

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年8月4日(04.08.2022)

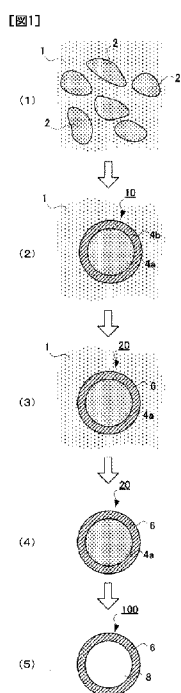


(10) 国際公開番号
WO 2022/163600 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 8/00 (2006.01) *C08J 9/32* (2006.01)
C08F 2/18 (2006.01) *B01J 13/20* (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/002494
- (22) 国際出願日: 2022年1月25日(25.01.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-012841 2021年1月29日(29.01.2021) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 渡邊 真司 (WATANABE, Masashi); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 岸本 達人, 外(KISHIMOTO, Tatsuhito et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目16番10号 オークビル京橋3階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

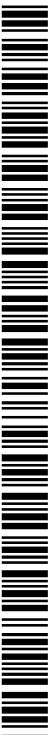
(54) Title: HOLLOW PARTICLES

(54) 発明の名称: 中空粒子



(57) Abstract: Provided are hollow particles with a reduced coefficient of thermal expansion. These hollow particles each comprise a shell containing a resin and a hollow section surrounded by the shell, have a porosity of 50% or more, and a volume average particle diameter of 1.0 μm or greater. The shell contains, as the resin, a polymer that contains 70-100 parts by mass of crosslinkable monomeric units per 100 parts by mass of the total monomeric units. The coefficient of thermal expansion of the hollow particles is $10 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ or less at 80-200 °C. When the hollow particles are subjected to an immersion test, in which 0.1 mg of the hollow particles are added to 4 mL of acetone, such mixture is shook for 10 minutes under at a shaking speed of 100 rpm, and the mixture is left to stand for 48 hours, the amount of the hollow particles that settle in the acetone is less than 10 mass%.

(57) 要約: 熱膨張係数が低減された中空粒子を提供する。樹脂を含むシェル及び当該シェルに取り囲まれた中空部を備える中空粒子であって、空隙率が50%以上であり、体積平均粒径が1.0 μm以上であり、前記シェルが前記樹脂として、全単量体単位100質量部中に架橋性単量体単位を70~100質量部含む重合体含有し、80~200℃における熱膨張係数が $10 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下であり、25℃の環境下、中空粒子0.1 mgをアセトン4 mLに添加し、振とう速度100 rpmの条件で10分間振とうした後、48時間静置する中空粒子の浸漬試験において、アセトン中に沈殿する中空粒子が10質量%未満である、中空粒子。



WO 2022/163600 A1

TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：中空粒子

技術分野

[0001] 本開示は、中空粒子に関する。

背景技術

[0002] 中空粒子（中空樹脂粒子）は、粒子の内部に空洞がある粒子であり、内部が実質的に樹脂で満たされた中実粒子と比べて、光を良く散乱させ、光の透過性を低くできるため、不透明度、白色度などの光学的性質に優れた有機顔料や隠蔽剤として水系塗料、紙塗被組成物などの用途で汎用されている。近年では更に、自動車、電気、電子、建築等の各種分野で用いられる樹脂や塗料等の軽量化剤、断熱化剤等としても利用されている。

[0003] 電子材料用途では、例えば、電子回路基板において、クロストークの発生や伝送損失の増大を抑制する目的で、絶縁樹脂層に中空粒子を含有させる場合がある。電子回路基板におけるクロストーク及び伝送損失は、絶縁樹脂層の比誘電率及び誘電正接を低減させることにより抑制することができる。中空粒子は粒子内部が空洞であることにより、中空粒子の添加によって、絶縁樹脂層を低誘電率化及び低誘電正接化させることが試みられている。

[0004] また、電子材料に用いられる絶縁樹脂層は、積層材料又は貼り合わせ材料とした場合の密着性及び寸法安定性等も求められる。電子材料では、銅張積層板等、金属板上に絶縁樹脂層が積層される場合がある。金属板に対する絶縁樹脂層の密着性及び寸法安定性を向上させるためには、絶縁樹脂層の熱膨張係数（CTE）を金属板に近づけることが有効である。絶縁樹脂層のCTEを低減させるためには、従来、絶縁樹脂層にシリカ等の無機フィラーを含有させること等が行われていた。

しかし、絶縁樹脂層中の無機フィラーの含有割合を多くすると、割れが発生しやすくなる等の物性の低下が生じ、また、比誘電率及び誘電正接を十分に低減できないという問題もある。

一方、中空粒子は、絶縁性樹脂に比べて通常CTEが低いため、絶縁樹脂層に中空粒子を含有させることで、低誘電率化及び低誘電正接化だけでなく、CTEも低減できることが期待される。

[0005] 特許文献1及び2には、電子材料用途で用いられる樹脂組成物において、低誘電率及び低誘電正接等とするために中空粒子を添加する技術が記載されている。

特許文献1には、ポリビニルアルコールを溶解させた水溶液に、ジビニルベンゼンと、開始剤と、ヘキサデカンを混合してなる溶液を懸濁させ、懸濁重合して得られた中空粒子が開示されている。また、特許文献1には、中空粒子を含む樹脂組成物を用いた銅張積層板は、熱膨張係数が低下することが示されている。

特許文献2には、エポキシ骨格成分と有機溶剤を混合してなる油成分を、硬化剤及び水溶性乳化剤を含有する水溶液に添加し乳化させ、界面重合して得られた中空粒子が開示されている。また、特許文献2には、ガラス転移温度よりも10～50℃低い温度での平均線膨張率 α_1 に対するガラス転移温度よりも10～50℃高い温度での平均線膨張率 α_2 の比が3以下であると、ガラス転移温度付近でのしわや反りの発生が抑制されることが示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第2004/067638号

特許文献2：特開2007-48615号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、電子材料用途等で用いられる中空粒子においては、熱膨張係数の更なる低減が求められている。

本開示の課題は、熱膨張係数が低減された中空粒子を提供することである。

。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者は、中空粒子が備えるシェルの極性溶剤に対する浸透性に着目し、シェルの組成及び形成方法等を調整することでアセトンが浸透しにくいシェルとした中空粒子は、熱膨張係数が低いことを見出した。
- [0009] 本開示は、樹脂を含むシェル及び当該シェルに取り囲まれた中空部を備える中空粒子であって、
空隙率が50%以上であり、
体積平均粒径が1.0 μ m以上であり、
前記シェルが前記樹脂として、全単量体単位100質量部中に架橋性単量体単位を70~100質量部含む重合体を含有し、
80~200 $^{\circ}$ Cにおける熱膨張係数が $1.0 \times 10^{-5}/^{\circ}$ C以下であり、
25 $^{\circ}$ Cの環境下、中空粒子0.1mgをアセトン4mLに添加し、振とう速度100rpmの条件で10分間振とうした後、48時間静置する中空粒子の浸漬試験において、アセトン中に沈殿する中空粒子が10質量%未満である、中空粒子を提供する。
- [0010] 本開示の中空粒子においては、25~80 $^{\circ}$ Cにおける熱膨張係数を $6.0 \times 10^{-5}/^{\circ}$ C以下とすることができる。
- [0011] 本開示の中空粒子においては、周波数1GHzにおける比誘電率を1.6以下とすることができる。
- [0012] 本開示の中空粒子においては、周波数1GHzにおける誘電正接を0.010以下とすることができる。
- [0013] 本開示の中空粒子においては、前記シェルに含まれる前記重合体が、前記架橋性単量体単位として、2官能の架橋性単量体に由来する2官能の架橋性単量体単位を含み、前記重合体の全単量体単位100質量部中、前記2官能の架橋性単量体単位の含有量が70~100質量部であってもよい。
- [0014] 本開示の中空粒子においては、前記シェルに含まれる前記重合体が、前記架橋性単量体単位として、3官能以上の架橋性単量体に由来する3官能以上の架橋性単量体単位を含み、前記重合体の全単量体単位100質量部中、前

記3官能以上の架橋性単量体単位の含有量が5～50質量部であってもよい。

[0015] 本開示の中空粒子においては、前記シェルに含まれる前記重合体が、20℃の蒸留水に対する溶解度が0.3g/L以上である親水性非架橋性単量体に由来する親水性非架橋性単量体単位を更に含み、

前記重合体の全単量体単位100質量部中、前記親水性非架橋性単量体単位の含有量が2～15質量部であり、前記架橋性単量体単位の含有量が70～98質量部であってもよい。

[0016] 本開示の中空粒子においては、前記架橋性単量体単位が、重合性官能基として(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリル系架橋性単量体に由来する架橋性単量体を含んでいてもよい。

発明の効果

[0017] 上記の如き本開示によれば、熱膨張係数が低減された中空粒子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本開示の中空粒子の製造方法の一例を説明する図である。

[図2]懸濁工程における懸濁液の一実施形態を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0019] なお、本開示において、数値範囲における「～」とは、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含むことを意味する。

また、本開示において、(メタ)アクリレートとは、アクリレート及びメタクリレートの各々を表し、(メタ)アクリルとは、アクリル及びメタクリルの各々を表し、(メタ)アクリロイルとは、アクリロイル及びメタクリロイルの各々を表す。

また、本開示において、重合性単量体とは、付加重合が可能な官能基(本開示において、単に重合性官能基と称する場合がある)を有する化合物である。本開示において、重合性単量体としては、付加重合が可能な官能基としてエチレン性不飽和結合を有する化合物が一般に用いられる。

重合性単量体としては、非架橋性単量体と、架橋性単量体がある。非架橋性単量体は重合性官能基を1つだけ有する重合性単量体であり、架橋性単量体は重合性官能基を2つ以上有し、重合反応により樹脂中に架橋結合を形成する重合性単量体である。

また、本開示においては、20℃の蒸留水に対する溶解度が0.3g/L以上の重合性単量体を親水性単量体と称し、20℃の蒸留水に対する溶解度が0.3g/L未満の重合性単量体を非親水性単量体と称する。

[0020] 1. 中空粒子

本開示の中空粒子は、樹脂を含むシェル及び当該シェルに取り囲まれた中空部を備える中空粒子であって、

空隙率が50%以上であり、

体積平均粒径が1.0μm以上であり、

前記シェルが前記樹脂として、全単量体単位100質量部中に架橋性単量体単位を70~100質量部含む重合体を含有し、

80~200℃における熱膨張係数が $10.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下であり、

25℃の環境下、中空粒子0.1mgをアセトン4mLに添加し、振とう速度100rpmの条件で10分間振とうした後、48時間静置する中空粒子の浸漬試験において、アセトン中に沈殿する中空粒子が10質量%未満であることを特徴とする。

[0021] 本開示の中空粒子は、樹脂を含有するシェル（外殻）と、当該シェルに取り囲まれた中空部とを備える粒子である。

本開示において、中空部は、樹脂材料により形成される中空粒子のシェルから明確に区別される空洞状の空間である。中空粒子のシェルは多孔質構造を有していても良いが、その場合には、中空部は、多孔質構造内に均一に分散された多数の微小な空間とは明確に区別できる大きさを有している。

中空粒子が有する中空部は、例えば、粒子断面のSEM観察等により、又は粒子をそのままTEM観察等することにより確認することができる。

本開示の中空粒子は、低誘電率化及び低誘電正接化の観点から、中空粒子

が有する中空部は空気又は窒素等の気体で満たされている又は真空に近い減圧状態であることが好ましい。

[0022] 中空粒子は、粒子内部に中空部を有することから、中空粒子を添加した各種組成物及び成形体等には、軽量化、断熱化、低誘電率化等の性能を付与することができる。本開示の中空粒子は、熱膨張係数（CTE）が低減された粒子であるため、本開示の中空粒子を添加した各種組成物及び成形体等においては、更にCTEを低減させることができる。

本開示の中空粒子は、シェル中に含有される重合体が、全単量体単位100質量部中に架橋性単量体単位を70～100質量部含むため、シェル中に占める架橋性単量体単位の含有割合が多く、シェル中に共有結合ネットワークが密に張り巡らされていると推定される。また、本開示の中空粒子は、上記浸漬試験においてアセトン中に沈殿する中空粒子が10質量%未満であるため、シェルがアセトンを浸透しにくい緻密な構造を有し、本開示の中空粒子は、シェル中の架橋構造がより一層緻密になっていると推定される。本開示の中空粒子のCTEが低いのは、空隙率が50%以上であり、粒子中の中空部の割合が十分に大きく、すなわち粒子中のシェルの割合が十分に小さく、更に、シェルが緻密な構造を有するため、耐熱性に優れ、熱による寸法の変化が生じにくいためと推定される。

また、本開示の中空粒子は、比誘電率及び誘電正接が低減された粒子である。本開示の中空粒子は、空隙率が50%以上であり、粒子中の中空部の割合が十分に大きく、更に、シェルが緻密な構造を有するため、分子運動が著しく制限されて、誘電緩和が生じづらいことから、優れた誘電特性を示すものと推測される。また、本開示の中空粒子は、シェルの強度に優れるため変形又は潰れが生じにくく、中空粒子の変形又は潰れによる比誘電率の上昇が抑制されるため、低誘電率を維持することができると考えられる。

[0023] 本開示の中空粒子は、熱膨張係数（CTE）が低減された粒子である。

本開示の中空粒子は、80～200℃における熱膨張係数が $10.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下であり、好ましい実施形態により $9.9 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下とす

ることができ、更に $9.8 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 以下とすることができる。本開示の中空粒子の $80 \sim 200^\circ\text{C}$ における熱膨張係数の下限は、特に限定はされないが、通常 $5.0 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 以上である。

また、本開示の中空粒子においては、 $25 \sim 80^\circ\text{C}$ における熱膨張係数を、 $6.0 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 以下とすることができ、より好ましい実施形態により $5.9 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 以下とすることができ、更に $5.8 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 以下とすることができる。本開示の中空粒子の $25 \sim 80^\circ\text{C}$ における熱膨張係数の下限は、特に限定はされないが、通常 $1.0 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 以上である。

なお、本開示において、中空粒子の熱膨張係数 α_p は、マトリックス樹脂及び中空粒子からなる樹脂組成物の成形板の熱膨張係数 α_c 、マトリックス樹脂単体の熱膨張係数 α_r 、前記成形板におけるマトリックス樹脂の体積比率 SG_r 、及び、前記成形板における中空粒子の体積割合 W_p から、下記式(E)により求めることができる。

$$\alpha_p = (\alpha_c - SG_r \times \alpha_r) / W_p \quad \text{式 (E)}$$

なお、熱膨張係数は、JIS K7197:2012に準拠して、所定の温度範囲内で測定される。

前記マトリックス樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂が用いられ、硬化剤及び硬化触媒等の樹脂を硬化させるための添加剤を含んでいてもよい。

[0024] また、本開示の中空粒子は、比誘電率及び誘電正接が低減された粒子である。

本開示の中空粒子においては、周波数 1GHz における比誘電率を、 1.6 以下とすることができ、より好ましい実施形態により 1.5 以下とすることができる。本開示の中空粒子の上記比誘電率の下限は、特に限定はされないが、通常 1.0 以上である。

また、本開示の中空粒子においては、周波数 1GHz における誘電正接を、 0.010 以下とすることができ、より好ましい実施形態により 0.009 以下とすることができる。本開示の中空粒子の上記誘電正接の下限は、特に限定はされないが、通常 0.001 以上である。

なお、本開示において、中空粒子の比誘電率及び誘電正接は、測定周波数 1 GHz の条件で、摂動方式の測定装置を用いて測定される。

[0025] 本開示の中空粒子は、空隙率が 50% 以上であり、好ましくは 60% 以上である。空隙率が上記下限値以上であることにより、中空粒子は、CTE、比誘電率及び誘電正接が低く、また、軽量性、耐熱性及び断熱性に優れる。本開示の中空粒子の空隙率の上限は、特に限定はされないが、中空粒子の強度の低下を抑制し、潰れにくくする点から、好ましくは 90% 以下であり、より好ましくは 85% 以下であり、更に好ましくは 80% 以下である。

[0026] 本開示の中空粒子の空隙率は、中空粒子の見かけ密度 D_1 及び真密度 D_0 から算出される。

中空粒子の見かけ密度 D_1 の測定法は以下の通りである。まず、容量 100 cm^3 のメスフラスコに約 30 cm^3 の中空粒子を充填し、充填した中空粒子の質量を精確に秤量する。次に、中空粒子が充填されたメスフラスコに、気泡が入らないように注意しながら、イソプロパノールを標線まで精確に満たす。メスフラスコに加えたイソプロパノールの質量を精確に秤量し、下記式 (1) に基づき、中空粒子の見かけ密度 D_1 (g/cm^3) を計算する。

式 (1)

見かけ密度 $D_1 = [\text{中空粒子の質量}] / (100 - [\text{イソプロパノールの質量}] \div [\text{測定温度におけるイソプロパノールの比重}])$

見かけ密度 D_1 は、中空部が中空粒子の一部であるとみなした場合の、中空粒子全体の比重に相当する。

[0027] 中空粒子の真密度 D_0 の測定法は以下の通りである。中空粒子を予め粉碎した後、容量 100 cm^3 のメスフラスコに中空粒子の粉砕片を約 10 g 充填し、充填した粉砕片の質量を精確に秤量する。あとは、上記見かけ密度の測定と同様にイソプロパノールをメスフラスコに加え、イソプロパノールの質量を精確に秤量し、下記式 (11) に基づき、中空粒子の真密度 D_0 (g/cm^3) を計算する。

式 (11)

真密度 D_0 = [中空粒子の粉砕片の質量] / (100 - [イソプロパノールの質量]) ÷ [測定温度におけるイソプロパノールの比重]

真密度 D_0 は、中空粒子のうちシェル部分のみの比重に相当する。上記測定方法から明らかなように、真密度 D_0 の算出に当たっては、中空部は中空粒子の一部とはみなされない。

[0028] 中空粒子の空隙率 (%) は、中空粒子の見かけ密度 D_1 と真密度 D_0 により、下記式 (111) により算出される。

式 (111)

$$\text{空隙率 (\%)} = 100 - (\text{見かけ密度 } D_1 / \text{真密度 } D_0) \times 100$$

[0029] 本開示の中空粒子は、体積平均粒径が1.0 μm 以上である。中空粒子の体積平均粒径が上記下限値以上であることにより、中空粒子同士の凝集性が小さくなるため、優れた分散性を発揮することができ、電子回路基板の絶縁樹脂層等に含有させても配線の不具合を起こしにくいため、電子回路基板用材料として好適に用いられる。

本開示の中空粒子の体積平均粒径の下限は、好ましくは3.0 μm 以上、より好ましくは5.0 μm 以上、更に好ましくは7.0 μm 以上である。本開示の中空粒子の体積平均粒径の上限は、特に限定はされないが、中空粒子の強度を向上する点、シェルの厚みが均一になりやすい点、及び電子回路基板用材料として使用しやすい点から、好ましくは30.0 μm 以下、より好ましくは20.0 μm 以下、更に好ましくは15.0 μm 以下である。

中空粒子の体積平均粒径を上述した好ましい範囲内とするためには、例えば、混合液調製工程において、上述した好ましい分散安定剤を用い、更に上述した好ましい疎水性溶剤を用いることが好ましい。

[0030] 中空粒子の粒度分布 (体積平均粒径 (D_v) / 個数平均粒径 (D_n)) は、例えば、1.1以上2.5以下であってもよい。当該粒度分布が2.5以下であることにより、圧縮強度特性及び耐熱性が粒子間でバラツキの少ない粒子が得られる。また、当該粒度分布が2.5以下であることにより、例えば、シート状の成形体を製造する際に、厚さが均一な製品を製造することが

できる。

中空粒子の体積平均粒径（ D_v ）及び個数平均粒径（ D_n ）は、例えば、レーザー回折式粒度分布測定装置により中空粒子の粒径を測定し、その個数平均及び体積平均をそれぞれ算出し、得られた値をその粒子の個数平均粒径（ D_n ）及び体積平均粒径（ D_v ）とすることができる。粒度分布は、体積平均粒径を個数平均粒径で除した値とする。

[0031] 本開示の中空粒子のシェルの厚みは、下限としては、中空粒子の強度を向上する点から、好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.3\ \mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以上であり、上限としては、空隙率を高める点から、好ましくは $6\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $4\ \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $2\ \mu\text{m}$ 以下であり、より更に好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以下である。中空粒子のシェルの厚みが上記下限値以上であることにより、シェルの強度が向上する。一方で、本開示の中空粒子は、シェルがアセトンを浸透しにくい緻密な構造を有するため、シェルの厚みが上記上限値以下で薄くても、中空粒子は強度に優れ、潰れにくい。

なお、中空粒子のシェルの厚みは、中空粒子の体積平均粒子径 R 及び空隙率を用いて下記式（1）により中空粒子の内径 r を算出し、当該内径 r 及び体積平均粒子径 R を用いて下記式（2）により、算出することができる。なお、下記式（1）における空隙率は、割合で表した場合の数値である。

$$4/3\pi \times (R/2)^3 \times \text{空隙率} = 4/3\pi \times (r/2)^3 \quad \text{式(1)}$$

$$\text{シェル厚} = (R - r) / 2 \quad \text{式(2)}$$

このように算出されるシェルの厚みと、実際に測定されるシェルの20点での厚みの平均値との差は、通常、これらの平均値の $\pm 10\%$ 以内であるため、前記のように算出されるシェルの厚みを、中空粒子のシェルの厚みとみなすことができる。

シェルの20点での厚みの平均値を求める際に使用する中空粒子のシェルの各点での厚みは、例えば、中空粒子を割って得たシェルの欠片をSEMで観察することにより測定することができる。

[0032] 本開示の中空粒子の形状は、内部に中空部が形成されていれば特に限定されず、例えば、球形、楕円球形、不定形等が挙げられる。これらの中でも、製造の容易さから球形が好ましい。

中空粒子は、1又は2以上の中空部を有していてもよい。また、中空粒子のシェル、及び、中空部を2つ以上有する場合には隣接し合う中空部を仕切る隔壁は、多孔質状となってもよい。粒子内部は、中空粒子の高い空隙率と、中空粒子の機械強度との良好なバランスを維持するために、中空部を1つのみ有するものが好ましい。

中空粒子は、平均円形度が、0.950~0.995であってもよい。

中空粒子の形状のイメージの一例は、薄い皮膜からなりかつ気体で膨らんだ袋であり、その断面図は後述する図1の(5)中の中空粒子100の通りである。この例においては、外側に薄い1枚の皮膜が設けられ、その内部が気体で満たされる。

粒子形状は、例えば、SEMやTEMにより確認することができる。また、粒子内部の形状は、粒子を公知の方法で輪切りにした後、SEMやTEMにより確認することができる。

[0033] 本開示の中空粒子は、シェル中の樹脂として、全単量体単位100質量部中に架橋性単量体単位を70~100質量部含む重合体を含有する。上記重合体は、中空粒子のシェルの骨格を形成するものであり、架橋性単量体単位を上記割合で含むことにより、本開示の中空粒子が有するシェルは、共有結合ネットワークが密に張り巡らされたものとなる。

上記重合体において、全単量体単位100質量部中の架橋性単量体単位の含有量は、中空粒子のCTE、比誘電率及び誘電正接を低下させる点、及び、中空粒子の強度を向上させる点から、好ましくは75質量部以上、より好ましくは85質量部以上であり、一方で、第二の重合性単量体として親水性非架橋性単量体を添加する場合に、十分な量の第二の重合性単量体を添加する点から、好ましくは98質量部以下、より好ましくは97質量部以下である。

なお、本開示において、架橋性単量体単位は、架橋性単量体に由来する単量体単位であり、上記重合体において、架橋性単量体単位の含有量が100質量部未満の場合、架橋性単量体単位以外の単量体単位は、非架橋性単量体に由来する非架橋性単量体単位である。

上記重合体は、典型的には、後述する本開示の中空粒子の製造方法において、第一の重合反応及び第二の重合反応によって得られる、第一の重合性単量体及び第二の重合性単量体の重合体である。すなわち、本開示の中空粒子において、上記重合体に含まれる架橋性単量体単位及び非架橋性単量体単位は、通常、後述する第一の重合性単量体及び第二の重合性単量体に由来するものである。

なお、上記重合体の合成に用いられる架橋性単量体及び非架橋性単量体の具体的な内容は、後述する本開示の中空粒子の製造方法に記載する通りである。

[0034] 上記重合体は、架橋性単量体単位として、2官能の架橋性単量体に由来する2官能の架橋性単量体単位、及び3官能以上の架橋性単量体に由来する3官能以上の架橋性単量体単位から選ばれる少なくとも1種を含む。中でも、中空粒子の低CTE化及び強度向上の観点から、少なくとも2官能の架橋性単量体単位を含むことが好ましく、中空粒子の強度をより向上させる点から、2官能の架橋性単量体単位及び3官能以上の架橋性単量体単位を組み合わせることで含むことがより好ましい。

なお、本開示においては、2官能の架橋性単量体に由来する架橋性単量体単位を「2官能の架橋性単量体単位」と称する場合があります、3官能以上の架橋性単量体に由来する架橋性単量体単位を「3官能以上の架橋性単量体単位」と称する場合があります。

[0035] 上記重合体が2官能の架橋性単量体単位を含む場合、上記重合体の全単量体単位100質量部中、2官能の架橋性単量体単位の含有量は、特に限定はされないが、下限としては、中空粒子の低CTE化及び強度向上の観点から、好ましくは70質量部以上、より好ましくは75質量部以上である。一方

で、上限としては、100質量部以下であってよいが、3官能以上の架橋性単量体単位又は後述する親水性非架橋性単量体単位を十分に含有させる点から、好ましくは98質量部以下、より好ましくは95質量部以下、更に好ましくは90質量部以下である。

[0036] 上記重合体が3官能以上の架橋性単量体単位を含む場合、上記重合体の全単量体単位100質量部中、3官能以上の架橋性単量体単位の含有量は、特に限定はされないが、下限としては、中空粒子の低CTE化及び強度向上の観点から、好ましくは5質量部以上、より好ましくは10質量部以上、更に好ましくは15質量部以上である。一方で、上限としては、好ましくは50質量部以下、より好ましくは40質量部以下であり、2官能以上の架橋性単量体単位又は後述する親水性非架橋性単量体単位を十分に含有させる点から、更に好ましくは30質量部以下であり、より更に好ましくは25質量部以下である。

[0037] また、上記重合体を含む架橋性単量体単位は、重合性官能基として（メタ）アクリロイル基を有する（メタ）アクリル系架橋性単量体に由来する架橋性単量体単位を含んでいてもよい。これにより、本開示の中空粒子は、強度及び耐熱性に優れ、更に、本開示の中空粒子を添加した樹脂組成物の密着性を向上させることができる。

上記重合体が（メタ）アクリル系架橋性単量体に由来する架橋性単量体単位を含む場合、当該（メタ）アクリル系架橋性単量体に由来する架橋性単量体単位の含有量は、架橋性単量体単位100質量部中、好ましくは50質量部以上、より好ましくは70質量部以上、更に好ましくは90質量部以上であり、架橋性単量体単位が（メタ）アクリル系架橋性単量体単位からなるものであってもよい。

なお、（メタ）アクリル系架橋性単量体の具体的な内容については、後述する本開示の中空粒子の製造方法で述べる通りである。

[0038] また、上記重合体は、非架橋性単量体単位を更に含むことが好ましく、20°Cの蒸留水に対する溶解度が0.3g/L以上である親水性非架橋性単量

体単位を含むことがより好ましく、特に、後述する第二の重合性単量体に由来する親水性非架橋性単量体単位を含むことが好ましい。上記重合体が、架橋性単量体単位と非架橋性単量体単位を組み合わせることで含むことにより、中空粒子のシェルの機械的特性が向上し、特に、非架橋性単量体単位として親水性非架橋性単量体単位を含むことにより、シェルが緻密な構造になりやすいため、中空粒子のCTE、比誘電率及び誘電正接が低減しやすく、また、中空粒子の強度が向上しやすい。

上記重合体において、全単量体単位100質量部中の非架橋性単量体単位の含有量は、0～30質量部であり、中空粒子の強度を向上する点から、好ましくは2～25質量部、より好ましくは4～15質量部である。

上記重合体において、全単量体単位100質量部中の親水性非架橋性単量体単位の含有量は、中空粒子の強度を向上する点、及び、中空粒子のCTE、比誘電率及び誘電正接を低減する点から、好ましくは2～15質量部、より好ましくは3～13質量部、更に好ましくは4～10質量部である。

[0039] 本開示の中空粒子において、上記重合体の含有量は、シェルの全固形分100質量%中、好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上である。上記重合体の含有量を上記下限値以上とすることにより、中空粒子の強度を向上することができる。

[0040] 本開示の中空粒子が備えるシェルは、更に、極性成分を含有してもよい。極性成分としては、有機酸又はその金属塩や、極性樹脂を挙げることができる。

なお、極性成分の具体的な内容については、後述する本開示の中空粒子の製造方法で述べる通りである。

中空粒子のシェル中に、極性成分が含まれていること、及びその含有量は、例えば、熱分解ガスクロマトグラフィーにより確認することができる。

[0041] 本開示の中空粒子のシェルが、極性成分として、有機酸又はその金属塩を含有する場合、シェル中の有機酸又はその金属塩の合計含有量は、好ましくは0.0001～0.1質量%であり、より好ましくは0.001～0.0

1質量%である。

一方、本開示の中空粒子のシェルが、極性成分として極性樹脂を含有する場合は、シェル中の極性樹脂の含有量は、好ましくは0.1~10.0質量%であり、より好ましくは0.3~8.0質量%である。

シェルが有機酸又はその金属塩や極性樹脂を含有することにより、シェルの強度の低下を抑制し、中空粒子の潰れを更に抑制することができる。

[0042] 本開示の中空粒子は、25℃の環境下、中空粒子0.1mgをアセトン4mLに添加し、振とう速度100rpmの条件で10分間振とうした後、48時間静置する中空粒子の浸漬試験において、アセトン中に沈殿する中空粒子が10質量%未満である。上記浸漬試験でアセトン中に沈殿する中空粒子の割合は、中空粒子のシェルの緻密さの指標になり、上記浸漬試験でアセトン中に沈殿する中空粒子の割合が少ないほど、中空粒子のシェルが緻密であると推定される。また、中空粒子のシェルが緻密であるほど、中空粒子のCTE、比誘電率及び誘電正接は低下する傾向があると推定される。

本開示の中空粒子において、上記浸漬試験でアセトン中に沈殿する中空粒子の割合は、10質量%未満であればよいが、5質量%未満であることがより好ましい。

空隙率が50%以上の中空粒子において、上記浸漬試験でアセトン中に沈殿する中空粒子を10質量%未満とするためには、例えば、後述する本開示の中空粒子の製造方法のように、懸濁液を重合反応に供する工程で、架橋性単量体を特定量以上含む第一の重合性単量体の重合転化率が93質量%以上になったときに、親水性単量体である第二の重合性単量体を添加して更に重合反応に供する方法で、且つシェルを形成する上記重合体中の架橋性単量体単位の含有割合が70質量%以上となるように、中空粒子を製造すればよい。

[0043] また、本開示の中空粒子は、SEM観察において、100個の中空粒子のうち、連通孔又はシェル欠陥を有する中空粒子が5個以下であることが好ましい。

一般に中空粒子には、シェルが中空部と粒子の外部空間を通じる連通路を有さないものと、シェルが1又は2以上の連通路を有し、中空部が当該連通路を介して粒子外部と通じているものがある。中空粒子の大きさにもよるが、連通路の径は、通常10～500nm程度である。連通路は、中空粒子に有益な機能を付与する場合がある反面、シェルが欠損した部分であるため中空粒子の強度を下げ、潰れを生じやすくする原因にもなる。

また、中空粒子は、粒子の大きさの割には極めて大きいヒビ状のシェル欠陥を有している場合がある。中空粒子の大きさにもよるが、1μm以上の長さを有するヒビは一般に中空粒子の強度を著しく悪くするため、シェル欠陥と認識される。

上述した中空粒子の浸漬試験において、アセトン中に沈殿する中空粒子が10質量%未満である場合は、当該中空粒子100個中、連通路又はシェル欠陥を有する中空粒子は5個以下であるとみなすことができる。なお、シェルが連通路及びシェル欠陥を有しない場合であっても、上述した中空粒子の浸漬試験において沈殿する中空粒子が10質量%以上となる場合がある。そのため、上述した中空粒子の浸漬試験において、沈殿する中空粒子が10質量%未満である場合とは、シェルが連通路及びシェル欠陥が極めて少なく、且つシェルが緻密な架橋構造を有することを示すと考えられる。

[0044] 2. 中空粒子の製造方法

本開示の中空粒子は、例えば、

架橋性単量体を含む第一の重合性単量体、炭化水素系溶剤、分散安定剤、及び水系媒体を含む混合液を調製する工程と、

前記混合液を懸濁させることにより、前記第一の重合性単量体及び前記炭化水素系溶剤を含む単量体組成物の液滴が前記水系媒体中に分散した懸濁液を調製する工程と、

前記懸濁液を重合反応に供する工程とを含み、

前記懸濁液を重合反応に供する工程において、前記第一の重合性単量体の重合転化率が93質量%以上になったときに、20℃の蒸留水に対する溶解

度が0.3 g/L以上である第二の重合性単量体を添加して更に重合反応に供する、中空粒子の製造方法により得ることができる。

[0045] 上記中空粒子の製造方法は、第一の重合性単量体、炭化水素系溶剤、分散安定剤、及び水系媒体を含む混合液を懸濁させることにより、第一の重合性単量体と炭化水素系溶剤が相分離し、第一の重合性単量体が表面側に偏在し、炭化水素系溶剤が中心部に偏在した分布構造を有する液滴が水系媒体中に分散してなる懸濁液を調製し、この懸濁液を重合反応に供することによって液滴の表面を硬化させて炭化水素系溶剤で満たされた中空部を有する中空粒子を形成するという基本技術に従うものである。

このような基本技術において、懸濁液を重合反応に供する工程で、架橋性単量体を含む第一の重合性単量体の重合転化率が93質量%以上になったときに、20℃の蒸留水に対する溶解度が上記特定値以上の親水性単量体である第二の重合性単量体を添加して更に重合反応に供することによって、上記中空粒子の浸漬試験において、アセトン中に沈殿する中空粒子が10質量%未満となる中空粒子を製造することができる。中空粒子のシェルの形成に用いる重合性単量体として架橋性単量体を用いると、シェル中に未反応の重合性官能基が残りやすい。未反応のまま残った重合性官能基が多いほど、シェルの架橋構造が粗くなるため、従来の製造方法により得られる中空粒子においては、未反応の重合性官能基が残存していることにより、上記中空粒子の浸漬試験において、アセトン中に沈殿する中空粒子が10質量%以上になると考えられる。

上記中空粒子の製造方法では、架橋性単量体を多く含む第一の重合性単量体を含む単量体組成物の液滴が水系媒体中に分散した懸濁液を重合反応に供し、第一の重合性単量体の重合転化率が93質量%以上になるまで第一の重合反応を行った後、親水性単量体である第二の重合性単量体を添加して更に第二の重合反応を行うことで、第一の重合性単量体及び第二の重合性単量体を含む重合性単量体全体の反応率を向上することができると考えられる。

なお、本開示においては、上記第一の重合反応により得られる、第一の重合性単量体の重合体を含むシェルと、炭化水素系溶剤で満たされた中空部を有する粒子を、第一の前駆体粒子と称する場合があります、当該第一の前駆体粒子を含有する組成物を、第一の前駆体組成物と称する場合があります。また、上記第二の重合反応により得られる、第一の重合性単量体及び第二の重合性単量体の重合体を含むシェルと、炭化水素系溶剤で満たされた中空部を有する粒子は、中空部が気体で満たされた中空粒子の中間体と考えて、第二前駆体粒子と称する場合があります、当該第二の前駆体粒子を含む組成物を、第二の前駆体組成物と称する場合があります。

上記中空粒子の製造方法において、第二の重合性単量体は、20℃の蒸留水に対する溶解度が上記特定値以上であることにより、第一の前駆体組成物中に添加されると、第一の前駆体粒子のシェル内に取り込まれやすい。親水性単量体である第二の重合性単量体は、第一の重合性単量体及び水系媒体の双方と親和性を有するため、第一の前駆体組成物中に添加されると、第一の重合性単量体により形成されたシェル内に取り込まれ、シェルの熱運動を促進すると考えられる。第二の重合反応の際には、第一の重合性単量体により形成されたシェル内に第二の重合性単量体を取り込まれた状態で、シェルの熱運動が促進されながら重合反応が進行するため、反応率が高く、シェルに取り込まれた第二の重合性単量体、及び未反応のまま残っていた第一の重合性単量体の重合性官能基の重合反応が十分に進行し、架橋構造が緻密になるため、アセトンが浸透しにくいシェルが形成されると推定される。

[0046] 上記中空粒子の製造方法は、混合液を調製する工程と、懸濁液を調製する工程と、懸濁液を重合反応に供する工程とを含み、更にこれら以外の工程を含んでもよい。また、技術的に可能である限り、上記各工程、及び、その他の付加的な工程の2つまたはそれ以上を、一つの工程として同時に行っても良いし、順序を入れ替えて行っても良い。例えば、混合液を調製する材料を投入しながら同時に懸濁を行うというように、混合液の調製と懸濁を一つの行程中で同時に行ってもよい。

[0047] 上記中空粒子の製造方法の好ましい一例として、以下の工程を含む製造方法を挙げることができる。

(1) 混合液調製工程

第一の重合性単量体、炭化水素系溶剤、分散安定剤、及び水系媒体を含む混合液を調製する工程

(2) 懸濁工程

前記混合液を懸濁させることにより、第一の重合性単量体及び炭化水素系溶剤を含む単量体組成物の液滴が水系媒体中に分散した懸濁液を調製する工程

(3) 重合工程

(3-1) 第一の重合工程

前記第一の重合性単量体の重合転化率が93質量%以上になるまで、前記懸濁液を重合反応に供する第一の重合反応を行うことにより、第一の重合性単量体の重合体を含むシェルと、炭化水素系溶剤で満たされた中空部を有する第一の前駆体粒子を含む第一の前駆体組成物を調製する工程

(3-2) 第二の重合工程

前記第一の前駆体組成物に、20℃の蒸留水に対する溶解度が0.3g/L以上である第二の重合性単量体を添加して第二の重合反応を行うことにより、第一の重合性単量体及び第二の重合性単量体の重合体を含むシェルと、炭化水素系溶剤で満たされた中空部を有する第二の前駆体粒子を含む第二の前駆体組成物を調製する工程

(4) 固液分離工程

前記第二の前駆体組成物を固液分離することにより、中空部に炭化水素系溶剤を内包する第二の前駆体粒子を得る工程、及び

(5) 溶剤除去工程

前記固液分離工程により得られた第二の前駆体粒子に内包される炭化水素系溶剤を除去し、中空粒子を得る工程

[0048] 図1は、上記製造方法の一例を示す模式図である。図1中の(1)～(5)

)は、上記各工程(1)～(5)に対応する。各図の間の白矢印は、各工程の順序を指示するものである。なお、図1は説明のための模式図に過ぎず、上記製造方法は図に示すものに限定されない。また、本開示の製造方法に使用される材料の構造、寸法及び形状は、これらの図における各種材料の構造、寸法及び形状に限定されない。

図1の(1)は、混合液調製工程における混合液の一実施形態を示す断面模式図である。この図に示すように、混合液は、水系媒体1、及び当該水系媒体1中に分散する低極性材料2を含む。ここで、低極性材料2とは、極性が低く水系媒体1と混ざり合いにくい材料を意味する。本開示において低極性材料2は、第一の重合性単量体、及び炭化水素系溶剤を含む。

図1の(2)は、懸濁工程における懸濁液の一実施形態を示す断面模式図である。懸濁液は、水系媒体1、及び当該水系媒体1中に分散する単量体組成物の液滴10を含む。単量体組成物の液滴10は、第一の重合性単量体及び炭化水素系溶剤を含んでいるが、液滴内の分布は均一ではない。単量体組成物の液滴10は、炭化水素系溶剤4aと、第一の重合性単量体を含む炭化水素系溶剤以外の材料4bが相分離し、炭化水素系溶剤4aが中心部に偏在し、炭化水素系溶剤以外の材料4bが表面側に偏在し、分散安定剤(図示せず)が表面に付着した構造を有している。

図1の(3)は、重合工程により得られる、中空部に炭化水素系溶剤を内包する中空粒子(第二の前駆体粒子)を含む組成物(第二の前駆体組成物)の一実施形態を示す断面模式図である。当該組成物は、水系媒体1、及び当該水系媒体1中に分散する、中空部に炭化水素系溶剤4aを内包する中空粒子(第二の前駆体粒子)20を含む。当該第二の前駆体粒子20の外表面を形成するシェル6は、上記単量体組成物の液滴10中の第一の重合性単量体の重合、及び後から添加される第二の重合性単量体の重合により形成されたものである。

図1の(4)は、固液分離工程後の中空部に炭化水素系溶剤を内包する中空粒子(第二の前駆体粒子)の一実施形態を示す断面模式図である。この図

1の(4)は、上記図1の(3)の状態から水系媒体1を除去した状態を示す。

図1の(5)は、溶剤除去工程後の中空粒子の一実施形態を示す断面模式図である。この図1の(5)は、上記図1の(4)の状態から炭化水素系溶剤4aを除去した状態を示す。中空部に炭化水素系溶剤を内包する中空粒子(第二の前駆体粒子)から炭化水素系溶剤を除去することにより、気体で満たされた中空部8をシェル6の内部に有する中空粒子100が得られる。

以下、上記5つの工程及びその他の工程について、順に説明する。

[0049] (1) 混合液調製工程

本工程は、第一の重合性単量体、炭化水素系溶剤、分散安定剤、及び水系媒体を含む混合液を調製する工程である。

混合液は、極性成分を更に含有していてもよい。また、混合液は、重合開始剤として油溶性重合開始剤を含有することが好ましい。また、混合液は、本開示の効果を損なわない範囲において、懸濁安定剤等の他の材料を更に含有していてもよい。

混合液の材料について、(A)第一の重合性単量体、(B)極性成分、(C)油溶性重合開始剤、(D)炭化水素系溶剤、(E)分散安定剤、(F)水系媒体の順に説明する。

[0050] (A) 第一の重合性単量体

第一の重合性単量体は、少なくとも架橋性単量体を含み、本開示の効果を損なわない範囲において非架橋性単量体を更に含んでいてもよい。

第一の重合性単量体としては、重合反応が安定し易く、かつ、耐熱性が高い中空粒子が得られる点から、重合性官能基として(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリル系重合性単量体を好ましく用いることができる。

一方で、中空粒子の比誘電率及び誘電正接を低減させる点からは、炭素と水素からなる炭化水素単量体も好ましく用いることができる。

[0051] [架橋性単量体]

架橋性単量体は重合性官能基を複数有するため、単量体同士を連結するこ

とができ、シェルの架橋密度を高めることができる。

架橋性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルジフェニル、ジビニルナフタレン、ジアリルフタレート、ジアリルアミン、アリル（メタ）アクリレート、ビニル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-（メタ）アクリルプロピル（メタ）アクリレート等の重合性官能基を2つ有する2官能の架橋性単量体；トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレート及びこれらのエトキシ化体等の重合性官能基を3つ以上有する3官能以上の架橋性単量体等が挙げられる。これらの架橋性単量体は、それぞれ単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

なお、これらの架橋性単量体のうち、20℃の蒸留水に対する溶解度が0.3g/L以上の親水性架橋性単量体としては、例えば、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、アリルメタクリレート、ビニルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-メタクリルプロピルアクリレート、ジアリルアミン等を挙げることができる。

第一の重合性単量体を含む架橋性単量体としては、20℃の蒸留水に対する溶解度が、0.3g/L以上の親水性架橋性単量体であってもよいし、0.3g/L未満の非親水性架橋性単量体であってもよく、特に限定はされない。

[0052] 第一の重合性単量体は、架橋性単量体として、2官能の架橋性単量体、及び3官能以上の架橋性単量体から選ばれる少なくとも1種を含む。中でも、中空粒子の低CTE化の観点から、少なくとも2官能の架橋性単量体を含むことが好ましく、更に中空粒子の強度を向上させる点から、2官能の架橋性

単量体及び3官能以上の架橋性単量体を組み合わせて含むことがより好ましい。第一の重合性単量体が3官能以上の架橋性単量体を含む場合は、シェル中に共有結合ネットワークをより密に張り巡らせることができるという点では優れているが、第一の重合反応後に未反応の重合性官能基が残り易い傾向がある。上記製造方法では、第一の重合性単量体が3官能以上の架橋性単量体を含む場合であっても、第二の重合性単量体として親水性単量体を添加して第二の重合反応を行うことにより、第一の重合反応後に残った未反応の重合性官能基の重合反応が進行しやすい。そのため、第一の重合性単量体が3官能以上の架橋性単量体を含むことにより、シェルの架橋構造をより緻密にして、中空粒子のCTE、比誘電率及び誘電正接を低減し、また、中空粒子の強度を向上させることができる。

[0053] また、第一の重合性単量体を含む架橋性単量体としては、重合反応が安定し易く、かつ、強度及び耐熱性に優れる中空粒子が得られる点、及び、得られる中空粒子を含有する樹脂組成物の密着性が向上する点から、重合性官能基として(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリル系架橋性単量体が好ましい。

すなわち、第一の重合性単量体に用いられる2官能の架橋性単量体としては、アリル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート等の2官能の(メタ)アクリル系架橋性単量体が好ましく、中でも、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート及びペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレートがより好ましい。

第一の重合性単量体に用いられる3官能以上の架橋性単量体としては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート及びこれらのエトキシ化体等の3官能以上の(メタ)アク

リル系架橋性単量体が好ましく、中でも、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレートがより好ましく、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート及びペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートが更に好ましい。

なお、本開示において、（メタ）アクリル系架橋性単量体は、重合性官能基として（メタ）アクリロイル基を少なくとも1つ有する架橋性単量体であればよいが、全ての重合性官能基が（メタ）アクリロイル基であることが好ましい。

[0054] 第一の重合性単量体が（メタ）アクリル系架橋性単量体含む場合、（メタ）アクリル系架橋性単量体の含有量は、第一の重合性単量体が含有する架橋性単量体100質量部中、好ましくは50質量部以上、より好ましくは70質量部以上、更に好ましくは90質量部以上であり、第一の重合性単量体が含有する架橋性単量体は、（メタ）アクリル系架橋性単量体からなるものであってもよい。

[0055] また、中空粒子の比誘電率及び誘電正接を低減しやすい点から、第一の重合性単量体を含む架橋性単量体としては、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジビニルナフタレン等の炭化水素系架橋性単量体も好ましく、これらの中でもジビニルベンゼンがより好ましい。

[0056] 第一の重合性単量体100質量部中、架橋性単量体の含有量は、好ましくは75～100質量部、より好ましくは80～100質量部、更に好ましくは85～100質量部、より更に好ましくは90～100質量部である。架橋性単量体の含有量が上記下限値以上であることにより、形成されるシェルに含まれる重合体が、全単量体単位100質量部中に架橋性単量体単位を70～100質量部含む重合体になりやすい。また、中空粒子のシェル中に占める架橋性単量体単位の含有割合が十分に多いため、シェル中に共有結合ネ

ットワークが密に張り巡らされる結果、中空粒子のCTE、比誘電率及び誘電正接が低減され、また、中空粒子の強度を向上させることができる。

[0057] 第一の重合性単量体が架橋性単量体として2官能の架橋性単量体を含む場合、第一の重合性単量体100質量部中の2官能の架橋性単量体の含有量は、特に限定はされないが、下限としては、中空粒子のCTE、比誘電率及び誘電正接を低減させる点、及び中空粒子の強度を向上させる点から、70質量部以上、より好ましくは75質量部以上であり、一方で、上限としては、100質量部以下であってよいが、3官能以上の架橋性単量体単位を十分に含有させる点からは、好ましくは95質量部以下、より好ましくは90質量部以下である。

[0058] 第一の重合性単量体が架橋性単量体として3官能以上の架橋性単量体を含む場合、第一の重合性単量体100質量部中の3官能以上の架橋性単量体の含有量は、特に限定はされないが、下限としては、中空粒子のCTE、比誘電率及び誘電正接を低減させる点、及び中空粒子の強度を向上させる点から、好ましくは5質量部以上、より好ましくは10質量部以上、更に好ましくは15質量部以上であり、上限としては、好ましくは50質量部以下、より好ましくは40質量部以下であり、2官能以上の架橋性単量体を十分に含有させる点からは、更に好ましくは30質量部以下、より更に好ましくは25質量部以下である。

[0059] [非架橋性単量体]

第一の重合性単量体は、更に非架橋性単量体を含んでいてもよい。

非架橋性単量体としては、モノビニル単量体が好ましく用いられる。モノビニル単量体とは、重合可能なビニル官能基を1つ有する化合物である。モノビニル単量体としては、例えば、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート等の炭素数6以上のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル類；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、ハロゲン化スチレン等の芳香族ビニル単量体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のモノオレフィン単量体；ブ

タジエン、イソプレン等のジエン系単量体；酢酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル単量体；塩化ビニル等のハロゲン化ビニル単量体；塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン単量体；ビニルピリジン単量体；等の非親水性非架橋性単量体、及び、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート等の炭素数1～5のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル類；（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド類及びその誘導体；（メタ）アクリル酸ニトリル及びその誘導体；極性基含有非架橋性単量体；等の親水性非架橋性単量体が挙げられる。

極性基含有非架橋性単量体としては、例えば、カルボキシル基、ヒドロキシル基、スルホン酸基、アミノ基、ポリオキシエチレン基及びエポキシ基から選ばれる極性基を含む非架橋性単量体を好ましく挙げる事ができる。より具体的には、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、ブテントリカルボン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸単量体等のカルボキシル基含有単量体；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシル基含有単量体；スチレンスルホン酸等のスルホン酸基含有単量体；ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアミノ基含有単量体；メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等のポリオキシエチレン基含有単量体；グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル等のエポキシ基含有単量体等を挙げる事ができる。

これらの非架橋性単量体は、それぞれ単独で、又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

第一の重合性単量体として用いる非架橋性単量体としては、中でも、中空粒子の強度を向上させる点から、親水性非架橋性単量体が好ましく、炭素数

1～5のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル類がより好ましく、炭素数1～4のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル類がより好ましく、メチル（メタ）アクリレートが更に好ましい。

[0060] 第一の重合性単量体中、架橋性単量体以外の重合性単量体は非架橋性単量体である。第一の重合性単量体中の非架橋性単量体の含有量は、第一の重合性単量体100質量部中、好ましくは0～25質量部であり、第一の重合性単量体の反応性の低下を抑制し、中空粒子のCTE、比誘電率及び誘電正接を低減させる点、及び中空粒子の強度を向上させる点から、第一の重合性単量体中の非架橋性単量体の含有量は、より好ましくは20質量部以下、更に好ましくは15質量部以下、より更に好ましくは10質量部以下であり、第一の重合性単量体は非架橋性単量体を含有しないことが特に好ましい。

[0061] 混合液中の第一の重合性単量体の含有量は、特に限定はされないが、中空粒子の空隙率、粒径及び機械的強度のバランスの観点から、水系媒体を除く混合液中成分の総質量100質量%に対し、通常15～55質量%、より好ましくは25～40質量%である。

[0062] また、中空粒子の機械的強度を向上する観点から、混合液中で油相となる材料のうち炭化水素系溶剤を除いた固形分の総質量100質量%に対する第一の重合性単量体の含有量は、好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上である。

[0063] (B) 極性成分

混合液は、極性成分を更に含有していてもよい。混合液が極性成分を含むことにより、空隙率が高くても潰れにくい中空粒子を得ることができる。

極性成分としては、有機酸又はその金属塩や、後述する極性樹脂を用いることができる。

[0064] 有機酸としては、ロジン酸や高級脂肪酸を挙げることができる。高級脂肪酸としては、例えば、カルボキシル基中の炭素原子を含まない炭素数が10～25の高級脂肪酸を挙げることができる。

有機酸の金属塩に用いられる金属としては、例えば、Li、Na、K等の

アルカリ金属、及びMg、Ca等のアルカリ土類金属等を挙げることができ、中でもアルカリ金属が好ましく、Li、Na及びKから選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

[0065] 極性成分として、有機酸又はその金属塩を用いる場合、有機酸又はその金属塩の合計含有量は、第一の重合性単量体と炭化水素系溶剤の合計100質量部に対し、好ましくは0.0001質量部以上0.1質量部以下であり、より好ましくは0.001質量部以上0.01質量部以下であり、より更に好ましくは0.0015質量部以上0.006質量部以下である。上記含有量が上記下限値以上であることにより、中空粒子のシェルの厚みを制御しやすく、中空粒子の強度を向上することができる。一方、上記含有量が上記上限値以下であることにより、重合性単量体の含有割合の低下を抑制できることから、シェルの強度の低下を抑制し、中空粒子の潰れを更に抑制することができる。

[0066] 極性樹脂とは、ヘテロ原子を含む繰り返し単位を含有する重合体をいう。具体的には、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ヘテロ原子を含むビニル系樹脂等が挙げられる。

前記極性樹脂は、ヘテロ原子含有単量体の単独重合体又は共重合体であってもよいし、ヘテロ原子含有単量体とヘテロ原子非含有単量体との共重合体であってもよい。前記極性樹脂がヘテロ原子含有単量体とヘテロ原子非含有単量体との共重合体である場合は、中空粒子の粒径を制御しやすい点から、当該共重合体を構成する全繰り返し単位100質量%中、ヘテロ原子含有単量体単位の割合が、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、更に好ましくは90質量%以上である。

[0067] 前記極性樹脂の数平均分子量(M_n)は、特に限定はされないが、テトラヒドロフランを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定されるポリスチレン換算値で、好ましくは3000以上20000以下の範囲内であり、より好ましくは4000以上17000以下の範囲内であり、より更に好ましくは6000以上15000以下の範囲内であ

る。前記極性樹脂の数平均分子量（ M_n ）が上記下限値以上であることにより、極性樹脂の溶解性が向上し、中空粒子の粒子径のコントロールがしやすく、上記上限値以下であることにより、シェルの強度の低下を抑制することができる。

[0068] 極性成分として極性樹脂を用いる場合、極性樹脂の含有量は、第一の重合性単量体100質量部に対し、好ましくは0.1質量部以上10.0質量部以下であり、より好ましくは0.3質量部以上8.0質量部以下であり、より更に好ましくは0.5質量部以上8.0質量部以下である。上記含有量が上記下限値以上であることにより、中空粒子のシェルの厚みを制御しやすく、中空粒子の強度を向上することができる。一方、上記含有量が上記上限値以下であることにより、重合性単量体の含有割合の低下を抑制できることから、シェルの強度の低下を抑制し、中空粒子の潰れを更に抑制することができる。

[0069] (C) 油溶性重合開始剤

本開示においては、混合液が、重合開始剤として油溶性重合開始剤を含有することが好ましい。混合液を懸濁後に単量体組成物の液滴を重合する方法として、水溶性重合開始剤を用いる乳化重合法と、油溶性重合開始剤を用いる懸濁重合法があり、油溶性重合開始剤を用いることにより懸濁重合を行うことができる。

油溶性重合開始剤は、水に対する溶解度が0.2質量%以下の親油性のものであれば特に制限されない。油溶性重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、*t*-ブチルペルオキシド-*n*-エチルヘキサノエート、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、アゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。

混合液中の第一の重合性単量体の総質量を100質量部としたとき、油溶性重合開始剤の含有量は、好適には0.1~10質量部であり、より好適には0.5~7質量部であり、さらに好適には1~5質量部である。油溶性重合開始剤の含有量が0.1~10質量部であることにより、重合反応を十分

進行させ、かつ重合反応終了後に油溶性重合開始剤が残存するおそれが小さく、予期せぬ副反応が進行するおそれも小さい。

[0070] (D) 炭化水素系溶剤

本開示においては、非重合性で且つ難水溶性の有機溶剤として炭化水素系溶剤を用いる。炭化水素系溶剤は、粒子内部に中空部を形成するスペーサー材料として働く。後述する懸濁工程において、炭化水素系溶剤を含む単量体組成物の液滴が水系媒体中に分散した懸濁液が得られる。懸濁工程においては、単量体組成物の液滴内で相分離が発生する結果、極性の低い炭化水素系溶剤が単量体組成物の液滴の内部に集まりやすくなる。最終的に、単量体組成物の液滴においては、その内部に炭化水素系溶剤が、その周縁に炭化水素系溶剤以外の他の材料が各自の極性に従って分布する。

そして、後述する重合工程において、炭化水素系溶剤を内包した中空粒子を含む水分散液が得られる。すなわち、炭化水素系溶剤が粒子内部に集まることにより、得られる前駆体粒子の内部には、炭化水素系溶剤で満たされた中空部が形成されることとなる。

[0071] 炭化水素系溶剤の種類は、特に限定されない。炭化水素系溶剤としては、例えば、ブタン、ペンタン、ノルマルヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン等の飽和炭化水素系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、二硫化炭素、四塩化炭素等の比較的揮発性が高い溶剤が挙げられる。

混合液中の炭化水素系溶剤の量を変えることにより、中空粒子の空隙率を調節することができる。後述する懸濁工程において、架橋性単量体等を含む油滴が炭化水素系溶剤を内包した状態で重合反応が進行するため、炭化水素系溶剤の含有量が多いほど、得られる中空粒子の空隙率が高くなる傾向がある。

炭化水素溶剤は、炭化水素系溶剤の総量100質量%中、飽和炭化水素系溶剤の割合が50質量%以上であることが好ましい。これにより、重合性単量体液の滴内で相分離が十分に発生することにより、中空部を1つのみ有す

る中空粒子が得られやすく、多孔質粒子の生成を抑制することができる。飽和炭化水素系溶剤の割合は、多孔質粒子の生成を更に抑制する点、及び各中空粒子の中空部が均一になりやすい点から、好適には60質量%以上であり、より好適には80質量%以上である。

また、炭化水素系溶剤としては、炭素数4～7の炭化水素系溶剤が好ましい。炭素数4～7の炭化水素化合物は、重合工程時に第一の前駆体粒子中に容易に内包され易く、かつ溶剤除去工程時に第二の前駆体粒子中から容易に除去することができる。中でも、炭素数5又は6の炭化水素系溶剤が特に好ましい。

また、特に限定されないが、炭化水素系溶剤としては、後述する溶剤除去工程で除去されやすい点から、沸点が130℃以下のものが好ましく、100℃以下のものがより好ましい。また、第一の前駆体粒子に内包されやすい点から、炭化水素系溶剤としては、沸点が50℃以上のものが好ましく、60℃以上のものがより好ましい。

[0072] また、炭化水素系溶剤は、20℃における比誘電率が3以下であることが好ましい。比誘電率は、化合物の極性の高さを示す指標の1つである。炭化水素系溶剤の比誘電率が3以下と十分に小さい場合には、単量体組成物の液滴中で相分離が速やかに進行し、中空が形成されやすいと考えられる。

20℃における比誘電率が3以下の溶剤の例は、以下の通りである。カッコ内は比誘電率の値である。

ヘプタン（1.9）、ノルマルヘキサン（1.9）、シクロヘキサン（2.0）、ベンゼン（2.3）、トルエン（2.4）。

20℃における比誘電率に関しては、公知の文献（例えば、日本化学会編「化学便覧基礎編」、改訂4版、丸善株式会社、平成5年9月30日発行、11-498～11-503ページ）に記載の値、及びその他の技術情報を参照できる。20℃における比誘電率の測定方法としては、例えば、JISC 2101:1999の23に準拠し、かつ測定温度を20℃として実施される比誘電率試験等が挙げられる。

[0073] 本開示において、混合液中の炭化水素系溶剤の含有量は、第一の重合性単量体の総質量100質量部に対し、50質量部以上500質量部以下であることが、中空粒子の粒子径を制御しやすく、中空粒子の強度を維持しながら空隙率を高めやすく、粒子内の残留炭化水素系溶剤量を低減しやすい点から好ましい。混合液中の炭化水素系溶剤の含有量は、第一の重合性単量体の総質量100質量部に対し、より好適には60質量部以上400質量部以下であり、更に好適には70質量部以上300質量部以下であり、より更に好適には80質量部以上200質量部以下である。

[0074] (E) 分散安定剤

分散安定剤は、懸濁工程において、単量体組成物の液滴を水系媒体中に分散させる剤である。本開示においては、懸濁液中で液滴の粒子径をコントロールし易く、得られる中空粒子の粒径分布を狭くできる点、及びシェルが薄くなりすぎることを抑制して、中空粒子の強度の低下を抑制する点から、分散安定剤として、無機分散安定剤を用いることが好ましい。

無機分散安定剤としては、例えば、硫酸バリウム、及び硫酸カルシウム等の硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、及び炭酸マグネシウム等の炭酸塩；リン酸カルシウム等のリン酸塩；酸化アルミニウム、及び酸化チタン等の金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム及び水酸化第二鉄等の金属水酸化物；等の無機化合物が挙げられる。これらの無機分散安定剤は1種又は2種以上を組み合わせることができる。

上記無機分散安定剤の中でも、上述した硫酸塩、炭酸塩、リン酸塩、金属水酸化物等の難水溶性無機金属塩が好ましく、金属水酸化物がより好ましく、水酸化マグネシウムが特に好ましい。

なお、本開示において難水溶性無機金属塩は、100gの水に対する溶解度が0.5g以下である無機金属塩であることが好ましい。

本開示においては、特に、難水溶性の無機分散安定剤を、コロイド粒子の形態にて水系媒体に分散させた状態、すなわち、難水溶性の無機分散安定剤

コロイド粒子を含有するコロイド分散液の状態を用いることが好ましい。これにより、単量体組成物の液滴の粒径分布を狭くすることができることに加え、洗浄により、得られる中空粒子中における無機分散安定剤の残留量を容易に低く抑えることができる。

難水溶性の無機分散安定剤コロイド粒子を含有するコロイド分散液は、たとえば、水酸化アルカリ金属塩及び水酸化アルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種と、水溶性多価金属塩（水酸化アルカリ土類金属塩を除く。）とを水系媒体中で反応させることで調製することができる。

水酸化アルカリ金属塩としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが挙げられる。水酸化アルカリ土類金属塩としては、水酸化バリウム、水酸化カルシウムなどが挙げられる。

水溶性多価金属塩としては、上記水酸化アルカリ土類金属塩に該当する化合物以外の水溶性を示す多価金属塩であればよいが、例えば、塩化マグネシウム、リン酸マグネシウム、硫酸マグネシウムなどのマグネシウム金属塩；塩化カルシウム、硝酸カルシウム、酢酸カルシウム、硫酸カルシウムなどのカルシウム金属塩；塩化アルミニウム、硫酸アルミニウムなどのアルミニウム金属塩；塩化バリウム、硝酸バリウム、酢酸バリウムなどのバリウム塩；塩化亜鉛、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛などの亜鉛塩；などが挙げられる。これらの中でも、マグネシウム金属塩、カルシウム金属塩、およびアルミニウム金属塩が好ましく、マグネシウム金属塩がより好ましく、塩化マグネシウムが特に好ましい。なお、水溶性多価金属塩は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

上記した水酸化アルカリ金属塩及び水酸化アルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種と、上記した水溶性多価金属塩とを水系媒体中で反応させる方法としては、特に限定されないが、水酸化アルカリ金属塩及び水酸化アルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種の水溶液と、水溶性多価金属塩の水溶液とを混合する方法が挙げられる。

[0075] 分散安定剤の含有量は、特に限定はされないが、第一の重合性単量体と炭

化水素系溶剤の合計質量100質量部に対し、好適には0.5～10質量部であり、より好適には1.0～8.0質量部である。分散安定剤の含有量が上記下限値以上であることにより、単量体組成物の液滴が懸濁液中で合しないように十分に分散させることができる。一方、分散安定剤の含有量が上記上限値以下であることにより、造粒時に懸濁液の粘度が上昇するのを防止し、懸濁液が造粒機で閉塞する不具合を回避することができる。

また、分散安定剤の含有量は、水系媒体100質量部に対し、通常2質量部以上15質量部以下であり、3質量部以上8質量部以下であることが好ましい。

[0076] (F) 水系媒体

本開示において水系媒体とは、水、親水性溶媒、及び、水と親水性溶媒との混合物からなる群より選ばれる媒体を意味する。

本開示における親水性溶媒は、水と十分に混ざり合い相分離を起こさないものであれば特に制限されない。親水性溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール等のアルコール類；テトラヒドロフラン（THF）；ジメチルスルフォキシド（DMSO）等が挙げられる。

水系媒体の中でも、その極性の高さから、水を用いることが好ましい。水と親水性溶媒の混合物を用いる場合には、単量体組成物の液滴を形成する観点から、当該混合物全体の極性が低くなりすぎないことが重要である。この場合、例えば、水と親水性溶媒との混合比（質量比）を、水：親水性溶媒＝99：1～50：50等としてもよい。

[0077] 前記の各材料及び必要に応じ他の材料を混合し、適宜攪拌等することによって混合液が得られる。当該混合液においては、上記（A）第一の重合性単量体、（B）極性成分、（C）油溶性重合開始剤、及び（D）炭化水素系溶剤などの親油性材料を含む油相が、（E）分散安定剤及び（F）水系媒体などを含む水相中において、粒径数mm程度の大きさを分散している。混合液におけるこれら材料の分散状態は、材料の種類によっては肉眼でも観察することが可能である。

混合液調製工程では、前記の各材料及び必要に応じ他の材料を単に混合し、適宜攪拌等することによって混合液を得てもよいが、シェルが均一になりやすい点から、第一の重合性単量体、極性成分及び炭化水素系溶剤を含む油相と、分散安定剤及び水系媒体を含む水相とを予め別に調製し、これらを混合することにより、混合液を調製することが好ましい。本開示においては、難水溶性の無機分散安定剤をコロイド粒子の形態にて水系媒体に分散させたコロイド分散液を、水相として好ましく用いることができる。

このように油相と水相を予め別に調製した上で、これらを混合することにより、シェル部分の組成が均一な中空粒子を製造することができる。

[0078] (2) 懸濁工程

懸濁工程は、上述した混合液を懸濁させることにより、炭化水素系溶剤を含む単量体組成物の液滴が水系媒体中に分散した懸濁液を調製する工程である。

単量体組成物の液滴を形成するための懸濁方法は特に限定されないが、例えば、(インライン型)乳化分散機(大平洋機工社製、商品名:マイルダー、及び株式会社ユーロテック製、商品名:キャビトロン等の横型のインライン型分散機;IKA製、商品名:DRS 2000/5等の縦型のインライン型分散機等)、高速乳化分散機(プライミクス株式会社製、商品名:T.K. ホモミクサー MARK II型等)等の強攪拌が可能な装置を用いて行う。

懸濁工程で調製される懸濁液においては、上記親油性材料を含みかつ1~60 μ m程度の粒径を持つ単量体組成物の液滴が、水系媒体中に均一に分散している。このような単量体組成物の液滴は肉眼では観察が難しく、例えば光学顕微鏡等の公知の観察機器により観察できる。

懸濁工程においては、単量体組成物の液滴中に相分離が生じるため、極性の低い炭化水素系溶剤が液滴の内部に集まりやすくなる。その結果、得られる液滴は、その内部に炭化水素系溶剤が、その周縁に炭化水素系溶剤以外の材料が分布することとなる。

[0079] 図2は、懸濁工程における懸濁液の一実施形態を示す模式図である。図2中の単量体組成物の液滴10は、その断面を模式的に示すものとする。なお、図2はあくまで模式図であり、本開示における懸濁液は、必ずしも図2に示すものに限定されない。図2の一部は、上述した図1の(2)に対応する。

図2には、水系媒体1中に、単量体組成物の液滴10及び水系媒体1中に分散した第一の重合性単量体4cが分散している様子が示されている。液滴10は、油溶性の単量体組成物4の周囲を、分散安定剤3が取り囲むことにより構成される。

単量体組成物中には油溶性重合開始剤5、並びに、第一の重合性単量体及び炭化水素系溶剤(いずれも図示せず)が含まれる。

液滴10は、単量体組成物4を含む微小油滴であり、油溶性重合開始剤5は当該微小油滴の内部で重合開始ラジカルを発生させる。したがって、微小油滴を成長させ過ぎることなく、目的とする粒径の前駆体粒子を製造することができる。

このような油溶性重合開始剤を用いた懸濁重合法においては、重合開始剤が、水系媒体1中に分散した重合性単量体4cと接触する機会は存在しない。したがって、油溶性重合開始剤を使用することにより、目的とする中空部を有する樹脂粒子の他に、比較的粒径の小さい密実粒子等の余分な樹脂粒子が副成することを抑制できる。

[0080] (3) 重合工程

(3-1) 第一の重合工程

上記製造方法においては、重合工程を二段階で行う。

第一の重合工程では、前記第一の重合性単量体の重合転化率が93質量%以上になるまで、前記懸濁液を重合反応に供する第一の重合反応を行うことにより、第一の重合性単量体の重合体を含むシェルと、炭化水素系溶剤で満たされた中空部を有する第一の前駆体粒子を含む第一の前駆体組成物を調製する。

第一の重合反応の際は、単量体組成物の液滴が炭化水素系溶剤を内包した状態で重合反応に供されることにより、形状を維持したまま重合反応が進行しやすい。そのため、第一の重合反応の際に、炭化水素系溶剤の量、極性成分の量及び分散安定剤の種類等を調整することで、得られる中空粒子の大きさ及び空隙率を容易に調整することができる。また、上述した第一の重合性単量体と炭化水素系溶剤とを組み合わせるため、第一の前駆体粒子のシェルに対して炭化水素系溶剤の極性が低く、炭化水素系溶剤がシェルと馴染みにくいため、相分離が十分に発生して中空部が1つのみとなりやすい。

[0081] 第一の重合反応において、重合方式に特に限定はなく、例えば、回分式（バッチ式）、半連続式、連続式等が採用できる。

第一の重合反応において、重合温度は、好ましくは40～80℃であり、更に好ましくは50～70℃である。

また、第一の重合反応において、重合温度に昇温する際の昇温速度は、10℃/h～60℃/hが好ましく、更に好ましくは15℃/h～55℃/hである。

また、第一の重合反応の反応時間は、好ましくは0.5～5時間であり、更に好ましくは1～3時間である。

[0082] 上記製造方法において、第一の重合反応は、第一の重合性単量体の重合転化率が93質量%以上になるまで行われ、好ましくは95質量%以上、より好ましくは97質量%以上、更に好ましくは99質量%以上になるまで行われる。

なお、本開示において重合転化率は、第一の重合反応により得られる第一の前駆体粒子の固形分の質量と、第一の重合反応後に未反応のまま残留した第一の重合性単量体の質量から、下記式（A）により求められる。なお、本開示において固形分とは、溶剤を除く全ての成分であり、液状の重合性単量体等は固形分に含まれるものとする。また、未反応の第一の重合性単量体の質量は、ガスクロマトグラフィー（GC）を用いて測定することができる。

重合転化率（質量%）＝100－（未反応の第一の重合性単量体の質量／

第一の前駆体粒子の固形分の質量) × 100 式 (A)

[0083] (3-2) 第二の重合工程

第二の重合工程では、前記第一の重合工程で得られた第一の前駆体組成物に、20℃の蒸留水に対する溶解度が0.3g/L以上である第二の重合性単量体を添加して第二の重合反応を行うことにより、第一の重合性単量体及び第二の重合性単量体の重合体を含むシェルと、炭化水素系溶剤で満たされた中空部を有する第二の前駆体粒子を含む第二の前駆体組成物を調製する。

第二の重合反応では、第一の前駆体粒子のシェルに第二の重合性単量体が入り込まれた状態で重合反応が進行する。第一の前駆体粒子のシェルは、第二の重合性単量体が入り込まれることにより、熱運動が促進されるため、第二の重合反応では、シェル内に未反応のまま残存していた第一の重合性単量体の重合性官能基、及び第二の重合性単量体の重合反応が進行して、緻密な架橋構造が形成されると推定される。

[0084] 第二の重合性単量体としては、20℃の蒸留水に対する溶解度が0.3g/L以上である重合性単量体であれば特に限定はされないが、中でも、中空粒子のCTE、比誘電率及び誘電正接を低減する点、及び中空粒子の強度を向上する点から、20℃の蒸留水に対する溶解度が0.3g/L以上である非架橋性単量体、すなわち親水性非架橋性単量体が好ましい。第二の重合性単量体として用いられる親水性非架橋性単量体としては、例えば、第一の重合性単量体として使用可能な親水性非架橋性単量体と同様のものを挙げる事ができる。中でも、中空粒子のCTE、比誘電率及び誘電正接を低減する点、及び中空粒子の強度を向上する点から、炭素数1~5のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル類、(メタ)アクリル酸ニトリル及びその誘導体、及び極性基含有非架橋性単量体よりなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

上記(メタ)アクリル酸アルキルエステル類が有するアルキル基の炭素数は、好ましくは1~4、より好ましくは1~3である。上記(メタ)アクリル酸アルキルエステル類としては、メチル(メタ)アクリレートが特に好ま

しい。

上記極性基含有非架橋性単量体としては、中でも、エポキシ基含有単量体、水酸基含有単量体、及びアミノ基含有単量体が好ましい。上記極性基含有非架橋性単量体としてのエポキシ基含有単量体としては、中でも、グリシジル（メタ）アクリレートが好ましく、水酸基含有単量体としては、中でも、2-ヒドロキシエチルメタクリレートが好ましい。

[0085] また、第二の重合性単量体としては、20℃の蒸留水に対する溶解度が0.3g/L以上である親水性架橋性単量体を用いることもできる。第二の重合性単量体として用いる親水性架橋性単量体としては、例えば、第一の重合性単量体として使用可能な親水性架橋性単量体と同様のものを挙げることができる。第二の重合性単量体として用いる親水性架橋性単量体としては、中でも、水酸基又はアミノ基を含む親水性架橋性単量体が好ましい。水酸基を含む親水性架橋性単量体としては、例えば2-ヒドロキシ-3-メタクリルプロピルアクリレート等を好ましく用いることができ、アミノ基を含む親水性架橋性単量体としては、例えばジアルルアミン等を好ましく用いることができる。

また、第二の重合性単量体としては、第二の重合性単量体が第一の前駆体粒子のシェルに取り込まれて熱運動を促進しやすく、中空粒子の強度が向上する点から、20℃の蒸留水に対する溶解度が好ましくは2g/L以上、より好ましくは10g/L以上、更に好ましくは15g/L以上である。なお、第二の重合性単量体の20℃の蒸留水に対する溶解度の上限は、特に限定はされないが、通常、80g/L以下である。

[0086] また、第二の重合性単量体が第一の前駆体粒子のシェルに取り込まれて熱運動を促進しやすく、中空粒子のCTE、比誘電率及び誘電正接が低減し、中空粒子の強度が向上しやすい点から、第二の重合性単量体の分子量は、好ましくは200以下、より好ましくは100以下である。第二の重合性単量体の分子量の下限は、特に限定はされず、通常50以上である。

[0087] 第二の重合性単量体の添加量は、第一の重合性単量体100質量部に対し

て3～15質量部であることが好ましく、4～10質量部であることがより好ましい。第二の重合性単量体の添加量が上記下限値以上であると、第二の重合性単量体の添加による重合反応を促進する効果が向上して、中空粒子のシェルの架橋構造がより緻密になることにより、中空粒子のCTE、比誘電率及び誘電正接が低減し、中空粒子の強度が向上する。一方、第二の重合性単量体の添加量が上記上限値以下であると、シェルの形成に用いる重合性単量体全体に対する第一の重合性単量体の含有割合の低下を抑制することができる。第一の重合性単量体は架橋性単量体を多く含むため、第一の重合性単量体の含有割合の低下を抑制することにより、架橋性単量体により形成される架橋構造を多く含む、強度に優れた中空粒子を得ることができる。

[0088] 第二の重合性単量体を添加した後に行う第二の重合反応において、重合方式に特に限定はなく、例えば、第一の重合反応に用いられる重合方式と同様のものを採用できる。

第二の重合反応において、重合温度は、好ましくは40～80℃であり、更に好ましくは50～70℃である。

第二の重合反応の反応時間は、好ましくは1～6時間であり、更に好ましくは2～4時間である。

[0089] 上記製造方法によれば、第二の重合反応後の未反応の重合性単量体の残留量を、好ましくは750ppm以下、より好ましくは500ppm以下、更に好ましくは300ppm以下とすることができる。

なお、本開示において、第二の重合反応後の未反応の重合性単量体の残留量とは、第二の重合反応により得られる中空粒子の固形分質量に対する、未反応のまま残留した重合性単量体の質量の割合である。なお、未反応の重合性単量体の質量は、ガスクロマトグラフィー（GC）を用いて測定することができる。

[0090] (4) 固液分離工程

本工程は、上述した重合工程により得られる、炭化水素系溶剤を内包する中空粒子（第二の前駆体粒子）を含む第二の前駆体組成物を固液分離するこ

とにより、第二の前駆体粒子を含む固体分を得る工程である。

[0091] 第二の前駆体組成物を固液分離する方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。固液分離の方法としては、例えば、遠心分離法、ろ過法、静置分離等が挙げられ、この中でも遠心分離法又はろ過法を採用することができ、操作の簡便性の観点から遠心分離法を採用してもよい。

固液分離工程後、後述する溶剤除去工程を実施する前に、予備乾燥工程等の任意の工程を実施してもよい。予備乾燥工程としては、例えば、固液分離工程後に得られた固体分を、乾燥機等の乾燥装置や、ハンドドライヤー等の乾燥器具により予備乾燥する工程が挙げられる。

[0092] (5) 溶剤除去工程

本工程は、前記固液分離工程により得られた中空粒子（第二の前駆体粒子）に内包される炭化水素系溶剤を除去する工程である。

第二の前駆体粒子に内包される炭化水素系溶剤を気中にて除去することにより、第二の前駆体粒子内部の炭化水素系溶剤が空気と入れ替わり、気体で満たされた中空粒子が得られる。

[0093] 本工程における「気中」とは、厳密には、第二の前駆体粒子の外部に液体分が全く存在しない環境下、及び、第二の前駆体粒子の外部に、炭化水素系溶剤の除去に影響しない程度のごく微量の液体分しか存在しない環境下を意味する。「気中」とは、第二の前駆体粒子がスラリー中に存在しない状態と言い替えることもできるし、第二の前駆体粒子が乾燥粉末中に存在する状態と言い替えることもできる。すなわち、本工程においては、第二の前駆体粒子が外部の気体と直に接する環境下で炭化水素系溶剤を除去することが重要である。

[0094] 第二の前駆体粒子中の炭化水素系溶剤を気中にて除去する方法は、特に限定されず、公知の方法が採用できる。当該方法としては、例えば、減圧乾燥法、加熱乾燥法、気流乾燥法又はこれらの方法の併用が挙げられる。

特に、加熱乾燥法を用いる場合には、加熱温度は炭化水素系溶剤の沸点以上、かつ第二の前駆体粒子のシェル構造が崩れない最高温度以下とする必要

がある。したがって、第二の前駆体粒子中のシェルの組成と炭化水素系溶剤の種類によるが、例えば、加熱温度を50～200℃としてもよく、70～200℃としてもよく、100～200℃としてもよい。

気中における乾燥操作によって、第二の前駆体粒子内部の炭化水素系溶剤が、外部の気体により置換される結果、中空部を気体が占める中空粒子が得られる。

[0095] 乾燥雰囲気は特に限定されず、中空粒子の用途によって適宜選択することができる。乾燥雰囲気としては、例えば、空気、酸素、窒素、アルゴン等が考えられる。また、いったん気体により中空粒子内部を満たした後、減圧乾燥することにより、一時的に内部が真空である中空粒子も得られる。

[0096] 別の方法として、重合工程で得られたスラリー状の第二の前駆体組成物を固液分離せずに、第二の前駆体粒子及び水系媒体を含むスラリー中で、当該第二の前駆体粒子に内包される炭化水素系溶剤をスラリーの水系媒体に置換することにより、炭化水素系溶剤を除去してもよい。

この方法においては、炭化水素系溶剤の沸点から35℃差し引いた温度以上の温度で、第二の前駆体組成物に不活性ガスをバブリングすることにより、第二の前駆体粒子に内包される炭化水素系溶剤を除去することができる。

ここで、前記炭化水素系溶剤が、複数種類の炭化水素系溶剤を含有する混合溶剤であり、沸点を複数有する場合、溶剤除去工程での炭化水素系溶剤の沸点とは、当該混合溶剤に含まれる溶剤のうち最も沸点が高い溶剤の沸点、すなわち複数の沸点のうち最も高い沸点とする。

第二の前駆体組成物に不活性ガスをバブリングする際の温度は、中空粒子中の炭化水素系溶剤の残留量を低減する点から、炭化水素系溶剤の沸点から30℃差し引いた温度以上の温度であることが好ましく、20℃差し引いた温度以上の温度であることがより好ましい。なお、バブリングの際の温度は、通常、前記重合工程での重合温度以上の温度とする。特に限定はされないが、バブリングの際の温度を、50℃以上100℃以下としてもよい。

バブリングする不活性ガスとしては、特に限定はされないが、例えば、窒

素、アルゴン等を挙げることができる。

バブリングの条件は、炭化水素系溶剤の種類及び量に応じて、第二の前駆体粒子に内包される炭化水素系溶剤を除去できるように適宜調整され、特に限定はされないが、例えば、不活性ガスを1～3 L/minの量で、1～10時間バブリングしてもよい。

この方法においては、第二の前駆体粒子に水系媒体が内包された水系スラリーが得られる。このスラリーを固液分離して得られた中空粒子を乾燥し、中空粒子内の水系媒体を除去することにより、中空部を気体が占める中空粒子が得られる。

[0097] スラリー状の第二の前駆体組成物を固液分離した後、第二の前駆体粒子中の炭化水素系溶剤を気中にて除去することにより中空部が気体で満たされた中空粒子を得る方法と、第二の前駆体粒子及び水系媒体を含むスラリー中で、当該第二の前駆体粒子に内包される炭化水素系溶剤をスラリーの水系媒体に置換した後、固液分離し、第二の前駆体粒子中の水系媒体を気中にて除去することにより中空部が気体で満たされた中空粒子を得る方法を比べると、前者の方法は、炭化水素系溶剤を除去する工程で中空粒子が潰れにくいという利点があり、後者の方法は、不活性ガスを用いたバブリングを行うことにより炭化水素系溶剤の残留が少なくなるという利点がある。

なお、第二の前駆体粒子に内包される炭化水素系溶剤を水に置換する場合、粒子中から抜けた炭化水素系溶剤と同体積の水が粒子内に入らなければ、得られる中空樹脂粒子が潰れるという問題がある。それを防ぐ手段としては、例えば、スラリーのpHを7以上とした上で、粒子のシェルをアルカリ膨潤させた後に炭化水素系溶剤を除去することが考えられる。この場合、粒子のシェルが柔軟性を獲得するため、粒子内部の炭化水素系溶剤と水との置換が速やかに進行する。

その他、重合工程の後、固液分離工程の前に、重合工程で得られたスラリー状の前駆体組成物を固液分離せずに、前駆体粒子に内包される疎水性有機溶剤を除去する方法として、例えば、所定の圧力下（高圧下、常圧下又は減

圧下)で、前駆体組成物から前駆体粒子に内包される疎水性有機溶剤を蒸発留去させる方法；所定の圧力下（高圧下、常圧下又は減圧下）で、前駆体組成物に窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスあるいは水蒸気を導入して蒸発留去させる方法；を用いてもよい。

[0098] (6) その他

上記(1)～(5)以外の工程としては、例えば、下記(6-a)洗浄工程や下記(6-b)中空部の再置換工程を付加しても良い。

(6-a) 洗浄工程

洗浄工程とは、前記固液分離工程前に、第二の前駆体粒子を含む第二の前駆体組成物中に残存する分散安定剤を除去するために、酸またはアルカリを添加して洗浄を行う工程である。使用した分散安定剤が、酸に可溶性無機分散安定剤である場合、第二の前駆体粒子を含む第二の前駆体組成物へ酸を添加して、洗浄を行うことが好ましく、一方、使用した分散安定剤が、アルカリに可溶性無機化合物である場合、第二の前駆体粒子を含む第二の前駆体組成物へアルカリを添加して、洗浄を行うことが好ましい。

また、分散安定剤として、酸に可溶性無機分散安定剤を使用した場合、第二の前駆体粒子を含む第二の前駆体組成物へ酸を添加し、pHを、好ましくは6.5以下、より好ましくは6以下に調整することが好ましい。添加する酸としては、硫酸、塩酸、硝酸等の無機酸、および蟻酸、酢酸等の有機酸を用いることができるが、分散安定剤の除去効率が大きいことや製造設備への負担が小さいことから、特に硫酸が好適である。

[0099] (6-b) 中空部の再置換工程

中空部の再置換工程とは、中空粒子内部の気体や液体を、他の気体や液体に置換する工程である。このような置換により、中空粒子内部の環境を変えたり、中空粒子内部に選択的に分子を閉じ込めたり、用途に合わせて中空粒子内部の化学構造を修飾したりすることができる。

[0100] 3. 中空粒子の用途

本開示の中空粒子は、強度に優れるため、他の材料との混練時及び混練後

の成形時に潰れ難く、成形体に添加された場合に、軽量化材、断熱材、防音材、制振材等としての効果に優れるため、成形体用添加剤として好適であり、樹脂製成形体用添加剤として特に好適に用いられる。本開示の中空粒子は、例えば、熱可塑性又は熱硬化性の樹脂を用いて形成される成形体、及び、熱可塑性又は熱硬化性の樹脂とさらに有機又は無機の繊維を含む材料を用いて形成される成形体においても、フィラーとして含有させることができる。

本開示の中空粒子の用途としては、例えば、自動車、電気、電子、建築、航空、宇宙等の各種分野に用いられる光反射材、断熱材、遮音材及び低誘電体等の部材、食品用容器、スポーツシューズ、サンダル等の履物、家電部品、自転車部品、文具、工具、3Dプリンターのフィラメント等に用いられる添加剤としての用途を挙げることができる。中でも、本開示の中空粒子は、CTEが低く、比誘電率及び誘電正接が低いことから、電気又は電子の分野に用いられる樹脂組成物の添加剤として好適に用いられる。例えば、本開示の中空粒子は、電子回路基板用材料として好適に用いられ、具体的には、本開示の中空粒子を、電子回路基板の絶縁樹脂層に含有させることにより、絶縁樹脂層のCTE、比誘電率及び誘電正接を低減させることができる。また、本開示の中空粒子は、他にも、層間絶縁材料、ドライフィルムレジスト、ソルダーレジスト、ボンディングワイヤ、マグネットワイヤ、半導体封止材、エポキシ封止材、モールドアンダーフィル、アンダーフィル、ダイボンドペースト、バッファーコート材、銅張積層板、フレキシブル基板、高周波デバイスモジュール、アンテナモジュール、車載レーダーなどの半導体材料における添加剤としても好適に用いられる。これらの中でも、層間絶縁材料、ソルダーレジスト、マグネットワイヤ、エポキシ封止材、アンダーフィル、バッファーコート材、銅張積層板、フレキシブル基板、高周波デバイスモジュール、アンテナモジュール、車載レーダーなどの半導体材料における添加剤として特に好適である。

また、本開示の中空粒子は、高空隙率を有し、潰れ難く、耐熱性にも優れるため、アンダーコート材に要求される断熱性、緩衝性（クッション性）を

満たし、感熱紙用途に即した耐熱性も満たす。また、本開示の中空粒子は、光沢、隠ぺい力等に優れたプラスチックピグメントとしても有用である。

更に、本開示の中空粒子は、内部に香料、薬品、農薬、インキ成分等の有用成分を浸漬処理、減圧または加圧浸漬処理等の手段により封入できるため、内部に含まれる成分に応じて各種用途に利用することができる。

[0101] 4. 樹脂組成物

本開示の樹脂組成物は、前記本開示の中空粒子と、マトリックス樹脂とを含有することを特徴とする。

本開示の樹脂組成物は、通常、前記本開示の中空粒子と、マトリックス樹脂と、必要に応じて添加される添加剤等とを混合又は混練することにより得られるものであり、例えばペレットであってもよい。本開示の中空粒子を含有する樹脂組成物においては、混合又は混練時及びその後の成形時に前記本開示の中空粒子が潰れ難いため、当該中空粒子による軽量化、低CTE化、低誘電率化等の効果が発揮される。

[0102] 本開示の樹脂組成物に用いられるマトリックス樹脂は、特に限定はされないが、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂であることが好ましい。

前記熱可塑性樹脂としては、公知のものを用いることができ、特に限定はされないが、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン；PA6、PA66、PA12等のポリアミド；ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンケトン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリ（メタ）アクリレート、ポリカーボネート、ポリフッ化ビニリデン、アクリロニトリル-ブタジエンスチレンコポリマー（ABS）、アクリロニトリル-スチレンコポリマー（AS）、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンサルファイド、ポリエステル、ポリテトラフルオロエチレン、熱可塑性エラストマー等を挙げることができる。

これらの熱可塑性樹脂は、それぞれ単独で、又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

前記熱硬化性樹脂としては、公知のものを用いることができ、特に限定は

されないが、例えば、フェノール系樹脂、メラミン系樹脂、尿素系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ケイ素系樹脂、アルキド系樹脂、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル系樹脂、熱硬化型ポリイミド系樹脂、ベンゾオキサジン系樹脂、ユリア系樹脂、アリル系樹脂、アニリン系樹脂、マレイミド系樹脂、ビスマレイミドトリアジン系樹脂、液晶性ポリエステル系樹脂、ビニルエステル系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、シアネートエステル系樹脂、ポリエーテルイミド樹脂等が挙げられる。

これらの熱硬化性樹脂は、それぞれ単独で、又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

なお、前記熱硬化性樹脂は、硬化剤及び硬化触媒等の樹脂を硬化させるための添加剤と共に用いられることが好ましい。前記硬化剤及び硬化触媒としては公知のものを用いることができ、樹脂の種類に応じて適宜選択すればよく、例えば、アミン類、酸無水物類、イミダゾール類、チオール類、フェノール類、ナフトール類、ベンゾオキサジン類、シアネートエステル類、及びカルボジイミド類等を挙げることができる。

また、本開示の樹脂組成物が熱硬化性樹脂を含有する場合は、必要に応じて、各成分を溶解若しくは分散させるための溶剤等を更に含有していてもよい。

[0103] 本開示の樹脂組成物を電子回路基板用材料に用いる場合において、マトリックス樹脂としては、絶縁性樹脂であることが好ましい。

絶縁性樹脂としては、特に限定されず、例えば、エポキシ系樹脂、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル系樹脂、熱硬化型ポリイミド系樹脂、ケイ素系樹脂、ベンゾオキサジン系樹脂、メラミン系樹脂、ユリア系樹脂、アリル系樹脂、フェノール系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アニリン系樹脂等が挙げられる。中でも、エポキシ系樹脂、熱硬化型ポリイミド系樹脂、変性ポリフェニレンエーテル系樹脂、ケイ素系樹脂、ベンゾオキサジン系樹脂、及び、メラミン系樹脂等が好適である。これらの絶縁

性樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0104] 本開示の樹脂組成物の総質量100質量%中、マトリックス樹脂の含有量は、特に限定はされないが、50～95質量%であることが好ましい。マトリックス樹脂の含有量が前記下限値以上であることにより、樹脂組成物を成形体とするときの成形性に優れ、また、得られる成形体の機械的強度に優れる。一方、マトリックス樹脂の含有量が前記上限値以下であることにより、本開示の中空粒子を十分に含有させることができるため、樹脂組成物に、本開示の中空粒子による軽量化、低CTE化、低誘電率化等の性能を付与することができる。

なお、本開示において、マトリックス樹脂が熱硬化性樹脂である場合は、マトリックス樹脂の含有量には、硬化剤及び硬化触媒等の樹脂を硬化させるための添加剤の含有量も含まれるものとする。

[0105] 本開示の樹脂組成物の総質量100質量%中、本開示の中空粒子の含有量は、特に限定はされないが、5～50質量%であることが好ましい。中空粒子の含有量が前記下限値以上であることにより、樹脂組成物に、本開示の中空粒子による軽量化、低CTE化、低誘電率化等の性能を付与することができる。一方、中空粒子の含有量が前記上限値以下であることにより、マトリックス樹脂を十分に含有させることができるため、成形性及び機械的強度を向上させることができる。

[0106] 本開示の樹脂組成物は、本開示の中空粒子及びマトリックス樹脂の他に、本開示の効果を損なわない範囲で、必要に応じ、紫外線吸収剤、着色剤、熱安定剤、フィラー等の添加剤や、溶剤等を更に含有していてもよい。

また、本開示の樹脂組成物は、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、ポリエチレン繊維等の有機又は無機の繊維を更に含んでいてもよい。

[0107] 本開示の樹脂組成物は、例えば、前記本開示の中空粒子と、マトリックス樹脂と、更に必要に応じて添加される添加剤及び溶剤等とを混合することにより得られる。

本開示の樹脂組成物中のマトリックス樹脂が熱可塑性樹脂である場合は、

溶融させた熱可塑性樹脂に、前記本開示の中空粒子と、更に必要に応じて添加される添加剤とを加えて溶融混練することにより混合してもよい。このようにして得られる本開示の樹脂組成物は、液状樹脂組成物であってよく、本開示の樹脂組成物は、液状樹脂組成物を公知の方法により成形体とした樹脂成形体であってもよい。

[0108] 本開示の樹脂組成物は、成形体として用いることができる。本開示の樹脂組成物の成形体は、本開示の中空粒子を含むことにより、軽量化、低CTE化、低誘電率化等の本開示の中空粒子による効果が有効に発揮される。

[0109] 本開示の樹脂組成物が、マトリックス樹脂として熱可塑性樹脂を含有し、当該樹脂が溶融してなる液状樹脂組成物である場合は、当該液状樹脂組成物を、押出成形、射出成形、プレス成形、圧縮成形等の公知の成形方法で所望の形状に成形することにより、成形体を得ることができる。

[0110] 本開示の樹脂組成物が、硬化反応前の液状のマトリックス樹脂に中空粒子等を含有させた液状樹脂組成物、又は、溶剤に各成分を溶解又は分散させてなる液状樹脂組成物である場合は、当該液状樹脂組成物を支持体に塗布し、必要に応じて乾燥、硬化させることにより成形体を得ることができる。

前記支持体の材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等の樹脂；銅、アルミ、ニッケル、クロム、金、銀等の金属等を挙げることができる。

液状樹脂組成物を塗布する方法としては、公知の方法を用いることができ、例えば、ディップコート、ロールコート、カーテンコート、ダイコート、スリットコート、グラビアコート等が挙げられる。

液状樹脂組成物が溶剤を含有する場合は、前記塗布の後、樹脂組成物を乾燥させることが好ましい。乾燥温度は、マトリックス樹脂が硬化しない程度の温度とすることが好ましく、通常、20℃以上200℃以下、好ましくは30℃以上150℃以下である。また、乾燥時間は、通常、30秒間以上1時間以下、好ましくは1分間以上30分間以下である。

樹脂組成物の硬化反応は、マトリックス樹脂の種類に応じた方法により行

われ、特に制限はされない。加熱により硬化するマトリックス樹脂を含む場合、硬化反応のための加熱の温度は、樹脂の種類に応じて適宜調整され、特に限定はされないが、通常、30℃以上400℃以下、好ましくは70℃以上300℃以下、より好ましくは100℃以上200℃以下である。また、硬化時間は、5分間以上5時間以下、好ましくは30分間以上3時間以下である。加熱の方法は特に制限されず、例えば電気オーブンなどを用いて行えばよい。

なお、溶剤に各成分を溶解又は分散させてなる液状樹脂組成物が含有するマトリックス樹脂は、熱硬化性樹脂であってもよく、熱可塑性樹脂であってもよい。

[0111] 成形体の形状は、特に限定はされず、本開示の樹脂組成物を用いて成形可能な各種形状とすることができ、例えば、シート状、フィルム状、板状、チューブ状、及びその他の各種立体的形状等の任意の形状とすることができる。また、成形体が繊維を含む場合は、成形体中の繊維が不織布状であってもよい。また、成形体が繊維を含む場合は、前述したような樹脂及び繊維を含有する繊維強化プラスチックに本開示の中空粒子を添加した樹脂組成物の成形体であってもよい。

[0112] 本開示の樹脂組成物の用途としては、例えば、自動車、電気、電子、建築、航空、宇宙等の各種分野に用いられる光反射材、断熱材、遮音材及び低誘電体等の部材、食品用容器、スポーツシューズ、サンダル等の履物、家電部品、自転車部品、文具、工具等を挙げることができる。本開示の樹脂組成物は、CTEが低く、比誘電率及び誘電正接が低いことから、中でも、電気又は電子の分野に用いられる絶縁樹脂層に好適に用いられる。

実施例

[0113] 以下に、実施例及び比較例を挙げて本開示を更に具体的に説明するが、本開示は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、部及び%は、特に断りのない限り質量基準である。

[0114] [実施例1]

(1) 混合液調製工程

まず、下記材料を混合し油相とした。

第一の重合性単量体：エチレングリコールジメタクリレート 80部及び
ペンタエリスリトールテトラアクリレート 20部

2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) (油溶性重合
開始剤、和光純薬社製、商品名：V-65) 3部

ロジン酸 0.007部

シクロヘキサン 120部

次に、攪拌槽において、室温条件下で、イオン交換水494部に塩化マグ
ネシウム(水溶性多価金属塩)17.1部を溶解した水溶液に、イオン交換
水121部に水酸化ナトリウム(水酸化アルカリ金属)12.1部を溶解し
た水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド(難水溶
性の金属水酸化物コロイド)分散液(水酸化マグネシウム4部)を調製し、
水相とした。

得られた水相と油相を混合することにより、混合液を調製した。

[0115] (2) 懸濁工程

上記混合液調製工程で得た混合液を、分散機(プライミクス社製、商品名
: ホモミクサー)により、回転数4,000rpmの条件下で1分間攪拌し
て懸濁させ、シクロヘキサンを内包した単量体組成物の液滴が水中に分散し
た懸濁液を調製した。

[0116] (3) 重合工程

上記懸濁工程で得た懸濁液を、窒素雰囲気下で、40℃から30分かけて6
5℃まで昇温し(昇温速度:50℃/時間)、65℃の温度条件下で1時間
30分攪拌して第一の重合反応を行い、第一の前駆体粒子を含む第一の前駆
体組成物を得た。第一の重合反応終了時点の重合転化率は99.2質量%で
あった。引き続き、第二の重合性単量体としてメチルアクリレート5部を攪
拌槽に添加し、窒素雰囲気下、65℃の温度条件下で2時間30分攪拌する
ことで第二の重合反応を行った。この第二の重合反応により、シクロヘキサ

ンを内包した第二の前駆体粒子を含む第二の前駆体組成物を得た。

[0117] (4) 洗浄工程及び固液分離工程

上記第二の前駆体組成物を希硫酸により洗浄（25℃、10分間）して、pHを5.5以下にした。次いで、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水200部を加えて再スラリー化し、水洗浄処理（洗浄、濾過、脱水）を室温（25℃）で数回繰り返し行って、濾過分離して固体分を得た。得られた固体分を乾燥機にて40℃の温度で乾燥させ、シクロヘキサンを内包した第二の前駆体粒子を得た。

[0118] (5) 溶剤除去工程

上記固液分離工程で得られた第二の前駆体粒子を、真空乾燥機にて、200℃の真空条件下で6時間加熱処理することで、粒子に内包されていた炭化水素系溶剤を除去し、実施例1の中空粒子を得た。得られた中空粒子は、走査型電子顕微鏡の観察結果及び空隙率の値から、これらの粒子が球状であり、かつ中空部を有することを確認した。

[0119] [実施例2～3及び8]

実施例1において、上記「(3)重合工程」で添加する第二の重合性単量体の材料を表1に示す通りとした以外は、実施例1と同様の手順で、実施例2～3及び8の中空粒子を製造した。

[0120] [実施例4]

実施例1において、上記「(1)混合液調製工程」で、第一の重合性単量体の材料及び量を表1に示す通りとした以外は、実施例1と同様の手順で、実施例4の中空粒子を製造した。

[0121] [実施例5～6]

実施例1において、上記「(3)重合工程」で添加する第二の重合性単量体の量を表1に示す通りとした以外は、実施例1と同様の手順で、実施例5～6の中空粒子を製造した。

[0122] [実施例7]

実施例1において、上記「(1)混合液調製工程」で、第一の重合性単量

体の材料及び量、並びに炭化水素系溶剤の材料及び量を表1に示す通りとした以外は、実施例1と同様の手順で、実施例7の中空粒子を製造した。

[0123] [比較例1]

実施例1において、上記「(3)重合工程」で、第二の重合性単量体を添加せず、第二の重合反応を行わなかった以外は、実施例1と同様の手順で、比較例1の中空粒子を製造した。

[0124] [比較例2]

実施例1において、上記「(3)重合工程」で、第二の重合性単量体として、メチルアクリレート5部に代えて、スチレン(20℃の蒸留水に対する溶解度が0.2g/L)5部を添加した以外は、実施例1と同様の手順で、比較例2の中空粒子を製造した。

[0125] [比較例3]

実施例1において、上記「(1)混合液調製工程」で、炭化水素系溶剤の量を表1に示す通りとした以外は、実施例1と同様の手順で、比較例3の中空粒子を製造した。

[0126] [比較例4]

実施例1において、上記「(1)混合液調製工程」で、第一の重合性単量体の材料及び量を表1に示す通りとし、上記「(3)重合工程」で、第二の重合性単量体を添加せず、第二の重合反応を行わなかった以外は、実施例1と同様の手順で、比較例4の中空粒子を製造した。

[0127] [比較例5]

実施例1において、上記「(1)混合液調製工程」で、第一の重合性単量体の材料及び量、並びに炭化水素系溶剤の材料及び量を表1に示す通りとし、上記「(3)重合工程」で、第二の重合性単量体を添加せず、第二の重合反応を行わなかった以外は、実施例1と同様の手順で、比較例5の中空粒子を製造した。

[0128]

[表1]

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
第一の重合性単量体	メチルメタクリレート MMA (部)											5	
	エチレングリコール ジメタクリレート (部)	80	80	100	80	80		80	80	80	80	80	
	ペンタエリスリトール テトラアクリレート (部)	20	20	20	20	20		20	20	20	20	20	
	ジビニルベンゼン (部)						100						100
	油性性重合開始剤 (部)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
炭化水素系溶剤	シクロヘキサン (部)	120	120	120	120	120		120	120	120	64	120	
	ヘキサン (部)						93						93
添加剤	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007
分散剤	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
第二の重合性単量体添加時の重合転化率 (%)	イオン交換水 (部)	615	615	615	615	615	615	615	615	615	615	615	615
	水酸化マグネシウム (部)	99.2	99.2	99.3	99.2	99.1	97.8	99.0	-	99.2	99.5	-	-
	メチルアクリレート	5			5	3	5				5		
	MA (部)												
第二の重合性単量体	アクリロニトリル		5										
	AN (部)												
	メチルメタクリレート		5										
	MMA (部)												
	グリンジルメタクリレート							5					
重合反応時に添加)	GMA (部)												
	スチレン												
20°Cの蒸留水に対する溶解度 (g/L)	ST (部)									5			
		60	70	16	60	60	60	50		0.2	60		

[0129] [評価]

1. 重合転化率

各実施例及び各比較例の重合工程において、第一の重合反応で生成した第一の前駆体組成物50gを採取し、加圧ろ過することにより、当該第一の前駆体組成物に含まれる第一の前駆体粒子（水分と炭化水素系溶剤を含む）を得て、1mg単位まで精秤した。精秤した第一の前駆体粒子約3gに、酢酸エチル27gを加えて15分間攪拌した後、メタノール13gを加えて更に10分間攪拌した。得られた溶液を静置して、不溶分を沈殿させ、この溶液の上澄み液を測定用試料とし採取した。測定用試料2μLをガスクロマトグラフに注入して、以下の条件でガスクロマトグラフィー（GC）により測定試料中の重合性単量体量を定量して、これを未反応の第一の重合性単量体の質量とした。また、加圧ろ過して得られた第一の前駆体粒子は200℃で2時間乾燥させることで、水分と炭化水素系溶剤を除去し、第一の前駆体粒子の固形分の質量を求めた。そして、下記式（A）により重合転化率を算出した。

重合転化率（質量％）＝100－（未反応の第一の重合性単量体の質量／第一の前駆体粒子の固形分の質量）×100 式（A）

<GCの条件>

カラム：TC-WAX（0.25mm×30m）

カラム温度：80℃

インジェクション温度：200℃

FID検出側温度：200℃

[0130] 各実施例及び各比較例で得た中空粒子について、シェルが含有する重合体における各単量体単位の含有割合（質量％）を表2に示す。

また、各実施例及び各比較例で得た中空粒子について、以下の測定及び評価を行った。結果を表2に示す。

[0131] 2. 中空粒子の体積平均粒径

レーザー回折式粒度分布測定器（島津製作所社製、商品名：SALD-2

000) を用いて中空粒子の粒径を測定し、その体積平均を算出して、体積平均粒径とした。

[0132] 3. 中空粒子の密度及び空隙率

3-1. 中空粒子の見かけ密度の測定

まず、容量100 cm³のメスフラスコに約30 cm³の中空粒子を充填し、充填した中空粒子の質量を精確に秤量した。次に、中空粒子の充填されたメスフラスコに、気泡が入らないように注意しながら、イソプロパノールを標線まで精確に満たした。メスフラスコに加えたイソプロパノールの質量を精確に秤量し、下記式(1)に基づき、中空粒子の見かけ密度 D_1 (g/cm³)を計算した。

式(1)

見かけ密度 $D_1 = [\text{中空粒子の質量}] / (100 - [\text{イソプロパノールの質量}] \div [\text{測定温度におけるイソプロパノールの比重}])$

[0133] 3-2. 中空粒子の真密度の測定

予め中空粒子を粉砕した後、容量100 cm³のメスフラスコに中空粒子の粉砕片を約10 g 充填し、充填した粉砕片の質量を精確に秤量した。

あとは、上記見かけ密度の測定と同様にイソプロパノールをメスフラスコに加え、イソプロパノールの質量を精確に秤量し、下記式(11)に基づき、中空粒子の真密度 D_0 (g/cm³)を計算した。

式(11)

真密度 $D_0 = [\text{中空粒子の粉砕片の質量}] / (100 - [\text{イソプロパノールの質量}] \div [\text{測定温度におけるイソプロパノールの比重}])$

[0134] 3-3. 空隙率の算出

中空粒子の見かけ密度 D_1 と真密度 D_0 から、下記式(111)に基づき、中空粒子の空隙率を計算した。

式(111)

空隙率(%) = $100 - (\text{見かけ密度} D_1 / \text{真密度} D_0) \times 100$

[0135] 4. 中空粒子のシェルの厚み

中空粒子の体積平均粒子径 R 及び空隙率を用いて下記式 (1) より中空粒子の内径 r を算出し、当該内径 r 及び体積平均粒子径 R を用いて下記式 (2) より、中空粒子のシェルの厚みを算出した。

$$4/3\pi \times (R/2)^3 \times \text{空隙率} = 4/3\pi \times (r/2)^3 \quad \text{式 (1)}$$

$$\text{シェル厚} = (R - r) / 2 \quad \text{式 (2)}$$

[0136] 5. 浸漬試験

25℃の環境下、中空粒子0.1mgをアセトン4mLに添加し、振とう機を用いて振とう速度100rpmの条件で10分間振とう後、48時間静置し、沈殿した中空粒子の割合を求め、下記評価基準で評価した。なお、アセトン中に沈殿した中空粒子を遠心分離機で分離し、乾燥して、アセトン中に沈殿した中空粒子の質量を測定した。アセトンに浸漬させた中空粒子全体の質量に対する、アセトン中に沈殿した中空粒子の質量の割合を算出することで、沈殿した中空粒子の割合を求めた。

(浸漬試験の評価基準)

○：沈殿した中空粒子が10質量%未満

×：沈殿した中空粒子が10質量%以上

[0137] 6. 熱膨張係数

6-1. 測定用成形板の作製

エポキシ樹脂（ダイセル社製、品番：EHPE3150CE）50部、硬化剤（DIC社製、品番：LF6161）24.9部、硬化触媒として2-エチル-4-メチルイミダゾール（ナカライテスク社製、2E4MZ）0.1部、メチルエチルケトン（MEK）26部を入れて30分攪拌した。攪拌後に中空粒子を16.6部添加してさらに1時間攪拌してワニスを作製した。銅箔上にワニスを15g載せ、130℃の真空乾燥機で泡ができなくなるまで脱泡し、110℃の熱風循環型オーブンで2時間硬化させた。その後、110℃のプレス機にて0.5MPaで加熱加圧開始後205℃まで昇温（4℃/min）して1時間保持し、成形板を作製した。成形板を20mm×40mm×0.5mmの形状にカットして測定用試料とした。

[0138] 6-2. 中空粒子の熱膨張係数の測定

J I S K 7 1 9 7 : 2 0 1 2 に準拠し、TMA装置（リガク社製、型式：TMA-8311）を用いて、作製した成形板の25～250℃の範囲における熱膨張係数を引張モードにて測定した。

80～200℃の温度範囲と、25～80℃の温度範囲について、上記成形板の熱膨張係数 α_c 、エポキシ樹脂単体の熱膨張係数 α_r 、上記成形板におけるエポキシ樹脂の体積比率 $S G_r$ 、及び上記成形板における中空粒子の体積割合 W_p から、中空粒子の熱膨張係数 α_p を下記式（E）により算出した。

$$\alpha_p = (\alpha_c - S G_r \times \alpha_r) / W_p \quad \text{式 (E)}$$

なお、熱膨張係数（CTE）の値は、表2に示す値に 10^{-5} を乗じた値である。

[0139] 7. 比誘電率及び誘電正接の測定

摂動方式の測定装置（AET社製、型式：ADMS01Nc）を用いて、周波数1GHz、室温（25℃）下における中空粒子の比誘電率及び誘電正接を測定した。

[0140]

[表2]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
架橋性 単量体単位 (質量%)	エチレングリコール	76.2	76.2	76.2	95.2	72.7		76.2	80	76.2	76.2	76.2	
	ジメタクリレート												
	ペンタエリスリトール	19.0	19.0	19.0		18.2		19.0	20	19.0	19.0	19.0	
	テトラアクリレート												
	ジビニルベンゼン						95.2						100
非架橋性 単量体単位 (質量%)	メチルアクリレート	4.8			4.8	9.1	4.8				4.8		
	MA												
	アクリロニトリル		4.8										
	AN												
	メチルメタクリレート			4.8								4.8	
	MMA												
	グリンジルメタクリレート							4.8					
	GMA												
	スチレン									4.8			
	ST												
	体積平均粒径 (μm)	9.5	8.7	9.6	9.8	9.4	10.2	8.7	9.2	9.5	9.3	9.5	10.3
中	見かけ密度D ₁ (g/cm ³)	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.66	0.42	0.42
空	真密度D ₀ (g/cm ³)	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
粒	空隙率 (%)	65	65	65	65	65	65	65	65	65	45	65	65
子	シェル厚 (μm)	0.64	0.58	0.64	0.66	0.63	0.68	0.58	0.62	0.64	0.62	0.64	0.69
物	浸漬試験	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	×	×
性	80°C-200°CのCTE [$\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$]	9.3	9.3	9.8	9.6	9.9	9.0	9.9	11.3	12.5	13.3	11.1	10.4
	25°C-80°CのCTE [$\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$]	5.4	5.5	5.9	5.6	5.9	5.2	5.9	6.3	6.3	7.0	6.4	6.1
	比誘電率	1.5	1.5	1.6	1.5	1.5	1.5	1.6	1.7	1.7	1.8	1.7	1.6
	誘電正接	0.009	0.009	0.009	0.009	0.008	0.006	0.009	0.012	0.012	0.013	0.013	0.009

[0141] [考察]

上記表2に示される通り、各比較例で得られた中空粒子は、同じ種類の架橋性単量体を用いた実施例に比べて、80～200℃におけるCTE及び25～80℃におけるCTEが高く、周波数1GHzにおける比誘電率及び誘電正接が高かった。

比較例1、2、4及び5で得られた中空粒子は、上記浸漬試験においてアセトン中に沈殿した中空粒子が10質量%以上であり、シェルの緻密さ不十分であったため、CTE、比誘電率及び誘電正接が十分に低減されなかったと推定される。

比較例1及び5では、第二の重合性単量体の添加を行わなかったため、シェルの緻密さが不十分になったと推定される。

比較例2では、第二の重合性単量体として、20℃の蒸留水に対する溶解度が0.3g/L以上の親水性単量体に代えて、20℃の蒸留水に対する溶解度が0.2g/Lのスチレンを用いたため、シェルの緻密さが不十分になったと推定される。

比較例4では、メチルメタクリレート、第二の重合性単量体としてではなく、第一の重合性単量体と共に一段階で混合液に添加し、重合反応を一段階で行ったことにより、シェルの緻密さが不十分になったと推定される。

一方で、比較例3で得られた中空粒子は、空隙率が低く、中空部の大きさが不十分であったため、CTE、比誘電率及び誘電正接が十分に低減されなかったと推定される。

[0142] これに対し、各実施例で得られた中空粒子は、80～200℃におけるCTE及び25～80℃におけるCTEが低く、周波数1GHzにおける比誘電率及び誘電正接も低かった。

実施例1～8で得られた中空粒子は、空隙率が50%以上であり、粒子中の中空部の割合が十分に大きく、すなわち粒子中のシェルの割合が十分に低減されており、シェルが、全単量体単位100質量部中に架橋性単量体単位を70～100質量部含む重合体を含み、且つ、上記浸漬試験においてア

セトン中に沈殿する中空粒子が10質量%未満となる緻密な構造を有していたため、CTE、比誘電率及び誘電正接が十分に低減されたと推定される。

符号の説明

- [0143]
- 1 水系媒体
 - 2 低極性材料
 - 3 分散安定剤
 - 4 単量体組成物
 - 4 a 炭化水素系溶剤
 - 4 b 炭化水素系溶剤以外の材料
 - 4 c 水系媒体中に分散した重合性単量体
 - 5 油溶性重合開始剤
 - 6 シェル
 - 8 中空部
 - 10 液滴
 - 20 中空部に炭化水素系溶剤を内包する中空粒子（第二の前駆体粒子）
 - 100 中空部が気体で満たされた中空粒子

請求の範囲

- [請求項1] 樹脂を含むシェル及び当該シェルに取り囲まれた中空部を備える中空粒子であって、
空隙率が50%以上であり、
体積平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ 以上であり、
前記シェルが前記樹脂として、全単量体単位100質量部中に架橋性単量体単位を70～100質量部含む重合体を含有し、
 $80\sim 200^\circ\text{C}$ における熱膨張係数が $10.0\times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ 以下であり、
25℃の環境下、中空粒子0.1mgをアセトン4mLに添加し、振とう速度100rpmの条件で10分間振とうした後、48時間静置する中空粒子の浸漬試験において、アセトン中に沈殿する中空粒子が10質量%未満である、中空粒子。
- [請求項2] $25\sim 80^\circ\text{C}$ における熱膨張係数が $6.0\times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ 以下である、請求項1に記載の中空粒子。
- [請求項3] 周波数1GHzにおける比誘電率が1.6以下である、請求項1又は2に記載の中空粒子。
- [請求項4] 周波数1GHzにおける誘電正接が0.010以下である、請求項1～3のいずれか一項に記載の中空粒子。
- [請求項5] 前記シェルに含まれる前記重合体が、前記架橋性単量体単位として、2官能の架橋性単量体に由来する2官能の架橋性単量体単位を含み、前記重合体の全単量体単位100質量部中、前記2官能の架橋性単量体単位の含有量が70～100質量部である、請求項1～4のいずれか一項に記載の中空粒子。
- [請求項6] 前記シェルに含まれる前記重合体が、前記架橋性単量体単位として、3官能以上の架橋性単量体に由来する3官能以上の架橋性単量体単位を含み、前記重合体の全単量体単位100質量部中、前記3官能以上の架橋性単量体単位の含有量が5～50質量部である、請求項1～

4のいずれか一項に記載の中空粒子。

[請求項7]

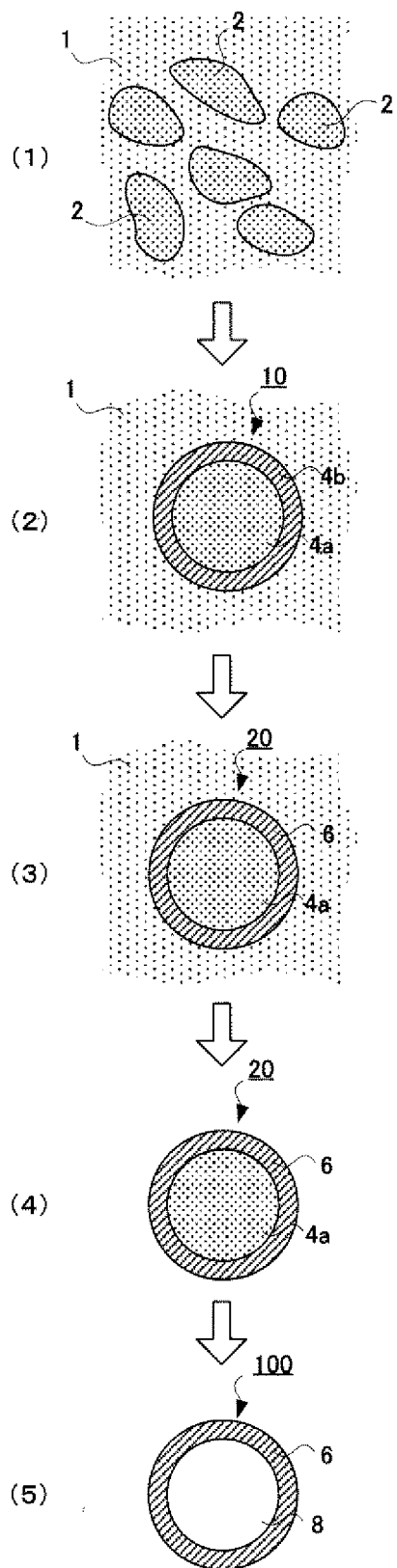
前記シェルに含まれる前記重合体が、20℃の蒸留水に対する溶解度が0.3g/L以上である親水性非架橋性単量体に由来する親水性非架橋性単量体単位を更に含み、

前記重合体の全単量体単位100質量部中、前記親水性非架橋性単量体単位の含有量が2～15質量部であり、前記架橋性単量体単位の含有量が70～98質量部である、請求項1～4のいずれか一項に記載の中空粒子。

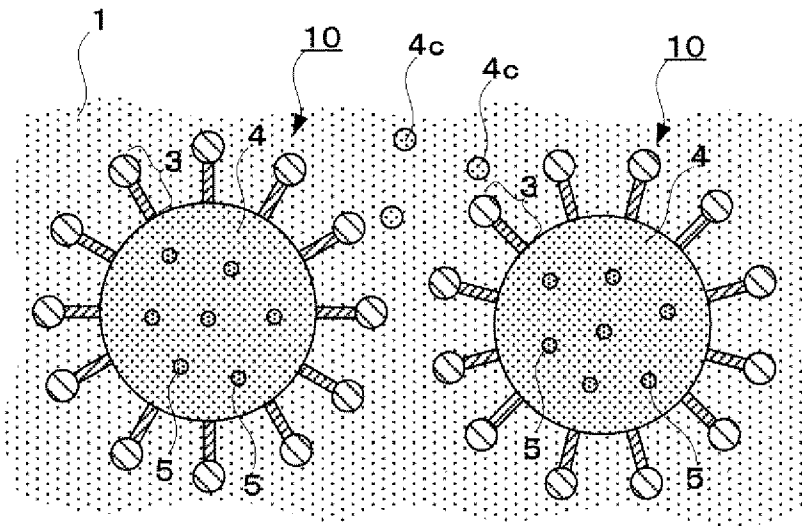
[請求項8]

前記架橋性単量体単位が、重合性官能基として(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリル系架橋性単量体に由来する架橋性単量体を含む、請求項1～7のいずれか一項に記載の中空粒子。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/002494

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 8/00</i> (2006.01)i; <i>C08F 2/18</i> (2006.01)i; <i>C08F 2/44</i> (2006.01)i; <i>C08J 9/32</i> (2006.01)i; <i>B01J 13/20</i> (2006.01)i FI: B01J13/20; C08F8/00; C08F2/18; C08F2/44 B; C08J9/32 CEZ		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F8/00; C08F2/18; C08F2/44; C08J9/32; B01J13/20		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2020-132820 A (NIPPON ZEON CO) 31 August 2020 (2020-08-31) entire text, all drawings	1-8
A	JP 2017-165890 A (SOKEN KAGAKU KK) 21 September 2017 (2017-09-21) entire text, all drawings	1-8
A	JP 2020-33503 A (MITSUI CHEMICALS INC) 05 March 2020 (2020-03-05) entire text, all drawings	1-8
A	JP 2020-183500 A (DAIKIN IND LTD) 12 November 2020 (2020-11-12) entire text, all drawings	1-8
A	JP 2008-266504 A (KONICA MINOLTA BUSINESS TECHNOLOGIES INC) 06 November 2008 (2008-11-06) entire text, all drawings	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 05 April 2022		Date of mailing of the international search report 12 April 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/002494

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2020-132820	A 31 August 2020	(Family: none)	
JP 2017-165890	A 21 September 2017	(Family: none)	
JP 2020-33503	A 05 March 2020	(Family: none)	
JP 2020-183500	A 12 November 2020	WO 2020/226010 A1 entire text, all drawings	
JP 2008-266504	A 06 November 2008	US 2008/0269447 A1 entire text, all drawings	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 8/00(2006.01)i; C08F 2/18(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C08J 9/32(2006.01)i; B01J 13/20(2006.01)i FI: B01J13/20; C08F8/00; C08F2/18; C08F2/44 B; C08J9/32 CEZ		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F8/00; C08F2/18; C08F2/44; C08J9/32; B01J13/20 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2020-132820 A（日本ゼオン株式会社）31.08.2020（2020-08-31） 全文、全図	1-8
A	JP 2017-165890 A（綜研化学株式会社）21.09.2017（2017-09-21） 全文、全図	1-8
A	JP 2020-33503 A（三井化学株式会社）05.03.2020（2020-03-05） 全文、全図	1-8
A	JP 2020-183500 A（ダイキン工業株式会社）12.11.2020（2020-11-12） 全文、全図	1-8
A	JP 2008-266504 A（コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社）06.11.2008 （2008-11-06） 全文、全図	1-8
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 05.04.2022	国際調査報告の発送日 12.04.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 厚田 一拓 4V 5575 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

国際調査報告
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/002494

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
JP 2020-132820 A	31.08.2020	(ファミリーなし)	
JP 2017-165890 A	21.09.2017	(ファミリーなし)	
JP 2020-33503 A	05.03.2020	(ファミリーなし)	
JP 2020-183500 A	12.11.2020	WO 2020/226010 A1 全文、全図	
JP 2008-266504 A	06.11.2008	US 2008/0269447 A1 全文、全図	