



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I588196 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：102134665

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 26 日

(51)Int. Cl. : C08L29/14 (2006.01)

(30)優先權：2012/09/28	日本	JP2012-218730
2012/09/28	日本	JP2012-218731
2013/07/23	日本	JP2013-153036

(71)申請人：積水化學工業股份有限公司 (日本) SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：永井康晴 NAGAI, YASU HARU (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

JP 2005-334767A

US 5559175

審查人員：黃勁夫

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 42 頁

(54)名稱

水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子

(57)摘要

本發明提供一種對含有水之分散介質的分散穩定性優異，並且於製成塗膜時不會產生孔隙及凹凸等不均勻性，可製作具有充分之機械強度及柔軟性之膜的水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子、以及使用該水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子之水系分散液。

本發明之水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子係用作水系分散液之分散質者，且由具有離子性官能基之聚乙烯縮醛樹脂構成，體積平均粒徑為 10nm~100μm，且體積粒徑分佈之 CV 值為 40%以下。

公告本**發明摘要**

※ 申請案號：102134663

※ 申請日：102.9.16

※IPC 分類：C08L 29/14 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子

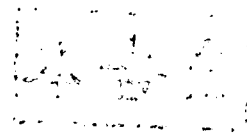
【中文】

本發明提供一種對含有水之分散介質的分散穩定性優異，並且於製成塗膜時不會產生孔隙及凹凸等不均勻性，可製作具有充分之機械強度及柔軟性之膜的水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子、以及使用該水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子之水系分散液。

本發明之水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子係用作水系分散液之分散質者，且由具有離子性官能基之聚乙烯縮醛樹脂構成，體積平均粒徑為 10nm ~ 100 μ m，且體積粒徑分佈之 CV 值為 40% 以下。

【英文】

無



【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 無 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種對含有水之分散介質的分散穩定性優異，並且於製成塗膜時不會產生孔隙及凹凸等不均勻性，可製作具有充分之機械強度及柔軟性之膜的水系分散液用聚乙烯縮醛 (polyvinyl acetal) 微粒子、使用該水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子之水系分散液、以及該水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子之製造方法。

【先前技術】

【0002】 聚乙烯縮醛樹脂係用於金屬處理之伐銹底漆、各種塗料、接著劑、樹脂加工劑及陶瓷黏合劑等多種用途，近年來，用途擴大至電子材料。於對該等用途使用聚乙烯縮醛樹脂之情形時，聚乙烯縮醛樹脂係以暫且溶解於有機溶劑之狀態或水系分散液之狀態使用。

另一方面，近年來，出於環境污染或對人體之有毒性及使用時之危險性等原因，業界嘗試增加將含有有機溶劑之體系變更爲以水爲主成分之體系，其結果，聚乙烯縮醛水系分散液之重要性日益增加。

【0003】 此種由聚乙烯縮醛樹脂構成之微粒子係藉由進行使用沈澱法之聚乙烯醇的縮醛化反應而製作。然而，利用此種方法獲得之微粒子狀之聚乙烯縮醛樹脂，具有下述問題：即便欲使其分散於以水爲主成分之分散介質，亦會產生大的塊狀凝集體，或僅靜置少許時間即沈澱微粒子。又，若一旦沈澱，則無法藉由攪拌等簡單地使其再分散，極難以長時間維持分散狀態。因此，聚乙烯縮醛樹脂通常溶解於有機溶劑而作爲黏合劑樹脂使用，難以作爲由聚乙烯縮醛樹脂構成之微粒子之水系分散液使用。

【0004】 針對如上所述之問題，作為改良對水系介質之分散性的聚乙烯縮醛樹脂之水系分散液組成物，例如通常使用 RS-3120（索魯提亞公司製造）等。

然而，習知之聚乙烯縮醛樹脂之水系分散液組成物係使用油酸鉀或油酸鈉等分散劑，分散液之 pH 值約為 9 而呈鹼性。因此，若分散液之 pH 值接近中性，則具有分散劑之分散效果降低，聚乙烯縮醛樹脂沈澱之問題。尤其是於添加之化合物之酸性度較強的情形時，添加有化合物之附近之 pH 值降低，因此亦具有於水系分散液總體之 pH 值接近中性前便產生沈澱之問題。

【0005】 另一方面，作為即便於中性亦顯示穩定之分散性的聚乙烯縮醛樹脂之水系分散液組成物，例如於專利文獻 1 中揭示有分散劑使用選自由聚氧乙烯十三烷基醚類、聚氧乙烯油醚類、聚氧乙烯月桂醚類、聚氧乙烯山梨醇酐單油酸酯類、月桂基硫酸鈉及月桂基硫酸鉀組成之群中之至少一種分散劑的聚乙烯縮醛樹脂之水系分散液組成物。

然而，於使用此種分散劑之情形時，亦有於以水為主成分之液體介質中之分散性並不充分的問題。又，由於含有大量分散劑，故而亦存在乾燥後獲得之被膜之機械性質降低的問題。

【0006】 又，由聚合物構成之微粒子廣泛用於消光劑、抗結塊（blocking）劑、層析法用載體、藥劑用載體、粉體塗料、間隙（gap）調整材料、電子照片用色劑、電黏性流體、化妝品等中。作為此種用途中使用之聚合物微粒子，要求粒徑小、粒徑分佈窄者，又，尤其是於塗料或色劑等用途中，要求於形成塗膜時不會產生孔隙及凹凸等不均勻性。

先前，作為此種用途中使用之聚合物微粒子，使用藉由乳膠（emulsion）聚合法、懸浮聚合法、種子聚合法、分散聚合法等「聚合造粒法」獲得之微粒子。然而，藉由乳膠聚合法、懸浮聚合法獲得之聚合物微粒子成為粒

徑範圍受限，且粒徑分佈寬者。又，藉由種子聚合法及分散聚合法獲得之樹脂粒子雖具有陡峭之粒徑分佈，但非常昂貴。

【0007】 另一方面，聚乙烯縮醛樹脂由以聚乙烯醇為原料，利用醛進行之縮醛反應而製造，但極難利用上述「聚合造粒法」製造由聚乙烯縮醛樹脂構成之微粒子。

又，進行藉由使用沈澱法進行聚乙烯醇之縮醛化反應而製造由聚乙烯縮醛樹脂構成之微粒子，但利用此種方法獲得之微粒子由小的一次粒子集合而成之集合體構成，無法獲得球狀之微粒子。

● 【0008】 針對於此，專利文獻 2 中記載有如下多孔性球狀粒子，其係將混合水溶性高分子（其具有藉由與聚乙烯醇之離子交換反應而凝膠化之性質）及醛類而成的水溶液滴加至酸性溶液中，藉由聚乙烯醇與醛類之反應，使液滴凝固而成。然而，利用此種方法製造之粒子雖具有球狀，但形成為多孔質體，故而不適於上述用途。又，產生之粒子的粒徑亦大。

● 【0009】

專利文獻 1：日本專利第 4849791 號公報

專利文獻 2：日本特開平 10-204204 號公報

● 【發明內容】

● 【0010】 本發明之目的在於提供一種對含有水之分散介質的分散穩定性優異，並且於製成塗膜時不會產生孔隙及凹凸等不均勻性，可製作具有充分之機械強度及柔軟性之膜的水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子、使用該水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子之水系分散液、以及該水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子之製造方法。

● 【0011】 本發明之水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子，被使用作為水系分散液之分散質，由具有離子性官能基之聚乙烯縮醛樹脂構成，體積平均粒徑為 10nm~100 μ m，且體積粒徑分佈之 CV 值為 40%以下。

以下，詳細敘述本發明。

【0012】 本發明人發現：由具有特定官能基之聚乙烯縮醛樹脂構成，且體積平均粒徑及體積平均粒徑之 CV 值為特定之範圍內的聚乙烯縮醛微粒子，對含有水之分散介質的分散穩定性優異，並且於假設產生有沈澱之情形時，亦可容易地再分散。

又，發現由此種聚乙烯縮醛微粒子獲得之水系分散液可製作具有充分之機械強度及柔軟性的膜，從而完成本發明。

【0013】 本發明之水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子由具有離子性官能基之聚乙烯縮醛樹脂構成。

【0014】 作為上述離子性官能基，較佳為選自由羧基、磺酸基、亞磺酸基、次磺酸基、磷酸基、膦酸基、胺基、及該等之鹽組成之群中的至少 1 種官能基。其中，更佳為羧基、磺酸基、該等之鹽，尤佳為磺酸基、其鹽。

【0015】 上述聚乙烯縮醛樹脂中之離子性官能基之含量較佳為 0.01 ~ 1mmol/g。若上述離子性官能基之含量未達 0.01mmol/g，則微粒子之分散性降低，或於製成塗膜時產生孔隙或產生凹凸等不均勻性，若超過 1mmol/g，則有製成被膜時機械性質降低之情況。更佳為 0.02 ~ 0.5mmol/g。

【0016】 上述聚乙烯縮醛樹脂之縮醛化度於使用單獨醛、混合醛中之任一者的情形時，以全縮醛化度計較佳為 40 ~ 80 莫耳%之範圍。若全縮醛化度未達 40 莫耳%，則獲得之聚縮醛樹脂變為水溶性，無法形成水系分散液。若全縮醛化度超過 80 莫耳%，則疏水性變得過強，難以獲得穩定之分散液。更佳為 55 ~ 75 莫耳%。

【0017】 尤其，作為上述聚乙烯縮醛樹脂，較佳為藉由將聚合度 200 ~ 5000、皂化度 80 莫耳%以上之聚乙烯醇縮醛化而獲得者。上述聚合度及皂化度之聚乙烯縮醛樹脂，水系分散液之調整、獲得之水系分散液組成物之塗敷性、乾燥時之製膜性優異，且形成之塗膜之強度或柔軟性亦優異。

【0018】 若上述聚合度未達 200，則於製成被膜時機械強度降低，若聚合度超過 5000，則於進行縮醛化反應時，溶液黏度變得異常高而難以進行縮醛化反應。聚合度更佳為 800~4500。

又，若上述皂化度小於 80 莫耳%，則對水之溶解性變差，因此縮醛化反應變得困難，又，由於羥基量少，故而縮醛化反應自身變得困難。尤其，皂化度更佳設為 85 莫耳%以上。

【0019】 作為上述縮醛化之方法，並無特別限定，可使用習知公知之方法，例如可列舉於鹽酸等酸觸媒之存在下向上述聚乙烯醇之水溶液添加各種醛的方法等。

【0020】 作為上述用於縮醛化之醛，並無特別限定，例如可列舉：甲醛（包含三聚甲醛（paraformaldehyde））、乙醛（包含三聚乙醛）、丙醛、丁醛、戊醛、己醛、庚醛、2-乙基己醛、環己醛、糠醛、乙二醛、戊二醛、苯甲醛、2-甲基苯甲醛、3-甲基苯甲醛、4-甲基苯甲醛、對羥基苯甲醛、間羥基苯甲醛、苯乙醛、 β -苯丙醛等。其中，就生產性與特性平衡等方面而言，較佳為乙醛或丁醛。該等醛可單獨使用，亦可併用 2 種以上。

【0021】 關於上述離子性官能基之存在形態，可直接存在於聚乙烯縮醛樹脂結構中，亦可存在於包含接枝鏈之聚乙烯縮醛樹脂（以下亦僅稱為接枝共聚物）之接枝鏈。

其中，於離子性官能基存在於接枝鏈之情形時，聚合物之主鏈骨架係維持聚乙烯縮醛之狀態，因此可不降低聚乙烯縮醛樹脂本來之優異的機械性質，而於製成被膜時表現高機械性質。又，可防止導入之離子性官能基發生變質等。

另一方面，於離子性官能基直接存在於聚乙烯縮醛樹脂結構中之情形時，較佳為構成聚合物之主鏈之碳鍵結有離子性官能基的鏈狀分子結構。於此情形時，更佳為經由特定之結構將構成聚合物之主鏈的碳與離子性官

能基鍵結。

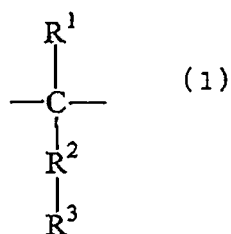
離子性官能基可藉由經由特定之結構鍵結於聚合物主鏈骨架，而於以水為主成分之分散介質中，實現優異之分散穩定性。又，可於乾燥分散介質後，製成具有高機械強度及柔軟性的膜。

作為上述特定之結構，較佳為由烴構成之基，尤佳為碳數 1 以上之伸烷基、碳數 5 以上之環狀伸烷基、碳數 6 以上之芳基等。

上述碳數之上限值並無特別限定，較佳為碳數 200 以下，更佳為 50 以下，進而更佳為 20 以下。

【0022】 於上述聚乙烯縮醛樹脂為構成聚合物之主鏈的碳鍵結有離子性官能基之鏈狀分子結構的情形時，較佳為具有下述通式（1）所示之結構單位。上述聚乙烯縮醛樹脂具有下述通式（1）所示之結構單位，藉此於將本發明之水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子添加至以水為主成分之分散介質中的情形時，可發揮優異之分散穩定性。又，於乾燥分散介質後，可形成具有高機械強度與柔軟性之膜。

【0023】



【0024】 式（1）中，C 表示聚合物主鏈之碳原子，R¹ 表示氫原子或甲基，R² 表示碳數 1 以上之伸烷基，R³ 表示離子性官能基。

【0025】 藉由使具有離子性官能基之聚乙烯縮醛樹脂具有上述通式（1）所示之結構單位而獲得的水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子，可於含有水之分散介質中發揮非常優異之分散穩定性，並且於假設產生沈澱之情形時，亦可容易地進行再分散。

由於上述聚乙烯縮醛樹脂所含之離子性官能基經由上述通式(1)中之 R^2 鍵結於聚合物主鏈，故而於該離子性官能基之移動性提高而分散於以水為主成分之分散介質中的情形時，存在於微粒子表面之離子性官能基，以朝向分散介質之方向的方式進行再配置。藉此，可認為其原因在於水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子與分散介質之親和性提高。

又，上述具有離子性官能基之聚乙烯縮醛樹脂具有上述通式(1)所示之結構單位，藉此使分散介質乾燥後之膜成為具有高機械強度及柔軟性者。可認為其原因在於使分散介質乾燥後，使離子性官能基自微粒子表面移動至微粒子內部，藉此微粒子牢固地進行彼此之接合。

【0026】 作為上述 R^1 ，尤佳為氫原子。

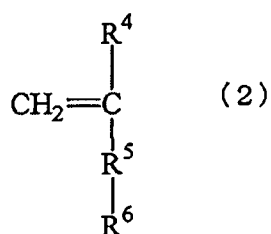
作為上述 R^2 ，例如可列舉：亞甲基、伸乙基、伸丙基、異伸丙基、伸丁基、異伸丁基、二級伸丁基、三級伸丁基等。其中，上述 R^2 較佳為亞甲基。

上述 R^2 亦可為經具有雜原子之取代基取代而成的結構。作為上述取代基，可列舉：酯基、醚基、硫基、醯胺基、胺基、亞砷基、酮基、羥基等。

【0027】 作為製造上述聚乙烯縮醛樹脂結構中直接存在離子性官能基之聚乙烯縮醛樹脂的方法，並無特別限定，例如可列舉以下方法：使上述具有離子性官能基之改質聚乙烯醇原料與醛反應而進行縮醛化；於製作聚乙烯縮醛樹脂後，與具有對該聚乙烯縮醛樹脂之官能基具有反應性之另一官能基及離子性官能基的化合物反應等。

【0028】 作為製作上述具有離子性官能基之改質聚乙烯醇的方法，例如可列舉將乙酸乙烯酯等乙烯酯單體與具有下述通式(2)所示之結構的單體共聚合化後，藉由鹼或酸皂化所得之共聚合樹脂之酯部位的方法。

【0029】



【0030】 式(2)中， R^4 表示氫原子或甲基， R^5 表示碳數1以上之伸烷基， R^6 表示離子性官能基。

【0031】 作為具有上述通式(2)所示之結構之單體，並無特別限定，例如可列舉：3-丁烯酸、4-戊烯酸、5-己烯酸、9-癸烯酸等具有羧基與聚合性官能基者，烯丙基磺酸、2-甲基-2-丙烯-1-磺酸、2-丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸、3-(甲基丙烯醯氧基)丙磺酸等具有磺酸基與聚合性官能基者，N,N-二乙基烯丙基胺等具有胺基與聚合性官能基者，及該等之鹽等。

其中，於使用烯丙基磺酸及其鹽之情形時，由於可製成具有下述特性之膜，故較佳：於以水為主成分之分散介質中的分散穩定性優異、於乾燥分散介質後機械强度高、及柔軟性。尤佳為使用烯丙基磺酸鈉。

該等單體可單獨使用，亦可併用2種以上。

【0032】 作為上述 R^4 ，尤佳為氫原子。

作為上述 R^5 ，例如可列舉：亞甲基、伸乙基、伸丙基、異伸丙基、伸丁基、異伸丁基、二級伸丁基、三級伸丁基等。其中，上述 R^5 較佳為亞甲基。

上述 R^6 可為經具有雜原子之取代基取代而成之結構。作為上述取代基，可列舉：酯基、醚基、硫基、醯胺基、胺基、亞砷基、酮基、羥基等。

【0033】 上述聚乙烯縮醛樹脂中之上述通式(1)所示之結構單位的含量，較佳為以使上述聚乙烯縮醛樹脂中之離子性官能基的含量成為上述適性範圍之方式進行調整。

於藉由將聚乙烯縮醛樹脂中之離子性官能基的含量設為上述範圍內而

用作水系分散液之分散質的情形時，可提高分散液中之水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子的分散穩定性，並且兼具所得之膜之強度及柔軟性。

【0034】 作為製造上述接枝共聚物之方法，並無特別限定，例如可列舉於存在聚乙烯縮醛之環境下、奪氫性聚合起始劑之存在下，使上述含有離子性官能基之聚合性單體自由基聚合的方法等。

上述聚合方法並無特別限定，例如可列舉：溶液聚合、乳化聚合、懸浮聚合、塊狀聚合等習知公知之聚合方法。

上述溶液聚合中使用之溶劑並無特別限定，例如可列舉：乙酸乙酯、甲苯、二甲基亞砷、乙醇、丙酮、二乙醚、四氫呋喃、及該等之混合溶劑等。

【0035】 作為上述奪氫性聚合起始劑，並無特別限定，較佳為過氧三級丁基系過氧化物，例如可使用過氧二—三級丁基、過氧異丁酸三級丁酯、過氧—2—乙己酸三級丁酯、過氧乙酸三級丁酯、過氧（3,5,5—三甲基己酸）三級丁酯、過氧月桂酸三級丁酯、過氧異丙基單碳酸三級丁酯、過氧新戊酸三級丁酯、過氧新癸酸三級丁酯、過氧（2—乙基己基單碳酸）三級丁酯、2,2—二（三級丁基過氧）丁烷、1,1—二（三級丁基過氧）環己烷、過氧苯甲酸三級丁酯等。

【0036】 上述接枝共聚物之接枝鏈較佳為由（甲基）丙烯酸系單體之聚合物構成。藉此，可效率良好地將上述離子性官能基導入至聚乙烯縮醛樹脂。因此，本發明之水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子即便於以水為主成分之分散介質中，亦可發揮高分散穩定性。

具體而言，較佳為使用具有離子性官能基之（甲基）丙烯酸系單體形成接枝鏈。

【0037】 作為上述具有離子性官能基之（甲基）丙烯酸系單體，例如可列舉：（甲基）丙烯酸、（甲基）丙烯醯胺、（甲基）丙烯酸胺基乙酯、（甲

基) 丙烯酸二甲胺基乙酯、(甲基) 丙烯酸 2-磺乙酯、(甲基) 丙烯酸 3-磺丙酯、2-(甲基) 丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸、酸式磷酸 2-(甲基) 丙烯醯氧基乙酯、磷酸苯基(2-(甲基) 丙烯醯氧基乙基) 酯、3-(甲基) 丙烯醯氧基丙基膦酸、(甲基) 丙烯酸鈉、(甲基) 丙烯酸鉀、(甲基) 丙烯酸 2-磺乙酯鈉、(甲基) 丙烯酸 2-磺乙酯鉀、(甲基) 丙烯酸 3-磺丙酯鈉、(甲基) 丙烯酸 3-磺丙酯鉀等。

【0038】 關於接枝有上述含有離子性官能基之聚合性單體的聚乙烯縮醛樹脂中之接枝率(由含有離子性官能基之聚合性單體構成之單元，相對於由接枝共聚物中之聚乙烯縮醛構成之單元的比率)，只要上述聚乙烯縮醛樹脂中之離子性官能基的含量成為上述適性範圍，則並無特別限定，較佳為 0.001~100 重量%。於藉由設為上述範圍內而用作水系分散液之分散質的情形時，可兼具所得之膜之強度及柔軟性。較佳之接枝率為 0.1~15 重量%。

再者，於本發明中，所謂「接枝率」，係表示由含有離子性官能基之聚合性單體構成之單元，相對於由接枝共聚物中之聚乙烯縮醛構成之單元的比率，例如可藉由以下方法進行評價。於 110℃ 使獲得之樹脂溶液乾燥 1 小時後，使之溶解於甲醇，將該甲醇溶液滴加添加至水後，藉由離心分離操作將不溶物質與可溶物質分離。將此時獲得之不溶物質製成接枝共聚物。所得之接枝共聚物可藉由 NMR 對由聚乙烯縮醛構成之單元與由含有離子性官能基之聚合性單體構成之單元的重量進行換算，使用下述式(3)而算出。

【0039】

含有離子性官能基之聚合性單體之接枝率(%)

$$= \{ (\text{由含有離子性官能基之聚合性單體構成之單元的重量}) / (\text{由聚乙烯縮醛構成之單元的重量}) \} \times 100 \quad (3)$$

【0040】 又，於製成上述離子性官能基存在於接枝鏈的聚乙烯縮醛樹

脂之情形時，除了上述具有離子性官能基之（甲基）丙烯酸系單體以外，亦可同時使用其他（甲基）丙烯酸系單體。作為上述其他（甲基）丙烯酸系單體，例如可使用單官能（甲基）丙烯酸烷基酯、單官能（甲基）丙烯酸環狀烷基酯、單官能（甲基）丙烯酸芳酯等。

【0041】 作為上述單官能（甲基）丙烯酸烷基酯，例如可列舉：（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸正丙酯、（甲基）丙烯酸異丙酯、（甲基）丙烯酸正丁酯、（甲基）丙烯酸異丁酯、（甲基）丙烯酸三級丁酯、（甲基）丙烯酸正辛酯、（甲基）丙烯酸異辛酯、（甲基）丙烯酸 2-乙基己酯、（甲基）丙烯酸壬酯、（甲基）丙烯酸異壬酯、（甲基）丙烯酸癸酯、（甲基）丙烯酸異癸酯、（甲基）丙烯酸月桂酯、（甲基）丙烯酸硬脂酯、（甲基）丙烯酸異十四基酯、（甲基）丙烯酸 2-異氰氧基乙酯等。

作為上述單官能（甲基）丙烯酸環狀烷基酯，例如可列舉（甲基）丙烯酸環己酯、（甲基）丙烯酸異苈酯等。

作為上述單官能（甲基）丙烯酸芳酯，例如可列舉（甲基）丙烯酸苯酯、（甲基）丙烯酸苄酯等。

再者，於本說明書中，上述（甲基）丙烯酸係丙烯酸及甲基丙烯酸之總稱，上述（甲基）丙烯酸酯係丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯之總稱。

【0042】 上述接枝共聚物中之其他（甲基）丙烯酸系單體之接枝率（由其他（甲基）丙烯酸系聚合物構成之單元，相對於由接枝共聚物中之聚乙烯縮醛構成之單元的比率）可根據用途而設計，因此並無特別限定，較佳為 90 重量%以下。於藉由設為上述範圍內而用作水系分散液之分散質的情形時，可兼具所得之膜之強度及柔軟性。

再者，於本發明中，「其他（甲基）丙烯酸系單體之接枝率」係表示由其他（甲基）丙烯酸系聚合物構成之單元，相對於由接枝共聚物中之聚乙烯縮醛構成之單元的比率，例如可藉由以下方法進行評價。於 110℃ 使獲得

之樹脂溶液乾燥 1 小時後，使之溶解於二甲苯，將不溶物質與可溶物質分離，將不溶物質製成接枝共聚物。所得之接枝共聚物可藉由 NMR 對由聚乙烯縮醛構成之單元與由其他（甲基）丙烯酸系聚合物構成之單元的重量進行換算，使用下述式（4）而算出。

【0043】

其他（甲基）丙烯酸系聚合物之接枝率（%）

$$= \{ (\text{由其他（甲基）丙烯酸系聚合物構成之單元的重量}) / (\text{由聚乙烯縮醛構成之單元的重量}) \} \times 100 \quad (4)$$

【0044】 作為上述具有離子性官能基之聚乙烯縮醛樹脂的分子量，並無特別限制，較佳為數量平均分子量（ M_n ）為 10,000～400,000、重量平均分子量（ M_w ）為 20,000～800,000、該等之比（ M_w/M_n ）為 2.0～40。若 M_n 、 M_w 、 M_w/M_n 為此種範圍，則於用作水系分散液之分散質的情形時，可兼具獲得之膜之強度及柔軟性。

【0045】 本發明之水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子之體積平均粒徑之下限為 10nm、上限為 $100\mu m$ 。若體積平均粒徑未達 10nm，則難以實質上進行製作，若超過 $100\mu m$ ，則分散液中之微粒子的沈澱速度提高，而無法獲得穩定之分散液。上述體積平均粒徑之較佳之下限為 20nm，較佳之上限為 $50\mu m$ ，更佳之下限為 30nm，更佳之上限為 $30\mu m$ ，進而更佳之下限為 50nm，進而更佳之上限為 $10\mu m$ 。

再者，上述水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子之體積平均粒徑可使用雷射繞射／散射式粒徑分佈測定裝置等進行測定。

【0046】 本發明之水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子之體積平均粒徑的 CV 值之上限為 40%。若 CV 值超過 40%，則存在具有大粒徑之微粒子，無法藉由使該大粒徑粒子沈澱來獲得穩定之分散液。又，藉由濕式塗敷或濕式噴霧將聚乙烯縮醛微粒子配置於基材上，於利用其後之微粒子之熔融

等形成塗膜時吸入空氣，而使形成之膜產生孔隙，或因粒徑之不均勻性而產生膜表面之凹凸等不均勻性。

上述 CV 值之較佳之上限為 35%，更佳之上限為 30%，進而更佳之上限為 20%。再者，CV 值係以體積平均粒徑除標準偏差所得之值之百分率（%）所示的數值。

【0047】 本發明之水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子較佳為平均圓球度為 0.9 以上。藉此，藉由濕式塗敷或濕式噴霧將聚乙烯縮醛微粒子配置於基材上，利用其後之微粒子之熔融等形成塗膜時，可抑制空氣之吸入，故而不難產生孔隙，又，不會產生膜表面之凹凸等不均勻性，因此可製成具有充分之機械強度及柔軟性之膜。若平均圓球度未達 0.9，則有於形成上述膜時吸入空氣，使形成之膜產生孔隙，或產生膜表面之凹凸等不均勻性之情況。更佳為 0.95 以上。進而較佳為 0.98 以上。

再者，圓球度（短徑／長徑）可藉由使用圖像解析裝置對利用掃描式電子顯微鏡（SEM）拍攝到之電子顯微鏡照片進行解析處理而測定，平均圓球度可藉由以目視對電子顯微鏡照片中任意選擇之例如 100 個微粒子決定短徑與長徑，藉此求出圓球度之平均值而算出。

【0048】 作為製造本發明之水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子之方法，並無特別限定，例如可藉由於獲得具有離子性官能基之聚乙烯縮醛樹脂後，使上述聚乙烯縮醛樹脂粒子化而製造。

【0049】 作為獲得上述具有離子性官能基之聚乙烯縮醛樹脂之方法，例如可列舉以下方法：使上述具有離子性官能基之改質聚乙烯醇原料與醛反應而進行縮醛化；於製作聚乙烯縮醛樹脂後，與具有對該聚乙烯縮醛樹脂之官能基具有反應性之另一官能基的化合物反應；使用奪氫性聚合起始劑將上述含有離子性官能基之聚合性單體接枝於聚乙烯縮醛樹脂等。

其中，尤佳為為了不降低聚乙烯縮醛樹脂本來之優異的機械性質，而

於製成被膜時表現高機械性質，又，不會產生導入之官能基的變質等而接枝的方法。

又，於離子性官能基直接存在於聚乙烯縮醛樹脂結構中之情形時，經由上述特定之結構將離子性官能基鍵結於聚合物主鏈骨架上，藉此以水為主成分之分散介質中分散穩定性優異，且乾燥分散介質後可製成具有高機械強度及柔軟性的膜。

【0050】 又，作為使上述聚乙烯縮醛樹脂粒子化之方法，可列舉以下方法：使上述具有離子性官能基之聚乙烯縮醛樹脂溶解於有機溶劑後，逐步少量地添加水，進行加熱及／或減壓而去除有機溶劑；或於大量水添加溶解有上述具有離子性官能基之聚乙烯縮醛樹脂的溶液後，視需要進行加熱及／或減壓而去除有機溶劑；對具有離子性官能基之聚乙烯縮醛樹脂，以該具有離子性官能基之聚乙烯縮醛樹脂之玻璃轉移溫度以上進行加熱並利用捏合機等進行混練，並且於加熱加壓下逐步少量地添加水而進行混練等。其中，就可容易地控制本發明之水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子之體積平均粒徑，減小體積平均粒徑之 CV 值的方面而言，較佳為使上述具有離子性官能基之聚乙烯縮醛樹脂溶解於有機溶劑後，逐步少量地添加水，進行加熱及／或減壓而去除有機溶劑的方法，或者於大量水添加溶解有上述具有離子性官能基之聚乙烯縮醛樹脂的溶液後，視需要進行加熱及／或減壓而去除有機溶劑的方法。

【0051】 尤其，於利用上述方法將上述離子性官能基直接存在於聚乙烯縮醛樹脂結構中的聚乙烯縮醛樹脂粒子化之情形時，可獲得具有體積平均粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以下之相對較小之粒徑的水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子，且，可減小體積平均粒徑之 CV 值。又，於利用上述方法將上述離子性官能基存在於接枝鏈上的聚乙烯縮醛樹脂粒子化之情形時，可獲得具有體積平均粒徑為 100nm 以上之相對較大之粒徑的水系分散液用聚乙烯縮醛微

粒子，且，可減小體積平均粒徑之 CV 值。

【0052】 尤其，作為製造本發明之水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子之方法，較佳為於進行製作具有離子性官能基之聚乙烯縮醛樹脂的步驟後，進行使上述聚乙烯縮醛樹脂溶解於有機溶劑的步驟、及使水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子析出之步驟。

藉由使用此種方法，於使上述水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子析出之步驟中，均勻地產生水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子，又，不易引起微粒子彼此之凝聚，因此可獲得體積粒徑分佈窄、平均圓球度高之球狀微粒子。

● 【0053】 又，藉由進行使上述聚乙烯縮醛樹脂溶解於有機溶劑中之步驟，可精密控制粒徑，且可獲得具有高平均圓球度的微粒子。

【0054】 作為上述有機溶劑，例如可列舉：四氫呋喃、丙酮、甲苯、甲基乙基酮、乙酸乙酯，或甲醇、乙醇、丁醇、異丙醇等醇等。

又，除了上述有機溶劑以外，亦可添加水。

【0055】 使上述聚乙烯縮醛樹脂溶解於有機溶劑之步驟中，聚乙烯縮醛樹脂之濃度較佳為設為 0.1～20 重量%。

● 若上述聚乙烯縮醛樹脂之濃度未達 0.1 重量%，則有為了去除有機溶劑或水需要長時間，而使水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子之生產性降低的情形。

若上述聚乙烯縮醛樹脂之濃度超過 20 重量%，則有聚乙烯縮醛溶液之黏度提高，無法均勻地溶解，因此獲得之水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子之體積粒徑分佈變寬，而無法成為目標範圍的情況。

更佳為 0.3～15 重量%之範圍。

【0056】 於本發明中，進一步進行使水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子析出的步驟。

具體而言，可列舉進行加熱及／或減壓而去除有機溶劑的方法，或藉

由離心分離法去除有機溶劑之方法等。

又，於添加水之情形時，較佳為亦同時去除水。

【0057】 本發明之水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子，通常用作分散於含有水之分散介質中的水系分散液。此種水系分散液亦為本發明之一。

【0058】 作為於本發明之水系分散液使用之分散介質，只要含有水即可，亦可為水與有機溶劑之混合溶劑。於含有有機溶劑之情形時，若有機溶劑過多，則水系分散液之保存穩定性降低，因此分散介質中之有機溶劑的含量較佳為 40 重量%以下。更佳為 30 重量%以下。

【0059】 本發明之水系分散液中之水之含量相對於聚乙烯縮醛樹脂 100 重量份為 40~1000 重量份。若水之量過少，則固形物成分濃度變得過高而使分散性降低，或聚乙烯縮醛樹脂之水系分散液之黏度變得過高而使塗敷性降低。若過多，則有固形物成分濃度變少，故而於塗敷後所得之皮膜變得不均勻之情況。

再者，本發明之水系分散液具有充分之分散穩定性，亦可於不使獲得之被膜之機械性質劣化的範圍內另外添加分散劑。

【0060】 本發明之水系分散液亦可含有塑化劑。可藉由含有上述塑化劑，而使獲得之皮膜之柔軟性更良好。作為上述塑化劑，並無特別限定，較佳為與上述聚乙烯縮醛樹脂表現出相溶性者，例如可列舉：鄰苯二甲酸二辛酯（DOP）、鄰苯二甲酸二丁酯（DBP）等鄰苯二甲酸二酯，己二酸二辛酯等己二酸二酯，三乙二醇—二—2—乙基己酸酯、四乙二醇—二—2—乙基酸酯、三乙二醇—二—2—乙基丁酯、四乙二醇—二—2—乙基丁酯、四乙二醇—二—庚酯、三乙二醇—二—庚酯等伸烷基二醇二酯等。其中，就揮發性低、容易保持片材之柔軟性的方面而言，較佳為 DOP、三乙二醇—二—2—乙基己酯。

【0061】 上述水系分散液中之塑化劑較佳為含浸於聚乙烯縮醛微粒

子。藉由使塑化劑含浸於聚乙烯縮醛微粒子，可製成消除乾燥分散介質後之皮膜之塑化劑分佈不均，且具有高機械強度及柔軟性的膜。塑化劑對聚乙烯縮醛微粒子之含浸可藉由目視確認添加有塑化劑之水分散液時，未觀測到由塑化劑引起之液滴來確認。

含浸於聚乙烯縮醛微粒子之塑化劑並無特別限定，於將聚乙烯縮醛微粒子與塑化劑之合計設為 100 重量%之情形時，可例示 1～50 重量%。

更佳為 2～25 重量%，尤佳為 5～15 重量%。

【0062】 作為製作含浸上述塑化劑之聚乙烯縮醛微粒子的方法，可藉由於分散有聚乙烯縮醛微粒子之水系分散液中添加上述塑化劑，猛烈攪拌水系分散液與塑化劑之混合液而獲得。

【0063】 根據本發明，可獲得一種對含有水之分散介質的分散穩定性優異，並且於製成塗膜時不會產生孔隙及凹凸等不均勻性，可製作具有充分之機械強度及柔軟性之膜的水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子、使用該水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子之水系分散液、以及該水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子之製造方法。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0064】 以下揭示實施例來進一步詳細地說明本發明之態樣，但本發明並不僅限定於該等實施例。

【0065】（實施例 1）

於具備溫度計、攪拌機、氮氣導入管、冷卻管之反應容器內添加聚乙烯縮醛樹脂（聚合度 800、丁醛化度 65.0 莫耳%、羥基量 33.8 莫耳%、乙醯基量 1.2 莫耳%）25 重量份、甲基丙烯酸 2-磺乙酯鈉 1 重量份、及二甲基亞碲 100 重量份，一面攪拌一面使聚乙烯縮丁醛及甲基丙烯酸 2-磺乙酯鈉

溶解。其次，吹入 30 分鐘氮氣而對反應容器內進行氮氣置換後，一面對反應容器內進行攪拌一面加熱至 85°C。於 30 分鐘後，利用 5 重量份之二甲基亞砷稀釋 0.5 重量份之作爲聚合起始劑的過氧-2-乙己酸三級丁酯，歷時 3 小時將獲得之聚合起始劑溶液滴加添加至上述反應器內。其後，進一步於 85°C 反應 3 小時。使反應液冷卻後，進行 3 次對水之沈澱，其後進行充分乾燥，而獲得由接枝有甲基丙烯酸 2-磺乙酯鈉之聚乙烯縮醛樹脂構成的聚乙烯縮醛樹脂。利用 NMR（日本電子公司製造，JNM-ECA400）測定所得之聚乙烯縮醛樹脂，並對樹脂中所含之縮醛化度、乙醯基量、羥基量、接枝率及離子性官能基量進行測定。將獲得之結果示於表 1。又，對獲得之樹脂使用 Waters 公司製造之「2690 Separations Model」作爲管柱（column），藉由 GPC 法測定利用聚苯乙烯換算獲得的重量平均分子量。將獲得之重量平均分子量示於表 1。

繼而，使獲得之聚乙烯縮醛樹脂 10 重量份溶解於甲醇 150 重量份，將溶解液滴加添加至水 300 重量份。接著，使液溫保持爲 30°C，一面減壓一面進行攪拌，藉此使甲醇揮發後，進行濃縮直至固形物成分成爲 20 重量%，而製作分散有聚乙烯縮醛微粒子之水系分散液。

【0066】（實施例 2）

於具備溫度計、攪拌機、氮氣導入管、冷卻管之反應容器內添加聚乙烯縮醛樹脂（聚合度 800、丁醛化度 65.0 莫耳%、羥基量 33.8 莫耳%、乙醯基量 1.2 莫耳%）25 重量份、甲基丙烯酸 1 重量份、及二甲基亞砷 100 重量份，一面攪拌一面使聚乙烯縮丁醛溶解。其次，吹入 30 分鐘氮氣而對反應容器內進行氮氣置換後，一面對反應容器內進行攪拌一面加熱至 85°C。於 30 分鐘後，利用 5 重量份之二甲基亞砷稀釋 0.5 重量份之作爲聚合起始劑的過氧-2-乙己酸三級丁酯，歷時 3 小時將獲得之聚合起始劑溶液滴加添加至上述反應器內。其後，進而於 85°C 反應 3 小時。使反應液冷卻後，進行

3 次對水之沈澱，其後進行充分乾燥，而獲得由接枝有甲基丙烯酸之聚乙烯縮醛樹脂構成的聚乙烯縮醛樹脂。利用與實施例 1 相同之方法對獲得之聚乙烯縮醛樹脂之縮醛化度、乙醯基量、羥基量、接枝率、離子性官能基之量及重量平均分子量進行測定，將結果示於表 1。

使用獲得之聚乙烯縮醛樹脂，藉由與實施例 1 相同之操作而製作分散有聚乙烯縮醛微粒子之水系分散液。

【0067】（實施例 3）

於具備溫度計、攪拌機、氮氣導入管、冷卻管之反應容器內添加聚乙烯縮醛樹脂（聚合度 800、丁醛化度 65.0 莫耳%、羥基量 33.8 莫耳%、乙醯基量 1.2 莫耳%）25 重量份、甲基丙烯酸二甲胺基乙酯 1 重量份、及二甲基亞碲 100 重量份，一面攪拌一面使聚乙烯縮丁醛溶解。其次，吹入 30 分鐘氮氣而對反應容器進行氮氣置換後，一面對反應容器內進行攪拌一面加熱至 85℃。於 30 分鐘後，利用 5 重量份之二甲基亞碲稀釋 0.5 重量份之作為聚合起始劑的過氧-2-乙己酸三級丁酯，歷時 3 小時將獲得之聚合起始劑溶液滴加添加至上述反應器內。其後，使之進而於 85℃ 反應 3 小時。使反應液冷卻後，進行 3 次對水之沈澱，其後，進行充分乾燥，而獲得由接枝有丙烯酸二甲胺基乙酯之聚乙烯縮醛樹脂構成的聚乙烯縮醛樹脂。利用與實施例 1 相同之方法對獲得之聚乙烯縮醛樹脂的縮醛化度、乙醯基量、羥基量、接枝率、離子性官能基之量及重量平均分子量進行測定，將結果示於表 1。

使用獲得之聚乙烯縮醛樹脂，藉由與實施例 1 相同之操作而製作分散有聚乙烯縮醛微粒子之水系分散液。

【0068】（實施例 4）

將甲基丙烯酸 2-磺乙酯鈉之添加量變更為 0.1 重量份，除此以外，進行與實施例 1 相同之操作，而獲得由接枝有甲基丙烯酸 2-磺乙酯鈉之聚乙

烯縮醛樹脂構成的聚乙烯縮醛樹脂。利用與實施例 1 相同之方法對獲得之聚乙烯縮醛樹脂的縮醛化度、乙醯基量、羥基量、接枝率、離子性官能基之量及重量平均分子量進行測定，將結果示於表 1。

使用獲得之聚乙烯縮醛樹脂，藉由與實施例 1 相同之操作而製作分散有聚乙烯縮醛微粒子之水系分散液。

【0069】（實施例 5）

將甲基丙烯酸 2-磺乙酯鈉之添加量變更爲 5 重量份，除此以外，進行與實施例 1 相同之操作，而獲得由接枝有甲基丙烯酸 2-磺乙酯鈉之聚乙烯縮醛樹脂構成的聚乙烯縮醛樹脂。利用與實施例 1 相同之方法對獲得之聚乙烯縮醛樹脂的縮醛化度、乙醯基量、羥基量、接枝率、離子性官能基之量及重量平均分子量進行測定，將結果示於表 1。

使用獲得之聚乙烯縮醛樹脂，藉由與實施例 1 相同之操作而製作分散有聚乙烯縮醛微粒子之水系分散液。

【0070】（實施例 6）

將聚乙烯縮醛樹脂變更爲聚合度 300、丁醛化度 68.0 莫耳%、羥基量 31.0 莫耳%、乙醯基量 1.0 莫耳%之聚乙烯縮醛樹脂，除此以外，進行與實施例 1 相同之操作，而獲得由接枝有甲基丙烯酸 2-磺乙酯鈉之聚乙烯縮醛樹脂構成的聚乙烯縮醛樹脂。利用與實施例 1 相同之方法對獲得之聚乙烯縮醛樹脂的縮醛化度、乙醯基量、羥基量、接枝率、離子性官能基之量及重量平均分子量進行測定，將結果示於表 1。使用獲得之聚乙烯縮醛樹脂，藉由與實施例 1 相同之操作而製作分散有聚乙烯縮醛微粒子之水系分散液。

【0071】（實施例 7）

將聚乙烯縮醛樹脂變更爲聚合度 3300、丁醛化度 67.0 莫耳%、羥基量 32.0 莫耳%、乙醯基量 1.0 莫耳%之聚乙烯縮醛樹脂，除此以外，進行與實施例 1 相同之操作，而獲得由接枝有甲基丙烯酸 2-磺乙酯鈉之聚乙烯縮醛

樹脂構成的聚乙烯縮醛樹脂。利用與實施例 1 相同之方法對獲得之聚乙烯縮醛樹脂的縮醛化度、乙醯基量、羥基量、接枝率、離子性官能基之量及重量平均分子量進行測定，將結果示於表 1。

使用獲得之聚乙烯縮醛樹脂，藉由與實施例 1 相同之操作而製作分散有聚乙烯縮醛微粒子之水系分散液。

【0072】（實施例 8）

將聚合度 800、皂化度 99 莫耳%且具有作為共聚物之丙烯酸 0.7 莫耳%的聚乙烯醇 100 重量份添加至純水 1000 重量份，於 90℃之溫度攪拌約 2 小時而使之溶解。使該溶液冷卻至 40℃，於其中添加濃度 35 重量%之鹽酸 80 重量份後，使液溫降至 4℃，添加正丁醛 70 重量份，保持該溫度並進行縮醛化反應，而析出反應生成物。其後，將液溫保持 30℃ 3 小時而結束反應，藉由常用方法經由中和、水洗及乾燥，獲得聚乙烯縮醛樹脂之白色粉末。獲得之聚乙烯縮醛樹脂係使用 NMR 進行測定，結果丁醛化度為 68 莫耳%、羥基量為 30.3 莫耳%、乙醯基量為 1 莫耳%、樹脂中所含之離子性官能基之量為 0.1mmol/g。又，利用與實施例 1 相同之方法對獲得之樹脂的重量平均分子量進行測定，將結果示於表 1。

使用獲得之聚乙烯縮醛樹脂，藉由與實施例 1 相同之操作而製作分散有聚乙烯縮醛微粒子之水系分散液。

【0073】（實施例 9）

將聚乙烯縮醛樹脂變更為聚合度 1700、丁醛化度 48.0 莫耳%、乙醯縮醛化度 24 莫耳%、羥基量 27.0 莫耳%、乙醯基量 1.0 莫耳%之聚乙烯縮醛樹脂，除此以外，進行與實施例 1 相同之操作，而獲得由接枝有甲基丙烯酸 2-磺乙酯鈉之聚乙烯縮醛樹脂構成的聚乙烯縮醛樹脂。利用與實施例 1 相同之方法對獲得之聚乙烯縮醛樹脂之縮醛化度、乙醯基量、羥基量、接枝率、離子性官能基之量及重量平均分子量進行測定，將結果示於表 1。

使用獲得之聚乙烯縮醛樹脂，藉由與實施例 1 相同之操作而製作分散有聚乙烯縮醛微粒子之水系分散液。

【0074】（實施例 10）

將聚合度 800、皂化度 99 莫耳%且具有作為共聚物之烯丙基磺酸鈉 1 莫耳%的聚乙烯醇 100 重量份添加至純水 1000 重量份，於 90℃之溫度攪拌約 2 小時而使之溶解。

使該溶液冷卻至 40℃，於其中添加濃度 35 重量%之鹽酸 80 重量份後，使液溫降至 4℃，添加正丁醛 70 重量份，保持該溫度並進行縮醛化反應，而析出反應生成物。

其後，將液溫保持 30℃3 小時而結束反應，藉由常用方法經由中和、水洗及乾燥，獲得聚乙烯縮醛系樹脂之白色粉末。

獲得之聚乙烯縮醛系樹脂係使用 NMR 進行測定，結果丁醛化度為 67 莫耳%、羥基量為 31 莫耳%、乙醯基量為 1 莫耳%、樹脂中所含之離子性官能基之量為 0.2mmol/g。又，利用與實施例 1 相同之方法對獲得之樹脂的重量平均分子量進行測定，將結果示於表 1。

使用獲得之聚乙烯縮醛樹脂，藉由與實施例 1 相同之操作而製作分散有聚乙烯縮醛微粒子之水系分散液。

【0075】（實施例 11）

將聚合度 800、皂化度 99 莫耳%且具有作為共聚物之烯丙基磺酸鈉 0.5 莫耳%的聚乙烯醇 100 重量份添加至純水 1000 重量份，於 90℃之溫度攪拌約 2 小時而使之溶解。

使該溶液冷卻至 40℃，於其中添加濃度 35 重量%之鹽酸 80 重量份後，使液溫降至 4℃，添加正丁醛 70 重量份，保持該溫度並進行縮醛化反應，而析出反應生成物。

其後，將液溫保持 30℃3 小時而結束反應，藉由常用方法經由中和、

水洗及乾燥，獲得聚乙烯縮醛系樹脂之白色粉末。

獲得之聚乙烯縮醛系樹脂係使用 NMR 進行測定，結果丁醛化度為 67 莫耳%、羥基量為 31 莫耳%、乙醯基量為 1 莫耳%、樹脂中所含之離子性官能基之量為 0.1mmol/g。又，利用與實施例 1 相同之方法對獲得之樹脂的重量平均分子量進行測定，將結果示於表 1。

使用獲得之聚乙烯縮醛樹脂，藉由與實施例 1 相同之操作而製作分散有聚乙烯縮醛微粒子之水系分散液。

【0076】（實施例 12）

將聚合度 800、皂化度 99 莫耳%且具有作為共聚物之 2-甲基-2-丙烯-1-磺酸鈉 1 莫耳%的聚乙烯醇 100 重量份添加至純水 1000 重量份中，於 90°C 之溫度攪拌約 2 小時而使之溶解。

使該溶液冷卻至 40°C，於其中添加濃度 35 重量%之鹽酸 80 重量份後，使液溫降至 4°C，添加正丁醛 70 重量份，保持該溫度並進行縮醛化反應，而析出反應生成物。

其後，將液溫保持 30°C 3 小時而結束反應，藉由常用方法經由中和、水洗及乾燥，獲得聚乙烯縮醛系樹脂之白色粉末。

獲得之聚乙烯縮醛系樹脂係使用 NMR 進行測定，結果丁醛化度為 67 莫耳%、羥基量為 31 莫耳%、乙醯基量為 1 莫耳%、樹脂中所含之離子性官能基之量為 0.1mmol/g。又，利用與實施例 1 相同之方法對獲得之樹脂的重量平均分子量進行測定，將結果示於表 1。

使用獲得之聚乙烯縮醛樹脂，藉由與實施例 1 相同之操作而製作分散有聚乙烯縮醛微粒子之水系分散液。

【0077】（實施例 13）

將聚合度 800、皂化度 99.5 莫耳%且具有作為共聚物之乙烯基磺酸 0.5 莫耳%的聚乙烯醇 100 重量份添加至純水 1000 重量份，於 90°C 之溫度攪拌

約 2 小時而使之溶解。

使該溶液冷卻至 40°C，於其中添加濃度 35 重量%之鹽酸 80 重量份後，使液溫降至 4°C，添加正丁醛 70 重量份，保持該溫度並進行縮醛化反應，而析出反應生成物。

其後，將液溫保持 30°C 3 小時而結束反應，藉由常用方法經由中和、水洗及乾燥，獲得聚乙烯縮醛系樹脂之白色粉末。

獲得之聚乙烯縮醛系樹脂係使用 NMR 進行測定，結果丁醛化度為 67.5 莫耳%、羥基量為 31 莫耳%、乙醯基量為 1 莫耳%、樹脂中所含之離子性官能基之量為 0.1mmol/g。又，利用與實施例 1 相同之方法對獲得之樹脂的重量平均分子量進行測定，將結果示於表 1。

使用獲得之聚乙烯縮醛樹脂，藉由與實施例 1 相同之操作而製作分散有聚乙烯縮醛微粒子之水系分散液。

【0078】（實施例 14）

於實施例 10 中獲得之分散有聚乙烯縮醛微粒子之水系分散液，以相對於聚乙烯縮醛微粒子成為 10 重量%之方式，添加三乙二醇－二－2－乙基己酯（3GO）作為塑化劑。繼而，將分散液攪拌 1 小時，製作含有塑化劑之水系分散液。藉由目視確認製成之含有塑化劑之水系分散液，結果未觀測到由塑化劑引起之液滴，而確認到塑化劑含浸於聚乙烯縮醛微粒子。

【0079】（實施例 15）

於實施例 10 中獲得之分散有聚乙烯縮醛微粒子之水系分散液，以相對於聚乙烯縮醛微粒子成為 7 重量%之方式，添加鄰苯二甲酸二辛酯（DOP）作為塑化劑。繼而，將分散液攪拌 1 小時，製作含有塑化劑之水系分散液。藉由目視確認製成之含有塑化劑之水系分散液，結果未觀測到由塑化劑引起之液滴，而確認到塑化劑含浸於聚乙烯縮醛微粒子。

【0080】（比較例 1）

使聚乙烯縮醛樹脂（聚合度 800、丁醛化度 68.0 莫耳%、羥基量 31.0 莫耳%、乙醯基量 1.0 莫耳%）10 重量份溶解於甲醇 150 重量份，將溶解液滴加添加至水 300 重量份。繼而，將液溫保持為 30 度，一面減壓一面進行攪拌，使甲醇揮發後，進行濃縮直至固形物成分成為 20 重量%，但產生由聚乙烯縮醛樹脂構成之塊，而未獲得分散有微粒子之水系分散液。

【0081】（比較例 2）

使聚乙烯縮醛樹脂（聚合度 800、丁醛化度 68.0 莫耳%、羥基量 31.0 莫耳%、乙醯基量 1.0 莫耳%）10 重量份溶解於甲醇 150 重量份，繼而，以相對於聚乙烯縮醛樹脂成為 10 重量%之方式，添加作為分散劑之油酸鉀，將獲得之溶解液滴加添加至水 300 重量份。繼而，將液溫保持為 30 度，一面減壓一面進行攪拌，藉此使甲醇揮發後，進行濃縮直至固形物成分成為 20 重量%，而製作分散有聚乙烯縮醛粒子之水系分散液。

【0082】（比較例 3）

將甲基丙烯酸 2-磺乙酯鈉變更為甲基丙烯酸 2-羥基乙酯，除此以外，進行與實施例 1 相同之操作，獲得接枝有甲基丙烯酸 2-羥基乙酯之聚乙烯縮醛樹脂。利用與實施例 1 相同之方法對獲得之聚乙烯縮醛樹脂的縮醛化度、乙醯基量、羥基量、接枝率、離子性官能基之量及重量平均分子量進行測定，將結果示於表 1。

使獲得之聚乙烯縮醛樹脂 10 重量份溶解於甲醇 150 重量份，將溶解液滴加添加至水 300 重量份。繼而，將液溫保持為 30 度，一面減壓一面進行攪拌，使甲醇揮發後，進行濃縮直至固形物成分成為 20 重量%，但產生由聚乙烯縮醛樹脂構成之塊，而未獲得分散有微粒子之水系分散液。

【0083】（比較例 4）

將聚合度 800、皂化度 99 莫耳%且具有作為共聚物之甲基丙烯酸環己酯 1 莫耳%的聚乙烯醇 100 重量份添加至純水 1000 重量份，於 90℃之溫度

攪拌約 2 小時而使之溶解。

使該溶液冷卻至 40°C，於其中添加濃度 35 重量%之鹽酸 80 重量份後，使液溫降至 4°C，添加正丁醛 70 重量份，保持該溫度並進行縮醛化反應，而析出反應生成物。

其後，將液溫保持 30°C 3 小時而結束反應，藉由常用方法經由中和、水洗及乾燥，獲得聚乙烯縮醛系樹脂之白色粉末。

獲得之聚乙烯縮醛系樹脂係使用 NMR 進行測定，結果丁醛化度為 67 莫耳%、羥基量為 31 莫耳%、乙醯基量為 1 莫耳%、樹脂中所含之離子性官能基之量為 0mmol/g。又，利用與實施例 1 相同之方法對獲得之樹脂的重量平均分子量進行測定，將結果示於表 1。

繼而，使獲得之樹脂 10 重量份溶解於甲醇 150 重量份，將溶解液滴加添加至水 300 重量份，將液溫保持為 30 度，一面減壓一面進行攪拌，使甲醇揮發後，進行濃縮直至固形物成分成為 20 重量%，但產生由聚乙烯縮醛樹脂構成之塊，而未獲得分散有微粒子之水系分散液。

【0084】（評價方法）

利用以下方法對獲得之聚乙烯縮醛樹脂微粒子、及分散有聚乙烯縮醛微粒子之水系分散液的性能進行評價。將結果示於表 1。

【0085】（1）粒徑之測定

使用雷射繞射／散射式粒徑分佈測定裝置（堀場製作所公司製造，LA—950）對獲得之聚乙烯縮醛樹脂微粒子的體積平均粒徑及體積粒徑分佈進行測定。

【0086】（2）平均圓球度之測定

藉由利用掃描電子顯微鏡對獲得之聚乙烯縮醛樹脂微粒子的平均圓球度進行觀察而實施。平均圓球度之計算係藉由如下方式進行評價：電子顯微鏡照片中任意選擇之 100 個聚乙烯縮醛樹脂微粒子，藉由利用影像分析

儀進行之圖像解析而測定各微粒子之圓球度，並算出該等之平均值。

【0087】（3）分散性評價

將獲得之分散有聚乙烯縮醛微粒子之水系分散液放置 24 小時，利用以下基準對聚乙烯縮醛微粒子之分散性進行評價。

- ◎：無沈澱物，完全分散。
- ：觀察到極少部分之沈澱物，大致分散。
- ×：全部沈澱。

【0088】（4）再分散性評價

獲得之分散有聚乙烯縮醛微粒子之水系分散液，係利用以下基準對在藉由離心分離機使聚乙烯縮醛微粒子沈澱後，能否藉由攪拌使微粒子再分散進行評價。

- ◎：攪拌時間未達 10 分鐘，完全分散。
- ：攪拌時間為 10 分鐘以上且 1 小時以內，完全分散。
- ×：未分散。

【0089】（5）皮膜均勻性評價

將獲得之分散有聚乙烯縮醛微粒子之水系分散液塗佈於 PET 膜上，於 80℃ 60 分鐘，繼而於 160℃ 使之乾燥 15 分鐘，藉此獲得積層於 PET 之聚乙烯縮醛膜。將獲得之聚乙烯縮醛膜自 PET 剝離，藉由顯微鏡進行觀察，利用以下基準對皮膜均勻性進行評價。

- ◎：完全未觀察到孔隙及凹凸。
- ：未觀察到孔隙，但觀察到凹凸。
- ×：觀察到孔隙及凹凸。

（6）被膜強度

將獲得之分散有聚乙烯縮醛微粒子之水系分散液塗佈於 PET 膜上，於 80℃ 60 分鐘，繼而於 160℃ 使之乾燥 15 分鐘，藉此獲得積層於 PET 之厚度

30 μm 之聚乙烯縮醛膜。將獲得之聚乙烯縮醛膜自 PET 剝離，進行聚乙烯縮醛膜之拉伸試驗，對斷裂應力及伸長率進行測定。

【0090】 [表 1]

	聚乙炔縮醛							離子性基			微粒子之製造		添加分散劑		添加塑化劑		評價					
	聚合度	縮醛化度 (莫耳%)		乙縮基量 (莫耳%)	羥基量 (莫耳%)	接枝率 (重量%)	重量平均分子 量	化合物	官能基 種類	樹脂中之離 子性官能基 量 (mmol/g)	聚乙炔縮 醛樹脂量 (重量份)	有機溶 劑量 (重量 份)	添加量 (對於樹 脂之重量 %)	添加量 (對於樹 脂之重量 %)	粒徑		平均圓 球度	分散性		皮膜均 勻性	破裂強度 (N/mm ²)	伸長率 (%)
		丁醛 化度	乙縮基 化度												平均 (μm)	CV 值 (%)		再分 散性	再分 散性			
實施例 1	800	64.6	—	1.2	33.6	2	20 萬	甲基丙炔酸 2 — 硫乙酯鈉	磺酸鹽	0.1	10	150	—	—	0.2	15	0.98	◎	◎	◎	53	100
實施例 2	800	63.6	—	1.2	33.1	3	18 萬	甲基丙炔酸	羧酸	0.3	10	150	—	—	1	19	0.96	○	○	◎	55	70
實施例 3	800	64.2	—	1.2	33.4	3	19 萬	甲基丙炔酸 二 甲胺基乙酯	胺基	0.2	10	150	—	—	2	25	0.97	○	○	◎	50	80
實施例 4	800	65	—	1.2	33.8	0.2	19 萬	甲基丙炔酸 2 — 硫乙酯鈉	磺酸鹽	0.01	10	150	—	—	0.3	17	0.98	◎	○	◎	53	110
實施例 5	800	62.6	—	1.15	32.5	1.2	24 萬	甲基丙炔酸 2 — 硫乙酯鈉	磺酸鹽	0.6	10	150	—	—	0.1	14	0.98	◎	◎	◎	51	100
實施例 6	300	67.6	—	1	30.8	2	6 萬	甲基丙炔酸 2 — 硫乙酯鈉	磺酸鹽	0.1	10	150	—	—	0.2	15	0.98	◎	◎	◎	35	110
實施例 7	3300	66.6	—	1	31.8	2	75 萬	甲基丙炔酸 2 — 硫乙酯鈉	磺酸鹽	0.1	10	150	—	—	0.1	19	0.98	◎	◎	◎	85	100
實施例 8	800	68	—	1	30.3	—	15 萬	丙炔酸	羧酸	0.1	10	150	—	—	8	31	0.92	○	○	◎	30	60
實施例 9	1700	47.7	23.9	1	26.8	2	30 萬	甲基丙炔酸 2 — 硫乙酯鈉	磺酸鹽	0.1	10	150	—	—	0.2	16	0.98	◎	◎	◎	55	90
實施例 10	800	67	—	1	31	—	18 萬	烯丙基磺酸鈉	磺酸鹽	0.2	10	150	—	—	0.02	15	0.98	◎	◎	◎	54	130
實施例 11	800	67	—	1	31	—	18 萬	烯丙基磺酸鈉	磺酸鹽	0.1	10	150	—	—	0.03	15	0.98	◎	◎	◎	56	130
實施例 12	800	67	—	1	31	—	19 萬	丙炔—1— 硫 2— 甲基— 2— 酸鈉	磺酸鹽	0.1	10	150	—	—	0.06	18	0.96	◎	◎	◎	52	120
實施例 13	800	67.5	—	1	31	—	16 萬	乙炔基磺酸 鈉	磺酸	0.1	10	150	—	—	0.1	19	0.92	○	○	◎	30	60
實施例 14	800	67	—	1	31	—	18 萬	烯丙基磺酸鈉	磺酸鹽	0.2	10	150	—	—	0.04	17	0.98	◎	◎	◎	38	250
實施例 15	800	67	—	1	31	—	18 萬	烯丙基磺酸鈉	磺酸鹽	0.2	10	150	—	—	0.04	17	0.98	◎	◎	◎	42	210
比較例 1	800	68	—	1	31	—	17 萬	—	—	—	10	150	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 2	800	68	—	1	31	—	17 萬	—	—	—	10	150	油酸鉀	10	—	13	0.83	×	×	○	10	10
比較例 3	800	64.4	—	1.2	33.5	2	19 萬	—	—	0	10	150	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 4	800	67	—	1	31	—	16 萬	—	—	0	10	150	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

【0091】（實施例 16）

於具備溫度計、攪拌機、氮氣導入管、冷卻管之反應容器內添加原料聚乙炔縮醛樹脂（聚合度 1000、丁醛化度 66.0 莫耳%、羥基量 33.0 莫耳%、乙醯基量 1.0 莫耳%）25 重量份、甲基丙烯酸 2-磺乙酯鈉 0.5 重量份、及二甲基亞碲 100 重量份，一面攪拌一面使聚乙炔縮丁醛及甲基丙烯酸 2-磺乙酯鈉溶解。其次，吹入 30 分鐘氮氣而對反應容器進行氮氣置換後，一面對反應容器內進行攪拌一面加熱至 85℃。於 30 分鐘後，利用 5 重量份之二甲基亞碲稀釋 0.5 重量份之作為聚合起始劑之過氧-2-乙己酸三級丁酯，歷時 3 小時將獲得之聚合起始劑溶液滴加添加至上述反應器內。其後，使之進而於 85℃ 反應 3 小時。使反應液冷卻後，進行 3 次對水之沈澱，其後，進行充分乾燥，而獲得接枝有甲基丙烯酸 2-磺乙酯鈉之聚乙炔縮醛樹脂。藉由 NMR（日本電子公司製造，JNM-ECA400）對獲得之聚乙炔縮醛樹脂所含之離子性官能基的量進行測定，結果為 0.05mmol/g。又，利用 NMR 對獲得之聚乙炔縮醛樹脂中所含之縮醛化度、乙醯基量、羥基量及接枝率進行測定。將獲得之結果示於表 1。又，對獲得之樹脂使用 Waters 公司製造之「2690 Separations Model」作為管柱，藉由 GPC 法測定利用聚苯乙烯換算獲得之重量平均分子量。將獲得之重量平均分子量示於表 2。

繼而，使獲得之聚乙炔縮醛樹脂 5 重量份溶解於甲醇 100 重量份，於溶解液滴加添加水 10 重量份。接著，將液溫保持為 30℃，一面減壓一面進行攪拌，使甲醇及水揮發，而製作聚乙炔縮醛樹脂微粒子。

【0092】（實施例 17）

於具備溫度計、攪拌機、氮氣導入管、冷卻管之反應容器內添加聚乙炔縮醛樹脂（聚合度 1000、丁醛化度 66.0 莫耳%、羥基量 33.0 莫耳%、乙醯基量 1.0 莫耳%）25 重量份、甲基丙烯酸 0.5 重量份、及二甲基亞碲 100 重量份，一面攪拌一面使聚乙炔縮丁醛溶解。其次，吹入 30 分鐘氮氣而對

反應容器進行氮氣置換後，一面對反應容器內進行攪拌一面加熱至 85°C。於 30 分鐘後，利用 5 重量份之二甲基亞砷稀釋 0.5 重量份之作為聚合起始劑的過氧-2-乙己酸三級丁酯，歷時 3 小時將獲得之聚合起始劑溶液滴加添加至上述反應器內。其後，使之進而於 85°C 反應 3 小時。使反應液冷卻後，進行 3 次對水之沈澱，其後進行充分乾燥，獲得接枝有甲基丙烯酸之聚乙烯縮醛樹脂。藉由 NMR 對獲得之聚乙烯縮醛樹脂中所含之離子性官能基的量進行測定，結果為 0.15mmol/g。又，利用與實施例 16 相同之方法對獲得之聚乙烯縮醛樹脂的縮醛化度、乙醯基量、羥基量、接枝率及重量平均分子量進行測定，將結果示於表 2。

使用獲得之聚乙烯縮醛樹脂，藉由與實施例 16 相同之操作而製作聚乙烯縮醛樹脂微粒子。

【0093】（實施例 18）

於具備溫度計、攪拌機、氮氣導入管、冷卻管之反應容器內添加聚乙烯縮醛樹脂（聚合度 800、丁醛化度 65.0 莫耳%、羥基量 33.8 莫耳%、乙醯基量 1.2 莫耳%）25 重量份、甲基丙烯酸二甲胺基乙酯 0.5 重量份、及二甲基亞砷 100 重量份，一面攪拌一面使聚乙烯縮丁醛溶解。其次，吹入 30 分鐘氮氣而對反應容器進行氮氣置換後，一面對反應容器內進行攪拌一面加熱至 85°C。於 30 分鐘後，利用 5 重量份之二甲基亞砷稀釋 0.5 重量份之作為聚合起始劑之過氧-2-乙己酸三級丁酯，歷時 3 小時將獲得之聚合起始劑溶液滴加添加至上述反應器內。其後，使之進而於 85°C 反應 3 小時。使反應液冷卻後，進行 3 次對水之沈澱，其後進行充分乾燥，獲得接枝有丙烯酸二甲胺基乙酯之聚乙烯縮醛樹脂。藉由 NMR 對獲得之樹脂中所含之離子性官能基的量進行測定，結果為 0.1mmol/g。又，利用與實施例 16 相同之方法對獲得之聚乙烯縮醛樹脂的縮醛化度、乙醯基量、羥基量、接枝率及重量平均分子量進行測定，將結果示於表 2。

使用獲得之聚乙烯縮醛樹脂，藉由與實施例 16 相同之操作而製作聚乙烯縮醛樹脂微粒子。

【0094】（實施例 19）

使獲得之聚乙烯縮醛樹脂 15 重量份溶解於甲醇 100 重量份，除此以外，進行與實施例 16 相同之操作，而製作聚乙烯縮醛樹脂微粒子。

【0095】（實施例 20）

使獲得之聚乙烯縮醛樹脂 0.5 重量份溶解於甲醇 100 重量份中，除此以外，進行與實施例 16 相同之操作，而製作聚乙烯縮醛樹脂微粒子。

【0096】（實施例 21）

將原料聚乙烯縮醛樹脂變更爲聚合度 300、丁醛化度 68.0 莫耳%、羥基量 31.0 莫耳%、乙醯基量 1.0 莫耳%之聚乙烯縮醛樹脂，將甲基丙烯酸 2-磺乙酯鈉的量設爲 4 重量份，除此以外，進行與實施例 16 相同之操作，獲得接枝有甲基丙烯酸 2-磺乙酯鈉之聚乙烯縮醛樹脂。藉由 NMR 對獲得之樹脂中所含之離子性官能基的量進行測定，結果爲 0.4mmol/g。又，利用與實施例 16 相同之方法對獲得之聚乙烯縮醛樹脂的縮醛化度、乙醯基量、羥基量、接枝率及重量平均分子量進行測定，將結果示於表 2。

使用獲得之聚乙烯縮醛樹脂，藉由與實施例 16 相同之操作而製作聚乙烯縮醛樹脂微粒子。

【0097】（實施例 22）

將原料聚乙烯縮醛樹脂變更爲聚合度 3300、丁醛化度 67.0 莫耳%、羥基量 32.0 莫耳%、乙醯基量 1.0 莫耳%之聚乙烯縮醛樹脂，將甲基丙烯酸 2-磺乙酯鈉之量設爲 2 重量份，除此以外，進行與實施例 16 相同之操作，獲得接枝有甲基丙烯酸 2-磺乙酯鈉之聚乙烯縮醛樹脂。藉由 NMR 對獲得之樹脂中所含之離子性官能基的量進行測定，結果爲 0.2mmol/g。又，利用與實施例 16 相同之方法對獲得之聚乙烯縮醛樹脂的縮醛化度、乙醯基

量、羥基量、接枝率及重量平均分子量進行測定，將結果示於表 2。

使用獲得之聚乙烯縮醛樹脂，藉由與實施例 16 相同之操作而製作聚乙烯縮醛樹脂微粒子。

【0098】（實施例 23）

將聚合度 1000、皂化度 99 莫耳%且具有作為共聚物之丙烯酸 0.7 莫耳%的聚乙烯醇 100 重量份添加至純水 1000 重量份，於 90℃之溫度攪拌約 2 小時而使之溶解。

使該溶液冷卻至 40℃，於其中添加濃度 35 重量%之鹽酸 80 重量份後，使液溫降至 4℃，添加正丁醛 70 重量份，保持該溫度並進行縮醛化反應，而析出反應生成物。

其後，將液溫保持 30℃3 小時而結束反應，藉由常用方法經由中和、水洗及乾燥，獲得聚乙烯縮醛樹脂之白色粉末。

使用 NMR 對獲得之聚乙烯縮醛樹脂進行測定，結果丁醛化度為 67.6 莫耳%、羥基量為 30.7 莫耳%、乙醯基量為 1 莫耳%、樹脂中所含之離子性官能基之量為 0.1mmol/g。

使用獲得之聚乙烯縮醛樹脂，藉由與實施例 16 相同之操作而製作聚乙烯縮醛樹脂微粒子。

【0099】（實施例 24）

漿原料聚乙烯縮醛樹脂變更為聚合度 1000、丁醛化度 48.0 莫耳%、乙醯縮醛化度 24 莫耳%、羥基量 27.0 莫耳%、乙醯基量 1.0 莫耳%之聚乙烯縮醛樹脂，除此以外，進行與實施例 16 相同之操作，獲得接枝有甲基丙烯酸 2-磺乙酯鈉之聚乙烯縮醛樹脂。

藉由 NMR 對獲得之樹脂中所含之離子性官能基的量進行測定，結果為 0.1mmol/g。又，利用與實施例 16 相同之方法對獲得之聚乙烯縮醛樹脂的縮醛化度、乙醯基量、羥基量、接枝率及重量平均分子量進行測定，將結

果示於表 2。

使用獲得之聚乙烯縮醛樹脂，藉由與實施例 16 相同之操作而製作聚乙烯縮醛樹脂微粒子。

【0100】（比較例 5）

使聚乙烯縮醛樹脂（聚合度 800、丁醛化度 68.0 莫耳%、羥基量 31.0 莫耳%、乙醯基量 1.0 莫耳%）10 重量份溶解於甲醇 150 重量份中，於製成之溶液滴加添加水 10 重量份。

繼而，將液溫保持為 30℃，一面減壓一面進行攪拌，使甲醇及水揮發，但產生由聚乙烯縮醛樹脂構成之塊，而未獲得聚乙烯縮醛樹脂微粒子。

【0101】（比較例 6）

將甲基丙烯酸 2-磺乙酯鈉變更爲甲基丙烯酸 2-羥基乙酯，除此以外，進行與實施例 16 相同之操作，而獲得接枝有甲基丙烯酸 2-羥基乙酯之聚乙烯縮醛樹脂。藉由 NMR 對獲得之樹脂中所含之離子性官能基的量進行測定，結果爲 0mmol/g。又，利用與實施例 16 相同之方法對獲得之聚乙烯縮醛樹脂的縮醛化度、乙醯基量、羥基量、接枝率及重量平均分子量進行測定，將結果示於表 2。

使獲得之聚乙烯縮醛樹脂 5 重量份溶解於甲醇 100 重量份，於溶解液滴加添加水 10 重量份。繼而，將液溫保持為 30℃，一面減壓一面進行攪拌，使甲醇及水揮發，但產生由聚乙烯縮醛樹脂構成之塊，而未獲得分散有微粒子之水系分散液。

【0102】（比較例 7）

將聚合度 1000、皂化度 99 莫耳%之聚乙烯醇 100 重量份添加於純水 1000 重量份中，於 90℃之溫度攪拌約 2 小時而使之溶解。

使該溶液冷卻至 40℃，於其中添加濃度 35 重量%之鹽酸 80 重量份後，使液溫降至 4℃，添加正丁醛 70 重量份，保持該溫度並進行縮醛化反應，

而析出反應生成物。

其後，將液溫保持 30℃ 3 小時而結束反應，藉由常用方法經由中和、水洗及乾燥，獲得丁醛化度 68 莫耳%、羥基量 31 莫耳%、乙醯基量 1 莫耳%之聚乙烯縮醛樹脂粉末。

【0103】（評價方法）

利用以下方法對獲得之聚乙烯縮醛樹脂微粒子的性能進行評價。將結果示於表 2。

【0104】（1）粒徑之測定

使用雷射繞射／散射式粒徑分佈測定裝置（堀場製作所公司製造，LA-950）對獲得之聚乙烯縮醛樹脂微粒子的體積平均粒徑及體積粒徑分佈進行測定。

【0105】（2）平均圓球度之測定

藉由利用掃描電子顯微鏡對獲得之聚乙烯縮醛樹脂微粒子的平均圓球度進行觀察而實施。平均圓球度之計算係藉由如下方式進行評價：電子顯微鏡照片中任意選擇之 100 個聚乙烯縮醛樹脂微粒子中，藉由利用影像分析儀進行之圖像解析而測定各微粒子之圓球度，並算出該等之平均值。

【0106】（3）水分散性評價

將獲得之聚乙烯縮醛樹脂微粒子 1 重量份添加至水 9 重量份後，照射超音波而製作分散有聚乙烯縮醛樹脂微粒子之水系分散液。將該分散液放置 24 小時，利用以下基準對聚乙烯縮醛微粒子之分散性進行評價。

◎：無沈澱物，完全分散。

○：觀察到極少部分之沈澱物，大致分散。

×：全部沈澱。

【0107】（4）再分散性評價

獲得之分散有聚乙烯縮醛微粒子之水系分散液，係利用以下基準對在

藉由離心分離機使聚乙烯縮醛微粒子沈澱後，能否藉由攪拌使微粒子再分散進行評價。

◎：攪拌時間未達 10 分鐘，完全分散。

○：攪拌時間為 10 分鐘以上且 1 小時以內，完全分散。

×：未分散。

【0108】（5）皮膜均勻性評價

將獲得之分散有聚乙烯縮醛微粒子之水系分散液塗佈於 PET 膜上，於 80°C 60 分鐘，繼而於 160°C 使之乾燥 15 分鐘，藉此獲得積層於 PET 上之聚乙烯縮醛膜。將獲得之聚乙烯縮醛膜自 PET 剝離，藉由顯微鏡進行觀察，利用以下基準對皮膜均勻性進行評價。

◎：完全未觀察到孔隙及凹凸。

○：未觀察到孔隙，但觀察到凹凸。

×：觀察到孔隙及凹凸。

【0109】（6）被膜強度

將獲得之聚乙烯縮醛膜自 PET 剝離，進行聚乙烯縮醛膜之拉伸試驗，對斷裂應力及伸長率進行測定。

【0110】 [表 2]

	聚乙炔縮醛							離子性基		微粒子之製造		評價								
	聚合度	縮醛化度 (莫耳%)		乙醯基量 (莫耳%)	羧基量 (莫耳%)	接枝率 (重量%)	重量平均分子 量	化合物	官能基 種類	樹脂中之離子 性官能基量 (mmol/g)	聚乙炔縮 醛樹脂量 (重量份)	有機溶劑 量 (重量份)	粒徑		平均圓 球度	分散性		皮膜均 勻性	被膜強度 (N/mm ²)	伸長率 (%)
		丁醯 化度	乙醯 化度										平均 (μm)	CV 值 (%)		分散性	再分 散性			
實施例 16	1000	65.8	—	1	32.9	1	23 萬	甲基丙烯酸 2 — 磺乙酯鈉	磺酸鹽	0.05	5	100	2	18	0.99	○	◎	◎	55	100
實施例 17	1000	65.4	—	1	32.7	1	22 萬	甲基丙烯酸 2 — 磺乙酯鈉	羧酸	0.15	5	100	4	24	0.98	○	○	◎	45	80
實施例 18	800	64.6	—	1.2	33.6	2	19 萬	甲基丙烯酸 2 — 磺乙酯鈉	胺基	0.1	5	100	4	25	0.98	○	○	◎	50	80
實施例 19	1000	65.8	—	1	32.9	1	23 萬	甲基丙烯酸 2 — 磺乙酯鈉	磺酸鹽	0.05	15	100	15	28	0.98	○	◎	◎	50	100
實施例 20	1000	65.8	—	1	32.9	1	23 萬	甲基丙烯酸 2 — 磺乙酯鈉	磺酸鹽	0.05	0.5	100	0.2	14	0.98	◎	◎	◎	58	110
實施例 21	300	66.5	—	1	30.3	8	6 萬	甲基丙烯酸 2 — 磺乙酯鈉	磺酸鹽	0.4	5	100	3	23	0.99	○	◎	◎	28	100
實施例 22	3300	66.2	—	1	31.6	4	76 萬	甲基丙烯酸 2 — 磺乙酯鈉	磺酸鹽	0.2	5	100	0.5	19	0.97	◎	◎	◎	80	100
實施例 23	1000	67.6	—	1	30.7	1	22 萬	丙烯酸	羧酸	0.1	5	100	8	33	0.92	○	○	◎	33	70
實施例 24	1000	47.7	23.9	1	26.8	2	21 萬	甲基丙烯酸 2 — 磺乙酯鈉	磺酸鹽	0.1	5	100	1	20	0.98	○	◎	◎	55	90
比較例 5	800	68	—	1	31	—	17 萬	—	—	—	5	100	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 6	1000	65.8	—	1	32.9	—	24 萬	—	—	—	5	100	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 7	1000	68	—	1	31	—	21 萬	—	—	—	—	—	35	60	0.75	×	△	×	5	10

[產業上之可利用性]

【0111】 根據本發明，可提供一種對含有水之分散介質之分散穩定性優異，並且於製成塗膜時不會產生孔隙及凹凸等不均勻性，而可製作具有充分之機械強度及柔軟性之膜的水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子、使用該水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子之水系分散液、以及該水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子之製造方法。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子，被使用作為水系分散液之分散質，其特徵在於：

由具有離子性官能基之聚乙烯縮醛樹脂構成，體積平均粒徑為 10nm～100 μ m，且體積粒徑分佈之 CV 值為 40% 以下；

上述離子性官能基為選自由磺酸基、亞磺酸基、次磺酸基、磷酸基、膦酸基、及該等之鹽組成之群中之至少 1 種官能基；

上述聚乙烯縮醛樹脂之離子性官能基的含量為 0.01～1mmol/g。

2. 如申請專利範圍第 1 項之水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子，其中，聚乙烯縮醛微粒子之平均圓球度為 0.9 以上。

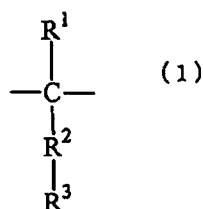
3. 如申請專利範圍第 1 項之水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子，其中，離子性官能基為磺酸基或磺酸基之鹽。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子，其中，聚乙烯縮醛樹脂為含有具有離子性官能基之接枝鏈的接枝共聚物。

5. 如申請專利範圍第 4 項之水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子，其中，接枝鏈由（甲基）丙烯酸系單體之聚合物構成。

6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子，其中，聚乙烯縮醛樹脂具有下述鏈狀分子結構：於構成聚合物之主鏈的碳鍵結有離子性官能基。

7. 如申請專利範圍第 6 項之水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子，其中，聚乙烯縮醛樹脂具有下述通式（1）所示之結構單位，



式（1）中，C 表示聚合物主鏈之碳原子， R^1 表示氫原子或甲基， R^2 表

示碳數 1 以上之伸烷基， R^3 表示離子性官能基。

8. 如申請專利範圍第 7 項之水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子，其中， R^1 為氫原子、 R^2 為亞甲基、 R^3 為磺酸基或磺酸基之鹽。

9. 一種水系分散液，係使申請專利範圍第 1、2、3、4、5、6、7 或 8 項之水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子分散於含有水之分散介質中而成。

10. 如申請專利範圍第 9 項之水系分散液，其進一步含有塑化劑。

11. 如申請專利範圍第 10 項之水系分散液，其中，塑化劑含浸於聚乙烯縮醛微粒子中。

12. 一種水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子之製造方法，其係製造申請專利範圍第 1、2、3、4、5、6、7 或 8 項之水系分散液用聚乙烯縮醛微粒子之方法，

係於進行製作具有離子性官能基之聚乙烯縮醛樹脂的步驟後，具有將該聚乙烯縮醛樹脂溶解於有機溶劑的步驟、及使聚乙烯縮醛微粒子析出的步驟。