



(21)申請案號：111147332 (22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 12 月 09 日
 (51)Int. Cl. : C08F220/10 (2006.01) C08F220/14 (2006.01)
 C08F2/18 (2006.01) B01J13/14 (2006.01)
 (30)優先權：2021/12/10 日本 2021-201039
 (71)申請人：日商日本瑞翁股份有限公司 (日本) ZEON CORPORATION (JP)
 日本
 (72)發明人：森村光稀 MORIMURA, MIKI (JP)
 (74)代理人：許世正
 申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：1 共 96 頁

(54)名稱

空心粒子、空心粒子的製造方法及樹脂組成物

(57)摘要

提供能夠提升與樹脂之密合性的空心粒子。一種空心粒子，其係具備包含樹脂之殼體及由該殼體包圍之空心部的空心粒子，其中前述殼體含有包含 60 質量%以上之交聯性單體單元的聚合物作為前述樹脂，於前述空心粒子之表面具有胺基，自前述空心粒子之胺價及前述空心粒子之比表面積透過式 (A)：「胺量 ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$) = 胺價 ($\mu\text{mol}/\text{g}$) / 比表面積 (m^2/g)」求出之每單位面積的胺量為 $5.00 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以上。

To provide hollow particles which can increase adhesion to resin. Hollow particles which comprise a shell containing a resin and a hollow portion surrounded by the shell, wherein, as the resin, the shell contains a polymer which contains 60% by mass or more of a crosslinkable monomer unit; wherein the hollow particles has an amino group on a surface thereof; and wherein an amine amount per unit area of the hollow particles, which is obtained by the following formula (A) using an amine value of the hollow particles and a specific surface area of the hollow particles, is $5.00 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ or more:

Formula (A)

Amine amount ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$) = Amine value ($\mu\text{mol}/\text{g}$)/Specific surface area (m^2/g).

【發明摘要】

【中文發明名稱】 空心粒子、空心粒子的製造方法及樹脂組成物

【英文發明名稱】 HOLLOW PARTICLES, METHOD FOR PRODUCING HOLLOW PARTICLES, AND RESIN COMPOSITION

【中文】

提供能夠提升與樹脂之密合性的空心粒子。一種空心粒子，其係具備包含樹脂之殼體及由該殼體包圍之空心部的空心粒子，其中前述殼體含有包含 60 質量%以上之交聯性單體單元的聚合物作為前述樹脂，於前述空心粒子之表面具有胺基，自前述空心粒子之胺價及前述空心粒子之比表面積透過式(A)：「胺量($\mu\text{mol}/\text{m}^2$) = 胺價($\mu\text{mol}/\text{g}$) / 比表面積(m^2/g)」求出之每單位面積的胺量為 $5.00 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以上。

【英文】

To provide hollow particles which can increase adhesion to resin. Hollow particles which comprise a shell containing a resin and a hollow portion surrounded by the shell, wherein, as the resin, the shell contains a polymer which contains 60% by mass or more of a crosslinkable monomer unit; wherein the hollow particles has an amino group on a surface thereof; and wherein an amine amount per unit area of the hollow particles, which is obtained by the following formula (A) using an amine value of the hollow particles

and a specific surface area of the hollow particles, is $5.00 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ or more:

Formula (A)

Amine amount ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$) = Amine value ($\mu\text{mol}/\text{g}$)/Specific surface area (m^2/g).

【指定代表圖】 無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 空心粒子、空心粒子的製造方法及樹脂組成物

【英文發明名稱】 HOLLOW PARTICLES, METHOD FOR PRODUCING HOLLOW PARTICLES, AND RESIN COMPOSITION

【技術領域】

【0001】 本揭露係關於空心粒子及其製造方法以及含有該空心粒子的樹脂組成物。

【先前技術】

【0002】 空心粒子（空心樹脂粒子）由於在粒子之內部有空洞，故已在輕量化、隔熱化、低介電常數等目的上添加於樹脂、塗料或各種成形體等使用，其用途觸及汽車、自行車、航空、電氣、電子、建築、家電、容器、文具、工具、鞋履等廣泛之領域。

【0003】 為了提升添加了空心粒子之各種組成物及成形體的輕量化、隔熱化、低介電常數化等效果，以空心粒子可在與其他材料的混練時及混練後的成形時維持高的空隙率為符合期望。

【0004】 舉例而言，專利文獻 1、2 揭露了具有包含以下聚合物之殼體的空心粒子作為可抑制空心粒子的變形維持空隙率空心粒子，所述聚合物係在使具有能夠自由基聚合之官能基與環氧基等能夠交聯之官能基的反應性單體聚合之後，透過聚胺系化合物等交聯劑交聯而成。

211021TW (2022TWP4555)

第 1 頁，共 89 頁（發明說明書）

【0005】 『專利文獻』

《專利文獻 1》：國際專利公開第 2019/177006 號

《專利文獻 2》：日本專利公開第 2006-89648 號公報

【發明內容】

【0006】 然而，以往之使樹脂含有空心粒子的樹脂組成物相比於不含空心粒子的樹脂組成物，有關於拉伸強度或彎曲強度等對於外力之強度的物性降低這樣的問題。再者，在將以往之使樹脂含有空心粒子的樹脂組成物使用於電子電路基板等電子零件的絕緣樹脂或密封樹脂等的情況下，有因含有空心粒子之樹脂層與銅箔的密合性低而無法獲得充分之銅箔剝離強度這樣的問題，或者在 PCT（壓力鍋測試）等可靠性試驗中容易發生由吸溼所致之不良狀況等問題。此等問題可想見係起因於樹脂組成物中之空心粒子與樹脂的密合性不足。

【0007】 本揭露之課題係提供能夠提升與樹脂之密合性的空心粒子以及提供該空心粒子的製造方法及含有該空心粒子的樹脂組成物。

【0008】 本發明人發現若在空心粒子中粒子表面之每單位面積的胺量為特定量以上，則可提升與樹脂的密合性。

【0009】 本揭露提供一種空心粒子，其係具備包含樹脂之殼體及由該殼體包圍之空心部的空心粒子，其中

前述殼體含有包含 60 質量%以上之交聯性單體單元的聚合

物作為前述樹脂，

於前述空心粒子之表面具有胺基，

自前述空心粒子之胺價及前述空心粒子之比表面積透過下述式（A）求出之每單位面積的胺量為 $5.00 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以上。

式（A）：

$$\text{胺量} (\mu\text{mol}/\text{m}^2) = \text{胺價} (\mu\text{mol}/\text{g}) / \text{比表面積} (\text{m}^2/\text{g})$$

【0010】 在本揭露之空心粒子中，良佳為前述聚合物包含含胺基單體單元，前述含胺基單體單元源自包含自由基聚合性基及胺基的胺基導入用單體。

【0011】 在本揭露之空心粒子中，良佳為存在於前述空心粒子之表面的胺基係前述含胺基單體單元所包含之胺基。

【0012】 在本揭露之空心粒子中，良佳為相對於前述聚合物所包含之所有單體單元 100 質量%，前述含胺基單體單元的含量為 2 質量%以上且 40 質量%以下。

【0013】 在本揭露之空心粒子中，亦可為相對於前述聚合物所包含之所有單體單元 100 質量%，烴單體單元的含量超過 50 質量%。

【0014】 或者，在本揭露之空心粒子中，亦可為相對於前述聚合物所包含之所有單體單元 100 質量%，丙烯酸系單體單元的含量超過 50 質量%。

【0015】 在本揭露之空心粒子中，良佳為空隙率為 50%以上。

【0016】 本揭露提供一種空心粒子的製造方法，其係製造前述本揭露之空心粒子的方法，包含：

「製備包含骨架形成用單體、疏水性溶劑、聚合起始劑、分散穩定劑及水系介質的混合液」之工序；

「藉由使前述混合液懸浮，製備包含前述骨架形成用單體、前述疏水性溶劑及前述聚合起始劑的單體組成物之液滴分散至前述水系介質中的懸浮液」之工序；以及

「將前述懸浮液供於聚合反應，在前述骨架形成用單體的聚合轉化率成為 1 質量%以上且 99 質量%以下時，添加包含自由基聚合性基及胺基的胺基導入用單體，進一步進行聚合反應，藉此製備包含前驅物粒子的前驅物組成物」之工序，所述前驅物粒子具備：包含前述骨架形成用單體及前述胺基導入用單體之聚合物且於外側表面具有胺基的殼體，以及由該殼體包圍的空心部，所述前驅物粒子將前述疏水性溶劑內包於前述空心部；其中

前述胺基導入用單體之對 20°C 之水的溶解度較前述疏水性溶劑還大且為 0.5 g/L ~ 1000 g/L；

前述骨架形成用單體包含交聯性單體，相對於前述骨架形成用單體與前述胺基導入用單體的合計 100 質量%，交聯性單體的含量為 60 質量%以上。

【0017】 本揭露提供一種樹脂組成物，其含有前述本揭露之空心粒子及具有得與胺基反應之官能基的黏結劑樹脂。

【0018】 如同上述，本揭露提供能夠提升與樹脂之密合性的空心粒子，再者，提供該空心粒子的製造方法及含有該空心粒子的樹脂組成物。

【圖式簡單說明】

【0019】 〈圖 1〉係說明本揭露之空心粒子的製造方法之一例的圖。

【實施方式】

【0020】 此外，在本揭露中，在數值範圍中之所謂「～」，意謂包含記載於其前後之數值作為下限值及上限值。

【0021】 並且，在本揭露中，所謂（甲基）丙烯酸酯，表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯之各者，所謂（甲基）丙烯酸，表示丙烯酸及甲基丙烯酸之各者，所謂（甲基）丙烯醯基，表示丙烯醯基及甲基丙烯醯基之各者。

【0022】 並且，在本揭露中，所謂聚合性單體，係具有能夠加成聚合之官能基（在本揭露中，有時候單純稱為聚合性官能基）的化合物。在本揭露中，作為聚合性單體，一般使用具有乙烯性不飽和鍵作為能夠加成聚合之官能基的化合物。

【0023】 在本揭露中，將僅具有 1 個聚合性官能基的聚合性單體稱為非交聯性單體，將具有 2 個以上之聚合性官能基的聚合性單體稱為交聯性單體。交聯性單體係透過聚合反應於樹脂中形成交聯鍵的聚合性單體。

【0024】 並且，在本揭露中，所謂介電特性良好，意謂相對介電常數及介電損耗正切低，相對介電常數及介電損耗正切愈低，定為介電特性愈良好。

【0025】 本揭露之空心粒子係具備包含樹脂之殼體及由該殼體包圍之空心部的空心粒子，其特徵在於

前述殼體含有包含 60 質量%以上之交聯性單體單元的聚合物作為前述樹脂，

於前述空心粒子之表面具有胺基，

自前述空心粒子之胺價及前述空心粒子之比表面積透過於後所述之式 (A) 求出之每單位面積的胺量為 $5.00 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以上。

【0026】 本揭露之空心粒子藉由和具有得與胺基反應之官能基的樹脂組合使用，空心粒子於表面具有之胺基與樹脂所具有之官能基可反應而形成交聯鍵，故可將空心粒子與樹脂的界面做成密合性優異者。於此，所謂空心粒子所具有之胺基與樹脂所具有之官能基的反應，只要係形成共價鍵的反應即可。

【0027】 再者，在使於粒子表面具有胺基的本揭露之空心粒子分散至具有得與胺基反應之官能基的樹脂中之情況下，藉由粒子與樹脂的極性相近、親和性高，空心粒子的分散性會變得良好。在含有空心粒子的成形體中，若空心粒子凝集，則在成形體的加壓時，壓力容易施加在空心粒子凝集之處，故空心粒子容易毀損。然而，使具有官能基之樹脂含有本揭露之空心粒子而獲得之成形

體由於空心粒子容易均勻分散，空心粒子的凝集受到抑制，故在加壓時壓力容易均勻施加。是故，空心粒子的耐壓性上升，空心粒子的毀損受到抑制。並且，在使具有官能基之樹脂含有本揭露之空心粒子而獲得之成形體中，由於因空心粒子之胺基與樹脂之官能基交聯鍵結而於粒子表面周遭具有三維的交聯結構，其結果，空心粒子的耐壓性上升，空心粒子不易毀損。

【0028】 本揭露之空心粒子係具備含有樹脂之殼體(外殼)與由該殼體包圍之空心部的粒子。

【0029】 在本揭露中，空心部係自透過樹脂材料形成之空心粒子的殼體明確區分出的空洞狀之空間。空心粒子的殼體亦可具有多孔結構，但在此情況下，空心部具有可與均勻分散至多孔結構內之多數的微小之空間明確區分的大小。本揭露之空心粒子就介電特性等的觀點而言，以具備密實之殼體為佳。

【0030】 空心粒子所具有之空心部，舉例而言，可藉由粒子截面的 SEM 觀察等或藉由對粒子直接進行 TEM 觀察等來確認。

【0031】 並且，本揭露之空心粒子就發揮優異之介電特性這點而言，空心粒子所具有之空心部以充滿空氣等氣體為佳。

【0032】 以下在說明本揭露之空心粒子的製造方法之一例之後，詳細說明本揭露之空心粒子，再來亦說明含有本揭露之空心粒子的樹脂組成物。

【0033】 1.空心粒子的製造方法

【0034】 本揭露之空心粒子可藉由例如本揭露之空心粒子的製造方法來獲得，所述製造方法包含：

「製備包含骨架形成用單體、疏水性溶劑、聚合起始劑、分散穩定劑及水系介質的混合液」之工序；

「藉由使前述混合液懸浮，製備包含前述骨架形成用單體、前述疏水性溶劑及前述聚合起始劑的單體組成物之液滴分散至前述水系介質中的懸浮液」之工序；以及

「將前述懸浮液供於聚合反應，在前述骨架形成用單體的聚合轉化率成為 1 質量%以上且 99 質量%以下時，添加包含自由基聚合性基及胺基的胺基導入用單體，進一步進行聚合反應，藉此製備包含前驅物粒子的前驅物組成物」之工序，所述前驅物粒子具備：包含前述骨架形成用單體及前述胺基導入用單體之聚合物且於外側表面具有胺基的殼體，以及由該殼體包圍的空心部，所述前驅物粒子將前述疏水性溶劑內包於前述空心部；其中

前述胺基導入用單體之對於 20°C 之水的溶解度較前述疏水性溶劑還大且為 0.5 g/L ~ 1000 g/L；

前述骨架形成用單體包含交聯性單體，相對於前述骨架形成用單體與前述胺基導入用單體的合計 100 質量%，交聯性單體的含量為 60 質量%以上。

【0035】 上述本揭露之製造方法係遵循如下之基本技術者：藉由使包含聚合性單體、疏水性溶劑、聚合起始劑、分散穩定劑

及水系介質的混合液懸浮，聚合性單體與疏水性溶劑相分離，製備具有聚合性單體偏處於表面側而疏水性溶劑偏處於中心部之分布結構的液滴分散至水系介質中而成的懸浮液，將此懸浮液供於聚合反應，藉此使液滴之表面固化，形成具有充滿疏水性溶劑之空心部的空心粒子。

【0036】 在上述基本技術中，於預先使懸浮液中含有含胺基單體的情況下，難以使含胺基單體所具有之胺基位於殼體之外側表面，即使增加含胺基單體的含量，亦難以使足夠之量的羧基存在於空心粒子之表面。並且，殼體所包含之胺基量愈多，空心粒子有介電特性愈惡化的傾向，故亦有難以在維持空心粒子的介電特性下就此提升與樹脂的密合性這樣的問題。

【0037】 對此，在本揭露之製造方法中，藉由將包含自由基聚合性基及胺基且具有適度之水溶性的胺基導入用單體在聚合反應之途中添加至懸浮液，進一步進行聚合反應，可將源自胺基導入用單體的單體單元以高效率導入至殼體之外側表面。在本揭露之製造方法中，由於在聚合反應之途中添加胺基導入用單體並且胺基導入用單體具有適度之水溶性，故所添加之胺基導入用單體可推想容易位於聚合反應途中之殼體之表面。並且，胺基導入用單體可推想藉由具有自由基聚合性基作為聚合性官能基且該自由基聚合性基的反應性高，而容易與位於殼體之表面的未反應之骨架形成用單體反應。據此，在本揭露之製造方法中，可推想在聚合

反應之途中添加的胺基導入用單體可透過加成聚合鍵結至殼體之表面，而將胺基以高效率導入至殼體之外側表面。此外，即使係添加胺基導入用單體時之骨架形成用單體的聚合轉化率較低的情形，由骨架形成用單體而成之聚合物亦會在油滴中與胺基導入用單體反應。可推想此反應物由於因具有胺基而極性變高，變得容易存在於液滴之最表面，故可將胺基導入用單體導入至殼體之表面。

【0038】 根據本揭露之製造方法，由於如此可將胺基以高效率導入至空心粒子之表面，故可將胺基導入用單體的添加量做成最小限度，將為了優化與樹脂的密合性所需之量的胺基賦予至空心粒子之表面。是故，可將骨架形成用單體單元的含有比例相對增加，可藉由調整骨架形成用單體的組成來將空心粒子做成期望之物性。舉例而言，藉由多量使用烴單體作為骨架形成用單體，可獲得介電特性優異之空心粒子。

【0039】 並且，在本揭露之製造方法中係藉由將交聯性單體的含量做成相對於骨架形成用單體與胺基導入用單體的合計 100 質量%為 60 質量%以上，來形成於粒子內具有自殼體明確區分之空心部的球狀之空心粒子。其可推想係因藉由於在殼體之形成中使用的聚合性單體中包含足夠之量的交聯性單體，在分散至懸浮液中的單體組成物之液滴中構成殼體的成分與疏水性溶劑容易相分離，並且，藉由形成強度優異之殼體，可抑制粒子的變形。

【0040】 本揭露之空心粒子的製造方法包含製備混合液之工序、製備懸浮液之工序與製備前驅物組成物之工序，亦可更包含此等以外之工序。並且，只要在技術上為可能，亦可將上述各工序及 2 個或其以上之其他附加的工序作為一個工序同時進行，亦可更換順序進行。舉例而言，亦可以一邊放入製備混合液之材料一邊同時進行懸浮這樣的方式，於一個工序中同時進行混合液的製備與懸浮。

【0041】 作為本揭露之空心粒子的製造方法之良佳之一例，可舉出包含以下工序的製造方法。

(1) 混合液製備工序

「製備包含骨架形成用單體、疏水性溶劑、聚合起始劑、分散穩定劑及水系介質的混合液」之工序；

(2) 懸浮工序

「藉由使前述混合液懸浮，製備含有骨架形成用單體、疏水性溶劑及聚合起始劑的單體組成物之液滴分散至水系介質中的懸浮液」之工序；

(3) 前驅物組成物製備工序

「藉由將前述懸浮液供於聚合反應，製備包含前驅物粒子的前驅物組成物」之工序，所述前驅物粒子具有由包含樹脂之殼體包圍的空心部，並將疏水性溶劑內包於前述空心部；

(4) 固液分離工序

「藉由將前述前驅物組成物固液分離，獲得將疏水性溶劑內包於空心部的前驅物粒子」之工序；以及

(5) 溶劑去除工序

「將內包於透過前述固液分離工序獲得之前驅物粒子的疏水性溶劑去除，獲得空心粒子」之工序。

【0042】 此外，在本揭露中，有時候將空心部充滿疏水性溶劑之空心粒子想成係空心部充滿氣體之空心粒子的中間體，稱為「前驅物粒子」。在本揭露中，所謂「前驅物組成物」，意謂包含前驅物粒子的組成物。

【0043】 在本揭露之製造方法中，於上述(3)前驅物組成物製備工序中，在懸浮液的聚合反應之途中添加包含自由基聚合性基及胺基且具有適度之水溶性的胺基導入用單體，進一步進行聚合反應，藉此可形成「具備包含骨架形成用單體及胺基導入用單體之聚合物且於外側表面具有胺基的殼體」的前驅物粒子。

【0044】 圖 1 係繪示本揭露之製造方法之一例的示意圖。圖 1 中之(1)~(5)對應上述各工序(1)~(5)。各圖之間的白箭號係指示各工序之順序者。此外，圖 1 止於用於說明的示意圖，本揭露之製造方法並不受限於圖所揭示者。並且，本揭露之製造方法所使用之材料的結構、尺寸及形狀並不受限於在此等圖中之各種材料的結構、尺寸及形狀。

【0045】 圖 1 之(1)係繪示在混合液製備工序中之混合液之

一實施型態的截面示意圖。如此圖所示，混合液包含水系介質 1 及分散至該水系介質 1 中的低極性材料 2。於此，所謂低極性材料 2，意謂極性低而不易與水系介質 1 相互摻混的材料。在本揭露中，低極性材料 2 包含骨架形成用單體、疏水性溶劑及聚合起始劑。

【0046】 圖 1 之（2）係繪示在懸浮工序中之懸浮液之一實施型態的截面示意圖。懸浮液包含水系介質 1 及分散至該水系介質 1 中的單體組成物之液滴 8。單體組成物之液滴 8 包含骨架形成用單體、疏水性溶劑及聚合起始劑，但液滴內的分布不均勻。單體組成物之液滴 8 具有「疏水性溶劑 4a 與包含骨架形成用單體之疏水性溶劑以外之材料 4b 相分離，疏水性溶劑 4a 偏處於中心部，疏水性溶劑以外之材料 4b 偏處於表面側，分散穩定劑（圖未繪示）附著於表面」的結構。

【0047】 圖 1 之（3）係繪示透過前驅物組成物製備工序獲得之包含將疏水性溶劑內包於空心部之前驅物粒子之前驅物組成物之一實施型態的截面示意圖。該前驅物組成物包含水系介質 1 及分散至該水系介質 1 中之將疏水性溶劑 4a 內包於空心部之前驅物粒子 9。形成該前驅物粒子 9 之外表面的殼體 6 係透過上述單體組成物之液滴 8 中的骨架形成用單體及在聚合反應之途中添加的胺基導入用單體之聚合而形成者，包含骨架形成用單體及胺基導入用單體的聚合物作為樹脂。

【0048】 圖 1 之 (4) 係繪示固液分離工序後之前驅物粒子之一實施型態的截面示意圖。此圖 1 之 (4) 表示自上述圖 1 之 (3) 的狀態將水系介質 1 去除的狀態。

【0049】 圖 1 之 (5) 係繪示溶劑去除工序後之空心粒子之一實施型態的截面示意圖。此圖 1 之 (5) 表示自上述圖 1 之 (4) 的狀態將疏水性溶劑 4a 去除的狀態。藉由自前驅物粒子將疏水性溶劑去除，可獲得於殼體 6 之內部具有充滿氣體之空心部 7 的空心粒子 10。

【0050】 以下依序說明上述 5 個工序及其他工序。

【0051】 (1) 混合液製備工序

【0052】 本工序係「製備包含骨架形成用單體、疏水性溶劑、聚合起始劑、分散穩定劑及水系介質的混合液」之工序。混合液在不損害本揭露之效果的範圍中亦可更含有其他材料。

【0053】 茲依 (A) 骨架形成用單體、(B) 疏水性溶劑、(C) 聚合起始劑、(D) 分散穩定劑、(E) 水系介質之順序說明混合液的材料。

【0054】 (A) 骨架形成用單體

【0055】 作為骨架形成用單體，可使用以往於空心粒子之製作所使用的眾所周知之聚合性單體，並不特別受限，但以包含交聯性單體為佳。若骨架形成用單體包含交聯性單體，則所獲得之空心粒子容易成為球狀，於粒子內容易形成自殼體明確區分之空

心部。

【0056】 並且，就獲得介電特性優異之空心粒子這點而言，以骨架形成用單體包含烴單體為佳。另一方面，丙烯酸系單體就聚合反應容易穩定這點而言可良佳使用。

【0057】 此外，在本揭露中，將由碳與氫而成之聚合性單體稱為烴單體，將由碳與氫而成之交聯性單體稱為交聯性烴單體，將由碳與氫而成之非交聯性單體稱為非交聯性烴單體。

【0058】 並且，在本揭露中，將具有（甲基）丙烯醯基作為聚合性官能基的聚合性單體稱為丙烯酸系單體，將具有（甲基）丙烯醯基作為聚合性官能基的交聯性單體稱為交聯性丙烯酸系單體，將具有（甲基）丙烯醯基作為聚合性官能基的非交聯性單體稱為非交聯性丙烯酸系單體。在交聯性丙烯酸系單體中，只要至少 1 個聚合性官能基係（甲基）丙烯醯基即可，但以所有聚合性官能基係（甲基）丙烯醯基為佳。

【0059】 〔交聯性單體〕

【0060】 作為交聯性烴單體，可列舉例如：二乙烯基苯、二乙烯基聯苯及二乙烯基萘等芳族二乙烯單體；丁二烯、異戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、戊二烯及己二烯等直鏈狀或分枝狀之二烯烴以及雙環戊二烯、環戊二烯及亞乙基四環十二烯等脂環之二烯烴等二烯系單體；等。除此之外，亦可使用例如：聚丁二烯、聚異戊二烯、苯乙烯與丁二烯的嵌段共聚物（SBS）及苯乙烯與異戊二

烯的嵌段共聚合物 (SIS) 等交聯性巨單體。其中，就聚合反應容易穩定且可獲得介電特性、耐溶劑性、強度及耐熱性等優異之空心粒子這點而言，以芳族二乙烯單體為佳，以二乙烯基苯為較佳。

【0061】 作為交聯性丙烯酸系單體，可列舉例如：(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸乙烯酯、二(甲基)丙烯酸乙二酯、二(甲基)丙烯酸二乙二酯、二(甲基)丙烯酸新戊四醇酯、二(甲基)丙烯酸三環癸烷二甲酯、(甲基)丙烯酸-3-(甲基)丙烯醯氧基-2-羥基丙酯等 2 官能者；三(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷、四(甲基)丙烯酸二(三羥甲基丙烷)、三(甲基)丙烯酸新戊四醇酯、四(甲基)丙烯酸新戊四醇酯、六(甲基)丙烯酸二新戊四醇酯、多(甲基)丙烯酸二新戊四醇酯及此等的乙氧基化體等 3 官能以上者。除此之外，亦可使用例如兩末端經(甲基)丙烯酸改質之聚苯醚等交聯性巨單體。其中，就聚合反應容易穩定且可獲得強度優異之空心粒子這點而言，以二(甲基)丙烯酸乙二酯及二(甲基)丙烯酸新戊四醇酯為佳。

【0062】 再者，作為交聯性單體，亦可列舉：酞酸二烯丙酯等交聯性烯丙基系單體、兩末端經乙烯基改質之聚苯醚等交聯性巨單體等。

【0063】 此等交聯性單體可分別單獨使用，或組合 2 種以上使用。

【0064】 就提升空心粒子之強度這點而言，亦以將僅具有 2 個

聚合性官能基的 2 官能之交聯性單體與具有 3 個以上之聚合性官能基的 3 官能以上之交聯性單體組合使用為佳。作為 2 官能之交聯性單體為良佳者，係如同上述。作為 3 官能以上之交聯性單體，以四（甲基）丙烯酸新戊四醇酯、三（甲基）丙烯酸三羥甲基丙烷、乙氧基化三（甲基）丙烯酸三羥甲基丙烷、乙氧基化四（甲基）丙烯酸新戊四醇酯、三（甲基）丙烯酸新戊四醇酯、多（甲基）丙烯酸二新戊四醇酯為佳，以四（甲基）丙烯酸新戊四醇酯及三（甲基）丙烯酸三羥甲基丙烷為較佳。

【0065】 交聯性單體的含量相對於骨架形成用單體 100 質量%，以 60 質量%以上為佳，以 70 質量%以上為較佳，以 80 質量%以上為更佳，以 90 質量%以上更為較佳。若交聯性單體的含量為上述下限值以上，則容易於粒子內形成空心部，粒子容易成為球狀，進一步可提高殼體的交聯密度，故亦有可提升空心粒子的耐溶劑性、強度、耐壓性、耐熱性等這樣的好處。

【0066】 在骨架形成用單體含有非交聯性單體的情況下，交聯性單體的含量相對於骨架形成用單體 100 質量%，舉例而言，亦可為 98 質量%以下，亦可為 96 質量%以下。

【0067】 在骨架形成用單體所包含之交聯性單體組合包含 2 官能之交聯性單體與 3 官能以上之交聯性單體的情況下，就提升空心粒子的強度這點而言，相對於交聯性單體的合計質量 100 質量%，3 官能之交聯性單體的含量以 10 質量份以上為佳，以 20 質

量以上為較佳，以 30 質量份以上為更佳，另一方面，以 70 質量份以下為佳，以 60 質量份以下為較佳，以 50 質量份以下為更佳。

【0068】〔非交聯性單體〕

【0069】 骨架形成用單體亦可包含非交聯性單體。

【0070】 作為非交聯性烴單體，可列舉例如：苯乙烯、乙基基甲苯、 α -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、乙基乙基基苯、乙基乙基基聯苯、乙基乙基基萘等芳族一乙基單體；乙烯、丙烯、丁烯等直鏈狀或分枝狀之一烴以及乙基基環己烷、降萘烯、三環十二烯及 1,4-甲橋-1,4,4a,9a-四氫萘等脂環之一烴等一烴單體；等。其中，就提升空心粒子的介電特性這點而言，以芳族一乙基單體為佳，尤以乙基乙基基苯為佳。

【0071】 作為非交聯性丙烯酸系單體，可列舉例如：（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸丁酯、（甲基）丙烯酸-2-乙基己酯、（甲基）丙烯酸月桂酯等（甲基）丙烯酸烷酯、（甲基）丙烯酸環氧丙酯、（甲基）丙烯酸-2-羥基乙酯、（甲基）丙烯酸、（甲基）丙烯醯胺、N-羥甲基（甲基）丙烯醯胺、N-丁氧甲基（甲基）丙烯醯胺等。再者，亦可列舉：（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、一(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、一(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯、一(甲基)丙烯酸聚乙二醇丙二醇酯、(甲基)丙烯酸聚乙二醇四亞甲基二醇酯、一(甲基)丙烯酸丙二醇聚丁二醇酯、一(甲基)丙烯酸一乙二醇酯等。除此之外，亦可使用例如：末端經(甲基)丙烯酸改質之聚苯乙烯及末端經(甲基)丙烯酸改質之聚甲基丙烯酸甲酯等非交聯性巨單體。其中，就聚合反應容易穩定這點而言，以(甲基)丙烯酸烷酯為佳，以丙烯酸丁酯及甲基丙烯酸甲酯為較佳。

【0072】 再者，作為非交聯性單體，亦可列舉：乙酸乙烯酯等羧酸乙烯酯單體；鹵化苯乙烯等鹵化芳族乙烯單體；氯乙烯等鹵乙烯單體；二氯亞乙烯等二鹵亞乙烯單體；乙烯基吡啶單體；等。

【0073】 此等非交聯性單體可分別單獨使用，或組合 2 種以上使用。

【0074】 就獲得介電特性優異之空心粒子這點而言，以使用烴單體作為骨架形成用單體的主成分為佳。在此情況下，相對於骨架形成用單體 100 質量%，烴單體的含量以超過 50 質量%為佳，以 60 質量%以上為較佳，以 80 質量%以上為更佳，以 90 質量%以上更為較佳，以骨架形成用單體由烴單體而成為尤佳。此外，在不會大幅損害空心粒子之介電特性的範圍中亦可包含含雜原子的聚合性單體，舉例而言，烴單體的含量相對於骨架形成用單體

100 質量%，亦可為 99 質量%以下，亦可為 98 質量%以下。

【0075】 就聚合反應的反應性之觀點而言，以使用丙烯酸系單體作為骨架形成用單體的主成分為佳。在此情況下，相對於骨架形成用單體 100 質量%，丙烯酸系單體的含量以 40 質量%以上為佳，以超過 50 質量%為較佳，以 70 質量%以上為更佳，以 90 質量%以上更為較佳，以骨架形成用單體由丙烯酸系單體而成為尤佳。此外，在不曾大幅損害聚合反應之穩定性的範圍中亦可包含丙烯酸系單體以外之聚合性單體，舉例而言，丙烯酸系單體的含量相對於骨架形成用單體 100 質量%，亦可為 99 質量%以下，亦可為 98 質量%以下，就抑制介電特性的惡化這點而言，亦可為 90 質量%以下，亦可為 80 質量%以下，亦可為 70 質量%以下，亦可為 60 質量%以下。

【0076】 混合液中之骨架形成用單體的含量並不特別受限，但就空心粒子之空隙率、粒徑及機械強度的平衡之觀點而言，相對於排除水系介質之混合液中成分的總質量 100 質量%，以 30～60 質量%為佳，以 40～50 質量%為較佳。

【0077】 並且，就空心粒子的機械強度之觀點而言，相對於在混合液中成為油相之材料之中排除了疏水性溶劑的固體成分之總質量 100 質量%之骨架形成用單體的含量，以 95 質量%以上為佳，以 97 質量%以上為較佳。

【0078】 此外，在本揭露中，所謂固體成分係排除溶劑之所有

成分，液狀之聚合性單體等定為固體成分所包含者。

【0079】 (B) 疏水性溶劑

【0080】 在本揭露之製造方法使用的疏水性溶劑係非聚合性且水難溶性的有機溶劑。

【0081】 疏水性溶劑會作為於粒子內部形成空心部的分隔材料發揮作用。在於後所述之懸浮工序中，獲得包含疏水性溶劑的單體組成物之液滴分散至水系介質中的懸浮液。在懸浮工序中，於單體組成物之液滴內發生相分離的結果，極性低的疏水性溶劑變得容易聚集於單體組成物之液滴的內部。最終在單體組成物之液滴中，依各自之極性，疏水性溶劑分布於其內部而疏水性溶劑以外之其他材料分布於其周緣。

【0082】 然後，在於後所述之前驅物組成物製備工序中，獲得包含內包有疏水性溶劑之前驅物粒子的水分散液。亦即，藉由疏水性溶劑聚集於粒子內部，於所獲得之前驅物粒子的內部會形成充滿疏水性溶劑的空心部。

【0083】 作為疏水性溶劑，以選擇對水的溶解度較骨架形成用單體所包含之交聯性單體還小的有機溶劑為佳，可因應交聯性單體之種類適當選擇眾所周知之疏水性溶劑，並不特別受限。作為疏水性溶劑，可列舉：乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯類；乙酸丙二醇一甲基醚酯、乙酸丙二醇一乙基醚酯等醚酯類；及烴系溶劑，其中可良佳使用烴系溶劑。

【0084】 作為烴系溶劑，可列舉例如：包含戊烷、己烷、庚烷、辛烷、2-甲基丁烷及 2-甲基戊烷等鏈狀烴系溶劑及環己烷、甲基環己烷及環庚烷等環狀烴系溶劑的脂族烴類，以及苯、甲苯、二甲苯等芳族烴類等。

【0085】 此等疏水性溶劑可分別單獨使用，或組合 2 種以上使用。

【0086】 作為疏水性溶劑，其中就容易形成空心部再者因易於去除而容易減低在空心粒子中之疏水性溶劑的殘留量這點而言，在骨架形成用單體係包含超過 50 質量%之烴單體者的情況下，以鏈狀烴系溶劑為佳，以碳數 5~8 之鏈狀烴系溶劑為較佳，以選自由戊烷、己烷、庚烷及辛烷而成之群組之至少 1 種為更佳。

【0087】 另一方面，就與上述相同之觀點而言，在骨架形成用單體係包含超過 50 質量%之丙烯酸系單體者的情況下，以碳數 4~7 之烴系溶劑為佳，以碳數 5 或 6 之烴系溶劑為較佳。於此，作為烴系溶劑，可為芳族烴類，亦可為脂族烴類，但其中以脂族烴類為佳。

【0088】 並且，雖不特別受限，但疏水性溶劑的沸點就在於後所述之溶劑去除工序中容易去除這點而言，以 130°C 以下為佳，以 100°C 以下為較佳，另一方面，就容易內包於前驅物粒子這點而言，以 50°C 以上為佳，以 60°C 以上為較佳。

【0089】 此外，在疏水性溶劑係含有多種疏水性溶劑的混合

溶劑而具有多個沸點的情況下，以該混合溶劑所包含之溶劑之中沸點最高的溶劑之沸點為上述上限值以下為佳，且以該混合溶劑所包含之溶劑之中沸點最低的溶劑之沸點為上述下限值以上為佳。

【0090】 並且，在本揭露之製造方法使用的疏水性溶劑以在 20°C 下之相對介電常數為 2.5 以下為佳，以 2.0 以下為較佳。相對介電常數係表示化合物之極性之高低的指標之一。在疏水性溶劑的相對介電常數為 2.5 以下之足夠小的情況下，可想見在單體組成物之液滴中相分離會快速進行，容易形成空心部。

【0091】 在 20°C 下之相對介電常數為 2.0 以下之疏水性溶劑之例如同以下。括弧內係相對介電常數之值。

【0092】 戊烷 (1.8)、己烷 (1.9)、庚烷 (1.9)、辛烷 (1.9)、環己烷 (2.0)。

【0093】 關於在 20°C 下之相對介電常數，可參照眾所周知之文獻（例如：日本化學會編「化學便覽基礎編」，修訂 4 版，丸善股份有限公司，平成 5 年 9 月 30 日發行，第 II-498～II-503 頁）所記載之值及其他技術資訊。作為在 20°C 下之相對介電常數的量測方法，可舉出例如遵循 JIS C 2101:1999 之 23 且將量測溫度定為 20°C 來實施的相對介電常數試驗等。

【0094】 藉由改變混合液中之疏水性溶劑的量，可調節空心粒子的空隙率。在於後所述之懸浮工序中，會在包含骨架形成用

單體等的油滴內包有疏水性溶劑的狀態下進行聚合反應，故疏水性溶劑的含量愈多，所獲得之空心粒子的空隙率有變得愈高的傾向。

【0095】 在本揭露中，混合液中之疏水性溶劑的含量相對於骨架形成用單體及胺基導入用單體的合計 100 質量份為 50 質量份以上且 500 質量份以下一事，就容易控制空心粒子之粒徑、容易在維持空心粒子之強度的同時提高空隙率且容易減低粒子內之殘留疏水性溶劑量諸點而言為佳。其中，就將空隙率做成於後所述之良佳之範圍的觀點而言，混合液中之疏水性溶劑的含量相對於骨架形成用單體及胺基導入用單體的合計 100 質量份以 70 質量份以上且 300 質量份以下較為合適，以 90 質量份以上且 200 質量份以下更為合適。

【0096】 (C) 聚合起始劑

【0097】 在本揭露之製造方法中，以混合液含有油溶性聚合起始劑作為聚合起始劑為佳。作為在將混合液懸浮後將單體組成物之液滴聚合的方法，有使用水溶性聚合起始劑的乳化聚合法與使用油溶性聚合起始劑的懸浮聚合法，可藉由使用油溶性聚合起始劑來進行懸浮聚合。

【0098】 油溶性聚合起始劑只要係對水的溶解度為 0.2 質量%以下之親油性者即不特別受限，可列舉例如：過氧化苯甲醯基、過氧化月桂醯基、過氧-2-乙基己酸三級丁酯、過氧二乙基乙酸三

級丁酯、過氧新戊酸三級丁酯等有機過氧化物，以及 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)等偶氮化合物等。其中，在本揭露之製造方法中，以使用有機過氧化物作為聚合性起始劑為佳。有機過氧化物由於容易促進聚合反應，故可減低未反應之聚合性官能基量，並且，由於在聚合反應後分解物不易殘留，故可抑制空心粒子之介電特性的惡化。殘留於殼體中的未反應之聚合性官能基或聚合起始劑的分解物由於會增大殼體的分子運動性，故若此等的殘留量多，則空心粒子的介電損耗正切會有上升的情形。

【0099】 相對於混合液中之骨架形成用單體 100 質量份，聚合起始劑的含量以 0.1~10 質量份為合適，以 0.5~7 質量份較為合適，以 1~5 質量份更為合適。若聚合起始劑的含量為上述下限值以上，則可使聚合反應充分進行，若為上述上限值以下，則在聚合反應結束後油溶性聚合起始劑殘存的疑慮小，非預期之副反應進行的疑慮亦小。

【0100】 (D) 分散穩定劑

【0101】 分散穩定劑係在懸浮工序中使單體組成物之液滴分散至水系介質中的藥劑。作為分散穩定劑，可列舉例如：無機分散穩定劑、有機系或無機系之水溶性高分子穩定劑及界面活性劑等。在本揭露中，就容易在懸浮液中控制液滴之粒徑、可窄化所獲得之空心粒子的粒徑分布這點及抑制殼體變得過薄、抑制空心

粒子之強度的降低這點而言，以使用無機分散穩定劑作為分散穩定劑為佳。

【0102】 作為無機分散穩定劑，可列舉例如：硫酸鋇及硫酸鈣等硫酸鹽；碳酸鋇、碳酸鈣及碳酸鎂等碳酸鹽；磷酸鈣等磷酸鹽；氧化鋁及氧化鈦等金屬氧化物；氫氧化鋁、氫氧化鎂、氫氧化鈣、氫氧化鋇及氫氧化鐵等金屬氫氧化物；二氧化矽等無機化合物。此等無機分散穩定劑可使用 1 種，或組合 2 種以上使用。

【0103】 在上述無機分散穩定劑之中，以水難溶性之無機分散穩定劑為佳，以於上已述之硫酸鹽、碳酸鹽、磷酸鹽、金屬氫氧化物等水難溶性金屬鹽為較佳，以金屬氫氧化物為更佳，以氫氧化鎂為尤佳。

【0104】 此外，在本揭露中，水難溶性之無機分散穩定劑以對 100 g 之水的溶解度為 0.5 g 以下的無機化合物為佳。水難溶性金屬鹽以對 100 g 之水的溶解度為 0.5 g 以下的無機金屬鹽為佳。

【0105】 在本揭露中，尤以在使水難溶性之無機分散穩定劑以膠體粒子之型態分散至水系介質之狀態亦即在含有水難溶性之無機分散穩定劑膠體粒子的膠體分散液之狀態下使用為佳。藉此，除了可窄化單體組成物之液滴的粒徑分布之外，還可透過清洗來輕易壓低在所獲得之空心粒子中之無機分散穩定劑的殘留量。

【0106】 含有水難溶性之無機分散穩定劑膠體粒子的膠體分散液，舉例而言，可藉由使選自氫氧化鹼金屬鹽及氫氧化鹼土金

屬鹽之至少 1 種與水溶性多價金屬鹽（排除氫氧化鹼土金屬鹽。）在水系介質中反應來製備。

【0107】 作為氫氧化鹼金屬鹽，可列舉：氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀等。作為氫氧化鹼土金屬鹽，可列舉：氫氧化鋇、氫氧化鈣等。

【0108】 作為水溶性多價金屬鹽，只要係符合上述氫氧化鹼土金屬鹽的化合物以外之表現水溶性的多價金屬鹽即可，可列舉例如：氯化鎂、磷酸鎂、硫酸鎂等鎂金屬鹽；氯化鈣、硝酸鈣、乙酸鈣、硫酸鈣等鈣金屬鹽；氯化鋁、硫酸鋁等鋁金屬鹽；氯化鋇、硝酸鋇、乙酸鋇等鋇鹽；氯化鋅、硝酸鋅、乙酸鋅等鋅鹽；等。此等之中，以鎂金屬鹽、鈣金屬鹽及鋁金屬鹽為佳，以鎂金屬鹽為較佳，以氯化鎂為尤佳。此外，水溶性多價金屬鹽可分別單獨使用，或者組合 2 種以上使用。

【0109】 作為使選自於上已述之氫氧化鹼金屬鹽及氫氧化鹼土金屬鹽之至少 1 種與於上已述之水溶性多價金屬鹽在水系介質中反應的方法，並不特別受限，但可舉出將選自氫氧化鹼金屬鹽及氫氧化鹼土金屬鹽之至少 1 種的水溶液與水溶性多價金屬鹽的水溶液混合的方法。

【0110】 並且，亦可使用矽酸膠作為含有水難溶性之無機分散穩定劑膠體粒子的膠體分散液。

【0111】 作為有機系水溶性高分子穩定劑，可列舉例如：聚乙

烯醇、聚羧酸類（聚丙烯酸等）、纖維素類（羥乙纖維素、羧甲纖維素、甲基纖維素、乙基纖維素等）、聚乙烯基吡咯啉酮、聚丙烯醯亞胺、聚氧乙烯、[聚羥基硬脂酸/(甲基丙基酸甲酯/甲基丙基酸)共聚物]接枝共聚物等。

【0112】 作為無機系水溶性高分子化合物，可舉出例如：三聚磷酸鈉等。

【0113】 所謂界面活性劑，係於 1 分子中兼具親水基與疏水基的化合物，可列舉：眾所周知之陰離子界面活性劑、陽離子界面活性劑及兩性界面活性劑等離子性界面活性劑，以及非離子性界面活性劑等。

【0114】 分散穩定劑的含量並不特別受限，但相對於骨架形成用單體與疏水性溶劑的合計質量 100 質量份，以 0.5~15 質量份為合適，以 1~10 質量份較為合適。藉由分散穩定劑的含量為上述下限值以上，單體組成物之液滴可在懸浮液中以不聚結之方式充分分散。另一方面，藉由分散穩定劑的含量為上述上限值以下，可於造粒時防止懸浮液的黏度上升，避免懸浮液在造粒機堵塞之不良狀況。

【0115】 並且，分散穩定劑的含量相對於水系介質 100 質量份，通常為 2 質量份以上且 15 質量份以下，以 3 質量份以上且 8 質量份以下為佳。

【0116】 （E）水系介質

【0117】 在本揭露中所謂水系介質，意謂選自由水、親水性溶劑及水與親水性溶劑之混合物而成之群組的介質。

【0118】 在使用水與親水性溶劑之混合物的情況下，就形成單體組成物之液滴的觀點而言，該混合物整體之極性不會變得過低實屬重要。在此情況下，舉例而言，亦可將水與親水性溶劑的質量比（水：親水性溶劑）做成 99：1～50：50。

【0119】 在本揭露中之親水性溶劑，只要係與水充分相互摻混而不會發生相分離者，即不特別受限。作為親水性溶劑，可列舉例如：甲醇、乙醇等醇類；四氫呋喃（THF）；二甲亞砜（DMSO）等。

【0120】 混合液在不損害本揭露之效果的範圍中，亦可更含有與於上已述之（A）～（E）之材料相異的其他材料。

【0121】 藉由將前述各材料及視需求之其他材料混合、適度攪拌等可獲得混合液。在該混合液中，上述包含（A）骨架形成用單體、（B）疏水性溶劑及（C）聚合起始劑等親油性材料的油相在包含（D）分散穩定劑及（E）水系介質等的水相中以粒徑數 mm 程度之大小分散。在混合液中之此等材料的分散狀態，依材料之種類，即使係肉眼亦能夠觀察。

【0122】 在混合液製備工序中，亦可藉由將前述各材料及視需求之其他材料單純混合、適度攪拌等來獲得混合液，但就殼體容易變得均勻這點而言，良佳為預先分別製備包含骨架形成用單

體、疏水性溶劑及聚合起始劑的油相與包含分散穩定劑及水系介質的水相，將此等混合，藉此製備混合液。在本揭露中，可良佳使用使水難溶性之無機分散穩定劑以膠體粒子之型態分散至水系介質的膠體分散液作為水相。

【0123】 藉由在如此預先分別製備油相與水相之後將此等混合，可製造殼體部分之組成均勻的空心粒子，空心粒子之粒徑的控制亦變得容易。

【0124】 (2) 懸浮工序

【0125】 懸浮工序係「藉由使於上所述之混合液懸浮，製備包含疏水性溶劑的單體組成物之液滴分散至水系介質中的懸浮液」之工序。

【0126】 用以形成單體組成物之液滴的懸浮方法並不特別受限，可採用眾所周知之懸浮方法。作為製備懸浮液時可使用的分散機，可列舉例如：太平洋機工公司製之產品名：MILDER 及 EUROTEC 股份有限公司製之產品名：Cavitron 及 IKA 製之產品名：DISPAX-REACTOR (註冊商標) DRS 系列等臥式或立式聯機分散機；PRIMIX 股份有限公司製之 HOMOGENIZING MIXER MARK II 系列等乳化分散機等。

【0127】 於在懸浮工序製備之懸浮液中，包含上述親油性材料且擁有 1~50 μm 左右之粒徑的單體組成物之液滴均勻分散至水系介質中。此種單體組成物之液滴在肉眼下不易觀察，可藉由

例如光學顯微鏡等眾所周知之觀察儀器來觀察。

【0128】 在懸浮工序中，由於在單體組成物之液滴中發生相分離，故極性低的疏水性溶劑變得容易聚集於液滴之內部。其結果，所獲得之液滴成為疏水性溶劑分布於其內部而疏水性溶劑以外之材料分布於其周緣。

【0129】 分散至水系介質中的單體組成物之液滴係藉由分散穩定劑包圍油溶性之單體組成物之周圍來構成。於單體組成物之液滴中包含油溶性聚合起始劑、骨架形成用單體及疏水性溶劑。

【0130】 單體組成物之液滴係微小油滴，油溶性聚合起始劑在該微小油滴之內部使聚合起始自由基產生。因此，可製造定為目標之粒徑的前驅物粒子而不會使微小油滴過度成長。

【0131】 在使用此種油溶性聚合起始劑的懸浮聚合法中，不存在聚合起始劑與分散至水系介質中之骨架形成用單體接觸的機會。因此，藉由使用油溶性聚合起始劑，可抑制具有定為目標之空心部的樹脂粒子之外粒徑較小之密實粒子等多餘的樹脂粒子副生成。

【0132】 (3) 前驅物組成物製備工序

【0133】 本工序係「將透過於上所述之懸浮工序獲得之懸浮液供於聚合反應，在聚合反應之途中添加胺基導入用單體，進一步進行聚合反應，藉此製備包含前驅物粒子之前驅物組成物」之工序，所述前驅物粒子具備：包含骨架形成用單體及胺基導入用

單體之聚合物且於外側表面具有胺基的殼體，以及由該殼體包圍的空心部，所述前驅物粒子將疏水性溶劑內包於空心部。前驅物粒子係藉由單體組成物之液滴所包含之骨架形成用單體及在聚合反應之途中添加之胺基導入用單體的聚合來形成。

【0134】 此外，在本揭露中，有將至添加胺基導入用單體之前的聚合反應稱為第一聚合反應的情形，有將添加胺基導入用單體後的聚合反應稱為第二聚合反應的情形。

【0135】 作為胺基導入用單體，可使用包含自由基聚合性基及胺基的聚合性單體。

【0136】 於此，作為自由基聚合性基，就反應性優異這點而言，以選自（甲基）丙烯酸基、乙烯基及烯丙基之至少 1 種為佳，以（甲基）丙烯酸基為較佳。

【0137】 作為胺基，只要係自氨、一級胺或二級胺去除掉氫的 1 價之官能基（ $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NRR}'$ ）即可，但其中就提升與樹脂的密合性這點而言，以 $-\text{NH}_2$ 或 $-\text{NHR}$ 為佳。於此，在 $-\text{NHR}$ 及 $-\text{NRR}'$ 中的 R 及 R'表示有機基。R 及 R'就提升空心粒子之與樹脂的密合性這點而言，以碳數 6 以下之烷基為佳，以碳數 4 以下之烷基為較佳。並且，作為 R，亦以包含自由基聚合性基的有機基為佳。作為包含自由基聚合性基的有機基，其中以烯丙基、（甲基）丙烯酸基以及將烷基之末端的氫原子取代為選自（甲基）丙烯酸基、乙烯基及烯丙基之至少 1 種自由基聚合性基而成之基

為佳。於此，烷基的碳數以 1~6 為佳，以 1~4 為較佳。

【0138】 並且，就提升空心粒子之與樹脂的密合性這點而言，上述胺基導入用單體以於一末端具有自由基聚合性基並中介連結基而於另一末端具有胺基為佳。上述連結基可列舉：包含鏈狀結構的連結基、包含環己烷或苯環等環狀結構的連結基及此等的組合等，以原子數 2~10 為佳，以原子數 3~6 為較佳。此外，上述鏈狀結構亦可具有分枝鏈或取代基，上述環狀結構亦可具有取代基。並且，上述連結基亦可係由烴而成者，亦可係包含雜原子者。作為上述連結基，其中以包含碳數 1~6 之伸烷基為佳，以包含碳數 2~4 之伸烷基為較佳。中介如上所述之連結基而於一末端具有自由基聚合性基、於另一末端具有胺基的胺基導入用單體，若導入至空心粒子之表面，則空心粒子與樹脂的密合性容易上升。由於成為在自粒子表面延伸的連結基之末端具有胺基，故可推想胺基會變得容易與樹脂之官能基反應。據此，使用此種胺基導入用單體來導入胺基的空心粒子即使每單位面積的胺量較少，亦會成為與樹脂之密合性優異之空心粒子。

【0139】 並且，作為胺基導入用單體，亦可良佳使用具有多個自由基聚合性基且具有胺基的聚合性單體。此種胺基導入用單體由於藉由包含多個自由基聚合性基而容易在殼體表面反應，故可推想容易將胺基導入至殼體之表面。

【0140】 並且，作為胺基導入用單體，可使用對 20°C 之水的

溶解度較前述疏水性溶劑還大且為 $0.5 \text{ g/L} \sim 1000 \text{ g/L}$ 者，以 $0.5 \text{ g/L} \sim 80 \text{ g/L}$ 者為佳。藉此，胺基導入用單體容易進入聚合反應途中之殼體之表面。胺基導入用單體之對 20°C 之水的溶解度以 70 g/L 以下為佳，以 60 g/L 以下為較佳，以 50 g/L 以下為更佳，另一方面，以 1.0 g/L 以上為佳，以 2.0 g/L 以上為較佳。

【0141】 並且，上述胺基導入用單體就容易進入聚合反應途中之殼體之表面這點而言，分子量以 300 以下為佳，以 200 以下為較佳。此外，上述胺基導入用單體的分子量之下限並不特別受限，通常為 50 以上。

【0142】 作為於一末端具有自由基聚合性基並中介連結基而於另一末端具有胺基的胺基導入用單體，可列舉例如：（甲基）丙烯酸-2-(三級丁基胺基)乙酯、4-乙烯基苄基胺、（甲基）丙烯酸二甲基胺基乙酯、（甲基）丙烯酸二乙基胺基乙酯等，其中就提升空心粒子之與樹脂的密合性這點而言，以（甲基）丙烯酸-2-(三級丁基胺基)乙酯及 4-乙烯基苄基胺為佳，以（甲基）丙烯酸-2-(三級丁基胺基)乙酯為較佳。

【0143】 此外，（甲基）丙烯酸-2-(三級丁基胺基)乙基、（甲基）丙烯酸二甲基胺基乙酯及（甲基）丙烯酸二乙基胺基乙酯於一末端具有（甲基）丙烯醯基並中介 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$ 作為連結基而於另一末端具有胺基。4-乙烯基苄基胺於一末端具有乙烯基並中

介—Ph—CH₂—（於此，Ph 係對伸苯基）作為連結基而於另一末端具有胺基。

【0144】 作為具有多個自由基聚合性基且具有胺基的胺基導入用單體，可良好使用例如：二烯丙基胺等。

【0145】 上述胺基導入用單體的添加量，由於就與樹脂的密合性之觀點而言要將足夠之量的胺基導入至空心粒子之表面，故作為下限，相對於混合液所包含之骨架形成用單體與胺基導入用單體的合計 100 質量%，以 2 質量%以上為佳，以 5 質量%以上為較佳，以 10 質量%以上為更佳。作為上限，就獲得起因於骨架形成用單體之組成的介電特性等性能這點而言，相對於混合液所包含之骨架形成用單體與胺基導入用單體的合計 100 質量%，以 40 質量%以下為佳，以 30 質量%以下為較佳。

【0146】 並且，在本揭露之製造方法中，由於要獲得於粒子內做出空心部的球狀之空心粒子，故相對於上述骨架形成用單體與上述胺基導入用單體的合計 100 質量%，將交聯性單體的含量做成 60 質量%以上，再者，就提升空心粒子的耐溶劑性、強度、耐壓性、耐熱性等這點而言，以做成 70 質量%以上為佳，以做成 80 質量%以上為較佳。交聯性單體的含量之上限並不特別受限，在上述骨架形成用單體或上述胺基導入用單體含有非交聯性單體的情況下，相對於上述骨架形成用單體與上述胺基導入用單體的合計 100 質量%，亦可為 98 質量%以下，亦可為 95 質量%以下，亦

可為 90 質量%以下，亦可為 85 質量%以下。

【0147】 在本揭露之製造方法中，將在上述懸浮工序獲得之懸浮液供於聚合反應，在懸浮液中之骨架形成用單體的聚合轉化率成為 1 質量%以上且 99 質量%以下時，添加上述胺基導入用單體，進一步進行聚合反應。就將胺基以高效率導入至空心粒子之表面這點及提升空心粒子的介電特性這點而言，添加上述胺基導入用單體時之懸浮液中之骨架形成用單體的聚合轉化率以 3 質量%以上為佳，以 5 質量%以上為較佳，以 10 質量%以上為更佳，以 15 質量%以上更為較佳，亦可為 40 質量%以上。另一方面，上述聚合轉化率以 90 質量%以下為佳，以 80 質量%以下為較佳，以 70 質量%以下為更佳，以 60 質量%以下更為較佳。

【0148】 添加於一末端具有自由基聚合性基並中介連結基而於另一末端具有胺基的胺基導入用單體時之骨架形成用單體的聚合轉化率，其中以 5~90 質量%為佳，以 10~70 質量%為較佳。

【0149】 添加具有多個自由基聚合性基且具有胺基的胺基導入用單體時之骨架形成用單體的聚合轉化率，其中以 3~75 質量%為佳，以 10~70 質量%為較佳。

【0150】 此外，在本揭露中，聚合轉化率可自胺基導入用單體之添加前懸浮液所包含之骨架形成用單體的質量與要進行上述添加前之懸浮液所包含之未反應之骨架形成用單體的質量透過下述式（C）來求出。於此，所謂胺基導入用單體之添加前懸浮液所包

含之骨架形成用單體的質量，係聚合反應後之骨架形成用單體與未反應之骨架形成用單體的合計質量。未反應之骨架形成用單體的質量可使用氣相層析法（GC）來量測。

式（C）：

聚合轉化率（質量%）= 100 - （未反應之骨架形成用單體的質量 / 懸浮液所包含之骨架形成用單體的質量）×100

【0151】 在本揭露之製造方法中，聚合反應的聚合方式並無特別限定，可採用例如：分批式（批次式）、半連續式及連續式等。

【0152】 聚合溫度以 40～90℃為佳，以 50～80℃為較佳。

【0153】 升溫至聚合溫度時的升溫速度以 10～60℃/h 為佳，以 15～55℃/h 為較佳。

【0154】 聚合的反應時間，以至添加胺基導入用單體之前進行的第一聚合反應及添加胺基導入用單體之後進行的第二聚合反應之合計計，以 1～48 小時為佳，以 4～36 小時為較佳。

【0155】 第一聚合反應及第二聚合反應之各自的反應時間，只要在添加胺基導入用單體之時點上之骨架形成用單體的聚合轉化率成為於上已述之良佳的範圍內之方式適當調整即可，並不特別受限，但舉例而言，將懸浮液升溫至聚合溫度後進行第一聚合反應的時間以 1 分鐘～8 小時為佳，以 20 分鐘～8 小時為較佳，以 30 分鐘～4 小時為更佳，添加胺基導入用單體之後進行第二聚

合反應的時間以 1~48 小時為佳，以 2~44 小時為較佳。

【0156】 在前驅物組成物製備工序中，由於將疏水性溶劑包含於內部的單體組成物之液滴的殼體部分會聚合，故如上所述，於所獲得之前驅物粒子之內部形成充滿疏水性溶劑的空心部。

【0157】 (4) 固液分離工序

【0158】 本工序係「藉由將包含透過於上所述之前驅物組成物製備工序獲得之前驅物粒子的前驅物組成物固液分離，獲得包含前驅物粒子的固體成分」之工序。

【0159】 將前驅物組成物固液分離的方法並不特別受限，可使用眾所周知之方法。作為固液分離的方法，可列舉例如：離心分離法、過濾法、靜置分離等，其中可採用離心分離法或過濾法，就操作之簡便性的觀點而言，亦可採用離心分離法。

【0160】 於固液分離工序後且於實施於後所述之溶劑去除工序之前，亦可實施預乾燥工序等任意工序。作為預乾燥工序，可舉出例如將於固液分離工序後獲得之固體成分藉由乾燥機等乾燥裝置或烘手機等乾燥器具來進行預乾燥之工序。

【0161】 (5) 溶劑去除工序

【0162】 本工序係「將內包於透過前述固液分離工序獲得之前驅物粒子的疏水性溶劑去除」之工序。

【0163】 舉例而言，藉由將內包於前驅物粒子的疏水性溶劑在空氣中去除，前驅物粒子內部之疏水性溶劑與空氣替換，獲得

充滿氣體的空心粒子。

【0164】 在本工序中之所謂「空氣中」，嚴格上意謂於前驅物粒子之外部完全不存在液體成分的環境下，以及於前驅物粒子之外部僅存在不影響疏水性溶劑之去除之程度的極微量之液體成分的環境下。所謂「空氣中」，亦可改稱為前驅物粒子不存在於漿料中的狀態，亦可改稱為前驅物粒子存在於乾燥粉末中的狀態。亦即，在本工序中，在前驅物粒子直接與外部之氣體接觸的環境下去除疏水性溶劑實屬重要。

【0165】 將前驅物粒子中之疏水性溶劑在空氣中去除的方法並不特別受限，可採用眾所周知之方法。作為該方法，可列舉例如：減壓乾燥法、加熱乾燥法、氣流乾燥法或此等方法之併用。

【0166】 尤其，在使用加熱乾燥法的情況下，加熱溫度必須定為疏水性溶劑之沸點以上且前驅物粒子之殼體結構不會崩解之最高溫度以下。因此，雖取決於前驅物粒子中之殼體之組成與疏水性溶劑之種類，但舉例而言，亦可將加熱溫度定為 50～200℃，亦可定為 70～200℃，亦可定為 100～200℃。

【0167】 藉由在空氣中之乾燥操作，前驅物粒子內部之疏水性溶劑為外部之氣體所置換的結果，可獲得氣體占據空心部的空心粒子。

【0168】 乾燥氣體環境並不特別受限，可依空心粒子的用途適當選擇。作為乾燥氣體環境，可考量例如：空氣、氧氣、氮氣、

氫氣等。並且，藉由暫且透過氣體充滿空心粒子內部之後予以減壓乾燥，亦可獲得內部暫時真空的空心粒子。

【0169】 作為另一種方法，亦可不使在前驅物組成物製備工序獲得之漿料狀之前驅物組成物固液分離，而在包含前驅物粒子及水系介質的漿料中將疏水性溶劑去除。

【0170】 在此方法中，舉例而言，藉由在自疏水性溶劑之沸點減去 35°C 之溫度以上的溫度下於前驅物組成物將惰性氣體（inert gas）起泡，可將內包於前驅物粒子的疏水性溶劑去除。

【0171】 於此，在前述疏水性溶劑係含有多種疏水性溶劑的混合溶劑而具有多個沸點的情況下，所謂在溶劑去除工序中之疏水性溶劑之沸點，定為該混合溶劑所包含之溶劑之中沸點最高的溶劑之沸點，亦即多個沸點之中最高的沸點。

【0172】 於前驅物組成物將惰性氣體起泡時的溫度，就減低空心粒子中之疏水性溶劑的殘留量這點而言，以自疏水性溶劑之沸點減去 30°C 之溫度以上的溫度為佳，以減去 20°C 之溫度以上的溫度為較佳。此外，起泡時的溫度通常定為在前述前驅物組成物製備工序中進行之聚合反應之聚合溫度以上的溫度。雖不特別受限，但亦可將起泡時的溫度定為 50°C 以上且 100°C 以下。

【0173】 作為起泡的惰性氣體，並不特別受限，但可列舉例如：氮氣、氫氣等。

【0174】 起泡的條件因應疏水性溶劑之種類及量，以可將內

包於前驅物粒子的疏水性溶劑去除之方式適當調整，並不特別受限，但舉例而言，亦可將惰性氣體以 $1\sim 3\text{ L}/\text{min}$ 的量起泡 $1\sim 10$ 小時。

【0175】 在此方法中，可獲得內包有惰性氣體的空心粒子之水系漿料。藉由乾燥將此漿料固液分離而獲得之空心粒子，將殘留於空心粒子的水系介質去除，可獲得氣體占據空心部的空心粒子。

【0176】 若要比較「在將漿料狀之前驅物組成物固液分離之後，將前驅物粒子中之疏水性溶劑在空氣中去除，藉此獲得空心部充滿氣體的空心粒子」之方法與「在包含前驅物粒子及水系介質的漿料中，在將內包於該前驅物粒子的疏水性溶劑去除之後固液分離，將殘留於粒子的水系介質在空氣中去除，藉此獲得空心部充滿氣體的空心粒子」之方法，前者的方法有在將疏水性溶劑去除之工序中空心粒子不易毀損這樣的優點，後者的方法有藉由進行使用惰性氣體之起泡而疏水性溶劑的殘留量變少這樣的優點。

【0177】 除此之外，作為「於前驅物組成物製備工序之後且固液分離工序之前，不使在前驅物組成物製備工序獲得之漿料狀之前驅物組成物固液分離，而將內包於前驅物粒子的疏水性溶劑去除」之方法，亦可使用例如：在指定壓力下（高壓下、常壓下或減壓下）自前驅物組成物使內包於前驅物粒子的疏水性溶劑蒸餾

去除之方法；在指定壓力下（高壓下、常壓下或減壓下）將氮氣、氫氣、氬氣等惰性氣體或水蒸氣導入至前驅物組成物而蒸餾去除之方法。

【0178】 （6）其他

【0179】 作為上述（1）～（5）以外之工序，亦可附加例如下述（6-a）清洗工序或下述（6-b）粒子內部之置換工序。

【0180】 （6-a）清洗工序

【0181】 所謂清洗工序，係於前述溶劑去除工序前為了將包含前驅物粒子之前驅物組成物中所殘存之分散穩定劑去除而添加酸或鹼以進行清洗之工序。在所使用的分散穩定劑係可溶於酸之無機分散穩定劑的情況下，以對包含前驅物粒子之前驅物組成物添加酸來進行清洗為佳，另一方面，在所使用之分散穩定劑係可溶於鹼之無機化合物的情況下，以對包含前驅物粒子之前驅物組成物添加鹼來進行清洗為佳。

【0182】 並且，在使用可溶於酸之無機分散穩定劑作為分散穩定劑的情況下，良佳為對包含前驅物粒子之前驅物組成物添加酸，以將 pH 調整成 6.5 以下為佳，以調整成 6 以下為較佳。作為添加之酸，可使用硫酸、鹽酸、硝酸等無機酸及甲酸、乙酸等有機酸，但就分散穩定劑的去除效率大或對製造設備的負擔小而言，尤以硫酸為合適。

【0183】 （6-b）粒子內部之置換工序

【0184】 所謂粒子內部之置換工序，係將空心粒子內部的氣體或液體置換成其他氣體或液體之工序。藉由此種置換，可改變空心粒子內部之環境、將分子選擇性封閉於空心粒子內部或配合用途修飾空心粒子內部的化學結構。

【0185】 2. 空心粒子

【0186】 本揭露之空心粒子係具備包含樹脂之殼體及由該殼體包圍之空心部的空心粒子，其特徵在於

前述殼體含有包含 60 質量%以上之交聯性單體單元的聚合物作為前述樹脂，

於前述空心粒子之表面具有胺基，

自前述空心粒子之胺價及前述空心粒子之比表面積透過下述式 (A) 求出之每單位面積的胺量為 $5.00 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以上。

式 (A)：

$$\text{胺量} (\mu\text{mol}/\text{m}^2) = \text{胺價} (\mu\text{mol}/\text{g}) / \text{比表面積} (\text{m}^2/\text{g})$$

【0187】 在本揭露之空心粒子中，每單位面積的胺量只要為 $5.00 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以上即可，但就更加提升與樹脂的密合性這點而言，以 $6.00 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以上為佳，以 $6.20 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以上為較佳。每單位面積的胺量之上限並不特別受限，但就獲得起因於骨架形成用單體之組成的介電特性等性能這點而言，以 $70 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以下為佳，以 $50 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以下為較佳，以 $30 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以下為更佳，以 $20 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以下更為較佳。

【0188】 此外，在本揭露中，空心粒子之胺價係透過遵循 JIS K 7237 的電位差滴定法來量測。

【0189】 並且，在本揭露中，空心粒子之比表面積可將空心粒子視為球狀自空心粒子的體積平均粒徑及空心粒子的表觀密度 D_1 透過下述式 (B) 來算出。此外，下述式 (B) 所使用的體積平均粒徑定為將單位定為「m」時的值，表觀密度 D_1 定為將單位定為「g/m³」時的值。

式 (B) :

$$\text{比表面積 (m}^2/\text{g)} = 6 / (\text{體積平均粒徑 (m)} \times \text{表觀密度 } D_1 \text{ (g/m}^3\text{)})$$

【0190】 本揭露之空心粒子典型上包含於上已述之骨架形成用單體及胺基導入用單體的聚合物作為殼體的主成分，由於該聚合物會形成空心粒子之殼體的骨架，故本揭露之空心粒子的殼體係包含源自上已述之胺基導入用單體的含胺基單體單元者。而且，本揭露之空心粒子於表面具有之胺基以該含胺基單體單元所包含之胺基為佳。

【0191】 在本揭露之空心粒子中，源自上述胺基導入用單體的含胺基單體單元的含量就與樹脂的密合性之觀點而言，相對於殼體所包含之上述聚合物中之所有單體單元 100 質量%，以 2 質量%以上為佳，以 5 質量%以上為較佳，以 10 質量%以上為更佳，另一方面，就獲得起因於骨架形成用單體單元之組成的介電特性

等性能這點而言，以 40 質量%以下為佳，以 30 質量%以下為較佳。

【0192】 並且，在本揭露之空心粒子中，相對於殼體所包含之上述聚合物中之所有單體單元 100 質量%，交聯性單體單元的含量就將本揭露之空心粒子做成為球狀且具有空心部者這點而言為 60 質量%以上，再者，就提升空心粒子的耐溶劑性、強度、耐壓性、耐熱性等這點而言，以 70 質量%以上為佳，以 80 質量%以上為較佳。交聯性單體單元的含量之上限並不特別受限，在上述聚合物含有非交聯性單體單元的情況下，相對於上述聚合物中之所有單體單元 100 質量%，亦可為 98 質量%以下，亦可為 95 質量%以下，亦可為 90 質量%以下，亦可為 85 質量%以下。

【0193】 為了將本揭露之空心粒子做成介電特性良好者，相對於殼體所包含之上述聚合物中之所有單體單元 100 質量份，烴單體單元的含量以超過 50 質量%為佳，以 60 質量%以上為較佳，以 70 質量%以上為更佳，以 80 質量%以上更為較佳。在如此包含烴單體單元作為主成分的本揭露之空心粒子中，烴單體單元的含量之上限就使之充分含有上述含胺基單體單元這點而言，相對於上述聚合物中之所有單體單元 100 質量份，以 95 質量%以下為佳，以 90 質量%以下為較佳。

【0194】 在使用丙烯酸系單體作為骨架形成用單體獲得之本揭露之空心粒子中，相對於殼體所包含之上述聚合物中之所有單

體單元 100 質量份，丙烯酸系單體單元的含量並不特別受限，但以超過 50 質量%為佳，以 60 質量%以上為較佳，以 70 質量%以上為更佳，以 80 質量%以上更為較佳。在此情況下，丙烯酸系單體單元的含量之上限並不特別受限，上述聚合物亦可為由丙烯酸系單體單元而成者，亦可為 95 質量%以下，亦可為 90 質量%以下，就抑制介電特性的惡化這點而言，亦可為 80 質量%以下，亦可為 70 質量%以下，亦可為 60 質量%以下。

【0195】 在本揭露之空心粒子中，上述骨架形成用單體及胺基導入用單體之聚合物的含量在殼體之所有固體成分 100 質量%中，以 96 質量%以上為佳，以 97 質量%以上為較佳，以 98 質量%以上為更佳，以 99 質量%以上更為較佳。藉由將上述聚合物的含量做成上述下限值以上，可提升空心粒子的介電特性、強度、耐壓性等。

【0196】 在本揭露之空心粒子中，在包含上述骨架形成用單體及含羧基單體之聚合物的情形中之該聚合物的含量亦與上述相同。

【0197】 並且，在本揭露之空心粒子中，就抑制介電特性的惡化這點而言，在殼體之所有固體成分 100 質量%中，上述聚合物以外之成分的含量以 4 質量%以下為佳，以 3 質量%以下為較佳，以 2 質量%以下為更佳，以 1 質量%以下更為較佳。

【0198】 此外，作為本揭露之空心粒子所包含之上述聚合物

以外之成分，可列舉例如：未反應而就此殘留的聚合性單體、與上述聚合性單體之聚合物相異的聚合物、聚合起始劑的分解物、於骨架形成用單體或胺基導入用單體之原料以雜質之形式包含的低分子化合物等。此等的低沸點者（例如沸點 200°C 以下）在空心粒子之製造過程中通常會去除，而高沸點者（例如沸點 250°C 以上）有時候會殘留而未去除。

【0199】 本揭露之空心粒子在頻率 1 GHz 之相對介電常數，以 2.00 以下為佳，以 1.60 以下為較佳，以 1.40 以下為更佳，下限並不特別受限，亦可為例如 1.00 以上。

【0200】 本揭露之空心粒子在頻率 1 GHz 之介電損耗正切，以 3.00×10^{-2} 以下為佳，以 5.00×10^{-3} 以下為較佳，以 2.50×10^{-3} 以下為更佳，以 1.00×10^{-3} 以下更為較佳，下限並不特別受限，亦可為例如 1.00×10^{-4} 以上。

【0201】 在本揭露中，空心粒子的相對介電常數及介電損耗正切使用擾動方式之量測裝置來量測。

【0202】 本揭露之空心粒子之空隙率，以 50% 以上為佳，以 60% 以上為較佳，以 65% 以上為更佳，以 70% 以上為更為較佳。藉由空隙率為上述下限值以上，空心粒子的介電特性優異，再者，其輕量性及隔熱性等亦優異。空心粒子的空隙率之上限雖不特別受限，但就抑制空心粒子的強度之降低而不易毀損這點而言，以 90% 以下為佳，以 85% 以下為較佳，以 80% 以下為更佳。

【0203】 空心粒子的空隙率可自空心粒子的表觀密度 D_1 及真密度 D_0 算出。

【0204】 空心粒子的表觀密度 D_1 之量測法係如同以下。首先，於容量 100 cm^3 之容量瓶填充約 30 cm^3 之空心粒子，精確秤量所填充之空心粒子的質量。其次，於填充有空心粒子的容量瓶將異丙醇精確充滿至標線，同時注意不要讓氣泡進入。精確秤量加入至容量瓶之異丙醇的質量，依據下述式 (I) 計算空心粒子的表觀密度 D_1 (g/cm^3)。

式 (I)：

表觀密度 $D_1 = (\text{空心粒子的質量}) / [100 - (\text{異丙醇的質量}) / (\text{在量測溫度下之異丙醇的比重})]$

【0205】 表觀密度 D_1 相當於在空心部視為空心粒子之一部分的情形中之空心粒子整體的比重。

【0206】 空心粒子的真密度 D_0 之量測法係如同以下。在預先粉碎空心粒子之後，將約 10 g 之空心粒子之碎片填充於容量 100 cm^3 之容量瓶，精確秤量所填充之碎片的質量。之後，比照上述表觀密度之量測將異丙醇加入至容量瓶，精確秤量異丙醇的質量，依據下述式 (II) 計算空心粒子之真密度 D_0 (g/cm^3)。

式 (II)：

真密度 $D_0 = (\text{空心粒子之碎片的質量}) / [100 - (\text{異丙醇的質量}) / (\text{在量測溫度下之異丙醇的比重})]$

【0207】 真密度 D_0 相當於在空心粒子之中僅殼體部分的比重。如由上述量測方法可明瞭，當要算出真密度 D_0 時，空心部不視為空心粒子之一部分。

【0208】 空心粒子的空隙率 (%) 係藉由空心粒子的表觀密度 D_1 與真密度 D_0 依據下述式 (III) 來算出。

式 (III) :

$$\text{空隙率 (\%)} = 100 - (\text{表觀密度 } D_1 / \text{真密度 } D_0) \times 100$$

【0209】 本揭露之空心粒子的體積平均粒徑可因應用途適當調整，並不特別受限，但作為下限，以 $1.00 \mu\text{m}$ 以上為佳，以 $1.50 \mu\text{m}$ 以上為較佳，以 $2.00 \mu\text{m}$ 以上為更佳。若空心粒子的體積平均粒徑為上述下限值以上，則由於空心粒子彼此的凝集性變小，故可發揮優異之分散性。

【0210】 本揭露之空心粒子的體積平均粒徑之上限在使用於低介電常數化或低介電損耗正切化的空心粒子中，以 $10.00 \mu\text{m}$ 以下為佳，以 $8.00 \mu\text{m}$ 以下為較佳，以 $5.00 \mu\text{m}$ 以下為更佳。體積平均粒徑為上述上限值以下之空心粒子由於粒徑夠小，故可合宜使用作為電子電路基板等的基板材料，亦可添加至厚度薄的小型基板。另一方面，就耐壓性與機械強度的平衡之觀點而言，以 $50 \mu\text{m}$ 以下為佳，以 $30 \mu\text{m}$ 以下為較佳，以 $20 \mu\text{m}$ 以下為更佳。

【0211】 本揭露之空心粒子之形狀，只要於內部形成有空心部即不特別受限，可列舉例如：球形、橢球形、不定形等。此等

之中，就製造之容易度及耐壓性等的觀點而言，以球形為佳。

【0212】 本揭露之空心粒子亦可具有 1 個或 2 個以上之空心部，但就維持高空隙率與機械強度之良好平衡這點及提升介電特性這點而言，以僅具有 1 個空心部者為佳。本揭露之空心粒子之僅具有 1 個或 2 個空心部的粒子之比例以 90 質量%以上為佳，以 95 質量%以上為較佳。再者，僅具有 1 個空心部的粒子之比例以 90 質量%以上為佳，以 95 質量%以上為較佳。

【0213】 並且，本揭露之空心粒子所具備之殼體及在具有 2 個以上之空心部之情況下將相鄰的空心部隔開的隔牆亦可成為多孔狀，但就提升介電特性這點而言，以密實為佳。

【0214】 本揭露之空心粒子之平均圓度亦可為 0.950~0.995。

【0215】 本揭露之空心粒子之形狀之圖像之一例，係由薄的皮膜而成且以氣體膨起之袋體，其剖面圖係如同圖 1 之 (5) 中之空心粒子 10。在此例中，於外側設置有 1 片薄的皮膜，其內部充滿氣體。

【0216】 此外，粒子形狀可藉由例如 SEM 或 TEM 來確認。

【0217】 空心粒子的粒度分布（體積平均粒徑（ D_v ）／數量平均粒徑（ D_n ））亦可為例如 1.1 以上且 2.5 以下。藉由該粒度分布為 2.5 以下，可獲得壓縮強度特性及耐熱性在粒子間參差少的粒子。並且，藉由該粒度分布為 2.5 以下，舉例而言，可於製造添加了本揭露之空心粒子的薄片狀之樹脂成形體時製造厚度均

勻的產品。

【0218】 空心粒子的體積平均粒徑 (D_v) 及數量平均粒徑 (D_n)，舉例而言，可藉由粒度分布量測裝置量測空心粒子之粒徑，分別算出其數量平均及體積平均，將所獲得之值定為此粒子的數量平均粒徑 (D_n) 及體積平均粒徑 (D_v)。粒度分布定為將體積平均粒徑除以數量平均粒徑之值。

【0219】 並且，本揭露之空心粒子亦因圓度為 0.85 以下之粒子的比例少而介電特性優異。圓度為 0.85 以下之粒子典型上係產生了凹陷等變形或破損的粒子，在本揭露中有時候稱為「異形之粒子」。此種異形之空心粒子因空隙率相比於球狀之空心粒子低而介電特性低劣。是故，藉由減低空心粒子所包含之異形之粒子的比例，可提升空心粒子的介電特性。

【0220】 並且，異形之粒子相比於球狀之粒子，容易在使之分散至黏結劑樹脂時凝集，有分散性低劣這樣的問題。再者，異形之粒子由於外壓容易局部施加，故相比於球狀之粒子亦有耐壓性低劣這樣的問題。在使異形之粒子分散至黏結劑樹脂的情況下，因易於生成凝集體、外壓易於施加在凝集體而耐壓性更加低劣。是故，藉由減低空心粒子所包含之異形之粒子的比例，可提升空心粒子的分散性及耐壓性。

【0221】 本揭露之空心粒子亦可少量包含發生了粒子之破損或變形等的圓度低的粒子作為雜質，但在本揭露之空心粒子 100

質量%中，圓度為 0.85 以下之粒子的比例以 10 質量%以下為佳，以 7 質量%以下為較佳，以 5 質量%以下為更佳，以 4 質量%以下更為較佳，以 3 質量%以下為尤佳。

【0222】 圓度係定義為將具有與粒子的投影像相同之面積的圓的直徑（面積相當之圓的直徑）除以具有與粒子的投影像相同之周長的圓的直徑（周長相當之圓的直徑）之值。在粒子係完全之球體的情況下，圓度成為 1，粒子之表面形狀變得愈複雜，圓度會變成愈小之值。

【0223】 在本揭露中，圓度使用流動式粒子像量測裝置以影像解析力 $0.185\ \mu\text{m}/\text{像素}$ 來測量。

【0224】 作為流動式粒子像量測裝置，可良好使用例如 Jasco International Co., Ltd 製之商品名「IF-3200」。量測樣品，舉例而言，藉由將已將 0.10~0.12 g 之空心粒子加入至直鏈烷基苯磺酸鈉之水溶液（濃度 0.3%）的混合液以超音波清洗機分散處置 5 分鐘來製備。

【0225】 平均圓度定為在任意選擇之 1000~3000 個粒子的圓度之平均值。

【0226】 在本揭露中，空心粒子的熱裂解起始溫度以 150~400°C 為佳，以 200~350°C 為較佳。熱裂解起始溫度位於上述範圍的空心粒子之耐熱性優異。

【0227】 在本揭露中，空心粒子的熱裂解起始溫度係在減少

5%重量時的溫度，可利用 TG-DTA 裝置在空氣環境下於空氣流量 230 mL／分鐘、升溫速度 10°C／分鐘之條件下量測。

【0228】 作為本揭露之空心粒子的用途，可舉出例如：作為在使用於汽車、電氣、電子、建築、航空、航太等各種領域之低介電體、隔熱材、隔音材及光反射材等部件；食品用容器；運動鞋、涼鞋等鞋履；家電零件；自行車零件；文具；工具；3D 列印機之線材（*filament*）等中之添加劑的用途。本揭露之空心粒子由於在與其他材料之混練時及混練後之成形時不易毀損，在添加至成形體的情況下，作為輕量化材、隔熱材、防音材、阻震材等的效果優異，故合宜作為成形體用添加劑，且由於在與樹脂之混練時及混練後之成形時亦不易毀損，與樹脂的密合性優異，故亦可利用作為樹脂製成形體用添加劑。本揭露之空心粒子在使用樹脂與強化纖維而形成之纖維強化成形體中，亦可使之以填料的形式含有。

【0229】 介電特性優異之本揭露之空心粒子在電氣或電子的領域中，合宜使用作為用以實現低介電係數或低傳輸損耗的添加劑，舉例而言，合宜使用作為電子電路基板材料，具體而言，藉由使電子電路基板的絕緣樹脂層含有本揭露之空心粒子，可降低絕緣樹脂層的相對介電係數，減低電子電路基板的傳輸損耗。

【0230】 並且，本揭露之空心粒子除此之外，亦合宜使用作為在層間絕緣材料、乾膜光阻、抗焊劑、接合電線、電磁線、半

導體密封材、環氧密封材、模造底部填充劑、底部填充劑、晶粒接合膏、緩衝塗覆材、覆銅層壓板、可撓性基板、高頻器件模組、天線模組、車載雷達等半導體材料中的添加劑。此等之中，尤其合宜作為在層間絕緣材料、抗焊劑、電磁線、環氧密封材、底部填充劑、緩衝塗覆材、覆銅層壓板、可撓性基板、高頻器件模組、天線模組、車載雷達等半導體材料中的添加劑。

【0231】 並且，本揭露之空心粒子具有高空隙率、不易毀損、耐熱性亦優異，故滿足底部塗覆材所要求之隔熱性、緩衝性（cushioning property），亦滿足合於感熱紙用途的耐熱性。並且，本揭露之空心粒子作為光澤、遮蔽力等優異之塑膠顏料亦有用。

【0232】 再者，本揭露之空心粒子由於可藉由浸漬處理、減壓或加壓浸漬處理等手段將香料、藥品、農藥、墨水成分等有用成分封入至內部，故可因應內部所包含之成分利用於各種用途。

【0233】 再者，本揭露之空心粒子亦可合宜使用作為抑蝕劑。本揭露之空心粒子由於作為降低導電率的添加劑亦有用，故舉例而言，含有本揭露之空心粒子的塗料可使用作為用以提高鋼材等之防蝕性或抑蝕性的抑蝕塗料（塗裝基底、潤滑塗料等）。並且，亦可使添加於抑蝕塗料的空心粒子內包抑蝕添加劑。

【0234】 3. 樹脂組成物

【0235】 本揭露之樹脂組成物含有前述本揭露之空心粒子及具有得與胺基反應之官能基的黏結劑樹脂。

【0236】 [黏結劑樹脂]

【0237】 具有得與胺基反應之官能基的黏結劑樹脂具有在與本揭露之空心粒子混合時得與胺基反應之官能基即可，在空心粒子之胺基與黏結劑樹脂之官能基反應而形成交聯鍵之後，黏結劑樹脂亦可不具有上述官能基。

【0238】 在本揭露中，空心粒子於表面具有之胺基與黏結劑樹脂所具有之官能基的反應只要係形成共價鍵的反應即可，舉例而言可為加成反應、取代反應、脫水縮合反應或胺解反應等。

【0239】 並且，具有得與胺基反應之官能基的黏結劑樹脂在與本揭露之空心粒子混合時，亦可為未反應之單體、預聚合物或巨單體，亦可為聚合物，亦可為如聚醯胺酸的固化樹脂之前驅物。

【0240】 作為得與胺基反應之官能基，可列舉例如：環氧基；羧基、羧酸酐基及磺基等酸性基；異氰酸酯基；碳數 1~4 之烷氧羰基等。其中，就反應性之觀點而言，以選自由環氧基、羧基、羧酸酐基而成之群組之至少 1 種為佳。作為具有此等官能基的黏結劑樹脂，可自眾所周知之樹脂之中適當選擇使用，並不特別受限，但可良佳使用例如環氧系樹脂、聚醯亞胺系樹脂、胺甲酸酯系樹脂或者此等之前驅物或原料化合物等。環氧系樹脂至少在與固化劑的固化反應前之狀態下具有環氧基。聚醯亞胺系樹脂在固化反應（醯亞胺化反應）前的聚醯胺酸之狀態下具有羧基，成為聚醯胺酸之原料的四羧酸成分具有羧基或羧酸酐基。胺甲酸酯系

樹脂由於可藉由具有羥基之多元醇成分與具有異氰酸酯基之多異氰酸酯成分的反應來獲得，故在固化反應前之狀態下具有羥基及異氰酸酯基。作為具有碳數 1~4 之烷氧羰基的樹脂，可列舉例如：聚（甲基）丙烯酸甲酯等。

【0241】 具有此等官能基的黏結劑樹脂亦可為熱固性樹脂，亦可為熱塑性樹脂，或者亦可為在常溫下能夠固化的接合劑，亦可為光固性樹脂。

【0242】 本揭露之樹脂組成物所包含之黏結劑樹脂亦可為藉由使用加熱、光照射或者固化劑、聚合起始劑或觸媒等固化來發揮作為黏結劑（結合劑）之功能者。

【0243】 並且，環氧系樹脂、聚醯亞胺系樹脂及胺甲酸酯系樹脂由於介電特性良好，故亦可良佳使用於要求低介電常數化及低介電損耗正切化的用途中。

【0244】 作為環氧系樹脂，可列舉例如：聯二甲酚型環氧樹脂、雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 S 型環氧樹脂、雙酚 AF 型環氧樹脂、雙環戊二烯型環氧樹脂、三酚型環氧樹脂、萘酚酚醛清漆型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、三級丁基兒茶酚型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、萘酚型環氧樹脂、蔥型環氧樹脂、環氧丙基胺型環氧樹脂、環氧丙基酯型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、苯酚芳烷型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、線狀脂族環氧樹脂、具有丁二烯結構的環氧樹脂、脂環環氧

樹脂、雜環環氧樹脂、含螺環環氧樹脂、環己烷型環氧樹脂、環己烷二甲醇型環氧樹脂、仲萘基醚型環氧樹脂、三羥甲基型環氧樹脂、四苯基乙烷型環氧樹脂、三聚異氰酸酯型環氧樹脂、酚酞醯亞胺型環氧樹脂、酚酞型環氧樹脂等。此等環氧系樹脂可分別單獨使用，或組合 2 種以上使用。

【0245】 作為使用於胺甲酸酯系樹脂的多元醇成分，可列舉例如：乙二醇、丙二醇、丙三醇、三羥甲基丙烷、新戊四醇、山梨醇、蔗糖、聚氧丙烯三醇、聚酯多元醇等。

【0246】 作為使用於胺甲酸酯系樹脂的多異氰酸酯成分，可列舉例如：多異氰酸脂族酯或多異氰酸芳族酯等。

【0247】 作為多異氰酸脂族酯，可列舉例如：二異氰酸四亞甲基酯、二異氰酸六亞甲基酯、二異氰酸十二亞甲基酯、二異氰酸-2,2,4-三甲基六亞甲基酯、二異氰酸-2,4,4-三甲基六亞甲基酯、二異氰酸離胺酸酯、1,5-二異氰酸-2-甲基戊烷酯、1,5-二異氰酸-3-甲基戊烷酯等具有鏈狀結構的多異氰酸酯；二異氰酸異佛酮酯、氫化二異氰酸仲萘酯、4,4'-二異氰酸雙環己基甲烷酯、1,4-二異氰酸環己烷酯、二異氰酸仲甲基環己基酯、1,3-雙(異氰酸甲酯)環己烷等具有環狀結構的多異氰酸酯；等。

【0248】 作為多異氰酸芳族酯，可列舉例如：二異氰酸甲苯酯、2,2'-二異氰酸二苯基甲烷酯、2,4'-二異氰酸二苯基甲烷酯、4,4'-二異氰酸二苯基甲烷酯、4,4'-二異氰酸二苄酯、1,5-二異氰酸

伸萘酯、二異氰酸伸萘酯、1,3-二異氰酸伸苯酯、1,4-二異氰酸伸苯酯、二異氰酸二烷基二苯基甲烷酯、二異氰酸四烷基二苯基甲烷酯、二異氰酸- $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -四甲基伸萘酯等。

【0249】 係為聚醯亞胺系樹脂之前驅物的聚醯胺酸可藉由四羧酸二酐、四羧酸或四羧酸二酯等四羧酸衍生物等四羧酸成分與二胺的反應來獲得。

【0250】 作為四羧酸成分，可列舉例如：二苯基酮四羧酸二酐、4,4'-氧基二酐酸酐、1,2,4,5-苯四甲酸及其二酐、3,3',4,4'-聯苯基四羧酸及其二酐等。

【0251】 作為二胺成分，可列舉例如：對苯二胺、4,4'-二胺基二苯醚等。

【0252】 並且，作為具有得與胺基反應之官能基的黏結劑樹脂，亦可舉出利用該官能基改質的改質樹脂。作為此種改質樹脂，可列舉例如：酸改質聚烯烴系樹脂及環氧改質聚烯烴系樹脂等改質聚烯烴系樹脂。

【0253】 舉例而言，於在熔融狀態之改質聚烯烴系樹脂中混合有本揭露之空心粒子的情況下，由於會成為在高溫狀態下的混合，故改質聚烯烴系樹脂所具有之官能基與空心粒子所具有之胺基的反應會因熱而進行，形成交聯鍵。

【0254】 本揭露之樹脂組成物在不損害本揭露之效果的範圍中亦可更含有不具有上述官能基的黏結劑樹脂與具有上述官能基

的黏結劑樹脂合併。作為不具有上述官能基的黏結劑樹脂，可自例如眾所周知之熱固性樹脂、熱塑性樹脂、熱塑性彈性體等適當選擇。具體而言，可列舉：聚乙烯、聚丙烯、丙烯腈—丁二烯—苯乙烯共聚物（ABS 樹脂）、苯乙烯—異戊二烯—苯乙烯嵌段共聚物（SIS）、苯乙烯—丁二烯—苯乙烯嵌段共聚物（SBS）、苯乙烯—乙烯／丙烯—苯乙烯嵌段共聚物（SEPS）、苯乙烯—乙烯／丁二烯—苯乙烯嵌段共聚物（SEBS）等。

【0255】 此外，就提升黏結劑樹脂與空心粒子的密合性之觀點而言，不具有上述官能基的黏結劑樹脂的含量相對於具有上述官能基的黏結劑樹脂 100 質量份，以 90 質量份以下為佳，以 50 質量份以下為較佳。

【0256】 樹脂組成物之所有固體成分 100 質量%中之黏結劑樹脂的含量並不特別受限，但作為下限，就提升機械強度這點而言，以 50 質量%以上為佳，以 60 質量%以上為較佳。另一方面，作為上限，就使之充分含有空心粒子這點而言，以 95 質量%以下為佳，以 90 質量%以下為較佳。

【0257】 〔固化劑〕

【0258】 本揭露之樹脂組成物亦可更含有用以使上述黏結劑樹脂固化的固化劑。

【0259】 固化劑可因應黏結劑樹脂的種類適當選擇眾所周知者來使用，並不特別受限，但作為環氧系樹脂的固化劑，可列舉

例如：胺類、酸酐類、咪唑類、硫醇類、酚類、萘酚類、苯并噁啉類、氰酸酯類及碳二亞胺類等。

【0260】 固化劑的含量並不特別受限，可為例如相對於黏結劑樹脂 100 質量份為 5～120 質量份。

【0261】 〔觸媒〕

【0262】 本揭露之樹脂組成物亦可更含有用以使上述黏結劑樹脂固化的觸媒。

【0263】 作為使用於聚醯亞胺系樹脂之固化亦即醯亞胺化反應的觸媒，可舉出例如有機酸酐及有機鹼的組合。作為有機酸酐，可列舉例如：乙酸酐、丙酸酐、順丁烯二酸酐、酞酸酐等。作為有機鹼，可列舉：吡啶、甲吡啶等雜環化合物以及三乙基胺、N,N-二甲基苯胺等 3 級胺等。

【0264】 觸媒的含量可因應黏結劑樹脂的種類適當調整，並不特別受限。

【0265】 〔空心粒子〕

【0266】 本揭露之樹脂組成物所含有之空心粒子係於上已述之本揭露之空心粒子。

【0267】 在本揭露之樹脂組成物中，空心粒子的含量並不特別受限，但樹脂組成物之所有固體成分 100 質量%中，以 5～50 質量%為佳，以 5～30 質量%為較佳，以 5～15 質量%為更佳。藉由空心粒子的含量為上述下限值以上，可提升樹脂組成物的低介

電常數化、輕量化、隔熱化等效果。藉由空心粒子的含量為上述上限值以下，由於可使樹脂組成物中充分含有黏結劑樹脂，故可抑制做成成形體時之物性的降低，提升機械強度。

【0268】 並且，雖不特別受限，但就提升黏結劑樹脂與空心粒子的密合性之觀點而言，相對於具有得與胺基反應之官能基的黏結劑樹脂 100 質量份之空心粒子的含量以 10 質量份以上為佳，以 20 質量份以上為較佳，且以 50 質量份以下為佳，以 40 質量份以下為較佳。

【0269】 〔其他添加劑〕

【0270】 本揭露之樹脂組成物在不損害本揭露之效果的範圍中亦可視需求更含有相容劑、紫外線吸收劑、著色劑、熱穩定劑、填料、阻燃劑等添加劑及溶劑。

【0271】 並且，本揭露之樹脂組成物在做成樹脂成形體時亦可為含有碳纖維、玻璃纖維、聚芳醯胺纖維、聚乙烯纖維等有機或無機的強化纖維者。

【0272】 本揭露之樹脂組成物，舉例而言，可藉由混合前述本揭露之空心粒子、前述黏結劑樹脂與進一步視需求添加之添加劑及溶劑等來獲得。在本揭露之樹脂組成物中之黏結劑樹脂係熱塑性樹脂的情況下，亦可藉由於已熔融的熱塑性樹脂加入前述本揭露之空心粒子與進一步視需求添加之添加劑熔融混練來混合。

【0273】 本揭露之樹脂組成物可為空心粒子於表面具有之胺

基與黏結劑樹脂所具有之官能基反應而形成交聯鍵之前的樹脂組成物。在此情況下，藉由在將本揭露之樹脂組成物做成固化物或成形體等的過程中使空心粒子於表面具有之胺基與黏結劑樹脂所具有之官能基反應而形成交聯鍵，黏結劑樹脂與空心粒子的界面成為密合性優異者。

【0274】 並且，本揭露之樹脂組成物即使在含有本揭露之空心粒子及具有官能基的黏結劑樹脂以外之成分的情況下，亦可將黏結劑樹脂與空心粒子之界面的密合性做成優異者。其可推想係因藉由黏結劑樹脂所具有之官能基與於空心粒子之表面具有之胺基的親和性高，在樹脂組成物中具有官能基的黏結劑樹脂容易偏處於空心粒子的周圍，該官能基與空心粒子於表面具有之胺基可形成交聯鍵。

【0275】 作為使空心粒子於表面具有之胺基與黏結劑樹脂所具有之官能基反應而形成交聯鍵的方法，可舉出例如將本揭露之樹脂組成物加熱的方法。於此，加熱，舉例而言，在黏結劑樹脂係熱塑性樹脂的情況下可為用以降低樹脂之熔融黏度而成形加工的加熱，在黏結劑樹脂係熱固性樹脂的情況下可為用以使樹脂固化的加熱，或者在樹脂組成物包含溶劑的情況下可為用以使樹脂組成物乾燥的加熱等。加熱條件可因應加熱的目的適當調整，並不特別受限，但就使空心粒子之胺基與黏結劑樹脂之官能基反應的觀點而言，以在 50~300°C之溫度下進行合計 1~24 小時的加

熱為佳。或者，即使藉由混合上述空心粒子及黏結劑樹脂在常溫下進行黏結劑樹脂的固化反應，亦可伴隨該固化反應使空心粒子於表面具有之胺基與黏結劑樹脂所具有之官能基反應而形成交聯鍵。

【0276】 並且，本揭露之樹脂組成物可為液狀樹脂組成物。該液狀樹脂組成物所包含之黏結劑樹脂可為固化反應前的液狀之黏結劑樹脂，亦可溶解或分散至溶劑，或者亦可為已熔融的熱塑性樹脂。

【0277】 並且，本揭露之樹脂組成物亦可為將上述液狀樹脂組成物透過眾所周知之方法做成樹脂成形體者。

【0278】 本揭露之樹脂成形體包含源自本揭露之空心粒子的空心粒子與黏結劑樹脂，前述空心粒子的殼體與前述黏結劑樹脂呈交聯鍵結。

【0279】 本揭露之樹脂成形體所包含之黏結劑樹脂係固化物。係為固化物的黏結劑樹脂係經過或未經過化學反應而固化的樹脂，可列舉例如：透過固化反應來固化的樹脂、透過乾燥來固化的樹脂、熱塑性樹脂透過冷卻來固化的樹脂等。使用於上所述之樹脂組成物獲得之樹脂成形體含有視需求使用固化劑、聚合起始劑或觸媒等而固化的樹脂之固化物作為黏結劑樹脂。在此情況下，黏結劑樹脂亦可含有固化劑等。藉由將本揭露之空心粒子與熱塑性樹脂熔融混練成形來獲得之本揭露之樹脂成形體，含有熱

塑性樹脂冷卻而固化的固化物作為黏結劑樹脂。

【0280】 在本揭露之樹脂成形體中，透過空心粒子來賦予低介電常數化、輕量化、隔熱化等性能，並且，由於黏結劑樹脂與空心粒子的密合性優異，故抑制了樹脂物性的降低。

【0281】 本揭露之樹脂成形體的製造方法具有例如：

將本揭露之空心粒子和具有得與胺基反應之官能基的黏結劑樹脂混合之工序（以下稱為第 1 工序）、

使前述黏結劑樹脂固化之工序（以下稱為第 2 工序），以及

使前述空心粒子所具有之胺基與前述黏結劑樹脂所具有之官能基反應之工序（以下稱為第 3 工序）。

【0282】 在本揭露之樹脂成形體的製造方法中，上述第 1 工序、第 2 工序及第 3 工序的順序並不特別受限。舉例而言，亦可在上述第 1 工序之後進行上述第 2 工序及第 3 工序。在此情況下，上述第 2 工序及第 3 工序的順序並不特別受限。只要在技術上可行，亦可同時進行上述第 2 工序及第 3 工序。或者，亦可在同時進行上述第 1 工序及第 3 工序之後進行上述第 2 工序。

【0283】 在上述第 1 工序中，至少製備至少包含本揭露之空心粒子和具有得與胺基反應之官能基之黏結劑樹脂的混合物。上述第 1 工序可為製備於上已述之本揭露之樹脂組成物之工序。

【0284】 在上述第 2 工序中，藉由使在上述第 1 工序獲得之混合物經過或不經過化學反應而固化，來使黏結劑樹脂固化。在

黏結劑樹脂透過固化劑或觸媒等來固化的情況下，該固化劑或觸媒等亦可在第 2 工序中添加。在黏結劑樹脂係固化性樹脂的情況下，作為該固化性樹脂的固化方法，並不特別受限，可列舉例如加熱、紫外線或電子束等的光照射等。或者，亦可透過添加觸媒等在常溫下混合來使之固化。

【0285】 在上述第 3 工序中，藉由於在上述第 1 工序獲得之混合物或於其進一步添加固化劑或觸媒等之混合物或者在上述第 2 工序獲得之固化物中，使空心粒子所具有之胺基與黏結劑樹脂所具有之官能基反應，空心粒子的殼體與黏結劑樹脂交聯鍵結。

【0286】 上述第 3 工序亦可伴隨在上述第 2 工序中之黏結劑樹脂的固化反應進行。舉例而言，在黏結劑樹脂的固化反應及空心粒子之胺基與黏結劑樹脂之官能基的反應皆透過固化劑或觸媒之添加在常溫下進行的情況下，可藉由於在本揭露之樹脂組成物添加固化劑或觸媒之後使樹脂組成物固化來同時進行上述第 2 工序及第 3 工序。或者，在黏結劑樹脂的固化反應及空心粒子之胺基與黏結劑樹脂之官能基的反應皆透過熱來進行的情況下，可藉由將本揭露之樹脂組成物加熱來同時進行上述第 2 工序及第 3 工序。在使用熱塑性樹脂作為黏結劑樹脂的情況下，空心粒子與熱塑性樹脂的混練及之後的成形會在高溫下進行。是故，在黏結劑樹脂係熱塑性樹脂且空心粒子所具有之胺基與黏結劑樹脂所具有之官能基的反應透過熱來進行的情況下，可與第 1 工序或第 2 工

序同時進行第 3 工序。

【0287】 本揭露之樹脂成形體，舉例而言，可為將於上所述之本揭露之液狀之樹脂組成物透過眾所周知之方法做成樹脂成形體者。由於在將液狀樹脂組成物做成樹脂成形體的過程中，通常會進行於上所述之加熱或者在常溫下的固化反應，故在樹脂成形體中，伴隨該固化反應，空心粒子所具有之胺基與黏結劑樹脂所具有之官能基會反應而形成交聯鍵，由於空心粒子之表面與黏結劑樹脂會透過共價鍵來鍵結，故黏結劑樹脂與空心粒子之界面的密合性優異。

【0288】 舉例而言，可藉由將已使固化反應前的液狀之黏結劑樹脂含有空心粒子等之液狀樹脂組成物或使各成分溶解或分散至溶劑而成之液狀樹脂組成物塗布於支撐體，並視需求乾燥、使之固化，來獲得本揭露之樹脂成形體。

【0289】 作為前述支撐體的材料，可列舉例如：聚對酞酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯等樹脂以及銅、鋁、鎳、鉻、金、銀等金屬等。此等支撐體亦可為於表面塗有離型劑者。

【0290】 作為塗布液狀樹脂組成物的方法，可使用眾所周知之方法，可列舉例如：浸塗法、輥塗法、簾塗法、模塗法、狹縫塗法、輪轉凹版塗法等。

【0291】 並且，亦可藉由將液狀樹脂組成物含浸於基材，並視需求乾燥、使之固化，來獲得樹脂成形體。作為前述基材，可列

舉例如：碳纖維、玻璃纖維、金屬纖維、陶瓷纖維等無機纖維及聚醯胺纖維、聚酯系纖維、聚烯烴系纖維、酚醛纖維等有機合成纖維等，其中以玻璃纖維（玻璃布）為佳。並且，上述基材的型態並不受限，可使用織物或不織布等。

【0292】 在液狀樹脂組成物含有溶劑的情況下，以在前述塗布或含浸之後使液狀樹脂組成物乾燥為佳。乾燥溫度以定為黏結劑樹脂不會固化之程度的溫度為佳，通常為 20°C 以上且 200°C 以下，以 30°C 以上且 150°C 以下為佳。並且，乾燥時間通常為 30 秒鐘以上且 1 小時以下，以 1 分鐘以上且 30 分鐘以下為佳。

【0293】 樹脂組成物的固化反應透過因應黏結劑樹脂之種類的方法進行，並不特別受限。在包含透過加熱來固化的黏結劑樹脂之情況下，用於固化反應的加熱之溫度可因應樹脂的種類適當調整，並不特別受限，但通常為 30°C 以上且 400°C 以下，以 70°C 以上且 300°C 以下為佳，以 100°C 以上且 200°C 以下為較佳。並且，固化時間為 5 分鐘以上且 5 小時以下，以 30 分鐘以上且 3 小時以下為佳。加熱的方法並不特別受限，使用例如電烘箱等進行即可。

【0294】 此外，固化反應前的液狀之黏結劑樹脂及溶解或分散至溶劑的黏結劑樹脂亦可為熱固性樹脂，亦可為熱塑性樹脂。

【0295】 或者，亦可藉由將含有熱塑性樹脂作為黏結劑樹脂的樹脂組成物以擠製成形、射出成形、加壓成形、壓縮成形等眾

所周知之成形方法成形為期望之形狀，來獲得樹脂成形體。熔融混練時的溫度只要係可熔融所使用之熱塑性樹脂的溫度即可，並不特別受限。並且，混練可以眾所周知之方法進行，並不特別受限，但舉例而言，可使用單軸混練機或雙軸混練機等混練裝置進行。

【0296】 樹脂成形體的形狀並不特別限定，可做成能夠成形的各種形狀，舉例而言，可做成薄片狀、薄膜狀、板狀、管狀及其他各種立體的形狀等任意形狀。並且，在樹脂成形體包含纖維的情況下，樹脂成形體中的纖維亦可為不織布狀。並且，在樹脂成形體包含纖維的情況下，亦可為於含有如前所述之樹脂及纖維的纖維強化塑膠添加有本揭露之空心粒子的樹脂組成物之成形體。

【0297】 作為本揭露之樹脂組成物及樹脂成形體的用途，可舉出例如於上已述之本揭露之空心粒子的用途之中能夠使用樹脂組成物或樹脂成形體的用途。

【0298】 『實施例』

【0299】 以下列舉實施例及比較例進一步具體說明本揭露，但本揭露並非僅受限於此等實施例者。此外，份及%除非特別註記，否則係質量基準。

【0300】 〔實施例 1〕

【0301】 (1) 混合液製備工序

【0302】 首先，將下述材料混合做成油相。

二乙烯基苯 83.7 份

乙基乙烯基苯 3.5 份

過氧二乙基乙酸三級丁酯（油溶性聚合起始劑） 2.3 份

疏水性溶劑：庚烷（對於 20°C 之水的溶解度：2.2 mg/L，沸點 98.4°C） 155.7 份

【0303】 其次，在攪拌槽中，將於離子交換水 55 份溶解有氫氧化鈉（氫氧化鹼金屬）13.7 份的水溶液在攪拌下緩慢添加至於離子交換水 225 份溶解有氯化鎂（水溶性多價金屬鹽）19.6 份的水溶液，製備氫氧化鎂膠體（水難溶性之金屬氫氧化物膠體）分散液（氫氧化鎂 10 份），做成水相。

【0304】 藉由將所獲得之水相與油相混合，製備混合液。

【0305】 （2）懸浮工序

【0306】 將在上述混合液製備工序獲得之混合液，使用乳化分散機（PRIMIX 股份有限公司製，產品名：HOMOGENIZING MIXER），在轉數 4,000 rpm 之條件下攪拌 1 分鐘，藉此進行之懸浮的處理，製備內包有疏水性溶劑的單體組成物之液滴分散至水中的懸浮液。

【0307】 （3）前驅物組成物製備工序

【0308】 藉由將在上述懸浮工序獲得之懸浮液在氮氣環境下升溫至 80°C 並在 80°C 之溫度條件下攪拌 1 小時，來進行第一聚合

反應。第一聚合反應結束時點的聚合轉化率為 50%。

【0309】 接下來，藉由將甲基丙烯酸-2-(三級丁基胺基)乙酯 (t-BAEMA) (對 20°C 之水的溶解度：18 g/L) 12.8 份作為胺基導入用單體添加至攪拌槽，並在氮氣環境下、80°C 之溫度條件下攪拌 23 小時，來進行第二聚合反應。藉由此第二聚合反應，獲得係為內包有疏水性溶劑且於表面具有胺基的前驅物粒子分散至水中之漿料液的前驅物組成物。

【0310】 (4) 清洗工序及固液分離工序

【0311】 藉由稀硫酸清洗 (25°C, 10 分鐘) 在上述前驅物組成物製備工序獲得之前驅物組成物，將 pH 做成 5.5 以下。隨後，藉由過濾將水分離之後，新加入離子交換水 200 份予以再漿料化，在室溫 (25°C) 下重複進行數次水洗處理 (清洗、過濾、脫水)，過濾分離以獲得固體成分。利用乾燥機使所獲得之固體成分在 40°C 之溫度下乾燥，獲得內包有疏水性溶劑的前驅物粒子。

【0312】 (5) 溶劑去除工序

【0313】 將在上述固液分離工序獲得之前驅物粒子以真空乾燥機在 200°C 之真空條件下進行 12 小時加熱處理，藉此去除內包於粒子的疏水性溶劑，獲得實施例 1 之空心粒子。所獲得之空心粒子由掃描式電子顯微鏡的觀察結果及空隙率之值確認到此等粒子係球狀且具有空心部。

【0314】 [實施例 2]

【0315】 除了在實施例 1 中於上述「(1) 混合液製備工序」中將二乙烯基苯的添加量變更為 71.4 份，將乙基乙烯基苯的添加量變更為 3.0 份，並於上述「(3) 前驅物組成物製備工序」中將 t-BAEMA 的添加量自 12.8 份變更為 25.6 份以外，以與實施例 1 相同的程序製造實施例 2 之空心粒子。

【0316】 [實施例 3]

【0317】 除了在實施例 1 中將上述「(1) 混合液製備工序」如下變更，並於上述「(3) 前驅物組成物製備工序」中將 t-BAEMA 的添加量自 12.8 份變更為 22.0 份以外，以與實施例 1 相同的程序製造實施例 3 之空心粒子。

【0318】 實施例 3 之混合液製備工序如同下述進行。

【0319】 首先，將下述材料混合做成油相。

二甲基丙烯酸乙二酯 78.0 份

2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈) (油溶性聚合起始劑) 2.3 份

疏水性溶劑：環己烷 119.8 份

【0320】 其次，在攪拌槽中，於室溫條件下，將於離子交換水 55 份溶解有氫氧化鈉 (氫氧化鹼金屬) 12.1 份的水溶液在攪拌下緩慢添加至於離子交換水 225 份溶解有氯化鎂 (水溶性多價金屬鹽) 17.1 份的水溶液，製備氫氧化鎂膠體 (水難溶性的金屬氫氧化物膠體) 分散液 (氫氧化鎂 4 份)，做成水相。

【0321】 藉由將所獲得之水相與油相混合，製備混合液。

【0322】 [實施例 4]

【0323】 除了在實施例 1 中於上述「(1) 混合液製備工序」中將二乙烯基苯的添加量變更為 91.2 份，將乙基乙烯基苯的添加量變更為 3.8 份，於上述「(3) 前驅物組成物製備工序」中將 t-BAEMA 的添加量自 12.8 份變更為 5.0 份，將第一聚合反應的反應時間自 1 小時變更為 0.5 小時，並將第二聚合反應的反應時間自 23 小時變更為 23.5 小時以外，以與實施例 1 相同的程序製造實施例 4 之空心粒子。

【0324】 [實施例 5]

【0325】 除了在實施例 4 中將第一聚合反應的反應時間自 0.5 小時變更為 4 小時，並將第二聚合反應的反應時間自 23.5 小時變更為 20 小時以外，以與實施例 4 相同的程序製造實施例 5 之空心粒子。

【0326】 [實施例 6]

【0327】 除了在實施例 1 中於上述「(3) 前驅物組成物製備工序」中將第一聚合反應的反應時間自 1 小時變更為 0.2 小時，並將第二聚合反應的反應時間自 23 小時變更為 23.8 小時以外，以與實施例 1 相同的程序製造實施例 6 之空心粒子。

【0328】 [實施例 7]

【0329】 除了在實施例 1 中於上述「(1) 混合液製備工序」中將二乙烯基苯的添加量變更為 81.4 份，將乙基乙烯基苯的添加

量變更為 3.4 份，將庚烷的添加量變更為 204 份，於上述「(3) 前驅物組成物製備工序」中將 t-BAEMA 的添加量自 12.8 份變更為 15.2 份，將第一聚合反應的反應時間自 1 小時變更為 1.5 小時，並將第二聚合反應的反應時間自 23 小時變更為 22.5 小時以外，以與實施例 1 相同的程序製造實施例 7 之空心粒子。

【0330】 [實施例 8]

【0331】 除了在實施例 3 中於上述「(3) 前驅物組成物製備工序」中將第一聚合反應的反應時間自 1 小時變更為 0.1 小時，並將第二聚合反應的反應時間自 23 小時變更為 23.9 小時以外，以與實施例 3 相同的程序製造實施例 8 之空心粒子。

【0332】 [實施例 9]

【0333】 除了在實施例 3 中於上述「(1) 混合液製備工序」中將二甲基丙烯酸乙二酯的添加量變更為 90.0 份，於上述「(3) 前驅物組成物製備工序」中將 t-BAEMA 的添加量自 22.0 份變更為 10.0 份，將第一聚合反應的反應時間自 1 小時變更為 0.1 小時，並將第二聚合反應的反應時間自 23 小時變更為 23.9 小時以外，以與實施例 3 相同的程序製造實施例 9 之空心粒子。

【0334】 [實施例 10]

【0335】 除了在實施例 3 中於上述「(1) 混合液製備工序」中將二甲基丙烯酸乙二酯的添加量變更為 95.0 份，於上述「(3) 前驅物組成物製備工序」中將 t-BAEMA 的添加量自 22.0 份變更為

為 5.0 份，將第一聚合反應的反應時間自 1 小時變更為 4 小時，並將第二聚合反應的反應時間自 23 小時變更為 20 小時以外，以與實施例 3 相同的程序製造實施例 10 之空心粒子。

【0336】 [實施例 11]

【0337】 除了在實施例 1 中於上述「(3) 前驅物組成物製備工序」中添加二烯丙基胺（對 20°C 之水的溶解度：90 g/L）12.8 份代替 t-BAEMA 12.8 份，將第一聚合反應的反應時間自 1 小時變更為 0.15 小時，並將第二聚合反應的反應時間自 23 小時變更為 23.85 小時以外，以與實施例 1 相同的程序製造實施例 11 之空心粒子。

【0338】 [實施例 12]

【0339】 除了在實施例 3 中於上述「(3) 前驅物組成物製備工序」中添加二烯丙基胺 22 份代替 t-BAEMA 22.0 份，將第一聚合反應的反應時間自 1 小時變更為 3 小時，並將第二聚合反應的反應時間自 23 小時變更為 21 小時以外，以與實施例 3 相同的程序製造實施例 12 之空心粒子。

【0340】 [實施例 13]

【0341】 除了在實施例 1 中於上述「(1) 混合液製備工序」中使用二乙烯基苯 25.7 份、乙基乙烯基苯 18.0 份、二甲基丙烯酸乙二酯 22.2 份、A-TMMT 20.0 份代替二乙烯基苯 83.7 份、乙基乙烯基苯 3.5 份，將過氧二乙基乙酸三級丁酯的添加量自 2.3 份

變更為 2.0 份，使用己烷 92.3 份代替庚烷 155.7 份，於上述「(3) 前驅物組成物製備工序」中將第一聚合反應的反應時間自 1 小時變更為 0.2 小時，並將第二聚合反應的反應時間自 23 小時變更為 23.8 小時以外，以與實施例 1 相同的程序製造實施例 13 之空心粒子。

【0342】 [比較例 1]

【0343】 除了在實施例 1 中於上述「(1) 混合液製備工序」中將二乙烯基苯的添加量變更為 96.0 份，將乙基乙烯基苯的添加量變更為 4.0 份，並於上述「(3) 前驅物組成物製備工序」中不添加 t-BAEMA 以外，以與實施例 1 相同的程序製造比較例 1 之空心粒子。

【0344】 [比較例 2]

【0345】 除了在實施例 2 中於上述「(1) 混合液製備工序」中追加 t-BAEMA 25.6 份至油相，並於上述「(3) 前驅物組成物製備工序」中不添加 t-BAEMA 以外，以與實施例 2 相同的程序製造比較例 2 之空心粒子。

【0346】 [比較例 3]

【0347】 除了在實施例 1 中於上述「(1) 混合液製備工序」中將二乙烯基苯的添加量變更為 95.0 份，將乙基乙烯基苯的添加量變更為 4.0 份，於上述「(3) 前驅物組成物製備工序」中將 t-BAEMA 的添加量自 12.8 份變更為 1.0 份，將第一聚合反應的反

應時間自 1 小時變更為 4 小時，並將第二聚合反應的反應時間自 23 小時變更為 20 小時以外，以與實施例 1 相同的程序製造比較例 3 之空心粒子。

【0348】〔比較例 4〕

【0349】透過相當於專利文獻 2(日本專利公開第 2006-89648 號公報)之實施例 1 的下述方法製造比較例 4 之空心粒子。

【0350】首先，將下述材料混合做成油相。

甲基丙烯酸環氧丙酯 50 份

2,2'-偶氮雙異丁腈(油溶性聚合起始劑) 1.7 份

疏水性溶劑：庚烷 115 份

【0351】其次，在攪拌槽中，於室溫條件下，於離子交換水 666.7 份加入十二基苯磺酸鈉 3.3 份及乙醯醇 3.3 份製備水溶液，做成水相。

【0352】藉由將所獲得之水相與油相混合來製備混合液。

【0353】將所獲得之混合液透過超音波均質機攪拌 60 分鐘而獲得分散液，將所獲得之分散液在氮氣環境、60°C 之溫度條件下攪拌 4 小時，藉此進行聚合反應。隨後，加入二伸乙三胺 50 份作為交聯劑，在 80°C 之溫度條件下進行交聯反應 6 小時之後，冷卻至室溫而獲得漿料。

【0354】將所獲得之漿料透析、過濾，獲得內包有疏水性溶劑的粒子，隨後，藉由真空乾燥來去除內包於粒子的疏水性溶劑，

獲得比較例 4 之空心粒子。

【0355】 〈聚合轉化率的量測〉

【0356】 在各實施例及比較例 3 之前驅物組成物製備工序中，採取要添加胺基導入用單體之前的懸浮液 50 g，藉由將該懸浮液做成 pH5~6 後加壓過濾，來分離該懸浮液所包含之聚合物的析出物（包含水分與疏水性溶劑），藉由在 200°C 下使之乾燥 2 小時來將水分與疏水性溶劑去除之後，精秤聚合物的析出物的質量，定為懸浮液所包含之骨架形成用單體的質量（聚合反應後之骨架形成用單體與未反應之骨架形成用單體的合計質量）。將此聚合物的析出物分散至乙酸乙酯，採取所獲得之分散液 2 μ L 做成量測試樣，在以下條件下透過氣相層析法（GC）定量分析量測試樣中之未反應之骨架形成用單體的質量，算出懸浮液所包含之未反應之骨架形成用單體的質量。自懸浮液所包含之骨架形成用單體的質量亦即聚合物的析出物的質量與懸浮液所包含之未反應之骨架形成用單體的質量亦即由 GC 量測到之未反應之骨架形成用單體的質量，透過下述式（C）算出聚合轉化率。

【0357】 或者，在未生成聚合物的析出物之情況下，將做成 pH5~6 的懸浮液二相分離，單獨分離出油相。採取所獲得之油相 2 μ L 做成量測用試樣，在以下條件下透過氣相層析法（GC）分別定量分析量測試樣中之聚合反應後或未反應之骨架形成用單體，分別算出油相所包含之聚合反應後或未反應之骨架形成用單體的

質量。藉由除掉此時油相所包含之非反應性內包溶劑（疏水性溶劑）（進行除法），可僅算出油相所包含之未反應之骨架形成用單體的質量。自懸浮液所包含之骨架形成用單體的質量亦即懸浮液所包含之聚合反應後之骨架形成用單體與未反應之骨架形成用單體的合計質量以及懸浮液所包含之未反應之骨架形成用單體的質量，透過下述式（C）算出聚合轉化率。

式（C）：

聚合轉化率（質量%）= 100 - （未反應之骨架形成用單體的質量 / 懸浮液所包含之骨架形成用單體的質量）×100

【0358】 （GC 的條件）

管柱：TC-WAX（0.25 mm×30 m）

管柱溫度：80°C

注射溫度：200°C

FID 偵測側溫度：200°C

【0359】 [評價]

【0360】 對於在各實施例及各比較例獲得之空心粒子進行以下量測及評價。結果揭示於表 1、表 2 及表 3。

【0361】 1. 空心粒子的密度及空隙率

【0362】 1-1. 空心粒子之表觀密度的量測

【0363】 首先，於容量 100 cm³ 之容量瓶填充約 30 cm³ 之空心粒子，精確秤量所填充之空心粒子的質量。其次，於填充有空

心粒子的容量瓶將異丙醇精確充滿至標線，同時注意不要讓氣泡進入。精確秤量加入至容量瓶之異丙醇的質量，依據下述式（I）計算空心粒子的表觀密度 D_1 （ g/cm^3 ）。

式（I）：

表觀密度 $D_1 = (\text{空心粒子的質量}) / [100 - (\text{異丙醇的質量}) / (\text{在量測溫度下之異丙醇的比重})]$

【0364】 1-2. 空心粒子之真密度的量測

【0365】 在預先粉碎空心粒子之後，將約 10 g 之空心粒子的碎片填充於容量 100 cm^3 之容量瓶，精確秤量所填充之碎片的質量。

【0366】 之後，比照上述表觀密度的量測將異丙醇加入至容量瓶，精確秤量異丙醇的質量，依據下述式（II）計算空心粒子的真密度 D_0 （ g/cm^3 ）。

式（II）：

真密度 $D_0 = (\text{空心粒子之碎片的質量}) / [100 - (\text{異丙醇之質量}) / (\text{在量測溫度下之異丙醇的比重})]$

【0367】 1-3. 空隙率的計算

【0368】 自空心粒子的表觀密度 D_1 與真密度 D_0 ，依據下述式（III）計算空心粒子的空隙率。

式（III）：

空隙率（%） = $100 - (\text{表觀密度 } D_1 / \text{真密度 } D_0) \times 100$

【0369】 2. 體積平均粒徑 (D_v) 及數量平均粒徑 (D_n) 的量測以及粒徑分布 (D_v/D_n) 的計算

【0370】 使用粒度分布量測機 (BECKMAN COULTER 公司製, 產品名: Multisizer 4e) 量測空心粒子的體積平均粒徑 (D_v) 及數量平均粒徑 (D_n), 算出粒徑分布 (D_v/D_n)。量測條件定為孔徑: 50 μm 、分散介質: ISOTON II (產品名)、濃度 10%、量測粒子個數: 100,000 個。

【0371】 具體而言, 將粒子樣品 0.2 g 取放至燒杯, 於其中加入界面活性劑水溶液 (FUJIFILM 公司製, 產品名: DRIWEL) 作為分散劑。對其進一步加入分散介質 2 mL, 使粒子溼潤之後, 加入分散介質 10 mL, 以超音波分散器使之分散 1 分鐘後, 進行利用上述粒度分布量測機的量測。

【0372】 3. 胺量的量測

【0373】 3-1. 胺價的量測

【0374】 遵循 JIS K 7237, 透過電位差滴定法量測胺價。具體上的量測方法如同以下。

【0375】 於 2-硝基甲苯與乙酸的混合溶液 (2-硝基甲苯: 乙酸的體積比為 9:4) 65 mL 加入空心粒子 2 g 並混合, 獲得含有空心粒子的試樣溶液。對於含有空心粒子的試樣溶液, 使用電位差量測裝置 AT-710 (京都電子工業 (股) 製), 將 0.1 mol/L 之過氯酸乙酸溶液定為滴定液進行電位差滴定, 將所獲得之反曲點定

為終點。對於未添加空心粒子的溶液另外實施空白試驗，透過下述式算出胺價。

$$\text{胺價 (mmol/g)} = (V1 - V0) \times N \times f / S$$

S：試樣溶液的質量 (g)

V1：在本試驗中的滴定液量 (mL)

V0：在空白試驗中的滴定液量 (mL)

N：滴定液的濃度 (mol/L)

f：滴定液的係數

【0376】 3-2. 比表面積的量測

【0377】 自在上述量測到之空心粒子的體積平均粒徑及表觀密度 D_1 ，透過上述式 (B) 求出空心粒子的比表面積 (m^2/g)。

【0378】 3-3. 胺量的計算

【0379】 自空心粒子的胺價及空心粒子的比表面積，透過上述式 (A) 算出空心粒子之每單位面積的胺量 ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)。此外，依循 JIS Z8401:1999 之規則 B，作為胺價及比表面積，使用取整至小數點以下第 2 位之值，胺量定為取整至小數點以下第 2 位之值。並且，作為使用於上述式 (A) 的胺價，使用將單位換算成「 $\mu\text{mol}/\text{g}$ 」之值。

【0380】 4. 空心粒子之相對介電係數 (D_k) 及介電損耗正切 (D_f) 的量測

【0381】 使用量測裝置 (AET 公司製，型號：ADMS01Nc)，

量測在頻率 1 GHz、室溫（25°C）下之空心粒子的相對介電係數及介電損耗正切。

【0382】 5. 與樹脂的密合性

【0383】 於環氧系接合劑（產品名：Quick 5、Konishi（股）製）的 A 劑（主劑：4,4'-亞異丙基二酚與 1-氯-2,3-環氧丙烷聚縮物（雙酚 A 型液狀環氧樹脂））0.8 g 添加空心粒子 0.2 g，混合至成為均勻。再來，加入 B 劑（固化劑：聚硫醇（固化劑）、聚醯胺胺（固化劑）、三級胺（固化劑）及二氧化矽的混合物）0.9 g 混合而做成樹脂組成物。

【0384】 將所獲得之樹脂組成物延展至 2 mm 程度之薄後，在常溫下放置 24 小時，使之固化做成成形體。

【0385】 切割所獲得之成形體，以 SEM 觀察在截面上之空心粒子與樹脂（環氧系樹脂）之界面的狀態。觀察 100 個以上之空心粒子，算出凝集破壞之空心粒子的比例，透過下述評價基準評價密合性。

【0386】 此外，所謂凝集破壞之空心粒子，係連同殼體有破損之狀態的空心粒子，空心粒子與樹脂之界面的密合性愈高，愈容易發生凝集破壞。在各實施例中，凝集破壞之空心粒子的殼體雖有破損，但空心部的形狀受到維持。

【0387】 （密合性評價基準）

A：凝集破壞之空心粒子為 90% 以上

B：凝集破壞之空心粒子為 70%以上且未達 90%

C：凝集破壞之空心粒子為 50%以上且未達 70%

D：凝集破壞之空心粒子為 20%以上且未達 50%

E：凝集破壞之空心粒子未達 20%

【0388】 『表 1』

表 1

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5
骨架 形成用 單體	二乙烯基苯	83.7	71.4		91.2	91.2
	乙基乙烯基苯	3.5	3.0		3.8	3.8
	EGDMA			78.0		
胺基 導入用 單體	t-BAEMA	12.8	25.6	22.0	5.0	5.0
	添加時的 聚合轉化率(%)	50	50	80	40	80
疏水性 溶劑	庚烷	155.7	155.7		155.7	155.7
	環己烷			119.8		
聚合起 始劑	過氧二乙基乙酸 三級丁酯	2.3	2.3		2.3	2.3
	2,2'-偶氮雙(2,4- 二甲基戊腈)			2.3		
分散穩 定劑	Mg(OH) ₂	10	10	4	10	10
離子交換水		280	280	280	280	280
空心粒 子物性	空隙率(%)	70	70	65	70	70
	Dv(μm)	3.82	4.28	10.21	3.40	3.40
	Dv/Dn	1.4	1.7	1.2	1.3	1.3
	胺量(μmol/m ²)	6.22	11.26	5.16	5.33	5.06
	Dk(1 GHz)	1.38	1.35	1.58	1.37	1.36
	Df(1 GHz)	1.33 E-03	2.04 E-03	1.16 E-02	7.45 E-04	7.38 E-04
	與環氧系樹脂的 密合性	A	A	B	B	C

【0389】 『表 2』

表 2

		實施 例 6	實施 例 7	實施 例 8	實施 例 9	實施 例 10	實施 例 11	實施 例 12	實施 例 13
骨架 形成用 單體	二乙烯基苯	83.7	81.4				83.7		25.7
	乙基乙烯基苯	3.5	3.4				3.5		18.0
	EGDMA			78.0	90.0	95.0		78.0	22.2
	A-TMMT								20.0
胺基 導入用 單體	t-BAEMA	12.8	15.2	22.0	10.0	5.0			12.8
	二烯丙基胺						12.8	22.0	
	添加時的 聚合轉化率(%)	15	60	30	5	90	15	70	20
疏水性 溶劑	庚烷	155.7	204				155.7		
	己烷								92.3
	環己烷			119.8	119.8	119.8		119.8	
聚合起 始劑	過氧二乙基乙酸 三級丁酯	2.3	2.3				2.3		2.0
	2,2'-偶氮雙(2,4- 二甲基戊腈)			2.3	2.3	2.3		2.3	
分散穩 定劑	Mg(OH) ₂	10	10	4	4	4	10	4	4
離子交換水		280	280	280	280	280	280	280	280
空心粒 子物性	空隙率(%)	70	75	65	65	65	70	65	65
	Dv(μm)	3.45	3.1	10.15	10.24	10.05	3.12	10.11	10.05
	Dv/Dn	1.4	1.4	1.2	1.2	1.3	1.4	1.2	1.8
	胺量(μmol/m ²)	6.50	6.52	11.31	6.67	5.54	5.97	5.08	5.91
	Dk(1 GHz)	1.37	1.31	1.55	1.53	1.51	1.38	1.53	1.52
	Df(1 GHz)	1.55 E-03	1.30 E-03	1.21 E-02	1.11 E-02	1.03 E-02	1.21 E-03	1.22 E-02	5.81 E-03
	與環氧系樹脂的 密合性	A	A	A	B	C	B	B	A

【0390】 『表 3』

表 3

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
骨架 形成用 單體	二乙烯基苯	96.0	71.4	95.0	
	乙基乙烯基苯	4.0	3.0	4.0	
	t-BAEMA		25.6		
	GMA				50
胺基 導入用 單體	t-BAEMA			1.0	
	添加時的 聚合轉化率(%)			80	
交聯劑	二伸乙三胺				50
疏水性 溶劑	庚烷	155.7	155.7	155.7	115
聚合起 始劑	過氧二乙基乙酸 三級丁酯	2.3	2.3	2.3	
	AIBN				1.7
分散穩 定劑	Mg(OH) ₂	10	10	10	
	十二基苯磺酸鈉				3.3
	乙醯醇				3.3
離子交換水		280	280	280	667
空心粒 子物性	空隙率(%)	70	70	70	73
	Dv(μm)	3.81	3.56	3.50	0.046
	Dv/Dn	1.4	1.4	1.4	1.2
	胺量(μmol/m ²)	-	4.65	3.87	3.68
	Dk(1 GHz)	1.36	1.36	1.37	1.58
	Df(1 GHz)	7.88E-04	2.02E-03	7.23E-04	1.06E-02
	與環氧系樹脂的 密合性	E	D	D	D

【0391】 表 1、表 2 及表 3 揭示各材料的添加量（質量份）及各量測或評價的結果。

【0392】 此外，在表 1、表 2 及表 3 中，介電損耗正切之數值為了簡化而使用 JIS X 0210 所制定的指數標記。舉例而言，「 1.33×10^{-3} 」標記為「1.33E-03」。

【0393】 並且，在表 1、表 2 及表 3 中簡稱的意義如下。

EGDMA：二甲基丙烯酸乙二酯

t-BAEMA；甲基丙烯酸-2-(三級丁基胺基)乙酯

A-TMMT：四丙烯酸新戊四醇酯

GMA：甲基丙烯酸環氧丙酯

AIBN：2,2'-偶氮雙異丁腈

【0394】〔討論〕

【0395】在比較例 1 中，由於在前驅物組成物製備工序中不添加胺基導入用單體即製作空心粒子，故所獲得之空心粒子係於表面不具有胺基者，與樹脂的密合性低劣。

【0396】在比較例 2 中，在前驅物組成物製備工序中不添加胺基導入用單體且使用 t-BAEMA 作為骨架形成用單體的結果，所獲得之空心粒子的胺量不足，與樹脂的密合性低劣。在比較例 2 中，可推想由於在源自 t-BAEMA 之單體單元之中位於殼體之表面者少，故胺量不足。此外，比較例 2 之空心粒子的介電特性與實施例 2 之空心粒子為同程度。藉此，可明白於在殼體之表面具有胺基的情況與在殼體之內部具有胺基的情況下，介電特性會成為同程度。

【0397】在比較例 3 中，由於在前驅物組成物製備工序中添加 t-BAEMA 作為胺基導入用單體但添加量少，故所獲得之空心粒子的胺量不足，與樹脂的密合性低劣。

【0398】在比較例 4 中，藉由在使甲基丙烯酸環氧丙酯聚合

之後以二伸乙三胺交聯來形成殼體的結果，所獲得之空心粒子的胺量不足，與樹脂的密合性低劣。在比較例 4 使用之二伸乙三胺的胺基由於幾乎使用於與甲基丙烯酸環氧丙酯之環氧基的反應，故可想見於空心粒子之表面不存在足夠之量的胺基。

【0399】 相對於此，在各實施例獲得之空心粒子由於係每單位面積的胺量為 $5.00 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以上且於粒子表面具有足夠之量的胺基者，故與樹脂的密合性優異。

【0400】 在各實施例中，可想見由於在前驅物組成物製備工序中於骨架形成用單體的聚合轉化率為 1~99 質量%時，添加足量之包含自由基聚合性基及胺基且具有適度之水溶性的胺基導入用單體，進一步進行聚合反應，故可將足夠之量的胺基導入至粒子表面。

【0401】 並且，在實施例 1~10 及 13 中，由於使用於一末端具有自由基聚合性基並中介作為連結基之 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$ 而於另一末端具有胺基的 t-BAEMA 作為胺基導入用單體，故粒子表面所具有之胺基容易與樹脂之官能基反應，藉此亦可推想與樹脂的密合性上升。

【0402】 在實施例 11~12 中使用具有多個自由基聚合性基且具有胺基的二烯丙基胺作為胺基導入用單體，可以高效率將胺基導入至粒子表面。另一方面，若要比較實施例 6 與實施例 11，t-BAEMA 的胺基之導入效率表現較二烯丙基胺還佳。其可推想係

因甲基丙烯醯基的反應性較烯丙基還高。

【0403】 並且，在各實施例獲得之空心粒子係球狀且具有空心部者，空隙率高。其可推想係因相對於使用於空心粒子之製作的骨架形成用單體與胺基導入用單體的合計 100 質量%，將交聯性單體做成 60 質量%以上，藉此在懸浮工序中構成殼體的成分與疏水性溶劑充分相分離，並且，形成強度優異之殼體。

【0404】 並且，空心粒子之含胺基單體單元的含量愈多，空心粒子的介電特性有愈惡化的傾向，尤其上述聚合物包含愈多的烴單體單元，此傾向愈顯著。在各實施例中，由於可將胺基導入用單體的添加量壓至最低限度，同時將每單位面積的胺量做成足夠之量，故在各實施例獲得之空心粒子係介電特性的惡化受到抑制者，係與樹脂之密合性及介電特性的平衡優異者。尤其殼體包含多量之烴單體單元的實施例 1、2、4~7、11 之空心粒子的相對介電常數及介電損耗正切低，介電特性優異。其中，實施例 4、5 由於胺量較少，故與樹脂的密合性較低劣，但由於烴單體單元的比例尤其多，故介電損耗正切低，介電特性尤其優異。

【0405】 此外，對於在各實施例獲得之空心粒子驗看任意之 3000 個粒子的結果，在任一實施例中，圓度為 0.85 以下之粒子的比例皆為 10 質量%以下，僅具有 1 個或 2 個空心部之粒子的比例皆為 90 質量%以上。

【符號說明】

【0406】

211021TW (2022TWP4555)

- 1:水系介質
- 2:低極性材料
- 4a:疏水性溶劑
- 4b:疏水性溶劑以外之材料
- 6:殼體
- 7:空心部
- 8:液滴
- 9:前驅物粒子
- 10:空心部充滿氣體之空心粒子

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種空心粒子，其係具備包含樹脂之殼體及由該殼體包圍之空心部的空心粒子，其中

前述殼體含有包含 60 質量%以上之交聯性單體單元的聚合物作為前述樹脂，

於前述空心粒子之表面具有胺基，

自前述空心粒子之胺價及前述空心粒子之比表面積透過下述式（A）求出之每單位面積的胺量為 $5.00 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以上，

式（A）：

胺量（ $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ）= 胺價（ $\mu\text{mol}/\text{g}$ ）/ 比表面積（ m^2/g ）。

【請求項2】 如請求項1所述之空心粒子，其中前述聚合物包含含胺基單體單元，前述含胺基單體單元源自包含自由基聚合性基及胺基的胺基導入用單體。

【請求項3】 如請求項2所述之空心粒子，其中存在於前述空心粒子之表面的胺基係前述含胺基單體單元所包含之胺基。

【請求項4】 如請求項2或3所述之空心粒子，其中相對於前述聚合物所包含之所有單體單元 100 質量%，前述含胺基單體單元的含量為 2 質量%以上且 40 質量%以下。

【請求項5】 如請求項1或2所述之空心粒子，其中相對於前述聚合物所包含之所有單體單元 100 質量%，烴單體單元的含量超過 50 質量%。

【請求項6】 如請求項 1 或 2 所述之空心粒子，其中相對於前述聚合物所包含之所有單體單元 100 質量%，丙烯酸系單體單元的含量超過 50 質量%。

【請求項7】 如請求項 1 或 2 所述之空心粒子，其中空隙率為 50%以上。

【請求項8】 一種空心粒子的製造方法，其係製造如請求項 1 至 7 之任一項所述之空心粒子的方法，包含：

「製備包含骨架形成用單體、疏水性溶劑、聚合起始劑、分散穩定劑及水系介質的混合液」之工序；

「藉由使前述混合液懸浮，製備包含前述骨架形成用單體、前述疏水性溶劑及前述聚合起始劑的單體組成物之液滴分散至前述水系介質中的懸浮液」之工序；以及

「將前述懸浮液供於聚合反應，在前述骨架形成用單體的聚合轉化率成為 1 質量%以上且 99 質量%以下時，添加包含自由基聚合性基及胺基的胺基導入用單體，進一步進行聚合反應，藉此製備包含前驅物粒子的前驅物組成物」之工序，所述前驅物粒子具備：包含前述骨架形成用單體及前述胺基導入用單體之聚合物且於外側表面具有胺基的殼體，以及由該殼體包圍的空心部，所述前驅物粒子將前述疏水性溶劑內包於前述空心部；其中

前述胺基導入用單體之對 20°C 之水的溶解度較前述疏水性溶劑還大且為 0.5 g/L ~ 1000 g/L；

前述骨架形成用單體包含交聯性單體，相對於前述骨架形成用單體與前述胺基導入用單體的合計 100 質量%，交聯性單體的含量為 60 質量%以上。

【請求項9】 一種空心粒子的製造方法，其係製造如請求項 1 至 7 之任一項所述之空心粒子的方法，包含：

「製備包含骨架形成用單體、疏水性溶劑、聚合起始劑、分散穩定劑及水系介質的混合液」之工序；

「藉由使前述混合液懸浮，製備包含前述骨架形成用單體、前述疏水性溶劑及前述聚合起始劑的單體組成物之液滴分散至前述水系介質中的懸浮液」之工序；以及

「將前述懸浮液供於聚合反應，在前述骨架形成用單體的聚合轉化率成為 40 質量%以上且 99 質量%以下時，添加包含自由基聚合性基及胺基的胺基導入用單體，進一步進行聚合反應，藉此製備包含前驅物粒子的前驅物組成物」之工序，所述前驅物粒子具備：包含前述骨架形成用單體及前述胺基導入用單體之聚合物且於外側表面具有胺基的殼體，以及由該殼體包圍的空心部，所述前驅物粒子將前述疏水性溶劑內包於前述空心部；其中

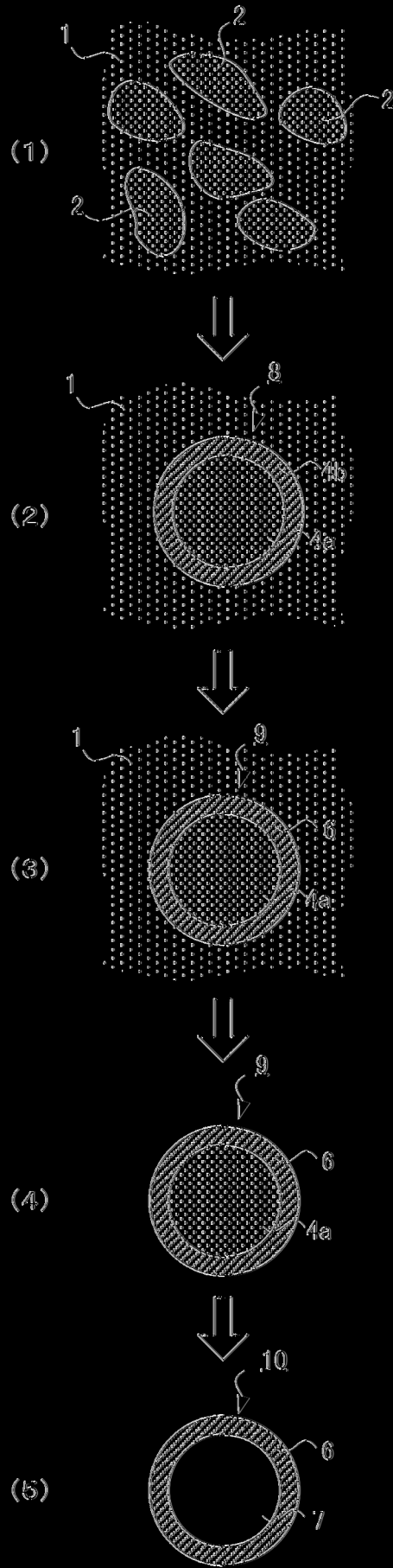
前述胺基導入用單體之對 20°C 之水的溶解度較前述疏水性溶劑還大且為 0.5 g/L ~ 80 g/L；

前述骨架形成用單體包含交聯性單體，相對於前述骨架形成用單體與前述胺基導入用單體的合計 100 質量%，交聯性單體的含量為 60 質量%以上。

【請求項10】 一種樹脂組成物，其含有如請求項 1 至 7 之任一項所述之空心粒子及具有得與胺基反應之官能基的黏結劑樹脂。

【請求項11】 如請求項 10 所述之樹脂組成物，其中前述黏結劑樹脂所具有之前述官能基係選自由環氧基、羧基及羧酸酐基而成之群組之至少 1 種。

|(發明圖式)|



|(圖1)|