



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1938384 B

(45) 授权公告日 2010.05.26

(21) 申请号 200580009667.7

(22) 申请日 2005.01.25

(30) 优先权数据

016821/2004 2004.01.26 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.09.25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2005/000901 2005.01.25

(87) PCT申请的公布数据

W02005/071014 JA 2005.08.04

(73) 专利权人 JSR 株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 田守功二 渡部康久 西川昭

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 孙秀武 吴娟

(51) Int. Cl.

C08L 101/00 (2006.01)

B05D 5/06 (2006.01)

C08F 265/02 (2006.01)

G02B 5/02 (2006.01)

(56) 对比文件

US 4972000 A, 1990.11.20, 全文.

JP 04-279637 A, 1992.10.05, 全文.

JP 02-140272 A, 1990.05.29, 全文.

US 4427836 A, 1984.01.24, 全文.

审查员 张娜

权利要求书 3 页 说明书 22 页

(54) 发明名称

含中空颗粒的液体状组合物、其制备方法以及光学物品

(57) 摘要

本发明涉及含中空颗粒液体状组合物,该组合物含有:(A)5~70质量%交联中空颗粒,该交联中空颗粒的粒径为0.4 μ m或以上,含有40质量%或以上的不溶于甲苯的成分;(B)95~30质量%反应性稀释剂(B1)和/或有机溶剂(B2)(以上述交联中空颗粒(A)和上述反应性稀释剂(B1)和/或有机溶剂(B2)的合计质量为100质量%);(C)分散剂,该分散剂相对于100质量份交联中空颗粒(A)和反应性稀释剂(B1)和/或有机溶剂(B2)的合计为0~30质量份。本发明提供杂质少、可得到高浊雾值的含中空颗粒液体状组合物、其制备方法以及光学物品。

1. 含中空颗粒液体状组合物,该组合物含有:

(A) 5~70 质量% 交联中空颗粒,该交联中空颗粒的粒径为 0.4~5 μm,含有 40 质量% 或以上的不溶于甲苯的成分,所述交联中空颗粒如下得到:将第 1 聚合性单体 (a) 在水性介质中在 5~120℃ 下乳液聚合,得到第 1 聚合物颗粒 (i) 的分散体,在所得第 1 聚合物颗粒 (i) 5~1000 质量份的存在下,将 100 质量份第 2 聚合性单体 (b) 在水性介质中在 5~120℃ 下经过乳液聚合工序而得到、或者通过聚合物的聚合收缩而得到,其中,所述第 1 聚合性单体 (a) 含有 5~80 质量% (甲基) 丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸或衣康酸 (a-1) 和 20~95 质量% 芳族单体或不饱和羧酸酯 (a-2),上述 (a-1) 和上述 (a-2) 的合计为 100 质量%,所述第 2 聚合性单体 (b) 含有 10~80 质量% 交联性自由基聚合性单体 (b-1)、0~20 质量% (甲基) 丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸或衣康酸 (b-2) 和 0~90 质量% 单烯键式芳族单体或不饱和羧酸酯 (b-3),其中,所述交联性自由基聚合性单体 (b-1) 选自二乙烯基苯、三乙烯基苯、二环戊二烯、丁二烯、异戊二烯、烯丙基缩水甘油基醚、(甲基) 丙烯酸缩水甘油基酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、三羟甲基丙烷三(甲基) 丙烯酸酯、三(甲基) 丙烯酸季戊四醇酯和六(甲基) 丙烯酸二季戊四醇酯的至少一种;

(B) 95~30 质量% 反应性稀释剂 (B1) 和 / 或有机溶剂 (B2),上述交联中空颗粒 (A) 和上述反应性稀释剂 (B1) 和 / 或有机溶剂 (B2) 的合计质量为 100 质量%,所述反应性稀释剂 (B1) 选自二乙烯基苯、三乙烯基苯、二环戊二烯、丁二烯、异戊二烯、烯丙基缩水甘油基醚、(甲基) 丙烯酸缩水甘油基酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、三羟甲基丙烷三(甲基) 丙烯酸酯、三(甲基) 丙烯酸季戊四醇酯和六(甲基) 丙烯酸二季戊四醇酯的至少一种,所述有机溶剂 (B2) 选自水溶性胺类、水溶性二醇醚类、水溶性酮类和水溶性酯类的至少一种;

(C) 分散剂,该分散剂相对于 100 质量份上述交联中空颗粒 (A) 和上述反应性稀释剂 (B1) 和 / 或有机溶剂 (B2) 的合计为 0~30 质量份;

(D) 树脂,该树脂对于 100 质量份上述交联中空颗粒 (A) 为 0.2~1000 质量份,所述树脂选自热固性树脂和热塑性树脂的至少一种,其中所述热固性树脂选自环氧树脂、三聚氰胺树脂和酚醛树脂的至少一种,所述热塑性树脂选自烯烃系树脂、丙烯酸树脂、ABS 树脂和氟化烯烃系树脂的至少一种。

2. 权利要求 1 的含中空颗粒液体状组合物,其中烯烃系树脂选自聚乙烯、聚丙烯和苯乙烯系树脂的至少一种。

3. 权利要求 1 的含中空颗粒液体状组合物,其中上述分散剂 (C) 是下式 (1) 所示化合物:



T^1 是氢原子、碳原子数为 1~18 的烷基或碳原子数 2~18 的链烯基, T^2 为氢原子、磺酸基、磺酸盐基、羧酸基、羧酸盐基、磷酸基、磷酸盐基、氨基或铵基,RO 是碳原子数 3~18 的氧化烯基,E0 表示氧乙烯基;n 为 1~50 的整数,m 为 0~200 的整数,n 个 RO 基是相同种类或不同的多种的 RO 基,n 个 RO 基和 m 个 E0 基为嵌段结合或无规结合。

4. 权利要求 1 的含中空颗粒液体状组合物,其中,含中空颗粒液体状组合物干燥形成 30 μm 厚度的薄膜状时的浊雾值为 30% 或以上。

5. 交联中空聚合物颗粒水分散体的制备方法,该方法具有以下工序:

将第 1 聚合性单体 (a) 在水性介质中在 5~120℃ 下乳液聚合,得到第 1 聚合物颗粒

(i) 的分散体的工序,其中所述第 1 聚合性单体 (a) 含有 5 ~ 80 质量% (甲基)丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸或衣康酸 (a-1) 和 20 ~ 95 质量%可与上述不饱和羧酸 (a-1) 共聚的芳族单体或不饱和羧酸酯 (a-2),上述 (a-1) 和上述 (a-2) 的合计为 100 质量% ;

在 5 ~ 1000 质量份所得上述第 1 聚合物颗粒 (i) 的存在下,将 100 质量份第 2 聚合性单体 (b) 在水性介质中在 5 ~ 120°C 下乳液聚合,得到芯壳状的聚合物颗粒 (ii) 的分散体的工序,其中所述第 2 聚合性单体 (b) 含有 10 ~ 80 质量%交联性自由基聚合性单体 (b-1)、0 ~ 20 质量% (甲基)丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸或衣康酸 (b-2) 和 0 ~ 90 质量%可与上述交联性自由基聚合性单体 (b-1) 共聚的单烯键式芳族单体或不饱和羧酸酯 (b-3),其中,所述交联性自由基聚合性单体 (b-1) 为二乙烯基苯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、三羟甲基丙烷三 (甲基)丙烯酸酯、三 (甲基)丙烯酸季戊四醇酯或六 (甲基)丙烯酸二季戊四醇酯,上述 (b-1)、上述 (b-2)、上述 (b-3) 的合计为 100 质量%,所述芯壳状聚合物颗粒 (ii) 是将上述第 1 聚合物颗粒 (i) 的表层用含有来自上述第 2 聚合性单体 (b) 的第 2 聚合物和未反应的上述第 2 聚合性单体 (b) 的壳层包覆而成的 ;

用氨或胺将所得上述芯壳状聚合物颗粒 (ii) 的分散体的 pH 调节至 7 或以上,中和上述芯壳状聚合物颗粒 (ii) 并使其溶胀,然后使未反应的上述第 2 聚合性单体 (b) 聚合,得到交联中空聚合物颗粒水分散体 (iii) 的工序。

6. 含中空颗粒液体状组合物的制备方法,该方法具有以下工序 :

将第 1 聚合性单体 (a) 在水性介质中在 5 ~ 120°C 下乳液聚合,得到第 1 聚合物颗粒 (i) 的分散体的工序,其中所述第 1 聚合性单体 (a) 含有 5 ~ 80 质量% (甲基)丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸或衣康酸 (a-1) 和 20 ~ 95 质量%可与上述不饱和羧酸 (a-1) 共聚的芳族单体或不饱和羧酸酯 (a-2),上述 (a-1) 和上述 (a-2) 的合计为 100 质量% ;

在 5 ~ 1000 质量份所得上述第 1 聚合物颗粒 (i) 的存在下,将 100 质量份第 2 聚合性单体 (b) 在水性介质中在 5 ~ 120°C 下乳液聚合,得到芯壳状的聚合物颗粒 (ii) 的分散体的工序,其中所述第 2 聚合性单体 (b) 含有 10 ~ 80 质量%交联性自由基聚合性单体 (b-1)、0 ~ 20 质量% (甲基)丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸或衣康酸 (b-2) 和 0 ~ 90 质量%可与上述交联性自由基聚合性单体 (b-1) 共聚的单烯键式芳族单体或不饱和羧酸酯 (b-3),其中,所述交联性自由基聚合性单体 (b-1) 为二乙烯基苯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、三羟甲基丙烷三 (甲基)丙烯酸酯、三 (甲基)丙烯酸季戊四醇酯或六 (甲基)丙烯酸二季戊四醇酯,上述 (b-1)、上述 (b-2)、上述 (b-3) 的合计为 100 质量%,其中所述芯壳状聚合物颗粒 (ii) 是上述第 1 聚合物颗粒 (i) 的表层用含有来自上述第 2 聚合性单体 (b) 的第 2 聚合物和未反应的上述第 2 聚合性单体 (b) 的壳层包覆而成的 ;

用氨或胺将所得上述芯壳状聚合物颗粒 (ii) 的分散体的 pH 调节至 7 或以上,中和上述芯壳状聚合物颗粒 (ii) 并使其溶胀,然后使未反应的上述第 2 聚合性单体 (b) 聚合,得到交联中空聚合物颗粒水分散体 (iii) 的工序 ;

将所得上述交联中空聚合物颗粒水分散体 (iii) 干燥,再分散于反应性稀释剂 (B1-1) 和 / 或有机溶剂 (B2-1) 中,获得含中空颗粒的液体状组合物的工序,所述反应性稀释剂 (B1-1) 选自二乙烯基苯、三乙烯基苯、二环戊二烯、丁二烯、异戊二烯、烯丙基缩水甘油醚、(甲基)丙烯酸缩水甘油基酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、三羟甲基丙烷三 (甲基)丙烯酸酯、三 (甲基)丙烯酸季戊四醇酯和六 (甲基)丙烯酸二季戊四醇酯的至少一种,所述有机溶

剂 (B2-1) 选自水溶性胺类、水溶性二醇醚类、水溶性酮类和水溶性酯类的至少一种。

7. 含中空颗粒液体状组合物的制备方法,该方法具有以下工序:

将第 1 聚合性单体 (a) 在水性介质中在 5 ~ 120°C 下乳液聚合,得到第 1 聚合物颗粒 (i) 的分散体的工序,其中所述第 1 聚合性单体 (a) 含有 5 ~ 80 质量% (甲基)丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸或衣康酸 (a-1)、20 ~ 95 质量%可与上述不饱和羧酸 (a-1) 共聚的芳族单体或不饱和羧酸酯 (a-2),上述 (a-1) 和上述 (a-2) 的合计为 100 质量%;

在 5 ~ 1000 质量份所得上述第 1 聚合物颗粒 (i) 的存在下,将 100 质量份第 2 聚合性单体 (b) 在水性介质中在 5 ~ 120°C 下乳液聚合,得到芯壳状聚合物颗粒 (ii) 的分散体的工序,其中所述第 2 聚合性单体 (b) 含有 10 ~ 80 质量%交联性自由基聚合性单体 (b-1)、0 ~ 20 质量% (甲基)丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸或衣康酸 (b-2) 和 0 ~ 90 质量%可与上述交联性自由基聚合性单体 (b-1) 共聚的单烯键式芳族单体或不饱和羧酸酯 (b-3),其中,所述交联性自由基聚合性单体 (b-1) 为二乙烯基苯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、三羟甲基丙烷三 (甲基)丙烯酸酯、三 (甲基)丙烯酸季戊四醇酯或六 (甲基)丙烯酸二季戊四醇酯,上述 (b-1)、上述 (b-2)、上述 (b-3) 的合计为 100 质量%,所述芯壳状聚合物颗粒 (ii) 是上述第 1 聚合物颗粒 (i) 的表层用含有来自上述第 2 聚合性单体 (b) 的第 2 聚合物和未反应的上述第 2 聚合性单体 (b) 的壳层覆盖而成的;

用氨或胺将所得上述芯壳状聚合物颗粒 (ii) 的分散体的 pH 调节为 7 或以上,中和上述芯壳状聚合物颗粒 (ii) 并使其溶胀,然后使未反应的上述第 2 聚合性单体 (b) 聚合,得到交联中空聚合物颗粒水分散体 (iii) 的工序;

向所得上述交联中空聚合物颗粒水分散体 (iii) 中加入反应稀释剂和 / 或有机溶剂 (B2-1),然后除去水,得到含有中空颗粒的液体状组合物的工序,所述反应性稀释剂 (B1-1) 选自二乙烯基苯、三乙烯基苯、二环戊二烯、丁二烯、异戊二烯、烯丙基缩水甘油醚、(甲基)丙烯酸缩水甘油基酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、三羟甲基丙烷三 (甲基)丙烯酸酯、三 (甲基)丙烯酸季戊四醇酯和六 (甲基)丙烯酸二季戊四醇酯的至少一种,所述有机溶剂 (B2-1) 选自水溶性胺类、水溶性二醇醚类、水溶性酮类和水溶性酯类的至少一种。

8. 光学物品,该光学物品具有透明基材和设置于上述透明基材的表面的权利要求 1 的含中空颗粒液体状组合物的干燥膜,其中所述透明基材为选自玻璃、聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚碳酸酯树脂、丙烯酸类树脂、三乙酰纤维素树脂和降冰片烯系树脂的至少一种。

含中空颗粒的液体状组合物、其制备方法以及光学物品

技术领域

[0001] 本发明涉及含中空颗粒的液体状组合物、其制备方法、以及光学物品。更具体的说,涉及杂质少、可得到高浊雾值的含中空颗粒液体状组合物、其制备方法和光学物品。

背景技术

[0002] 利用中空颗粒的光散射性的光散射性光学物品有:将无机质中空颗粒与电子射线固化型树脂组合而成的合成树脂成型品等(例如参照专利文献1)。但是,无机质中空颗粒与有机树脂的相容性差,有颗粒容易脱落的问题。利用与有机树脂相容性优异的交联中空聚合物颗粒的光散射性光学物品有:含有交联中空聚合物颗粒、表面具有15~30 μm 间距的凹凸面的光学物品等(例如参照专利文献2)。但是,专利文献2所公开的中空颗粒虽然具有一定程度的分散性,但近年来对光学物品中的杂质管理愈发严格,因而人们需求分散性优异的光反射剂。专利文献2中公开的JSR中空颗粒的浊雾值不够,因此必须象上述专利文献2所述,另外形成15~30 μm 间距的凹凸面作为表面。

[0003] 专利文献1:日本特开平7-232131号公报

[0004] 专利文献2:日本特开平6-300905号公报

发明内容

[0005] 本发明鉴于上述问题而完成,其目的在于提供杂质少、可得到高浊雾值的含中空颗粒液体状组合物、其制备方法、以及光学物品。

[0006] 为实现上述目的,本发明提供以下的含中空颗粒液体状组合物、其制备方法、和光学物品。

[0007] [1] 含中空颗粒液体状组合物,该组合物含有5~70质量%(A)交联中空颗粒,该交联中空颗粒的粒径为0.4 μm 或以上,含有40质量%或以上的不溶于甲苯的成分;95~30质量%(B)反应性稀释剂(B1)和/或有机溶剂(B2)(以上述交联中空颗粒(A)和上述反应性稀释剂(B1)和/或有机溶剂(B2)的合计质量为100质量%);(C)分散剂,该分散剂相对于100质量份上述交联中空颗粒(A)和上述反应性稀释剂(B1)和/或有机溶剂(B2)的合计为0~30质量份。

[0008] [2][1]的含中空颗粒液体状组合物,该组合物进一步含有(D)树脂,该树脂相对于100质量份上述交联中空颗粒(A)为0.2~1000质量份。

[0009] [3][2]的含中空颗粒液体状组合物,其中上述树脂(D)为选自热固性树脂、热塑性树脂和光固性树脂的至少一种。

[0010] [4][1]~[3]中任一项的含中空颗粒液体状组合物,其中所述交联中空颗粒(A)的外径为0.4~5 μm 。

[0011] [5][1]~[4]中任一项的含中空颗粒液体状组合物,其中上述分散剂(C)是下式(1)所示化合物:

[0012] $\text{T}^1\text{O}-(\text{RO})_n(\text{EO})_m-\text{T}^2$ (1)

[0013] (T^1 是氢原子、碳原子数为 1 ~ 18 的烷基或碳原子数 2 ~ 18 的链烯基, T^2 为氢原子、磺酸(盐)基、羧酸(盐)基、磷酸(盐)基、氨基或铵基, R0 是碳原子数 3 ~ 18 的氧化烯基, E0 表示氧乙烯基; n 为 1 ~ 50 的整数, m 为 0 ~ 200 的整数, n 个 R0 基包括相同种类或不同的多种, n 个 R0 基和 m 个 E0 基为嵌段结合或无规结合)。

[0014] [6][1] ~ [5] 中任一项的含中空颗粒液体状组合物, 其中上述有机溶剂(B2) 为选自水溶性胺类、水溶性二醇醚类、水溶性酮类和水溶性酯类的至少一种。

[0015] [7][1] ~ [6] 中任一项的含中空颗粒液体状组合物, 其中干燥形成 30 μ m 厚度的薄膜状时的浊雾值为 30%或以上。

[0016] [8] 交联中空聚合物颗粒水分散体的制备方法, 该方法具有以下工序: 将第 1 聚合性单体(a) 在水性介质中乳液聚合, 得到第 1 聚合物颗粒(i) 的分散体的工序, 其中所述第 1 聚合性单体(a) 含有 5 ~ 80 质量% 不饱和羧酸(a-1) 和 20 ~ 95 质量% 可与上述不饱和羧酸(a-1) 共聚的其它自由基聚合性单体(a-2) (以上述不饱和羧酸(a-1) 和上述其它自由基聚合性单体(a-2) 的合计为 100 质量%); 在 5 ~ 1000 质量份所得上述第 1 聚合物颗粒(i) 的存在下, 将 100 质量份第 2 聚合性单体(b) 在水性介质中乳液聚合, 得到芯壳状的聚合物颗粒(ii) 的分散体的工序, 其中所述第 2 聚合性单体(b) 含有 10 ~ 80 质量% 交联性自由基聚合性单体(b-1)、0 ~ 20 质量% 不饱和羧酸(b-2) 和 0 ~ 90 质量% 可与上述交联性自由基聚合性单体(b-1) 共聚的其它自由基聚合性单体(b-3) (以上述交联性自由基聚合性单体(b-1)、上述不饱和羧酸(b-2)、上述其它自由基聚合性单体(b-3) 的合计为 100 质量%), 所述芯壳状聚合物颗粒(ii) 是将上述第 1 聚合物颗粒(i) 的表层用含有来自上述第 2 聚合性单体(b) 的第 2 聚合物和未反应的上述第 2 聚合性单体(b) 的壳层包覆而成的; 用挥发性碱将所得上述芯壳状聚合物颗粒(ii) 的分散体的 pH 调节至 7 或以上, 中和上述芯壳状聚合物颗粒(ii) 并使其溶胀, 然后使未反应的上述第 2 聚合性单体(b) 聚合, 得到交联中空聚合物颗粒水分散体(iii) 的工序。

[0017] [9] 含中空颗粒液体状组合物的制备方法, 该方法具有以下工序: 将第 1 聚合性单体(a) 在水性介质中乳液聚合, 得到第 1 聚合物颗粒(i) 的分散体的工序, 其中所述第 1 聚合性单体(a) 含有 5 ~ 80 质量% 不饱和羧酸(a-1)、20 ~ 95 质量% 可与上述不饱和羧酸(a-1) 共聚的其它自由基聚合性单体(a-2) (以上述不饱和羧酸(a-1) 和上述其它自由基聚合性单体(a-2) 的合计为 100 质量%); 在 5 ~ 1000 质量份所得上述第 1 聚合物颗粒(i) 的存在下, 将 100 质量份第 2 聚合性单体(b) 在水性介质中乳液聚合, 得到芯壳状的聚合物颗粒(ii) 的分散体的工序, 其中所述第 2 聚合性单体(b) 含有 10 ~ 80 质量% 交联性自由基聚合性单体(b-1)、0 ~ 20 质量% 不饱和羧酸(b-2) 和 0 ~ 90 质量% 可与上述交联性自由基聚合性单体(b-1) 共聚的其它自由基聚合性单体(b-3) (以上述交联性自由基聚合性单体(b-1)、上述不饱和羧酸(b-2)、上述其它自由基聚合性单体(b-3) 的合计为 100 质量%), 其中所述芯壳状聚合物颗粒(ii) 是上述第 1 聚合物颗粒(i) 的表层用含有来自上述第 2 聚合性单体(b) 的第 2 聚合物和未反应的上述第 2 聚合性单体(b) 的壳层包覆而成的; 用挥发性碱将所得上述芯壳状聚合物颗粒(ii) 的分散体的 pH 调节至 7 或以上, 中和上述芯壳状聚合物颗粒(ii) 并使其溶胀, 然后使未反应的上述第 2 聚合性单体(b) 聚合, 得到交联中空聚合物颗粒水分散体(iii) 的工序; 将所得上述交联中空聚合物颗粒水分散体(iii) 干燥, 再分散于反应性稀释剂(B1-1) 和 / 或有机溶剂(B2-1) 中, 获得含中空颗粒的液体状

组合物的工序。

[0018] [10] 含中空颗粒液体状组合物的制备方法,该方法具有以下工序:将第1聚合性单体(a)在水性介质中乳液聚合,得到第1聚合物颗粒(i)的分散体的工序,其中所述第1聚合性单体(a)含有5~80质量%不饱和羧酸(a-1)、20~95质量%可与上述不饱和羧酸(a-1)共聚的其它自由基聚合性单体(a-2)(以上述不饱和羧酸(a-1)和上述其它自由基聚合性单体(a-2)的合计为100质量%);在5~1000质量份所得上述第1聚合物颗粒(i)的存在下,将100质量份第2聚合性单体(b)在水性介质中乳液聚合,得到芯壳状聚合物颗粒(ii)的分散体的工序,其中所述第2聚合性单体(b)含有10~80质量%交联性自由基聚合性单体(b-1)、0~20质量%不饱和羧酸(b-2)和0~90质量%可与上述交联性自由基聚合性单体(b-1)共聚的其它自由基聚合性单体(b-3)(以上述交联性自由基聚合性单体(b-1)、上述不饱和羧酸(b-2)、上述其它自由基聚合性单体(b-3)的合计为100质量%),所述芯壳状聚合物颗粒(ii)是上述第1聚合物颗粒(i)的表层用含有来自上述第2聚合性单体(b)的第2聚合物和未反应的上述第2聚合性单体(b)的壳层覆盖而成的;用挥发性碱将所得上述芯壳状聚合物颗粒(ii)的分散体的pH调节为7或以上,中和上述芯壳状聚合物颗粒(ii)并使其溶胀,然后使未反应的上述第2聚合性单体(b)聚合,得到交联中空聚合物颗粒水分散体(iii)的工序;向所得上述交联中空聚合物颗粒水分散体(iii)中加入反应稀释剂(B1-1)和/或有机溶剂(B2-1),然后除去水,得到含有中空颗粒的液体状组合物的工序。

[0019] [11] 光学物品,该光学物品具有透明基材和设置于上述透明基材的表面的[1]~[7]中任一项的含中空颗粒液体状组合物的干燥膜。

[0020] [12][11]的光学物品,其中所述透明基材为选自玻璃、聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚碳酸酯树脂、丙烯酸类树脂、三乙酰纤维素树脂和降冰片烯系树脂的至少一种。

[0021] 本发明的含中空颗粒液体状组合物中,所含的交联中空颗粒的粒径大,在有机溶剂中的分散性好,因此可以防止由于交联中空颗粒分散性差而凝聚形成的杂质,含中空颗粒液体状组合物中的杂质减少。另外交联中空颗粒的粒径大,杂质含量少,因此干燥形成薄膜状时浊雾值高。将本发明的含中空颗粒液体状组合物涂布于无机玻璃等透明基材并形成膜时,可得到浊雾值高的光学物品。

[0022] 通过本发明的含中空颗粒液体状组合物的制备方法,可得到含有粒径大的交联中空颗粒、杂质少的含中空颗粒液体状组合物。

具体实施方式

[0023] 以下具体说明实施本发明的最佳方案(以下可称为“实施方案”),但本发明并不受以下实施方案的限定,只要不脱离本发明的宗旨,基于本领域技术人员的常规知识,可以适当进行设计的变更、改良等。

[0024] 本发明的含中空颗粒液体状组合物的一个实施方案是:含中空颗粒液体状组合物,其含有5~70质量%交联中空颗粒(A),该交联中空颗粒的粒径为0.4 μ m或以上,含有40质量%或以上的不溶于甲苯的成分;95~30质量%(B)反应性稀释剂(B1)和/或有机溶剂(B2)(以上述交联中空颗粒(A)和上述反应性稀释剂和/或有机溶剂(B)的合计质量为100质量%);相对于100质量份上述交联中空颗粒(A)和上述反应性稀释剂(B1)和/

或有机溶剂 (B2) 的合计, 为 0 ~ 30 质量份的分散剂 (C)。通过上述构成, 形成杂质少、并且形成薄膜状时可得到高浊雾值 (以下可简称为“浊雾值”) 的含中空颗粒液体状组合物。也就是说, 所含的交联中空颗粒的粒径大, 在有机溶剂中的分散性好, 因此可以防止由于交联中空颗粒的分散性差而凝聚形成杂质, 含中空颗粒液体状组合物中的杂质减少。另外, 交联中空颗粒的粒径大, 杂质含量少, 因此干燥形成薄膜状时浊雾值高。

[0025] 这里, 杂质是指由于中空颗粒的分散性不足而产生的中空颗粒的凝聚体, 通常是具有中空颗粒的体积平均粒径 (外径) 10 倍或以上直径的固体, 可通过光学显微镜在光学物品的涂膜中观察到。光学物品中存在杂质, 则出现光学性不均匀 (亮点 (glow points)), 在涂布含有中空颗粒的液体状组合物后, 如果再上涂其它涂层剂, 则会产生条纹。光学物品中的杂质优选为每 10cm^2 为 10 个或以下, 进一步优选 2 个或以下, 最优选低于 1 个。

[0026] 不溶于甲苯的成分是指将含中空颗粒液体状组合物中所含的交联中空颗粒 (A) 溶解于甲苯时, 不溶解并残留的成分。通过以下方法进行测定。

[0027] (不溶于甲苯的成分的测定法)

[0028] 使用离心分离器, 以 15000rpm 将含中空颗粒液体状组合物离心分离 30 分钟, 得到中空颗粒的沉淀物, 将该沉淀物用真空干燥器在 25°C 干燥 24 小时, 得到干燥的中空颗粒。取约 1g 该干燥的中空颗粒, 精密称量 (w_1 g), 浸泡在 100mL 的甲苯中, 在 80°C 搅拌 6 小时, 然后用离心分离器以 15000rpm 离心分离 30 分钟, 取分离液的一部分 (v mL), 然后蒸发干燥固化, 称量所得残留固体成分 (可溶于甲苯的成分 (w_2 g)), 通过下式 (2) 计算不溶于甲苯的成分。不溶于甲苯的成分 (质量%) = $((w_1 - w_2 \times (100/v)) / w_1) \times 100$ (2)

[0029] 如上所述, 交联中空颗粒 (A) 中含有的不溶于甲苯的成分为 40 质量%或以上, 优选 60 质量%或以上, 进一步优选 80 质量%或以上。低于 40 质量%, 则膜形成后的浊雾值低, 并且容易产生杂质。

[0030] 为了提高浊雾值以及使分散性良好, 本实施方案的含中空颗粒液体状组合物所含的交联中空颗粒 (A) 的外径优选为 $0.4 \sim 5 \mu\text{m}$ 。外径进一步优选 $0.4 \sim 4 \mu\text{m}$, 特别优选 $0.4 \sim 3 \mu\text{m}$, 最优选 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ 。

[0031] 本实施方案的含中空颗粒液体状组合物中, 所含的反应性稀释剂 (B1) 和 / 或有机溶剂 (B2) 中, 反应性稀释剂 (B1) 可以是苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、二乙烯基苯、三乙烯基苯、二异丙烯基苯、邻氯苯乙烯、间氯苯乙烯、对氯苯乙烯、1,1-二苯基乙烯、对甲氧基苯乙烯、N,N-二甲基-对氨基苯乙烯、N,N-二乙基-对氨基苯乙烯、乙烯基吡啶等乙烯基芳族化合物; (甲基) 丙烯腈、 α -氯丙烯腈、 α -氯甲基丙烯腈、 α -甲氧基丙烯腈、 α -乙氧基丙烯腈、巴豆腈、肉桂腈、衣康二腈、马来二腈、富马二腈等不饱和腈类; (甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸正丙酯、(甲基) 丙烯酸异丙酯、(甲基) 丙烯酸正丁酯、(甲基) 丙烯酸异丁酯、(甲基) 丙烯酸仲丁酯、(甲基) 丙烯酸叔丁酯、(甲基) 丙烯酸正戊酯、(甲基) 丙烯酸异戊酯、(甲基) 丙烯酸戊酯、(甲基) 丙烯酸己酯、(甲基) 丙烯酸庚酯、(甲基) 丙烯酸正辛酯、(甲基) 丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基) 丙烯酸辛酯、(甲基) 丙烯酸壬酯、(甲基) 丙烯酸癸酯、(甲基) 丙烯酸异癸酯、(甲基) 丙烯酸十一烷基酯、(甲基) 丙烯酸十二烷基酯、(甲基) 丙烯酸月桂基酯、(甲基) 丙烯酸硬脂基酯、(甲基) 丙烯酸异硬脂基酯、(甲基) 丙烯酸 2-甲氧基乙酯、(甲基) 丙烯酸 2-乙氧基乙酯、(甲基) 丙烯酸 2-(正丁氧

基) 乙酯等 (甲基) 丙烯酸酯类; (甲基) 丙烯酸 2,2,2-三氟乙酯、(甲基) 丙烯酸 2,2,3,3,3-五氟丙酯、(甲基) 丙烯酸 2-(全氟丁基) 乙酯、(甲基) 丙烯酸 2-(全氟己基) 乙酯、(甲基) 丙烯酸 2-(全氟辛基) 乙酯、(甲基) 丙烯酸 2-(全氟癸基) 乙酯等含氟 (甲基) 丙烯酸酯类; 巴豆酸甲酯、巴豆酸乙酯、巴豆酸丙酯、巴豆酸丁酯、肉桂酸甲酯、肉桂酸乙酯、肉桂酸丙酯、肉桂酸丁酯等不饱和羧酸酯类; (甲基) 丙烯酸 2-羟基乙酯、(甲基) 丙烯酸 2-羟基丙酯、(甲基) 丙烯酸 3-羟基丙酯、(甲基) 丙烯酸 2-羟基丁酯等含羟基 (甲基) 丙烯酸酯类; 聚乙二醇、聚丙二醇等聚亚烷基二醇的 (甲基) 丙烯酸单酯类; (甲基) 丙烯酸氰基乙酯、(甲基) 丙烯酸氰基丙酯等含氰基 (甲基) 丙烯酸酯类; (甲基) 丙烯酸 2-苯氧基乙酯、(甲基) 丙烯酸 2-苯氧基丙酯、(甲基) 丙烯酸 3-苯氧基丙酯等 (甲基) 丙烯酸芳氧基烷基酯类; 甲氧基聚乙二醇、乙氧基聚乙二醇、甲氧基聚丙二醇、乙氧基聚丙二醇等烷氧基聚亚烷基二醇的 (甲基) 丙烯酸单酯类; 苯氧基聚乙二醇、苯氧基聚丙二醇等芳氧基聚亚烷基二醇的 (甲基) 丙烯酸单酯类; 乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇等亚烷基二醇的 (甲基) 丙烯酸二酯类; 聚乙二醇、聚丙二醇等聚亚烷基二醇 (亚烷基二醇单元数例如为 2-23) 的 (甲基) 丙烯酸二酯; 两末端羟基聚丁二烯、两末端羟基聚异戊二烯、两末端羟基丁二烯-丙烯酸共聚物、两末端羟基聚己内酯等两末端具有羟基的聚合物的 (甲基) 丙烯酸二酯类; 甘油、1,2,4-丁三醇、三羟甲基链烷 (链烷的碳原子数例如为 1-3)、四羟甲基链烷 (链烷的碳原子数例如为 1-3)、季戊四醇等三元或以上的多元醇的 (甲基) 丙烯酸二酯、(甲基) 丙烯酸三酯或 (甲基) 丙烯酸四酯等 (甲基) 丙烯酸酯低聚物类; 三元或以上的多元醇的聚亚烷基二醇加成物的 (甲基) 丙烯酸三酯或 (甲基) 丙烯酸四酯等 (甲基) 丙烯酸酯低聚物类; 1,4-环己二醇、1,4-苯二醇、1,4-二羟基乙基苯等环式多元醇的 (甲基) 丙烯酸酯低聚物类; 聚酯 (甲基) 丙烯酸酯、环氧基 (甲基) 丙烯酸酯、氨基甲酸乙酯 (甲基) 丙烯酸酯、醇酸树脂 (甲基) 丙烯酸酯、有机硅树脂 (甲基) 丙烯酸类树脂、螺烷树脂 (甲基) 丙烯酸酯等 (甲基) 丙烯酸酯低聚物预聚物类; (甲基) 丙烯酸、巴豆酸、肉桂酸、衣康酸、衣康酸酐、马来酸、马来酸酐、富马酸、柠康酸、中康酸等不饱和羧酸类; 衣康酸、马来酸、富马酸、柠康酸、中康酸等不饱和多元羧酸的一甲基酯、一乙酯、一丙酯、一丁酯、一己酯、一辛酯等含游离羧基的酯类; 衣康酸、马来酸、富马酸、柠康酸、中康酸等不饱和多元羧酸的二甲酯、二乙酯、二丙酯、二丁酯、二己酯、二辛酯等多元酯类; (甲基) 丙烯酰胺、N-羟基甲基 (甲基) 丙烯酰胺、N-(2-羟基乙基) (甲基) 丙烯酰胺、N,N-双(2-羟基乙基) (甲基) 丙烯酰胺、N,N'-亚甲基双 (甲基) 丙烯酰胺、N,N'-亚乙基双 (甲基) 丙烯酰胺、N,N'-亚己基双 (甲基) 丙烯酰胺、N,N-二甲基 (甲基) 丙烯酰胺、二乙基 (甲基) 丙烯酰胺、巴豆酰胺、肉桂酰胺等不饱和酰胺类; 乙酸乙烯酯、丙烯酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、己酸乙烯酯、有支链的烷烃羧酸乙烯酯 (バーサチック酸ビニル)、硬脂酸乙烯酯等羧酸乙烯酯类, 还可以使用二环戊二烯、丁二烯、异戊二烯、烯丙基缩水甘油基醚、(甲基) 丙烯酸缩水甘油酯等自由基聚合性单体。还有 N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、乙烯基咪唑、乙烯基苯酚等乙烯基单体; (甲基) 丙烯酸异冰片基酯、(甲基) 丙烯酸冰片基酯、(甲基) 丙烯酸三环癸酯、(甲基) 丙烯酸二环戊基酯、(甲基) 丙烯酸二环戊烯基酯、(甲基) 丙烯酸环己酯、(甲基) 丙烯酸苜蓿基酯、(甲基) 丙烯酸 4-丁基环己酯、丙烯酰基吗啉、(甲基) 丙烯酸四氢糠基酯、(甲基) 丙烯酸丁氧基乙酯、(甲基) 丙烯酸乙氧基二甘醇酯、(甲基) 丙烯酸甲氧基乙二醇酯、(甲基) 丙烯酸二甲

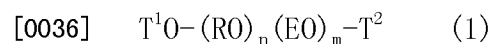
基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸 7-氨基-3,7-二甲基辛酯、(甲基)丙烯酸乙基二甘醇酯、二(甲基)丙烯酸四甘醇酯、(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷三氧基乙酯、(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷三氧基丙酯、双丙酮(甲基)丙烯酰胺、异丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、叔辛基(甲基)丙烯酰胺、辛基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、羟基丁基乙烯基醚、月桂基乙烯基醚、鲸蜡基乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基醚、乙烯基醚、N,N-二甲基氨基丙基烯丙基酰胺等。它们可以以单体的状态使用,也可以以低聚物的形式使用。

[0032] 其中,如果使用二乙烯基苯、三乙烯基苯、二环戊二烯、丁二烯、异戊二烯、烯丙基缩水甘油醚、(甲基)丙烯酸缩水甘油基酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、六(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯等交联性自由基聚合性单体,再加入热聚合引发剂或光聚合引发剂,即可以作为所谓的无溶剂型光散射性涂层材料使用。它们可以以单独一种或将两种或以上组合使用。

[0033] 本实施方案的含中空颗粒液体状组合物中,所含的反应稀释剂(B1)和/或有机溶剂(B2)中,有机溶剂(B2)优选为选自水溶性胺类、水溶性二醇醚类、水溶性酮类和水溶性酯类的至少一种。通过使用上述溶剂,可以有效地分散交联性中空颗粒,安全性、涂布性也优异。

[0034] 本实施方案的含中空颗粒液体状组合物中,相对于 100 质量份交联中空颗粒(A)和反应性稀释剂(B1)和/或有机溶剂(B2)的合计,分散剂(C)含有 0~30 质量份,优选含有 1~25 质量份,进一步优选含有 2~20 质量份。如果比 30 质量份多,则干燥后分散剂(C)渗漏,可能出现光学性不均匀的问题。

[0035] 本实施方案的含中空颗粒液体状组合物中所含的分散剂(C)优选为下式(1)所示的化合物。由此,交联中空颗粒(A)的分散性显著提高。



[0037] (T^1 为氢原子、碳原子数 1~18 的烷基或碳原子数 2~18 的链烯基, T^2 为氢原子、磺酸(盐)基、羧酸(盐)基、磷酸(盐)基、氨基或铵基,RO 为碳原子数 3~18 的氧化烯基,E0 表示氧乙烯基;n 为 1~50 的整数,m 为 0~200 的整数,n 个 RO 基由相同种类或多个不同的种类形成(即,可以存在 n 个相同的 RO 基,也可以存在不同种类的 RO(例如 R^1O 、 R^2O 、 R^3O 等),但总数为 n 个),n 个 RO 基和 m 个 EO 基可以是嵌段结合或无规结合)。

[0038] 上述 n 个 RO 基和 m 个 EO 基为嵌段结合时,RO 基和 EO 基的排列顺序可以是任意的。

[0039] 本实施方案的含中空颗粒液体状组合物进一步优选含有树脂(D)。所含的树脂(D)优选为选自热固性树脂、热塑性树脂和光固性树脂的至少一种。通过使用这些树脂,在将本实施方案的含中空颗粒液体状组合物涂布于透明基材等上并干燥时,可以良好地形成膜,可以提高作为光学物品使用时的浊雾值。树脂(D)的更具体例子可以与后述本发明的含中空颗粒液体状组合物的制备方法实施方案中使用的树脂(D)同样。关于树脂(D)与交联中空颗粒(A)的比例,相对于 100 质量份交联中空颗粒(A),树脂(D)的量优选为 0.2~1000 质量份,进一步优选 0.3~10 质量份。树脂(D)的量低于 0.2 质量份,则涂膜的强度可能变差,超过 1000 质量份,则浊雾值可能降低。

[0040] 本实施方案的含中空颗粒液体状组合物优选形成为 30 μ m 厚度的薄膜状,干燥

时的浊雾值为 30%或以上,进一步优选 40%或以上,更进一步优选 50%或以上,特别优选 60%或以上,最优选 70%或以上。比 30%低,则制成光学物品时的光散射性不足。在本实施方案的含中空颗粒液体状组合物形成薄膜状时的光散射性主要是由于形成交联中空颗粒 (A) 的外周的聚合物部分(壳层)和其内部的中空(气体)部分的折射率的差大而产生,不过,从提高光散射性的角度考虑,更优选上述聚合物部分与形成薄膜状时作为基材的交联中空颗粒 (A) 周围的树脂部分的折射率也存在差。

[0041] 下面对本发明的含中空颗粒的液体状组合物的制备方法的实施方案进行说明。

[0042] 本实施方案的含中空颗粒液体状组合物的制备方法是:将特定的单体(第 1 聚合性单性)(a)在水性介质中乳液聚合,制备第 1 聚合物颗粒(i)的分散体,接着制备芯壳状的聚合物颗粒(ii)的分散体,该芯壳状的聚合物颗粒(ii)是第 1 聚合物颗粒(i)的表层被含有来自特定的第 2 聚合性单体(b)的第 2 聚合物和未反应的第 2 聚合性单体(b)的壳层包覆而成的,接着通过挥发性碱将芯壳状聚合物颗粒(ii)的分散体的 pH 调节至 7 或以上(换算为 25°C 时的值),中和芯壳状聚合物颗粒(ii)并使其溶胀,制备交联中空聚合物颗粒水分散体(iii),将交联中空聚合物颗粒水分散体(iii)干燥,再分散于(B)成分(反应性稀释剂(B1)和/或有机溶剂(B2)),或者通过交联中空聚合物颗粒水分散体(iii)的溶剂置换,得到含中空颗粒液体状组合物。以下对本实施方案的制备方法的各工序进行具体说明。

[0043] (第 1 聚合物颗粒(i)的分散体的制备)

[0044] 本实施方案中,首先将第 1 聚合性单性(a)在水性介质中乳液聚合,由此制备第 1 聚合物颗粒(i)的分散体,其中所述第 1 聚合性单性(a)含有不饱和羧酸(a-1)(以下可称为“单体(a-1)”)和自由基聚合性单体(a-2)(以下可称为“单体(a-2)”)。水性介质可使用水。

[0045] 单体(a-1)例如有(甲基)丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、衣康酸等一或二羧酸,上述二羧酸的酸酐。其中,从颗粒的稳定性角度考虑,优选(甲基)丙烯酸、衣康酸等。其中进一步优选甲基丙烯酸。它们可以使用单独一种或将两种或以上组合使用。单体(a-2)例如有(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 2-乙基己酯等不饱和羧酸酯,苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等芳族单体,(甲基)丙烯腈、乙酸乙烯酯、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺等。其中,优选不饱和羧酸酯,特别优选单体(a-2)的 50 质量%或以上为不饱和羧酸酯。不饱和羧酸酯低于单体(a-2)的 50 质量%,则中空颗粒形状歪斜,中空率不能提高。还可以使用丁二烯、异戊二烯、二乙烯基苯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯等交联性单体,其优选的混合量为第 1 聚合性单体(a)合计的 0~5 质量%,进一步优选 0.2~2 质量%。交联性单体的比例比单体(a)的 50 质量%多,则通过挥发性碱进行的溶胀不充分,浊雾值降低,不优选。

[0046] 第 1 聚合性单体(a)中的单体(a-1)和单体(a-2)的混合量为 5~80 质量%单体(a-1)和 20~95 质量%单体(a-2),优选 10~60 质量%单体(a-1)和 40~90 质量%单体(a-2),进一步优选 20~50 质量%单体(a-1)和 50~80 质量%单体(a-2)。单体(a-1)的比例低于 5 质量%,则通过挥发性碱进行的溶胀性不足,浊雾值低,不优选。单体(a-1)的比例超过 80 质量%,则第 1 聚合物颗粒(i)的聚合稳定性下降,表层难以被后述的来自第 2 聚合性单体(b)的聚合物均匀包覆,中空颗粒的形状歪斜,不优选。

[0047] 将上述第 1 聚合性单体 (a) 在水性介质中乳液聚合的方法没有特别限制,例如可以是将单体一次性添加进行聚合,也可以是连续添加进行聚合,为了稳定性良好地获得均匀粒径的颗粒,优选后者。第 1 聚合物颗粒 (i) 的制备可以一步聚合,也可以是两步或以上多步聚合。还可以在种子颗粒的存在下使第 1 聚合性单体 (a) 进行种子乳液聚合,特别是种子 (シード) 颗粒可以稳定性良好地获得与第 1 聚合性单体 (a) 的 SP 值 (溶度参数) 接近的均匀粒径的颗粒,因此优选。乳化剂例如有阴离子性表面活性剂、非离子性表面活性剂、阳离子性表面活性剂、两性表面活性剂、有机悬浮保护剂等,其中从颗粒稳定性考虑,优选阴离子性表面活性剂、非离子性表面活性剂、有机悬浮保护剂。也可以使用分子中具有自由基聚合性不饱和键的乳化剂,即反应性乳化剂。这些乳化剂可以使用单独一种或将两种或以上组合使用。

[0048] 阴离子性表面活性剂例如有:松香酸钾、松香酸钠等松香酸盐,油酸钾,月桂酸钾、月桂酸钠、硬脂酸钠、硬脂酸钾等脂肪酸钠盐或钾盐,月桂基硫酸钠等脂族醇的硫酸酯盐,十二烷基苯磺酸钠等烷基烯丙基磺酸等。

[0049] 非离子性表面活性剂例如有:聚氧化烯的烷基酯、烷基醚、烷基苯基醚等。还可以使用后述式 (1) 所示的分散剂 (C) 作为乳化剂。

[0050] 有机悬浮保护剂例如有:聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚乙烯基磺酸、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇等浸水性合成高分子物质,明胶、水溶性淀粉等天然亲水性高分子物质,羧甲基纤维素等亲水性半合成高分子物质等。

[0051] 反应性乳化剂的例子有一个分子中具有作为自由基反应性基团的烯键式不饱和基团,作为亲水基团的聚氧化烯基、磺酸基、硫酸基,作为疏水基团的烷基的乳化剂。所述反应性乳化剂的市售品例如有:“ラテムル S-180A”“ラテムル PD-104”[花王公司制造]、“エレミノール JS-2”[三洋化成公司制造]、“アクアロン HS-10”、“アクアロン BC-10”“アクアロン KH-10”[第一工业制药公司制造]、“アデカリアソープ SE-10N”“アデカリアソープ SR-10”[旭电化工业公司制造]等阴离子性反应性乳化剂;“アクアロン RS-20”[第一工业制药公司制造]、“アデカリアソープ NE-20”“アデカリアソープ NR-20”[旭电化工业公司制造]等非离子性反应性乳化剂。

[0052] 单体 (a-1) 和单体 (a-2) 的聚合是自由基聚合,通过规定的聚合引发剂引发聚合。聚合引发剂例如有:还原性引发剂,过硫酸钾、过硫酸铵等过硫酸盐,偶氮二异丁腈、过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰等,其中所述还原性引发剂由以氢过氧化枯烯、过氧化氢二异丙苯、对萘烷过氧化氢、过氧化氢叔丁基等为代表的有机过氧化氢类和以含糖焦磷酸配方、次硫酸盐配方、含糖焦磷酸配方 / 次硫酸盐配方的混合配方、甲醛树脂配方等为代表的还原剂组合而成。其中,从颗粒的稳定性和粒径的均匀性角度考虑,优选过硫酸钾、过硫酸铵等过硫酸盐,偶氮二异丁腈,过氧化苯甲酰。还可根据需要,将还原剂组合使用。

[0053] 本实施方案中,进行乳液聚合时,可以根据需要使用聚合链转移剂、螯合剂、无机电解质等。聚合链转移剂具体例如有:辛硫醇、正十二烷硫醇、叔十二烷硫醇、正十六烷硫醇、正十四烷硫醇、叔十四烷硫醇、正辛基硫甘醇等硫醇类;二硫化黄原酸二甲基酯、二硫化黄原酸二乙基酯、二硫化黄原酸二异丙基酯等二硫化黄原酸酯类;二硫化四甲基秋兰姆、二硫化四乙基秋兰姆、二硫化四丁基秋兰姆等二硫化秋兰姆类;氯仿、四氯化碳、溴乙烯等卤代烃类;五苯基乙烷、 α -甲基苯乙烯二聚物等烃类;以及丙烯醛、甲基丙烯醛、烯丙基醇、

2-乙基己基硫基乙醇酸酯、萘品油烯、 α -萘品烯、 γ -萘品烯、二戊烯等。它们可以单独或将两种或以上组合使用。其中优选使用硫醇类、 α -甲基苯乙烯二聚物等。螯合剂例如可使用乙二胺四乙酸、次氨基三乙酸酯、二亚乙基三胺五乙酸、羟基乙基乙二胺三乙酸等，无机电解质可以使用碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸铵、硫酸钠、硫酸钾、硫酸铵等。

[0054] 聚合温度优选 5 ~ 120°C，进一步优选 50 ~ 100°C。低于 5°C，则不饱和羧酸的反应性低，颗粒不稳定，而超过 120°C，颗粒也不稳定。

[0055] 以上所得第 1 聚合物颗粒 (i) 为后述的碱溶胀性芯颗粒，第 1 聚合物颗粒 (i) 的粒径优选 0.1 ~ 2 μ m、进一步优选 0.2 ~ 2 μ m。重均分子量优选 1,000 ~ 50,000，进一步优选 2,000 ~ 20,000。

[0056] (芯壳状的聚合物颗粒 (ii) 的分散体的制备)

[0057] 本实施方案中，在制备第 1 聚合物颗粒 (i) 后，在 5 ~ 1000 质量份第 1 聚合物颗粒 (i) 存在下，使 100 质量份第 2 聚合性单体 (b) 在水性溶剂中乳液聚合，制备芯壳状的聚合物颗粒 (ii) 的分散体。其中所述第 2 聚合性单体 (b) 含有 10 ~ 80 质量% 交联性自由基聚合性单体 (b-1) (以下可称为“单体 (b-1)”)、0 ~ 20 质量% 不饱和羧酸 (b-2) (以下可称为“单体 (b-2)”) 以及 0 ~ 90 质量% 可与单体 (b-1) 共聚的自由基聚合性单体 (b-3) (以下可称为“单体 (b-3)”)，所述芯壳状聚合物颗粒 (ii) 是在第 1 聚合物颗粒 (i) 的表层覆盖有含有来自第 2 聚合性单体 (b) 的第 2 聚合物和未反应的第 2 聚合性单体 (b) 的壳层而成的。

[0058] 单体 (b-1) 可以使用二乙烯基苯、三乙烯基苯、二环戊二烯、丁二烯、异戊二烯、烯丙基缩水甘油基醚、(甲基)丙烯酸缩水甘油基酯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、六(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯等交联性自由基聚合性单体。使用交联性自由基聚合性单体 (b-1)，这可以在热或机械性应力或者通过溶剂、化学药品进行溶胀、分解等时仍然保持最终所得的中空颗粒的形状，因此优选，并且结果可以体现高浊雾值，特别优选二乙烯基苯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯。其混合量为单体 (b) 总量的 10 ~ 80 质量%，优选 10 ~ 60 质量%，进一步优选 10 ~ 50 质量%。交联性自由基聚合性单体 (b-1) 超过 80 质量%，则中空率不足，浊雾值下降，不优选。

[0059] 单体 (b-2) 可以使用上述与单体 (a-1) 的例子中所列举的不饱和羧酸相同的物质，其中，从颗粒稳定性角度考虑，优选(甲基)丙烯酸、衣康酸等。

[0060] 单体 (b-3) 例如可以使用苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等单烯键式芳族化合物，(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)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯等不饱和羧酸酯，(甲基)丙烯腈、乙酸乙烯酯、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺等非交联性自由基聚合性单体。其中，优选苯乙烯等单烯键式芳族化合物。

[0061] 第 2 聚合性单体 (b) 中的单体 (b-2) 和单体 (b-3) 的混合量为：0 ~ 20 质量% 单体 (b-2) 和 0 ~ 90 质量% 的单体 (b-3)，优选 0.1 ~ 10 质量% 的单体 (b-2) 和 30 ~ 89.9 质量% 的单体 (b-3)，进一步优选 0.2 ~ 5 质量% 的单体 (b-2) 和 45 ~ 89.8 质量% 的单体 (b-3)。单体 (b-1) 的比例超过 20 质量%，则聚合稳定性显著变差，另外，挥发性碱处理和加热处理后的聚合物颗粒发生变形，空孔率降低，浊雾值差。

[0062] 如前所述，本实施方案中，在 5 ~ 1000 质量份、优选 7 ~ 100 质量份、进一步优选

10 ~ 50 质量份第 1 聚合物颗粒 (i) 的存在下,使 100 质量份第 2 聚合性单体 (b) 进行乳液聚合,制备芯壳状的聚合物颗粒 (ii)。其中所述芯壳状聚合物颗粒 (ii) 是第 1 聚合物颗粒 (i) 的表层被含有来自第 2 聚合性单体 (b) 的第 2 聚合物和未反应的第 2 聚合性单体 (b) 的壳层覆盖而成的。第 1 聚合物颗粒 (i) 低于 5 质量份,则最终目标产物交联中空颗粒 (A) 的空孔形成不足,浊雾值差。第 1 聚合物颗粒 (i) 超过 1000 质量份,则聚合稳定性变差,另外,挥发性碱处理和加热处理后的交联中空颗粒破裂、变形,破碎,浊雾值降低。

[0063] 使第 2 聚合性单体 (b) 乳液聚合的方法没有特别限制,可以使用与上述第 1 聚合物颗粒 (i) 所示的例子相同的方法。此时,为了使壳的包覆结构完整,优选从最初即一次性将第 2 聚合性单体 (b) 的一部分或全部加入,进行乳液聚合。此时最初一次性投料进行乳液聚合的第 2 聚合性单体 (b) 和第 1 聚合物颗粒 (i) 的质量比例优选 10 : 1 ~ 1 : 10,进一步优选 5 : 1 ~ 1 : 5。上述比例在 10 : 1 或以上,则聚合稳定性产生问题。如果是 10 : 1 或以下,则第 1 聚合物颗粒 (i) 的包覆不充分,中空颗粒产生变形,中空率降低。并且特别优选最初一次性投料进行乳液聚合的第 2 聚合性单体 (b) 为苯乙烯等单烯键式芳族化合物和 (甲基) 丙烯酸甲酯等不饱和羧酸酯。最初只用单体 (b-3) 进行聚合,在总量的 25 质量%左右的第 2 聚合性单体 (b) 聚合终止后,将单体 (b-1) 和单体 (b-2) 共同使用进行聚合,这样可提高中空颗粒的中空率,优选。另外芯壳状的聚合物颗粒 (ii) 的壳层中,优选来自第 2 聚合性单体 (b) 的第 2 聚合物和未反应的第 2 聚合性单体 (b) 的质量比例为 99 : 1 ~ 50 : 50。进一步优选 97 : 3 ~ 80 : 20。上述比例为 99 : 1 或以上,则在用挥发性碱进行中和时,如果不提高温度就不能提高中空率,因而不优选。上述比例如果为 50 : 50 或以下,则中和溶胀时的温度、pH 值控制难,方案易变差,中空颗粒变形,浊雾值降低,不优选。

[0064] 由以上得到的芯壳状聚合物颗粒 (ii) 中,来自单体 (b) 的聚合物层中至少一层的玻璃化转变温度 (Tg) 在 50℃或以上,这从浊雾值考虑优选。另外芯壳状的聚合物颗粒 (ii) 的粒径优选 0.15 ~ 4 μm,进一步优选 0.25 ~ 3 μm。

[0065] (交联中空聚合物颗粒水分散体 (iii) 的制备)

[0066] 本实施方案中,通过氨、胺等挥发性碱,将上述工序制备的芯壳状聚合物颗粒 (ii) 的分散体的 pH 值调节至 7 或以上 (换算为 25℃的值),并进行中和溶胀,还可根据需要进行加温,再将未反应的第 2 聚合性单体 (b) 聚合,可以制备交联中空聚合物颗粒水分散体 (iii)。pH (换算为 25℃的值) 是指 25℃下的 pH 值,并不是指 pH 调节温度等为 25℃。

[0067] 挥发性碱可以渗透来自第 2 聚合性单体 (b) 的聚合物,因此通过添加挥发性碱,可以中和第 1 聚合物颗粒 (i) 成分。由此,第 1 聚合物颗粒 (i) 成分显著吸水,芯壳状的聚合物颗粒 (ii) 成为内部具有空孔的中空聚合物颗粒。生成的颗粒的水分散体形式是颗粒内部的空孔中含有水。使芯壳状聚合物颗粒 (ii) 中和并溶胀时的分散体的温度根据芯壳状的聚合物颗粒 (ii) 壳层中未反应的第 2 聚合性单体 (b) 的量而不同,优选为构成最终的中空颗粒壳的聚合物的玻璃化转变温度 (Tg) 或以下。在该温度或以上,如果进行中和溶胀,则芯顶破壳,中空率可能降低。

[0068] 从气味的角度考虑,优选在中和芯壳状聚合物颗粒 (ii) 并使其溶胀后,使存在于壳层的未反应的第 2 聚合性单体 (b) 充分聚合。最终第 2 聚合性单体 (b) 在分散体中的浓度优选 3000ppm 或以下,进一步优选 1000ppm 或以下,特别优选 300ppm 或以下。

[0069] 为了使中和溶胀后存在于芯壳状聚合物颗粒 (ii) 壳层的未反应第 2 聚合性单体 (b) 充分聚合, 可以加入聚合引发剂或聚合引发助剂、还原剂等。聚合引发剂可以是还原系引发剂、过硫酸钾、过硫酸铵等过硫酸盐, 偶氮二异丁腈、过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰等, 其中所述还原系引发剂是由以氢过氧化枯烯、过氧化二异丙苯、对萘烷过氧化氢、过氧化氢叔丁基等为代表的有机过氧化氢类和以含糖胶磷酸配方、次硫酸盐配方、含糖胶磷酸配方 / 次硫酸盐配方的混合配方、甲醛树脂配方等为代表还原剂组合而成。其中从具有高反应性的角度考虑, 优选过氧化氢叔丁基和甲醛树脂的组合体系。

[0070] 在中和芯壳状聚合物颗粒 (ii) 并使其溶胀后, 新添加自由基聚合性单体, 使其聚合, 这也成为中空颗粒外壳的一部分, 可得到高浊雾值, 因此优选。此时所使用的单体优选上述单体 (b-1)、单体 (b-2)、单体 (b-3) 等单体, 特别优选单体 (b-1)。此时优选加入上述引发剂系统。

[0071] 本实施方案中, 通过以上制备工序, 可以得到交联中空颗粒 (A) 的水分散体 (交联中空聚合物颗粒水分散体 (iii))。从浊雾值和分散性的角度考虑, 交联中空颗粒 (A) 的粒径优选 $0.4 \sim 5 \mu\text{m}$, 进一步优选 $0.4 \sim 4 \mu\text{m}$, 特别优选 $0.4 \sim 3 \mu\text{m}$, 最优选 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ 。从浊雾值的角度考虑, 容积空孔率优选 $20 \sim 90\%$, 进一步优选 $25 \sim 80\%$, 最优选 $30 \sim 60\%$ 。交联中空颗粒 (A) 通常具有单一的空孔, 也可以具有多个空孔, 也可以包含制备过程中副生的皿状颗粒。从浊雾值的角度考虑, 皿状颗粒在 100 质量% 全部固体成分中优选占 50 质量% 或以下, 进一步优选 30 质量% 或以下。交联中空聚合物颗粒水分散体 (iii) 的固体成分优选为 $5 \sim 65$ 质量%, 进一步优选 $10 \sim 50$ 质量%, 最优选 $15 \sim 40$ 质量%。

[0072] 交联中空聚合物颗粒水分散体 (iii) 是指含有具交联结构的聚合物壳的全部中空颗粒, 其制备方法可以是上述交联中空聚合物颗粒水分散体 (iii) 的制备方法, 也可以是其它制备方法。

[0073] 其它制备方法有以下几种: 使聚合物颗粒中含有发泡剂, 然后使该发泡剂发泡的方法; 向聚合物中封入丁烷等挥发性物质, 然后使该挥发性物质气化溶胀的方法; 使聚合物熔融, 向其中吹入空气等气体流, 封入气泡的方法; 制备 w/o/w 型单体乳液, 进行聚合的方法; 使颜料悬乳于不饱和聚酯溶液中, 制成悬浮液, 使单体在该悬浮液中聚合的方法; 以交联聚合物颗粒作为种子, 使相容性不同的聚合物在该种子上聚合、交联的两步交联方法; 通过聚合物的聚合收缩进行制备的方法等。

[0074] 这些制备方法中, 从高浊雾值角度考虑, 优选上述交联中空聚合物颗粒水分散体 (iii) 的制备方法或通过聚合物的聚合收缩进行制备的方法 (参照日本特开昭 62-127336 号公报等)。

[0075] (含中空颗粒液体状组合物的制备)

[0076] 由本实施方案的含中空颗粒液体状组合物的制备方法得到的含中空颗粒液体状组合物是交联中空颗粒 (A) 分散于有机溶剂 (B2) 所得, 交联中空颗粒 (A) 分散于反应性稀释剂 (B1) 所得到的, 或交联中空颗粒 (A) 分散于有机溶剂 (B2) 和反应性稀释剂 (B1) 的混合物中所得到的。也就是说, 可以是将在交联中空聚合物颗粒水分散体 (iii) 中使用的水替换成反应性稀释剂 (B1) 和 / 或有机溶剂 (B2) 所得。不过, 只要不违背本发明的目的, 含中空颗粒液体状组合物可以含有水。

[0077] 交联中空颗粒 (A) 分散于有机溶剂 (B2) 的含中空颗粒液体状组合物的制备方法

有以下方法。

[0078] (1) 将交联中空聚合物颗粒水分散体 (iii) 干燥, 得到交联中空颗粒 (A), 将其再分散于有机溶剂 (B2) 的方法 (以下称为“再分散法”)。

[0079] (2) 向交联中空聚合物颗粒水分散体 (iii) 中加入有机溶剂 (B2), 然后除去水的方法 (以下称为“溶剂置换法”)。

[0080] ((1) 再分散法)

[0081] 本方法是使交联中空聚合物颗粒水分散体 (iii) 干燥, 得到交联中空颗粒 (A), 将其再分散于有机溶剂 (B2) 的方法。使交联中空聚合物颗粒水分散体 (iii) 干燥的方法没有特别限制, 例如可以是喷雾干燥法 (135 ~ 155°C)、使用热风干燥器的盘式干燥法 (50 ~ 70°C) 和流化床干燥法 (常温 ~ 70°C) 等。将交联中空颗粒 (A) 再分散于有机溶剂 (B2) 的方法可以利用通常的搅拌、超声波处理、匀浆等。

[0082] “再分散法”中的有机溶剂 (B2) 没有特别限制, 可以使用水溶性的有机溶剂 (B2-1) 及其它有机溶剂 (B2-2)。本发明的水溶性有机溶剂 (B2-1) 的水溶性是指在 20°C 1 : 1 (容量) 混合的混合物与水完全相溶。

[0083] 水溶性的有机溶剂 (B2-1) 例如有甲醇、乙醇、异丙醇等醇类; 二噁烷、四氢呋喃、1,3-二氧杂戊环等醚类; 丙酮、甲基乙基酮、双丙酮醇、 γ -丁内酯等酮类; 乙二醇一甲基醚乙酸酯、乳酸乙酯等酯类; 甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、乙二醇异丙基醚、乙二醇二甲基醚、乙二醇叔丁基醚、3-甲基-3-甲氧基丁醇、3-甲氧基丁醇、甲基卡必醇、乙基卡必醇、丁基卡必醇、丙二醇一甲基醚、丙二醇一乙基醚、丙二醇一丙基醚、三甘醇一甲基醚、三甘醇一乙基醚、三甘醇一丁基醚、双丙甘醇一甲基醚、双丙甘醇一乙基醚、三丙甘醇一甲基醚等二醇醚类; N-二甲基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、吗啉、N-甲基吗啉、N,N-二甲基甲酰胺、一乙醇胺等酰胺、胺类等。其中, 从分散性、安全性、涂布性角度考虑, 特别优选水溶性胺类、水溶性二醇醚类、水溶性酮类、水溶性酯类。

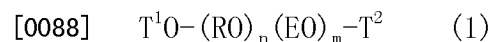
[0084] 其它有机溶剂 (B2-2) 例如有: 碳原子数 6 ~ 12 的直链脂族烃、支链脂族烃、环状脂族烃; 碳原子数 1 ~ 8 的卤代烃; 2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、环己酮等酮类; 乳酸正丙酯、乳酸异丙酯等乳酸酯类; 乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸正戊酯、乙酸异戊酯、丙酸异丙酯、丙酸正丁酯、丙酸异丁酯等脂族羧酸酯类; 3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯等酯类; 乙二醇一乙基醚乙酸酯、乙二醇一丁基醚乙酸酯等乙二醇一烷基醚乙酸酯类; 丙二醇一丁基醚等丙二醇一烷基醚类; 丙二醇一甲基醚乙酸酯、丙二醇一乙基醚乙酸酯、丙二醇一丙基醚乙酸酯、丙二醇一丁基醚乙酸酯等丙二醇一烷基醚乙酸酯类; 丙二醇二甲醚、丙二醇二乙基醚、丙二醇二丙基醚、丙二醇二丁基醚等丙二醇二烷基醚类; 正己醇等醇类等。

[0085] 其中, 使用反应性稀释剂 (B1) 代替有机溶剂 (B2), 则可得到上述交联中空颗粒 (A) 分散于反应性稀释剂 (B1) 形成的含中空颗粒液体状组合物。另外, 如果在有机溶剂 (B2) 的同时 (混合) 使用反应性稀释剂 (B1), 则可得到上述交联中空颗粒 (A) 分散于有机溶剂 (B2) 和反应性稀释剂 (B1) 的混合物中形成的含中空颗粒液体状组合物。

[0086] “再分散法”中的有机溶剂 (B2) 的量相对于 100 质量份干燥后的交联中空颗粒 (A), 优选为 50 ~ 10000 质量份, 进一步优选 100 ~ 1000 质量份。低于 50 质量份, 则分散

性差,超过 10000 质量份,则产率差,也有用途受到限定的问题。“再分散法”中,残留的水量少,因此如果选择好分散剂(C),则具有不依赖有机溶剂(B2)的种类,其分散性优异的特长。

[0087] 还发现:在将交联中空聚合物颗粒水分散体(iii)进行干燥时,通过使具有某种特定结构的分散剂共存,可以显著提高以后工序中再分散时的分散性,可以控制杂质。也就是说,通过在 100 质量%交联中空聚合物颗粒水分散体(iii)中优选含有 1 质量%或以上下述(1)所示的分散剂(C)、进一步优选 2~30 质量%,可显著提高分散性。



[0089] 其中, $n = 1 \sim 50$ 、 $m = 0 \sim 200$, T^1 为氢原子、碳原子数 1~18 的烷基、碳原子数 2~18 的链烯基的任意基团, T^2 为氢原子、磺酸(盐)基、羧酸(盐)基、磷酸(盐)基、氨基、铵基的任意基团。 n 个 RO 基团可以相同也可以不同, n 个 RO 基和 m 个 EO 基可以是嵌段结合也可以是无规结合,嵌段结合时,RO 基和 EO 基的排列顺序可以是任意的。 n 、 m 的数值范围以及 T^1 、 T^2 、RO、EO 的结构范围在上述以外时,杂质降低效果差。分散剂(C)的具体例子有商品名花王公司制造的ラテムル PD-104、エマルゲン LS 系列、エマルゲン MS 系列、エマルゲン PP 系列、青木油脂工业公司制造的ファイナサーフ NDB 系列、IDEP 系列、ワンダーサーフ NDR 系列、CP 系列、ID 系列、S 系列、日光化学公司制造的 NIKKOL PBC 系列、NIKKOL PEN 系列、日本エマルジョン公司制造的 EMALLEX DAPE 等。在交联中空聚合物颗粒水分散体(iii)制备时,分散剂(C)可以以乳化剂的形式添加,也可以在交联中空聚合物颗粒水分散体(iii)干燥前添加。

[0090] (2) 溶剂置换法)

[0091] “溶剂置换法”是向上述方法中得到的交联中空聚合物颗粒水分散体(iii)中添加有机溶剂(B2),然后除去水的方法。

[0092] 本方法中的有机溶剂(B2)使用上述水溶性有机溶剂(B2-1),这从分散性考虑优选,从安全性和与后述的树脂(D)相容性角度考虑,最优选乙酸乙酯。

[0093] “溶剂置换法”中除去水的方法可以采用公知的方法,例如包括乙酸乙酯的情况,如果有机溶剂(B2)的沸点比水高,则有以下方法。

[0094] (蒸发罐式)在减压或常压下,一边向反应容器内通入空气、氮等气体,一边加热或常温下搅拌,馏去水的方法。具体的装置是实验室聚合使用的四颈烧瓶,工业聚合使用的反应器,它们可在聚合之后直接使用。

[0095] (离心薄膜式)使圆锥形导热面旋转,通过离心力使液体形成薄膜,使水分蒸发的方法。具体装置可使用实验室的旋转薄膜蒸发器,工业中的大川原制作所制造的“エバポール”或日本车辆公司制造的“离心式分子蒸馏装置”等。

[0096] (外部循环喷雾式)在交互重叠的波形板的表面交互通入处理液和加热介质,使水分蒸发的方法。具体的装置可以使用日曹エンジニアリング公司制造的“バブレス”等。

[0097] (流下薄膜式)将处理液从加热管组的顶部呈薄膜状流下,在其间使水蒸发的方法。

[0098] (搅拌薄膜式)通过设置于圆筒形加热管内的搅拌翼,使处理液强制性地薄膜化,使水分蒸发的方法。具体的装置有神钢パンテック公司制造的“ワイプレッ”、“エクセバ”等。

[0099] 还有无关有机溶剂 (B2) 的沸点, 例如用分子筛、硫酸钙、五氧化二磷等脱水剂除去水的方法, 或使用陶瓷超滤膜边浓缩边追加有机溶剂的方法。

[0100] 溶剂置换法中包括乙酸乙酯的有机溶剂 (B2) 的量相对于 100 质量份交联中空聚合物颗粒水分散体为 10 ~ 1000 质量份。溶剂置换法具有即使不加入多余的分散剂也可以得到分散性优异的光散射剂的特性。

[0101] “溶剂置换法”中, 与上述“再分散法”的情况相同, 可以添加上述式 (1) 所示的分散剂 (C)。如果使用反应性稀释剂 (B1) 代替有机溶剂 (B2), 则可得到交联中空颗粒 (A) 分散于反应性稀释剂 (B1) 中而形成的含中空颗粒液体状组合物。如果在使用有机溶剂 (B2) 的同时 (混合) 使用反应性稀释剂 (B1), 则可得到上述交联中空颗粒 (A) 分散于有机溶剂 (B2) 和反应性稀释剂 (B1) 的混合物中形成的含中空颗粒液体状组合物。

[0102] 本实施方案的含中空颗粒液体状组合物的制造方法中, 在含中空颗粒液体状组合物的制造过程中, 优选添加树脂 (D)。通过添加树脂 (D), 将所得含中空颗粒液体状组合物涂布于透明基材等上并干燥时, 可形成良好的膜。特别是, 如果将交联中空颗粒 (A) 分散于有机溶剂 (B2), 将所得含中空颗粒液体状组合物涂布并干燥, 则难以形成膜, 因此将交联中空颗粒 (A) 分散于有机溶剂 (B2), 向其中添加树脂 (D), 通过树脂 (D) 可以有效地形成膜, 优选。

[0103] 本实施方案的含中空颗粒液体状组合物的制备方法中所使用的树脂 (D) 有热固性树脂、热塑性树脂、感光性树脂。

[0104] 本实施方案的含中空颗粒液体状组合物的制备方法中所使用的热固性树脂可以使用公知的化合物, 优选环氧树脂、三聚氰胺树脂、酚醛树脂。通过使用这些树脂, 涂膜的耐划伤性和耐热性优异。它们可以单独或将两种或以上混合使用。关于热固性树脂与交联中空颗粒 (A) 的比例, 相对于 100 质量份交联中空颗粒 (A), 热固性树脂的量优选 0.2 ~ 1000 质量份, 进一步优选 0.3 ~ 10 质量份。热固性树脂的量低于 0.2 质量份, 则涂膜强度可能变差, 而超过 1000 质量份, 则浊雾值可能降低。

[0105] 本实施方案的含中空颗粒液体状组合物中所使用的热塑性树脂可以使用公知的树脂, 优选聚乙烯、聚丙烯等烯烃系树脂, 丙烯酸类树脂, ABS 树脂, MS 树脂、苯乙烯系树脂, 聚偏氟乙烯等氟化烯烃系树脂, 进一步优选丙烯酸类树脂、MS 树脂、苯乙烯系树脂、聚偏氟乙烯等氟化烯烃系树脂。丙烯酸类树脂、MS 树脂、苯乙烯系树脂可以使得制成光学物品时同时具有高浊雾值和高透光率, 氟烯烃系树脂特别是在制成光学物品时的浊雾值高。它们可以单独或将两种或以上混合使用。热塑性树脂与交联中空颗粒 (A) 的比例与上述热固性树脂的情况相同。

[0106] 本实施方案的含中空颗粒液体状组合物中所使用的感光性树脂是高分子量的感光性树脂 (聚合物) 和 / 或感光性树脂前体 (光聚合性不饱和单体)。

[0107] 高分子量的感光性树脂 (聚合物) 只要是聚合物骨架内导入了光聚合性基团即可, 没有特别限制, 均可以使用公知。所述聚合物骨架有: 聚乙烯骨架、聚氨酯骨架、聚酯骨架、聚酰胺骨架、聚酰亚胺骨架、聚氧化烯骨架、聚亚苯基骨架等, 优选聚乙烯骨架、聚氨酯骨架。光聚合性基团例如有: 甲基丙烯酰基、链烯基、肉桂酰基、亚肉桂基乙酰基、亚苄基乙酰苯基、苯乙烯基吡啶基、 α -苄基马来酰亚胺、叠氨基苯基、苯磺酰叠氨基、羰基叠氨基、重氨基、邻醌二叠氨基、呋喃基丙烯酰基、香豆素基、吡喃酮基、葱基、二苯甲酮基、苯偶姻基、

芪基、二硫代氨基甲酸酯基、黄原酸酯基、1,2,3-噻二唑基、环丙烯基、氮杂二噁双环基等,优选的光聚合性基团是(甲基)丙烯酰基和肉桂酰基,特别优选(甲基)丙烯酰基。

[0108] 感光性树脂前体(光聚合性不饱和单体)例如有苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、二乙烯基苯、二异丙烯基苯、邻氯苯乙烯、间氯苯乙烯、对氯苯乙烯、1,1-二苯基乙烯、对甲氧基苯乙烯、N,N-二甲基-对氨基苯乙烯、N,N-二乙基-对氨基苯乙烯、乙烯基吡咯烷等乙烯基芳族化合物;(甲基)丙烯腈、 α -氯丙烯腈、 α -氯甲基丙烯腈、 α -甲氧基丙烯腈、 α -乙氧基丙烯腈、巴豆腈、肉桂腈、衣康二腈、马来二腈、富马二腈等不饱和腈类;(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-(正丙氧基)乙酯等(甲基)丙烯酸酯类;(甲基)丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、(甲基)丙烯酸2,2,3,3,3-五氟丙酯、(甲基)丙烯酸2-(全氟丁基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(全氟己基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(全氟辛基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(全氟癸基)乙酯等含氟(甲基)丙烯酸酯类;巴豆酸甲酯、巴豆酸乙酯、巴豆酸丙酯、巴豆酸丁酯、肉桂酸甲酯、肉桂酸乙酯、肉桂酸丙酯、肉桂酸丁酯等不饱和羧酸酯类;(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯等含羟基(甲基)丙烯酸酯类;聚乙二醇、聚丙二醇等聚亚烷基二醇的(甲基)丙烯酸一酯类;(甲基)丙烯酸氰基乙酯、(甲基)丙烯酸氰基丙酯等含氰基(甲基)丙烯酸酯类;(甲基)丙烯酸2-苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-苯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸3-苯氧基丙酯等(甲基)丙烯酸芳氧基烷基酯类;甲氧基聚乙二醇、乙氧基聚乙二醇、甲氧基聚丙二醇、乙氧基聚丙二醇等烷氧基聚亚烷基二醇的(甲基)丙烯酸单酯类;苯氧基聚乙二醇、苯氧基聚丙二醇等芳氧基聚亚烷基二醇的(甲基)丙烯酸单酯类;乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇等亚烷基二醇的(甲基)丙烯酸二酯类;聚乙二醇、聚丙二醇等聚亚烷基二醇(亚烷基二醇单元数例如为2-23)的(甲基)丙烯酸二酯,两末端羟基聚丁二烯、两末端羟基聚异戊二烯、两末端羟基丁二烯-丙烯腈共聚物、两末端羟基聚己内酯等两末端具有羟基的聚合物的(甲基)丙烯酸二酯类;甘油、1,2,4-丁三醇、三羟甲基链烷(链烷的碳原子数例如为1-3)、四羟甲基链烷(链烷的碳原子数例如为1-3)、季戊四醇等三元或以上的多元醇的(甲基)丙烯酸二酯、(甲基)丙烯酸三酯或(甲基)丙烯酸四酯等的(甲基)丙烯酸酯低聚物类;三元或以上的多元醇的聚亚烷基二醇加成物的(甲基)丙烯酸三酯或(甲基)丙烯酸四酯等(甲基)丙烯酸酯低聚物类;1,4-环己二醇、1,4-苯二醇、1,4-二羟基乙基苯等环式多元醇的(甲基)丙烯酸酯低聚物类;聚酯(甲基)丙烯酸酯、环氧基(甲基)丙烯酸酯、氨基(甲基)丙烯酸酯、醇酸树脂(甲基)丙烯酸酯、有机硅树脂(甲基)丙烯酸酯、螺烷树脂(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸酯低聚物预聚物类;(甲基)丙烯酸、巴豆酸、肉桂酸、衣康酸、衣康酸酐、马来酸、马来酸酐、富马酸、柠康酸、中康酸等不饱和羧酸类;衣康酸、马来酸、富马酸、柠康酸、中康酸等不饱和多元羧酸的一甲酯、一乙酯、一丙酯、一丁酯、一己酯、一辛酯等含游离羧基的酯类;衣康酸、马来酸、富马酸、柠康酸、中康酸等不饱和多元羧酸的二甲酯、二乙酯、二丙酯、二丁酯、二己酯、二辛酯等多元酯类;(甲基)丙烯

酰胺、N-羟基甲基丙烯酰胺、N-(2-羟基乙基)(甲基)丙烯酰胺、N,N-二(2-羟基乙基)(甲基)丙烯酰胺、N,N'-亚甲基二(甲基)丙烯酰胺、N,N'-亚乙基二(甲基)丙烯酰胺、N,N'-亚己基二(甲基)丙烯酰胺、巴豆酰胺、肉桂酰胺等不饱和酰胺类;乙酸乙烯酯、丙烯酸乙酯、丁酸乙酯、新戊酸乙酯、己酸乙酯、有支链的烷烃羧酸乙酯、硬脂酸乙酯等羧酸乙酯类等。为了降低光学物品的折射率,特别优选使用含氟(甲基)丙烯酸酯。

[0109] 上述感光性树脂前体(光聚合性不饱和单体)含有与上述反应性稀释剂(B1)共通的物质,因此向有机溶剂(B2)中添加感光性树脂前体(光聚合性不饱和单体)作为树脂(D)时,可以形成与使用有机溶剂(B2)和反应性稀释剂(B1)的混合物时相同的构成。

[0110] 含有感光性树脂的含中空颗粒液体状组合物可根据需要添加光聚合引发剂进行制备。

[0111] 光聚合引发剂例如有:丁二酮、苯甲酰甲酸甲酯、苯偶酰等 α -二酮化合物;苯偶姻、六甲基丁酮醇等偶姻类;苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚、苯偶姻丁醚等偶姻醚类;蒽醌、2-乙基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、1,4-萘醌等多环醌类;苯乙酮、2-羟基-2-甲基-苯丙酮、1-羟基环己基苯基酮、2,2-二甲氧基苯基苯乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、三氯苯乙酮等苯乙酮类;二苯甲酮、邻苯甲酰基苯甲酸甲酯、米蚩酮等二苯甲酮类;咕吨酮、硫代咕吨酮、2-氯硫代咕吨酮等咕吨酮类。

[0112] 上述光聚合引发剂的混合量相对于100质量份感光性树脂为0.1~20质量份,优选0.5~10质量份。光聚合引发剂的混合量在上述范围内,则感光性树脂的光固可以充分进行。

[0113] 在无损于其特征的范围内,含有本实施方案的含感光性树脂的含中空颗粒液体状组合物可以根据需要混合例如发挥保存稳定剂作用的热加成聚合抑制剂等各种添加剂。上述热加成聚合抑制剂例如有氢醌、氢醌一甲醚、一叔丁基氢醌、儿茶酚、对叔丁基儿茶酚、对甲氧基苯酚、对叔丁基儿茶酚、2,6-二叔丁基-间甲酚、连苯三酚、 β -萘酚等羟基芳族化合物,苯醌、2,5-二苯基-对苯醌、对甲苯醌、对二甲基醌等醌类;硝基苯、间二硝基苯、2-甲基-2-亚硝基丙烷、 α -苯基-叔丁基硝酸灵试剂(ニトロソ)、5,5-二甲基-1-吡咯啉-1-氧化物等硝基化合物或亚硝基化合物;氯醌胺、二苯胺、二苯基苦基肼、苯酚- α -萘胺、吡啶、吩噻嗪等胺类;二硫代苯甲酰基硫、二苯基四硫等硫化物类;1,1-二苯基乙烯、 α -甲基硫代丙烯腈等不饱和化合物、硫堇蓝、甲苯胺蓝、亚甲蓝等噻嗪染料;1,1-二苯基-2-苦基肼、1,3,5-三苯基フェルダジル、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基、2,6-二叔丁基- α -(3,5-二叔丁基)-4-氧代-2,5-环己二烯-1-亚基-对三氧基等稳定自由基。这些热加成聚合抑制剂的混合量为100质量%含感光性树脂的含中空颗粒液体状组合物中的0.001~2.0质量%。

[0114] 感光性树脂与交联中空颗粒(A)的比例与上述热固性树脂的情形相同。这样制备的含有感光性树脂的含中空颗粒液体状组合物通过在紫外线等化学活性射线中曝光,可以固化。

[0115] 下面对本发明的光学物品的实施方案进行说明。本实施方案的光学物品具有透明基材和设置于透明基材的表面的、上述本发明的含中空颗粒液体状组合物的干燥膜。含中空颗粒液体状组合物的干燥膜是将含中空颗粒液体状组合物呈膜状涂布于透明基材的表

面,使其干燥而成的。

[0116] 本实施方案的光学物品的透明基材除无机玻璃外,还有含聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等的聚酯树脂,聚碳酸酯树脂、丙烯酸类树脂、苯乙烯树脂、芳酯树脂、降冰片烯树脂、三乙酰纤维素等各种透明塑料板、薄膜等。优选无机玻璃、聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚碳酸酯树脂、丙烯酸类树脂或三乙酰纤维素树脂。

[0117] 本实施方案的光学物品的制备方法如下:将上述本发明的含中空颗粒液体状组合物呈膜状涂布于透明基材的表面,并使其干燥,由此在透明基材的表面设置含中空颗粒液体状组合物的干燥膜。

[0118] 含中空颗粒液体状组合物向透明基材涂布的方法为:辊涂机、流涂机、离心涂布机、超声波涂布机、(微)凹版涂布机等,还有浸涂机、流涂机、喷雾涂布机、丝网印刷机等,优选辊涂机、(微)凹版涂布机。

[0119] 将含中空颗粒液体状组合物涂布于透明基材后,其膜厚优选为 $1 \sim 500 \mu\text{m}$,进一步优选 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 。膜厚低于 $1 \mu\text{m}$,则浊雾值差,比 $500 \mu\text{m}$ 厚,则涂膜容易破裂。

[0120] 实施例

[0121] 以下通过实施例进一步具体说明本发明,但本发明并不受此限制。以下记载中,如无特别规定,“份”和“%”表示质量份和质量%。实施例和比较例中的质量均为在氮气气氛下测定。

[0122] 聚合物颗粒的粒径和空孔直径是在通过电子显微镜观察过程中随机抽取的100个颗粒的测定结果的平均值。

[0123] 杂质的评价是用20倍显微镜对制备的10个光学物品在10cm见方范围内进行观察,将其平均,按照以下基准进行判定。结果如表1、2所示。

[0124] ◎:未见杂质,○:有杂质,为 $1 \sim 2$ 个、△:有杂质,为 $3 \sim 10$ 个、×:杂质超过10个。

[0125] 浊雾值的评价根据用ガードナー公司制造的ヘイズガードII对所制备的光学物品测定的浊雾值进行判定。结果如表1、2所示。

[0126] [种子颗粒的水性分散体的制备]

[0127] 种子颗粒的水性分散体的制备例如下所示。预先在2L容量的反应容器中加入109.5份作为介质的水、0.2份作为乳化剂的十二烷基苯磺酸钠(花王公司制造商品名:F65)、0.5份作为聚合引发剂的过硫酸钠。另一方面,将90份甲基丙烯酸甲酯、10份甲基丙烯酸、2.5份作为分子量调节剂的辛基硫代甘醇、0.1份乳化剂(花王公司制造商品名:F65)和40份水混合搅拌,制备成单体混合物的水性分散体。将该单体混合物的水性分散体的20%装入上述反应容器,一边搅拌反应容器内的液体一边升温至 75°C ,进行1小时聚合反应,然后保持 75°C 温度,用2小时将剩余的单体混合物的水性分散体连续添加到反应容器中,再进行2小时熟化,得到固体成分为40%、粒径为 $0.2 \mu\text{m}$,重均分子量为15,000的种子颗粒的水性分散体。

[0128] (交联中空聚合物颗粒水分散体iii和iii'的制备)

[0129] 交联中空聚合物颗粒水分散体iii和iii'的制备例如以下制备例1和比较制备例1所示。

[0130] (制备例1:交联中空聚合物颗粒水分散体iii的制备)

[0131] 预先向 2L 容量的反应容器中加入 186 份作为介质的水,向其中加入以固体成分计为 10 份(以水性分散体计为 25 份)的上述种子颗粒制备例中制备的种子颗粒的水性分散体、0.5 份作为聚合引发剂的过硫酸钠。另一方面,将 79.5 份甲基丙烯酸甲酯、20 份甲基丙烯酸、0.5 份二乙烯基苯(纯度 81%)、3 份辛基硫代甘醇、0.1 份乳化剂(花王公司制造商品名:F65)和 40 份水混合搅拌,制备单体混合物的水性分散体。接着一边搅拌反应容器内的液体一边升温至 80℃温度,保持温度,用 3 小时将上述单体混合物的水性分散体连续加入到反应容器中。然后再进行 2 小时熟化,得到固体成分为 31%、粒径为 0.41 μm 的第 1 聚合物颗粒(i-1)的水性分散体。

[0132] 预先向 2L 容量的反应容器中加入 240 份作为介质的水,再向其中加入以固体成分计为 15 份(以水性分散体计为 48.4 份)的上述制备的第 1 聚合物颗粒(i-1)的水性分散体、20 份苯乙烯、0.4 份作为聚合引发剂的过硫酸钠,一边搅拌反应容器内的液体一边升温至 80℃温度,保持温度,进行 30 分钟的苯乙烯的聚合,得到在第 1 聚合物颗粒(i-1)上复合了苯乙烯的聚合物颗粒。另一方面,将 56.5 份苯乙烯、3 份二甲基丙烯酸乙二醇酯、0.1 份乳化剂(花王公司制造商品名:F65)和 40 份水混合搅拌,制备第 2 聚合性单体的水性分散体,一边搅拌上述反应容器内的液体一边保持 80℃,用 4 小时将该第 2 聚合性单体(b)的水性分散体连续加入到反应容器中。此时,在加入第 2 聚合性单体(b)的水性分散体开始后两小时,向反应容器内一次性加入 0.5 份丙烯酸,使其与苯乙烯共聚。再将上述第 2 聚合性单体(b)的水性分散体全部加入到反应容器中,然后一次性加入 20 份二乙烯基苯(纯度 81%),得到第 1 聚合物颗粒(i-1)的表层上聚合·层含有苯乙烯、丙烯酸、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二乙烯基苯的芯壳状聚合物颗粒(ii-1)。在全部的第 2 聚合性单体(b)加入结束大约 15 分钟后,一边持续搅拌一边一次性加入 5 份 20%氨水溶液,将温度升到 90℃,搅拌 2 小时,进行熟化。加入 20%氨水溶液之前的未反应第 2 聚合性单体(b)相对于第 2 聚合性单体(b)全体的质量比例为 6%。然后加入 0.3 份过氧化氢叔丁基和 0.1 份甲醛树脂,直接搅拌 1 小时并放置,可得到固体成分为 26.5%、粒径为 1.1 μm、内径为 0.9 μm,容积空孔率为 55%的具有单一空孔的球状交联中空聚合物颗粒的水性分散体(iii-1)。

[0133] (比较制备例 1:交联中空聚合物颗粒水分散体 iii' 的制备)

[0134] 将 80 份苯乙烯、5 份甲基丙烯酸、15 份甲基丙烯酸甲酯、15 份叔十二烷基硫醇、0.8 份十二烷基苯磺酸钠、1.0 份过硫酸钾和 20 份水加入到 2L 容量的烧瓶中,边搅拌边在氮气中升温至 80℃,进行 6 小时的乳液聚合,由此得到聚合收率为 98%、粒径为 0.15 μm、重均分子量为 3500 的聚合颗粒。加入 10 份该聚合物颗粒(换算为固体成分)、0.3 份月桂基硫酸钠、0.5 份过硫酸钾、400 份水,向其中添加含有 20 份二乙烯基苯(纯度 55 质量%)、5 份丙烯酸、75 份甲基丙烯酸甲酯的混合物的单体组合物,在 30℃搅拌 1 小时,再在 70℃搅拌 5 小时,进行乳液聚合,聚合终止时,得到了固体成分为 20.5%、粒径为 0.35 μm、内径为 0.2 μm,容积空孔率为 19%的具有单一空孔的球状交联中空聚合物颗粒的水性分散体(iii'-1)。

[0135] (比较制备例 2:未交联的中空聚合物颗粒的制备)

[0136] 预先向 2L 容量的反应容器中加入 186 份作为介质的水,向其中加入以固体成分计为 10 份(以水性分散体计为 25 份)的上述种子颗粒制备例中制备的种子颗粒的水性分散体、0.5 份作为聚合引发剂的过硫酸钠。另一方面,将 80 份甲基丙烯酸甲酯、20 份甲基丙烯

酸、3 份辛基硫代甘醇、0.1 份乳化剂（花王公司制造商品名：F65）和 40 份水混合搅拌，制备单体混合物的水性分散体。接着一边搅拌反应容器内的液体一边升温至 80℃ 温度，保持温度，用 3 小时将上述单体混合物的水性分散体连续加入到反应容器内。然后再进行 2 小时熟化，得到固体成分为 31%、粒径为 0.42 μm 的第 1 聚合物颗粒 (i'-1) 的水性分散体。

[0137] 预先向 2L 容量的反应容器中加入 240 份作为介质的水，再向其中加入以固体成分计为 15 份（以水性分散体计为 48 份）的上述制备的第 1 聚合物颗粒 (i'-1) 的水性分散体、20 份苯乙烯、0.4 份作为聚合引发剂的过硫酸钠，一边搅拌反应容器内的液体一边升温至 80℃，保持温度，进行 30 分钟的苯乙烯聚合，得到第 1 聚合物颗粒 (i'-1) 上复合有苯乙烯的聚合物颗粒。另一方面，将 59.5 份苯乙烯、0.1 份乳化剂（花王公司制造商品名：F65）和 40 份水混合搅拌，制备第 2 聚合性单体 (b) 的水性分散体，一边搅拌上述反应容器内的液体一边保持 80℃，用 4 小时将该第 2 聚合性单体 (b) 的水性分散体连续加入到反应容器中。此时，在开始加入第 2 聚合性单体 (b) 的水性分散体后 2 小时，一次性向反应容器内加入 0.5 份丙烯酸，使其与苯乙烯共聚。上述第 2 聚合性单体 (b) 的水性分散体全部加入到反应容器中结束后，一次性加入 20 份苯乙烯，得到在第 1 聚合物颗粒 (i'-1) 的表层聚合·层合有苯乙烯、丙烯酸的芯壳状聚合物颗粒 (ii'-1)。全部的单体加入结束大约 15 分钟后，一边搅拌一边一并加入 5 份 20% 氨水溶液，将温度升到 90℃，搅拌 2 小时进行熟化。加入 20% 氨水溶液之前的未反应第 2 聚合性单体 (b) 相对于全部第 2 聚合性单体 (b) 的质量比例为 7%。然后加入 0.3 份过氧化氢叔丁基和 0.1 份甲醛树脂，直接搅拌 1 小时并放置，得到固体成分为 26.5%、颗粒为 1.1 μm、内径为 0.9 μm，容积空孔率为 55% 的具有单一空孔的球状未交联中空聚合物颗粒的水性分散体 (iii"-1)。

[0138] （含中空颗粒液体状组合体和光学物品的制备）

[0139] 含中空颗粒液体状组合体和光学物品的制备例如以下实施例 1～7 和比较例 1～3 所示。

[0140] （实施例 1）

[0141] 用大川原化工机制造的喷雾干燥器（パイロット系列 L-12 型），对上述制备例 1 中得到的交联中空聚合物颗粒水分散体 (iii-1) 进行干燥，得到交联中空颗粒 (A-1)。用超声波分散机，将 5 份所得交联中空颗粒 (A-1) 分散于 95 份环己酮中，得到含中空颗粒液体状组合体 X-1。向 100 份含中空颗粒液体状组合体 X-1 中混合 5 份作为树脂的聚甲基丙烯酸甲酯，制成含有树脂的含中空颗粒液体状组合体，用涂布仪将该组合体涂布成 100 μm 的 PET 薄膜，在 100℃ 干燥，得到膜厚为 30 μm 的具有光散射层的光学物品 Y-1。

[0142] （实施例 2）

[0143] 向 100 份（固体成分）上述制备例 1 中得到的交联中空聚合物颗粒水分散体 (iii-1) 中加 15 份作为 (C) 成分的花王公司制造的 PD-104，与实施例 1 同样，得到分散于环己酮中的含中空颗粒液体状组合体 X-2 和光学物品 Y-2。

[0144] （实施例 3）

[0145] 将 5 份（固体成分）上述制备例 1 中得到的交联中空聚合物颗粒水分散体 (iii-1) 与 95 份环己酮混合，用 10L 蒸发罐式浓缩装置馏去水，得到分散于环己酮中的含中空颗粒液体状组合体 X-3。使用该含中空颗粒液体状组合体 X-3，与实例 1 同样地得到光学物品 Y-3。

[0146] (实施例 4)

[0147] 将 5 份 (固体成分) 上述制备例 1 中得到的交联中空聚合物颗粒水分散体 (iii-1) 与 95 份乙基溶纤剂混合, 用 10L 蒸发罐式浓缩装置馏去水, 得到分散于乙基溶纤剂中的含中空颗粒液体状组合物 X-4。使用该含中空颗粒液体状组合物 X-4, 与实例 1 同样地得到光学物品 Y-4。

[0148] (实施例 5)

[0149] 将 5 份 (固体成分) 上述制备例 1 中得到的交联中空聚合物颗粒水分散体 (iii-1) 与 95 份乳酸乙酯混合, 用 10L 蒸发罐式浓缩装置馏去水, 得到分散于乳酸乙酯中的含中空颗粒液体状组合物 X-5。使用该含中空颗粒液体状组合物 X-5, 与实例 1 同样地得到光学物品 Y-5。

[0150] (实施例 6)

[0151] 使用三聚氰胺树脂 (三井サイテック制造: サイメル 303) 作为树脂和使用 CAT4050 (三井サイテック制造) 作为固化催化剂, 除此之外与实施例 5 同样地得到光学物品 Y-6。

[0152] (实施例 7)

[0153] 使用六丙烯酸二季戊四醇酯作为树脂, 使用イルガキュア 907 (チバスペシャルケミカルズ制造) 作为光聚合引发剂, 除此之外与实施例 5 同样地得到光学物品 Y-7。

[0154] (比较例 1)

[0155] 使用上述比较制备例 2 中得到的未交联中空聚合物颗粒 (iii'-1), 除此之外与实施例 1 同样地得到含中空颗粒液体状组合物 X'-1 和光学物品 Y'-1。

[0156] (比较例 2)

[0157] 使用上述比较制备例 1 中得到的交联中空聚合物颗粒水分散体 (iii'-1), 除此之外与实施例 1 同样地得到含中空颗粒液体状组合物 X'-2 和光学物品 Y'-2。

[0158] (比较例 3)

[0159] 使用上述比较制备例 1 中得到的交联中空聚合物颗粒水分散体 (iii'-1), 除此之外与实施例 4 同样地得到含中空颗粒液体状组合物 X'-3 和光学物品 Y'-3。

[0160] 实施例 1-7、比较例 1-3 中得到的光学物品的评价结果如表 1、2 所示。表 1、2 中, 分散体是指交联中空聚合物颗粒水分散体或未交联中空聚合物颗粒。制备方法是含中空颗粒液体状组合物的制备方法, 是指将交联中空颗粒分散于有机溶剂的方法。(C) 成分是指上式 (1) 所示特定的分散剂 (C)。

[0161]

[表 1]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
分散体	iii-1	iii-1	iii-1	iii-1	iii-1	iii-1	iii-1
不溶于甲苯的成分	92%	92%	92%	92%	92%	92%	92%
制法	再分散法	再分散法	溶剂置换法	溶剂置换法	溶剂置换法	再分散法	再分散法
(C)成分	无	有	无	无	无	无	无
有机溶剂 (水溶性)	环己酮 (非水溶性)	环己酮 (非水溶性)	环己酮 (非水溶性)	乙基溶剂 (水溶性)	乳酸乙酯 (水溶性)	环己酮 (非水溶性)	环己酮 (非水溶性)
树脂	热塑性	热塑性	热塑性	热塑性	热塑性	热固性	感光性
杂质	Δ	○	Δ	○	◎	Δ	Δ
浊雾值	72%	74%	72%	76%	78%	71%	73%

[0162]

[表 2]

[0163]

	比较例 1	比较例 2	比较例 3
分散体	iii' -1	iii' -1	iii' -1
不溶于甲苯的成分	2%	96%	96%
制法	再分散法	再分散法	再分散法
(C) 成分	无	无	无
有机溶剂 (水溶性)	环己酮 (非水溶性)	环己酮 (非水溶性)	乙基溶纤剂 (水溶性)
树脂	热塑性	热塑性	热塑性
杂质	×	×	×
浊雾值	4%	38%	39%

[0164] 实施例 1 ~ 7 中, 杂质少, 浊雾值也为 70% 或以上的高值。而比较例 1 中, 中空聚合物颗粒 (iii' -1) 未交联, 因此浊雾值极低, 产生大量杂质。比较例 2、3 中, 由于使用了交联的交联中空聚合物颗粒水分散体 (iii' -1) 因此浊雾值为 30% 或以上, 但粒径小, 因此产生大量杂质。

[0165] 产业实用性

[0166] 本发明的含中空颗粒液体状组合物可用于具有使入射光散射的表面的光学物品或纸、纤维、皮革等表面的涂层, 可用作光散射剂或光散射助剂。本发明的光学物品可用作磨砂玻璃状光散射性树脂板, 该树脂板可用于组装到液晶显示器的背光组件中的光散射板、照相机的聚焦板、照明用灯罩、浴室等的窗户或门上。