



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0150271
(43) 공개일자 2023년10월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 222/10 (2006.01) B01J 13/18 (2006.01)
C08F 2/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 222/1006 (2022.08)
B01J 13/18 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7027465
(22) 출원일자(국제) 2022년02월18일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년08월11일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/006639
(87) 국제공개번호 WO 2022/181484
국제공개일자 2022년09월01일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-029446 2021년02월26일 일본(JP)

(71) 출원인
니폰 제온 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2
고
(72) 발명자
와타나베 마사시
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2
고 니폰 제온가부시키가이샤 내
(74) 대리인
특허법인우인

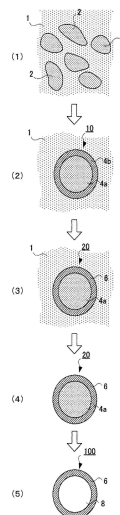
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 중공 입자

(57) 요약

공극률이 높고, 내압성이 우수한 중공 입자를 제공한다. 수지를 포함하는 셸 및 당해 셸에 둘러싸인 중공부를 구비하는 중공 입자로서, 공극률이 60% 이상이고, 체적 평균 입자경이 10 ~ 50 μm 이고, 상기 셸이 상기 수지로서, 전체 단량체 단위 100 질량부 중에 가교성 단량체 단위를 70 ~ 100 질량부 포함하는 중합체를 함유하고, 상기 가교성 단량체 단위가, 2관능의 가교성 단량체에서 유래하는 2관능의 가교성 단량체 단위 및 3관능 이상의 가교성 단량체에서 유래하는 3관능 이상의 가교성 단량체 단위를 포함하고, 평면시로 관찰하였을 때에, 입자경에 대하여 5 ~ 50%의 크기의 오목부를 갖는 입자의 비율이 10% 이하인, 중공 입자.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08F 2/18 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

수지를 포함하는 셀 및 당해 셀에 둘러싸인 중공부를 구비하는 중공 입자로서,

공극률이 60% 이상이고,

체적 평균 입자경이 10 ~ 50 μm 이고,

상기 셀이 상기 수지로서, 전체 단량체 단위 100 질량부 중에 가교성 단량체 단위를 70 ~ 100 질량부 포함하는 중합체를 함유하고, 상기 가교성 단량체 단위가, 2관능의 가교성 단량체에서 유래하는 2관능의 가교성 단량체 단위 및 3관능 이상의 가교성 단량체에서 유래하는 3관능 이상의 가교성 단량체 단위를 포함하고,

평면시로 관찰하였을 때에, 입자경에 대하여 5 ~ 50%의 크기의 오목부를 갖는 입자의 비율이 10% 이하인, 중공 입자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 셀에 포함되는 상기 중합체의 전체 단량체 단위 100 질량부 중, 상기 2관능의 가교성 단량체 단위의 함유량이 60 ~ 95 질량부인, 중공 입자.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 셀에 포함되는 상기 중합체의 전체 단량체 단위 100 질량부 중, 상기 3관능 이상의 가교성 단량체 단위의 함유량이 5 ~ 40 질량부인, 중공 입자.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 3관능 이상의 가교성 단량체 단위가, 중합성 관능기로서 메타크릴로일기를 갖는 메타크릴계 가교성 단량체에서 유래하는 가교성 단량체 단위인, 중공 입자.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 셀의 두께가 0.20 ~ 4.00 μm 인, 중공 입자.

발명의 설명

기술 분야

본 개시는, 중공 입자에 관한 것이다.

배경 기술

중공 입자(중공 수지 입자)는, 입자의 내부에 공동이 있는 입자로, 내부가 실질적으로 수지로 채워진 중실 입자와 비교하여, 광을 잘 산란시켜, 광의 투과성을 낮게 할 수 있기 때문에, 불투명도, 백색도 등의 광학적 성질이 우수한 유기 안료나 은폐제로서 수계 도료, 종이 도피 조성물 등의 용도로 범용되고 있다. 근년에는 나아가, 자동차, 전기, 전자, 건축 등의 각종 분야에서 사용되는 수지나 도료 등의 경량화제, 단열화제 등으로서도 이용되고 있다.

- [0003] 중공 입자를 첨가한 각종 조성물 및 성형체의 경량화, 단열화, 및 불투명화, 백색화 등의 효과를 향상시키기 위하여, 중공 입자는, 다른 재료와의 혼련시 및 혼련 후의 성형시에 있어서 높은 공극률을 유지할 수 있는 것이 바람직하다. 그러나, 중공 입자는, 공극률을 높게 하면, 셀 두께가 얇아지기 때문에, 찌부러지기 쉬워져 버린다. 따라서, 공극률이 높고, 또한, 찌부러지기 어려운 중공 입자가 요구되고 있다.
- [0004] 또한, 중공 입자는, 구상인 것이 바람직하다. 특허문헌 1 ~ 4에는, 중합법을 이용하여 구상의 중공 입자를 얻는 방법이 기재되어 있다.
- [0005] 특허문헌 1에는, 비닐기 등의 라디칼 중합 가능한 관능기와, 에폭시기 등의 가교 가능한 관능기를 갖는 반응성 단량체를 사용하여, 라디칼 중합에 의해 유기 용매를 내포한 마이크로캡슐형 폴리머 입자를 제조하는 공정 후에, 그 마이크로캡슐형 폴리머 입자를 구성하는 수지 사이를, 가교제에 의해 가교시키는 공정을 행하는 방법에 의해, 진구상의 중공 수지 미립자를 제조할 수 있다고 기재되어 있다. 특허문헌 1에 기재되어 있는 중공 수지 미립자는, 디스플레이에 사용되는 반사 방지 필름에 첨가되는 것으로, 반사 방지 필름 용도로 하기 위하여, 평균 입자경을 100nm 이하로 하고 있다.
- [0006] 특허문헌 2에는, 모노비닐 단량체 및 친수성 단량체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 단량체와, 가교성 단량체를 특정한 비율로 조합하여 사용하고, 또한 중합 개시제로서 유용성 중합 개시제를 사용하는 방법에 의해, 얻어지는 중공 수지 입자가 움푹 패일 우려가 없기 때문에 당해 중공 수지 입자의 공극률을 높게 유지할 수 있다고 기재되어 있다. 특허문헌 2에는, 바람직한 가교성 단량체로서 2관능의 가교성 단량체가 기재되어 있다.
- [0007] 특허문헌 3에는, 가교성 모노머로서, 3개 이상의 중합성 이중 결합을 갖는 다관능 모노머를 사용함으로써, 진구상인 비율이 높고, 또한, 강도를 확보하면서, 중공률이 높은 중공 수지 입자가 얻어진다고 기재되어 있다. 특허문헌 3에는, 가교성 모노머가 2관능 모노머를 포함하지 않고, 3관능 이상 모노머로 이루어지는 것이 바람직하다고 기재되어 있다.
- [0008] 특허문헌 4에는, 가교성 단량체의 함유 비율이 큰 단량체 조성물을 사용하여 현탁 중합을 행하고, 중합 반응 후의 현탁액 중에 포함되는 수계 매체를 극성 용제로 치환함으로써, 진구체 입자에 내포되는 탄화수소계 용제를 단시간에 제거하여, 공극률 및 압축 강도가 양호한 중공 수지 입자가 얻어진다고 기재되어 있다. 특허문헌 4에는, 바람직한 가교성 단량체로서 2관능의 가교성 단량체가 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2006-89648호
(특허문헌 0002) 국제 공개 제2019/26899호
(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2020-33503호
(특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2020-132820호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 중공 입자는, 공극률을 높게 하면, 셀 두께가 얇아지기 때문에, 내압성이 저하되는 경향이 있으나, 입경이 큰 중공 입자는, 공극률을 높게 해도, 셀 두께가 지나치게 얇아지지 않기 때문에, 높은 공극률을 가지면서, 우수한 내압성을 발휘하는 것이 기대된다. 그러나, 체적 평균 입경이 10 μ m 이상인 중공 입자에서는, 셀 두께가 충분하여도 내압성이 저하되는 경우가 있었다.
- [0011] 본 개시의 과제는, 공극률이 높고, 내압성이 우수한 중공 입자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명자는, 체적 평균 입경이 10 μ m 이상인 중공 입자에 있어서, 셀을 형성하는 중합체가 가교성 단량체 단위

를 많이 포함하고, 또한 당해 가교성 단량체 단위가, 2관능의 가교성 단량체와 3관능 이상의 가교성 단량체에서 유래하는 것이고, 또한 셀의 표면이 평활함으로써, 공극률을 60% 이상으로 높게 해도 우수한 내압성을 발휘하는 것을 알아냈다.

- [0013] 본 개시는, 수지를 포함하는 셀 및 당해 셀에 둘러싸인 중공부를 구비하는 중공 입자로서,
- [0014] 공극률이 60% 이상이고,
- [0015] 체적 평균 입자경이 10 ~ 50 μm 이고,
- [0016] 상기 셀이 상기 수지로서, 전체 단량체 단위 100 질량부 중에 가교성 단량체 단위를 70 ~ 100 질량부 포함하는 중합체를 함유하고, 상기 가교성 단량체 단위가, 2관능의 가교성 단량체에서 유래하는 2관능의 가교성 단량체 단위 및 3관능 이상의 가교성 단량체에서 유래하는 3관능 이상의 가교성 단량체 단위를 포함하고,
- [0017] 평면시(平面視)로 관찰하였을 때에, 입자경에 대하여 5 ~ 50%의 크기의 오목부를 갖는 입자의 비율이 10% 이하인, 중공 입자를 제공한다.
- [0018] 본 개시의 중공 입자에 있어서는, 상기 셀에 포함되는 상기 중합체의 전체 단량체 단위 100 질량부 중, 상기 2관능의 가교성 단량체 단위의 함유량이 60 ~ 95 질량부인 것이 바람직하다.
- [0019] 본 개시의 중공 입자에 있어서는, 상기 셀에 포함되는 상기 중합체의 전체 단량체 단위 100 질량부 중, 상기 3관능 이상의 가교성 단량체 단위의 함유량이 5 ~ 40 질량부인 것이 바람직하다.
- [0020] 본 개시의 중공 입자에 있어서는, 상기 3관능 이상의 가교성 단량체 단위가, 중합성 관능기로서 메타크릴로일기를 갖는 메타크릴계 가교성 단량체에서 유래하는 가교성 단량체 단위여도 된다.
- [0021] 본 개시의 중공 입자에 있어서는, 상기 셀의 두께가 0.20 ~ 4.00 μm 인 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0022] 상기와 같은 본 개시에 의하면, 공극률이 높고, 내압성이 우수한 중공 입자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 개시의 중공 입자의 제조 방법의 일례를 설명하는 도면이다.
- 도 2는 현탁 공정에 있어서의 현탁액의 일 실시형태를 나타내는 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 한편, 본 개시에 있어서, 수치 범위에 있어서의 「~」란, 그 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 것을 의미한다.
- [0025] 또한, 본 개시에 있어서, (메트)아크릴레이트란, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 각각을 나타내고, (메트)아크릴이란, 아크릴 및 메타크릴의 각각을 나타내고, (메트)아크릴로일이란, 아크릴로일 및 메타크릴로일의 각각을 나타낸다.
- [0026] 또한, 본 개시에 있어서, 중합성 단량체란, 부가 중합이 가능한 관능기(본 개시에 있어서, 간단히 중합성 관능기라고 칭하는 경우가 있다)를 갖는 화합물이다. 본 개시에 있어서, 중합성 단량체로는, 부가 중합이 가능한 관능기로서 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물이 일반적으로 사용된다.
- [0027] 중합성 단량체로는, 비가교성 단량체와, 가교성 단량체가 있다. 비가교성 단량체는 중합성 관능기를 1개만 갖는 중합성 단량체이고, 가교성 단량체는 중합성 관능기를 2개 이상 갖고, 중합 반응에 의해 수지 중에 가교 결합을 형성하는 중합성 단량체이다.
- [0028] 1. 중공 입자
- [0029] 본 개시의 중공 입자는, 수지를 포함하는 셀 및 당해 셀에 둘러싸인 중공부를 구비하는 중공 입자로서,
- [0030] 공극률이 60% 이상이고,
- [0031] 체적 평균 입자경이 10 ~ 50 μm 이고,
- [0032] 상기 셀이 상기 수지로서, 전체 단량체 단위 100 질량부 중에 가교성 단량체 단위를 70 ~ 100 질량부 포함하는

중합체를 함유하고, 상기 가교성 단량체 단위가, 2관능의 가교성 단량체에서 유래하는 2관능의 가교성 단량체 단위 및 3관능 이상의 가교성 단량체에서 유래하는 3관능 이상의 가교성 단량체 단위를 포함하고,

- [0033] 평면시로 관찰하였을 때에, 입자경에 대하여 5 ~ 50%의 크기의 오목부를 갖는 입자의 비율이 10% 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0034] 본 개시의 중공 입자는, 수지를 함유하는 셀(외각)과, 당해 셀에 둘러싸인 중공부를 구비하는 입자이다.
- [0035] 본 개시에 있어서, 중공부는, 수지 재료에 의해 형성되는 중공 입자의 셀로부터 명확하게 구별되는 공동상의 공간이다. 중공 입자의 셀은 다공질 구조를 갖고 있어도 되는데, 그 경우에는, 중공부는, 다공질 구조 내에 균일하게 분산된 다수의 미소한 공간과는 명확하게 구별할 수 있는 크기를 갖고 있다.
- [0036] 중공 입자가 갖는 중공부는, 예를 들어, 입자 단면의 SEM 관찰 등에 의해, 또는 입자를 그대로 TEM 관찰 등을 함으로써 확인할 수 있다.
- [0037] 또한, 중공 입자가 갖는 중공부는, 공기 등의 기체로 채워져 있어도 되고, 진공에 가까운 감압 상태여도 되며, 용제를 함유하고 있어도 된다.
- [0038] 중공 입자는, 셀 두께가 두꺼울수록 내압성이 향상되기 때문에, 입경이 큰 중공 입자는, 높은 공극률과 우수한 내압성의 양립이 기대된다. 그러나, 체적 평균 입경이 10 μm 이상인 종래의 중공 입자는, 셀 두께가 충분하여도 내압성이 저하되는 경우가 있었다.
- [0039] 예를 들어, 특허문헌 2, 4에 기재되어 있는 바와 같이, 가교성 단량체로서 2관능의 가교성 단량체만을 사용하여, 체적 평균 입경이 10 μm 이상인 중공 입자를 제조하면, 후술하는 비교예 6과 같이, 입자에 패임이 발생하여, 현저하게 내압성이 저하된다는 문제가 있다.
- [0040] 한편으로, 특허문헌 3에 기재되어 있는 바와 같이, 가교성 단량체로서 3관능의 가교성 단량체만을 사용하여, 체적 평균 입경이 10 μm 이상인 중공 입자를 제조하면, 후술하는 비교예 5와 같이, 세공 혹은 연통공이 있는 셀이 되기 때문에, 중공 입자를 함유하는 수지 조성물의 혼련시 또는 사출 성형시 등에 입자 내에 수지가 침입하는 결과, 수지 조성물 또는 그 성형체를 경량화를 할 수 없다는 문제가 있다.
- [0041] 또한, 특허문헌 1에 기재되어 있는 방법으로, 체적 평균 입경이 10 μm 이상인 중공 입자를 제조한 경우에는, 가교제가 수용성이기 때문에 셀 중에서의 가교 반응이 충분히 진행되지 않아, 중공 입자의 내압성이 충분히 향상되지 않는다는 문제가 있다.
- [0042] 본 발명자는, 체적 평균 입경이 10 μm 이상인 중공 입자는 셀에 오목부를 갖는 경우가 많고, 셀에 오목부가 있으면, 내압성이 현저하게 저하되는 것을 알아냈다. 중공 입자가 셀에 오목부를 갖는 경우에는, 중공 입자에 외압이 가해졌을 때에, 오목부에 압력이 집중되기 때문에, 오목부로부터 셀이 갈라지기 쉽다고 추측된다.
- [0043] 이에 대하여, 본 개시의 중공 입자는, 체적 평균 입자경이 10 ~ 50 μm 이면서, 우수한 내압성을 발휘한다. 본 개시의 중공 입자는, 체적 평균 입자경이 10 ~ 50 μm 이기 때문에, 공극률이 60% 이상으로 높아도, 충분한 셀 두께를 갖는다. 또한, 본 개시의 중공 입자는, 셀을 형성하는 중합체가, 전체 단량체 단위 100 질량부 중에 가교성 단량체 단위를 70 ~ 100 질량부 포함하고, 또한, 당해 가교성 단량체 단위가 2관능의 가교성 단량체 단위와 3관능 이상의 가교성 단량체 단위를 포함함으로써, 강도가 우수한 가교 구조를 갖는다. 또한, 본 개시의 중공 입자는, 평면시로 관찰하였을 때에, 입자경에 대하여 5 ~ 50%의 크기의 오목부를 갖는 입자의 비율이 10% 이하이고, 셀의 표면이 평활하기 때문에, 셀의 오목부에서 기인하는 내압성의 저하가 억제된다. 따라서, 본 개시의 중공 입자는, 강도가 우수한 셀을 충분한 두께로 구비하고, 또한 오목부에 의한 내압성의 저하가 억제된 것이기 때문에, 우수한 내압성을 발휘할 수 있어, 높은 공극률과 우수한 내압성의 양립을 실현한 중공 입자이다.
- [0044] 본 개시의 중공 입자는, 공극률이 60% 이상이고, 바람직하게는 65% 이상이다. 공극률이 상기 하한값 이상임으로써, 중공 입자는, 경량성, 내열성, 및 단열성이 우수하다. 본 개시의 중공 입자의 공극률의 상한은, 특별히 한정되지는 않지만, 중공 입자의 강도의 저하를 억제하여, 내압성을 향상시키는 점에서, 바람직하게는 90% 이하이고, 보다 바람직하게는 85% 이하이며, 더욱 바람직하게는 80% 이하이다.
- [0045] 본 개시의 중공 입자의 공극률은, 중공 입자의 겉보기 밀도 D_1 및 진밀도 D_0 으로부터 산출할 수 있다.
- [0046] 중공 입자의 겉보기 밀도 D_1 의 측정법은 이하와 같다. 먼저, 용량 100 cm^3 의 메스 플라스크에 약 30 cm^3 의 중공 입자를 충전하고, 충전한 중공 입자의 질량을 정확하게 칭량한다. 다음으로, 중공 입자가 충전된 메스 플라스

크에, 기포가 들어가지 않도록 주의하면서, 이소프로판올을 표선까지 정확하게 채운다. 메스 플라스크에 첨가한 이소프로판올의 질량을 정확하게 칭량하고, 하기 식(I)에 기초하여, 중공 입자의 겉보기 밀도 $D_1(g/cm^3)$ 을 계산한다.

[0047] 식(I)

[0048] 겉보기 밀도 $D_1 = [\text{중공 입자의 질량}]/(100 - [\text{이소프로판올의 질량}] \div [\text{측정 온도에서의 이소프로판올의 비중}])$

[0049] 겉보기 밀도 D_1 은, 중공부가 중공 입자의 일부라고 간주한 경우의, 중공 입자 전체의 비중에 상당한다.

[0050] 중공 입자의 진밀도 D_0 의 측정법은 이하와 같다. 중공 입자를 미리 분쇄한 후, 용량 $100cm^3$ 의 메스 플라스크에 중공 입자의 분쇄편을 약 10g 충전하고, 충전한 분쇄편의 질량을 정확하게 칭량한다. 다음은, 상기 겉보기 밀도의 측정과 마찬가지로 이소프로판올을 메스 플라스크에 첨가하고, 이소프로판올의 질량을 정확하게 칭량하고, 하기 식(II)에 기초하여, 중공 입자의 진밀도 $D_0(g/cm^3)$ 을 계산한다.

[0051] 식(II)

[0052] 진밀도 $D_0 = [\text{중공 입자의 분쇄편의 질량}]/(100 - [\text{이소프로판올의 질량}] \div [\text{측정 온도에서의 이소프로판올의 비중}])$

[0053] 진밀도 D_0 은, 중공 입자 중 셀 부분만의 비중에 상당한다. 상기 측정 방법으로부터 분명한 바와 같이, 진밀도 D_0 의 산출에 있어서는, 중공부는 중공 입자의 일부로는 간주되지 않는다.

[0054] 중공 입자의 공극률(%)은, 중공 입자의 겉보기 밀도 D_1 과 진밀도 D_0 에 의해, 하기 식(III)에 의해 산출된다.

[0055] 식(III)

[0056] $\text{공극률}(\%) = 100 - (\text{겉보기 밀도 } D_1/\text{진밀도 } D_0) \times 100$

[0057] 본 개시의 중공 입자는, 체적 평균 입경이 $10\mu m$ 이상 $50\mu m$ 이하이고, 하한으로는, 바람직하게는 $13\mu m$ 이상, 보다 바람직하게는 $15\mu m$ 이상이고, 상한으로는, 바람직하게는 $40\mu m$ 이하, 보다 바람직하게는 $30\mu m$ 이하이다. 중공 입자의 체적 평균 입경이 상기 하한값 이상임으로써, 공극률이 높아도, 우수한 내압성을 발휘할 수 있고, 또한, 중공 입자끼리의 응집성이 작아지기 때문에, 우수한 분산성을 발휘할 수 있다. 중공 입자의 체적 평균 입경이 상기 상한값 이하이면, 셀 두께의 편차를 억제할 수 있다.

[0058] 본 개시의 중공 입자의 셀의 두께는, 특별히 한정되지는 않지만, 내압성을 향상시키는 점에서, 바람직하게는 $0.20\mu m$ 이상, 보다 바람직하게는 $0.50\mu m$ 이상이고, 공극률을 높이는 점에서, 바람직하게는 $4.00\mu m$ 이하, 보다 바람직하게는 $2.00\mu m$ 이하이다.

[0059] 한편, 본 개시에 있어서, 중공 입자의 셀의 두께는, 중공 입자의 체적 평균 입경 R 및 공극률을 이용하여 하기 식(1)에 의해 중공 입자의 내경 r 을 산출하고, 당해 내경 r 및 체적 평균 입경 R 을 이용하여 하기 식(2)에 의해 산출되는 값으로 한다.

[0060] $4/3\pi \times (R/2)^3 \times (\text{공극률}/100) = 4/3\pi \times (r/2)^3$ 식(1)

[0061] 셀 두께 = $(R - r)/2$ 식(2)

[0062] 한편, 상기 식(1)에 있어서의 공극률은, 백분율로 나타내어지는 수치이다.

[0063] 중공 입자의 입도 분포(체적 평균 입경(D_v)/개수 평균 입경(D_n))는, 예를 들어, 1.1 이상 2.5 이하여도 된다. 당해 입도 분포가 2.5 이하임으로써, 압축 강도 특성 및 내열성이 입자 간에서 편차가 적은 입자가 얻어진다. 또한, 당해 입도 분포가 2.5 이하임으로써, 예를 들어, 시트상의 성형체를 제조할 때에, 두께가 균일한 제품을 제조할 수 있다.

[0064] 중공 입자의 체적 평균 입경(D_v) 및 개수 평균 입경(D_n)은, 예를 들어, 입도 분포 측정 장치에 의해 중공 입자의 입경을 측정하고, 그 개수 평균 및 체적 평균을 각각 산출하여, 얻어진 값을 그 입자의 개수 평균 입경(D_n)

및 체적 평균 입경(Dv)으로 할 수 있다. 입도 분포는, 체적 평균 입경을 개수 평균 입경으로 나눈 값으로 한다.

- [0065] 본 개시의 중공 입자의 형상은, 내부에 중공부가 형성되어 있으면 특별히 한정되지 않지만, 내압성의 관점에서, 구형인 것이 바람직하다.
- [0066] 본 개시의 중공 입자는, 1 또는 2 이상의 중공부를 갖고 있어도 되는데, 높은 공극률과, 기계 강도의 양호한 밸런스를 유지하는 점에서, 중공부를 1개만 갖는 것이 바람직하다. 또한, 본 개시의 중공 입자가 구비하는 셀, 및 중공부를 2개 이상 갖는 경우에 서로 인접하는 중공부를 구획하는 격벽은, 다공질상으로 되어 있어도 되지만, 내압성의 저하를 억제하는 점에서, 밀실(密實)한 것이 바람직하다.
- [0067] 본 개시의 중공 입자는, 평균 원형도가 0.950 ~ 1.000인 것이 바람직하고, 0.970 ~ 1.000인 것이 보다 바람직하다. 한편, 원형도는, 입자 상(像)과 동일한 투영 면적을 갖는 원의 둘레를, 입자의 투영 상의 둘레로 나눈 값으로서 정의된다. 또한, 본 발명에 있어서의 평균 원형도는, 입자의 형상을 정량적으로 표현하는 간편한 방법으로서 이용한 것으로, 평균 원형도는 중공 입자가 완전한 구형인 경우에 1을 나타내고, 중공 입자의 표면 형상이 복잡해질수록 작은 값이 된다.
- [0068] 본 개시의 중공 입자의 형상의 이미지의 일례는, 얇은 피막으로 이루어지고 또한 기체로 부분 주머니이며, 그 단면도는 도 1의 (5) 중의 중공 입자(100)와 같다. 이 예에 있어서는, 외측에 얇은 1매의 피막이 형성되고, 그 내부가 기체로 채워진다.
- [0069] 한편, 입자 형상은, 예를 들어, SEM이나 TEM에 의해 확인할 수 있다. 또한, 입자 내부의 형상, 및 입자 내부에 있어서의 미세한 수지 입자의 존재는, 입자를 공지의 방법으로 등갈게 자른 후, SEM이나 TEM에 의해 확인할 수 있다.
- [0070] 본 개시의 중공 입자는, 평면시로 관찰하였을 때에, 입자경에 대하여 5 ~ 50%의 크기의 오목부를 갖는 입자의 비율이, 10% 이하이고, 바람직하게는 5% 미만이다.
- [0071] 평면시로 관찰하였을 때에, 입자경에 대하여 5% 이상의 크기의 오목부를 갖는 중공 입자는, 당해 오목부에 의해 내압성이 저하되기 쉽고, 한편으로, 입자경에 대하여 50% 초과 크기의 오목부를 갖는 중공 입자는, 통상, 공극률이 60% 미만으로, 공극률이 불충분하다. 그 때문에, 공극률이 60% 이상인 본 개시의 중공 입자에 있어서, 평면시로 관찰하였을 때에, 입자경에 대하여 5 ~ 50%의 크기의 오목부를 갖는 입자의 비율을 상기 상한값 이하로 함으로써, 패임에 의한 내압성의 저하가 억제되기 때문에, 본 개시의 중공 입자는, 높은 공극률과 우수한 내압성을 양립시킬 수 있다.
- [0072] 중공 입자가 갖는 오목부는, 셀을 형성하기 위한 중합 반응 후에 형성되기 쉽다고 생각된다. 중공 입자가 오목부를 갖지 않는 것으로 하기 위해서는, 예를 들어, 셀의 조성, 중공 입자의 입자경, 중공 입자를 제조할 때에 입자에 내포시키는 소수성 용제의 종류, 중공 입자를 제조할 때의 중합 반응시의 현탁액의 교반 속도, 승온 속도 등을 본 개시에서 바람직한 것으로 하는 것이 유효하다. 이들을 조정함으로써, 셀 중에 발생하는 변형을 억제할 수 있어, 오목부의 발생을 억제할 수 있다고 추정된다.
- [0073] 중공 입자를 평면시로 관찰하였을 때에, 입자경에 대하여 5 ~ 50%의 크기의 오목부를 갖는 입자의 비율은, 용제 제거 후의 본 개시의 중공 입자를, 임의의 일방향에서 평면시로 관찰하여 구할 수 있다. 평면시에 의한 관찰은, 예를 들어, FE-SEM(전계 방사형 주사 전자 현미경)을 사용하여 행하여진다. 용제 제거 후의 중공 입자란, 후술하는 제조 방법에 의해 본 개시의 중공 입자를 얻는 경우에는, 용제 제거 공정 후에 얻어지는 중공 입자로, 즉, 중공 입자의 외부 및 중공부 내의 어디에도 액체분이 존재하지 않는 상태의 중공 입자이다. 한편, 중공 입자의 외부에 액체분이 존재하지 않는다는 것은, 중공 입자가 슬러리 중에 존재하는 상태와는 달리, 중공 입자가 건조 분말인 것을 의미한다. 또한, 중공 입자의 중공부 내에 액체분이 존재하지 않는다는 것은, 중공 입자의 질량 100 질량부에 대하여, 중공부 내에 있어서의 액체분의 양이 0.5 질량부 이하이면 된다.
- [0074] 또한, 중공 입자의 입자경이란, 입자 상과 동일한 투영 면적을 갖는 원의 직경으로, 중공 입자의 FE-SEM 화상으로부터 측정할 수 있다. 중공 입자가 갖는 오목부의 크기는, 오목부의 평면시 형상의 최대 폭 방향의 거리로, 중공 입자의 FE-SEM 화상으로부터 측정할 수 있다.
- [0075] 중공 입자에 있어서, 평면시로 관찰하였을 때에, 입자경에 대하여 5 ~ 50%의 크기의 오목부를 갖는 입자의 비율은, 중공 입자의 FE-SEM 화상에서 무작위로 선택한 100개의 중공 입자에 대하여, 중공 입자의 입자경에 대해 5 ~ 50%의 크기의 오목부를 갖는 입자의 수를 카운트함으로써 측정할 수 있다.

- [0076] 본 개시의 중공 입자는, 셀 중의 수지로서, 전체 단량체 단위 100 질량부 중에 가교성 단량체 단위를 70 ~ 100 질량부 포함하는 중합체를 함유하고, 상기 가교성 단량체 단위가, 2관능의 가교성 단량체에서 유래하는 2관능의 가교성 단량체 단위 및 3관능 이상의 가교성 단량체에서 유래하는 3관능 이상의 가교성 단량체 단위를 포함한다.
- [0077] 상기 중합체는, 중공 입자의 셀의 골격을 형성하는 것으로, 가교성 단량체 단위를 상기 비율로 포함함으로써, 본 개시의 중공 입자가 갖는 셀은, 공유 결합 네트워크가 조밀하게 둘러쳐진 것이 되고, 또한, 가교성 단량체 단위가, 2관능의 가교성 단량체 단위와, 3관능 이상의 가교성 단량체 단위를 조합하여 포함함으로써, 가교 구조가 더욱 조밀해지기 때문에, 셀의 강도가 향상되어, 내압성이 향상된다.
- [0078] 상기 중합체에 있어서, 전체 단량체 단위 100 질량부 중의 가교성 단량체 단위의 함유량은, 중공 입자의 강도 및 내압성을 향상시키는 점에서, 바람직하게는 75 ~ 98 질량부, 보다 바람직하게는 85 ~ 96 질량부이다.
- [0079] 한편, 본 개시에 있어서, 가교성 단량체 단위는, 가교성 단량체에서 유래하는 단량체 단위로, 2관능의 가교성 단량체 단위는, 2관능의 가교성 단량체에서 유래하는 단량체 단위이고, 3관능 이상의 가교성 단량체 단위는, 3관능 이상의 가교성 단량체에서 유래하는 단량체 단위이다.
- [0080] 상기 중합체에 있어서, 가교성 단량체 단위의 함유량이 100 질량부 미만인 경우, 가교성 단량체 단위 이외의 단량체 단위는, 비가교성 단량체에서 유래하는 비가교성 단량체 단위이다.
- [0081] 상기 중합체는, 전형적으로는, 후술하는 본 개시의 중공 입자의 제조 방법에 사용되는 중합성 단량체의 중합체이다.
- [0082] 한편, 상기 중합체의 합성에 사용되는 가교성 단량체 및 비가교성 단량체의 구체적인 내용은, 후술하는 본 개시의 중공 입자의 제조 방법에 기재하는 바와 같다.
- [0083] 상기 중합체의 전체 단량체 단위 100 질량부 중, 2관능의 가교성 단량체 단위의 함유량은, 특별히 한정되지는 않지만, 하한으로는, 중공 입자의 강도 및 내압성을 향상시키는 점에서, 바람직하게는 60 질량부 이상, 보다 바람직하게는 65 질량부 이상이고, 70 질량부 이상이어도 되며, 상한으로는, 3관능 이상의 가교성 단량체 단위를 충분히 함유시키는 점에서, 바람직하게는 95 질량부 이하이고, 90 질량부 이하여도 된다.
- [0084] 상기 중합체의 전체 단량체 단위 100 질량부 중, 3관능 이상의 가교성 단량체 단위의 함유량은, 특별히 한정되지는 않지만, 하한으로는, 중공 입자의 강도 및 내압성을 향상시키는 점에서, 바람직하게는 5 질량부 이상, 보다 바람직하게는 10 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 15 질량부 이상이고, 상한으로는, 2관능의 가교성 단량체 단위를 충분히 함유시키는 점에서, 바람직하게는 40 질량부 이하, 보다 바람직하게는 30 질량부 이하이고, 20 질량부 이하여도 된다.
- [0085] 상기 중합체가 포함하는 가교성 단량체 단위는, 중합성 관능기로서 (메트)아크릴로일기를 갖는 (메트)아크릴계 가교성 단량체에서 유래하는 가교성 단량체 단위를 포함하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 본 개시의 중공 입자의 강도, 내압성 및 내열성을 향상시킬 수 있다.
- [0086] 상기 중합체가 (메트)아크릴계 가교성 단량체에서 유래하는 가교성 단량체 단위를 포함하는 경우, 당해 (메트)아크릴계 가교성 단량체에서 유래하는 가교성 단량체 단위의 함유량은, 가교성 단량체 단위 100 질량부 중, 바람직하게는 50 질량부 이상, 보다 바람직하게는 70 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 90 질량부 이상이고, 가교성 단량체 단위가 (메트)아크릴계 가교성 단량체 단위로 이루어지는 것이어도 된다.
- [0087] 중공 입자의 체적 평균 입경을 $10\mu\text{m}$ 이상 $20\mu\text{m}$ 이하로 하는 경우에는, 상기 중합체에 포함되는 3관능 이상의 가교성 단량체 단위가, 3관능 이상의 메타크릴계 가교성 단량체에서 유래하는 가교성 단량체 단위인 것이 바람직하고, 3관능의 메타크릴계 가교성 단량체에서 유래하는 가교성 단량체 단위인 것이 보다 바람직하다.
- [0088] 한편으로, 중공 입자의 체적 평균 입경을 $20\mu\text{m}$ 초과 $50\mu\text{m}$ 이하로 하는 경우에는, 상기 중합체에 포함되는 3관능 이상의 가교성 단량체 단위는 특별히 한정되지 않고, 3관능 이상의 (메트)아크릴계 가교성 단량체에서 유래하는 가교성 단량체 단위일 수 있고, 3관능 이상의 아크릴계 가교성 단량체에서 유래하는 가교성 단량체 단위여도 되며, 4관능 이상의 아크릴계 가교성 단량체에서 유래하는 가교성 단량체 단위여도 된다.
- [0089] 중공 입자의 체적 평균 입경은, 중공 입자의 제조에 사용되는 가교성 단량체의 종류, 제조 과정에서 입자에 내포시키는 소수성 용제의 종류, 및 제2 중합 반응의 유무 등에 의해 조절할 수 있다. 체적 평균 입경이 $10\mu\text{m}$ 이상 $20\mu\text{m}$ 이하인 중공 입자를 얻는 경우에는, 가교성 단량체로서, 3관능 이상의 메타크릴계 가교성 단량체를

사용하고, 입경에 따른 소수성 용제를 선택하는 것이 바람직하고, 또한, 추가적인 중합성 단량체를 첨가하여 제 2 중합 반응을 행하는 것도 바람직하다. 체적 평균 입경이 $20\mu\text{m}$ 초과 $50\mu\text{m}$ 이하인 중공 입자를 얻는 경우에는, 가교성 단량체로서, 3관능 이상의 아크릴계 가교성 단량체를 사용하거나, 혹은 3관능 이상의 메타크릴계 가교성 단량체를 사용하고 제2 중합 반응을 행하지 않는 것이 바람직하다.

- [0090] 한편, (메트)아크릴계 가교성 단량체 및 메타크릴계 가교성 단량체의 구체적인 내용에 대해서는, 후술하는 본 개시의 중공 입자의 제조 방법에서 서술하는 바와 같다.
- [0091] 상기 중합체는, 비가교성 단량체 단위를 더 포함하고 있어도 된다. 상기 중합체가, 가교성 단량체 단위와 비가교성 단량체 단위를 조합하여 포함함으로써, 중공 입자의 셀의 기계적 특성을 향상시킬 수 있는 경우가 있다.
- [0092] 상기 중합체에 있어서, 전체 단량체 단위 100 질량부 중의 비가교성 단량체 단위의 함유량은, 가교성 단량체 단위를 충분히 함유시키는 점에서, 0 ~ 30 질량부이고, 바람직하게는 25 질량부 이하, 보다 바람직하게는 15 질량부 이하이다. 한편으로, 가교성 단량체 단위와 비가교성 단량체 단위의 조합에 의한 중공 입자의 강도 향상의 효과를 얻는 점에서, 상기 비가교성 단량체 단위의 함유량은, 2 질량부 이상이어도 되고, 4 질량부 이상이어도 된다.
- [0093] 본 개시의 중공 입자에 있어서, 상기 중합체의 함유량은, 셀의 전체 고형분 100 질량% 중, 바람직하게는 90 질량% 이상, 보다 바람직하게는 95 질량% 이상이다. 상기 중합체의 함유량을 상기 하한값 이상으로 함으로써, 중공 입자의 강도를 향상시킬 수 있다.
- [0094] 본 개시의 중공 입자가 구비하는 셀은, 극성 성분을 더 함유해도 된다. 극성 성분으로는, 유기산 또는 그 금속염이나, 극성 수지를 들 수 있다. 한편, 극성 성분의 구체적인 내용에 대해서는, 후술하는 본 개시의 중공 입자의 제조 방법에서 서술하는 바와 같다.
- [0095] 또한, 중공 입자의 셀 중에, 극성 성분이 포함되어 있는 것, 및 그 함유량은, 예를 들어, 열분해 가스 크로마토 그래피에 의해 확인할 수 있다.
- [0096] 본 개시의 중공 입자의 셀이, 극성 성분으로서, 유기산 또는 그 금속염을 함유하는 경우, 셀 중의 유기산 또는 그 금속염의 합계 함유량은, 바람직하게는 0.0001 ~ 0.1 질량%이고, 보다 바람직하게는 0.001 ~ 0.01 질량%이다.
- [0097] 한편, 본 개시의 중공 입자의 셀이, 극성 성분으로서 극성 수지를 함유하는 경우에는, 셀 중의 극성 수지의 함유량은, 바람직하게는 0.1 ~ 10.0 질량%이고, 보다 바람직하게는 0.3 ~ 8.0 질량%이다.
- [0098] 셀이 극성 성분을 함유함으로써, 셀의 강도의 저하를 억제하여, 중공 입자의 내압성의 저하를 억제할 수 있다.
- [0099] 또한, 본 개시의 중공 입자는, SEM 관찰에 있어서, 100개의 중공 입자 중, 연통공 또는 셀 결함을 갖는 중공 입자가 5개 이하인 것이 바람직하다.
- [0100] 일반적으로 중공 입자에는, 셀이 중공부와 입자의 외부 공간을 통하는 연통공을 갖지 않는 것과, 셀이 1 또는 2 이상의 연통공을 갖고, 중공부가 당해 연통공을 통하여 입자 외부와 통하고 있는 것이 있다. 중공 입자의 크기에 따라서도 달라지지만, 연통공의 직경은, 통상 10 ~ 500nm 정도이다. 연통공은, 중공 입자에 유익한 기능을 부여하는 경우가 있는 반면, 셀이 결손된 부분이기 때문에 중공 입자의 강도를 낮추어 찌부러짐을 일으키기 쉽게 하는 원인도 된다.
- [0101] 또한, 중공 입자는, 입자의 크기에 비해서는 매우 큰 금 모양의 셀 결함을 갖고 있는 경우가 있다. 중공 입자의 크기에 따라서도 달라지지만, $1\mu\text{m}$ 이상의 길이를 갖는 금은 일반적으로 중공 입자의 강도를 현저하게 나쁘게 하기 때문에, 셀 결함으로 인식된다.
- [0102] 2. 중공 입자의 제조 방법
- [0103] 본 개시의 중공 입자는, 예를 들어,
- [0104] 중합성 단량체, 소수성 용제, 중합 개시제, 분산 안정제, 및 수계 매체를 포함하는 혼합액을 조제하는 공정과,
- [0105] 상기 혼합액을 현탁식킴으로써, 상기 중합성 단량체, 상기 소수성 용제, 및 상기 중합 개시제를 함유하는 단량체 조성물의 액적이 상기 수계 매체 중에 분산된 현탁액을 조제하는 공정과,
- [0106] 상기 현탁액을 중합 반응에 제공함으로써, 수지를 포함하는 셀에 둘러싸인 중공부를 갖고, 또한 상기 중공부에 상기 소수성 용제를 내포하는 전구체 입자를 포함하는 전구체 조성물을 조제하는 공정을 포함하는, 중공 입자의

제조 방법에 의해 얻을 수 있다.

- [0107] 상기 중공 입자의 제조 방법은, 중합성 단량체, 소수성 용제, 중합 개시제, 분산 안정제, 및 수계 매체를 포함하는 혼합액을 현탁시킴으로써, 중합성 단량체와 소수성 용제가 상분리되어, 중합성 단량체가 표면층에 편재하고, 소수성 용제가 중심부에 편재한 분포 구조를 갖는 액적이 수계 매체 중에 분산되어 이루어지는 현탁액을 조제하고, 이 현탁액을 중합 반응에 제공함으로써 액적의 표면을 경화시켜 소수성 용제로 채워진 중공부를 갖는 중공 입자를 형성한다는 기본 기술에 따른 것이다.
- [0108] 상기 중공 입자의 제조 방법은, 혼합액을 조제하는 공정과, 현탁액을 조제하는 공정과, 현탁액을 중합 반응에 제공하는 공정을 포함하고, 이들 이외의 공정을 더 포함해도 된다. 또한, 기술적으로 가능한 한, 상기 각 공정, 및 그 밖의 부가적인 공정의 2개 또는 그 이상을, 하나의 공정으로서 동시에 행하여도 되고, 순서를 바꾸어 행하여도 된다. 예를 들어, 혼합액을 조제하는 재료를 투입하면서 동시에 현탁을 행한다는 것처럼, 혼합액의 조제와 현탁을 하나의 행정 중에서 동시에 행하여도 된다.
- [0109] 상기 중공 입자의 제조 방법의 바람직한 일례로서, 이하의 공정을 포함하는 제조 방법을 들 수 있다.
- [0110] (1) 혼합액 조제 공정
- [0111] 중합성 단량체, 소수성 용제, 중합 개시제, 분산 안정제, 및 수계 매체를 포함하는 혼합액을 조제하는 공정
- [0112] (2) 현탁 공정
- [0113] 상기 혼합액을 현탁시킴으로써, 중합성 단량체, 소수성 용제, 및 중합 개시제를 함유하는 단량체 조성물의 액적이 수계 매체 중에 분산된 현탁액을 조제하는 공정
- [0114] (3) 중합 공정
- [0115] 상기 현탁액을 중합 반응에 제공함으로써, 수지를 포함하는 셀에 둘러싸인 중공부를 갖고, 또한 상기 중공부에 소수성 용제를 내포하는 전구체 입자를 포함하는 전구체 조성물을 조제하는 공정
- [0116] (4) 고액 분리 공정
- [0117] 전구체 조성물을 고액 분리함으로써, 중공부에 소수성 용제를 내포하는 전구체 입자를 얻는 공정, 및
- [0118] (5) 용제 제거 공정
- [0119] 상기 고액 분리 공정에 의해 얻어진 전구체 입자에 내포되는 소수성 용제를 제거하여, 중공 입자를 얻는 공정.
- [0120] 한편, 본 개시에 있어서는, 중공부가 소수성 용제로 채워진 중공 입자를, 중공부가 기체로 채워진 중공 입자의 중간체라고 생각하여, 「전구체 입자」라고 칭하는 경우가 있다. 본 개시에 있어서 「전구체 조성물」이란, 전구체 입자를 포함하는 조성물을 의미한다.
- [0121] 도 1은, 본 개시의 중공 입자의 제조 방법의 일례를 나타내는 모식도이다. 도 1 중의 (1) ~ (5)는, 상기 각 공정(1) ~ (5)에 대응한다. 각 도면 사이의 흰 화살표는, 각 공정의 순서를 지시하는 것이다. 한편, 도 1은 설명을 위한 모식도에 불과하며, 상기 제조 방법은 도면에 나타내는 것에 한정되지 않는다. 또한, 본 개시의 제조 방법에 사용되는 재료의 구조, 치수, 및 형상은, 이들 도면에 있어서의 각종 재료의 구조, 치수, 및 형상에 한정되지 않는다.
- [0122] 도 1의 (1)은, 혼합액 조제 공정에 있어서의 혼합액의 일 실시형태를 나타내는 단면 모식도이다. 이 도면에 나타내는 바와 같이, 혼합액은, 수계 매체(1), 및 당해 수계 매체(1) 중에 분산되는 저극성 재료(2)를 포함한다. 여기서, 저극성 재료(2)란, 극성이 낮아 수계 매체(1)와 서로 섞이기 어려운 재료를 의미한다. 본 개시에 있어서 저극성 재료(2)는, 중합성 단량체, 소수성 용제, 및 중합 개시제를 포함한다.
- [0123] 도 1의 (2)는, 현탁 공정에 있어서의 현탁액의 일 실시형태를 나타내는 단면 모식도이다. 현탁액은, 수계 매체(1), 및 당해 수계 매체(1) 중에 분산되는 단량체 조성물의 액적(10)을 포함한다. 단량체 조성물의 액적(10)은, 중합성 단량체, 소수성 용제, 및 중합 개시제를 포함하고 있으나, 액적 내의 분포는 불균일하다. 단량체 조성물의 액적(10)은, 소수성 용제(4a)와, 중합성 단량체를 포함하는 소수성 용제 이외의 재료(4b)가 상분리되어, 소수성 용제(4a)가 중심부에 편재하고, 소수성 용제 이외의 재료(4b)가 표면층에 편재하고, 분산 안정제(도시 생략)가 표면에 부착된 구조를 갖고 있다.
- [0124] 도 1의 (3)은, 중합 공정에 의해 얻어지는, 중공부에 소수성 용제를 내포하는 전구체 입자를 포함하는 전구체

조성물의 일 실시형태를 나타내는 단면 모식도이다. 당해 전구체 조성물은, 수계 매체(1), 및 당해 수계 매체(1) 중에 분산되는, 중공부에 소수성 용제(4a)를 내포하는 전구체 입자(20)를 포함한다. 당해 전구체 입자(20)의 외표면을 형성하는 셸(6)은, 상기 단량체 조성물의 액적(10) 중의 중합성 단량체의 중합에 의해 형성된 것으로, 당해 중합성 단량체의 중합체를 수지로서 포함한다.

[0125] 도 1의 (4)는, 고액 분리 공정 후의 전구체 입자의 일 실시형태를 나타내는 단면 모식도이다. 이 도 1의 (4)는, 상기 도 1의 (3)의 상태에서부터 수계 매체(1)를 제거한 상태를 나타낸다.

[0126] 도 1의 (5)는, 용제 제거 공정 후의 중공 입자의 일 실시형태를 나타내는 단면 모식도이다. 이 도 1의 (5)는, 상기 도 1의 (4)의 상태에서부터 소수성 용제(4a)를 제거한 상태를 나타낸다. 전구체 입자로부터 소수성 용제를 제거함으로써, 기체로 채워진 중공부(8)를 셸(6)의 내부에 갖는 중공 입자(100)가 얻어진다.

[0127] 이하, 상기 5개의 공정 및 그 밖의 공정에 대하여, 순서대로 설명한다.

[0128] (1) 혼합액 조제 공정

[0129] 본 공정은, 중합성 단량체, 소수성 용제, 중합 개시제, 분산 안정제, 및 수계 매체를 포함하는 혼합액을 조제하는 공정이다. 혼합액은, 본 개시의 효과를 손상시키지 않는 범위에 있어서, 그 밖의 재료를 더 함유하고 있어도 된다.

[0130] 혼합액의 재료에 대하여, (A) 중합성 단량체, (B) 소수성 용제, (C) 중합 개시제, (D) 분산 안정제, (E) 수계 매체, (F) 그 밖의 재료의 순서로 설명한다.

[0131] (A) 중합성 단량체

[0132] 상기 제조 방법에 있어서, 혼합액 중의 중합성 단량체는, 적어도 가교성 단량체를 포함하고, 본 개시의 효과를 손상시키지 않는 범위에 있어서 비가교성 단량체를 더 포함하고 있어도 된다.

[0133] 중합 반응이 안정되기 쉽고, 강도 및 내열성이 우수한 중공 입자가 얻어지는 점에서는, 중합성 단량체로는, 중합성 관능기로서 (메트)아크릴로일기를 갖는 (메트)아크릴계 중합성 단량체를 바람직하게 사용할 수 있다.

[0134] [가교성 단량체]

[0135] 가교성 단량체는 에틸렌성 불포화 이중 결합을 복수 갖기 때문에, 단량체끼리를 연결할 수 있어, 셸의 가교 밀도를 높일 수 있다.

[0136] 가교성 단량체로는, 중합성 관능기를 2개 갖는 2관능의 가교성 단량체, 및 중합성 관능기를 3개 이상 갖는 3관능 이상의 가교성 단량체를 들 수 있다.

[0137] 2관능의 가교성 단량체로는, 예를 들어, 디비닐벤젠, 디비닐디페닐, 디비닐나프탈렌, 디알릴프탈레이트, 알릴(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨디(메트)아크릴레이트, 트리시클로데칸디메탄올디(메트)아크릴레이트, 양말단이 비닐 변성된 폴리페닐렌에테르나 양말단이 (메트)아크릴 변성된 폴리페닐렌에테르 등의 고분자 타입의 가교성 단량체 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 중합 반응이 안정되기 쉽고, 강도 및 내열성이 우수한 중공 입자가 얻어지는 점에서, 알릴(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨디(메트)아크릴레이트 등의 2관능의 (메트)아크릴계 가교성 단량체가 바람직하고, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트 및 펜타에리트리톨디(메트)아크릴레이트가 보다 바람직하다. 또한, 이들 2관능의 (메트)아크릴계 가교성 단량체로는, 그 중에서도, 중합성 관능기가 메타크릴로일기인 2관능의 메타크릴계 가교성 단량체가 더욱 바람직하다.

[0138] 한편, 본 개시에 있어서, (메트)아크릴계 가교성 단량체는, 중합성 관능기로서 메타크릴로일기 또는 아크릴로일기를 적어도 하나 갖는 가교성 단량체이면 되는데, 모든 중합성 관능기가 메타크릴로일기 또는 아크릴로일기인 것이 바람직하다. 한편으로, 메타크릴계 가교성 단량체는, 중합성 관능기로서 메타크릴로일기를 적어도 하나 갖고, 아크릴로일기를 갖지 않는 가교성 단량체로, 모든 중합성 관능기가 메타크릴로일기인 것이 바람직하다.

[0139] 혼합액 중의 중합성 단량체가 (메트)아크릴계 가교성 단량체를 포함하는 경우, (메트)아크릴계 가교성 단량체의 함유량은, 중합성 단량체가 함유하는 가교성 단량체 100 질량부 중, 바람직하게는 50 질량부 이상, 보다 바람직하게는 70 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 90 질량부 이상이고, 중합성 단량체가 함유하는 가교성 단량체는, (메트)아크릴계 가교성 단량체로 이루어지는 것이어도 된다.

- [0140] 3관능 이상의 가교성 단량체로는, 중합 반응이 안정되기 쉽고, 강도 및 내열성이 우수한 중공 입자가 얻어지는 점에서, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨폴리(메트)아크릴레이트, 및 이들의 에톡시화체 등의 3관능 이상의 (메트)아크릴계 가교성 단량체가 바람직하고, 그 중에서도, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 에톡시화트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 에톡시화펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨폴리(메트)아크릴레이트가 보다 바람직하며, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트 및 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트가 더욱 바람직하다.
- [0141] 이 외에, 고분자 타입의 가교성 탄화수소 단량체도 사용할 수 있다. 예를 들어, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 스티렌과 부타디엔의 블록 공중합체(SBS)나, 스티렌과 이소프렌의 블록 공중합체(SIS) 등을 들 수 있다.
- [0142] 중공 입자의 체적 평균 입경을 $10\mu\text{m}$ 이상 $20\mu\text{m}$ 이하로 하는 관점에서는, 3관능 이상의 가교성 단량체로는, 3관능 이상의 메타크릴계 가교성 단량체가 바람직하고, 3관능의 메타크릴계 가교성 단량체가 보다 바람직하다. 3관능의 메타크릴계 가교성 단량체로는, 예를 들어, 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, 에톡시화트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, 및 펜타에리트리톨트리메타크릴레이트 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트가 바람직하다.
- [0143] 한편으로, 중공 입자의 체적 평균 입경을 $20\mu\text{m}$ 초과 $50\mu\text{m}$ 이하로 하는 관점에서는, 3관능 이상의 가교성 단량체로는, 특별히 한정은 되지 않고, 3관능 이상의 (메트)아크릴계 가교성 단량체일 수 있고, 3관능 이상의 아크릴계 가교성 단량체여도 되고, 4관능 이상의 아크릴계 가교성 단량체여도 된다. 한편, 본 개시에 있어서, 아크릴계 가교성 단량체는, 중합성 관능기로서 아크릴로일기를 적어도 하나 갖고, 메타크릴로일기를 갖지 않는 가교성 단량체로, 모든 중합성 관능기가 아크릴로일기인 것이 바람직하다.
- [0144] 3관능의 아크릴계 가교성 단량체로는, 예를 들어, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 에톡시화트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 및 펜타에리트리톨트리아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0145] 4관능 이상의 아크릴계 가교성 단량체로는, 예를 들어, 디트리메틸올프로판테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 디펜타에리트리톨폴리아크릴레이트, 및 이들의 에톡시화체 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 에톡시화펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨폴리아크릴레이트가 바람직하고, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트가 보다 바람직하다.
- [0146] 한편, 이들 가교성 단량체는, 각각 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0147] 가교성 단량체의 함유량은, 혼합액 중의 중합성 단량체의 총 질량 100 질량부에 대하여 70 ~ 100 질량부인 것이 바람직하다. 가교성 단량체의 함유량이 70 질량부 이상임으로써, 중공 입자의 셀 중에서 차지하는 가교성 단량체 단위의 함유 비율이 충분히 많기 때문에, 셀 중에 공유 결합 네트워크가 조밀하게 둘러쳐지는 결과, 강도가 우수하여, 찢부러지기 어렵고, 외부로부터 부여되는 열 등에 대해서도 변형되기 어려운 셀을 형성할 수 있다. 가교성 단량체의 함유량은, 바람직하게는 80 질량부 이상, 보다 바람직하게는 90 질량부 이상이다. 혼합액 중의 중합성 단량체가 비가교성 단량체를 포함하는 경우에는, 가교성 단량체의 함유량은, 예를 들어 98 질량부 이하여도 되고, 96 질량부 이하여도 된다.
- [0148] 또한, 혼합액 중의 중합성 단량체는, 가교성 단량체로서 2관능의 가교성 단량체 및 3관능 이상의 가교성 단량체를 포함한다. 이에 의해, 입자 내부에 중공부가 형성되기 쉬워지고, 셀의 강도를 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0149] 혼합액 중의 중합성 단량체 100 질량부 중의 2관능의 가교성 단량체의 함유량은, 특별히 한정은 되지 않지만, 하한으로는, 중공 입자의 강도 및 내압성을 향상시키는 점에서, 바람직하게는 60 질량부 이상, 보다 바람직하게는 65 질량부 이상이고, 70 질량부 이상이어도 되며, 상한으로는, 3관능 이상의 가교성 단량체 단위를 충분히 함유시키는 점에서, 바람직하게는 95 질량부 이하이고, 90 질량부 이하여도 된다.
- [0150] 혼합액 중의 중합성 단량체 100 질량부 중의 3관능 이상의 가교성 단량체의 함유량은, 특별히 한정은 되지 않지만, 하한으로는, 중공 입자의 강도 및 내압성을 향상시키는 점에서, 바람직하게는 5 질량부 이상, 보다 바람직하게는 10 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 15 질량부 이상이고, 상한으로는, 2관능의 가교성 단량체 단위를 충분히 함유시키는 점에서, 바람직하게는 40 질량부 이하, 보다 바람직하게는 30 질량부 이하이고, 20 질량부 이

하여도 된다.

- [0151] 또한, 중공 입자의 체적 평균 입경을 $10\mu\text{m}$ 이상 $20\mu\text{m}$ 이하로 하는 경우에는, 혼합액 중의 3관능 이상의 가교성 단량체는, 3관능의 가교성 단량체인 것이 바람직하다. 한편으로, 중공 입자의 체적 평균 입경을 $20\mu\text{m}$ 초과 $50\mu\text{m}$ 이하로 하는 경우에는, 혼합액 중의 3관능 이상의 가교성 단량체는, 4관능 이상의 가교성 단량체인 것이 바람직하다.
- [0152] [비가교성 단량체]
- [0153] 혼합액 중의 중합성 단량체는, 본 개시의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 비가교성 단량체를 더 포함하고 있어도 된다. 혼합액 중의 중합성 단량체가 가교성 단량체와 비가교성 단량체를 조합하여 포함함으로써, 얻어지는 중공 입자의 셀의 기계적 특성을 향상시킬 수 있는 경우가 있다.
- [0154] 비가교성 단량체로는, 모노비닐 단량체가 바람직하게 사용된다. 모노비닐 단량체란, 중합 가능한 비닐 관능기를 1개 갖는 화합물이다. 모노비닐 단량체로는, 예를 들어, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 등의 (메트)아크릴계 모노비닐 단량체; 스티렌, 비닐톨루엔, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌, 에틸비닐벤젠, 에틸비닐페닐, 에틸비닐나프탈렌, 할로겐화스티렌 등의 방향족 비닐 단량체; 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 등의 모노올레핀 단량체; (메트)아크릴아미드, N-메틸올(메트)아크릴아미드, N-부톡시메틸(메트)아크릴아미드 등의 (메트)아크릴아미드 단량체 및 그 유도체; 부타디엔, 이소프렌 등의 디엔계 단량체; 아세트산비닐 등의 카르복실산비닐에스테르 단량체; 염화비닐 등의 할로겐화비닐 단량체; 염화비닐리덴 등의 할로겐화비닐리덴 단량체; 비닐피리딘 단량체; 등을 들 수 있다. 이들 비가교성 단량체는 각각 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0155] 그 중에서도, 반응성 면 및 내열성 면에서, (메트)아크릴계 모노비닐 단량체가 바람직하고, 부틸아크릴레이트 및 메틸메타크릴레이트에서 선택되는 적어도 1종이 보다 바람직하다.
- [0156] 혼합액 중의 중합성 단량체의 총 질량 100 질량부에 대하여, 비가교성 단량체의 함유량은, 가교성 단량체를 충분히 함유시키는 점에서, 바람직하게는 30 질량부 이하, 보다 바람직하게는 20 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 10 질량부 이하이다. 한편으로, 가교성 단량체와 비가교성 단량체의 조합에 의한 중공 입자의 강도 향상의 효과를 얻는 점에서, 상기 비가교성 단량체의 함유량은, 2 질량부 이상이어도 되고, 4 질량부 이상이어도 된다.
- [0157] 혼합액 중의 중합성 단량체와 소수성 용제의 합계 100 질량부에 대하여, 중합성 단량체의 함유량은, 바람직하게는 15 ~ 50 질량부, 보다 바람직하게는 20 ~ 40 질량부, 더욱 바람직하게는 20 ~ 30 질량부이다. 중합성 단량체의 함유량이 상기 범위 내이면, 중공 입자의 공극률, 입경, 및 기계적 강도의 밸런스가 양호해진다.
- [0158] 또한, 중공 입자의 기계적 강도를 향상시키는 관점에서, 혼합액 중에서 유상이 되는 재료 중 소수성 용제를 제외한 고형분의 총 질량 100 질량%에 대한 중합성 단량체의 함유량은, 바람직하게는 90 질량% 이상, 보다 바람직하게는 95 질량% 이상이다.
- [0159] 한편, 본 개시에 있어서 고형분이란, 용제를 제외한 모든 성분으로, 액상의 중합성 단량체 등은 고형분에 포함되는 것으로 한다.
- [0160] (B) 소수성 용제
- [0161] 상기 제조 방법에서 사용되는 소수성 용제는, 비중합성이고 또한 난수용성의 유기 용제이다.
- [0162] 소수성 용제는, 입자 내부에 중공부를 형성하는 스페이서 재료로서 작용한다. 후술하는 현탁 공정에 있어서, 소수성 용제를 포함하는 단량체 조성물의 액적이 수계 매체 중에 분산된 현탁액이 얻어진다. 현탁 공정에 있어서는, 단량체 조성물의 액적 내에서 상분리가 발생하는 결과, 극성이 낮은 소수성 용제가 단량체 조성물의 액적의 내부에 모이기 쉬워진다. 최종적으로, 단량체 조성물의 액적에 있어서는, 그 내부에 소수성 용제가, 그 주변에 소수성 용제 이외의 다른 재료가 각자의 극성에 따라 분포한다.
- [0163] 그리고, 후술하는 중합 공정에 있어서, 소수성 용제를 내포한 중공 입자를 포함하는 수분산액이 얻어진다. 즉, 소수성 용제가 입자 내부에 모임으로써, 얻어지는 전구체 입자의 내부에는, 소수성 용제로 채워진 중공부가 형성되게 된다.
- [0164] 상기 제조 방법에 있어서, 소수성 용제는, 중합성 단량체의 종류에 따라 적당히 선택되며, 특별히 한정되는 되지 않는다. 소수성 용제로는, 공지된 것을 사용할 수 있고, 예를 들어, 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 에스테

르류; 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 등의 에테르에스테르류; 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류; 헥산, 메틸헥산, 헵탄, 옥탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산 등의 지방족 탄화수소류; 등을 들 수 있다. 이들 소수성 용제는, 각각 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

- [0165] 그 중에서도, 중합성 단량체 중의 가교성 단량체와 소수성 용제의 HSP 거리가 5.40 이상 6.50 이하가 되도록, 소수성 용제를 선택하는 것이 바람직하다. 상기 HSP 거리는, 보다 바람직하게는 5.80 이상 6.40 이하, 더욱 바람직하게는 5.90 이상 6.30 이하이다. 가교성 단량체와 소수성 용제의 HSP 거리가 상기 범위 내이면, 단량체 조성물의 액적 중에서 중합성 단량체와 소수성 용제가 충분히 상분리되어, 입자 내에 중공부가 형성되기 쉽고, 또한, 중합 반응에 의해 형성되는 쉼의 두께가 균일해지기 쉽다.
- [0166] HSP 거리란, 한센 용해도 파라미터(HSP)를 이용한 물질 간의 용해성을 나타내는 지표로, HSP 거리가 0에 가까울수록 물질끼리의 상용성이 높다고 판단할 수 있다. HSP는, 분산향 dD, 극성향 dP, 수소 결합향 dH를 좌표축으로 한 3차원 공간(한센 공간)의 벡터로서 나타내어진다. dD, dP, 및 dH의 3개의 파라미터는, 각 물질에서 고유의 값을 나타낸다. 한센들에 의해 개발된 소프트웨어(소프트웨어명: Hansen Solubility Parameter in Practice(HSPiP))에는, 여러 가지 물질의 dD, dP, 및 dH의 데이터베이스가 포함되어 있다. 또한, HSPiP를 사용하여, 물질의 화학 구조에 기초해 HSP를 산출할 수도 있다.
- [0167] 복수의 물질이 혼합된 혼합물의 HSP를 구하는 경우에는, 당해 혼합물에 포함되는 각 물질의 dD, dP, 및 dH의 값, 및 각 물질의 함유 비율에 기초하여, 각각의 가중 평균을 산출하여 당해 혼합물의 분산향 dD, 극성향 dP, 및 수소 결합향 dH로 하고, HSP를 구한다.
- [0168] HSP 거리는, 2개의 물질의 HSP에 의해 부여되는 벡터 간 거리로, 일방의 물질의 분산향 dD₁, 극성향 dP₁, 수소 결합향 dH₁의 값과, 다른 일방의 물질의 분산향 dD₂, 극성향 dP₂, 수소 결합향 dH₂의 값으로부터, 하기 식(A)에 의해 산출된다.
- [0169] 식(A)
- [0170]
$$\text{HSP 거리} = \{4(dD_1 - dD_2)^2 + (dP_1 - dP_2)^2 + (dH_1 - dH_2)^2\}^{0.5}$$
- [0171] 또한, 한센 공간의 원점부터 HSP까지의 거리는, total HSP라고 칭해지며, 분산향 dD, 극성향 dP, 및 수소 결합향 dH로부터, 하기 식(B)에 의해 산출된다.
- [0172] 식(B)
- [0173]
$$\text{total HSP} = (dD^2 + dP^2 + dH^2)^{0.5}$$
- [0174] 한편, 본 개시에 있어서, HSP 거리 및 total HSP는, HSPiP(Version 5.3.03)를 사용하여 산출되는 값으로 한다. 상기 HSPiP에 있어서, dD, dP, 및 dH의 값은 소수점 이하 첫째자리까지의 유효 숫자로 나타내어지고, HSP 거리 및 total HSP의 값은 소수점 이하 둘째자리까지의 유효 숫자로 나타내어진다.
- [0175] 가교성 단량체와 소수성 용제의 HSP 거리가 상기 범위 내가 되기 쉬운 점에서, 소수성 용제는, 에스테르류, 방향족 탄화수소류, 및 지방족 탄화수소류로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하고, 방향족 탄화수소류 및 지방족 탄화수소류로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 이상을 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0176] 또한, 가교성 단량체와 소수성 용제의 HSP 거리가 상기 범위 내가 되기 쉬운 점에서, 2종 이상의 소수성 용제를 포함하는 것이 바람직하다. 2종 이상의 소수성 용제의 조합으로는, 상기 HSP 거리가 상기 범위 내가 되도록 적당히 선택되고, 특별히 한정되지는 않지만, 지방족 탄화수소류에서 선택되는 1종 이상과, 에스테르류 및 방향족 탄화수소류에서 선택되는 1종 이상의 조합이 바람직하고, 그 중에서도, 지방족 탄화수소류에서 선택되는 1종 이상과, 에스테르류에서 선택되는 1종 이상의 조합, 및 지방족 탄화수소류에서 선택되는 1종 이상과, 방향족 탄화수소류에서 선택되는 1종 이상의 조합이 보다 바람직하다.
- [0177] 상기 조합에 있어서, 지방족 탄화수소류는, 바람직하게는 헥산, 메틸헥산, 시클로헥산, 및 메틸시클로헥산으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상이고, 보다 바람직하게는 헥산 및 시클로헥산에서 선택되는 1종 이상이며, 더욱 바람직하게는 시클로헥산이다.

- [0178] 상기 조합에 있어서, 에스테르류는, 바람직하게는 아세트산에틸 및 아세트산부틸에서 선택되는 1종 이상이고, 보다 바람직하게는 아세트산에틸이다.
- [0179] 상기 조합에 있어서, 방향족 탄화수소류는, 바람직하게는 벤젠, 톨루엔, 및 크실렌에서 선택되는 1종 이상이고, 보다 바람직하게는 톨루엔이다.
- [0180] 또한, 본 개시의 제조 방법에서 사용되는 소수성 용제는, 소수성 용제의 총 질량 100 질량부에 포함되는 상기 바람직한 조합의 소수성 용제의 합계 질량이, 70 질량부 이상인 것이 바람직하고, 80 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 90 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하고, 95 질량부 이상인 것이 보다 더 바람직하며, 99 질량부 이상인 것이 특히 바람직하다. 본 개시의 제조 방법에서 사용되는 소수성 용제는, 상기 바람직한 조합의 소수성 용제로 이루어지는 것이 가장 바람직하다.
- [0181] 또한, 소수성 용제가, 지방족 탄화수소류에서 선택되는 1종 이상과, 방향족 탄화수소류에서 선택되는 1종 이상의 조합인 경우에는, 폐임의 발생이 억제된 중공 입자가 얻어지기 쉬운 점에서도 바람직하다. 그 중에서도, 중공 입자의 체적 평균 입경이 $10\mu\text{m}$ 초과 $50\mu\text{m}$ 이하인 경우, 특히, 중공 입자의 체적 평균 입경이 $20\mu\text{m}$ 이상 $50\mu\text{m}$ 이하인 경우에, 소수성 용제가, 지방족 탄화수소류에서 선택되는 1종 이상과, 방향족 탄화수소류에서 선택되는 1종 이상의 조합이면, 중공 입자의 폐임의 발생이 억제되기 쉽다. 소수성 용제가 톨루엔 등의 방향족 탄화수소류를 포함하면, 중합시에 유상 내에서 폴리머가 보다 고분자의 상태에서 석출되기 쉽고, 폴리머가 고분자의 상태에서 석출되면, 셀 형성시의 반응성이 내려가기 때문에, 셀의 변형을 억제할 수 있어, 폐임이 없는 입자가 된다고 추측된다.
- [0182] 지방족 탄화수소류에서 선택되는 1종 이상과, 에스테르류에서 선택되는 1종 이상의 조합을 포함하는 소수성 용제에 있어서, 지방족 탄화수소류와 에스테르류의 질량비(지방족 탄화수소류:에스테르류)는, 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 70:30 ~ 95:5, 보다 바람직하게는 80:20 ~ 95:5이다.
- [0183] 지방족 탄화수소류에서 선택되는 1종 이상과, 방향족 탄화수소류에서 선택되는 1종 이상의 조합을 포함하는 소수성 용제에 있어서, 지방족 탄화수소류와 방향족 탄화수소류의 질량비(지방족 탄화수소류:방향족 탄화수소류)는, 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 20:80 ~ 80:20, 보다 바람직하게는 30:70 ~ 70:30이다.
- [0184] 또한, 특별히 한정되지는 않지만, 가교성 단량체와 소수성 용제의 HSP 거리가 상기 범위 내가 되기 쉬운 점에서, 본 개시의 제조 방법에서 사용되는 소수성 용제는, total HSP가 $16.50 \sim 18.00 \text{ MPa}^{1/2}$ 인 것이 바람직하고, $16.60 \sim 17.80 \text{ MPa}^{1/2}$ 인 것이 보다 바람직하며, $16.70 \sim 17.70 \text{ MPa}^{1/2}$ 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0185] 가교성 단량체와 소수성 용제의 HSP 거리가 5.40 이상 6.50 이하가 되는 바람직한 조합으로는, 예를 들어, 가교성 단량체가, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트와, 펜타에리트리톨디(메트)아크릴레이트 및 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트에서 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 또한, 가교성 단량체 100 질량부에 대한 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨디(메트)아크릴레이트, 및 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트의 합계 함유량이 바람직하게는 70 질량부 이상, 보다 바람직하게는 80 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 90 질량부 이상, 보다 더 바람직하게는 100 질량부이고, 소수성 용제가, 헥산 및 시클로헥산에서 선택되는 1종 이상과, 아세트산에틸 및 톨루엔에서 선택되는 1종 이상의 조합을 포함하고, 또한, 소수성 용제 100 질량부에 대한 헥산, 시클로헥산, 아세트산에틸, 및 톨루엔의 합계 함유량이 바람직하게는 70 질량부 이상, 보다 바람직하게는 80 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 90 질량부 이상, 보다 더 바람직하게는 100 질량부인 조합을 들 수 있다.
- [0186] 상기 조합에 사용되는 가교성 단량체로는, 그 중에서도, 가교성 단량체 100 질량부에 대한 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트의 함유량이 70 질량부 이상인 가교성 단량체가 보다 바람직하다.
- [0187] 상기 조합에 사용되는 소수성 용제로는, 그 중에서도, 헥산 및 시클로헥산에서 선택되는 1종 이상과, 톨루엔의 조합을 포함하고, 또한, 소수성 용제 100 질량부에 대한 헥산, 시클로헥산, 및 톨루엔의 합계 함유량이 바람직하게는 70 질량부 이상, 보다 바람직하게는 80 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 90 질량부 이상, 보다 더 바람직하게는 100 질량부인 소수성 용제, 그리고, 헥산 및 시클로헥산에서 선택되는 1종 이상과, 아세트산에틸의 조합을 포함하고, 또한, 소수성 용제 100 질량부에 대한 헥산, 시클로헥산, 및 아세트산에틸의 합계 함유량이 바람직하게는 70 질량부 이상, 보다 바람직하게는 80 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 90 질량부 이상, 보다 더 바람직하게는 100 질량부인 소수성 용제가 보다 바람직하다.
- [0188] 가교성 단량체와 소수성 용제의 HSP 거리가 5.40 이상 6.50 이하가 되는 다른 바람직한 조합으로서, 예를 들어,

가교성 단량체가, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트 및 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트를 포함하고, 또한, 가교성 단량체 100 질량부에 대한 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트 및 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트의 합계 함유량이 바람직하게는 70 질량부 이상, 보다 바람직하게는 80 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 90 질량부 이상, 보다 더 바람직하게는 100 질량부이고, 소수성 용제가, 시클로헥산을 포함하고, 또한, 소수성 용제 100 질량부에 대한 시클로헥산의 함유량이 바람직하게는 70 질량부 이상, 보다 바람직하게는 80 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 90 질량부 이상, 보다 더 바람직하게는 100 질량부인 조합을 들 수 있다.

[0189] 상기 조합에 사용되는 가교성 단량체로는, 그 중에서도, 가교성 단량체 100 질량부에 대한 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트의 함유량이 70 질량부 이상인 가교성 단량체가 바람직하다.

[0190] 상기 조합에 사용되는 소수성 용제로는, 시클로헥산과는 다른 그 밖의 소수성 용제를 포함하는 경우에, 당해 소수성 용제가 톨루엔인 것이 바람직하다.

[0191] 바람직한 가교성 단량체인, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트와 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트로 이루어지는 혼합물로서, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트:펜타에리트리톨테트라아크릴레이트의 질량비가 70:30 ~ 90:10인 가교성 단량체와의 HSP 거리가 5.40 이상 6.50 이하가 되는 소수성 용제로는, 구체적으로, 시클로헥산:톨루엔의 질량비가 50:50인 시클로헥산과 톨루엔의 혼합 용제(에틸렌글리콜디메타크릴레이트와의 HSP 거리: 6.04), 시클로헥산:톨루엔의 질량비가 70:30인 시클로헥산과 톨루엔의 혼합 용제(에틸렌글리콜디메타크릴레이트와의 HSP 거리: 6.40), 시클로헥산:톨루엔의 질량비가 40:60인 시클로헥산과 톨루엔의 혼합 용제(에틸렌글리콜디메타크릴레이트와의 HSP 거리: 5.91), 시클로헥산:아세트산에틸의 질량비가 90:10인 시클로헥산과 아세트산에틸의 혼합 용제(에틸렌글리콜디메타크릴레이트와의 HSP 거리: 6.01), 헥산:톨루엔의 질량비가 60:40인 헥산과 톨루엔의 혼합 용제(에틸렌글리콜디메타크릴레이트와의 HSP 거리: 6.03), 헥산:아세트산에틸의 질량비가 80:20인 헥산과 아세트산에틸의 혼합 용제(에틸렌글리콜디메타크릴레이트와의 HSP 거리: 5.83) 등을 들 수 있다.

[0192] 또한, 바람직한 가교성 단량체인, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트와 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트로 이루어지는 혼합물로서, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트:트리메틸올프로판트리메타크릴레이트의 질량비가 60:40 ~ 80:20인 가교성 단량체와의 HSP 거리가 5.40 이상 6.50 이하가 되는 소수성 용제로는, 구체적으로, 시클로헥산, 및 시클로헥산:톨루엔의 질량비가 40:60 ~ 90:10인 시클로헥산과 톨루엔의 혼합 용제를 들 수 있다.

[0193] 또한, 특별히 한정되지는 않지만, 소수성 용제의 끓는점은, 후술하는 용제 제거 공정에 있어서의 제거의 용이함 면에서, 바람직하게는 130℃ 이하, 보다 바람직하게는 120℃ 이하이고, 한편으로, 전구체 입자로의 내포되기 용이함 면에서, 바람직하게는 50℃ 이상, 보다 바람직하게는 60℃ 이상이다.

[0194] 한편, 소수성 용제가, 복수 종류의 소수성 용제를 함유하는 혼합 용제이고, 끓는점을 복수 갖는 경우에는, 당해 혼합 용제에 포함되는 용제 중 가장 끓는점이 높은 용제의 끓는점이 상기 상한값 이하인 것이 바람직하고, 당해 혼합 용제에 포함되는 용제 중 가장 끓는점이 낮은 용제의 끓는점이 상기 하한값 이상인 것이 바람직하다.

[0195] 또한, 상기 제조 방법에서 사용되는 소수성 용제는, 20℃에서의 비유전율이 3 이하인 것이 바람직하다. 비유전율은, 화합물의 극성의 높이를 나타내는 지표 중 하나이다. 소수성 용제의 비유전율이 3 이하로 충분히 작은 경우에는, 중합성 단량체 액적 중에서 상분리가 신속하게 진행되어, 중공이 형성되기 쉽다고 생각된다.

[0196] 20℃에서의 비유전율이 3 이하인 소수성 용제의 예는, 이하와 같다. 팔호 안은 비유전율의 값이다.

[0197] 펜탄(1.8), 헥산(1.9), 헵탄(1.9), 옥탄(1.9), 시클로헥산(2.0), 벤젠(2.3), 톨루엔(2.4).

[0198] 20℃에서의 비유전율에 관해서는, 공지의 문헌(예를 들어, 일본 화학회편 「화학 편람 기초편」, 개정 4판, 마루젠 주식회사, 1993년 9월 30일 발행, II-498 ~ II-503 페이지)에 기재된 값, 및 그 밖의 기술 정보를 참조할 수 있다. 20℃에서의 비유전율의 측정 방법으로는, 예를 들어, JIS C 2101:1999의 23에 준거하고, 또한 측정 온도를 20℃로 하여 실시되는 비유전율 시험 등을 들 수 있다.

[0199] 혼합액 중의 소수성 용제의 양을 바꿈으로써, 중공 입자의 공극률을 조절할 수 있다. 후술하는 현탁 공정에 있어서, 가교성 단량체 등을 포함하는 유적이 소수성 용제를 내포한 상태에서 중합 반응이 진행되기 때문에, 소수성 용제의 함유량이 많을수록, 얻어지는 중공 입자의 공극률이 높아지는 경향이 있다.

[0200] 본 개시에 있어서, 혼합액 중의 소수성 용제의 함유량은, 중합성 단량체 100 질량부에 대하여, 50 질량부 이상 500 질량부 이하인 것이, 중공 입자의 입자경을 제어하기 쉽고, 중공 입자의 강도를 유지하면서 공극률을 높이기 쉽고, 입자 내의 잔류 소수성 용제량을 저감하기 쉬운 점에서 바람직하다. 혼합액 중의 소수성 용제의 함유량은, 중합성 단량체 100 질량부에 대하여, 보다 호적하게는 60 질량부 이상 400 질량부 이하이고, 더욱 호적하

게는 70 질량부 이상 300 질량부 이하이다.

- [0201] (C) 중합 개시제
- [0202] 상기 제조 방법에 있어서는, 혼합액이, 중합 개시제로서 유용성 중합 개시제를 함유하는 것이 바람직하다. 혼합액을 현탁 후에 단량체 조성물의 액적을 중합하는 방법으로서, 수용성 중합 개시제를 사용하는 유화 중합법과, 유용성 중합 개시제를 사용하는 현탁 중합법이 있고, 유용성 중합 개시제를 사용함으로써 현탁 중합을 행할 수 있다.
- [0203] 유용성 중합 개시제는, 25℃의 물에 대한 용해도가 2 g/L 이하인 친유성의 것이면 특별히 제한되지 않는다. 유용성 중합 개시제로는, 예를 들어, 벤조일퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드, t-부틸퍼옥사이드-2-에틸헥사노에이트, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴) 등을 들 수 있다.
- [0204] 혼합액 중의 중합성 단량체 100 질량부에 대하여, 유용성 중합 개시제의 함유량은, 호적하게는 0.1 ~ 10 질량부, 보다 호적하게는 0.5 ~ 7 질량부, 더욱 호적하게는 1 ~ 5 질량부이다. 유용성 중합 개시제의 함유량이 상기 범위 내임으로써, 중합 반응을 충분히 진행시키고, 또한 중합 반응 종료 후에 유용성 중합 개시제가 잔존할 우려가 작아, 예기치 않은 부반응이 진행될 우려도 작다.
- [0205] (D) 분산 안정제
- [0206] 분산 안정제는, 현탁 공정에 있어서, 단량체 조성물의 액적을 수계 매체 중에 분산시키는 제이다. 본 개시에 있어서는, 현탁액 중에서 액적의 입자경을 컨트롤하기 쉬워, 얻어지는 중공 입자의 입경 분포를 좁게 할 수 있는 점, 및 셀이 지나치게 얇아지는 것을 억제하여, 중공 입자의 강도의 저하를 억제하는 점에서, 분산 안정제로서, 무기 분산 안정제를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0207] 무기 분산 안정제로는, 예를 들어, 황산바륨, 및 황산칼슘 등의 황산염; 탄산바륨, 탄산칼슘, 및 탄산마그네슘 등의 탄산염; 인산칼슘 등의 인산염; 산화알루미늄, 및 산화티탄 등의 금속 산화물; 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 수산화바륨, 및 수산화제2철 등의 금속 수산화물; 등의 무기 화합물을 들 수 있다. 이들 무기 분산 안정제는 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0208] 상기 무기 분산 안정제 중에서도, 상술한 황산염, 탄산염, 인산염, 금속 수산화물 등의 난수용성 금속염이 바람직하고, 금속 수산화물이 보다 바람직하며, 수산화마그네슘이 특히 바람직하다.
- [0209] 한편, 본 개시에 있어서 난수용성 금속염은, 100g의 물에 대한 용해도가 0.5g 이하인 무기 금속염인 것이 바람직하다.
- [0210] 본 개시에 있어서는, 특히, 난수용성의 무기 분산 안정제를, 콜로이드 입자의 형태로 수계 매체에 분산시킨 상태, 즉, 난수용성의 무기 분산 안정제 콜로이드 입자를 함유하는 콜로이드 분산액의 상태에서 사용하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 단량체 조성물의 액적의 입경 분포를 좁게 할 수 있는 것에 더하여, 세정에 의해, 얻어지는 중공 입자 중에 있어서의 무기 분산 안정제의 잔류량을 용이하게 낮게 억제할 수 있다.
- [0211] 난수용성의 무기 분산 안정제 콜로이드 입자를 함유하는 콜로이드 분산액은, 예를 들어, 수산화 알칼리 금속염 및 수산화 알칼리 토금속염에서 선택되는 적어도 1종과, 수용성 다가 금속염(수산화 알칼리 토금속염을 제외한다.)을 수계 매체 중에서 반응시킴으로써 조제할 수 있다.
- [0212] 수산화 알칼리 금속염으로는, 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등을 들 수 있다. 수산화 알칼리 토금속염으로는, 수산화바륨, 수산화칼슘 등을 들 수 있다.
- [0213] 수용성 다가 금속염으로는, 상기 수산화 알칼리 토금속염에 해당하는 화합물 이외의 수용성을 나타내는 다가 금속염이면 되는데, 예를 들어, 염화마그네슘, 인산마그네슘, 황산마그네슘 등의 마그네슘 금속염; 염화칼슘, 질산칼슘, 아세트산칼슘, 황산칼슘 등의 칼슘 금속염; 염화알루미늄, 황산알루미늄 등의 알루미늄 금속염; 염화바륨, 질산바륨, 아세트산바륨 등의 바륨염; 염화아연, 질산아연, 아세트산아연 등의 아연염; 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 마그네슘 금속염, 칼슘 금속염, 및 알루미늄 금속염이 바람직하고, 마그네슘 금속염이 보다 바람직하며, 염화마그네슘이 특히 바람직하다.
- [0214] 상기한 수산화 알칼리 금속염 및 수산화 알칼리 토금속염에서 선택되는 적어도 1종과, 상기한 수용성 다가 금속염을 수계 매체 중에서 반응시키는 방법으로는, 특별히 한정되지 않지만, 수산화 알칼리 금속염 및 수산화 알칼리 토금속염에서 선택되는 적어도 1종의 수용액과, 수용성 다가 금속염의 수용액을 혼합하는 방법을 들 수

있다.

- [0215] 분산 안정제의 함유량은, 특별히 한정되지는 않지만, 중합성 단량체와 소수성 용제의 합계 질량 100 질량부에 대하여, 호적하게는 0.5 ~ 10 질량부이고, 보다 호적하게는 1.0 ~ 8.0 질량부이다. 분산 안정제의 함유량이 상기 하한값 이상임으로써, 단량체 조성물의 액적이 현탁액 중에서 합일하지 않도록 충분히 분산시킬 수 있다. 한편, 분산 안정제의 함유량이 상기 상한값 이하임으로써, 조립시에 현탁액의 점도가 상승하는 것을 방지하여, 현탁액이 조립기에서 폐색하는 문제를 회피할 수 있다.
- [0216] 또한, 분산 안정제의 함유량은, 수계 매체 100 질량부에 대하여, 통상 2 질량부 이상 15 질량부 이하이고, 3 질량부 이상 8 질량부 이하인 것이 바람직하다.
- [0217] (E) 수계 매체
- [0218] 본 개시에 있어서 수계 매체란, 물, 친수성 용제, 및 물과 친수성 용제의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 매체를 의미한다.
- [0219] 본 개시에 있어서의 친수성 용제는, 물과 충분히 서로 섞여 상분리를 일으키지 않는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 친수성 용제로는, 예를 들어, 메탄올, 에탄올 등의 알코올류; 테트라하이드로푸란(THF); 디메틸설폭시드(DMSO) 등을 들 수 있다.
- [0220] 수계 매체 중에서도, 그 극성의 높이로부터, 물을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 물로는, 셀에 포함되는 금속의 함유량을 저감시키는 점에서, 이온 교환수를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0221] 물과 친수성 용제의 혼합물을 사용하는 경우에는, 단량체 조성물의 액적을 형성하는 관점에서, 당해 혼합물 전체의 극성이 지나치게 낮아지지 않는 것이 중요하다. 이 경우, 예를 들어, 물과 친수성 용제의 질량비(물:친수성 용제)를 99:1 ~ 50:50으로 해도 된다.
- [0222] (F) 그 밖의 재료
- [0223] 혼합액은, 본 개시의 효과를 손상시키지 않는 범위에 있어서, 상술한 (A) ~ (E)의 재료와는 다른 그 밖의 재료를 더 함유하고 있어도 된다.
- [0224] 혼합액은, 그 밖의 재료로서, 극성 성분을 함유하고 있어도 된다. 혼합액이 극성 성분을 포함함으로써, 공극률이 높고, 내압성이 우수한 중공 입자가 얻어지기 쉽다.
- [0225] 극성 성분으로는, 예를 들어, 후술하는 극성 수지, 혹은 유기산 또는 그 금속염을 사용할 수 있다.
- [0226] 본 개시에 있어서, 극성 수지란, 헤테로 원자를 포함하는 반복 단위를 함유하는 중합체를 말한다. 구체적으로는, 아크릴계 수지, 폴리에스테르계 수지, 헤테로 원자를 포함하는 비닐계 수지 등을 들 수 있다.
- [0227] 극성 수지는, 통상, 물에 대한 용해도가 1 g/L 미만이다. 본 개시에 있어서, 극성 수지는, 물에 불용인 점에서 계면 활성제와 구별된다.
- [0228] 상기 극성 수지는, 헤테로 원자 함유 단량체의 단독 중합체 또는 공중합체여도 되고, 헤테로 원자 함유 단량체와 헤테로 원자 비함유 단량체의 공중합체여도 된다. 상기 극성 수지가 헤테로 원자 함유 단량체와 헤테로 원자 비함유 단량체의 공중합체인 경우에는, 중공 입자의 입경을 제어하기 쉬운 점에서, 당해 공중합체를 구성하는 전체 반복 단위 100 질량% 중, 헤테로 원자 함유 단량체 단위의 비율이, 바람직하게는 50 질량% 이상, 보다 바람직하게는 70 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 90 질량% 이상이다.
- [0229] 상기 극성 수지의 수평균 분자량(Mn)은, 특별히 한정되지는 않지만, 테트라하이드로푸란을 사용한 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정되는 폴리스티렌 환산값으로, 바람직하게는 3000 이상 20000 이하의 범위 내이고, 보다 바람직하게는 4000 이상 17000 이하의 범위 내이며, 보다 더 바람직하게는 6000 이상 15000 이하의 범위 내이다. 상기 극성 수지의 수평균 분자량(Mn)이 상기 하한값 이상임으로써, 극성 수지의 용해성이 향상되고, 중공 입자의 입자경의 컨트롤이 하기 쉽고, 상기 상한값 이하임으로써, 셀의 강도의 저하를 억제할 수 있다.
- [0230] 극성 성분으로서 극성 수지를 사용하는 경우, 극성 수지의 함유량은, 중합성 단량체 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.1 질량부 이상 10.0 질량부 이하이고, 보다 바람직하게는 0.3 질량부 이상 8.0 질량부 이하이며, 보다 더 바람직하게는 0.5 질량부 이상 8.0 질량부 이하이다. 극성 수지의 함유량이 상기 하한값 이상이면, 중공 입자의 셀의 두께를 제어하기 쉽고, 극성 수지의 함유량이 상기 상한값 이하이면, 중합성 단량체의 함유 비율의

저하를 억제할 수 있기 때문에, 셀의 강도의 저하를 억제할 수 있다.

- [0231] 유기산으로는, 예를 들어, 로진산 및 고급 지방산을 들 수 있다. 고급 지방산으로는, 예를 들어, 카르복실기 중의 탄소 원자를 포함하지 않는 탄소수가 10 ~ 25인 고급 지방산을 들 수 있다.
- [0232] 유기산의 금속염에 사용되는 금속으로는, 예를 들어, Li, Na, K 등의 알칼리 금속, 및 Mg, Ca 등의 알칼리 토금속 등을 들 수 있고, 그 중에서도 알칼리 금속이 바람직하고, Li, Na, 및 K에서 선택되는 적어도 1종이 보다 바람직하다.
- [0233] 극성 성분으로서, 유기산 또는 그 금속염을 사용하는 경우, 유기산 또는 그 금속염의 합계 함유량은, 중합성 단량체와 소수성 용제의 합계 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.0001 질량부 이상 0.02 질량부 이하이고, 보다 바람직하게는 0.001 질량부 이상 0.01 질량부 이하이며, 보다 더 바람직하게는 0.0015 질량부 이상 0.006 질량부 이하이다. 유기산 또는 그 금속염의 함유량이 상기 하한값 이상이면, 중공 입자의 셀의 두께를 제어하기 쉽다. 유기산 또는 그 금속염의 함유량이 상기 상한값 이하이면, 중합성 단량체의 함유 비율의 저하를 억제할 수 있기 때문에, 셀의 강도의 저하를 억제하여, 중공 입자의 내압성의 저하를 억제할 수 있다.
- [0234] 상기의 각 재료 및 필요에 따라 다른 재료를 혼합하고, 적당히 교반 등을 함으로써 혼합액이 얻어진다. 당해 혼합액에 있어서는, 상기 (A) 중합성 단량체, (B) 소수성 용제, 및 (C) 중합 개시제 등의 친유성 재료를 포함하는 유상이, (D) 분산 안정제 및 (E) 수계 매체 등을 포함하는 수상 중에 있어서, 입경 수mm 정도의 크기로 분산되어 있다. 혼합액에 있어서의 이들 재료의 분산 상태는, 재료의 종류에 따라서는 육안으로도 관찰하는 것이 가능하다.
- [0235] 혼합액 조제 공정에서는, 상기의 각 재료 및 필요에 따라 다른 재료를 단순히 혼합하고, 적당히 교반 등을 함으로써 혼합액을 얻어도 되지만, 셀이 균일해지기 쉬운 점에서, 중합성 단량체, 소수성 용제, 및 중합 개시제를 포함하는 유상과, 분산 안정제 및 수계 매체를 포함하는 수상을 미리 따로 조제하고, 이들을 혼합함으로써, 혼합액을 조제하는 것이 바람직하다. 본 개시에 있어서는, 난수용성의 무기 분산 안정제를 콜로이드 입자의 형태로 수계 매체에 분산시킨 콜로이드 분산액을, 수상으로서 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0236] 이와 같이 유상과 수상을 미리 따로 조제한 뒤에, 이들을 혼합함으로써, 셀 부분의 조성이 균일한 중공 입자를 제조할 수 있다.
- [0237] (2) 현탁 공정
- [0238] 현탁 공정은, 상술한 혼합액을 현탁시킴으로써, 소수성 용제를 포함하는 단량체 조성물의 액적이 수계 매체 중에 분산된 현탁액을 조제하는 공정이다.
- [0239] 단량체 조성물의 액적을 형성하기 위한 현탁 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, (인라인형)유화 분산기(타이헤이요 기공사 제조, 상품명: 마일더, 및 주식회사 유로텍 제조, 상품명: 캐비트론 등의 횡형의 인라인형 분산기; IKA 제조, 상품명: DRS 2000/5 등의 중형의 인라인형 분산기 등), 고속 유화 분산기(프라이믹스 주식회사 제조, 상품명: T.K. 호모믹서 MARK II형 등) 등의 강교반이 가능한 장치를 사용하여 행한다.
- [0240] 현탁 공정에서 조제되는 현탁액에 있어서는, 상기 친유성 재료를 포함하고 또한 10 ~ 50 μm 정도의 입경을 갖는 단량체 조성물의 액적이, 수계 매체 중에 균일하게 분산되어 있다. 이러한 단량체 조성물의 액적은 육안으로는 관찰이 어렵고, 예를 들어 광학 현미경 등의 공지의 관찰 기기에 의해 관찰할 수 있다.
- [0241] 현탁 공정에 있어서는, 단량체 조성물의 액적 중에 상분리가 발생하기 때문에, 극성이 낮은 소수성 용제가 액적의 내부에 모이기 쉬워진다. 그 결과, 얻어지는 액적은, 그 내부에 소수성 용제가, 그 주연에 중합성 단량체 등의 소수성 용제 이외의 재료가 분포하게 된다.
- [0242] 도 2는, 현탁 공정에 있어서의 현탁액의 일 실시형태를 나타내는 모식도이다. 도 2 중의 단량체 조성물의 액적(10)은, 그 단면을 모식적으로 나타내는 것으로 한다. 한편, 도 2는 어디까지나 모식도이며, 본 개시에 있어서의 현탁액은, 반드시 도 2에 나타내는 것에 한정되지는 않는다. 도 2의 일부는, 상술한 도 1의 (2)에 대응한다.
- [0243] 도 2에는, 수계 매체(1) 중에, 단량체 조성물의 액적(10) 및 수계 매체(1) 중에 분산된 중합성 단량체(4c)가 분산되어 있는 모습이 나타내어져 있다. 액적(10)은, 유용성의 단량체 조성물(4)의 주위를, 분산 안정제(3)가 둘러싸으로써 구성된다.
- [0244] 단량체 조성물(4) 중에는 유용성 중합 개시제(5), 그리고, 중합성 단량체 및 소수성 용제(모두 도시 생략)가 포

함된다.

- [0245] 액적(10)은, 단량체 조성물(4)을 포함하는 미소 유적이고, 유용성 중합 개시제(5)는 당해 미소 유적의 내부에서 중합 개시 라디칼을 발생시킨다. 따라서, 미소 유적을 지나치게 성장시키지 않고, 목적으로 하는 입경의 전구체 입자를 제조할 수 있다.
- [0246] 이러한 유용성 중합 개시제를 사용한 현탁 중합법에 있어서는, 중합 개시제가, 수계 매체(1) 중에 분산된 중합성 단량체(4c)와 접촉할 기회는 존재하지 않는다. 따라서, 유용성 중합 개시제를 사용함으로써, 목적으로 하는 중공부를 갖는 수지 입자 외에, 비교적 입경이 작은 밀실 입자 등의 여분의 수지 입자가 부성(副成)되는 것을 억제할 수 있다.
- [0247] (3) 중합 공정
- [0248] 본 공정은, 상술한 현탁 공정에 의해 얻어진 현탁액을 중합 반응에 제공함으로써, 수지를 포함하는 셀에 둘러싸인 중공부를 갖고, 또한 중공부에 소수성 용제를 내포하는 전구체 입자를 포함하는 전구체 조성물을 조제하는 공정이다. 전구체 입자는, 단량체 조성물의 액적에 포함되는 중합성 단량체의 중합에 의해 형성되고, 전구체 입자가 구비하는 셀은, 상기 중합성 단량체의 중합체를 수지로서 포함한다.
- [0249] 중합 방식에 특별히 한정은 없고, 예를 들어, 회분식(배치(batch)식), 반연속식, 및 연속식 등을 채용할 수 있다.
- [0250] 중합 온도는, 바람직하게는 40 ~ 80℃이고, 보다 바람직하게는 50 ~ 70℃이다.
- [0251] 중합 온도로 승온할 때의 승온 속도는, 중공 입자의 패임을 억제하는 점에서, 바람직하게는 20℃/h 이상, 보다 바람직하게는 45℃/h 이상이다. 한편, 상기 승온 속도는, 통상 100℃/h 이하이다.
- [0252] 중합의 반응 시간은 바람직하게는 1 ~ 48시간이고, 보다 바람직하게는 4 ~ 36시간이다.
- [0253] 또한, 중합 반응시에 있어서의 현탁액의 교반 속도는, 중공 입자의 패임을 억제하는 점에서, 바람직하게는 20 ~ 200 rpm, 보다 바람직하게는 20 ~ 100 rpm이다. 가교성 단량체로서 4관능 이상의 가교성 단량체를 포함하는 경우에는, 특히 상기 교반 속도가 20 ~ 100 rpm인 것이 바람직하다.
- [0254] 중합 공정에 있어서는, 소수성 용제를 내부에 포함하는 단량체 조성물의 액적의 셀 부분이 중합하기 때문에, 상술한 바와 같이, 얻어지는 전구체 입자의 내부에는, 소수성 용제로 채워진 중공부가 형성된다.
- [0255] 본 공정에서는, 현탁액을 중합 반응에 제공하는 제1 중합 반응을 행한 후, 당해 제1 중합 반응에 의해 얻어지는 전구체 조성물에, 중합성 단량체를 더 첨가하여, 제2 중합 반응을 행하여도 된다. 중합 공정에 있어서 이와 같이 2단계로 중합 반응을 행함으로써, 중공 입자의 내용제성을 향상시킬 수 있다.
- [0256] 상기 제1 중합 반응은, 현탁액 중의 중합성 단량체의 중합 전환율이, 바람직하게는 93 질량% 이상, 보다 바람직하게는 95 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 98 질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 99 질량% 이상이 될 때까지 행하여지는 것이 바람직하다.
- [0257] 한편, 본 개시에 있어서 중합 전환율은, 제1 중합 반응 직후의 반응액에 포함되는, 제1 중합 반응에 의해 생성된 입자의 고형분의 질량과, 제1 중합 반응 후에 미반응인체로 잔류한 중합성 단량체의 질량으로부터, 하기 식(C)에 의해 구해진다. 또한, 미반응의 중합성 단량체의 질량은, 가스 크로마토그래피(GC)를 사용하여 측정할 수 있다.
- [0258] 중합 전환율(질량%) = $100 - (\text{미반응의 중합성 단량체의 질량} / \text{제1 중합 반응에 의해 생성된 입자의 고형분의 질량}) \times 100$ 식(C)
- [0259] 상기 제1 중합 반응의 반응 시간은, 바람직하게는 0.5 ~ 5시간이고, 보다 바람직하게는 1 ~ 3시간이다.
- [0260] 상기 제2 중합 반응시에 첨가하는 중합성 단량체로는, 특별히 한정은 되지 않지만, 중공 입자의 내용제성 및 강도를 향상시키는 점에서, 20℃의 증류수에 대한 용해도가 0.3 g/L 이상인 중합성 단량체가 바람직하고, 20℃의 증류수에 대한 용해도가 0.3 g/L 이상인 비가교성 단량체가 보다 바람직하다. 상기 제2 중합 반응시에 첨가하는 바람직한 중합성 단량체로는, 예를 들어, 탄소수 1 ~ 5의 알킬기를 갖는 (메트)아크릴산알킬에스테르류, (메트)아크릴아미드류 및 그 유도체, (메트)아크릴산니트릴, 및 극성기 함유 비가교성 단량체 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 탄소수 1 ~ 5의 알킬기를 갖는 (메트)아크릴산알킬에스테르류, 및 (메트)아크릴산니트릴로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 4의 알킬기를 갖는 (메트)아크릴산알킬에스테르류,

및 아크릴산니트릴로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 보다 바람직하며, 탄소수 1 ~ 4의 알킬기를 갖는 (메트)아크릴산알킬에스테르류가 더욱 바람직하다.

[0261] 극성기 함유 비가교성 단량체로는, 예를 들어, 카르복실기, 하이드록실기, 술폰산기, 아미노기, 폴리옥시에틸렌기, 및 에폭시기에서 선택되는 극성기를 포함하는 비가교성 단량체를 바람직하게 들 수 있다. 보다 구체적으로는, (메트)아크릴산, 크로톤산, 신남산, 이타콘산, 푸마르산, 말레산, 부텐트리카르복실산 등의 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체 등의 카르복실기 함유 단량체; 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트 등의 하이드록실기 함유 단량체; 스티렌술폰산 등의 술폰산기 함유 단량체; 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 디에틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 등의 아미노기 함유 단량체; 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트 등의 폴리옥시에틸렌기 함유 단량체; 글리시딜(메트)아크릴레이트, 알릴글리시딜에테르, 4-하이드록시부틸아크릴레이트글리시딜에테르 등의 에폭시기 함유 단량체 등을 들 수 있다.

[0262] 또한, 상기 제2 중합 반응시에 첨가하는 중합성 단량체로는, 셀에 흡수되어 열운동을 촉진하기 쉽고, 중공 입자의 강도가 향상되는 점에서, 20℃의 증류수에 대한 용해도가 바람직하게는 2 g/L 이상, 보다 바람직하게는 10 g/L 이상, 더욱 바람직하게는 15 g/L 이상이다. 한편, 상기 제2 중합 반응시에 첨가하는 중합성 단량체의 20℃의 증류수에 대한 용해도의 상한은, 특별히 한정되지는 않지만, 통상 80 g/L 이하이다.

[0263] 또한, 상기 제2 중합 반응시에 첨가하는 중합성 단량체의 분자량은, 특별히 한정되지는 않지만, 중공 입자의 내용제성 및 강도를 향상시키는 점에서, 바람직하게는 200 이하, 보다 바람직하게는 100 이하이다. 상기 분자량의 하한은 특별히 한정되지는 않고, 통상 50 이상이다.

[0264] 상기 제2 중합 반응시에 첨가하는 중합성 단량체의 첨가량은, 중공 입자의 내용제성 및 강도를 향상시키는 점에서, 혼합액 중의 중합성 단량체 100 질량부에 대하여 3 ~ 15 질량부인 것이 바람직하고, 4 ~ 10 질량부인 것이 보다 바람직하다.

[0265] 상기 제2 중합 반응의 반응 시간은, 바람직하게는 1 ~ 6시간이고, 더욱 바람직하게는 2 ~ 4시간이다.

[0266] (4) 고액 분리 공정

[0267] 본 공정은, 상술한 중합 공정에 의해 얻어지는, 전구체 입자를 포함하는 전구체 조성물을 고액 분리함으로써, 전구체 입자를 포함하는 고체분을 얻는 공정이다.

[0268] 전구체 조성물을 고액 분리하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 공지된 방법을 이용할 수 있다. 고액 분리의 방법으로는, 예를 들어, 원심 분리법, 여과법, 정치 분리 등을 들 수 있으며, 이 중에서도 원심 분리법 또는 여과법을 채용할 수 있고, 조작의 간편성의 관점에서 원심 분리법을 채용해도 된다.

[0269] 고액 분리 공정 후, 후술하는 용제 제거 공정을 실시하기 전에, 예비 건조 공정 등의 임의의 공정을 실시해도 된다. 예비 건조 공정으로는, 예를 들어, 고액 분리 공정 후에 얻어진 고체분을, 건조기 등의 건조 장치나, 핸드 드라이어 등의 건조 기구에 의해 예비 건조시키는 공정을 들 수 있다.

[0270] (5) 용제 제거 공정

[0271] 본 공정은, 상기 고액 분리 공정에 의해 얻어진 전구체 입자에 내포되는 소수성 용제를 제거하는 공정이다.

[0272] 전구체 입자에 내포되는 소수성 용제를 기중에서 제거함으로써, 전구체 입자 내부의 소수성 용제가 공기와 교체되어, 기체로 채워진 중공 입자가 얻어진다.

[0273] 본 공정에 있어서의 「기중」이란, 엄밀하게는, 전구체 입자의 외부에 액체분이 전혀 존재하지 않는 환경하, 및 전구체 입자의 외부에, 소수성 용제의 제거에 영향을 주지 않을 정도의 극히 미량의 액체분밖에 존재하지 않는 환경하를 의미한다. 「기중」이란, 전구체 입자가 슬러리 중에 존재하지 않는 상태라고 환언할 수도 있고, 전구체 입자가 건조 분말 중에 존재하는 상태라고 환언할 수도 있다. 즉, 본 공정에 있어서는, 전구체 입자가 외부의 기체와 직접 접하는 환경하에서 소수성 용제를 제거하는 것이 중요하다.

[0274] 전구체 입자 중의 소수성 용제를 기중에서 제거하는 방법은, 특별히 한정되지 않고, 공지된 방법을 채용할 수 있다. 당해 방법으로는, 예를 들어, 감압 건조법, 가열 건조법, 기류 건조법, 또는 이들 방법의 병용을 들 수 있다.

[0275] 특히, 가열 건조법을 이용하는 경우에는, 가열 온도는 소수성 용제의 끓는점 이상, 또한 전구체 입자의 셀 구조

가 무너지지 않는 최고 온도 이하로 할 필요가 있다. 따라서, 전구체 입자 중의 쉘의 조성과 소수성 용제의 종류에 따라서 달라지지만, 예를 들어, 가열 온도를 50 ~ 200℃로 해도 되고, 70 ~ 200℃로 해도 되며, 100 ~ 200℃로 해도 된다.

- [0276] 기중에 있어서의 건조 조작에 의해, 전구체 입자 내부의 소수성 용제가, 외부의 기체에 의해 치환되는 결과, 중공부를 기체가 차지하는 중공 입자가 얻어진다.
- [0277] 건조 분위기는 특별히 한정되지 않고, 중공 입자의 용도에 따라 적당히 선택할 수 있다. 건조 분위기로는, 예를 들어, 공기, 산소, 질소, 아르곤 등을 생각할 수 있다. 또한, 일단 기체에 의해 중공 입자 내부를 채운 후, 감압 건조시킴으로써, 일시적으로 내부가 진공인 중공 입자도 얻어진다.
- [0278] 다른 방법으로서, 중합 공정에서 얻어진 슬러리상의 전구체 조성물을 고액 분리하지 않고, 전구체 입자 및 수계 매체를 포함하는 슬러리 중에서, 당해 전구체 입자에 내포되는 소수성 용제를 슬러리의 수계 매체로 치환함으로써, 소수성 용제를 제거해도 된다.
- [0279] 이 방법에 있어서는, 소수성 용제의 끓는점에서 35℃ 뺀 온도 이상의 온도에서, 전구체 조성물에 불활성 가스를 버블링함으로써, 전구체 입자에 내포되는 소수성 용제를 제거할 수 있다.
- [0280] 여기서, 상기 소수성 용제가, 복수 종류의 소수성 용제를 함유하는 혼합 용제이고, 끓는점을 복수 갖는 경우, 용제 제거 공정에서의 소수성 용제의 끓는점이란, 당해 혼합 용제에 포함되는 용제 중 가장 끓는점이 높은 용제의 끓는점, 즉 복수의 끓는점 중 가장 높은 끓는점으로 한다.
- [0281] 전구체 조성물에 불활성 가스를 버블링할 때의 온도는, 중공 입자 중의 소수성 용제의 잔류량을 저감하는 점에서, 소수성 용제의 끓는점에서 30℃ 뺀 온도 이상의 온도인 것이 바람직하고, 20℃ 뺀 온도 이상의 온도인 것이 보다 바람직하다. 한편, 버블링시의 온도는, 통상, 상기 중합 공정에서의 중합 온도 이상의 온도로 한다. 특별히 한정되지는 않지만, 버블링시의 온도를, 50℃ 이상 100℃ 이하로 해도 된다.
- [0282] 버블링하는 불활성 가스로는, 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어, 질소, 아르곤 등을 들 수 있다.
- [0283] 버블링의 조건은, 소수성 용제의 종류 및 양에 따라, 전구체 입자에 내포되는 소수성 용제를 제거할 수 있도록 적당히 조정되며, 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어, 불활성 가스를 1 ~ 3 L/min의 양으로, 1 ~ 10시간 버블링해도 된다.
- [0284] 이 방법에 있어서는, 전구체 입자에 수계 매체가 내포된 수계 슬러리가 얻어진다. 이 슬러리를 고액 분리하여 얻어진 중공 입자를 건조시켜, 중공 입자 내의 수계 매체를 제거함으로써, 중공부를 기체가 차지하는 중공 입자가 얻어진다.
- [0285] 슬러리상의 전구체 조성물을 고액 분리한 후, 전구체 입자 중의 소수성 용제를 기중에서 제거함으로써 중공부가 기체로 채워진 중공 입자를 얻는 방법과, 전구체 입자 및 수계 매체를 포함하는 슬러리 중에서, 당해 전구체 입자에 내포되는 소수성 용제를 슬러리의 수계 매체로 치환한 후, 고액 분리하고, 전구체 입자 중의 수계 매체를 기중에서 제거함으로써 중공부가 기체로 채워진 중공 입자를 얻는 방법을 비교하면, 전자의 방법은, 소수성 용제를 제거하는 공정에서 중공 입자가 찢어지기 어렵다는 이점이 있고, 후자의 방법은, 불활성 가스를 사용한 버블링을 행함으로써 소수성 용제의 잔류가 적어진다는 이점이 있다.
- [0286] 그 밖에, 중합 공정 후, 고액 분리 공정 전에, 중합 공정에서 얻어진 슬러리상의 전구체 조성물을 고액 분리하지 않고, 전구체 입자에 내포되는 소수성 유기 용제를 제거하는 방법으로서, 예를 들어, 소정의 압력하(고압하, 상압하, 또는 감압하)에서, 전구체 조성물로부터 전구체 입자에 내포되는 소수성 유기 용제를 증발 증류 제거시키는 방법; 소정의 압력하(고압하, 상압하, 또는 감압하)에서, 전구체 조성물에 질소, 아르곤, 헬륨 등의 불활성 가스 혹은 수증기를 도입하여 증발 증류 제거시키는 방법;을 이용해도 된다.
- [0287] (6) 기타
- [0288] 상기 (1) ~ (5) 이외의 공정으로는, 예를 들어, 하기 (6-a) 세정 공정이나 하기 (6-b) 중공부의 재치환 공정을 부가해도 된다.
- [0289] (6-a) 세정 공정
- [0290] 세정 공정이란, 상기 고액 분리 공정 전에, 전구체 입자를 포함하는 전구체 조성물 중에 잔존하는 분산 안정제를 제거하기 위하여, 산 또는 알칼리를 첨가하여 세정을 행하는 공정이다. 사용한 분산 안정제가, 산에 가용인

무기 분산 안정제인 경우, 전구체 입자를 포함하는 전구체 조성물에 산을 첨가하여, 세정을 행하는 것이 바람직하고, 한편, 사용한 분산 안정제가, 알칼리에 가용인 무기 화합물인 경우, 전구체 입자를 포함하는 전구체 조성물에 알칼리를 첨가하여, 세정을 행하는 것이 바람직하다.

[0291] 또한, 분산 안정제로서, 산에 가용인 무기 분산 안정제를 사용한 경우, 전구체 입자를 포함하는 전구체 조성물에 산을 첨가하여, pH를, 바람직하게는 6.5 이하, 보다 바람직하게는 6 이하로 조정하는 것이 바람직하다. 첨가하는 산으로는, 황산, 염산, 질산 등의 무기산, 및 포름산, 아세트산 등의 유기산을 사용할 수 있으나, 분산 안정제의 제거 효율이 큰 점이나 제조 설비로의 부담이 작은 점에서, 특히 황산이 호적하다.

[0292] (6-b) 중공부의 재치환 공정

[0293] 중공부의 재치환 공정이란, 중공 입자 내부의 기체나 액체를, 다른 기체나 액체로 치환하는 공정이다. 이러한 치환에 의해, 중공 입자 내부의 환경을 바꾸거나, 중공 입자 내부에 선택적으로 분자를 가두거나, 용도에 맞추어 중공 입자 내부의 화학 구조를 수식하거나 할 수 있다.

[0294] 3. 중공 입자의 용도

[0295] 본 개시의 중공 입자는, 내압성이 우수하기 때문에, 다른 재료와의 혼련시 및 혼련 후의 성형시에 찌부러지기 어려워, 성형체에 첨가된 경우에, 경량화재, 단열재, 방음재, 제진재 등으로서의 효과가 우수하기 때문에, 성형체용 첨가제로서 특히 호적하다. 본 개시의 중공 입자는, 수지와의 혼련시 및 혼련 후의 성형시에 있어서도 찌부러지기 어렵기 때문에, 수지계 성형체용 첨가제로서 특히 호적하게 사용된다.

[0296] 본 개시의 중공 입자를 함유하는 성형체는, 수지로서, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐, 폴리스티렌, 폴리우레탄, 에폭시 수지, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 수지, 아크릴로니트릴-스티렌(AS) 수지, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리페닐렌에테르, 폴리페닐렌술폰아이드, 폴리에스테르, 폴리테트라플루오로에틸렌, 말레이미드 수지, 비스말레이미드트리아진 수지, 액정성 폴리에스테르 수지, 페놀 수지, 비닐에스테르 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 시아네이트에스테르 수지, 폴리에테르케톤케톤 수지, 폴리에테르이미드 수지 등의 열가소성 수지, 열경화성 수지, 또는 상온 경화성 수지를 함유하는 것이어도 된다. 한편, 상기 수지는, 경화제 및 경화 촉매 등의 수지를 경화시키기 위한 첨가제와 함께 사용되는 것이어도 된다. 경화제 및 경화 촉매로는, 수지의 종류에 따라 공지의 것에서 적당히 선택하면 되며, 예를 들어, 아민류, 산 무수물류, 이미다졸류, 티올류, 페놀류, 나프톨류, 벤조옥사진류, 시아네이트에스테르류, 및 카르보디이미드류 등을 들 수 있다.

[0297] 또한, 본 개시의 중공 입자를 함유하는 성형체는, 수지로서, 열가소성 엘라스토머를 함유하는 것이어도 된다. 열가소성 엘라스토머로는, 종래부터 성형용 수지로서 사용되고 있는 열가소성 탄성 폴리머를 사용할 수 있고, 예를 들어, 우레탄계 엘라스토머, 스티렌계 엘라스토머, 올레핀계 엘라스토머, 아미드계 엘라스토머, 및 에스테르계 엘라스토머 등을 들 수 있다. 열가소성 엘라스토머란, 일반적으로 상온(25℃)에서 고무 탄성을 나타내고, 고온에서는 가소화되어 성형할 수 있다는 성질을 갖는 것이다.

[0298] 또한, 본 개시의 중공 입자를 함유하는 성형체는, 수지계 성형체에 한정되지 않고, 예를 들어, 고무계 성형체여도 되고, 수지와 고무를 혼합하여 포함하는 것이어도 된다. 본 개시의 중공 입자를 함유하는 성형체는, 예를 들어, 천연 고무(NR), 이소프렌 고무(IR), 부타디엔 고무(BR), 스티렌-부타디엔 공중합체 고무(SBR), 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체 고무(NBR), 에틸렌-프로필렌-디엔 터폴리머(EPDM) 등의 고무를 함유하는 것이어도 된다. 상기 고무는, 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0299] 또한, 본 개시의 중공 입자를 함유하는 성형체는, 탄소 섬유, 유리 섬유, 아라미드 섬유, 폴리에틸렌 섬유 등의 유기 또는 무기의 강화 섬유를 더 함유하는 것이어도 된다. 본 개시의 중공 입자는, 열가소성 또는 열경화성의 수지, 혹은 고무를 사용하여 형성되는 성형체, 및 열가소성 또는 열경화성의 수지, 혹은 고무와 추가로 강화 섬유를 사용하여 형성되는 섬유 강화 성형체에 있어서도, 필러로서 함유시킬 수 있다.

[0300] 본 개시의 중공 입자를 함유하는 수지계 성형체 또는 고무계 성형체의 용도로는, 예를 들어, 자동차, 전기, 전자, 건축, 항공, 우주 등의 각종 분야에 사용되는 광 반사재, 단열재, 차음재, 및 저유전체 등의 부재, 식품용 용기, 스포츠 슈즈, 샌들 등의 신발, 가전 부품, 자전거 부품, 문구, 공구, 3D 프린터의 필라멘트 등을 들 수 있다.

[0301] 체적 평균 입경이 10 ~ 50 μm인 본 개시의 중공 입자는, 특히 내압성이 우수하기 때문에, 혼련이나 사출 성형 등의 외압이 가해지는 프로세스를 거쳐 얻어지는 성형체용의 첨가제로서 호적하게 사용할 수 있다.

- [0302] 또한, 본 개시의 중공 입자는, 고공극률을 갖고, 찢부러지기 어렵고, 내열성도 우수하기 때문에, 언더코트재에 요구되는 단열성, 완충성(쿠션성)을 만족하고, 감열지 용도에 맞는 내열성도 만족한다. 또한, 본 개시의 중공 입자는, 광택, 은폐력 등이 우수한 플라스틱 피그먼트로서도 유용하다.
- [0303] 또한, 본 개시의 중공 입자는, 내부에 향료, 약품, 농약, 잉크 성분 등의 유용 성분을 침지 처리, 감압 또는 가압 침지 처리 등의 수단에 의해 봉입할 수 있기 때문에, 내부에 포함되는 성분에 따라 각종 용도로 이용할 수 있다.
- [0304] **실시예**
- [0305] 이하에, 실시예 및 비교예를 들어 본 개시를 더욱 구체적으로 설명하는데, 본 개시는, 이들 실시예만으로 한정되는 것은 아니다. 한편, 부 및 %는, 특별히 언급이 없는 한 질량 기준이다.
- [0306] [실시예 1]
- [0307] (1) 혼합액 조제 공정
- [0308] 먼저, 하기 재료를 혼합하여 유상으로 하였다.
- [0309] 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 70 부
- [0310] 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트 30 부
- [0311] 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)(유용성 중합 개시제, 와코 순약사 제조, 상품명: V-65) 3 부
- [0312] 로진산 0.007 부
- [0313] 시클로헥산 131 부 및 톨루엔 56 부(소수성 용제)
- [0314] 다음으로, 교반조에 있어서, 실온 조건하에서, 이온 교환수 494 부에 염화마그네슘(수용성 다가 금속염) 17.1 부를 용해시킨 수용액에, 이온 교환수 121 부에 수산화나트륨(수산화 알칼리 금속) 12.1 부를 용해시킨 수용액을 교반하에서 서서히 첨가하여, 수산화마그네슘콜로이드(난수용성의 금속 수산화물 콜로이드) 분산액(수산화마그네슘 4 부)을 조제하고, 수상으로 하였다.
- [0315] 얻어진 수상과 유상을 혼합함으로써, 혼합액을 조제하였다.
- [0316] (2) 현탁 공정
- [0317] 상기 혼합액 조제 공정에서 얻은 혼합액을, 분산기(프라이믹스사 제조, 상품명: 호모믹서)에 의해, 회전수 4,000 rpm의 조건하에서 1분간 교반하여 현탁시켜, 소수성 용제를 내포한 단량체 조성물의 액적이 수중에 분산된 현탁액을 조제하였다.
- [0318] (3) 중합 공정
- [0319] 상기 현탁 공정에서 얻은 현탁액을, 질소 분위기에서, 40℃부터 30분에 걸쳐 65℃까지 승온하고(승온 속도: 50℃/h), 65℃의 온도 조건하, 교반 속도 100 rpm으로, 1시간 30분 교반하여 제1 중합 반응을 행하였다. 제1 중합 반응 종료 시점의 중합 전화율은 99.2 질량%였다. 계속해서, 메틸아크릴레이트 5 부를 교반조에 첨가하고, 질소 분위기하, 65℃의 온도 조건하, 교반 속도 100 rpm으로, 2시간 30분 교반함으로써 제2 중합 반응을 행하였다. 이 제2 중합 반응에 의해, 소수성 용제를 내포한 전구체 입자를 포함하는 전구체 조성물을 얻었다.
- [0320] (4) 세정 공정 및 고액 분리 공정
- [0321] 상기 전구체 조성물을 희황산에 의해 세정(25℃, 10분간)하여, pH를 5.5 이하로 하였다. 이어서, 여과에 의해 물을 분리한 후, 새롭게 이온 교환수 200 부를 첨가하여 재슬러리화하고, 물 세정 처리(세정, 여과, 탈수)를 실온(25℃)에서 수 회 반복하여 행하고, 여과 분리하여 고체분을 얻었다. 얻어진 고체분을 건조기로 40℃의 온도에서 건조시켜, 소수성 용제를 내포한 전구체 입자를 얻었다.
- [0322] (5) 용제 제거 공정
- [0323] 상기 고액 분리 공정에서 얻어진 전구체 입자를, 진공 건조기로, 200℃의 진공 조건하에서 6시간 가열 처리함으로써, 입자에 내포되어 있던 소수성 용제를 제거하여, 실시예 1의 중공 입자를 얻었다. 얻어진 중공 입자는, 주사형 전자 현미경의 관찰 결과 및 공극률의 값으로부터, 이들 입자가 구상이고, 또한 중공부를 갖는 것을 확인하였다.

- [0324] [실시에 2]
- [0325] 실시예 1에 있어서, 상기 「(1) 혼합액 조제 공정」에서, 유상에 첨가하는 중합성 단량체의 재료 및 양을 표 1에 나타내는 바와 같이 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 순서로, 실시예 2의 중공 입자를 얻었다.
- [0326] [실시에 3]
- [0327] 실시예 1에 있어서, 상기 「(1) 혼합액 조제 공정」에서, 소수성 용제의 종류 및 양을 표 1에 나타내는 바와 같이 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 순서로, 실시예 3의 중공 입자를 얻었다.
- [0328] [실시에 4]
- [0329] 실시예 2에 있어서, 상기 「(3) 중합 공정」에서, 제1 중합 반응만을 행하고, 메틸아크릴레이트의 첨가 및 제2 중합 반응을 행하지 않은 것 이외에는, 실시예 2와 동일한 순서로, 실시예 4의 중공 입자를 제조하였다.
- [0330] [비교예 1, 3 ~ 7]
- [0331] 실시예 1에 있어서, 상기 「(1) 혼합액 조제 공정」에서, 유상에 첨가하는 중합성 단량체의 재료 및 양을 표 1에 나타내는 바와 같이 하고, 또한, 소수성 용제의 종류 및 양을 표 1에 나타내는 바와 같이 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 순서로, 비교예 1, 3 ~ 7의 중공 입자를 제조하였다.
- [0332] [비교예 2]
- [0333] (1) 혼합액 조제 공정
- [0334] 먼저, 하기 재료를 혼합하여 유상으로 하였다.
- [0335] 메타크릴산 5 부
- [0336] 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 65 부
- [0337] 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트 30 부
- [0338] 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)(유용성 중합 개시제, 와코 순약사 제조, 상품명: V-65) 3 부
- [0339] 로진산 0.007 부
- [0340] 시클로헥산 187 부
- [0341] 다음으로, 교반조에 있어서, 실온 조건하에서, 이온 교환수 1160 부에 계면 활성제(도데실벤젠술폰산나트륨) 3 부를 첨가하고, 수상으로 하였다.
- [0342] 얻어진 수상과 유상을 혼합함으로써, 혼합액을 조제하였다.
- [0343] (2) 현탁 공정
- [0344] 상기 혼합액 조제 공정에서 얻은 혼합액을, 분산기(프라이믹스사 제조, 상품명: 호모믹서)에 의해, 회전수 4,000 rpm의 조건하에서 1분간 교반하여 현탁시켜, 시클로헥산을 내포한 단량체 조성물의 액적이 수중에 분산된 현탁액을 조제하였다.
- [0345] (3) 중합 공정
- [0346] 상기 현탁 공정에서 얻은 현탁액을, 질소 분위기에서, 40℃부터 30분에 걸쳐 65℃까지 승온하고(승온 속도: 50℃/h), 65℃의 온도 조건하, 교반 속도 100 rpm으로, 4시간 교반해 중합 반응을 행하여, 시클로헥산을 내포한 전구체 입자를 포함하는 전구체 조성물을 얻었다.
- [0347] (4) 세정 공정 및 고액 분리 공정
- [0348] 상기 전구체 조성물을 여과에 의해 물을 분리한 후, 새롭게 이온 교환수 200 부를 첨가하여 재슬러리화하고, 물 세정 처리(세정, 여과, 탈수)를 실온(25℃)에서 수 회 반복하여 행하고, 여과 분리하여 고체분을 얻었다. 얻어진 고체분을 건조기로 40℃의 온도에서 건조시켜, 시클로헥산을 내포한 전구체 입자를 얻었다.
- [0349] (5) 용제 제거 공정
- [0350] 상기 고액 분리 공정에서 얻어진 전구체 입자를, 진공 건조기로, 200℃의 진공 조건하에서 6시간 가열 처리함으로써, 입자에 내포되어 있던 시클로헥산을 제거하여, 비교예 2의 중공 입자를 얻었다. 얻어진 중공 입자는, 주

사형 전자 현미경의 관찰 결과 및 공극률의 값으로부터, 이들 입자가 구상이고, 또한 중공부를 갖는 것을 확인하였다.

[0351] [비교예 8]

[0352] 실시예 1에 있어서, 상기 「(1) 혼합액 조제 공정」에서, 유상에 첨가하는 중합성 단량체의 재료 및 양을 표 1에 나타내는 바와 같이 하고, 또한, 소수성 용제의 종류 및 양을 표 1에 나타내는 바와 같이 하고, 상기 「(3) 중합 공정」에서, 40℃부터 65℃까지 승온할 때의 승온 속도와, 제1 중합 반응시 및 제2 중합 반응시의 교반 속도를 표 1에 나타내는 바와 같이 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 순서로, 비교예 8의 중공 입자를 제조하였다.

표 1

실시예 1		실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8
제 1 중 합 반 응	비가교성 단량체	메타크릴산(부)										
		메틸메타크릴레이트(부)										
	가교성 단량체	에틸렌글리콜										
		디메타크릴레이트(부)										
		테트라에리트리톨										
		테트라에리트리톨(부)										
	유용성 중합 개시제	트리메틸올프로판										
		트리메타크릴레이트(부)										
	소수성 용제	유용성 중합 개시제(부)										
		시클로헥산(부)										
제 2 중 합 반 응	비가교성 단량체	메틸아크릴레이트(부)										
		중합 반응시 교반 속도(rpm)										
		중합 반응시 교반 속도(rpm)										
		중합 반응시 교반 속도(rpm)										
	가교성 단량체	메틸아크릴레이트(부)										
		중합 반응시 교반 속도(rpm)										
	유용성 중합 개시제	유용성 중합 개시제(부)										
		시클로헥산(부)										
	소수성 용제	유용성 중합 개시제(부)										
		시클로헥산(부)										

- [0355] 1. 중합 전화를
- [0356] 각 실시예 및 각 비교예의 중합 공정에 있어서, 제1 중합 반응 직후의 반응액 50g을 채취하고, 가압 여과함으로써, 당해 반응액에 포함되는 제1 중합 반응에 의해 생성된 입자(수분과 소수성 용제를 포함한다)를 얻고, 1mg 단위까지 정밀 칭량하였다. 정밀 칭량한 당해 입자 약 3g에, 아세트산에틸 27g을 첨가하여 15분간 교반한 후, 메탄올 13g을 첨가하여 다시 10분간 교반하였다. 얻어진 용액을 정치하여, 불용분을 침전시키고, 이 용액의 상등액을 측정용 시료로 하여 채취하였다. 측정용 시료 2 μ L를 가스 크로마토그래프에 주입하여, 이하의 조건으로 가스 크로마토그래피(GC)에 의해 측정 시료 중의 중합성 단량체량을 정량하고, 이것을 미반응의 중합성 단량체의 질량으로 하였다. 또한, 가압 여과하여 얻어진 제1 중합 반응에 의해 생성된 입자는, 200℃에서 2시간 건조시킴으로써, 수분과 소수성 용제를 제거하고, 당해 입자의 고형분의 질량을 구하였다. 그리고, 하기 식(C)에 의해 중합 전화를 산출하였다.
- [0357] $\text{중합 전화율(질량\%)} = 100 - (\text{미반응의 중합성 단량체의 질량/제1 중합 반응에 의해 생성된 입자의 고형분의 질량}) \times 100$ 식(C)
- [0358] <GC의 조건>
- [0359] 칼럼: TC-WAX(0.25mm $\times$ 30m)
- [0360] 칼럼 온도: 80℃
- [0361] 인젝션 온도: 200℃
- [0362] FID 검출측 온도: 200℃
- [0363] 각 실시예 및 각 비교예에서 얻은 중공 입자에 대하여, 셀이 함유하는 중합체에 있어서의 각 단량체 단위의 함유 비율(질량%)을 표 2에 나타낸다.
- [0364] 또한, 각 실시예 및 각 비교예에서 얻은 중공 입자에 대하여, 이하의 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0365] 2. 중공 입자의 체적 평균 입경
- [0366] 레이저 회절식 입도 분포 측정기(시마즈 제작소사 제조, 상품명: SALD-2000)를 사용하여 중공 입자의 입경을 측정하고, 그 체적 평균을 산출하여, 체적 평균 입경으로 하였다.
- [0367] 3. 평균 원형도
- [0368] 용기 중에 미리 이온 교환수 10mL를 넣고, 그 안에 분산제로서 계면 활성제(알킬벤젠설포산) 0.02g을 첨가하고, 또한 중공 입자 0.02g을 첨가하여, 초음파 분산기로 60W(Watt), 3분간 분산 처리를 행하였다. 중공 입자의 농도가 3,000 ~ 10,000 개/ μ L가 되도록 이온 교환수의 양을 조정하여 측정 시료를 얻었다. 얻어진 측정 시료를 사용하여, 0.4 μ m 이상의 원 상당 직경의 중공 입자 5000개에 대해, 플로우식 입자 상 분석 장치(시맥스사 제조, 상품명: FPIA-2100)를 사용하여 입자의 투영 면적과 동등한 원의 둘레, 및 입자 투영 상의 둘레를 측정하고, 하기 계산식 1로부터, 원형도를 산출하였다. 중공 입자 5000개의 원형도의 평균을, 평균 원형도로 하였다.
- [0369] 계산식 1: (원형도) = (입자의 투영 면적과 동등한 원의 둘레)/(입자 투영 상의 둘레)
- [0370] 4. 중공 입자의 밀도 및 공극률
- [0371] 4-1. 중공 입자의 겉보기 밀도의 측정
- [0372] 먼저, 용량 100cm³의 메스 플라스크에 약 30cm³의 중공 입자를 충전하고, 충전한 중공 입자의 질량을 정확하게 칭량하였다. 다음으로, 중공 입자가 충전된 메스 플라스크에, 기포가 들어가지 않도록 주의하면서, 이소프로판올을 표선까지 정확하게 채웠다. 메스 플라스크에 첨가한 이소프로판올의 질량을 정확하게 칭량하고, 하기 식(I)에 기초하여, 중공 입자의 겉보기 밀도 $D_1(\text{g/cm}^3)$ 을 계산하였다.
- [0373] 식(I)
- [0374] 겉보기 밀도 $D_1 = [\text{중공 입자의 질량}]/(100 - [\text{이소프로판올의 질량}] \div [\text{측정 온도에서의 이소프로판올의 비중}])$

- [0375] 4-2. 중공 입자의 진밀도의 측정
- [0376] 미리 중공 입자를 분쇄한 후, 용량 100cm^3 의 메스 플라스크에 중공 입자의 분쇄편을 약 10g 충전하고, 충전한 분쇄편의 질량을 정확하게 칭량하였다.
- [0377] 다음은, 상기 겔보기 밀도의 측정과 마찬가지로 이소프로판올을 메스 플라스크에 첨가하고, 이소프로판올의 질량을 정확하게 칭량하고, 하기 식(II)에 기초하여, 중공 입자의 진밀도 $D_0(\text{g}/\text{cm}^3)$ 을 계산하였다.
- [0378] 식(II)
- [0379] 진밀도 $D_0 = [\text{중공 입자의 분쇄편의 질량}] / (100 - [\text{이소프로판올의 질량}] \div [\text{측정 온도에서의 이소프로판올의 비중}])$
- [0380] 4-3. 공극률의 산출
- [0381] 중공 입자의 겔보기 밀도 D_1 과 진밀도 D_0 으로부터, 하기 식(III)에 기초하여, 중공 입자의 공극률을 계산하였다.
- [0382] 식(III)
- [0383] 공극률(%) = $100 - (\text{겔보기 밀도 } D_1 / \text{진밀도 } D_0) \times 100$
- [0384] 5. 중공 입자의 셸의 두께
- [0385] 중공 입자의 체적 평균 입자경 R 및 공극률을 이용하여 하기 식(1)로부터 중공 입자의 내경 r 을 산출하고, 당해 내경 r 및 체적 평균 입자경 R 을 이용하여 하기 식(2)로부터, 중공 입자의 셸의 두께를 산출하였다.
- [0386] $4/3\pi \times (R/2)^3 \times (\text{공극률}/100) = 4/3\pi \times (r/2)^3$ 식(1)
- [0387] 셸 두께 = $(R - r)/2$ 식(2)
- [0388] 6. 오목부를 갖는 입자의 비율
- [0389] FE-SEM(전계 방사형 주사 전자 현미경)을 사용하여 중공 입자를 촬영하고, 그 중에서 무작위로 선택한 100개의 중공 입자에 대하여, 입자 상과 동일한 투영 면적을 갖는 원의 직경을 입자경으로서 측정하고, 중공 입자가 오목부를 갖는 경우에는, FE-SEM 화상에 있어서의 오목부의 최대 폭 방향의 거리를 오목부의 크기로서 측정하고, 입자경에 대하여 5 ~ 50%의 크기의 오목부를 갖는 입자의 수를 카운트하여, 하기 평가 기준에 의해 평가하였다.
- [0390] (평가 기준)
- [0391] ◎: 입자경에 대하여 5 ~ 50%의 크기의 오목부를 갖는 입자의 비율이 5% 미만
- [0392] ○: 입자경에 대하여 5 ~ 50%의 크기의 오목부를 갖는 입자의 비율이 5% 이상 10% 이하
- [0393] ×: 입자경에 대하여 5 ~ 50%의 크기의 오목부를 갖는 입자의 비율이 10% 초과
- [0394] 7. 성형체 중에서의 공극 잔존율
- [0395] 열가소성 수지로서의 폴리프로필렌(미츠비시 케미컬 제조, 제품명: MA1B, 비중 $0.90 \text{ g}/\text{cm}^3$) 90 부와, 각 실시예 또는 각 비교예에서 얻어진 중공 입자 10 부를, 블렌더로 혼합하였다. 이어서, 2축 혼련기(토시바 기계사 제조, 제품명: TEM-35B)에 의해, 이하의 혼련 조건으로 혼련하여, 압출하고, 펠릿화하여, 수지 조성물의 펠릿을 얻었다.
- [0396] <혼련 조건>
- [0397] 스크루 직경 37mm, $L/D = 32$
- [0398] 스크루 회전수 250 rpm
- [0399] 수지 온도 190°C
- [0400] 피드 레이트 20 kg/시간
- [0401] 얻어진 수지 조성물의 펠릿을, 80°C 에서 6시간 가열하여 건조시키고, 이어서 사출 성형 장치를 사용해, 하기 성

형 조건으로 성형하여, 치수 80mm × 10mm × 두께 4mm의 성형체를 얻었다.

- [0402] <성형 조건>
- [0403] 실린더 온도: 230℃
- [0404] 금형 온도: 40℃
- [0405] 사출 압력: 70 MPa
- [0406] a: 사출 성형 후의 성형체의 비중, b: 공극을 유지하였다고 가정한 성형체의 비중(계산값), 및 c: 모든 중공 입자가 찢부러졌다고 가정한 성형체의 비중(계산값)을 이용하여, 하기 식(D)에 의해 공극 잔존율을 산출하였다.
- [0407]
$$\text{공극 잔존율}(\%) = \{(c - a)/(c - b)\} \times 100 \quad \text{식(D)}$$
- [0408] 한편, 사출 성형 후의 성형체의 비중은, JIS K 7112에 준거하여 수중 치환법으로 측정하였다.
- [0409] 공극을 유지하였다고 가정한 성형체의 비중 b는, 하기 식(E)에 의해 산출하였다.
- [0410]
$$b = 1/\{(P_A/P_G) + (R_A/R_G)\} \quad \text{식(E)}$$
- [0411] 상기 b를 구하는 계산식에 있어서, P_A는 중공 입자의 첨가량, P_G는 중공 입자의 비중, R_A는 열가소성 수지의 첨가량, R_G는 열가소성 수지의 비중을 각각 나타낸다.
- [0412] 모든 중공 입자가 찢부러졌다고 가정한 성형체의 비중 c는, 하기 식(F)에 의해 산출하였다.
- [0413]
$$c = [R_G \times R_A + \{D_0 \times P_A \times (1 - P_V/100)\}]/\{R_A + P_A \times (1 - P_V/100)\} \quad \text{식(F)}$$
- [0414] 상기 c를 구하는 계산식에 있어서, R_A는 열가소성 수지의 첨가량, R_G는 열가소성 수지의 비중, D₀은 중공 입자의 진밀도, P_A는 중공 입자의 첨가량, P_V는 중공 입자의 공극률(%)을 각각 나타낸다.

표 2

표 2		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8
가교성 단량체 단위 (질량%)	에틸헥세디올	66.7	76.2	66.7	80	57.1	65	38.1	57.1		95.2	76.2	76.2
	디메타크릴레이트												
	헥타에리트리톨		19.0			38.1		19.0	38.1			19.0	19.0
	테트라아크릴레이트												
비가교성 단량체 단위 (질량%)	트리메틸올프로판	28.6		28.6	20		30			95.2			
	트리메타크릴레이트						5						
	메타크릴산							38.1					
	메틸메타크릴레이트	4.8	4.8	4.8		4.8		4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
중공 입자 물성	체적 평균 입경 (μm)	20	24	10	23	11	3	9	9	7	13	8	9
	평균 원형도	0.989	0.986	0.987	0.987	0.974	0.975	0.982	0.980	0.981	0.984	0.982	0.983
	겉보기 밀도 D ₁ (g/cm ³)	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.54	0.42	0.42	0.42	0.42
	진밀도 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
	공극률 (%)	65	65	65	65	65	65	65	55	65	65	65	65
	셀 두께 (μm)	1.36	1.62	0.69	1.54	0.71	0.18	0.62	0.81	0.48	0.87	0.54	0.62
	오목부를 갖는 입자의 비율	⊙	⊙	⊙	⊙	×	⊙	×	×	⊙	×	×	×
	공극 잔존율 (%)	99.5	99.8	98.5	96.7	26.8	50.1	16.2	60.5	20.4	12.4	37.2	5.4

[0415]

[0416] [고찰]

[0417] 비교예 1, 4, 7, 8에서 얻어진 중공 입자는, 평면시로 관찰하였을 때에, 입자경에 대하여 5 ~ 50%의 크기의 오목부를 갖는 입자의 비율이 10% 초과였기 때문에, 성형체 중에서의 공극 잔존율이 낮아, 내압성이 떨어졌다. 비교예 1, 4, 7, 8에서 얻어진 중공 입자는, 오목부에 의해 내압성이 저하되었다고 추정된다.

[0418] 또한, 셀의 조성이 동일한 비교예 1과 비교예 4를 비교하면, 비교예 1의 공극 잔존율이 비교예 4보다 저하되어 있었다. 이것은, 입자경에 대하여 5 ~ 50%의 크기의 오목부를 갖는 입자에 있어서는, 셀 두께의 차가 내압성에 영향을 주기 쉽기 때문이라고 추정된다. 비교예 1에서 얻어진 중공 입자는, 비교예 4에서 얻어진 중공 입자와 비교하여 셀 두께가 얇았던 것에 의해, 입자경에 대하여 5 ~ 50%의 크기의 오목부를 갖는 입자의 내압성이 더욱 저하되었다고 추정된다.

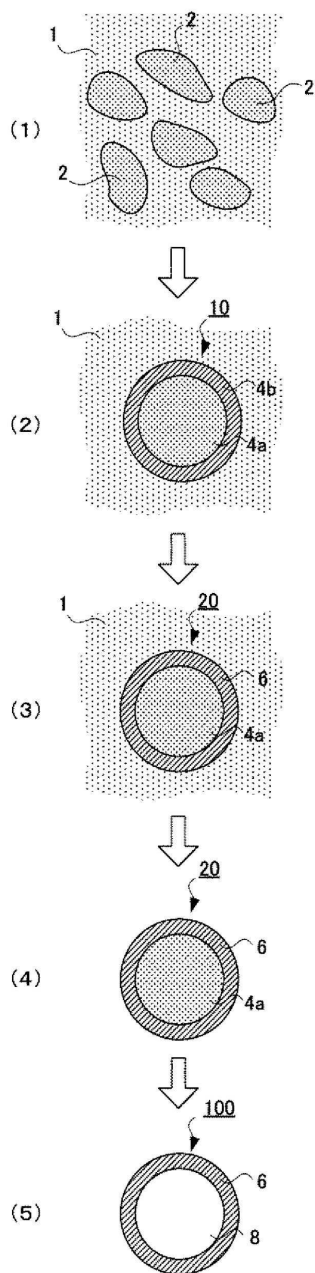
- [0419] 또한, 비교예 7은, 실시예 2와 셀의 조성이 동일하지만, 중공 입자를 제조할 때에 사용한 소수성 용제의 종류가 달랐기 때문에, 입자의 표면에 오목부가 발생하였다고 추정된다.
- [0420] 비교예 8도, 실시예 2와 셀의 조성이 동일하지만, 비교예 7과 마찬가지로, 중공 입자를 제조할 때에 사용한 소수성 용제의 종류가 다르고, 또한, 중합 반응시의 승온 속도 및 교반 속도도 달랐기 때문에, 비교예 8에서는, 비교예 7보다 더욱 입자의 표면에 오목부가 발생하였다고 추정되고, 그것에 의해 성형체 중에서의 공극 잔존율이 보다 저하되었다고 생각된다.
- [0421] 비교예 2에서 얻어진 중공 입자는, 체적 평균 입경이 $3\mu\text{m}$ 였기 때문에, 성형체 중에서의 공극 잔존율이 낮아, 내압성이 떨어졌다. 비교예 2에서 얻어진 중공 입자는, 체적 평균 입경이 작고, 셀의 두께가 얇았기 때문에, 내압성이 떨어졌다고 추정된다.
- [0422] 비교예 3에서 얻어진 중공 입자는, 셀에 포함되는 중합체의 전체 단량체 단위 100 질량부 중의 가교성 단량체 단위의 함유량이 70 질량부 미만이고, 평면시로 관찰하였을 때에, 입자경에 대하여 5 ~ 50%의 크기의 오목부를 갖는 입자의 비율이 10% 초과였기 때문에, 성형체 중에서의 공극 잔존율이 낮아, 내압성이 떨어졌다. 비교예 3에서 얻어진 중공 입자는, 셀의 강도가 불충분하고, 또한 오목부에 의해 내압성이 저하되었기 때문에, 내압성이 떨어졌다고 추정된다.
- [0423] 비교예 5에서 얻어진 중공 입자는, 셀에 포함되는 중합체 중의 가교성 단량체 단위가 2관능의 가교성 단량체 단위를 포함하지 않았기 때문에, 성형체 중에서의 공극 잔존율이 낮았다. 비교예 5에서는, 가교성 단량체로서 3관능 이상의 가교성 단량체만을 사용하여 셀을 형성하였기 때문에, 얻어진 중공 입자는 연통공을 갖고 있고, 연통공을 지나 입자 내에 수지가 침입하였기 때문에, 공극 잔존율이 낮았다고 추정된다.
- [0424] 비교예 6에서 얻어진 중공 입자는, 셀에 포함되는 중합체 중의 가교성 단량체 단위가 3관능 이상의 가교성 단량체 단위를 포함하지 않고, 평면시로 관찰하였을 때에, 입자경에 대하여 5 ~ 50%의 크기의 오목부를 갖는 입자의 비율이 10% 초과였기 때문에, 성형체 중에서의 공극 잔존율이 낮아, 내압성이 떨어졌다. 비교예 6에서는, 가교성 단량체로서 2관능의 가교성 단량체만을 사용하여 셀을 형성한 것에 의해, 입자 표면에 오목부가 발생하기 쉽고, 오목부에 의해 내압성이 저하되었다고 추정된다.
- [0425] 각 실시예에서 얻어진 중공 입자는, 체적 평균 입자경이 10 ~ $50\mu\text{m}$ 이고, 셀에 포함되는 중합체의 전체 단량체 단위 100 질량부 중의 가교성 단량체 단위의 함유량이 70 질량부 이상이고, 가교성 단량체 단위가, 2관능의 가교성 단량체 단위 및 3관능 이상의 가교성 단량체 단위를 포함하고, 평면시로 관찰하였을 때에, 입자경에 대하여 5 ~ 50%의 크기의 오목부를 갖는 입자의 비율이 10% 이하였기 때문에, 공극률이 60% 이상으로 높아도, 성형체 중에서의 공극 잔존율이 높아, 내압성이 우수하였다.

부호의 설명

- [0426]
- 1 수계 매체
 - 2 저극성 재료
 - 3 분산 안정제
 - 4 단량체 조성물
 - 4a 소수성 용제
 - 4b 소수성 용제 이외의 재료
 - 4c 수계 매체 중에 분산된 중합성 단량체
 - 5 유용성 중합 개시제
 - 6 셀
 - 8 중공부
 - 10 액적
 - 20 전구체 입자
 - 100 중공부가 기체로 채워진 중공 입자

도면

도면1



도면2

