

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93109694

※申請日期：93.4.8

※IPC 分類：C08L 29/04

一、發明名稱：(中文/英文)

(甲基)丙烯酸樹脂系乳液及其製法

(METH)ACRYLIC RESIN EMULSION AND METHOD FOR PRODUCING IT

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

可樂麗股份有限公司(株式会社クラレ)

KURARAY CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

和久井康明

WAKUI, YASUAKI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

岡山縣倉敷市酒津 1621 番地

1621, Sakazu, Kurashiki-shi, Okayama, Japan

國 籍：(中文/英文)

日本/Japan

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 谷本征司/TANIMOTO, SEIJI

2. 藤原直樹/FUJIWARA, NAOKI

國 籍：(中文/英文)

1. ~ 2. 日本/Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☐ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本 2003.04.09 特願 2003-105901

日本 2003.05.15 特願 2003-137931

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種(甲基)丙烯酸樹脂系乳液及其製造方法，該(甲基)丙烯酸樹脂系乳液係以乙烯醇系聚合物作為分散劑，使(甲基)丙烯酸單體乳化(共)聚合得到。詳言之，本發明係有關於一種皮膜強度、皮膜透明性及機械安定性都優良、而且耐鹼性亦優良之(甲基)丙烯酸樹脂系乳液，以及乳化(共)聚合安定性、聚合操作性顯著優良之該(甲基)丙烯酸樹脂系乳液之製造方法。

【先前技術】

以往，(甲基)丙烯酸酯系單體乳化聚合而成之乳液，廣泛地被使用於塗料、紙加工及纖維加工等領域。此等單體之乳化聚合，由乳化聚合之安定性觀點考慮，通常使用陰離子系或是非離子系界面活性劑作為安定劑。但是，使用界面活性劑作為安定劑之乳化劑因為具有缺乏機械安定性之缺點，無法使用作為水泥、灰泥等之摻合劑等需要高機械安定性之用途。

以解決上述問題點為目的，有提案(日本專利特許文獻 1、特許文獻 2)使用聚合度為 500 以下、300 以下為佳之聚乙烯醇(PVA)作為保護膠體、或是在 PVA 及鏈轉移劑的存在下乳化聚合之手法，嘗試改善乳液的機械安定性。但是使用如此的 PVA，作為 PVA 保護膠體之並未發現具有充分的特長，無法完全滿足機械安定性，又，亦有乳液皮膜的強度變差之缺點。有提案(日本專利特許文獻 3、特許文獻 4、特許文

獻 5)使用具有氫硫基(mercapto group)之 PVA 系聚合物作為分散安定劑。此時，通常所使用的引發劑，例如過硫酸鉀、過硫酸銨、過氧化氫之單獨或是此等過氧化物與各種還原劑所組合而成的氧化還原引發劑等，有對該 PVA 系聚合物之接枝效率低、難以確保充分實用的安定性之問題存在。又，僅藉由與 PVA 系聚合物之氫硫基氧化還原反應產生自由基之溴酸鉀等引發劑，雖認定可以提升聚合安定性，但是 PVA 系聚合物之氫硫基被消耗完之時點，有所謂 Dead-End 聚合控制及難以結束之問題存在。從引發聚合後至開始熟成為止之間，雖然有揭示(日本專利特許文獻 5、特許文獻 6)添加聚乙烯醇來製造乳劑之方法，但是此方法因為在引發乳化聚合時使用乳化劑，所以存在有使用於各種用途時，發生乳化劑遷移(migration)而對物性有不好的影響之問題。又，如此得到的乳液，從後述之比較例 16~17 可以清楚知道，雖然具有機械安定性，但是，該乳液其無法得到本發明所規定具有[尺寸 a]0.3 以上粒徑分布尖銳之粒子，而且乳液之皮膜強度、透明性亦非十分優良。

又，有提案(日本專利特許文獻 7)使用連續或間斷地添加(甲基)丙烯酸酯系單體、二烯烴單體等單體及水溶性高分子保護膠體來進行聚合之手法，以改善機械的安定性等。但是該手法不只是聚合操作性不佳，而且在非均一系乳化聚合，大大地受到攪拌葉之形狀、攪拌速度、聚合規模(聚合槽之容量)等種種因子之影響，存在有難以得到再現性優良乳液之缺點。

又，有提案(日本專利特許文獻 8)將丙烯酸酯系單體在 PVA 的存在下乳化分散成粒徑 $0.5\mu\text{m}$ 、進行聚合方法，聚合安定性等得到改善。但是，該手法須具備有均勻混合器等強制乳化裝置，又，在聚合中，必須在抑制水相氧濃度在 0.3 ppm 以下之嚴格條件下進行聚合，難以被廣泛地使用。又，藉此方法所得到的乳液，從後述之比較例 14 及 15 可以清楚知道，雖然機械安定性良好，但是，該乳液其無法得到本發明所規定具有[尺寸 a] 0.3 以上粒徑分布尖銳之粒子，而且乳液之皮膜強度、透明性亦非十分優良。

又，日本專利特許文獻 9 之實施例 2，提案在聚合初期加入丙烯酸酯(少量)、過氧化物(少量)、PVA、鐵化合物等，接著逐漸添加丙烯酸酯(多量)、過氧化物及還原劑(雕白粉, Rongalit)來進行乳化聚合。又，日本專利特許文獻 9 之實施例 3，提案在聚合初期添加丙烯酸酯(全量)、過氧化物(全量)、PVA、鐵化合物等，接著逐漸添加還原劑(雕白粉)來進行乳化聚合。又，在日本專利特許文獻 9 所使用之 PVA，係分子量 $5000\sim 13000$ (換算成聚合度時約 $100\sim 300$)之低聚合度 PVA，或是皂化度 96.5% 以上之高皂化度 PVA。但是，日本專利特許文獻 9 提案之方法，如後述比較例 10~12 及比較例 18~19 所顯示那樣，所得到之乳液皮膜強度差，該乳液無法得到本發明所規定具有[尺寸 a] 0.3 以上粒徑分布尖銳之粒子，且乳液之透明性亦無法充分滿足。

如上述，到目前為止，雖然有將 PVA 系聚合物作為保護膠體之(甲基)丙烯酸樹脂系乳液之各種提案，但是現狀仍

無法看到具有完全滿足之乳化聚合安定性、聚合操作性，且所得乳液之皮膜強度、皮膜透明性及機械安定性均優良，且耐鹼性亦優良可以廣泛使用者。

日本專利文獻 1 特開平 4-185606 號公報（申請專利範圍）

日本專利文獻 2 特開平 4-185607 號公報（申請專利範圍）

日本專利文獻 3 特開昭 60-197229 號公報（申請專利範圍）

日本專利文獻 4 特開平 6-128443 號公報（申請專利範圍）

日本專利文獻 5 特開平 7-278212 號公報（申請專利範圍）

日本專利文獻 6 特開平 8-245706 號公報（申請專利求範圍、實施例 1 及實施例 3）

日本專利文獻 7 特開平 11-335490 號公報（申請專利範圍）

日本專利文獻 8 特開 2000-256424 號公報（申請專利求範圍、實施例 1 及實施例 3）

日本專利文獻 9 特開平 10-60055 號公報（申請專利範圍、實施例 2 及實施例 3）

【發明內容】

本發明基於以上之情形，其目的係提供一種（甲基）丙烯酸樹脂系乳液，該乳液之皮膜強度、皮膜透明性及機械安定

性均優良，且耐鹼性亦優良，進而提供一種該乳液之製造方法，該製造方法之乳化(共)聚合安定性、聚合操作性均顯著優良。

本發明者等，上述目的其係經由提供(甲基)丙烯酸樹脂系乳液而達成，該甲基丙烯酸樹脂系乳液係以皂化度 80~95 莫耳%、聚合度 400~2000 之乙烯醇系聚合物作為分散劑、及以從丙烯酸酯系單體單元及甲基丙烯酸酯系單體單元選出至少一種單體單元所構成之聚合物作為分散質之乳液，表示乳液粒子分布寬度[尺寸 a]為 0.3 以上，且在 20℃、65%RH 以下製膜所得到厚度 500 μ m 皮膜的拉伸強度為 100 kg/cm² 以上。

【實施方式】

本發明之(甲基)丙烯酸樹脂系乳液，其乳液之粒子分布寬度[尺寸 a]必須為 0.3 以上，以 0.5 以上為佳，0.6 以上為最佳。該[尺寸 a]若低於 0.3 時，乳液之粒子分布寬度變廣，不只是乳液之皮膜強度及皮膜透明性降低，而且乳液之機械安定性亦降低。此處，乳液之機械安定性其係意味著乳液之剪切安定性，在剪切下，特別是在高剪切下乳液粒子不會析出，或是意味著乳液粒子之析出較少。

[尺寸 a]係藉由動態光散射法測得之乳液粒徑分布時，從粒徑及散射強度所算出來的。具體上，在 X 軸繪出乳液粒徑、在 Y 軸繪出散射強度之累積值，藉由最小二乘法求得 X 和 Y 之一次式，將顯示所得到一次式傾向之係數當作[尺寸 a]。顯示所得到一次式傾向越大，粒徑分布寬度越小。

本發明之(甲基)丙烯酸樹脂系乳液其平均粒徑並沒有特別的限製，通常係使用動態光散射法之測定值為 $2\mu\text{m}$ 以下，從皮膜透明性、皮膜強度之點考慮此乃是較佳，以 $1.5\mu\text{m}$ 以下為更佳，以 $1\mu\text{m}$ 以下為又更佳。使用動態光散射法測定平均粒徑，可以使用例如大塚電子(股份有限公司)製之雷射澤塔(laser ZATA)電位計 ELS-8000 等進行測定。

本發明之(甲基)丙烯酸樹脂系乳液，可以藉由以下之方法順利地得到。

首先是分散劑，係使用皂化度 80~95%、聚合度 400~2000 之乙烯醇系聚合物(以下，略記為 PVA)，其對於本發明之目的，得到一種乳液之皮膜強度、皮膜透明性、機械安定性優良、且耐鹼性亦優良之(甲基)丙烯酸樹脂系乳液是重要的，又，其對於提供一種聚合操作性及聚合安定性優良之(甲基)丙烯酸樹脂系乳液製造方法亦是重要的。乙烯醇系聚合物之製造方法並沒有特別的限製，可以使用眾所知道的方法，進行乙烯酯聚合、皂化來得到。此處，乙烯酯可以舉出使用甲酸乙烯酯、醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯等，但以使用醋酸乙烯酯為佳。

本發明之 PVA 系聚合物，使用含有分子內碳數 4 以下之 α -烯烴單元 1~20 莫耳 % 乙烯醇系聚合物(有時略記為 α -烯烴改質 PVA)，乃是較佳狀態之一。使用該 PVA 可以改良(甲基)丙烯酸樹脂系乳液之耐鹼性。 α -烯烴改質 PVA 其可以由乙烯酯與碳數 4 以下之 α -烯烴之共聚體合皂化得到。此處碳數 4 以下之 α -烯烴單元可以舉出乙烯、丙烯、丁烯、異

丁烯單元，以使用乙烯單元為佳。

以乙烯單元作為代表之 α -烯烴單元之含有量以 1~20 莫耳 % 為佳，較佳的是 1.5 莫耳 % 以上，更佳的是 2 莫耳 % 以上，又以 15 莫耳 % 以下為佳，更佳的是 12 莫耳 % 以下。以乙烯單元作為代表之 α -烯烴單元若在此範圍時，可以得到耐鹼性更為優良之(甲基)丙烯酸樹脂系乳液。

又，含有 α -烯烴單元 1~20 莫耳 % 之乙烯醇系聚合物，當 α -烯烴單元為 X 莫耳 % 時，具有 1,2-乙二醇結合 $(1.7 - X/40)$ 莫耳 % 以上之乙烯醇系聚合物亦是本發明較佳狀態之一，藉由使用此聚合物，可以使乳化聚合時之安定性更為提高。

此聚合物之製法，可以舉出例如為了使 1,2-乙二醇結合量在上述之範圍內之數值，將亞乙烯碳酸酯與乙烯酯及乙烯共聚合後，進行皂化之方法，以及在乙烯與乙烯酯系單體共聚合時，使用比通常條件更高的聚合溫度，例如在 75~200℃，在加壓下聚合後，進行皂化之方法。後者之方法，聚合溫度沒有特別限制，通常是 95~190℃，以 100~160℃ 為佳。

此時，1,2-乙二醇結合之含有量，以 $(1.7 - X/40)$ 莫耳 % 以上為佳， $(1.75 - X/40)$ 莫耳 % 以上為較佳，以 $(1.8 - X/40)$ 莫耳 % 以上為更佳，以 $(1.9 - X/40)$ 莫耳 % 以上為最佳，又，1,2-乙二醇結合之含有量，以 4 莫耳 % 以下為佳，3.5 莫耳 % 以下為更佳，3.2 莫耳 % 以下為最佳。此處之 1,2-乙二醇結合之含有量可以藉由 NMR 光譜解析來求得。

又，本發明之 PVA 系聚合物，使用具有 1,2-乙二醇結

合 1.9 莫耳 % 以上之 乙 烯 醇 系 聚 合 物 (有 時 略 記 為 含 有 高 1,2-乙 二 醇 結 合 之 PVA)， 乃 是 較 佳 狀 態 之 一 。 使 用 該 PVA 可 以 改 良 乳 化 聚 合 時 之 安 定 性 。

含 有 高 1,2-乙 二 醇 結 合 之 PVA 之 製 造 方 法 並 沒 有 特 別 的 限 制 ， 可 以 使 用 眾 知 的 方 法 。 其 中 一 例 ， 係 為 了 使 1,2-乙 二 醇 結 合 量 數 值 在 上 述 的 範 圍 內 而 將 亞 乙 烯 碳 酸 酯 與 乙 烯 酯 共 聚 合 之 方 法 ， 另 外 可 以 舉 出 使 聚 合 乙 烯 酯 聚 合 溫 度 比 通 常 條 件 更 高 、 例 如 $75\sim 200^{\circ}\text{C}$ ， 在 加 壓 下 聚 合 之 方 法 等 。 後 者 之 方 法 ， 聚 合 溫 度 以 $95\sim 190^{\circ}\text{C}$ 為 佳 ， 以 $100\sim 180^{\circ}\text{C}$ 為 特 佳 。 又 ， 加 壓 條 件 之 選 擇 ， 其 重 點 在 於 使 聚 合 系 統 在 沸 點 以 下 ， 以 0.2MPa 以 上 為 佳 ， 0.3MPa 以 上 為 更 佳 ， 。 又 ， 其 上 限 係 以 5 MPa 以 下 為 佳 ， 進 而 以 3 MPa 以 下 為 更 佳 。 上 述 聚 合 可 以 在 自 由 基 引 發 劑 之 存 在 下 使 用 塊 狀 聚 合 法 、 溶 液 聚 合 法 、 懸 浮 聚 合 法 、 乳 化 聚 合 法 等 方 法 進 行 ， 以 溶 液 聚 合 ， 特 別 是 以 甲 醇 為 溶 劑 之 溶 液 聚 合 為 佳 。 將 如 此 得 到 之 乙 烯 酯 聚 合 物 ， 使 用 普 通 的 方 法 皂 化 ， 可 以 得 到 含 有 高 1,2-乙 二 醇 結 合 之 乙 烯 醇 系 聚 合 物 。 乙 烯 醇 系 聚 合 物 之 1,2-乙 二 醇 結 合 之 含 有 量 ， 以 1.9 莫 耳 % 以 上 為 佳 ， 以 2.0 莫 耳 % 以 上 為 更 佳 ， 2.1 莫 耳 % 以 上 最 佳 。 又 ， 1,2-乙 二 醇 結 合 之 含 有 量 ， 以 4 莫 耳 % 以 下 為 佳 ， 以 3.5 莫 耳 % 以 下 為 更 佳 ， 以 3.2 莫 耳 % 以 下 為 最 佳 。 此 處 ， 1,2-乙 二 醇 結 合 之 含 有 量 可 以 藉 由 NMR 光 譜 解 析 來 求 得 。

又 ， 該 PVA 系 聚 合 物 ， 亦 可 以 在 不 損 害 本 發 明 效 果 之 範 圍 ， 使 可 以 共 聚 合 之 乙 烯 性 不 飽 和 單 體 共 聚 合 而 成 。 如 此

之乙烯性不飽和單體，例如，可以舉出的有丙烯酸、甲基丙烯酸、富馬酸、(無水)馬來酸、衣康酸、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、三甲基-(3-丙烯醯胺-3-二甲基丙基)-鉍氯化物、丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸及其鈉鹽、乙基乙烯酯、丁基乙烯酯、氯化乙烯、溴化乙烯、氟化乙烯、偏氯乙烯、偏氟乙烯、四氟乙烯、乙烯磺酸鈉、烯丙基磺酸鈉、N-乙烯吡咯烷酮、N-乙烯甲醯胺、N-乙烯乙醯胺等之N-乙烯醯胺類。

又，亦可以使用在硫羥醋酸、巰基丙酸等硫羥化合物之存在下，聚合醋酸乙烯等乙烯酯系單體，將其皂化所得到之末端改質物。

本發明作為分散劑使用之PVA系聚合物之聚合度(黏度平均聚合度)為400~2000是重要的，以400~1300為更佳。又，PVA系聚合物之皂化度為80~95莫耳%是重要的，以83~93莫耳%為更佳。藉由使用能夠滿足上述聚合度及皂化度之PVA聚合物，從後述之實施例及較例可以清楚知道，可以得到乳液之皮膜強度、皮膜透明性及機械安定性優良、且耐鹼性亦優良之(甲基)丙烯酸樹脂系乳液，進而可以提供聚合操作性、聚合安定性優良之(甲基)丙烯酸樹脂系乳液製造方法。

又，作為分散劑使用之該PVA系聚合物之使用量並沒有特別限制，相對於所使用單體100重量份時，為1~20重量份，以2~15重量份為佳，2.5~10重量份為更佳。該PVA系聚合物之使用量若低於1重量份時，有聚合安定性降低之

可能，另一方面，若超過 20 重量份時，所得到水性乳液之黏度變高，有時難以得到高濃度之乳液。

在本發明，構成(甲基)丙烯酸樹脂系乳液之分散劑，係從丙烯酸酯系單體及甲基丙烯酸酯單體選出至少一種之單體，將其(共)聚合而成之物。該單體可以舉出的有丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸第三丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸十二酯、丙烯酸十八酯等丙烯酸酯類；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、甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基乙酯、甲基丙烯酸十二酯、甲基丙烯酸十八酯等甲基丙烯酸酯類。

又，構成上述分散質之聚合物，以上述(甲基)丙烯酸酯(共)聚合物為佳，但在沒有損害本發明效果範圍，亦可以使用其他能夠共聚合之單體，將其共聚合所得到之物。此等其他單體之使用量，相對於全單體以 30 重量%以下為佳，以 20 重量%以下為更佳。

顯示本發明乳液之粒徑分布寬度之[尺寸 a]為 0.3 以上，且在 20℃、65%RH 下將乳液製膜得到厚度 500 μ m 皮膜其拉伸強度為 100kg/cm² 以上之(甲基)丙烯酸樹脂乳液，可以順利地使用以下之方法得到。

亦即，本發明之乳液，係使用皂化度為 80~95 莫耳%，聚合度 400~2000 之乙烯醇系聚合物為分散劑，使用由過氧化物與還原劑所構成之氧化還原系聚合引發劑，對從丙烯酸

酯系單體及甲基丙烯酸酯系單體選出至少一種單體進行乳化(共)聚合時，在初期時加入(1)鐵化合物、(2)上述單體及(3)上述乙烯醇系聚合物，而在聚合系統中連續或斷續地添加上述過氧化物來進行乳化(共)聚合而得到。

本發明之製造方法，在初期聚合時特別添加全量鐵化合物，乳化聚合操作性、聚合安定性更為優良，進而得到本發明之[尺寸 a]為 0.3 以上，且皮膜的拉伸強度為 100kg/cm^2 以上水性乳液，乃是較佳的。鐵化合物並沒有特別地限制，以從氯化亞鐵、硫酸亞鐵、氯化鐵、硝酸鐵及硫酸鐵等選出至少一種鐵化合物使用為佳，其中以使用氯化亞鐵及硫酸亞鐵為特佳。

鐵化合物之使用量沒有特別地限制，通常相對於全單體為 1~50 ppm，以 5~30 ppm 為更佳。鐵化合物之使用量在此範圍時，聚合之操作性良好。

本發明之製造方法，使用由過氧化物和還原劑所構成之氧化還原系聚合引發劑。過氧化物沒有特別的限制，可以使用過氧化氫、過硫酸銨、過硫酸鉀及第三丁基氫過氧化物等，以使用過氧化氫為特佳。過氧化物必須連續或斷續地添加，藉由連續或斷續地添加可以使聚合操作性、聚合安定性良好，又，可以得到本發明目的之具有優良特性乳液。

使用過氧化氫作為過氧化物時，藉由使用過氧化氫為 0.1~5 重量%水溶液，以 0.2~3 重量%水溶液為佳，以 0.25~2 重量%水溶液為更佳，可以提升聚合之操作性。又，相對於單體 100 重量份，使用純度 0.01~1 重量份之過氧化氫時，

可以使聚合操作性、聚合安定性良好，又，可以得到本發明目的之具有優良特性乳液。

又，使用過氧化氫爲過氧化物時，還原劑以使用苯甲酸、L-抗壞血酸、雕白粉或是此等之金屬鹽爲適合。又，使用過硫酸銨、過硫酸鉀爲過氧化物時，還原劑以使用亞硫酸氫鈉、碳酸氫鈉等爲佳。還原劑之添加方法沒有特別限制，逐次添加或是在聚合初期添加都可以，聚合初期爲全還原劑之70重量%以上，以80重量%以上爲佳，以90重量%以上爲更佳，實質上以添加100重量%之方法爲最佳，從聚合操作性的觀點考慮乃是較佳。

還原劑之使用量沒有特別限制，通常，相對於聚合引發劑(過氧化物)爲0.05~3當量，以0.1~2當量爲佳，以0.3~5當量爲更佳。

上述還原劑之中，以使用苯甲酸系爲佳，詳言之，係苯甲酸及/或其金屬鹽。苯甲酸有右旋性之L(+)苯甲酸、左旋性之D(-)苯甲酸、以及此等對掌體消旋化合物之DL苯甲酸等，沒有特別限制，此等之中，以使用L(+)苯甲酸時，聚合操作性顯著良好，乃是較佳。又，亦可以使用苯甲酸之金屬鹽，金屬之種類沒特別限制，以使用苯甲酸鈉爲佳，其中亦以使用L(+)苯甲酸鈉爲佳。使用L(+)苯甲酸鈉時，聚合操作性最佳。

又，本發明之製造方法，不只是鐵化合物，在聚合初期加入單體、PVA系聚合物是重要的。特別是，此等各自之70重量%以上，以80重量%爲佳，以90重量%爲更佳，實

質上以在聚合初期添加 100 重量 % 之方法為最佳。藉由採用該手法，不僅是可以改良聚合操作性，亦可以顯著提升乳化聚合之安定性，而且可以得到本發明目的之具有優良特性之(甲基)丙烯酸樹脂系乳液。又，此處所謂聚合初期，係指聚合即將馬上開始之時候或是聚合剛開始之時候。

在本發明之製造方法，進行聚合時實質上沒有使用鏈轉移劑，所得到的乳液中之接枝聚合物(分散劑及分散質係化學性結合而成之物；測定方法後述)之比率可以達到 50 重量 %，因為可以提升耐溶劑性而較佳。接枝聚合物之比率以 55 重量 % 為佳，以 60 重量 % 以上為更佳，65 重量 % 以上為最佳。

又，在本發明，為了進一步地提升聚合安定性，亦可以依照必要在聚合初期添加鏈轉移劑。此處之鏈轉移劑，若在聚合初期能夠發生鏈轉移時，並沒有特別的限制，例如可以舉出的有甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇等醇類；丙酮、甲基乙基甲酮、環己酮、乙醯苯酚等酮類；乙醛、丙醛、正丁醛、糠醛、苯甲醛等醛類；2-巰基乙醇、3-巰基丙酸、正十二烷硫醇、特十二烷硫醇、月桂基硫醇、正丁基硫醇、第三丁基硫醇、2-乙基己基硫甘醇酯、巰基乙酸辛酯等硫醇類。其中以硫醇系之鏈轉移劑為佳，鏈轉移劑之添加量沒有特別限制，相對於全單體 100 重量份為 0.01~50 重量份，以 0.1~30 重量份為佳。

又，習知所使用之陽離子或是陰離子界面活性劑，因為在本發明沒有使用，可以使聚合安定性更為提升，又，因為

可以增加接枝聚合物之比率，可以改良耐溶劑性乃是較佳。

在本發明，乳液之固體成分濃度沒有特別限制，通常為 20~70 重量%，以 30~65 重量%為佳，以 40~60 重量%更佳。固體成分濃度若低於 20 重量%時，乳液之保存安定性低，有可能會分離為二相，若超過 70 重量%時，會擔心聚合時之安定性降低。

如此所得到本發明之(甲基)丙烯酸樹脂系乳液，20℃、65%RH 以下製膜所得到厚度 500 μ m 皮膜的拉伸強度在 100kg/cm² 以上是重要的，以 110kg/cm² 以上為佳，以 120kg/cm² 以上為最佳。至於上限，沒有一定的限制，為 300kg/cm² 以下，進而為 200 kg/cm² 以下。拉伸強度在此範圍時，(甲基)丙烯酸樹脂系乳液之特性(皮膜強度、乳液之接著強度、黏附強度等)優良。

本發明之(甲基)丙烯酸樹脂系乳液，使用馬龍(音譯)式機械安定性測試裝置，在 20℃(環境及初期乳液之溫度)、載重 0.5 kg/cm²、1500 rpm 之條件下進行 10 分鐘的試驗後，用 60 篩孔(ASTM 式標準篩)不鏽鋼製金屬絲網過濾時之過濾殘渣，相對於乳液固體成分為 0.5 重量%以下為適合，以 0.3 重量%以下為佳，0.2 重量%以下為更佳，0.1 重量%以下為最佳。過濾殘渣在上述範圍內時，乳液之機械安定性可說是良好。使用如上述方法可以順利地得到如此之乳液。

又，本發明所得到之(甲基)丙烯酸樹脂系乳液，該乳液在 20℃、65%RH 以下，在聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜上製膜所得到厚度 500 μ m 皮膜，在 1N 的氫氧化鈉水溶液

中，在 20℃ 浸漬 24 小時後，該皮膜之溶出率在 10% 以下為佳，8% 以下為較佳，7% 以下為更佳。又，該皮膜之膨脹率在 30% 以下為佳，25% 以下為較佳，20% 以下為更佳。

上述方法所得到之乳液可以直接使用，必要時在不損害效果範圍，可以添加以往眾所知道的各種乳液來使用。又，依照本發明所得到的乳液，可以添加通常使用之添加劑。此添加劑例如，可以舉出有機溶劑類類（甲苯、二甲苯等芳香族類、醇類、酯類、含鹵素系溶劑類等）、可塑劑、沈澱防止劑、增黏劑、流動性改良劑、防腐劑、防鏽劑、消泡劑、填充劑、濕潤劑、著色劑等。

依本發明之製造方法所得到之乳液，因為皮膜強度、皮膜透明性、機械安定性優良、且耐鹼性優良，可以適合使用於塗料、水硬化性物質之摻合劑、連接材、各種接著劑、浸漬紙用、不織製品用之黏合劑、塗料、紙加工用及纖維加工、塗布劑等領域。

又，本發明所得到之水性乳液，對其進行乾燥、特別是噴霧乾燥，粉末間不會產生結塊，而且可以得到對水不具再分散性之合成樹脂粉末。又，用水對此粉末進行再分散後之水性乳液，和最初的水性乳液一樣，具有優良的皮膜強度、耐鹼性、及皮膜透明性。依噴霧之形式而有圓盤式、噴嘴式、衝擊波式等，任何一種都有可以採用。又，熱源可以使用熱風和加熱水蒸氣等。乾燥條件可以依照噴霧乾燥機之大小和種類、合成樹脂乳液的濃度、黏度、流量等而適當選擇。乾燥溫度以 100℃~150℃ 為佳，最好是在此乾燥溫度範圍內

，設定其他的乾燥條件以便得到十分乾燥的粉末。

又，爲了提高合成樹脂乳液粉末之儲藏安定性、提升對水再分散性之目的，最好是使用無機粉末(黏連防止劑)。無機粉末雖然亦可以在噴霧乾燥後添加在乳液粉末中經均勻混合得到，但是以在噴霧乾燥時在無機粉末之存在下進行合成樹脂乳液噴霧(同時噴霧)、均勻混合爲佳。無機粉末以平均粒徑爲 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 爲佳。無機粉末以微粒子無機粉末爲佳，可以使用碳酸鈣、黏土、無水矽酸、矽酸鋁、白碳黑、滑石、鋁白等。此等無機粉末以使用無水矽酸爲佳。無機粉末之使用量，因爲若添加太多量無機粉末，合成樹脂乳液性能有可能降低，所以在乳液中之添加量以 20 重量%以下爲佳、以 10 重量%以下爲較佳。無機粉末之使用量之下限值以 0.1 重量%以上爲佳、以 0.2 重量%以上爲較佳。又，亦可以使用有機系之填充劑。

爲進一步地提升合成樹脂乳液粉末之對水再分散性，亦可以添加各種水溶性添加劑。最好是在噴霧乾燥前於合成樹脂乳液中添加水溶性添加物來進行噴霧乾燥，因爲可以均勻混合合成樹脂乳液與水溶性添加劑。水溶劑添加劑之使用量沒有特別限制，可以在不會對乳液之耐水性等有不良物性影響之程度而加以適當地控制。如此添加劑，可以舉出的有聚乙烯醇、羥乙基纖維素、甲基纖維素、澱粉衍生物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氧化乙烯等、此外有水溶性醇酸樹脂、水溶性酚醛樹脂、水溶性尿素樹脂、水溶性三聚氰胺、水溶性萘磺酸樹脂、水溶性氨基樹脂、水溶性聚氨基樹脂、水溶性丙烯

酸樹脂、水溶性聚羧酸樹脂、水溶性聚酯樹脂、水溶性聚氨基、水溶性聚多元醇樹脂、水溶性環氧樹脂等。

合成樹脂乳液粉末(平均粒徑 $1\sim 1000\ \mu\text{m}$ 、以 $2\sim 500\ \mu\text{m}$ 為佳)，可以直接地使用於各種用途、但亦可以依照必要，在不損害效果範圍可以添加以往眾所知道的各種乳液、乳液粉末來使用。

合成樹脂乳液粉末，特別是作為有用的水硬化性物質用摻合材或是水硬化性物質用連接材。此處之水硬化性物質，可以舉出的有例如普通(波特蘭)水泥、高鋁水泥、爐渣水泥、灰水泥等水硬化性水泥、或是石膏、熟石膏等石膏以外之水硬化性材料。

將上述之水硬化性物質用摻合材，例如，與由水泥、骨材(aggregate)及水所構成之水泥灰漿調配使用時，相對於水泥，水硬化性物質用摻合材之調配量為 $5\sim 20$ 重量%為佳。此處之骨材，可以舉出有河細砂、碎砂、色砂、砂石等細骨材、河砂石、碎石等粗骨材。

又，將本發明之合成樹脂乳液粉末作為水硬化性物質用連接材使用時，可藉由用水將上述合成樹脂乳液粉末適當地加以再乳化，作為連接材(底漆處理材)塗布於混凝土等水硬化性物質基板，接著塗布水泥灰漿等水硬化性物質來進行施工。藉由使用如此連接材，可以賦予優良的接著性及耐久性，以及優良機械強度等。

為使水硬化性物質用摻合材及連接材之分散性更為提升，亦可以添加各種添加劑。為了使合成樹脂乳液與水溶性

之添加劑可以均勻地混合，最好是在噴霧乾燥前在合成樹脂乳液中添加水溶性添加物。水溶性之添加劑使用量沒有特別限制，如此添加劑，可以舉出的有上述水溶性之添加劑。

將合成樹脂乳液粉末使用作為水硬化性物質用摻合材及連接材時，可以適當地與 AE 劑、減水劑、流動化劑、保水劑、增黏劑、防水劑、消泡劑等併用。

將合成樹脂乳液粉末亦可以使用於為接著劑、塗料、紙加工劑等用途，此等用途可以適當地與黏性改良劑、保水劑、黏著賦予劑、增黏劑、顏料分散劑、安定劑等並用。

以下，舉出實施例具體地說明本發明，但是本發明並不限定於此等。又，實施例中，「份」及「%」其意義都是重量基準。

(實施例 1)

在具備有回流冷卻器、溫度計、氮氣吹入口、錨型攪拌葉之 2 公升玻璃製聚合槽中，加入離子交換水 750 g、PVA-1 { 聚合度 500、皂化度 88 莫耳 %、(股份有限公司)庫拉列(音譯)製 PVA-205 } 40 g，以 95℃ 完全溶解。在 60℃ 冷卻後，加入甲基丙烯酸甲酯(MMA) 266 g、丙烯酸丁酯(丙烯酸正丁酯)(BA) 266 g，邊以 120 rpm 攪拌、邊進行氮氣置換。接著，添加氯化亞鐵 0.0058 g、L(+)苯甲酸鈉 (TAS)之 10% 水溶液 25 g。接著，使用 3 小時間之時間添加過氧化氫(H₂O₂)之 0.5% 水溶液來進行乳化聚合。接著，保持外溫在 50~55℃ 進行聚合時，聚合溫度在 58~62℃ 變遷，進行操作性良好之聚合。添加過氧化氫水溶液完畢後，熟成 1 小時，在聚

合完成後冷卻。此結果，得到固體成分濃度 39.8%之乳液。

所得到乳液之接枝比率(使用下述之測定方法)爲 74.3%重量%，耐溶劑性(使用下述之測定方法之溶出率)爲 20%(甲苯)、23%(丙酮)、18%(醋酸乙酯)。

使用以下方法進行其他之乳液評價。其結果如表 1 所顯示。

(乳液之評價)

(1) 聚合操作性

測定從聚合開始之聚合溫度變遷，觀察聚合熱所導致溫度上升之程度，判斷聚合控制是否容易。聚合變遷溫度之寬度越小，表示聚合之控制越容易。

(2) 聚合安定性

使用 60 篩孔(ASTM 式標準篩)不鏽鋼製金屬絲網，過濾所得到之乳液，採取金屬絲網上殘渣。乳液(固體成分)每 1kg 殘渣量如表 1 所顯示。

(3) 皮膜強度

在 20℃、65%RH 以下，將所得到乳液在聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜流延，乾燥 7 日得到厚度 500 μ m 皮膜。將所得之皮膜在 20℃、65%RH 以下，調濕一星期後，測定皮膜之拉伸強度(拉伸速度爲 5cm/min、夾頭間隔 50mm)。

(4) 耐鹼性

在 20℃、65%RH 以下，將所得到乳液在聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜流延，使乾燥 7 日得到厚度 500 μ m 皮膜。將所得之皮膜打孔成直徑 2.5cm，將此作爲試料在 1N 氫

氧化鈉水溶液中，20℃、浸漬 24 小時後，測定皮膜之溶出率及膨脹率。

溶出率(%)：{ 1-(浸漬後之皮膜全乾重量/浸漬前之皮膜全乾重量) } × 100

膨脹率(%)：{ (浸漬後之皮膜吸水重量/浸漬前之皮膜全乾重量)-1 } × 100

*含漬前之皮膜全乾重量：浸漬前之皮膜重量(含水)- { 浸漬前之皮膜重量(含水) × 皮膜含水率(%) / 100 }

*皮膜含水率：將皮膜(在 1N 氫氧化鈉水溶液中，20℃、浸漬 24 小時之皮膜係另外皮膜)以 105℃、4 小時全乾後，事先求得皮膜之含水率。

*浸漬後之皮膜全乾重量：將浸漬後的皮膜以 105℃、4 小時全乾後之重量。

*浸漬後之皮膜吸水重量：將浸漬後的皮膜從 1N 氫氧化鈉水溶液中撈起後，以紗布擦拭取得沾於皮膜上之水分並加以稱量。

(5) 機械安定性

使用馬龍(音譯)式機械安定性測試裝置，在 20℃、載重 0.5 kg/cm²、1500 rpm 之條件下對取得之乳液進行 10 分鐘的試驗後，用 60 篩孔(ASTM 式標準篩)不鏽鋼製金屬絲網過濾，測定相對於水性乳液固體重量之過濾殘渣重量比率(%)。過濾殘渣比率越少，顯示機械安定性越優良。

又，固體成分濃度及過濾殘渣重量之測定如下。

固體成分濃度測定法

取所得乳液約 3g 放置在鋁盤上，精確稱量後，以 105℃、24 小時乾燥、使水分揮發。接著測定乾燥物之重量，由重量比算出固體成分濃度。

過濾殘渣重量之測定法

以 105℃、24 小時乾燥過濾殘渣、使水分揮發，將乾燥物之重量當作過濾殘渣重量。

(6) 皮膜透明性

觀察將乳液於 20℃ 延流製膜所得到厚度 500 μ m 之皮膜，評價其透明性。將評價結果如下表示，○大致透明、△稍微白濁、×完全白濁。

(7) 乳液之粒徑分布 (尺寸 a)

將所得乳液稀釋成 0.05% 之濃度，使用動態光散射法進行測定平均粒徑及散射強度 { 大塚電子(股份有限公司)製；雷射澤塔 (laser ZATA) 電位計 ELS-8000 }。使用所得之散射強度藉由本文中所記載方法，求得顯示粒徑粒徑分布之尺寸 a。

(8) 接枝聚合物比率 (重量 %)

在 20℃、65%RH 以下，將所得乳液在聚對苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 薄膜流延，使乾燥 7 日得到厚度 500 μ m 皮膜。將所得之皮膜打孔成直徑 2.5cm 並將其當作試料，使用丙酮對此試料進行 24 小時索克斯累 (Soxhlet) 萃取，進而在沸水中進行 24 小時萃取，求得萃取後皮膜之不溶成分 (接枝聚合物成分)。

接枝成分 (%) = (萃取後之皮膜全乾重量 / 萃取前之皮膜

全乾重量) $\times 100$

萃取前之皮膜全乾重量 = 萃取前之皮膜重量(含水) - { 萃取前之皮膜重量(含水) $\times$ 皮膜含水率 (%) / 100 }

*皮膜含水率：將皮膜(用丙酮及沸水萃取之試料係另外的試料)以 105℃、4 小時全乾後，事先求得皮膜之含水率。

*萃取後之皮膜全乾重量：將萃取後之皮膜以 105℃、4 小時全乾後之重量。

(9) 耐溶劑性 (溶出率 %)

在 20℃、65%RH 以下，將所得到乳液在聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜流延，使乾燥 7 日得到厚度 500 μ m 皮膜。將所得之皮膜打孔成直徑 2.5cm，將其當作試料，此試料分別浸漬於 3 種溶劑(甲苯、丙酮、醋酸乙酯)中，分別經過 20℃、24 小時後，求得皮膜之溶出率。

溶出率(%)：{ 1 - (浸漬後之皮膜全乾重量 / 浸漬前之皮膜全乾重量) } $\times 100$

*浸漬前之皮膜全乾重量：浸漬前之皮膜重量(含水) - { 浸漬前之皮膜重量(含水) $\times$ 皮膜含水率 (%) / 100 }

*皮膜含水率：將皮膜(在 20℃浸漬於溶劑係另外的試料)以 105℃、4 小時全乾後，事先求得皮膜之含水率。

*浸漬後之皮膜全乾重量：浸漬後之皮膜以 105℃、4 小時全乾後，求得皮膜之全乾重量。

(比較例 1)

在具備有回流冷卻器、滴下漏斗、溫度計、氮氣吹入口、錨型攪拌葉之 2 公升玻璃製聚合槽中，加入離子交換水

750g、PVA-1 40g，以 95℃ 完全溶解。接著進行氮氣置換，邊以 120 rpm 攪拌、邊調整為 60℃後，加入氯化亞鐵 0.0058 g、L(+)苯甲酸鈉 之 10%水溶液 25g。接著，以 2 小時為目標連續地從滴下漏斗添加甲基丙烯酸甲酯 266g 和丙烯酸丁酯 266g，同時，開始以 3 小時間為目標連續地添加過氧化氫水溶液。將外溫保持在 50~55℃進行聚合時，因為 1 小時後，聚合系統會產生凝膠化而中止試驗。

(比較例 2)

在實施例 1 中除了未使用氯化亞鐵之外，和實施例 1 一樣開始加入過氧化氫水溶液，因為在開始添加過氧化氫後 15 分鐘發熱，開始乳化聚合，將外溫調整為 50℃，連續地添加過氧化氫時，因為聚合溫度達到 65℃，將過氧化氫之添加中斷。但是發熱未停止，由於聚合溫度達到 70℃，判斷無法控制聚合而中止試驗。

(實施例 2)

在實施例 1 中，除了在聚合初期時進而加入正十二烷硫醇外 2.6g 以外，和實施例 1 一樣進行乳化聚合。對所得到乳液之評價一併顯示在表 1。

(比較例 3)

在比較例 1 中，除了在聚合初期時進而加入正十二烷硫醇外 2.6g 以外，和比較例 1 一樣試行乳化聚合。但是聚合開始 1 小時 30 分鐘後，聚合系統產生凝膠化而中止試驗。

(比較例 4)

在比較例 2 中，除了在聚合初期時進而加入正十二烷硫

醇外 2.6g 以外，和比較例 2 一樣試行乳化聚合。但是和比較例 2 一樣，因為無法控制發熱而中止試驗。

(實施例 3)

在實施例 2 中，除了以 PVA-2 { 聚合度 1000、皂化度 88 莫耳 %、(股份有限公司)庫拉列(音譯)製 PVA-210 } 替代 PVA-1 以外，和實施例 2 一樣進行乳化聚合。對所得乳液之評價一併顯示在表 1。

(比較例 5)

在比較 3 中，除了以 PVA-2 { 聚合度 1000、皂化度 88 莫耳 %、(股份有限公司)庫拉列(音譯)製 PVA-210 } 替代 PVA-1 以外，和比較例 3 一樣試行乳化聚合。但是聚合開始 1 小時 40 分鐘後，聚合系統產生凝膠化而中止試驗。

(實施例 4)

在實施例 2 中，除了以 PVA-3 (聚合度 500、皂化度 80 莫耳 %)替代 PVA-1 以外，和實施例 2 一樣進行乳化聚合。對所得乳液之評價一併顯示在表 1。

(實施例 5)

在實施例 2 中，除了以 PVA-4 (聚合度 500、皂化度 93 莫耳 %)替代 PVA-1 以外，和實施例 2 一樣進行乳化聚合。對所得乳液之評價一併顯示在表 1。

(實施例 6)

在具備有回流冷卻器、溫度計、氮氣吹入口、錨型攪拌葉之 2 公升玻璃製聚合槽中，加入離子交換水 750g、PVA-1 40g，以 95℃ 完全溶解。在 60℃ 冷卻後，加入甲基丙烯酸

甲酯(MMA) 266 g、丙烯酸丁酯(本丙烯酸正丁酯)(BA) 266 g，邊以 120 rpm 攪拌、邊進行氮氣置換。接著，添加氯化亞鐵 0.0058 g、亞硫酸氫鈉 (SHS)溶液 10g。接著，使用 3 小時間之時間添加過硫酸鉀(KPS)之水溶液 50g 來進行乳化聚合。可以發現過硫酸鉀添加開始後 10 分鐘發熱，確認乳化聚合開始。接著，保持外溫在 50~55℃ 進行聚合時，聚合溫度在 56~65℃ 變遷。添加過氧化氫水溶液完畢後，熟成 1 小時，在聚合完成後冷卻。此結果，得到固體成分濃度 39.7% 之乳液。所得到乳液之接枝比率為 65 重量%，耐溶劑性為 2.7%(甲苯)、28%(丙酮)、24%(醋酸乙酯)。對所得到乳液之評價一併顯示在表 1。

(實施例 7)

在具備有回流冷卻器、溫度計、氮氣吹入口、錨型攪拌葉之 2 公升玻璃製聚合槽中，加入離子交換水 750g、PVA-140g，以 95℃ 完全溶解。在 60℃ 冷卻後，加入甲基丙烯酸甲酯 399 g、丙烯酸丁酯 133 g、正十二烷硫醇 2.6g，邊以 120 rpm 攪拌、邊進行氮氣置換。接著，添加氯化亞鐵 0.0058 g、L(+)苯甲酸鈉 10%水溶液 25g。接著，使用 3 小時間之時間添加過氧化氫之 0.5%水溶液 100g 來進行乳化聚合。可以發現過氧化氫添加開始後 5 分鐘發熱，確認乳化聚合開始。接著，保持外溫在 50~55℃ 進行聚合時，聚合溫度在 58~62℃ 變遷，操作性良好地進行聚合。添加過氧化氫水溶液完畢後，熟成 1 小時，在聚合完成後冷卻。此結果，得到固體成分濃度 39.8% 之乳液。對所得到乳液之評價一併顯示在表 1。

(比較例 6)

在具備有回流冷卻器、滴下漏斗、溫度計、氮氣吹入口、錨型攪拌葉之 2 公升玻璃製聚合槽中，加入離子交換水 750g、PVA-5（聚合度 500、皂化度 88 莫耳 %、在末端含有 1.5×10^{-5} 當量/g）40g、正十烷硫醇 2.6g，以 95℃ 完全溶解。接著進行氮氣置換，邊以 120 rpm 攪拌、邊調整為 60℃ 後，加入氯化亞鐵 0.0058 g、L(+)苯甲酸鈉 之 10%水溶液 25g。接著，以 2 小時為目標連續地從滴下漏斗添加甲基丙烯酸甲酯 399g 和丙烯酸丁酯 133g，同時，開始以 3 小時間為目標連續地添加 0.5%過氧化氫水溶液 100g。添加後，進行 1 小時熟成，系統冷卻時因為聚合系統產生凝膠化而中止試驗。

(實施例 8)

在具備有回流冷卻器、溫度計、氮氣吹入口、錨型攪拌葉之 2 公升玻璃製聚合槽中，加入離子交換水 750g、PVA-1 40g，以 95℃ 完全溶解。在 60℃ 冷卻後，加入甲基丙烯酸甲酯 133 g、丙烯酸丁酯 399 g、正十二烷硫醇 2.6g，邊以 120 rpm 攪拌、邊進行氮氣置換。接著，添加氯化亞鐵 0.0058 g、L(+)苯甲酸鈉 之 10%水溶液 25g。接著，使用 3 小時間之時間添加過氧化氫 0.5%水溶液 100g 來進行乳化聚合。可以發現過氧化氫添加開始後 5 分鐘發熱，確認乳化聚合開始。接著，保持外溫在 50~55℃ 進行聚合時，聚合溫度在 58~62℃ 變遷，操作性良好地進行聚合。添加過氧化氫水溶液完畢後，熟成 1 小時，在聚合完成後冷卻。此結果，得到固體成分

濃度 39.7%之乳液。對所得到乳液之評價一併顯示在表 1。

(實施例 9)

在實施例 2 中，除了以 3 段槳型攪拌葉替代錨型攪拌葉以外，和實施例 2 一樣進行乳化聚合，得到安定的乳液。對所得到乳液之評價一併顯示在表 1。

(比較例 7) (依照日本專利特開平 11-335490 號公報之記載方法)

在離子交換水 400g 中添加 PVA-1 40g，將在 95℃ 加熱、溶解而成之水溶液冷卻至 20℃，混合由甲基丙烯酸甲酯 266 g、丙烯酸丁酯 266 g 所構成之單體混合物、攪拌，得到單體乳化物。另外，在具備有回流冷卻器、滴下漏斗、溫度計、氮氣吹入口、及 3 段槳型攪拌葉之 2 公升玻璃製聚合槽中，裝入離子交換水 350g 及乙醇 10g、將溫度升溫至 80℃，維持在 80℃ 狀態，開始添加在離子交換水 10g 中溶解過硫酸銨 0.5g 而成之引發劑。2 分鐘後，開始對聚合反應槽添加上述單體乳化物，用 4 小時添加完畢，添加完畢後，進而繼續攪拌 2 小時、進行熟成後，冷卻得到乳液。對所得到乳液之評價一併顯示在表 1。

(比較例 8) (依照日本專利特開平 4-185606 號公報之記載方法)

在具備有溫度計、錨型攪拌葉、回流式冷卻器、氮氣吹入口及滴下漏斗之內容量 2 公升聚合槽中，在離子交換水 680g 中，添加 PVA-6 (聚合度 100、皂化度 88 莫耳%) 80g，在 95℃ 加熱、攪拌溶解，接著冷卻至 70℃，進行氮氣置

換。在另外容器中混合甲基丙烯酸甲酯 200 g、丙烯酸丁酯 200 g、丙烯酸 6g，進行氮氣置換。在聚合容器中添加 0.5% 過硫酸鉀水溶液 10g 和混合單體 40g，進行初期聚合，接著，以 3 小時滴下剩餘之混合單體。此期間，同時連續添加 10% 氨水調整至 pH 7.5。對所得到乳液之評價一併顯示在表 1。

(實施例 10)

在實施例 2 中，除了以 PVA-7 (乙烯單元含量 3 莫耳 %、聚合度 500、皂化度 93 莫耳 %) 替代 PVA-1 以外，和實施例 2 一樣進行乳化聚合。對所得到乳液之評價一併顯示在表 1。

(實施例 11)

在實施例 2 中，除了以 PVA-8 (1,2-乙二醇結合量 2.5 莫耳 %、聚合度 500、皂化度 88 莫耳 %) 替代 PVA-1 以外，和實施例 2 一樣進行乳化聚合。對所得到乳液之評價一併顯示在表 1。

(實施例 12)

在實施例 2 中，除了以 PVA-9 (乙烯單元含量 2 莫耳 %、1,2-乙二醇結合量 2.2 莫耳 %、聚合度 500、皂化度 88 莫耳 %) 替代 PVA-1 以外，和實施例 2 一樣進行乳化聚合。對所得到乳液之評價一併顯示在表 1。

(比較例 9)

在具備有回流冷卻器、溫度計、氮氣吹入口、錨型攪拌葉之 2 公升玻璃製聚合槽中，加入離子交換水 750g、PVA-1 40g，以 95℃ 完全溶解。在 60℃ 冷卻後，加入醋酸乙烯 532g

，邊以 120 rpm 攪拌、邊進行氮氣置換。接著，添加氯化亞鐵 0.0058 g、L(+)苯甲酸鈉 10%水溶液 25g。接著，使用 3 小時間之時間添加過氧化氫之 0.5%水溶液 100g 來進行乳化聚合。可以發現過氧化氫添加開始後 5 分鐘發熱，確認乳化聚合開始。接著，保持外溫在 50~55℃ 進行聚合時，聚合溫度在 58~62℃ 變遷。添加過氧化氫水溶液完畢後，熟成 1 小時，在聚合完成後冷卻。對所得乳液之評價一併顯示在表 1。

(比較例 10) (依照日本專利特開平 10-60055 號公報之實施例 2 記載方法)

在具備有回流冷卻器、溫度計、氮氣吹入口、錨型攪拌葉之 2 公升玻璃製聚合槽中，在離子交換水 536g 中，添加 PVA-10 (聚合度 150、皂化度 97.4 莫耳%) 34g，在 95℃ 完全溶解。冷卻至 70℃ 後，加入甲基丙烯酸甲酯 196 g、丙烯酸丁酯 161 g，邊以 120rpm 攪拌邊進行氮氣置換。接著，添加硫酸銨亞鐵 (1%水溶液) 5g、第三丁基氫過氧化物 (70%水溶液) 1g、醋酸 3.9g。接著，用 2 小時添加甲醛磺酸鈉之 2%水溶液 330g，開始乳化聚合。確認聚合之反應熱後，用 2 小時添加離子交換水 170g、第三丁基氫過氧化物 (70%水溶液) 10.7g、甲基丙烯酸甲酯 467 g、丙烯酸丁酯 383 g、正十二烷硫醇 7g 之混合物。添加後，在 90 分鐘期間維持 70℃，聚合完畢後冷卻。對所得乳液之評價一併顯示在表 2。

(比較例 11) (依照日本專利特開平 10-60055 號公報之實施例 3 記載方法)

在具備有回流冷卻器、溫度計、氮氣吹入口、錨型攪拌葉之 2 公升玻璃製聚合槽中，在離子交換水 284g 中，添加 PVA-11（聚合度 200、皂化度 98 莫耳 %）16g，在 95℃ 完全溶解。冷卻至 40℃ 後，加入甲基丙烯酸甲酯 158 g、丙烯酸丁酯 141 g、正十二烷硫醇 0.9g、第三丁基氫過氧化物（70% 水溶液）2.3g、硫酸銨亞鐵（1% 水溶液）5g，邊以 120rpm 攪拌邊進行氮氣置換。接著，添加硫酸銨亞鐵（1% 水溶液）5g、第三丁基氫過氧化物（70% 水溶液）1g、醋酸 3.9g。接著，用 2 小時添加甲醛磺酸鈉之 5% 水溶液 250g，開始乳化聚合，在 90 分鐘期間維持 40℃，聚合完畢後冷卻。對所得到乳液之評價一併顯示在表 2。

（比較例 12）

在比較例 11 中，除了用 PVA-12（聚合度 200、皂化度 88 莫耳 %）替代 PVA-11 以外，和比較例 11 一樣調製乳液。對所得到乳液之評價一併顯示在表 2。

（比較例 13）

在比較例 11 中，除了用 PVA-13（聚合度 500、皂化度 98 莫耳 %）替代 PVA-11 以外，和比較例 12 一樣調製乳液。對所得到乳液之評價一併顯示在表 2。

（比較例 14）（依照日本專利特開 2000-256424 號公報之實施例 1）

在具備有攪拌裝置、溫度計、回流冷卻器、滴下漏斗、氮氣吹入口之燒瓶中，加入離子交換水 150g。在另外燒杯中，添加丙烯酸 2-乙基己酯 360g、甲基丙烯酸 10g、PVA-1 30g

、及離子交換水 440g，使用均質攪拌器進行預備乳化，接著使用高壓均化器調製平均粒徑 $0.4\ \mu\text{m}$ 之乳化物。對乳化物及燒杯吹入氮氣 100ml/分，約冒泡 (bubbling) 2 小時。接著以 4 小時滴下乳化物、以 5 小時滴下 10% 甲醛鈉次硫酸酯水溶液 25g。此期間維持溫度 $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 。滴下終了後 1 小時維持同溫度熟成後、冷卻。對所得到乳液之評價一併顯示在表 2。

(比較例 15) (依照日本專利特開 2000-256424 號公報之實施例 3)

在具備有攪拌裝置、溫度計、回流冷卻器、滴下漏斗、氮氣吹入口之燒瓶中，加入離子交換水 150g、硫化亞鐵 0.002g、乙撐二胺 4 醋酸鈉 0.01g。在另外燒杯中，添加丙烯酸丁酯 90g、丙烯酸乙酯 180g、丙烯腈 100g、二丙酮丙烯醯胺 8g、衣康酸 5g、PVA-1 30g、離子交換水 440g，使用均質攪拌器進行預備乳化，接著使用高壓均化器調製平均粒徑 $0.4\ \mu\text{m}$ 之乳化物。對乳化物及燒杯吹入氮氣 100ml/分，約冒泡 (bubbling) 2 小時。接著以 4 小時滴下乳化物、以 4 小時滴下 0.4% 氫過氧化枯烯 (cumene hydroperoxide) 水溶液 25g、0.4% 甲醛鈉次硫酸酯水溶液 25g。此期間維持溫度 $32^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 。滴下終了後 1 小時維持同溫度熟成後、冷卻，添加 25% 氨水 5g 進行中和。對所得到乳液之評價一併顯示在表 2。

(比較例 16) (依照日本專利特開平 8-245706 號公報之實施例 1)

在具備有回流冷卻器、滴下漏斗、溫度計、氮氣吹入口之玻璃製聚合容器中，加入離子交換水 147g、陰離子界面活性劑 NEWCOL707SF { 日本乳化劑(股份有限公司)製 } 1.5g、作為聚合引發劑之過硫酸銨 0.5g、在氮氣環境下加熱升溫至 80℃。接著以 2 小時連續添加丙烯酸丁酯 100g、添加開始後 20 分鐘之間反應液變為青白色，藉由內溫一次上升而確認聚合開始。聚合開始一小時後，添加由 3g PVA-14(聚合度 1000、皂化度 96 莫耳%)所調製而成 10%水溶液。連續添加丙烯酸丁酯終了後 2 小時，維持在同溫度 2 小時來進行熟成，乳化聚合完畢。對所得乳液之評價一併顯示在表 2。

(比較例 17)

在比較例 16 中，除了用 PVA-1 替代 PVA-14 以外，和比較例 16 一樣調製乳液。對所得乳液之評價一併顯示在表 2。

(比較例 18)

在比較例 10 中，除了用 PVA-14 (聚合度 200、皂化度 97.4 莫耳%)替代 PVA-10 以外，和比較例 10 一樣調製乳液。對所得乳液之評價一併顯示在表 2。

(比較例 19)

在比較例 10 中，除了用 PVA-15 (聚合度 800、皂化度 97.4 莫耳%)替代 PVA-10 以外，和比較例 10 一樣調製乳液。對所得乳液之評價一併顯示在表 2。

(比較例 20)

在實施例 1 中，除了用 PVA-16 (聚合度 100、皂化度 88

莫耳%)替代 PVA-1 以外，和實施例 1 一樣調製乳液。對所得到乳液之評價一併顯示在表 2。

(比較例 21)

在實施例 1 中，除了用 PVA-13 (聚合度 500、皂化度 98 莫耳%)替代 PVA-1 以外，和實施例 1 一樣調製乳液。對所得到乳液之評價一併顯示在表 2。

(比較例 22)

在實施例 1 中，除了用 PVA-17 (聚合度 240、皂化度 88 莫耳%)替代 PVA-1 以外，和實施例 1 一樣調製乳液。對所得到乳液之評價一併顯示在表 2。

(比較例 23)

在具備有回流式冷卻器、滴下漏斗、溫度計、氮氣吹入口之內容量 1 公升玻璃製聚合容器中，添加離子交換水 228 g、乙烯改質 PVA(PVA-18) (聚合度 1500、皂化度 98 莫耳%、乙烯改質量 5.5 莫耳%) 6 g，在 95℃ 完全溶解，接著，進行氮氣置換，邊以 200rpm 攪拌，邊升溫至 70℃ 後，添加 10% 過硫酸銨水溶液 3 g，接著以 2 小時添加由丙烯酸丁酯 120 g、甲基丙烯酸甲酯 80 g、正十二烷硫醇 1 g 混合而成之溶液。在添加上述單體之同時，以 2 小時添加另外準備之乙烯改質 PVA-18 之 10% 水溶液 60 g。在添加單體及乙烯改質 PVA 水溶液終了後，添加 10% 過硫酸銨水溶液 3 g，維持內溫 70~75℃、2 小時，聚合反應完畢後冷卻。結果，得到固體成分濃度 37.8% 之水性乳液。對所得到乳液之評價一併顯示在表 2。

(實施例 13)

將實施 1 所得到之水性乳液和相對於乳液固體成分 2% 之無水矽酸粉末(平均粒徑 $2\mu\text{m}$)，分別在 120°C 之熱風中，同時進行噴霧、乾燥，得到乳化粉末。

未見到該粉末之粉末間有結塊，而且對水之再分散性亦優良。又，將該粉末再分散所得到之乳液(固體成分濃度 50%)之皮膜強度、耐鹼性、皮膜透明性都和最初之水性乳液同樣優良。

[表 1]

乳化聚合條件										乳液評價結果													
PVA					單體					鏈轉移劑 (初期 總括)	鐵化合物 (初期 總括)	過氧化物 (連續 添加)	還原劑 (初期 總括)	聚合 溫度之 變遷 (℃)	聚合評價結果								
	DP	DH (莫耳%)	Et (莫耳%)	1,2-乙二醇 (莫耳%)	添加 方法	BAMMA	單體 添加法		聚合安定性 (g)						皮膜強度 (kg/cm2)	耐鹼性 溶出 (%)	機械安定性 (%)	粒徑 (μm)	粒徑 分布 a	皮膜透 明性			
實施例 1	PVA-1	500	88	-	1.6	初期 總括	50/50 (重量比)	初期總括	-	有	HPO	TAS	58-62	0.5	145	8	22	0.25	0.8	0.5	○		
比較例 1	PVA-1	500	88	-	1.6	初期 總括	50/50 (重量比)	連續	-	有	HPO	TAS											
比較例 2	PVA-1	500	88	-	1.6	初期 總括	50/50 (重量比)	初期總括	-	無	HPO	TAS											
實施例 2	PVA-1	500	88	-	1.6	初期 總括	50/50 (重量比)	初期總括	-	有	HPO	TAS	58-62	0.1	155	5	17	0.1	0.5	0.9	○		
比較例 3	PVA-1	500	88	-	1.6	初期 總括	50/50 (重量比)	連續	正十二烷 硫醇	有	HPO	TAS											
比較例 4	PVA-1	500	88	-	1.6	初期 總括	50/50 (重量比)	初期總括	正十二烷 硫醇	無	HPO	TAS											
實施例 3	PVA-2	1000	88	-	1.6	初期 總括	50/50 (重量比)	初期總括	正十二烷 硫醇	有	HPO	TAS	58-62	0.3	165	6	19	0.3	0.8	0.6	○		
比較例 5	PVA-2	1000	88	-	1.6	初期 總括	50/50 (重量比)	連續	正十二烷 硫醇	有	HPO	TAS											
實施例 4	PVA-3	500	80	-	1.6	初期 總括	50/50 (重量比)	初期總括	正十二烷 硫醇	有	HPO	TAS	58-62	0.1	150	7	20	0.13	0.4	0.8	○		
實施例 5	PVA-4	500	93	-	1.6	初期 總括	50/50 (重量比)	初期總括	正十二烷 硫醇	有	HPO	TAS	58-62	0.3	150	6	19	0.3	0.8	0.6	○		
實施例 6	PVA-1	500	88	-	1.6	初期 總括	50/50 (重量比)	初期總括	-	有	KPS	SHS	57-63	0.7	130	9	28	0.4	0.7	0.6	○		
實施例 7	PVA-1	500	88	-	1.6	初期 總括	25/75 (重量比)	初期總括	正十二烷 硫醇	有	HPO	TAS	58-62	0.3	150	8	22	0.22	0.5	0.8	○		
比較例 6	PVA-5	500	88	-	1.6	初期 總括	25/75 (重量比)	連續	正十二烷 硫醇	有	HPO	TAS	58-62	聚合終了後，在冷卻中凝膠化									
實施例 8	PVA-1	500	88	-	1.6	初期 總括	75/25 (重量比)	初期總括	正十二烷 硫醇	有	HPO	TAS	58-62	0.3	150	7	20	0.5	0.5	0.8	○		
實施例 9	PVA-1	500	88	-	1.6	初期 總括	50/50 (重量比)	初期總括	正十二烷 硫醇	有	HPO	TAS	58-62	0.1	155	5	17	0.13	0.5	0.7	○		
比較例 7	PVA-1	500	88	-	1.6	連續 添加	50/50 (重量比)	連續	乙醇	無	APS	-	75-85	1.2	120	15	33	2	1.2	0.08	△		
比較例 8	PVA-6	100	88	0	1.6	初期 總括	50/50 (重量比)	連續	-	無	KPS	-	65-75	1.3	80	22	40	3.2	1.4	0.05	×		
實施例 10	PVA-7	500	93	3	1.5	初期 總括	50/50 (重量比)	初期總括	正十二烷 硫醇	有	HPO	TAS	58-62	0.2	160	4	16	0.25	0.8	0.6	○		
實施例 11	PVA-8	500	88	-	2.5	初期 總括	50/50 (重量比)	初期總括	正十二烷 硫醇	有	HPO	TAS	58-62	0.05	160	5	18	0.08	0.4	0.9	○		
實施例 12	PVA-9	500	88	2	2.2	初期 總括	50/50 (重量比)	初期總括	正十二烷 硫醇	有	HPO	TAS	58-62	0.07	165	4	18	0.1	0.5	0.9	○		
比較例 9	PVA-1	500	88	-	1.6	初期 總括	醋酸乙酯	初期總括	-	有	HPO	TAS	58-62	0.05	150	70	60	0.28	0.7	0.2	△		

HPO：過氧化氫、KPS：過硫酸鉀、APS：過硫酸銨、SHS：亞硫酸氫鈉
TAS：苯甲酸鈉、BA：丙烯酸丁酯、MMA：甲基丙烯酸甲酯

[表 2]

	乳液聚合條件										乳液評價結果									
	PVA				單體		鏈轉移劑 (初期總括)	鐵化合物 (初期總括)	過氧化物 (連續添加)	還原劑 (初期總括)	聚合溫度之 變遷 (℃)	聚合安定性 (g)	皮膜強度 (kg/cm ²)	耐鹼性		機械安定性 (%)	粒徑 (μm)	粒徑分布 ^a	皮膜透明性	
	DP	DH (莫耳%)	Et (莫耳%)	添加方法	BA/MMA (重量比)	單體添加法								溶出 (%)	膨脹 (%)					
比較例 10	PVA-10	150	97.4	-	初期總括	45/55 (重量比)	連續	正十二烷 硫醇	有	第三丁基氫 過氧化物	離白粉	67-73	1.5	40	28	45	3.1	1.8	0.07	△
比較例 11	PVA-11	200	98	-	初期總括	47/53 (重量比)	初期總括	正十二烷 硫	有	第三丁基氫 過氧化物 (初期總括)	離白粉 (分次添加)	35-45	3.5	45	27	48	2.7	2.3	0.05	△
比較例 12	PVA-12	200	88	-	初期總括	47/53 (重量比)	初期總括	正十二烷 硫	有	第三丁基氫 過氧化物 (初期總括)	離白粉 (分次添加)	35-45	0.6	50	28	51	1.5	0.5	0.3	○
比較例 13	PVA-13	500	98	-	初期總括	47/53 (重量比)	初期總括	正十二烷 硫	有	第三丁基氫 過氧化物 (初期總括)	離白粉 (分次添加)	乳液聚合中凝膠化而無法得到乳液								
比較例 14	PVA-1	500	88	-	連續	2-EHA97 /MAA3	連續	-	無	第三丁基氫 過氧化物	離白粉	58-62	0.4	90	25	65	0.6	1.2	0.15	△
比較例 15	PVA-1	500	88	-	連續	BA・EA 等	連續	-	有	氫過氧化物 枯烯	離白粉	30-34	0.5	80	32	60	0.7	1.3	0.2	△
比較例 16	PVA-14/ 乳化劑	1000	96	-	連續	BA	連續	-	無	KPS	-	75-85	0.3	90	12	30	0.2	0.7	0.08	△
比較例 17	PVA-1/ 乳化劑	500	88	-	連續	BA	連續	-	無	KPS	-	75-85	0.2	80	14	33	0.2	0.5	0.1	△
比較例 18	PVA-14	200	97.4	-	初期總括	45/55 (重量比)	連續	正十二烷 硫	有	第三丁基氫 過氧化物	離白粉	67-73	2	42	27	44	3	2	0.05	△
比較例 19	PVA-15	800	97.4	-	初期總括	45/55 (重量比)	連續	正十二烷 硫	有	第三丁基氫 過氧化物	離白粉	67-73	2.3	45	25	42	3.2	2.3	0.03	△
比較例 20	PVA-16	100	88	-	初期總括	50/50 (重量比)	初期總括	-	有	HPO	TAS	58-62	0.5	40	30	52	2.9	1	0.35	○
比較例 21	PVA-13	500	98	-	初期總括	50/50 (重量比)	初期總括	-	有	HPO	TAS	乳液聚合中凝膠化而無法得到乳液								
比較例 22	PVA-17	2400	88	-	初期總括	50/50 (重量比)	初期總括	-	有	HPO	TAS	乳液聚合中凝膠化而無法得到乳液								
比較例 23	PVA-18	1500	98	5.5	連續	60/40 (重量比)	連續	正十二烷 硫	無	KPS	-	70-75	0.8	130	10	26	0.3	1.4	0.05	△

HPO：過氧化氫、KPS：過硫酸鉀、APS：過硫酸銨、SHS：亞硫酸氫鈉
BA：丙烯酸丁酯、MMA：甲基丙烯酸甲酯、2-EA：丙烯酸 2-乙基酯、MAA：甲基丙烯酸、EA：丙烯酸乙酯

(產業上之可利用性)

本發明之(甲基)丙烯酸樹脂系乳液，因為皮膜強度、皮膜透明性及機械安定性都優良、且耐鹼性優良，可以使用於建築用塗料、紙用塗布加工劑、塗布劑等廣泛領域。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係顯示藉由動態光散射法測定之乳液粒徑及散射強度結果之圖表。粗線圖其橫軸係顯示乳液之粒徑，縱軸係顯示乳液之散射強度。又，直線圖其橫係顯示乳液之粒徑，縱軸係顯示乳液之散射強度之累積值。

五、中文發明摘要：

本發明提供一種(甲基)丙烯酸樹脂系乳液，其係以皂化度 80~95 莫耳 %、聚合度 400~2000 之乙烯醇系聚合物作為分散劑、及以從丙烯酸酯系單體單元及甲基丙烯酸酯系單體單元選出至少一種單體單元所構成之聚合物作為分散質之乳液，表示乳液之粒子分布寬度[尺寸 a]為 0.3 以上，且在 20℃ 將乳液製膜所得到厚度 500 μ m 皮膜的拉伸強度為 100 kg/cm² 以上，藉此，可以得到皮膜強度、皮膜透明性及機械安定性都優良、而且耐鹼性優良之(甲基)丙烯酸樹脂系乳液。

六、英文發明摘要：

The present invention provides a (meth)acrylic resin emulsion comprising the vinyl alcohol-based polymer with 80~95 mole % of saponification value and 400~2000 of polymerization value as the dispersant, and the polymer is consisting of at least one monomer unit selected from the acrylate-based monomer unit and the methacrylate-based monomer unit, in which the particle distribution width(size a) of the emulsion is more than 0.3 and the stretch force of 500 μ m film prepared from the emulsion under 20℃ is more than 100 kg/cm². Therefore, the (meth)acrylic resin emulsion with excellent film strength, film transparence and mechanism stability and great alkali-resistance.

十、申請專利範圍：

- 1.一種(甲基)丙烯酸樹脂系乳液，係包含皂化度 80~95 莫耳 %、聚合度 400~2000 之乙烯醇系聚合物作為分散劑、及以從丙烯酸酯系單體單元及甲基丙烯酸酯系單體單元選出至少一種單體單元所構成之聚合物作為分散質之乳液，乳液之粒子分布寬度[尺寸 a]係顯示為 0.3 以上，且在 20℃、65%RH 下將乳液製膜所得到厚度 500 μ m 之皮膜的拉伸強度為 100kg/cm² 以上。
- 2.如申請專利範圍第 1 項之(甲基)丙烯酸樹脂系乳液，其中在 20℃、65%RH 以下製膜所得到厚度 500 μ m 皮膜，在 1N 的氫氧化鈉水溶液中 20℃ 下浸漬 24 小時的時候，該皮膜之溶出率為 10% 以下。
- 3.如申請專利範圍第 1 項之(甲基)丙烯酸樹脂系乳液，其中乙烯醇系聚合物為含有 1~20 莫耳 % 的分子內碳數 4 以下之 α -烯烴單元的乙烯醇系聚合物。
- 4.如申請專利範圍第 1 項之(甲基)丙烯酸樹脂系乳液，其中乙烯醇系聚合物為含有 1.9 莫耳 % 以上的 1,2-乙二醇鍵之乙烯醇系聚合物。
- 5.如申請專利範圍第 1 項之(甲基)丙烯酸樹脂系乳液，其中乙烯醇系聚合物係含有分子內碳數 4 以下之 α -烯烴單元 1~20 莫耳 %，且當 α -烯烴單元之含有量為 X 莫耳 % 時，含有 1,2-乙二醇結合 $(1.7 - X/40) \sim 4$ 莫耳 % 之乙烯醇系聚合物。
- 6.一種(甲基)丙烯酸樹脂系乳液之製造方法，其係使用皂化

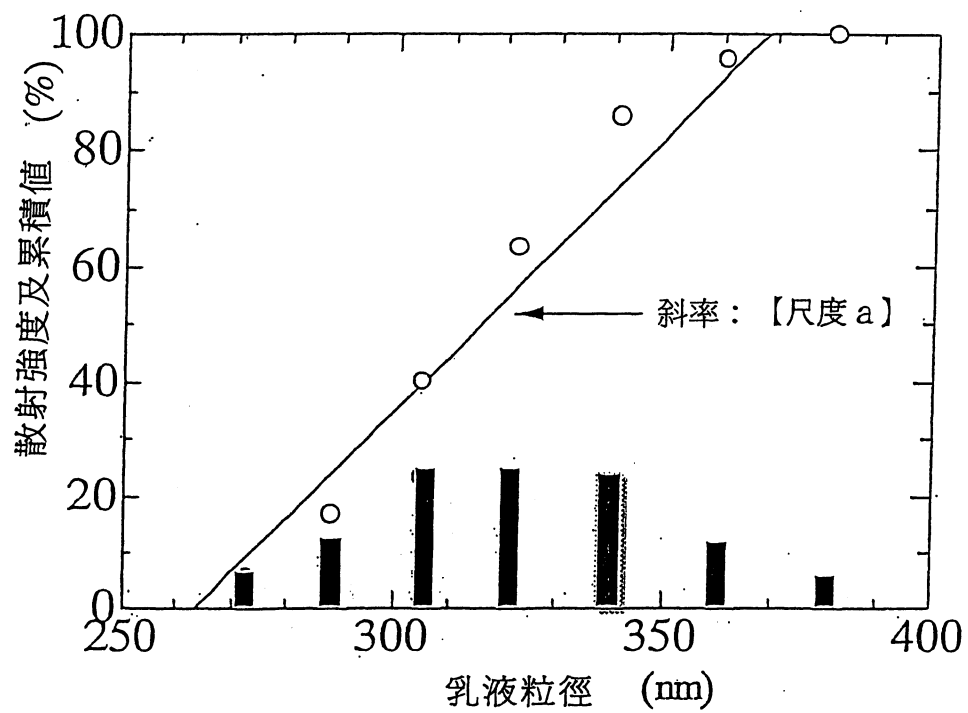
度為 80~95 莫耳%，聚合度 400~2000 之乙烯醇系聚合物為分散劑，使用由過氧化物與還原劑所構成之氧化還原系聚合引發劑，對從丙烯酸酯系單體及甲基丙烯酸酯系單體選出至少一種單體進行乳化(共)聚合時，在初期時加入(1)鐵化合物、(2)上述單體及(3)上述乙烯醇系聚合物，而在聚合系中連續或斷續地添加上述過氧化物來進行乳化(共)聚合，表示乳液粒子分布寬度[尺寸 a]為 0.3 以上，且在 20℃、65%RH 以下製膜所得到厚度 500 μ m 皮膜的拉伸強度為 100 kg/cm² 以上。

- 7.如申請專利範圍第 6 項之(甲基)丙烯酸樹脂系乳液之製造方法，其中在聚合初期對系統加入還原劑。
- 8.如申請專利範圍第 6 項之(甲基)丙烯酸樹脂系乳液之製造方法，其中過氧化物之使用量相對於單體 100 重量份為純量 0.01~1 重量份。
- 9.如申請專利範圍第 6 項之(甲基)丙烯酸樹脂系乳液之製造方法，其中還原劑係 L(+)苯甲酸及/或 L(+)苯甲酸钠。
- 10.如申請專利範圍第 6 項之(甲基)丙烯酸樹脂系乳液之製造方法，其中鐵化合物之使用量相對於全單體為 1~50 ppm。
- 11.如申請專利範圍第 6 項之(甲基)丙烯酸樹脂系乳液之製造方法，其中實質上未使用鏈轉移劑。
- 12.如申請專利範圍第 6 項之(甲基)丙烯酸樹脂系乳液之製造方法，其中實質上未使界面活性劑。
- 13.一種合成樹脂粉末，其係將申請專利範圍第 1 項之(甲基)丙烯酸樹脂系乳液乾燥而得到。

十一、圖式：

1/1

第 1 圖



七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：