



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201105687 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：099118502

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 08 日

(51)Int. Cl.：

C08F220/18 (2006.01)

C08F220/06 (2006.01)

C08F210/14 (2006.01)

C08F255/00 (2006.01)

B01F17/52 (2006.01)

B32B27/06 (2006.01)

C09D5/02 (2006.01)

(30)優先權：2009/06/11 日本

2009-139961

(71)申請人：住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
(JP)

日本

(72)發明人：肥後睦子 HIGO, MUTSUKO (JP)；森本順次 MORIMOTO, JUNJI (JP)；吉田禮
YOSHIDA, YUKIO (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 46 頁

(54)名稱

水性乳化物

AQUEOUS EMULSION

(57)摘要

一種含有下述成分(A)、成分(B)及成分(C)的水性乳化物：(A) 丙烯酸系樹脂，其含有來自 α,β -不飽和羧酸的結構單元、與來自具有選自丙烯醯基及甲基丙烯醯基所成群組之至少 2 個基的化合物的結構單元；(B) 熱塑性聚合物；(C) 水。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201105687 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：099118502

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 08 日

(51)Int. Cl.：

C08F220/18 (2006.01)

C08F220/06 (2006.01)

C08F210/14 (2006.01)

C08F255/00 (2006.01)

B01F17/52 (2006.01)

B32B27/06 (2006.01)

C09D5/02 (2006.01)

(30)優先權：2009/06/11 日本

2009-139961

(71)申請人：住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
(JP)

日本

(72)發明人：肥後睦子 HIGO, MUTSUKO (JP)；森本順次 MORIMOTO, JUNJI (JP)；吉田禮
YOSHIDA, YUKIO (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 46 頁

(54)名稱

水性乳化物

AQUEOUS EMULSION

(57)摘要

一種含有下述成分(A)、成分(B)及成分(C)的水性乳化物：(A) 丙烯酸系樹脂，其含有來自 α,β -不飽和羧酸的結構單元、與來自具有選自丙烯醯基及甲基丙烯醯基所成群組之至少 2 個基的化合物的結構單元；(B) 熱塑性聚合物；(C) 水。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關水性乳化物。

【先前技術】

因聚丙烯的加工性或強度優異，故可使用於保險桿等汽車零件。在汽車零件上，通常為了裝飾等而塗佈塗料。然而，因不易使塗料等其他材料接著於聚丙烯的表面，故一般是在聚丙烯上塗佈與聚丙烯之接著性優異的氯化聚烯烴後，再於其上塗佈塗料（例如參照日本特開平 5-7832 號公報）。

【發明內容】

本發明提供下述發明：

<1> 一種含有下述成分(A)、成分(B)及成分(C)的水性乳化物：

(A) 丙烯酸系樹脂，其含有來自 α , β -不飽和羧酸的結構單元、與來自具有選自丙烯醯基及甲基丙烯醯基所成群組之至少 2 個基的化合物的結構單元；

(B) 熱塑性聚合物；

(C) 水。

<2> 如<1>記載之水性乳化物，其中，成分(B)包含：含有來自乙烯及/或丙烯的結構單元之熱塑性聚合物。

<3> 如<1>或<2>記載之水性乳化物，其中，成分(B)包含：
含有來自乙烯及/或丙烯的結構單元與來自式(I)
所示乙烯系化合物的結構單元之共聚物；或

在該共聚物中使 α, β -不飽和羧酸酐接枝聚合而得之聚合物；



(式中，R 表示二級烷基、三級烷基或脂環式烴基)。

- <4> 如<3>中的水性乳化物，其中，式(I)所示之乙烯系化合物為乙烯基環己烷。
- <5> 如<1>至<4>中任一項記載之水性乳化物，其中，成分(B)為 MFR(melt flow rate，亦即熔融流動速率)(190℃，2.16kgf)在 130g/10 分鐘以上且 300g/10 分鐘以下的熱塑性聚合物。
- <6> 如<1>至<5>中任一項記載之水性乳化物，其係以前述成分(A)及前述成分(B)作為分散質且以前述成分(C)作為分散媒的水性乳化物，其中，該分散質的體積基準中數粒徑(median diameter)為 $0.01 \mu\text{m}$ 至 $3 \mu\text{m}$ 。
- <7> 如<1>至<6>中任一項記載之水性乳化物，其中，前述具有選自丙烯醯基及甲基丙烯醯基所成群組之至少 2 個基的化合物，係由選自丙烯酸及甲基丙烯酸所成群組之至少一者、與選自聚乙二醇及聚丙二醇所成群組之至少一者所導出的二酯。
- <8> 一種水性乳化物的製造方法，其特徵為：將成分(A)及成分(B)熔融混煉後，再使所得的熔融混合物與成分(C)混合：

(A) 丙烯酸系樹脂，其含有來自 α, β -不飽和羧酸的結構單元、與來自具有選自丙烯醯基及甲基丙烯

鹽基所成群組之至少 2 個基的化合物的結構單元；

(B) 熱塑性聚合物；

(C) 水。

<9> 一種硬化物，其係藉由使<1>至<6>中任一項記載之水性乳化物乾燥而得者。

<10>一種積層體，其具有：

由選自木質材料、纖維素材料、塑膠材料、陶瓷材料及金屬材料所成群組之至少一種材料所構成之基材層；與

由<9>記載之硬化物所構成之層。

<11>一種積層體的製造方法，其包含下述步驟：

在由選自木質材料、纖維素材料、塑膠材料、陶瓷材料及金屬材料所成群組之至少一種材料所構成之基材層上，塗佈<1>至<8>中任一項記載之水性乳化物後，而得到具有該基材層與該水性乳化物層的積層體之步驟；以及

將前述步驟所得之積層體乾燥後，得到具有前述基材層與由前述水性乳化物所得的硬化物層之積層體的步驟。

<12>一種乳化劑，其含有丙烯酸系樹脂作為有效成分，其中，該丙烯酸系樹脂含有來自 α , β -不飽和羧酸的結構單元、與來自具有選自丙烯鹽基及甲基丙烯鹽基所成群組之至少 2 個基的化合物的結構單元。

<13>如<12>記載之乳化劑，其中，前述來自 α , β -不飽和

羧酸的結構單元，係來自選自丙烯酸及甲基丙烯酸所成群組中之至少一種的結構單元。

【實施方式】

本發明的水性乳化物含有下述成分(A)、成分(B)及成分(C)：

(A)丙烯酸系樹脂，其含有來自 α ， β -不飽和羧酸的結構單元(以下簡稱為結構單元(a1))、與來自具有選自丙烯醯基及甲基丙烯醯基所成群組之至少2個基的化合物的結構單元(以下簡稱為結構單元(a2))；

(B)熱塑性聚合物；

(C)水。

首先，說明成分(A)。

成分(A)是含有結構單元(a1)與結構單元(a2)的丙烯酸系樹脂。導出結構單元(a1)之 α ， β -不飽和羧酸可列舉如：丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸(crotonic acid)、異巴豆酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、伊康酸(itaconic acid)、檸康酸(citraconic acid)、白芷酸(angelic acid)、山梨酸、中康酸(mesaconic acid)等碳數3至20的 α ， β -不飽和羧酸。該 α ， β -不飽和羧酸宜為具有一個或二個羧基(-COOH)的 α ， β -不飽和羧酸。

成分(A)的丙烯酸系樹脂也可具有二種以上的結構單元(a1)。

結構單元(a1)宜為選自來自丙烯酸之結構單元及來自甲基丙烯酸之結構單元所成群組中的至少一種。

導出結構單元(a2)的化合物，係具有選自丙烯醯基及甲基丙烯醯基所成群組之至少 2 個基。以具有 2 個丙烯醯基之化合物及具有 2 個甲基丙烯醯基之化合物為佳。

具有選自丙烯醯基及甲基丙烯醯基所成群組之至少 2 個基的化合物可列舉如：

1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯、1,10-癸二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯、1,10-癸二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸 2-羥基-3-丙烯醯氧基丙酯等由碳數 2 至 12 之具有 2 個以上羥基的烷烴(alkane)與選自丙烯酸及甲基丙烯酸所成群組之 2 者所導出的二酯；

二丙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二甲基丙烯酸酯、三丙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚丙二醇二甲基丙烯酸酯等由來自環氧乙烷(ethylene oxide)或環氧丙烷之重複數為 2 至 1000 之聚乙二醇或聚丙二醇與選自丙烯酸及甲基丙烯酸所成群組之 2 者所導出的二酯；環氧乙烷改質雙酚 A 二丙烯酸酯、環氧乙烷改質雙酚 A 二甲基丙烯酸酯等由雙酚 A 和環氧乙烷之反應生成物與選自丙烯酸及甲基丙烯酸所成群組之 2 者所導出的二酯。

其中，以由碳數 4 至 10 之烷二醇與選自丙烯酸及甲基丙烯酸所成群組之 2 者所導出的二酯、以及由聚乙二醇或聚丙二醇與選自丙烯酸及甲基丙烯酸所成群組之 2 者所導出的二酯為佳，以 1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇二甲基丙烯酸酯及聚乙二醇二甲基丙烯酸酯為更佳。聚丙二醇二丙烯酸酯及聚丙二醇二甲基丙烯酸酯係以來自環氧丙烷之結構單元數為 2 至 9 者為佳，聚乙二醇二丙烯酸酯及聚乙二醇二甲基丙烯酸酯係以來自環氧乙烷之結構單元數為 2 至 9 者為佳。

成分(A)的丙烯酸系樹脂也可具有二種以上的結構單元(a2)。

相對於構成成分(A)的丙烯酸系樹脂之全部結構單元為 100 莫耳時，該丙烯酸系樹脂中的結構單元(a1)之含量通常為 0.1 至 99.9 莫耳，並以 2 至 99 莫耳為佳，以 5 至 99 莫耳為更佳。

相對於構成成分(A)的丙烯酸系樹脂之全部結構單元為 100 莫耳時，該丙烯酸系樹脂中的結構單元(a2)之含量通常為 0.1 至 99.9 莫耳，並以 1 至 98 莫耳為佳，以 1 至 95 莫耳為更佳。

成分(A)的丙烯酸系樹脂也可含有二種以上的丙烯酸系樹脂。

除了結構單元(a1)及結構單元(a2)之外，成分(A)的丙

烯酸系樹脂也可具有其他的結構單元。

其他的結構單元可列舉如：

來自由碳數 1 至 20 的脂肪族醇與 α , β -不飽和羧酸所導出之 α , β -不飽和羧酸酯的結構單元(以下簡稱為結構單元(b1))、

來自由具有可具備取代基之胺基的碳數 1 至 10 的脂肪族醇與 α , β -不飽和羧酸所導出之 α , β -不飽和羧酸酯的結構單元(以下簡稱為結構單元(b2))、以及

來自由具有羧酸基之碳數 1 至 10 的脂肪族醇與 α , β -不飽和羧酸所導出之 α , β -不飽和羧酸酯的結構單元(以下簡稱為結構單元(b3))。

導出上述其他結構單元的 α , β -不飽和羧酸可列舉如與前述相同者，並以丙烯酸或甲基丙烯酸為佳。

導出結構單元(b1)的 α , β -不飽和羧酸酯，是由碳數 1 至 20 的脂肪族醇與 α , β -不飽和羧酸所導出。該碳數 1 至 20 的脂肪族醇可列舉如：甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、第三丁醇、戊醇、3-甲基丁醇、2,2-二甲基丙醇、3-甲基-2-丁醇、2-乙基己醇、壬醇、癸醇、十二醇、十三醇、十六醇、十八醇、環己醇等碳數 1 至 20 的直鏈狀、分枝狀或環狀的脂肪族醇。

由碳數 1 至 20 的脂肪族醇與 α , β -不飽和羧酸所導出的 α , β -不飽和羧酸酯，可列舉如：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸 3-甲基丁酯、丙烯酸 2,2-二甲基丙酯、丙烯酸 3-甲基-2-丁

酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸十二酯、丙烯酸十三酯、丙烯酸十六酯、丙烯酸十八酯、丙烯酸環己酯、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、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸 2-甲基-2-丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸壬酯、甲基丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸十二酯、甲基丙烯酸十三酯、甲基丙烯酸十六酯、甲基丙烯酸十八酯及甲基丙烯酸環己酯。

成分(A)的丙烯酸系樹脂也可具有二種以上的結構單元(b1)。

導出結構單元(b2)的 α, β -不飽和羧酸酯，是由具有可具備取代基之胺基的碳數 1 至 10 之脂肪族醇與 α, β -不飽和羧酸所導出。

關於可具備取代基之胺基，可列舉如：胺基；甲基胺基、乙基胺基、丙基胺基、異丙基胺基、丁基胺基、異丁基胺基、第二丁基胺基、第三丁基胺基等具有一個碳數 1 至 10 之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基的胺基；二甲基胺基、甲基乙基胺基、二乙基胺基、二丙基胺基等具有二個碳數 1 至 10 之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基的胺基；及環狀胺基。並以具有二個碳數 1 至 10 之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基的胺基為佳，而以具有二個碳數 1 至 3 之直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基的胺基為較佳。

碳數 1 至 10 的脂肪族醇可列舉如甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、第三丁醇、戊醇、3-甲基丁醇、2,2-二甲

基丙醇、3-甲基-2-丁醇、2-乙基己醇、壬醇、癸醇、環己醇等碳數 1 至 10 的直鏈狀、分枝狀或環狀之脂肪族醇，並以碳數 1 至 4 的直鏈狀、分枝狀或環狀之脂肪族醇為佳。

具有可具備取代基之胺基的碳數 1 至 10 之脂肪族醇可列舉如：N,N-二甲基胺基乙醇、N,N-二乙基胺基乙醇、N-甲基-N-乙基胺基乙醇、N,N-二丙基胺基乙醇、N-甲基-N-丙基胺基乙醇、N-乙基-N-丙基胺基乙醇、N,N-二甲基胺基丙醇及 N,N-二甲基胺基丁醇。

由具有可具備取代基之胺基的碳數 1 至 10 之脂肪族醇與 α , β -不飽和羧酸所導出的 α , β -不飽和羧酸酯，可列舉如：丙烯酸 N,N-二乙基胺基乙酯、甲基丙烯酸 N,N-二乙基胺基乙酯、丙烯酸 N,N-二甲基胺基乙酯、甲基丙烯酸 N,N-二甲基胺基乙酯、丙烯酸 N-甲基-N-乙基胺基乙酯及甲基丙烯酸 N-甲基-N-乙基胺基乙酯，並以甲基丙烯酸 N,N-二甲基胺基乙酯為佳。

成分(A)的丙烯酸系樹脂也可具有二種以上的結構單元(b2)。

結構單元(b3)是來自由具有羧酸基之碳數 1 至 10 的脂肪族醇與 α , β -不飽和羧酸所導出之 α , β -不飽和羧酸酯。此處的「羧酸基」是指具有羧基(-COOH)的有機基，可列舉如羧基甲基、1,2-二羧基乙基、2-羧基苯基及 2,3-二羧基苯基。

由具有該羧酸基的碳數 1 至 10 的脂肪族醇與 α , β -不飽和羧酸所導出之 α , β -不飽和羧酸酯，可列舉如：琥

珀酸 2-丙烯醯氧基乙酯、酞酸 2-丙烯醯氧基乙酯、琥珀酸 2-甲基丙烯醯氧基乙酯及酞酸 2-甲基丙烯醯氧基乙酯。

成分(A)的丙烯酸系樹脂也可具有二種以上的結構單元(b3)。

成分(A)的丙烯酸系樹脂宜含有結構單元(b1)。

當成分(A)的丙烯酸系樹脂含有結構單元(b1)時，相對於構成該丙烯酸系樹脂之全部結構單元為 100 莫耳時，結構單元(b1)之含量通常為 5 至 95 莫耳，並以 10 至 80 莫耳為佳。

相對於構成成分(A)的丙烯酸系樹脂之全部結構單元為 100 莫耳時，該丙烯酸系樹脂中的結構單元(b2)之含量通常為 0 至 80 莫耳，並以 1 至 50 莫耳為佳。

相對於構成成分(A)的丙烯酸系樹脂之全部結構單元為 100 莫耳時，該丙烯酸系樹脂中的結構單元(b3)之含量通常為 0 至 80 莫耳，並以 1 至 50 莫耳為佳。

就成分(A)的丙烯酸系樹脂而言，較佳係相對於構成該丙烯酸系樹脂之全部結構單元為 100 莫耳時，含有 5 至 80 莫耳的結構單元(a1)、0.1 至 20 莫耳的結構單元(a2)、10 至 80 莫耳的結構單元(b1)，且結構單元(a1)、(a2)及(b1)之合計為 100 莫耳的丙烯酸系樹脂。

成分(A)的丙烯酸系樹脂也可含有來自乙烯的結構單元、來自丙烯的結構單元、來自後述的碳數 4 以上之直鏈狀 α -烯烴的結構單元、來自後述的式(I)所示之乙烯系化合物的結構單元、來自後述的可加成聚合之單體的結構單

元等，其含量只要是無損於由本發明的水性乳化物所得的硬化物之接著性的量即可，相對於構成該丙烯酸系樹脂的全部結構單元為 100 莫耳時，宜約為 5 莫耳以下，來自可加成聚合之單體的結構單元宜約為 1 莫耳以下。

成分(A)的丙烯酸系樹脂可藉由將導出各結構單元的單體予以加成聚合而製得。可舉例如下述方法：將異丙醇等醇溶劑、水等溶劑與單體混合後，再將所得的混合物與自由基起始劑等聚合起始劑通常於 70 至 100°C (以 75 至 95°C 為佳，以 75 至 85°C 更佳) 中混合，再將所得的混合物以通常約 1 至 24 小時的攪拌而進行聚合反應的方法；將前述溶劑與部份單體混合後，再使所得的混合物與聚合起始劑與剩下的單體通常於 70 至 100°C (以 75 至 95°C 為佳，以 75 至 85°C 更佳) 中混合，再使所得的混合物以通常約 1 至 24 小時的攪拌而進行聚合反應的方法。為了更易於控制聚合反應，也可使用將聚合起始劑或剩下的單體溶解於有機溶劑中而得的溶液。

相對於單體的合計量為 100 重量份時，聚合起始劑的使用量通常為 0.01 至 5 重量份，以 0.2 至 3 重量份較佳。

聚合起始劑可列舉如：

2, 2'-偶氮雙異丁腈、2, 2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、1, 1'-偶氮雙(環己烷-1-甲腈)、2, 2'-偶氮雙(2, 4-二甲基戊腈)、2, 2'-偶氮雙(2, 4-二甲基-4-甲氧基戊腈)、二甲基-2, 2'-偶氮雙(2-丙酸甲酯)、2, 2'-偶氮雙(2-羥基甲基丙腈)等偶氮化合物；

月桂基過氧化物、第三丁基氫過氧化物、苯甲醯過氧化物、過氧化苯甲酸第三丁酯、異丙苯氫過氧化物(cumene hydroperoxide)、過氧化二碳酸二異丙酯、過氧化二碳酸二丙酯、過氧化新癸酸第三丁酯、過氧化特戊酸第三丁酯(t-butyl peroxy pivalate)、(3,5,5-三甲基己醯基)過氧化物等有機過氧化物；及

過硫酸鉀、過硫酸銨、過氧化氫等無機過氧化物。也可將併用聚合起始劑與還原劑而成的氧化還原起始劑作為聚合起始劑使用。

本發明的水性乳化物係藉由例如於約 90°C 至 120°C 中予以乾燥，而賦予對於聚丙烯等基材之接著性優異的硬化物。並且，本發明的水性乳化物即使在 60°C 以上且未達 90°C 的溫度範圍(較佳為 65°C 至 80°C)中乾燥，也會賦予對於聚丙烯等基材之接著性優異的硬化物。

在本發明的水性乳化物中，成分(A)的作用是作為使成分(B)分散於成分(C)中的乳化劑。

本發明的乳化劑含有成分(A)，並且以復含有水為佳。當本發明的乳化劑含有成分(A)與水時，也可復含有銨陽離子。銨陽離子之來源宜為氨(ammonia)。本發明之乳化劑之 NH_3 中和度係以 50 至 300 為佳，以 100 至 200 為更佳。在此，所謂「 NH_3 中和度」係指相對於成分(A)中所含的來自具有陰離子性基之單體的結構單元的合計莫耳數，乳化劑所含的銨陽離子的莫耳數之比例(%)。來自具有陰離子性基之單體的結構單元可列舉如結構單元(al)及結構單元

(b3)。

其次，說明成分(B)。

成分(B)是熱塑性聚合物，其具體例可列舉如：含有來自乙烯的結構單元之熱塑性聚合物；含有來自丙烯的結構單元之熱塑性聚合物；含有來自酯系蠟、巴西棕櫚蠟(carnauba wax)、費雪-挫布希(Fischer-Tropsch)蠟、微結晶蠟、石蠟(paraffin wax)及該等之氧化物、低分子量聚醯胺及脂肪醯胺等醯胺化合物的結構單元之熱塑性聚合物等。

熱塑性聚合物係以含有來自乙烯及/或丙烯的結構單元之熱塑性聚合物為佳。含有來自乙烯及/或丙烯的結構單元之熱塑性聚合物可列舉如：低密度聚乙烯等聚乙烯、聚乙烯蠟；乙烯・醋酸乙烯酯共聚物、乙烯・丙烯・醋酸乙烯酯共聚物、乙烯・丙烯酸共聚物、乙烯・丙烯・丙烯酸共聚物、乙烯・丙烯酸酯共聚物、乙烯・丙烯・丙烯酸酯共聚物、乙烯・甲基丙烯酸共聚物、乙烯・丙烯・甲基丙烯酸共聚物、乙烯・甲基丙烯酸酯共聚物、乙烯・丙烯・甲基丙烯酸酯共聚物、聚丙烯、乙烯・丙烯共聚物、乙烯・己烯共聚物、丙烯・己烯共聚物、乙烯・丙烯・己烯共聚物、乙烯・丁烯共聚物、丙烯・丁烯共聚物、乙烯・丙烯・丁烯共聚物及該等之順丁烯二酸酐改質物。

其中，以含有來自乙烯及/或丙烯的結構單元與來自式(I)所示的乙烯系化合物(以下簡稱為乙烯系化合物(I))的結構單元之共聚物(以下簡稱為聚合物(B-1))、以及在聚合

物(B-1)中使 α , β -不飽和羧酸酐接枝聚合而得的聚合物(以下簡稱為聚合物(B-2))為佳;



(式中, R表示二級烷基、三級烷基或脂環式烴基)。

R所示的二級烷基宜為碳數3至20的二級烷基, 三級烷基宜為碳數4至20的三級烷基, 脂環式烴基宜為3至16員環之脂環式烴基。脂環式烴基可列舉如環烷基、環烯基及環炔基, 並以環烷基為佳。

R係以3至10員環的碳數3至20之脂環式烴基及碳數4至20的三級烷基為較佳。

乙烯系化合物(I)可列舉如:

3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-己烯、3-甲基-1-庚烯、3-甲基-1-辛烯、3,4-二甲基-1-戊烯、3,4-二甲基-1-己烯、3,4-二甲基-1-庚烯、3,4-二甲基-1-辛烯、3,5-二甲基-1-己烯、3,5-二甲基-1-庚烯、3,5-二甲基-1-辛烯、3,6-二甲基-1-庚烯、3,6-二甲基-1-辛烯、3,7-二甲基-1-辛烯、3,4,4-三甲基-1-戊烯、3,4,4-三甲基-1-己烯、3,4,4-三甲基-1-庚烯、3,4,4-三甲基-1-辛烯等 R 為二級烷基的乙烯系化合物(I);

3,3-二甲基-1-丁烯、3,3-二甲基-1-戊烯、3,3-二甲基-1-己烯、3,3-二甲基-1-庚烯、3,3-二甲基-1-辛烯、3,3,4-三甲基-1-戊烯、3,3,4-三甲基-1-己烯、3,3,4-三甲基-1-庚烯、3,3,4-三甲基-1-辛烯等 R 為三級烷基的乙烯系化合物(I);

乙烯基環丙烷、乙烯基環丁烷、乙烯基環戊烷、乙烯基環己烷、乙烯基環庚烷、乙烯基環辛烷等 R 為環烷基的乙烯系化合物(I)；

1-乙烯基金剛烷、5-乙烯基-2-降冰片烯及 4-乙烯基-1-環己烯。

其中以 3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-己烯、3,4-二甲基-1-戊烯、3,5-二甲基-1-己烯、3,4,4-三甲基-1-戊烯、3,3-二甲基-1-丁烯、3,3-二甲基-1-戊烯、3,3,4-三甲基-1-戊烯、乙烯基環戊烷、乙烯基環己烷、乙烯基環庚烷、乙烯基環辛烷及 5-乙烯基-2-降冰片烯為佳，而以 3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、3,4-二甲基-1-戊烯、3,3-二甲基-1-丁烯、3,3,4-三甲基-1-戊烯、乙烯基環己烷及乙烯基降冰片烯為較佳，以 3,3-二甲基-1-丁烯及乙烯基環己烷為特佳，以乙烯基環己烷為最佳。

相對於構成聚合物(B-1)的全部結構單元為 100 莫耳時，聚合物(B-1)中來自乙烯系化合物(I)的結構單元之含量通常為 5 至 40 莫耳，就由本發明的水性乳化物乾燥所得之硬化物之接著性的觀點來看，宜為 10 至 30 莫耳，並以 10 至 20 莫耳為較佳。

聚合物(B-1)中來自乙烯系化合物(I)的結構單元之含量，可藉由將聚合物(B-1)予以 ^1H -NMR 分析或 ^{13}C -NMR 分析而求得。

聚合物(B-1)也可復含有來自碳數 4 至 20 的直鏈狀 α -烯烴之結構單元。碳數 4 至 20 的直鏈狀 α -烯烴可列舉如：

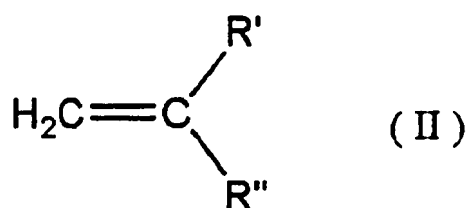
1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一烯、1-十二烯、1-十三烯、1-十四烯、1-十五烯、1-十六烯、1-十七烯、1-十八烯、1-十九烯及1-二十烯。其中並以1-丁烯、1-戊烯、1-己烯及1-辛烯為佳。

相對於構成聚合物(B-1)的全部結構單元為100莫耳時，聚合物(B-1)中來自乙烯、丙烯及碳數4至20的直鏈狀 α -烯烴之結構單元的合計含量通常為95至60莫耳，並以90至70莫耳為佳，而以90至80莫耳為較佳。

聚合物(B-1)也可復含有來自可加成聚合之單體的結構單元。

可加成聚合之單體是除了乙烯、丙烯、碳數4至20的直鏈狀 α -烯烴及乙烯系化合物(I)之外的單體，且為可與乙烯、丙烯、碳數4至20的直鏈狀 α -烯烴及乙烯系化合物(I)加成聚合的單體，該單體的碳數通常為3至20左右。

可加成聚合之單體的具體例可列舉如：環烯烴、式(II)所示的烯烴



(式中， R' 及 R'' 分別獨立地表示碳數1至18的直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基，或鹵素原子)、

二烯化合物、鹵化乙烯、脂肪族羧酸乙烯酯、乙烯醚化合物、氰基乙烯系化合物、前述 α ， β -不飽和羧酸、前述 α ， β -不飽和羧酸酯及後述的 α ， β -不飽和羧酸酐。

環烯烴可列舉如：環丁烯、環戊烯、環己烯、環辛烯、3-甲基環戊烯、4-甲基環戊烯、3-甲基環己烯、2-降冰片烯、5-甲基-2-降冰片烯、5-乙基-2-降冰片烯、5-丁基-2-降冰片烯、5-苯基-2-降冰片烯、5-苯甲基-2-降冰片烯、2-四環十二烯、2-三環癸烯、2-三環十一烯、2-五環十五烯、2-五環十六烯、8-甲基-2-四環十二烯、8-乙基-2-四環十二烯、5-乙醯基-2-降冰片烯、5-乙醯氧基-2-降冰片烯、5-甲氧基羰基-2-降冰片烯、5-乙氧基羰基-2-降冰片烯、5-甲基-5-甲氧基羰基-2-降冰片烯、5-氰基-2-降冰片烯、8-甲氧基羰基-2-四環十二烯、8-甲基-8-甲氧基羰基-2-四環十二烯及 8-氰基-2-四環十二烯。其中以環戊烯、環己烯、環辛烯、2-降冰片烯、5-甲基-2-降冰片烯、5-苯基-2-降冰片烯、2-四環十二烯、2-三環癸烯、2-三環十一烯、2-五環十五烯、2-五環十六烯、5-乙醯基-2-降冰片烯、5-乙醯氧基-2-降冰片烯、5-甲氧基羰基-2-降冰片烯、5-甲基-5-甲氧基羰基-2-降冰片烯及 5-氰基-2-降冰片烯為佳，而以 2-降冰片烯及 2-四環十二烯較佳。

式(II)所示的烯烴可列舉如：異丁烯、2-甲基-1-丁烯、2-甲基-1-戊烯、2-甲基-1-己烯、2-甲基-1-庚烯、2-甲基-1-辛烯、2,3-二甲基-1-丁烯、2,3-二甲基-1-戊烯、2,3-二甲基-1-己烯、2,3-二甲基-1-庚烯、2,3-二甲基-1-辛烯、2,4-二甲基-1-戊烯、2,4,4-三甲基-1-戊烯及偏二氯乙烯(vinylidene chloride)，並以異丁烯、2,3-二甲基-1-丁烯及 2,4,4-三甲基-1-戊烯為佳。

二烯化合物可列舉如：1, 3-丁二烯、1, 4-戊二烯、1, 5-己二烯、1, 6-庚二烯、1, 7-辛二烯、1, 5-環辛二烯、2, 5-降冰片二烯、二環戊二烯、5-乙烯基-2-降冰片烯、5-烯丙基-2-降冰片烯、4-乙烯基-1-環己烯及 5-亞乙基-2-降冰片烯，並以 1, 4-戊二烯、1, 5-己二烯、2, 5-降冰片二烯、二環戊二烯、5-乙烯基-2-降冰片烯、4-乙烯基-1-環己烯及 5-亞乙基-2-降冰片烯為佳。

脂肪族羧酸乙烯酯可列舉如：醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯及酪酸乙烯酯，乙烯醚化合物可列舉如：甲基乙烯醚、乙基乙烯醚及丁基乙烯醚。鹵化乙烯可列舉如：氯乙烯，氰基乙烯系化合物可列舉如：丙烯腈及甲基丙烯腈。

聚合物(B-1)中來自可加成聚合之單體的結構單元之含量，只要是不損及由本發明的水性乳化物乾燥而得的硬化物之接著性的量即可，相對於構成聚合物(B-1)的全部結構單元為 100 莫耳時，宜為 5 莫耳以下，並以 1 莫耳以下較佳。

聚合物(B-1)可藉由將例如具有具備茚基(indenyl)陰離子骨架或經交聯之環戊二烯基陰離子骨架之基的過渡金屬化合物作為觸媒，並使所對應的單體聚合而製得。其中，以日本特開 2003-82028 號公報、日本特開 2003-160621 號公報及日本特開 2000-128932 號公報中記載的方法為適用。

聚合物(B-1)的製造中，依所使用之觸媒或聚合條件，而除了聚合物(B-1)以外，有時也會生成乙烯的均聚物、丙

烯的均聚物及/或乙烯基環己烷的均聚物。在這種情況時，藉由使用索司勒萃取器(S Soxhlet extractor)等進行溶劑萃取，即可輕易地將聚合物(B-1)取出。在使用甲苯作為溶劑時，可將乙烯基環己烷的均聚物以不溶成分之形式去除。在使用氯仿作為溶劑時，可將乙烯的均聚物、丙烯的均聚物等烯烴的均聚物以不溶成分之形式去除。可將聚合物(B-1)以此等溶劑的可溶成分之形式而分離。在該用途中，若不會產生問題時，也可使用含有上述副產物的聚合物(B-1)。

聚合物(B-1)的分子量分佈(M_w/M_n =[重量平均分子量]/[數平均分子量])通常為 1.5 至 10 左右，就由本發明的水性乳化物乾燥而得的硬化物之機械強度及透明性而言，以 1.5 至 7 左右為佳，並以 1.5 至 5 左右為較佳。

聚合物(B-1)的重量平均分子量(M_w)通常為 5,000 至 1,000,000 左右，就由本發明的水性乳化物乾燥而得硬化物之機械強度及聚合物(B-1)的流動性之觀點而言，宜為 10,000 至 500,000 左右，並以 15,000 至 400,000 左右較佳。

聚合物(B-1)的分子量分佈可藉由凝膠滲透層析(GPC)而求得。

根據 JIS K 7210，使用熔融指數測定儀(Melt Indexer)(L217-E14011，Techno Seven 公司製)，於 190℃、2.16kgf 的條件下測得之聚合物(B-1)的熔融流動速率(MFR)之值通常為 130 至 300g/10 分鐘，就本發明的水性乳化物中之聚

合物(B-1)的分散性而言，則宜為 130 至 220g/10 分鐘。

聚合物(B-2)係藉由在聚合物(B-1)中使 α ， β -不飽和羧酸酐接枝聚合而得的聚合物。

相對於聚合物(B-2)為 100 重量份時， α ， β -不飽和羧酸酐的接枝聚合量通常為 0.01 至 20 重量份左右，並以 0.05 至 10 重量份為佳，而 0.1 至 5 重量份較佳。

當本發明的水性乳化物含有 α ， β -不飽和羧酸酐的接枝聚合量為 0.01 重量份以上的聚合物(B-2)時，其由乾燥所得之硬化物之接著性有提高的傾向而佳。當本發明的水性乳化物含有 α ， β -不飽和羧酸酐的接枝聚合量為 20 重量%以下的聚合物(B-2)時，其著色有減輕的傾向而佳。

α ， β -不飽和羧酸酐可列舉如：順丁烯二酸酐、伊康酸酐、檸康酸酐等碳數 4 至 20 的 α ， β -不飽和羧酸酐，並以順丁烯二酸酐為佳。也可將二種以上的 α ， β -不飽和羧酸酐組合使用。

聚合物(B-2)可藉由下述方法而製造：例如在將聚合物(B-1)熔融而得的熔融聚合物中，加入 α ， β -不飽和羧酸酐並使其接枝聚合的方法；使聚合物(B-1)溶解於甲苯、二甲苯等溶劑中後，在所得的溶液中加入 α ， β -不飽和羧酸酐並使其接枝聚合的方法等。

接枝聚合通常是在自由基起始劑的存在下進行。

相對於聚合物(B-1)為 100 重量份時，自由基起始劑的使用量通常為 0.01 至 10 重量份，並以 0.01 至 1 重量份為佳。自由基起始劑的使用量若在該範圍內，則由本發明之

水性乳化物乾燥而得之硬化物之接著性會有提高之傾向，此外，聚合物(B-2)中所含之未反應的自由基起始劑之量會有減少的傾向。

自由基起始劑通常係使用有機過氧化物，並以半衰期為 1 分鐘且分解溫度為 50 至 210°C 的有機過氧化物為佳。如使用分解溫度為 50°C 以上的有機過氧化物時，則有提高 α , β -不飽和羧酸酐的接枝聚合量的傾向，如使用分解溫度為 210°C 以下的有機過氧化物時，則有減少接枝聚合中的聚合物(B-1)分解之傾向。以在藉由分解而產生自由基之後，具有可從聚合物(B-1)拔出質子的機能之有機過氧化物為佳。

半衰期為 1 分鐘且分解溫度為 50 至 210°C 的有機過氧化物可列舉如：二醯基過氧化物化合物、二烷基過氧化物化合物、過氧化縮酮(peroxyketal)化合物、烷基過酸酯(alkyl perester)化合物及過碳酸酯化合物，並以二烷基過氧化物化合物、二醯基過氧化物化合物、過碳酸酯化合物及烷基過酸酯化合物為佳。具體上，可列舉如：過氧化二碳酸二鯨蠟酯、過氧化二碳酸二-3-甲氧基丁酯、過氧化二碳酸二-2-乙基己酯、過氧化二碳酸雙(4-第三丁基環己基)酯、過氧化二碳酸二異丙酯、過氧化異丙基碳酸第三丁酯、過氧化碳酸二肉豆蔻酯、過氧化新癸酸 1,1,3,3-四甲基丁酯、過氧化新癸酸 α -異丙苯酯、過氧化新癸酸第三丁酯、1,1-雙(第三丁基過氧化)環己烷、2,2-雙(4,4-二-第三丁基過氧化環己基)丙烷、1,1-雙(第三丁基過氧化)環十

二烷、過氧化異丙基單碳酸第三己酯、過氧化-3,5,5-三甲基己酸第三丁酯、過氧化月桂酸第三丁酯、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲醯基過氧化)己烷、過氧化醋酸第三丁酯、2,2-雙(第三丁基過氧化)丁烯、過氧化苯甲酸第三丁酯、4,4-雙(第三丁基過氧化)戊酸丁酯、過氧化異酞酸二-第三丁酯、二異丙苯基過氧化物、 α, α' -雙(第三丁基過氧化-間異丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧化)己烷、1,3-雙(第三丁基過氧化異丙基)苯、第三丁基異丙苯基過氧化物、二-第三丁基過氧化物、對薄荷烷氫過氧化物(menthane hydroperoxide)及2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧化)-3-己炔。

相對於聚合物(B-1)為100重量份時，自由基起始劑的添加量通常為0.01至10重量份，並以0.01至1重量份為佳。

就可使用擠壓機進行熔融混煉，並可採用各種習知用以使數種聚合物或是聚合物與固體或液體之添加物混合的方法的觀點而言，以在將聚合物(B-1)熔融後所得的熔融聚合物(B-1)中添加 α, β -不飽和羧酸酐並使其接枝聚合的方法為佳。以將欲進行接枝聚合的各成分的全部或若干予以組合後，分別經漢塞混合機(Henschel mixer)、帶式混合機(ribbon mixer)、攪拌機(blender)等進行混合而得均勻的混合物之後，再使該混合物熔融混煉的方法更佳。熔融混煉的方式，可廣泛採用萬馬力混煉機(banbury mixer)、布拉斯特押擠壓機(plastomill)、布拉本德塑性

儀(Brabender plastograghy)、單軸或雙軸的擠壓機等習知的混煉方式。從可連續地生產聚合物(B-2)並提高生產性之觀點而言，則宜為預先將聚合物(B-1)、 α , β -不飽和羧酸酐及自由基起始劑充分混合而得的混合物，經由單軸或雙軸的擠壓機之供料口供應後，再進行混煉的方法。擠壓機的進行熔融混煉之部份的溫度(例如，擠壓機的缸筒(cylinder)溫度)通常為 50 至 300°C，並以 80 至 270°C 為佳。溫度為 50°C 以上時，有提高接枝量的傾向，溫度為 300°C 以下時，則有抑制聚合物(B-1)分解的傾向。熔融混煉宜以二階段步驟進行，第二階段的熔融混煉溫度宜高於第一階段的熔融混煉之溫度。熔融混煉時間通常為 0.1 至 30 分鐘，並以 0.1 至 5 分鐘為佳。熔融混煉時間在 0.1 分鐘以上時，有提高接枝量的傾向，又，熔融混煉時間在 30 分鐘以下時，則有抑制聚合物(B-1)分解的傾向。

聚合物(B-2)中來自 α , β -不飽和羧酸酐的結構單元，可為保持酸酐結構的結構單元，也可為來自酸酐結構已開環的 α , β -不飽和羧酸之結構單元，也可為含有保持酸酐結構的結構單元與來自酸酐結構已開環的 α , β -不飽和羧酸之結構單元兩者的結構單元。

聚合物(B-2)的分子量分佈(Mw/Mn)通常為 1.5 至 10，並以 1.5 至 7 為佳，而以 1.5 至 5 較佳。聚合物(B-2)的分子量分佈可藉由以與前述聚合物(B-1)的分子量分佈相同的方法測定。

根據 JIS K 7210，使用熔融指數測定儀(L217-E14011，

Techno Seven 公司製)，於 190℃、2.16kgf 的條件下所測得之聚合物(B-2)的熔融流動速率(MFR)之值通常為 130 g/10 分鐘以上且 300g/10 分鐘以下，就本發明的水性乳化物中之聚合物(B-2)的分散性而言，則宜為 130 g/10 分鐘以上且 200g/10 分鐘以下。

本發明的水性乳化物除了含有成分(A)及成分(B)之外亦含有作為成分(C)的水，其係以成分(A)及成分(B)作為分散質、且以成分(C)作為分散劑的乳化物。

分散質的體積基準中數粒徑通常為 $0.01\mu\text{m}$ 以上，並以在 $0.1\mu\text{m}$ 以上為佳。此外，該中數粒徑通常為 $3\mu\text{m}$ 以下，並以在 $2\mu\text{m}$ 以下為佳，以在 $1\mu\text{m}$ 以下為更佳。

體積基準中數粒徑在 $0.01\mu\text{m}$ 以上時，則使水性乳化物易於製造，在 $3\mu\text{m}$ 以下時，有提高水性乳化物的靜置安定性及由水性乳化物乾燥而得的硬化物之接著性的傾向。

「靜置安定性」是指不攪拌水性乳化物而保存三天後的水性乳化物為均勻的性質，亦即不易在水性乳化物中產生富有成分(B)的層及/或富有成分(C)的層之性質。「體積基準中數粒徑」是指以體積基準計，累計粒徑分佈之值相當於 50% 的粒徑。

相對於成分(B)為 100 重量份時，本發明的水性乳化物中的成分(A)之含量通常為 1 至 30 重量份，並以 2 至 15 重量份為佳，以 2 至 10 重量份為更佳。

相對於水性乳化物為 100 重量份時，本發明的水性乳化物中之成分(A)與成分(B)的合計含量通常為 10 至 70 重

量份，並以 20 至 60 重量份為佳，而以 30 至 60 重量份為較佳，以 30 至 55 重量份為特佳。

相對於水性乳化物為 100 重量份時，本發明的水性乳化物中之成分(C)的含量通常為 90 至 30 重量份，並以 80 至 40 重量份為佳，而以 70 至 40 重量份較佳，以 70 至 45 重量份為特佳。

本發明的水性乳化物的製造方法可列舉如：將成分(A)及成分(B)熔融混煉後，使所得熔融混合物與成分(C)混合的方法；包括在已加熱的成分(B)中混合成分(A)之步驟的方法；將成分(A)及成分(B)加熱及混煉後，使所得混煉混合物分散在成分(C)中之方法；及包括使成分(B)溶於甲苯等有機溶劑中，將所得溶液與成分(A)混合後，再從所得混合物中去除前述有機溶劑的步驟之方法。

又，也可使用自行乳化等化學乳化法。

其中，以將成分(A)及成分(B)熔融混煉後使所得熔融混合物與成分(C)混合的方法、以及包括在已加熱的成分(B)中混合成分(A)之步驟的方法為適用。

在將成分(A)及成分(B)熔融混煉之步驟中所使用的裝置，可列舉如：雙軸擠壓機、實驗級布拉斯特擠壓機(Labo Plastomill)(東洋精機製作所股份有限公司製)、微實驗級布拉斯特擠壓機(Labo Plastomill Micro)(東洋精機製作所股份有限公司製)等多軸擠壓機；均化器(homoginizer)、T.K Filmix(Primix 股份有限公司製)等具有桶(barrel)(缸筒)的機器；攪拌槽、化學攪拌器、漩

渦混合器(Vortex mixer)、流射混合器(flow jet mixer)、膠體混合器(colloid mixer)、超音波產生機、高壓均化器、分散君(Fujikin 股份有限公司的註冊商標)、靜態型混合器、微混合器等不具桶(缸筒)的機器等。

具有桶的機器之剪斷速度通常為 200 至 100,000 秒^{-1} 左右，並以 1,000 至 2,500 秒^{-1} 左右為佳。剪斷速度在 200 秒^{-1} 以上時，有提高由水性乳化物乾燥而得的硬化物之接著性的傾向，在 100,000 秒^{-1} 以下時，有使水性乳化物易於工業化製造之傾向。「剪斷速度」是指將螺桿元件(screw element)最外緣的周速[mm/秒]除以螺桿與桶之間的間隙(clearance)[mm]後所得之數值。

將成分(A)及成分(B)熔融混煉的方法，可列舉如：從雙軸擠壓機的給料斗(hopper)或送料口連續性供應成分(B)，進行成分(B)的加熱熔融混煉，從至少一個設置在該擠壓機的壓縮區(zone)、計量區或脫氣區的送料口加壓供應成分(A)，以螺桿將成分(A)與成分(B)混煉後，繼而，從至少一個設置在該擠壓機的壓縮區之送料口供應成分(C)，再以模具(die)連續擠壓製造水性乳化物之方法。

包含使成分(A)混合至已加熱的成分(B)中的步驟之方法，可列舉如：將捏合機的缸筒加熱之後，將成分(B)投入該缸筒內，一邊使其旋轉一邊熔融成分(B)，繼而投入成分(A)，一邊使其旋轉一邊將成分(A)與成分(B)混合，再將所得的混合物投入溫水中後，使成分(A)與成分(B)分散在成分(C)中，而得水性乳化物的方法。

包含使成分(A)混合至已加熱的成分(B)中的步驟之方法，是以使用多軸擠壓機的方法為佳。具體上可列舉如下述之方法：首先從框殼(casing)內具有二支以上螺桿之多軸擠壓機的給料斗供應成分(B)，進行成分(B)的加熱熔融混煉，其次，從至少一個設置在該擠壓機的壓縮區或/及計量區的液體供料口供應成分(A)，一邊將成分(A)與成分(B)混煉，一邊使其分散在成分(C)中的方法。

本發明的乳化物也可含有：聚胺酯(polyurethane)水性乳化物、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物水性乳化物等其他的水性乳化物；尿素樹脂、三聚氰胺樹脂、酚樹脂等熱硬化性樹脂；黏土、高嶺土、滑石、碳酸鈣等充填劑；防腐劑、防銹劑、消泡劑、發泡劑、聚丙烯酸、聚醚、甲基纖維素、羧基甲基纖維素、聚乙醇醇、澱粉等增黏劑、黏度調整劑、難燃劑、氧化鈦等顏料、琥珀酸二甲酯、己二酸二甲酯等高沸點溶劑、可塑劑等。

使本發明的水性乳化物乾燥後，可得到與木質材料、纖維素材料、塑膠材料、陶瓷材料、金屬材料等基材的接著性優異之硬化物。乾燥溫度通常為 30 至 180℃，並以 60 至 150℃ 為佳。乾燥時間通常為 1 分鐘至 12 小時，並以 10 分鐘至 6 小時左右為佳。乾燥可在通風下進行，也可在減壓下進行。由將本發明的水性乳化物乾燥而得的硬化物，對於不易與塗料等其他材料接著的聚烯烴(例如聚丙烯等)，也具有優異的接著性。

將本發明的水性乳化物塗佈在基材上後，獲得在基材

上積層有該水性乳化物層之積層體，並且在將該積層體乾燥後，即可形成具有基材層與由硬化物所構成之層的積層體。該由硬化物所構成之層可作為塗料、底漆(primer)、底質材、接著劑等使用。

基材只要是可塗佈本發明的水性乳化物者即可，其形狀也可為任意者。

基材可列舉如：木材、合板、MDF(medium density fiberboard，中密度纖維板)、粒板(particle board)、纖維板等木質材料；壁紙、包裝紙等紙質材料；棉布、麻布、螺縐等纖維素材料；聚乙烯(以來自乙烯的結構單元作為主成分之聚烯烴，以下亦同)、聚丙烯(以來自丙烯的結構單元為主成分之聚烯烴，以下亦同)、聚苯乙烯等聚烯烴；聚碳酸酯、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物(ABS樹脂)、(甲基)丙烯酸系樹脂聚酯、聚醚、聚氯乙烯、聚胺酯、發泡聚胺酯等塑膠材料；玻璃、陶瓷器等陶瓷材料；及鐵、不銹鋼、銅、鋁等金屬材料。

該基材也可為由數種材料所構成的複合材料。此外，也可為滑石、二氧化矽(silica)、活性碳等無機充填劑或碳纖維等與塑膠材料的混煉成形品。

此處，聚胺酯是經由胺酯鍵而交聯成之高分子，通常是由醇(具有-OH的化合物)與異氰酸酯(具有-NCO的化合物)反應而得。發泡聚胺酯是藉由使異氰酸酯與作為交聯劑之水的反應而產生的經二氧化碳或氟利昂(Freon)等揮發性溶劑而發泡之聚胺酯。汽車的內裝用零件通常是使用半

硬質的聚胺酯，塗料通常是使用硬質的聚胺酯。

基材中係以聚丙烯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物(ABS 樹脂)、聚對酞酸乙二酯、聚氯乙烯、(甲基)丙烯酸系樹脂、玻璃、鋁及聚胺酯為佳，而以聚丙烯、聚氯乙烯、玻璃、鋁及聚胺酯較佳。

由本發明的乳化物而得的硬化物，可作為將二種基材予以接著時的接著層使用。當一方的基材為木質材料、紙質材料、纖維素材料等吸水性的基材時，若將本發明的水性乳化物塗佈在該吸水性的基材上，則水性乳化物中所含的成分(C)會被吸水性的基材吸收，而在吸水性的基材上形成含有成分(A)及成分(B)的接著層。因此，藉由在該接著層上貼合另一方之基材，而得到依序積層有吸水性基材、接著層及另一方之基材的積層體。

當一方的基材為聚烯烴等非吸水性的基材時，在將本發明的水性乳化物塗佈在該非吸水性的基材上後，予以加熱，而在非吸水性的基材上形成硬化物之後，藉由將另一方之基材貼合在該硬化物上並予以加熱，即可得積層體。加熱溫度通常為 60 至 200℃。加熱溫度即使為 60 至 90℃，本發明的水性乳化物也可得接著性優異的硬化物，並且，即使加熱溫度為 65 至 80℃之低溫，也可得接著性優異的硬化物。

也可將液狀材料作為塗料而塗佈在本發明的硬化物。塗料可列舉如：聚胺酯等前述基材的材料，若其為液狀材料時，其與該硬化物之接著性即為優良。

(實施例)

以下，雖然是藉由實施例詳細說明本發明，但本發明並不侷限於此等實施例的範圍內。

[固形份]

固形份係依照 JIS K-6828 的方法測定。

[分子量及分子量分佈]

成分(B)的分子量係藉由凝膠滲透層析(GPC)測定。以聚苯乙烯(分子量 688 至 400,000)標準物質進行校正後，以下述條件求得。又，分子量分佈是以重量平均分子量(Mw)與數平均分子量(Mn)之比率(Mw/Mn)進行評估。

機種：Waters 製 150-C

分離管柱：Shodex packed column A-80M

測定溫度：140°C

測定溶劑：鄰二氯苯

測定濃度：1mg/ml

[來自乙烯基環己烷的結構單元之含量]

成分(B)中來自乙烯基環己烷的結構單元之含量，是依據以下述條件測定成分(B)的 ^{13}C -NMR 光譜所得結果與下述式(X)而計算出。

^{13}C -NMR 裝置：BRUKER 公司製 DRX600

測定溶劑：鄰二氯苯與鄰二氯苯-d 4：1(容積比)混合液

測定溫度：135°C

測定方法：Powergate Decoupling 法 脈動角度：45 度

測定基準：四甲基矽烷

來自乙烯基環己烷的結構單元之含量(mol%)

$$= 100 \times A / (B - 2A) \quad (X)$$

(式(X)中，A表示45ppm至40ppm的訊號(signal)之積分累計值，B表示35ppm至25ppm的訊號之積分累計值)

[接枝量]

成分(B)中的順丁烯二酸酐之接枝量係如下述求得。

(i)使1.0g的試料溶解於20ml的二甲苯中，調製試料溶液。

(ii)一邊攪拌一邊將調製成的溶液滴入300ml的甲醇中。

(iii)將甲醇中析出的沉澱物回收後，於80℃中乾燥8小時。

(iv)使用乾燥後的固體，藉由熱壓合而製作厚度100μm的薄膜。

(v)測定所製得薄膜的紅外線吸收光譜後，以1780cm⁻¹附近的吸收尖峰為基準，定量順丁烯二酸酐接枝量。

[熔融流動速率]

依照JISK 7210，使用熔融指數測定儀(L217-E14011，Techno Seven公司製)，於190℃、2.16kgf的條件下測定聚合物的熔融流動速率(MFR)。

[玻璃轉移溫度及熔點]

成分(B)的玻璃轉移溫度([Tg]，單位：℃)及熔點([Tm]，單位：℃)係利用示差掃描熱量計(Seiko電子工業公司製，SSC-5200)，於下述條件下測定示差掃描熱量測定曲線，並以步驟(c)得到的示差掃描熱量測定曲線作為基準而求得。

<測定條件>

(a)以 10℃/分鐘之速度使試料由 20℃ 昇溫至 200℃ 之後，在 200℃ 中維持 10 分鐘。

(b)以 10℃/分鐘之速度使(a)所得的試料由 200℃ 降溫至 -100℃ 之後，在 -100℃ 中維持 10 分鐘。

(c)以 10℃/分鐘之速度使(b)所得的試料由 -100℃ 昇溫至 200℃。

[極限黏度]

成分(B)之極限黏度($[\eta]$ ，單位：dl/g)係使用烏式黏度計(Ubbelohde viscometer)並以四氫萘作為溶劑而於 135℃ 測定。

[NH₃ 中和度]

乳化劑之 NH₃ 中和度係表示相對於乳化劑中所含之成分(A)的來自丙烯酸及/或甲基丙烯酸之結構單元的莫耳數，所用的氨的莫耳數之比例(%)。在此，各結構單元之莫耳數係假定為與製造成分(A)時之各單體之莫耳數相同。

使用丙烯酸(三菱化學(股)製，以下簡稱為 AA)及甲基丙烯酸(關東化學(股)製，以下簡稱為 MAA)作為導出結構單元(a1)的單體，並使用 FA-129AS(製品名；日立化成工業(股)製，壬二醇二丙烯酸酯)及 FA-P240A(製品名；日立化成工業(股)製，由聚丙二醇 #400 與丙烯酸所導出之二酯)作為導出結構單元(a2)的單體。

使用甲基丙烯酸甲酯(三菱螺紫(股)製，以下簡稱為 MMA)及甲基丙烯酸月桂酯(三菱螺紫(股)製，以下簡稱為

SLMA)作為導出結構單元(b1)的單體，而製得成分(A)。並且，下述例中的「份」及「%」，在無特別限制時是指重量基準。

<成分(A)的製造例 1>

於 10 至 30℃ 中，將 7.5 份(10.5 莫耳比)的 AA、22.5 份(26.5 莫耳比)的 MAA、57.6 份(58.3 莫耳比)的 MMA、11.0 份(4.2 莫耳比)的 SLMA、及 1.3 份(0.5 莫耳比)的 FA-P240A 混合後，調製成 100 份的單體混合物。此處，「莫耳比」是表示上述單體的合計莫耳數為 100 時，各單體的莫耳數。

在反應器中，裝入 100 份的離子交換水與 150 份的異丙醇與 100 份的單體混合物。將反應容器內的氣體置換成氮氣之後，一邊攪拌所得的溶液，一邊調整其內部溫度為 80℃。然後，緩緩地加入 2.6 份的 2,2'-偶氮雙異丁腈作為聚合起始劑，同時將所得的混合物在氮氣環境下於 80℃ 中攪拌 4 小時。其次，將所得的反應混合物加熱至沸騰，餾去異丙醇。將所得的濃縮物冷卻至 50℃ 後，混合 28% 氨水溶液 33 份(56 莫耳比，該莫耳比表示以上述單體的合計莫耳數作為 100 時之氨的莫耳數)後，再加水，而獲得含有丙烯酸系樹脂且固形份之含量為 49% 的黏稠乳化劑。收率為 90%。所得的乳化劑稱為(A-1)。結果如表 1 中所示。在此，「固形份」係指除了水及氨以外的成分。

<成分(A)的製造例 2>

除了將使用的單體種類及使用量、及 28% 氨水的使用量變更成表 1 中記載的量之外，其餘與上述成分(A)的製造

例 1 同樣地進行操作，得到含有丙烯酸系樹脂之黏稠乳化劑。所得的乳化劑稱為(A-2)。結果如表 1 中所示。

[表 1]

		製造例 1		製造例 2	
		(A-1)		(A-2)	
		份	莫耳比	份	莫耳比
單體	AA	7.5	10.5	7.5	10.6
	MAA	22.5	26.5	22.5	26.5
	MMA	57.6	58.3	57.6	58.4
	SLMA	11.0	4.2	11.0	4.2
	FA-129AS	0	0	1.4	0.3
	FA-P240A	1.3	0.5	0	0
	合計	99.9	100	100	100
NH ₃ 使用量		33	56	33	56
NH ₃ 中和度(%)		151		151	
固形份的含量(%)		49		49	
收率(%)		90		90	

<成分(B)的製造例 1>

將不銹鋼製反應器的內部氣體置換成氬氣之後，於其中投入 386 份的乙烯基環己烷與 3,640 份的甲苯。將所得的混合物昇溫至 50℃ 之後，將乙烯一邊以 0.6MPa 加壓一邊饋入反應器內。並且，於其中饋入 10 份的三異丁基鋁的甲苯溶液(Tosoh Akzo(股)製，濃度 20%)，其次，將由 0.001 份的二乙基矽烷基(四甲基環戊二烯基)(3-第三丁基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化鈦溶解於 87 份的脫水甲苯中所得的

溶液、與由 0.03 份的四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺溶解於 122 份的脫水甲苯中所得的溶液，饋入反應器內。攪拌所得的混合物 2 小時。將所得的反應混合物注入約 10,000 份的丙酮中，並將沉澱的白色固體過濾後取出。以丙酮清洗取出的固體之後，使其減壓乾燥，得到 300 份的乙烯·乙烷基環己烷共聚物。所得共聚物的 M_n 為 15,600， M_w/M_n 為 2.0， $[\eta]$ 為 0.48dl/g， T_m 為 57°C， T_g 為 -28°C，來自乙烷基環己烷的結構單元之含有率為 13 莫耳%。所得的共聚物稱為(B-1a)。

<成分(B)的製造例 2>

在 100 份的(B-1a)中，加入 0.4 份的順丁烯二酸酐及 0.04 份的 1,3-雙(第三丁基過氧化異丙基)苯，將所得的混合物充分攪拌，進行預備混合。從雙軸擠壓機的供料口供應所得的混合物，進行熔融混煉。而且，將熔融混煉分成前半與後半的二階段進行，分別將擠壓機的進行熔融混煉之部份之前半部份之溫度設為 180°C，後半部份的溫度設為 260°C，然後再進行熔融混煉。結果，得到藉由使順丁烯二酸酐在乙烯·乙烷基環己烷共聚物中接枝聚合而得的聚合物。所得聚合物的順丁烯二酸酐接枝量為 0.2%，MFR 為 180g/10 分鐘(190°C，荷重：2.16kgf)。所得的共聚物稱為(B-2a)。

<成分(B)的製造例 3>

在<成分(B)的製造例 1>中，除了使用丙烯以取代乙烯之外，其餘則與<成分(B)的製造例 1>同樣地實施，可得到

丙烯・乙烯基環己烷共聚物。該共聚物稱為(B-1b)。

<成分(B)的製造例 4>

在<成分(B)的製造例 2>中，除了使用(B-1b)以取代(B-1a)之外，其餘則與<成分(B)的製造例 2>同樣地實施，可得到藉由使順丁烯二酸酐在丙烯・乙烯基環己烷共聚物中接枝聚合而得的聚合物。該共聚物稱為(B-2b)。

(實施例 1)

將桌上型捏合機 PBV-0.3 型(購自入江商會)的缸筒溫度設為 97℃ 後，於該缸筒內投入 110 份的(B-2a)，一邊以每分鐘 10 轉進行順時針旋轉，一邊耗時 10 分鐘使(B-2a)熔融。然後，投入使固形份量成為 10 份之量的(A-1)，以每分鐘 60 轉且偶爾打開蓋罩玻璃(cover glass)之方式進行 4 分鐘的混煉乳化。其次，將 110 份的 90℃ 溫水投入後，得到水性乳化物。

所得水性乳化物中的分散質之體積基準中數粒徑為 1.0 μm 。該體積基準中數粒徑係藉由雷射繞射/散射式粒度分佈測定裝置(LA-910，堀場製作所股份有限公司製，粒子折射率：1.50 至 0.20i)測定。

由該水性乳化物所得的硬化物之接著性係以下述試驗方法(棋盤格剝離膠帶法)評估。結果如表 2 中所示。

<接著性的試驗方法>

以異丙醇洗淨厚度 3mm 之聚丙烯板的表面之後，利用棒式塗佈機(bar coater)將水性乳化物塗佈在聚丙烯板上，使其在乾燥後所得硬化物之膜厚成為 10 μm 。以熱風

乾燥機使所得的塗膜在 80℃ 下乾燥 5 分鐘，再以 90℃ 的烘箱加熱乾燥 30 分鐘後，即得硬化物。

依據 JIS-K5400(棋盤格剝離膠帶法試驗)，對所得的各硬化物劃下縫隙間隔為 1mm 的棋盤格狀切痕後，於其上貼附玻璃紙膠帶(cellophane tape)。經過 1 至 2 分鐘後，持著膠帶的一端以垂直角度剝離，然後以下述評估基準評估接著性。

◎：完全觀察不到硬化物之剝離

○：觀察到硬化物之剝離，且剝離的面積未達正方形面積之 40%

×：觀察到硬化物之剝離，且剝離的面積為正方形面積之 40% 以上

(實施例 2)

除了將實施例 1 中的(A-1)取代成(A-2)之外，其餘與實施例 1 同樣地實施，得到水性乳化物。

所得水性乳化物中的分散質之體積基準中數粒徑為 0.6 μm 。由該水性乳化物所得硬化物之接著性及粗粒粒徑的評估結果，係如表 2 中所示。

[表 2]

			實施例 1	實施例 2
水性 乳 化 物	成分(A)	種類	(A-1)	(A-2)
		份(固形份)	10	10
	成分(B)	種類	(B-2a)	(B-2a)
		MFR	180	180
		份	110	110
	成分(C)	份	110	110
接著性評估			◎	◎

(實施例 3)

在實施例 1 中，除了使用(B-1a)取代(B-2a)之外，其餘與實施例 1 同樣地實施，而可得到水性乳化物。

(實施例 4)

在實施例 1 中，除了使用(B-1b)取代(B-2a)之外，其餘與實施例 1 同樣地實施，而可得到水性乳化物。

(實施例 5)

在實施例 1 中，除了使用(B-2b)取代(B-2a)之外，其餘與實施例 1 同樣地實施，而可得到水性乳化物。

(實施例 6)

在實施例 2 中，除了使用(B-1a)取代(B-2a)之外，其餘與實施例 2 同樣地實施，而可得到水性乳化物。

(實施例 7)

在實施例 2 中，除了使用(B-1b)取代(B-2a)之外，其餘與實施例 2 同樣地實施，而可得到水性乳化物。

(實施例 8)

在實施例 2 中，除了使用(B-2b)取代(B-2a)之外，其餘與實施例 2 同樣地實施，而可得到水性乳化物。

[產業上之可利用性]

對於如聚丙烯等不易與塗料等其他材料接著之基材，本發明的水性乳化物可提供與其之接著性優異的硬化物。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99118502

※申請日：99. 6. 8

※IPC 分類：~~C08F~~ ²²⁰/₁₈ (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

~~C08F~~ ²²⁰/₀₆ (2006.01)

水性乳化物

~~C08F~~ ²¹⁰/₁₄ (2006.01)

AQUEOUS EMULSION

~~C08F~~ ²²⁰/₀₀ (2006.01)

二、中文發明摘要：

~~B2F~~ ¹⁷/₅₂ (2006.01)~~B32B~~ ²⁷/₀₆ (2006.01)

一種含有下述成分(A)、成分(B)及成分(C)的水性乳化物：

~~C09I~~ ⁷/₀₂ (2006.01)

(A) 丙烯酸系樹脂，其含有來自 α ， β -不飽和羧酸的結構單元、與來自具有選自丙烯醯基及甲基丙烯醯基所成群組之至少 2 個基的化合物的結構單元；

(B) 熱塑性聚合物；

(C) 水。

三、英文發明摘要：

Provided is an aqueous emulsion containing the following ingredient (A), ingredient (B) and ingredient (C).

(A) an acryl resin containing a structure unit obtained from α ， β -unsaturated carboxylic acid, and a structure unit obtained from a compound having at least two groups selected from acryloyl group and methacryloyl group,

(B) thermal plastic polymer,

(C) water.

七、申請專利範圍：

1. 一種含有下述成分(A)、成分(B)及成分(C)的水性乳化物：

(A) 丙烯酸系樹脂，其含有來自 α ， β -不飽和羧酸的結構單元、與來自具有選自丙烯醯基及甲基丙烯醯基所成群組之至少 2 個基的化合物的結構單元；

(B) 熱塑性聚合物；

(C) 水。

2. 如申請專利範圍第 1 項之水性乳化物，其中，成分(B)包含：含有來自乙烯及/或丙烯的結構單元之熱塑性聚合物。

3. 如申請專利範圍第 1 項之水性乳化物，其中，成分(B)包含：

含有來自乙烯及/或丙烯的結構單元與來自式(I)所示乙烯系化合物的結構單元之共聚物；或

使該共聚物與 α ， β -不飽和羧酸酐接枝聚合而得之聚合物；



(式中，R 表示二級烷基、三級烷基或脂環式烴基)。

4. 如申請專利範圍第 3 項之水性乳化物，其中，式(I)所示的乙烯系化合物為乙烯基環己烷。
5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之水性乳化物，其中，成分(B)為熔融流動速率(MFR)(190℃，2.16kgf)在 130g/10 分鐘以上且 300g/10 分鐘以下的熱塑性聚合

物。

6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之水性乳化物，其係以前述成分(A)及前述成分(B)作為分散質且以前述成分(C)作為分散媒的水性乳化物，其中，該分散質的體積基準中數粒徑為 $0.01\ \mu\text{m}$ 至 $3\ \mu\text{m}$ 。
7. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之水性乳化物，其中，前述具有選自丙烯醯基及甲基丙烯醯基所成群組之至少 2 個基的化合物，係由選自丙烯酸及甲基丙烯酸所成群組之至少一者、與選自聚乙二醇及聚丙二醇所成群組之至少一者所導出的二酯。
8. 一種水性乳化物的製造方法，其特徵是：將成分(A)及成分(B)熔融混煉後，再使所得的熔融混合物與成分(C)混合；
 - (A) 丙烯酸系樹脂，其含有來自 α , β -不飽和羧酸的結構單元、與來自具有選自丙烯醯基及甲基丙烯醯基所成群組之至少 2 個基的化合物的結構單元；
 - (B) 熱塑性聚合物；
 - (C) 水。
9. 一種硬化物，其係藉由使申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之水性乳化物乾燥而得者。
10. 一種積層體，其具有：
 - 由選自木質材料、纖維素材料、塑膠材料、陶瓷材料及金屬材料所成群組中的至少一種材料所構成之基材層；與

由申請專利範圍第 9 項之硬化物所構成之層。

11. 一種積層體的製造方法，其包含下述步驟：

對由選自木質材料、纖維素材料、塑膠材料、陶瓷材料及金屬材料所成群組中的至少一種材料所構成之基材層，塗佈申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之水性乳化物後，得到具有該基材層與該水性乳化物層的積層體之步驟；以及

將前述步驟中所得之積層體乾燥後，得到具有前述基材層與由前述水性乳化物而得的硬化物層之積層體的步驟。

12. 一種乳化劑，其含有丙烯酸系樹脂作為有效成分，其中，該丙烯酸系樹脂含有來自 α , β -不飽和羧酸的結構單元、與來自具有選自丙烯醯基及甲基丙烯醯基所成群組之至少 2 個基的化合物的結構單元。

13. 如申請專利範圍第 12 項之乳化劑，其中，前述來自 α , β -不飽和羧酸的結構單元，是來自選自丙烯酸及甲基丙烯酸所成群組中之至少一種的結構單元。

四、指定代表圖：本案無圖式。

(一)本案指定代表圖為：第()圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無化學式。