(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0123337
(43) 공개일자 2024년08월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 222/10 (2006.01) *B01J 13/14* (2006.01)
C08F 2/18 (2006.01) *C08F 212/12* (2006.01)
C08F 212/36 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 222/103 (2022.08)
B01J 13/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7020142
(22) 출원일자(국제) 2022년12월21일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년06월17일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/047033
(87) 국제공개번호 WO 2023/127624
국제공개일자 2023년07월06일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-214996 2021년12월28일 일본(JP)

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

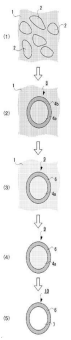
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **중공 입자**

(57) 요 약

내압성이 우수한 중공 입자를 제공한다. 수지를 포함하는 쉘 및 당해 쉘에 둘러싸인 중공부를 구비하는 중공 입자로서, 공극률이 50% 이상이고, 특정한 프레스 시험 방법에 따라 측정되는 공극 잔존율이 80% 이상인, 중공 입자.

대 표 도



(52) CPC특허분류
C08F 2/18 (2013.01)
C08F 212/12 (2013.01)
C08F 212/36 (2013.01)
C08F 222/102 (2022.08)
C08F 222/104 (2022.08)

명 세 서

청구범위

청구항 1

수지를 포함하는 쉘 및 당해 쉘에 둘러싸인 중공부를 구비하는 중공 입자로서,

공극률이 50% 이상이고,

하기 프레스 시험 방법에 따라 측정되는 공극 잔존율이 80% 이상인, 중공 입자.

[프레스 시험 방법]

중공 입자 0.1 g 및 폴리프로필렌 수지 0.9 g을 200℃에서 용융 및 혼합하여 얻은 혼합물을, 열 프레스기용 금형에 넣어 200℃에서 15분간 더 가열한 후, 교반하고, 이어서, 상기 혼합물로 충전된 상기 금형을 80℃로 설정한 열 프레스기에 설치하고, 80℃의 실린더를 상기 금형에 넣어 정치하고, 상기 금형의 표면 온도가 140℃가 되었을 때에 60 MPa로 가압함으로써 상기 혼합물의 성형체를 얻고, 상기 성형체를 상기 금형으로부터 취출하여 1 MPa 이하의 압력으로 가압함으로써, 상기 성형체를 시트상으로 하고, 얻어진 시트상 성형체에 포함되는 중공 입자의 공극 잔존율을 측정한다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 쉘이 상기 수지로서, 전체 단량체 단위 100 질량부 중에 가교성 단량체 단위를 50 질량부 이상 포함하는 중합체를 함유하는, 중공 입자.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 중합체가 상기 가교성 단량체 단위로서, 3관능 이상의 가교성 단량체에서 유래하는 3관능 이상의 가교성 단량체 단위를 함유하고, 상기 중합체의 전체 단량체 단위 100 질량부 중, 상기 3관능 이상의 가교성 단량체 단위의 함유량이 10 질량부 이상 50 질량부 이하인, 중공 입자.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서,

상기 중합체가 상기 가교성 단량체 단위로서, 2관능의 가교성 단량체에서 유래하는 2관능의 가교성 단량체 단위와, 3관능 이상의 가교성 단량체에서 유래하는 3관능 이상의 가교성 단량체 단위를 함유하는, 중공 입자.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 2관능의 가교성 단량체 단위 및 상기 3관능 이상의 가교성 단량체 단위의 합계 100 질량부 중, 상기 3관능 이상의 가교성 단량체 단위의 함유량이 5 질량부 이상 40 질량부 이하인, 중공 입자.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 쉘이 상기 수지로서, 아크릴계 단량체 단위 및 탄화수소 단량체 단위를 포함하는 중합체를 함유하고, 상기 아크릴계 단량체 단위 및 상기 탄화수소 단량체 단위의 합계 100 질량부 중, 상기 탄화수소 단량체 단위의 함유량이 10 질량부 이상 80 질량부 이하인, 중공 입자.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

체적 평균 입경이 5.0 μm 이상 40.0 μm 이하인, 중공 입자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시는, 중공 입자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 중공 입자(중공 수지 입자)는 입자의 내부에 공동이 있기 때문에, 경량화, 단열화, 저유전율화 등의 목적에서, 수지, 도료 또는 각종 성형체 등에 첨가되어 사용되고 있고, 그 용도는, 자동차, 자전거, 항공, 전기, 전자, 건축, 가전, 용기, 문구, 공구, 신발 등의 광범위한 분야에 이른다.

[0003] 중공 입자를 첨가한 각종 조성물 및 성형체의 경량화, 단열화, 저유전율화 등의 효과를 향상시키기 위해서는, 중공 입자가, 다른 재료와의 혼련시 및 혼련 후의 성형시에 있어서 높은 공극률을 유지할 수 있는 것이 바람직하다.

[0004] 예를 들어, 특허문헌 1에는, 공극률이 높고, 찌부러지기 어려운 중공 입자를 얻는 방법으로서, 현탁 중합법에 있어서, 중합성 단량체의 총 질량 100 질량부에 대하여, 가교성 단량체의 합계 함유량이 80~98 질량부이고, 3관능 이상의 가교성 단량체의 함유량이 10~98 질량부인 중합성 단량체를 사용하고, 제조 과정에서 입자에 내포시키는 소수성 용제로서, 포화 탄화수소계 용제를 50 질량% 이상 포함하는 탄화수소계 용제를 사용하는 중공 입자의 제조 방법이 개시되어 있다.

[0005] 또한, 특허문헌 2에는, 공극률이 높고, 찌부러지기 어려운 중공 입자로서, 쉘의 두께가 0.2 μm 이상 0.9 μm 이하이고, 70 질량% 이상 100 질량% 이하의 가교성 단량체 및 0 질량% 이상 30 질량% 이하의 비가교성 단량체로 이루어지는 쉘용 중합성 단량체에서 유래하는 중합체와, 헤테로 원자를 포함하는 반복 단위를 함유하는 중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 극성 수지를 함유하는, 중공 입자가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2020/261926호

(특허문헌 0002) 국제 공개 제2021/112110호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그러나, 사출 성형 등의 외압이 가해지는 프로세스에 있어서 외압을 크게 하면, 종래의 중공 입자에서는 입자 내의 공극을 충분히 유지할 수 없는 경우가 있어, 중공 입자의 내압성은 가일층의 향상이 요구되고 있다.

[0008] 본 개시는, 내압성이 우수한 중공 입자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 중공 입자의 내압성을 평가하기 위한 프레스 시험에 있어서, 종래의 방법에서는 시험 결과의 편차가 커, 내압성의 차이를 고정밀도로 평가하는 것이 곤란하였다. 본 발명자는 시행 착오의 결과, 시험 결과의 편차가 작은 고정밀도의 프레스 시험 방법을 완성시키고, 나아가, 당해 프레스 시험 방법에 의해 측정되는 공극 유지율을, 사출 성형 등의 외압이 가해지는 프로세스를 거친 후의 중공 입자의 공극 유지율의 기준으로 할 수 있는 것을 알아냈다. 또한, 본 발명자는, 중공 입자의 형성에 사용하는 중합성 단량체의 조성, 제조 과정에서 입자에 내포시키는 소수성 용제의 종류, 또는 중공 입자의 입경 등을 조절함으로써, 종래보다 내압성이 우수한 중공 입자를 얻는 것에 성공하고, 당해 중공 입자를, 새롭게 완성시킨 고정밀도의 프레스 시험 방법으로 측정되는 공극 잔존

율의 값에 의해, 종래의 중공 입자와 차별화할 수 있는 것을 알아냈다.

[0010] 본 개시는, 수지를 포함하는 쉘 및 당해 쉘에 둘러싸인 중공부를 구비하는 중공 입자로서,

[0011] 공극률이 50% 이상이고,

[0012] 하기 프레스 시험 방법에 따라 측정되는 공극 잔존율이 80% 이상인, 중공 입자를 제공한다.

[0013] [프레스 시험 방법]

[0014] 중공 입자 0.1 g 및 폴리프로필렌 수지 0.9 g을 200℃에서 용융 및 혼합하여 얻은 혼합물을, 열 프레스기용 금형에 넣어 200℃에서 15분간 더 가열한 후, 교반하고, 이어서, 상기 혼합물로 충전된 상기 금형을 80℃로 설정한 열 프레스기에 설치하고, 80℃의 실린더를 상기 금형에 넣어 정치하고, 상기 금형의 표면 온도가 140℃가 되었을 때에 60 MPa로 가압함으로써 상기 혼합물의 성형체를 얻고, 상기 성형체를 상기 금형으로부터 취출하여 1 MPa 이하의 압력으로 가압함으로써, 상기 성형체를 시트상으로 하고, 얻어진 시트상 성형체에 포함되는 중공 입자의 공극 잔존율을 측정한다.

[0015] 본 개시의 중공 입자에 있어서는, 상기 쉘이 상기 수지로서, 전체 단량체 단위 100 질량부 중에 가교성 단량체 단위를 50 질량부 이상 포함하는 중합체를 함유하는 것이 바람직하다.

[0016] 본 개시의 중공 입자에 있어서는, 상기 중합체가, 상기 가교성 단량체 단위로서, 3관능 이상의 가교성 단량체에서 유래하는 3관능 이상의 가교성 단량체 단위를 함유하고, 상기 중합체의 전체 단량체 단위 100 질량부 중, 상기 3관능 이상의 가교성 단량체 단위의 함유량이 10 질량부 이상 50 질량부 이하인 것이 바람직하다.

[0017] 본 개시의 중공 입자에 있어서는, 상기 중합체가, 상기 가교성 단량체 단위로서, 2관능의 가교성 단량체에서 유래하는 2관능의 가교성 단량체 단위와, 3관능 이상의 가교성 단량체에서 유래하는 3관능 이상의 가교성 단량체 단위를 함유하는 것이 바람직하다.

[0018] 본 개시의 중공 입자에 있어서는, 상기 2관능의 가교성 단량체 단위 및 상기 3관능 이상의 가교성 단량체 단위의 합계 100 질량부 중, 상기 3관능 이상의 가교성 단량체 단위의 함유량이 5 질량부 이상 40 질량부 이하인 것이 바람직하다.

[0019] 본 개시의 중공 입자에 있어서는, 상기 쉘이 상기 수지로서, 아크릴계 단량체 단위 및 탄화수소 단량체 단위를 포함하는 중합체를 함유하고, 상기 아크릴계 단량체 단위 및 상기 탄화수소 단량체 단위의 합계 100 질량부 중, 상기 탄화수소 단량체 단위의 함유량이 10 질량부 이상 80 질량부 이하인 것이 바람직하다.

[0020] 본 개시의 중공 입자에 있어서는, 체적 평균 입경이 5.0 μm 이상 40.0 μm 이하인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0021] 상기와 같은 본 개시는, 사출 성형 등의 외압이 가해지는 프로세스를 거쳐도 공극률이 저하되기 어려운 중공 입자를 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 개시의 중공 입자의 제조 방법의 일례를 설명하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 개시에 있어서, 수치 범위에 있어서의 「~」란, 그 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 것을 의미한다.

[0024] 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.

[0025] 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.

[0026] 본 개시에 있어서는, 중합성 관능기를 1개만 갖는 중합성 단량체를 비가교성 단량체라고 칭하고, 중합성 관능기

를 2개 이상 갖는 중합성 단량체를 가교성 단량체라고 칭한다. 가교성 단량체는, 중합 반응에 의해 수지 중에 가교 결합을 형성하는 중합성 단량체이다.

[0027] 본 개시의 중공 입자는, 수지를 포함하는 쉘 및 당해 쉘에 둘러싸인 중공부를 구비하는 중공 입자로서, 공극률이 50% 이상이고, 후술하는 프레스 시험 방법에 따라 측정되는 공극 잔존율이 80% 이상인 것을 특징으로 한다.

[0028] 본 개시의 중공 입자는, 수지를 함유하는 쉘(외각)과, 당해 쉘에 둘러싸인 중공부를 구비하는 입자이다.

[0029] 본 개시에 있어서, 중공부는, 수지 재료에 의해 형성되는 중공 입자의 쉘로부터 명확하게 구별되는 공동상의 공간이다. 중공 입자의 쉘은 다공질 구조를 갖고 있어도 되는데, 그 경우에는, 중공부는, 다공질 구조 내에 균일하게 분산된 다수의 미소한 공간과는 명확하게 구별할 수 있는 크기를 갖고 있다. 본 개시의 중공 입자는, 내압성 등의 관점에서, 밀실(密實)한 쉘을 구비하는 것이 바람직하다.

[0030] 중공 입자가 갖는 중공부는, 예를 들어, 입자 단면의 SEM 관찰 등에 의해, 또는 입자를 그대로 TEM 관찰 등을 함으로써 확인할 수 있다.

[0031] 또한, 본 개시의 중공 입자가 갖는 중공부는, 공기 등의 기체로 채워져 있어도 되고, 진공 또는 감압 상태여도 되며, 용제를 함유하고 있어도 된다.

[0032] 본 개시에서 이용되는 프레스 시험 방법은 하기와 같다.

[0033] 중공 입자 0.1 g 및 폴리프로필렌 수지 0.9 g을 200℃에서 용융 및 혼합하여 얻은 혼합물을, 열 프레스기용 금형에 넣어 200℃에서 15분간 더 가열한 후, 교반하고, 이어서, 상기 혼합물로 충전된 상기 금형을 80℃로 설정한 열 프레스기에 설치하고, 80℃의 실린더를 상기 금형에 넣어 정치하고, 상기 금형의 표면 온도가 140℃가 되었을 때에 60 MPa로 가압함으로써 상기 혼합물의 성형체를 얻고, 상기 성형체를 상기 금형으로부터 취출하여 1 MPa 이하의 압력으로 가압함으로써, 상기 성형체를 시트상으로 하고, 얻어진 시트상 성형체에 포함되는 중공 입자의 공극 잔존율을 측정한다.

[0034] 성형체에 포함되는 중공 입자의 공극 잔존율은, 하기 식(A)에 의해 산출할 수 있다.

[0035] 식(A):

[0036] 공극 잔존율(%) = {(c - a)/(c - b)} × 100

[0037] 상기 식(A)에 있어서, a는 성형체의 비중, b는 공극을 유지하였다고 가정한 성형체의 비중(계산값), c는 모든 중공 입자가 찌부러졌다고 가정한 성형체의 비중(계산값)을 각각 나타낸다.

[0038] 성형체의 비중(상기 식(A) 중의 a)은, JIS K 7112에 준거하여 수중 치환법으로 측정할 수 있다.

[0039] 공극을 유지하였다고 가정한 성형체의 비중(상기 식(A) 중의 b)은, 하기 식(B)에 의해 산출할 수 있다.

[0040] 식(B):

[0041] $b = 1/\{(P_A/P_G) + (R_A/R_G)\}$

[0042] 상기 식(B)에 있어서, P_A는 중공 입자의 첨가량, P_G는 중공 입자의 비중, R_A는 폴리프로필렌 수지의 첨가량, R_G는 폴리프로필렌 수지의 비중을 각각 나타낸다.

[0043] 모든 중공 입자가 찌부러졌다고 가정한 성형체의 비중(상기 식(A) 중의 c)은, 하기 식(C)에 의해 산출할 수 있다.

[0044] 식(C):

[0045] $c = [R_G \times R_A + \{D_0 \times P_A \times (1 - P_V/100)\}]/\{R_A + P_A \times (1 - P_V/100)\}$

[0046] 상기 식(C)에 있어서, R_A는 폴리프로필렌 수지의 첨가량, R_G는 폴리프로필렌 수지의 비중, D_0은 중공 입자의 진밀도, P_A는 중공 입자의 첨가량, P_V는 중공 입자의 공극률(%)을 각각 나타낸다.

[0047] 상기 프레스 시험 방법에 따라 측정되는 공극 잔존율은, 중공 입자가 내압성이 우수할수록 높고, 본 개시의 중공 입자에 있어서는 80% 이상이면 되는데, 바람직하게는 85% 이상, 보다 바람직하게는 90% 이상이다.

[0048] 상기 프레스 시험 방법에 따라 측정되는 공극 잔존율은, 샘플수 10(n = 10)의 평균값일 수 있고, 즉, 상기 방법

에 따라 제작한 10개의 시트상 성형체에 대하여 측정한 공극 잔존율의 평균값일 수 있다. 상기 프레스 시험 방법에 의해 측정되는 공극 잔존율은, 편차가 작고, 예를 들어, n = 10에서의 변동 계수를 0.010 이하로 할 수 있다. 상기 프레스 시험은, 이와 같이 고정밀도이기 때문에, 종래의 프레스 시험에서는 평가하는 것이 곤란하였던, 쉘의 조성 또는 구조, 혹은 쉘의 조성 및 두께 등에 관한 쉘의 균일성에서 기인하는 내압성의 차이를 평가할 수 있다.

[0049] 상기 프레스 시험 방법의 구체적인 순서로는, 예를 들어, 후술하는 실시예에서 행하여진 프레스 시험 방법의 순서를 들 수 있다.

[0050] 상기 프레스 시험에 사용되는 폴리프로필렌 수지로는, 230℃에서의 MFR(멜트 플로우 레이트)이 10~30 g/min, 바람직하게는 15~25 g/min인 폴리프로필렌 수지를 사용할 수 있다. 그러한 폴리프로필렌 수지의 시판품으로는, 예를 들어, 닛폰 폴리프로필렌사 제조의 제품명: 노바텍 PP, 그레이드: MA1B(230℃에서의 MFR이 21 g/min) 등을 들 수 있다.

[0051] 본 개시의 중공 입자는, 공극률 50% 이상으로 높은 공극률을 갖는 중공 입자이면서, 상기 프레스 시험 방법에 따라 측정되는 공극 잔존율이 80% 이상으로, 우수한 내압성을 갖는다. 종래의 중공 입자는, 내압성이 불충분하기 때문에, 60 MPa로의 가압을 행하는 상기 프레스 시험 방법에서 공극 잔존율 80% 이상을 달성하는 것은 곤란하였다. 상기 프레스 시험 방법에서 공극 잔존율이 80% 이상이 되는 중공 입자를 얻기 위해서는, 예를 들어, 중공 입자의 쉘의 형성에 사용하는 중합성 단량체의 조성 등을 조절함으로써 쉘의 강도를 향상시키고, 또한, 중공 입자의 입경, 및 제조 과정에서 입자에 내포시키는 소수성 용제의 종류 등을 조절하여 쉘의 조성 및 두께 등에 관한 쉘의 균일성을 향상시키는 것이 유효하다. 종래의 중공 입자는, 특히, 쉘의 균일성이 불충분함으로써 내압성이 불충분하다고 추정된다. 쉘의 균일성을 향상시킴으로써, 중공 입자에 대하여 응력이 보다 균일하게 가해지게 되기 때문에, 중공 입자의 내압성이 향상되어, 종래 달성할 수 없었던 상기 프레스 시험 방법에서의 공극 잔존율 80% 이상을 달성할 수 있다고 추정된다.

[0052] 이하, 본 개시의 중공 입자의 제조 방법의 일례에 대하여 설명한 후, 본 개시의 중공 입자에 대하여 상세하게 설명한다.

[0053] 본 개시의 중공 입자는, 예를 들어,

[0054] 중합성 단량체, 소수성 용제, 중합 개시제, 분산 안정제 및 수계 매체를 포함하는 혼합액을 조제하는 공정과,

[0055] 상기 혼합액을 현탁시킴으로써, 상기 중합성 단량체, 상기 소수성 용제 및 상기 중합 개시제를 함유하는 단량체 조성물의 액적이 상기 수계 매체 중에 분산된 현탁액을 조제하는 공정과,

[0056] 상기 현탁액을 중합 반응에 제공함으로써, 수지를 포함하는 쉘에 둘러싸인 중공부를 갖고, 또한 상기 중공부에 상기 소수성 용제를 내포하는 전구체 입자를 포함하는 전구체 조성물을 조제하는 공정을 포함하는, 본 개시의 중공 입자의 제조 방법에 의해 얻을 수 있다.

[0057] 상기 본 개시의 제조 방법은, 중합성 단량체, 소수성 용제, 중합 개시제, 분산 안정제, 및 수계 매체를 포함하는 혼합액을 현탁시킴으로써, 중합성 단량체와 소수성 용제가 상분리되어, 중합성 단량체가 표면측에 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.

[0058] 상기 기본 기술에 있어서, 중합성 단량체의 조성 및 소수성 용제의 종류 등을 조절함으로써, 현탁액 중에 분산되는 단량체 조성물의 액적 중에서 중합성 단량체와 소수성 용제가 충분히 상분리되고, 현탁액을 중합 반응에 제공하였을 때에는, 중합성 단량체의 중합 반응이 균일하게 진행됨으로써, 조성 및 두께 등의 균일성이 우수한 쉘이 형성된다고 추정된다.

[0059] 본 개시의 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 공정 중에서 동시에 행하여도 된다.

[0060] 본 개시의 중공 입자의 제조 방법의 바람직한 일례로서, 이하의 공정을 포함하는 제조 방법을 들 수 있다.

[0061] (1) 혼합액 조제 공정

[0062] 중합성 단량체, 소수성 용제, 중합 개시제, 분산 안정제 및 수계 매체를 포함하는 혼합액을 조제하는 공정,

[0063] (2) 현탁 공정

[0064] 상기 혼합액을 현탁시킴으로써, 중합성 단량체, 소수성 용제 및 중합 개시제를 함유하는 단량체 조성물의 액적이 수계 매체 중에 분산된 현탁액을 조제하는 공정,

[0065] (3) 중합 공정

[0066] 상기 현탁액을 중합 반응에 제공함으로써, 수지를 포함하는 쉘에 둘러싸인 중공부를 갖고, 또한 상기 중공부에 소수성 용제를 내포하는 전구체 입자를 포함하는 전구체 조성물을 조제하는 공정,

[0067] (4) 고액 분리 공정

[0068] 상기 전구체 조성물을 고액 분리함으로써, 중공부에 소수성 용제를 내포하는 전구체 입자를 얻는 공정, 및

[0069] (5) 용제 제거 공정

[0070] 상기 고액 분리 공정에 의해 얻어진 전구체 입자에 내포되는 소수성 용제를 제거하여, 중공 입자를 얻는 공정.

[0071] 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.

[0072] 도 1은, 본 개시의 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, 본 개시의 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.

[0073] 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.

[0074] 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(8)을 포함한다. 단량체 조성물의 액적(8)은, 중합성 단량체, 소수성 용제 및 중합 개시제를 포함하고 있으나, 액적 내의 분포는 불균일하다. 단량체 조성물의 액적(8)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 표면측에 편재하고, 분산 안정제(도시 생략)가 표면에 부착된 구조를 갖고 있다.

[0075] 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(9)를 포함한다. 당해 전구체 입자(9)의 외표면을 형성하는 쉘(6)은, 상기 단량체 조성물의 액적(8) 중의 중합성 단량체의 중합에 의해 형성된 것으로, 당해 중합성 단량체의 중합체를 수지로서 포함한다.

[0076] 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 상태로부터 수계 매체(1)를 제거한 상태를 나타낸다.

[0077] 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 상태로부터 소수성 용제(4a)를 제거한 상태를 나타낸다. 전구체 입자로부터 소수성 용제를 제거함으로써, 기체로 채워진 중공부(7)를 쉘(6)의 내부에 갖는 중공 입자(10)가 얻어진다.

[0078] 이하, 상기 5개의 공정 및 그 밖의 공정에 대하여, 순서대로 설명한다.

[0079] (1) 혼합액 조제 공정

[0080] 본 공정은, 중합성 단량체, 소수성 용제, 중합 개시제, 분산 안정제, 및 수계 매체를 포함하는 혼합액을 조제하

는 공정이다. 혼합액은, 본 개시의 효과를 손상시키지 않는 범위에 있어서, 그 밖의 재료를 더 함유하고 있어도 된다.

[0081] 혼합액의 재료에 대하여, (A) 중합성 단량체, (B) 소수성 용제, (C) 중합 개시제, (D) 분산 안정제, (E) 수계 매체의 순서로 설명한다.

[0082] (A) 중합성 단량체

[0083] 중합성 단량체로는, 중공 입자의 제작에 종래 사용되고 있는 공지의 중합성 단량체를 사용할 수 있고, 특별히 한정은 되지 않지만, 가교성 단량체를 포함하는 것이 바람직하다. 중합성 단량체가 가교성 단량체를 포함하면, 쉘의 가교 밀도를 높일 수 있기 때문에, 강도가 우수한 쉘이 형성되기 쉽고, 중공 입자가 구상이 되기 쉬워, 입자 내에는 쉘로부터 명확하게 구별되는 중공부가 형성되기 쉽다.

[0084] 또한, 중합 반응이 안정되기 쉬운 점에서는, 중합성 단량체로는, 중합성 관능기가 (메트)아크릴로일기 또는 비닐기인 중합성 단량체가 바람직하고, 중합성 관능기로서 (메트)아크릴로일기를 포함하는 아크릴계 단량체가 보다 바람직하다. 한편, 본 개시에 있어서 중합 반응이 안정되어 있다는 것은, 중합 반응의 반응성이 양호하고, 중합 반응이 균일하게 진행되는 것을 의미한다.

[0085] 또한, 중합성 단량체가, 아크릴계 단량체 및 탄화수소 단량체를 포함하면, 중합 반응이 안정되기 쉬운 데다, 중공 입자의 내압성을 향상시킬 수 있는 점에서 특히 바람직하다. 아크릴계 단량체와 탄화수소 단량체를 공중합함으로써, 탄화수소 단량체의 반응률이 오르기 때문에, 중합성 단량체 전체의 반응성이 향상되는 결과, 중합 반응이 안정되기 쉽다고 추정된다. 또한, 중합성 단량체가, 아크릴계 단량체 및 탄화수소 단량체를 포함하면, 소수성 용제와의 상용성이 적절해짐으로써, 현탁액을 중합 반응에 제공하였을 때에, 중합성 단량체의 중합 반응이 균일하게 진행되기 쉬워, 형성되는 쉘이 조성 및 두께 등의 균일성이 우수한 쉘이 되기 쉽기 때문에, 중공 입자의 내압성이 향상된다고 추정된다.

[0086] 탄화수소 단량체로는, 중합 반응이 안정되기 쉬운 점에서, 중합성 관능기가 비닐기인 것이 바람직하다.

[0087] 한편, 본 개시에 있어서는, 중합성 관능기로서 (메트)아크릴로일기를 갖는 중합성 단량체를 아크릴계 단량체라고 칭하고, 중합성 관능기로서 (메트)아크릴로일기를 갖는 가교성 단량체를 가교성 아크릴계 단량체라고 칭하고, 중합성 관능기로서 (메트)아크릴로일기를 갖는 비가교성 단량체를 비가교성 아크릴계 단량체라고 칭한다. 가교성 아크릴계 단량체에 있어서는, 적어도 하나의 중합성 관능기가 (메트)아크릴로일기이면 되는데, 모든 중합성 관능기가 (메트)아크릴로일기인 것이 바람직하다.

[0088] 또한, 본 개시에 있어서는, 탄소와 수소로 이루어지는 중합성 단량체를 탄화수소 단량체라고 칭하고, 탄소와 수소로 이루어지는 가교성 단량체를 가교성 탄화수소 단량체라고 칭하고, 탄소와 수소로 이루어지는 비가교성 단량체를 비가교성 탄화수소 단량체라고 칭한다.

[0089] 본 개시의 제조 방법에 사용하는 가교성 단량체로는, 가교성 아크릴계 단량체 및 가교성 탄화수소 단량체가 바람직하다.

[0090] 가교성 아크릴계 단량체로는, 예를 들어, 알릴(메트)아크릴레이트, 비닐(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨디(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시-3-(메트)아크릴로일옥시프로필(메트)아크릴레이트, 트리시클로데칸디메탄올디(메트)아크릴레이트 등의 2관능의 가교성 아크릴계 단량체; 및 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨폴리(메트)아크릴레이트 및 이들의 에톡시화체 등의 3관능 이상의 가교성 아크릴계 단량체를 들 수 있다. 이 밖에, 예를 들어, 양말단이 (메트)아크릴 변성된 폴리페닐렌에테르 등의 가교성 매크로머를 사용할 수도 있다.

[0091] 가교성 탄화수소 단량체로는, 예를 들어, 디비닐벤젠, 디비닐비페닐, 및 디비닐나프탈렌 등의 방향족 디비닐 단량체; 부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸부타디엔, 펜타디엔, 및 헥사디엔 등의 직쇄형 또는 분기형의 디올레핀, 그리고, 디시클로펜타디엔, 시클로펜타디엔, 및 에틸리덴테트라시클로도데센 등의 지환식의 디올레핀 등의 디엔계 단량체; 등의 2관능의 가교성 탄화수소 단량체를 들 수 있다. 이 밖에, 예를 들어, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 스티렌과 부타디엔의 블록 공중합체(SBS), 및 스티렌과 이소프렌의 블록 공중합체(SIS) 등의 가교성 매크로머를 사용할 수도 있다.

[0092] 또한, 가교성 단량체로는, 디알릴프탈레이트 등의 가교성 알릴계 단량체, 양말단이 비닐 변성된 폴리페닐렌에테

르 등의 가교성 매크로머 등을 들 수도 있다.

[0093] 이들 가교성 단량체는, 각각 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0094] 쉘의 강도를 향상시켜, 내압성이 우수한 중공 입자를 얻는 점에서는, 가교성 단량체가, 중합성 관능기를 3개 이상 갖는 3관능 이상의 가교성 단량체를 포함하는 것이 바람직하다.

[0095] 3관능 이상의 가교성 단량체로는, 상기 3관능 이상의 가교성 아크릴계 단량체가 바람직하고, 그 중에서도, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 에톡시화 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 에톡시화 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨폴리(메트)아크릴레이트가 바람직하고, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 및 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트가 보다 바람직하다.

[0096] 쉘의 강도를 향상시켜, 내압성이 우수한 중공 입자를 얻는 점에서는, 가교성 단량체가, 중합성 관능기를 2개만 갖는 2관능의 가교성 단량체와, 중합성 관능기를 3개 이상 갖는 3관능 이상의 가교성 단량체를 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0097] 2관능의 가교성 단량체로는, 상기 2관능의 가교성 아크릴계 단량체, 및 상기 2관능의 가교성 탄화수소 단량체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.

[0098] 2관능의 가교성 아크릴계 단량체로는, 그 중에서도, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트 및 펜타에리트리톨디(메트)아크릴레이트가 바람직하고, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트가 보다 바람직하다.

[0099] 2관능의 가교성 탄화수소 단량체로는, 그 중에서도, 디비닐벤젠이 바람직하다.

[0100] 가교성 단량체의 함유량은, 중공 입자의 내압성을 향상시키는 점에서, 중합성 단량체 100 질량부 중, 바람직하게는 50 질량부 이상, 보다 바람직하게는 60 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 70 질량부 이상, 보다 더 바람직하게는 80 질량부 이상이다. 가교성 단량체의 함유량이 상기 하한값 이상이면, 입자 내에 중공부가 형성되기 쉽고, 입자가 구상이 되기 쉽고, 또한, 쉘의 가교 밀도를 높일 수 있기 때문에, 중공 입자의 내용제성, 강도, 내열성 등을 향상시킬 수 있다는 메리트도 있다. 한편으로, 본 개시의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 중합성 단량체는 비가교성 단량체를 함유하고 있어도 되고, 그 경우, 가교성 단량체의 함유량은, 중합성 단량체 100 질량부 중, 예를 들어, 95 질량부 이하여도 되고, 90 질량부 이하여도 된다.

[0101] 한편, 가교성 단량체의 함유량이란, 2관능의 가교성 단량체 및 3관능 이상의 가교성 단량체의 합계 함유량이다.

[0102] 가교성 단량체가, 3관능 이상의 가교성 단량체를 함유하는 경우에는, 중공 입자의 내압성을 향상시키는 점에서, 3관능 이상의 가교성 단량체의 함유량은, 중합성 단량체 100 질량부 중, 하한으로는, 바람직하게는 10 질량부 이상, 보다 바람직하게는 20 질량부 이상이고, 상한으로는, 바람직하게는 50 질량부 이하, 보다 바람직하게는 40 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 30 질량부 이하이다.

[0103] 가교성 단량체가, 2관능의 가교성 단량체 및 3관능 이상의 가교성 단량체를 포함하는 경우에는, 중공 입자의 내압성을 향상시키는 점에서, 2관능의 가교성 단량체와 3관능 이상의 가교성 단량체의 합계 질량 100 질량부에 대하여, 3관능의 가교성 단량체의 함유량이, 하한으로는, 바람직하게는 5 질량부 이상, 보다 바람직하게는 10 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 20 질량부 이상이고, 상한으로는, 바람직하게는 50 질량부 이하, 보다 바람직하게는 40 질량부 이하이다.

[0104] 중합성 단량체는, 본 개시의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 비가교성 단량체를 포함하고 있어도 된다. 비가교성 단량체로는, 예를 들어, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산알킬에스테르, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-아미노에틸(메트)아크릴레이트, t-부틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, (메트)아크릴아미드, N-메틸올(메트)아크릴아미드, N-부톡시메틸(메트)아크릴아미드, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 에톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 프로폭시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 부톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 헥사옥시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 옥톡시폴리에틸렌글리콜폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 라우르옥시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 스테아록시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 페녹시폴리에틸렌글리콜폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜프로필렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜테트라메틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 프로필렌글리콜폴리부틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 모노에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트 등의 비가교성 아크

릴계 단량체; 스티렌, 비닐톨루엔, α-메틸스티렌, p-메틸스티렌, 에틸비닐벤젠, 에틸비닐비페닐, 에틸비닐나프탈렌 등의 방향족 모노비닐 단량체, 그리고, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 등의 직쇄형 또는 분기형의 모노올레핀, 및 비닐시클로헥산, 노르보르넨, 트리시클로도데센, 및 1,4-메타노-1,4,4a,9a-테트라하이드로플루오렌 등의 지환식의 모노올레핀 등의 모노올레핀 단량체 등의 비가교성 탄화수소 단량체; 아세트산비닐 등의 카르복실산비닐에스테르 단량체; 할로겐화스티렌 등의 할로겐화 방향족 비닐 단량체; 염화비닐 등의 할로겐화비닐 단량체; 염화비닐리덴 등의 할로겐화비닐리덴 단량체; 비닐피리딘 단량체; 등을 들 수 있다. 이 밖에, 예를 들어, 말단이 (메트)아크릴 변성된 폴리스티렌, 및 말단이 (메트)아크릴 변성된 폴리메타크릴산메틸 등의 비가교성 매크로머를 사용할 수도 있다. 이들 비가교성 단량체는 각각 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0105] 비가교성 단량체로는, 그 중에서도, 중합 반응이 안정되기 쉽고, 중공 입자의 내압성의 저하를 억제하는 점에서, (메트)아크릴산알킬에스테르 및 방향족 모노비닐 단량체가 바람직하고, 방향족 모노비닐 단량체가 보다 바람직하다. (메트)아크릴산알킬에스테르로는, 그 중에서도, 부틸아크릴레이트 및 메틸메타크릴레이트가 바람직하다. 방향족 모노비닐 단량체로는, 그 중에서도, 에틸비닐벤젠이 바람직하다.

[0106] 중합 반응의 안정성을 향상시키는 점에서, 아크릴계 단량체의 함유량은, 중합성 단량체 100 질량부 중, 바람직하게는 10 질량부 이상, 보다 바람직하게는 20 질량부 이상이다.

[0107] 또한, 중합 반응의 안정성을 향상시키는 점, 및 중공 입자의 내압성을 향상시키는 점에서, 중합성 단량체 100 질량부 중, 아크릴계 단량체 및 탄화수소 단량체의 함유량은, 바람직하게는 80 질량부 이상, 보다 바람직하게는 90 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 98 질량부 이상, 보다 더 바람직하게는 99 질량부 이상이다.

[0108] 중합성 단량체가 아크릴계 단량체와 탄화수소 단량체를 함유하는 경우에는, 중공 입자의 내압성을 향상시키는 점에서, 아크릴계 단량체 및 탄화수소 단량체의 합계 100 질량부에 대하여, 탄화수소 단량체의 함유량이, 하한으로는, 바람직하게는 10 질량부 이상, 보다 바람직하게는 20 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 30 질량부 이상이고, 상한으로는, 바람직하게는 90 질량부 이하, 보다 바람직하게는 80 질량부 이하이다.

[0109] 혼합액 중의 중합성 단량체의 함유량은, 특별히 한정은 되지 않지만, 중공 입자의 공극률, 입경 및 기계적 강도의 밸런스의 관점에서, 수계 매체를 제외한 혼합액 중 성분의 총 질량 100 질량%에 대하여, 하한으로는, 바람직하게는 30 질량% 이상, 보다 바람직하게는 40 질량% 이상이고, 상한으로는, 바람직하게는 60 질량% 이하, 보다 바람직하게는 50 질량% 이하이다.

[0110] 또한, 중공 입자의 기계적 강도의 관점에서, 혼합액 중에서 유상이 되는 재료 중 소수성 용제를 제외한 고형분의 총 질량 100 질량%에 대한 중합성 단량체의 함유량은, 바람직하게는 95 질량% 이상, 보다 바람직하게는 97 질량% 이상이다.

[0111] 한편, 본 개시에 있어서 고형분이란, 용제를 제외한 모든 성분으로, 액상의 중합성 단량체 등은 고형분에 포함되는 것으로 한다.

[0112] (B) 소수성 용제

[0113] 본 개시의 제조 방법에서 사용되는 소수성 용제는, 비중합성이고 또한 난수용성의 유기 용제이다.

[0114] 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 주연에 소수성 용제 이외의 다른 재료가 각자의 극성에 따라 분포한다.

[0115] 그리고, 후술하는 중합 공정에 있어서, 소수성 용제를 내포한 전구체 입자를 포함하는 수분산액이 얻어진다. 즉, 소수성 용제가 입자 내부에 모임으로써, 얻어지는 전구체 입자의 내부에는, 소수성 용제로 채워진 중공부가 형성되게 된다.

[0116] 소수성 용제는, 공지의 소수성 용제 중에서 적당히 선택할 수 있으며, 특별히 한정은 되지 않고, 예를 들어, 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 에스테르류; 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 등의 에테르에스테르류; 및 탄화수소계 용제를 들 수 있고, 그 중에서도 탄화수소계 용제를 바람직하게 사용할 수 있다.

[0117] 탄화수소계 용제로는, 예를 들어, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 2-메틸부탄 및 2-메틸펜탄 등의 사슬형 탄화수소계

용제, 및 시클로헥산, 메틸시클로헥산 및 시클로헵탄 등의 고리형 탄화수소계 용제를 포함하는 지방족 탄화수소류; 그리고, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류 등을 들 수 있다.

[0118] 이들 소수성 용제는, 각각 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0119] 현탁 공정에 있어서, 단량체 조성물의 액적 내에서, 중합성 단량체와 소수성 용제의 상분리가 발생하기 쉬운 점에서, 소수성 용제로는, 중합성 단량체에 포함되는 가교성 단량체보다 물에 대한 용해도가 작은 유기 용제를 선택하는 것이 바람직하다.

[0120] 또한, 중합성 단량체가 아크릴계 단량체 및 탄화수소계 단량체를 포함하는 경우에는, 소수성 용제로는, 사슬형 탄화수소계 용제를 사용하는 것이 바람직하다. 사슬형 탄화수소계 용제로는, 그 중에서도, 탄소수 5~8의 사슬형 탄화수소계 용제가 바람직하고, 펜탄, 헥산, 헵탄 및 옥탄으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 보다 바람직하다.

[0121] 한편, 중합성 단량체가, 아크릴계 단량체를 포함하고, 탄화수소계 단량체를 포함하지 않는 경우에는, 소수성 용제로는, 탄소수 4~7의 탄화수소계 용제를 사용하는 것이 바람직하고, 탄소수 5~7의 탄화수소계 용제를 사용하는 것이 보다 바람직하다. 여기서, 탄화수소계 용제로는, 방향족 탄화수소류여도 되고, 지방족 탄화수소류여도 되는데, 그 중에서도 지방족 탄화수소류가 바람직하고, 고리형 탄화수소계 용제가 보다 바람직하며, 시클로헥산, 시클로헵탄 및 메틸시클로헥산으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 더욱 바람직하다.

[0122] 상기와 같은 중합성 단량체와 소수성 용제의 조합을 사용하면, 중공 입자의 내압성이 향상되기 쉬운 점에서 바람직하다. 특히, 아크릴계 단량체 및 탄화수소계 단량체를 포함하는 중합성 단량체와, 상기의 바람직한 소수성 용제의 조합을 사용하면, 쉘의 균일성이 향상됨으로써, 중공 입자의 내압성이 향상되기 때문에 바람직하다.

[0123] 또한, 특별히 한정되지 않지만, 소수성 용제의 비점은, 후술하는 용제 제거 공정에서 제거되기 쉬운 점에서, 바람직하게는 130℃ 이하, 보다 바람직하게는 100℃ 이하이고, 한편으로, 전구체 입자에 내포되기 쉬운 점에서, 바람직하게는 50℃ 이상, 보다 바람직하게는 60℃ 이상이다.

[0124] 한편, 소수성 용제가, 복수 종류의 소수성 용제를 함유하는 혼합 용제이고, 비점을 복수 갖는 경우에는, 당해 혼합 용제에 포함되는 용제 중 가장 비점이 높은 용제의 비점이 상기 상한값 이하인 것이 바람직하고, 당해 혼합 용제에 포함되는 용제 중 가장 비점이 낮은 용제의 비점이 상기 하한값 이상인 것이 바람직하다.

[0125] 또한, 본 개시의 제조 방법에서 사용되는 소수성 용제는, 20℃에서의 비유전율이 2.5 이하인 것이 바람직하고, 2.0 이하인 것이 보다 바람직하다. 비유전율은, 화합물의 극성의 높이를 나타내는 지표의 하나이다. 소수성 용제의 비유전율이 2.5 이하로 충분히 작은 경우에는, 단량체 조성물의 액적 중에서 상분리가 신속하게 진행되어, 중공부가 형성되기 쉽다고 생각된다.

[0126] 20℃에서의 비유전율이 2.0 이하인 소수성 용제의 예는, 이하와 같다. 괄호 안은 비유전율의 값이다.

[0127] 펜탄(1.8), 헥산(1.9), 헵탄(1.9), 옥탄(1.9), 시클로헥산(2.0).

[0128] 20℃에서의 비유전율에 관해서는, 공지의 문헌(예를 들어, 일본 화학회편 「화학 편람 기초편」, 개정 4판, 마루젠 주식회사, 1993년 9월 30일 발행, II-498~II-503페이지)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.

[0129] 혼합액 중의 소수성 용제의 양을 바꿈으로써, 중공 입자의 공극률을 조절할 수 있다. 후술하는 현탁 공정에 있어서, 중합성 단량체 등을 포함하는 유적이 소수성 용제를 내포한 상태에서 중합 반응이 진행되기 때문에, 소수성 용제의 함유량이 많을수록, 얻어지는 중공 입자의 공극률이 높아지는 경향이 있다.

[0130] 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 70 질량부 이상 300 질량부 이하이고, 더욱 호적하게는 90 질량부 이상 200 질량부 이하이다.

[0131] (C) 중합 개시제

[0132] 본 개시의 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.

[0133] 유용성 중합 개시제는, 물에 대한 용해도가 0.2 질량% 이하인 친유성의 것이면 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, 벤조일퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드, t-부틸퍼옥사이드-2-에틸헥사노에이트, t-부틸퍼옥시디에틸아세테이트, t-부틸퍼옥시피발레이트 등의 유기 과산화물; 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴) 등의 아조 화합물 등을 들 수 있다.

[0134] 혼합액 중의 중합성 단량체 100 질량부에 대하여, 중합 개시제의 함유량은, 호적하게는 0.1~10 질량부, 보다 호적하게는 0.5~7 질량부, 더욱 호적하게는 1~5 질량부이다. 중합 개시제의 함유량이 상기 하한값 이상이면, 중합 반응을 충분히 진행시킬 수 있고, 상기 상한값 이하이면, 중합 반응 종료 후에 유용성 중합 개시제가 잔존할 우려가 작아, 예기치 않은 부반응이 진행될 우려도 작다.

[0135] (D) 분산 안정제

[0136] 분산 안정제는, 현탁 공정에 있어서, 단량체 조성물의 액적을 수계 매체 중에 분산시키는 제이다. 분산 안정제로는, 예를 들어, 무기 분산 안정제, 유기계 또는 무기계의 수용성 고분자 안정제, 및 계면 활성제 등을 들 수 있다. 본 개시에 있어서는, 현탁액 중에서 액적의 입자경을 컨트롤하기 쉬워, 얻어지는 중공 입자의 입경 분포를 좁게 할 수 있는 점, 및 쉘이 지나치게 얇아지는 것을 억제하여, 중공 입자의 강도의 저하를 억제하는 점에서, 분산 안정제로서, 무기 분산 안정제를 사용하는 것이 바람직하다.

[0137] 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; 이산화규소 등의 무기 화합물을 들 수 있다. 이들 무기 분산 안정제는 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0138] 상기 무기 분산 안정제 중에서도, 난수용성의 무기 분산 안정제가 바람직하고, 상술한 황산염, 탄산염, 인산염, 금속 수산화물 등의 난수용성 금속염이 보다 바람직하고, 금속 수산화물이 더욱 바람직하며, 수산화마그네슘이 특히 바람직하다.

[0139] 한편, 본 개시에 있어서 난수용성이란, 100 g의 물에 대한 용해도가 0.5 g 이하인 것이 바람직하다.

[0140] 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.

[0141] 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.

[0142] 수산화 알칼리 금속염으로는, 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등을 들 수 있다. 수산화 알칼리 토금속염으로는, 수산화바륨, 수산화칼슘 등을 들 수 있다.

[0143] 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. 한편, 수용성 다가 금속염은, 각각 단독으로, 혹은 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0144] 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.

[0145] 또한, 난수용성의 무기 분산 안정제 콜로이드 입자를 함유하는 콜로이드 분산액으로서, 콜로이달 실리카를 사용할 수도 있다.

[0146] 유기계 수용성 고분자 안정제로는, 예를 들어, 폴리비닐알코올, 폴리카르복실산류(폴리아크릴산 등), 셀룰로오스류(하이드록시에틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스 등), 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴이미드, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리(하이드로옥시스테아르산-g-메타크릴산메틸-co-메타크릴산) 공중합체 등을 들 수 있다.

[0147] 무기계 수용성 고분자 화합물로는, 예를 들어, 트리폴리인산나트륨 등을 들 수 있다.

[0148] 계면 활성제란, 1 분자 중에 친수기와 소수기를 겸비하는 화합물로, 공지의 음이온 계면 활성제, 양이온 계면 활성제 및 양쪽성 계면 활성제 등의 이온성 계면 활성제, 그리고 비이온성 계면 활성제 등을 들 수 있다.

[0149] 분산 안정제의 함유량은, 특별히 한정은 되지 않지만, 중합성 단량체와 소수성 용제의 합계 질량 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.5~15 질량부, 보다 바람직하게는 1~10 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.

[0150] 또한, 분산 안정제의 함유량은, 수계 매체 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.5~15 질량부, 보다 바람직하게는 0.5~10 질량부이다.

[0151] (E) 수계 매체

[0152] 본 개시에 있어서 수계 매체란, 물, 친수성 용제, 및 물과 친수성 용제의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 매체를 의미한다.

[0153] 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.

[0154] 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); 디메틸술폭시드(DMSO) 등을 들 수 있다.

[0155] 수계 매체의 함유량은, 특별히 한정은 되지 않지만, 중공 입자의 입경 및 공극률을 후술하는 바람직한 범위 내로 하는 관점에서, 혼합액에 포함되는 중합성 단량체 100 질량부에 대하여, 하한으로는, 바람직하게는 200 질량부 이상, 보다 바람직하게는 400 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 600 질량부 이상이고, 상한으로는, 바람직하게는 1000 질량부 이하, 보다 바람직하게는 800 질량부 이하이다.

[0156] 혼합액은, 본 개시의 효과를 손상시키지 않는 범위에 있어서, 상술한 (A)~(E)의 재료와는 다른 그 밖의 재료를 더 함유하고 있어도 된다.

[0157] 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 수㎜ 정도의 크기로 분산되어 있다. 혼합액에 있어서의 이들 재료의 분산 상태는, 재료의 종류에 따라서는 육안으로도 관찰하는 것이 가능하다.

[0158] 혼합액 조제 공정에서는, 상기의 각 재료 및 필요에 따라 다른 재료를 단순히 혼합하고, 적당히 교반 등을 함으로써 혼합액을 얻어도 되지만, 쉘이 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.

[0159] 이와 같이 유상과 수상을 미리 따로 조제한 뒤에, 이들을 혼합함으로써, 쉘 부분의 조성이 균일한 중공 입자를 제조할 수 있고, 중공 입자의 입경의 제어도 용이해진다.

[0160] (2) 현탁 공정

[0161] 현탁 공정은, 상술한 혼합액을 현탁시킴으로써, 소수성 용제를 포함하는 단량체 조성물의 액적이 수계 매체 중에 분산된 현탁액을 조제하는 공정이다.

[0162] 단량체 조성물의 액적을 형성하기 위한 현탁 방법은 특별히 한정되지 않고, 공지의 현탁 방법을 채용할 수 있다. 현탁액을 조제할 때에 사용하는 분산기로는, 예를 들어, 타이헤이요 기공(주) 제조의 마일더(: 제품명), (주)유로텍 제조의 캐비트론(: 제품명), IKA 제조의 인라인 분산기(예를 들어 DISPAX-REACTOR(등록상표) DRS(: 제품명)) 등의 횡형 또는 종형의 인라인 분산기; 프라이믹스 주식회사 제조의 호모믹서 MARK II 시리즈 등의 유화 분산기 등을 들 수 있다.

[0163] 현탁 공정에서 조제되는 현탁액에 있어서는, 상기 친유성 재료를 포함하고 또한 5~40 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.

[0164] 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 소수성 용제 이외의 재료가 분포하게 된다.

[0165] 수계 매체 중에 분산된 단량체 조성물의 액적은, 유용성의 단량체 조성물의 주위를, 분산 안정제가 둘러쌈으로써 구성된다. 단량체 조성물의 액적 중에는, 유용성 중합 개시제, 중합성 단량체 및 소수성 용제가 포함된다.

[0166] 단량체 조성물의 액적은 미소 유적이고, 유용성 중합 개시제는 당해 미소 유적의 내부에서 중합 개시 라디칼을 발생시킨다. 따라서, 미소 유적을 지나치게 성장시키지 않고, 목적으로 하는 입경의 전구체 입자를 제조할 수 있다.

[0167] 이러한 유용성 중합 개시제를 사용한 현탁 중합법에 있어서는, 중합 개시제가, 수계 매체 중에 분산된 중합성 단량체와 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 부생하는 것을 억제할 수 있다.

[0168] (3) 중합 공정

[0169] 본 공정은, 상술한 현탁 공정에 의해 얻어진 현탁액을 중합 반응에 제공함으로써, 수지를 포함하는 쉘에 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 쉘은, 상기 중합성 단량체의 중합체를 수지로서 포함한다.

[0170] 중합 방식에 특별히 한정은 없고, 예를 들어, 회분식(배치(batch)식), 반연속식, 및 연속식 등을 채용할 수 있다.

[0171] 중합 온도는, 바람직하게는 40~90℃이고, 보다 바람직하게는 50~80℃이다.

[0172] 또한, 중합의 반응 시간은, 바람직하게는 1~48시간이고, 보다 바람직하게는 4~36시간이다.

[0173] 또한, 본 개시의 제조 방법에서는, 중합 공정에 있어서, 현탁액 중의 중합성 단량체의 중합 반응의 도중에, 중합성 단량체를 더 첨가하여 중합 반응을 행하여도 된다. 중합 공정에 있어서 이와 같이 2단계로 중합 반응을 행함으로써, 중공 입자의 내압성을 향상시킬 수 있는 경우가 있다.

[0174] 중합 공정에 있어서는, 소수성 용제를 내부에 포함하는 단량체 조성물의 액적의 쉘 부분이 중합하기 때문에, 상술한 바와 같이, 얻어지는 전구체 입자의 내부에는, 소수성 용제로 채워진 중공부가 형성된다.

[0175] (4) 고액 분리 공정

[0176] 본 공정은, 상술한 중합 공정에 의해 얻어지는, 전구체 입자를 포함하는 전구체 조성물을 고액 분리함으로써, 전구체 입자를 포함하는 고체분을 얻는 공정이다.

[0177] 전구체 조성물을 고액 분리하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 공지의 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.

[0178] 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 건조하는 공정을 들 수 있다.

[0179] (5) 용제 제거 공정

[0180] 본 공정은, 상기 고액 분리 공정에 의해 얻어진 전구체 입자에 내포되는 소수성 용제를 제거하는 공정이다.

[0181] 예를 들어, 전구체 입자에 내포되는 소수성 용제를 기중에서 제거함으로써, 전구체 입자 내부의 소수성 용제가 공기와 교체되어, 기체로 채워진 중공 입자가 얻어진다.

[0182] 본 공정에 있어서의 「기중」이란, 엄밀하게는, 전구체 입자의 외부에 액체분이 전혀 존재하지 않는 환경 하, 및 전구체 입자의 외부에, 소수성 용제의 제거에 영향을 주지 않을 정도의 극히 미량의 액체분밖에 존재하지 않는 환경 하를 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 바로 접하는 환경 하에서 소수성 용제를 제거하는 것이 중요하다.

[0183] 전구체 입자 중의 소수성 용제를 기중에서 제거하는 방법은, 특별히 한정되지 않고, 공지의 방법을 채용할 수 있다. 당해 방법으로는, 예를 들어, 감압 건조법, 가열 건조법, 기류 건조법 또는 이들 방법의 병용을 들 수 있다.

[0184] 특히, 가열 건조법을 이용하는 경우에는, 가열 온도는 소수성 용제의 비점 이상, 또한 전구체 입자의 쉘 구조가 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.

[0185] 기중에 있어서의 건조 조작에 의해, 전구체 입자 내부의 소수성 용제가, 외부의 기체에 의해 치환되는 결과, 중공부를 기체가 차지하는 중공 입자가 얻어진다.

[0186] 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 건조함으로써, 일시적으로 내부가 진공인 중공 입자도 얻어진다.

[0187] 다른 방법으로서, 중합 공정에서 얻어진 슬러리상의 전구체 조성물을 고액 분리하지 않고, 전구체 입자 및 수계 매체를 포함하는 슬러리 중에서, 소수성 용제를 제거해도 된다.

[0188] 이 방법에 있어서는, 예를 들어, 소수성 용제의 비점에서 35℃ 뺀 온도 이상의 온도에서, 전구체 조성물에 불활성 가스를 버블링함으로써, 전구체 입자에 내포되는 소수성 용제를 제거할 수 있다.

[0189] 여기서, 상기 소수성 용제가, 복수 종류의 소수성 용제를 함유하는 혼합 용제이고, 비점을 복수 갖는 경우, 용제 제거 공정에서의 소수성 용제의 비점이란, 당해 혼합 용제에 포함되는 용제 중 가장 비점이 높은 용제의 비점, 즉 복수의 비점 중 가장 높은 비점으로 한다.

[0190] 전구체 조성물에 불활성 가스를 버블링할 때의 온도는, 중공 입자 중의 소수성 용제의 잔류량을 저감하는 점에서, 소수성 용제의 비점에서 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 한정은 되지 않지만, 버블링시의 온도를, 50℃ 이상 100℃ 이하로 해도 된다.

[0191] 버블링하는 불활성 가스로는, 특별히 한정은 되지 않지만, 예를 들어, 질소, 아르곤 등을 들 수 있다.

[0192] 버블링의 조건은, 소수성 용제의 종류 및 양에 따라, 전구체 입자에 내포되는 소수성 용제를 제거할 수 있도록 적당히 조정되며, 특별히 한정은 되지 않지만, 예를 들어, 불활성 가스를 1~3 L/min의 양으로, 1~10시간 버블링해도 된다.

[0193] 이 방법에 있어서는, 불활성 가스를 내포한 중공 입자의 슬러리가 얻어진다. 이 슬러리를 고액 분리하여 얻어진 중공 입자를 건조하여, 중공 입자에 잔류한 수계 매체를 제거함으로써, 중공부를 기체가 차지하는 중공 입자가 얻어진다.

[0194] 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 제거한 후, 고액 분리하고, 중공 입자에 잔류한 수계 매체를 기중에서 제거함으로

써 중공부가 기체로 채워진 중공 입자를 얻는 방법을 비교하면, 전자의 방법은, 소수성 용제를 제거하는 공정에서 중공 입자가 찌부러지기 어렵다는 이점이 있고, 후자의 방법은, 불활성 가스를 사용한 버블링을 행함으로써 소수성 용제의 잔류량이 적어진다는 이점이 있다.

[0195] 그 밖에, 중합 공정 후, 고액 분리 공정 전에, 중합 공정에서 얻어진 슬러리상의 전구체 조성물을 고액 분리하지 않고, 전구체 입자에 내포되는 소수성 용제를 제거하는 방법으로서, 예를 들어, 소정의 압력 하(고압 하, 상압 하 또는 감압 하)에서, 전구체 조성물로부터 전구체 입자에 내포되는 소수성 용제를 증발 증류 제거시키는 방법; 소정의 압력 하(고압 하, 상압 하 또는 감압 하)에서, 전구체 조성물에 질소, 아르곤, 헬륨 등의 불활성 가스 혹은 수증기를 도입하여 증발 증류 제거시키는 방법;을 이용해도 된다.

[0196] (6) 기타

[0197] 상기 (1)~(5) 이외의 공정으로는, 예를 들어, 하기 (6-a) 세정 공정이나 하기 (6-b) 입자 내부의 치환 공정을 부가해도 된다.

[0198] (6-a) 세정 공정

[0199] 세정 공정이란, 상기 용제 제거 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.

[0200] 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 설비에 대한 부담이 작은 점에서, 특히 황산이 호적하다.

[0201] (6-b) 입자 내부의 치환 공정

[0202] 입자 내부의 치환 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.

[0203] 본 개시의 중공 입자는, 상술한 중합성 단량체의 중합체를 쉘의 주성분으로서 포함하고, 당해 중합체가, 중공 입자의 쉘의 골격을 형성한다.

[0204] 본 개시의 중공 입자는, 내압성을 향상시키는 점에서, 쉘에 포함되는 상기 중합체가, 가교성 단량체 단위를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 중합체의 전체 단량체 단위 100 질량부 중, 가교성 단량체 단위의 함유량은, 바람직하게는 50 질량부 이상이고, 보다 바람직하게는 60 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 70 질량부 이상, 보다 더 바람직하게는 80 질량부 이상이다. 한편으로, 본 개시의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 상기 중합체는 비가교성 단량체 단위를 함유하고 있어도 되고, 그 경우, 가교성 단량체 단위의 함유량은, 상기 중합체의 전체 단량체 단위 100 질량부 중, 예를 들어, 95 질량부 이하여도 되고, 90 질량부 이하여도 된다.

[0205] 본 개시의 중공 입자는, 내압성을 향상시키는 점에서, 쉘에 포함되는 상기 중합체가, 3관능 이상의 가교성 단량체 단위를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 중합체의 전체 단량체 단위 100 질량부 중, 3관능 이상의 가교성 단량체 단위의 함유량은, 하한으로는, 바람직하게는 10 질량부 이상, 보다 바람직하게는 20 질량부 이상이고, 상한으로는, 바람직하게는 50 질량부 이하, 보다 바람직하게는 40 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 30 질량부 이하이다.

[0206] 본 개시의 중공 입자는, 내압성을 향상시키는 점에서, 쉘에 포함되는 상기 중합체가, 2관능의 가교성 단량체 단위, 및 3관능 이상의 가교성 단량체 단위를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 중합체가 2관능의 가교성 단량체 단위와 3관능 이상의 가교성 단량체 단위를 포함하는 경우에는, 2관능의 가교성 단량체 단위 및 3관능 이상의 가교성 단량체 단위의 합계 100 질량부 중, 3관능 이상의 가교성 단량체 단위의 함유량이, 바람직하게는 5 질량부 이상, 보다 바람직하게는 10 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 20 질량부 이상이고, 한편, 바람직하게는 50 질량부 이하, 보다 바람직하게는 40 질량부 이하이다.

[0207] 한편, 본 개시에 있어서는, 2관능의 가교성 단량체에서 유래하는 가교성 단량체 단위를 「2관능의 가교성 단량

체 단위」라고 칭하는 경우가 있고, 3관능 이상의 가교성 단량체에서 유래하는 가교성 단량체 단위를 「3관능 이상의 가교성 단량체 단위」라고 칭하는 경우가 있다.

[0208] 또한, 본 개시의 중공 입자는, 쉘의 균일성이 향상되기 쉬운 점에서, 쉘에 포함되는 상기 중합체가, 아크릴계 단량체 단위를 포함하는 것이 바람직하다. 아크릴계 단량체 단위의 함유량은, 특별히 한정은 되지 않지만, 전체 단량체 단위 100 질량% 중, 바람직하게는 10 질량부 이상, 보다 바람직하게는 20 질량부 이상이다.

[0209] 또한, 본 개시의 중공 입자는, 쉘의 균일성이 향상되기 쉬워, 내압성이 향상되는 점에서, 쉘에 포함되는 상기 중합체가, 아크릴계 단량체 단위 및 탄화수소 단량체 단위를 포함하는 것이 바람직하다.

[0210] 상기 중합체의 전체 단량체 단위 100 질량부 중, 아크릴계 단량체 단위 및 탄화수소 단량체 단위의 합계 함유량은, 바람직하게는 80 질량부 이상, 보다 바람직하게는 90 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 98 질량부 이상, 보다 더 바람직하게는 99 질량부 이상이다.

[0211] 쉘에 포함되는 상기 중합체가, 아크릴계 단량체 단위 및 탄화수소 단량체 단위를 포함하는 경우에는, 중공 입자의 내압성을 향상시키는 점에서, 아크릴계 단량체 단위 및 탄화수소 단량체 단위의 합계 100 질량부 중, 탄화수소 단량체 단위의 함유량이, 하한으로는, 바람직하게는 10 질량부 이상, 보다 바람직하게는 20 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 30 질량부 이상이고, 상한으로는, 바람직하게는 90 질량부 이하, 보다 바람직하게는 80 질량부 이하이다.

[0212] 본 개시의 중공 입자에 있어서, 상기 중합성 단량체의 중합체의 함유량은, 쉘의 전체 고형분 100 질량% 중, 바람직하게는 96 질량% 이상, 보다 바람직하게는 97 질량% 이상이다. 상기 중합체의 함유량을 상기 하한값 이상으로 함으로써, 중공 입자의 내압성의 저하를 억제할 수 있다. 즉, 중공 입자의 내압성의 저하를 억제하는 점에서, 쉘의 전체 고형분 100 질량% 중, 상기 중합체 이외의 성분의 함유량은, 바람직하게는 4 질량% 이하, 보다 바람직하게는 3 질량% 이하이다.

[0213] 한편, 본 개시의 중공 입자에 포함되는 상기 중합체 이외의 성분으로는, 예를 들어, 미반응인채로 잔류한 중합성 단량체, 상기 중합성 단량체의 중합체와는 다른 중합체, 중합 개시제의 분해물, 중합성 단량체의 원료에 불순물로서 포함되는 저분자 화합물 등을 들 수 있다. 이들은, 저비점의 것(예를 들어 비점 200℃ 이하)은 중공 입자의 제조 과정에서 통상 제거되지만, 고비점의 것(예를 들어 비점 250℃ 이상)은, 제거되지 않고 잔류하는 경우가 있다.

[0214] 본 개시의 중공 입자는, 공극률이 50% 이상이고, 바람직하게는 60% 이상, 보다 바람직하게는 65% 이상이다. 공극률이 상기 하한값 이상임으로써, 중공 입자는, 경량성, 단열성 및 유전 특성 등도 우수하다. 중공 입자의 공극률의 상한은, 특별히 한정은 되지 않지만, 중공 입자의 내압성의 저하를 억제하는 점에서, 바람직하게는 90% 이하, 보다 바람직하게는 85% 이하, 더욱 바람직하게는 80% 이하이다.

[0215] 중공 입자의 공극률은, 중공 입자의 겉보기 밀도 D_1 및 진밀도 D_0으로부터 산출된다.

[0216] 중공 입자의 겉보기 밀도 D_1의 측정법은 이하와 같다. 먼저, 용량 100 cm^3의 메스 플라스크에 약 30 cm^3의 중공 입자를 충전하고, 충전한 중공 입자의 질량을 정확하게 칭량한다. 다음으로, 중공 입자가 충전된 메스 플라스크에, 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.

[0217] 식(I):

[0218] 겉보기 밀도 D_1 = [중공 입자의 질량]/(100 - [이소프로판올의 질량]/[측정 온도에서의 이소프로판올의 비중])

[0219] 겉보기 밀도 D_1은, 중공부가 중공 입자의 일부라고 간주한 경우의, 중공 입자 전체의 비중에 상당한다.

[0220] 중공 입자의 진밀도 D_0의 측정법은 이하와 같다. 중공 입자를 미리 분쇄한 후, 용량 100 cm^3의 메스 플라스크에 중공 입자의 분쇄편을 약 10 g 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.

[0221] 식(II):

[0222] 진밀도 D_0 = [중공 입자의 분쇄편의 질량]/(100 - [이소프로판올의 질량]/[측정 온도에서의 이소프로판올의 비중])

[0223] 진밀도 D_0은, 중공 입자 중 쉘 부분만의 비중에 상당한다. 상기 측정 방법으로부터 분명한 바와 같이, 진밀도 D_0의 산출에 있어서는, 중공부는 중공 입자의 일부로는 간주되지 않는다.

[0224] 중공 입자의 공극률(%)은, 중공 입자의 겉보기 밀도 D_1과 진밀도 D_0에 의해, 하기 식(III)에 의해 산출된다.

[0225] 식(III):

[0226] 공극률(%) = 100 - (겉보기 밀도 D_1/진밀도 D_0) × 100

[0227] 본 개시의 중공 입자의 체적 평균 입경은, 하한으로는, 바람직하게는 5.0 μm 이상, 보다 바람직하게는 6.0 μm 이상, 더욱 바람직하게는 7.0 μm 이상이고, 상한으로는, 바람직하게는 40.0 μm 이하, 보다 바람직하게는 30.0 μm 이하, 더욱 바람직하게는 20.0 μm 이하이다. 중공 입자의 체적 평균 입경이 상기 하한값 이상이면, 고공극률과 우수한 내압성을 양립하기 쉽고, 또한, 중공 입자끼리의 응집성이 작아지기 때문에, 우수한 분산성을 발휘할 수 있다. 중공 입자의 체적 평균 입경이 상기 상한값 이하이면, 쉘의 균일성이 향상되기 쉽기 때문에, 내압성이 우수한 중공 입자가 얻어지기 쉽다.

[0228] 한편, 본 개시의 중공 입자의 입경은, 예를 들어, 중합성 단량체와 소수성 용제의 합계 질량에 대한 분산 안정제의 함유량 등에 의해 조절할 수 있다.

[0229] 본 개시의 중공 입자의 쉘의 두께는, 특별히 한정은 되지 않지만, 내압성을 향상시키는 점에서, 바람직하게는 0.30 μm 이상, 보다 바람직하게는 0.40 μm 이상, 더욱 바람직하게는 0.50 μm 이상, 보다 더 바람직하게는 0.60 μm 이상이고, 공극률을 높이는 점에서, 바람직하게는 3.00 μm 이하, 보다 바람직하게는 2.00 μm 이하, 더욱 바람직하게는 1.50 μm 이하이다.

[0230] 한편, 본 개시에 있어서, 중공 입자의 쉘의 두께는, 중공 입자의 체적 평균 입경 R 및 공극률을 이용하여 하기 식(1)에 의해 중공 입자의 내경 r을 산출하고, 당해 내경 r 및 체적 평균 입경 R을 이용하여 하기 식(2)에 의해 산출되는 값으로 한다.

[0231] 식(1):

[0232] $4/3\pi \times (R/2)^3 \times (\text{공극률}/100) = 4/3\pi \times (r/2)^3$

[0233] 식(2):

[0234] 쉘 두께 = (R - r)/2

[0235] 한편, 상기 식(1)에 있어서의 공극률은, 백분율로 나타내어지는 수치이다.

[0236] 중공 입자의 입도 분포(체적 평균 입경(Dv)/개수 평균 입경(Dn))는, 예를 들어, 1.1 이상 2.5 이하여도 된다. 당해 입도 분포가 2.5 이하임으로써, 압축 강도 특성 및 내열성이 입자 사이에서 편차가 적은 입자가 얻어진다. 또한, 당해 입도 분포가 2.5 이하임으로써, 예를 들어, 본 개시의 중공 입자를 첨가한 시트상의 성형체를 제조할 때에, 두께가 균일한 제품을 제조할 수 있다.

[0237] 중공 입자의 체적 평균 입경(Dv) 및 개수 평균 입경(Dn)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(Dn) 및 체적 평균 입경(Dv)으로 할 수 있다. 입도 분포는, 체적 평균 입경을 개수 평균 입경으로 나눈 값으로 한다.

[0238] 본 개시의 중공 입자의 형상은, 내부에 중공부가 형성되어 있으면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 구형, 타원구형, 부정형 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 제조의 용이함 및 내압성 등의 관점에서 구형이 바람직하다.

[0239] 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. 본 개시의 중공 입자는, 중공부를 1개 또는 2개만 갖는 입자의 비율이, 90 질량% 이상인 것이 바람직하고, 95 질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한,

중공부를 1개만 갖는 입자의 비율이, 90 질량% 이상인 것이 바람직하고, 95 질량% 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0240] 또한, 본 개시의 중공 입자가 구비하는 쉘, 및 중공부를 2개 이상 갖는 경우에 서로 인접하는 중공부를 구획하는 격벽은, 다공질상으로 되어 있어도 되지만, 내압성을 향상시키는 점에서, 밀실한 것이 바람직하다.

[0241] 본 개시의 중공 입자는, 평균 원형도가, 0.950~0.995여도 된다.

[0242] 본 개시의 중공 입자의 형상의 이미지의 일례는, 얇은 피막으로 이루어지고 또한 기체로 부푼 주머니이며, 그 단면도는 도 1의 (5) 중의 중공 입자(10)와 같다. 이 예에 있어서는, 외측에 얇은 1매의 피막이 형성되고, 그 내부가 기체로 채워진다.

[0243] 한편, 입자 형상은, 예를 들어, SEM이나 TEM에 의해 확인할 수 있다.

[0244] 또한, 본 개시의 중공 입자는, 내압성의 관점에서, 원형도가 0.85 이하인 입자의 비율이 적은 것이 바람직하다. 원형도가 0.85 이하인 입자는, 전형적으로는 패임 등의 변형이나 균열이 발생하고 있는 입자로, 본 개시에 있어서 「이형의 입자」라고 칭하는 경우가 있다. 이러한 이형의 입자는, 외압이 국소적으로 가해지기 쉬움으로써, 구상의 입자와 비교하여 내압성이 떨어진다. 또한, 이형의 입자는, 구상의 입자와 비교하여, 바인더 수지에 분산시켰을 때에 응집하기 쉬워, 분산성이 떨어진다는 문제가 있다. 이형의 입자를 바인더 수지에 분산시킨 경우에는, 응집체가 생성되기 쉽고, 응집체에 외압이 가해지기 쉬움으로써 내압성이 보다 한층 더 떨어진다. 그 때문에, 중공 입자에 포함되는 이형의 입자의 비율을 저감함으로써, 중공 입자의 분산성 및 내압성을 향상시킬 수 있다.

[0245] 본 개시의 중공 입자는, 불순물로서, 입자의 균열이나 변형 등이 발생한 원형도가 낮은 입자를 소량 포함하고 있어도 되는데, 본 개시의 중공 입자 100 질량% 중, 원형도가 0.85 이하인 입자의 비율은, 바람직하게는 10 질량% 이하, 보다 바람직하게는 7 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 4 질량% 이하, 특히 바람직하게는 3 질량% 이하이다.

[0246] 원형도는, 입자의 투영상과 동일한 면적을 갖는 원의 직경(원 면적 상당 직경)을, 입자의 투영상과 동일한 주위 길이를 갖는 원의 직경(둘레 원 상당 직경)으로 나눈 값으로서 정의된다. 입자가 완전한 구체인 경우에 원형도는 1이 되고, 입자의 표면 형상이 복잡해질수록 원형도는 작은 값이 된다.

[0247] 본 개시에 있어서, 원형도는, 플로우식 입자 상(像) 측정 장치를 사용하여, 화상 분해능 0.185 μm/픽셀로 계측된다.

[0248] 플로우식 입자 상 측정 장치로는, 예를 들어, 자스코 인터내셔널(주) 제조의 상품명 「IF-3200」을 바람직하게 사용할 수 있다. 측정 샘플은, 예를 들어, 0.10~0.12 g의 중공 입자를, 직쇄 알킬벤젠술폰산나트륨의 수용액(농도 0.3%)에 넣은 혼합액을, 초음파 세정기로 5분간 분산 처치함으로써 조제된다.

[0249] 평균 원형도는, 임의로 선택된 1000~3000개의 입자에서의 원형도의 평균값으로 한다.

[0250] 또한, 본 개시의 중공 입자는, 열분해 개시 온도가, 바람직하게는 150~400℃, 보다 바람직하게는 200~350℃이다. 열분해 개시 온도가 상기 범위에 있는 중공 입자는, 내열성이 우수하다.

[0251] 본 개시에 있어서, 중공 입자의 열분해 개시 온도는, 5% 중량 감소하였을 때의 온도로, TG-DTA 장치에 의해, 공기 분위기 하에서, 공기 유량 230 mL/분, 승온 속도 10℃/분의 조건 하에서 측정할 수 있다.

[0252] 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 호적하며, 예를 들어, 수지제 성형체용 첨가제로서 호적하게 사용된다. 또한, 본 개시의 중공 입자는, 혼련이나 사출 성형 등의 외압이 가해지는 프로세스를 거쳐도 찌부러지기 어려워, 공극률이 저하되기 어렵기 때문에, 외압이 가해지는 프로세스를 거쳐 얻어지는 성형체용의 첨가제로서 특히 호적하게 사용된다.

[0253] 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, 폴리페닐렌술파이드, 폴리에스테르, 폴리테트라플루오로에틸렌, 말레이미드 수지, 비스말레이미드트리아진 수지, 액정성 폴리에스테르 수지, 페놀 수지, 비닐에스테르 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 시아네이트에스테르 수지, 폴리에테르케톤케톤 수지, 폴리에테르이미드 수지, 폴리페닐렌옥사이드 수지, 멜라민 수지, 우레아 수지, 규소 수지, 알키

드 수지, 벤조옥사진 수지, 알릴 수지, 아닐린 수지, 아크릴 수지 등의 열가소성 수지, 열경화성 수지 또는 상온 경화성 수지를 함유하는 것이어도 된다. 한편, 수지의 종류에 따라, 적당히, 아민류, 산 무수물류, 이미다졸류, 티올류, 페놀류, 나프톨류, 벤조옥사진류, 시아네이트에스테르류, 및 카르보디이미드류 등의 경화제 또는 촉매를 혼합해도 된다.

[0254] 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.

[0255] 또한, 본 개시의 중공 입자를 함유하는 성형체는, 수지제 성형체에 한정되지 않고, 예를 들어, 고무제 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.

[0256] 또한, 본 개시의 중공 입자를 함유하는 성형체는, 탄소 섬유, 유리 섬유, 아라미드 섬유, 폴리에틸렌 섬유 등의 유기 또는 무기의 섬유를 더 함유하는 것이어도 된다. 본 개시의 중공 입자는, 열가소성 또는 열경화성 등의 수지, 혹은 고무를 사용하여 형성되는 성형체, 및 열가소성 또는 열경화성 등의 수지, 혹은 고무와 추가로 섬유를 포함하는 재료를 사용하여 형성되는 성형체에 있어서도, 필러로서 함유시킬 수 있다.

[0257] 본 개시의 중공 입자를 함유하는 수지제 성형체 또는 고무제 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.

[0258] 또한, 본 개시의 중공 입자는, 유전 특성도 우수하기 때문에, 예를 들어, 프린트 배선판 등의 전자 부품의 제조에 사용되는 절연 수지 시트에 대한 첨가제로서도 유용하다. 본 개시의 중공 입자를 함유하는 절연 수지 시트는, 예를 들어, 상술한 열가소성 수지, 열경화성 수지, 열가소성 엘라스토머, 또는 이들의 혼합물과, 본 개시의 중공 입자를 혼합한 조성물을 조제하고, 당해 조성물을, 시트상 기재의 편면 또는 양면에 도포 건조하거나, 압출 성형하거나, 혹은 전사 등에 의해, 시트상으로 성형함으로써 제조할 수 있다. 절연 수지 시트가 함유하는 수지 또는 엘라스토머가 접착성을 갖는 경우에는, 당해 절연 수지 시트를, 접착성 시트로서 사용할 수 있고, 구체적으로는 예를 들어, 본딩 시트로서 사용할 수 있다. 본딩 시트는, 다층 프린트 배선 기판을 제조하는 경우에 있어서, 도체층과 유기 절연층을 접합하기 위하여 사용되는 절연 접착층 형성 재료이다.

[0259] 또한, 본 개시의 중공 입자는, 고공극률을 갖고, 찌부러지기 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.

[0260] 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.

[0261] 또한, 본 개시의 중공 입자는, 방청제로서도 호적하게 사용된다. 본 개시의 중공 입자는, 전기 전도율을 저하시키는 첨가제로서도 유용하기 때문에, 예를 들어, 본 개시의 중공 입자를 함유하는 도료는, 강재 등의 방식성이나 방청성을 높이기 위한 방청 도료(도장 베이스, 윤활 도료 등)로서 사용할 수 있다. 또한, 방청 도료에 첨가되는 중공 입자에는, 방청 첨가제를 내포시킬 수도 있다.

[0262] [실시예]

[0263] 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.

[0264] [실시예 1]

[0265] (1) 혼합액 조제 공정

[0266] 먼저, 하기 재료를 혼합하여 유상으로 하였다.

[0267] 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 25 부

[0268] 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트 30 부

[0269] 디비닐벤젠 26 부

[0270] 에틸비닐벤젠 19 부

[0271] 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)(유용성 중합 개시제) 3 부

[0272] 소수성 용제: 헥산 100 부

[0273] 한편으로, 교반조에 있어서, 실온 하에서, 이온 교환수 494 부에 염화마그네슘(수용성 다가 금속염) 17.1 부를 용해한 수용액에, 이온 교환수 121 부에 수산화나트륨(수산화 알칼리 금속) 12.1 부를 용해한 수용액을 교반 하에서 서서히 첨가하여, 수산화마그네슘콜로이드(난수용성의 금속 수산화물 콜로이드) 분산액(수산화마그네슘 4 부)을 조제하고, 수상으로 하였다.

[0274] 얻어진 수상과 유상을 혼합함으로써, 혼합액을 조제하였다.

[0275] (2) 현탁 공정

[0276] 상기 혼합액 조제 공정에서 얻은 혼합액을, 분산기(프라이믹스사 제조, 제품명: 호모믹서)에 의해, 회전수 4,000 rpm의 조건 하에서 1분간 교반하여 현탁시켜, 소수성 용제를 내포한 단량체 조성물의 액적이 수중에 분산된 현탁액을 조제하였다.

[0277] (3) 중합 공정

[0278] 상기 현탁 공정에서 얻은 현탁액을, 질소 분위기 하, 65℃의 온도 조건 하에서 1시간 30분 교반해 중합 반응을 행하여, 소수성 용제를 내포한 전구체 입자를 포함하는 전구체 조성물을 얻었다.

[0279] (4) 세정 공정 및 고액 분리 공정

[0280] 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.

[0281] (5) 용제 제거 공정

[0282] 상기 고액 분리 공정에서 얻어진 전구체 입자를, 진공 건조기로, 200℃, 질소 분위기의 조건 하에서 12시간 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.

[0283] [실시예 2]

[0284] 실시예 1에 있어서, 상기 「(1) 혼합액 조제 공정」에서, 헥산의 첨가량을 표 1에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 순서로, 실시예 2의 중공 입자를 얻었다.

[0285] [실시예 3~4]

[0286] 실시예 1에 있어서, 상기 「(1) 혼합액 조제 공정」에서, 중합성 단량체의 종류 및 첨가량을 표 1에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 순서로, 실시예 3~4의 중공 입자를 얻었다.

[0287] [실시예 5]

[0288] 실시예 1에 있어서, 상기 「(1) 혼합액 조제 공정」에서, 염화마그네슘 및 수산화나트륨의 첨가량을 조절하여 수상(수산화마그네슘콜로이드 분산액) 중의 수산화마그네슘량을 10 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 순서로, 실시예 5의 중공 입자를 얻었다.

[0289] [실시예 6]

[0290] 실시예 1에 있어서, 상기 「(1) 혼합액 조제 공정」에서, 수상 중의 이온 교환수의 양을 합계로 780 부가 되도

록 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 순서로, 실시예 6의 중공 입자를 얻었다.

[0291] [실시예 7~8]

[0292] 실시예 1에 있어서, 상기 「(1) 혼합액 조제 공정」에서, 중합성 단량체의 종류 및 첨가량, 그리고 소수성 용제의 종류 및 첨가량을 표 1에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 순서로, 실시예 7~8의 중공 입자를 얻었다.

[0293] [비교예 1]

[0294] 먼저, 하기 재료를 혼합하여 유상으로 하였다.

[0295] 메타크릴산 5 부

[0296] 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 65 부

[0297] 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트 30 부

[0298] 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)(유용성 중합 개시제) 3 부

[0299] 소수성 용제: 시클로헥산 187 부

[0300] 한편으로, 이온 교환수 615 부에, 계면 활성제 3.0 부를 첨가하여 혼합한 혼합물을 수상으로 하였다.

[0301] 상기에서 얻은 수상과 유상을 혼합함으로써, 혼합액을 조제하였다.

[0302] 상기 혼합액을, 인라인형 유화 분산기(타이헤이요 기공사 제조, 제품명: 마일더)에 의해, 회전수 15,000 rpm의 조건 하에서 교반하여 현탁시켜, 소수성 용제를 내포한 중합성 단량체 액적이 수중에 분산된 현탁액을 조제하였다.

[0303] 상기 현탁액을, 질소 분위기에서 65℃의 온도 조건 하에서 4시간 교반해 중합 반응을 행하여, 소수성 용제를 내포한 전구체 입자를 포함하는 전구체 조성물을 얻었다.

[0304] 상기 전구체 조성물에, 75℃의 온도 조건 하에서, 질소 2 L/min을 4시간 버블링함으로써, 전구체 입자가 내포하는 소수성 용제를 제거하고, 물을 함유하는 중공 입자의 슬러리를 얻었다. 그 후, 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, 60℃에서 5시간 건조시킴으로써, 입자에 함유되어 있던 물을 제거하고, 비교예 1의 중공 입자를 얻었다.

[0305] [비교예 2]

[0306] 실시예 1에 있어서, 상기 「(1) 혼합액 조제 공정」을 하기와 같이 변경하고, 상기 「(3) 중합 공정」에서, 중합 반응의 시간을 4시간으로 변경하고, 상기 「(5) 용제 제거 공정」에서 가열 처리의 시간을 6시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 순서로, 비교예 2의 중공 입자를 얻었다.

[0307] 비교예 2에 있어서, 혼합액 조제 공정은 하기와 같이 행하였다.

[0308] 먼저, 하기 재료를 혼합한 혼합물을 유상으로 하였다.

[0309] 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 100 부

[0310] 극성 수지(MMA/AA/EA 공중합체) 2 부

[0311] 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)(유용성 중합 개시제) 3 부

[0312] 소수성 용제: 시클로헥산 207 부

[0313] 한편으로, 교반조에 있어서, 실온 하에서, 이온 교환수 225 부에 염화마그네슘(수용성 다가 금속염) 7.8 부를 용해한 수용액에, 이온 교환수 55 부에 수산화나트륨(수산화 알칼리 금속) 5.5 부를 용해한 수용액을 교반 하에서 서서히 첨가하여, 수산화마그네슘콜로이드(난수용성의 금속 수산화물 콜로이드) 분산액(수산화마그네슘 4 부)을 조제하고, 수상으로 하였다.

[0314] 얻어진 수상과 유상을 혼합함으로써, 혼합액을 조제하였다.

[0315] [비교예 3]

[0316] 비교예 2에 있어서, 상기 「(1) 혼합액 조제 공정」에서, 시클로헥산의 첨가량을 187 부로 변경하고, 수상 중의 이온 교환수의 양을 합계로 615 부가 되도록 변경한 것 이외에는, 비교예 2와 동일한 순서로, 비교예 3의 중공 입자를 얻었다.

[0317] 한편, 비교예 2 및 비교예 3에서 사용한 극성 수지(MMA/AA/EA 공중합체)는, 이하의 순서에 의해 합성하였다.

[0318] 반응 용기 내에 톨루엔 200 부를 투입하고, 톨루엔을 교반하면서 반응 용기 내를 충분히 질소로 치환한 후, 90℃로 승온시키고, 그 후 메타크릴산메틸(MMA) 96.2 부, 아크릴산(AA) 0.3 부, 아크릴산에틸(EA) 3.5 부, 및 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트(닛폰 유지사 제조, 상품명: 퍼부틸 O) 2.8 부의 혼합 용액을, 2시간에 걸쳐 반응 용기 중에 적하하였다. 또한, 톨루엔 환류 하에서 10시간 유지함으로써, 중합을 완료시키고, 그 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하여, 극성 수지(MMA/AA/EA 공중합체, 수평균 분자량 10000)를 얻었다.

[0319] [평가]

[0320] 각 실시예 및 각 비교예에서 얻은 중공 입자에 대하여, 이하의 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0321] 1. 중공 입자의 체적 평균 입경

[0322] 입도 분포 측정기(베크만·쿨터사 제조, 제품명: 멀티사이저 4e)를 사용하여 중공 입자의 체적 평균 입경을 측정하였다. 측정 조건은, 애퍼처 직경: 50 μm, 분산 매체: 아이소톤 II(: 제품명), 농도 10%, 측정 입자 개수: 100,000개로 하였다.

[0323] 구체적으로는, 입자 샘플 0.2 g을 비커에 취하고, 그 안에 분산제로서 계면 활성제 수용액(후지 필름사 제조, 제품명: 드라이웰)을 첨가하였다. 거기에, 분산 매체를 2 ml 더 첨가하고, 입자를 습윤시킨 후, 분산 매체를 10 ml 첨가하고, 초음파 분산기로 1분간 분산시키고 나서 상기 입도 분포 측정기에 의한 측정을 행하였다.

[0324] 2. 중공 입자의 밀도 및 공극률

[0325] 2-1. 중공 입자의 겉보기 밀도의 측정

[0326] 먼저, 용량 100 cm^3의 메스 플라스크에 약 30 cm^3의 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, 상기 식(I)에 기초하여, 중공 입자의 겉보기 밀도 D_1(g/cm^3)을 계산하였다.

[0327] 2-2. 중공 입자의 진밀도의 측정

[0328] 미리 중공 입자를 분쇄한 후, 용량 100 cm^3의 메스 플라스크에 중공 입자의 분쇄편을 약 10 g 충전하고, 충전한 분쇄편의 질량을 정확하게 칭량하였다.

[0329] 다음은, 상기 겉보기 밀도의 측정과 마찬가지로 이소프로판올을 메스 플라스크에 첨가하고, 이소프로판올의 질량을 정확하게 칭량하고, 상기 식(II)에 기초하여, 중공 입자의 진밀도 D_0(g/cm^3)을 계산하였다.

[0330] 2-3. 공극률의 산출

[0331] 중공 입자의 겉보기 밀도 D_1과 진밀도 D_0으로부터, 상기 식(III)에 기초하여, 중공 입자의 공극률을 계산하였다.

[0332] 3. 중공 입자의 쉘의 두께

[0333] 중공 입자의 체적 평균 입자경 R 및 공극률을 이용하여 상기 식(1)로부터 중공 입자의 내경 r을 산출하고, 당해 내경 r 및 체적 평균 입자경 R을 이용하여 상기 식(2)로부터, 중공 입자의 쉘의 두께를 산출하였다.

[0334] 4. 프레스 시험 후의 공극 잔존율

[0335] 중공 입자에 대하여, 하기 프레스 시험 방법에 따라 공극 잔존율을 측정하였다.

[0336] [프레스 시험 방법]

[0337] 200℃로 가열한 핫 플레이트로 중공 입자 0.1 g과, 폴리프로필렌 수지(닛폰 폴리프로필렌사 제조, 제품명: 노바텍 PP, 그레이드: MA1B) 0.9 g을 용융, 혼합하여 혼합물을 얻었다. 얻어진 혼합물을 직경 14 mm의 열 프레스기

용 금형(애즈 원사 제조)에 넣고, 금형째 200℃의 건조기로 15분간 가열한 후, 스패츌러로 교반하였다. 이어서, 교반 후의 혼합물로 충전된 금형을 80℃로 설정한 열 프레스기(애즈 원사 제조, 모델 번호: H300-15)에 설치하고, 80℃의 실린더를 금형에 넣어 정치하였다. 금형 표면의 온도가 140℃로 내려간 시점에서, 프레스압 60 MPa(프레스기의 실린더압은 4 MPa)로 가압함으로써, 직경 14 mm, 두께 8 mm의 원반상의 성형체를 얻었다. 얻어진 원반상의 성형체를 금형으로부터 취출하고, 200℃의 프레스기를 사용하여 1 MPa 이하의 압력으로 가압함으로써, 두께 0.3 mm의 시트상으로 하여, 시트상 성형체를 얻었다.

[0338] 얻어진 시트상 성형체에 포함되는 중공 입자의 공극 잔존율을, 하기 식(A)에 의해 산출하여, 프레스 시험 후의 공극 잔존율로 하였다.

[0339] 식(A):

[0340] 공극 잔존율(%) = {(c - a)/(c - b)} × 100

[0341] 상기 식(A)에 있어서, a는 성형체의 비중, b는 공극을 유지하였다고 가정한 성형체의 비중(계산값), c는 모든 중공 입자가 찌부러졌다고 가정한 성형체의 비중(계산값)을 각각 나타낸다.

[0342] 공극 잔존율의 산출에 이용한 시트상 성형체의 비중(상기 식(A) 중의 a)은, JIS K 7112에 준거하여 수중 치환법으로 측정하였다.

[0343] 공극을 유지하였다고 가정한 성형체의 비중(상기 식(A) 중의 b)은, 하기 식(B)에 의해 산출하였다.

[0344] 식(B):

[0345] $b = 1/\{(P_A/P_G) + (R_A/R_G)\}$

[0346] 상기 식(B)에 있어서, P_A는 중공 입자의 첨가량, P_G는 중공 입자의 비중(겉보기 밀도 D_1), R_A는 폴리프로필렌 수지의 첨가량, R_G는 폴리프로필렌 수지의 비중을 각각 나타낸다.

[0347] 모든 중공 입자가 찌부러졌다고 가정한 성형체의 비중(상기 식(A) 중의 c)은, 하기 식(C)에 의해 산출하였다.

[0348] 식(C):

[0349] $c = [R_G \times R_A + \{D_0 \times P_A \times (1 - P_V/100)\}]/\{R_A + P_A \times (1 - P_V/100)\}$

[0350] 상기 식(C)에 있어서, R_A는 폴리프로필렌 수지의 첨가량, R_G는 폴리프로필렌 수지의 비중, D_0은 중공 입자의 진밀도 D_0, P_A는 중공 입자의 첨가량, P_V는 중공 입자의 공극률(%)을 각각 나타낸다.

[0351] 5. 사출 성형 후의 공극 잔존율

[0352] 중공 입자 10 부와, 폴리프로필렌 수지(닛폰 폴리프로필렌사 제조, 제품명: 노바텍 PP, 그레이드: MA1B(230℃에서의 MFR: 21 g/min)) 90 부를, 블렌더로 혼합하고, 이어서, 2축 혼련기(토시바 기계사 제조, 제품명: TEM-35B)에 의해, 이하의 혼련 조건으로 혼련하여, 압출하고, 펠릿화하여, 수지 조성물의 펠릿을 얻었다.

[0353] <혼련 조건>

[0354] 스크루 직경: 37 mm, L/D = 32

[0355] 스크루 회전수: 250 rpm

[0356] 수지 온도: 190℃

[0357] 피드 레이트: 6 kg/시간

[0358] 얻어진 수지 조성물의 펠릿을, 80℃에서 6시간 가열하여 건조시키고, 이어서 사출 성형 장치를 사용하여, 이하의 성형 조건으로, 치수 80 mm × 10 mm × 두께 4 mm의 성형체를 얻었다.

[0359] <성형 조건>

[0360] 실린더 온도: 200℃

[0361] 금형 온도: 70℃

[0362] 사출 압력: 70 MPa

[0363] 보압: 30 MPa

[0364] 사출 성형에 의해 얻어진 성형체에 포함되는 중공 입자의 공극 잔존율을, 상기 식(A)에 의해 산출하였다. 사출 성형에 의해 얻어진 성형체의 비중(상기 식(A) 중의 a)은, JIS K 7112에 준거하여 수중 치환법으로 측정하였다. 공극을 유지하였다고 가정한 성형체의 비중(상기 식(A) 중의 b), 및 모든 중공 입자가 찌부러졌다고 가정한 성형체의 비중(상기 식(A) 중의 c)은, 상기 프레스 시험 후의 공극 잔존율의 계산에 이용한 값과 동일한 값을 이용하였다.

표 1

[0365]

표 1			실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	비교예 1	비교예 2	비교예 3
중합성 단량체	가교성 단량체	에틸렌글리콜 디메타크릴레이트	25	25	50		25	25	70	80	65	100	100
		트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트	30	30			30	30	30		30		
		펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트			20	20				20			
		디비닐벤젠	26	26	17	45	26	26					
	비가교성 단량체	메타크릴산									5		
		에틸비닐벤젠	19	19	13	34	19	19					
유용성 중합 개시제			3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
소수성 용제		시클로헥산							120	120	187	207	187
		헥산	100	159	100	100	100	100					
첨가제		극성 수지										2	2
분산 안정제		수산화마그네슘	4	4	4	4	10	4	4	4		4	4
		계면 활성제									3		
이온 교환수			615	615	615	615	615	780	615	615	615	280	615
중공 입자 물성		체적 평균 입경 (μm)	11.8	10.1	12.2	10.3	6.2	15.1	10.5	9.7	2.8	5.5	10.3
		쉘의 두께 (μm)	0.79	0.57	0.82	0.69	0.41	1.01	0.70	0.65	0.16	0.25	0.58
		겉보기 밀도 D_1 (g/cm^3)	0.42	0.36	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.36	0.30	0.36
		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
		공극률(%)	65	70	65	65	65	65	65	65	70	75	70
		프레스 시험 후의 공극 잔존율(%)	100	90	100	100	90	100	80	85	20	10	30
		사출 성형 후의 공극 잔존율(%)	95	80	95	95	80	95	75	80	10	5	25

[0366] 표 1에는, 각 재료의 첨가량(질량부), 및 각 측정 또는 평가의 결과를 나타낸다.

[0367] 한편, 표 1에 나타내는 프레스 시험 후의 공극 잔존율 및 사출 성형 후의 공극 잔존율은, 샘플수 10(n = 10)의 평균값이다. 각 실시예 및 각 비교예에 있어서, 프레스 시험 후의 공극 잔존율의 변동 계수는 0.006 이하였다. 이에 의해, 상기 프레스 시험 방법이, 고정밀도의 시험 방법인 것이 나타났다.

[0368] [고찰]

[0369] 비교예 1~3에서 얻어진 중공 입자는, 프레스 시험 후의 공극 유지율이 낮아, 내압성이 떨어져 있고, 사출 성형 후의 공극 유지율도 낮았다. 비교예 1, 2에서는, 사용한 중합성 단량체의 조성에 의해, 강도가 우수한 쉘이 형성되지 않고, 또한 쉘의 두께가 얇았던 것에 의해, 중공 입자의 내압성이 떨어져 있었다고 추정된다. 비교예 3에서는, 비교예 2와 동일한 중합성 단량체를 사용하고 쉘 두께를 실시예와 같은 정도로 하였으나, 얻어진 중공 입자는, 각 실시예에서 얻어진 중공 입자와 비교하여, 내압성이 떨어져 있었다. 이에 의해, 중공 입자의 내압성을 충분히 향상시키기 위해서는, 쉘 두께뿐만 아니라, 쉘의 형성에 사용하는 중합성 단량체의 조성 등을 조절할 필요가 있는 것을 알 수 있다.

[0370] 한편, 각 실시예에서 얻어진 중공 입자는, 중공부를 갖는 구상의 입자로, 50% 이상의 높은 공극률을 가지면서, 프레스 시험 후의 공극 유지율이 80% 이상으로 높아, 내압성이 우수하고, 사출 성형 후의 공극 유지율도 높았다. 각 실시예에서는, 쉘의 형성에 사용하는 중합성 단량체의 조성, 제조 과정에서 입자에 내포시키는 소수성 용제의 종류, 중공 입자의 입경 등을 조절한 것에 의해, 내압성이 우수한 중공 입자가 얻어졌다고 추정된다. 그 중에서도, 실시예 1~6에서 얻어진 중공 입자는, 프레스 시험 후의 공극 잔존율 및 사출 성형 후의 공극 잔존율이 높아, 내압성이 특히 우수하였다. 실시예 1~6에서는, 중합성 단량체로서 아크릴계 단량체 및 탄화수소 단량체의 조합을 사용하고, 소수성 용제로서 사슬형 탄화수소계 용제를 사용한 것에 의해 쉘의 균일성이 향상된 결과, 내압성이 향상되었다고 추정된다.

[0371] 한편, 각 실시예에서 얻어진 중공 입자에 대하여, 임의의 3000개의 입자를 조사한 결과, 어느 실시예에 있어서도, 원형도가 0.85 이하인 입자의 비율이 10 질량% 이하이고, 중공부를 1개 또는 2개만 갖는 입자의 비율이 90 질량% 이상이었다.

부호의 설명

[0372] 1 수계 매체

2 저극성 재료

4a 소수성 용제

4b 소수성 용제 이외의 재료

6 쉘

7 중공부

8 액적

9 전구체 입자

10 중공부가 기체로 채워진 중공 입자

도면

도면1

