

(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
2023年5月4日(04.05.2023)



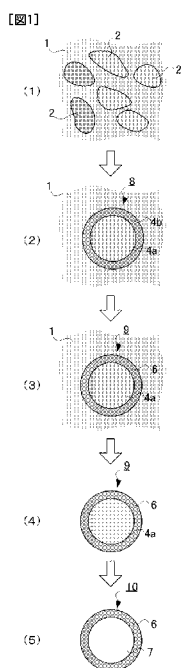
(10) 国際公開番号

WO 2023/074651 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 212/36 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)
C08F 2/18 (2006.01) B01J 13/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/039609
- (22) 国際出願日: 2022年10月25日(25.10.2022)
- (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 2021-177264 2021年10月29日(29.10.2021) JP
特願 2021-177265 2021年10月29日(29.10.2021) 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: 柳生 左京 (YAGYU, Sakyo); 〒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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, CV, 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 PARTICLE, METHOD FOR PRODUCING HOLLOW PARTICLE, RESIN COMPOSITION, AND MOLDED BODY

(54) 発明の名称: 中空粒子、中空粒子の製造方法、樹脂組成物、及び成形体



(57) Abstract: Provided are: a hollow particle which exhibits good dielectric properties and solvent resistance and which can lower the dielectric constant and dielectric loss tangent of a resin molded body; and a method for producing the hollow particle. The hollow particle comprises a shell that contains a resin and a hollow part that is surrounded by the shell and which has a porosity of 50% or more. The shell contains a polymer containing 70 mass% or more of crosslinkable hydrocarbon monomer units as the resin. In a hollow particle immersion test, when adding 0.1 mg of hollow particles to 4 mL of toluene in an environment at 25°C, shaking the same for 10 minutes at a shaking speed of 100 rpm and then leaving to rest for 48 hours, the amount of hollow particles that sediment in the toluene is less than 5 mass%.

(57) 要約: 誘電特性及び耐溶剤性が良好であり、樹脂成形体を低誘電率化及び低誘電正接化することができる中空粒子、及び当該中空粒子の製造方法を提供する。樹脂を含むシェルおよび当該シェルに取り囲まれた中空部を備え、空隙率が50%以上である中空粒子であって、前記シェルが前記樹脂として、架橋性炭化水素単量体単位を70質量%以上含む重合体含有し、25°Cの環境下、中空粒子0.1mgをトルエン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、トルエン中に沈殿する中空粒子が5質量%未満である、中空粒子。

WO 2023/074651 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, ME, 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、中空粒子の製造方法、樹脂組成物、及び成形体

技術分野

[0001] 本開示は、中空粒子、中空粒子の製造方法、樹脂組成物、及び成形体に関する。

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ため、軽量化、断熱化、低誘電率化等の目的で、樹脂、塗料又は各種成形体等に添加されて用いられており、その用途は、自動車、自転車、航空、電気、電子、建築、家電、容器、文具、工具、履物等の広範な分野に及ぶ。

[0003] 電気又は電子等の分野では、絶縁材料を低誘電率化及び低誘電正接化させる目的で、絶縁材料に中空粒子を添加することが試みられている。特許文献1には、アクリル系樹脂を用いて、乳化重合により製造した中空粒子が開示されているが、アクリル系樹脂のシェルを備える中空粒子は、比誘電率及び誘電正接が比較的高いため、低誘電率化及び低誘電正接化の効果が十分に得られないという問題がある。

そこで、中空粒子の低誘電率化及び低誘電正接化を図るために、スチレン系樹脂を用いた中空粒子が製造されている。例えば、特許文献2には、シェル部が、芳香族系架橋性モノマー（a）、芳香族系単官能モノマー（b）、及び特定の構造を有する（メタ）アクリル酸エステル系モノマー（c）を含むモノマー組成物を重合して得られる芳香族系ポリマー（P1）を含む中空粒子が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2010-149024号公報

特許文献2：国際公開第2021/085189号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] また、比誘電率及び誘電正接が低い絶縁樹脂として、近年、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル（PPE）が着目されている。しかしながら、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテルを用いて形成される樹脂フィルムに、特許文献2に記載される中空粒子を含有させても、後述する比較例4に示すように、中空粒子による低誘電率化及び低誘電正接化の効果を十分に得ることはできない。熱硬化性樹脂を用いて形成される樹脂フィルムは、通常、熱硬化性樹脂を溶剤に溶解した樹脂組成物の塗膜を加熱することにより得られるため、樹脂組成物中の有機溶剤が、中空粒子のシェルを浸透して粒子内部に入り込み、熱硬化後も残留することにより、中空部内の気体が占める割合が減少する結果、低誘電率化及び低誘電正接化の効果が不十分になると推定される。

[0006] 本開示の課題は、誘電特性及び耐溶剤性が良好であり、樹脂成形体を低誘電率化及び低誘電正接化することができる中空粒子を提供すること、誘電特性及び耐溶剤性が良好な中空粒子を製造する方法を提供すること、並びに、当該中空粒子を含有する樹脂組成物、及び当該中空粒子を含有する樹脂組成物の成形体を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、中空粒子におけるシェルの樹脂組成とトルエンに対する浸透性に着目し、シェル中に架橋性炭化水素単量体単位を多く含有させ、更に、シェルの形成方法を調整することでトルエンが浸透しにくいシェルとした中空粒子は、誘電特性及び耐溶剤性が良好であり、有機溶剤を含有する樹脂組成物に添加して樹脂成形体を作製した場合に、樹脂成形体を低誘電率化及び低誘電正接化する効果に優れることを見出した。

[0008] 本開示は、樹脂を含むシェルおよび当該シェルに取り囲まれた中空部を備え、空隙率が50%以上である中空粒子であって、

前記シェルが前記樹脂として、架橋性炭化水素単量体単位を70質量%以

上含む重合体を含有し、

25℃の環境下、中空粒子0.1mgをトルエン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、トルエン中に沈殿する中空粒子が5質量%未満である、中空粒子を提供する。

[0009] 本開示の中空粒子においては、周波数1GHzにおける誘電正接が0.0010以下であることが好ましい。

[0010] 本開示の中空粒子においては、前記空隙率が60%以上であることが好ましい。

[0011] 本開示の中空粒子においては、体積平均粒径が1.0μm以上10.0μm以下であることが好ましい。

[0012] また、本発明者は、架橋性炭化水素単量体を用いて懸濁重合法により中空粒子を製造する場合において、重合反応の途中で特定の反応促進用添加液を添加することにより、誘電特性及び耐溶剤性が良好な中空粒子が得られることを見出した。

[0013] 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、空隙率が50%以上である中空粒子の製造方法であって、

重合性単量体、疎水性溶剤、重合開始剤、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、前記重合性単量体、前記疎水性溶剤、および前記重合開始剤を含有する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ことにより、樹脂を含むシェルに取り囲まれた中空部を有し、かつ前記中空部に前記疎水性溶剤を内包する前駆体粒子を含む前駆体組成物を調製する工程とを含み、

前記混合液に含まれる前記重合性単量体100質量%中、架橋性炭化水素単量体の含有量が70質量%以上であり、

前記前駆体組成物を調製する工程において、重合反応の途中で反応促進用

添加液を添加した後、更に重合反応を行い、前記反応促進用添加液として、 20°C の水に対する溶解度が前記疎水性溶剤よりも大きく且つ 0.5 g/L ～ 1000 g/L である低分子化合物を用いる、中空粒子の製造方法を提供する。

[0014] 本開示の中空粒子の製造方法においては、前記反応促進用添加液として非反応性低分子化合物を添加する場合は、当該非反応性低分子化合物の添加量が、前記混合液に含まれる前記重合性単量体及び前記疎水性溶剤の合計質量 100 質量部に対し、 $1\sim 20$ 質量部であることが好ましく、前記反応促進用添加液として反応性低分子化合物を添加する場合は、当該反応性低分子化合物の添加量が、前記混合液に含まれる前記重合性単量体及び前記疎水性溶剤の合計質量 100 質量部に対し、 $1\sim 3$ 質量部であることが好ましい。

[0015] 本開示の中空粒子の製造方法においては、前記前駆体組成物を調製する工程において、前記混合液に含まれる前記重合性単量体の重合転化率が $40\sim 90\%$ のときに、前記反応促進用添加液を添加することが好ましい。

[0016] 本開示の中空粒子の製造方法においては、前記疎水性溶剤が、鎖状炭化水素系溶剤であることが好ましい。

[0017] 本開示の中空粒子の製造方法においては、前記重合開始剤が、有機過酸化物であることが好ましい。

[0018] 更に本開示は、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、樹脂組成物を提供する。

更に本開示は、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、樹脂組成物の成形体を提供する。

発明の効果

[0019] 上記の如き本開示によれば、誘電特性及び耐溶剤性が良好であり、樹脂成形体を低誘電率化及び低誘電正接化することができる中空粒子を提供し、誘電特性及び耐溶剤性が良好な中空粒子を製造する方法を提供する。

更に、上記の如き本開示によれば、当該中空粒子を含有する樹脂組成物、及び当該中空粒子を含有する樹脂組成物の成形体を提供する。

図面の簡単な説明

[0020] [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。

発明を実施するための形態

[0021] 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。

本開示においては、重合性官能基を1つだけ有する重合性単量体を非架橋性単量体と称し、重合性官能基を2つ以上有する重合性単量体を架橋性単量体と称する。架橋性単量体は、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、炭化水素単量体とは、炭素と水素からなる重合性単量体である。架橋性炭化水素単量体とは、重合性官能基を2つ以上有し、且つ炭素と水素からなる重合性単量体である。

また、本開示において、誘電特性が良好であるとは、比誘電率及び誘電正接が低いことを意味し、比誘電率及び誘電正接が低いほど、誘電特性が良好であるとする。

以下、本開示の中空粒子の製造方法、及び本開示の中空粒子について、この順で詳細に説明し、更に、本開示の中空粒子を含有する樹脂組成物及び成形体についても説明する。

[0022] 1. 中空粒子の製造方法

本開示の中空粒子の製造方法は、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、空隙率が50%以上である中空粒子の製造方法であって、

重合性単量体、疎水性溶剤、重合開始剤、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、前記重合性単量体、前記疎水性溶剤、および前記重合開始剤を含有する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ことにより、樹脂を含むシェルに取り囲まれた中空部を有し、かつ前記中空部に前記疎水性溶剤を内包する前駆体粒子を含む前駆体組成物を調製する工程とを含み、

前記混合液に含まれる前記重合性単量体100質量%中、架橋性炭化水素単量体の含有量が70質量%以上であり、

前記前駆体組成物を調製する工程において、重合反応の途中で反応促進用添加剤を添加した後、更に重合反応を行い、前記反応促進用添加剤として、20℃の水に対する溶解度が前記疎水性溶剤よりも大きく且つ0.5g/L～1000g/Lである低分子化合物を用いることを特徴とする。

[0023] 上記本開示の製造方法は、重合性単量体、疎水性溶剤、重合開始剤、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、重合性単量体と疎水性溶剤が相分離し、重合性単量体が表面側に偏在し、疎水性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疎水性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。

本開示の製造方法では、上記基本技術において、重合性単量体中の架橋性炭化水素単量体の割合を多くして、且つ、重合反応の途中で上記特定の反応促進用添加剤を添加することにより、誘電特性及び耐溶剤性が良好な中空粒子を得ることができる。

まず、本開示の製造方法では、懸濁液に含まれる重合性単量体100質量

%中、ジビニルベンゼン等の架橋性炭化水素単量体の含有量が70質量%以上であることにより、炭化水素の割合が多いシェルが形成されるため、アクリル系樹脂をシェルの主成分とする中空粒子等に比べて、比誘電率及び誘電正接が低い樹脂組成を有するシェルを形成することができる。

従来の製造方法では、架橋性炭化水素単量体を用いてシェルを形成しても、有機溶剤を含む樹脂組成物に中空粒子を添加して樹脂成形体を作製すると、樹脂成形体を十分に低誘電率化及び低誘電正接化できない場合があった。従来の製造方法では、重合性単量体中の架橋性単量体の割合を多くしても、重合反応が十分に進行しないことにより、シェルの架橋密度が十分に高くならなかったと推定される。そのため、従来の製造方法で得られた中空粒子は、耐溶剤性が不十分であり、有機溶剤がシェルを浸透しやすく、有機溶剤を含む樹脂組成物に添加して樹脂成形体を作製すると、有機溶剤が中空粒子内部に浸透し、樹脂成形体においても有機溶剤が中空粒子内に残留して、中空部内の気体が占める割合が減少するため、樹脂成形体を十分に低誘電率化及び低誘電正接化できなかつたと推定される。

これに対し、本開示の製造方法では、架橋性炭化水素単量体を多く含む重合性単量体の重合によりシェルを形成し、更に、シェルを形成するための重合反応の途中で上記特定の反応促進用添加液を添加することにより重合反応が促進され、重合反応が十分に進行する。その結果、形成されるシェルは、誘電特性が良好な樹脂組成を有し、架橋密度が高いため、誘電特性及び耐溶剤性に優れた中空粒子を得ることができると推定される。本開示の製造方法では、重合反応の途中で添加される上記特定の反応促進用添加液が、シェル内に入り込んでシェルを膨潤させることでシェルの熱運動を促進し、それにより重合反応が促進されると推定される。

[0024] 本開示の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。

[0025] 本開示の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

重合性単量体、疎水性溶剤、重合開始剤、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、重合性単量体、疎水性溶剤及び重合開始剤を含有する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

前記懸濁液を重合反応に供することにより、樹脂を含むシェルに取り囲まれた中空部を有し、かつ前記中空部に疎水性溶剤を内包する前駆体粒子を含む前駆体組成物を調製する工程、

(4) 固液分離工程

前記前駆体組成物を固液分離することにより、中空部に疎水性溶剤を内包する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前駆体粒子に内包される疎水性溶剤を除去し、中空粒子を得る工程。

なお、本開示においては、中空部が疎水性溶剤で満たされた中空粒子を、中空部が気体で満たされた中空粒子の中間体と考えて、「前駆体粒子」と称する場合がある。本開示において「前駆体組成物」とは、前駆体粒子を含む組成物を意味する。

[0026] 図1は、本開示の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、本開示の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、重合性単量体、疎水性溶剤及び重合開始剤を含む。

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8を含む。単量体組成物の液滴8は、重合性単量体、疎水性溶剤及び重合開始剤を含んでいるが、液滴内の分布は不均一である。単量体組成物の液滴8は、疎水性溶剤4aと、重合性単量体を含む疎水性溶剤以外の材料4bが相分離し、疎水性溶剤4aが中心部に偏在し、疎水性溶剤以外の材料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、中空部に疎水性溶剤を内包する前駆体粒子を含む前駆体組成物の一実施形態を示す断面模式図である。当該前駆体組成物は、水系媒体1、及び当該水系媒体1中に分散する、中空部に疎水性溶剤4aを内包する前駆体粒子9を含む。当該前駆体粒子9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8中の重合性単量体の重合により形成されたものであり、当該重合性単量体の重合体を樹脂として含む。

図1の(4)は、固液分離工程後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)の状態から疎水性溶剤4aを除去した状態を示す。前駆体粒子から疎水性溶剤を除去することにより、気体で満たされた中空部7をシェル6の内部に有する中空粒子10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。

[0027] (1) 混合液調製工程

本工程は、重合性単量体、疎水性溶剤、重合開始剤、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、本開示の効果を損なわない範囲において、そ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) 重合性単量体、(B) 疎水性溶剤、(C) 重合開始剤、(D) 分散安定剤、(E) 水系媒体、(F) その他の材料の順に説明する。

[0028] (A) 重合性単量体

混合液中の重合性単量体は、少なくとも架橋性炭化水素単量体を含み、本開示の効果を損なわない範囲において、非架橋性炭化水素単量体、及び、炭化水素単量体とは異なる重合性単量体を更に含んでいてもよい。

[0029] [架橋性炭化水素単量体]

架橋性炭化水素単量体としては、例えば、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芳香族ジビニル単量体；ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチルブタジエン、ペンタジエン、及びヘキサジエン等の直鎖状又は分岐状のジオレフィン、並びに、ジシクロペンタジエン、シクロペンタジエン、及びエチリデンテトラシクロドデセン等の脂環式のジオレフィン等のジエン系単量体；等が挙げられる。この他に、例えば、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレンとブタジエンのブロック共重合体(SBS)、及びスチレンとイソプレンのブロック共重合体(SIS)等の架橋性マクロマーを使用することもできる。これらの架橋性炭化水素単量体は、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。中でも、重合反応が安定し易く、誘電特性、耐溶剤性、強度及び耐熱性等に優れ

る中空粒子が得られる点から、芳香族ジビニル単量体が好ましく、ジビニルベンゼンがより好ましい。

[0030] 本開示の製造方法においては、混合液に含まれる重合性単量体100質量%中、架橋性炭化水素単量体の含有量は70質量%以上であることにより、架橋密度が高い耐溶剤性に優れたシェルを形成することができ、誘電特性が良好な中空粒子を得ることができる。架橋密度が高いシェルを備える中空粒子は、強度に優れ、潰れ難く、外部から付与される熱等に対しても変形し難いというメリットもある。また、架橋性炭化水素単量体の含有量が70質量%以上であると、単量体組成物の液滴中で、シェルを構成する成分と疎水性溶剤とが相分離しやすいため、中空部が形成されやすい。

架橋性炭化水素単量体の含有量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上である。架橋性炭化水素単量体の含有量の上限は、特に限定はされず、例えば、98質量%以下であってもよく、96質量%以下であってもよい。

[0031] [非架橋性炭化水素単量体]

非架橋性炭化水素単量体としては、例えば、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、エチルビニルベンゼン、エチルビニルビフェニル、エチルビニルナフタレン等の芳香族モノビニル単量体；エチレン、プロピレン、ブチレン等の直鎖状又は分岐状のモノオレフィン；ビニルシクロヘキサン、ノルボルネン、トリシクロドデセン、及び1,4-メタノー1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン等の脂環式のモノオレフィン；等が挙げられる。この他に、非架橋性マクロマーを使用することもできる。これらの非架橋性炭化水素単量体はそれぞれ単独で、または2種以上を組み合わせて使用することができる。中でも、中空粒子の誘電特性を向上する点から、芳香族モノビニル単量体が好ましく、特にエチルビニルベンゼンが好ましい。

[0032] 混合液に含まれる重合性単量体100質量%中、非架橋性炭化水素単量体の含有量は、特に限定はされないが、中空粒子の耐溶剤性の低下を抑制する

点から、上限としては、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、更に好ましくは10質量%以下、より更に好ましくは5質量%以下であり、下限は特に限定はされないが、例えば、2質量%以上であってよく、4質量%以上であってもよい。

[0033] また、中空粒子の誘電特性を向上する点から、架橋性炭化水素単量体と非架橋性炭化水素単量体の合計である炭化水素単量体の含有量が、混合液に含まれる重合性単量体100質量%中、90質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることがより好ましく、98質量%以上であることが更に好ましく、100質量%であることがより更に好ましい。アクリル系単量体等の炭化水素単量体とは異なる重合性単量体の割合が多いほど、得られる中空粒子において比誘電率及び誘電正接が高くなる傾向があるため、誘電特性の観点からは炭化水素単量体の含有量が多いことが好ましい。

[0034] [炭化水素単量体とは異なる重合性単量体]

混合液中の重合性単量体は、本開示の効果を損なわない範囲において、炭化水素単量体とは異なる重合性単量体を更に含んでいてもよい。炭化水素単量体とは異なる重合性単量体は、架橋性単量体であってもよいし、非架橋性単量体であってもよい。

炭化水素単量体とは異なる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)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、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル(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、ジトリメチロールプロパンテトラ(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、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、アリル（メタ）アクリレート、ビニル（メタ）アクリレート等の架橋性アクリル系単量体；ジアリルフタレート等の架橋性アリル系単量体；等を挙げることができる。この他に、例えば、両末端をビニル変性されたポリフェニレンエーテル、及び両末端をメタクリル変性されたポリフェニレンエーテル等の架橋性マクロマーを使用することもできる。

炭化水素単量体とは異なる非架橋性単量体としては、例えば、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、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、 ϵ -ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸等の非架橋性アクリル系単量体；（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アクリルアミド系単量体及びその誘導体；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；等を挙げることができる。この他に、例えば、末端が（メタ）アクリル変性されたポリスチレン、及び末端が（メタ）アクリル変性されたポリメタクリル酸メチル等の非架橋性マクロマーを使用することもできる。

[0035] 中空粒子の耐溶剤性を向上する点から、架橋性炭化水素単量体と、炭化水素単量体とは異なる架橋性単量体との合計である架橋性単量体の含有量が、混合液に含まれる重合性単量体100質量%中、70質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることが更に好ましく、95質量%以上であることがより更に好ましい。架橋性単量体の含有量が多いほど、シェルの架橋密度が高くなりやすいため、中空粒子の耐溶剤性を向上させることができる。架橋性単量体の含有量の上限は、特に限定はされず、例えば、98質量%以下であってもよいし、96質量%以下であってもよい。

[0036] 混合液中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、好ましくは15～50質量%、より好ましくは20～40質量%である。

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疎水性溶剤を除いた固形分の総質量100質量%に対する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。

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。

[0037] (B) 疎水性溶剤

本開示の製造方法で用いられる疎水性溶剤は、非重合性で且つ難水溶性の有機溶剤である。

疎水性溶剤は、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、疎水性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、極性の低い疎水性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、その内部に疎水性溶剤が、その周縁に疎水性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、疎水性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、疎水性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、疎水性溶剤で満たされた中空部が形成されることとなる。

[0038] 疎水性溶剤としては、混合液に含まれる架橋性炭化水素単量体よりも、20℃の水に対する溶解度が小さい有機溶剤を選択することが好ましい。ここで、架橋性炭化水素単量体又は疎水性溶剤が2種以上を組み合わせるものである場合は、上記溶解度が最も大きい疎水性溶剤が、上記溶解度が最も小さい架橋性炭化水素単量体よりも、更に上記溶解度が小さくなるように、

架橋性炭化水素単量体の種類に応じて、疎水性溶剤を選択することが好ましい。

[0039] 上記架橋性炭化水素単量体よりも、20℃の水に対する溶解度が小さい有機溶剤としては、公知の有機溶剤から適宜することができ、特に限定はされないが、例えば、炭化水素系溶剤を好ましく用いることができる。炭化水素系溶剤は、本開示で好ましく用いられる架橋性炭化水素単量体であるジビニルベンゼンよりも20℃の水に対する溶解度が小さい点においても好ましい。

炭化水素系溶剤としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、2-メチルブタン及び2-メチルペンタン等の鎖状炭化水素系溶剤；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン及びシクロヘプタン等の環状炭化水素系溶剤、ベンゼン、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素系溶剤等を挙げることができる。

中でも、中空部が形成されやすい点、誘電特性及び耐溶剤性に優れた中空粒子が得られやすい点、及び、除去が容易で中空粒子における疎水性溶剤の残留量が低減されやすい点から、鎖状炭化水素系溶剤が好ましく、炭素数5～8の鎖状炭化水素系溶剤がより好ましく、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン及びオクタンからなる群から選ばれる少なくとも1種が更に好ましい。

なお、疎水性溶剤は、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。

[0040] また、特に限定されないが、疎水性溶剤の沸点は、後述する溶剤除去工程で除去されやすい点から、好ましくは130℃以下、より好ましくは100℃以下であり、一方で、前駆体粒子に内包されやすい点から、好ましくは50℃以上、より好ましくは60℃以上である。

なお、疎水性溶剤が、複数種類の疎水性溶剤を含有する混合溶剤であり、沸点を複数有する場合は、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が上記上限値以下であることが好ましく、当該混合溶剤に含まれる溶剤のうち最も沸点が低い溶剤の沸点が上記下限値以上であることが好

ましい。

[0041] また、本開示の製造方法で用いられる疎水性溶剤は、20℃における比誘電率が2.0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。疎水性溶剤の比誘電率が2.0以下と十分に小さい場合には、重合性単量体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2.0以下の疎水性溶剤の例は、以下の通りである。カッコ内は比誘電率の値である。

ペンタン（1.8）、ヘキサン（1.9）、ヘプタン（1.9）、オクタン（1.9）。

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。

[0042] 混合液中の疎水性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疎水性溶剤を内包した状態で重合反応が進行するため、疎水性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。

本開示において、混合液中の疎水性溶剤の含有量は、重合性単量体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、粒子内の残留疎水性溶剤量を低減しやすい点から好ましい。混合液中の疎水性溶剤の含有量は、重合性単量体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質量部以下である。

[0043] (C) 重合開始剤

本開示の製造方法においては、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ず、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシド-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシジエチルアセテート、*t*-ブチルペルオキシピバレート等の有機過酸化物；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、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物等を挙げることができる。中でも、本開示の製造方法では、重合性開始剤として有機過酸化物を用いることが好ましい。有機過酸化物は、重合反応を促進しやすいため、中空粒子の耐溶剤性を向上させることができ、また、重合反応後に分解物が残留しにくいため、中空粒子の誘電特性の悪化を抑制することができる。シェル中に残留した重合開始剤の分解物はシェルの分子運動を増大するため、当該分解物の残留量が多いと、中空粒子の誘電正接が上昇する場合がある。有機過酸化物の分解物は除去されやすく残留しにくいため、有機過酸化物を用いることで、シェルの分子運動の増大が抑制され、その結果、誘電正接の上昇を抑制することができる。

[0044] 混合液中の重合性単量体100質量部に対し、油溶性重合開始剤の含有量は、好適には0.1~10質量部、より好適には0.5~7質量部、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上記下限値以上であると、重合反応を十分進行させることができ、上記上限値以下であると、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。

[0045] (D) 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。分散安定剤としては、例えば、無機分散安定剤、有機系又は無機系の水溶性高分子安定剤、及び界面活性剤等が挙げられる。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；二酸化ケイ素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て用いることができる。

上記無機分散安定剤の中でも、難水溶性の無機分散安定剤が好ましく、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金属塩がより好ましく、金属水酸化物が更に好ましく、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、難水溶性の無機分散安定剤は、100gの水に対する溶解度が0.5g以下である無機化合物であることが好ましい。難水溶性金属塩は、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。

[0046] 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。難水溶性の無機分散安定剤を、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。この際においては、難水溶性の金属水酸化物コロイド粒子の粒子径を好適に制御することができるという観点より、水溶性多価金属塩の水溶液を攪拌しつつ、該水溶液中に、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種の水溶液を徐々に添加することで、混合する方法が好ましい。

また、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として、コロイダルシリカを用いることもできる。

有機系水溶性高分子安定剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリカルボン酸類（ポリアクリル酸等）、セルロース類（ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース等）、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルイミド、ポリエチレンオキシド、ポリ（ヒドロオキシステアリン酸-g-メタクリル酸メチル-co-メタクリル酸）共重合体等が挙げられる。

無機系水溶性高分子化合物としては、例えば、トリポリリン酸ナトリウム等が挙げられる。

界面活性剤とは、1分子中に親水基と疎水基を併せ持つ化合物であり、公知のアニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤及び両性界面活性剤等のイオン性界面活性剤、並びに非イオン性界面活性剤等が挙げられる。

[0047] 分散安定剤の含有量は、特に限定はされないが、重合性単量体と疎水性溶剤の合計質量100質量部に対し、好適には0.5～15質量部であり、より好適には1～10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一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。

[0048] (E) 水系媒体

本開示において水系媒体とは、水、親水性溶剤、及び、水と親水性溶剤との混合物からなる群より選ばれる媒体を意味する。本開示の製造方法では、反応促進用添加液による重合反応の促進効果を得る点から、水系媒体としては水を用いることが好ましい。

水と親水性溶剤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、水と親水性溶剤との質量比（水：親水性溶剤）を99：1～50：50としてもよい。

本開示における親水性溶剤は、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。親水性溶剤としては、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。後述する重合工程において、反応促進用添加液による重合反応の促進効果を十分に得る点から、水系媒体に含まれる親水性溶剤は、反応促進用添加液とは異なることが好ましい。

[0049] （F）その他の材料

混合液は、本開示の効果を損なわない範囲において、上述した（A）～（E）の材料とは異なるその他の材料を更に含有していてもよい。

混合液は、その他の材料として、極性成分を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、得られる中空粒子のシェルの厚さを適切に調節することができる。

極性成分としては、例えば、有機酸又はその金属塩を好ましく用いることができる。

[0050] 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。

[0051] 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、混合液中の重合性単量体と疎水性溶剤の合計100質量部に対し、好ましくは0.001質量部以上、より好ましくは0.001

5質量部以上であり、一方で、好ましくは0.1質量部以下、より好ましくは0.05質量部以下である。上記含有量が上記下限値以上であると、中空粒子の粒子径及びシェルの厚みを制御しやすく、特に、中空粒子の体積平均粒径が後述する好ましい範囲になりやすい。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、シェルの強度及び耐溶剤性の低下を抑制することができる。

[0052] 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）重合性単量体、（B）疎水性溶剤及び（C）重合開始剤などの親油性材料を含む油相が、（D）分散安定剤及び（E）水系媒体などを含む水相中において、粒径数mm程度の大きさで分散している。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、重合性単量体、疎水性溶剤及び重合開始剤を含む油相と、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、中空粒子の粒径の制御も容易となる。

[0053] （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、疎水性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ず、公知の懸濁方法を採用することができる。懸濁液を調製する際に使用する分散機としては、例えば、大平洋機工（株）製のマイルダー（：商品名）、（株）ユ

ーロテック製のキャビトロン（：商品名）等の横型多段階インライン分散機、IKA製のインライン分散機（例えばDISPAX-REACTOR（登録商標）DRS（：商品名）等）等の縦型多段階インライン分散機；プライミクス株式会社製のホモミクサーMARK 11シリーズ等の乳化分散機等の市販の攪拌装置を用いることができる。

[0054] 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1～10 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、極性の低い疎水性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、その内部に疎水性溶剤が、その周縁に疎水性溶剤以外の材料が分布することとなる。

[0055] 水系媒体中に分散した単量体組成物の液滴は、油溶性の単量体組成物の周囲を、分散安定剤が取り囲むことにより構成される。単量体組成物の液滴中には油溶性重合開始剤、重合性単量体及び疎水性溶剤が含まれる。

単量体組成物の液滴は微小油滴であり、油溶性重合開始剤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、水系媒体中に分散した重合性単量体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。

[0056] （3）重合工程

本工程は、上述した懸濁工程により得られた懸濁液を重合反応に供することにより、樹脂を含むシェルに取り囲まれた中空部を有し、かつ中空部に疎水性溶剤を内包する前駆体粒子を含む前駆体組成物を調製する工程である。

[0057] 本開示の製造方法では、重合反応の途中で反応促進用添加液を添加した後、更に重合反応を行う。前記反応促進用添加液としては、20℃の水に対する溶解度が前記疎水性溶剤よりも大きく且つ0.5g/L~1000g/Lの低分子化合物を用いる。

ここで、疎水性溶剤が2種以上を組み合わせる場合は、上記溶解度が最も大きい疎水性溶剤よりも、更に上記溶解度が大きくなるように、反応促進用添加液を選択することが好ましい。

[0058] 反応促進用添加液として用いられる低分子化合物は、0~30℃で液状であり、分子量の上限が好ましくは200以下、より好ましくは100以下であり、分子量の下限は、特に限定はされず、通常50以上である。

また、上記低分子化合物は、非反応性低分子化合物であっても、反応性低分子化合物であってもよいが、添加量を多くしても中空粒子の誘電特性に悪影響を及ぼさない点から、非反応性低分子化合物が好ましい。ここで、反応性とは、混合液中の重合性単量体と反応することを意味し、非反応性とは、混合液中の重合性単量体と反応しないことを意味する。すなわち、反応性とは、混合液中の重合性単量体と化学的に反応して共有結合を形成することを意味する。

[0059] 反応促進用添加液として用いられる非反応性低分子化合物の20℃の水に対する溶解度は、混合液中の疎水性溶剤よりも大きく且つ0.5g/L~1000g/Lであればよいが、中空粒子の耐溶剤性を向上する点から、好ましくは10g/L以上、より好ましくは30g/L以上、更に好ましくは40g/L以上、より更に好ましくは50g/L以上であり、一方、好ましくは700g/L以下、より好ましくは500g/L以下、更に好ましくは300g/L以下である。

[0060] 反応促進用添加液として用いられる非反応性低分子化合物としては、シェル内に入り込みやすく、架橋反応を促進しやすい点から、有機溶剤が好適に用いられる。

上記有機溶剤としては、公知の有機溶剤の中から上記溶解度を満たすもの

を適宜選択して用いることができ、特に限定はされない。反応促進用添加液として用いる有機溶剤の好ましい具体例としては、例えば、メチルエチルケトン、アセトン、3-ペンタノン等のケトン系溶剤；酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル系溶剤；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル等のエーテル系溶剤；プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール系溶剤等を挙げることができる。これらの有機溶媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

上記有機溶剤としては、中でも、中空粒子の耐溶剤性を向上する点から、ケトン系溶剤及びエステル系溶剤から選ばれる少なくとも1種が好ましく、メチルエチルケトン、3-ペンタノン、酢酸メチル及び酢酸エチルからなる群から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

[0061] 反応促進用添加液として用いられる反応性低分子化合物の20℃の水に対する溶解度は、混合液中の疎水性溶剤よりも大きく且つ0.5g/L~1000g/Lであればよいが、中空粒子の誘電特性の悪化を抑制する点から、好ましくは100g/L以下、より好ましくは80g/L以下、更に好ましくは70g/L以下、より更に好ましくは30g/L以下、特に好ましくは20g/L以下である。上記低分子化合物の上記溶解度の下限は、特に限定はされないが、中空粒子の耐溶剤性を向上する点から、好ましくは1.0g/L以上、より好ましくは、2.0g/L以上である。

[0062] 反応促進用添加液として用いられる反応性低分子化合物としては、シェル内に入り込みやすく、架橋反応を促進しやすい点から、ヘテロ原子を含む重合性単量体が好ましく用いられる。反応促進用添加液として用いられる重合性単量体は、架橋性単量体であっても、非架橋性単量体であってもよいが、シェルの架橋密度の低下を抑制することで、中空粒子の耐溶剤性の低下を抑制することができる点から、架橋性単量体が好ましい。

上記ヘテロ原子を含む重合性単量体としては、例えば、重合性官能基として(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリル系単量体、及び極性基含有単量体を好ましく用いることができる。

上記（メタ）アクリル系単量体としては、例えば、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、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、アリル（メタ）アクリレート、ビニル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

上記極性基含有単量体としては、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重合性単量体を好ましく挙げることができる。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、2-ヒドロキシ-3-（メタ）アクリロイルオキシプロピル（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、t-ブチルアミノエチル（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ことができる。

これらのヘテロ原子を含む重合性単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

上記ヘテロ原子を含む重合性単量体としては、中でも、シエルの架橋反応を促進しやすく、また、当該重合性単量体の導入によるシエルの架橋密度の

低下を抑制することで、中空粒子の耐溶剤性の低下を抑制する点から、重合性官能基を2つ以上有する（メタ）アクリル系単量体及び重合性官能基を2つ以上有する極性基含有単量体から選ばれる少なくとも1種が好ましく、重合性官能基を2つ以上有する（メタ）アクリル系単量体がより好ましく、アリル（メタ）アクリレートが特に好ましい。また、重合性官能基を1つのみ有するヘテロ原子を含む重合性単量体の中では、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、及び上記極性基を含む（メタ）アクリル系単量体が好ましく、炭素数1～3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、及び水酸基又はアミノ基を含む（メタ）アクリル系単量体がより好ましい。炭素数1～3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としては、メチル（メタ）アクリレートが特に好ましい。水酸基又はアミノ基を含む（メタ）アクリル系単量体としては、*t*-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレートが特に好ましい。

[0063] なお、反応促進用添加液としては、上記非反応性低分子化合物及び上記反応性低分子化合物の混合物を用いてもよいし、上記非反応性低分子化合物又は上記反応性低分子化合物のいずれかのみを用いてもよい。反応促進用添加液としては、例えば、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、重合性官能基を2つ以上有する（メタ）アクリル系単量体、炭素数1～3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、及び、水酸基又はアミノ基を含む（メタ）アクリル系単量体からなる群から選ばれる少なくとも1種を好ましく用いることができ、メチルエチルケトン、3-ペンタノン、酢酸メチル、酢酸エチル、アリル（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート及び*t*-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも1種をより好ましく用いることができる。

[0064] 反応促進用添加液として非反応性低分子化合物を添加する場合、当該非反応性低分子化合物の添加量は、混合液に含まれる重合性単量体及び疎水性溶剤の合計質量100質量部に対し、下限としては、好ましくは1質量部以上、より好ましくは2質量部以上であり、上限としては、好ましくは20質量

部以下、より好ましくは10質量部以下である。

反応促進用添加液としての非反応性低分子化合物の添加量が上記下限値以上であると、シェルの架橋反応を促進する効果が高まり、中空粒子の耐溶剤性を向上することができる。一方、反応促進用添加液としての非反応性低分子化合物の添加量が上記上限値以下であると、シェルの膨潤による中空粒子の変形を抑制することができる。

[0065] 反応促進用添加液として反応性低分子化合物を添加する場合、当該反応性低分子化合物の添加量は、混合液に含まれる重合性単量体及び疎水性溶剤の合計質量100質量部に対し、下限としては、好ましくは1質量部以上、より好ましくは2質量部以上であり、上限としては、好ましくは3質量部以下である。

反応促進用添加液としての反応性低分子化合物の添加量が上記下限値以上であると、シェルの架橋反応を促進する効果が高まり、中空粒子の耐溶剤性を向上することができる。一方、反応促進用添加液としての反応性低分子化合物の添加量が上記上限値以下であると、中空粒子の誘電特性の悪化を抑制することができる。反応性低分子化合物は、通常ヘテロ原子を含み、シェル中の重合性単量体と反応してシェルの構成成分となるため、反応性低分子化合物の添加量を上記上限値以下とすることにより、シェル中のヘテロ原子量の増加を抑制することで、誘電特性の悪化を抑制することができる。また、反応性低分子化合物が非架橋性単量体である場合は、反応性低分子化合物の添加量を上記上限値以下とすることにより、シェルの架橋密度の低下を抑制し、耐溶剤性の悪化を抑制することができる点からも好ましい。

[0066] また、重合工程においては、混合液に含まれる重合性単量体の重合転化率が、好ましくは40～90%のとき、より好ましくは45～85%のときに、反応促進用添加液を添加することが、シェルの架橋反応を促進し、中空粒子の耐溶剤性を向上する点から好ましい。

なお、本開示において重合転化率は、反応促進用添加液を添加する時点で生成している粒子の固形分の質量と、反応促進用添加液を添加する時点で未

反応の重合性単量体の質量から、下記式（B）により求められる。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。

式（B）：

重合転化率（質量％）＝ $100 - \left\{ \frac{\text{未反応の重合性単量体の質量}}{\text{反応促進用添加液添加時で生成している粒子の固形分の質量} + \text{未反応の重合性単量体の質量}} \right\} \times 100$

[0067] 反応促進用添加液として、非反応性低分子化合物を添加する場合は、前駆体粒子は、単量体組成物の液滴に含まれる重合性単量体の重合により形成され、前駆体粒子が備えるシェルは、上記重合性単量体の重合体を樹脂として含む。一方、反応促進用添加液として、反応性低分子化合物を添加する場合は、前駆体粒子は、単量体組成物の液滴に含まれる重合性単量体及び反応性低分子化合物の重合により形成され、前駆体粒子が備えるシェルは、上記重合性単量体及び反応性低分子化合物の重合体を樹脂として含む。

本開示においては、中空粒子の誘電特性を向上する点から、シェルを形成する重合性単量体及び反応性低分子化合物の総量100質量％中、炭化水素単量体の含有量が、好ましくは90質量％以上、より好ましくは91質量％以上、更に好ましくは94質量％以上である。

[0068] 重合工程において、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、及び連続式等が採用できる。

重合温度は、好ましくは40～90℃であり、より好ましくは50～80℃である。

重合温度に昇温する際の昇温速度は、好ましくは10～60℃/h、より好ましくは15～55℃/hである。

重合の反応時間は好ましくは1～48時間であり、より好ましくは4～36時間である。

また、反応促進用添加液を添加するタイミングとしては、混合液中の重合性単量体の重合転化率が上述した好ましい範囲になるように適宜調整するこ

とが好ましいが、例えば、重合温度に昇温後、好ましくは20分～2時間経過時、より好ましくは30分～1.5時間経過時に、反応促進用添加液を添加した後、更に、好ましくは1～30時間、より好ましくは2～25時間程度重合反応を行ってもよい。

重合工程においては、疎水性溶剤を内部に含む単量体組成物の液滴のシェル部分が重合するため、上述したように、得られる前駆体粒子の内部には、疎水性溶剤で満たされた中空部が形成される。

[0069] (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、前駆体粒子を含む前駆体組成物を固液分離することにより、前駆体粒子を含む固体分を得る工程である。

[0070] 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。

[0071] (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前駆体粒子に内包される疎水性溶剤を除去する工程である。

例えば、前駆体粒子に内包される疎水性溶剤を気中にて除去することにより、前駆体粒子内部の疎水性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。

[0072] 本工程における「気中」とは、厳密には、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、前駆体粒子の外部に、疎水性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、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、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、前駆体粒子が外部の気体と直に接する環境下で疎水性溶剤を除去することが重要である。

[0073] 前駆体粒子中の疎水性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、加熱温度は疎水性溶剤の沸点以上、かつ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、前駆体粒子中のシェルの組成と疎水性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、前駆体粒子内部の疎水性溶剤が、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。

[0074] 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。

[0075] 別の方法として、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、前駆体粒子及び水系媒体を含むスラリー中で、疎水性溶剤を除去してもよい。

この方法においては、例えば、疎水性溶剤の沸点から35℃差し引いた温度以上の温度で、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、前駆体粒子に内包される疎水性溶剤を除去することができる。

ここで、前記疎水性溶剤が、複数種類の疎水性溶剤を含有する混合溶剤であり、沸点を複数有する場合、溶剤除去工程での疎水性溶剤の沸点とは、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。

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、中空粒子中の疎水性溶剤の残留量を低減する点から、疎水性溶剤の沸点から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、疎水性溶剤の種類及び量に応じて、前駆体粒子に内包される疎水性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、前駆体粒子に不活性ガス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、中空粒子に残留した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。

[0076] スラリー状の前駆体組成物を固液分離した後、前駆体粒子中の疎水性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、前駆体粒子及び水系媒体を含むスラリー中で、当該前駆体粒子に内包される疎水性溶剤を除去した後、固液分離し、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、疎水性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疎水性溶剤の残留が少なくなるという利点がある。

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溶剤を蒸発除去させ

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。

[0077] (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)粒子内部の置換工程を付加しても良い。

(6-a) 洗浄工程

洗浄工程とは、前記溶剤除去工程前に、前駆体粒子を含む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、前駆体粒子を含む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、前駆体粒子を含む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、前駆体粒子を含む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。

[0078] (6-b) 粒子内部の置換工程

粒子内部の置換工程とは、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。

[0079] 2. 中空粒子

本開示の中空粒子は、樹脂を含むシェルおよび当該シェルに取り囲まれた中空部を備え、空隙率が50%以上である中空粒子であって、

前記シェルが前記樹脂として、架橋性炭化水素単量体単位を70質量%以上含む重合体を含むし、

25℃の環境下、中空粒子0.1mgをトルエン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、トルエン中に沈殿する中空粒子が5質量%未満である。

[0080] 上記浸漬試験において、トルエン中に沈殿する中空粒子が少ないほど、中空粒子は耐溶剤性に優れると考えられる。

本開示の中空粒子は、上記浸漬試験においてトルエン中に沈殿する中空粒子が5質量%未満であるため、耐溶剤性に優れる。上記浸漬試験においてトルエン中に沈殿する中空粒子は、5質量%未満であればよいが、好ましくは3質量%未満、より好ましくは1質量%未満である。

[0081] 本開示の中空粒子は、樹脂を含むシェル（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。本開示の中空粒子は、誘電特性及び耐溶剤性の観点から、密実なシェルを備えることが好ましい。

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。

また、本開示の中空粒子は、優れた誘電特性を発揮する点から、中空粒子が有する中空部は空気等の気体で満たされていることが好ましい。

[0082] スチレン系樹脂等の炭化水素系樹脂を用いて得られる中空粒子は、シェルを構成する樹脂自体の比誘電率及び誘電正接が低いため、各種材料を低誘電率化及び低誘電正接化させるための添加剤として期待される。しかしながら、炭化水素系樹脂を用いて得られた従来の中空粒子を、有機溶剤を含む樹脂

組成物に添加して樹脂成形体を作製した場合、低誘電率化及び低誘電正接化の効果が不十分になるという問題があった。これは、樹脂組成物中の有機溶剤が中空粒子内に浸透し、樹脂成形体においても有機溶剤が中空粒子内に残留して、中空部内の気体が占める割合が減少するためと推定される。

これに対し、本開示の中空粒子は、シェルが、比誘電率及び誘電正接が低い樹脂組成を有し、且つ耐溶剤性に優れるため、有機溶剤を含む樹脂組成物に添加して樹脂成形体を作製した場合にも、樹脂成形体を十分に低誘電率化及び低誘電正接化させることができる。本開示の中空粒子は、シェルが、ジビニルベンゼン等の架橋性炭化水素単量体に由来する構成単位を70質量%以上含む重合体を含有するものであり、シェル中の炭化水素の割合が多いため、アクリル系樹脂をシェルの主成分とする中空粒子等に比べて、比誘電率及び誘電正接が低い樹脂組成を有する。また、本開示の中空粒子のシェルは、架橋性単量体単位を多く含むため、共有結合ネットワークが密に張り巡らされており、更に、上記浸漬試験において、トルエン中に沈殿する中空粒子が5質量%未満であり、シェルがトルエンを浸透しにくい架橋密度の高い構造を有すると推定され、それにより、耐溶剤性に優れると推定される。このように、本開示の中空粒子は、誘電特性及び耐溶剤性に優れるため、本開示の中空粒子を、有機溶剤を含む樹脂組成物に添加して樹脂成形体を作製した場合は、中空粒子自体の誘電特性が優れている上に、中空粒子内に樹脂組成物中の有機溶剤が浸透しにくく、樹脂成形体においても中空粒子内の気体が占める割合が維持されるため、樹脂成形体を低誘電率化及び低誘電正接化する効果に優れる。

[0083] 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孔を有さないものと、シェルが1又は2以上の連通孔を有し、中空部が当該連通孔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、連通孔の径は、通常10～500nm程度である。連通孔は、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、トルエン中に沈殿する中空粒子が5質量%未満である場合は、当該中空粒子100個中、連通孔又はシェル欠陥を有する中空粒子が5個以下であるとみなすことができる。

[0084] 本開示の中空粒子において、シェルに含まれる上記重合体中の架橋性炭化水素単量体単位の含有量は、70質量%以上であればよいが、中空粒子の誘電特性及び耐溶剤性を向上する点から、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上である。架橋性炭化水素単量体単位の含有量の上限は、特に限定はされず、例えば、98質量%以下であってもよく、96質量%以下であってもよい。

また、本開示の中空粒子において、シェルに含まれる上記重合体中の炭化水素単量体単位の含有量は、中空粒子の誘電特性を向上する点から、好ましくは90質量%以上、より好ましくは91質量%以上、更に好ましくは94質量%以上である。炭化水素単量体単位の含有量の上限は、特に限定はされず、例えば、98質量%以下であってもよく、96質量%以下であってもよい。

また、本開示の中空粒子において、シェルに含まれる上記重合体中の架橋性単量体単位の含有量は、中空粒子の耐溶剤性を向上する点から、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、更に好ましくは90質量%以上、より更に好ましくは95質量%以上である。架橋性単量体単位の含有量の上限は、特に限定はされず、例えば、98質量%以下であってもよいし、96質量%以下であってもよい。

[0085] 本開示の中空粒子は、周波数1 GHzにおける比誘電率が、好ましくは1.50以下、より好ましくは1.45以下、更に好ましくは1.40以下である。本開示の中空粒子の周波数1 GHzにおける比誘電率の下限は、特に限定はされないが、通常1.00以上である。

また、本開示の中空粒子は、周波数1 GHzにおける誘電正接が、好ましくは 0.0010 (1.0×10^{-3})以下、より好ましくは 9.5×10^{-4} 以下、更に好ましくは 9.0×10^{-4} 以下、より更に好ましくは 8.5×10^{-4} 以下である。本開示の中空粒子の周波数1 GHzにおける誘電正接の下限は、特に限定はされず、例えば 1.0×10^{-5} 以上であってもよい。

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。

[0086] 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、より好ましくは65%以上、更に好ましくは70%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、誘電特性に優れ、更に、軽量性及び断熱性等にも優れる。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、及び耐溶剤性の低下を抑制する点から、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%以下であり、より更に好ましくは75%以下である。

[0087] 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 $D_1 = [\text{中空粒子の質量}] / (100 - [\text{イソプロパノールの質量}] / [\text{測定温度におけるイソプロパノールの比重}])$

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。

- [0088] 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 $D_0 = [\text{中空粒子の粉砕片の質量}] / (100 - [\text{イソプロパノールの質量}] / [\text{測定温度におけるイソプロパノールの比重}])$

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のように、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。

- [0089] 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)

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

- [0090] 本開示の中空粒子は、体積平均粒径の下限が好ましくは $1.0 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $1.5 \mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $2.0 \mu\text{m}$ 以上である。一方、中空粒子の体積平均粒径の上限は、好ましくは $10.0 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $8.0 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $6.0 \mu\text{m}$ 以下である。中空粒子の体積平均粒径が上記下限値以上であると、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る。中空粒子の体積平均粒径が上記上限値以下であると、シェル厚のばらつきが抑制され、均一なシェルが形成されやすく、また、中空粒子が潰れにくくなるため、高い機械的強

度を有する。また、体積平均粒径が上記範囲内の中空粒子は、粒径が十分に小さいため、電子回路基板等の基板材料として好適に用いられ、厚みの薄い小型基板にも添加することができる。

[0091] 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。

本開示の中空粒子は、1又は2以上の中空部を有していてもよいが、高い空隙率と、機械強度との良好なバランスを維持する点、及び誘電特性を向上する点から、中空部を1つのみ有するものが好ましい。また、本開示の中空粒子が備えるシェル、及び、中空部を2つ以上有する場合に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が、誘電特性及び耐溶剤性を向上する点から、密実であることが好ましい。

本開示の中空粒子は、平均円形度が、0.950~0.995であってもよい。

本開示の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、その断面図は図1の(5)の中空粒子10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。

なお、粒子形状は、例えば、SEMやTEMにより確認することができる。

[0092] 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、シート状の樹脂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、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。

[0093] 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低誘電体、断熱材、遮音材及び光反射材等の部材、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おけ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、誘電特性及び耐溶剤性に優れることから、電気又は電子の分野において、低誘電率又は低伝送損失を実現するため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、絶縁樹脂層の比誘電率を低下させ、電子回路基板の伝送損失を低減することができる。

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、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。

[0094] 3. 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。

本開示の中空粒子は耐溶剤性に優れるため、本開示の樹脂組成物が更に有機溶剤を含有するものであると、本開示の樹脂組成物を成形体としたときに、本開示の中空粒子による低誘電率化及び低誘電正接化の効果に優れる点から好ましい。

[0095] 本開示の液状の樹脂組成物に用いられるマトリックス樹脂は、特に限定はされず、例えば、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂、常温硬化性樹脂等の硬化性樹脂、及び熱可塑性樹脂を挙げることができる。本開示の中空粒子による低誘電率化及び低誘電正接化の効果が発揮されやすい点からは、有機溶剤に分散又は溶解して用いられるマトリックス樹脂が好ましく、中でも熱硬化性樹脂が好ましい。

なお、本開示の樹脂組成物が含有するマトリックス樹脂は、未反応の単量体、プレポリマー又はマクロモノマーであってもよいし、重合体であってもよいし、ポリアミック酸のような硬化樹脂の前駆体であってもよい。本開示の樹脂組成物が含有するマトリックス樹脂は、例えば、加熱、光照射、或いは、硬化剤、重合開始剤、又は触媒等を用いて硬化することにより、バインダー（結着剤）として機能する。

[0096] 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、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、及びこれらの樹脂の硬化前の前駆体等が挙げられる。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て使用することができる。

なお、熱硬化性樹脂は、樹脂の種類に応じて適宜、アミン類、酸無水物類、イミダゾール類等の硬化剤又は硬化触媒と共に用いられることが好ましい。熱硬化型変性ポリフェニレンエーテルの硬化剤（ラジカル開始剤）としては、例えば、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサン、ジ-tert-ブチル過酸化物、ジクミル過酸化物、過酸化ベンゾイル、1,3-ジ(2-tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、および2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルパーオキシヘキシン等の有機過酸化物を好ましく用いることができる。

常温硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ系接着剤、シリコン系接着剤、アクリル系接着剤等の触媒の添加により常温で硬化可能な接着剤等が挙げられる。

熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂、液晶性高分子（LCP）等が挙げられる。

これらのマトリックス樹脂は、それぞれ単独で、又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0097] 低誘電率化及び低誘電正接化が求められる用途においては、マトリックス樹脂として、中でも、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、尿素系樹脂、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、アニリン系樹脂等の絶縁性樹脂が好ましく用いられ、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ましく用いられる。これらの絶縁性樹脂は、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。

[0098] また、本開示の中空粒子による低誘電率化及び低誘電正接化の効果が発揮されやすい点から、本開示の樹脂組成物としては、トルエンに可溶性マトリックス樹脂と、有機溶剤としてトルエンを含む樹脂組成物が好ましい。トルエンに可溶性マトリックス樹脂としては、例えば、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル系樹脂、熱硬化型エポキシ系樹脂等を挙げることができる。

[0099] 本開示の樹脂組成物の全固形分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%以下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、樹脂組成物を樹脂成形体とするときの成形性に優れ、また、得られる樹脂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、本開示の中空粒子による低誘電率化及び低誘電正接化等の効果を十分に発揮させることができる。

なお、本開示において、マトリックス樹脂が、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樹脂等である場合は、マトリックス樹脂の含有量には、当該添加剤の含有量も含まれるものとする。

[0100] 本開示の樹脂組成物の全固形分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、本開示の中空粒子による低誘電率化及び低誘電正接化等の効果を十分に発揮させることができる。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。

[0101] 本開示の樹脂組成物は、本開示の中空粒子による低誘電率化及び低誘電正接化の効果が発揮されやすい点から、成形体とする前の状態において、有機

溶剤を含有することが好ましく、有機溶剤として少なくともトルエンを含有することが好ましい。

なお、本開示の樹脂組成物は、トルエン以外の有機溶剤を含むものであってもよく、マトリックス樹脂の種類に応じて、適宜選択された有機溶剤を含むものであってよい。中でも、本開示の中空粒子による低誘電率化及び低誘電正接化の効果が発揮されやすい点から、本開示の樹脂組成物が含有する有機溶剤は、少なくともトルエンを含み、且つ、芳香族炭化水素系溶剤からなることが好ましく、トルエンからなることが特に好ましい。

本開示の樹脂組成物が有機溶剤を含む場合、有機溶剤の含有量は、特に限定はされないが、例えば、マトリックス樹脂100質量部に対し、10～100質量部であってもよく、20～50質量部であってもよい。

[0102] 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、難燃剤等の添加剤を更に含有していてもよい。

また、本開示の樹脂組成物は、成形体とする際には、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もよい。

[0103] 本開示の樹脂組成物の製造方法としては、上記本開示の製造方法により得られた中空粒子と、マトリックス樹脂とを混合する工程を含む方法を挙げることができる。

本開示の液状の樹脂組成物は、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有機溶剤及び添加剤等とを混合することにより得られる。

[0104] 本開示の樹脂組成物は、成形体として用いてもよい。

本開示の樹脂組成物の成形体は、液状の樹脂組成物を所望の形状に固化させることによって成形体としたものであってもよいし、或いは、本開示の中空粒子と、熱可塑性樹脂を含む樹脂組成物を加熱して熱可塑性樹脂を溶融させ、溶融混練し、成形することによって、成形体としたものであってもよい。

。

なお、樹脂組成物の成形体において、マトリックス樹脂は固化物である。固化物であるマトリックス樹脂は、化学反応を経て又は経ないで固化した樹脂であり、例えば、硬化反応により硬化した樹脂、乾燥により固化した樹脂、熱可塑性樹脂が冷却により固化した樹脂等が挙げられる。上述した樹脂組成物を用いて得られる成形体は、必要に応じて硬化剤、重合開始剤、又は触媒等を使用して硬化した樹脂の硬化物を、マトリックス樹脂として含有する。この場合、マトリックス樹脂は、硬化剤等を含有していてもよい。本開示の中空粒子と、熱可塑性樹脂とを溶融混練し、成形することにより得られる成形体は、熱可塑性樹脂が冷却して固化した固化物を、マトリックス樹脂として含有する。

[0105] 本開示の中空粒子と、熱可塑性樹脂を含む樹脂組成物を溶融混練し、成形する場合に用いられる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使用することができる。

[0106] 本開示の樹脂組成物の成形体である樹脂成形体は、本開示の中空粒子を含むことにより誘電特性に優れる。

本開示の樹脂成形体は、周波数1GHzにおける比誘電率が、好ましくは2.50以下、より好ましくは2.40以下、更に好ましくは2.30以下である。本開示の樹脂成形体の周波数1GHzにおける比誘電率の下限は、

特に限定はされないが、通常 1.00 以上である。

また、本開示の樹脂成形体は、周波数 1 GHz における誘電正接が、好ましくは 0.010 (1.0×10^{-2}) 以下、より好ましくは 5.0×10^{-3} 以下、更に好ましくは 4.5×10^{-3} 以下である。本開示の樹脂成形体の周波数 1 GHz における誘電正接の下限は、特に限定はされず、例えば 1.0×10^{-5} 以上であってもよい。

本開示において、樹脂成形体の比誘電率及び誘電正接は、JIS C 2565に準拠し、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。

[0107] 本開示の液状の樹脂組成物を成形体とする方法としては、例えば、支持体に本開示の液状の樹脂組成物を塗布し、必要に応じて乾燥した後、加熱により硬化させる方法を挙げることができる。

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。

液状の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。

樹脂組成物が有機溶剤を含有する場合は、前記塗布の後、当該樹脂組成物を乾燥させることが好ましい。乾燥温度は、当該樹脂組成物を未硬化又は半硬化の状態としたまま、有機溶剤を除去する観点から、当該樹脂組成物が硬化しない程度の温度とすることが好ましく、通常、 20°C 以上 200°C 以下、好ましくは 30°C 以上 150°C 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。

上記樹脂組成物を硬化させるための加熱の温度は、硬化性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、樹脂組成物が熱硬化性樹脂を含む場合は、通常、 30°C 以上 400°C 以下、好ましくは 70°C 以上 300°C 以下、より好ましくは 100°C 以上 200°C 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。

[0108] 本開示の中空粒子と、熱可塑性樹脂を含む樹脂組成物を溶融混練し、成形体とする方法としては、例えば、ペレット状の樹脂組成物を溶融混練した後、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方法を挙げることができる。溶融混練時の温度は、使用する熱可塑性樹脂を溶融できる温度であればよく、特に限定はされない。また、混練は、公知の方法で行うことができ、特に限定はされないが、例えば、単軸混練機又は二軸混練機等の混練装置を用いて行うことができる。

[0109] 本開示の樹脂成形体の形状は、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、樹脂成形体が繊維を含む場合は、樹脂成形体中の繊維が不織布状であってもよい。また、樹脂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。

[0110] 本開示の樹脂組成物及びその成形体の用途としては、例えば、上述した本開示の中空粒子の用途のうち、樹脂組成物を使用可能な用途を挙げることができる。

実施例

[0111] 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。

[0112] [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。

DVB960（：商品名、日鉄ケミカル&マテリアル社製、ジビニルベンゼン96%、エチルビニルベンゼン4%） 38.7部

t-ブチルパーオキシジエチルアセテート（油溶性重合開始剤、化薬ヌーリオン社製、商品名：Trigonox 27） 0.89部

ロジン酸（軟化点150℃以上、酸価：150～160mgKOH/g） 0.05部

疎水性溶剤：ヘプタン（20℃の水に対する溶解度：2.2mg/L） 61.3部

次に、攪拌槽において、イオン交換水225部に塩化マグネシウム（水溶性多価金属塩）19.59部を溶解した水溶液に、イオン交換水55部に水酸化ナトリウム（水酸化アルカリ金属塩）13.72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10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。

[0113] (2) 懸濁工程

インライン型乳化分散機（（株）ユーロテック製、商品名：キャビトロン）を用い、回転子の周速（回転子の外周端部の周速）を40m/sとして、上記混合液調製工程で得られた混合液を懸濁させる処理を行い、ヘプタ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。

[0114] (3) 重合工程

上記懸濁工程で得た懸濁液を、窒素雰囲気中で80℃まで昇温し、80℃に到達後1時間が経過した時点で、反応促進用添加液としてメチルエチルケトン（MEK）（20℃の水に対する溶解度：275g/L）5部を懸濁液中に添加し、その後80℃の温度条件下で24時間攪拌して重合反応を行った。この重合反応により、疎水性溶剤を内包した前駆体粒子が水中に分散したスラリー液である前駆体組成物を得た。

[0115] (4) 洗浄工程及び固液分離工程

上記重合工程で得た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、疎水性溶剤を内包した前駆体粒子を得た。

[0116] (5) 溶剤除去工程

上記固液分離工程で得られた前駆体粒子を、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疎水性溶剤を除去し、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。

[0117] [実施例2]

実施例1において、上記「(3) 重合工程」で、反応促進用添加液としてMEK5部に代えて酢酸エチル（20℃の水に対する溶解度：83g/L）5部を添加した以外は、実施例1と同様の手順で、実施例2の中空粒子を製造した。

[0118] [実施例3]

実施例1において、上記「(3) 重合工程」で、反応促進用添加液として添加したMEKの添加量を5部から2部に変更した以外は、実施例1と同様の手順で、実施例3の中空粒子を製造した。

[0119] [実施例4]

実施例1において、上記「(3) 重合工程」で、反応促進用添加液を添加するタイミングを、80℃到達後1時間経過時から80℃到達後8時間経過時に変更した以外は、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。

[0120] [実施例5]

実施例1において、上記「(1) 混合液調製工程」で、DVB960の添加量を38.7部から36.7部に変更し、更に、上記「(3) 重合工程」で、MEK5部に代えてアリルメタクリレート（AMA）（20℃の水に対

する溶解度：2.2 g/L) 2部を添加した以外は、実施例1と同様の手順で、実施例5の中空粒子を製造した。

[0121] [実施例6]

実施例1において、上記「(3)重合工程」で、MEKの添加量を5部から10部に変更した以外は、実施例1と同様の手順で、実施例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、DVB960の添加量を38.7部から49.6部に変更し、重合開始剤の添加量及びヘプタンの添加量を表2に従って変更した以外は、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] [実施例8]

実施例1において、上記「(1)混合液調製工程」で、DVB960の添加量を38.7部から33.0部に変更し、重合開始剤の添加量及びヘプタンの添加量を表2に従って変更した以外は、実施例1と同様の手順で、実施例8の中空粒子を製造した。

[0124] [実施例9]

実施例1において、上記「(1)混合液調製工程」で、DVB960の添加量を38.7部から37.7部に変更し、更にスチレン1.0部を添加した以外は、実施例1と同様の手順で、実施例9の中空粒子を製造した。

[0125] [実施例10]

実施例1において、上記「(1)混合液調製工程」で、DVB960の添加量を38.7部から32.7部に変更し、更にスチレン6.0部を添加した以外は、実施例1と同様の手順で、実施例10の中空粒子を製造した。

[0126] [実施例11]

実施例1において、上記「(1)混合液調製工程」で、DVB960の添加量を38.7部から28.7部に変更し、更にスチレン10.0部を添加した以外は、実施例1と同様の手順で、実施例11の中空粒子を製造した。

[0127] [実施例 1 2]

実施例 1 において、上記「(3) 重合工程」で、反応促進用添加液として MEK 5 部に代えて 3-ペンタノン (20℃の水に対する溶解度: 47 g/L) 5 部を添加した以外は、実施例 1 と同様の手順で、実施例 1 2 の中空粒子を製造した。

[0128] [実施例 1 3]

実施例 1 において、上記「(3) 重合工程」で、反応促進用添加液として MEK 5 部に代えて酢酸メチル (20℃の水に対する溶解度: 250 g/L) 5 部を添加した以外は、実施例 1 と同様の手順で、実施例 1 3 の中空粒子を製造した。

[0129] [実施例 1 4]

実施例 1 において、上記「(1) 混合液調製工程」で、DVB960 の添加量を 38.7 部から 36.7 部に変更し、上記「(3) 重合工程」で、反応促進用添加液として MEK 5 部に代えてメチルメタクリレート (20℃の水に対する溶解度: 15.9 g/L) 2 部を添加した以外は、実施例 1 と同様の手順で、実施例 1 4 の中空粒子を製造した。

[0130] [実施例 1 5]

実施例 1 において、上記「(1) 混合液調製工程」で、DVB960 の添加量を 38.7 部から 36.7 部に変更し、上記「(3) 重合工程」で、反応促進用添加液として MEK 5 部に代えて t-ブチルアミノエチルメタクリレート (20℃の水に対する溶解度: 18 g/L) 2 部を添加した以外は、実施例 1 と同様の手順で、実施例 1 5 の中空粒子を製造した。

[0131] [比較例 1]

実施例 1 において、上記「(3) 重合工程」で反応促進用添加液を添加しなかった以外は、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。

[0132] [比較例 2]

実施例 1 において、上記「(3) 重合工程」で、反応促進用添加液を添加

するタイミングを、80℃到達後1時間経過時から昇温前に変更した以外は、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。

[0133] [比較例3]

実施例1において、上記「(1)混合液調製工程」で、DVB960の添加量を38.7部から33.7部に変更し、重合開始剤の添加量を表3に従って変更し、更に、上記「(3)重合工程」で、MEK5部に代えてスチレン(St)(20℃の水に対する溶解度:0.3g/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3の中空粒子を製造した。

[0134] [比較例4]

上記特許文献2の実施例1の手順と同様にして、比較例4の中空粒子を製造した。

すなわち、スチレン1.15部、DVB810(:商品名、日鉄ケミカル&マテリアル社製、ジビニルベンゼン81%、エチルビニルベンゼン19%)1.85部、ヘプタン2.4部、HSクリスタ4100(:商品名、側鎖結晶性ポリオレフィン、豊国製油株式会社製)0.3部、ブレンマー50PEP-300(:商品名、ポリエチレングリコールプロピレングリコールモノメタクリレート、日油株式会社製)0.3部、パーロイルL(:商品名、重合開始剤、日油株式会社製)0.099部を混合し、油相を作製した。

次いで、イオン交換水34部とラピゾールA-80(界面活性剤、日油株式会社)0.017部を混合し、水相を作製した。

水相に油相を加え、超音波ホモジナイザーを用いて懸濁液の調製を行った。得られた懸濁液を70℃で4時間加熱することで重合を行い、スラリーを得た。得られたスラリーを100℃にて24時間加熱することで、比較例4の中空粒子を得た。

[0135] <重合転化率の測定>

各実施例及び各比較例の重合工程において、反応促進用添加液を添加する時点の懸濁液50gを採取し、加圧ろ過することにより、当該懸濁液に含まれる粒子(水分と疎水性溶剤を含む)を得た。

加圧ろ過して得られた上記粒子より約 3 g を採取し、酢酸エチル 27 g を加えて 15 分間攪拌した後、メタノール 13 g 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て採取した。測定用試料 2 μ L 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) により測定用試料中の重合性単量体量を定量し、これを、反応促進用添加液を添加する時点の未反応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上記粒子を 200°C で 2 時間乾燥させることにより、水分と疎水性溶剤を除去し、上記反応促進用添加液添加時で生成している粒子の固形分の質量を求めた。

そして、下記式 (B) により重合転化率を算出した。

式 (B) :

重合転化率 (質量%) = $100 - \{ \text{未反応の重合性単量体の質量} / (\text{反応促進用添加液添加時で生成している粒子の固形分の質量} + \text{未反応の重合性単量体の質量}) \} \times 100$

<GC の条件>

カラム : TC-WAX (0.25 mm \times 30 m)

カラム温度 : 80°C

インジェクション温度 : 200°C

FID 検出側温度 : 200°C

[0136] [評価]

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 1 ~ 3 に示す。

[0137] 1. 中空粒子の密度及び空隙率

1-1. 中空粒子の見かけ密度の測定

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

[0138] 1-2. 中空粒子の真密度の測定

予め中空粒子を粉碎した後、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/cm^3 ）を計算した。

式（１１）

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

[0139] 1-3. 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（％） $= 100 - (\text{見かけ密度} D_1 / \text{真密度} D_0) \times 100$

[0140] 2. 体積平均粒径（ D_v ）及び個数平均粒径（ D_n ）の測定、並びに粒径分布（ D_v/D_p ）の算出

粒度分布測定機（ベックマン・コールター社製、商品名：マルチサイザー4e）を用いて中空粒子の体積平均粒径（ D_v ）及び個数平均粒径（ D_n ）を測定し、粒径分布（ D_v/D_n ）を算出した。測定条件は、アパーチャー径： $50\text{ }\mu\text{m}$ 、分散媒体：アイソトンII（：商品名）、濃度10%、測定粒子個数： $100,000$ 個とした。

具体的には、粒子サンプル 0.2 g をビーカーに取り、その中に分散剤と

して界面活性剤水溶液（富士フィルム社製、商品名：ドライウエル）を加えた。そこへ、更に分散媒体を2 ml 加え、粒子を湿潤させた後、分散媒体を10 ml 加え、超音波分散器で1分間分散させてから上記粒度分布測定機による測定を行った。

[0141] 3. 中空粒子の比誘電率（D k）及び誘電正接（D f）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1 GHz、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。

[0142] 4. 浸漬試験（トルエン耐溶性）

25℃の環境下、中空粒子0.1 mgをトルエン4 mLに添加し、振とう機を用いて振とう速度100 rpm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、トルエ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、トルエン中に沈殿した中空粒子の質量を測定した。トルエンに浸漬させた中空粒子全体の質量に対する、トルエ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）

AA：沈殿した中空粒子が1質量%未満

A：沈殿した中空粒子が1質量%以上3質量%未満

B：沈殿した中空粒子が3質量%以上5質量%未満

C：沈殿した中空粒子が5質量%以上

[0143] 5. 中空粒子を含むPPEフィルムの比誘電率（D k）及び誘電正接（D f）の測定

5-1. 中空粒子を含むPPEフィルムの作製

ポリフェニレンエーテル（PPE）の65%トルエン溶液（三菱瓦斯化学社製、製品名：OPE-2200）20 gをカップに計量し、中空粒子1.50 g、パークミル（登録商標）D（日油株式会社製）0.15 gを添加し、遊星式攪拌脱泡装置（クラボウ株式会社製、製品名：マゼルスター）に均

一に分散させ、樹脂組成物を得た。ガラス板にしわなくアルミホイルを張り付け、アルミホイルの上に、得られた樹脂組成物をバーコーターNo. 75を用いて塗工し、塗膜を形成した。当該塗膜を窒素雰囲気下で、80℃で1時間、120℃で30分、160℃で1時間の順に加熱して硬化させ、中空粒子を含むPPEフィルムをアルミホイル上に形成した。当該フィルムとアルミホイルとの積層体を1N規定塩酸水溶液に一晩浸漬させることでアルミホイルを除去してフィルムのみを得た。得られたフィルムをイオン交換水で洗浄し、乾燥することで、中空粒子を含むPPEフィルムを得た。

[0144] 5-2. フィルムの比誘電率(Dk)及び誘電正接(Df)の測定

上記で得られた中空粒子を含むPPEフィルムを幅3mm、長さ80mmに裁断し、測定サンプルを得た。得られた測定サンプルについて、JISC 2565に準拠し、摂動方式の測定装置(AET社製、型式:ADMSO1Nc)を用いて、周波数1GHz、室温(25℃)下における中空粒子含有PPEフィルムの比誘電率及び誘電正接を測定した。

また、参考例1として、中空粒子を含まないPPEフィルムについて、同様にして比誘電率及び誘電正接を測定した。

[0145]

[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
重合性単量体	ジニルベンゼン[部]	37.15	37.15	37.15	37.15	35.23
	エチルジニルベンゼン[部]	1.55	1.55	1.55	1.55	1.47
疎水性溶剤	ヘプタン[部]	61.3	61.3	61.3	61.3	61.3
	ロジン酸[部]	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
重合開始剤	種類	Trigonox	Trigonox	Trigonox	Trigonox	Trigonox
	[部]	27	27	27	27	27
反応促進剤	種類	MEK	0.89	MEK	0.89	AMA
	[部]	5	5	2	5	2
添加液	添加のタイミング	80℃到達後 1時間	80℃到達後 1時間	80℃到達後 1時間	80℃到達後 8時間	80℃到達後 1時間
	添加時の重合転化率	49%	50%	56%	84%	52%
重合条件	重合温度	80℃	80℃	80℃	80℃	80℃
	種類	Mg(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Mg(OH) ₂
分散安定剤	[部]	10	10	10	10	10
	空隙率 [%]	70	70	70	70	70
中空粒子物性	Dv [μm]	3.0	3.1	2.6	3.2	3.1
	Dn [μm]	2.1	2.1	1.8	2.6	2.1
	Dv/Dn	1.4	1.5	1.5	1.8	1.5
	粒子Dk@1GHz	1.37	1.37	1.36	1.39	1.41
PPEフィルム物性	粒子Df@1GHz	7.7E-04	7.1E-04	6.9E-04	7.4E-04	9.4E-04
	トルエン耐溶性	AA	AA	AA	A	A
PPEフィルム物性	PPEフィルムDk@1GHz	2.22	2.22	2.20	2.23	2.24
	PPEフィルムDf@1GHz	4.5E-03	4.3E-03	4.0E-03	4.40E-03	4.8E-03

[表2]

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 1.0	実施例 1.1	実施例 1.2	実施例 1.3	実施例 1.4	実施例 1.5
重合性単量体	DVB960 ジビニルベンゼン[部] エチルビニルベンゼン[部] スチレン[部]	33.0 31.68 1.32	37.7 36.19 1.51	32.7 31.39 1.31	28.7 27.55 1.15	38.7 37.15 1.55	38.7 37.15 1.55	36.7 35.23 1.47	36.7 35.23 1.47
疎水性溶剤	50.4	67.0	61.3	61.3	61.3	61.3	61.3	61.3	61.3
添加剤	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
重合開始剤	Trigonox 27	Trigonox 27	Trigonox 27	Trigonox 27	Trigonox 27	Trigonox 27	Trigonox 27	Trigonox 27	Trigonox 27
反応促進剤	1.14	0.76	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89
添加液	MEK	MEK	MEK	MEK	MEK	3-ペンタノン	酢酸メチル	MMA	t-BAEMA
添加時のタイミング	5	5	5	5	5	5	5	2	2
重合条件	80℃到達後 1時間	80℃到達後 1時間	80℃到達後 1時間	80℃到達後 1時間	80℃到達後 1時間	80℃到達後 1時間	80℃到達後 1時間	80℃到達後 1時間	80℃到達後 1時間
分散安定剤	4.2%	6.1%	49%	54%	64%	50%	50%	50%	50%
中空粒子物性	60	75	70	70	70	70	70	70	70
空隙率 [%]	2.7	3.0	3.0	3.2	3.2	2.9	3.0	2.8	2.9
Dv [µm]	1.9	2.1	2.1	2.1	2.1	2.0	2.0	2.0	2.0
Dn [µm]	1.4	1.4	1.4	1.5	1.5	1.5	1.5	1.4	1.5
粒子Dk@1GHz	1.48	1.31	1.36	1.36	1.35	1.36	1.36	1.36	1.36
粒子Df@1GHz	9.8E-04	5.9E-04	7.0E-04	6.8E-04	7.1E-04	7.1E-04	7.0E-04	9.2E-04	9.0E-04
トルエン耐溶性	AA	B	AA	A	B	AA	AA	AA	AA
PPEフィルムDk@1GHz	2.30	2.18	2.20	2.20	2.19	2.21	2.21	2.21	2.21
PPEフィルムDf@1GHz	4.80E-03	3.90E-04	4.40E-03	4.20E-03	4.30E-03	4.30E-03	4.30E-03	4.60E-03	4.60E-03

[表3]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	参考例 1
重合性単量体	ジビニルベンゼン[部]	37.15	32.35	1.50	
	エチルビニルベンゼン[部]	1.55	1.35	0.35	
	スチレン[部]			1.15	
疎水性溶剤	ブレンマー50PEP-300[部]			0.3	
	ヘプタン[部]	61.3	61.3	2.4	
	ロジン酸[部]	0.05	0.05		
添加剤	HSクリスタ4100[部]			0.3	
	種類	Trigonox 27	Trigonox 27	パーロイルル	
重合開始剤	[部]	0.89	1.49	0.099	
反応促進用 添加液	種類	MEK	ST		
	[部]	5	5		
	添加のタイミング		重合反応前	80℃到達後 1時間	
重合条件	添加時の重合転化率		0%		
	重合温度	80℃	80℃	70℃	
分散安定剤	種類	Mg(OH) ₂	Mg(OH) ₂	A-80	
	[部]	10	10	0.017	
	空隙率 [%]	61	73	35	
中空粒子 物性	Dv [μm]	2.6	2.6	0.4	
	Dn [μm]	1.8	1.8	0.3	
	Dv/Dn	1.5	1.5	1.3	
	粒子Dk@1GHz	1.47	1.47	1.80	
	粒子Df@1GHz	7.5E-04	7.5E-04	7.0E-03	
PPEフィルム 物性	トルエン耐溶剤性	C	C	C	
	PPEフィルムDk@1GHz	2.31	2.32	2.54	2.57
	PPEフィルムDf@1GHz	5.4E-03	5.50E-03	6.0E-03	6.0E-03

[0148] なお、表1～3において、誘電正接（D f）の数値は、簡易化のために、JIS X 0210に規定される指数表記を用いる。例えば、「7.7×1

0⁻⁴」は「7. 7E-04」と表記する。

[0149] [考察]

比較例1～3で得られた中空粒子は、空隙率が50%以上であり、シェルが、架橋性炭化水素単量体単位を70質量%以上含む重合体を含有するが、上記浸漬試験においてトルエン中に沈殿する中空粒子が5質量%以上であった。そのため、比較例1～3で得られた中空粒子は、比誘電率及び誘電正接が低いものの、PPEフィルムを低誘電率化及び低誘電正接化する効果に劣っていた。比較例1～3では、PPEフィルムの作製過程で樹脂組成物中のトルエンが中空粒子内に浸透し、得られたPPEフィルム中の中空粒子内にトルエンが残留していたため、PPEフィルムを十分に低誘電率化及び低誘電正接化することができなかつたと推定される。また、比較例1では、重合工程で反応促進用添加液を添加しなかったことにより、シェルの架橋反応が促進されなかつたため、耐溶剤性に優れたシェルが形成されなかつたと推定される。比較例2では、重合反応前に反応促進用添加液を添加したことにより、反応促進用添加液によるシェルの架橋反応を促進する効果が発揮されなかつたため、耐溶剤性に優れたシェルが形成されなかつたと推定される。比較例3では、重合工程において、反応促進用添加液に代えて、スチレンを添加したものの、スチレンは水に対する溶解度が低く、シェル内に入り込むことができなかつたため、シェルの架橋反応を促進させる効果が得られず、耐溶剤性に優れたシェルが形成されなかつたと推定される。

比較例4は、特許文献2の実施例1に相当し、得られた中空粒子は、空隙率が50%未満であり、シェルが含有する重合体中の架橋性炭化水素単量体単位が70質量%未満であり、上記浸漬試験においてトルエン中に沈殿する中空粒子が5質量%以上であった。そのため、比較例4で得られた中空粒子は、比誘電率及び誘電正接が高く、耐溶剤性に劣り、PPEフィルムを低誘電率化及び低誘電正接化する効果が劣っていた。比較例4で得られた中空粒子は、空隙率が低いことにより比誘電率及び誘電正接が高く、また、シェルの架橋密度が不十分であったことにより、耐溶剤性に劣っていたと推定され

る。比較例4では、中空粒子自体の誘電特性が劣っていた上に、中空粒子の耐溶剤性が不十分であり、PPEフィルムの作製過程で樹脂組成物中のトルエンが中空粒子内に浸透し、得られたPPEフィルム中の中空粒子内にトルエンが残留していたため、PPEフィルムが十分に低誘電率化及び低誘電正接化されなかったと推定される。

[0150] これに対し、各実施例で得られた中空粒子は、空隙率が50%以上であり、シェルが架橋性炭化水素単量体単位を70質量%以上含む重合体を含有し、上記浸漬試験においてトルエン中に沈殿する中空粒子が5質量%未満であり、比誘電率及び誘電正接が低く、PPEフィルムを低誘電率化及び低誘電正接化する効果にも優れていた。各実施例では、混合液に含まれる重合性単量体100質量%中、架橋性炭化水素単量体の含有量を70質量%以上とし、重合反応の途中で反応促進用添加液を添加したことにより、誘電特性及び耐溶剤性に優れた中空粒子を得ることができた。各実施例では、重合性単量体中の炭化水素単量体の含有量が十分に多かったため、形成されたシェルが誘電特性に優れた樹脂組成を有し、また、重合性単量体中の架橋性単量体の含有量が十分に多い上に、反応促進用添加液の添加によりシェルの架橋反応が促進されたことにより、架橋密度の高いシェルが形成されたため、得られた中空粒子は誘電特性及び耐溶剤性に優れていたと推定される。

また、各実施例では、中空粒子自体の誘電特性が優れていた上に、中空粒子が耐溶剤性に優れ、PPEフィルムの作製過程で樹脂組成物中のトルエンが中空粒子内に浸透しにくく、得られたPPEフィルム中の中空粒子内にトルエンがほとんど残留していなかった又は全く残留していなかったため、PPEフィルムを低誘電率化及び低誘電正接化させる効果に優れていたと推定される。

符号の説明

- [0151] 1 水系媒体
2 低極性材料
4 a 疎水性溶剤

- 4 b 疎水性溶剤以外の材料
- 6 シェル
- 7 中空部
- 8 液滴
- 9 前駆体粒子
- 10 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] 樹脂を含むシェルおよび当該シェルに取り囲まれた中空部を備え、空隙率が50%以上である中空粒子であって、
- 前記シェルが前記樹脂として、架橋性炭化水素単量体単位を70質量%以上含む重合体を含有し、
- 25℃の環境下、中空粒子0.1mgをトルエン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、トルエン中に沈殿する中空粒子が5質量%未満である、中空粒子。
- [請求項2] 周波数1GHzにおける誘電正接が0.0010以下である、請求項1に記載の中空粒子。
- [請求項3] 前記空隙率が60%以上である、請求項1又は2に記載の中空粒子。
- [請求項4] 体積平均粒径が1.0μm以上10.0μm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] 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、空隙率が50%以上である中空粒子の製造方法であって、
- 重合性単量体、疎水性溶剤、重合開始剤、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、前記重合性単量体、前記疎水性溶剤、および前記重合開始剤を含有する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ことにより、樹脂を含むシェルに取り囲まれた中空部を有し、かつ前記中空部に前記疎水性溶剤を内包する前駆体粒子を含む前駆体組成物を調製する工程とを含み、
- 前記混合液に含まれる前記重合性単量体100質量%中、架橋性炭化水素単量体の含有量が70質量%以上であり、
- 前記前駆体組成物を調製する工程において、重合反応の途中で反応

促進用添加液を添加した後、更に重合反応を行い、前記反応促進用添加液として、20℃の水に対する溶解度が前記疎水性溶剤よりも大きく且つ0.5g/L～1000g/Lである低分子化合物を用いる、中空粒子の製造方法。

[請求項6] 前記反応促進用添加液として非反応性低分子化合物を添加する場合は、当該非反応性低分子化合物の添加量が、前記混合液に含まれる前記重合性単量体及び前記疎水性溶剤の合計質量100質量部に対し、1～20質量部であり、

前記反応促進用添加液として反応性低分子化合物を添加する場合は、当該反応性低分子化合物の添加量が、前記混合液に含まれる前記重合性単量体及び前記疎水性溶剤の合計質量100質量部に対し、1～3質量部である、請求項5に記載の中空粒子の製造方法。

[請求項7] 前記前駆体組成物を調製する工程において、前記混合液に含まれる前記重合性単量体の重合転化率が40～90%のときに、前記反応促進用添加液を添加する、請求項5又は6に記載の中空粒子の製造方法。

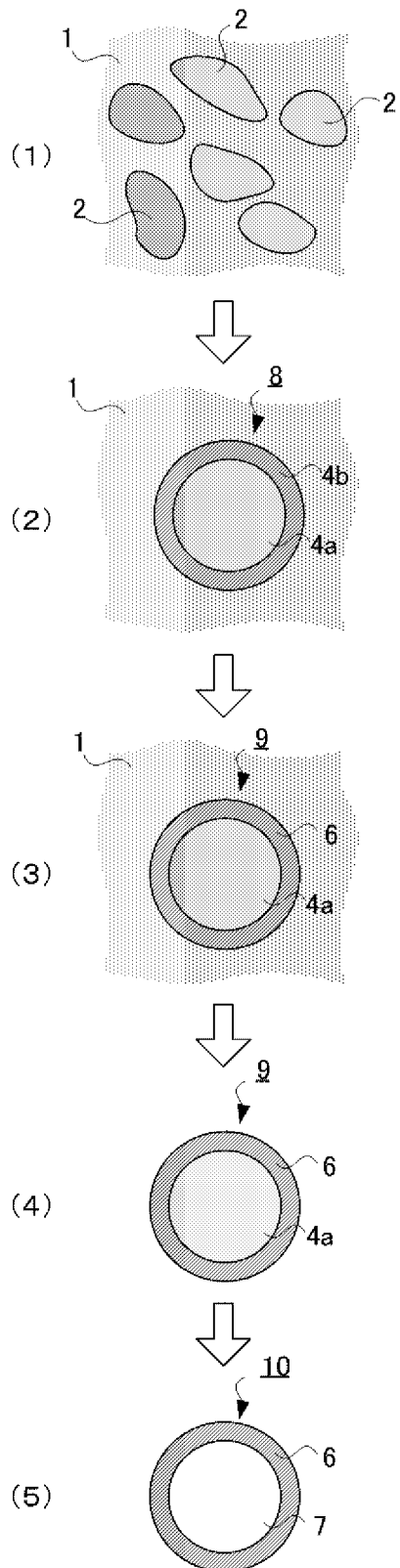
[請求項8] 前記疎水性溶剤が、鎖状炭化水素系溶剤である、請求項5～7のいずれか一項に記載の中空粒子の製造方法。

[請求項9] 前記重合開始剤が、有機過酸化物である、請求項5～8のいずれか一項に記載の中空粒子の製造方法。

[請求項10] 請求項1～4のいずれか一項に記載の中空粒子と、マトリックス樹脂とを含有する、樹脂組成物。

[請求項11] 請求項1～4のいずれか一項に記載の中空粒子と、マトリックス樹脂とを含有する、樹脂組成物の成形体。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/039609

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 212/36</i> (2006.01)i; <i>C08F 2/18</i> (2006.01)i; <i>C08F 2/44</i> (2006.01)i; <i>B01J 13/14</i> (2006.01)i FI: B01J13/14; C08F212/36; C08F2/18; C08F2/44 B		
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) C08F212/36; C08F2/18; C08F2/44; B01J13/14		
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	WO 2021/112110 A1 (ZEON CORP.) 10 June 2021 (2021-06-10) claims, examples	1-11
A	WO 2021/112117 A1 (ZEON CORP.) 10 June 2021 (2021-06-10) claims, examples	1-11
A	WO 2012/014279 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 02 February 2012 (2012-02-02) claims, examples	1-11
A	CN 105801898 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY (SCUT)) 27 July 2016 (2016-07-27) abstract	1-11
A	US 2021/0009816 A1 (ARKEMA INC.) 14 January 2021 (2021-01-14) paragraph [0044]	1-11
<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 13 December 2022		Date of mailing of the international search report 20 December 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/JP2022/039609

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2021/112110	A1	10 June 2021	(Family: none)	
WO	2021/112117	A1	10 June 2021	(Family: none)	
WO	2012/014279	A1	02 February 2012	US 2012/0189848	A1
				claims, examples	
				EP 2599798	A1
				CN 102439050	A
				KR 10-2013-0040682	A
CN	105801898	A	27 July 2016	(Family: none)	
US	2021/0009816	A1	14 January 2021	WO 2019/164786	A1
				EP 3755458	A1
				CN 111741808	A
				CA 3091788	A

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 212/36(2006.01)i; C08F 2/18(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; B01J 13/14(2006.01)i FI: B01J13/14; C08F212/36; C08F2/18; C08F2/44 B</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F212/36; C08F2/18; C08F2/44; B01J13/14</p>										
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table>			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
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									
<p>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）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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	WO 2021/112110 A1（日本ゼオン株式会社）10.06.2021（2021 - 06 - 10） 請求の範囲、実施例	1-11								
A	WO 2021/112117 A1（日本ゼオン株式会社）10.06.2021（2021 - 06 - 10） 請求の範囲、実施例	1-11								
A	WO 2012/014279 A1（積水化学工業株式会社）02.02.2012（2012 - 02 - 02） 請求の範囲、実施例	1-11								
A	CN 105801898 A（SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY(SCUT)）27.07.2016 （2016 - 07 - 27） 要約	1-11								
A	US 2021/0009816 A1（ARKEMA INC.）14.01.2021（2021 - 01 - 14） [0044]	1-11								
<p><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。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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</p>										
国際調査を完了した日	13.12.2022	国際調査報告の発送日 20.12.2022								
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） 柴田 啓二 4V 5810 電話番号 03-3581-1101 内線 3483									

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/039609

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2021/112110	A1	10.06.2021	(ファミリーなし)			
WO	2021/112117	A1	10.06.2021	(ファミリーなし)			
WO	2012/014279	A1	02.02.2012	US	2012/0189848	A1	
				請求の範囲、実施例			
				EP	2599798	A1	
				CN	102439050	A	
				KR	10-2013-0040682	A	
CN	105801898	A	27.07.2016	(ファミリーなし)			
US	2021/0009816	A1	14.01.2021	WO	2019/164786	A1	
				EP	3755458	A1	
				CN	111741808	A	
				CA	3091788	A	