



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0088903
(43) 공개일자 2024년06월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 212/36 (2006.01) B01J 13/14 (2006.01)
C08F 2/18 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01) C08L 25/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 212/36 (2013.01)
B01J 13/14 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7012720
(22) 출원일자(국제) 2022년10월25일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년04월17일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/039609
(87) 국제공개번호 WO 2023/074651
국제공개일자 2023년05월04일
- (30) 우선권주장
JP-P-2021-177264 2021년10월29일 일본(JP)
JP-P-2021-177265 2021년10월29일 일본(JP)

- (71) 출원인
니폰 제온 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2
고
- (72) 발명자
야규 사쿄
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2
고 니폰 제온 가부시키가이샤 내
- (74) 대리인
특허법인우인

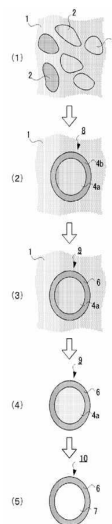
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 중공 입자, 중공 입자의 제조 방법, 수지 조성물, 및 성형체

(57) 요약

유전 특성 및 내용제성이 양호하여, 수지 성형체를 저유전율화 및 저유전정접화할 수 있는 중공 입자, 및 당해 중공 입자의 제조 방법을 제공한다. 수지를 포함하는 셀 및 당해 셀에 둘러싸인 중공부를 구비하고, 공극률이 50% 이상인 중공 입자로서, 상기 셀이 상기 수지로서, 가교성 탄화수소 단량체 단위를 70 질량% 이상 포함하는 중합체를 함유하고, 25℃의 환경 하, 중공 입자 0.1 mg을 톨루엔 4 mL에 첨가하고, 진탕 속도 100 rpm의 조건으로 10분간 진탕한 후, 48시간 정치하는 중공 입자의 침지 시험에 있어서, 톨루엔 중에 침전되는 중공 입자가 5 질량% 미만인, 중공 입자.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 2/18 (2013.01)

C08F 2/44 (2013.01)

C08L 101/00 (2013.01)

C08L 25/02 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

수지를 포함하는 셀 및 당해 셀에 둘러싸인 중공부를 구비하고, 공극률이 50% 이상인 중공 입자로서,
상기 셀이 상기 수지로서, 가교성 탄화수소 단량체 단위를 70 질량% 이상 포함하는 중합체를 함유하고,
25℃의 환경 하, 중공 입자 0.1 mg을 톨루엔 4 mL에 첨가하고, 진탕 속도 100 rpm의 조건으로 10분간 진탕한 후, 48시간 정치하는 중공 입자의 침지 시험에 있어서, 톨루엔 중에 침전되는 중공 입자가 5 질량% 미만인, 중공 입자.

청구항 2

제1항에 있어서,
주파수 1 GHz에서의 유전 정접이 0.0010 이하인, 중공 입자.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 공극률이 60% 이상인, 중공 입자.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
체적 평균 입경이 1.0 μm 이상 10.0 μm 이하인, 중공 입자.

청구항 5

수지를 포함하는 셀 및 당해 셀에 둘러싸인 중공부를 구비하고, 공극률이 50% 이상인 중공 입자의 제조 방법으로서,
중합성 단량체, 소수성 용제, 중합 개시제, 분산 안정제 및 수계 매체를 포함하는 혼합액을 조제하는 공정과,
상기 혼합액을 현탁시킴으로써, 상기 중합성 단량체, 상기 소수성 용제, 및 상기 중합 개시제를 함유하는 단량체 조성물의 액적이 상기 수계 매체 중에 분산된 현탁액을 조제하는 공정과,
상기 현탁액을 중합 반응에 제공함으로써, 수지를 포함하는 셀에 둘러싸인 중공부를 갖고, 또한 상기 중공부에 상기 소수성 용제를 내포하는 전구체 입자를 포함하는 전구체 조성물을 조제하는 공정을 포함하고,
상기 혼합액에 포함되는 상기 중합성 단량체 100 질량% 중, 가교성 탄화수소 단량체의 함유량이 70 질량% 이상이고,
상기 전구체 조성물을 조제하는 공정에 있어서, 중합 반응의 도중에 반응 촉진용 첨가액을 첨가한 후, 중합 반응을 더 행하고, 상기 반응 촉진용 첨가액으로서, 20℃의 물에 대한 용해도가 상기 소수성 용제보다 크고 또한 0.5 g/L~1000 g/L인 저분자 화합물을 사용하는, 중공 입자의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 반응 촉진용 첨가액으로서 비반응성 저분자 화합물을 첨가하는 경우에는, 당해 비반응성 저분자 화합물의 첨가량이 상기 혼합액에 포함되는 상기 중합성 단량체 및 상기 소수성 용제의 합계 질량 100 질량부에 대하여, 1~20 질량부이고,
상기 반응 촉진용 첨가액으로서 반응성 저분자 화합물을 첨가하는 경우에는, 당해 반응성 저분자 화합물의 첨가

량이 상기 혼합액에 포함되는 상기 중합성 단량체 및 상기 소수성 용제의 합계 질량 100 질량부에 대하여, 1~3 질량부인, 중공 입자의 제조 방법.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서,

상기 전구체 조성물을 조제하는 공정에 있어서, 상기 혼합액에 포함되는 상기 중합성 단량체의 중합 전환율이 40~90%일 때에, 상기 반응 촉진용 첨가액을 첨가하는, 중공 입자의 제조 방법.

청구항 8

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 소수성 용제가 사슬형 탄화수소계 용제인, 중공 입자의 제조 방법.

청구항 9

제5항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합 개시제가 유기 과산화물인, 중공 입자의 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 중공 입자와, 매트릭스 수지를 함유하는, 수지 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 중공 입자와, 매트릭스 수지를 함유하는, 수지 조성물의 성형체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는, 중공 입자, 중공 입자의 제조 방법, 수지 조성물, 및 성형체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 중공 입자(중공 수지 입자)는 입자의 내부에 공동이 있기 때문에, 경량화, 단열화, 저유전율화 등의 목적에서, 수지, 도료 또는 각종 성형체 등에 첨가되어 사용되고 있고, 그 용도는, 자동차, 자전거, 항공, 전기, 전자, 건축, 가전, 용기, 문구, 공구, 신발 등의 광범위한 분야에 이른다.

[0003] 전기 또는 전자 등의 분야에서는, 절연 재료를 저유전율화 및 저유전정접화시킬 목적에서, 절연 재료에 중공 입자를 첨가하는 것이 시도되고 있다. 특허문헌 1에는, 아크릴계 수지를 사용하여, 유화 중합에 의해 제조한 중공 입자가 개시되어 있으나, 아크릴계 수지의 셀을 구비하는 중공 입자는, 비유전율 및 유전 정접이 비교적 높기 때문에, 저유전율화 및 저유전정접화의 효과가 충분히 얻어지지 않는다는 문제가 있다.

[0004] 이에, 중공 입자의 저유전율화 및 저유전정접화를 도모하기 위하여, 스티렌계 수지를 사용한 중공 입자가 제조되고 있다. 예를 들어, 특허문헌 2에는, 셀부가, 방향족계 가교성 모노머(a), 방향족계 단관능 모노머(b), 및 특정한 구조를 갖는 (메트)아크릴산에스테르계 모노머(c)를 포함하는 모노머 조성물을 중합하여 얻어지는 방향족계 폴리머(P1)를 포함하는 중공 입자가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2010-149024호

(특허문헌 0002) 국제 공개 제2021/085189호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 또한, 비유전율 및 유전 정접이 낮은 절연 수지로서, 근년, 열경화형 변성 폴리페닐렌에테르(PPE)가 착안되어 있다. 그러나, 열경화형 변성 폴리페닐렌에테르를 사용하여 형성되는 수지 필름에, 특허문헌 2에 기재되는 중공 입자를 함유시켜도, 후술하는 비교예 4에 나타내는 바와 같이, 중공 입자에 의한 저유전율화 및 저유전정접화의 효과를 충분히 얻을 수는 없다. 열경화성 수지를 사용하여 형성되는 수지 필름은, 통상, 열경화성 수지를 용제에 용해한 수지 조성물의 도막을 가열함으로써 얻어지기 때문에, 수지 조성물 중의 유기 용제가, 중공 입자의 셀을 침투하여 입자 내부에 파고 들어가, 열경화 후에도 잔류함으로써, 중공부 내의 기체가 차지하는 비율이 감소하는 결과, 저유전율화 및 저유전정접화의 효과가 불충분해진다고 추정된다.

[0007] 본 개시의 과제는, 유전 특성 및 내용제성이 양호하여, 수지 성형체를 저유전율화 및 저유전정접화할 수 있는 중공 입자를 제공하는 것, 유전 특성 및 내용제성이 양호한 중공 입자를 제조하는 방법을 제공하는 것, 그리고, 당해 중공 입자를 함유하는 수지 조성물, 및 당해 중공 입자를 함유하는 수지 조성물의 성형체를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자는, 중공 입자에 있어서의 셀의 수지 조성물과 톨루엔에 대한 침투성에 착안하여, 셀 중에 가교성 탄화수소 단량체 단위를 많이 함유시키고, 또한, 셀의 형성 방법을 조정함으로써 톨루엔이 침투하기 어려운 셀로 한 중공 입자는, 유전 특성 및 내용제성이 양호하여, 유기 용제를 함유하는 수지 조성물에 첨가하여 수지 성형체를 제작한 경우에, 수지 성형체를 저유전율화 및 저유전정접화하는 효과가 우수한 것을 알아냈다.

[0009] 본 개시는, 수지를 포함하는 셀 및 당해 셀에 둘러싸인 중공부를 구비하고, 공극률이 50% 이상인 중공 입자로서,

[0010] 상기 셀이 상기 수지로서, 가교성 탄화수소 단량체 단위를 70 질량% 이상 포함하는 중합체를 함유하고,

[0011] 25℃의 환경 하, 중공 입자 0.1 mg을 톨루엔 4 mL에 첨가하고, 진탕 속도 100 rpm의 조건으로 10분간 진탕한 후, 48시간 정치하는 중공 입자의 침지 시험에 있어서, 톨루엔 중에 침전되는 중공 입자가 5 질량% 미만인 중공 입자를 제공한다.

[0012] 본 개시의 중공 입자에 있어서는, 주파수 1 GHz에서의 유전 정접이 0.0010 이하인 것이 바람직하다.

[0013] 본 개시의 중공 입자에 있어서는, 상기 공극률이 60% 이상인 것이 바람직하다.

[0014] 본 개시의 중공 입자에 있어서는, 체적 평균 입경이 1.0 μm 이상 10.0 μm 이하인 것이 바람직하다.

[0015] 또한, 본 발명자는, 가교성 탄화수소 단량체를 사용하여 현탁 중합법에 의해 중공 입자를 제조하는 경우에 있어서, 중합 반응의 도중에 특정한 반응 촉진용 첨가액을 첨가함으로써, 유전 특성 및 내용제성이 양호한 중공 입자가 얻어지는 것을 알아냈다.

[0016] 본 개시는, 수지를 포함하는 셀 및 당해 셀에 둘러싸인 중공부를 구비하고, 공극률이 50% 이상인 중공 입자의 제조 방법으로서,

[0017] 중합성 단량체, 소수성 용제, 중합 개시제, 분산 안정제 및 수계 매체를 포함하는 혼합액을 조제하는 공정과,

[0018] 상기 혼합액을 현탁시킴으로써, 상기 중합성 단량체, 상기 소수성 용제, 및 상기 중합 개시제를 함유하는 단량체 조성물의 액적이, 상기 수계 매체 중에 분산된 현탁액을 조제하는 공정과,

[0019] 상기 현탁액을 중합 반응에 제공함으로써, 수지를 포함하는 셀에 둘러싸인 중공부를 갖고, 또한 상기 중공부에 상기 소수성 용제를 내포하는 전구체 입자를 포함하는 전구체 조성물을 조제하는 공정을 포함하고,

[0020] 상기 혼합액에 포함되는 상기 중합성 단량체 100 질량% 중, 가교성 탄화수소 단량체의 함유량이 70 질량% 이상이고,

[0021] 상기 전구체 조성물을 조제하는 공정에 있어서, 중합 반응의 도중에 반응 촉진용 첨가액을 첨가한 후, 중합 반응을 더 행하고, 상기 반응 촉진용 첨가액으로서, 20℃의 물에 대한 용해도가 상기 소수성 용제보다 크고 또한 0.5 g/L~1000 g/L인 저분자 화합물을 사용하는, 중공 입자의 제조 방법을 제공한다.

[0022] 본 개시의 중공 입자의 제조 방법에 있어서는, 상기 반응 촉진용 첨가액으로서 비반응성 저분자 화합물을 첨가하는 경우에는, 당해 비반응성 저분자 화합물의 첨가량이, 상기 혼합액에 포함되는 상기 중합성 단량체 및 상기 소수성 용제의 합계 질량 100 질량부에 대하여, 1~20 질량부인 것이 바람직하고, 상기 반응 촉진용 첨가액으로서 반응성 저분자 화합물을 첨가하는 경우에는, 당해 반응성 저분자 화합물의 첨가량이, 상기 혼합액에 포함되는 상기 중합성 단량체 및 상기 소수성 용제의 합계 질량 100 질량부에 대하여, 1~3 질량부인 것이 바람직하다.

[0023] 본 개시의 중공 입자의 제조 방법에 있어서는, 상기 전구체 조성물을 조제하는 공정에 있어서, 상기 혼합액에 포함되는 상기 중합성 단량체의 중합 전화율이 40~90%일 때에, 상기 반응 촉진용 첨가액을 첨가하는 것이 바람직하다.

[0024] 본 개시의 중공 입자의 제조 방법에 있어서는, 상기 소수성 용제가, 사슬형 탄화수소계 용제인 것이 바람직하다.

[0025] 본 개시의 중공 입자의 제조 방법에 있어서는, 상기 중합 개시제가, 유기 과산화물인 것이 바람직하다.

[0026] 또한 본 개시는, 상기 본 개시의 중공 입자와, 매트릭스 수지를 함유하는, 수지 조성물을 제공한다.

[0027] 또한 본 개시는, 상기 본 개시의 중공 입자와, 매트릭스 수지를 함유하는, 수지 조성물의 성형체를 제공한다.

발명의 효과

[0028] 상기와 같은 본 개시에 의하면, 유전 특성 및 내용제성이 양호하여, 수지 성형체를 저유전율화 및 저유전정접화할 수 있는 중공 입자를 제공하고, 유전 특성 및 내용제성이 양호한 중공 입자를 제조하는 방법을 제공한다.

[0029] 또한, 상기와 같은 본 개시에 의하면, 당해 중공 입자를 함유하는 수지 조성물, 및 당해 중공 입자를 함유하는 수지 조성물의 성형체를 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 개시의 중공 입자의 제조 방법의 일례를 설명하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 한편, 본 개시에 있어서, 수치 범위에 있어서의 「~」란, 그 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 것을 의미한다.

[0032] 또한, 본 개시에 있어서, (메트)아크릴레이트란, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 각각을 나타내고, (메트)아크릴이란, 아크릴 및 메타크릴의 각각을 나타내고, (메트)아크릴로일이란, 아크릴로일 및 메타크릴로일의 각각을 나타낸다.

[0033] 또한, 본 개시에 있어서, 중합성 단량체란, 부가 중합이 가능한 관능기(본 개시에 있어서, 간단히 중합성 관능기라고 칭하는 경우가 있다)를 갖는 화합물이다. 본 개시에 있어서, 중합성 단량체로는, 부가 중합이 가능한 관능기로서 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물이 일반적으로 사용된다.

[0034] 본 개시에 있어서는, 중합성 관능기를 1개만 갖는 중합성 단량체를 비가교성 단량체라고 칭하고, 중합성 관능기를 2개 이상 갖는 중합성 단량체를 가교성 단량체라고 칭한다. 가교성 단량체는, 중합 반응에 의해 수지 중에 가교 결합을 형성하는 중합성 단량체이다.

[0035] 또한, 본 개시에 있어서, 탄화수소 단량체란, 탄소와 수소로 이루어지는 중합성 단량체이다. 가교성 탄화수소 단량체란, 중합성 관능기를 2개 이상 갖고, 또한 탄소와 수소로 이루어지는 중합성 단량체이다.

[0036] 또한, 본 개시에 있어서, 유전 특성이 양호하다는 것은, 비유전율 및 유전 정접이 낮은 것을 의미하며, 비유전율 및 유전 정접이 낮을수록, 유전 특성이 양호하다고 한다.

[0037] 이하, 본 개시의 중공 입자의 제조 방법, 및 본 개시의 중공 입자에 대하여, 이 순서로 상세하게 설명하고, 또한, 본 개시의 중공 입자를 함유하는 수지 조성물 및 성형체에 대해서도 설명한다.

[0038] 1. 중공 입자의 제조 방법

[0039] 본 개시의 중공 입자의 제조 방법은, 수지를 포함하는 셀 및 당해 셀에 둘러싸인 중공부를 구비하고, 공극률이 50% 이상인 중공 입자의 제조 방법으로서,

- [0040] 중합성 단량체, 소수성 용제, 중합 개시제, 분산 안정제 및 수계 매체를 포함하는 혼합액을 조제하는 공정과,
- [0041] 상기 혼합액을 현탁시킴으로써, 상기 중합성 단량체, 상기 소수성 용제, 및 상기 중합 개시제를 함유하는 단량체 조성물의 액적이, 상기 수계 매체 중에 분산된 현탁액을 조제하는 공정과,
- [0042] 상기 현탁액을 중합 반응에 제공함으로써, 수지를 포함하는 셀에 둘러싸인 중공부를 갖고, 또한 상기 중공부에 상기 소수성 용제를 내포하는 전구체 입자를 포함하는 전구체 조성물을 조제하는 공정을 포함하고,
- [0043] 상기 혼합액에 포함되는 상기 중합성 단량체 100 질량% 중, 가교성 탄화수소 단량체의 함유량이 70 질량% 이상이고,
- [0044] 상기 전구체 조성물을 조제하는 공정에 있어서, 중합 반응의 도중에 반응 촉진용 첨가액을 첨가한 후, 중합 반응을 더 행하고, 상기 반응 촉진용 첨가액으로서, 20℃의 물에 대한 용해도가 상기 소수성 용제보다 크고 또한 0.5 g/L~1000 g/L인 저분자 화합물을 사용하는 것을 특징으로 한다.
- [0045] 상기 본 개시의 제조 방법은, 중합성 단량체, 소수성 용제, 중합 개시제, 분산 안정제, 및 수계 매체를 포함하는 혼합액을 현탁시킴으로써, 중합성 단량체와 소수성 용제가 상분리되어, 중합성 단량체가 표면층에 편재하고, 소수성 용제가 중심부에 편재한 분포 구조를 갖는 액적이 수계 매체 중에 분산되어 이루어지는 현탁액을 조제하고, 이 현탁액을 중합 반응에 제공함으로써 액적의 표면을 경화시켜 소수성 용제로 채워진 중공부를 갖는 중공 입자를 형성한다는 기본 기술에 따른 것이다.
- [0046] 본 개시의 제조 방법에서는, 상기 기본 기술에 있어서, 중합성 단량체 중의 가교성 탄화수소 단량체의 비율을 많게 하고, 또한, 중합 반응의 도중에 상기 특정한 반응 촉진용 첨가액을 첨가함으로써, 유전 특성 및 내용제성이 양호한 중공 입자를 얻을 수 있다.
- [0047] 먼저, 본 개시의 제조 방법에서는, 현탁액에 포함되는 중합성 단량체 100 질량% 중, 디비닐벤젠 등의 가교성 탄화수소 단량체의 함유량이 70 질량% 이상임으로써, 탄화수소의 비율이 많은 셀이 형성되기 때문에, 아크릴계 수지를 셀의 주성분으로 하는 중공 입자 등과 비교하여, 비유전율 및 유전 정접이 낮은 수지 조성을 갖는 셀을 형성할 수 있다.
- [0048] 종래의 제조 방법에서는, 가교성 탄화수소 단량체를 사용하여 셀을 형성해도, 유기 용제를 포함하는 수지 조성물에 중공 입자를 첨가하여 수지 성형체를 제작하면, 수지 성형체를 충분히 저유전율화 및 저유전정접화할 수 없는 경우가 있었다. 종래의 제조 방법에서는, 중합성 단량체 중의 가교성 단량체의 비율을 많게 해도, 중합 반응이 충분히 진행되지 않음으로써, 셀의 가교 밀도가 충분히 높아지지 않았다고 추정된다. 그 때문에, 종래의 제조 방법으로 얻어진 중공 입자는, 내용제성이 불충분하여, 유기 용제가 셀을 침투하기 쉬워, 유기 용제를 포함하는 수지 조성물에 첨가하여 수지 성형체를 제작하면, 유기 용제가 중공 입자 내부에 침투하고, 수지 성형체에 있어서도 유기 용제가 중공 입자 내에 잔류하여, 중공부 내의 기체가 차지하는 비율이 감소하기 때문에, 수지 성형체를 충분히 저유전율화 및 저유전정접화할 수 없었다고 추정된다.
- [0049] 이에 대하여, 본 개시의 제조 방법에서는, 가교성 탄화수소 단량체를 많이 포함하는 중합성 단량체의 중합에 의해 셀을 형성하고, 또한, 셀을 형성하기 위한 중합 반응의 도중에 상기 특정한 반응 촉진용 첨가액을 첨가함으로써 중합 반응이 촉진되어, 중합 반응이 충분히 진행된다. 그 결과, 형성되는 셀은, 유전 특성이 양호한 수지 조성을 갖고, 가교 밀도가 높기 때문에, 유전 특성 및 내용제성이 우수한 중공 입자를 얻을 수 있다고 추정된다. 본 개시의 제조 방법에서는, 중합 반응의 도중에 첨가되는 상기 특정한 반응 촉진용 첨가액이, 셀 내에 파고 들어가 셀을 팽윤시킴으로써 셀의 열운동을 촉진하고, 그것에 의해 중합 반응이 촉진된다고 추정된다.
- [0050] 본 개시의 중공 입자의 제조 방법은, 혼합액을 조제하는 공정과, 현탁액을 조제하는 공정과, 현탁액을 중합 반응에 제공하는 공정을 포함하고, 이들 이외의 공정을 더 포함해도 된다. 또한, 기술적으로 가능한 한, 상기 각 공정, 및 그 밖의 부가적인 공정의 2개 또는 그 이상을, 하나의 공정으로서 동시에 행하여도 되고, 순서를 바꾸어 행하여도 된다. 예를 들어, 혼합액을 조제하는 재료를 투입하면서 동시에 현탁을 행한다는 것처럼, 혼합액의 조제와 현탁을 하나의 행정 중에서 동시에 행하여도 된다.
- [0051] 본 개시의 중공 입자의 제조 방법의 바람직한 일례로서, 이하의 공정을 포함하는 제조 방법을 들 수 있다.
- [0052] (1) 혼합액 조제 공정
- [0053] 중합성 단량체, 소수성 용제, 중합 개시제, 분산 안정제 및 수계 매체를 포함하는 혼합액을 조제하는 공정,

- [0054] (2) 현탁 공정
- [0055] 상기 혼합액을 현탁시킴으로써, 중합성 단량체, 소수성 용제 및 중합 개시제를 함유하는 단량체 조성물의 액적이 수계 매체 중에 분산된 현탁액을 조제하는 공정,
- [0056] (3) 중합 공정
- [0057] 상기 현탁액을 중합 반응에 제공함으로써, 수지를 포함하는 쉘에 둘러싸인 중공부를 갖고, 또한 상기 중공부에 소수성 용제를 내포하는 전구체 입자를 포함하는 전구체 조성물을 조제하는 공정,
- [0058] (4) 고액 분리 공정
- [0059] 상기 전구체 조성물을 고액 분리함으로써, 중공부에 소수성 용제를 내포하는 전구체 입자를 얻는 공정, 및
- [0060] (5) 용제 제거 공정
- [0061] 상기 고액 분리 공정에 의해 얻어진 전구체 입자에 내포되는 소수성 용제를 제거하여, 중공 입자를 얻는 공정.
- [0062] 한편, 본 개시에 있어서는, 중공부가 소수성 용제로 채워진 중공 입자를, 중공부가 기체로 채워진 중공 입자의 중간체라고 생각하여, 「전구체 입자」라고 칭하는 경우가 있다. 본 개시에 있어서 「전구체 조성물」이란, 전구체 입자를 포함하는 조성물을 의미한다.
- [0063] 도 1은, 본 개시의 제조 방법의 일례를 나타내는 모식도이다. 도 1 중의 (1)~(5)는, 상기 각 공정(1)~(5)에 대응한다. 각 도면 사이의 흰 화살표는, 각 공정의 순서를 지시하는 것이다. 한편, 도 1은 설명을 위한 모식도에 불과하며, 본 개시의 제조 방법은 도면에 나타내는 것에 한정되지 않는다. 또한, 본 개시의 제조 방법에 사용되는 재료의 구조, 치수 및 형상은, 이들 도면에 있어서의 각종 재료의 구조, 치수 및 형상에 한정되지 않는다.
- [0064] 도 1의 (1)은, 혼합액 조제 공정에 있어서의 혼합액의 일 실시형태를 나타내는 단면 모식도이다. 이 도면에 나타내는 바와 같이, 혼합액은, 수계 매체(1), 및 당해 수계 매체(1) 중에 분산되는 저극성 재료(2)를 포함한다. 여기서, 저극성 재료(2)란, 극성이 낮아 수계 매체(1)과 서로 섞이기 어려운 재료를 의미한다. 본 개시에 있어서 저극성 재료(2)는, 중합성 단량체, 소수성 용제 및 중합 개시제를 포함한다.
- [0065] 도 1의 (2)는, 현탁 공정에 있어서의 현탁액의 일 실시형태를 나타내는 단면 모식도이다. 현탁액은, 수계 매체(1), 및 당해 수계 매체(1) 중에 분산되는 단량체 조성물의 액적(8)을 포함한다. 단량체 조성물의 액적(8)은, 중합성 단량체, 소수성 용제 및 중합 개시제를 포함하고 있으나, 액적 내의 분포는 불균일하다. 단량체 조성물의 액적(8)은, 소수성 용제(4a)와, 중합성 단량체를 포함하는 소수성 용제 이외의 재료(4b)가 상분리되어, 소수성 용제(4a)가 중심부에 편재하고, 소수성 용제 이외의 재료(4b)가 표면층에 편재하고, 분산 안정제(도시 생략)가 표면에 부착된 구조를 갖고 있다.
- [0066] 도 1의 (3)은, 중합 공정에 의해 얻어지는, 중공부에 소수성 용제를 내포하는 전구체 입자를 포함하는 전구체 조성물의 일 실시형태를 나타내는 단면 모식도이다. 당해 전구체 조성물은, 수계 매체(1), 및 당해 수계 매체(1) 중에 분산되는, 중공부에 소수성 용제(4a)를 내포하는 전구체 입자(9)를 포함한다. 당해 전구체 입자(9)의 외표면을 형성하는 쉘(6)은, 상기 단량체 조성물의 액적(8) 중의 중합성 단량체의 중합에 의해 형성된 것으로, 당해 중합성 단량체의 중합체를 수지로서 포함한다.
- [0067] 도 1의 (4)는, 고액 분리 공정 후의 전구체 입자의 일 실시형태를 나타내는 단면 모식도이다. 이 도 1의 (4)는, 상기 도 1의 (3)의 상태로부터 수계 매체(1)을 제거한 상태를 나타낸다.
- [0068] 도 1의 (5)는, 용제 제거 공정 후의 중공 입자의 일 실시형태를 나타내는 단면 모식도이다. 이 도 1의 (5)는, 상기 도 1의 (4)의 상태로부터 소수성 용제(4a)를 제거한 상태를 나타낸다. 전구체 입자로부터 소수성 용제를 제거함으로써, 기체로 채워진 중공부(7)을 쉘(6)의 내부에 갖는 중공 입자(10)이 얻어진다.
- [0069] 이하, 상기 5개의 공정 및 그 밖의 공정에 대하여, 순서대로 설명한다.
- [0070] (1) 혼합액 조제 공정
- [0071] 본 공정은, 중합성 단량체, 소수성 용제, 중합 개시제, 분산 안정제, 및 수계 매체를 포함하는 혼합액을 조제하는 공정이다. 혼합액은, 본 개시의 효과를 손상시키지 않는 범위에 있어서, 그 밖의 재료를 더 함유하고 있어도 된다.

- [0072] 혼합액의 재료에 대하여, (A) 중합성 단량체, (B) 소수성 용제, (C) 중합 개시제, (D) 분산 안정제, (E) 수계 매체, (F) 그 밖의 재료의 순서로 설명한다.
- [0073] (A) 중합성 단량체
- [0074] 혼합액 중의 중합성 단량체는, 적어도 가교성 탄화수소 단량체를 포함하고, 본 개시의 효과를 손상시키지 않는 범위에 있어서, 비가교성 탄화수소 단량체, 및 탄화수소 단량체와는 다른 중합성 단량체를 더 포함하고 있어도 된다.
- [0075] [가교성 탄화수소 단량체]
- [0076] 가교성 탄화수소 단량체로는, 예를 들어, 디비닐벤젠, 디비닐비페닐, 디비닐나프탈렌 등의 방향족 디비닐 단량체; 부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸부타디엔, 펜타디엔, 및 헥사디엔 등의 직쇄형 또는 분기형의 디올레핀, 그리고, 디시클로펜타디엔, 시클로펜타디엔, 및 에틸리텐테트라시클로도데센 등의 지환식의 디올레핀 등의 디엔계 단량체; 등을 들 수 있다. 이 밖에, 예를 들어, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 스티렌과 부타디엔의 블록 공중합체(SBS), 및 스티렌과 이소프렌의 블록 공중합체(SIS) 등의 가교성 매크로머를 사용할 수도 있다. 이들 가교성 탄화수소 단량체는, 각각 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 그 중에서도, 중합 반응이 안정되기 쉽고, 유전 특성, 내용제성, 강도 및 내열성 등이 우수한 중공 입자가 얻어지는 점에서, 방향족 디비닐 단량체가 바람직하고, 디비닐벤젠이 보다 바람직하다.
- [0077] 본 개시의 제조 방법에 있어서는, 혼합액에 포함되는 중합성 단량체 100 질량% 중, 가교성 탄화수소 단량체의 함유량은 70 질량% 이상임으로써, 가교 밀도가 높은 내용제성이 우수한 셀을 형성할 수 있고, 유전 특성이 양호한 중공 입자를 얻을 수 있다. 가교 밀도가 높은 셀을 구비하는 중공 입자는, 강도가 우수하여, 찌부러지기 어렵고, 외부로부터 부여되는 열 등에 대해서도 변형되기 어렵다는 메리트도 있다. 또한, 가교성 탄화수소 단량체의 함유량이 70 질량% 이상이면, 단량체 조성물의 액적 중에서, 셀을 구성하는 성분과 소수성 용제가 상분리되기 쉽기 때문에, 중공부가 형성되기 쉽다.
- [0078] 가교성 탄화수소 단량체의 함유량은, 바람직하게는 80 질량% 이상, 보다 바람직하게는 90 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 95 질량% 이상이다. 가교성 탄화수소 단량체의 함유량의 상한은, 특별히 한정되지는 않고, 예를 들어, 98 질량% 이하여도 되고, 96 질량% 이하여도 된다.
- [0079] [비가교성 탄화수소 단량체]
- [0080] 비가교성 탄화수소 단량체로는, 예를 들어, 스티렌, 비닐톨루엔, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌, 에틸비닐벤젠, 에틸비닐비페닐, 에틸비닐나프탈렌 등의 방향족 모노비닐 단량체; 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 등의 직쇄형 또는 분기형의 모노올레핀; 비닐시클로헥산, 노르보르넨, 트리시클로도데센, 및 1,4-메타노-1,4,4a,9a-테트라하이드로폴루오렌 등의 지환식의 모노올레핀; 등을 들 수 있다. 이 밖에, 비가교성 매크로머를 사용할 수도 있다. 이들 비가교성 탄화수소 단량체는 각각 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 그 중에서도, 중공 입자의 유전 특성을 향상시키는 점에서, 방향족 모노비닐 단량체가 바람직하고, 특히 에틸비닐벤젠이 바람직하다.
- [0081] 혼합액에 포함되는 중합성 단량체 100 질량% 중, 비가교성 탄화수소 단량체의 함유량은, 특별히 한정되지는 않지만, 중공 입자의 내용제성의 저하를 억제하는 점에서, 상한으로는, 바람직하게는 30 질량% 이하, 보다 바람직하게는 20 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 10 질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 5 질량% 이하이고, 하한은 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어, 2 질량% 이상일 수 있고, 4 질량% 이상이어도 된다.
- [0082] 또한, 중공 입자의 유전 특성을 향상시키는 점에서, 가교성 탄화수소 단량체와 비가교성 탄화수소 단량체의 합계인 탄화수소 단량체의 함유량이, 혼합액에 포함되는 중합성 단량체 100 질량% 중, 90 질량% 이상인 것이 바람직하고, 95 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 98 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 100 질량%인 것이 보다 더 바람직하다. 아크릴계 단량체 등의 탄화수소 단량체와는 다른 중합성 단량체의 비율이 많을수록, 얻어지는 중공 입자에 있어서 비유전율 및 유전 정점이 높아지는 경향이 있기 때문에, 유전 특성의 관점에서는 탄화수소 단량체의 함유량이 많은 것이 바람직하다.
- [0083] [탄화수소 단량체와는 다른 중합성 단량체]
- [0084] 혼합액 중의 중합성 단량체는, 본 개시의 효과를 손상시키지 않는 범위에 있어서, 탄화수소 단량체와는 다른 중합성 단량체를 더 포함하고 있어도 된다. 탄화수소 단량체와는 다른 중합성 단량체는, 가교성 단량체여도

되고, 비가교성 단량체여도 된다.

- [0085] 탄화수소 단량체와는 다른 가교성 단량체로는, 예를 들어, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 트리시클로데칸디메탄올디(메트)아크릴레이트, 3-(메트)아크릴로일옥시-2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메트)아크릴레이트, 에톡시화 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 에톡시화 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨폴리(메트)아크릴레이트, 알릴(메트)아크릴레이트, 비닐(메트)아크릴레이트 등의 가교성 아크릴계 단량체; 디알릴프탈레이트 등의 가교성 알릴계 단량체; 등을 들 수 있다. 이 밖에, 예를 들어, 양말단이 비닐 변성된 폴리페닐렌에테르, 및 양말단이 메타크릴 변성된 폴리페닐렌에테르 등의 가교성 매크로머를 사용할 수도 있다.
- [0086] 탄화수소 단량체와는 다른 비가교성 단량체로는, 예를 들어, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, t-부틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 등의 비가교성 아크릴계 단량체; (메트)아크릴아미드, N-메틸올(메트)아크릴아미드, N-부톡시메틸(메트)아크릴아미드 등의 아크릴아미드계 단량체 및 그 유도체; 아세트산비닐 등의 카르복실산비닐에스테르 단량체; 염화비닐 등의 할로겐화비닐 단량체; 염화비닐리덴 등의 할로겐화비닐리덴 단량체; 비닐피리딘 단량체; 등을 들 수 있다. 이 밖에, 예를 들어, 말단이 (메트)아크릴 변성된 폴리스티렌, 및 말단이 (메트)아크릴 변성된 폴리메타크릴산메틸 등의 비가교성 매크로머를 사용할 수도 있다.
- [0087] 중공 입자의 내용제성을 향상시키는 점에서, 가교성 탄화수소 단량체와, 탄화수소 단량체와는 다른 가교성 단량체의 합계인 가교성 단량체의 함유량이, 혼합액에 포함되는 중합성 단량체 100 질량% 중, 70 질량% 이상인 것이 바람직하고, 80 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 90 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 95 질량% 이상인 것이 보다 더 바람직하다. 가교성 단량체의 함유량이 많을수록, 셀의 가교 밀도가 높아지기 쉽기 때문에, 중공 입자의 내용제성을 향상시킬 수 있다. 가교성 단량체의 함유량의 상한은, 특별히 한정은 되지 않고, 예를 들어, 98 질량% 이하여도 되고, 96 질량% 이하여도 된다.
- [0088] 혼합액 중의 중합성 단량체의 함유량은, 특별히 한정은 되지 않지만, 중공 입자의 공극률, 입경 및 기계적 강도의 밸런스의 관점에서, 수계 매체를 제외한 혼합액 중 성분의 총 질량 100 질량%에 대하여, 바람직하게는 15~50 질량%, 보다 바람직하게는 20~40 질량%이다.
- [0089] 또한, 중공 입자의 기계적 강도를 향상시키는 관점에서, 혼합액 중에서 유상이 되는 재료 중 소수성 용제를 제외한 고형분의 총 질량 100 질량%에 대한 중합성 단량체의 함유량은, 바람직하게는 90 질량% 이상, 보다 바람직하게는 95 질량% 이상이다.
- [0090] 한편, 본 개시에 있어서 고형분이란, 용제를 제외한 모든 성분으로, 액상의 중합성 단량체 등은 고형분에 포함되는 것으로 한다.
- [0091] (B) 소수성 용제
- [0092] 본 개시의 제조 방법에서 사용되는 소수성 용제는, 비중합성이고 또한 난수용성의 유기 용제이다.
- [0093] 소수성 용제는, 입자 내부에 중공부를 형성하는 스페이서 재료로서 작용한다. 후술하는 현탁 공정에 있어서, 소수성 용제를 포함하는 단량체 조성물의 액적이 수계 매체 중에 분산된 현탁액이 얻어진다. 현탁 공정에 있어서는, 단량체 조성물의 액적 내에서 상분리가 발생하는 결과, 극성이 낮은 소수성 용제가 단량체 조성물의 액적의 내부에 모이기 쉬워진다. 최종적으로, 단량체 조성물의 액적에 있어서는, 그 내부에 소수성 용제가, 그 주변에 소수성 용제 이외의 다른 재료가 각자의 극성에 따라 분포한다.
- [0094] 그리고, 후술하는 중합 공정에 있어서, 소수성 용제를 내포한 중공 입자를 포함하는 수분산액이 얻어진다. 즉, 소수성 용제가 입자 내부에 모임으로써, 얻어지는 전구체 입자의 내부에는, 소수성 용제로 채워진 중공부가 형성되게 된다.
- [0095] 소수성 용제로는, 혼합액에 포함되는 가교성 탄화수소 단량체보다, 20℃의 물에 대한 용해도가 작은 유기 용제를 선택하는 것이 바람직하다. 여기서, 가교성 탄화수소 단량체 또는 소수성 용제가 2종 이상을 조합하여 포함하는 것인 경우에는, 상기 용해도가 가장 큰 소수성 용제가, 상기 용해도가 가장 작은 가교성 탄화수소 단량체보다, 더욱 상기 용해도가 작아지도록, 가교성 탄화수소 단량체의 종류에 따라, 소수성 용제를 선택하는 것이

바람직하다.

- [0096] 상기 가교성 탄화수소 단량체보다, 20℃의 물에 대한 용해도가 작은 유기 용제로는, 공지의 유기 용제에서 적당히 선택할 수 있고, 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어, 탄화수소계 용제를 바람직하게 사용할 수 있다. 탄화수소계 용제는, 본 개시에서 바람직하게 사용되는 가교성 탄화수소 단량체인 디비닐벤젠보다 20℃의 물에 대한 용해도가 작은 점에 있어서도 바람직하다.
- [0097] 탄화수소계 용제로는, 예를 들어, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 2-메틸부탄 및 2-메틸펜탄 등의 사슬형 탄화수소계 용제; 시클로헥산, 메틸시클로헥산 및 시클로헵탄 등의 고리형 탄화수소계 용제, 벤젠, 톨루엔 및 크실렌 등의 방향족 탄화수소계 용제 등을 들 수 있다.
- [0098] 그 중에서도, 중공부가 형성되기 쉬운 점, 유전 특성 및 내용제성이 우수한 중공 입자가 얻어지기 쉬운 점, 및 제거가 용이하여 중공 입자에 있어서의 소수성 용제의 잔류량이 저감되기 쉬운 점에서, 사슬형 탄화수소계 용제가 바람직하고, 탄소수 5~8의 사슬형 탄화수소계 용제가 보다 바람직하며, 펜탄, 헥산, 헵탄 및 옥탄으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 더욱 바람직하다.
- [0099] 한편, 소수성 용제는, 각각 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0100] 또한, 특별히 한정되지 않지만, 소수성 용제의 비점은, 후술하는 용제 제거 공정에서 제거되기 쉬운 점에서, 바람직하게는 130℃ 이하, 보다 바람직하게는 100℃ 이하이고, 한편으로, 전구체 입자에 내포되기 쉬운 점에서, 바람직하게는 50℃ 이상, 보다 바람직하게는 60℃ 이상이다.
- [0101] 한편, 소수성 용제가, 복수 종류의 소수성 용제를 함유하는 혼합 용제이고, 비점을 복수 갖는 경우에는, 당해 혼합 용제에 포함되는 용제 중 가장 비점이 높은 용제의 비점이 상기 상한값 이하인 것이 바람직하고, 당해 혼합 용제에 포함되는 용제 중 가장 비점이 낮은 용제의 비점이 상기 하한값 이상인 것이 바람직하다.
- [0102] 또한, 본 개시의 제조 방법에서 사용되는 소수성 용제는, 20℃에서의 비유전율이 2.0 이하인 것이 바람직하다. 비유전율은, 화합물의 극성의 높이를 나타내는 지표의 하나이다. 소수성 용제의 비유전율이 2.0 이하로 충분히 작은 경우에는, 중합성 단량체 액적 중에서 상분리가 신속하게 진행되어, 중공이 형성되기 쉽다고 생각된다.
- [0103] 20℃에서의 비유전율이 2.0 이하인 소수성 용제의 예는, 이하와 같다. 괄호 안은 비유전율의 값이다.
- [0104] 펜탄(1.8), 헥산(1.9), 헵탄(1.9), 옥탄(1.9).
- [0105] 20℃에서의 비유전율에 관해서는, 공지의 문헌(예를 들어, 일본 화학회편 「화학 편람 기초편」, 개정 4판, 마루젠 주식회사, 1993년 9월 30일 발행, II-498~II-503페이지)에 기재된 값, 및 그 밖의 기술 정보를 참조할 수 있다. 20℃에서의 비유전율의 측정 방법으로는, 예를 들어, JIS C 2101:1999의 23에 준거하고, 또한 측정 온도를 20℃로 하여 실시되는 비유전율 시험 등을 들 수 있다.
- [0106] 혼합액 중의 소수성 용제의 양을 바꿈으로써, 중공 입자의 공극률을 조절할 수 있다. 후술하는 현탁 공정에 있어서, 가교성 단량체 등을 포함하는 유적이 소수성 용제를 내포한 상태에서 중합 반응이 진행되기 때문에, 소수성 용제의 함유량이 많을수록, 얻어지는 중공 입자의 공극률이 높아지는 경향이 있다.
- [0107] 본 개시에 있어서, 혼합액 중의 소수성 용제의 함유량은, 중합성 단량체 100 질량부에 대하여, 50 질량부 이상 500 질량부 이하인 것이, 중공 입자의 입자경을 제어하기 쉽고, 중공 입자의 강도를 유지하면서 공극률을 높이기 쉽고, 입자 내의 잔류 소수성 용제량을 저감하기 쉬운 점에서 바람직하다. 혼합액 중의 소수성 용제의 함유량은, 중합성 단량체 100 질량부에 대하여, 보다 호적하게는 60 질량부 이상 400 질량부 이하이고, 더욱 호적하게는 70 질량부 이상 300 질량부 이하이다.
- [0108] (C) 중합 개시제
- [0109] 본 개시의 제조 방법에 있어서는, 혼합액이, 중합 개시제로서 유용성 중합 개시제를 함유하는 것이 바람직하다. 혼합액을 현탁 후에 단량체 조성물의 액적을 중합하는 방법으로서, 수용성 중합 개시제를 사용하는 유화 중합법과, 유용성 중합 개시제를 사용하는 현탁 중합법이 있고, 유용성 중합 개시제를 사용함으로써 현탁 중합을 행할 수 있다.
- [0110] 유용성 중합 개시제는, 물에 대한 용해도가 0.2 질량% 이하인 친유성의 것이면 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, 벤조일퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드, t-부틸퍼옥사이드-2-에틸헥사노에이트, t-부틸퍼옥시디에틸아세테이트, t-부틸퍼옥시피발레이트 등의 유기 과산화물; 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 아조비스이소부티

로니트릴, 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴) 등의 아조 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 본 개시의 제조 방법에서는, 중합성 개시제로서 유기 과산화물을 사용하는 것이 바람직하다. 유기 과산화물은, 중합 반응을 촉진하기 쉽기 때문에, 중공 입자의 내용제성을 향상시킬 수 있고, 또한, 중합 반응 후에 분해물이 잔류하기 어렵기 때문에, 중공 입자의 유전 특성의 악화를 억제할 수 있다. 셀 중에 잔류한 중합 개시제의 분해물은 셀의 분자 운동을 증대시키기 때문에, 당해 분해물의 잔류량이 많으면, 중공 입자의 유전 정접이 상승하는 경우가 있다. 유기 과산화물의 분해물은 제거되기 쉬워 잔류하기 어렵기 때문에, 유기 과산화물을 사용함으로써, 셀의 분자 운동의 증대가 억제되고, 그 결과, 유전 정접의 상승을 억제할 수 있다.

[0111] 혼합액 중의 중합성 단량체 100 질량부에 대하여, 유용성 중합 개시제의 함유량은, 호적하게는 0.1~10 질량부, 보다 호적하게는 0.5~7 질량부, 더욱 호적하게는 1~5 질량부이다. 유용성 중합 개시제의 함유량이 상기 하한값 이상이면, 중합 반응을 충분히 진행시킬 수 있고, 상기 상한값 이하이면, 중합 반응 종료 후에 유용성 중합 개시제가 잔존할 우려가 작아, 예기치 않은 부반응이 진행될 우려도 작다.

[0112] (D) 분산 안정제

[0113] 분산 안정제는, 현탁 공정에 있어서, 단량체 조성물의 액적을 수계 매체 중에 분산시키는 제이다. 분산 안정제로는, 예를 들어, 무기 분산 안정제, 유기계 또는 무기계의 수용성 고분자 안정제, 및 계면 활성제 등을 들 수 있다. 본 개시에 있어서는, 현탁액 중에서 액적의 입자경을 컨트롤하기 쉬워, 얻어지는 중공 입자의 입경 분포를 좁게 할 수 있는 점, 및 셀이 지나치게 얇아지는 것을 억제하여, 중공 입자의 강도의 저하를 억제하는 점에서, 분산 안정제로서, 무기 분산 안정제를 사용하는 것이 바람직하다.

[0114] 무기 분산 안정제로는, 예를 들어, 황산바륨, 및 황산칼슘 등의 황산염; 탄산바륨, 탄산칼슘, 및 탄산마그네슘 등의 탄산염; 인산칼슘 등의 인산염; 산화알루미늄, 및 산화티탄 등의 금속 산화물; 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 수산화바륨 및 수산화제2철 등의 금속 수산화물; 이산화규소 등의 무기 화합물을 들 수 있다. 이들 무기 분산 안정제는 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0115] 상기 무기 분산 안정제 중에서도, 난수용성의 무기 분산 안정제가 바람직하고, 상술한 황산염, 탄산염, 인산염, 금속 수산화물 등의 난수용성 금속염이 보다 바람직하고, 금속 수산화물이 더욱 바람직하며, 수산화마그네슘이 특히 바람직하다.

[0116] 한편, 본 개시에 있어서, 난수용성의 무기 분산 안정제는, 100 g의 물에 대한 용해도가 0.5 g 이하인 무기 화합물인 것이 바람직하다. 난수용성 금속염은, 100 g의 물에 대한 용해도가 0.5 g 이하인 무기 금속염인 것이 바람직하다.

[0117] 본 개시에 있어서는, 특히, 난수용성의 무기 분산 안정제를, 콜로이드 입자의 형태로 수계 매체에 분산시킨 상태, 즉, 난수용성의 무기 분산 안정제 콜로이드 입자를 함유하는 콜로이드 분산액의 상태에서 사용하는 것이 바람직하다. 난수용성의 무기 분산 안정제를, 난수용성의 무기 분산 안정제 콜로이드 입자를 함유하는 콜로이드 분산액의 상태에서 사용함으로써, 단량체 조성물의 액적의 입경 분포를 좁게 할 수 있는 것에 더하여, 세정에 의해, 얻어지는 중공 입자 중에 있어서의 무기 분산 안정제의 잔류량을 용이하게 낮게 억제할 수 있다.

[0118] 난수용성의 무기 분산 안정제 콜로이드 입자를 함유하는 콜로이드 분산액은, 예를 들어, 수산화 알칼리 금속염 및 수산화 알칼리 토금속염에서 선택되는 적어도 1종과, 수용성 다가 금속염(수산화 알칼리 토금속염을 제외한 다.)을 수계 매체 중에서 반응시킴으로써 조제할 수 있다.

[0119] 수산화 알칼리 금속염으로는, 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등을 들 수 있다. 수산화 알칼리 토금속염으로는, 수산화바륨, 수산화칼슘 등을 들 수 있다.

[0120] 수용성 다가 금속염으로는, 상기 수산화 알칼리 토금속염에 해당하는 화합물 이외의 수용성을 나타내는 다가 금속염이면 되는데, 예를 들어, 염화마그네슘, 인산마그네슘, 황산마그네슘 등의 마그네슘 금속염; 염화칼슘, 질산칼슘, 아세트산칼슘, 황산칼슘 등의 칼슘 금속염; 염화알루미늄, 황산알루미늄 등의 알루미늄 금속염; 염화바륨, 질산바륨, 아세트산바륨 등의 바륨염; 염화아연, 질산아연, 아세트산아연 등의 아연염; 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 마그네슘 금속염, 칼슘 금속염, 및 알루미늄 금속염이 바람직하고, 마그네슘 금속염이 보다 바람직하며, 염화마그네슘이 특히 바람직하다. 한편, 수용성 다가 금속염은, 각각 단독으로, 혹은 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0121] 상기한 수산화 알칼리 금속염 및 수산화 알칼리 토금속염에서 선택되는 적어도 1종과, 상기한 수용성 다가 금속염을 수계 매체 중에서 반응시키는 방법으로는, 특별히 한정되지 않지만, 수산화 알칼리 금속염 및 수산화 알칼

리 토금속염에서 선택되는 적어도 1종의 수용액과, 수용성 다가 금속염의 수용액을 혼합하는 방법을 들 수 있다. 이 때에 있어서는, 난수용성의 금속 수산화물 콜로이드 입자의 입자경을 호적하게 제어할 수 있다는 관점에서, 수용성 다가 금속염의 수용액을 교반하면서, 그 수용액 중에, 수산화 알칼리 금속염 및 수산화 알칼리 토금속염에서 선택되는 적어도 1종의 수용액을 서서히 첨가함으로써 혼합하는 방법이 바람직하다.

- [0122] 또한, 난수용성의 무기 분산 안정제 콜로이드 입자를 함유하는 콜로이드 분산액으로서, 콜로이드 실리카를 사용할 수도 있다.
- [0123] 유기계 수용성 고분자 안정제로는, 예를 들어, 폴리비닐알코올, 폴리카르복실산류(폴리아크릴산 등), 셀룰로오스류(하이드록시에틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스 등), 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴이미드, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리(하이드록시스테아르산-g-메타크릴산메틸-co-메타크릴산) 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0124] 무기계 수용성 고분자 화합물로는, 예를 들어, 트리폴리인산나트륨 등을 들 수 있다.
- [0125] 계면 활성제란, 1 분자 중에 친수기와 소수기를 겸비하는 화합물로, 공지의 음이온 계면 활성제, 양이온 계면 활성제 및 양쪽성 계면 활성제 등의 이온성 계면 활성제, 그리고 비이온성 계면 활성제 등을 들 수 있다.
- [0126] 분산 안정제의 함유량은, 특별히 한정되지는 않지만, 중합성 단량체와 소수성 용제의 합계 질량 100 질량부에 대하여, 호적하게는 0.5~15 질량부이고, 보다 호적하게는 1~10 질량부이다. 분산 안정제의 함유량이 상기 하한값 이상임으로써, 단량체 조성물의 액적이 현탁액 중에서 합일하지 않도록 충분히 분산시킬 수 있다. 한편, 분산 안정제의 함유량이 상기 상한값 이하임으로써, 조립시에 현탁액의 점도가 상승하는 것을 방지하여, 현탁액이 조립기에서 폐색하는 문제를 회피할 수 있다.
- [0127] 또한, 분산 안정제의 함유량은, 수계 매체 100 질량부에 대하여, 통상 2 질량부 이상 15 질량부 이하이고, 3 질량부 이상 8 질량부 이하인 것이 바람직하다.
- [0128] (E) 수계 매체
- [0129] 본 개시에 있어서 수계 매체란, 물, 친수성 용제, 및 물과 친수성 용제의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 매체를 의미한다. 본 개시의 제조 방법에서는, 반응 촉진용 첨가액에 의한 중합 반응의 촉진 효과를 얻는 점에서, 수계 매체로는 물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0130] 물과 친수성 용제의 혼합물을 사용하는 경우에는, 단량체 조성물의 액적을 형성하는 관점에서, 당해 혼합물 전체의 극성이 지나치게 낮아지지 않는 것이 중요하다. 이 경우, 예를 들어, 물과 친수성 용제의 질량비(물:친수성 용제)를 99:1~50:50으로 해도 된다.
- [0131] 본 개시에 있어서의 친수성 용제는, 물과 충분히 서로 섞여 상분리를 일으키지 않는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 친수성 용제로는, 예를 들어, 메탄올, 에탄올 등의 알코올류; 테트라하이드로푸란(THF); 디메틸설폭시드(DMSO) 등을 들 수 있다. 후술하는 중합 공정에 있어서, 반응 촉진용 첨가액에 의한 중합 반응의 촉진 효과를 충분히 얻는 점에서, 수계 매체에 포함되는 친수성 용제는, 반응 촉진용 첨가액과는 다른 것이 바람직하다.
- [0132] (F) 그 밖의 재료
- [0133] 혼합액은, 본 개시의 효과를 손상시키지 않는 범위에 있어서, 상술한 (A)~(E)의 재료와는 다른 그 밖의 재료를 더 함유하고 있어도 된다.
- [0134] 혼합액은, 그 밖의 재료로서, 극성 성분을 함유하고 있어도 된다. 혼합액이 극성 성분을 포함함으로써, 얻어지는 중공 입자의 셸의 두께를 적절하게 조절할 수 있다.
- [0135] 극성 성분으로는, 예를 들어, 유기산 또는 그 금속염을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0136] 유기산으로는, 로진산이나 고급 지방산을 들 수 있다. 고급 지방산으로는, 예를 들어, 카르복실기 중의 탄소 원자를 포함하지 않는 탄소수가 10~25인 고급 지방산을 들 수 있다.
- [0137] 유기산의 금속염에 사용되는 금속으로는, 예를 들어, Li, Na, K 등의 알칼리 금속, 및 Mg, Ca 등의 알칼리 토금속 등을 들 수 있고, 그 중에서도 알칼리 금속이 바람직하고, Li, Na 및 K에서 선택되는 적어도 1종이 보다 바람직하다.
- [0138] 극성 성분으로서, 유기산 또는 그 금속염을 사용하는 경우, 유기산 또는 그 금속염의 합계 함유량은, 혼합액 중의 중합성 단량체와 소수성 용제의 합계 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.001 질량부 이상, 보다 바람직하

게는 0.0015 질량부 이상이고, 한편으로, 바람직하게는 0.1 질량부 이하, 보다 바람직하게는 0.05 질량부 이하이다. 상기 함유량이 상기 하한값 이상이면, 중공 입자의 입자경 및 셸의 두께를 제어하기 쉽고, 특히, 중공 입자의 체적 평균 입경이 후술하는 바람직한 범위가 되기 쉽다. 한편, 상기 함유량이 상기 상한값 이하임으로써, 중합성 단량체의 함유 비율의 저하를 억제할 수 있기 때문에, 셸의 강도 및 내용제성의 저하를 억제할 수 있다.

[0139] 상기의 각 재료 및 필요에 따라 다른 재료를 혼합하고, 적당히 교반 등을 함으로써 혼합액이 얻어진다. 당해 혼합액에 있어서는, 상기 (A) 중합성 단량체, (B) 소수성 용제 및 (C) 중합 개시제 등의 친유성 재료를 포함하는 유상이, (D) 분산 안정제 및 (E) 수계 매체 등을 포함하는 수상 중에 있어서, 입경 수mm 정도의 크기로 분산되어 있다. 혼합액에 있어서의 이들 재료의 분산 상태는, 재료의 종류에 따라서는 육안으로도 관찰하는 것이 가능하다.

[0140] 혼합액 조제 공정에서는, 상기의 각 재료 및 필요에 따라 다른 재료를 단순히 혼합하고, 적당히 교반 등을 함으로써 혼합액을 얻어도 되지만, 셸이 균일해지기 쉬운 점에서, 중합성 단량체, 소수성 용제 및 중합 개시제를 포함하는 유상과, 분산 안정제 및 수계 매체를 포함하는 수상을 미리 따로 조제하고, 이들을 혼합함으로써, 혼합액을 조제하는 것이 바람직하다. 본 개시에 있어서는, 난수용성의 무기 분산 안정제를 콜로이드 입자의 형태로 수계 매체에 분산시킨 콜로이드 분산액을, 수상으로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0141] 이와 같이 유상과 수상을 미리 따로 조제한 뒤에, 이들을 혼합함으로써, 셸 부분의 조성이 균일한 중공 입자를 제조할 수 있고, 중공 입자의 입경의 제어도 용이해진다.

[0142] (2) 현탁 공정

[0143] 현탁 공정은, 상술한 혼합액을 현탁시킴으로써, 소수성 용제를 포함하는 단량체 조성물의 액적이 수계 매체 중에 분산된 현탁액을 조제하는 공정이다.

[0144] 단량체 조성물의 액적을 형성하기 위한 현탁 방법은 특별히 한정되지 않고, 공지의 현탁 방법을 채용할 수 있다. 현탁액을 조제할 때에 사용하는 분산기로는, 예를 들어, 타이헤이요 기공(주) 제조의 마일더(: 상품명), (주)유로텍 제조의 캐비트론(: 상품명) 등의 횡형 다단계 인라인 분산기, IKA 제조의 인라인 분산기(예를 들어 DISPAX-REACTOR(등록상표) DRS(: 상품명) 등) 등의 종형 다단계 인라인 분산기; 프라이믹스 주식회사 제조의 호모믹서 MARK II 시리즈 등의 유화 분산기 등의 시판의 교반 장치를 사용할 수 있다.

[0145] 현탁 공정에서 조제되는 현탁액에 있어서는, 상기 친유성 재료를 포함하고 또한 1~10 μm 정도의 입경을 갖는 단량체 조성물의 액적이, 수계 매체 중에 균일하게 분산되어 있다. 이러한 단량체 조성물의 액적은 육안으로는 관찰이 어렵고, 예를 들어 광학 현미경 등의 공지의 관찰 기기에 의해 관찰할 수 있다.

[0146] 현탁 공정에 있어서는, 단량체 조성물의 액적 중에 상분리가 발생하기 때문에, 극성이 낮은 소수성 용제가 액적의 내부에 모이기 쉬워진다. 그 결과, 얻어지는 액적은, 그 내부에 소수성 용제가, 그 주연에 소수성 용제 이외의 재료가 분포하게 된다.

[0147] 수계 매체 중에 분산된 단량체 조성물의 액적은, 유용성의 단량체 조성물의 주위를, 분산 안정제가 둘러싸으로써 구성된다. 단량체 조성물의 액적 중에는 유용성 중합 개시제, 중합성 단량체 및 소수성 용제가 포함된다.

[0148] 단량체 조성물의 액적은 미소 유적이고, 유용성 중합 개시제는 당해 미소 유적의 내부에서 중합 개시 라디칼을 발생시킨다. 따라서, 미소 유적을 지나치게 성장시키지 않고, 목적으로 하는 입경의 전구체 입자를 제조할 수 있다.

[0149] 이러한 유용성 중합 개시제를 사용한 현탁 중합법에 있어서는, 중합 개시제가, 수계 매체 중에 분산된 중합성 단량체와 접촉할 기회는 존재하지 않는다. 따라서, 유용성 중합 개시제를 사용함으로써, 목적으로 하는 중공부를 갖는 수지 입자 외에, 비교적 입경이 작은 밀실(密實) 입자 등의 여분의 수지 입자가 부성되는 것을 억제할 수 있다.

[0150] (3) 중합 공정

[0151] 본 공정은, 상술한 현탁 공정에 의해 얻어진 현탁액을 중합 반응에 제공함으로써, 수지를 포함하는 셸에 둘러싸인 중공부를 갖고, 또한 중공부에 소수성 용제를 내포하는 전구체 입자를 포함하는 전구체 조성물을 조제하는 공정이다.

[0152] 본 개시의 제조 방법에서는, 중합 반응의 도중에 반응 촉진용 첨가액을 첨가한 후, 중합 반응을 더 행한다. 상

기 반응 촉진용 첨가액으로는, 20℃의 물에 대한 용해도가 상기 소수성 용제보다 크고 또한 0.5 g/L~1000 g/L인 저분자 화합물을 사용한다.

- [0153] 여기서, 소수성 용제가 2종 이상을 조합하여 포함하는 것인 경우에는, 상기 용해도가 가장 큰 소수성 용제보다, 더욱 상기 용해도가 커지도록, 반응 촉진용 첨가액을 선택하는 것이 바람직하다.
- [0154] 반응 촉진용 첨가액으로서 사용되는 저분자 화합물은, 0~30℃에서 액상이고, 분자량의 상한이 바람직하게는 200 이하, 보다 바람직하게는 100 이하이고, 분자량의 하한은, 특별히 한정은 되지 않고, 통상 50 이상이다.
- [0155] 또한, 상기 저분자 화합물은, 비반응성 저분자 화합물이어도 되고, 반응성 저분자 화합물이어도 되는데, 첨가량을 많게 해도 중공 입자의 유전 특성에 악영향을 미치지 않는 점에서, 비반응성 저분자 화합물이 바람직하다. 여기서, 반응성이란, 혼합액 중의 중합성 단량체와 반응하는 것을 의미하고, 비반응성이란, 혼합액 중의 중합성 단량체와 반응하지 않는 것을 의미한다. 즉, 반응성이란, 혼합액 중의 중합성 단량체와 화학적으로 반응하여 공유 결합을 형성하는 것을 의미한다.
- [0156] 반응 촉진용 첨가액으로서 사용되는 비반응성 저분자 화합물의 20℃의 물에 대한 용해도는, 혼합액 중의 소수성 용제보다 크고 또한 0.5 g/L~1000 g/L이면 되는데, 중공 입자의 내용제성을 향상시키는 점에서, 바람직하게는 10 g/L 이상, 보다 바람직하게는 30 g/L 이상, 더욱 바람직하게는 40 g/L 이상, 보다 더 바람직하게는 50 g/L 이상이고, 한편, 바람직하게는 700 g/L 이하, 보다 바람직하게는 500 g/L 이하, 더욱 바람직하게는 300 g/L 이하이다.
- [0157] 반응 촉진용 첨가액으로서 사용되는 비반응성 저분자 화합물로는, 셀 내에 파고 들어가기 쉬워, 가교 반응을 촉진하기 쉬운 점에서, 유기 용제가 호적하게 사용된다.
- [0158] 상기 유기 용제로는, 공지의 유기 용제 중에서 상기 용해도를 만족하는 것을 적당히 선택하여 사용할 수 있고, 특별히 한정은 되지 않는다. 반응 촉진용 첨가액으로서 사용하는 유기 용제의 바람직한 구체예로는, 예를 들어, 메틸에틸케톤, 아세톤, 3-펜탄온 등의 케톤계 용제; 아세트산메틸, 아세트산에틸 등의 에스테르계 용제; 디메틸에테르, 디에틸에테르 등의 에테르계 용제; 프로판올, 이소프로판올, 부탄올 등의 알코올계 용제 등을 들 수 있다. 이들 유기 용제는, 각각 단독으로, 혹은 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.
- [0159] 상기 유기 용제로는, 그 중에서도, 중공 입자의 내용제성을 향상시키는 점에서, 케톤계 용제 및 에스테르계 용제에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, 메틸에틸케톤, 3-펜탄온, 아세트산메틸 및 아세트산에틸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 보다 바람직하다.
- [0160] 반응 촉진용 첨가액으로서 사용되는 반응성 저분자 화합물의 20℃의 물에 대한 용해도는, 혼합액 중의 소수성 용제보다 크고 또한 0.5 g/L~1000 g/L이면 되는데, 중공 입자의 유전 특성의 악화를 억제하는 점에서, 바람직하게는 100 g/L 이하, 보다 바람직하게는 80 g/L 이하, 더욱 바람직하게는 70 g/L 이하, 보다 더 바람직하게는 30 g/L 이하, 특히 바람직하게는 20 g/L 이하이다. 상기 저분자 화합물의 상기 용해도의 하한은, 특별히 한정은 되지 않지만, 중공 입자의 내용제성을 향상시키는 점에서, 바람직하게는 1.0 g/L 이상, 보다 바람직하게는 2.0 g/L 이상이다.
- [0161] 반응 촉진용 첨가액으로서 사용되는 반응성 저분자 화합물로는, 셀 내에 파고 들어가기 쉬워, 가교 반응을 촉진하기 쉬운 점에서, 헤테로 원자를 포함하는 중합성 단량체가 바람직하게 사용된다. 반응 촉진용 첨가액으로서 사용되는 중합성 단량체는, 가교성 단량체여도 되고, 비가교성 단량체여도 되는데, 셀의 가교 밀도의 저하를 억제함으로써, 중공 입자의 내용제성의 저하를 억제할 수 있는 점에서, 가교성 단량체가 바람직하다.
- [0162] 상기 헤테로 원자를 포함하는 중합성 단량체로는, 예를 들어, 중합성 관능기로서 (메트)아크릴로일기를 갖는 (메트)아크릴계 단량체, 및 극성기 함유 단량체를 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0163] 상기 (메트)아크릴계 단량체로는, 예를 들어, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트 등의 탄소수 1~5의 알킬기를 갖는 (메트)아크릴산알킬에스테르류, (메트)아크릴아미드, N-메틸올(메트)아크릴아미드, N-부톡시메틸(메트)아크릴아미드 등의 (메트)아크릴아미드류 및 그 유도체, (메트)아크릴산니트릴, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 알릴(메트)아크릴레이트, 비닐(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0164] 상기 극성기 함유 단량체로는, 예를 들어, 카르복실기, 하이드록실기, 술폰산기, 아미노기, 폴리옥시에틸렌기 및 에폭시기에서 선택되는 극성기를 포함하는 중합성 단량체를 바람직하게 들 수 있다. 보다 구체적으로는, (메트)아크릴산, 크로톤산, 신남산, 이타콘산, 푸마르산, 말레산, 부텐트리카르복실산 등의 에틸렌성 불포화 카

르복실산 단량체 등의 카르복실기 함유 단량체; 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시-3-(메트)아크릴로일옥시프로필(메트)아크릴레이트 등의 하이드록실기 함유 단량체; 스티렌술폰산 등의 술폰산기 함유 단량체; 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 디에틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, t-부틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 등의 아미노기 함유 단량체; 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트 등의 폴리옥시에틸렌기 함유 단량체; 글리시딜(메트)아크릴레이트, 알릴글리시딜에테르, 4-하이드록시부틸아크릴레이트글리시딜에테르 등의 에폭시기 함유 단량체 등을 들 수 있다.

[0165] 이들 헤테로 원자를 포함하는 중합성 단량체는, 각각 단독으로, 혹은 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

[0166] 상기 헤테로 원자를 포함하는 중합성 단량체로는, 그 중에서도, 셀의 가교 반응을 촉진하기 쉽고, 또한, 당해 중합성 단량체의 도입에 의한 셀의 가교 밀도의 저하를 억제함으로써, 중공 입자의 내용제성의 저하를 억제하는 점에서, 중합성 관능기를 2개 이상 갖는 (메트)아크릴계 단량체 및 중합성 관능기를 2개 이상 갖는 극성기 함유 단량체에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, 중합성 관능기를 2개 이상 갖는 (메트)아크릴계 단량체가 보다 바람직하며, 알릴(메트)아크릴레이트가 특히 바람직하다. 또한, 중합성 관능기를 1개만 갖는 헤테로 원자를 포함하는 중합성 단량체 중에서는, 탄소수 1~5의 알킬기를 갖는 (메트)아크릴산알킬에스테르류, 및 상기 극성기를 포함하는 (메트)아크릴계 단량체가 바람직하고, 탄소수 1~3의 알킬기를 갖는 (메트)아크릴산알킬에스테르류, 및 수산기 또는 아미노기를 포함하는 (메트)아크릴계 단량체가 보다 바람직하다. 탄소수 1~3의 알킬기를 갖는 (메트)아크릴산알킬에스테르류로는, 메틸(메트)아크릴레이트가 특히 바람직하다. 수산기 또는 아미노기를 포함하는 (메트)아크릴계 단량체로는, t-부틸아미노에틸(메트)아크릴레이트가 특히 바람직하다.

[0167] 한편, 반응 촉진용 첨가액으로는, 상기 비반응성 저분자 화합물 및 상기 반응성 저분자 화합물의 혼합물을 사용해도 되고, 상기 비반응성 저분자 화합물 또는 상기 반응성 저분자 화합물의 어느 하나만을 사용해도 된다. 반응 촉진용 첨가액으로는, 예를 들어, 케톤계 용제, 에스테르계 용제, 중합성 관능기를 2개 이상 갖는 (메트)아크릴계 단량체, 탄소수 1~3의 알킬기를 갖는 (메트)아크릴산알킬에스테르류, 및 수산기 또는 아미노기를 포함하는 (메트)아크릴계 단량체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 바람직하게 사용할 수 있고, 메틸에틸케톤, 3-펜탄온, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 알릴(메트)아크릴레이트, 메틸(메트)아크릴레이트 및 t-부틸아미노에틸(메트)아크릴레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 보다 바람직하게 사용할 수 있다.

[0168] 반응 촉진용 첨가액으로서 비반응성 저분자 화합물을 첨가하는 경우, 당해 비반응성 저분자 화합물의 첨가량은, 혼합액에 포함되는 중합성 단량체 및 소수성 용제의 합계 질량 100 질량부에 대하여, 하한으로는, 바람직하게는 1 질량부 이상, 보다 바람직하게는 2 질량부 이상이고, 상한으로는, 바람직하게는 20 질량부 이하, 보다 바람직하게는 10 질량부 이하이다.

[0169] 반응 촉진용 첨가액으로서의 비반응성 저분자 화합물의 첨가량이 상기 하한값 이상이면, 셀의 가교 반응을 촉진하는 효과가 높아져, 중공 입자의 내용제성을 향상시킬 수 있다. 한편, 반응 촉진용 첨가액으로서의 비반응성 저분자 화합물의 첨가량이 상기 상한값 이하이면, 셀의 팽윤에 의한 중공 입자의 변형을 억제할 수 있다.

[0170] 반응 촉진용 첨가액으로서 반응성 저분자 화합물을 첨가하는 경우, 당해 반응성 저분자 화합물의 첨가량은, 혼합액에 포함되는 중합성 단량체 및 소수성 용제의 합계 질량 100 질량부에 대하여, 하한으로는, 바람직하게는 1 질량부 이상, 보다 바람직하게는 2 질량부 이상이고, 상한으로는, 바람직하게는 3 질량부 이하이다.

[0171] 반응 촉진용 첨가액으로서의 반응성 저분자 화합물의 첨가량이 상기 하한값 이상이면, 셀의 가교 반응을 촉진하는 효과가 높아져, 중공 입자의 내용제성을 향상시킬 수 있다. 한편, 반응 촉진용 첨가액으로서의 반응성 저분자 화합물의 첨가량이 상기 상한값 이하이면, 중공 입자의 유전 특성의 악화를 억제할 수 있다. 반응성 저분자 화합물은, 통상 헤테로 원자를 포함하고, 셀 중의 중합성 단량체와 반응하여 셀의 구성 성분이 되기 때문에, 반응성 저분자 화합물의 첨가량을 상기 상한값 이하로 함으로써, 셀 중의 헤테로 원자량의 증가를 억제함으로써, 유전 특성의 악화를 억제할 수 있다. 또한, 반응성 저분자 화합물이 비가교성 단량체인 경우에는, 반응성 저분자 화합물의 첨가량을 상기 상한값 이하로 함으로써, 셀의 가교 밀도의 저하를 억제하여, 내용제성의 악화를 억제할 수 있는 점에서도 바람직하다.

[0172] 또한, 중합 공정에 있어서는, 혼합액에 포함되는 중합성 단량체의 중합 전화율이, 바람직하게는 40~90%일 때, 보다 바람직하게는 45~85%일 때에, 반응 촉진용 첨가액을 첨가하는 것이, 셀의 가교 반응을 촉진하여, 중공 입자의 내용제성을 향상시키는 점에서 바람직하다.

[0173] 한편, 본 개시에 있어서 중합 전화율은, 반응 촉진용 첨가액을 첨가하는 시점에서 생성되어 있는 입자의 고품분

의 질량과, 반응 촉진용 첨가액을 첨가하는 시점에서 미반응의 중합성 단량체의 질량으로부터, 하기 식(B)에 의해 구해진다. 한편, 미반응의 중합성 단량체의 질량은, 가스 크로마토그래피(GC)를 사용하여 측정할 수 있다.

[0174] 식(B):

[0175]
$$\text{중합 전화율(질량\%)} = 100 - \{ \text{미반응의 중합성 단량체의 질량} / (\text{반응 촉진용 첨가액 첨가시에 생성되어 있는 입자의 고휘분의 질량} + \text{미반응의 중합성 단량체의 질량}) \} \times 100$$

[0176] 반응 촉진용 첨가액으로서, 비반응성 저분자 화합물을 첨가하는 경우에는, 전구체 입자는, 단량체 조성물의 액적에 포함되는 중합성 단량체의 중합에 의해 형성되고, 전구체 입자가 구비하는 셀은, 상기 중합성 단량체의 중합체를 수지로서 포함한다. 한편, 반응 촉진용 첨가액으로서, 반응성 저분자 화합물을 첨가하는 경우에는, 전구체 입자는, 단량체 조성물의 액적에 포함되는 중합성 단량체 및 반응성 저분자 화합물의 중합에 의해 형성되고, 전구체 입자가 구비하는 셀은, 상기 중합성 단량체 및 반응성 저분자 화합물의 중합체를 수지로서 포함한다.

[0177] 본 개시에 있어서는, 중공 입자의 유전 특성을 향상시키는 점에서, 셀을 형성하는 중합성 단량체 및 반응성 저분자 화합물의 총량 100 질량% 중, 탄화수소 단량체의 함유량이, 바람직하게는 90 질량% 이상, 보다 바람직하게는 91 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 94 질량% 이상이다.

[0178] 중합 공정에 있어서, 중합 방식에 특별히 한정은 없고, 예를 들어, 회분식(배치(batch)식), 반연속식, 및 연속식 등을 채용할 수 있다.

[0179] 중합 온도는, 바람직하게는 40~90℃이고, 보다 바람직하게는 50~80℃이다.

[0180] 중합 온도로 승온할 때의 승온 속도는, 바람직하게는 10~60℃/h, 보다 바람직하게는 15~55℃/h이다.

[0181] 중합의 반응 시간은 바람직하게는 1~48시간이고, 보다 바람직하게는 4~36시간이다.

[0182] 또한, 반응 촉진용 첨가액을 첨가하는 타이밍으로는, 혼합액 중의 중합성 단량체의 중합 전화율이 상술한 바람직한 범위가 되도록 적당히 조정하는 것이 바람직한데, 예를 들어, 중합 온도로 승온 후, 바람직하게는 20분~2시간 경과시, 보다 바람직하게는 30분~1.5시간 경과시에, 반응 촉진용 첨가액을 첨가한 후, 바람직하게는 1~30시간, 보다 바람직하게는 2~25시간 정도 중합 반응을 더 행하여도 된다.

[0183] 중합 공정에 있어서는, 소수성 용제를 내부에 포함하는 단량체 조성물의 액적의 셀 부분이 중합하기 때문에, 상술한 바와 같이, 얻어지는 전구체 입자의 내부에는, 소수성 용제로 채워진 중공부가 형성된다.

[0184] (4) 고액 분리 공정

[0185] 본 공정은, 상술한 중합 공정에 의해 얻어지는, 전구체 입자를 포함하는 전구체 조성물을 고액 분리함으로써, 전구체 입자를 포함하는 고체분을 얻는 공정이다.

[0186] 전구체 조성물을 고액 분리하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 공지된 방법을 이용할 수 있다. 고액 분리의 방법으로는, 예를 들어, 원심 분리법, 여과법, 정치 분리 등을 들 수 있으며, 이 중에서도 원심 분리법 또는 여과법을 채용할 수 있고, 조작의 간편성의 관점에서 원심 분리법을 채용해도 된다.

[0187] 고액 분리 공정 후, 후술하는 용제 제거 공정을 실시하기 전에, 예비 건조 공정 등의 임의의 공정을 실시해도 된다. 예비 건조 공정으로는, 예를 들어, 고액 분리 공정 후에 얻어진 고체분을, 건조기 등의 건조 장치나, 헨드 드라이어 등의 건조 기구에 의해 예비 건조하는 공정을 들 수 있다.

[0188] (5) 용제 제거 공정

[0189] 본 공정은, 상기 고액 분리 공정에 의해 얻어진 전구체 입자에 내포되는 소수성 용제를 제거하는 공정이다.

[0190] 예를 들어, 전구체 입자에 내포되는 소수성 용제를 기중에서 제거함으로써, 전구체 입자 내부의 소수성 용제가 공기와 교체되어, 기체로 채워진 중공 입자가 얻어진다.

[0191] 본 공정에 있어서의 「기중」이란, 엄밀하게는, 전구체 입자의 외부에 액체분이 전혀 존재하지 않는 환경 하, 및 전구체 입자의 외부에, 소수성 용제의 제거에 영향을 주지 않을 정도의 극히 미량의 액체분밖에 존재하지 않는 환경 하를 의미한다. 「기중」이란, 전구체 입자가 슬러리 중에 존재하지 않는 상태라고 환언할 수도 있고, 전구체 입자가 건조 분말 중에 존재하는 상태라고 환언할 수도 있다. 즉, 본 공정에 있어서는, 전구체 입자가 외부의 기체와 바로 접하는 환경 하에서 소수성 용제를 제거하는 것이 중요하다.

- [0192] 전구체 입자 중의 소수성 용제를 기중에서 제거하는 방법은, 특별히 한정되지 않고, 공지의 방법을 채용할 수 있다. 당해 방법으로는, 예를 들어, 감압 건조법, 가열 건조법, 기류 건조법 또는 이들 방법의 병용을 들 수 있다.
- [0193] 특히, 가열 건조법을 이용하는 경우에는, 가열 온도는 소수성 용제의 비점 이상, 또한 전구체 입자의 셀 구조가 무너지지 않는 최고 온도 이하로 할 필요가 있다. 따라서, 전구체 입자 중의 셀의 구성과 소수성 용제의 종류에 따라서 달라지지만, 예를 들어, 가열 온도를 50~200℃로 해도 되고, 70~200℃로 해도 되며, 100~200℃로 해도 된다.
- [0194] 기중에 있어서의 건조 조작에 의해, 전구체 입자 내부의 소수성 용제가, 외부의 기체에 의해 치환되는 결과, 중공부를 기체가 차지하는 중공 입자가 얻어진다.
- [0195] 건조 분위기는 특별히 한정되지 않고, 중공 입자의 용도에 따라 적당히 선택할 수 있다. 건조 분위기로는, 예를 들어, 공기, 산소, 질소, 아르곤 등을 생각할 수 있다. 또한, 일단 기체에 의해 중공 입자 내부를 채운 후, 감압 건조함으로써, 일시적으로 내부가 진공인 중공 입자도 얻어진다.
- [0196] 다른 방법으로서, 중합 공정에서 얻어진 슬러리상의 전구체 조성물을 고액 분리하지 않고, 전구체 입자 및 수계 매체를 포함하는 슬러리 중에서, 소수성 용제를 제거해도 된다.
- [0197] 이 방법에 있어서는, 예를 들어, 소수성 용제의 비점에서 35℃ 뺀 온도 이상의 온도에서, 전구체 조성물에 불활성 가스를 버블링함으로써, 전구체 입자에 내포되는 소수성 용제를 제거할 수 있다.
- [0198] 여기서, 상기 소수성 용제가, 복수 종류의 소수성 용제를 함유하는 혼합 용제이고, 비점을 복수 갖는 경우, 용제 제거 공정에서의 소수성 용제의 비점이란, 당해 혼합 용제에 포함되는 용제 중 가장 비점이 높은 용제의 비점, 즉 복수의 비점 중 가장 높은 비점으로 한다.
- [0199] 전구체 조성물에 불활성 가스를 버블링할 때의 온도는, 중공 입자 중의 소수성 용제의 잔류량을 저감하는 점에서, 소수성 용제의 비점에서 30℃ 뺀 온도 이상의 온도인 것이 바람직하고, 20℃ 뺀 온도 이상의 온도인 것이 보다 바람직하다. 한편, 버블링시의 온도는, 통상, 상기 중합 공정에서의 중합 온도 이상의 온도로 한다. 특별히 한정되지는 않지만, 버블링시의 온도를, 50℃ 이상 100℃ 이하로 해도 된다.
- [0200] 버블링하는 불활성 가스로는, 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어, 질소, 아르곤 등을 들 수 있다.
- [0201] 버블링의 조건은, 소수성 용제의 종류 및 양에 따라, 전구체 입자에 내포되는 소수성 용제를 제거할 수 있도록 적당히 조정되며, 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어, 불활성 가스를 1~3 L/min의 양으로, 1~10시간 버블링 해도 된다.
- [0202] 이 방법에 있어서는, 전구체 입자에 불활성 가스가 내포된 수계 슬러리가 얻어진다. 이 슬러리를 고액 분리하여 얻어진 중공 입자를 건조하여, 중공 입자에 잔류한 수계 매체를 제거함으로써, 중공부를 기체가 차지하는 중공 입자가 얻어진다.
- [0203] 슬러리상의 전구체 조성물을 고액 분리한 후, 전구체 입자 중의 소수성 용제를 기중에서 제거함으로써 중공부가 기체로 채워진 중공 입자를 얻는 방법과, 전구체 입자 및 수계 매체를 포함하는 슬러리 중에서, 당해 전구체 입자에 내포되는 소수성 용제를 제거한 후, 고액 분리하고, 전구체 입자 중의 수계 매체를 기중에서 제거함으로써 중공부가 기체로 채워진 중공 입자를 얻는 방법을 비교하면, 전자의 방법은, 소수성 용제를 제거하는 공정에서 중공 입자가 찌부러지기 어렵다는 이점이 있고, 후자의 방법은, 불활성 가스를 사용한 버블링을 행함으로써 소수성 용제의 잔류가 적어진다는 이점이 있다.
- [0204] 그 밖에, 중합 공정 후, 고액 분리 공정 전에, 중합 공정에서 얻어진 슬러리상의 전구체 조성물을 고액 분리하지 않고, 전구체 입자에 내포되는 소수성 용제를 제거하는 방법으로서, 예를 들어, 소정의 압력 하(고압 하, 상압 하 또는 감압 하)에서, 전구체 조성물로부터 전구체 입자에 내포되는 소수성 용제를 증발 증류 제거시키는 방법; 소정의 압력 하(고압 하, 상압 하 또는 감압 하)에서, 전구체 조성물에 질소, 아르곤, 헬륨 등의 불활성 가스 혹은 수증기를 도입하여 증발 증류 제거시키는 방법;을 이용해도 된다.
- [0205] (6) 기타
- [0206] 상기 (1)~(5) 이외의 공정으로는, 예를 들어, 하기 (6-a) 세정 공정이나 하기 (6-b) 입자 내부의 치환 공정을 부가해도 된다.

- [0207] (6-a) 세정 공정
- [0208] 세정 공정이란, 상기 용제 제거 공정 전에, 전구체 입자를 포함하는 전구체 조성물 중에 잔존하는 분산 안정제를 제거하기 위하여, 산 또는 알칼리를 첨가하여 세정을 행하는 공정이다. 사용한 분산 안정제가, 산에 가용인 무기 분산 안정제인 경우, 전구체 입자를 포함하는 전구체 조성물에 산을 첨가하여, 세정을 행하는 것이 바람직하고, 한편, 사용한 분산 안정제가, 알칼리에 가용인 무기 화합물인 경우, 전구체 입자를 포함하는 전구체 조성물에 알칼리를 첨가하여, 세정을 행하는 것이 바람직하다.
- [0209] 또한, 분산 안정제로서, 산에 가용인 무기 분산 안정제를 사용한 경우, 전구체 입자를 포함하는 전구체 조성물에 산을 첨가하여, pH를, 바람직하게는 6.5 이하, 보다 바람직하게는 6 이하로 조정하는 것이 바람직하다. 첨가하는 산으로는, 황산, 염산, 질산 등의 무기산, 및 포름산, 아세트산 등의 유기산을 사용할 수 있으나, 분산 안정제의 제거 효율이 큰 점이나 제조 설비에 대한 부담이 작은 점에서, 특히 황산이 호적하다.
- [0210] (6-b) 입자 내부의 치환 공정
- [0211] 입자 내부의 치환 공정이란, 중공 입자 내부의 기체나 액체를, 다른 기체나 액체로 치환하는 공정이다. 이러한 치환에 의해, 중공 입자 내부의 환경을 바꾸거나, 중공 입자 내부에 선택적으로 분자를 가두거나, 용도에 맞추어 중공 입자 내부의 화학 구조를 수식하거나 할 수 있다.
- [0212] 2. 중공 입자
- [0213] 본 개시의 중공 입자는, 수지를 포함하는 셸 및 당해 셸에 둘러싸인 중공부를 구비하고, 공극률이 50% 이상인 중공 입자로서,
- [0214] 상기 셸이 상기 수지로서, 가교성 탄화수소 단량체 단위를 70 질량% 이상 포함하는 중합체를 함유하고,
- [0215] 25℃의 환경 하, 중공 입자 0.1 mg을 톨루엔 4 mL에 첨가하고, 진탕 속도 100 rpm의 조건으로 10분간 진탕한 후, 48시간 정치하는 중공 입자의 침지 시험에 있어서, 톨루엔 중에 침전되는 중공 입자가 5 질량% 미만이다.
- [0216] 상기 침지 시험에 있어서, 톨루엔 중에 침전되는 중공 입자가 적을수록, 중공 입자는 내용제성이 우수하다고 생각된다.
- [0217] 본 개시의 중공 입자는, 상기 침지 시험에 있어서 톨루엔 중에 침전되는 중공 입자가 5 질량% 미만이기 때문에, 내용제성이 우수하다. 상기 침지 시험에 있어서 톨루엔 중에 침전되는 중공 입자는, 5 질량% 미만이면 되는데, 바람직하게는 3 질량% 미만, 보다 바람직하게는 1 질량% 미만이다.
- [0218] 본 개시의 중공 입자는, 수지를 함유하는 셸(외각)과, 당해 셸에 둘러싸인 중공부를 구비하는 입자이다.
- [0219] 본 개시에 있어서, 중공부는, 수지 재료에 의해 형성되는 중공 입자의 셸로부터 명확하게 구별되는 공동상의 공간이다. 중공 입자의 셸은 다공질 구조를 갖고 있어도 되는데, 그 경우에는, 중공부는, 다공질 구조 내에 균일하게 분산된 다수의 미소한 공간과는 명확하게 구별할 수 있는 크기를 갖고 있다. 본 개시의 중공 입자는, 유전 특성 및 내용제성의 관점에서, 밀실한 셸을 구비하는 것이 바람직하다.
- [0220] 중공 입자가 갖는 중공부는, 예를 들어, 입자 단면의 SEM 관찰 등에 의해, 또는 입자를 그대로 TEM 관찰 등을 함으로써 확인할 수 있다.
- [0221] 또한, 본 개시의 중공 입자는, 우수한 유전 특성을 발휘하는 점에서, 중공 입자가 갖는 중공부는 공기 등의 기체로 채워져 있는 것이 바람직하다.
- [0222] 스티렌계 수지 등의 탄화수소계 수지를 사용하여 얻어지는 중공 입자는, 셸을 구성하는 수지 자체의 비유전율 및 유전 정점이 낮기 때문에, 각종 재료를 저유전율화 및 저유전정점화시키기 위한 첨가제로서 기대된다. 그러나, 탄화수소계 수지를 사용하여 얻어진 종래의 중공 입자를, 유기 용제를 포함하는 수지 조성물에 첨가하여 수지 성형체를 제작한 경우, 저유전율화 및 저유전정점화의 효과가 불충분해진다는 문제가 있었다. 이것은, 수지 조성물 중의 유기 용제가 중공 입자 내에 침투하고, 수지 성형체에 있어서도 유기 용제가 중공 입자 내에 잔류하여, 중공부 내의 기체가 차지하는 비율이 감소하기 때문이라고 추정된다.
- [0223] 이에 대하여, 본 개시의 중공 입자는, 셸이, 비유전율 및 유전 정점이 낮은 수지 조성을 갖고, 또한 내용제성이 우수하기 때문에, 유기 용제를 포함하는 수지 조성물에 첨가하여 수지 성형체를 제작한 경우에도, 수지 성형체를 충분히 저유전율화 및 저유전정점화시킬 수 있다. 본 개시의 중공 입자는, 셸이, 디비닐벤젠 등의 가교성 탄화수소 단량체에서 유래하는 구성 단위를 70 질량% 이상 포함하는 중합체를 함유하는 것으로, 셸 중의 탄화수소

소의 비율이 많기 때문에, 아크릴계 수지를 셀의 주성분으로 하는 중공 입자 등과 비교하여, 비유전을 및 유전 정접이 낮은 수지 조성을 갖는다. 또한, 본 개시의 중공 입자의 셀은, 가교성 단량체 단위를 많이 포함하기 때문에, 공유 결합 네트워크가 조밀하게 둘러쳐져 있고, 또한, 상기 침지 시험에 있어서, 톨루엔 중에 침전되는 중공 입자가 5 질량% 미만으로, 셀이 톨루엔을 침투하기 어려운 가교 밀도가 높은 구조를 갖는다고 추정되며, 그것에 의해, 내용제성이 우수하다고 추정된다. 이와 같이, 본 개시의 중공 입자는, 유전 특성 및 내용제성이 우수하기 때문에, 본 개시의 중공 입자를, 유기 용제를 포함하는 수지 조성물에 첨가하여 수지 성형체를 제작한 경우에는, 중공 입자 자체의 유전 특성이 우수한 데다, 중공 입자 내에 수지 조성물 중의 유기 용제가 침투하기 어렵고, 수지 성형체에 있어서도 중공 입자 내의 기체가 차지하는 비율이 유지되기 때문에, 수지 성형체를 저유전율화 및 저유전정접화하는 효과가 우수하다.

- [0224] 또한, 본 개시의 중공 입자는, SEM 관찰에 있어서, 100개의 중공 입자 중, 연통공 또는 셀 결함을 갖는 중공 입자가 5개 이하인 것이 바람직하다.
- [0225] 일반적으로 중공 입자에는, 셀이 중공부와 입자의 외부 공간을 통하는 연통공을 갖지 않는 것과, 셀이 1 또는 2 이상의 연통공을 갖고, 중공부가 당해 연통공을 통하여 입자 외부와 통하고 있는 것이 있다. 중공 입자의 크기에 따라서도 달라지지만, 연통공의 직경은, 통상 10~500 nm 정도이다. 연통공은, 중공 입자에 유익한 기능을 부여하는 경우가 있는 반면, 셀이 결손된 부분이기 때문에 중공 입자의 강도를 낮추어 찌부러짐을 일으키기 쉽게 하는 원인도 된다.
- [0226] 또한, 중공 입자는, 입자의 크기에 비해서는 매우 큰 금상의 셀 결함을 갖고 있는 경우가 있다. 중공 입자의 크기에 따라서도 달라지지만, 1 μm 이상의 길이를 갖는 금은 일반적으로 중공 입자의 강도를 현저하게 나쁘게 하기 때문에, 셀 결함으로 인식된다.
- [0227] 상술한 중공 입자의 침지 시험에 있어서, 톨루엔 중에 침전되는 중공 입자가 5 질량% 미만인 경우에는, 당해 중공 입자 100개 중, 연통공 또는 셀 결함을 갖는 중공 입자가 5개 이하라고 간주할 수 있다.
- [0228] 본 개시의 중공 입자에 있어서, 셀에 포함되는 상기 중합체 중의 가교성 탄화수소 단량체 단위의 함유량은, 70 질량% 이상이면 되는데, 중공 입자의 유전 특성 및 내용제성을 향상시키는 점에서, 바람직하게는 80 질량% 이상, 보다 바람직하게는 90 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 95 질량% 이상이다. 가교성 탄화수소 단량체 단위의 함유량의 상한은, 특별히 한정은 되지 않고, 예를 들어, 98 질량% 이하여도 되고, 96 질량% 이하여도 된다.
- [0229] 또한, 본 개시의 중공 입자에 있어서, 셀에 포함되는 상기 중합체 중의 탄화수소 단량체 단위의 함유량은, 중공 입자의 유전 특성을 향상시키는 점에서, 바람직하게는 90 질량% 이상, 보다 바람직하게는 91 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 94 질량% 이상이다. 탄화수소 단량체 단위의 함유량의 상한은, 특별히 한정은 되지 않고, 예를 들어, 98 질량% 이하여도 되고, 96 질량% 이하여도 된다.
- [0230] 또한, 본 개시의 중공 입자에 있어서, 셀에 포함되는 상기 중합체 중의 가교성 단량체 단위의 함유량은, 중공 입자의 내용제성을 향상시키는 점에서, 바람직하게는 70 질량% 이상, 보다 바람직하게는 80 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 90 질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 95 질량% 이상이다. 가교성 단량체 단위의 함유량의 상한은, 특별히 한정은 되지 않고, 예를 들어, 98 질량% 이하여도 되고, 96 질량% 이하여도 된다.
- [0231] 본 개시의 중공 입자는, 주파수 1 GHz에서의 비유전율이, 바람직하게는 1.50 이하, 보다 바람직하게는 1.45 이하, 더욱 바람직하게는 1.40 이하이다. 본 개시의 중공 입자의 주파수 1 GHz에서의 비유전율의 하한은, 특별히 한정은 되지 않지만, 통상 1.00 이상이다.
- [0232] 또한, 본 개시의 중공 입자는, 주파수 1 GHz에서의 유전 정접이, 바람직하게는 $0.0010(1.0 \times 10^{-3})$ 이하, 보다 바람직하게는 9.5×10^{-4} 이하, 더욱 바람직하게는 9.0×10^{-4} 이하, 보다 더 바람직하게는 8.5×10^{-4} 이하이다. 본 개시의 중공 입자의 주파수 1 GHz에서의 유전 정접의 하한은, 특별히 한정은 되지 않고, 예를 들어 1.0×10^{-5} 이상이어도 된다.
- [0233] 본 개시에 있어서, 중공 입자의 비유전율 및 유전 정접은, 측정 주파수 1 GHz의 조건으로, 섭동 방식의 측정 장치를 사용하여 측정된다.
- [0234] 본 개시의 중공 입자는, 공극률이 50% 이상이고, 바람직하게는 60% 이상, 보다 바람직하게는 65% 이상, 더욱 바람직하게는 70% 이상이다. 공극률이 상기 하한값 이상임으로써, 중공 입자는, 유전 특성이 우수하고, 또한, 경량성 및 단열성 등도 우수하다. 중공 입자의 공극률의 상한은, 특별히 한정은 되지 않지만, 중공 입자의 강도

의 저하를 억제하여, 찌부러지기 어렵게 하는 점, 및 내용제성의 저하를 억제하는 점에서, 바람직하게는 90% 이하이고, 보다 바람직하게는 85% 이하이고, 더욱 바람직하게는 80% 이하이며, 보다 더 바람직하게는 75% 이하이다.

[0235] 중공 입자의 공극률은, 중공 입자의 겉보기 밀도 D_1 및 진밀도 D_0 으로부터 산출된다.

[0236] 중공 입자의 겉보기 밀도 D_1 의 측정법은 이하와 같다. 먼저, 용량 100 cm^3 의 메스 플라스크에 약 30 cm^3 의 중공 입자를 충전하고, 충전한 중공 입자의 질량을 정확하게 칭량한다. 다음으로, 중공 입자가 충전된 메스 플라스크에, 기포가 들어가지 않도록 주의하면서, 이소프로판올을 표면까지 정확하게 채운다. 메스 플라스크에 첨가한 이소프로판올의 질량을 정확하게 칭량하고, 하기 식(I)에 기초하여, 중공 입자의 겉보기 밀도 $D_1(\text{g}/\text{cm}^3)$ 을 계산한다.

[0237] 식(I)

[0238] 겉보기 밀도 $D_1 = [\text{중공 입자의 질량}]/(100 - [\text{이소프로판올의 질량}]/[\text{측정 온도에서의 이소프로판올의 비중}])$

[0239] 겉보기 밀도 D_1 은, 중공부가 중공 입자의 일부라고 간주한 경우의, 중공 입자 전체의 비중에 상당한다.

[0240] 중공 입자의 진밀도 D_0 의 측정법은 이하와 같다. 중공 입자를 미리 분쇄한 후, 용량 100 cm^3 의 메스 플라스크에 중공 입자의 분쇄편을 약 10 g 충전하고, 충전한 분쇄편의 질량을 정확하게 칭량한다. 다음은, 상기 겉보기 밀도의 측정과 마찬가지로 이소프로판올을 메스 플라스크에 첨가하고, 이소프로판올의 질량을 정확하게 칭량하고, 하기 식(II)에 기초하여, 중공 입자의 진밀도 $D_0(\text{g}/\text{cm}^3)$ 을 계산한다.

[0241] 식(II)

[0242] 진밀도 $D_0 = [\text{중공 입자의 분쇄편의 질량}]/(100 - [\text{이소프로판올의 질량}]/[\text{측정 온도에서의 이소프로판올의 비중}])$

[0243] 진밀도 D_0 은, 중공 입자 중 셀 부분만의 비중에 상당한다. 상기 측정 방법으로부터 분명한 바와 같이, 진밀도 D_0 의 산출에 있어서는, 중공부는 중공 입자의 일부로는 간주되지 않는다.

[0244] 중공 입자의 공극률(%)은, 중공 입자의 겉보기 밀도 D_1 과 진밀도 D_0 에 의해, 하기 식(III)에 의해 산출된다.

[0245] 식(III)

[0246] 공극률(%) = $100 - (\text{겉보기 밀도 } D_1/\text{진밀도 } D_0) \times 100$

[0247] 본 개시의 중공 입자는, 체적 평균 입경의 하한이 바람직하게는 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 이상, 보다 바람직하게는 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 이상, 더욱 바람직하게는 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 이상이다. 한편, 중공 입자의 체적 평균 입경의 상한은, 바람직하게는 $10.0\text{ }\mu\text{m}$ 이하, 보다 바람직하게는 $8.0\text{ }\mu\text{m}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $6.0\text{ }\mu\text{m}$ 이하이다. 중공 입자의 체적 평균 입경이 상기 하한값 이상이면, 중공 입자끼리의 응집성이 작아지기 때문에, 우수한 분산성을 발휘할 수 있다. 중공 입자의 체적 평균 입경이 상기 상한값 이하이면, 셀 두께의 편차가 억제되어, 균일한 셀이 형성되기 쉽고, 또한, 중공 입자가 찌부러지기 어려워지기 때문에, 높은 기계적 강도를 갖는다. 또한, 체적 평균 입경이 상기 범위 내인 중공 입자는, 입경이 충분히 작기 때문에, 전자 회로 기판 등의 기판 재료로서 효과적으로 사용되고, 두께가 얇은 소형 기판에도 첨가할 수 있다.

[0248] 본 개시의 중공 입자의 형상은, 내부에 중공부가 형성되어 있으면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 구형, 타원구형, 부정형 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 제조의 용이함에서 구형이 바람직하다.

[0249] 본 개시의 중공 입자는, 1 또는 2 이상의 중공부를 갖고 있어도 되는데, 높은 공극률과, 기계 강도의 양호한 밸런스를 유지하는 점, 및 유전 특성을 향상시키는 점에서, 중공부를 1개만 갖는 것이 바람직하다. 또한, 본 개시의 중공 입자가 구비하는 셀, 및 중공부를 2개 이상 갖는 경우에 서로 인접하는 중공부를 구획하는 격벽은, 다공질상으로 되어 있어도 되지만, 유전 특성 및 내용제성을 향상시키는 점에서, 밀실한 것이 바람직하다.

[0250] 본 개시의 중공 입자는, 평균 원형도가, $0.950\sim 0.995$ 여도 된다.

- [0251] 본 개시의 중공 입자의 형상의 이미지의 일례는, 얇은 피막으로 이루어지고 또한 기체로 부분 주머니이며, 그 단면도는 도 1의 (5) 중의 중공 입자(10)과 같다. 이 예에 있어서는, 외측에 얇은 1매의 피막이 형성되고, 그 내부가 기체로 채워진다.
- [0252] 한편, 입자 형상은, 예를 들어, SEM이나 TEM에 의해 확인할 수 있다.
- [0253] 중공 입자의 입도 분포(체적 평균 입경(Dv)/개수 평균 입경(Dn))는, 예를 들어, 1.1 이상 2.5 이하여도 된다. 당해 입도 분포가 2.5 이하임으로써, 압축 강도 특성 및 내열성이 입자 사이에서 편차가 적은 입자가 얻어진다. 또한, 당해 입도 분포가 2.5 이하임으로써, 예를 들어, 시트상의 수지 성형체를 제조할 때에, 두께가 균일한 제품을 제조할 수 있다.
- [0254] 중공 입자의 체적 평균 입경(Dv) 및 개수 평균 입경(Dn)은, 예를 들어, 입도 분포 측정 장치에 의해 중공 입자의 입경을 측정하고, 그 개수 평균 및 체적 평균을 각각 산출하여, 얻어진 값을 그 입자의 개수 평균 입경(Dn) 및 체적 평균 입경(Dv)으로 할 수 있다. 입도 분포는, 체적 평균 입경을 개수 평균 입경으로 나눈 값으로 한다.
- [0255] 본 개시의 중공 입자의 용도로는, 예를 들어, 자동차, 전기, 전자, 건축, 항공, 우주 등의 각종 분야에 사용되는 저유전체, 단열재, 차음재 및 광 반사재 등의 부재, 식품용 용기, 스포츠 슈즈, 샌들 등의 신발, 가전 부품, 자전거 부품, 문구, 공구, 3D 프린터의 필라멘트 등에 있어서의 첨가제로서의 용도를 들 수 있다. 그 중에서도, 본 개시의 중공 입자는, 유전 특성 및 내용제성이 우수한 점에서, 전기 또는 전자의 분야에 있어서, 저유전율 또는 저전송손실을 실현하기 위한 첨가제로서 호적하게 사용된다. 예를 들어, 본 개시의 중공 입자는, 전자 회로 기판 재료로서 호적하게 사용되고, 구체적으로는, 본 개시의 중공 입자를, 전자 회로 기판의 절연 수지층에 함유시킴으로써, 절연 수지층의 비유전율을 저하시키고, 전자 회로 기판의 전송 손실을 저감할 수 있다.
- [0256] 또한, 본 개시의 중공 입자는, 그 외에도, 층간 절연 재료, 드라이 필름 레지스트, 솔더 레지스트, 본딩 와이어, 마그넷 와이어, 반도체 봉지재, 에폭시 봉지재, 몰드 언더필, 언더필, 다이본드 페이스트, 버퍼 코트재, 동장 적층판, 플렉서블 기판, 고주파 디바이스 모듈, 안테나 모듈, 차량 탑재 레이더 등의 반도체 재료에 있어서의 첨가제로서도 호적하게 사용된다. 이들 중에서도, 층간 절연 재료, 솔더 레지스트, 마그넷 와이어, 에폭시 봉지재, 언더필, 버퍼 코트재, 동장 적층판, 플렉서블 기판, 고주파 디바이스 모듈, 안테나 모듈, 차량 탑재 레이더 등의 반도체 재료에 특히 호적하다.
- [0257] 또한, 본 개시의 중공 입자는, 고공극률을 갖고, 찌부러지기 어렵고, 내열성도 우수하기 때문에, 언더코트재에 요구되는 단열성, 완충성(쿠션성)을 만족하고, 감열지 용도에 맞는 내열성도 만족한다. 또한, 본 개시의 중공 입자는, 광택, 은폐력 등이 우수한 플라스틱 피그먼트로서도 유용하다.
- [0258] 또한, 본 개시의 중공 입자는, 내부에 향료, 약품, 농약, 잉크 성분 등의 유용 성분을 침지 처리, 감압 또는 가압 침지 처리 등의 수단에 의해 봉입할 수 있기 때문에, 내부에 포함되는 성분에 따라 각종 용도로 이용할 수 있다.
- [0259] 3. 수지 조성물
- [0260] 본 개시의 수지 조성물은, 상기 본 개시의 중공 입자와, 매트릭스 수지를 함유한다.
- [0261] 본 개시의 중공 입자는 내용제성이 우수하기 때문에, 본 개시의 수지 조성물이 유기 용제를 더 함유하는 것이면, 본 개시의 수지 조성물을 성형체로 하였을 때에, 본 개시의 중공 입자에 의한 저유전율화 및 저유전정접화의 효과가 우수한 점에서 바람직하다.
- [0262] 본 개시의 액상의 수지 조성물에 사용되는 매트릭스 수지는, 특별히 한정되지는 않고, 예를 들어, 열경화성 수지, 광경화성 수지, 상온 경화성 수지 등의 경화성 수지, 및 열가소성 수지를 들 수 있다. 본 개시의 중공 입자에 의한 저유전율화 및 저유전정접화의 효과가 발휘되기 쉬운 점에서는, 유기 용제에 분산 또는 용해하여 사용되는 매트릭스 수지가 바람직하고, 그 중에서도 열경화성 수지가 바람직하다.
- [0263] 한편, 본 개시의 수지 조성물이 함유하는 매트릭스 수지는, 미반응의 단량체, 프레폴리머 또는 매크로모노머여도 되고, 중합체여도 되며, 폴리아믹산과 같은 경화 수지의 전구체여도 된다. 본 개시의 수지 조성물이 함유하는 매트릭스 수지는, 예를 들어, 가열, 광조사, 혹은 경화제, 중합 개시제, 또는 촉매 등을 사용하여 경화함으로써, 바인더(결착제)로서 기능한다.

- [0264] 열경화성 수지로는, 공지의 것을 사용할 수 있고, 특별히 한정은 되지 않지만, 예를 들어, 페놀계 수지, 멜라민계 수지, 우레아계 수지, 불포화 폴리에스테르계 수지, 에폭시계 수지, 폴리우레탄계 수지, 규소계 수지, 알키드계 수지, 열경화형 변성 폴리페닐렌에테르계 수지, 열경화형 폴리이미드계 수지, 벤조옥사진계 수지, 알릴계 수지, 아닐린계 수지, 말레이미드계 수지, 비스말레이미드트리아진계 수지, 액정성 폴리에스테르계 수지, 비닐에스테르계 수지, 불포화 폴리에스테르계 수지, 시아네이트에스테르계 수지, 폴리에테르이미드 수지, 및 이들 수지의 경화 전의 전구체 등을 들 수 있다. 이들 열경화성 수지는, 각각 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0265] 한편, 열경화성 수지는, 수지의 종류에 따라 적당히 아민류, 산 무수물류, 이미다졸류 등의 경화제 또는 경화 촉매와 함께 사용되는 것이 바람직하다. 열경화형 변성 폴리페닐렌에테르의 경화제(라디칼 개시제)로는, 예를 들어, 2,5-디메틸-2,5-디-tert-부틸퍼옥시-헥산, 디-tert-부틸 과산화물, 디쿠밀 과산화물, 과산화벤조일, 1,3-디(2-tert-부틸퍼옥시이소프로필)벤젠, 및 2,5-디메틸-2,5-디-tert-부틸퍼옥시-헥신 등의 유기 과산화물을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0266] 상온 경화성 수지로는, 예를 들어, 에폭시계 접착제, 실리콘계 접착제, 아크릴계 접착제 등의 촉매의 첨가에 의해 상온에서 경화 가능한 접착제 등을 들 수 있다.
- [0267] 열가소성 수지로는, 예를 들어, 폴리올레핀계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리페닐렌술폰계 수지, 폴리에테르에테르케톤계 수지, 폴리스티렌계 수지, 폴리페닐렌옥사이드계 수지, 액정성 고분자(LCP) 등을 들 수 있다.
- [0268] 이들 매트릭스 수지는, 각각 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0269] 저유전율화 및 저유전정접화가 요구되는 용도에 있어서는, 매트릭스 수지로서, 그 중에서도, 에폭시계 수지, 열경화형 변성 폴리페닐렌에테르계 수지, 열경화형 폴리이미드계 수지, 규소계 수지, 벤조옥사진계 수지, 멜라민계 수지, 우레아계 수지, 알릴계 수지, 페놀계 수지, 불포화 폴리에스테르계 수지, 폴리우레탄계 수지, 아닐린계 수지 등의 절연성 수지가 바람직하게 사용되고, 그 중에서도, 에폭시계 수지, 열경화형 폴리이미드계 수지, 변성 폴리페닐렌에테르계 수지, 규소계 수지, 벤조옥사진계 수지, 및 멜라민계 수지 등이 바람직하게 사용된다. 이들 절연성 수지는, 각각 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0270] 또한, 본 개시의 중공 입자에 의한 저유전율화 및 저유전정접화의 효과가 발휘되기 쉬운 점에서, 본 개시의 수지 조성물로는, 톨루엔에 가용인 매트릭스 수지와, 유기 용제로서 톨루엔을 포함하는 수지 조성물이 바람직하다. 톨루엔에 가용인 매트릭스 수지로는, 예를 들어, 열경화형 변성 폴리페닐렌에테르계 수지, 열경화형 에폭시계 수지 등을 들 수 있다.
- [0271] 본 개시의 수지 조성물의 전체 고형분 100 질량% 중, 매트릭스 수지의 함유량은, 특별히 한정은 되지 않지만, 50~95 질량% 이하인 것이 바람직하다. 매트릭스 수지의 함유량이 상기 하한값 이상임으로써, 수지 조성물을 수지 성형체로 할 때의 성형성이 우수하고, 또한, 얻어지는 수지 성형체의 기계적 강도가 우수하다. 한편, 매트릭스 수지의 함유량이 상기 상한값 이하임으로써, 본 개시의 중공 입자를 충분히 함유시킬 수 있기 때문에, 본 개시의 중공 입자에 의한 저유전율화 및 저유전정접화 등의 효과를 충분히 발휘시킬 수 있다.
- [0272] 한편, 본 개시에 있어서, 매트릭스 수지가, 경화제 및 경화 촉매 등의 수지를 경화시키기 위한 첨가제와 함께 사용되는 수지 중인 경우에는, 매트릭스 수지의 함유량에는, 당해 첨가제의 함유량도 포함되는 것으로 한다.
- [0273] 본 개시의 수지 조성물의 전체 고형분 100 질량% 중, 본 개시의 중공 입자의 함유량은, 특별히 한정은 되지 않지만, 5~50 질량%인 것이 바람직하다. 중공 입자의 함유량이 상기 하한값 이상임으로써, 본 개시의 중공 입자에 의한 저유전율화 및 저유전정접화 등의 효과를 충분히 발휘시킬 수 있다. 한편, 중공 입자의 함유량이 상기 상한값 이하임으로써, 매트릭스 수지를 충분히 함유시킬 수 있기 때문에, 성형성 및 기계적 강도를 향상시킬 수 있다.
- [0274] 본 개시의 수지 조성물은, 본 개시의 중공 입자에 의한 저유전율화 및 저유전정접화의 효과가 발휘되기 쉬운 점에서, 성형체로 하기 전의 상태에 있어서, 유기 용제를 함유하는 것이 바람직하고, 유기 용제로서 적어도 톨루엔을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0275] 한편, 본 개시의 수지 조성물은, 톨루엔 이외의 유기 용제를 포함하는 것이어도 되고, 매트릭스 수지의 종류에 따라, 적당히 선택된 유기 용제를 포함하는 것일 수 있다. 그 중에서도, 본 개시의 중공 입자에 의한 저유전율화 및 저유전정접화의 효과가 발휘되기 쉬운 점에서, 본 개시의 수지 조성물이 함유하는 유기 용제는, 적어도

톨루엔을 포함하고, 또한, 방향족 탄화수소계 용제로 이루어지는 것이 바람직하고, 톨루엔으로 이루어지는 것이 특히 바람직하다.

- [0276] 본 개시의 수지 조성물이 유기 용제를 포함하는 경우, 유기 용제의 함유량은, 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어, 매트릭스 수지 100 질량부에 대하여, 10~100 질량부여도 되고, 20~50 질량부여도 된다.
- [0277] 본 개시의 수지 조성물은, 본 개시의 중공 입자 및 매트릭스 수지 외에, 본 개시의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 필요에 따라, 자외선 흡수제, 착색제, 열 안정제, 필러, 난연제 등의 첨가제를 더 함유하고 있어도 된다.
- [0278] 또한, 본 개시의 수지 조성물은, 성형체로 할 때에는, 탄소 섬유, 유리 섬유, 아라미드 섬유, 폴리에틸렌 섬유 등의 유기 또는 무기의 섬유를 더 포함하고 있어도 된다.
- [0279] 본 개시의 수지 조성물의 제조 방법으로는, 상기 본 개시의 제조 방법에 의해 얻어진 중공 입자와, 매트릭스 수지를 혼합하는 공정을 포함하는 방법을 들 수 있다.
- [0280] 본 개시의 액상의 수지 조성물은, 예를 들어, 상기 본 개시의 중공 입자와, 매트릭스 수지와, 또한 필요에 따라 첨가되는 유기 용제 및 첨가제 등을 혼합함으로써 얻어진다.
- [0281] 본 개시의 수지 조성물은, 성형체로서 사용해도 된다.
- [0282] 본 개시의 수지 조성물의 성형체는, 액상의 수지 조성물을 원하는 형상으로 고화시킴으로써 성형체로 한 것이어도 되고, 혹은, 본 개시의 중공 입자와, 열가소성 수지를 포함하는 수지 조성물을 가열하여 열가소성 수지를 용융시켜, 용융 혼련하고, 성형함으로써 얻어지는 성형체로 한 것이어도 된다.
- [0283] 한편, 수지 조성물의 성형체에 있어서, 매트릭스 수지는 고화물이다. 고화물인 매트릭스 수지는, 화학 반응을 거치거나 또는 거치지 않고 고화된 수지로, 예를 들어, 경화 반응에 의해 경화된 수지, 건조에 의해 고화된 수지, 열가소성 수지가 냉각에 의해 고화된 수지 등을 들 수 있다. 상술한 수지 조성물을 사용하여 얻어지는 성형체는, 필요에 따라 경화제, 중합 개시제, 또는 촉매 등을 사용하여 경화한 수지의 경화물을, 매트릭스 수지로서 함유한다. 이 경우, 매트릭스 수지는, 경화제 등을 함유하고 있어도 된다. 본 개시의 중공 입자와, 열가소성 수지를 용융 혼련하고, 성형함으로써 얻어지는 성형체는, 열가소성 수지가 냉각되어 고화된 고화물을, 매트릭스 수지로서 함유한다.
- [0284] 본 개시의 중공 입자와, 열가소성 수지를 포함하는 수지 조성물을 용융 혼련하고, 성형하는 경우에 사용되는 열가소성 수지로는, 공지의 것을 사용할 수 있고, 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 폴리오레핀; PA6, PA66, PA12 등의 폴리아미드; 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르케톤케톤, 폴리염화비닐, 폴리스티렌, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리불화비닐리덴, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 코폴리머(ABS), 아크릴로니트릴-스티렌 코폴리머(AS), 폴리페닐렌에테르, 폴리페닐렌술폰아이드, 폴리에스테르, 폴리테트라플루오로에틸렌, 열가소성 엘라스토머 등을 들 수 있다. 이들 열가소성 수지는, 각각 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0285] 본 개시의 수지 조성물의 성형체인 수지 성형체는, 본 개시의 중공 입자를 포함함으로써 유전 특성이 우수하다.
- [0286] 본 개시의 수지 성형체는, 주파수 1 GHz에서의 비유전율이, 바람직하게는 2.50 이하, 보다 바람직하게는 2.40 이하, 더욱 바람직하게는 2.30 이하이다. 본 개시의 수지 성형체의 주파수 1 GHz에서의 비유전율의 하한은, 특별히 한정되지는 않지만, 통상 1.00 이상이다.
- [0287] 또한, 본 개시의 수지 성형체는, 주파수 1 GHz에서의 유전 정접이, 바람직하게는 $0.010(1.0 \times 10^{-2})$ 이하, 보다 바람직하게는 5.0×10^{-3} 이하, 더욱 바람직하게는 4.5×10^{-3} 이하이다. 본 개시의 수지 성형체의 주파수 1 GHz에서의 유전 정접의 하한은, 특별히 한정되지는 않고, 예를 들어 1.0×10^{-5} 이상이어도 된다.
- [0288] 본 개시에 있어서, 수지 성형체의 비유전율 및 유전 정접은, JIS C 2565에 준거하고, 측정 주파수 1 GHz의 조건으로, 섭동 방식의 측정 장치를 사용하여 측정된다.
- [0289] 본 개시의 액상의 수지 조성물을 성형체로 하는 방법으로는, 예를 들어, 지지체에 본 개시의 액상의 수지 조성물을 도포하고, 필요에 따라 건조한 후, 가열에 의해 경화시키는 방법을 들 수 있다.
- [0290] 상기 지지체의 재료로는, 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 수지; 구리, 알

루미늄, 니켈, 크롬, 금, 은 등의 금속 등을 들 수 있다.

- [0291] 액상의 수지 조성물을 도포하는 방법으로는, 공지의 방법을 이용할 수 있고, 예를 들어, 딥 코트, 롤 코트, 커튼 코트, 다이 코트, 슬릿 코트, 그라비아 코트 등을 들 수 있다.
- [0292] 수지 조성물이 유기 용제를 함유하는 경우에는, 상기 도포 후, 당해 수지 조성물을 건조시키는 것이 바람직하다. 건조 온도는, 당해 수지 조성물을 미경화 또는 반경화의 상태로 한 채, 유기 용제를 제거하는 관점에서, 당해 수지 조성물이 경화되지 않을 정도의 온도로 하는 것이 바람직하고, 통상 20℃ 이상 200℃ 이하, 바람직하게는 30℃ 이상 150℃ 이하이다. 또한, 건조 시간은, 통상 30초간 이상 1시간 이하, 바람직하게는 1분간 이상 30분간 이하이다.
- [0293] 상기 수지 조성물을 경화시키기 위한 가열의 온도는, 경화성 수지의 종류에 따라 적당히 조정되고, 특별히 한정되지는 않지만, 수지 조성물이 열경화성 수지를 포함하는 경우에는, 통상 30℃ 이상 400℃ 이하, 바람직하게는 70℃ 이상 300℃ 이하, 보다 바람직하게는 100℃ 이상 200℃ 이하이다. 또한, 경화 시간은, 5분간 이상 5시간 이하, 바람직하게는 30분간 이상 3시간 이하이다. 가열의 방법은 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 전기 오븐 등을 사용하여 행하면 된다.
- [0294] 본 개시의 중공 입자와, 열가소성 수지를 포함하는 수지 조성물을 용융 혼련하여, 성형체로 하는 방법으로는, 예를 들어, 펠릿상의 수지 조성물을 용융 혼련한 후, 압출 성형, 사출 성형, 프레스 성형, 압축 성형 등의 공지의 성형 방법으로 원하는 형상으로 성형하는 방법을 들 수 있다. 용융 혼련시의 온도는, 사용하는 열가소성 수지를 용융할 수 있는 온도이면 되며, 특별히 한정되지는 않는다. 또한, 혼련은, 공지의 방법으로 행할 수 있고, 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어, 단축 혼련기 또는 2축 혼련기 등의 혼련 장치를 사용하여 행할 수 있다.
- [0295] 본 개시의 수지 성형체의 형상은, 특별히 한정되지는 않고, 본 개시의 수지 조성물을 사용하여 성형 가능한 각종 형상으로 할 수 있으며, 예를 들어, 시트상, 필름상, 판상, 튜브상, 및 그 밖의 각종 입체적 형상 등의 임의의 형상으로 할 수 있다. 또한, 수지 성형체가 섬유를 포함하는 경우에는, 수지 성형체 중의 섬유가 부직포상이어도 된다. 또한, 수지 성형체가 섬유를 포함하는 경우에는, 전술한 바와 같은 수지 및 섬유를 함유하는 섬유 강화 플라스틱에 본 개시의 중공 입자를 첨가한 수지 조성물의 성형체여도 된다.
- [0296] 본 개시의 수지 조성물 및 그 성형체의 용도로는, 예를 들어, 상술한 본 개시의 중공 입자의 용도 중, 수지 조성물을 사용 가능한 용도를 들 수 있다.
- [0297] [실시예]
- [0298] 이하에, 실시예 및 비교예를 들어 본 개시를 더욱 구체적으로 설명하는데, 본 개시는, 이들 실시예만으로 한정되는 것은 아니다. 한편, 부 및 %는, 특별히 언급이 없는 한 질량 기준이다.
- [0299] [실시예 1]
- [0300] (1) 혼합액 조제 공정
- [0301] 먼저, 하기 재료를 혼합하여 유상으로 하였다.
- [0302] DVB960(： 상품명, 닷테츠 케미컬 & 머티리얼사 제조, 디비닐벤젠 96%, 에틸비닐벤젠 4%) 38.7 부
- [0303] t-부틸퍼옥시디에틸아세테이트(유용성 중합 개시제, 카야쿠 누리온사 제조, 상품명: Trigonox27) 0.89 부
- [0304] 로진산(연화점 150℃ 이상, 산가: 150~160 mgKOH/g) 0.05 부
- [0305] 소수성 용제: 헵탄(20℃의 물에 대한 용해도: 2.2 mg/L) 61.3 부
- [0306] 다음으로, 교반조에 있어서, 이온 교환수 225 부에 염화마그네슘(수용성 다가 금속염) 19.59 부를 용해한 수용액에, 이온 교환수 55 부에 수산화나트륨(수산화 알칼리 금속염) 13.72 부를 용해한 수용액을 교반 하에서 서서히 첨가하여, 수산화마그네슘콜로이드(난수용성의 금속 수산화물 콜로이드) 분산액(수산화마그네슘 10 부)을 조제하고, 수상으로 하였다.
- [0307] 얻어진 수상과 유상을 혼합함으로써, 혼합액을 조제하였다.
- [0308] (2) 현탁 공정
- [0309] 인라인형 유화 분산기((주)유로텍 제조, 상품명: 캐비트론)를 사용하고, 회전자의 원주속도(회전자의 외주 단부

의 원주속도)를 40 m/s로 하여, 상기 혼합액 조제 공정에서 얻어진 혼합액을 현탁시키는 처리를 행하여, 헵탄을 내포한 단량체 조성물의 액적이 수중에 분산된 현탁액을 조제하였다.

[0310] (3) 중합 공정

[0311] 상기 현탁 공정에서 얻은 현탁액을, 질소 분위기에서 80℃까지 승온하고, 80℃에 도달 후 1시간이 경과한 시점에서, 반응 촉진용 첨가액으로서 메틸에틸케톤(MEK)(20℃의 물에 대한 용해도: 275 g/L) 5 부를 현탁액 중에 첨가하고, 그 후 80℃의 온도 조건 하에서 24시간 교반하여 중합 반응을 행하였다. 이 중합 반응에 의해, 소수성 용제를 내포한 전구체 입자가 수중에 분산된 슬러리액인 전구체 조성물을 얻었다.

[0312] (4) 세정 공정 및 고액 분리 공정

[0313] 상기 중합 공정에서 얻은 전구체 조성물을 회황산에 의해 세정(25℃, 10분간)하여, pH를 5.5 이하로 하였다. 이어서, 여과에 의해 물을 분리한 후, 새롭게 이온 교환수 200 부를 첨가하여 재슬러리화하고, 물 세정 처리(세정, 여과, 탈수)를 실온(25℃)에서 수 회 반복하여 행하고, 여과 분리하여 고체분을 얻었다. 얻어진 고체분을 건조기로 40℃의 온도에서 건조시켜, 소수성 용제를 내포한 전구체 입자를 얻었다.

[0314] (5) 용제 제거 공정

[0315] 상기 고액 분리 공정에서 얻어진 전구체 입자를, 진공 건조기로, 200℃의 진공 조건 하에서 6시간 가열 처리함으로써, 입자에 내포되어 있던 소수성 용제를 제거하여, 실시예 1의 중공 입자를 얻었다. 얻어진 중공 입자는, 주사형 전자 현미경의 관찰 결과 및 공극률의 값으로부터, 이들 입자가 구상이고, 또한 중공부를 갖는 것을 확인하였다.

[0316] [실시예 2]

[0317] 실시예 1에 있어서, 상기 「(3) 중합 공정」에서, 반응 촉진용 첨가액으로서 MEK 5 부 대신에 아세트산에틸(20℃의 물에 대한 용해도: 83 g/L) 5 부를 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 순서로, 실시예 2의 중공 입자를 제조하였다.

[0318] [실시예 3]

[0319] 실시예 1에 있어서, 상기 「(3) 중합 공정」에서, 반응 촉진용 첨가액으로서 첨가한 MEK의 첨가량을 5 부에서 2 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 순서로, 실시예 3의 중공 입자를 제조하였다.

[0320] [실시예 4]

[0321] 실시예 1에 있어서, 상기 「(3) 중합 공정」에서, 반응 촉진용 첨가액을 첨가하는 타이밍을, 80℃ 도달 후 1시간 경과시에서 80℃ 도달 후 8시간 경과시로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 순서로, 실시예 4의 중공 입자를 제조하였다.

[0322] [실시예 5]

[0323] 실시예 1에 있어서, 상기 「(1) 혼합액 조제 공정」에서, DVB960의 첨가량을 38.7 부에서 36.7 부로 변경하고, 또한, 상기 「(3) 중합 공정」에서, MEK 5 부 대신에 알릴메타크릴레이트(AMA)(20℃의 물에 대한 용해도: 2.2 g/L) 2 부를 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 순서로, 실시예 5의 중공 입자를 제조하였다.

[0324] [실시예 6]

[0325] 실시예 1에 있어서, 상기 「(3) 중합 공정」에서, MEK의 첨가량을 5 부에서 10 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 순서로, 실시예 6의 중공 입자를 제조하였다.

[0326] [실시예 7]

[0327] 실시예 1에 있어서, 상기 「(1) 혼합액 조제 공정」에서, DVB960의 첨가량을 38.7 부에서 49.6 부로 변경하고, 중합 개시제의 첨가량 및 헵탄의 첨가량을 표 2에 따라 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 순서로, 실시예 7의 중공 입자를 제조하였다.

[0328] [실시예 8]

[0329] 실시예 1에 있어서, 상기 「(1) 혼합액 조제 공정」에서, DVB960의 첨가량을 38.7 부에서 33.0 부로 변경하고, 중합 개시제의 첨가량 및 헵탄의 첨가량을 표 2에 따라 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 순서로, 실시예

8의 중공 입자를 제조하였다.

[0330] [실시예 9]

[0331] 실시예 1에 있어서, 상기 「(1) 혼합액 조제 공정」에서, DVB960의 첨가량을 38.7 부에서 37.7 부로 변경하고, 또한 스티렌 1.0 부를 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 순서로, 실시예 9의 중공 입자를 제조하였다.

[0332] [실시예 10]

[0333] 실시예 1에 있어서, 상기 「(1) 혼합액 조제 공정」에서, DVB960의 첨가량을 38.7 부에서 32.7 부로 변경하고, 또한 스티렌 6.0 부를 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 순서로, 실시예 10의 중공 입자를 제조하였다.

[0334] [실시예 11]

[0335] 실시예 1에 있어서, 상기 「(1) 혼합액 조제 공정」에서, DVB960의 첨가량을 38.7 부에서 28.7 부로 변경하고, 또한 스티렌 10.0 부를 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 순서로, 실시예 11의 중공 입자를 제조하였다.

[0336] [실시예 12]

[0337] 실시예 1에 있어서, 상기 「(3) 중합 공정」에서, 반응 촉진용 첨가액으로서 MEK 5 부 대신에 3-펜탄온(20℃의 물에 대한 용해도: 47 g/L) 5 부를 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 순서로, 실시예 12의 중공 입자를 제조하였다.

[0338] [실시예 13]

[0339] 실시예 1에 있어서, 상기 「(3) 중합 공정」에서, 반응 촉진용 첨가액으로서 MEK 5 부 대신에 아세트산메틸(20℃의 물에 대한 용해도: 250 g/L) 5 부를 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 순서로, 실시예 13의 중공 입자를 제조하였다.

[0340] [실시예 14]

[0341] 실시예 1에 있어서, 상기 「(1) 혼합액 조제 공정」에서, DVB960의 첨가량을 38.7 부에서 36.7 부로 변경하고, 상기 「(3) 중합 공정」에서, 반응 촉진용 첨가액으로서 MEK 5 부 대신에 메틸메타크릴레이트(20℃의 물에 대한 용해도: 15.9 g/L) 2 부를 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 순서로, 실시예 14의 중공 입자를 제조하였다.

[0342] [실시예 15]

[0343] 실시예 1에 있어서, 상기 「(1) 혼합액 조제 공정」에서, DVB960의 첨가량을 38.7 부에서 36.7 부로 변경하고, 상기 「(3) 중합 공정」에서, 반응 촉진용 첨가액으로서 MEK 5 부 대신에 t-부틸아미노에틸메타크릴레이트(20℃의 물에 대한 용해도: 18 g/L) 2 부를 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 순서로, 실시예 15의 중공 입자를 제조하였다.

[0344] [비교예 1]

[0345] 실시예 1에 있어서, 상기 「(3) 중합 공정」에서 반응 촉진용 첨가액을 첨가하지 않은 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 순서로, 비교예 1의 중공 입자를 제조하였다.

[0346] [비교예 2]

[0347] 실시예 1에 있어서, 상기 「(3) 중합 공정」에서, 반응 촉진용 첨가액을 첨가하는 타이밍을, 80℃ 도달 후 1시간 경과시에서 승온 전으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 순서로, 비교예 2의 중공 입자를 제조하였다.

[0348] [비교예 3]

[0349] 실시예 1에 있어서, 상기 「(1) 혼합액 조제 공정」에서, DVB960의 첨가량을 38.7 부에서 33.7 부로 변경하고, 중합 개시제의 첨가량을 표 3에 따라 변경하고, 또한, 상기 「(3) 중합 공정」에서, MEK 5 부 대신에 스티렌(St)(20℃의 물에 대한 용해도: 0.3 g/L) 5 부를 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 순서로, 비교예 3의 중공 입자를 제조하였다.

[0350] [비교예 4]

- [0351] 상기 특허문헌 2의 실시예 1의 순서와 동일하게 하여, 비교예 4의 중공 입자를 제조하였다.
- [0352] 즉, 스티렌 1.15 부, DVB810(: 상품명, 닛테츠 케미컬 & 머티리얼사 제조, 디비닐벤젠 81%, 에틸비닐벤젠 19%) 1.85 부, 헵탄 2.4 부, HS 크리스타 4100(: 상품명, 측쇄 결정성 폴리올레핀, 호코쿠 세이유 주식회사 제조) 0.3 부, 블랜머 50PEP-300(: 상품명, 폴리에틸렌글리콜프로필렌글리콜모노메타크릴레이트, 니치유 주식회사 제조) 0.3 부, 퍼로일 L(: 상품명, 중합 개시제, 니치유 주식회사 제조) 0.099 부를 혼합하여, 유상을 제작하였다.
- [0353] 이어서, 이온 교환수 34 부와 라피줄 A-80(계면 활성제, 니치유 주식회사) 0.017 부를 혼합하여, 수상을 제작하였다.
- [0354] 수상에 유상을 첨가하고, 초음파 호모게나이저를 사용하여 현탁액의 조제를 행하였다. 얻어진 현탁액을 70℃에서 4시간 가열함으로써 중합을 행하여, 슬러리를 얻었다. 얻어진 슬러리를 100℃에서 24시간 가열함으로써, 비교예 4의 중공 입자를 얻었다.
- [0355] <중합 전화율의 측정>
- [0356] 각 실시예 및 각 비교예의 중합 공정에 있어서, 반응 촉진용 첨가액을 첨가하는 시점의 현탁액 50 g을 채취하고, 가압 여과함으로써, 당해 현탁액에 포함되는 입자(수분과 소수성 용제를 포함한다)를 얻었다.
- [0357] 가압 여과하여 얻어진 상기 입자로부터 약 3 g을 채취하고, 아세트산에틸 27 g을 첨가하여 15분간 교반한 후, 메탄올 13 g을 첨가하여 다시 10분간 교반하였다. 얻어진 용액을 정치하여, 불용분을 침전시키고, 이 용액의 상청액을 측정용 시료로서 채취하였다. 측정용 시료 2 μ L를 가스 크로마토그래프에 주입하여, 이하의 조건으로 가스 크로마토그래피(GC)에 의해 측정용 시료 중의 중합성 단량체량을 정량하고, 이것을, 반응 촉진용 첨가액을 첨가하는 시점의 미반응의 중합성 단량체의 질량으로 하였다.
- [0358] 또한, 가압 여과하여 얻어진 상기 입자를 200℃에서 2시간 건조시킴으로써, 수분과 소수성 용제를 제거하고, 상기 반응 촉진용 첨가액 첨가시에 생성되어 있는 입자의 고형분의 질량을 구하였다.
- [0359] 그리고, 하기 식(B)에 의해 중합 전화율을 산출하였다.
- [0360] 식(B):
- [0361] 중합 전화율(질량%) = $100 - \{ \text{미반응의 중합성 단량체의 질량} / (\text{반응 촉진용 첨가액 첨가시에 생성되어 있는 입자의 고형분의 질량} + \text{미반응의 중합성 단량체의 질량}) \} \times 100$
- [0362] <GC의 조건>
- [0363] 칼럼: TC-WAX(0.25 mm $\times$ 30 m)
- [0364] 칼럼 온도: 80℃
- [0365] 인젝션 온도: 200℃
- [0366] FID 검출측 온도: 200℃
- [0367] [평가]
- [0368] 각 실시예 및 각 비교예에서 얻은 중공 입자에 대하여, 이하의 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1~3에 나타낸다.
- [0369] 1. 중공 입자의 밀도 및 공극률
- [0370] 1-1. 중공 입자의 겉보기 밀도의 측정
- [0371] 먼저, 용량 100 cm^3 의 메스 플라스크에 약 30 cm^3 의 중공 입자를 충전하고, 충전한 중공 입자의 질량을 정확하게 칭량하였다. 다음으로, 중공 입자가 충전된 메스 플라스크에, 기포가 들어가지 않도록 주의하면서, 이소프로판올을 표선까지 정확하게 채웠다. 메스 플라스크에 첨가한 이소프로판올의 질량을 정확하게 칭량하고, 하기 식(I)에 기초하여, 중공 입자의 겉보기 밀도 $D_1(\text{g}/\text{cm}^3)$ 을 계산하였다.
- [0372] 식(I)

- [0373] 겉보기 밀도 $D_1 = [\text{중공 입자의 질량}]/(100 - [\text{이소프로판올의 질량}]/[\text{측정 온도에서의 이소프로판올의 비중}])$
- [0374] 1-2. 중공 입자의 진밀도의 측정
- [0375] 미리 중공 입자를 분쇄한 후, 용량 100 cm^3 의 메스 플라스크에 중공 입자의 분쇄편을 약 10 g 충전하고, 충전한 분쇄편의 질량을 정확하게 칭량하였다.
- [0376] 다음은, 상기 겉보기 밀도의 측정과 마찬가지로 이소프로판올을 메스 플라스크에 첨가하고, 이소프로판올의 질량을 정확하게 칭량하고, 하기 식(II)에 기초하여, 중공 입자의 진밀도 $D_0(\text{g/cm}^3)$ 을 계산하였다.
- [0377] 식(II)
- [0378] 진밀도 $D_0 = [\text{중공 입자의 분쇄편의 질량}]/(100 - [\text{이소프로판올의 질량}]/[\text{측정 온도에서의 이소프로판올의 비중}])$
- [0379] 1-3. 공극률의 산출
- [0380] 중공 입자의 겉보기 밀도 D_1 과 진밀도 D_0 으로부터, 하기 식(III)에 기초하여, 중공 입자의 공극률을 계산하였다.
- [0381] 식(III)
- [0382] $\text{공극률}(\%) = 100 - (\text{겉보기 밀도 } D_1/\text{진밀도 } D_0) \times 100$
- [0383] 2. 체적 평균 입경(D_v) 및 개수 평균 입경(D_n)의 측정, 그리고 입경 분포(D_v/D_p)의 산출
- [0384] 입도 분포 측정기(베크만·쿨터사 제조, 상품명: 멀티사이저 4e)를 사용하여 중공 입자의 체적 평균 입경(D_v) 및 개수 평균 입경(D_n)을 측정하고, 입경 분포(D_v/D_n)를 산출하였다. 측정 조건은, 애퍼처 직경: $50 \mu\text{m}$, 분산 매체: 아이소톤 II(: 상품명), 농도 10%, 측정 입자 개수: 100,000개로 하였다.
- [0385] 구체적으로는, 입자 샘플 0.2 g을 비커에 취하고, 그 안에 분산체로서 계면 활성제 수용액(후지 필름사 제조, 상품명: 드라이웰)을 첨가하였다. 거기에, 분산 매체를 2 ml 더 첨가하고, 입자를 습윤시킨 후, 분산 매체를 10 ml 첨가하고, 초음파 분산기로 1분간 분산시키고 나서 상기 입도 분포 측정기에 의한 측정을 행하였다.
- [0386] 3. 중공 입자의 비유전율(D_k) 및 유전 정접(D_f)의 측정
- [0387] 섭동 방식의 측정 장치(AET사 제조, 형식: ADMS01Nc)를 사용하여, 주파수 1 GHz, 실온(25°C) 하에서의 중공 입자의 비유전율 및 유전 정접을 측정하였다.
- [0388] 4. 침지 시험(톨루엔 내용제성)
- [0389] 25°C 의 환경 하, 중공 입자 0.1 mg을 톨루엔 4 mL에 첨가하고, 진탕기를 사용하여 진탕 속도 100 rpm의 조건으로 10분간 진탕 후, 48시간 정치하고, 침전된 중공 입자의 비율을 구하여, 하기 평가 기준으로 평가하였다. 한편, 톨루엔 중에 침전된 중공 입자를 원심 분리기로 분리하고, 건조하여, 톨루엔 중에 침전된 중공 입자의 질량을 측정하였다. 톨루엔에 침지시킨 중공 입자 전체의 질량에 대한, 톨루엔 중에 침전된 중공 입자의 질량의 비율을 산출함으로써, 침전된 중공 입자의 비율을 구하였다.
- [0390] (침지 시험의 평가 기준)
- [0391] AA: 침전된 중공 입자가 1 질량% 미만
- [0392] A: 침전된 중공 입자가 1 질량% 이상 3 질량% 미만
- [0393] B: 침전된 중공 입자가 3 질량% 이상 5 질량% 미만
- [0394] C: 침전된 중공 입자가 5 질량% 이상
- [0395] 5. 중공 입자를 포함하는 PPE 필름의 비유전율(D_k) 및 유전 정접(D_f)의 측정
- [0396] 5-1. 중공 입자를 포함하는 PPE 필름의 제작
- [0397] 폴리페닐렌에테르(PPE)의 65% 톨루엔 용액(미츠비시 가스 화학사 제조, 제품명: OPE-2200) 20 g을 컵에 계량하고, 중공 입자 1.50 g, 퍼쿠밀(등록상표) D(니치유 주식회사 제조) 0.15 g을 첨가하고, 유성식 교반 탈포 장치

(쿠라보 주식회사 제조, 제품명: 마제루스타)에 균일하게 분산시켜, 수지 조성물을 얻었다. 유리판에 주름 없이 알루미늄 포일을 부착하고, 알루미늄 포일 상에, 얻어진 수지 조성물을 바 코터 No.75를 사용해 도공하여, 도막을 형성하였다. 당해 도막을 질소 분위기 하에서, 80℃에서 1시간, 120℃에서 30분, 160℃에서 1시간의 순서로 가열하여 경화시켜, 중공 입자를 포함하는 PPE 필름을 알루미늄 포일 상에 형성하였다. 당해 필름과 알루미늄 포일의 적층체를 1 N 규정 염산 수용액에 하룻밤 침지시킴으로써 알루미늄 포일을 제거하여 필름만을 얻었다. 얻어진 필름을 이온 교환수로 세정하고, 건조함으로써, 중공 입자를 포함하는 PPE 필름을 얻었다.

5-2. 필름의 비유전율(Dk) 및 유전 정접(Df)의 측정

상기에서 얻어진 중공 입자를 포함하는 PPE 필름을 폭 3 mm, 길이 80 mm로 재단하여, 측정 샘플을 얻었다. 얻어진 측정 샘플에 대하여, JIS C 2565에 준거하고, 섭동 방식의 측정 장치(AET사 제조, 형식: ADMS01Nc)를 사용하여, 주파수 1 GHz, 실온(25℃) 하에서의 중공 입자 함유 PPE 필름의 비유전율 및 유전 정접을 측정하였다.

또한, 참고예 1로서, 중공 입자를 포함하지 않는 PPE 필름에 대해, 동일하게 하여 비유전율 및 유전 정접을 측정하였다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
	37.15	37.15	37.15	37.15	35.23	37.15
중합성 단량체	에틸비닐벤젠[부]	1.55	1.55	1.55	1.47	1.55
소수성 용제	헥산[부]	61.3	61.3	61.3	61.3	61.3
첨가제	로잔산[부]	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
중합 개시제	종류	Trigonox 27	Trigonox 27	Trigonox 27	Trigonox 27	Trigonox 27
반응 촉진용 첨가제	[부]	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89
	종류	MEK	아세토산에틸	MEK	AMA	MEK
	[부]	5	5	5	2	10
	첨가제의 타이밍	80℃도달 후 1시간	80℃도달 후 1시간	80℃도달 후 8시간	80℃도달 후 1시간	80℃도달 후 1시간
중합 조건	첨가제의 중합 전화율	49%	56%	84%	52%	49%
	중합 온도	80℃	80℃	80℃	80℃	80℃
	중류	Mg(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Mg(OH) ₂
	[부]	10	10	10	10	10
중공 입자 조성	공극률 [%]	70	70	70	70	70
	Dv [μm]	3.0	3.1	2.6	3.2	3.1
	Dn [μm]	2.1	2.1	1.8	2.6	2.1
	Dv/Dn	1.4	1.5	1.5	1.8	1.5
	입자Dk@1GHz	1.37	1.37	1.36	1.39	1.41
	입자Df@1GHz	7.7E-04	7.1E-04	6.9E-04	7.4E-04	7.5E-04
PPE 필름 특성	물성에 대응제성	AA	AA	AA	A	A
	PPE 필름Dk@1GHz	2.22	2.22	2.20	2.23	2.23
	PPE 필름Df@1GHz	4.5E-03	4.3E-03	4.0E-03	4.40E-03	4.40E-03

표 2

표 2

	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15
	DVB960								
중합성 단량체	49.6	33.0	37.7	32.7	28.7	38.7	38.7	36.7	36.7
	47.62	31.68	36.19	31.39	27.55	37.15	37.15	35.23	35.23
예열비닐벤젠[부]	1.98	1.32	1.51	1.31	1.15	1.55	1.55	1.47	1.47
스티렌[부]			1.0	6.0	10.0				
소수성 용제	50.4	67.0	61.3	61.3	61.3	61.3	61.3	61.3	61.3
첨가제	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	Trigonox 27	Trigonox 27	Trigonox 27	Trigonox 27	Trigonox 27	Trigonox 27	Trigonox 27	Trigonox 27	Trigonox 27
중합 계시제									
	1.14	0.76	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89
	NEK	NEK	MEK	MEK	MEK	3-원탄은	아세트산메틸	MMA	t-BAENA
반응 촉진용 첨가제	5	5	5	5	5	5	5	2	2
	80℃도달 후 1시간	80℃도달 후 1시간	80℃도달 후 1시간	80℃도달 후 1시간	80℃도달 후 1시간	80℃도달 후 1시간	80℃도달 후 1시간	80℃도달 후 1시간	80℃도달 후 1시간
중합 조건	42%	61%	49%	54%	64%	50%	50%	50%	50%
분산 안정제	80℃	80℃	80℃	80℃	80℃	80℃	80℃	80℃	80℃
	Mg(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Mg(OH) ₂
	10	10	10	10	10	10	10	10	10
공극률[%]	60	75	70	70	70	70	70	70	70
Dv [μm]	2.7	3.0	3.0	3.2	3.2	2.9	3.0	2.8	2.9
Dn [μm]	2.9	2.1	2.2	2.1	2.1	2.0	2.0	2.0	2.0
Dv/Dn	1.4	1.4	1.4	1.5	1.5	1.5	1.5	1.4	1.5
입자 Dk@1GHz	1.48	1.31	1.36	1.36	1.35	1.36	1.36	1.36	1.36
입자 Df@1GHz	9.8F-04	5.9F-04	7.0F-04	6.8F-04	7.1F-04	7.1F-04	7.0F-04	9.2F-04	9.0F-04
흡수율 내용제 성	AA	B	AA	A	B	AA	AA	AA	AA
PPE 필름 Dk@1GHz	2.30	2.18	2.20	2.20	2.19	2.21	2.21	2.21	2.21
PPE 필름 Df@1GHz	4.80E-03	3.90E-04	4.40E-03	4.20E-03	4.30E-03	4.30E-03	4.30E-03	4.60E-03	4.60E-03

표 3

표 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	참고예 1
중합성 단량체	디비닐벤젠 [부]	37.15	37.15	32.35	1.50
	에틸비닐벤젠 [부]	1.55	1.55	1.35	0.35
	스티렌 [부]				1.15
	블렌더 50PBP-300 [부]				0.3
소수성 용제	헵탄 [부]	61.3	61.3	61.3	2.4
	로진산 [부]	0.05	0.05	0.05	0.3
	BS 크리스탈 4100 [부]				0.3
	종류	Trigonox 27	Trigonox 27	Trigonox 27	페로일 1
반응 촉진용 첨가액	[부]	0.89	0.89	1.49	0.099
	종류		MEK	ST	
	[부]		5	5	
	첨가의 타이밍		중합 반응 전	80℃ 도달 후 1시간	
중합 조건	첨가시의 중합 전화를		0%	52%	
	중합 온도	80℃	80℃	80℃	70℃
	중류	Mg(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Mg(OH) ₂	A-80
	[부]	10	10	10	0.017
분산 안정제	공극률 [%]	61	68	73	35
	Dv [μm]	2.6	2.6	2.9	0.4
	Dn [μm]	1.8	1.8	2.0	0.3
	Dv/Dn	1.5	1.5	1.4	1.3
중공 입자 형성	입자 Dk@1GHz	1.47	1.47	1.44	1.80
	입자 Df@1GHz	7.5E-04	7.5E-04	6.4E-04	7.0E-03
	톨루엔 내용제성	C	C	C	C
	PPE 필름 Dk@1GHz	2.31	2.32	2.28	2.54
PPE 필름 형성	PPE 필름 Df@1GHz	5.4E-03	5.50E-03	5.5E-03	6.0E-03
					2.57

[0403]

[0404]

한편, 표 1~3에 있어서, 유전 정점(Df)의 수치는, 간이화를 위하여, JIS X 0210에 규정되는 지수 표기를 이용한 다. 예를 들어, 「 7.7×10^{-4} 」은 「7.7E-04」라고 표기한다.

[0405]

[고찰]

[0406]

비교예 1~3에서 얻어진 중공 입자는, 공극률이 50% 이상이고, 셀이, 가교성 탄화수소 단량체 단위를 70 질량% 이상 포함하는 중합체를 함유하지만, 상기 침지 시험에 있어서 톨루엔 중에 침전되는 중공 입자가 5 질량% 이상이었다. 그 때문에, 비교예 1~3에서 얻어진 중공 입자는, 비유전을 및 유전 정점이 낮지만, PPE 필름을 저유전율화 및 저유전정점화하는 효과가 떨어져 있었다. 비교예 1~3에서는, PPE 필름의 제작 과정에서 수지 조성물 중의 톨루엔이 중공 입자 내에 침투하고, 얻어진 PPE 필름 중의 중공 입자 내에 톨루엔이 잔류하고 있었기 때문에, PPE 필름을 충분히 저유전율화 및 저유전정점화할 수 없었다고 추정된다. 또한, 비교예 1에서는, 중합 공정에서 반응 촉진용 첨가액을 첨가하지 않음으로써, 셀의 가교 반응이 촉진되지 않았기 때문에, 내용제성이 우수한 셀이 형성되지 않았다고 추정된다. 비교예 2에서는, 중합 반응 전에 반응 촉진용 첨가액을 첨가함으로써, 반응 촉진용 첨가액에 의한 셀의 가교 반응을 촉진하는 효과가 발휘되지 않았기 때문에, 내용제성이 우수한 셀이 형성되지 않았다고 추정된다. 비교예 3에서는, 중합 공정에 있어서, 반응 촉진용 첨가액 대신에, 스티렌을 첨가하였으나, 스티렌은 물에 대한 용해도가 낮아, 셀 내에 파괴 들어갈 수 없었기 때문에, 셀의 가교 반응을

촉진시키는 효과가 얻어지지 않아, 내용제성이 우수한 셀이 형성되지 않았다고 추정된다.

[0407] 비교예 4는, 특허문헌 2의 실시예 1에 상당하며, 얻어진 중공 입자는, 공극률이 50% 미만이고, 셀이 함유하는 중합체 중의 가교성 탄화수소 단량체 단위가 70 질량% 미만이고, 상기 침지 시험에 있어서 톨루엔 중에 침전되는 중공 입자가 5 질량% 이상이었다. 그 때문에, 비교예 4에서 얻어진 중공 입자는, 비유전을 및 유전 정접이 높고, 내용제성이 떨어져, PPE 필름을 저유전율화 및 저유전정접화하는 효과가 떨어져 있었다. 비교예 4에서 얻어진 중공 입자는, 공극률이 낮음으로써 비유전을 및 유전 정접이 높고, 또한, 셀의 가교 밀도가 불충분함으로써, 내용제성이 떨어져 있었다고 추정된다. 비교예 4에서는, 중공 입자 자체의 유전 특성이 떨어져 있었던 데다, 중공 입자의 내용제성이 불충분하여, PPE 필름의 제작 과정에서 수지 조성물 중의 톨루엔이 중공 입자 내에 침투하고, 얻어진 PPE 필름 중의 중공 입자 내에 톨루엔이 잔류하고 있었기 때문에, PPE 필름이 충분히 저유전율화 및 저유전정접화되지 않았다고 추정된다.

[0408] 이에 대하여, 각 실시예에서 얻어진 중공 입자는, 공극률이 50% 이상이고, 셀이 가교성 탄화수소 단량체 단위를 70 질량% 이상 포함하는 중합체를 함유하고, 상기 침지 시험에 있어서 톨루엔 중에 침전되는 중공 입자가 5 질량% 미만이고, 비유전을 및 유전 정접이 낮아, PPE 필름을 저유전율화 및 저유전정접화하는 효과도 우수하였다. 각 실시예에서는, 혼합액에 포함되는 중합성 단량체 100 질량% 중, 가교성 탄화수소 단량체의 함유량을 70 질량% 이상으로 하고, 중합 반응의 도중에 반응 촉진용 첨가액을 첨가함으로써, 유전 특성 및 내용제성이 우수한 중공 입자를 얻을 수 있었다. 각 실시예에서는, 중합성 단량체 중의 탄화수소 단량체의 함유량이 충분히 많았기 때문에, 형성된 셀이 유전 특성이 우수한 수지 조성을 갖고, 또한, 중합성 단량체 중의 가교성 단량체의 함유량이 충분히 많은 데다, 반응 촉진용 첨가액의 첨가에 의해 셀의 가교 반응이 촉진됨으로써, 가교 밀도가 높은 셀이 형성되었기 때문에, 얻어진 중공 입자는 유전 특성 및 내용제성이 우수하였다고 추정된다.

[0409] 또한, 각 실시예에서는, 중공 입자 자체의 유전 특성이 우수하였던 데다, 중공 입자가 내용제성이 우수하여, PPE 필름의 제작 과정에서 수지 조성물 중의 톨루엔이 중공 입자 내에 침투하기 어렵고, 얻어진 PPE 필름 중의 중공 입자 내에 톨루엔이 거의 잔류하고 있지 않았거나 또는 전혀 잔류하고 있지 않았기 때문에, PPE 필름을 저유전율화 및 저유전정접화시키는 효과가 우수하였다고 추정된다.

부호의 설명

- [0410]
- 1 수계 매체
 - 2 저극성 재료
 - 4a 소수성 용제
 - 4b 소수성 용제 이외의 재료
 - 6 셀
 - 7 중공부
 - 8 액적
 - 9 전구체 입자
 - 10 중공부가 기체로 채워진 중공 입자

도면

도면1

