



(10) 申请公布号 CN 118355039 A

(43) 申请公布日 2024.07.16

(21) 申请号 202280079521.3

(22) 申请日 2022.12.07

(30) 优先权数据

2021-201036 2021.12.10 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.05.30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/045049 2022.12.07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/106322 JA 2023.06.15

(71) 申请人 日本瑞翁株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 森村光稀

(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 陈玲 刘继富

(51) Int.Cl.

*C08F 2/18* (2006.01)

*C08F 257/00* (2006.01)

*B01J 13/14* (2006.01)

权利要求书2页 说明书43页 附图1页

(54) 发明名称

中空颗粒、中空颗粒的制造方法以及树脂组  
合物

(57) 摘要

本发明提供能够提高与树脂的密合性的中空颗粒。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,上述壳含有包含60质量%以上的交联性单体单元的聚合物作为上述树脂,在上述中空颗粒的表面具有羧基,根据上述中空颗粒的酸值和上述中空颗粒的比表面积通过式(A):“羧酸量( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ )=酸值( $\mu\text{mol}/\text{g}$ )/比表面积( $\text{m}^2/\text{g}$ )”求出的每单位面积的羧酸量为 $0.500\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 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,所述壳含有包含60质量%以上的交联性单体单元的聚合物作为所述树脂,在所述中空颗粒的表面具有羧基,根据所述中空颗粒的酸值和所述中空颗粒的比表面积通过下述式(A)求出的每单位面积的羧酸量为 $0.500\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以上,

式(A):

羧酸量( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ) = 酸值( $\mu\text{mol}/\text{g}$ )/比表面积( $\text{m}^2/\text{g}$ )。

2. 根据权利要求1所述的中空颗粒,其中,所述聚合物包含含羧基单体单元,所述含羧基单体单元来自包含自由基聚合性基团和被保护的羧基的羧基导入用单体。

3. 根据权利要求2所述的中空颗粒,其中,存在于所述中空颗粒的表面的羧基为所述含羧基单体单元所包含的羧基。

4. 根据权利要求1所述的中空颗粒,其中,所述聚合物包含含羧基单体单元,所述含羧基单体单元来自包含自由基聚合性基团和羧基的含羧基单体。

5. 根据权利要求4所述的中空颗粒,其中,存在于所述中空颗粒的表面的羧基为所述含羧基单体单元所包含的羧基。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的中空颗粒,其中,烃单体单元的含量相对于100质量%的所述聚合物所包含的全部单体单元大于50质量%。

7. 根据权利要求1~5中任一项所述的中空颗粒,其中,丙烯酸系单体单元的含量相对于100质量%的所述聚合物所包含的全部单体单元大于50质量%。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的中空颗粒,其中,孔隙率为50%以上。

9. 一种中空颗粒的制造方法,所述中空颗粒为权利要求1~3中任一项所述的中空颗粒,

所述中空颗粒的制造方法包括如下工序:

制备包含骨架形成用单体、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;

通过使所述混合液悬浮,制备包含所述骨架形成用单体、所述疏水性溶剂和所述聚合引发剂的单体组合物的液滴分散在所述水系介质中的悬浮液的工序;以及

将所述悬浮液供于聚合反应,在所述骨架形成用单体的聚合转化率达到1质量%以上且99质量%以下时,添加包含自由基聚合性基团和被保护的羧基的羧基导入用单体,进一步进行聚合反应后,进行脱保护,由此制备包含前体颗粒的前体组合物的工序,所述前体颗粒具有壳和被所述壳包围的中空部且在所述中空部内含所述疏水性溶剂,所述壳包含所述骨架形成用单体与脱保护的羧基导入用单体的聚合物且在外侧表面具有羧基,

所述羧基导入用单体在 $20^\circ\text{C}$ 的水中的溶解度大于所述疏水性溶剂在 $20^\circ\text{C}$ 的水中的溶解度且为 $0.5\text{g}/\text{L} \sim 1000\text{g}/\text{L}$ ,

所述骨架形成用单体包含交联性单体,交联性单体的含量相对于100质量%的所述骨架形成用单体与所述羧基导入用单体的合计为60质量%以上。

10. 一种中空颗粒的制造方法,所述中空颗粒为权利要求1~3中任一项所述的中空颗粒,

所述中空颗粒的制造方法包括如下工序:

制备包含骨架形成用单体、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；

通过使所述混合液悬浮，制备包含所述骨架形成用单体、所述疏水性溶剂和所述聚合引发剂的单体组合物的液滴分散在所述水系介质中的悬浮液的工序；以及

将所述悬浮液供于聚合反应，在所述骨架形成用单体的聚合转化率达到40质量%以上且99质量%以下时，添加包含自由基聚合性基团和被保护的羧基的羧基导入用单体，进一步进行聚合反应后，进行脱保护，由此制备包含前体颗粒的前体组合物的工序，所述前体颗粒具有壳和被所述壳包围的中空部且在所述中空部内含所述疏水性溶剂，所述壳包含所述骨架形成用单体与脱保护的羧基导入用单体的聚合物且在外侧表面具有羧基，

所述羧基导入用单体在20°C的水中的溶解度大于所述疏水性溶剂在20°C的水中的溶解度且为0.5g/L~80g/L，

所述骨架形成用单体包含交联性单体，交联性单体的含量相对于100质量%的所述骨架形成用单体与所述羧基导入用单体的合计为60质量%以上。

11. 一种中空颗粒的制造方法，所述中空颗粒为权利要求1、4或5中任一项所述的中空颗粒，

所述中空颗粒的制造方法包括如下工序：

制备包含骨架形成用单体、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；

通过使所述混合液悬浮，制备包含所述骨架形成用单体、所述疏水性溶剂和所述聚合引发剂的单体组合物的液滴分散在所述水系介质中的悬浮液的工序；以及

将所述悬浮液供于聚合反应，在所述骨架形成用单体的聚合转化率达到1质量%以上且99质量%以下时，添加包含自由基聚合性基团和羧基的含羧基单体，进一步进行聚合反应，由此制备包含前体颗粒的前体组合物的工序，所述前体颗粒具有壳和被所述壳包围的中空部且在所述中空部内含所述疏水性溶剂，所述壳包含所述骨架形成用单体与所述含羧基单体的聚合物且在外侧表面具有羧基，

所述含羧基单体在20°C的水中的溶解度大于所述疏水性溶剂在20°C的水中的溶解度且为0.5g/L~1000g/L，

所述骨架形成用单体包含交联性单体，交联性单体的含量相对于100质量%的所述骨架形成用单体与所述含羧基单体的合计为60质量%以上。

12. 一种树脂组合物，其含有权利要求1~8中任一项所述的中空颗粒和具有能够与羧基反应的官能团的黏结剂树脂。

13. 根据权利要求12所述的树脂组合物，其中，所述黏结剂树脂所具有的所述官能团为选自环氧基、氨基、异氰酸酯基、羟基、羧基和硫醇基中的至少一种。

## 中空颗粒、中空颗粒的制造方法以及树脂组合物

### 技术领域

[0001] 本申请涉及中空颗粒及其制造方法、以及含有该中空颗粒的树脂组合物。

### 背景技术

[0002] 中空颗粒(中空树脂颗粒)在颗粒的内部有空洞,因此以轻质化、隔热化、低介电常数化等为目的,添加到树脂、涂料或各种成型体等中使用,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、鞋类等广泛的领域。

[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,作为成型加工时的孔隙率的变化小的中空颗粒,公开了壳所包含的树脂包含30~100质量份的交联性单体单元的中空颗粒。在专利文献1中记载了如下内容:为了得到耐热性高的颗粒,可以还含有(甲基)丙烯酸等含羧基单体单元。

[0005] 另一方面,在专利文献2中,公开了以改善树脂组合物的去污性为目的而包含(A)中空有机聚合物颗粒、(B)环氧树脂和(C)固化剂的树脂组合物。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:国际公开第2020/066704号;

[0009] 专利文献2:日本特开2021-130780号公报。

### 发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 然而,树脂中含有以往的中空颗粒的树脂组合物与不含有中空颗粒的树脂组合物相比,存在与拉伸强度、弯曲强度等对于外力的强度相关的物性降低的问题。进而,在将树脂中含有以往的中空颗粒的树脂组合物用于电子电路基板等电子部件的绝缘树脂或密封树脂等的情况下,存在含有中空颗粒的树脂层与铜箔的密合性低而无法得到充分的铜箔剥离强度的问题、在PCT(高压加速老化试验,Pressure Cooker Test)等可靠性试验中容易发生由吸湿导致的不良情况等问题。这些问题可认为是源于树脂组合物中的中空颗粒与树脂的密合性不足。

[0012] 本申请的课题是提供能够提高与树脂的密合性的中空颗粒、以及提供该中空颗粒的制造方法和含有该中空颗粒的树脂组合物。

[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 本发明人发现,在中空颗粒中,如果颗粒表面的每单位面积的羧酸量为特定量以上,则能够提高与树脂的密合性。

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

[0016] 上述壳含有包含60质量%以上的交联性单体单元的聚合物作为上述树脂,

[0017] 在上述中空颗粒的表面具有羧基,

[0018] 根据上述中空颗粒的酸值和上述中空颗粒的比表面积通过下述式(A)求出的每单位面积的羧酸量为 $0.500\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以上。

[0019] 式(A):

[0020] 羧酸量( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ) = 酸值( $\mu\text{mol}/\text{g}$ ) / 比表面积( $\text{m}^2/\text{g}$ )

[0021] 在本申请的中空颗粒中,优选上述聚合物包含含羧基单体单元,上述含羧基单体单元来自包含自由基聚合性基团和被保护的羧基的羧基导入用单体。

[0022] 或者,在本申请的中空颗粒中,优选上述聚合物包含含羧基单体单元,上述含羧基单体单元来自包含自由基聚合性基团和羧基的含羧基单体。

[0023] 在本申请的中空颗粒中,优选存在于上述中空颗粒的表面的羧基为上述含羧基单体单元所包含的羧基。

[0024] 在本申请的中空颗粒中,烃单体单元的含量相对于100质量%的上述聚合物所包含的全部单体单元可以大于50质量%。

[0025] 或者,在本申请的中空颗粒中,丙烯酸系单体单元的含量相对于100质量%的上述聚合物所包含的全部单体单元可以大于50质量%。

[0026] 在本申请的中空颗粒中,优选孔隙率为50%以上。

[0027] 本申请提供一种中空颗粒的制造方法作为用于制造上述本申请的中空颗粒的第一制造方法,

[0028] 上述中空颗粒的制造方法包括如下工序:

[0029] 制备包含骨架形成用单体、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;

[0030] 通过使上述混合液悬浮,制备包含上述骨架形成用单体、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

[0031] 将上述悬浮液供于聚合反应,在上述骨架形成用单体的聚合转化率达到1质量%以上且99质量%以下时,添加包含自由基聚合性基团和被保护的羧基的羧基导入用单体,进一步进行聚合反应后,进行脱保护,由此制备包含前体颗粒的前体组合物的工序,上述前体颗粒具有壳和被该壳包围的中空部且在上述中空部内含上述疏水性溶剂,上述壳包含上述骨架形成用单体与脱保护的羧基导入用单体的聚合物且在外侧表面具有羧基,

[0032] 上述羧基导入用单体在 $20^\circ\text{C}$ 的水中的溶解度大于上述疏水性溶剂在 $20^\circ\text{C}$ 的水中的溶解度且为 $0.5\text{g}/\text{L} \sim 1000\text{g}/\text{L}$ ,

[0033] 上述骨架形成用单体包含交联性单体,交联性单体的含量相对于100质量%的上述骨架形成用单体与上述羧基导入用单体的合计为60质量%以上。

[0034] 此外,本申请提供一种中空颗粒的制造方法作为用于制造上述本申请的中空颗粒的第二制造方法,

[0035] 上述中空颗粒的制造方法包括如下工序:

[0036] 制备包含骨架形成用单体、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;

[0037] 通过使上述混合液悬浮,制备包含上述骨架形成用单体、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

[0038] 将上述悬浮液供于聚合反应,在上述骨架形成用单体的聚合转化率达到1质量%

以上且99质量%以下时,添加包含自由基聚合性基团和羧基的含羧基单体,进一步进行聚合反应,由此制备包含前体颗粒的前体组合物的工序,上述前体颗粒具有壳和被该壳包围的中空部且在上述中空部内含上述疏水性溶剂,上述壳包含上述骨架形成用单体与上述含羧基单体的聚合物且在外侧表面具有羧基,

[0039] 上述含羧基单体在20°C的水中的溶解度大于上述疏水性溶剂在20°C的水中的溶解度且为0.5g/L~1000g/L,

[0040] 上述骨架形成用单体包含交联性单体,交联性单体的含量相对于100质量%的上述骨架形成用单体与上述含羧基单体的合计为60质量%以上。

[0041] 本申请提供一种树脂组合物,其含有上述本申请的中空颗粒和具有能够与羧基反应的官能团的黏结剂树脂。

[0042] 发明效果

[0043] 如上所述,本申请提供能够提高与树脂的密合性的中空颗粒,还提供该中空颗粒的制造方法和含有该中空颗粒的树脂组合物。

## 附图说明

[0044] 图1是对本申请的中空颗粒的制造方法的一个例子进行说明的图。

## 具体实施方式

[0045] 另外,在本申请中,数值范围中的“~”是指包含在其前后记载的数值作为下限值和上限值。

[0046] 此外,在本申请中,(甲基)丙烯酸酯分别表示丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,(甲基)丙烯酸分别表示丙烯酸和甲基丙烯酸,(甲基)丙烯酰基分别表示丙烯酰基和甲基丙烯酰基。

[0047] 此外,在本申请中,聚合性单体是指具有能够进行加成聚合的官能团(在本申请中,有时简称为聚合性官能团)的化合物。在本申请中,作为聚合性单体,通常可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。

[0048] 在本申请中,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,将具有两个以上的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。

[0049] 此外,在本申请中,介电特性良好是指相对介电常数和介电损耗角正切低,相对介电常数和介电损耗角正切越低,则介电特性越良好。

[0050] 本申请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,

[0051] 上述壳含有包含60质量%以上的交联性单体单元的聚合物作为上述树脂,

[0052] 在上述中空颗粒的表面具有羧基,

[0053] 根据上述中空颗粒的酸值和上述中空颗粒的比表面积通过后述的式(A)求出的每单位面积的羧酸量为 $0.500\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以上。

[0054] 本申请的中空颗粒通过组合使用具有能够与羧基反应的官能团的树脂,中空颗粒在表面具有的羧基与树脂所具有的官能团能够反应而形成交联键,因此能够使中空颗粒与树脂的界面的密合性优异。在此,中空颗粒所具有的羧基与树脂所具有的官能团的反应只要是形成共价键的反应即可。

[0055] 进而,在颗粒表面具有羧基的本申请的中空颗粒分散在具有能够与羧基反应的官能团的树脂中的情况下,颗粒与树脂的极性接近、亲和性高,因此中空颗粒的分散性变得良好。在含有中空颗粒的成型体中,如果中空颗粒凝聚,则在对成型体加压时,中空颗粒凝聚处容易受压,因此中空颗粒容易破碎。然而,具有官能团的树脂含有本申请的中空颗粒而得到的成型体由于中空颗粒容易均匀地分散,中空颗粒的凝聚被抑制,因此加压时容易均匀地受压。因此,中空颗粒的耐压性提高,中空颗粒的破碎被抑制。此外,在具有官能团的树脂中含有本申请的中空颗粒而得到的成型体中,中空颗粒的羧基与树脂的官能团交联键合,由此在颗粒表面附近具有三维的交联结构,因此其结果是中空颗粒的耐压性提高,中空颗粒不易破碎。

[0056] 本申请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。

[0057] 在本申请中,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,中空部具有能够与均匀地分散在多孔结构内的多个微小的空间明确区分的大小。从介电特性等的观点出发,本申请的中空颗粒优选具有致密的壳。

[0058] 中空颗粒所具有的中空部能够通过例如颗粒剖面的SEM观察等或者对颗粒直接进行TEM观察等来确认。

[0059] 此外,从发挥优异的介电特性的方面出发,本申请的中空颗粒优选中空颗粒所具有的中空部被空气等气体充满。

[0060] 以下,在对本申请的中空颗粒的制造方法的一个例子进行说明之后,对本申请的中空颗粒进行详细说明,进而,也对含有本申请的中空颗粒的树脂组合物进行说明。

[0061] 1.中空颗粒的制造方法

[0062] 本申请的中空颗粒能够通过例如本申请的中空颗粒的第一制造方法来得到,上述中空颗粒的第一制造方法包括如下工序:

[0063] 制备包含骨架形成用单体、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;

[0064] 通过使上述混合液悬浮,制备包含上述骨架形成用单体、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

[0065] 将上述悬浮液供于聚合反应,在上述骨架形成用单体的聚合转化率达到1质量%以上且99质量%以下时,添加包含自由基聚合性基团和被保护的羧基的羧基导入用单体,进一步进行聚合反应后,进行脱保护,由此制备包含前体颗粒的前体组合物的工序,上述前体颗粒具有壳和被该壳包围的中空部且在上述中空部内含上述疏水性溶剂,上述壳包含上述骨架形成用单体与脱保护的羧基导入用单体的聚合物且在外侧表面具有羧基,

[0066] 上述羧基导入用单体在20°C的水中的溶解度大于上述疏水性溶剂在20°C的水中的溶解度且为0.5g/L~1000g/L,

[0067] 上述骨架形成用单体包含交联性单体,交联性单体的含量相对于100质量%的上述骨架形成用单体与上述羧基导入用单体的合计为60质量%以上。

[0068] 或者,本申请的中空颗粒能够通过例如本申请的中空颗粒的第二制造方法来得到,上述中空颗粒的第二制造方法包括如下工序:

[0069] 制备包含骨架形成用单体、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；

[0070] 通过使上述混合液悬浮,制备包含上述骨架形成用单体、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

[0071] 将上述悬浮液供于聚合反应,在上述骨架形成用单体的聚合转化率达到1质量%以上且99质量%以下时,添加包含自由基聚合性基团和羧基的含羧基单体,进一步进行聚合反应,由此制备包含前体颗粒的前体组合物的工序,上述前体颗粒具有壳和被该壳包围的中空部且在上述中空部内含上述疏水性溶剂,上述壳包含上述骨架形成用单体与上述含羧基单体的聚合物且在外侧表面具有羧基,

[0072] 上述含羧基单体在20°C的水中的溶解度大于上述疏水性溶剂在20°C的水中的溶解度且为0.5g/L~1000g/L,

[0073] 上述骨架形成用单体包含交联性单体,交联性单体的含量相对于100质量%的上述骨架形成用单体与上述含羧基单体的合计为60质量%以上。

[0074] 上述本申请的第一和第二制造方法是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,制备具有聚合性单体与疏水性溶剂相分离、聚合性单体集中存在于表面侧、疏水性溶剂集中存在于中心部的分布结构的液滴分散在水系介质中而成的悬浮液,将该悬浮液供于聚合反应,由此使液滴的表面固化,形成具有被疏水性溶剂充满的中空部的中空颗粒。

[0075] 在上述基本技术中,在预先在悬浮液中含有含羧基单体的情况下,难以使含羧基单体所具有的羧基位于壳的外侧表面,即使增加含羧基单体的含量,也难以使足够量的羧基存在于中空颗粒的表面。此外,存在壳所包含的羧基量越多则中空颗粒的介电特性越恶化的倾向,因此也存在难以在维持中空颗粒的介电特性的状态下提高与树脂的密合性的问题。

[0076] 对此,在本申请的第一制造方法中,在聚合反应的中途将包含自由基聚合性基团和被保护的羧基且具有适度的水溶性的羧基导入用单体添加到悬浮液中,进一步进行聚合反应,由此能够将来自羧基导入用单体的单体单元高效地导入到壳的外侧表面。然后,通过对位于壳的外侧表面的被保护的羧基进行脱保护,能够得到在壳的外侧表面具有羧基的中空颗粒。在本申请的第一制造方法中,可推断由于在聚合反应的中途添加羧基导入用单体、并且羧基导入用单体具有适度的水溶性,因此所添加的羧基导入用单体容易位于聚合反应中途的壳的表面。此外,可推断羧基导入用单体由于具有自由基聚合性基团作为聚合性官能团且该自由基聚合性基团的反应性高,因此容易与位于壳的表面的未反应的骨架形成用单体反应。因此,可推断在本申请的第一制造方法中,在聚合反应的中途添加的羧基导入用单体通过加成聚合与壳的表面键合,能够将保护的羧基高效地导入到壳的外侧表面。在本申请的第一制造方法中,在聚合反应后进行脱保护,从而将导入到颗粒表面的被保护的羧基转换为羧基,由此能够高效地将羧基导入到颗粒表面。另外,在本申请的第一制造方法中,即使在添加羧基导入用单体时的骨架形成用单体的聚合转化率比较低的情况下,由骨架形成用单体构成的聚合物也在油滴中与羧基导入用单体反应。可推断通过该反应物存在于液滴的最表面,能够将羧基导入用单体导入到壳的表面。之后,通过如上述那样地进行脱保护,将羧基导入到壳的表面。另一方面,对于羧基导入用单体,添加时的骨架形成用单体的聚合转化率越低,则也越容易在壳的内部进行反应。因此,为了将羧基导入用单体高效地

导入到颗粒表面,优选在骨架形成用单体的聚合转化率比较高的时刻添加羧基导入用单体。

[0077] 在本申请的第二制造方法中,在聚合反应的中途将含羧基单体添加到悬浮液中,进一步进行聚合反应,由此能够将来自含羧基单体的单体单元导入到壳的外侧表面。在第二制造方法中,由骨架形成用单体构成的聚合物在油滴中与含羧基单体反应。可推断通过该反应物存在于液滴的最表面,能够将含羧基单体导入到壳的表面。含羧基单体在水中成为离子而容易溶解,在壳的内部反应不易进行,因此与添加具有被保护的羧基的羧基导入用单体的情况相比,能够通过骨架形成用单体的聚合转化率低时添加含羧基单体,有效地将羧基导入到壳表面。

[0078] 根据本申请的制造方法,能够这样高效地将羧基导入到中空颗粒的表面,因此使羧基导入用单体或含羧基单体的添加量降低至最小限度,能够在中空颗粒的表面赋予用于使与树脂的密合性良好所需的量的羧基。因此,能够相对地增加骨架形成用单体单元的含有比例,调节骨架形成用单体的组成,由此能够使中空颗粒具有期望的物性。例如,通过大量使用烃单体作为骨架形成用单体,能够得到介电特性优异的中空颗粒。

[0079] 此外,通过在本申请的第一制造方法中使交联性单体的含量相对于100质量%的骨架形成用单体与羧基导入用单体的合计为60质量%以上,通过在本申请的第二制造方法中使交联性单体的含量相对于100质量%的骨架形成用单体与含羧基单体的合计为60质量%以上,可形成在颗粒内具有与壳明确区分的中空部的球状的中空颗粒。可推断这是因为,通过在用于形成壳的聚合性单体中包含足够量的交联性单体,在分散在悬浮液中的单体组合物的液滴中,构成壳的成分与疏水性溶剂容易相分离,并且可形成强度优异的壳,由此颗粒的变形被抑制。

[0080] 本申请的中空颗粒的制造方法包括制备混合液的工序、制备悬浮液的工序和制备前体组合物的工序,还可以包括除这些以外的工序。此外,只要在技术上可行,也可以将上述各工序及其它附加工序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,也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。

[0081] 作为本申请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。

[0082] (1) 混合液制备工序

[0083] 制备包含骨架形成用单体、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;

[0084] (2) 悬浮工序

[0085] 通过使上述混合液悬浮,制备含有骨架形成用单体、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;

[0086] (3) 前体组合物制备工序

[0087] 通过将上述悬浮液供于聚合反应,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含疏水性溶剂;

[0088] (4) 固液分离工序

[0089] 通过将上述前体组合物固液分离,得到在中空部内含疏水性溶剂的前体颗粒的工

序;以及

[0090] (5) 溶剂除去工序

[0091] 将由上述固液分离工序得到的前体颗粒所内含的疏水性溶剂除去,得到中空颗粒的工序。

[0092] 另外,在本申请中,中空部被疏水性溶剂充满的中空颗粒被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”。在本申请中,“前体组合物”是指包含前体颗粒的组合物。

[0093] 在本申请的第一制造方法中,在上述(3)前体组合物制备工序中,在悬浮液的聚合反应的中途添加包含自由基聚合性基团和被保护的羧基且具有适度的水溶性的羧基导入用单体,进一步进行聚合反应后,进行脱保护,由此能够形成具有壳的前体颗粒,上述壳包含骨架形成用单体与脱保护的羧基导入用单体的聚合物且在外侧表面具有羧基。

[0094] 在本申请的第二制造方法中,在上述(3)前体组合物制备工序中,在悬浮液的聚合反应的中途添加包含自由基聚合性基团和羧基且具有适度的水溶性的含羧基单体,进一步进行聚合反应,由此能够形成具有壳的前体颗粒,上述壳包含骨架形成用单体与含羧基单体的聚合物且在外侧表面具有羧基。

[0095] 图1是示出本申请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)。各图之间的白箭头指示各工序的顺序。另外,图1只不过是用于进行说明的示意图,本申请的制造方法并不限于图所示的制造方法。此外,本申请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。

[0096] 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。在本申请中,低极性材料2包含骨架形成用单体、疏水性溶剂和聚合引发剂。

[0097] 图1的(2)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包含骨架形成用单体、疏水性溶剂和聚合引发剂,但液滴内的分布不均匀。单体组合物的液滴8具有如下结构:疏水性溶剂4a与包含骨架形成用单体的除疏水性溶剂以外的材料4b相分离,疏水性溶剂4a集中存在于中心部,除疏水性溶剂以外的材料4b集中存在于表面侧,分散稳定剂(未图示)附着于表面。

[0098] 图1的(3)是示出由前体组合物制备工序得到的包含在中空部内含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中的在中空部内含疏水性溶剂4a的前体颗粒9。在本申请的第一制造方法中,形成该前体颗粒9的外表面的壳6是通过上述单体组合物的液滴8中的骨架形成用单体与在聚合反应的中途添加的羧基导入用单体的聚合而形成的,通过在聚合反应后进行脱保护,羧基导入用单体所具有的被保护的羧基被脱保护而作为羧基存在。前体颗粒9含有骨架形成用单体与脱保护的羧基导入用单体的聚合物作为树脂。在本申请的第二制造方法中,形成该前体颗粒9的外表面的壳6是通过上述单体组合物的液滴8中的骨架形成用单体与聚合反应的中途添加的含羧基单体的聚合而形成的。前体颗粒9含有骨架形成用单体与含羧基单体的聚合物作为树脂。

[0099] 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。

[0100] 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,可得到在壳6的内部具有被气体充满的中空部7的中空颗粒10。

[0101] 以下,对上述五个工序及其它工序依次进行说明。

[0102] (1) 混合液制备工序

[0103] 本工序是制备包含骨架形成用单体、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。在不损害本申请的效果的范围内,混合液还可以含有其它材料。

[0104] 按照(A)骨架形成用单体、(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。

[0105] (A) 骨架形成用单体

[0106] 作为骨架形成用单体没有特别限定,能够使用在中空颗粒的制作中以往使用的公知的聚合性单体,优选包含交联性单体。如果骨架形成用单体包含交联性单体,则得到的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。

[0107] 此外,从得到介电特性优异的中空颗粒的方面出发,骨架形成用单体优选包含烃单体。另一方面,从容易使聚合反应稳定的方面出发,优选使用丙烯酸系单体。

[0108] 另外,在本申请中,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。

[0109] 此外,在本申请中,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。

[0110] [交联性单体]

[0111] 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。除此以外,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。从聚合反应容易稳定、可得到介电特性、耐溶剂性、强度和耐热性等优异的中空颗粒的方面出发,尤其优选芳香族二乙烯基单体,更优选二乙烯基苯。

[0112] 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、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、3-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟丙基(甲基)丙烯酸酯等二官能的丙烯酸系单体;三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四(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、二季戊四醇聚(甲基)丙烯酸酯和它们的乙氧基化物等三官能以上的丙烯酸系单体。除此以外,也能够使用例如两末端经(甲基)丙烯酸改性的聚苯醚等交联性大分子单体。从聚

合反应容易稳定并且可得到强度优异的中空颗粒的方面出发,尤其优选乙二醇二(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)丙烯酸酯和季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯。

[0113] 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、两末端经乙烯基改性的聚苯醚等交联性大分子单体等。

[0114] 这些交联性单体能够分别单独使用或组合使用两种以上。

[0115] 从提高中空颗粒的强度的方面出发,也优选组合使用仅具有两个聚合性官能团的二官能的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的交联性单体。作为二官能的交联性单体而优选的单体如上所述。作为三官能以上的交联性单体,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、二季戊四醇聚(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。

[0116] 交联性单体的含量相对于100质量%的骨架形成用单体优选为60质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,更进一步优选为90质量%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、耐压性、耐热性等

的优点。

[0117] 在骨架形成用单体含有非交联性单体的情况下,交联性单体的含量相对于100质量%的骨架形成用单体例如可以为98质量%以下,也可以为96质量%以下。

[0118] 在骨架形成用单体所包含的交联性单体组合包含二官能的交联性单体和三官能以上的交联性单体的情况下,从提高中空颗粒的强度的方面出发,三官能的交联性单体的含量相对于100质量%的交联性单体的合计质量优选为10质量份以上,更优选为20质量以上,进一步优选为30质量份以上,另一方面,优选为70质量份以下,更优选为60质量份以下,进一步优选为50质量份以下。

[0119] [非交联性单体]

[0120] 骨架形成用单体也可以包含非交联性单体。

[0121] 作为非交联性烃单体,可举出例如:苯乙烯、乙烯基甲苯、 $\alpha$ -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;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-桥亚甲基-1,4,4a,9a-四氢茚等脂环式的单烯烃等单烯烃单体等。从提高中空颗粒的介电特性的方面出发,尤其优选芳香族单乙烯基单体,特别优选乙基乙烯基苯。

[0122] 作为非交联性丙烯酸系单体,可举出例如(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)丙烯酰胺等。进而,也能够举出甲氧基聚乙二醇(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、聚乙二醇四甲二醇(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。除此以外,也能够使用例如末端经(甲基)丙烯酸改性的聚苯乙烯和末端经(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。从聚合反应容易稳定的方面出发,尤其优选(甲基)丙烯酸烷基酯,更优选丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯。

[0123] 进而,作为非交联性单体,也能够举出: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;氯乙烯等卤代乙烯基单体;偏二氯乙烯等卤代亚乙烯单体;乙烯基吡啶单体等。

[0124] 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。

[0125] 从得到介电特性优异的中空颗粒的方面出发,优选使用烃单体作为骨架形成用单体的主要成分。在这种情况下,烃单体的含量相对于100质量%的骨架形成用单体优选大于50质量%,更优选为60质量%以上,进一步优选为80质量%以上,更进一步优选为90质量%以上,特别优选骨架形成用单体由烃单体构成。另外,在不大幅损害中空颗粒的介电特性的范围内,也可以包含含有杂原子的聚合性单体,例如,烃单体的含量相对于100质量%的骨架形成用单体可以为99质量%以下,也可以为98质量%以下。

[0126] 从聚合反应的反应性的观点出发,优选使用丙烯酸系单体作为骨架形成用单体的主要成分。在这种情况下,丙烯酸系单体的含量相对于100质量%的骨架形成用单体优选为40质量%以上,更优选大于50质量%,进一步优选为70质量%以上,更进一步优选为90质量%以上,特别优选骨架形成用单体由丙烯酸系单体构成。另外,在不大幅损害聚合反应的稳定性的范围内,也可以包含除丙烯酸系单体以外的聚合性单体,例如,丙烯酸系单体的含量相对于100质量%的骨架形成用单体可以为99质量%以下,也可以为98质量%以下,从抑制介电特性的恶化的方面出发,可以为90质量%以下,也可以为80质量%以下,还可以为70质量%以下,还可以为60质量%以下。

[0127] 混合液中的骨架形成用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100质量%的除了水系介质以外的混合液中成分的总质量,优选为30~60质量%,更优选为40~50质量%。

[0128] 此外,从中空颗粒的机械强度的观点出发,骨架形成用单体的含量相对于100质量%的在混合液中成为油相的材料中除了疏水性溶剂以外的固体成分的总质量优选为95质量%以上,更优选为97质量%以上。

[0129] 另外,在本申请中,固体成分是指除了溶剂以外的全部成分,液态的聚合性单体等包含在固体成分中。

[0130] (B) 疏水性溶剂

[0131] 本申请的制造方法中使用的疏水性溶剂是非聚合性且难溶于水的有机溶剂。

[0132] 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,结果极性低的疏水性溶剂容易集中在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周围。

[0133] 而且,在后述的前体组合物制备工序中,可得到包含内含疏水性溶剂的前体颗粒的水分散液。即,通过使疏水性溶剂集中在颗粒内部,在得到的前体颗粒的内部会形成有被疏水性溶剂充满的中空部。

[0134] 作为疏水性溶剂,优选选择在水中的溶解度比骨架形成用单体所包含的交联性单体小的有机溶剂,能够根据交联性单体的种类来适当选择公知的疏水性溶剂,没有特别限定。作为疏水性溶剂,能够举出: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。

[0135] 作为烃系溶剂,能够举出例如:包括戊烷、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。

[0136] 这些疏水性溶剂能够分别单独使用或组合使用两种以上。

[0137] 作为疏水性溶剂,从容易形成中空部、进而容易除去而容易减少中空颗粒中的疏水性溶剂的残留量的方面出发,在骨架形成用单体包含大于50质量%的烃单体的情况下,尤其优选链状烃系溶剂,更优选碳原子数为5~8的链状烃系溶剂,进一步优选选自戊烷、己烷、庚烷和辛烷中的至少一种。

[0138] 另一方面,从与上述相同的观点出发,在骨架形成用单体包含大于50质量%的丙烯酸系单体的情况下,优选碳原子数为4~7的烃系溶剂,更优选碳原子数为5或6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,尤其优选为脂肪族烃类。

[0139] 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被除去的方面出发,优选为130°C以下,更优选为100°C以下,另一方面,从容易内含于前体颗粒的方面出发,优选为50°C以上,更优选为60°C以上。

[0140] 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。

[0141] 此外,本申请的制造方法中使用的疏水性溶剂优选20°C时的相对介电常数为2.0以下。相对介电常数是表示化合物的极性高低的一个指标。可认为,在疏水性溶剂的相对介电常数为2.0以下这样充分小的情况下,在单体组合物的液滴中迅速地进行相分离,容易形成中空部。

[0142] 20°C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。

[0143] 戊烷(1.8)、己烷(1.9)、庚烷(1.9)、辛烷(1.9)、环己烷(2.0)。

[0144] 关于20°C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,1993年9月30日发行,II-498~II-503页)中记载的值及其它技术信息。作为20°C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°C实施的相对介电常数试验等。

[0145] 能够通过改变混合液中的疏水性溶剂的量来调节中空颗粒的孔隙率。在后述的悬浮工序中,包含骨架形成用单体等的油滴在内含疏水性溶剂的状态下进行聚合反应,因此存在疏水性溶剂的含量越多,则得到的中空颗粒的孔隙率越高的倾向。

[0146] 在本申请中,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质量份的骨架形成用单体和羧基导入用单体或含羧基单体的合计优选为50质量份以上且500质量份以下。尤其从使孔隙率在后述优选的范围内的观点出发,混合液中的疏水性溶剂的含量相对于100质量份的骨架形成用单体和羧基导入用单体或含羧基单体的合计为70质量份以上且300质量份以下,更优选为90质量份以上且200质量份以下。

[0147] (C) 聚合引发剂

[0148] 在本申请的制造方法中,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法,能够通过使用油溶性聚合引发剂来进行悬浮聚合。

[0149] 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-乙基己酸叔丁基酯、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。在本申请的制造方法中,尤其优选使用有机过氧化物作为聚合性引发剂。有机过氧化物由于容易促进聚合反应,因此能够减少未反应的聚合性官能团量,并且不易在聚合反应后残留分解物,因此能够抑制中空颗粒的介电特性的恶化。在壳中残留的未反应的聚合性官能团、聚合引发剂的分解物由于增大壳的分子运动性,因此如果它们的残留量多,则有时中空颗粒的介电损耗角正切上升。

[0150] 聚合引发剂的含量相对于100质量份的混合液中的骨架形成用单体优选为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。

[0151] (D) 分散稳定剂

[0152] 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制剂。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。在本申请中,从容易在悬浮液中控制液滴的粒径、能够使得到的中空颗粒的粒径分布窄的方面和抑制壳变得过薄、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。

[0153] 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者组合使用两种以上。

[0154] 在上述无机分散稳定剂之中,优选难溶于水的无机分散稳定剂,更优选上述的硫酸盐、碳酸盐、磷酸盐、金属氢氧化物等难溶于水的金属盐,进一步优选金属氢氧化物,特别优选氢氧化镁。

[0155] 另外,在本申请中,难溶于水的无机分散稳定剂优选在100g的水中的溶解度为

0.5g以下的无机化合物。难溶于水的金属盐优选在100g的水中的溶解度为0.5g以下的无机金属盐。

[0156] 在本申请中,特别优选在以胶体颗粒的形态分散在水系介质中的状态、即在含有难溶于水的无机分散稳定剂胶体颗粒的胶体分散液的状态下使用难溶于水的无机分散稳定剂。由此,除能够使单体组合物的液滴的粒径分布窄之外,还能够容易通过清洗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。

[0157] 含有难溶于水的无机分散稳定剂胶体颗粒的胶体分散液能够例如通过使选自氢氧化碱金属盐和氢氧化碱土金属盐中的至少一种与水溶性多价金属盐(除了氢氧化碱土金属盐以外)在水系介质中反应来制备。

[0158] 作为氢氧化碱金属盐,可举出氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾等。作为氢氧化碱土金属盐,可举出氢氧化钡、氢氧化钙等。

[0159] 作为水溶性多价金属盐,只要是除属于上述氢氧化碱土金属盐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。

[0160] 作为使上述选自氢氧化碱金属盐和氢氧化碱土金属盐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,可举出将选自氢氧化碱金属盐和氢氧化碱土金属盐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。

[0161] 此外,作为含有难溶于水的无机分散稳定剂胶体颗粒的胶体分散液,也能够使用胶体二氧化硅。

[0162] 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。

[0163] 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。

[0164] 表面活性剂是指在一分子中同时具有亲水基和疏水基的化合物,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。

[0165] 分散稳定剂的含量没有特别限定,相对于100质量份的骨架形成用单体与疏水性溶剂的合计质量优选为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会合并。另一方面,通过使分散稳定剂的含量为上述上限值以下,能够在造粒时防止悬浮液的黏度上升,避免悬浮液在造料机中堵塞的不良情况。

[0166] 此外,分散稳定剂的含量相对于100质量份的水系介质通常为2质量份以上且15质量份以下,优选为3质量份以上且8质量份以下。

[0167] (E) 水系介质

[0168] 在本申请中,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。

[0169] 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,例如可以使水与亲水性溶剂的质量比(水:亲水性溶剂)为99:1~50:50。

[0170] 本申请中的亲水性溶剂只要与水充分混合而不发生相分离,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。

[0171] 在不损害本申请的效果的范围内,混合液可以还含有与上述(A)~(E)的材料不同的其它材料。

[0172] 通过将上述的各材料与根据需要的其它材料混合并适当搅拌等,可得到混合液。在该混合液中,包含上述(A)骨架形成用单体、(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 $\mu\text{m}$ 左右的大小分散在包含(D)分散稳定剂和(E)水系介质等的水相中。这些材料在混合液中的分散状态根据材料的种类也能够通过肉眼进行观察。

[0173] 在混合液制备工序中,可以仅通过将上述的各材料与根据需要的其它材料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骨架形成用单体、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。在本申请中,能够优选使用将难溶于水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。

[0174] 通过这样地在预先分别制备油相和水相之后将它们混合,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。

[0175] (2) 悬浮工序

[0176] 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。

[0177] 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。作为能够在制备悬浮液时使用的分散机,能够举出例如:大平洋机工株式会社制、产品名:Milder;Eurotec公司制、产品名:Cavitron;IKA公司制,产品名:DISPAX-REACTOR(注册商标)DRS系列等卧式或立式的管线式分散机;谱莱密克司株式会社制的HOMOMIXER MARK II系列等乳化分散机等。

[0178] 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1~50 $\mu\text{m}$ 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仪器进行观察。

[0179] 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在其内部分布疏水性溶剂,在其周围分布除疏水性溶剂以外的材料。

[0180] 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在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、骨架形成用单体和疏水性溶剂。

[0181] 单体组合物的液滴为微小油滴,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,能够不使微小油滴过度生长而能够制造目标粒径的前体颗粒。

[0182] 在这样的使用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

系介质中的骨架形成用单体接触的机会。因此,通过使用油溶性聚合引发剂,能够抑制除生成作为目标的具有中空部的树脂颗粒以外,生成作为副产物的粒径比较小的致密颗粒等多余的树脂颗粒。

[0183] (3) 前体组合物制备工序

[0184] 在第一制造方法中,本工序是如下工序:将由上述悬浮工序得到的悬浮液供于聚合反应,在聚合反应的中途添加包含被保护的羧基的羧基导入用单体,进一步进行聚合反应后,进行脱保护,由此制备包含前体颗粒的前体组合物,上述前体颗粒具有壳和被该壳包围的中空部且在中空部内含疏水性溶剂,上述壳包含骨架形成用单体与脱保护的羧基导入用单体的聚合物且在外侧表面具有羧基。前体颗粒通过单体组合物的液滴所包含的骨架形成用单体和聚合反应的中途添加的羧基导入用单体的聚合和之后的脱保护而形成。

[0185] 在第二制造方法中,本工序是如下工序:将由上述悬浮工序得到的悬浮液供于聚合反应,在聚合反应的中途添加包含羧基的含羧基单体,进一步进行聚合反应,由此制备包含前体颗粒的前体组合物,上述前体颗粒具有壳和被该壳包围的中空部且在中空部内含疏水性溶剂,上述壳包含骨架形成用单体与含羧基单体的聚合物且在外侧表面具有羧基。前体颗粒通过单体组合物的液滴所包含的骨架形成用单体和聚合反应的中途添加的含羧基单体的聚合而形成。

[0186] 另外,在本申请中,有时将添加羧基导入用单体或含羧基单体之前的聚合反应称为第一聚合反应,有时将添加羧基导入用单体或含羧基单体之后的聚合反应称为第二聚合反应。

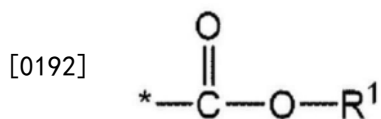
[0187] 在本申请的第一制造方法中,作为羧基导入用单体,可使用包含自由基聚合性基团和被保护的羧基的聚合性单体。

[0188] 在此,作为自由基聚合性基团,从反应性优异的方面出发,优选选自(甲基)丙烯酰基和乙烯基中的至少一种,更优选(甲基)丙烯酰基。

[0189] 在本申请中,作为被保护的羧基,能够使用公知的被保护的羧基,没有特别限定,优选在酸性条件下或碱性条件下通过水解被脱保护而生成羧基的基团,能够优选举出例如下述通式(1)所表示的一价的基团和下述通式(2)所表示的二价的基团。

[0190] [化学式1]

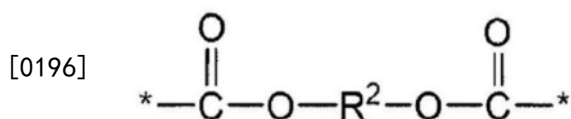
[0191] 通式(1)



[0193] (通式(1)中, $\text{R}^1$ 表示可以包含杂原子的烃基,\*表示键合位点。)

[0194] [化学式2]

[0195] 通式(2)



[0197] (通式(2)中, $\text{R}^2$ 表示可以包含杂原子的烃基,\*表示键合位点。)

[0198] 通式(1)中的 $\text{R}^1$ 中的烃基和通式(2)中的 $\text{R}^2$ 中的烃基没有特别限定,可以是链状或

环状的饱和脂肪族烃基或不饱和脂肪族烃基、芳香族烃基或者它们的组合。

[0199] 作为通式(1)中的 $R^1$ 中的可以包含杂原子的烃基,能够举出例如:甲基、乙基、叔丁基等碳原子数为1~6的烷基、苄基等碳原子数为7~14的芳烷基、苯基、烯丙基、三苯甲基等烃基;甲氧基甲基、1-丁氧基乙基、1-乙氧基乙基、1-乙氧基丁基等碳原子数为2~6的烷氧基烷基和甲氧基苄基等碳原子数为7~14的烷氧基芳烷基;以及三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、叔丁基二苯基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基、三异丙基甲硅烷基等三有机甲硅烷基等。

[0200] 作为通式(1)中的 $R^1$ ,从脱保护的容易性的方面出发,尤其优选甲基、乙基、叔丁基等碳原子数为1~4的烷基。

[0201] 作为通式(2)中的 $R^2$ 中的可以包含杂原子的烃基,能够举出例如碳原子数为1~10的亚烷基、 $-(C_2H_4O)_n-C_2H_4-$ ( $n$ 为1~8的整数)、 $-(C_3H_6O)_m-C_3H_6-$ ( $m$ 为1~6的整数)等。

[0202] 作为通式(2)中的 $R^2$ ,从脱保护的容易性的方面出发,尤其优选碳原子数为2~4的亚烷基。

[0203] 此外,作为羧基导入用单体,可使用在20°C的水中的溶解度大于上述疏水性溶剂在20°C的水中的溶解度且为0.5g/L~1000g/L、优选为0.5g/L~80g/L的羧基导入用单体。由此,容易使羧基导入用单体进入聚合反应中途的壳的表面。羧基导入用单体在20°C的水中的溶解度更优选为70g/L以下,进一步优选为60g/L以下,更进一步优选为50g/L以下,特别优选为20g/L以下,另一方面,更优选为1.0g/L以上,进一步优选为2.0g/L以上。

[0204] 此外,从容易进入聚合反应中途的壳的表面的方面出发,上述羧基导入用单体的分子量优选为300以下,更优选为200以下。另外,上述羧基导入用单体的分子量的下限没有特别限定,通常为50以上。

[0205] 作为本申请中优选使用的羧基导入用单体,作为具有上述通式(1)所表示的被保护的羧基的羧基导入用单体,可举出例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯等。作为具有上述通式(2)所表示的被保护的羧基的羧基导入用单体,可举出例如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯等。

[0206] 这些羧基导入用单体可以单独使用一种或者组合使用两种以上。

[0207] 对于上述羧基导入用单体的添加量,从与树脂的密合性的观点出发,为了向中空颗粒的表面导入足够量的羧基,作为下限,相对于100质量%的混合液所包含的骨架形成用单体与羧基导入用单体的合计优选为2质量%以上,更优选为5质量%以上,进一步优选为10质量%以上。作为上限,从得到由骨架形成用单体的组成带来的介电特性等性能的方面出发,相对于100质量%的混合液所包含的骨架形成用单体与羧基导入用单体的合计优选为40质量%以下,更优选为30质量%以下。

[0208] 此外,在本申请的第一制造方法中,为了得到颗粒内为中空部的球状的中空颗粒,交联性单体的含量相对于100质量%的上述骨架形成用单体与上述羧基导入用单体的合计为60质量%以上,进而,从提高中空颗粒的耐溶剂性、强度、耐压性、耐热性等的方面出发,优选为70质量%以上,更优选为80质量%以上。交联性单体的含量的上限没有特别限定,在上述骨架形成用单体或上述羧基导入用单体含有非交联性单体的情况下,相对于100质量%的上述骨架形成用单体与上述羧基导入用单体的合计可以为98质量%以下,也可以为95质量%以下,还可以为90质量%以下,还可以为85质量%以下。

[0209] 在本申请的第一制造方法中,将上述悬浮工序中得到的悬浮液供于聚合反应,在悬浮液中的骨架形成用单体的聚合转化率达到1质量%以上且99质量%以下时、优选达到40质量%以上且99质量%以下时,添加上述羧基导入用单体,进一步进行聚合反应。添加上述羧基导入用单体时的悬浮液中的骨架形成用单体的聚合转化率更优选为50质量%以上,进一步优选为60质量%以上,另一方面,更优选为90质量%以下,进一步优选为80质量%以下。

[0210] 另外,在本申请中,聚合转化率能够根据在添加羧基导入用单体之前悬浮液所包含的骨架形成用单体的质量和刚要进行上述添加之前的悬浮液所包含的未反应的骨架形成用单体的质量,通过下述式(C)来求出。在此,在添加羧基导入用单体之前悬浮液所包含的骨架形成用单体的质量是指聚合反应后的骨架形成用单体与未反应的骨架形成用单体的合计质量。未反应的骨架形成用单体的质量能够使用气相色谱(GC)来进行测定。

[0211] 式(C):

[0212]  $\text{聚合转化率(质量\%)} = 100 - (\text{未反应的骨架形成用单体的质量} / \text{悬浮液}$

[0213]  $\text{所包含的骨架形成用单体的质量}) \times 100$

[0214] 在本申请的第二制造方法中,作为含羧基单体,可使用包含自由基聚合性基团和羧基的聚合性单体。

[0215] 在此,作为自由基聚合性基团,从反应性优异的方面出发,优选选自(甲基)丙烯酰基和乙烯基中的至少一种,更优选(甲基)丙烯酰基。

[0216] 此外,作为含羧基单体,可使用在20°C的水中的溶解度大于上述疏水性溶剂在20°C的水中的溶解度且为0.5g/L~1000g/L的含羧基单体。由此,容易使含羧基单体进入聚合反应中途的壳的表面。含羧基单体在20°C的水中的溶解度优选为100g/L以下,更优选为90g/L以下,另一方面,优选为10g/L以上,更优选为30g/L以上,进一步优选为50g/L以上,更进一步优选为70g/L。

[0217] 此外,从容易进入聚合反应中途的壳的表面的方面出发,上述含羧基单体的分子量优选为300以下,更优选为200以下。另外,上述含羧基单体的分子量的下限没有特别限定,通常为50以上。

[0218] 作为本申请中优选使用的含羧基单体,能够举出例如(甲基)丙烯酸、乙基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、衣康酸、柠康酸、中康酸、戊烯二酸、烯丙基丙二酸、芸康酸等。

[0219] 对于上述含羧基单体的添加量,从与树脂的密合性的观点出发,为了向中空颗粒的表面导入足够量的羧基,作为下限,相对于100质量%的混合液所包含的骨架形成用单体与含羧基单体的合计优选为2质量%以上,更优选为5质量%以上,进一步优选为10质量%以上,更进一步优选为20质量%以上。作为上限,从得到由骨架形成用单体的组成带来的介电特性等性能的方面出发,相对于100质量%的混合液所包含的骨架形成用单体与含羧基单体的合计优选为40质量%以下,更优选为30质量%以下。

[0220] 此外,在本申请的第二制造方法中,为了得到在颗粒内为中空部的球状的中空颗粒,交联性单体的含量相对于100质量%的上述骨架形成用单体与上述含羧基单体的合计为60质量%以上,进而,从提高中空颗粒的耐溶剂性、强度、耐压性、耐热性等的方面出发,优选为70质量%以上,更优选为80质量%以上。交联性单体的含量的上限没有特别限定,在上述骨架形成用单体或上述含羧基单体含有非交联性单体的情况下,相对于100质量%的

上述骨架形成用单体与上述含羧基单体的合计可以为98质量%以下,也可以为95质量%以下,还可以为90质量%以下,还可以为85质量%以下。

[0221] 在本申请的第二制造方法中,将上述悬浮工序中得到的悬浮液供于聚合反应,在悬浮液中的骨架形成用单体的聚合转化率达到1质量%以上且99质量%以下时、优选达到1质量%以上且60质量%以下时,添加上述含羧基单体,进一步进行聚合反应。添加上述含羧基单体时的悬浮液中的骨架形成用单体的聚合转化率更优选为3质量%以上,进一步优选为5质量%以上,另一方面,更优选为50质量%以下,进一步优选为40质量%以下。

[0222] 在本申请的制造方法中,聚合反应的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。

[0223] 聚合温度优选为40~90℃,更优选为50~80℃。

[0224] 升温至聚合温度时的升温速度优选为10~60℃/小时,更优选为15~55℃/小时。

[0225] 聚合的反应时间是添加羧基导入用单体或含羧基单体之前进行的第一聚合反应与在添加羧基导入用单体或含羧基单体之后进行的第二聚合反应的合计,优选为1~48小时,更优选为4~36小时。

[0226] 对于第一聚合反应和第二聚合反应各自的反应时间,以添加羧基导入用单体或含羧基单体的时刻的骨架形成用单体的聚合转化率在上述优选的范围内的方式适当调节即可,没有特别限定,例如,在使悬浮液升温至聚合温度之后,优选进行第一聚合反应1分钟~8小时,更优选进行第一聚合反应20分钟~8小时,进一步优选进行第一聚合反应30分钟~4小时,在添加羧基导入用单体或含羧基单体之后,优选进行第二聚合反应1~48小时,更优选进行第二聚合反应2~44小时。

[0227] 在本申请的第一制造方法中,在聚合反应结束之后进行被保护的羧基的脱保护。脱保护的方法没有特别限定,能够通过例如Peter G.M.Wuts著的“有机合成中的格林保护基(Greene's Protective Groups in Organic Synthesis)”,第五版,Wiley-Interscience出版(2014年)中记载的现有的方法来进行。从脱保护的容易性的方面出发,尤其优选在酸性条件下或碱性条件下通过水解进行脱保护。

[0228] 在前体组合物制备工序中,在内部包含疏水性溶剂的单体组合物的液滴的壳部分进行聚合,因此如上述那样在得到的前体颗粒的内部会形成有被疏水性溶剂充满的中空部。

[0229] (4) 固液分离工序

[0230] 本工序是通过将由上述前体组合物制备工序得到的包含前体颗粒的前体组合物固液分离而得到包含前体颗粒的固体成分的工序。

[0231] 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,也可以采用离心分离法。

[0232] 在固液分离工序之后、实施后述的溶剂除去工序之前,也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固液分离工序之后得到的固体成分预干燥的工序。

[0233] (5) 溶剂除去工序

[0234] 本工序是除去由上述固液分离工序得到的前体颗粒所内含的疏水性溶剂的工序。

[0235] 例如,通过在气体中除去前体颗粒所内含的疏水性溶剂,前体颗粒内部的疏水性溶剂与空气置换,可得到被气体充满的中空颗粒。

[0236] 严格来说,本工序中的“气体中”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会给疏水性溶剂的除去带来影响程度的极微量的液体成分的环境下。换句话说,“气体中”能够是前体颗粒不存在于浆料中的状态,也能够是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的气体直接接触的环境下除去疏水性溶剂。

[0237] 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、气流干燥法或并用这些方法。

[0238] 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破碎的最高温度以下。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,但可以例如使加热温度为 $50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ ,也可以使加热温度为 $70 \sim 200^{\circ}\text{C}$ ,还可以使加热温度为 $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 。

[0239] 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。

[0240] 干燥环境没有特别限定,能够根据中空颗粒的用途来适当选择。作为干燥环境,可考虑例如空气、氧、氮、氩等。此外,也可以通过暂时用气体充满中空颗粒内部之后进行减压干燥来得到内部暂时真空的中空颗粒。

[0241] 作为另一方法,也可以不将前体组合物制备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。

[0242] 在该方法中,例如,通过在从疏水性溶剂的沸点减去 $35^{\circ}\text{C}$ 的温度以上的温度使非活性气体在前体组合物中鼓泡(bubbling),能够除去前体颗粒所内含的疏水性溶剂。

[0243] 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而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。

[0244] 从减少中空颗粒中的疏水性溶剂的残留量的方面出发,使非活性气体在前体组合物中鼓泡时的温度优选为从疏水性溶剂的沸点减去 $30^{\circ}\text{C}$ 的温度以上的温度,更优选为从疏水性溶剂的沸点减去 $20^{\circ}\text{C}$ 的温度以上的温度。另外,鼓泡时的温度通常为在上述前体组合物制备工序中进行的聚合反应的聚合温度以上的温度。鼓泡时的温度没有特别限定,可以为 $50^{\circ}\text{C}$ 以上且 $100^{\circ}\text{C}$ 以下。

[0245] 作为鼓泡的非活性气体,没有特别限定,能够举出例如氮、氩等。

[0246] 鼓泡的条件没有特别限定,能够根据疏水性溶剂的种类和量以能够除去前体颗粒所内含的疏水性溶剂的方式适当调节,可以例如以 $1 \sim 3\text{L/分钟}$ 的量使非活性气体鼓泡 $1 \sim 10$ 小时。

[0247] 在该方法中,可得到内含非活性气体的中空颗粒的水系浆料。对将该浆料固液分离而得到的中空颗粒进行干燥,除去残留于中空颗粒的水系介质,由此可得到气体占据中空部的中空颗粒。

[0248] 如果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含的疏水性溶剂之后进行固液分离而在气体中除去残留于颗粒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,则前者的方法有中空颗粒在除去疏水性溶剂的工序中不易破碎的优点,后者的方法有通过进行使用非活性气体的鼓泡而使疏水性溶剂的残留量变少的优点。

[0249] 除此之外,作为在前体组合物制备工序之后、固液分离工序之前、不将前体组合物制备工序中得到的浆料状的前体组合物固液分离并除去前体颗粒所内含的疏水性溶剂的方法,也可以使用例如如下方法:在规定的压力下(高压下、常压下或减压下),从前体组合物中蒸发除去前体颗粒所内含的疏水性溶剂;在规定的压力下(高压下、常压下或减压下),向前体组合物中导入氮、氩、氦等非活性气体或水蒸气来进行蒸发除去。

[0250] (6) 其它

[0251] 作为除上述(1)~(5)以外的工序,也可以例如附加下述(6-a)清洗工序、下述(6-b)颗粒内部的置换工序。

[0252] (6-a) 清洗工序

[0253] 清洗工序是指如下工序:在上述溶剂除去工序之前,为了除去残留在包含前体颗粒的前体组合物中的分散稳定剂,添加酸或碱来进行清洗。在所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,在所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添加碱来进行清洗。

[0254] 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,向包含前体颗粒的前体组合物中添加酸,优选将pH调节为优选6.5以下、更优选6以下。作为添加的酸,能够使用硫酸、盐酸、硝酸等无机酸和甲酸、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。

[0255] (6-b) 颗粒内部的置换工序

[0256] 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,或者选择性地分子封入到中空颗粒内部,或者配合用途对中空颗粒内部的化学结构进行修饰。

[0257] 2. 中空颗粒

[0258] 本申请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,

[0259] 上述壳含有包含60质量%以上的交联性单体单元的聚合物作为上述树脂,

[0260] 在上述中空颗粒的表面具有羧基,

[0261] 根据上述中空颗粒的酸值和上述中空颗粒的比表面积通过下述式(A)求出的每单位面积的羧酸量为 $0.500\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以上。

[0262] 式(A):

[0263] 羧酸量( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ) = 酸值( $\mu\text{mol}/\text{g}$ ) / 比表面积( $\text{m}^2/\text{g}$ )

[0264] 在本申请的中空颗粒中,每单位面积的羧酸量只要为 $0.500\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以上即可,从进一步提高与树脂的密合性的方面出发,优选为 $0.550\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以上,更优选为 $0.600\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以上,进一步优选为 $0.650\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以上。每单位面积的羧酸量的上限没有特别限定,从得到由骨架形成用单体的组成带来的介电特性等性能的方面出发,优选为 $20\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以下,更优选为 $10\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以下。

[0265] 另外,在本申请中,中空颗粒的酸值可通过按照JIS K 0070的电位差滴定法进行测定。

[0266] 此外,在本申请中,中空颗粒的比表面积能够通过将中空颗粒视为球状并根据中空颗粒的体积平均粒径和中空颗粒的表观密度 $D_1$ 利用下述式(B)算出。另外,下述式(B)中使用的体积平均粒径为使单位为“ $\mu\text{m}$ ”时的值,表观密度 $D_1$ 为使单位为“ $\text{g}/\text{m}^3$ ”时的值。

[0267] 式(B):

[0268] 比表面积( $\text{m}^2/\text{g}$ ) =  $6 / (\text{体积平均粒径}(\mu\text{m}) \times \text{表观密度}D_1(\text{g}/\text{m}^3))$

[0269] 本申请的中空颗粒典型地包含上述骨架形成用单体与脱保护的羧基导入用单体的聚合物、或者骨架形成用单体与含羧基单体的聚合物作为壳的主要成分,该聚合物形成中空颗粒的壳的骨架,因此本申请的中空颗粒的壳包含来自上述羧基导入用单体的含羧基单体单元、或者来自上述含羧基单体的含羧基单体单元。而且,本申请的中空颗粒在表面具有的羧基优选为该含羧基单体单元所包含的羧基。

[0270] 在本申请的中空颗粒中,在包含来自上述羧基导入用单体的含羧基单体单元的情况下,从与树脂的密合性的观点出发,该含羧基单体单元的含量相对于100质量%的壳所包含的上述聚合物中的全部单体单元优选为2质量%以上,更优选为5质量%以上,进一步优选为10质量%以上,另一方面,从得到由骨架形成用单体单元的组成带来的介电特性等性能的方面出发,优选为40质量%以下,更优选为30质量%以下。

[0271] 在本申请的中空颗粒中,在包含来自上述含羧基单体的含羧基单体单元的情况下,从与树脂的密合性的观点出发,该含羧基单体单元的含量相对于100质量%的壳所包含的上述聚合物中的全部单体单元优选为2质量%以上,更优选为5质量%以上,进一步优选为10质量%以上,更进一步优选为20质量%以上,另一方面,从得到由骨架形成用单体单元的组成带来的介电特性等性能的方面出发,优选为40质量%以下,更优选为30质量%以下。

[0272] 此外,在本申请的中空颗粒中,从使本申请的中空颗粒为球状且具有中空部的方面出发,交联性单体单元的含量相对于100质量%的壳所包含的上述聚合物中的全部单体单元为60质量%以上,进而,从提高中空颗粒的耐溶剂性、强度、耐压性、耐热性等的方面出发,优选为70质量%以上,更优选为80质量%以上。交联性单体单元的含量没有特别限定,在上述聚合物含有非交联性单体单元的情况下,相对于100质量%的上述聚合物中的全部单体单元可以为98质量%以下,也可以为95质量%以下,还可以为90质量%以下,还可以为85质量%以下。

[0273] 为了使本申请的中空颗粒的介电特性良好,烃单体单元的含量相对于100质量份的壳所包含的上述聚合物中的全部单体单元优选大于50质量%,更优选为60质量%以上,进一步优选为70质量%以上,更进一步优选为80质量%以上。在这样地包含烃单体单元作为主要成分的本申请的中空颗粒中,从充分含有上述含羧基单体单元的方面出发,烃单体单元的含量相对于100质量份的上述聚合物中的全部单体单元优选为95质量%以下,更优选为90质量%以下。

[0274] 在使用丙烯酸系单体作为骨架形成用单体得到的本申请的中空颗粒中,丙烯酸系单体单元的含量相对于100质量份的壳所包含的上述聚合物中的全部单体单元没有特别限定,优选大于50质量%,更优选为60质量%以上,进一步优选为70质量%以上,更进一步优选为80质量%以上。在这种情况下,丙烯酸系单体单元的含量没有特别限定,上述聚

合物可以由丙烯酸系单体单元构成,丙烯酸系单体单元的含量也可以为95质量%以下,还可以为90质量%以下,从抑制介电特性的恶化的方面出发,可以为80质量%以下,也可以为70质量%以下,还可以为60质量%以下。

[0275] 在本申请的中空颗粒中,在包含上述骨架形成用单体与脱保护的羧基导入用单体的聚合物的情况下,该聚合物的含量在100质量%的壳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,进一步优选为98质量%以上,更进一步优选为99质量%以上。通过使上述聚合物的含量为上述下限值以上,能够提高中空颗粒的介电特性、强度、耐压性等。

[0276] 在本申请的中空颗粒中,在包含上述骨架形成用单体与含羧基单体的聚合物的情况下,该聚合物的含量也与上述相同。

[0277] 此外,在本申请的中空颗粒中,从抑制介电特性的恶化的方面出发,除上述聚合物以外的成分的含量在100质量%的壳的全部固体成分中优选为4质量%以下,更优选为3质量%以下,进一步优选为2质量%以下,更进一步优选为1质量%以下。

[0278] 另外,作为本申请的中空颗粒所包含的除上述聚合物以外的成分,可举出例如以未反应的状态残留的聚合性单体、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、骨架形成用单体、羧基导入用单体或含羧基单体的原料中作为杂质包含的低分子化合物等。在这些成分中,有时低沸点的成分(例如沸点为200°C以下)通常会在中空颗粒的制造过程中被除去,高沸点的成分(例如沸点为250°C以上)不会被除去而残留。

[0279] 本申请的中空颗粒的频率1GHz时的相对介电常数优选为2.00以下,更优选为1.50以下,进一步优选为1.40以下,下限没有特别限定,可以为例如1.00以上。

[0280] 本申请的中空颗粒的频率1GHz时的介电损耗角正切优选为 $3.00 \times 10^{-2}$ 以下,更优选为 $6.00 \times 10^{-3}$ 以下,进一步优选为 $4.00 \times 10^{-3}$ 以下,更进一步优选为 $3.00 \times 10^{-3}$ 以下,下限没有特别限定,可以为例如 $1.00 \times 10^{-4}$ 以上。

[0281] 在本申请中,中空颗粒的相对介电常数和介电损耗角正切可使用摄动方式的测定装置来进行测定。

[0282] 本申请的中空颗粒的孔隙率优选为50%以上,更优选为60%以上,进一步优选为65%以上,更进一步优选为70%以上。通过使孔隙率为上述下限值以上,中空颗粒的介电特性优异,进而,轻质性和隔热性等也优异。中空颗粒的孔隙率的上限没有特别限定,从抑制中空颗粒的强度的降低、不易破碎的方面出发,优选为90%以下,更优选为85%以下,进一步优选为80%以下。

[0283] 中空颗粒的孔隙率可根据中空颗粒的表观密度 $D_1$ 和真实密度 $D_0$ 算出。

[0284] 中空颗粒的表观密度 $D_1$ 的测定方法如下所述。首先,向容量为100cm<sup>3</sup>的容量瓶中填充约30cm<sup>3</sup>的中空颗粒,精确称量所填充的中空颗粒的质量。接着,向填充有中空颗粒的容量瓶中一边注意不混入气泡一边精确充满异丙醇至刻度线。精确称量加入到容量瓶中的异丙醇的质量,基于下述式(I)计算中空颗粒的表观密度 $D_1$ (g/cm<sup>3</sup>)。

[0285] 式(I):

[0286] 表观密度 $D_1 = [\text{中空颗粒的质量}] / (100 - [\text{异丙醇的质量}] / [\text{测定温度时的异丙醇的比重}])$

[0287] 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。

[0288] 中空颗粒的真实密度 $D_0$ 的测定方法如下所述。在预先将中空颗粒粉碎之后,向容量为 $100\text{cm}^3$ 的容量瓶中填充约 $10\text{g}$ 的中空颗粒的碎片,精确称量所填充的碎片的质量。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,基于下述式(II)来计算中空颗粒的真实密度 $D_0$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )。

[0289] 式(II):

[0290] 真实密度 $D_0 = [\text{中空颗粒的碎片的质量}] / (100 - [\text{异丙醇的质量}] / [\text{测定温度时的异丙醇的比重}])$

[0291] 真实密度 $D_0$ 相当于中空颗粒中仅壳部分的比重。由上述测定方法可知,在计算真实密度 $D_0$ 时,中空部不被视为中空颗粒的一部分。

[0292] 中空颗粒的孔隙率(%)根据中空颗粒的表观密度 $D_1$ 和真实密度 $D_0$ 通过下述式(III)算出。

[0293] 式(III):

[0294] 孔隙率(%) =  $100 - (\text{表观密度} D_1 / \text{真实密度} D_0) \times 100$

[0295] 本申请的中空颗粒的体积平均粒径没有特别限定,能够根据用途来适当调节,作为下限,优选为 $1.00\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $1.50\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $2.00\mu\text{m}$ 以上。如果中空颗粒的体积平均粒径为上述下限值以上,则中空颗粒彼此的凝聚性变小,因此能够发挥优异的分散性。

[0296] 本申请的中空颗粒的体积平均粒径的上限在用于低介电常数化或低介电损耗角正切化的中空颗粒中优选为 $10.00\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $8.00\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $5.00\mu\text{m}$ 以下。体积平均粒径为上述上限值以下的中空颗粒由于粒径充分小,因此优选用作电子电路基板等基板材料,也能够添加到厚度薄的小型基板中。另一方面,从耐压性与机械强度的平衡的观点出发,优选为 $50\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $30\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $20\mu\text{m}$ 以下。

[0297] 本申请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,优选为球形。

[0298] 本申请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和提高介电特性的方面出发,优选仅具有一个中空部。本申请的中空颗粒的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。

[0299] 此外,本申请的中空颗粒所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间隔壁可以为多孔状,从提高介电特性的方面出发,优选为致密的。

[0300] 本申请的中空颗粒的平均圆度可以为 $0.950 \sim 0.995$ 。

[0301] 本申请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充满气体的袋子,其剖面图如图1的(5)中的中空颗粒10那样。在该例子中,在外侧设置有一片薄的皮膜,在其内部充满气体。

[0302] 另外,颗粒形状能够通过例如SEM、TEM来进行确认。

[0303] 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申请的中空颗粒的片状的树脂成型体时,能够制造厚度均匀的产品。

[0304] 中空颗粒的体积平均粒径(Dv)和数均粒径(Dn)例如能够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,将所得到的值作为该颗粒的数均粒径(Dn)和体积平均粒径(Dv)。粒度分布为体积平均粒径除以数均粒径的值。

[0305] 此外,本申请的中空颗粒由于圆度为0.85以下的颗粒的比例少,介电特性优异。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,在本申请中,有时称为“异形的颗粒”。这样的异形的中空颗粒由于孔隙率比球状的中空颗粒低,因此介电特性差。因此,通过减少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介电特性。

[0306] 此外,异形的颗粒与球状的颗粒相比,存在分散在黏结剂树脂中时容易凝聚而分散性差的问题。进而,异形的颗粒容易局部地受到外压,因此与球状的颗粒相比也有耐压性差的问题。在使异形的颗粒分散在黏结剂树脂中的情况下,容易生成凝聚物,容易对凝聚物施加外压,由此耐压性更进一步变差。因此,通过减少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。

[0307] 本申请的中空颗粒可以包含少量的发生了颗粒的破裂、变形等的圆度低的颗粒作为杂质,圆度为0.85以下的颗粒在100质量%的本申请的中空颗粒中的比例优选为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。

[0308] 圆度被定义为,具有与颗粒的投影像相同面积的圆的直径(等面积圆当量直径)除以具有与颗粒的投影像相同周长的圆的直径(等周长圆当量直径)的值。在颗粒为理想的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。

[0309] 在本申请中,圆度使用流式颗粒成像测定装置以图像分辨率0.185 $\mu\text{m}$ /像素进行测量。

[0310] 作为流式颗粒成像测定装置,能够优选使用例如JASCO INTERNATIONAL CO.,LTD.制的商品名为“IF-3200”的装置。测定样品可通过例如将0.10~0.12g的中空颗粒加入到直链烷基苯磺酸钠的水溶液(浓度0.3%)中的混合液用超声波清洗机进行5分钟分散处理来制备。

[0311] 平均圆度是任意地选择的1000~3000个颗粒的圆度的平均值。

[0312] 在本申请中,中空颗粒的热分解开始温度优选为150~400 $^{\circ}\text{C}$ ,更优选为200~350 $^{\circ}\text{C}$ 。热分解开始温度在上述范围内的中空颗粒的耐热性优异。

[0313] 在本申请中,中空颗粒的热分解开始温度能够如下测定:通过TG-DTA装置,在空气环境下,在空气流量230mL/分钟、升温速度10 $^{\circ}\text{C}$ /分钟的条件测定减少了5%重量时的温度。

[0314] 作为本申请的中空颗粒的用途,能够举出例如作为汽车、电气、电子、建筑、航空、航天等各种领域中使用的低介电材料、隔热材料、隔音材料和光反射材料等构件、食品用容器、运动鞋、凉鞋等鞋类、家电部件、自行车部件、文具、工具、3D打印机的丝状材料(filament)等中的添加剂的用途。本申请的中空颗粒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、防震材料

等的效果优异,因此优选用作成型体用添加剂,在与树脂混炼时和混炼后的成型时也不易破碎,与树脂的密合性优异,因此也能够用作树脂制成型体用添加剂。本申请的中空颗粒也能够作为填料含有在使用树脂和增强纤维形成的纤维增强成型体中。

[0315] 介电特性优异的本申请的中空颗粒在电气或电子的领域中可优选用于实现低介电常数或低传输损耗的添加剂,可例如优选用作电子电路板材料,具体而言,通过在电子电路板的绝缘树脂层含有本申请的中空颗粒,能够降低绝缘树脂层的相对介电常数、降低电子电路板的传输损耗。

[0316] 此外,本申请的中空颗粒除上述之外也优选用作层间绝缘材料、干膜抗蚀剂、阻焊剂、接合线、磁导线(magnet wire)、半导体密封材料、环氧密封材料、模底填充剂(mold under fill)、底部填充剂(under fill)、芯片黏结膏(die bond paste)、缓冲涂层材料、覆铜层叠板、柔性基板、高频元件模块、天线模块、车载雷达等半导体材料中的添加剂。在这些之中,特别优选作为层间绝缘材料、阻焊剂、磁导线、环氧密封材料、芯片黏结膏、缓冲涂层材料、覆铜层叠板、柔性基板、高频元件模块、天线模块、车载雷达等半导体材料中的添加剂。

[0317] 此外,本申请的中空颗粒由于具有高孔隙率、不易破碎、耐热性也优异,因此满足底涂材料所要求的隔热性、缓冲性(减震性),也满足适合热敏纸用途的耐热性。此外,本申请的中空颗粒作为光泽、遮盖力等优异的塑料颜料也是有用的。

[0318] 进而,本申请的中空颗粒能够通过浸渍处理、减压或加压浸渍处理等方法将香料、药品、农药、油墨成分等有用成分封入到内部,因此能够根据内部所包含的成分用于各种用途。

[0319] 进而,本申请的中空颗粒也优选用作防锈剂。本申请的中空颗粒作为降低电导率的添加剂也是有用的,因此例如含有本申请的中空颗粒的涂料能够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,也能够添加到防锈涂料中的中空颗粒中内含防锈添加剂。

### [0320] 3. 树脂组合物

[0321] 本申请的树脂组合物含有上述本申请的中空颗粒和具有能够与羧基反应的官能团的黏结剂树脂。

#### [0322] [黏结剂树脂]

[0323] 具有能够与羧基反应的官能团的黏结剂树脂只要在与本申请的中空颗粒混合时具有能够与羧基反应的官能团即可,在中空颗粒的羧基与黏结剂树脂的官能团反应而形成交联键之后,黏结剂树脂也可以不具有上述官能团。

[0324] 在本申请中,中空颗粒在表面具有的羧基与黏结剂树脂所具有的官能团的反应只要是形成共价键的反应即可,可以例如为加成反应、取代反应或脱水缩合反应等。

[0325] 此外,具有能够与羧基反应的官能团的黏结剂树脂在与本申请的中空颗粒混合时,可以为未反应的单体、预聚物或大分子单体,也可以为聚合物,还可以为聚酰胺酸那样的固化树脂的前体。

[0326] 作为能够与羧基反应的官能团,能够举出例如环氧基、羟基、氨基、酰胺键、异氰酸酯基、羧基和硫醇基等。从反应性的观点出发,尤其优选选自环氧基、氨基、异氰酸酯基、羟基、羧基和硫醇基中的至少一种,特别优选环氧基。作为具有这些官能团的黏结剂树脂,没

有特别限定,能够从公知的树脂之中适当选择来使用,能够优选使用例如环氧系树脂、聚酰亚胺系树脂、聚氨酯系树脂、硫醇树脂、或者它们的前体或原料化合物等。环氧系树脂至少以与固化剂的固化反应前的状态具有环氧基。聚酰亚胺系树脂以固化反应(酰亚胺化反应)前的聚酰胺酸的状态具有氨基或酰胺键、以及羧基,作为聚酰胺酸的原料的二胺成分具有氨基,四羧酸成分具有羧基或羧酸酐基。聚氨酯系树脂是通过具有羟基的多元醇成分与具有异氰酸酯基的多异氰酸酯成分的反应得到的,因此以固化反应前的状态具有羟基和异氰酸酯基。

[0327] 具有这些官能团的黏结剂树脂可以为热固性树脂,也可以为热塑性树脂,或者还可以为能够在常温固化的黏合剂,还可以为光固化性树脂。

[0328] 本申请的树脂组合物所包含的黏结剂树脂可以通过利用加热、光照射、或者固化剂、聚合引发剂或催化剂等进行固化而作为黏结剂(黏合剂)发挥功能。

[0329] 此外,环氧系树脂、聚酰亚胺系树脂和聚氨酯系树脂的介电特性良好,因此也可优选用于要求低介电常数化和低介电损耗角正切化的用途中。

[0330] 作为环氧系树脂,可举出例如联二甲酚型环氧树脂、双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、双酚AF型环氧树脂、双环戊二烯型环氧树脂、三酚型环氧树脂、萘酚酚醛清漆型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、叔丁基-邻苯二酚型环氧树脂、萘型环氧树脂、萘酚型环氧树脂、蒽型环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、苯酚芳烷基型环氧树脂、联苯型环氧树脂、线状脂肪族环氧树脂、具有丁二烯结构的环氧树脂、脂环式环氧树脂、杂环式环氧树脂、含螺环环氧树脂、环己烷型环氧树脂、环己烷二甲醇型环氧树脂、亚萘基醚型环氧树脂、三羟甲基型环氧树脂、四苯基乙烷型环氧树脂、异氰脲酸酯型环氧树脂、苯酚邻苯二甲胺型环氧树脂、酚酞型环氧树脂等。这些环氧系树脂能够分别单独使用或者组合使用两种以上。

[0331] 作为聚氨酯系树脂所使用的多元醇成分,可举出例如乙二醇、丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇、蔗糖、聚氧丙烯三醇、聚酯多元醇等。

[0332] 作为聚氨酯系树脂所使用的多异氰酸酯成分,可举出例如脂肪族多异氰酸酯、芳香族多异氰酸酯等。

[0333] 作为脂肪族多异氰酸酯,可举出例如:四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、2-甲基戊烷-1,5-二异氰酸酯、3-甲基戊烷-1,5-二异氰酸酯等具有链状结构的多异氰酸酯;异佛尔酮二异氰酸酯、加氢亚二甲苯基二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、甲基亚环己基二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷等具有环状结构的多异氰酸酯等。

[0334] 作为芳香族多异氰酸酯,可举出例如甲苯二异氰酸酯、2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苄基二异氰酸酯、1,5-亚萘基二异氰酸酯、亚二甲苯基二异氰酸酯、1,3-亚苯基二异氰酸酯、1,4-亚苯基二异氰酸酯、二烷基二苯基甲烷二异氰酸酯、四烷基二苯基甲烷二异氰酸酯、 $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯等。

[0335] 作为聚酰亚胺系树脂的前体的聚酰胺酸可通过四羧酸二酐、四羧酸或四羧酸二酯等四羧酸衍生物等四羧酸成分与二胺成分的反应而得到。

[0336] 作为四羧酸成分,可举出例如二苯甲酮四羧酸二酐、4,4'-氧基二邻苯二甲酸酐、均苯四酸及其二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸及其二酐等。

[0337] 作为二胺成分,可举出例如对苯二胺、4,4'-二氨基二苯醚等。

[0338] 作为硫醇树脂,可优选使用例如聚苯硫醚树脂。作为聚苯硫醚树脂,没有特别限定,能够使用包含聚苯硫醚骨架的公知的树脂。与聚苯硫醚为同族的聚合物(例如聚苯硫醚酮PPSK、聚苯硫醚砜PPSS、聚联苯硫醚PBPS等)也包括在聚苯硫醚树脂中。

[0339] 此外,作为硫醇树脂,也能够使用三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇的3-巯基丙酸酯、二季戊四醇六(3-巯基丙酸酯)、三[(3-巯基丙酰氧基)-乙基]-异氰脲酸酯、聚乙二醇=双(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四丙硫醇等硫醇化合物。

[0340] 此外,作为具有官能团的黏结剂树脂,也能够使用:酚系树脂、聚乙烯醇和乙烯-乙醇共聚物等具有羟基的树脂;三聚氰胺系树脂等具有氨基的黏结剂树脂等。

[0341] 此外,作为具有能够与羧基反应的官能团的黏结剂树脂,也能够举出通过该官能团进行改性后的改性树脂。作为这样的改性树脂,能够举出例如环氧改性聚烯烃系树脂、酸改性聚烯烃系树脂等改性聚烯烃系树脂。

[0342] 在例如在熔融状态的改性聚烯烃系树脂中混合有本申请的中空颗粒的情况下,于是在高温状态下的混合,因此可利用热进行改性聚烯烃系树脂所具有的官能团与中空颗粒所具有的羧基的反应,形成交联键。

[0343] 在不损害本申请的效果的范围内,本申请的树脂组合物也可以与上述具有官能团的黏结剂树脂一并还含有不具有上述官能团的黏结剂树脂。作为不具有上述官能团的黏结剂树脂,能够从例如公知的热固性树脂、热塑性树脂、热塑性弹性体等中适当选择。具体而言,能够举出聚乙烯、聚丙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS树脂)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、苯乙烯-乙烯·丙烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEPS)、苯乙烯-乙烯·丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)等。

[0344] 另外,从提高黏结剂树脂与中空颗粒的密合性的观点出发,上述不具有官能团的黏结剂树脂的含量相对于100质量份的上述具有官能团的黏结剂树脂优选为90质量份以下,更优选为50质量份以下。

[0345] 100质量%的树脂组合物的全部固体成分中的黏结剂树脂的含量没有特别限定,作为下限,从提高机械强度的方面出发,优选为50质量%以上,更优选为60质量%以上。另一方面,作为上限,从充分含有中空颗粒的方面出发,优选为95质量%以下,更优选为90质量%以下。

[0346] [固化剂]

[0347] 本申请的树脂组合物可以还含有用于使上述黏结剂树脂固化的固化剂。

[0348] 固化剂没有特别限定,能够根据黏结剂树脂的种类适当选择公知的固化剂来使用,作为环氧系树脂的固化剂,能够举出例如胺类、酸酐类、咪唑类、硫醇类、酚类、萘酚类、苯并噁嗪类、氰酸酯类和碳二亚胺类等。

[0349] 固化剂的含量没有特别限定,可以例如相对于100质量份的黏结剂树脂为5~120质量份。

[0350] [催化剂]

[0351] 本申请的树脂组合物可以还含有用于使上述黏结剂树脂固化的催化剂。

[0352] 作为聚酰亚胺系树脂的固化、即酰亚胺化反应中使用的催化剂,能够举出例如有机酸酐与有机碱的组合。作为有机酸酐,可举出例如乙酸酐、丙酸酐、马来酸酐、邻苯二甲酸酐等。作为有机碱,可举出:吡啶、甲基吡啶等杂环式化合物;三乙基胺、N,N-二甲基苯胺等叔胺等。

[0353] 催化剂的含量没有特别限定,可根据树脂的种类来适当调节。

[0354] [中空颗粒]

[0355] 本申请的树脂组合物所含有的中空颗粒是上述本申请的中空颗粒。

[0356] 在本申请的树脂组合物中,中空颗粒的含量没有特别限定,在100质量%的树脂组合物的全部固体成分中优选为5~50质量%,更优选为5~30质量%,进一步优选为5~15质量%。通过使中空颗粒的含量为上述下限值以上,能够提高树脂组合物的低介电常数化、轻质化、隔热化等效果。通过使中空颗粒的含量为上述上限值以下,能够在树脂组合物中充分含有黏结剂树脂,因此能够抑制制成成型体时的物性的降低、提高机械强度。

[0357] 此外,中空颗粒的含量没有特别限定,从提高黏结剂树脂与中空颗粒的密合性的观点出发,中空颗粒的含量相对于100质量份的具有能够与羧基反应的官能团的黏结剂树脂优选为10质量份以上,更优选为20质量份以上,优选为50质量份以下,更优选为40质量份以下。

[0358] [其它添加剂]

[0359] 在不损害本申请的效果的范围内,本申请的树脂组合物根据需要可以还含有增容剂、紫外线吸收剂、着色剂、热稳定剂、填料、阻燃剂等添加剂和溶剂。

[0360] 此外,本申请的树脂组合物在制成树脂成型体时也可以含有碳纤维、玻璃纤维、芳纶纤维、聚乙烯纤维等有机或无机的增强纤维。

[0361] 本申请的树脂组合物是通过例如将上述本申请的中空颗粒、上述黏结剂树脂与进一步根据需要添加的添加剂和溶剂等混合而得到的。在本申请的树脂组合物中的黏结剂树脂为热塑性树脂的情况下,也可以通过向熔融后的热塑性树脂中加入上述本申请的中空颗粒和进一步根据需要添加的添加剂并进行熔融混炼来混合。

[0362] 本申请的树脂组合物可以是中空颗粒在表面具有的羧基与黏结剂树脂所具有的官能团反应而形成交联键前的树脂组合物。在这种情况下,在使本申请的树脂组合物成为固化物或成型体等的过程中,使中空颗粒在表面具有的羧基与黏结剂树脂所具有的官能团反应而形成交联键,由此使黏结剂树脂与中空颗粒的界面的密合性优异。

[0363] 此外,本申请的树脂组合物即使在含有除本申请的中空颗粒和具有官能团的黏结剂树脂以外的成分的情况下,也能够使黏结剂树脂与中空颗粒的界面的密合性优异。可推断这是因为,黏结剂树脂所具有的官能团与中空颗粒的表面所具有的羧基的亲合性高,由此在树脂组合物中,具有官能团的黏结剂树脂容易集中存在于中空颗粒的周围,该官能团与中空颗粒在表面具有的羧基能够形成交联键。

[0364] 作为使中空颗粒在表面具有的羧基与黏结剂树脂所具有的官能团反应而形成交联键的方法,能够举出例如加热本申请的树脂组合物的方法。在此,加热可以是例如:在黏结剂树脂为热塑性树脂的情况下用于降低树脂的熔融黏度来进行成型加工的加热;在黏结剂树脂为热固性树脂的情况下用于使树脂固化的加热;或者在树脂组合物包含溶剂的情况下用于将树脂组合物干燥的加热等。加热条件没有特别限定,可根据加热目的来适当调节,

从使中空颗粒的羧基与黏结剂树脂的官能团反应的观点出发,优选在50~300°C的温度进行合计1~24小时的加热。或者,将上述中空颗粒与黏结剂树脂混合,在常温进行黏结剂树脂的固化反应,由此也能够伴随着该固化反应,使中空颗粒在表面具有的羧基与黏结剂树脂所具有的官能团反应而形成交联键。

[0365] 此外,本申请的树脂组合物可以为液态树脂组合物。该液态树脂组合物所包含的黏结剂树脂可以为固化反应前的液态的黏结剂树脂,也可以溶解或分散在溶剂中,或者还可以为熔融后的热塑性树脂。

[0366] 此外,本申请的树脂组合物也可以为通过公知的方法将上述液态树脂组合物制成树脂成型体的那些。

[0367] 本申请的树脂成型体包含来自本申请的中空颗粒的中空颗粒和黏结剂树脂,上述中空颗粒的壳与上述黏结剂树脂交联键合。

[0368] 本申请的树脂成型体所包含的黏结剂树脂是固化物。作为固化物的黏结剂树脂是经由或不经由化学反应而固化的树脂,可举出例如通过固化反应而固化的树脂、通过干燥而固化的树脂、通过冷却热塑性树脂而固化的树脂等。使用上述树脂组合物得到的树脂成型体含有根据需要使用固化剂、聚合引发剂或催化剂等而固化的树脂的固化物作为黏结剂树脂。在这种情况下,黏结剂树脂可以含有固化剂等。通过将本申请的中空颗粒与热塑性树脂熔融混炼并进行成型而得到的本申请的树脂成型体含有冷却热塑性树脂而固化的固化物作为黏结剂树脂。

[0369] 在本申请的树脂成型体中,通过中空颗粒而被赋予低介电常数化、轻质化、隔热化等性能,此外,由于黏结剂树脂与中空颗粒的密合性优异,因此树脂物性的降低被抑制。

[0370] 本申请的树脂成型体的制造方法包括例如如下工序:

[0371] 将本申请的中空颗粒与具有能够与羧基反应的官能团的黏结剂树脂混合的工序(以下称为第一工序);

[0372] 使上述黏结剂树脂固化的工序(以下称为第二工序);以及

[0373] 使上述中空颗粒所具有的羧基与上述黏结剂树脂所具有的官能团反应的工序(以下称为第三工序)。

[0374] 在本申请的树脂成型体的制造方法中,上述第一工序、第二工序和第三工序的顺序没有特别限定。也可以例如在上述第一工序之后进行上述第二工序和第三工序。在这种情况下,上述第二工序和第三工序的顺序没有特别限定。只要在技术上可行,也可以同时进行上述第二工序和第三工序。或者,还可以在同时进行上述第一工序和第三工序之后进行上述第二工序。

[0375] 在上述第一工序中,至少制备至少包含本申请的中空颗粒和具有能够与羧基反应的官能团的黏结剂树脂的混合物。上述第一工序可以是制备上述本申请的树脂组合物的工序。

[0376] 在上述第二工序中,通过经由或不经由化学反应使上述第一工序中得到的混合物固化而使黏结剂树脂固化。在黏结剂树脂通过固化剂或催化剂等而固化的情况下,该固化剂或催化剂等可以在第二工序中添加。在黏结剂树脂为固化性树脂的情况下,作为该固化性树脂的固化方法,没有特别限定,能够举出例如加热、紫外线或电子射线等光照射等。或者,也可以通过添加催化剂等并在常温混合而使其固化。

[0377] 在上述第三工序中,在上述第一工序中得到的混合物、或在上述混合物中进一步添加有固化剂或催化剂等的混合物、或者上述第二工序中得到的固化物中,使中空颗粒所具有的羧基与黏结剂树脂所具有的官能团反应,由此中空颗粒的壳与黏结剂树脂交联键合。

[0378] 上述第三工序也可以伴随着上述第二工序中的黏结剂树脂的固化反应进行。在例如黏结剂树脂的固化反应以及中空颗粒的羧基与黏结剂树脂的官能团的反应均通过添加固化剂或催化剂在常温进行的情况下,在向本申请的树脂组合物中添加固化剂或催化剂之后,使树脂组合物固化,由此能够同时进行上述第二工序和第三工序。或者,在黏结剂树脂的固化反应以及中空颗粒的羧基与黏结剂树脂的官能团的反应均通过热进行的情况下,通过加热本申请的树脂组合物,能够同时进行上述第二工序和第三工序。在使用热塑性树脂作为黏结剂树脂的情况下,在高温下进行中空颗粒与热塑性树脂的混炼和之后的成型。因此,在黏结剂树脂为热塑性树脂、并且中空颗粒所具有的羧基与黏结剂树脂所具有的官能团的反应通过热进行的情况下,第一工序或第二工序能够与第三工序同时进行。

[0379] 本申请的树脂成型体可以是例如通过公知的方法将上述本申请的液态的树脂组合物制成树脂成型体。在将液态树脂组合物制成树脂成型体的过程中,通常进行上述加热或在常温的固化反应,因此在树脂成型体中,伴随着该固化反应,中空颗粒所具有的羧基与黏结剂树脂所具有的官能团反应而形成交联键,中空颗粒的表面与黏结剂树脂通过共价键键合,因此黏结剂树脂与中空颗粒的界面的密合性优异。

[0380] 例如,将使固化反应前的液态的黏结剂树脂含有中空颗粒等而成的液态树脂组合物、或将各成分溶解或分散在溶剂中而成的液态树脂组合物涂敷于支承体,根据需要进行干燥并使其固化,由此能够得到本申请的树脂成型体。

[0381] 作为上述支承体的材料,能够举出例如:聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等树脂;铜、铝、镍、铬、金、银等金属等。这些支承体也可以在表面涂敷有离型剂。

[0382] 作为涂敷液态树脂组合物方法,能够使用公知的方法,可举出例如浸涂法、辊涂法、帘膜式涂敷法、模涂法、狭缝式涂敷法、凹版涂敷法等。

[0383] 此外,也能够通过将液态树脂组合物含浸于基材,根据需要进行干燥并使其固化来得到树脂成型体。作为上述基材,能够举出例如:碳纤维、玻璃纤维、金属纤维、陶瓷纤维等无机纤维;以及聚酰胺纤维、聚酯系纤维、聚烯烃系纤维、诺沃洛伊德(Novoloid)纤维等有机合成纤维等,尤其优选玻璃纤维(玻璃布)。此外,上述基材的形态没有限定,能够使用织物、无纺布等。

[0384] 在液态树脂组合物含有溶剂的情况下,优选在上述涂敷或含浸之后将液态树脂组合物干燥。干燥温度优选为黏结剂树脂不会固化的程度的温度,通常为20°C以上且200°C以下,优选为30°C以上且150°C以下。此外,干燥时间通常为30秒以上且1小时以下,优选为1分钟以上且30分钟以下。

[0385] 树脂组合物的固化反应没有特别限定,可根据与黏结剂树脂的种类相对应的方法来进行。在包含通过加热而固化的黏结剂树脂的情况下,用于进行固化反应的加热的温度没有特别限定,可根据树脂的种类来适当调节,通常为30°C以上且400°C以下,优选为70°C以上且300°C以下,更优选为100°C以上且200°C以下。此外,固化时间为5分钟以上且5小时以下,优选为30分钟以上且3小时以下。加热的方法没有特别限制,只要例如使用电烘箱等

来进行即可。

[0386] 另外,固化反应前的液态的黏结剂树脂和溶解或分散在溶剂中的黏结剂树脂可以为热固性树脂,也可以为热塑性树脂。

[0387] 或者,也可以通过利用挤出成型、注射成型、压制成型、压缩成型等公知的成型方法将含有热塑性树脂作为黏结剂树脂的树脂组合物成型为期望的形状而得到树脂成型体。熔融混炼时的温度没有特别限定,只要是能够将使用的热塑性树脂熔融的温度即可。此外,混炼没有特别限定,能够通过公知的方法进行,能够使用例如单轴混炼机或双轴混炼机等混炼装置来进行。

[0388] 树脂成型体的形状没有特别限定,能够为能够成型的各种形状,能够为例如片状、膜状、板状、管状以及其它各种立体的形状等任意的形状。此外,在树脂成型体包含纤维的情况下,树脂成型体中的纤维也可以为无纺布状。此外,在树脂成型体包含纤维的情况下,也可以是向含有如上述那样的树脂和纤维的纤维增强塑料中添加有本申请的中空颗粒的树脂组合物的成型体。

[0389] 作为本申请的树脂组合物和树脂成型体的用途,能够举出例如上述本申请的中空颗粒的用途中能够使用树脂组合物或树脂成型体的用途。

[0390] 实施例

[0391] 以下,举出实施例和比较例对本申请进一步进行具体说明,但本申请不是仅限于这些实施例。另外,只要没有特别说明,份和%为质量基准。

[0392] [实施例1]

[0393] (1) 混合液制备工序

[0394] 首先,将下述材料混合而制成油相。

[0395] 二乙烯基苯83.7份

[0396] 乙基乙烯基苯3.5份

[0397] 过氧化二乙基乙酸叔丁酯(油溶性聚合引发剂)2.3份

[0398] 疏水性溶剂:庚烷(在20°C的水中的溶解度:2.2mg/L,沸点98.4°C)155.7份

[0399] 接着,在搅拌槽中,在搅拌下逐渐向在225份的离子交换水中溶解有19.6份的氯化镁(水溶性多价金属盐)的水溶液中添加在55份的离子交换水中溶解有13.7份的氢氧化钠(氢氧化碱金属)的水溶液,制备氢氧化镁胶体(难溶于水的金属氢氧化物胶体)分散液(10份的氢氧化镁),制成水相。

[0400] 通过将所得到的水相与油相混合来制备混合液。

[0401] (2) 悬浮工序

[0402] 使用乳化分散机(谱莱密克司株式会社制,产品名:HOMOMIXER)在转速为4000rpm的条件下搅拌上述混合液制备工序中得到的混合液1分钟,由此进行使其悬浮的处理,制备内含疏水性溶剂的单体组合物的液滴分散在水中的悬浮液。

[0403] (3) 前体组合物制备工序

[0404] 在氮环境下使上述悬浮工序中得到的悬浮液升温至80°C,在80°C的温度条件下搅拌1小时,由此进行第一聚合反应。第一聚合反应结束时刻的聚合转化率为50质量%。

[0405] 接着,作为含羧基导入用基团单体,将12.8份的乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)(在20°C的水中的溶解度:0.6g/L)添加到搅拌槽中,在氮环境下,在80°C的温度条件下搅拌

23小时,由此进行第二聚合反应。

[0406] 接着,将NaOH水溶液添加到搅拌槽中,使浆料的pH为13以上。之后,在80°C的温度条件下搅拌24小时,进行来自乙二醇二甲基丙烯酸酯的单体单元的水解,由此对被保护的羧基进行脱保护。由此,得到内含疏水性溶剂且在表面具有羧基的前体颗粒分散在水中的浆料液即前体组合物。

[0407] (4) 清洗工序和固液分离工序

[0408] 通过稀硫酸清洗(25°C, 10分钟)上述前体组合物制备工序中得到的前体组合物,使pH为5.5以下。接着,在通过过滤分离水之后,新加入200份的离子交换水进行再浆料化,在室温(25°C)重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°C的温度将所得到的固体成分干燥,得到内含疏水性溶剂的前体颗粒。

[0409] (5) 溶剂除去工序

[0410] 通过真空干燥机在200°C的真空条件下对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,由此除去颗粒所内含的疏水性溶剂,得到实施例1的中空颗粒。对于所得到的中空颗粒,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。

[0411] [实施例2]

[0412] 在实施例1中,在上述“(3)前体组合物制备工序”中,添加甲基丙烯酸甲酯(MMA)(在20°C的水中的溶解度:16g/L)来代替EGDMA,除此以外,以与实施例1相同的步骤来制造实施例2的中空颗粒。

[0413] [实施例3~5]

[0414] 在实施例1中,在上述“(1)混合液制备工序”中,将二乙烯基苯的添加量变更为71.4份,将乙基乙烯基苯的添加量变更为3.0份,在上述“(3)前体组合物制备工序”中,添加25.6份的表1所示的羧基导入用单体来代替12.8份的EGDMA,除此以外,以与实施例1相同的步骤来制造实施例3~5的中空颗粒。

[0415] 另外,在实施例5中,作为羧基导入用单体使用的丙烯酸叔丁酯在20°C的水中的溶解度为2g/L。

[0416] [实施例6]

[0417] 在实施例1中,在上述“(1)混合液制备工序”中,将二乙烯基苯的添加量变更为91.2份,将乙基乙烯基苯的添加量变更为3.8份,在上述“(3)前体组合物制备工序”中,添加5.0份的甲基丙烯酸甲酯(MMA)来代替12.8份的EGDMA,将第一聚合反应的反应时间从1小时变更为0.5小时,将第二聚合反应的反应时间从23小时变更为23.5小时,除此以外,以与实施例1相同的步骤来制造实施例6的中空颗粒。

[0418] [实施例7]

[0419] 在实施例6中,将第一聚合反应的反应时间从0.5小时变更为4小时,将第二聚合反应的反应时间从23.5小时变更为20小时,除此以外,以与实施例6相同的步骤来制造实施例7的中空颗粒。

[0420] [实施例8]

[0421] 在实施例1中,如下述那样地变更上述“(1)混合液制备工序”,将第一聚合反应的反应时间从1小时变更为0.5小时,将第二聚合反应的反应时间从23小时变更为23.5小时,

除此以外,以与实施例1相同的步骤来制造实施例8的中空颗粒。

[0422] 实施例8的混合液制备工序如下述那样地进行。

[0423] 首先,将下述材料混合而制成油相。

[0424] 二乙烯基苯25.7份

[0425] 乙基乙烯基苯18.0份

[0426] 乙二醇二甲基丙烯酸酯22.2份

[0427] 季戊四醇四丙烯酸酯20.0份

[0428] 过氧化二乙基乙酸叔丁酯(油溶性聚合引发剂)2.0份

[0429] 疏水性溶剂:己烷92.3份

[0430] 接着,在搅拌槽中,在室温条件下,在搅拌下逐渐向在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)的水溶液中添加在55份的离子交换水中溶解有5.5份的氢氧化钠(氢氧化碱金属)的水溶液,制备氢氧化镁胶体(难溶于水的金属氢氧化物胶体)分散液(4份的氢氧化镁),制成水相。

[0431] 通过将所得到的水相与油相混合来制备混合液。

[0432] [实施例9]

[0433] 在实施例8中,在上述“(3)前体组合物制备工序”中,添加甲基丙烯酸甲酯(MMA)来代替EGDMA,将第一聚合反应的反应时间从0.5小时变更为0.6小时,将第二聚合反应的反应时间从23.5小时变更为23.4小时,除此以外,以与实施例8相同的步骤来制造实施例9的中空颗粒。

[0434] [实施例10]

[0435] 在实施例8中,在上述“(1)混合液制备工序”中,按照表2变更骨架形成用单体的添加量,在上述“(3)前体组合物制备工序”中,添加5.0份的MMA来代替12.8份的EGDMA,将第一聚合反应的反应时间从0.5小时变更为4小时,将第二聚合反应的反应时间从23.5小时变更为20小时,除此以外,以与实施例8相同的步骤来制造实施例10的中空颗粒。

[0436] [实施例11]

[0437] 在实施例8中,在上述“(1)混合液制备工序”中,按照表2变更骨架形成用单体的添加量,在上述“(3)前体组合物制备工序”中,将EGDMA的添加量变更为5.0份,将第一聚合反应的反应时间从0.5小时变更为0.1小时,将第二聚合反应的反应时间从23.5小时变更为23.9小时,除此以外,以与实施例8相同的步骤来制造实施例11的中空颗粒。

[0438] [实施例12]

[0439] 在实施例1中,在上述“(1)混合液制备工序”中,按照表2变更骨架形成用单体的添加量,将庚烷的添加量变更为204.0份,在上述“(3)前体组合物制备工序”中,添加15.2份的MMA来代替12.8份的EGDMA,将第一聚合反应的反应时间从1小时变更为0.3小时,将第二聚合反应的反应时间从23小时变更为23.7小时,除此以外,以与实施例1相同的步骤来制造实施例12的中空颗粒。

[0440] [实施例13]

[0441] 在实施例1中,在上述“(1)混合液制备工序”中,按照表3变更骨架形成用单体的添加量,如下述那样地进行上述“(3)前体组合物制备工序”,除此以外,以与实施例1相同的步骤来制造实施例13的中空颗粒。

[0442] 在实施例13的前体组合物制备工序中,使悬浮工序中得到的悬浮液在氮环境下升温至80°C,在80°C的温度条件下搅拌0.2小时,由此进行第一聚合反应。将25.6份的作为含羧基单体的甲基丙烯酸(MAA)(在20°C的水中的溶解度:89g/L)添加到搅拌槽中,在氮环境下,在80°C的温度条件下搅拌23.8小时,由此进行第二聚合反应。由此,得到内含疏水性溶剂且在表面具有羧基的前体颗粒分散在水中的浆料液即前体组合物。

[0443] [实施例14]

[0444] 在实施例13中,在上述“(1)混合液制备工序”中,按照表3变更骨架形成用单体和疏水性溶剂的种类和添加量,在上述“(3)前体组合物制备工序”中,将MAA的添加量变更为22.0份,将第一聚合反应的反应时间变更为0.1小时,将第二聚合反应的反应时间变更为23.9小时,除此以外,以与实施例13相同的步骤来制造实施例14的中空颗粒。

[0445] [实施例15]

[0446] 在实施例13中,将第一聚合反应的反应时间变更为4小时,将第二聚合反应的反应时间变更为20小时,除此以外,以与实施例13相同的步骤来制造实施例15的中空颗粒。

[0447] [实施例16]

[0448] 在实施例14中,将第一聚合反应的反应时间变更为3小时,将第二聚合反应的反应时间变更为21小时,除此以外,以与实施例14相同的步骤来制造实施例16的中空颗粒。

[0449] [比较例1]

[0450] 在实施例1中,在上述“(1)混合液制备工序”中,将二乙烯基苯的添加量变更为96份,将乙基乙烯基苯的添加量变更为4.0份,在上述“(3)前体组合物制备工序”中,不添加EGDMA,仅使悬浮工序中得到的悬浮液在氮环境下升温至80°C,在80°C的温度条件下搅拌24小时,除此以外,以与实施例1相同的步骤来制造比较例1的中空颗粒。

[0451] [比较例2]

[0452] 在实施例2中,在上述“(3)前体组合物制备工序”中,未进行用于进行脱保护的NaOH水溶液的添加和之后的在80°C的24小时的搅拌,除此以外,以与实施例2相同的步骤来制造比较例2的中空颗粒。

[0453] [比较例3]

[0454] 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)前体组合物制备工序”中,仅使悬浮工序中得到的悬浮液在氮环境下升温至65°C,在65°C的温度条件下搅拌4小时,在上述(5)溶剂除去工序中,将加热处理时间从12小时变更为6小时,除此以外,以与实施例1相同的步骤来制造比较例3的中空颗粒。

[0455] 比较例3的混合液制备工序如下述那样地进行。

[0456] 首先,将下述材料混合而制成油相。

[0457] 乙二醇二甲基丙烯酸酯60份

[0458] 甲基丙烯酸40份

[0459] 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(油溶性聚合引发剂)3份

[0460] 疏水性溶剂:环己烷150份

[0461] 接着,向800份的离子交换水中加入4.0份的表面活性剂来制备水溶液,制成水相。

[0462] 通过将所得到的水相与油相混合来制备混合液。

[0463] <聚合转化率的测定>

[0464] 在各实施例和比较例2的前体组合物制备工序中,采集50g的刚要添加羧基导入用单体或含羧基单体之前的悬浮液,在使该悬浮液的pH成为5~6之后进行加压过滤,由此分离该悬浮液所包含的聚合物的析出物(包含水分和疏水性溶剂),在200°C干燥2小时,由此除去水分和疏水性溶剂,然后精确称量聚合物的析出物的质量,作为悬浮液所包含的骨架形成用单体的质量(聚合反应后的骨架形成用单体与未反应的骨架形成用单体的合计质量)。将该聚合物的析出物分散在乙酸乙酯中,采集2 $\mu$ L的所得到的分散液作为测定试样,在以下的条件下通过气相色谱(GC)对测定试样中的未反应的骨架形成用单体的质量进行定量,算出悬浮液所包含的未反应的骨架形成用单体的质量。根据悬浮液所包含的骨架形成用单体的质量即聚合物的析出物的质量、以及悬浮液所包含的未反应的骨架形成用单体的质量即由GC测定的未反应的骨架形成用单体的质量,通过下述式(C)算出聚合转化率。

[0465] 或者,在未生成聚合物的析出物的情况下,对pH为5~6的悬浮液进行二相分离,分离出油相。采集2 $\mu$ L的所得到的油相作为测定用试样,在以下的条件下通过气相色谱(GC)分别对测定试样中的聚合反应后或未反应的骨架形成用单体进行定量,分别算出油相所包含的聚合反应后或未反应的骨架形成用单体的质量。此时,通过除以油相所包含的非反应性内含溶剂(疏水性溶剂)(做除法),能够算出仅油相所包含的未反应的骨架形成用单体的质量。根据悬浮液所包含的骨架形成用单体的质量即悬浮液所包含的聚合反应后的骨架形成用单体与未反应的骨架形成用单体的合计质量、以及悬浮液所包含的未反应的骨架形成用单体的质量,通过下述式(C)算出聚合转化率。

[0466] 式(C):

[0467] 聚合转化率(质量%) =  $100 - (\text{未反应的骨架形成用单体的质量} / \text{悬浮液所包含的骨架形成用单体的质量}) \times 100$

[0468] (GC的条件)

[0469] 柱:TC-WAX(0.25mm $\times$ 30m)

[0470] 柱温:80°C

[0471] 进样器温度:200°C

[0472] FID检测侧温度:200°C

[0473] [评价]

[0474] 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~表4中。

[0475] 1. 中空颗粒的密度和孔隙率

[0476] 1-1. 中空颗粒的表观密度的测定

[0477] 首先,向容量为100cm<sup>3</sup>的容量瓶中填充约30cm<sup>3</sup>的中空颗粒,精确称量所填充的中空颗粒的质量。接着,向填充有中空颗粒的容量瓶中一边注意不混入气泡一边精确充满异丙醇至刻度线。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<sub>1</sub>(g/cm<sup>3</sup>)。

[0478] 式(I):

[0479] 表观密度D<sub>1</sub> =  $[\text{中空颗粒的质量}] / (100 - [\text{异丙醇的质量}] / [\text{测定温度时的异丙醇的比重}])$

[0480] 1-2. 中空颗粒的真实密度的测定

[0481] 在预先将中空颗粒粉碎之后,向容量为 $100\text{cm}^3$ 的容量瓶中填充约 $10\text{g}$ 的中空颗粒的碎片,精确称量所填充的碎片的质量。

[0482] 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,基于下述式(II)计算中空颗粒的真实密度 $D_0$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )。

[0483] 式(II):

[0484] 真实密度 $D_0 = [\text{中空颗粒的碎片的质量}] / (100 - [\text{异丙醇的质量}] / [\text{测定温度时的异丙醇的比重}])$

[0485] 1-3. 孔隙率的算出

[0486] 根据中空颗粒的表观密度 $D_1$ 和真实密度 $D_0$ ,基于下述式(III)计算中空颗粒的孔隙率。

[0487] 式(III):

[0488] 孔隙率(%) =  $100 - (\text{表观密度} D_1 / \text{真实密度} D_0) \times 100$

[0489] 2. 体积平均粒径( $D_v$ )和数均粒径( $D_n$ )的测定以及粒径分布( $D_v/D_n$ )的算出

[0490] 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( $D_v$ )和数均粒径( $D_n$ ),算出粒径分布( $D_v/D_n$ )。测定条件为孔径: $50\mu\text{m}$ 、分散介质:ISOTONII(:产品名)、浓度为 $10\%$ 、测定颗粒个数: $100000$ 个。

[0491] 具体而言,在烧杯中取 $0.2\text{g}$ 的颗粒样品,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 $2\text{ml}$ 的分散介质,使颗粒湿润,然后加入 $10\text{ml}$ 的分散介质,用超声波分散器使其分散 $1$ 分钟,然后进行利用上述粒度分布测定机的测定。

[0492] 3. 羧酸量的测定

[0493] 3-1. 酸值的测定

[0494] 按照JIS K 0070,通过电位差滴定法测定酸值。具体的测定方法如下所述。

[0495] 将 $2\text{g}$ 的中空颗粒添加到 $50\text{mL}$ 的乙醇中并进行混合,得到含有中空颗粒的试样溶液。使用电位差测定装置AT-710(京都电子工业株式会社制),将 $0.1\text{mol/L}$ 的KOH乙醇溶液作为滴定液对含有中空颗粒的试样溶液进行电位差滴定,将所得到的拐点作为终点。除该主试验之外,还对不含有中空颗粒的试样溶液实施空白试验,通过下述式算出中空颗粒的酸值。

[0496] 酸值( $\text{mmol/g}$ ) =  $(V_1 - V_0) \times N \times f / S$

[0497] S: 试样溶液的质量(g)

[0498]  $V_1$ : 主试验中的滴定液量(mL)

[0499]  $V_0$ : 空白试验中的滴定液量(mL)

[0500] N: 滴定液的浓度( $\text{mol/L}$ )

[0501] f: 滴定液的系数

[0502] 3-2. 比表面积的测定

[0503] 根据在上述测定的中空颗粒的体积平均粒径和表观密度 $D_p$ ,通过上述式(B)求出中空颗粒的比表面积( $\text{m}^2/\text{g}$ )。

[0504] 3-3. 羧酸量的算出

[0505] 根据中空颗粒的酸值和中空颗粒的比表面积,通过上述式(A)算出中空颗粒的每

单位面积的羧酸量 ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ )。另外,按照JIS Z8401:1999的规则B,作为酸值和比表面积,使用精确到小数点后第三位的值,羧酸量为精确到小数点后第三位的值。此外,作为上述式(A)中使用的酸值,使用将单位换算为“ $\mu\text{mol}/\text{g}$ ”的值。

[0506] 4. 中空颗粒的相对介电常数(Dk)和介电损耗角正切(Df)的测定

[0507] 使用测定装置(AET株式会社制,型号:ADMS01Nc)来测定频率1GHz、室温(25°C)下的中空颗粒的相对介电常数和介电损耗角正切。

[0508] 5. 与树脂的密合性

[0509] 向0.8g的环氧系黏合剂(产品名:QUICK5,小西株式会社制)的A剂(主剂:4,4'-异亚丙基联苯酚和1-氯-2,3-环氧丙烷缩聚物(双酚A型液态环氧树脂))中添加0.2g的中空颗粒,混合至均匀。进而,加入0.9g的B剂(固化剂:聚硫醇(固化剂)、聚酰胺胺(固化剂)、叔胺(固化剂)与二氧化硅的混合物)并进行混合,制成树脂组合物。

[0510] 在将所得到的树脂组合物拉伸薄至2mm左右之后在常温放置24小时使其固化,制成成型体。

[0511] 切割所得到的成型体,用SEM对剖面上的中空颗粒与树脂(环氧系树脂)的界面的状态进行观察。对100个以上的中空颗粒进行观察,算出内聚破坏的中空颗粒的比例,通过下述评价基准来评价密合性。

[0512] 另外,内聚破坏的中空颗粒是连同壳一起破裂的状态的中空颗粒,中空颗粒与树脂的界面的密合性越高,则越容易发生内聚破坏。在各实施例中,内聚破坏的中空颗粒即使壳破裂,也维持中空部的形状。

[0513] (密合性评价基准)

[0514] A:内聚破坏的中空颗粒为80%以上

[0515] B:内聚破坏的中空颗粒为60%以上且小于80%

[0516] C:内聚破坏的中空颗粒为40%以上且小于60%

[0517] D:内聚破坏的中空颗粒为10%以上且小于40%

[0518] E:内聚破坏的中空颗粒小于10%

[0519] [表1]

[0520]

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
骨架形成用单体	二乙烯基苯	83.7	71.4	71.4	71.4	91.2	91.2
	乙基乙烯基苯	3.5	3.0	3.0	3.0	3.8	3.8
	EGDMA	12.8	25.6				
羧基导入用单体	MMA	12.8		25.6		5.0	5.0
	丙烯酸叔丁酯				25.6		
疏水性溶剂	添加时的聚合转化率(%)	50	50	50	50	40	80
	庚烷	155.7	155.7	155.7	155.7	155.7	155.7
	己烷						
聚合引发剂	过氧化二乙基乙酸叔丁酯	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
分散稳定剂	Mg(OH) <sub>2</sub>	10	10	10	10	10	10
	离子交换水	280	280	280	280	280	280
	脱保护	有	有	有	有	有	有
中空颗粒物性	孔隙率(%)	70	70	70	70	70	70
	Dv (μm)	3.8	3.5	4.3	4.0	2.5	3.5
	Dv/Dn	1.4	1.3	1.7	1.5	1.6	1.4
	羧酸量(μmol/m <sup>2</sup> )	0.673	0.686	1.144	1.321	1.224	0.553
	Dk (1GHz)	1.39	1.35	1.40	1.36	1.38	1.37
	Df (1GHz)	2.21E-03	1.58E-03	3.22E-03	2.32E-03	3.83E-03	1.22E-03
	与环氧系树脂的密合性	A	A	A	A	A	C

[0521]

[表2]

[0522]

表2

	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12
骨架形成用单体	二乙烯基苯	25.7	27.9	27.9	81.4
	乙基乙烯基苯	18.0	19.6	19.6	3.4
	EGDMA	22.2	24.2	24.2	
	A-TMMT	20.0	21.8	21.8	
羧基导入用单体	EGDMA	12.8		5.0	
	MMA		5.0		15.2
	添加时的聚合转化率(%)	50	90	5	30
疏水性溶剂	庚烷				204.0
	己烷	92.3	92.3	92.3	
聚合引发剂	过氧化二乙基乙酸叔丁酯	2.0	2.0	2.0	2.3
	Mg(OH) <sub>2</sub>	4	4	4	10
分散稳定剂	离子交换水	280	280	280	280
	脱保护	有	有	有	有
中空颗粒物性	孔隙率(%)	65	65	65	75
	Dv (μm)	10.8	10.5	10.4	2.8
	Dv/Dn	1.8	1.9	1.8	1.4
	羧酸量(μmol/m <sup>2</sup> )	0.834	0.893	0.673	0.518
	Dk (1GHz)	1.50	1.49	1.51	1.31
	Df (1GHz)	5.80E-03	5.75E-03	5.71E-03	5.70E-03
与环氧系树脂的密合性	A	A	B	C	

[0523]

[表3]

[0524]

表3

	实施例13	实施例14	实施例15	实施例16
骨架形成用单体	二乙烯基苯	71.4		71.4
	乙基乙烯基苯	3.0		3.0
	EGDMA		78	78
含羧基单体	MAA	25.6	22.0	25.6
	添加时的聚合转化率(%)	30	5	80
疏水性溶剂	庚烷	155.7		155.7
	环己烷		119.8	
聚合引发剂	过氧化二乙基乙酸叔丁酯	2.3		2.3
	2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)		2.3	
分散稳定剂	Mg(OH) <sub>2</sub>	10	4	10
	离子交换水	280	280	280
	脱保护	--	--	--
中空颗粒物性	孔隙率(%)	70	65	70
	Dv (μm)	4.1	10.1	3.10
	Dv/Dn	1.4	1.8	1.40
	羧酸量(μmol/m <sup>2</sup> )	0.613	0.653	0.511
	Dk (1GHz)	1.35	1.51	1.38
	Df (1GHz)	1.48E-03	1.21E-02	1.19E-03
	与环氧系树脂的密合性	B	B	C

[0525]

[表4]

[0526]

表4

	比较例1	比较例2	比较例3
骨架形成用 单体	二乙烯基苯	83.7	
	乙基乙烯基苯	3.5	
	EGDMA		60
	MAA		40
	MMA	12.8	
羧基导入用 单体	添加时的聚合转化率(%)	50	
	庚烷	155.7	
疏水性溶剂	环己烷		150
	过氧化二乙基乙酸叔丁酯 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)	2.3	3
分散稳定剂	Mg(OH) <sub>2</sub>	10	
	表面活性剂		4
离子交换水 脱保护	280	280	800
	-	无	-
中空颗 粒物性	孔隙率(%)	70	70
	Dv (μm)	3.8	3.5
	Dv/Dn	1.4	1.3
	羧酸量(μmol/m <sup>2</sup> )	0.390	0.380
	Dk (1GHz)	1.36	1.35
	Df (1GHz)	7.88E-04	1.15E-03
	与环氧系树脂的密合性	E	E

[0527] 在表1~表4中示出各材料的添加量(质量份)和各测定或评价的结果。

[0528] 另外,在表1~表4中,为了简化,介电损耗角正切的数值使用JIS X 0210所规定的指数表述。例如,“ $2.21 \times 10^{-3}$ ”表述为“2.21E-03”。

[0529] 此外,在表1~表4中,简称的意思如下所述。

[0530] EGDMA:乙二醇二甲基丙烯酸酯

[0531] A-TMPT:季戊四醇四丙烯酸酯

[0532] MMA:甲基丙烯酸甲酯

[0533] MAA:甲基丙烯酸

[0534] [讨论]

[0535] 在比较例1中,在前体组合物制备工序中,由于不添加羧基导入用单体而制作中空颗粒,因此所得到的中空颗粒未在表面导入羧基,与树脂的密合性差。

[0536] 在比较例2中,在前体组合物制备工序中,虽然添加了羧基导入用单体,但未进行脱保护,因此所得到的中空颗粒未在表面导入羧基,与树脂的密合性差。

[0537] 另外,比较例1、2中得到的中空颗粒的羧酸量不为0,推断这是因为检测出了聚合引发剂的分解物的残留物等中包含的酸。

[0538] 在比较例3中,使骨架形成用单体含有MAA,结果所得到的中空颗粒的羧酸量不足,与树脂的密合性差。在比较例3中,可推断由于在作为骨架形成用单体而添加的MAA中,在聚合反应后位于壳的表面的MAA少,因此羧酸量不足。此外,在比较例3中,虽然颗粒表面的羧酸量不足,但在壳中包含大量羧酸,因此相对介电常数和介电损耗角正切高,介电特性差。

[0539] 与此相对,各实施例中得到中空颗粒的每单位面积的羧酸量为 $0.500\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以上且在颗粒表面具有足够量的羧基,因此与树脂的密合性优异。

[0540] 在实施例1~12中,可认为在前体组合物制备工序中,在骨架形成用单体的聚合转化率为1~99质量%时,添加足够量的包含自由基聚合性基团和被保护的羧基且具有适度的水溶性的羧基导入用单体并进一步进行聚合反应之后,进行脱保护,由此能够向颗粒表面导入足够量的羧基。

[0541] 在实施例13~16中,可认为在前体组合物制备工序中,在骨架形成用单体的聚合转化率为1~99质量%时,添加足够量的包含自由基聚合性基团和羧基且具有适度的水溶性的含羧基单体并进一步进行聚合反应,由此能够向颗粒表面导入足够量的羧基。

[0542] 此外,各实施例中得到中空颗粒为球状且具有中空部,孔隙率高。可推断这是因为,通过使交联性单体相对于100质量%的用于制作中空颗粒的骨架形成用单体与羧基导入用单体的合计为60质量%以上、或者使交联性单体相对于100质量%的用于制作中空颗粒的骨架形成用单体与含羧基单体的合计为60质量%以上,在悬浮工序中,构成壳的成分与疏水性溶剂充分相分离,并且形成了强度优异的壳。

[0543] 此外,中空颗粒存在含羧基单体单元的含量越多则中空颗粒的介电特性越恶化的倾向,特别是上述聚合物包含的烃单体单元越多,则该倾向越显著。在各实施例中,由于能够将羧基导入用单体或含羧基单体的添加量抑制为最低限度、且使每单位面积的羧酸量为足够量,因此各实施例中得到中空颗粒的介电特性的恶化被抑制,与树脂的密合性和介电特性的平衡优异。特别是壳包含大量的烃单体单元的实施例1~7、12、13和15的中空颗粒的相对介电常数和介电损耗角正切低,介电特性优异。

[0544] 另外,对于各实施例中得到中空颗粒,检查了任意的3000个颗粒,结果是在任一个实施例中,圆度为0.85以下的颗粒的比例都为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。

[0545] 附图标记说明

[0546] 1:水系介质

[0547] 2:低极性材料

[0548] 4a:疏水性溶剂

[0549] 4b:除疏水性溶剂以外的材料

[0550] 6:壳

- [0551] 7:中空部
- [0552] 8:液滴
- [0553] 9:前体颗粒
- [0554] 10:中空部被气体充满的中空颗粒

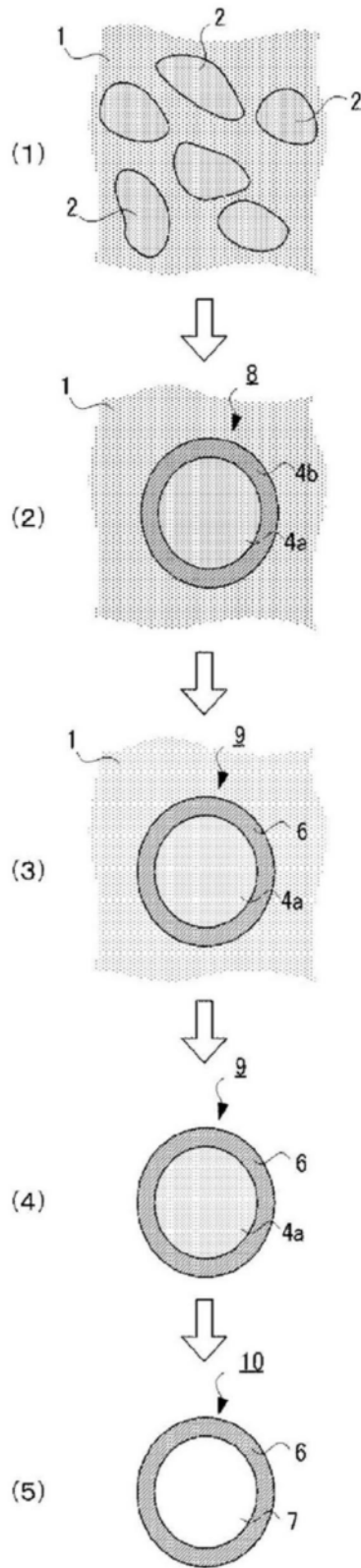


图1