



(10) 授权公告号 CN 116194495 B

(45) 授权公告日 2024.06.28

(21) 申请号 202180064583.2

(22) 申请日 2021.09.28

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116194495 A

(43) 申请公布日 2023.05.30

(30) 优先权数据
2020-165173 2020.09.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2023.03.21

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/035537 2021.09.28

(87) PCT国际申请的公布数据
W02022/071275 JA 2022.04.07

(73) 专利权人 日本瑞翁株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 渡边真司

(74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事
务所(普通合伙) 11413
专利代理师 邵秋雨 刘继富

(51) Int.Cl.
C08F 20/20 (2006.01)
C08F 2/18 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 101113183 A, 2008.01.30
CN 101652395 A, 2010.02.17

审查员 江意

权利要求书1页 说明书32页 附图2页

(54) 发明名称

中空颗粒

(57) 摘要

本发明提供一种孔隙率高、不易破碎的中空颗粒的制造方法。一种中空颗粒,其具有包含树脂的壳和被该壳包围的中空部,上述中空颗粒的孔隙率为50%以上,上述壳含有在100质量份的全部单体单元中包含70~100质量份的交联性单体单元的聚合物作为上述树脂,在25°C的环境下,将0.1mg的中空颗粒添加到4mL的丙酮中,在100rpm的振荡速度的条件下振荡10分钟后,静置48小时的中空颗粒的浸渍试验中,沉淀在丙酮中的中空颗粒小于5质量%。

1. 一种中空颗粒,具有包含树脂的壳和被该壳包围的中空部,所述中空颗粒的孔隙率为50%以上,

所述壳含有在100质量份的全部单体单元中包含70~98质量份的交联性单体单元、2~15质量份的亲水性非交联性单体单元的聚合物作为所述树脂,

所述聚合物包含来自选自二乙烯基苯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯以及季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯中的至少一种的双官能的交联性单体的交联性单体单元作为所述交联性单体单元,在100质量份的所述聚合物的全部单体单元中,所述来自双官能的交联性单体的交联性单体单元的含量为70质量份以上且98质量份以下,

所述亲水性非交联性单体单元为来自在20℃的蒸馏水中的溶解度为0.3g/L以上的亲水性非交联性单体的非交联性单体单元,

在25℃的环境下,将0.1mg的中空颗粒添加到4mL的丙酮中,在100rpm的振荡速度的条件下振荡10分钟后,静置48小时的中空颗粒的浸渍试验中,沉淀在丙酮中的中空颗粒小于5质量%。

2. 根据权利要求1所述的中空颗粒,其中,所述壳包含的所述聚合物包含来自三官能以上的交联性单体的交联性单体单元作为所述交联性单体单元。

3. 根据权利要求2所述的中空颗粒,其中,在所述聚合物包含的100质量份的全部单体单元中,所述来自三官能以上的交联性单体的交联性单体单元的含量为5~50质量份。

4. 根据权利要求1或2所述的中空颗粒,其中,所述壳包含的所述聚合物包含来自选自季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯以及二季戊四醇多(甲基)丙烯酸酯中的至少一种的三官能以上的交联性单体的交联性单体单元作为所述交联性单体单元。

5. 根据权利要求1或2所述的中空颗粒,其中,所述壳包含选自松香酸、高级脂肪酸以及它们的金属盐中的至少一种。

中空颗粒

技术领域

[0001] 本发明涉及中空颗粒。

背景技术

[0002] 中空颗粒(中空树脂颗粒)是颗粒的内部有空洞的颗粒,与内部实质上被树脂填满的实心颗粒相比,能够使光良好地散射、降低光的透过性,因此作为不透明度、白色度等光学性质优异的有机颜料、掩蔽剂,在水系涂料、纸张涂料组合物等用途中广泛使用,进而还作为在汽车、电气、电子、建筑等各种领域中使用的树脂、涂料等的轻质化剂、隔热化剂等而被利用。

[0003] 为了提高添加了中空颗粒的各种组合物和成型体的轻质化、隔热化、以及不透明化、白色化等效果,期望中空颗粒在与其它材料的混炼时和混炼后的成型时能够维持高的孔隙率。然而,当提高中空颗粒的孔隙率时,中空颗粒的壳厚变薄,因此会变得容易破碎。因此,要求孔隙率高且不易破碎的中空颗粒。

[0004] 专利文献1公开了一种中空树脂颗粒的制造方法,其特征在于,将包含由20~70重量份的具有2个以上的烯属不饱和基团的多官能性单体和80~30重量份的单官能性单体构成的单体混合物、以及非反应性有机溶剂和以聚苯乙烯换算计具有1万~100万的重均分子量的非交联性聚合物的混合溶液分散在包含分散稳定剂或表面活性剂的水溶液中,然后使其聚合。专利文献1记载了通过该制造方法可提供针孔少且破碎少的小粒径的中空树脂颗粒。

[0005] 专利文献2公开了一种中空树脂颗粒,其具有被壳包围的一个中空,上述中空树脂颗粒具有350℃以上的起始热分解温度,上述壳具有10~50nm范围内的直径的微细贯通孔,且相对于上述中空树脂颗粒的平均一次粒径具有0.03~0.25的比的厚度。此外,专利文献2记载了该中空树脂颗粒是通过将包含多官能性单体和非反应性溶剂的混合溶液分散在水溶液中、接着使上述多官能性单体聚合而制造的。

[0006] 专利文献3公开了一种由单层结构的壳和中空部构成的中空高分子微粒的制造方法,其特征在于,在分散稳定剂(A)水溶液中,使由如下成分(i)~(iii)构成的混合物分散,进行悬浮聚合,上述成分(i)~(iii)为:(i)至少一种交联性单体(B)或至少一种交联性单体(B)与至少一种单官能性单体(B')的混合物;(ii)引发剂(C);(iii)在由至少一种交联性单体(B)得到的聚合物或共聚物、或者至少一种交联性单体(B)与至少一种单官能性单体(B')的共聚物中相容性低的难溶于水的溶剂(D)。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2016-68037号公报;

[0010] 专利文献2:日本特开2016-190980号公报;

[0011] 专利文献3:日本特开2002-80503号公报。

发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 然而,专利文献1记载的中空树脂颗粒存在以下问题:在将中空树脂颗粒与树脂混合来制备涂料、成型材料时,在使用含有中空树脂颗粒的成型材料制造成型体时,不能充分承受双轴混炼、注射成型时的剪切、压力,因此容易破碎。

[0014] 专利文献2记载的中空树脂颗粒也与专利文献1同样,存在不能充分承受双轴混炼、注射成型时的剪切、压力因此容易破碎的问题。此外,由于专利文献2记载的中空树脂颗粒具有微细贯通孔,因此在注射成型含有该中空树脂颗粒的成型用树脂组合物的过程中存在树脂侵入到颗粒内部的问题。中空树脂颗粒的微细贯通孔有时对中空树脂颗粒赋予有益的功能,但另一方面,由于壳存在缺损的部分,因此也成为降低中空树脂颗粒的强度而容易产生破碎的原因。

[0015] 专利文献3记载的中空树脂颗粒虽然与专利文献1、2记载的中空树脂颗粒相比不易破碎,但存在因双轴混炼、注射成型时的剪切、压力而变形、孔隙率降低的问题。

[0016] 本发明的目的在于提供孔隙率高、不易破碎的中空颗粒。

[0017] 用于解决问题的方案

[0018] 本发明人着眼于中空颗粒具有的壳在极性溶剂中的浸透性,发现,通过调整壳的组成和形成方法而制成丙酮难以浸透的壳的中空颗粒即使孔隙率高也不易破碎。

[0019] 本发明提供一种中空颗粒,其具有包含树脂的壳和被该壳包围的中空部,该中空颗粒的孔隙率为50%以上,

[0020] 上述壳含有在100质量份的全部单体单元中包含70~100质量份的交联性单体单元的聚合物作为上述树脂,

[0021] 在25℃的环境下,将0.1mg的中空颗粒添加到4mL的丙酮中,在100rpm的振荡速度的条件下振荡10分钟后,静置48小时的中空颗粒的浸渍试验中,沉淀在丙酮中的中空颗粒小于5质量%。

[0022] 在本发明的中空颗粒中,优选:上述壳包含的上述聚合物包含来自在20℃的蒸馏水中的溶解度为0.3g/L以上的亲水性非交联性单体的亲水性非交联性单体单元,在上述聚合物包含的100质量份的全部单体单元中,上述亲水性非交联性单体单元的含量为2~15质量份,上述交联性单体单元的含量为70~98质量份。

[0023] 在本发明的中空颗粒中,优选上述壳包含的上述聚合物包含来自双官能的交联性单体的交联性单体单元以及来自三官能以上的交联性单体的交联性单体单元作为上述交联性单体单元。

[0024] 在本发明的中空颗粒中,优选:上述壳包含的上述聚合物包含来自三官能以上的交联性单体的交联性单体单元作为上述交联性单体单元,在上述聚合物包含的100质量份的全部单体单元中,上述来自三官能以上的交联性单体的交联性单体单元的含量为5~50质量份。

[0025] 在本发明的中空颗粒中,优选:上述壳包含的上述聚合物包含来自选自二乙烯基苯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯以及季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯中的至少一种的双官能的交联性单体的交联性单体单元作为上述交联性单体单元。

[0026] 在本发明的中空颗粒中,优选:上述壳包含的上述聚合物包含来自选自季戊四醇

四(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯以及二季戊四醇多(甲基)丙烯酸酯中的至少一种的三官能以上的交联性单体的交联性单体单元作为上述交联性单体单元。

[0027] 在本发明的中空颗粒中,上述壳优选包含选自松香酸、高级脂肪酸以及它们的金属盐中的至少一种。

[0028] 发明效果

[0029] 如上所述,根据本发明,能够提供孔隙率高、不易破碎的中空颗粒。

附图说明

[0030] 图1是说明本发明的中空颗粒的制造方法的一个例子的图。

[0031] 图2是示出悬浮工序中的悬浮液的一个实施方式的示意图。

具体实施方式

[0032] 需要说明的是,在本发明中,数值范围中的“~”是包含其前后记载的数值作为下限值和上限值的意思。

[0033] 此外,在本发明中,(甲基)丙烯酸酯表示丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯中的每一个,(甲基)丙烯酸表示丙烯酸和甲基丙烯酸中的每一个,(甲基)丙烯酰表示丙烯酰和甲基丙烯酰中的每一个。

[0034] 此外,在本发明中,聚合性单体是指具有能够加成聚合的官能团(在本发明中,有时仅称为聚合性官能团)的化合物。在本发明中,作为聚合性单体,通常使用具有烯属不饱和键作为能够加成聚合的官能团的化合物。

[0035] 作为聚合性单体,有非交联性单体和交联性单体。非交联性单体是仅具有一个聚合性官能团的聚合性单体,交联性单体是具有两个以上聚合性官能团、通过聚合反应在树脂中形成交联键的聚合性单体。

[0036] 此外,在本发明中,将在20℃的蒸馏水中的溶解度为0.3g/L以上的聚合性单体称为亲水性单体,将在20℃的蒸馏水中的溶解度小于0.3g/L的聚合性单体称为非亲水性单体。

[0037] 本发明的中空颗粒的特征在于,具有包含树脂的壳和被该壳包围的中空部,该中空颗粒的孔隙率为50%以上,

[0038] 上述壳含有在100质量份的全部单体单元中包含70~100质量份的交联性单体单元的聚合物作为上述树脂,

[0039] 在25℃的环境下,将0.1mg的中空颗粒添加到4mL的丙酮中,在100rpm的振荡速度的条件下振荡10分钟后,静置48小时的中空颗粒的浸渍试验中,沉淀在丙酮中的中空颗粒小于5质量%。

[0040] 本发明的中空颗粒是具有含有树脂的壳(外壳)和被该壳包围的中空部的颗粒。

[0041] 在本发明中,中空部是明显区别于由树脂材料形成的中空颗粒的壳的空洞状的空间。中空颗粒的壳可以具有多孔结构,在这种情况下,中空部具有能够明确区别于均匀分散在多孔结构内的大量微小空间的尺寸。

[0042] 中空颗粒具有的中空部能够通过例如对颗粒截面进行SEM观察等、或者对颗粒直接进行TEM观察等来确认。

[0043] 此外,中空颗粒具有的中空部可以充满空气等气体,也可以为真空或减压状态,还可以含有溶剂。

[0044] 在具有相同粒径的中空颗粒中,孔隙率越高,壳变得越薄,因此壳的强度降低,存在中空颗粒变得容易破碎的倾向。与此相对,本发明的中空颗粒即使孔隙率高也不易破碎,例如即使在与树脂等其它材料的混炼时也不易破碎。推测本发明的中空颗粒由于壳中含有的聚合物在100质量份的全部单体单元中包含70~100质量份的交联性单体单元,因此交联性单体单元在壳中所占的含有比例多,共价键网络密布于壳中。进而,对于本发明的中空颗粒,在上述浸渍试验中,沉淀在丙酮中的中空颗粒小于5质量%,壳具有难以浸透丙酮的结构。由此推测,本发明的中空颗粒在壳中的交联结构变得更加致密。如后述的比较例4所示,在壳中的交联性单体单元的量比较少的情况下,在上述中空颗粒的浸渍试验中,沉淀在丙酮中的中空颗粒为5质量%以上,中空颗粒容易破碎。另一方面,如后述的比较例1~3和5所示,即使在壳包含较多的交联性单体单元的情况下,在上述中空颗粒的浸渍试验中,沉淀在丙酮中的中空颗粒为5质量%以上的情况下,中空颗粒也容易破碎。推测本发明的中空颗粒具有的壳与具有包含较多交联性单体单元的壳的以往的中空颗粒相比,通过具有更加致密的结构,强度提高,因此即使孔隙率高也不易破碎。

[0045] 以下,对本发明的中空颗粒的制造方法的一个例子进行说明后,对本发明的中空颗粒进行详细说明,进而,对含有本发明的中空颗粒的树脂组合体和成型体也进行说明。

[0046] 1. 中空颗粒的制造方法

[0047] 本发明的中空颗粒例如能够通过如下中空颗粒的制造方法而得到,该中空颗粒的制造方法包括如下工序:

[0048] 制备包含含有交联性单体的第一聚合性单体、烃系溶剂、分散稳定剂以及水系介质的混合液的工序,

[0049] 通过使上述混合液悬浮,从而制备包含上述第一聚合性单体和上述烃系溶剂的单体组合物的液滴分散在上述水系介质中的悬浮液的工序,以及

[0050] 将上述悬浮液供于聚合反应的工序;

[0051] 在将上述悬浮液供于聚合反应的工序中,在上述第一聚合性单体的聚合转化率达到93质量%以上时,添加在20℃的蒸馏水中的溶解度为0.3g/L以上的第二聚合性单体,进而供于聚合反应。

[0052] 上述中空颗粒的制造方法遵从如下基本技术:通过使包含第一聚合性单体、烃系溶剂、分散稳定剂以及水系介质的混合液悬浮,来制备具有如下分布结构的液滴分散在水系介质中而形成的悬浮液,上述分布结构为第一聚合性单体与烃系溶剂发生相分离,第一聚合性单体偏向存在于表面侧、烃系溶剂偏向存在于中心部的分布结构,通过将该悬浮液供于聚合反应,使液滴的表面固化,形成具有被烃系溶剂充满的中空部的中空颗粒。

[0053] 在这样的基本技术中,在将悬浮液供于聚合反应的工序中,在包含交联性单体的第一聚合性单体的聚合转化率达到93质量%以上时,添加作为在20℃的蒸馏水中的溶解度为上述特定值以上的亲水性单体的第二聚合性单体,进而供于聚合反应,由此能够制造在上述中空颗粒的浸渍试验中沉淀在丙酮中的中空颗粒小于5质量%的中空颗粒。当使用交

联性单体作为用于中空颗粒的壳的形成的聚合性单体时,在壳中容易残留未反应的聚合性官能团。残留的还未反应的聚合性官能团越多,壳的交联结构变得越粗糙,因此认为在通过以往的制造方法得到的中空颗粒中,由于残存着未反应的聚合性官能团,在上述中空颗粒的浸渍试验中,沉淀在丙酮中的中空颗粒为5质量%以上。

[0054] 可认为在上述中空颗粒的制造方法中,将含有包含较多的交联性单体的第一聚合性单体的单体组合物的液滴分散在水系介质中而形成的悬浮液供于聚合反应,进行第一聚合反应直至第一聚合性单体的聚合转化率达到93质量%以上,然后,添加作为亲水性单体的第二聚合性单体进一步进行第二聚合反应,由此能够提高包含第一聚合性单体和第二聚合性单体的聚合性单体总体的反应率。

[0055] 另外,在本发明中,有时将通过上述第一聚合反应得到的具有包含第一聚合性单体的聚合物的壳和被烃系溶剂充满的中空部的颗粒称为第一前体颗粒,有时将含有该第一前体颗粒的组合物称为第一前体组合物。此外,有时将通过上述第二聚合反应得到的具有包含第一聚合性单体和第二聚合性单体的聚合物的壳和被烃系溶剂充满的中空部的颗粒认为是中空部被气体充满的中空颗粒的中间体,称为第二前体颗粒,有时将包含该第二前体颗粒的组合物称为第二前体组合物。

[0056] 在上述中空颗粒的制造方法中,通过第二聚合性单体在20℃的蒸馏水中的溶解度为上述特定值以上,从而当被添加到第一前体组合物中时,易于掺入到第一前体颗粒的壳中。可认为作为亲水性单体的第二聚合性单体由于与第一聚合性单体和水系介质这两者都具有亲和性,因此当被添加到第一前体组合物中时,掺入到由第一聚合性单体形成的壳内,促进壳的热运动。推测在第二聚合反应时,以第二聚合性单体掺入到由第一聚合性单体形成的壳内的状态,一边促进壳的热运动一边进行聚合反应,因此反应率高,掺入到壳的第二聚合性单体和残留的还未反应的第一聚合性单体的聚合性官能团的聚合反应充分进行,交联结构变得致密,因此形成丙酮难以浸透的壳。

[0057] 上述中空颗粒的制造方法包括制备混合液的工序、制备悬浮液的工序、以及将悬浮液供于聚合反应的工序,还可以包括除这些以外的工序。此外,只要在技术上可行,上述各工序和其它的附加工序中的两个或两个以上可以作为一个工序同时进行,也可以更换顺序进行。例如,就像在投入制备混合液的材料的同时进行悬浮这样,可以在一个工序中同时进行混合液的制备和悬浮。

[0058] 作为上述中空颗粒的制造方法的优选的一个例子,能够举出包括以下工序的制造方法。

[0059] (1) 混合液制备工序

[0060] 制备包含第一聚合性单体、烃系溶剂、分散稳定剂以及水系介质的混合液的工序

[0061] (2) 悬浮工序

[0062] 通过使上述混合液悬浮,从而制备包含第一聚合性单体和烃系溶剂的单体组合物的液滴分散在水系介质中的悬浮液的工序

[0063] (3) 聚合工序

[0064] (3-1) 第一聚合工序

[0065] 进行将上述悬浮液供于聚合反应的第一聚合反应直至上述第一聚合性单体的聚合转化率达到93质量%以上,由此制备包含第一前体颗粒的第一前体组合物的工序,该第

一前体颗粒具有包含第一聚合性单体的聚合物的壳和被烃系溶剂充满的中空部

[0066] (3-2) 第二聚合工序

[0067] 在上述第一前体组合物中添加在20℃的蒸馏水中的溶解度为0.3g/L以上的第二聚合性单体进行第二聚合反应,由此制备包含第二前体颗粒的第二前体组合物的工序,该第二前体颗粒具有包含第一聚合性单体和第二聚合性单体的聚合物的壳和被烃系溶剂充满的中空部

[0068] (4) 固液分离工序

[0069] 通过固液分离上述第二前体组合物,得到在中空部内包烃系溶剂的第二前体颗粒的工序,以及

[0070] (5) 溶剂除去工序

[0071] 除去通过上述固液分离工序得到的第二前体颗粒内包的烃系溶剂,得到中空颗粒的工序

[0072] 图1是示出上述制造方法的一个例子的示意图。图1中的(1)~(5)对应于上述各工序(1)~(5)。各图之间的白色箭头指示各工序的顺序。另外,图1只是用于说明的示意图,上述制造方法不限于图中所示的。此外,本发明的各制造方法所使用的材料的结构、尺寸和形状不限于这些图中的各种材料的结构、尺寸和形状。

[0073] 图1的(1)是示出混合液制备工序中的混合液的一个实施方式的截面示意图。如该图所示,混合液包含水系介质1和分散在该水系介质1中的低极性材料2。在此,低极性材料2是指极性低且难以与水系介质1混合的材料。在本发明中,低极性材料2包含第一聚合性单体和烃系溶剂。

[0074] 图1的(2)是示出悬浮工序中的悬浮液的一个实施方式的截面示意图。悬浮液包含水系介质1和分散在该水系介质1中的单体组合物的液滴10。单体组合物的液滴10包含第一聚合性单体和烃系溶剂,但在液滴内的分布并不是均匀的。单体组合物的液滴10具有如下结构:烃系溶剂4a与包含第一聚合性单体的除烃系溶剂以外的材料4b发生相分离,烃系溶剂4a偏向存在于中心部,除烃系溶剂以外的材料4b偏向存在于表面侧,分散稳定剂(未图示)附着于表面。

[0075] 图1的(3)是示出通过聚合工序得到的、包含在中空部内包烃系溶剂的中空颗粒(第二前体颗粒)的组合物(第二前体组合物)的一个实施方式的截面示意图。该组合物包含水系介质1和分散在该水系介质1中的、在中空部内包烃系溶剂4a的中空颗粒(第二前体颗粒)20。形成该第二前体颗粒20的外表面的壳6是通过上述单体组合物的液滴10中的第一聚合性单体的聚合、以及后来添加的第二聚合性单体的聚合而形成的。

[0076] 图1的(4)是示出固液分离工序后的在中空部内包烃系溶剂的中空颗粒(第二前体颗粒)的一个实施方式的截面示意图。该图1的(4)示出从上述图1的(3)的状态除去水系介质1的状态。

[0077] 图1的(5)是示出溶剂除去工序后的中空颗粒的一个实施方式的截面示意图。该图1的(5)示出从上述图1的(4)的状态除去烃系溶剂4a的状态。通过从在中空部内包烃系溶剂的中空颗粒(第二前体颗粒)中除去烃系溶剂,从而得到在壳6的内部具有被气体充满的中空部8的中空颗粒100。

[0078] 以下,对上述5个工序和其它工序依次进行说明。

[0079] (1) 混合液制备工序

[0080] 本工序是制备包含第一聚合性单体、烃系溶剂、分散稳定剂以及水系介质的混合液的工序。

[0081] 混合液优选还含有粒径控制剂。此外,混合液优选含有油溶性聚合引发剂作为聚合引发剂。此外,在不损害本发明的效果的范围内,混合液还可以含有悬浮稳定剂等其它材料。

[0082] 对于混合液的材料,按照(A)第一聚合性单体、(B)粒径控制剂、(C)油溶性聚合引发剂、(D)烃系溶剂、(E)分散稳定剂、(F)水系介质的顺序进行说明。

[0083] (A) 第一聚合性单体

[0084] 第一聚合性单体至少包含交联性单体,在不损害本发明的效果的范围内还可以包含非交联性单体。

[0085] 作为第一聚合性单体,从得到聚合反应容易稳定且耐热性高的中空颗粒的观点出发,能够优选使用具有(甲基)丙烯酰基作为聚合性官能团的(甲基)丙烯酸系聚合性单体。

[0086] [交联性单体]

[0087] 由于交联性单体具有多个聚合性官能团,因此能够将单体彼此连结,能够提高壳的交联密度。

[0088] 作为交联性单体,可举出例如:二乙烯基苯、二乙烯基联苯、二乙烯基萘、邻苯二甲酸二烯丙酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸乙烯酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、2-羟基-3-(甲基)丙烯酰丙基(甲基)丙烯酸酯等具有两个聚合性官能团的双官能的交联性单体;三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇多(甲基)丙烯酸酯以及它们的乙氧基化物等具有三个以上聚合性官能团的三官能以上的交联性单体等。这些交联性单体能够分别单独使用或者组合使用两种以上。

[0089] 另外,在这些交联性单体之中,作为在20℃的蒸馏水中的溶解度为0.3g/L以上的亲水性交联性单体,能够举出例如乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸乙烯酯、2-羟基-3-甲基丙烯酰丙基丙烯酸酯等。

[0090] 另外,作为第一聚合性单体包含的交联性单体,可以是在20℃的蒸馏水中的溶解度为0.3g/L以上的亲水性交联性单体,也可以是在20℃的蒸馏水中的溶解度小于0.3g/L的非亲水性交联性单体,没有特别限定。

[0091] 第一聚合性单体优选至少包含双官能的交联性单体作为交联性单体,更优选组合包含双官能的交联性单体和三官能以上的交联性单体作为交联性单体。在第一聚合性单体包含三官能以上的交联性单体的情况下,在能够使共价键网络更加密布于壳中这一方面是优异的,但在第一聚合反应后存在容易残留未反应的聚合性官能团的倾向。在上述制造方法中,即使第一聚合性单体包含三官能以上的交联性单体的情况下,也通过添加亲水性单体作为第二聚合性单体进行第二聚合反应,从而第一聚合反应后残留的未反应的聚合性官能团的聚合反应容易进行。因此,通过第一聚合性单体包含三官能以上的交联性单体,能够使壳的交联结构更加致密,提高中空颗粒的强度,不易破碎。

[0092] 从得到聚合反应容易稳定、且强度和耐热性优异的中空颗粒的观点出发,作为双

官能的交联性单体,优选二乙烯基苯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯和季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯,更优选乙二醇二(甲基)丙烯酸酯和季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯。

[0093] 从同样观点出发,作为三官能以上的交联性单体,优选季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇多(甲基)丙烯酸酯,更优选季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯。

[0094] 在100质量份的第一聚合性单体中,交联性单体的含量优选为75~100质量份,更优选为80~100质量份,进一步优选为85~100质量份,更进一步优选为90~100质量份。通过交联性单体的含量为上述下限值以上,形成的壳所包含的聚合物容易成为在100质量份的全部单体单元中包含70~100质量份的交联性单体单元的聚合物。此外,由于交联性单体单元在中空颗粒的壳中所占的含有比例足够多,因此共价键网络密布于壳中,结果是,强度优异、不易破碎,即使受到从外部赋予的热等也不易变形。

[0095] 100质量份的第一聚合性单体中的双官能的交联性单体的含量没有特别限定,作为下限,优选为50质量份以上、更优选为60质量份以上、进一步优选为70质量份以上、更进一步优选为75质量份以上,作为上限,优选为100质量份以下、更优选为95质量份以下、进一步优选为90质量份以下。

[0096] 在第一聚合性单体包含三官能以上的交联性单体作为交联性单体的情况下,100质量份的第一聚合性单体中的三官能以上的交联性单体的含量没有特别限定,作为下限,优选为5质量份以上、更优选为10质量份以上、进一步优选为15质量份以上,作为上限,优选为50质量份以下、更优选为40质量份以下、进一步优选为30质量份以下、更进一步优选为25质量份以下。

[0097] [非交联性单体]

[0098] 第一聚合性单体还可以包含非交联性单体。

[0099] 作为非交联性单体,优选使用单乙烯基单体。单乙烯基单体是指具有一个能够聚合的乙烯基官能团的化合物。作为单乙烯基单体,可举出例如:(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯等具有碳原子数为6以上的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯类,苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、卤代苯乙烯等芳香族乙烯基单体,乙烯、丙烯、丁烯等单烯烃单体,丁二烯、异戊二烯等二烯系单体,乙酸乙烯酯等羧酸乙烯酯单体,氯乙烯等卤代乙烯单体,偏二氯乙烯等卤代亚乙烯基(Vinylidene)单体,乙烯基吡啶单体,等非亲水性非交联性单体;以及,(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯等具有碳原子数为1~5的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯类,(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺等(甲基)丙烯酰胺类及其衍生物,(甲基)丙烯腈,含极性基团非交联性单体等亲水性非交联性单体。

[0100] 作为含极性基团非交联性单体,能够优选出例如包含选自羧基、羟基、磺酸基、氨基、聚氧乙烯基以及环氧基中的极性基团的非交联性单体。更具体而言,能够举出例如:(甲基)丙烯酸、巴豆酸、肉桂酸、衣康酸、富马酸、马来酸、丁烯三羧酸等烯属不饱和羧酸单体等含羧基单体;(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸-4-羟基丁酯等含羟基单体;苯乙烯磺酸等含磺酸基单体;(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯等含氨基单体;甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯等含聚氧乙

烯基单体；(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、4-羟基丁基丙烯酸酯缩水甘油醚等含环氧基单体等。

[0101] 这些非交联性单体能够分别单独使用或者组合使用两种以上。

[0102] 作为用作第一聚合性单体的非交联性单体,其中,从得到强度优异的中空颗粒的观点出发,优选亲水性非交联性单体,更优选具有碳原子数为1~5的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯类,进一步优选具有碳原子数为1~4的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯类,更进一步优选(甲基)丙烯酸甲酯。

[0103] 在第一聚合性单体中,除交联性单体以外的聚合性单体为非交联性单体。对于第一聚合性单体中的非交联性单体的含量,在100质量份的第一聚合性单体中,优选为0~25质量份,从抑制第一聚合性单体的反应性的降低、提高中空颗粒的强度而使其不易破碎的观点出发,第一聚合性单体中的非交联性单体的含量更优选为20质量份以下,进一步优选为15质量份以下,更进一步优选为10质量份以下,第一聚合性单体特别优选不含有非交联性单体。

[0104] 混合液中的第一聚合性单体的含量没有特别限定,从中空颗粒的孔隙率、粒径以及机械强度的平衡的观点出发,相对于100质量%的除水系介质以外的混合液中成分的总质量,通常为15~55质量%,更优选为25~40质量%。

[0105] (B) 粒径控制剂

[0106] 混合液优选还含有粒径控制剂。通过使混合液包含粒径控制剂,能够适当调节单体组合物的液滴的粒径以及得到的中空颗粒的壳的厚度,因此能够得到即使孔隙率高也不易破碎的中空颗粒。

[0107] 作为粒径控制剂,能够使用例如选自松香酸、高级脂肪酸以及它们的金属盐中的至少一种或后述的极性树脂。这些粒径控制剂在后述的悬浮工序中能够适当调节包含第一聚合性单体和烃系溶剂的单体组合物的液滴的粒径。在悬浮工序中,通过分散稳定剂的作用,在水系介质中形成单体组合物的液滴。在该单体组合物的液滴中,包含第一聚合性单体的除烃系溶剂以外的材料与烃系溶剂发生相分离,烃系溶剂偏向存在于中心部,除烃系溶剂以外的材料偏向存在于表面侧。推测在混合液含有粒径控制剂的情况下,具有如下结构:粒径控制剂偏向存在于该单体组合物的液滴的表面附近,分散稳定剂附着在液滴的表面。这样的材料的分布结构是根据各材料在水系介质中的亲和性的不同而形成的。可认为通过使混合液含有粒径控制剂,悬浮液中的单体组合物的液滴具有如上所述的材料的分布结构,在液滴表面产生分散稳定剂和粒径控制剂的相互作用,因此由分散稳定剂引起的液滴的分散性发生变化,能够适当调节单体组合物的液滴的粒径。

[0108] 作为粒径控制剂,其中,从能够以较少的含量适当地调节液滴的粒径的观点出发,优选选自松香酸、高级脂肪酸以及它们的金属盐中的至少一种,更优选选自松香酸及其碱金属盐中的至少一种。

[0109] 作为粒径控制剂而优选使用的松香酸能够由脂松香(gum rosin)、浮油松香以及木松香等松香得到。

[0110] 作为由这些松香得到的松香酸所含有的成分,可举出例如松香酸(Abietic acid)、脱氢松香酸、长叶松酸(Palustric Acid)、异海松酸(Isopimaric Acid)、海松酸(Pimaric Acid)等。松香酸的成分比不是固定的,根据松香的种类和原料的松种、产地等而

不同。

[0111] 作为本发明中使用的松香酸及其金属盐,更优选包含50质量%以上的松香酸(Abietic acid)、脱氢松香酸、长叶松酸以及它们的氢化物等松香酸(Abietic acid)类的松香酸及其碱金属盐。

[0112] 作为用作粒径控制剂的高级脂肪酸,优选不包含羧基中的碳原子的碳原子数为10~25的高级脂肪酸。作为优选的高级脂肪酸,可举出例如月桂酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$)、十三酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$)、肉豆蔻酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$)、十五酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}$)、棕榈酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$)、十七酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$)、硬脂酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$)、花生酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$)、山萘酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$)、以及木蜡酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$)等。

[0113] 作为用于松香酸或高级脂肪酸的金属盐的金属,能够举出例如:Li、Na、K等碱金属,以及Mg、Ca等碱土金属等,其中优选碱金属,更优选选自Li、Na和K中的至少一种。

[0114] 在使用选自松香酸、高级脂肪酸以及它们的金属盐中的至少一种作为粒径控制剂的情况下,松香酸、高级脂肪酸以及它们的金属盐的合计含量相对于100质量份的第一聚合性单体和烃系溶剂的合计,优选为0.0001质量份以上且0.1质量份以下,更优选为0.001质量份以上且0.01质量份以下,进一步优选为0.0015质量份以上且0.006质量份以下。通过上述含量为上述下限值以上,能够容易控制中空颗粒的粒径和壳的厚度、提高中空颗粒的强度。另一方面,通过上述含量为上述上限值以下,能够抑制聚合性单体的含有比例的降低,因此能够抑制壳的强度的降低、进一步抑制中空颗粒的破碎。

[0115] 优选用作粒径控制剂的极性树脂是指含有包含杂原子的重复单元的聚合物。具体而言,可举出丙烯酸系树脂、聚酯系树脂、包含杂原子的乙烯基系树脂等。

[0116] 上述极性树脂可以是含杂原子单体的均聚物或共聚物,也可以是含杂原子单体与不含杂原子单体的共聚物。在上述极性树脂是含杂原子单体和不含杂原子单体的共聚物的情况下,从容易控制中空颗粒的粒径的观点出发,在100质量%的构成该共聚物的全部重复单元中,含杂原子单体单元的比例优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为90质量%以上。

[0117] 作为用于极性树脂的含杂原子单体,能够举出例如:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸-4-羟基丁酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、4-羟基丁基丙烯酸酯缩水甘油醚等作为具有(甲基)丙烯酰基单体的(甲基)丙烯酸系单乙烯基单体;卤代苯乙烯、苯乙烯磺酸等含杂原子的芳香族乙烯基单体;乙酸乙烯酯等羧酸乙烯酯单体;氯乙烯等卤代乙烯基单体;偏二氯乙烯等卤代亚乙烯基单体;乙烯基吡啶单体;巴豆酸、肉桂酸、衣康酸、富马酸、马来酸、丁烯三羧酸等烯属不饱和羧酸单体等含羧基单体;烯丙基缩水甘油醚等含环氧基单体等。这些含杂原子单体能够分别单独使用或者组合使用两种以上。

[0118] 作为用于极性树脂的不含杂原子单体,能够举出例如:苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯等不含杂原子的芳香族乙烯基单体;乙烯、丙烯、丁烯等单烯烃单体;丁二烯、异戊二烯等二烯系单体。这些不含杂原子单体能够分别单独使用或者组合使用两种以上。

[0119] 其中,从与上述第一聚合性单体的相溶性高、容易控制中空颗粒的粒径的观点出发,上述极性树脂优选为如下丙烯酸系树脂:在100质量%的构成该树脂的全部重复单元中,(甲基)丙烯酸系单乙烯基单体单元的总质量优选为50质量%以上、更优选为70质量%以上、进一步优选为90质量%以上,特别优选为构成该树脂的全部重复单元由(甲基)丙烯酸系单乙烯基单体单元构成的丙烯酸系树脂。

[0120] 从容易控制中空颗粒的粒径的观点出发,上述极性树脂尤其优选含有上述含杂原子单体包含选自羧基、羟基、磺酸基、氨基、聚氧乙烯基以及环氧基的极性基团的含极性基团单体单元。作为用于极性树脂的含极性基团单体,能够举出例如与上述第一聚合性单体可以包含的含极性基团非交联性单体相同的单体。含极性基团单体能够分别单独使用或者组合使用两种以上。作为极性树脂含有的含极性基团单体单元所含的极性基团,从能够以较少的添加量进行粒径控制的观点出发,优选羧基和羟基。

[0121] 在上述极性树脂含有含极性基团单体单元的情况下,从极性树脂容易配置在中空颗粒的外侧表面、容易控制中空颗粒的粒径的观点出发,优选上述极性基团位于主链或侧链的末端,或者以垂饰状键合在主链或侧链。

[0122] 在极性树脂不含上述含极性基团单体单元的情况下,作为该极性树脂包含的上述含杂原子单体单元,从与上述第一聚合性单体的相溶性高、容易控制中空颗粒的粒径的观点出发,优选包含来自(甲基)丙烯酸烷基酯的单体单元,其中从极性高的观点出发,优选包含来自如下所述的(甲基)丙烯酸烷基酯的单体单元,该(甲基)丙烯酸烷基酯优选烷基的碳原子数为3以下,更优选烷基为甲基或乙基,进一步优选烷基为甲基。

[0123] 对于作为上述极性树脂的上述丙烯酸系树脂,其中从与上述第一聚合性单体的相溶性高、容易控制中空颗粒的粒径的观点出发,当将极性树脂用聚合性单体的总质量作为100质量%时,优选为包含50质量%以上的甲基丙烯酸甲酯的极性树脂用聚合性单体的聚合物或共聚物。另外,在本发明中,将用于合成极性树脂的聚合性单体称为极性树脂用聚合性单体。

[0124] 上述极性树脂例如能够通过使用含有上述含杂原子单体的极性树脂用聚合性单体,利用溶液聚合、乳液聚合等聚合方法使其聚合而得到。

[0125] 此外,在上述极性树脂为共聚物的情况下,该共聚物可以是无规共聚物、嵌段共聚物或接枝共聚物中的任一种,但优选无规共聚物。

[0126] 此外,从提高溶解性的观点出发,优选将上述极性树脂更细地粉碎。

[0127] 上述极性树脂的数均分子量(M_n)没有特别限定,以通过使用四氢呋喃的凝胶渗透色谱法(GPC)测定的聚苯乙烯换算值计,优选在3000以上且20000以下的范围内,更优选在4000以上且17000以下的范围内,进一步优选在6000以上且15000以下的范围内。通过上述极性树脂的数均分子量(M_n)为上述下限值以上,极性树脂的溶解性提高,容易控制中空颗粒的粒径,通过上述极性树脂的数均分子量(M_n)为上述上限值以下,能够抑制壳的强度的降低。

[0128] 在使用极性树脂作为粒径控制剂的情况下,相对于100质量份的第一聚合性单体,极性树脂的含量优选为0.1质量份以上且10.0质量份以下,更优选为0.3质量份以上且8.0质量份以下,进一步优选为0.5质量份以上且8.0质量份以下。通过上述含量为上述下限值以上,能够容易控制中空颗粒的粒径和壳的厚度、提高中空颗粒的强度。另一方面,通过上

述含量为上述上限值以下,能够抑制聚合性单体的含有比例的降低,因此能够抑制壳的强度的降低、进一步抑制中空颗粒的破碎。

[0129] (C) 油溶性聚合引发剂

[0130] 在本发明中,混合液优选含有油溶性聚合引发剂作为聚合引发剂。作为将混合液悬浮后聚合单体组合物的液滴的方法,有使用水溶性聚合引发剂的乳液聚合法和使用油溶性聚合引发剂的悬浮聚合法,能够通过使用油溶性聚合引发剂进行悬浮聚合。

[0131] 油溶性聚合引发剂只要是在水中的溶解度为0.2质量%以下的亲油性的引发剂就没有特别限制。作为油溶性聚合引发剂,可举出例如过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、偶氮二异丁腈等。

[0132] 将混合液中的第一聚合性单体的总质量作为100质量份时,油溶性聚合引发剂的含量优选为0.1~10质量份,更优选为0.5~7质量份,进一步优选为1~5质量份。通过油溶性聚合引发剂的含量为0.1~10质量份,使聚合反应充分进行,且聚合反应结束后油溶性聚合引发剂残存的可能性小,进行未预期的副反应的可能性也小。

[0133] (D) 烃系溶剂

[0134] 在本发明中,使用烃系溶剂作为非聚合性且难溶于水的有机溶剂。烃系溶剂作为在颗粒内部形成中空部的间隔材料而发挥作用。在后述的悬浮工序中,得到包含烃系溶剂的单体组合物的液滴分散在水系介质中的悬浮液。在悬浮工序中,在单体组合物的液滴内发生相分离,结果是,极性低的烃系溶剂变得容易集中在聚合性单体液滴的内部。最终,在单体组合物的液滴中,根据各自的极性,烃系溶剂分布于其内部,除烃系溶剂以外的其它材料分布于其边缘。

[0135] 然后,在后述的聚合工序中,得到包含内包烃系溶剂的中空颗粒的水分散液。即,通过烃系溶剂集中在颗粒内部,在得到的前体颗粒的内部形成被烃系溶剂充满的中空部。

[0136] 烃系溶剂的种类没有特别限定。作为烃系溶剂,可举出例如:丁烷、戊烷、正己烷、环己烷、庚烷、辛烷等饱和烃系溶剂,苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃系溶剂,二硫化碳、四氯化碳等挥发性比较高的溶剂。

[0137] 通过改变混合液中的烃系溶剂的量能够调节中空颗粒的孔隙率。在后述的悬浮工序中,以包含交联性单体等的油滴内包烃系溶剂的状态进行聚合反应,因此存在烃系溶剂的含量越多得到的中空颗粒的孔隙率越高的倾向。

[0138] 对于烃系溶剂,在100质量%的烃系溶剂的总量中,优选饱和烃系溶剂的比例为50质量%以上。由此,通过在单体组合物的液滴内充分发生相分离,容易得到仅具有1个中空部的中空颗粒,能够抑制多孔颗粒的生成。从进一步抑制多孔颗粒的生成的观点和各中空颗粒的中空部容易变均匀的观点出发,饱和烃系溶剂的比例优选为60质量%以上,更优选为80质量%以上。

[0139] 此外,作为烃系溶剂,优选碳原子数为4~7的烃系溶剂。碳原子数为4~7的烃化合物在聚合工序时能够容易地被内包在第一前体颗粒中,且在溶剂除去工序时能够容易地从第二前体颗粒中除去。其中,特别优选碳原子数为5或者6的烃系溶剂。

[0140] 此外,虽然没有特别限定,作为烃系溶剂,从在后述的溶剂除去工序中容易被除去的观点出发,优选沸点为130℃以下的烃系溶剂,更优选沸点为100℃以下的烃系溶剂。此外,从容易被内包在第一前体颗粒中的观点出发,作为烃系溶剂,优选沸点为50℃以上的烃

系溶剂,更优选沸点为60℃以上的烃系溶剂。

[0141] 此外,烃系溶剂优选20℃时的相对介电常数为3以下。相对介电常数是表示化合物的极性大小的指标之一。可认为在烃系溶剂的相对介电常数充分小至3以下的情况下,在单体组合物的液滴中相分离迅速进行,容易形成中空。

[0142] 20℃时的相对介电常数为3以下的溶剂的例子如下。括号内为相对介电常数的值。

[0143] 庚烷(1.9)、环己烷(2.0)、苯(2.3)、甲苯(2.4)。

[0144] 关于20℃时的相对介电常数,能够参照公知的文献(例如,日本化学会编“化学便览基础篇”,修订第4版,丸善株式会社,平成5年9月30日发行,Ⅱ-498~Ⅱ-503页)中记载的值和其它技术信息。作为20℃时的相对介电常数的测定方法,可举出例如按照JISC 2101:1999的23且将测定温度设为20℃而实施的相对介电常数试验等。

[0145] 在本发明中,从容易控制中空颗粒的粒径、在维持中空颗粒的强度的同时容易提高孔隙率、容易降低颗粒内的残留烃系溶剂量的观点出发,优选相对于100质量份的第一聚合性单体的总质量,混合液中的烃系溶剂的含量为50质量份以上且500质量份以下。相对于100质量份的第一聚合性单体的总质量,混合液中的烃系溶剂的含量优选为60质量份以上且400质量份以下,更优选为70质量份以上且300质量份以下,进一步优选为80质量份以上且200质量份以下。

[0146] (E) 分散稳定剂

[0147] 分散稳定剂是用于在悬浮工序中将单体组合物的液滴分散在水系介质中的。在本发明中,从容易控制悬浮液中的液滴的粒径、能够缩小得到的中空颗粒的粒径分布的观点、以及抑制壳变得过薄而抑制中空颗粒的强度的降低的观点出发,优选使用无机分散稳定剂作为分散稳定剂。无机分散稳定剂引起的这种效果特别是在将无机分散稳定剂与上述粒径控制剂组合使用时容易发挥。

[0148] 作为无机分散稳定剂,可举出例如:硫酸钡和硫酸钙等硫酸盐;碳酸钡、碳酸钙和碳酸镁等碳酸盐;磷酸钙等磷酸盐;氧化铝和氧化钛等金属氧化物;氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钡和氢氧化铁等金属氢氧化物;等无机化合物。这些无机分散稳定剂能够使用一种或者组合使用两种以上。

[0149] 在上述无机分散稳定剂中,优选上述的硫酸盐、碳酸盐、磷酸盐、金属氢氧化物等难溶于水的无机金属盐,更优选金属氢氧化物,特别优选氢氧化镁。

[0150] 另外,在本发明中,难溶于水的无机金属盐优选为在100g的水中的溶解度为0.5g以下的无机金属盐。

[0151] 分散稳定剂的含量没有特别限定,相对于100质量份的第一聚合性单体和烃系溶剂的合计质量,优选为0.5~10质量份,更优选为1.0~8.0质量份。通过分散稳定剂的含量为上述下限值以上,能够使单体组合物的液滴在悬浮液中充分分散不合而为一。另一方面,通过分散稳定剂的含量为上述上限值以下,能够防止造粒时悬浮液的粘度上升、避免悬浮液无法通过造粒机的不良情况。

[0152] 此外,分散稳定剂的含量相对于100质量份的水系介质,通常为2质量份以上且15质量份以下,优选为3质量份以上且8质量份以下。

[0153] (F) 水系介质

[0154] 在本发明中,水系介质是指选自水、亲水性溶剂、以及水与亲水性溶剂的混合物的

介质。

[0155] 本发明中的亲水性溶剂只要是与水充分混合不发生相分离的溶剂就没有特别限制。作为亲水性溶剂,可举出例如:甲醇、乙醇等醇类;四氢呋喃(THF);二甲基亚砜(DMSO)等。

[0156] 在水系介质中,优选使用水,因为其极性高。在使用水与亲水性溶剂的混合物的情况下,从形成单体组合物的液滴的观点出发,重要的是该混合物整体的极性不变得太低。在该情况下,例如,水与亲水性溶剂的混合比(质量比)可以为水:亲水性溶剂=99:1~50:50等。

[0157] 通过将上述的各材料和根据需要的其它材料混合并适当搅拌等得到混合液。在该混合液中,包含上述(A)第一聚合性单体、(B)粒径控制剂、(C)油溶性聚合引发剂以及(D)烃系溶剂等亲油性材料的油相,在包含(E)分散稳定剂和(F)水系介质等的水相中,以粒径数 μm 左右的尺寸分散。根据材料的种类即使用肉眼也能够观察这些材料在混合液中的分散状态。

[0158] 在混合液制备工序中,可以通过将上述的各材料和根据需要的其它材料仅混合并适当搅拌等来得到混合液,但从壳容易变均匀的观点出发,优选预先分别制备包含第一聚合性单体、粒径控制剂及烃系溶剂的油相和包含分散稳定剂及水系介质的水相,将它们混合,由此来制备混合液。

[0159] 通过像这样,在预先分别制备油相和水相的基础上,将它们混合,从而能够制造壳部分的组成均匀的中空颗粒。

[0160] (2) 悬浮工序

[0161] 悬浮工序是通过使上述混合液悬浮从而制备包含烃系溶剂的单体组合物的液滴分散在水系介质中而成的悬浮液的工序。

[0162] 用于形成单体组合物的液滴的悬浮方法没有特别限定,使用例如(管线型)乳化分散机(太平洋机工株式会社制,商品名:Milder)、高速乳化分散机(PRIMIX株式会社制,商品名:T.K.HOMOMIXER MARK II型)等能够强搅拌的装置进行。

[0163] 在通过悬浮工序而制备的悬浮液中,包含上述亲油性材料且具有 $4\sim 60\mu\text{m}$ 左右的粒径的单体组合物的液滴均匀地分散在水系介质中。这样的单体组合物的液滴用肉眼难以观察,能够通过例如光学显微镜等公知的观察仪器进行观察。

[0164] 在悬浮工序中,在单体组合物的液滴中发生相分离,因此,极性低的烃系溶剂容易集中在液滴的内部。其结果是,得到的液滴成为烃系溶剂分布于其内部、除烃系溶剂以外的材料分布于其边缘的状态。

[0165] 图2是示出悬浮工序中的悬浮液的一个实施方式的示意图。图2中的单体组合物的液滴10示意地示出其截面。另外,图2仅为示意图,本发明中的悬浮液并不一定限定于图2所示。图2的一部分对应于上述的图1的(2)。

[0166] 图2中示出了单体组合物的液滴10和分散在水系介质1中的第一聚合性单体4c分散在水系介质1中的情况。液滴10通过分散稳定剂3包围油溶性的单体组合物4的周围而构成。

[0167] 单体组合物中包含油溶性聚合引发剂5、以及第一聚合性单体和烃系溶剂(均未图示)。

[0168] 液滴10是包含单体组合物4的微小油滴,油溶性聚合引发剂5在该微小油滴的内部产生聚合引发自由基。因此,能够在不使微小油滴过度生长的情况下制造目标粒径的前体颗粒。

[0169] 在使用这样的油溶性聚合引发剂的悬浮聚合法中,不存在聚合引发剂与分散在水系介质1中的聚合性单体4c接触的机会。因此,通过使用油溶性聚合引发剂,能够抑制除了具有目标中空部的树脂颗粒以外的粒径比较小的密实颗粒等多余的聚合物颗粒的生成。

[0170] (3) 聚合工序

[0171] (3-1) 第一聚合工序

[0172] 在上述制造方法中,分两个阶段进行聚合工序。

[0173] 在第一聚合工序中,进行将上述悬浮液供于聚合反应的第一聚合反应,直至上述第一聚合性单体的聚合转化率达到93质量%以上,由此制备包含如下第一前体颗粒的第一前体组合物,该第一前体颗粒具有包含第一聚合性单体的聚合物的壳和被烃系溶剂充满的中空部。

[0174] 在第一聚合反应时,通过将单体组合物的液滴以内包烃系溶剂的状态供于聚合反应,容易在维持形状的状态下进行聚合反应。因此,在第一聚合反应时,通过调节烃系溶剂的量、粒径控制剂的量以及分散稳定剂的种类等,能够容易调节得到的中空颗粒的大小和孔隙率。此外,由于组合使用上述的第一聚合性单体和烃系溶剂,因此,相对于第一前体颗粒的壳,烃系溶剂的极性低,烃系溶剂难以与壳相适应,因此,相分离充分发生,容易仅形成一个中空部。

[0175] 在第一聚合反应中,对聚合方式没有特别限定,能够采用例如分批式(间歇式)、半连续式、连续式等。

[0176] 在第一聚合反应中,聚合温度优选为40~80℃,更优选为50~70℃。

[0177] 此外,在第一聚合反应中,升温至聚合温度时的升温速度优选为10℃/小时~60℃/小时,更优选为15℃/小时~55℃/小时。

[0178] 此外,第一聚合反应的反应时间优选为0.5~5小时,更优选为1~3小时。

[0179] 在上述制造方法中,第一聚合反应进行至第一聚合性单体的聚合转化率达到93质量%以上,优选进行至95质量%以上,更优选进行至98质量%以上,进一步优选进行至99质量%以上。

[0180] 另外,在本发明中,聚合转化率根据通过第一聚合反应得到的第一前体颗粒的固体成分的质量和在第一聚合反应后残留的还未反应的第一聚合性单体的质量,通过下述式(A)求出。另外,在本发明中,固体成分是除溶剂以外的全部成分,液态的聚合性单体等包含在固体成分中。此外,未反应的第一聚合性单体的质量能够使用气相色谱(GC)进行测定。

[0181] 聚合转化率(质量%) = 100 - (未反应的第一聚合性单体的质量/

[0182] 第一前体颗粒的固体成分的质量) × 100式(A)

[0183] (3-2) 第二聚合工序

[0184] 在第二聚合工序中,在上述第一聚合工序得到的第一前体组合物中添加在20℃的蒸馏水中的溶解度为0.3g/L以上的第二聚合性单体进行第二聚合反应,由此制备包含第二前体颗粒的第二前体组合物,该第二前体颗粒具有包含第一聚合性单体和第二聚合性单体的聚合物的壳和被烃系溶剂充满的中空部。

[0185] 在第二聚合反应中,以第二聚合性单体掺入到第一前体颗粒的壳中的状态进行聚合反应。可推测通过第二聚合性单体掺入到第一前体颗粒的壳而促进热运动,因此,在第二聚合反应中,在壳内残存的还未反应的第一聚合性单体的聚合性官能团和第二聚合性单体的聚合反应进行,形成致密的交联结构。

[0186] 作为第二聚合性单体,只要是在20℃的蒸馏水中的溶解度为0.3g/L以上的聚合性单体就没有特别限定,其中从提高中空颗粒的强度的观点出发,优选在20℃的蒸馏水中的溶解度为0.3g/L以上的非交联性单体,即亲水性非交联性单体。作为用作第二聚合性单体的亲水性非交联性单体,能够举出例如与用作第一聚合性单体的单体相同的单体。能够举出例如具有碳原子数为1~5的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯类、(甲基)丙烯酰胺类及其衍生物、(甲基)丙烯腈以及含极性基团非交联性单体等。

[0187] 此外,作为第二聚合性单体,从第二聚合性单体掺入到第一前体颗粒的壳中而容易促进热运动、提高中空颗粒的强度的观点出发,优选在20℃的蒸馏水中的溶解度为2g/L以上,更优选为10g/L以上,进一步优选为15g/L以上,更进一步优选为20g/L以上,特别优选为50g/L以上。另外,第二聚合性单体的在20℃的蒸馏水中的溶解度的上限没有特别限定,通常为80g/L以下。

[0188] 此外,从第二聚合性单体掺入到第一前体颗粒的壳中而容易促进热运动、提高中空颗粒的强度的观点出发,第二聚合性单体的分子量优选为200以下,更优选为100以下。第二聚合性单体的分子量的下限没有特别限定,通常为50以上。

[0189] 从提高中空颗粒的强度的观点出发,作为第二聚合性单体,尤其优选选自具有碳原子数为1~5的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯类和(甲基)丙烯腈中的至少一种,更优选选自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯以及丙烯腈中的至少一种。

[0190] 相对于100质量份的第一聚合性单体,第二聚合性单体的添加量优选为3~15质量份,更优选为4~10质量份。当第二聚合性单体的添加量为上述下限值以上时,通过添加第二聚合性单体而得到的促进聚合反应的效果提高,中空颗粒的壳的交联结构变得更加致密,由此,中空颗粒的强度提高,变得不易破碎。另一方面,当第二聚合性单体的添加量为上述上限值以下时,能够抑制第一聚合性单体相对于用于形成壳的聚合性单体总体的含有比例的降低。由于第一聚合性单体包含大量交联性单体,因此通过抑制第一聚合性单体的含有比例的降低,能够得到大量包含由交联性单体形成的交联结构的强度优异的中空颗粒。

[0191] 在添加第二聚合性单体后进行的第二聚合反应中,对聚合方式没有特别限定,能够采用例如与第一聚合反应中使用的聚合方式相同的聚合方式。

[0192] 在第二聚合反应中,聚合温度优选为40~80℃,更优选为50~70℃。

[0193] 第二聚合反应的反应时间优选为1~6小时,更优选为2~4小时。

[0194] 根据上述制造方法,能够使第二聚合反应后的未反应的聚合性单体的残留量优选为750ppm以下,更优选为500ppm以下,进一步优选为300ppm以下。

[0195] 另外,在本发明中,第二聚合反应后的未反应的聚合性单体的残留量是指残留的还未反应的聚合性单体的质量相对于通过第二聚合反应得到的中空颗粒的固体成分质量的比例。另外,未反应的聚合性单体的质量能够使用气相色谱法(GC)进行测定。

[0196] (4) 固液分离工序

[0197] 本工序是通过将上述聚合工序得到的包含内包烃系溶剂的中空颗粒(第二前体颗

粒)的第二前体组合物进行固液分离从而得到包含第二前体颗粒的固体成分的工序。

[0198] 固液分离第二前体组合物的方法没有特别限定,能够使用公知的方法。作为固液分离的方法,可举出例如离心分离法、过滤法、静置分离等,在这些之中,能够采用离心分离法或过滤法,从操作的简便性的观点出发,可以采用离心分离法。

[0199] 在固液分离工序后、实施后述的溶剂除去工序之前,可以实施预干燥工序等任意的工序。作为预干燥工序,可举出例如将固液分离工序后得到的固体成分通过干燥机等干燥装置、烘手机等干燥器具进行预干燥的工序。

[0200] (5) 溶剂除去工序

[0201] 本工序是指除去内包在通过上述固液分离工序得到的中空颗粒(第二前体颗粒)中的烃系溶剂的工序。

[0202] 在气体中除去内包在第二前体颗粒中的烃系溶剂,由此第二前体颗粒内部的烃系溶剂与空气交换,得到被气体充满的中空颗粒。

[0203] 本工序中的“气体中”严格来讲,是指在第二前体颗粒的外部完全不存在液体成分的环境下,以及在第二前体颗粒的外部仅存在不影响烃系溶剂的除去的程度的极微量的液体成分的环境下。所谓“气体中”,既能够改变表述为第二前体颗粒不存在于浆料中的状态,也能够改变表述为第二前体颗粒存在于干燥粉末中的状态。即,在本工序中,重要的是在第二前体颗粒与外部的气体直接接触的环境下除去烃系溶剂。

[0204] 在气体中除去第二前体颗粒中的烃系溶剂的方法没有特别限定,能够采用公知的方法。作为该方法,可举出例如减压干燥法、加热干燥法、气流干燥法或并用这些方法。

[0205] 特别是,在使用加热干燥法的情况下,加热温度需要为烃系溶剂的沸点以上且第二前体颗粒的壳结构不会崩塌的最高温度以下。因此,根据第二前体颗粒中的壳的组成和烃系溶剂的种类,例如,可以将加热温度设为50~200℃,也可以设为70~200℃,还可以设为100~200℃。

[0206] 通过在气体中的干燥操作,第二前体颗粒内部的烃系溶剂被外部的的气体置换,结果得到气体占据中空部的中空颗粒。

[0207] 干燥气氛没有特别限定,能够根据中空颗粒的用途适当选择。作为干燥气氛,可以为例如空气、氧、氮、氩等。此外,暂时利用气体充满中空颗粒内部后,通过减压干燥,也可得到内部暂时性地为真空的中空颗粒。

[0208] 作为另一种方法,也可以不固液分离在聚合工序中得到的浆料状的第二前体组合物,而在包含第二前体颗粒和水系介质的浆料中,通过将内包在该第二前体颗粒中的烃系溶剂置换为浆料的水系介质,除去烃系溶剂。

[0209] 在该方法中,在从烃系溶剂的沸点减去35℃的温度以上的温度,通过将惰性气体鼓泡到第二前体组合物中,能够除去内包在第二前体颗粒中的烃系溶剂。

[0210] 在此,在上述烃系溶剂是含有多种烃系溶剂的混合溶剂、具有多个沸点的情况下,溶剂除去工序中的烃系溶剂的沸点是指该混合溶剂所包含的溶剂中沸点最高的溶剂的沸点,即多个沸点中的最高的沸点。

[0211] 从降低中空颗粒中的烃系溶剂的残留量的观点出发,将惰性气体鼓泡到第二前体组合物时的温度,优选为从烃系溶剂的沸点减去30℃的温度以上的温度,更优选为从烃系溶剂的沸点减去20℃的温度以上的温度。另外,鼓泡时的温度通常为上述聚合工序中的聚

合温度以上的温度。虽然没有特别限定,可以将鼓泡时的温度设为50℃以上且100℃以下。

[0212] 作为鼓泡的惰性气体,没有特别限定,能够举出例如氮、氩等。

[0213] 鼓泡的条件可根据烃系溶剂的种类和量适当调节以使得能够除去内包在第二前体颗粒中的烃系溶剂,虽然没有特别限定,例如可以将惰性气体以1~3L/分钟的量鼓泡1~10小时。

[0214] 在该方法中,可得到在第二前体颗粒中内包水系介质的水系浆料。将固液分离该浆料而得到的中空颗粒干燥,除去中空颗粒内的水系介质,由此可得到气体占据中空部的中空颗粒。

[0215] 将浆料状的第二前体组合物固液分离后、在气体中除去第二前体颗粒中的烃系溶剂、由此得到中空部被气体充满的中空颗粒的方法,与在包含第二前体颗粒和水系介质的浆料中、将内包在该第二前体颗粒中的烃系溶剂置换为浆料的水系介质后、进行固液分离、在气体中除去第二前体颗粒中的水系介质、由此得到中空部被气体充满的中空颗粒的方法相比,前者的方法具有在除去烃系溶剂的工序中空颗粒不易破碎的优点,后者的方法具有通过使用惰性气体进行鼓泡而使烃系溶剂的残留变少的优点。

[0216] 另外,在将内包在第二前体颗粒中的烃系溶剂置换为水的情况下,如果与从颗粒中脱离的烃系溶剂相同体积的水不进入颗粒内,则存在得到的中空树脂颗粒破碎的问题。作为防止其发生的方法,例如可以考虑在使浆料的pH为7以上的基础上,使颗粒的壳碱溶胀后,除去烃系溶剂。此时,颗粒的壳获得柔软性,因此,颗粒内部的烃系溶剂与水的置换迅速进行。

[0217] (6) 其它

[0218] 作为除上述(1)~(5)以外的工序,可以附加例如下述(6-a)清洗工序、下述(6-b)中空部的再置换工序。

[0219] (6-a) 清洗工序

[0220] 清洗工序是指在上述溶剂除去工序之前,为了除去残存在包含第二前体颗粒的第二前体组合物中的分散稳定剂,添加酸或碱进行清洗的工序。在使用的分散稳定剂为可溶于酸的无机分散稳定剂的情况下,优选向包含第二前体颗粒的第二前体组合物中添加酸进行清洗,另一方面,在使用的分散稳定剂为可溶于碱的无机化合物的情况下,优选向包含第二前体颗粒的第二前体组合物中添加碱进行清洗。

[0221] 此外,在使用可溶于酸的无机分散稳定剂作为分散稳定剂的情况下,优选向包含第二前体颗粒的第二前体组合物中添加酸,将pH优选调节为6.5以下、更优选调节为6以下。作为添加的酸,能够使用硫酸、盐酸、硝酸等无机酸,以及甲酸、乙酸等有机酸,从分散稳定剂的除去效率高、对制造设备的负担小的方面出发,特别优选硫酸。

[0222] (6-b) 中空部的再置换工序

[0223] 中空部的再置换工序是指将中空颗粒内部的气体、液体置换为其它气体、液体的工序。通过这样的置换,能够改变中空颗粒内部的环境,或者能够选择性地将分子关在中空颗粒内部,或者能够根据用途修饰中空颗粒内部的化学结构。

[0224] 2. 中空颗粒

[0225] 本发明的中空颗粒是具有包含树脂的壳和被该壳包围的中空部、孔隙率为50%以上的中空颗粒,

[0226] 上述壳含有在100质量份的全部单体单元中包含70~100质量份的交联性单体单元的聚合物作为上述树脂,

[0227] 在25℃的环境下,将0.1mg的中空颗粒添加到4mL的丙酮中,在100rpm的振荡速度的条件下振荡10分钟后,静置48小时的中空颗粒的浸渍试验中,沉淀在丙酮中的中空颗粒小于5质量%。

[0228] 可认为,在上述浸渍试验中,沉淀在丙酮中的中空颗粒越少,壳越具有难以浸透丙酮的致密结构。

[0229] 此外,本发明的中空颗粒优选在SEM观察中,在100个中空颗粒中,具有连通孔或壳缺陷的中空颗粒为5个以下。

[0230] 通常,在中空颗粒中存在以下种类的中空颗粒:壳不具有连通中空部和颗粒的外部空间的连通孔的中空颗粒;以及壳具有一个或两个以上的连通孔、中空部经由该连通孔与颗粒外部连通的中空颗粒。虽然也取决于中空颗粒的大小,但连通孔的直径通常为10~500nm左右。连通孔有时对中空颗粒赋予有益的功能,但另一方面,由于壳存在缺损的部分,因此也成为降低中空颗粒的强度而容易产生破碎的原因。

[0231] 此外,中空颗粒有时具有相对于颗粒的大小而言极大的裂缝状的壳缺陷。虽然也取决于中空颗粒的大小,但由于具有1 μ m以上的长度的裂缝通常会使得中空颗粒的强度显著劣化,因此被认为是壳缺陷。

[0232] 此外,在上述的中空颗粒的浸渍试验中,沉淀在丙酮中的中空颗粒小于5质量%的情况下,能够视为在100个的该中空颗粒中,具有连通孔或壳缺陷的中空颗粒为5个以下。另外,即使在壳不具有连通孔和壳缺陷的情况下,在上述的中空颗粒的浸渍试验中,也存在沉淀的中空颗粒为5质量%以上的情况。因此,在上述的中空颗粒的浸渍试验中,沉淀的中空颗粒小于5质量%的情况可认为表示壳的连通孔和壳缺陷极少且壳具有致密的交联结构。

[0233] 本发明的中空颗粒在壳中含有在100质量份的全部单体单元中包含70~100质量份的交联性单体单元的聚合物作为树脂。上述聚合物为形成中空颗粒的壳的骨架的聚合物。在上述聚合物中,交联性单体单元的含量小于100质量份的情况下,除交联性单体单元以外的单体单元为非交联性单体单元。

[0234] 在通过上述的中空颗粒的制造方法得到的本发明的中空颗粒中,上述聚合物是通过第一聚合反应和第二聚合反应得到的第一聚合性单体和第二聚合性单体的聚合物。在本发明的中空颗粒中,上述聚合物包含的交联性单体单元和非交联性单体单元通常来自上述第一聚合性单体和上述第二聚合性单体。

[0235] 在上述聚合物中,从中空颗粒的强度提高、不易破碎的观点出发,100质量份的全部单体单元中的交联性单体单元的含量优选为75质量份以上,更优选为85质量份以上。另一方面,在添加亲水性非交联性单体作为第二聚合性单体的情况下,从添加足够量的第二聚合性单体的观点出发,100质量份的全部单体单元中的交联性单体单元的含量优选为98质量份以下,更优选为96质量份以下。

[0236] 上述聚合物优选至少包含来自双官能的交联性单体的交联性单体单元作为交联性单体单元,更优选组合包含来自双官能的交联性单体的交联性单体单元和来自三官能以上的交联性单体的交联性单体单元作为交联性单体单元。另外,在本发明中,有时将来自双官能的交联性单体的交联性单体单元称为“双官能的交联性单体单元”,有时将来自三官能

以上的交联性单体的交联性单体单元称为“三官能以上的交联性单体单元”。

[0237] 100质量份的上述聚合物的全部单体单元中,双官能的交联性单体单元的含量没有特别限定,作为下限,优选为50质量份以上、更优选为60质量份以上、进一步优选为70质量份以上、更进一步优选为75质量份以上,作为上限,优选为100质量份以下、更优选为98质量份以下、进一步优选为95质量份以下、更进一步优选为90质量份以下。

[0238] 在上述聚合物包含三官能以上的交联性单体单元的情况下,100质量份的上述聚合物的全部单体单元中,三官能以上的交联性单体单元的含量没有特别限定,作为下限,优选为5质量份以上、更优选为10质量份以上、进一步优选为15质量份以上,作为上限,优选为50质量份以下、更优选为40质量份以下、进一步优选为30质量份以下、更进一步优选为25质量份以下。

[0239] 上述聚合物优选进一步包含非交联性单体单元,更优选包含在20℃的蒸馏水中的溶解度为0.3g/L以上的亲水性非交联性单体单元,特别优选包含来自上述第二聚合性单体的亲水性非交联性单体单元。通过上述聚合物组合包含交联性单体单元和非交联性单体单元,中空颗粒的壳的机械特性提高。

[0240] 在上述聚合物中,100质量份的全部单体单元中的非交联性单体单元的含量为0~30质量份,从中空颗粒的强度提高、不易破碎的观点出发,优选为2~25质量份,更优选为4~15质量份。

[0241] 此外,在上述聚合物中,从中空颗粒的强度提高、不易破碎的观点出发,100质量份的全部单体单元中的亲水性非交联性单体单元的含量优选为2~15质量份,更优选为3~13质量份,进一步优选为4~10质量份。

[0242] 本发明的中空颗粒具有的壳还优选含有粒径控制剂。作为粒径控制剂,优选含有选自松香酸、高级脂肪酸以及它们的金属盐中的至少一种或上述极性树脂,更优选含有选自松香酸、高级脂肪酸以及它们的金属盐中的至少一种,进一步优选含有选自松香酸及其碱金属盐中的至少一种。

[0243] 另外,中空颗粒的壳中包含粒径控制剂这一情况以及粒径控制剂的含量能够通过例如热分解气相色谱法来确认。

[0244] 在本发明的中空颗粒的壳含有选自松香酸、高级脂肪酸以及它们的金属盐中的至少一种作为粒径控制剂的情况下,壳中的松香酸、高级脂肪酸以及它们的金属盐的合计含量优选为0.0001~0.1质量%,更优选为0.001~0.01质量%。

[0245] 另一方面,在本发明的中空颗粒的壳含有上述极性树脂作为粒径控制剂的情况下,壳中的上述极性树脂的含量优选为0.1~10.0质量%,更优选为0.3~8.0质量%。

[0246] 通过粒径控制剂的含量为上述下限值以上,能够容易控制中空颗粒的粒径和壳的厚度、提高中空颗粒的强度。另一方面,通过粒径控制剂的含量为上述上限值以下,能够抑制聚合物的含有比例的降低,因此能够抑制壳的强度的降低、进一步抑制中空颗粒的破碎。

[0247] 本发明的中空颗粒的形状只要在内部形成有中空部就没有特别限定,可举出例如球形、椭圆球形、不定形等。在这些之中,从制造的容易性出发,优选球形。

[0248] 中空颗粒可以具有一个或两个以上的中空部。此外,中空颗粒的壳以及在具有两个以上中空部的情况下隔开相邻的中空部的隔壁可以为多孔状。为了维持中空颗粒的高孔隙率与中空颗粒的机械强度的良好的平衡,颗粒内部优选仅具有一个中空部。

[0249] 中空颗粒的平均圆度可以为0.950~0.995。

[0250] 中空颗粒的形状的图像的一个例子是由薄的皮膜形成、且用气体胀满的袋子,其截面图如图1的(5)中的中空颗粒100所示。在这个例子中,在外侧设置了1张薄的皮膜,其内部充满气体。

[0251] 颗粒形状能够通过例如SEM、TEM来确认。此外,颗粒内部的形状能够在将颗粒用公知的方法切成圆片后,通过SEM、TEM观察来确认。

[0252] 中空颗粒的体积平均粒径的下限优选为4.0 μm 以上,更优选为4.5 μm 以上,进一步优选为5.0 μm 以上。另一方面,中空颗粒的体积平均粒径的上限优选为60.0 μm 以下,更优选为55.0 μm 以下,进一步优选为50.0 μm 以下。

[0253] 在中空颗粒的体积平均粒径为上述下限值以上的情况下,中空颗粒彼此的凝聚性变小,因此能够发挥优异的分散性。此外,在中空颗粒的体积平均粒径为上述上限值以下的情况下,中空颗粒不易破碎,因此具有高的机械强度。

[0254] 中空颗粒的粒度分布(体积平均粒径(Dv)/数均粒径(Dn))例如可以为1.1以上且2.5以下。通过该粒度分布为2.5以下,可得到压缩强度特性和耐热性在颗粒间的偏差小的颗粒。此外,通过该粒度分布为2.5以下,在制造例如片状的成型体时,能够制造出厚度均匀的产品。

[0255] 中空颗粒的体积平均粒径(Dv)和数均粒径(Dn)能够通过例如激光衍射式粒度分布测定装置测定中空颗粒的粒径,分别计算出其数均值和体积平均值,将得到的值作为该颗粒的数均粒径(Dn)和体积平均粒径(Dv)。粒度分布为体积平均粒径除以数均粒径所得的值。

[0256] 本发明的中空颗粒的孔隙率为50%以上,优选为60%以上。通过孔隙率为上述下限值以上,中空颗粒的轻质性、耐热性以及隔热性优异。本发明的中空颗粒的孔隙率的上限没有特别限定,从抑制中空颗粒的强度的降低、使其不易破碎的观点出发,优选为90%以下,更优选为85%以下,进一步优选为80%以下。

[0257] 本发明的中空颗粒的孔隙率由中空颗粒的表观密度 D_1 和真密度 D_0 计算出。

[0258] 中空颗粒的表观密度 D_1 的测定方法如下。首先,在容量为100 cm^3 的容量瓶中填充约30 cm^3 的中空颗粒,精确称量填充的中空颗粒的质量。接着,在填充了中空颗粒的容量瓶中,注意不让气泡进入的同时精确地装满异丙醇直至标线。精确称量加入到容量瓶中的异丙醇的质量,基于下述式(I)计算出中空颗粒的表观密度 D_1 (g/cm^3)。

[0259] 式(I)

[0260] 表观密度 $D_1 = [\text{中空颗粒的质量}] / (100 - [\text{异丙醇的质量}] \div [\text{测定温度时的异丙醇的比重}])$

[0261] 表观密度 D_1 相当于将中空部视为中空颗粒的一部分时的中空颗粒整体的比重。

[0262] 中空颗粒的真密度 D_0 的测定方法如下。预先将中空颗粒粉碎后,在容量为100 cm^3 的容量瓶中填充约10g的中空颗粒的粉碎片,精确称量填充的粉碎片的质量。然后,与上述表观密度的测定同样地将异丙醇加入到容量瓶中,精确称量异丙醇的质量,基于下述式(II)计算出中空颗粒的真密度 D_0 (g/cm^3)。

[0263] 式(II)

[0264] 真密度 $D_0 = [\text{中空颗粒的粉碎片的质量}] / (100 - [\text{异丙醇的质量}] \div [\text{测定温度时的}$

异丙醇的比重])

[0265] 真密度 D_0 相当于中空颗粒中的仅壳部分的比重。由上述测定方法明确可知,在计算真密度 D_0 时,中空部不被视为中空颗粒的一部分。

[0266] 中空颗粒的孔隙率(%)根据中空颗粒的表观密度 D_1 和真密度 D_0 通过下述式(III)计算出。

[0267] 式(III)

[0268] 孔隙率(%) = $100 - (\text{表观密度} D_1 / \text{真密度} D_0) \times 100$

[0269] 中空颗粒的孔隙率能够换言之之中空部在中空颗粒的比重中所占的比例。

[0270] 对于本发明的中空颗粒的壳的厚度,作为下限,优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $0.2\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $0.3\mu\text{m}$ 以上,作为上限,优选为 $6\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $5\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $4\mu\text{m}$ 以下。通过中空颗粒的壳的厚度为上述下限值以上,壳的强度提高。另一方面,本发明的中空颗粒由于壳具有难以浸透丙酮的致密结构,因此即使壳的厚度薄至上述下限值以下,中空颗粒的强度也优异,也不易破碎。

[0271] 另外,中空颗粒的壳的厚度能够如下算出:使用中空颗粒的体积平均粒径 R 和孔隙率通过下述式(1)算出中空颗粒的内径 r ,使用该内径 r 和体积平均粒径 R 通过下述式(2)而算出中空颗粒的壳的厚度。另外,下述式(1)中的孔隙率是用比例表示的情况下的数值。

[0272] $4/3\pi \times (R/2)^3 \times \text{孔隙率} = 4/3\pi \times (r/2)^3$ 式(1)

[0273] 壳厚 = $(R-r)/2$ 式(2)

[0274] 这样计算出的壳的厚度与实际测定的壳的20个点的厚度的平均值的差通常在这些平均值的 $\pm 10\%$ 以内,因此如上述那样计算出的壳的厚度能够视为中空颗粒的壳的厚度。

[0275] 在求出壳的20个点的厚度的平均值时使用的中空颗粒的壳的各点的厚度,例如能够通过用SEM观察使中空颗粒破碎而得到的壳的碎片来测定。

[0276] 本发明的中空颗粒由于在与其它材料的混炼时和混炼后的成型时不易破碎,在添加到成型体中的情况下,作为轻质化材料、隔热材料、隔音材料、阻尼材料等的效果优异,因此特别优选作为成型体用添加剂。本发明的中空颗粒由于在与树脂的混炼时和混炼后的成型时也不易破碎,因此特别优选用作树脂制成型体用添加剂。此外,含有本发明的中空颗粒的成型体还可以含有碳纤维、玻璃纤维、芳族聚酰胺纤维、聚乙烯纤维等有机或无机的纤维。在使用热塑性或热固性树脂形成的成型体、以及使用热塑性或热固性树脂和进一步包含纤维的材料形成的成型体中,本发明的中空颗粒也能够作为填料被含有。

[0277] 另外,对于含有本发明的中空颗粒的树脂制成型体的用途,将在后文详细叙述。

[0278] 此外,本发明的中空颗粒具有高孔隙率,不易破碎,耐热性也优异,因此满足底涂层材料所要求的隔热性、缓冲性(cushion性),也满足符合热敏纸用途的耐热性。此外,本发明的中空颗粒作为光泽、遮盖力等优异的塑料颜料也是有用的。

[0279] 本发明的中空颗粒由于能够通过浸渍处理、减压或加压浸渍处理等手段在其内部封入香料、药品、农药、油墨成分等有用成分,因此能够根据内部所含的成分利用在各种用途中。

[0280] 3. 树脂组合物

[0281] 含有本发明的中空颗粒的树脂组合物至少含有上述本发明的中空颗粒和树脂。该

树脂组合物通常是通过将上述本发明的中空颗粒、树脂和根据需要添加的添加剂等混炼而得到的,可以是例如粒料。在含有本发明的中空颗粒的树脂组合物中,由于在混炼时和混炼后的成型时上述本发明的中空颗粒不易破碎,因此利用该中空颗粒可发挥轻质化等效果。

[0282] 用于上述树脂组合物的树脂没有特别限定,优选为热塑性树脂或热固性树脂。

[0283] 作为上述热塑性树脂,能够使用公知的热塑性树脂,没有特别限定,能够举出例如:聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃;PA6、PA66、PA12等聚酰胺;聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚偏二氟乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS)、聚苯醚、聚苯硫醚、聚酯、聚四氟乙烯、热塑性弹性体等。

[0284] 这些热塑性树脂能够分别单独使用或组合使用两种以上。

[0285] 作为上述热固性树脂,能够使用公知的热固性树脂,没有特别限定,可举出例如:酚系树脂、三聚氰胺系树脂、尿素系树脂、不饱和聚酯系树脂、环氧系树脂、聚氨酯系树脂、硅系树脂、醇酸系树脂等。

[0286] 这些热固性树脂能够分别单独使用或组合使用两种以上。

[0287] 另外,在上述树脂组合物含有热固性树脂的情况下,还可以根据需要含有用于利用热使热固性树脂交联的交联剂、以及用于溶解或分散各成分的溶剂等。作为上述交联剂,能够使用公知的交联剂,可根据热固性树脂的种类适当选择。

[0288] 在100质量%的上述树脂组合物的总质量中,树脂的含量没有特别限定,通常为70质量%以上且99质量%以下。通过树脂的含量为上述下限值以上,将树脂组合物作为成型体时的成型性优异,并且,得到的成型体的机械强度优异,另一方面,通过树脂的含量为上述上限值以下,能够充分含有本发明的中空颗粒,因此,能够使树脂组合物轻质化。

[0289] 在100质量%的上述树脂组合物的总质量中,本发明的中空颗粒的含量没有特别限定,通常为1质量%以上且30质量%以下。通过中空颗粒的含量为上述下限值以上,能够使树脂组合物充分轻质化,另一方面,通过中空颗粒的含量为上述上限值以下,能够充分含有树脂,因此能够提高成型性。

[0290] 上述树脂组合物除本发明的中空颗粒和树脂以外,在不损害本发明的效果的范围内,还可以根据需要含有紫外线吸收剂、着色剂、热稳定剂、填料等添加剂。

[0291] 此外,上述树脂组合物还可以包含碳纤维、玻璃纤维、芳族聚酰胺纤维、聚乙烯纤维等有机或无机纤维。

[0292] 作为含有本发明的中空颗粒的树脂组合物的用途,能够举出例如与后述的成型体的用途相同的用途。

[0293] 上述树脂组合物例如通过将上述本发明的中空颗粒、上述树脂、根据需要进一步添加的添加剂混合、接着进行混炼而得到。

[0294] 上述混炼能够用公知的方法进行,没有特别限定,能够使用例如单轴混炼机或双轴混炼机等混炼装置来进行。

[0295] 在上述树脂组合物中的树脂为热塑性树脂的情况下,上述混炼为加热树脂组合物使热塑性树脂熔融而进行的熔融混炼。该熔融混炼时的温度只要是能够熔融使用的热塑性树脂的温度即可,没有特别限定,从抑制中空颗粒的破碎的观点出发,优选为250℃以下。将上述树脂组合物制成例如粒料的情况通常是树脂组合物中的树脂为热塑性树脂的情况,例如,上述熔融混炼后,能够通过挤出成型、注射成型等公知的成型方法将树脂组合物成型为

粒料状。

[0296] 另一方面,在上述树脂组合物中的树脂为热固性树脂的情况下,上述混炼在低于上述热固性树脂的固化温度的温度环境下进行即可,没有特别限定,通常在180℃以上且240℃以下的温度环境下进行。

[0297] 4.成型体

[0298] 作为含有本发明的中空颗粒的成型体,能够举出例如上述树脂组合物的成型体。

[0299] 上述树脂组合物的成型体通过包含不易破碎的上述本发明的中空颗粒,可有效地发挥轻质化等的中空颗粒所实现的效果。

[0300] 在上述树脂组合物含有上述热塑性树脂的情况下,上述树脂组合物的成型体例如能够通过将上述树脂组合物熔融混炼后,用挤出成型、注射成型、压制成型、压缩成型等公知的成型方法成型为所期望的形状而得到。另外,得到成型体时进行的熔融混炼的方法可以与得到上述树脂组合物时进行的熔融混炼的方法相同。由于上述树脂组合物中的中空颗粒不易破碎,因此即使使用注射成型、压缩成型等在加热加压条件下进行的成型方法,也能够得到抑制了中空颗粒的破碎的成型体。

[0301] 另一方面,在上述树脂组合物含有上述热固性树脂的情况下,例如能够通过通过在支承体上涂敷上述树脂组合物,根据需要进行干燥后,通过加热使其固化,从而得到成型体。

[0302] 作为上述支承体的材料,能够举出例如:聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等树脂;铜、铝、镍、铬、金、银等金属等。

[0303] 作为涂敷含有上述热固性树脂的树脂组合物的方法,能够使用公知的方法,可举出例如:浸渍涂覆、辊涂覆、帘式涂覆、模涂覆、狭缝涂覆、凹版涂覆等。

[0304] 在上述树脂组合物含有溶剂的情况下,优选在上述涂敷后使上述树脂组合物干燥。从在使该树脂组合物处于未固化或半固化的状态除去溶剂的观点出发,干燥温度优选为该树脂组合物不固化的程度的温度,通常为20℃以上且200℃以下,优选为30℃以上且150℃以下。此外,干燥时间通常为30秒以上且1小时以下,优选为1分钟以上且30分钟以下。

[0305] 用于使上述树脂组合物固化的加热温度可根据热固性树脂的种类适当调节,没有特别限定,通常为30℃以上且400℃以下,优选为70℃以上且300℃以下,更优选为100℃以上且200℃以下。此外,固化时间为5分钟以上且5小时以下,优选为30分钟以上且3小时以下。加热的方法没有特别限制,使用例如电炉等进行即可。

[0306] 成型体的形状没有特别限定,能够使用上述树脂组合物制成能够成型的各种形状,能够制成例如片状、膜状、板状、管状以及其它各种立体的形状等任意形状。此外,在成型体包含纤维的情况下,成型体中的纤维可以为无纺布状。此外,在成型体包含纤维的情况下,也可以是在含有上述那样的树脂和纤维的纤维强化塑料中添加了本发明的中空颗粒的树脂组合物的成型体。

[0307] 作为含有本发明的中空颗粒的成型体的用途,例如能够举出:用于汽车、电气、电子、建筑、航空、宇宙等各种领域的光反射材料、隔热材料、隔音材料及低介电体等构件,食品用容器,运动鞋、凉鞋等鞋类,家电构件,自行车构件,文具,工具等。

[0308] 实施例

[0309] 以下,举出实施例和比较例,对本公开进行更具体地说明,但本公开并不只限定于这些实施例。此外,只要没有特别说明,份和%为质量基准。

[0310] [实施例1]

[0311] (1) 混合液制备工序

[0312] 首先,混合下述材料作为油相。

[0313] 第一聚合性单体:80份的乙二醇二甲基丙烯酸酯和20份的季戊四醇四丙烯酸酯

[0314] 3份的2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(油溶性聚合引发剂,和光纯药株式会社制,商品名:V-65)

[0315] 0.007份的松香酸(荒川化学工业株式会社制,商品名:歧化松香RONDIS R-CH,软化点:150℃以上,酸值:150~160mgKOH/g)

[0316] 187份的环己烷

[0317] 接着,在搅拌槽中,在室温条件下,在将17.1份的氯化镁(水溶性多价金属盐)溶解于494份的离子交换水中而成的水溶液中,在搅拌下慢慢地添加将12.1份的氢氧化钠(碱金属氢氧化物)溶解于121份的离子交换水中而成的水溶液,制备氢氧化镁胶体(难溶于水的金属氢氧化物胶体)分散液(4份的氢氧化镁),作为水相。

[0318] 混合得到的水相和油相,由此制备混合液。

[0319] (2) 悬浮工序

[0320] 将在上述混合液制备工序中得到的混合液,通过分散机(PRIMIX株式会社制,商品名:均质机(HOMOMIXER)),在转速4000rpm的条件下搅拌1分钟使其悬浮,制备内包环己烷的单体组合物的液滴分散在水中的悬浮液。

[0321] (3) 聚合工序

[0322] 将在上述悬浮工序中得到的悬浮液在氮气氛围中从40℃起历经30分钟升温至65℃(升温速度:50℃/小时),在65℃的温度条件下搅拌1小时30分钟进行第一聚合反应,得到包含第一前体颗粒的第一前体组合物。第一聚合反应结束时刻的聚合转化率为99.2质量%。接着,将5份的丙烯酸甲酯作为第二聚合性单体添加到搅拌槽中,在氮气氛围下,在65℃的温度条件下搅拌2小时30分钟,由此进行第二聚合反应。通过该第二聚合反应,得到包含内包环己烷的第二前体颗粒的第二前体组合物。

[0323] (4) 清洗工序及固液分离工序

[0324] 用稀硫酸清洗(25℃,10分钟)上述第二前体组合物,使pH为5.5以下。接着,通过过滤分离水后,重新加入200份的离子交换水进行再浆料化,在室温(25℃)反复进行数次水清洗处理(清洗、过滤、脱水),过滤分离得到固体成分。将得到的固体成分用干燥机在40℃的温度进行干燥,得到内包环己烷的第二前体颗粒。

[0325] (5) 溶剂除去工序

[0326] 将在上述固液分离工序中得到的第二前体颗粒在真空干燥机中,在200℃的真空条件下加热处理6小时,由此除去内包在颗粒中的烃系溶剂,得到实施例1的中空颗粒。根据扫描型电子显微镜的观察结果和孔隙率的值确定了得到的中空颗粒为球状且具有中空部。

[0327] [实施例2~5]

[0328] 在实施例1中,将在上述“(3) 聚合工序”中添加的第二聚合性单体的材料如表1所示变更,除此以外,通过与实施例1同样的步骤制造实施例2~5的中空颗粒。

[0329] [实施例6]

[0330] 在实施例1中,在上述“(1) 混合液制备工序”中,将第一聚合性单体的材料和量如

表1所示变更,除此以外,通过与实施例1同样的步骤,制造实施例6的中空颗粒。

[0331] [实施例7~8、10]

[0332] 在实施例1中,在上述“(3)聚合工序”中,将作为第二聚合性单体添加的丙烯酸甲酯的添加量如表1所示变更,除此以外,通过与实施例1同样的步骤,制造实施例7~8、10的中空颗粒。

[0333] [实施例9]

[0334] 在实施例1中,在上述“(1)混合液制备工序”中,不添加作为粒径控制剂的松香酸,除此以外,通过与实施例1同样的步骤,制造实施例9的中空颗粒。

[0335] [比较例1]

[0336] 在实施例1中,在上述“(3)聚合工序”中,不添加第二聚合性单体,不进行第二聚合反应,除此以外,通过与实施例1同样的步骤,制造比较例1的中空颗粒。

[0337] [比较例2]

[0338] 在实施例1中,在上述“(3)聚合工序”中,代替5份的丙烯酸甲酯而添加5份的苯乙烯(在20℃的蒸馏水中的溶解度为0.2g/L)作为第二聚合性单体,除此以外,通过与实施例1同样的步骤,制造比较例2的中空颗粒。

[0339] [比较例3]

[0340] 在实施例1中,在上述“(3)聚合工序”中,将第一聚合反应的反应时间从1小时30分钟变更为30分钟,在作为第一聚合性单体的乙二醇二甲基丙烯酸酯和季戊四醇四丙烯酸酯的聚合转化率的合计达到91.0质量%时,添加第二聚合性单体进行第二聚合反应,除此以外,通过与实施例1同样的步骤,制造比较例3的中空颗粒。

[0341] [比较例4]

[0342] 在实施例1中,在上述“(1)混合液制备工序”中,将第一聚合性单体的材料和量如表1所示变更,除此以外,通过与实施例1同样的步骤,制造比较例4的中空颗粒。

[0343] [比较例5]

[0344] 在实施例1中,在上述“(1)混合液制备工序”中,将第一聚合性单体的材料和量如表1所示变更,在上述“(3)聚合工序”中,不添加第二聚合性单体,不进行第二聚合反应,除此以外,通过与实施例1同样的步骤,制造比较例5的中空颗粒。

[0345] [表1]

[0346]

表1

第一聚合性单体	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5
非交联性单体	甲基丙烯酸甲酯 MMA(份)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	5
	乙二醇	80	80	80	80	100	80	80	80	80	80	80	80	70	80
交联性单体	二甲基丙烯酸酯(份)	20	20	20	20	0	20	20	20	20	20	20	20	-	20
	季戊四醇	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
油性聚合引发剂(份)	环己烷(份)	187	187	187	187	187	187	187	187	187	187	187	187	187	187
	松香酸(份)	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007
羟基溶剂	氢氧化镁(份)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	离子交换水(份)	615	615	615	615	615	615	615	615	615	615	615	615	615	615
分散稳定剂	添加第二聚合性单体时的聚合转化率(%)	99.2	99.3	99.0	99.2	99.3	99.4	99.1	98.9	98.7	-	99.5	91.0	95.3	-
	丙烯酸甲酯 MA(份)	5					3	10	5	13			5	5	
非交联性单体	丙烯酸乙酯 EA(份)		5												
	丙烯酸丁酯 BA(份)			5											
在20°C的蒸馏水中的溶解度(g/L)	丙烯酸腈 AN(份)				5										
	甲基丙烯酸甲酯 MMA(份)														
	苯乙烯 ST(份)											5			
		60	15	2	70	16	60	50	60	60	-	0.2	60	60	-

[0347]

[评价]

[0348]

1. 聚合转化率

[0349] 在各实施例和各比较例的聚合工序中,采集50g在第一聚合反应中生成的第一前体组合物,通过加压过滤,得到该第一前体组合物中所包含的第一前体颗粒(包含水分和烃系溶剂),精称至1mg单位。向精称的约3g的第一前体颗粒中加入27g的乙酸乙酯,搅拌15分钟后,加入13g的甲醇,再搅拌10分钟。将得到的溶液静置,使不溶成分沉淀,采集该溶液的上清液作为测定用试样。将2 μ L的测定用试样注入气相色谱仪中,在以下条件下,通过气相色谱(GC)定量测定试样中的聚合性单体量,将其作为未反应的第一聚合性单体的质量。此外,将加压过滤得到的第一前体颗粒在200℃干燥2小时,由此除去水分和烃系溶剂,求出第一前体颗粒的固体成分的质量。然后,通过下述式(A)计算出聚合转化率。

[0350] 聚合转化率(质量%) = 100 - (未反应的第一聚合性单体的质量/

[0351] 第一前体颗粒的固体成分的质量) \times 100 式(A)

[0352] <GC的条件>

[0353] 色谱柱:TC-WAX(0.25mm \times 30m)

[0354] 色谱柱温度:80℃

[0355] 注入温度:200℃

[0356] FID检测侧温度:200℃

[0357] 此外,对于各实施例和各比较例中得到的中空颗粒,将壳含有的聚合物中的各单体单元的含有比例(质量%)示于表2。

[0358] 此外,对在各实施例和各比较例中得到的中空颗粒进行以下的测定和评价。结果示于表2。

[0359] 2. 中空颗粒的体积平均粒径

[0360] 使用激光衍射式粒度分布测量仪(株式会社岛津制作所制,商品名:SALD-2000)测定中空颗粒的粒径,计算出其体积平均,作为体积平均粒径。

[0361] 3. 中空颗粒的密度和孔隙率

[0362] 3-1. 中空颗粒的表观密度的测定

[0363] 首先,在容量为100cm³的容量瓶中填充约30cm³的中空颗粒,精确称量填充的中空颗粒的质量。接着,在填充了中空颗粒的容量瓶中,注意不让气泡进入的同时精确地装满异丙醇直至标线。精确称量加入到容量瓶中的异丙醇的质量,基于下述式(I)计算出中空颗粒的表观密度D₁(g/cm³)。

[0364] 式(I)

[0365] 表观密度D₁ = [中空颗粒的质量] / (100 - [异丙醇的质量] \div [测定温度时的异丙醇的比重])

[0366] 3-2. 中空颗粒的真密度的测定

[0367] 预先将中空颗粒粉碎后,在容量为100cm³的容量瓶中填充约10g的中空颗粒的粉碎片,精确称量填充的粉碎片的质量。

[0368] 然后,与上述表观密度的测定同样地将异丙醇加入到容量瓶中,精确称量异丙醇的质量,基于下述式(II)计算出中空颗粒的真密度D₀(g/cm³)。

[0369] 式(II)

[0370] 真密度D₀ = [中空颗粒的粉碎片的质量] / (100 - [异丙醇的质量] \div [测定温度时的异丙醇的比重])

[0371] 3-3. 孔隙率的算出

[0372] 根据中空颗粒的表观密度 D_1 和真密度 D_0 基于下述式(III)计算出中空颗粒的孔隙率。

[0373] 式(III)

[0374] 孔隙率(%) = $100 - (表观密度D_1 / 真密度D_0) \times 100$

[0375] 4. 中空颗粒的壳的厚度

[0376] 使用中空颗粒的体积平均粒径 R 和孔隙率通过下述式(1)计算出中空颗粒的内径 r , 使用该内径 r 和体积平均粒径 R 通过下述式(2)计算出中空颗粒的壳的厚度。

[0377] $4/3\pi \times (R/2)^3 \times 孔隙率 = 4/3\pi \times (r/2)^3$ 式(1)

[0378] 壳厚 = $(R-r)/2$ 式(2)

[0379] 5. 浸渍试验

[0380] 在25℃的环境下, 将0.1mg的中空颗粒添加到4mL的丙酮中, 使用振荡机在100rpm的振荡速度的条件下振荡10分钟后, 静置48小时, 求出沉淀的中空颗粒的比例, 以下述评价基准进行评价。另外, 将沉淀在丙酮中的中空颗粒用离心分离机分离并干燥, 测定沉淀在丙酮中的中空颗粒的质量。通过计算出沉淀在丙酮中的中空颗粒的质量相对于浸渍在丙酮中的中空颗粒整体的质量的比例, 求出沉淀的中空颗粒的比例。

[0381] (浸渍试验的评价基准)

[0382] ○: 沉淀的中空颗粒小于5质量%

[0383] ×: 沉淀的中空颗粒为5质量%以上

[0384] 6. 残留单体量

[0385] 将3g的中空颗粒精称至1mg单位, 加入27g的乙酸乙酯搅拌15分钟后, 加入13g的甲醇, 再搅拌10分钟。将得到的溶液静置, 使不溶成分沉淀, 采集该溶液的上清液作为测定用试样。将2 μ L的测定用试样注入气相色谱仪中, 在以下条件下通过气相色谱(GC)定量测定试样中的未反应的聚合性单体量。计算出中空颗粒包含的未反应的聚合性单体的含有比例, 作为残留单体量。

[0386] <GC的条件>

[0387] 色谱柱: TC-WAX(0.25mm \times 30m)

[0388] 色谱柱温度: 80℃

[0389] 注入温度: 200℃

[0390] FID检测侧温度: 200℃

[0391] 7. 成型体中的孔隙残存率

[0392] 利用搅拌机将90份的作为热塑性树脂的聚丙烯(三菱化学制, 产品名: MA1B, 比重0.90g/cm³)和10份的在各实施例或各比较例中得到的中空颗粒混合。接着, 利用双轴混炼机(东芝机械株式会社制, 产品名: TEM-35B), 在以下的混炼条件下进行混炼、挤出、粒料化, 得到树脂组合物的粒料。

[0393] <混炼条件>

[0394] 螺杆直径37mm, L/D=32

[0395] 螺杆转速: 250rpm

[0396] 树脂温度: 190℃

[0397] 进料速率20kg/小时

[0398] 将得到的树脂组合物的粒料在80℃加热6小时,使其干燥,接着,使用注射成型装置,在下述成型条件下进行成型,得到尺寸80mm×10mm×厚度4mm的成型体。

[0399] <成型条件>

[0400] 料筒温度:230℃

[0401] 模具温度:40℃

[0402] 注射压力:70MPa

[0403] 使用a:注射成型后的成型体的比重、b:假定维持了孔隙的成型体的比重(计算值)以及c:假定全部中空颗粒都破碎了的成型体的比重(计算值),通过下述式(B)计算出孔隙残存率。

[0404] 孔隙残存率(%) = $[1 - \{(c-a)/(c-b)\}] \times 100$ 式(B)

[0405] 另外,注射成型后的成型体的比重按照JIS K 7112通过水中置换法进行测定。

[0406] 假定维持了孔隙的成型体的比重b通过下述式(C)计算出。

[0407] $b = 1 / \{(P_A/P_G) + (R_A/R_G)\}$ 式(C)

[0408] 在求上述b的计算式中, P_A 表示中空颗粒的添加量, P_G 表示中空颗粒的比重, R_A 表示热塑性树脂的添加量, R_G 表示热塑性树脂的比重。

[0409] 假定全部中空颗粒都破碎了的成型体的比重c通过下述式(D)计算出。

[0410] $c = [R_G \times R_A + \{D_0 \times P_A \times (1 - P_V/100)\}] / \{R_A + P_A \times (1 - P_V/100)\}$ 式(D)

[0411] 在求上述c的计算式中, R_A 表示热塑性树脂的添加量, R_G 表示热塑性树脂的比重, D_0 表示中空颗粒的真密度, P_A 表示中空颗粒的添加量, P_V 表示中空颗粒的孔隙率(%)。

[0412] [表2]

[0413]

表2

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5
交联性单体 单元 (质量%)	乙二醇 二甲基丙烯酸酯	76.2	76.2	75.2	75.2	76.2	95.2	77.7	72.7	76.2	70.8	80.0	76.2	76.2	66.6	76.2
	季戊四醇 四丙烯酸酯	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	0.0	19.4	18.2	19.0	17.7	20.0	19.0	19.0		19.0
	MA	4.8					4.8	2.9	9.1	4.8	11.5			4.8	4.8	
	EA		4.8													
非交联性单体 单元(质量%)	BA			4.8												
	AN				4.8											
	MMA					4.8									28.6	4.8
	ST												4.8			
颗粒 物 性	体积平均粒径 (μm)	9.5	9.2	9.0	8.7	9.6	9.8	9.5	9.4	18.2	9.2	9.2	9.5	9.3	9.0	9.6
	中 空 表观密度D ₁ (g/cm ³)	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
	真密度D ₀ (g/cm ³)	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
	孔隙率(%)	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
	壳厚(μm)	0.64	0.62	0.60	0.58	0.64	0.66	0.64	0.64	0.63	1.22	0.62	0.62	0.54	0.52	0.64
	浸渍试验	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
	残留单体量(ppm)	15	187	216	13	731	51	30	12	17	10	990	952	787	879	962
孔隙残存率(%)	99.5	98.5	98.2	99.3	96.2	92.5	93.5	99.6	99.3	91.2	78.2	80.1	80.6	54.2	76.2	

[0414] 另外,在表1和表2中,简称的意思如下所述。

[0415] MMA:甲基丙烯酸甲酯

[0416] MA:丙烯酸甲酯

[0417] EA:丙烯酸乙酯

[0418] BA:丙烯酸丁酯

[0419] AN:丙烯腈

[0420] ST:苯乙烯

[0421] [探讨]

[0422] 如上述表2所示,在各比较例中得到的中空颗粒,其孔隙率高达65%,但含有中空颗粒的树脂组合物的成型体的孔隙残存率低,是容易破碎的中空颗粒。

[0423] 推测在比较例1~5中,由于在上述浸渍试验中,沉淀在丙酮中的中空颗粒为5质量%以上,因此壳的致密性不充分,导致中空颗粒容易破碎。

[0424] 与此相对,在各实施例中得到的中空颗粒,其孔隙率高达65%,含有中空颗粒的树脂组合物的成型体的孔隙残存率高,是具有高的孔隙率的同时不易破碎的中空颗粒。

[0425] 推测在实施例1~10中得到的中空颗粒,由于壳含有在100质量份的全部单体单元中包含70~100质量份的交联性单体单元的聚合物,且具有在上述浸渍试验中沉淀在丙酮中的中空颗粒小于5质量%的致密结构,因此即使具有高孔隙率也不易破碎。

[0426] 附图标记说明

[0427] 1:水系介质;

[0428] 2:低极性材料;

[0429] 3:分散稳定剂;

[0430] 4:单体组合物;

[0431] 4a:烃系溶剂;

[0432] 4b:除烃系溶剂以外的材料;

[0433] 4c:分散在水系介质中的聚合性单体;

[0434] 5:油溶性聚合引发剂;

[0435] 6:壳;

[0436] 8:中空部;

[0437] 10:液滴;

[0438] 20:中空部内包烃系溶剂的中空颗粒(第二前体颗粒);

[0439] 100:中空部充满气体的中空颗粒。

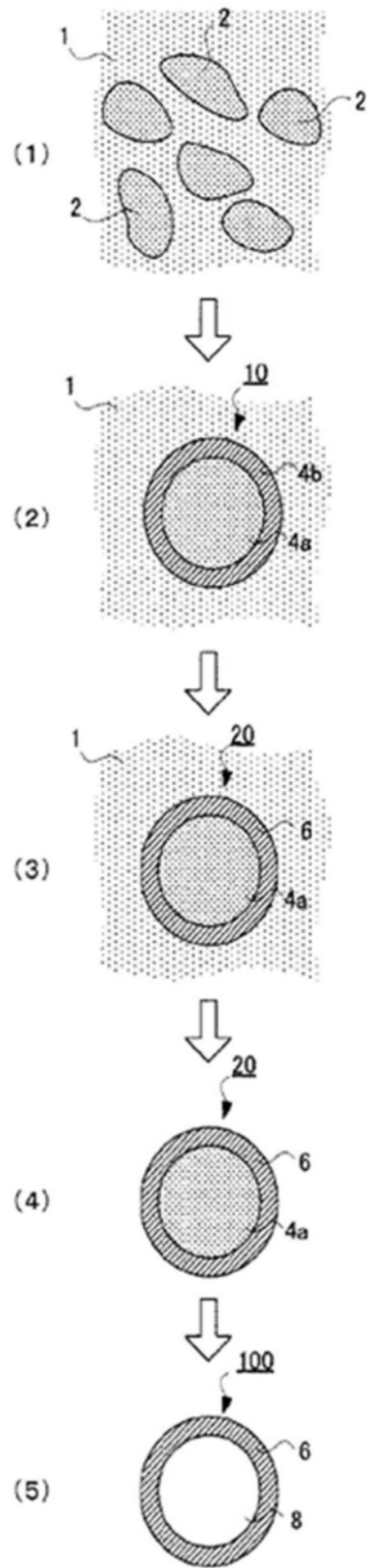


图1

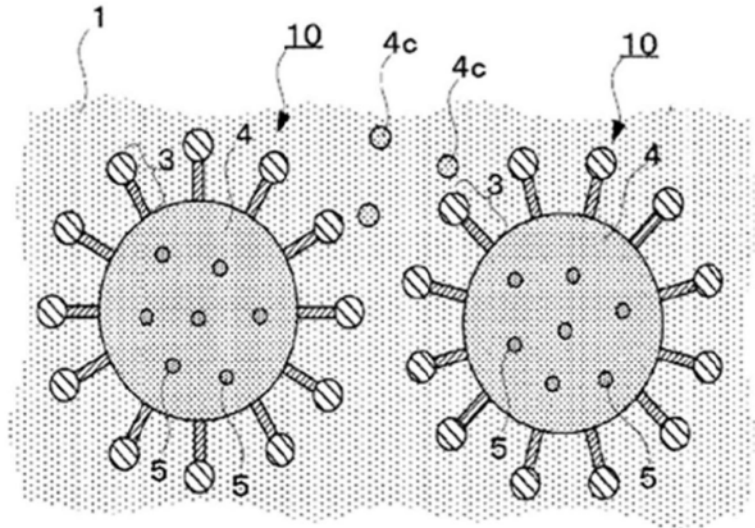


图2