(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)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/181580 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 220/20 (2006.01) *B01J 13/18* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/007122

(22) 国際出願日： 2022年2月22日(22.02.2022)

(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 2021-030282 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: 黒川 尚 (**KUROKAWA, Hisashi**); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目６番２号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 岸本 達人, 外(**KISHIMOTO, Tatsuhito** et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目１６番１０号 オークビル京橋３階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).

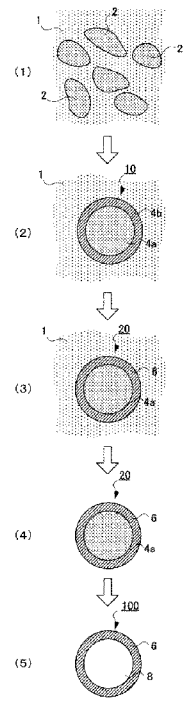
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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.

WO 2022/181580 A1

(54) **Title:** THERMAL CONDUCTIVITY REGULATING AGENT AND MOLDED BODY

(54) 発明の名称： 熱伝導率調整剤及び成形体

[図1]



(57) **Abstract:** The present invention provides: a thermal conductivity regulating agent in the form of hollow particles, the thermal conductivity regulating agent being capable of decreasing the thermal conductivity of a molded body that uses a varnish as a starting material, and the like; and a molded body which contains this thermal conductivity regulating agent and has a decreased thermal conductivity. A thermal conductivity regulating agent that is in the form of hollow particles, each of which comprises a shell containing a resin and a hollow part surrounded by the shell, wherein: the shell contains, as the resin, a polymer that contains 80 parts by mass or more of a crosslinkable monomer unit in 100 parts by mass of all the monomer units; and with respect to an immersion test of the thermal conductivity regulating agent, in which 0.1 mg of the thermal conductivity regulating agent is added to 4 mL of acetone in an environment of 25 °C, shaken for 10 minutes at a shaking speed of 100 rpm, and subsequently left at rest for 48 hours, the amount of the thermal conductivity regulating agent that settled out in the acetone is less than 5% by mass.

(57) 要約：ワニスを原料とする成形体等の熱伝導率を低減することができる中空粒子の形態の熱伝導率調整剤、及び当該熱伝導率調整剤を含有し、熱伝導率が低減された成形体を提供する。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の形態の熱伝導率調整剤であって、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８０質量部以上含む重合体を含有し、２５℃の環境下、熱伝導率調整剤０．１ｍｇをアセトン４ｍＬに添加し、振とう速度１００ｒｐｍの条件で１０分間振とうした後、４８時間静置する熱伝導率調整剤の浸漬試験において、アセトン中に沈殿する熱伝導率調整剤が５質量％未満である、熱伝導率調整剤。

［続葉有］

(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, 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 ： 熱伝導率調整剤及び成形体

技術分野

[0001] 本開示は、中空粒子の形態の熱伝導率調整剤、及び当該熱伝導率調整剤を含有する成形体に関する。

背景技術

[0002] 中空粒子（中空樹脂粒子）は、粒子の内部に空洞がある粒子であり、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、水系塗料、紙塗被組成物などの用途だけでなく、更に、自動車、航空、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中空粒子が利用されている。

[0003] 特許文献１には、１０～１５０ｎｍの平均粒子径及び９５％以上のゲル分率を有し、シェルがビニル系樹脂を含有する中空粒子の形態の熱伝導率調整剤が開示されている。特許文献１には、当該熱伝導率調整剤を添加することにより、反射率が低いフィルムを作製することができると記載されている。

[0004] 一方で、本出願人は、特許文献２に、断熱性に優れた中空樹脂粒子として、個数平均粒径が０．１～９．０μｍであり、空隙率が７０～９９％であり、揮発性有機化合物量が５質量％以下である中空樹脂粒子を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１７－６６３５１号公報

特許文献2：国際公開第２０１９／１８８９９６号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、従来の中空粒子の形態の熱伝導率調整剤は、溶剤を含有す

る樹脂組成物（ワニス）を原料とした成形体に添加した場合に、粒子内部の空隙が維持されず、成形体の熱伝導率を十分に低減できない場合があった。

本開示の課題は、ワニスを原料とする成形体等の熱伝導率を低減することができる中空粒子の形態の熱伝導率調整剤、及び当該熱伝導率調整剤を含有し、熱伝導率が低減された成形体を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、中空粒子が備えるシェルの極性溶剤に対する浸透性に着目し、シェルの組成及び形成方法等を調整することでアセトンが浸透しにくいシェルとした中空粒子は、耐溶剤性に優れ、潰れにくく、当該中空粒子を含有するワニスを用いて成形体を作製した場合にも粒子形状が維持されるため、ワニスを原料とする成形体の熱伝導率を低減できることを見出した。

[0008] 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の形態の熱伝導率調整剤であって、

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８０質量部以上含む重合体を含有し、

２５℃の環境下、熱伝導率調整剤０．１ｍｇをアセトン４ｍＬに添加し、振とう速度１００ｒｐｍの条件で１０分間振とうした後、４８時間静置する熱伝導率調整剤の浸漬試験において、アセトン中に沈殿する熱伝導率調整剤が５質量％未満である、熱伝導率調整剤を提供する。

[0009] 本開示の熱伝導率調整剤においては、前記シェルに含まれる前記重合体が、２０℃の蒸留水に対する溶解度が０．３ｇ／Ｌ以上である親水性非架橋性単量体に由来する親水性非架橋性単量体単位を更に含み、前記重合体の全単量体単位１００質量部中、前記親水性非架橋性単量体単位の含有量が２～２０質量部であり、前記架橋性単量体単位の含有量が８０～９８質量部であることが好ましい。

[0010] 本開示の熱伝導率調整剤においては、前記シェルに含まれる前記重合体が、前記架橋性単量体単位として、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、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５～５０質量部であることが好ましい。

[0011] 本開示の熱伝導率調整剤においては、空隙率が５０％以上であることが好ましい。

[0012] 本開示の熱伝導率調整剤においては、体積平均粒径が１．０～３０．０μｍであることが好ましい。

[0013] 本開示は、上記本開示の熱伝導率調整剤を含有する成形体を提供する。

発明の効果

[0014] 上記の如き本開示の熱伝導率調整剤によれば、ワニスを用いて形成される成形体等の熱伝導率を低減することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本開示の熱伝導率調整剤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

[0016] 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。

また、本開示においては、２０℃の蒸留水に対する溶解度が０．３ｇ／Ｌ以上の重合性単量体を親水性単量体と称し、２０℃の蒸留水に対する溶解度が０．３ｇ／Ｌ未満の重合性単量体を非親水性単量体と称する。

[0017] １．熱伝導率調整剤

本開示の熱伝導率調整剤は、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の形態の熱伝導率調整剤であって、

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８０質量部以上含む重合体を含有し、

２５℃の環境下、熱伝導率調整剤０．１ｍｇをアセトン４ｍＬに添加し、振とう速度１００ｒｐｍの条件で１０分間振とうした後、４８時間静置する熱伝導率調整剤の浸漬試験において、アセトン中に沈殿する熱伝導率調整剤が５質量％未満であることを特徴とする。

[0018] 本開示の熱伝導率調整剤は、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中空粒子の形態を有する。

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。

本開示の中空粒子の形態の熱伝導率調整剤は、中空部が空気又は窒素等の気体で満たされている又は真空に近い減圧状態であることが好ましい。

[0019] 中空粒子は、粒子内部に中空部を有することから、中空粒子を添加した各種組成物及び成形体等に軽量化、断熱化等の性能を付与することができる。

しかしながら、従来の中空粒子の形態の熱伝導率調整剤は、成形体の原料となるワニスに添加した際に、ワニス中の溶剤や樹脂が粒子の内部に浸透することで潰れやすくなり、当該ワニスを用いて形成された成形体中では、粒子内部の空隙を維持できず、成形体の熱伝導率を十分に低減できない場合が

あった。

これに対し、本開示の熱伝導率調整剤は、中空粒子の形態を有するものの、ワニス中、及びワニスを成形加工する際に潰れにくく、ワニスを原料とした成形体中でも粒子内部の空隙を維持できるため、当該成形体の熱伝導率を低減することができる。

本開示の中空粒子の形態の熱伝導率調整剤は、シェル中に含有される重合体が、全単量体単位１００質量部中に架橋性単量体単位を８０質量部以上含むため、シェル中に占める架橋性単量体単位の含有割合が多く、シェル中に共有結合ネットワークが密に張り巡らされていると推定される。また、本開示の中空粒子の形態の熱伝導率調整剤は、上記浸漬試験においてアセトン中に沈殿する熱伝導率調整剤が５質量％未満であるため、シェルがアセトンを浸透しにくい緻密な構造を有し、シェル中の架橋構造がより一層緻密になっていると推定される。本開示の中空粒子の形態の熱伝導率調整剤は、このように、架橋性単量体単位を多く含むシェルを備える従来の中空粒子よりも、より一層緻密な構造を有することにより、耐溶剤性及び強度が向上しているため、粒子の内部に溶剤が浸透しにくく、更に、強度にも優れることにより、ワニス中に添加され、更に当該ワニスが成形加工されても潰れにくく、成形体中において粒子内部の空隙が維持される。そのため、本開示の中空粒子の形態の熱伝導率調整剤は、ワニスを原料とする成形体の熱伝導率調整剤として好適に用いることができる。

本開示の熱伝導率調整剤は、中空粒子の形態を有することから、以下において、本開示の熱伝導率調整剤を、本開示の中空粒子又は単に中空粒子と称する場合がある。

[0020] 本開示の中空粒子は、空隙率が５０％以上であることが好ましく、より好ましくは６０％以上であり、更に好ましくは７０％以上である。空隙率が上記下限値以上であることにより、中空粒子による断熱化及び軽量化等の効果が優れる。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、潰れにくくする点から、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。

[0021] 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から算出される。

中空粒子の見かけ密度D_1の測定法は以下の通りである。まず、容量１００ｃｍ^{3}のメスフラスコに約３０ｃｍ^{3}の中空粒子を充填し、充填した中空粒子の質量を精確に秤量する。次に、中空粒子が充填されたメスフラスコに、気泡が入らないように注意しながら、イソプロパノールを標線まで精確に満たす。メスフラスコに加えたイソプロパノールの質量を精確に秤量し、下記式（Ｉ）に基づき、中空粒子の見かけ密度D_1（ｇ／ｃｍ^3）を計算する。

式（Ｉ）

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。

[0022] 中空粒子の真密度D_0の測定法は以下の通りである。中空粒子を予め粉砕した後、容量１００ｃｍ^{3}のメスフラスコに中空粒子の粉砕片を約１０ｇ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（ＩＩ）に基づき、中空粒子の真密度D_0（ｇ／ｃｍ^3）を計算する。

式（ＩＩ）

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。

[0023] 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（ＩＩＩ）により算出される。

式（ＩＩＩ）

空隙率（％）＝１００－（見かけ密度$Ｄ_1$／真密度$Ｄ_0$）×１００

[0024] 本開示の中空粒子は、体積平均粒径が１．０～３０．０μｍであることが好ましい。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、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。また、中空粒子の体積平均粒径が上記下限値以上であれば、可視光線の波長の半波長分の中空径を有し、可視光線の反射及び屈折を助長するため、白色顔料として機能する。そのため、体積平均粒径が上記下限値以上の中空粒子を含有する樹脂組成物及び成形体は、反射率が上昇する。樹脂組成物又は成形体は、反射率が高いほど、外部からの熱が吸収されにくくなり、耐熱性が向上するため、反射率を上昇させることで、耐熱性を向上させることができる。

一方、中空粒子の体積平均粒径が上記上限値以下であることにより、中空粒子の強度の低下が抑制され、シェルの厚みが均一になりやすい。

本開示の中空粒子の体積平均粒径の下限は、より好ましくは３．０μｍ以上、更に好ましくは５．０μｍ以上、より更に好ましくは７．０μｍ以上である。本開示の中空粒子の体積平均粒径の上限は、より好ましくは２０．０μｍ以下、更に好ましくは１５．０μｍ以下、より更に好ましくは１０．０μｍ以下である。

[0025] 中空粒子の粒度分布（体積平均粒径（Ｄｖ）／個数平均粒径（Ｄｎ））は、例えば、１．０５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、粒子間における耐圧性及び耐熱性等の特性のバラつきが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（Ｄｖ）及び個数平均粒径（Ｄｎ）は、例えば、レーザー回折式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（Ｄｎ）及び体積平均粒径（Ｄｖ）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。

[0026] 本開示の中空粒子の形状は、内部に中空部が形成されていれば特に限定されず、例えば、球形、楕円球形、不定形等が挙げられる。これらの中でも、製造が容易である点、及び中空粒子の強度及び耐圧性に優れる点から球形が好ましい。

中空粒子は、１又は２以上の中空部を有していてもよい。また、中空粒子のシェル、及び、中空部を２つ以上有する場合には隣接し合う中空部を仕切る隔壁は、多孔質状となっていてもよい。粒子内部は、中空粒子の高い空隙率と、中空粒子の機械強度との良好なバランスを維持するために、中空部を１つのみ有するものが好ましい。

中空粒子は、平均円形度が、０．９５０～０．９９５であってもよい。

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、その断面図は後述する図１の（５）中の中空粒子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。

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。

[0027] 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８０質量部以上含む重合体を含有する。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溶剤性を向上させ、中空粒子による断熱化及び軽量化等の効果を向上させる点から、好ましくは８５質量部以上、より

好ましくは９０質量部以上である。上記架橋性単量体単位の含有の上限は、特に限定はされず、１００質量部以下であってよいが、後述する親水性非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９８質量部以下、より好ましくは９７質量部以下である。

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、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おいて、第一の重合反応及び第二の重合反応によって得られる、第一の重合性単量体及び第二の重合性単量体の重合体である。すなわち、本開示の中空粒子において、上記重合体に含まれる架橋性単量体単位及び非架橋性単量体単位は、通常、後述する第一の重合性単量体及び第二の重合性単量体に由来するものである。

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。

[0028] 上記重合体は、架橋性単量体単位として、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から選ばれる少なくとも１種を含む。中でも、中空粒子の強度及び耐溶剤性を向上させ、中空粒子による断熱化及び軽量化等の効果を向上させる点から、少なくとも２官能の架橋性単量体単位を含むことが好ましく、中空粒子の強度をより向上させる点から、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組み合わせて含むことがより好ましい。

なお、本開示においては、２官能の架橋性単量体に由来する架橋性単量体単位を「２官能の架橋性単量体単位」と称する場合があり、３官能以上の架橋性単量体に由来する架橋性単量体単位を「３官能以上の架橋性単量体単位

」と称する場合がある。

[0029] 上記重合体が２官能の架橋性単量体単位を含む場合、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溶剤性を向上させ、中空粒子による断熱化及び軽量化等の効果を向上させる点から、好ましくは６５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７５質量部以上である。一方で、上限としては、１００質量部以下であってよいが、３官能以上の架橋性単量体単位又は後述する親水性非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９８質量部以下、より好ましくは９５質量部以下、更に好ましくは９０質量部以下である。

[0030] 上記重合体が３官能以上の架橋性単量体単位を含む場合、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溶剤性を向上させ、中空粒子による断熱化及び軽量化等の効果を向上させる点から、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質量部以上である。一方で、上限としては、好ましくは５０質量部以下、より好ましくは４０質量部以下であり、２官能以上の架橋性単量体単位又は後述する親水性非架橋性単量体単位を十分に含有させる点から、更に好ましくは３０質量部以下であり、より更に好ましくは２５質量部以下である。

[0031] また、上記重合体が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んでいてもよい。これにより、強度及び耐熱性に優れる中空粒子とすることができる。

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。

なお、（メタ）アクリル系架橋性単量体の具体的な内容については、後述する本開示の熱伝導率調整剤の製造方法で述べる通りである。

[0032] また、上記重合体は、非架橋性単量体単位を更に含むことが好ましく、２０℃の蒸留水に対する溶解度が０．３ｇ／Ｌ以上である親水性非架橋性単量体単位を含むことがより好ましく、特に、後述する第二の重合性単量体に由来する親水性非架橋性単量体単位を含むことが好ましい。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て含むことにより、中空粒子のシェルの機械的特性が向上し、特に、非架橋性単量体単位として親水性非架橋性単量体単位を含むことにより、シェルが緻密な構造になりやすいため、中空粒子の強度及び耐溶剤性が向上しやすく、それにより、中空粒子による断熱化及び軽量化等の効果が向上しやすい。

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、０～２０質量部であり、中空粒子の強度を向上する点から、下限としては、好ましくは２質量部以上、より好ましくは３質量部以上、更に好ましくは４質量部以上であり、上限としては、好ましくは１５質量部以下、より好ましくは１２質量部以下、更に好ましくは１０質量部以下である。

上記重合体において、全単量体単位１００質量部中の親水性非架橋性単量体単位の含有量は、中空粒子の強度及び耐溶剤性を向上させ、中空粒子による断熱化及び軽量化等の効果を向上させる点から、下限としては、好ましくは２質量部以上、より好ましくは３質量部以上、更に好ましくは４質量部以上であり、上限としては、好ましくは２０質量部以下、より好ましくは１５質量部以下、更に好ましくは１２質量部以下、より更に好ましくは１０質量部以下である。

[0033] 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。

[0034] 本開示の中空粒子は、２５℃の環境下、中空粒子０．１ｍｇをアセトン４ｍＬに添加し、振とう速度１００ｒｐｍの条件で１０分間振とうした後、４８時間静置する中空粒子の浸漬試験において、アセトン中に沈殿する中空粒子が５質量％未満である。上記浸漬試験でアセトン中に沈殿する中空粒子の割合は、中空粒子のシェルの緻密さの指標になり、上記浸漬試験でアセトン中に沈殿する中空粒子の割合が少ないほど、中空粒子のシェルが緻密であると推定される。

上記浸漬試験でアセトン中に沈殿する中空粒子を５質量％未満とするためには、例えば、後述する本開示の中空粒子の製造方法のように、懸濁液を重合反応に供する工程で、架橋性単量体を特定量以上含む第一の重合性単量体の重合転化率が９３質量％以上になったときに、親水性単量体である第二の重合性単量体を添加して更に重合反応に供する方法で、且つシェルを形成する上記重合体中の架橋性単量体単位の含有割合が８０質量％以上となるように、中空粒子を製造すればよい。

[0035] 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とがある。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。

上述した中空粒子の浸漬試験において、アセトン中に沈殿する中空粒子が

５質量％未満である場合は、当該中空粒子１００個中、連通孔又はシェル欠陥を有する中空粒子は５個以下であるとみなすことができる。なお、シェルが連通孔及びシェル欠陥を有しない場合であっても、上述した中空粒子の浸漬試験において沈殿する中空粒子が５質量％以上となる場合がある。そのため、上述した中空粒子の浸漬試験において、沈殿する中空粒子が５質量％未満である場合とは、シェルが連通孔及びシェル欠陥が極めて少なく、且つシェルが緻密な架橋構造を有することを示すと考えられる。

[0036] ２．熱伝導率調整剤の製造方法

本開示の中空粒子の形態の熱伝導率調整剤は、例えば、

架橋性単量体を含む第一の重合性単量体、炭化水素系溶剤、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、前記第一の重合性単量体及び前記炭化水素系溶剤を含む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工程とを含み、

前記懸濁液を重合反応に供する工程において、前記第一の重合性単量体の重合転化率が９３質量％以上になったときに、２０℃の蒸留水に対する溶解度が０．３ｇ／Ｌ以上である第二の重合性単量体を添加して更に重合反応に供する、中空粒子の製造方法により得ることができる。

[0037] 上記中空粒子の製造方法は、第一の重合性単量体、炭化水素系溶剤、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、第一の重合性単量体と炭化水素系溶剤が相分離し、第一の重合性単量体が表面側に偏在し、炭化水素系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炭化水素系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。

このような基本技術において、懸濁液を重合反応に供する工程で、架橋性単量体を含む第一の重合性単量体の重合転化率が９３質量％以上になったと

きに、２０℃の蒸留水に対する溶解度が上記特定値以上の親水性単量体である第二の重合性単量体を添加して更に重合反応に供することによって、上記中空粒子の浸漬試験において、アセトン中に沈殿する中空粒子が５質量％未満となる中空粒子を製造することができる。中空粒子のシェルの形成に用いる重合性単量体として架橋性単量体を用いると、シェル中に未反応の重合性官能基が残りやすい。未反応のまま残った重合性官能基が多いほど、シェルの架橋構造が粗くなるため、従来の製造方法により得られる中空粒子においては、未反応の重合性官能基が残存していることにより、上記中空粒子の浸漬試験において、アセトン中に沈殿する中空粒子が５質量％以上になると考えられる。

上記中空粒子の製造方法では、架橋性単量体を多く含む第一の重合性単量体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重合反応に供し、第一の重合性単量体の重合転化率が９３質量％以上になるまで第一の重合反応を行った後、親水性単量体である第二の重合性単量体を添加して更に第二の重合反応を行うことで、第一の重合性単量体及び第二の重合性単量体を含む重合性単量体全体の反応率を向上することができると考えられる。

なお、本開示においては、上記第一の重合反応により得られる、第一の重合性単量体の重合体を含むシェルと、炭化水素系溶剤で満たされた中空部を有する粒子を、第一の前駆体粒子と称する場合があり、当該第一の前駆体粒子を含有する組成物を、第一の前駆体組成物と称する場合がある。また、上記第二の重合反応により得られる、第一の重合性単量体及び第二の重合性単量体の重合体を含むシェルと、炭化水素系溶剤で満たされた中空部を有する粒子は、中空部が気体で満たされた中空粒子の中間体と考えて、第二の前駆体粒子と称する場合があり、当該第二の前駆体粒子を含む組成物を、第二の前駆体組成物と称する場合がある。

上記中空粒子の製造方法において、第二の重合性単量体は、２０℃の蒸留水に対する溶解度が上記特定値以上であることにより、第一の前駆体組成物

中に添加されると、第一の前駆体粒子のシェル内に取り込まれやすい。親水性単量体である第二の重合性単量体は、第一の重合性単量体及び水系媒体の双方と親和性を有するため、第一の前駆体組成物中に添加されると、第一の重合性単量体により形成されたシェル内に取り込まれ、シェルの熱運動を促進すると考えられる。第二の重合反応の際には、第一の重合性単量体により形成されたシェル内に第二の重合性単量体が取り込まれた状態で、シェルの熱運動が促進されながら重合反応が進行するため、反応率が高く、シェルに取り込まれた第二の重合性単量体、及び未反応のまま残っていた第一の重合性単量体の重合性官能基の重合反応が十分に進行し、架橋構造が緻密になるため、アセトンが浸透しにくいシェルが形成されると推定される。

[0038] 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。

[0039] 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

第一の重合性単量体、炭化水素系溶剤、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、第一の重合性単量体及び炭化水素系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

（３）重合工程

（３－１）第一の重合工程

前記第一の重合性単量体の重合転化率が９３質量％以上になるまで、前記懸濁液を重合反応に供する第一の重合反応を行うことにより、第一の重合性単量体の重合体を含むシェルと、炭化水素系溶剤で満たされた中空部を有する第一の前駆体粒子を含む第一の前駆体組成物を調製する工程

（３－２）第二の重合工程

前記第一の前駆体組成物に、２０℃の蒸留水に対する溶解度が０．３ｇ／Ｌ以上である第二の重合性単量体を添加して第二の重合反応を行うことにより、第一の重合性単量体及び第二の重合性単量体の重合体を含むシェルと、炭化水素系溶剤で満たされた中空部を有する第二の前駆体粒子を含む第二の前駆体組成物を調製する工程

（４）固液分離工程

前記第二の前駆体組成物を固液分離することにより、中空部に炭化水素系溶剤を内包する第二の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第二の前駆体粒子に内包される炭化水素系溶剤を除去し、中空粒子を得る工程。

[0040] 図１は、上記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、第一の重合性単量体、及び炭化水素系溶剤を含む。

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、第一の重合性単量体及び炭化水素系溶剤を含んでいるが、液滴内の分布は均一ではない。単量体組成物の液滴１０は、炭化水素系溶剤４ａと、第一の重合性単量体を含む炭化水素系溶剤以外の材料４ｂが相分離し、炭化水素系溶剤４ａが中心部に偏在し、炭化水素系溶剤以外の材料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、中空部に炭化水素系溶剤を内包する中空粒子（第二の前駆体粒子）を含む組成物（第二の前駆体組成物）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、中空部に炭化水素系溶剤４ａを内包する中空粒子（第二の前駆体粒子）２０を含む。当該第二の前駆体粒子２０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１０中の第一の重合性単量体の重合、及び後から添加される第二の重合性単量体の重合により形成されたものである。

図１の（４）は、固液分離工程後の中空部に炭化水素系溶剤を内包する中空粒子（第二の前駆体粒子）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）の状態から炭化水素系溶剤４ａを除去した状態を示す。中空部に炭化水素系溶剤を内包する中空粒子（第二の前駆体粒子）から炭化水素系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１００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。

[0041] （１）混合液調製工程

本工程は、第一の重合性単量体、炭化水素系溶剤、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、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。また、混合液は、本開示の効果を損なわない範囲において、懸濁安定剤等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）第一の重合性単量体、（Ｂ）油溶性重合開始剤、（Ｃ）炭化水素系溶剤、（Ｄ）分散安定剤、（Ｅ）水系媒体の順に説明する。

[0042] （Ａ）第一の重合性単量体

第一の重合性単量体は、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。

第一の重合性単量体としては、重合反応が安定し易く、かつ、耐熱性が高い中空粒子が得られる点、から、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。

[0043] ［架橋性単量体］

架橋性単量体は重合性官能基を複数有するため、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、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、ジアリルアミン、アリル（メタ）アクリレート、ビニル（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、２－ヒドロキシ－３－（メタ）アクリルプロピル（メタ）アクリレート等の重合性官能基を２つ有する２官能の架橋性単量体；トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、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等が挙げられる。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。

なお、これらの架橋性単量体のうち、２０℃の蒸留水に対する溶解度が０．３ｇ／Ｌ以上の親水性架橋性単量体としては、例えば、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、アリルメタクリレート、ビニルメタクリレート、２－ヒドロキシ－３－メタクリルプロピルアクリレート、ジアリルアミン等を挙げることができる。

第一の重合性単量体が含む架橋性単量体としては、２０℃の蒸留水に対する溶解度が、０．３ｇ／Ｌ以上の親水性架橋性単量体であってもよいし、０．３ｇ／Ｌ未満の非親水性架橋性単量体であってもよく、特に限定はされない。

[0044] 第一の重合性単量体は、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から選ばれる少なくとも１種を含む。中でも、中空粒子の強度及び耐溶剤性を向上させ、中空粒子による断熱化及び軽量化等の効果を向上させる点から、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組み合わせて含むことがより好ましい。第一の重合性単量体が３官能以上の架橋性単量体を含む場合は、シェル中に共有結合ネットワークをより密に張り巡らせることができるという点では優れているが、第一の重合反応後に未反応の重合性官能基が残り易い傾向がある。上記製造方法では、第一の重合性単量体が３官能以上の架橋性単量体を含む場合であっても、第二の重合性単量体として親水性単量体を添加して第二の重合反応を行うことにより、第一の重合反応後に残った未反応の重合性官能基の重合反応が進行しやすい。そのため、第一の重合性単量体が３官能以上の架橋性単量体を含むことにより、シェルの架橋構造をより緻密にして、中空粒子の強度及び耐溶剤性を向上させ、それにより、中空粒子による断熱化及び軽量化等の効果を向上させることができる。

[0045] また、第一の重合性単量体が含む架橋性単量体としては、重合反応が安定し易く、かつ、強度及び耐熱性に優れる中空粒子が得られる点から、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が好ましい。

すなわち、第一の重合性単量体に用いられる２官能の架橋性単量体としては、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、中でも、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。

第一の重合性単量体に用いられる３官能以上の架橋性単量体としては、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、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。

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）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）アクリロイル基であることが好ましい。

[0046] 第一の重合性単量体が（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、第一の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、第一の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。

[0047] 第一の重合性単量体１００質量部中、架橋性単量体の含有量は、好ましくは８５～１００質量部、より好ましくは９０～１００質量部、更に好ましくは９５～１００質量部である。架橋性単量体の含有量が上記下限値以上であることにより、形成されるシェルに含まれる重合体が、全単量体単位１００質量部中に架橋性単量体単位を８０～１００質量部含む重合体になりやすい。また、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、中空粒子の強度及び耐溶剤性が向上し、それにより、中空粒子による断熱化及び軽量化等の効果も向上する。

[0048] 第一の重合性単量体が架橋性単量体として２官能の架橋性単量体を含む場合、第一の重合性単量体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溶剤性を向上させ、中空粒子による断熱化及び軽量化等の効果を向上させる点から、７０質量部以上、より好ましくは８０質量部以上であり、一方で、上限としては、１００質量部以下であってよいが、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は、好ましくは９５質量部以下、より好ましくは９０質量部以下である。

[0049] 第一の重合性単量体が架橋性単量体として３官能以上の架橋性単量体を含む場合、第一の重合性単量体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溶剤性を向上させ、中空粒子による断熱化及び軽量化等の効果を向上させる点から、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、好ましくは５０質量部以下、より好ましくは４０質量部以下であり、２官能以上の架橋性単量体を十分に含有させる点からは、更に好ましくは３０質量部以下、より更に好ましくは

２５質量部以下である。

[0050] ［非架橋性単量体］

第一の重合性単量体は、更に非架橋性単量体を含んでいてもよい。

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、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート等の炭素数６以上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；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、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；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；等の非親水性非架橋性単量体、及び、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート等の炭素数１～５のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル類；（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド類及びその誘導体；（メタ）アクリル酸ニトリル及びその誘導体；極性基含有非架橋性単量体；等の親水性非架橋性単量体が挙げられる。

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。

これらの非架橋性単量体は、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。

第一の重合性単量体として用いる非架橋性単量体としては、中でも、中空粒子の強度を向上させる点から、親水性非架橋性単量体が好ましく、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より好ましい。

[0051] 第一の重合性単量体中、架橋性単量体以外の重合性単量体は非架橋性単量体である。第一の重合性単量体中の非架橋性単量体の含有量は、第一の重合性単量体１００質量部中、好ましくは０～１５質量部であり、第一の重合性単量体の反応性の低下を抑制し、中空粒子の強度及び耐溶剤性を向上させ、中空粒子による断熱化及び軽量化等の効果を向上させる点から、第一の重合性単量体１００質量部中の非架橋性単量体の含有量は、より好ましくは１０質量部以下、更に好ましくは５質量部以下であり、第一の重合性単量体は非架橋性単量体を含有しないことが特に好ましい。

[0052] 混合液中の第一の重合性単量体の含有量は、特に限定はされないが、中空粒子の空隙率、粒径及び機械的強度のバランスの観点から、水系媒体を除く混合液中成分の総質量１００質量％に対し、通常１５～５５質量％、より好ましくは２５～４０質量％である。

[0053] 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炭化水素系溶剤を除いた固形分の総質量１００質量％に対する第一の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。

[0054] （Ｂ）油溶性重合開始剤

本開示においては、混合液が、重合開始剤として油溶性重合開始剤を含有することが好ましい。混合液を懸濁後に単量体組成物の液滴を重合する方法として、水溶性重合開始剤を用いる乳化重合法と、油溶性重合開始剤を用いる懸濁重合法があり、油溶性重合開始剤を用いることにより懸濁重合を行うことができる。

油溶性重合開始剤は、水に対する溶解度が０．２質量％以下の親油性のものであれば特に制限されない。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等が挙げられる。

混合液中の第一の重合性単量体の総質量を１００質量部としたとき、油溶性重合開始剤の含有量は、好適には０．１～１０質量部であり、より好適には０．５～７質量部であり、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０．１～１０質量部であることにより、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。

[0055] （Ｃ）炭化水素系溶剤

本開示においては、非重合性で且つ難水溶性の有機溶剤として炭化水素系溶剤を用いる。炭化水素系溶剤は、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、炭化水素系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、極性の低い炭化水素系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、その内部に炭化水素系溶剤が、その周縁に炭化水素系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、炭化水素系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、炭化水素系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、炭化水素系溶剤で満たされた中空部が形成されることとなる。

[0056] 炭化水素系溶剤の種類は、特に限定されない。炭化水素系溶剤としては、例えば、ブタン、ペンタン、ノルマルヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン等の飽和炭化水素系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、二硫化炭素、四塩化炭素等の比較的揮発性が高い溶剤が挙げられる。

混合液中の炭化水素系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炭化水素系溶剤を内包した状態で重合反応が進行するため、炭化水素系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。

炭化水素溶剤は、炭化水素系溶剤の総量１００質量％中、飽和炭化水素系溶剤の割合が５０質量％以上であることが好ましい。これにより、重合性単量体液の滴内で相分離が十分に発生することにより、中空部を１つのみ有する中空粒子が得られやすく、多孔質粒子の生成を抑制することができる。飽和炭化水素系溶剤の割合は、多孔質粒子の生成を更に抑制する点、及び各中空粒子の中空部が均一になりやすい点から、好適には６０質量％以上であり、より好適には８０質量％以上である。

また、炭化水素系溶剤としては、炭素数４～７の炭化水素系溶剤が好ましい。炭素数４～７の炭化水素化合物は、重合工程時に第一の前駆体粒子中に容易に内包され易く、かつ溶剤除去工程時に第二の前駆体粒子中から容易に除去することができる。中でも、炭素数５又は６の炭化水素系溶剤が特に好ましい。

また、特に限定されないが、炭化水素系溶剤としては、後述する溶剤除去工程で除去されやすい点から、沸点が１３０℃以下のものが好ましく、１００℃以下のものがより好ましい。また、第一の前駆体粒子に内包されやすい

点から、炭化水素系溶剤としては、沸点が５０℃以上のものが好ましく、６０℃以上のものがより好ましい。

[0057] また、炭化水素系溶剤は、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。炭化水素系溶剤の比誘電率が３以下と十分に小さい場合には、単量体組成物の液滴中で相分離が速やかに進行し、中空部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。

ヘプタン（１．９）、ノルマルヘキサン（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、ＩＩ－４９８～ＩＩ－５０３ページ）に記載の値、及びその他の技術情報を参照できる。２０℃における比誘電率の測定方法としては、例えば、ＪＩＳＣ　２１０１：１９９９の２３に準拠し、かつ測定温度を２０℃として実施される比誘電率試験等が挙げられる。

[0058] 本開示において、混合液中の炭化水素系溶剤の含有量は、第一の重合性単量体の総質量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、粒子内の残留炭化水素系溶剤量を低減しやすい点から好ましい。混合液中の炭化水素系溶剤の含有量は、第一の重合性単量体の総質量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質量部以下であり、より更に好適には８０質量部以上２００質量部以下である。

[0059] （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て用いることができる。

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無機金属塩が好ましく、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無機金属塩は、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で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、たとえば、水酸化アルカリ金属塩及び水酸化アルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも１種と、水溶性多価金属塩（水酸化アルカリ土類金属塩を除く。）とを水系媒体中で反応させることで調製することができる。

水酸化アルカリ金属塩としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが挙げられる。水酸化アルカリ土類金属塩としては、水酸化バリウム、水酸化カルシウムなどが挙げられる。

水溶性多価金属塩としては、上記水酸化アルカリ土類金属塩に該当する化

合物以外の水溶性を示す多価金属塩であればよいが、例えば、塩化マグネシウム、リン酸マグネシウム、硫酸マグネシウムなどのマグネシウム金属塩；塩化カルシウム、硝酸カルシウム、酢酸カルシウム、硫酸カルシウムなどのカルシウム金属塩；塩化アルミニウム、硫酸アルミニウムなどのアルミニウム金属塩；塩化バリウム、硝酸バリウム、酢酸バリウムなどのバリウム塩；塩化亜鉛、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛などの亜鉛塩；などが挙げられる。これらの中でも、マグネシウム金属塩、カルシウム金属塩、およびアルミニウム金属塩が好ましく、マグネシウム金属塩がより好ましく、塩化マグネシウムが特に好ましい。

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。

[0060] 分散安定剤の含有量は、特に限定はされないが、第一の重合性単量体と炭化水素系溶剤の合計質量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。

[0061] （Ｅ）水系媒体

本開示において水系媒体とは、水、親水性溶媒、及び、水と親水性溶媒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媒は、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。親水性溶媒としては、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。水と親水性溶媒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、水と親水性溶媒との混合比（質量比）を、水：親水性溶媒＝９９：１～５０：５０等としてもよい。

[0062] 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）第一の重合性単量体、（Ｂ）油溶性重合開始剤、及び（Ｃ）炭化水素系溶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、第一の重合性単量体及び炭化水素系溶剤を含む油相と、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。

[0063] （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、炭化水素系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１～３０μｍ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、極性の低い炭化水素系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、その内部に炭化水素系溶剤が、その周縁に炭化水素系溶剤以外の材料が分布することとなる。

[0064] 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中に分散した第一の重合性単量体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。

単量体組成物中には油溶性重合開始剤５、並びに、第一の重合性単量体及び炭化水素系溶剤（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４ｃ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。

[0065] （３）重合工程

（３－１）第一の重合工程

上記製造方法においては、重合工程を二段階で行う。

第一の重合工程では、前記第一の重合性単量体の重合転化率が９３質量％以上になるまで、前記懸濁液を重合反応に供する第一の重合反応を行うことにより、第一の重合性単量体の重合体を含むシェルと、炭化水素系溶剤で満たされた中空部を有する第一の前駆体粒子を含む第一の前駆体組成物を調製する。

第一の重合反応の際は、単量体組成物の液滴が炭化水素系溶剤を内包した状態で重合反応に供されることにより、形状を維持したまま重合反応が進行しやすい。そのため、第一の重合反応の際に、炭化水素系溶剤の量及び分散安定剤の種類等を調整することで、得られる中空粒子の大きさ及び空隙率を容易に調整することができる。また、上述した第一の重合性単量体と炭化水素系溶剤とを組み合わせて用いるため、第一の前駆体粒子のシェルに対して炭化水素系溶剤の極性が低く、炭化水素系溶剤がシェルと馴染みにくいため、相分離が十分に発生して中空部が１つのみとなりやすい。

[0066] 第一の重合反応において、重合方式に特に限定はなく、例えば、回分式（バッチ式）、半連続式、連続式等が採用できる。

第一の重合反応において、重合温度は、好ましくは４０～８０℃であり、更に好ましくは５０～７０℃である。

また、第一の重合反応において、重合温度に昇温する際の昇温速度は、１

０℃／ｈ～６０℃／ｈが好ましく、さらに好ましくは１５℃／ｈ～５５℃／ｈである。

また、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、更に好ましくは１～３時間である。

[0067] 上記製造方法において、第一の重合反応は、第一の重合性単量体の重合転化率が９３質量％以上になるまで行われ、好ましくは９５質量％以上、より好ましくは９７質量％以上、更に好ましくは９９質量％以上になるまで行われる。

なお、本開示において重合転化率は、第一の重合反応により得られる第一の前駆体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第一の重合性単量体の質量から、下記式（Ａ）により求められる。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。また、未反応の第一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－（未反応の第一の重合性単量体の質量／第一の前駆体粒子の固形分の質量）×１００　　式（Ａ）

[0068] （３－２）第二の重合工程

第二の重合工程では、前記第一の重合工程で得られた第一の前駆体組成物に、２０℃の蒸留水に対する溶解度が０．３ｇ／Ｌ以上である第二の重合性単量体を添加して第二の重合反応を行うことにより、第一の重合性単量体及び第二の重合性単量体の重合体を含むシェルと、炭化水素系溶剤で満たされた中空部を有する第二の前駆体粒子を含む第二の前駆体組成物を調製する。

第二の重合反応では、第一の前駆体粒子のシェルに第二の重合性単量体が取り込まれた状態で重合反応が進行する。第一の前駆体粒子のシェルは、第二の重合性単量体が取り込まれることにより、熱運動が促進されるため、第二の重合反応では、シェル内に未反応のまま残存していた第一の重合性単量体の重合性官能基、及び第二の重合性単量体の重合反応が進行して、緻密な架橋構造が形成されると推定される。

[0069] 第二の重合性単量体としては、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であれば特に限定はされないが、中でも、中空粒子の強度及び耐溶剤性を向上させ、中空粒子による断熱化及び軽量化等の効果を向上させる点から、２０℃の蒸留水に対する溶解度が０．３ｇ／Ｌ以上である非架橋性単量体、すなわち親水性非架橋性単量体が好ましい。第二の重合性単量体として用いられる親水性非架橋性単量体としては、例えば、第一の重合性単量体として使用可能な親水性非架橋性単量体と同様のものを挙げることができる。中でも、中空粒子の強度及び耐溶剤性を向上させ、中空粒子による断熱化及び軽量化等の効果を向上させる点から、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）アクリル酸ニトリル及びその誘導体、及び極性基含有非架橋性単量体よりなる群から選ばれる少なくとも１種が好ましく、炭素数１～５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。

上記（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としては、それぞれ、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が好ましい。重合性官能基がメタクリロイル基ではなく、アクリロイル基であると、反応性に優れることにより、中空粒子による断熱化及び軽量化等の効果が向上しやすく、また、未反応の第二の重合性単量体が残留しにくい。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ればよいが、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。

また、上記（メタ）アクリル酸アルキルエステル類が有するアルキル基の炭素数は、中空粒子による断熱化及び軽量化等の効果を向上させる点からは、１～４であることが好ましく、更に、未反応の第二の重合性単量体が残留しにくい点からは、１～３であることがより好ましく、上記アルキル基がメ

チル基であることが更に好ましい。

上記極性基含有非架橋性単量体としては、中でも、エポキシ基含有単量体、水酸基含有単量体、及びアミノ基含有単量体が好ましい。上記極性基含有非架橋性単量体としてのエポキシ基含有単量体としては、中でも、グリシジル（メタ）アクリレートが好ましく、水酸基含有単量体としては、中でも、２－ヒドロキシエチルメタクリレートが好ましい。

[0070] また、第二の重合性単量体としては、２０℃の蒸留水に対する溶解度が０．３ｇ／Ｌ以上である親水性架橋性単量体を用いることもできる。第二の重合性単量体として用いる親水性架橋性単量体としては、例えば、第一の重合性単量体として使用可能な親水性架橋性単量体と同様のものを挙げることができる。第二の重合性単量体として用いる親水性架橋性単量体としては、中でも、水酸基又はアミノ基を含む親水性架橋性単量体が好ましい。水酸基を含む親水性架橋性単量体としては、例えば２-ヒドロキシ-３-メタクリルプロピルアクリレート等を好ましく用いることができ、アミノ基を含む親水性架橋性単量体としては、例えばジアリルアミン等を好ましく用いることができる。

また、第二の重合性単量体としては、第二の重合性単量体が第一の前駆体粒子の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２ｇ／Ｌ以上、より好ましくは１０ｇ／Ｌ以上、更に好ましくは１５ｇ／Ｌ以上である。なお、第二の重合性単量体の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、８０ｇ／Ｌ以下である。

[0071] また、第二の重合性単量体が第一の前駆体粒子のシェルに取り込まれて熱運動を促進しやすく、中空粒子の強度及び耐溶剤性を向上させ、中空粒子による断熱化及び軽量化等の効果を向上させる点から、第二の重合性単量体の分子量は、好ましくは２００以下、より好ましくは１００以下である。第二の重合性単量体の分子量の下限は、特に限定はされず、通常５０以上である。

[0072] 第二の重合性単量体の添加量は、第一の重合性単量体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。第二の重合性単量体の添加量が上記下限値以上であると、第二の重合性単量体の添加による重合反応を促進する効果が向上して、中空粒子のシェルの架橋構造がより緻密になることにより、中空粒子の強度及び耐溶剤性が向上し、それにより、中空粒子による断熱化及び軽量化等の効果が向上する。一方、第二の重合性単量体の添加量が上記上限値以下であると、シェルの形成に用いる重合性単量体全体に対する第一の重合性単量体の含有割合の低下を抑制することができる。第一の重合性単量体は架橋性単量体を多く含むため、第一の重合性単量体の含有割合の低下を抑制することにより、架橋性単量体により形成される架橋構造を多く含む、強度に優れた中空粒子を得ることができる。

[0073] 第二の重合性単量体を添加した後に行う第二の重合反応において、重合方式に特に限定はなく、例えば、第一の重合反応に用いられる重合方式と同様のものを採用できる。

第二の重合反応において、重合温度は、好ましくは４０～８０℃であり、更に好ましくは５０～７０℃である。

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。

[0074] 上記製造方法によれば、第二の重合反応後の未反応の重合性単量体の残留量を、好ましくは７５０ｐｐｍ以下、より好ましくは５００ｐｐｍ以下、更に好ましくは３００ｐｐｍ以下とすることができる。第二の重合反応後の未反応の重合性単量体の残留量が上記上限値以下であれば、重合性単量体の反応率が高いことが示唆される。重合性単量体の反応率が高いと、シェル中の架橋構造が緻密になりやすく、それにより中空粒子の耐溶剤性及び強度が向上しやすい。

なお、本開示において、第二の重合反応後の未反応の重合性単量体の残留量とは、第二の重合反応により得られる中空粒子の固形分質量に対する、未

反応のまま残留した重合性単量体の質量の割合である。なお、未反応の重合性単量体の質量は、ガスクロマトグラフィー（ＧＣ）を用いて測定することができる。

[0075] （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、炭化水素系溶剤を内包する中空粒子（第二の前駆体粒子）を含む第二の前駆体組成物を固液分離することにより、第二の前駆体粒子を含む固体分を得る工程である。

[0076] 第二の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。

[0077] （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中空粒子（第二の前駆体粒子）に内包される炭化水素系溶剤を除去する工程である。

第二の前駆体粒子に内包される炭化水素系溶剤を気中にて除去することにより、第二の前駆体粒子内部の炭化水素系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。

[0078] 本工程における「気中」とは、厳密には、第二の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、第二の前駆体粒子の外部に、炭化水素系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、第二の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、第二の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、第二の前駆体粒子が外部の気体と直に接する環境下で炭化水素系溶剤を除去することが重要

である。

[0079] 第二の前駆体粒子中の炭化水素系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、加熱温度は炭化水素系溶剤の沸点以上、かつ第二の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、第二の前駆体粒子中のシェルの組成と炭化水素系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、第二の前駆体粒子内部の炭化水素系溶剤が、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。

[0080] 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。

[0081] 別の方法として、重合工程で得られたスラリー状の第二の前駆体組成物を固液分離せずに、第二の前駆体粒子及び水系媒体を含むスラリー中で、当該第二の前駆体粒子に内包される炭化水素系溶剤をスラリーの水系媒体に置換することにより、炭化水素系溶剤を除去してもよい。

この方法においては、炭化水素系溶剤の沸点から３５℃差し引いた温度以上の温度で、第二の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、第二の前駆体粒子に内包される炭化水素系溶剤を除去することができる。

ここで、前記炭化水素系溶剤が、複数種類の炭化水素系溶剤を含有する混合溶剤であり、沸点を複数有する場合、溶剤除去工程での炭化水素系溶剤の沸点とは、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。

第二の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

中の炭化水素系溶剤の残留量を低減する点から、炭化水素系溶剤の沸点から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、炭化水素系溶剤の種類及び量に応じて、第二の前駆体粒子に内包される炭化水素系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１～３Ｌ／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、第二の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、中空部を気体が占める中空粒子が得られる。

[0082] スラリー状の第二の前駆体組成物を固液分離した後、第二の前駆体粒子中の炭化水素系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、第二の前駆体粒子及び水系媒体を含むスラリー中で、当該第二の前駆体粒子に内包される炭化水素系溶剤をスラリーの水系媒体に置換した後、固液分離し、第二の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、炭化水素系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炭化水素系溶剤の残留が少なくなるという利点がある。

なお、第二の前駆体粒子に内包される炭化水素系溶剤を水に置換する場合、粒子中から抜けた炭化水素系溶剤と同体積の水が粒子内に入らなければ、得られる中空樹脂粒子が潰れるという問題がある。それを防ぐ手段としては、例えば、スラリーのｐＨを７以上とした上で、粒子のシェルをアルカリ膨

潤させた後に炭化水素系溶剤を除去することが考えられる。この場合、粒子のシェルが柔軟性を獲得するため、粒子内部の炭化水素系溶剤と水との置換が速やかに進行する。

[0083] 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第二の前駆体組成物を固液分離せずに、第二の前駆体粒子に内包される炭化水素系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、第二の前駆体組成物から第二の前駆体粒子に内包される炭化水素系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、第二の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。

[0084] （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、第二の前駆体粒子を含む第二の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、第二の前駆体粒子を含む第二の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、第二の前駆体粒子を含む第二の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、第二の前駆体粒子を含む第二の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。

[0085] （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。

[0086] ３．熱伝導率調整剤の用途

本開示の熱伝導率調整剤の用途としては、熱伝導率の調整が必要なあらゆる用途を挙げることができ、特に限定はされない。例えば、塗料、紙、情報記録紙、各種容器、３Ｄプリンターのフィラメント等の添加剤として、或いは、自動車、自転車、航空、船舶、鉄道車両、宇宙、建築、電気、電子、スポーツ用品、履物、家電部品、文具、工具等の各種分野に用いられる断熱フィルム、又は熱電変換材料等の添加剤として、本開示の熱伝導率調整剤を好適に用いることができる。電気又は電子の分野においては、具体的には例えば、電子回路基板、層間絶縁材料、ドライフィルムレジスト、ソルダーレジスト、ボンディングワイヤ、マグネットワイヤ、半導体封止材、エポキシ封止材、モールドアンダーフィル、アンダーフィル、ダイボンドペースト、バッファーコート材、銅張積層板、フレキシブル基板、高周波デバイスモジュール、アンテナモジュール、車載レーダー等の半導体材料の添加剤として本開示の熱伝導率調整剤を用いることができる。

また、本開示の熱伝導率調整剤が添加された部材は、熱伝導率が低減するだけでなく、反射率が上昇し、その結果、外部からの熱が吸収されにくくなり、耐熱性が向上する。そのため、低反射率を必要としない部材、又は反射率の上昇が求められる部材においては、熱伝導率を低減し、且つ耐熱性を向上させるための添加剤として、本開示の熱伝導率調整剤を好適に用いることができる。従来、反射率を上昇させるためには、酸化チタン等の添加剤が用いられていたが、本開示の熱伝導率調整剤を用いることにより、反射率を上昇させつつ、断熱化及び軽量化を図ることもできる。低反射率を必要としない又は反射率の上昇が求められ、且つ熱伝導率の調整が必要な用途としては、例えば、塗料、並びに、自動車、航空、船舶、鉄道車両、宇宙、建築、電

気、電子等の各種分野等を挙げることができる。

また、本開示の熱伝導率調整剤は、強度に優れ、他の材料との混練時及び混練後の成形時に潰れ難くいため、成形体用添加剤として好適であり、樹脂製成形体用添加剤として特に好適に用いられる。

[0087] ４．樹脂組成物

本開示の樹脂組成物は、前記本開示の熱伝導率調整剤と、マトリックス樹脂とを含有することを特徴とする。

本開示の樹脂組成物を用いて、熱伝導率が低減された本開示の成形体を作製することができる。

本開示の熱伝導率調整剤は、中空粒子の形態を有しながら、粒子の内部に溶剤が浸透しにくく、更に、強度にも優れるため、本開示の樹脂組成物が、溶剤を含有する場合（ワニス）であっても、当該樹脂組成物中、及び当該樹脂組成物を成形加工する際及び成形加工後の成形体中で、本開示の熱伝導率調整剤は、変形又は潰れが生じにくく、粒子内部の空隙が維持される。そのため、本開示の樹脂組成物及び本開示の樹脂組成物を用いて形成される成形体は、熱伝導率が低減されたものとなる。

[0088] 本開示の樹脂組成物に用いられるマトリックス樹脂は、特に限定はされないが、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂又は常温硬化性樹脂を含むものであってよい。

前記熱可塑性樹脂としては、公知のものを用いることができ、特に限定はされないが、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン；ＰＡ６、ＰＡ６６、ＰＡ１２等のポリアミド；ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンケトン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリ（メタ）アクリレート、ポリカーボネート、ポリフッ化ビニリデン、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレンコポリマー（ＡＢＳ）、アクリロニトリル－スチレンコポリマー（ＡＳ）、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンサルファイド、ポリエステル、ポリテトラフルオロエチレン、熱可塑性エラストマー等を挙げることができる。これらの熱可塑性樹

脂は、それぞれ単独で、又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

前記熱硬化性樹脂としては、公知のものを用いることができ、特に限定はされないが、例えば、フェノール系樹脂、メラミン系樹脂、尿素系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ケイ素系樹脂、アルキド系樹脂、熱硬化型ポリフェニレンエーテル系樹脂、熱硬化型ポリイミド系樹脂、ベンゾオキサジン系樹脂、ユリア系樹脂、アリル系樹脂、アニリン系樹脂、マレイミド系樹脂、ビスマレイミドトリアジン系樹脂、液晶性ポリエステル系樹脂、ビニルエステル系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、シアネートエステル系樹脂、ポリエーテルイミド樹脂等が挙げられる。これらの熱硬化性樹脂は、それぞれ単独で、又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

前記常温硬化性樹脂としては、公知のものを用いることができ、特に限定はされないが、例えば、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂等が挙げられる。これらの常温硬化性樹脂は、それぞれ単独で、又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

本開示の樹脂組成物に用いられる好ましいマトリックス樹脂としては、例えば、エポキシ系樹脂を含むものを挙げることができる。エポキシ系樹脂としては、例えば、ビキシレノール型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＳ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡＦ型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、トリスフェノール型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ｔｅｒｔ－ブチル－カテコール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、線状脂肪族エポキシ樹脂、ブタジエン構造を有するエポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹

脂、複素環式エポキシ樹脂、スピロ環含有エポキシ樹脂、シクロヘキサン型エポキシ樹脂、シクロヘキサンジメタノール型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、トリメチロール型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂、イソシアヌラート型エポキシ樹脂、フェノールフタルイミジン型エポキシ樹脂、フェノールフタレイン型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらのエポキシ系樹脂は、それぞれ単独で、又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0089] マトリックス樹脂は、必要に応じて、硬化剤、硬化触媒又は硬化促進剤等の樹脂を硬化させるための添加剤を含んでいてもよい。これらの樹脂を硬化させるための添加剤は、樹脂の種類に応じて公知のものを選択して用いることができ、特に限定はされず、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。

エポキシ系樹脂と組み合わせて用いる硬化剤としては、例えば、アミン系硬化剤、アミド系硬化剤、酸無水物系硬化剤、フェノール系硬化剤、活性エステル系硬化剤、カルボキシル基含有硬化剤、チオール系硬化剤等を挙げることができる。

また、エポキシ系樹脂と組み合わせて用いる硬化触媒としては、例えば、リン系化合物、第３級アミン系化合物、イミダゾール系化合物、有機金属塩等が挙げられる。

これらの樹脂を硬化させるための添加剤は、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。

[0090] マトリックス樹脂の含有量は、特に限定はされないが、本開示の樹脂組成物の全固形分１００質量％中、５０～９５質量％であることが好ましい。マトリックス樹脂の含有量が前記下限値以上であることにより、樹脂組成物を成形体とするときの成形性に優れ、また、得られる成形体の機械的強度に優れる。一方、マトリックス樹脂の含有量が前記上限値以下であることにより、本開示の熱伝導率調整剤を十分に含有させることができるため、樹脂組成

物の熱伝導率を十分に低減させることができる。

なお、本開示において、マトリックス樹脂の含有量には、硬化剤、硬化触媒又は硬化促進剤等の樹脂を硬化させるための添加剤の含有量も含まれるものとする。

[0091] 本開示の熱伝導率調整剤の含有量は、特に限定はされないが、本開示の樹脂組成物の全固形分１００質量％中、５～５０質量％であることが好ましい。熱伝導率調整剤の含有量が前記下限値以上であることにより、樹脂組成物の熱伝導率を十分に低減させることができる。一方、熱伝導率調整剤の含有量が前記上限値以下であることにより、マトリックス樹脂を十分に含有させることができるため、成形性及び機械的強度を向上させることができる。

[0092] また、本開示の樹脂組成物は、必要に応じて、各成分を溶解若しくは分散させるための溶剤を更に含有していてもよい。本開示の樹脂組成物が溶剤を含有する場合は、本開示の熱伝導率調整剤による断熱化の効果が得られやすい点から好ましい。

本開示の樹脂組成物に用いられる溶剤としては、樹脂組成物に使用可能な公知の溶剤を用いることができ、特に限定はされないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類を好ましく用いることができる。これらの溶剤は、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。

中でも、本開示の熱伝導調整剤による断熱化及び軽量化等の効果が発揮されやすい点から、溶剤が、ケトン類及びエーテル類から選ばれる少なくとも１種を含むことが好ましく、ケトン類を含むことがより好ましい。

[0093] 本開示の樹脂組成物が溶剤を含有する場合、溶剤の含有量は、用途等に応じて適宜調整され、特に限定はされない。本開示の熱伝導調整剤による断熱化及び軽量化等の効果が発揮されやすい点からは、溶剤の含有量は、樹脂組成物の総質量１００質量％中、好ましくは１０～５０質量％、より好ましく

は２０～４０質量％である。

[0094] 本開示の樹脂組成物は、本開示の効果を損なわない範囲で、必要に応じ、紫外線吸収剤、着色剤、消泡剤、増粘剤、熱安定剤、レベリング剤、滑剤、帯電防止剤、フィラー等の添加剤を更に含有していてもよい。

[0095] 本開示の樹脂組成物は、例えば、前記本開示の熱伝導率調整剤と、マトリックス樹脂と、更に必要に応じて添加される溶剤及び添加剤とを混合することにより得られる。

樹脂組成物が溶剤を含有する場合は、当該溶剤が揮発しない温度範囲、例えば、室温以上溶剤の沸点以下で混合すればよい。また、樹脂組成物がマトリックス樹脂として熱硬化性樹脂を含む場合、前記混合は、前記熱硬化性樹脂の硬化温度未満の温度環境下で行えばよく、特に限定はされないが、通常２４０℃以下の温度環境下で行う。

樹脂組成物がマトリックス樹脂として熱可塑性樹脂を含む場合、前記混合としては、樹脂組成物を加熱し、熱可塑性樹脂を溶融させて行う溶融混練であってもよい。当該溶融混練時の温度は、使用する熱可塑性樹脂を溶融できる温度であればよく、特に限定はされないが、熱伝導率調整剤の潰れを抑制する点から、２５０℃以下であることが好ましい。

[0096] ５．成形体

本開示の成形体は、前記本開示の熱伝導率調整剤を含有することを特徴とする。

本開示の成形体は、前記本開示の熱伝導率調整剤を含有するため、熱伝導率が低減されている。

本開示の成形体は、熱伝導率が、０．１７５Ｗ／ｍ・Ｋ以下であることが好ましく、０．１５０Ｗ／ｍ・Ｋ以下であることがより好ましい。

[0097] 本開示の成形体は、上記本開示の熱伝導率調整剤を含有することにより、熱伝導率調整剤を含有しない場合に比べて、反射率が上昇していてもよい。本開示の成形体は、４２０ｎｍでの反射率が、５０％以上であることが好ましく、６０％以上であることがより好ましい。また、本開示の成形体は、５

８０ｎｍでの反射率が、６０％以上であることが好ましく、８０％以上であることがより好ましい。なお、本開示の成形体の３２０ｎｍから８２０ｎｍまでの波長領域での反射率は１００％以下であり、上限は特に限定されない。

[0098] 本開示の成形体は、典型的には、上述した本開示の樹脂組成物の成形体である。

本開示の樹脂組成物が、硬化反応前の液状のマトリックス樹脂に中空粒子等を含有させた液状樹脂組成物、又は、溶剤に各成分を溶解又は分散させてなる液状樹脂組成物である場合は、当該液状樹脂組成物を支持体に塗布し、必要に応じて乾燥、硬化させることより成形体を得ることができる。

前記支持体の材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等の樹脂；銅、アルミ、ニッケル、クロム、金、銀等の金属等を挙げることができる。

液状樹脂組成物を塗布する方法としては、公知の方法を用いることができ、例えば、ディップコート、ロールコート、カーテンコート、ダイコート、スリットコート、グラビアコート等が挙げられる。

液状樹脂組成物が溶剤を含有する場合は、前記塗布の後、上記樹脂組成物を乾燥させることが好ましい。乾燥温度は、マトリックス樹脂が硬化しない程度の温度とすることが好ましく、通常、２０℃以上２００℃以下、好ましくは３０℃以上１５０℃以下である。また、乾燥時間は、通常、３０秒間以上１時間以下、好ましくは１分間以上３０分間以下である。

樹脂組成物の硬化反応は、マトリックス樹脂の種類に応じた方法により行われ、特に制限はされない。加熱により硬化するマトリックス樹脂を含む場合、硬化反応のための加熱の温度は、樹脂の種類に応じて適宜調整され、特に限定はされないが、通常、３０℃以上４００℃以下、好ましくは７０℃以上３００℃以下、より好ましくは１００℃以上２００℃以下である。また、硬化時間は、５分間以上５時間以下、好ましくは３０分間以上３時間以下である。加熱の方法は特に制限されず、例えば電気オーブンなどを用いて行え

ばよい。

なお、溶剤に各成分を溶解又は分散させてなる液状樹脂組成物が含有するマトリックス樹脂は、熱硬化性樹脂、常温硬化性樹脂、又は熱可塑性樹脂のいずれであってもよい。

[0099] 一方、本開示の樹脂組成物が前記熱可塑性樹脂を含有する場合においては、例えば、上記樹脂組成物を溶融混練した後、押出成形、射出成形、プレス成形、圧縮成形等の公知の成形方法で所望の形状に成形することにより、本開示の樹脂組成物の成形体を得ることもできる。本開示の樹脂組成物中の中空粒子の形態の熱伝導率調整剤は潰れにくいため、射出成形、圧縮成形等の加熱加圧条件下で行われる成形方法を用いても、熱伝導率調整剤の潰れが抑制され、熱伝導率が低減された成形体を得ることができる。

[0100] 成形体の形状は、特に限定はされず、例えば、シート状、フィルム状、板状、チューブ状、及びその他の各種立体的形状等の任意の形状とすることができる。

[0101] 本開示の成形体の用途としては、特に限定はされないが、例えば、自動車、自転車、航空、船舶、鉄道車両、宇宙、建築、電気、電子、各種容器、スポーツ用品、履物、家電部品、文具、工具等の各種分野に用いることができる。本開示の成形体は熱伝導率が低減されたものであるため、上記各種分野において、例えば、断熱フィルム、又は熱電変換材料等として用いることができる。

実施例

[0102] 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。

[0103] ［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。

第一の重合性単量体：エチレングリコールジメタクリレート８０部及び

ペンタエリスリトールテトラアクリレート２０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

シクロヘキサン　１２５部

次に、撹拌槽において、室温（２５℃）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撹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。

[0104] （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分間撹拌して懸濁させ、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。

[0105] （３）重合工程

上記懸濁工程で得た懸濁液を、窒素雰囲気で、４０℃から３０分かけて６５℃まで昇温し（昇温速度：５０℃／時間）、６５℃の温度条件下で１時間３０分撹拌して第一の重合反応を行い、第一の前駆体粒子を含む第一の前駆体組成物を得た。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、第二の重合性単量体としてメチルアクリレート５部を撹拌槽に添加し、窒素雰囲気下、６５℃の温度条件下で２時間３０分撹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、シクロヘキサンを内包した第二の前駆体粒子を含む第二の前駆体組成物を得た。

[0106] （４）洗浄工程及び固液分離工程

上記第二の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、シクロヘキサンを内包した第二の前駆体粒子を得た。

[0107] （５）溶剤除去工程

上記固液分離工程で得られた第二の前駆体粒子を、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炭化水素系溶剤を除去し、実施例１の熱伝導率調整剤を得た。得られた熱伝導率調整剤は、走査型電子顕微鏡の観察結果及び空隙率の値から、球状であり、かつ中空部を有する中空粒子の形態を有することを確認した。

[0108] ［実施例２］

実施例１において、上記「（１）混合液調製工程」で添加するシクロヘキサンの量を１６０部に変更した以外は、実施例１と同様の手順で、実施例２の熱伝導率調整剤を製造した。

[0109] ［実施例３～８］

実施例１において、上記「（３）重合工程」で添加する第二の重合性単量体の種類又は量を表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３～８の熱伝導率調整剤を製造した。

[0110] ［比較例１］

実施例１において、上記「（３）重合工程」で、第二の重合性単量体を添加せず、第二の重合反応を行わなかった以外は、実施例１と同様の手順で、比較例１の熱伝導率調整剤を製造した。

[0111] ［比較例２］

実施例１において、上記「（３）重合工程」で、第一の重合反応の反応時間を１時間３０分から３０分に変更し、第一の重合性単量体であるエチレングリコールジメタクリレート及びペンタエリスリトールテトラアクリレートの重合転化率の合計が９１．０質量％となったときに、第二の重合性単量体を添加して第二の重合反応を行った以外は、実施例１と同様の手順で、比較

例２の熱伝導率調整剤を製造した。

[0112] ［比較例３］

実施例１において、上記「（１）混合液調製工程」で、第一の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、比較例３の熱伝導率調整剤を製造した。

[0113] ［比較例４］

実施例１において、上記「（３）重合工程」で、第二の重合性単量体として、メチルアクリレート５部に代えて、スチレン（２０℃の蒸留水に対する溶解度が０．２ｇ／Ｌ）５部を添加した以外は、実施例１と同様の手順で、比較例４の熱伝導率調整剤を製造した。

[0114]

[表1]

表1

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
第一の重合性単量体	非架橋性単量体	メチルメタクリレート MMA（部）	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-
	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	80	80	80	80	80	80	80	80	80	70	80
		ペンタエリスリトールテトラアクリレート（部）	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	-	20
油溶性重合開始剤（部）			3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
炭化水素系溶剤		シクロヘキサン（部）	125	160	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125
第二の重合性単量体添加時の重合転化率(%)			99.2	99.2	98.7	99.8	99.3	99.0	99.2	99.3	-	91.0	95.3	99.5
第二の重合性単量体	非架橋性単量体	メチルアクリレート MA（部）	5	5	13	23						5	5	
		スチレン ST（部）												5
		エチルアクリレート EA（部）					5							
		ブチルアクリレート BA（部）						5						
		アクリロニトリル AN（部）							5					
		メチルメタクリレート MMA（部）								5				
20°Cの蒸留水に対する溶解度（g/L）			60	60	60	60	15	2	70	16	-	60	60	0.2
残留モノマー量（ppm）			15	18	10	9	187	216	13	731	990	787	879	952

[0115] ［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、第一の重合反応で生成した第一の前駆体組成物５０ｇを採取し、加圧ろ過することにより、当該第一の前駆体組成物に含まれる第一の前駆体粒子（水分と炭化水素系溶剤を含む）を得て、１ｍｇ単位まで精秤した。精秤した第一の前駆体粒子約３ｇに、酢酸エチル２７ｇを加えて１５分間撹拌した後、メタノール１３ｇを加えて更に１０分間撹拌した。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２μＬ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、これを未反応の第一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前駆体粒子は２００℃で２時間乾燥させることで、水分と炭化水素系溶剤を除去し、第一の前駆体粒子の固形分の質量を求めた。そして、下記式（Ａ）により重合転化率を算出した。

重合転化率（質量％）＝１００－（未反応の第一の重合性単量体の質量／第一の前駆体粒子の固形分の質量）×１００　　式（Ａ）

＜ＧＣの条件＞

カラム：ＴＣ－ＷＡＸ（０．２５ｍｍ×３０ｍ）

カラム温度：８０℃

インジェクション温度：２００℃

ＦＩＤ検出側温度：２００℃

[0116] ２．残留モノマー量

中空粒子３ｇを１ｍｇ単位まで精秤し、酢酸エチル２７ｇを加えて１５分間撹拌した後、メタノール１３ｇを加えて更に１０分間撹拌した。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２μｌ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未反応の重合性単量

体量を定量した。中空粒子に含まれる未反応の重合性単量体の含有割合を算出して、残留モノマー量とした。

＜ＧＣの条件＞

カラム：ＴＣ－ＷＡＸ（０．２５ｍｍ×３０ｍ）

カラム温度：８０℃

インジェクション温度：２００℃

ＦＩＤ検出側温度：２００℃

[0117] 各実施例及び各比較例で得た中空粒子の形態の熱伝導率調整剤について、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熱伝導率調整剤について、以下の測定及び評価を行った。結果を表２に示す。

[0118] ３．体積平均粒径

レーザー回析式粒度分布測定器（島津製作所社製、商品名：ＳＡＬＤ－２０００）を用いて熱伝導率調整剤である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。

[0119] ４．密度及び空隙率

４－１．見かけ密度の測定

まず、容量１００ｃｍ^{3}のメスフラスコに約３０ｃｍ^{3}の熱伝導率調整剤である中空粒子を充填し、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（Ｉ）に基づき、中空粒子の見かけ密度D_1（ｇ／ｃｍ^3）を計算した。

式（Ｉ）

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］）

[0120] ４－２．真密度の測定

予め中空粒子を粉砕した後、容量１００ｃｍ^{3}のメスフラスコに中空粒子の粉砕片を約１０ｇ充填し、充填した粉砕片の質量を精確に秤量した。

あとは、上記見かけ密度の測定と同様にイソプロパノールをメスフラスコに加え、イソプロパノールの質量を精確に秤量し、下記式（ＩＩ）に基づき、中空粒子の真密度Ｄ$_0$（ｇ／ｃｍ^3）を計算した。

式（ＩＩ）

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］）

[0121] 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（ＩＩＩ）に基づき、中空粒子の空隙率を計算した。

式（ＩＩＩ）

空隙率（％）＝１００－（見かけ密度Ｄ$_1$／真密度Ｄ$_0$）×１００

[0122] ５．浸漬試験

２５℃の環境下、熱伝導率調整剤である中空粒子０．１ｍｇをアセトン４ｍＬに添加し、振とう機を用いて振とう速度１００ｒｐｍの条件で１０分間振とう後、４８時間静置し、沈殿した中空粒子の割合を求め、下記評価基準で評価した。なお、アセトン中に沈殿した中空粒子を遠心分離機で分離し、乾燥して、アセトン中に沈殿した中空粒子の質量を測定した。アセトンに浸漬させた中空粒子全体の質量に対する、アセトン中に沈殿した中空粒子の質量の割合を算出することで、沈殿した中空粒子の割合を求めた。

（浸漬試験の評価基準）

○：沈殿した中空粒子が５質量％未満

×：沈殿した中空粒子が５質量％以上

[0123]

[表2]

表 2

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
架橋性単量体単位（質量%）	エチレングリコールジメタクリレート	76.2	76.2	70.8	65.8	76.2	76.2	76.2	76.2	80.0	76.2	66.6	76.2
	ペンタエリスリトールテトラアクリレート	19.0	19.0	17.7	15.7	19.0	19.0	19.0	19.0	20.0	19.0		19.0
非架橋性単量体単位（質量%）	MA	4.8	4.8	11.5	18.5						4.8	4.8	
	ST					4.8							4.8
	EA						4.8						
	BA							4.8					
	AN								4.8				
	MMA											28.6	
粒子物性	体積平均粒径 (μm)	9.5	9.6	9.2	9.3	9.2	9.0	8.9	9.6	9.3	9.4	9.6	9.7
	見かけ密度D_1 (g/cm^3)	0.42	0.36	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
	空隙率 (%)	65	70	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
	浸漬試験（アセトン）	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×

[0124] ［考察］

上記表２に示される通り、比較例１～４で得られた中空粒子の形態の熱伝導率調整剤は、上記浸漬試験においてアセトン中に沈殿した中空粒子が５質量％以上であった。

比較例１では、重合反応を一段階で行ったことにより、シェル中に未反応の重合性官能基が残留し、シェルの架橋構造が粗かったため、得られた中空粒子はアセトンが浸透しやすかったと推定される。

比較例２では、第二の重合性単量体を添加したタイミングが、第一の重合性単量体の重合転化率が９３質量％に達する前であったため、第二の重合性単量体を添加するタイミングが早すぎたことにより、シェル中に未反応の重合性官能基が残留し、シェルの架橋構造が粗かったため、得られた中空粒子はアセトンが浸透しやすかったと推定される。

比較例３では、第一の重合性単量体中の架橋性単量体の含有量が少なく、更に、未反応のまま残留した非架橋性単量体が多かったことにより、シェルの架橋構造が粗かったため、得られた中空粒子はアセトンが浸透しやすかったと推定される。

比較例４では、第二の重合性単量体として、２０℃の蒸留水に対する溶解度が０．３ｇ／Ｌ以上の親水性単量体に代えて、２０℃の蒸留水に対する溶解度が０．２ｇ／Ｌのスチレンを用いたため、第二の重合性単量体が、シェル内に取り込まれにくかったことにより、シェルに未反応の重合性官能基が残留し、シェルの架橋構造が粗かったため、得られた中空粒子はアセトンが浸透しやすかったと推定される。

[0125] これに対し、実施例１～８で得られた中空粒子の形態の熱伝導率調整剤は、全単量体単位１００質量部中に架橋性単量体単位を８０質量部以上含む重合体をシェル中に含有し、上記浸漬試験においてアセトン中に沈殿した中空粒子が５質量％未満であった。実施例１～８では、混合液が含有する第一の重合性単量体が、第一の重合性単量体１００質量部中に架橋性単量体を十分に含み、重合工程において、当該第一の重合性単量体の重合転化率が９３質

量％以上になったときに、２０℃の蒸留水に対する溶解度が０．３ｇ／Ｌ以上である第二の重合性単量体を添加して更に重合反応に供したため、架橋性単量体を多く用いたものの、シェル中に未反応の重合性官能基がほとんど残留せず、シェルの架橋構造が緻密になったため、アセトンが浸透しにくい中空粒子が得られたと推定される。

[0126] ［実施例９～１７、比較例５～８］

（１）樹脂組成物（ワニス）の調製

エポキシ樹脂（ダイセル社製、品番：ＥＨＰＥ３１５０ＣＥ）５０部、硬化剤（ＤＩＣ社製、品番：ＬＦ６１６１、固形分６５％ＭＥＫ溶液）２４．９部、硬化触媒として２－エチル－４－メチルイミダゾール（ナカライテスク社製、２Ｅ４ＭＺ）０．１部、表３に示す量のメチルエチルケトン（ＭＥＫ）を入れ、室温で３０分攪拌した。攪拌後に、上記実施例１～８又は比較例１～４で得られた熱伝導率調整剤である中空粒子を、表３に示す量で添加して、さらに１時間攪拌して、固形分約７０％の樹脂組成物（ワニス）を作製した。

[0127] （２）成形体の作製

上記で得られたワニス１５ｇを銅箔上に載せ、１３０℃の真空乾燥機で泡ができなくなるまで脱泡し、１１０℃の熱風循環型オーブンで２時間硬化させた。その後、１１０℃のプレス機にて０．５ＭＰａで加熱加圧開始後２０５℃まで昇温（４℃／ｍｉｎ）して１時間保持後、プレス機から取り出して板状の成形体を作製した。成形体を２０ｍｍ×４０ｍｍ×０．５ｍｍの形状にカットして測定用成形板とした。

[0128] ［比較例９］

エポキシ樹脂（ダイセル社製、品番：ＥＨＰＥ３１５０ＣＥ）５０部、硬化剤（ＤＩＣ社製、品番：ＬＦ６１６１、固形分６５％ＭＥＫ溶液）２４．９部、硬化触媒として２－エチル－４－メチルイミダゾール（ナカライテスク社製、２Ｅ４ＭＺ）０．１部、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）２０部を入れ、室温で３０分攪拌し、樹脂組成物（ワニス）を作製した。

得られたワニスを用い、実施例９～１７及び比較例５～８と同様の手順で、成形体を作製し、成形体を２０ｍｍ×４０ｍｍ×０．５ｍｍの形状にカットして測定用成形板とした。

[0129] ［評価］

６．熱伝導率

迅速熱伝導率計（ＱＴＭ－５００、京都電子工業社製）及びうす膜測定用ソフト（ＳＯＦＴ－ＱＴＭ５Ｗ、京都電子工業社製）を用いて、下記試験条件の下、非定常法細線加熱法にて、測定用成形板の熱伝導率を測定した。同じ手順で作製した２つの測定用成形板の熱伝導率の平均を表３に示す。

（試験条件）

・プローブ：ＰＤ－１１

・リファレンスプレート：発泡ポリエチレン

[0130] ７．反射率

上記熱伝導率の測定に用いた測定用成形板について、ＵＶ分光光度計（島津製作所製、ＵＶ－ＶＩＳ－ＮＩＲ　Ｓｐｅｃｔｒｏｐｈｏｔｏｍｅｔｅｒ、ＵＶ－３６００）を用い、３２０ｎｍから８２０ｎｍまでの領域で反射率を測定した。４２０ｎｍ、５８０ｎｍ及び７００ｎｍの反射率について、同じ手順で作製した２つの測定用成形板の反射率の平均を表３に示す。

[0131]

[表3]

表3

			実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
樹脂組成物	熱伝導調整剤	種類	実施例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	—
		架橋性単量体単位の含有量(質量%)	95.2	95.2	95.2	88.5	81.5	95.2	95.2	95.2	95.2	100	95.2	66.6	95.2	—
		非架橋性単量体の種類	MA	MA	MA	MA	MA	EA	BA	AN	MMA	—	MA	MA, MMA	ST	—
		空隙率(%)	65	65	70	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	—
	添加量	(部)	7.4	16.6	16.6	16.6	16.6	16.6	16.6	16.6	16.6	16.6	16.6	16.6	16.6	—
		(質量%)	10	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	—
		(体積%)	24.1	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7	—
	樹脂	種類	エポキシ	エポキシ	エポキシ	エポキシ	エポキシ	エポキシ	エポキシ	エポキシ	エポキシ	エポキシ	エポキシ	エポキシ	エポキシ	エポキシ
		添加量 (部)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	溶剤	種類	MEK	MEK	MEK	MEK	MEK	MEK	MEK	MEK	MEK	MEK	MEK	MEK	MEK	MEK
		添加量 (部)	22	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	20
成形体	熱伝導率	(W/m・K)	0.175	0.147	0.142	0.149	0.150	0.147	0.146	0.150	0.149	0.189	0.195	0.199	0.192	0.202
	反射率 420nm	(%)	58.0	68.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8.1
	反射率 580nm	(%)	75.5	86.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8.3
	反射率 700nm	(%)	75.5	86.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8.1

[0132] ［考察］

上記表３に示される通り、比較例１～４の熱伝導率調整剤を２０質量％（体積基準では４１．７体積％）含有する樹脂組成物を用いて得られた比較例５～８の成形体は、熱伝導率が０．１８９～０．１９９Ｗ／ｍ・Ｋであり、熱伝導率調整剤を含有しない比較例９の成形体（熱伝導率：０．２０２Ｗ／ｍ・Ｋ）に比べて、熱伝導率が０．００３～０．０１３Ｗ／ｍ・Ｋしか低減していなかった。

これに対し、実施例１の熱伝導率調整剤を１０質量％（体積基準では２４．１体積％）含有する樹脂組成物を用いて得られた実施例９の成形体は、比較例１～４に比べて熱伝導率調整剤の含有量が少ないものの、熱伝導率が０．１７５Ｗ／ｍ・Ｋであり、熱伝導率調整剤を含有しない比較例９の成形体に比べて、熱伝導率が０．０２７Ｗ／ｍ・Ｋも低減していた。実施例１～８の熱伝導率調整剤を２０質量％（体積基準では４１．７体積％）で含有する樹脂組成物を用いて得られた実施例１０～１７の成形体は、熱伝導率が０．１４２～０．１５０Ｗ／ｍ・Ｋであり、熱伝導率調整剤を含有しない比較例９の成形体に比べて、熱伝導率が０．０５２～０．０６０Ｗ／ｍ・Ｋも低減していた。

比較例１～４の熱伝導率調整剤は、上記表２に示されるように、上記浸漬試験においてアセトン中に沈殿した中空粒子が５質量％以上であり、シェルの架橋構造が粗かったため潰れやすいと推定される。そのため、比較例１～４の熱伝導率調整剤を含有する比較例５～８の成形体では、成形体の作製過程において、中空粒子の形態の熱伝導率調整剤が潰れ、空隙が維持されなかったため、熱伝導率が十分に低減されなかったと推定される。

これに対し、実施例１～８の熱伝導率調整剤は、上記表２に示されるように、シェル中に架橋性単量体単位を多く含み、上記浸漬試験においてアセトン中に沈殿した中空粒子が５質量％未満であり、シェルの架橋構造が緻密であったため、潰れにくいと推定される。そのため、実施例１～８の熱伝導率調整剤を含有する実施例９～１７の成形体では、成形体の作製過程において

、中空粒子の形態の熱伝導率調整剤が潰れにくく、空隙が維持されたため、熱伝導率が十分に低減されたと推定される。

また、実施例９、１０を比較すると、熱伝導率調整剤の含有量が多いほど、成形体は熱伝導率が低減されていた。

実施例１０、１１を比較すると、熱伝導率調整剤の空隙率が高いほど、成形体は熱伝導率が低減されていた。

実施例１０、１２、１３を比較すると、熱伝導率調整剤のシェル中の架橋性単量体単位の含有量が多いほど、成形体は熱伝導率が低減されていた。シェル中の架橋性単量体単位の含有量が多いことにより、シェルの架橋構造が緻密となり、熱伝導率調整剤の耐溶剤性及び強度が向上したためと推定される。

実施例１０、１４～１７を比較すると、熱伝導率調整剤の作製に用いた第二の重合性単量体の種類によって成形体の熱伝導率が異なっていた。第二の重合性単量体として、炭素数１～４のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル類を用いた場合に、熱伝導率が低減しやすい傾向があった。

また、実施例９、１０で得られた成形体は、熱伝導率調整剤を含有しない比較例９の成形体に比べて、幅広い波長で反射率が高く、中でも４２０～７８０ｎｍの波長領域、特に５００～７８０ｎｍの波長領域で、反射率が上昇していた。実施例９、１０の反射率の結果によると、熱伝導率調整剤の含有量が多いほど、反射率は上昇する傾向があった。実施例９、１０の成形体の反射率が上昇したのは、熱伝導率調整剤が空隙を有し、ポリマーシェルの屈折率（一般的には１．３～１．５程度）と空隙内部の空気、もしくは窒素、真空との屈折率（１．０）との差により効率よく可視光を反射したためと考えられる。また、実施例１０と同程度の体積平均粒径及び空隙率を有する熱伝導率調整剤を、実施例１０と同じ量で含有する実施例１１～１７の成形体は、実施例１０と同程度の反射率を有すると推定される。

符号の説明

[0133] １　水系媒体

２　低極性材料

３　分散安定剤

４　単量体組成物

４ａ　炭化水素系溶剤

４ｂ　炭化水素系溶剤以外の材料

４ｃ　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

１０　液滴

２０　中空部に炭化水素系溶剤を内包する中空粒子（第二の前駆体粒子）

１００　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の形態の熱伝導率調整剤であって、

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８０質量部以上含む重合体を含有し、

２５℃の環境下、熱伝導率調整剤０．１ｍｇをアセトン４ｍＬに添加し、振とう速度１００ｒｐｍの条件で１０分間振とうした後、４８時間静置する熱伝導率調整剤の浸漬試験において、アセトン中に沈殿する熱伝導率調整剤が５質量％未満である、熱伝導率調整剤。

[請求項2] 前記シェルに含まれる前記重合体が、２０℃の蒸留水に対する溶解度が０．３ｇ／Ｌ以上である親水性非架橋性単量体に由来する親水性非架橋性単量体単位を更に含み、前記重合体の全単量体単位１００質量部中、前記親水性非架橋性単量体単位の含有量が２～２０質量部であり、前記架橋性単量体単位の含有量が８０～９８質量部である、請求項１に記載の熱伝導率調整剤。

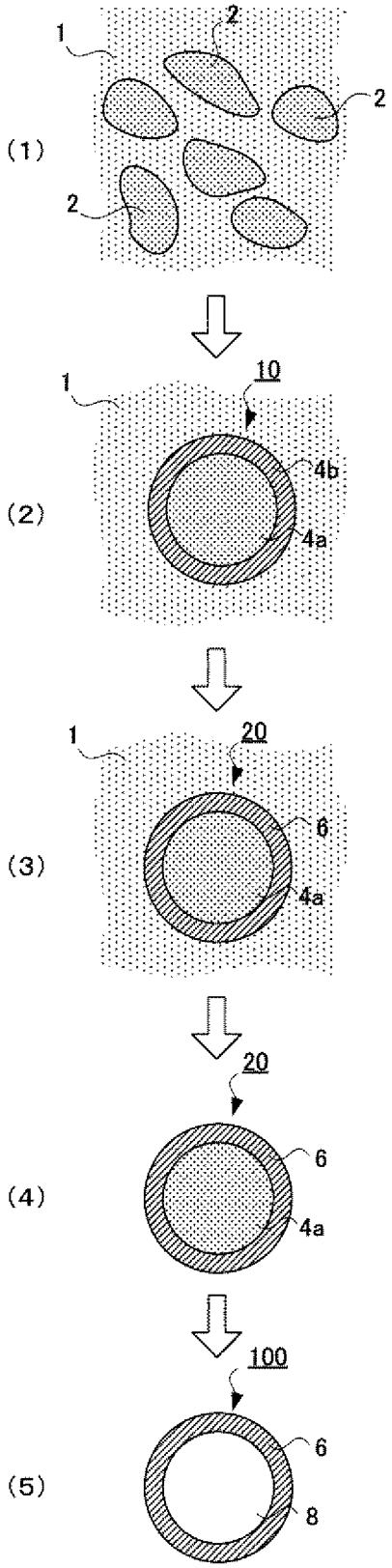
[請求項3] 前記シェルに含まれる前記重合体が、前記架橋性単量体単位として、３官能以上の架橋性単量体に由来する３官能以上の架橋性単量体単位を含み、前記重合体の全単量体単位１００質量部中、前記３官能以上の架橋性単量体単位の含有量が５～５０質量部である、請求項１又は２に記載の熱伝導率調整剤。

[請求項4] 空隙率が５０％以上である、請求項１～３のいずれか一項に記載の熱伝導率調整剤。

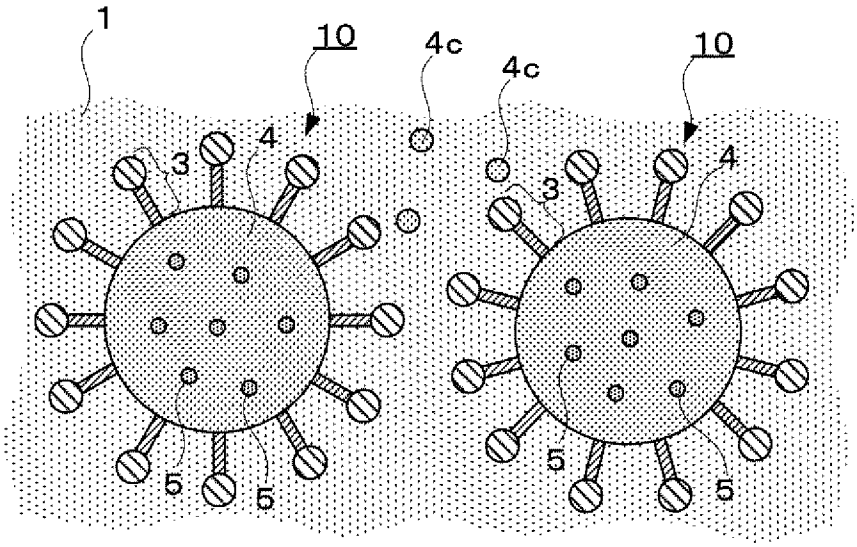
[請求項5] 体積平均粒径が１．０～３０．０μｍである、請求項１～４のいずれか一項に記載の熱伝導率調整剤。

[請求項6] 請求項１～５のいずれか一項に記載の熱伝導率調整剤を含有する成形体。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/007122

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 220/20(2006.01)i; ***B01J 13/18***(2006.01)i
FI: B01J13/18; C08F220/20

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)

C08F220/20; B01J13/18

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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2019/177013 A1 (SEKISUI PLASTICS CO., LTD.) 19 September 2019 (2019-09-19) claims, examples	1-6
A	WO 2019/177006 A1 (SEKISUI PLASTICS CO., LTD.) 19 September 2019 (2019-09-19) claims, examples	1-6
A	WO 2017/163439 A1 (SEKISUI PLASTICS CO., LTD.) 28 September 2017 (2017-09-28) claims, examples	1-6
A	JP 2010-222492 A (SEKISUI CHEM. CO., LTD.) 07 October 2010 (2010-10-07) claims, examples	1-6
A	WO 2019/188996 A1 (ZEON CORP.) 03 October 2019 (2019-10-03) claims, examples	1-6
P, A	JP 2021-54941 A (SEKISUI PLASTICS CO., LTD.) 08 April 2021 (2021-04-08) claims, examples	1-6

☐ 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	Date of mailing of the international search report
14 April 2022	**26 April 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/007122

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2019/177013 A1	19 September 2019	CN 111819243 A claims, examples KR 10-2020-0131825 A	
WO 2019/177006 A1	19 September 2019	US 2021/0001300 A1 claims, examples EP 3766571 A1 CN 111902206 A KR 10-2020-0130282 A	
WO 2017/163439 A1	28 September 2017	US 2019/0100637 A1 claims, examples EP 3434707 A1 KR 10-2018-0097702 A CN 108713035 A	
JP 2010-222492 A	07 October 2010	(Family: none)	
WO 2019/188996 A1	03 October 2019	US 2021/0002497 A1 claims, examples EP 3778672 A1 CN 111868119 A KR 10-2020-0138213 A	
JP 2021-54941 A	08 April 2021	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/007122

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 220/20(2006.01)i; B01J 13/18(2006.01)i
FI: B01J13/18; C08F220/20

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））

C08F220/20; B01J13/18

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

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

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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CAplus/REGISTRY (STN)

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	WO 2019/177013 A1 (積水化成品工業株式会社) 19.09.2019 (2019-09-19) 請求の範囲,実施例等	1-6
A	WO 2019/177006 A1 (積水化成品工業株式会社) 19.09.2019 (2019-09-19) 請求の範囲,実施例等	1-6
A	WO 2017/163439 A1 (積水化成品工業株式会社) 28.09.2017 (2017-09-28) 請求の範囲,実施例等	1-6
A	JP 2010-222492 A (積水化学工業株式会社) 07.10.2010 (2010-10-07) 特許請求の範囲,実施例等	1-6
A	WO 2019/188996 A1 (日本ゼオン株式会社) 03.10.2019 (2019-10-03) 請求の範囲,実施例等	1-6
P, A	JP 2021-54941 A (積水化成品工業株式会社) 08.04.2021 (2021-04-08) 特許請求の範囲,実施例等	1-6

☐ 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。

＊ 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
14.04.2022	26.04.2022

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）

林　建二 4V 6119

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/007122

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2019/177013 A1	19.09.2019	CN 111819243 A 特許請求の範囲,実施例等 KR 10-2020-0131825 A	
WO 2019/177006 A1	19.09.2019	US 2021/0001300 A1 特許請求の範囲,実施例等 EP 3766571 A1 CN 111902206 A KR 10-2020-0130282 A	
WO 2017/163439 A1	28.09.2017	US 2019/0100637 A1 特許請求の範囲,実施例等 EP 3434707 A1 KR 10-2018-0097702 A CN 108713035 A	
JP 2010-222492 A	07.10.2010	（ファミリーなし）	
WO 2019/188996 A1	03.10.2019	US 2021/0002497 A1 特許請求の範囲,実施例等 EP 3778672 A1 CN 111868119 A KR 10-2020-0138213 A	
JP 2021-54941 A	08.04.2021	（ファミリーなし）	