(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0055524
(43) 공개일자 2025년04월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 212/36 (2006.01) *B01J 13/14* (2006.01)
C08F 2/18 (2006.01) *C08F 2/44* (2006.01)
C08F 212/12 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
C08L 25/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 212/36 (2013.01)
B01J 13/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2025-7005247
(22) 출원일자(국제) 2023년07월14일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2025년02월18일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/026013
(87) 국제공개번호 WO 2024/048093
국제공개일자 2024년03월07일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-136909 2022년08월30일 일본(JP)

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

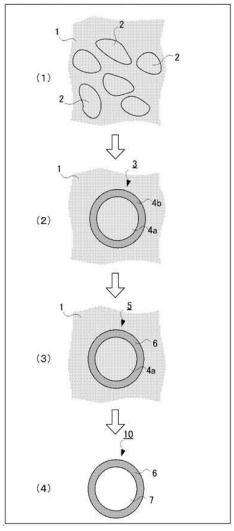
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **중공 입자, 수지 조성물, 및 성형체**

(57) 요 약

유전 정접이 저감되고, 성능 안정성이 향상된 중공 입자를 제공한다. 적어도 1종의 중합체를 포함하는 쉘, 및 당해 쉘에 둘러싸인 중공부를 구비하는 중공 입자로서, 상기 쉘에 포함되는 전체 중합체를 구성하는 전체 단량체 단위 100 질량% 중, 비가교성 단량체 단위의 함유량이 15 질량% 이상 60 질량% 이하이고, 주파수 10 GHz에서의 유전 정접이 5.00×10^{-4} 이하인, 중공 입자.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08F 2/18 (2013.01)
C08F 2/44 (2013.01)
C08F 212/12 (2013.01)
C08L 101/00 (2013.01)
C08L 25/02 (2013.01)
C08L 2205/20 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

적어도 1종의 중합체를 포함하는 쉘, 및 당해 쉘에 둘러싸인 중공부를 구비하는 중공 입자로서,

상기 쉘에 포함되는 전체 중합체를 구성하는 전체 단량체 단위 100 질량% 중, 비가교성 단량체 단위의 함유량이 15 질량% 이상 60 질량% 이하이고,

주파수 10 GHz에서의 유전 정접이 5.00×10^{-4} 이하인, 중공 입자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 쉘에 포함되는 전체 중합체의 잔류 이중 결합률이 15.0% 이하인, 중공 입자.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 쉘이, 비가교성 단량체의 중합체에서 유래하는 구조를 포함하는, 중공 입자.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 비가교성 단량체의 중합체가, 방향족 모노비닐 단량체 단위로 이루어지는 중합체, 및 방향족 모노비닐 단량체 단위와 디엔계 단량체 단위로 이루어지는 중합체에서 선택되는 적어도 1종의 중합체인, 중공 입자.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

주파수 10 GHz에서의 비유전율이 1.00 이상 1.40 이하인, 중공 입자.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 쉘에 포함되는 전체 중합체가 탄화수소 중합체인, 중공 입자.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

공극률이 70% 이상인, 중공 입자.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

원형도가 0.85 이하인 입자의 비율이 5 질량% 이하인, 중공 입자.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서,

체적 평균 입경이 1.0 μm 이상 10.0 μm 이하인, 중공 입자.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서,

입도 분포(체적 평균 입경(Dv)/개수 평균 입경(Dn))가 1.00 이상 1.40 이하인, 중공 입자.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 중공 입자와, 매트릭스 수지를 함유하는, 수지 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 중공 입자와, 매트릭스 수지의 고화물을 함유하는, 성형체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시는, 중공 입자, 그리고 당해 중공 입자를 함유하는 수지 조성물 및 성형체에 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] 전기 또는 전자 등의 분야에서는, 절연 재료를 저유전율화 및 저유전정접화시킬 목적에서, 절연 재료에 중공 입자를 첨가하는 것이 시도되고 있다.

[0004] 예를 들어, 특허문헌 1에는, 저유전율의 유기 절연재에 사용되는 중공 가교 수지 입자로서, 가교성 단량체 1 ~ 100 중량%와 비가교성 단량체 0 ~ 99 중량%를 중합하여 얻어지는 입자로서(여기서, 가교성 단량체와 비가교성 단량체의 합계는 100 중량%로 한다), 평균 입자경이 0.03 ~ 10㎛이고, 또한 입자에 존재하는 평균 금속 이온 농도가 50ppm 이하인, 중공 가교 수지 입자가 개시되어 있다. 특허문헌 1의 중공 가교 수지 입자는, 유화제(계면 활성제)를 사용하여 단량체를 수중에 분산시켜, 시드 중합함으로써 제조되고 있다.

[0005] 특허문헌 2에는, 계면 활성제를 포함하는 수용액에, 방향족계 가교성 모노머(a), 방향족계 단관능 모노머(b), 특정한 구조를 갖는 (메트)아크릴산에스테르계 모노머(c), 측쇄 결정성 폴리올레핀, 중합 개시제, 및 유기 용매를 포함하는 유기 혼합 용액을 분산시켜, 현탁 중합시킴으로써 얻어지는 중공 입자가 개시되어 있다.

[0006] 특허문헌 3에는, 난수용성의 금속 수산화물 콜로이드인 수상에, 가교성 단량체의 함유량이 70 질량% 이상인 탄화수소 단량체와, 탄소수 5 ~ 8의 탄화수소계 용제와, 중합 개시제를 포함하는 유상을 분산시켜, 현탁 중합시킴으로써 얻어지는 중공 입자가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2000-313818호

(특허문헌 0002) 국제 공개 제2021/085189호

(특허문헌 0003) 국제 공개 제2022/092076호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 각종 재료를 저유전정접화시킬 목적에서 첨가되는 중공 입자는, 유전 정접이 보다 낮은 것이 바람직하다.

[0009] 또한, 쉘이 중합체로 형성된 중공 입자는, 고습 환경하 또는 장기 보존 후 등에 있어서, 중공 입자 자체의 유전

특성이 악화되기 쉽다는 문제나, 중공 입자를 함유시킨 전자 회로 기판에 있어서, 이온 마이그레이션 등의 이상이 발생하기 쉽다는 문제가 있다. 그 때문에, 성능 안정성이 우수한 중공 입자가 요구되고 있다.

[0010] 본 개시의 과제는, 유전 정접이 저감되고, 성능 안정성이 향상된 중공 입자를 제공하는 것이다.

[0011] 또한 본 개시는, 상기 중공 입자를 함유함으로써 유전 정접이 저감되면서도, 성능 안정성의 저하가 억제된 수지 조성물 및 성형체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명자는, 쉘이 중합체로 형성된 중공 입자에 있어서, 쉘에 포함되는 비가교성 단량체 단위의 함유량을 특정한 범위 내로 한 경우에, 유전 정접을 저감시키고, 성능 안정성을 향상시킬 수 있는 것을 알아내어, 본 개시에 이르렀다.

[0013] 본 개시는, 적어도 1종의 중합체를 포함하는 쉘, 및 당해 쉘에 둘러싸인 중공부를 구비하는 중공 입자로서,

[0014] 상기 쉘에 포함되는 전체 중합체를 구성하는 전체 단량체 단위 100 질량% 중, 비가교성 단량체 단위의 함유량이 15 질량% 이상 60 질량% 이하이고,

[0015] 주파수 10 GHz에서의 유전 정접이 5.00×10^{-4} 이하인, 중공 입자를 제공한다.

[0016] 본 개시의 중공 입자에 있어서는, 상기 쉘에 포함되는 전체 중합체의 잔류 이중 결합률이 15.0% 이하인 것이 바람직하다.

[0017] 본 개시의 중공 입자에 있어서는, 상기 쉘이 비가교성 단량체의 중합체에서 유래하는 구조를 포함하고 있어도 된다.

[0018] 상기 비가교성 단량체의 중합체는, 방향족 모노비닐 단량체 단위로 이루어지는 중합체, 및 방향족 모노비닐 단량체 단위와 디엔계 단량체 단위로 이루어지는 중합체에서 선택되는 적어도 1종의 중합체인 것이 바람직하다.

[0019] 본 개시의 중공 입자에 있어서는, 주파수 10 GHz에서의 비유전율이 1.00 이상 1.40 이하인 것이 바람직하다.

[0020] 본 개시의 중공 입자에 있어서는, 상기 쉘에 포함되는 전체 중합체가 탄화수소 중합체인 것이 바람직하다.

[0021] 본 개시의 중공 입자에 있어서는, 공극률이 70% 이상인 것이 바람직하다.

[0022] 본 개시의 중공 입자에 있어서는, 원형도가 0.85 이하인 입자의 비율이 5 질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0023] 본 개시의 중공 입자에 있어서는, 체적 평균 입경이 1.0 μm 이상 10.0 μm 이하인 것이 바람직하다.

[0024] 본 개시의 중공 입자에 있어서는, 입도 분포(체적 평균 입경(Dv)/개수 평균 입경(Dn))가 1.00 이상 1.40 이하인 것이 바람직하다.

[0025] 또한 본 개시는, 상기 본 개시의 중공 입자와, 매트릭스 수지를 함유하는, 수지 조성물을 제공한다.

[0026] 또한 본 개시는, 상기 본 개시의 중공 입자와, 매트릭스 수지의 고화물을 함유하는, 성형체를 제공한다.

발명의 효과

[0027] 상기와 같은 본 개시에 의하면, 종래의 중공 입자보다 유전 정접이 낮고, 성능 안정성이 향상된 중공 입자를 제공할 수 있다.

[0028] 또한 본 개시는, 상기 중공 입자를 함유함으로써 유전 정접이 저감되면서도, 성능 안정성의 저하가 억제된 수지 조성물 및 성형체를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 개시의 중공 입자의 제조 방법의 일례를 설명하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 본 개시의 중공 입자는, 적어도 1종의 중합체를 포함하는 쉘, 및 당해 쉘에 둘러싸인 중공부를 구비하는 중공 입자로서,

[0031] 상기 쉘에 포함되는 전체 중합체를 구성하는 전체 단량체 단위 100 질량% 중, 비가교성 단량체 단위의 함유량이 15 질량% 이상 60 질량% 이하이고,

[0032] 주파수 10 GHz에서의 유전 정접이 5.00×10^{-4} 이하인 것을 특징으로 한다.

[0033] 본 개시의 중공 입자의 쉘이 함유하는 중합체는, 복수의 단량체 단위에 의해 구성된다. 본 개시에 있어서 「단량체 단위」는, 중합성 단량체에 대응하는 구조 단위이다. 중합성 단량체는, 중합 반응할 수 있는 관능기(본 개시에 있어서 간단히 「중합성 관능기」라고 칭하는 경우가 있다)를 갖는 화합물이다.

[0034] 본 개시의 중공 입자의 쉘이 포함하는 단량체 단위는, 쉘 원료에 포함되는 중합성 단량체에서 유래하는 것이어도 되고, 쉘 원료에 포함되는 미리 준비한 중합체를 구성하는 각 단량체 단위에서 유래하는 것이어도 된다. 한편, 본 개시에 있어서, 쉘에 포함되는 중합체의 원료를 「쉘 원료」라고 칭하고, 중합 개시제는 쉘 원료에는 포함되지 않는 것으로 한다. 본 개시에 있어서, 「쉘 원료 조성물」이란, 쉘 원료를 함유하는 조성물이다. 본 개시의 중공 입자를 제조할 때에 사용되는 쉘 원료는, 적어도 중합성 단량체를 포함하고, 중합성 단량체와 함께, 중합성 단량체를 미리 중합시킨 중합체를 포함하는 것이어도 된다.

[0035] 본 개시의 중공 입자의 쉘은, 쉘 원료 중의 중합성 단량체의 부가 중합에 의해 형성된다. 한편, 쉘 원료에 포함되는 미리 준비한 중합체는, 부가 중합, 산화 중합, 중축합 반응, 또는 개환 중합 등의 공지의 중합 반응, 혹은 이들 중합 반응의 조합에 의해 얻어지는 중합체일 수 있다. 그 때문에, 본 개시의 중공 입자의 쉘이 포함하는 단량체 단위는, 전형적으로는, 부가 중합 반응에 의해 형성된 구조 단위이지만, 미리 행하여진 그 밖의 중합 반응에 의해 형성된 구조 단위를 단량체 단위로서 포함하는 경우가 있다. 한편, 본 개시에 있어서, 부가 중합할 수 있는 관능기는, 특별히 한정은 되지 않지만, 전형적으로는, 에틸렌성 불포화 결합을 포함하는 중합성 관능기이다.

[0036] 본 개시에서는, 중합성 관능기를 1개만 갖는 중합성 단량체를 비가교성 단량체라고 칭하고, 중합성 관능기를 2개 이상 갖는 중합성 단량체를 가교성 단량체라고 칭한다. 여기서, 중합성 관능기로는, 중합 반응에 따른 관능기만을 고려한다. 가교성 단량체는, 중합 반응에 의해 중합체 중에 가교 결합을 형성하는 것이 가능하다. 비가교성 단량체는, 통상, 중합체 중에 가교 결합을 형성하지 않는다.

[0037] 본 개시의 중공 입자는, 쉘에 포함되는 비가교성 단량체 단위의 함유량이 상기 특정한 범위 내가 되는 쉘 원료를 사용하여, 쉘을 형성할 때의 중합 반응의 조건을 종래보다 고온 또한 장시간으로 함으로써, 저유전정접을 실현한 중공 입자이다.

[0038] 유전 정접은 「전기장이 인가되었을 때에 그 에너지의 일부가 열이 되어 손실되는 정도」이다. 중공 입자에 있어서는, 쉘의 분자 운동을 억제시킴으로써, 에너지 로스를 억제할 수 있기 때문에, 유전 정접을 저하시킬 수 있다. 본 개시의 중공 입자의 쉘의 주성분인 중합체에 있어서는, 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 주쇄 또는 측쇄의 말단에 있어서 분자 운동이 활발해지기 쉽다. 그 때문에, 쉘의 분자 운동을 억제하기 위해서는, 중합체의 말단을 줄이는 것이 효과적이다. 그리고, 쉘에 포함되는 중합체의 말단을 줄이기 위해서는, 중합체의 분기를 억제하여, 중합체의 말단에 있는 중합성 불포화 이중 결합의 가교 반응(이하에 있어서, 간단히 「말단의 가교 반응」이라고 칭하는 경우가 있다)을 촉진시키는 것이 효과적이다.

[0039] 본 개시에서는, 쉘에 포함되는 비가교성 단량체 단위의 함유량이 상기 특정한 범위 내가 되는 쉘 원료를 사용함으로써, 중합체의 분기를 억제할 수 있어, 말단의 가교 반응이 촉진된다고 추정된다. 말단의 가교 반응이 촉진되는 이유로는, 중합체의 분기가 억제됨으로써, 입체 장해가 작아져, 중합체끼리가 반응하기 쉬워지기 때문이라고 추정된다.

[0040] 본 개시의 중공 입자에서는, 중합체의 분기가 억제되어, 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 중합체의 말단이 줄어든 것에 의해, 쉘의 분자 운동이 억제되고, 또한, 쉘을 구성하는 중합체끼리의 얽힘이 일어남으로써, 쉘의 분자 운동이 보다 한층 더 억제되어 있다고 추정된다.

[0041] 또한, 공기층은 유전 정접이 0이기 때문에, 중공 입자 내의 공기층의 비율이 클수록, 중공 입자의 유전 정접은 낮아진다. 그러나, 쉘에 포함되는 비가교성 단량체 단위의 함유량이 상기 특정한 범위 내가 되는 쉘 원료를 사용하면, 얻어지는 중공 입자에 패임이 발생하기 쉽기 때문에, 공극률을 높여 공기층의 비율을 크게 하는 것이 곤란하다. 이에 대하여, 본 개시에서는, 쉘에 포함되는 비가교성 단량체 단위의 함유량이 상기 특정한 범위 내가 되는 쉘 원료를 사용해도, 쉘을 형성하기 위한 중합 반응을, 종래보다 고온 또한 장시간에 행함으로써, 입자의 패임이 억제되는 것을 알아냈다. 이것은, 비가교성 단량체 단위의 함유량이 상기 범위 내가 되는 쉘 원료를

사용하면, 중합 온도를 고온으로 해도, 중합체의 분기가 억제됨으로써 쉘을 형성할 때에 중합체가 석출되는 속도가 알맞게 느려져, 쉘의 형성이 균일하게 진행되기 때문이라고 추정된다.

[0042] 본 개시의 중공 입자는, 이와 같이, 쉘의 분자 운동이 억제되어 있고, 또한, 입자의 패임이 억제되어, 충분한 공극률을 가질 수 있음으로써, 주파수 10 GHz에서의 유전 정접이 5.0×10^{-4} 이하라는 저유전정접이 달성된다.

[0043] 또한, 본 개시의 중공 입자는, 충분한 공극률을 갖는 것이기 때문에, 유전 정접뿐만 아니라, 비유전율이 낮아, 우수한 유전 특성을 갖는다. 한편, 본 개시에 있어서는, 비유전율 및 유전 정접이 낮을수록, 유전 특성이 양호하다고 한다.

[0044] 또한, 본 개시의 중공 입자는 성능 안정성이 우수하기 때문에, 고습 환경하 또는 장기 보존 후 등에 있어서도, 중공 입자 자체의 유전 특성이 악화되기 어렵고, 본 개시의 중공 입자를 함유시킨 전자 회로 기판은, 이온 마이그레이션이 발생하기 어렵다. 종래의 중공 입자의 성능 안정성이 불충분한 것은, 쉘에 포함되는 중합체가, 공기 중의 오존의 영향에 의해 산화 열화되기 때문이라고 추정된다. 중합체의 산화 열화는, 중합체에 포함되는 중합성 불포화 이중 결합의 오존 산화에 의해 발생한다. 보다 구체적으로는, 결합력이 약한 불포화 이중 결합의 β 위치에 위치하는 수소를 빼냄으로써 발생한 탄소 라디칼에, 공기 중의 산소가 부가되어 산화 반응이 일어난다. 이러한 중합체의 산화 열화에 의해, 쉘 중의 산소 원자의 함유량이 증대되는 결과, 중공 입자의 유전 특성이 악화된다고 생각된다. 또한, 쉘 중의 산소 원자의 함유량이 증대되는 결과, 쉘이 흡습하기 쉬워지기 때문에, 중공 입자를 함유시킨 전자 회로 기판에 있어서는, 흡습한 중공 입자의 쉘 중의 물에 의해, 배선 패턴의 양극의 금속이 이온화되어 용출되고, 용출된 금속 이온이 전극 간이나 배선 간을 이동하여, 음극 또는 배선에서 금속으로서 생성됨으로써 이온 마이그레이션이 발생하여, 단락 고장을 일으킨다고 추정된다. 그리고, 중합체에 포함되는 중합성 불포화 이중 결합이 오존 산화될 수 있기 때문에, 중합체에 포함되는 중합성 불포화 이중 결합의 양이 많을수록, 쉘은 산화 열화가 진행되기 쉽다고 생각된다. 또한, 상술한 바와 같은 쉘의 산화 열화는, 공기 중에 수분이 많은 고습 환경하, 또는 공기에 노출되는 시간이 긴 장기 보존 등에서 진행되기 쉽고, 또한, 상기 산화 반응은 열에 의해 촉진되기 쉽다. 그 때문에, 중공 입자의 유전 특성의 악화, 및 중공 입자를 함유시킨 전자 회로 기판에 있어서의 이상도, 고습 또는 고온 환경하, 혹은 장기 보존 후에 발생하기 쉽다.

[0045] 이에 대하여, 본 개시의 중공 입자는, 상술한 바와 같이, 쉘에 포함되는 중합체에 있어서, 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 주쇄 또는 측쇄의 말단이 적음으로써, 중합성 불포화 이중 결합의 양이 저감되어 있기 때문에, 고습 또는 고온 환경하, 혹은 장기 보존 후 등에 있어서도, 쉘이 산화 열화되기 어려운 결과, 성능 안정성이 우수하다.

[0046] 한편, 본 개시에 있어서는, 중공 입자 자체의 성질의 변화가 발생하기 어려울수록, 혹은, 중공 입자를 함유하는 재료에 있어서, 중공 입자에서 기인하는 성질의 변화가 발생하기 어려울수록, 중공 입자는 성능 안정성이 양호하다고 한다.

[0047] 또한, 프린트 기판 등의 전자 재료에 사용되는 중공 입자는, 기판의 부품 실장 공정에서 고온하에 노출되기 때문에, 내열성이 요구된다. 그러나, 종래의 중공 입자는, 쉘 중에, 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 중합체의 말단이 많이 잔존하고 있음으로써, 고온하에서의 분해가 촉진되기 쉬워, 내열성이 충분하지 않은 경우가 있다. 이에 대하여, 본 개시의 중공 입자는, 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 중합체의 말단이 적기 때문에, 내열성이 우수하다.

[0048] 또한, 본 개시의 중공 입자의 제조 과정에서는, 각 입자의 쉘의 형성이 균일하게 진행되기 쉬움으로써, 이형의 입자의 비율이 적은 중공 입자를 얻을 수 있다. 여기서, 이형의 입자란, 원형도가 낮은 입자로, 전형적으로는 패임 등의 변형이나 균열이 발생하고 있는 입자이다. 이러한 이형의 중공 입자는, 구상의 중공 입자와 비교하여 공극률이 낮음으로써, 유전 특성이 떨어진다. 그 때문에, 중공 입자에 포함되는 이형의 입자의 비율을 저감함으로써, 중공 입자의 유전 특성을 향상시킬 수 있다.

[0049] 또한, 이형의 입자는, 구상의 입자와 비교하여, 매트릭스 수지에 분산시켰을 때에 응집하기 쉬워, 분산성이 떨어진다는 문제가 있다. 또한, 이형의 입자는, 외압이 국소적으로 가해지기 쉽기 때문에, 구상의 입자와 비교하여 내압성이 떨어진다는 문제도 있다. 이형의 입자를 매트릭스 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.

[0050] 또한, 쉘에 포함되는 비가교성 단량체 단위의 함유량이 상기 하한값 이상이 되는 쉘 원료를 사용하면, 통상, 얻어지는 중공 입자의 쉘은, 팽윤되기 쉬운 것이 되는데, 중합 반응을 종래보다 고온 또한 장시간으로

행함으로써, 팽윤되기 어려운 쉘을 형성할 수 있다. 쉘에 포함되는 비가교성 단량체 단위의 함유량이 상기 하한값 이상이 되는 쉘 원료를 사용하면, 가교가 성긴 부분이 많아지기 때문에, 팽윤되기 쉬운 쉘이 형성되기 쉽다. 한편, 중합 반응을 종래보다 고온 또한 장시간으로 행함으로써, 가교가 조밀해져, 팽윤되기 어려운 쉘이 형성된다고 추정된다. 매트릭스 수지 및 용제를 포함하는 수지 바니시에 중공 입자를 분산시켰을 때에, 중공 입자의 쉘이 팽윤되면, 매트릭스 수지 또는 용제 등이 중공 입자의 내부에 침입하여, 내부의 공기층이 줄어듬으로써 유전 특성을 유지하기 어려워질 가능성이 있다. 이에 대하여, 본 개시의 중공 입자는, 쉘의 팽윤이 억제된 것으로, 수지 바니시 중에 분산시켰을 때에, 매트릭스 수지 또는 용제 등이 입자 내부에 침입하기 어렵다.

[0051] 이하, 본 개시의 중공 입자의 제조 방법의 일례에 대하여 설명한 후, 본 개시의 중공 입자에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0052] 한편, 본 개시에 있어서, 수치 범위에 있어서의 「~」란, 그 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 것을 의미한다.

[0053] 1. 중공 입자의 제조 방법

[0054] 본 개시의 중공 입자는, 전형적으로는, 현탁 중합법에 기초한 후술하는 제조 방법에 의해 제조된다.

[0055] 본 개시의 중공 입자의 제조 방법으로는, 예를 들어,

[0056] 쉘 원료, 소수성 용제, 중합 개시제, 분산 안정제, 및 수계 매체를 포함하는 혼합액을 조제하는 공정과,

[0057] 상기 혼합액을 현탁시킴으로써, 상기 쉘 원료, 상기 소수성 용제, 및 상기 중합 개시제를 함유하는 쉘 원료 조성물의 액적이, 상기 수계 매체 중에 분산된 현탁액을 조제하는 공정과,

[0058] 상기 현탁액을 중합 반응에 제공함으로써, 중합체를 포함하는 쉘에 둘러싸인 중공부를 갖고, 또한 상기 중공부에 상기 소수성 용제를 내포하는 전구체 입자를 포함하는 전구체 조성물을 조제하는 공정을 갖는 방법을 들 수 있다.

[0059] 상기의 제조 방법에서는, 쉘 원료, 소수성 용제, 중합 개시제, 분산 안정제, 및 수계 매체를 포함하는 혼합액을 현탁시킴으로써, 쉘 원료와 소수성 용제가 상분리되어, 쉘 원료가 표면측에 편재하고, 소수성 용제가 중심부에 편재한 분포 구조를 갖는 쉘 원료 조성물의 액적이 수계 매체 중에 분산되어 이루어지는 현탁액을 조제한다. 이 현탁액을 중합 반응에 제공하면, 쉘 원료 조성물의 액적의 표면에 있어서 중합체가 석출되기 시작하고, 더욱 중합 반응이 진행됨으로써 액적의 표면이 경화되어 쉘이 형성되어, 소수성 용제로 채워진 중공부를 갖는 중공 입자가 된다.

[0060] 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.

[0061] 상기의 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.

[0062] 본 개시의 중공 입자의 제조 방법의 바람직한 일례로서, 이하의 공정을 포함하는 제조 방법을 들 수 있다.

[0063] (1) 혼합액 조제 공정

[0064] 쉘 원료, 소수성 용제, 중합 개시제, 분산 안정제, 및 수계 매체를 포함하는 혼합액을 조제하는 공정,

[0065] (2) 현탁 공정

[0066] 상기 혼합액을 현탁시킴으로써, 쉘 원료, 소수성 용제, 및 중합 개시제를 함유하는 쉘 원료 조성물의 액적이 수계 매체 중에 분산된 현탁액을 조제하는 공정,

[0067] (3) 중합 공정

[0068] 상기 현탁액을 중합 반응에 제공함으로써, 중합체를 포함하는 쉘에 둘러싸인 중공부를 갖고, 또한 상기 중공부에 소수성 용제를 내포하는 전구체 입자를 포함하는 전구체 조성물을 조제하는 공정, 및

[0069] (4) 용제 제거 공정

[0070] 상기 전구체 입자에 내포되는 소수성 용제를 제거하여, 중공 입자를 얻는 공정.

[0071] 도 1은, 본 개시의 제조 방법의 일례를 나타내는 모식도이다. 도 1 중의 (1) ~ (4)는, 상기 각 공정(1) ~ (4)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.

[0072] 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, 쉘 원료, 소수성 용제, 및 중합 개시제를 포함한다.

[0073] 도 1의 (2)는, 현탁 공정에 있어서의 현탁액의 일 실시형태를 나타내는 단면 모식도이다. 현탁액은, 수계 매체(1), 및 당해 수계 매체(1) 중에 분산되는 쉘 원료 조성물의 액적(3)을 포함한다. 쉘 원료 조성물의 액적(3)은, 쉘 원료, 소수성 용제, 및 중합 개시제를 포함하고 있으나, 액적 내의 분포는 불균일하다. 쉘 원료 조성물의 액적(3)은, 소수성 용제(4a)와, 쉘 원료를 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.

[0074] 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(5)를 포함한다. 당해 전구체 입자(5)의 외표면을 형성하는 쉘(6)은, 상기 쉘 원료 조성물의 액적(3)에 포함되는 중합성 단량체의 중합에 의해 형성된 것이다.

[0075] 도 1의 (4)는, 용제 제거 공정 후의 중공 입자의 일 실시형태를 나타내는 단면 모식도이다. 이 도 1의 (4)는, 상기 도 1의 (3)의 상태로부터, 수계 매체(1) 및 소수성 용제(4a)를 제거한 상태를 나타낸다. 전구체 입자에 내포되는 소수성 용제를 제거함으로써, 기체로 채워진 중공부(7)를 쉘(6)의 내부에 갖는 중공 입자(10)가 얻어진다.

[0076] 이하, 상기 4개의 공정 및 그 밖의 공정에 대하여, 순서대로 설명한다.

[0077] (1) 혼합액 조제 공정

[0078] 본 공정은, 쉘 원료, 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.

[0079] 혼합액의 재료에 대하여, (A) 쉘 원료, (B) 소수성 용제, (C) 중합 개시제, (D) 분산 안정제, (E) 수계 매체의 순서로 설명한다.

[0080] (A) 쉘 원료

[0081] 쉘 원료는, 적어도 중합성 단량체를 포함하고, 미리 중합시킨 중합체를 더 포함하고 있어도 된다. 쉘 원료로서 사용되는 중합체는, 중합성 관능기를 갖고 있어도 되고, 갖고 있지 않아도 된다.

[0082] 쉘 원료는, 중합성 단량체로서 적어도 가교성 단량체를 포함하고, 비가교성 단량체 및 비가교성 단량체의 중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 더 포함하는 것이 바람직하고, 중합성 단량체로서 가교성 단량체 및 비가교성 단량체를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 쉘 원료에 포함되는 가교성 단량체는, 쉘 중의 가교성 단량체 단위가 되고, 쉘 원료에 포함되는 비가교성 단량체는, 쉘 중의 비가교성 단량체 단위가 된다. 또한, 쉘 원료에 포함되는 중합체는, 당해 중합체를 구성하는 비가교성 단량체 단위 및 가교성 단량체 단위가, 각각의 쉘 중의 비가교성 단량체 단위 및 가교성 단량체 단위가 된다.

[0083] 한편, 본 개시에 있어서는, 탄소와 수소로 이루어지는 중합성 단량체를 탄화수소 단량체라고 칭하고, 중합성 관능기로서 (메트)아크릴로일기를 갖는 중합성 단량체를 아크릴계 단량체라고 칭한다.

[0084] 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.

[0085] 가교성 단량체로는, 부가 중합할 수 있는 관능기를 2개 이상 갖는 화합물이 사용된다. 가교성 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 가교성 탄화수소 단량체; 알릴(메트)아크릴레이트, 비닐(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨디(메트)아크릴레이트, 트리시클로데칸디메탄올디(메트)아크릴레이트, 3-(메트)아크릴로일옥시-2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨폴리(메트)아크릴레이트, 및 이들의 에톡시화체 등의 가교성 아크릴계 단량체; 디알릴프탈레이트 등의 가교성 알릴계 단량체 등을 들 수 있다. 이들 가교성 단량체는, 각각 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0086] 가교성 단량체로는, 반응성의 관점에서, 가교성 탄화수소 단량체, 가교성 아크릴계 단량체, 및 가교성 알릴계 단량체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하다. 그 중에서도, 중공 입자의 유전 정접을 저감시키고, 성능 안정성을 향상시키는 점에서, 가교성 탄화수소 단량체가 보다 바람직하고, 방향족 디비닐 단량체가 더욱 바람직하며, 디비닐벤젠이 특히 바람직하다.

[0087] 본 개시에 있어서, 쉘 원료 100 질량% 중의 가교성 단량체의 함유량은, 쉘의 강도가 향상되는 점, 및 중공 입자가 고공극률을 유지하기 쉬운 점에서, 바람직하게는 40 질량% 이상이고, 보다 바람직하게는 45 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 50 질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 60 질량% 이상이며, 한편, 중공 입자의 유전 정접을 저감시키고, 성능 안정성을 향상시키는 점에서, 바람직하게는 85 질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 80 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 75 질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 65 질량% 이하이다.

[0088] 한편, 본 개시에 있어서는, 쉘 중의 가교성 단량체 단위의 원료로서, 상기 가교성 단량체를 포함하는 것이 바람직하다.

[0089] 비가교성 단량체로는, 부가 중합할 수 있는 관능기를 1개만 갖는 화합물이 사용된다. 비가교성 단량체로는, 예를 들어, 비가교성 탄화수소 단량체; 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, t-부틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-아미노에틸(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 아크릴계 단량체; 아세트산비닐 등의 카르복실산비닐에스테르 단량체; 할로겐화스티렌 등의 할로겐화 방향족 비닐 단량체; 염화비닐 등의 할로겐화비닐 단량체; 염화비닐리덴 등의 할로겐화비닐리덴 단량체; 비닐피리딘; 등을 들 수 있다.

[0090] 상기 비가교성 탄화수소 단량체로는, 예를 들어, 스티렌, 비닐톨루엔, α-메틸스티렌, p-메틸스티렌, 에틸비닐벤젠, 에틸비닐비페닐, 및 에틸비닐나프탈렌 등의 방향족 모노비닐 단량체; 에틸렌, 프로필렌, 및 부틸렌 등의 직쇄형 또는 분기형의 모노올레핀, 그리고, 비닐시클로헥산, 노르보르넨, 및 트리시클로도데센 등의 지환식의 모노올레핀 등의 모노올레핀 단량체 등을 들 수 있다.

[0091] 이들 비가교성 단량체는, 각각 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0092] 비가교성 단량체로는, 그 중에서도, 중공 입자의 유전 정접을 저감시키고, 성능 안정성을 향상시키는 점에서, 비가교성 탄화수소 단량체가 바람직하고, 방향족 모노비닐 단량체 및 모노올레핀 단량체에서 선택되는 적어도 1

종이 보다 바람직하고, 방향족 모노비닐 단량체가 더욱 바람직하며, 스티렌 및 에틸비닐벤젠에서 선택되는 적어도 1종이 보다 더 바람직하다.

[0093] 쉘 원료로서 사용되는 중합체는, 비가교성 단량체의 중합체인 것이 바람직하다. 본 개시에 있어서, 비가교성 단량체의 중합체란, 비가교성 단량체 단위를 포함하는 중합체이면 되는데, 예를 들어, 비가교성 단량체 단위로 이루어지는 중합체, 및 비가교성 단량체 단위와 디엔계 단량체 단위로 이루어지는 중합체가 바람직하게 사용된다. 즉, 비가교성 단량체의 중합체에 사용되는 가교성 단량체는, 디엔계 단량체인 것이 바람직하다. 또한, 비가교성 단량체의 중합체가 가교성 단량체 단위를 포함하는 경우, 당해 중합체에 포함되는 비가교성 단량체 단위의 함유량은, 20 질량% 이상인 것이 바람직하다.

[0094] 비가교성 단량체의 중합체는, 공지의 중합 반응에 의해 얻어지는 중합체일 수 있다. 부가 중합에 의해 얻어지는 비가교성 단량체의 중합체로는, 예를 들어, 상술한 비가교성 단량체의 부가 중합체, 및 상술한 비가교성 단량체와 가교성 단량체의 부가 중합체 등을 들 수 있다. 부가 중합 이외의 중합 반응에 의해 얻어지는 비가교성 단량체의 중합체로는, 예를 들어, 폴리페닐렌에테르, 및 변성 폴리페닐렌에테르 등을 들 수 있다. 한편, 상술한 비가교성 단량체의 중합체는, 단독 중합체여도 되고, 공중합체여도 된다.

[0095] 중공 입자의 유전 정접을 저감시키고, 성능 안정성을 향상시키는 점에서, 비가교성 단량체의 중합체로는, 방향족 모노비닐 단량체 단위로 이루어지는 중합체, 및 방향족 모노비닐 단량체 단위와 디엔계 단량체 단위로 이루어지는 중합체에서 선택되는 적어도 1종의 중합체가 바람직하다.

[0096] 방향족 모노비닐 단량체 단위로 이루어지는 중합체로는, 그 중에서도, 폴리스티렌이 특히 바람직하다.

[0097] 방향족 모노비닐 단량체 단위와 디엔계 단량체 단위로 이루어지는 중합체로는, 예를 들어, 스티렌과 부타디엔의 블록 공중합체(예를 들어, 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체(SBS) 등), 스티렌과 이소프렌의 블록 공중합체(예를 들어, 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체(SIS) 등), 및 스티렌과 디시클로펜타디엔의 블록 공중합체 등의 방향족 모노비닐 중합체 블록 및 공액 디엔 중합체 블록을 포함하는 블록 공중합체를 들 수 있고, 그 중에서도, 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체(SIS)가 특히 바람직하다.

[0098] 한편, 비가교성 단량체의 중합체에 있어서는, 불포화 결합의 적어도 일부에 대하여, 수소 첨가 반응이 행하여져 있어도 된다.

[0099] 또한, 비가교성 단량체의 중합체는, 중합성 관능기를 포함하는 것이어도 되고, 포함하지 않는 것이어도 된다.

[0100] 비가교성 단량체의 중합체의 중량 평균 분자량은, 특별히 한정은 되지 않지만, 중공 입자의 유전 정접을 저감시키고, 성능 안정성을 향상시키는 점에서, 바람직하게는 1만 이상, 보다 바람직하게는 10만 이상이고, 한편, 바람직하게는 100만 이하, 보다 바람직하게는 50만 이하이다.

[0101] 한편, 본 개시에 있어서, 중량 평균 분자량(Mw)은, 테트라하이드로푸란을 사용한 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정되는 폴리스티렌 환산값이다.

[0102] 비가교성 단량체의 중합체로는, 예를 들어, 니폰 제온 주식회사 제조의 ZEONEX(등록상표) 및 ZEONOR(등록상표)(모두 시클로올레핀 폴리머), 그리고 니폰 제온 주식회사 제조의 Quintac(등록상표)(폴리스티렌과 폴리이소프렌의 블록 구조를 갖는 열가소성 엘라스토머) 등의 시판품을 사용해도 된다.

[0103] 본 개시에 있어서, 쉘 원료 100 질량% 중, 비가교성 단량체, 및 비가교성 단량체의 중합체의 합계 함유량은, 중공 입자의 유전 정접을 저감시키고, 성능 안정성을 향상시키는 점에서, 바람직하게는 15 질량% 이상이고, 보다 바람직하게는 20 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 25 질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 35 질량% 이상이며, 한편, 쉘의 강도가 향상되는 점, 및 중공 입자가 고공극률을 유지하기 쉬운 점에서, 바람직하게는 60 질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 55 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 50 질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 40 질량% 이하이다.

[0104] 한편, 본 개시에 있어서는, 쉘 중의 비가교성 단량체 단위의 원료로서, 비가교성 단량체, 및 비가교성 단량체의 중합체에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하고, 적어도 비가교성 단량체를 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0105] 한편, 중공 입자의 유전 정접을 저감시키고, 성능 안정성을 향상시키는 점에 있어서, 각종 비가교성 단량체 및 비가교성 단량체의 중합체의 바람직한 함유량은, 그 종류에 따라, 또는 병용하는 쉘 원료의 종류에 따라 다르다.

[0106] 쉘 원료가, 방향족 모노비닐 단량체 및 모노올레핀 단량체에서 선택되는 적어도 1종의 비가교성 단량체를 포함하는 경우, 당해 비가교성 단량체의 함유량은, 당해 비가교성 단량체와 방향족 모노비닐 단량체 단위로 이루어지는 중합체를 병용하지 않는 경우에는, 쉘 원료 100 질량% 중, 15 질량% 이상 60 질량% 이하의 범위 내에서 바람직하게 사용할 수 있다. 상한으로는, 바람직하게는 55 질량% 이하, 보다 바람직하게는 50 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 40 질량% 이하이다. 한편, 당해 비가교성 단량체와 방향족 모노비닐 단량체 단위로 이루어지는 중합체를 병용하는 경우, 당해 비가교성 단량체의 함유량은, 쉘 원료 100 질량% 중, 하한으로는, 바람직하게는 1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 2 질량% 이상이고, 상한으로는, 바람직하게는 30 질량% 이하, 보다 바람직하게는 20 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 10 질량% 이하이다.

[0107] 쉘 원료가, 방향족 모노비닐 단량체 단위로 이루어지는 중합체를 포함하는 경우, 당해 중합체의 함유량은, 쉘 원료 100 질량% 중, 60 질량% 이하이면 모두 바람직하며, 예를 들어, 쉘 원료 100 질량% 중, 30 질량% 이상이어도 되고, 40 질량% 이상이어도 되고, 50 질량% 이상이어도 되며, 또는 60 질량%여도 된다. 방향족 모노비닐 단량체 단위로 이루어지는 중합체는, 쉘의 강도의 저하 및 공극률의 저하를 일으키기 어렵다고 추정되어, 함유량을 늘려도, 쉘의 강도는 양호해지기 쉽고, 중공 입자는 고공극률을 유지하기 쉽기 때문이다. 쉘 원료가, 방향족 모노비닐 단량체 단위로 이루어지는 중합체를 포함하면, 쉘의 유전 정접을 저감시키면서, 쉘의 강도의 저하를 억제하여, 공극률이 높은 중공 입자가 얻어지기 쉬운 점에서 바람직하다.

[0108] 방향족 모노비닐 단량체 단위와 디엔계 단량체 단위로 이루어지는 중합체는, 후술하는 소수성 용제에 녹기 어렵기 때문에, 쉘 원료 100 질량% 중의 함유량이, 바람직하게는 20 질량% 이하, 보다 바람직하게는 10 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 질량% 이하이다. 당해 함유량의 하한은, 특별히 한정은 되지 않지만, 예를 들어, 쉘 원료 100 질량% 중, 1 질량% 이상일 수 있다.

[0109] 본 개시에 있어서는, 비가교성 단량체, 및 비가교성 단량체의 중합체의 각각의 함유량을, 종류에 따라 바람직한 양으로 조정하여, 비가교성 단량체, 및 비가교성 단량체의 중합체의 합계 함유량을, 15 질량% 이상 60 질량% 이하의 범위 내로 하는 것이 바람직하다. 그 중에서도, 방향족 모노비닐 단량체, 모노올레핀 단량체, 방향족 모노비닐 단량체 단위로 이루어지는 중합체, 및 방향족 모노비닐 단량체 단위와 디엔계 단량체 단위로 이루어지는 중합체의 각각의 함유량을 바람직한 양으로 조정하여, 이들의 합계 함유량을, 15 질량% 이상 60 질량% 이하의 범위 내로 하는 것이 보다 바람직하다. 당해 합계 함유량은, 중공 입자의 유전 정접을 저감시키고, 성능 안정성을 향상시키는 점에서, 보다 바람직하게는 20 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 25 질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 35 질량% 이상이고, 한편, 쉘의 강도가 향상되는 점, 및 중공 입자가 고공극률을 유지하기 쉬운 점에서, 보다 바람직하게는 55 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 50 질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 40 질량% 이하이다.

[0110] 본 개시에 있어서는, 중공 입자의 유전 정접을 저감시키고, 성능 안정성을 향상시키는 점에서, 쉘 원료 100 질량% 중, 비가교성 단량체, 비가교성 단량체의 중합체, 및 가교성 단량체의 합계 함유량이, 바람직하게는 95 질량% 이상, 보다 바람직하게는 97 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 99 질량% 이상이고, 100 질량%인 것이 가장 바람직하다.

[0111] 쉘에 포함되는 헤테로 원자의 함유량이 적을수록, 중공 입자의 비유전율 및 유전 정접이 저하되는 경향이 있고, 성능 안정성 및 내열성이 향상되는 경향이 있다. 그 때문에, 중공 입자의 유전 특성, 성능 안정성, 및 내열성을 향상시키는 점에서는, 쉘 원료 100 질량%에 대하여, 탄화수소 화합물의 함유량이, 바람직하게는 70 질량% 이상, 보다 바람직하게는 80 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 90 질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 95 질량% 이상이고, 100 질량%인 것이 가장 바람직하다. 한편, 탄화수소 화합물이란, 탄화수소 단량체 및 그 중합체이다.

[0112] 혼합액 중의 쉘 원료의 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, 바람직하게는 15 ~ 50 질량%, 보다 바람직하게는 20 ~ 40 질량%이다.

[0113] 또한, 얻어지는 중공 입자에 있어서, 강도의 저하, 유전 특성의 악화, 및 성능 안정성의 저하를 억제하는 점에서, 혼합액 중에서 유상이 되는 재료 중 소수성 용제를 제외한 고형분의 총 질량 100 질량%에 대한 쉘 원료의 함유량은, 바람직하게는 96 질량% 이상, 보다 바람직하게는 97 질량% 이상이다.

[0114] 한편, 본 개시에 있어서 고형분이란, 용제를 제외한 모든 성분으로, 액상의 중합성 단량체 등은 고형분에 포함되는 것으로 한다.

[0115] (B) 소수성 용제

[0116] 본 개시의 제조 방법에서 사용되는 소수성 용제는, 비중합성이고 또한 난수용성의 유기 용제이다.

[0117] 소수성 용제는, 입자 내부에 중공부를 형성하는 스페이서 재료로서 작용한다. 후술하는 현탁 공정에 있어서, 소수성 용제를 포함하는 쉘 원료 조성물의 액적이 수계 매체 중에 분산된 현탁액이 얻어진다. 현탁 공정에 있어서는, 쉘 원료 조성물의 액적 내에서 상분리가 발생하는 결과, 극성이 낮은 소수성 용제가 액적의 내부에 모이기 쉬워진다. 최종적으로, 쉘 원료 조성물의 액적에 있어서는, 그 내부에 소수성 용제가, 그 주연에 소수성 용제 이외의 다른 재료가 각자의 극성에 따라 분포한다.

[0118] 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.

[0119] 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 있다. 그 중에서도, 탄화수소계 용제가 바람직하고, 탄소수 5 ~ 8의 탄화수소계 용제가 보다 바람직하다.

[0120] 탄화수소계 용제로는, 예를 들어, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 2-메틸부탄, 및 2-메틸펜탄, 파라핀계 용제 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.

[0121] 이들 소수성 용제는, 각각 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0122] 현탁 공정에 있어서, 쉘 원료 조성물의 액적 내에서, 쉘 원료와 소수성 용제의 상분리가 발생하기 쉬운 점에서, 소수성 용제로는, 쉘 원료에 포함되는 가교성 단량체보다 물에 대한 용해도가 작은 유기 용제를 선택하는 것이 바람직하다.

[0123] 또한, 쉘 원료가 탄화수소 화합물을 50 질량% 초과의 비율로 포함하는 경우에는, 소수성 용제로는, 탄화수소계 용제가 바람직하고, 사슬형 탄화수소계 용제가 보다 바람직하고, 탄소수 5 ~ 8의 사슬형 탄화수소계 용제가 더욱 바람직하며, 펜탄, 헥산, 헵탄, 및 옥탄으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 보다 더 바람직하다.

[0124] 또한, 특별히 한정되지 않지만, 소수성 용제의 끓는점은, 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.

[0125] 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.

[0126] 또한, 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 바람직하게는 2.5 이하, 보다 바람직하게는 2.0 이하로 충분히 작은 경우에는, 쉘 원료 조성물의 액적 중에서 상분리가 신속하게 진행되어, 중공부가 형성되기 쉽다고 생각된다.

[0127] 20℃에서의 비유전율이 2.0 이하인 소수성 용제의 예는, 이하와 같다. 괄호 안은 비유전율의 값이다.

[0128] 펜탄(1.8), 헥산(1.9), 헵탄(1.9), 옥탄(1.9), 시클로헥산(2.0).

[0129] 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.

[0130] 혼합액 중의 소수성 용제의 양을 바꿈으로써, 중공 입자의 공극률을 조절할 수 있다. 후술하는 현탁 공정에 있어서, 쉘 원료 등을 포함하는 유적이 소수성 용제를 내포한 상태에서 중합 반응이 진행되기 때문에, 소수성 용제의 함유량이 많을수록, 얻어지는 중공 입자의 공극률이 높아지는 경향이 있다.

[0131] 본 개시에 있어서, 혼합액 중의 소수성 용제의 함유량은, 쉘 원료 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, 쉘 원료 100 질량부에 대하여, 보다 호적하게는 70 질량부 이상 300 질량부 이하이고, 더욱 호적하게는 80 질량부 이상 200 질량부 이하이다.

[0132] (C) 중합 개시제

[0133] 본 개시의 제조 방법에 있어서는, 혼합액이, 중합 개시제로서 유용성 중합 개시제를 함유하는 것이 바람직하다. 유용성 중합 개시제는, 물에 대한 용해도가 0.2 질량% 이하인 친유성의 것이면 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, 벤조일퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시-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. 그 중에서도, 중공 입자의 유전 특성이 향상되기 쉬운 점에서, 유용성 중합 개시제로는 유기 과산화물이 바람직하게 사용된다. 중합 개시제로서 유기 과산화물을 사용한 경우에는, 쉘에 잔류하는 미반응의 중합성 불포화 결합의 양을 저감하기 쉽기 때문에, 쉘의 분자 운동의 증대를 억제할 수 있다. 또한, 쉘에 중합 개시제의 분해물이 잔류하고 있으면, 쉘의 분자 운동을 증대시키는 경향이 있으나, 유기 과산화물의 분해물은 제거되기 쉽다. 그 때문에, 중합 개시제로서 유기 과산화물을 사용한 경우에는, 쉘에 잔류하는 중합 개시제의 분해물의 양을 저감하여, 쉘의 분자 운동의 증대를 억제할 수 있다.

[0134] 중합 개시제의 함유량은, 혼합액 중의 중합성 단량체 100 질량부에 대하여, 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 중합 개시제가 잔존할 우려가 작아, 예기치 않은 부반응이 진행될 우려도 작다.

[0135] (D) 분산 안정제

[0136] 분산 안정제는, 현탁 공정에 있어서, 쉘 원료 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.

[0137] 본 개시에 있어서는, 현탁액 중에서 액적의 입자경을 컨트롤하기 쉽고, 세정 공정에 의한 분산 안정제의 제거가 용이한 점, 및 쉘이 지나치게 얇아지는 것을 억제하여, 중공 입자의 강도의 저하를 억제하는 점에서, 분산 안정제로서, 무기 분산 안정제를 사용하는 것이 바람직하다.

[0138] 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.

[0139] 무기 분산 안정제로는, 그 중에서도, 난수용성의 무기 분산 안정제를 바람직하게 사용할 수 있다. 여기서, 난수용성이란, 25℃의 물에 대한 용해도가 1 g/L 미만인 것이 바람직하다.

[0140] 난수용성의 무기 분산 안정제로는, 그 중에서도, 금속 수산화물이 바람직하고, 수산화마그네슘이 보다 바람직하다.

[0141] 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, 후술하는 세정 공정에 의해, 무기 분산 안정제를 용이하게 제거할 수 있다.

[0142] 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.

[0143] 수산화 알칼리 금속염으로는, 예를 들어, 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등을 들 수 있다. 수산화 알칼리 토금속염으로는, 수산화바륨, 수산화칼슘 등을 들 수 있다.

[0144] 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; 염화바

륨, 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.

[0145] 상기한 수산화 알칼리 금속염 및 수산화 알칼리 토금속염에서 선택되는 적어도 1종과, 상기한 수용성 다가 금속염을 수계 매체 중에서 반응시키는 방법으로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 수산화 알칼리 금속염 및 수산화 알칼리 토금속염에서 선택되는 적어도 1종의 수용액과, 수용성 다가 금속염의 수용액을 혼합하면 된다.

[0146] 또한, 난수용성의 무기 분산 안정제 콜로이드 입자를 함유하는 콜로이드 분산액으로서, 콜로이달 실리카를 사용할 수도 있다.

[0147] 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.

[0148] 무기계 수용성 고분자 안정제로는, 예를 들어, 트리폴리인산나트륨 등을 들 수 있다.

[0149] 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.

[0150] 한편, 수용성 고분자 안정제, 및 계면 활성제는, 통상, 25℃의 물에 대한 용해도가 1 g/L 이상이다.

[0151] 분산 안정제의 함유량은, 특별히 한정은 되지 않지만, 쉘 원료 및 소수성 용제의 합계 질량 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.5 ~ 15 질량부, 보다 바람직하게는 1 ~ 10 질량부이다. 분산 안정제의 함유량이 상기 하한값 이상임으로써, 쉘 원료 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.

[0152] 또한, 분산 안정제의 함유량은, 수계 매체 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.5 ~ 15 질량부, 보다 바람직하게는 0.5 ~ 10 질량부이다.

[0153] 본 개시의 중공 입자에 있어서는, 유전 특성의 악화 및 성능 안정성의 악화를 억제하는 관점에서, 분산 안정제의 잔류량은 적을수록 바람직하고, 분산 안정제를 함유하지 않는 것이 가장 바람직하며, 특히, 유기계 수용성 고분자 안정제, 무기계 수용성 고분자 안정제, 및 계면 활성제를 함유하지 않는 것이 바람직하다. 분산 안정제로서, 무기 분산 안정제만을 사용함으로써, 유기계 수용성 고분자 안정제, 무기계 수용성 고분자 안정제, 또는 계면 활성제를 어느 것도 함유하지 않는 중공 입자를 얻을 수 있다.

[0154] (E) 수계 매체

[0155] 본 개시에 있어서 수계 매체란, 물, 친수성 용제, 및 물과 친수성 용제의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 매체를 의미한다.

[0156] 물과 친수성 용제의 혼합물을 사용하는 경우에는, 쉘 원료 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.

[0157] 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.

[0158] 수계 매체의 함유량은, 특별히 한정은 되지 않지만, 중공 입자의 입자경 및 공극률을 후술하는 바람직한 범위내로 하는 관점에서, 혼합액에 포함되는 쉘 원료 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.

[0159] 혼합액은, 본 개시의 효과를 손상시키지 않는 범위에 있어서, 상술한 (A) ~ (E)의 재료와는 다른 그 밖의 재료를 더 함유하고 있어도 된다.

[0160] 상기의 각 재료 및 필요에 따라 다른 재료를 혼합하고, 적당히 교반 등을 함으로써 혼합액이 얻어진다. 당해

혼합액에 있어서는, 상기 (A) 쉘 원료, (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.

[0161] 혼합액 조제 공정에서는, 상기의 각 재료 및 필요에 따라 다른 재료를 단순히 혼합하고, 적당히 교반 등을 함으로써 혼합액을 얻어도 되지만, 쉘이 균일해지기 쉬운 점에서, 쉘 원료, 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.

[0162] 이와 같이 유상과 수상을 미리 따로 조제한 뒤에, 이들을 혼합함으로써, 쉘 부분의 조성이 균일한 중공 입자를 제조할 수 있고, 중공 입자의 입경의 제어도 용이해진다.

[0163] (2) 현탁 공정

[0164] 현탁 공정은, 상술한 혼합액을 현탁시킴으로써, 소수성 용제를 포함하는 쉘 원료 조성물의 액적이 수계 매체 중에 분산된 현탁액을 조제하는 공정이다.

[0165] 쉘 원료 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, (주)유로텍 제조의 캐비트론, IKA 제조의 인라인 분산기(예를 들어 DISPAX-REACTOR(등록상표) DRS) 등의 횡형 또는 종형의 인라인 분산기; 프라이믹스 주식회사 제조의 호모믹서 MARK II 시리즈 등의 유화 분산기 등을 사용할 수 있다.

[0166] 현탁 공정에서 조제되는 현탁액에 있어서는, 상기 친유성 재료를 포함하고 또한 1 ~ 10㎛ 정도의 입경을 갖는 쉘 원료 조성물의 액적이, 수계 매체 중에 균일하게 분산되어 있다. 이러한 쉘 원료 조성물의 액적은 육안으로는 관찰이 어렵고, 예를 들어 광학 현미경 등의 공지의 관찰 기기에 의해 관찰할 수 있다.

[0167] 현탁 공정에 있어서는, 쉘 원료 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.

[0168] 수계 매체 중에 분산된 쉘 원료 조성물의 액적은, 유용성의 쉘 원료 조성물의 주위를, 분산 안정제가 둘러쌈으로써 구성된다. 쉘 원료 조성물의 액적 중에는 유용성 중합 개시제, 쉘 원료, 및 소수성 용제가 포함된다.

[0169] 쉘 원료 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.

[0170] 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(密實) 입자 등의 여분의 수지 입자가 부생하는 것을 억제할 수 있다.

[0171] (3) 중합 공정

[0172] 본 공정은, 상술한 현탁 공정에 의해 얻어진 현탁액을 중합 반응에 제공함으로써, 중합체를 포함하는 쉘에 둘러싸인 중공부를 갖고, 또한 중공부에 소수성 용제를 내포하는 전구체 입자를 포함하는 전구체 조성물을 조제하는 공정이다.

[0173] 중합 방식은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 회분식(배치(batch)식), 반연속식, 및 연속식 등의 공지의 중합 방식을 채용할 수 있다.

[0174] 본 개시에 있어서는, 입자의 패임의 발생을 억제하여, 고공극률로, 유전 특성이 우수한 중공 입자를 얻는 관점에서, 중합 반응의 조건은, 중합 온도가 80℃ 이상이고, 또한 중합의 반응 시간이 10시간 이상인 것이 바람직하다. 중합의 반응 시간은, 보다 바람직하게는 20시간 이상이다.

[0175] 중합 온도의 상한은, 특별히 한정은 되지 않지만, 수계 매체의 증발을 억제하는 점에서, 바람직하게는 95℃ 이하이다.

[0176] 중합의 반응 시간의 상한은, 특별히 한정은 되지 않지만, 제조 용이성의 관점에서, 바람직하게는 36시간 이하이다.

[0177] (4) 용제 제거 공정

[0178] 본 공정은, 전구체 입자에 내포되는 소수성 용제를 제거하는 공정이다. 본 개시에 있어서는, 수계 매체 중에 전구체 입자가 분산된 슬러리를 고액 분리한 후, 전구체 입자에 내포되는 소수성 용제를 기중에서 제거하는 방법을 채용해도 되고, 슬러리 중에서 전구체 입자에 내포되는 소수성 용제를 제거하는 방법을 채용해도 된다.

[0179] 상기 고액 분리의 방법은, 특별히 한정은 되지 않고, 예를 들어, 원심 분리법, 여과법, 정치 분리 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 조작이 간편하고, 분산 안정제의 제거 효율이 큰 점에서, 여과법이 바람직하다.

[0180] 고액 분리된 전구체 입자에는, 소수성 용제를 제거하기 전에, 예비 건조를 실시해도 된다. 예비 건조는, 예를 들어, 고액 분리에 의해 얻어진 전구체 입자를 포함하는 고체분을, 건조기 등의 건조 장치나, 핸드 드라이어 등의 건조 기구에 의해 건조시킴으로써 행하여도 된다.

[0181] 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, 전구체 입자가 외부의 기체와 바로 접하는 환경하에서 소수성 용제를 제거하는 것이 중요하다.

[0182] 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.

[0183] 특히, 가열 건조법을 이용하는 경우에는, 가열 온도는 소수성 용제의 끓는점 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.

[0184] 기중에 있어서의 건조 조작에 의해, 전구체 입자 내부의 소수성 용제가, 외부의 기체에 의해 치환되는 결과, 중공부를 기체가 차지하는 중공 입자가 얻어진다.

[0185] 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.

[0186] 수계 매체 중에 전구체 입자가 분산된 슬러리 중에서, 전구체 입자에 내포되는 소수성 용제를 제거하는 방법으로는, 예를 들어, 소정의 압력하, 당해 슬러리 중에서, 전구체 입자에 내포되는 소수성 용제를 증발 증류 제거시키는 방법 등을 들 수 있고, 보다 구체적으로는, 고압하, 상압하, 및 감압하에서 선택되는 소정의 압력하에서, 당해 슬러리에 질소, 아르곤, 헬륨 등의 불활성 가스 혹은 수증기를 도입함으로써, 중공 입자 내의 소수성 용제를 증발 증류 제거시키는 방법 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 소정의 압력하에서, 전구체 입자가 분산된 슬러리 중에 불활성 가스를 도입함으로써, 중공 입자 내의 소수성 용제를 증발 증류 제거시키는 방법이, 소수성 용제의 제거 효율이 우수한 점에서 바람직하다.

[0187] 슬러리 중에 불활성 가스를 도입하는 방법으로는, 예를 들어, 슬러리에 불활성 가스를 버블링하는 방법이 바람직하게 이용된다.

[0188] 또한, 슬러리에 불활성 가스를 도입할 때의 온도는, 소수성 용제의 잔류량을 저감하는 점에서, 소수성 용제의 끓는점에서 35℃ 뺀 온도 이상의 온도가 바람직하고, 소수성 용제의 끓는점에서 30℃ 뺀 온도 이상의 온도인 것이 바람직하며, 소수성 용제의 끓는점에서 20℃ 뺀 온도 이상의 온도인 것이 보다 바람직하다. 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. 또한, 슬러리 중에 불활성 가스를 도입할 때의 온도는, 통상, 상기 중합 공정에서의 중합 온도 이상의 온도로 한다. 슬러리 중에 불활성 가스를 도입할 때의 온도는, 특별히 한정은 되지 않지만, 50 ~ 100℃로 해도 된다.

[0189] 슬러리에 불활성 가스를 버블링할 때의 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 ~ 72시간 버블링해도 된다.

[0190] 슬러리에 불활성 가스를 도입하는 방법에 의하면, 불활성 가스를 내포한 중공 입자의 슬러리가 얻어진다. 이 슬러리를 고액 분리하여, 얻어진 중공 입자에 잔류하는 수분을 건조 제거함으로써, 중공부를 기체가 차지하는 중공 입자가 얻어진다.

[0191] (5) 세정 공정

[0192] 본 개시의 중공 입자의 제조 방법은, 상술한 용제 제거 공정 전에, 세정 공정을 갖는 것이 바람직하다.

[0193] 세정 공정은, 상술한 중합 공정에 의해 얻어지는 전구체 입자로부터 분산 안정제를 제거하는 공정일 수 있다.

[0194] 세정 공정은, 예를 들어, 중합 공정에 의해 얻어지는 전구체 조성물에, 산 또는 알칼리를 첨가하여, 전구체 입자에 포함되는 분산 안정제를 수계 매체 중에 용해시킨 후, 전구체 입자를 수계 매체로부터 분리함으로써 행하여진다. 사용한 분산 안정제가, 산에 가용인 무기 분산 안정제인 경우에는, 산을 첨가하는 것이 바람직하고, 사용한 분산 안정제가 알칼리에 가용인 무기 분산 안정제인 경우에는 알칼리를 첨가하는 것이 바람직하다.

[0195] 사용한 분산 안정제가, 산에 가용인 무기 분산 안정제인 경우에는, 전구체 조성물에 산을 첨가하여, pH를, 바람직하게는 6.5 이하, 보다 바람직하게는 6 이하로 조정한다. 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.

[0196] 중공 입자의 유전 정접이 저하되기 쉬운 점에서, 세정 공정에서는, 산 또는 알칼리를 첨가한 후에 분리한 전구체 입자를, 이온 교환수로 세정하고, 탈수하는 조작을, 수 회 반복하는 것이 바람직하다. 또한, 세정 공정에서는, 전구체 입자의 응집을 억제하기 위하여, 슬러리에 소량의 비이온성 계면 활성제를 첨가해도 된다.

[0197] 전구체 입자를 수계 매체로부터 분리하는 방법은, 특별히 한정은 되지 않고, 예를 들어, 상술한 고액 분리의 방법과 동일한 방법을 들 수 있다. 그 중에서도, 조작이 간편하고, 분산 안정제의 제거 효율이 큰 점에서, 여과법이 바람직하다. 또한, 전구체 입자를 수계 매체로부터 분리할 때에는, 여과법 등에 의해 얻은 전구체 입자를 공지의 방법에 의해 탈수하는 것이 바람직하다.

[0198] (6) 체질 공정(이물질 제거 공정)

[0199] 본 개시의 중공 입자의 제조 방법은, 상술한 용제 제거 공정 후에, 체질 공정을 갖는 것이 바람직하다. 체질 공정을 행함으로써, 조분 및 응집체를 제거하여, 용이하게 이물질을 제거할 수 있다.

[0200] 체질의 방법으로는, 공지의 방법을 채용할 수 있고, 특별히 한정은 되지 않는다. 예를 들어, 스테인리스제 등의 철망을 사용하여 체질을 행하여도 된다. 보다 구체적으로는, 중공 입자를 올려 놓은 철망을 진동시켜, 철망을 통과한 중공 입자를 얻음으로써, 체질 후의 중공 입자를 얻을 수 있다. 체질 공정에 사용하는 철망의 눈 크기는, 중공 입자의 크기에 따라 적당히 선택된다. 얻어지는 중공 입자에 있어서, 원형도가 0.85 이하인 입자의 비율이 5 질량% 이하가 되는 눈 크기인 것이 바람직하다.

[0201] (7) 기타

[0202] 상기 (1) ~ (6) 이외의 공정으로는, 예를 들어, 입자 내부의 치환 공정을 부가해도 된다.

[0203] 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.

[0204] 2. 중공 입자

[0205] 본 개시의 중공 입자는, 적어도 1종의 중합체를 함유하는 쉘(외각)과, 당해 쉘에 둘러싸인 중공부를 구비하는 입자이다.

[0206] 본 개시에 있어서, 중공부는, 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, 유전 특성 등의 관점에서, 밀실한 쉘을 구

비하는 것이 바람직하다.

[0207] 중공 입자가 갖는 중공부는, 예를 들어, 입자 단면의 SEM 관찰 등에 의해, 또는 입자를 그대로 TEM 관찰 등을 함으로써 확인할 수 있다.

[0208] 또한, 본 개시의 중공 입자는, 우수한 유전 특성을 발휘하는 점에서, 중공 입자가 갖는 중공부는 공기 등의 기체로 채워져 있는 것이 바람직하다.

[0209] 본 개시의 중공 입자는, 중합체를 쉘의 주성분으로서 포함하고, 중합체가, 중공 입자의 쉘의 골격을 형성하고 있다. 중공 입자의 쉘에 포함되는 중합체는, 쉘 원료에 포함되는 중합성 단량체가 중합하여 이루어지는 중합체를 적어도 포함하고, 쉘 원료에 포함되어 있던 중합체를 더 포함하고 있어도 된다. 한편, 쉘 원료에 포함되어 있던 중합체는, 쉘 중에 있어서, 다른 중합체와 결합하고 있어도 되고, 결합하고 있지 않아도 된다.

[0210] 본 개시의 중공 입자가 구비하는 쉘에 있어서, 중합체의 함유량은, 유전 특성의 악화, 강도의 저하, 및 성능 안정성의 저하를 억제하는 점에서, 쉘의 전체 고형분 100 질량% 중, 바람직하게는 96 질량% 이상, 보다 바람직하게는 97 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 98 질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 99 질량% 이상이다.

[0211] 본 개시의 중공 입자는, 중합 반응을 상술한 바와 같은 고온 또한 장시간으로 행하여 얻어지는 것이기 때문에, 실질적으로 모든 쉘 원료가 중합체를 형성한다. 그 때문에, 본 개시의 중공 입자에 있어서, 쉘에 포함되는 중합체의 각 단량체 단위의 조성은, 제조시에 사용한 쉘 원료의 조성으로부터 구할 수 있다.

[0212] 본 개시의 중공 입자에 있어서, 쉘에 포함되는 전체 중합체를 구성하는 전체 단량체 단위 100 질량% 중, 비가교성 단량체 단위의 함유량은 15 질량% 이상 60 질량% 이하이다. 중공 입자의 유전 정접을 저감시키고, 성능 안정성을 향상시키는 점에서, 비가교성 단량체 단위의 함유량은, 바람직하게는 20 질량% 이상, 보다 바람직하게는 25 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 35 질량% 이상이고, 한편, 쉘의 강도가 향상되는 점, 및 중공 입자가 고공극률을 유지하기 쉬운 점에서, 바람직하게는 55 질량% 이하, 보다 바람직하게는 50 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 40 질량% 이하이다.

[0213] 또한, 본 개시의 중공 입자의 유전 정접을 저감시키고, 성능 안정성을 향상시키는 점, 그리고, 쉘의 강도가 향상되고, 중공 입자가 고공극률을 유지하기 쉬운 점에서, 비가교성 단량체 단위의 총량 100 질량%에 대한 방향족 모노비닐 단량체 단위 및 모노올레핀 단량체 단위의 합계 함유량이, 80 질량% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 90 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 95 질량% 이상이고, 100 질량% 이상이어도 된다. 동일한 관점에서, 비가교성 단량체 단위의 총량 100 질량%에 대한 방향족 모노비닐 단량체 단위의 함유량이, 80 질량% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 90 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 95 질량% 이상이고, 100 질량% 이상이어도 된다.

[0214] 본 개시의 중공 입자가 구비하는 쉘은, 비가교성 단량체의 중합체에서 유래하는 구조를 포함하고 있어도 된다. 본 개시의 중공 입자에 있어서, 쉘에 포함되는 전체 중합체를 구성하는 전체 단량체 단위 100 질량% 중의, 비가교성 단량체의 중합체에서 유래하는 구조의 함유량은, 상술한 쉘 원료 100 질량% 중의 비가교성 단량체의 중합체의 함유량에 상당한다. 상기 비가교성 단량체의 중합체에서 유래하는 구조의 함유량은, 특별히 한정은 되지 않고, 쉘 중의 비가교성 단량체 단위의 함유량이 상술한 범위가 되도록 적당히 조정하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 비가교성 단량체의 중합체에서 유래하는 구조의 함유량은, 당해 중합체 중의 가교성 단량체 단위의 함유량이, 쉘에 포함되는 전체 중합체를 구성하는 전체 단량체 단위 100 질량% 중에, 20 질량% 이하가 되도록 조정되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 질량% 이하가 되도록 조정된다. 특히, 당해 중합체 중의 디엔계 단량체 단위의 함유량이, 상기 상한값 이하가 되도록 조정되는 것이 바람직하다. 이에 의해, 중공부를 1개만 갖는 중공 입자가 얻어지기 쉬워진다.

[0215] 본 개시의 중공 입자에 있어서, 쉘에 포함되는 전체 중합체를 구성하는 전체 단량체 단위 100 질량% 중, 가교성 단량체 단위의 함유량은, 40 질량% 이상 85 질량% 이하이다. 쉘의 강도가 향상되는 점, 및 중공 입자가 고공극률을 유지하기 쉬운 점에서, 가교성 단량체 단위의 함유량은, 바람직하게는 45 질량% 이상, 보다 바람직하게는 50 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 60 질량% 이상이고, 한편, 중공 입자의 유전 정접을 저감시키고, 성능 안정성을 향상시키는 점에서, 바람직하게는 80 질량% 이하, 보다 바람직하게는 75 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 65 질량% 이하이다.

[0216] 본 개시의 중공 입자가 구비하는 쉘은, 탄화수소 단량체 단위를 포함하는 것이 바람직하다. 본 개시의 중공 입자에 있어서, 쉘에 포함되는 전체 중합체를 구성하는 전체 단량체 단위 100 질량% 중의, 탄화수소 단량체 단위의 함유량은, 상술한 쉘 원료 100 질량% 중의 탄화수소 화합물의 함유량에 상당한다. 본 개시의 중공 입자에

있어서는, 쉘이 함유하는 전체 중합체가 탄화수소 중합체인 것이 가장 바람직하다.

[0217] 또한, 본 개시의 중공 입자는, 유전 특성, 성능 안정성, 및 내열성을 향상시키는 점에서, 쉘에 포함되는 전체 중합체 100 질량%에 대하여, 헤테로 원자의 함유량이, 바람직하게는 5 질량% 이하, 보다 바람직하게는 3 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 1 질량% 이하이고, 0 질량%인 것이 가장 바람직하다.

[0218] 본 개시의 중공 입자는, 쉘에 포함되는 전체 중합체에 있어서, 잔류 이중 결합률이 15.0% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 13.5% 이하, 더욱 바람직하게는 11.0% 이하, 보다 더 바람직하게는 10.0% 이하, 특히 바람직하게는 9.5% 이하이다. 잔류 이중 결합률이 낮을수록, 중공 입자의 유전 정접은 저하되는 경향이 있다. 잔류 이중 결합률은 낮을수록 바람직하지만, 제조 용이성의 관점에서, 2.0% 이상이어도 되고, 5.0% 이상이어도 되며, 7.0% 이상이어도 된다.

[0219] 상기 잔류 이중 결합률은, 이하와 같이 하여 구할 수 있다.

[0220] 먼저, 중공 입자에 포함되는 중합체와, 중공 입자의 제조에 사용한 쉘 원료에 대하여, 흡광도 표시의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한다.

[0221] 한편으로, 중공 입자에 포함되는 중합체의 전체 단량체 단위 중, 함유량이 가장 많은 것을 기준 단량체 단위로서 특정한다. 함유량이 가장 많은 것이 복수 있는 경우에는, 그 중의 하나를 기준 단량체 단위로서 특정한다. 당해 기준 단량체 단위의 구조로부터, 중합 반응 전후에서 증감하지 않는 구조를 1개 선택한다. 중합 반응 전후에서 증감하지 않는 구조로는, 기준 단량체 단위가 갖는 중합 반응에 관여하지 않는 구조 중, 적외 흡수 스펙트럼에 나타나는 피크가, 중합성 불포화 이중 결합(C=C)의 피크로부터 명확하게 구별할 수 있고, 또한 강도가 강한 피크인 구조를 선택하는 것이 바람직하다. 선택된 당해 구조에서 유래하는 피크를 기준 피크로 한다.

[0222] 그리고, 중합체의 적외 흡수 스펙트럼, 및 쉘 원료의 적외 흡수 스펙트럼의 각각에 있어서, 상기 기준 피크의 피크 강도를, 상기 기준 피크를 나타내는 구조를 포함하는 단량체의 함유 비율로 나눈 값을 산출하고, 산출된 값을 기준 피크 강도로 한다.

[0223] 또한, 중합체의 적외 흡수 스펙트럼, 및 쉘 원료의 적외 흡수 스펙트럼의 각각에 있어서, 중합성 불포화 이중 결합(C=C)에서 유래하는 피크의 피크 강도를 측정한다.

[0224] 쉘 원료의 적외 흡수 스펙트럼으로부터 구해지는, 기준 피크 강도(M_0)에 대한 중합성 불포화 이중 결합(C=C)에서 유래하는 피크의 피크 강도(M_1)의 비(M_1/M_0)를, 잔류 이중 결합률 100%일 때의 피크 강도비로 한다.

[0225] 중공 입자에 포함되는 중합체의 적외 흡수 스펙트럼으로부터 구해지는, 기준 피크 강도(P_0)에 대한 중합성 불포화 이중 결합(C=C)에서 유래하는 피크의 피크 강도(P_1)의 비(P_1/P_0)도 동일하게 하여 구한다. 그리고, 쉘 원료의 적외 흡수 스펙트럼으로부터 구해지는 상기의 피크 강도비(M_1/M_0)와, 중합체의 적외 흡수 스펙트럼으로부터 구해지는 상기의 피크 강도비(P_1/P_0)로부터, 하기 식(A)에 의해, 잔류 이중 결합률을 산출할 수 있다.

[0226] 식(A):

[0227] 잔류 이중 결합률(%) = $\{(P_1/P_0)/(M_1/M_0)\} \times 100$

[0228] 한편, 피크 강도는, 피크의 양단의 외측에 베이스 포인트를 두고, 베이스 포인트 간을 직선으로 연결한 베이스라인부터 피크 탑까지의 높이로서 정량할 수 있다. 또한, 잔류 이중 결합률의 계산에 이용하는 피크 강도 및 피크 강도비의 값은, JIS Z8401:1999의 규칙 B에 따라, 유효 숫자 3자리로 반올림한 값으로 하고, 잔류 이중 결합률은, 소수점 이하 첫째 자리로 반올림한 값으로 한다.

[0229] 또한, 적외 흡수 스펙트럼은, 예를 들어, 전반사 측정법(ATR법)에 의해 측정할 수 있다. 적외 흡수 스펙트럼의 측정 장치로는, 예를 들어, PERKIN ELMER사 제조, 제품명: Spectrum One을 들 수 있다.

[0230] 본 개시의 중공 입자는, 공극률이 70% 이상인 것이 바람직하다. 공극률이 70% 이상이면, 중공 입자는, 유전 특성이 우수하고, 또한, 경량성, 내열성, 및 단열성 등도 우수하다. 중공 입자의 공극률의 상한은, 특별히 한정은 되지 않지만, 중공 입자의 강도의 저하를 억제하여, 찌부러지기 어렵게 하는 점에서, 바람직하게는 90% 이하, 보다 바람직하게는 85% 이하, 더욱 바람직하게는 80% 이하이다.

[0231] 중공 입자의 공극률은, 중공 입자의 겉보기 밀도 D_1 및 진밀도 D_0으로부터 산출된다.

[0232] 중공 입자의 겉보기 밀도 D_1의 측정법은 이하와 같다. 먼저, 용량 100cm^3의 메스 플라스크에 약 30cm^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.

[0233] 식(I)

[0234] 겉보기 밀도 D_1 = [중공 입자의 질량]/(100 - [이소프로판올의 질량]/[측정 온도에서의 이소프로판올의 비중])

[0235] 겉보기 밀도 D_1은, 중공부가 중공 입자의 일부라고 간주한 경우의, 중공 입자 전체의 비중에 상당한다.

[0236] 중공 입자의 진밀도 D_0의 측정법은 이하와 같다. 중공 입자를 미리 분쇄한 후, 용량 100cm^3의 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.

[0237] 식(II)

[0238] 진밀도 D_0 = [중공 입자의 분쇄편의 질량]/(100 - [이소프로판올의 질량]/[측정 온도에서의 이소프로판올의 비중])

[0239] 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.

[0240] 중공 입자의 공극률(%)은, 중공 입자의 겉보기 밀도 D_1과 진밀도 D_0에 의해, 하기 식(III)에 의해 산출된다.

[0241] 식(III)

[0242] 공극률(%) = 100 - (겉보기 밀도 D_1/진밀도 D_0) × 100

[0243] 본 개시의 중공 입자는, 체적 평균 입경의 하한이 바람직하게는 1.0㎛ 이상, 보다 바람직하게는 1.5㎛ 이상, 더욱 바람직하게는 2.0㎛ 이상이다. 한편, 중공 입자의 체적 평균 입경의 상한은, 바람직하게는 10.0㎛ 이하, 보다 바람직하게는 7.0㎛ 이하, 더욱 바람직하게는 5.0㎛ 이하, 더욱 바람직하게는 4.0㎛ 이하이다.

[0244] 중공 입자의 체적 평균 입경이 상기 하한값 이상이면, 중공 입자의 분산성이 양호해지고, 또한, 균일한 쉘이 형성되기 쉬워, 쉘 두께의 편차가 억제됨으로써, 중공 입자의 내압성이 향상되는 경향이 있다. 동일한 관점에서, 본 개시의 중공 입자는, 입경이 1.0㎛ 미만인 입자의 체적 기준에서의 비율이, 바람직하게는 8 체적% 이하, 보다 바람직하게는 5 체적% 이하, 더욱 바람직하게는 4 체적% 이하이다.

[0245] 중공 입자의 체적 평균 입경이 상기 상한값 이하이면, 입경이 충분히 작기 때문에, 전자 회로 기판 등의 기판 재료로서 호적하게 사용되고, 두께가 얇은 소형 기판에도 첨가할 수 있다. 동일한 관점에서, 본 개시의 중공 입자는, 입경이 10.0㎛ 초과인 입자의 체적 기준에서의 비율이, 바람직하게는 5 체적% 이하, 보다 바람직하게는 2 체적% 이하, 더욱 바람직하게는 1 체적% 이하이다.

[0246] 본 개시의 중공 입자의 형상은, 내부에 중공부가 형성되어 있으면 특별히 한정은 되지 않고, 예를 들어, 구형, 타원구형, 또는 부정형 등일 수 있으나, 중공 입자의 유전 특성, 분산성, 및 내압성의 관점에서, 구형인 것이 바람직하다. 상술한 본 개시의 중공 입자의 제조 방법에 있어서, 상술한 쉘 원료를 사용하고, 중합 반응의 조건을 상술한 바와 같이 고온 또한 장시간으로 함으로써, 원형도가 높은 중공 입자를 제조할 수 있다.

[0247] 본 개시의 중공 입자는, 불순물로서, 입자의 균열이나 변형 등이 발생한 원형도가 낮은 중공 입자 또는 중공부를 갖지 않는 입자 등을 소량 포함하고 있어도 되는데, 본 개시의 중공 입자 100 질량% 중, 원형도가 0.85 이하인 입자의 비율은, 바람직하게는 5 질량% 이하, 보다 바람직하게는 4 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 3 질량% 이하이다. 상술한 체질 공정을 행함으로써, 원형도가 0.85 이하인 입자의 비율을 상기 상한값 이하로 할 수 있다.

[0248] 원형도는, 입자의 투영상과 동일한 면적을 갖는 원의 직경(원 면적 상당 직경)을, 입자의 투영상과 동일한 둘레를 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.

[0249] 본 개시의 중공 입자는, 평균 원형도가, 0.950 ~ 0.995여도 된다.

[0250] 본 개시에 있어서, 원형도는, 플로우식 입자 상(像) 측정 장치를 사용하여, 화상 분해능 0.185 ㎛/픽셀로 계측된다.

[0251] 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 ~ 0.12g의 중공 입자를, 직쇄 알킬벤젠술폰산나트륨의 수용액(농도 0.3%)에 넣은 혼합액을, 초음파 세정기로 5분간 분산 처치함으로써 조제된다.

[0252] 평균 원형도는, 임의로 선택된 1000 ~ 3000개의 입자에서의 원형도의 평균값으로 한다.

[0253] 본 개시의 중공 입자는, 1 또는 2 이상의 중공부를 갖고 있어도 되는데, 높은 공극률과, 기계 강도의 양호한 밸런스를 유지하는 점, 및 유전 특성을 향상시키는 점에서, 중공부를 1개만 갖는 것이 바람직하다.

[0254] 본 개시의 중공 입자가, 중공부를 1개만 갖는 것인 경우, 본 개시의 중공 입자에는, 불순물로서, 중공부를 2개 이상 구비하는 중공 입자, 또는 중공부를 구비하지 않는 입자가 소량 포함되어 있어도 된다. 본 개시의 중공 입자에 있어서는, 중공부를 1개만 갖는 입자의 개수 비율이, 90% 이상인 것이 바람직하고, 95% 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0255] 또한, 본 개시의 중공 입자가 구비하는 쉘, 및 중공부를 2개 이상 갖는 경우에 서로 인접하는 중공부를 구획하는 격벽은, 다공질상으로 되어 있어도 되는데, 유전 특성을 향상시키는 점에서, 밀실한 것이 바람직하다.

[0256] 본 개시의 중공 입자의 형상의 이미지의 일례는, 얇은 피막으로 이루어지고 또한 기체로 부푼 주머니이며, 그 단면도는 도 1의 (4) 중의 중공 입자(10)와 같다. 이 예에 있어서는, 외측에 얇은 1매의 피막이 형성되고, 그 내부가 기체로 채워진다.

[0257] 한편, 입자 형상은, 예를 들어, SEM이나 TEM에 의해 확인할 수 있다.

[0258] 본 개시의 중공 입자의 입도 분포(체적 평균 입경(Dv)/개수 평균 입경(Dn))는, 1.00 이상 1.40 이하인 것이 바람직하고, 1.00 이상 1.35 이하인 것이 보다 바람직하다. 중공 입자의 입도 분포가 상기 범위 내이면, 입자 간에서 성능의 편차가 적은 입자가 얻어진다. 또한, 예를 들어, 본 개시의 중공 입자를 첨가한 시트상의 수지 성형체를 제조할 때에, 두께가 균일한 제품을 제조할 수 있다.

[0259] 중공 입자의 체적 평균 입경(Dv) 및 개수 평균 입경(Dn)은, 예를 들어, 입도 분포 측정기에 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.

[0260] 본 개시의 중공 입자는, 주파수 10 GHz에서의 유전 정접이 5.00×10^{-4} 이하이고, 바람직하게는 4.00×10^{-4} 이하, 보다 바람직하게는 3.50×10^{-4} 이하이다. 상기 유전 정접의 하한은, 특별히 한정은 되지 않고, 예를 들어 1.00×10^{-4} 이상이어도 된다.

[0261] 본 개시의 중공 입자는, 주파수 10 GHz에서의 비유전율이, 바람직하게는 1.40 이하, 보다 바람직하게는 1.37 이하, 더욱 바람직하게는 1.35 이하이다. 상기 비유전율의 하한은 특별히 한정은 되지 않고, 예를 들어 1.00 이상이어도 된다.

[0262] 본 개시에 있어서, 중공 입자의 비유전율 및 유전 정접은, 섭동 방식의 측정 장치를 사용하여 측정된다.

[0263] 본 개시의 중공 입자는, 성능 안정성이 우수하기 때문에, 130℃, 습도 85% RH, 120시간의 조건에서의 HAST 시험 전후에서의 주파수 10 GHz에서의 유전 정접의 차를, 0.005 미만으로 할 수 있고, 보다 바람직한 실시형태에 의하면 0.001 미만으로 할 수 있다.

[0264] 본 개시의 중공 입자는, 중공 입자의 유전 정접을 저감하는 점, 및 중공 입자의 성능 안정성을 향상시키는 점에서, 입자 표면에 존재하는 계면 활성제 및 유기계 또는 무기계의 수용성 고분자 안정제(이하, 간단히 「계면 활성제 등」으로 한다)의 함유량이, 바람직하게는 200 ppm 이하, 보다 바람직하게는 100 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 50 ppm 이하이다. 상술한 중공 입자의 제조 과정에서 분산 안정제로서 무기 분산 안정제만을 사용함으로

써, 중공 입자 표면에 존재하는 계면 활성제 등의 함유량을 측정 한계값 미만으로 할 수 있다.

[0265] 한편, 본 개시에 있어서, 중공 입자 표면에 존재하는 계면 활성제 등의 함유량이란, 중공 입자의 질량에 대한, 중공 입자 표면에 존재하는 계면 활성제 등의 질량의 비율이다. 중공 입자 표면에 존재하는 계면 활성제 등은, 예를 들어, 수중에서 중공 입자를 초음파 처리함으로써 추출할 수 있다. 수중에 추출된 계면 활성제 등의 종류 및 질량은, ^{1}H-NMR 스펙트럼의 피크 위치 및 피크 강도로부터 특정할 수 있다. 이 방법에 있어서, 중공 입자 표면에 존재하는 계면 활성제량 등의 측정 한계는, 통상 0.05 ppm이다.

[0266] 본 개시에 있어서, 중공 입자의 열분해 개시 온도는, 바람직하게는 345℃ 이상, 보다 바람직하게는 350℃ 이상이다. 열분해 개시 온도가 상기 하한값 이상인 중공 입자는, 내열성이 우수하다. 중공 입자의 열분해 개시 온도의 상한은, 특별히 한정은 되지 않지만, 예를 들어, 400℃ 이하여도 된다.

[0267] 본 개시에 있어서, 중공 입자의 열분해 개시 온도는, 5% 중량 감소하였을 때의 온도에서, TG-DTA 장치에 의해, 공기 분위기하에서, 공기 유량 230 mL/분, 승온 속도 10℃/분의 조건하에서 측정할 수 있다.

[0268] 본 개시의 중공 입자의 용도로는, 예를 들어, 자동차, 전기, 전자, 건축, 항공, 우주 등의 각종 분야에 사용되는 저유전체, 단열재, 차음재, 및 광 반사재 등의 부재, 식품용 용기, 스포츠 슈즈, 샌들 등의 신발, 가전 부품, 자전거 부품, 문구, 공구, 3D 프린터의 필라멘트, 신택틱 폼 등의 부력재 등에 있어서의 첨가제로서의 용도를 들 수 있다. 그 중에서도, 본 개시의 중공 입자는, 유전 정접이 낮아, 유전 특성이 우수하고, 성능 안정성이 우수한 점에서, 전기 또는 전자의 분야에 있어서, 신뢰성이 높은 재료로서 호적하게 사용된다. 예를 들어, 본 개시의 중공 입자는, 전자 회로 기판 재료로서 호적하게 사용되고, 구체적으로는, 본 개시의 중공 입자를, 전자 회로 기판의 절연 수지층에 함유시킴으로써, 중공 입자에서 기인하는 문제를 억제하면서, 절연 수지층의 유전 정접을 저감시킬 수 있다. 또한, 본 개시의 중공 입자는, 층간 절연 재료, 드라이 필름 레지스트, 솔더 레지스트, 본딩 와이어, 마그넷 와이어, 반도체 봉지재, 에폭시 봉지재, 몰드 언더필, 언더필, 다이본드 페이스트, 버퍼 코트재, 동장 적층판, 플렉서블 기판 등의 반도체 재료에 있어서의 첨가제로서, 혹은 고주파 디바이스 모듈, 안테나 모듈, 차량 탑재 레이더 등에 사용되는 반도체 재료에 있어서의 첨가제로서도 호적하게 사용된다. 이들 중에서도, 층간 절연 재료, 솔더 레지스트, 마그넷 와이어, 반도체 봉지재, 에폭시 봉지재, 언더필, 버퍼 코트재, 동장 적층판, 플렉서블 기판 등의 반도체 재료에 있어서의 첨가제로서, 혹은 고주파 디바이스 모듈, 안테나 모듈, 차량 탑재 레이더 등에 사용되는 반도체 재료에 있어서의 첨가제로서 특히 호적하다. 한편, 본 개시의 중공 입자는, 반도체 재료용에 한정되지 않고, 각종 전자 재료에 사용할 수 있다.

[0269] 또한, 본 개시의 중공 입자는, 프린트 배선판 등의 전자 부품의 제조에 사용되는 절연 수지 시트로의 첨가제로서도 유용하다. 본 개시의 중공 입자를 함유하는 절연 수지 시트는, 예를 들어, 열가소성 수지, 열경화성 수지, 열가소성 엘라스토머, 또는 이들의 혼합물과, 본 개시의 중공 입자를 혼합한 수지 조성물을 조제하고, 당해 수지 조성물을, 시트상 기재의 편면 또는 양면에 도포 건조시키거나, 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.

[0270] 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.

[0271] 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.

[0272] 또한, 본 개시의 중공 입자는, 방청제로서도 호적하게 사용된다. 본 개시의 중공 입자는, 전도도를 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.

[0273] 3. 수지 조성물

[0274] 본 개시의 수지 조성물은, 적어도 상술한 본 개시의 중공 입자와, 매트릭스 수지를 함유하고, 전형적으로는 액

상이지만, 펠릿상이어도 되고, 혹은 프리프레그여도 된다. 본 개시의 수지 조성물은, 후술하는 성형체의 성형 재료로서 사용되는 것일 수 있다.

[0275] 액상의 수지 조성물로는, 예를 들어, 경화 반응 전의 액상의 매트릭스 수지를 포함하는 것, 용제에 각 성분을 용해 또는 분산시켜 이루어지는 것 등을 들 수 있다. 여기서, 경화 반응 전의 액상의 매트릭스 수지, 및 용제에 용해 또는 분산되는 매트릭스 수지는, 예를 들어, 열경화성 수지, 상온 경화성 수지, 또는 열가소성 수지일 수 있다. 혹은, 매트릭스 수지가 용융되어 있음으로써 수지 조성물이 액상이 되어 있는 것이어도 된다. 프리프레그는, 예를 들어, 액상의 수지 조성물을 기재에 함침하고, 건조시킴으로써 얻어진다. 펠릿상의 수지 조성물로는, 예를 들어, 열가소성의 매트릭스 수지와, 중공 입자를 포함하는 수지 조성물을 용융 혼련하고, 냉각 고화할 때에 펠릿상으로 한 것을 들 수 있다.

[0276] 종래의 중공 입자를 함유하는 수지 조성물 및 성형체는, 중공 입자를 함유하지 않는 경우와 비교하여, 고습 환경하 또는 장기 보존 후 등에 있어서 성능 안정성이 저하되는 경향이 있다. 이에 대하여, 본 개시의 중공 입자를 함유하는 수지 조성물 및 성형체는, 중공 입자를 함유함으로써 유전 정접이 저감되면서도, 성능 안정성의 저하가 억제된 것이다.

[0277] 매트릭스 수지로는, 예를 들어, 열경화성 수지, 광경화성 수지, 상온 경화성 수지 등의 경화성 수지, 및 열가소성 수지를 들 수 있다. 그 중에서도, 열경화성 수지, 상온 경화성 수지, 및 열가소성 수지를 바람직하게 사용할 수 있다.

[0278] 한편, 매트릭스 수지는, 미반응의 단량체, 프레폴리머, 또는 매크로모노머여도 되고, 중합체여도 되며, 폴리아믹산과 같은 경화 수지의 전구체여도 된다. 본 개시의 수지 조성물이 함유하는 매트릭스 수지는, 예를 들어, 가열, 광조사, 혹은 경화제, 중합 개시제, 또는 촉매 등을 사용하여 경화함으로써, 바인더(결착제)로서 기능한다.

[0279] 열경화성 수지로는, 공지의 것을 사용할 수 있고, 특별히 한정은 되지 않지만, 예를 들어, 페놀계 수지, 멜라민계 수지, 우레아계 수지, 불포화 폴리에스테르계 수지, 에폭시계 수지, 폴리우레탄계 수지, 규소계 수지, 알키드계 수지, 벤조옥사진계 수지, 알릴계 수지, 아닐린계 수지, 변성 폴리페닐렌에테르계 수지, 열경화형 폴리이미드계 수지, 말레이미드계 수지, 비스말레이미드트리아진계 수지, 액정성 폴리에스테르계 수지, 비닐에스테르계 수지, 시아네이트에스테르계 수지 등, 또는 이들 수지의 경화 전의 전구체 등을 들 수 있다.

[0280] 상온 경화성 수지로는, 예를 들어, 에폭시계 접착제, 실리콘계 접착제, 아크릴계 접착제 등의 촉매의 첨가에 의해 상온에서 경화 가능한 접착제 등을 들 수 있다.

[0281] 열가소성 수지로는, 예를 들어, PA6, PA66, 및 PA12 등의 폴리아미드계 수지, 폴리페닐렌술파이드계 수지, 액정성 고분자(LCP), 폴리스티렌계 수지, 폴리페닐렌옥사이드계 수지 등이 바람직하게 사용된다. 열가소성 수지로는, 또한, 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리에테르에테르케톤계 수지, 폴리에테르케톤케톤계 수지, 폴리이미드계 수지, 폴리아미드이미드계 수지, 폴리에테르이미드계 수지, 폴리염화비닐계 수지, 폴리(메트)아크릴레이트계 수지, 폴리불화비닐리덴계 수지, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 코폴리머(ABS)계 수지, 아크릴로니트릴-스티렌 코폴리머(AS)계 수지, 폴리페닐렌에테르계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리테트라플루오로에틸렌계 수지, 열가소성 엘라스토머 등을 들 수도 있다. 한편, 열가소성 엘라스토머란, 일반적으로 상온(25℃)에서 고무 탄성을 나타내고, 고온에서는 가소화되어 성형할 수 있다는 성질을 갖는 것이다. 열가소성 엘라스토머로는, 예를 들어, 우레탄계 엘라스토머, 스티렌계 엘라스토머, 올레핀계 엘라스토머, 아미드계 엘라스토머, 및 에스테르계 엘라스토머 등을 들 수 있다.

[0282] 저유전정접화가 요구되는 용도에 있어서는, 매트릭스 수지로서, 열경화성 수지 또는 열가소성 수지가 바람직하게 사용되고, 그 중에서도, 에폭시계 수지, 열경화형 폴리이미드계 수지, 변성 폴리페닐렌에테르계 수지, 규소계 수지, 벤조옥사진계 수지, 및 멜라민계 수지 등의 열경화성 수지가 바람직하게 사용된다.

[0283] 본 개시의 수지 조성물에 있어서, 매트릭스 수지의 함유량은, 특별히 한정은 되지 않지만, 통상, 수지 조성물의 전체 고형분 100 질량% 중, 40 ~ 95 질량%인 것이 바람직하고, 하한으로는, 보다 바람직하게는 50 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 70 질량% 이상이고, 85 질량% 이상이어도 되며, 상한으로는, 보다 바람직하게는 90 질량% 이하이다. 매트릭스 수지의 함유량이 상기 하한값 이상이면, 수지 조성물의 성형성이 우수하고, 또한, 성형체로 하였을 때의 기계적 강도를 향상시킬 수 있다. 매트릭스 수지의 함유량이 상기 상한값 이하이면, 중공 입자를 충분히 함유시킬 수 있기 때문에, 중공 입자에 의한 수지 조성물의 저유전정접화, 저유전율화, 경량화 등의 효과가 우수하다.

[0284] 한편, 매트릭스 수지는, 1종 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0285] [중공 입자]

[0286] 본 개시의 수지 조성물이 함유하는 중공 입자는, 상술한 본 개시의 중공 입자이다.

[0287] 본 개시의 수지 조성물에 있어서, 중공 입자의 함유량은, 특별히 한정은 되지 않지만, 수지 조성물의 전체 고형분 100 질량% 중에, 하한으로는, 바람직하게는 5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 10 질량% 이상이며, 상한으로는, 바람직하게는 50 질량% 이하, 보다 바람직하게는 30 질량% 이하이고, 20 질량% 이하여도 되고, 15 질량% 이하여도 된다. 중공 입자의 함유량이 상기 하한값 이상이면, 중공 입자에 의한 수지 조성물의 저유전정접화, 저유전율화, 경량화 등의 효과가 우수하다. 중공 입자의 함유량이 상기 상한값 이하이면, 수지 조성물 중에 수지를 충분히 함유시킬 수 있기 때문에, 성형체로 하였을 때의 물성의 저하를 억제하여, 기계적 강도를 향상시킬 수 있다.

[0288] [용제]

[0289] 본 개시의 수지 조성물은, 각 성분을 용해 혹은 분산시키기 위한 용제를 더 함유하고 있어도 된다. 용제로는 공지의 것을 사용할 수 있고, 매트릭스 수지의 종류에 따라 적당히 선택된다.

[0290] [그 밖의 첨가제]

[0291] 본 개시의 수지 조성물은, 본 개시의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 필요에 따라, 경화제, 경화 촉진제, 중합 개시제, 자외선 흡수제, 착색제, 열 안정제, 필러 등의 첨가제를 더 함유하고 있어도 된다.

[0292] 또한, 본 개시의 수지 조성물은, 탄소 섬유, 유리 섬유, 아라미드 섬유, 폴리에틸렌 섬유, 셀룰로오스 나노파이버, 액정성 고분자(LCP) 섬유 등의 유기 또는 무기의 강화 섬유를 함유하는 것이어도 된다. 본 개시의 수지 조성물에 포함되는 강화 섬유는, 프리프레그의 기재로서 사용되는 것이어도 되고, 필러로서 함유되는 것이어도 된다.

[0293] 본 개시의 수지 조성물이 함유하는 본 개시의 중공 입자는, 상술한 바와 같이, 매트릭스 수지 또는 용제가 내부에 침입하기 어렵다. 그 때문에, 본 개시의 수지 조성물에 있어서는, 중공 입자의 내부에 매트릭스 수지 또는 용제가 침입하지 않고, 모든 중공 입자가 공극을 유지할 수 있는 기간을, 10일 이상으로 할 수 있고, 보다 바람직한 실시형태에 의하면 30일 이상으로 할 수 있다. 예를 들어, 수지 조성물을 원심 분리하였을 때에, 당해 수지 조성물의 상부에 부상하고 있는 중공 입자는, 매트릭스 수지 및 용제가 어느 것도 침입하고 있지 않다고 판단할 수 있다.

[0294] 여기서, 수지 조성물 중에 포함되는 매트릭스 수지 및 용제는 상술한 바와 같고, 매트릭스 수지는, 예를 들어, 에폭시계 수지, 열경화형 폴리이미드계 수지, 변성 폴리페닐렌에테르계 수지 등의 전자 재료 용도에서 범용적인 수지일 수 있다.

[0295] 4. 성형체

[0296] 본 개시의 성형체는, 상술한 본 개시의 중공 입자와, 매트릭스 수지의 고화물을 포함한다. 본 개시의 성형체는, 중공 입자를 함유하기 때문에, 저유전정접화, 저유전율화, 경량화 등의 성능이 부여되어 있다.

[0297] 본 개시의 성형체는, 상술한 본 개시의 수지 조성물을 성형체로 한 것이어도 되고, 혹은, 본 개시의 중공 입자와, 열가소성 수지를 용융 혼련하여, 성형체로 한 것이어도 된다.

[0298] 한편, 본 개시에 있어서, 매트릭스 수지의 고화물이란, 매트릭스 수지가 화학 반응을 거치거나 또는 거치지 않고 고화된 수지를 말하며, 예를 들어, 경화 반응에 의해 경화된 수지, 건조에 의해 고화된 수지, 열가소성 수지가 냉각에 의해 고화된 수지 등을 들 수 있다. 본 개시의 수지 조성물을 사용하여 얻어지는 성형체는, 필요에 따라 경화제, 중합 개시제, 또는 촉매 등을 사용하여 경화한 매트릭스 수지의 경화물을, 매트릭스 수지의 고화물로서 함유하고 있어도 된다. 이 경우, 매트릭스 수지의 고화물은, 경화제 등을 함유하고 있어도 된다. 본 개시의 중공 입자와, 열가소성 수지를 용융 혼련하고, 성형함으로써 얻어지는 성형체는, 열가소성 수지가 냉각되어 고화된 고화물을, 매트릭스 수지의 고화물로서 함유한다.

[0299] 상술한 본 개시의 수지 조성물의 성형체는, 예를 들어, 상술한 경화성 수지를 경화함으로써 얻을 수 있다. 경화성 수지의 경화 방법으로는, 특별히 한정은 되지 않지만, 예를 들어, 가열, 자외선, 또는 전자선 등의 광조사 등을 들 수 있다. 혹은, 촉매 등의 첨가에 의해 상온에서 경화되는 경화성 수지의 경우에는, 촉매 등을 첨가하

여 상온에서 혼합함으로써 경화시켜도 된다.

[0300] 상기 수지를 경화시키기 위한 경화제(가교제) 또는 촉매로는, 공지된 것 중에서, 수지의 종류에 따라 적당히 선택할 수 있고, 특별히 한정은 되지 않는다.

[0301] 에폭시계 수지의 경화제로는, 예를 들어, 아민류, 산 무수물류, 이미다졸류, 티올류, 페놀류, 나프톨류, 벤조옥사진류, 시아네이트에스테르류, 및 카르보디이미드류 등을 들 수 있다.

[0302] 경화제의 함유량은, 수지의 종류에 따라 적당히 조정되며, 특별히 한정은 되지 않지만, 예를 들어, 수지(주제) 100 질량부에 대하여, 5 ~ 120 질량부일 수 있다.

[0303] 수지 조성물을 경화시킬 때에는, 예를 들어, 지지체에 수지 조성물을 도포하고, 필요에 따라 건조시킨 후, 경화 조건하로 하여 경화시켜도 된다.

[0304] 상기 지지체의 재료로는, 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 수지; 구리, 알루미늄, 니켈, 크롬, 금, 은 등의 금속 등을 들 수 있다. 당해 지지체의 표면에는 이형제가 칠해져 있어도 된다.

[0305] 수지 조성물을 도포하는 방법으로는, 공지의 방법을 이용할 수 있고, 예를 들어, 딥 코트, 롤 코트, 커튼 코트, 다이 코트, 슬릿 코트, 그라비아 코트 등을 들 수 있다.

[0306] 수지 조성물이 용제를 함유하는 경우에는, 상기 도포 후, 본 개시의 수지 조성물을 건조시키는 것이 바람직하다. 건조 온도는, 당해 수지 조성물을 미경화 또는 반경화의 상태로 한 채, 용제를 제거하는 관점에서, 당해 수지 조성물이 경화되지 않을 정도의 온도로 하는 것이 바람직하고, 통상 20℃ 이상 200℃ 이하, 바람직하게는 30℃ 이상 150℃ 이하이다. 또한, 건조 시간은, 통상 30초간 이상 1시간 이하, 바람직하게는 1분간 이상 30분간 이하이다.

[0307] 수지 조성물을 경화시킬 때의 온도는, 매트릭스 수지의 종류에 따라 적당히 조정되며, 특별히 한정은 되지 않는다. 열경화성 수지의 경우에는, 통상 30℃ 이상 400℃ 이하, 바람직하게는 70℃ 이상 300℃ 이하, 보다 바람직하게는 100℃ 이상 200℃ 이하이다. 가열의 방법은 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 전기 오븐 등을 사용하여 행하면 된다.

[0308] 또한, 경화 시간은, 통상 5분간 이상 5시간 이하, 바람직하게는 30분간 이상 3시간 이하이다.

[0309] 본 개시의 수지 조성물이 프리프레그인 경우에는, 당해 프리프레그를 경화시킴으로써 성형체를 얻을 수 있다.

[0310] 프리프레그의 경화의 바람직한 조건은, 상술한 수지 조성물의 경화의 바람직한 조건과 동일하다.

[0311] 본 개시의 중공 입자와 열가소성 수지를 용융 혼련하고, 성형하여 얻어지는 본 개시의 성형체에 있어서, 열가소성 수지로는, 공지의 것을 사용할 수 있고, 특별히 한정은 되지 않는다. 예를 들어, 상술한 본 개시의 수지 조성물에 사용 가능한 열가소성 수지와 동일한 것을 들 수 있다.

[0312] 열가소성 수지를 포함하는 본 개시의 성형체는, 필요에 따라, 첨가제를 더 함유하고 있어도 된다. 당해 첨가제로는, 상술한 본 개시의 수지 조성물에 사용 가능한 것을 동일하게 사용할 수 있다.

[0313] 상기 용융 혼련시의 온도는, 사용하는 열가소성 수지를 용융할 수 있는 온도이면 되며, 특별히 한정은 되지 않지만, 중공 입자의 찌부러짐을 억제하는 점에서, 250℃ 이하인 것이 바람직하다.

[0314] 상기 혼련은, 공지의 방법으로 행할 수 있고, 특별히 한정은 되지 않지만, 예를 들어, 단축 혼련기 또는 2축 혼련기 등의 혼련 장치를 사용하여 행할 수 있다.

[0315] 상기 성형의 방법은, 특별히 한정은 되지 않고, 예를 들어, 압출 성형, 사출 성형, 프레스 성형 등의 공지의 성형 방법을 채용할 수 있다.

[0316] 본 개시의 성형체에 있어서, 성형체 100 질량% 중의 매트릭스 수지의 고화물의 함유량은, 특별히 한정은 되지 않지만, 성형체의 물성의 저하를 억제하여, 기계적 강도를 향상시키는 점에서, 바람직하게는 70 질량% 이상, 보다 바람직하게는 80 질량% 이상이고, 중공 입자를 충분히 함유시키는 점에서, 바람직하게는 95 질량% 이하, 보다 바람직하게는 90 질량% 이하이다.

[0317] 본 개시의 성형체가 함유하는 중공 입자의 함유량은, 특별히 한정은 되지 않지만, 질량 기준으로는, 성형체 100 질량% 중, 바람직하게는 5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 10 질량% 이상이고, 바람직하게는 30 질량% 이하, 보

다 바람직하게는 20 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 15 질량% 이하이다. 한편, 중공 입자의 함유량은, 체적 기준으로는, 성형체 100 체적% 중, 바람직하게는 10 질량% 이상, 보다 바람직하게는 20 질량% 이상이고, 바람직하게는 50 질량% 이하, 보다 바람직하게는 40 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 30 질량% 이하이다. 중공 입자의 함유량이 상기 하한값 이상이면, 중공 입자에 의한 성형체의 저유전정접화, 저유전율화, 경량화 등의 효과가 우수하다. 중공 입자의 함유량이 상기 상한값 이하이면, 성형체 중에 매트릭스 수지를 충분히 함유시킬 수 있기 때문에, 성형체의 물성의 저하를 억제하여, 기계적 강도를 향상시킬 수 있다.

[0318] 성형체의 형상은, 특별히 한정은 되지 않고, 성형 가능한 각종 형상으로 할 수 있으며, 예를 들어, 시트상, 필름상, 또는 판상이어도 된다. 성형체가 섬유를 포함하는 경우에는, 성형체 중의 섬유가 부직포상이어도 되고, 섬유 강화 플라스틱에 본 개시의 중공 입자를 첨가한 성형체여도 된다.

[0319] 본 개시의 성형체는, 주파수 10 GHz에서의 유전 정접이, 바람직하게는 5.00×10^{-3} 이하, 보다 바람직하게는 4.50×10^{-3} 이하, 더욱 바람직하게는 4.30×10^{-3} 이하이다. 상기 유전 정접의 하한은, 특별히 한정은 되지 않고, 예를 들어 1.00×10^{-3} 이상이어도 된다.

[0320] 본 개시의 성형체는, 주파수 10 GHz에서의 비유전율이, 바람직하게는 2.50 이하, 보다 바람직하게는 2.30 이하, 더욱 바람직하게는 2.20 이하이다. 상기 비유전율의 하한은 특별히 한정은 되지 않고, 예를 들어 1.00 이상이어도 된다.

[0321] 본 개시에 있어서, 성형체의 비유전율 및 유전 정접은, 섭동 방식의 측정 장치를 사용하여 측정된다.

[0322] 본 개시의 수지 조성물 및 본 개시의 성형체의 용도로는, 예를 들어, 상술한 본 개시의 중공 입자의 용도 중, 수지 조성물 또는 성형체를 사용 가능한 용도를 들 수 있다.

[0323] **실시예**

[0324] 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.

[0325] [실시예 1]

[0326] 1. 중공 입자의 조제

[0327] (1) 혼합액 조제 공정

[0328] 먼저, 하기 재료를 혼합하여 유상으로 하였다.

[0329] 디비닐벤젠 31.4 부

[0330] 에틸비닐벤젠 7.3 부

[0331] t-부틸퍼옥시디에틸아세테이트 0.89 부

[0332] 소수성 용제(헵탄) 61.3 부

[0333] 다음으로, 교반조에 있어서, 이온 교환수 211 부에 염화마그네슘(수용성 다가 금속염) 19.6 부를 용해시킨 수용액에, 이온 교환수 69 부에 수산화나트륨(수산화 알칼리 금속) 13.7 부를 용해시킨 수용액을 교반하에서 서서히 첨가하여, 수산화마그네슘콜로이드(난수용성의 금속 수산화물 콜로이드) 분산액(수산화마그네슘 10 부)을 조제하고, 수상으로 하였다.

[0334] 얻어진 수상과 유상을 혼합함으로써, 혼합액을 조제하였다.

[0335] (2) 현탁 공정

[0336] 상기 혼합액 조제 공정에서 얻어진 혼합액을, 유화 분산기(프라이믹스 주식회사 제조, 제품명: 호모믹서)를 사용하여 회전수 4,000 rpm의 조건하에서 1분간 교반함으로써 현탁시키는 처리를 행하여, 소수성 용제를 내포한 쉘 원료 조성물의 액적이 수중에 분산된 현탁액을 조제하였다.

[0337] (3) 중합 공정

[0338] 상기 현탁 공정에서 얻은 현탁액을, 질소 분위기에서 80℃까지 승온하고, 80℃의 온도 조건하에서 24시간 교반하여 중합 반응을 행하였다. 이 중합 반응에 의해, 소수성 용제를 내포한 전구체 입자가 수중에 분산된 슬러리

액인 전구체 조성물을 얻었다.

[0339] (4) 세정 공정

[0340] 실온(25℃)하, 상기 중합 공정에서 얻은 전구체 조성물에 희황산을 첨가하여 pH를 5.5 이하로 하고, 10분간 교반한 후, 여과, 탈수를 행하였다. 이어서, 실온(25℃) 그대로, 전구체 입자를 이온 교환수로 세정하고, 여과하여, 탈수하는 일련의 공정을 수 회 반복하여 행하였다.

[0341] (5) 용제 제거 공정

[0342] 상기 세정 공정에서 얻어진 전구체 입자를, 건조기로 40℃의 온도에서 건조시켜 예비 건조를 행하였다.

[0343] 이어서, 전구체 입자를, 진공 건조기로, 200℃의 진공 조건하에서 12시간 가열 처리함으로써, 입자에 내포되어 있던 소수성 용제를 제거하여, 중공부가 공기로 채워진 중공 입자를 얻었다.

[0344] (6) 체질 공정

[0345] 상기 용제 제거 공정에서 얻어진 중공 입자를, 눈 크기 45㎛의 철망을 사용하여 체질을 행하고, 철망을 통과하여 아래로 떨어진 중공 입자를 회수함으로써, 실시예 1의 중공 입자를 얻었다.

[0346] 2. 중공 입자 함유 PPE 필름의 조제

[0347] 폴리페닐렌에테르(PPE)의 65% 톨루엔 용액(미츠비시 가스 화학사 제조, 제품명: OPE-2200) 20 부를 컵에 계량하고, 중공 입자, 퍼쿠밀(등록상표) D(니치유 주식회사 제조) 0.15 부를 첨가하고, 유성식 교반 탈포 장치(쿠라보 방적 주식회사 제조, 제품명: 마제루스타)에 균일하게 분산시켜, 중공 입자 함유 수지 조성물을 얻었다. 한편, 중공 입자의 첨가량은, 중공 입자 함유 PPE 필름에 있어서의 중공 입자의 함유량이 30 체적%가 되도록 조정하였다. 유리판에 주름 없이 알루미늄 포일을 부착하고, 알루미늄 포일 상에, 얻어진 수지 조성물을 바 코터 No.75를 사용해 도공하여, 도막을 형성하였다. 당해 도막을 질소 분위기하에서, 80℃에서 1시간, 120℃에서 30분, 160℃에서 1시간의 순서로 가열하여 경화시켜, 중공 입자를 포함하는 PPE 필름을 알루미늄 포일 상에 형성하였다. 당해 필름과 알루미늄 포일의 적층체를 1N 규정 염산 수용액에 하룻밤 침지시킴으로써 알루미늄 포일을 제거하여 필름만을 얻었다. 얻어진 필름을 이온 교환수로 세정하고, 건조시킴으로써, 중공 입자 함유 PPE 필름을 얻었다.

[0348] 3. 중공 입자 함유 양면 동장 적층판의 조제

[0349] (1) 중공 입자 함유 수지 조성물의 조제

[0350] 디메틸포름아미드(DMF) 20 부 및 메틸에틸케톤(MEK) 6 부의 혼합 용제(실온)에, 브롬화에폭시 수지(토토 화성(주) 제조, 제품명: YDB-500EK75, 에폭시 당량 500, 고형분 75 질량%) 90 부, 및 크레졸노볼락형 에폭시 수지(토토 화성(주) 제조, 제품명: YDCN220EK75, 에폭시 당량 210, 고형분 75 질량%) 10 부를 용해시키고, 디시안디아미드(DICY)(니폰 카바이드(주) 제조) 2 부, 및 2-에틸-4-메틸이미다졸(제품명: 큐어졸(등록상표) 2E4MZ, 시코쿠 화성 공업(주) 제조) 0.1 부를 더 첨가하고, 이것을 교반 혼합함으로써 수지 바니시를 조제하였다.

[0351] 다음으로, 실온까지 냉각한 수지 바니시 95 부와 중공 입자 5 부를, 디스퍼를 사용하여 3000 rpm으로 30분간 교반 혼합함으로써, 중공 입자 함유 수지 조성물을 얻었다.

[0352] (2) 중공 입자 함유 프리프레그의 제작

[0353] 얻어진 중공 입자 함유 수지 조성물을 글라스 클로스(닛토보 제조, 제품명: WEA116E)에 함침시킨 후, 150 ~ 170℃에서 3 ~ 10분 가열 건조시킴으로써 용제를 제거하고, 중공 입자 함유 프리프레그를 얻었다.

[0354] (3) 중공 입자 함유 양면 동장 적층판의 제작

[0355] 얻어진 중공 입자 함유 프리프레그 1매의 양면에 35㎛ 두께의 구리박을 배치하여, 180℃, 2시간, 압력 2.94 MPa(30 kg/cm^2)의 경화 조건으로, 가열 가압함으로써, 두께 0.13mm의 중공 입자 함유 양면 동장 적층판을 얻었다.

[0356] [실시예 2 ~ 8, 비교예 1, 5, 6]

[0357] 실시예 1에 있어서, 상기 「(1) 혼합액 조제 공정」에서, 유상에 첨가하는 쉘 원료의 종류 및 양을 표 1 또는 표 2에 따라 변경하고, 실시예 8에 있어서는 소수성 용제 및 중합 개시제의 첨가량을 표 1에 따라 더 변경한 것

이외에는, 실시예 1과 동일한 순서로, 실시예 2 ~ 8, 비교예 1, 5, 6의 중공 입자, 중공 입자 함유 PPE 필름, 및 중공 입자 함유 양면 동장 적층판을 제조하였다.

[0358] [비교예 2]

[0359] 실시예 1에 있어서, 상기 「(1) 혼합액 조제 공정」에서, 유상에 첨가하는 쉘 원료 및 중합 개시제의 종류 및 양을 표 2에 따라 변경하고, 또한 상기 「(3) 중합 공정」에서, 반응 온도를 80℃에서 40℃로 변경하고, 반응 시간을 24시간에서 4시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 순서로, 비교예 2의 중공 입자를 제조하였다.

[0360] [비교예 3]

[0361] 실시예 1에 있어서, 상기 「(1) 혼합액 조제 공정」에서, 유상에 첨가하는 쉘 원료 및 중합 개시제의 종류 및 양, 그리고 소수성 용제의 양을 표 2에 따라 변경하고, 또한 상기 「(3) 중합 공정」에서, 반응 온도를 80℃에서 65℃로 변경하고, 반응 시간을 24시간에서 4시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 순서로, 비교예 3의 중공 입자를 제조하였다.

[0362] [비교예 4]

[0363] 특허문헌 2(국제 공개 제2021/085189호)에 상당하는 중공 입자로서, 비교예 4의 중공 입자를 제조하였다.

[0364] 먼저, 하기 재료를 혼합하여 유상으로 하였다.

[0365] 디비닐벤젠 17.5 부

[0366] 에틸비닐벤젠 4.1 부

[0367] 스티렌 13.5 부

[0368] 폴리스티렌(중량 평균 분자량 30만) 2.1 부

[0369] 블렘머(등록상표) 50PEP-300(: 제품명, 폴리에틸렌글리콜프로필렌글리콜모노메타크릴레이트, 니치유 주식회사 제조) 3.5 부

[0370] t-부틸퍼옥시디에틸아세테이트 1.16 부

[0371] 소수성 용제(헵탄) 28.1 부

[0372] 다음으로, 이온 교환수 34 부와 라피졸 A-80(계면 활성제, 니치유 주식회사 제조) 0.017 부를 혼합하여, 수상을 제작하였다.

[0373] 수상에 유상을 첨가하고, 초음파 호모게나이저를 사용하여 현탁액의 조제를 행하였다. 얻어진 현탁액을 70℃에서 4시간 가열함으로써 중합을 행하여, 슬러리를 얻었다. 얻어진 슬러리를 100℃에서 24시간 가열함으로써, 비교예 4의 중공 입자를 얻었다.

[0374] 한편, 각 실시예에서 얻어진 중공 입자는, 중공부를 1개만 갖는 입자의 개수 비율이, 모두 90% 이상이었다.

[0375] [평가]

[0376] 각 실시예 및 각 비교예에서 얻은 중공 입자, 중공 입자 함유 PPE 필름, 및 중공 입자 함유 양면 동장 적층판에 대하여, 이하의 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1 및 표 2에 나타낸다.

[0377] <중공 입자에 관한 측정 또는 평가>

[0378] 1. 입경 및 입도 분포

[0379] 쿨터 카운터법에 의한 입도 분포 측정기(베크만·쿨터사 제조, 제품명: 멀티사이저 4e)를 사용하여 중공 입자의 체적 평균 입경(Dv) 및 개수 평균 입경(Dn)을 측정하였다. 측정 조건은, 애퍼처 직경: 50㎛, 분산 매체: 아이소톤 II(: 제품명), 농도 10%, 측정 입자 개수: 100,000개로 하였다.

[0380] 구체적으로는, 입자 샘플 0.2g을 비커에 취하고, 그 안에 분산제로서 계면 활성제 수용액(후지 필름사 제조, 제품명: 드라이웰)을 첨가하였다. 거기에, 분산 매체를 2ml 더 첨가하고, 입자를 습윤시킨 후, 분산 매체를 10ml 첨가하고, 초음파 분산기로 1분간 분산시키고 나서 상기 입도 분포 측정기에 의한 측정을 행하였다.

[0381] 측정한 체적 평균 입경(Dv) 및 개수 평균 입경(Dn)으로부터, 입도 분포(Dv/Dn)를 산출하였다.

[0382] 또한, 측정 입자 중, 입경이 1.0㎛ 미만인 입자의 체적 기준에서의 비율(체적%), 및 입경이 10.0㎛ 초과인 입자의 체적 기준에서의 비율(체적%)을 산출하였다.

[0383] 2. 공극률

[0384] 2-1. 중공 입자의 겉보기 밀도의 측정

[0385] 먼저, 용량 100cm^3의 메스 플라스크에 약 30cm^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, 하기 식(I)에 기초하여, 중공 입자의 겉보기 밀도 D_1(g/cm^3)을 계산하였다.

[0386] 식(I)

[0387] 겉보기 밀도 D_1 = [중공 입자의 질량]/(100 - [이소프로판올의 질량]/[측정 온도에서의 이소프로판올의 비중])

[0388] 2-2. 중공 입자의 진밀도의 측정

[0389] 미리 중공 입자를 분쇄한 후, 용량 100cm^3의 메스 플라스크에 중공 입자의 분쇄편을 약 10g 충전하고, 충전한 분쇄편의 질량을 정확하게 칭량하였다.

[0390] 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 계산하였다.

[0391] 식(II)

[0392] 진밀도 D_0 = [중공 입자의 분쇄편의 질량]/(100 - [이소프로판올의 질량]/[측정 온도에서의 이소프로판올의 비중])

[0393] 2-3. 공극률의 산출

[0394] 중공 입자의 겉보기 밀도 D_1과 진밀도 D_0으로부터, 하기 식(III)에 기초하여, 중공 입자의 공극률을 계산하였다.

[0395] 식(III)

[0396] 공극률(%) = 100 - (겉보기 밀도 D_1/진밀도 D_0) × 100

[0397] 3. 잔류 이중 결합률

[0398] ATR-IR(PERKIN ELMER사 제조, 제품명: Spectrum One)을 사용하여, 중공 입자가 포함하는 중합체, 및 쉘 원료에 대해, 흡광도 표시의 적외 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 쉘 원료에 대한 측정은, 중공 입자의 제작에 사용한 쉘 원료 0.1g을 셀 상부에 올려 놓고, 크리스탈과 당해 측정 샘플을 접촉시켜 측정을 행하였다. 중공 입자가 포함하는 중합체에 대한 측정은, 중공 입자 0.1g을 셀 상부에 올려 놓고, 위로부터 압축용의 베어링을 조임으로써 크리스탈과 중공 입자를 접촉시켜 측정을 행하였다.

[0399] 얻어진 적외 흡수 스펙트럼으로부터, 상술한 방법에 의해 잔류 이중 결합률을 산출하였다.

[0400] 예를 들어, 실시예 1에서는, 쉘 원료로서, 디비닐벤젠 31.4 부(81 질량%), 및 에틸비닐벤젠 7.3 부(19 질량%)를 사용하였다. 함유량이 가장 많은 디비닐벤젠(81 질량%)에서 유래하는 단량체 단위를 기준 단량체 단위로 하고, 중합 반응 전후에서 증감하지 않는 구조로는, 디비닐벤젠이 포함하는 벤젠고리의 C-H 결합을 선택하였다.

[0401] 쉘 원료의 적외 흡수 스펙트럼, 및 중합체의 적외 흡수 스펙트럼의 각각에서, 디비닐벤젠이 포함하는 벤젠고리의 C-H 결합에서 유래하는 피크를 기준 피크로서 특정하였다. 디비닐벤젠이 포함하는 벤젠고리의 C-H 결합에서 유래하는 피크와, 에틸비닐벤젠이 포함하는 벤젠고리의 C-H 결합에서 유래하는 피크는, 동일한 위치에 나타나기 때문에, 당해 기준 피크의 피크 강도를, 디비닐벤젠의 함유 비율과 에틸비닐벤젠의 함유 비율의 합계(1.00)로 나눈 값을 기준 피크 강도로 하였다. 쉘 원료의 적외 흡수 스펙트럼으로부터 구한 기준 피크 강도는 0.167이고, 중합체의 적외 흡수 스펙트럼으로부터 구한 기준 피크 강도는 0.0869였다.

[0402] 이어서, 각 적외 흡수 스펙트럼에 있어서, 디비닐벤젠, 및 에틸비닐벤젠에서 유래하는 중합성 불포화 이중 결합(C=C)의 피크의 피크 강도를 측정하였다. 쉘 원료의 적외 흡수 스펙트럼으로부터 구한 중합성 불포화 이중 결합(C=C)에서 유래하는 피크의 피크 강도는 0.0725이고, 중합체의 적외 흡수 스펙트럼으로부터 구한 중합성 불포화 이중 결합(C=C)에서 유래하는 피크의 피크 강도는 0.00494였다.

[0403] 따라서, 쉘 원료의 적외 흡수 스펙트럼으로부터 구해지는, 기준 피크 강도(M_0)에 대한 중합성 불포화 이중 결합(C=C)에서 유래하는 피크의 피크 강도(M_1)의 비(M_1/M_0)는, 0.0725/0.167이고, 0.434로 산출되었다. 중합체의 적외 흡수 스펙트럼으로부터 구해지는, 기준 피크 강도(P_0)에 대한 중합성 불포화 이중 결합(C=C)에서 유래하는 피크의 피크 강도(P_1)의 비(P_1/P_0)는, 0.00494/0.0869이고, 0.0568로 산출되었다.

[0404] 그리고, 쉘 원료의 적외 흡수 스펙트럼으로부터 구해지는 상기의 피크 강도비(M_1/M_0)와, 중합체의 적외 흡수 스펙트럼으로부터 구해지는 상기의 피크 강도비(P_1/P_0)를, 하기 식(A)에 적용하고, 잔류 이중 결합률은, (0.0568/0.434) × 100의 계산식으로부터, 13.1%로 산출되었다.

[0405] 식(A):

[0406] 잔류 이중 결합률(%) = $\{(P_1/P_0)/(M_1/M_0)\} \times 100$

[0407] 실시예 2, 5, 8, 및 비교예 1 ~ 3에서는, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 잔류 이중 결합률을 구하였다.

[0408] 실시예 3, 4에서는, 쉘 원료로서, 디비닐벤젠 및 에틸비닐벤젠에 더하여, 스티렌을 더 사용하였다. 디비닐벤젠이 포함하는 벤젠고리의 C-H 결합에서 유래하는 피크와, 에틸비닐벤젠이 포함하는 벤젠고리의 C-H 결합에서 유래하는 피크와, 스티렌이 포함하는 벤젠고리의 C-H 결합에서 유래하는 피크는, 동일한 위치에 나타나기 때문에, 각 적외 흡수 스펙트럼에 있어서 기준 피크의 피크 강도를 구할 때에, 기준 피크를, 디비닐벤젠의 함유 비율과 에틸비닐벤젠의 함유 비율과 스티렌의 함유 비율의 합계(실시예 3 및 4 모두 1.00)로 나눈 값을 기준 피크 강도로 하였다. 또한, 각 적외 흡수 스펙트럼에 있어서, 중합성 불포화 이중 결합(C=C)에서 유래하는 피크의 피크 강도로는, 디비닐벤젠, 에틸비닐벤젠, 및 스티렌에서 유래하는 중합성 불포화 이중 결합(C=C)의 피크의 피크 강도를 측정하였다. 그 외에는, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 잔류 이중 결합률을 구하였다.

[0409] 실시예 6에서는, 쉘 원료로서, 디비닐벤젠 및 에틸비닐벤젠에 더하여, 폴리스티렌을 더 사용하였다. 디비닐벤젠이 포함하는 벤젠고리의 C-H 결합에서 유래하는 피크와, 에틸비닐벤젠이 포함하는 벤젠고리의 C-H 결합에서 유래하는 피크와, 폴리스티렌이 포함하는 벤젠고리의 C-H 결합에서 유래하는 피크는, 동일한 위치에 나타나기 때문에, 각 적외 흡수 스펙트럼에 있어서 기준 피크의 피크 강도를 구할 때에, 기준 피크를, 디비닐벤젠의 함유 비율과 에틸비닐벤젠의 함유 비율과 폴리스티렌의 함유 비율의 합계(1.00)로 나눈 값을 기준 피크 강도로 하였다. 그 외에는, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 잔류 이중 결합률을 구하였다.

[0410] 실시예 7에서는, 쉘 원료로서, 디비닐벤젠 및 에틸비닐벤젠에 더하여, SIS를 더 사용하였다. 디비닐벤젠이 포함하는 벤젠고리의 C-H 결합에서 유래하는 피크와, 에틸비닐벤젠이 포함하는 벤젠고리의 C-H 결합에서 유래하는 피크와, SIS에 포함되는 스티렌 단위가 포함하는 벤젠고리의 C-H 결합에서 유래하는 피크는, 동일한 위치에 나타나기 때문에, 각 적외 흡수 스펙트럼에 있어서 기준 피크의 피크 강도를 구할 때에, 기준 피크를, 디비닐벤젠의 함유 비율과 에틸비닐벤젠의 함유 비율과 SIS 중의 스티렌 단위의 함유 비율의 합계(0.98)로 나눈 값을 기준 피크 강도로 하였다. 또한, 각 적외 흡수 스펙트럼에 있어서, 중합성 불포화 이중 결합(C=C)에서 유래하는 피크의 피크 강도로는, 디비닐벤젠, 에틸비닐벤젠, 및 SIS에서 유래하는 중합성 불포화 이중 결합(C=C)의 피크의 피크 강도를 측정하였다. 그 외에는, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 잔류 이중 결합률을 구하였다.

[0411] 비교예 4에서는, 쉘 원료로서, 디비닐벤젠 및 에틸비닐벤젠에 더하여, 스티렌, 폴리스티렌(중량 평균 분자량 30만), 및 블렘머(등록상표) 50PEP-300(: 제품명, 폴리에틸렌글리콜프로필렌글리콜모노메타크릴레이트, 니치유 주식회사 제조)을 더 사용하였다. 그 때문에, 각 적외 흡수 스펙트럼에 있어서 기준 피크의 피크 강도를 구할 때에, 기준 피크를, 디비닐벤젠의 함유 비율과 에틸비닐벤젠의 함유 비율과 스티렌의 함유 비율과 폴리스티렌의 함유 비율의 합계(0.91)로 나눈 값을 기준 피크 강도로 하였다. 또한, 각 적외 흡수 스펙트럼에 있어서, 중합성 불포화 이중 결합(C=C)에서 유래하는 피크의 피크 강도로는, 디비닐벤젠, 에틸비닐벤젠, 스티렌, 및 폴리에틸렌글리콜프로필렌글리콜모노메타크릴레이트에서 유래하는 중합성 불포화 이중 결합(C=C)의 피크의 피크 강도를 측정하였다. 그 외에는, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 잔류 이중 결합률을 구하였다.

[0412] 비교예 5 ~ 6에서는, 쉘 원료로서, 디비닐벤젠 및 에틸비닐벤젠에 더하여, 스티렌을 더 사용하였다. 함유량이

가장 많은 스티렌에서 유래하는 단량체 단위를 기준 단량체 단위로 하고, 중합 반응 전후에서 증감하지 않는 구조로는, 스티렌이 포함하는 벤젠고리의 C-H 결합을 선택하였다. 쉘 원료의 적외 흡수 스펙트럼, 및 중합체의 적외 흡수 스펙트럼의 각각에서, 스티렌이 포함하는 벤젠고리의 C-H 결합에서 유래하는 피크를 기준 피크로서 특정하였다. 각 적외 흡수 스펙트럼에 있어서 기준 피크의 피크 강도를 구할 때에는, 디비닐벤젠의 함유 비율과 에틸비닐벤젠의 함유 비율과 스티렌의 함유 비율의 합계(비교예 5 및 6 모두 1.00)로 나눈 값을 기준 피크 강도로 하였다. 또한, 각 적외 흡수 스펙트럼에 있어서, 중합성 불포화 이중 결합(C=C)에서 유래하는 피크의 피크 강도로는, 디비닐벤젠, 에틸비닐벤젠, 및 스티렌에서 유래하는 중합성 불포화 이중 결합(C=C)의 피크의 피크 강도를 측정하였다. 그 외에는, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 잔류 이중 결합률을 구하였다.

[0413] 4. 비유전율(Dk) 및 유전 정접(Df)

[0414] 섭동 방식의 측정 장치(AET사 제조, 형식: ADMS01Nc)를 사용하여, 주파수 10 GHz, 실온(25℃)하에서의 중공 입자의 비유전율 및 유전 정접을 측정하였다.

[0415] 5. 성능 안정성

[0416] 중공 입자에 대하여, 고도 가속 수명 시험 장치(에스펙(주) 제조)를 사용하여, 130℃, 습도 85% RH, 120시간 처리로 HAST 시험을 실시하고, HAST 시험 후의 유전 정접(Df)을 상기와 동일한 방법에 의해 측정하였다. HAST 시험 전의 중공 입자의 유전 정접을 Df_1로 하고, HAST 시험 후의 중공 입자의 유전 정접을 Df_2로 하였을 때의 Df_1과 Df_2의 차 δ($\delta = Df_2 - Df_1$)에 기초하여, 중공 입자의 성능 안정성을 평가하였다. 한편, δ가 클수록, 산화 열화가 진행되고 있다고 추정된다.

[0417] (성능 안정성 평가 기준)

[0418] A: δ가 0.001 미만

[0419] B: δ가 0.001 이상 0.005 미만

[0420] C: δ가 0.005 이상 0.01 미만

[0421] D: δ가 0.01 이상

[0422] 6. 원형도

[0423] 0.10 ~ 0.12g의 중공 입자를, 직쇄 알킬벤젠술폰산나트륨의 수용액(농도 0.3%)에 넣은 혼합액을, 초음파 세정기로 5분간 분산 처치함으로써, 측정 샘플을 준비하였다. 플로우식 입자 상 측정 장치(자스코 인터내셔널(주) 제조, 상품명: IF-3200)를 사용하여, 측정 샘플 중에 포함되는 각 입자에 대해, 하기의 측정 조건으로, 원형도를 측정하였다. 원형도가 0.85 이하인 입자의 질량 기준에서의 비율을 산출하고, 하기 평가 기준에 의해 평가하였다.

[0424] 한편, 측정 샘플 중에 포함되는 중공 입자의 개수는, 중공 입자의 입자경이 작을수록 많았는데, 각 실시예 및 각 비교예 모두 1000 ~ 3000개의 범위 내였다.

[0425] (측정 조건)

[0426] 플로우 셀의 스페이서 두께: 50㎛

[0427] 텔레센트릭 줌 렌즈 배율: 4.5배

[0428] 토탈 배율: 9.0배

[0429] 측정량: 0.5mL

[0430] 화상 분해능: 0.185 ㎛/픽셀

[0431] 검출 알고리즘: 고스트 검출

[0432] 임계값: 15%

[0433] (원형도 평가 기준)

[0434] A: 원형도가 0.85 이하인 입자가 3 질량% 이하

[0435] B: 원형도가 0.85 이하인 입자가 3 질량% 초과 5 질량% 이하

[0436] C: 원형도가 0.85 이하인 입자가 5 질량% 초과 10 질량% 이하

[0437] D: 원형도가 0.85 이하인 입자가 10 질량% 초과

[0438] 7. 바니시 침투성

[0439] 중공 입자 8.4 부에, 에폭시 수지 jER(등록상표) 828(미츠비시 케미컬 주식회사 제조) 70 부, 및 MEK(메틸에틸케톤) 25 부를 첨가하고, 유성식 교반 탈포 장치(쿠라보 방적 주식회사 제조, 제품명: 마제루스타)를 사용하여 균일하게 분산시켜, 중공 입자 함유 수지 조성물(중공 입자 함유 바니시)을 얻었다. 이것을 150 rpm의 진탕기로 교반시켰다. 진탕 후의 중공 입자 함유 수지 조성물을 24시간마다 1.5ml 채취하여 원심 분리하고, 모든 중공 입자가 수지 조성물의 상부에 부상하고 있어, 침전물이 존재하고 있지 않은 일수로 평가하였다. 한편, 중공 입자 함유 수지 조성물을 원심 분리하였을 때에, 당해 수지 조성물의 상부에 부상하고 있는 중공 입자는, 내부에 에폭시 수지 및 MEK가 어느 것도 침입하고 있지 않은 것을 의미한다.

[0440] (바니시 침투성 평가 기준)

[0441] A: 중공 입자가 부상하고 있는 일수가 30일 이상

[0442] B: 중공 입자가 부상하고 있는 일수가 10일 이상 30일 미만

[0443] C: 중공 입자가 부상하고 있는 일수가 10일 미만

[0444] <중공 입자 함유 PPE 필름에 관한 측정 또는 평가>

[0445] 8. 비유전율(Dk) 및 유전 정접(Df)

[0446] 섭동 방식의 측정 장치(AET사 제조, 형식: ADMS01Nc)를 사용하여, 주파수 10 GHz, 실온(25℃)하에서의 중공 입자 함유 PPE 필름의 비유전율 및 유전 정접을 측정하였다.

[0447] 9. 입자 분산성

[0448] 중공 입자 함유 PPE 필름을, 재단기로 두께 방향으로 절단하여, 단면을 SEM으로 관찰하였다. 임의로 선택한 중공 입자 100개에 대하여, 입자끼리의 응집의 유무를 확인하고, 단독으로 존재하고 있는 입자의 비율에 기초하여, PPE 필름 중에서의 중공 입자의 분산성을 평가하였다.

[0449] (입자 분산성 평가 기준)

[0450] A: 필름 중에 모든 입자가 단독으로 존재하고 있다.

[0451] B: 필름 중에 단독으로 존재하고 있는 입자의 비율이 50% 이상 100% 미만이다.

[0452] C: 필름 중에 단독으로 존재하고 있는 입자의 비율이 10% 초과 50% 미만이다.

[0453] D: 필름 중에 단독으로 존재하고 있는 입자의 비율이 10% 이하이다.

[0454] <중공 입자 함유 양면 동장 적층판에 관한 평가>

[0455] 10. 성능 안정성

[0456] 얻어진 양면 동장 적층판에 대하여, 고도 가속 수명 시험 장치(에스펙(주) 제조)를 사용하여, 110℃, 습도 85% RH, 100시간 처리로 HAST 시험을 실시하였다. HAST 시험 후의 양면 동장 적층판에 50V의 전압을 소정 시간 인가하여 저항값을 측정하고, 이상의 유무를 확인하여 하기 평가 기준에 의해 평가하였다. 한편, 저항값에 변화가 발생한 경우를 이상 있음으로 하였다. 저항값의 변화는, 이온 마이그레이션에 의한 것으로 생각된다.

[0457] (성능 안정성 평가 기준)

[0458] A: 400시간 전압을 인가해도 이상이 없다.

[0459] B: 200시간 전압을 인가해도 이상이 없으나, 전압 인가 시간이 400시간에 도달할 때까지 이상이 발생한다.

[0460] C: 100시간 전압을 인가해도 이상이 없으나, 전압 인가 시간이 200시간에 도달할 때까지 이상이 발생한다.

[0461] D: 전압 인가 시간이 100시간에 도달할 때까지 이상이 발생한다.

[0462] [참고예 1]

[0463] 상기 실시예 1의 「2. 중공 입자 함유 PPE 필름의 조제」에 있어서, 중공 입자를 첨가하지 않은 것 이외에는 동일하게 하여, 중공 입자를 함유하지 않는 PPE 필름을 얻었다. 얻어진 PPE 필름에 대하여, 중공 입자 함유 PPE 필름과 동일하게 하여, 비유전율(Dk) 및 유전 정접(Df)을 측정하였다.

표 1

[0464]

			실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8
셀 원료		DVB [부]	31.4	24.4	31.2	24.5	19.4	24.5	25.0	26.7
		EVB [부]	7.3	14.3	1.3	1.0	19.4	1.0	14.0	6.2
		ST [부]			6.2	13.2				
		PS [부]						13.2		
		SIS [부]							0.8	
비가교성 단량체 단위의 함유량[질량%]			19	37	19	37	50	37	36	19
소수성 용제		헵탄[부]	61.3	61.3	61.3	61.3	61.3	61.3	61.3	67.1
중합 개시제		유기 과산화물[부]	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.75
분산 안정제		$Mg(OH)_2$ [부]	10	10	10	10	10	10	10	10
중공 입자		Dv [μm]	3.2	2.6	2.8	3.3	2.5	3.3	3.5	3.1
		Dv/Dn	1.32	1.33	1.35	1.34	1.33	1.31	1.34	1.34
		입경 1.0 μm 미만의 입자 (vol%)	2.1	3.3	3.2	2.0	3.4	2.0	1.9	2.0
		입경 10.0 μm 초과의 입자 (vol%)	1.2	1.0	1.0	1.1	1.3	1.0	1.1	1.2
		공극률 [%]	70	70	70	70	70	70	70	75
		잔류 이중 결합률 [%]	13.1	9.9	12.5	9.4	8.6	10.1	14.4	12.9
		Dk@10GHz	1.35	1.33	1.35	1.34	1.34	1.32	1.33	1.28
		Df@10GHz	3.82E-04	2.93E-04	3.56E-04	3.01E-04	2.20E-04	3.10E-04	3.11E-04	3.64E-04
		성능 안정성	B	A	B	A	A	A	B	B
		원형도	A	A	A	B	B	A	A	A
		바니시 침투성	A	A	A	A	A	A	A	A
중공 입자 함유 PPE 필름		Dk@10GHz	2.20	2.18	2.19	2.19	2.18	2.18	2.18	2.17
		Df@10GHz	4.30E-03	4.26E-03	4.29E-03	4.28E-03	4.24E-03	4.27E-03	4.28E-03	4.29E-03
		입자 분산성	A	A	A	A	A	A	A	A
중공 입자 함유 양면 동장 적층판		성능 안정성	B	A	B	A	A	A	B	B

표 2

[0465]

표 2			비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	참고예 1
셀 원료		DVB [부]	37.2	24.4	25.2	17.5	11.6	7.7	
		EVB [부]	1.5	14.3	1.0	4.1	1.1	1.2	
		ST [부]				13.5	26.0	29.7	
		PS [부]				2.1			
		50PEP-300 [부]				3.5			
비가교성 단량체 단위의 함유량[질량%]			4	37	4	57	70	80	
소수성 용제		헵탄[부]	61.3	61.3	73.4	28.1	61.3	61.3	
중합 개시제		유기 과산화물[부]	0.89			1.16	0.89	0.89	
		아조 화합물[부]		0.89	0.6				
분산 안정제		$Mg(OH)_2$ [부]	10	10	10		10	10	
		A-80 [부]				0.017			
중공 입자		Dv [μm]	2.7	2.3	2.6	0.39	2.4	2.6	
		Dv/Dn	1.36	1.41	1.34		1.39	1.42	
		입경 1.0 μm 미만의 입자(vol%)	5.3	3.5	1.0	99.0	3.3	3.2	
		입경 10.0 μm 초과의 입자(vol%)	1.2	1.1	1.0	0.0	1.0	1.0	
		공극률 [%]	70	41	80	36	64	39	
		잔류 이중 결합률 [%]	18.3	29.5	22.1	20.1	15.4	17.5	
		Dk@10GHz	1.37	1.51	1.30	1.80	1.43	1.52	
		Df@10GHz	5.80E-04	1.39E-03	3.00E-03	7.00E-03	7.87E-04	9.10E-04	
		성능 안정성	C	D	C	C	C	D	
		원형도	A	D	A	C	C	D	
		바니시 침투성	A	C	A	B	C	C	
중공 입자 함유 PPE 필름		Dk@10GHz	2.19	2.24	2.17	2.32	2.21	2.24	2.55
		Df@10GHz	4.35E-03	4.95E-03	5.09E-03	6.31E-03	4.42E-03	4.45E-03	6.01E-03
		입자 분산성	A	B	A	D	B	B	
중공 입자 함유 양면 동장 적층판		성능 안정성	C	D	C	D	C	D	

[0466] 표 1 및 표 2에는, 각 재료의 첨가량(질량부), 및 각 측정 또는 평가의 결과를 나타낸다.

[0467] 한편, 표 1 및 표 2에 있어서, 유전 정접의 수치는, 간이화를 위하여, JIS X 0210에 규정되는 지수 표기를 이용한다. 예를 들어, 「3.64×10^{-4}」은 「3.64E-04」라고 표기한다.

[0468] 또한, 표 1 및 표 2에 있어서 약칭의 의미는 다음과 같다.

[0469] DVB: 디비닐벤젠

[0470] EVB: 에틸비닐벤젠

[0471] St: 스티렌

[0472] PS: 폴리스티렌(중량 평균 분자량: 30만)

[0473] SIS: 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체(니폰 제온 주식회사 제조, 상품명: Quintac(등록상표), 스티렌 함유량: 24 질량%, 중량 평균 분자량 Mw: 106,000)

[0474] 50PEP-300: 폴리에틸렌글리콜프로필렌글리콜모노메타크릴레이트(니치유 주식회사 제조, 제품명: 블렘머(등록상표) 50PEP-300)

[0475] A-80: 라피졸 A-80(계면 활성제, 니치유 주식회사 제조)

[0476] 한편, 실시예에서 사용된 폴리스티렌(PS)은, 중합성 불포화 이중 결합을 갖지 않는 것이다. 실시예에서 사용된 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체(SIS)는, 수소 첨가 반응은 행하여져 있지 않고, 중합성 불포화 이중 결합을 포함하는 것이다.

[0477] [고찰]

[0478] 비교예 1에서는, 비가교성 단량체 단위의 함유량이 15 질량% 미만이 되는 쉘 원료를 사용하였기 때문에, 쉘을 형성할 때의 중합 반응의 조건을 실시예와 동일하게 하여도, 얻어진 중공 입자는, 잔류 이중 결합률이 높고, 유전 정접이 높고, 성능 안정성이 떨어져 있었다. 그리고, 비교예 1에서 얻어진 중공 입자는, PPE 필름을 저유전정접화시키는 효과가 떨어지고, 중공 입자 함유 양면 동장 적층판도 성능 안정성이 떨어져 있었다.

[0479] 비교예 2는, 특허문헌 3의 비교예 3과 유사하다. 비교예 2에서는, 비가교성 단량체 단위의 함유량이 15 질량% 이상 60 질량% 이하가 되는 쉘 원료를 사용하였으나, 쉘을 형성할 때의 중합 반응을, 실시예보다 저온 또한 단시간으로 한 것에 의해, 얻어진 중공 입자는, 잔류 이중 결합률이 높고, 또한, 패임을 가짐으로써 공극률이 낮고, 비유전율 및 유전 정접이 높고, 성능 안정성이 떨어져 있었다. 그리고, 비교예 2에서 얻어진 중공 입자는, PPE 필름을 저유전정접화 및 저유전율화시키는 효과가 떨어지고, 중공 입자 함유 양면 동장 적층판도 성능 안정성이 떨어져 있었다. 또한, 비교예 2에서 얻어진 중공 입자는, 원형도가 작은 이형의 입자의 비율이 많았기 때문에, 수지 조성물 중에서의 분산성이 떨어져 있었다. 또한, 비교예 2에서 얻어진 중공 입자는, 바니시 중에서, 매트릭스 수지 또는 용제가 중공 입자의 내부에 침입하기 쉬웠다. 이것은, 중합 반응이 저온 또한 단시간이었던 것에 의해, 가교가 성긴 부분이 많아져, 쉘이 팽윤되기 쉬웠기 때문이라고 추정된다.

[0480] 비교예 3에서는, 비가교성 단량체 단위의 함유량이 15 질량% 미만이 되는 쉘 원료를 사용하고, 쉘을 형성할 때의 중합 반응을, 실시예보다 저온 또한 단시간으로 한 것에 의해, 얻어진 중공 입자는, 비교예 1의 중공 입자와 비교하여, 잔류 이중 결합률이 더욱 높고, 유전 정접이 더욱 높고, 성능 안정성이 떨어져 있었다. 그리고, 비교예 3에서 얻어진 중공 입자는, PPE 필름을 저유전정접화시키는 효과가 떨어지고, 중공 입자 함유 양면 동장 적층판도 성능 안정성이 떨어져 있었다.

[0481] 한편, 실시예 2와 비교예 2의 비교, 및 비교예 1과 비교예 3의 비교로부터, 비가교성 단량체 단위의 함유량이 15 질량% 이상인 경우 쪽이, 15 질량% 미만인 경우와 비교하여, 중합 반응을 저온 또한 단시간으로 변경한 경우의 잔류 이중 결합률의 증가가 현저하였던 것이 나타나 있다.

[0482] 비교예 4는, 특허문헌 2의 실시예 1과 유사하다. 비교예 4에서는, 비가교성 단량체 단위의 함유량이 15 질량% 이상 60 질량% 이하가 되는 쉘 원료를 사용하였으나, 쉘을 형성할 때의 중합 반응을, 실시예보다 저온 또한 단시간으로 한 것에 의해, 얻어진 중공 입자는, 잔류 이중 결합률이 높고, 또한, 패임을 가짐으로써 공극률이 낮고, 비유전율 및 유전 정접이 높고, 성능 안정성이 떨어져 있었다. 그리고, 비교예 4에서 얻어진 중공 입자는, PPE 필름을 저유전정접화 및 저유전율화시키는 효과가 떨어지고, 중공 입자 함유 양면 동장 적층판도 성능 안정성이 떨어져 있었다. 또한, 비교예 4에서 얻어진 중공 입자는, 원형도가 작은 이형의 입자의 비율이 많고, 또한, 체적 평균 입경이 작았기 때문에, 수지 조성물 중에서의 분산성이 특히 떨어져 있었다. 비교예 4의 중공 입자 함유 양면 동장 적층판에서는, 중공 입자의 분산성이 떨어져 있었던 것에 의해, 중공 입자의 응집체가 존재하고, 중공 입자와 매트릭스 수지의 계면에 간극이 발생하고, 그 간극에 수분이 들어감으로써, 성능 안정성이 현저하게 악화되었다고 생각된다. 또한, 비교예 4에서는, 분산 안정제로서 계면 활성제를 사용하였기 때문에, 얻어진 중공 입자에는, 계면 활성제가 잔류하고 있었다고 생각된다. 비교예 4에서 얻어진 중공 입자는, 잔류한 계면 활성제의 영향에 의해서도, 유전 특성이 악화되었다고 추정된다. 또한, 비교예 4에서 얻어진 중공 입자는, 쉘 원료로서 50PEP-300을 사용한 것에 의해, 쉘에 포함되는 헤테로 원자의 함유량이 비교적 많았던 것에 의해서도, 유전 특성 및 성능 안정성이 악화되었다고 추정된다.

[0483] 비교예 5, 6에서는, 비가교성 단량체 단위의 함유량이 60 질량% 초과가 되는 쉘 원료를 사용하였기 때문에, 쉘을 형성할 때의 중합 반응의 조건을 실시예와 동일하게 하여도, 얻어진 중공 입자는, 패임을 가짐으로써 공극률이 낮고, 또한, 말단의 가교 반응이 진행되기 어려웠던 것에 의해 잔류 이중 결합률이 높았기 때문에, 비유전율 및 유전 정접이 높고, 성능 안정성이 떨어져 있었다. 그리고, 비교예 5, 6에서 얻어진 중공 입자는, PPE 필름을 저유전정접화 및 저유전율화시키는 효과가 떨어져 있었다. 또한, 비교예 5, 6에서 얻어진 중공 입자는, 원

형도가 작은 이형의 입자의 비율이 많았기 때문에, 수지 조성물 중에서의 분산성이 떨어져 있었다. 비교예 5, 6의 중공 입자 함유 양면 동장 적층판에서는, 중공 입자의 유전 특성이 떨어져 있음으로써, 성능 안정성이 악화된 것에 더하여, 중공 입자의 분산성이 떨어져 있었던 것에 의해, 중공 입자의 응집체가 존재하고, 중공 입자와 매트릭스 수지의 계면에 간극이 발생하고, 그 간극에 수분이 들어감으로써, 성능 안정성이 보다 악화되었다고 생각된다. 또한, 비교예 5, 6에서 얻어진 중공 입자는, 바니시 중에서, 매트릭스 수지 또는 용제가 중공 입자의 내부에 침투하기 쉬웠다. 이것은, 중공 입자가 패임을 갖고, 또한, 가교가 불충분하여 성긴 부분이 많음으로써, 쉘이 팽윤되기 쉬웠기 때문이라고 추정된다.

[0484] 이에 비하여, 각 실시예에서는, 비가교성 단량체 단위의 함유량이 15 질량% 이상 60 질량% 이하가 되는 쉘 원료를 사용하고, 쉘을 형성할 때의 중합 반응을 고온 또한 장시간으로 한 것에 의해, 얻어진 중공 입자는, 잔류 이중 결합률이 낮고, 패임의 발생이 억제되어 공극률이 높고, 비유전율 및 유전 정접이 낮고, 성능 안정성이 우수하였다. 그리고, 각 실시예에서 얻어진 중공 입자는, PPE 필름을 저유전정접화 및 저유전율화시키는 효과가 우수하고, 중공 입자 함유 양면 동장 적층판도 성능 안정성이 우수하였다.

[0485] 특히, 비가교성 단량체 단위의 함유량이 35 질량% 이상이고 또한 잔류 이중 결합률이 11.0% 이하인 실시예 2, 4, 5, 및 6의 중공 입자는, 유전 정접이 낮고, 성능 안정성이 우수하고, 중공 입자 함유 양면 동장 적층판의 성능 안정성이 우수하였다. 실시예 7의 중공 입자는, 쉘 원료로서 SIS를 사용한 것에 의해, 잔류 이중 결합률이 비교적 높았으나, 비가교성 단량체 단위의 함유량이 35 질량% 이상이고, 중합체의 말단의 가교 반응이 충분히 진행된 것에 의해, 각종 성능이 우수하였다고 생각된다.

[0486] 또한, 각 실시예에서 얻어진 중공 입자는, 원형도가 작은 이형의 입자의 비율이 적어, 수지 조성물 중에서의 분산성이 우수하였다.

[0487] 또한, 각 실시예에서 얻어진 중공 입자는, 바니시 중에서, 쉘이 팽윤되기 어려웠기 때문에, 매트릭스 수지 또는 용제가 중공 입자의 내부에 침입하기 어려웠다.

부호의 설명

[0488] 1 수계 매체

2 저극성 재료

3 쉘 원료 조성물의 액적

4a 소수성 용제

4b 소수성 용제 이외의 재료

5 전구체 입자

6 쉘

7 중공부

10 중공부가 기체로 채워진 중공 입자

도면

도면1

