出本發明之效果之方面而言，較佳為選自兩性界面活性劑及陰離子性界面活性劑中之至少一種，更佳為至少選擇陰離子性界面活性劑。具體而言，較佳為向包含水系介質之水相中添加選自兩性界面活性劑及陰離子性界面活性劑中之至少一種，更佳為至少向包含水系介質之水相中添加陰離子性界面活性劑(僅添加陰離子性界面活性劑，或添加兩性界面活性劑及陰離子性界面活性劑這兩者)。

【0059】 作為兩性界面活性劑，可於不損害本發明之效果之範圍內採用任意適當之兩性界面活性劑。此種兩性界面活性劑可使用製造樹脂粒

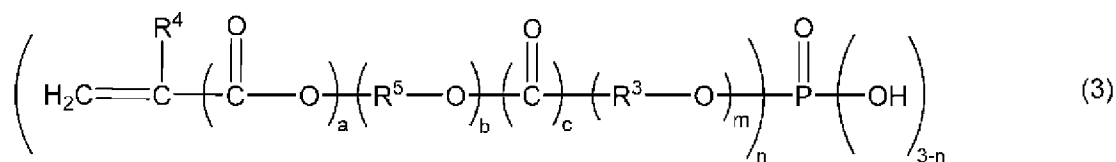
子時可使用之公知之兩性界面活性劑。作為兩性界面活性劑，例如可例舉：月桂基二甲基氧化胺、月桂基二甲基胺基乙酸甜菜鹼、磷酸酯系界面活性劑、亞磷酸酯系界面活性劑。兩性界面活性劑可僅為一種，亦可為兩種以上。

【0060】 作為陰離子性界面活性劑，可於不損害本發明之效果之範圍內採用任意適當之陰離子性界面活性劑。作為此種陰離子性界面活性劑，例如可例舉脂肪酸鹽、聚磺酸鹽、多羧酸鹽、烷基硫酸酯鹽、烷基芳基磺酸鹽、烷基萘磺酸鹽、二烷基磺酸鹽、二烷基磺基琥珀酸鹽、烷基磷酸鹽、聚氧乙烯烷基醚硫酸鹽、聚氧乙烯烷基芳基醚硫酸鹽、萘磺酸福馬林縮合物、聚氧乙烯烷基磷酸磺酸鹽、甘油硼酸鹽脂肪酸酯、聚氧乙烯甘油脂肪酸酯，具體而言，例如可例舉十二烷基苯磺酸鈉、月桂基硫酸鈉、聚氧乙烯月桂醚硫酸鈉、聚氧乙烯月桂醚硫酸銨、聚氧乙烯壬基苯醚硫酸酯鹽、 β -萘磺酸福馬林縮合物之鈉鹽。陰離子性界面活性劑可僅為一種，亦可為兩種以上。

【0061】 相對於水系介質100重量份，界面活性劑之使用量較佳為處於0.01重量份～0.3重量份之範圍內，更佳為處於0.02重量份～0.2重量份之範圍內。

【0062】 作為添加劑(C)而包含之其他化合物可採用具有選自由磷酸酯結構及自由基反應性基所組成之群中之至少一種之化合物，較佳為可採用具有磷酸酯結構及自由基反應性基之化合物。就可進一步表現出本發明之效果之方面而言，作為此種化合物，較佳為式(3)所表示之化合物。

[化4]



【0063】 式(3)中， R^3 、 R^5 為碳數1～30之直鏈或支鏈伸烷基， R^4 表示甲基或氫原子。式(3)中， m 表示1～300。式(3)中， n 表示1～3。式(3)中， a 為0或1， b 為0～300， c 為0或1。

【0064】 式(3)中， R^3 較佳為碳數1～20之直鏈狀或具有支鏈之伸烷基，更佳為碳數1～10之直鏈狀或具有支鏈之伸烷基，進而較佳為碳數1～8之直鏈狀或具有支鏈之伸烷基，尤佳為碳數1～6之直鏈狀或具有支鏈之伸烷基，最佳為碳數1～4之直鏈狀或具有支鏈之伸烷基。

【0065】 式(3)中， R^5 較佳為碳數1～20之直鏈狀或具有支鏈之伸烷基，更佳為碳數1～10之直鏈狀或具有支鏈之伸烷基，進而較佳為碳數1～8之直鏈狀或具有支鏈之伸烷基，尤佳為碳數1～6之直鏈狀或具有支鏈之伸烷基，最佳為碳數1～4之直鏈狀或具有支鏈之伸烷基。

【0066】 式(3)中， m 較佳為1～100，更佳為1～50，進而較佳為1～40，尤佳為1～30。

【0067】 式(3)中， b 較佳為0～100，更佳為0～50，進而較佳為0～10，尤佳為0～5，最佳為0或1。

【0068】 此種化合物亦可採用可作為市售品而獲取者。作為此種化合物，例如就相容性之觀點而言，可例舉商品名「KAYAMER(註冊商標)PM-21」(日本化藥股份有限公司製造)。

【0069】 在進行化合物(A)與單體(M)之反應時，可於不損害本發明之效果之範圍內，使用不屬於化合物(A)及單體(M)之任一者的任意適當之分散穩定劑(D)。分散穩定劑(D)可僅為一種，亦可為兩種以上。

【0070】 分散穩定劑(D)較佳為相對於水系介質100重量份為0.5重量份～10重量份。分散穩定劑(D)可僅為一種，亦可為兩種以上。

【0071】 作為分散穩定劑(D)，例如可例舉：聚乙烯醇、多羧酸、纖維素類(羥乙基纖維素、羧甲基纖維素等)、聚乙烯吡咯啉酮、三聚磷酸鈉等無機系水溶性高分子化合物。又，作為分散穩定劑，亦可例舉：磷酸鈣、磷酸鎂、磷酸鋁、磷酸鋅等磷酸鹽；焦磷酸鈣、焦磷酸鎂、焦磷酸鋁、焦磷酸鋅等焦磷酸鹽；碳酸鈣、碳酸鎂、氫氧化鈣、氫氧化鎂、氫氧化鋁、偏矽酸鈣、硫酸鈣、硫酸鋁、膠體二氧化矽等水難溶性無機化合物。該等中，就相對容易自中空樹脂粒子中去除，不易殘存於中空樹脂粒子之表面之方面而言，較佳為焦磷酸鎂。

【0072】 <<1-3.中空樹脂粒子之相對介電常數、及介電損耗因數>>

於作為中空樹脂粒子之用途之一的電子機器中，為了通信而發送之電波在介電體中被熱轉換之傳輸損耗以頻率、相對介電常數之平方根及介電損耗因數之積之形式表示。即，傳輸信號容易與頻率成比例地轉換為熱，因此頻帶越高，越對通信構件(半導體構件)之材料要求低介電特性，以抑制傳輸損耗。

【0073】 因此，本發明之實施方式之中空樹脂粒子之相對介電常數於測定頻率10 GHz下，較佳為1.0～2.5，更佳為1.0～2.3，進而較佳為1.0～2.0。

【0074】 本發明之實施方式之中空樹脂粒子之介電損耗因數於測定頻率10 GHz下，較佳為0～0.005，更佳為0～0.0045，進而較佳為0～0.004，進而更佳為0～0.003，尤佳為0～0.002，特佳為0～0.0015。若本發明之實施方式之中空樹脂粒子之相對介電常數及介電損耗因數處於上述

範圍內，則可進一步表現出本發明之效果。本發明之實施方式之中空樹脂粒子較佳為於測定頻率10 GHz下之相對介電常數未達2.0，且介電損耗因數未達0.004，進而較佳為於測定頻率10 GHz下之相對介電常數未達2.0，且介電損耗因數未達0.0015。

【0075】 於本發明之實施方式之中空樹脂粒子之相對介電常數超過2.5，且介電損耗因數超過0.005之情形時，即便使中空樹脂粒子混合存在於例如熱硬化性樹脂等中而製成樹脂組合物，樹脂組合物亦無法獲得充分之低介電常數化效果，有在高頻帶下使用時，產生傳輸損耗，構件之發熱量增大之虞。尤其是，於中空樹脂粒子之相對介電常數超過2.0，且介電損耗因數超過0.004之情形時，更有可能產生上述缺陷。

【0076】 本發明之實施方式之中空樹脂粒子之相對介電常數及介電損耗因數之值並不限定於上述值。例如，於本發明之實施方式之中空樹脂粒子用於除半導體構件以外之其他用途之情形時，相對介電常數及介電損耗因數之值並不限定於上述值。

【0077】 <<1-4.中空樹脂粒子之用途>>

本發明之實施方式之中空樹脂粒子可用於各種用途。就可更有效地利用本發明之效果之方面而言，本發明之實施方式之中空樹脂粒子適用於半導體構件，具有代表性的是，可適用於半導體構件用樹脂組合物。又，本發明之實施方式之中空樹脂粒子除用於上述半導體構件用樹脂組合物中之用途以外，例如還可用於塗料組合物、化妝料、紙被覆組合物、隔熱性樹脂組合物、光擴散性樹脂組合物、光擴散膜等用途。

【0078】 <半導體構件用樹脂組合物>

本發明之實施方式之中空樹脂粒子可達成低介電常數化、低介電損

耗因數化，可表現出優異之耐熱性，可適宜地用於半導體構件用樹脂組合物。

【0079】 本發明之實施方式之半導體構件用樹脂組合物包含本發明之實施方式之中空樹脂粒子。

【0080】 半導體構件意指構成半導體之構件，例如可例舉半導體封裝體或半導體模組。於本說明書中，半導體構件用樹脂組合物意指用於半導體構件之樹脂組合物。

【0081】 半導體封裝體係以IC晶片作為必須構成構件，使用選自塑模樹脂、底部填充材料、塑模底部填充材料、黏晶材料、半導體封裝基板用預浸體、半導體封裝基板用金屬箔積層板及半導體封裝體用印刷電路基板之增層材料中之至少一種構件所構成者。

【0082】 半導體模組係以半導體封裝體作為必須構成構件，使用選自印刷電路基板用預浸體、印刷電路基板用金屬箔積層板、印刷電路基板用增層材料、防焊材料、覆蓋層膜、電磁波屏蔽膜及印刷電路基板用接著片中之至少一種構件所構成者。

【0083】 <塗料組合物>

本發明之實施方式之中空樹脂粒子可對包含其之塗膜賦予優異之外觀，因此可適宜地用於塗料組合物。

【0084】 本發明之實施方式之塗料組合物包含本發明之實施方式之中空樹脂粒子。

【0085】 本發明之實施方式之塗料組合物較佳為包含選自黏合劑樹脂及UV硬化性樹脂中之至少一種。黏合劑樹脂可僅為一種，亦可為兩種以上。UV硬化性樹脂可僅為一種，亦可為兩種以上。

【0086】 作為黏合劑樹脂，可於不損害本發明之效果之範圍內採用任意適當之黏合劑樹脂。作為此種黏合劑樹脂，例如可例舉可溶於有機溶劑或水之樹脂、可分散於水中之乳液型之水性樹脂。作為黏合劑樹脂，具體而言，例如可例舉：丙烯酸樹脂、醇酸樹脂、聚酯樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、氯化聚烯烴樹脂、非晶形聚烯烴樹脂。

【0087】 作為UV硬化性樹脂，可於不損害本發明之效果之範圍內採用任意適當之UV硬化性樹脂。作為此種UV硬化性樹脂，例如可例舉多官能(甲基)丙烯酸酯樹脂、多官能胺基甲酸酯丙烯酸酯樹脂，較佳為多官能(甲基)丙烯酸酯樹脂，更佳為1分子中具有3個以上之(甲基)丙烯醯基之多官能(甲基)丙烯酸酯樹脂。作為1分子中具有3個以上之(甲基)丙烯醯基之多官能(甲基)丙烯酸酯樹脂，具體而言，例如可例舉：三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、1,2,4-環己烷四(甲基)丙烯酸酯、五甘油三丙烯酸酯、新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇三丙烯酸酯、二新戊四醇五丙烯酸酯、二新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三新戊四醇三丙烯酸酯、三新戊四醇六丙烯酸酯。

【0088】 於本發明之實施方式之塗料組合物包含選自黏合劑樹脂及UV硬化性樹脂中之至少一種之情形時，其含有比率根據目的可採用任意適當之含有比率。具有代表性的是，相對於選自黏合劑樹脂(於乳液型之水性樹脂之情形時，以固形物成分換算)及UV硬化性樹脂中之至少一種與本發明之實施方式之中空樹脂粒子之合計量，本發明之實施方式之中空樹脂粒子較佳為5重量%～50重量%，更佳為10重量%～50重量%，進而較佳為20重量%～40重量%。

【0089】 於使用UV硬化性樹脂之情形時，較佳為併用光聚合起始劑。作為光聚合起始劑，可於不損害本發明之效果之範圍內採用任意適當之光聚合起始劑。作為此種光聚合起始劑，例如可例舉：苯乙酮類、安息香類、二苯甲酮類、氧化膦類、縮酮類、 α -羥烷基苯酮類、 α -胺烷基苯酮、蒽醌類、9-氧硫吡啶類、偶氮化合物、過氧化物類(日本專利特開2001-139663號公報等中所記載)、2,3-二烷基二酮化合物類、二硫醚化合物類、氟胺化合物類、芳香族鎢類、鎢鹽類、硼酸鹽、活性鹵素化合物、 α -醯基肟酯。

【0090】 本發明之實施方式之塗料組合物亦可包含溶劑。溶劑可僅為一種，亦可為兩種以上。於本發明之實施方式之塗料組合物包含溶劑之情形時，其含有比率根據目的可採用任意適當之含有比率。

【0091】 作為溶劑，可於不損害本發明之效果之範圍內採用任意適當之溶劑。作為此種溶劑，較佳為可使黏合劑樹脂或UV硬化性樹脂溶解或分散之溶劑。關於此種溶劑，若為油系塗料，則例如可例舉甲苯、二甲苯等烴系溶劑；甲基乙基酮、甲基異丁基酮等酮系溶劑；乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯系溶劑；二噁烷、乙二醇二乙醚、乙二醇單丁醚等醚系溶劑；若為水系塗料，則例如可例舉水、醇類。

【0092】 本發明之實施方式之塗料組合物為了視需要調整黏度，可實施稀釋。作為稀釋劑，根據目的可採用任意適當之稀釋劑。作為此種稀釋劑，可例舉上述溶劑。稀釋劑可僅為一種，亦可為兩種以上。

【0093】 本發明之實施方式之塗料組合物視需要亦可包含其他成分，例如塗面調整劑、流動性調整劑、紫外線吸收劑、光穩定劑、硬化觸媒、體質顏料、著色顏料、金屬顏料、雲母粉顏料、染料。

【0094】 於使用本發明之實施方式之塗料組合物形成塗膜之情形時，作為其塗敷方法，根據目的可採用任意適當之塗敷方法。作為此種塗敷方法，例如可例舉：噴霧塗佈法、輥塗法、刷塗法、塗層逆輥塗佈法、凹版塗佈法、模嘴塗佈法、缺角輪塗佈法、噴塗法。

【0095】 於使用本發明之實施方式之塗料組合物形成塗膜之情形時，作為其形成方法，根據目的可採用任意適當之形成方法。作為此種形成方法，例如可例舉如下方法：塗敷於基材之任意塗敷面而製作塗敷膜，使該塗敷膜乾燥後，視需要使塗敷膜硬化，藉此形成塗膜。作為基材，例如可例舉：金屬、木材、玻璃、塑膠(PET(聚對苯二甲酸乙二酯)、PC(聚碳酸酯)、丙烯酸樹脂、TAC(三乙醯纖維素)等)。

【0096】 <隔熱性樹脂組合物>

本發明之實施方式之中空樹脂粒子可對包含其之塗膜賦予優異之隔熱性，因此可適宜地用於隔熱性樹脂組合物。包含本發明之實施方式之中空樹脂粒子之塗膜可於紫外光至近紅外光之波長之範圍內表現出優異之反射率。

【0097】 本發明之實施方式之隔熱性樹脂組合物包含本發明之實施方式之中空樹脂粒子。

【0098】 本發明之實施方式之隔熱性樹脂組合物較佳為包含選自黏合劑樹脂及UV硬化性樹脂中之至少一種。關於黏合劑樹脂、UV硬化性樹脂，可援用對上述塗料組合物之說明。

【0099】 本發明之實施方式之隔熱性樹脂組合物亦可包含溶劑。關於溶劑，可援用對上述塗料組合物之說明。

【0100】 本發明之實施方式之隔熱性樹脂組合物為了視需要調整黏

度，可實施稀釋。關於稀釋劑，可援用對上述塗料組合物之說明。

【0101】 本發明之實施方式之隔熱性樹脂組合物視需要亦可包含其他成分，例如塗面調整劑、流動性調整劑、紫外線吸收劑、光穩定劑、硬化觸媒、體質顏料、著色顏料、金屬顏料、雲母粉顏料、染料。

【0102】 關於使用本發明之實施方式之隔熱性樹脂組合物形成塗膜時之塗敷方法、形成方法，可援用對上述塗料組合物之說明。

【0103】 <光擴散性樹脂組合物>

本發明之實施方式之中空樹脂粒子可對包含其之塗膜賦予優異之光擴散性，因此可適宜地用於光擴散性樹脂組合物。

【0104】 本發明之實施方式之光擴散性樹脂組合物包含本發明之實施方式之中空樹脂粒子。

【0105】 本發明之實施方式之光擴散性樹脂組合物較佳為包含選自黏合劑樹脂及UV硬化性樹脂中之至少一種。關於黏合劑樹脂、UV硬化性樹脂，可援用對上述塗料組合物之說明。

【0106】 本發明之實施方式之光擴散性樹脂組合物亦可包含溶劑。關於溶劑，可援用對上述塗料組合物之說明。

【0107】 本發明之實施方式之光擴散性樹脂組合物為了視需要調整黏度，可實施稀釋。關於稀釋劑，可援用對上述塗料組合物之說明。

【0108】 本發明之實施方式之光擴散性樹脂組合物視需要亦可包含其他成分，例如塗面調整劑、流動性調整劑、紫外線吸收劑、光穩定劑、硬化觸媒、體質顏料、著色顏料、金屬顏料、雲母粉顏料、染料。

【0109】 關於使用本發明之實施方式之光擴散性樹脂組合物形成塗膜時之塗敷方法、形成方法，可援用對上述塗料組合物之說明。

【0110】 <光擴散膜>

本發明之實施方式之中空樹脂粒子可對具備包含其之塗膜之膜賦予優異之光擴散性，因此可適宜地用於光擴散膜。

【0111】 本發明之實施方式之光擴散膜包含本發明之實施方式之中空樹脂粒子。

【0112】 本發明之實施方式之光擴散膜包含由本發明之實施方式之光擴散性樹脂組合物所形成之光擴散層及基材。再者，光擴散層可為光擴散膜之最外層，亦可不為最外層。本發明之實施方式之光擴散膜根據目的亦可包含任意適當之其他層。作為此種其他層，例如可例舉：保護層、硬塗層、平坦化層、高折射率層、絕緣層、導電性樹脂層、導電性金屬微粒子層、導電性金屬氧化物微粒子層、底塗層。

【0113】 作為基材，例如可例舉：金屬、木材、玻璃、塑膠膜、塑膠片、塑膠透鏡、塑膠面板、陰極射線管、螢光顯示管、液晶顯示板。作為構成塑膠膜、塑膠片、塑膠透鏡、塑膠面板之塑膠，例如可例舉：PET(聚對苯二甲酸乙二酯)、PC(聚碳酸酯)、丙烯酸樹脂、TAC(三乙醯纖維素)。

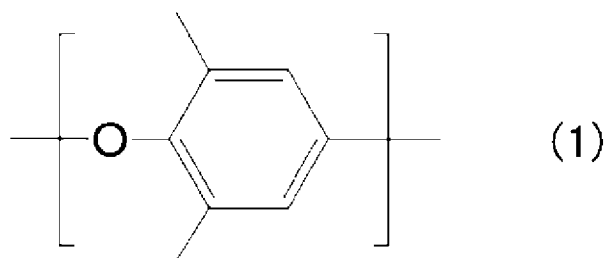
【0114】 <<<<2.中空樹脂粒子之製造方法>>>>

本發明之實施方式之中空樹脂粒子之製造方法係使包含具有式(1)所表示之醚結構及自由基反應性基之化合物(A)、及與該化合物(A)進行反應之單體(M)的組合物於非反應性溶劑之存在下在水系介質中進行反應。單體(M)包含芳香族系交聯性單體。本發明之實施方式之中空樹脂粒子之製造方法滿足選自由下述(a)及(b)所組成之群中之至少一者。

(a)組合物進而包含鏈轉移劑(B)。

(b)在將化合物(A)及單體(M)之合計量設為100重量份時，芳香族系交聯性單體為1重量份以上且未達32重量份。

[化5]



【0115】 根據上述製造方法，可簡單地製造本發明之實施方式之中空樹脂粒子。

【0116】 單體(M)亦可包含芳香族系單官能單體。芳香族系單官能單體較佳為包含苯乙烯。

【0117】 本發明之製造方法可滿足上述(a)。藉由使化合物(A)、與化合物(A)進行反應之單體(M)、及鏈轉移劑(B)於非反應性溶劑之存在下在水系介質中進行反應，可獲得本發明之實施方式之中空樹脂粒子。具有代表性的是，本發明之實施方式之中空樹脂粒子可藉由將化合物(A)、單體(M)、及鏈轉移劑(B)供至懸浮聚合反應而製造。

【0118】 本發明之製造方法可滿足上述(b)。使包含化合物(A)及與化合物(A)反應之單體(M)，且在將化合物(A)及單體(M)之合計量設為100重量份時，芳香族系交聯性單體為1重量份以上且未達32重量份的組合物於非反應性溶劑之存在下在水系介質中進行反應，藉此可獲得本發明之實施方式之中空樹脂粒子。具有代表性的是，本發明之實施方式之中空樹脂粒子可藉由將化合物(A)及滿足上述含有率之單體(M)供至懸浮聚合反應而製造。芳香族系交聯性單體較佳為10重量份～未達32重量份，更佳為10重量份～25重量份。

【0119】關於本發明之製造方法，聚合物(P)可滿足上述(a)及(b)。本發明之製造方法滿足上述(a)及(b)，且單體(M)包含芳香族系交聯性單體及芳香族系單官能單體。芳香族系單官能單體較佳為包含苯乙烯。在將化合物(A)及單體(M)之合計量設為100重量份時，苯乙烯較佳為1重量份～70重量份，更佳為10重量份～70重量份，進而較佳為20重量份～70重量份，尤佳為30重量份～70重量份。

【0120】懸浮聚合具有代表性的是使用包含水系介質之水相、及包含上述組合物及非反應性溶劑之油相的懸浮聚合，較佳為向包含水系介質之水相中添加包含上述組合物及非反應性溶劑之油相並使其等分散且進行加熱而進行懸浮聚合。

【0121】關於分散，只要可使油相在水相中以液滴狀存在即可，可於不損害本發明之效果之範圍內採用任意適當之分散方法。作為此種分散方法，具有代表性的是使用均質攪拌機或均質機之分散方法，例如可例舉：Polytron Homogenizer、超音波均質機或高壓均質機等。

【0122】於本發明之實施方式之製造方法滿足上述(a)之情形時，較佳為包括如下步驟：使包含化合物(A)、單體(M)、鏈轉移劑(B)及非反應性溶劑之油相分散於水相中，進行乳化處理而獲得懸浮液之步驟；及對該懸浮液進行加熱而進行聚合反應之步驟。

【0123】聚合溫度只要為適於懸浮聚合之溫度即可，可於不損害本發明之效果之範圍內採用任意適當之聚合溫度。作為此種聚合溫度，較佳為30℃～90℃。

【0124】聚合時間只要為適於懸浮聚合之時間即可，可於不損害本發明之效果之範圍內採用任意適當之聚合時間。作為此種聚合時間，較佳

為1小時～48小時。

【0125】 聚合後適宜地進行之後期加熱係適於獲得完成度較高之中空樹脂粒子之處理。

【0126】 關於聚合後適宜地進行之後期加熱之溫度，可於不損害本發明之效果之範圍內採用任意適當之溫度。此種後期加熱之溫度較佳為70℃～120℃。

【0127】 關於聚合後適宜地進行之後期加熱之時間，可於不損害本發明之效果之範圍內採用任意適當之時間。此種後期加熱之時間較佳為1小時～24小時。

【0128】 關於化合物(A)、單體(M)及鏈轉移劑(B)，可直接援用<<<<1.中空樹脂粒子>>>>之<<1-2.殼部>>之項目中之說明。

【0129】 關於化合物(A)與單體(M)之比率，於將該化合物(A)與該單體(M)之合計量設為100重量份之情形時，以重量份比(化合物(A)：單體(M))計，較佳為(5重量份～80重量份)：(95重量份～20重量份)，更佳為(10重量份～80重量份)：(90重量份～20重量份)，進而較佳為(20重量份～70重量份)：(80重量份～30重量份)，進而更佳為(25重量份～60重量份)：(75重量份～40重量份)，尤佳為(30重量份～50重量份)：(70重量份～50重量份)。若化合物(A)之含有比率偏離上述範圍並過小，則有耐熱性變得不充分之虞。若化合物(A)之含有比率偏離上述範圍並過大，則有不易形成殼部及由該殼部所包圍之中空部分之虞。例如，在將化合物(A)及單體(M)之合計量設為100重量份時，化合物(A)可為5重量份～60重量份，亦可為10重量份～50重量份。

【0130】 在將化合物(A)及單體(M)之合計量設為100重量份時，芳

香族系單官能單體較佳為0重量份～80重量份，更佳為1重量份～80重量份，進而較佳為10重量份～80重量份，進而更佳為10重量份～70重量份，尤佳為20重量份～60重量份，特佳為30重量份～50重量份。

【0131】 於本發明之實施方式之中空樹脂粒子之製造方法滿足上述(a)之情形時，上述單體(M)包含芳香族系交聯性單體，在將化合物(A)及單體(M)之合計量設為100重量份時，芳香族系交聯性單體較佳為1重量份～60重量份，更佳為1重量份～50重量份，進而較佳為1重量份～32重量份，進而更佳為10重量份～32重量份，尤佳為10重量份～25重量份。

【0132】 關於鏈轉移劑(B)之比率，在將化合物(A)與單體(M)之合計量設為100重量份時，較佳為0.1重量份～10重量份，更佳為0.1重量份～5重量份，進而較佳為0.1重量份～3重量份，尤佳為0.1重量份～1重量份。

【0133】 作為水系介質，例如可例舉水、水與低級醇(甲醇、乙醇等)之混合介質等。

【0134】 關於水系介質之使用量，可於不損害本發明之效果之範圍內採用任意適當之量。此種水系介質之使用量具有代表性的是於向水相中添加油相並使其懸浮而進行之懸浮聚合反應中使該反應適當地進行之量，相對於化合物(A)、單體(M)、鏈轉移劑(B)及非反應性溶劑之合計量100重量份，較佳為100重量份～5000重量份，更佳為150重量份～2000重量份。

【0135】 非反應性溶劑係與化合物(A)及單體(M)均不會發生化學反應之溶劑，較佳為有機溶劑。非反應性溶劑具有代表性的是作為對粒子賦予空隙之中空化劑發揮作用。作為非反應性溶劑，例如可例舉：庚烷、己

烷、甲苯、環己烷、乙酸甲酯、乙酸乙酯、甲基乙基酮、氯仿、四氯化碳。就容易自中空樹脂粒子中去除之方面而言，非反應性溶劑之沸點較佳為未達100°C。

【0136】 作為中空化劑之非反應性溶劑可為單一溶劑，亦可為混合溶劑。

【0137】 非反應性溶劑之添加量較佳為相對於化合物(A)及單體(M)之合計量100重量份為20重量份～250重量份。

【0138】 在進行化合物(A)與單體(M)之反應時，亦可於不損害本發明之效果之範圍內使用不屬於化合物(A)、單體(M)及鏈轉移劑(B)之任一者的任意適當之添加劑(C)。添加劑(C)可僅為一種，亦可為兩種以上。此處所謂之添加劑(C)中不含水系介質或非反應性溶劑等溶劑、分散穩定劑。

【0139】 關於添加劑(C)之含有比率，在將化合物(A)及單體(M)之合計量設為100重量份時，較佳為1重量份～40重量份，更佳為1重量份～30重量份，進而較佳為1重量份～20重量份，尤佳為1重量份～10重量份。

【0140】 作為添加劑(C)，可於不損害本發明之效果之範圍內採用不屬於化合物(A)、單體(M)及鏈轉移劑(B)之任一者的任意適當之添加劑。作為此種添加劑(C)，例如可例舉：非交聯性聚合物、聚合起始劑、界面活性劑、其他化合物。

【0141】 關於非交聯性聚合物，可直接援用<<<<1.中空樹脂粒子>>>>之<<1-2.殼部>>之項目中之說明。

【0142】 作為聚合起始劑，可於不損害本發明之效果之範圍內採用

任意適當之聚合起始劑。作為此種聚合起始劑，例如可例舉：過氧化月桂醯、過氧化苯甲醯、鄰氯過氧化苯甲醯、鄰甲氧基過氧化苯甲醯、過氧化3,5,5-三甲基己醯、過氧化2-乙基己酸三級丁酯、二-三級丁基過氧化物等有機過氧化物；2,2'-偶氮二異丁腈、1,1'-偶氮雙環己甲腈、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)等偶氮系化合物等。

【0143】關於聚合起始劑之含有比率，在將化合物(A)及單體(M)之合計量設為100重量份時，較佳為0.1重量份～5重量份，更佳為0.5重量份～5重量份，進而較佳為0.8重量份～3重量份。聚合起始劑可僅為一種，亦可為兩種以上。

【0144】關於界面活性劑，可直接援用<<<<1.中空樹脂粒子>>>>之<<1-2.殼部>>之項目中之說明。

【0145】關於作為添加劑(C)而包含之其他化合物，可直接援用<<<<1.中空樹脂粒子>>>>之<<1-2.殼部>>之項目中之說明。

【0146】在進行化合物(A)、單體(M)及鏈轉移劑(B)之反應時，可於不損害本發明之效果之範圍內使用不屬於化合物(A)、單體(M)及鏈轉移劑(B)之任一者的任意適當之分散穩定劑(D)。分散穩定劑(D)可僅為一種，亦可為兩種以上。

【0147】分散穩定劑(D)較佳為相對於水系介質100重量份為0.5重量份～10重量份。分散穩定劑(D)可僅為一種，亦可為兩種以上。

【0148】關於分散穩定劑(D)之具體例，可直接援用<<<<1.中空樹脂粒子>>>>之<<1-2.殼部>>之項目中之說明。

[實施例]

【0149】以下，例舉實施例對本發明進行具體說明，但本發明並不

限定於該等實施例。

【0150】 < 體積平均粒徑之測定 >

粒子之體積平均粒徑之測定係以如下方式藉由庫爾特法來進行。

粒子之體積平均粒徑係藉由Coulter Multisizer(註冊商標)4e(貝克曼庫爾特股份有限公司製造之測定裝置)測得。測定係使用按照貝克曼庫爾特股份有限公司發行之Multisizer4e用戶指南所校正之孔徑來實施。測定時使用之孔徑根據供測定之粒子之假定之體積平均粒徑而適宜地選擇。例如，於假定之體積平均粒徑為0.2 μm ~ 6 μm 之情形時，選擇具有10 μm 之尺寸之孔徑，於假定之體積平均粒徑為0.4 μm ~ 12 μm 之情形時，選擇具有20 μm 之尺寸之孔徑，於假定之體積平均粒徑為2.0 μm ~ 60 μm 之情形時，選擇具有100 μm 之尺寸之孔徑。於測定後之體積平均粒徑與假定之體積平均粒徑不同之情形時，變更為具有適配之尺寸之孔徑，再次進行測定。

關於測定用試樣，使用觸控混合器(Yamato Scientific股份有限公司製造，「TOUCH MIXER MT-31」)及超聲波洗淨器(Velvo-Clear股份有限公司製造，「ULTRASONIC CLEANER VS-150」)使0.1 g之粒子分散於10 mL之0.1重量%非離子性界面活性劑水溶液中而製成分散液，將製成之分散液作為測定用試樣。測定過程中，在燒杯內緩慢攪拌至不產生氣泡之程度，在測定了10萬個粒子之時間點結束測定。再者，粒子之體積平均粒徑採用10萬個粒子之體積基準之粒度分佈中之算術平均。

【0151】 < 於氮氣氛圍下以10°C/分鐘升溫時之5%熱重量減少溫度之測定 >

5%熱重量減少溫度係使用示差熱-熱重量同步測定裝置(Hitachi

High-Tech Science股份有限公司製造，「NEXTA STA200RV」)測得。
關於取樣方法及溫度條件，以如下方式進行。

於白金製測定容器之底部以無間隙之方式填充 10.5 ± 0.5 mg之試樣，
作為測定用樣品。基於氮氣流量200 mL/分鐘，以氧化鋁作為基準物質，
測定5%熱重量減少溫度。TG/DTA曲線係以升溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 使樣品自
 30°C 升溫至 800°C 而獲得。根據該所獲得之曲線，使用裝置附帶之分析軟
體，算出減少5%重量時之溫度，並作為5%熱重量減少溫度。

【0152】 <粒子之外觀之觀察>

使用濺鍍裝置(日本電子股份有限公司製造，「Auto fine coater JFC-
1300」)對經乾燥之粒子之表面進行塗覆，製成試樣。繼而，使用掃描電
子顯微鏡(日立高新技術股份有限公司製造，「SU1510」)之二次電子檢
測器拍攝試樣之外觀。此時，將倍率設為1000倍或2000倍來進行拍攝。

【0153】 <粒子之剖面之觀察>

使經乾燥之粒子與光硬化性樹脂「D-800」(日本電子股份有限公司
製造)混合，照射紫外光，藉此獲得硬化物。其後，利用鉗子裁剪硬化
物，使用切割器將剖面部分加工得平滑，使用濺鍍裝置(日本電子股份有
限公司製造，「Auto fine coater JFC-1300」)塗覆試樣。繼而，使用掃描
電子顯微鏡(日立高新技術股份有限公司製造，「SU1510」)之二次電子
檢測器拍攝試樣之剖面。此時，將倍率設為3000倍來進行拍攝。

【0154】 <視密度D1之測定>

首先，準備粒子及作為分散介質之聚合物(「ARUFON UP-1020」，
東亞合成股份有限公司)，計量各者之重量。此時，使粒子相對於粒子及
分散介質之合計成為2重量%。使用攪拌消泡機(「Mazerustar KK-

250」，KURABO股份有限公司製造)，使粒子分散於分散介質中而獲得2重量%濃度之第一粒子分散體。使用注射器自所獲得之第一粒子分散體中取樣約5 mL，自上述注射器向數位密度計(「DMA-1001」，Anton Paar公司製造)之裝置投入口注入1~2 mL之第一粒子分散體，測定密度。測定後，將裝置內之測定管洗淨，再次自上述注射器向裝置投入口注入1 mL之第一粒子分散體，測定粒子分散體之密度。將該等2次測定之平均值作為第一粒子分散體之密度。

繼而，以與上文相同之方式利用數位密度計(「DMA-1001」，Anton Paar公司製造)測定分散介質之密度。

根據第一粒子分散體之密度及分散介質之密度，使用下式算出粒子之視密度D1[g/cm³]。

[數1]

$$D1(g/cm^3) = \frac{\text{粒子之重量}(g)}{\frac{\text{第一粒子分散體之重量}(g)}{\text{第一粒子分散體之密度}(g/cm^3)} - \frac{\text{分散介質之重量}(g)}{\text{分散介質之密度}(g/cm^3)}}$$

【0155】 <鬆裝密度D2之測定>

不施加壓力而以粒子層之體積成為20 mL之方式緩慢地向20 mL量筒內填充粒子。測定量筒內之粒子之重量，根據所獲得之重量使用下式求出鬆裝密度[g/cm³]。將上述操作實施2次，將該等2次測定中所求出之鬆裝密度之平均值作為鬆裝密度D2。

$$\text{鬆裝密度}(g/cm^3) = \text{粒子之重量}(g) / \text{量筒之容量}(cm^3)$$

【0156】 <藉由視密度D1及真密度算出中空率D3>

準備粒子及作為分散介質之乙酸乙酯，計量各者之重量。此時，使粒子相對於粒子及分散介質之合計成為2重量%。使用攪拌消泡機(「Mazerustar KK-250」，KURABO股份有限公司製造)，使粒子分散於

分散介質中而獲得第二粒子分散體。使用注射器自所獲得之第二粒子分散體中取樣約5 mL，自上述注射器向數位密度計(「DMA-1001」，Anton Paar公司製造)之裝置投入口注入1~2 mL之第二粒子分散體，測定密度。測定後，將裝置內之測定管洗淨，再次自上述注射器向裝置投入口注入1 mL之第二粒子分散體，測定第二粒子分散體之密度。將該等2次測定之平均值設為第二粒子分散體之密度。

繼而，以與上文相同之方式利用數位密度計(「DMA-1001」，Anton Paar公司製造)測定分散介質之密度。

根據第二粒子分散體之密度及分散介質之密度，使用下式算出粒子之真密度[g/cm³]。

[數2]

$$\text{真密度(g/cm}^3\text{)} = \frac{\text{粒子之重量(g)}}{\frac{\text{第二粒子分散體之重量(g)}}{\text{第二粒子分散體之密度(g/cm}^3\text{)}} - \frac{\text{分散介質之重量(g)}}{\text{分散介質之密度(g/cm}^3\text{)}}}$$

根據真密度及〈視密度D1之測定〉中所算出之視密度D1，使用下式算出粒子之中空率D3[%]。

$$D3(\%) = 100 - 100 \times D1(\text{g/cm}^3) / \text{真密度(g/cm}^3\text{)}$$

【0157】 〈藉由加入量算出理論中空率D4〉

假定聚合起始劑或油溶性界面活性劑全部摻入至構成殼之聚合物中，藉由非反應性溶劑之體積及油相之總體積，使用下式算出粒子之理論中空率D4[%]。非反應性溶劑之體積及油相之總體積係根據油相之各成分之使用量及密度來算出。油相之總體積係根據油相之各成分之使用量及密度所算出之各成分之合計體積。

$$D4(\%) = 100 \times \text{非反應性溶劑之體積(cm}^3\text{)} / \text{油相之總體積(cm}^3\text{)}$$

【0158】 〈樹脂滲入性評價〉

第 38 頁(發明說明書)

根據中空率D3及理論中空率D4，使用由下式所算出之R[%]，基於下述基準對粒子之樹脂滲入性進行評價。R之值越大，則可謂越可抑制用於測定視密度D1之聚合物滲入至粒子，維持粒子內部之空隙。

$$R(\%) = 100 \times D3/D4$$

◎：R為95%以上

○：R為80%以上且未達95%

△：R為60%以上且未達80%

×：R未達60%

【0159】 <中空樹脂粒子之介電特性>

中空樹脂粒子之介電特性係使用AET公司製造之介電常數測定裝置(ADMS01Nc Series)測得。在頻率10 GHz、測定環境23℃、相對濕度51±1%下基於利用共振器之微擾理論，算出中空樹脂粒子之相對介電常數及介電損耗因數。

【0160】 [實施例1]

將52.5 g之作為具有醚結構之化合物之反應性低分子量聚苯醚(商品名「Noryl(註冊商標)SA9000-111樹脂」，SABIC公司製造)、52.5 g之二乙烯基苯(DVB)810(日鐵化學材料股份有限公司製造，81%含有品，19%為乙基乙烯基苯(EVB))、70 g之苯乙烯(Denka股份有限公司製造)、175 g之庚烷、1.75 g之作為鏈轉移劑之1-辛硫醇(東京化成工業股份有限公司製造)、2.98 g之作為添加劑之2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)(商品名「V-65」，富士軟片和光純藥股份有限公司製造)、1.05 g之作為其他添加劑之具有磷酸酯結構之化合物「KAYAMER(註冊商標)PM-21」(日本化藥股份有限公司製造)加以混合，而製作油相。

向1121 g之作為水相之焦磷酸鎂之2.0重量%水分散液中添加油相，使用Polytron Homogenizer(Central科學貿易股份有限公司製造，「PT10-35」)，以5000 rpm分散3分鐘後，使用高壓乳化機(吉田機械興業股份有限公司製造，「NVL-AS200」)，以處理壓力20 MPa進行乳化處理，製作懸浮液。將所獲得之懸浮液於60℃下加熱5小時後，將聚合器之內部溫度升溫(二次升溫)至90℃，將上述懸浮液於90℃下攪拌3小時，藉此完成聚合反應。向所獲得之漿料中添加鹽酸，使焦磷酸鎂分解後，藉由過濾進行脫水而分離出固形物成分，藉由反覆水洗而進行精製後，於80℃下乾燥24小時，藉此獲得粒子(1)。

將所獲得之粒子(1)之外觀之照片圖示於圖2。將所獲得之粒子(1)之剖面照片圖示於圖3。

確認到所獲得之粒子(1)為由殼所包圍之中空包含多孔質結構之中空樹脂粒子。

所獲得之粒子(1)之平均粒徑為5.4 μm 。

所獲得之粒子(1)於氮氣氛圍下以10℃/分鐘升溫時之5%熱重量減少溫度為383.5℃。

將調配量及各種測定結果等示於表1。

【0161】[實施例2]

除將作為鏈轉移劑之1-辛硫醇(東京化成工業股份有限公司製造)之使用量設為0.88 g以外，以與實施例1相同之方式進行操作，獲得粒子(2)。

將所獲得之粒子(2)之外觀之照片圖示於圖4。將所獲得之粒子(2)之剖面照片圖示於圖5。確認到所獲得之粒子(2)為由殼所包圍之中空包含多孔質結構之中空樹脂粒子。

所獲得之粒子(2)之平均粒徑為6.0 μm 。

所獲得之粒子(2)於氮氣氛圍下以10°C/分鐘升溫時之5%熱重量減少溫度為386.0°C。

將調配量及各種測定結果等示於表1。

【0162】 [實施例3]

除將作為添加劑之2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)(商品名「V-65」，富士軟片和光純藥股份有限公司製造)之使用量設為1.75 g以外，以與實施例2相同之方式進行操作，獲得粒子(3)。

將所獲得之粒子(3)之外觀之照片圖示於圖6。將所獲得之粒子(3)之剖面照片圖示於圖7。確認到所獲得之粒子(3)為由殼所包圍之中空包含多孔質結構之中空樹脂粒子。

所獲得之粒子(3)之平均粒徑為3.2 μm 。

所獲得之粒子(3)於氮氣氛圍下以10°C/分鐘升溫時之5%熱重量減少溫度為387.0°C。

將調配量及各種測定結果等示於表1。

【0163】 [實施例4]

除將作為鏈轉移劑之1-辛硫醇(東京化成工業股份有限公司製造)之使用量設為5.25 g以外，以與實施例1相同之方式進行操作，獲得粒子(4)。

將所獲得之粒子(4)之外觀之照片圖示於圖8。將所獲得之粒子(4)之剖面照片圖示於圖9。確認到所獲得之粒子(4)為由殼所包圍之中空包含多孔質結構之中空樹脂粒子。

所獲得之粒子(4)之平均粒徑為4.6 μm 。

所獲得之粒子(4)於氮氣氛圍下以10°C/分鐘升溫時之5%熱重量減少

溫度為391.0°C。

將調配量及各種測定結果等示於表1。

【0164】 [實施例5]

使用0.88 g之1-十二烷硫醇(東京化成工業股份有限公司製造)來代替作為鏈轉移劑之0.88 g之1-辛硫醇(東京化成工業股份有限公司製造)，除此以外，以與實施例3相同之方式進行操作，獲得粒子(5)。

將所獲得之粒子(5)之外觀之照片圖示於圖10。將所獲得之粒子(5)之剖面照片圖示於圖11。確認到所獲得之粒子(5)為由殼所包圍之中空包含多孔質結構之中空樹脂粒子。

所獲得之粒子(5)之平均粒徑為4.8 μm 。

所獲得之粒子(5)於氮氣氛圍下以10°C/分鐘升溫時之5%熱重量減少溫度為389.7°C。

將調配量及各種測定結果等示於表1。

【0165】 [實施例6]

將二乙烯基苯(DVB)810(日鐵化學材料股份有限公司製造，81%含有品，19%為乙基乙烯基苯(EVB))變更為70.0 g，將苯乙烯(Denka股份有限公司製造)變更為52.5 g，除此以外，以與實施例1相同之方式進行操作，獲得粒子(6)。

將所獲得之粒子(6)之外觀之照片圖示於圖12。將所獲得之粒子(6)之剖面照片圖示於圖13。確認到所獲得之粒子(6)為由殼所包圍之中空包含多孔質結構之中空樹脂粒子。

所獲得之粒子(6)之平均粒徑為4.6 μm 。

所獲得之粒子(6)於氮氣氛圍下以10°C/分鐘升溫時之5%熱重量減少

溫度為391.0°C。

將調配量及各種測定結果等示於表1。

【0166】 [實施例7]

將70.0 g之作為具有醚結構之化合物之反應性低分子量聚苯醚(商品名「Noryl(註冊商標)SA9000-111樹脂」，SABIC公司製造)、105.0 g之二乙烯基苯(DVB)810(日鐵化學材料股份有限公司製造，81%含有品，19%為乙基乙烯基苯(EVB))、175 g之庚烷、0.88 g之作為鏈轉移劑之1-辛硫醇(東京化成工業股份有限公司製造)、1.75 g之作為添加劑之2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)(商品名「V-65」，富士軟片和光純藥股份有限公司製造)、1.05 g之作為其他添加劑之具有磷酸酯結構之化合物「KAYAMER(註冊商標)PM-21」(日本化藥股份有限公司製造)加以混合，而製作油相。除使用上述油相以外，以與實施例1相同之方式進行操作，獲得粒子(7)。

將所獲得之粒子(7)之外觀之照片圖示於圖14。將所獲得之粒子(7)之剖面照片圖示於圖15。確認到所獲得之粒子(7)為由殼所包圍之中空包含多孔質結構之中空樹脂粒子。

所獲得之粒子(7)之平均粒徑為3.8 μm 。

所獲得之粒子(7)於氮氣氛圍下以10°C/分鐘升溫時之5%熱重量減少溫度為418.9°C。

將調配量及各種測定結果等示於表1。

【0167】 [實施例8]

將17.5 g之作為具有醚結構之化合物之反應性低分子量聚苯醚(商品名「Noryl(註冊商標)SA9000-111樹脂」，SABIC公司製造)、35.0 g之二

乙烯基苯(DVB)810(日鐵化學材料股份有限公司製造，81%含有品，19%為乙基乙烯基苯(EVB))、122.5 g之苯乙烯(Denka股份有限公司製造)、175 g之庚烷、1.75 g之作為添加劑之2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)(商品名「V-65」，富士軟片和光純藥股份有限公司製造)、1.05 g之作為其他添加劑之具有磷酸酯結構之化合物「KAYAMER(註冊商標)PM-21」(日本化藥股份有限公司製造)加以混合，而製作油相。除使用上述油相以外，以與實施例3相同之方式進行操作，獲得粒子(8)。

將所獲得之粒子(8)之外觀之照片圖示於圖16。將所獲得之粒子(8)之剖面照片圖示於圖17。確認到所獲得之粒子(8)為由殼所包圍之中空包含多孔質結構之中空樹脂粒子。

所獲得之粒子(8)之平均粒徑為3.8 μm 。

所獲得之粒子(8)於氮氣氛圍下以10°C/分鐘升溫時之5%熱重量減少溫度為377.3°C。

將調配量及各種測定結果等示於表2。

【0168】 [實施例9]

將二乙烯基苯(DVB)810(日鐵化學材料股份有限公司製造，81%含有品，19%為乙基乙烯基苯(EVB))變更為52.5 g，將苯乙烯(Denka股份有限公司製造)變更為105.0 g，除此以外，以與實施例8相同之方式進行操作，獲得粒子(9)。

將所獲得之粒子(9)之外觀之照片圖示於圖18。將所獲得之粒子(9)之剖面照片圖示於圖19。確認到所獲得之粒子(9)為由殼所包圍之中空包含多孔質結構之中空樹脂粒子。

所獲得之粒子(9)之平均粒徑為4.0 μm 。

所獲得之粒子(9)於氮氣氛圍下以10°C/分鐘升溫時之5%熱重量減少溫度為382.0°C。

將調配量及各種測定結果等示於表2。

【0169】 [實施例10]

將作為具有醚結構之化合物之反應性低分子量聚苯醚(商品名「Noryl(註冊商標)SA9000-111樹脂」，SABIC公司製造)變更為52.5 g，將苯乙烯(Denka股份有限公司製造)變更為70.0 g，除此以外，以與實施例9相同之方式進行操作，獲得粒子(10)。

將所獲得之粒子(10)之外觀之照片圖示於圖20。將所獲得之粒子(10)之剖面照片圖示於圖21。確認到所獲得之粒子(10)為由殼所包圍之中空包含多孔質結構之中空樹脂粒子。

所獲得之粒子(10)之平均粒徑為3.6 μm 。

所獲得之粒子(10)於氮氣氛圍下以10°C/分鐘升溫時之5%熱重量減少溫度為387.1°C。

將調配量及各種測定結果等示於表2。

【0170】 [實施例11]

將作為具有醚結構之化合物之反應性低分子量聚苯醚(商品名「Noryl(註冊商標)SA9000-111樹脂」，SABIC公司製造)變更為70.0 g，將苯乙烯(Denka股份有限公司製造)變更為52.5 g，除此以外，以與實施例9相同之方式進行操作，獲得粒子(11)。

將所獲得之粒子(11)之外觀之照片圖示於圖22。將所獲得之粒子(11)之剖面照片圖示於圖23。確認到所獲得之粒子(11)為由殼所包圍之中空包含多孔質結構之中空樹脂粒子。

所獲得之粒子(11)之平均粒徑為3.9 μm 。

所獲得之粒子(11)於氮氣氛圍下以10°C/分鐘升溫時之5%熱重量減少溫度為391.5°C。

將調配量及各種測定結果等示於表2。

【0171】 [實施例12]

將作為具有醚結構之化合物之反應性低分子量聚苯醚(商品名「Noryl(註冊商標)SA9000-111樹脂」，SABIC公司製造)變更為87.5 g，將苯乙烯(Denka股份有限公司製造)變更為35.0 g，除此以外，以與實施例9相同之方式進行操作，獲得粒子(12)。

將所獲得之粒子(12)之外觀之照片圖示於圖24。將所獲得之粒子(12)之剖面照片圖示於圖25。確認到所獲得之粒子(12)為由殼所包圍之中空包含多孔質結構之中空樹脂粒子。

所獲得之粒子(12)之平均粒徑為4.2 μm 。

所獲得之粒子(12)於氮氣氛圍下以10°C/分鐘升溫時之5%熱重量減少溫度為396.6°C。

將調配量及各種測定結果等示於表2。

【0172】 [實施例13]

以與實施例3相同之方式製作油相。

向1121 g之作為水相之焦磷酸鎂之2.0重量%水分散液中添加油相，使用Polytron Homogenizer(Central科學貿易股份有限公司製造，「PT10-35」)，以7,000 rpm進行5分鐘乳化處理，製作懸浮液。將所獲得之懸浮液於60°C下加熱5小時後，進行剩餘反應處理，即於90°C下加熱3小時，完成聚合反應。向所獲得之漿料中添加鹽酸，使焦磷酸鎂分解後，藉由過

濾進行脫水而分離出固形物成分，藉由反覆水洗而進行精製後，進行加熱乾燥，藉此獲得作為乾燥粉體之粒子(13)。

將所獲得之粒子(13)之外觀之照片圖示於圖26。將所獲得之粒子(13)之剖面照片圖示於圖27。確認到所獲得之粒子(13)為由殼所包圍之中空部分包含1個中空區域之單中空結構之中空樹脂粒子。

所獲得之粒子(13)之平均粒徑為13.5 μm 。

所獲得之粒子(13)於氮氣氛圍下以10°C/分鐘升溫時之5%熱重量減少溫度為389.9°C。

將調配量及各種測定結果等示於表2。

【0173】 [比較例1]

將70 g之作為具有醚結構之化合物之反應性低分子量聚苯醚(商品名「Noryl(註冊商標)SA9000-111樹脂」，SABIC公司製造)、105 g之二乙烯基苯(DVB)810(日鐵化學材料股份有限公司製造，81%含有品，19%為乙基乙烯基苯(EVB))、175 g之庚烷、2.98 g之作為添加劑之2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)(商品名「V-65」，富士軟片和光純藥股份有限公司製造)、1.05 g之作為其他添加劑之具有磷酸酯結構之化合物「KAYAMER(註冊商標)PM-21」(日本化藥股份有限公司製造)加以混合，而製作油相。

向1139 g之作為水相之焦磷酸鎂之2.5重量%水分散液中添加油相，使用Polytron Homogenizer「PT10-35」(Central科學貿易股份有限公司製造)，以5000 rpm分散3分鐘後，使用高壓乳化機NVL-AS200(吉田機械興業股份有限公司製造)，以處理壓力20 MPa進行乳化處理，製作懸浮液。將所獲得之懸浮液於55°C下加熱5小時後，將聚合器之內部溫度升溫(二次

升溫)至80°C，將上述懸浮液於80°C下攪拌2小時，藉此完成聚合反應。向所獲得之漿料中添加鹽酸，使焦磷酸鎂分解後，藉由過濾進行脫水而分離出固形物成分，藉由反覆水洗而進行精製後，於80°C下乾燥24小時，藉此獲得粒子(14)。

將所獲得之粒子(14)之外觀之照片圖示於圖28。將所獲得之粒子(14)之剖面照片圖示於圖29。確認到所獲得之粒子(14)為由殼所包圍之中空包含多孔質結構之中空樹脂粒子。

所獲得之粒子(14)之平均粒徑為3.3 μm 。

所獲得之粒子(14)於氮氣氛圍下以10°C/分鐘升溫時之5%熱重量減少溫度為390.9°C。

將調配量及各種測定結果等示於表2。

【0174】 [比較例2]

將52.5 g之作為具有醚結構之化合物之反應性低分子量聚苯醚(商品名「Noryl(註冊商標)SA9000-111樹脂」，SABIC公司製造)、70.0 g之二乙烯基苯(DVB)810(日鐵化學材料股份有限公司製造，81%含有品，19%為乙基乙烯基苯(EVB))、52.5 g之苯乙烯(Denka股份有限公司製造)、175 g之庚烷、1.75 g之作為添加劑之2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)(商品名「V-65」，富士軟片和光純藥股份有限公司製造)、1.05 g之作為其他添加劑之具有磷酸酯結構之化合物「KAYAMER(註冊商標)PM-21」(日本化藥股份有限公司製造)加以混合，而製作油相。

向1121 g之作為水相之焦磷酸鎂之2.0重量%水分散液中添加油相，使用Polytron Homogenizer「PT10-35」(Central科學貿易股份有限公司製造)，以5000 rpm分散3分鐘後，使用高壓乳化機(吉田機械興業股份有限

公司製造，「NVL-AS200」)，以處理壓力20 MPa進行乳化處理，製作懸浮液。將所獲得之懸浮液於60°C下加熱5小時後，將聚合器之內部溫度升溫(二次升溫)至90°C，將上述懸浮液於90°C下攪拌3小時，藉此完成聚合反應。向所獲得之漿料中添加鹽酸，使焦磷酸鎂分解後，藉由過濾進行脫水而分離出固形物成分，藉由反覆水洗而進行精製後，於80°C下乾燥24小時，藉此獲得粒子(15)。

將所獲得之粒子(15)之外觀之照片圖示於圖30。所獲得之粒子(15)由於殼形成不充分，因此破碎之粒子較多，無法獲得中空樹脂粒子。又，粒子(15)之介電特性與實施例相比較高。認為其原因在於，不為被殼包圍之中空樹脂粒子，粒子內部之空隙未得到維持，因此相對介電常數及介電損耗因數變高。

將調配量等示於表2。

【0175】 [表1]

			實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	
油相	化合物(A)		聚苯醚	52.5	52.5	52.5	52.5	52.5	70.0	
	單體 (M)	芳香族系單官能單體	苯乙烯	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	52.5	-
			乙基乙烯基苯	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	13.3	20.0
		芳香族系交聯性單體	二乙烯基苯	42.5	42.5	42.5	42.5	42.5	56.7	85.0
	非反應性溶劑		庚烷	175	175	175	175	175	175	
	鏈轉移劑(B)		辛硫醇	1.75	0.88	0.88	5.25	-	1.75	0.88
			十二烷硫醇	-	-	-	-	0.88	-	-
	添加劑(C)	C1	2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腚)	2.98	2.98	1.75	2.98	1.75	2.98	1.75
		C2	具有磷酸酯結構之化合物	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
水相	分散穩定劑(D)		焦磷酸鎂之2重量%水分散液	1121	1121	1121	1121	1121	1121	
			焦磷酸鎂之2.5重量%水分散液	-	-	-	-	-	-	-
粒子物性			體積平均粒徑(μm)	5.4	6.0	3.2	4.6	4.8	4.6	3.8
			5%熱重量減少溫度(氮氣氛圍)(°C)	383.5	386.0	387.0	391.0	389.7	391.0	418.9
			粒子內部結構	內部多孔質	內部多孔質	內部多孔質	內部多孔質	內部多孔質	內部多孔質	內部多孔質
			D1：視密度(g/cm³)	0.48	0.49	0.48	0.57	0.52	0.49	0.47
			D2：鬆裝密度(g/cm³)	0.13	0.11	0.13	0.12	0.07	0.13	0.11
			D1－D2	0.35	0.38	0.34	0.45	0.45	0.36	0.36
			D3：藉由密度測定所算出之中空率(%)	55.8	56.7	55.4	50.1	54.5	56.7	56.6
			D4：根據加入量所算出之理論中空率(%)	57.2	57.4	57.5	56.7	57.5	57.3	58.0
			R：D3/D4×100(%)	98%	99%	96%	88%	95%	99%	98%
			樹脂滲入性評價	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
粒子介電特性(10 GHz)			相對介電常數	1.49	1.47	1.48	1.43	1.48	1.47	1.44
			介電損耗因數	0.00126	0.00104	0.00087	0.00147	0.00136	0.00128	0.00122

【0176】 [表2]

			實施例8	實施例9	實施例10	實施例11	實施例12	實施例13	比較例1	比較例2	
油相	化合物(A)		聚苯醚	17.5	17.5	52.5	70.0	87.5	52.5	70.0	52.5
	單體 (M)	芳香族系單官能單體	苯乙烯	122.5	105.0	70.0	52.5	35.0	70.0	-	52.5
			乙基乙烯基苯	6.7	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	20.0	13.3
		芳香族系交聯性單體	二乙烯基苯	28.3	42.5	42.5	42.5	42.5	42.5	85.0	56.7
	非反應性溶劑		庚烷	175	175	175	175	175	175	175	175
	鏈轉移劑(B)		辛硫醇	-	-	-	-	-	0.88	-	-
			十二烷硫醇	-	-	-	-	-	-	-	-
	添加劑(C)	C1	2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腚)	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	2.98	1.75
	C2	具有磷酸酯結構之化合物	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	
水相	分散穩定劑(D)		焦磷酸鎂之2重量%水分散液	1121	1121	1121	1121	1121	1121	-	1121
			焦磷酸鎂之2.5重量%水分散液	-	-	-	-	-	-	1139	-
粒子物性			體積平均粒徑(μm)	3.8	4.0	3.6	3.9	4.2	13.5	3.3	無法獲得中空樹脂粒子
			5%熱重量減少溫度(氮氣氛圍)(°C)	377.3	382.0	387.1	391.5	396.6	389.9	390.9	
			粒子內部結構	內部多孔質	內部多孔質	內部多孔質	內部多孔質	內部多孔質	單中空	內部多孔質	
			D1：視密度(g/cm³)	0.52	0.45	0.46	0.49	0.50	0.53	0.91	
			D2：鬆裝密度(g/cm³)	0.08	0.06	0.10	0.07	0.11	0.12	0.14	
			D1－D2	0.44	0.45	0.36	0.42	0.40	0.41	0.77	
			D3：藉由密度測定所算出之中空率(%)	53.8	55.1	57.2	56.9	55.6	50.8	15.2	
			D4：根據加入量所算出之理論中空率(%)	57.1	57.1	57.7	57.8	60.6	57.5	57.9	
			R：D3/D4X100(%)	94%	96%	99%	98%	92%	88%	26%	
			樹脂滲入性評價	○	◎	◎	◎	○	○	×	
粒子介電特性(10 GHz)			相對介電常數	1.42	1.39	1.45	1.49	1.49	1.51	1.42	1.56
			介電損耗因數	0.00109	0.00101	0.00102	0.00141	0.00146	0.00101	0.00159	0.00193

【0177】 根據表1及2之結果，視密度D1與鬆裝密度D2滿足 $D1 - D2 \leq 0.70$ 之關係式的本發明之中空樹脂粒子具有優異之耐熱性、低介電常數及低介電損耗因數，且樹脂滲入性評價之結果相較於比較例1而言良好。即，本發明之中空樹脂粒子可抑制熱硬化性樹脂等滲入至粒子內部，達成優異之耐熱性及優異之介電特性。

【0178】 <性能評價：粒子添加膜之相對介電常數、介電損耗因數評價>

以如下方式製作添加有實施例3中所獲得之粒子(3)之膜、及添加有比較例1中所獲得之粒子(14)之膜，進行膜之相對介電常數、介電損耗因數評價。

使用行星攪拌消泡機(KURABO股份有限公司製造，「Mazerustar KK-250」)對0.4 g之所獲得之粒子、及10 g之超高耐熱聚醯亞胺清漆SPIXAREA HR002(Somar股份有限公司製造)進行消泡攪拌，製作評價用混合物。

使用濕厚度設定為250 μm 之敷料器將評價用混合物塗敷於厚度5 mm之玻璃板後，以120°C下10分鐘、180°C下180分鐘、270°C下60分鐘進行加熱，藉此去除溶劑後，冷卻至室溫下，藉此獲得包含各粒子之膜。

使用AET公司製造之介電常數測定裝置(ADMS01Nc Series)測定所獲得之膜之相對介電常數及介電損耗因數評價。在頻率10 GHz、測定環境23°C、相對濕度 $51 \pm 1\%$ 下基於利用共振器之微擾理論，算出所獲得之膜相對介電常數及介電損耗因數。測定結果採用將不含粒子之膜之測定值設為100%而得之相對比率(%)。將結果示於表3。

【0179】 [表3]

	包含實施例3之粒子(3)之膜	包含比較例1之粒子(14)之膜	不含粒子之膜(參考)
相對介電常數(%)	89	94	100
介電損耗因數(%)	70	85	100

【0180】 由表3之結果可知，確認到本發明所提供之中空樹脂粒子具有降低基材之相對介電常數及介電損耗因數之效果，對實現半導體材料之低介電常數化、低介電損耗因數化之目的有效。

[產業上之可利用性]

【0181】 本發明之實施方式之中空樹脂粒子、藉由本發明之實施方式之製造方法所獲得之中空樹脂粒子可用於半導體材料等。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

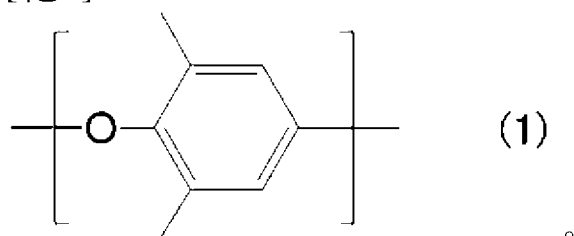
一種中空樹脂粒子，其係具有殼部及由該殼部所包圍之中空部分者，且

該殼部包含具有式(1)所表示之醚結構之聚合物(P)，

上述中空樹脂粒子之視密度 $D1(g/cm^3)$ 與鬆裝密度 $D2(g/cm^3)$ 滿足式(2)，

$$D1 - D2 \leq 0.70 \cdots (2)$$

[化1]



【請求項2】

如請求項1之中空樹脂粒子，其中上述聚合物(P)係藉由包含化合物(A)及與該化合物(A)進行反應之單體(M)的組合物之反應而獲得之聚合物，上述化合物(A)具有上述式(1)所表示之醚結構及自由基反應性基，且

上述單體(M)包含芳香族系交聯性單體，

上述中空樹脂粒子滿足選自由(a)及(b)所組成之群中之至少一者：

(a)上述組合物進而包含鏈轉移劑(B)；

(b)在將上述化合物(A)及上述單體(M)之合計量設為100重量份時，上述芳香族系交聯性單體為1重量份以上且未達32重量份。

【請求項3】

如請求項2之中空樹脂粒子，其中上述單體(M)包含芳香族系單官能

單體。

【請求項4】

如請求項3之中空樹脂粒子，其中上述芳香族系單官能單體為選自由苯乙烯、乙基乙烯基苯、乙烯基甲苯、鄰氯苯乙烯、間氯苯乙烯、對氯苯乙烯、乙烯基聯苯、乙烯基萘及茈所組成之群中之至少一種。

【請求項5】

如請求項2之中空樹脂粒子，其中上述化合物(A)為於兩末端具有(甲基)丙烯醯基之聚苯醚。

【請求項6】

如請求項2之中空樹脂粒子，其中上述鏈轉移劑(B)為選自由硫醇化合物、苯乙烯系二聚物、萜烯、鹵化烴及 α -甲基苯乙烯所組成之群中之至少一種。

【請求項7】

如請求項2之中空樹脂粒子，其中在將上述化合物(A)及上述單體(M)之合計量設為100重量份時，上述化合物(A)為5重量份～60重量份。

【請求項8】

如請求項3之中空樹脂粒子，其中在將上述化合物(A)及上述單體(M)之合計量設為100重量份時，上述芳香族系單官能單體為0重量份～80重量份。

【請求項9】

如請求項2之中空樹脂粒子，其中在將上述化合物(A)及上述單體(M)之合計量設為100重量份時，上述芳香族系交聯性單體為10重量份～60重量份。

【請求項10】

如請求項1之中空樹脂粒子，其中上述中空部分包含複數個中空區域或多孔質結構。

【請求項11】

如請求項1之中空樹脂粒子，其中在將上述中空樹脂粒子於氮氣氛圍下以10°C/分鐘升溫時之5%熱重量減少溫度為300°C以上。

【請求項12】

如請求項1之中空樹脂粒子，其於頻率10 GHz下之介電損耗因數未達0.0015。

【請求項13】

如請求項1至12中任一項之中空樹脂粒子，其用於半導體構件用樹脂組合物。

【請求項14】

如請求項1至12中任一項之中空樹脂粒子，其用於塗料組合物。

【請求項15】

如請求項1至12中任一項之中空樹脂粒子，其用於隔熱性樹脂組合物。

【請求項16】

一種半導體構件用樹脂組合物，其包含如請求項1至12中任一項之中空樹脂粒子。

【請求項17】

一種塗料組合物，其包含如請求項1至12中任一項之中空樹脂粒子。

【請求項18】

一種隔熱性樹脂組合物，其包含如請求項1至12中任一項之中空樹脂粒子。

【請求項19】

一種中空樹脂粒子之製造方法，其係使包含具有式(1)所表示之醚結構及自由基反應性基之化合物(A)、及與該化合物(A)進行反應之單體(M)的組合物於非反應性溶劑之存在下在水系介質中進行反應，且

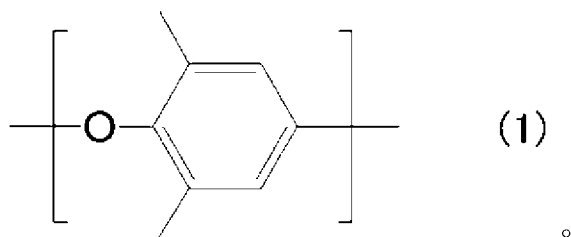
上述單體(M)包含芳香族系交聯性單體，

上述中空樹脂粒子滿足選自由(a)及(b)所組成之群中之至少一者：

(a)上述組合物進而包含鏈轉移劑(B)；

(b)在將上述化合物(A)及上述單體(M)之合計量設為100重量份時，上述芳香族系交聯性單體為1重量份以上且未達32重量份，

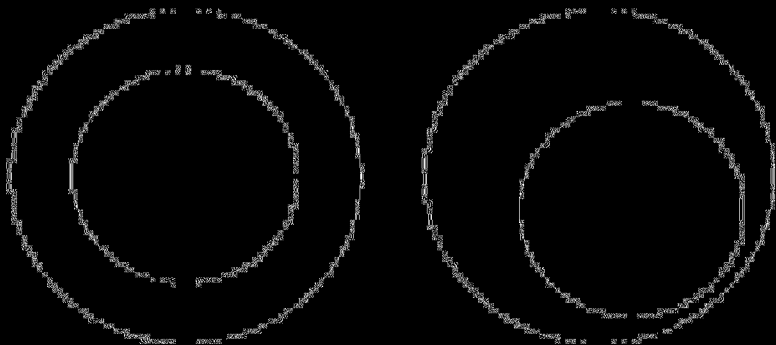
[化2]



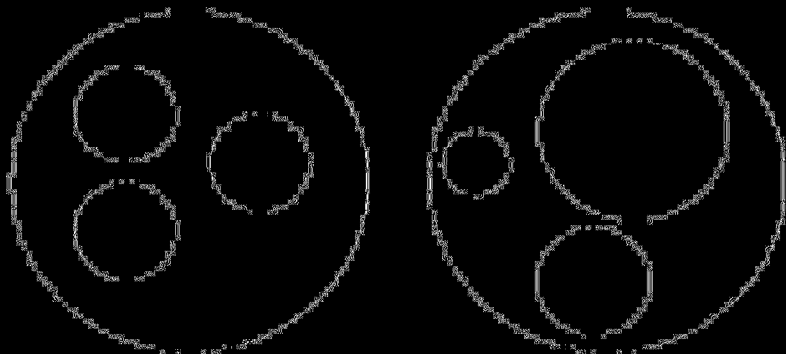
【請求項20】

如請求項19之中空樹脂粒子之製造方法，其中上述中空樹脂粒子滿足上述(a)，且

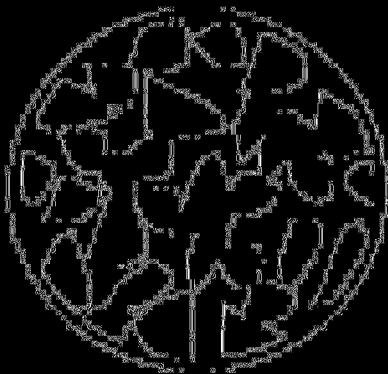
在將上述化合物(A)及上述單體(M)之合計量設為100重量份時，上述芳香族系交聯性單體為10重量份～60重量份。



(a)

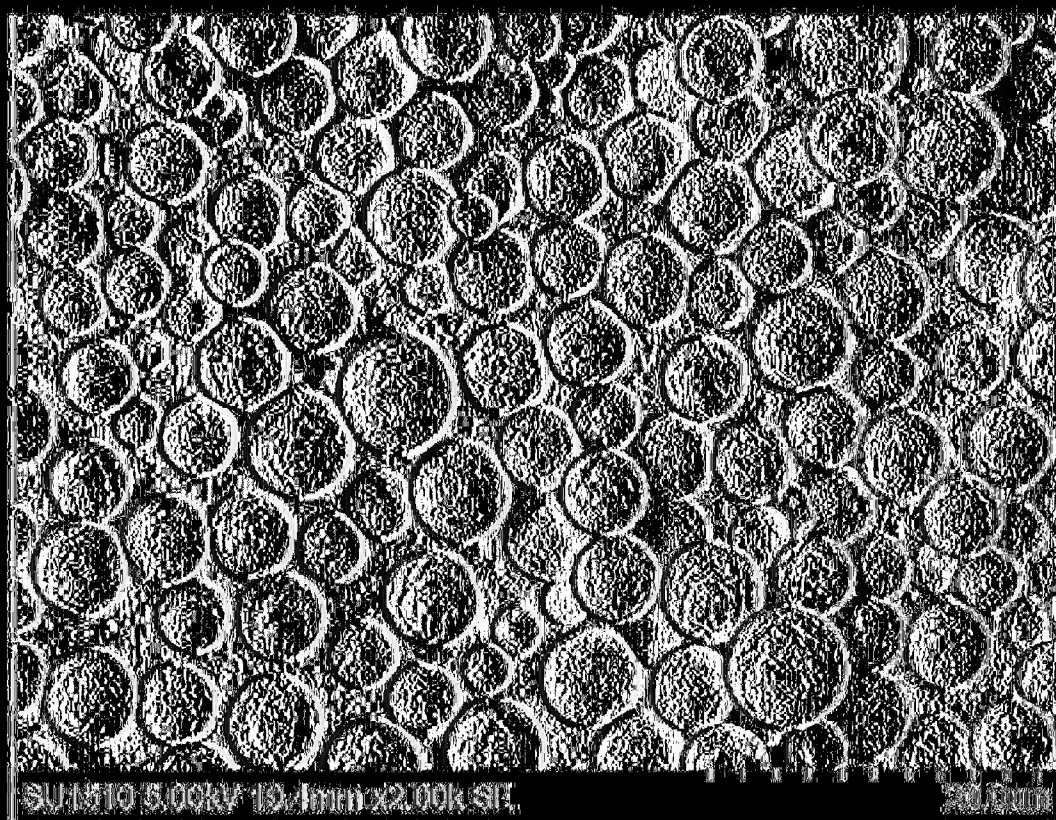


(b)

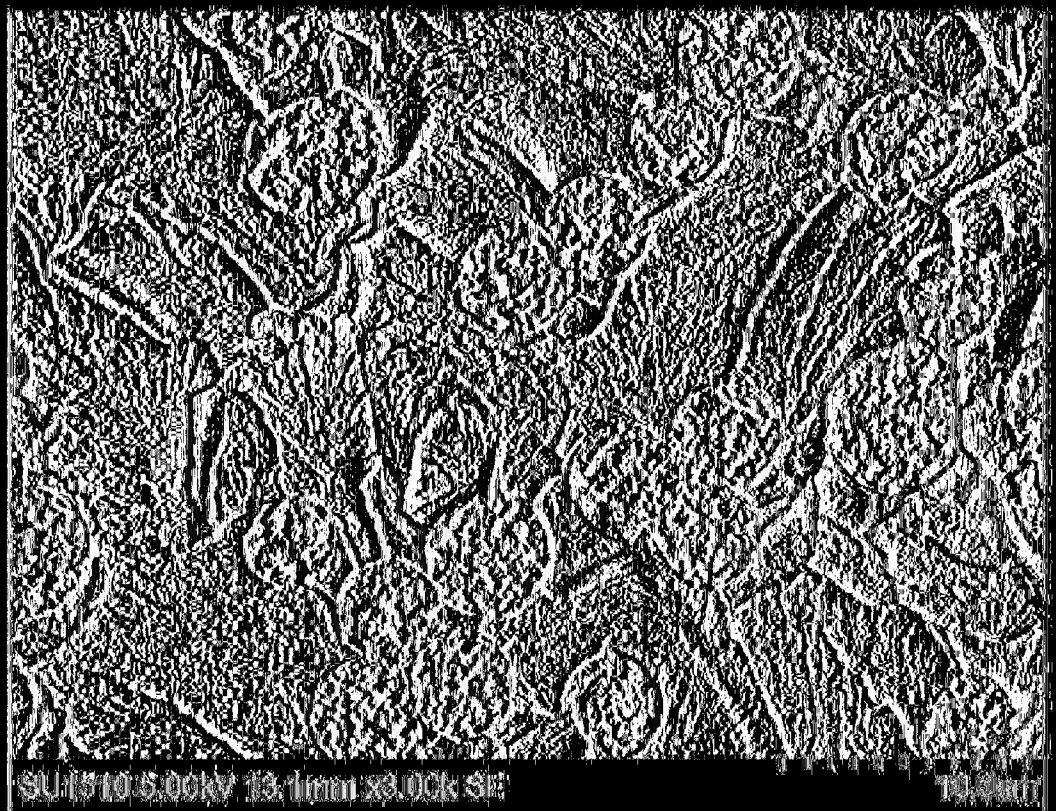


(c)

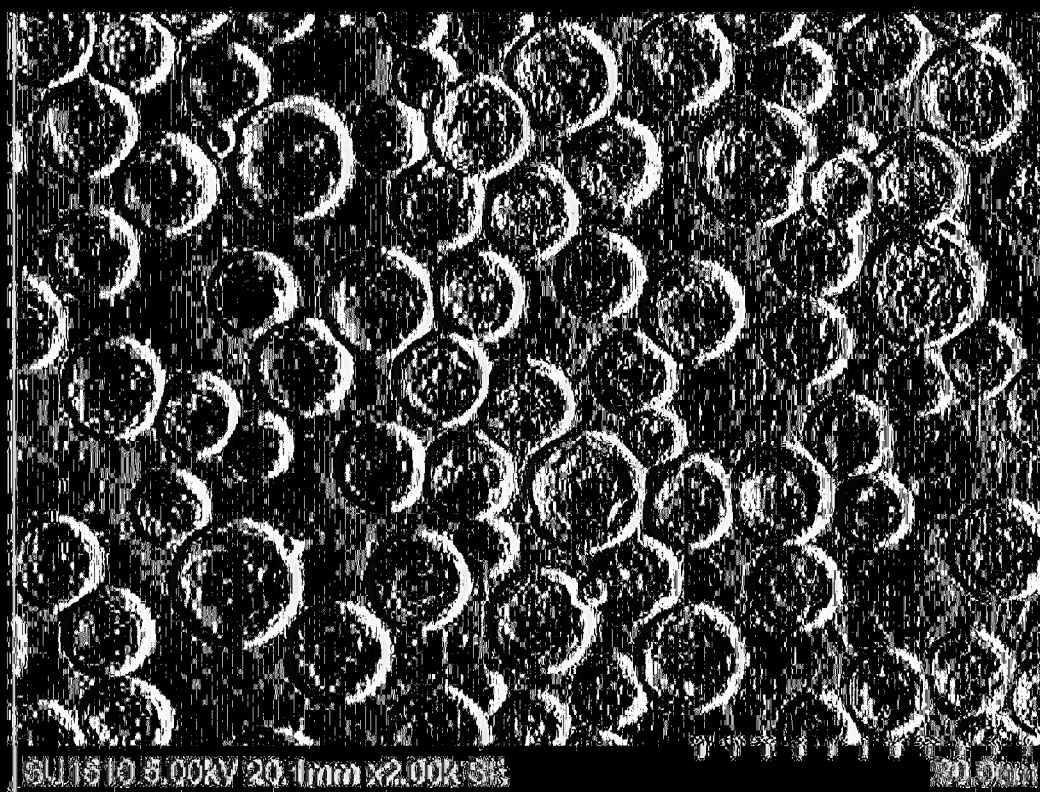




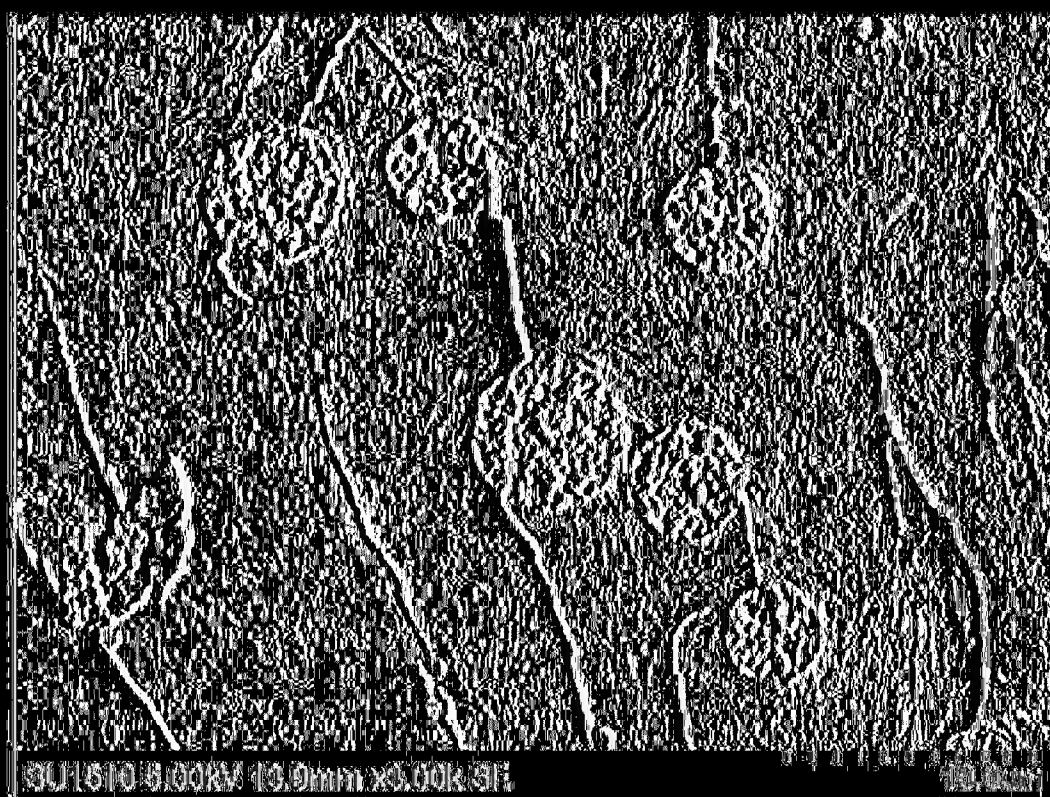
(142)



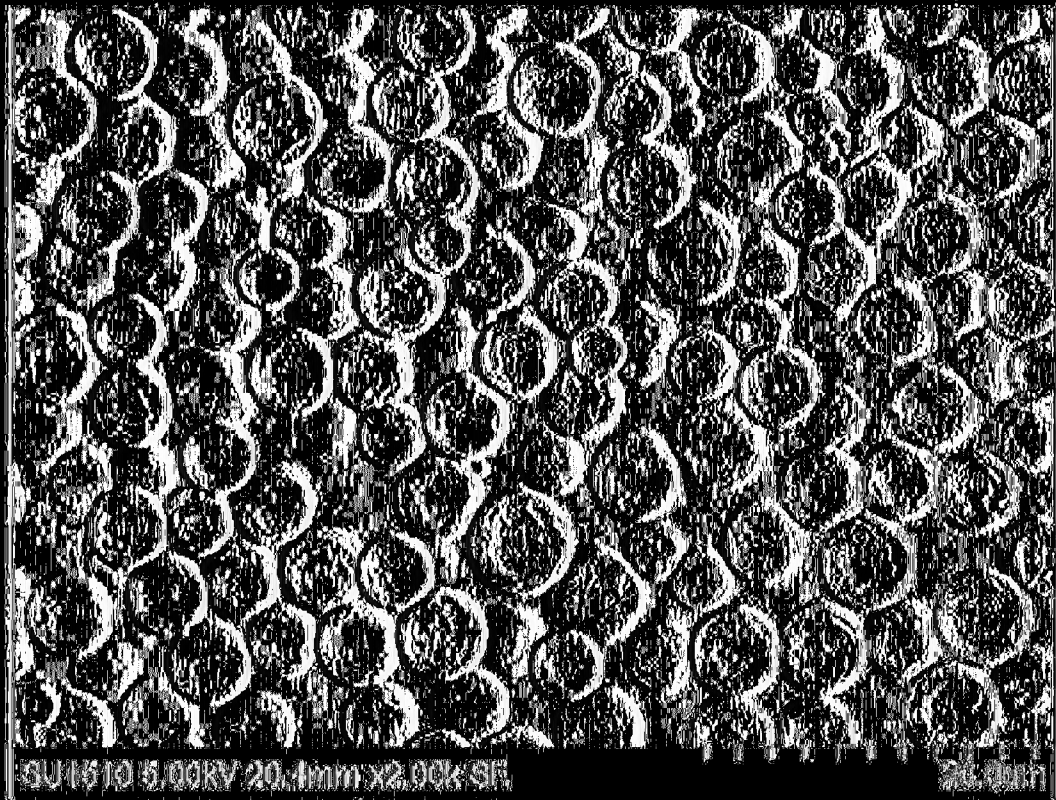
(143)



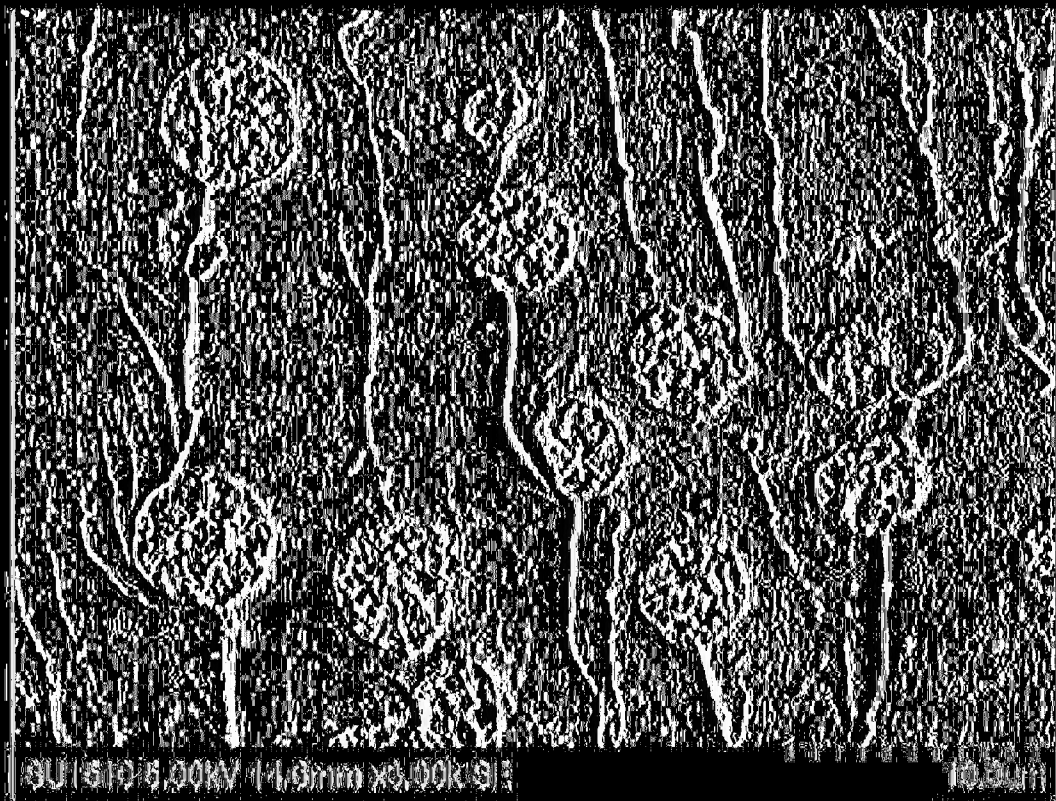
(144)



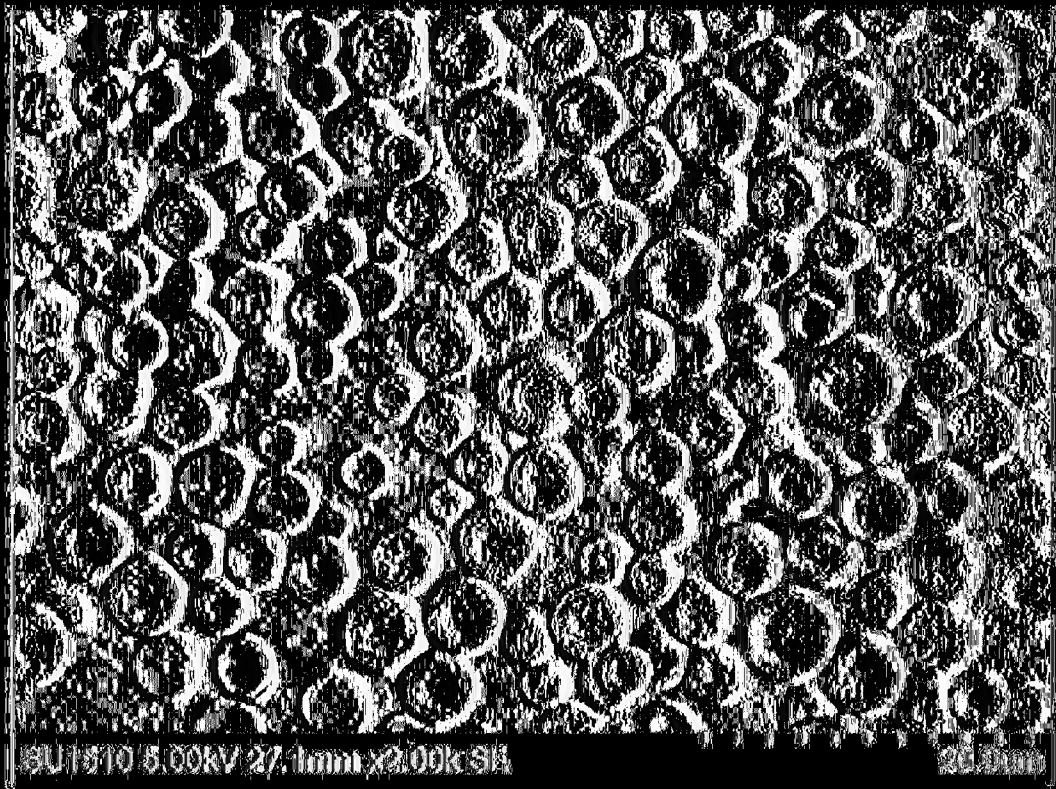
(145)



(146)



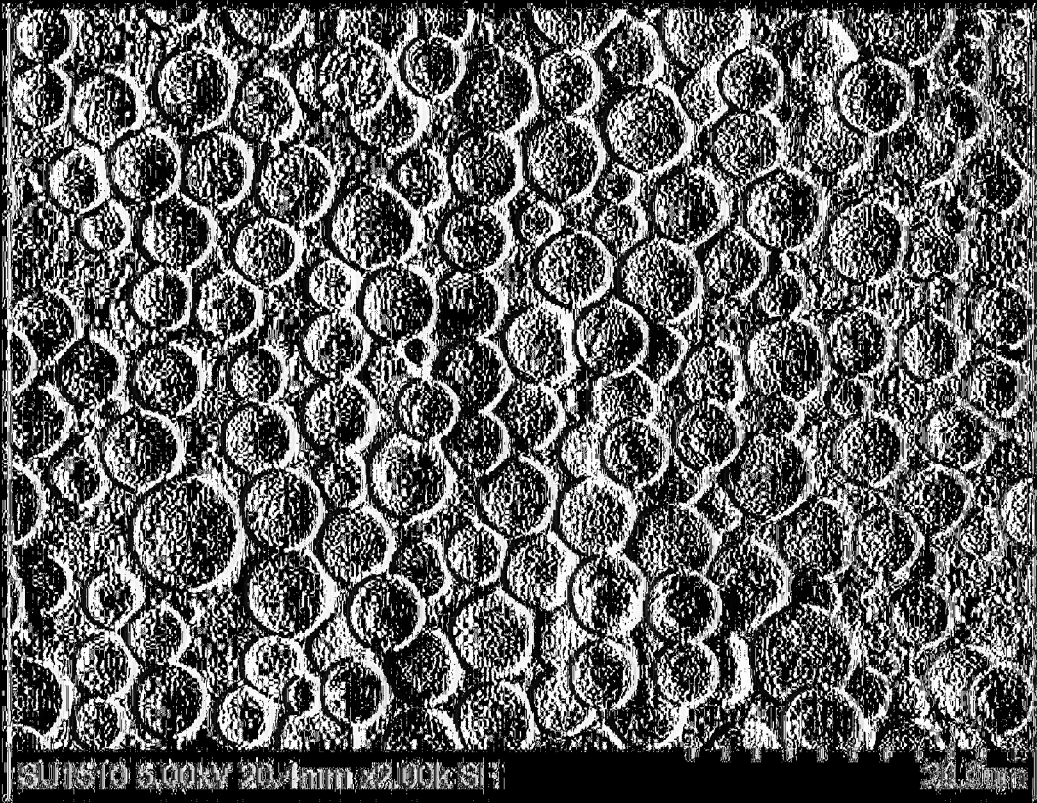
(147)



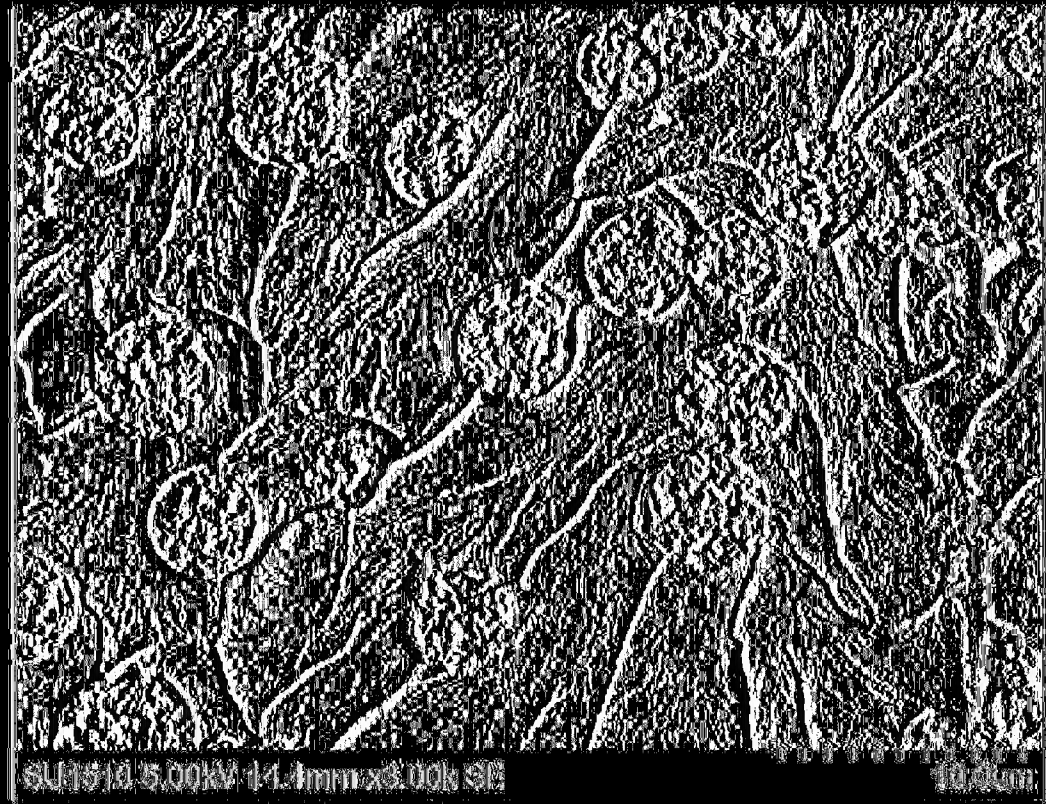
(圖8)



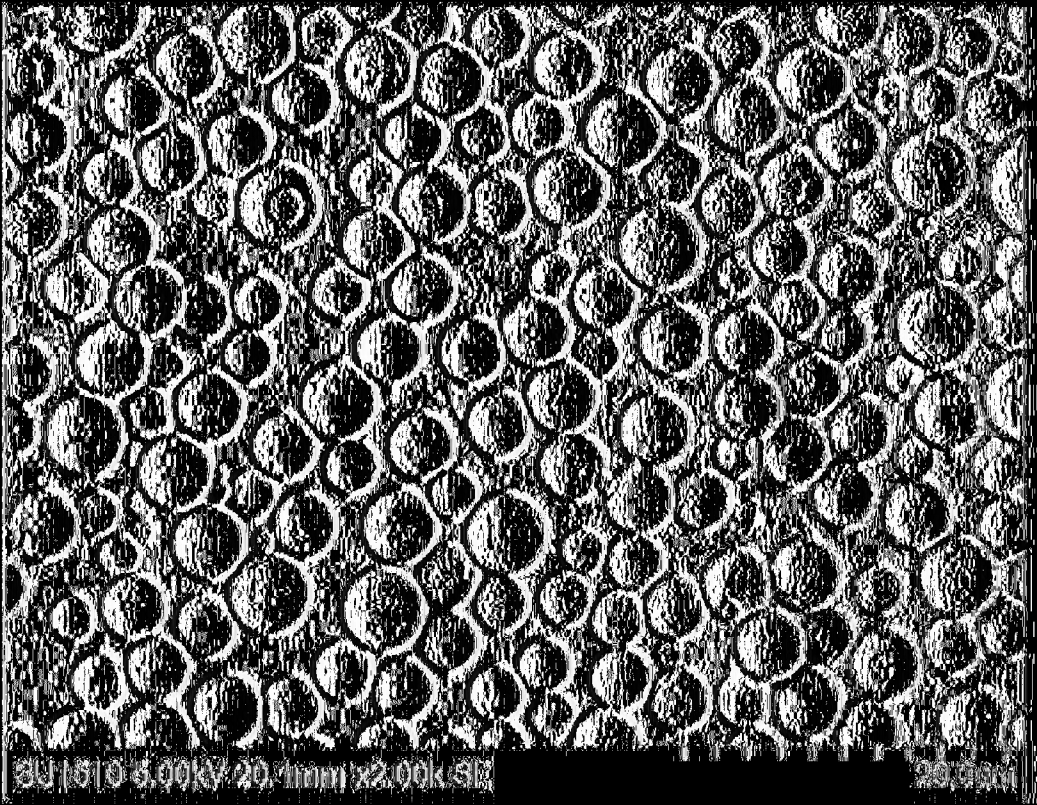
(圖9)



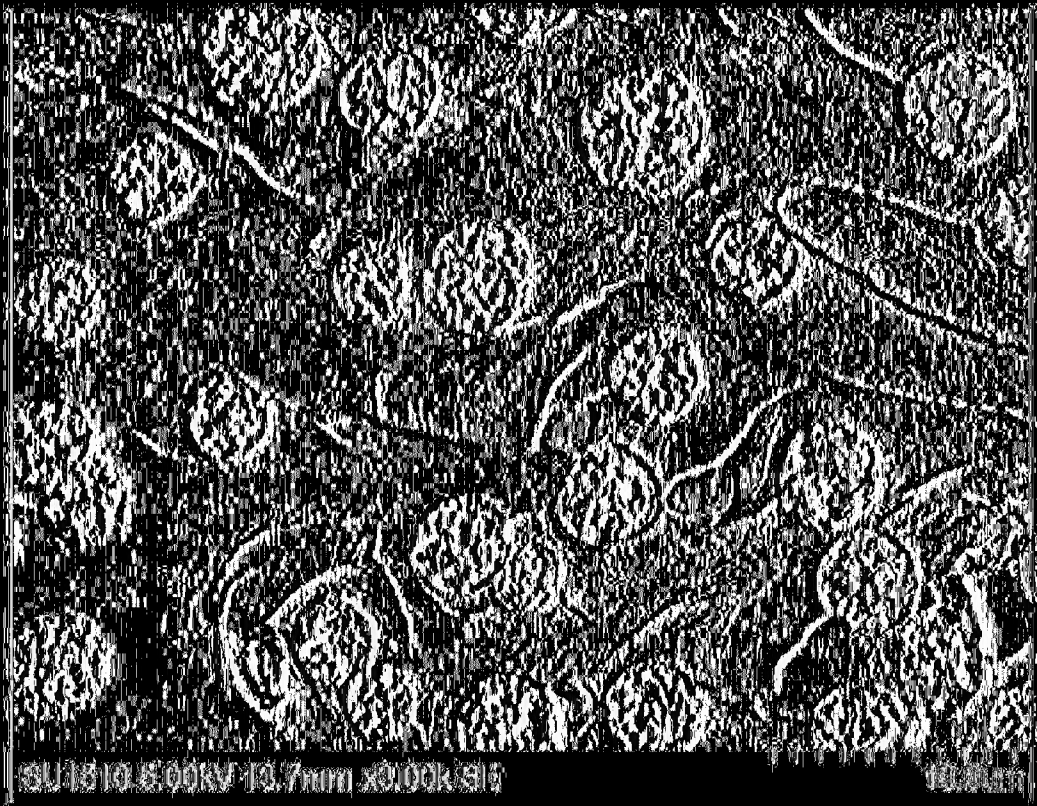
(b)



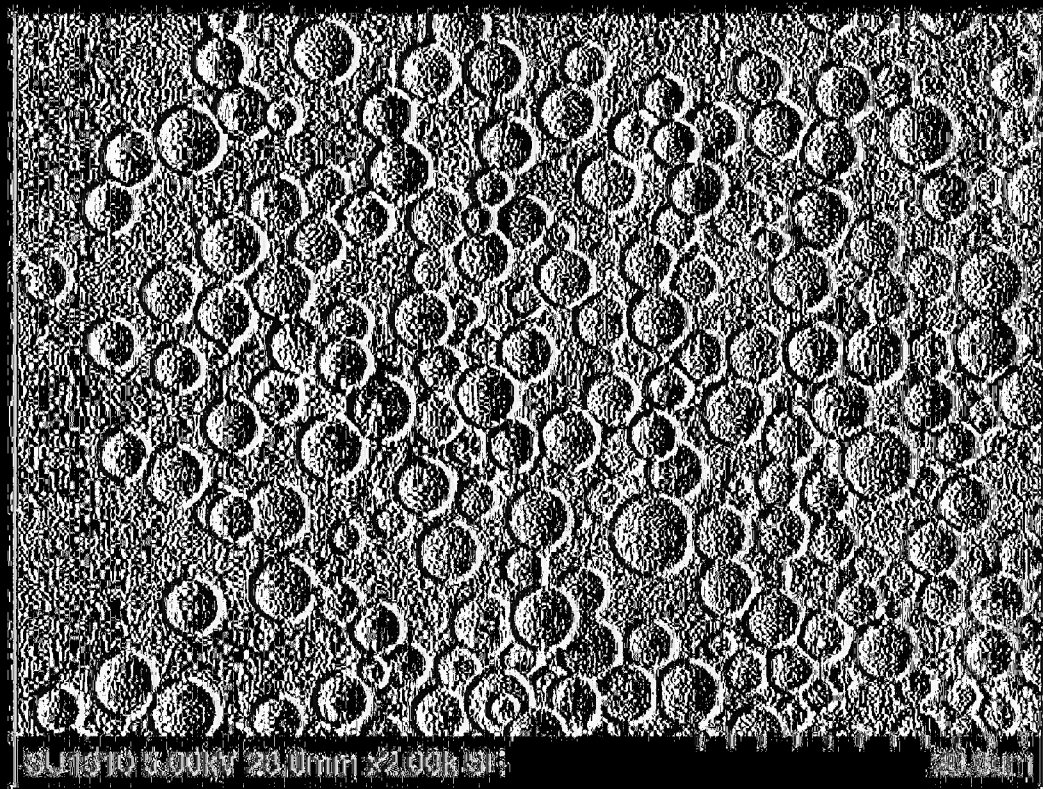
(c)



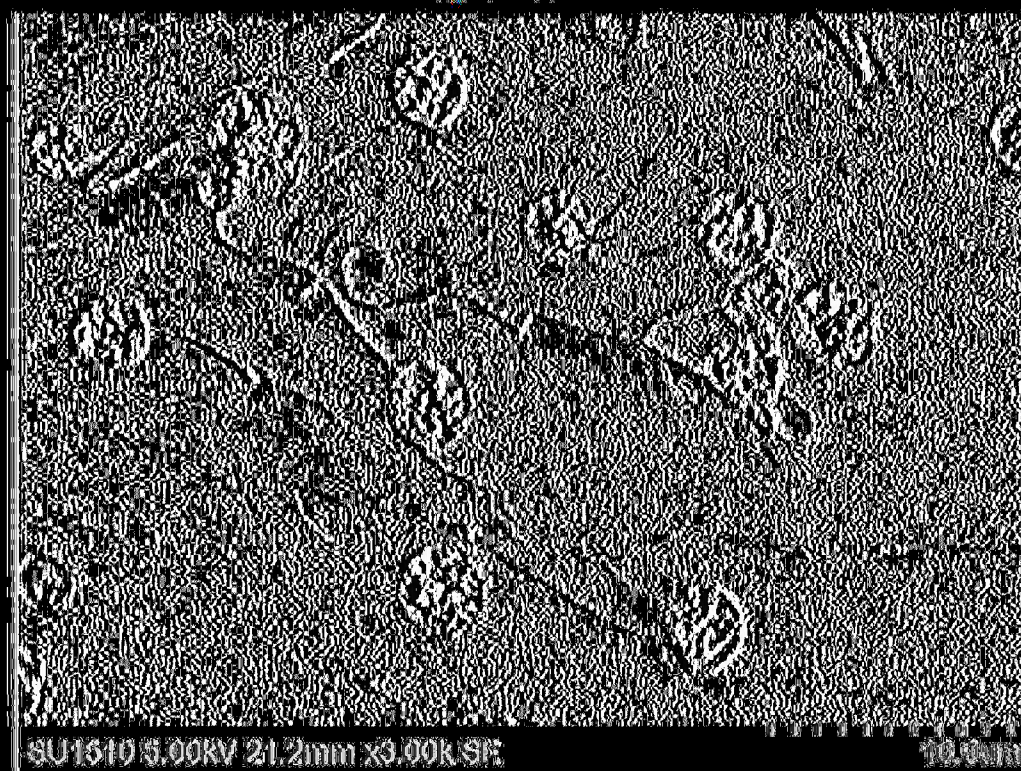
(H12)



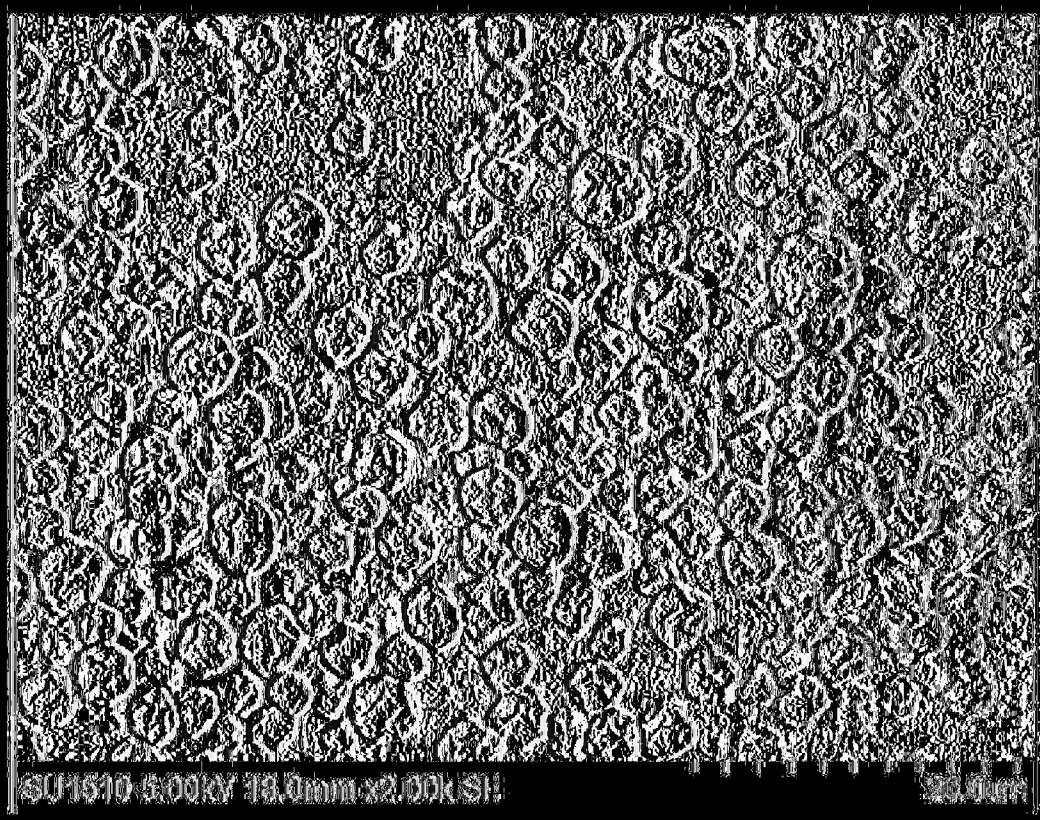
(H13)



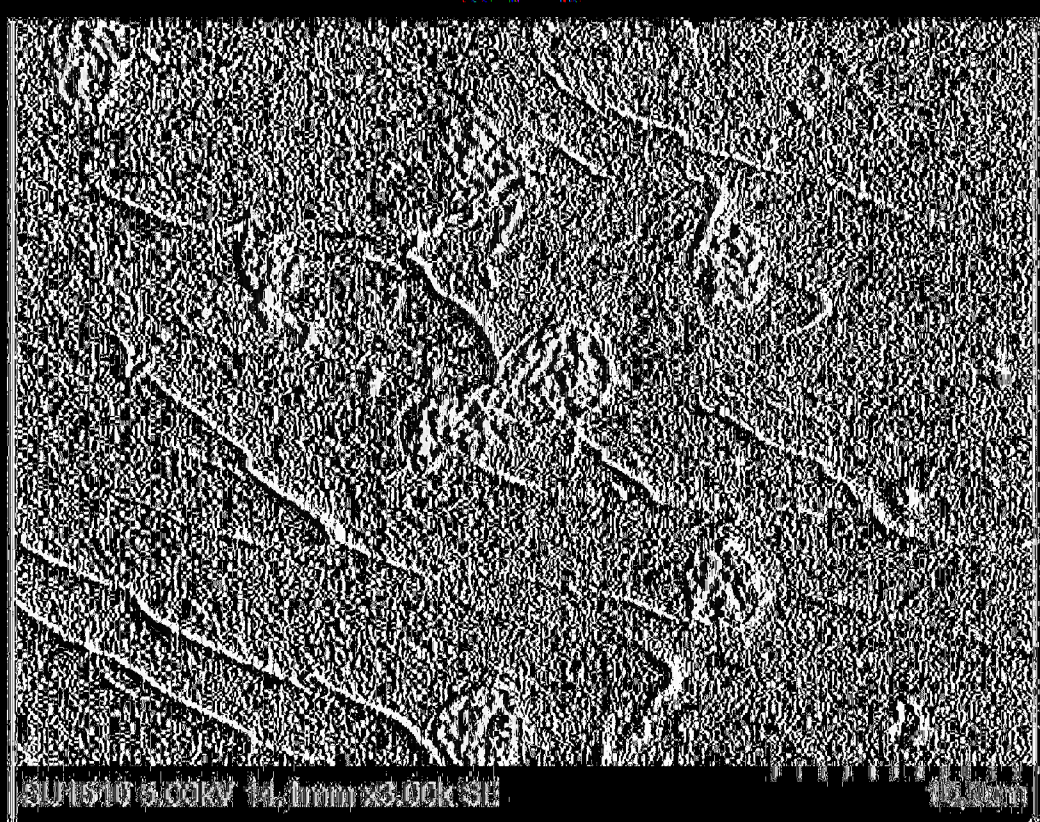
(M14)



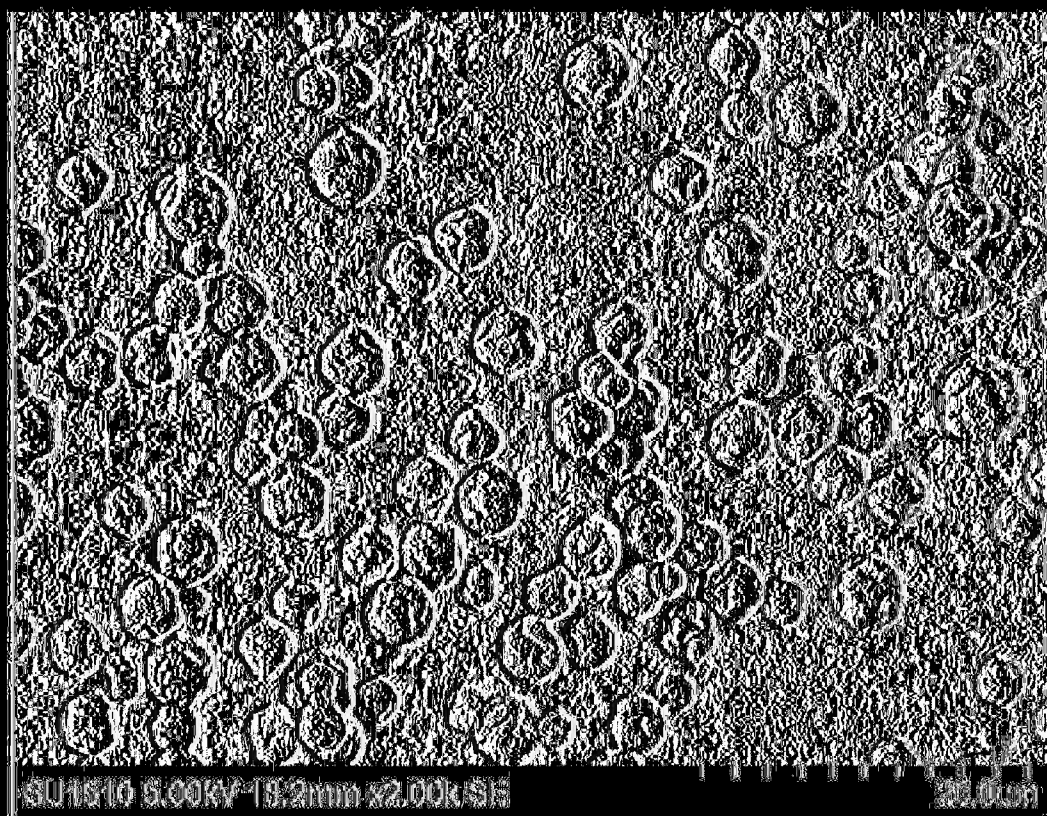
(M15)



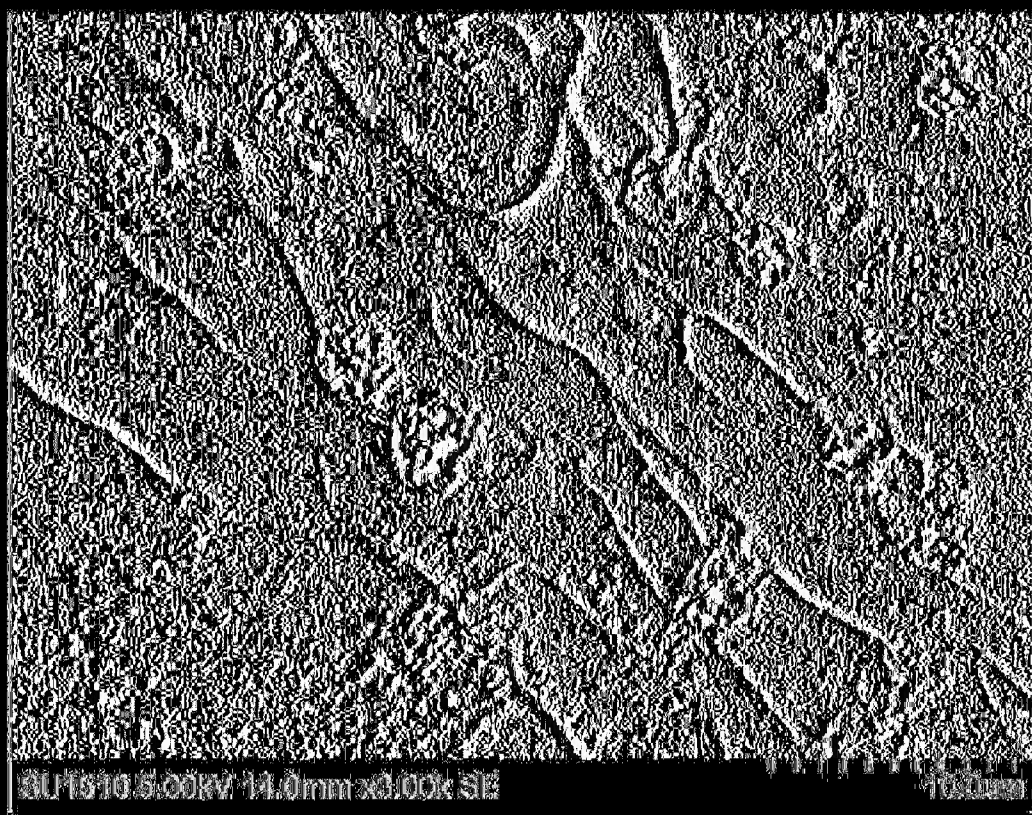
(圖16)



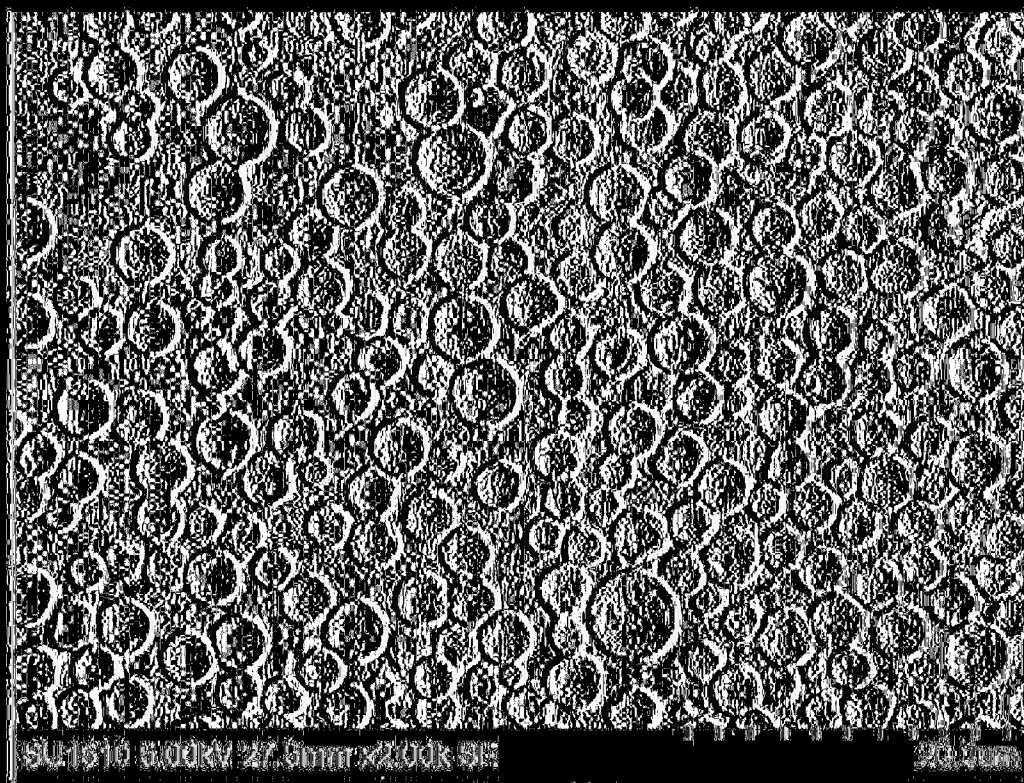
(圖17)



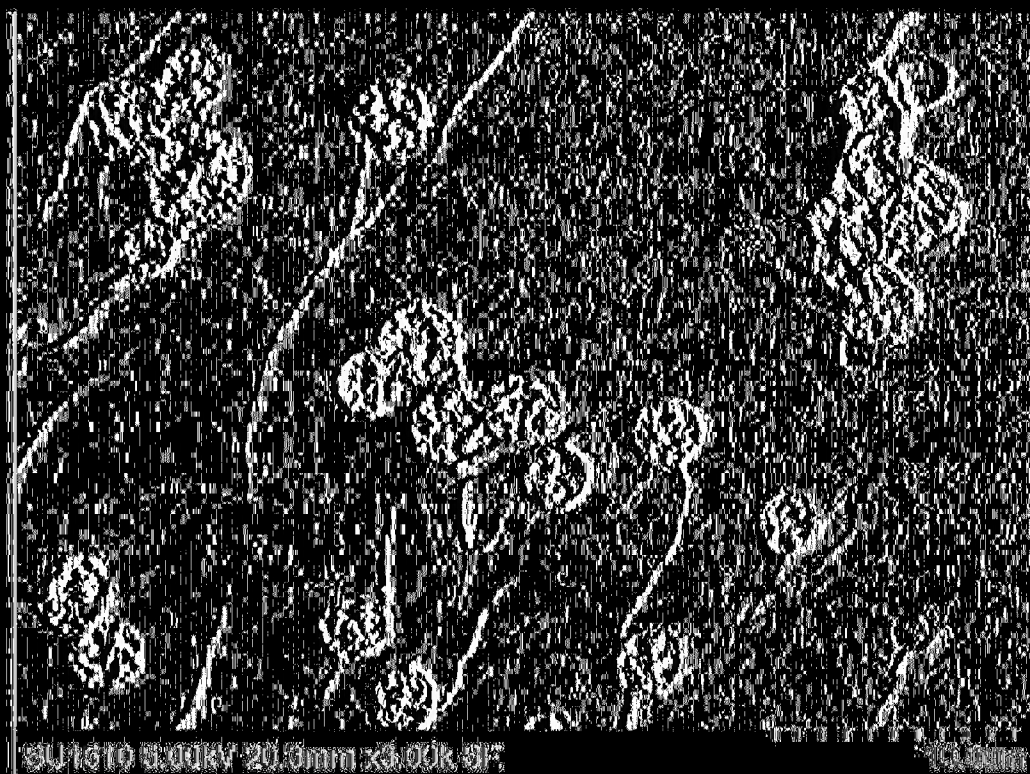
(118)



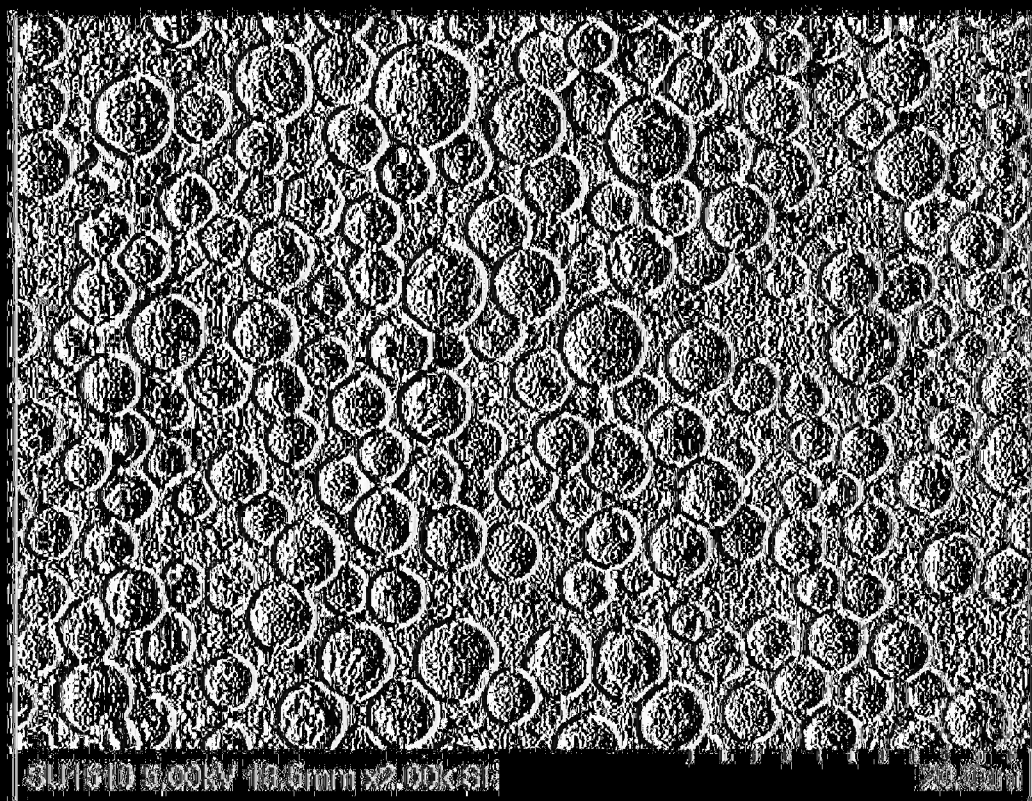
(119)



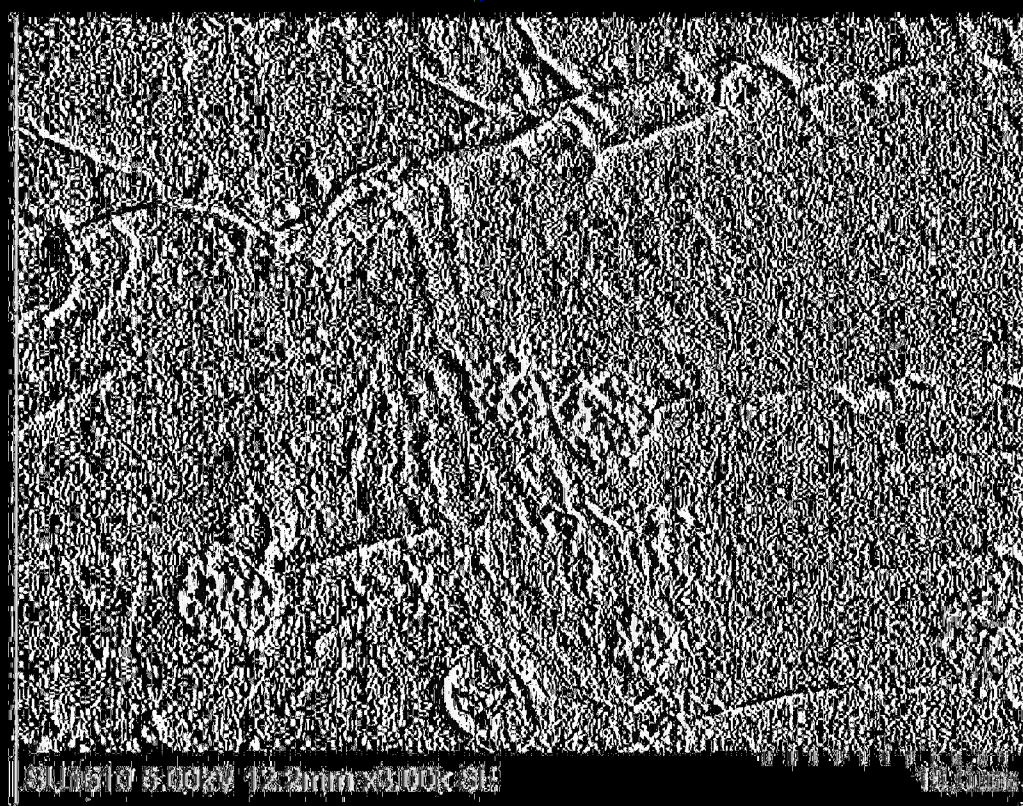
【圖20】



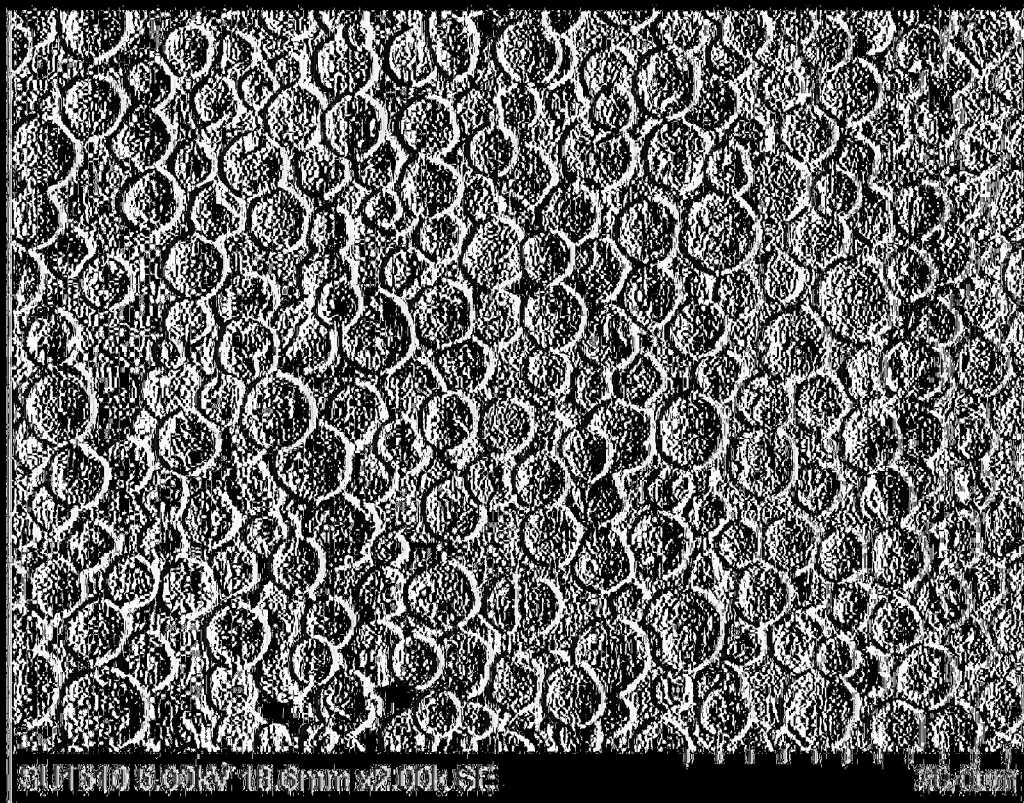
【圖21】



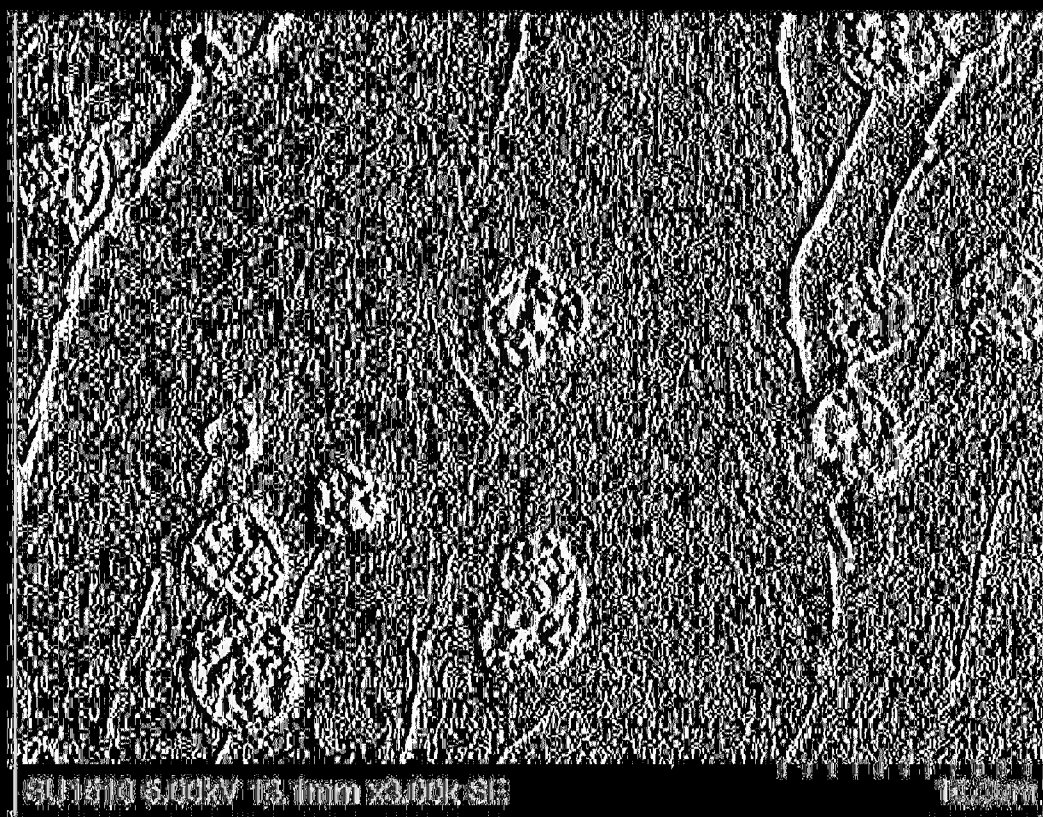
【圖22】



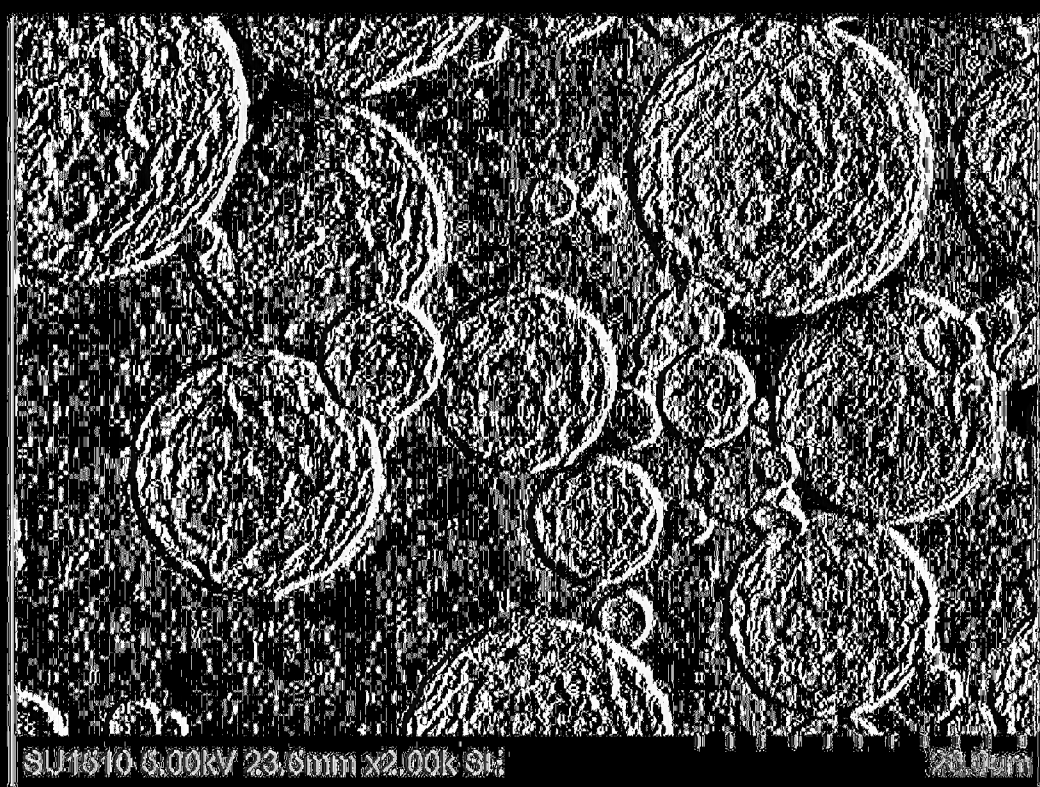
【圖23】



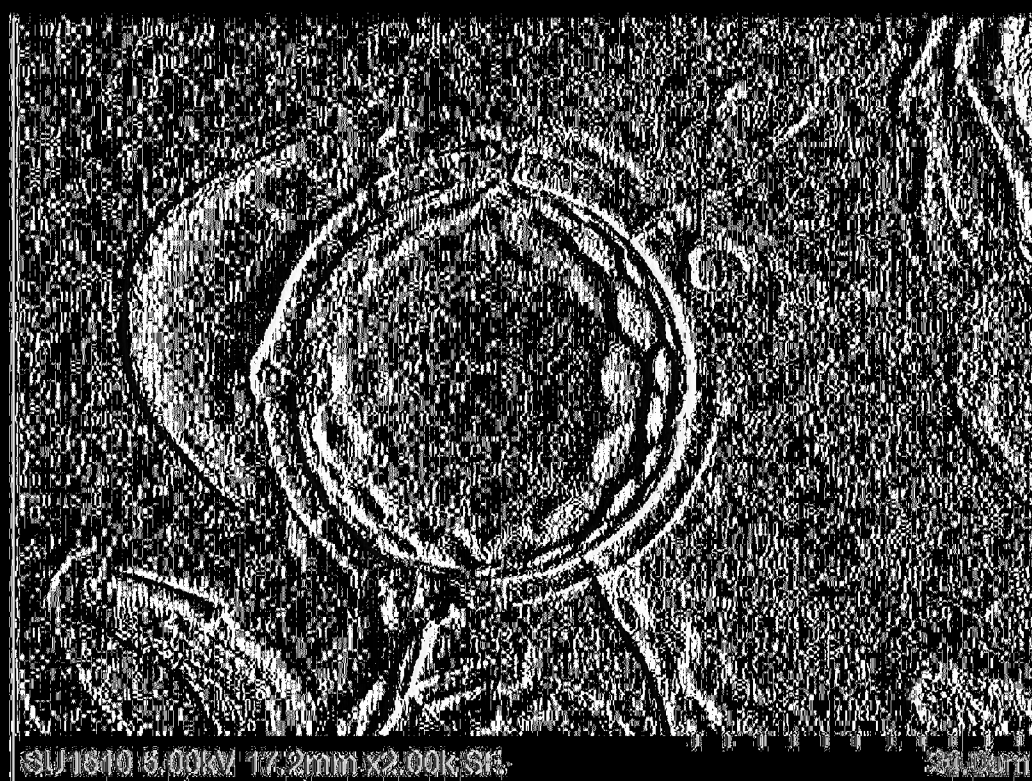
(圖24)



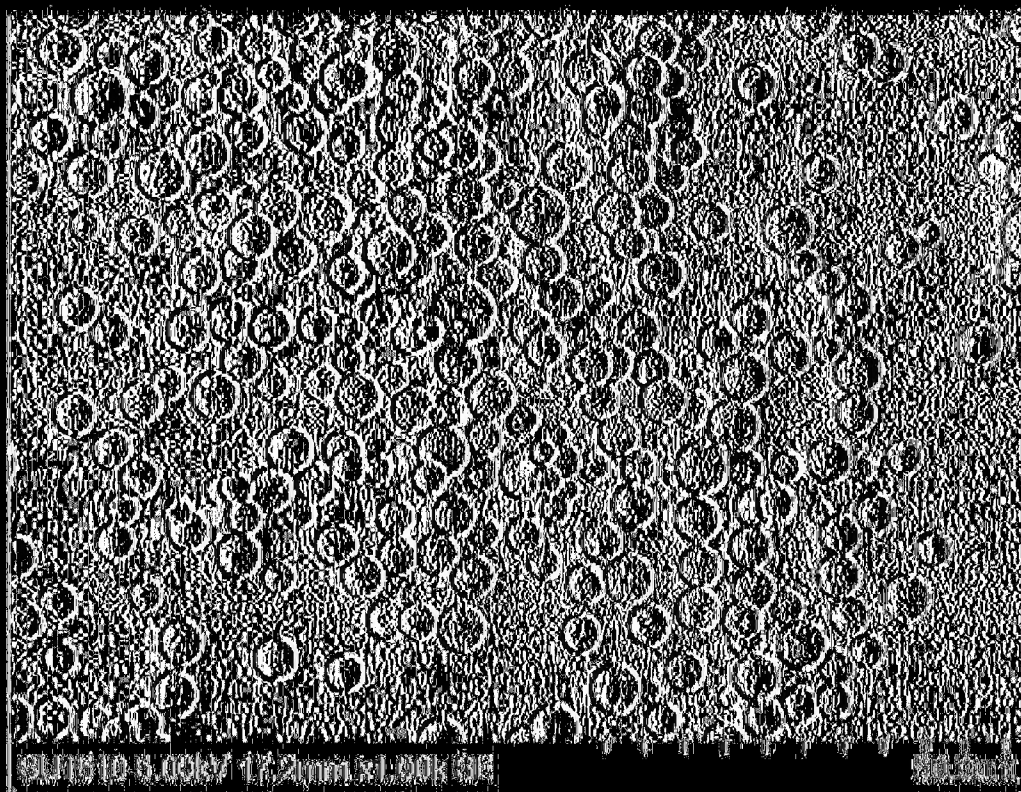
(圖25)



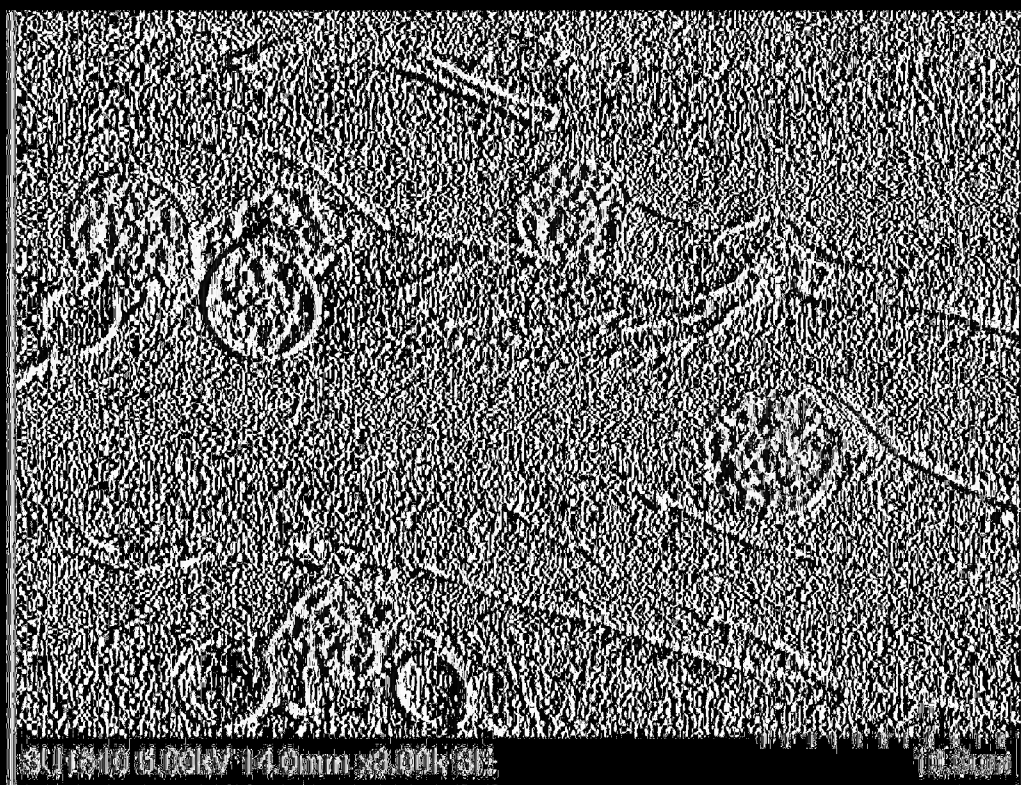
【圖26】



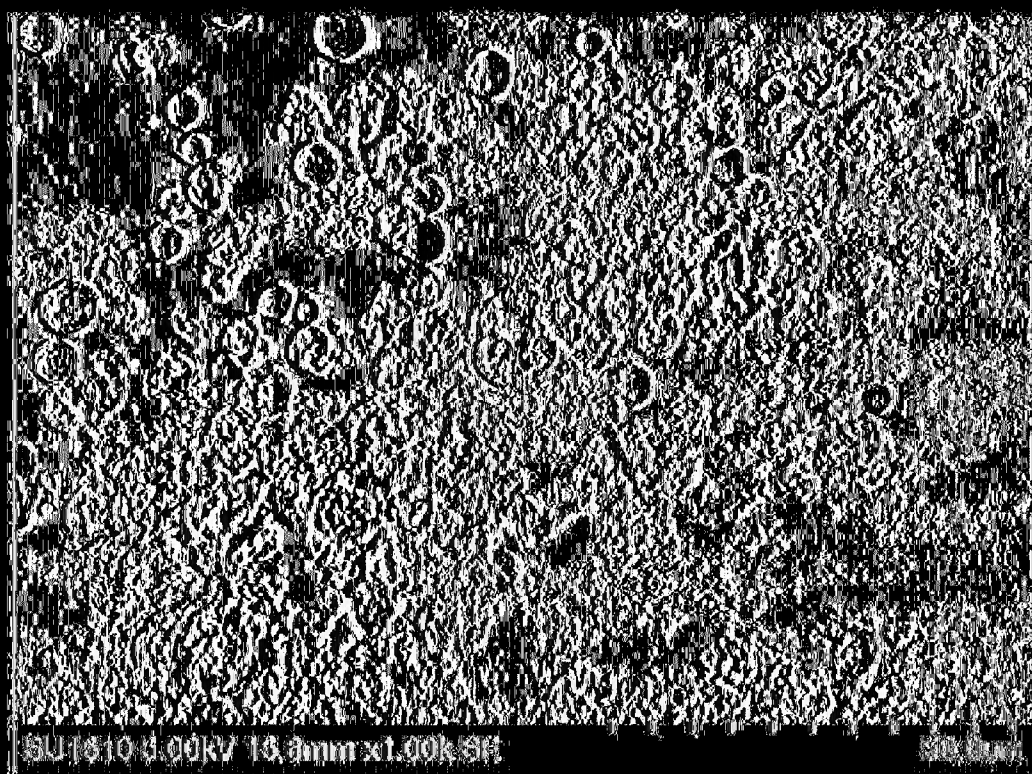
【圖27】



【圖28】



【圖29】



[1450]