

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-542451

(P2008-542451A)

(43) 公表日 平成20年11月27日 (2008. 11. 27)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO8L 29/04 (2006.01)		CO8L	29/04 A	4 J 0 0 2
CO8L 3/00 (2006.01)		CO8L	3/00	
CO8K 5/092 (2006.01)		CO8K	5/092	
CO8K 5/07 (2006.01)		CO8K	5/07	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2008-509524 (P2008-509524)	(71) 出願人	508210952 ディネア オイ DYNEA OY フィンランド国、00530 ヘルシンキ 、シルタサーレンカツ 18-20 エー
(86) (22) 出願日	平成18年5月2日 (2006. 5. 2)	(74) 代理人	100116838 弁理士 渡邊 潤三
(85) 翻訳文提出日	平成19年11月20日 (2007. 11. 20)	(72) 発明者	ピサノヴァ, エレーナ カナダ国、オンタリオ州 エル5アール 1 ビー8、ミシサガ、ユニット 3、マク ラフリン ロード 5865
(86) 国際出願番号	PCT/IB2006/001129	(72) 発明者	シュミット, ロバート カナダ国、オンタリオ州 エル5アール 1 ビー8、ミシサガ、ユニット 3、マク ラフリン ロード 5865
(87) 国際公開番号	W02006/120523		最終頁に続く
(87) 国際公開日	平成18年11月16日 (2006. 11. 16)		
(31) 優先権主張番号	60/678, 229		
(32) 優先日	平成17年5月6日 (2005. 5. 6)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 ホルムアルデヒドを含まないポリビニルアルコール系硬化性水性組成物

(57) 【要約】

ポリビニルアルコール、多官能性架橋剤、及び場合により触媒を含む非ホルムアルデヒド系硬化性水性組成物が提供される。本発明の組成物は、ガラス繊維断熱材などの不織製品用のバインダーとして使用できる。本発明の組成物を用いた不織製品は、本発明の非ホルムアルデヒド系硬化性水性組成物を、不織成分と接触させ、得られた混合物を硬化させることにより、硬質熱硬化ポリマーを形成させることを包含する方法によって製造することができる。上記の不織製品は、優れた強度と耐水性を有する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(a) ポリビニルアルコールと、デンプン、変性デンプン及び糖よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種とを含んでなる水酸基含有ポリマー、

(b) 非重合性ポリ酸及びその塩、無水物、及び非重合性ポリアルデヒドよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の多官能性架橋剤、及び場合により、

(c) 触媒

を混合することにより得られる硬化性水性組成物であって、

該成分(a)の該成分(b)に対する重量比が、 $95/5 \sim 約 35/65$ であり、

pH が、 1.25 以上

であることを特徴とする硬化性水性組成物。

10

【請求項 2】

pH が、 $約 2.5 \sim 約 6.5$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の硬化性水性組成物。

【請求項 3】

該多官能性架橋剤が、非重合性ポリ酸及びその塩、及び無水物よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種である場合、該硬化性水性組成物の pH が、 $3.0 \sim 4.0$ の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載の硬化性水性組成物。

【請求項 4】

該ポリビニルアルコールの数平均分子量が、 $7,000$ を超すことを特徴とする請求項 1 に記載の硬化性水性組成物。

20

【請求項 5】

該ポリビニルアルコールの数平均分子量が、 $12,000 \sim 85,000$ の範囲であることを特徴とする請求項 4 に記載の硬化性水性組成物。

【請求項 6】

該ポリビニルアルコールの数平均分子量が、 $13,000 \sim 45,000$ の範囲であることを特徴とする請求項 4 に記載の硬化性水性組成物。

【請求項 7】

不揮発成分含量が、 30 重量 % を超すことを特徴とする請求項 1 に記載の硬化性水性組成物。

30

【請求項 8】

不揮発成分含量が、 $32 \sim 43$ 重量 % であることを特徴とする請求項 1 に記載の硬化性水性組成物。

【請求項 9】

該水酸基含有ポリマーが、ポリビニルアルコールとデンプンとを含んでなることを特徴とする請求項 1 に記載の硬化性水性組成物。

【請求項 10】

該ポリビニルアルコールが、ポリビニルアセテート又はエテノール/ビニルアセテート共重合体を、 $70 \sim 99$ モル % 加水分解して得られたものであることを特徴とする請求項 19 に記載の硬化性水性組成物。

40

【請求項 11】

4% 水溶液中、 20°C で測定した、該水酸基含有ポリマーの粘度が、 10 cps 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の硬化性水性組成物。

【請求項 12】

該多官能性架橋剤が、末端封止された非重合性ポリアルデヒドであることを特徴とする請求項 1 に記載の硬化性水性組成物。

【請求項 13】

該非重合性ポリアルデヒドが、尿素、エチレン尿素、ソルビトール及びエチレングリコールよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の末端封止剤によって封止されていることを特徴とする請求項 12 に記載の硬化性水性組成物。

50

【請求項 14】

不織繊維を、バインダーとしてのクレーム 1 に記載の硬化性水性組成物と混合して混合物を得る工程、及び得られた混合物を硬化させる工程を包含する方法により得られる、硬化したバインダー中に不織繊維が含まれてなる硬化組成物。

【請求項 15】

該混合物を硬化させる前に、該硬化性水性組成物を水で希釈することにより、該組成物の不揮発成分含量を 5 重量%にする工程を更に包含する方法によって得られることを特徴とする請求項 14 に記載の硬化組成物。

【請求項 16】

該不織繊維が、ガラス繊維であることを特徴とする請求項 14 に記載の硬化組成物。

10

【請求項 17】

(a) ポリビニルアルコールと、デンプン、変性デンプン及び糖よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種とを含んでなる水酸基含有ポリマー、

(b) 非重合性ポリ酸及びその塩、無水物、及び非重合性ポリアルデヒドよりなる群から選ばれる少なくとも一種の多官能性架橋剤、及び場合により、

(c) 触媒

を混合することを包含する、硬化性水性組成物の製造方法であって、

但し、該硬化性水性組成物の pH が、1.25 未満の場合には、塩基を加えることにより、pH を 1.25 以上に上昇させ、

該成分(a)の該成分(b)に対する重量比が、95/5 ~ 約 35/65 である、
ことを特徴とする方法。

20

【請求項 18】

該多官能性架橋剤が、末端封止された非重合性ポリアルデヒド又は無水物であることを特徴とする請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

該ポリビニルアルコールの数平均分子量が、7,000 を超すことを特徴とする請求項 17 に記載の方法。

【請求項 20】

該多官能性架橋剤が、非重合性ポリ酸及びその塩、及び無水物よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種であって、該組成物に塩基を添加することにより、組成物の pH を 3.0 ~ 4.0 に調節することを更に包含することを特徴とする請求項 17 に記載の方法。

30

【請求項 21】

(a) ポリビニルアルコールと、デンプン、変性デンプン及び糖よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種とを含んでなる水酸基含有ポリマー、

(b) 非重合性ポリ酸及びその塩、無水物、及び非重合性ポリアルデヒドよりなる群から選ばれる少なくとも一種の多官能性架橋剤、及び場合により、

(c) 触媒、

を混合することにより硬化性水性組成物を得る工程、

但し、該硬化性水性組成物の pH が、1.25 未満の場合には、塩基を加えることにより、pH を 1.25 以上に上昇させ、

40

得られた硬化性水性組成物を不織繊維と混合して混合物を得る工程、及び

得られた混合物を、130 ~ 250 で加熱して、混合物を硬化させる工程
を包含する不織材料の製造方法であって、

該成分(a)の該成分(b)に対する重量比が、95/5 ~ 約 35/65 である、
ことを特徴とする方法。

【請求項 22】

加熱工程の前に、該硬化性水性組成物を水で希釈することにより、硬化性水性組成物の含水率を 95 重量%にする工程を更に包含することを特徴とする請求項 21 に記載の方法。

【請求項 23】

50

該不織纖維が、ガラス纖維であることを特徴とする請求項 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 4】

該多官能性架橋剤が、非重合性ポリ酸及びその塩、及び無水物よりなる群から選ばれ、塩基を添加することにより pH を 3 . 0 ~ 4 . 0 に調節することを特徴とする請求項 2 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ホルムアルデヒドを含まない熱硬化性自己架橋性樹脂組成物、該樹脂組成物の製造方法、並びに該樹脂組成物の不織布製造用バインダーとしての用途に関するものである

10

【背景技術】

【0002】

フェノール - ホルムアルデヒド (PF)、メラミン - ホルムアルデヒド (MF) 及び尿素 - ホルムアルデヒド (UF) 等のホルムアルデヒド系樹脂組成物は、様々な産業分野 (例えば、ガラス纖維断熱、樹脂含浸紙、ろ過媒体及び屋根材等) において、不織布製造用バインダーとして広く用いられている。これらのホルムアルデヒド系樹脂組成物は、安価、低粘度であり、且つ硬化により硬質ポリマーを形成することができるため、優れた物性を有する製品を提供できる。

【0003】

20

ガラス纖維断熱製品は、共有結合により架橋されたバインダー樹脂により、複数のガラス纖維同士が結合されてなる製品である。ガラス纖維断熱製品の製造においては、通常、溶融ガラス流を紡糸機に引き出し、紡糸機において、遠心力によって細い纖維状に紡出させる。このようにして得られた纖維は、形成チャンパーに引き込み、そこで水性バインダーをスプレー塗布し、移送用コンベヤ上にマット状に堆積させる。その後、移送用コンベヤ上のマット状のガラス纖維は硬化炉に導入され、そこでマットに空気を送りつつ加熱し、それによりバインダーを硬化させ、ガラス纖維同士を強固に結合させる。

【0004】

PF樹脂組成物は、典型的には尿素で増量し、ガラス纖維断熱産業においては広く使用されている。

30

【0005】

PF樹脂組成物は、不織ろ過媒体用のバインダーとしても使用されている。そのようなろ過製品は、典型的には湿式法により製造される。湿式法においては、ガラスやセルローズ等の纖維を水性バインダースラリー中に分散させる。その後、纖維はバインダースラリーから、フォードリニア機などの中の通常のスクリーン又はワイヤー上にマット状に堆積させる。このマット状の堆積物は、フェノール樹脂などのバインダー樹脂も含む。

【0006】

MF樹脂組成物は、オーバーレイ紙積層体の製造に使用される。オーバーレイ紙積層体は、一般には、紙や織物などの多孔性基板に MF 樹脂組成物を含浸させて、乾燥させて得られる乾燥樹脂含浸基板を、他の層と共に、通常は加熱しながらプレスすることにより製造される。

40

【0007】

屋根加工産業において使用されるガラス纖維マットは、湿潤ガラス纖維マットに、UF系バインダーを塗布し、上記バインダーを加熱下で乾燥・硬化させることにより製造される。

【0008】

PF、MF及びUF樹脂組成物の重大な欠点は、これらが生態学的理由から望ましくない遊離ホルムアルデヒドを高濃度で含有していることである。これらの樹脂組成物の硬化反応中に、ホルムアルデヒドは、バインダーから揮発して周囲環境に飛散する。PF樹脂組成物に、尿素を添加することにより、ホルムアルデヒド放出を低減することができるが、同時に

50

、アンモニア放出と所謂「青煙」が劇的に増えてしまう。従って、硬化の際にホルムアルデヒドを放出しない不織布製造用バインダーの開発が依然として望まれている。

【 0 0 0 9 】

不織製品製造用のバインダーとして用いる非ホルムアルデヒド系組成物は、多数開発されてきた。

【 0 0 1 0 】

米国特許第4,076,917号公報は、 - ヒドロキシアルキルアミドを用いて、ポリアクリル酸などのポリカルボキシポリマーを硬化させる技術が開示されている。しかし、この技術においては、系の粘度が高くなりすぎ、繊維状ガラス用バインダーとしては使用できない。

10

【 0 0 1 1 】

米国特許5,143,582号公報には、アンモニアで中和されたポリカルボン酸（モノマー又はポリマー）及び - ヒドロキシアルキルアミドを含有するバインダー組成物を使用した耐熱性不織材料が開示されている。しかし、このバインダー組成物は、硬化の際にアンモニアを放出すると考えられるが、アンモニア排出に関する規制は、近年ますます厳しくなっている。

【 0 0 1 2 】

米国特許6,221,973号公報及び米国特許第6,331,350号公報には、ポリアクリル酸などのポリ酸、及び分子量約1,000未満のポリオール（例えば、グリセロール、トリエタノールアミン、ソルビトール又はエチレングリコールなど）を含むガラス繊維用非ホルムアルデヒド系バインダー組成物が記載されている。このバインダー組成物においては、組成物の硬化を促進するための触媒が使用されている。

20

【 0 0 1 3 】

米国特許第5,932,689号には、(a)少なくとも2つのカルボン酸基、無水物基又はこれらの塩を含むポリ酸、(b)ポリオール又はポリアミンなどの活性水素含有化合物、及び(c)シアナミド、ジシアナミド又はシアノグアニジンを含有するガラス繊維断熱用の硬化性水性組成物が記載されている。ここで好適に使用される硬化促進剤は、リンやフルオロホウ酸塩などである。

【 0 0 1 4 】

WO03/104284には、実質的に無制限に水希釈又は水分散することができる、エポキシドと多官能性架橋剤（ポリアミドアミンポリマーなど）との混合物を含むエポキシド型非ホルムアルデヒド系断熱バインダーが記載されている。

30

【 0 0 1 5 】

上記のようなバインダー組成物が知られているにもかかわらず、紙含浸のみならずガラス繊維断熱、屋根加工及びる過媒体用のバインダーとして使用するのに適する新規な非ホルムアルデヒド系水性組成物開発の必要性は高まるばかりである。

【 0 0 1 6 】

上記したような従来のバインダー組成物の欠点と制約としては、高コスト、高粘度、製造ラインにおける金属部品腐食の原因となる低pH、及び高い硬化温度などがある。従って、低コストで且つ硬化エネルギー要件がフェノール - ホルムアルデヒド系樹脂組成物と同等である非ホルムアルデヒド系バインダーの開発が望まれていた。

40

【 0 0 1 7 】

ポリビニルアルコール（PVOH）は、その優れた物性により、様々な用途を有することで知られている水溶性ポリマーである。PVOHは、高い引張強度、優れた可撓性、良好な耐水性そして際立った結合能を有するポリマーである（Finch, C.A., Ed., "Polyvinyl Alcohol: Properties and Applications", John Wiley & Sons, 1973, pp. 227-230）。そのような優れた物性のため、PVOHは、紙加工産業において、紙の表面又は内部用のサイジング剤として、また紙に耐水性を付与するために使用されてきた。PVOH系水性組成物もまた、被覆液として使用されてきた。しかし、PVOHやそれを含む組成物は、一般に粘度が高すぎて、ガラス繊維用バインダーとしては使用できなかった。

50

【 0 0 1 8 】

米国特許願第2003-0008586号には、合板の製造に使用する低バインダー不織繊維マットに利用できる非ホルムアルデヒド系バインダー液としてPVOHを使用することが開示されている。このバインダー液は、木材に対して高い結合強度を示し、良好な貯蔵安定性を有している。また、バインダーは5%の濃度で使用されている。

【 0 0 1 9 】

米国特許第6,444,750号公報には、ポリマー基材用の硬化性水性PVOH系コーティング液が記載されている。この特許文献においては、乳酸、マレイン酸及びクエン酸などの有機酸が、架橋促進剤として使用されている。また、上記コーティング液のpHは、3.5以下であり、それによりコーティング液乾燥によりPVOHは実質的に100%硬化する。上記のコーティング液は、優れた粘度安定性を有している。しかし、この特許文献においては、ホルムアルデヒド含有架橋剤が使用されている。

10

【 0 0 2 0 】

米国特許第6,379,499号公報には、PVOH、多官能性アルデヒド及び触媒を含む、紙処理用の水性組成物が記載されている。この特許文献においては、架橋剤として、グルタルアルデヒド及びグルオキサールが、PVOHの重量に対して約50～約800重量%の濃度で使用されている。また、上記の紙処理用水性組成物は、PVOHを1%含んでいる。この組成物を紙に塗布し、100及び200で0.5～5分加熱することにより硬化させた際に、上記の紙は、引張強度と折り畳み耐性が向上していた。

20

【 0 0 2 1 】

米国特許第5,354,803号公報には、低分子量又は超低分子量PVOH(12～35%)と、ビニル及びノ又はアクリルモノマー(65～88%)とのグラフト共重合体を含む不織布製造用バインダー組成物が記載されている。この特許文献において、上記のバインダー組成物は、ラテックス(エマルジョン)として、不織ポリエステル屋根用マットに塗布される。このバインダー組成物を149～154で3～5分加熱することにより硬化させたところ、得られた不織製品は、高い温度耐性、引張強度及び耐破断性を示した。

【 0 0 2 2 】

米国特許第6,884,849号公報(以下、「'849特許」と称す)には、低分子量ポリカルボン酸及び分子量7,000未満のPVOHなどの低分子量ポリアルコールを含んでなるポリアルコール系バインダー組成物が記載されている。'849特許には、上記のバインダー組成物は、次亜リン酸ナトリウムなどの、少なくとも1種の硬化触媒又は促進剤を含むことが好ましいと記載されている。この文献に記載されているバインダー組成物は、優れた硬化速度を示し、最終的な不織製品の回収率も高い。しかし、低濃度(10～30%)、製造ラインの腐蝕の原因となる高い酸性度、及び最終製品の硬化強度の問題により、このバインダー組成物の断熱製品製造における使用実用化は制限されてしまう。

30

【 0 0 2 3 】

様々なPVOH系硬化性組成物が、上記した従来技術文献や他の従来技術文献に開示されているが、それらを用いた不織布製造用バインダーの開発には制限があった。従来技術の組成物の多くは、ホルムアルデヒド系の架橋剤を使用しているという問題があった。N-メチロールアクリルアミドなどのホルムアルデヒド系以外の架橋剤は、組成物硬化中にホルムアルデヒドを放出するという問題があった。更に、従来技術の組成物は、通常、1～5%のPVOHを含有する希釈バインダーとして使用されるという問題もあった。これは、PVOH水溶液の粘度が高いことによるものである。

40

【 0 0 2 4 】

以上のように、非ホルムアルデヒド系架橋剤によって硬化させることができる新規な不織布用PVOH系バインダー組成物の開発が望まれている。また、そのようなPVOH系バインダー組成物は、不揮発成分含量が高く(組成物の重量に対して25～40重量%)、同時に安定で無制限に水希釈が可能であることが望ましい。

【 0 0 2 5 】

発明の概要

50

本発明は、(a)水酸基含有ポリマー、(b)非重合性ポリ酸及びその塩、無水物、及び非重合性ポリアルデヒドよりなる群から選ばれる少なくとも１種の多官能性架橋剤、及び場合により、(c)触媒を含む硬化性水性組成物であって、該成分(a)の該成分(b)に対する重量比が、 $95/5 \sim 約35/65$ であり、pHが、 1.25 以上であることを特徴とする硬化性水性組成物に関する。

【0026】

また、本発明は、(a)水酸基含有ポリマー、(b)非重合性ポリ酸及びその塩、無水物、及び非重合性ポリアルデヒドよりなる群から選ばれる少なくとも一種の多官能性架橋剤、及び場合により、(c)触媒を混合することを包含する、硬化性水性組成物の製造方法であって、該成分(a)の該成分(b)に対する重量比が、 $95/5 \sim 約35/65$ であり、該硬化性水性組成物のpHが、 1.25 未満の場合には、塩基を加えることにより、pHを 1.25 以上に上昇させる、ことを特徴とする方法にも関する。

10

【0027】

更に、本発明は、不織繊維を、バインダーとしての該硬化性水性組成物と混合して混合物を得る工程、及び得られた混合物を硬化させる工程を包含する方法により得られる、硬化したバインダー中に不織繊維が含まれてなる硬化組成物にも関する。

【0028】

更に、本発明は、該硬化性水性組成物を不織繊維と混合し、得られた混合物を、 $130 \sim 230$ で加熱して硬化させることを包含する不織材料の製造方法にも関する。

20

【0029】

本発明の更なる利用可能性の範囲は、以下の詳細な説明及び具体例の記載から明らかになる。但し、該詳細な説明から当業者には明らかなように、本発明の精神及び範囲を逸脱することなく様々な変更や改変が可能であり、該詳細な説明及び具体例は、本発明の好ましい態様を示すが、それらは本発明を限定するものではない。

【0030】

発明の詳細な説明

本発明の１つの態様によれば、(a)水酸基含有ポリマー、(b)非重合性ポリ酸及びその塩、無水物、及び非重合性ポリアルデヒドよりなる群から選ばれる少なくとも１種の多官能性架橋剤、及び場合により、(c)触媒を含む硬化性水性組成物であって、該成分(a)の該成分(b)に対する重量比(a)/(b)が、 $95/5 \sim 約35/65$ であり、pHが、 1.25 以上であることを特徴とする硬化性水性組成物が提供される。重量比(a)/(b)は、 $80/20 \sim 45/55$ であることが好ましく、 $65/35 \sim 50/50$ であることが最も好ましい。

30

【0031】

本発明のホルムアルデヒドを含まない硬化性水性組成物は、塩基により中和されていてもよい。特に、本発明の組成物のpHは、窒素含有塩基、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムよりなる群から選ばれる少なくとも１種の塩基により調節することができる。これらの塩基の内、窒素含有塩基を使用することが好ましく、窒素含有塩基として、水酸化アンモニウム又はトリエタノールアミンを使用することが特に好ましい。本発明の硬化性水性組成物のpHは、 6.0 以下であることが好ましく、 $2.5 \sim 6.5$ であることがより好ましく、 $3.5 \sim 5.0$ であることが更に好ましい。また、本発明においては、硬化性水性組成物のpHは、多官能性架橋剤の種類に応じてpHを適宜調節することが最も好ましい。例えば、多官能性架橋剤が、非重合性ポリ酸及びその塩、及び無水物から選ばれる少なくとも１種である場合、硬化性水性組成物のpHは、 $3.0 \sim 4.0$ であり、多官能性架橋剤が、非重合性ポリアルデヒドの場合、硬化性水性組成物のpHは、 4.0 を超えて 6.5 以下である。

40

【0032】

本発明において、水酸基含有ポリマー(a)は、ポリビニルアルコール(PVOH)(a')を含む。また、水酸基含有ポリマー(a)は、ポリビニルアルコール(PVOH)(a')とデンプン、変性デンプン及び糖よりなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物(a'')との

50

混合物であってもよく、PVOH (a')とデンプン (a'')との混合物であることが好ましい。ここで、PVOH (a')の化合物(a'')に対する重量比は、好ましくは1/0.001 ~ 1/50であり、より好ましくは1/0.1 ~ 1/5である。

【0033】

上記のデンプンとしては、ジャカイモ、米、タピオカ、トウモロコシ、エンドウ、ライ麦、及びオート麦由来のデンプンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の天然又は粒状デンプンを使用することができる。また、上記のようなデンプンの加水分解物（例えば、デキストリン）などの変性デンプンを用いても良い。

【0034】

驚くべきことに、本発明者らは、ポリ酸及びその塩並びに無水物は、高粘度PVOH水溶液中に溶解し、該水溶液の粘度を低下させ且つ不揮発成分含量を高めることを見出した。本発明においては、該硬化性水性組成物は、濃縮された形で得ることもできる（そのような濃縮された形の組成物を、以後「濃縮樹脂」と称す）。濃縮樹脂は、通常、これを塗布した箇所において繊維と混合し、希釈した後に硬化させる。濃縮樹脂と希釈樹脂は、纏めて「硬化性水性組成物」と総称する。

【0035】

本発明の他の1つの態様においては、該硬化性水性組成物（バインダー）を繊維と混合し、得られた混合物を、130 ~ 230 で加熱して硬化させることを包含する不織材料の製造方法が提供される。上記の希釈樹脂は、硬化の直前において、不揮発成分含量が1重量%を超すことが好ましく、2 ~ 12重量%であることがより好ましく、3 ~ 6重量%

【0036】

上記の濃縮樹脂（バインダー）は、実質的に無制限に水希釈することが可能であり、これと不織繊維材料との混合は、噴霧や含浸など当業界で通常用いられる方法で行うことができる。得られたバインダーと不織繊維材料との混合物は、乾燥し、加熱炉において、通常130 ~ 250 で加熱することにより、硬質熱硬化ポリマーを形成する。具体的には、まず、バインダーを不織繊維に対して過剰量塗布する。しかし、バインダー硬化後は、最終的な製品中の硬化ポリマー含量は、不織繊維と硬化ポリマーの合計重量に対して、10重量%以下であることが好ましく、2 ~ 8重量%であることがより好ましい。なお、バインダー塗布の前に、不織繊維の表面を、接着促進剤などで前処理してもよいが、これはコストの観点からは好ましくない。

【0037】

本発明においては、PVOHは、高い不揮発成分含量を有する濃縮樹脂を得ることを可能にするために選択された。不揮発成分含量が高いと、組成物の体積を低減することができるため、不揮発成分含量を高めることは、運搬や貯蔵のためのコスト削減の観点から重要である。また、4%水溶液中、20 で測定した、PVOHの粘度が、10 cps以下であることが好ましく、3.8 ~ 10.0 cpsであることがより好ましく、2.5 ~ 7.0 cpsであることが更に好ましく、2.5 ~ 5.0 cpsであることが特に好ましい。PVOHの数平均分子量（光散乱により測定）は、7,000を超すことが好ましく、12,000 ~ 85,000であることがより好ましく、13,000 ~ 45,000であることが最も好ましい。また、PVOHの重量平均分子量（光散乱により測定）は、85,000以下であることが好ましく、7,000 ~ 55,000であることがより好ましく、13,000 ~ 23,000であることが最も好ましい。

【0038】

PVOHの製造方法に関しては特に制限はなく、当業界で知られている従来の方法で製造することができる。本発明においては、PVOHは、多官能性架橋剤(b)との反応の前には、変性反応（例えば、ビニル又はアクリルモノマーとのフリーラジカル共重合）に付さないほうが良い。本発明においては、PVOHは、ポリビニルアセテート又はエテノール/ビニルアセテート共重合体の部分加水分解物である。98モル%以上が加水分解した完全加水分解型のPVOHを用いると、最終的な製品の引張強度を向上させることができ

るが、その水溶液の粘度が高くなってしまふ。従って、PVOHは、70～99モル%加水分解物であることが好ましく、80～90%加水分解物であることがより好ましい。

【0039】

本発明において、PVOH用の架橋剤として使用されるポリ酸は、PVOHのアルコール部分と反応する酸性官能基を少なくとも2個有する酸である。ポリ酸としては、非重合性ポリ酸を用いることが好ましい。非重合性ポリ酸としては、例えば、マレイン酸、コハク酸、クエン酸、フタル酸、グルタル酸、リンゴ酸及びこれらの塩などから選ばれる少なくとも1種を使用することができる。

【0040】

本発明において、PVOH用の架橋剤として使用される無水物は、非重合性ポリ酸の無水物である。そのような無水物としては、例えば、無水マレイン酸、無水コハク酸及び無水フタル酸などから選ばれる少なくとも1種を使用することができる。しかし、無水物は、本発明の組成物のpHを、許容範囲を下回るレベルまで下げてしまう傾向があり、そのような場合には、塩基によって組成物を中和する追加工程が必要になる。この観点からは、無水物の使用は好ましくない。従って、本発明においては、PVOHは、無水物を使用せずに架橋されていることが好ましい。

10

【0041】

本発明において、PVOH用の架橋剤として使用される非重合性ポリアルデヒドは、PVOHのアルコール部分と反応するアルデヒド基を少なくとも2個有する。そのような非重合性ポリアルデヒドとしては、グリオキサール及びグルタルアルデヒドよりなる群から選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。ポリアルデヒドは、活性が高いため、PVOHの有効な架橋剤である。しかし、そのような高い活性のためにPVOH系バインダーの安定性が低下したり、硬化前に、ポリアルデヒドがバインダー組成物の他の成分と反応してしまうという問題が発生する恐れがある。そのような望ましくない問題を回避するために、ポリアルデヒドを本発明の組成物の他の成分と混合する前に、ポリアルデヒドのアルデヒド基の大部分又は全てを封止剤と反応させて封止することができる。この封止剤によるアルデヒド基の封止に関しては、米国特許第4,695,606号公報、4,625,029号公報及び4,656,296号公報に記載されており、これらの公報に参照することにより、その内容全体を本明細書に組み込むものとする。封止剤は、乾燥前にポリアルデヒドが他の成分と反応することを阻害する。本発明の方法においては、ある程度まで（組成物の重量に対して約3重量%まで）の遊離アルデヒド基（即ち、封止されていないアルデヒド基）が存在していても支障はないが、実質的に全てのアルデヒド基を封止することが好ましい。

20

30

【0042】

本発明において好適に使用できる封止剤の例としては、尿素、置換尿素（例えば、ジメチル尿素）、種々の環状尿素、カルバメート（例えば、イソプロピルカルバメート又はメチルカルバメート）、グリコール、ポリオール（例えば、水酸基を3個以上有するポリオール）、ポリ（N-1',2'-ジヒドロキシエチル-エチレン尿素）などの非アルキル化又は部分アルキル化グリオキサール由来グリコール重合体、及びこれらの混合物などが挙げられる。これらの内、生成する封止されたグリオキサールが非常に安定で組成物の貯蔵寿命が長くなるため、尿素又は環状尿素を使用することが好ましい。

40

【0043】

環状尿素の典型的な例としては、以下のものが挙げられるが、本発明において使用する環状尿素はこれらに限定されるものではない：エチレン尿素、プロピレン尿素、ウロン（uron）、テトラヒドロ-5-(2-ヒドロキシエチル)-1,3,5-トリアジン-2-オン、4,5-ジヒドロキシ-2-イミダゾリドン、4,5-ジメトキシ-2-イミダゾリドン、4-メチルエチレン尿素、4-エチルエチレン尿素、4-ヒドロキシエチルエチレン尿素、4,5-ジメチルエチレン尿素、4-ヒドロキシ-5-メチルプロピレン尿素、4-メトキシ-5-メチルプロピレン尿素、4-ヒドロキシ-5,5-ジメチルプロピレン尿素、4-メトキシ-5,5-ジメチルプロピレン尿素、テトラヒドロ-5-(エチル)-1,3,5-トリアジン-2-オン、テトラヒドロ-5-(プロピル)-1,3,

50

5 - トリアジン - 2 - オン、テトラヒドロ - 5 (ブチル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - オン、ジヒドロ - 5 - メチル - 2 (1 H , 3 H) ピリミジドン、ジヒドロ - 5 , 5 - ジメチル - 2 (1 H) ピリミジドン、テトラヒドロ - 4 , 5 - メチル - 2 (1 H) ピリミジドン、テトラヒドロ - 4 - (2 - ヒドロキシエチル) - 5 , 5 - ジメチル - 2 (1 H) ピリミジドン、及びこれらの混合物。

【 0 0 4 4 】

上記のポリオールとしては、様々な化合物が使用できる。以下にポリオールの例を挙げるが、本願において使用するポリオールはこれらに限定されるものではない：エチレングリコール (2 , 3 - ジヒドロキシジオキサンを生成する)、ジエチレングリコール、及びジアルキレングリコール (オリゴマー状縮合物を生成する) (例えば、1 , 2 - プロピレングリコール、1 , 3 - プロピレングリコール、1 , 2 - ブチレングリコール、1 , 3 - ブチレングリコール、1 , 4 - ブチレングリコール、式： $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ (n は、1 ~ 約 50) で表されるポリエチレングリコール、及びこれらの混合物)。好適なポリオール (水酸基を 3 個以上有するポリオール) の他の例としては、ポリ (N - 1' , 2' - ジヒドロキシエチル - エチレン尿素) などの非アルキル化又は部分アルキル化グリオキサル由来グリコール重合体、デキストラン、グリセリルモノステアレート、アスコルビン酸、エリスロビン酸、ソルビン酸、パルミチン酸アスコルビル、アスコルビン酸カルシウム、ソルビン酸カルシウム、ソルビン酸カリウム、アスコルビン酸ナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、食用油脂又は食用油脂を形成する酸のモノグリセリド、イノシトール、酒石酸ナトリウム、酒石酸ナトリウムカリウム、グリセロールモノカプレート、クエン酸ソルボースモノグリセリド、 α - D - メチルグルコシド、ソルビトール及びデキストロースのみならずグリセリン (2 , 3 - ジヒドロキシ - 5 - ヒドロキシメチルジオキサンを生成する)、及びこれらの混合物。

【 0 0 4 5 】

本発明のホルムアルデヒドを含まない硬化性水性組成物は、硬化促進剤 (触媒) を含んでも良い。本発明において使用される触媒は、塩化亜鉛、硝酸亜鉛、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、塩化マグネシウム、酢酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、次亜リン酸ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、及びこれらの混合物から選択される。

【 0 0 4 6 】

本発明においては、硬化性水性組成物の粘度を低減して特定の工業用途に最適化することができる。組成物の粘度低減は、低分子量の増量剤 (extenders) 及び / 又は粘度調整剤の添加により行うことができ、これにより組成物の加工性を向上させることができる。上記の増量剤としては、公知のものを使用することができるが、尿素、エチレン尿素又はこれらの混合物を、PVOH 100 重量部に対して、5 ~ 100 重量部使用することが好ましく、20 ~ 70 重量部使用することがより好ましく、35 ~ 50 重量部使用することが最も好ましい。粘度調整剤に関しては、硬化性水性組成物に対して相溶性を有するものであれば公知のものを使用することができるが、低分子量ポリオールを使用することが好ましい。低分子量ポリオールとしては、グルコース、スクロース、ソルビトール、エチレングリコール、ジエタノールアミン、及びトリエタノールアミンなどよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種を使用することができる。粘度調整剤は、PVOH 100 重量部に対して、35 ~ 80 重量部使用することが好ましく、45 ~ 65 重量部使用することが最も好ましい。

【 0 0 4 7 】

本発明の硬化性水性組成物は、上記以外の他の成分を含有していても良い。他の成分の例としては、乳化剤、可塑剤、消泡剤、殺生物剤、抗真菌剤 (殺菌剤及び防カビ剤など)、接着促進剤、染料、ワックス、酸化防止剤、腐食防止剤、及びこれらの混合物が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

また、本発明の硬化性水性組成物は、成分の均一な混合を促進するために、水以外の溶

10

20

30

40

50

媒を含んでいても良い。

【0049】

本発明において、PVOHと架橋剤の混合方法は、生成する不揮発成分の濃度に影響を与える場合がある。PVOHと架橋剤の混合方法の1つの例としては、PVOHの溶液と、架橋剤の溶液とを別々に調製しておき、これらの溶液を混合する方法が挙げられる。しかし、本発明においては、まず、PVOHの溶液を調製し、得られたPVOHの溶液に、直接、架橋剤を添加する方法が好ましい。この好ましい方法によると、驚くべきことに、生成する不揮発成分の濃度を上げることのみならず、組成物の粘度を改善することができる。例えば、架橋剤として無水マレイン酸をPVOH溶液に添加した場合、溶解する固体の無水マレイン酸が、驚くべきことに、固形分濃度を上昇させると同時に組成物の粘度を

10

【0050】

本発明において、硬化性水性組成物は、不揮発成分含量が、25重量%を超す濃縮溶液であっても良い。不揮発成分含量は、濃縮された組成物の重量に対して、30重量%を超すことが好ましく、32~43重量%であることがより好ましい。この濃縮樹脂組成物は、透明な溶液である。

【0051】

本発明の硬化性水性組成物をバインダーとして繊維に塗布する場合、バインダーの適切な濃度は繊維の種類により異なる。本発明の硬化性水性組成物を繊維に塗布する場合には、組成物の不揮発成分含量を、バインダーとしての組成物の重量に対して、1重量%以上、好ましくは2~12重量%、最も好ましくは3~6重量%とする。この場合も、バインダーとしての組成物は透明な溶液である。

20

【0052】

本発明の硬化性水性組成物が、濃縮された樹脂組成物である場合、30重量%水溶液において20で測定した粘度が、1,000cp未満であり、750cp未満であることが好ましい。上記したように、濃縮された本発明の組成物は、貯蔵及び使用場所への運搬の観点から有利である。濃縮された本発明の組成物は、繊維に塗布する直前に、水(場合によっては、水に他の添加剤を加えて)で希釈することにより、バインダーとして使用可能な状態にする。上記の濃縮された樹脂組成物の粘度は、500cp未満であることが最も好ましい。

30

【0053】

本発明においては、硬化(架橋)反応は、触媒の存在下で行っても良いが、硬化(架橋)反応は、触媒不存在下で行うことが好ましい。PVOHと多官能性架橋剤は、自己架橋させることができ、それにより硬質熱硬化ポリマーを形成する。この硬化反応の反応条件に関しては、通常、130~250で3~10分間行い、130~220で3~10分間行うことが好ましく、150~210で3~7分間行うことが最も好ましい。

【0054】

架橋の程度は、硬化性組成物の硬化の程度と相関関係があり、後述する保持率(%)によって評価する。この保持率が高いほど、架橋度が高いことを意味する。

【0055】

本発明の硬化性水性組成物を用いて、公知の様々な方法により、不織製品を製造することができる。公知の方法においては、通常、ゆるく纏めた繊維の集合体にバインダー溶液を含浸させてマットを形成する。繊維としては、セルロース、ウール及びジュートなどの天然繊維、ポリエステル、アクリル、ナイロン、ポリアミド、セラミック及びガラス繊維などの合成繊維を、単独又は組み合わせて用いることができる。得られた不織製品は、紙含浸、建築物の断熱、屋根加工用のガラス繊維マット、及び不織ろ過材料などに用いることができる。

40

【0056】

一般的に、長さが約1/4~3インチで、直径が約3~20μの繊維は、湿式加工(例えば、屋根材の製造など)に使用される。

50

【 0 0 5 7 】

(溶融吹き付け技術により製造される) 断熱材の製造に使用される典型的なガラス繊維は、直径が約 2 ~ 9 μ であり、長さが約 1 / 2 ~ 2 インチである。

【 0 0 5 8 】

本明細書において、ポリマーの数平均分子量は、光散乱技術により測定した値であり、粘度はブルックフィールド粘度計 (# 2 スピンドル、3 0 rpm) により測定した値である。

【 0 0 5 9 】

本明細書において、「非重合性」という表現は、成分混合及び組成物硬化の際の条件では、それ自体で共有結合を形成することがない化合物を表すために用いられ、P V O H 共存下での硬化前に単量体、若しくは共有結合による二量体又は三量体であるものを含むものとする。

【 0 0 6 0 】

また、本明細書においては、特に断りがない限り、全ての濃度値は、組成物の全体の重量に対する重量 % である。

【 実施例 】

【 0 0 6 1 】

ポリアルデヒドの架橋剤としての使用実施例 1 (比較例)

P V O H 及びポリアルデヒドを含むバインダーの製造

【 0 0 6 2 】

水に、十分な量の固体の P V O H (Celanese 社製 CELVOL (商標) 205S、加水分解率 : 8 8 . 5 %) を加え、2 5 重量 % P V O H 溶液を得た (ここで重量 % は、水と P V O H の合計重量に基づく) 。得られた P V O H 溶液 1 0 0 g を 4 0 重量 % グリオキサル 3 1 g と混合して組成物を得た。得られた組成物は、無制限に水希釈が可能であった。しかし、組成物を、室温で 1 0 分間保持したところ、ゲル化が観察された。

実施例 2 (本発明)

封止グリオキサル (1) の製造

エチレン尿素 - エチレングリコール - グリオキサル縮合物 (EEG)

【 0 0 6 3 】

攪拌機、還流濃縮器及び温度計を有する容積 1 リットルの三つ口フラスコに、エチレン尿素 (4 0 重量 %) 1 0 2 g、エチレングリコール 3 9 g、及びグリオキサル (4 0 重量 %) 9 7 g を加えた。得られた混合物の初期 pH 値は、4 . 3 であった。上記の混合物を、攪拌しながら 7 0 $^{\circ}$ C に加熱し、4 時間この温度で保持した。得られた生成物 (EEG) は、不揮発成分含量が 4 3 . 6 %、pH が 3 . 9 で、無制限に水希釈が可能な黄味があった透明の液体であった。得られた組成物は、少なくとも 3 ヶ月は安定であった (透明であり、ゲル化がなく、無制限に水希釈が可能であった) 。

実施例 3 (本発明)

封止グリオキサル (2) の製造

ソルビトール - グリオキサル縮合物 (SG)

【 0 0 6 4 】

攪拌機、還流濃縮器及び温度計を有する容積 1 リットルの三つ口フラスコに、ソルビトール (7 0 重量 %) 1 3 0 g、及びグリオキサル (4 0 重量 %) 1 4 5 g を加えた。得られた混合物を、攪拌しながら 7 5 $^{\circ}$ C に加熱し、4 時間この温度で保持した。得られた生成物 (SG) は、不揮発成分含量が 5 4 . 3 %、pH が 2 . 3 で、無制限に水希釈が可能な無色透明の液体であった。得られた組成物は、少なくとも 3 ヶ月は安定であった (透明であり、ゲル化がなく、無制限に水希釈が可能であった) 。

10

20

30

40

50

実施例 4 (本発明)

【0065】

濃度 25 重量 % の P V O H (CELVOL (商標) 205S) 水溶液 200 g を、実施例 2 で得られた E E G 115 g と、不揮発成分重量比 1 / 1 にて、室温で混合した。得られた組成物は、不揮発成分含量が 30.7 %、p H が 5.7 で、無制限に水希釈が可能であり、室温で少なくとも 2 ヶ月は安定であった。

実施例 5 (本発明)

【0066】

濃度 25 重量 % の P V O H (CELVOL (商標) 205S) 水溶液 200 g を、実施例 3 で得られた S G 92 g と、不揮発成分重量比 1 / 1 にて、室温で混合した。得られた組成物は、不揮発成分含量が 32.8 %、p H が 5.3 で、無制限に水希釈が可能であり、室温で少なくとも 2 ヶ月は安定であった。

実施例 6 (本発明)バインダー組成物

【0067】

実施例 4 及び 5 で得られた組成物を、触媒と混合して最終的なバインダー組成物を得た。得られたバインダー組成物の成分比を表 1 に示す。

【0068】

【表 1】

バインダー 組成物	実施例	樹脂の量 (重量部)	添加剤	添加剤の量 (重量部)
A	4	100	—	—
B	4	95	AC	5
C	5	94	CA	6
D	5	96	AS	4

注：ACは、塩化アンモニウムを、ASは、硫酸アンモニウムを、CAは、クエン酸を意味する。

実施例 7 (本発明)硬化ガラス繊維製品の引張特性試験

【0069】

バインダー組成物 A ~ D をそれぞれ独立して水で希釈することにより、不揮発成分含量 5 % のバインダー溶液を調製し、得られたバインダー溶液を、以下の手順でガラス繊維基材に塗布した。

【0070】

ガラスペーパー (Whatman 934-AH) を、バインダー溶液に 10 分間浸し、余剰の液体を真空除去することによりサンプルを得た。得られたサンプルを、200 の加熱炉で 5 分間保持し、バインダー樹脂を硬化させた。硬化後のサンプルを、6 インチ × 1 インチに切断し、Lloyd Instruments 社製 LRX Plus 引張試験機の顎部に置き、乾燥時引張強度を評価した。サンプルはクロスヘッド速度 2 インチ / 分にて、両方向に引っ張った。

【0071】

湿潤時引張強度の評価は、サンプルを 80 の温水で 10 分間処理した後、サンプルが湿潤状態にある間に引張強度を測定することにより行った。また、保持率を、湿潤時引張強度の乾燥時引張強度に対する比として計算した。保持率は、硬化性組成物の硬化度の指

標となり、この保持率が高いほど、架橋度が高いことを意味する。

【 0 0 7 2 】

破断時における負荷 (kg/f) を測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 3 】

【表 2】

バインダー	乾燥時強度 (kgf)	湿潤時強度 (kgf)	保持率 (%)
A	6. 5	1. 2	1 8
B	6. 3	4. 7	7 5
C	6. 1	4. 8	7 9
D	6. 9	5. 0	7 2

10

【 0 0 7 4 】

この結果は、グリオキサルを使用した系の硬化は、酸性触媒の添加により有意に向上することを示している。バインダー A は、触媒を使用せずに硬化させたが、硬化度が十分でなかった。これに対して、酸性添加物により硬化した P V O H 系の組成物 B ~ D は、高い湿潤時引張強度と高い保持率を示した。

20

ポリ酸の架橋剤としての使用

実施例 8 (比較例)

【 0 0 7 5 】

'849特許において得られている最終的なバインダー溶液の pH が、本発明の範囲外であることを示すための比較例として、'849特許の実施例を再現した。

【 0 0 7 6 】

'849特許の実施例 1 の記載に従って、低分子量 P V O H (Celanese 社製 CELVOL (商標) 502) ('849特許の第 5 欄、第 3 8 ~ 3 9 行に、「数平均分子量 < 7,000」と記載されている) を用いて、P V O H の 3 0 % 水溶液を調製した。また、これとは別に、無水マレイン酸の 3 0 % 水溶液を調製した。得られた P V O H 水溶液と無水マレイン酸水溶液とを混合した。得られた水溶液における、P V O H と無水マレイン酸の比は 1 / 1 であり、p H は 1 . 0 であった。

30

実施例 9 (本発明)

【 0 0 7 7 】

バインダー組成物を 2 9 % 水酸化アンモニウムで中和して、p H 3 . 5 にした以外は、実施例 8 (比較例) と同様の操作を行った。

実施例 1 0 (本発明)

硬化ガラス繊維サンプルの評価

【 0 0 7 8 】

実施例 8 (比較例) 及び実施例 9 (本発明) で得られた組成物の引張特性を、実施例 7 における組成物 A ~ D の引張特性評価と同様の方法で評価した。

【 0 0 7 9 】

同様に、組成物の耐水性を、硬化したガラス繊維シート表面上の水滴を、該シートが吸収するのに要した時間を測定することにより評価した。ここで使用したサンプルは、引張試験で使

40

【 0 0 8 0 】

上記の評価結果を表 3 に示す。

50

【 0 0 8 1 】

【 表 3 】

バインダー	乾燥時強度 (kgf)	湿潤時強度 (kgf)	保持率 (%)	吸水性 (分)
実施例 8 (比較例)	4. 9	2. 3	4 7	0. 1
実施例 9 (本発明)	6. 0	4. 9	8 2	2. 0

10

【 0 0 8 2 】

この結果から、ポリ酸系組成物の硬化は、中和により有意に向上することが分かる。中和された組成物は、耐水性のみならず強度と保持率も向上していた。

実施例 1 1 (本 発 明)

【 0 0 8 3 】

攪拌機、還流濃縮器及び温度計を有する容積 1 リットルの三つ口フラスコに、2 5 % P V O H (CELVOL (商 標) 205S) 溶液 2 0 0 g を加えた。この溶液を攪拌しながら、固体の無水マレイン酸 5 0 g を室温にて添加した。その後、得られた混合物の温度を 6 0 に上げ、無水マレイン酸が溶解するまで攪拌した。

20

【 0 0 8 4 】

得られた溶液を 2 5 まで冷却し、p H 1 . 5 の無色透明な液体 (組成物) を得た。これに 2 9 % 水酸化アンモニウムを、徐々に添加して組成物を中和した。得られた組成物は、p H が 3 . 6 、不揮発成分含量が 3 3 . 8 % 、粘度が 6 3 5 c p s であった。

実施例 1 2 (本 発 明)

【 0 0 8 5 】

実施例 1 1 と同様の方法で、固体の無水マレイン酸 3 3 g を、2 5 重量 % P V O H 溶液 2 0 0 g に室温で添加し、溶解させた。その後、固体のクエン酸 1 7 g を室温で添加し、クエン酸が溶解するまで攪拌した。得られた組成物に、水酸化アンモニウムを加えて、これを中和した。中和された組成物は、p H が 3 . 5 、不揮発成分含量が 3 3 . 5 % 、粘度が 6 5 0 c p s であった。

30

実施例 1 3 (本 発 明)

【 0 0 8 6 】

実施例 1 1 と同様の方法で、固体の無水マレイン酸 5 0 g を、2 5 重量 % P V O H 溶液 2 0 0 g に室温で添加し、溶解させた。その後、5 0 % クエン酸 4 0 g 及び 7 0 % グルコース溶液 2 9 g を室温で添加した。得られた組成物を 1 5 分間攪拌した後、水酸化アンモニウムを徐々に加えて、これを中和した。中和した組成物は、不揮発成分含量が 3 5 . 8 % 、p H が 3 . 6 、粘度が 4 8 0 c p s であった。

40

実施例 1 4 (本 発 明)

【 0 0 8 7 】

攪拌機、還流濃縮器及び温度計を有する容積 1 リットルの三つ口フラスコに、固体の無水マレイン酸 4 2 g 及び水 6 3 g を加えて混合物を得た。この混合物を、6 5 で無水マレイン酸が溶解するまで攪拌した。これとは別に、ビーカーにて、デンプン (水溶性デンプン、Sigma-Aldrich 社製 ACS 試薬) 4 2 g 及び水 6 3 g を使用して、スラリーを得た。得られたスラリーを上記の無水マレイン酸水溶液に、攪拌しながら徐々に加えた。この間、

50

温度は 80 ～ 85 の範囲内に保った。デンプンを全て添加した後、得られた液体を、80 で更に 15 分間混合した。その後、得られた混合物を 60 まで冷却した。そこに 25 重量% PVOH 224 g、固体の無水マレイン酸 42 g 及び固体のクエン酸 14 g を添加し、組成物を得た。得られた組成物を、結晶が溶解するまで 60 で攪拌し、水酸化アンモニウムを徐々に添加することにより中和した。中和した組成物は、不揮発成分含量が 36.1%、pH が 3.5、粘度が 385 cps であった。

実施例 15 (本発明)

硬化ガラス繊維サンプルの評価

【0088】

実施例 11 ～ 14 で得られた樹脂組成物を、実施例 10 と同様の方法で評価した。結果を表 4 に示す。

【0089】

【表 4】

バインダー (実施例番号)	乾燥時強度 (kgf)	湿潤時強度 (kgf)	保持率 (%)	吸水性 (分)
11	6.1	4.9	80	2
12	6.2	5.8	94	48
13	6.0	5.2	87	21
14	6.6	5.1	77	60

【0090】

表 4 の結果は、ポリ酸を使用した系の硬化は、クエン酸の添加により有意に向上し、湿潤時強度と保持率 (%) が向上することを示している。クエン酸を含むバインダー組成物 12 は、バインダー組成物 11 と比較して、非常に高い湿潤時強度及び保持率を有していた。バインダー組成物 13 及び 14 の評価結果から、グルコース又はデンプンを PVOH 系組成物に添加することにより、乾燥時強度、湿潤時強度及び保持率 (%) が向上することが分かる。

【0091】

また表 4 の結果から、非変性 PVOH / MA 組成物 11 は、硬化後の耐水性が低いことが分かる。しかし、デンプン及びグルコースに加えてクエン酸を添加することにより、硬化ポリマーの耐水性を向上させることができる。これは恐らく更なる架橋反応の発生及び硬化密度の上昇によるものと考えられる。

【0092】

以上、本発明について説明したが、本発明には、様々な異なる態様が含まれることは自明であり、そのような態様は、本発明の精神及び範囲からの逸脱とはみなされない。また、当業者にとって自明な改変も請求の範囲の含まれるものとする。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/IB2006/001129
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC: <i>C08K 5/09</i> (2006.01), <i>C08G 4/00</i> (2006.01), <i>B32B 17/04</i> (2006.01), <i>C08G 8/10</i> (2006.01), <i>C08K 5/07</i> (2006.01), <i>D04H 1/64</i> (2006.01) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC: C08K 5/09, C08K 5/07, C08K 5/092, D04 H 1/64		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic database(s) consulted during the international search (name of database(s) and, where practicable, search terms used) INQUIRE /Text, Canadian Patent Database, Esp@cenet, Delphion key words: formaldehyde- free binder, nonwovens, polyacid, polyaldehyde, polyvinyl alcohol		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CA 2507646 A1 (OWENS CORNING, US) 10 September 2004 (10. 09. 2004)	1-5, 15, 17- 22, 24, 25
Y	see abstract, page 5, l. 8-27, claims 1-13 cited in the application (corresponding US 6884849)	7,8,9,10,11
X	US 6379499 B1 (UNIVERSITY of GEORGIA RESEARCH FOUNDATION, Inc. US) 30 April, 2002 (30.04.2002)	1,2,4,5,6,15,18,20,22
Y	see abstract, col.3, l.12- 45, col.5, l. 38-55, col.6, l. 2, col.7, l.11-50, claims 11-20 cited in the application	7,8,9,10,11,13,14,19
X	US 4537807 (THE BORDEN COMPANY Limited, CANADA) 27 August 1985 (27.08.1985)	1,2, 4 -6,12,15
Y	see col.3, l. 18- col.4, l. 47	
	US 4695606 (SUN CHEMICAL CORPORATION) 22 September, 1987 (22.09.1987)	13, 14, 19
	col.2, l. 23-36, col. 3, l. 1-11 cited in the application	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 8 September 2006 (08-09-2006)		Date of mailing of the international search report 26 September 2006 (26-09-2006)
Name and mailing address of the ISA/CA Canadian Intellectual Property Office Place du Portage I, C114 - 1st Floor, Box PCT 50 Victoria Street Gatineau, Quebec K1A 0C9 Facsimile No.: 001(819)953-2476		Authorized officer Ursula Wronska (819) 997-6666

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/IB2006/001129

Patent Document Cited in Search Report	Publication Date	Patent Family Member(s)	Publication Date
CA2507646 A1	10-09-2004	AU2004215014 A1 EP1595016 A1 MXPA05006832 A US6884849 B2 WO2004076734 A1	10-09-2004 16-11-2005 16-08-2005 26-04-2005 10-09-2004
US6379499 B1	30-04-2002	AU7733900 A WO0123668 A1	30-04-2001 05-04-2001
US4537807 A1	27-08-1985	CA1214371 A1	25-11-1986
US4695606 A	22-09-1987	AT97433T T BR8704835 A CA1296440 C DE3788179D D1 DE3788179T T2 DK169289B B1 EP0261878 A2 FI89820B B JP63120197 A NO171174B B PT85758 A US4837087 A	15-12-1993 17-05-1988 25-02-1992 23-12-1993 17-03-1994 03-10-1994 30-03-1988 13-08-1993 24-05-1988 26-10-1992 01-10-1987 06-06-1989

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ツェイトリン, アレクサンダー

カナダ国、オンタリオ州 エル5アール 1 ビー8、ミシサガ、ユニット 3、マクラフリン ロード 5865

Fターム(参考) 4J002 BE021 EE016 EF076 FD146 GT00