

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年9月1日(01.09.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/181484 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 220/10 (2006.01)

6 番 1 0 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).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/006639

(22) 国際出願日: 2022年2月18日(18.02.2022)

(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 2021-029446 2021年2月26日(26.02.2021) JP

(71) 出願人: 日本ゼオン株式会社 (ZEON
CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千
代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 渡邊 真司 (WATANABE, Masashi);
〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2
号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

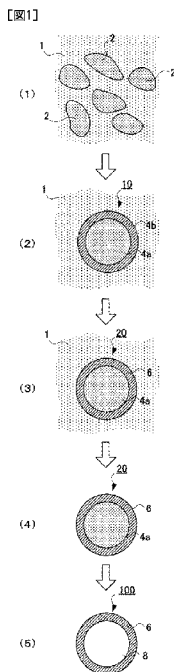
(74) 代理人: 岸本 達人, 外 (KISHIMOTO, Tatsuhito
et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目1

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
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,

(54) Title: HOLLOW PARTICLE

(54) 発明の名称: 中空粒子



(57) Abstract: Provided is a hollow particle having high porosity and excellent pressure resistance. A hollow particle including a shell containing a resin and a hollow section surrounded by the shell, wherein: the porosity is not less than 60%; the volume average particle diameter is 10 to 50 μm ; the shell contains, as the resin, a polymer including 70 to 100 parts by mass of a crosslinkable monomer unit in 100 parts by mass of the total monomer units; the crosslinkable monomer unit includes a bifunctional crosslinkable monomer unit derived from a bifunctional crosslinkable monomer and a tri- or higher functional crosslinkable monomer unit derived from a tri- or higher functional crosslinkable monomer; and the ratio of particles having a recess having a size of 5 to 50% to the particle diameter is not more than 10%, when observed in plan view.

(57) 要約: 空隙率が高く、耐圧性に優れた中空粒子を提供する。樹脂を含むシェル及び当該シェルに取り囲まれた中空部を備える中空粒子であって、空隙率が60%以上であり、体積平均粒子径が10~50 μm であり、前記シェルが前記樹脂として、全単量体単位100質量部中に架橋性単量体単位を70~100質量部含む重合体を含み、前記架橋性単量体単位が、2官能の架橋性単量体に由来する2官能の架橋性単量体単位及び3官能以上の架橋性単量体に由来する3官能以上の架橋性単量体単位を含み、平面視で観察したときに、粒子径に対して5~50%の大きさの凹部を有する粒子の割合が10%以下である、中空粒子。

LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：中空粒子

技術分野

[0001] 本開示は、中空粒子に関する。

背景技術

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

[0003] 中空粒子を添加した各種組成物及び成形体の軽量化、断熱化、及び不透明化、白色化等の効果を向上させるため、中空粒子は、他の材料との混練時及び混練後の成形時において高い空隙率を維持できることが望ましい。しかし、中空粒子は、空隙率を高くすると、シェル厚が薄くなるため、潰れやすくなってしまう。したがって、空隙率が高く、かつ、潰れにくい中空粒子が求められている。

[0004] また、中空粒子は、球状であることが望ましい。特許文献1～4には、重合法を用いて球状の中空粒子を得る方法が記載されている。

特許文献1には、ビニル基等のラジカル重合可能な官能基と、エポキシ基等の架橋可能な官能基とを有する反応性単量体を用い、ラジカル重合により有機溶媒を内包したマイクロカプセル型ポリマー粒子を作成する工程の後に、該マイクロカプセル型ポリマー粒子を構成する樹脂間を、架橋剤により架橋させる工程を行う方法により、真球状の中空樹脂微粒子を製造することができると記載されている。特許文献1に記載される中空樹脂微粒子は、ディスプレイに用いられる反射防止フィルムに添加されるものであり、反射防止フィルム用途とするために、平均粒子径を100nm以下としている。

[0005] 特許文献2には、モノビニル単量体及び親水性単量体からなる群より選ばれる少なくとも1つの単量体と、架橋性単量体とを特定の割合で組み合わせて用い、更に重合開始剤として油溶性重合開始剤を用いる方法により、得られる中空樹脂粒子がへこむおそれがないため当該中空樹脂粒子の空隙率を高く維持することができると記載されている。特許文献2には、好ましい架橋性単量体として2官能の架橋性単量体が記載されている。

[0006] 特許文献3には、架橋性モノマーとして、3つ以上の重合性二重結合を有する多官能モノマーを用いることにより、真球状である比率が高く、また、強度を確保しつつ、中空率の高い中空樹脂粒子が得られると記載されている。特許文献3には、架橋性モノマーが2官能モノマーを含まず、3官能以上モノマーからなることが好ましいと記載されている。

[0007] 特許文献4には、架橋性単量体の含有割合が大きい単量体組成物を用いて懸濁重合を行い、重合反応後の懸濁液中に含まれる水系媒体を極性溶剤に置換することにより、前駆体粒子に内包される炭化水素系溶剤を短時間で除去し、空隙率及び圧縮強度が良好な中空樹脂粒子が得られると記載されている。特許文献4には、好ましい架橋性単量体として2官能の架橋性単量体が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2006-89648号公報

特許文献2：国際公開第2019/26899号

特許文献3：特開2020-33503号公報

特許文献4：特開2020-132820号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 中空粒子は、空隙率を高くすると、シェル厚が薄くなるため、耐圧性が低下する傾向があるが、粒径が大きい中空粒子は、空隙率を高くしても、シェ

ル厚が薄くなりすぎないため、高い空隙率を有しながら、優れた耐圧性を発揮することが期待される。しかしながら、体積平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上の中空粒子では、シェル厚が十分であっても耐圧性が低下する場合があった。

本開示の課題は、空隙率が高く、耐圧性に優れた中空粒子を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、体積平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上の中空粒子において、シェルを形成する重合体が架橋性単量体単位を多く含み、且つ当該架橋性単量体単位が、2官能の架橋性単量体と3官能以上の架橋性単量体に由来するものであり、更にシェルの表面が平滑であることにより、空隙率を60%以上と高くしても優れた耐圧性を発揮することを見出した。

[0011] 本開示は、樹脂を含むシェル及び当該シェルに取り囲まれた中空部を備える中空粒子であって、

空隙率が60%以上であり、

体積平均粒子径が $10\sim 50\mu\text{m}$ であり、

前記シェルが前記樹脂として、全単量体単位100質量部中に架橋性単量体単位を70～100質量部含む重合体を含有し、前記架橋性単量体単位が、2官能の架橋性単量体に由来する2官能の架橋性単量体単位及び3官能以上の架橋性単量体に由来する3官能以上の架橋性単量体単位を含み、

平面視で観察したときに、粒子径に対して5～50%の大きさの凹部を有する粒子の割合が10%以下である、中空粒子を提供する。

[0012] 本開示の中空粒子においては、前記シェルに含まれる前記重合体の全単量体単位100質量部中、前記2官能の架橋性単量体単位の含有量が60～95質量部であることが好ましい。

[0013] 本開示の中空粒子においては、前記シェルに含まれる前記重合体の全単量体単位100質量部中、前記3官能以上の架橋性単量体単位の含有量が5～40質量部であることが好ましい。

[0014] 本開示の中空粒子においては、前記3官能以上の架橋性単量体単位が、重

合性官能基としてメタクリロイル基を有するメタクリル系架橋性単量体に由来する架橋性単量体単位であってもよい。

[0015] 本開示の中空粒子においては、前記シェルの厚さが0.20～4.00 μ mであることが好ましい。

発明の効果

[0016] 上記の如き本開示によれば、空隙率が高く、耐圧性に優れた中空粒子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本開示の中空粒子の製造方法の一例を説明する図である。

[図2]懸濁工程における懸濁液の一実施形態を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0018] なお、本開示において、数値範囲における「～」とは、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含むことを意味する。

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

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

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

[0019] 1. 中空粒子

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

空隙率が60%以上であり、

体積平均粒子径が10～50 μ mであり、

前記シェルが前記樹脂として、全単量体単位100質量部中に架橋性単量体単位を70～100質量部含む重合体を含有し、前記架橋性単量体単位が、2官能の架橋性単量体に由来する2官能の架橋性単量体単位及び3官能以上の架橋性単量体に由来する3官能以上の架橋性単量体単位を含み、

平面視で観察したときに、粒子径に対して5～50%の大きさの凹部を有する粒子の割合が10%以下であることを特徴とする。

[0020] 本開示の中空粒子は、樹脂を含有するシェル（外殻）と、当該シェルに取り囲まれた中空部とを備える粒子である。

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

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

また、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てもよいし、真空に近い減圧状態であってもよいし、溶剤を含有していてもよい。

[0021] 中空粒子は、シェル厚が厚いほど耐圧性が向上するため、粒径の大きい中空粒子は、高い空隙率と優れた耐圧性の両立が期待される。しかしながら、体積平均粒径が10 μ m以上の従来の中空粒子は、シェル厚が十分であっても耐圧性が低下する場合があった。

例えば、特許文献2、4に記載されるように、架橋性単量体として2官能の架橋性単量体のみを用いて、体積平均粒径が10 μ m以上の中空粒子を製造すると、後述する比較例6のように、粒子に凹みが発生し、著しく耐圧性が低下するという問題がある。

一方で、特許文献3に記載されるように、架橋性単量体として3官能の架橋性単量体のみを用いて、体積平均粒径が10 μ m以上の中空粒子を製造す

ると、後述する比較例5のように、細孔もしくは連通孔のあるシェルとなるため、中空粒子を含有する樹脂組成物の混練時又は射出成形時等に粒子内に樹脂が浸入する結果、樹脂組成物又はその成形体を軽量化ができないという問題がある。

また、特許文献1に記載される方法で、体積平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上の中空粒子を製造した場合は、架橋剤が水溶性であるためシェル中での架橋反応が十分に進行せず、中空粒子の耐圧性が十分に向上しないという問題がある。

本発明者は、体積平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上の中空粒子はシェルに凹部を有する場合が多く、シェルに凹部があると、耐圧性が著しく低下することを見出した。中空粒子がシェルに凹部を有する場合は、中空粒子に外圧がかかった際に、凹部に圧力が集中するため、凹部からシェルが割れやすいと推測される。

これに対し、本開示の中空粒子は、体積平均粒子径が $10\sim 50\mu\text{m}$ でありながら、優れた耐圧性を発揮する。本開示の中空粒子は、体積平均粒子径が $10\sim 50\mu\text{m}$ であるため、空隙率が60%以上と高くても、十分なシェル厚を有する。また、本開示の中空粒子は、シェルを形成する重合体が、全単量体単位100質量部中に架橋性単量体単位を70～100質量部含み、且つ、当該架橋性単量体単位が2官能の架橋性単量体単位と3官能以上の架橋性単量体単位を含むことにより、強度に優れた架橋構造を有する。更に、本開示の中空粒子は、平面視で観察したときに、粒子径に対して5～50%の大きさの凹部を有する粒子の割合が10%以下であり、シェルの表面が平滑であるため、シェルの凹部に起因する耐圧性の低下が抑制される。従って、本開示の中空粒子は、強度に優れたシェルを十分な厚みで備え、更に凹部による耐圧性の低下が抑制されたものであるため、優れた耐圧性を発揮することができ、高い空隙率と優れた耐圧性の両立を実現した中空粒子である。

[0022] 本開示の中空粒子は、空隙率が60%以上であり、好ましくは65%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、軽量性、

耐熱性及び断熱性に優れる。本開示の中空粒子の空隙率の上限は、特に限定はされないが、中空粒子の強度の低下を抑制し、耐圧性を向上する点から、好ましくは90%以下であり、より好ましくは85%以下であり、更に好ましくは80%以下である。

[0023] 本開示の中空粒子の空隙率は、中空粒子の見かけ密度 D_1 及び真密度 D_0 から算出することができる。

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 cm³のメスフラスコに約30 cm³の中空粒子を充填し、充填した中空粒子の質量を精確に秤量する。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 / cm³) を計算する。

式(1)

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

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。

[0024] 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 cm³のメスフラスコに中空粒子の粉砕片を約10 g 充填し、充填した粉砕片の質量を精確に秤量する。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 / cm³) を計算する。

式(11)

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

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

の一部とはみなされない。

[0025] 中空粒子の空隙率（％）は、中空粒子の見かけ密度 D_1 と真密度 D_0 により、下記式（１１１）により算出される。

式（１１１）

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

[0026] 本開示の中空粒子は、体積平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、下限としては、好ましくは $13\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、上限としては、好ましくは $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $30\text{ }\mu\text{m}$ 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ことにより、空隙率が高くても、優れた耐圧性を発揮することができ、また、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を抑制できる。

[0027] 本開示の中空粒子のシェルの厚さは、特に限定はされないが、耐圧性を向上する点から、好ましくは $0.20\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.50\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、空隙率を高める点から、好ましくは $4.00\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $2.00\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

なお、本開示において、中空粒子のシェルの厚さは、中空粒子の体積平均粒径 R 及び空隙率を用いて下記式（１）により中空粒子の内径 r を算出し、当該内径 r 及び体積平均粒径 R を用いて下記式（２）により算出される値とする。

$$4/3\pi \times (R/2)^3 \times (\text{空隙率}/100) = 4/3\pi \times (r/2)^3$$

式（１）

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

なお、上記式（１）における空隙率は、百分率で表される数値である。

[0028] 中空粒子の粒度分布（体積平均粒径（ D_v ）／個数平均粒径（ D_n ））は、例えば、 1.1 以上 2.5 以下であってもよい。当該粒度分布が 2.5 以下であることにより、圧縮強度特性及び耐熱性が粒子間でバラツキの少ない

粒子が得られる。また、当該粒度分布が2.5以下であることにより、例えば、シート状の成形体を製造する際に、厚さが均一な製品を製造することができる。

中空粒子の体積平均粒径（ D_v ）及び個数平均粒径（ D_n ）は、例えば、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。

[0029] 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ないが、耐圧性の観点から、球形であることが好ましい。

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、耐圧性の低下を抑制する点から、密実であることが好ましい。

[0030] 本開示の中空粒子は、平均円形度が0.950～1.000であることが好ましく、0.970～1.000であることがより好ましい。なお、円形度は、粒子像と同じ投影面積を有する円の周囲長を、粒子の投影像の周囲長で除した値として定義される。また、本発明における平均円形度は、粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、平均円形度は中空粒子が完全な球形の場合に1を示し、中空粒子の表面形状が複雑になるほど小さな値となる。

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100の通りである。この例においては、外側に薄い1枚の皮膜が設けられ、その内部が気体で満たされる。

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

。また、粒子内部の形状、及び粒子内部における微細な樹脂粒子の存在は、粒子を公知の方法で輪切りにした後、SEMやTEMにより確認することができる。

[0031] 本開示の中空粒子は、平面視で観察したときに、粒子径に対して5～50%の大きさの凹部を有する粒子の割合が、10%以下であり、好ましくは5%未満である。

平面視で観察したときに、粒子径に対して5%以上の大きさの凹部を有する中空粒子は、当該凹部により耐圧性が低下しやすく、一方で、粒子径に対して50%超過の大きさの凹部を有する中空粒子は、通常、空隙率が60%未満であり、空隙率が不十分である。そのため、空隙率が60%以上である本開示の中空粒子において、平面視で観察したときに、粒子径に対して5～50%の大きさの凹部を有する粒子の割合を上記上限値以下とすることにより、凹みによる耐圧性の低下が抑制されるため、本開示の中空粒子は、高い空隙率と優れた耐圧性を両立することができる。

中空粒子が有する凹部は、シェルを形成するための重合反応後に形成されやすいと考えられる。中空粒子が凹部を有しないものとするためには、例えば、シェルの組成、中空粒子の粒子径、中空粒子を製造する際に粒子に内包させる疎水性溶剤の種類、中空粒子を製造する際の重合反応時の懸濁液の攪拌速度、昇温速度等を本開示で好ましいものとすることが有効である。これらを調整することによって、シェル中に生じる歪みを抑制することができ、凹部の発生を抑制できると推定される。

[0032] 中空粒子を平面視で観察したときに、粒子径に対して5～50%の大きさの凹部を有する粒子の割合は、溶剤除去後の本開示の中空粒子を、任意の方向から平面視で観察して求めることができる。平面視での観察は、例えば、FE-SEM（電界放射型走査電子顕微鏡）を用いて行われる。溶剤除去後の中空粒子とは、後述する製造方法により本開示の中空粒子を得る場合は、溶剤除去工程後に得られる中空粒子であり、すなわち、中空粒子の外部及び中空部内のいずれにも液体分が存在しない状態の中空粒子である。なお、

中空粒子の外部に液体分が存在しないとは、中空粒子がスラリー中に存在する状態とは異なり、中空粒子が乾燥粉末であることを意味する。また、中空粒子の中空部内に液体分が存在しないとは、中空粒子の質量100質量部に対し、中空部内における液体分の量が0.5質量部以下であればよい。

また、中空粒子の粒子径とは、粒子像と同じ投影面積を有する円の直径であり、中空粒子のFE-SEM画像から測定することができる。中空粒子が有する凹部の大きさは、凹部の平面視形状の最大幅方向の距離であり、中空粒子のFE-SEM画像から測定することができる。

中空粒子において、平面視で観察したときに、粒子径に対して5～50%の大きさの凹部を有する粒子の割合は、中空粒子のFE-SEM画像から無作為に選択した100個の中空粒子について、中空粒子の粒子径に対して5～50%の大きさの凹部を持つ粒子の数をカウントすることにより測定することができる。

[0033] 本開示の中空粒子は、シェル中の樹脂として、全単量体単位100質量部中に架橋性単量体単位を70～100質量部含む重合体を含有し、前記架橋性単量体単位が、2官能の架橋性単量体に由来する2官能の架橋性単量体単位及び3官能以上の架橋性単量体に由来する3官能以上の架橋性単量体単位を含む。

上記重合体は、中空粒子のシェルの骨格を形成するものであり、架橋性単量体単位を上記割合で含むことにより、本開示の中空粒子が有するシェルは、共有結合ネットワークが密に張り巡らされたものとなり、更に、架橋性単量体単位が、2官能の架橋性単量体単位と、3官能以上の架橋性単量体単位とを組み合わせることで含むことにより、架橋構造が更に密になるため、シェルの強度が向上し、耐圧性が向上する。

上記重合体において、全単量体単位100質量部中の架橋性単量体単位の含有量は、中空粒子の強度及び耐圧性を向上する点から、好ましくは75～98質量部、より好ましくは85～96質量部である。

なお、本開示において、架橋性単量体単位は、架橋性単量体に由来する単

量体単位であり、2官能の架橋性単量体単位は、2官能の架橋性単量体に由来する単量体単位であり、3官能以上の架橋性単量体単位は、3官能以上の架橋性単量体に由来する単量体単位である。

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

上記重合体は、典型的には、後述する本開示の中空粒子の製造方法に用いられる重合性単量体の重合体である。

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

[0034] 上記重合体の全単量体単位100質量部中、2官能の架橋性単量体単位の含有量は、特に限定はされないが、下限としては、中空粒子の強度及び耐圧性を向上する点から、好ましくは60質量部以上、より好ましくは65質量部以上であり、70質量部以上であってもよく、上限としては、3官能以上の架橋性単量体単位を十分に含有させる点から、好ましくは95質量部以下であり、90質量部以下であってもよい。

上記重合体の全単量体単位100質量部中、3官能以上の架橋性単量体単位の含有量は、特に限定はされないが、下限としては、中空粒子の強度及び耐圧性を向上する点から、好ましくは5質量部以上、より好ましくは10質量部以上、更に好ましくは15質量部以上であり、上限としては、2官能の架橋性単量体単位を十分に含有させる点から、好ましくは40質量部以下、より好ましくは30質量部以下であり、20質量部以下であってもよい。

[0035] 上記重合体を含む架橋性単量体単位は、重合性官能基として（メタ）アクリロイル基を有する（メタ）アクリル系架橋性単量体に由来する架橋性単量体単位を含むことが好ましい。これにより、本開示の中空粒子の強度、耐圧性及び耐熱性を向上させることができる。

上記重合体が（メタ）アクリル系架橋性単量体に由来する架橋性単量体単

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

[0036] 中空粒子の体積平均粒径を $10\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下とする場合は、上記重合体に含まれる 3 官能以上の架橋性単量体単位が、3 官能以上のメタクリル系架橋性単量体に由来する架橋性単量体単位であることが好ましく、3 官能のメタクリル系架橋性単量体に由来する架橋性単量体単位であることがより好ましい。

一方で、中空粒子の体積平均粒径を $20\ \mu\text{m}$ 超過 $50\ \mu\text{m}$ 以下とする場合は、上記重合体に含まれる 3 官能以上の架橋性単量体単位は特に限定されず、3 官能以上の（メタ）アクリル系架橋性単量体に由来する架橋性単量体単位であってよく、3 官能以上のアクリル系架橋性単量体に由来する架橋性単量体単位であってよく、4 官能以上のアクリル系架橋性単量体に由来する架橋性単量体単位であってよい。

中空粒子の体積平均粒径は、中空粒子の製造に用いられる架橋性単量体の種類、製造過程で粒子に内包させる疎水性溶剤の種類、及び第二の重合反応の有無等によって調整することができる。体積平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下の中空粒子を得る場合は、架橋性単量体として、3 官能以上のメタクリル系架橋性単量体を用い、粒径に応じた疎水性溶剤を選択することが好ましく、また、更なる重合性単量体を添加して第二の重合反応を行うことも好ましい。体積平均粒径が $20\ \mu\text{m}$ 超過 $50\ \mu\text{m}$ 以下の中空粒子を得る場合は、架橋性単量体として、3 官能以上のアクリル系架橋性単量体を用いるか、或いは、3 官能以上のメタクリル系架橋性単量体を用いて第二の重合反応を行わないことが好ましい。

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

りである。

[0037] 上記重合体は、更に非架橋性単量体単位を含んでいてもよい。上記重合体が、架橋性単量体単位と非架橋性単量体単位を組み合わせることで含むことにより、中空粒子のシェルの機械的特性を向上できる場合がある。

上記重合体において、全単量体単位 100 質量部中の非架橋性単量体単位の含有量は、架橋性単量体単位を十分に含有させる点から、0～30 質量部であり、好ましくは 25 質量部以下、より好ましくは 15 質量部以下である。一方で、架橋性単量体単位と非架橋性単量体単位の組み合わせによる中空粒子の強度向上の効果を得る点から、上記非架橋性単量体単位の含有量は、2 質量部以上であってもよく、4 質量部以上であってもよい。

[0038] 本開示の中空粒子において、上記重合体の含有量は、シェルの全固形分 100 質量%中、好ましくは 90 質量%以上、より好ましくは 95 質量%以上である。上記重合体の含有量を上記下限値以上とすることにより、中空粒子の強度を向上することができる。

[0039] 本開示の中空粒子が備えるシェルは、更に、極性成分を含有してもよい。極性成分としては、有機酸又はその金属塩や、極性樹脂を挙げることができる。なお、極性成分の具体的な内容については、後述する本開示の中空粒子の製造方法で述べる通りである。

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

[0040] 本開示の中空粒子のシェルが、極性成分として、有機酸又はその金属塩を含有する場合、シェル中の有機酸又はその金属塩の合計含有量は、好ましくは 0.0001～0.1 質量%であり、より好ましくは 0.001～0.01 質量%である。

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

シェルが極性成分を含有することにより、シェルの強度の低下を抑制し、中空粒子の耐圧性の低下を抑制することができる。

[0041] 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て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。

[0042] 2. 中空粒子の製造方法

本開示の中空粒子は、例えば、

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、前記疎水性溶剤及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む、中空粒子の製造方法により得ることができる。

[0043] 上記中空粒子の製造方法は、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。

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

[0044] 上記中空粒子の製造方法の好ましい一例として、以下の工程を含む製造方法を挙げることができる。

(1) 混合液調製工程

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。

[0045] 図1は、本開示の中空粒子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、上記製造方法は図に示すものに限定されない。また、本開示の製造方法に使用される材料の構造、寸法及び形状は、これらの図における各種材料の構造、寸法及び形状に限定されない。

図1の(1)は、混合液調製工程における混合液の一実施形態を示す断面模式図である。この図に示すように、混合液は、水系媒体1、及び当該水系媒体1中に分散する低極性材料2を含む。ここで、低極性材料2とは、極性が低く水系媒体1と混ざり合いにくい材料を意味する。本開示において低極性材料2は、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10を含む。単量体組成物の液滴10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10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 4 a を内包する前駆体粒子 2 0 を含む。当該前駆体粒子 2 0 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 1 0 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 4 a 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 8 をシェル 6 の内部に有する中空粒子 1 0 0 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。

[0046] (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。

[0047] (A) 重合性単量体

上記製造方法において、混合液中の重合性単量体は、少なくとも架橋性単量体を含み、本開示の効果を損なわない範囲において非架橋性単量体を更に含んでいてもよい。

重合反応が安定し易く、強度及び耐熱性に優れる中空粒子が得られる点からは、重合性単量体としては、重合性官能基として(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリル系重合性単量体を好ましく用いることができる。

[0048] [架橋性単量体]

架橋性単量体はエチレン性不飽和二重結合を複数有するため、単量体同士を連結することができ、シェルの架橋密度を高めることができる。

架橋性単量体としては、重合性官能基を2つ有する2官能の架橋性単量体、及び重合性官能基を3つ以上有する3官能以上の架橋性単量体を挙げることができる。

2官能の架橋性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルジフェニル、ジビニルナフタレン、ジアリルフタレート、アリル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、両末端をビニル変性されたポリフェニレンエーテルや両末端を（メタ）アクリル変性されたポリフェニレンエーテル等の高分子タイプの架橋性単量体等が挙げられ、中でも、重合反応が安定し易く、強度及び耐熱性に優れる中空粒子が得られる点から、アリル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート等の2官能の（メタ）アクリル系架橋性単量体が好ましく、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート及びペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレートがより好ましい。また、これらの2官能の（メタ）アクリル系架橋性単量体としては、中でも、重合性官能基がメタクリロイル基である2官能のメタクリル系架橋性単量体が更に好ましい。

なお、本開示において、（メタ）アクリル系架橋性単量体は、重合性官能基としてメタクリロイル基又はアクリロイル基を少なくとも1つ有する架橋性単量体であればよいが、全ての重合性官能基がメタクリロイル基又はアクリロイル基であることが好ましい。一方で、メタクリル系架橋性単量体は、重合性官能基としてメタクリロイル基を少なくとも1つ有し、アクリロイル基を有しない架橋性単量体であり、全ての重合性官能基がメタクリロイル基であることが好ましい。

[0049] 混合液中の重合性単量体が（メタ）アクリル系架橋性単量体含む場合、（メタ）アクリル系架橋性単量体の含有量は、重合性単量体が含有する架橋性単量体100質量部中、好ましくは50質量部以上、より好ましくは70質量部以上、更に好ましくは90質量部以上であり、重合性単量体が含有する架橋性単量体は、（メタ）アクリル系架橋性単量体からなるものであってもよい。

[0050] 3官能以上の架橋性単量体としては、重合反応が安定し易く、強度及び耐熱性に優れる中空粒子が得られる点から、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレート及びこれらのエトキシ化体等の3官能以上の（メタ）アクリル系架橋性単量体が好ましく、中でも、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレートがより好ましく、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート及びペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートが更に好ましい。

このほかに、高分子タイプの架橋性炭化水素単量体も使用することができる。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）や、スチレンとイソプレンのブロック共重合体（SIS）等が挙げられる。

[0051] 中空粒子の体積平均粒径を10 μ m以上20 μ m以下にする観点からは、3官能以上の架橋性単量体としては、3官能以上のメタクリル系架橋性単量体が好ましく、3官能のメタクリル系架橋性単量体がより好ましい。3官能のメタクリル系架橋性単量体としては、例えば、トリメチロールプロパント

リメタクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリメタクリレート、及びペンタエリスリトールトリメタクリレート等が挙げられ、中でも、トリメチロールプロパントリメタクリレートが好ましい。

一方で、中空粒子の体積平均粒径を $20\mu\text{m}$ 超過 $50\mu\text{m}$ 以下にする観点からは、3官能以上の架橋性単量体としては、特に限定はされず、3官能以上の(メタ)アクリル系架橋性単量体であってよく、3官能以上のアクリル系架橋性単量体であってもよく、4官能以上のアクリル系架橋性単量体であってもよい。なお、本開示において、アクリル系架橋性単量体は、重合性官能基としてアクリロイル基を少なくとも1つ有し、メタクリロイル基を有しない架橋性単量体であり、全ての重合性官能基がアクリロイル基であることが好ましい。

3官能のアクリル系架橋性単量体としては、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、及びペンタエリスリトールトリアクリレート等が挙げられる。

4官能以上のアクリル系架橋性単量体としては、例えば、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールポリアクリレート及びこれらのエトキシ化体等が挙げられ、中でも、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールポリアクリレートが好ましく、ペンタエリスリトールテトラアクリレートがより好ましい。

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

[0052] 架橋性単量体の含有量は、混合液中の重合性単量体の総質量100質量部に対して70～100質量部であることが好ましい。架橋性単量体の含有量が70質量部以上であることにより、中空粒子のシェル中に占める架橋性単量体単位の含有割合が十分に多いため、シェル中に共有結合ネットワークが密に張り巡らされる結果、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シェルを形成することができる。架橋性単量体の含有量は、好ましくは80質量部以上、より好ましくは90質量部以上である。混合液中の重合性単量体が非架橋性単量体を含む場合は、架橋性単量体の含有量は、例えば98質量部以下であってもよく、96質量部以下であってもよい。

[0053] また、混合液中の重合性単量体は、架橋性単量体として2官能の架橋性単量体及び3官能以上の架橋性単量体を含む。これにより、粒子内部に中空部が形成されやすくなり、シェルの強度を更に向上させることができる。

混合液中の重合性単量体100質量部中の2官能の架橋性単量体の含有量は、特に限定はされないが、下限としては、中空粒子の強度及び耐圧性を向上する点から、好ましくは60質量部以上、より好ましくは65質量部以上であり、70質量部以上であってもよく、上限としては、3官能以上の架橋性単量体単位を十分に含有させる点から、好ましくは95質量部以下であり、90質量部以下であってもよい。

混合液中の重合性単量体100質量部中の3官能以上の架橋性単量体の含有量は、特に限定はされないが、下限としては、中空粒子の強度及び耐圧性を向上する点から、好ましくは5質量部以上、より好ましくは10質量部以上、更に好ましくは15質量部以上であり、上限としては、2官能の架橋性単量体単位を十分に含有させる点から、好ましくは40質量部以下、より好ましくは30質量部以下であり、20質量部以下であってもよい。

[0054] また、中空粒子の体積平均粒径を10 μ m以上20 μ m以下とする場合は、混合液中の3官能以上の架橋性単量体は、3官能の架橋性単量体であることが好ましい。一方で、中空粒子の体積平均粒径を20 μ m超過50 μ m以下とする場合は、混合液中の3官能以上の架橋性単量体は、4官能以上の架橋性単量体であることが好ましい。

[0055] [非架橋性単量体]

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で、更に非架橋性単量体を含んでいてもよい。混合液中の重合性単量体が架橋性単量体と

非架橋性単量体を組み合わせて含むことにより、得られる中空粒子のシェルの機械的特性を向上できる場合がある。

非架橋性単量体としては、モノビニル単量体が好ましく用いられる。モノビニル単量体とは、重合可能なビニル官能基を1つ有する化合物である。モノビニル単量体としては、例えば、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、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（メタ）アクリル系モノビニル単量体；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、ハロゲン化スチレン等の芳香族ビニル単量体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のモノオレフィン単量体；（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）アクリルアミド単量体及びその誘導体；ブタジエン、イソプレン等のジエン系単量体；酢酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル単量体；塩化ビニル等のハロゲン化ビニル単量体；塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン単量体；ビニルピリジン単量体；等が挙げられる。これらの非架橋性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、反応性の点及び耐熱性の点から、（メタ）アクリル系モノビニル単量体が好ましく、ブチルアクリレート及びメチルメタクリレートから選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

[0056] 混合液中の重合性単量体の総質量100質量部に対して、非架橋性単量体の含有量は、架橋性単量体を十分に含有させる点から、好ましくは30質量部以下、より好ましくは20質量部以下、更に好ましくは10質量部以下である。一方で、架橋性単量体と非架橋性単量体の組み合わせによる中空粒子の強度向上の効果を得る点から、上記非架橋性単量体の含有量は、2質量部以上であってもよく、4質量部以上であってもよい。

[0057] 混合液中の重合性単量体と疎水性溶剤との合計 100 質量部に対し、重合性単量体の含有量は、好ましくは 15～50 質量部、より好ましくは 20～40 質量部、更に好ましくは 20～30 質量部である。重合性単量体の含有量が上記範囲内であると、中空粒子の空隙率、粒径及び機械的強度のバランスが良好になる。

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。

[0058] (B) 疎水性溶剤

上記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。

[0059] 上記製造方法において、疎水性溶剤は、重合性単量体の種類に応じて適宜選択され、特に限定はされない。疎水性溶剤としては、公知のものを使用することができ、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；プロピ

レングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどのエーテルエステル類；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；ヘキサン、メチルヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素類；等を挙げることができる。これらの疎水性溶剤は、それぞれ単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

中でも、重合性単量体中の架橋性単量体と疎水性溶剤のH S P距離が5.40以上6.50以下となるように、疎水性溶剤を選択することが好ましい。上記H S P距離は、より好ましくは5.80以上6.40以下、更に好ましくは5.90以上6.30以下である。架橋性単量体と疎水性溶剤のH S P距離が上記範囲内であると、単量体組成物の液滴中で重合性単量体と疎水性溶剤が十分に相分離し、粒子内に中空部が形成されやすく、また、重合反応により形成されるシェルの厚みが均一になりやすい。

[0060] H S P距離とは、ハンセン溶解度パラメータ（H S P）を用いた物質間の溶解性を表す指標であり、H S P距離が0に近いほど物質同士の相溶性が高いと判断することができる。H S Pは、分散項 dD 、極性項 dP 、水素結合項 dH を座標軸とした3次元空間（ハンセン空間）のベクトルとして表される。 dD 、 dP 及び dH の3つのパラメータは、各物質で固有の値を示す。ハンセンらによって開発されたソフトウェア（ソフト名：Hansen Solubility Parameter in Practice（HSPiP））には、様々な物質の dD 、 dP 及び dH のデータベースが含まれている。また、HSPiPを用いて、物質の化学構造に基づいてH S Pを算出することもできる。

複数の物質が混合した混合物のH S Pを求める場合は、当該混合物に含まれる各物質の dD 、 dP 及び dH の値、及び各物質の含有割合に基づいて、それぞれの加重平均を算出して当該混合物の分散項 dD 、極性項 dP 及び水素結合項 dH とし、H S Pを求める。

H S P距離は、2つの物質のH S Pによって与えられるベクトル間距離の

ことであり、一方の物質の分散項 $d D_1$ 、極性項 $d P_1$ 、水素結合項 $d H_1$ の値と、もう一方の物質の分散項 $d D_2$ 、極性項 $d P_2$ 、水素結合項 $d H_2$ の値とから、下記式 (A) により算出される。

式 (A)

$$HSP \text{ 距離} = \{4 (d D_1 - d D_2)^2 + (d P_1 - d P_2)^2 + (d H_1 - d H_2)^2\}^{0.5}$$

また、ハンセン空間の原点から HSP までの距離は、 $t o t a l \ HSP$ と称され、分散項 $d D$ 、極性項 $d P$ 及び水素結合項 $d H$ から、下記式 (B) により算出される。

式 (B)

$$t o t a l \ HSP = (d D^2 + d P^2 + d H^2)^{0.5}$$

なお、本開示において、HSP 距離及び $t o t a l \ HSP$ は、HSP i P (Version 5.3.03) を用いて算出される値とする。上記 HSP i P において、 $d D$ 、 $d P$ 及び $d H$ の値は小数点以下第一位までの有効数字で表され、HSP 距離及び $t o t a l \ HSP$ の値は小数点以下第二位までの有効数字で表される。

[0061] 架橋性単量体と疎水性溶剤との HSP 距離が上記範囲内になりやすい点から、疎水性溶剤は、エステル類、芳香族炭化水素類、及び脂肪族炭化水素類からなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上を含むことが好ましく、芳香族炭化水素類及び脂肪族炭化水素類からなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上を含むことがより好ましい。

[0062] また、架橋性単量体と疎水性溶剤との HSP 距離が上記範囲内になりやすい点から、2 種以上の疎水性溶剤を含むことが好ましい。2 種以上の疎水性溶剤の組み合わせとしては、上記 HSP 距離が上記範囲内になるように適宜選択され、特に限定はされないが、脂肪族炭化水素類から選ばれる 1 種以上と、エステル類及び芳香族炭化水素類から選ばれる 1 種以上との組み合わせが好ましく、中でも、脂肪族炭化水素類から選ばれる 1 種以上と、エステル類から選ばれる 1 種以上との組み合わせ、及び、脂肪族炭化水素類から選

れる１種以上と、芳香族炭化水素類から選ばれる１種以上との組み合わせがより好ましい。

上記組み合わせにおいて、脂肪族炭化水素類は、好ましくはヘキサン、メチルヘキサン、シクロヘキサン及びメチルシクロヘキサンからなる群から選ばれる１種以上であり、より好ましくはヘキサン及びシクロヘキサンから選ばれる１種以上であり、更に好ましくはシクロヘキサンである。

上記組み合わせにおいて、エステル類は、好ましくは酢酸エチル及び酢酸ブチルから選ばれる１種以上であり、より好ましくは酢酸エチルである。

上記組み合わせにおいて、芳香族炭化水素類は、好ましくはベンゼン、トルエン及びキシレンから選ばれる１種以上であり、より好ましくはトルエンである。

また、本開示の製造方法で用いられる疎水性溶剤は、疎水性溶剤の総質量１００質量部に含まれる上記好ましい組み合わせの疎水性溶剤の合計質量が、７０質量部以上であることが好ましく、８０質量部以上であることがより好ましく、９０質量部以上であることが更に好ましく、９５質量部以上であることがより更に好ましく、９９質量部以上であることが特に好ましい。本開示の製造方法で用いられる疎水性溶剤は、上記好ましい組み合わせの疎水性溶剤からなることが最も好ましい。

[0063] また、疎水性溶剤が、脂肪族炭化水素類から選ばれる１種以上と、芳香族炭化水素類から選ばれる１種以上との組み合わせである場合は、凹みの発生が抑制された中空粒子が得られやすい点からも好ましい。中でも、中空粒子の体積平均粒径が１０μm超過５０μm以下である場合、特に、中空粒子の体積平均粒径が２０μm以上５０μm以下である場合に、疎水性溶剤が、脂肪族炭化水素類から選ばれる１種以上と、芳香族炭化水素類から選ばれる１種以上との組み合わせであると、中空粒子の凹みの発生が抑制されやすい。疎水性溶剤がトルエン等の芳香族炭化水素類を含むと、重合時に油相内でポリマーがより高分子の状態で析出しやすく、ポリマーが高分子の状態で析出すると、シェル形成時の反応性が下がるため、シェルの歪みを抑制すること

ができ、凹みのない粒子となると推測される。

- [0064] 脂肪族炭化水素類から選ばれる1種以上と、エステル類から選ばれる1種以上との組み合わせを含む疎水性溶剤において、脂肪族炭化水素類とエステル類との質量比（脂肪族炭化水素類：エステル類）は、特に限定はされないが、好ましくは70：30～95：5、より好ましくは80：20～95：5である。
- [0065] 脂肪族炭化水素類から選ばれる1種以上と、芳香族炭化水素類から選ばれる1種以上との組み合わせを含む疎水性溶剤において、脂肪族炭化水素類と芳香族炭化水素類との質量比（脂肪族炭化水素類：芳香族炭化水素類）は、特に限定はされないが、好ましくは20：80～80：20、より好ましくは30：70～70：30である。
- [0066] また、特に限定はされないが、架橋性単量体と疎水性溶剤とのHSP距離が上記範囲内になりやすい点から、本開示の製造方法で用いられる疎水性溶剤は、total HSPが16.50～18.00 MPa^{1/2}であることが好ましく、16.60～17.80 MPa^{1/2}であることがより好ましく、16.70～17.70 MPa^{1/2}であることが更に好ましい。
- [0067] 架橋性単量体と疎水性溶剤とのHSP距離が5.40以上6.50以下となる好ましい組み合わせとしては、例えば、架橋性単量体が、エチレングリコールジ（メタ）アクリレートと、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート及びペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートから選ばれる少なくとも1種とを含み、且つ、架橋性単量体100質量部に対する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）アクリレート及びペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートの合計含有量が好ましくは70質量部以上、より好ましくは80質量部以上、更に好ましくは90質量部以上、より更に好ましくは100質量部であり、疎水性溶剤が、ヘキサン及びシクロヘキサンから選ばれる1種以上と、酢酸エチル及びトルエンから選ばれる1種以上との組み合わせを含み、且つ、疎水性溶剤100質量部に対するヘキサン、シクロヘキサン、酢酸エチル及びトルエ

ンの合計含有量が好ましくは70質量部以上、より好ましくは80質量部以上、更に好ましくは90質量部以上、より更に好ましくは100質量部である組み合わせを挙げることができる。

上記組み合わせに用いられる架橋性単量体としては、中でも、架橋性単量体100質量部に対するエチレングリコールジ（メタ）アクリレートの含有量が70質量部以上である架橋性単量体がより好ましい。

上記組み合わせに用いられる疎水性溶剤としては、中でも、ヘキサン及びシクロヘキサンから選ばれる1種以上と、トルエンとの組み合わせを含み、且つ、疎水性溶剤100質量部に対するヘキサン、シクロヘキサン及びトルエンの合計含有量が好ましくは70質量部以上、より好ましくは80質量部以上、更に好ましくは90質量部以上、より更に好ましくは100質量部である疎水性溶剤、並びに、ヘキサン及びシクロヘキサンから選ばれる1種以上と、酢酸エチルとの組み合わせを含み、且つ、疎水性溶剤100質量部に対するヘキサン、シクロヘキサン及び酢酸エチルの合計含有量が好ましくは70質量部以上、より好ましくは80質量部以上、更に好ましくは90質量部以上、より更に好ましくは100質量部である疎水性溶剤がより好ましい。

[0068] 架橋性単量体と疎水性溶剤とのHSP距離が5.40以上6.50以下となる他の好ましい組み合わせとして、例えば、架橋性単量体が、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート及びトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートを含み、且つ、架橋性単量体100質量部に対するエチレングリコールジ（メタ）アクリレート及びトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートの合計含有量が好ましくは70質量部以上、より好ましくは80質量部以上、更に好ましくは90質量部以上、より更に好ましくは100質量部であり、疎水性溶剤が、シクロヘキサンを含み、且つ、疎水性溶剤100質量部に対するシクロヘキサンの含有量が好ましくは70質量部以上、より好ましくは80質量部以上、更に好ましくは90質量部以上、より更に好ましくは100質量部である組み合わせを挙げることができる。

上記組み合わせに用いられる架橋性単量体としては、中でも、架橋性単量体 100 質量部に対するエチレングリコールジ（メタ）アクリレートの含有量が 70 質量部以上である架橋性単量体が好ましい。

上記組み合わせに用いられる疎水性溶剤としては、シクロヘキサンとは異なるその他の疎水性溶剤を含む場合に、当該疎水性溶剤がトルエンであることが好ましい。

[0069] 好ましい架橋性単量体である、エチレングリコールジメタクリレートとペンタエリスリトールテトラアクリレートからなる混合物であって、エチレングリコールジメタクリレート：ペンタエリスリトールテトラアクリレートの質量比が 70：30～90：10 である架橋性単量体との HSP 距離が 5.40 以上 6.50 以下となる疎水性溶剤としては、具体的に、シクロヘキサン：トルエンの質量比が 50：50 であるシクロヘキサンとトルエンとの混合溶剤（エチレングリコールジメタクリレートとの HSP 距離：6.04）、シクロヘキサン：トルエンの質量比が 70：30 であるシクロヘキサンとトルエンとの混合溶剤（エチレングリコールジメタクリレートとの HSP 距離：6.40）、シクロヘキサン：トルエンの質量比が 40：60 であるシクロヘキサンとトルエンとの混合溶剤（エチレングリコールジメタクリレートとの HSP 距離：5.91）、シクロヘキサン：酢酸エチルの質量比が 90：10 であるシクロヘキサンと酢酸エチルとの混合溶剤（エチレングリコールジメタクリレートとの HSP 距離：6.01）、ヘキサン：トルエンの質量比が 60：40 であるヘキサンとトルエンとの混合溶剤（エチレングリコールジメタクリレートとの HSP 距離：6.03）、ヘキサン：酢酸エチルの質量比が 80：20 であるヘキサンと酢酸エチルとの混合溶剤（エチレングリコールジメタクリレートとの HSP 距離：5.83）等を挙げることができる。

[0070] また、好ましい架橋性単量体である、エチレングリコールジメタクリレートとトリメチロールプロパントリメタクリレートからなる混合物であって、エチレングリコールジメタクリレート：トリメチロールプロパントリメタク

リレートは質量比が60:40~80:20である架橋性単量体とのHSP距離が5.40以上6.50以下となる疎水性溶剤としては、具体的に、シクロヘキサン、及び、シクロヘキサン:トルエンの質量比が40:60~90:10であるシクロヘキサンとトルエンとの混合溶剤を挙げることができる。

[0071] また、特に限定はされないが、疎水性溶剤の沸点は、後述する溶剤除去工程における除去の容易さの点から、好ましくは130℃以下、より好ましくは120℃以下であり、一方で、前駆体粒子への内包されやすさの点から、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。

[0072] また、上記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3以下であることが好ましい。比誘電率は、化合物の極性の高さを示す指標の1つである。疎水性溶剤の比誘電率が3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3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)、シクロヘキサン(2.0)、ベンゼン(2.3)、トルエン(2.4)。

20℃における比誘電率に関しては、公知の文献(例えば、日本化学会編「化学便覧基礎編」、改訂4版、丸善株式会社、平成5年9月30日発行、11-498~11-503ページ)に記載の値、及びその他の技術情報を参照できる。20℃における比誘電率の測定方法としては、例えば、JIS

C 2101:1999の23に準拠し、かつ測定温度を20℃として実施される比誘電率試験等が挙げられる。

[0073] 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。

[0074] (C) 重合開始剤

上記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、25℃の水に対する溶解度が2g/L以下の親油性のものであれば特に制限されない。油溶性重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、*t*-ブチルペルオキシド-2-エチルヘキサノエート、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)等が挙げられる。

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範囲内であ

ることにより、重合反応を十分進行させ、かつ重合反応終了後に油溶性重合開始剤が残存するおそれが小さく、予期せぬ副反応が進行するおそれも小さい。

[0075] (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。本開示においては、懸濁液中で液滴の粒子径をコントロールし易く、得られる中空粒子の粒径分布を狭くできる点、及びシェルが薄くなりすぎることを抑制して、中空粒子の強度の低下を抑制する点から、分散安定剤として、無機分散安定剤を用いることが好ましい。

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

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

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

本開示においては、特に、難水溶性の無機分散安定剤を、コロイド粒子の形態にて水系媒体に分散させた状態、すなわち、難水溶性の無機分散安定剤コロイド粒子を含有するコロイド分散液の状態を用いることが好ましい。これにより、単量体組成物の液滴の粒径分布を狭くすることができることに加え、洗浄により、得られる中空粒子中における無機分散安定剤の残留量を容易に低く抑えることができる。

難水溶性の無機分散安定剤コロイド粒子を含有するコロイド分散液は、た

例えば、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。

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。

[0076] 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０．５～１０質量部であり、より好適には１．０～８．０質量部である。分散安定剤の含有量が上記下限値以上であることにより、単量体組成物の液滴が懸濁液中で合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。

[0077] (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。

水系媒体の中でも、その極性の高さから、水を用いることが好ましい。また、水としては、シェルに含まれる金属の含有量を低減させる点から、イオン交換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。

[0078] (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、空隙率が高く、耐圧性に優れた中空粒子が得られやすい。

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

[0079] 本開示において、極性樹脂とは、ヘテロ原子を含む繰り返し単位を含有する重合体をいう。具体的には、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ヘテロ原子を含むビニル系樹脂等が挙げられる。

極性樹脂は、通常、水に対する溶解度が1 g/L未満である。本開示において、極性樹脂は、水に不溶である点で界面活性剤と区別される。

[0080] 前記極性樹脂は、ヘテロ原子含有単量体の単独重合体又は共重合体であってもよい、ヘテロ原子含有単量体とヘテロ原子非含有単量体との共重合体であってもよい。前記極性樹脂がヘテロ原子含有単量体とヘテロ原子非含有単量体との共重合体である場合は、中空粒子の粒径を制御しやすい点から、当該共重合体を構成する全繰返し単位100質量%中、ヘテロ原子含有単量体単位の割合が、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、更に好ましくは90質量%以上である。

[0081] 前記極性樹脂の数平均分子量(M_n)は、特に限定はされないが、テトラヒドロフランを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定されるポリスチレン換算値で、好ましくは3000以上20000以下の範囲内であり、より好ましくは4000以上17000以下の範囲内であり、より更に好ましくは6000以上15000以下の範囲内である。前記極性樹脂の数平均分子量(M_n)が上記下限値以上であることにより、極性樹脂の溶解性が向上し、中空粒子の粒子径のコントロールがしやすく、上記上限値以下であることにより、シェルの強度の低下を抑制することができる。

[0082] 極性成分として極性樹脂を用いる場合、極性樹脂の含有量は、重合性単量体100質量部に対し、好ましくは0.1質量部以上10.0質量部以下であり、より好ましくは0.3質量部以上8.0質量部以下であり、より更に好ましくは0.5質量部以上8.0質量部以下である。極性樹脂の含有量が上記下限値以上であると、中空粒子のシェルの厚みを制御しやすく、極性樹脂の含有量が上記上限値以下であると、重合性単量体の含有割合の低下を抑制することから、シェルの強度の低下を抑制することができる。

[0083] 有機酸としては、例えば、ロジン酸及び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。

[0084] 有機酸の金属塩に用いられる金属としては、例えば、L i、N a、K等のアルカリ金属、及びM g、C a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、L i、N a及びKから選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

[0085] 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、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0.0001質量部以上0.02質量部以下であり、より好ましくは0.001質量部以上0.01質量部以下であり、より更に好ましくは0.0015質量部以上0.006質量部以下である。有機酸又はその金属塩の含有量が上記下限値以上であると、中空粒子のシェルの厚みを制御しやすい。有機酸又はその金属塩の含有量が上記上限値以下であると、重合性単量体の含有割合の低下を抑制できることから、シェルの強度の低下を抑制し、中空粒子の耐圧性の低下を抑制することができる。

[0086] 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る。

[0087] (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ないが、例えば、

(インライン型) 乳化分散機 (大平洋機工社製、商品名: マイルダー、及び株式会社ユーロテック製、商品名: キャビトロン等の横型のインライン型分散機; IKA製、商品名: DRS 2000/5等の縦型のインライン型分散機等)、高速乳化分散機 (プライミクス株式会社製、商品名: T. K. ホモミクサー MARK II型等) 等の強攪拌が可能な装置を用いて行う。

懸濁工程で調製される懸濁液においては、上記親油性材料を含みかつ10〜50 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、その周縁に重合性単量体等の疎水性溶剤以外の材料が分布することとなる。

[0088] 図2は、懸濁工程における懸濁液の一実施形態を示す模式図である。図2中の単量体組成物の液滴10は、その断面を模式的に示すものとする。なお、図2はあくまで模式図であり、本開示における懸濁液は、必ずしも図2に示すものに限定されない。図2の一部は、上述した図1の(2)に対応する。

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

単量体組成物4中には油溶性重合開始剤5、並びに、重合性単量体及び疎

水性溶剤（いずれも図示せず）が含まれる。

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

このような油溶性重合開始剤を用いた懸濁重合法においては、重合開始剤が、水系媒体 1 中に分散した重合性単量体 4 c 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。

[0089] (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。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。

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 40～80℃であり、より好ましくは 50～70℃である。

重合温度に昇温する際の昇温速度は、中空粒子の凹みを抑制する点から、好ましくは 20℃/h 以上、より好ましくは 45℃/h 以上である。なお、上記昇温速度は、通常、100℃/h 以下である。

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、重合反応時における懸濁液の攪拌速度は、中空粒子の凹みを抑制する点から、好ましくは 20～200 rpm、より好ましくは 20～100 r

p mである。架橋性単量体として4官能以上の架橋性単量体を含む場合は、特に上記攪拌速度が20～100rpmであることが好ましい。

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ー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。

[0090] 本工程では、懸濁液を重合反応に供する第一の重合反応を行った後、当該第一の重合反応により得られる前駆体組成物に、更に重合性単量体を添加して、第二の重合反応を行ってもよい。重合工程においてこのように2段階で重合反応を行うことにより、中空粒子の耐溶剤性を向上させることができる。

[0091] 上記第一の重合反応は、懸濁液中の重合性単量体の重合転化率が、好ましくは93質量%以上、より好ましくは95質量%以上、更に好ましくは98質量%以上、より更に好ましくは99質量%以上になるまで行われることが好ましい、

なお、本開示において重合転化率は、第一の重合反応直後の反応液に含まれる、第一の重合反応により生成した粒子の固形分の質量と、第一の重合反応後に未反応のまま残留した重合性単量体の質量から、下記式(C)により求められる。また、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。

重合転化率(質量%) = $100 - (\text{未反応の重合性単量体の質量} / \text{第一の重合反応により生成した粒子の固形分の質量}) \times 100$ 式(C)

上記第一の重合反応の反応時間は、好ましくは0.5～5時間であり、より好ましくは1～3時間である。

[0092] 上記第二の重合反応の際に添加する重合性単量体としては、特に限定はされないが、中空粒子の耐溶剤性及び強度を向上する点から、20℃の蒸留水に対する溶解度が0.3g/L以上である重合性単量体が好ましく、20℃の蒸留水に対する溶解度が0.3g/L以上である非架橋性単量体がより好ましい。上記第二の重合反応の際に添加する好ましい重合性単量体としては

、例えば、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）アクリルアミド類及びその誘導体、（メタ）アクリル酸ニトリル及び極性基含有非架橋性単量体等を挙げることができ、中でも、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（メタ）アクリル酸ニトリルからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、炭素数1～4のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル類、及びアクリル酸ニトリルからなる群から選ばれる少なくとも1種がより好ましく、炭素数1～4のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル類が更に好ましい。

極性基含有非架橋性単量体としては、例えば、カルボキシル基、ヒドロキシル基、スルホン酸基、アミノ基、ポリオキシエチレン基及びエポキシ基から選ばれる極性基を含む非架橋性単量体を好ましく挙げることができる。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）アクリレート等のヒドロキシル基含有単量体；スチレンスルホン酸等のスルホン酸基含有単量体；ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアミノ基含有単量体；メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等のポリオキシエチレン基含有単量体；グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル等のエポキシ基含有単量体等を挙げることができる。

また、上記第二の重合反応の際に添加する重合性単量体としては、シェルに取り込まれて熱運動を促進しやすく、中空粒子の強度が向上する点から、20℃の蒸留水に対する溶解度が好ましくは2 g/L以上、より好ましくは10 g/L以上、更に好ましくは15 g/L以上である。なお、上記第二の重合反応の際に添加する重合性単量体の20℃の蒸留水に対する溶解度の上

限は、特に限定はされないが、通常、80 g/L以下である。

[0093] また、上記第二の重合反応の際に添加する重合性単量体の分子量は、特に限定はされないが、中空粒子の耐溶剤性及び強度を向上する点から、好ましくは200以下、より好ましくは100以下である。上記分子量の下限は特に限定はされず、通常50以上である。

[0094] 上記第二の重合反応の際に添加する重合性単量体の添加量は、中空粒子の耐溶剤性及び強度を向上する点から、混合液中の重合性単量体100質量部に対して3～15質量部であることが好ましく、4～10質量部であることがより好ましい。

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

[0095] (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。

[0096] 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。

[0097] (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。

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。

[0098] 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。

[0099] 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。

[0100] 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。

[0101] 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、当該前駆体粒子に内包される疎水性溶剤をスラリーの水系媒体に置換することにより、疎水性溶剤を除去してもよい。

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

[0102] 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スラリーの水系媒体に置換した後、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。

[0103] その他、重合工程の後、固液分離工程の前に、重合工程で得られたスラリー状の前駆体組成物を固液分離せずに、前駆体粒子に内包される疎水性有機溶剤を除去する方法として、例えば、所定の圧力下（高圧下、常圧下又は減圧下）で、前駆体組成物から前駆体粒子に内包される疎水性有機溶剤を蒸発留去させる方法；所定の圧力下（高圧下、常圧下又は減圧下）で、前駆体組成物に窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスあるいは水蒸気を導入して蒸発留去させる方法；を用いてもよい。

[0104] （６）その他

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

（６－ａ）洗浄工程

洗浄工程とは、前記固液分離工程前に、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、酸に可溶な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、アルカリに可溶な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、酸に可溶な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。

[0105] （６－ｂ）中空部の再置換工程

中空部の再置換工程とは、中空粒子内部の気体や液体を、他の気体や液体

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

[0106] 3. 中空粒子の用途

本開示の中空粒子は、耐圧性に優れるため、他の材料との混練時及び混練後の成形時に潰れ難く、成形体に添加された場合に、軽量化材、断熱材、防音材、制振材等としての効果に優れるため、成形体用添加剤として特に好適である。本開示の中空粒子は、樹脂との混練時及び混練後の成形時においても潰れ難いため、樹脂製成形体用添加剤として特に好適に用いられる。

本開示の中空粒子を含有する成形体は、樹脂として、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリウレタン、エポキシ樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）樹脂、アクリロニトリルスチレン（AS）樹脂、ポリ（メタ）アクリレート、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、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、マレイミド樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、液晶性ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シアネートエステル樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂などの熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂又は常温硬化性樹脂を含有するものであってもよい。なお、上記樹脂は、硬化剤及び硬化触媒等の樹脂を硬化させるための添加剤と共に用いられるものであってもよい。硬化剤及び硬化触媒としては、樹脂の種類に応じて公知のものから適宜選択すればよく、例えば、アミン類、酸無水物類、イミダゾール類、チオール類、フェノール類、ナフトール類、ベンゾオキサジン類、シアネートエステル類、及びカルボジイミド類等を挙げることができる。

また、本開示の中空粒子を含有する成形体は、樹脂として、熱可塑性エラストマーを含有するものであってもよい。熱可塑性エラストマーとしては、従来から成形用樹脂として用いられている熱可塑性弾性ポリマーを用いるこ

とができ、例えば、ウレタン系エラストマー、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、アミド系エラストマー、及びエステル系エラストマー等が挙げられる。熱可塑性エラストマーとは、一般に常温（25℃）でゴム弾性を示し、高温では可塑化されて成形できるという性質を有するものである。

また、本開示の中空粒子を含有する成形体は、樹脂製成形体に限定されず、例えば、ゴム製成形体であってもよいし、樹脂とゴムを混合して含むものであってもよい。本開示の中空粒子を含有する成形体は、例えば、天然ゴム（NR）、イソプレンゴム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム（SBR）、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム（NBR）、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）等のゴムを含有するものであってもよい。前記ゴムは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

また、本開示の中空粒子を含有する成形体は、更に、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強化繊維を含有するものであってもよい。本開示の中空粒子は、熱可塑性又は熱硬化性の樹脂、或いはゴムを用いて形成される成形体、及び、熱可塑性又は熱硬化性の樹脂、或いはゴムとさらに強化繊維を用いて形成される繊維強化成形体においても、フィラーとして含有させることができる。

本開示の中空粒子を含有する樹脂製成形体又はゴム製成形体の用途としては、例えば、自動車、電気、電子、建築、航空、宇宙等の各種分野に用いられる光反射材、断熱材、遮音材及び低誘電体等の部材、食品用容器、スポーツシューズ、サンダル等の履物、家電部品、自転車部品、文具、工具、3Dプリンターのフィラメント等を挙げることができる。

体積平均粒径が10～50 μm の本開示の中空粒子は、特に耐圧性に優れるため、混錬や射出成形等の外圧がかかるプロセスを経て得られる成形体用の添加剤として好適に用いることができる。

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。

実施例

[0107] 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。

[0108] [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。

エチレングリコールジメタクリレート 70 部

トリメチロールプロパントリメタクリレート 30 部

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

ロジン酸 0.007 部

シクロヘキサン 131 部及びトルエン 56 部（疎水性溶剤）

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

得られた水相と油相を混合することにより、混合液を調製した。

[0109] （２）懸濁工程

上記混合液調製工程で得た混合液を、分散機（プライミクス社製、商品名

：ホモミクサー）により、回転数4, 000rpmの条件下で1分間攪拌して懸濁させ、疎水性溶剤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。

[0110] (3) 重合工程

上記懸濁工程で得た懸濁液を、窒素雰囲気下、40℃から30分かけて65℃まで昇温し（昇温速度：50℃/h）、65℃の温度条件下、攪拌速度100rpmで、1時間30分攪拌して第一の重合反応を行った。第一の重合反応終了時点の重合転化率は99.2質量%であった。引き続き、メチルアクリレート5部を攪拌槽に添加し、窒素雰囲気下、65℃の温度条件下、攪拌速度100rpmで、2時間30分攪拌することで第二の重合反応を行った。この第二の重合反応により、疎水性溶剤を内包した前駆体粒子を含む前駆体組成物を得た。

[0111] (4) 洗浄工程及び固液分離工程

上記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。

[0112] (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。

[0113] [実施例2]

実施例1において、上記「(1) 混合液調製工程」で、油相に添加する重合性単量体の材料及び量を表1に示す通りとした以外は、実施例1と同様の

手順で、実施例 2 の中空粒子を得た。

[0114] [実施例 3]

実施例 1 において、上記「(1) 混合液調製工程」で、疎水性溶剤の種類及び量を表 1 に示す通りとした以外は、実施例 1 と同様の手順で、実施例 3 の中空粒子を得た。

[0115] [実施例 4]

実施例 2 において、上記「(3) 重合工程」で、第一の重合反応のみを行い、メチルアクリレートの添加及び第二の重合反応を行わなかった以外は、実施例 2 と同様の手順で、実施例 4 の中空粒子を製造した。

[0116] [比較例 1、3～7]

実施例 1 において、上記「(1) 混合液調製工程」で、油相に添加する重合性単量体の材料及び量を表 1 に示す通りとし、更に、疎水性溶剤の種類及び量を表 1 に示す通りとした以外は、実施例 1 と同様の手順で、比較例 1、3～7 の中空粒子を製造した。

[0117] [比較例 2]

(1) 混合液調製工程

まず、下記材料を混合し油相とした。

メタクリル酸 5 部

エチレングリコールジメタクリレート 65 部

トリメチロールプロパントリメタクリレート 30 部

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

ロジン酸 0.007 部

シクロヘキサン 187 部

次に、攪拌槽において、室温条件下で、イオン交換水 1160 部に界面活性剤(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム) 3 部を加え、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。

[0118] (2) 懸濁工程

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

[0119] (3) 重合工程

上記懸濁工程で得た懸濁液を、窒素雰囲気中、40℃から30分かけて65℃まで昇温し（昇温速度：50℃/h）、65℃の温度条件下、攪拌速度100rpmで、4時間攪拌して重合反応を行い、シクロヘキサンを内包した前駆体粒子を含む前駆体組成物を得た。

[0120] (4) 洗浄工程及び固液分離工程

上記前駆体組成物を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℃）で数回繰り返して、濾過分離して固体分を得た。得られた固体分を乾燥機にて40℃の温度で乾燥させ、シクロヘキサンを内包した前駆体粒子を得た。

[0121] (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シクロヘキサンを除去し、比較例2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。

[0122] [比較例8]

実施例1において、上記「(1) 混合液調製工程」で、油相に添加する重合性単量体の材料及び量を表1に示す通りとし、更に、疎水性溶剤の種類及び量を表1に示す通りとし、上記「(3) 重合工程」で、40℃から65℃まで昇温する際の昇温速度と、第一の重合反応時及び第二の重合反応時の攪拌速度を表1に示す通りとした以外は、実施例1と同様の手順で、比較例8の中空粒子を製造した。

[0123] [表1]

表 1		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
第一の重合反応	非架橋性 単量体	メタクリル酸 (部)					5						
		メチルメタクリレート (部)						40					
	架橋性 単量体	エチレングリコール ジメタクリレート (部)	80	70	80	60	65	40	60		100	80	80
		ペンタエリスリトール デトラアクリレート (部)	20		20	40		20	40			20	20
		トリメチロールプロパントリ メタクリレート (部)	30	30			30			100			
		油溶性重合開始剤 (部)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	疎水性溶剤	シクロヘキサン (部)	84	120	84	120	120	120	158	120	120	120	120
		トルエン (部)	36	36									
	架橋性単量体と疎水性溶剤とのHSP距離	5.49	6.35	5.99	6.35	6.82	6.17	7.39	6.82	3.93	6.89	6.84	6.84
	添加剤	ロジン酸 (部)	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007
	分散安定剤	水酸化マグネシウム (部)	4	4	4	4		4	4	4	4	4	4
		界面活性剤 (部)					3						
第二の重合反応	非架橋性 単量体	イオン交換水 (部)	615	615	615	615	1160	615	615	615	615	615	615
		重合反応時昇温速度(°C/h)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	10
		重合反応時攪拌速度(rpm)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	300
		メチルアクリレート (部)	5	5	5	—	—	5	5	5	5	5	5
	重合反応時攪拌速度(rpm)		100	100	—	100	—	100	100	100	100	100	300

[0124] [評価]

1. 重合転化率

各実施例及び各比較例の重合工程において、第一の重合反応直後の反応液 50 g を採取し、加圧ろ過することにより、当該反応液に含まれる第一の重合反応により生成した粒子（水分と疎水性溶剤を含む）を得て、1 mg 単位まで精秤した。精秤した当該粒子約 3 g に、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）により測定試料中の重合性単量体量を定量して、これを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第一の重合反応により生成した粒子は、200℃で2時間乾燥させることで、水分と疎水性溶剤を除去し、当該粒子の固形分の質量を求めた。そして、下記式（C）により重合転化率を算出した。

重合転化率（質量％）＝100－（未反応の重合性単量体の質量／第一の重合反応により生成した粒子の固形分の質量）×100 式（C）

<GCの条件>

カラム：TC-WAX（0.25 mm×30 m）

カラム温度：80℃

インジェクション温度：200℃

FID検出側温度：200℃

[0125] 各実施例及び各比較例で得た中空粒子について、シェルが含有する重合体における各単量体単位の含有割合（質量％）を表2に示す。

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

[0126] 2. 中空粒子の体積平均粒径

レーザー回折式粒度分布測定器（島津製作所社製、商品名：SALD-2000）を用いて中空粒子の粒径を測定し、その体積平均を算出して、体積平均粒径とした。

[0127] 3. 平均円形度

容器中に予めイオン交換水 10 mL を入れ、その中に分散剤として界面活性剤（アルキルベンゼンスルホン酸）0.02 g を加え、更に中空粒子 0.02 g を加え、超音波分散機で 60 W (W a t t)、3 分間分散処理を行った。中空粒子の濃度が 3,000 ~ 10,000 個/μL となるようにイオン交換水の量を調整して測定試料を得た。得られた測定試料を用い、0.4 μm 以上の円相当径の中空粒子 5000 個について、フロー式粒子像分析装置（シメックス社製、商品名：F P I A - 2 1 0 0）を用いて粒子の投影面積に等しい円の周囲長、及び粒子投影像の周囲長を測定し、下記計算式 1 より、円形度を算出した。中空粒子 5000 個の円形度の平均を、平均円形度とした。

計算式 1 : (円形度) = (粒子の投影面積に等しい円の周囲長) / (粒子投影像の周囲長)

[0128] 4. 中空粒子の密度及び空隙率

4-1. 中空粒子の見かけ密度の測定

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

式 (1)

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

[0129] 4-2. 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 cm³ のメスフラスコに中空粒子の粉碎片を約 10 g 充填し、充填した粉碎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 = [中空粒子の粉砕片の質量] / (100 - [イソプロパノールの質量] ÷ [測定温度におけるイソプロパノールの比重])

[0130] 4-3. 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 - (見かけ密度 D_1 / 真密度 D_0) × 100

[0131] 5. 中空粒子のシェルの厚み

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

$$4/3\pi \times (R/2)^3 \times (\text{空隙率}/100) = 4/3\pi \times (r/2)^3$$

式（1）

シェル厚 = $(R - r) / 2$ 式（2）

[0132] 6. 凹部を有する粒子の割合

FE-SEM（電界放射型走査電子顕微鏡）を用いて中空粒子を撮影し、その中から無作為に選択した100個の中空粒子について、粒子像と同じ投影面積を有する円の直径を粒子径として測定し、中空粒子が凹部を有する場合は、FE-SEM画像における凹部の最大幅方向の距離を凹部の大きさとして測定し、粒子径に対して5～50%の大きさの凹部を有する粒子の数をカウントして、下記評価基準により評価した。

（評価基準）

◎：粒子径に対して5～50%の大きさの凹部を有する粒子の割合が5%未満

○：粒子径に対して5～50%の大きさの凹部を有する粒子の割合が5%以

上10%以下

×：粒子径に対して5～50%の大きさの凹部を有する粒子の割合が10%超過

[0133] 7. 成形体中での空隙残存率

熱可塑性樹脂としてのポリプロピレン（三菱ケミカル製、製品名：MA1B、比重 0.90 g/cm^3 ）90部と、各実施例又は各比較例で得られた中空粒子10部を、ブレンダーで混合した。次いで、二軸混練機（東芝機械社製、製品名：TEM-35B）により、以下の混練条件で混練し、押し出し、ペレット化し、樹脂組成物のペレットを得た。

<混練条件>

スクリー径37mm、 $L/D=32$

スクリー回転数250rpm

樹脂温度190℃

フィードレート20kg/時間

得られた樹脂組成物のペレットを、80℃で6時間加熱し乾燥させ、次いで射出成形装置を用いて、下記成形条件にて成形し、寸法80mm×10mm×厚さ4mmの成形体を得た。

<成形条件>

シリンダー温度：230℃

金型温度：40℃

射出圧力：70MPa

a：射出成形後の成形体の比重、b：空隙を維持したと仮定した成形体の比重（計算値）及びc：全ての中空粒子が潰れたと仮定した成形体の比重（計算値）を用いて、下記式（D）により空隙残存率を算出した。

$$\text{空隙残存率 (\%)} = \{ (c - a) / (c - b) \} \times 100 \quad \text{式 (D)}$$

なお、射出成形後の成形体の比重は、JIS K 7112に準拠して水中置換法にて測定した。

空隙を維持したと仮定した成形体の比重bは、下記式（E）により算出し

た。

$$b = 1 / \{ (P_A / P_G) + (R_A / R_G) \} \quad \text{式 (E)}$$

上記 b を求める計算式において、 P_A は中空粒子の添加量、 P_G は中空粒子の比重、 R_A は熱可塑性樹脂の添加量、 R_G は熱可塑性樹脂の比重をそれぞれ表す。

全ての中空粒子が潰れたと仮定した成形体の比重 c は、下記式 (F) により算出した。

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

上記 c を求める計算式において、 R_A は熱可塑性樹脂の添加量、 R_G は熱可塑性樹脂の比重、 D_0 は中空粒子の真密度、 P_A は中空粒子の添加量、 P_V は中空粒子の空隙率 (%) をそれぞれ表す。

[0134]

[表2]

表 2

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
架橋性 単量体単位 (質量%)	エチレンジグリコール ジメタクリレート	66.7	76.2	66.7	80	57.1	65	38.1	57.1	95.2	76.2	76.2
	ペンタエリスリトール テトラアクリレート		19.0			38.1		19.0	38.1		19.0	19.0
	トリメチロールプロパントリメ タクリレート	28.6		28.6	20		30			95.2		
	メタクリル酸						5					
非架橋性 単量体単位 (質量%)	メチルメタクリレート							38.1				
	メチルアクリレート	4.8	4.8	4.8		4.8		4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
	メチルアクリレート	20	24	10	23	11	3	9	7	13	8	9
中 空 粒 子 物 性	体積平均粒径 (μm)	0.989	0.986	0.987	0.987	0.974	0.975	0.982	0.981	0.984	0.982	0.983
	平均円形度	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
	見かけ密度 D_1 (g/cm^3)	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
	真密度 D_0 (g/cm^3)	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
	空隙率 (%)	1.36	1.62	0.69	1.54	0.71	0.18	0.62	0.48	0.87	0.54	0.62
	シェル厚み (μm)	◎	◎	◎	◎	×	◎	×	◎	×	×	×
	凹部を有する粒子の割合	◎	◎	◎	◎	×	◎	×	◎	×	×	×
	空隙残存率 (%)	99.5	99.8	98.5	96.7	26.8	50.1	16.2	20.4	12.4	37.2	5.4

[0135]

[考察]

比較例 1、4、7、8 で得られた中空粒子は、平面視で観察したときに、粒子径に対して 5 ～ 50 % の大きさの凹部を有する粒子の割合が 10 % 超過であったため、成形体中での空隙残存率が低く、耐圧性に劣っていた。比較例 1、4、7、8 で得られた中空粒子は、凹部により耐圧性が低下したと推定される。

また、シェルの組成が同じ比較例 1 と比較例 4 を比較すると、比較例 1 の空隙残存率が比較例 4 よりも低下していた。これは、粒子径に対して 5 ～ 50 % の大きさの凹部を有する粒子においては、シェル厚の差が耐圧性に影響しやすいと推定される。比較例 1 で得られた中空粒子は、比較例 4 で得られた中空粒子に比べてシェル厚が薄かったことにより、粒子径に対して 5 ～ 50 % の大きさの凹部を有する粒子の耐圧性が更に低下したと推定される。

また、比較例 7 は、実施例 2 とシェルの組成が同じであるが、中空粒子を製造する際に用いた疎水性溶剤の種類が異なっていたため、粒子の表面に凹部が発生したと推定される。

比較例 8 も、実施例 2 とシェルの組成が同じであるが、比較例 7 と同様に、中空粒子を製造する際に用いた疎水性溶剤の種類が異なっており、また、重合反応時の昇温速度及び攪拌速度も異なっていたため、比較例 8 では、比較例 7 よりも更に粒子の表面に凹部が発生したと推定され、それによって成形体中での空隙残存率がより低下したと考えられる。

比較例 2 で得られた中空粒子は、体積平均粒径が 3 μm であったため、成形体中での空隙残存率が低く、耐圧性に劣っていた。比較例 2 で得られた中空粒子は、体積平均粒径が小さく、シェルの厚さが薄かったため、耐圧性に劣っていたと推定される。

比較例 3 で得られた中空粒子は、シェルに含まれる重合体の全単量体単位 100 質量部中の架橋性単量体単位の含有量が 70 質量部未満であり、平面視で観察したときに、粒子径に対して 5 ～ 50 % の大きさの凹部を有する粒子の割合が 10 % 超過であったため、成形体中での空隙残存率が低く、耐圧

性に劣っていた。比較例3で得られた中空粒子は、シェルの強度が不十分であり、更に凹部により耐圧性が低下したため、耐圧性に劣っていたと推定される。

比較例5で得られた中空粒子は、シェルに含まれる重合体中の架橋性単量体単位が2官能の架橋性単量体単位を含まなかったため、成形体中での空隙残存率が低かった。比較例5では、架橋性単量体として3官能以上の架橋性単量体のみを用いてシェルを形成したため、得られた中空粒子は連通孔を有しており、連通孔を通して粒子内に樹脂が侵入したため、空隙残存率が低かったと推定される。

比較例6で得られた中空粒子は、シェルに含まれる重合体中の架橋性単量体単位が3官能以上の架橋性単量体単位を含まず、平面視で観察したときに、粒子径に対して5～50%の大きさの凹部を有する粒子の割合が10%超過であったため、成形体中での空隙残存率が低く、耐圧性に劣っていた。比較例6では、架橋性単量体として2官能の架橋性単量体のみを用いてシェルを形成したことにより、粒子表面に凹部が発生しやすく、凹部により耐圧性が低下したと推定される。

[0136] 各実施例で得られた中空粒子は、体積平均粒子径が10～50 μm であり、シェルに含まれる重合体の全単量体単位100質量部中の架橋性単量体単位の含有量が70質量部以上であり、架橋性単量体単位が、2官能の架橋性単量体単位及び3官能以上の架橋性単量体単位を含み、平面視で観察したときに、粒子径に対して5～50%の大きさの凹部を有する粒子の割合が10%以下であったため、空隙率が60%以上と高くても、成形体中での空隙残存率が高く、耐圧性に優れていた。

符号の説明

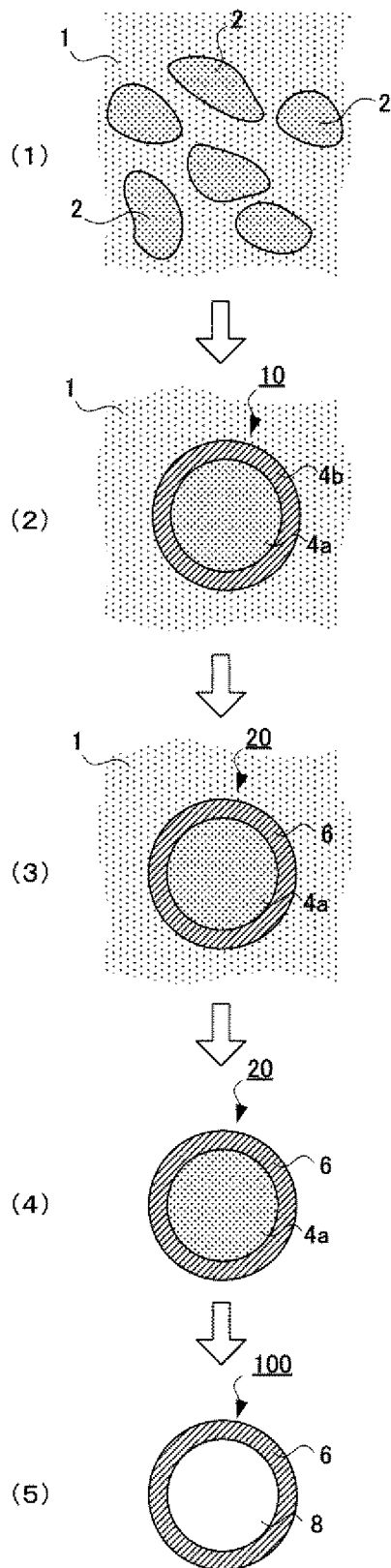
- [0137] 1 水系媒体
2 低極性材料
3 分散安定剤
4 単量体組成物

- 4 a 疎水性溶剤
- 4 b 疎水性溶剤以外の材料
- 4 c 水系媒体中に分散した重合性単量体
- 5 油溶性重合開始剤
- 6 シェル
- 8 中空部
- 1 0 液滴
- 2 0 前駆体粒子
- 1 0 0 中空部が気体で満たされた中空粒子

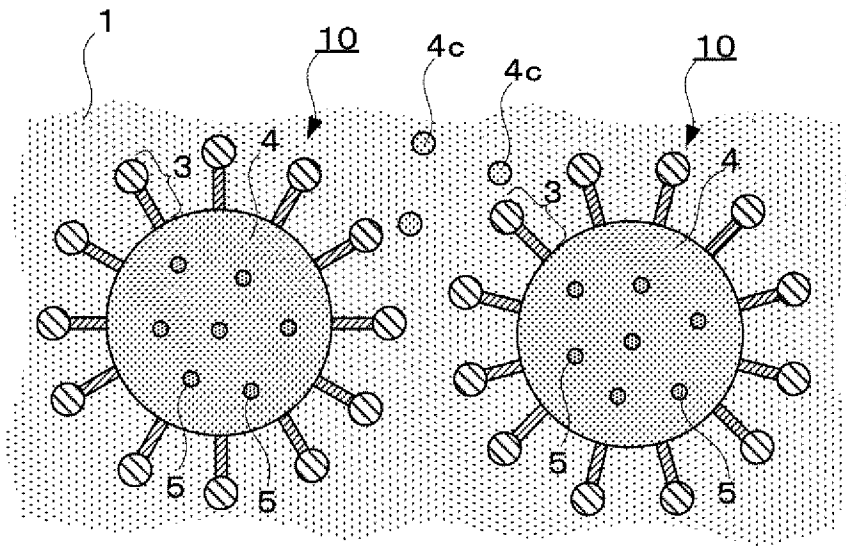
請求の範囲

- [請求項1] 樹脂を含むシェル及び当該シェルに取り囲まれた中空部を備える中空粒子であって、
空隙率が60%以上であり、
体積平均粒子径が10～50 μm であり、
前記シェルが前記樹脂として、全単量体単位100質量部中に架橋性単量体単位を70～100質量部含む重合体を含有し、前記架橋性単量体単位が、2官能の架橋性単量体に由来する2官能の架橋性単量体単位及び3官能以上の架橋性単量体に由来する3官能以上の架橋性単量体単位を含み、
平面視で観察したときに、粒子径に対して5～50%の大きさの凹部を有する粒子の割合が10%以下である、中空粒子。
- [請求項2] 前記シェルに含まれる前記重合体の全単量体単位100質量部中、前記2官能の架橋性単量体単位の含有量が60～95質量部である、請求項1に記載の中空粒子。
- [請求項3] 前記シェルに含まれる前記重合体の全単量体単位100質量部中、前記3官能以上の架橋性単量体単位の含有量が5～40質量部である、請求項1又は2に記載の中空粒子。
- [請求項4] 前記3官能以上の架橋性単量体単位が、重合性官能基としてメタクリロイル基を有するメタクリル系架橋性単量体に由来する架橋性単量体単位である、請求項1～3のいずれか一項に記載の中空粒子。
- [請求項5] 前記シェルの厚さが0.20～4.00 μm である、請求項1～4のいずれか一項に記載の中空粒子。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/006639

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08F 220/10*(2006.01)i

FI: C08F220/10

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)

C08F6/00-246/00; 301/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-265363 A (SEKISUI CHEM CO LTD) 05 October 2006 (2006-10-05) entire text	1-5
A	WO 2014/156994 A1 (SEKISUI PLASTICS CO., LTD.) 02 October 2014 (2014-10-02) entire text	1-5
A	WO 2020/054816 A1 (SEKISUI PLASTICS CO., LTD.) 19 March 2020 (2020-03-19) entire text	1-5
A	WO 2018/025575 A1 (MATSUMOTO YUSHI SEIYAKU KK) 08 February 2018 (2018-02-08) entire text	1-5
A	JP 2020-033503 A (MITSUI CHEMICALS INC) 05 March 2020 (2020-03-05) entire text	1-5
A	WO 2020/066623 A1 (ZEON CORPORATION) 02 April 2020 (2020-04-02) entire text	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ 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

20 April 2022

Date of mailing of the international search report

10 May 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

International application No.

PCT/JP2022/006639

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2021/112117 A1 (ZEON CORPORATION) 10 June 2021 (2021-06-10) entire text	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/006639

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2006-265363	A	05 October 2006	US 2008/0269394 A1 entire text US 2012/0178841 A1 WO 2006/100806 A1 EP 1862482 A1 CN 101146835 A KR 10-2007-0121801 A TW 200633949 A	
WO	2014/156994	A1	02 October 2014	US 2016/0053067 A1 entire text EP 2980108 A1 KR 10-2015-0129859 A CN 105246931 A	
WO	2020/054816	A1	19 March 2020	CN 112703212 A KR 10-2021-0052522 A	
WO	2018/025575	A1	08 February 2018	US 2019/0194415 A1 entire text EP 3495396 A1 CN 109476772 A KR 10-2019-0035756 A	
JP	2020-033503	A	05 March 2020	JP 6513273 B1	
WO	2020/066623	A1	02 April 2020	US 2021/0354102 A1 entire text CN 112739455 A KR 10-2021-0063334 A	
WO	2021/112117	A1	10 June 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 220/10(2006.01)i FI: C08F220/10														
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F6/00-246/00; 301/00 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 <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> 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）			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													
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
A	JP 2006-265363 A（積水化学工業株式会社）05.10.2006（2006-10-05） 全文	1-5												
A	WO 2014/156994 A1（積水化成品工業株式会社）02.10.2014（2014-10-02） 全文	1-5												
A	WO 2020/054816 A1（積水化成品工業株式会社）19.03.2020（2020-03-19） 全文	1-5												
A	WO 2018/025575 A1（松本油脂製薬株式会社）08.02.2018（2018-02-08） 全文	1-5												
A	JP 2020-033503 A（三井化学株式会社）05.03.2020（2020-03-05） 全文	1-5												
A	WO 2020/066623 A1（日本ゼオン株式会社）02.04.2020（2020-04-02） 全文	1-5												
P, A	WO 2021/112117 A1（日本ゼオン株式会社）10.06.2021（2021-06-10） 全文	1-5												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 20.04.2022		国際調査報告の発送日 10.05.2022												
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） 藤井 明子 4J 5813 電話番号 03-3581-1101 内線 3457												

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/JP2022/006639

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2006-265363	A	05.10.2006	US	2008/0269394	A1	
				全文			
				US	2012/0178841	A1	
				WO	2006/100806	A1	
				EP	1862482	A1	
				CN	101146835	A	
				KR	10-2007-0121801	A	
				TW	200633949	A	
WO	2014/156994	A1	02.10.2014	US	2016/0053067	A1	
				全文			
				EP	2980108	A1	
				KR	10-2015-0129859	A	
				CN	105246931	A	
WO	2020/054816	A1	19.03.2020	CN	112703212	A	
				KR	10-2021-0052522	A	
WO	2018/025575	A1	08.02.2018	US	2019/0194415	A1	
				全文			
				EP	3495396	A1	
				CN	109476772	A	
				KR	10-2019-0035756	A	
JP	2020-033503	A	05.03.2020	JP	6513273	B1	
WO	2020/066623	A1	02.04.2020	US	2021/0354102	A1	
				全文			
				CN	112739455	A	
				KR	10-2021-0063334	A	
WO	2021/112117	A1	10.06.2021	(ファミリーなし)			