202523765

(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 202523765 A

(43)公開日： 中華民國 114 (2025) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：113132653 (22)申請日： 中華民國 113 (2024) 年 08 月 29 日

(51)Int. Cl.： *C08K7/22 (2006.01)* *C08F20/10 (2006.01)*
C08F2/18 (2006.01) *C08J9/32 (2006.01)*
C09D133/08 (2006.01)

(30)優先權：2023/09/19 日本 2023-150759

(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：高橋智之 TAKAHASHI, TOMOYUKI (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：26 項 圖式數：0 共 53 頁

(54)名稱

中空樹脂粒子、其用途及其製造方法

(57)摘要

本發明提供一種可顯現優異的低介電特性並且顯現均一的低介電特性之中空樹脂粒子。此外，又提供一種該中空樹脂粒子的用途。又再提供一種製造該中空樹脂粒子之方法。

本發明之實施型態的中空樹脂粒子係具有殼部及由該殼部所包圍之中空部分之中空樹脂粒子，金屬殘渣量為 30ppm 以下，於頻率 10GHz 時之介電損耗角正切 Df 為 0.0050 以下，屬於該介電損耗角正切 Df 之均一性的指標之 F 值為 0.30 以下。

The present invention provides a hollow resin particle capable of expressing excellent low dielectric properties and uniform low dielectric properties. The present invention also provides a use of such hollow resin particle. Further, the present invention also provides a method for manufacturing such hollow resin particles.

A hollow resin particle according to an embodiment of the present invention is a hollow resin particle having a shell portion and a hollow portion surrounded by the shell portion, in which an amount of metal residue is 30 ppm or less, a dielectric loss tangent Df at a frequency of 10 GHz is 0.0050 or less, and an F value which is an index of uniformity of the dielectric loss tangent Df is 0.30 or less.

202523765

【發明摘要】

【中文發明名稱】 中空樹脂粒子、其用途及其製造方法

【英文發明名稱】 HOLLOW RESIN PARTICLE, USE THEREOF, AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

【中文】

本發明提供一種可顯現優異的低介電特性並且顯現均一的低介電特性之中空樹脂粒子。此外，又提供一種該中空樹脂粒子的用途。又再提供一種製造該中空樹脂粒子之方法。

本發明之實施型態的中空樹脂粒子係具有殼部及由該殼部所包圍之中空部分之中空樹脂粒子，金屬殘渣量為 30ppm 以下，於頻率 10GHz 時之介電損耗角正切 Df 為 0.0050 以下，屬於該介電損耗角正切 Df 之均一性的指標之 F 值為 0.30 以下。

【英文】

The present invention provides a hollow resin particle capable of expressing excellent low dielectric properties and uniform low dielectric properties. The present invention also provides a use of such hollow resin particle. Further, the present invention also provides a method for manufacturing such hollow resin particles.

A hollow resin particle according to an embodiment of the present invention is a hollow resin particle having a shell portion and a hollow

portion surrounded by the shell portion, in which an amount of metal residue is 30 ppm or less, a dielectric loss tangent Df at a frequency of 10 GHz is 0.0050 or less, and an F value which is an index of uniformity of the dielectric loss tangent Df is 0.30 or less.

【指定代表圖】　無。

【代表圖之符號簡單說明】

本案無圖式。

【特徵化學式】　無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 中空樹脂粒子、其用途及其製造方法

【英文發明名稱】 HOLLOW RESIN PARTICLE, USE THEREOF, AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

【技術領域】

【0001】本發明係關於中空樹脂粒子、其用途及其製造方法。

【先前技術】

【0002】近年來伴隨著各種電子機器之資訊處理量與通訊速度的增大，所裝載之半導體裝置的高積體化、配線的高密度化及多層化等安裝技術正急速地發展。為了提高高頻訊號的傳輸速度並減少訊號傳輸時的損耗，對於使用在半導體裝置中所使用之半導體構件的絕緣樹脂材料，係要求絕緣樹脂的相對介電常數及介電損耗角正切低。

【0003】相對於此要求，係有人提出一種將具有殼部及由該殼部所包圍之中空部分之中空樹脂粒子摻混於絕緣樹脂中，以將空域導入絕緣樹脂內而達到低相對介電常數、低介電損耗角正切之技術。

【0004】已知作為中空樹脂粒子的一種之丙烯酸系中空樹脂粒子。

【0005】係有報告指出有例如將使用以三(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷酯或六丙烯酸二新戊四醇酯等以丙烯酸系多官能單體作為主成分之單體，連同疏水性溶劑一起進行懸浮聚合，而得到丙烯酸系中空樹脂粒子(專利文獻 1)。

【0006】然而，丙烯酸系樹脂的相對介電常數及介電損耗角正切高，而使低介電特性惡化。因此，專利文獻 1 所記載之丙烯酸系中空樹脂粒子無法應用在近年來處理高頻訊號之半導體裝置。

【0007】另一方面，與丙烯酸系中空樹脂粒子相比，具有低介電特性之中空樹脂粒子為人所知者係有苯乙烯系中空樹脂粒子。

【0008】具有低介電特性之苯乙烯系中空樹脂粒子係有報告指出一種例如下列中空粒子，其係具備含有樹脂之殼及由該殼所包圍之中空部的中空粒子，該殼中的該樹脂為於全部單體單元 100 質量份中含有 70 至 100 質量份的交聯性單體單元之聚合物，空隙率為 60%以上，存在於該中空粒子表面之界面活性劑的含量為 200ppm 以下，並且於頻率 1MHz 時之相對介電常數為 1.6 以下(專利文獻 2)。

【0009】為了顯現效果，專利文獻 2 中所提出之中空粒子係不使用界面活性劑以減少界面活性劑殘渣。然而，在不使用界面活性劑下製造中空粒子時，於製造中會產生粒子的凝聚或結合而副生成偏離規格的粒子。於副生成此偏離規格的粒子時，由於粒子使低介電特性產生變動，因而產生無法顯現均一的低介電特性之問題。

【0010】此外，專利文獻 2 中所提出之中空粒子係使用氫氧化鎂膠體作為分散穩定劑，以取代不使用界面活性劑之作法。然而在使用此金屬化合物時，於所得到之中空粒子中容易多量地含有金屬殘渣。金屬殘渣量多之中空粒子係有無法顯現低介電特性或是無法顯現均一的低介電特性之問題。此外，多量的金屬殘渣亦可能成為腐蝕的原因。

【0011】再者，專利文獻 2 中所提出之中空粒子於全部單體單元 100 質量份中，係使用 70 至 100 質量份(於實施例中為 95.2 質量份或 91.9 質量份)的交聯性單體單元之多量的交聯性單體來製造，以藉此提升殼的強度。然而在使用多量的交聯性單體時，會殘存未反應的交聯反應性部位，而有對低介電特性的顯現帶來不良影響之問題。

【0012】具有低介電特性之其他苯乙烯系中空樹脂粒子係有報告指出一種例如下列中空樹脂粒子，其係具有殼部及由該殼部所包圍之中空部分之中空樹脂粒子，該中空樹脂粒子中所含有之特定金屬元素之濃度的合計為 200mg/kg(200ppm)以下(專利文獻 3)。

【0013】專利文獻 3 中所提出之中空樹脂粒子可顯現優異的低介電特性。惟與專利文獻 2 中所提出之中空粒子不同，已得知專利文獻 3 中所提出之中空樹脂粒子即使使用界面活性劑來製造，亦無法顯現均一的低介電特性。

先前技術文獻

專利文獻

【0014】

專利文獻 1：日本特許第 6513273 號

專利文獻 2：日本國際公開第 2022/107674 號

專利文獻 3：日本特開 2022-96298 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0015】本發明之課題在於提供一種可顯現優異的低介電特性並且顯現均一的低介電特性之中空樹脂粒子。此外，係在於提供該中空樹脂粒子的用途。再者，係在於提供製造該中空樹脂粒子之方法。

[用以解決課題之技術手段]

【0016】[1] 本發明之實施型態的中空樹脂粒子係具有殼部及由該殼部所包圍之中空部分之中空樹脂粒子，金屬殘渣量為 30ppm 以下，於頻率 10GHz 時之介電損耗角正切 Df 為 0.0050 以下，屬於該介電損耗角正切 Df 之均一性的指標之 F 值為 0.30 以下。

[2] 上述[1]所述之中空樹脂粒子中，上述介電損耗角正切 Df 可為 0.0030 以下。

[3] 上述[1]或[2]所述之中空樹脂粒子中，上述 F 值可為 0.15 以下。

[4] 上述[1]至[3]中任一項所述之中空樹脂粒子中，平均粒徑可為 0.1μm 至 10.0μm。

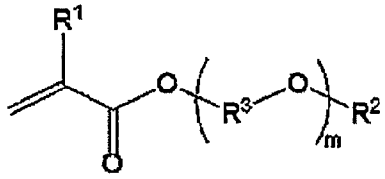
[5] 上述[1]至[4]中任一項所述之中空樹脂粒子中，上述殼部可含有：藉由含有芳香族系單官能單體(a)及芳香族系交聯性單體(b)之單體成分(M)的反應所得到之芳香族系聚合物(P1)。

[6] 上述[5]所述之中空樹脂粒子中，上述殼部中之上述芳香族系聚合物(P1)的含有比率可為 60 重量%至 100 重量%。

[7] 上述[5]或[6]所述之中空樹脂粒子中，上述單體成分(M)中之上述芳香族系交聯性單體(b)的含有比率可為 60 重量%以下。

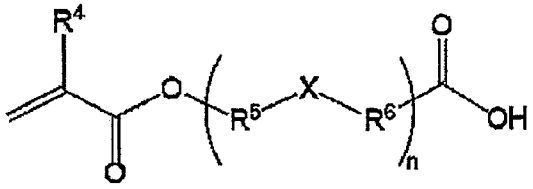
[8] 上述[5]至[7]中任一項所述之中空樹脂粒子中，上述單體成分(M)可含有親水性單官能單體(c)。

[9] 上述[8]所述之中空樹脂粒子中，上述親水性單官能單體(c)可以通式(1)或通式(2)所表示，



(1)

於通式(1)中，R^1 表示 H 或 CH_3，R^2 表示 H、烷基或苯基，R^3 表示碳數 2 至 18 的烷二基，m 表示以 R^3-O 所表示之氧伸烷基的平均加成莫耳數且係 1 至 100 之數，m 個 R^3 相互地獨立；



(2)

於通式(2)中，R^4 表示 H 或 CH_3，R^5 表示碳數 1 至 10 的烷二基或碳數 2 至 10 的烯二基，R^6 表示單鍵、碳數 1 至 10 的烷二基、碳數 2 至 10 的烯二基或伸苯基，X 表示單鍵、酯鍵、醚鍵或羰基，n 表示 1 至 5 之數，n 個 R^5、X、R^6 相互地獨立。

[10] 上述[5]至[9]中任一項所述之中空樹脂粒子中，上述單體成分(M)可包含具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)。

[11] 上述[10]所述之中空樹脂粒子中，上述單體成分(M)中之上述具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)的含有比率可為 0.10 重量%至 1.0 重量%。

[12] 上述[11]所述之中空樹脂粒子中，上述單體成分(M)中之上述具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)的含有比率可為 0.10 重量%至 0.50 重量%。

[13] 上述[10]至[12]中任一項所述之中空樹脂粒子中，上述具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)可為聚氧伸乙基苯乙烯化丙烯基苯醚硫酸酯銨。

[14] 上述[1]至[13]中任一項所述之中空樹脂粒子中，上述殼部可含有非交聯性聚合物(P2)。

[15] 上述[14]所述之中空樹脂粒子中，上述殼部中之上述非交聯性聚合物(P2)的含有比率可為 0 重量%至 40 重量%。

[16] 上述[1]至[15]中任一項所述之中空樹脂粒子可使用在半導體構件用樹脂組成物。

[17] 上述[1]至[15]中任一項所述之中空樹脂粒子可使用在塗料組成物。

[18] 上述[1]至[15]中任一項所述之中空樹脂粒子可使用在隔熱性樹脂組成物。

[19] 上述[1]至[15]中任一項所述之中空樹脂粒子可使用在光擴散性樹脂組成物。

[20] 上述[1]至[15]中任一項所述之中空樹脂粒子可使用在光擴散膜。

[21] 本發明之實施型態的半導體構件用樹脂組成物係含有上述[1]至[15]中任一項所述之中空樹脂粒子。

[22] 本發明之實施型態的塗料組成物係含有上述[1]至[15]中任一項所述之中空樹脂粒子。

[23] 本發明之實施型態的隔熱性樹脂組成物係含有上述[1]至[15]中任一項所述之中空樹脂粒子。

[24] 本發明之實施型態的光擴散性樹脂組成物係含有上述[1]至[15]中任一項所述之中空樹脂粒子。

[25] 本發明之實施型態的光擴散膜係含有上述[1]至[15]中任一項所述之中空樹脂粒子。

[26] 本發明之實施型態之中空樹脂粒子的製造方法係具有殼部及由該殼部所包圍之中空部分之中空樹脂粒子的製造方法，其係混合油相與水相並進行攪拌以調製懸浮液，並進行該懸浮液所含有之單體成分(M)的懸浮聚合，該油相係含有芳香族系單官能單體(a)及芳香族系交聯性單體(b)，該水相係包含具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)，該單體成分(M)中之該芳香族系單官能單體(a)的含有比率為 30 重量%以上，該單體成分(M)中之該芳香族系交聯性單體(b)的含有比率為 60 重量%以下，該單體成分(M)中之該具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)的含有比率為 0.10 重量%至 1.0 重量%。

[發明之效果]

【0017】 根據本發明之實施型態，可提供一種可顯現優異的低介電特性並且顯現均一的低介電特性之中空樹脂粒子。此外，可提供該中空樹脂粒子的用途。再者，可提供製造該中空樹脂粒子之方法。

【實施方式】

【0018】 下列係說明本發明之實施型態，惟本發明並不限定於此等實施型態。

【0019】 於本說明書中出現「(甲基)丙烯酸」時，意指「丙烯酸及/或甲基丙烯酸」，出現「(甲基)丙烯酸酯」時，意指「丙烯酸酯及/或甲基丙烯酸酯」。

【0020】《《中空樹脂粒子》》

【0021】本發明之實施型態的中空樹脂粒子為具有殼部及由該殼部所包圍之中空部分之中空樹脂粒子。在此所謂中空，意指內部由樹脂以外的物質，例如氣體或液體等所填滿之狀態，就可更顯現本發明之效果之點而言，較佳意指由氣體所填滿之狀態。

【0022】於本發明之實施型態的中空樹脂粒子中，中空部分可由 1 個中空區域所構成，亦可由複數個中空區域所構成。從構成殼部之樹脂成分相對較多，以防止基材等往中空部分的侵入之觀點來看，中空部分較佳係由 1 個中空區域所構成。

【0023】本發明之實施型態之中空樹脂粒子的平均粒徑較佳為 0.1μm 至 10.0μm，尤佳為 0.1μm 至 5.0μm，更佳為 0.2μm 至 4.0μm。此外，因中空樹脂粒子之用途(尤其是半導體構件用途)的不同，本發明之實施型態之中空樹脂粒子的平均粒徑更佳為 0.2μm 至 3.0μm，更佳為 0.2μm 至 2.0μm，又更佳為 0.2μm 至 1.0μm，特佳為 0.2μm 至 0.8μm，最佳為 0.2μm 至 0.6μm。於中空樹脂粒子的平均粒徑未達 0.1μm 之情形時，由於殼部的厚度相對較薄，唯恐無法成為具有充分的強度之中空樹脂粒子。於中空樹脂粒子的平均粒徑大於 10.0μm 之情形時，於懸浮聚合中，唯恐單體成分進行聚合所產生之聚合物與溶劑不易產生相分離，因此唯恐難以形成殼部。

【0024】本發明之實施型態的中空樹脂粒子中，其金屬殘渣量通常為 30ppm 以下。於中空樹脂粒子的金屬殘渣量超過 30ppm 時，唯恐無法顯現低介電特性或無法顯現均一的低介電特性。此外，於中空樹脂粒子的金屬殘渣量超過 30ppm 時，亦可能成為腐蝕的原因。

【0025】本發明之實施型態的中空樹脂粒子中，於頻率 10GHz 時之介電損耗角正切 Df 通常為 0.0050 以下，較佳為 0.0045 以下，尤佳為 0.0040 以下，更佳為 0.0035 以下，特佳為 0.0030 以下。若於頻率 10GHz 時之介電損耗角正切 Df 位於上述範圍內，則本發明之實施型態的中空樹脂粒子可顯現優異的低介電特性。

【0026】本發明之實施型態的中空樹脂粒子中，屬於介電損耗角正切 Df 之均一性的指標之 F 值通常為 0.30 以下，較佳為 0.25 以下，尤佳為 0.20 以下，更佳為 0.15 以下，特佳為 0.13 以下。若屬於介電損耗角正切 Df 之均一性的指標之 F 值位於上述範圍內，則本發明之實施型態的中空樹脂粒子可顯現均一的低介電特性。

【0027】F 值為介電損耗角正切 Df 之均一性的指標，其係以測定點數為 5 點來測定中空樹脂粒子的介電損耗角正切 Df，並算出 Df 的最大值(Df_{max})與 Df 的最小值(Df_{min})與 Df 的平均值(Df_{av})，然後藉由 F 值=(Df_{max}-Df_{min})/Df_{av} 的式子所算出之值。此 F 值愈小，意指介電損耗角正切 Df 的變動愈少，愈可顯現均一的低介電特性。

【0028】《殼部》

殼部較佳係含有芳香族系聚合物(P1)。

【0029】就可更顯現本發明之效果之點而言，殼部中之芳香族系聚合物(P1)的含有比率較佳為 60 重量%至 100 重量%，尤佳為 70 重量%至 100 重量%，更佳為 80 重量%至 100 重量%。

【0030】芳香族系聚合物(P1)通常為藉由含有芳香族系單官能單體(a)及芳香族系交聯性單體(b)之單體成分(M)的反應所得到者。藉由使殼部含

有如此由含有芳香族系單官能單體(a)及芳香族系交聯性單體(b)之單體成分的反應所得到之芳香族系聚合物(P1)，可更顯現本發明之效果。

【0031】如此，芳香族系聚合物(P1)係可規定為藉由單體成分(M)的反應所得到者。此係由於芳香族系聚合物(P1)是藉由單體成分(M)的反應而成為芳香族系聚合物(P1)，所以無法藉由該結構來直接指定出芳香族系聚合物(P1)，此外，由於存在有大致上非現實性的情況(「不可能、非現實的情況」)，所以可藉由「藉由單體成分(M)的反應所得到」之規定，而將芳香族系聚合物(P1)合理指定為「物」。

【0032】就可更顯現本發明之效果之點而言，單體成分(M)中之芳香族系單官能單體(a)的含有比率較佳為 30 重量%以上，尤佳為 30 重量%至 80 重量%，更佳為 35 重量%至 70 重量%，特佳為 40 重量%至 60 重量%。若單體成分(M)中之芳香族系單官能單體(a)的含有比率位於上述範圍內，則可更顯現本發明之效果。

【0033】就可更顯現本發明之效果之點而言，單體成分(M)中之芳香族系交聯性單體(b)的含有比率較佳為 60 重量%以下，尤佳為 10 重量%至 60 重量%，更佳為 20 重量%至 55 重量%，特佳為 30 重量%至 50 重量%。若單體成分(M)中之芳香族系交聯性單體(b)的含有比率位於上述範圍內，則可更顯現本發明之效果。於單體成分(M)中之芳香族系交聯性單體(b)的含有比率過多時，會殘存未反應的反應性部位，唯恐對低介電特性的充分顯現帶來不良影響。單體成分(M)中之芳香族系交聯性單體(b)的含有比率過少時，則交聯密度變低，唯恐殼部的強度降低。

【0034】芳香族系單官能單體(a)可僅為 1 種或 2 種以上。

【0035】芳香族系單官能單體(a)如為單官能的芳香族系單體，則可在不損及本發明之效果的範圍內採用任意適當的芳香族系單官能單體。從可更顯現本發明之效果之點等來看，此芳香族系單官能單體(a)可列舉例如：苯乙烯、乙基乙烯基苯、α-甲基苯乙烯、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。從可更進一步顯現本發明之效果之點或反應性之點等來看，芳香族系單官能單體(a)較佳為選自由苯乙烯及乙基乙烯基苯所組成之群組的至少 1 種。

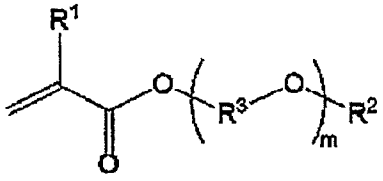
【0036】芳香族系交聯性單體(b)可僅為 1 種或 2 種以上。

【0037】若芳香族系交聯性單體(b)為具有交聯性之芳香族系單體，則可在不損及本發明之效果的範圍內採用任意適當的芳香族系交聯性單體。從可更顯現本發明之效果之點等來看，此芳香族系交聯性單體(b)可列舉例如：二乙烯基苯、二乙烯基萘、鄰苯二甲酸二烯丙酯。從可更進一步顯現本發明之效果之點或反應性之點等來看，芳香族系交聯性單體(b)較佳為二乙烯基苯。

【0038】單體成分(M)亦可含有親水性單官能單體(c)。親水性單官能單體(c)可僅為 1 種或 2 種以上。

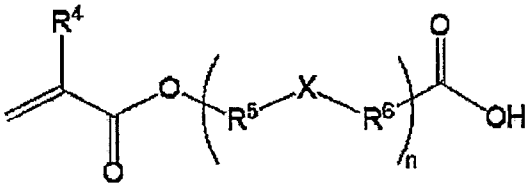
【0039】親水性單官能單體(c)在不損及本發明之效果的範圍內，可採用任意適當的親水性單官能單體。就可更顯現本發明之效果之點而言，親水性單官能單體(c)較佳係以通式(1)或通式(2)所表示。

【0040】



(1)

【0041】



(2)

【0042】通式(1)中，R^1表示 H 或 CH_3。

【0043】通式(1)中，R^2表示 H、烷基或苯基。

【0044】通式(1)中，R^3表示碳數 2 至 18 的烷二基，較佳為碳數 2 至 8 的烷二基，尤佳為碳數 2 至 4 的烷二基。烷二基可為直鏈狀、分枝狀及環狀中之任一種。

【0045】烷二基可列舉例如：亞甲基、乙烷-1,1-二基、乙烷-1,2-二基、丙烷-1,2-二基、丙烷-2,2-二基、丙烷-1,3-二基、2-甲基丙烷-1,3-二基、丁烷-1,3-二基、丁烷-2,3-二基、丁烷-1,4-二基。

【0046】通式(1)中，R^3-O 為碳數 2 至 18 的氧伸烷基，較佳為碳數 2 至 8 的氧伸烷基，尤佳為碳數 2 至 4 的氧伸烷基。此外，於 R^3-O 為選自氧伸乙基、氧伸丙基及氧伸丁基的至少 2 種以上之情形時，R^3-O 的加成型態可為無規加成、嵌段加成、交替加成中之任一型態。在此所謂加成型態，意指型態本身，並非意指必須藉由加成反應所得到者。

【0047】通式(1)中，就可更顯現本發明之效果之點而言，R^3-O 為選自由氧伸乙基、氧伸丙基及氧伸丁基(通常為氧伸丁基)所組成之群組的至少 1 種。

【0048】通式(1)中，m 表示以 R^3-O 所表示之氧伸烷基的平均加成莫耳數(有時稱為「鏈長」)。M 為 1 至 100 之數，較佳為 1 至 40 之數，尤佳為 2 至 30 之數，更佳為 3 至 20 之數，特佳為 4 至 18 之數，最佳為 5 至 15 之數。藉由使 m 位於上述範圍內，可更顯現本發明之效果。

【0049】通式(1)中，m 個 R^3 係相互地獨立。通式(1)中，於 R^3-O 為 2 種以上之情形時，例如由氧伸乙基(C_2H_4O)與氧伸丙基(C_3H_6O)所構成之情形時，m 為各氧伸烷基之平均加成莫耳數的合計。具體而言，例如於-$(R^3$-$O)_m$-為-$[(C_2H_4O)_p(C_3H_6O)_q]$-之情形時(如上述所說明，加成型態可為無規加成、嵌段加成、交替加成中之任一型態)，m=p+q。

【0050】以通式(1)所表示之親水性單官能單體(c)可列舉例如：甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯、甲基丙烯酸乙氧基聚乙二醇酯、甲基丙烯酸丙氧基聚乙二醇酯、甲基丙烯酸丁氧基聚乙二醇酯、甲基丙烯酸己氧基聚乙二醇酯、甲基丙烯酸辛氧基聚乙二醇聚丙二醇酯、甲基丙烯酸月桂醯氧基聚乙二醇酯、甲基丙烯酸硬脂氧基聚乙二醇酯、甲基丙烯酸苯氧基聚乙二醇聚丙二醇酯、丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯、單甲基丙烯酸聚乙二醇酯、單甲基丙烯酸聚丙二醇酯、單甲基丙烯酸聚乙二醇丙二醇酯、單甲基丙烯酸聚乙二醇伸丁二醇酯、單甲基丙烯酸丙二醇聚丁二醇酯、單丙烯酸單乙二醇酯、單丙烯酸聚丙二醇酯。

【0051】以通式(1)所表示之親水性單官能單體(c)亦可採用市售品。此市售品可採用例如日油股份有限公司製的品名「Blemmer」系列。

【0052】通式(2)中，R^4 表示 H 或 CH_3。

【0053】通式(2)中，R^5表示碳數1至10的烷二基或碳數2至10的烯二基。上述烷二基的碳數較佳為碳數2至6，尤佳為碳數2至4。烷二基可為直鏈狀、分枝狀及環狀中之任一種。上述烯二基的碳數較佳為碳數2至6，尤佳為碳數2至4。烯二基可為直鏈狀、分枝狀及環狀中之任一種。

【0054】關於R^5，烷二基可列舉例如前述者。關於R^5，烯二基可列舉例如：乙烯-1,2-二基、1-丙烯-1,3-二基、2-丁烯-1,4-二基、1-甲基-1-丁烯-1,4-二基、2-環已烯-1,4-二基。

【0055】通式(2)中，R^6表示單鍵、碳數1至10的烷二基、碳數2至10的烯二基或伸苯基。上述烷二基的碳數較佳為碳數2至6，尤佳為碳數2至4。烷二基可為直鏈狀、分枝狀及環狀中之任一種。上述烯二基的碳數較佳為碳數2至6，尤佳為碳數2至4。烯二基可為直鏈狀、分枝狀及環狀中之任一種。

【0056】關於R^6，烷二基可列舉例如前述者。關於R^6，烯二基可列舉例如前述者。

【0057】通式(2)中，X表示單鍵、酯鍵、醚鍵或羰基。酯鍵可為R^5-O-CO-R^6的結構，亦可為R^5-CO-O-R^6的結構。

【0058】通式(2)中，n表示1至5之數，n個R^5、X、R^6相互地獨立。

【0059】以通式(2)所表示之親水性單官能單體(c)可列舉例如：琥珀酸2-甲基丙烯醯氧基乙酯、六氫鄰苯二甲酸2-甲基丙烯醯氧基乙酯、馬來酸2-甲基丙烯醯氧基乙酯、六氫鄰苯二甲酸2-丙烯醯氧基乙酯、琥珀酸2-丙烯醯氧基乙酯、鄰苯二甲酸2-丙烯醯氧基乙酯。

【0060】以通式(2)所表示之親水性單官能單體(c)亦可採用市售品。此市售品可採用例如共榮社化學股份有限公司製的品名「Light Ester HO-MS(N)」。

【0061】親水性單官能單體(c)的 SP 值較佳為 9.0 至 13.0，尤佳為 9.5 至 12.5，更佳為 10.0 至 12.0。於採用 SP 值位於上述範圍之親水性單官能單體(c)時，於製造中可抑制粒子之凝聚或結合的產生，減少偏離規格之粒子的副生成，可更顯現均一的低介電特性。

【0062】親水性單官能單體(c)的 SP 值於型錄或文獻中有記載時為使用所記載之值，於型錄或文獻中未記載時，則可以下述方式來計算。

SP 值意指使用「接著」(沖津俊直、高分子刊行會、40 卷 8 號(1996)、p.342-p.350)的表 1 中所記載之由沖津所算出之各種原子團的 ΔF、Δv 值，並藉由下述式(A)所算出之溶解性參數 δ。此外，於混合溶劑、共聚物之情形時，SP 值意指藉由下述式(B)所算出之溶解性參數 δ。

$$\delta = \Sigma\Delta F / \Sigma\Delta v \quad (A)$$

$$\delta_{mix} = \phi_1\delta_1 + \phi_2\delta_2 + \cdots + \phi_n\delta_n \quad (B)$$

式(A)中，ΔF 表示「接著」之表 1 中的 ΔF，Δv 表示「接著」之表 1 中的莫耳容積 Δv。ϕ 表示莫耳分率，$\phi_1 + \phi_2 + \cdots + \phi_n = 1$。

例如，作為溶劑之庚烷的 SP 值係以下述方式來求取。

庚烷以原子團計係具有 2 個-CH_3 及 5 個-CH_2-。對於各原子團，係從「接著」的表 1 中求取 ΔF、Δv 值。

$$\Sigma\Delta F = 205\times2 + 132\times5 = 1070$$

$$\Sigma\Delta v = 31.8\times2 + 16.5\times5 = 146.1$$

因此，從上述式(A)中，庚烷的 δ_{hep} 係以下述方式來求取。

$\delta_{hep}=\Sigma\Delta F/\Sigma\Delta v=1070/146.1=7.32$

於使用複數種親水性單體(c)之情形時，係藉由上述要領並根據 SP 值(溶解性參數 δ)及莫耳分率來算出經混合後之親水性單體(c)整體的 SP 值(δ_{mix})。

【0063】就可更顯現本發明之效果之點而言，單體成分(M)中之親水性單官能單體(c)的含有比率較佳為 10 重量%以下，尤佳為 9.0 重量%以下，更佳為 8.0 重量%以下，又更佳為 7.0 重量%以下，再更佳為 1.0 重量%至 7.0 重量%，特佳為 1.5 重量%至 7.0 重量%，更特佳為 2.0 重量%至 7.0 重量%。若單體成分(M)中之親水性單官能單體(c)的含有比率位於上述範圍內，則可更顯現本發明之效果。

【0064】單體成分(M)較佳係包含具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)。具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)可僅為 1 種或 2 種以上。單體成分(M)包含具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)時，具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)係以單體成分納入於芳香族系聚合物(P1)中。因此可使界面活性劑確實地偏向存在於懸浮聚合中的粒子表面而提升界面活性效果。因此，與使用不具有乙烯基之非反應性界面活性劑時相比，即使減少用量，亦得到優異的界面活性效果，於製造中可抑制粒子之凝聚或結合的產生，減少偏離規格之粒子的副生成，可更顯現均一的低介電特性。

【0065】在具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)以單體成分納入於芳香族系聚合物(P1)中時，芳香族系聚合物(P1)係包含來自具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)的結構單元。亦即，在具有乙烯基之反應性界面活性劑

(d)以 $CH_2=C(R)-Z$(R 為 H 或 CH_3)所表示之情形時，芳香族系聚合物(P1)係具有來自具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)的-Z 基。

【0066】本發明之實施型態的中空樹脂粒子於製造中，較佳係使用具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)作為界面活性劑，且盡可能不使用不具乙烯基之非反應性界面活性劑的用量。亦即，於本發明之實施型態的中空樹脂粒子中，該製造中所使用之界面活性劑全量中之具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)的含有比率較佳為 50 重量%至 100 重量%，尤佳為 70 重量%至 100 重量%，更佳為 90 重量%至 100 重量%，特佳為 95 重量%至 100 重量%，最佳為 98 重量%至 100 重量%。於本發明之實施型態的中空樹脂粒子中，若該製造中所使用之界面活性劑中之具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)的含有比率位於上述範圍內，則即使減少用量，亦可得到優異的界面活性效果，於製造中可抑制粒子之凝聚或結合的產生，減少偏離規格之粒子的副生成，可更顯現均一的低介電特性。

【0067】就可更顯現本發明之效果之點而言，單體成分(M)中之具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)的含有比率較佳為 0.05 重量%至 1.0 重量%，尤佳為 0.10 重量%至 0.50 重量%，更佳為 0.15 重量%至 0.45 重量%。單體成分(M)中之具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)的含有比率位於上述範圍內，則可更顯現本發明之效果。單體成分(M)中之具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)的含有比率脫離上述範圍而過大時，唯恐無法顯現均一的低介電特性。該原因之一被認為是：具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)不僅在於該結構本身含有金屬元素之情形時，並且就算該結構本身不含金屬元素，亦含有無法忽視之量的金屬殘渣之故，關於含有如此金屬殘渣，係在本發

明之完成時經由本發明人之探討所得知的新穎發現。另一方面，單體成分(M)中之具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)的含有比率脫離上述範圍而過小時，界面活性效果無法充分地顯現，於製造中會產生粒子的凝聚或結合而副生成偏離規格的粒子，且因粒子使低介電特性發生變動，而有無法顯現均一的低介電特性之疑慮。如此，於本發明中，藉由將單體成分(M)中之具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)的含有比率適當地調整至上述範圍內，可更顯現本發明之效果，尤其可更顯現均一的低介電特性。

【0068】具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)只要是具有乙烯基且可顯現界面活性效果之化合物，就可在不損及本發明之效果的範圍內採用任意適當的化合物。如此具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)可列舉例如：具有乙烯基之陰離子性界面活性劑、具有乙烯基之非離子性界面活性劑。

【0069】具有乙烯基之陰離子性界面活性劑可列舉例如：聚氧伸乙基-1-(烯丙氧基甲基)烷醚硫酸酯銨、聚氧伸乙基苯乙烯化丙烯基苯醚硫酸酯銨、聚氧伸烷基烯醚硫酸銨、α-磺酸基-ω-(1-烷氧基甲基-2-(2-丙烯氧基)乙氧基)-聚(氧基-1,2-乙烷二基)銨、聚氧伸丙基烯丙醚磷酸酯、雙(聚氧伸乙基苯醚)甲基丙烯酸硫酸酯。

【0070】聚氧伸乙基-1-(烯丙氧基甲基)烷醚硫酸酯銨的市售品可列舉例如：第一工業製藥股份有限公司製的品名「Aqualon KH-10」、品名「Aqualon KH-1025」(「Aqualon KH-10」的25重量%水溶液)。

【0071】聚氧伸乙基苯乙烯化丙烯基苯醚硫酸酯銨的市售可列舉例如：第一工業製藥股份有限公司製的品名「Aqualon AR-10」、「Aqualon AR-20」、「Aqualon AR-1025」(「Aqualon AR-10」的25重量%水溶液)。

【0072】聚氧伸烷基烯醚硫酸銨的市售品可列舉例如花王股份有限公司製的品名「Latemul PD-104」。

【0073】α-磺酸基-ω-(1-烷氧基甲基-2-(2-丙烯氧基)乙氧基)-聚(氧基-1,2-乙烷二基)銨的市售品可列舉例如 ADEKA 股份有限公司製的品名「Adeka Reasoap SR-10」、「Adeka Reasoap SR-20」。

【0074】聚氧伸丙基烯丙醚磷酸酯的市售品可列舉例如 ADEKA 股份有限公司製的品名「Adeka Reasoap PP-70」。

【0075】雙(聚氧伸乙基苯醚)甲基丙烯酸酯硫酸酯的市售品可列舉例如日本乳化劑股份有限公司製的品名「Antox MS-60」。

【0076】具有乙烯基之非離子性界面活性劑可列舉例如聚氧伸乙基苯乙烯化丙烯基苯醚、聚氧伸乙基-1-(烯丙氧基甲基)烷醚、聚氧伸烷基烯醚。

【0077】聚氧伸乙基苯乙烯化丙烯基苯醚的市售品可列舉例如：第一工業製藥股份有限公司製的品名「Aqualon AN-10」、「Aqualon AN-20」、「Aqualon AN-30」、「Aqualon AN-5065」。

【0078】聚氧伸乙基-1-(烯丙氧基甲基)烷醚的市售品可列舉例如：第一工業製藥股份有限公司製的品名「Aqualon KN-10」、「Aqualon KN-20」、「Aqualon KN-30」、「Aqualon KN-5065」；ADEKA 股份有限公司製的品名「Adeka Reasoap ER-10」、「Adeka Reasoap ER-20」、「Adeka Reasoap ER-30」、「Adeka Reasoap ER-40」。

【0079】聚氧伸烷基烯醚的市售品可列舉例如花王股份有限公司製的品名「Latemul PD-420」、「Latemul PD-430」、「Latemul PD-450」。

【0080】就可更顯現本發明之效果之點而言，具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)較佳為聚氧伸乙基苯乙烯化丙烯基苯醚硫酸酯銨。

【0081】就可更顯現本發明之效果之點而言，單體成分(M)中之芳香族系單官能單體(a)、芳香族系交聯性單體(b)、以通式(1)或通式(2)所表示之親水性單官能單體(c)及具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)之合計的含有比率較佳為 80 重量%至 100 重量%，尤佳為 85 重量%至 100 重量%，更佳為 90 重量%至 100 重量%，特佳為 95 重量%至 100 重量%。

【0082】單體成分(M)在不損及本發明之效果的範圍內，可含有任意適當的其他單體。其他單體可僅為 1 種或 2 種以上。

【0083】殼部除了芳香族系聚合物(P1)之外，亦可含有非交聯性聚合物(P2)。非交聯性聚合物(P2)可僅為 1 種或 2 種以上。藉由含有非交聯性聚合物(P2)，可促進懸浮聚合時之聚合油滴的相分離而容易形成均一的粒子，其結果可顯現優異的低介電特性或均一的低介電特性。

【0084】非交聯性聚合物(P2)在不損及本發明之效果的範圍內，可採用任意適當的非交聯性聚合物(P2)。如此非交聯性聚合物(P2)較佳為不具有羧基之非交聯性聚合物，可列舉例如選自由石蠟、聚烯烴、苯乙烯系聚合物及(甲基)丙烯酸酯系聚合物所組成之群組的至少 1 種。

【0085】就可更顯現本發明之效果之點而言，殼部中之非交聯性聚合物(P2)的含有比率較佳為 0 重量%至 40 重量%，尤佳為 3 重量%至 30 重量%，更佳為 5 重量%至 20 重量%。殼部中之非交聯性聚合物(P2)的含有比率過大時，唯恐無法顯現優異的低介電特性或無法顯現均一的低介電特性。

【0086】石蠟可列舉例如固體石蠟、液體石蠟。

【0087】聚烯烴可列舉例如：聚乙烯、聚丙烯、聚 α-烯烴等。

【0088】苯乙烯系聚合物可列舉例如：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。

【0089】(甲基)丙烯酸酯系聚合物可列舉例如：聚(甲基)丙烯酸甲酯、聚(甲基)丙烯酸乙酯、聚(甲基)丙烯酸丁酯、聚(甲基)丙烯酸丙酯、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。

【0090】《《中空樹脂粒子的製造方法》》

本發明之實施型態的中空樹脂粒子在不損及本發明之效果的範圍內，可藉由任意適當的方法來製造。就可更顯現本發明之效果之點而言，本發明之實施型態的中空樹脂粒子較佳係藉由本發明之實施型態之中空樹脂粒子的製造方法來製造。

【0091】本發明之實施型態之中空樹脂粒子的製造方法為具有殼部及由該殼部所包圍之中空部分之中空樹脂粒子的製造方法。

【0092】本發明之實施型態之中空樹脂粒子的製造方法中，係混合油相與水相並進行攪拌以調製懸浮液，並進行該懸浮液所含有之單體成分(M)的懸浮聚合。在此所謂單體成分(M)，係與前述《殼部》之項目中的單體成分(M)為同義，意指藉由單體成分(M)的反應來得到芳香族系聚合物(P1)者。亦即，本發明之實施型態之中空樹脂粒子的製造方法中，單體成分(M)意指懸浮液所含有之全部單體成分，亦即提供至懸浮聚合之油相中的單體成分與水相中的單體成分之合計。

【0093】油相通常為含有芳香族系單官能單體(a)及芳香族系交聯性單體(b)者。關於芳香族系單官能單體(a)、芳香族系交聯性單體(b)，可援用前述《殼部》之項目中的說明。

【0094】本發明之實施型態之中空樹脂粒子的製造方法中，單體成分(M)中之芳香族系單官能單體(a)的含有比率為 30 重量%以上，較佳為 30 重量%至 80 重量%，尤佳為 35 重量%至 70 重量%，更佳為 40 重量%至 60 重量%。若單體成分(M)中之芳香族系單官能單體(a)的含有比率位於上述範圍內，則可更顯現本發明之效果。

【0095】本發明之實施型態之中空樹脂粒子的製造方法中，單體成分(M)中之芳香族系交聯性單體(b)的含有比率為 60 重量%以下，較佳為 10 重量%至 60 重量%，尤佳為 20 重量%至 55 重量%，更佳為 30 重量%至 50 重量%。若單體成分(M)中之芳香族系交聯性單體(b)的含有比率位於上述範圍內，則可更顯現本發明之效果。單體成分(M)中之芳香族系交聯性單體(b)的含有比率過多時，會殘存未反應的反應性部位，唯恐對低介電特性的充分顯現帶來不良影響。單體成分(M)中之芳香族系交聯性單體(b)的含有比率過少時，交聯密度變低，唯恐殼部的強度降低。

【0096】油相亦可含有親水性單官能單體(c)。關於親水性單官能單體(c)，可援用前述《殼部》之項目中的說明。

【0097】本發明之實施型態之中空樹脂粒子的製造方法中，就可更顯現本發明之效果之點而言，單體成分(M)中之親水性單官能單體(c)的含有比率較佳為 10 重量%以下，尤佳為 9.0 重量%以下，更佳為 8.0 重量%以下，更佳為 7.0 重量%以下，又更佳為 1.0 重量%至 7.0 重量%，再更佳為

1.5 重量%至 7.0 重量%，特佳為 2.0 重量%至 7.0 重量%。若單體成分(M)中之親水性單官能單體(c)的含有比率位於上述範圍內，則可更顯現本發明之效果。

【0098】油相亦可含有有機溶劑。有機溶劑可僅為 1 種或 2 種以上。有機溶劑在不損及本發明之效果的範圍內，可採用任意適當的有機溶劑。如此有機溶劑較佳可列舉沸點未達 100℃之有機溶劑。藉由使用沸點未達 100℃之有機溶劑作為有機溶劑，溶劑從所得到之中空樹脂粒子的中空部分之去除會變得容易，可減少製造成本。

【0099】沸點未達 100℃之有機溶劑可列舉例如：庚烷、己烷、環己烷、乙酸甲酯、乙酸乙酯、丁酮、三氯甲烷、四氯化碳等。

【0100】有機溶劑的用量在不損及本發明之效果的範圍內，可採用任意適當的用量。如此用量相對於油相中的單體成分 100 重量份，例如為 10 重量份至 300 重量份。

【0101】油相係可含有聚合起始劑。聚合起始劑可僅為 1 種或 2 種以上。聚合起始劑在不損及本發明之效果的範圍內，可採用任意適當的聚合起始劑。

【0102】聚合起始劑的 10 小時半衰期溫度較佳為 90℃以下。若使用如此聚合起始劑，則可完全地分解殘存於中空樹脂粒子內之聚合起始劑。

【0103】聚合起始劑可列舉例如：過氧化月桂醯、過氧化苄醯、鄰氯過氧化苄醯、鄰甲氧基過氧化苄醯、過氧化 3,5,5-三甲基己醯、第三丁基過氧基-2-乙基己酸酯、過氧化二(第三丁基)等有機過氧化物；2,2'-偶氮雙異

丁腈、1,1'-偶氮雙環己烷甲腈、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)等偶氮系化合物。

【0104】聚合起始劑的用量在不損及本發明之效果的範圍內，可採用任意適當的用量。如此用量相對於懸浮液所含有之單體成分(M)(提供至懸浮聚合之油相中的單體成分與水相中的單體成分之合計)100 重量份，例如為 0.1 重量份至 5 重量份。

【0105】油相係可含有非交聯性聚合物(P2)。非交聯性聚合物(P2)可僅為 1 種或 2 種以上。關於非交聯性聚合物(P2)，可援用前述《殼部》之項目中的說明。

【0106】非交聯性聚合物(P2)的用量在不損及本發明之效果的範圍內，可採用任意適當的用量。如此用量相對於懸浮液所含有之單體成分(M)(提供至懸浮聚合之油相中的單體成分與水相中的單體成分之合計)100 重量份，例如為 0 重量份至 67 重量份，尤佳為 3 重量份至 43 重量份，更佳為 5 重量份至 25 重量份。非交聯性聚合物(P2)的用量過多時，唯恐無法顯現優異的低介電特性或無法顯現均一的低介電特性。

【0107】油相除了上述成分之外，在不損及本發明之效果的範圍內可含有任意適當的其他成分。

【0108】水相通常包含具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)。關於具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)，可援用前述《殼部》之項目中的說明。

【0109】本發明之實施型態之中空樹脂粒子的製造方法中，單體成分(M)中之具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)的含有比率為 0.05 重量%至 1.0 重量%，較佳為 0.10 重量%至 0.50 重量%，尤佳為 0.15 重量%至 0.45

重量%。若單體成分(M)中之具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)的含有比率位於上述範圍內，則可更顯現本發明之效果。單體成分(M)中之具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)的含有比率脫離上述範圍而過大時，唯恐無法顯現均一的低介電特性。該原因之一係與《殼部》之項目中的說明相同，被認為是：具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)不僅在該結構本身含有金屬元素之情形時，並且就算該結構本身不含金屬元素，亦含有無法忽視之量的金屬殘渣之故，關於含有如此金屬殘渣，係在本發明之完成時經由本發明人之探討所得知的新穎發現。另一方面，單體成分(M)中之具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)的含有比率脫離上述範圍而過小時，界面活性效果無法充分地顯現，於製造中會產生粒子的凝聚或結合而副生成偏離規格的粒子，且因粒子使低介電特性發生變動，唯恐無法顯現均一的低介電特性。如此，本發明中，藉由將單體成分(M)中之具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)的含有比率適當地調整至上述範圍內，可更顯現本發明之效果，尤其可更顯現均一的低介電特性。

【0110】水相通常含有水性介質。水性介質可列舉例如：水、水與低級醇(甲醇、乙醇等)之混合介質等。水較佳係選自由離子交換水及蒸餾水所組成之群組的至少 1 種。

【0111】水相除了上述成分之外，在不損及本發明之效果的範圍內可含有任意適當的其他成分。

本發明之實施型態之中空樹脂粒子的製造方法中，係混合上述所說明之油相與水相並進行攪拌以調製懸浮液，然後進行該懸浮液中所含有之單體成分(M)的懸浮聚合。

【0112】混合油相與水相之方法只要是可進行懸浮聚合，就可在不損及本發明之效果的範圍內採用任意適當的方法。

【0113】懸浮液的調製係混合油相與水相並進行攪拌，以將油相分散於水相而進行。油相往水相之分散只要是可使油相以液滴狀存在於水相中，就可在不損及本發明之效果的範圍內採用任意適當的分散方法。如此分散方法通常使用均質機之分散方法，可列舉例如超音波均質機或高壓均質機等。

【0114】懸浮聚合的方法在不損及本發明之效果的範圍內，可採用任意適當的方法。

【0115】聚合溫度只要是適合於懸浮聚合之溫度，就可在不損及本發明之效果的範圍內採用任意適當的聚合溫度。如此聚合溫度例如為 30℃至 95℃。

【0116】聚合時間只要是適合於懸浮聚合之時間，就可在不損及本發明之效果的範圍內採用任意適當的聚合溫度。如此聚合時間較佳為 1 小時至 20 小時。

【0117】於聚合後所適合進行的後加熱，為適合於用以得到完成度高之中空樹脂粒子的處理。

【0118】於聚合後所適合進行之後加熱的溫度在不損及本發明之效果的範圍內，可採用任意適當的溫度。該後加熱的溫度較佳為 50℃至 120℃。

【0119】於聚合後所適合進行之後加熱的時間在不損及本發明之效果的範圍內，可採用任意適當的時間。該後加熱的時間較佳為 1 小時至 10 小時。

【0120】對於藉由懸浮聚合所得到之漿液，可視需要進行蒸餾、溶劑去除、分級、洗淨、乾燥等而藉此得到中空樹脂粒子。

【0121】《《中空樹脂粒子的用途》》

本發明之實施型態的中空樹脂粒子可使用在各種用途。就更可活用本發明之效果之點而言，本發明之實施型態的中空樹脂粒子係適合於半導體構件，通常係適合使用在半導體構件用樹脂組成物。此外，本發明之實施型態的中空樹脂粒子除了上述半導體構件用樹脂組成物的用途之外，亦可適用在能夠活用本發明之效果之塗料組成物、隔熱性樹脂組成物、光擴散性樹脂組成物、光擴散膜等用途。

【0122】《半導體構件用樹脂組成物》

本發明之實施型態的中空樹脂粒子由於可達成低介電、低介電損耗角正切並顯現優異的耐熱性，所以適合使用在半導體構件用樹脂組成物。

【0123】本發明之實施型態的半導體構件用樹脂組成物係含有本發明之實施型態的中空樹脂粒子。

【0124】所謂半導體構件，意指構成半導體之構件，可列舉例如半導體封裝或半導體模組。於本說明書中所謂半導體構件用樹脂組成物，意指使用在半導體構件之樹脂組成物。

【0125】所謂半導體封裝，係以 IC 晶片為必要構成構件，並使用選自成型樹脂、底部填充材、成型底部填充材、晶粒接合材、半導體封裝基板用預浸物、半導體封裝基板用覆金屬積層板及半導體封裝用印刷電路基板的增層材料之至少 1 種構件所構成者。

【0126】所謂半導體模組，係以半導體封裝為必要構成構件，並使用選自印刷電路基板用預浸物、印刷電路基板用覆金屬積層板、印刷電路基板用增層材料、阻焊材、覆蓋膜、電磁波遮蔽膜及印刷電路基板用接著片之至少 1 種構件所構成者。

【0127】《塗料組成物》

本發明之實施型態的中空樹脂粒子由於可將優異的外觀賦予至含有其之塗膜，所以適合使用在塗料組成物。

【0128】本發明之實施型態的塗料組成物係含有本發明之實施型態的中空樹脂粒子。

【0129】本發明之實施型態的塗料組成物較佳係含有選自黏合劑樹脂及 UV 硬化性樹脂的至少 1 種。黏合劑樹脂可僅為 1 種或 2 種以上。UV 硬化性樹脂可僅為 1 種或 2 種以上。

【0130】黏合劑樹脂在不損及本發明之效果的範圍內，可採用任意適當的黏合劑樹脂。如此黏合劑樹脂可列舉例如可溶於有機溶劑或水之樹脂、可分散於水中之乳化型的水性樹脂。黏合劑樹脂具體而言可列舉例如：丙烯酸樹脂、醇酸樹脂、聚酯樹脂、聚胺基甲酸乙酯樹脂、氯化聚烯烴樹脂、非晶質聚烯烴樹脂。

【0131】UV 硬化性樹脂在不損及本發明之效果的範圍內，可採用任意適當的 UV 硬化性樹脂。如此 UV 硬化性樹脂可列舉例如多官能(甲基)丙烯酸酯樹脂、多官能丙烯酸胺基甲酸乙酯樹脂，較佳為多官能(甲基)丙烯酸酯樹脂，尤佳為 1 分子中具有 3 個以上的(甲基)丙烯醯基之多官能(甲基)丙烯酸酯樹脂。1 分子中具有 3 個以上的(甲基)丙烯醯基之多官能(甲基)丙

烯酸酯樹脂具體而言可列舉例如：三(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷酯、三(甲基)丙烯酸三羥甲基乙烷酯、四(甲基)丙烯酸 1,2,4-環己烷酯、三丙烯酸五甘油酯、四(甲基)丙烯酸新戊四醇酯、三(甲基)丙烯酸新戊四醇酯、三丙烯酸二新戊四醇酯、五丙烯酸二新戊四醇酯、四(甲基)丙烯酸二新戊四醇酯、六(甲基)丙烯酸二新戊四醇酯、三丙烯酸三新戊四醇酯、六丙烯酸三新戊四醇酯。

【0132】本發明之實施型態的塗料組成物含有選自黏合劑樹脂及 UV 硬化性樹脂的至少 1 種之情形時，該含有比率可因應目的而採用任意適當的含有比率。通常係相對於選自黏合劑樹脂(乳化型的水性樹脂之情形時以固形分換算)及 UV 硬化性樹脂的至少 1 種與本發明之實施型態的中空樹脂粒子之合計量，本發明之實施型態的中空樹脂粒子較佳為 5 重量%至 50 重量%，尤佳為 10 重量%至 50 重量%，更佳為 20 重量%至 40 重量%。

【0133】使用 UV 硬化性樹脂之情形時，較佳係併用光聚合起始劑。光聚合起始劑在不損及本發明之效果的範圍內，可採用任意適當的光聚合起始劑。如此光聚合起始劑可列舉例如：苯乙酮(Acetophenone)類、安息香(Benzoin)類、二苯基酮(Benzophenone)類、膦氧化物類、縮酮類、α-羥基烷基苯酮類、α-胺基烷基苯酮、蒽醌(Anthraquinone)類、噻噸酮(Thioxanthone)類、偶氮化合物、過氧化物類(記載於日本特開 2001-139663 號公報等)、2,3-二烷基二酮化合物類、二硫化物化合物類、氟胺化合物類、芳香族銃鹽(Sulfonium)類、鎓鹽(Onium)類、硼酸鹽、活性鹵素化合物、α-醯基肟酯。

【0134】本發明之實施型態的塗料組成物可含有溶劑。溶劑可僅為 1 種或 2 種以上。本發明之實施型態的塗料組成物含有溶劑之情形時，該含有比率可因應目的而採用任意適當的含有比率。

【0135】溶劑在不損及本發明之效果的範圍內，可採用任意適當的溶劑。如此溶劑較佳為可溶解或分散黏合劑樹脂或 UV 硬化性樹脂之溶劑。如此溶劑若為油系塗料，可列舉例如：甲苯、二甲苯等烴系溶劑；丁酮、甲基異丁酮等酮系溶劑；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，則可列舉例如水、醇類。

【0136】本發明之實施型態的塗料組成物係可視需要進行稀釋以調整黏度。稀釋劑可因應目的而採用任意適當的稀釋劑。此稀釋劑可列舉前述溶劑。稀釋劑可僅為 1 種或 2 種以上。

【0137】本發明之實施型態的塗料組成物可視需要含有其他成分，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。

【0138】使用本發明之實施型態的塗料組成物來形成塗膜之情形時，該塗佈方法可因應目的而採用任意適當的塗佈方法。如此塗佈方法可列舉例如：噴塗法、輥塗法、刷塗法、逆向輥塗佈法、凹版塗佈法、模塗法、缺角輪塗佈法、噴霧塗佈法。

【0139】使用本發明之實施型態的塗料組成物形成塗膜之情形時，該形成方法可因應目的而採用任意適當的形成方法。如此形成方法可列舉例如：塗佈於基材之任意的塗佈面以製作塗佈膜，在將此塗佈膜進行乾燥後，

可視需要使塗佈膜硬化而藉此形成塗膜之方法。基材可列舉例如：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(三乙酸纖維素)等)。

【0140】《隔熱性樹脂組成物》

本發明之實施型態的中空樹脂粒子由於可對包含該粒子之塗膜賦予優異的隔熱性，故適合使用在隔熱性樹脂組成物。含有本發明之實施型態的中空樹脂粒子之塗膜在從紫外光至近紅外光\之波長的範圍中，可顯現優異的反射率。

【0141】本發明之實施型態的隔熱性樹脂組成物係含有本發明之實施型態的中空樹脂粒子。

【0142】本發明之實施型態的隔熱性樹脂組成物較佳係含有選自黏合劑樹脂及 UV 硬化性樹脂的至少 1 種。黏合劑樹脂、UV 硬化性樹脂，係可援用前述塗料組成物之相關說明。

【0143】本發明之實施型態的隔熱性樹脂組成物可含有溶劑。溶劑係可援用前述塗料組成物之相關說明。

【0144】本發明之實施型態的隔熱性樹脂組成物係可視需要進行稀釋以調整黏度。稀釋劑係可援用前述塗料組成物之相關說明。

【0145】本發明之實施型態的隔熱性樹脂組成物係可視需要含有其他成分，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。

【0146】使用本發明之實施型態的隔熱性樹脂組成物來形成塗膜時之塗佈方法、形成方法係可援用前述塗料組成物之相關說明。

【0147】《光擴散性樹脂組成物》

本發明之實施型態的中空樹脂粒子由於可對包含該粒子之塗膜賦予優異的光擴散性，故適合使用在光擴散性樹脂組成物。

【0148】本發明之實施型態的光擴散性樹脂組成物係含有本發明之實施型態的中空樹脂粒子。

【0149】本發明之實施型態的光擴散性樹脂組成物較佳係含有選自黏合劑樹脂及 UV 硬化性樹脂的至少 1 種。黏合劑樹脂、UV 硬化性樹脂係可援用前述塗料組成物之相關說明。

【0150】本發明之實施型態的光擴散性樹脂組成物可含有溶劑。溶劑係可援用前述塗料組成物之相關說明。

【0151】本發明之實施型態的光擴散性樹脂組成物係可視需要進行稀釋以調整黏度。稀釋劑係可援用前述塗料組成物之相關說明。

【0152】本發明之實施型態的光擴散性樹脂組成物係可視需要含有其他成分，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。

【0153】使用本發明之實施型態的光擴散性樹脂組成物形成塗膜時之塗佈方法、形成方法，係可援用前述塗料組成物之相關說明。

【0154】《光擴散膜》

本發明之實施型態的中空樹脂粒子由於可對具備包含該粒子之塗膜賦予優異的光擴散性，故亦適合使用在光擴散膜。

【0155】本發明之實施型態的光擴散膜係含有本發明之實施型態的中空樹脂粒子。

【0156】本發明之實施型態的光擴散膜係包含：由本發明之實施型態的光擴散性樹脂組成物所形成之光擴散層、及基材。光擴散層可為光擴散膜的最外層或是非最外層。本發明之實施型態的光擴散膜可因應目的而含有任意適當的其他層。如此其他層可列舉例如：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。

【0157】基材可列舉例如：金屬，木材、玻璃、塑膠膜、塑膠片、塑膠鏡片、塑膠面板、陰極射線管、螢光顯示管、液晶顯示板。構成塑膠膜、塑膠片、塑膠鏡片、塑膠面板之塑膠可列舉例如：PET(聚對苯二甲酸乙二酯)、PC(聚碳酸酯)、丙烯酸樹脂、TAC(三乙酸纖維素)。

實施例

【0158】下列係列舉實施例來具體地說明本發明，惟本發明並不限定於此等實施例。在未特別言明時，「份」意指「重量份」，「%」意指「重量%」。

【0159】〈平均粒徑〉

應用動態光散射法來測定中空樹脂粒子或粒子的 Z 平均粒徑，並將所測得之 Z 平均粒徑設成為所得到之中空樹脂粒子或粒子的平均粒徑。

亦即，首先以離子交換水來稀釋所得到之漿液狀的中空樹脂粒子或粒子，並將雷射光照射在調整為 0.1 重量%之水分散體，然後以微秒單位的時間變化來測定從中空樹脂粒子或粒子所散射之散射光強度。接著將肇因於所偵測之中空樹脂粒子或粒子的散射強度分布套用在常態分布，並藉由用

以算出平均粒徑之累積量解析法來求取中空樹脂粒子或粒子的 Z 平均粒徑。

此 Z 平均粒徑的測定可藉由市售的粒徑測定裝置來簡便地實施。於下列實施例及比較例中，係使用粒徑測定裝置(Malvern 公司製 Zetasizer Nano ZS)來測定 Z 平均粒徑。通常於市售的粒徑測定裝置中安裝有數據解析軟體，並且數據解析軟體可自動地解析測定數據而算出 Z 平均粒徑。

【0160】〈TEM 測定：中空樹脂粒子或粒子之中空的有無與形狀的觀察〉

使用 Meiwafosis 公司製的「Osmium Coater Neoc-Pro」塗覆裝置，對作為乾燥粉體的中空樹脂粒子或粒子進行表面處理(10Pa、5mA、10 秒)。接著藉由 TEM(穿透型電子顯微鏡、Hitachi High-Tech 公司製 H-7600)來觀察中空樹脂粒子或粒子，以確認中空的有無及中空樹脂粒子或粒子的形狀。此時係在加速電壓設成為 80kV，倍率設成為 5000 倍或 1 萬倍下進行攝影。於算出中空率之情形時，只需根據由 TEM 所觀察到之長度測定結果，以 100 個粒子的平均值來算出即可。

【0161】〈金屬殘渣量測定〉

係以下列方式來測定金屬殘渣量。

(測定試樣)

將中空樹脂粒子 0.5g 精秤於經洗淨的 50mL 聚乙烯容器。加入洗淨用乙醇 1mL 並充分地混合分散。然後注入離子交換水 50mL 並充分地混合。在實施約 10min 的超音波洗淨萃取後，於 60℃的恆溫槽中靜置 60min。藉

由水系的 0.20μm 層析盤來過濾靜置後的漿液，並將經過濾者使用作為測定試樣。

(測定方法)

於下述條件下對測定試樣中的金屬殘渣量進行測定。金屬殘渣量係從預先製作之校正曲線來求取。金屬殘渣量係從下列式來算出。金屬殘渣量(ppm)＝測定金屬元素濃度(μg/mL)x51(mL)÷試樣量(g)。此外，定量下限值為 1ppm，測定結果為定量下限值以下之情形時，係將定量下限值的 1ppm 設成為測定結果。

(ICP 測定條件)

測定裝置=島津製作所股份有限公司製「ICPE-9000」多型式 ICP 發光光譜分析裝置

測定元素=Ca、K、Li、Mg、Na

觀測方向=軸方向

高頻輸出=1.20kw

載體流量=0.7L/min

電漿流量=10.0L/min

輔助流量=0.6L/min

曝光時間=30 秒

校正曲線用標準液=美國 SPEX 公司「XSTC-13」泛用混合標準溶液 31 種元素混合(基礎液 5%HNO_3)：各約 10mg/L、「XSTC-8」泛用混合標準溶液 13 種元素混合(基礎液 H_2O/trace HF)：各約 10mg/L

【0162】〈介電特性的評定〉

[中空樹脂粒子之介電特性的評定]

中空樹脂粒子的介電特性係使用 AET 公司製的介電常數測定裝置(ADMS01Nc 系列)來測定。根據在頻率 10GHz 且測定環境為 23℃、相對濕度 51±1%下之應用共振儀的擾動理論，算出中空樹脂粒子的介電損耗角正切(Df)。

接著算出屬於介電損耗角正切 Df 之均一性的指標之 F 值。F 值係以測定點數為 5 點來測定中空樹脂粒子的介電損耗角正切 Df，並算出 Df 的最大值(Df_{max})與 Df 的最小值(Df_{min})與 Df 的平均值(Df_{av})，然後藉由下列式來算出。

F 值=$(Df_{max}-Df_{min})/Df_{av}$

F 值愈小，意指介電損耗角正切 Df 的變動愈少，愈可顯現均一的低介電特性。根據所得到之 F 值，以下述基準進行評定。

F 值未達 0.15：◎

F 值為 0.15 以上且未達 0.25：○

F 值為 0.25 以上且未達 0.35：△

F 值為 0.35 以上：×

[膜之介電特性的評定]

膜的介電特性係使用 AET 公司製的介電常數測定裝置(ADMS01Nc 系列)測定。根據在頻率 10GHz 且測定環境為 23℃、相對濕度 51±1%下之應用共振儀的擾動理論，算出膜的介電損耗角正切(Df)。

介電損耗角正切的測定結果係表示以不含粒子之膜的測定值為 100%時之相對比率(%)。此相對比率較佳係未達 85%，尤佳為 80%以下，更佳為 75%以下，特佳為 70%以下。

接著算出屬於介電損耗角正切 Df 之均一性的指標之 F 值。F 值係以測定點數為 5 點來測定膜的介電損耗角正切 Df，並算出 Df 的最大值(Df_{max})與 Df 的最小值(Df_{min})與 Df 的平均值(Df_{av})，然後藉由下列式算出。

F 值＝(Df_{max}-Df_{min})/Df_{av}

F 值愈小，意指介電損耗角正切 Df 的變動愈少，愈可顯現均一的低介電特性。根據所得到之 F 值，以下述基準進行評定。

F 值未達 0.15：◎

F 值為 0.15 以上且未達 0.25：○

F 值為 0.25 以上且未達 0.35：△

F 值為 0.35 以上：×

【0163】〈使用原料〉

所使用之原料係如下述所說明。

【0164】[芳香族系單官能單體(a)]

・苯乙烯

【0165】[芳香族系交聯性單體(b)]

・二乙烯基苯(DVB)810(Nippon Steel Chemical & Material 股份有限公司、內含 81 重量%、19 重量%為乙基乙烯基苯(EVB))

【0166】[親水性單官能單體(c)]

・對應於通式(1)之化合物：單甲基丙烯酸聚乙二醇丙二醇酯(日油股份有限公司製、品名「Blemmer 50PEP-300」；通式(1)中，R^1=CH_3、R^2=H、$(R^3\text{-}O)_m$=$[(C_2H_4O)_{3.5}(C_3H_6O)_{2.5}]$、無規加成型態、SP 值=10.5)

・對應於通式(1)之化合物：單甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯(日油股份有限公司製、品名「Blemmer PME-100」；通式(1)中，R^1=CH_3、R^2=CH_3、$(R^3\text{-}O)_m$=$[(C_2H_4O)_2]$、SP 值=9.3)

・對應於通式(1)之化合物：單丙烯酸聚乙二醇酯(日油股份有限公司製、品名「Blemmer AE-90U」；通式(1)中，R^1=H、R^2=H、$(R^3\text{-}O)_m$=$[(C_2H_4O)_2]$、SP 值=12.8)

・對應於通式(2)之化合物：琥珀酸 2-甲基丙烯醯氧基乙酯(共榮社化學股份有限公司製、品名「Light Ester HO-MS(N)」；通式(2)中，R^4=CH_3、R^5=CH_2CH_2、R^6=CH_2CH_2、X=-O-C(=O)-、n=1、SP 值=10.2)

【0167】 [具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)]

・聚氧伸乙基苯乙烯化丙烯基苯醚硫酸酯銨鹽(第一工業製藥股份有限公司製、品名「Aqualon AR-10」)

・α-磺酸基-ω-(1-烷氧基甲基-2-(2-丙烯氧基)乙氧基)-聚(氧基-1,2-乙烷二基)銨(ADEKA 股份有限公司製、品名「Adeka Reasoap SR-10」)

【0168】 [不具有乙烯基之非反應性界面活性劑]

・二-2-乙基己基磺酸基琥珀酸鈉(日油股份有限公司製、品名「Rapizole A-80」、純度 80 重量%)

【0169】 [非交聯性聚合物(P2)]

・固體石蠟(Nucera Solutions 公司製、品名「VYBAR260」)

【0170】[有機溶劑]

・庚烷

【0171】[聚合起始劑]

・過氧化月桂醯(日油股份有限公司製、品名「Peroyl L」)

【0172】[水性介質]

・離子交換水

【0173】[實施例 1]

在以表 1 所示之組成調製油相及水相後，混合油相與水相，接著使用均質混合機(Primix 股份有限公司製、品名「T.K. Homomixer MARKII2.5 型」)，於轉速 8000rpm 下進行 10 分鐘的處理而得到乳化液(混合液)。然後使用高壓乳化機 NVR(吉田機械興行公司製、型式「EM055-P20-0600-Exp」)，於入口處理壓 20Mpa 及出口壓力 10Mpa 的條件下進行乳化處理而製作懸浮液。在以 60℃將所得到之懸浮液加熱 10 小時後，升溫至 90℃後進行 3 小時的加熱以進行懸浮聚合。

從藉由懸浮聚合所得到之漿液中，藉由蒸餾來去除有機溶劑後，以 500 網目(網目開口 25μm)的金屬網將大徑粒子進行分級去除而得到含有中空樹脂粒子之漿液。

使用噴霧乾燥機(坂本技研公司製、機械名稱「Spray Dryer(噴霧乾燥機)」、型式「霧化捲緊(Atomizer Take-up)方式」、型號「TRS-3WK」)，並在下列裝置條件下將含有中空樹脂粒子之漿液進行噴霧乾燥，藉此得到中空樹脂粒子(1)。藉由 TEM 測定，可確認到中空樹脂粒子(1)為單中空構造的中空粒子。

〈裝置條件〉

含有中空樹脂粒子之漿液的供給速度：25mL/min

霧化機轉數：12000rpm

風量：$2m^3/min$

入口溫度(噴霧乾燥機所具備之含有中空樹脂粒子之漿液經噴霧而導入之投入口的入口溫度)：185℃

出口溫度(噴霧乾燥機所具備之中空樹脂粒子經排出之排出口的出口溫度)：70℃

將結果呈示於表 1。

【0174】[實施例 2]

如表 1 所示，除了以表 1 所示之組成將亞硝酸鈉加入實施例 1 之水相中之外，其他與實施例 1 同樣地進行而得到中空樹脂粒子(2)。藉由 TEM 測定，可確認到中空樹脂粒子(2)為單中空構造的中空粒子。

將結果呈示於表 1。

【0175】[實施例 3]

如表 1 所示，除了使用「Light Ester HO-MS(N)」來取代「Blemmer 50PEP-300」以作為親水性單官能單體(c)之外，其他與實施例 1 同樣地進行而得到中空樹脂粒子(3)。藉由 TEM 測定，可確認到中空樹脂粒子(3)為單中空構造的中空粒子。

將結果呈示於表 1。

【0176】[實施例 4]

如表 1 所示，除了將「Aqualon AR-10」的用量變更為 1.5 重量份之外，其他與實施例 1 同樣地進行而得到中空樹脂粒子(4)。藉由 TEM 測定，可確認到中空樹脂粒子(4)為單中空構造的中空粒子。

將結果呈示於表 1。

【0177】[實施例 5]

如表 1 所示，除了將「Aqualon AR-10」的用量變更為 5.0 重量份之外，其他與實施例 1 同樣地進行而得到中空樹脂粒子(5)。藉由 TEM 測定，可確認到中空樹脂粒子(5)為單中空構造的中空粒子。

將結果呈示於表 1。

【0178】[實施例 6]

如表 1 所示，除了使用「Adeka Reasoap SR-10」：3.5 重量份來取代「Aqualon AR-10」：3.0 重量份以作為反應性界面活性劑(d)之外，其他與實施例 1 同樣地進行而得到中空樹脂粒子(6)。藉由 TEM 測定，可確認到中空樹脂粒子(6)為單中空構造的中空粒子。

將結果呈示於表 1。

【0179】[實施例 7]

如表 1 所示，除了使用「Blemmer PME-100」來取代「Blemmer 50PEP-300」以作為親水性單官能單體(c)之外，其他與實施例 1 同樣地進行而得到中空樹脂粒子(7)。藉由 TEM 測定，可確認到中空樹脂粒子(7)為單中空構造的中空粒子。

將結果呈示於表 1。

【0180】[實施例 8]

如表 1 所示，除了使用「Blemmer AE-90U」來取代「Blemmer 50PEP-300」以作為親水性單官能單體(c)之外，其他與實施例 1 同樣地進行而得到中空樹脂粒子(8)。藉由 TEM 測定，可確認到中空樹脂粒子(8)為單中空構造的中空粒子。

將結果呈示於表 1。

【0181】[比較例 1]

如表 2 所示，除了以表 2 所示之組成將亞硝酸鈉加入實施例 1 之水相中之外，其他與實施例 1 同樣地進行而得到中空樹脂粒子(C1)。藉由 TEM 測定，可確認到中空樹脂粒子(C1)為單中空構造的中空粒子。

將結果呈示於表 2。

【0182】[比較例 2]

如表 2 所示，除了以表 2 所示之組成將亞硝酸鈉加入實施例 1 之水相中之外，其他與實施例 1 同樣地進行而得到中空樹脂粒子(C2)。藉由 TEM 測定，可確認到中空樹脂粒子(C2)為單中空構造的中空粒子。

將結果呈示於表 2。

【0183】[比較例 3]

如表 2 所示，除了使用以純度計為同量(以用量計為 3.75g，由於純度為 80 重量%，故以純度計為 3.0g)之屬於不具有乙烯基之非反應性界面活性劑的「Rapizol A-80」，來取代屬於具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)的「Aqualon AR-10」之外，其他與實施例 1 同樣地進行而得到中空樹脂粒子(C3)。藉由 TEM 測定，可確認到中空樹脂粒子(C3)為單中空構造的中空粒子。

將結果呈示於表 2。

【0184】[比較例 4]

如表 2 所示，除了增加屬於具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)之「Aqualon AR-10」的用量之外，其他與實施例 1 同樣地進行而得到中空樹脂粒子(C4)。藉由 TEM 測定，可確認到中空樹脂粒子(C4)為單中空構造的中空粒子。

將結果呈示於表 2。

【0185】[比較例 5]

如表 2 所示，除了增加屬於親水性單官能單體(c)之「Blemmer 50PEP-300」的用量，而減少芳香族系單官能單體(a)與芳香族系交聯性單體(b)的量之外，其他與實施例 1 同樣地進行而得到中空樹脂粒子(C5)。藉由 TEM 測定，可確認到中空樹脂粒子(C5)為單中空構造的中空粒子。

將結果呈示於表 2。

【0186】[表 1]

				實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	實施例8
油相	①	芳香族系單官能單體（a）（重量份）	苯乙烯	306	306	306	306	306	306	306	306
			DVB810 EVB	94	94	94	94	94	94	94	94
			DVB810 DVB	400	400	400	400	400	400	400	400
	②	芳香族系交聯性單體（b）（重量份）									
	③	親水性單官能單體（c）（重量份）	Light Ester HO-MS(N)	0	0	50	0	0	0	0	0
			Blemmer 50PEP-300	50	50	0	50	50	50	0	0
			Blemmer PME-100	0	0	0	0	0	0	50	0
			Blemmer AE-90U	0	0	0	0	0	0	0	50
	④	非交聯性聚合物（P2）（重量份）	VYBAR260	150	150	150	150	150	150	150	150
	⑤	有機溶劑（重量份）	庚烷	400	400	400	400	400	400	400	400
	⑥	聚合起始劑（重量份）	過氧化月桂醯	16	16	16	16	16	16	16	16
水相	⑦	水性介質（重量份）	離子交換水	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000
	⑧	反應性界面活性劑（d）（重量份）	Aqualon AR-10	3.0	3.0	3.0	1.5	5.0	0	3.0	3.0
			Adeka Reasoap SR-10	0	0	0	0	0	3.5	0	0
	⑨	非反應性界面活性劑（重量份）	Rapizol A-80	0	0	0	0	0	0	0	0
	⑩	金屬成分（重量份）	亞硝酸鈉	0	0.005	0	0	0	0	0	0
比率	單體成分 (M)（①+②+③+⑧+⑨）中的含有比率（重量比率）		①芳香族系單官能單體（a）	46.9%	46.9%	46.9%	47.0%	46.8%	46.9%	46.9%	46.9%
			②芳香族系交聯性單體（b）	46.9%	46.9%	46.9%	47.0%	46.8%	46.9%	46.9%	46.9%
			③親水性單官能單體（c）	5.9%	5.9%	5.9%	5.9%	5.8%	5.9%	5.9%	5.9%
			⑧反應性界面活性劑(d)	0.35%	0.35%	0.35%	0.18%	0.58%	0.41%	0.35%	0.35%
			⑨非反應性界面活性劑	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
	④非交聯性聚合物（P2）相對於單體成分（M）（①+②+③+⑧+⑨）100 重量份之調配比率（重量份）			17.58%	17.58%	17.58%	17.62%	17.54%	17.57%	17.58%	17.58%
評定	平均粒徑			453nm	444nm	443nm	445nm	450nm	479nm	461nm	439nm
	中空構造			單中空	單中空	單中空	單中空	單中空	單中空	單中空	單中空
	金屬殘渣量			24ppm	29ppm	22ppm	19ppm	28ppm	21ppm	28ppm	29ppm
	介電損耗角正切 Df			0.0029	0.0039	0.0027	0.0024	0.0041	0.0030	0.0048	0.0049
	F 值			◎	○	◎	◎	○	◎	○	○
				0.12	0.24	0.10	0.14	0.24	0.13	0.30	0.30

【0187】[表 2]

					比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
油相	①	芳香族系單官能單體（a）(重量份)	苯乙烯	EVB	306	306	306	306	286
			DVB810	DVB	94	94	94	94	84
	②	芳香族系交聯性單體（b）(重量份)			400	400	400	400	360
	③	親水性單官能單體（c）(重量份)	Light Ester HO-MS(N)		0	0	0	0	0
			Blemmer 50PEP-300		50	50	50	50	120
			Blemmer PME-100		0	0	0	0	0
			Blemmer AE-90U		0	0	0	0	0
	④	非交聯性聚合物 (P2) (重量份)	VYBAR260		150	150	150	150	150
	⑤	有機溶劑 (重量份)	庚烷		400	400	400	400	400
	⑥	聚合起始劑 (重量份)	過氧化月桂醯		16	16	16	16	16
水相	⑦	水性介質 (重量份)	離子交換水		4000	4000	4000	4000	4000
	⑧	反應性界面活性劑（d）(重量份)	Aqualon AR-10		3.0	3.0	0	10.0	3.0
			Adeka Reasoap SR-10		0	0	0	0	0
	⑨	非反應性界面活性劑 (重量份)	Rapizol A-80		0	0	3.0	0	0
	⑩	金屬成分 (重量份)	亞硝酸鈉		0.015	0.060	0	0	0
比率	單體成分 (M) (①+②+③+⑧+⑨) 中的含有比率 (重量比率)		①芳香族系單官能單體（a）		46.9%	46.9%	46.9%	46.5%	43.4%
			②芳香族系交聯性單體（b）		46.9%	46.9%	46.9%	46.5%	42.2%
			③親水性單官能單體（c）		5.9%	5.9%	5.9%	5.8%	14.1%
			⑧反應性界面活性劑（d）		0.35%	0.35%	0.00%	1.16%	0.35%
			⑨非反應性界面活性劑		0.00%	0.00%	0.35%	0.00%	0.00%
	④非交聯性聚合物 (P2) 相對於單體成分 (M) (①+②+③+⑧+⑨) 100 重量份之調配比率（重量份）				17.58%	17.58%	17.58%	17.44%	17.58%
評定	平均粒徑				466nm	460nm	433nm	457nm	477nm
	中空構造				單中空	單中空	單中空	單中空	單中空
	金屬殘渣量				44ppm	88ppm	233ppm	61ppm	32ppm
	介電損耗角正切 Df				0.0055	0.0075	0.0089	0.0067	0.0072
	F值				△	×	×	×	×
					0.33	0.44	0.55	0.49	0.35

【0188】[實施例 9]

以下列方式來製作添加有實施例 1 中所得到之中空樹脂粒子(1)的膜，並評定所得到之膜的介電特性。

使用行星式攪拌脫泡機(KURABO 股份有限公司製、「Mazerustar KK-250」)，將實施例 1 中所得到之中空樹脂粒子(1)0.6g 與超高耐熱聚醯亞胺清漆 SPIXAREA HR002(Somar 股份有限公司製)10g 進行脫泡攪拌而製作評定用混合物。使用濕膜厚度設定在 250μm 之濕膜塗佈機，將評定用混合物塗佈於厚度 5mm 的玻璃板後，以 120℃加熱 10 分鐘、以 180℃加熱 180 分鐘、以 270℃加熱 60 分鐘來去除溶劑後，冷卻至室溫而得到含有粒子之膜。

將結果呈示於表 3。

【0189】[實施例 10]

使用實施例 2 中所得到之中空樹脂粒子(2)來取代實施例 1 中所得到之中空樹脂粒子(1)，並與實施例 9 同樣地進行而得到含有粒子之膜。

將結果呈示於表 3。

【0190】[比較例 6]

使用比較例 1 中所得到之中空樹脂粒子(C1)來取代實施例 1 中所得到之中空樹脂粒子(1)，並與實施例 9 同樣地進行而得到含有粒子之膜。

將結果呈示於表 3。

【0191】[比較例 7]

使用比較例 2 中所得到之中空樹脂粒子(C2)來取代實施例 1 中所得到之中空樹脂粒子(1)，並與實施例 9 同樣地進行而得到含有粒子之膜。

將結果呈示於表 3。

【0192】[表 3]

	實施例 9	實施例 10	比較例 6	比較例 7	不含粒子之膜
	含有實施例 1 中所得到之中空樹脂粒子(1)之膜	含有實施例 2 中所得到之中空樹脂粒子(2)之膜	含有比較例 1 中所得到之中空樹脂粒子(C1)之膜	含有比較例 2 中所得到之中空樹脂粒子(C2)之膜	
介電損耗角正切(相對比率%)	68	78	85	87	100
F值	◎	○	×	×	—
	0.13	0.22	0.35	0.41	

[產業上之可應用性]

【0193】本發明之實施型態的中空樹脂粒子以及藉由本發明之實施型態的製造方法所得到之中空樹脂粒子，可適用在半導體構件用樹脂組成物、塗料組成物、隔熱性樹脂組成物、光擴散性樹脂組成物、光擴散膜等各種用途。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種中空樹脂粒子，係具有殼部及由該殼部所包圍之中空部分之中空樹脂粒子，

金屬殘渣量為 30ppm 以下，

於頻率 10GHz 時之介電損耗角正切 Df 為 0.0050 以下，

屬於該介電損耗角正切 Df 之均一性的指標之 F 值為 0.30 以下。

【請求項2】如請求項 1 所述之中空樹脂粒子，其中前述介電損耗角正切 Df 為 0.0030 以下。

【請求項3】如請求項 1 所述之中空樹脂粒子，其中前述 F 值為 0.15 以下。

【請求項4】如請求項 1 所述之中空樹脂粒子，其中平均粒徑為 0.1μm 至 10.0μm。

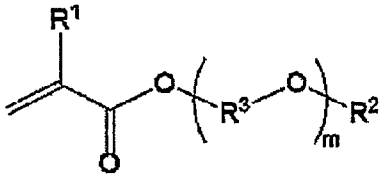
【請求項5】如請求項 1 所述之中空樹脂粒子，其中前述殼部係含有：藉由含有芳香族系單官能單體(a)及芳香族系交聯性單體(b)之單體成分(M)的反應所得到之芳香族系聚合物(P1)。

【請求項6】如請求項 5 所述之中空樹脂粒子，其中前述殼部中之前述芳香族系聚合物(P1)的含有比率為 60 重量%至 100 重量%。

【請求項7】如請求項 5 所述之中空樹脂粒子，其中前述單體成分(M)中之前述芳香族系交聯性單體(b)的含有比率為 60 重量%以下。

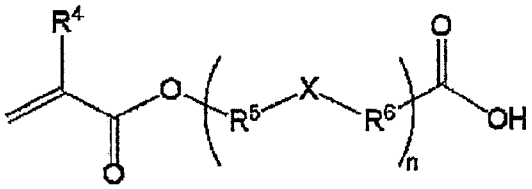
【請求項8】如請求項 5 所述之中空樹脂粒子，其中前述單體成分(M)係含有親水性單官能單體(c)。

【請求項9】如請求項 8 所述之中空樹脂粒子，其中前述親水性單官能單體(c)係以通式(1)或通式(2)所表示，



(1)

於通式(1)中，R^1 表示 H 或 CH_3，R^2 表示 H、烷基或苯基，R^3 表示碳數 2 至 18 的烷二基，m 表示以 R^3-O 所表示之氧伸烷基的平均加成莫耳數且係 1 至 100 之數，m 個 R^3 相互地獨立；



(2)

於通式(2)中，R^4 表示 H 或 CH_3，R^5 表示碳數 1 至 10 的烷二基或碳數 2 至 10 的烯二基，R^6 表示單鍵、碳數 1 至 10 的烷二基、碳數 2 至 10 的烯二基或伸苯基，X 表示單鍵、酯鍵、醚鍵或羰基，n 表示 1 至 5 之數，n 個 R^5、X、R^6 相互地獨立。

【請求項10】如請求項 5 所述之中空樹脂粒子，其中前述單體成分(M)係包含具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)。

【請求項11】如請求項 10 所述之中空樹脂粒子，其中前述單體成分(M)中之前述具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)的含有比率為 0.10 重量%至 1.0 重量%。

【請求項12】如請求項 11 所述之中空樹脂粒子，其中前述單體成分(M)中之前述具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)的含有比率為 0.10 重量%至 0.50 重量%。

【請求項13】如請求項 10 所述之中空樹脂粒子，其中前述具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)為聚氧伸乙基苯乙烯化丙烯基苯醚硫酸酯銨。

【請求項14】如請求項 1 所述之中空樹脂粒子，其中前述殼部係含有非交聯性聚合物(P2)。

【請求項15】如請求項 14 所述之中空樹脂粒子，其中前述殼部中之前述非交聯性聚合物(P2)的含有比率為 0 重量%至 40 重量%。

【請求項16】如請求項 1 至 15 中任一項所述之中空樹脂粒子，其係使用在半導體構件用樹脂組成物。

【請求項17】如請求項 1 至 15 中任一項所述之中空樹脂粒子，其係使用在塗料組成物。

【請求項18】如請求項 1 至 15 中任一項所述之中空樹脂粒子，其係使用在隔熱性樹脂組成物。

【請求項19】如請求項 1 至 15 中任一項所述之中空樹脂粒子，其係使用在光擴散性樹脂組成物。

【請求項20】如請求項 1 至 15 中任一項所述之中空樹脂粒子，其係使用在光擴散膜。

【請求項21】一種半導體構件用樹脂組成物，其係含有如請求項 1 至 15 中任一項所述之中空樹脂粒子。

【請求項22】一種塗料組成物，其係含有如請求項 1 至 15 中任一項所述之中空樹脂粒子。

【請求項23】一種隔熱性樹脂組成物，其係含有如請求項 1 至 15 中任一項所述之中空樹脂粒子。

【請求項24】一種光擴散性樹脂組成物，其係含有如請求項 1 至 15 中任一項所述之中空樹脂粒子。

【請求項25】一種光擴散膜，其係含有如請求項 1 至 15 中任一項所述之中空樹脂粒子。

【請求項26】一種中空樹脂粒子的製造方法，係具有殼部及由該殼部所包圍之中空部分之中空樹脂粒子的製造方法，

其係混合油相與水相並進行攪拌以調製懸浮液，並進行該懸浮液所含有之單體成分(M)的懸浮聚合，

該油相係含有芳香族系單官能單體(a)及芳香族系交聯性單體(b)，

該水相係包含具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)，

該單體成分(M)中之該芳香族系單官能單體(a)的含有比率為 30 重量%以上，

該單體成分(M)中之該芳香族系交聯性單體(b)的含有比率為 60 重量%以下，

該單體成分(M)中之該具有乙烯基之反應性界面活性劑(d)的含有比率為 0.10 重量%至 1.0 重量%。