



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110317303 B

(45) 授权公告日 2023.02.10

(21) 申请号 201910231843.5

C08F 220/14 (2006.01)

(22) 申请日 2019.03.26

C08F 220/18 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C08F 220/06 (2006.01)

申请公布号 CN 110317303 A

C08F 220/58 (2006.01)

(43) 申请公布日 2019.10.11

C08F 212/32 (2006.01)

(30) 优先权数据

C08F 212/14 (2006.01)

2018-063258 2018.03.28 JP

C08F 216/14 (2006.01)

(73) 专利权人 日本电石工业株式会社

C08F 220/28 (2006.01)

地址 日本东京都

C08F 222/16 (2006.01)

(72) 发明人 须山洋平 福田树

C09D 151/08 (2006.01)

C09D 5/00 (2006.01)

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

(56) 对比文件

公司 11227

JP 2017057311 A, 2017.03.23

专利代理师 苗堃 金世煜

JP 2017133066 A, 2017.08.03

(51) Int. Cl.

JP 2017179227 A, 2017.10.05

C08F 283/06 (2006.01)

JP 2013203986 A, 2013.10.07

C08F 2/26 (2006.01)

JP 2015147698 A, 2015.08.20

C08F 2/30 (2006.01)

审查员 贺峥

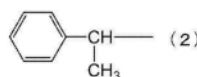
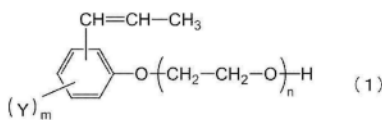
权利要求书2页 说明书37页

(54) 发明名称

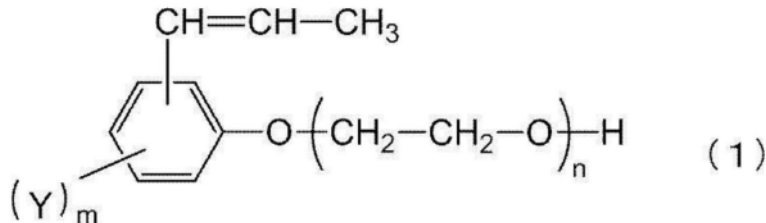
底漆层形成用(甲基)丙烯酸树脂乳液

(57) 摘要

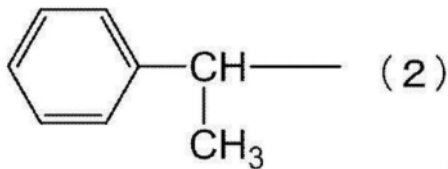
本发明提供一种底漆层形成用(甲基)丙烯酸树脂乳液,含有树脂的粒子和水性介质,所述树脂的粒子具有构成单元A、构成单元B、构成单元C以及构成单元D,且平均粒径为10nm~100nm,所述构成单元A来自具有选自羧基和羟基中的至少1种官能团的(甲基)丙烯酸单体,所述构成单元B来自具有羟甲基的单体,所述构成单元C来自具有烯键式不饱和双键和氧乙烯基的阴离子型反应性表面活性剂,所述构成单元D来自自由式(1)表示且氧乙烯基的平均加成摩尔数多于阴离子型反应性表面活性剂的非离子型反应性表面活性剂。式(1)中,Y表示由式(2)表示的取代基,m表示1~3的整数,n表示氧乙烯基的平均加成摩尔数,表示8~100的整数。



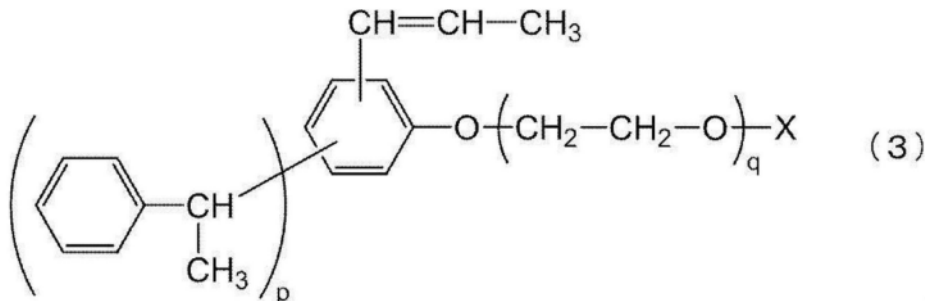
1. 一种底漆层形成用(甲基)丙烯酸树脂乳液,含有树脂的粒子和水性介质,所述树脂的粒子具有构成单元(A)、构成单元(B)、构成单元(C)以及构成单元(D),且平均粒径为10nm~100nm,所述构成单元(A)来自具有选自羧基和羟基中的至少1种官能团的(甲基)丙烯酸单体,所述构成单元(B)来自具有羟甲基的单体,所述构成单元(C)来自具有烯键式不饱和双键和氧乙烯基的阴离子型反应性表面活性剂,所述构成单元(D)来自由下述式(1)表示且氧乙烯基的平均加成摩尔数多于所述阴离子型反应性表面活性剂所具有的氧乙烯基的平均加成摩尔数的非离子型反应性表面活性剂,



式(1)中,Y表示由下述式(2)表示的取代基,m表示1~3的整数,n表示氧乙烯基的平均加成摩尔数,表示8~100的整数,



2. 根据权利要求1所述的底漆层形成用(甲基)丙烯酸树脂乳液,其中,所述阴离子型反应性表面活性剂为由下述式(3)表示的阴离子型反应性表面活性剂,



式(3)中,X表示 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ 或 $-\text{PO}_3\text{M}$ ,M表示碱金属原子、碱土金属原子或铵基,p表示1~3的整数,q表示氧乙烯基的平均加成摩尔数,表示5~40的整数。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的底漆层形成用(甲基)丙烯酸树脂乳液,其中,所述树脂的玻璃化转变温度为 $0^\circ\text{C}$ 以上。

4. 根据权利要求1或权利要求2所述的底漆层形成用(甲基)丙烯酸树脂乳液,其中,所述树脂的玻璃化转变温度为 $0^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 。

5. 根据权利要求1或权利要求2所述的底漆层形成用(甲基)丙烯酸树脂乳液,其中,所述树脂中的所述构成单元(A)的含有率相对于为所述树脂的构成单元且除来自含有所述构成单元(C)和所述构成单元(D)的反应性表面活性剂的构成单元以外的构成单元的合计质量为0.1质量%~20.0质量%。

6. 根据权利要求1或权利要求2所述的底漆层形成用(甲基)丙烯酸树脂乳液,其中,所述树脂中的所述构成单元(B)的含有率相对于为所述树脂的构成单元且除来自含有所述构

成单元(C)和所述构成单元(D)的反应性表面活性剂的构成单元以外的构成单元的合计质量为0.2质量%~10.0质量%。

7.根据权利要求1或权利要求2所述的底漆层形成用(甲基)丙烯酸树脂乳液,其中,所述树脂中的所述构成单元(C)的含量相对于为所述树脂的构成单元且除来自含有阴离子型反应性表面活性剂和非离子型反应性表面活性剂的反应性表面活性剂的构成单元以外的构成单元的合计100质量份为0.3质量份~20.0质量份。

8.根据权利要求1或权利要求2所述的底漆层形成用(甲基)丙烯酸树脂乳液,其中,所述树脂中的所述构成单元(D)的含量相对于为所述树脂的构成单元且除来自含有阴离子型反应性表面活性剂和非离子型反应性表面活性剂的反应性表面活性剂的构成单元以外的构成单元的合计100质量份为0.1质量份~30.0质量份。

9.根据权利要求1或权利要求2所述的底漆层形成用(甲基)丙烯酸树脂乳液,其中,所述树脂的来自具有芳香环的单体的构成单元的含有率相对于为所述树脂的构成单元且除来自含有所述构成单元(C)和所述构成单元(D)的反应性表面活性剂的构成单元以外的构成单元的合计质量为20.0质量%以下。

## 底漆层形成用(甲基)丙烯酸树脂乳液

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种底漆层形成用(甲基)丙烯酸树脂乳液。

### 背景技术

[0002] 液晶显示器、触摸面板等光学部件使用层叠有功能不同的多个光学膜的层叠体。通常,光学膜具有在膜基材上设置有各种功能层的构成,例如,有时设置用于改善膜基材与各种功能层的密合性的底漆层。底漆层形成于膜基材的表面和背面中的至少一面。底漆层的形成广泛使用含有(甲基)丙烯酸树脂乳液的组合物。

[0003] 作为为了形成底漆层而使用的(甲基)丙烯酸树脂乳液,例如已知一种水分散型树脂组合物,含有丙烯酸系聚合物的粒子、交联剂和水性介质,(甲基)丙烯酸系聚合物中,来自含羧基单体的构成单元相对于总构成单元的含有率和来自含羟基单体的构成单元相对于总构成单元的含有率的合计的含有率A为8摩尔%~30摩尔%,来自含羟甲基单体的构成单元相对于总构成单元的含有率B为0.5摩尔%~5摩尔%(例如,参照日本特表2017-179227号公报)。

[0004] 另外,已知一种光学膜用塑料膜的表面涂布剂,是最低成膜温度为20℃以下的核·壳型的乙烯基聚合物粒子(A)分散于水系介质而成的,乙烯基系聚合物粒子(A)在核部具有玻璃化转变温度50℃~150℃的含芳香族环式结构的乙烯基聚合物(A-I)且在壳部具有玻璃化转变温度-20℃~20℃的乙烯基聚合物(A-II)(例如,参照日本特开2009-8902号公报)。

### 发明内容

[0005] 但是,近年来,伴随光学膜的高功能化引起的功能层的组成、形状等的变更,进行了用于更进一步改善膜基材与功能层的密合性的尝试。作为提高膜基材与功能层的密合性的方法,例如,考虑在制备用于形成底漆层的组合物时,添加以金属盐、胺盐等为代表的各种添加剂。但是,如果在含有(甲基)丙烯酸树脂乳液的组合物中配合金属盐、胺盐等添加剂,则有时树脂的乳液粒子(以下简称为“树脂的粒子”)和添加剂凝聚,因产生的凝聚物而损害底漆层的透明性。如果底漆层的透明性受损,则各种功能层不能充分地发挥其功能。因此,对(甲基)丙烯酸树脂乳液要求与金属盐、胺盐等添加剂的混合性。

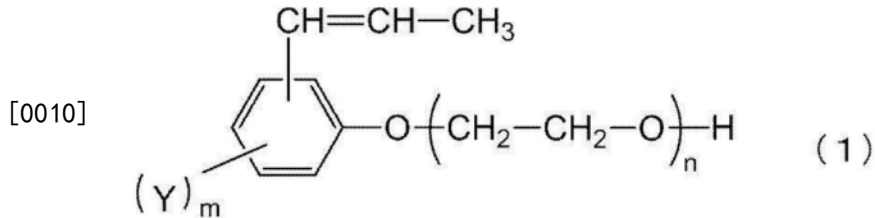
[0006] 另外,底漆层的透明性有时因在膜基材上设置各种功能层时所使用的有机溶剂的作用而受损。因此,对(甲基)丙烯酸树脂乳液也要求耐溶剂性。

[0007] 本发明所要解决的课题在于提供一种底漆层形成用(甲基)丙烯酸树脂乳液,其与各种添加剂(例如,金属盐和胺盐)的混合性优异,能够形成透明性优异的底漆层,且所形成的底漆层的耐溶剂性优异。

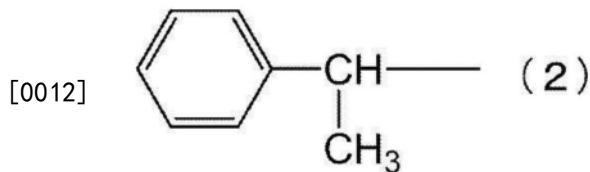
[0008] 用于解决上述课题的具体手段包括以下方式。

[0009] <1>一种底漆层形成用(甲基)丙烯酸树脂乳液,含有树脂的粒子和水性介质,所述树脂的粒子具有构成单元(A)、构成单元(B)、构成单元(C)以及构成单元(D),且平均粒径

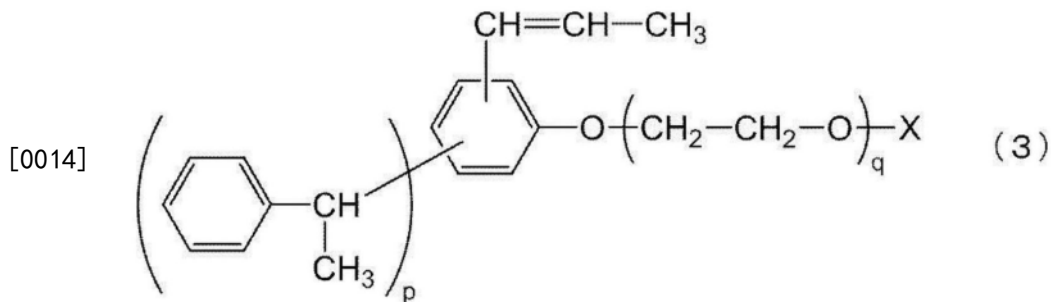
为10nm~100nm,所述构成单元(A)来自具有选自羧基和羟基中的至少1种官能团的(甲基)丙烯酸单体,所述构成单元(B)来自具有羟甲基的单体,所述构成单元(C)来自具有烯键式不饱和双键和氧乙烯基的阴离子型反应性表面活性剂,所述构成单元(D)来自由下述式(1)表示且氧乙烯基的平均加成摩尔数多于所述阴离子型反应性表面活性剂所具有的氧乙烯基的平均加成摩尔数的非离子型反应性表面活性剂。



[0011] 式(1)中,Y表示由下述式(2)表示的取代基。m表示1~3的整数。n表示氧乙烯基的平均加成摩尔数,表示8~100的整数。



[0013] <2>根据<1>所述的底漆层形成用(甲基)丙烯酸树脂乳液,其中,所述阴离子型反应性表面活性剂为由下述式(3)表示的阴离子型反应性表面活性剂。



[0015] 式(3)中,X表示-SO<sub>3</sub>M、-COOM或-PO<sub>3</sub>M,M表示碱金属原子、碱土金属原子或铵基。p表示1~3的整数。q表示氧乙烯基的平均加成摩尔数,表示5~40的整数。

[0016] <3>根据<1>或<2>所述的底漆层形成用(甲基)丙烯酸树脂乳液,其中,所述树脂的玻璃化转变温度为0℃以上。

[0017] <4>根据<1>~<3>中任一项所述的底漆层形成用(甲基)丙烯酸树脂乳液,其中,所述树脂的玻璃化转变温度为0℃~80℃。

[0018] <5>根据<1>~<4>中任一项所述的底漆层形成用(甲基)丙烯酸树脂乳液,其中,所述树脂中的所述构成单元(A)的含有率相对于为所述树脂的构成单元且除来自含有所述构成单元(C)和所述构成单元(D)的反应性表面活性剂的构成单元以外的构成单元的合计质量为0.1质量%~20.0质量%。

[0019] <6>根据<1>~<5>中任一项所述的底漆层形成用(甲基)丙烯酸树脂乳液,其中,所述树脂中的所述构成单元(B)的含有率相对于为所述树脂的构成单元且除来自含有所述构成单元(C)和所述构成单元(D)的反应性表面活性剂的构成单元以外的构成单元的合计质量为0.2质量%~10.0质量%。

[0020] <7>根据<1>~<6>中任一项所述的底漆层形成用(甲基)丙烯酸树脂乳液,其中,所述树脂中的所述构成单元(C)的含量相对于为所述树脂的构成单元且除来自含有阴离子型反应性表面活性剂和非离子型反应性表面活性剂的反应性表面活性剂的构成单元以外的构成单元的合计100质量份为0.3质量份~20.0质量份。

[0021] <8>根据<1>~<7>中任一项所述的底漆层形成用(甲基)丙烯酸树脂乳液,其中,所述树脂中的所述构成单元(D)的含量相对于为所述树脂的构成单元且除来自含有阴离子型反应性表面活性剂和非离子型反应性表面活性剂的反应性表面活性剂的构成单元以外的构成单元的合计100质量份为0.1质量份~30.0质量份。

[0022] <9>根据<1>~<8>中任一项所述的底漆层形成用(甲基)丙烯酸树脂乳液,其中,所述树脂的来自具有芳香环的单体的构成单元的含有率相对于为所述树脂的构成单元且除来自含有所述构成单元(C)和所述构成单元(D)的反应性表面活性剂的构成单元以外的构成单元的合计质量为20.0质量%以下。

[0023] 根据本发明,可提供与各种添加剂(例如,金属盐和胺盐)的混合性优异,能够形成透明性优异的底漆层,且所形成的底漆层的耐溶剂性优异的底漆层形成用(甲基)丙烯酸树脂乳液。

### 具体实施方式

[0024] 以下,对本发明的具体的实施方式详细地进行说明。但是,本发明并不受以下的实施方式任何限定,在本发明的目的的范围,可以适当施加变更而实施。

[0025] 本说明书中使用“~”表示的数值范围是指分别含有“~”的前后记载的数值作为最小值和最大值的范围。

[0026] 本说明书中阶段性地记载的数值范围中,某一数值范围中记载的上限值或下限值可以被置换为其它阶段性记载的数值范围的上限值或下限值。另外,本说明书中记载的数值范围中,某一数值范围中记载的上限值或下限值可以被置换为实施例所示的值。

[0027] 本说明书中,2个以上的优选的方式的组合为更优选的方式。

[0028] 本说明书中,对于各成分的量,存在多种属于各成分的物质时,只要没有特别说明,是指多种物质的合计量。

[0029] 本说明书中“(甲基)丙烯酸”为包含丙烯酸和甲基丙烯酸两者的术语,“(甲基)丙烯酸酯”为包含丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯两者的术语,“(甲基)丙烯酰基”为包含丙烯酰基和甲基丙烯酰基两者的术语。

[0030] 本说明书中“(甲基)丙烯酸树脂”是指来自具有(甲基)丙烯酰基的单体的构成单元的含有率相对于树脂的构成单元(其中,不包括来自反应性表面活性剂的构成单元)的合计质量为50质量%以上的树脂。

[0031] 本说明书中的“单体”不包括反应性表面活性剂。

[0032] 本说明书中,“工序”这一术语不仅包括独立的工序,而且即使在与其它工序不能明确区分的情况下,只要实现该工序所期望的目的,则也包含于本术语中。

[0033] [底漆层形成用(甲基)丙烯酸树脂乳液]

[0034] 本发明的底漆层形成用(甲基)丙烯酸树脂乳液(以下,也简称为“(甲基)丙烯酸树脂乳液”)含有树脂的粒子和水性介质,所述树脂的粒子具有构成单元(A)、构成单元(B)、构

成单元(C)以及构成单元(D),且平均粒径为10nm~100nm,所述构成单元(A)来自具有选自羧基和羟基中的至少1种官能团的(甲基)丙烯酸单体(以下,也简称为“特定(甲基)丙烯酸单体”),所述构成单元(B)来自具有羟甲基的单体,所述构成单元(C)来自具有烯键式不饱和和双键和氧乙烯基的阴离子型反应性表面活性剂(以下,也简称为“特定阴离子型反应性表面活性剂”),所述构成单元(D)来自由式(1)表示且氧乙烯基的平均加成摩尔数多于上述阴离子型反应性表面活性剂所具有的氧乙烯基的平均加成摩尔数的非离子型反应性表面活性剂(以下,也简称为“特定非离子型反应性表面活性剂”)。

[0035] 本发明的(甲基)丙烯酸树脂乳液用于底漆层的形成。本发明的(甲基)丙烯酸树脂乳液中,树脂的粒子以分散于水性介质中的状态存在,所述树脂的粒子具有来自特定(甲基)丙烯酸单体的构成单元(A)、来自具有羟甲基的单体的构成单元(B)、来自特定阴离子型反应性表面活性剂的构成单元(C)以及来自特定非离子型反应性表面活性剂的构成单元(D),且平均粒径为10nm~100nm。

[0036] 本发明的(甲基)丙烯酸树脂乳液优选直接作为底漆层形成用涂布液,另外,作为底漆层形成用涂布液的原料使用。

[0037] 近年来,伴随光学膜的高功能化,进一步改善膜基材与功能层的密合性的必要性提高。为了提高膜基材与功能层的密合性,例如,考虑在制备用于形成底漆层的组合物时,添加以金属盐、胺盐等为代表的各种添加剂。但是,如果在含有(甲基)丙烯酸树脂乳液的组合物中配合金属盐、胺盐等添加剂,则有时在树脂的粒子与添加剂之间发生凝聚反应,产生凝聚物。如果产生凝聚物,则所形成的底漆层的透明性受损。另外,底漆层的透明性有时因在膜基材上设置各种功能层时使用的有机溶剂的作用而受损。如果底漆层的透明性受损,则各种功能层不能充分地发挥其功能。

[0038] 对此,本发明的(甲基)丙烯酸树脂乳液与各种添加剂(例如,金属盐和胺盐)的混合性优异,能够形成透明性优异的底漆层。另外,使用本发明的(甲基)丙烯酸树脂乳液而形成的底漆层的耐溶剂性优异。

[0039] 关于本发明的(甲基)丙烯酸树脂乳液能够发挥这样的效果的理由尚不明确,但本发明人等推测如下。

[0040] 由于本发明的(甲基)丙烯酸树脂乳液含有平均粒径为10nm~100nm的微细的树脂的粒子,所形成的底漆层成为树脂的粒子密集充满状态的膜,透明性优异。

[0041] 通常,微细的树脂的粒子显示在水性介质中容易凝聚的趋势。另一方面,由于本发明的(甲基)丙烯酸树脂乳液所含有的树脂的粒子具有来自特定(甲基)丙烯酸单体的构成单元(A),因此,在水性介质中,特定(甲基)丙烯酸单体所具有的羧基和羟基中的至少一者电离,表面带有负电荷。如果树脂的粒子的表面带有负电荷,则产生静电排斥,因此,本发明的(甲基)丙烯酸树脂乳液所含有的树脂的粒子是微细的,并且不易产生粒子彼此的凝聚。

[0042] 本发明的(甲基)丙烯酸树脂乳液的微细的树脂的粒子可通过树脂具有来自特定阴离子型反应性表面活性剂的构成单元(C)来实现。但是,具有来自阴离子型反应性表面活性剂的构成单元的树脂的粒子在将(甲基)丙烯酸树脂乳液与各种添加物(金属盐和胺盐)并用时,阴离子型反应性表面活性剂被胺盐等吸引,由此容易形成凝聚物。如果形成凝聚物,则不能形成透明性优异的底漆层。对此,本发明的(甲基)丙烯酸树脂乳液中,构成树脂的粒子的树脂具有来自特定非离子型反应性表面活性剂的构成单元(D),所述特定非离子

型反应性表面活性剂具有比特定阴离子型反应性表面活性剂所具有的氧乙烯链长的氧乙烯链,因此,通过基于特定非离子型反应性表面活性剂的氧乙烯链的物理性障碍,从而妨碍特定阴离子型反应性表面活性剂与胺盐等的凝聚反应。因此,本发明的(甲基)丙烯酸树脂乳液即使与各种添加物(金属盐和胺盐)并用也能够实现透明性优异的底漆层的形成。另外,特定非离子型反应性表面活性剂含有反应性高的1-丙烯基,与特定(甲基)丙烯酸单体和具有羟甲基的单体牢固地化学键合,因此,能够稳定且有效地发挥如上所述的功能。

[0043] 在膜基材上形成底漆层时,涂敷在膜基材上的(甲基)丙烯酸树脂乳液在正式干燥之前进行预备干燥。本发明的(甲基)丙烯酸树脂乳液中,由于构成树脂的粒子的树脂具有来自具有羟甲基的单体的构成单元(B),因此,在进行预备干燥时,通过羟甲基彼此的缩合反应(所谓自交联反应),构成单元(B)彼此能够形成交联结构。如果构成单元(B)彼此形成交联结构,则最终得到的底漆层成为致密的膜,因此,耐溶剂性提高。如果底漆层的耐溶剂性提高,则在膜基材上设置各种功能层时,底漆层的透明性变得不易受损。

[0044] 对于本发明的(甲基)丙烯酸树脂乳液,日本特表2017-179227号公报中记载的水分散型树脂组合物和日本特开2009-8902号公报中记载的光学膜用塑料膜的表面涂布剂中,并未着眼于与各种添加物(金属盐和胺盐)的混合性和所形成的膜的耐溶剂性的问题。

[0045] 另外,日本特表2017-179227号公报中记载的水分散型树脂组合物中,由于含有非反应性表面活性剂作为表面活性剂,因此,在水性介质中不形成树脂的粒子而以游离状态存在的表面活性剂变多。如果非反应性表面活性剂在水性介质中游离,则在与各种添加剂(金属盐和胺盐)之间容易形成凝聚物,因此,日本特表2017-179227号公报中记载的水分散型树脂组合物难以形成透明性优异的底漆层。

[0046] 应予说明,上述推测并非限定性解释本发明的(甲基)丙烯酸树脂乳液的效果,作为一个例子进行说明。

[0047] 以下,对本发明的(甲基)丙烯酸树脂乳液的各成分进行说明。

[0048] (树脂的粒子)

[0049] 本发明的(甲基)丙烯酸树脂乳液所含有的树脂的粒子是具有构成单元(A)、构成单元(B)、构成单元(C)以及构成单元(D)的树脂的粒子,平均粒径为10nm~100nm,所述构成单元(A)来自具有选自羧基和羟基中的至少1种官能团的(甲基)丙烯酸单体,所述构成单元(B)来自具有羟甲基的单体,所述构成单元(C)来自具有烯键式不饱和双键和氧乙烯基的阴离子型反应性表面活性剂,所述构成单元(D)来自由式(1)表示且氧乙烯基的平均加成摩尔数多于上述阴离子型反应性表面活性剂所具有的氧乙烯基的平均加成摩尔数的非离子型反应性表面活性剂。

[0050] 首先,对构成树脂的粒子的树脂构成单元进行说明。

[0051] <构成单元(A)>

[0052] 树脂具有构成单元(A),所述构成单元(A)来自具有选自羧基和羟基中的至少1种官能团的(甲基)丙烯酸单体(即,特定(甲基)丙烯酸单体)。

[0053] 本说明书中“来自具有选自羧基和羟基中的至少1种官能团的(甲基)丙烯酸单体的构成单元”是指具有选自羧基和羟基中的至少1种官能团的(甲基)丙烯酸单体加成聚合而形成的构成单元。

[0054] 构成单元(A)有助于抑制水性介质中的树脂的粒子彼此的凝聚。



[0055] 如果树脂具有构成单元(A),则在水性介质中羧基和羟基中的至少一者电离,树脂的粒子的表面带有负电荷。认为如果树脂的粒子的表面带有负电荷,则产生静电排斥,因此,树脂的粒子彼此的凝聚得到抑制。因此,本发明的(甲基)丙烯酸树脂乳液能够形成透明性优异的底漆层。

[0056] 作为具有羧基的(甲基)丙烯酸单体的种类,没有特别限制。

[0057] 作为具有羧基的(甲基)丙烯酸单体的具体例,可举出(甲基)丙烯酸、 $\omega$ -羧基-聚己内酯单(甲基)丙烯酸酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基琥珀酸等。

[0058] 这些单体中,作为具有羧基的(甲基)丙烯酸单体,例如,从聚合反应性优异的观点出发,优选选自甲基丙烯酸(MAA)、丙烯酸(AA)和 $\omega$ -羧基-聚己内酯单丙烯酸酯中的至少1种。

[0059] 作为具有羟基的(甲基)丙烯酸单体的种类,没有特别限制。

[0060] 作为具有羟基的(甲基)丙烯酸单体的具体例,可举出(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4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸6-羟基己酯、(甲基)丙烯酸10-羟基癸酯、(甲基)丙烯酸12-羟基月桂酯、(甲基)丙烯酸3-甲基-3-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸1,1-二甲基-3-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸1,3-二甲基-3-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸2,2,4-三甲基-3-羟基戊酯、(甲基)丙烯酸2-乙基-3-羟基己酯、甘油单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚(乙二醇-丙二醇)单(甲基)丙烯酸酯等。

[0061] 这些之中,作为具有羟基的(甲基)丙烯酸单体,例如,从聚合反应性优异的观点出发,优选甲基丙烯酸2-羟基乙酯(2HEMA)。

[0062] 树脂可以仅具有1种构成单元(A),也可以具有2种以上。另外,树脂例如可以仅具有来自具有羧基的(甲基)丙烯酸单体的构成单元,也可以仅具有来自具有羟基的(甲基)丙烯酸单体的构成单元,还可以具有来自具有羧基的(甲基)丙烯酸单体的构成单元和来自具有羟基的(甲基)丙烯酸单体的构成单元两者。

[0063] 树脂的构成单元(A)的比例(即,含有率)没有特别限制,例如,相对于树脂的构成单元(其中,不包括来自含有构成单元(C)和构成单元(D)的反应性表面活性剂的构成单元)的合计质量,优选为0.1质量%以上,更优选为0.5质量%以上,进一步优选为1.0质量%以上。

[0064] 树脂的构成单元(A)的含有率如果相对于树脂的构成单元(其中,不包括来自含有构成单元(C)和构成单元(D)的反应性表面活性剂的构成单元)的合计质量为0.1质量%以上,则不易发生树脂的粒子彼此的凝聚,因此,存在(甲基)丙烯酸树脂乳液的制造稳定性和保存稳定性进一步提高的趋势。

[0065] 另外,树脂的构成单元(A)的含有率例如相对于树脂的构成单元(其中,不包括来自含有构成单元(C)和构成单元(D)的反应性表面活性剂的构成单元)的合计质量,优选为20.0质量%以下,更优选为15.0质量%以下,进一步优选为10.0质量%以下。

[0066] 树脂的构成单元(A)的含有率如果相对于树脂的构成单元(其中,不包括来自含有构成单元(C)和构成单元(D)的反应性表面活性剂的构成单元)的合计质量为20.0质量%以下,则聚合反应在水性介质中更均匀地进行,因此,不易产生块状的不溶物,存在(甲基)丙烯酸树脂乳液的制造稳定性进一步提高的趋势。

[0067] <构成单元(B)>

[0068] 树脂具有来自具有羟甲基的单体的构成单元(B)。

[0069] 本说明书中“来自具有羟甲基的单体的构成单元”是指具有羟甲基的单体加成聚合而形成的构成单元。

[0070] 构成单元(B)有助于提高所形成的底漆层的耐溶剂性。

[0071] 通常在膜基材上形成底漆层时,涂敷在膜基材上涂布的(甲基)丙烯酸树脂乳液在正式干燥之前进行预备干燥(也称为“预干燥”)。如果树脂具有构成单元(B),则在预备干燥时,通过羟甲基彼此的缩合反应(所谓自交联反应),构成单元(B)彼此能够形成交联结构。认为通过该构成单元(B)彼此的交联结构的形成,最终得到的底漆层成为致密的膜,因此,耐溶剂性提高。

[0072] 作为具有羟甲基的单体的种类,没有特别限制。

[0073] 作为具有羟甲基的单体的具体例,可举出N-羟甲基丙烯酰胺(NMAM)、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、二羟甲基丙烯酰胺、二羟甲基甲基丙烯酰胺等。

[0074] 这些之中,作为具有羟甲基的单体,例如,从乳液聚合中的制造稳定性的观点出发,优选N-羟甲基丙烯酰胺(NMAM)。

[0075] 树脂可以仅具有1种构成单元(B),也可以具有2种以上。

[0076] 树脂的构成单元(B)的比例(即,含有率)没有特别限制,例如,相对于树脂的构成单元(其中,不包括来自含有构成单元(C)和构成单元(D)的反应性表面活性剂的构成单元)的合计质量,优选为0.2质量%以上,更优选为0.5质量%以上,进一步优选为1.0质量%以上。

[0077] 树脂的构成单元(B)的含有率如果相对于树脂的构成单元(其中,不包括来自含有构成单元(C)和构成单元(D)的反应性表面活性剂的构成单元)的合计质量为0.2质量%以上,则所形成的底漆层成为更致密的膜,存在显示更优异的耐溶剂性的趋势。

[0078] 另外,树脂的构成单元(B)的含有率例如相对于树脂的构成单元(其中,不包括来自含有构成单元(C)和构成单元(D)的反应性表面活性剂的构成单元)的合计质量,优选为10.0质量%以下,更优选为7.0质量%以下,进一步优选为5.0质量%以下。

[0079] 树脂的构成单元(B)的含有率如果相对于树脂的构成单元(其中,不包括来自含有构成单元(C)和构成单元(D)的反应性表面活性剂的构成单元)的合计质量为10.0质量%以下,则制造稳定性的降低引起的树脂的粒子的肥大化得到良好地抑制,存在所形成的底漆层显示更优异的透明性的趋势。

[0080] <来自(甲基)丙烯酸烷基酯单体的构成单元>

[0081] 树脂优选具有来自(甲基)丙烯酸烷基酯单体的构成单元。

[0082] 本说明书中“来自(甲基)丙烯酸烷基酯单体的构成单元”是指(甲基)丙烯酸烷基酯单体加成聚合而形成的构成单元。

[0083] 来自(甲基)丙烯酸烷基酯单体的构成单元有助于调整树脂的玻璃化转变温度。另外,如果树脂具有来自(甲基)丙烯酸烷基酯单体的构成单元,则在形成底漆层时粘性的产生更良好地得到抑制,因此,存在底漆层的抗粘连性和底漆层与膜的密合性进一步提高的趋势。

[0084] 作为(甲基)丙烯酸烷基酯单体,优选未取代的(甲基)丙烯酸烷基酯单体,其种类

没有特别限制。

[0085] (甲基)丙烯酸烷基酯单体的烷基可以为直链状、支链状或环状中的任一者。

[0086] 例如,从调整树脂的玻璃化转变温度的观点出发,(甲基)丙烯酸烷基酯单体的烷基的碳原子数优选为1~18的范围,更优选为1~15的范围,进一步优选为1~12的范围。

[0087] 作为(甲基)丙烯酸烷基酯单体的具体例,可举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(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)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸正十二烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯等。

[0088] 这些之中,作为(甲基)丙烯酸烷基酯单体,例如,从调整树脂的玻璃化转变温度的观点出发,优选选自丙烯酸正丁酯(n-BA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸乙酯(EA)和丙烯酸2-乙基己酯(2EHA)中的至少1种,更优选丙烯酸正丁酯(n-BA)与甲基丙烯酸甲酯(MMA)的组合、丙烯酸乙酯(EA)与甲基丙烯酸甲酯(MMA)的组合或丙烯酸2-乙基己酯(2EHA)与甲基丙烯酸甲酯(MMA)的组合,进一步优选丙烯酸正丁酯(n-BA)与甲基丙烯酸甲酯(MMA)的组合。

[0089] 树脂含有来自(甲基)丙烯酸烷基酯单体的构成单元时,可以仅具有1种来自(甲基)丙烯酸烷基酯单体的构成单元,也可以具有2种以上。

[0090] 树脂含有来自(甲基)丙烯酸烷基酯单体的构成单元时,例如,从调整树脂的玻璃化转变温度的观点出发,树脂的来自(甲基)丙烯酸烷基酯单体的构成单元的比例(即,含有率)相对于树脂的构成单元(其中,不包括来自含有阴离子型反应性表面活性剂和非离子型反应性表面活性剂的反应性表面活性剂的构成单元)的合计质量优选为70.0质量%以上,更优选为80.0质量%以上,进一步优选为85.0质量%以上。

[0091] 另外,例如,从调整树脂的玻璃化转变温度的观点出发,树脂的来自(甲基)丙烯酸烷基酯单体的构成单元的含有率相对于树脂的构成单元(其中,不包括来自含有阴离子型反应性表面活性剂和非离子型反应性表面活性剂的反应性表面活性剂的构成单元)的合计质量优选为99.9质量%以下,更优选为99.0质量%以下,进一步优选为98.0质量%以下。

[0092] <来自具有芳香环的单体的构成单元>

[0093] 例如,从所形成的底漆层的耐拉伸性的观点出发,树脂的来自具有芳香环的单体的构成单元的比例(即,含有率)相对于树脂的构成单元(其中,不包括来自含有构成单元(C)和构成单元(D)的反应性表面活性剂的构成单元)的合计质量优选为20.0质量%以下,更优选为10.0质量%以下,进一步优选为5.0质量%以下,特别优选为0质量%,即,树脂不具有来自具有芳香环的单体的构成单元。

[0094] 例如,在膜上涂敷含有具有来自具有芳香环的单体的构成单元的树脂的粒子的(甲基)丙烯酸树脂乳液,形成底漆层后,如果将形成有底漆层的膜进行拉伸,则有时产生由芳香环的取向紊乱引起的底漆层的白化。如果树脂的来自具有芳香环的单体的构成单元的含有率相对于树脂的构成单元(其中,不包括来自含有阴离子型反应性表面活性剂和非离子型反应性表面活性剂的反应性表面活性剂的构成单元)的合计质量为20.0质量%以下,则由芳香环的取向紊乱引起的底漆层的白化得到抑制,因此,底漆层的优异的透明性不易受损。

[0095] 应予说明,通过构成单元(C)和构成单元(D)所含有的芳香环,不产生底漆层的白化的问题。作为其理由,认为是因为通过存在构成单元(C)和构成单元(D)所含有的氧乙烯基,由膜的拉伸引起的芳香环的取向紊乱得到抑制。

[0096] 芳香环的种类没有特别限制。

[0097] 作为芳香环,例如可举出苯环。

[0098] 作为具有芳香环的单体的具体例,可举出芳香族单乙烯基单体(苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、对氯苯乙烯、氯甲基苯乙烯、乙烯基甲苯等)、这些单体的各种衍生物等。

[0099] <来自其它单体的构成单元>

[0100] 树脂可以具有来自特定(甲基)丙烯酸单体、具有羟甲基的单体和(甲基)丙烯酸烷基酯单体以外的单体的构成单元(也称为所谓“来自其它单体的构成单元”)。

[0101] 本说明书中“来自其它单体的构成单元”是指其它单体加成聚合而形成的构成单元。

[0102] 作为其它单体的种类,没有特别限制。

[0103] 作为其它单体的具体例,可举出乙烯基酯(甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯等)、这些单体的各种衍生物等。

[0104] 树脂具有来自其它单体的构成单元时,可以仅具有1种来自其它单体的构成单元,也可以具有2种以上。

[0105] <构成单元(C)>

[0106] 树脂具有来自具有烯键式不饱和双键和氧乙烯基的阴离子型反应性表面活性剂(即,特定阴离子型反应性表面活性剂)的构成单元(C)。

[0107] 本说明书中,“来自阴离子型反应性表面活性剂的构成单元”是指阴离子型反应性表面活性剂加成聚合而形成的构成单元。

[0108] 构成单元(C)有助于控制树脂的粒子的粒径。

[0109] 认为如果树脂具有构成单元(C),则树脂的粒子成为微细的粒子(具体而言,平均粒径为10nm~100nm),因此,所形成的底漆层成为树脂的粒子密集充满状态的膜,透明性优异。

[0110] 特定阴离子型反应性表面活性剂只要具有烯键式不饱和双键和氧乙烯基,则其种类没有特别限制。

[0111] 由于特定阴离子型反应性表面活性剂具有氧乙烯基,因此,与单体的共聚性优异。另外,氧乙烯基由于亲水性比例如氧亚丙基或氧亚丁基高,因此,能够在树脂的粒子的表面形成密度高的水合层。因此,如果树脂含有来自具有氧乙烯基的反应性表面活性剂的构成单元,则存在水性介质中的树脂的粒子的分散性进一步提高的趋势。

[0112] 氧乙烯基的平均加成摩尔数没有特别限制,例如,从水性介质中的树脂的粒子的分散性的观点出发,优选为5以上。

[0113] 另外,例如从制造(甲基)丙烯酸树脂乳液时,粘度不会过度变高,生产率变得更良好的观点出发,氧乙烯基的平均加成摩尔数优选为50以下。

[0114] 烯键式不饱和双键可通过赋予具有烯键式不饱和双键的基团而含有。

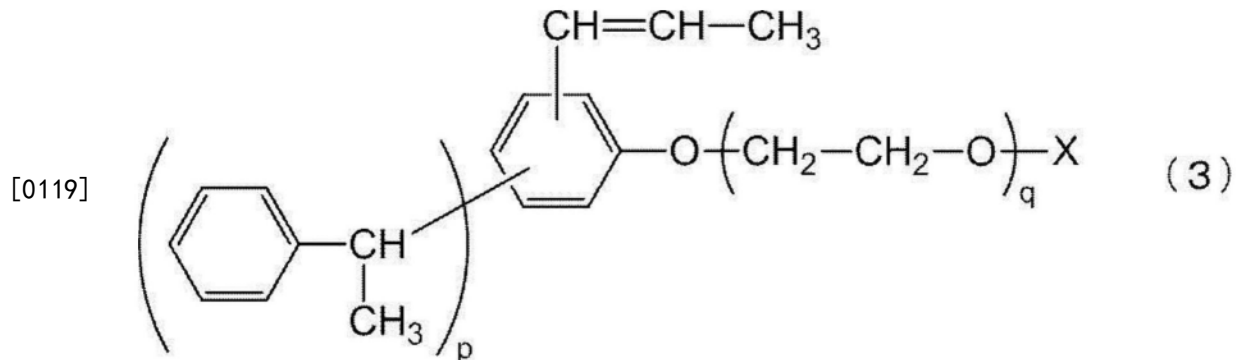
[0115] 作为具有烯键式不饱和双键的基团的具体例,可举出(甲基)丙烯酰基、乙烯基、烯

丙基、异丙烯基、1-丙烯基、烯丙氧基、苯乙烯基等。

[0116] 这些之中,作为具有烯键式不饱和双键的基团,优选为1-丙烯基。

[0117] 1-丙烯基由于反应性高、与来自特定(甲基)丙烯酸单体、具有羟甲基的单体、(甲基)丙烯酸烷基酯单体等单体的构成单元充分反应,因此,不易残留未反应的表面活性剂。因此,根据含有具有来自具有1-丙烯基的特定阴离子型反应性表面活性剂的构成单元(C)的树脂的粒子的(甲基)丙烯酸树脂乳液,存在能够形成耐发泡性更优异的底漆层的趋势。

[0118] 作为特定阴离子型反应性表面活性剂,例如,优选为由下述式(3)表示的阴离子型反应性表面活性剂。



[0120] 式(3)中,X表示 $-SO_3M$ 、 $-COOM$ 或 $-PO_3M$ 。

[0121] M表示碱金属原子、碱土金属原子或铵基。

[0122] 作为碱金属原子的具体例,可举出钠原子、钾原子等。

[0123] 作为碱土金属原子的具体例,可举出钙原子、钡原子等。

[0124] 作为X,例如,从所形成的底漆层的耐水性优异的观点出发,优选为 $-SO_3NH_4$ 。

[0125] 式(3)中,p表示1~3的整数,例如,从表面活性性能的观点出发,优选为2。

[0126] q表示氧乙烯基的平均加成摩尔数(也称为“氧乙烯单元的平均重复数”)。q表示5~40的整数,例如,从水性介质中的树脂的粒子的分散性的观点出发,优选为5~20的整数,更优选为8~15的整数。

[0127] 作为特定阴离子型反应性表面活性剂的市售品的例子,可举出Aqualon(注册商标)KH-05[有效成分:聚氧乙烯-1-(烯丙氧基甲基)烷基醚硫酸酯铵(氧乙烯基的平均加成摩尔数:5)、有效分量:99质量%、第一工业制药株式会社]、Aqualon(注册商标)KH-10[有效成分:聚氧乙烯-1-(烯丙氧基甲基)烷基醚硫酸酯铵(氧乙烯基的平均加成摩尔数:10)、有效分量:99质量%、第一工业制药株式会社]、Aqualon(注册商标)AR-10[有效成分:聚氧乙烯苯乙烯化丙烯基苯基醚硫酸酯铵(氧乙烯基的平均加成摩尔数:10)、有效分量:99质量%、第一工业制药株式会社]、Aqualon(注册商标)AR-20[有效成分:聚氧乙烯苯乙烯化丙烯基苯基醚硫酸酯铵(氧乙烯基的平均加成摩尔数:20)、有效分量:99质量%、第一工业制药株式会社]、Aqualon(注册商标)HS-10[有效成分:聚氧乙烯壬基丙烯基苯基醚硫酸酯铵(氧乙烯基的平均加成摩尔数:10)、有效分量:99质量%、第一工业制药株式会社]、Aqualon(注册商标)BC-10[有效成分:聚氧乙烯壬基丙烯基苯基醚硫酸酯铵(氧乙烯基的平均加成摩尔数:10)、有效分量:99质量%、第一工业制药株式会社]、Aqualon(注册商标)BC-20[有效成分:聚氧乙烯壬基丙烯基苯基醚硫酸酯铵(氧乙烯基的平均加成摩尔数:20)、有效分量:99质量%、第一工业制药株式会社]、ADEKAREASOAP(注册商标)SR-10[有效成

分:聚氧乙烯-1-(烯丙氧基甲基)烷基醚硫酸酯铵(氧乙烯基的平均加成摩尔数:10)、有效成分量:100质量%、ADEKA株式会社]、ADEKAREASOAP(注册商标)SR-20[有效成分:聚氧乙烯-1-(烯丙氧基甲基)烷基醚硫酸酯铵(氧乙烯基的平均加成摩尔数:20)、有效成分量:100质量%、ADEKA株式会社]、ADEKAREASOAP(注册商标)SR-3025[有效成分:聚氧乙烯-1-(烯丙氧基甲基)烷基醚硫酸酯铵(氧乙烯基的平均加成摩尔数:30)、有效成分量:25质量%、ADEKA株式会社]等。

[0128] 树脂可以仅具有1种构成单元(C),也可以具有2种以上。

[0129] 树脂的构成单元(C)的含量相对于树脂的构成单元(其中,不包括来自含有阴离子型反应性表面活性剂和非离子型反应性表面活性剂的反应性表面活性剂的构成单元)的合计100质量份优选为0.3质量份以上,更优选为0.5质量份以上,进一步优选为1.0质量份以上。

[0130] 如果树脂的构成单元(C)的含量相对于树脂的构成单元(其中,不包括来自含有阴离子型反应性表面活性剂和非离子型反应性表面活性剂的反应性表面活性剂的构成单元)的合计100质量份为0.3质量份以上,则存在更容易控制树脂的粒子的粒径的趋势。

[0131] 另外,树脂的构成单元(C)的含量相对于树脂的构成单元(其中,不包括来自含有阴离子型反应性表面活性剂和非离子型反应性表面活性剂的反应性表面活性剂的构成单元)的合计100质量份优选为20.0质量份以下,更优选为15.0质量份以下,进一步优选为10.0质量份以下。

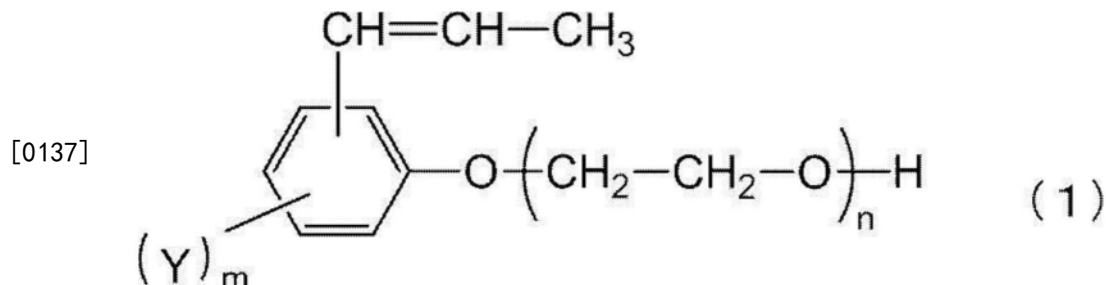
[0132] 如果树脂的构成单元(C)的含量相对于树脂的构成单元(其中,不包括来自含有阴离子型反应性表面活性剂和非离子型反应性表面活性剂的反应性表面活性剂的构成单元)的合计100质量份为20.0质量份以下,则存在能够形成耐发泡性更优异的底漆层的趋势。另外,存在所形成的底漆层的耐水性提高的趋势。

[0133] <构成单元(D)>

[0134] 树脂具有来自下述式(1)表示且氧乙烯基的平均加成摩尔数多于特定阴离子型反应性表面活性剂所具有的氧乙烯基的平均加成摩尔数的非离子型反应性表面活性剂(特定非离子型表面活性剂)的构成单元(D)。

[0135] 本说明书中,“来自非离子型反应性表面活性剂的构成单元”是指非离子型反应性表面活性剂加成聚合而形成的构成单元。

[0136] 构成单元(D)有助于提高与各种添加剂(例如,金属盐和胺盐)的混合性。

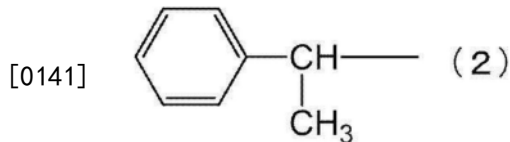


[0138] 式(1)中,Y表示由下述式(2)表示的取代基。

[0139] m表示1~3的整数,例如,从表面活性性能的观点出发,优选为2。

[0140] n表示氧乙烯基的平均加成摩尔数(也称为“氧乙烯单元的平均重复数”)。n表示8~100的整数,例如,从水性介质中的树脂的粒子的分散性的观点出发,优选为8~50,更优

选为8~40,进一步优选为10~30。



[0142] 特定非离子性反应性表面活性剂所具有的氧乙烯基的平均加成摩尔数多于特定阴离子型反应性表面活性剂所具有的氧乙烯基的平均加成摩尔数。

[0143] 具有来自阴离子型反应性表面活性剂的构成单元的树脂的粒子通过阴离子型反应性表面活性剂被胺盐等吸引,容易形成凝聚物。

[0144] 对此,虽然本发明的(甲基)丙烯酸树脂乳液含有具有来自阴离子型反应性表面活性剂的构成单元的树脂的粒子,但与胺盐等的混合性优异,不易产生凝聚物。关于其理由,本发明人等推测如下。

[0145] 本发明的(甲基)丙烯酸树脂乳液所含有的树脂的粒子的特定非离子型反应性表面活性剂的氧乙烯链比特定阴离子型反应性表面活性剂的氧乙烯链长。因此,认为通过基于特定非离子型反应性表面活性剂的氧乙烯链的物理性障碍,从而妨碍特定阴离子型反应性表面活性剂与胺盐等的凝聚反应。

[0146] 如上所示,本发明的(甲基)丙烯酸树脂乳液中,凝聚物的产生得到抑制,因此,即使并用各种添加物(金属盐和胺盐)也能够实现透明性优异的底漆层的形成。另外,特定非离子型反应性表面活性剂由于含有反应性高的1-丙烯基、与特定(甲基)丙烯酸单体和具有羟甲基的单体牢固地化学键合,因此,能够稳定且有效地发挥如上所述的功能。

[0147] 树脂可以仅具有1种构成单元(D),也可以具有2种以上。

[0148] 树脂的构成单元(D)的含量相对于树脂的构成单元(其中,不包括来自含有阴离子型反应性表面活性剂和非离子型反应性表面活性剂的反应性表面活性剂的构成单元)的合计100质量份优选为0.1质量份以上,更优选为1.0质量份以上,进一步优选为5.0质量份以上。

[0149] 如果树脂的构成单元(D)的含量相对于树脂的构成单元(其中,不包括来自含有阴离子型反应性表面活性剂和非离子型反应性表面活性剂的反应性表面活性剂的构成单元)的合计100质量份为0.1质量份以上,则树脂的粒子的分散稳定性变得更良好,存在更不易产生粒子彼此的凝聚的趋势。

[0150] 另外,树脂的构成单元(D)的含量相对于树脂的构成单元(其中,不包括来自含有阴离子型反应性表面活性剂和非离子型反应性表面活性剂的反应性表面活性剂的构成单元)的合计100质量份优选为30.0质量份以下,更优选为25.0质量份以下,进一步优选为20.0质量份以下。

[0151] 如果树脂的构成单元(D)的含量相对于树脂的构成单元(其中,不包括来自含有阴离子型反应性表面活性剂和非离子型反应性表面活性剂的反应性表面活性剂的构成单元)的合计100质量份为30.0质量份以下,则存在能够形成耐发泡性更优异的底漆层的趋势。另外,存在所形成的底漆层的耐水性提高的趋势。

[0152] -树脂的粒子的平均粒径-

[0153] 树脂的粒子的平均粒径为10nm~100nm,优选为15nm~80nm,更优选为20nm~60nm。

[0154] 如果树脂的粒子的平均粒径为10nm以上,则制造适应性优异。

[0155] 如果树脂的粒子的平均粒径为100nm以下,则能够形成透明性优异的底漆层。如果树脂的粒子的粒径大,则在所形成的膜产生空隙。本发明中,树脂的粒子的平均粒径为100nm以下,能够形成树脂的粒子密集充满状态的膜(即,底漆层),因此,底漆层的透明性优异。

[0156] 本说明书中“树脂的粒子的平均粒径”为通过日本化学会编“新实验化学讲座4基础技术3光(II)”第725页~第741页(昭和51年7月20日丸善株式会社发行)中记载的动态光散射法测得的值。具体的方法如下。

[0157] 使用去离子水将(甲基)丙烯酸树脂乳液稀释,充分搅拌混合后,使用巴斯德吸管在10mm见方的玻璃比色槽中采取5mL,将其安装于动态光散射光度计(例如, Sysmex 株式会社的 Zetasizer 1000HS (商品名))。将衰减率(Attenuator)的设定值设定为x16(16倍),以衰减率的计数率(Count Rate)成为150kCps~200kCps的方式调整(甲基)丙烯酸树脂乳液的浓度后,将在测定温度 $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 和光散射角 $90^{\circ}$ 的条件下测得的结果进行计算机处理,由此求出(甲基)丙烯酸树脂乳液中的树脂的粒子的平均粒径。另外,平均粒径的值使用Z平均的值。

[0158] -树脂的玻璃化转变温度-

[0159] 树脂的玻璃化转变温度(Tg)没有特别限制,例如,从抗粘连性的观点出发,优选为 $0^{\circ}\text{C}$ 以上,更优选为 $10^{\circ}\text{C}$ 以上,进一步优选为 $15^{\circ}\text{C}$ 以上。

[0160] 树脂的玻璃化转变温度(Tg)的上限,例如优选为 $80^{\circ}\text{C}$ 以下,更优选为 $75^{\circ}\text{C}$ 以下,进一步优选为 $70^{\circ}\text{C}$ 以下。

[0161] 树脂的玻璃化转变温度(Tg)为使用差示扫描量热计(DSC:Differential scanning calorimetry),通过下述的方法测定的值。

[0162] 在铝盘中称量1g(甲基)丙烯酸树脂乳液后,在 $105^{\circ}\text{C}$ 加热3小时而得到树脂干燥物。利用乳钵将得到的树脂干燥物磨碎而制成树脂粉体。将该树脂粉体作为测定用样品。接着,将测定用样品即树脂粉体10mg装入铝制样品盘(商品名:Tzero Pan,TAInstrument株式会社),利用铝制盖(商品名:Tzero Hermetic Lid,TA Instrument株式会社)进行密封后,使用差示扫描量热计以以下的测定条件进行测定。对同一测定用样品进行2次测定,采用第2次测定得到的值作为树脂的玻璃化转变温度。

[0163] 作为差示扫描量热计,例如可使用TA Instrument株式会社的差示扫描量热计(商品名:DSC2500)。

[0164] -测定条件-

[0165] 气氛条件:大气下

[0166] 测定范围: $-50^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$

[0167] 升温速度: $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$

[0168] 标准物质:空的样品盘

[0169] -树脂的粒子的含有率-

[0170] 本发明的(甲基)丙烯酸树脂乳液的树脂的粒子的比例(即,含有率)没有特别限制,例如,从制造稳定性的观点出发,相对于(甲基)丙烯酸树脂乳液的总质量,优选为15.0质量%~50.0质量%,更优选为20.0质量%~45.0质量%,进一步优选为25.0质量%~



40.0质量%。

[0171] (水性介质)

[0172] 本发明的(甲基)丙烯酸树脂乳液含有水性介质。

[0173] 本发明的(甲基)丙烯酸树脂乳液所含有的水性介质可作为树脂的粒子的分散介质发挥功能。

[0174] 水性介质没有特别限制,可根据目的适当选择。

[0175] 作为水性介质,可举出水、水与醇系溶剂的混合液等。

[0176] 作为水性介质,例如,从树脂的粒子的分散性的观点出发,优选为水。

[0177] 本发明的(甲基)丙烯酸树脂乳液的水性介质的含有率没有特别限制,例如,从制造稳定性的观点出发,相对于(甲基)丙烯酸树脂乳液的总质量,优选为50.0质量%~85.0质量%,更优选为55.0质量%~80.0质量%,进一步优选为60.0质量%~75.0质量%。

[0178] (其它成分)

[0179] 本发明的(甲基)丙烯酸树脂乳液可以在不损害本发明的效果的范围内含有上述的成分以外的成分(所谓其它成分)。

[0180] 作为其它成分,可举出交联剂、抗氧化剂、防静电剂、pH调节剂、消泡剂等。

[0181] -(甲基)丙烯酸树脂乳液的pH-

[0182] 例如,从水性介质中的树脂的粒子的分散性的观点出发,本发明的(甲基)丙烯酸树脂乳液的pH优选为5.0~9.0。

[0183] 本发明的(甲基)丙烯酸树脂乳液的pH的测定方法没有特别限制。

[0184] 本发明的(甲基)丙烯酸树脂乳液的pH例如可使用堀场制作所株式会社的LAQUA(商品名)进行测定,采用在25℃测定的值。

[0185] [(甲基)丙烯酸树脂乳液的制造方法]

[0186] 本发明的(甲基)丙烯酸树脂乳液的制造方法只要能够制造上述的(甲基)丙烯酸树脂乳液就没有特别限制。

[0187] 作为制造本发明的(甲基)丙烯酸树脂乳液的方法,例如,从容易制造上述的(甲基)丙烯酸树脂乳液的观点出发,优选为以下进行说明的本实施方式的(甲基)丙烯酸树脂乳液的制造方法。

[0188] 本实施方式的(甲基)丙烯酸树脂乳液的制造方法(以下也称为“本实施方式的制造方法”)包括在特定阴离子型反应性表面活性剂、特定非离子型反应性表面活性剂和水性介质的存在下,至少使特定(甲基)丙烯酸单体和具有羟甲基的单体聚合,得到平均粒径为10nm~100nm的树脂的粒子的工序(以下也称为“乳液聚合工序”)。

[0189] 以下,对本实施方式的制造方法的各工序进行说明,对于与上述的(甲基)丙烯酸树脂乳液共通的事项,例如,(甲基)丙烯酸树脂乳液所含有的成分的详细内容,省略说明。

[0190] <乳液聚合工序>

[0191] 乳液聚合工序为在特定阴离子型反应性表面活性剂、特定非离子型反应性表面活性剂和水性介质的存在下,至少使特定(甲基)丙烯酸单体和具有羟甲基的单体聚合,得到平均粒径为10nm~100nm的树脂的粒子的工序。

[0192] 乳液聚合工序中,至少使特定(甲基)丙烯酸单体、具有羟甲基的单体、特定阴离子型反应性表面活性剂和特定非离子型反应性表面活性剂共聚,得到在表面形成有基于特定

阴离子型反应性表面活性剂和特定非离子型反应性表面活性剂的水合层的平均粒径为10nm~100nm的树脂的粒子。

[0193] 作为聚合方法,没有特别限制,例如可举出以下所示的(1)~(3)的方法。可举出:

[0194] (1)在具备温度计、搅拌棒、回流冷凝器、滴液漏斗等的反应容器内至少装入特定(甲基)丙烯酸单体、具有羟甲基的单体、特定阴离子型反应性表面活性剂、特定非离子型反应性表面活性剂和水性介质,使反应容器内升温后,适当加入聚合引发剂、还原剂等,进行乳液聚合反应的方法(所谓一次性加料方式),

[0195] (2)在具备温度计、搅拌棒、回流冷凝器、滴液漏斗等的反应容器内至少装入特定阴离子型反应性表面活性剂、特定非离子型反应性表面活性剂和水性介质,使反应容器内升温后,滴加单体成分(至少特定(甲基)丙烯酸单体和具有羟甲基的单体),适当加入聚合引发剂、还原剂等,进行乳液聚合反应的方法(所谓单体滴加法),

[0196] (3)至少使用特定阴离子型反应性表面活性剂、特定非离子型反应性表面活性剂和水性介质使单体成分(至少特定(甲基)丙烯酸单体和具有羟甲基的单体)预先进行乳化,得到预乳液后,将得到的预乳液滴加至具备温度计、搅拌棒、回流冷凝器、滴液漏斗等的反应容器内,适当加入聚合引发剂、还原剂等,进行乳液聚合反应的方法(所谓乳化单体滴加法)等。

[0197] 这些之中,作为聚合方法,例如,从制造稳定性的观点出发,优选为上述(3)的乳化单体滴加法。

[0198] 聚合温度例如为50℃~80℃,优选为60℃~80℃。

[0199] 聚合时间例如为4小时~6小时,优选为4小时~5小时。

[0200] 例如,从制造稳定性的观点出发,特定(甲基)丙烯酸单体的使用量相对于单体的总量100质量份优选为0.1质量份以上,更优选为0.5质量份以上,进一步优选为1.0质量份以上。

[0201] 另外,例如,从制造稳定性的观点出发,特定(甲基)丙烯酸单体的使用量相对于单体的总量100质量份优选为20.0质量份以下,更优选为15.0质量份以下,进一步优选为10.0质量份以下。

[0202] 具有羟甲基的单体的使用量例如相对于单体的总量100质量份优选为0.2质量份以上,更优选为0.5质量份以上,进一步优选为1.0质量份以上。

[0203] 如果具有羟甲基的单体的使用量相对于单体的总量100质量份为0.2质量份以上,则所形成的底漆层成为更致密的膜,存在显示更优异的耐溶剂性的趋势。

[0204] 另外,具有羟甲基的单体的使用量例如相对于单体的总量100质量份优选为10.0质量份以下,更优选为7.0质量份以下,进一步优选为5.0质量份以下。

[0205] 如果具有羟甲基的单体的使用量相对于单体的总量100质量份为10.0质量份以下。则由制造稳定性的降低引起的树脂的粒子的肥大化得到良好地抑制,存在所形成的底漆层显示更优异的透明性的趋势。

[0206] 特定阴离子型反应性表面活性剂的使用量例如相对于单体的总量100质量份优选为0.3质量份以上,更优选为0.5质量份以上,进一步优选为1.0质量份以上。

[0207] 如果特定阴离子型反应性表面活性剂的使用量相对于单体的总量100质量份为0.3质量份以上,则存在更容易控制树脂的粒子的粒径的趋势。

[0208] 另外,特定阴离子型反应性表面活性剂的使用量例如相对于单体的总量100质量份优选为20.0质量份以下,更优选为15.0质量份以下,进一步优选为10.0质量份以下。

[0209] 如果特定阴离子型反应性表面活性剂的使用量相对于单体的总量100质量份为20.0质量份以下,则存在能够形成耐发泡性更优异的底漆层的趋势。另外,存在所形成的底漆层的耐水性提高的趋势。

[0210] 特定非离子型反应性表面活性剂的使用量例如相对于单体的总量100质量份优选为0.1质量份以上,更优选为1.0质量份以上,进一步优选为5.0质量份以上。

[0211] 如果特定非离子型反应性表面活性剂的使用量相对于单体的总量100质量份为0.1质量份以上,则树脂的粒子的分散稳定性变得更良好,存在更更不易产生粒子彼此的凝聚的趋势。

[0212] 另外,特定非离子型反应性表面活性剂的使用量例如相对于单体的总量100质量份优选为30.0质量份以下,更优选为25.0质量份以下,进一步优选为20.0质量份以下。

[0213] 如果特定非离子型反应性表面活性剂的使用量相对于单体的总量100质量份为30.0质量份以下,则存在能够形成耐发泡性更优异的底漆层的趋势。另外,存在所形成的底漆层的耐水性提高的趋势。

[0214] 乳液聚合工序中,使用(甲基)丙烯酸烷基酯单体时,例如,从调整树脂的玻璃化转变温度的观点出发,(甲基)丙烯酸烷基酯单体的使用量相对于单体的总量100质量份优选为70.0质量份以上,更优选为80.0质量份以上,进一步优选为85.0质量份以上。

[0215] 另外,从调整树脂的玻璃化转变温度的观点出发,(甲基)丙烯酸烷基酯单体的使用量相对于单体的总量100质量份优选为99.9质量份以下,更优选为99.0质量份以下,进一步优选为98.0质量份以下。

[0216] 乳液聚合工序中,可以使用聚合引发剂、还原剂、链转移剂、pH调节剂等各种添加剂。

[0217] (聚合引发剂)

[0218] 作为聚合引发剂,只要是通常的能够使用于乳液聚合的聚合引发剂就可以没有特别限制地使用。

[0219] 作为聚合引发剂,可举出以过硫酸铵、过硫酸钠和过硫酸钾为代表的过硫酸盐,以叔丁基过氧化氢和过氧化氢异丙苯为代表的有机过氧化物以及过氧化氢。

[0220] 在乳液聚合工序中使用聚合引发剂时,可以仅使用1种聚合引发剂,也可以使用2种以上。

[0221] 聚合引发剂以通常使用的量使用。

[0222] 聚合引发剂的使用量相对于作为原料的单体的合计100质量份,例如为0.1质量份~2质量份,优选为0.3质量份~1.5质量份。

[0223] (还原剂)

[0224] 乳液聚合工序中,可以与上述的聚合引发剂一起使用还原剂。

[0225] 作为还原剂,可举出偏重亚硫酸钠、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、焦亚硫酸钠(也称为“二亚硫酸钠”)、羟基甲烷亚磺酸钠、焦磷酸钠、硫代乙醇酸、硫代硫酸钠、抗坏血酸、酒石酸、柠檬酸、葡萄糖等。

[0226] 在乳液聚合工序中使用还原剂时,可以仅使用1种还原剂,也可以使用2种以上。

[0227] 还原剂能够以通常使用的量使用。

[0228] 还原剂的使用量相对于作为原料的单体的合计100质量份,例如为0.1质量份~2质量份,优选为0.2质量份~1.5质量份。

[0229] <其它工序>

[0230] 本实施方式的制造方法可以根据需要具有乳液聚合工序以外的其它工序。

[0231] 上述的本实施方式的制造方法中,作为得到树脂的粒子的方法,举出乳液聚合作为一个例子,但本发明的得到树脂的粒子的方法并不限定于上述的乳液聚合,例如也可以使用悬浮聚合、种子聚合等方法。

[0232] 实施例

[0233] 以下,通过实施例对本发明进一步具体地进行说明。本发明只要不超出其主旨,则并不限定于以下的实施例。

[0234] 应予说明,本实施例中制造的(甲基)丙烯酸树脂乳液的pH通过上述的测定方法测定。另外,测定装置使用与作为例子记载的测定装置同样的测定装置。

[0235] [(甲基)丙烯酸树脂乳液的制造]

[0236] [实施例1]

[0237] 在具备温度计、搅拌棒、回流冷凝器和滴液漏斗的反应容器内装入去离子水100.0质量份和作为阴离子型反应性表面活性剂的“Aqualon(注册商标)AR-10”[第一工业制药株式会社]2.0质量份,一边对反应容器内进行氮置换一边使其升温至60℃。

[0238] 另一方面,在另一容器中放入去离子水63.8质量份、作为阴离子型反应性表面活性剂的“Aqualon(注册商标)AR-10”[第一工业制药株式会社]3.0质量份和作为非离子型反应性表面活性剂的“(1)-20”[上述的由式(1)表示的化合物、 $m \approx 2$ 、 $n \approx 20$ ]10.0质量份并搅拌,然后进一步放入甲基丙烯酸(MAA)[具有羧基的(甲基)丙烯酸单体]1.5质量份、N-羟甲基丙烯酰胺(NMAM)[具有羟甲基的单体]2.0质量份、丙烯酸正丁酯(n-BA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]31.5质量份和甲基丙烯酸甲酯(MMA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]65.0质量份并搅拌,由此制备预乳液。

[0239] 接着,一边将反应容器的内温保持为57℃一边加入3.5质量%PERBUTYL(注册商标)H水溶液(化学名:叔丁基过氧化氢、有效成分量:70质量%、日油株式会社)[聚合引发剂]5.8质量份和10.0质量%羟基甲烷亚磺酸钠二水合物水溶液[还原剂]1.5质量份,开始乳液聚合反应。

[0240] 一边将反应容器的内温保持为57℃一边在上述的聚合引发剂和还原剂添加5分钟后,用3小时均匀地逐次添加上述制备的预乳液、3.5质量%PERBUTYL(注册商标)H水溶液[聚合引发剂]5.8质量份和2.0质量%羟基甲烷亚磺酸钠二水合物水溶液[还原剂]7.4质量份,使其乳液聚合。逐次添加结束后,使得到的乳液聚合物在57℃熟化2小时后冷却至室温,使用适量的氨水溶液进行pH调节,得到pH8.8的(甲基)丙烯酸树脂乳液。得到的(甲基)丙烯酸树脂乳液的固体成分为34.4质量%。

[0241] [实施例2]

[0242] 实施例1中,按照以下方式变更预乳液的制备方法,除此以外,与实施例1同样地得到pH8.8的(甲基)丙烯酸树脂乳液。得到的(甲基)丙烯酸树脂乳液的固体成分为35.2质量%。

[0243] “放入去离子水55.9质量份、作为阴离子型反应性表面活性剂的“Aqualon(注册商标)AR-10”[第一工业制药株式会社]3.0质量份和作为非离子型反应性表面活性剂的“(1)-20”[上述的由式(1)表示的化合物、 $m \approx 2$ 、 $n \approx 20$ ]5.0质量份并搅拌后,进一步放入甲基丙烯酸(MAA)[具有羧基的(甲基)丙烯酸单体]1.5质量份、N-羟甲基丙烯酰胺(NMAM)[具有羟甲基的单体]2.0质量份、丙烯酸正丁酯(n-BA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]31.5质量份和甲基丙烯酸甲酯(MMA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]65.0质量份并搅拌,由此制备预乳液。”

[0244] (实施例3)

[0245] 实施例1中,按照以下方式变更预乳液的制备方法,除此以外,与实施例1同样地得到pH8.8的(甲基)丙烯酸树脂乳液。得到的(甲基)丙烯酸树脂乳液的固体成分为34.9质量%。

[0246] “放入去离子水82.0质量份、作为阴离子型反应性表面活性剂的“Aqualon(注册商标)AR-10”[第一工业制药株式会社]3.0质量份和作为非离子型反应性表面活性剂的“(1)-20”[上述的由式(1)表示的化合物、 $m \approx 2$ 、 $n \approx 20$ ]20.0质量份并搅拌后,进一步放入甲基丙烯酸(MAA)[具有羧基的(甲基)丙烯酸单体]1.5质量份、N-羟甲基丙烯酰胺(NMAM)[具有羟甲基的单体]2.0质量份、丙烯酸正丁酯(n-BA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]31.5质量份和甲基丙烯酸甲酯(MMA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]65.0质量份并搅拌,由此制备预乳液。”

[0247] (实施例4)

[0248] 实施例1中,按照以下方式变更预乳液的制备方法,除此以外,与实施例1同样地得到pH8.8的(甲基)丙烯酸树脂乳液。得到的(甲基)丙烯酸树脂乳液的固体成分为35.1质量%。

[0249] “放入去离子水63.8质量份、作为阴离子型反应性表面活性剂的“Aqualon(注册商标)AR-10”[第一工业制药株式会社]3.0质量份、作为非离子型反应性表面活性剂的“(1)-10”[上述的由式(1)表示的化合物、 $m \approx 2$ 、 $n \approx 10$ ]2.5质量份和作为非离子型反应性表面活性剂的“(1)-30”[上述的由式(1)表示的化合物、 $m \approx 2$ 、 $n \approx 30$ ]2.5质量份并搅拌后,进一步放入甲基丙烯酸(MAA)[具有羧基的(甲基)丙烯酸单体]1.5质量份、N-羟甲基丙烯酰胺(NMAM)[具有羟甲基的单体]2.0质量份、丙烯酸正丁酯(n-BA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]31.5质量份和甲基丙烯酸甲酯(MMA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]65.0质量份并搅拌,由此制备预乳液。”

[0250] (实施例5)

[0251] 实施例1中,按照以下方式变更预乳液的制备方法,除此以外,与实施例1同样地得到pH8.8的(甲基)丙烯酸树脂乳液。得到的(甲基)丙烯酸树脂乳液的固体成分为34.8质量%。

[0252] “放入去离子水70.0质量份、作为阴离子型反应性表面活性剂的“Aqualon(注册商标)AR-10”[第一工业制药株式会社]3.0质量份、作为非离子型反应性表面活性剂的“(1)-10”[上述的由式(1)表示的化合物、 $m \approx 2$ 、 $n \approx 10$ ]10.0质量份和作为非离子型反应性表面活性剂的“(1)-30”[上述的由式(1)表示的化合物、 $m \approx 2$ 、 $n \approx 30$ ]10.0质量份并搅拌后,进一步放入甲基丙烯酸(MAA)[具有羧基的(甲基)丙烯酸单体]1.5质量份、N-羟甲基丙烯酰胺(NMAM)[具有羟甲基的单体]2.0质量份、丙烯酸正丁酯(n-BA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]31.5质量份和甲基丙烯酸甲酯(MMA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]65.0质量份并搅拌,由此

制备预乳液。”

[0253] (实施例6)

[0254] 实施例1中,按照以下方式变更预乳液的制备方法,除此以外,与实施例1同样地得到pH8.8的(甲基)丙烯酸树脂乳液。得到的(甲基)丙烯酸树脂乳液的固体成分为33.6质量%。

[0255] “放入去离子水63.8质量份、作为阴离子型反应性表面活性剂的“Aqualon(注册商标)AR-10”[第一工业制药株式会社]3.0质量份和作为非离子型反应性表面活性剂的“(1)-20”[上述的由式(1)表示的化合物、 $m \approx 2$ 、 $n \approx 20$ ]10.0质量份并搅拌后,进一步放入甲基丙烯酸(MAA)[具有羧基的(甲基)丙烯酸单体]1.5质量份、N-羟甲基丙烯酰胺(NMAM)[具有羟甲基的单体]2.0质量份、丙烯酸乙酯(EA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]37.0质量份和甲基丙烯酸甲酯(MMA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]59.5质量份并搅拌,由此制备预乳液。”

[0256] (实施例7)

[0257] 实施例1中,按照以下方式变更预乳液的制备方法,除此以外,与实施例1同样地得到pH8.8的(甲基)丙烯酸树脂乳液。得到的(甲基)丙烯酸树脂乳液的固体成分为34.1质量%。

[0258] “放入去离子水63.8质量份、作为阴离子型反应性表面活性剂的“Aqualon(注册商标)AR-10”[第一工业制药株式会社]3.0质量份和作为非离子型反应性表面活性剂的“(1)-20”[上述的由式(1)表示的化合物、 $m \approx 2$ 、 $n \approx 20$ ]10.0质量份并搅拌后,进一步放入甲基丙烯酸(MAA)[具有羧基的(甲基)丙烯酸单体]1.5质量份、N-羟甲基丙烯酰胺(NMAM)[具有羟甲基的单体]2.0质量份、丙烯酸2-乙基己酯(2EHA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]33.6质量份和甲基丙烯酸甲酯(MMA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]62.9质量份并搅拌,由此制备预乳液。”

[0259] (实施例8)

[0260] 实施例1中,按照以下方式变更预乳液的制备方法,除此以外,与实施例1同样地得到pH8.8的(甲基)丙烯酸树脂乳液。得到的(甲基)丙烯酸树脂乳液的固体成分为32.9质量%。

[0261] “放入去离子水63.8质量份、作为阴离子型反应性表面活性剂的“Aqualon(注册商标)AR-10”[第一工业制药株式会社]3.0质量份和作为非离子型反应性表面活性剂的“(1)-20”[上述的由式(1)表示的化合物、 $m \approx 2$ 、 $n \approx 20$ ]10.0质量份并搅拌后,进一步放入甲基丙烯酸(MAA)[具有羧基的(甲基)丙烯酸单体]1.5质量份、N-羟甲基丙烯酰胺(NMAM)[具有羟甲基的单体]2.0质量份、丙烯酸正丁酯(n-BA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]51.1质量份和甲基丙烯酸甲酯(MMA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]45.4质量份并搅拌,由此制备预乳液。”

[0262] (实施例9)

[0263] 实施例1中,按照以下方式变更预乳液的制备方法,除此以外,与实施例1同样地得到pH8.8的(甲基)丙烯酸树脂乳液。得到的(甲基)丙烯酸树脂乳液的固体成分为32.9质量%。

[0264] “放入去离子水63.8质量份、作为阴离子型反应性表面活性剂的“Aqualon(注册商标)AR-10”[第一工业制药株式会社]3.0质量份和作为非离子型反应性表面活性剂的“(1)-20”[上述的由式(1)表示的化合物、 $m \approx 2$ 、 $n \approx 20$ ]10.0质量份并搅拌后,进一步放入甲基丙

烯酸(MAA) [具有羧基的(甲基)丙烯酸单体]1.5质量份、N-羟甲基丙烯酰胺(NMAM) [具有羟甲基的单体]2.0质量份、丙烯酸正丁酯(n-BA) [(甲基)丙烯酸烷基酯单体]6.6质量份和甲基丙烯酸甲酯(MMA) [(甲基)丙烯酸烷基酯单体]89.9质量份并搅拌,由此制备预乳液。”

[0265] (实施例10)

[0266] 实施例1中,按照以下方式变更预乳液的制备方法,除此以外,与实施例1同样地得到pH8.8的(甲基)丙烯酸树脂乳液。得到的(甲基)丙烯酸树脂乳液的固体成分为34.9质量%。

[0267] “放入去离子水63.8质量份、作为阴离子型反应性表面活性剂的“Aqualon(注册商标)AR-10” [第一工业制药株式会社]3.0质量份和作为非离子型反应性表面活性剂的“(1)-20” [上述的由式(1)表示的化合物、 $m \approx 2$ 、 $n \approx 20$ ]10.0质量份并搅拌后,进一步放入甲基丙烯酸(MAA) [具有羧基的(甲基)丙烯酸单体]0.5质量份、N-羟甲基丙烯酰胺(NMAM) [具有羟甲基的单体]2.0质量份、丙烯酸正丁酯(n-BA) [(甲基)丙烯酸烷基酯单体]31.5质量份和甲基丙烯酸甲酯(MMA) [(甲基)丙烯酸烷基酯单体]66.0质量份并搅拌,由此制备预乳液。”

[0268] (实施例11)

[0269] 实施例1中,按照以下方式变更预乳液的制备方法,除此以外,与实施例1同样地得到pH8.8的(甲基)丙烯酸树脂乳液。得到的(甲基)丙烯酸树脂乳液的固体成分为33.6质量%。

[0270] “放入去离子水63.8质量份、作为阴离子型反应性表面活性剂的“Aqualon(注册商标)AR-10” [第一工业制药株式会社]3.0质量份和作为非离子型反应性表面活性剂的“(1)-20” [上述的由式(1)表示的化合物、 $m \approx 2$ 、 $n \approx 20$ ]10.0质量份并搅拌后,进一步放入甲基丙烯酸(MAA) [具有羧基的(甲基)丙烯酸单体]5.0质量份、N-羟甲基丙烯酰胺(NMAM) [具有羟甲基的单体]2.0质量份、丙烯酸正丁酯(n-BA) [(甲基)丙烯酸烷基酯单体]33.1质量份和甲基丙烯酸甲酯(MMA) [(甲基)丙烯酸烷基酯单体]59.9质量份并搅拌,由此制备预乳液。”

[0271] (实施例12)

[0272] 实施例1中、按照以下方式变更预乳液的制备方法,除此以外,与实施例1同样地得到pH8.8的(甲基)丙烯酸树脂乳液。得到的(甲基)丙烯酸树脂乳液的固体成分为35.0质量%。

[0273] “放入去离子水63.8质量份、作为阴离子型反应性表面活性剂的“Aqualon(注册商标)AR-10” [第一工业制药株式会社]3.0质量份和作为非离子型反应性表面活性剂的“(1)-20” [上述的由式(1)表示的化合物、 $m \approx 2$ 、 $n \approx 20$ ]10.0质量份并搅拌后,进一步放入甲基丙烯酸(MAA) [具有羧基的(甲基)丙烯酸单体]0.5质量份、甲基丙烯酸2-羟基乙酯(HEMA) [具有羟基的(甲基)丙烯酸单体]1.0质量份、N-羟甲基丙烯酰胺(NMAM) [具有羟甲基的单体]2.0质量份、丙烯酸正丁酯(n-BA) [(甲基)丙烯酸烷基酯单体]30.9质量份和甲基丙烯酸甲酯(MMA) [(甲基)丙烯酸烷基酯单体]65.6质量份并搅拌,由此制备预乳液。”

[0274] (实施例13)

[0275] 实施例1中,按照以下方式变更预乳液的制备方法,除此以外,与实施例1同样地得到pH8.8的(甲基)丙烯酸树脂乳液。得到的(甲基)丙烯酸树脂乳液的固体成分为34.8质量%。

[0276] “放入去离子水63.8质量份、作为阴离子型反应性表面活性剂的“Aqualon(注册商

标)AR-10”[第一工业制药株式会社]3.0质量份和作为非离子型反应性表面活性剂的“(1)-20”[上述的由式(1)表示的化合物、 $m \approx 2$ 、 $n \approx 20$ ]10.0质量份并搅拌后,进一步放入甲基丙烯酸(MAA)[具有羧基的(甲基)丙烯酸单体]0.5质量份、甲基丙烯酸2-羟基乙酯(2HEMA)[具有羟基的(甲基)丙烯酸单体]10.0质量份、N-羟甲基丙烯酰胺(NMAM)[具有羟甲基的单体]2.0质量份、丙烯酸正丁酯(n-BA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]28.6质量份和甲基丙烯酸甲酯(MMA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]58.9质量份并搅拌,由此制备预乳液。”

[0277] (实施例14)

[0278] 实施例1中,按照以下方式变更预乳液的制备方法,除此以外,与实施例1同样地得到pH8.8的(甲基)丙烯酸树脂乳液。得到的(甲基)丙烯酸树脂乳液的固体成分为34.4质量%。

[0279] “放入去离子水63.8质量份、作为阴离子型反应性表面活性剂的“Aqualon(注册商标)AR-10”[第一工业制药株式会社]3.0质量份和作为非离子型反应性表面活性剂的“(1)-20”[上述的由式(1)表示的化合物、 $m \approx 2$ 、 $n \approx 20$ ]10.0质量份并搅拌后,进一步放入丙烯酸(AA)[具有羧基的(甲基)丙烯酸单体]1.5质量份、N-羟甲基丙烯酰胺(NMAM)[具有羟甲基的单体]2.0质量份、丙烯酸正丁酯(n-BA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]31.5质量份和甲基丙烯酸甲酯(MMA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]65.0质量份并搅拌,由此制备预乳液。”

[0280] (实施例15)

[0281] 实施例1中,按照以下方式变更预乳液的制备方法,除此以外,与实施例1同样地得到pH8.8的(甲基)丙烯酸树脂乳液。得到的(甲基)丙烯酸树脂乳液的固体成分为35.0质量%。

[0282] “放入去离子水63.8质量份、作为阴离子型反应性表面活性剂的“Aqualon(注册商标)AR-10”[第一工业制药株式会社]3.0质量份和作为非离子型反应性表面活性剂的“(1)-20”[上述的由式(1)表示的化合物、 $m \approx 2$ 、 $n \approx 20$ ]10.0质量份并搅拌后,进一步放入ARONIX(注册商标)M-5300( $\omega$ -羧基-聚己内酯( $n \approx 2$ )单丙烯酸酯,东亚合成株式会社)[具有羧基的(甲基)丙烯酸单体]1.5质量份、N-羟甲基丙烯酰胺(NMAM)[具有羟甲基的单体]2.0质量份、丙烯酸正丁酯(n-BA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]31.5质量份和甲基丙烯酸甲酯(MMA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]65.0质量份并搅拌,由此制备预乳液。”

[0283] (实施例16)

[0284] 实施例1中,按照以下方式变更制备预乳液之前的操作,除此以外,与实施例1同样地得到pH8.8的(甲基)丙烯酸树脂乳液。得到的(甲基)丙烯酸树脂乳液的固体成分为34.7质量%。

[0285] “在具备温度计、搅拌棒、回流冷凝器和滴液漏斗的反应容器内装入去离子水100.0质量份和作为阴离子型反应性表面活性剂的“Aqualon(注册商标)KH-10”[第一工业制药株式会社]2.0质量份,一边对反应容器内进行氮置换一边升温至60℃。

[0286] 另一方面,在另一容器中放入去离子水63.8质量份、作为阴离子型反应性表面活性剂的“Aqualon(注册商标)KH-10”[第一工业制药株式会社]3.0质量份和作为非离子型反应性表面活性剂的“(1)-20”[上述的由式(1)表示的化合物、 $m \approx 2$ 、 $n \approx 20$ ]10.0质量份并搅拌后,进一步放入甲基丙烯酸(MAA)[具有羧基的(甲基)丙烯酸单体]1.5质量份、N-羟甲基丙烯酰胺(NMAM)[具有羟甲基的单体]2.0质量份、丙烯酸正丁酯(n-BA)[(甲基)丙烯酸烷基



酯单体]31.5质量份和甲基丙烯酸甲酯(MMA) [(甲基)丙烯酸烷基酯单体]65.0质量份并搅拌,由此制备预乳液。”

[0287] (实施例17)

[0288] 实施例1中,按照以下方式变更制备预乳液之前的操作,除此以外,与实施例1同样地得到pH8.8的(甲基)丙烯酸树脂乳液。得到的(甲基)丙烯酸树脂乳液的固体成分为35.0质量%。

[0289] “在具备温度计、搅拌棒、回流冷凝器和滴液漏斗的反应容器内装入去离子水100.0质量份和作为阴离子型反应性表面活性剂的“Aqualon(注册商标)BC-10”[第一工业制药株式会社]2.0质量份,一边对反应容器内进行氮置换一边升温至60℃。

[0290] 另一方面,在另一容器中放入去离子水63.8质量份、作为阴离子型反应性表面活性剂的“Aqualon(注册商标)BC-10”[第一工业制药株式会社]3.0质量份和作为非离子型反应性表面活性剂的“(1)-20”[上述的由式(1)表示的化合物、 $m \approx 2$ 、 $n \approx 20$ ]10.0质量份并搅拌后,进一步放入甲基丙烯酸(MAA)[具有羧基的(甲基)丙烯酸单体]1.5质量份、N-羟甲基丙烯酰胺(NMAM)[具有羟甲基的单体]2.0质量份、丙烯酸正丁酯(n-BA) [(甲基)丙烯酸烷基酯单体]31.5质量份和甲基丙烯酸甲酯(MMA) [(甲基)丙烯酸烷基酯单体]65.0质量份并搅拌,由此制备预乳液。”

[0291] (比较例1)

[0292] 在具备温度计、搅拌棒、回流冷凝器和滴液漏斗的反应容器内装入去离子水100质量份,一边对反应容器内进行氮置换一边升温至57℃。

[0293] 另一方面,在另一容器中放入去离子水43.8质量份、作为阴离子型反应性表面活性剂的“Aqualon(注册商标)AR-10”[第一工业制药株式会社]2.0质量份和作为非离子型反应性表面活性剂的“(1)-20”[上述的由式(1)表示的化合物、 $m \approx 2$ 、 $n \approx 20$ ]5.0质量份并搅拌后,进一步放入甲基丙烯酸(MAA)[具有羧基的(甲基)丙烯酸单体]1.5质量份、N-羟甲基丙烯酰胺(NMAM)[具有羟甲基的单体]2.0质量份、丙烯酸正丁酯(n-BA) [(甲基)丙烯酸烷基酯单体]31.5质量份和甲基丙烯酸甲酯(MMA) [(甲基)丙烯酸烷基酯单体]65.0质量份并搅拌,由此制备预乳液。

[0294] 进而,在另一容器中放入去离子水20.0质量份、作为阴离子型反应性表面活性剂的“Aqualon(注册商标)AR-10”[第一工业制药株式会社]3.0质量份和作为非离子型反应性表面活性剂的“(1)-20”[上述的由式(1)表示的化合物、 $m \approx 2$ 、 $n \approx 20$ ]5.0质量份并搅拌,制备乳化剂水溶液。

[0295] 接着,一边将反应容器的内温保持为57℃一边加入3.5质量%PERBUTYL(注册商标)H水溶液(化学名:叔丁基过氧化氢、有效成分量:70质量%、日油株式会社)[聚合引发剂]5.8质量份和10.0质量%羟基甲烷亚磺酸钠二水合物水溶液[还原剂]1.5质量份,开始乳液聚合反应。

[0296] 一边将反应容器的内温保持为57℃一边在上述聚合引发剂和还原剂添加5分钟后,用3小时均匀地逐次添加上述制备的预乳液、3.5质量%PERBUTYL(注册商标)H水溶液[聚合引发剂]5.8质量份和2.0质量%羟基甲烷亚磺酸钠二水合物水溶液[还原剂]7.4质量份,使其乳液聚合。接着,逐次滴加开始1小时后,添加上述制备的乳化剂水溶液。逐次添加结束后,使得到的乳液聚合物在57℃熟化2小时后冷却至室温,使用适量的氨水溶液进行pH

调节,得到pH8.8的(甲基)丙烯酸树脂乳液。得到的(甲基)丙烯酸树脂乳液的固体成分为31.2质量%。

[0297] (比较例2)

[0298] 实施例1中,按照以下方式变更制备预乳液之前的操作,除此以外,与实施例1同样地得到pH8.8的(甲基)丙烯酸树脂乳液。得到的(甲基)丙烯酸树脂乳液的固体成分为35.1质量%。

[0299] “在具备温度计、搅拌棒、回流冷凝器和滴液漏斗的反应容器内装入去离子水100.0质量份和作为阴离子型非反应性表面活性剂的“HITENOL(注册商标)NF-08”[第一工业制药株式会社]2.0质量份,一边对反应容器内进行氮置换一边升温至60℃。

[0300] 另一方面,在另一容器中放入去离子水63.8质量份、作为阴离子型非反应性表面活性剂的“HITENOL(注册商标)NF-08”[第一工业制药株式会社]3.0质量份和作为非离子型非反应性表面活性剂的“NOIGEN(注册商标)EA-177”[第一工业制药株式会社]10.0质量份并搅拌后,进一步放入甲基丙烯酸(MAA)[具有羧基的(甲基)丙烯酸单体]1.5质量份、N-羟甲基丙烯酰胺(NMAM)[具有羟甲基的单体]2.0质量份、丙烯酸正丁酯(n-BA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]31.5质量份和甲基丙烯酸甲酯(MMA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]65.0质量份并搅拌,由此制备预乳液。”

[0301] (比较例3)

[0302] 实施例1中,按照以下方式变更制备预乳液之前的操作,除此以外,与实施例1同样地得到pH8.8的(甲基)丙烯酸树脂乳液。得到的(甲基)丙烯酸树脂乳液的固体成分为34.2质量%。

[0303] “在具备温度计、搅拌棒、回流冷凝器和滴液漏斗的反应容器内装入去离子水100.0质量份和作为阴离子型反应性表面活性剂的“Aqualon(注册商标)KH-10”[第一工业制药株式会社]2.0质量份,一边对反应容器内进行氮置换一边升温至60℃。

[0304] 另一方面,在另一容器中放入去离子水61.3质量份、作为阴离子型反应性表面活性剂的“Aqualon(注册商标)KH-10”[第一工业制药株式会社]3.0质量份和作为非离子型反应性表面活性剂的“ADEKAREASOAP(注册商标)ER-20”[ADEKA株式会社]10.0质量份并搅拌后,进一步放入甲基丙烯酸(MAA)[具有羧基的(甲基)丙烯酸单体]1.5质量份、N-羟甲基丙烯酰胺(NMAM)[具有羟甲基的单体]2.0质量份、丙烯酸正丁酯(n-BA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]31.5质量份和甲基丙烯酸甲酯(MMA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]65.0质量份并搅拌,由此制备预乳液。”

[0305] (比较例4)

[0306] 实施例1中,按照以下方式变更预乳液的制备方法,除此以外,与实施例1同样地得到pH8.8的(甲基)丙烯酸树脂乳液。得到的(甲基)丙烯酸树脂乳液的固体成分为33.6质量%。

[0307] “放入去离子水63.8质量份、作为阴离子型反应性表面活性剂的“Aqualon(注册商标)AR-10”[第一工业制药株式会社]3.0质量份并搅拌后,进一步放入甲基丙烯酸(MAA)[具有羧基的(甲基)丙烯酸单体]1.5质量份、N-羟甲基丙烯酰胺(NMAM)[具有羟甲基的单体]2.0质量份、丙烯酸正丁酯(n-BA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]31.5质量份和甲基丙烯酸甲酯(MMA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]65.0质量份并搅拌,由此制备预乳液。”

[0308] (比较例5)

[0309] 实施例1中,按照以下方式变更制备预乳液之前的操作,除此以外,与实施例1同样地得到pH8.8的(甲基)丙烯酸树脂乳液。得到的(甲基)丙烯酸树脂乳液的固体成分为34.7质量%。

[0310] “在具备温度计、搅拌棒、回流冷凝器和滴液漏斗的反应容器内装入去离子水100.0质量份和作为阴离子型反应性表面活性剂的“Aqualon(注册商标)KH-10”[第一工业制药株式会社]2.0质量份,一边对反应容器内进行氮置换一边升温至60℃。

[0311] 另一方面,在另一容器中放入去离子水63.8质量份、作为阴离子型反应性表面活性剂的“Aqualon(注册商标)KH-10”[第一工业制药株式会社]3.0质量份和作为非离子型非反应性表面活性剂的“NOIGEN(注册商标)EA-177”10.0质量份并搅拌后,进一步放入甲基丙烯酸(MAA)[具有羧基的(甲基)丙烯酸单体]1.5质量份、N-羟甲基丙烯酰胺(NMAM)[具有羟甲基的单体]2.0质量份、丙烯酸正丁酯(n-BA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]31.5质量份和甲基丙烯酸甲酯(MMA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]65.0质量份并搅拌,由此制备预乳液。”

[0312] (比较例6)

[0313] 实施例1中,按照以下方式变更制备预乳液之前的操作,除此以外,与实施例1同样地得到pH8.8的(甲基)丙烯酸树脂乳液。得到的(甲基)丙烯酸树脂乳液的固体成分为32.8质量%。

[0314] “在具备温度计、搅拌棒、回流冷凝器和滴液漏斗的反应容器内装入去离子水100.0质量份和作为阴离子型非反应性表面活性剂的“HITENOL(注册商标)NF-08”[第一工业制药株式会社]2.0质量份,一边对反应容器内进行氮置换一边升温至60℃。

[0315] 另一方面,在另一容器中放入去离子水63.8质量份和作为阴离子型非反应性表面活性剂的“HITENOL(注册商标)NF-08”[第一工业制药株式会社]3.0质量份并搅拌后,进一步放入甲基丙烯酸(MAA)[具有羧基的(甲基)丙烯酸单体]1.5质量份、N-羟甲基丙烯酰胺(NMAM)[具有羟甲基的单体]2.0质量份、丙烯酸正丁酯(n-BA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]31.5质量份和甲基丙烯酸甲酯(MMA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]65.0质量份并搅拌,由此制备预乳液。”

[0316] (比较例7)

[0317] 实施例1中,按照以下方式变更制备预乳液之前的操作,除此以外,与实施例1同样地得到pH8.8的(甲基)丙烯酸树脂乳液。得到的(甲基)丙烯酸树脂乳液的固体成分为33.9质量%。

[0318] “在具备温度计、搅拌棒、回流冷凝器和滴液漏斗的反应容器内装入去离子水100.0质量份和作为阴离子型反应性表面活性剂的“Aqualon(注册商标)AR-20”[第一工业制药株式会社]2.0质量份,一边对反应容器内进行氮置换一边升温至60℃。

[0319] 另一方面,在另一容器中放入去离子水63.8质量份、作为阴离子型反应性表面活性剂的“Aqualon(注册商标)AR-20”[第一工业制药株式会社]3.0质量份和作为非离子型反应性表面活性剂的“(1)-20”[上述的由式(1)表示的化合物、 $m \approx 2$ 、 $n \approx 20$ ]10.0质量份并搅拌后,进一步放入甲基丙烯酸(MAA)[具有羧基的(甲基)丙烯酸单体]1.5质量份、N-羟甲基丙烯酰胺(NMAM)[具有羟甲基的单体]2.0质量份、丙烯酸正丁酯(n-BA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]31.5质量份和甲基丙烯酸甲酯(MMA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]65.0质量份并搅

拌,由此制备预乳液。”

[0320] (比较例8)

[0321] 实施例1中,按照以下方式变更制备预乳液之前的操作,除此以外,与实施例1同样地得到pH8.8的(甲基)丙烯酸树脂乳液。得到的(甲基)丙烯酸树脂乳液的固体成分为34.5质量%。

[0322] “在具备温度计、搅拌棒、回流冷凝器和滴液漏斗的反应容器内装入去离子水100.0质量份和作为阴离子型反应性表面活性剂的“Aqualon(注册商标)AR-20”[第一工业制药株式会社]2.0质量份,一边对反应容器内进行氮置换一边升温至60℃。

[0323] 另一方面,在另一容器中放入去离子水63.8质量份、作为阴离子型反应性表面活性剂的“Aqualon(注册商标)AR-20”[第一工业制药株式会社]3.0质量份和作为非离子型反应性表面活性剂的“(1)-10”[上述的由式(1)表示的化合物、 $m \approx 2$ 、 $n \approx 10$ ]10.0质量份并搅拌后,进一步放入甲基丙烯酸(MAA)[具有羧基的(甲基)丙烯酸单体]1.5质量份、N-羟甲基丙烯酰胺(NMAM)[具有羟甲基的单体]2.0质量份、丙烯酸正丁酯(n-BA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]31.5质量份和甲基丙烯酸甲酯(MMA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]65.0质量份并搅拌,由此制备预乳液。”

[0324] (比较例9)

[0325] 实施例1中,按照以下方式变更预乳液的制备方法,除此以外,与实施例1同样地得到pH8.8的(甲基)丙烯酸树脂乳液。得到的(甲基)丙烯酸树脂乳液的固体成分为34.0质量%。

[0326] “放入去离子水63.8质量份、作为阴离子型反应性表面活性剂的“Aqualon(注册商标)AR-10”[第一工业制药株式会社]3.0质量份和作为非离子型反应性表面活性剂的“(1)-20”[上述的由式(1)表示的化合物、 $m \approx 2$ 、 $n \approx 20$ ]10.0质量份并搅拌后,进一步放入甲基丙烯酸(MAA)[具有羧基的(甲基)丙烯酸单体]1.5质量份、丙烯酸正丁酯(n-BA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]31.5质量份和甲基丙烯酸甲酯(MMA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]67.0质量份并搅拌,由此制备预乳液。”

[0327] (比较例10)

[0328] 在具备温度计、搅拌棒、回流冷凝器和滴液漏斗的反应容器内装入去离子水100.0质量份和作为阴离子型反应性表面活性剂的“Aqualon(注册商标)AR-10”[第一工业制药株式会社]2.0质量份,一边对反应容器内进行氮置换一边升温至57℃。

[0329] 另一方面,在另一容器中放入去离子水63.8质量份、作为阴离子型反应性表面活性剂的“Aqualon(注册商标)AR-10”[第一工业制药株式会社]3.0质量份和作为非离子型反应性表面活性剂的“(1)-20”[上述的由式(1)表示的化合物、 $m \approx 2$ 、 $n \approx 20$ ]10.0质量份并搅拌后,进一步放入N-羟甲基丙烯酰胺(NMAM)[具有羟甲基的单体]2.0质量份、丙烯酸正丁酯(n-BA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]33.0质量份和甲基丙烯酸甲酯(MMA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]65.0质量份并搅拌,由此制备预乳液。

[0330] 接着,一边将反应容器的内温保持为57℃一边加入3.5质量%PERBUTYL(注册商标)H水溶液(化学名:叔丁基过氧化氢、有效分量:70质量%、日油株式会社)[聚合引发剂]5.8质量份和10.0质量%羟基甲烷亚磺酸钠二水合物水溶液[还原剂]1.5质量份,开始乳液聚合反应。

[0331] 一边将反应容器的内温保持为57℃一边在上述聚合引发剂和还原剂添加5分钟后,用3小时均匀地逐次添加上述制备的预乳液、3.5质量%PERBUTYL(注册商标)H水溶液[聚合引发剂]5.8质量份、2.0质量%羟基甲烷亚磺酸钠二水合物水溶液[还原剂]7.4质量份,使其乳液聚合。逐次添加结束后,使得到的乳液聚合物在57℃熟化2小时后冷却至室温,使用适量的氨水溶液进行pH调节,得到pH8.8的(甲基)丙烯酸树脂乳液。得到的(甲基)丙烯酸树脂乳液的固体成分为31.4质量%。

[0332] (比较例11)

[0333] 在具备温度计、搅拌棒、回流冷凝器和滴液漏斗的反应容器内装入去离子水100.0质量份,一边对反应容器内进行氮置换一边升温至57℃。

[0334] 另一方面,在另一容器中放入去离子水55.0质量份和作为非离子型反应性表面活性剂的“(1)-20”[上述的由式(1)表示的化合物、 $m \approx 2$ 、 $n \approx 20$ ]10.0质量份并搅拌后,进一步放入甲基丙烯酸(MAA)[具有羧基的(甲基)丙烯酸单体]2.0质量份、丙烯酸正丁酯(n-BA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]38.0质量份、甲基丙烯酸甲酯(MMA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]30.0质量份和苯乙烯(St)[具有芳香环的单体]30.0质量份并搅拌,由此制备预乳液。

[0335] 接着,一边将反应容器的内温保持为57℃一边加入3.5质量%PERBUTYL(注册商标)H水溶液(化学名:叔丁基过氧化氢、有效分量:70质量%、日油株式会社)[聚合引发剂]5.8质量份和10.0质量%羟基甲烷亚磺酸钠二水合物水溶液[还原剂]1.5质量份,开始乳液聚合反应。

[0336] 一边将反应容器的内温保持为57℃一边在上述聚合引发剂和还原剂添加5分钟后,用3小时均匀地逐次添加上述制备的预乳液、3.5质量%PERBUTYL(注册商标)H水溶液[聚合引发剂]5.8质量份和2.0质量%羟基甲烷亚磺酸钠二水合物水溶液[还原剂]7.4质量份,使其乳液聚合。逐次添加结束后,使得到的乳液聚合物在57℃熟化2小时后冷却至室温,使用适量的氨水溶液进行pH调节,得到pH8.8的(甲基)丙烯酸树脂乳液。得到的(甲基)丙烯酸树脂乳液的固体成分为32.6质量%。

[0337] (比较例12)

[0338] 在具备温度计、搅拌棒、回流冷凝器和滴液漏斗的反应容器内装入去离子水63.8质量份和作为阴离子型反应性表面活性剂的“Aqualon(注册商标)AR-10”[第一工业制药株式会社]2.0质量份,一边对反应容器内进行氮置换一边升温至57℃。

[0339] 另一方面,在另一容器中放入去离子水63.8质量份、作为阴离子型反应性表面活性剂的“Aqualon(注册商标)AR-10”[第一工业制药株式会社]3.0质量份和作为非离子型反应性表面活性剂的“(1)-20”[上述的由式(1)表示的化合物、 $m \approx 2$ 、 $n \approx 20$ ]10.0质量份并搅拌后,进一步放入甲基丙烯酸2-羟基乙酯(2HEMA)[具有羟基的(甲基)丙烯酸单体]5.0质量份、丙烯酸正丁酯(n-BA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]35.0质量份、甲基丙烯酸甲酯(MMA)[(甲基)丙烯酸烷基酯单体]30.0质量份和苯乙烯(St)[具有芳香环的单体]30.0质量份并搅拌,由此制备预乳液。

[0340] 接着,一边将反应容器的内温保持为57℃一边加入3.5质量%PERBUTYL(注册商标)H水溶液(化学名:叔丁基过氧化氢、有效分量:70质量%、日油株式会社)[聚合引发剂]5.8质量份和10.0质量%羟基甲烷亚磺酸钠二水合物水溶液[还原剂]1.5质量份,开始乳液聚合反应。

[0341] 一边将反应容器的内温保持为57℃一边在上述聚合引发剂和还原剂添加5分钟后,用3小时均匀地逐次添加上述制备的预乳液、3.5质量%PERBUTYL(注册商标)H水溶液[聚合引发剂]5.8质量份和2.0质量%羟基甲烷亚磺酸钠二水合物水溶液[还原剂]7.4质量份,使其乳液聚合。逐次添加结束后,使得到的乳液聚合物在57℃熟化2小时后冷却至室温,使用适量的氨水溶液进行pH调节,得到pH8.8的(甲基)丙烯酸树脂乳液。得到的(甲基)丙烯酸树脂乳液的固体成分为33.3质量%。

[0342] [测定]

[0343] 使用上述得到的实施例1~实施例17和比较例1~比较例12的(甲基)丙烯酸树脂乳液进行以下测定。将结果示于表1和表2。

[0344] 1. 树脂的玻璃化转变温度(Tg)

[0345] 树脂的玻璃化转变温度(Tg)使用差示扫描量热计(DSC:Differential scanning calorimetry),通过下述方法测定。

[0346] 在铝盘中称量1g(甲基)丙烯酸树脂乳液后,在105℃加热3小时而得到树脂干燥物。利用乳钵将得到的树脂干燥物磨碎,制成树脂粉体。将该树脂粉体作为测定用样品。接着,将作为测定用样品的树脂粉体10mg装入铝制样品盘(商品名:Tzero Pan,TA Instrument株式会社),利用铝制盖(商品名:Tzero Hermetic Lid,TA Instrument株式会社)进行密封后,使用差示扫描量热计(商品名:DSC2500,TA Instrument株式会社)以以下的测定条件进行测定。对同一测定用样品进行2次测定,采用第2次测定得到的值作为树脂的玻璃化转变温度。

[0347] -测定条件-

[0348] 气氛条件:大气下

[0349] 测定范围:-50℃~100℃

[0350] 升温速度:10℃/分钟

[0351] 标准物质:空的样品盘

[0352] 2. 树脂的粒子的平均粒径

[0353] 使用去离子水将(甲基)丙烯酸树脂乳液稀释15倍,充分搅拌混合后,使用巴斯德吸管在10mm见方的玻璃比色槽中采取5mL,将其安装于动态光散射光度计(商品名:Zetasizer 1000HS, Sysmex株式会社)。将衰减率(Attenuator)的设定值设定为x16(16倍),以衰减率的计数率(Count Rate)成为150kCps~200kCps的方式调整(甲基)丙烯酸树脂乳液的浓度后,对在测定温度25℃±1℃和光散射角90°的条件下测得的结果进行计算机处理,由此求出(甲基)丙烯酸树脂乳液中的树脂的粒子的平均粒径。应予说明,平均粒径的值使用Z平均的值。

[0354] [表1]

[0355]

树脂的粒子	表面活性剂的组成																						
	阴离子型表面活性剂										非离子型表面活性剂												
	种类	平均加成摩尔数	由式(A)表示的部分结构	由式(B)表示的部分结构	配合量(质量份)	种类	平均加成摩尔数	由式(A)表示的部分结构	由式(B)表示的部分结构	配合量(质量份)	种类	平均加成摩尔数	由式(A)表示的部分结构	由式(B)表示的部分结构	配合量(质量份)	种类	平均加成摩尔数						
																		反应	反应	反应	反应	反应	反应
单体的组成[数值:配合量(质量份)]																							
(甲基)丙烯酸酯				具有羟甲基的单体				(甲基)丙烯酸酯基酯单体				具有芳香环的单体											
羧基	羟基	AA	M-5300	2-HEMA	NMAM	n-BA	EA	2-EHA	MMA	St	具有芳香环的单体												
实施例1	1.5	-	-	-	2.0	31.5	-	-	65.0	-	AR-10	10	有	有	5.0	(1)-20	反应	20	有	有	10.0	20	50
实施例2	1.5	-	-	-	2.0	31.5	-	-	65.0	-	AR-10	10	有	有	5.0	(1)-20	反应	20	有	有	5.0	31	50
实施例3	1.5	-	-	-	2.0	31.5	-	-	65.0	-	AR-10	10	有	有	5.0	(1)-20	反应	20	有	有	20.0	13	40
实施例4	1.5	-	-	-	2.0	31.5	-	-	65.0	-	AR-10	10	有	有	5.0	(1)-10	反应	10	有	有	2.5	29	50
实施例5	1.5	-	-	-	2.0	31.5	-	-	65.0	-	AR-10	10	有	有	5.0	(1)-30	反应	30	有	有	2.5	18	50
实施例6	1.5	-	-	-	2.0	-	37.0	-	59.5	-	AR-10	10	有	有	5.0	(1)-10	反应	20	有	有	10.0	21	50
实施例7	1.5	-	-	-	2.0	-	-	33.6	62.9	-	AR-10	10	有	有	5.0	(1)-20	反应	20	有	有	10.0	20	50
实施例8	1.5	-	-	-	2.0	51.1	-	-	45.4	-	AR-10	10	有	有	5.0	(1)-20	反应	20	有	有	10.0	6	50
实施例9	1.5	-	-	-	2.0	6.6	-	-	89.9	-	AR-10	10	有	有	5.0	(1)-20	反应	20	有	有	10.0	66	50
实施例10	0.5	-	-	-	2.0	31.5	-	-	66.0	-	AR-10	10	有	有	5.0	(1)-20	反应	20	有	有	10.0	20	50
实施例11	5.0	-	-	-	2.0	33.1	-	-	59.9	-	AR-10	10	有	有	5.0	(1)-20	反应	20	有	有	10.0	22	40
实施例12	0.5	-	-	1.0	2.0	30.9	-	-	65.6	-	AR-10	10	有	有	5.0	(1)-20	反应	20	有	有	10.0	21	50
实施例13	0.5	-	-	10.0	2.0	28.6	-	-	58.9	-	AR-10	10	有	有	5.0	(1)-20	反应	20	有	有	10.0	21	50
实施例14	-	1.5	-	-	2.0	31.5	-	-	65.0	-	AR-10	10	有	有	5.0	(1)-20	反应	20	有	有	10.0	20	50
实施例15	-	-	1.5	-	2.0	31.5	-	-	65.0	-	AR-10	10	有	有	5.0	(1)-20	反应	20	有	有	10.0	19	60
实施例16	1.5	-	-	-	2.0	31.5	-	-	65.0	-	KH-10	10	无	无	5.0	(1)-20	反应	20	有	有	10.0	18	50
实施例17	1.5	-	-	-	2.0	31.5	-	-	65.0	-	BC-10	10	有	有	5.0	(1)-20	反应	20	有	有	10.0	21	50

[0356]

[表2]

[0357]

树脂的粒子	表面活性剂的组成																						
	阴离子型表面活性剂										非离子型表面活性剂				Tg (°C)	平均粒径 (nm)							
	种类	平均加成摩尔数	由式(A)表示的部分结构	由式(B)表示的部分结构	配合量(质量份)	种类	平均加成摩尔数	由式(A)表示的部分结构	由式(B)表示的部分结构	配合量(质量份)	种类	平均加成摩尔数	由式(A)表示的部分结构	由式(B)表示的部分结构			配合量(质量份)						
															具有芳香环的单体	具有羟甲基的单体		(甲基)丙烯酸酯基酯单体	具有羧基的单体				
单体的组成[数值:配合量(质量份)]																							
(甲基)丙烯酸单体		具有羧基的单体		具有羟甲基的单体		(甲基)丙烯酸酯基酯单体		具有芳香环的单体															
MAA	AA	M-5300	HEMA	NMAM	n-BA	EA	2EHA	MMA	St														
比较例1	1.5	-	-	2.0	31.5	-	-	65.0	-	AR-10	反应	10	有	有	5.0	(1)-20	反应	20	有	有	10.0	20	200
比较例2	1.5	-	-	2.0	31.5	-	-	65.0	-	NF-08	未反应	8	无	无	5.0	EA-177	未反应	17	有	有	10.0	21	50
比较例3	1.5	-	-	2.0	31.5	-	-	65.0	-	KH-10	反应	10	无	无	5.0	ER-20	反应	20	无	无	10.0	20	50
比较例4	1.5	-	-	2.0	31.5	-	-	65.0	-	AR-10	反应	10	有	有	5.0	-	-	-	-	-	-	28	90
比较例5	1.5	-	-	2.0	31.5	-	-	65.0	-	KH-10	反应	10	无	无	5.0	EA-177	未反应	17	有	有	10.0	21	50
比较例6	1.5	-	-	2.0	31.5	-	-	65.0	-	NF-08	未反应	8	无	无	5.0	-	-	-	-	-	-	29	90
比较例7	1.5	-	-	2.0	31.5	-	-	65.0	-	AR-20	反应	20	有	有	5.0	(1)-20	反应	20	有	有	10.0	19	50
比较例8	1.5	-	-	2.0	31.5	-	-	65.0	-	AR-20	反应	20	有	有	5.0	(1)-10	反应	10	有	无	10.0	19	50
比较例9	1.5	-	-	-	31.5	-	-	67.0	-	AR-10	反应	10	有	有	5.0	(1)-20	反应	20	有	有	10.0	22	50
比较例10	-	-	-	2.0	33.0	-	-	65.0	-	AR-10	反应	10	有	有	5.0	(1)-20	反应	20	有	有	10.0	20	160
比较例11	2.0	-	-	-	38.0	-	-	30.0	30.0	-	-	-	-	-	-	(1)-20	反应	20	有	有	10.0	30	170
比较例12	-	-	-	-	35.0	-	-	30.0	30.0	AR-10	反应	10	有	有	5.0	(1)-20	反应	20	有	有	10.0	17	110

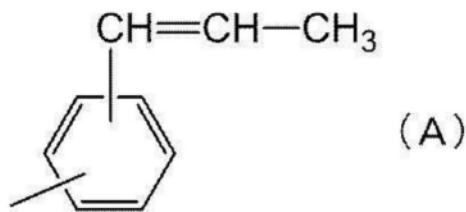
[0358] 表1和表2中。“-”是指未配合该成分。

[0359] 表1所示的表面活性剂的配合量为有效成分换算值。

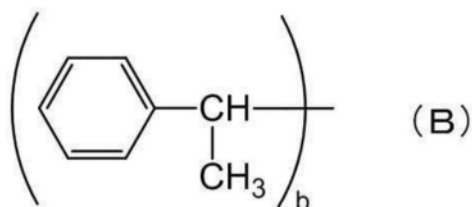
[0360] 表1和表2记载的“由式(A)表示的部分结构”和“由式(B)表示的部分结构”如下所



示。应予说明,式(B)中,b表示1~3的整数。



[0361]



[0362] 表1和表2中记载的各成分的详细内容如下所示。

[0363] <具有羧基的(甲基)丙烯酸单体>

[0364] “MAA”:甲基丙烯酸

[0365] “AA”:丙烯酸

[0366] “M-5300”:ARONIX(注册商标)M-5300(ω-羧基-聚己内酯(n≈2)单丙烯酸酯,东亚合成株式会社)

[0367] <具有羟基的(甲基)丙烯酸单体>

[0368] “2HEMA”:甲基丙烯酸2-羟基乙酯

[0369] <具有羟甲基的单体>

[0370] “NMAM”:N-羟甲基丙烯酰胺

[0371] <(甲基)丙烯酸烷基酯单体>

[0372] “n-BA”:丙烯酸正丁酯

[0373] “EA”:丙烯酸乙酯

[0374] “2EHA”:丙烯酸2-乙基己酯

[0375] “MMA”:甲基丙烯酸甲酯

[0376] <具有芳香环的单体>

[0377] “St”:苯乙烯

[0378] <阴离子型反应性表面活性剂>

[0379] “AR-10”:Aqualon(注册商标)AR-10[有效成分:聚氧乙烯苯乙烯化丙烯基苯基醚硫酸酯铵(氧乙烯基的平均加成摩尔数:10)、有效分量:99质量%、第一工业制药株式会社](由式(3)表示的阴离子型反应性表面活性剂)

[0380] “AR-20”:Aqualon(注册商标)AR-20[有效成分:聚氧乙烯苯乙烯化丙烯基苯基醚硫酸酯铵(氧乙烯基的平均加成摩尔数:20)、有效分量:99质量%、第一工业制药株式会社](由式(3)表示的阴离子型反应性表面活性剂)

[0381] “KH-10”:Aqualon(注册商标)KH-10[有效成分:聚氧乙烯-1-(烯丙氧基甲基)烷基醚硫酸酯铵(氧乙烯基的平均加成摩尔数:10)、有效分量:99质量%、第一工业制药株式会社]

[0382] “BC-10”:Aqualon(注册商标)BC-10[有效成分:聚氧乙烯壬基丙烯基苯基醚硫酸

酯铵(氧乙烯基的平均加成摩尔数:10)、有效成分量:99质量%、第一工业制药株式会社]

[0383] <阴离子型非反应性表面活性剂>

[0384] “NF-08”:HITENOL(注册商标)NF-08[有效成分:聚氧乙烯苯乙烯化苯基醚硫酸铵(氧乙烯基的平均加成摩尔数:8)、有效成分量:95质量%、第一工业制药株式会社]

[0385] <非离子型反应性表面活性剂>

[0386] “(1)-10”:上述的由式(1)表示的化合物 $[m \approx 2, n \approx 10]$

[0387] “(1)-20”:上述的由式(1)表示的化合物 $[m \approx 2, n \approx 20]$

[0388] “(1)-30”:上述的由式(1)表示的化合物 $[m \approx 2, n \approx 30]$

[0389] “ER-20”:ADEKAREASOAP(注册商标)ER-20[有效成分:聚氧乙烯-1-(烯丙氧基甲基)烷基醚(氧乙烯基的平均加成摩尔数:20)、有效成分量:75质量%、ADEKA株式会社]

[0390] <非离子型非反应性表面活性剂>

[0391] “EA-177”:NOIGEN(注册商标)EA-177[有效成分:聚氧乙烯苯乙烯化苯基醚(氧乙烯基的平均加成摩尔数:20)、有效成分量:100质量%、第一工业制药株式会社]

[0392] [评价]

[0393] 对上述得到的实施例1~实施例17和比较例1~比较例12的(甲基)丙烯酸树脂乳液进行以下的评价。将结果示于表3和表4。

[0394] 1.透明性

[0395] 将PET膜(商品名:Lumirror(注册商标)125T60,双轴拉伸PET膜,东丽株式会社)切割成A4尺寸,准备PET膜片。使用雾度计(商品名:NDH-5000SP,日本电色工业株式会社)测定准备的PET膜片的雾度。其结果,PET膜片的雾度值为2.9。

[0396] 接着,使用去离子水以固体成分浓度成为2.2质量%的方式稀释(甲基)丙烯酸树脂乳液。使用No.2棒涂机(第一理化株式会社)将得到的稀释液涂敷于上述预先测定了雾度值的PET膜片上,形成涂膜。将形成的涂膜在100℃加热60秒钟,使其干燥,由此得到试验片。使用雾度计测定得到的试验片的雾度。

[0397] 通过从试验片的雾度值减去PET膜片的雾度值,求出膜的雾度值。如果求出的膜的雾度值小于0.5,则判断为能够形成透明性优异的膜的(甲基)丙烯酸树脂乳液。

[0398] 2.混合性

[0399] (1)与磷酸铝的混合性

[0400] 将PET膜(商品名:Lumirror(注册商标)125T60,双轴拉伸PET膜,东丽株式会社)切割成A4尺寸,准备PET膜片(雾度值:2.9)。

[0401] 接着,使用去离子水以固体成分浓度成为2.2质量%的方式稀释(甲基)丙烯酸树脂乳液。使用No.2棒涂机(第一理化株式会社)将得到的稀释液涂敷于上述准备的PET膜片上,形成涂膜。将形成的涂膜在100℃加热60秒钟,使其干燥,由此得到基准试验片。

[0402] 接着,在试剂瓶中量取(甲基)丙烯酸树脂乳液5质量份、磷酸铝50质量%水溶液10质量份和甘油1质量份,使试剂瓶上下振荡10次。在通过振荡得到的混合液中添加去离子水150质量份,进行混合。使用No.2棒涂机(第一理化株式会社)将得到的混合液涂敷于上述准备的PET膜片上,形成涂膜。将形成的涂膜在100℃加热60秒钟,使其干燥,由此得到试验片。

[0403] 接着,使用雾度计(商品名:NDH-5000SP,日本电色工业株式会社)测定基准试验片和试验片的雾度。如果从基准试验片到试验片的雾度值的上升小于1.0,则判断为与磷酸铝

的混合性优异,能够形成透明性优异的膜的(甲基)丙烯酸树脂乳液。

[0404] (2)与乙酸钙的混合性

[0405] 进行与上述“(1)与磷酸铝的混合性”的操作同样的操作,得到基准试验片。

[0406] 接着,在试剂瓶中量取(甲基)丙烯酸树脂乳液5质量份、乙酸钙50质量%水溶液10质量份和甘油1质量份,使试剂瓶上下振荡10次。在通过振荡得到的混合液中添加去离子水150质量份,进行混合。使用No.2棒涂机(第一理化株式会社)将得到的混合液涂敷于上述准备的PET膜片上,形成涂膜。将形成的涂膜在100℃加热60秒钟,使其干燥,由此得到试验片。

[0407] 接着,使用雾度计(商品名:NDH-5000SP,日本电色工业株式会社)测定基准试验片和试验片的雾度。如果从基准试验片到试验片的雾度值的上升小于1.0,则判断为与乙酸钙的混合性优异,能够形成透明性优异的膜的(甲基)丙烯酸树脂乳液。

[0408] (3)与胺盐的混合性

[0409] 进行与上述“(1)与磷酸铝的混合性”的操作同样的操作,得到基准试验片。

[0410] 接着,在试剂瓶中量取(甲基)丙烯酸树脂乳液5质量份、SANSTAT2012A(商品名,三洋化成工业株式会社,胺盐)50质量%水溶液10质量份和甘油1质量份,使试剂瓶上下振荡10次。在通过振荡得到的混合液中添加去离子水150质量份,进行混合。使用No.2棒涂机(第一理化株式会社)将得到的混合液涂敷于上述准备的PET膜片上,形成涂膜。将形成的涂膜在100℃加热60秒钟,使其干燥,由此得到试验片。

[0411] 接着,使用雾度计(商品名:NDH-5000SP,日本电色工业株式会社)测定基准试验片和试验片的雾度。如果从基准试验片到试验片的雾度值的上升小于1.0,则判断为与胺盐的混合性优异,能够形成透明性优异的膜的(甲基)丙烯酸树脂乳液。

[0412] 3.耐溶剂性

[0413] 将PET膜(商品名:Lumirror(注册商标)125T60,双轴拉伸PET膜,东丽株式会社)切割成A4尺寸,准备PET膜片。使用雾度计(商品名:NDH-5000SP,日本电色工业株式会社)测定准备的PET膜片的雾度。其结果,PET膜片的雾度值为2.9。

[0414] 接着,使用去离子水以固体成分浓度成为2.2质量%的方式稀释(甲基)丙烯酸树脂乳液。使用No.2棒涂机(第一理化株式会社)将得到的稀释液涂敷于上述预先测定了雾度值的PET膜片上,形成涂膜。将形成的涂膜在100℃加热60秒钟,使其干燥,由此得到试验片。在得到的试验片的膜面上滴加1滴乙酸乙酯,1秒后一边利用废布轻轻擦拭一边将滴加的乙酸乙酯在膜面上拉伸。

[0415] 接着,通过目测观察试验片的膜面的滴加乙酸乙酯的部分和拉伸的部分(以下总称为“试验部分”),按照下述评价基准评价膜的耐溶剂性。

[0416] 能够形成耐溶剂性优异的膜的(甲基)丙烯酸树脂乳液被分类为“A”。应予说明,认为如果所形成的膜的耐溶剂性优异,则膜的透明性不易受损。

[0417] -评价基准-

[0418] A:在试验部分没有发现变化。

[0419] B:试验部分中,发现PET膜的露出和擦伤中的至少一者。

[0420] 4.耐发泡性

[0421] (1)利用(甲基)丙烯酸树脂乳液的评价

[0422] 使用去离子水以固体成分浓度成为10.0质量%的方式稀释(甲基)丙烯酸树脂乳

液。在容量200mL的量筒(芝田化学株式会社)中量取30mL得到的稀释液。使用包装膜将量筒的开口部密封以使稀释液不会漏出,然后将量筒剧烈振荡15秒钟。通过读取量筒的刻度来测定刚振荡后的液体和泡沫的总体积,按照下述的评价基准评价(甲基)丙烯酸树脂乳液的耐发泡性。

[0423] 下述的评价基准中,最优异的情况为“A”。

[0424] -评价基准-

[0425] A:液体和泡沫的总体积为100mL以下。

[0426] B:液体和泡沫的总体积为超过100mL且小于200mL。

[0427] C:液体和泡沫的总体积为200mL以上。

[0428] (2) 利用膜的评价

[0429] 将PET膜(商品名:Lumirror(注册商标)125T60,双轴拉伸PET膜,东丽株式会社)切割成A4尺寸,准备PET膜片。

[0430] 接着,使用去离子水将(甲基)丙烯酸树脂乳液稀释3倍。在容量200mL的量筒(芝田化学株式会社)中量取30mL得到的稀释液。使用包装膜将量筒的开口部密封以使稀释液不会漏出,然后将量筒剧烈振荡15秒钟。

[0431] 接着,使用No.2棒涂机(第一理化株式会社)将自振荡起1分钟后的稀释液涂敷于上述准备的PET膜片上,形成涂膜。将形成的涂膜在100℃加热60秒钟,使其干燥,由此得到试验片。通过目测观察试验片,按照下述的评价基准评价所形成的膜的耐发泡性。

[0432] 下述的评价基准中、最优异的情况为“A”。

[0433] -评价基准-

[0434] A:试验片中完全没有发现缺陷。

[0435] B:试验片中发现1个~19个缺陷。

[0436] C:试验片中发现20个以上的缺陷。

[0437] 5.耐拉伸性

[0438] 将PET膜(商品名:PT700M,未拉伸PET膜,RP TOPLA株式会社)切割成5cm×10cm的大小,准备PET膜片(雾度值:0.3)。

[0439] 接着,使用去离子水以固体成分浓度成为5.0质量%的方式稀释(甲基)丙烯酸树脂乳液。使用No.3棒涂机(第一理化株式会社)将得到的稀释液涂敷于上述准备的PET膜片上,形成涂膜。将形成的涂膜在90℃加热30秒钟,使其干燥,由此得到试验片A。使用雾度计(商品名:NDH-5000SP,日本电色工业株式会社)测定试验片A的中央部分的雾度(即,拉伸前的雾度)。

[0440] 接着,将试验片A在95℃加热10秒钟(所谓预热)后,在95℃的条件下以1000mm/min的速度拉伸3倍,得到试验片B。使用雾度计测定试验片B的拉伸部分的雾度(即,拉伸后的雾度)。

[0441] 拉伸前后的试验片的雾度值的上升越小,判断为越能够形成耐拉伸性优异的膜的(甲基)丙烯酸树脂乳液。

[0442] [表3]

[0443]

	透明性 膜的雾度	混合性								耐溶剂性		耐发泡性		耐拉伸性		
		混合前 的雾度 (PET+膜)	磷酸铝		乙酸钙		脘盐		膜	树脂乳液	膜	拉伸前 的雾度 (PET+膜)	拉伸后 的雾度 (PET+膜)	拉伸前后的 Δ雾度 (PET+膜)		
			混合后 的雾度 (PET+膜)	混合前后的 Δ雾度 (PET+膜)	混合后 的雾度 (PET+膜)	混合前后的 Δ雾度 (PET+膜)	混合后 的雾度 (PET+膜)	混合前后的 Δ雾度 (PET+膜)								
实施例1	-0.1	2.8	2.8	0.0	2.8	0.0	2.8	0.0	A	A	A	0.4	0.4	0.0		
实施例2	-0.1	2.8	2.7	-0.1	2.7	-0.1	2.8	0.0	A	A	A	0.3	0.3	0.0		
实施例3	-0.1	2.8	2.8	0.0	2.7	-0.1	2.9	0.1	A	A	A	0.4	0.4	0.0		
实施例4	0.0	2.9	2.8	-0.1	2.8	-0.1	2.8	-0.1	A	A	A	0.4	0.3	-0.1		
实施例5	0.0	2.9	2.8	-0.1	2.9	0.0	2.8	-0.1	A	A	A	0.3	0.3	0.0		
实施例6	-0.2	2.7	2.9	0.2	2.9	0.2	2.7	0.0	A	A	A	0.4	0.3	-0.1		
实施例7	-0.2	2.7	2.9	0.2	2.8	0.1	2.8	0.1	A	A	A	0.3	0.4	0.1		
实施例8	-0.1	2.8	2.8	0.0	2.8	0.0	2.8	0.0	A	A	A	0.3	0.3	0.0		
实施例9	-0.1	2.8	2.9	0.1	2.9	0.1	2.9	0.1	A	A	A	0.3	0.3	0.0		
实施例10	-0.2	2.7	2.7	0.0	2.7	0.0	2.8	0.1	A	A	A	0.3	0.4	0.1		
实施例11	-0.2	2.7	2.7	0.0	2.8	0.1	2.8	0.1	A	A	A	0.4	0.3	-0.1		
实施例12	-0.1	2.8	2.8	0.0	2.8	0.0	2.7	-0.1	A	A	A	0.3	0.3	0.0		
实施例13	0.0	2.9	2.8	-0.1	2.8	-0.1	2.9	0.0	A	A	A	0.4	0.3	-0.1		
实施例14	0.0	2.9	2.9	0.0	2.8	-0.1	2.9	0.0	A	A	A	0.4	0.3	-0.1		
实施例15	0.0	2.9	2.8	-0.1	2.8	-0.1	2.8	-0.1	A	A	A	0.3	0.3	0.0		
实施例16	0.0	2.9	2.9	0.0	2.9	0.0	2.9	0.0	A	A	A	0.3	0.4	0.1		
实施例17	-0.1	2.8	2.9	0.1	2.8	0.0	2.9	0.1	A	B	B	0.3	0.4	0.1		

[0444] [表4]

[0445]

透明性	混合性										耐溶剂性		耐发泡性		耐拉伸性		
	膜的雾度	混合前的雾度 (PET+膜)	磷酸铝		乙酸钙		胺盐		膜	树脂乳液	膜	拉伸前的雾度 (PET+膜)	拉伸后的雾度 (PET+膜)	拉伸前后的雾度 $\Delta$ 雾度 (PET+膜)	拉伸前的雾度 (PET+膜)	拉伸后的雾度 (PET+膜)	拉伸前后的雾度 $\Delta$ 雾度 (PET+膜)
			混合后的雾度 (PET+膜)	混合前后的雾度 $\Delta$ 雾度 (PET+膜)	混合后的雾度 (PET+膜)	混合前后的雾度 $\Delta$ 雾度 (PET+膜)	混合后的雾度 (PET+膜)	混合前后的雾度 $\Delta$ 雾度 (PET+膜)									
比较例1	1.8	4.7	4.7	0.0	4.9	0.2	4.7	0.0	A	A	A	3.5	2.9	-0.6	3.5	2.9	-0.6
比较例2	-0.1	2.8	12.1	9.3	18.9	16.1	15.1	12.3	A	C	C	0.4	0.4	0.0	0.4	0.4	0.0
比较例3	0.0	2.9	5.2	2.3	17.3	14.4	15.5	12.6	A	B	B	0.4	0.3	-0.1	0.4	0.3	-0.1
比较例4	0.1	3.0	3.0	0.0	18.5	15.5	15.6	12.6	A	A	A	1.8	1.5	-0.3	1.8	1.5	-0.3
比较例5	0.0	2.9	8.8	5.9	18.0	15.1	13.2	10.3	A	B	B	0.4	0.3	-0.1	0.4	0.3	-0.1
比较例6	0.1	3.0	8.1	5.1	19.9	16.9	16.0	13.0	A	C	C	1.9	1.5	-0.4	1.9	1.5	-0.4
比较例7	0.0	2.9	3.0	0.1	5.9	3.0	6.1	3.2	A	A	A	0.3	0.3	0.0	0.3	0.3	0.0
比较例8	0.0	2.9	6.9	4.0	17.7	14.8	13.3	10.4	A	A	A	0.3	0.4	0.1	0.3	0.4	0.1
比较例9	-0.1	2.8	2.9	0.1	2.8	0.0	2.8	0.0	B	A	A	0.3	0.3	0.0	0.3	0.3	0.0
比较例10	1.0	3.9	3.9	0.0	3.9	0.0	3.8	-0.1	A	A	A	0.4	0.4	0.0	0.4	0.4	0.0
比较例11	1.9	4.8	4.9	0.1	4.9	0.1	4.8	0.0	B	A	A	3.9	11.0	7.1	3.9	11.0	7.1
比较例12	0.5	3.4	3.4	0.0	3.4	0.0	3.5	0.1	B	A	A	2.0	9.9	7.9	2.0	9.9	7.9

[0446] 如表3所示,实施例1~实施例17的(甲基)丙烯酸树脂乳液均能够形成透明性优异的膜。另外,实施例1~实施例17的(甲基)丙烯酸树脂乳液均与添加剂(磷酸铝、乙酸钙和胺

盐)的混合性优异,即使与添加剂混合也能够形成透明性优异的膜。进而,通过实施例1~实施例17的(甲基)丙烯酸树脂乳液形成的膜的耐溶剂性优异。

[0447] 另外,可知实施例1~实施例17的(甲基)丙烯酸树脂乳液由于耐发泡性优异,因此,形成的膜中不易产生由发泡引起的缺陷,透明性不易受损。进而,通过实施例1~实施例17的(甲基)丙烯酸树脂乳液形成的膜的耐拉伸性优异。

[0448] 另一方面,如表4所示,通过树脂的粒子的平均粒径超过100nm的比较例1的(甲基)丙烯酸树脂乳液形成的膜与通过树脂的粒子的平均粒径为100nm以下的实施例(例如,实施例1)的(甲基)丙烯酸树脂乳液形成的膜相比,透明性差。

[0449] 含有具有来自阴离子型非反应性表面活性剂的构成单元和来自非离子型非反应性表面活性剂的构成单元代替来自阴离子型反应性表面活性剂的构成单元(C)和来自非离子型反应性表面活性剂的构成单元(D)的树脂的粒子的比较例2的(甲基)丙烯酸树脂乳液与磷酸铝、乙酸钙和胺盐中的任一添加剂的混合性均差,无法形成透明性优异的膜。另外,比较例2的(甲基)丙烯酸树脂乳液的耐发泡性差。

[0450] 含有具有来自构成单元(D)以外的非离子型反应性表面活性剂的构成单元代替来自非离子型反应性表面活性剂的构成单元(D)的树脂的粒子的比较例3的(甲基)丙烯酸树脂乳液与磷酸铝、乙酸钙和胺盐中的任一添加剂的混合性均差,无法形成透明性优异的膜。

[0451] 含有不具有来自非离子型反应性表面活性剂的构成单元(D)的树脂的粒子的比较例4的(甲基)丙烯酸树脂乳液与乙酸钙的混合性和与胺盐的混合性差,无法形成透明性优异的膜。

[0452] 含有具有来自非离子型非反应性表面活性剂的构成单元代替来自非离子型反应性表面活性剂的构成单元(D)的树脂的粒子的比较例5的(甲基)丙烯酸树脂乳液与磷酸铝、乙酸钙和胺盐中的任一添加剂的混合性均差,无法形成透明性优异的膜。

[0453] 含有具有来自阴离子型非反应性表面活性剂的构成单元代替来自阴离子型反应性表面活性剂的构成单元(C)且不具有来自非离子型反应性表面活性剂的构成单元(D)的树脂的粒子的比较例6的(甲基)丙烯酸树脂乳液与磷酸铝、乙酸钙和胺盐中的任一添加剂的混合性均差,无法形成透明性优异的膜。另外,比较例6的(甲基)丙烯酸树脂乳液的耐发泡性差。

[0454] 非离子型反应性表面活性剂所具有的氧乙烯基的平均加成摩尔数和阴离子型反应性表面活性剂所具有的氧乙烯基的平均加成摩尔数相同的比较例7的(甲基)丙烯酸树脂乳液与乙酸钙的混合性和与胺盐的混合性差,无法形成透明性优异的膜。

[0455] 非离子型反应性表面活性剂所具有的氧乙烯基的平均加成摩尔数少于阴离子型反应性表面活性剂所具有的氧乙烯基的平均加成摩尔数的比较例8的(甲基)丙烯酸树脂乳液与磷酸铝、乙酸钙和胺盐中的任一添加剂的混合性均差,无法形成透明性优异的膜。

[0456] 通过树脂的粒子不具有来自具有羟甲基的单体的构成单元(B)的比较例9的(甲基)丙烯酸树脂乳液形成的膜与具有来自具有羟甲基的单体的构成单元(B)的实施例(例如,实施例1)相比,耐溶剂性差。

[0457] 根据比较例10的结果可知,不具有来自具有选自羧基和羟基中的至少1种官能团的(甲基)丙烯酸单体的构成单元(A)的树脂的粒子难以使平均粒径为100nm以下。通过树脂的粒子的平均粒径超过100nm的比较例10的(甲基)丙烯酸树脂乳液形成的膜与通过树脂的

粒子的平均粒径为100nm以下的实施例(例如,实施例1)的(甲基)丙烯酸树脂乳液形成的膜相比,透明性差。

[0458] 根据比较例9与比较例11和比较例12的对比可知,如果(甲基)丙烯酸树脂乳液含有具有来自具有芳香环的单体的构成单元的树脂的粒子,则所形成的膜的耐拉伸性降低。