



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115803350 B

(45) 授权公告日 2025.02.25

(21) 申请号 202180047365.8

(22) 申请日 2021.07.07

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115803350 A

(43) 申请公布日 2023.03.14

(30) 优先权数据
2020-118644 2020.07.09 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2023.01.03

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/025578 2021.07.07

(87) PCT国际申请的公布数据
W02022/009917 JA 2022.01.13

(73) 专利权人 大金工业株式会社
地址 日本大阪府大阪市
专利权人 国立大学法人神户大学

(72) 发明人 田中义人 饭田真由美 南秀人

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
专利代理师 孟伟青 褚瑶杨

(51) Int.Cl.
C08F 20/22 (2006.01)
C09D 7/65 (2006.01)
B01J 13/02 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01)
C08F 2/18 (2006.01)
C09D 201/00 (2006.01)
C08F 257/02 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2008231241 A, 2008.10.02

审查员 刘捷

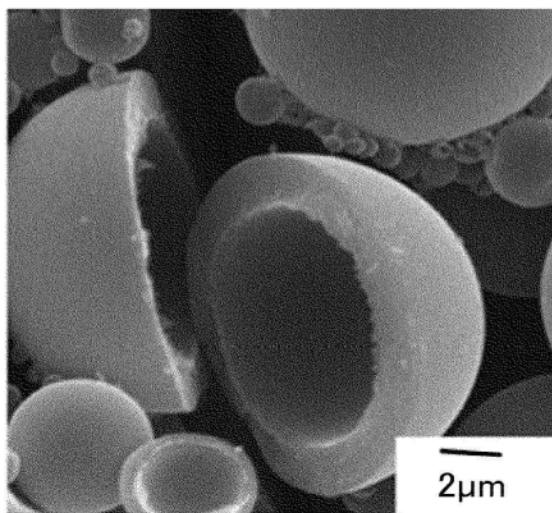
权利要求书4页 说明书28页 附图5页

(54) 发明名称

中空微粒的制造方法和中空微粒

(57) 摘要

提供一种制造方法,该制造方法能够制造包含含氟树脂且平均粒径大的中空微粒。一种中空微粒的制造方法,其特征在于,包括下述工序:分散工序,使包含含氟单体、相分离促进剂和非聚合性溶剂的溶液分散在水中而得到分散液;和聚合工序,将上述含氟单体聚合而得到包含含氟树脂的中空微粒。

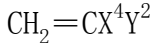


1. 一种中空微粒的制造方法,其特征在于,包括下述工序:

分散工序,使包含含氟单体、相分离促进剂和非聚合性溶剂的溶液分散在水中而得到分散液;和

聚合工序,将所述含氟单体聚合而得到包含含氟树脂的中空微粒,

所述相分离促进剂为包含基于下述通式所示的单体的聚合单元的聚合物,

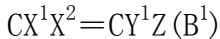


式中, X^4 为H、 CH_3 、F、Cl或 CF_3 ; Y^2 为Cl、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{R}^1$ 、 $\text{C}_6\text{H}_3\text{R}^2\text{R}^3$ 、 COOR^4 或 OCOR^5 ,此处, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 独立地为H、OH、或者可以被卤原子取代的碳原子数1~40的烷基,

所述含氟单体的含氟率为30质量%以上,

所述非聚合性溶剂为芳香族烃、酯或碳原子数8~18的饱和烃、或者它们的卤素取代物。

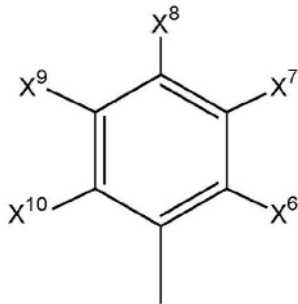
2. 如权利要求1所述的中空微粒的制造方法,其中,所述含氟单体为下述通式(B^1)所示的单体(B^1),



式(B^1)中, X^1 、 X^2 和 Y^1 独立地为H、 CH_3 、F或Cl;

Z为F、 $-\text{Q}-\text{Rf}^1-\text{Y}$ 所示的基团、下述式所示的基团或 $-\text{SO}_3\text{H}$,

[化1]

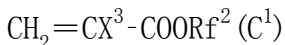


式中, $X^6 \sim X^{10}$ 独立地为氢原子、氟原子、或者碳原子数1~8的可以被氟或氯取代的烷基;

在 $-\text{Q}-\text{Rf}^1-\text{Y}$ 中,Q为单键、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 或 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, Rf^1 是在碳原子间可以包含醚键的碳原子数1~20的含氟亚烷基,Y为F、H、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}$,该 $-\text{COOR}$ 中的R为碳原子数1~20的烷基;

其中, X^1 、 X^2 、 Y^1 和Z中的任一者包含1个以上的F。

3. 如权利要求1所述的中空微粒的制造方法,其中,所述含氟单体为下述通式(C^1)所示的含氟丙烯酸类单体(C^1),



式中, X^3 为H、 CH_3 、F、Cl或 CF_3 ; Rf^2 是在碳原子间可以包含醚键的碳原子数1~20的含氟烷基。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的中空微粒的制造方法,其中,所述相分离促进剂在室温下溶解于所述非聚合性溶剂中,并且,

将所述相分离促进剂的Sp值设为 $\text{SA}(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 、将所述非聚合性溶剂的Sp值设为 $\text{SB}(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 时,满足下式的关系,

$$|SA-SB| < 3(J/cm^3)^{1/2}。$$

5. 如权利要求1~3中任一项所述的中空微粒的制造方法,其中,所述相分离促进剂为选自芳香族乙烯基聚合物和聚(甲基)丙烯酸烷基酯组成的组中的至少一种。

6. 如权利要求1~3中任一项所述的中空微粒的制造方法,其中,所述溶液进一步包含交联性单体。

7. 如权利要求6所述的中空微粒的制造方法,其中,

所述含氟树脂中,基于交联性单体的聚合单元相对于全部聚合单元为30质量%~70质量%,基于非含氟单体的聚合单元相对于全部聚合单元为0质量%~50质量%。

8. 如权利要求1~3中任一项所述的中空微粒的制造方法,其中,所述分散工序为以下工序:

在50°C以上的温度下使所述溶液分散在水中而得到分散液的工序;或

在小于50°C的温度下使所述溶液分散在水中而得到分散液,并将所得到的分散液加热至50°C以上的温度的工序。

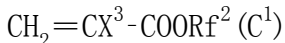
9. 如权利要求1~3中任一项所述的中空微粒的制造方法,其中,在所述分散工序之后、聚合工序之前,进一步包括将油溶性引发剂添加到所述分散液中的工序。

10. 如权利要求1~3中任一项所述的中空微粒的制造方法,其中,包括除去工序:从所述聚合工序中得到的中空微粒中除去所述非聚合性溶剂。

11. 如权利要求1~3中任一项所述的中空微粒的制造方法,其中,所述中空微粒的平均粒径为1.0μm以上。

12. 如权利要求1~3中任一项所述的中空微粒的制造方法,其中,

所述含氟单体为下述通式(C¹)所示的含氟丙烯酸类单体(C¹),



式中,X³为CH₃,Rf²是在碳原子间包含或不包含醚键的碳原子数为2~6的含氟烷基。

13. 如权利要求1~3中任一项所述的中空微粒的制造方法,其中,

所述相分离促进剂为聚苯乙烯,

所述非聚合性溶剂是甲苯。

14. 如权利要求1~3中任一项所述的中空微粒的制造方法,其中,

所述溶液中,相对于所述非聚合性溶剂1质量份,单体的含量为0.8质量份~3.5质量份,所述相分离促进剂的含量为0.05质量份~0.2质量份,

所述非聚合性溶剂的用量相对于单体1质量份为0.5质量份~5质量份,

所述中空微粒中,所述相分离促进剂相对于所述含氟树脂的含量为5质量%~20质量%。

15. 如权利要求1~3中任一项所述的中空微粒的制造方法,其中,

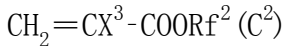
所述中空微粒的平均粒径为5.0μm~30.0μm。

16. 如权利要求1所述的中空微粒的制造方法,其中,

所述含氟树脂为包含含氟丙烯酸类单体(C²)与基于选自二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸酯和二乙烯基化合物组成的组中的至少一种的交联性单体(E)的聚合物,

基于所述含氟丙烯酸类单体(C²)的聚合单元(C²)和基于所述交联性单体(E)的聚合单元的质量比、即含氟丙烯酸类单体(C²)/交联性单体(E)为60/40~40/60,

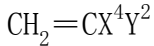
所述含氟丙烯酸类单体 (C²) 由下述通式 (C²) 所示,



式中, X³为H、CH₃、F、Cl或CF₃; Rf²是在碳原子间可以包含醚键的碳原子数1~20的含氟烷基。

17. 一种中空微粒, 其特征在于, 其含有: 包含基于含氟单体的聚合单元的含氟树脂D以及相分离促进剂, 该中空微粒的平均粒径为1.0μm以上,

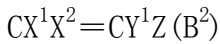
所述相分离促进剂为包含基于下述通式所示的单体的聚合单元的聚合物,



式中, X⁴为H、CH₃、F、Cl或CF₃; Y²为Cl、C₆H₄R¹、C₆H₃R²R³、COOR⁴或OCOR⁵, 此处, R¹、R²、R³、R⁴和R⁵独立地为H、OH、或者可以被卤原子取代的碳原子数1~40的烷基,

所述含氟树脂D的含氟率为15质量%以上。

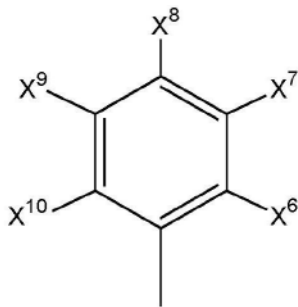
18. 如权利要求17所述的中空微粒, 其中, 所述含氟单体为下述通式 (B²) 所示的单体 (B²),



式 (B²) 中, X¹、X²和Y¹独立地相同或不同, 为H、CH₃、F或Cl;

Z为F、-Q-Rf¹-Y所示的基团、下述式所示的基团或-SO₃H,

[化2]

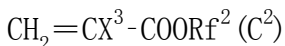


式中, X⁶~X¹⁰独立地为氢原子、氟原子、或者碳原子数1~8的可以被氟或氯取代的烷基;

在-Q-Rf¹-Y中, Q为单键、-O-、-O-(C=O)-或-C(=O)-O-, Rf¹是在碳原子间可以包含醚键的碳原子数1~20的含氟亚烷基, Y为F、H、-OH、-COOH、-COOR, 该-COOR中的R为碳原子数1~20的烷基;

其中, X¹、X²、Y¹和Z中的任一者包含1个以上的F。

19. 如权利要求17所述的中空微粒, 其中, 所述含氟单体为下述通式 (C²) 所示的含氟丙烯酸类单体 (C²),



式中, X³为H、CH₃、F、Cl或CF₃; Rf²是在碳原子间可以包含醚键的碳原子数1~20的含氟烷基。

20. 如权利要求17~19中任一项所述的中空微粒, 其中, 所述相分离促进剂为选自由芳香族乙烯基聚合物和聚(甲基)丙烯酸烷基酯组成的组中的至少一种。

21. 如权利要求17~19中任一项所述的中空微粒, 其中, 所述含氟树脂D进一步包含基于交联性单体的聚合单元。

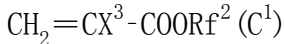
22. 如权利要求21所述的中空微粒,其中,

所述含氟树脂D中,基于交联性单体的聚合单元相对于全部聚合单元为30质量%~70质量%,基于非含氟单体的聚合单元相对于全部聚合单元为0质量%~50质量%。

23. 如权利要求17~19中任一项所述的中空微粒,其中,该中空微粒由包含所述含氟树脂D的壳体和中空部构成,具有单孔结构。

24. 如权利要求17~19中任一项所述的中空微粒,其中,

所述含氟单体为下述通式(C¹)所示的含氟丙烯酸类单体(C¹),



式中,X³为CH₃,Rf²是在碳原子间包含或不包含醚键的碳原子数为2~6的含氟烷基。

25. 如权利要求17~19中任一项所述的中空微粒,其中,

所述相分离促进剂为聚苯乙烯。

26. 如权利要求17~19中任一项所述的中空微粒,其中,

所述相分离促进剂相对于所述含氟树脂D的含量为5质量%~20质量%。

27. 如权利要求17~19中任一项所述的中空微粒,其中,

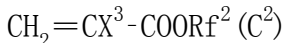
所述中空微粒的平均粒径为5.0μm~30.0μm。

28. 如权利要求17所述的中空微粒,其中,

所述含氟树脂D为包含含氟丙烯酸类单体(C²)与基于选自由二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸酯和二乙烯基化合物组成的组中的至少一种的交联性单体(E)的聚合物,

基于所述含氟丙烯酸类单体(C²)的聚合单元(C²)和基于所述交联性单体(E)的聚合单元的质量比、即含氟丙烯酸类单体(C²)/交联性单体(E)为60/40~40/60,

所述含氟丙烯酸类单体(C²)由下述通式(C²)所示,



式中,X³为H、CH₃、F、Cl或CF₃;Rf²是在碳原子间可以包含醚键的碳原子数1~20的含氟烷基。

29. 如权利要求17~19中任一项所述的中空微粒,其是电子材料用中空微粒。

30. 一种固化性组合物,其包含权利要求17~28中任一项所述的中空微粒。

31. 一种涂布组合物,其包含权利要求17~28中任一项所述的中空微粒。

中空微粒的制造方法和中空微粒

技术领域

[0001] 本发明涉及中空微粒的制造方法和中空微粒。

背景技术

[0002] 在颗粒内部具有空隙的中空微粒在轻量化、低折射率化、低介电性赋予等方面优异,对其进行了各种研究。作为这样的中空微粒,以往使用了无机颗粒,但无机颗粒的重量重,因此最近进行了利用由聚合物得到的中空微粒来代替无机颗粒的研究。

[0003] 例如,专利文献1中记载了一种中空树脂微粒,其是含有具有氟原子的树脂的中空树脂微粒,其特征在于,平均粒径为10~200nm、空隙率为10%以上、并且折射率为1.30以下。

[0004] 专利文献2中记载了一种内含目标成分的微粒的制造方法,其特征不在于,使包含目标成分、特定的单体成分、特定的辅助聚合物和引发剂的混合物分散在分散稳定剂的水溶液中,进行悬浮聚合。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2005-213366号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2003-96108号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 本发明提供一种制造方法,该制造方法能够制造包含含氟树脂且平均粒径大的中空微粒。另外,本发明提供一种包含含氟树脂且平均粒径大的中空微粒。

[0011] 用于解决课题的手段

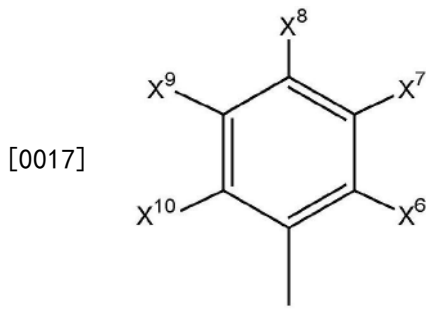
[0012] 本发明涉及一种中空微粒的制造方法,其特征不在于,包括下述工序:分散工序,使包含含氟单体、相分离促进剂和非聚合性溶剂的溶液分散在水中而得到分散液;和聚合工序,将上述含氟单体聚合而得到包含含氟树脂的中空微粒。

[0013] 上述含氟单体优选为下述通式(B¹)所示的单体(B¹)。

[0014] $CX^1X^2=CY^1Z$ (B¹)

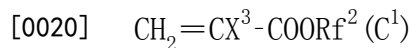
[0015] (式中,X¹、X²和Y¹独立地为H、CH₃、F或Cl。Z为F、-Q-Rf¹-Y(Q为单键、-O-、-O-(C=O)-或-C(=O)-O-。Rf¹是在碳原子间可以包含醚键的碳原子数为1~20的含氟亚烷基。Y为F、H、-OH、-COOH、-COOR(R是碳原子数为1~20的烷基))所示的基团、下述式:

[0016] [化1]



[0018] (式中, X⁶ ~ X¹⁰独立地为氢原子、氟原子、或者碳原子数为1 ~ 8的可以被氟或氯取代的烃基)所示的基团或-SO₃H。其中, X¹、X²、Y¹和Z中的任一者包含1个以上的F。)

[0019] 另外, 上述含氟单体更优选为下述通式(C¹):



[0021] (式中, X³为H、CH₃、F、Cl或CF₃。R²是在碳原子间可以包含醚键的碳原子数为1 ~ 20的含氟烷基。)所示的含氟丙烯酸类单体(C¹)。

[0022] 上述相分离促进剂在室温下溶解于上述非聚合性溶剂中, 并且, 将上述相分离促进剂的Sp值设为SA(J/cm³)^{1/2}、将上述非聚合性溶剂的Sp值设为SB(J/cm³)^{1/2}时, 优选满足下式的关系。

[0023] $|\text{SA}-\text{SB}| < 3(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$

[0024] 另外, 上述相分离促进剂优选为包含基于下述通式:



[0026] (式中, X⁴为H、CH₃、F、Cl或CF₃。Y²为Cl、C₆H₄R¹、C₆H₃R²R³、COOR⁴或OCOR⁵(此处, R¹、R²、R³、R⁴和R⁵独立地为H、OH、或者可以被卤原子取代的碳原子数为1 ~ 40的烷基。))所示的单体的聚合单元的聚合物, 更优选为选自由芳香族乙烯基聚合物和聚(甲基)丙烯酸烷基酯组成的组中的至少一种。

[0027] 上述含氟单体的含氟率优选为30质量%以上。

[0028] 上述溶液优选进一步包含交联性单体。

[0029] 上述非聚合性溶剂优选为芳香族烃、酯或碳原子数为8 ~ 18的饱和烃、或者它们的卤素取代物。

[0030] 上述分散工序优选为以下工序:

[0031] 在50°C以上的温度下使上述溶液分散在水中而得到分散液的工序; 或

[0032] 在小于50°C的温度下使上述溶液分散在水中而得到分散液, 并将所得到的分散液加热至50°C以上的温度的工序。

[0033] 另外, 本发明的制造方法优选在上述分散工序之后、聚合工序之前进一步包括将油性引发剂添加到上述分散液中的工序。

[0034] 优选包括除去工序: 从上述聚合工序中得到的中空微粒中除去上述非聚合性溶剂。

[0035] 上述中空微粒的平均粒径优选为1.0μm以上。

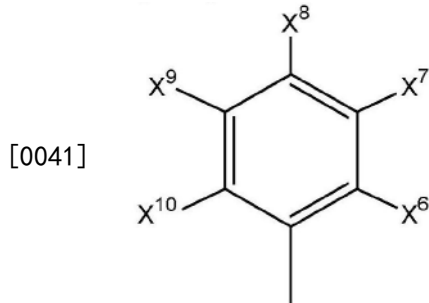
[0036] 另外, 本发明还涉及一种中空微粒, 其特征在于, 其含有包含基于含氟单体的聚合单元的含氟树脂D, 该中空微粒的平均粒径为1.0μm以上。

[0037] 上述含氟单体优选为下述通式(B²)所示的单体(B²)。

[0038] $CX^1X^2=CY^1Z(B^2)$

[0039] (式中, X^1 、 X^2 和 Y^1 独立地相同或不同, 为H、 CH_3 、F或Cl。 Z 为F、 $-Q-Rf^1-Y$ (Q 为单键、 $-O-$ 、 $-O-(C=O)-$ 或 $-C(=O)-O-$ 。 Rf^1 是在碳原子间可以包含醚键的碳原子数为1~20的含氟亚烷基。 Y 为F、H、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-COOR$ (R 是碳原子数为1~20的烷基))所示的基团、下述式:

[0040] [化2]



[0042] (式中, $X^6 \sim X^{10}$ 独立地为氢原子、氟原子、或者碳原子数为1~8的可以被氟或氯取代的烃基)所示的基团或 $-SO_3H$ 。其中, X^1 、 X^2 、 Y^1 和 Z 中的任一者包含1个以上的F。)

[0043] 另外, 上述含氟单体优选为下述通式(C²):

[0044] $CH_2=CX^3-COORf^2(C^2)$

[0045] (式中, X^3 为H、 CH_3 、F、Cl或 CF_3 。 Rf^2 是在碳原子间可以包含醚键的碳原子数为1~20的含氟烷基。)所示的含氟丙烯酸类单体(C²)。

[0046] 上述中空微粒优选进一步包含相分离促进剂。

[0047] 上述相分离促进剂优选为包含基于下述通式:

[0048] $CH_2=CX^4Y^2$

[0049] (式中, X^4 为H、 CH_3 、F、Cl或 CF_3 。 Y^2 为Cl、 $C_6H_4R^1$ 、 $C_6H_3R^2R^3$ 、 $COOR^4$ 或 $OCOR^5$ (此处, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 独立地为H、OH、或者可以被卤原子取代的碳原子数为1~40的烷基。))所示的单体的聚合单元的聚合物, 优选为选自由芳香族乙烯基聚合物和聚(甲基)丙烯酸烷基酯组成的组中的至少一种。

[0050] 上述含氟树脂D优选进一步包含基于交联性单体的聚合单元。

[0051] 另外, 上述含氟树脂D的含氟率优选为15质量%以上。

[0052] 本发明的中空微粒优选由包含上述含氟树脂D的壳体和中空部构成, 具有单孔结构。

[0053] 另外, 本发明还涉及一种固化性组合物, 其包含上述中空微粒。

[0054] 此外, 本发明还涉及一种涂布组合物, 其包含上述中空微粒。

[0055] 本发明的中空微粒优选为电子材料用中空微粒。

[0056] 发明的效果

[0057] 本发明的中空微粒的制造方法能够制造包含含氟树脂且平均粒径大的中空微粒。另外, 本发明的中空微粒尽管包含含氟树脂, 但平均粒径大。

附图说明

[0058] 图1中, 图1(a)是实施例1中的聚合前的悬浮滴的光学显微镜照片, 图1(b)是聚合后的中空微粒的光学显微镜照片。

- [0059] 图2是实施例1中的聚合后的中空微粒的SEM照片。
- [0060] 图3中,图3(a)是实施例2中的聚合前的悬浮滴的光学显微镜照片,图3(b)是聚合后的微粒的光学显微镜照片。
- [0061] 图4中,图4(a)是比较例2中的聚合前的悬浮滴的光学显微镜照片,图4(b)是聚合后的微粒的光学显微镜照片。
- [0062] 图5中,图5(a)是实施例4中的聚合前的悬浮滴的光学显微镜照片,图5(b)是聚合后的中空微粒的光学显微镜照片。
- [0063] 图6中,图6(a)是实施例4中得到的颗粒的SEM照片,图6(b)是壳壁的EDX映射,图6(c)是将颗粒破碎的SEM照片。
- [0064] 图7中,图7(a)是实施例5中的聚合前的悬浮滴的光学显微镜照片。
- [0065] 图8中,图8(a)是实施例5中的聚合后的中空微粒的光学显微镜照片,图8(b)是聚合后的中空微粒的SEM照片。
- [0066] 图9是制膜1中制作的膜2的截面SEM照片的一例。
- [0067] 图10是制膜1中制作的膜2的截面SEM照片的一例。
- [0068] 图11是对于实施例制作的膜使微粒添加量为横轴、介质损耗角正切为纵轴的图。

具体实施方式

[0069] 本发明涉及一种中空微粒的制造方法,其特征在于,包括下述工序:分散工序,使包含含氟单体、相分离促进剂和非聚合性溶剂的溶液分散在水中而得到分散液;和聚合工序,将上述含氟单体聚合而得到包含含氟树脂的中空微粒。

[0070] 本发明人进行了研究,结果发现,在将含氟单体聚合而得到包含含氟树脂的中空微粒时,现有方法难以得到平均粒径大的中空微粒。本发明人发现,通过使包含含氟单体、相分离促进剂和非聚合性溶剂的溶液分散在水中后进行聚合,即便是包含含氟树脂的中空微粒,也能增大其平均粒径,由此完成了本发明的中空微粒的制造方法。

[0071] 上述分散工序是使包含含氟单体、相分离促进剂和非聚合性溶剂的溶液分散在水中而得到分散液的工序。通过使上述溶液分散,形成液滴,能够在该液滴中将含氟单体聚合。此时,利用相分离促进剂促进相分离,即便在包含氟树脂的情况下,也能得到平均粒径大的中空微粒。

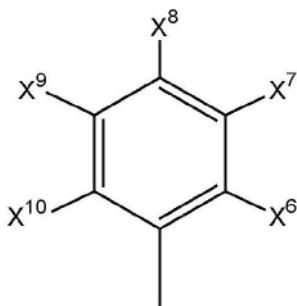
[0072] 作为上述含氟单体,可以举出含氟丙烯酸类单体、含氟苯乙烯单体、含氟烯烃等,没有特别限定,优选为例如下述通式(B¹)所示的单体(B¹)。

[0073] $CX^1X^2=CY^1Z$ (B¹)

[0074] (式中,X¹、X²和Y¹独立地为H、CH₃、F或Cl。Z为F、-Q-Rf¹-Y(Q为单键、-O-、-O-(C=O)-或-C(=O)-O-。Rf¹是在碳原子间可以包含醚键的碳原子数为1~20的含氟亚烷基。Y为F、H、-OH、-COOH、-COOR(R是碳原子数为1~20的烷基))所示的基团、下述式:

[0075] [化3]

[0076]



[0077] (式中, $X^6 \sim X^{10}$ 独立地为氢原子、氟原子、或者碳原子数为 1 ~ 8 的可以被氟或氯取代的烃基) 所示的基团或 $-SO_3H$ 。其中, X^1 、 X^2 、 Y^1 和 Z 中的任一者包含 1 个以上的 F。)

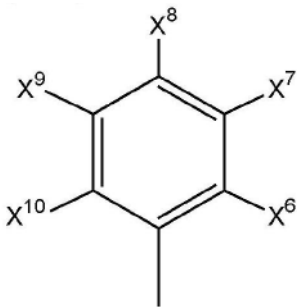
[0078] 从聚合性的方面出发, 上述 X^1 和 X^2 独立地优选为 H、 CH_3 或 F, X^1 和 X^2 更优选同为 F 或 H, 进一步优选同为 H。

[0079] 从聚合性和聚合物的耐热性的方面出发, 上述 Y^1 优选为 H、 CH_3 或 F, 更优选为 CH_3 或 F, 进一步优选为 CH_3 。

[0080] 上述 Z 优选为 F、 $-Q-Rf^1-Y$ 所示的基团、或下式:

[0081] [化4]

[0082]



[0083] 所示的基团。

[0084] 从聚合性的方面出发, 通式 (B¹) 中的 Z 更优选为 $-Q-Rf^1-Y$ (Q 为单键、 $-O-$ 、 $-O-(C=O)-$ 或 $-C(=O)-O-$) 所示的基团。

[0085] 从单体合成的容易性的方面出发, 上述 Q 优选为单键、 $-O-(C=O)-$ 或 $-C(=O)-O-$, 更优选为 $-O-(C=O)-$ 或 $-C(=O)-O-$, 进一步优选为 $-C(=O)-O-$ 。

[0086] 从聚合物的耐热性、电学特性的方面出发, 上述 Rf^1 的碳原子数优选为 1 ~ 10、更优选为 1 ~ 6、进一步优选为 1 ~ 4。上述 Rf^1 优选为在碳原子间不包含醚键的含氟亚烷基, 更优选为 $-CH_2-Rf^3-X^5$ (Rf^3 是直链或支链的碳原子数为 1 ~ 19 的含氟亚烷基, X^5 为 H 或 F。) 所示的基团, 上述 Rf^3 的碳原子数优选为 1 ~ 9、更优选为 1 ~ 5、特别优选为 1 ~ 3。

[0087] 从电学特性的方面出发, 上述 Y 优选为 F、H 或 $-COOR$ (R 是碳原子数为 1 ~ 20 的烷基), 更优选为 H 或 F, 进一步优选为 F。

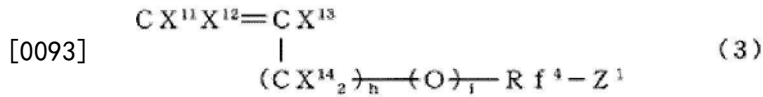
[0088] 上述 $X^6 \sim X^{10}$ 中的烃基优选为非氟烷基或含氟烷基。另外, 上述烃基的碳原子数优选为 1 ~ 6、更优选为 1 ~ 4。

[0089] 作为上述含氟烯烃, 优选选自具有官能团的含氟烯烃 (1)、不含官能团的含氟烯烃 (2) 和环状含氟烯烃 (3) 组成的组中的至少一种。

[0090] (1) 具有官能团的含氟烯烃

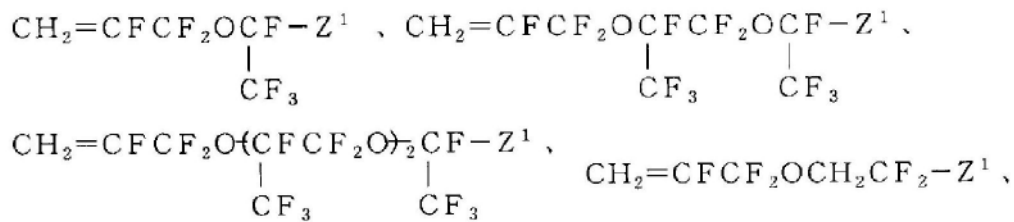
[0091] 作为具有官能团的含氟烯烃 (1), 优选下述式 (3):

[0092] [化5]

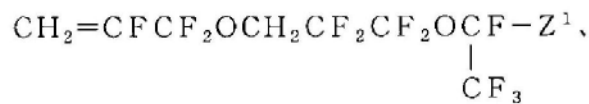


[0094] (式中, X^{11} 、 X^{12} 和 X^{13} 相同或不同,为H或F; X^{14} 为H、F、 CF_3 ;h为0~2的整数;i为0或1; Rf^4 是碳原子数为1~40的含氟亚烷基或碳原子数为2~100的具有醚键的含氟亚烷基; Z^1 为选自自由-OH、 CH_2OH 、-COOH、羧酸衍生物、- SO_3H 、磺酸衍生物、环氧基和氰基组成的组中的官能团)所示的单体,其中,更优选 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{ORf}^4-\text{Z}^1$ (式中, Rf^4 和 Z^1 与上述相同)所示的单体。更具体而言,优选可以举出

[0095] [化6]

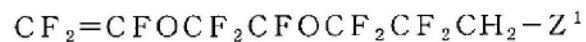
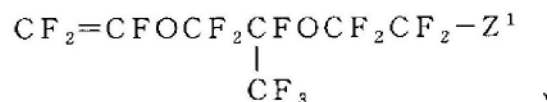
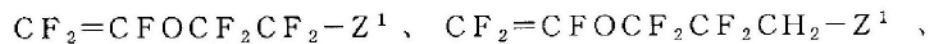


[0096]

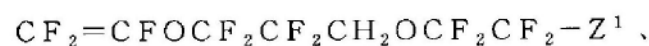
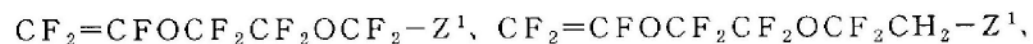
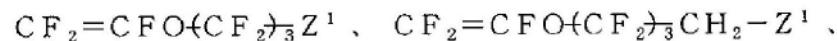
[0097] (式中, Z^1 与上述相同)等单体。

[0098] 另外,作为具有官能团的含氟烯烃(1),还优选可示例出 $\text{CF}_2=\text{CFORf}^4-\text{Z}^1$ (式中, Rf^4 和 Z^1 与上述相同)所示的单体,更具体而言,可以举出

[0099] [化7]

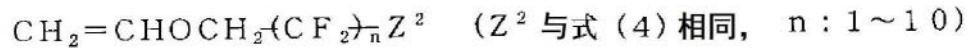
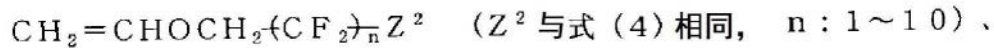
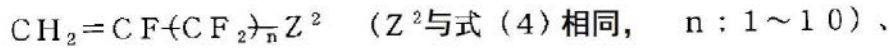
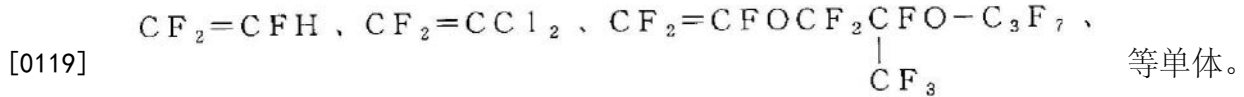
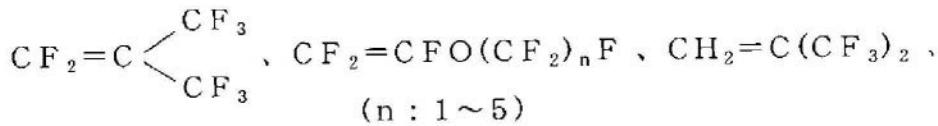


[0100]

[0101] (式中, Z^1 与上述相同)等单体。

[0102] 除此以外,作为具有官能团的含氟烯烃(1),可以举出

[0103] [化8]



[0120] 其中,优选 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_n\text{F}$ ($n=1 \sim 5$)、 $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2)_n-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{H}$ ($n=0 \sim 5$)、 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_n\text{F}$ ($n=1 \sim 6$)、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFC1}$ 或 $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ 。

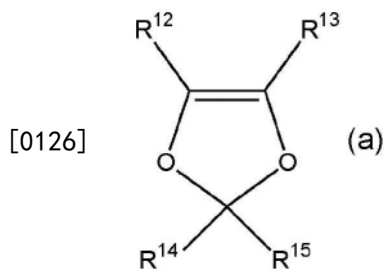
[0121] (3) 环状含氟烯烃

[0122] 从能够进一步提高电学特性的方面、进一步得到高玻璃化转变温度的含氟中空微粒、能够期待进一步的高硬化化的方面出发,优选环状含氟烯烃(3)。作为环状含氟烯烃(3),可以举出具有脂肪族环状结构的单体(3-1)和环化聚合性二烯单体(3-2)。

[0123] (3-1) 具有脂肪族环状结构的单体

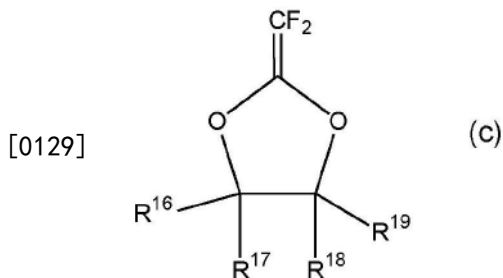
[0124] 上述具有脂肪族环状结构的单体(3-1)是构成环的碳原子中的至少一个为构成碳-碳不饱和双键的碳原子、并具有脂肪族环状结构的单体。具有脂肪族环状结构的单体中的脂肪族环优选为具有醚键的环,另外,更优选为不具有与碳原子键合的氢原子的单体。具有脂肪族环状结构的单体是在构成环的相邻碳原子间具有双键的单体(例如下式(a)、(c)、(a-1)~(a-5)),或者是在构成环的碳原子与环外的碳原子之间具有双键的单体(例如下式(a-6)、(a-7))。

[0125] [化12]



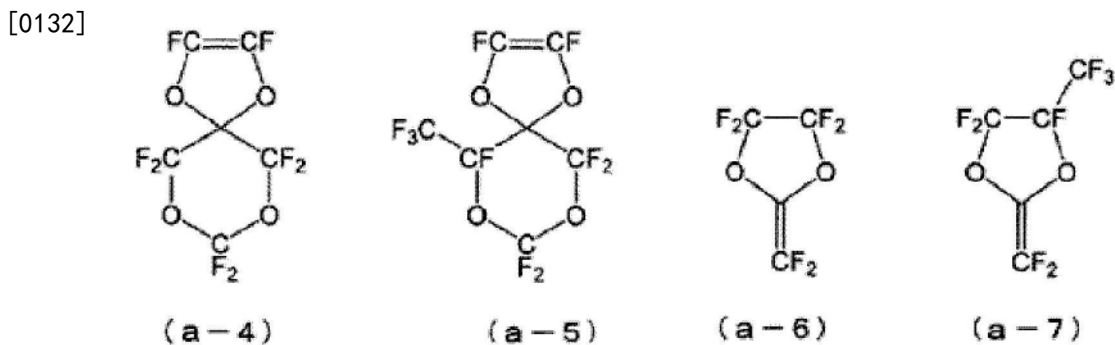
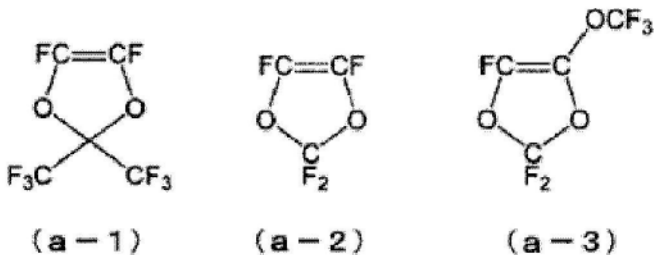
[0127] [式中, $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{15}$ 各自独立地表示氟原子、C1-C5的全氟烷基或C1-C5的全氟烷氧基。]

[0128] [化13]



[0130] [式中, R¹⁶ ~ R¹⁹各自独立地表示氟原子、C1-C5的全氟烷基或C1-C5的全氟烷氧基。]

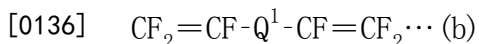
[0131] [化14]



[0133] 作为具有脂肪族环状结构的单体 (3-1), 特别优选为选自由 (a-1)、(a-3)、(a-6) 和 (a-7) 所示的单体组成的组中的至少一种, 优选选自由 (a-1)、(a-3) 和 (a-7) 所示的单体组成的组中的至少一种。

[0134] (3-2) 环化聚合性二烯单体

[0135] 环化聚合性二烯单体 (3-2) 为能够环化聚合的二烯系含氟单体。可以举出例如下式 (b) :



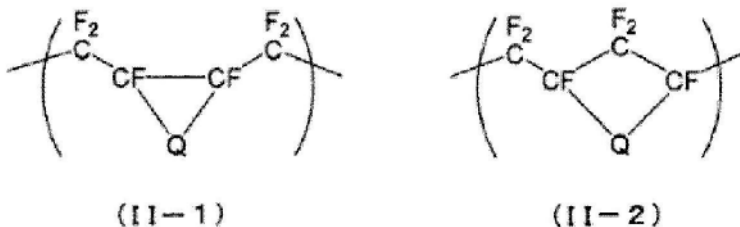
[0137] [式中, Q¹是可以具有醚键、氟原子的一部分可以被氟原子以外的卤原子取代的碳原子数为1~5 (优选为1~3) 的、直链或可以具有支链的全氟亚烷基] 所示的单体。作为上述氟以外的卤原子, 可以举出氯原子、溴原子等。

[0138] 上述Q¹优选为具有醚键的全氟亚烷基。该情况下, 该全氟亚烷基中的醚键可以存在于该基团的一个末端, 可以存在于该基团的两个末端, 也可以存在于该基团的碳原子间。从环化聚合性优异的方面出发, 优选存在于该基团的一个末端。作为式 (b) 所示的单体, 可以举出全氟 (3-丁烯基乙基醚)、全氟 (烯丙基乙基醚)、全氟 (3,5-二氧杂庚二烯)、全氟 (3,5-二氧杂-4,4-二甲基庚二烯) 等。特别优选全氟 (3-丁烯基乙基醚)。

[0139] 另外, 作为通过上述式 (b) 所示的单体的环化聚合形成的单元, 可以举出下式 (II-

1) ~ (II-4)。如下式所示,式(II-1) ~ (II-3)中,构成2个双键的4个碳原子构成了聚合物的主链,式(II-4)中,只有构成2个双键的末端的2个碳原子构成聚合物的主链。另外,如式(II-1)所示,在构成2个双键的4个碳原子中,2个可以与 Q^1 一起构成脂肪族环,如式(II-2)和式(II-3)所示,3个双键可以与 Q^1 一起构成脂肪族环,如式(II-4)所示,4个双键可以与 Q^1 一起构成脂肪族环。另外,作为包含 Q^1 的脂肪族环,容易生成5元环和6元环,通过环化聚合生成的聚合物成为以具有5元环或6元环的单元为主要单元的聚合物。

[0140] [化15]



[0141]



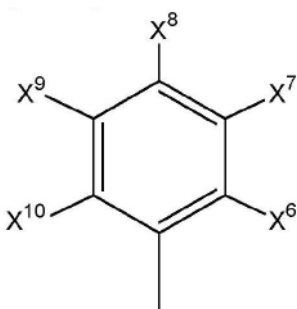
[0142] 作为上述含氟烯烃,优选选自由具有官能团的含氟烯烃(1)、不含官能团的含氟烯烃(2)和环状含氟烯烃(3)组成的组中的至少一种,更优选选自由不含官能团的含氟烯烃(2)和环状含氟烯烃(3)组成的组中的至少一种,进一步优选环状含氟烯烃(3)。

[0143] 作为上述含氟单体,也优选为下述通式:



[0145] (式中, X^1 、 X^2 和 Y^1 独立地为H、 CH_3 、F或Cl。 Z^1 为下述式:

[0146] [化16]



[0147]

[0148] (式中, $X^6 \sim X^{10}$ 独立地为氢原子、氟原子、或者碳原子数为1~8的可以被氟或氯取代的烃基)所示的基团。其中, X^1 、 X^2 、 Y^1 和Z中的任一者包含1个以上的F。)所示的含氟苯乙烯单体。

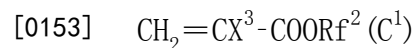
[0149] 从耐热性的方面出发,上述碳原子数为1~8的可以被氟或氯取代的烃基优选碳原子数为1~4的可以被氟取代的烃基,更优选碳原子数为1~2的可以被氟取代的烃基,最优选 $-CF_3$ 或 CH_3 。

[0150] 作为上述含氟苯乙烯单体,优选选自由 $CH_2=CH-C_6F_5$ 、 $CF_2=CF-C_6H_5$ 、 $CH_2=C(CH_3)-$

C_6F_5 、 $CF_2=CF-C_6H_4-CH_3$ 和 $CF_2=CF-C_6H_4-CF_3$ 组成的组中的至少一种,其中,更优选自由 $CH_2=CH-C_6F_5$ 和 $CF_2=CF-C_6H_5$ 组成的组中的至少一种。

[0151] 作为上述含氟单体,优选自由含氟丙烯酸类单体、含氟苯乙烯单体和含氟烯烃组成的组中的至少一种,更优选含氟丙烯酸类单体。例如,优选自由丙烯酸氟烷基酯、甲基丙烯酸氟烷基酯、丙烯酸2-氟氟烷基酯和丙烯酸2-氯氟烷基酯组成的组中的至少一种。

[0152] 上述含氟单体更优选为下述通式(C¹):

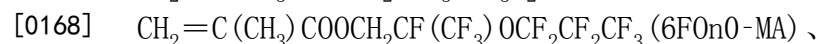
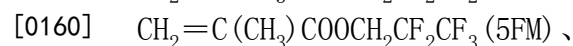
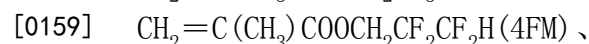
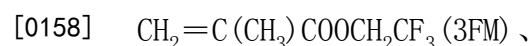


[0154] (式中, X^3 为H、 CH_3 、F、Cl或 CF_3 。 Rf^2 是在碳原子间可以包含醚键的碳原子数为1~20的含氟烷基。)所示的含氟丙烯酸类单体(C¹)。

[0155] 从聚合性的方面出发, X^3 优选为H、 CH_3 或F,从耐热性的方面出发,更优选为 CH_3 或F,从单体稳定性的方面出发,进一步优选为 CH_3 。

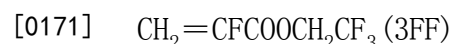
[0156] 从电学特性和耐热性的方面出发, Rf^2 的碳原子数优选为1~10、更优选为2~8、进一步优选为2~6。

[0157] 作为上述含氟丙烯酸类单体(C¹),可示例出

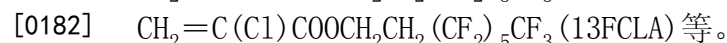


[0169] 以及与它们对应的各丙烯酸酯、各2-氟丙烯酸酯、各2-氯丙烯酸酯。

[0170] 作为上述的丙烯酸2-氟氟烷基酯,可示例出例如



[0180] 作为上述的丙烯酸2-氯氟烷基酯,可示例出例如



[0183] 作为上述丙烯酸氟烷基酯,可示例出

[0184] $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{H}$ (8FA)、

[0185] $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ (9FA)、

[0186] $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{H}$ (12FA)、

[0187] $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ (13FA)、

[0188] $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}(\text{CF}_3)_2$ (HFIP-A)、

[0189] $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CCH}_3(\text{CF}_3)_2$ (6FNP-A) 等。

[0190] 从耐热性、电学特性的方面出发,上述含氟单体优选含氟烯烃,更优选自由(a-1)、(a-3)、(a-6)和(a-7)所示的单体组成的组中的至少一种,进一步优选自由(a-1)、(a-3)和(a-7)所示的单体组成的组中的至少一种。

[0191] 上述含氟单体的含氟率优选为30质量%以上。根据本发明的制造方法,即便在使用含氟率为30质量%以上的含氟单体的情况下,也能制造平均粒径大的中空微粒。含氟单体的含氟率更优选为40质量%以上、进一步优选为50质量%以上。另外,含氟率的上限没有特别限定,含氟率可以为80质量%,优选为75质量%以下、更优选为70质量%以下。

[0192] 作为上述含氟单体,特别优选为选自由3FM、5FM、13FM、HFIP-A、HFIP-MA、HFIP-F、3FF、5FF、13FF、6FNP-A、6FNP-M和6FNP-F组成的组中的至少一种,更优选为选自由3FM、5FM、13FM、3FF、5FF、13FF、HFIP-MA、HFIP-F和HFIP-A组成的组中的至少一种。

[0193] 包含上述含氟单体、相分离促进剂和非聚合性溶剂的溶液也优选进一步包含能够与含氟单体共聚的单体。

[0194] 作为上述能够与含氟单体共聚的单体,可以举出例如交联性单体、非含氟单体(其中不包括交联性单体)等。

[0195] 作为上述交联性单体,可以举出具有2个以上(特别是2~4个)聚合性反应基团、特别是聚合性双键的多官能性单体。通过使用多官能性单体,能够提高所得到的中空微粒的强度。上述溶液优选进一步包含交联性单体。

[0196] 作为上述多官能性单体,可以举出例如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯等二(甲基)丙烯酸酯;三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯等三(甲基)丙烯酸酯;季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、马来酸二烯丙酯、富马酸二烯丙酯、琥珀酸二烯丙酯、异氰基尿酸三烯丙酯等二烯丙基化合物或三烯丙基化合物;二乙烯基苯、丁二烯等二乙烯基化合物等。

[0197] 其中,优选为选自由二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸酯以及二乙烯基化合物组成的组中的至少一种,优选为选自由乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯以及二乙烯基苯组成的组中的至少一种。这些单体可以单独使用或者将2种以上混合使用。

[0198] 另外,从提高电学特性的方面出发,也优选上述多官能丙烯酸酯单体的一部分被氟取代的含氟多官能丙烯酸酯单体。作为这样的含氟多官能丙烯酸酯单体,可以举出乙二醇二 α 氟丙烯酸酯、二乙二醇二 α 氟丙烯酸酯、三乙二醇二 α 氟丙烯酸酯、1,6-己二醇二 α 氟丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二 α 氟丙烯酸酯等二 α 氟丙烯酸酯;三羟甲基丙烷三 α 氟丙烯酸酯、环

氧乙烷改性三羟甲基丙烷三 α 氟丙烯酸酯、季戊四醇三 α 氟丙烯酸酯等三 α 氟丙烯酸酯；季戊四醇四 α 氟丙烯酸酯、二季戊四醇六 α 氟丙烯酸酯、 $\text{CH}_2=\text{CX}-\text{COO}-\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{CX}=\text{CH}_2$ (此处, X为H、 CH_3 、F或Cl, $n=1\sim 10$)、 $\text{CH}_2=\text{CX}-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{CX}=\text{CH}_2$ (此处, X为H、 CH_3 、F或Cl, $n=1\sim 20$)等。另外, 也可以举出 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_n-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ (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, $n=1\sim 20$)等。

[0199] 作为上述非含氟单体 (其中不包括交联性单体) 没有特别限定, 可以举出不包含氟原子、具有1个聚合性反应基团的单官能性单体。

[0200] 作为上述单官能性单体, 可以举出例如 (甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸丙酯、(甲基) 丙烯酸丁酯、(甲基) 丙烯酸枯酯、(甲基) 丙烯酸环己酯、(甲基) 丙烯酸肉豆蔻酯、(甲基) 丙烯酸棕榈酯、(甲基) 丙烯酸硬脂酯、(甲基) 丙烯酸月桂酯、(甲基) 丙烯酸异冰片酯等 (甲基) 丙烯酸烷基酯；(甲基) 丙烯腈、(甲基) 丙烯酰胺、(甲基) 丙烯酸、(甲基) 丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸-2-羟乙酯、甲基丙烯酸-2-羟丙酯等含有极性基团的 (甲基) 丙烯酸系单体；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对氯苯乙烯等芳香族乙烯基单体；乙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、新壬酸乙烯酯 (商品名ベオバ9)、新癸酸乙烯酯 (商品名ベオバ10)、丙酸乙烯酯等乙烯基酯；甲基乙基醚、乙基乙基醚、丁基乙基醚、羟丁基乙基醚等乙基醚；氯乙烯、偏二氯乙烯等含卤素单体；乙基吡啶、2-丙烯酰氧基乙基邻苯二甲酸、衣康酸、富马酸、乙烯、丙烯、聚二甲基硅氧烷大单体等。其中, 从与含氟单体的相容性高、 T_g 高的方面出发, 优选自由甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸-2-羟乙酯、甲基丙烯酸环己酯以及甲基丙烯酸异冰片酯组成的组中的至少一种。

[0201] 上述溶液中, 单体的含量相对于上述非聚合性溶剂1质量份优选为0.1质量份 \sim 10质量份、更优选为0.5质量份 \sim 5质量份、进一步优选为0.8质量份 \sim 3.5质量份。

[0202] 需要说明的是, 关于上述单体的含量, 在仅将含氟单体进行聚合的情况下为含氟单体的用量, 在将含氟单体和能够与含氟单体共聚的单体进行聚合的情况下为含氟单体和能够与含氟单体共聚的单体的总量。

[0203] 上述溶液中, 含氟单体和能够与含氟单体共聚的单体 (交联性单体和非含氟单体) 的比例根据目标含氟树脂适宜地设定即可。

[0204] 上述相分离促进剂只要能够促进聚合工序中的相分离就没有限定, 优选为聚合物, 优选重均分子量为3000以上。

[0205] 上述重均分子量可以依据GPC测定中的PS换算重均分子量求出。

[0206] 上述相分离促进剂优选为下述化合物: 其在室温 (例如25 $^{\circ}\text{C}$) 下溶解于非聚合性溶剂中, 并且, 将上述相分离促进剂的 S_p 值设为 $SA (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 、将非聚合性溶剂的 S_p 值设为 $SB (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 时, 满足下述式:

[0207] $|SA-SB| < 3 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的关系。上述相分离促进剂的上述 $|SA-SB|$ 更优选小于2、进一步优选小于1。

[0208] 作为上述相分离促进剂, 可以举出例如芳香族乙烯基聚合物、聚 (甲基) 丙烯酸烷基酯、氯乙烯聚合物、聚乙酸乙烯酯、聚酯等。

[0209] 作为上述芳香族乙烯基聚合物, 可以举出聚苯乙烯、二乙烯基苯、丙烯腈-苯乙烯树脂等, 特别优选聚苯乙烯。

[0210] 作为上述聚(甲基)丙烯酸烷基酯,可以举出聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚甲基丙烯酸乙酯等,特别优选聚甲基丙烯酸甲酯。

[0211] 从溶解性和疏水性的方面出发,上述相分离促进剂优选为包含基于下述通式:



[0213] (式中, X^4 为H、 CH_3 、F、Cl或 CF_3 。 Y^2 为Cl、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{R}^1$ 、 $\text{C}_6\text{H}_3\text{R}^2\text{R}^3$ 、 COOR^4 或 OCOR^5 (此处, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 独立地为H、OH、或者可以被卤原子取代的碳原子数为1~40的烷基。))所示的单体聚合单元的聚合物。

[0214] 上述溶液中,相分离促进剂的含量相对于上述非聚合性溶剂1质量份优选为0.01质量份~0.5质量份、更优选为0.02质量份~0.3质量份、进一步优选为0.05质量份~0.2质量份。

[0215] 上述溶液还优选进一步包含引发剂。引发剂可以在分散工序之前添加到上述溶液中,也可以在分散工序之后、聚合工序之前添加到上述分散液中。

[0216] 作为上述引发剂,可以举出油溶性引发剂,其为在将上述溶液分散在水中而形成的液滴中引发含氟单体(或者含氟单体和能够与含氟单体共聚的单体)的聚合的引发剂,可以使用以往使用的油溶性引发剂。

[0217] 可以举出例如作为自由基聚合引发剂的偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(N-丁基-2-甲基丙酰胺)等偶氮化合物、过氧化氢异丙苯、叔丁基过氧化氢、二枯基过氧化物、二叔丁基过氧化物、过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰等过氧化物等可溶于单体的自由基聚合引发剂。另外,可以使用通过紫外线等光的作用而引发聚合的光聚合引发剂。作为这样的光聚合引发剂,没有特别限定,可以使用以往使用的光聚合引发剂。

[0218] 作为上述引发剂,优选为选自由偶氮化合物组成的组中的至少一种,优选偶氮化合物,其中优选为选自由2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)和偶氮二异丁腈组成的组中的至少一种,更优选2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)。

[0219] 作为上述非聚合性溶剂,可以使用能够溶解含氟单体和相分离促进剂、以及根据需要使用能够与含氟单体共聚的单体、引发剂等、并且对于所得到的含氟树脂的相容性低的溶剂。通过使其对于所得到的含氟树脂的相容性低,可促进所得到的含氟树脂的相分离,能够进行中空微粒的制造。

[0220] 作为非聚合性溶剂,更优选能够溶解含氟单体和相分离促进剂、以及根据需要使用能够与含氟单体共聚的单体、引发剂等、但不溶解所得到的含氟树脂的溶剂。

[0221] 作为上述非聚合性溶剂,可以使用下述溶剂:其具有对于上述含氟树脂的相容性低的性质,并且在界面张力(γ^X)与界面张力(γ^P) (mN/m)的关系中, $\gamma^X \geq \gamma^P$ 的条件成立,所述界面张力(γ^X)是非聚合性溶剂与水之间的界面张力,所述界面张力(γ^P)是在本发明的制造方法的条件下将含氟单体(以及根据需要使用能够与含氟单体共聚的单体)溶解于非聚合性溶剂中并将所得到的溶液供于聚合而得到的聚合物吸附表面与水之间的界面张力。

[0222] 作为上述非聚合性溶剂,例如优选在上述单体(含氟单体、或者含氟单体和能够与含氟单体共聚的单体)的聚合温度下为液态、能够与单体混合但不与单体反应、并且通过加热等能够容易地蒸散的溶剂,优选为选自由芳香族烃、酯、或饱和烃、或者它们的卤素取代

物组成的组中的至少一种。

[0223] 作为上述饱和烃及其卤素取代物,可以举出丁烷、戊烷、己烷、十六烷、环己烷、癸烷、氯代甲烷、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、溴萘、二氯甲烷等。

[0224] 作为上述芳香族烃,可以举出甲苯、二甲苯、苯、氯苯等。

[0225] 作为上述酯,可以举出乙酸乙酯、乙酸丁酯等。

[0226] 另外,若与含氟树脂的相容性低,则也优选含氟烷烃、含氟卤代烷烃、含氟芳香族化合物和含氟醚(例如氢氟醚(HFE))之类的含氟溶剂。例如适合为全氟己烷、1,3-三氟甲苯、全氟三庚胺、全氟三丁胺等。

[0227] 作为上述含氟溶剂,也优选为选自全氟芳香族化合物、全氟三烷基胺、全氟烷烃、氢氟烃、全氟环状醚以及氢氟醚中的至少一种。这些含氟溶剂特别适合使用含氟烯烃、特别是PF-MMD的情况。

[0228] 上述全氟芳香族化合物例如为可以具有1个以上全氟烷基的全氟芳香族化合物。全氟芳香族化合物所具有的芳香环可以为选自由苯环、萘环和蒽环组成的组中的至少一种环。全氟芳香族化合物可以具有1个以上(例如1个、2个或3个)的芳香环。作为取代基的全氟烷基例如为直链状或支链状的C1-C6、C1-C5或C1-C4全氟烷基,优选直链状或支链状的C1-C3全氟烷基。取代基的个数例如为1~4个、优选为1~3个、更优选为1~2个。取代基有2个以上时,可以相同或不同。全氟芳香族化合物的示例包括全氟苯、全氟甲苯、全氟二甲苯、全氟萘。全氟芳香族化合物的优选例包括全氟苯、全氟甲苯。

[0229] 上述全氟三烷基胺例如为被3个直链状或支链状的全氟烷基所取代的胺。该全氟烷基的碳原子数例如为1~10、优选为1~5、更优选为1~4。该全氟烷基可以相同或不同,优选相同。作为全氟三烷基胺的示例,可以举出全氟三甲胺、全氟三乙胺、全氟三丙胺、全氟三异丙胺、全氟三丁胺、全氟三仲丁胺、全氟三叔丁胺、全氟三戊胺、全氟三异戊胺、全氟三新戊胺,优选全氟三丙胺或全氟三丁胺。

[0230] 上述全氟烷烃例如为直链状、支链状或环状的C3-C12(优选C3-C10、更优选C3-C6)全氟烷烃。作为全氟烷烃的示例,可以举出全氟戊烷、全氟-2-甲基戊烷、全氟己烷、全氟-2-甲基己烷、全氟庚烷、全氟辛烷、全氟壬烷、全氟癸烷、全氟环己烷、全氟(甲基环己烷)、全氟(二甲基环己烷)(例:全氟(1,3-二甲基环己烷))、全氟十氢化萘,优选全氟戊烷、全氟己烷、全氟庚烷或全氟辛烷。

[0231] 上述氢氟烃例如为C3-C8氢氟烃。作为氢氟烃的示例,可以举出 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CHFCHFC}_2\text{F}_5$ 、1,1,2,2,3,3,4-七氟环戊烷、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$,优选 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ 或 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 。

[0232] 上述全氟环状醚例如为可以具有1个以上的全氟烷基的全氟环状醚。全氟环状醚所具有的环可以为3~6元环。全氟环状醚所具有的环可以具有1个以上的氧原子作为环构成原子。该环优选具有1或2个氧原子、更优选具有1个氧原子。作为取代基的全氟烷基例如为直链状或支链状的C1-C6、C1-C5、或C1-C4全氟烷基。优选的全氟烷基为直链状或支链状的C1-C3全氟烷基。取代基的数量例如为1~4个、优选为1~3个、更优选为1~2个。取代基为2个以上时可以相同或不同。全氟环状醚的示例包括全氟四氢呋喃、全氟-5-甲基四氢呋喃、全氟-5-乙基四氢呋喃、全氟-5-丙基四氢呋喃、全氟-5-丁基四氢呋喃、全氟四氢吡喃。全氟环状醚的优选例包括全氟-5-乙基四氢呋喃、全氟-5-丁基四氢呋喃。

[0233] 上述氢氟醚例如为含氟醚。氢氟醚的全球变暖潜能值(GWP)优选为400以下、更优选为300以下。作为氢氟醚的示例,可以举出 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}(\text{OCH}_3)\text{C}_3\text{F}_7$ 、三氟甲基1,2,2,2-四氟乙醚(HFE-227me)、二氟甲基1,1,2,2,2-五氟乙醚(HFE-227mc)、三氟甲基1,1,2,2-四氟乙醚(HFE-227pc)、二氟甲基2,2,2-三氟乙醚(HFE-245mf)、和2,2-二氟乙基三氟甲醚(HFE-245pf)。作为氢氟醚,优选 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}(\text{OCH}_3)\text{C}_3\text{F}_7$; $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 等下述式(D1):

[0234] $\text{R}^{21}\text{-O-R}^{22}$ (D1)

[0235] [式中, R^{21} 为直链状或支链状的全氟丁基, R^{22} 为甲基或乙基。]所示的化合物,更优选上述式(D1)所示的化合物。

[0236] 从制造单孔结构的中空微粒的方面出发,作为非聚合性溶剂,更优选为选自由芳香族烃、酯、或碳原子数为8~18的饱和烃、或者它们的卤素取代物组成的组中的至少一种,进一步优选为选自由甲苯和二甲苯组成的组中的至少一种,特别优选甲苯。

[0237] 本发明的制造方法中,通过改变非聚合性溶剂的种类,可以形成单孔结构、也可以形成多孔结构。是形成多孔结构还是形成单孔结构的理由尚不确定,但在所生成的含氟树脂与溶剂的组合中,在完全不相容体系中为单孔结构,在稍微具有相容性的情况下显示出多孔结构。

[0238] 关于完全不相容体系,只要为所生成的含氟树脂在非聚合性溶剂中为5质量%、在聚合温度的条件下经过6小时后目视未发生溶胀的体系即可。例如,通过使用上述饱和烃类作为非聚合性溶剂,能够制造单孔结构的中空微粒。

[0239] 上述非聚合性溶剂的用量可以从广泛的范围中适宜地选择,通常相对于单体(即含氟单体、或者含氟单体和能够与含氟单体共聚的单体)1质量份优选为0.1质量份~10质量份、特别优选为0.5质量份~5质量份。

[0240] 上述溶液优选进一步包含分散稳定剂。通过包含分散稳定剂,能够进一步促进相分离,能够得到粒径大的中空微粒。

[0241] 作为上述分散稳定剂,可以广泛地使用具有使包含单体成分、相分离促进剂和非聚合性溶剂的溶液分散在水中而形成的液滴不合为一体的作用的物质。

[0242] 可以举出例如聚乙烯醇、甲基纤维素、乙基纤维素、聚丙烯酸、聚丙烯酰亚胺、聚氧化乙烯、聚(羟基硬脂酸-g-甲基丙烯酸甲酯-co-甲基丙烯酸)共聚物等高分子分散稳定剂、非离子型表面活性剂、阴离子型表面活性剂、两性表面活性剂等。其中,优选聚乙烯醇等高分子分散稳定剂。另外,也可以使用含氟阴离子表面活性剂等。

[0243] 上述分散稳定剂的含量相对于上述溶液1质量份优选为0.005质量份~1质量份、更优选为0.01质量份~0.1质量份。

[0244] 上述分散工序为下述工序:使包含含氟单体、相分离促进剂和非聚合性溶剂、以及根据需要使用的能够与含氟单体共聚的单体、引发剂、分散稳定剂等的溶液分散在水中,得到分散液。

[0245] 作为分散方法,例如可以采用使用均化器或膜乳化法等基于机械剪切力的分散方法等各种公知的方法。分散时的温度条件可以为 0°C 以上且小于 100°C ,优选 $0\sim 90^\circ\text{C}$ 。分散工序中的上述溶液包含引发剂的情况下,需要为对所使用的引发剂的分解有影响的温度以

下,通常为室温附近以下、特别优选为0~30°C左右。

[0246] 上述分散方法中,关于使上述溶液分散而形成的液滴的大小,并非为单分散,通常是粒径不同的各种液滴混合存在。因此,最终得到的中空微粒也具有不同的粒径。

[0247] 另一方面,也能够通过选择分散方法,使液滴的大小均匀而得到单分散的液滴。作为得到这样的单分散液滴的方法,例如可以举出通过利用多孔质玻璃(SPG)的膜乳化法制作单分散液滴的方法。在制备这样的粒径均匀一致的单分散液滴的情况下,最终得到的中空微粒也形成粒径均匀一致的单分散。

[0248] 在任一情况下,上述液滴的平均粒径均根据所期望的中空微粒的平均粒径适宜地决定即可。

[0249] 上述分散工序也优选为:分散工序A,在50°C以上(优选为55°C以上、更优选为60°C以上、进一步优选为65°C以上)的温度下使上述溶液分散在水中而得到分散液;或分散工序B,在小于50°C的温度下使上述溶液分散在水中而得到分散液,将所得到的分散液加热至50°C以上(优选为55°C以上、更优选为60°C以上、进一步优选为65°C以上)的温度。通过采用上述工序,即便在含氟单体的含氟率高的情况下,分散液也不发生相分离,能够高效地进行聚合。

[0250] 本发明的制造方法也优选在分散工序之后、聚合工序之前进一步包括将油溶性引发剂添加到上述分散液中的工序。如上所述在比较高的温度(例如50°C以上)下进行分散工序的情况下,若预先将引发剂添加到上述溶液中,则有可能在分散工序中开始聚合。因此,通过在分散工序之后、聚合工序之前进一步将引发剂添加到上述分散液中,也能在比较高的温度下进行分散工序。

[0251] 上述聚合工序只要至少将含氟单体聚合即可,可以仅将含氟单体聚合,也可以将含氟单体和能够与上述含氟单体共聚的单体聚合。

[0252] 上述聚合工序中,可以使用依据现有公知的微乳液聚合、细乳液聚合、微悬浮聚合等聚合方法的方法。上述聚合工序中的聚合还可以为悬浮聚合。为了将分散有上述溶液的分散液供于悬浮聚合,将该分散液在搅拌下进行加热即可。

[0253] 作为聚合温度,只要为足以利用引发剂来引发上述含氟单体(以及根据需要使用的能够与含氟单体共聚的单体)的聚合的温度就没有特别限定,通常为10°C~90°C、特别优选为30°C~80°C。

[0254] 上述聚合进行至得到所期望的中空微粒为止。聚合所需要的时间根据所使用的含氟单体(以及根据需要使用的能够与含氟单体共聚的单体)、聚合引发剂和非聚合性溶剂的种类等而变动,通常为3小时~24小时左右。

[0255] 另外,在聚合时,优选在氮气、氩气等惰性气体气氛下进行。

[0256] 通过这样进行聚合,在包含含氟单体(或者含氟单体和能够与含氟单体共聚的单体)、相分离促进剂和非聚合性溶剂的溶液的液滴中,含氟单体(或者含氟单体和能够与含氟单体共聚的单体)进行聚合。

[0257] 所得到的聚合物中,通过相分离促进剂和非聚合性溶剂的存在而促进相分离,其结果形成单层结构的壳体、即含有包含基于含氟单体的聚合单元(或者基于含氟单体和能够与含氟单体共聚的单体的聚合单元)的含氟树脂的壳体。另一方面,作为中空部的核部中成为内包有非聚合性溶剂的状态。

[0258] 这样得到的中空微粒可以直接以分散液的状态使用,也可以进行过滤并根据需要进行水洗后以粉体的形态供于各种用途中。

[0259] 此外,还能够以从分散液或粉体形态的中空微粒中除去非聚合性溶剂后的形态供于各种用途中。因此,本发明的中空微粒的制造方法还优选包括从所得到的中空微粒中除去上述非聚合性溶剂的除去工序。

[0260] 除去工序只要为能够除去存在于中空部的非聚合性溶剂的方法就没有特别限定,例如可以举出对于在中空部内存在非聚合性溶剂的中空微粒进行加热的方法、使非聚合性溶剂自然蒸发的方法、减压处理等。从简便性、经济性的方面出发,优选利用加热除去,加热温度根据非聚合性溶剂等适宜地设定即可,优选在温度 $20^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、压力 $1\text{Pa} \sim 100000\text{Pa}$ 左右的条件下进行加热。

[0261] 需要说明的是,本发明中,中空微粒的中空的含义不仅包括在中空部存在空气的情况,而且还包括在中空部存在上述非聚合性溶剂等的情况。

[0262] 通过具有上述构成,本发明的制造方法能够制造平均粒径为 $1.0\mu\text{m}$ 以上的中空微粒。中空微粒的平均粒径优选为 $1.0\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $2.0\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $5.0\mu\text{m}$ 以上。从颗粒稳定性的方面出发,上述平均粒径优选为 $50.0\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $30.0\mu\text{m}$ 以下。

[0263] 上述平均粒径可以通过DLS(动态光散射法)的方法进行测定。或者,也可以使用粒径分析软件LUZEX AP由光学显微镜照片算出,该情况下,优选按照颗粒数合计为50以上的方式拍摄多张照片来进行分析。

[0264] 另外,本发明的制造方法中,能够制造以下所示的本发明的中空微粒。

[0265] 本发明的中空微粒含有包含基于含氟单体的聚合单元的含氟树脂D,平均粒径为 $1.0\mu\text{m}$ 以上。本发明的中空微粒可以具有所谓的套匣(入れ子)结构,但优选由包含含氟树脂D的壳体和中空部构成,具有单孔结构。

[0266] 需要说明的是,本说明书中,“单孔结构”不包括像多孔质状等那样具有多个空隙的情况,而是指仅具有1个闭合的空隙的结构。另外,在以下的说明中,将中空微粒的空隙以外的部分称为“壳体”。

[0267] 本发明的中空微粒的粒径可以通过在上述制造方法中改变液滴的大小来进行调节,但在现有的方法中,在包含含氟树脂的中空微粒中难以增大平均粒径。

[0268] 通过使用上述本发明的制造方法,即使为包含含氟树脂的中空微粒也能够增大平均粒径,能够制造出平均粒径为 $1.0\mu\text{m}$ 以上的中空微粒。

[0269] 本发明的中空微粒的平均粒径优选为 $1.0\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $2.0\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $5.0\mu\text{m}$ 以上。另外,平均粒径优选为 $50.0\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $40.0\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $30.0\mu\text{m}$ 以下。

[0270] 上述平均粒径可以通过DLS(动态光散射法)的方法进行测定。或者,也可以使用粒径分析软件LUZEX AP由光学显微镜照片算出,该情况下,优选按照颗粒数合计为50以上的方式拍摄多张照片来进行分析。

[0271] 本发明的中空微粒优选由包含含氟树脂D的壳体和中空部构成,具有单孔结构,上述中空部的孔径相对于中空微粒的直径优选为 $66\% \sim 95\%$ 。上述中空部的孔径相对于中空微粒的直径更优选为 66% 以上、进一步优选为 74% 以上、特别优选为 79% 以上。另外,优选为 95% 以下、更优选为 93% 以下、进一步优选为 90% 以下、特别优选为 88% 以下。

[0272] 关于上述中空部的孔径,可以使用粒径分析软件LUZEX AP算出中空微粒的TEM照片的图像分析。具体而言,随机抽取TEM照片中的约200个中空微粒,测量内半径(R1),由此可以通过下式计算出中空部的孔径。

[0273] 中空部的孔径 $=R1 \times 2$

[0274] 本发明的中空微粒中,中空微粒的壳体的厚度相对于直径的比例优选为17%以下。上述比例更优选为13%以下、进一步优选为10%以下、特别优选为9%以下。若壳体的厚度薄,则空隙率增高,因此能够制成介电常数更低的中空微粒。

[0275] 从中空微粒的强度的方面出发,上述比例优选为4%以上、进一步优选为6%以上。

[0276] 关于上述壳体的厚度,可以使用粒径分析软件LUZEX AP算出中空微粒的TEM照片的图像分析。具体而言,随机抽取TEM照片中的约200个中空微粒,测量内半径(R1)和外半径(R2),由此可以通过下式计算出壳体的厚度。

[0277] 壳体的厚度 $=R2-R1$

[0278] 本发明的中空微粒的空隙率优选为30体积%以上。空隙率更优选为40体积%以上、进一步优选为50体积%以上、特别优选为55体积%以上。若空隙率高,则能够降低中空微粒的相对介电常数,适合于电材用途。空隙率的上限没有特别限定,从中空微粒的强度的方面出发,优选为80体积%以下、更优选为70体积%以下。

[0279] 关于上述空隙率,可以使用粒径分析软件LUZEX AP算出中空微粒的TEM照片的图像分析。具体而言,随机抽取TEM照片中的约200个中空微粒,测量内半径(R1)和外半径(R2),由此可以通过下式计算出空隙率。

[0280] 空隙率($\%$) $= (R1/R2)^3 \times 100$

[0281] 本发明的中空微粒的折射率优选为1.40以下。折射率更优选为1.35以下、进一步优选为1.30以下、特别优选为1.25以下。折射率的下限值没有特别限定,例如可以为1.10以上。

[0282] 上述折射率为通过液浸法求出的值。

[0283] 上述含氟树脂D可以仅由基于含氟单体的聚合单元构成,也可以包含基于含氟单体的聚合单元和基于能够与含氟单体共聚的单体的聚合单元。

[0284] 作为上述能够与含氟单体共聚的单体,可以举出上述交联性单体、非含氟单体(其中不包括交联性单体)。

[0285] 由于能够使中空微粒的壳体变得坚固,上述含氟树脂D优选包含基于含氟单体的聚合单元和基于交联性单体的聚合单元。由于中空微粒的壳体坚固,因此可以减薄壳体的厚度,提高空隙率。

[0286] 作为上述交联性单体,可以举出本发明的制造方法中的例示物,优选具有2个以上的聚合性双键的多官能性单体,更优选乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙烯基苯,进一步优选乙二醇二(甲基)丙烯酸酯。

[0287] 上述含氟树脂D中,基于上述交联性单体的聚合单元相对于全部聚合单元优选为5质量%以上、更优选为10质量%以上、进一步优选为30质量%以上。另外,优选为90质量%以下、更优选为80质量%以下、进一步优选为70质量%以下。通过使基于交联性单体的聚合单元为上述范围,能够使所得到的中空微粒强度优异、并且电学特性也优异。

[0288] 上述含氟树脂D中,基于上述非含氟单体的聚合单元相对于全部聚合单元优选为0

~70质量%、更优选为0~50质量%。

[0289] 上述含氟树脂D的含氟率优选为15质量%以上。通过使含氟率为15质量%以上,电学特性、耐水性更加优异。上述含氟率更优选为30质量%以上、进一步优选为50质量%以上。包含这种含氟树脂D且平均粒径为1.0 μm 以上的中空微粒可以通过上述本发明的制造方法、特别是分散工序为分散工序A或分散工序B的制造方法获得。

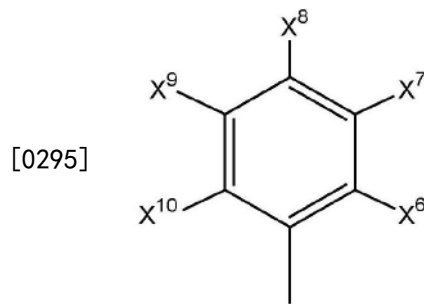
[0290] 上述含氟树脂D中,作为含氟单体、交联性单体、非含氟单体(其中不包括交联性单体),可以举出与本发明的制造方法相同的单体。

[0291] 上述含氟树脂D中,作为含氟单体,可以举出含氟丙烯酸类单体、含氟苯乙烯单体、含氟烯烃等,没有特别限定,优选为下述通式(B²)所示的单体(B²)。

[0292] $\text{CX}^1\text{X}^2=\text{CY}^1\text{Z}$ (B²)

[0293] (式中,X¹、X²和Y¹独立地相同或不同,为H、CH₃、F或Cl。Z为F或-Q-Rf¹-Y(Q为单键、-O-、-O-(C=O)-或-C(=O)-O-。Rf¹是在碳原子间可以包含醚键的碳原子数为1~20的含氟亚烷基。Y为F、H、-OH、-COOH、-COOR(R是碳原子数为1~20的烷基))所示的基团、下述式:

[0294] [化17]



[0296] (式中,X⁶~X¹⁰独立地为氢原子、氟原子、或者碳原子数为1~8的可以被氟或氯取代的烃基)所示的基团或-SO₃H。其中,X¹、X²、Y¹和Z中的任一者包含1个以上的F。)作为通式(B²)中的X¹、X²、Y¹和Z,可以适当地采用与上述通式(B¹)中的X¹、X²、Y¹和Z相同的物质。

[0297] 上述含氟树脂D中,含氟单体特别优选为下述通式(C²)所示的含氟丙烯酸类单体(C²)。

[0298] $\text{CH}_2=\text{CX}^3-\text{COORf}^2$ (C²)

[0299] (式中,X³为H、CH₃、F、Cl或CF₃。Rf²是在碳原子间可以包含醚键的碳原子数为1~20的含氟烷基。)

[0300] 作为通式(C²)中的X³和Rf²,可以适当地采用与上述通式(C¹)中的X³和Rf²相同的物质。

[0301] 作为上述含氟丙烯酸类单体(C²),可以举出与本发明的制造方法的含氟丙烯酸类单体(C¹)相同的物质。

[0302] 作为上述含氟单体,特别优选为选自由3FM、5FM、13FM、HFIP-A、3FF、5FF、13FF、HFIP-MA和HFIP-F组成的组中的至少一种,更优选为选自由3FM、5FM、13FM、HFIP-MA和HFIP-A组成的组中的至少一种。

[0303] 上述含氟树脂D优选为包含含氟丙烯酸类单体(C²)与基于选自由二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸酯和二乙烯基化合物组成的组中的至少一种的交联性单体(E)的聚合物。

[0304] 上述含氟树脂D中,基于上述含氟单体(C²)的聚合单元(C²)与基于上述交联性单体(E)的聚合单元的质量比(含氟单体(C²)/交联性单体(E))优选为80/20~20/80(质量比)、更优选为70/30~30/70(质量比)、进一步优选为60/40~40/60(质量比)。

[0305] 从耐热性、电学特性的方面出发,上述含氟单体优选为含氟烯烃,优选为选自由具有官能团的含氟烯烃(1)、不含官能团的含氟烯烃(2)和环状含氟烯烃(3)组成的组中的至少一种,更优选为选自由不含官能团的含氟烯烃(2)和环状含氟烯烃(3)组成的组中的至少一种,进一步优选环状含氟烯烃(3)。另外,作为环状含氟烯烃(3),优选为选自由上述(a-1)、(a-3)、(a-6)和(a-7)所示的单体组成的组中的至少一种,更优选为选自由(a-1)、(a-3)和(a-7)所示的单体组成的组中的至少一种。

[0306] 上述含氟树脂D的相对介电常数(1kHz)优选为5.0以下。相对介电常数更优选为4.0以下、进一步优选为3.7以下、特别优选为3.5以下。相对介电常数的下限值没有特别限定,例如可以为1.1以上。

[0307] 上述相对介电常数为利用依据JIS C 2138的测定方法求出的值。

[0308] 上述含氟树脂D的折射率优选为1.40以下。折射率更优选为1.39以下、特别优选为1.38以下。折射率的下限值没有特别限定,例如可以为1.30以上,从在非聚合性溶剂中的溶解性的方面出发,优选为1.35以上。

[0309] 上述折射率为通过液浸法求出的值。

[0310] 本发明的中空微粒优选包含相分离促进剂。作为相分离促进剂,可以举出在上述中空微粒的制造方法中记载的相分离促进剂。通过如上述中空微粒的制造方法那样通过使用相分离促进剂的方法来制造中空微粒,可得到中空微粒包含相分离促进剂的中空微粒。上述相分离促进剂包含在中空微粒的壳体中。

[0311] 上述相分离促进剂的含量例如相对于含氟树脂D优选为50质量%以下、更优选为30质量%以下、进一步优选为20质量%以下。

[0312] 上述相分离促进剂的含量相对于含氟树脂可以为1质量%以上、可以为5质量%以上。

[0313] 本发明的中空微粒中,从低介电性、低折射率的方面出发,中空部优选为气体、更优选为空气。

[0314] 本发明的中空微粒为中空,因此低介电性优异、高频特性优异,因此适合于电子材料用途。即,本发明的中空微粒优选为电子材料用中空微粒。

[0315] 本发明的中空微粒包含上述含氟树脂D,平均粒径为1.0 μ m以上,因此能够降低介电常数,并且能够减小以相同体积使用的情况下的表面积,因此适合于作为低介电材料使用的树脂组合物。若平均粒径小则比表面积增加,因此电学特性因附着于界面的水分等的影响而显著降低。

[0316] 另外,本发明还提供一种树脂组合物,其是在绝缘性树脂中分散本发明的中空微粒而成的。作为上述绝缘性树脂没有特别限定,可以举出例如含氟树脂、环氧树脂、热固化型改性聚苯醚树脂、热固化型聚酰亚胺树脂、硅树脂、苯并噁嗪树脂、三聚氰胺树脂、脲树脂、烯丙基树脂、酚醛树脂、不饱和聚酯树脂、聚氨酯树脂、苯胺树脂等。其中适合为含氟树脂、环氧树脂、热固化型树脂、改性聚苯醚树脂、热固化型聚酰亚胺树脂、硅树脂、苯并噁嗪树脂以及三聚氰胺树脂等。这些绝缘性树脂可以单独使用,也可以将2种以上合用。

[0317] 上述低介电材料中的中空微粒的含量没有特别限定,根据各种用途中所要求的特性适宜地设定即可,例如相对于绝缘性树脂100质量份可以为10质量份~90质量份。

[0318] 作为使用本发明的中空微粒和本发明的固化性组合物的电子材料用途没有特别限定,可以举出印刷电路板、天线基板、高频连接器的构件层间绝缘膜等。特别是对5G、6G中使用的高频应对基板有用。

[0319] 本发明的中空微粒为中空,因此低折射性优异,因此可适用于要求低折射率的各种用途中。即,本发明的中空微粒优选为低折射材料用中空微粒。

[0320] 作为低折射材料使用的情况下,例如可适当地用于防反射膜、折射率调整剂、光学粘接剂用添加填料、低折射率透镜材料、棱镜等中。

[0321] 若将本发明的中空微粒分散在适当的粘结剂中而制成防反射膜用涂布剂,则能够容易地制作出防反射膜。本发明的中空微粒的折射率低,耐碱性、对于粘结剂的分散性也优异,因此所得到的防反射膜能够有效地抑制透明基板的反射,防污和清洗性强,机械强度也优异。

[0322] 含有本发明的中空微粒和粘结剂的防反射膜用涂布剂、使用本发明的中空微粒或本发明的防反射膜用涂布剂而成的防反射膜也是本发明之一。

[0323] 本发明的防反射膜用涂布剂含有本发明的中空微粒和粘结剂。

[0324] 作为上述粘结剂,只要为透明的且可成膜的材料就没有特别限定,树脂等有机系材料、无机系材料均可使用。

[0325] 作为上述有机系材料,可以举出例如三乙酰纤维素、二乙酰纤维素、丙酰纤维素、丁酰纤维素、乙酰丙酰乙酸纤维素、硝酸纤维素等纤维素衍生物;聚酰胺、聚碳酸酯、日本特公昭48-40414号公报中记载的聚酯(特别是聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚-1,4-环己烷二亚甲基对苯二甲酸酯、聚乙烯1,2-二苯氧基乙烷-4,4-二羧酸酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等)、聚苯乙烯、聚丙烯、聚乙烯、聚甲基戊烯、聚砜、聚醚砜、聚芳酯、聚醚酰亚胺、聚甲基丙烯酸甲酯、或者它们的各种含氟树脂等折射率较低的透明树脂等。

[0326] 需要说明的是,使用透明树脂作为上述粘结剂的情况下,优选使用玻璃化转变温度低于本发明的中空微粒的玻璃化转变温度的透明树脂。由此,粘结剂在制膜时起到中空微粒间的粘接剂的作用,能够得到充分的膜强度。

[0327] 作为上述无机系材料,可以举出例如各种元素的醇盐、有机酸的盐、与配位性化合物结合而成的配位化合物,具体而言,可以举出例如四乙氧基钛、四异丙氧基钛、四正丙氧基钛、四正丁氧基钛、四仲丁氧基钛、四叔丁氧基钛、三乙氧基铝、三异丙氧基铝、三丁氧基铝、三乙氧基锑、三丁氧基锑、四乙氧基锆、四异丙氧基锆、四正丙氧基锆、四正丁氧基锆、四仲丁氧基锆、四叔丁氧基锆等金属醇盐化合物;二异丙氧基钛双乙酰丙酮化物、二丁氧基钛双乙酰丙酮化物、二乙氧基钛双乙酰丙酮化物、双乙酰丙酮锆、乙酰丙酮铝、二正丁氧基单乙酰乙酸乙酯铝、二异丙氧基单甲基乙酰乙酸铝、三正丁氧基单乙酰乙酸乙酯锆等螯合化合物;以碳酸氧锆铵或锆作为主成分的活性无机聚合物等。

[0328] 作为本发明的中空微粒与粘结剂的混配比例没有特别限定,中空微粒的混配量的优选下限为5体积%、优选上限为95体积%。若小于5体积%,则可能无法充分降低所得到的防反射膜的折射率,若超过95体积%,则所得到的防反射膜的机械强度有时差。更优选的下限为30体积%、更优选的上限为90体积%,进一步优选的下限为50体积%、进一步优选的上

限为80体积%。

[0329] 关于本发明的防反射膜用涂布剂,在作为上述粘结剂使用固化型粘结剂的情况下,该涂布剂可以为中空微粒悬浮在粘结剂中而成的乳液,并且在除此以外的情况下,可以为稀释在适宜的挥发性溶剂中的涂布剂。

[0330] 作为上述稀释溶剂没有特别限定,从组合物的稳定性、润湿性、挥发性等方面出发,例如适合为甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、2-甲氧基乙醇等醇类;丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮类;乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类;二异丙醚等醚类;乙二醇、丙二醇、己二醇等二醇类;乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、乙基卡必醇、丁基卡必醇等二醇醚类;己烷、庚烷、辛烷等脂肪族烃类;卤代烃;苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃;N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺等。这些稀释溶剂可以单独使用,也可以合用两种以上。

[0331] 本发明的防反射膜可以通过将本发明的防反射膜用涂布剂涂布在防粘膜等上、或者直接涂布在透明基板上,之后进行干燥的方法来制作。

[0332] 作为本发明的防反射用涂布剂的涂布方法没有特别限定,可以举出例如浸渍涂布法、旋转涂布法、淋涂法、喷涂法、辊涂法、凹印辊涂法、气刀涂布法、刮板涂布法、线绕刮涂(ワイヤードクターコーティング)法、刀片涂布法、反转涂布法、传递辊涂布法、微凹版涂布法、舔涂法、流延涂布法、缝孔涂布法、压延涂布法、模涂法等。

[0333] 将本发明的防反射膜用涂布剂涂布在防粘膜等上、或者直接涂布在透明基板上,之后通过加热干燥等形成涂膜,其后进行加热、加湿、紫外线照射、电子射线照射等使涂膜固化,由此得到本发明的防反射膜。

[0334] 本发明的防反射膜优选表面平滑。本说明书中的表面平滑是指通过JIS B0601中规定的方法计算出的表面粗糙度Rz为 $0.2\mu\text{m}$ 以下。

[0335] 通过使表面平滑,本发明的防反射膜不会由于光在表面的漫反射而使整体发白,并且指纹、皮脂、汗、化妆品等污垢不容易附着于表面,即使暂时附着,也能够容易地除去污垢。

[0336] 本发明的防反射膜除了具有使用本发明的防反射膜用涂布剂而成的层以外,还可以进一步具有基材层。通过具有基材层,本发明的防反射膜的机械强度提高,处理性提高。

[0337] 作为上述基材层,只要为透明的就没有特别限定,从成型性、机械强度的方面出发,例如适合为由能够作为上述粘结剂使用的透明树脂等构成的基材层。

[0338] 作为本发明的防反射膜的厚度没有特别限定,优选的下限为 $0.05\mu\text{m}$ 、优选的上限为 $100\mu\text{m}$ 。若小于 $0.05\mu\text{m}$,则耐擦伤性可能不充分,若超过 $100\mu\text{m}$,则膜可能会容易破裂。

[0339] 另外,本发明的防反射膜具有上述基材层的情况下,作为基材层的厚度没有特别限定,优选的下限为 $50\mu\text{m}$ 、优选的上限为 $500\mu\text{m}$ 。若小于 $50\mu\text{m}$,则本发明的防反射膜的强度可能劣化,若超过 $500\mu\text{m}$,则本发明的防反射膜的透明性可能劣化,可能难以看到内部的视觉信息。

[0340] 实施例

[0341] 接着举出实施例对本发明进行说明,但本发明并不限定于所述实施例。

[0342] [实施例1]

[0343] 使用作为含氟单体的甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯(3FM)、作为交联性单体的乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDM)、作为油相溶剂的溶解有聚苯乙烯(PS)(聚合度2,000)(Sp值18.4

(J/cm^3)^{1/2}) 作为相分离促进剂的甲苯溶液 (Sp 值 $18.2(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$)、作为引发剂的低温引发剂 2,2-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)(V-70)、作为分散稳定剂的 $\text{Pn}=1700$ 、皂化度=88%的聚乙烯醇(PVA)。

[0344] 按照下述表1的组成,在溶解有PS的甲苯溶液中以重量比1:1加入作为交联性单体的EGDM、作为含氟单体的3FM,进而,使用均化器使溶解有引发剂V-70的均匀的油相分散在水介质中,制作出悬浮滴。将其在氮气气氛下于 30°C 以400rpm搅拌5小时进行聚合,由此制作出含氟树脂的中空微粒。

[0345] 图1(a)中示出聚合前的悬浮滴的光学显微镜照片,图1(b)示出聚合后的中空微粒的光学显微镜照片。在聚合前的光学显微镜照片中确认到均匀的悬浮滴。在聚合后的光学显微镜照片中,暗示得到了中空结构的颗粒。将所得到的中空微粒干燥后,制成SEM样品,破碎后进行观察,如图2所示,表明即便在干燥状态下也明确地具有中空结构。以下,将实施例1中得到的样品记为“3FM1:1”。

[0346] [比较例1]

[0347] 除了不加入PS和甲苯以外,与实施例1同样地进行聚合,结果得到不具有中空结构的实心颗粒。以下,将比较例1中得到的样品记为“3FM实心”。

[0348] [实施例2]

[0349] 将作为交联性单体的EGDM和作为含氟单体的3FM变更为质量比1:2(0.22g:0.44g),除此以外与实施例1同样地进行聚合,制作出含有含氟树脂的中空微粒。图3(a)中示出聚合前的悬浮滴的光学显微镜照片,图3(b)中示出聚合后的中空微粒的光学显微镜照片。尽管观察到中空结构的内壁略微混乱,但与“3FM1:1”同样地确认到获得了中空微粒。以下,将所得到的样品记为“3FM1:2”。

[0350] 需要说明的是,关于粒径大至 $10\mu\text{m}$ 以上的中空微粒,确认到形成了在颗粒中生成颗粒的套匣结构。认为这是聚合物在移动到最外壳之前析出的结果。

[0351] [实施例3]

[0352] 按照下述表1的组成改变各成分的种类和量,除此以外与实施例1同样地进行聚合,制作出含有含氟树脂的中空微粒。表1中,5FM是 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 所示的甲基丙烯酸2,2,3,3,3-五氟丙酯。

[0353] 光学显微镜观察的结果,确认到与实施例1和2中使用的3FM同样地获得了中空微粒。

[0354] [比较例2]

[0355] 如下述表1所示改变各成分的种类和量,使聚合中的转速为400rpm,除此以外与实施例1同样地进行聚合,制作出含有含氟树脂的中空微粒。表1中,13FM是 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ 所示的甲基丙烯酸1H,1H,2H,2H-十三氟正辛酯(13FM)。

[0356] 图4(a)中示出聚合前的悬浮滴的光学显微镜照片,图4(b)中示出聚合后的颗粒的光学显微镜照片。如图4(b)所示,确认到未获得中空微粒。以下,将所得到的样品记为“13FM实心”。

[0357] [实施例4]

[0358] 如下述表1所示改变各成分的种类和量,除此以外与实施例1同样地进行聚合,制作出含有含氟树脂的中空微粒。

[0359] 图5(a)中示出聚合前的悬浮滴的光学显微镜照片,图5(b)中示出聚合后的颗粒的光学显微镜照片。由聚合前的光学显微镜照片观察到均匀的悬浮滴。另外,根据聚合后的光学显微镜照片,在包含10质量%PS的体系中确认到清晰的壳壁,暗示了制作出在壳壁含有含氟树脂的中空微粒。

[0360] 图6(a)中示出所得到的颗粒的SEM照片,图6(b)中示出壳壁的EDX映射,图6(c)中示出将颗粒破碎的SEM照片。由SEM照片可知,所制作的颗粒是正球状、光滑的颗粒。通过EDX映射进行了壳壁的元素分析,结果还确认到壳壁中含有氟。此外,将该颗粒破碎并利用SEM观察,还确认到颗粒内部是中空的。由这些结果可知,在包含10质量%PS的体系中制作出在壳壁含有含氟树脂的中空微粒。以下,将该样品记为“13FM1:1”。

[0361] [表1]

[0362]

	实施例1	比较例1	实施例2	实施例3	比较例2	实施例4
简称	3FM1:1	3FM实心	3FM1:2	5FM1:1	13FM实心	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
甲苯(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

[0363] [实施例5]

[0364] 按照下述表2的组成,使用均化器使均匀的油相分散在水介质中,制作出悬浮滴,该均匀的油相是在25°C下在溶解有PS的甲苯溶液中溶解EGDM和13FM而成的。使其在氮气气氛下升温至70°C后,将BPO添加到悬浮液中,在70°C以400rpm搅拌5小时进行聚合,由此制作出含有氟树脂的中空微粒。需要说明的是,表2中,BPO为中温引发剂的过氧化苯甲酰。

[0365] [表2]

[0366]

	实施例5
EGDM(g)	0.33
3FM(g)	
5FM(g)	
13FM	0.44
PS(g)	0.077
甲苯(g)	0.770
BPO(mg)	26.7
PVA(mg)	20
水(g)	20

[0367] 图7(a)中示出聚合前的光学显微镜照片,图8(a)中示出聚合后的光学显微镜照片,图8(b)中示出聚合后的SEM照片。由图8(a)可知形成了清晰的壳壁,由图8(b)所示的破

碎后的颗粒的SEM照片还确认到颗粒内部是中空的,成功制作出作为目标的含氟率高的中空微粒。

[0368] [评价]

[0369] 对实施例和比较例中得到的微粒的物性进行评价。作为采样和前处理条件,使合成的乳化液充分静置,利用滴液吸管小心地从沉淀部分适量采集。对其进行风干后,利用鼓风式干燥机以80°C、24小时的条件进行干燥。对该样品进行元素分析、热分析(TG/DTA、DSC)。

[0370] [含氟率]

[0371] 利用氧瓶燃烧法使10mg试样燃烧,使分解气体吸收到20ml去离子水中,通过氟选择电极法(氟离子计、Orion公司制造901型)测定吸收液中的氟离子浓度,由此求出(质量%)。

[0372] 进行氟的元素分析,由分析值(F质量%)计算出聚合物中的含氟单体的组成(质量%)。此处,PS的量一律计算为交联剂的10质量%。结果示于表3。

[0373] [表3]

	简称	分析值	由元素分析计算的组成(质量%)			
		F 质量%	EGDMA	3FM	13FM	PS
比较例 1	3FM 实心	14.7	56.6	43.4	-	-
[0374] 实施例 1	3FM1:1	13.4	55.5	39.5	-	5
实施例 2	3FM1:2	19.1	39.6	56.4	-	4
比较例 2	13FM 实心	27.4	52.0	-	48.0	-
实施例 4	13FM1:1	25.5	50.4	-	44.6	5

[0375] [热分解温度]

[0376] 使用差热热重同时测定装置(Hitachi High-Tech Science公司制造STA7200),在空气气氛的条件、10°C/分钟的升温速度的条件下,测定样品的质量减少率达到1质量%的时刻的温度。结果归纳于表4中。

[0377] [表4]

	简称	TG/DTA
		1 质量%分解温度
比较例 1	3FM 实心	193.1
[0378] 实施例 1	3FM1:1	166.1
实施例 2	3FM1:2	207.0
比较例 2	13FM 实心	147.3
实施例 4	13FM1:1	199.4

[0379] [玻璃化转变温度]

[0380] 使用DSC(差示扫描量热计:Hitachi High-Tech Science公司制造DSC7000),在30°C至200°C的温度范围以10°C/分钟的条件进行升温(第一轮)-降温-升温(第二轮),将第二轮中的吸热曲线的中间点作为玻璃化转变温度(°C),但所有样品均充分交联,因此,如表5所示,无法观测到清晰的玻璃化转变温度(Tg)、熔点(Tm)。

[0381] [表5]

	简称	DSC	
		Tg(°C)	Tm(°C)
[0382] 比较例 1	3FM 实心	未观测到	未观测到
实施例 1	3FM1:1	未观测到	未观测到
实施例 2	3FM1:2	未观测到	未观测到
比较例 2	13FM 实心	未观测到	未观测到
实施例 4	13FM1:1	未观测到	未观测到

[0383] [粒径]

[0384] 使用粒径分析软件LUZEX AP算出中空微粒的光学显微镜照片的图像分析。具体而言,拍摄不同位置的照片,按照颗粒数合计为50以上的方式计算出平均粒径、最大粒径、最小粒径、CV值。结果示于表6。

[0385] [表6]

	简称	平均粒径	CV 值	最小粒径	最大粒径
		μm		μm	μm
[0386] 比较例 1	3FM 实心	13.2	27.4%	8.3	19.1
实施例 1	3FM1:1	8.0	29.1%	4.3	13.2
实施例 2	3FM1:2	7.8	19.1%	4.0	9.9
实施例 3	5FM1:1	10.2	25.8%	6.0	14.7
比较例 2	13FM 实心	10.1	33.9%	6.7	16.1
实施例 4	13FM1:1	8.5	29.9%	4.3	15.6

[0387] [制膜1]

[0388] 将所得到的中空微粒分散体3FM1:2适量共混到大金工业公司制造的氟树脂分散体SE-405(固体成分浓度50%)中后,利用超声波清洗机混合15分钟。之后,利用调整至15密耳的刮刀在PET基板上制膜,在室温下干燥后,利用60°C的鼓风干燥机干燥12小时。利用所得到的膜进行各种测定。关于厚度,利用千分尺连同PET基板在内进行测定,之后减去PET基板单独的值,由此作为膜厚。膜厚的测定为5点的平均值。另外,由氟元素分析的结果计算求出3FM1:2的含量。

[0389] 另外,使用了3FM实心的膜、仅由未添加微粒的SE-405形成的膜也同样地制作。结果示于表7。

[0390] [表7]

		微粒	微粒添加量	膜厚(μm)
膜1	实施例2	3FM1:2	5.60质量%	125
膜2	实施例2	3FM1:2	14.00质量%	125
膜3	比较例1	3FM实心	2.80质量%	109
膜4	-	无	0.00质量%	100

[0392] [截面SEM观察]

[0393] 将上述制作的膜(微粒:3FM1:2、微粒添加量:14.0质量%)的截面SEM照片示于图9和10。在截面SEM中也观测到在颗粒单独的SEM观察中所观测到的套匣结构,并且也确认到中空结构。在直径大的颗粒中确认到套匣结构,在直径小的颗粒中确认到中空结构。

[0394] [介电常数和介质损耗角正切]

[0395] 在真空中在上述制作的膜的两面蒸镀铝,作为样品。对于该样品,利用LCR计在25℃下测定频率1kHz的静电电容和介质损耗角正切。由所得到的各静电电容计算出相对介电常数,作为介电常数。结果示于下述表8。

[0396] [表8]

[0397]

		微粒	微粒添加量	膜厚(μm)	相对介电常数	介质损耗角正切
膜1	实施例2	3FM1:2	5.60质量%	125	7.53±0.25	0.190
膜2	实施例2	3FM1:2	14.00质量%	125	7.41±0.50	0.172
膜3	比较例1	3FM实心	2.80质量%	109	8.65±0.72	0.216
膜4	-	无	0.00质量%	100	8.50±0.42	0.221

[0398] 将介质损耗角正切(tanδ)的结果归纳于图中并示于图11的图。根据复合规则,假设本次系统的tanδ进行线形近似,如图所示,混合实心微粒的结果大致在理论曲线上,但中空微粒的结果明显向下偏移,认为这是空气(中空)的效果。

[0399] [制膜2]

[0400] 使用13FM1:1作为中空微粒,与上述制膜1同样地制作下述表9和10所示的膜,测定膜的膜厚、相对介电常数、介质损耗角正切。与由未使用中空微粒的SE405单独制作的膜相比,所有膜的相对介电常数、介质损耗角正切均降低。

[0401] [表9]

	膜厚	13FM 1:1 的含量	相对介电常数			
	μm	wt%	1kHz	10kHz	20kHz	100kHz
[0402] 膜5	34.7	19.2	5.84	5.16	5.04	4.73
膜6	35.9	9.6	6.13	5.29	5.15	4.79
膜4	100	0	8.05	6.17	5.88	5.26

[0403] [表10]

	膜厚	13FM 1:1 的含量	tanδ			
	μm	wt%	1kHz	10kHz	20kHz	100kHz
[0404] 膜5	34.7	19.2	0.117	0.076	0.071	0.066
膜6	35.9	9.6	0.142	0.088	0.081	0.074
膜4	100	0	0.221	0.141	0.126	0.102

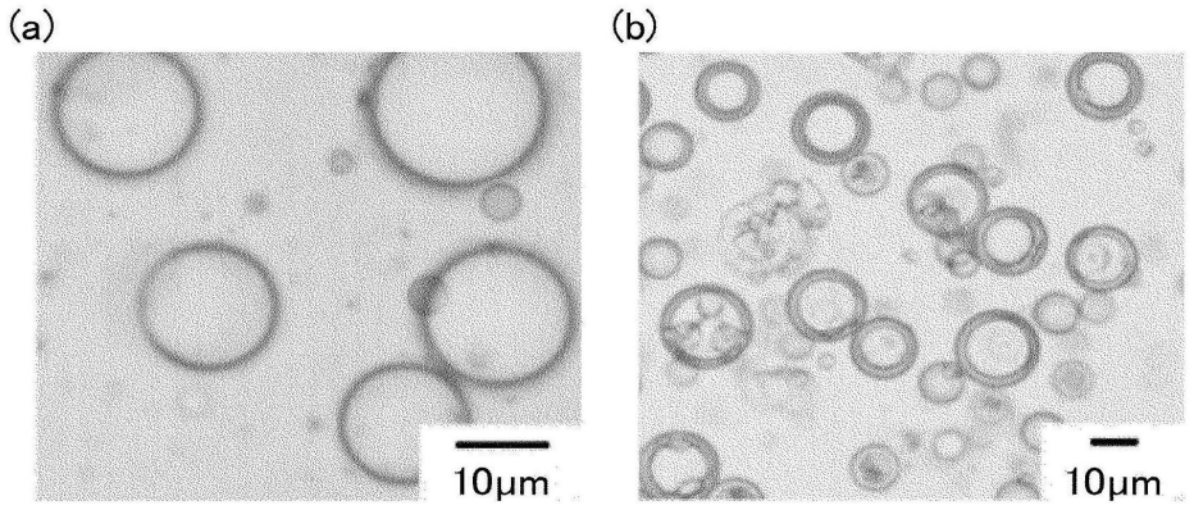


图1

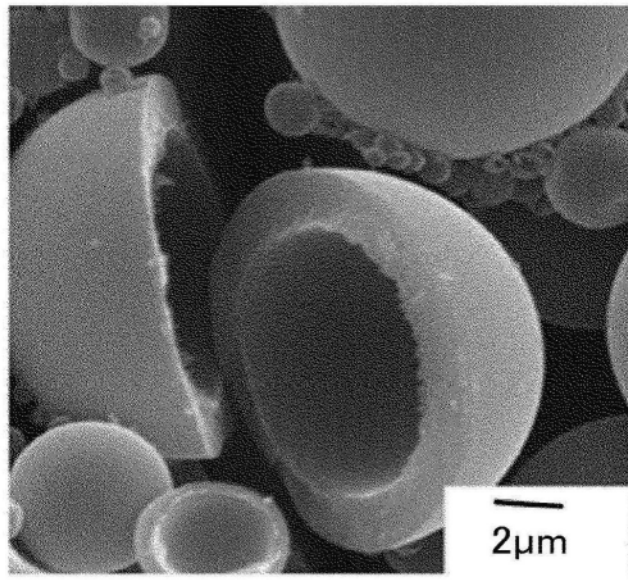


图2

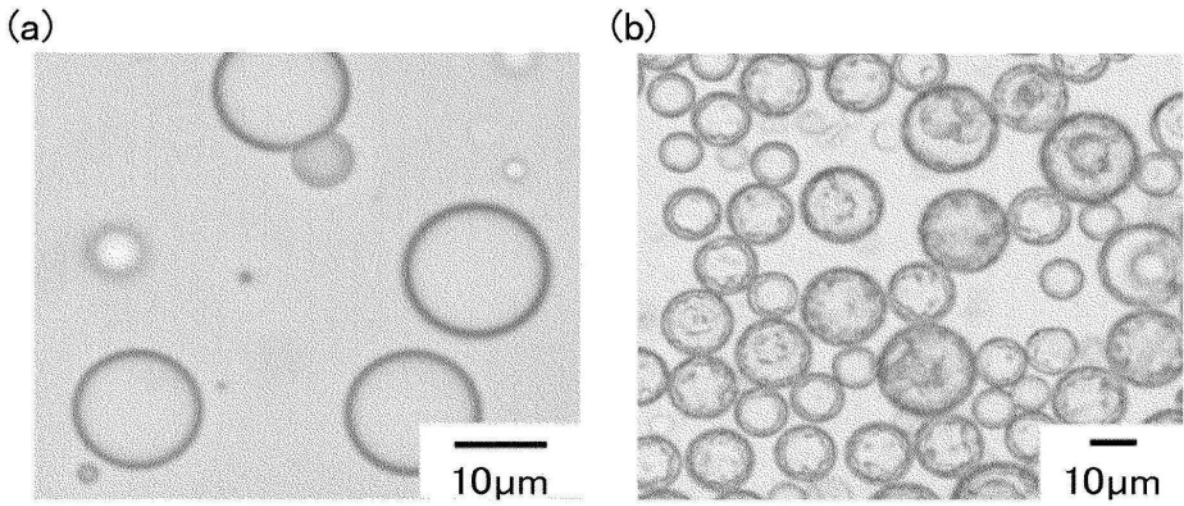


图3

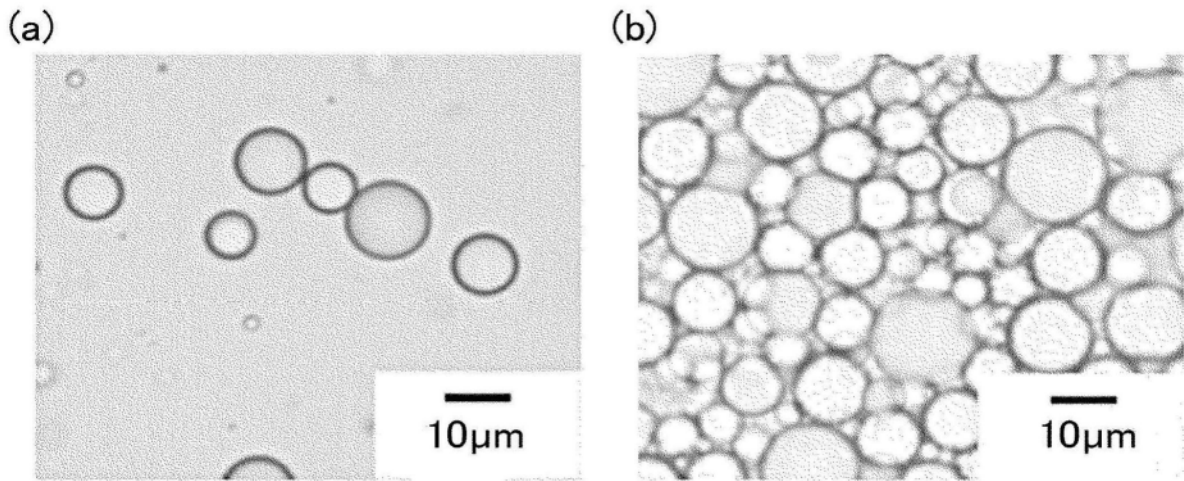


图4

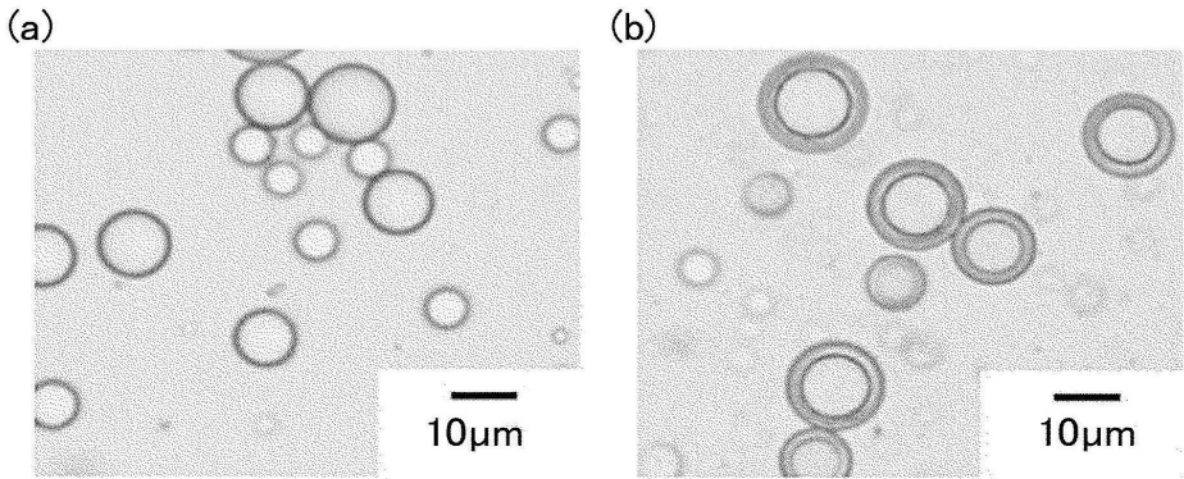


图5

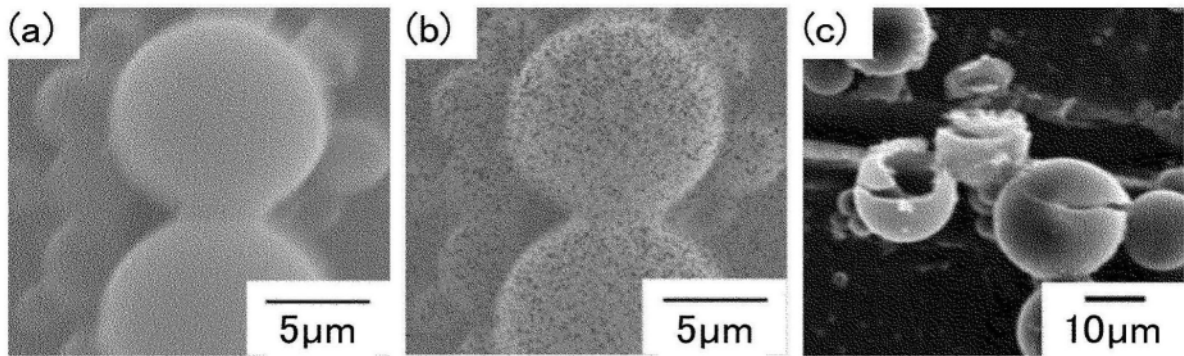


图6

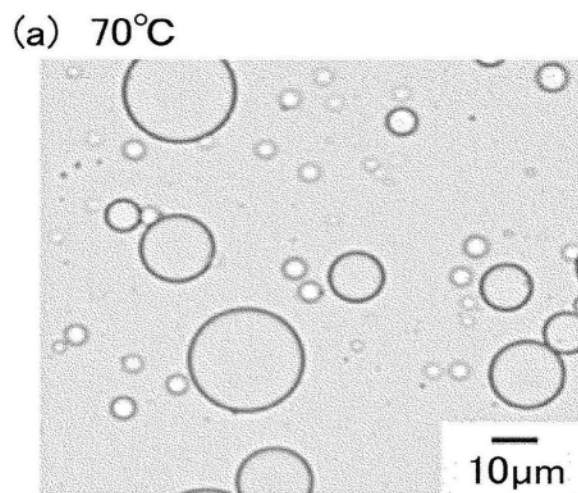


图7

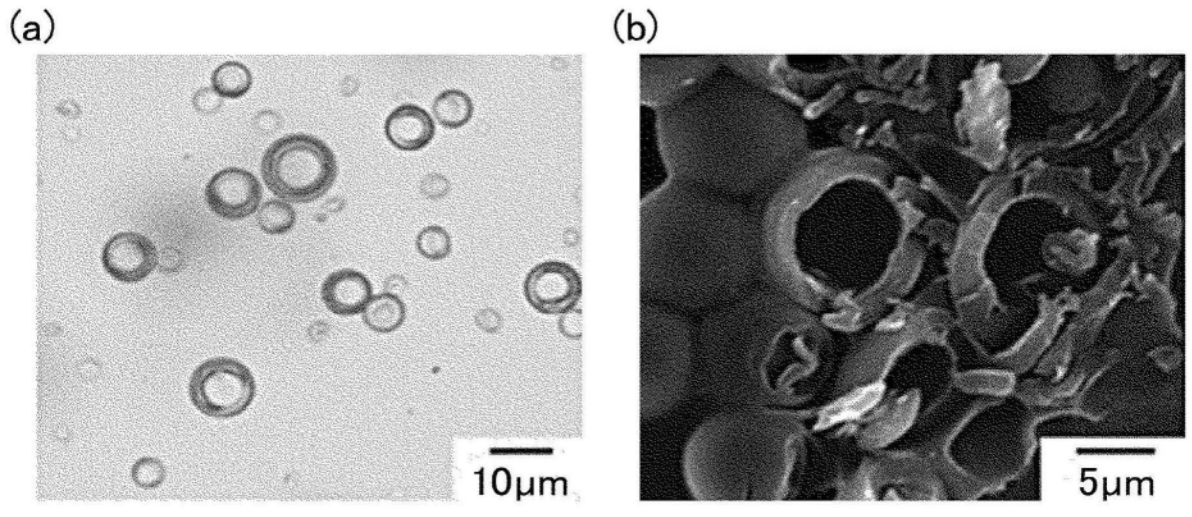


图8

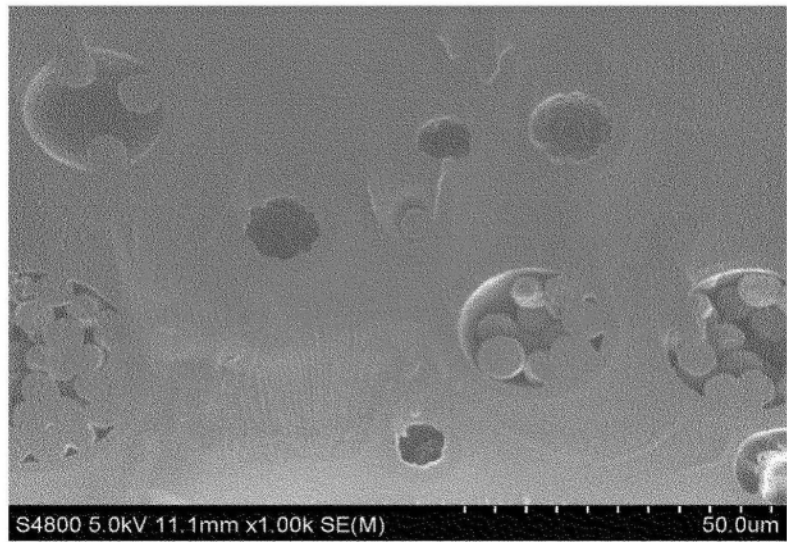


图9

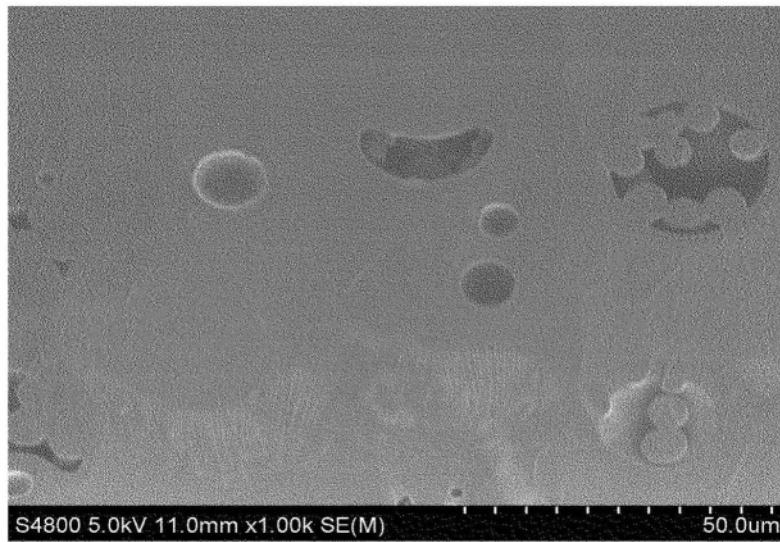


图10

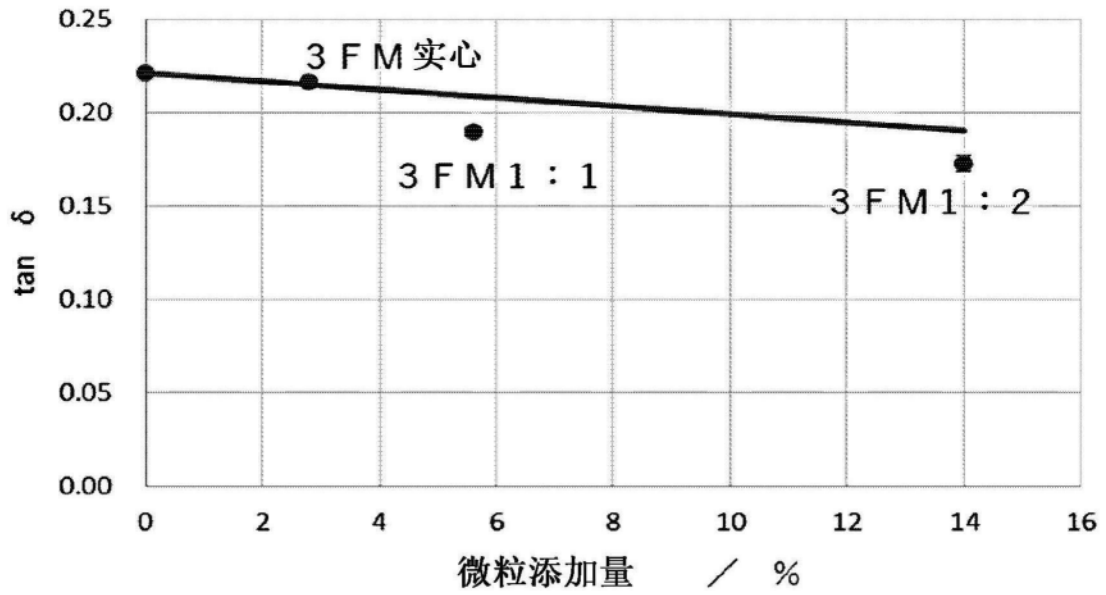


图11