



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116583544 A

(43) 申请公布日 2023. 08. 11

(21) 申请号 202180084265.2

(22) 申请日 2021.12.09

(30) 优先权数据

2020-209335 2020.12.17 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.06.14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/045347 2021.12.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/131127 JA 2022.06.23

(71) 申请人 积水化成品工业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 松浦春彦 松野晋弥

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 石腾飞

(51) Int.Cl.

C08F 12/34 (2006.01)

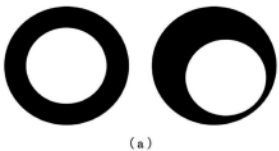
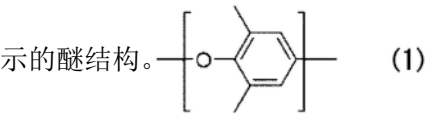
权利要求书1页 说明书22页 附图14页

(54) 发明名称

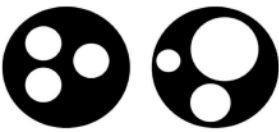
中空树脂颗粒、其制造方法和其用途

(57) 摘要

提供：具有壳体部和被该壳体部包围的中空部分、且可以实现低介电化、低介电损耗角正切化、可以体现优异的耐热性的、中空树脂颗粒。另外，提供简易地制造这种中空树脂颗粒的方法。进而，提供这种中空树脂颗粒的用途。本发明的实施方式的中空树脂颗粒具有：壳体部和被该壳体部包围的中空部分，该壳体部具有由式(1)表



(a)

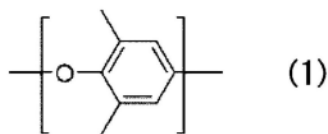


(b)



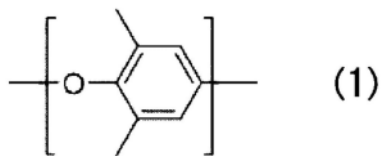
(c)

1. 一种中空树脂颗粒,其具有:壳体部和被该壳体部包围的中空部分,
该壳体部具有由式(1)表示的醚结构,



2. 根据权利要求1所述的中空树脂颗粒,其平均粒径为0.1 μm ~50.0 μm 。
3. 根据权利要求1或2所述的中空树脂颗粒,其中,所述中空部分包含1个中空区域。
4. 根据权利要求1或2所述的中空树脂颗粒,其中,所述中空部分包含多个中空区域。
5. 根据权利要求1或2所述的中空树脂颗粒,其中,所述中空部分由多孔质结构构成。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的中空树脂颗粒,其中,将所述中空树脂颗粒在氮气气氛下、以10℃/分钟进行升温时的5%热失重温度为300℃以上。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的中空树脂颗粒,其用于半导体构件用树脂组合物。
8. 根据权利要求1~6中任一项所述的中空树脂颗粒,其用于涂料组合物。
9. 根据权利要求1~6中任一项所述的中空树脂颗粒,其用于绝热性树脂组合物。
10. 根据权利要求1~6中任一项所述的中空树脂颗粒,其用于光扩散性树脂组合物。
11. 根据权利要求1~6中任一项所述的中空树脂颗粒,其用于光扩散薄膜。
12. 一种半导体构件用树脂组合物,其包含权利要求1~6中任一项所述的中空树脂颗粒。
13. 一种涂料组合物,其包含权利要求1~6中任一项所述的中空树脂颗粒。
14. 一种绝热性树脂组合物,其包含权利要求1~6中任一项所述的中空树脂颗粒。
15. 一种光扩散性树脂组合物,其包含权利要求1~6中任一项所述的中空树脂颗粒。
16. 一种光扩散薄膜,其包含权利要求1~6中任一项所述的中空树脂颗粒。
17. 一种中空树脂颗粒的制造方法,其为权利要求1~11中任一项所述的中空树脂颗粒的制造方法,

所述制造方法使具有由式(1)表示的醚结构的化合物(A) 20重量份~80重量份与跟该化合物(A)反应的单体(B) 80重量份~20重量份在非反应性溶剂的存在下、在水系介质中进行反应,其中,将化合物(A)与单体(B)的总量设为100重量份,



中空树脂颗粒、其制造方法和其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及中空树脂颗粒、其制造方法和其用途。

背景技术

[0002] 为谋求使用了电子设备的信息处理的高速化,尝试了将多层印刷基板的绝缘层进行低介电化、低介电损耗角正切化。作为其一环,使具有壳体部与被该壳体部包围的中空部分的中空颗粒混合存在于热固性树脂中,以在树脂层导入空域,并研究谋求低介电化、低介电损耗角正切化。

[0003] 对于这种用途中使用的中空树脂颗粒,例如要求对该中空树脂颗粒混合存在的热固性树脂进行成型加工时使用、软钎料时即使进行加热,该中空树脂颗粒中也不产生实质性的变化的高耐热性。

[0004] 另外,中空树脂颗粒中如果存在有水分,则上述那样的加热时该水分蒸发成为脱气,有破坏绝缘层的可靠性的可能性。因此,要求这种用途中使用的中空树脂颗粒的吸水率低。

[0005] 作为中空树脂颗粒,报道了,将以三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯为代表的丙烯酸类多官能单体作为主成分的单体与疏水性溶剂一起进行悬浮聚合,从而得到丙烯酸类中空树脂颗粒(专利文献1)。

[0006] 作为中空树脂颗粒,报道了,将以三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯为代表的丙烯酸类多官能单体和以甲基丙烯酸甲酯为代表的丙烯酸类单官能单体作为主成分的单体与疏水性溶剂一起进行悬浮聚合,从而得到被壳体包围的中空包含多个中空区域的中空树脂颗粒(专利文献2)。

[0007] 作为中空树脂颗粒,报道了,通过将二乙烯基苯与碳数8~18的饱和烃类(更具体而言,十六烷)一起进行悬浮聚合,从而得到苯乙烯系中空树脂颗粒(专利文献3)。

[0008] 作为中空树脂颗粒,报道了,将使多官能单体和单官能单体聚合而得到的中空树脂颗粒配混于树脂,从而形成绝缘特性优异、低介电常数且低介电损耗角正切的有机绝缘材料,作为具体的单体,使用苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、二乙烯基苯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯等(专利文献4)。

[0009] 作为中空树脂颗粒,报道了苯乙烯系中空树脂颗粒,其的壳体为交联性单体的聚合物和共聚物、和该交联性单体与单官能性单体的共聚物中的任意者,且具有单相结构,代表性地,其是将二乙烯基苯与碳数8~18的饱和烃类(更具体而言,十六烷)一起进行悬浮聚合从而得到的,报道了包含该中空树脂颗粒和热固性树脂的树脂组合物适合于制造电子设备等中使用的多层印刷电路板(专利文献5)。

[0010] 通常,对于丙烯酸类树脂,已知介电常数、介电损耗角正切的数值高、耐热性不充分、吸水率高。由此,专利文献1、专利文献2中记载的丙烯酸类中空树脂颗粒不适于出于实现树脂层的低介电化、低介电损耗角正切化的目的、对树脂层赋予高耐热性的目的、抑制树脂层的吸水性的目的。

[0011] 专利文献3中记载的苯乙烯系中空树脂颗粒与丙烯酸类中空树脂颗粒相比,由相对介电常数、介电损耗角正切低的原料(交联性聚苯乙烯)形成。因此,出于实现树脂层的低介电化、低介电损耗角正切化的目的,可以说是有效的颗粒。然而,在其制造中,使用碳数8~18的饱和烃类(具体而言,十六烷),因此,难以进行基于蒸馏等的自中空部分的溶剂去除,碳数8~18的饱和烃类残留于得到的苯乙烯系中空树脂颗粒中,难以获得将中空部分完全置换为空气而得到的苯乙烯系中空树脂颗粒。另外,为了形成将中空部分完全置换为空气的苯乙烯系中空树脂颗粒,为了上述那样的溶剂去除,耗费制造成本。进而,专利文献3中记载的苯乙烯系中空树脂颗粒的耐热性不充分。

[0012] 专利文献4中记载的中空树脂颗粒中并用了苯乙烯系单体与介电常数、介电损耗角正切的数值高的丙烯酸类单体,因此,树脂层的低介电化、低介电损耗角正切化不充分。另外,专利文献4中,作为耐热性的指导方针,示出氮气气氛化、10℃/分钟的升温条件下的基于TG-DTA测定的10%失重温度,但耐热性不充分。

[0013] 专利文献5中记载的中空树脂颗粒与专利文献3中记载的苯乙烯系中空树脂颗粒同样地,其制造中使用碳数8~18的饱和烃类(更具体而言,十六烷),因此,难以进行基于蒸馏等的自中空部分的溶剂去除,碳数8~18的饱和烃类残留于得到的苯乙烯系中空树脂颗粒中,难以得到将中空部分完全置换为空气的苯乙烯系中空树脂颗粒。另外,为了形成将中空部分完全置换为空气的苯乙烯系中空树脂颗粒,为了上述那样的溶剂去除,耗费制造成本。进而,专利文献5中记载的苯乙烯系中空树脂颗粒的耐热性不充分。

[0014] 现有技术文献

[0015] 专利文献

[0016] 专利文献1:日本专利第6513273号公报

[0017] 专利文献2:日本专利第4445495号公报

[0018] 专利文献3:日本特开2002-080503号公报

[0019] 专利文献4:日本特开2000-313818号公报

[0020] 专利文献5:日本专利第4171489号公报

发明内容

[0021] 发明要解决的问题

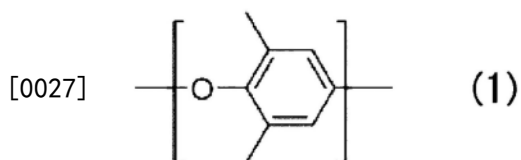
[0022] 本发明是为了解决上述现有的课题而作出的,其主要目的在于,提供一种中空树脂颗粒,其具有:壳体部和被该壳体部包围的中空部分,可以实现低介电化、低介电损耗角正切化,可以体现优异的耐热性。另外,提供:简易地制造这种中空树脂颗粒的方法。进而,提供:这种中空树脂颗粒的用途。

[0023] 用于解决问题的方案

[0024] 本发明的实施方式的中空树脂颗粒具有:

[0025] 壳体部和被该壳体部包围的中空部分,

[0026] 该壳体部具有由式(1)表示的醚结构。



[0028] 一个实施方式中,本发明的实施方式的中空树脂颗粒的平均粒径为 $0.1\mu\text{m}\sim 50.0\mu\text{m}$ 。

[0029] 一个实施方式中,上述中空部分包含1个中空区域。

[0030] 一个实施方式中,上述中空部分包含多个中空区域。

[0031] 一个实施方式中,上述中空部分由多孔质结构构成。

[0032] 一个实施方式中,将上述中空树脂颗粒在氮气气氛下、以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 进行升温时的5%热失重温度为 300°C 以上。

[0033] 一个实施方式中,本发明的实施方式的中空树脂颗粒用于半导体构件用树脂组合物。

[0034] 一个实施方式中,本发明的实施方式的中空树脂颗粒用于涂料组合物。

[0035] 一个实施方式中,本发明的实施方式的中空树脂颗粒用于绝热性树脂组合物。

[0036] 一个实施方式中,本发明的实施方式的中空树脂颗粒用于光扩散性树脂组合物。

[0037] 一个实施方式中,本发明的实施方式的中空树脂颗粒用于光扩散薄膜。

[0038] 本发明的实施方式的半导体构件用树脂组合物包含本发明的实施方式的中空树脂颗粒。

[0039] 本发明的实施方式的涂料组合物包含本发明的实施方式的中空树脂颗粒。

[0040] 本发明的实施方式的绝热性树脂组合物包含本发明的实施方式的中空树脂颗粒。

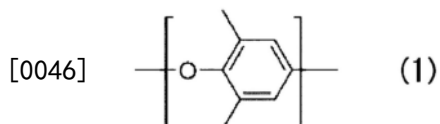
[0041] 本发明的实施方式的光扩散性树脂组合物包含本发明的实施方式的中空树脂颗粒。

[0042] 本发明的实施方式的光扩散薄膜包含本发明的实施方式的中空树脂颗粒。

[0043] 本发明的实施方式的制造方法为

[0044] 本发明的实施方式的中空树脂颗粒的制造方法,

[0045] 所述制造方法使具有由式(1)表示的醚结构的化合物(A) 20重量份 $\sim$ 80重量份与跟该化合物(A)反应的单体(B) 80重量份 $\sim$ 20重量份(将化合物(A)与单体(B)的总量设为100重量份)在非反应性溶剂的存在下、在水系介质中进行反应。



[0047] 发明的效果

[0048] 根据本发明的实施方式,可以提供:具有壳体部和被该壳体部包围的中空部分、且可以实现低介电化、低介电损耗角正切化、可以体现优异的耐热性的中空树脂颗粒。另外,可以提供:简易地制造这种中空树脂颗粒的方法。进而,可以提供:这种中空树脂颗粒的用途。

附图说明

- [0049] 图1为说明中空部分的结构概要剖视图。
- [0050] 图2为实施例1中得到的中空树脂颗粒(1)的截面照片图。
- [0051] 图3为实施例2中得到的中空树脂颗粒(2)的截面照片图。
- [0052] 图4为实施例3中得到的中空树脂颗粒(3)的截面照片图。
- [0053] 图5为实施例4中得到的中空树脂颗粒(4)的截面照片图。
- [0054] 图6为实施例5中得到的中空树脂颗粒(5)的截面照片图。
- [0055] 图7为实施例6中得到的中空树脂颗粒(6)的截面照片图。
- [0056] 图8为实施例7中得到的中空树脂颗粒(7)的截面照片图。
- [0057] 图9为实施例8中得到的中空树脂颗粒(8)的TEM照片图。
- [0058] 图10为实施例9中得到的中空树脂颗粒(9)的TEM照片图。
- [0059] 图11为实施例10中得到的中空树脂颗粒(10)的截面照片图。
- [0060] 图12为实施例11中得到的中空树脂颗粒(11)的截面照片图。
- [0061] 图13为比较例1中得到的颗粒(C1)的截面照片图。
- [0062] 图14为比较例2中得到的颗粒(C2)的TEM照片图。
- [0063] 图15为实施例1中得到的中空树脂颗粒(1)的紫外可见近红外光谱反射光谱图。

具体实施方式

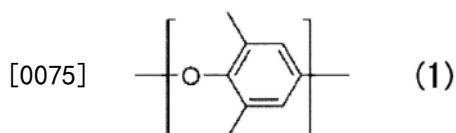
- [0064] 以下,对本发明的实施方式进行了说明,但本发明不限于这些实施方式。
- [0065] 《《1.中空树脂颗粒》》
- [0066] 《1-1.中空树脂颗粒的结构和特性》
- [0067] 本发明的实施方式的中空树脂颗粒是具有壳体部和被该壳体部包围的中空部分的中空树脂颗粒。此处所谓中空是指:内部被树脂以外的物质、例如气体、液体等充满的状态,在能进一步体现本发明的效果的方面,优选是指被气体充满的状态。
- [0068] 壳体部和被该壳体部包围的中空部分如图1(a)的概要剖视图所示,可以包含1个中空区域,也可以如图1(b)的概要剖视图所示,包含多个中空区域。
- [0069] 壳体部和被该壳体部包围的中空部分也可以如图1(c)的概要剖视图所示,由多孔质结构构成。如此中空部分为多孔质结构的情况下,可以为中空部分包含1个中空区域(连续孔)的情况和包含多个中空区域(独立孔)的情况和包含它们的混合形态的情况。
- [0070] 本发明的实施方式的中空树脂颗粒的平均粒径优选 $0.1\mu\text{m}\sim 50.0\mu\text{m}$ 、更优选 $0.1\mu\text{m}\sim 40.0\mu\text{m}$ 、进一步优选 $0.2\mu\text{m}\sim 30.0\mu\text{m}$ 、特别优选 $0.3\mu\text{m}\sim 20.0\mu\text{m}$ 。中空树脂颗粒的平均粒径如果处于上述范围内,则本发明的效果能进一步体现。本发明的实施方式的中空树脂颗粒的平均粒径超过上述范围而过小的情况下,壳体部的厚度相对变薄,因此,有不能成为具有足够的强度的中空树脂颗粒的担心。本发明的实施方式的中空树脂颗粒的平均粒径超过上述范围而过大的情况下,有变得不易引起悬浮聚合中单体成分聚合而产生的聚合物与溶剂的相分离的担心,由此,有壳体部的形成变困难的担心。
- [0071] 对于本发明的实施方式的中空树脂颗粒,在氮气气氛下、以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 进行升温时的5%热失重温度优选 300°C 以上、更优选 320°C 以上、进一步优选 340°C 以上、特别优选 360°C 以上。上述5%热失重温度的上限现实上优选 500°C 以下。本发明的实施方式的中空树脂

颗粒的、在氮气气氛下、以10℃/分钟进行升温时的5%热失重温度如果处于上述范围内,则本发明的实施方式的中空树脂颗粒可以体现优异的耐热性。本发明的实施方式的中空树脂颗粒的、在氮气气氛下、以10℃/分钟进行升温时的5%热失重温度超过上述范围而过小时,例如将中空树脂颗粒与热固性树脂混合的情况下,由于用于固化反应的加热而颗粒中会产生变形,失去中空部分,从而有低介电效果、低介电损耗角正切化效果会降低的担心。

[0072] 对于本发明的实施方式的中空树脂颗粒,将该中空树脂颗粒在40℃、95%RH的气氛下静置96小时后的水分含有率优选0.50重量%以下、更优选0.45重量%以下、进一步优选0.40重量%以下、特别优选0.35重量%以下。上述水分含有率越低越好,优选0重量%以上。将中空树脂颗粒在40℃、95%RH的气氛下静置96小时后的水分含有率如果处于上述范围内,则本发明的效果能进一步体现。将中空树脂颗粒在40℃、95%RH的气氛下静置96小时后的水分含有率超过上述范围而过小时,有中空树脂颗粒的吸水率变高的担心。

[0073] 《1-2.壳体部》

[0074] 壳体部具有由式(1)表示的醚结构。



[0076] 壳体部优选包含具有由式(1)表示的醚结构的聚合物(P)。壳体部通过包含这种聚合物(P),从而本发明的效果能进一步体现。

[0077] 聚合物(P)可以仅为1种,也可以为2种以上。

[0078] 对于壳体部中的聚合物(P)的含有比率,在能进一步体现本发明的效果的方面,优选60重量%~100重量%、更优选70重量%~100重量%、进一步优选80重量%~100重量%、特别优选90重量%~100重量%。

[0079] 壳体部在不有损本发明的效果的范围内可以包含任意适当的其他成分。

[0080] <聚合物(P)>

[0081] 作为聚合物(P),只要具有由式(1)表示的醚结构即可,可以在不有损本发明的效果的范围内采用任意适当的聚合物。在能进一步体现本发明的效果的方面,作为这种聚合物(P),优选可以举出通过具有由式(1)表示的醚结构的化合物(A)与跟该化合物(A)反应的单体(B)的反应而得到的聚合物。

[0082] 具有由式(1)表示的醚结构的化合物(A)可以仅为1种,也可以为2种以上。

[0083] 跟具有由式(1)表示的醚结构的化合物反应的单体(B)可以仅为1种,也可以为2种以上。

[0084] 对于化合物(A)与单体(B)的比率,将化合物(A)与单体(B)的总量设为100重量份的情况下,以重量份比(化合物(A):单体(B))计、优选(20重量份~80重量份):(80重量份~20重量份)。

[0085] 作为上述优选比率的一实施方式,更优选(50重量份~80重量份):(50重量份~20重量份)、进一步优选(55重量份~75重量份):(45重量份~25重量份)、特别优选(60重量份~70重量份):(40重量份~30重量份)。

[0086] 作为上述优选比率的另一实施方式,更优选(30重量份~70重量份):(70重量份~30重量份)、进一步优选(35重量份~65重量份):(65重量份~35重量份)、特别优选(40重量

为这种添加剂(C),例如可以举出非交联性聚合物、分散稳定剂、表面活性剂、聚合引发剂。

[0099] 通过包含非交联性聚合物作为添加剂(C),从而促进伴有反应进行而生成的聚合物(P)与溶剂的相分离,能促进壳体形成。

[0100] 作为非交联性聚合物,例如可以举出选自聚烯烃、苯乙烯系聚合物、(甲基)丙烯酸系聚合物、苯乙烯-(甲基)丙烯酸系聚合物组成的组中的至少1种。

[0101] 作为聚烯烃,例如可列举出聚乙烯、聚丙烯、聚 α -烯烃等。从在单体组合物中的溶解性的观点出发,优选在原料使用长链的 α -烯烃的侧链结晶性聚烯烃、茂金属催化剂所制造的低分子量聚烯烃或烯烃低聚物的使用。

[0102] 作为苯乙烯系聚合物,例如可以举出聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物等。

[0103] 作为(甲基)丙烯酸系聚合物,例如可以举出聚(甲基)丙烯酸甲酯、聚(甲基)丙烯酸乙酯、聚(甲基)丙烯酸丁酯、聚(甲基)丙烯酸丙酯等。

[0104] 作为苯乙烯-(甲基)丙烯酸系聚合物,例如可以举出苯乙烯-(甲基)丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-(甲基)丙烯酸乙酯共聚物、苯乙烯-(甲基)丙烯酸丁酯共聚物、苯乙烯-(甲基)丙烯酸丙酯共聚物等。

[0105] 《1-3.中空树脂颗粒的相对介电常数》

[0106] 本发明的实施方式的中空树脂颗粒的相对介电常数优选为1.0~2.5,更优选为1.0~2.4,进一步优选为1.0~2.3。若基于本发明的实施方式的中空树脂颗粒的相对介电常数为上述范围内,则可进一步显现本发明的效果。基于本发明的实施方式的中空树脂颗粒的相对介电常数高于2.5时,使中空树脂颗粒即使混在例如热固性树脂中,也无法获得充分的低介电化效果。

[0107] 本发明的实施方式的中空树脂颗粒的相对介电常数例如可以参考“混合体系的介电常数”(应用物理、第27卷、第8号(1958))而算出。将分散介质与中空树脂颗粒的混合体系的相对介电常数设为 ϵ ,将成为分散介质的基材(例如,聚酰亚胺或环氧基等树脂组合物)的相对介电常数设为 ϵ_1 ,将中空树脂颗粒的相对介电常数设为 ϵ_2 ,将混合体系中的中空树脂颗粒的体积率设为 ϕ 时,下式成立。即,若实验上求出 ϵ 、 ϵ_1 、 ϕ ,则可计算出中空树脂颗粒的相对介电常数 ϵ_2 。

$$[0108] \quad \frac{\epsilon - \epsilon_1}{\epsilon + 2\epsilon_1} = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} \phi$$

[0109] 需要说明的是,分散介质与中空树脂颗粒的混合体系中的中空树脂颗粒的体积率 ϕ 可如下式求出。

$$[0110] \quad \phi = \frac{\frac{\text{混合体系中的中空树脂颗粒的重量}(g)}{\text{中空树脂颗粒的密度}(g/cm^3)}}{\frac{\text{混合体系中的中空树脂颗粒的重量}(g)}{\text{中空树脂颗粒的密度}(g/cm^3)} + \frac{\text{混合体系中的基材的重量}(g)}{\text{基材的密度}(g/cm^3)}}$$

[0111] 中空树脂颗粒的密度可以使用比重瓶(COTEC Corporation制、TQC50mL比重瓶)与作为液状聚合物的制品名“ARUFON(商标)UP-1080”(东亚合成株式会社制、密度1.05g/cm³)而实验上求出。具体而言,是以中空树脂颗粒的比例成为10重量%的方式,使用行星式搅拌消泡剂(Kurabo Industries Ltd.制、“Mazerustar KK-250”)将中空树脂颗粒与ARUFON

UP-1080进行消泡搅拌,并制作评价用混合物。将评价用混合物填充于容量50mL的比重瓶中,由充满混合物的比重瓶的重量减去空白状态的比重瓶的重量,计算出所填充的评价用混合物的重量。可使用下式而从该值算出中空树脂颗粒的密度。

$$[0112] \quad \text{中空树脂颗粒的密度 (g/cm}^3\text{)} = \frac{\text{评价用混合物的重量 (g)} \times 0.1}{50(\text{cm}^3) - \frac{\text{评价用混合物的重量 (g)} \times 0.9}{\text{UP-1080密度 (g/cm}^3\text{)}}}$$

[0113] 《1-4. 中空树脂颗粒的用途》

[0114] 本发明的实施方式的中空树脂颗粒能用于各种用途。在能进一步运用本发明的效果的方面,本发明的实施方式的中空树脂颗粒适合于半导体构件,代表性地能适合用于半导体构件用树脂组合物。另外,本发明的实施方式的中空树脂颗粒除对上述半导体构件用树脂组合物的用途之外,例如还可以用于涂料组合物、化妆品、纸覆盖组合物、绝热性组合物、光扩散性组合物、光扩散薄膜等用途。

[0115] <半导体构件用树脂组合物>

[0116] 本发明的实施方式的中空树脂颗粒可以实现低介电化、低介电损耗角正切化,可以体现优异的耐热性,因此,可以适合用于半导体构件用树脂组合物。

[0117] 本发明的实施方式的半导体构件用树脂组合物包含本发明的实施方式的中空树脂颗粒。

[0118] 半导体构件是指:构成半导体的构件,例如可以举出半导体封装体、半导体组件。本说明书中,半导体构件用树脂组合物是指:用于半导体构件的树脂组合物。

[0119] 半导体封装体是指:将IC芯片作为必须构成构件,使用选自模树脂、底部填充材料、模底部填充材料、芯片接合材料、半导体封装体基板用预浸料、半导体封装体基板用覆金属层叠板、和半导体封装体用印刷电路板的积层材料中的至少1种构件而构成者。

[0120] 半导体组件是指:将半导体封装体作为必须构成构件,使用选自印刷电路板用预浸料、印刷电路板用覆金属层叠板、印刷电路板用积层材料、阻焊剂材、覆盖薄膜、电磁波屏蔽薄膜、和印刷电路板用粘接片中的至少1种构件而构成者。

[0121] <涂料组合物>

[0122] 本发明的实施方式的中空树脂颗粒能对包含其的涂膜赋予优异的外观,因此,适合用于涂料组合物。

[0123] 本发明的实施方式的涂料组合物包含本发明的实施方式的中空树脂颗粒。

[0124] 本发明的实施方式的涂料组合物优选包含选自粘结剂树脂和UV固化性树脂中的至少1种。粘结剂树脂可以仅为1种,也可以为2种以上。UV固化性树脂可以仅为1种,也可以为2种以上。

[0125] 作为粘结剂树脂,在不有损本发明的效果的范围内可以采用任意适当的粘结剂树脂。作为这种粘结剂树脂,例如可以举出可溶于有机溶剂或水的树脂、可以分散于水中的乳液型的水性树脂。作为粘结剂树脂,具体而言,例如可以举出丙烯酸类树脂、醇酸树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂、氯化聚烯烃树脂、无定形聚烯烃树脂。

[0126] 作为UV固化性树脂,在不有损本发明的效果的范围内可以采用任意适当的UV固化性树脂。作为这种UV固化性树脂,例如可以举出多官能(甲基)丙烯酸酯树脂、多官能氨基甲酸酯丙烯酸酯树脂,优选多官能(甲基)丙烯酸酯树脂,更优选在1分子中具有3个以上的(甲基)丙烯酰基的多官能(甲基)丙烯酸酯树脂。作为在1分子中具有3个以上的(甲基)丙烯酰

基的多官能(甲基)丙烯酸酯树脂,具体而言,例如可以举出三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、1,2,4-环己烷四(甲基)丙烯酸酯、五聚甘油三丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇三丙烯酸酯、三季戊四醇六丙烯酸酯。

[0127] 本发明的实施方式的涂料组合物包含选自粘结剂树脂和UV固化性树脂中的至少1种的情况下,其含有比率可以根据目的而采用任意适当的含有比率。代表性地,相对于选自粘结剂树脂(乳液型的水性树脂的情况下,为固体成分换算)和UV固化性树脂中的至少1种与本发明的实施方式的中空树脂颗粒的总量,本发明的实施方式的中空树脂颗粒优选5重量%~50重量%、更优选10重量%~50重量%、进一步优选20重量%~40重量%。

[0128] 使用UV固化性树脂的情况下,优选并用光聚合引发剂。作为光聚合引发剂,在不有损本发明的效果的范围内可以采用任意适当的光聚合引发剂。作为这种光聚合引发剂,例如可以举出苯乙酮类、苯偶姻类、二苯甲酮类、氧化膦类、缩酮类、 α -羟基烷基苯酮类、 α -氨基烷基苯酮、蒽醌类、噻吨酮类、偶氮化合物、过氧化物类(记载于日本特开2001-139663号公报等)、2,3-二烷基二酮化合物类、二硫醚化合物类、氟胺化合物类、芳香族铈类、镧盐类、硼酸盐、活性卤素化合物、 α -酰基肟酯。

[0129] 本发明的实施方式的涂料组合物可以包含溶剂。溶剂可以仅为1种,也可以为2种以上。本发明的实施方式的涂料组合物包含溶剂的情况下,其含有比率根据目的而可以采用任意适当的含有比率。

[0130] 作为溶剂,在不有损本发明的效果的范围内可以采用任意适当的溶剂。作为这种溶剂,优选可以使粘结剂树脂或UV固化性树脂溶解或分散的溶剂。作为这种溶剂,如果为油系涂料,则例如可以举出甲苯、二甲苯等烃系溶剂;甲乙酮、甲基异丁基酮等酮系溶剂;乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯系溶剂;二氧杂环己烷、乙二醇二乙醚、乙二醇单丁醚等醚系溶剂,如果为水系涂料,则例如可以举出水、醇类。

[0131] 本发明的实施方式的涂料组合物根据需要也可以实施稀释以调整粘度。作为稀释剂,根据目的而可以采用任意适当的稀释剂。作为这种稀释剂,可以举出前述的溶剂。稀释剂可以仅为1种,也可以为2种以上。

[0132] 本发明的实施方式的涂料组合物根据需要可以包含其他成分、例如涂面调节剂、流动性调节剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、固化催化剂、体质颜料、着色颜料、金属颜料、云母粉颜料、染料。

[0133] 使用本发明的实施方式的涂料组合物形成涂膜的情况下,作为其涂覆方法,根据目的而可以采用任意适当的涂覆方法。作为这种涂覆方法,例如可以举出喷雾涂装法、辊涂装法、刷涂法、涂覆逆转辊涂布法、凹版涂布法、模涂布法、逗点涂布法、喷雾涂布法。

[0134] 使用本发明的实施方式的涂料组合物形成涂膜的情况下,作为其形成方法,根据目的而可以采用任意适当的形成方法。作为这种形成方法,例如可以举出如下方法:涂覆于基材的任意涂覆面制作涂覆膜,使该涂覆膜干燥后,根据需要使涂覆膜固化,从而形成涂膜。作为基材,例如可以举出金属、木材、玻璃、塑料(PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)、PC(聚碳酸酯)、丙烯酸类树脂、TAC(三乙酰基纤维素)等)。

[0135] <绝热性树脂组合物>

[0136] 本发明的实施方式的中空树脂颗粒能对包含其的涂膜赋予优异的绝热性,因此,能适合用于绝热性树脂组合物。包含本发明的实施方式的中空树脂颗粒的涂膜在从紫外光至近红外光的波长范围内能体现优异的反射率。

[0137] 本发明的实施方式的绝热性树脂组合物包含本发明的实施方式的中空树脂颗粒。

[0138] 本发明的实施方式的绝热性树脂组合物优选包含选自粘结剂树脂和UV固化性树脂中的至少1种。关于粘结剂树脂、UV固化性树脂,可以援用关于前述涂料组合物的说明。

[0139] 本发明的实施方式的绝热性树脂组合物可以包含溶剂。关于溶剂,可以援用关于前述涂料组合物的说明。

[0140] 本发明的实施方式的绝热性树脂组合物根据需要可以实施稀释以调整粘度。作为稀释剂,可以援用关于前述涂料组合物的说明。

[0141] 本发明的实施方式的绝热性树脂组合物根据需要可以包含其他成分、例如涂面调节剂、流动性调节剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、固化催化剂、体质颜料、着色颜料、金属颜料、云母粉颜料、染料。

[0142] 作为使用本发明的实施方式的绝热性树脂组合物形成涂膜时的涂覆方法、形成方法,可以援用关于前述涂料组合物的说明。

[0143] <光扩散性树脂组合物>

[0144] 本发明的实施方式的中空树脂颗粒能对包含其的涂膜赋予优异的光扩散性,因此,能适合用于光扩散性树脂组合物。

[0145] 本发明的实施方式的光扩散性树脂组合物包含本发明的实施方式的中空树脂颗粒。

[0146] 本发明的实施方式的光扩散性树脂组合物优选包含选自粘结剂树脂和UV固化性树脂中的至少1种。关于粘结剂树脂、UV固化性树脂,可以援用关于前述涂料组合物的说明。

[0147] 本发明的实施方式的光扩散性树脂组合物可以包含溶剂。关于溶剂,可以援用关于前述涂料组合物的说明。

[0148] 本发明的实施方式的光扩散性树脂组合物根据需要可以实施稀释以调整粘度。作为稀释剂,可以援用关于前述涂料组合物的说明。

[0149] 本发明的实施方式的光扩散性树脂组合物根据需要可以包含其他成分、例如涂面调节剂、流动性调节剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、固化催化剂、体质颜料、着色颜料、金属颜料、云母粉颜料、染料。

[0150] 作为使用本发明的实施方式的光扩散性树脂组合物形成涂膜时的涂覆方法、形成方法,可以援用关于前述涂料组合物的说明。

[0151] <光扩散薄膜>

[0152] 本发明的实施方式的中空树脂颗粒能对具备包含其的涂膜的薄膜赋予优异的光扩散性,因此,也能适合用于光扩散薄膜。

[0153] 本发明的实施方式的光扩散薄膜包含本发明的实施方式的中空树脂颗粒。

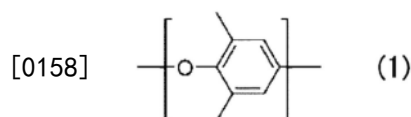
[0154] 本发明的实施方式的光扩散薄膜包含:由本发明的实施方式的光扩散性树脂组合物形成的光扩散层和基材。需要说明的是,光扩散层可以为光扩散薄膜的最外层,也可以不是最外层。本发明的实施方式的光扩散薄膜根据目的而可以包含任意适当的其他层。作为这种其他层,例如可以举出保护层、硬涂层、平坦化层、高折射率层、绝缘层、导电性树脂层、

导电性金属微粒层、导电性金属氧化物微粒层、底涂层。

[0155] 作为基材,例如可以举出金属、木材、玻璃、塑料薄膜、塑料片、塑料透镜、塑料面板、阴极射线管、荧光显示管、液晶显示板。作为构成塑料薄膜、塑料片、塑料透镜、塑料面板的塑料,例如可以举出PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)、PC(聚碳酸酯)、丙烯酸类树脂、TAC(三乙酰基纤维素)。

[0156] 《《2.中空树脂颗粒的制造方法》》

[0157] 本发明的实施方式的中空树脂颗粒的制造方法使具有由式(1)表示的醚结构的化合物(A) 20重量份~80重量份与跟该化合物(A)反应的单体(B) 20重量份~80重量份(将化合物(A)与单体(B)的总量设为100重量份)在非反应性溶剂的存在下、在水系介质中进行反应。



[0159] 根据上述制造方法,能简易地制造本发明的实施方式的中空树脂颗粒。

[0160] 通过使化合物(A)与单体(B)在非反应性溶剂的存在下、在水系介质中进行反应,从而能得到本发明的实施方式的中空树脂颗粒。代表性地,本发明的实施方式的中空树脂颗粒可以通过将化合物(A)和单体(B)供于悬浮聚合反应而制造。

[0161] 悬浮聚合代表性地是使用了包含水系介质的水相、和包含化合物(A)、单体(B)和非反应性溶剂的油相的悬浮聚合,优选在包含水系介质的水相中添加包含化合物(A)、单体(B)和非反应性溶剂的油相使其分散并加热而进行悬浮聚合。

[0162] 分散只要在水相中使油相以液滴状存在即可,在不有损本发明的效果的范围内可以采用任意适当的分散方法。作为这种分散方法,代表性地为使用了均质混合器、均化器的分散方法,例如可以举出Polytron均质器、超声波均化器、高压均化器等。

[0163] 聚合温度只要为适于悬浮聚合的温度即可,在不有损本发明的效果的范围内可以采用任意适当的聚合温度。作为这种聚合温度,优选30℃~80℃。

[0164] 聚合时间只要为适于悬浮聚合的时间即可,在不有损本发明的效果的范围内可以采用任意适当的聚合时间。作为这种聚合时间,优选1小时~48小时。

[0165] 聚合后优选进行的后加热是为了得到完成度高的中空树脂颗粒而适合的处理。

[0166] 聚合后优选进行的后加热的温度在不有损本发明的效果的范围内可以采用任意适当的温度。作为这种后加热的温度,优选70℃~120℃。

[0167] 聚合后优选进行的后加热的时间在不有损本发明的效果的范围内可以采用任意适当的时间。作为这种后加热的时间,优选1小时~24小时。

[0168] 作为化合物(A)、单体(B),能直接引用《《1.中空树脂颗粒》》的《1-2.壳体部》的<聚合物(P)>的项目中的说明。

[0169] 化合物(A)与单体(B)的含有比率能直接引用《《1.中空树脂颗粒》》的《1-2.壳体部》的<聚合物(P)>的项目中的说明。

[0170] 作为水系介质,例如可以举出水、水与低级醇(甲醇、乙醇等)的混合介质等。

[0171] 水系介质的用量在不有损本发明的效果的范围内可以采用任意适当的量。这种水系介质的用量代表性地为在水相中加入油相进行悬浮的悬浮聚合反应中该反应适当进行

的量,相对于化合物(A)与单体(B)与非反应性溶剂的总量100重量份,优选100重量份~5000重量份、更优选150重量份~2000重量份。

[0172] 非反应性溶剂是与具有由式(1)表示的醚结构的化合物(A)和跟化合物(A)反应的单体(B)的任意者均不引起化学反应的溶剂,优选有机溶剂。非反应性溶剂代表性地作为对颗粒提供空域的中空化剂发挥作用。作为非反应性溶剂,例如可以举出庚烷、己烷、甲苯、环己烷、乙酸甲酯、乙酸乙酯、甲乙酮、氯仿、四氯化碳。在自中空树脂颗粒的去除容易的方面,优选非反应性溶剂的沸点低于100℃。

[0173] 作为中空化剂的非反应性溶剂可以为单一溶剂,也可以为混合溶剂。

[0174] 非反应性溶剂的添加量相对于化合物(A)与单体(B)的总量100重量份,优选20重量份~250重量份。

[0175] 进行化合物(A)与单体(B)的反应时,在不有损本发明的效果的范围内可以使用不属于化合物(A)和单体(B)的任意者的任意适当的添加剂(C)。添加剂(C)可以仅为1种,也可以为2种以上。此处所谓添加剂中不含水系介质、非反应性溶剂等溶剂。

[0176] 添加剂(C)的含有比率相对于化合物(A)与单体(B)的总量,优选0重量%~40重量%、更优选0重量%~30重量%、进一步优选0重量%~20重量%、特别优选0重量%~10重量%。

[0177] 作为添加剂(C),在不有损本发明的效果的范围内可以采用任意适当的添加剂。作为这种添加剂(C),例如可以举出非交联性聚合物、分散稳定剂、表面活性剂、聚合引发剂。

[0178] 关于非交联性聚合物,能直接引用《1.中空树脂颗粒》的《1-2.壳体部》的<聚合物(P)>的项目中的说明。

[0179] 作为分散稳定剂,例如可列举出聚乙烯醇、聚羧酸、纤维素类(羟乙基纤维素、羧甲基纤维素等)、聚乙烯基吡咯啉酮等。另外,也可以使用三聚磷酸钠等无机系水溶性高分子化合物。进而,也可以使用磷酸钙、磷酸镁、磷酸铝、磷酸锌等磷酸盐;焦磷酸钙、焦磷酸镁、焦磷酸铝、焦磷酸锌等焦磷酸盐;碳酸钙、碳酸镁、氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化铝、偏硅酸钙、硫酸钙、硫酸钡、胶体二氧化硅等水难溶性无机化合物;等。从自中空树脂颗粒的去除较容易、不易残留于中空树脂颗粒的表面的方面出发,优选使用焦磷酸镁。

[0180] 分散稳定剂的添加量相对于水系介质100重量份,优选0.5重量份~10重量份。分散稳定剂可以仅为1种,也可以为2种以上。

[0181] 作为表面活性剂,可列举出阴离子性表面活性剂、阳离子性表面活性剂、两性离子性表面活性剂、非离子性表面活性剂等。

[0182] 作为阴离子性表面活性剂,例如可列举出烷基硫酸酯盐、烷基磷酸酯盐、烷基苯磺酸盐、烷基萘磺酸盐、烷磺酸盐、烷基二苯醚磺酸盐、二烷基磺琥珀酸盐、单烷基磺琥珀酸盐、聚氧亚乙基烷基苯醚磷酸盐等非反应性的阴离子性表面活性剂、聚氧亚乙基-1-(烯丙基氧甲基)烷基醚硫酸酯铵盐、聚氧亚乙基烷基丙烯基苯醚硫酸酯铵盐、聚氧亚烷基烯基醚硫酸铵等反应性的阴离子性表面活性剂等。需要说明的是,作为表面活性剂,不限于盐结构,例如也可以使用烷基硫酸酯、烷基磷酸酯。具体而言,可以举出月桂基硫酸酯、月桂基磷酸酯。

[0183] 作为阳离子性表面活性剂,例如可列举出烷基三甲基铵盐、烷基三乙基铵盐、二烷基二甲基铵盐、二烷基二乙基铵盐、N-聚氧亚烷基-N,N,N-三烷基铵盐等阳离子性表面活性

剂等。

[0184] 作为两性离子性表面活性剂,例如可列举出月桂基二甲基胺氧化物、磷酸酯盐、亚磷酸酯系表面活性剂等。

[0185] 作为非离子性表面活性剂,例如可列举出聚氧亚乙基烷基醚、聚氧亚乙基烷基苯醚、聚氧亚乙基脂肪酸酯、山梨醇酐脂肪酸酯、聚山梨醇酐脂肪酸酯、聚氧亚乙基烷基胺、甘油脂肪酸酯、氧亚乙基-氧亚丙基嵌段聚合物等。

[0186] 表面活性剂的添加量相对于化合物(A)与单体(B)与非反应性溶剂的总量,优选0.01重量%~5重量%。表面活性剂可以仅为1种,也可以为2种以上。

[0187] 作为聚合引发剂,在不有损本发明的效果的范围内可以采用任意适当的聚合引发剂。作为这种聚合引发剂,例如可列举出过氧化月桂酰、过氧化苯甲酰、邻氯过氧化苯甲酰、邻甲氧基过氧化苯甲酰、3,5,5-三甲基己酰过氧化物、叔丁基过氧-2-乙基己酸酯、二叔丁基过氧化物等有机过氧化物;2,2'-偶氮双异丁腈、1,1'-偶氮双环己烷甲腈、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)等偶氮系化合物;等。

[0188] 聚合引发剂的含有比率相对于化合物(A)与单体(B)的总量,优选0.1重量%~5重量%的范围。聚合引发剂可以仅为1种,也可以为2种以上。

[0189] 实施例

[0190] 以下,列举实施例对本发明进行具体地说明,但本发明不限于这些实施例。另外,只要没有特别声明,“份”是指“重量份”,“%”是指“重量%”。

[0191] <体积平均粒径的测定(实施例1~7、实施例10、比较例1)>

[0192] 颗粒的体积平均粒径的测定如以下根据库尔特法进行。

[0193] 颗粒的体积平均粒径由库尔特Multisizer(注册商标)3(Beckman Coulter, Inc. 制测定装置)测定。测定使用依据Beckman Coulter, Inc.发行的Multisizer(注册商标)3用户手册校正过的孔径而实施。需要说明的是,对于测定中使用的孔径,要测定的颗粒的设想的体积平均粒径为1 μ m以上且10 μ m以下的情况下,选择具有50 μ m的尺寸的孔径,要测定的颗粒的设想的体积平均粒径大于10 μ m且为30 μ m以下的情况下,选择具有100 μ m的尺寸的孔径,颗粒的设想的体积平均粒径大于30 μ m且为90 μ m以下的情况下,选择具有280 μ m的尺寸的孔径,颗粒的设想的体积平均粒径大于90 μ m且150 μ m以下的情况下,选择具有400 μ m的尺寸的孔径等根据要测定的颗粒的大小而适宜选择。测定后的体积平均粒径不同于设想的体积平均粒径的情况下,变更为具有适当的尺寸的孔径,再次进行测定。Current(孔径电流)和Gain(增益)根据所选择的孔径的尺寸而适宜设定。例如,选择具有50 μ m的尺寸的孔径的情况下,Current(孔径电流)设定为-800、Gain(增益)设定为4,选择具有100 μ m的尺寸的孔径的情况下,Current(孔径电流)设定为-1600、Gain(增益)设定为2,选择具有280 μ m和400 μ m的尺寸的孔径的情况下,Current(孔径电流)设定为-3200、Gain(增益)设定为1。

[0194] 作为测定用试样,使用触摸混合器(Yamato Scientific Co., Ltd. 制、“TOUCHMIXER MT-31”)和超声波清洗器(VELVO-CLEAR制、“ULTRASONIC CLEANER VS-150”),使颗粒0.1g分散于0.1重量%非离子性表面活性剂水溶液10ml中,作为分散液使用其。测定中,事先缓慢地搅拌至气泡不进入烧杯内的程度,在测定了10万个颗粒的时刻结束测定。需要说明的是,颗粒的体积平均粒径设为10万个颗粒的体积基准的粒度分布中的算术平均。

[0195] <平均粒径的测定(实施例8、9、比较例2)>

[0196] 利用动态光散射法,测定中空树脂颗粒或颗粒的Z平均粒径,将所测得的Z平均粒径作为得到的中空树脂颗粒或颗粒的平均粒径。

[0197] 即,首先,将得到的浆料状的中空树脂颗粒或颗粒以离子交换水进行稀释,对调整成0.1重量%的水分散体照射激光,将自中空树脂颗粒或颗粒所散射的散射光强度以微秒单位的时间变化进行测定。接着,使检测到的起因于中空树脂颗粒或颗粒的散射强度分布应用于常态分布,并通过用于计算出平均粒径的累积量分析法求出中空树脂颗粒或颗粒的Z平均粒径。

[0198] 该Z平均粒径的测定可以利用市售的粒径测定装置简便地实施。以下的实施例及比较例使用粒径测定装置(Malvern公司制、“ZETASIZER NANO ZS”)来测定Z平均粒径。通常,市售的粒径测定装置搭载有数据分析软件,数据分析软件自动地分析测定数据,从而计算出Z平均粒径。

[0199] <截面观察>

[0200] 将干燥后的颗粒与光固化性树脂D-800(日本电子株式会社制)混合,照射紫外光,从而得到固化物。之后,将固化物用镊子裁切,对截面部分用切割机加工为平滑,用日本电子株式会社制、“Auto Fine Coater JFC-1300”溅射装置涂覆试样。接着,用Hitachi High-Technologies Corporation制、“SU1510”扫描电子显微镜的二次电子检测器,拍摄试样的截面。

[0201] <TEM测定:中空树脂颗粒或颗粒的中空的有无和形状的观察>

[0202] 对于作为干燥粉体的中空树脂颗粒或颗粒,使用Meiwafosis Co.,Ltd.制“Osmium coater Neoc-Pro”涂覆装置进行表面处理(10Pa、5mA、10秒)。然后,用TEM(穿透型电子显微镜、Hitachi High-Technologies Corporation制“H-7600”)观察中空树脂颗粒或颗粒,确认出有无中空及中空树脂颗粒或颗粒的形状。此时,加速电压设为80kV,倍率设为5000倍或1万倍进行拍摄。

[0203] <在氮气气氛下、以10℃/分钟进行升温时的5%热失重温度的测定>

[0204] 5%热失重温度用SII NanoTechnology Inc.制“TG/DTA6200、AST-2”差热热重同时测定装置而测定。关于取样方法和温度条件,如以下进行。

[0205] 在铂制测定容器的底部以无间隙的方式填充试样 10.5 ± 0.5 mg,作为测定用的样品。基于氮气流量230mL/分钟,将氧化铝作为基准物质,测定5%热失重温度。TG/DTA曲线如下得到:以升温速度10℃/分钟使样品从30℃升温至500℃,从而得到。由该得到的曲线,用装置附带的解析软件算出5%失重时的温度,作为5%热失重温度。

[0206] (实施例1)

[0207] 将作为具有由式(1)表示的醚结构的化合物的二官能聚苯醚低聚物(商品名“OPE-2St 1200”、三菱瓦斯化学株式会社制)2.5g、二乙烯基苯(DVB)810(NIPPON STEEL Chemical&Material Co.,Ltd.制、81%含有品、19%为乙基乙烯基苯(EVB))2.5g、庚烷5.0g、作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(商品名“V-65”、FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)0.05g、月桂基磷酸酯0.004g混合,制作油相。

[0208] 在作为水相的焦磷酸镁2重量%水分散液32g中加入油相,用Polytron均质器“PT10-35”(Central Scientific Commerce,Inc.制)制作悬浮液。将得到的悬浮液以50℃加热24小时,从而进行反应。在得到的浆料中加入盐酸,使焦磷酸镁分解后,以基于过滤的

脱水将固体成分分离,重复水洗,从而进行纯化后,以60℃进行干燥,由此得到颗粒(1)。

[0209] 将得到的颗粒(1)的截面照片图示于图2。可以确认得到的颗粒(1)为被壳体包围的中空包含一个中空区域的中空树脂颗粒与被壳体包围的中空由多孔质结构构成的中空树脂颗粒的混合物。

[0210] 得到的颗粒(1)的平均粒径为16.3 μm 。

[0211] 得到的颗粒(1)的、在氮气气氛下、以10℃/分钟进行升温时的5%热失重温度为306。

[0212] 将配混量等示于表1。

[0213] (实施例2)

[0214] 使作为具有由式(1)表示的醚结构的化合物的二官能聚苯醚低聚物(商品名“OPE-2St 1200”、三菱瓦斯化学株式会社制)为3.0g、二乙烯基苯(DVB) 810(NIPPON STEEL Chemical&Material Co.,Ltd.制、81%含有品、19%为乙基乙烯基苯(EVB))为2.0g,除此之外,与实施例1同样地进行,得到颗粒(2)。

[0215] 将得到的颗粒(2)的截面照片图示于图3。可以确认得到的颗粒(2)为被壳体包围的中空包含一个中空区域的中空树脂颗粒。

[0216] 得到的颗粒(2)的平均粒径为15.2 μm 。

[0217] 得到的颗粒(2)的、在氮气气氛下、以10℃/分钟进行升温时的5%热失重温度为320℃。

[0218] 将配混量等示于表1。

[0219] (实施例3)

[0220] 使作为具有由式(1)表示的醚结构的化合物的二官能聚苯醚低聚物(商品名“OPE-2St 1200”、三菱瓦斯化学株式会社制)为3.5g、二乙烯基苯(DVB) 810(NIPPON STEEL Chemical&Material Co.,Ltd.制、81%含有品、19%为乙基乙烯基苯(EVB))为1.5g,除此之外,与实施例1同样地进行,得到颗粒(3)。

[0221] 将得到的颗粒(3)的截面照片图示于图4。可以确认得到的颗粒(3)为被壳体包围的中空包含一个中空区域的中空树脂颗粒。

[0222] 得到的颗粒(3)的平均粒径为13.9 μm 。

[0223] 得到的颗粒(3)的、在氮气气氛下、以10℃/分钟进行升温时的5%热失重温度为309℃。

[0224] 将配混量等示于表1。

[0225] (实施例4)

[0226] 使用作为具有由式(1)表示的醚结构的化合物的反应性低分子量聚苯醚(商品名“Noryl(注册商标)SA9000-111树脂”、SABIC株式会社制)2.5g代替作为具有由式(1)表示的醚结构的化合物的二官能聚苯醚低聚物(商品名“OPE-2St 1200”、三菱瓦斯化学株式会社制)2.5g,除此之外,与实施例1同样地进行,得到颗粒(4)。

[0227] 将得到的颗粒(4)的截面照片图示于图5。可以确认得到的颗粒(4)为被壳体包围的中空由多孔质结构构成的中空树脂颗粒。

[0228] 得到的颗粒(4)的平均粒径为16.5 μm 。

[0229] 得到的颗粒(4)的、在氮气气氛下、以10℃/分钟进行升温时的5%热失重温度为

373℃。

[0230] 将配混量等示于表1。

[0231] (实施例5)

[0232] 使用作为具有由式(1)表示的醚结构的化合物的反应性低分子量聚苯醚(商品名“Noryl(注册商标)SA9000-111树脂”、SABIC株式会社制)3.0g代替作为具有由式(1)表示的醚结构的化合物的二官能聚苯醚低聚物(商品名“OPE-2St 1200”、三菱瓦斯化学株式会社制)3.0g,除此之外,与实施例2同样地进行,得到颗粒(5)。

[0233] 将得到的颗粒(5)的截面照片图示于图6。可以确认得到的颗粒(5)为被壳体包围的中空由多孔质结构构成的中空树脂颗粒。

[0234] 得到的颗粒(5)的平均粒径为15.6μm。

[0235] 得到的颗粒(5)的、在氮气气氛下、以10℃/分钟进行升温时的5%热失重温度为420℃。

[0236] 将配混量等示于表1。

[0237] (实施例6)

[0238] 使用作为具有由式(1)表示的醚结构的化合物的反应性低分子量聚苯醚(商品名“Noryl(注册商标)SA9000-111树脂”、SABIC株式会社制)1.8g、二乙烯基苯(DVB)810(NIPPON STEEL Chemical&Material Co.,Ltd.制、81%含有品、19%为乙基乙烯基苯(EVB))1.2g、庚烷5.0g、甲苯2.0g代替作为具有由式(1)表示的醚结构的化合物的二官能聚苯醚低聚物(商品名“OPE-2St 1200”、三菱瓦斯化学株式会社制)2.5g、二乙烯基苯(DVB)810(NIPPON STEEL Chemical&Material Co.,Ltd.制、81%含有品、19%为乙基乙烯基苯(EVB))2.5g、庚烷5.0g,除此之外,与实施例1同样地进行,得到颗粒(6)。

[0239] 将得到的颗粒(6)的截面照片图示于图7。可以确认得到的颗粒(6)为被壳体包围的中空由多孔质结构构成的中空树脂颗粒。

[0240] 得到的颗粒(6)的平均粒径为15.1μm。

[0241] 得到的颗粒(6)的、在氮气气氛下、以10℃/分钟进行升温时的5%热失重温度为415℃。

[0242] 将配混量等示于表1。

[0243] (实施例7)

[0244] 使用作为具有由式(1)表示的醚结构的化合物的反应性低分子量聚苯醚(商品名“Noryl(注册商标)SA9000-111树脂”、SABIC株式会社制)4.0g、二乙烯基苯(DVB)810(NIPPON STEEL Chemical&Material Co.,Ltd.制、81%含有品、19%为乙基乙烯基苯(EVB))1.0g、庚烷4.0g、环己烷1.0g代替作为具有由式(1)表示的醚结构的化合物的二官能聚苯醚低聚物(商品名“OPE-2St 1200”、三菱瓦斯化学株式会社制)2.5g、二乙烯基苯(DVB)810(NIPPON STEEL Chemical&Material Co.,Ltd.制、81%含有品、19%为乙基乙烯基苯(EVB))2.5g、庚烷5.0g,除此之外,与实施例1同样地进行,得到颗粒(7)。

[0245] 将得到的颗粒(7)的截面照片图示于图8。可以确认得到的颗粒(7)为被壳体包围的中空由多孔质结构构成的中空树脂颗粒。

[0246] 得到的颗粒(7)的平均粒径为13.1μm。

[0247] 得到的颗粒(7)的、在氮气气氛下、以10℃/分钟进行升温时的5%热失重温度为

428℃。

[0248] 将配混量等示于表1。

[0249] (实施例8)

[0250] 将作为具有由式(1)表示的醚结构的化合物的二官能聚苯醚低聚物(商品名“OPE-2St 1200”、三菱瓦斯化学株式会社制)1.5g、二乙烯基苯(DVB)810(NIPPON STEEL Chemical&Material Co.,Ltd.制、81%含有品、19%为乙基乙烯基苯(EVB))1.5g、庚烷3.0g、作为聚合引发剂的PEROYL L(日油株式会社制)0.09g混合,制作油相。

[0251] 接着,将离子交换水34g与RAPISOL A-80(日油株式会社)0.0128g混合,制作水相。在水相中加入油相,用超声波均化器(Branson Ultrasonics Corporation制、“SONIFIER450”、条件:DutyCycle=50%、OutputControl=5、处理时间3分钟)制作悬浮液。将得到的悬浮液以70℃加热4小时,从而进行反应。将得到的浆料以100℃加热24小时,从而干燥,得到颗粒(8)。

[0252] 将得到的颗粒(8)的TEM照片图示于图9。可以确认得到的颗粒(8)为被壳体包围的中空由多孔质结构构成的中空树脂颗粒。

[0253] 得到的颗粒(8)的平均粒径为320nm。

[0254] 得到的颗粒(8)的、在氮气气氛下、以10℃/分钟进行升温时的5%热失重温度为315℃。

[0255] 将配混量等示于表1。

[0256] (实施例9)

[0257] 将作为具有由式(1)表示的醚结构的化合物的反应性低分子量聚苯醚(商品名“Noryl(注册商标)SA9000-111树脂”、SABIC株式会社制)1.08g、二乙烯基苯(DVB)810(NIPPON STEEL Chemical&Material Co.,Ltd.制、81%含有品、19%为乙基乙烯基苯(EVB))0.72g、庚烷3.0g、甲苯1.2g、作为聚合引发剂的PEROYL L(日油株式会社制)0.03g混合,制作油相。

[0258] 接着,将离子交换水34g与RAPISOL A-80(日油株式会社)0.0085g混合,制作水相。在水相中加入油相,用超声波均化器(Branson Ultrasonics Corporation制、“SONIFIER450”、条件:DutyCycle=50%、OutputControl=5、处理时间3分钟)制作悬浮液。将得到的悬浮液以70℃加热4小时,从而进行反应。将得到的浆料以100℃加热24小时,从而干燥,得到颗粒(9)。

[0259] 将得到的颗粒(9)的TEM照片图示于图10。可以确认得到的颗粒(9)为被壳体包围的中空由多孔质结构构成的中空树脂颗粒。

[0260] 得到的颗粒(9)的平均粒径为379nm。

[0261] 得到的颗粒(9)的、在氮气气氛下、以10℃/分钟进行升温时的5%热失重温度为399℃。

[0262] 将配混量等示于表1。

[0263] (实施例10)

[0264] 使作为具有由式(1)表示的醚结构的化合物的二官能聚苯醚低聚物(商品名“OPE-2St 1200”、三菱瓦斯化学株式会社制)为2.0g、二乙烯基苯(DVB)810(NIPPON STEEL Chemical&Material Co.,Ltd.制、81%含有品、19%为乙基乙烯基苯(EVB))为3.0g,除此之

外,与实施例1同样地进行,得到颗粒(10)。

[0265] 将得到的颗粒(10)的截面照片图示于图11。可以确认得到的颗粒(10)为被壳体包围的中空由多孔质结构构成的中空树脂颗粒。

[0266] 得到的颗粒(10)的平均粒径为14.4 μm 。

[0267] 得到的颗粒(10)的、在氮气气氛下、以10 $^{\circ}\text{C}$ /分钟进行升温时的5%热失重温度为312 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0268] 将配混量等示于表1。

[0269] (实施例11)

[0270] 使用作为具有由式(1)表示的醚结构的化合物的反应性低分子量聚苯醚(商品名“Noryl(注册商标)SA9000-111树脂”、SABIC株式会社制)2.0g、二乙烯基苯(DVB)810(NIPPON STEEL Chemical&Material Co.,Ltd.制、81%含有品、19%为乙基乙烯基苯(EVB))3.0g代替作为具有由式(1)表示的醚结构的化合物的二官能聚苯醚低聚物(商品名“OPE-2St 1200”、三菱瓦斯化学株式会社制)2.5g、二乙烯基苯(DVB)810(NIPPON STEEL Chemical&Material Co.,Ltd.制、81%含有品、19%为乙基乙烯基苯(EVB))2.5g,除此之外,与实施例1同样地进行,得到颗粒(11)。

[0271] 将得到的颗粒(11)的截面照片图示于图12。可以确认得到的颗粒(11)为被壳体包围的中空由多孔质结构构成的中空树脂颗粒。

[0272] 得到的颗粒(11)的平均粒径为12.7 μm 。

[0273] 得到的颗粒(11)的、在氮气气氛下、以10 $^{\circ}\text{C}$ /分钟进行升温时的5%热失重温度为366 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0274] 将配混量等示于表1。

[0275] (比较例1)

[0276] 将甲基丙烯酸甲酯2.5g、乙二醇二甲基丙烯酸酯2.5g、环己烷5g、作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(商品名“V-65”、FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)0.05g、月桂基磷酸酯0.004g混合,制作油相。

[0277] 在作为水相的焦磷酸镁2重量%水分散液32g中加入油相,用Polytron均质器PT10-35(Central Scientific Commerce,Inc.制)制作悬浮液。将得到的悬浮液以50 $^{\circ}\text{C}$ 加热24小时,从而进行反应。在得到的浆料中加入盐酸,使焦磷酸镁分解后,以基于过滤的脱水将固体成分分离,重复水洗,从而进行纯化后,以60 $^{\circ}\text{C}$ 进行干燥,由此得到作为干燥粉体的颗粒(C1)。

[0278] 将得到的颗粒(C1)的截面照片图示于图13。可以确认得到的颗粒(C1)为被壳体包围的中空包含一个中空区域的中空树脂颗粒。

[0279] 得到的颗粒(C1)的平均粒径为8.3 μm 。

[0280] 得到的颗粒(C1)的、在氮气气氛下、以10 $^{\circ}\text{C}$ /分钟进行升温时的5%热失重温度为245 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0281] 将配混量等示于表1。

[0282] (比较例2)

[0283] 将甲基丙烯酸甲酯(MMA)1.74g、二季戊四醇六丙烯酸酯(ADPH)(新中村化学株式会社)1.74g、甲苯2.4g、聚苯乙烯(非交联、重均分子量30万)0.126g、PEROYL L(聚合引发

剂、日油株式会社)0.104g混合,制作油相。

[0284] 接着,将离子交换水34g与RAPISOL A-80(表面活性剂、日油株式会社)0.034g混合,制作水相。

[0285] 在水相中加入油相,用超声波均化器(Branson Ultrasonics Corporation制、“SONIFIER450”、条件:DutyCycle=50%、OutputControl=5、处理时间3分钟)制作悬浮液。将得到的悬浮液以70℃加热4小时,从而进行聚合,得到浆料。将得到的浆料在100℃下加热24小时,从而得到作为干燥粉体的颗粒(C2)。

[0286] 将得到的颗粒(C2)的TEM照片图示于图14。可以确认得到的颗粒(C2)为被壳体包围的中空包含一个中空区域的中空树脂颗粒。

[0287] 得到的颗粒(C2)的平均粒径为478nm、颗粒密度为0.614g/cm³。

[0288] 得到的颗粒(C2)的、在氮气气氛下、以10℃/分钟进行升温时的5%热失重温度为327℃。

[0289] 将配混量等示于表1。

[0290] [表1]

[0291]

	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	实施例11	比较例1	比较例2
油相 (重量份)	2.5	3.0	3.5	-	-	-	-	1.5	-	2.0	-	-	-
OPF-2Si1200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SA9000-111	-	-	-	2.5	3.0	1.8	4.0	-	1.08	-	2.0	-	-
DVB: 81%	2.5	2.0	1.5	2.5	2.0	1.2	1.0	1.5	0.72	3.0	3.0	-	-
EVB: 19%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
甲基丙烯酸甲酯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.5	1.74
乙二醇二甲基丙烯酸酯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.5	-
二季戊四醇六丙烯酸酯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.74
聚脲	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	4.0	3.0	3.0	5.0	5.0	-	-
甲苯	-	-	-	-	-	2.0	-	-	1.2	-	-	-	2.4
环己烷	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	5.0	-
聚苯乙烯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.126
V-65	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	-	-	0.05	0.05	-	-
PEROYL L	-	-	-	-	-	-	-	0.09	0.03	-	-	0.05	0.104
月桂基磺酸脂	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	-	-	0.004	0.004	0.004	-
焦磷酸钠	32	32	32	32	32	32	32	-	-	32	32	32	-
2重量%水分散体	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	34
离子交换水	-	-	-	-	-	-	-	34	34	-	-	-	0.034
A-80	-	-	-	-	-	-	-	0.0128	0.0085	-	-	-	-
平均粒径(μm)	16.3	15.2	13.9	16.5	15.6	15.1	13.1	0.320	0.279	14.4	12.7	8.3	0.478
5%热失重温度(℃)	306	320	309	373	420	415	429	315	399	312	366	245	327

[0292] <性能评价1:相对介电常数/介电损耗角正切评价1>

[0293] 用行星式搅拌脱泡机(Kurabo Industries Ltd.制、“Mazerustar KK-250”)将各实施例、比较例中得到的颗粒0.4g与超高耐热聚酰亚胺清漆(商品名“SPIXAREA HR(注册商标)002”、SOMAR CORPORATION制)10g进行脱泡搅拌,制作评价用混合物。

[0294] 用湿厚设定为250 μ m的涂抹器,将评价用混合物涂覆于厚度5mm的玻璃板后,在120℃下加热10分钟、在180℃下加热180分钟、在270℃下加热60分钟,从而将溶剂去除后,冷却至室温,由此得到包含各颗粒的薄膜样品。在空腔谐振法(测定频率:5.8GHz)下实施得到的薄膜的相对介电常数/介电损耗角正切评价。将结果示于表2。

[0295] [表2]

	包含实施例2 的颗粒 (2) 的薄膜	包含实施例5 的颗粒 (5) 的薄膜	包含比较例2 的颗粒 (C2) 的薄膜	不含颗粒的薄膜 (参考)
[0296] 相对介电常数	2. 6 4	2. 6 8	3. 1 3	3. 4 5
介电损耗角正切	0. 0 2 9 0	0. 0 2 9 0	0. 0 3 2 2	0. 0 3 2 1

[0297] 由表2的结果,可以确认由本发明提供的中空树脂颗粒具有降低基材的相对介电常数/介电损耗角正切的效果,可知对实现半导体材料的低介电化、低介电损耗角正切化的目的是有效的。

[0298] <性能评价2:相对介电常数/介电损耗角正切评价2>

[0299] 用行星式搅拌脱泡机(Kurabo Industries Ltd.制、“Mazerustar KK-250”)将实施例、比较例中得到的颗粒0.425g、乙酸乙酯12.1g、和溶剂可溶型聚酰亚胺KPI-MX300F(Kawamura Sangyo Co.,Ltd.制)1.7g进行脱泡搅拌,制作评价用混合物。

[0300] 用湿厚设定为250 μ m的涂抹器,将评价用混合物涂覆于厚度5mm的玻璃板后,在60℃下加热30分钟、在90℃下加热10分钟、在150℃下加热30分钟、在200℃下加热30分钟,从而将乙酸乙酯去除后,冷却至室温下,从而得到包含各颗粒的薄膜样品。以空腔谐振法(测定频率:5.8GHz)实施得到的薄膜的相对介电常数/介电损耗角正切评价。将结果示于表3。

[0301] [表3]

	包含实施例2 的颗粒 (2) 的薄膜	包含实施例5 的颗粒 (5) 的薄膜	包含比较例1 的颗粒 (C1) 的薄膜	包含比较例2 的颗粒 (C2) 的薄膜	不含颗粒的薄膜 (参考)
[0302] 相对介电常数	1. 9 0	2. 0 1	2. 2 5	2. 3 9	2. 4 6
介电损耗角正切	0. 0 0 6 0	0. 0 0 5 7	0. 0 1 0 5	0. 0 1 6 0	0. 0 0 9 3

[0303] 由表3的结果,可以确认由本发明提供的中空树脂颗粒具有降低基材的相对介电常数/介电损耗角正切的效果,可知对实现半导体材料的低介电化、低介电损耗角正切化的目的是有效的。

[0304] <性能评价3:水分含有率评价>

[0305] 对于各实施例、比较例中得到的颗粒,在下述条件实施吸湿处理。

[0306] 将各实施例、比较例中得到的颗粒放入温度40 $\pm$ 1℃,相对湿度95%的恒温恒湿槽中,96小时后取出,在(温度20 $\pm$ 1℃、湿度65 $\pm$ 5%)的环境下冷却30分钟。冷却后,测定水分含有率。

[0307] 水分含有率如下测定:将各实施例、比较例中得到的颗粒0.1g作为试样,安装在

Mitsubishi Chemical Analytech Co.,Ltd.制的“CA-200”卡尔费歇尔水分测定装置和“VA-236S”水分气化装置上并测定。测定时的阳极液、阴极液中分别使用三菱化学株式会社制的商品名“AQUAMICRON(注册商标)AX”、商品名“AQUAMICRON(注册商标)CXU”。测定(气化)温度设为250℃。载气使用氮气。载气的流量设为150mL/分钟。试样的试验次数设为3次。测定试样采集场所的仅空气的水分含量2次,将其平均值作为空白值。从各测定结果减去空白值,除以试样重量,求出试样的水分含有率(重量%)。试样的水分含有率(重量%)以下式算出。

[0308] 水分含有率(重量%) = [实测水分量(μg) - 空白水分量(μg)] ÷ 1000000 ÷ 试样重量(g) × 100

[0309] 作为最终结果,将3次测定结果平均,作为试样的水分含有率(重量%)。将结果示于表4。

[0310] [表4]

[0311]

	实施例1 的颗粒 (1)	实施例2 的颗粒 (2)	实施例3 的颗粒 (3)	实施例4 的颗粒 (4)	实施例5 的颗粒 (5)	实施例6 的颗粒 (6)	实施例7 的颗粒 (7)	比较例1 的颗粒 (C1)	比较例2 的颗粒 (C2)
水分 含有率 (重量%)	0.29	0.35	0.42	0.24	0.18	0.49	0.31	3.18	6.33

[0312] 由表4的结果可知,由本发明提供的中空树脂颗粒与现有的中空树脂颗粒相比,吸湿处理后的水分含量低,适合于实现半导体材料的低介电化、低介电损耗角正切化的目的。

[0313] <性能评价4:绝热性评价>

[0314] 对于市售的水性涂料(ASAHI PEN CORPORATION制、商品名“水性多用途Color Clear”)10g,加入实施例1中得到的颗粒(1)2.5g,用行星式搅拌脱泡机(Kurabo Industries Ltd.制、“Mazerustar KK-250”)进行脱泡搅拌,制作评价用涂料。

[0315] 用湿厚设定为250μm的涂抹器将评价用涂料涂覆于遮盖率试验纸的黑侧后,在室温下充分干燥,得到光反射性评价用样品板。按照以下的点顺评价光反射性评价用样品板的对紫外光、可见光、和近红外光的反射率。

[0316] 使用紫外可见近红外光谱光度计(株式会社岛津制作所制、“Solid Spec3700”)作为反射率的测定装置,测定从光反射性评价用样品板中的涂覆面的紫外光至近红外光(波长300nm~2500nm)的反射特性作为反射率(%)。需要说明的是,测定使用的是60mmΦ积分球,标准白板中使用谱模而进行。

[0317] 将得到的结果示于图15。如图15所示,可知从紫外光至近红外光的几乎全部波长下,具有40%以上的高反射率。

[0318] <性能评价5:涂膜外观评价>

[0319] 用搅拌脱泡装置,将实施例1中得到的颗粒(1)2重量份与市售的丙烯酸类水性光亮涂料(Kanpe Hapio Co.,Ltd.制、商品名“Super Hit”)20重量份混合3分钟,进行脱泡1分钟,从而得到涂料组合物。

[0320] 用安装有间隙75μm的叶片的涂覆装置,将得到的涂料组合物涂布于ABS树脂(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂)板上后,进行干燥,从而得到涂膜。

[0321] 另外,将得到的涂料组合物吹送至厚度3mm的亚克力板并涂覆,从而制成厚度50μm的消光涂膜。得到的涂膜未见起颗粒(突起),具有良好的消光性。

[0322] <性能评价6:光扩散性评价>

[0323] 用搅拌脱泡装置,将实施例1中得到的颗粒(1)7.5重量份、丙烯酸类树脂(DIC株式会社制、商品名“ACRYDIC A811”)30重量份、交联剂(DIC株式会社制、商品名“VM-D”)10重量份、作为溶剂的乙酸丁酯50重量份混合3分钟,进行脱泡1分钟,从而得到光扩散性树脂组合物。

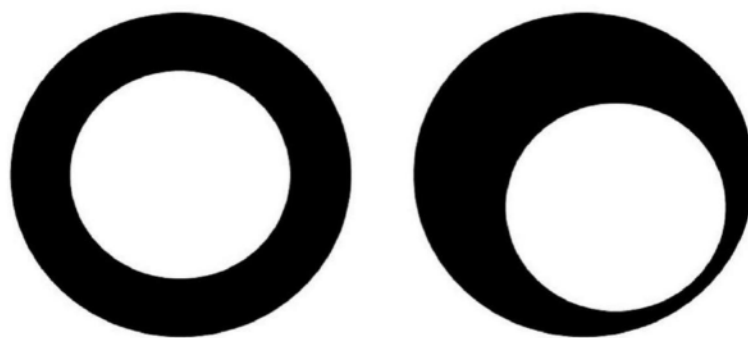
[0324] 用安装有间隙50 μ m的叶片的涂覆装置,将得到的光扩散性树脂组合物涂布于厚125 μ m的PET薄膜上后,以70℃干燥10分钟,从而得到光扩散薄膜。

[0325] 分别依据JIS K 7361-1:1997和JIS K 7136:2000,使用雾度计(日本电色工业株式会社制、商品名“NDH 2000”)测定得到的光扩散薄膜的总透光率和雾度。透过光扩散薄膜的光(透过光)的扩散性越高,雾度的值越高。

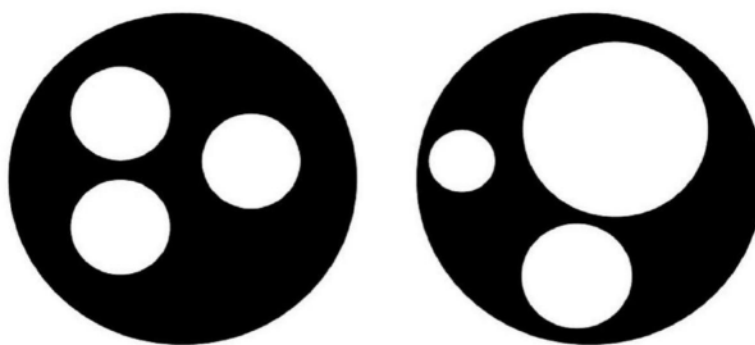
[0326] 测定的结果如下:雾度为40.2%、总透光率为81.5%,确认了,得到的光扩散薄膜的光扩散性优异。

[0327] 产业上的可利用性

[0328] 本发明的实施方式的中空树脂颗粒、由本发明的实施方式的制造方法得到的中空树脂颗粒可用于半导体材料等。本发明的实施方式的中空树脂颗粒、由本发明的实施方式的制造方法得到的中空树脂颗粒例如可以适用于半导体构件用树脂组合物、涂料组合物、绝热性组合物、光扩散性组合物、光扩散薄膜的用途。



(a)



(b)



(c)

图1

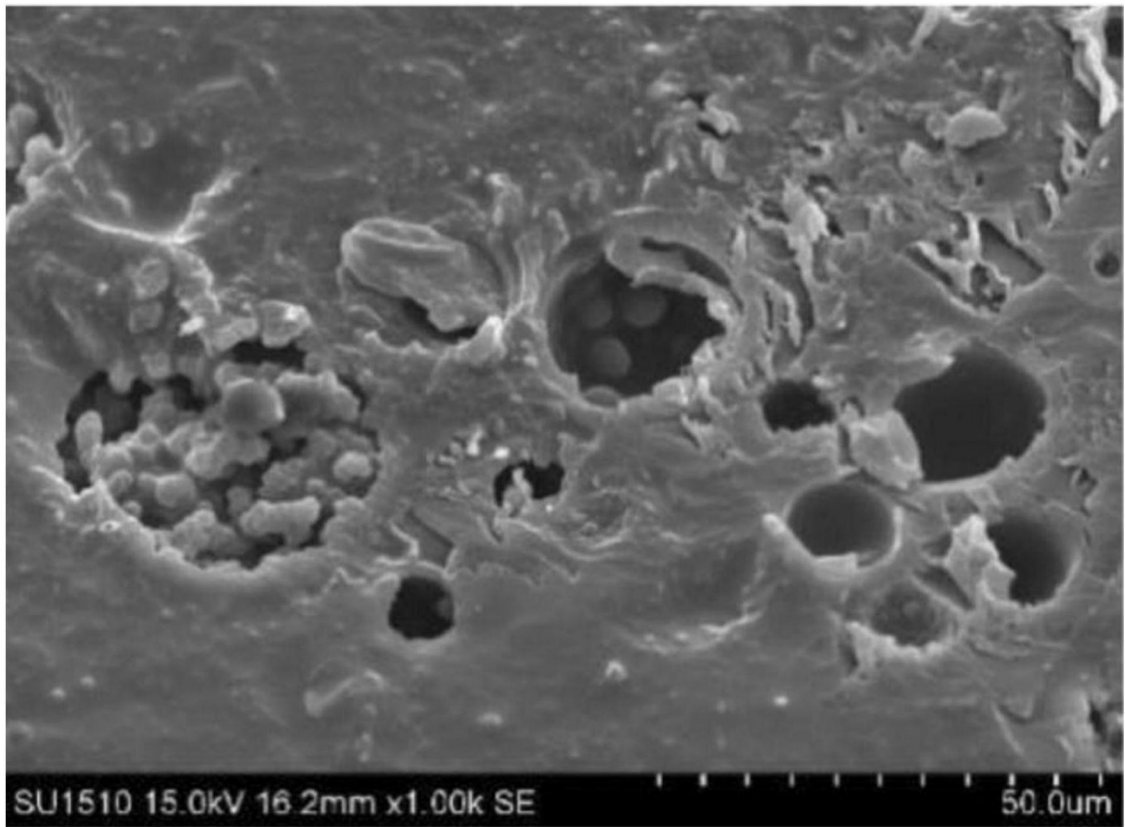


图2

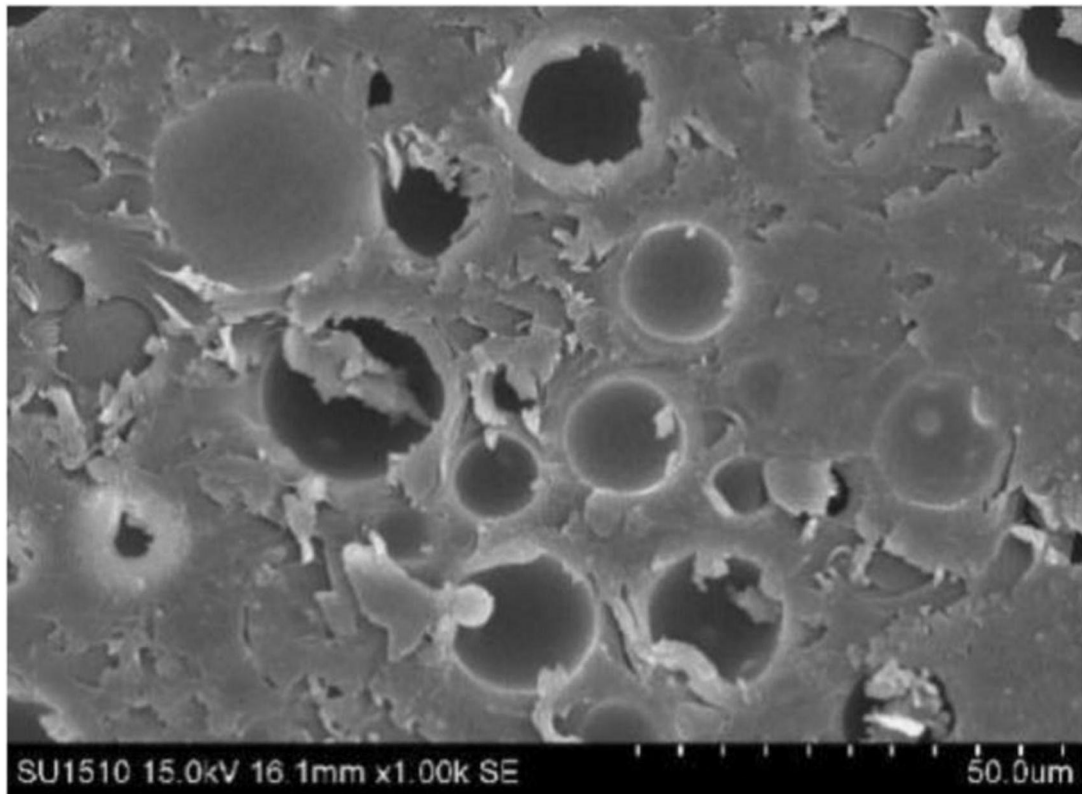


图3

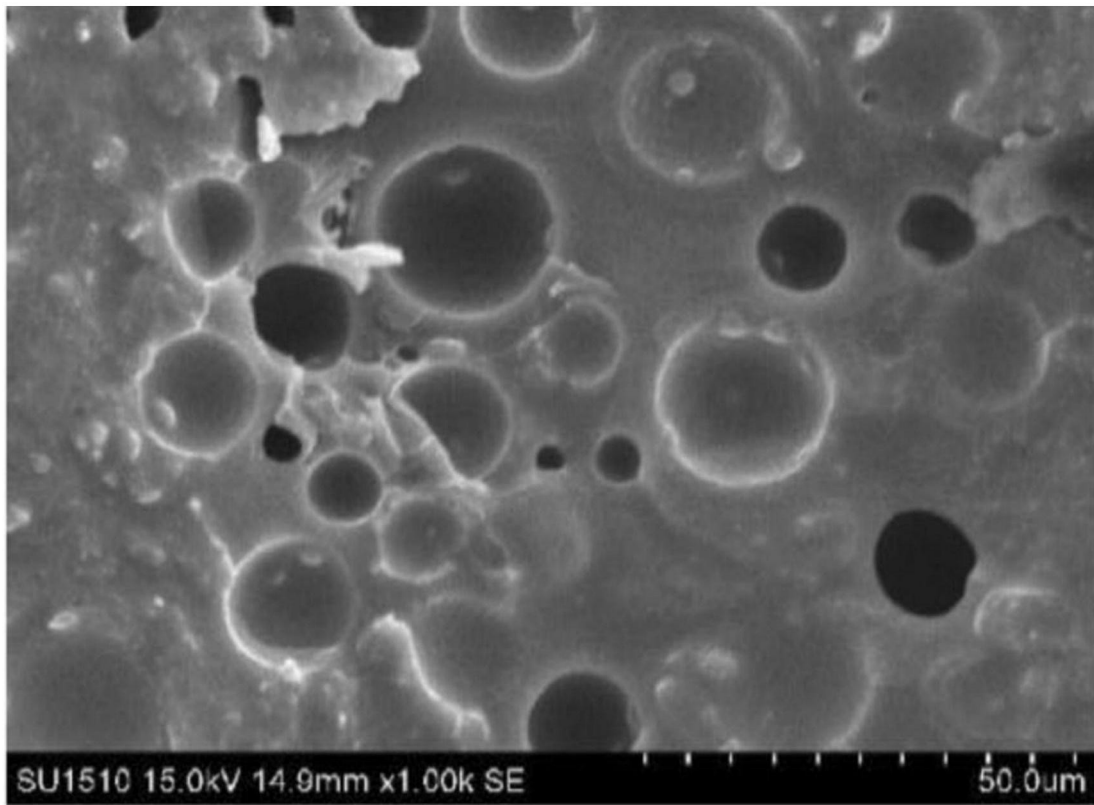


图4

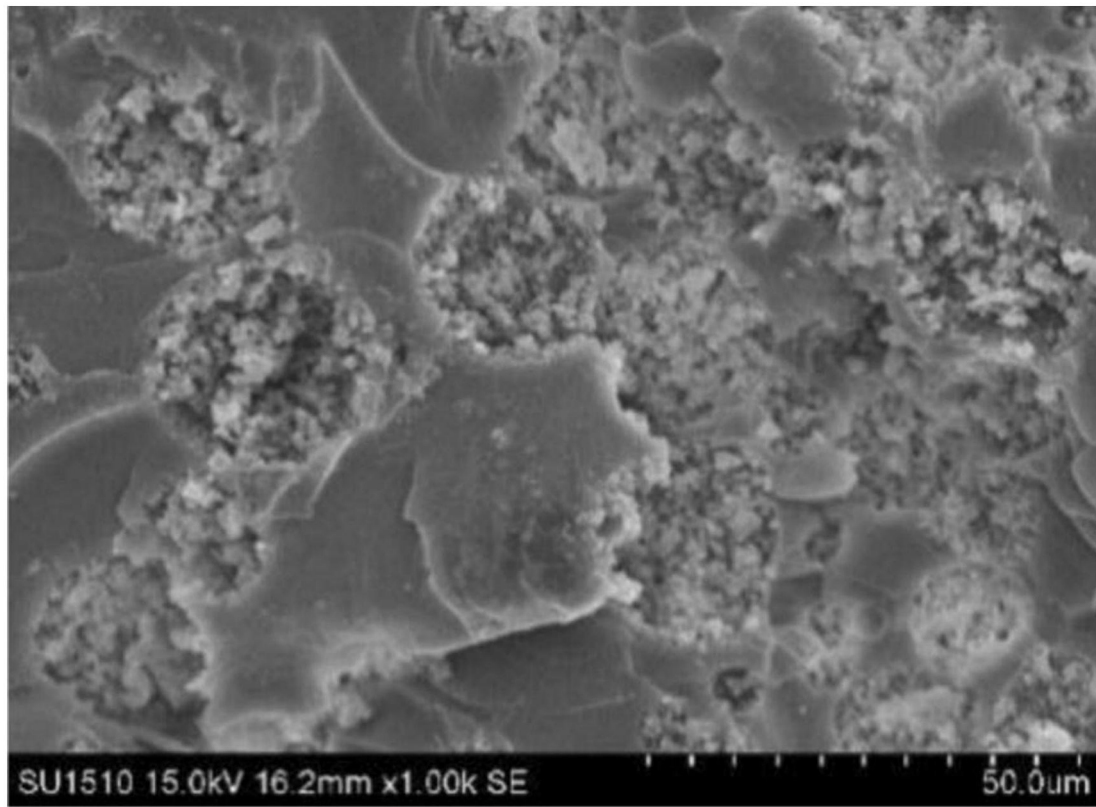


图5

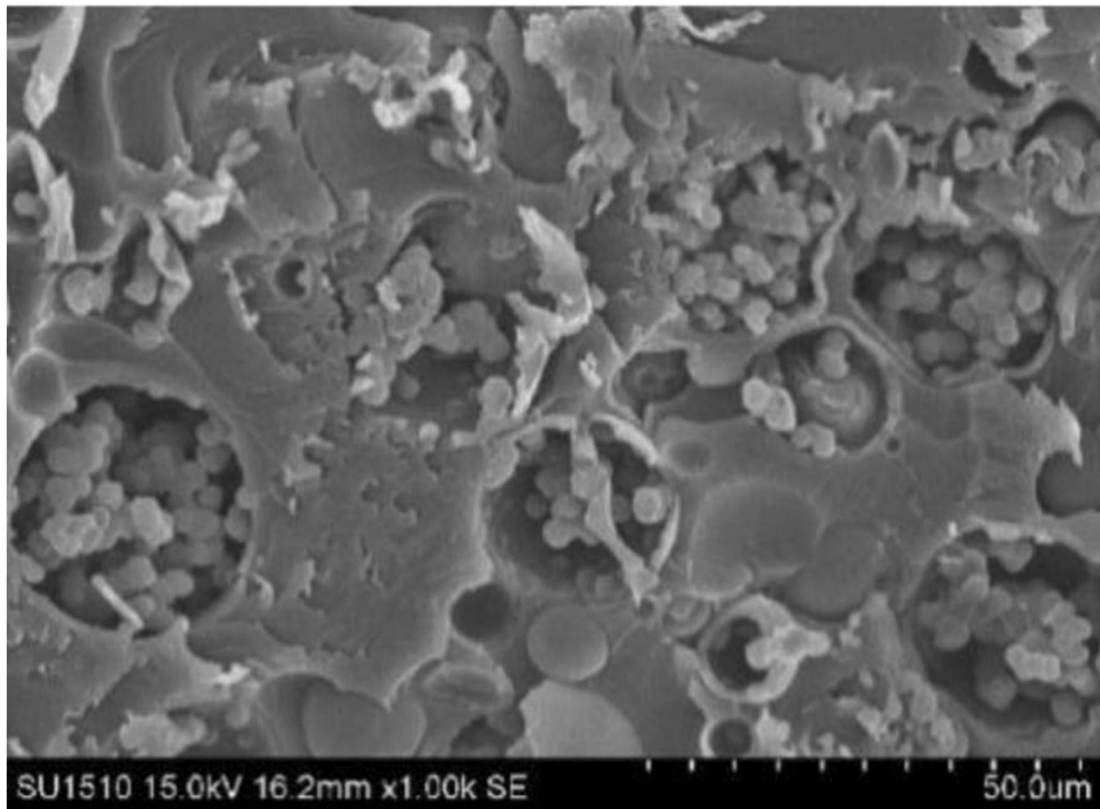


图6

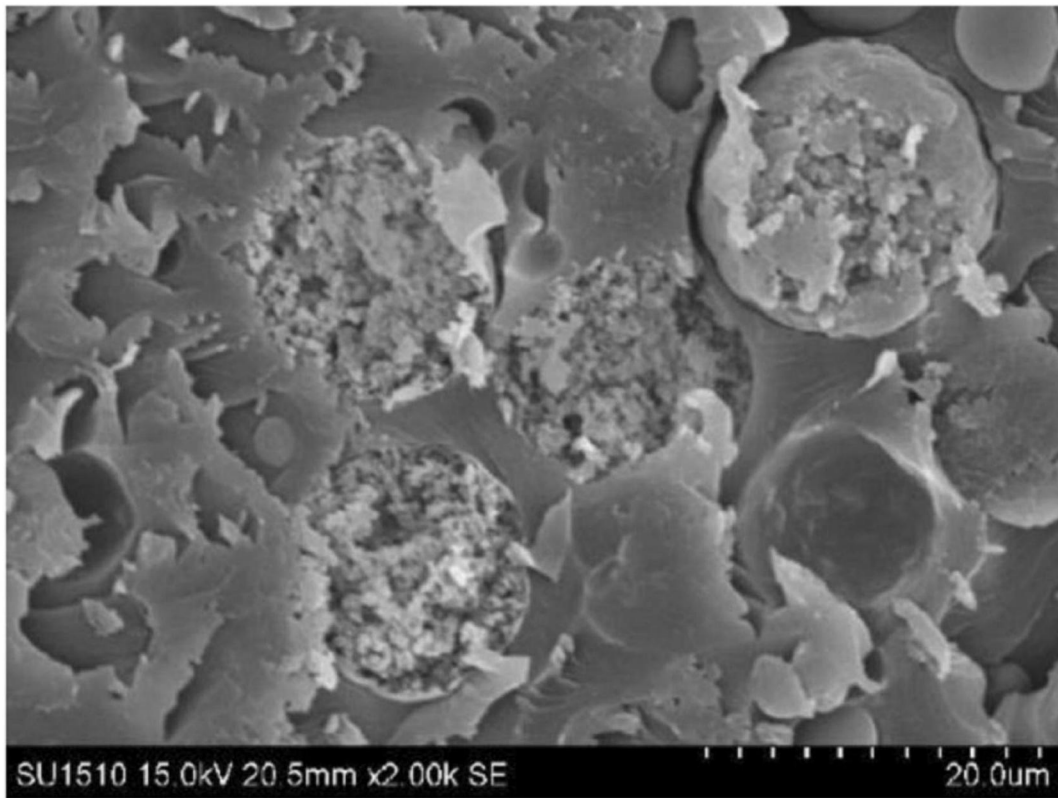


图7

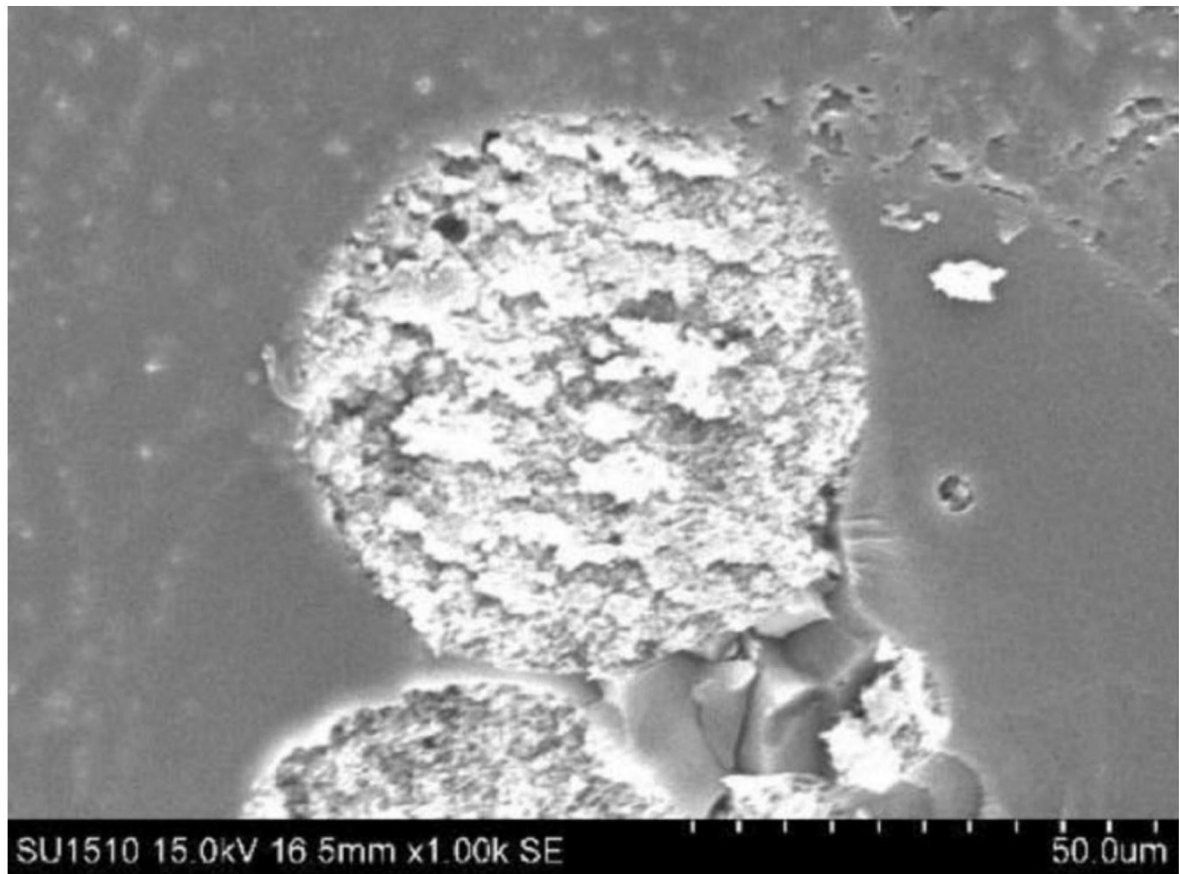


图8

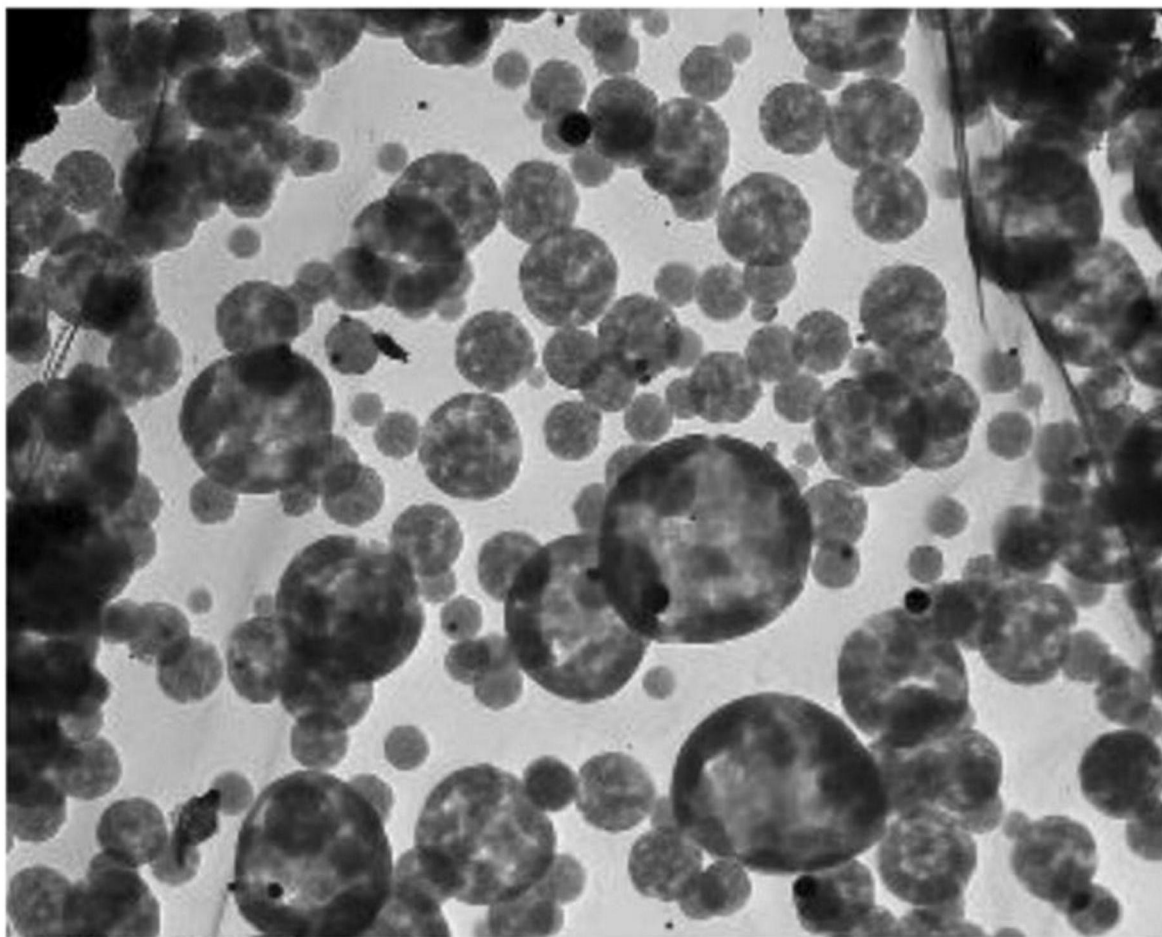


图9

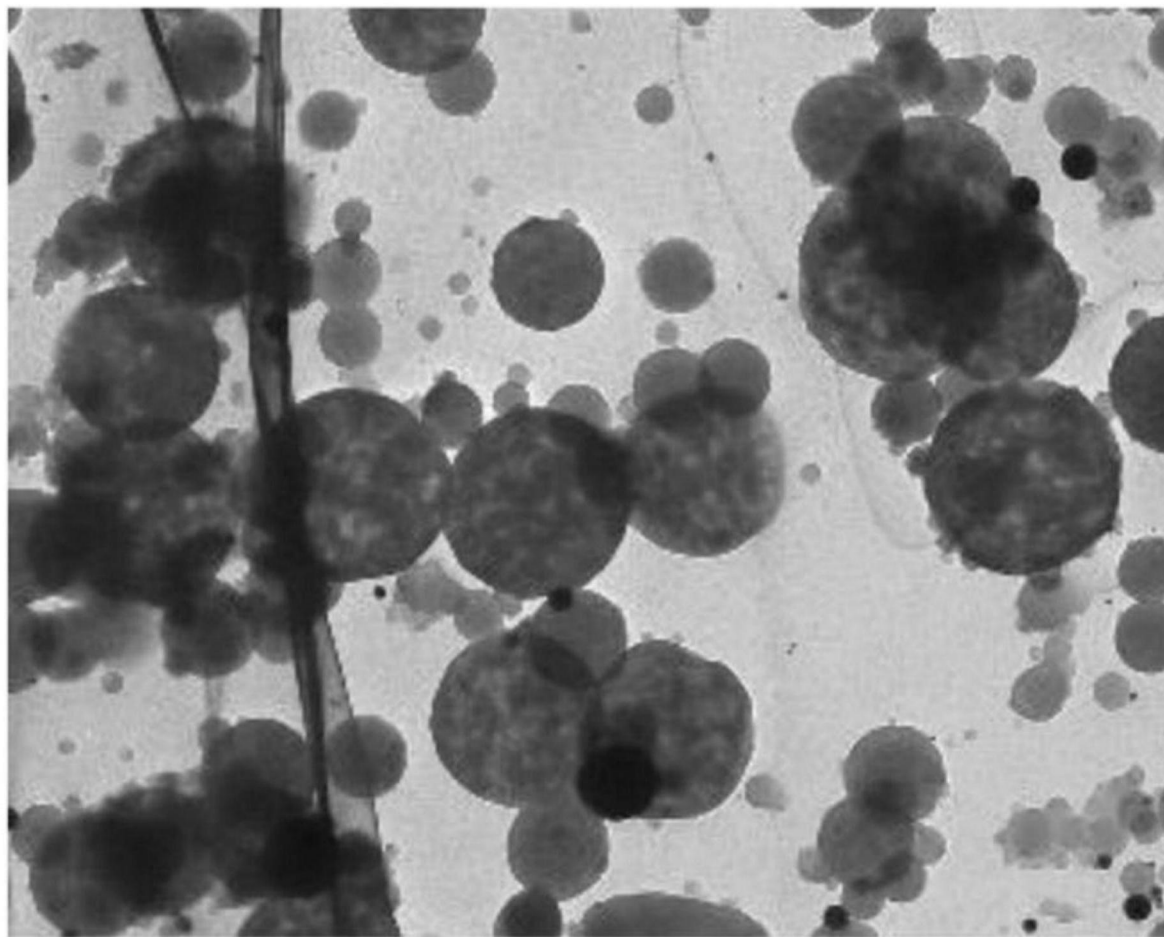


图10

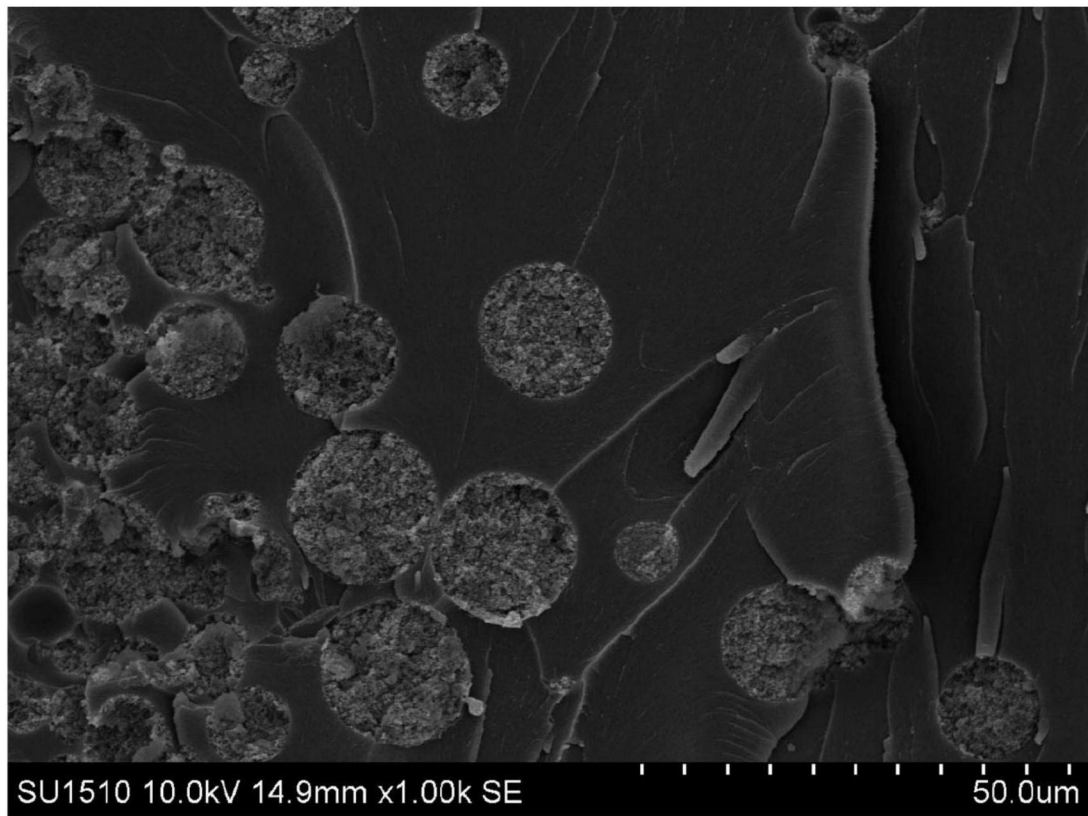


图11

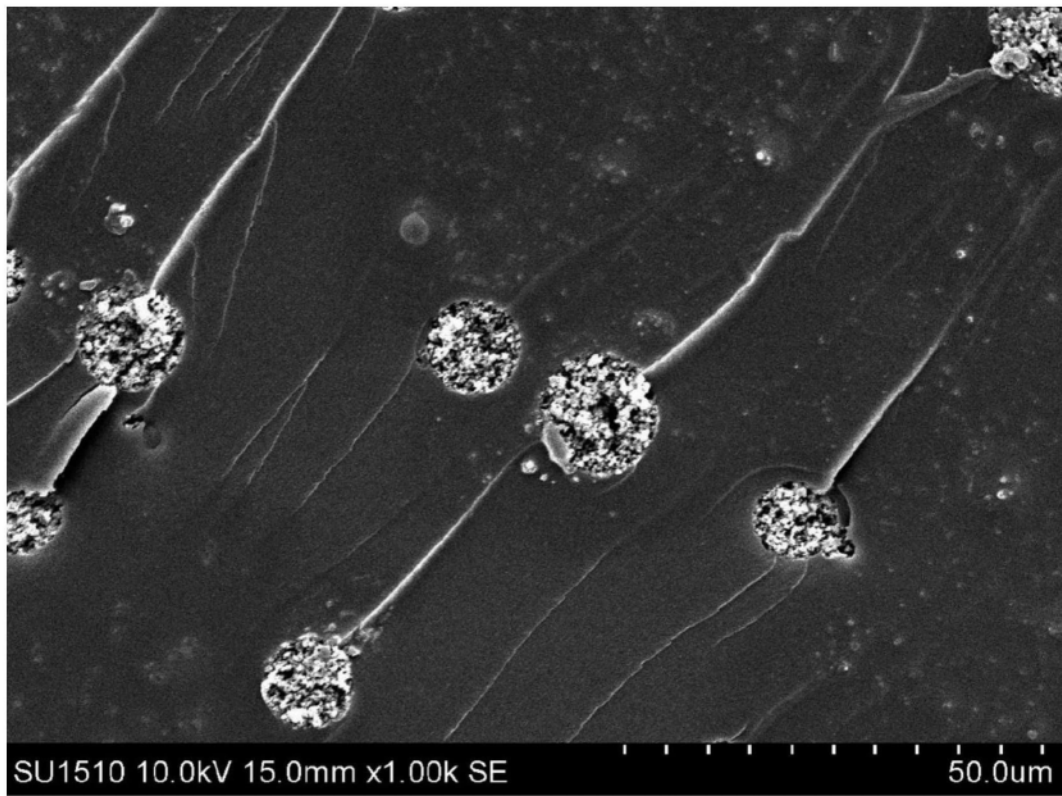


图12

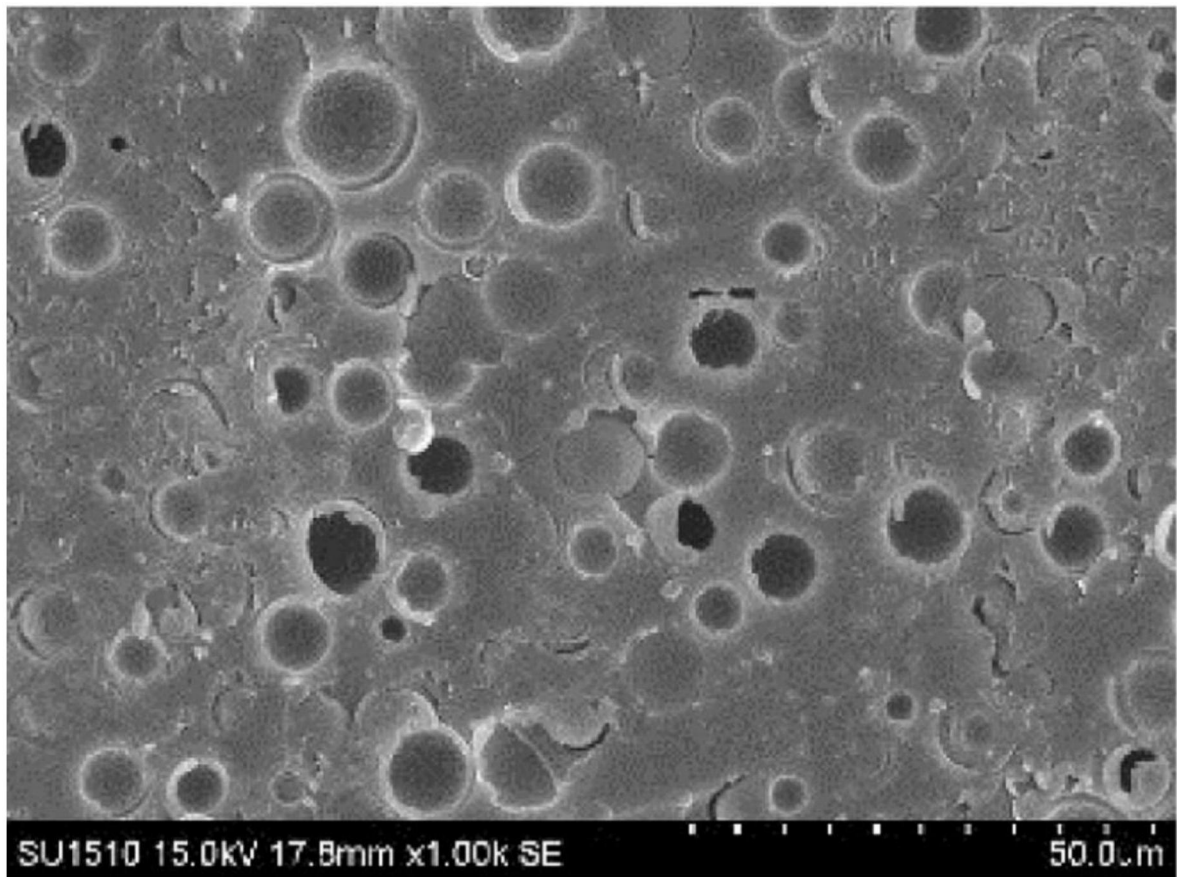


图13

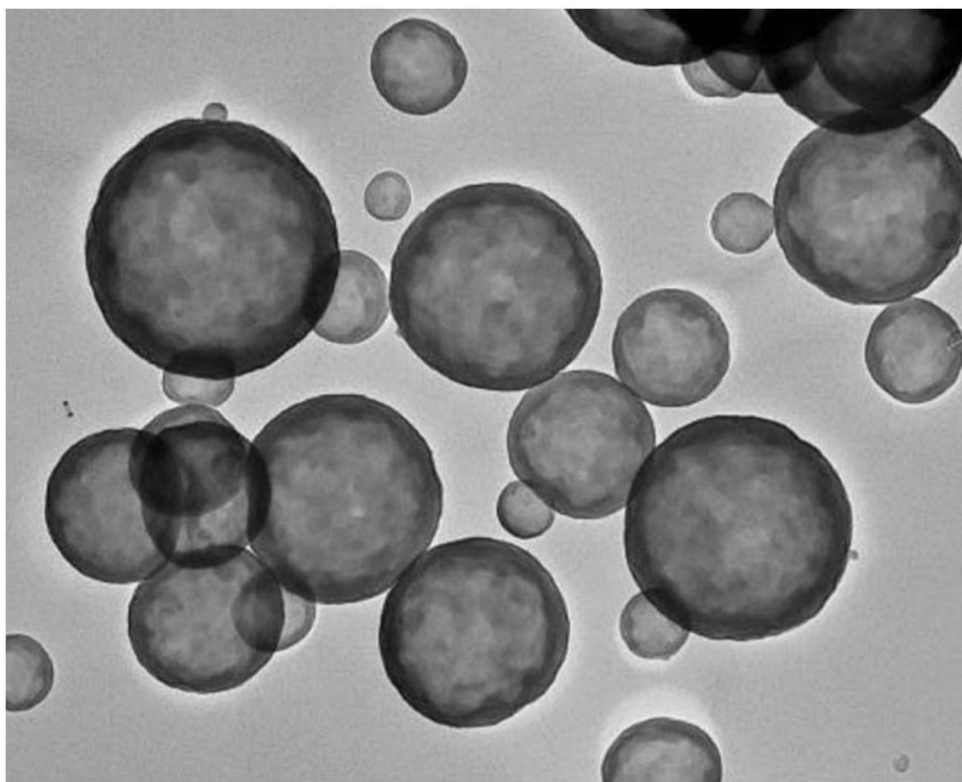


图14

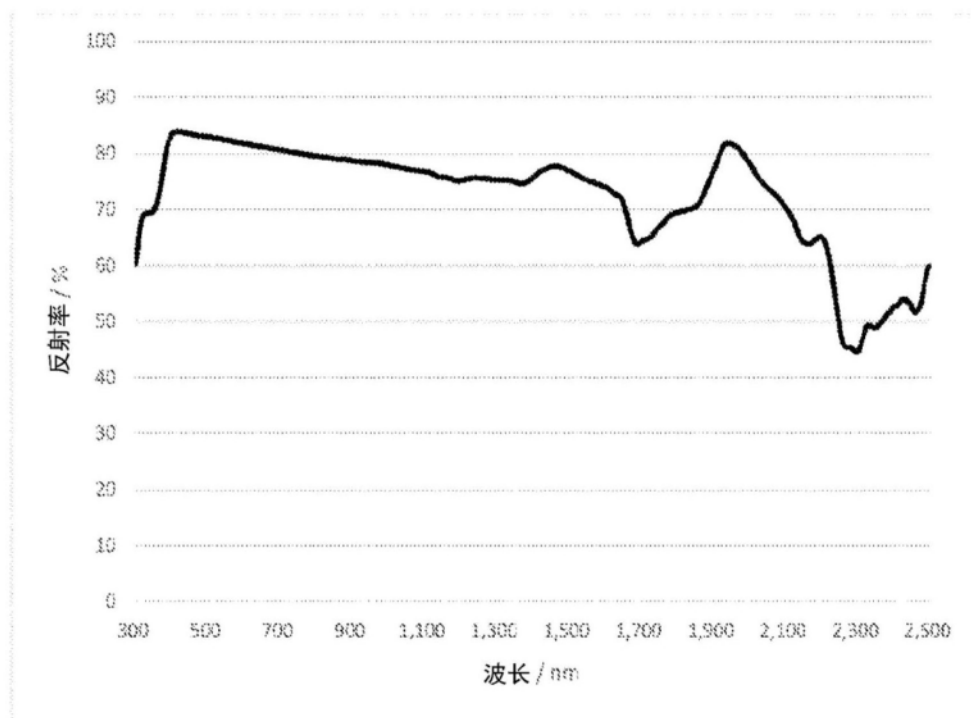


图15