

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年7月6日(06.07.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/127812 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/18 (2006.01) *B01J 13/14* (2006.01) SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/047959 (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (22) 国際出願日: 2022年12月26日(26.12.2022)
- (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 2021-214630 2021年12月28日(28.12.2021) 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: 津村 了 (TSUMURA, Ryo); 〒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: 弁理士法人とこしえ特許事務所 (TOKOSHIE PATENT FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿7丁目2番27号 西新宿KNビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG,

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: HOLLOW PARTICLE

(54) 発明の名称: 中空粒子

(57) Abstract: The present invention provides a hollow particle comprising a shell that contains a resin and a hollow portion that is surrounded by the shell, the resin being composed of a shell polymer containing crosslinkable monomer units, the true density of the hollow particle being 1.18 g/cm³ or less, and the value of C of the hollow particle as calculated from formula (1) being 1.16 or less. Formula (1): $C = A \times (100 - B) / 100$ (In formula (1), A represents the value (unit: g/cm³) of the true density of the hollow particle, and B represents the value (unit: mass%) of the content ratio of monofunctional monomer units in the shell polymer.)

(57) 要約: 樹脂を含むシェルおよび当該シェルに取り囲まれた中空部を備える中空粒子であって、前記樹脂が、架橋性単量体単位を含むシェル重合体からなり、前記中空粒子の真密度が 1.18 g/cm³ 以下であり、前記中空粒子の下記式(1)から算出されるCの値が 1.16 以下である中空粒子を提供する。 $C = A \times (100 - B) / 100$ 式(1) (上記式(1)において、Aは中空粒子の真密度の値(単位: g/cm³)を表し、Bは、前記シェル重合体における単官能単量体単位の含有割合の値(単位: 質量%)を表す。)



WO 2023/127812 A1

明 細 書

発明の名称：中空粒子

技術分野

[0001] 本発明は、中空粒子に関し、さらに詳しくは、高い空隙率および優れた電気絶縁性を備える中空粒子に関する。

背景技術

[0002] 重合性単量体を重合することにより製造される中空粒子等の中空粒子は、粒子の内部に空洞を有する粒子であり、軽量化等の種々の目的のために成形用の樹脂に添加する、添加剤として利用されている。中空粒子には、軽量化の観点から、高い空隙率が要求されている。

[0003] このような中空粒子に関する技術として、たとえば、特許文献1には、支持体上に、中間層と、ロイコ染料および顕色剤を主成分とする感熱発色層とを順次積層して形成される感熱記録材料の前記中間層に用いられる、感熱記録材料用の中空樹脂粒子であって、樹脂部を構成する繰り返し単位として、酸基含有重合性単量体単位を10～60質量%の割合で、架橋性単量体単位を5～65質量%の割合で含有し、空隙率が70～90%、個数平均粒子径が0.8～3.5 μm 、粒子径が10 μm 以上である粒子の個数割合が、1.0%未満である感熱記録材料用の中空樹脂粒子が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2020/045498号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者は、中空粒子を、電気、電子分野に用いられる低誘電体を成形するための樹脂に添加する添加剤として利用することについて検討した。このような用途においては、優れた電気絶縁性（比誘電率、誘電正接が低いこと）が要求されるが、特許文献1においては、電気絶縁性については検討され

ていない。本発明者が検討したところ、中空粒子の電気絶縁性には改善の余地があることを見出した。

[0006] 本発明の目的は、高い空隙率および優れた電気絶縁性を備える中空粒子を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、上記目的を達成すべく検討を行ったところ、架橋性単量体単位を含むシェル重合体からなるシェルおよび中空部を備える中空粒子について、真密度が 1.18 g/cm^3 以下であり、かつ、特定の式(1)から算出されるCの値が1.16以下であることにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0008] すなわち、本発明によれば、樹脂を含むシェルおよび当該シェルに取り囲まれた中空部を備える中空粒子であって、

前記樹脂が、架橋性単量体単位を含むシェル重合体からなり、

前記中空粒子の真密度が 1.18 g/cm^3 以下であり、

前記中空粒子の下記式(1)から算出されるCの値が1.16以下である中空粒子が提供される。

$$C = A \times (100 - B) / 100 \quad \text{式(1)}$$

(上記式(1)において、Aは中空粒子の真密度の値(単位： g/cm^3)を表し、Bは、前記シェル重合体における単官能単量体単位の含有割合の値(単位：質量%)を表す。)

[0009] 本発明の中空粒子は、前記シェル重合体における、ヘテロ原子含有単量体単位の含有割合が90質量%以下であることが好ましい。

本発明の中空粒子は、液中脱溶剤法を経て得られるものであることが好ましい。

本発明の中空粒子は、空隙率が60%以上であることが好ましい。

本発明の中空粒子において、前記シェル重合体が、さらに単官能単量体単位を含むことが好ましく、前記単官能単量体単位として、単官能炭化水素単量体単位を含むことがより好ましい。

発明の効果

[0010] 高い空隙率および優れた電気絶縁性を備える中空粒子を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] <中空粒子>

本発明の中空粒子は、樹脂を含むシェルおよび当該シェルに取り囲まれた中空部を備える中空粒子であって、前記樹脂が、架橋性単量体単位を含むシェル重合体からなり、前記中空粒子の真密度が 1.18 g/cm^3 以下であり、前記中空粒子の後述する下記式(1)から算出されるCの値が1.16以下である中空粒子である。

[0012] 本発明の中空粒子が備えるシェルは、シェル重合体からなる樹脂を含む。

[0013] シェル重合体は、中空粒子のシェルを形成するために用いられる重合体であり、架橋性単量体単位を含む。架橋性単量体単位を形成する架橋性単量体は、重合可能な官能基を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単量体である。架橋性単量体としては、重合可能な官能基としてエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物が一般に用いられる。

[0014] 架橋性単量体単位を形成する架橋性単量体としては、架橋性炭化水素単量体およびヘテロ原子含有架橋性単量体が挙げられる。

[0015] 架橋性炭化水素単量体としては、特に限定されないが、たとえば、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等を挙げることができ、なかでも、ジビニルベンゼンが好ましい。

[0016] ヘテロ原子含有架橋性単量体としては、特に限定されないが、たとえば、ジアリルフタレート、アリル(メタ)アクリレート〔アリルアクリレートおよび/またはアリルメタクリレートの意味。以下、同様。〕、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)アクリレート等の二官能のヘテロ原子含有架橋性単量体；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、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、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）アクリレート等の三官能以上のヘテロ原子含有架橋性単量体等を挙げることができる。これらのなかでも、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テトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレートおよびペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートが好ましく、エチレングリコールジ（メタ）アクリレートおよびペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートがより好ましく、エチレングリコールジメタクリレートおよびペンタエリスリトールテトラアクリレートがさらに好ましい。

[0017] 架橋性単量体としては、架橋性炭化水素単量体、エチレングリコールジ（メタ）アクリレートおよびペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートが好ましく、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレートおよびペンタエリスリトールテトラアクリレートがより好ましい。

[0018] 架橋性単量体は、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせで使用することができる。たとえば、架橋性炭化水素単量体と、ヘテロ原子含有架橋性単量体とを組み合わせで使用することができる。また、ヘテロ原子含有架橋性単量体として、2種以上のヘテロ原子含有架橋性単量体を組み合わせで使用することができ、たとえば、二官能のヘテロ原子含有架橋性単量体と、三官能以上のヘテロ原子含有架橋性単量体とを組み合わせで使用することができる。

[0019] シェル重合体は、実質的に架橋性単量体単位のみからなるものであってもよく、架橋性単量体単位に加えて、単官能単量体単位を含むものであってもよい。

[0020] 単官能単量体単位を形成する単官能単量体は、重合可能な官能基を1つのみ有する単量体であり、重合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。単官能単量体単位を形成する単官能単量体としては、単官能炭化水素単量体およびヘテロ原子含有単官能単量体が挙げ

られる。シェル重合体は、架橋性単量体単位に加えて、単官能単量体単位を含むことが好ましく、単官能単量体単位として、単官能炭化水素単量体単位を少なくとも含むことがより好ましい。

[0021] 単官能炭化水素単量体としては、特に限定されないが、たとえば、スチレン、エチルビニルベンゼン、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、4-メチル-1-ペンテ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；等が挙げられる。これらのなかでも、スチレンおよびエチルビニルベンゼンが好ましい。

[0022] ヘテロ原子含有単官能単量体としては、特に限定されないが、たとえば、親水性の単官能単量体；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート等のアクリル系モノビニル単量体；酢酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル単量体；塩化ビニル等のハロゲン化ビニル単量体；塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン単量体；ビニルピリジン単量体；等が挙げられる。

[0023] 親水性の単官能単量体は、水への溶解度が1質量%以上であることが好ましい。親水性の単官能単量体としては、特に限定されないが、たとえば、酸基含有単量体、ヒドロキシル基含有単量体、アミド基含有単量体、ポリオキシエチレン基含有単量体等の、親水基を有する単官能単量体が挙げられる。

[0024] 酸基含有単量体は、酸基を含む単量体を意味する。ここでいう酸基とは、プロトン供与基（ブレンステッド酸基）、電子対受容基（ルイス酸基）のいずれをも含む。酸基含有単量体としては、酸基を有していれば特に限定されないが、たとえば、カルボキシル基含有単量体、スルホン酸基含有単量体等が挙げられる。カルボキシル基含有単量体としては、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、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；イタコン酸モノエチル、フマル酸モノブチル、マレイン酸モノブチル等の不飽和ジ

カルボン酸のモノアルキルエステル；等が挙げられる。スルホン酸基含有単量体としては、たとえば、スチレンスルホン酸等が挙げられる。

[0025] ヒドロキシル基含有単量体としては、たとえば、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）アクリレート等が挙げられる。

[0026] アミド基含有単量体としては、たとえば、アクリルアミド、ジメチルアクリルアミド等が挙げられる。

[0027] ポリオキシエチレン基含有単量体としては、たとえば、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0028] 単官能単量体単位は、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0029] シェル重合体における架橋性単量体単位の含有割合は、特に限定されないが、中空粒子の機械的強度の観点からは、60質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、75質量%以上であることがさらに好ましく、80質量%以上であることがさらにより好ましく、85質量%以上であることがことさらに好ましく、90質量%以上であることが特に好ましく、95質量%以上であることが最も好ましい。架橋性単量体の含有割合が上記範囲内であることにより、シェル中に共有結合ネットワークが密に張り巡らされ、かつ、シェルの連通孔およびシェル欠陥の発生も抑制される結果、中空粒子が機械的強度に優れるものとなる。

[0030] 他方、中空粒子の体積平均粒径（ D_v ）が比較的大きい場合における、中空粒子の粒径分布（ D_v/D_n ）が小さくなりやすいという観点からは、シェル重合体における架橋性単量体単位の含有割合は、特に限定されないが、99.2質量%以下であることが好ましく、98質量%以下であることがより好ましく、95質量%以下であることがさらに好ましく、92.5質量%以下であることが特に好ましく、90質量%以下であることが最も好ましい。

[0031] シェル重合体における単官能単量体単位の含有割合は、中空粒子の機械的

強度の観点からは、特に限定されないが、0～40質量%であることが好ましく、0～30質量%であることがより好ましく、0～25質量%であることがさらに好ましく、0～20質量%であることがさらにより好ましく、0～15質量%であることがことさらに好ましく、0～10質量%であることが特に好ましく、0～5質量%であることが最も好ましい。他方、中空粒子の体積平均粒径 (D_v) が比較的大きい場合における、中空粒子の粒径分布 (D_v/D_n) が小さくなりやすいという観点からは、シェル重合体における単官能単量体単位の含有割合は、特に限定されないが、0.8質量%以上であることが好ましく、2質量%以上であることがより好ましく、5質量%以上であることがさらに好ましく、7.5質量%以上であることが特に好ましく、10質量%以上であることが最も好ましい。

[0032] なお、シェル重合体における架橋性単量体単位の含有割合の値（単位：質量%）は、後述する式（1）において、 $(100-B)$ で表され、シェル重合体における単官能単量体単位の含有割合の値（単位：質量%）は、後述する式（1）において、 B で表される。

[0033] シェル重合体は、ヘテロ原子含有単量体単位を含んでもよい。ヘテロ原子含有単量体単位を形成するヘテロ原子含有単量体としては、上述した、ヘテロ原子含有架橋性単量体およびヘテロ原子含有単官能単量体が挙げられる。

[0034] シェル重合体におけるヘテロ原子含有単量体単位の含有割合は、特に限定されないが、中空粒子を、一層高い空隙率および一層優れた電気絶縁性を有するものとすることができる観点から、0～95質量%であることが好ましく、0～90質量%であることがより好ましく、0～85質量%であることがさらに好ましく、0～80質量%であることがさらにより好ましく、0～70質量%であることがことさらに好ましく、0～60質量%であることが特に好ましく、0～50質量%であることが最も好ましい。

[0035] 極めて優れた電気絶縁性が要求される場合には、ヘテロ原子含有単量体単位の含有割合は、0～50質量%であることが好ましく、0～40質量%であることがより好ましく、0～30質量%であることがさらに好ましく、0

～20質量%であることがさらにより好ましく、0～10質量%であることがことさらに好ましく、0～5質量%であることが特に好ましく、0～2質量%であることが最も好ましい。

[0036] さらに、シェル重合体におけるカルボキシル基含有単量体単位の含有割合は、4質量%以下であることが好ましく、3質量%以下であることがより好ましく、1質量%以下であることが特に好ましい。下限は0質量%以上である。シェル重合体におけるカルボキシル基含有単量体単位の含有割合を上記範囲とすることにより、中空粒子の電気絶縁性をより高くすることができる。

[0037] 他方、中空粒子の粒径分布 (D_v/D_n) の小ささと、一層高い空隙率との両立が要求される場合には、ヘテロ原子含有単量体単位の含有割合は、1質量%以上であってよく、2質量%以上であってよく、5質量%以上であってよく、10質量%以上であってよく、20質量%以上であってよく、30質量%以上であってよい。

[0038] 本発明の中空粒子は、上記の樹脂を含有するシェル（外殻）と、当該シェルに取り囲まれた中空部とを備える粒子である。本発明において、中空部は、樹脂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。本発明の中空粒子は、1または2以上の中空部を有していてもよいが、高い空隙率と機械強度との良好なバランスを維持するために、中空部を1つのみ有するものが好ましい。本発明の中空粒子において、中空部を1つのみ有する粒子の割合は、90質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることがより好ましい。

[0039] 本発明の中空粒子は、通常、シェルが連通孔およびシェル欠陥を有さず、中空部がシェルによって粒子外部から隔絶されているものであるが、シェルが1または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であってもよい。また、中空粒子のシェル、および、中空部を2つ以上有する場合に隣接し合う中空部を仕切る隔壁は、多孔質状となってもよいが、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。

[0040] 本発明の中空粒子が有する中空部は、空気等の気体で満たされていてもよいし、溶剤を含有していてもよい。中空粒子が中空部に溶剤を含有する場合には、その溶剤は、後述する中空粒子の製造方法において、溶剤除去工程を経た後の残留溶剤であってよく、たとえば、後述する液中脱溶剤法を経た後の残留溶剤であってもよい。

[0041] 本発明の中空粒子の形状は、内部に中空部が形成されていれば特に限定されない。中空粒子の外形としては、特に限定されないが、製造の容易さから、球形が好ましい。

[0042] 中空粒子の外形は、たとえば、粒子をSEMまたはTEMで観察することにより確認することができる。また、中空粒子の内部の形状は、たとえば、粒子の断面のSEM観察または粒子のTEM観察により確認することができる。

[0043] 本発明の中空粒子は、平均円形度が、0.950~0.995であってもよい。また、本発明の中空粒子は、円形度が0.85以下の粒子の割合が少ないことによっても耐圧性に優れる。円形度が0.85以下の粒子は、典型的には凹み等の変形や割れが生じている粒子であり、本発明において「異形の粒子」と称する場合がある。このような異形の粒子は、外圧が局所的にかかりやすいことにより、球状の粒子に比べて耐圧性に劣る。更に、異形の粒子は、球状の粒子に比べ、バインダー樹脂に分散させた際に凝集しやすく、分散性に劣るという問題がある。異形の粒子をバインダー樹脂に分散させた場合には、凝集体が生成しやすく、凝集体に外圧がかかりやすいことで耐圧性がより一層劣る。そのため、中空粒子に含まれる異形の粒子の割合を低減することで、中空粒子の分散性及び耐圧性を向上させることができる。

[0044] 本発明の中空粒子は、不純物として、粒子の割れや変形等が生じた円形度の低い粒子を少量含んでいてもよいが、本発明の中空粒子100質量%中、円形度が0.85以下の粒子の割合は、好ましくは10質量%以下、より好ましくは7質量%以下、更に好ましくは5質量%以下、より更に好ましくは

4質量%以下、特に好ましくは3質量%以下である。

[0045] 円形度は、粒子の投影像と同じ面積を有する円の直径（円面積相当径）を、粒子の投影像と同じ周囲長を有する円の直径（周長円相当径）で除した値として定義される。粒子が完全な球体である場合に円形度は1となり、粒子の表面形状が複雑になるほど円形度は小さな値となる。

[0046] 本発明において、円形度は、フロー式粒子像測定装置を用いて、画像分解能0.185 μm /ピクセルで計測される。フロー式粒子像測定装置としては、例えば、ジャスコインタナショナル（株）製の商品名「IF-3200」を好ましく用いることができる。測定サンプルは、例えば、0.10~0.12 gの中空粒子を、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの水溶液（濃度0.3%）に入れた混合液を、超音波洗浄機で5分間分散処置することにより調製される。平均円形度は、任意に選択された1000~3000個の粒子での円形度の平均値とする。

[0047] 本発明の中空粒子の真密度は1.18 g/cm^3 以下であり、かつ、後述する式（1）から算出されるCの値は1.16以下である。

[0048] 本発明は、真密度およびCの値が上記範囲内であることにより、中空粒子が、高い空隙率および優れた電気絶縁性を備えるものとなることを見出し、完成されたものである。特に、本発明によれば、中空粒子が液中脱溶剤法を経て得られるものである場合にも、中空粒子が、高い空隙率および優れた電気絶縁性を備えるものとなる。

[0049] 本明細書において、中空粒子の真密度とは、中空粒子のうちシェル部分のみの密度を意味する。中空粒子の真密度は、具体的には、以下の方法で測定される。予め中空粒子を粉碎した後、容量100 cm^3 のメスフラスコに中空粒子の粉碎片を約10 g充填し、充填した粉碎片の質量を精確に秤量する。次いで、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（1）に基づき、中空粒子の真密度（ g/cm^3 ）を計算する。

$$\text{中空粒子の真密度（g/cm}^3\text{）} = [\text{中空粒子の粉碎片の質量}] \div (100$$

－ [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密度]) (1)

[0050] 本発明の中空粒子の真密度は、 1.18 g/cm^3 以下であればよく、特に限定されないが、中空粒子を、一層高い空隙率および一層優れた電気絶縁性を有するものとすることができる観点から、 1.175 g/cm^3 以下であることが好ましく、 1.170 g/cm^3 以下であることがより好ましく、 1.165 g/cm^3 以下であることがさらに好ましく、 1.160 g/cm^3 以下であることが特に好ましい。また、極めて高い空隙率および極めて優れた電気絶縁性が要求される場合には、中空粒子の真密度は、 1.150 g/cm^3 以下であってよく、 1.120 g/cm^3 以下であってよく、 1.100 g/cm^3 以下であってよい。

[0051] 他方、中空粒子の機械的強度の観点からは、中空粒子の真密度は、 0.8 g/cm^3 以上であることが好ましく、 0.9 g/cm^3 以上であることがより好ましく、 0.99 g/cm^3 以上であることがさらに好ましく、 1.00 g/cm^3 以上であることが特に好ましく、 1.01 g/cm^3 以上であることが最も好ましい。また、極めて高い機械的強度が要求される場合には、中空粒子の真密度は、 1.040 g/cm^3 以上であってよく、 1.070 g/cm^3 以上であってよく、 1.100 g/cm^3 以上であってよい。

[0052] 本発明の中空粒子の、下記式(1)から算出されるCの値は、 1.16 以下である。

$$C = A \times (100 - B) / 100 \quad \text{式(1)}$$

上記式(1)において、Aは中空粒子の真密度の値(単位： g/cm^3)を表し、Bは、前記シェル重合体における単官能単量体単位の含有割合の値(単位：質量%)を表す。

[0053] 本発明の中空粒子の、式(1)から算出されるCの値は、 1.16 以下であればよく、特に限定されないが、中空粒子を、一層高い空隙率および一層優れた電気絶縁性を有するものとすることができる観点から、 1.155 以下であることが好ましい。また、極めて高い空隙率および極めて優れた電気

絶縁性が要求される場合には、式（１）から算出されるCの値は、1.140以下であってよく、1.120以下であってよく、1.100以下であってよい。他方、中空粒子の機械的強度の観点からは、式（１）から算出されるCの値は、0.1以上であることが好ましく、0.2以上であることがより好ましく、0.5以上であることがさらに好ましく、0.6以上であることが特に好ましく、0.7以上であることが最も好ましい。

[0054] 中空粒子の真密度、および、式（１）から算出されるCの値は、シェル重合体のモノマー組成を調整することにより、調整することができる。

[0055] 本発明の中空粒子の空隙率は、たとえば、60%以上であってよい。本発明によれば、中空粒子の空隙率を、好ましくは40~95%、より好ましくは50~90%、さらに好ましくは55~88%、特に好ましくは60~85%、最も好ましくは65~80%とすることができる。空隙率が上記範囲内であることにより、たとえば、本発明の中空粒子を成形用の樹脂等に配合して、加圧成形する場合に、中空粒子の添加効果（たとえば、軽量化）を充分なものとすることができる。

[0056] 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 から算出される。なお、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、中空粒子全体の密度に相当する。また、中空粒子の中空部に、シェルを構成する成分（シェル重合体等）以外の成分が含まれる場合、シェルを構成する成分以外の成分は、残留溶剤に由来するものがほとんどであると考えられることから、シェルを構成する成分以外の成分の密度が、中空粒子の真密度 D_0 と等しいとみなして、空隙率を求める。具体的には、中空粒子の質量として、シェルを構成する成分以外の成分の質量も含めた質量を用いて、見かけ密度 D_1 を算出し、次いで、このように算出した見かけ密度 D_1 を用いて、中空粒子の空隙率を算出する。

[0057] 中空粒子の見かけ密度 D_1 の測定法は以下の通りである。まず、容量100 cm³のメスフラスコに約30 cm³の中空粒子を充填し、充填した中空粒子の質量を精確に秤量する。次に、中空粒子が充填されたメスフラスコに、気

泡が入らないように注意しながら、イソプロパノールを標線まで精確に満たす。メスフラスコに加えたイソプロパノールの質量を精確に秤量し、下記式(1)に基づき、中空粒子の見かけ密度 D_1 (g/cm^3)を計算する。

$$D_1 (g/cm^3) = [\text{中空粒子の質量}] \div (100 - [\text{イソプロパノールの質量}] \div [\text{測定温度におけるイソプロパノールの密度}]) \quad (1)$$

[0058] 中空粒子の空隙率(%)は、中空粒子の見かけ密度 D_1 および真密度 D_0 から、下記式(111)により算出される。

$$\text{中空粒子の空隙率}(\%) = 100 - [\text{中空粒子の見かけ密度} D_1] \div [\text{中空粒子の真密度} D_0] \times 100 \quad (111)$$

[0059] 本発明の中空粒子の体積平均粒径(D_v)は、特に限定されないが、好ましくは $1 \sim 10 \mu m$ 、より好ましくは $1 \sim 9 \mu m$ 、さらに好ましくは $1.5 \sim 8 \mu m$ 、特に好ましくは $1.5 \sim 7 \mu m$ 、最も好ましくは $2 \sim 6 \mu m$ である。

[0060] 本発明の中空粒子の粒度分布(D_v/D_n) (体積平均粒径(D_v)/個数平均粒径(D_n))は、特に限定されないが、好ましくは $1.02 \sim 2.00$ 、より好ましくは $1.04 \sim 1.60$ 、さらに好ましくは $1.06 \sim 1.40$ 、ことさらに好ましくは $1.06 \sim 1.30$ 、特に好ましくは $1.08 \sim 1.25$ 、最も好ましくは $1.10 \sim 1.20$ である。中空粒子の粒径分布(D_v/D_n)が上記範囲内であることにより、たとえば、本発明の中空粒子を成形用の樹脂等に配合して、加圧成形する場合に、中空粒子の変形が抑制され、中空粒子の添加効果(たとえば、軽量化)を十分なものとすることができる。

[0061] 中空粒子の体積平均粒径(D_v)および個数平均粒径(D_n)は、たとえば、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、その個数平均および体積平均をそれぞれ算出し、得られた値をその粒子の個数平均粒径(D_n)および体積平均粒径(D_v)とすることができる。粒度分布(D_v/D_n)は、体積平均粒径(D_v)を個数平均粒径(D_n)で除した

値とする。

- [0062] 中空粒子の体積平均粒径 (D_v) および粒径分布 (D_v/D_n) は、たとえば、シェル重合体のモノマー組成や、中空粒子を懸濁重合法により製造する際に用いる分散安定剤の種類および量や、懸濁条件を調整することにより、調整することができる。
- [0063] 本発明の中空粒子は、後述する液中脱溶剤法を好適に適用できる観点から、溶剤との親和性に優れるものであることが好ましい。たとえば、トルエンに48時間浸漬させた場合に沈殿する中空粒子の割合が、5質量%以上であることが好ましい。また、メチルエチルケトンに24時間浸漬させた場合に沈殿する中空粒子の割合が、5質量%以上であることが好ましい。また、アセトンに24時間浸漬させた場合に沈殿する中空粒子の割合が、5質量%以上であることが好ましい。
- [0064] 本発明の中空粒子の熱分解開始温度は、好ましくは150~400℃、より好ましくは200~350℃である。熱分解開始温度が上記範囲にある中空粒子は、耐熱性に優れる。中空粒子の熱分解開始温度は、5%重量減少したときの温度である。中空粒子の熱分解開始温度は、TG-DTA装置により、空気雰囲気下で、空気流量230mL/分、昇温速度10℃/分の条件下で測定できる。
- [0065] 本発明の中空粒子の用途としては、例えば、自動車、電気、電子、建築、航空、宇宙等の各種分野に用いられる低誘電体、断熱材、遮音材及び光反射材等の部材、食品用容器、スポーツシューズ、サンダル等の履物、家電部品、自転車部品、文具、工具等における添加剤としての用途を挙げることができる。中でも、本開示の中空粒子は、誘電特性に優れることから、電気又は電子の分野において、低伝送損失を実現するための添加剤として好適に用いられる。例えば、本発明の中空粒子は、電子回路基板材料として好適に用いられ、具体的には、本発明の中空粒子を、電子回路基板の絶縁樹脂層に含有させることにより、電子回路基板の伝送損失を低減することができる。
- [0066] また、本発明の中空粒子は、他にも、層間絶縁材料、ドライフィルムレジ

スト、ソルダーレジスト、ボンディングワイヤ、ボンディングシート、マグネットワイヤ、半導体封止材、エポキシ封止材、モールドアンダーフィル、アンダーフィル、ダイボンドペースト、バッファーコート材、銅張積層板、フレキシブル基板、高周波デバイスモジュール、アンテナモジュール、車載レーダーなどの半導体材料における添加剤としても好適に用いられる。これらの中でも、層間絶縁材料、ソルダーレジスト、ボンディングシート、マグネットワイヤ、エポキシ封止材、アンダーフィル、バッファーコート材、銅張積層板、フレキシブル基板、高周波デバイスモジュール、アンテナモジュール、車載レーダーなどの半導体材料における添加剤としても特に好適である。なお、ボンディングシートとは、多層プリント配線基板を製造する場合において、導体層と有機絶縁層を接合するために用いられる、絶縁接着層形成材料である。

[0067] また、本発明の中空粒子は、成形体に添加された場合に、軽量化材、断熱材、防音材、制振材等としての効果に優れるため、成形体用添加剤として好適であり、例えば、樹脂成形体用添加剤として利用することができ、また、樹脂と強化繊維を用いて形成される繊維強化成形体においても、フィラーとして含有させることができる。

[0068] また、本発明の中空粒子は、高空隙率を有し、潰れ難く、耐熱性にも優れるため、アンダーコート材に要求される断熱性、緩衝性（クッション性）を満たし、感熱紙用途に即した耐熱性も満たす。また、本発明の中空粒子は、光沢、隠ぺい力等に優れたプラスチックピグメントとしても有用である。

[0069] 更に、本発明の中空粒子は、内部に香料、薬品、農薬、インキ成分等の有用成分を浸漬処理、減圧または加圧浸漬処理等の手段により封入できるため、内部に含まれる成分に応じて各種用途に利用することができる。

[0070] 本発明の中空粒子は、防錆剤としても好適に用いられる。本発明の中空粒子は、電気伝導率を低下させる添加剤としても有用であるため、例えば、本発明の中空粒子を含有する塗料は、鋼材などの防食性や防錆性を高めるための防錆塗料（塗装下地、潤滑塗料など）として用いることができる。また、

防錆塗料に添加される中空粒子には、防錆添加剤を内包させることもできる。

[0071] <中空粒子の製造方法>

本発明の中空粒子は、好適には、下記の（Ａ）混合液調製工程、（Ｂ）懸濁工程、（Ｃ）重合工程、（Ｄ）液中脱溶剤法による溶剤除去工程、および、（Ｅ）回収工程を含む製造方法により製造することができる。

[0072] すなわち、本発明の中空粒子は、好適には、

（Ａ）架橋性単量体を含む重合性単量体、疎水性有機溶剤、重合開始剤、および水系媒体を含有する混合液を調製する混合液調製工程、

（Ｂ）混合液調製工程で得られた混合液を懸濁させることにより、重合性単量体、疎水性有機溶剤、および重合開始剤を含有する重合性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懸濁工程、

（Ｃ）懸濁工程で得られた懸濁液を重合反応に供することにより、中空部を有し、かつ、中空部に疎水性有機溶剤を内包する前駆体粒子を含む前駆体組成物を調製する重合工程、

（Ｄ）重合工程で得られた前駆体組成物について、液中脱溶剤法により、前駆体粒子に内包されている疎水性有機溶剤を除去して、中空粒子および水系媒体を含む中空粒子スラリーを得る溶剤除去工程、および、

（Ｅ）溶剤除去工程で得られた中空粒子スラリーから、中空粒子を回収する回収工程

を含む製造方法により製造することができる。

[0073] （Ａ）混合液調製工程

混合液調製工程は、架橋性単量体を含む重合性単量体、疎水性有機溶剤、重合開始剤、および水系媒体を含有する混合液を調製する工程である。本発明の中空粒子は、このような工程を含む製造方法により製造することが好ましい。

[0074] [重合性単量体]

重合性単量体としては、上述した架橋性単量体および必要に応じて上述し

た単官能単量体を用いる。重合性単量体のモノマー組成は、目的とするシェル重合体のモノマー組成が得られるようなモノマー組成であればよい。

[0075] 混合液調製工程において調製する混合液中における、重合性単量体（架橋性単量体と単官能単量体との総量）の含有量は、特に限定されないが、粒径および機械的強度のバランスの観点から、水系媒体を除く混合液中成分の総質量100質量%に対し、好ましくは15～55質量%、より好ましくは25～50質量%である。

[0076] [疎水性有機溶剤]

疎水性有機溶剤としては、非重合性で、かつ、難水溶性の有機溶剤を用いる。疎水性有機溶剤は、粒子内部に中空部を形成するスペーサー材料として作用する。

[0077] 疎水性有機溶剤としては、特に限定されないが、炭化水素系溶剤を好適に用いることができ、その具体例としては、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。

[0078] 疎水性有機溶剤としては、疎水性有機溶剤の総量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、後述する懸濁工程において調製する重合性単量体組成物の液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さらに抑制するという観点、および、各中空粒子の中空部が均一になりやすいという観点から、疎水性有機溶剤の総量100質量%中、好ましくは60質量%以上であり、より好ましくは80質量%以上である。

[0079] また、疎水性有機溶剤としては、炭素数5～8の炭化水素系溶剤が好ましい。炭素数5～8の炭化水素系溶剤は、後述する重合工程時に前駆体粒子中に容易に内包され易く、かつ後述する溶剤除去工程時に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6～8の炭化水素系溶剤が特に好ましい。

[0080] また、疎水性有機溶剤としては、後述する溶剤除去工程で除去されやすいという観点から、沸点が130℃以下のものが好ましく、115℃以下のものがより好ましく、一方、前駆体粒子に内包されやすいという観点から、沸点が30℃以上のものが好ましく、50℃以上のものがより好ましい。

[0081] なお、本発明において、疎水性有機溶剤が、複数種類の疎水性有機溶剤を含有する混合溶剤であり、沸点を複数有する場合、当該疎水性有機溶剤の沸点とは、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。

[0082] また、疎水性有機溶剤は、20℃における比誘電率が3以下であることが好ましい。比誘電率は、化合物の極性の高さを示す指標の1つである。疎水性有機溶剤の比誘電率が3以下と十分に小さい場合には、後述する懸濁工程において調製される重合性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。

[0083] 20℃における比誘電率が3以下である疎水性有機溶剤の例としては、ヘプタン(1.9)、シクロヘキサン(2.0)、ベンゼン(2.3)、トルエン(2.4)等が挙げられる(カッコ内は比誘電率の値である)。20℃における比誘電率に関しては、公知の文献(たとえば、日本化学会編「化学便覧基礎編」、改訂4版、丸善株式会社、平成5年9月30日発行、11-498～11-503ページ)に記載の値、およ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、たとえば、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。

[0084] 混合液中の疎水性有機溶剤の含有量は、重合性単量体の総質量100質量部に対し、好ましくは50～500質量部であり、より好ましくは60～400質量部、さらに好ましくは80～350質量部、特に好ましくは100～300質量部である。

[0085] 本発明の中空粒子は、上述したシェル重合体からなるシェルを備え、真密度が 1.18 g/cm^3 以下であり、かつ、式(1)から算出されるCの値が1.16以下であることにより、比較的多量の疎水性有機溶剤を用いる場合であっても、後述する液中脱溶剤法により十分に疎水性有機溶剤を除去することができる。結果として、本発明の中空粒子は、高い空隙率および優れた電気絶縁性を備えるものとなる。

[0086] [重合開始剤]

重合開始剤としては、油溶性重合開始剤を用いることが好ましい。重合開始剤として油溶性重合開始剤を用いることにより、後述する懸濁工程で得られる懸濁液において、重合開始剤が重合性単量体組成物の液滴の内部に好適に取り込ませることができる。

[0087] 油溶性重合開始剤としては、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、たとえば、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、*t*-ブチルパーオキシジエチルアセテート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、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。

[0088] 重合開始剤の含有量は、混合液中の重合性単量体の総質量100質量部に対し、好ましくは0.5~20質量部であり、より好ましくは1~15質量部、さらに好ましくは2~12質量部である。重合開始剤の含有量を上記範囲とすることにより、重合反応を十分進行させ、かつ重合反応終了後に重合開始剤が残存するおそれが小さく、また、予期せぬ副反応が進行するおそれも小さい。

[0089] [水系媒体]

水系媒体としては、水、親水性溶媒、および、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挙げることができる。

[0090] 親水性溶媒としては、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ず、たとえば、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。

[0091] 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、重合性単量体、疎水性有機溶剤、および重合開始剤を含有する重合性単量体組成物の液滴を適切に形成する観点から、当該混合物全体の極性が低くなりすぎないことが好ましい。水と親水性溶媒の混合物を用いる場合には、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とすることが好ましい。

[0092] また、混合液調製工程においては、重合性単量体、疎水性有機溶剤、重合開始剤、および水系媒体に加えて、分散安定剤を用いることが好ましい。すなわち、混合液調製工程は、重合性単量体、疎水性有機溶剤、重合開始剤、水系媒体、および分散安定剤を含有する混合液を調整する工程であることが好ましい。

[0093] 分散安定剤は、後述する懸濁工程において、重合性単量体組成物の液滴を水系媒体中に分散させる化合物であり、無機分散安定剤、有機分散安定剤のいずれであってもよい。

[0094] 無機分散安定剤としては、たとえば、コロイダルシリカ、水酸化マグネシウム、リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、シュウ酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、リン酸三カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄、ヒドロキシアパタイト、珪酸ケイソウ土、粘土、ベントナイト等が挙げられる。

[0095] また、有機分散安定剤としては、たとえば、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デンプン等が挙げられる。

[0096] これらのなかでも、分散安定化効果が高く、また、重合性単量体、疎水性有機溶剤、および重合開始剤を含有する重合性単量体組成物の液滴の粒子径の制御がより容易なものとなるという観点より、無機分散安定剤が好ましく、無機分散安定剤のなかでも、金属含有分散安定剤が好ましく、難水溶性無

機金属塩がより好ましい。また、難水溶性無機金属塩としては、100gの水に対する溶解度が0.5g以下である無機金属塩が好ましく、たとえば、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、リン酸カルシウム等が挙げられ、これらのなかでも、水酸化マグネシウムがより好ましい。分散安定剤は、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0097] また、分散安定剤は、分散安定化効果をより高めることができるという観点より、水系媒体中に分散あるいは溶解させることにより、分散安定剤の分散液または溶液の状態を用いることが好ましい。すなわち、混合液調製工程においては、分散安定剤を、分散液または溶液の状態、重合性単量体、疎水性有機溶剤、および重合開始剤と混合することで、混合液を得ることが好ましい。なお、水系媒体としては、上記したものをを用いることができる。

[0098] 分散安定剤の分散液または溶液における、分散安定剤と水系媒体との混合比率は、「分散安定剤：水系媒体」の質量比率で、好ましくは0.7：100～7：100、より好ましくは1.0：100～4.0：100、さらに好ましくは1.4：100～3：100である。分散安定剤と水系媒体との混合比率を上記範囲とすることにより、分散安定化効果をより適切に高めることができる。

[0099] 分散安定剤の分散液または溶液を調製する方法としては、分散安定剤と、水系媒体とを直接混合する方法を採用してもよいが、分散安定剤の前駆体となる2以上の化合物（すなわち、2以上の前駆体化合物）を水系媒体中で混合することで反応させ、これにより、分散安定剤を生成させる方法が好ましい。

[0100] なお、2以上の前駆体化合物を水系媒体中で混合する際に用いる、前駆体化合物としては特に限定されないが、たとえば、分散安定剤として、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等の難水溶性の水酸化物塩を使用する場合には、2以上の前駆体化合物としては、水溶性多価金属塩と、アルカリ金属水酸化物との組み合わせ等が挙げられる。

- [0101] 水溶性多価金属塩としては、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、鉄、銅、マンガン、ニッケル、スズ等の多価金属の塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩等が挙げられる。これらの中でも、マグネシウム、カルシウムの水溶性塩が好ましい。また、アルカリ金属水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等が挙げられる。たとえば、分散安定剤として、水酸化マグネシウムを使用する場合には、2以上の前駆体化合物としては、塩化マグネシウムと、水酸化ナトリウムとの組み合わせが好適である。
- [0102] 2以上の前駆体化合物を、水系媒体中で混合する方法としては、特に限定されないが、水溶性多価金属塩と、水酸化アルカリ金属との組み合わせとする場合には、攪拌下で、水溶性多価金属塩の水系媒体溶液に、水酸化アルカリ金属の水系媒体溶液を滴下する方法が好適である。
- [0103] 水溶性多価金属塩の水系媒体溶液中における、水溶性多価金属塩の含有量は、水系媒体溶液100重量部に対し、好ましくは2～8重量部、より好ましくは3～6重量部である。また、水酸化アルカリ金属の水系媒体溶液中における、水酸化アルカリ金属の含有量は、水系媒体溶液100重量部に対し、好ましくは6～20重量部、より好ましくは8～18重量部である。なお、水系媒体としては、上記したものをを用いることができる。
- [0104] 混合液調製工程においては、上記した各成分を、攪拌等により混合することで、混合液を得ることができる。この際においては、上記した各成分に加え、必要に応じて他の材料を混合してもよい。混合液調製工程においては、重合性単量体、疎水性有機溶剤、および重合開始剤等の親油性材料を含む油相が、水系媒体、および必要に応じて用いられる分散安定剤を含む水相中において、粒径数mm程度の大きさを分散してなる混合液が調製される。混合液におけるこれら成分の分散状態は、各成分の種類によっては肉眼でも観察することが可能である。
- [0105] また、混合液調製工程においては、シェル部分の組成が均一になりやすいという観点から、重合性単量体、疎水性有機溶剤、および重合開始剤を含む

油相を予め調製し、これと、分散安定剤を水系媒体に分散あるいは溶解してなる分散液または溶液と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。

[0106] (B) 懸濁工程

懸濁工程は、上述した混合液調製工程で得られた混合液を懸濁させることにより、重合性単量体、疎水性有機溶剤、および重合開始剤を含有する重合性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。

[0107] 重合性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、上述した混合液調製工程で得られた混合液を、強撹拌が可能な撹拌装置を用いて撹拌する方法が好ましい。懸濁工程で用いる撹拌装置としては、特に限定されないが、たとえば、撹拌翼または回転子を備えた撹拌機と、撹拌機に供給するための供給槽とを備える撹拌装置を用いることができる。また、撹拌機としては、撹拌翼または回転子を備えるものであればよく、特に限定されないが、懸濁液を効率的に形成できるという観点より、櫛歯型同心リングである回転子と固定子との組み合わせを有し、回転子を高速で回転させて、回転子の内側から固定子の外側に前記分散液を流通させ、回転子と固定子との間隙で分散液を撹拌する撹拌機が好適である。

[0108] このような構成を有する撹拌機としては、インライン型乳化分散機が挙げられ、インライン型乳化分散機としては、製品名「キャビトロン」（ユーロテック社製）、製品名「マイルダー」（太平洋機工社製）、製品名「エバラマイルダー」（荏原製作所社製）、製品名「TKパイプラインホモミキサー」（特殊機化工業社製）、製品名「コロイドミル」（神鋼パンテック社製）、製品名「スラッシャー」（日本コークス工業社製）、製品名「トリゴナル湿式微粉碎機」（三井三池化工機社製）、製品名「ファインフローミル」（太平洋機工社製）等が挙げられる。

[0109] 懸濁工程においては、懸濁液として、上記親油性材料を含む重合性単量体組成物の液滴が、水系媒体中に均一に分散したものを得ることができる。こ

のような重合性単量体組成物の液滴は肉眼では観察が難しく、たとえば、光学顕微鏡等の公知の観察機器により観察できる。また、懸濁工程においては、重合性単量体組成物の液滴中に相分離が生じるため、極性の低い疎水性有機溶剤が液滴の内部に集まりやすくなる。その結果、得られる液滴は、その内部に疎水性有機溶剤が、その周縁に疎水性有機溶剤以外の材料が分布することとなる。

[0110] (C) 重合工程

重合工程は、上述した懸濁工程で調製した懸濁液を重合反応に供することにより、中空部を有し、かつ、中空部に疎水性有機溶剤を内包し、水より真密度が小さい前駆体粒子を含む前駆体組成物を調製する工程である。

[0111] 重合工程においては、重合性単量体組成物の液滴が疎水性有機溶剤を内包したまま、当該液滴中の重合性単量体が重合することにより、重合性単量体の重合物である樹脂を含有するシェルと、疎水性有機溶剤で満たされた中空部とを有する前駆体粒子が形成される。

[0112] 重合工程においては、重合性単量体組成物の液滴が、疎水性有機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く、前駆体粒子の大きさおよび空隙率を調整しやすい。また、重合性単量体と疎水性有機溶剤とを組み合わせるため、前駆体粒子のシェルに対して疎水性有機溶剤の極性が低く、疎水性有機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。

[0113] 重合方式に特に限定はなく、たとえば、回分式（バッチ式）、半連続式、連続式等が採用できる。重合温度は、好ましくは40～90℃であり、更に好ましくは50～80℃である。また、重合の反応時間は好ましくは1～48時間であり、さらに好ましくは3～24時間である。

[0114] 重合工程により、疎水性溶剤を内包した前駆体粒子が、水系媒体を主成分とする水相中に分散してなる前駆体組成物が得られる。

[0115] (D) 液中脱溶剤法による溶剤除去工程

液中脱溶剤法による溶剤除去工程は、重合工程で得られた前駆体組成物に

ついて、液中脱溶剤法により、前駆体粒子に内包されている疎水性有機溶剤を除去して、中空粒子および水系媒体を含む中空粒子スラリーを得る工程である。

[0116] 液中脱溶剤法による溶剤除去工程においては、前駆体組成物に対してガスをバブリングすることにより、前駆体組成物中の前駆体粒子に内包される疎水性有機溶剤を除去する。この方法によれば、前駆体粒子に内包されている疎水性有機溶剤がガスに置換されて、ガスを内包する中空粒子が生成され、結果として、水系媒体を主成分とする水相および中空粒子を含む中空粒子スラリーが得られる。

[0117] 前駆体粒子に内包される疎水性有機溶剤を除去する方法としては、液中脱溶剤法以外に、必要に応じて前駆体組成物から前駆体粒子を含む固形分を分離回収した後、前駆体粒子を加熱乾燥することにより、前駆体粒子に内包される疎水性有機溶剤を除去する加熱乾燥法も考えられる。一方で、加熱乾燥法によって、前駆体粒子に内包される疎水性有機溶剤を除去する場合には、高温で加熱乾燥する必要があるため、多くのエネルギーが必要となり、かつ、高温加熱可能な設備も必要となるため、乾燥コストおよび設備コストが多くかかる。これに対し、液中脱溶剤法によれば、高温での加熱乾燥が不要となるため、エネルギーおよびコストの面で利点がある。

[0118] 本発明の中空粒子は、上述したシェル重合体からなるシェルを備え、真密度が 1.18 g/cm^3 以下であり、かつ、式(1)から算出されるCの値が 1.16 以下であることにより、液中脱溶剤法を経て得られるものである場合であっても、前駆体粒子に内包されている疎水性有機溶剤を十分に除去することができる。さらに、本発明の中空粒子は、液中脱溶剤法を経て得られるものである場合であっても、高い空隙率および優れた電気絶縁性を備えるものとなる。

[0119] 液中脱溶剤法において用いるガスとしては、特に限定されないが、窒素、アルゴン等の不活性ガスが好ましい。

[0120] バブリングの条件は、疎水性有機溶剤の種類および量に応じて、前駆体粒

子に内包される疎水性有機溶剤を除去できるように適宜調整され、特に限定されない。バブリングする時間は、好ましくは1～48時間、より好ましくは3～24時間である。また、ガスのバブリング量は、一分間あたり、液中脱溶剤に供する前駆体組成物の体積の、0.1倍～10倍の体積量とすることが好ましく、0.5倍～2倍の体積量とすることがより好ましい。

[0121] バブリングの際の温度は、特に限定されないが、前記重合工程での重合温度以上の温度とすることが好ましい。バブリングの際の温度は、たとえば、50℃以上100℃以下としてもよく、80℃以上95℃以下としてもよい。

[0122] バブリングの際の温度は、疎水性有機溶剤の沸点から35℃差し引いた温度以上の温度としてもよい。このような温度でガスをバブリングすることにより、中空粒子中の疎水性有機溶剤の残留量を低減できる。ここで、疎水性有機溶剤が、複数種類の疎水性有機溶剤を含有する混合溶剤であり、沸点を複数有する場合、溶剤除去工程での疎水性有機溶剤の沸点とは、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。バブリングの際の温度は、中空粒子中の疎水性有機溶剤の残留量を低減する点から、疎水性有機溶剤の沸点から30℃差し引いた温度以上の温度であることがより好ましく、20℃差し引いた温度以上の温度であることがさらに好ましい。

[0123] (E) 回収工程

回収工程は、溶剤除去工程で得られた中空粒子スラリーから、中空粒子を回収する工程である。

[0124] 中空粒子スラリーから中空粒子を回収する方法としては、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。たとえば、遠心分離法、ろ過法、静置分離法等の固液分離法や、乾燥法や、これらを組み合わせた方法等を適宜採用することができる。固液分離法または乾燥法によれば、中空粒子スラリーから、水系媒体が除去され、水系媒体から分離された中空粒子を回収することができる。

[0125] 固液分離法により、中空粒子スラリーから、水系媒体が除去され、中空粒子を含む固形分を回収することができる。固液分離法としては、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。たとえば、固液分離法としては、遠心分離法またはろ過法を採用することが好ましい。固液分離条件としては、中空粒子スラリーから、水系媒体を除去することができる条件であればよく、特に限定されない。また、固液分離法により得られる、中空粒子を含む固形分に対して、乾燥法により、さらに水系媒体を除去することが好ましい。

[0126] 乾燥法により、中空粒子スラリー、または、固液分離工程後に得られた固形分から、水系媒体が除去され、中空粒子を含む固形分を回収することができる。乾燥法としては、水系媒体を除去することができる方法であれば、特に限定されない。乾燥法としては、たとえば、減圧乾燥法、加熱乾燥法、気流乾燥法、およびこれらを組み合わせた方法が挙げられる。

[0127] 加熱乾燥法を用いる場合の乾燥条件としては、水系媒体を除去することができる条件であれば特に限定されない。上記の製造方法によれば、回収工程において乾燥法を用いる場合の乾燥条件として、比較的穏やかな乾燥条件を採用することができる。乾燥温度は、特に限定されないが、好ましくは20～100℃であり、より好ましくは25～80℃であり、さらに好ましくは30～60℃である。乾燥時間は、特に限定されないが、好ましくは1～48時間、より好ましくは3～24時間である。また、乾燥雰囲気も特に限定されず、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、たとえば、空気、酸素、窒素、アルゴン等が挙げられる。

[0128] (F) その他の工程

また、上記の製造方法は、その他の工程を含んでもよい。その他の工程としては、たとえば、(F-1) 洗浄工程、および/または、(F-2) 中空部の再置換工程が挙げられる。

[0129] (F-1) 洗浄工程

上記の製造方法は、回収工程の前または後に、洗浄工程を含むことが好ま

しい。たとえば、分散安定剤を使用する場合には、回収工程の前に、中空粒子および水系媒体を含む中空粒子スラリー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洗浄工程を含むことが好ましい。使用した分散安定剤が、酸に可溶性分散安定剤である場合、前駆体粒子を含む前駆体組成物へ酸を添加して、洗浄を行うことが好ましく、一方、使用した分散安定剤が、アルカリに可溶性分散安定剤である場合、前駆体粒子を含む前駆体組成物へアルカリを添加して、洗浄を行うことが好ましい。

[0130] また、分散安定剤として、酸に可溶性分散安定剤を使用した場合、前駆体粒子を含む前駆体組成物へ酸を添加し、pHを、好ましくは6.5以下、より好ましくは6以下に調整することが好ましい。添加する酸としては、硫酸、塩酸、硝酸等の無機酸、および蟻酸、酢酸等の有機酸を用いることができるが、分散安定剤の除去効率が大きいことや製造設備への負担が小さいことから、特に硫酸が好適である。

[0131] (F-2) 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化させたり、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。

[0132] <樹脂組成物>

本発明の中空粒子は、樹脂と混合することで、樹脂組成物とすることができる。

[0133] 樹脂組成物は、液状樹脂組成物であってもよいし、樹脂成形体であってもよい。液状樹脂組成物としては、例えば、硬化反応前の液状のマトリックス樹脂を含むもの、溶剤に各成分を溶解又は分散させてなるもの、或いは、マトリックス樹脂が熱可塑性樹脂であり、当該樹脂が溶融していることにより樹脂組成物が液状となっているもの等を挙げることができる。樹脂成形体としては、例えば、上述したような液状樹脂組成物を公知の方法により成形体

としたものを挙げるができる。

[0134] 樹脂組成物が含有するマトリックス樹脂は、特に限定はされず、例えば、熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂等であってよい。また、樹脂組成物が含有する樹脂は、未反応の単量体、プレポリマー又はマクロモノマーであってもよいし、重合体であってもよいし、ポリアミック酸のような硬化樹脂の前駆体であってもよい。樹脂組成物が含有するマトリックス樹脂は、樹脂として、熱可塑性エラストマーを含有するものであってもよい。さらに、樹脂組成物は、ゴムを含有するものであってもよい。

[0135] 熱硬化性樹脂としては、公知のものを用いることができ、特に限定はされないが、例えば、フェノール系樹脂、メラミン系樹脂、尿素系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ケイ素系樹脂、アルキド系樹脂、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル系樹脂、熱硬化型ポリイミド系樹脂、ベンゾオキサジン系樹脂、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使用することができる。

[0136] 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ができる。これらの熱可塑性樹脂は、それぞれ単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

- [0137] 低誘電率化又は低誘電正接化が求められる用途においては、樹脂として、中でも、エポキシ系樹脂、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル系樹脂、熱硬化型ポリイミド系樹脂、ケイ素系樹脂、ベンゾオキサジン系樹脂、メラミン系樹脂、ユリア系樹脂、アリル系樹脂、フェノール系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アニリン系樹脂等の絶縁性樹脂が好ましく用いられ、中でも、エポキシ系樹脂、熱硬化型ポリイミド系樹脂、変性ポリフェニレンエーテル系樹脂、ケイ素系樹脂、ベンゾオキサジン系樹脂、及び、メラミン系樹脂等が好ましく用いられる。これらの絶縁性樹脂は、それぞれ単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。
- [0138] 熱可塑性エラストマーとしては、従来から成形用樹脂として用いられている熱可塑性弾性ポリマーを用いることができ、例えば、ウレタン系エラストマー、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、アミド系エラストマー、及びエステル系エラストマー等が挙げられる。熱可塑性エラストマーとは、一般に常温（25℃）でゴム弾性を示し、高温では可塑化されて成形できるという性質を有するものである。熱可塑性エラストマーは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。
- [0139] ゴムとしては、天然ゴム（NR）、イソプレングム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム（SBR）、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム（NBR）、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）等のゴムを含有するものであってもよい。ゴムは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。
- [0140] 樹脂組成物の全固形分100質量%中、樹脂の含有量は、特に限定はされないが、50～95質量%以下であることが好ましい。樹脂の含有量が前記下限値以上であることにより、樹脂成形体とするときの成形性に優れ、また、得られる樹脂成形体の機械的強度に優れる。一方、樹脂の含有量が前記上限値以下であることにより、本発明の中空粒子を十分に含有させることができるため、本発明の中空粒子による低誘電正接化等の効果を十分に発揮させることができる。

- [0141] 樹脂組成物は、樹脂の種類に応じ、硬化反応を進行させるための硬化剤、硬化触媒、又は開始剤等の添加物を更に含有していてもよい。硬化剤としては、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。硬化剤の含有量は、特に限定はされず、例えば、樹脂100質量部に対し、5～120質量部であってよい。
- [0142] 樹脂組成物の全固形分100質量%中、本発明の中空粒子の含有量は、特に限定はされないが、5～50質量%であることが好ましい。中空粒子の含有量が前記下限値以上であることにより、本発明の中空粒子による低誘電正接化等の効果を十分に発揮させることができる。一方、中空粒子の含有量が前記上限値以下であることにより、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。
- [0143] 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、相溶化剤、紫外線吸収剤、着色剤、熱安定剤、フィラー等の添加剤や、溶剤等を更に含有していてもよい。また、樹脂組成物は、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、ポリエチレン繊維等の有機又は無機の繊維を更に含んでいてもよい。
- [0144] 樹脂組成物は、例えば、本発明の中空粒子と、樹脂と、更に必要に応じて添加される添加剤や溶剤等とを混合することにより得られる。樹脂組成物中の樹脂が熱可塑性樹脂である場合は、溶融させた熱可塑性樹脂に、本発明の中空粒子と、更に必要に応じて添加される添加剤とを加えて溶融混練することにより混合してもよい。このようにして得られる樹脂組成物は、液状樹脂組成物であってよく、樹脂組成物は、液状樹脂組成物を公知の方法により成形体とした樹脂成形体であってもよい。
- [0145] 樹脂成形体の製造方法は、特に限定はされず、例えば、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てなる液状樹脂組成物、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を、支持体に塗布し

、必要に応じて、乾燥し、硬化させることより、樹脂成形体を得ることができる。

[0146] 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。これらの支持体は、表面に離型剤が塗られたものであってもよい。

[0147] 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。

[0148] また、液状樹脂組成物を基材に含浸し、必要に応じて、乾燥し、硬化させることによって樹脂成形体を得ることもできる。前記基材としては、例えば、炭素繊維、ガラス繊維、金属繊維、セラミック繊維等の無機繊維、及び、ポリアミド繊維、ポリエステル系繊維、ポリオレフィン系繊維、ノボロイド繊維等の有機合成繊維等を挙げることができ、中でもガラス繊維（ガラスクロス）が好ましい。また、上記基材の形態は限定されず、織物や不織布等が使用できる。

[0149] 液状樹脂組成物が溶剤を含有する場合は、前記塗布又は含浸の後、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。

[0150] 樹脂組成物の硬化反応は、樹脂の種類に応じた方法により行われ、特に限定はされない。加熱により硬化する樹脂を含む場合、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、硬化反応前の液状の樹脂、及び、溶剤に溶解又は分散される樹脂は、熱硬化性樹脂であってもよく、熱可塑性樹脂であってもよい。

[0151] 或いは、樹脂として熱可塑性樹脂を含有し、当該樹脂が溶融してなる液状樹脂組成物を、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、樹脂成形体を得てもよい。

[0152] 樹脂成形体の形状は、特に限定はされず、成形可能な各種形状とすることができ、例えば、シート状、フィルム状、板状、チューブ状、及びその他の各種立体的形状等の任意の形状とすることができる。また、樹脂成形体が繊維を含む場合は、樹脂成形体中の繊維が不織布状であってもよい。また、樹脂成形体が繊維を含む場合は、前述したような樹脂及び繊維を含有する繊維強化プラスチックに本開示の中空粒子を添加した樹脂組成物の成形体であってもよい。

[0153] 本開示の樹脂組成物の用途としては、例えば、上述した本発明の中空粒子の用途のうち、樹脂組成物を使用可能な用途を挙げることができる。

実施例

[0154] 以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、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。各種の測定については、以下の方法に従って行った。

[0155] <中空粒子の真密度および空隙率>

(中空粒子の見かけ密度の測定)

まず、容量 100 cm^3 のメスフラスコに約 30 cm^3 の中空粒子を充填し、充填した中空粒子の質量を精確に秤量した。次に、中空粒子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 (11) に基づき、中空粒子の見かけ密度 D_1 (g/cm^3) を計算した。

中空粒子の見かけ密度 D_1 (g/cm^3) = [中空粒子の質量] \div (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密度]) (11)

[0156] (中空粒子の真密度の測定)

予め中空粒子を粉砕した後、容量100 cm³のメスフラスコに中空粒子の粉砕片を約10 g 充填し、充填した粉砕片の質量を精確に秤量した。

次いで、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(1)に基づき、中空粒子の真密度D₀ (g/cm³) を計算した。

中空粒子の真密度D₀ (g/cm³) = [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密度]) (1)

[0157] (中空粒子の空隙率の算出)

中空粒子の空隙率(%)は、中空粒子の見かけ密度D₁および真密度D₀から、下記式(111)により算出した。

中空粒子の空隙率(%) = 100 - [中空粒子の見かけ密度D₁] ÷ [中空粒子の真密度D₀] × 100 (111)

[0158] <中空粒子の体積平均粒径(D_v)および粒径分布(D_v/D_n)>

粒度分布測定機(ベックマン・コールター社製、製品名:マルチサイザー4e)を用いて中空粒子の体積平均粒径(D_v)及び個数平均粒径(D_n)を測定し、粒径分布(D_v/D_n)を算出した。測定条件は、アパーチャー径:50 μm、分散媒体:アイソトンII(製品名)、濃度10%、測定粒子個数:100,000個とした。具体的には、中空粒子0.2gをビーカーに取り、その中に分散剤として界面活性剤水溶液(富士フィルム社製、製品名:ドライウエル)を加えた。そこへ、更に分散媒体を2ml加え、中空粒子を湿潤させた後、分散媒体を10ml加え、超音波分散器で1分間分散させてから上記粒度分布測定機による測定を行った。

[0159] <中空粒子の比誘電率および誘電正接>

測定装置(AET社製、型式:ADMS01Nc)を用いて、周波数1G

H_z、室温（25℃）下における中空粒子の比誘電率及び誘電正接を測定した。比誘電率が低いほど、絶縁性に優れると判断できる。また、誘電正接が低いほど、絶縁性に優れると判断できる。

[0160] [実施例1]

(1) 混合液調製工程

まず、下記材料を混合し、油相を調製した。

ジビニルベンゼン（架橋性炭化水素単量体） 37.5部

エチルビニルベンゼン（単官能炭化水素単量体） 1.6部

t-ブチルパーオキシジエチルアセテート（油溶性重合開始剤） 0.

89部

疎水性溶剤：ヘプタン 60.8部

次に、攪拌槽において、イオン交換水225部に塩化マグネシウム（水溶性多価金属塩）15.67部を溶解した水溶液に、イオン交換水55部に水酸化ナトリウム（水酸化アルカリ金属）10.97部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水相としての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）分散液を調製した。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。

(2) 懸濁工程

次いで、上記混合液調製工程で得られた混合液を用いて、インライン型乳化分散機により混合液を懸濁させる処理を行い、疎水性溶剤を内包したモノマー液滴が水中に分散した懸濁液を調製した。

(3) 重合工程

上記懸濁工程で得た懸濁液を、窒素雰囲気中、40℃から80℃まで昇温し、80℃の温度条件下で24時間攪拌して重合反応を行った。この重合反応により、疎水性溶剤を内包した前駆体粒子が水中に分散したスラリー液である前駆体組成物を得た。

(4) 溶剤除去工程

液中脱溶剤法により、前駆体粒子に内包されていた疎水性溶剤を除去する

ことで、中空粒子および水を含む中空粒子スラリーを得た。具体的には、90℃の温度条件下で12時間、上記重合工程で得た前駆体組成物に対して、容器底から、窒素ガスをバブリングすることで、前駆体粒子に内包されていた疎水性溶剤を窒素ガスに置換した。この際、1分間当たりの窒素ガスのバブリング量は、上記重合工程で得た前駆体組成物の体積と同じ体積量とした。

(5) 洗浄工程及び固液分離工程

上記溶剤除去工程で得た中空粒子スラリーを希硫酸により洗浄（25℃、10分間）して、pHを5.5以下にした。次いで、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水200部を加えて再スラリー化し、水洗浄処理（洗浄、濾過、脱水）を室温（25℃）で数回繰り返し行って、濾過分離して固体分を得た。

(6) 水分除去工程

上記固液分離工程で得られた固体分を、真空乾燥機にて、40℃の真空条件下で12時間加熱処理することで、中空粒子表面の水分を除去し、実施例1の中空粒子を得た。なお、得られた中空粒子における、シェル重合体のモノマー組成は、重合に供した重合性単量体の組成とおおむね一致した。得られた中空粒子について、真密度、空隙率、体積平均粒径（ D_v ）、粒径分布（ D_v/D_n ）、比誘電率および誘電正接の測定を行った。結果を表1に示す。

[0161] [実施例2]

(1) 混合液調製工程

まず、下記材料を混合し、油相を調製した。

ジビニルベンゼン（架橋性炭化水素単量体） 8.7部

エチルビニルベンゼン（単官能炭化水素単量体） 0.4部

エチレングリコールジメタクリレート（ヘテロ原子含有架橋性単量体）
27.3部

ペンタエリスリトールテトラアクリレート（ヘテロ原子含有架橋性単量

体) 9. 1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) 1. 04部

疎水性溶剤: シクロヘキサン 54. 5部

次に、攪拌槽において、イオン交換水225部に塩化マグネシウム(水溶性多価金属塩) 7. 83部を溶解した水溶液に、イオン交換水55部に水酸化ナトリウム(水酸化アルカリ金属) 5. 49部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水相としての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)分散液を調製した。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。

(2) 懸濁工程～(6) 水分除去工程

上記混合液調製工程で得られた混合液を用い、かつ、重合工程における重合温度を、80℃から65℃に変更した以外は、実施例1と同様にして、実施例2の中空粒子を得た。得られた中空粒子について、実施例1と同様に測定を行った。なお、得られた中空粒子における、シェル重合体のモノマー組成は、重合に供した重合性単量体の組成とおおむね一致した。結果を表1に示す。

[0162] [実施例3]

油相の調製のために用いる各材料の量を、表1に記載の量に変更した以外は、実施例2と同様にして、実施例3の中空粒子を得た。得られた中空粒子について、実施例1と同様に測定を行った。なお、得られた中空粒子における、シェル重合体のモノマー組成は、重合に供した重合性単量体の組成とおおむね一致した。結果を表1に示す。

[0163] [実施例4]

(1) 混合液調製工程

まず、下記材料を混合し、油相を調製した。

エチレングリコールジメタクリラート(ヘテロ原子含有架橋性単量体)

31. 9部

ペンタエリスリトールテトラアクリレート（ヘテロ原子含有架橋性単量体） 9. 1部

スチレン（単官能炭化水素単量体） 4. 6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） 1. 04部

疎水性溶剤：シクロヘキサン 54. 5部

次に、実施例2と同様に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）分散液を調製し、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。

（2）懸濁工程～（6）水分除去工程

次いで、上記混合液調製工程で得られた混合液を用いた以外は、実施例2と同様にして、実施例4の中空粒子を得た。得られた中空粒子について、実施例1と同様に測定を行った。なお、得られた中空粒子における、シェル重合体のモノマー組成は、重合に供した重合性単量体の組成とおおむね一致した。結果を表1に示す。

[0164] [実施例5]

油相の調製のために用いる各材料の量を、表1に記載の量に変更した以外は、実施例4と同様にして、実施例5の中空粒子を得た。得られた中空粒子について、実施例1と同様に測定を行った。なお、得られた中空粒子における、シェル重合体のモノマー組成は、重合に供した重合性単量体の組成とおおむね一致した。結果を表1に示す。

[0165] [実施例6]

（1）混合液調製工程

まず、下記材料を混合し、油相を調製した。

ジビニルベンゼン（架橋性炭化水素単量体） 22. 5部

エチルビニルベンゼン（単官能炭化水素単量体） 0. 9部

エチレングリコールジメタクリラート（ヘテロ原子含有架橋性単量体）
7. 8部

ペンタエリスリトールテトラアクリレート（ヘテロ原子含有架橋性単量体） 7.8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） 1.04部

疎水性溶剤：ヘプタン 60.8部

次に、実施例2と同様に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）分散液を調製し、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。

（2）懸濁工程～（6）水分除去工程

次いで、上記混合液調製工程で得られた混合液を用いた以外は、実施例2と同様にして、実施例6の中空粒子を得た。得られた中空粒子について、実施例1と同様に測定を行った。なお、得られた中空粒子における、シェル重合体のモノマー組成は、重合に供した重合性単量体の組成とおおむね一致した。結果を表1に示す。

[0166] [比較例1]

（1）混合液調製工程

まず、下記材料を混合し、油相を調製した。

エチレングリコールジメタクリレート（ヘテロ原子含有架橋性単量体）

31.9部

トリメチロールプロパントリメタクリレート（ヘテロ原子含有架橋性単量体） 13.7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） 1.04部

疎水性溶剤：シクロヘキサン 54.5部

次に、攪拌槽において、イオン交換水225部に塩化マグネシウム（水溶性多価金属塩）23.50部を溶解した水溶液に、イオン交換水55部に水酸化ナトリウム（水酸化アルカリ金属）16.46部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水相としての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)分散液を調製した。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。

(2) 懸濁工程～(6) 水分除去工程

上記混合液調製工程で得られた混合液を用いた以外は、実施例2と同様にして、比較例1の中空粒子を得た。得られた中空粒子について、実施例1と同様に測定を行った。なお、得られた中空粒子における、シェル重合体のモノマー組成は、重合に供した重合性単量体の組成とおおむね一致した。結果を表1に示す。

[0167] [比較例2]

油相の調製のために用いる各材料の量を、表1に記載の量に変更した以外は、実施例2と同様にして、比較例2の中空粒子を得た。得られた中空粒子について、実施例1と同様に測定を行った。なお、得られた中空粒子における、シェル重合体のモノマー組成は、重合に供した重合性単量体の組成とおおむね一致した。結果を表1に示す。

[0168]

[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	比較例1	比較例2
<中空粒子の製造条件> 混合液の調製のために用いる各材料の量									
油相	ジビニルベンゼン	(部) 37.5	8.7	3.9			22.5		4.4
	エチルビニルベンゼン	(部) 1.6	0.4	2.9			0.9		0.2
	エチレングリコールジメタクリレート	(部) 27.3	27.3	29.6	31.9	27.3	7.8	31.9	31.9
	トリメチロールプロパントリメタクリレート	(部)						13.7	
	ペンタエリスリトールテトラアクリレート	(部)	9.1	9.1	9.1	9.1	7.8		9.1
	スチレン	(部)			4.6	9.1			
	シクロヘキササン	(部)	54.5	54.5	54.5	54.5		54.5	54.5
	ヘプタン	(部) 60.8					60.8		
	2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)	(部)	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04
水相	t-ブチルパーオキシジエチルアセテート	(部) 0.89							
	水	(部) 280	280	280	280	280	280	280	280
	塩化マグネシウム	(部) 15.67	7.83	7.83	7.83	7.83	7.83	23.50	7.83
	水酸化ナトリウム	(部) 10.97	5.49	5.49	5.49	5.49	5.49	16.46	5.49
	重合温度	(°C) 80	65	65	65	65	65	65	65
	重合時間	(時間) 24	24	24	24	24	24	24	24
	液中脱溶剤法による溶剤除去工程の有無	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り
<中空粒子> 単官能単体単位の含有割合 (式(1)におけるBの値) (質量%)									
	ヘテロ原子含有単体単位の含有割合	(質量%) 0	80	85	90	80	40	100	90
	真密度 (式(1)におけるAの値) (g/cm ³)	1.010	1.160	1.170	1.180	1.160	1.090	1.200	1.180
	式(1)により算出されるCの値	0.970	1.151	1.095	1.062	0.928	1.064	1.200	1.175
	空隙率 (%)	70	63	63	63	63	71	20	26
	体積平均粒径 (Dv) (µm)	4.12	6.75	7.52	8.20	8.80	7.10	2.63	8.03
	粒径分布 (Dv/Dn)	1.40	1.21	1.20	1.18	1.18	1.21	1.22	1.22
	比誘電率 (1GHz)	1.37	1.54	1.55	1.56	1.54	1.43	1.88	1.79
	誘電正接 (1GHz)	6.12×10^{-4}	8.41×10^{-3}	8.90×10^{-3}	9.38×10^{-3}	8.40×10^{-3}	1.51×10^{-3}	9.53×10^{-2}	7.56×10^{-2}

- [0169] 樹脂を含むシェルおよび当該シェルに取り囲まれた中空部を備える中空粒子であって、樹脂が、架橋性単量体単位を含むシェル重合体からなり、中空粒子の真密度が 1.18 g/cm^3 以下であり、式(1)から算出されるCの値が1.16以下である中空粒子は、空隙率が高く、電気絶縁性に優れるものであった(実施例1~6)。
- [0170] 一方、中空粒子の真密度が大きすぎる場合や(比較例1)、式(1)から算出されるCの値が大きすぎる場合には(比較例1~2)、中空粒子は、空隙率が低く、電気絶縁性にも劣るものであった。

請求の範囲

- [請求項1] 樹脂を含むシェルおよび当該シェルに取り囲まれた中空部を備える中空粒子であって、
- 前記樹脂が、架橋性単量体単位を含むシェル重合体からなり、
- 前記中空粒子の真密度が 1.18 g/cm^3 以下であり、
- 前記中空粒子の下記式(1)から算出されるCの値が1.16以下である中空粒子。
- $$C = A \times (100 - B) / 100 \quad \text{式(1)}$$
- (上記式(1)において、Aは中空粒子の真密度の値(単位： g/cm^3)を表し、Bは、前記シェル重合体における単官能単量体単位の含有割合の値(単位：質量%)を表す。)
- [請求項2] 前記シェル重合体における、ヘテロ原子含有単量体単位の含有割合が90質量%以下である請求項1に記載の中空粒子。
- [請求項3] 液中脱溶剤法を経て得られるものである請求項1または2に記載の中空粒子。
- [請求項4] 空隙率が60%以上である請求項1～3のいずれかに記載の中空粒子。
- [請求項5] 前記シェル重合体が、さらに単官能単量体単位を含む請求項1～4のいずれかに記載の中空粒子。
- [請求項6] 前記シェル重合体が、前記単官能単量体単位として、単官能炭化水素単量体単位を含む請求項5に記載の中空粒子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/047959

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 2/18</i> (2006.01)i; <i>B01J 13/14</i> (2006.01)i FI: C08F2/18; B01J13/14		
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) C08F2/18; B01J13/14		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2019/26899 A1 (ZEON CORPORATION) 07 February 2019 (2019-02-07) claims, paragraphs [0028]-[0029], [0061]-[0062], examples	1-6
X	WO 2019/150951 A1 (MATSUMOTO YUSHI-SEIYAKU CO., LTD.) 08 August 2019 (2019-08-08) claims, paragraph [0031], examples	1-2, 4-6
X	WO 2018/025575 A1 (MATSUMOTO YUSHI-SEIYAKU CO., LTD.) 08 February 2018 (2018-02-08) claims, paragraph [0024], examples	1-2, 4-6
X	WO 2004/074396 A1 (MATSUMOTO YUSHI-SEIYAKU CO., LTD.) 02 September 2004 (2004-09-02) claims, p. 5, lines 7-24, examples	1-2, 4-6
A	WO 2021/112117 A1 (ZEON CORPORATION) 10 June 2021 (2021-06-10) paragraph [0063]	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 09 March 2023		Date of mailing of the international search report 20 March 2023
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/JP2022/047959

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2019/26899	A1	07 February 2019	US 2021/0087349 A1 claims, paragraphs [0098]- [0099], [0190]-[0193], examples CN 110997736 A	
WO	2019/150951	A1	08 August 2019	US 2021/0363320 A1 claims, paragraph [0101], examples CN 111684038 A KR 10-2020-0115541 A	
WO	2018/025575	A1	08 February 2018	US 2019/0194415 A1 claims, paragraph [0067], examples EP 3495396 A1 CN 109476772 A KR 10-2019-0035756 A	
WO	2004/074396	A1	02 September 2004	US 2005/0080151 A1 claims, paragraph [0025], examples EP 1598405 A1 KR 10-2005-0104297 A CN 1697868 A	
WO	2021/112117	A1	10 June 2021	US 2022/0355264 A1 paragraphs [0168]-[0183] CN 114761440 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 2/18(2006.01)i; B01J 13/14(2006.01)i FI: C08F2/18; B01J13/14		
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）） C08F2/18; B01J13/14 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 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023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）		
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
X	WO 2019/26899 A1（日本ゼオン株式会社）07.02.2019（2019 - 02 - 07） 特許請求の範囲、段落0028-0029、0061-0062、実施例	1-6
X	WO 2019/150951 A1（松本油脂製薬株式会社）08.08.2019（2019 - 08 - 08） 特許請求の範囲、段落0031、実施例	1-2, 4-6
X	WO 2018/025575 A1（松本油脂製薬株式会社）08.02.2018（2018 - 02 - 08） 特許請求の範囲、段落0024、実施例	1-2, 4-6
X	WO 2004/074396 A1（松本油脂製薬株式会社）02.09.2004（2004 - 09 - 02） 特許請求の範囲、5頁7 - 24行、実施例	1-2, 4-6
A	WO 2021/112117 A1（日本ゼオン株式会社）10.06.2021（2021 - 06 - 10） 段落0063	1-6
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 09.03.2023	国際調査報告の発送日 20.03.2023	
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） 古妻 泰一 4J 3408 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/047959

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2019/26899	A1	07.02.2019	US	2021/0087349	A1	
				特許請求の範囲、段落 0098-0099、0190-0193、実 施例			
				CN	110997736	A	

WO	2019/150951	A1	08.08.2019	US	2021/0363320	A1	
				特許請求の範囲、段落 0101、実施例			
				CN	111684038	A	
				KR	10-2020-0115541	A	

WO	2018/025575	A1	08.02.2018	US	2019/0194415	A1	
				特許請求の範囲、段落 0067、実施例			
				EP	3495396	A1	
				CN	109476772	A	
				KR	10-2019-0035756	A	

WO	2004/074396	A1	02.09.2004	US	2005/0080151	A1	
				特許請求の範囲、段落 0025、実施例			
				EP	1598405	A1	
				KR	10-2005-0104297	A	
				CN	1697868	A	

WO	2021/112117	A1	10.06.2021	US	2022/0355264	A1	
				段落0168-0183			
				CN	114761440	A	
