



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118434774 A

(43) 申请公布日 2024.08.02

(21) 申请号 202280083263.6

(22) 申请日 2022.12.26

(30) 优先权数据

2021-214630 2021.12.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.06.14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/047959 2022.12.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/127812 JA 2023.07.06

(71) 申请人 日本瑞翁株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 津村了

(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 杨雯晶 杨卫萍

(51) Int.Cl.

*G08F 2/18* (2006.01)

*B01J 13/14* (2006.01)

权利要求书1页 说明书22页

(54) 发明名称

中空颗粒

(57) 摘要

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,其中,上述树脂由包含交联性单体单元的壳聚合物构成,上述中空颗粒的真密度为 $1.18\text{g}/\text{cm}^3$ 以下,上述中空颗粒的由下述式(1)算出的C的值为1.16以下。式(1): $C=A \times (100-B)/100$ (在上述式(1)中,A表示中空颗粒的真密度的值(单位: $\text{g}/\text{cm}^3$ ),B表示上述壳聚合物中的单官能单体单元的含有比例的值(单位:质量%))。

1. 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,所述树脂由包含交联性单体单元的壳聚合物构成,所述中空颗粒的真密度为 $1.18\text{g}/\text{cm}^3$ 以下,所述中空颗粒的由下述式(1)算出的C的值为1.16以下,
$$C=A \times (100-B)/100 \quad \text{式(1)}$$
在所述式(1)中,A表示中空颗粒的真密度的值(单位: $\text{g}/\text{cm}^3$ ),B表示所述壳聚合物中的单官能单体单元的含有比例的值(单位:质量%)。
2. 根据权利要求1所述的中空颗粒,其中,所述壳聚合物中的含杂原子单体单元的含有比例为90质量%以下。
3. 根据权利要求1或2所述的中空颗粒,其中,所述中空颗粒是经过溶液中溶剂去除方法得到的。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的中空颗粒,其中,所述的中空颗粒的孔隙率为60%以上。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的中空颗粒,其中,所述壳聚合物还包含单官能单体单元。
6. 根据权利要求5所述的中空颗粒,其中,所述壳聚合物包含单官能烃单体单元作为所述单官能单体单元。

## 中空颗粒

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种中空颗粒,更详细而言,涉及一种具有高孔隙率和优异的电绝缘性的中空颗粒。

### 背景技术

[0002] 通过将聚合性单体聚合而制造的中空颗粒等中空颗粒是在颗粒的内部具有空洞的颗粒,作为为了轻质化等各种目的而添加到成型用的树脂中的添加剂而被利用。从轻质化的观点出发,要求中空颗粒具有高孔隙率。

[0003] 作为与这样的中空颗粒相关的技术,例如在专利文献1中公开了一种热敏记录材料用的中空树脂颗粒,其用于在支承体上依次层叠中间层和以无色染料和显色剂为主要成分的热敏发色层而形成的热敏记录材料的中间层,上述热敏记录材料用的中空树脂颗粒以10~60质量%的比例含有含酸基聚合性单体单元,以5~65质量%的比例含有交联性单体单元作为构成树脂部的重复单元,孔隙率为70~90%,数均粒径为0.8~3.5 $\mu\text{m}$ ,粒径为10 $\mu\text{m}$ 以上的颗粒的个数比例小于1.0%。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开第2020/045498号。

### 发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 本发明人研究了将中空颗粒作为在电气、电子领域中使用的低介电材料的成型用的树脂中添加的添加剂使用。在这样的用途中,要求优异的电绝缘性(相对介电常数低、介电损耗角正切低),但专利文献1中未对电绝缘性进行研究。本发明人进行了研究,结果发现中空颗粒的电绝缘性还有改善的余地。

[0009] 本发明的目的在于提供一种具有高孔隙率和优异的电绝缘性的中空颗粒。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 本发明人为了实现上述目的进行了研究,结果发现,通过使具有由包含交联性单体单元的壳聚合物构成的壳和中空部的中空颗粒的真密度为1.18g/cm<sup>3</sup>以下、并且使由特定的式(1)算出的C的值为1.16以下,能够实现上述目的,从而完成了本发明。

[0012] 即,根据本发明,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,

[0013] 上述树脂由包含交联性单体单元的壳聚合物构成,

[0014] 上述中空颗粒的真密度为1.18g/cm<sup>3</sup>以下,

[0015] 上述中空颗粒的由下述式(1)算出的C的值为1.16以下。

[0016]  $C=A \times (100-B)/100$  式(1)

[0017] (在上述式(1)中,A表示中空颗粒的真密度的值(单位:g/cm<sup>3</sup>),B表示上述壳聚合

物中的单官能单体单元的含有比例的值(单位:质量%)。

[0018] 本发明的中空颗粒优选上述壳聚合物中的含杂原子单体单元的含有比例为90质量%以下。

[0019] 本发明的中空颗粒优选是经过溶液中溶剂去除方法得到的。

[0020] 本发明的中空颗粒优选孔隙率为60%以上。

[0021] 在本发明的中空颗粒中,优选上述壳聚合物还包含单官能单体单元,作为上述单官能单体单元,更优选包含单官能烃单体单元。

[0022] 发明效果

[0023] 本发明能够提供一种具有高孔隙率和优异的电绝缘性的中空颗粒。

### 具体实施方式

[0024] <中空颗粒>

[0025] 本发明的中空颗粒具有包含树脂的壳和被该壳包围的中空部,上述树脂由包含交联性单体单元的壳聚合物构成,上述中空颗粒的真密度为 $1.18\text{g}/\text{cm}^3$ 以下,上述中空颗粒的由后述的下述式(1)算出的C的值为1.16以下。

[0026] 本发明的中空颗粒所具有的壳包含由壳聚合物构成的树脂。

[0027] 壳聚合物是用于形成中空颗粒的壳的聚合物,壳聚合物包含交联性单体单元。形成交联性单体单元的交联性单体是具有两个以上能够聚合的官能团并通过聚合反应在树脂中形成交联键的单体。作为交联性单体,通常使用具有至少一个烯属不饱和键作为能够聚合的官能团的化合物。

[0028] 作为形成交联性单体单元的交联性单体,可举出交联性烃单体和含杂原子交联性单体。

[0029] 作为交联性烃单体,没有特别限定,能够举出例如二乙烯基苯、二乙烯基联苯、二乙烯基萘等,其中,优选二乙烯基苯。

[0030] 作为含杂原子交联性单体,没有特别限定,能够举出例如:邻苯二甲酸二烯丙酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯[是指丙烯酸烯丙酯和/或甲基丙烯酸烯丙酯,以下相同]、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯等二官能的含杂原子交联性单体;三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二(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、乙氧基化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇聚(甲基)丙烯酸酯等三官能以上的含杂原子交联性单体等。在这些之中,优选乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇聚(甲基)丙烯酸酯和季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯,更优选乙二醇二(甲基)丙烯酸酯和季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯,进一步优选乙二醇二甲基丙烯酸酯和季戊四醇四丙烯酸酯。

[0031] 作为交联性单体,优选交联性烃单体、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯和季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯,更优选二乙烯基苯、乙二醇二甲基丙烯酸酯和季戊四醇四丙烯酸酯。

[0032] 交联性单体能够分别单独使用或者组合使用两种以上。例如,能够组合使用交联性烃单体和含杂原子交联性单体。此外,作为含杂原子交联性单体,能够组合使用两种以上的含杂原子交联性单体,例如,能够组合使用二官能的含杂原子交联性单体和三官能以上的含杂原子交联性单体。

[0033] 壳聚合物可以实质上仅由交联性单体单元构成,也可以除包含交联性单体单元之外还包含单官能单体单元。

[0034] 形成单官能单体单元的单官能单体是仅具有一个能够聚合的官能团的单体,通常使用具有烯属不饱和键作为能够聚合的官能团的化合物。作为形成单官能单体单元的单官能单体,可举出单官能烃单体和含杂原子单官能单体。壳聚合物优选除包含交联性单体单元以外还包含单官能单体单元,作为单官能单体单元,更优选至少包含单官能烃单体单元。

[0035] 作为单官能烃单体,没有特别限定,可举出例如:苯乙烯、乙基乙烯基苯、乙烯基甲苯、 $\alpha$ -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、4-甲基-1-戊烯等单烯烃单体;丁二烯、异戊二烯等二烯系单体等。在这些之中,优选苯乙烯和乙基乙烯基苯。

[0036] 作为含杂原子单官能单体,没有特别限定,可举出例如:亲水性的单官能单体;(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)丙烯酸月桂酯等丙烯酸系单乙烯基单体;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;乙烯基吡啶单体等。

[0037] 亲水性的单官能单体优选在水中的溶解度为1质量%以上。作为亲水性的单官能单体,没有特别限定,可举出例如含酸基单体、含羟基单体、含酰胺基单体、含聚氧乙烯基单体等具有亲水基团的单官能单体。

[0038] 含酸基单体是指包含酸基的单体。这里所说的酸基也包括质子供体基团(布朗斯台德酸基)、电子对受体基团(路易斯酸基)中的任一者。作为含酸基单体,只要具有酸基则没有特别限定,可举出例如含羧基单体、含磺酸基单体等。作为含羧基单体,可举出例如:丙烯酸、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;衣康酸单乙酯、富马酸单丁酯、马来酸单丁酯等不饱和二羧酸的单烷基酯等。作为含磺酸基单体,可举出例如苯乙烯磺酸等。

[0039] 作为含羟基单体,可举出例如(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。

[0040] 作为含酰胺基单体,可举出例如丙烯酰胺、二甲基丙烯酰胺等。

[0041] 作为含聚氧乙烯基单体,可举出例如甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯等。

[0042] 单官能单体单元能够分别单独使用或者组合使用两种以上。

[0043] 壳聚合物中的交联性单体单元的含有比例没有特别限定,从中空颗粒的机械强度的观点出发,优选为60质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为75质量%以上,更进一步优选为80质量%以上,再更进一步优选为85质量%以上,特别优选为90质量%以上,最优选为95质量%以上。通过使交联性单体的含有比例在上述范围内,壳中密集地布满共价键网络,并且还能够在抑制壳的连通孔和壳缺陷的产生,结果中空颗粒的机械强度变得优异。

[0044] 另一方面,从中空颗粒的体积平均粒径( $D_v$ )较大时的中空颗粒的粒径分布( $D_v/D_n$ )容易变小的观点出发,壳聚合物中的交联性单体单元的含有比例没有特别限定,优选为99.2质量%以下,更优选为98质量%以下,进一步优选为95质量%以下,特别优选为92.5质量%以下,最优选为90质量%以下。

[0045] 从中空颗粒的机械强度的观点出发,壳聚合物中的单官能单体单元的含有比例没

有特别限定,优选为0~40质量%,更优选为0~30质量%,进一步优选为0~25质量%,更进一步优选为0~20质量%,再更进一步优选为0~15质量%,特别优选为0~10质量%,最优选为0~5质量%。另一方面,从在中空颗粒的体积平均粒径( $D_v$ )较大时的中空颗粒的粒径分布( $D_v/D_n$ )容易变小的观点出发,壳聚合物中的单官能单体单元的含有比例没有特别限定,优选为0.8质量%以上,更优选为2质量%以上,进一步优选为5质量%以上,特别优选为7.5质量%以上,最优选为10质量%以上。

[0046] 另外,壳聚合物中的交联性单体单元的含有比例的值(单位:质量%)在后述的式(1)中用(100-B)表示,壳聚合物中的单官能单体单元的含有比例的值(单位:质量%)在后述的式(1)中用B表示。

[0047] 壳聚合物可以包含含杂原子单体单元。作为形成含杂原子单体单元的含杂原子单体,可举出上述含杂原子交联性单体和含杂原子单官能单体。

[0048] 壳聚合物中的含杂原子单体单元的含有比例没有特别限定,从能够使中空颗粒具有更高的孔隙率和更优异的电绝缘性的观点出发,优选为0~95质量%,更优选为0~90质量%,进一步优选为0~85质量%,更进一步优选为0~80质量%,再更进一步优选为0~70质量%,特别优选为0~60质量%,最优选为0~50质量%。

[0049] 在要求极优异的电绝缘性的情况下,含杂原子单体单元的含有比例优选为0~50质量%,更优选为0~40质量%,进一步优选为0~30质量%,更进一步优选为0~20质量%,再更进一步优选为0~10质量%,特别优选为0~5质量%,最优选为0~2质量%。

[0050] 进而,壳聚合物中的含羧基单体单元的含有比例优选为4质量%以下,更优选为3质量%以下,特别优选为1质量%以下。下限为0质量%以上。通过使壳聚合物中的含羧基单体单元的含有比例在上述范围内,能够进一步提高中空颗粒的电绝缘性。

[0051] 另一方面,在要求兼顾中空颗粒的粒径分布( $D_v/D_n$ )小和更高的孔隙率的情况下,含杂原子单体单元的含有比例可以为1质量%以上,也可以为2质量%以上,还可以为5质量%以上,还可以为10质量%以上,还可以为20质量%以上,还可以为30质量%以上。

[0052] 本发明的中空颗粒是具有含有上述的树脂的壳(外壳)和被该壳包围的中空部的颗粒。在本发明中,中空部是与由树脂形成的中空颗粒的壳明确区分的空洞状的空间。本发明的中空颗粒可以具有一个或两个以上的中空部,为了维持高孔隙率与机械强度的良好的平衡,优选仅具有一个中空部。在本发明的中空颗粒中,仅具有一个中空部的颗粒的比例优选为90质量%以上,更优选为95质量%以上。

[0053] 本发明的中空颗粒通常壳不具有连通孔和壳缺陷,通过壳将中空部与颗粒外部相隔绝,但也可以是壳具有一个或两个以上的连通孔,中空部通过该连通孔与颗粒外部连通。此外,中空颗粒的壳和在具有两个以上中空部的情况下将相邻的中空部隔开的间隔壁也可以为多孔状,在该情况下,中空部具有能够与均匀地分散在多孔结构内的多个微小的空间明确区分的大小。

[0054] 本发明的中空颗粒所具有的中空部可以被空气等气体充满,也可以含有溶剂。在中空颗粒于中空部含有溶剂的情况下,该溶剂可以是在后述的中空颗粒的制造方法中经过溶剂除去工序后的残留溶剂,也可以是经过例如后述的溶液中溶剂去除方法后残留的溶剂。

[0055] 本发明的中空颗粒的形状只要在内部形成有中空部则没有特别限定。作为中空颗

粒的外形,没有特别限定,从制造的容易性的方面出发,优选球形。

[0056] 中空颗粒的外形例如能够通过SEM或者TEM观察颗粒来确认。此外,中空颗粒的内部的形状例如能够通过颗粒的剖面的SEM观察或者颗粒的TEM观察来确认。

[0057] 本发明的中空颗粒的平均圆度可以为0.950~0.995。此外,本发明的中空颗粒由于圆度为0.85以下的颗粒的比例少,耐压性也优异。圆度为0.85以下的颗粒典型的是发生凹陷等变形、破裂的颗粒,在本发明中,有时称为“异形颗粒”。这样的异形颗粒容易局部地施加外压,因此与球状颗粒相比,耐压性差。进而,与球状颗粒相比,异形颗粒在分散在黏结剂树脂中时容易凝聚,有分散性差的问题。在使异形颗粒分散在黏结剂树脂中的情况下,容易产生凝聚体,容易对凝聚体施加外压,因此耐压性更差。因此,通过降低中空颗粒所含的异形颗粒的比例,能够提高中空颗粒的分散性和耐压性。

[0058] 本发明的中空颗粒可以包含少量的发生了颗粒的破裂、变形等圆度低的颗粒作为杂质,在100质量%的本发明的中空颗粒中,圆度为0.85以下的颗粒比例优选为10质量%以下,更优选为7质量%以下,进一步优选为5质量%以下,更进一步优选为4质量%以下,特别优选为3质量%以下。

[0059] 圆度被定义为用具有与颗粒的投影像相同的面积的圆的直径(圆面积当量直径)除以具有与颗粒的投影像相同的周长的圆的直径(周长圆当量直径)的值。在颗粒为完美的球体的情况下,圆度为1,颗粒的表面形状越复杂,则圆度的值越小。

[0060] 在本发明中,圆度使用流式颗粒成像测定装置以图像分辨率0.185 $\mu\text{m}$ /像素进行测量。

[0061] 作为流式颗粒成像测定装置,能够优选使用例如JASCO INTERNATIONAL CO.,LTD.制的商品名为“IF-3200”的装置。测定样品通过例如将0.10~0.12g的中空颗粒加入到直链烷基苯磺酸钠的水溶液(浓度0.3%)中而得到的混合液用超声波清洗机进行5分钟分散处置来制备。平均圆度是任意选择的1000~3000个颗粒的圆度的平均值。

[0062] 本发明的中空颗粒的真密度为1.18g/cm<sup>3</sup>以下,并且由后述的式(1)算出的C的值为1.16以下。

[0063] 本发明是发现通过使真密度和C的值在上述范围内,中空颗粒具有高孔隙率和优异的电绝缘性从而完成的。特别是,根据本发明,即使在中空颗粒是经过溶液中溶剂去除方法得到的情况下,中空颗粒也具有高孔隙率和优异的电绝缘性。

[0064] 在本说明书中,中空颗粒的真密度是指中空颗粒中仅壳部分的密度。中空颗粒的真密度具体通过以下的方法测定。在预先将中空颗粒粉碎之后,向容量为100cm<sup>3</sup>的容量瓶中填充约10g的中空颗粒的碎片,精确称量填充的碎片的质量。接着,与下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(I),计算中空颗粒的真密度(g/cm<sup>3</sup>)。

[0065] 中空颗粒的真密度(g/cm<sup>3</sup>) = [中空颗粒的碎片的质量] ÷ (100 - [异丙醇的质量] ÷ [测定温度时的异丙醇的密度]) (I)

[0066] 本发明的中空颗粒的真密度只要为1.18g/cm<sup>3</sup>以下即可,没有特别限定,从能够使中空颗粒具有更高的孔隙率和更优异的电绝缘性的观点出发,优选为1.175g/cm<sup>3</sup>以下,更优选为1.170g/cm<sup>3</sup>以下,进一步优选为1.165g/cm<sup>3</sup>以下,特别优选为1.160g/cm<sup>3</sup>以下。此外,从要求极高的孔隙率和极优异的电绝缘性的情况下,中空颗粒的真密度可以为1.150g/cm<sup>3</sup>

以下,也可以为 $1.120\text{g}/\text{cm}^3$ 以下,还可以为 $1.100\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

[0067] 另一方面,从中空颗粒的机械强度的观点出发,中空颗粒的真密度优选为 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,更优选为 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,进一步优选为 $0.99\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,特别优选为 $1.00\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,最优选为 $1.01\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。此外,在要求极高的机械强度的情况下,中空颗粒的真密度可以为 $1.040\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,也可以为 $1.070\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,还可以为 $1.100\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。

[0068] 本发明的中空颗粒的由下述式(1)算出的C的值为1.16以下。

[0069]  $C=A \times (100-B)/100$  式(1)

[0070] 在上述式(1)中,A表示中空颗粒的真密度的值(单位: $\text{g}/\text{cm}^3$ ),B表示上述壳聚合物中的单官能单体单元的含有比例的值(单位:质量%)。

[0071] 本发明的中空颗粒由式(1)算出C的值只要为1.16以下即可,没有特别限定,从能够使中空颗粒具有更高的孔隙率和更优异的电绝缘性的观点出发,优选为1.155以下。此外,在要求极高的孔隙率和极优异的电绝缘性的情况下,由式(1)算出的C的值可以为1.140以下,也可以为1.120以下,还可以为1.100以下。另一方面,从中空颗粒的机械强度的观点出发,由式(1)算出的C的值优选为0.1以上,更优选为0.2以上,进一步优选为0.5以上,特别优选为0.6以上,最优选为0.7以上。

[0072] 中空颗粒的真密度和由式(1)算出的C的值能够通过调节壳聚合物的单体组成来调节。

[0073] 本发明的中空颗粒的孔隙率可以例如60%以上。根据本发明,能够使中空颗粒的孔隙率优选为40~95%、更优选为50~90%、进一步优选为55~88%、特别优选为60~85%、最优选为65~80%。通过使孔隙率在上述范围内,在将例如本发明的中空颗粒配合在成型用的树脂等中并进行加压成型的情况下,能够使中空颗粒的添加效果(例如轻质化)充分。

[0074] 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 $D_0$ 算出。另外,在表观密度 $D_1$ 相当于将中空部视为中空颗粒的一部分的情况下的中空颗粒整体的密度。此外,在中空颗粒的中空部包含有除构成壳的成分(壳聚合物等)以外的成分的情况下,认为除构成壳的成分以外的成分的绝大部分来自于残留溶剂,因此除构成壳的成分以外的成分的密度被视为与中空颗粒的真密度 $D_0$ 相等,由此求出孔隙率。具体而言,使用包括除构成壳的成分以外的成分的质量在内的质量作为中空颗粒的质量,算出表观密度 $D_1$ ,接着,使用这样算出的表观密度 $D_1$ 来算出中空颗粒的孔隙率。

[0075] 中空颗粒的表观密度 $D_1$ 的测定法如下所述。首先,向容量为 $100\text{cm}^3$ 的容量瓶中填充约 $30\text{cm}^3$ 的中空颗粒,精确称量所填充的中空颗粒的质量。接着,向填充有中空颗粒的容量瓶中,一边注意不混入气泡,一边精确装满异丙醇至标线。精确称量加入到容量瓶中的异丙醇的质量,基于下述式(I),计算中空颗粒的表观密度 $D_1$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )。

[0076] 中空颗粒的表观密度 $D_1$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) = [中空颗粒的质量]  $\div$  (100 - [异丙醇的质量]  $\div$  [测定温度时的异丙醇的密度]) (I)

[0077] 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)算出。

[0078] 中空颗粒的孔隙率(%) =  $100 - [中空颗粒的表观密度D_1] \div [中空颗粒的真密度D_0] \times 100$  (III)

[0079] 本发明的中空颗粒的体积平均粒径 ( $D_v$ ) 没有特别限定, 优选为 $1 \sim 10\mu\text{m}$ , 更优选为 $1 \sim 9\mu\text{m}$ , 进一步优选为 $1.5 \sim 8\mu\text{m}$ , 特别优选为 $1.5 \sim 7\mu\text{m}$ , 最优选为 $2 \sim 6\mu\text{m}$ 。

[0080] 本发明的中空颗粒的粒度分布 ( $D_v/D_n$ ) (体积平均粒径 ( $D_v$ ) / 数均粒径 ( $D_n$ )) 没有特别限定, 优选为 $1.02 \sim 2.00$ , 更优选为 $1.04 \sim 1.60$ , 进一步优选为 $1.06 \sim 1.40$ , 进一步优选为 $1.06 \sim 1.30$ , 特别优选为 $1.08 \sim 1.25$ , 最优选为 $1.10 \sim 1.20$ 。通过使中空颗粒的粒度分布 ( $D_v/D_n$ ) 在上述范围内, 在将例如本发明的中空颗粒配合在成型用的树脂等中并进行加压成型的情况下, 能够抑制中空颗粒变形, 使中空颗粒的添加效果 (例如轻质化) 充分。

[0081] 对于中空颗粒的体积平均粒径 ( $D_v$ ) 和数均粒径 ( $D_n$ ), 能够通过例如激光衍射式粒度分布测定装置来测定中空颗粒的粒径, 分别算出其数均和体积平均, 将所得到的值作为该颗粒的数均粒径 ( $D_n$ ) 和体积平均粒径 ( $D_v$ )。粒径分布 ( $D_v/D_n$ ) 设为用体积平均粒径 ( $D_v$ ) 除以数均粒径 ( $D_n$ ) 的值。

[0082] 中空颗粒的体积平均粒径 ( $D_v$ ) 和粒径分布 ( $D_v/D_n$ ) 例如能够通过调节壳聚合物的单体组成、在利用悬浮聚合法制造中空颗粒时使用的分散稳定剂的种类和量、悬浮条件来调节。

[0083] 从能够适当应用后述的溶液中溶剂去除方法的观点出发, 本发明的中空颗粒优选与溶剂的亲水性优异。例如, 在甲苯中浸渍48小时的情况下, 沉淀的中空颗粒的比例优选为5质量%以上。此外, 在甲乙酮中浸渍24小时的情况下, 沉淀的中空颗粒的比例优选为5质量%以上。此外, 在丙酮中浸渍24小时的情况下, 沉淀的中空颗粒的比例优选为5质量%以上。

[0084] 本发明的中空颗粒的热分解开始温度优选为 $150 \sim 400^\circ\text{C}$ , 更优选为 $200 \sim 350^\circ\text{C}$ 。热分解开始温度在上述范围内的中空颗粒的耐热性优异。中空颗粒的热分解开始温度为重量减少5%时的温度。中空颗粒的热分解开始温度能够通过TG-DTA装置在空气环境下以空气流量 $230\text{mL}/\text{分钟}$ 、升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的条件下进行测定。

[0085] 作为本发明的中空颗粒的用途, 能够举出例如作为汽车、电气、电子、建筑、航空、航天等各种领域中使用的低介电材料、隔热材料、隔音材料和反光材料等构件、食品用容器、运动鞋、凉鞋等鞋、家电部件、自行车部件、文具、工具等中的添加剂的用途。其中, 本发明的中空颗粒由于介电特性优异, 所以在电气或者电子的领域中适合用于实现低传输损耗的添加剂。例如, 本发明的中空颗粒适合用作电路基板材料, 具体而言, 通过使电路基板的绝缘树脂层含有本发明的中空颗粒, 能够降低电路基板的传输损耗。

[0086] 此外, 本发明的中空颗粒除此以外也适合用作层间绝缘材料、干膜抗蚀剂、阻焊剂、接合线、接合片、磁导线 (magnet wire)、半导体密封材料、环氧密封材料、模底填充剂 (mold under fill)、底部填充剂 (under fill)、芯片黏结糊 (die bond paste)、缓冲涂层材料、覆铜层叠板、柔性基板、高频元件模块、天线模块、车载雷达等半导体材料中的添加剂。在这些之中, 也特别适合作为层间绝缘材料、阻焊剂、接合片、磁导线、环氧密封材料、芯片黏结糊、缓冲涂层材料、覆铜层叠板、柔性基板、高频元件模块、天线模块、车载雷达等半导体材料中的添加剂。另外, 接合片是指, 在制造多层印刷布线基板的情况下, 用于将导体层与有机绝缘层接合的绝缘黏合层形成材料。

[0087] 此外, 本发明的中空颗粒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、防震材料等的效果优异, 因此适合作为成型体用添加剂, 例如能够用作树脂

成型体用添加剂,此外,也能够作为填料含有在使用树脂和强化纤维形成的纤维强化成型体中。

[0088] 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,因此满足底涂材料所要求的隔热性、缓冲性(减震(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。

[0089] 进而,本发明的中空颗粒能够通过浸渍处理、减压或者加压浸渍处理等方法将香料、药品、农药、墨成分等有用成分封入内部,因此能够根据内部所含的成分用于各种用途。

[0090] 本发明的中空颗粒也适合用作防锈剂。由于本发明的中空颗粒作为降低导电率的添加剂是游泳的,因此例如含有本发明的中空颗粒的涂料能够用作用于提高钢材等的防腐蚀性、防锈性的防锈涂料(涂装基底、润滑涂料等)。此外,添加到防锈涂料中的中空颗粒也能够内包有防锈添加剂。

[0091] <中空颗粒的制造方法>

[0092] 本发明的中空颗粒能够优选通过包括下述的(A)混合液制备工序、(B)悬浮工序、(C)聚合工序、(D)利用溶液中溶剂去除方法的溶剂除去工序和(E)回收工序的制造方法来制造。

[0093] 即,本发明的中空颗粒能够优选通过包括如下工序的制造方法来制造:

[0094] (A)混合液制备工序,其制备含有包含交联性单体的聚合性单体、疏水性有机溶剂、聚合引发剂和水系介质的混合液;

[0095] (B)悬浮工序,其通过使混合液制备工序中得到的混合液悬浮,制备含有聚合性单体、疏水性有机溶剂和聚合引发剂的聚合性单体组合物的液滴分散在水系介质中的悬浮液;

[0096] (C)聚合工序,其通过将悬浮工序中得到的悬浮液供于聚合反应,从而制备包含前体颗粒的前体组合物,上述前体颗粒具有中空部且在中空部内包有疏水性有机溶剂;

[0097] (D)溶剂除去工序,其对于聚合工序中得到的前体组合物,通过溶液中溶剂去除方法除去前体颗粒内包的疏水性有机溶剂,得到包含中空颗粒和水系介质的中空颗粒浆料;以及

[0098] (E)回收工序,其从溶剂除去工序中得到的中空颗粒浆料中回收中空颗粒。

[0099] (A)混合液制备工序

[0100] 混合液制备工序是制备含有含交联性单体的聚合性单体、疏水性有机溶剂、聚合引发剂和水系介质的混合液的工序。本发明的中空颗粒优选通过包括这样的工序的制造方法来制造。

[0101] [聚合性单体]

[0102] 作为聚合性单体,使用上述交联性单体和根据需要的上述单官能单体。聚合性单体的单体组成只要是可得到作为目标的壳聚合物的单体组成那样的单体组成即可。

[0103] 混合液制备工序中制备的混合液中的聚合性单体(交联性单体与单官能单体的总量)的含量没有特别限定,从粒径和机械强度的平衡的观点出发,相对于除水系介质以外的混合液中成分的总质量100质量%,优选为15~55质量%,更优选为25~50质量%。

[0104] [疏水性有机溶剂]

[0105] 作为疏水性有机溶剂,使用非聚合性并且难溶于水的有机溶剂。疏水性有机溶剂

作为在颗粒内部形成中空部的间隔材料发挥作用。

[0106] 作为疏水性有机溶剂没有特别限定,能够优选使用烃系溶剂,作为其具体例,可举出丁烷、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、四氯化碳等挥发性高的溶剂。

[0107] 作为疏水性有机溶剂,在疏水性有机溶剂的总量100质量%中,饱和烃系溶剂的比例优选为50质量%以上。由此使在后述的悬浮工序中制备的聚合性单体组合物的液滴内充分发生相分离,从而能够容易地得到仅具有一个中空部的中空颗粒而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、以及各中空颗粒的中空部容易变得均匀的观点出发,在疏水性有机溶剂的总量100质量%中,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。

[0108] 此外,作为疏水性有机溶剂,优选碳原子数为5~8的烃系溶剂。碳原子数为5~8的烃系溶剂易于在后述的聚合工序时容易地内包在前体颗粒中,并且在后述的溶剂除去工序时能够容易地从前体颗粒中除去。其中,特别优选碳原子数为6~8的烃系溶剂。

[0109] 此外,从在后述的溶剂除去工序中容易除去的观点出发,作为疏水性有机溶剂,优选沸点为130°C以下的疏水性有机溶剂,更优选沸点为115°C以下的疏水性有机溶剂,另一方面,从容易内包在前体颗粒中的观点出发,优选沸点为30°C以上的疏水性有机溶剂,更优选沸点为50°C以上的疏水性有机溶剂。

[0110] 另外,在本发明中,在疏水性有机溶剂为含有多种疏水性有机溶剂的混合溶剂、具有多个沸点的情况下,该疏水性有机溶剂的沸点是指该混合溶剂所含的溶剂中沸点最高的溶剂的沸点、即多个沸点中最高的沸点。

[0111] 此外,疏水性有机溶剂优选20°C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高低的指标之一。可认为,在疏水性有机溶剂的相对介电常数为3以下这样充分小的情况下,在后述的悬浮工序中制备的聚合性单体组合物的液滴中,相分离迅速地进行,容易形成中空部。

[0112] 作为20°C的相对介电常数为3以下的疏水性有机溶剂的例子,可举出庚烷(1.9)、环己烷(2.0)、苯(2.3)、甲苯(2.4)等(括号内为相对介电常数的值)。关于20°C的相对介电常数,能够参考公知的文献(例如日本化学会编《化学便覧基礎編》(化学便览基础篇),修订4版,丸善株式会社,平成5年(1993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°C的相对介电常数的测定方法,可举出例如按照JISC 2101:1999的23、并且将测定温度设为20°C而实施的相对介电常数试验等。

[0113] 混合液中的疏水性有机溶剂的含量相对于总质量100质量份的聚合性单体优选为50~500质量份,更优选为60~400质量份,进一步优选为80~350质量份,特别优选为100~300质量份。

[0114] 本发明的中空颗粒具有由上述壳聚合物构成的壳,真密度为 $1.18\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、并且由式(1)算出C的值为1.16以下,由此,即使在使用较大量的疏水性有机溶剂的情况下,也能够通过后述的溶液中溶剂去除方法充分除去疏水性有机溶剂。作为结果,本发明的中空颗粒具有高孔隙率和优异的电绝缘性。

[0115] [聚合引发剂]

[0116] 作为聚合引发剂,优选使用油溶性聚合引发剂。通过使用油溶性聚合引发剂作为

聚合引发剂,在后述的悬浮工序中得到的悬浮液中,能够使聚合引发剂适当地进入到聚合性单体组合物的液滴的内部。

[0117] 作为油溶性聚合引发剂,只要是在水中的溶解度为0.2质量%以下的亲油性的聚合引发剂,则没有特别限制。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、过氧化二乙基乙酸叔丁酯、过氧化特戊酸叔丁酯等有机过氧化物、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、偶氮双异丁腈等。

[0118] 聚合引发剂的含量相对于总质量100质量份的混合液中的聚合性单体优选为0.5~20质量份,更优选为1~15质量份,进一步优选为2~12质量份。通过使聚合引发剂的含量在上述范围内,聚合反应充分进行,并且在聚合反应结束后聚合引发剂残留的可能性小,此外,进行预料之外的副反应的可能性也小。

[0119] [水系介质]

[0120] 作为水系介质,能够举出选自水、亲水性溶剂和水与亲水性溶剂的混合物中的介质。

[0121] 作为亲水性溶剂,只要与水充分混合而不发生相分离就没有特别限制,可举出例如:甲醇、乙醇等醇类;四氢呋喃(THF);二甲基亚砷(DMSO)等。

[0122] 在水系介质之中,从极性高低的方面出发,优选使用水。在使用水与亲水性溶剂的混合物的情况下,从适度地形成含有聚合性单体、疏水性有机溶剂和聚合引发剂的聚合性单体组合物的液滴的观点出发,优选使该混合物整体的极性不变得过低。在使用水与亲水性溶剂的混合物的情况下,优选将水与亲水性溶剂的混合比(质量比)设为水:亲水性溶剂=99:1~50:50。

[0123] 此外,在混合液制备工序中,除使用聚合性单体、疏水性有机溶剂、聚合引发剂和水系介质之外,优选使用分散稳定剂。即,混合液制备工序优选为制备含有聚合性单体、疏水性有机溶剂、聚合引发剂、水系介质和分散稳定剂的混合液的工序。

[0124] 分散稳定剂是在后述的悬浮工序中使聚合性单体组合物的液滴分散在水系介质中的化合物,可以是无机分散稳定剂、有机分散稳定剂中的任一种。

[0125] 作为无机分散稳定剂,可举出例如胶体二氧化硅、氢氧化镁、磷酸钙、碳酸钙、硫酸钡、草酸钙、碳酸钙、碳酸镁、碳酸钡、磷酸三钙、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化铁、羟基磷灰石、硅酸海藻土、粘土、膨润土等。

[0126] 此外,作为有机分散稳定剂,可举出例如甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羧甲基纤维素、淀粉等。

[0127] 在这些之中,从分散稳定化效果高、并且更容易控制含有聚合性单体、疏水性有机溶剂和聚合引发剂的聚合性单体组合物的液滴的粒径的观点出发,优选无机分散稳定剂,在无机分散稳定剂之中,优选含金属的分散稳定剂,更优选难溶于水的无机金属盐。此外,作为难溶于水的无机金属盐,优选在100g的水中的溶解度为0.5g以下的无机金属盐,可举出例如氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钡、磷酸钙等,在这些之中,更优选氢氧化镁。分散稳定剂能够分别单独使用或者组合使用两种以上。

[0128] 此外,从能够进一步提高分散稳定化效果的观点出发,优选通过将分散稳定剂分散或者溶解于水系介质中,以分散稳定剂的分散液或者溶液的状态使用。即,在混合液制备工序中,优选通过将分散稳定剂以分散液或者溶液的状态与聚合性单体、疏水性有机溶剂

和聚合引发剂混合而得到混合液。另外,作为水系介质,能够使用上述的水系介质。

[0129] 在分散稳定剂的分散液或者溶液中分散稳定剂与水系介质的混合比率以“分散稳定剂:水系介质”的质量比率计优选为0.7:100~7:100,更优选为1.0:100~4.0:100,进一步优选为1.4:100~3:100。通过使分散稳定剂与水系介质的混合比率在上述范围内,能够更适当地提高分散稳定化效果。

[0130] 作为制备分散稳定剂的分散液或者溶液的方法,也可以采用将分散稳定剂与水系介质直接混合的方法,优选通过将作为分散稳定剂的前体的两个以上的化合物(即两个以上的前体化合物)在水系介质中混合而使其反应,由此生成分散稳定剂的方法。

[0131] 另外,作为将两个以上的前体化合物在水系介质中混合时使用的前体化合物,没有特别限定,例如在使用氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钡等难溶于水的氢氧化物盐作为分散稳定剂的情况下,作为两个以上的前体化合物,可举出水溶性多价金属盐与碱金属氢氧化物的组合等。

[0132] 作为水溶性多价金属盐,可举出镁、钙、铝、铁、铜、锰、镍、锡等多价金属的盐酸盐、硫酸盐、硝酸盐、乙酸盐等。在这些之中,优选镁、钙的水溶性盐。此外,作为碱金属氢氧化物,可举出氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂等。例如在使用氢氧化镁作为分散稳定剂的情况下,作为两个以上的前体化合物,优选氯化镁与氢氧化钠的组合。

[0133] 作为将两个以上的前体化合物在水系介质中混合的方法,没有特别限定,在制成水溶性多价金属盐与碱金属氢氧化物的组合的情况下,优选在搅拌下向水溶性多价金属盐的水系介质溶液中滴加碱金属氢氧化物的水系介质溶液的方法。

[0134] 水溶性多价金属盐的水系介质溶液体中,水溶性多价金属盐的含量相对于100质量份的水系介质溶液优选为2~8重量份,更优选为3~6重量份。此外,碱金属氢氧化物的水系介质溶液体中,碱金属氢氧化物的含量相对于100质量份的水系介质溶液优选为6~20重量份,更优选为8~18重量份。另外,作为水系介质,能够使用上述的水系介质。

[0135] 在混合液制备工序中,通过利用搅拌等混合上述各成分,能够得到混合液。此时,除了上述各成分之外,也可以根据需要混合其它材料。在混合液制备工序中,制备将包含聚合性单体、疏水性有机溶剂和聚合引发剂等亲油性材料的油相以粒径为几毫米程度的大小分散在包含水系介质和根据需要使用的分散稳定剂的水相中而成的混合液。根据各成分的种类,混合液中的这些成分的分散状态有时即使通过肉眼也能观察。

[0136] 此外,在混合液制备工序中,从壳部分的组成容易变得均匀的观点出发,优选预先制备包含聚合性单体、疏水性有机溶剂和聚合引发剂的油相,并将其与分散稳定剂分散或者溶解在水系介质中而成的分散液或者溶液混合,由此制备混合液。

[0137] (B) 悬浮工序

[0138] 悬浮工序是通过使上述混合液制备工序中得到的混合液悬浮来制备含有聚合性单体、疏水性有机溶剂和聚合引发剂的聚合性单体组合物的液滴分散在水系介质中的悬浮液的工序。

[0139] 用于形成聚合性单体组合物的液滴的悬浮方法没有特别限定,优选使用能够进行强搅拌的搅拌装置来搅拌上述混合液制备工序中得到的混合液的方法。作为悬浮工序中使用的搅拌装置,没有特别限定,能够使用例如具有搅拌叶片或者转子的搅拌机和用于向搅拌机供给的供给槽的搅拌装置。此外,作为搅拌机,只要具有搅拌叶片或者转子即可,没有

特别限定,从能够高效地形成悬浮液的观点出发,优选如下搅拌机:具有为齿型同心环的转子与定子的组合,使转子高速旋转,使上述分散液从转子的内侧向定子的外侧流通,在转子与定子的间隙搅拌分散液。

[0140] 作为具有这样的结构的搅拌机,可举出管线式乳化分散机,作为管线式乳化分散机,可举出产品名“Cavitron”(欧意泰克(Eurotec)公司制)、产品名“Milder”(太平洋机工株式会社制)、产品名“EBARA Milder”(株式会社荏原制作所制),产品名“TK Pipeline Homomixer”(特殊机化工业株式会社制)、产品名“胶体磨”(神钢泛技术株式会社制)、产品名“Thrasher”(日本焦化工业株式会社制)、产品名“Trigonal湿式微粉碎机”(三井三池化工机株式会社制)、产品名“Fine Flow Mill”(太平洋机工株式会社制)等。

[0141] 在悬浮工序中,作为悬浮液,能够得到包含上述亲油性材料的聚合性单体组合物的液滴均匀地分散在水系介质中的悬浮液。这样的聚合性单体组合物的液滴难以通过肉眼进行观察,能够通过例如光学显微镜等公知的观察设备进行观察。此外,在悬浮工序中,在聚合性单体组合物的液滴中发生相分离,因此低极性的疏水性有机溶剂变得容易聚集在液滴的内部。其结果,在得到的液滴中,疏水性有机溶剂分布在其内部,除疏水性有机溶剂以外的材料分布在其周围。

[0142] (C) 聚合工序

[0143] 聚合工序是通过将上述悬浮工序中制备的悬浮液供于聚合反应来制备包含具有中空部,并且在中空部内包有疏水性有机溶剂且真密度比水小的前体颗粒的前体组合物的工序。

[0144] 在聚合工序中,在聚合性单体组合物的液滴内包有疏水性有机溶剂的状态下,使该液滴中的聚合性单体聚合,由此形成具有上述前体颗粒具有含有作为聚合性单体的聚合物的树脂的壳和被疏水性有机溶剂填满的中空部的前体颗粒。

[0145] 在聚合工序中,聚合性单体组合物的液滴以内包有疏水性有机溶剂的状态供于聚合反应,由此容易在维持形状的状态下进行聚合反应,并且容易调节前体颗粒的大小和孔隙率。此外,由于组合使用聚合性单体与疏水性有机溶剂,并且由于疏水性有机溶剂相对于前体颗粒的壳的极性低,疏水性有机溶剂不易与壳融合,因此会充分发生相分离,容易仅形成一个中空部。

[0146] 聚合方式没有特别限定,能够采用例如分次式(间歇式)、半连续式、连续式等。聚合温度优选为40~90℃,进一步优选为50~80℃。此外,聚合的反应时间优选为1~48小时,进一步优选为3~24小时。

[0147] 通过聚合工序,得到内包有疏水性溶剂的前体颗粒分散在以水系介质为主要成分的水相中而成的前体组合物。

[0148] (D) 利用溶液中溶剂去除方法的溶剂除去工序

[0149] 利用溶液中溶剂去除方法的溶剂除去工序是对于聚合工序中得到的前体组合物,采用溶液中溶剂去除方法除去前体颗粒内包的疏水性有机溶剂,得到包含中空颗粒和水系介质的中空颗粒浆料的工序。

[0150] 在利用溶液中溶剂去除方法的溶剂除去工序中,对前体组合物鼓入气体,由此除去前体组合物中的前体颗粒内包的疏水性有机溶剂。根据该方法,前体颗粒内包的疏水性有机溶剂被置换为气体,生成内包气体的中空颗粒,结果得到包含以水系介质为主要成分

的水相和中空颗粒的中空颗粒浆料。

[0151] 作为除去前体颗粒内包的疏水性有机溶剂的方法,除溶液中溶剂去除方法以外,也可根据需要考虑如下加热干燥法:从前体组合中分离回收包含前体颗粒的固体成分,然后对前体颗粒进行加热干燥,由此除去前体颗粒内包的疏水性有机溶剂。另一方面,在通过加热干燥法除去前体颗粒内包的疏水性有机溶剂的情况下,需要在高温进行加热干燥,因此需要大量能量,并且也需要能够进行高温加热的设备,因此干燥成本和设备成本高。与此相对,根据溶液中溶剂去除方法,由于不需要在高温的加热干燥,所以在能源和成本方面有优点。

[0152] 本发明的中空颗粒具有由上述壳聚合物构成的壳,真密度为 $1.18\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、并且由式(1)算出的C的值为1.16以下,由此,即使在其为经过溶液中溶剂去除方法而得到的中空颗粒的情况下,也能够充分除去前体颗粒内包的疏水性有机溶剂。进而,本发明的中空颗粒即使在经过溶液中溶剂去除方法得到的情况下,也具有高孔隙率和优异的电绝缘性。

[0153] 作为在溶液中溶剂去除方法中使用的气体,没有特别限定,优选氮、氩等非活性气体。

[0154] 鼓泡的条件可根据疏水性有机溶剂的种类和量,以能够除去前体颗粒内包的疏水性有机溶剂的方式适当调节,没有特别限定。鼓泡的时间优选为1~48小时,更优选为3~24小时。此外,气体的鼓泡量优选设为每一分钟供于溶液中去溶剂的前体组合物的体积的0.1倍~10倍的体积量,更优选设为0.5倍~2倍的体积量。

[0155] 鼓泡时的温度没有特别限定,优选设为上述聚合工序中的聚合温度以上的温度。鼓泡时的温度可以设为例如 $50^\circ\text{C}$ 以上且 $100^\circ\text{C}$ 以下,也可以设为 $80^\circ\text{C}$ 以上且 $95^\circ\text{C}$ 以下。

[0156] 鼓泡时的温度可以设为从疏水性有机溶剂的沸点减去 $35^\circ\text{C}$ 后的温度以上的温度。通过在这样的温度鼓入气体,能够减少中空颗粒中的疏水性有机溶剂的残留量。在此,在疏水性有机溶剂为含有多种疏水性有机溶剂的混合溶剂、具有多个沸点的情况下,溶剂除去工序中的疏水性有机溶剂的沸点是指混合溶剂所含的溶剂中沸点最高的溶剂的沸点、即多个沸点中最高的沸点。从减少中空颗粒中的疏水性有机溶剂的残留量的方面出发,鼓泡时的温度更优选为从疏水性有机溶剂的沸点减去 $30^\circ\text{C}$ 后的温度以上的温度,进一步优选为从疏水性有机溶剂的沸点减去 $20^\circ\text{C}$ 后的温度以上的温度。

[0157] (E) 回收工序

[0158] 回收工序是从溶剂除去工序中得到的中空颗粒浆料中回收中空颗粒的工序。

[0159] 作为从中空颗粒浆料中回收中空颗粒的方法,没有特别限定,能够使用公知的方法。能够适当采用例如离心分离法、过滤法、静置分离法等固液分离法、干燥法、将这些方法组合的方法等。能够根据固液分离法或者干燥法从中空颗粒浆料中除去水系介质,回收从水系介质中分离出的中空颗粒。

[0160] 通过固液分离法从中空颗粒浆料中除去水系介质,能够回收包含中空颗粒的固体成分。作为固液分离法,没有特别限定,能够使用公知的方法。例如,作为固液分离法,优选采用离心分离法或者过滤法。作为固液分离条件,只要是能够从中空颗粒浆料中除去水系介质的条件即可,没有特别限定。此外,对于通过固液分离法得到的包含中空颗粒的固体成分,优选通过干燥法进一步除去水系介质。

[0161] 通过干燥法从中空颗粒浆料或者在固液分离工序后得到的固体成分中除去水系

介质,能够回收包含中空颗粒的固体成分。作为干燥法,只要为能够除去水系介质的方法,则没有特别限定。作为干燥法,可举出例如减压干燥法、加热干燥法、气流干燥法和将这些方法组合的方法。

[0162] 作为使用加热干燥法时的干燥条件,只要是能够除去水系介质的条件则没有特别限定。根据上述的制造方法,作为回收工序中使用干燥法时的干燥条件,能够采用较温和的干燥条件。干燥温度没有特别限定,优选为20~100℃,更优选为25~80℃,进一步优选为30~60℃。干燥时间没有特别限定,优选为1~48小时,更优选为3~24小时。此外,干燥环境也没有特别限定,能够根据中空颗粒的用途来适当选择。作为干燥环境,可举出例如空气、氧、氮、氩等。

[0163] (F) 其它工序

[0164] 此外,上述的制造方法也可以包括其它工序。作为其它工序,可举出例如(F-1)清洗工序和/或(F-2)中空部的再置换工序。

[0165] (F-1) 清洗工序

[0166] 上述的制造方法优选在回收工序之前或者之后包括清洗工序。例如在使用分散稳定剂的情况下,为了在回收工序之前除去残留在包含中空颗粒和水系介质的中空颗粒浆料中的分散稳定剂,优选包括添加酸或者碱来进行清洗的清洗工序。在所使用的分散稳定剂为可溶于酸的分散稳定剂的情况下,优选向包含前体颗粒的前体组合中添加酸来进行清洗,另一方面,在所使用的分散稳定剂为可溶于碱的分散稳定剂的情况下,优选向包含前体颗粒的前体组合中添加碱来进行清洗。

[0167] 此外,在使用可溶于酸的分散稳定剂作为分散稳定剂的情况下,向包含前体颗粒的前体组合中添加酸,优选将pH调节为6.5以下,更优选将pH调节为6以下。作为添加的酸,能够使用硫酸、盐酸、硝酸等无机酸和甲酸、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。

[0168] (F-2) 中空部的再置换工序

[0169] 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,或者选择性地将分子封入中空颗粒内部,或者根据用途对中空颗粒内部的化学结构进行修饰。

[0170] <树脂组合物>

[0171] 本发明的中空颗粒能够通过和树脂混合来制成树脂组合物。

[0172] 树脂组合物可以为液态树脂组合物,也可以为树脂成型体。作为液态树脂组合物,能够举出例如:包含固化反应前的液态的基体树脂的液态树脂组合物、使各成分溶解或者分散在溶剂中而成的液态树脂组合物、或者基体树脂为热塑性树脂并通过使该树脂熔融而使树脂组合物成为液态的液态树脂组合物等。作为树脂成型体,能够举出例如通过公知的方法将上述那样的液态树脂组合物制成成型体的树脂成型体。

[0173] 树脂组合物所含有的基体树脂没有特别限定,可以为例如热固性树脂或者热塑性树脂等。此外,树脂组合物所含有的树脂也可以为未反应的单体、预聚物或者大分子单体,还可以为聚合物,还可以为聚酰胺酸那样的固化树脂的前体。树脂组合物所含有的基体树脂可以含有热塑性弹性体作为树脂。进而,树脂组合物也可以含有橡胶。

[0174] 作为热固性树脂没有特别限定,能够使用公知的热固性树脂,可举出例如酚系树

脂、三聚氰胺系树脂、脲系树脂、不饱和聚酯系树脂、环氧类树脂、聚氨酯系树脂、硅系树脂、醇酸系树脂、热固型改性聚苯醚系树脂、热固型聚酰亚胺系树脂、苯并噁嗪系树脂、脲醛系树脂、烯丙基系树脂、苯胺系树脂、马来酰亚胺系树脂、双马来酰亚胺三嗪系树脂、液晶性聚酯系树脂、乙烯基酯系树脂、不饱和聚酯系树脂、氰酸酯系树脂、聚醚酰亚胺树脂等。这些热固性树脂能够分别单独使用或者组合使用两种以上。

[0175] 作为热塑性树脂,没有特别限定,能够使用公知的热塑性树脂,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、聚醚酰亚胺、聚醚酮酮、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。这些热塑性树脂能够分别单独使用或者组合使用两种以上。

[0176] 在要求低介电常数化或者低介电损耗角正切化的用途中,作为树脂,尤其优选使用环氧系树脂、热固型改性聚苯醚系树脂、热固型聚酰亚胺系树脂、硅系树脂、苯并噁嗪系树脂、三聚氰胺系树脂、脲醛系树脂、烯丙基系树脂、酚系树脂、不饱和聚酯系树脂、聚氨酯系树脂、苯胺系树脂等绝缘性树脂,尤其优选使用环氧系树脂、热固型聚酰亚胺系树脂、改性聚苯醚系树脂、硅系树脂、苯并噁嗪系树脂和三聚氰胺系树脂等。这些绝缘性树脂能够分别单独使用或者组合使用两种以上。

[0177] 作为热塑性弹性体,能够使用以往用作成型用树脂的热塑性弹性聚合物,可举出例如聚氨酯系弹性体、苯乙烯系弹性体、烯烃系弹性体、酰胺系弹性体和酯系弹性体等。热塑性弹性体是指通常在常温(25°C)显示橡胶弹性,在高温具有能够被塑化而成型的性质的材料。热塑性弹性体可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0178] 作为橡胶,可以含有天然橡胶(NR)、异戊二烯橡胶(IR)、丁二烯橡胶(BR)、苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶(SBR)、丙烯腈-丁二烯共聚物橡胶(NBR)、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物(EPDM)等橡胶。橡胶可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0179] 在树脂组合物的100质量%的全部固体成分中,树脂的含量没有特别限定,优选为50~95质量%以下。通过使树脂的含量为上述下限值以上,制成树脂成型体时的成型性优异,并且得到的树脂成型体的机械强度优异。另一方面,通过使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,因此能够充分发挥由本发明的中空颗粒带来的低介电损耗角正切化等效果。

[0180] 树脂组合物根据树脂的种类,可以进一步含有用于进行固化反应的固化剂、固化催化剂或者引发剂等添加物。作为固化剂,能够举出例如胺类、酸酐类、咪唑类、硫醇类、酚类、萘酚类、苯并噁嗪类、氰酸酯类和碳二亚胺类等。固化剂的含量没有特别限定,例如相对于100质量份的树脂可以为5~120质量份。

[0181] 在树脂组合物的100质量%的全部固体成分中,本发明的中空颗粒的含量没有特别限定,优选为5~50质量%。通过使中空颗粒的含量为上述下限值以上,能够充分发挥由本发明的中空颗粒带来的低介电损耗角正切化等效果。另一方面,通过使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和机械强度。

[0182] 在不损害本发明的效果的范围内,树脂组合物根据需要可以进一步含有相容剂、紫外线吸收剂、着色剂、热稳定剂、填料等添加剂、溶剂等。此外,树脂组合物还可以进一步

包含碳纤维、玻璃纤维、芳纶纤维、聚乙烯纤维等有机或者无机的纤维。

[0183] 树脂组合物可通过例如将本发明的中空颗粒、树脂与进一步根据需要添加的添加剂、溶剂等混合来得到。在树脂组合物中的树脂为热塑性树脂的情况下,可以通过向熔融的热塑性树脂中加入本发明的中空颗粒和进一步根据需要添加的添加剂并进行熔融混炼来混合。这样得到的树脂组合物可以为液态树脂组合物,树脂组合物也可以为通过公知的方法将液态树脂组合物制成成型体的树脂成型体。

[0184] 树脂成型体的制造方法没有特别限定,例如能够通过如下方法得到树脂成型体:将固化反应前的液态的基体树脂含有中空颗粒等而成的液态树脂组合物、或者使各成分溶解或者分散在溶剂中而成的液态树脂组合物涂敷于支承体,根据需要进行干燥、固化,由此得到。

[0185] 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。这些支承体可以在表面涂有离型剂。

[0186] 作为涂敷液态树脂组合物的方法,能够使用公知的方法,可举出例如浸涂、辊涂、帘涂、模涂、狭缝涂敷、凹版涂敷等。

[0187] 此外,能够通过使液态树脂组合物含浸于基材并根据需要进行干燥、固化来得到树脂成型体。作为上述基材,能够举出例如碳纤维、玻璃纤维、金属纤维、陶瓷纤维等无机纤维和聚酰胺纤维、聚酯系纤维、聚烯烃系纤维、诺沃洛伊德(Novoloid)纤维等有机合成纤维等,其中,优选玻璃纤维(玻璃布)。此外,上述基材的形态没有限定,能够使用织物、无纺布等。

[0188] 在液态树脂组合物含有溶剂的情况下,优选在上述涂敷或者含浸之后使上述树脂组合物干燥。干燥温度优选设为基体树脂不会固化程度的温度,通常为20°C以上且200°C以下,优选为30°C以上且150°C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。

[0189] 树脂组合物的固化反应通过与树脂种类相应的方法进行,没有特别限定。在包含通过加热而固化的树脂的情况下,用于固化反应的加热的温度可根据树脂的种类来适当调节,没有特别限定,通常为30°C以上且400°C以下,优选为70°C以上且300°C以下,更优选为100°C以上且200°C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,例如使用电烘箱等来进行即可。

[0190] 另外,固化反应前的液态的树脂和溶解或者分散在溶剂中的树脂可以为热固性树脂,也可以为热塑性树脂。

[0191] 或者,也可以用挤出成型、注射成型、压制成型、压缩成型等公知的成型方法将含有热塑性树脂作为树脂并且是该树脂熔融而成的液态树脂组合物成型为期望的形状,由此来得到树脂成型体。

[0192] 树脂成型体的形状没有特别限定,能够制成能够成型的各种形状,能够制成例如片状、膜状、板状、管状和其它各种立体的形状等任意的形状。此外,在树脂成型体包含纤维的情况下,树脂成型体中的纤维可以为无纺布状。此外,在树脂成型体包含纤维的情况下,也可以为向含有上述那样的树脂和纤维的纤维强化塑料中添加本发明的中空颗粒的树脂组合物的成型体。

[0193] 作为本发明的树脂组合物的用途,能够举出例如上述本发明的中空颗粒的用途中

能够使用树脂组合物的用途。

[0194] 实施例

[0195] 以下,举出实施例和比较例对本发明进一步进行具体说明,但本发明并不限定于这些实施例。另外,只要没有特别说明,份和%为质量基准。按照以下方法进行各种测定。

[0196] <中空颗粒的真密度和孔隙率>

[0197] (中空颗粒的表观密度的测定)

[0198] 首先,向容量为 $100\text{cm}^3$ 的容量瓶中填充约 $30\text{cm}^3$ 的中空颗粒,精确称量所填充的中空颗粒的质量。接着,向填充有中空颗粒的容量瓶中一边注意不混入气泡一边精确填满异丙醇至标线。精确称量加入到容量瓶中的异丙醇的质量,基于下述式(II),计算中空颗粒的表观密度 $D_1(\text{g}/\text{cm}^3)$ 。

[0199] 中空颗粒的表观密度 $D_1(\text{g}/\text{cm}^3) = [\text{中空颗粒的质量}] \div (100 - [\text{异丙醇的质量}] \div [\text{测定温度时的异丙醇的密度}])$  (II)

[0200] (中空颗粒的真密度的测定)

[0201] 在预先将中空颗粒粉碎之后,向容量为 $100\text{cm}^3$ 的容量瓶中填充约 $10\text{g}$ 的中空颗粒的碎片,精确称量所填充的碎片的质量。

[0202] 接着,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(I),计算中空颗粒的真密度 $D_0(\text{g}/\text{cm}^3)$ 。

[0203] 中空颗粒的真密度 $D_0(\text{g}/\text{cm}^3) = [\text{中空颗粒的碎片的质量}] \div (100 - [\text{异丙醇的质量}] \div [\text{测定温度时的异丙醇的密度}])$  (I)

[0204] (中空颗粒的孔隙率的算出)

[0205] 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)算出。

[0206] 中空颗粒的孔隙率(%) =  $100 - [\text{中空颗粒的表观密度}D_1] \div [\text{中空颗粒的真密度}D_0] \times 100$  (III)

[0207] <中空颗粒的体积平均粒径( $D_v$ )和粒径分布( $D_v/D_n$ )>

[0208] 使用粒度分布测定机(贝克曼库尔特公司制,产品名:Multisizer 4e)来测定中空颗粒的体积平均粒径( $D_v$ )和数均粒径( $D_n$ ),算出粒径分布( $D_v/D_n$ )。测定条件设为孔径: $50\mu\text{m}$ 、分散介质:ISOTON II(产品名)、浓度10%、测定颗粒个数:100000个。具体而言,取 $0.2\text{g}$ 的中空颗粒到烧杯中,向其中加入作为分散剂的表面活性剂水溶液(富士胶片株式会社制,产品名:DRIWEL)。向其中进一步加入 $2\text{ml}$ 的分散介质,使中空颗粒湿润,然后加入 $10\text{ml}$ 的分散介质,在通过超声波分散器使其分散1分钟之后利用上述粒度分布测定机进行测定。

[0209] <中空颗粒的相对介电常数和介电损耗角正切>

[0210] 使用测定装置(AET株式会社制,型号:ADMS01Nc)来测定频率 $1\text{GHz}$ 、室温( $25^\circ\text{C}$ )下的中空颗粒的相对介电常数和介电损耗角正切。相对介电常数越低,则能够判断绝缘性越优异。此外,介电损耗角正切越低,则能够判断绝缘性越优异。

[0211] [实施例1]

[0212] (1) 混合液制备工序

[0213] 首先,将下述材料混合来制备油相。

[0214] 二乙烯基苯(交联性烃单体) 37.5份

- [0215] 乙基乙烯基苯(单官能烃单体) 1.6份
- [0216] 过氧化二乙基乙酸叔丁酯(油溶性聚合引发剂) 0.89份
- [0217] 疏水性溶剂:庚烷60.8份
- [0218] 接着,在搅拌槽中,在搅拌下,向在225份的离子交换水中溶解有15.67份的氯化镁(水溶性多价金属盐)的水溶液中缓缓添加在55份的离子交换水中溶解有10.97份的氢氧化钠(碱金属氢氧化物)的水溶液,制备作为水相的氢氧化镁胶体(难溶于水的金属氢氧化物胶体)分散液。通过将所得到的水相与油相混合来制备混合液。
- [0219] (2) 悬浮工序
- [0220] 接着,使用上述混合液制备工序中得到的混合液,通过管线式乳化分散机进行使混合液悬浮的处理,制备内包有疏水性溶剂的单体液滴分散在水中的悬浮液。
- [0221] (3) 聚合工序
- [0222] 使上述悬浮工序中得到的悬浮液在氮环境中从40°C升温至80°C,在80°C的温度条件下搅拌24小时,进行聚合反应。通过该聚合反应,得到作为内包有疏水性溶剂的前体颗粒分散在水中的浆料液的前体组合物。
- [0223] (4) 溶剂除去工序
- [0224] 通过溶液中溶剂去除方法来除去前体颗粒内包的疏水性溶剂,由此得到包含中空颗粒和水的中空颗粒浆料。具体而言,在90°C的温度条件下,从容器底向上述聚合工序中得到的前体组合物中鼓入氮气12小时,由此将前体颗粒内包的疏水性溶剂置换为氮气。此时,每1分钟的氮气鼓入量设为与上述聚合工序中得到的前体组合物的体积相同的体积量。
- [0225] (5) 清洗工序和固液分离工序
- [0226] 通过稀硫酸来清洗(25°C,10分钟)在上述溶剂除去工序中得到的中空颗粒浆料,使pH成为5.5以下。接着,通过过滤将水分离,然后重新加入200份的离子交换水进行再浆料化,在室温(25°C)反复进行数次的水清洗处理(清洗、过滤、脱水),过滤分离得到固体成分。
- [0227] (6) 水分除去工序
- [0228] 通过真空干燥机在40°C的真空条件下对上述固液分离工序中得到的固体成分进行12小时加热处理,由此除去中空颗粒表面的水分,得到实施例1的中空颗粒。另外,所得到的中空颗粒中的壳聚合物的单体组成与供于聚合的聚合性单体的组成大致一致。对所得到的中空颗粒进行真密度、孔隙率、体积平均粒径(D<sub>v</sub>)、粒径分布(D<sub>v</sub>/D<sub>n</sub>)、相对介电常数和介电损耗角正切的测定。结果示于表1中。
- [0229] [实施例2]
- [0230] (1) 混合液制备工序
- [0231] 首先,将下述材料混合来制备油相。
- [0232] 二乙烯基苯(交联性烃单体) 8.7份
- [0233] 乙基乙烯基苯(单官能烃单体) 0.4份
- [0234] 乙二醇二甲基丙烯酸酯(含杂原子交联性单体) 27.3份
- [0235] 季戊四醇四丙烯酸酯(含杂原子交联性单体) 9.1份
- [0236] 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(油溶性聚合引发剂) 1.04份
- [0237] 疏水性溶剂:环己烷54.5份
- [0238] 接着,在搅拌槽中,在搅拌下,向在225份的离子交换水中溶解有7.83份的氯化镁

(水溶性多价金属盐)的水溶液中缓缓添加在55份的离子交换水中溶解有5.49份的氢氧化钠(碱金属氢氧化物)的水溶液,制备作为水相的氢氧化镁胶体(难溶于水的金属氢氧化物胶体)分散液。通过将所得到的水相与油相混合来制备混合液。

[0239] (2) 悬浮工序~(6) 水分除去工序

[0240] 使用上述混合液制备工序中得到的混合液并且将聚合工序中的聚合温度从80°C变更为65°C,除此以外,与实施例1同样地进行,得到实施例2的中空颗粒。对所得到的中空颗粒与实施例1同样地进行测定。另外,所得到的中空颗粒中的壳聚合物的单体组成与供于聚合的聚合性单体的组成大致一致。结果示于表1中。

[0241] [实施例3]

[0242] 将用于制备油相的各材料的量变更为表1中记载的量,除此以外,与实施例2同样地进行,得到实施例3的中空颗粒。对所得到的中空颗粒与实施例1同样地进行测定。另外,所得到的中空颗粒中的壳聚合物的单体组成与供于聚合的聚合性单体的组成大致一致。结果示于表1中。

[0243] [实施例4]

[0244] (1) 混合液制备工序

[0245] 首先,将下述材料混合来制备油相。

[0246] 乙二醇二甲基丙烯酸酯(含杂原子交联性单体)31.9份

[0247] 季戊四醇四丙烯酸酯(含杂原子交联性单体)9.1份

[0248] 苯乙烯(单官能烃单体)4.6份

[0249] 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(油溶性聚合引发剂)1.04份

[0250] 疏水性溶剂:环己烷54.5份

[0251] 接着,与实施例2同样地制备氢氧化镁胶体(难溶于水的金属氢氧化物胶体)分散液,通过将所得到的水相与油相混合来制备混合液。

[0252] (2) 悬浮工序~(6) 水分除去工序

[0253] 接着,使用上述混合液制备工序中得到的混合液,除此以外,与实施例2同样地进行,得到实施例4的中空颗粒。对所得到的中空颗粒与实施例1同样地进行测定。另外,所得到的中空颗粒中的壳聚合物的单体组成与供于聚合的聚合性单体的组成大致一致。结果示于表1中。

[0254] [实施例5]

[0255] 将用于制备油相的各材料的量变更为表1中记载的量,除此以外,与实施例4同样地进行,得到实施例5的中空颗粒。对所得到的中空颗粒与实施例1同样地进行测定。另外,所得到的中空颗粒中的壳聚合物的单体组成与供于聚合的聚合性单体的组成大致一致。结果示于表1中。

[0256] [实施例6]

[0257] (1) 混合液制备工序

[0258] 首先,将下述材料混合来制备油相。

[0259] 二乙烯基苯(交联性烃单体)22.5份

[0260] 乙基乙烯基苯(单官能烃单体)0.9份

[0261] 乙二醇二甲基丙烯酸酯(含杂原子交联性单体)7.8份

[0262] 季戊四醇四丙烯酸酯(含杂原子交联性单体) 7.8份

[0263] 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(油溶性聚合引发剂) 1.04份

[0264] 疏水性溶剂:庚烷60.8份

[0265] 接着,与实施例2同样地制备氢氧化镁胶体(难溶于水的金属氢氧化物胶体)分散液,通过将所得到的水相与油相混合来制备混合液。

[0266] (2) 悬浮工序~(6) 水分除去工序

[0267] 接着,使用上述混合液制备工序中得到的混合液,除此以外,与实施例2同样地进行,得到实施例6的中空颗粒。对所得到的中空颗粒与实施例1同样地进行测定。另外,所得到的中空颗粒中的壳聚合物的单体组成与供于聚合的聚合性单体的组成大致一致。结果示于表1中。

[0268] [比较例1]

[0269] (1) 混合液制备工序

[0270] 首先,将下述材料混合来制备油相。

[0271] 乙二醇二甲基丙烯酸酯(含杂原子交联性单体) 31.9份

[0272] 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(含杂原子交联性单体) 13.7份

[0273] 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(油溶性聚合引发剂) 1.04份

[0274] 疏水性溶剂:环己烷54.5份

[0275] 接着,在搅拌槽中,在搅拌下,向在225份的离子交换水中溶解有23.50份的氯化镁(水溶性多价金属盐)的水溶液中缓缓添加在55份的离子交换水中溶解有16.46份的氢氧化钠(碱金属氢氧化物)的水溶液,制备作为水相的氢氧化镁胶体(难溶于水的金属氢氧化物胶体)分散液。通过将所得到的水相与油相混合来制备混合液。

[0276] (2) 悬浮工序~(6) 水分除去工序

[0277] 使用上述混合液制备工序中得到的混合液,除此以外,与实施例2同样地进行,得到比较例1的中空颗粒。对所得到的中空颗粒与实施例1同样地进行测定。另外,所得到的中空颗粒中的壳聚合物的单体组成与供于聚合的聚合性单体的组成大致一致。结果示于表1中。

[0278] [比较例2]

[0279] 将用于制备油相的各材料的量变更为表1中记载的量,除此以外,与实施例2同样地进行,得到比较例2的中空颗粒。对所得到的中空颗粒与实施例1同样地进行测定。另外,所得到的中空颗粒中的壳聚合物的单体组成与供于聚合的聚合性单体的组成大致一致。结果示于表1中。

[0280] [表1]

[0281]

表1

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	比较例1	比较例2
<中空颗粒的制造条件>									
用于制备混合液的各种材料的量									
油相		37.5	8.7	3.9			22.5		4.4
二乙烯基苯	(份)	1.6	0.4	2.9			0.9		0.2
乙基丙烯酸酯	(份)		27.3	29.6	31.9	27.3	7.8	31.9	31.9
乙二酞二甲基丙烯酸酯	(份)							13.7	
三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯	(份)								
季戊四醇四丙烯酸酯	(份)		9.1	9.1	9.1	9.1	7.8		9.1
苯乙烯	(份)				4.6	9.1			
环己烷	(份)		54.5	54.5	54.5	54.5		54.5	54.5
庚烷	(份)	60.8					60.8		
2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)	(份)		1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04
过氧化二乙基乙酸叔丁酯	(份)	0.89							
水	(份)	280	280	280	280	280	280	280	280
氯化镁	(份)	15.67	7.83	7.83	7.83	7.83	7.83	23.50	7.83
氢氧化钠	(份)	10.97	5.49	5.49	5.49	5.49	5.49	16.46	5.49
聚合温度	(°C)	80	65	65	65	65	65	65	65
聚合时间	(小时)	24	24	24	24	24	24	24	24
有无利用溶液中溶剂去除方法的溶剂除去工序		有	有	有	有	有	有	有	有
<中空颗粒>									
单官能单体单元的含有比例(式(1)中的B的值)	(质量%)	4	0.8	6.45	10	20	2.4	0	0.4
含杂原子单体单元的含有比例	(质量%)	0	80	85	90	80	40	100	90
真密度(式(1)中的A的值)	(g/cm <sup>3</sup> )	1.010	1.160	1.170	1.180	1.160	1.090	1.200	1.180
通过式(1)算出的C的值		0.970	1.151	1.095	1.062	0.928	1.064	1.200	1.175
孔隙率	(%)	70	63	63	63	63	71	20	26
体积平均粒径(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
相对介电常数(1GHz)		1.37	1.54	1.55	1.56	1.54	1.43	1.88	1.79
介电损耗角正切(1GHz)		$6.12 \times 10^{-4}$	$8.41 \times 10^{-3}$	$8.90 \times 10^{-3}$	$9.38 \times 10^{-3}$	$8.40 \times 10^{-3}$	$1.51 \times 10^{-3}$	$9.53 \times 10^{-2}$	$7.56 \times 10^{-2}$

[0282] 具有包含树脂的壳和被该壳包围的中空部的中空颗粒,其中,树脂由包含交联性单体单元的壳聚合物构成、中空颗粒的真密度为1.18g/cm<sup>3</sup>以下、由式(1)算出的C的值为1.16以下的中空颗粒的孔隙率高,电绝缘性优异(实施例1~6)。

[0283] 另一方面,在中空颗粒的真密度过大的情况(比较例1)、由式(1)算出C的值过大的情况下(比较例1~2),中空颗粒的孔隙率低,电绝缘性也差。