

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2022年1月13日(13.01.2022)



(10) 国際公開番号

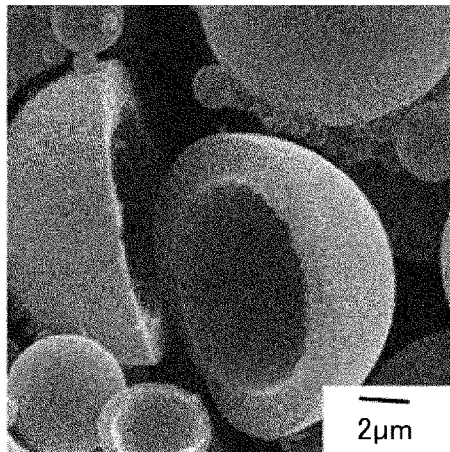
WO 2022/009917 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08F 20/22 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)  
C08F 257/02 (2006.01) B01J 13/02 (2006.01)  
C09D 201/00 (2006.01) C09D 7/65 (2018.01)  
C08F 2/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/025578
- (22) 国際出願日: 2021年7月7日(07.07.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2020-118644 2020年7月9日(09.07.2020) JP
- (71) 出願人: ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号梅田センタービル Osaka (JP). 国立大学法人神戸大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KOBE UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6578501 兵庫県神戸市灘区六甲台町1-1 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 田中 義人 (TANAKA, Yoshito); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 飯田 真由美 (IIDA, Mayumi); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 南 秀人 (MINAMI, Hideto); 〒6578501 兵庫県神戸市灘区六甲台町1-1 国立大学法人神戸大学内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

(54) Title: MANUFACTURING METHOD FOR HOLLOW FINE PARTICLES, AND HOLLOW FINE PARTICLES

(54) 発明の名称: 中空微粒子の製造方法及び中空微粒子

[図2]



(57) Abstract: Provided is a manufacturing method by which hollow fine particles containing a fluorine-containing resin and having a large average particle diameter can be manufactured. This manufacturing method for hollow fine particles is characterized by including: a dispersion step for dispersing, in water, a solution containing a fluorine-containing monomer, a phase separation promoter, and a non-polymerizable solvent to obtain a dispersion; and a polymerization step for polymerizing the fluorine-containing monomer to obtain hollow fine particles containing a fluorine-containing resin.

(57) 要約: 含フッ素樹脂を含み、平均粒径が大きい中空微粒子を製造することができる製造方法を提供する。含フッ素モノマー、相分離促進剤及び非重合性溶剤を含む溶液を水に分散させて分散液を得る分散工程、及び、前記含フッ素モノマーを重合して、含フッ素樹脂を含む中空微粒子を得る重合工程、を含むことを特徴とする中空微粒子の製造方法である。



BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

**発明の名称**：中空微粒子の製造方法及び中空微粒子

### 技術分野

[0001] 本開示は、中空微粒子の製造方法及び中空微粒子に関する。

### 背景技術

[0002] 粒子内部に空隙を有する中空微粒子は、軽量化、低屈折率化、低誘電性付与等に優れており、種々検討が行われている。こうした中空微粒子としては、従来、無機粒子が用いられていたが、無機粒子はその重量が重いため、最近では無機粒子に代えて、重合体による中空微粒子が検討されている。

[0003] 例えば、特許文献1には、フッ素原子を有する樹脂を含有する中空樹脂微粒子であって、平均粒径が10～200nm、空隙率が10%以上、かつ、屈折率が1.30以下であることを特徴とする中空樹脂微粒子が記載されている。

[0004] 特許文献2には、分散安定剤の水溶液中に、目的成分、特定のモノマー成分、特定の補助ポリマー及び開始剤を含む混合物を分散させ、懸濁重合を行うことを特徴とする目的成分内包微粒子の製造方法が記載されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2005-213366号公報

特許文献2：特開2003-96108号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

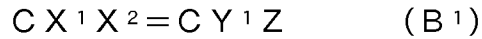
[0006] 本開示は、含フッ素樹脂を含み、平均粒径が大きい中空微粒子を製造することができる製造方法を提供する。本開示はまた、含フッ素樹脂を含み、平均粒径が大きい中空微粒子を提供する。

#### 課題を解決するための手段

[0007] 本開示は、含フッ素モノマー、相分離促進剤及び非重合性溶剤を含む溶液を

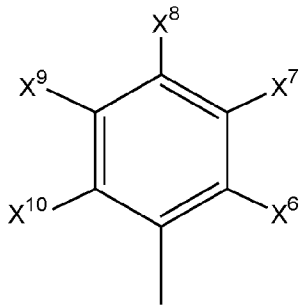
水に分散させて分散液を得る分散工程、及び、前記含フッ素モノマーを重合して、含フッ素樹脂を含む中空微粒子を得る重合工程、を含むことを特徴とする中空微粒子の製造方法に関する。

[0008] 上記含フッ素モノマーは、下記一般式 (B<sup>1</sup>) :



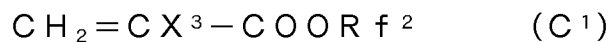
(式中、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>及びY<sup>1</sup>は、独立して、H、CH<sub>3</sub>、F又はClである。Zは、F、-Q-R f<sup>1</sup>-Y (Qは、単結合、-O-、-O-(C=O)-、又は、-C(=O)-O-である。R f<sup>1</sup>は、炭素原子間にエーテル結合を含んでもよい、炭素数1~20の含フッ素アルキレン基である。Yは、F、H、-OH、-COOH、-COOR (Rは、炭素数1~20のアルキル基))で示される基、下記式:

[化1]



(式中、X<sup>6</sup>~X<sup>10</sup>は、独立して、水素原子、フッ素原子、又は、炭素数1~8のフッ素もしくは塩素で置換されてもよい炭化水素基である)で示される基、又は、-SO<sub>3</sub>Hである。ただし、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、Y<sup>1</sup>及びZのいずれかにFを1つ以上含む。)で表される単量体 (B<sup>1</sup>) であることが好ましい。

また、上記含フッ素モノマーは、下記一般式 (C<sup>1</sup>) :



(式中、X<sup>3</sup>は、H、CH<sub>3</sub>、F、Cl又はCF<sub>3</sub>である。R f<sup>2</sup>は、炭素原子間にエーテル結合を含んでもよい、炭素数1~20の含フッ素アルキル基である。)で表される含フッ素アクリルモノマー (C<sup>1</sup>) であることがより好ましい。

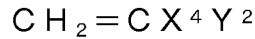
[0009] 上記相分離促進剤は、室温で前記非重合性溶剤に溶解し、かつ、上記相分離

促進剤の  $S_p$  値を  $SA (J/cm^3)^{1/2}$ 、前記非重合性溶剤の  $S_p$  値を  $SB (J/cm^3)^{1/2}$  とした時、下記式：

$$|SA - SB| < 3 (J/cm^3)^{1/2}$$

の関係を満たすことが好ましい。

上記相分離促進剤は、また、下記一般式：



(式中、 $X^4$ は、H、 $CH_3$ 、F、Cl、又は、 $CF_3$ である。 $Y^2$ は、Cl、 $C_6H_4R^1$ 、 $C_6H_3R^2R^3$ 、 $COOR^4$ 、又は、 $OCOR^5$  (ここで、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ は、独立して、H、OH、又は、ハロゲン原子で置換されてもよい炭素数1～40のアルキル基である。) である。) で表されるモノマーに基づく重合単位を含むポリマーであることが好ましく、芳香族ビニルポリマー、及び、ポリアルキル(メタ)アクリレートからなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

[0010] 上記含フッ素モノマーは、フッ素含有率が30質量%以上であることが好ましい。

[0011] 上記溶液は、更に架橋性モノマーを含むことが好ましい。

[0012] 上記非重合性溶剤は、芳香族炭化水素、エステル、又は、炭素数8～18の飽和炭化水素、若しくは、これらのハロゲン置換体であることが好ましい。

[0013] 上記分散工程は、50℃以上の温度で前記溶液を水に分散させて分散液を得る工程、又は、

50℃未満の温度で前記溶液を水に分散させて分散液を得て、得られた分散液を50℃以上の温度に加熱する工程、であることが好ましい。

本開示の製造方法はまた、上記分散工程の後、重合工程の前に、更に、油性開始剤を前記分散液に添加する工程を含むことが好ましい。

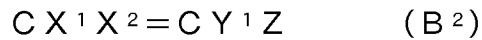
[0014] 上記重合工程で得られた中空微粒子から上記非重合性溶剤を除去する除去工程を含むことが好ましい。

[0015] 上記中空微粒子は、平均粒径が1.0μm以上であることが好ましい。

[0016] 本開示はまた、含フッ素モノマーに基づく重合単位を含む含フッ素樹脂Dを

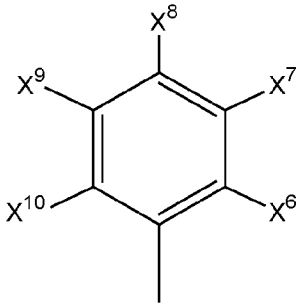
含み、平均粒径が1.0 μm以上であることを特徴とする中空微粒子にも関する。

[0017] 上記含フッ素モノマーは、下記一般式 (B<sup>2</sup>) :



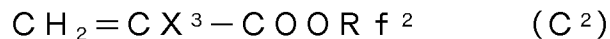
(式中、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>及びY<sup>1</sup>は、独立して、同一又は異なって、H、CH<sub>3</sub>、F又はClである。Zは、F、-Q-R f<sup>1</sup>-Y (Qは、単結合、-O-、-O-(C=O)-、又は、-C(=O)-O-である。R f<sup>1</sup>は、炭素原子間にエーテル結合を含んでもよい、炭素数1~20の含フッ素アルキレン基である。Yは、F、H、-OH、-COOH、-COOR (Rは、炭素数1~20のアルキル基)) で示される基、下記式:

[化2]



(式中、X<sup>6</sup>~X<sup>10</sup>は、独立して、水素原子、フッ素原子、又は、炭素数1~8のフッ素もしくは塩素で置換されてもよい炭化水素基である) で示される基、又は、-SO<sub>3</sub>Hである。ただし、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、Y<sup>1</sup>及びZのいずれかにFを1つ以上含む。) で表される単量体 (B<sup>2</sup>) であることが好ましい。

上記含フッ素モノマーはまた、下記一般式 (C<sup>2</sup>) :

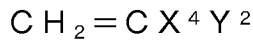


(式中、X<sup>3</sup>は、H、CH<sub>3</sub>、F、Cl又はCF<sub>3</sub>である。R f<sup>2</sup>は、炭素原子間にエーテル結合を含んでもよい、炭素数1~20の含フッ素アルキレン基である。)

で表される含フッ素アクリルモノマー (C<sup>2</sup>) であることが好ましい。

[0018] 上記中空微粒子は、さらに相分離促進剤を含むことが好ましい。

上記相分離促進剤は、下記一般式:



(式中、 $\text{X}^4$ は、 $\text{H}$ 、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、又は、 $\text{CF}_3$ である。 $\text{Y}^2$ は、 $\text{Cl}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{R}^1$ 、 $\text{C}_6\text{H}_3\text{R}^2\text{R}^3$ 、 $\text{COOR}^4$ 、又は、 $\text{OCOR}^5$  (ここで、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 及び $\text{R}^5$ は、独立して、 $\text{H}$ 、 $\text{OH}$ 、又は、ハロゲン原子で置換されてもよい炭素数1~40のアルキル基である。)である。)で表されるモノマーに基づく重合単位を含むポリマーであることが好ましく、芳香族ビニルポリマー、及び、ポリアルキル(メタ)アクリレートからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0019] 上記含フッ素樹脂Dは、更に、架橋性モノマーに基づく重合単位を含むことが好ましい。

上記含フッ素樹脂Dはまた、フッ素含有率が15質量%以上であることが好ましい。

[0020] 本開示の中空微粒子は、上記含フッ素樹脂Dを含むシェル及び中空部からなり、単孔構造を有することが好ましい。

[0021] 本開示はまた、上記中空微粒子を含む硬化性組成物にも関する。

[0022] 本開示は更に、上記中空微粒子を含むコーティング組成物にも関する。

[0023] 本開示の中空微粒子は、電子材料用であることが好ましい。

## 発明の効果

[0024] 本開示の中空微粒子の製造方法は、含フッ素樹脂を含み、平均粒径が大きい中空微粒子を製造することができる。また、本開示の中空微粒子は含フッ素樹脂を含むものであるにも関わらず、平均粒径が大きい。

## 図面の簡単な説明

[0025] [図1]図1(a)は、実施例1における重合前の懸濁滴、図1(b)は重合後の中空微粒子の光学顕微鏡写真である。

[図2]図2は、実施例1における重合後の中空微粒子のSEM写真である。

[図3]図3(a)は、実施例2における重合前の懸濁滴、図3(b)は重合後の微粒子の光学顕微鏡写真である。

[図4]図4(a)は、比較例2における重合前の懸濁滴、図4(b)は重合後

の微粒子の光学顕微鏡写真である。

[図5]図5 (a) は、実施例4における重合前の懸濁滴、図5 (b) は重合後の中空微粒子の光学顕微鏡写真である。

[図6]図6 (a) は、実施例4で得られた粒子のSEM写真、図6 (b) は、シェル壁のEDX mapping、図6 (c) は、粒子を破碎したSEM写真である。

[図7]図7 (a) は、実施例5における重合前の懸濁滴の光学顕微鏡写真である。

[図8]図8 (a) は、実施例5における重合後の中空微粒子の光学顕微鏡写真、図8 (b) は重合後の中空微粒子のSEM写真である。

[図9]製膜1で作製したフィルム2の断面SEM写真の一例である。

[図10]製膜1で作製したフィルム2の断面SEM写真の一例である。

[図11]実施例にて作製したフィルムについて、微粒子添加量を横軸に、誘電正接を縦軸にとったグラフである。

### 発明を実施するための形態

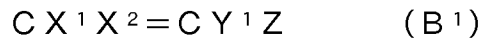
[0026] 本開示は、含フッ素モノマー、相分離促進剤及び非重合性溶剤を含む溶液を水に分散させて分散液を得る分散工程、及び、前記含フッ素モノマーを重合して、含フッ素樹脂を含む中空微粒子を得る重合工程、を含むことを特徴とする中空微粒子の製造方法に関する。

本開示者等が検討したところ、含フッ素モノマーを重合して含フッ素樹脂を含む中空微粒子を得る場合、従来の方法では平均粒径の大きな中空微粒子を得ることが困難であった。本開示者等は、含フッ素モノマー、相分離促進剤及び非重合性溶剤を含む溶液を水に分散させてから重合することによって、含フッ素樹脂を含む中空微粒子であっても、その平均粒径を大きくすることができることを見出し、本開示の中空微粒子の製造方法を完成したものである。

[0027] 上記分散工程は、含フッ素モノマー、相分離促進剤及び非重合性溶剤を含む溶液を水に分散させて分散液を得る工程である。上記溶液を分散させること

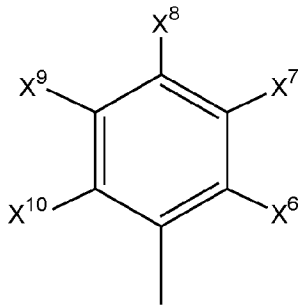
で液滴が形成され、この液滴中で含フッ素モノマーを重合することができる。この時、相分離促進剤によって相分離が促進され、フッ素樹脂を含む場合であっても、平均粒径の大きな中空微粒子を得ることができる。

[0028] 上記含フッ素モノマーとしては、含フッ素アクリルモノマー、含フッ素スチレンモノマー、含フッ素オレフィン等が挙げられ特に限定されないが、例えば、下記一般式 (B<sup>1</sup>) :



(式中、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>及びY<sup>1</sup>は、独立して、H、CH<sub>3</sub>、F又はClである。Zは、F、-Q-Rf<sup>1</sup>-Y (Qは、単結合、-O-、-O-(C=O)-、又は、-C(=O)-O-である。Rf<sup>1</sup>は、炭素原子間にエーテル結合を含んでもよい、炭素数1~20の含フッ素アルキレン基である。Yは、F、H、-OH、-COOH、-COOR (Rは、炭素数1~20のアルキル基)) で示される基、下記式 :

[化3]



(式中、X<sup>6</sup>~X<sup>10</sup>は、独立して、水素原子、フッ素原子、又は、炭素数1~8のフッ素もしくは塩素で置換されてもよい炭化水素基である) で示される基、又は、-SO<sub>3</sub>Hである。ただし、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、Y<sup>1</sup>及びZのいずれかにFを1つ以上含む。) で表される単量体 (B<sup>1</sup>) であることが好ましい。

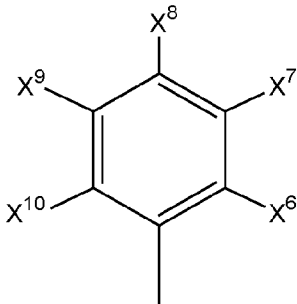
[0029] 重合性の観点から、上記X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は、独立して、H、CH<sub>3</sub>又はFであることが好ましく、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は同一でF又はHであることがより好ましく、同一でHであることが更に好ましい。

[0030] 重合性およびポリマーの耐熱性の観点から、上記Y<sup>1</sup>は、H、CH<sub>3</sub>又はFであることが好ましく、CH<sub>3</sub>又はFであることがより好ましく、CH<sub>3</sub>である

ことが更に好ましい。

[0031] 上記Zは、F、 $-Q-Rf^1-Y$ で示される基、又は、下記式：

[化4]



で示される基であることが好ましい。

[0032] 重合性の観点から、一般式(B<sup>1</sup>)におけるZは、 $-Q-Rf^1-Y$  (Qは、単結合、 $-O-$ 、 $-O-(C=O)-$ 、又は、 $-C(=O)-O-$ である)で示される基であることがより好ましい。

[0033] モノマーの合成の容易性の観点から、上記Qは、単結合、 $-O-(C=O)-$ 、又は、 $-C(=O)-O-$ であることが好ましく、 $-O-(C=O)-$ 、又は、 $-C(=O)-O-$ であることがより好ましく、 $-C(=O)-O-$ であることが更に好ましい。

[0034] ポリマーの耐熱性、電気特性の観点から、上記R<sup>f1</sup>の炭素数は、1~10が好ましく、1~6がより好ましく、1~4が更に好ましい。上記R<sup>f1</sup>は、炭素原子間にエーテル結合を含まない含フッ素アルキレン基であることが好ましく、 $-CH_2-Rf^3-X^5$  (R<sup>f3</sup>は、直鎖又は分岐の炭素数1~19の含フッ素アルキレン基である。X<sup>5</sup>は、H又はFである。)で示される基であることがより好ましく、上記R<sup>f3</sup>の炭素数は1~9が好ましく、1~5がより好ましく、1~3が特に好ましい。

[0035] 電気特性の観点から、上記Yは、F、H、又は、 $-COOR$  (Rは、炭素数1~20のアルキル基)であることが好ましく、H又はFであることがより好ましく、Fであることが更に好ましい。

[0036] 上記X<sup>6</sup>~X<sup>10</sup>における炭化水素基は、非フッ素アルキル基、又は、含フッ素アルキル基であることが好ましい。また、上記炭化水素基の炭素数は、1~

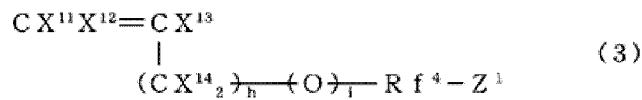
6が好ましく、1～4がより好ましい。

[0037] 上述した含フッ素オレフィンとしては、官能基を有する含フッ素オレフィン (1)、官能基非含有含フッ素オレフィン (2)、及び、環状含フッ素オレフィン (3) からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

[0038] (1) 官能基を有する含フッ素オレフィン

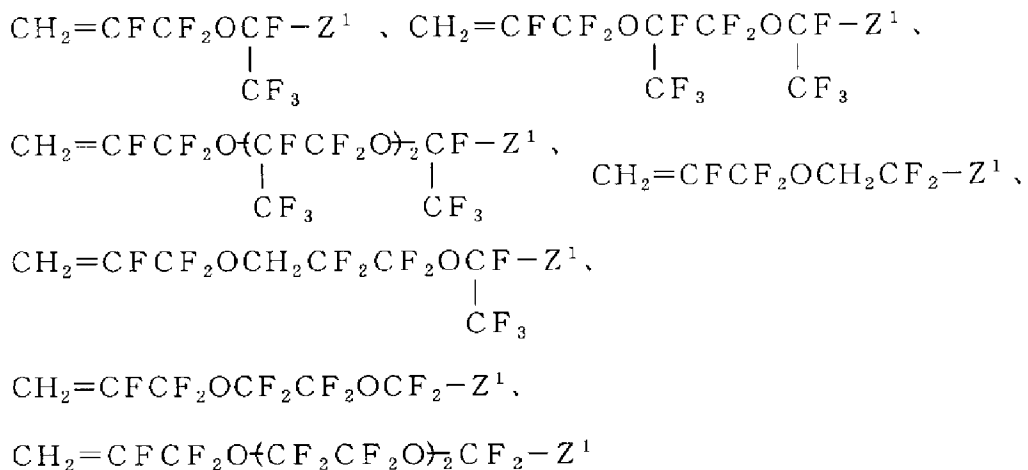
官能基を有する含フッ素オレフィン (1) としては、下記式 (3) :

[化5]



(式中、 $X^{11}$ 、 $X^{12}$ および $X^{13}$ は同じかまたは異なり、HまたはF； $X^{14}$ はH、F、 $\text{CF}_3$ ； $h$ は0～2の整数； $i$ は0または1； $\text{Rf}^4$ は炭素数1～40の含フッ素アルキレン基または炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基； $Z^1$ は $-\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、カルボン酸誘導体、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、スルホン酸誘導体、エポキシ基およびシアノ基よりなる群から選ばれる官能基) で示されるモノマーが好ましく、なかでも、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{ORf}^4-\text{Z}^1$  (式中、 $\text{Rf}^4$ および $Z^1$ は前記と同じ) で示されるモノマーがより好ましい。より具体的には、

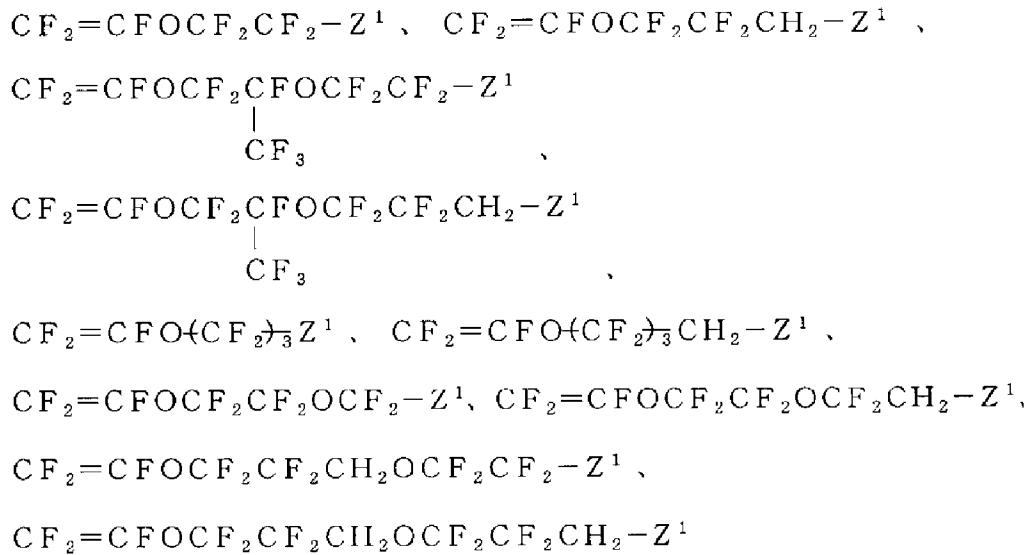
[化6]



(式中、 $Z^1$ は前記と同じ) などのモノマーが好ましくあげられる。

[0039] 官能基を有する含フッ素オレフィン (1) としてはまた、 $\text{CF}_2=\text{CFOR}^f$   
 $^4-\text{Z}^1$  (式中、 $\text{R}^f$  および  $\text{Z}^1$  は前記と同じ) で示されるモノマーも好まし  
く例示でき、より具体的には、

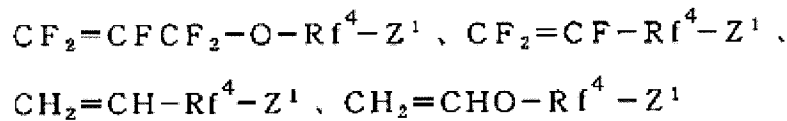
[化7]



(式中、 $\text{Z}^1$  は前記と同じ) などのモノマーがあげられる。

[0040] その他、官能基を有する含フッ素オレフィン (1) としては、

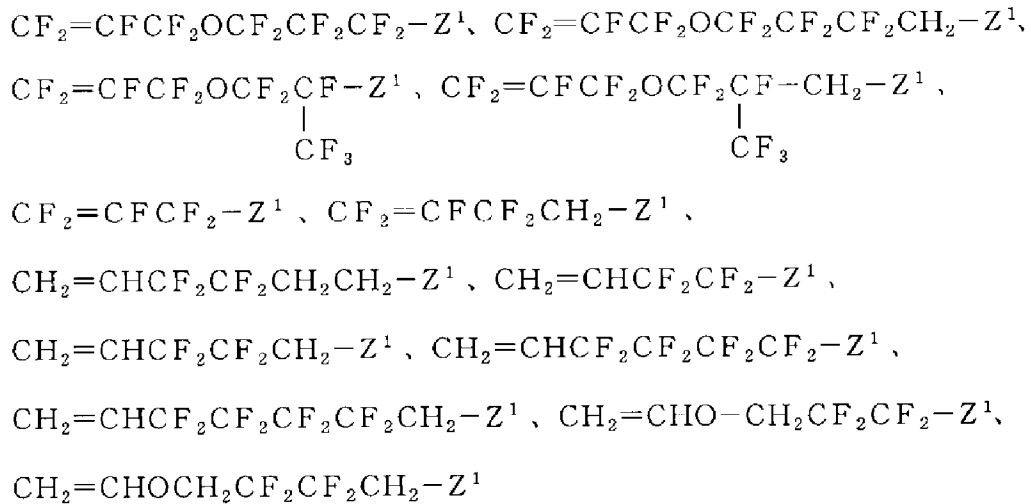
[0041] [化8]



(式中、 $\text{R}^f$  及び  $\text{Z}^1$  は前記と同じ)

[0042] などがあげられ、より具体的には、

[化9]



(式中、 $Z^1$ は前記と同じ)などがあげられる。ただし、 $-\text{OH}$ 基、 $-\text{COOH}$ 基、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基を有するモノマーは電気特性を低下させる可能性があるため、電気特性を低下させない範囲の量であることが好ましい。

[0043] 官能基を有する含フッ素オレフィン(1)としては、中でも、 $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2)_n-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ (式中、 $n=0\sim 9$ )、 $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2)_n-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ (式中、 $n=0\sim 9$ )、 $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2)_n-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ (式中、 $n=0\sim 9$ )、又は、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n-(\text{CF}_2)_m-\text{Z}^3$ (式中、 $Z^3$ は $\text{COOH}$ 、 $\text{SO}_3\text{H}$ 又は $\text{CN}$ であり、 $m=1\sim 6$ 、 $n=0\sim 6$ である。)が好ましい。

[0044] (2) 官能基非含有含フッ素オレフィン

官能基非含有含フッ素オレフィン(2)は、電気特性をより向上させる点で好ましい。また、この単量体を選択することでポリマーの機械的特性やガラス転移温度などを調整できる点でも好ましいものである。

[0045] 上記官能基非含有含フッ素オレフィン(2)としては、式(4)：

[0046]

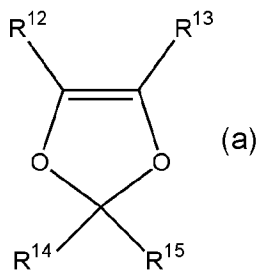


環状含フッ素オレフィン (3) は、電気特性をさらに高めることが可能となる点、さらに、高ガラス転移温度の含フッ素中空微粒子が得られ、さらなる高硬度化が期待できる点で好ましい。環状含フッ素オレフィン (3) としては、脂肪族環状構造を有するモノマー (3-1) と、環化重合性ジエンモノマー (3-2) があげられる。

[0050] (3-1) 脂肪族環状構造を有するモノマー

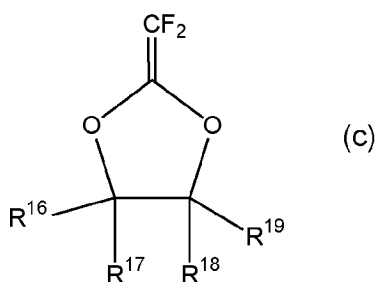
上記脂肪族環状構造を有するモノマー (3-1) は、環を構成する炭素原子の少なくとも 1 個が炭素-炭素不飽和二重結合を構成する炭素原子であり、脂肪族環状構造を有するモノマーである。脂肪族環状構造を有するモノマーにおける脂肪族環は、エーテル結合を有する環であることが好ましく、また、炭素原子に結合した水素原子を有しない単量体であることがより好ましい。脂肪族環状構造を有するモノマーは、環を構成する隣接する炭素原子間に二重結合を有する単量体 (例えば下式 (a)、(c)、(a-1) ~ (a-5)) であるか、または、環を構成する炭素原子と環外の炭素原子との間に二重結合を有する単量体 (例えば下式 (a-6)、(a-7)) である。

[化12]



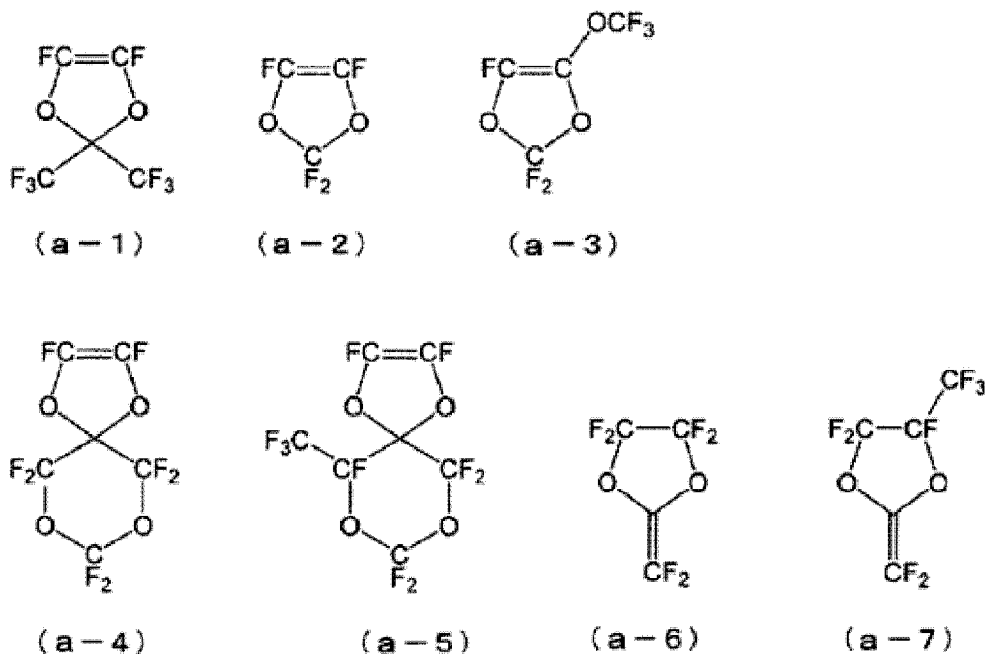
[式中、R<sup>12</sup>~R<sup>15</sup>はそれぞれ独立して、フッ素原子、C1-C5のパーフルオロアルキル基、又はC1-C5のパーフルオロアルコキシ基を示す。]

[化13]



[式中、 $R^{16} \sim R^{19}$ はそれぞれ独立して、フッ素原子、C1-C5のパーフルオロアルキル基、又はC1-C5のパーフルオロアルコキシ基を示す。]

[化14]



[0051] 脂肪族環状構造を有するモノマー (3-1) としては特に、(a-1)、(a-3)、(a-6) 及び (a-7) で示される単量体からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、(a-1)、(a-3) 及び (a-7) で示される単量体からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

[0052] (3-2) 環化重合性ジエンモノマー

環化重合性ジエンモノマー (3-2) は、環化重合しうるジエン系含フッ素モノマーである。例えば下式 (b) :



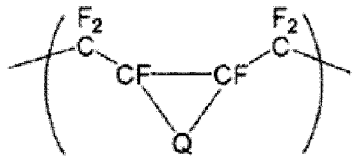
[式中、 $Q^1$ は、エーテル結合を有していてもよく、フッ素原子の一部がフッ素原子以外のハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~5 (好ましくは1~3) の、直鎖又は分岐を有してもよいパーフルオロアルキレン基である] で表されるモノマーが挙げられる。上記フッ素以外のハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

[0053] 上記Q<sup>1</sup>は、エーテル結合を有するパーフルオロアルキレン基であることが好ましい。その場合、該パーフルオロアルキレン基におけるエーテル結合は、該基の一方の末端に存在していてもよく、該基の両末端に存在していてもよく、該基の炭素原子間に存在していてもよい。環化重合性に優れる点から、該基の一方の末端に存在していることが好ましい。式（b）で表されるモノマーとしては、パーフルオロ（3-ブテニルビニルエーテル）、パーフルオロ（アリルビニルエーテル）、パーフルオロ（3, 5-ジオキサヘプタジエン）、パーフルオロ（3, 5-ジオキサ-4, 4-ジメチルヘプタジエン）等が挙げられる。特に、パーフルオロ（3-ブテニルビニルエーテル）が好ましい。

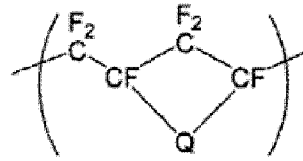
[0054] また、上記式（b）で表される単量体の環化重合により形成される単位としては、下式（11-1）～（11-4）が挙げられる。下式が示すように、式（11-1）～（11-3）は、2つの二重結合を構成する4つの炭素原子が重合体の主鎖を構成しており、式（11-4）は、2つの二重結合を構成する末端の2つの炭素原子のみが重合体の主鎖を構成する。また、式（11-1）のように、2つの二重結合を構成する4つの炭素原子のうち、2つがQ<sup>1</sup>とともに脂肪族環を構成してもよいし、（式（11-2）と式（11-3）のように、3つの二重結合がQ<sup>1</sup>とともに脂肪族環を構成してもよいし、式（11-4）のように、4つの二重結合がQ<sup>1</sup>とともに脂肪族環を構成してもよい。また、Q<sup>1</sup>を含む脂肪族環としては5員環および6員環が生成しやすく、環化重合により生成する重合体は5員環または6員環を有する単位を主たる単位とする重合体となる。

[0055]

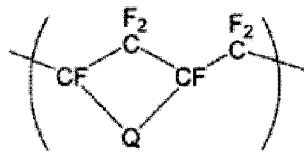
[化15]



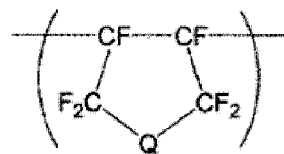
(II-1)



(II-2)



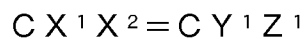
(II-3)



(II-4)

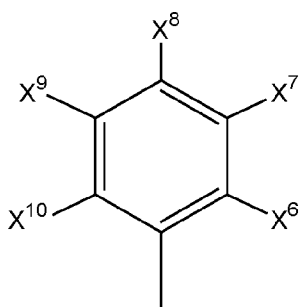
[0056] 上記含フッ素オレフィンとしては、官能基を有する含フッ素オレフィン（1）、官能基非含有含フッ素オレフィン（2）、及び、環状含フッ素オレフィン（3）からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、官能基非含有含フッ素オレフィン（2）、及び、環状含フッ素オレフィン（3）からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましく、環状含フッ素オレフィン（3）が更に好ましい。

[0057] 上記含フッ素モノマーとしては、下記一般式：



（式中、 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $Y^1$ は、独立して、H、 $CH_3$ 、F又はClである。 $Z^1$ は、下記式：

[化16]



（式中、 $X^6 \sim X^{10}$ は、独立して、水素原子、フッ素原子、又は、炭素数1～

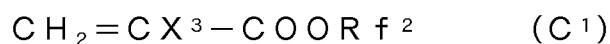
8のフッ素もしくは塩素で置換されてもよい炭化水素基である)で示される基である。ただし、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $Y^1$ 及びZのいずれかにFを1つ以上含む。)で表される含フッ素スチレンモノマーであることも好ましい。

上記炭素数1～8のフッ素もしくは塩素で置換されてもよい炭化水素基は、耐熱性の観点から、炭素数1～4のフッ素で置換されてもよい炭化水素基が好ましく、炭素数1～2のフッ素で置換されてもよい炭化水素基がより好ましく、 $-CF_3$ もしくは $CH_3$ が最も好ましい。

上記含フッ素スチレンモノマーとしては、 $CH_2=CH-C_6F_5$ 、 $CF_2=CF-C_6H_5$ 、 $CH_2=C(CH_3)-C_6F_5$ 、 $CF_2=CF-C_6H_4-CH_3$ 、及び、 $CF_2=CF-C_6H_4-CF_3$ からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、中でも、 $CH_2=CH-C_6F_5$ 、及び、 $CF_2=CF-C_6H_5$ からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましい。

[0058] 上記含フッ素モノマーとしては、含フッ素アクリルモノマー、含フッ素スチレンモノマー及び含フッ素オレフィンからなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、含フッ素アクリルモノマーがより好ましい。例えば、フルオロアルキルアクリレート、フルオロアルキルメタクリレート、2-フルオロフルオロアルキルアクリレート、及び、2-クロロフルオロアルキルアクリレートからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

[0059] 上記含フッ素モノマーは、下記一般式(C<sup>1</sup>)：



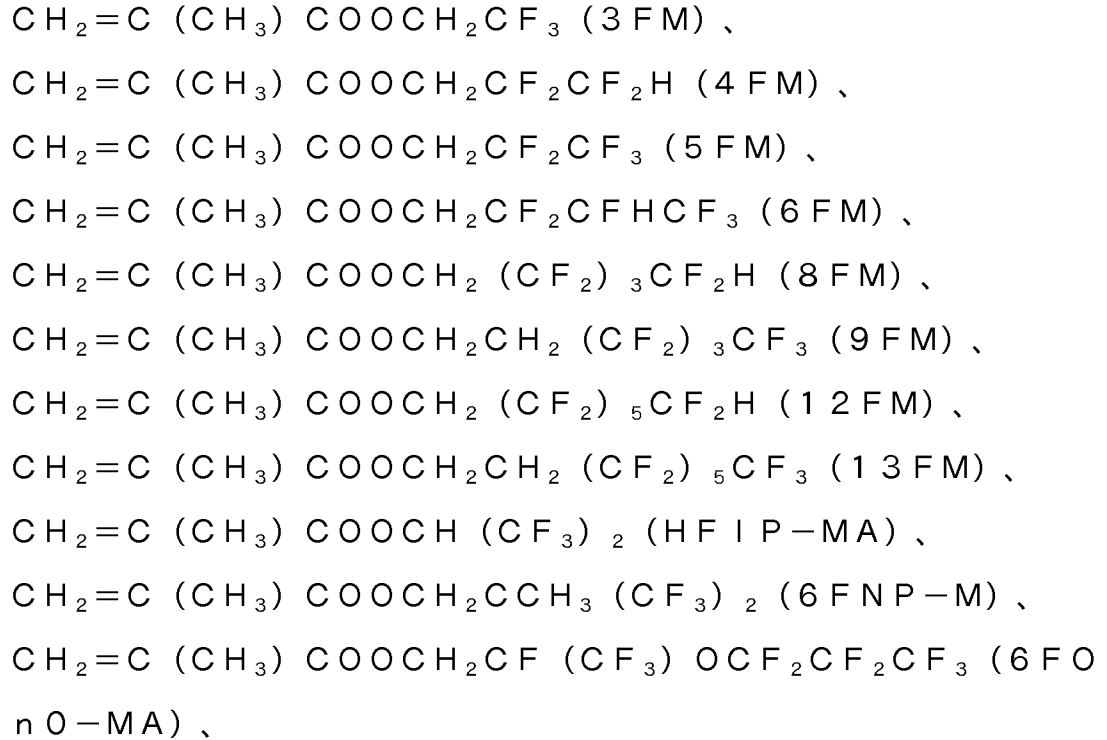
(式中、 $X^3$ は、H、 $CH_3$ 、F、Cl又は $CF_3$ である。 $Rf^2$ は、炭素原子間にエーテル結合を含んでもよい、炭素数1～20の含フッ素アルキル基である。)で表される含フッ素アクリルモノマー(C<sup>1</sup>)であることがより好ましい。

[0060] 重合性の観点から、 $X^3$ は、H、 $CH_3$ 又はFであることが好ましく、耐熱性の観点から $CH_3$ 又はFであることがより好ましく、モノマー安定性の観点から $CH_3$ であることが更に好ましい。

[0061] 電気特性および耐熱性の観点から、 $Rf^2$ の炭素数は1～10が好ましく、2

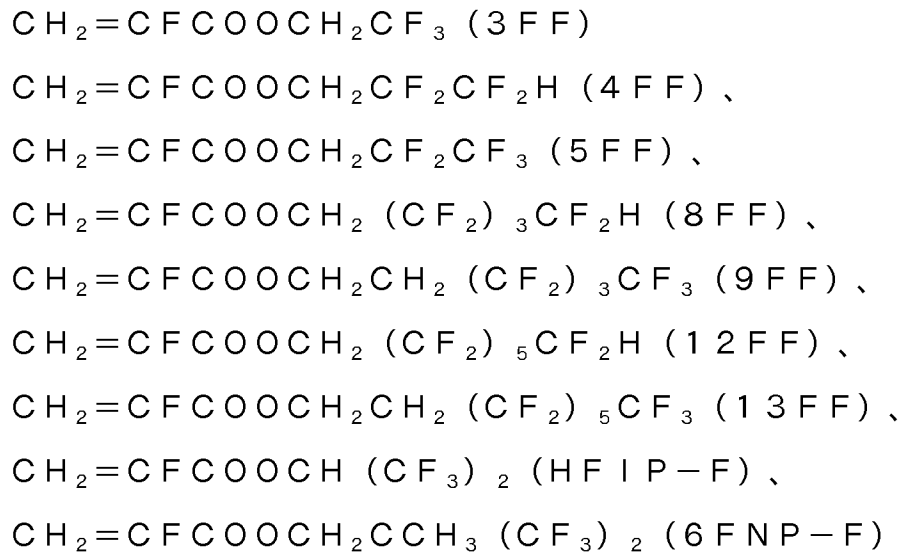
～8がより好ましく、2～6であることが更に好ましい。

[0062] 上記含フッ素アクリルモノマー (C<sup>1</sup>) としては



また、これらに対応する各アクリレート、各2-フルオロアクリレート、各2-クロロアクリレートを例示することができる。

[0063] 上記の2-フルオロフルオロアルキルアクリレートとしては例えば、



などを例示することができる。

[0064] 上記の2-クロロフルオロアルキルアクリレートとしては例えば、

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})\text{COOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$  (9FCLA)、  
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})\text{COOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$  (13FCLA)  
 などを例示することができる。

[0065] 上記のフルオロアルキルアクリレートとしては

$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{H}$  (8FA)、  
 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$  (9FA)、  
 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{H}$  (12FA)、  
 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$  (13FA)、  
 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}(\text{CF}_3)_2$  (HFIP-A)、  
 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CCH}_3(\text{CF}_3)_2$  (6FNP-A)、  
 などを例示することができる。

[0066] 上記含フッ素モノマーは、耐熱性、電気特性の観点からは、含フッ素オレフィンが好ましく、(a-1)、(a-3)、(a-6)及び(a-7)で示される単量体からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましく、(a-1)、(a-3)及び(a-7)で示される単量体からなる群より選択される少なくとも1種が更に好ましい。

[0067] 上記含フッ素モノマーは、フッ素含有率が30質量%以上であることが好ましい。本開示の製造方法によれば、フッ素含有率が30質量%以上である含フッ素モノマーを使用する場合であっても、平均粒径が大きい中空微粒子を製造することができる。含フッ素モノマーのフッ素含有率は、40質量%以上がより好ましく、50質量%以上が更に好ましい。また、フッ素含有率の上限は特に限定されないが、フッ素含有率は80質量%であってよく、75質量%以下が好ましく、70質量%以下がより好ましい。

[0068] 上記含フッ素モノマーとしては、特に、3FM、5FM、13FM、HFIP-A、HFIP-MA、HFIP-F、3FF、5FF、13FF、6FNP-A、6FNP-M、及び、6FNP-Fからなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、3FM、5FM、13FM、3FF、5FF、13FF、HFIP-MA、HFIP-F、及び、HFIP-Aからなる群よ

り選択される少なくとも1種がより好ましい。

[0069] 上記含フッ素モノマー、相分離促進剤及び非重合性溶剤を含む溶液は、更に、含フッ素モノマーと共重合可能なモノマーを含むことも好ましい。

[0070] 上記含フッ素モノマーと共重合可能なモノマーとしては、例えば、架橋性モノマー、非含フッ素モノマー（但し、架橋性モノマーを除く）等が挙げられる。

[0071] 上記架橋性モノマーとしては、重合性反応基、特に重合性2重結合を2個以上（特に、2～4個）有する多官能性モノマーが挙げられる。多官能性モノマーを使用することにより、得られる中空微粒子の強度を向上させることができる。上記溶液は、更に架橋性モノマーを含むことが好ましい。

[0072] 上記多官能性モノマーとしては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート等のジ（メタ）アクリレート；トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等のトリ（メタ）アクリレート；ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジアリルフタレート、ジアリルマレート、ジアリルフマレート、ジアリルサクシネート、トリアリルイソシアヌレート等のジアリル化合物又はトリアリル化合物；ジビニルベンゼン、ブタジエン等のジビニル化合物等が挙げられる。

中でも、ジ（メタ）アクリレート、トリ（メタ）アクリレート、及びジビニル化合物からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、及び、ジビニルベンゼンからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。これらは単独であるいは2種以上を混合して使用できる。また、上記多官能アクリレートモノマーの一部がフッ素置換された含フッ素

多官能アクリレートモノマーも電気特性を向上させる点で好ましい。そのような含フッ素多官能アクリレートモノマーとしては、エチレングリコールジ $\alpha$ フルオロアクリレート、ジエチレングリコールジ $\alpha$ フルオロアクリレート、トリエチレングリコールジ $\alpha$ フルオロアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ $\alpha$ フルオロアクリレート、トリメチロールプロパンジ $\alpha$ フルオロアクリレート等のジ $\alpha$ フルオロアクリレート；トリメチロールプロパントリ $\alpha$ フルオロアクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ $\alpha$ フルオロアクリレート、ペンタエリスリトールトリ $\alpha$ フルオロアクリレート等のトリ $\alpha$ フルオロアクリレート；ペンタエリスリトールテトラ $\alpha$ フルオロアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ $\alpha$ フルオロアクリレート、 $\text{CH}_2=\text{CX}-\text{COO}-\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{CX}=\text{CH}_2$ （ここでXはH、 $\text{CH}_3$ 、F、又は、Clであり、 $n=1\sim 10$ ）、 $\text{CH}_2=\text{CX}-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{CX}=\text{CH}_2$ （ここでXはH、 $\text{CH}_3$ 、F、又は、Clであり、 $n=1\sim 20$ ）などがあげられる。また、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_n-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ （式中、 $n=1\sim 20$ ）、 $\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_n-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ （式中、 $n=1\sim 20$ ）、 $\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{CF}_2)_n-\text{CF}=\text{CF}_2$ （式中、 $n=1\sim 20$ ）などもあげられる。

[0073] 上記非含フッ素モノマー（但し、架橋性モノマーを除く）としては特に限定されないが、フッ素原子を含まず、重合性反応基を1個有する単官能性モノマーが挙げられる。

上記単官能性モノマーとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、クミル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ミリスチル（メタ）アクリレート、パルミチル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート；（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリル酸

、グリシジル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等の極性基含有（メタ）アクリル系モノマー；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $p$ -クロロスチレン等の芳香族ビニルモノマー；酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ネオノナン酸ビニルエステル（商品名ベオバ9）、ネオデカン酸ビニルエステル（商品名ベオバ10）、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル等のビニルエーテル；塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン含有モノマー；ビニルピリジン、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、イタコン酸、フマル酸、エチレン、プロピレン、ポリジメチルシロキサンマクロモノマー等が挙げられる。なかでも、メチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、及び、イソボルニルメタクリレートからなる群より選択される少なくとも1種が、含フッ素モノマーとの相溶性やT<sub>g</sub>が高くなるといった観点から好ましい。

[0074] 上記溶液は、モノマーの含有量が、上記非重合性溶剤1質量部に対して0.1～10質量部であることが好ましく、より好ましくは0.5～5質量部であり、更に好ましくは0.8～3.5質量部である。

なお、上記モノマーの含有量は、含フッ素モノマーのみを重合する場合には含フッ素モノマーの使用量であり、含フッ素モノマー及び含フッ素モノマーと共重合可能なモノマーを重合する場合には含フッ素モノマー及び含フッ素モノマーと共重合可能なモノマーの合計量である。

上記溶液において、含フッ素モノマー及び含フッ素モノマーと共重合可能なモノマー（架橋性モノマー及び非含フッ素モノマー）の割合は目的とする含フッ素樹脂に応じて適宜設定すればよい。

[0075] 上記相分離促進剤は、重合工程における相分離を促進できるものであれば限定されないが、ポリマーであることが好ましく、重量平均分子量が3000以上であることが好ましい。

上記重量平均分子量は、GPC測定におけるPS換算重量平均分子量に準拠して求めることができる。

[0076] 上記相分離促進剤は、室温（例えば、25℃）で非重合性溶剤に溶解し、かつ、上記相分離促進剤のSp値をSA（J/cm<sup>3</sup>）<sup>1/2</sup>、非重合性溶剤のSp値をSB（J/cm<sup>3</sup>）<sup>1/2</sup>とした時、下記式：

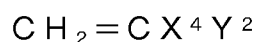
$|SA - SB| < 3 (J/cm^3)^{1/2}$  の関係を満たす化合物であることが好ましい。上記相分離促進剤は、上記  $|SA - SB|$  が2未満であることがより好ましく、1未満であることが更に好ましい。

[0077] 上記相分離促進剤としては、例えば、芳香族ビニルポリマー、ポリアルキル（メタ）アクリレート、塩化ビニルポリマー、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル等が挙げられる。

[0078] 上記芳香族ビニルポリマーとしては、ポリスチレン、ジビニルベンゼン、アクリロニトリル・スチレン樹脂等が挙げられ、特に、ポリスチレンが好ましい。

[0079] 上記ポリアルキル（メタ）アクリレートとしては、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート等が挙げられ、特に、ポリメチルメタクリレートが好ましい。

[0080] 上記相分離促進剤は、溶解性と疎水性の観点から、下記一般式：



（式中、X<sup>4</sup>は、H、CH<sub>3</sub>、F、Cl、又は、CF<sub>3</sub>である。Y<sup>2</sup>は、Cl、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R<sup>1</sup>、C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>、COOR<sup>4</sup>、又は、OCOR<sup>5</sup>（ここで、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は、独立して、H、OH、又は、ハロゲン原子で置換されてもよい炭素数1～40のアルキル基である。）である。）で表されるモノマーに基づく重合単位を含むポリマーであることが好ましい。

[0081] 上記溶液は、相分離促進剤の含有量が、上記非重合性溶剤1質量部に対して0.01～0.5質量部であることが好ましく、より好ましくは0.02～0.3質量部であり、更に好ましくは0.05～0.2質量部である。

[0082] 上記溶液は、更に開始剤を含むことも好ましい。開始剤は分散工程の前に上

記溶液に添加してもよいし、分散工程の後、重合工程の前に上記分散液に添加してもよい。

[0083] 上記開始剤としては、油溶性開始剤が挙げられ、上記溶液を水に分散して形成される液滴中で含フッ素モノマー（又は、含フッ素モノマー及び含フッ素モノマーと共重合可能なモノマー）の重合を開始させるものであり、従来から使用されているものを使用することができる。

例えば、ラジカル重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)等のアゾ化合物や、クメンヒドロペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化物等の単量体に可溶なものが挙げられる。また、紫外線等の光により重合開始する光重合開始剤を用いてもよい。このような光重合開始剤としては、特に限定されるものではなく、従来から使用されているものを使用することができる。

上記開始剤としては、アゾ化合物からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、アゾ化合物が好ましく、中でも、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、及び、アゾビスイソブチロニトリルからなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)がより好ましい。

[0084] 上記非重合性溶剤としては、含フッ素モノマー、及び、相分離促進剤、並びに、必要に応じて使用される含フッ素モノマーと共重合可能なモノマー、開始剤等を溶解させることができ、且つ、得られる含フッ素樹脂に対する相溶性が低い溶剤を使用することができる。得られる含フッ素樹脂に対する相溶性が低いことによって、得られる含フッ素樹脂の相分離を促進し、中空微粒子の製造を可能とする。

非重合性溶剤としてより好ましくは、含フッ素モノマー、及び、相分離促進剤、並びに、必要に応じて使用される含フッ素モノマーと共重合可能なモノマー、開始剤等を溶解させることができ、得られる含フッ素樹脂を溶解させない溶剤である。

[0085] 上記非重合性溶剤としては、上記含フッ素樹脂に対して相溶性が低い性質を有し、かつ、非重合性溶剤と水間の界面張力 ( $\gamma^x$ ) と、本開示の製造方法の条件下で含フッ素モノマー（及び、必要に応じて使用される含フッ素モノマーと共重合可能なモノマー）を非重合性溶剤に溶解してなる溶液を重合に供して得られるポリマー吸着表面と水間の界面張力 ( $\gamma^p$ ) (mN/m) との関係において、 $\gamma^x \geq \gamma^p$  のような条件が成立する溶剤を使用できる。

[0086] 上記非重合性溶剤としては、例えば、上記モノマー（含フッ素モノマー、又は、含フッ素モノマー及び含フッ素モノマーと共重合可能なモノマー）の重合温度において液状であり、モノマーと混合でき、モノマーと反応せず、かつ、加熱等により容易に蒸散させることができるものが好ましく、芳香族炭化水素、エステル、又は、飽和炭化水素、若しくは、これらのハロゲン置換体からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

上記飽和炭化水素及びそのハロゲン置換体としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘキサデカン、シクロヘキサン、デカン、塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ブロモナフタレン、ジクロロメタン等が挙げられる。

上記芳香族炭化水素としては、トルエン、キシレン、ベンゼン、クロロベンゼン等が挙げられる。

上記エステルとしては、酢酸エチル、酢酸ブチル等が挙げられる。

また、含フッ素樹脂への相溶性が低ければ含フッ素アルカン、含フッ素ハロアルカン、含フッ素芳香族化合物および含フッ素エーテル（例えばヒドロフルオロエーテル（HFE））のような含フッ素溶剤も好ましい。例えば、パーフルオロヘキサン、1, 3-トリフルオロメチルベンゼン、パーフルオロトリヘプチルアミン、パーフルオロトリブチルアミンなどが好適である。

- [0087] 上記含フッ素溶剤としては、パーフルオロ芳香族化合物、パーフルオロトリアルキルアミン、パーフルオロアルカン、ハイドロフルオロカーボン、パーフルオロ環状エーテル、及びハイドロフルオロエーテルから選択される少なくとも一種も好ましい。これらの含フッ素溶剤は、含フッ素オレフィン、特にPF-MMDを使用する場合に特に好適である。
- [0088] 上記パーフルオロ芳香族化合物は、例えば、1個以上のパーフルオロアルキル基を有してもよいパーフルオロ芳香族化合物である。パーフルオロ芳香族化合物が有する芳香環はベンゼン環、ナフタレン環、及びアントラセン環からなる群から選択される少なくとも1種の環であってよい。パーフルオロ芳香族化合物は芳香環を1個以上（例えば、1個、2個、又は、3個）有してもよい。置換基としてのパーフルオロアルキル基は、例えば直鎖状又は分岐状の、C1-C6、C1-C5、又はC1-C4パーフルオロアルキル基であり、直鎖状又は分岐状のC1-C3パーフルオロアルキル基が好ましい。置換基の数は、例えば1~4個、好ましくは1~3個、より好ましくは1~2個である。置換基が複数あるときは同一又は異なっていてよい。パーフルオロ芳香族化合物の例は、パーフルオロベンゼン、パーフルオロトルエン、パーフルオロキシレン、パーフルオロナフタレンを包含する。パーフルオロ芳香族化合物の好ましい例は、パーフルオロベンゼン、パーフルオロトルエンを包含する。
- [0089] 上記パーフルオロトリアルキルアミンは、例えば、3つの直鎖状又は分岐状のパーフルオロアルキル基で置換されたアミンである。当該パーフルオロアルキル基の炭素数は例えば1~10であり、好ましくは1~5、より好ましくは1~4である。当該パーフルオロアルキル基は同一又は異なっていてよく、同一であることが好ましい。パーフルオロトリアルキルアミンの例としては、パーフルオロトリメチルアミン、パーフルオロトリエチルアミン、パーフルオロトリプロピルアミン、パーフルオロトリエチルアミン、パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロトリsec-ブチルアミン、パーフルオロトリtert-ブチルアミン、パーフルオロトリペンチルアミ

ン、パーフルオロトリイソペンチルアミン、パーフルオロトリネオペンチルアミンが挙げられ、パーフルオロトリプロピルアミン、又は、パーフルオロトリブチルアミンが好ましい。

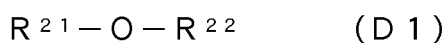
[0090] 上記パーフルオロアルカンは、例えば、直鎖状、分岐状、又は環状のC<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>（好ましくはC<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>、より好ましくはC<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>）パーフルオロアルカンである。パーフルオロアルカンの例としては、パーフルオロペンタン、パーフルオロ-2-メチルペンタン、パーフルオロヘキサン、パーフルオロ-2-メチルヘキサン、パーフルオロヘプタン、パーフルオロオクタン、パーフルオロノナン、パーフルオロデカン、パーフルオロシクロヘキサン、パーフルオロ（メチルシクロヘキサン）、パーフルオロ（ジメチルシクロヘキサン）（例：パーフルオロ（1, 3-ジメチルシクロヘキサン））、パーフルオロデカリンが挙げられ、パーフルオロペンタン、パーフルオロヘキサン、パーフルオロヘプタン、又は、パーフルオロオクタンが好ましい。

[0091] 上記ハイドロフルオロカーボンは、例えば、C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>ハイドロフルオロカーボンである。ハイドロフルオロカーボンの例としては、CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H、CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>CHFCHFC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4-ヘプタフルオロシクロペンタン、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>が挙げられ、CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H、又は、CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>が好ましい。

[0092] 上記パーフルオロ環状エーテルは、例えば、1個以上のパーフルオロアルキル基を有してもよいパーフルオロ環状エーテルである。パーフルオロ環状エーテルが有する環は3~6員環であってよい。パーフルオロ環状エーテルが有する環は環構成原子として1個以上の酸素原子を有してよい。当該環は、好ましくは1又は2個、より好ましくは1個の酸素原子を有する。置換基としてのパーフルオロアルキル基は、例えば直鎖状又は分岐状の、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>、C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>、又はC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>パーフルオロアルキル基である。好ましいパーフルオロアルキル基は直鎖状又は分岐状のC<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>パーフルオロアルキ

ル基である。置換基の数は、例えば1～4個、好ましくは1～3個、より好ましくは1～2個である。置換基が複数あるときは同一又は異なっていてよい。パーフルオロ環状エーテルの例は、パーフルオロテトラヒドロフラン、パーフルオロ-5-メチルテトラヒドロフラン、パーフルオロ-5-エチルテトラヒドロフラン、パーフルオロ-5-プロピルテトラヒドロフラン、パーフルオロ-5-ブチルテトラヒドロフラン、パーフルオロテトラヒドロピランを包含する。パーフルオロ環状エーテルの好ましい例は、パーフルオロ-5-エチルテトラヒドロフラン、パーフルオロ-5-ブチルテトラヒドロフランを包含する。

[0093] 上記ハイドロフルオロエーテルは、例えば、フッ素含有エーテルである。ハイドロフルオロエーテルの地球温暖化係数（GWP）は400以下が好ましく、300以下がより好ましい。ハイドロフルオロエーテルの例としては、 $CF_3CF_2CF_2CF_2OCH_3$ 、 $CF_3CF_2CF(CF_3)OCH_3$ 、 $CF_3CF(CF_3)CF_2OCH_3$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2OC_2H_5$ 、 $CF_3CH_2OCF_2CHF_2$ 、 $C_2F_5CF(OCH_3)C_3F_7$ 、トリフルオロメチル1, 2, 2, 2-テトラフルオロエチルエーテル（HFE-227me）、ジフルオロメチル1, 1, 2, 2, 2-ペンタフルオロエチルエーテル（HFE-227mc）、トリフルオロメチル1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチルエーテル（HFE-227pc）、ジフルオロメチル2, 2, 2-トリフルオロエチルエーテル（HFE-245mf）、及び2, 2-ジフルオロエチルトリフルオロメチルエーテル（HFE-245pf）が挙げられる。ハイドロフルオロエーテルとしては、 $CF_3CH_2OCF_2CHF_2$ 、 $C_2F_5CF(OCH_3)C_3F_7$ や、 $CF_3CF_2CF_2CF_2OCH_3$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2OC_2H_5$ 等の下記式（D1）：



[式中、 $R^{21}$ は、直鎖状又は分岐鎖状のパーフルオロブチルであり、 $R^{22}$ は、メチル又はエチルである。] で表される化合物が好ましく、上記式（D1）で表される化合物がより好ましい。

- [0094] 単孔構造の中空微粒子を製造する観点から、非重合性溶剤としては、芳香族炭化水素、エステル、又は、炭素数8～18の飽和炭化水素、若しくは、これらのハロゲン置換体からなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましく、トルエン、及び、キシレンからなる群より選択される少なくとも1種が更に好ましく、トルエンが特に好ましい。
- [0095] 本開示の製造方法では、非重合性溶剤の種類を変えることで単孔構造にも、多孔構造にもすることができる。多孔構造になるか単孔構造になるのかの理由は定かではないが、生成した含フッ素樹脂と溶剤の組合せにおいて、完全に非相溶の系では単孔構造になり、若干相溶性がある場合は多孔構造を示す。
- 完全に非相溶の系とは、生成した含フッ素樹脂が非重合性溶剤中に5質量%、重合温度の条件で6時間経過後に目視で膨潤していない系であればよい。例えば、非重合性溶剤として上記飽和炭化水素類を用いることで単孔構造の中空微粒子を製造することができる。
- [0096] 上記非重合性溶剤の使用量は、広い範囲から適宜選択できるが、一般には、モノマー（即ち、含フッ素モノマー、又は、含フッ素モノマー及び含フッ素モノマーと共重合可能なモノマー）1質量部に対して、0.1～10質量部、特に0.5～5質量部とするのが好ましい。
- [0097] 上記溶液は、更に分散安定剤を含むことが好ましい。分散安定剤を含むことによって、相分離をより促進させることができ、粒子径の大きい中空微粒子を得ることができる。
- [0098] 上記分散安定剤としては、モノマー成分、相分離促進剤及び非重合性溶剤を含む溶液を、水中に分散して形成した液滴が、合一しないようにする作用を有するものを広い範囲から使用できる。
- [0099] 例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリアクリルイミド、ポリエチレンオキシド、ポリ（ヒドロキシステアリン酸-g-メタクリル酸メチル-co-メタクリル酸）共重合体等の高分子分散安定剤、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性

剤、両性界面活性剤等が挙げられる。このなかでも、ポリビニルアルコール等の高分子分散安定剤が好ましい。また、含フッ素アニオン界面活性剤等を使用することもできる。

[0100] 上記分散安定剤の含有量は、上記溶液1質量部に対して、0.005～1質量部であることが好ましく、0.01～0.1質量部であることがより好ましい。

[0101] 上記分散工程は、含フッ素モノマー、相分離促進剤、及び、非重合性溶剤、並びに、必要に応じて使用される含フッ素モノマーと共重合可能なモノマー、開始剤、分散安定剤等を含む溶液を水に分散させて分散液を得る工程である。

分散方法としては、例えば、ホモジナイザーや膜乳化法など機械的せん断力による分散方法等の公知の方法を種々採用できる。分散の際の温度条件は、0℃以上100℃未満であってよく、0～90℃が好ましい。分散工程における上記溶液が開始剤を含む場合、使用する開始剤の分解に影響する温度以下である必要があり、通常は室温付近以下、特に0～30℃程度であるのが好ましい。

[0102] 上記分散方法では、上記溶液が分散されて形成される液滴の大きさは単分散ではなく、一般に種々の異なる粒子径の液滴が混在したものとなる。従って、最終的に得られる中空微粒子も異なる粒子径を有する。

一方、分散方法を選択することにより、液滴の大きさを均一にして、単分散の液滴を得ることもできる。そのような単分散液滴を得る方法としては、例えば、多孔質ガラス（SPG）を利用した膜乳化法による単分散液滴を作製する方法を挙げることができる。このような粒子径が均一に揃った単分散の液滴を調製した場合は、最終的に得られる中空微粒子も粒子径が均一に揃った単分散となる。

いずれの場合も、上記液滴の平均粒径は、所望とする中空微粒子の平均粒径に応じて適宜決定すればよい。

[0103] 上記分散工程は、50℃以上（好ましくは55℃以上、より好ましくは60

℃以上、更に好ましくは65℃以上)の温度で前記溶液を水に分散させて分散液を得る分散工程A、又は、50℃未満の温度で前記溶液を水に分散させて分散液を得て、得られた分散液を50℃以上(好ましくは55℃以上、より好ましくは60℃以上、更に好ましくは65℃以上)の温度に加熱する分散工程B、であることも好ましい。上記工程を採用することによって、含フッ素モノマーのフッ素含有率が高い場合であっても、分散液が相分離せず、重合を効率よく進行させることができる。

[0104] 本開示の製造方法は、分散工程の後、重合工程の前に、更に油溶性開始剤を上記分散液に添加する工程を含むことも好ましい。上記のように分散工程を比較的高温(例えば50℃以上)で行う場合、上記溶液に予め開始剤を添加していると、分散工程で重合が開始するおそれがある。従って、分散工程の後、重合工程の前に、更に開始剤を上記分散液に添加することによって、分散工程を比較的高温で行うこともできる。

[0105] 上記重合工程は、少なくとも含フッ素モノマーを重合するものであればよく、含フッ素モノマーのみを重合してもよいし、含フッ素モノマーと、上述した含フッ素モノマーと共重合可能なモノマーとを重合するものであってもよい。

[0106] 上記重合工程では、従来公知のマイクロエマルジョン重合、ミニエマルジョン重合、マイクロサスペンション重合等の重合方法に準ずる方法を用いることができる。上記重合工程における重合は、懸濁重合であってもよい。上記溶液が分散された分散液を懸濁重合に供するには、該分散液を攪拌しながら加熱すればよい。

[0107] 重合温度としては、上記含フッ素モノマー(及び、必要に応じて使用される含フッ素モノマーと共重合可能なモノマー)が開始剤により重合開始されるに足りる温度であれば特に限定されないが、一般には、10~90℃であり、特に好ましくは30~80℃である。

[0108] 上記重合は、所望の中空微粒子が得られるまで行う。重合に要する時間は、使用する含フッ素モノマー(及び、必要に応じて使用される含フッ素モノマ

ーと共重合可能なモノマー)、重合開始剤及び非重合性溶剤の種類等により変動するが、一般には3~24時間程度である。

[0109] また、重合に際しては、窒素ガス、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。

[0110] こうして重合を行うことにより、含フッ素モノマー(又は、含フッ素モノマー及び含フッ素モノマーと共重合可能なモノマー)、相分離促進剤及び非重合性溶剤を含む溶液の液滴中で、含フッ素モノマー(又は、含フッ素モノマー及び含フッ素モノマーと共重合可能なモノマー)が重合する。

得られたポリマーは、相分離促進剤及び非重合性溶剤の存在により相分離が促進され、その結果、単層構造のシェル、即ち、含フッ素モノマーに基づく重合単位(又は含フッ素モノマー及び含フッ素モノマーと共重合可能なモノマーに基づく重合単位)を含む含フッ素樹脂を含むシェルが形成される。一方、中空部であるコア部には、非重合性溶剤が内包された状態となる。

[0111] このようにして得られた中空微粒子は、分散液のままでもよく、また、濾過し、必要に応じて水洗した後、粉体の形態で、各種用途に供することができる。

さらに、分散液や粉体の形態の中空微粒子から非重合性溶剤を除去した形態で各種用途に供することもできる。従って、本開示の中空微粒子の製造方法は、得られた中空微粒子から上記非重合性溶剤を除去する除去工程を含むことも好ましい。

除去工程は、中空部に存在する非重合性溶剤を除去できる方法であれば特に限定されないが、例えば、非重合性溶剤を中空部に内在する中空微粒子を加熱する方法、非重合性溶剤を自然蒸発させる方法、減圧処理等が挙げられる。簡便性、経済性の観点からは加熱による除去が好ましく、加熱温度は非重合性溶剤等により適宜設定すればよいが、温度20~300℃、圧力1~100000Pa程度の条件下で加熱することが好ましい。

[0112] なお、本開示において、中空微粒子の中空とは、中空部に空気が存在する場合だけでなく、上記非重合性溶剤等が中空部に存在している場合も含む趣旨

である。

[0113] 上記構成を有することによって、本開示の製造方法は、平均粒径が $1.0\ \mu\text{m}$ 以上である中空微粒子を製造することができる。中空微粒子の平均粒径は、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $2.0\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $5.0\ \mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。上記平均粒径は、粒子安定性の観点から、 $50.0\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $30.0\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

上記平均粒径は、DLS（動的光散乱法）の方法により測定することができる。もしくは、光学顕微鏡写真から粒子径解析ソフトLUZEX APを用いて算出することもでき、その場合、粒子数が合計50以上になるように写真を複数枚撮影して解析する事が望ましい。

本開示の製造方法ではまた、以下に示す本開示の中空微粒子を製造することができる。

[0114] 本開示の中空微粒子は、含フッ素モノマーに基づく重合単位を含む含フッ素樹脂Dを含み、平均粒径が $1.0\ \mu\text{m}$ 以上である。本開示の中空微粒子は、いわゆる入れ子構造を有するものであってもよいが、含フッ素樹脂Dを含むシェル及び中空部からなり、単孔構造を有することが好ましい。

なお、本明細書において、「単孔構造」とは、多孔質状等のように複数の空隙を有する場合は含まず、ただ1つの閉じた空隙を有する構造のことをいう。また、以下の説明において、中空微粒子の空隙以外の部分を「シェル」という。

[0115] 本開示の中空微粒子の粒子径は、上述した製造方法において、液滴の大きさを変化させることにより調節することができるが、従来の方法では、含フッ素樹脂を含む中空微粒子において、平均粒径を大きくすることは困難であった。

上述した本開示の製造方法を用いることにより、含フッ素樹脂を含む中空微粒子であっても平均粒径を大きくすることができ、平均粒径が $1.0\ \mu\text{m}$ 以上である中空微粒子を製造することができる。

[0116] 本開示の中空微粒子は、平均粒径が $1.0\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、

2. 0 μm以上であることがより好ましく、5. 0 μm以上であることが更に好ましい。また、平均粒径は50. 0 μm以下であることが好ましく、40. 0 μm以下であることがより好ましく、30. 0 μm以下であることが更に好ましい。

上記平均粒径は、DLS（動的光散乱法）の方法により測定することができる。もしくは、光学顕微鏡写真から粒子径解析ソフトLUZEX APを用いて算出することもでき、その場合、粒子数が合計50以上になるように写真を複数枚撮影して解析する事が望ましい。

[0117] 本開示の中空微粒子は、含フッ素樹脂Dを含むシェル及び中空部からなり、単孔構造を有することが好ましく、上記中空部の孔径が、中空微粒子の直径に対して、66～95%であることが好ましい。上記中空部の孔径は、中空微粒子の直径に対して66%以上がより好ましく、74%以上が更に好ましく、79%以上が特に好ましい。また、95%以下が好ましく、93%以下がより好ましく、90%以下が更に好ましく、88%以下が特に好ましい。上記中空部の孔径は、中空微粒子のTEM写真の画像解析を粒子径解析ソフトLUZEX APを用いて算出することができる。具体的には、TEM写真中の約200個の中空微粒子を無作為に抽出し、内半径（R1）を計測することで下記式により中空部の孔径を算出することができる。

$$\text{中空部の孔径} = R1 \times 2$$

[0118] 本開示の中空微粒子は、中空微粒子の直径に対するシェルの厚さの割合が17%以下であることが好ましい。上記割合は13%以下がより好ましく、10%以下が更に好ましく、9%以下が特に好ましい。シェルの厚さが薄いと空隙率が高くなるため、より低誘電率の中空微粒子とすることができる。上記割合は、中空微粒子の強度の観点から、4%以上が好ましく、6%以上が更に好ましい。

上記シェルの厚さは、中空微粒子のTEM写真の画像解析を粒子径解析ソフトLUZEX APを用いて算出することができる。具体的には、TEM写真中の約200個の中空微粒子を無作為に抽出し、内半径（R1）と外半径

(R2) を計測することで下記式によりシェルの厚さを算出することができる。

$$\text{シェルの厚さ} = R2 - R1$$

[0119] 本開示の中空微粒子は、空隙率が30体積%以上であることが好ましい。空隙率は、40体積%以上がより好ましく、50体積%以上が更に好ましく、55体積%以上が特に好ましい。空隙率が高いと、中空微粒子の比誘電率を低くすることができ、電材用途に好適である。空隙率の上限は特に限定されないが、中空微粒子の強度の観点から、80体積%以下が好ましく、70体積%以下がより好ましい。

上記空隙率は中空微粒子のTEM写真の画像解析を粒子径解析ソフトウェアEXAPを用いて算出することができる。具体的には、TEM写真中の約200個の中空微粒子を無作為に抽出し、内半径(R1)と外半径(R2)を計測することで下記式により空隙率を算出することができる。

$$\text{空隙率 (\%)} = (R1 / R2)^3 \times 100$$

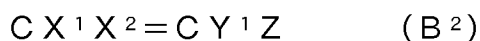
[0120] 本開示の中空微粒子は、屈折率が1.40以下であることが好ましい。屈折率は、1.35以下がより好ましく、1.30以下が更に好ましく、1.25以下が特に好ましい。屈折率の下限値は特に限定されないが、例えば、1.10以上であってよい。

上記屈折率は、液浸法により求める値である。

[0121] 上記含フッ素樹脂Dは、含フッ素モノマーに基づく重合単位のみからなるものであってもよいし、含フッ素モノマーに基づく重合単位及び含フッ素モノマーと共重合可能なモノマーに基づく重合単位を含むものであってもよい。上記含フッ素モノマーと共重合可能なモノマーとしては、上述した架橋性モノマー、非含フッ素モノマー（但し架橋性モノマーを除く）が挙げられる。

[0122] 中空微粒子のシェルを強固なものとのことから、上記含フッ素樹脂Dは、含フッ素モノマーに基づく重合単位及び架橋性モノマーに基づく重合単位を含むことが好ましい。中空微粒子のシェルが強固になるため、シェルの厚さを薄くし、空隙率を高くすることができる。

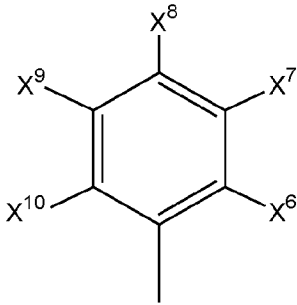
- [0123] 上記架橋性モノマーとしては、本開示の製造方法において例示したものが挙げられ、重合性2重結合を2個以上有する多官能性モノマーが好ましく、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼンがより好ましく、エチレングリコールジ（メタ）アクリレートが更に好ましい。
- [0124] 上記含フッ素樹脂Dは、上記架橋性モノマーに基づく重合単位が、全重合単位に対して5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上がより好ましく、30質量%以上が更に好ましい。また、90質量%以下が好ましく、80質量%以下がより好ましく、70質量%以下が更に好ましい。架橋性モノマーに基づく重合単位が上記範囲であることによって、得られる中空微粒子を強度に優れ、かつ、電気特性にも優れるものとすることができる。
- [0125] 上記含フッ素樹脂Dにおいて、上記非含フッ素モノマーに基づく重合単位は、全重合単位に対して0～70質量%であることが好ましく、より好ましくは、0～50質量%である。
- [0126] 上記含フッ素樹脂Dは、フッ素含有率が15質量%以上であることが好ましい。フッ素含有率が15質量%以上であることによって、より電気特性、耐水性に優れる。上記フッ素含有率は、より好ましくは30質量%以上であり、さらに好ましくは50質量%以上である。このような含フッ素樹脂Dを含み、平均粒径が1.0μm以上である中空微粒子は、上述した本開示の製造方法、特に、分散工程が分散工程A又は分散工程Bである製造方法により得ることができる。
- [0127] 上記含フッ素樹脂Dにおいて、含フッ素モノマー、架橋性モノマー、非含フッ素モノマー（但し架橋性モノマーを除く）としては、本開示の製造方法と同じモノマーが挙げられる。
- [0128] 上記含フッ素樹脂Dにおいて、含フッ素モノマーとしては、含フッ素アクリルモノマー、含フッ素スチレンモノマー、含フッ素オレフィン等が挙げられ特に限定されないが、下記一般式（B<sup>2</sup>）：



（式中、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>及びY<sup>1</sup>は、独立して、同一又は異なって、H、CH<sub>3</sub>、F

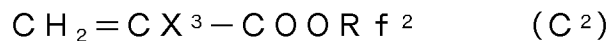
又はC Iである。Zは、F、又は、 $-Q-R f^1-Y$ （Qは、単結合、 $-O-$ 、 $-O-(C=O)-$ 、又は、 $-C(=O)-O-$ である。R f<sup>1</sup>は、炭素原子間にエーテル結合を含んでもよい、炭素数1～20の含フッ素アルキレン基である。Yは、F、H、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-COOR$ （Rは、炭素数1～20のアルキル基））で示される基、下記式：

[化17]



（式中、X<sup>6</sup>～X<sup>10</sup>は、独立して、水素原子、フッ素原子、又は、炭素数1～8のフッ素もしくは塩素で置換されてもよい炭化水素基である）で示される基、又は、 $-SO_3H$ である。ただし、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、Y<sup>1</sup>及びZのいずれかにFを1つ以上含む。）で表される単量体（B<sup>2</sup>）であることが好ましい。一般式（B<sup>2</sup>）中のX<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、Y<sup>1</sup>及びZとしては、上述した一般式（B<sup>1</sup>）中のX<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、Y<sup>1</sup>及びZと同じものを好適に採用できる。

[0129] 上記含フッ素樹脂Dにおいて、含フッ素モノマーは、下記一般式（C<sup>2</sup>）：



（式中、X<sup>3</sup>は、H、CH<sub>3</sub>、F、C I又はCF<sub>3</sub>である。R f<sup>2</sup>は、炭素原子間にエーテル結合を含んでもよい、炭素数1～20の含フッ素アルキレン基である。）

で表される含フッ素アクリルモノマー（C<sup>2</sup>）であることが特に好ましい。一般式（C<sup>2</sup>）中のX<sup>3</sup>及びR f<sup>2</sup>としては、上述した一般式（C<sup>1</sup>）中のX<sup>3</sup>及びR f<sup>2</sup>と同じものを好適に採用できる。

上記含フッ素アクリルモノマー（C<sup>2</sup>）としては、本開示の製造方法の含フッ素アクリルモノマー（C<sup>1</sup>）と同じものが挙げられる。

[0130] 上記含フッ素モノマーとしては、特に、3FM、5FM、13FM、HF I

P-A、3FF、5FF、13FF、HFIP-MA、及び、HFIP-Fからなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、3FM、5FM、13FM、HFIP-MA及び、HFIP-Aからなる群より選択される少なくとも1種がより好ましい。

[0131] 上記含フッ素樹脂Dは、含フッ素アクリルモノマー ( $C^2$ ) と、ジ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリレート、及びジビニル化合物からなる群より選択される少なくとも1種に基づく架橋性モノマー (E) とを含むポリマーであることが好ましい。

上記含フッ素樹脂Dは、上記含フッ素モノマー ( $C^2$ ) に基づく重合単位 ( $C^2$ ) と上記架橋性モノマー (E) に基づく重合単位との質量比 (含フッ素モノマー ( $C^2$ ) / 架橋性モノマー (E)) が、80/20~20/80 (質量比) であることが好ましく、70/30~30/70 (質量比) であることがより好ましく、60/40~40/60 (質量比) であることが更に好ましい。

[0132] 上記含フッ素モノマーは、耐熱性、電気特性の観点からは、含フッ素オレフィンであることが好ましく、官能基を有する含フッ素オレフィン (1)、官能基非含有含フッ素オレフィン (2)、及び、環状含フッ素オレフィン (3) からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、官能基非含有含フッ素オレフィン (2)、及び、環状含フッ素オレフィン (3) からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましく、環状含フッ素オレフィン (3) が更に好ましい。また、環状含フッ素オレフィン (3) としては、上述した (a-1)、(a-3)、(a-6) 及び (a-7) で示される単量体からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、(a-1)、(a-3) 及び (a-7) で示される単量体からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましい。

[0133] 上記含フッ素樹脂Dは、比誘電率 (1 kHz) が5.0以下であることが好ましい。比誘電率は、4.0以下がより好ましく、3.7以下が更に好ましく、3.5以下が特に好ましい。比誘電率の下限値は特に限定されないが、

例えば、1.1以上であってよい。

上記比誘電率は、JIS C 2138に準じた測定方法より求める値である。

[0134] 上記含フッ素樹脂Dは、屈折率が1.40以下であることが好ましい。屈折率は、1.39以下がより好ましく、1.38以下が特に好ましい。屈折率の下限値は特に限定されないが、例えば、1.30以上であってよく、非重合性溶剤への溶解性の観点からは1.35以上が好ましい。

上記屈折率は、液浸法により求める値である。

[0135] 本開示の中空微粒子は、相分離促進剤を含むことが好ましい。相分離促進剤としては、上述した中空微粒子の製造方法に記載した相分離促進剤が挙げられる。上述した中空微粒子の製造方法のように相分離促進剤を使用する方法で製造することによって、中空微粒子が相分離促進剤を含む中空微粒子が得られる。上記相分離促進剤は、中空微粒子のシェルに含まれることとなる。上記相分離促進剤の含有量は、例えば、含フッ素樹脂Dに対して50質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましく、20質量%以下であることが更に好ましい。

上記相分離促進剤の含有量は、含フッ素樹脂に対して1質量%以上であってよく、5質量%以上であってよい。

[0136] 本開示の中空微粒子において、低誘電性、低屈折率の観点から、中空部は気体であることが好ましく、空気であることがより好ましい。

[0137] 本開示の中空微粒子は、中空であるため低誘電性に優れ、高周波特性に優れるため、電子材料用途に好適である。すなわち、本開示の中空微粒子は電子材料用であることが好ましい。

[0138] 本開示の中空微粒子は、上記含フッ素樹脂Dを含み、平均粒径が1.0 $\mu$ m以上であることから、誘電率を低くすることができるとともに、同体積で用いた場合の表面積を小さくすることができるため、低誘電材料として用いられる樹脂組成物に好適である。平均粒径が小さいと比表面積が増えるため、界面に付着した水分等の影響で電気特性が著しく低下する。

本開示はまた、絶縁性樹脂中に本開示の中空微粒子が分散された樹脂組成物を提供する。上記絶縁性樹脂としては特に限定されず、例えば、含フッ素樹脂、エポキシ樹脂、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル樹脂、熱硬化型ポリイミド樹脂、ケイ素樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アリル樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アニリン樹脂等が挙げられる。なかでも、含フッ素樹脂、エポキシ樹脂、熱硬化型樹脂、変性ポリフェニレンエーテル樹脂、熱硬化型ポリイミド樹脂、ケイ素樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、及び、メラミン樹脂等が好適である。これらの絶縁性樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0139] 上記低誘電材料における中空微粒子の含有量は特に限定されず、各用途で要求される特性に従って適宜設定すればよく、例えば、絶縁性樹脂100質量部当たり、10～90質量部であってよい。

[0140] 本開示の中空微粒子及び本開示の硬化性組成物を使用する電子材料用途としては特に限定されないが、プリント配線板、アンテナ基板や高周波コネクタの部材層間絶縁膜等が挙げられる。特に、5G、6Gで使用される高周波対応基板において有用である。

[0141] 本開示の中空微粒子は、中空であるため低屈折性に優れるため、低屈折率が要求される種々の用途に適用可能である。すなわち、本開示の中空微粒子は低屈折材料用であることが好ましい。

[0142] 低屈折材料として使用する場合、例えば、反射防止フィルム、屈折率調整剤、光学接着剤用添加フィラー、低屈折率レンズ材料、プリズム等に好適に使用できる。

[0143] 本開示の中空微粒子を適当なバインダーに分散させて反射防止フィルム用コーティング剤とすれば、容易に反射防止フィルムを作製できる。本開示の中空微粒子は、低屈折率であり、耐アルカリ性、バインダーに対する分散性にも優れることから、得られる反射防止フィルムは、透明基板の反射を効率的に抑えることができ、汚れ及び洗浄に強く、機械的強度にも優れる。

本開示の中空微粒子とバインダーとを含有する反射防止フィルム用コーティング剤、本開示の中空微粒子又は本開示の反射防止フィルム用コーティング剤を用いてなる反射防止フィルムもまた、本開示の1つである。

[0144] 本開示の反射防止フィルム用コーティング剤は、本開示の中空微粒子とバインダーとを含有する。

上記バインダーとしては、透明であり、成膜可能な材料であれば特に限定はされず、樹脂等の有機系材料、無機系材料のいずれも用いることができる。上記有機系材料としては、例えば、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、プロピオニルセルロース、ブタノイルセルロース、アセチルプロピオニルセルロースアセテート、ニトロセルロース等のセルロース誘導体；ポリアミド、ポリカーボネート、特公昭48-40414号公報に記載されたポリエステル（特にポリエチレンテレフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン1,2-ジフェノキシエタン-4,4-ジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等）、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリメチルメタクリレート、又は、これらの各種含フッ素樹脂等の比較的屈折率の透明樹脂等が挙げられる。

なお、上記バインダーとして透明樹脂を用いる場合には、ガラス転移温度が本開示の中空微粒子のガラス転移温度よりも低いものを用いることが好ましい。これにより、バインダーが製膜時に中空微粒子間の結着剤の役割を果たし十分な膜強度を得ることができる。

[0145] 上記無機系材料としては、例えば、各種元素のアルコキシド、有機酸の塩、配位性化合物と結合した配位化合物が挙げられ、具体的には例えば、チタンテトラエトキシド、チタンテトラ-*i*-プロポキシド、チタンテトラ-*n*-プロポキシド、チタンテトラ-*n*-ブトキシド、チタンテトラ-*sec*-ブトキシド、チタンテトラ-*tert*-ブトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリー-*i*-プロポキシド、アルミニウムトリブトキシド

、アンチモントリエトキシド、アンチモントリブトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラ-*i*-プロポキシド、ジルコニウムテトラ-*n*-プロポキシド、ジルコニウムテトラ-*n*-ブトキシド、ジルコニウムテトラ-*sec*-ブトキシド、ジルコニウムテトラ-*tert*-ブトキシド等の金属アルコレート化合物；ジ-イソプロポキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ジ-ブトキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ジ-エトキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ビスアセチルアセトンジルコニウム、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムジ-*n*-ブトキシドモノエチルアセトアセテート、アルミニウムジ-*i*-プロポキシドモノメチルアセトアセテート、トリ-*n*-ブトキシドジルコニウムモノエチルアセトアセテート等のキレート化合物；炭酸ジルコニールアンモニウム又はジルコニウムを主成分とする活性無機ポリマー等が挙げられる。

[0146] 本開示の中空微粒子とバインダーとの配合比率としては特に限定されないが、中空微粒子の配合量の好ましい下限は5体積%、好ましい上限は95体積%である。5体積%未満であると、得られる反射防止フィルムの屈折率を十分に低くできないことがあり、95体積%を超えると、得られる反射防止フィルムの機械強度が劣ることがある。より好ましい下限は30体積%、より好ましい上限は90体積%であり、更に好ましい下限は50体積%、更に好ましい上限は80体積%である。

[0147] 本開示の反射防止フィルム用コーティング剤は、上記バインダーとして硬化型のものを用いる場合にはバインダー中に中空微粒子が懸濁したエマルジョンであってもよく、また、それ以外の場合には適宜の揮発性溶媒に希釈したものであってもよい。

上記希釈溶媒としては特に限定されないが、組成物の安定性、濡れ性、揮発性等から、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、2-メトキシエタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチル等のケトン類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；ジイソプロピルエーテル等のエーテル類；エチレングリ

コール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール等のグリコール類；エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール等のグリコールエーテル類；ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類；ハロゲン化炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド等が好適である。これらの希釈溶媒は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0148] 本開示の反射防止フィルムは、本開示の反射防止フィルム用コーティング剤を離型フィルム等上、又は、直接透明基板上に塗工した後、乾燥する方法により作製することができる。

本開示の反射防止用コーティング剤を塗工する方法としては特に限定されず、例えば、ディップコーティング法、スピコーティング法、フローコーティング法、スプレーコーティング法、ロールコーティング法、グラビアロールコーティング法、エアドクターコーティング法、プレードコーティング法、ワイヤードクターコーティング法、ナイフコーティング法、リバーズコーティング法、トランスファロールコーティング法、マイクログラビアコーティング法、キスクコーティング法、キャストコーティング法、スロットオリフィスコーティング法、カレンダーコーティング法、ダイコーティング法等が挙げられる。

[0149] 本開示の反射防止フィルム用コーティング剤を離型フィルム等上、又は、直接透明基板上に塗工した後、加熱乾燥等により塗膜を形成し、その後、加熱、加湿、紫外線照射、電子線照射等を行い塗膜を硬化させることにより、本開示の反射防止フィルムが得られる。

[0150] 本開示の反射防止フィルムは、表面が平滑であることが好ましい。本明細書において表面が平滑とは、JIS B0601に規定される方法により算出した表面荒れR<sub>z</sub>が0.2 μm以下であることを意味する。

表面が平滑であることにより本開示の反射防止フィルムは、表面での光の乱反射によって全体が白っぽくなることなく、また、表面に指紋、皮脂、汗、化粧品等の汚れが付着しにくく、一度付着した汚れも容易に除去すること

ができる。

[0151] 本開示の反射防止フィルムは、本開示の反射防止フィルム用コーティング剤を用いてなる層の他に、更に、基材層を有していてもよい。基材層を有することにより、本開示の反射防止フィルムは機械的強度が向上し、取扱い性が向上する。

上記基材層としては、透明であれば特に限定されないが、成形性や機械的強度の点から、例えば、上記バインダーとして用いることができる透明樹脂等からなるものが好適である。

[0152] 本開示の反射防止フィルムの厚さとしては特に限定されないが、好ましい下限は $0.05\ \mu\text{m}$ 、好ましい上限は $100\ \mu\text{m}$ である。 $0.05\ \mu\text{m}$ 未満であると、耐擦傷性が不十分となることがあり、 $100\ \mu\text{m}$ を超えると、フィルムが割れやすくなることがある。

また、本開示の反射防止フィルムが上記基材層を有する場合、基材層の厚さとしては特に限定されないが、好ましい下限は $50\ \mu\text{m}$ 、好ましい上限は $500\ \mu\text{m}$ である。 $50\ \mu\text{m}$ 未満であると、本開示の反射防止フィルムの強度が劣ることがあり、 $500\ \mu\text{m}$ を超えると、本開示の反射防止フィルムの透明性が劣り、内部の視覚情報が見えにくくなることがある。

## 実施例

[0153] 次に本開示を実施例をあげて説明するが、本開示はかかる実施例のみに限定されるものではない。

[0154] [実施例1]

含フッ素モノマーとして2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート (3FM) を、架橋性モノマーとしてエチレングリコールジメタクリレート (EGDM) を、油相の溶媒として相分離促進剤としてポリスチレン (PS) (重合度2, 000) ( $S_p$ 値 $18.4\ (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ) を溶解させたトルエン溶液 ( $S_p$ 値 $18.2\ (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ) を、開始剤として、低温開始剤2, 2-アゾビス (4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル) (V-70) を、分散安定剤として $P_n=1700$ 、ケン化度=88%のポ

リビニルアルコール（PVA）を用いた。

下記表1の組成に従い、PSを溶解させたトルエン溶液に架橋性モノマーであるEGDM、含フッ素モノマーである3FMを重量比1：1で加え、さらに開始剤V-70を溶解させた均一な油相を水媒体にホモジナイザーを用いることにより分散させ懸濁滴を作製した。これを、窒素雰囲気下にて30℃で5時間、400rpmで攪拌して重合することによってフッ素樹脂含有中空微粒子を作製した。

[0155] 図1（a）に重合前の懸濁滴、図1（b）に重合後の中空微粒子の光学顕微鏡写真を示す。重合前の光学顕微鏡写真では、均一な懸濁滴が確認された。重合後の光学顕微鏡写真では、中空構造の粒子が得られていることが示唆された。得られた中空微粒子を乾燥後、SEMサンプルを作成し、あえて破砕したものを観察すると図2に示すように乾燥状態においても明確に中空構造を有していることが示された。実施例1で得られたサンプルを、以下「3FM1：1」とする。

[0156] [比較例1]

PS及びトルエンを加えないこと以外は、実施例1と同様にして重合を行ったところ、中空構造を持たない中実粒子が得られた。比較例1で得られたサンプルを、以下「3FM中実」と記載する。

[0157] [実施例2]

架橋性モノマーであるEGDMと含フッ素モノマーである3FMを質量比1：2（0.22g：0.44g）に変更したこと以外は、実施例1と同様にして重合を行い、含フッ素樹脂含有中空微粒子を作製した。図3（a）に重合前の懸濁滴、図3（b）に重合後の中空微粒子の光学顕微鏡写真を示す。中空構造の内壁が少し乱れているように観察されるものの、「3FM1：1」と同様に中空微粒子が得られていることが確認された。得られたサンプルを、以下「3FM1：2」と記載する。

なお、粒子径が10μm以上と大きい中空微粒子は、粒子の中に粒子が生成した入れ子構造が形成されていることが確認された。これは、最外殻へポリ

マーが移動する前に析出した結果と考えられる。

[0158] [実施例 3]

下記表 1 の組成に従い、各成分の種類及び量を変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして重合を行い、含フッ素樹脂含有中空微粒子を作製した。表 1 中、5 FM は  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  で示される 2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルメタクリレートである。

光学顕微鏡観察の結果、実施例 1 及び 2 で使用した 3 FM と同様に中空微粒子が得られていることを確認した。

[0159] [比較例 2]

下記表 1 のように各成分の種類及び量を変更したこと、重合における回転数を 400 rpm にしたこと以外は、実施例 1 と同様にして重合を行い、含フッ素樹脂含有中空微粒子を作製した。表 1 中、13 FM は  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$  で示される 1H, 1H, 2H, 2H-トリデカフルオロ-n-オクチルメタクリレート (13 FM) である。

[0160] 図 4 (a) に重合前の懸濁滴、図 4 (b) に重合後の粒子の光学顕微鏡写真を示す。図 4 (b) で示されるように、中空微粒子が得られなかったことを確認した。得られたサンプルを、以下「13 FM 中実」と記載する。

[0161] [実施例 4]

下記表 1 のように各成分の種類及び量を変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして重合を行い、含フッ素樹脂含有中空微粒子を作製した。

[0162] 図 5 (a) に重合前の懸濁滴、図 5 (b) に重合後の粒子の光学顕微鏡写真を示す。重合前の光学顕微鏡写真から、均一な懸濁滴が観察された。また、重合後の光学顕微鏡写真から、PS を 10 質量% で含む系では明瞭なシェル壁が確認され、含フッ素樹脂をシェル壁に含有する中空微粒子が作製されたことが示唆された。

図 6 (a) に得られた粒子の SEM 写真、図 6 (b) にシェル壁の EDX mapping、図 6 (c) に粒子を破砕した SEM 写真を示す。SEM 写真から、作製された粒子が真球状で滑らかな粒子であることが分かった。E

DX mappingでシェル壁の元素分析を行ったところ、シェル壁にフッ素が含有されていることも確認した。さらに、この粒子を破碎したものをSEMにて観察し、粒子内部が中空であることも確認した。これらの結果から、PSを10質量%で含む系では含フッ素樹脂をシェル壁に含有した中空微粒子が作製された。以下、このサンプルを「13FM1:1」と記載する。

[表1]

	実施例1	比較例1	実施例2	実施例3	比較例2	実施例4
略称	3FM1:1	3FM中実	3FM1:2	5FM1:1	13FM中実	13FM1:1
EGDM(g)	0.33	0.33	0.22	0.33	0.33	0.33
3FM(g)	0.33	0.33	0.44			
5FM(g)				0.33		
13FM					0.33	0.33
PS(g)	0.066		0.066	0.066		0.066
トルエン(g)	0.594		0.594	0.594	0.590	0.660
V-70(mg)	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7
PVA(mg)	20	20	20	20	20	20
水(g)	20	20	20	20	20	20

## [0163] [実施例5]

下記表2の組成に従い、PSを溶解させたトルエン溶液にEGDM及び13FMを25℃で溶解させた均一な油相を、水媒体にホモジナイザーを用いることにより分散させ懸濁滴を作製した。これを、窒素雰囲気下にて70℃に上昇させた後、BPOを懸濁液に添加し、70℃で5時間、400rpmで攪拌して重合することによってフッ素樹脂含有中空微粒子を作製した。なお、表2中、BPOは中温開始剤の過酸化ベンゾイルである。

## [0164]

[表2]

	実施例5
EGDM(g)	0.33
3FM(g)	
5FM(g)	
13FM	0.44
PS(g)	0.077
トルエン(g)	0.770
BPO(mg)	26.7
P V A (mg)	20
水(g)	20

[0165] 図7(a)に重合前の光学顕微鏡写真、図8(a)に重合後の光学顕微鏡写真、図8(b)に重合後のSEM写真を示す。図8(a)から明瞭なシェル壁が形成されており、図8(b)に示される、破碎した粒子のSEM写真から、粒子内部が中空であることも確認し、目的としていたフッ素含有率の高い中空微粒子の作製に成功した。

[0166] [評価]

実施例及び比較例で得られた微粒子の物性を評価した。サンプリングおよび前処理条件としては、合成したエマルション液を十分静置し、沈殿した部分から注意してスポイドで適量採取する。それを風乾後、送風式乾燥機にて80℃、24時間の条件で乾燥した。このサンプルに関して元素分析、熱分析(TG/DTA、DSC)、をおこなった。

[0167] [フッ素含有率]

酸素フラスコ燃焼法により試料10mgを燃焼し、分解ガスを脱イオン水20mlに吸収させ、吸収液中のフッ素イオン濃度をフッ素選択電極法(フッ素イオンメーター、オリオン社製901型)で測定することにより求めた(質量%)。

フッ素の元素分析を行い、分析値(F質量%)からポリマー中の含フッ素モノマーの組成(質量%)を算出した。ここでPSの量は架橋剤の10質量%として一律に計算した。結果を表3に示す。

## [0168] [表3]

	略称	分析値	元素分析から計算された組成 (質量%)			
		F 質量%	EGDMA	3FM	13FM	PS
比較例 1	3 F M 中実	14.7	56.6	43.4	-	-
実施例 1	3 F M 1 : 1	13.4	55.5	39.5	-	5
実施例 2	3 F M 1 : 2	19.1	39.6	56.4	-	4
比較例 2	1 3 F M 中実	27.4	52.0	-	48.0	-
実施例 4	1 3 F M 1 : 1	25.5	50.4	-	44.6	5

## [0169] [熱分解温度]

示差熱重量同時測定装置（日立ハイテクサイエンス社製 STA7200）を用い、空気雰囲気の中で昇温速度 10℃/分の条件で、サンプルの質量減少率が 1 質量%となった時点の温度を測定した。結果を表 4 にまとめる。

## [0170] [表4]

	略称	TG/DTA
		1 質量%分解温度
比較例 1	3 F M 中実	193.1
実施例 1	3 F M 1 : 1	166.1
実施例 2	3 F M 1 : 2	207.0
比較例 2	1 3 F M 中実	147.3
実施例 4	1 3 F M 1 : 1	199.4

## [0171] [ガラス転移温度]

DSC（示差走査熱量計：日立ハイテクサイエンス社製 DSC7000）を用いて、30℃から200℃までの温度範囲を10℃/分の条件で昇温（ファーストラン）－降温－昇温（セカンドラン）させ、セカンドランにおける吸熱曲線の間接点をガラス転移温度（℃）としたが、いずれのサンプルも、十分架橋されていたため、表 5 に示すように、明瞭なガラス転移温度（T<sub>g</sub>）や融点（T<sub>m</sub>）は観測できなかった。

## [0172]

[表5]

	略称	D S C	
		T g (°C)	T m (°C)
比較例 1	3 F M 中実	観測されず	観測されず
実施例 1	3 F M 1 : 1	観測されず	観測されず
実施例 2	3 F M 1 : 2	観測されず	観測されず
比較例 2	1 3 F M 中実	観測されず	観測されず
実施例 4	1 3 F M 1 : 1	観測されず	観測されず

## [0173] [粒子径]

中空微粒子の光学顕微鏡写真の画像解析を粒子径解析ソフト L U Z E X A P を用いて算出した。具体的には異なる場所の写真を撮影し、粒子数として合計 50 以上になるようにして平均粒径、最大粒径、最小粒径、C V 値を算出した。結果を表 6 に示す。

[表6]

	略称	平均粒径	CV値	最小粒径	最大粒径
		$\mu m$		$\mu m$	$\mu m$
比較例 1	3 F M 中実	13.2	27.4%	8.3	19.1
実施例 1	3 F M 1 : 1	8.0	29.1%	4.3	13.2
実施例 2	3 F M 1 : 2	7.8	19.1%	4.0	9.9
実施例 3	5 F M 1 : 1	10.2	25.8%	6.0	14.7
比較例 2	1 3 F M 中実	10.1	33.9%	6.7	16.1
実施例 4	1 3 F M 1 : 1	8.5	29.9%	4.3	15.6

## [0174] [製膜 1]

ダイキン工業社製フッ素樹脂ディスパージョン S E - 4 0 5 (固形分濃度 50%) に、得られた中空微粒子ディスパージョン 3 F M 1 : 2 を適量ブレンド後、超音波洗浄機にて 15 分間混合させた。その後、15 ミルに調整したドクターブレードで P E T 基板上に製膜し、室温で乾燥後、60°C の送風乾燥機で 12 時間乾燥させた。得られたフィルムで各種測定をおこなった。厚みはマイクロメーターを用いて P E T 基板こみで測定した後、P E T 基板単体の値を引く事でフィルム膜厚とした。膜厚の測定は 5 点平均とした。また、3 F M 1 : 2 の含有量はフッ素元素分析の結果から計算してもとめた。

また、3FM中実を使用したフィルム、微粒子を添加しないSE-405のみで形成したフィルムも同様にして作製した。結果を表7に示す。

[0175] [表7]

		微粒子	微粒子添加量	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )
フィルム1	実施例2	3FM1:2	5.60質量%	125
フィルム2	実施例2	3FM1:2	14.00質量%	125
フィルム3	比較例1	3FM中実	2.80質量%	109
フィルム4	—	なし	0.00質量%	100

[0176] [断面SEM観察]

上記で製膜したフィルム（微粒子：3FM1：2、微粒子添加量：14.0質量%）の断面SEM写真を図9及び10に示す。粒子単体のSEM観察においても観測されていた入れ子構造が断面SEMにおいても観測され、また、中空構造も確認された。径の大きい粒子では入れ子構造が確認され、径の小さい粒子では中空構造が確認された。

[0177] [誘電率及び誘電正接]

上記で製膜したフィルムの両面に真空中でアルミニウムを蒸着しサンプルとした。このサンプルをLCRメーターにて、25℃で、周波数1kHzでの静電容量及び誘電正接を測定した。得られた各静電容量から比誘電率を算出し、誘電率とした。結果を下記表8に示す。

[0178] [表8]

		微粒子	微粒子添加量	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	比誘電率	誘電正接
フィルム1	実施例2	3FM1:2	5.60質量%	125	7.53±0.25	0.190
フィルム2	実施例2	3FM1:2	14.00質量%	125	7.41±0.50	0.172
フィルム3	比較例1	3FM中実	2.80質量%	109	8.65±0.72	0.216
フィルム4	—	なし	0.00質量%	100	8.50±0.42	0.221

[0179] 誘電正接 ( $\tan \delta$ ) の結果をグラフにまとめたものを図11のグラフに示す。複合則に従って、今回の系の  $\tan \delta$  が線形近似されたとすると、グラフで示したように、中実微粒子を混合した結果は、ほぼ理論曲線にのるが、中空微粒子の結果は明らかに下にはずれ、これは、空気（中空）の効果であると考えられる。

## [0180] [製膜2]

中空微粒子として13FM1:1を使用し、上記製膜1と同様にして下記表9及び10に示すフィルムを作製し、フィルムの膜厚、比誘電率、誘電正接を測定した。いずれのフィルムも中空微粒子を使用しないSE405単独で作製したフィルムと比較して、比誘電率、誘電正接ともに低下した。

## [0181] [表9]

	フィルム厚み	13FM 1:1の含有量	比誘電率			
	$\mu\text{m}$	wt%	1kHz	10kHz	20kHz	100kHz
フィルム5	34.7	19.2	5.84	5.16	5.04	4.73
フィルム6	35.9	9.6	6.13	5.29	5.15	4.79
フィルム4	100	0	8.05	6.17	5.88	5.26

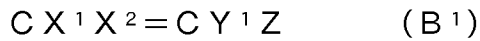
## [0182] [表10]

	フィルム厚み	13FM 1:1の含有量	$\tan \delta$			
	$\mu\text{m}$	wt%	1kHz	10kHz	20kHz	100kHz
フィルム5	34.7	19.2	0.117	0.076	0.071	0.066
フィルム6	35.9	9.6	0.142	0.088	0.081	0.074
フィルム4	100	0	0.221	0.141	0.126	0.102

## 請求の範囲

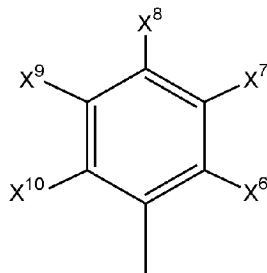
[請求項1] 含フッ素モノマー、相分離促進剤及び非重合性溶剤を含む溶液を水に分散させて分散液を得る分散工程、及び、前記含フッ素モノマーを重合して、含フッ素樹脂を含む中空微粒子を得る重合工程、を含むことを特徴とする中空微粒子の製造方法。

[請求項2] 前記含フッ素モノマーは、下記一般式 (B<sup>1</sup>) :



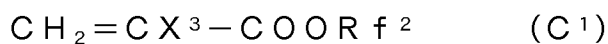
(式中、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>及びY<sup>1</sup>は、独立して、H、CH<sub>3</sub>、F又はClである。Zは、F、-Q-R f<sup>1</sup>-Y (Qは、単結合、-O-、-O-(C=O)-、又は、-C(=O)-O-である。R f<sup>1</sup>は、炭素原子間にエーテル結合を含んでもよい、炭素数1~20の含フッ素アルキレン基である。Yは、F、H、-OH、-COOH、-COOR (Rは、炭素数1~20のアルキル基)) で示される基、下記式:

[化1]



(式中、X<sup>6</sup>~X<sup>10</sup>は、独立して、水素原子、フッ素原子、又は、炭素数1~8のフッ素もしくは塩素で置換されてもよい炭化水素基である) で示される基、又は、-SO<sub>3</sub>Hである。ただし、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、Y<sup>1</sup>及びZのいずれかにFを1つ以上含む。) で表される単量体 (B<sup>1</sup>) である請求項1記載の中空微粒子の製造方法。

[請求項3] 前記含フッ素モノマーは、下記一般式 (C<sup>1</sup>) :



(式中、X<sup>3</sup>は、H、CH<sub>3</sub>、F、Cl又はCF<sub>3</sub>である。R f<sup>2</sup>は、炭素原子間にエーテル結合を含んでもよい、炭素数1~20の含フッ

素アルキル基である。)

で表される含フッ素アクリルモノマー (C<sup>1</sup>) である請求項 1 又は 2  
記載の中空微粒子の製造方法。

[請求項4]

前記相分離促進剤は、

室温で前記非重合性溶剤に溶解し、かつ、

前記相分離促進剤の S p 値を S A ( J / c m<sup>3</sup> )<sup>1/2</sup>、前記非重合性  
溶剤の S p 値を S B ( J / c m<sup>3</sup> )<sup>1/2</sup>とした時、下記式：

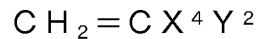
$$| S A - S B | < 3 ( J / c m^3 )^{1/2}$$

の関係を満たす

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の中空微粒子の製造方法。

[請求項5]

前記相分離促進剤は、下記一般式：



(式中、X<sup>4</sup>は、H、C H<sub>3</sub>、F、C l、又は、C F<sub>3</sub>である。Y<sup>2</sup>は  
、C l、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R<sup>1</sup>、C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>、C O O R<sup>4</sup>、又は、O C O R<sup>5</sup>

(ここで、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は、独立して、H、O H、又  
は、ハロゲン原子で置換されてもよい炭素数 1 ~ 4 0 のアルキル基で  
ある。) である。) で表されるモノマーに基づく重合単位を含むポリ  
マーである

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の中空微粒子の製造方法。

[請求項6]

前記相分離促進剤は、芳香族ビニルポリマー、及び、ポリアルキル (   
メタ) アクリレートからなる群より選択される少なくとも 1 種である

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の中空微粒子の製造方法。

[請求項7]

前記含フッ素モノマーは、フッ素含有率が 3 0 質量%以上である請求  
項 1 ~ 6 のいずれかに記載の中空微粒子の製造方法。

[請求項8]

前記溶液は、更に架橋性モノマーを含む請求項 1 ~ 7 のいずれかに記  
載の中空微粒子の製造方法。

[請求項9]

前記非重合性溶剤は、芳香族炭化水素、エステル、又は、炭素数 8 ~  
1 8 の飽和炭化水素、若しくは、これらのハロゲン置換体である請求

項 1 ～ 8 のいずれかに記載の中空微粒子の製造方法。

[請求項10]

前記分散工程は、

5 0℃以上の温度で前記溶液を水に分散させて分散液を得る工程、又は、

5 0℃未満の温度で前記溶液を水に分散させて分散液を得て、得られた分散液を 5 0℃以上の温度に加熱する工程、

である請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の中空微粒子の製造方法。

[請求項11]

前記分散工程の後、重合工程の前に、更に、油溶性開始剤を前記分散液に添加する工程を含む請求項 1 ～ 1 0 のいずれかに記載の中空微粒子の製造方法。

[請求項12]

前記重合工程で得られた中空微粒子から前記非重合性溶剤を除去する除去工程を含む請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載の中空微粒子の製造方法。

[請求項13]

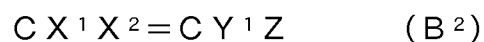
前記中空微粒子は、平均粒径が 1 . 0 μ m 以上である請求項 1 ～ 1 2 のいずれかに記載の中空微粒子の製造方法。

[請求項14]

含フッ素モノマーに基づく重合単位を含む含フッ素樹脂 D を含み、平均粒径が 1 . 0 μ m 以上であることを特徴とする中空微粒子。

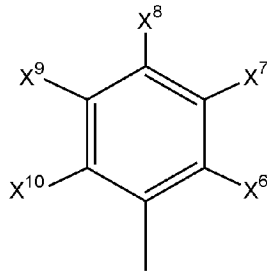
[請求項15]

前記含フッ素モノマーは、下記一般式 ( B <sup>2</sup> ) :



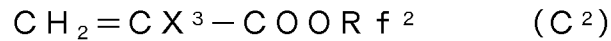
(式中、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>及びY<sup>1</sup>は、独立して、同一又は異なって、H、C H<sub>3</sub>、F又はC Iである。Zは、F、-Q-R f<sup>1</sup>-Y (Qは、単結合、-O-、-O-(C=O)-、又は、-C(=O)-O-である。R f<sup>1</sup>は、炭素原子間にエーテル結合を含んでもよい、炭素数 1 ～ 2 0 の含フッ素アルキレン基である。Yは、F、H、-OH、-COOH、-COOR (Rは、炭素数 1 ～ 2 0 のアルキル基) ) で示される基、下記式 :

[化2]



(式中、X<sup>6</sup>～X<sup>10</sup>は、独立して、水素原子、フッ素原子、又は、炭素数1～8のフッ素もしくは塩素で置換されてもよい炭化水素基である)で示される基、又は、-SO<sub>3</sub>Hである。ただし、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、Y<sup>1</sup>及びZのいずれかにFを1つ以上含む。)で表される単量体(B<sup>2</sup>)である請求項14記載の中空微粒子。

[請求項16] 前記含フッ素モノマーは、下記一般式(C<sup>2</sup>):



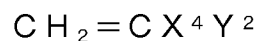
(式中、X<sup>3</sup>は、H、CH<sub>3</sub>、F、Cl又はCF<sub>3</sub>である。Rf<sup>2</sup>は、炭素原子間にエーテル結合を含んでもよい、炭素数1～20の含フッ素アルキル基である。)

で表される含フッ素アクリルモノマー(C<sup>2</sup>)である

請求項14又は15記載の中空微粒子。

[請求項17] 前記中空微粒子は、さらに相分離促進剤を含む請求項14～16のいずれかに記載の中空微粒子。

[請求項18] 前記相分離促進剤は、下記一般式:



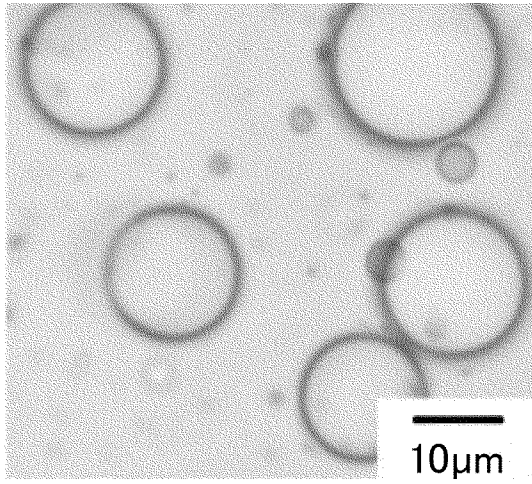
(式中、X<sup>4</sup>は、H、CH<sub>3</sub>、F、Cl、又は、CF<sub>3</sub>である。Y<sup>2</sup>は、Cl、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R<sup>1</sup>、C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>、COOR<sup>4</sup>、又は、OCOR<sup>5</sup>

(ここで、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は、独立して、H、OH、又は、ハロゲン原子で置換されてもよい炭素数1～40のアルキル基である。)である。)で表されるモノマーに基づく重合単位を含むポリマーである請求項17記載の中空微粒子。

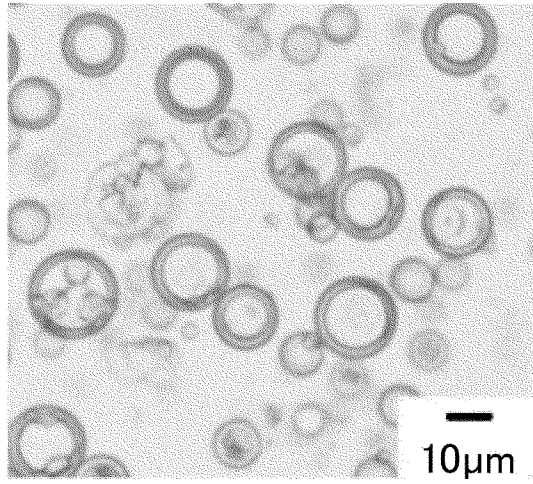
- [請求項19] 前記相分離促進剤は、芳香族ビニルポリマー、及び、ポリアルキル（メタ）アクリレートからなる群より選択される少なくとも1種である請求項17又は18記載の中空微粒子。
- [請求項20] 前記含フッ素樹脂Dは、更に、架橋性モノマーに基づく重合単位を含む請求項14～19のいずれかに記載の中空微粒子。
- [請求項21] 前記含フッ素樹脂Dは、フッ素含有率が15質量%以上である請求項14～20のいずれかに記載の中空微粒子。
- [請求項22] 前記含フッ素樹脂Dを含むシェル及び中空部からなり、単孔構造を有する請求項14～21のいずれかに記載の中空微粒子。
- [請求項23] 請求項14～22のいずれかに記載の中空微粒子を含む硬化性組成物。
- [請求項24] 請求項14～22のいずれかに記載の中空微粒子を含むコーティング組成物。
- [請求項25] 電子材料用である請求項14～22のいずれかに記載の中空微粒子。

[図1]

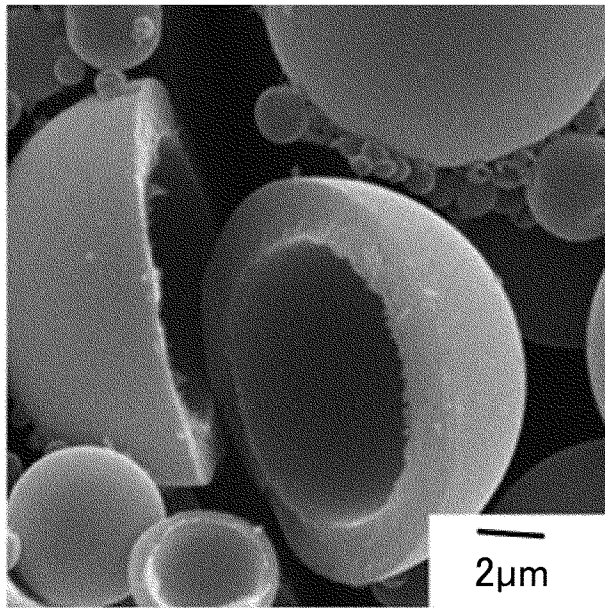
(a)



(b)

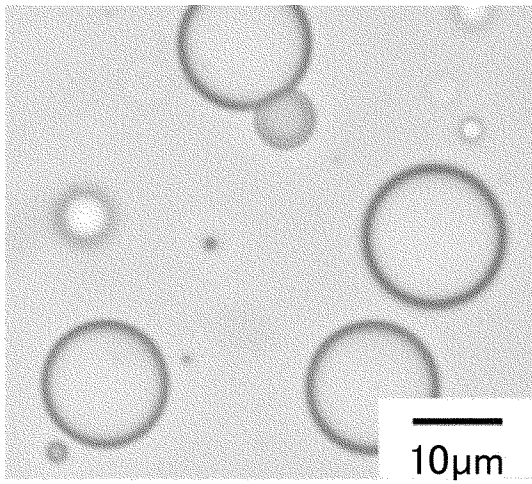


[図2]

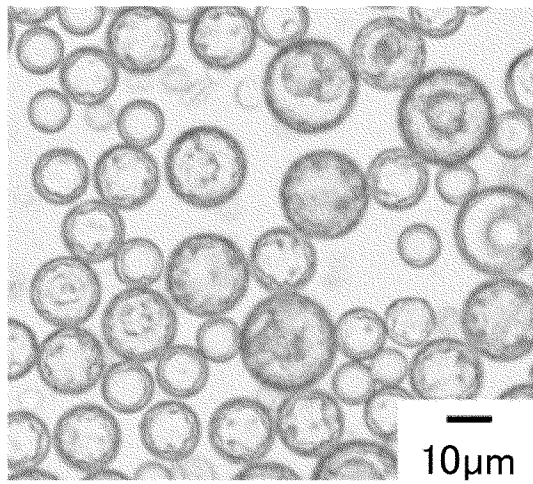


[図3]

(a)

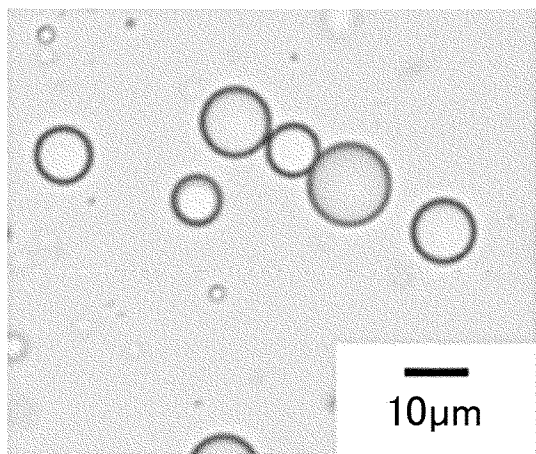


(b)

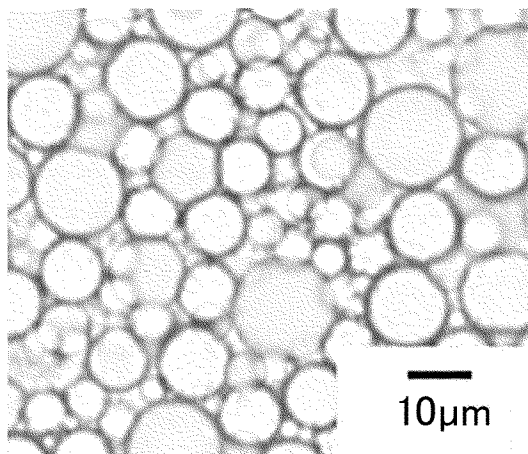


[圖4]

(a)

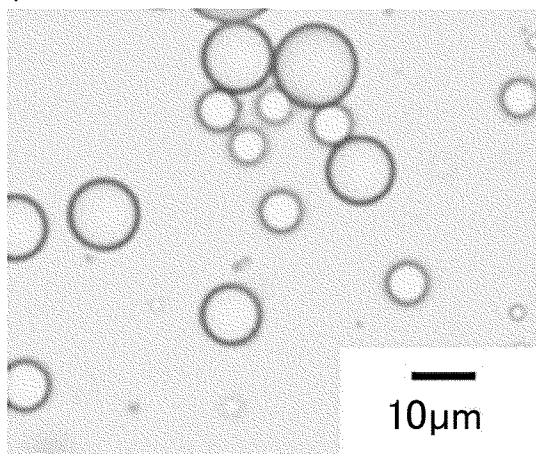


(b)

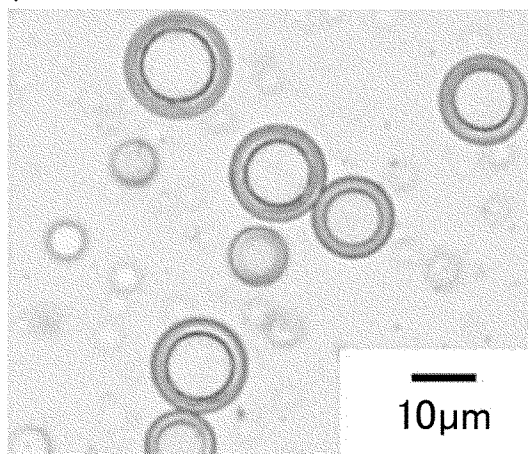


[圖5]

(a)

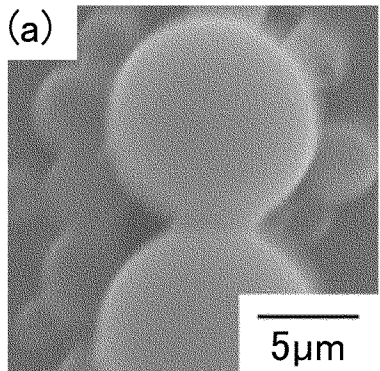


(b)

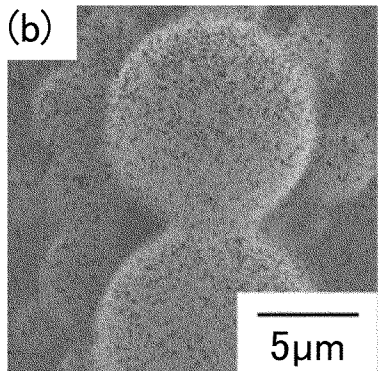


[圖6]

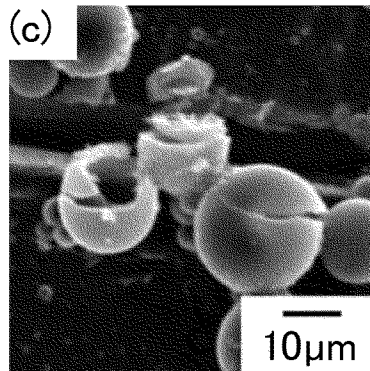
(a)



(b)

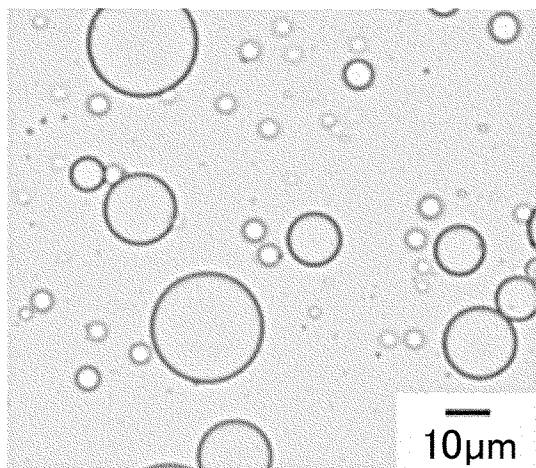


(c)



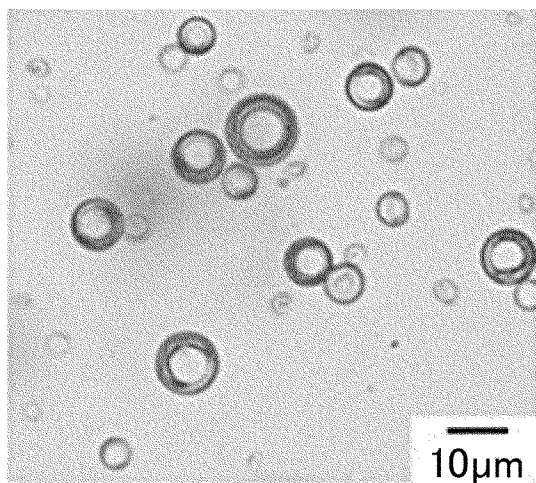
[図7]

(a) 70°C

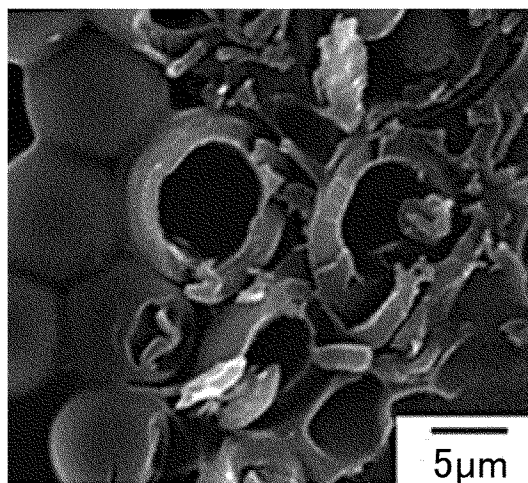


[図8]

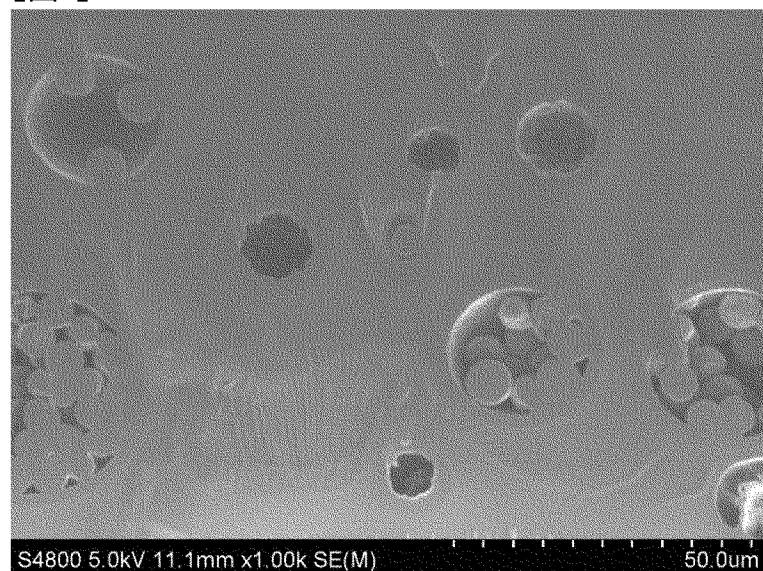
(a)



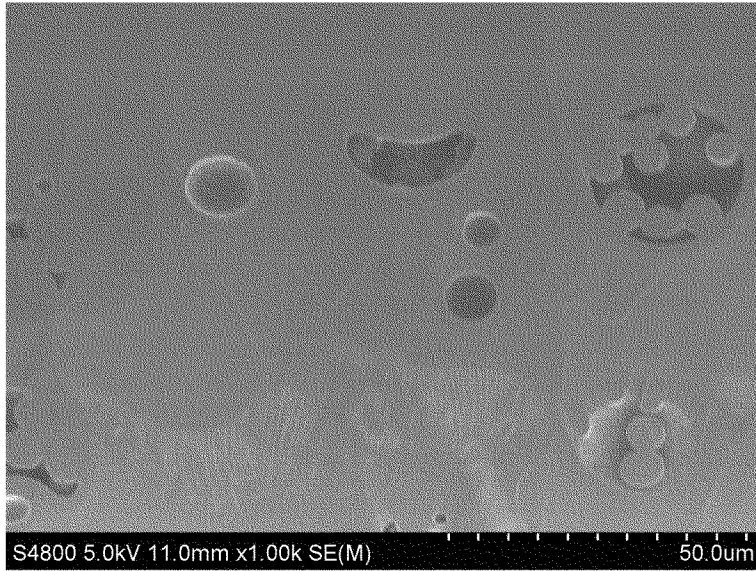
(b)



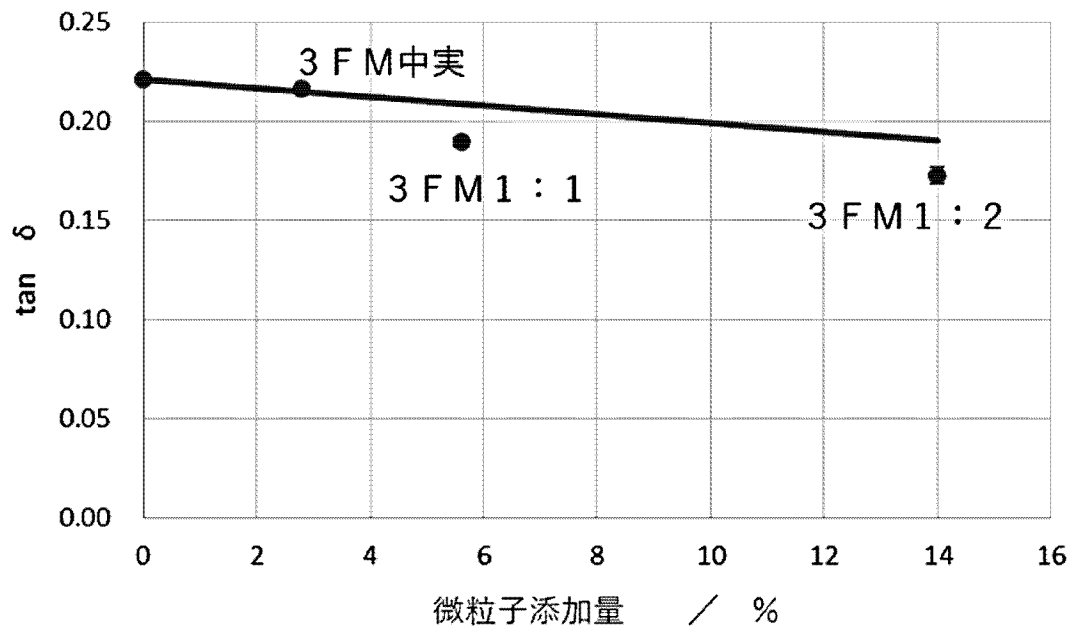
[図9]



[図10]



[図11]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2021/025578

<p><b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>                  C08F 20/22(2006.01)i; C08F 257/02(2006.01)i; C09D 201/00(2006.01)i; C08F 2/18(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; B01J 13/02(2006.01)i; C09D 7/65(2018.01)i                  FI: C08F20/22; C08F257/02; C08F2/44 C; C08F2/18; C09D201/00; C09D7/65; B01J13/02                  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																	
<p><b>B. FIELDS SEARCHED</b>                  Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)                  C08F20/22; C08F257/02; C09D201/00; C08F2/18; C08F2/44; B01J13/02; C09D7/65                  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched                  Published examined utility model applications of Japan 1922-1996                  Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021                  Registered utility model specifications of Japan 1996-2021                  Published registered utility model applications of Japan 1994-2021                  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>																	
<p><b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b></p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">Y</td> <td>JP 2017-525585 A (LG CHEM, LTD.) 07 September 2017 (2017-09-07) claims, paragraphs [0008], [0013], [0016], [0038], [0053], [0073], [0077]-[0083], [0095]-[0096]</td> <td align="center">14-16, 20-25</td> </tr> <tr> <td align="center">Y</td> <td>JP 2006-126737 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 18 May 2006 (2006-05-18) claims, paragraphs [0001], [0014]-[0016], [0018]-[0020], [0023], [0030], [0036], [0039], [0049]</td> <td align="center">14-25</td> </tr> <tr> <td align="center">Y</td> <td>JP 61-087734 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD.) 06 May 1986 (1986-05-06) claim 1, examples 1-2</td> <td align="center">14-25</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 2-165164 A (XEROX CORPORATION) 26 June 1990 (1990-06-26) entire text</td> <td align="center">1-25</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	JP 2017-525585 A (LG CHEM, LTD.) 07 September 2017 (2017-09-07) claims, paragraphs [0008], [0013], [0016], [0038], [0053], [0073], [0077]-[0083], [0095]-[0096]	14-16, 20-25	Y	JP 2006-126737 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 18 May 2006 (2006-05-18) claims, paragraphs [0001], [0014]-[0016], [0018]-[0020], [0023], [0030], [0036], [0039], [0049]	14-25	Y	JP 61-087734 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD.) 06 May 1986 (1986-05-06) claim 1, examples 1-2	14-25	A	JP 2-165164 A (XEROX CORPORATION) 26 June 1990 (1990-06-26) entire text	1-25
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
Y	JP 2017-525585 A (LG CHEM, LTD.) 07 September 2017 (2017-09-07) claims, paragraphs [0008], [0013], [0016], [0038], [0053], [0073], [0077]-[0083], [0095]-[0096]	14-16, 20-25															
Y	JP 2006-126737 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 18 May 2006 (2006-05-18) claims, paragraphs [0001], [0014]-[0016], [0018]-[0020], [0023], [0030], [0036], [0039], [0049]	14-25															
Y	JP 61-087734 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD.) 06 May 1986 (1986-05-06) claim 1, examples 1-2	14-25															
A	JP 2-165164 A (XEROX CORPORATION) 26 June 1990 (1990-06-26) entire text	1-25															
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.      <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</p>																	
<p>* Special categories of cited documents:                  "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                  "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date                  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)                  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means                  "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed                  "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention                  "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone                  "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art                  "&amp;" document member of the same patent family</p>																	
Date of the actual completion of the international search 06 September 2021 (06.09.2021)		Date of mailing of the international search report 21 September 2021 (21.09.2021)															
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.															

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/025578

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-142847 A (FUJI XEROX CO., LTD.) 11 June 1993 (1993-06-11) entire text	1-25
A	JP 58-095753 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 07 June 1983 (1983-06-07) entire text	1-25
A	JP 7-163864 A (FUJI XEROX CO., LTD.) 27 June 1995 (1995-06-27) entire text	1-25
A	JP 2010-167410 A (FUJIFILM CORPORATION) 05 August 2010 (2010-08-05) entire text	1-25
P, X	WO 2020/226010 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 12 November 2020 (2020-11-12) claims, examples	14-16, 20-25

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2021/025578

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:  
See extra sheet

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2021/025578

<Continuation of Box No. III>

(Invention 1) Claims 1-13

Claim 1 has the special technical feature of a "method for producing hollow fine particles, the method being characterized by comprising: a dispersion step for dispersing, in water, a solution containing a fluorine-containing monomer, a phase separation promoter, and a non-polymerizable solvent to obtain a dispersion liquid; and a polymerization step for polymerizing the fluorine-containing monomer to obtain hollow fine particles containing a fluorine-containing resin", and is thus classified as invention 1.

(Invention 2) Claims 14-25

The invention in claim 14 is not dependent on claim 1, and is not an invention in the same category that includes all invention-specifying matters of the invention set forth in claim 1.

Therefore, the invention in claims 14-25 is classified as invention 2.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/JP2021/025578

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2017-525585 A	07 Sep. 2017	US 2016/0375657 A1 claims, paragraphs [0010], [0017], [0020], [0053], [0068], [0089], [0093]-[0100], [0120], table 1 EP 3045309 A1 CN 105684560 A KR 10-2016-0038730 A	
JP 2006-126737 A	18 May 2006	(Family: none)	
JP 61-087734 A	06 May 1986	US 4798691 A examples 1-2 EP 198089 A1	
JP 2-165164 A	26 Jun. 1990	US 4954412 A entire text	
JP 5-142847 A	11 Jun. 1993	US 5484677 A entire text	
JP 58-095753 A	07 Jun. 1983	(Family: none)	
JP 7-163864 A	27 Jun. 1995	(Family: none)	
JP 2010-167410 A	05 Aug. 2010	(Family: none)	
WO 2020/226010 A1	12 Nov. 2020	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））                  C08F 20/22(2006.01)i; C08F 257/02(2006.01)i; C09D 201/00(2006.01)i; C08F 2/18(2006.01)i;                  C08F 2/44(2006.01)i; B01J 13/02(2006.01)i; C09D 7/65(2018.01)i                  FI: C08F20/22; C08F257/02; C08F2/44 C; C08F2/18; C09D201/00; C09D7/65; B01J13/02</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））                  C08F20/22; C08F257/02; C09D201/00; C08F2/18; C08F2/44; B01J13/02; C09D7/65</p>										
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年									
<p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X	JP 2017-525585 A (エルジー・ケム・リミテッド) 07.09.2017 (2017-09-07) 特許請求の範囲, 段落[0008], [0013], [0016], [0038], [0053], [0073], [0077]-[0083], [0095]-[0096]	14-16, 20-25								
Y	JP 2006-126737 A (積水化学工業株式会社) 18.05.2006 (2006-05-18) 特許請求の範囲, 段落[0001], [0014]-[0016], [0018]-[0020], [0023], [0030], [0036], [0039], [0049]	14-25								
Y	JP 61-087734 A (日本合成ゴム株式会社) 06.05.1986 (1986-05-06) 請求項1, 実施例1-2	14-25								
A	JP 2-165164 A (ゼロックス コーポレーション) 26.06.1990 (1990-06-26) 全文	1-25								
A	JP 5-142847 A (富士ゼロックス株式会社) 11.06.1993 (1993-06-11) 全文	1-25								
A	JP 58-095753 A (ダイキン工業株式会社) 07.06.1983 (1983-06-07) 全文	1-25								
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
* 引用文献のカテゴリー	<p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p>									
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	<p>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p>									
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	<p>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p>									
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	<p>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>									
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献										
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献										
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日									
06.09.2021	21.09.2021									
名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）									
日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	飛弾 浩一 4J 5815									
	電話番号 03-3581-1101 内線 3457									

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 7-163864 A (富士ゼロックス株式会社) 27.06.1995 (1995 - 06 - 27) 全文	1-25
A	JP 2010-167410 A (富士フイルム株式会社) 05.08.2010 (2010 - 08 - 05) 全文	1-25
P, X	WO 2020/226010 A1 (ダイキン工業株式会社) 12.11.2020 (2020 - 11 - 12) 請求の範囲, 実施例	14-16, 20-25

## 第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

（発明1）請求項1-13

請求項1には、「含フッ素モノマー、相分離促進剤及び非重合性溶剤を含む溶液を水に分散させて分散液を得る分散工程、及び、前記含フッ素モノマーを重合して、含フッ素樹脂を含む中空微粒子を得る重合工程、を含むことを特徴とする中空微粒子の製造方法」という特別な技術的特徴を有しているため、発明1に区分する。

（発明2）請求項14-25

請求項14に係る発明は、請求項1の従属請求項ではなく、請求項1に記載された発明の発明特定事項を全て含む同一カテゴリーの発明ではない。

よって、請求項14-25に係る発明は発明2に区分する。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/025578

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2017-525585 A	07.09.2017	US 2016/0375657 A1 特許請求の範囲, 段落 [0010], [0017], [0020], [0053], [0068], [0089], [0093]-[0100], [0120], 表 1 EP 3045309 A1 CN 105684560 A KR 10-2016-0038730 A	
JP 2006-126737 A	18.05.2006	(ファミリーなし)	
JP 61-087734 A	06.05.1986	US 4798691 A 実施例 1-2 EP 198089 A1	
JP 2-165164 A	26.06.1990	US 4954412 A 全文	
JP 5-142847 A	11.06.1993	US 5484677 A 全文	
JP 58-095753 A	07.06.1983	(ファミリーなし)	
JP 7-163864 A	27.06.1995	(ファミリーなし)	
JP 2010-167410 A	05.08.2010	(ファミリーなし)	
WO 2020/226010 A1	12.11.2020	(ファミリーなし)	