

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007 年 11 月 8 日 (08.11.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/125891 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 33/18 (2006.01) C08K 7/26 (2006.01)
C01B 13/32 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/058799
- (22) 国際出願日: 2007 年 4 月 24 日 (24.04.2007)
- (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2006-119202 2006 年 4 月 24 日 (24.04.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 電気化学工業株式会社 (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐々木 修治 (SASAKI, Shuji) [JP/JP]; 〒8368510 福岡県大牟田市新開町 1 番地 電気化学工業株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP). 西 泰久 (NISHI, Yasuhisa) [JP/JP]; 〒8368510 福岡県大牟田市新開町 1 番地 電気化学工業株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP). 山野 眞二 (YAMANO, Shinji) [JP/JP]; 〒8368510 福岡県大牟田市新開町 1 番地 電気化学工業株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP). 岩佐 光芳 (IWASA, Mitsuyoshi) [JP/JP]; 〒8368510 福岡県大牟田市新開町 1 番地 電気化学工業株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 熊倉 禎男, 外 (KUMAKURA, Yoshio et al.); 〒1008355 東京都千代田区丸の内 3 丁目 3 番 1 号 新東京ビル 中村合同特許法律事務所 Tokyo (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: INORGANIC HOLLOW PARTICLE, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(54) 発明の名称: 無機質中空粉体、その製造方法及びそれを用いた組成物

(57) Abstract: Inorganic hollow particles for incorporation into low-dielectric rubber or resin compositions, etc., which are ultrafine and have a high percentage of hollowness. The inorganic hollow particles have an average percentage of hollowness exceeding 70 vol.% and an average particle diameter of 3-20 μm . They preferably have an average percentage of hollowness of 75-85 vol.%, average particle diameter of 5-15 μm , maximum particle diameter of 25 μm or smaller, specific surface area of 10 m^2/g or smaller, average degree of sphericity of 0.90 or higher, and purity of 99 mass% or higher. The inorganic hollow particles can be produced by: forming a flame using a burner having at least a triple-tube part comprising a combustion-supporting-gas feed pipe, a combustible-gas feed pipe, and an inorganic-raw-material-powder feed pipe which have been arranged in this order from the outside; and injecting an inorganic raw-material powder of a specific particle size into the flame by ejecting the powder from the inorganic-raw-material-powder feed pipe of the burner at a high ejection rate together with a carrier gas having a specific relative humidity to thereby conduct a heat treatment.

(57) 要約: 低誘電性のゴム又は樹脂の組成物などに配合される微細で高中空率を有する無機質中空粉体を提供する。無機質中空粉体は、平均中空率 70 体積%超、平均粒子径 3 ~ 20 μm を有し、好ましくは、平均中空率 75 ~ 85 体積%、平均粒子径 5 ~ 15 μm 、最大粒子径 25 μm 以下、比表面積 10 m^2/g 以下、平均球形状度 0.90 以上、純度 99 質量%以上を有する。無機質中空粉体は、外側から順に、助燃ガス供給管、可燃ガス供給管及び無機質原料粉末供給管が組まれた三重管部分を少なくとも備えたバーナーを用いて火炎を形成し、そこにバーナーの無機質原料粉末供給管から、特定粒度の無機質原料粉末を特定相対湿度のキャリアガスに同伴させながら高速吐出速度で噴射し、熱処理を行わせて製造することができる。

WO 2007/125891 A1

明 細 書

無機質中空粉体、その製造方法及びそれを用いた組成物

技術分野

[0001] 本発明は、無機質中空粉体、その製造方法及びそれを用いた組成物に関する。

背景技術

[0002] 無機質中空粉体の一つに中空ガラス球状粉体がある。中空ガラス球状粉体は、非中空無機質粉体に比べて比重が軽く、低誘電特性、耐熱性、断熱性等を有している。軽量化を利用した用途には、例えば自動車、携帯電子機器等の樹脂成形部品、例えばシーリング材、外壁材等の建築部材、例えば船舶用浮力材等の構造部材などがあり、低誘電特性を利用した用途には、多層プリント基板、電線被覆材、半導体封止材などがある。中空ガラス球状粉体の今日の要求は、更なる微細化、中空率化と、ガラス材質以外の無機質中空粉体の出現である。

[0003] 従来、中空ガラス粉体の製造方法として、シリカゲル粉末にガラス形成剤と発泡剤を担持させて焼成する方法が提案されている(特許文献1)。これによって、粒子密度が $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 程度、平均粒子径が $70\mu\text{m}$ 程度の粉体を得られたが、発泡剤が残留するので高純度化には限度があり、しかも更なる微細化、中空率化が困難であった。特許文献1:特公平4-37017号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明の目的は、高純度にして、更なる微細化と中空率化のなされた無機質中空粉体とその容易な製造方法を提供することである。また、本発明の他の目的は、更なる軽量化と低誘電率化がなされたゴム組成物又は樹脂組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明は、平均中空率が70体積%超、平均粒子径が $3\sim 20\mu\text{m}$ である無機質中空粉体である。また、本発明は、平均中空率が75～85体積%、平均粒子径が $5\sim 15\mu\text{m}$ 、最大粒子径が $25\mu\text{m}$ 以下、比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下、平均球形度が0.90

以上、純度99質量%以上である無機質中空粉体である。これらの無機質中空粉体においては、無機質中空粉体が非晶質シリカ中空粉体であること、また無機質中空粉体が表面処理剤で処理されていること、から選ばれた実施態様の少なくとも一つを備えていることが好ましい。

[0006] また、本発明は、外側から順に、助燃ガス供給管、可燃ガス供給管及び無機質原料粉末供給管が組まれた三重管部分を少なくとも備えたバーナーを用いて火炎を形成し、そこに、バーナーの無機質原料粉末供給管から、比表面積が $500\text{m}^2/\text{g}$ 以上、平均粒子径が $15\mu\text{m}$ 以下の無機質原料粉末を、相対湿度80～100%RHのキャリアガスに同伴させながら 150m/s 以上の吐出速度で噴射し、熱処理を行わせて無機質中空粉体とした後、必要に応じ分級することを特徴とする無機質中空粉体の製造方法である。この場合において、無機質原料粉末が、比表面積が $700\text{m}^2/\text{g}$ 以上のシリカ粉末であることが好ましい。

[0007] 更に、本発明は、本発明の無機質中空粉体をゴム及び樹脂の少なくとも一方に含有させてなる組成物に関する。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、高純度にして、更なる微細化と高中空率化がなされた無機質中空粉体が提供される。例えば、純度が99.8質量%、平均粒子径が $5\sim 17\mu\text{m}$ 、平均中空率が71～92体積%、平均球形度が0.90以上の無機質中空粉体、例えば非晶質球状シリカ中空粉体が提供される。その結果、これの適量を含有させたゴム組成物又は樹脂組成物(以下、両者をあわせて「組成物」という。)は、例えばワニス粘度が $700\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下、特に $600\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下の良好な成形性を有し、しかも熱膨張係数が30ppm以下、特に20ppm以下、難燃性がV-0、比誘電率が2.8以下、特に2.5以下(25℃、1GHz)のものとなる。

発明を実施するための最良の形態

[0009] 本発明の無機質中空粉体の平均中空率は70体積%超である。平均中空率が50～70体積%であっても、組成物の軽量化、断熱性、低誘電特性の効果は十分に発現する。しかしながら、例えば多層プリント基板用途では、ワニスの粘度上昇の問題から、無機質中空粉体の含有率は60体積%以下に調整されており、このような条件

で更なる低誘電特性を発現させるには、無機質中空粉体の平均中空率が大きいことが望ましく、本発明では70体積%超とした。したがって、平均中空率の上限には特に制約はないが、90体積%を超えると粒子の殻厚が薄くなって粒子強度が弱くなり、粉体のハンドリング中やゴム又は樹脂との混練中に粒子が破壊する恐れがあるので、無機質中空粉体の平均中空率は75～85体積%が好ましい。

[0010] 平均中空率とは、粒子の理論密度に対する粒子密度の実測値との比であると定義される。例えば、シリカ中空粒子の密度の実測値が $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ である場合、その平均中空率は非晶質シリカの理論密度 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ で割って50体積%と算出される。密度は、ピクノメーター法自動粉粒体真密度測定器(例えばセイシン企業社製商品名「オートウルーデンサーMAT-7000」)で測定される。

[0011] 本発明の無機質中空粉体の平均粒子径は $3\sim 20\mu\text{m}$ である。平均粒子径が $20\mu\text{m}$ をこえても軽量化には大きな悪影響を与えないが、表面の平滑性が損なわれるのでそれが強く要求される用途では、外観の悪化や凹凸部を起点とした劣化の原因となる。また、厚みの制限のある用途では使用できなくなる。平均粒子径が $3\mu\text{m}$ よりも小さいと、軽量化と低誘電特性の更なる効果を発現させるには殻厚が薄くなるので、上記した粒子の破壊問題を起こす恐れがある。

[0012] 本発明の無機質中空粉体は、平均中空率が75～85体積%、平均粒子径が $5\sim 15\mu\text{m}$ 、最大粒子径が $25\mu\text{m}$ 以下、比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下、平均球形度が0.90以上、純度99質量%以上であることが好ましい。平均中空率が75～85体積%、平均粒子径が $5\sim 15\mu\text{m}$ が好適である理由は、平均粒子径が $3\sim 20\mu\text{m}$ である上記理由と同様に、軽量化、低誘電特性及び粒子の破壊の観点からである。最大粒子径が $25\mu\text{m}$ 以下となる好適な理由は、上記した表面の平滑性が損なわれるのを軽減するためである。

[0013] 比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下が好ましい理由は、これよりも大きいと、中実な微細な粒子が多くなるので、組成物に高充填させたときに成形性が低下する恐れがあるからである。

また、平均球形度が0.90以上が好適な理由は、ゴム又は樹脂への充填性、組成物の成形性が一段と高まるからである。特に好ましい平均球形度は0.92以上である。

。

- [0014] 無機質中空粉体の平均粒子径、最大粒子径は、レーザー回折散乱法による粒度分布を測定して求める。粒度分布は、 $0.04 \sim 2000 \mu\text{m}$ の範囲を $\log(\mu\text{m}) = 0.04$ の幅で116分割にして測定される。測定機には、例えばベックマンコールター社製「モデルLS-230」がある。測定は、水と試料を混合し、超音波ホモジナイザーで、200Wの出力で1分間分散処理してから行う。PIDS (Polarization Intensity Differential Scattering)濃度を45～55質量%に調整する。水の屈折率には1.33を用い、試料の屈折率にはその材質の屈折率、例えば非晶質シリカでは1.50を用いる。
- [0015] 平均球形度は以下のように測定する。実体顕微鏡(例えばニコン社製商品名「モデルSMZ-10型」)等にて撮影した粒子像を画像解析装置(例えばマウンテック社製商品名「MacView」)に取り込み、写真から粒子の投影面積(A)と周囲長(PM)を測定する。周囲長(PM)に対応する真円の面積を(B)とすると、その粒子の真円度は A/B となるので、試料の周囲長(PM)と同一の周囲長を持つ真円を想定すると、 $PM = 2\pi r$ 、 $B = \pi r^2$ であるから、 $B = \pi \times (PM/2\pi)^2$ となり、個々の粒子の球形度は、 $\text{球形度} = A/B = A \times 4\pi / (PM)^2$ となる。このようにして得られた任意の粒子200個の球形度を求めその平均値を平均球形度とする。
- [0016] 無機質中空粉体の材質には特に制限はなく、例えばシリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、マグネシア等、更にはこれらの少なくとも一成分を構成成分とする複合酸化物などを例示することができる。なかでも、非晶質シリカは、強度、低熱膨張性、低誘電特性に優れるので好ましい。純度は98質量%以上であることが好ましい。成分数が2以上の複合酸化物である場合は、複合酸化物の構成成分は不純物としない。
- [0017] 不純物量は、例えば蛍光X線分析装置(XRF)、エネルギー分散型蛍光X線分析装置(EDX)、原子吸光光度計(AAS)、プラズマ発光分光分析装置(ICP)等によって測定する。例えば、シリカの純度は、フッ化水素と過塩素酸の混合溶液(20:1の体積比)で加熱溶解し、純水で希釈してから例えば島津製作所社製原子吸光光度計を用いて測定する。
- [0018] 非晶質率は、粉末X線回折装置(例えばRIGAKU社製商品名「モデルMini Fle

x])を用い、CuK α 線の 2θ が $26^{\circ} \sim 27.5^{\circ}$ の範囲においてX線回折分析を行い、特定回折ピークの強度比から測定する。例えば、シリカの場合、結晶質シリカは 26.7° に主ピークがあるが、非晶質シリカではピークはないので、非晶質シリカと結晶質シリカが混在していると、結晶質シリカの割合に応じた 26.7° のピーク高さが得られる。そこで、結晶質シリカ標準試料のX線強度に対する試料のX線強度の比から、結晶質シリカ混在比(試料のX線回折強度/結晶質シリカのX線回折強度)を算出し、式、非晶質率(%) = (1 - 結晶質シリカ混在比) $\times$ 100、から非晶質率を求める。

[0019] 本発明の無機質中空粉体は、例えばシランカップリング剤等の表面処理剤で処理されていることが好ましい。通常、無機質粉体の表面は親水性であるので、樹脂、有機溶剤など疎水性分散媒への分散性が良くないので、表面処理剤で処理しておくことで分散性が改善される。また、ゴム又は樹脂との密着性、ピール強度の向上、耐湿信頼性等も向上する。表面処理剤の使用率は、無機質中空粉体100質量部に対して0.05~2質量部であることが好ましい。

[0020] 表面処理剤としては、シランカップリング剤、Zrキレート、チタネートカップリング剤、アルミニウム系カップリングなどを用いることができる。シランカップリング剤を例示すれば、例えば γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシシラン、例えばアミノプロピルトリエトキシシラン、ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシランや、例えばフェニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン等の疎水性シラン化合物やメルカプトシランなどである。

[0021] 本発明の無機質中空粉体は、例えば本発明の製造方法によって製造することができる。この場合において、平均中空率、平均粒子径、最大粒子径、比表面積、平均球形度、非晶質率の増減法については後述する。無機質中空粉体の純度は、無機質原料粉末の純度で制御できる。

[0022] 本発明の製造方法の特徴は、無機質原料粉末の比表面積と、その吐出速度と、その吐出に用いるキャリアガスの含水率とを特定したことである。これらのうちの一つのでも逸脱すると、純度が99質量%以上、平均中空率が70体積%超、平均粒子径が

3～20 μm 無機質中空粉体を製造することができない。すなわち、無機質原料粉末の比表面積が $500\text{m}^2/\text{g}$ 未満であるか、又は平均粒子径が15 μm をこえると、平均中空率が70体積%超の中空化が困難となる。無機質原料粉末の好ましい比表面積は $600\text{m}^2/\text{g}$ 以上、特に $700\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、最大比表面積は、 $1200\text{m}^2/\text{g}$ とすることが好適である。特に好ましい平均粒子径は、2～8 μm である。また、最大粒子径は25 μm 以下であることが好ましい。

[0023] 無機質原料粉末は、キャリアガスに同伴させ、その吐出速度を $150\text{m}/\text{s}$ 以上にして火炎中に噴射させる。吐出速度が $150\text{m}/\text{s}$ 未満であると、無機質原料粉末が過熱状態になり、部分的に中実粒子となって中空率が低下したり、凝集が生じて無機質中空粉体の粒径が大きくなりすぎたりする。特に好ましい吐出速度は200～300 m/s である。

[0024] キャリアガスとしては、例えば空気、酸素、窒素、アルゴン等を用いることができる。重要なことはキャリアガスの含水率であり、相対湿度が80～100%RHのキャリアガスを用いることである。特に90～100%RHのキャリアガスを用いることが好ましい。これによって、無機質原料粉末が水分を含み、火炎で処理するときに水蒸気を発生することで無機質原料粉末の膨張効果が高まり、得られる無機質中空粉体の中空率が更に大きくなる。相対湿度が80%RH未満であると、無機質原料粉末の内部にまで水分が入り込まないため、十分な膨張効果が得られない。キャリアガスの含水率の制御は、純水の充填されたバブリング装置にキャリアガスを供給してバブリングさせる際、そのバブリング時間によって行うことができる。また、水中にバブリングしたキャリアガスとバブリングしないキャリアガスとの混合比を変えることによっても行うことができる。

[0025] 無機質原料粉末の材質としては、例えばシリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、マグネシア、カルシア等、更にはこれらの少なくとも一成分を構成成分とする複合酸化物などを例示することができる。なかでも、非晶質シリカ中空粉体を製造するためには、比表面積が $700\text{m}^2/\text{g}$ 以上のシリカゲル粉末が好ましい。非晶質シリカ中空粉体は、特に電気的特性、化学的安定性、組成物の成形性に優れたものである。

[0026] 無機質原料粉末は、外側から順に、助燃ガス供給管、可燃ガス供給管、無機質原料粉末供給管が組まれた三重管部分を少なくとも備えたバーナーにおいて、その無

機質原料粉末供給管から火炎中に噴射される。ここで、三重管部分を少なくとも備えたバーナーという意味は、この三重管部分に更に隣接させて、可燃ガス供給管、助燃ガス供給管及び無機質原料粉末供給管から選ばれた1又は2以上が配置されたバーナーであっても良いということである。火炎は、助燃ガス供給管、可燃ガス供給管から、それぞれのガスを炉内に噴射させることによって形成させることができる。可燃ガスとしては、例えばメタン、エタン、アセチレン、プロパン、ブタン、プロピレン等の炭化水素ガス、例えば、LPGガスや、水素ガスなどを例示することができ、また助燃ガスとしては、例えば空気、酸素などを例示することができる。

[0027] 火炎を形成させる炉(熱処理の行われる炉)は、竪型炉、横型炉などのいずれでもよいが、無機質中空粉体の炉内への付着抑制、火炎の安定性、操業安定性の点から、上記バーナーを炉頂に配し、下部が捕集系に接続されてなる竪型炉が好ましい。捕集系には集塵機が設置されており、製造された無機質中空粉体は、排気側に設けたブロワーによって捕集系に吸引輸送捕集され、必要に応じ分級される。集塵機としては、例えばサイクロン、電気集塵機、バッグフィルター等がある。このような竪型炉の構造については、バーナー構造を除き、多くの公知があるのでそれを用いることができる。

[0028] 無機質中空粉体の平均球形度は、主に可燃ガスの流量制御による炉内の温度制御によって調整制御できる。また、平均粒子径、最大粒子径、比表面積は、主に無機質原料粉末の粒度や、無機質原料粉末の吐出速度によって調整制御できる。平均中空率は、無機質原料粉末の比表面積、無機質原料粉末の吐出速度、特にキャリアガスの相対湿度によって調整制御できる。具体的には、可燃ガスの流量を多くすると、炉内の温度が高くなり、原料が十分に加熱されるため、平均球形度の高い無機質中空粉体を得られる。また、キャリアガスの相対湿度を80%RH以上にするによって、無機質原料粉末の膨張効果が高まり、中空率の大きい無機質中空粉体を得られるが、可燃ガスの流量を多くしすぎたり、無機質原料粉末の火炎中への吐出速度を遅くしすぎると、粉体が過熱状態になり、部分的に中実粒子となって中空率が低下したり、凝集が生じて無機質中空粉体の粒径が大きくなりすぎたりする。

[0029] 本発明の組成物は、本発明の無機質中空粉体をゴム又は樹脂の少なくとも一方に

含有させたものである。無機質中空粉体の含有率は全く自由であり、例えば1～97質量%である。

[0030] ゴムを例示すれば、天然ゴム、ポリブタジエンゴム(BR)、スチレンーブタジエン共重合体ゴム(SBR)、ポリイソプレンゴム(IR)、ニトリルーブタジエン共重合体ゴム(NBR)、ブチルゴム(IIR)などである。

[0031] 樹脂を例示すれば、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、不飽和ポリエステル、フッ素樹脂、BTレジン、ポリイミド、ポリアミドイミド、例えばポリエーテルイミド等のポリアミド、例えばポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、全芳香族ポリエステル、ポリスルホン、液晶ポリマー、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、マレイミド変成樹脂、ABS樹脂、AAS(アクリロニトリルーアクリルゴム・スチレン)樹脂、AES(アクリロニトリル・エチレン・プロピレン・ジエンゴムースチレン)樹脂などである。

[0032] これらの中、多層プリント基板や半導体封止材料としては、1分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂が好ましい。その具体例をあげれば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノール類とアルデヒド類のノボラック樹脂をエポキシ化したもの、ビスフェノールA、ビスフェノールF及びビスフェノールSなどのグリシジルエーテル、フタル酸やダイマー酸などの多塩基酸とエポクロロヒドリンとの反応により得られるグリシジルエステル酸エポキシ樹脂、線状脂肪族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、アルキル変性多官能エポキシ樹脂、 β -ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、1,6-ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、2,7-ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、ビスヒドロキシビフェニル型エポキシ樹脂、更には難燃性を付与するために臭素などのハロゲンを導入したエポキシ樹脂などである。特に、耐湿性や耐ハンダリフロー性の点からは、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスヒドロキシビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格のエポキシ樹脂が好適である。

[0033] エポキシ樹脂の硬化剤としては、例えばノボラック型樹脂、ポリパラヒドロキシスチレン樹脂、フェノール類、酸無水物、芳香族アミンなどから選ばれた少なくとも1種が使用される。ノボラック型樹脂としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシ

ノール、クロロフェノール、*t*-ブチルフェノール、ノニルフェノール、イソプロピルフェノール、オクチルフェノール等から選ばれた少なくとも1種と、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、パラキシレン等の少なくとも1種とを酸化触媒下で反応させて得られたノボラック型樹脂などが用いられる。フェノール類としては、ビスフェノールAやビスフェノールS等のビスフェノール化合物、ピロガロールやフロログルシノール等の3官能フェノール類などが用いられる。酸無水物としては、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸などが用いられ、芳香族アミンとしては、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンなどが用いられる。

[0034] 本発明の組成物がエポキシ樹脂組成物である場合、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂の硬化剤との反応を促進させるために硬化促進剤を配合することができる。硬化促進剤としては、例えば1, 8-ジアザビスクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7、トリフェニルホスフィン、ベンジルジメチルアミン、2-メチルイミダゾールなどから選ばれた1種又は2種以上が使用される。

[0035] 本発明の組成物には、必要に応じ、低応力化剤、難燃助剤、難燃剤、着色剤、離型剤などを配合することができる。低応力化剤としては、例えばシリコーンゴム、ポリサルファイドゴム、アクリル系ゴム、ブタジエン系ゴム、スチレン系ブロックコポリマーや飽和型エラストマー等のゴム状物質や、例えばアミノシリコーン、エポキシシリコーン、アルコキシシリコーン等で変性された変性エポキシ樹脂、変性フェノール樹脂などが用いられる。難燃助剤としては、例えば Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 など、難燃剤としては、例えばハロゲン化エポキシ樹脂やリン化合物など、着色剤としては、例えばカーボンブラック、酸化鉄、染料、顔料などが用いられる。離型剤としては、例えば天然ワックス類、合成ワックス類、直鎖脂肪酸の金属塩、酸アミド類、エステル類、パラフィン等のワックス類などが用いられる。

[0036] 耐湿信頼性と高温放置安定性が要求される用途では、イオントラップ剤の添加が有効である。イオントラップ剤としては、協和化学社製商品名「DHF-4A」、「KW-2000」、「KW-2100」や東亜合成化学工業社製商品名「IXE-600」などがある。

[0037] 本発明の組成物は、例えば上記各材料の所定量をブレンダーやヘンシェルミキサー等によりブレンドした後、加熱ロール、ニーダー、一軸又は二軸押し出し機等により

混練したものを冷却後、粉碎することによって製造することができる。多層プリント基板用途や塗料用途においては、上記各材料と有機溶剤とを混合してワニスとするが、これにはらいかい播潰(らいかい)機、ビーズミル、3本ロール、攪拌ミキサーなどの混合機が使用される。ワニスとした後は真空脱気によりワニス中の気泡を除去しておくことが好ましい。消泡機能、破泡機能をもたせるために、例えばシリコン系、アクリル系、フッ素系等の消泡剤の添加は有効である。

実施例

[0038] 用いた装置は、外側から順に、助燃ガス供給管、可燃ガス供給管、無機質原料粉末供給管が組まれた三重管構造ノズルからなるバーナーの3本を、堅型炉の頂部に設置する一方、炉の下部を捕集系(サイクロン、バッグフィルター)に接続されており、無機質中空粉体は燃焼排ガスと共にブロワーで吸引輸送されサイクロン及びバッグフィルターで捕集されるものである。

[0039] 実施例1～6、比較例1～5

バーナー1本あたり、可燃ガス供給管からLPGを $3\sim 5\text{Nm}^3/\text{Hr}$ 、助燃ガス供給管から酸素を $3\sim 5\text{Nm}^3/\text{Hr}$ 供給して火炎を形成する一方、表1に示される無機質原料粉末(シリカゲル粉末)の約 $2.5\text{kg}/\text{Hr}$ を、純水のバブリング装置を通過させて相対湿度が $50\sim 100\%\text{RH}$ に調湿されたキャリアガス(酸素富化空気) $10\sim 40\text{Nm}^3/\text{Hr}$ に同伴させ、バーナーの無機質原料粉末供給管から火炎の中心部に噴射した。このときの無機質原料粉末の吐出速度は $100\sim 300\text{m}/\text{s}$ であった。LPG供給量、酸素供給量、無機質原料粉末の吐出速度の違いに応じ、特性の異なる種々の無機質中空粉体(球状シリカ中空粉体)がサイクロンから捕集された。それらの平均中空率、平均粒子径、最大粒子径、比表面積、平均球形度、純度を上記に従って測定した。それらの結果を表1に示す。なお、シランカップリング剤で表面処理を施す際は、無機質中空粉体100質量部に対し0.5質量部のビニルシランを用いた。混合にはヘンシェルミキサーを用い、混合時間を10分とした。

[0040] 得られた無機質中空粉体の特性を評価するため、臭素化ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂100質量部、ジシアンジアミド4質量部、2-エチル4-メチルイミダゾール0.2質量部をメチルエチルケトン200質量部に溶解した後、3-グリンドキシプ

ロピルトリメトキシシラン1質量部、無機質中空粉体を上記エポキシ樹脂100体積部に対して100体積部を加え、高速ミキサーで10分間攪拌してワニスを製造した。

[0041] ワニスの粘度を測定してから、ワニスをガラスクロスに含浸させ150℃の電気炉で5分間加熱した後、切断してプリプレグを得た。このプリプレグを12枚重ね、圧力5.0 MPa、温度180℃で200分の加熱成型プレスをして積層板を製造し、その熱膨張係数と難燃性と比誘電率を測定した。それらの結果を表1に示す。

[0042] (1)ワニス粘度:トキメック社製E型粘度計を用い、3° R14のコーンローター、温度30℃、ローター回転数2.5rpmの条件で測定した。

(2)積層板の熱膨張係数:積層板から、直径5mm×高さ10mmのテストピースを切り出し、島津製作所社製熱機械分析装置(TMA)を用い、JIS K7197規格に準じて測定した。

(3)積層板の難燃性:積層板から、12.7mm×127mm×1mmのテストピースを切り出し、UL-94規格に準じて測定した。

(4)積層板の比誘電率:積層板から、直径100mm×厚み2mmのテストピースを切り出し、ヒューレット・パッカード社製誘電率測定器を用いて、JIS K6911規格に準じて測定した。

[0043] [表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
無機質原料粉末	比表面積 (m^2/g)	7 2 5	7 4 3	7 2 3	7 6 2
	平均粒径 (μm)	3. 7	7. 2	1 4	7. 5
	SiO ₂ 以外の 酸化物濃度 (質量%)	0. 2	0. 2	0. 2	0. 3
無機質原料粉末の吐出速度 (m/s)		1 8 0	2 5 0	3 0 0	2 8 0
キャリアガスの相対湿度 (%RH)		9 0	9 8	9 5	8 8
無機質中空粉体	平均中空率 (体積%)	7 7	8 3	9 2	7 6
	平均粒子径 (μm)	4. 1	7. 5	1 7	8. 2
	最大粒子径 (μm)	1 1	1 3	2 6	1 4
	比表面積 (m^2/g)	8. 2	4. 1	3. 1	3. 5
	平均球形度 (-)	0. 9 1	0. 9 2	0. 9 2	0. 9 0
	表面処理の有無	有	有	有	有
	SiO ₂ 以外の 酸化物濃度 (%)	0. 2	0. 2	0. 2	0. 2
積層板	ワニス粘度 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	6 4 0	5 3 0	6 8 0	5 1 0
	熱膨張係数 (ppm)	1 6	1 5	2 0	1 6
	難燃性 (UL-94、垂直法)	V-0	V-0	V-0	V-0
	比誘電率 (-) 25℃、 1GHz	2. 8	2. 3	2. 7	2. 5

[0044] [表2]

(続き)

		実施例 5	実施例 6
無機質原料 粉末	比表面積 (m^2/g)	5 2 9	7 6 2
	平均粒径 (μm)	8 . 2	9 . 7
	S i O ₂ 以外の酸化物濃度 (質量%)	0 . 2	0 . 3
無機質原料粉末の吐出速度 (m/s)		2 8 0	2 8 0
キャリアガスの相対湿度 (%RH)		8 2	8 8
無機質中空 粉体	平均中空率 (体積%)	7 3	7 6
	平均粒子径 (μm)	8 . 5	1 1
	最大粒子径 (μm)	1 5	1 4
	比表面積 (m^2/g)	1 1	3 . 5
	平均球形度 (—)	0 . 9 0	0 . 9 0
	表面処理の有無	有	無
	S i O ₂ 以外の酸化物濃度 (%)	0 . 2	0 . 2
積層板	ワニス粘度 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	5 8 0	8 6 0
	熱膨張係数 (ppm)	1 7	1 6
	難燃性 (UL-94、 垂直法)	V-0	V-0
	比誘電率 (—) 25℃、 1GHz	2 . 7	2 . 6

[0045] [表3]

(続き)

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
無機質原料粉末	比表面積 (m^2/g)	7 5 8	4 6 8	6 8 3	7 6 0	7 6 0
	平均粒径 (μm)	6 . 0	8 . 1	2 . 4	1 9	1 9
	SiO_2 以外の酸化物濃度 (質量%)	0 . 3	0 . 3	0 . 2	0 . 2	0 . 2
無機質原料粉末の吐出速度 (m/s)		2 5 0	1 0 0	2 8 0	2 8 0	2 8 0
キャリアガスの相対湿度 (%RH)		5 0	9 0	9 0	9 5	9 5
無機質中空粉体	平均中空率 (体積%)	6 1	6 5	7 5	6 7	6 7
	平均粒子径 (μm)	6 . 5	8 . 2	2 . 3	2 2	2 2
	最大粒子径 (μm)	1 0	1 3	1 0	3 2	3 2
	比表面積 (m^2/g)	9 . 6	2 2	5 . 8	1 2	1 2
	平均球形度 (-)	0 . 9 1	0 . 9 0	0 . 9 1	0 . 8 9	0 . 8 9
	表面処理の有無	有	有	有	有	無
	SiO_2 以外の酸化物濃度 (%)	0 . 2	0 . 3	0 . 2	0 . 2	0 . 2
積層板	ワニス粘度 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	6 0 0	7 0 0	8 3 0	7 8 0	1 0 9 0
	熱膨張係数 (ppm)	1 8	3 1	1 9	2 8	2 9
	難燃性 (UL-94、垂直法)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	比誘電率 (-) 25℃、 1GHz	3 . 4	3 . 2	2 . 8	3 . 1	3 . 2

[0046] 実施例と比較例の対比から明らかなように、本発明の実施例によれば、ワニス粘度が700mPa・s以下、特に600mPa・s以下の良好な成形性にして、熱膨張係数が30ppm以下、特に20ppm以下、難燃性がV-0、比誘電率が2.8以下、特に2.5以下の積層板と、それに用いる純度が99質量%以上、平均中空率が70体積%超、平均粒子径が3～20 μm の無機質中空粉体を製造することができた。

産業上の利用可能性

[0047] 本発明の無機質中空粉体は、自動車、携帯電子機器、家庭電化製品等のモール

ディングコンパウンドなどの樹脂成形部品、更にはパテ、シーリング材、船舶用浮力材、合成木材、強化セメント外壁材、軽量外壁材などの充填材として使用される。また、本発明の組成物は、ガラス織布、ガラス不織布、その他有機基材に含浸硬化させてなる例えばプリント基板用のプリプレグや、プリプレグの1枚又は複数枚を銅箔等と共に加熱成型された電子部品、更には電線被覆材、半導体封止材、ワニスなどの製造に使用される。

請求の範囲

- [1] 平均中空率が70体積%超、平均粒子径が3～20 μm であることを特徴とする無機質中空粉体。
- [2] 平均中空率が75～85体積%、平均粒子径が5～15 μm 、最大粒子径が25 μm 以下、比表面積が10m²/g以下、平均球形度が0.90以上、純度99質量%以上であることを特徴とする無機質中空粉体。
- [3] 無機質中空粉体が、非晶質シリカ中空粉体である請求項1又は2に記載の無機質中空粉体。
- [4] 無機質中空粉体が表面処理剤で処理されてなる請求項1、2又は3に記載の無機質中空粉体。
- [5] 外側から順に、助燃ガス供給管、可燃ガス供給管及び無機質原料粉末供給管が組まれた三重管部分を少なくとも備えたバーナーを用いて火炎を形成し、そこに、バーナーの無機質原料粉末供給管から、比表面積が500m²/g以上、平均粒子径が15 μm 以下の無機質原料粉末を、相対湿度80～100%RHのキャリアガスに同伴させながら150m/s以上の吐出速度で噴射し、熱処理を行わせて無機質中空粉体とした後、必要に応じ分級することを特徴とする無機質中空粉体の製造方法。
- [6] 無機質原料粉末が、比表面積が700m²/g以上のシリカ粉末であることを特徴とする請求項5に記載の製造方法。
- [7] 請求項1～4のいずれかに記載の無機質中空粉体を、ゴム及び樹脂の少なくとも一方に含有させてなることを特徴とする組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/058799

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B33/18(2006.01)i, C01B13/32(2006.01)i, C08K7/26(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B33/18, C01B13/32, C08K7/26, C08L101/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2005-206436 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 04 August, 2005 (04.08.05), Claims; examples; table 1; Par. No. [0028] (Family: none)	1, 3, 4, 7 2, 5, 6
A	JP 2006-62902 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 09 March, 2006 (09.03.06), Claims; examples; table 1 (Family: none)	1-7
A	JP 2005-272155 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 06 October, 2005 (06.10.05), Claims; examples; table 1 (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 July, 2007 (12.07.07)

Date of mailing of the international search report
24 July, 2007 (24.07.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/058799

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 2001-342010 A (Kyocera Corp.), 11 December, 2001 (11.12.01), Claims; examples; tables 1 to 4 (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B33/18(2006.01)i, C01B13/32(2006.01)i, C08K7/26(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B33/18, C01B13/32, C08K7/26, C08L101/00

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 年

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）

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 請求の範囲の番号
X A	JP 2005-206436 A（電気化学工業株式会社）2005.08.04, 特許請求の範囲, 実施例, 表 1, 【0028】（ファミリーなし）	1, 3, 4, 7 2, 5, 6
A	JP 2006-62902 A（電気化学工業株式会社）2006.03.09, 特許請求の範囲, 実施例, 表 1（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2005-272155 A（日本製紙株式会社）2005.10.06, 特許請求の範囲, 実施例, 表 1（ファミリーなし）	1-7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「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
「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）
「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

「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 2 . 0 7 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 7 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

大工原 大二

4 G

9 3 4 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
A	JP 2001-342010 A (京セラ株式会社) 2001. 12. 11, 特許請求の範囲, 実施例, 表 1 - 4 (ファミリーなし)	1-7