



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118401569 A

(43) 申请公布日 2024.07.26

(21) 申请号 202280083252.8

(22) 申请日 2022.12.21

(30) 优先权数据

2021-214996 2021.12.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.06.14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/047033 2022.12.21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/127624 JA 2023.07.06

(71) 申请人 日本瑞翁株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 渡边真司

(74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事

务所(普通合伙) 11413

专利代理师 杨卫萍 刘继富

(51) Int.Cl.

G08F 2/44 (2006.01)

B01J 13/14 (2006.01)

G08F 2/18 (2006.01)

权利要求书1页 说明书27页 附图1页

(54) 发明名称

中空颗粒

(57) 摘要

本发明提供一种耐压性优异的中空颗粒。本发明的中空颗粒具有包含树脂的壳和被该壳包围的中空部,孔隙率为50%以上,按照特定的压制试验方法测定的孔隙残留率为80%以上。

1. 一种中空颗粒,其具有包含树脂的壳和被所述壳包围的中空部,孔隙率为50%以上,按照下述压制试验方法测定的孔隙残留率为80%以上,所述压制试验方法为:

将0.1g的中空颗粒和0.9g的聚丙烯树脂在200℃熔融并混合,将得到的混合物放入到热压机用金属模具中,进一步在200℃加热15分钟后进行搅拌,接着将填充有所述混合物的所述金属模具设置于设定为80℃的热压机中,将80℃的缸体放入到所述金属模具中静置,在所述金属模具的表面温度成为140℃时以60MPa进行加压,由此得到所述混合物的成型体,从所述金属模具中取出所述成型体,以1MPa以下的压强进行加压,由此使所述成型体成为片状,测定得到的片状成型体中包含的中空颗粒的孔隙残留率。

2. 根据权利要求1所述的中空颗粒,其中,所述壳含有聚合物作为所述树脂,所述聚合物在100质量份的全部单体单元中包含50质量份以上的交联性单体单元。

3. 根据权利要求2所述的中空颗粒,其中,所述聚合物含有来自三官能以上交联性单体的三官能以上交联性单体单元作为所述交联性单体单元,在所述聚合物的100质量份的全部单体单元中,所述三官能以上交联性单体单元的含量为10质量份以上且50质量份以下。

4. 根据权利要求2或3所述的中空颗粒,其中,所述聚合物含有来自双官能交联性单体的双官能交联性单体单元和来自三官能以上交联性单体的三官能以上交联性单体单元作为所述交联性单体单元。

5. 根据权利要求4所述的中空颗粒,其中,在所述双官能交联性单体单元和所述三官能以上交联性单体单元的合计100质量中,所述三官能以上交联性单体单元的含量为5质量份以上且40质量份以下。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的中空颗粒,其中,所述壳含有包含丙烯酸系单体单元和烃单体单元的聚合物作为所述树脂,在所述丙烯酸系单体单元和所述烃单体单元的合计100质量份中,所述烃单体单元的含量为10质量份以上且80质量份以下。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的中空颗粒,其中,所述中空颗粒的体积平均粒径为5.0 μm 以上且40.0 μm 以下。

中空颗粒

技术领域

[0001] 本发明涉及一种中空颗粒。

背景技术

[0002] 中空颗粒(中空树脂颗粒)由于在颗粒的内部有空洞,所以以轻质化、隔热化、低介电常数化等为目的,将其添加到树脂、涂料或各种成型体等中来使用,其用途涉及汽车、自行车、航空、电气、电子、建筑、家电、容器、文具、工具、鞋等广范的领域。

[0003] 为了提高添加有中空颗粒的各种组合物和成型体的轻质化、隔热化、低介电常数化等效果,期望中空颗粒在与其它材料混炼时和混炼后的成型时能够维持高的孔隙率。

[0004] 例如,在专利文献1中,作为得到孔隙率高且不易破碎的中空颗粒的方法,公开了如下的中空颗粒的制造方法:在悬浮聚合法中,使用相对于100质量份的聚合性单体的总质量的交联性单体的合计含量为80~98质量份、三官能以上交联性单体的含量为10~98质量份的聚合性单体,作为在制造过程中使颗粒内包的疏水性溶剂,使用包含50质量%以上的饱和烃系溶剂的烃系溶剂。

[0005] 此外,在专利文献2中,作为孔隙率高且不易破碎的中空颗粒,公开了一种中空颗粒,上述中空颗粒的壳的厚度为0.2 μm 以上且0.9 μm 以下,上述中空颗粒含有:来自70质量%以上且100质量%以下的交联性单体和0质量%以上且30质量%以下的非交联性单体构成的壳用聚合性单体的聚合物、以及选自含有含杂原子重复单元的聚合物的极性树脂。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:国际公开第2020/261926号;

[0009] 专利文献2:国际公开第2021/112110号。

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 然而,当在注射成型等施加外压的工艺中使外压增大时,在以往的中空颗粒中有时不能充分维持颗粒内的孔隙,要求进一步提高中空颗粒的耐压性。

[0012] 本发明的目的在于提供一种耐压性优异的中空颗粒。

[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 在用于评价中空颗粒的耐压性的压制试验中,在以往的方法中试验结果的偏差大,难以以高精度评价耐压性的差异。本发明人进行了反复试验,结果完成了试验结果的偏差小的高精度压制试验方法,进而发现能够将将通过该压制试验方法测定的孔隙维持率作为经过注射成型等施加外压的工艺后的中空颗粒的孔隙维持率的基准。此外,本发明人发现,通过调节用于形成中空颗粒的聚合性单体的组成、在制造过程中使颗粒内包的疏水性溶剂的种类或中空颗粒的粒径等,成功得到耐压性比以往更优异的中空颗粒,根据通过新完成的高精度压制试验方法测定的孔隙残留率的值,能够使该中空颗粒与以往的中空颗粒差异

化。

[0015] 本发明提供一种中空颗粒,其具有包含树脂的壳和被该壳包围的中空部,

[0016] 孔隙率为50%以上,

[0017] 按照下述压制试验方法测定的孔隙残留率为80%以上。

[0018] [压制试验方法]

[0019] 将0.1g的中空颗粒和0.9g的聚丙烯树脂在200℃熔融并混合,将得到的混合物放入到热压机用金属模具中,进一步在200℃加热15分钟后进行搅拌,接着将填充有上述混合物的上述金属模具设置于设定为80℃的热压机中,将80℃的缸体放入到上述金属模具中静置,在上述金属模具的表面温度成为140℃时以60MPa进行加压,由此得到上述混合物的成型体,从上述金属模具中取出上述成型体,以1MPa以下的压强进行加压,由此使上述成型体成为片状,测定得到的片状成型体中包含的中空颗粒的孔隙残留率。

[0020] 在本发明的中空颗粒中,优选上述壳含有聚合物作为上述树脂,上述聚合物在100质量份的全部单体单元中包含50质量份以上的交联性单体单元。

[0021] 在本发明的中空颗粒中,优选上述聚合物含有来自三官能以上交联性单体的三官能以上交联性单体单元作为上述交联性单体单元,上述聚合物的在100质量份的全部单体单元中,上述三官能以上交联性单体单元的含量为10质量份以上且50质量份以下。

[0022] 在本发明的中空颗粒中,优选上述聚合物含有来自双官能交联性单体的双官能交联性单体单元和来自三官能以上交联性单体的三官能以上交联性单体单元作为上述交联性单体单元。

[0023] 在本发明的中空颗粒中,优选在上述双官能交联性单体单元和上述三官能以上交联性单体单元的合计100质量中,上述三官能以上交联性单体单元的含量为5质量份以上且40质量份以下。

[0024] 在本发明的中空颗粒中,优选上述壳含有包含丙烯酸系单体单元和烃单体单元的聚合物作为上述树脂,在上述丙烯酸系单体单元和上述烃单体单元的合计100质量份中,上述烃单体单元的含量为10质量份以上且80质量份以下。

[0025] 在本发明的中空颗粒中,优选体积平均粒径为5.0 μm 以上且40.0 μm 以下。

[0026] 发明效果

[0027] 如上所述,本发明提供一种即使经过注射成型等施加外压的工艺,孔隙率也不易降低的中空颗粒。

附图说明

[0028] 图1是说明本发明的中空颗粒的制造方法的一个例子的图。

具体实施方式

[0029] 在本发明中,数值范围中的“~”的意思是包含在其前后记载的数值作为下限值和上限值。

[0030] 此外,在本发明中,(甲基)丙烯酸酯表示丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,(甲基)丙烯酸表示丙烯酸和甲基丙烯酸,(甲基)丙烯酰基表示丙烯酰基和甲基丙烯酰基。

[0031] 此外,在本发明中,聚合性单体是指具有能够进行加成聚合的官能团(在本发明

中,有时简称为聚合性官能团)的化合物。在本发明中,作为聚合性单体,通常使用具有烯属不饱和键作为能够进行加成聚合的官能团的化合物。

[0032] 在本发明中,将仅具有一个聚合性官能团的聚合性单体称为非交联性单体,将具有两个以上聚合性官能团的聚合性单体称为交联性单体。交联性单体是通过聚合反应在树脂中形成交联键的聚合性单体。

[0033] 本发明的中空颗粒的特征在于具有包含树脂的壳和被该壳包围的中空部,孔隙率为50%以上,按照后述的压制试验方法测定的孔隙残留率为80%以上。

[0034] 本发明的中空颗粒是具有含有树脂的壳(外壳)和被该壳包围的中空部的颗粒。

[0035] 在本发明中,中空部是与由树脂材料形成的中空颗粒的壳明确区分的空洞状的空间。中空颗粒的壳可以具有多孔结构,在该情况下,中空部具有能够与在多孔结构内均匀地分散的多个微小的空间明确区分的大小。从耐压性等的观点出发,本发明的中空颗粒优选具有密实的壳。

[0036] 中空颗粒具有的中空部能够通过例如颗粒剖面的SEM观察等或通过直接将颗粒进行TEM观察等来确认。

[0037] 此外,本发明的中空颗粒具有的中空部可以被空气等气体充满,也可以为真空或减压状态,还可以含有溶剂。

[0038] 本发明中使用的压制试验方法如下所述。

[0039] 将0.1g的中空颗粒和0.9g的聚丙烯树脂在200℃熔融并混合,将得到的混合物放入到热压机用金属模具中,进一步在200℃加热15分钟后进行搅拌,接着将填充有上述混合物的上述金属模具设置于设定为80℃的热压机中,将80℃的缸体放入到上述金属模具中静置,在上述金属模具的表面温度成为140℃时以60MPa进行加压,由此得到上述混合物的成型体,从上述金属模具中取出上述成型体,以1MPa以下的压强进行加压,由此使上述成型体成为片状,测定得到的片状成型体中包含的中空颗粒的孔隙残留率。

[0040] 成型体中包含的中空颗粒的孔隙残留率能够通过下式(A)算出。

[0041] 式(A):

$$[0042] \text{孔隙残留率}(\%) = \{(c-a)/(c-b)\} \times 100$$

[0043] 在上述式(A)中,a表示成型体的比重,b表示假定为维持了孔隙的成型体的比重(计算值),c表示假定为全部的中空颗粒破碎的成型体的比重(计算值)。

[0044] 成型体的比重(上述式(A)中的a)能够按照JIS K 7112通过水中置换法进行测定。

[0045] 假定为维持了孔隙的成型体的比重(上述式(A)中的b)能够通过下式(B)算出。

[0046] 式(B):

$$[0047] b = 1 / \{ (P_A/P_G) + (R_A/R_G) \}$$

[0048] 在上述式(B)中, P_A 表示中空颗粒的添加量, P_G 表示中空颗粒的比重, R_A 表示聚丙烯树脂的添加量, R_G 表示聚丙烯树脂的比重。

[0049] 假定为全部的中空颗粒破碎的成型体的比重(上述式(A)中的c)能够通过下式(C)算出。

[0050] 式(C):

$$[0051] c = [R_G \times R_A + \{D_0 \times P_A \times (1 - P_V/100)\}] / \{R_A + P_A \times (1 - P_V/100)\}$$

[0052] 在上述式(C)中, R_A 表示聚丙烯树脂的添加量, R_G 表示聚丙烯树脂的比重, D_0 表示中

空颗粒的真密度, P_A 表示中空颗粒的添加量, P_V 表示中空颗粒的孔隙率(%)。

[0053] 中空颗粒耐压性越优异则按照上述压制试验方法测定的孔隙残留率越高,在本发明的中空颗粒中,按照上述压制试验方法测定的孔隙残留率只要为80%以上即可,优选为85%以上,更优选为90%以上。

[0054] 按照上述压制试验方法测定的孔隙残留率可以为样品数10 ($n=10$) 的平均值,即可以为对按照上述方法制作的10个片状成型体测定的孔隙残留率的平均值。通过上述压制试验方法测定的孔隙残留率的偏差小,能够使例如 $n=10$ 时的变动系数为0.010以下。上述压制试验由于像这样为高精度,因此能够对在以往的压制试验中难以评价的、由壳的组成或结构、或者与壳的组成和厚度等相关的壳的均匀性引起的耐压性的差异进行评价。

[0055] 作为上述压制试验方法的具体步骤,能够举出例如在后述的实施例中进行的压制试验方法的步骤。

[0056] 作为上述压制试验中使用的聚丙烯树脂,能够使用230℃时的MFR(熔体流动速率)为10~30g/分钟、优选为15~25g/分钟的聚丙烯树脂。作为这样的聚丙烯树脂的市售品,能够举出例如日本聚丙烯株式会社制的产品名:NOVATEC PP、品级:MA1B(230℃时的MFR为21g/分钟)等的产品。

[0057] 本发明的中空颗粒具有高至50%以上的孔隙率,并且按照上述压制试验方法测定的孔隙残留率为80%以上,具有优异的耐压性。以往的中空颗粒的耐压性不充分,因此难以通过以60MPa进行加压的上述压制试验方法实现孔隙残留率80%以上。为了通过上述压制试验方法得到孔隙残留率为80%以上的中空颗粒,例如以下方式是有效的:通过调节用于形成中空颗粒的壳的聚合性单体的组成等来提高壳的强度,进而调节中空颗粒的粒径和在制造过程中使颗粒内包的疏水性溶剂的种类等来提高与壳的组成和厚度等相关的壳的均匀性。推断以往的中空颗粒特别是由于壳的均匀性不充分从而耐压性不充分。推断通过提高壳的均匀性,对中空颗粒施加的应力变得更均匀,因此中空颗粒的耐压性提高,能够实现以往无法实现的上述压制试验方法中的孔隙残留率80%以上。

[0058] 以下,在对本发明的中空颗粒的制造方法的一个例子进行说明之后,对本发明的中空颗粒进行详细说明。

[0059] 本发明的中空颗粒能够通过例如本发明的中空颗粒的制造方法来得到,本发明的中空颗粒的制造方法包括如下工序:

[0060] 制备包含聚合性单体、疏水性溶剂、聚合引发剂、分散稳定剂和水系介质的混合液的工序;

[0061] 通过使上述混合液悬浮,制备含有上述聚合性单体、上述疏水性溶剂和上述聚合引发剂的单体组合物的液滴分散在上述水系介质中的悬浮液的工序;以及

[0062] 通过将上述悬浮液供给至聚合反应,制备包含前体颗粒的前体组合物的工序,上述前体颗粒具有被包含树脂的壳包围的中空部并且在上述中空部内包上述疏水性溶剂。

[0063] 上述本发明的制造方法按照如下的基本技术:通过使包含聚合性单体、疏水性溶剂、聚合引发剂、分散稳定剂和水系介质的混合液悬浮,来制备具有如下分布结构的液滴分散在水系介质中而成的悬浮液,上述分布结构为,聚合性单体与疏水性溶剂相分离,聚合性单体偏向存在于表面侧、疏水性溶剂偏向存在于中心部的分布结构,通过将该悬浮液供给至聚合反应,形成使液滴的表面固化而具有被疏水性溶剂充满的中空部的中空颗粒。

[0064] 在上述基本技术中,推断通过调节聚合性单体的组成和疏水性溶剂的种类等,在分散在悬浮液中的单体组合物的液滴中聚合性单体与疏水性溶剂充分相分离,将悬浮液供给至聚合反应时,聚合性单体的聚合反应均匀地进行,由此形成组成和厚度等的均匀性优异的壳。

[0065] 本发明的中空颗粒的制造方法可以包括制备混合液的工序、制备悬浮液的工序和将悬浮液供给至聚合反应的工序,还可以包含除这些以外的工序。此外,只要在技术上可行,也可以将上述各工序及其它附加的工序中的两个或两个以上作为一个工序同时进行,还可以调换顺序来进行。例如,可以以一边投入制备混合液的材料一边同时进行悬浮的方式,在一个工序中同时进行混合液的制备和悬浮。

[0066] 作为本发明的中空颗粒的制造方法优选的一个例子,能够举出包括以下的工序的制造方法。

[0067] (1) 混合液制备工序

[0068] 制备包含聚合性单体、疏水性溶剂、聚合引发剂、分散稳定剂和水系介质的混合液的工序;

[0069] (2) 悬浮工序

[0070] 通过使上述混合液悬浮,制备含有聚合性单体、疏水性溶剂和聚合引发剂的单体组合物的液滴分散在水系介质中的悬浮液的工序;

[0071] (3) 聚合工序

[0072] 通过将上述悬浮液供给至聚合反应,制备包含前体颗粒的前体组合物的工序,上述前体颗粒具有被包含树脂的壳包围的中空部并且在上述中空部内包疏水性溶剂;

[0073] (4) 固液分离工序

[0074] 通过将上述前体组合物固液分离,得到在中空部内包疏水性溶剂的前体颗粒的工序;以及

[0075] (5) 溶剂除去工序

[0076] 除去通过上述固液分离工序得到的前体颗粒所内包的疏水性溶剂,得到中空颗粒的工序。

[0077] 另外,在本发明中,将中空部被疏水性溶剂充满的中空颗粒认为是中空部被气体充满的中空颗粒的中间体,有时称为“前体颗粒”。在本发明中,“前体组合物”是指包含前体颗粒的组合物。

[0078] 图1是示出本发明的制造方法的一个例子的示意图。图1中的(1)~(5)对应于上述各工序(1)~(5)。各图之间的白色箭头指示各工序的顺序。另外,图1仅是用于说明的示意图,本发明的制造方法并不限于图中示出的制造方法。此外,本发明的制造方法中使用的材料的结构、尺寸和形状并不限于这些图中的各种材料的结构、尺寸和形状。

[0079] 图1的(1)是示出混合液制备工序中的混合液的一个实施方式的剖面示意图。如该图所示,混合液包含水系介质1和分散在该水系介质1中的低极性材料2。在此,低极性材料2是指极性低且不易与水系介质1混合的材料。在本发明中,低极性材料2包含聚合性单体、疏水性溶剂和聚合引发剂。

[0080] 图1的(2)是示出悬浮工序中的悬浮液的一个实施方式的剖面示意图。悬浮液包含水系介质1和分散在该水系介质1中的单体组合物的液滴8。单体组合物的液滴8包含聚合性

单体、疏水性溶剂和聚合引发剂,但液滴内的分布是不均匀的。单体组合物的液滴8具有如下的结构:疏水性溶剂4a与包含聚合性单体的除疏水性溶剂以外的材料4b相分离,疏水性溶剂4a偏向存在于中心部,除疏水性溶剂以外的材料4b偏向存在于表面侧,分散稳定剂(未图示)附着于表面。

[0081] 图1的(3)是示出由聚合工序得到的、包含在中空部内包疏水性溶剂的前体颗粒的前体组合物的一个实施方式的剖面示意图。该前体组合物包含水系介质1和分散在该水系介质1中的在中空部内包疏水性溶剂4a的前体颗粒9。形成该前体颗粒9的外表面的壳6是通过将上述单体组合物的液滴8中的聚合性单体聚合而形成的,包含该聚合性单体的聚合物作为树脂。

[0082] 图1的(4)是示出固液分离工序后的前体颗粒的一个实施方式的剖面示意图。该图1的(4)示出从上述图1的(3)的状态除去水系介质1后的状态。

[0083] 图1的(5)是示出溶剂除去工序后的中空颗粒的一个实施方式的剖面示意图。该图1的(5)示出从上述图1的(4)的状态除去疏水性溶剂4a后的状态。通过从前体颗粒中除去疏水性溶剂,得到在壳6的内部具有被气体充满的中空部7的中空颗粒10。

[0084] 以下,对上述五个工序及其它工序依次进行说明。

[0085] (1) 混合液制备工序

[0086] 本工序是制备包含聚合性单体、疏水性溶剂、聚合引发剂、分散稳定剂和水系介质的混合液的工序。在不损害本发明的效果的范围内,混合液还可以含有其它材料。

[0087] 以(A)聚合性单体、(B)疏水性溶剂、(C)聚合引发剂、(D)分散稳定剂、(E)水系介质的顺序对混合液的材料进行说明。

[0088] (A) 聚合性单体

[0089] 作为聚合性单体,能够使用以往用于制作中空颗粒的公知的聚合性单体,没有特别限定,优选包含交联性单体。如果聚合性单体包含交联性单体,则能够提高壳的交联密度,因此容易形成强度优异的壳,中空颗粒容易成为球状,容易在颗粒内形成与壳明确区分的中空部。

[0090] 此外,从聚合反应容易稳定的方面出发,作为聚合性单体,优选聚合性官能团为(甲基)丙烯酰基或乙烯基的聚合性单体,更优选包含(甲基)丙烯酰基作为聚合性官能团的丙烯酸系单体。另外,在本发明中,聚合反应稳定是指聚合反应的反应性良好,聚合反应均匀地进行。

[0091] 此外,如果聚合性单体包含丙烯酸系单体和烃单体,则从聚合反应容易稳定并且能够提高中空颗粒的耐压性的方面出发是特别优选的。推断通过将丙烯酸系单体与烃单体共聚,烃单体的反应率上升,因此聚合性单体整体的反应性提高,结果为聚合反应容易稳定。此外,推断如果聚合性单体包含丙烯酸系单体和烃单体,则与疏水性溶剂的相溶性变得适当,由此在将悬浮液供给至聚合反应时,聚合性单体的聚合反应容易均匀地进行,形成的壳容易成为组成和厚度等的均匀性优异的壳,因此中空颗粒的耐压性提高。

[0092] 作为烃单体,从聚合反应容易稳定的方面出发,优选聚合性官能团为乙烯基的烃单体。

[0093] 另外,在本发明中,将具有(甲基)丙烯酰基作为聚合性官能团的聚合性单体称为丙烯酸系单体,将具有(甲基)丙烯酰基作为聚合性官能团的交联性单体称为交联性丙烯酸

系单体,将具有(甲基)丙烯酰基作为聚合性官能团的非交联性单体称为非交联性丙烯酸系单体。在交联性丙烯酸系单体中,只要至少一个聚合性官能团为(甲基)丙烯酰基即可,优选全部的聚合性官能团为(甲基)丙烯酰基。

[0094] 此外,在本发明中,将由碳和氢构成的聚合性单体称为烃单体,将由碳和氢构成的交联性单体称为交联性烃单体,将由碳和氢构成的非交联性单体称为非交联性烃单体。

[0095] 作为本发明的制造方法中使用的交联性单体,优选交联性丙烯酸系单体和交联性烃单体。

[0096] 作为交联性丙烯酸系单体,可举出例如:(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸乙烯酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、2-羟基-3-(甲基)丙烯酰氧基丙基(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯等双官能交联性丙烯酸系单体;以及三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇多(甲基)丙烯酸酯和它们的乙氧基化物等三官能以上交联性丙烯酸系单体。除此以外,也能够使用例如两末端被(甲基)丙烯酸改性的聚苯醚等交联性大分子单体。

[0097] 作为交联性烃单体,可举出例如:二乙烯基苯、二乙烯基联苯和二乙烯基萘等芳香族二乙烯基单体;丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、戊二烯和己二烯等直链状或支链状的二烯烃、以及双环戊二烯、环戊二烯和亚乙基四环十二碳烯等脂环式的二烯烃等二烯系单体等双官能交联性烃单体。除此以外,也能够使用例如聚丁二烯、聚异戊二烯、苯乙烯与丁二烯的嵌段共聚物(SBS)和苯乙烯与异戊二烯的嵌段共聚物(SIS)等交联性大分子单体。

[0098] 进而,作为交联性单体,也能够举出邻苯二甲酸二烯丙酯等交联性烯丙基系单体、两末端被乙烯基改性的聚苯醚等交联性大分子单体等。

[0099] 这些交联性单体能够分别单独使用或者组合使用两种以上。

[0100] 从得到提高壳的强度、耐压性优异的中空颗粒的方面出发,优选交联性单体包含具有三个以上的聚合性官能团的三官能以上交联性单体。

[0101] 作为三官能以上交联性单体,优选上述三官能以上交联性丙烯酸系单体,其中,优选季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇多(甲基)丙烯酸酯,更优选季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯和三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯。

[0102] 从得到提高壳的强度、耐压性优异的中空颗粒的方面出发,更优选交联性单体包含仅具有两个聚合性官能团的双官能交联性单体和具有三个以上的聚合性官能团的三官能以上交联性单体。

[0103] 作为双官能交联性单体,优选选自上述双官能交联性丙烯酸系单体和上述双官能交联性烃单体中的至少一种。

[0104] 作为双官能交联性丙烯酸系单体,其中优选乙二醇二(甲基)丙烯酸酯和季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯,更优选乙二醇二(甲基)丙烯酸酯。

[0105] 作为双官能交联性烃单体,尤其优选二乙烯基苯。

[0106] 从提高中空颗粒的耐压性的方面出发,交联性单体的含量在100质量份的聚合性单体中优选为50质量份以上,更优选为60质量份以上,进一步优选为70质量份以上,更进一步优选为80质量份以上。如果交联性单体的含量为上述下限值以上,则容易在颗粒内形成中空部,颗粒容易成为球状,进而能够提高壳的交联密度,因此也有能够提高中空颗粒的耐溶剂性、强度、耐热性等的优点。另一方面,在不损害本发明的效果的范围内,聚合性单体可以含有非交联性单体,在该情况下,交联性单体的含量在100质量份的聚合性单体中例如可以为95质量份以下,也可以为90质量份以下。

[0107] 另外,交联性单体的含量是指双官能交联性单体和三官能以上交联性单体的合计含量。

[0108] 在交联性单体含有三官能以上交联性单体的情况下,从提高中空颗粒的耐压性的方面出发,三官能以上交联性单体的含量在100质量份的聚合性单体中,作为下限,优选为10质量份以上,更优选为20质量份以上,作为上限,优选为50质量份以下,更优选为40质量份以下,进一步优选为30质量份以下。

[0109] 在交联性单体包含双官能交联性单体和三官能以上交联性单体的情况下,从提高中空颗粒的耐压性的方面出发,相对于双官能交联性单体和三官能以上交联性单体的合计质量100质量份,三官能交联性单体的含量作为下限优选为5质量份以上,更优选为10质量份以上,进一步优选为20质量份以上,作为上限优选为50质量份以下,更优选为40质量份以下。

[0110] 在不损害本发明的效果的范围内,聚合性单体可以包含非交联性单体。作为非交联性单体,能够举出例如:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯等(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-氨基乙酯、(甲基)丙烯酸叔丁基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、丙氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、丁氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、己氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、辛氧基聚乙二醇聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、月桂氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、硬脂氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇四亚甲基二醇(甲基)丙烯酸酯、丙二醇聚丁二醇单(甲基)丙烯酸酯、单乙二醇单(甲基)丙烯酸酯等非交联性丙烯酸系单体;苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙基乙烯基苯、乙基乙烯基联苯、乙基乙烯基萘等芳香族单乙烯基单体、以及乙烯、丙烯、丁烯等直链状或支链状的单烯烃和乙烯基环己烷、降冰片烯、三环十二碳烯和1,4-甲桥-1,4,4a,9a-四氢芴等脂环式的单烯烃等单烯烃单体等非交联性烃单体;乙酸乙烯酯等羧酸乙烯酯单体;卤代苯乙烯等卤代芳香族乙烯基单体;氯乙烯等卤代乙烯单体;偏二氯乙烯等偏二卤代乙烯单体;乙烯基吡啶单体等。除此以外,也能够使用例如末端被(甲基)丙烯酸改性的聚苯乙烯和末端被(甲基)丙烯酸改性的聚甲基丙烯酸甲酯等非交联性大分子单体。这些非交联性单体能够分别单独使用或者组合使用两种以上。

[0111] 作为非交联性单体,从聚合反应容易稳定、抑制中空颗粒的耐压性降低的方面出发,其中,优选(甲基)丙烯酸烷基酯和芳香族单乙烯基单体,更优选芳香族单乙烯基单体。

作为(甲基)丙烯酸烷基酯,尤其优选丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯。作为芳香族单乙烯基单体,尤其优选乙基乙烯基苯。

[0112] 从提高聚合反应的稳定性的方面出发,丙烯酸系单体的含量在100质量份的聚合性单体中优选为10质量份以上,更优选为20质量份以上。

[0113] 此外,从提高聚合反应的稳定性的方面和提高中空颗粒的耐压性的方面出发,在100质量份的聚合性单体中,丙烯酸系单体和烃单体的含量优选为80质量份以上,更优选为90质量份以上,进一步优选为98质量份以上,更进一步优选为99质量份以上。

[0114] 在聚合性单体含有丙烯酸系单体和烃单体的情况下,从提高中空颗粒的耐压性的方面出发,相对于丙烯酸系单体和烃单体的合计100质量份,烃单体的含量作为下限优选为10质量份以上,更优选为20质量份以上,进一步优选为30质量份以上,作为上限优选为90质量份以下,更优选为80质量份以下。

[0115] 混合液中的聚合性单体的含量没有特别限定,从中空颗粒的孔隙率、粒径和机械强度的平衡的观点出发,相对于除水系介质以外的混合液中成分的总质量100质量%,作为下限,优选为30质量%以上,更优选为40质量%以上,作为上限,优选为60质量%以下,更优选为50质量%以下。

[0116] 此外,从中空颗粒的机械强度的观点出发,聚合性单体的含量相对于在混合液中成为油相的材料中除疏水性溶剂以外的固体成分的总质量100质量%优选为95质量%以上,更优选为97质量%以上。

[0117] 另外,在本发明中,固体成分是指除溶剂以外的全部的成分,液态的聚合性单体等包含于固体成分中。

[0118] (B) 疏水性溶剂

[0119] 本发明的制造方法中使用的疏水性溶剂是非聚合性且水难溶性的有机溶剂。

[0120] 疏水性溶剂作为在颗粒内部形成中空部的间隔材料发挥作用。在后述的悬浮工序中,可得到包含疏水性溶剂的单体组合物的液滴分散在水系介质中的悬浮液。在悬浮工序中,在单体组合物的液滴内发生相分离的结果是极性低的疏水性溶剂容易集中于单体组合物的液滴的内部。最终,在单体组合物的液滴中,按照各自的极性,疏水性溶剂分布在其内部,除疏水性溶剂以外的其它材料分布在其边缘。

[0121] 而且,在后述的聚合工序中,可得到包含内包有疏水性溶剂的前体颗粒的水分散液。即,通过疏水性溶剂集中于颗粒内部,在得到的前体颗粒的内部会形成被疏水性溶剂充满的中空部。

[0122] 疏水性溶剂没有特别限定,能够从公知的疏水性溶剂之中适当选择,能够举出例如:乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类;丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯等醚酯类;以及烃系溶剂,尤其能够优选使用烃系溶剂。

[0123] 作为烃系溶剂,能够举出例如:包含戊烷、己烷、庚烷、辛烷、2-甲基丁烷和2-甲基戊烷等链状烃系溶剂以及环己烷、甲基环己烷和环庚烷等环状烃系溶剂的脂肪族烃类;以及苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃类等。

[0124] 这些疏水性溶剂能够分别单独使用或者组合使用两种以上。

[0125] 在悬浮工序中,从聚合性单体与疏水性溶剂容易在单体组合物的液滴内发生相分离的方面出发,作为疏水性溶剂,优选选择在水中的溶解度比聚合性单体所包含的交联性

单体小的有机溶剂。

[0126] 此外,在聚合性单体包含丙烯酸系单体和烃系单体的情况下,作为疏水性溶剂,优选使用链状烃系溶剂。作为链状烃系溶剂,其中,优选碳原子数为5~8的链状烃系溶剂,更优选选自戊烷、己烷、庚烷和辛烷中的至少一种。

[0127] 另一方面,在聚合性单体包含丙烯酸系单体而不包含烃系单体的情况下,作为疏水性溶剂,优选使用碳原子数为4~7的烃系溶剂,更优选使用碳原子数为5~7的烃系溶剂。在此,作为烃系溶剂,可以为芳香族烃类,也可以为脂肪族烃类,其中,优选脂肪族烃类,更优选环状烃系溶剂,进一步优选选自环己烷、环庚烷和甲基环己烷中的至少一种。

[0128] 如果使用上述那样的聚合性单体与疏水性溶剂的组合,则从容易提高中空颗粒的耐压性的方面出发是优选的。特别是如果使用包含丙烯酸系单体和烃系单体的聚合性单体与上述优选的疏水性溶剂的组合,则壳的均匀性提高,由此中空颗粒的耐压性提高,因此是优选的。

[0129] 此外,疏水性溶剂的沸点没有特别限定,从容易在后述的溶剂除去工序中除去的方面出发,优选为130℃以下,更优选为100℃以下,另一方面,从容易内包于前体颗粒的方面出发,优选为50℃以上,更优选为60℃以上。

[0130] 另外,在疏水性溶剂为含有多种疏水性溶剂的混合溶剂、具有多个沸点的情况下,优选该混合溶剂所包含的溶剂中沸点最高的溶剂的沸点为上述上限值以下,优选该混合溶剂所包含的溶剂中沸点最低的溶剂的沸点为上述下限值以上。

[0131] 此外,本发明的制造方法中使用的疏水性溶剂在20℃时的相对介电常数优选为2.5以下,更优选为2.0以下。相对介电常数是表示化合物的极性高低的指标之一。可认为,在疏水性溶剂的相对介电常数充分小至2.5以下的情况下,在单体组合物的液滴中相分离迅速地进行,容易形成中空部。

[0132] 20℃时的相对介电常数为2.0以下的疏水性溶剂的例子如下所述。括号内为相对介电常数的值。

[0133] 戊烷(1.8)、己烷(1.9)、庚烷(1.9)、辛烷(1.9)、环己烷(2.0)。

[0134] 关于20℃时的相对介电常数,能够参考公知的文献(例如,日本化学会编《化学便览基础篇》,修订4版,丸善株式会社,平成5年9月30日发行,II-498~II-503页)中记载的值以及其它技术信息。作为20℃时的相对介电常数的测定方法,可举出例如按照JIS C 2101:1999的23并且使测定温度为20℃而实施的相对介电常数试验等。

[0135] 通过改变混合液中的疏水性溶剂的量,能够调节中空颗粒的孔隙率。在后述的悬浮工序中,包含聚合性单体等的油滴在内包有疏水性溶剂的状态下进行聚合反应,因此在疏水性溶剂的含量越多,得到的中空颗粒的孔隙率越高的倾向。

[0136] 在本发明中,从容易控制中空颗粒的粒径、容易在维持中空颗粒的强度的同时提高孔隙率、容易减少颗粒内的残留疏水性溶剂量的方面出发,混合液中的疏水性溶剂的含量相对于100质量份的聚合性单体优选为50质量份以上且500质量份以下。混合液中的疏水性溶剂的含量相对于100质量份的聚合性单体更优选为70质量份以上且300质量份以下,进一步优选为90质量份以上且200质量份以下。

[0137] (C) 聚合引发剂

[0138] 在本发明的制造方法中,优选混合液含有油溶性聚合引发剂作为聚合引发剂。作

为在使混合液悬浮后将单体组合物的液滴聚合的方法,有使用水溶性聚合引发剂的乳液聚合法和使用油溶性聚合引发剂的悬浮聚合,能够通过使用油溶性聚合引发剂来进行悬浮聚合。

[0139] 油溶性聚合引发剂只要是在水中的溶解度为0.2质量%以下的亲油性的聚合引发剂,则没有特别限制,能够举出例如:过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、过氧化二乙基乙酸叔丁酯、过氧化特戊酸叔丁酯等有机过氧化物;2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)等偶氮化合物等。

[0140] 聚合引发剂的含量相对于混合液中的100质量份的聚合性单体优选为0.1~10质量份,更优选为0.5~7质量份,进一步优选为1~5质量份。如果聚合引发剂的含量为上述下限值以上,则能够使聚合反应充分进行,如果聚合引发剂的含量为上述上限值以下,则在聚合反应结束后残留油溶性聚合引发剂的可能性小,进行预料之外的副反应的可能性也小。

[0141] (D)分散稳定剂

[0142] 分散稳定剂是在悬浮工序中使单体组合物的液滴分散在水系介质中的试剂。作为分散稳定剂,可举出例如无机分散稳定剂、有机系或无机系的水溶性高分子稳定剂和表面活性剂等。在本发明中,从容易在悬浮液中控制液滴的粒径且能够使得到的中空颗粒的粒径分布窄的方面、以及抑制壳变得过薄且抑制中空颗粒的强度降低的方面出发,作为分散稳定剂,优选使用无机分散稳定剂。

[0143] 作为无机分散稳定剂,可举出例如:硫酸钡和硫酸钙等硫酸盐;碳酸钡、碳酸钙和碳酸镁等碳酸盐;磷酸钙等磷酸盐;氧化铝和氧化钛等金属氧化物;氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钡和氢氧化铁等金属氢氧化物;二氧化硅等无机化合物。这些无机分散稳定剂能够使用一种或组合使用两种以上。

[0144] 在上述无机分散稳定剂之中,优选水难溶性的无机分散稳定剂,更优选上述硫酸盐、碳酸盐、磷酸盐、金属氢氧化物等水难溶性金属盐,进一步优选金属氢氧化物,特别优选氢氧化镁。

[0145] 另外,在本发明中,水难溶性优选在100g的水中的溶解度为0.5g以下。

[0146] 在本发明中,特别优选将水难溶性的无机分散稳定剂以胶体颗粒的形态分散在水系介质中的状态、即以含有水难溶性的无机分散稳定剂胶体颗粒的胶体分散液的状态使用。由此,能够使单体组合物的液滴的粒径分布窄,此外,通过清洗,还能够容易将得到的中空颗粒中的无机分散稳定剂的残留量抑制得低。

[0147] 含有水难溶性的无机分散稳定剂胶体颗粒的胶体分散液能够通过例如使选自碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物中的至少一种与水溶性多价金属盐(除碱土金属氢氧化物以外)在水系介质中反应来制备。

[0148] 作为碱金属氢氧化物,可举出氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾等。作为碱土金属氢氧化物,可举出氢氧化钡、氢氧化钙等。

[0149] 作为水溶性多价金属盐,只要为除属于上述碱土金属氢氧化物的化合物以外的显示水溶性的多价金属盐即可,可举出例如:氯化镁、磷酸镁、硫酸镁等镁金属盐;氯化钙、硝酸钙、乙酸钙、硫酸钙等钙金属盐;氯化铝、硫酸铝等铝金属盐;氯化钡、硝酸钡、乙酸钡等钡盐;氯化锌、硝酸锌、乙酸锌等锌盐等。在这些之中,优选镁金属盐、钙金属盐和铝金属盐,更优选镁金属盐,特别优选氯化镁。另外,水溶性多价金属盐能够分别单独使用或者组合使用

两种以上。

[0150] 作为使选自上述碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物中的至少一种与上述水溶性多价金属盐在水系介质中反应的方法,没有特别限定,可举出将选自碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物中的至少一种的水溶液与水溶性多价金属盐的水溶液混合的方法。

[0151] 此外,作为含有水难溶性的无机分散稳定剂胶体颗粒的胶体分散液,也能够使用胶态二氧化硅。

[0152] 作为有机系水溶性高分子稳定剂,可举出例如聚乙烯醇、聚羧酸类(聚丙烯酸等)、纤维素类(羟乙基纤维素、羧甲基纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素等)、聚乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯酰亚胺、聚环氧乙烷、聚(羟基硬脂酸-g-甲基丙烯酸甲酯-co-甲基丙烯酸)共聚物等。

[0153] 作为无机系水溶性高分子化合物,可举出例如三聚磷酸钠等。

[0154] 表面活性剂是指在一分子中同时具有亲水基团和疏水基团的化合物,可举出公知的阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂和两性表面活性剂等离子型表面活性剂以及非离子型表面活性剂等。

[0155] 分散稳定剂的含量没有特别限定,相对于聚合性单体与疏水性溶剂的合计质量100质量份优选为0.5~15质量份,更优选为1~10质量份。通过使分散稳定剂的含量为上述下限值以上,能够使单体组合物的液滴在悬浮液中充分分散而不聚集成一体。另一方面,通过使分散稳定剂的含量为上述上限值以下,能够防止在造粒时悬浮液的黏度上升,避免悬浮液在造粒机中堵塞的不良情况。

[0156] 此外,分散稳定剂的含量相对于100质量份的水系介质优选为0.5~15质量份,更优选为0.5~10质量份。

[0157] (E)水系介质

[0158] 在本发明中,水系介质是指选自水、亲水性溶剂、以及水与亲水性溶剂的混合物中的介质。

[0159] 在使用水与亲水性溶剂的混合物的情况下,从形成单体组合物的液滴的观点出发,重要的是该混合物整体的极性不会变得过低。在这种情况下,可以使例如水与亲水性溶剂的质量比(水:亲水性溶剂)为99:1~50:50。

[0160] 本发明中的亲水性溶剂只要是与水充分混合而不发生相分离的溶剂,则没有特别限制。作为亲水性溶剂,可举出例如:甲醇、乙醇等醇类;四氢呋喃(THF);二甲基亚砜(DMSO)等。

[0161] 水系介质的含量没有特别限定,从使中空颗粒的粒径和孔隙率在后述优选的范围内的观点出发,相对于混合液所包含的100质量份的聚合性单体,作为下限,优选为200质量份以上,更优选为400质量份以上,进一步优选为600质量份以上,作为上限,优选为1000质量份以下,更优选为800质量份以下。

[0162] 在不损害本发明的效果的范围内,混合液可以还含有与上述(A)~(E)的材料不同的其它材料。

[0163] 可通过将上述的各材料和根据需要的其它材料混合并适当搅拌等来得到混合液。在该混合液中,包含上述(A)聚合性单体、(B)疏水性溶剂和(C)聚合引发剂等亲油性材料的油相以粒径数毫米程度的大小分散在包含(D)分散稳定剂和(E)水系介质等的水相中。混合

液中的这些材料的分散状态根据材料的种类也能够通过肉眼进行观察。

[0164] 在混合液制备工序中,可以将上述的各材料和根据需要的其它材料仅通过混合并适当搅拌等来得到混合液,从壳容易变得均匀的方面出发,优选通过预先分别制备包含聚合性单体、疏水性溶剂和聚合引发剂的油相、以及包含分散稳定剂和水系介质的水相并将它们混合来制备混合液。在本发明中,能够优选使用使水难溶性的无机分散稳定剂以胶体颗粒的形态分散在水系介质中的胶体分散液作为水相。

[0165] 通过像这样在预先分别制备油相和水相的基础上将它们混合,能够制造壳部分的组成均匀的中空颗粒,也容易控制中空颗粒的粒径。

[0166] (2) 悬浮工序

[0167] 悬浮工序是通过使上述混合液悬浮来制备包含疏水性溶剂的单体组合物的液滴分散在水系介质中的悬浮液的工序。

[0168] 用于形成单体组合物的液滴的悬浮方法没有特别限定,能够采用公知的悬浮方法。作为制备悬浮液时使用的分散机,可举出例如大平洋机工株式会社(Pacific Machinery&Engineering Co.,Ltd.)制的Milder(:产品名)、Eurotec公司制的Cavitron(:产品名)、艾卡(IKA)公司制的管线分散机(例如DISPAX-REACTOR(注册商标)DRS(:产品名))等卧式或立式的管线分散机;谱莱密克司株式会社制的HOMOMIXER MARK II系列等乳化分散机等。

[0169] 在悬浮工序中制备的悬浮液中,包含上述亲油性材料并且具有5~40 μm 左右的粒径的单体组合物的液滴均匀地分散在水系介质中。这样的单体组合物的液滴难以通过肉眼进行观察,能够通过例如光学显微镜等公知的观察设备进行观察。

[0170] 在悬浮工序中,在单体组合物的液滴中发生相分离,因此极性低的疏水性溶剂容易集中在液滴的内部。其结果是,得到的液滴中,疏水性溶剂分布在其内部,除疏水性溶剂以外的材料分布在其边缘。

[0171] 分散在水系介质中的单体组合物的液滴通过使分散稳定剂包围油溶性的单体组合物的周围而构成。在单体组合物的液滴中包含油溶性聚合引发剂、聚合性单体和疏水性溶剂。

[0172] 单体组合物的液滴是微小油滴,油溶性聚合引发剂在该微小油滴的内部产生聚合引发自由基。因此,不会使微小油滴过度生长,能够制造作为目标的粒径的前体颗粒。

[0173] 在使用这样的油溶性聚合引发剂的悬浮聚合法中,不存在聚合引发剂与分散在水系介质中的聚合性单体接触的机会。因此,通过使用油溶性聚合引发剂,能够抑制除了作为目标的具有中空部的树脂颗粒以外的粒径比较小的密实颗粒等多余的树脂颗粒作为副产物而生成。

[0174] (3) 聚合工序

[0175] 本工序是通过将由上述悬浮工序得到的悬浮液供给至聚合反应来制备包含前体颗粒的前体组合物的工序,上述前体颗粒具有被包含树脂的壳包围的中空部并且在中空部内包疏水性溶剂。前体颗粒是通过将单体组合物的液滴所包含的聚合性单体聚合而形成的,前体颗粒具有的壳包含上述聚合性单体的聚合物作为树脂。

[0176] 聚合方式没有特别限定,能够采用例如分批式(间歇式)、半连续式和连续式等。

[0177] 聚合温度优选为40~90 $^{\circ}\text{C}$,更优选为50~80 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0178] 此外,聚合的反应时间优选为1~48小时,更优选为4~36小时。

[0179] 此外,在本发明的制造方法中,在聚合工序中,可以在悬浮液中的聚合性单体的聚合反应的过程中进一步添加聚合性单体来进行聚合反应。在聚合工序中,有时能够通过像这样以两个阶段进行聚合反应来提高中空颗粒的耐压性。

[0180] 在聚合工序中,在内部包含疏水性溶剂的单体组合物的液滴的壳部分聚合,因此,如上所述,在得到的前体颗粒的内部形成被疏水性溶剂充满的中空部。

[0181] (4) 固液分离工序

[0182] 本工序是通过将由上述聚合工序得到的包含前体颗粒的前体组合物固液分离来得到包含前体颗粒的固体成分的工序。

[0183] 将前体组合物固液分离的方法没有特别限定,能够使用公知的方法。作为固液分离的方法,可举出例如离心分离法、过滤法、静置分离等,其中,能够采用离心分离法或过滤法,从操作的简便性的观点出发,可以采用离心分离法。

[0184] 在固液分离工序后、实施后述的溶剂除去工序之前,可以实施预干燥工序等任意的工序。作为预干燥工序,可举出例如通过干燥机等干燥装置、干手器等干燥器具将在固液分离工序后得到的固体成分进行预干燥的工序。

[0185] (5) 溶剂除去工序

[0186] 本工序是除去通过上述固液分离工序得到的前体颗粒所内包的疏水性溶剂的工序。

[0187] 通过例如在气体中除去前体颗粒所内包的疏水性溶剂,前体颗粒内部的疏水性溶剂与空气替换,可得到被气体充满的中空颗粒。

[0188] 本工序中的“气体中”严格来说是指在前体颗粒的外部完全不存在液体成分的环境下、以及在前体颗粒的外部仅存在不影响疏水性溶剂的除去的程度的极微量的液体成分的环境下。“气体中”能够改变表述为前体颗粒不存在于浆料中的状态,也能够改变表述为前体颗粒存在于干燥粉末中的状态。即,在本工序中,重要的是在前体颗粒与外部的气体直接接触的环境下除去疏水性溶剂。

[0189] 在气体中除去前体颗粒中的疏水性溶剂的方法没有特别限定,能够采用公知的方法。作为该方法,可举出例如减压干燥法、加热干燥法、气流干燥法或这些方法的并用。

[0190] 特别是在使用加热干燥法的情况下,加热温度需要为疏水性溶剂的沸点以上且前体颗粒的壳结构不会崩溃的最高温度以下。因此,虽然也取决于前体颗粒中的壳的组成和疏水性溶剂的种类,但例如可以将加热温度设为50~200℃,也可以设为70~200℃,还可以设为100~200℃。

[0191] 通过气体中的干燥操作,前体颗粒内部的疏水性溶剂被外部的的气体置换,结果是可得到气体占据中空部的中空颗粒。

[0192] 干燥气氛没有特别限定,能够根据中空颗粒的用途来适当选择。作为干燥气氛,可考虑例如空气、氧、氮、氩等。此外,一旦由气体充满中空颗粒内部之后,进行减压干燥,由此也可得到内部暂时为真空的中空颗粒。

[0193] 作为另一方法,也可以不将聚合工序中得到的浆料状的前体组合物固液分离,而是在包含前体颗粒和水系介质的浆料中除去疏水性溶剂。

[0194] 在该方法中,通过在例如从疏水性溶剂的沸点减去35℃后的温度以上的温度向前

体组合物中鼓入非活性气体,能够除去前体颗粒所内包的疏水性溶剂。

[0195] 在此,在上述疏水性溶剂为含有多种疏水性溶剂的混合溶剂、具有多个沸点的情况下,溶剂除去工序中的疏水性溶剂的沸点是指该混合溶剂所包含的溶剂中沸点最高的溶剂的沸点、即多个沸点中最高的沸点。

[0196] 从减少中空颗粒中的疏水性溶剂的残留量的方面出发,在前体组合物中鼓入非活性气体时的温度优选为从疏水性溶剂的沸点减去30℃后的温度以上的温度,更优选为从疏水性溶剂的沸点减去20℃后的温度以上的温度。另外,鼓气时的温度通常设为上述聚合工序中的聚合温度以上的温度。虽没有特别限定,但可以将鼓气时的温度设为50℃以上且100℃以下。

[0197] 作为鼓入的非活性气体,没有特别限定,能够举出例如氮、氩等。

[0198] 鼓气的条件可根据疏水性溶剂的种类和量来适当调节以使得能够除去前体颗粒所内包的疏水性溶剂,没有特别限定,例如可以以1~3L/分钟的量鼓入非活性气体1~10小时。

[0199] 在该方法中,可得到内包有非活性气体的中空颗粒的浆料。将固液分离该浆料而得到的中空颗粒进行干燥,除去残留在中空颗粒中的水系介质,由此可得到气体占据中空部的中空颗粒。

[0200] 当将通过在将浆料状的前体组合物固液分离之后在气体中除去前体颗粒中的疏水性溶剂而得到中空部被气体充满的中空颗粒的方法,与通过在包含前体颗粒和水系介质的浆料中除去该前体颗粒所内包的疏水性溶剂之后进行固液分离而在气体中除去残留在中空颗粒中的水系介质而得到中空部被气体充满的中空颗粒的方法进行比较时,前者的方法有在除去疏水性溶剂的工序中空颗粒不易破碎的优点,后者的方法有通过使用非活性气体的鼓气而使疏水性溶剂的残留量变少的优点。

[0201] 除此之外,作为在聚合工序之后、固液分离工序之前,不将聚合工序中得到的浆料状的前体组合物固液分离而是除去前体颗粒所内包的疏水性溶剂的方法,也可以使用例如:在规定的压强下(高压下、常压下或减压下)将前体颗粒所内包的疏水性溶剂从前体组合物中蒸馏除去的方法;在规定的压强下(高压下、常压下或减压下)在前体组合物中导入氮、氩、氦等非活性气体或水蒸气而蒸馏除去的方法。

[0202] (6) 其它

[0203] 作为除上述(1)~(5)以外的工序,也可以附加例如下述(6-a)清洗工序、下述(6-b)颗粒内部的置换工序。

[0204] (6-a) 清洗工序

[0205] 清洗工序是指在上述溶剂除去工序之前为了除去包含前体颗粒的前体组合物中残留的分散稳定剂而添加酸或碱来进行清洗的工序。在使用的分散稳定剂为可溶于酸的无机分散稳定剂的情况下,优选向包含前体颗粒的前体组合物中添加酸来进行清洗,另一方面,在使用的分散稳定剂为可溶于碱的无机化合物的情况下,优选向包含前体颗粒的前体组合物中添加碱来进行清洗。

[0206] 此外,在使用可溶于酸的无机分散稳定剂作为分散稳定剂的情况下,优选向包含前体颗粒的前体组合物中添加酸来将pH调节至优选为6.5以下、更优选为6以下。作为添加的酸,能够使用硫酸、盐酸、硝酸等无机酸、以及甲酸、乙酸等有机酸,从分散稳定剂的除去

效率高、对制造设备的负担小的方面出发,特别优选硫酸。

[0207] (6-b) 颗粒内部的置换工序

[0208] 颗粒内部的置换工序是指将中空颗粒内部的气体、液体置换为其它气体、液体的工序。通过这样的置换,能够改变中空颗粒内部的环境、或者选择性地将分子封入中空颗粒内部、或者配合用途来修饰中空颗粒内部的化学结构。

[0209] 本发明的中空颗粒包含上述聚合性单体的聚合物作为壳的主成分,该聚合物形成中空颗粒的壳的骨架。

[0210] 从提高耐压性的方面出发,本发明的中空颗粒优选壳所包含的上述聚合物包含交联性单体单元。在上述聚合物的100质量份的全部单体单元中,交联性单体单元的含量优选为50质量份以上,更优选为60质量份以上,进一步优选为70质量份以上,更进一步优选为80质量份以上。另一方面,在不损害本发明的效果的范围内,上述聚合物可以含有非交联性单体单元,在该情况下,交联性单体单元的含量在上述聚合物的100质量份的全部单体单元中例如可以为95质量份以下,也可以为90质量份以下。

[0211] 从提高耐压性的方面出发,本发明的中空颗粒优选壳所包含的上述聚合物包含三官能以上交联性单体单元。在上述聚合物的100质量份的全部单体单元中,三官能以上交联性单体单元的含量作为下限优选为10质量份以上,更优选为20质量份以上,作为上限优选为50质量份以下,更优选为40质量份以下,进一步优选为30质量份以下。

[0212] 从提高耐压性的方面出发,本发明的中空颗粒优选壳所包含的上述聚合物包含双官能交联性单体单元和三官能以上交联性单体单元。在上述聚合物包含双官能交联性单体单元和三官能以上交联性单体单元的情况下,在双官能交联性单体单元和三官能以上交联性单体单元的合计100质量份中,三官能以上交联性单体单元的含量优选为5质量份以上,更优选为10质量份以上,进一步优选为20质量份以上,另一方面,优选为50质量份以下,更优选为40质量份以下。

[0213] 另外,在本发明中,有时将来自双官能交联性单体的交联性单体单元称为“双官能交联性单体单元”,有时将来自三官能以上交联性单体的交联性单体单元称为“三官能以上交联性单体单元”。

[0214] 此外,从容易提高壳的均匀性的方面出发,本发明的中空颗粒优选壳所包含的上述聚合物包含丙烯酸系单体单元。丙烯酸系单体单元的含量没有特别限定,在100质量%的全部单体单元中优选为10质量份以上,更优选为20质量份以上。

[0215] 此外,从容易提高壳的均匀性、提高耐压性的方面出发,本发明的中空颗粒优选壳所包含的上述聚合物包含丙烯酸系单体单元和烃单体单元。

[0216] 在上述聚合物的100质量份的全部单体单元中,丙烯酸系单体单元和烃单体单元的合计含量优选为80质量份以上,更优选为90质量份以上,进一步优选为98质量份以上,更进一步优选为99质量份以上。

[0217] 在壳所包含的上述聚合物包含丙烯酸系单体单元和烃单体单元的情况下,从提高中空颗粒的耐压性的方面出发,在丙烯酸系单体单元和烃单体单元的合计100质量份中,烃单体单元的含量作为下限优选为10质量份以上,更优选为20质量份以上,进一步优选为30质量份以上,作为上限优选为90质量份以下,更优选为80质量份以下。

[0218] 在本发明的中空颗粒中,上述聚合性单体的聚合物的含量在壳的100质量%的全

部固体成分中优选为96质量%以上,更优选为97质量%以上。通过使上述聚合物的含量为上述下限值以上,能够抑制中空颗粒的耐压性降低。即,从抑制中空颗粒的耐压性降低的方面出发,在壳的100质量%的全部固体成分中,除上述聚合物以外的成分的含量优选为4质量%以下,更优选为3质量%以下。

[0219] 另外,作为本发明的中空颗粒所包含的除上述聚合物以外的成分,可举出例如保持未反应状态的残留的聚合性单体、与上述聚合性单体的聚合物不同的聚合物、聚合引发剂的分解物、在聚合性单体的原料中作为杂质包含的低分子化合物等。上述成分中,低沸点的成分(例如沸点200℃以下)通常在中空颗粒的制造过程被除去,高沸点的成分(例如沸点250℃以上)有时无法被除去而残留。

[0220] 本发明的中空颗粒的孔隙率为50%以上,优选为60%以上,更优选为65%以上。通过使孔隙率为上述下限值以上,中空颗粒的轻质性、隔热性和介电特性等也优异。中空颗粒的孔隙率的上限没有特别限定,从抑制中空颗粒的耐压性降低的方面出发,优选为90%以下,更优选为85%以下,进一步优选为80%以下。

[0221] 中空颗粒的孔隙率由中空颗粒的表观密度 D_1 和真密度 D_0 算出。

[0222] 中空颗粒的表观密度 D_1 的测定法如下所述。首先,在容量为100cm³的容量瓶中填充约30cm³的中空颗粒,精确称量填充的中空颗粒的质量。接着,一边注意不混入气泡,一边在填充有中空颗粒的容量瓶中精确装满异丙醇至刻度线。精确称量加入到容量瓶中的异丙醇的质量,基于下式(I)计算中空颗粒的表观密度 D_1 (g/cm³)。

[0223] 式(I):

[0224] 表观密度 $D_1 = [\text{中空颗粒的质量}] / (100 - [\text{异丙醇的质量}] / [\text{测定温度时的异丙醇的比重}])$

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

[0226] 中空颗粒的真密度 D_0 的测定法如下所述。在预先将中空颗粒粉碎之后,在容量为100cm³的容量瓶中填充约10g的中空颗粒的碎片,精确称量填充的碎片的质量。然后与上述表观密度的测定同样地将异丙醇加入到容量瓶中,精确称量异丙醇的质量,基于下式(II)计算中空颗粒的真密度 D_0 (g/cm³)。

[0227] 式(II):

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

[0229] 真密度 D_0 相当于中空颗粒中仅壳部分的比重。由上述测定方法显然可知,在算出真密度 D_0 时,中空部不视为中空颗粒的一部分。

[0230] 中空颗粒的孔隙率(%)根据中空颗粒的表观密度 D_1 和真密度 D_0 通过下式(III)算出。

[0231] 式(III):

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

[0233] 对于本发明的中空颗粒的体积平均粒径,作为下限,优选为5.0μm以上,更优选为6.0μm以上,进一步优选为7.0μm以上,作为上限,优选为40.0μm以下,更优选为30.0μm以下,进一步优选为20.0μm以下。如果中空颗粒的体积平均粒径为上述下限值以上,则容易兼顾

高孔隙率和优异的耐压性,此外中空颗粒彼此的凝聚性变小,因此能够发挥优异的分散性。如果中空颗粒的体积平均粒径为上述上限值以下,则容易提高壳的均匀性,因此容易得到耐压性优异的中空颗粒。

[0234] 另外,本发明的中空颗粒的粒径能够根据例如相对于聚合性单体与疏水性溶剂的合计质量的分散稳定剂的含量等来调节。

[0235] 本发明的中空颗粒的壳的厚度没有特别限定,从提高耐压性的方面出发,优选为 $0.30\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $0.40\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $0.50\mu\text{m}$ 以上,更进一步优选为 $0.60\mu\text{m}$ 以上,从提高孔隙率的方面出发,优选为 $3.00\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $2.00\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $1.50\mu\text{m}$ 以下。

[0236] 另外,在本发明中,中空颗粒的壳的厚度为使用中空颗粒的体积平均粒径 R 和孔隙率通过下式(1)来算出中空颗粒的内径 r 并使用该内径 r 和体积平均粒径 R 通过下式(2)算出的值。

[0237] 式(1):

$$[0238] \quad 4/3\pi \times (R/2)^3 \times (\text{孔隙率}/100) = 4/3\pi \times (r/2)^3$$

[0239] 式(2):

$$[0240] \quad \text{壳厚} = (R-r)/2$$

[0241] 另外,上述式(1)中的孔隙率为由百分率表示的数值。

[0242] 中空颗粒的粒度分布(体积平均粒径(D_v)/数均粒径(D_n))可以为例如1.1以上且2.5以下。通过使该粒度分布为2.5以下,可得到压缩强度特性和耐热性在颗粒间偏差小的颗粒。此外,通过使该粒度分布为2.5以下,在例如制造添加有本发明的中空颗粒的片状的成型体时,能够制造厚度均匀的产品。

[0243] 对于中空颗粒的体积平均粒径(D_v)和数均粒径(D_n),能够例如通过粒度分布测定装置来测定中空颗粒的粒径,分别算出其数均和体积平均,将得到的值作为该颗粒的数均粒径(D_n)和体积平均粒径(D_v)。粒度分布为体积平均粒径除以数均粒径的值。

[0244] 本发明的中空颗粒的形状只要在内部形成有中空部,则没有特别限定,可举出例如球形、椭圆球形、无定形等。在这些之中,从制造的容易性和耐压性等的观点出发,优选球形。

[0245] 本发明的中空颗粒可以具有一个或两个以上的中空部,从维持高孔隙率与机械强度的良好的平衡的方面出发,优选仅具有一个中空部。在本发明的中空颗粒中,仅具有一个或两个中空部的颗粒的比例优选为90质量%以上,更优选为95质量%以上。进而,仅具有一个中空部的颗粒的比例优选为90质量%以上,更优选为95质量%以上。

[0246] 此外,本发明的中空颗粒具有的壳和在具有两个以上中空部的情况下将相邻的中空部隔开的阻隔壁可以为多孔状,从提高耐压性的方面出发,优选是密实的。

[0247] 本发明的中空颗粒的平均圆度可以为 $0.950 \sim 0.995$ 。

[0248] 本发明的中空颗粒的形状的图像的一个例子是由薄的皮膜构成并且由气体鼓起的袋子,其剖面图如图1的(5)中的中空颗粒10所示。在该例子中,在外侧设置有一张薄的皮膜,其内部被气体充满。

[0249] 另外,颗粒形状能够例如通过SEM、TEM进行确认。

[0250] 此外,从耐压性的观点出发,本发明的中空颗粒优选圆度为0.85以下的颗粒的比

例少。圆度为0.85以下的颗粒典型地是发生了凹陷等变形、破裂的颗粒,在本发明中,有时称为“异形的颗粒”。这样的异形的颗粒由于容易局部地受到外压,与球状的颗粒相比耐压性差。进而,异形的颗粒与球状的颗粒相比,分散在黏结剂树脂中时容易凝聚,有分散性差的问题。在将异形的颗粒分散在黏结剂树脂中的情况下,容易生成凝聚体,凝聚体容易受到外压,由此耐压性更差。因此,通过降低中空颗粒所包含的异形的颗粒的比例,能够提高中空颗粒的分散性和耐压性。

[0251] 本发明的中空颗粒可以包含少量发生了颗粒的破裂、变形等的圆度低的颗粒作为杂质,在100质量%的本发明的中空颗粒中,圆度为0.85以下的颗粒的比例优选为10质量%以下,更优选为7质量%以下,进一步优选为5质量%以下,更进一步优选为4质量%以下,特别优选为3质量%以下。

[0252] 圆度被定义为具有与颗粒的投影像相同的面积的圆的直径(等效圆面积直径)除以具有与颗粒的投影像相同的周长的圆的直径(等效圆周长直径)的值。在颗粒为完美球体的情况下圆度为1,颗粒的表面形状越复杂则圆度的值越小。

[0253] 在本发明中,圆度使用流动式颗粒成像测定装置以图像分辨率0.185 μm /像素来测量。

[0254] 作为流动式颗粒成像测定装置,能够优选使用例如日本分光株式会社(JASCO INTERNATIONAL CO.,LTD)制的商品名“IF-3200”。测定样品可通过例如将在直链烷基苯磺酸钠的水溶液(浓度0.3%)中加入有0.10~0.12g的中空颗粒的混合液用超声波清洗机进行5分钟分散处理来制备。

[0255] 平均圆度为任意选择的1000~3000个颗粒的圆度的平均值。

[0256] 此外,本发明的中空颗粒的热分解起始温度优选为150~400 $^{\circ}\text{C}$,更优选为200~350 $^{\circ}\text{C}$ 。热分解起始温度在上述范围内的中空颗粒的耐热性优异。

[0257] 在本发明中,中空颗粒的热分解起始温度能够在重量减少5%时的温度通过TG-DTA装置在空气气氛下,在空气流量230mL/分钟、升温速度10 $^{\circ}\text{C}$ /分钟的条件下进行测定。

[0258] 本发明的中空颗粒的耐压性优异,因此在与其它材料混炼时和混炼后的成型时不易破碎,在添加到成型体中的情况下,作为轻质化材料、隔热材料、隔音材料、减震材料等的效果优异,因此优选作为成型体用添加剂,优选用作例如树脂制成型体用添加剂。此外,本发明的中空颗粒经过混炼、注射成型等施加外压的工艺也不易破碎,孔隙率不易降低,因此特别优选用作经过施加外压的工艺而得到的成型体用的添加剂。

[0259] 含有本发明的中空颗粒的成型体可以含有例如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚氨酯、环氧树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)树脂、丙烯腈-苯乙烯(AS)树脂、聚(甲基)丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚苯醚、聚苯硫醚、聚酯、聚四氟乙烯、马来酰亚胺树脂、双马来酰亚胺三嗪树脂、液晶性聚酯树脂、酚醛树脂、乙烯酯树脂、不饱和聚酯树脂、氰酸酯树脂、聚醚酮酮树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚苯醚树脂、三聚氰胺树脂、脲树脂、硅树脂、醇酸树脂、苯并咪唑树脂、烯丙基树脂、苯胺树脂、丙烯酸树脂等热塑性树脂、热固性树脂或常温固化性树脂作为树脂。另外,根据树脂的种类,可以适当将胺类、酸酐类、咪唑类、硫醇类、酚类,萘酚类、苯并咪唑类、氰酸酯类和碳二亚胺类等固化剂或催化剂混合。

[0260] 此外,含有本发明的中空颗粒的成型体可以含有热塑性弹性体作为树脂。作为热

塑性弹性体能够使用以往用作成型用树脂的热塑性弹性聚合物,可举出例如聚氨酯系弹性体、苯乙烯系弹性体、烯炔系弹性体、酰胺系弹性体和酯系弹性体等。热塑性弹性体通常具有在常温(25℃)显示橡胶弹性、能够在高温被塑化而成型这样的性质。

[0261] 此外,含有本发明的中空颗粒的成型体并不限于树脂制成型体,可以为例如橡胶制成型体,也可以为混合包含树脂与橡胶的成型体。含有本发明的中空颗粒的成型体可以含有例如天然橡胶(NR)、异戊二烯橡胶(IR)、丁二烯橡胶(BR)、苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶(SBR)、丙烯腈-丁二烯共聚物橡胶(NBR)、乙烯-丙烯-二烯炔三元共聚物(EPDM)等橡胶。上述橡胶可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0262] 此外,含有本发明的中空颗粒的成型体可以进一步含有碳纤维、玻璃纤维、芳香族聚酰胺纤维、聚乙烯纤维等有机或无机的纤维。本发明的中空颗粒也能够作为填料含有在使用热塑性或热固性等的树脂或者橡胶而形成的成型体、以及使用热塑性或热固性等的树脂或者橡胶和进一步包含纤维的材料而形成的成型体中。

[0263] 作为含有本发明的中空颗粒的树脂制成型体或橡胶制成型体的用途,能够举出例如汽车、电气、电子、建筑、航空、航天等各种领域中使用的反光材料、隔热材料、隔音材料和低介电材料等构件、食品用容器、运动鞋、凉鞋等鞋、家电部件、自行车部件、文具、工具、3D打印机的细丝(filament)等。

[0264] 此外,本发明的中空颗粒由于介电特性也优异,所以作为例如向在印刷布线板等电子部件的制造中使用的绝缘树脂片中添加的添加剂也是有用的。含有本发明的中空颗粒的绝缘树脂片能够通过例如如下方式来制造:制备将上述热塑性树脂、热固性树脂、热塑性弹性体或它们的混合物与本发明的中空颗粒混合的组合物,将该组合物在片状基材的单面或两面上通过涂敷干燥、挤出成型或转印等成型为片状。在绝缘树脂片所含有的树脂或弹性体具有黏合性的情况下,能够将该绝缘树脂片用作黏合性片,具体而言,能够用作例如接合片。接合片是在制造多层印刷布线基板的情况下,用于将导体层与有机绝缘层接合而使用的绝缘黏合层形成材料。

[0265] 此外,本发明的中空颗粒由于具有高孔隙率、不易破碎、耐热性也优异,所以满足底涂材料所要求的隔热性、缓冲性(减震性),也满足适于热敏纸用途的耐热性。此外,本发明的中空颗粒也可用作光泽、遮盖力等优异的塑料颜料。

[0266] 进而,本发明的中空颗粒由于能够通过浸渍处理、减压或加压浸渍处理等方法将香料、化学品、农药、油墨成分等有用成分封入到内部,所以能够根据内部所包含的成分而用于各种用途。

[0267] 进而,本发明的中空颗粒也优选用作防锈剂。本发明的中空颗粒也可用作降低导电率的添加剂,因此例如含有本发明的中空颗粒的涂料能够用作用于提高钢材等的防腐蚀性、防锈性的防锈涂料(涂装基底、润滑涂料等)。此外,也能够使添加到防锈涂料中的中空颗粒内包防锈添加剂。

[0268] 实施例

[0269] 以下,举出实施例和比较例对本发明进一步进行具体说明,但本发明并不限于这些实施例。另外,只要没有特别说明,份和%为质量基准。

[0270] [实施例1]

[0271] (1) 混合液制备工序

- [0272] 首先,将下述材料混合作为油相。
- [0273] 乙二醇二甲基丙烯酸酯 25份
- [0274] 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 30份
- [0275] 二乙烯基苯 26份
- [0276] 乙基乙烯基苯 19份
- [0277] 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(油溶性聚合引发剂)3份
- [0278] 疏水性溶剂:己烷100份
- [0279] 另一方面,在搅拌槽中,在室温下,向在494份的离子交换水中溶解有17.1份的氯化镁(水溶性多价金属盐)的水溶液中在搅拌下缓慢添加在121份的离子交换水中溶解有12.1份的氢氧化钠(碱金属氢氧化物)的水溶液,制备氢氧化镁胶体(水难溶性的金属氢氧化物胶体)分散液(氢氧化镁4份),作为水相。
- [0280] 通过将得到的水相与油相混合来制备混合液。
- [0281] (2) 悬浮工序
- [0282] 将上述混合液制备工序中得到的混合液利用分散机(谱莱密克司株式会社制,产品名:HOMOMIXER)在转速4000rpm的条件下搅拌1分钟使其悬浮,制备内包有疏水性溶剂的单体组合物的液滴分散在水中的悬浮液。
- [0283] (3) 聚合工序
- [0284] 在氮气气氛下在65℃的温度条件下将上述悬浮工序中得到的悬浮液搅拌1小时30分钟,进行聚合反应,得到包含内包有疏水性溶剂的前体颗粒的前体组合物。
- [0285] (4) 清洗工序和固液分离工序
- [0286] 利用稀硫酸清洗(25℃,10分钟)上述前体组合物,使pH为5.5以下。接着,在利用过滤将水分离之后,新加入200份的离子交换水进行再浆料化,在室温(25℃)反复进行数次水清洗处理(清洗、过滤、脱水),进行过滤分离,得到固体成分。通过干燥机在40℃的温度干燥得到的固体成分,得到内包有疏水性溶剂的前体颗粒。
- [0287] (5) 溶剂除去工序
- [0288] 通过真空干燥机在200℃、氮气气氛的条件下将上述固液分离工序中得到的前体颗粒进行12小时加热处理,由此除去颗粒所内包的疏水性溶剂,得到实施例1的中空颗粒。得到的中空颗粒根据扫描式电子显微镜的观察结果和孔隙率的值,确认到这些颗粒为球状并且具有中空部。
- [0289] [实施例2]
- [0290] 在实施例1中,在上述“(1)混合液制备工序”中,如表1所示那样变更己烷的添加量,除此以外,以与实施例1相同的步骤得到实施例2的中空颗粒。
- [0291] [实施例3~4]
- [0292] 在实施例1中,在上述“(1)混合液制备工序”中,如表1所示那样变更聚合性单体的种类和添加量,除此以外,以与实施例1相同的步骤得到实施例3~4的中空颗粒。
- [0293] [实施例5]
- [0294] 在实施例1中,在上述“(1)混合液制备工序”中,调节氯化镁和氢氧化钠的添加量,将水相(氢氧化镁胶体分散液)中的氢氧化镁量变更为10份,除此以外,以与实施例1相同的步骤得到实施例5的中空颗粒。

[0295] [实施例6]

[0296] 在实施例1中,在上述“(1)混合液制备工序”中,将水相中的离子交换水的量变更为合计780份,除此以外,以与实施例1相同的步骤得到实施例6的中空颗粒。

[0297] [实施例7~8]

[0298] 在实施例1中,在上述“(1)混合液制备工序”中,如表1所示那样变更聚合性单体的种类和添加量、以及疏水性溶剂的种类和添加量,除此以外,以与实施例1相同的步骤得到实施例7~8的中空颗粒。

[0299] [比较例1]

[0300] 首先,将下述材料混合作为油相。

[0301] 甲基丙烯酸 5份

[0302] 乙二醇二甲基丙烯酸酯 65份

[0303] 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 30份

[0304] 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(油溶性聚合引发剂) 3份

[0305] 疏水性溶剂:环己烷187份

[0306] 另一方面,将在615份的离子交换水中加入3.0份的表面活性剂并混合的混合物作为水相。

[0307] 通过将上述得到的水相与油相混合来制备混合液。

[0308] 将上述混合液利用管线式乳化分散机(大平洋机工株式会社制,产品名:Milder)在转速15000rpm的条件下搅拌使其悬浮,制备内包有疏水性溶剂的聚合性单体液滴分散在水中的悬浮液。

[0309] 在氮气气氛下在65℃的温度条件下将上述悬浮液搅拌4小时,进行聚合反应,得到包含内包有疏水性溶剂的前体颗粒的前体组合物。

[0310] 通过在75℃的温度条件下在上述前体组合物中以2L/分钟鼓入氮气4小时,除去前体颗粒所内包的疏水性溶剂,得到含有水的中空颗粒的浆料。之后,在利用过滤将水分离之后,新加入200份的离子交换水进行再浆料化,在室温(25℃)反复进行数次水清洗处理(清洗、过滤、脱水),进行过滤分离,得到固体成分。通过在60℃干燥得到的固体成分5小时,除去颗粒中含有的水,得到比较例1的中空颗粒。

[0311] [比较例2]

[0312] 在实施例1中,如下述那样地变更上述“(1)混合液制备工序”,在上述“(3)聚合工序”中将聚合反应的时间变更为4小时,在上述“(5)溶剂除去工序”中将加热处理的时间变更为6小时,除此以外,以与实施例1相同的步骤得到比较例2的中空颗粒。

[0313] 在比较例2中,混合液制备工序如下述那样进行。

[0314] 首先,将混合下述材料的混合物作为油相。

[0315] 乙二醇二甲基丙烯酸酯100份

[0316] 极性树脂(MMA/AA/EA共聚物) 2份

[0317] 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(油溶性聚合引发剂) 3份

[0318] 疏水性溶剂:环己烷207份

[0319] 另一方面,在搅拌槽中,在室温下,向在225份的离子交换水中溶解有7.8份的氯化镁(水溶性多价金属盐)的水溶液中在搅拌下缓慢添加在55份的离子交换水中溶解有5.5份

的氢氧化钠(碱金属氢氧化物)的水溶液,制备氢氧化镁胶体(水难溶性的金属氢氧化物胶体)分散液(氢氧化镁4份),作为水相。

[0320] 通过将得到的水相与油相混合来制备混合液。

[0321] [比较例3]

[0322] 在比较例2中,在上述“(1)混合液制备工序”中将环己烷的添加量变更为187份,将水相中的离子交换水的量变更为合计615份,除此以外,以与比较例2相同的步骤得到比较例3的中空颗粒。

[0323] 另外,比较例2和比较例3中使用的极性树脂(MMA/AA/EA共聚物)通过以下步骤合成。

[0324] 在反应容器内投入200份的甲苯,一边搅拌甲苯一边将反应容器内充分用氮气置换后,升温至90℃,之后历经2小时向反应容器中滴加96.2份的甲基丙烯酸甲酯(MMA)、0.3份的丙烯酸(AA)、3.5份的丙烯酸乙酯(EA)以及2.8份的过氧化-2-乙基己酸叔丁酯(日本油脂株式会社制,商品名:PERBUTYL O)的混合溶液。进而,在甲苯回流下保持10小时,由此完成聚合,之后,在减压下蒸馏除去溶剂,得到极性树脂(MMA/AA/EA共聚物,数均分子量10000)。

[0325] [评价]

[0326] 对各实施例和各比较例中得到的中空颗粒进行以下的测定和评价。结果示于表1中。

[0327] 1.中空颗粒的体积平均粒径

[0328] 使用粒度分布测定机(贝克曼库尔特公司制,产品名:Multisizer 4e)来测定中空颗粒的体积平均粒径。测定条件为孔径:50 μm 、分散介质:ISOTON II(:产品名)、浓度为10%、测定颗粒个数:100000个。

[0329] 具体而言,取0.2g的颗粒样品于烧杯中,向其中加入作为分散剂的表面活性剂水溶液(富士胶片株式会社制,产品名:DRIWEL)。向其中进一步加入2ml的分散介质,使颗粒湿润后,加入10ml的分散介质,在通过超声波分散器使其分散1分钟之后利用上述粒度分布测定机进行测定。

[0330] 2.中空颗粒的密度和孔隙率

[0331] 2-1.中空颗粒的表观密度的测定

[0332] 首先,在容量为100 cm^3 的容量瓶中填充约30 cm^3 的中空颗粒,精确称量填充的中空颗粒的质量。接着,一边注意不混入气泡一边在填充有中空颗粒的容量瓶中精确装满异丙醇至刻度线。精确称量加入到容量瓶中的异丙醇的质量,基于上述式(I)计算中空颗粒的表观密度 D_1 (g/cm^3)。

[0333] 2-2.中空颗粒的真密度的测定

[0334] 在预先将中空颗粒粉碎之后,在容量为100 cm^3 的容量瓶中填充约10g的中空颗粒的碎片,精确称量填充的碎片的质量。

[0335] 然后与上述表观密度的测定同样地将异丙醇加入到容量瓶中,精确称量异丙醇的质量,基于上述式(II)计算中空颗粒的真密度 D_0 (g/cm^3)。

[0336] 2-3.孔隙率的算出

[0337] 根据中空颗粒的表观密度 D_1 和真密度 D_0 ,基于上述式(III)计算中空颗粒的孔隙

率。

[0338] 3. 中空颗粒的壳的厚度

[0339] 使用中空颗粒的体积平均粒径 R 和孔隙率通过上述式(1)算出中空颗粒的内径 r , 使用该内径 r 和体积平均粒径 R 通过上述式(2)算出中空颗粒的壳的厚度。

[0340] 4. 压制试验后的孔隙残留率

[0341] 按照下述压制试验方法对中空颗粒测定孔隙残留率。

[0342] [压制试验方法]

[0343] 通过加热至 200°C 的热板将 0.1g 的中空颗粒和 0.9g 的聚丙烯树脂(日本聚丙烯株式会社制, 产品名:NOVATEC PP, 品级:MA1B)熔融并进行混合, 得到混合物。将得到的混合物放入到直径为 14mm 的热压机用金属模具(亚速旺(AS ONE)株式会社制)中, 连同金属模具一起用 200°C 的干燥机加热15分钟后用刮刀进行搅拌。接着, 将填充有搅拌后的混合物的金属模具设置于设定为 80°C 的热压机(亚速旺株式会社制, 型号:H300-15)中, 将 80°C 的缸体放入到金属模具中静置。在金属模具表面的温度下降至 140°C 的时刻以压制压 60MPa (压制机的缸体压为 4MPa)进行加压, 由此得到直径为 14mm 、厚度为 8mm 的圆盘状的成型体。从金属模具中取出得到的圆盘状的成型体, 使用 200°C 的压制机以 1MPa 以下的压强进行加压, 由此使其成为厚度为 0.3mm 的片状, 得到片状成型体。

[0344] 通过下式(A)算出得到的片状成型体所包含的中空颗粒的孔隙残留率, 作为压制试验后的孔隙残留率。

[0345] 式(A):

[0346] 孔隙残留率(%) = $\{(c-a)/(c-b)\} \times 100$

[0347] 在上述式(A)中, a 表示成型体的比重, b 表示假定为维持了孔隙的成型体的比重(计算值), c 表示假定为全部的中空颗粒破碎的成型体的比重(计算值)。

[0348] 用于算出孔隙残留率的片状成型体的比重(上述式(A)中的 a)按照JIS K7112通过水中置换法进行测定。

[0349] 假定为维持了孔隙的成型体的比重(上述式(A)中的 b)通过下式(B)算出。

[0350] 式(B):

[0351] $b = 1 / \{(P_A/P_G) + (R_A/R_G)\}$

[0352] 在上述式(B)中, P_A 表示中空颗粒的添加量, P_G 表示中空颗粒的比重(表观密度 D_1), R_A 表示聚丙烯树脂的添加量, R_G 表示聚丙烯树脂的比重。

[0353] 假定为全部的中空颗粒破碎的成型体的比重(上述式(A)中的 c)通过下式(C)算出。

[0354] 式(C):

[0355] $c = [R_G \times R_A + \{D_0 \times P_A \times (1 - P_V/100)\}] / \{R_A + P_A \times (1 - P_V/100)\}$

[0356] 在上述式(C)中, R_A 表示聚丙烯树脂的添加量, R_G 表示聚丙烯树脂的比重, D_0 表示中空颗粒的真密度, P_A 表示中空颗粒的添加量, P_V 表示中空颗粒的孔隙率(%)。

[0357] 5. 注射成型后的孔隙残留率

[0358] 用搅拌机将10份的中空颗粒、90份的聚丙烯树脂(日本聚丙烯株式会社制, 产品名:NOVATEC PP, 品级:MA1B(230°C 时的MFR: $21\text{g}/\text{分钟}$))混合, 接着, 利用双轴混炼机(东芝机械株式会社制, 产品名:TEM-35B)在以下的混炼条件下进行混炼、挤出、颗粒化, 得到树脂

组合物的颗粒。

[0359] <混炼条件>

[0360] 螺杆径:37mm,L/D=32

[0361] 螺杆转速:250rpm

[0362] 树脂温度:190℃

[0363] 进料速率:6kg/小时

[0364] 将得到的树脂组合物的颗粒在80℃加热6小时,使其干燥,接着使用注射成型装置在以下的成型条件下得到尺寸80mm×10mm×厚度4mm的成型体。

[0365] <成型条件>

[0366] 缸体温度:200℃

[0367] 金属模具温度:70℃

[0368] 注射压强:70MPa

[0369] 保持压强:30MPa

[0370] 通过上述式(A)算出由注射成型得到的成型体所包含的中空颗粒的孔隙残留率。由注射成型得到的成型体的比重(上述式(A)中的a)按照JIS K 7112通过水中置换法进行测定。假定为维持了孔隙的成型体的比重(上述式(A)中的b)和假定为全部的中空颗粒破碎的成型体的比重(上述式(A)中的c)使用与用于计算上述压制试验后的孔隙残留率的值相同的值。

[0371] [表1]

[0372]

表1

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	比较例1	比较例2	比较例3
聚合性单体	乙二醇二甲基丙烯酸酯	25	25	50		25	70	80	65	100	100
	交联性单体	三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯	30	30		30	30		30		
		季戊四醇四丙烯酸酯			20	20			20		
	二乙烯基苯	26	26	17	45	26					
非交联性单体	甲基丙烯酸								5		
	乙基乙烯基苯	19	19	13	34	19					
疏水性溶剂	油性聚合引发剂	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	环己烷						120	120	187	207	187
添加剂	己烷	100	159		100	100					
	极性树脂										
分散稳定剂	氢氧化镁	4	4	4	4	4	4	4		4	4
	表面活性剂								3		
中空颗粒特性	离子交换水	615	615	615	615	615	615	615	615	280	615
	体积平均粒径(μm)	11.8	10.1	12.2	10.3	5.2	15.1	10.5	2.8	5.5	10.3
	壳的厚度(μm)	0.79	0.57	0.82	0.69	0.41	1.01	0.70	0.65	0.25	0.58
	表观密度D ₁ (g/cm ³)	0.42	0.36	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.36	0.36
	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
	孔隙率(%)	65	70	65	65	65	65	65	65	70	75
	压制试验后的孔隙残留率(%)	100	90	100	100	90	100	80	85	20	10
注射成型后的孔隙残留率(%)	95	80	95	95	80	95	75	80	10	5	

[0373] 在表1中示出各材料的添加量(质量份)和各测定或评价的结果。

[0374] 另外,表1所示的压制试验后的孔隙残留率和注射成型后的孔隙残留率是样品数

10 (n=10) 的平均值。在各实施例和各比较例中,压制试验后的孔隙残留率的变动系数为 0.006 以下。由此,显示出上述压制试验方法为高精度的试验方法。

[0375] [讨论]

[0376] 比较例 1~3 中得到的中空颗粒的压制试验后的孔隙维持率低、耐压性差、注射成型后的孔隙维持率也低。推断在比较例 1、2 中,根据使用的聚合性单体的组成,未形成强度优异的壳,进而壳的厚度薄,由此中空颗粒的耐压性差。在比较例 3 中,使用与比较例 2 相同的聚合性单体使壳厚成为与实施例相同的程度,但得到的中空颗粒与各实施例中得到中空颗粒相比耐压性差。由此可知,为了充分提高中空颗粒的耐压性,不仅需要调节壳厚,还需要调节用于形成壳的聚合性单体的组成等。

[0377] 另一方面,各实施例中得到的中空颗粒是具有中空部的球状的颗粒,在具有 50% 以上高孔隙率的同时,压制试验后的孔隙维持率高至 80% 以上、耐压性优异、注射成型后的孔隙维持率也高。推断在各实施例中,通过调节用于形成壳的聚合性单体的组成、在制造过程中使颗粒内包的疏水性溶剂的种类、中空颗粒的粒径等,可得到耐压性优异的中空颗粒。其中,实施例 1~6 中得到的中空颗粒的压制试验后的孔隙残留率和注射成型后的孔隙残留率高、耐压性特别优异。推断在实施例 1~6 中,通过使用丙烯酸系单体和烃单体的组合作为聚合性单体、使用链状烃系溶剂作为疏水性溶剂,壳的均匀性提高,结果是耐压性提高。

[0378] 另外,对于各实施例中得到的中空颗粒研究了任意的 3000 个颗粒,结果是,在任一个实施例中,圆度为 0.85 以下的颗粒的比例均为 10 质量% 以下,仅具有一个或两个中空部的颗粒的比例为 90 质量% 以上。

[0379] 附图标记说明

[0380] 1:水系介质;

[0381] 2:低极性材料;

[0382] 4a:疏水性溶剂;

[0383] 4b:除疏水性溶剂以外的材料;

[0384] 6:壳;

[0385] 7:中空部;

[0386] 8:液滴;

[0387] 9:前体颗粒;

[0388] 10:中空部被气体充满的中空颗粒。

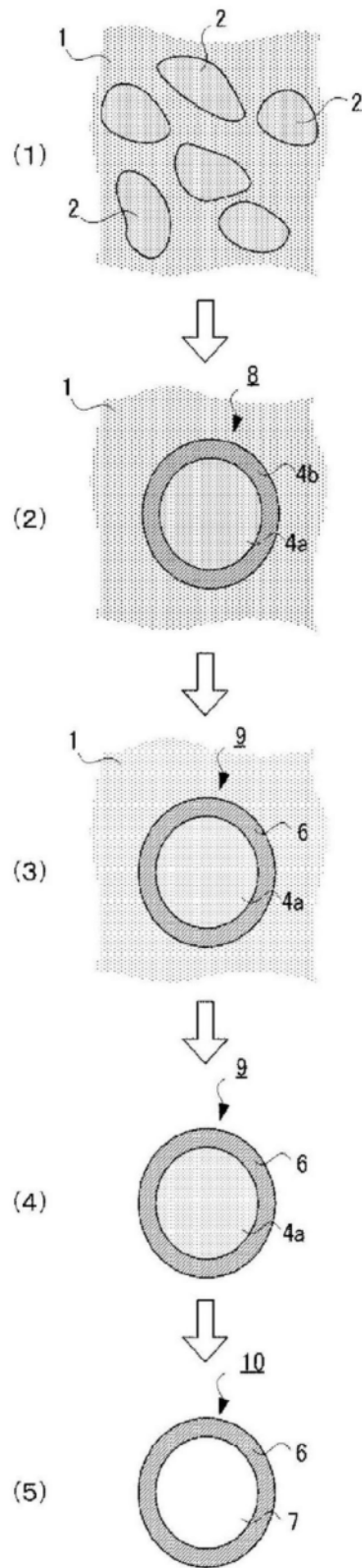


图1