

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5876070号
(P5876070)

(45) 発行日 平成28年3月2日(2016.3.2)

(24) 登録日 平成28年1月29日(2016.1.29)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 F 22/00 (2006.01)

C O 8 F 22/00

C O 8 L 35/00 (2006.01)

C O 8 L 35/00

C O 8 F 8/00 (2006.01)

C O 8 F 8/00

C O 8 K 3/20 (2006.01)

C O 8 K 3/20

C O 8 K 5/092 (2006.01)

C O 8 K 5/092

請求項の数 26 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-542165 (P2013-542165)
 (86) (22) 出願日 平成23年12月1日(2011.12.1)
 (65) 公表番号 特表2013-544318 (P2013-544318A)
 (43) 公表日 平成25年12月12日(2013.12.12)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2011/062827
 (87) 国際公開番号 W02012/075245
 (87) 国際公開日 平成24年6月7日(2012.6.7)
 審査請求日 平成26年9月11日(2014.9.11)
 (31) 優先権主張番号 61/419,004
 (32) 優先日 平成22年12月2日(2010.12.2)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 506347528
 ルブリゾル アドバンスド マテリアルズ
 , インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 オハイオ 44141-
 3247, クリーブランド, ブレック
 スビル ロード 9911
 (74) 代理人 100078282
 弁理士 山本 秀策
 (74) 代理人 100113413
 弁理士 森下 夏樹
 (72) 発明者 ライ, ジョン ターユアン
 アメリカ合衆国 オハイオ 44147,
 ブロードビュー ハイツ, チェリー
 ヒル レーン 8435

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イタコン酸に由来するポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

イタコン酸、またはその無水物に由来する構造単位を含むポリマーであって、該ポリマーは、5000以上の数平均分子量を有し；該ポリマーの少なくとも70重量%は、イタコン酸、またはイタコン酸無水物に由来し、ここで該ポリマーは、骨格を含み、該骨格は、1種以上のポリオールでグラフト化されている、ポリマー。

【請求項 2】

前記ポリマーは、イタコン酸、イタコン酸無水物およびこれらの混合物の形態にあるイタコン酸のホモポリマーである、請求項 1 に記載のポリマー。

【請求項 3】

前記ポリマーは、コポリマーであり、該コポリマーは、イタコン酸、またはその無水物に由来する構造単位および1種以上のC₁-C₁₈アルキル(メタ)アクリレートに由来する構造単位を含み；ここでイタコン酸、またはその無水物に対する、コモノマーに由来する構造単位の量は、該コポリマーの重量に基づいて、5重量%~30重量%である、請求項 1 に記載のポリマー。

【請求項 4】

前記アルキル基は、直鎖基もしくは分枝鎖基である、請求項 3 に記載のポリマー。

【請求項 5】

前記アルキル基は、置換されていないか、または1個以上の、ヒドロキシ基および/またはアルコキシ基で置換されている、請求項 3 または請求項 4 に記載のポリマー。

10

20

【請求項 6】

前記ポリマーは、イタコン酸、またはその無水物に由来する構造単位、およびアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、ステアリルアクリレート、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルアクリレート、アクリルアミド、 $C_{1} - C_{18}$ N - アルキル (メタ) アクリルアミド、スチレン、置換されたスチレン、ビニルエステル、ビニルアセテート、アクリル酸、アクリル酸のナトリウム塩、アクリルアミドメタンスルホン酸、アクリルアミドメタンスルホン酸のナトリウム塩、マレイン酸、マレイン酸のナトリウム塩、(メタ) アクリロニトリル、またはこれらのうちの2種以上の混合物を含む1種以上のモノマーに由来する構造単位を含むコポリマーである、請求項1に記載のポリマー。

10

【請求項 7】

前記ポリマーは、コポリマーを含み、該コポリマーは、イタコン酸、またはその無水物に由来する構造単位、および1種以上のモノマーに由来する構造単位を含み、該コポリマーは、少なくとも80重量%の、イタコン酸、またはその無水物に由来する該構造単位、および、最大20重量%の、該1種以上のモノマーに由来する構造単位を含む、請求項1に記載のポリマー。

【請求項 8】

イタコン酸、またはその無水物に由来する前記構造単位のうちの最大30%は、ポリオールでグラフト化されている、請求項1~7のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 9】

前記ポリオールは、最大1000の分子量を有し、2個以上のヒドロキシル基を含む、請求項1~8のいずれかに記載のポリマー。

20

【請求項 10】

前記ポリオールは、エチレングリコール、グリセロール、1, 3 - プロパンジオール、デンプン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ソルビトール、スクロース、キシリトール、グルコース、レゾルシノール、カテコール、ピロガロール、グリコール化ウレア、1, 4 - シクロヘキサンジオール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、もしくはこれらのうちの2種以上の混合物を含む、請求項1~9のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 11】

ホモポリマーであって、該ホモポリマーは、イタコン酸、またはその無水物に由来する構造単位を含み、該ポリマーは、5000~10, 000の範囲の数平均分子量を有し、ここで該ポリマーは、骨格を含み、該骨格は、1種以上のポリオールでグラフト化されている、ホモポリマー。

30

【請求項 12】

グラフト化ポリマーであって、該グラフト化ポリマーは、イタコン酸に由来する構造単位を含み、該ポリマーは、5000~10, 000の範囲の数平均分子量を有し、該ポリマーは、1種以上のポリオールでグラフト化されており、該ポリマーの少なくとも70重量%は、イタコン酸、またはイタコン酸無水物に由来する、グラフト化ポリマー。

【請求項 13】

水性結合剤組成物であって、該組成物は、水、および請求項1~12のいずれかに記載のポリマーを含む、組成物。

40

【請求項 14】

前記組成物は、モノマーのイタコン酸をさらに含み、該モノマーのイタコン酸の濃度は、最大15重量%である、請求項13に記載の組成物。

【請求項 15】

前記組成物は、前記ポリマーにグラフト化されていない1種以上のポリオールをさらに含み、該グラフト化されていない1種以上のポリオールの濃度は、最大30重量%である、請求項13または14に記載の組成物。

【請求項 16】

50

前記水性結合剤組成物は、１種以上の、乳化剤、顔料、充填剤、移動阻害補助物質、硬化剤、合体剤、湿潤剤、殺生物剤、可塑剤、有機シラン、消泡剤、着色剤、ワックス、抗酸化剤、もしくはこれらのうちの２種以上の混合物をさらに含む、請求項 １３ ~ １５ のいずれかに記載の組成物。

【請求項 １７】

前記水性結合剤組成物は、ホルムアミドの非存在によって特徴づけられる、請求項 １３ ~ １６ のいずれかに記載の組成物。

【請求項 １８】

請求項 １、３ ~ １０、および １２ のいずれかに記載のポリマーを作製するためのプロセスであって、該プロセスは、イタコン酸、またはその無水物を、１種以上のポリオールが存在下で重合する工程を包含する、プロセス。

10

【請求項 １９】

前記プロセスは、イタコン酸、またはその無水物、および１種以上のコポリマーを、１種以上のポリオールが存在下で重合する工程を含む、請求項 １８に記載のプロセス。

【請求項 ２０】

前記重合プロセスは、反応混合物を使用して行われ、該反応混合物は、リン含有促進剤を含む、請求項 １８ または １９ に記載のプロセス。

【請求項 ２１】

ファイバークラス製品であって、該製品は、硬化したポリマー物質によって一緒に結合されたマット状グラスファイバーを含み、該硬化したポリマー物質は、請求項 １ ~ １２ のいずれかに記載のポリマーに由来する、製品。

20

【請求項 ２２】

ファイバークラス製品であって、該製品は、硬化したポリマー物質によって一緒に結合されたマット状グラスファイバーを含み、該硬化したポリマー物質は、請求項 １３ ~ １７ のいずれかに記載の水性結合剤組成物に由来する、製品。

【請求項 ２３】

前記モノマーは、アクリル酸エチル、２ - ヒドロキシエチルアクリレート、およびアクリルアミドからなる群より選択される２種以上のモノマーを含む、請求項 ３ に記載のポリマー。

【請求項 ２４】

前記重合の最後における残渣のイタコン酸モノマーは、反応器に充填されるイタコン酸に基づいて、５重量％未満である、請求項 １８ に記載のプロセス。

30

【請求項 ２５】

請求項 １ および ３ ~ ７ のいずれかに記載のポリマーを作製するためのプロセスであって、該プロセスは、イタコン酸、またはその無水物を重合する工程を包含する、プロセス。

【請求項 ２６】

前記プロセスは、イタコン酸、またはその無水物、および１種以上のモノマーを重合する工程を含む、請求項 ２５に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【０００１】

（技術分野）

本発明は、イタコン酸に由来するポリマーに関する。より詳細には、本発明は、ファイバークラスのための結合剤として有用な、イタコン酸に由来する構造単位を含むポリマーに関する。

【背景技術】

【０００２】

（背景）

繊維状ガラス断熱製品は、一般に、硬化された熱硬化性ポリマー物質によって一緒に結合されたマット状グラスファイバー (matted glass fiber) を含む。

50

ガラスの溶融ストリームは、ランダムな長さのファイバーへと引き伸ばされ、移動コンベヤの上にマットとして無作為に置かれる形成チャンバへと吹き込まれる。上記ファイバーは、上記形成チャンバにおいて移動中である間および引き伸ばし操作から未だ冷めていない間に、水性結合剤がスプレーされる。ホルムアルデヒドベースの結合剤が、代表的には使用される。上記ガラスファイバーの余熱および上記形成操作の間に上記繊維状マットを通る空気流は、一般に、上記結合剤から大部分～全ての水を揮発させ、それによって、上記ファイバー上に上記結合剤の残りの成分を粘性もしくは半粘性の固体量の多い液体として残すのに十分である。次いで、上記被覆された繊維状マットは、上記形成チャンバから、例えば、加熱空気が上記マットを通じて吹き込まれて、上記結合剤を硬化させ、上記ガラスファイバーと一緒に硬く結合させる硬化オープンへと、移動させられる。

10

【0003】

ファイバーガラス断熱製品において有用な結合剤は、一般に、硬化していない状態において低い粘性であるが、硬化される場合に、ガラスファイバーの硬い熱硬化性ポリマーを形成する特徴を必要とする。低い結合剤粘性は、硬化していない状態において、上記マットを正しくサイズ合わせすることを可能にするために必要とされる。または、種々の結合剤は、粘着性もしくはねばねばする傾向にあり、従って、それらは、上記形成チャンバ壁でファイバーの蓄積をもたらす。この蓄積したファイバーは、後に、上記マットの上に落ちる可能性があり、密な領域の、および製品の問題の原因となる。結合剤（これは、硬化される場合に硬いマトリクスを形成する）は、仕上げられたファイバーガラス断熱製品が、パッキングおよび輸送のために圧縮される場合には、建築物において断熱される場合に、その特定の垂直寸法へと元に戻されるように必要とされる。

20

【0004】

過去数十年にわたって、環境規制の結果として、揮発性有機化合物（VOC）の放出を最小限にすることが必要になってきた。このことは、ホルムアルデヒドベースの結合剤からの放出を低減する、およびホルムアルデヒドを含有しない代替結合剤を求めることへの徹底的な調査をもたらしてきた。1つのこのような代替結合剤は、アクリル酸に由来するポリマーを使用する。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0005】

30

（発明の要旨）

アクリル結合剤を使用することに伴う問題点がある。これらは、アクリル酸が、一般に、「環境に配慮して」といふとみなされず（アクリル酸は、代表的には、石油に由来するので、再生可能でない）、その重合は、しばしば制御するのが困難であるという事実を含む。本発明は、これらの問題に対する解決策を提供する。本発明では、イタコン酸に由来するポリマーは、ファイバーガラス製品のための結合剤として使用される。イタコン酸は、「環境に配慮して」とおり（これは、再生可能な供給源に由来する）、非毒性である。イタコン酸のホモポリマーは、生分解性である。イタコン酸に由来するポリマーは、イタコン酸のポリマーでは、インヒビターが必要とされないという事実起因して、アクリル酸のポリマーより取り扱いが容易かつ安全である。

40

【0006】

本発明は、イタコン酸、またはその無水物もしくは塩に由来する構造単位を含むポリマーに関し、上記ポリマーは、約5000以上の数平均分子量を有する。約50重量%のポリマーの濃度で水に溶解もしくは分散させられる場合、得られる水性組成物は、約750センチポアズ以下の粘度を有する。上記ポリマーは、ホモポリマーもしくはコポリマーを含み得る。上記ポリマーは、1種以上のポリオールでグラフト化され得る。上記ポリマーは、ファイバーガラスのための結合剤として使用され得る。イタコン酸、またはその無水物もしくは塩に由来するポリマーを使用するという利点は、望ましくないレベルの色を示す上記ポリマーを含む水性組成物（例えば、溶液もしくはエマルジョン）が、上記組成物を過酸化水素で処理することによって低減もしくは除去された色を有し得ることである。

50

ー実施形態において、例えば、以下の項目が提供される。

(項目1)

イタコン酸、またはその無水物もしくは塩に由来する構造単位を含むポリマーであって、該ポリマーは、約5000以上の数平均分子量を有し；約50重量%のポリマーの濃度において水に分散せられる場合、得られる水性組成物は、約750センチポアズ以下の粘度を有する、ポリマー。

(項目2)

前記ポリマーは、イタコン酸、イタコン酸無水物、イタコン酸塩およびこれらの混合物の形態にあるイタコン酸のホモポリマーである、項目1に記載のポリマー。

(項目3)

前記ポリマーは、コポリマーであり、該コポリマーは、イタコン酸、またはその無水物もしくは塩に由来する構造単位および1種以上の $C_1 - C_{18}$ アルキル(メタ)アクリレートに由来する構造単位を含み；ここでイタコン酸、その無水物および/もしくはその塩に対する、コモノマーに由来する構造単位の量は、該コポリマーの重量に基づいて、5重量%~30重量%である、項目1に記載のポリマー。

(項目4)

前記アルキル基は、直鎖基もしくは分枝鎖基である、項目3に記載のポリマー。

(項目5)

前記アルキル基は、置換されていないか、または1個以上の、ヒドロキシル基、アルコキシ基、もしくはこれらの混合物で置換されている、項目3または項目4に記載のポリマー。

(項目6)

前記ポリマーは、イタコン酸、またはその無水物もしくは塩に由来する構造単位、およびアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ステアリルアクリレート、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルアクリレート、アクリルアミド、 $C_1 - C_{18}$ N-アルキル(メタ)アクリルアミド、スチレン、置換されたスチレン、ビニルエステル、ビニルアセテート、アクリル酸、アクリル酸のナトリウム塩、アクリルアミドメタンスルホン酸、アクリルアミドメタンスルホン酸のナトリウム塩、マレイン酸、マレイン酸のナトリウム塩、(メタ)アクリロニトリル、またはこれらのうちの2種以上の混合物を含む1種以上のコモノマーに由来する構造単位を含むコポリマーである、項目1に記載のポリマー。

(項目7)

前記ポリマーは、コポリマーを含み、該コポリマーは、イタコン酸、またはその無水物もしくは塩に由来する構造単位、および1種以上のコモノマーに由来する構造単位を含み、該ポリマーは、最大約50重量%の、該1種以上のコモノマーに由来する構造単位を含む、項目1に記載のポリマー。

(項目8)

前記ポリマーは、骨格を含み、該骨格は、1種以上のポリオールでグラフト化されている、前記項目のいずれかに記載のポリマー。

(項目9)

イタコン酸、またはその無水物もしくは塩に由来する前記構造のうちの最大約30%は、ポリオールでグラフト化されている、項目9に記載のポリマー。

(項目10)

前記ポリオールは、最大約1000の分子量を有し、2個以上のヒドロキシル基を含む、項目8または9に記載のポリマー。

(項目11)

前記ポリオールは、エチレングリコール、グリセロール、1,3-プロパンジオール、デンプン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ソルビトール、スクロース、キシリトール、グルコース、レゾルシノール、カテコール、ピロガロール、グリコール化ウレア、1,4-シクロヘキサジオール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン

10

20

30

40

50

、もしくはこれらのうちの２種以上の混合物を含む、項目８～１０のいずれかに記載のポリマー。

(項目１２)

ホモポリマーであって、該ホモポリマーは、イタコン酸、必要に応じて、その無水物もしくは塩の形態にあるイタコン酸に由来する構造単位を含み、該ポリマーは、約５０００～約１０，０００の範囲の数平均分子量を有し；約５０重量％のポリマーの濃度において水に分散させられる場合、得られる水性組成物は、約７５０センチポアズ以下の粘度を有する、ホモポリマー。

(項目１３)

グラフト化ポリマーであって、該グラフト化ポリマーは、イタコン酸に由来する構造単位を含み、該ポリマーは、約５０００～約１０，０００の範囲の数平均分子量を有し、該ポリマーは、１種以上のポリオールでグラフト化されており；約５０重量％のポリマーの濃度で水に分散させられる場合、得られる水性組成物は、約７５０センチポアズ以下の粘度を有する、グラフト化ポリマー。

10

(項目１４)

水性結合剤組成物であって、該組成物は、水、および前記項目のいずれかに記載のポリマーを含む、組成物。

(項目１５)

前記組成物は、モノマーのイタコン酸をさらに含み、該モノマーのイタコン酸の濃度は、最大約１５重量％である、項目１４に記載の組成物。

20

(項目１６)

前記組成物は、前記ポリマーにグラフト化されていない１種以上のポリオールをさらに含み、該グラフト化されていない１種以上のポリオールの濃度は、最大約３０重量％である、項目１４または１５に記載の組成物。

(項目１７)

前記水性結合剤組成物は、１種以上の、乳化剤、顔料、充填剤、移動阻害補助物質、硬化剤、合体剤、湿潤剤、殺生物剤、可塑剤、有機シラン、消泡剤、着色剤、ワックス、抗酸化剤、もしくはこれらのうちの２種以上の混合物をさらに含む、項目１４～１６のいずれかに記載の組成物。

(項目１８)

前記水性結合剤組成物は、ホルムアミドの非存在によって特徴づけられる、項目１４～１７のいずれかに記載の組成物。

30

(項目１９)

項目１、３～１１、および１３のいずれかに記載のポリマーを作製するためのプロセスであって、該プロセスは、イタコン酸、またはその無水物もしくは塩、および必要に応じて、１種以上のモノマーを、１種以上のポリオールの存在下で重合する工程を包含する、プロセス。

(項目２０)

前記重合プロセスは、反応混合物を使用して行われ、該反応混合物は、リン含有促進剤を含む、項目１９に記載のプロセス。

40

(項目２１)

前記重合反応は完了し、前記ポリマーは、所望されないレベルの色を示し、前記プロセスは、過酸化水素と該ポリマーとを混合して、色を除去するもしくは所望のレベルへと該色を低減する工程をさらに包含する、項目１９または２０に記載のプロセス。

(項目２２)

ファイバークラス製品であって、該製品は、硬化したポリマー物質によって一緒に結合されたマット状グラスファイバーを含み、該硬化したポリマー物質は、項目１～１３のいずれかに記載のポリマーに由来する、製品。

(項目２３)

ファイバークラス製品であって、該製品は、硬化したポリマー物質によって一緒に結合さ

50

れたマット状グラスファイバーを含み、該硬化したポリマー物質は、項目 14 ~ 18 のいずれかに記載の水性結合剤組成物に由来する、製品。

(項目 24)

前記モノマーは、アクリル酸エチル、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、およびアクリルアミドからなる群より選択される 2 種以上のモノマーを含む、項目 3 に記載のポリマー。

(項目 25)

前記重合の最後における残渣のイタコン酸モノマーは、反応器に充填されるイタコン酸に基づいて、5 重量%未満である、項目 19 に記載のプロセス。

【発明を実施するための形態】

【0007】

(詳細な説明)

本明細書および特許請求の範囲において開示される全ての範囲および比の限定は、任意の様式で組み合わせられ得る。別段具体的に示されなければ、「1つの、ある(a)」、「1つの、ある(an)」、および/もしくは「上記、この、その(the)」への言及は、1以上を含み得、そして単数形の項目への言及はまた、複数形の項目への言及を含み得ることは、理解されるべきである。

【0008】

イタコン酸は、非毒性でありかつ再生可能な供給源に由来し得る有機化合物である。イタコン酸のホモポリマーは、生分解性である。イタコン酸は、クエン酸の蒸留によって、もしくは *Aspergillus terreus* を使用して、グルコースのような炭水化物を発酵することによって得られ得る。イタコン酸は、メチレンコハク酸もしくは 2 - メチリデンブタン二酸といわれ得る。イタコン酸は、式 $C_5H_6O_4$ もしくは式 $CH_2 = C(COOH)CH_2COOH$ によって表され得る。

【0009】

上記ポリマーは、イタコン酸、イタコン酸の無水物もしくは 1 種以上の塩に由来し得る。上記塩は、イタコン酸の、ナトリウム塩、カリウム塩もしくはアンモニウム塩を含み得る。上記塩は、アルキル化アンモニウム塩(例えば、トリエチルアンモニウム塩)およびヒドロキシルアルキル化アンモニウム塩(例えば、トリエタノールアンモニウム塩など)を含み得る。

【0010】

上記ポリマーは、ホモポリマーであり得、ここで上記ポリマー骨格は、イタコン酸、またはその無水物もしくは塩に由来する構造単位を含む。上記ポリマーは、コポリマーであり得、ここで上記ポリマーの骨格は、イタコン酸、またはその無水物もしくは塩に由来する構造単位、および 1 種以上のモノマー(例えば、 $C_1 - C_{18}$ アルキル(メタ)アクリレート(ここで上記アルキル基は、直鎖基もしくは分枝鎖基であり得る))に由来する構造単位を含む。上記アルキル基は、1 個以上の、ヒドロキシル基、アルコキシ基、もしくはこれらの混合物で置換され得る。上記使用され得るモノマーとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、ステアリルアクリレート、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルアクリレート、アクリルアミド、 $C_1 - C_{18}$ N - アルキル(メタ)アクリルアミド、スチレンおよび置換されたスチレン、ビニルエステル(例えば、ビニルアセテート)、アクリル酸およびそのナトリウム塩、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸およびその塩($AMPS^TM$)、アクリルアミドメタンスルホン酸およびそのナトリウム塩、マレイン酸およびそのナトリウム塩、(メタ)アクリロニトリル、または 2 種以上のこれらの混合物が挙げられ得る。上記コポリマー中のモノマーの量は、上記コポリマーのうちの最大約 50 重量%、または上記コポリマーのうちの約 5 重量% ~ 約 50 重量%、または 5 重量% ~ 約 30 重量%、または約 10 重量% ~ 約 20 重量%であり得る。イタコン酸(上記イタコン酸、イタコン酸無水物、および合わされたイタコン酸の塩形態に由来するイタコン酸)の量は、イタコン酸に由来する上記ポリマーもしくはコ

10

20

30

40

50

ポリマーのうちの、望ましくは、少なくとも 50 重量%、より望ましくは、少なくとも 70 重量%、および好ましくは、少なくとも 80 重量%である。

【0011】

上記ポリマーは、1 種以上のポリオールが上記ポリマー骨格にグラフト化されている、グラフト化ポリマーもしくはコポリマーを含み得る。上記ポリオールは、分子量が最大約 1000 であるか、もしくは約 50 ~ 約 1000 の範囲、もしくは約 50 ~ 約 750 の範囲にあり、2 個以上のヒドロキシル基、または 2 ~ 約 6 個のヒドロキシル基、または 2 ~ 約 4 個のヒドロキシル基を含む任意のポリオールを含み得る。上記使用され得るポリオールの例としては、エチレングリコール、グリセロール、1, 3 - プロパンジオール、デンプン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ソルビトール、スクロース、キシリトール、グルコース、レゾルシノール、カテコール、ピロガロール、グリコール化ウレア、1, 4 - シクロヘキサジオール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、またはこれらのうちの 2 種以上の混合物が挙げられる。一実施形態において、上記ポリオールのうちの少なくとも 50 重量%がグリセロールであることは好ましい。

10

【0012】

イタコン酸、またはその無水物もしくは塩、および/あるいはポリオールでグラフト化され得る上記ポリマー骨格において上記に言及される 1 種以上のモノマーに由来する構造単位の数、上記構造単位のうちの最大約 30 % であり得るか、または上記構造単位のうちの約 1 % ~ 約 30 %、もしくは約 1 % ~ 約 20 % がポリオールでグラフト化され得る。イタコン酸、またはその無水物もしくは塩に由来する構造単位の数、ポリオールでグラフト化され得る上記ポリマー骨格において、上記構造単位のうちの最大約 30 % であり得るか、または上記構造単位のうちの約 1 % ~ 約 30 %、もしくは約 1 % ~ 約 20 % が、ポリオールでグラフト化され得る。

20

【0013】

上記ポリマー酸の数平均分子量は、約 5000 以上であり得るか、または約 5000 ~ 約 20,000 の範囲、もしくは約 5000 ~ 約 10,000 の範囲、または約 7000 ~ 約 9000 の範囲、もしくは約 8000 ~ 約 9000 の範囲にあり得る。

【0014】

上記ポリマーが、約 50 重量%のポリマーの濃度で水に溶解もしくは分散させられる場合、得られる水性組成物は、最大約 750 センチポアズの粘度を有し得るか、または約 50 ~ 約 750 センチポアズ、もしくは約 50 ~ 約 600 センチポアズ、もしくは約 100 ~ 約 500 センチポアズの範囲の粘度を有し得る。上記水性組成物は、溶液もしくはエマルジョンを含み得る。

30

【0015】

上記ポリマーは、イタコン酸、および必要に応じて、1 種以上のモノマーを、任意の従来法（例えば、水もしくは溶媒中での溶液重合、乳化重合、逆乳化重合、懸濁重合、沈殿重合、分散重合など）を使用して重合することによって、作製され得る。上記重合は、1 種以上の開始剤および/もしくは促進剤（promoter）、ならびに上記モノマーのうちの 1 種以上を使用して行われ得る。開始剤（例えば、過硫酸ナトリウムまたは過硫酸アンモニウム）が、使用され得る。促進剤（accelerator）（例えば、リン含有促進剤）が、使用され得る。上記使用され得る促進剤としては、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム水和物、およびこれらの混合物が挙げられ得る。上記モノマーは、上記で言及されるモノマーのうちのいずれかであり得、上記モノマーとしては、アクリル酸エチル、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、アクリルアミドなど、ならびにこれらのうちの 2 種以上の混合物が挙げられる。一実施形態において、上記モノマーは、アクリルアミドのみ、または少なくとも 2 - ヒドロキシエチルアクリレートとの組み合わせでのアクリルアミドを含むことは、好ましい。上記ポリオールは、上記ポリマー骨格にグラフト化される場合、重合の間に上記反応混合物に添加され得る。得られる重合生成物が、望ましくないレベルの色を有する場合、上記色は、有効量の過酸化水素を上記反応混合物に添加して、上記重合が完了した後に、このような色を除去するかまたは上

40

50

記色を受容可能なレベルへと低減させることによって、除去もしくは低減され得る。上記反応混合物に添加される過酸化水素の量は、上記反応混合物のうちの最大約 10 重量%、もしくは約 0.1 重量% ~ 約 10 重量%、もしくは約 0.1 重量% ~ 約 6 重量%であり得る。

【0016】

ポリマーへのイタコン酸の変換は、少なくとも約 85%、もしくは約 85% ~ 約 99.5%、もしくは約 94% ~ 約 99% であり得る。ポリオールが存在下でイタコン酸を重合して、グラフト化ポリマーを形成する場合に、得られるポリマーの量は、少なくとも約 5%、もしくは約 5% ~ 約 300% 増大することが、予測外にも発見された。

【0017】

本発明の利点は、上記イタコン酸、またはその無水物もしくは塩が、ポリオールが存在下で重合される場合、上記ポリオールが存在しない場合と比較して、モノマーからポリマーへのより高い変換が達成されることである。これは、イタコン酸が、代表的には、重合するのが遅いモノマーとしてみなされているという事実に起因して、重要である。また、硬化の間に、上記ポリマーは、上記ポリオールと架橋するので、上記硬化の一部は、上記ポリオールを上記ポリマーにグラフト化することによってもたらされ得る。

【0018】

イタコン酸、またはその無水物もしくは塩を、ポリオールが存在下で重合する別の利点は、上記重合プロセスが、上記重合が完了した後に上記ポリオールを添加するさらなる加工処理工程が回避され得るという事実に起因して、単純化され得ることである。また、上記ポリマーと上記ポリオールとを混合するためのさらなるブレンダーの使用が、回避され得る。

【0019】

上記ポリオールを上記ポリマー骨格にグラフト化することは、ゲル化なしに達成され得ることは、予測外に発見された。イタコン酸と、15 モル% より多くのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとを共重合する場合、おそらく、重合の間の上記ヒドロキシル基のグラフト化に起因して、上記ポリマーは迅速にゲル化する。グリセロールには3個のヒドロキシル基があり、多量に使用される場合ですら、上記ポリマーは、上記イタコン酸を上記ポリオールが存在下で重合する場合、ゲル化しない。

【0020】

上記ポリマーについて約 5000 を超える数平均分子量の達成は、予測外であった。なぜなら、イタコン酸は、強力な連鎖移動剤であるからである。これは、通常、分子量を低下させる。

【0021】

上記ポリオールが存在下でのイタコン酸の重合は、約 10 重量% 未満、もしくは約 5 重量% 未満の残余イタコン酸モノマーを伴う重合を提供し得る。これは、予測外であった。

【0022】

上記ポリマーは、水に溶解もしくは分散させられて、ファイバーグラス製品(例えば、ファイバーグラス断熱製品、ファイバーグラス濾過製品、ダクト内張のような建築物品のためのファイバーグラス強化マット、ウォールボード複合材、ペーサーシート(pacer sheet)などのための水性結合剤を形成し得る。上記水性結合剤は、水、および約 20 重量% ~ 約 70 重量% の固体、もしくは約 25 重量% ~ 約 65 重量%、もしくは約 30 重量% ~ 約 60 重量%、もしくは約 40 重量% ~ 約 50 重量% の固体を含み得る。用語「固体」とは、上記ポリマー、ならびに水以外の任意の他の成分に言及するために本明細書において使用される。上記水性結合剤中の上記ポリマーの濃度は、約 20 重量% ~ 約 70 重量%、もしくは約 25 重量% ~ 約 60 重量% の範囲にあり得る。上記水性結合剤は、最大約 15 重量%、もしくは約 0.5 重量% ~ 約 15 重量%、もしくは約 0.5 重量% ~ 約 10 重量%、もしくは約 1 重量% ~ 約 6 重量% の濃度においてモノマーのイタコン酸を含み得る。上記水性結合剤は、上記ポリマーにグラフト化されない1種以上のポリオールを含み得、上記1種以上のポリオールの濃度は、最大約 30 重量%、もしくは約 5 重量

10

20

30

40

50

%～約30重量%、もしくは約5重量%～約25重量%、もしくは約10重量%～約20重量%である。上記水性結合剤は、1種以上のさらなる成分（1種以上の乳化剤、顔料、充填剤、移動阻害補助物質（anti-migration aid）、硬化剤、合体剤、湿潤剤、殺生物剤、可塑剤、有機シラン、消泡剤、着色剤、ワックス、抗酸化剤など、またはこれらのうちの2種以上の混合物が挙げられる）をさらに含み得る。これらさらなる成分の各々の濃度は、最大約10重量%であり得る。上記水性結合剤は、ホルムアルデヒドの非存在によって特徴付けられ得る。

【0023】

上記水性結合剤は、上記ポリマーおよび他の所望の成分のうちのいずれかを、従来の混合技術を使用して水に溶解もしくは分散させることによって、調製され得る。上記ポリマーがポリオールでグラフト化される場合、上記水性結合剤は、非グラフト化ポリマーを使用する場合と比較して、低い粘性を示すことが、予測外に発見された。この利点は、より濃縮され（すなわち、より少ない水を含む）、結果として、より輸送コストが低い水性結合剤を提供することを可能にするために使用され得る。

【0024】

上記水性結合剤は、ファイバークラス基材（例えば、不織ファイバークラス基材）に、従来技術（例えば、エアスプレーもしくはエアレススプレー、たんぼずり（padding）、飽和化、ロールコーティング、カーテンコーティング、ビーター堆積（beater deposition）、凝固など）によって適用され得る。上記水性結合剤は、抄紙機上でもしくは湿式プロセス（wet-laid process）を介して形成されるファイバークラスマットに適用され得る。上記水性結合剤は、断熱製品、濾過製品、建築物品のための強化マットなどのような適用のために使用されるファイバークラス上に、スプレーされ得るか、飽和され得るか、または被覆され得る。

【0025】

上記水性結合剤は、ファイバークラスに適用された後、乾燥および硬化をもたらすために加熱され得る。加熱の持続時間および温度は、乾燥速度、加工処理性および取り扱い性、ならびに処理された基材の特性開発に影響を及ぼす。約3秒～約15分間の範囲の期間にわたる約120～約400、または約150において、約220までの熱処理が行われ得る。上記乾燥および硬化機能は、所望であれば、2種以上の別個の工程においてもたらされ得る。例えば、上記水性結合剤は、適用された後、実質的に乾燥させるが、上記結合剤組成物を実質的に硬化しないために十分な温度および時間にわたって最初に加熱され得、次いで、硬化をもたらすためにより高い温度および/もしくはより長い期間にわたって、第2の時間にわたって加熱される。この手順は、「B-ステージング（B-staging）」といわれ得、結合剤処理した不織ファイバークラスを、例えば、ロール形態（これは、後の段階において、特定の外形への形成もしくは成形ありもしくはなしで、硬化プロセスと同時に、硬化され得る）において提供するために使用され得る。

【0026】

ファイバークラス製品は、従来技術を使用して調製され得る。例えば、繊維状ガラスの多孔性マットは、熔融ガラスを繊維状にし、移動コンベヤ上に繊維状ガラスマットを直ぐに形成することによって、製造され得る。次いで、上記水性結合剤は、上記マットに適用されて、処理されたマットを形成し得る。次いで、上記処理されたマットは、硬化オープンを通して運ばれ得、この硬化オープンにおいて、加熱空気が上記マットの上を通過して、上記ポリマー樹脂を硬化させる。上記マットは、仕上げられた製品に所定の厚みおよび表面仕上げを与えるために僅かに圧縮され得る。上記硬化オープンは、約120～約400の範囲、もしくは約150～約220の範囲の温度において操作され得る。上記マットは、約3秒～約15分間の範囲の期間にわたって、上記オープン内にとどまり得る。繊維状ガラス（硬化され、剛性の結合剤マトリクスを有する）は、芯（batt）の形態において上記オープンから出現し得、上記芯は、パッケージングおよび輸送のために圧縮され得、その後、拘束されていない場合には、その垂直寸法へと戻り得る。

【0027】

上記ファイバーガラス製品は、例えば、断熱芯 (i n s u l a t i o n b a t t) もしくはロール、屋根材もしくは床張り適用のための強化マットもしくは断熱マットとして、粗紡糸として、プリント回路基板もしくは電池セパレーターのためのマイクロガラスベースの基材として、フィルターストック (f i l t e r s t o c k) として、テープストック (t a p e s t o c k) として、オフィスパーティションの張り出し掲示板として、ダクト裏打ちもしくはダクトボードにおいて、ウォールボード複合材、ペーサーシート、石積みのセメント質もしくは非セメント質被覆のための強化スクリーンなどのような適用のために使用され得る。

【実施例】

【 0 0 2 8 】

10

(実施例 1)

2 リットル反応器中に、以下の成分を添加する： 2 6 0 g のイタコン酸、1 3 6 . 6 g のグリセロール、3 3 0 g の水および 4 g の過硫酸ナトリウム。窒素で 2 0 分間パージした後に、上記反応混合物を、7 5 へと、窒素下で 4 0 分間にわたって加熱する。7 5 において 2 0 分間の後、4 0 g の水中の 8 g の過硫酸ナトリウムの溶液の形態にある開始剤を添加し始める（上記開始剤を、4 時間にわたって秤量しながら供給する）。さらに 1 0 分間の後、9 g のアクリル酸エチル、2 0 . 9 g の 2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 7 . 3 g の 5 2 重量 % アクリルアミド水溶液、および 1 5 g の水のプレミックスを添加し始める（上記プレミックスを、2 時間にわたって秤量しながら供給する）。上記反応温度を、上記開始剤を秤量しながら供給した後に 7 8 へと上昇させ、7 5 分間にわたってそのレベルで維持する。上記反応混合物を空气中で 6 0 へと冷却する。上記 6 0 の温度に達したら、(1) 8 g の水中の 1 . 2 5 g の過硫酸ナトリウム、および (2) 2 0 g の水中の 1 . 2 5 g の B r u g g o l i t e (登録商標) F F 6 (スルフィン酸の誘導体として同定される B r u g g e m a n C h e m i c a l の製品) のレドックス系を添加する（上記 (1) および (2) の添加を順々に行なう）。温度を、3 0 未満に下げる。2 8 重量 % 水酸化アンモニウムの溶液を添加して、p H を 3 . 3 へと上昇させる。上記反応混合物を 3 0 分間にわたって攪拌する。1 3 . 5 g の 5 0 % 過酸化水素溶液を添加して、色を除去する。反応後分析から、プロトン N M R スペクトルから残余モノマー濃度が 1 . 6 モル % であり、ゲル濾過クロマトグラフィーと光散乱検出器とを使用して、上記ポリマーの校正された絶対数平均分子量が 8 1 4 0 であると示される。

20

30

【 0 0 2 9 】

(実施例 2)

5 5 リットル反応器中に、以下の成分を添加する： 2 5 . 4 2 ポンド (1 1 . 5 3 k g) のイタコン酸、1 3 . 3 6 ポンド (6 . 0 6 k g) のグリセロール、0 . 3 9 ポンド (0 . 1 8 k g) の過硫酸ナトリウムおよび 3 4 . 7 9 ポンド (1 5 . 8 k g) の水。窒素で 2 0 分間にわたってパージした後、上記反応混合物を、7 5 へと、窒素下で 4 0 分間にわたって加熱する。7 5 において 2 0 分間の後、3 . 9 1 ポンド (1 . 7 7 k g) 水中の 0 . 7 8 ポンド (0 . 3 5 4 k g) の過硫酸ナトリウムの溶液の形態にある開始剤を添加し始める（上記開始剤を、4 時間にわたって秤量しながら供給する）。さらに 1 0 分間の後、0 . 8 8 ポンド (0 . 3 9 9 k g) のアクリル酸エチル、2 . 0 4 ポンド (0 . 9 2 5 k g) の 2 - ヒドロキシエチルアクリレート、および 2 . 6 7 ポンド (1 . 1 2 1 k g) の 5 2 重量 % アクリルアミド水溶液のプレミックスを添加し始める（上記プレミックスを、2 時間にわたって秤量しながら供給する）。上記開始剤を秤量しながら供給した後、上記反応温度を 7 8 へと上昇させ、7 5 分間にわたってそのレベルで維持する。上記反応混合物を、空气中で 6 0 へと冷却する。上記 6 0 の温度に達したら、1 . 9 6 ポンド (0 . 4 8 1) の水中の 0 . 1 2 ポンド (0 . 0 5 4 k g) の過硫酸ナトリウムのレドックス系を添加し、続いて、1 . 9 6 ポンド (0 . 8 9 9 k g) の水中の 0 . 1 2 ポンド (0 . 0 5 4) の B r u g g o l i t e (登録商標) F F 6 を添加する。上記温度を 3 0 へと下げる。1 . 4 3 ポンド (0 . 6 4 9 k g) の濃水酸化アンモニウムを添加して、p H を 3 . 3 へと上昇させ、続いて、1 . 8 9 ポンド (0 . 8 5 7 k g) の 3 5

40

50

%過酸化水素溶液を添加して、色を除去する。反応後分析から、イタコン酸の98.4%の変換および検出不能なレベルのアクリル酸エチルが示される。粘度は、393センチポアズである。ゲル濾過クロマトグラフィーと光散乱検出器とを使用して、上記ポリマーの較正された絶対数平均分子量は、8140であることが示される。

【0030】

(実施例3)

500ml反応器中に、以下の成分を添加する： 130gのイタコン酸、69.1gのグリセロール、85gの水および2gの過硫酸ナトリウム。窒素で20分間にわたってパージした後、上記反応混合物を、75℃へと、窒素下で30分間にわたって加熱する。20gの水中の4.5gの過硫酸ナトリウムの溶液の形態にある開始剤を添加し始める（上記開始剤を、5時間にわたって秤量しながら供給する）。上記開始剤を秤量しながら供給した後に、上記反応温度を、78℃へと上昇させる。上記温度を、そのレベルにおいて90分間にわたって維持する。上記反応混合物を、空气中で60℃へと冷却する。上記60℃の温度に達したら、10gの水中の0.63gの過硫酸ナトリウムのレドックス系、および10gの水中の0.63gのBruggolite（登録商標）FF6を添加する（上記添加を順々に行なう）。上記反応混合物を、上記温度を30℃未満に下げながら、1時間にわたって攪拌する。69gの水を添加する。プロトンNMRを使用する反応後分析から、上記イタコン酸のうちの93.8重量%がポリマーへと変換され、上記ポリマーが、14重量%のグラフト化グリセロールを含むことが示される。

【0031】

(実施例4)

500ml反応器中に、以下の成分を添加する： 130gのイタコン酸、154gの水および2gの過硫酸ナトリウム。窒素で20分間にわたってパージした後、上記反応混合物を、75℃へと、窒素下で30分間にわたって加熱する。20gの水中の4.5gの過硫酸ナトリウムの溶液の形態にある開始剤を添加し始める（上記開始剤を、5時間にわたって秤量しながら供給する）。上記開始剤を秤量しながら供給した後に、上記反応温度を、78℃へと上昇させる。上記温度を、そのレベルにおいて90分間にわたって維持する。上記反応を、空气中で60℃へと冷却する。上記60℃の温度に達したら、10gの水中の0.63gの過硫酸ナトリウムのレドックス系、および10gの水中の0.63gのBruggolite（登録商標）FF6を添加する（上記添加を順々に行なう）。上記反応混合物を、上記温度を30℃未満に下げながら、1時間にわたって攪拌する。69gの水を添加する。69.1gのグリセロールを添加する。プロトンNMRを使用する反応後分析から、上記イタコン酸のうちの88.7重量%がポリマーに変換されることが示される。上記ポリマーは、グラフト化グリセロールを含まない。

【0032】

(実施例5)

500ml反応器中に、以下の成分を添加する： 130gのイタコン酸、69.1gのグリセロール、85gの水、5gの次亜リン酸ナトリウム、および2gの過硫酸ナトリウム。窒素で20分間にわたってパージした後、上記反応混合物を、75℃へと、窒素下で30分間にわたって加熱する。20gの水中の4.5gの過硫酸ナトリウムの溶液の形態にある開始剤を添加し始める（上記開始剤を、5時間にわたって秤量しながら供給する）。上記開始剤を秤量しながら供給した後に、上記反応温度を、78℃へと上昇させる。上記温度を、そのレベルにおいて90分間にわたって維持する。上記反応を、空气中で60℃へと冷却する。上記60℃の温度に達したら、10gの水中の0.63gの過硫酸ナトリウムのレドックス系、および10gの水中の0.63gのBruggolite（登録商標）FF6を添加する（上記添加を順々に行なう）。上記反応混合物を、上記温度を30℃未満に下げながら、1時間にわたって攪拌する。69gの水を添加する。プロトンNMRを使用する反応後分析から、上記イタコン酸のうちの98.4重量%がポリマーに変換されることが示される。上記ポリマーは、13.8重量%のグラフト化グリセロールを含む。

【 0 0 3 3 】

(実施例 6)

500 ml 反応器中に、以下の成分を添加する： 130 g のイタコン酸、154 g の水、5 g の次亜リン酸ナトリウム、および2 g の過硫酸ナトリウム。窒素で20分間にわたってパージした後、上記反応混合物を75 ℃へと、窒素下で30分間にわたって加熱する。20 g の水中の4.5 g の過硫酸ナトリウムの溶液の形態にある開始剤を添加し始める（上記開始剤を、5時間にわたって秤量しながら供給する）。上記開始剤を秤量しながら供給した後に、上記反応温度を、78 ℃へと上昇させる。上記温度を、そのレベルにおいて90分間にわたって維持する。上記反応を、空气中で60 ℃へと冷却する。上記60 ℃の温度に達したら、10 g の水中の0.63 g の過硫酸ナトリウムのレドックス系、および10 g の水中の0.63 g のBruggolite FF6を添加する（上記添加を順々に行なう）。上記反応混合物を、上記温度を30 ℃未満に下げながら、1時間にわたって攪拌する。69 g の水を添加する。69.1 g のグリセロールを添加する。プロトンNMRを使用する反応後分析から、上記イタコン酸のうちの96.6重量%がポリマーに変換されることが示される。上記ポリマーは、グラフト化グリセロールを含まない。

10

【 0 0 3 4 】

実施例3および実施例5は、上記重合反応の間にグリセロールを使用して行われる一方で、実施例4および実施例6においては；上記重合反応が完了するまでグリセロールは添加されない。実施例3および実施例5において、グリセロールは、上記ポリマー骨格にグラフト化される。実施例4および実施例6では、グラフト化はない。実施例3（グラフト化）は、実施例4（非グラフト化）より高いポリマーへのイタコン酸の変換を示す。同様に、実施例5（グラフト化）は、実施例6（非グラフト化）より高い変換を示す。上記反応器中にグリセロールを入れると、一貫して、イタコン酸をポリイタコン酸に変換することを増大させ、残余の未反応イタコン酸をより少なくする。このことは、上記結合剤の性能の一助とはならない。

20

【 0 0 3 5 】

(実施例 7)

500 ml 反応器中に、以下の成分を添加する： 130 g のイタコン酸、11.6 g の2-ヒドロキシエチルアクリレート、46.1 g のグリセロール、4.2 g の次亜リン酸ナトリウム一水和物、146.4 g の水および1.3 g の過硫酸アンモニウム。窒素で20分間にわたってパージした後、上記反応混合物を、73 ℃へと、窒素下で30分間にわたって加熱する。20 g の水中の3.9 g の過硫酸アンモニウムの溶液の形態にある開始剤を添加し始める（上記開始剤を、6時間にわたって秤量しながら供給する）。上記反応を90分間継続する。上記反応を、空气中で60 ℃へと冷却する。116 g の水を添加する。濃水酸化アンモニウムを添加することによって、pHを3.0へと上昇させる。プロトンNMRを使用する反応後分析から、上記イタコン酸のうちの95.4重量%がポリマーに変換されることが示される。

30

【 0 0 3 6 】

(実施例 8)

2リットル反応器中に、以下の成分を添加する： 390 g のイタコン酸、34.8 g の2-ヒドロキシエチルアクリレート、41 g のアクリルアミドの52%溶液、138.2 g のグリセロール、456 g の水および6 g の過硫酸アンモニウム。上記反応混合物を、72 ℃へと窒素下で加熱しながら、60 g の水中の11.7 g の過硫酸アンモニウムを、5時間にわたって秤量しながら供給する。上記反応混合物を、2時間以上にわたって加熱し、その後、冷却する。400 g の水を添加する。350 g の上記反応混合物のサンプルを、10.5 g の過酸化水素と混合して、色を除去する。残余イタコン酸レベルは、プロトンNMRによって決定される場合、4重量%である。pHは、2.44である。

40

【 0 0 3 7 】

(実施例 9)

500 ml 反応器中に、以下の成分を添加する： 130 g のイタコン酸、13.65

50

g の 52 重量% アクリルアミド水溶液、90.6 g のグリセロール、2 g の過硫酸アンモニウム、および 200 g の水。上記反応混合物を、30 分間にわたって 73 °C へと加熱する。20 g の水中の 4.5 g の過硫酸アンモニウムの形態にある開始剤を添加し始める（上記開始剤を、5 時間にわたって秤量しながら供給する）。上記開始剤の添加し始めた 10 分後に、以下のモノマーのストリームを添加し始める： 4.5 g のアクリル酸エチルおよび 10.44 g の 2 - ヒドロキシエチルアクリレート。上記モノマーストリームを、3.5 時間にわたって秤量しながら供給する。上記開始剤の添加が完了した後に、上記温度を、75 °C へと上昇させる。上記温度を、75 °C において 60 分間にわたって保持し、次いで、65 °C へと冷却する。5 g の水中の 0.63 g の Bruggolite（登録商標）FF6 の混合物を添加する。水酸化アンモニウムを添加することによって、pH を 3.0 へと調節する。プロトン NMR 分析から、上記イタコン酸のうちの 98 重量% がポリマーに変換されることが示される。

10

【0038】

（実施例 10）

500 ml 反応器中に、以下の成分を添加する： 130 g のイタコン酸、13.65 g の 52 重量% アクリルアミド水溶液、2 g の過硫酸アンモニウム、および 150 g の水。上記反応混合物を、73 °C へと 30 分間にわたって加熱する。20 g の水中の 4.5 g の過硫酸アンモニウムの形態にある開始剤を添加し始める（上記開始剤を、5 時間にわたって秤量しながら供給する）。上記開始剤を添加し始めた 10 分後に、以下のモノマーのストリームを添加し始める： 4.5 g のアクリル酸エチルおよび 10.44 g の 2 - ヒドロキシエチルアクリレート。上記モノマーストリームを、3.5 時間にわたって秤量しながら供給する。上記開始剤の添加が完了した後に、上記温度を、75 °C へと上昇させる。上記温度を、75 °C において 60 分間保持し、次いで、65 °C へと冷却する。5 g の水中の 0.63 g の Bruggolite（登録商標）FF6 の混合物を添加する。90.6 g のグリセロールを添加する。水を添加して、40 重量% の固体含有量を提供する。水酸化アンモニウムを添加することによって、pH を 3.0 に調節する。プロトン NMR 分析から、上記イタコン酸のうちの 98 重量% がポリマーに変換されることが示される。

20

【0039】

（実施例 11）

500 ml 反応器中に、以下の成分を添加する： 130 g のイタコン酸、77.65 g のグリセロール、4.5 g のアクリル酸エチル、10.44 g の 2 - ヒドロキシエチルアクリレート、13.65 g の 52 重量% アクリルアミド水溶液、1 g のトリメチロールプロパン - トリアシレート、2 g の過硫酸ナトリウム、および 200 g の水。窒素下で、上記反応混合物を 75 °C へと、20 分間にわたって加熱する。20 g の水中の 4.0 g の過硫酸ナトリウムの形態にある開始剤を添加し始める（上記開始剤を、4 時間にわたって秤量しながら供給する）。上記開始剤の添加が完了した後に、上記温度を 78 °C へと上昇させる。上記温度を、78 °C において 75 分間にわたって保持し、次いで、60 °C へと冷却する。3 g の水中の 0.63 g の過硫酸ナトリウムの混合物を添加し、続いて、3 g の水中の 0.63 g の Bruggolite（登録商標）FF6 を添加する。20% 水酸化ナトリウムの溶液を添加して、pH を 2.6 に上昇させる。粘度は、555 センチポアズである。残余イタコン酸のレベルは、4.5 重量% である。上記ポリマーの数平均分子量は、8810 である。

30

40

【0040】

（実施例 12）

500 ml 反応器中に、以下の成分を添加する： 130 g のイタコン酸、86.4 g のグリセロール、および 200 g の水。上記反応混合物を、75 °C へと、20 分間にわたって加熱する。30 g の水中の 6 g の過硫酸ナトリウムの形態にある開始剤を添加し始める（上記開始剤を、5 時間にわたって秤量しながら供給する）。上記開始剤の添加が始まった 10 分後に、以下のストリームを添加し始める： 4.5 g のアクリル酸エチル、10.44 g の 2 - ヒドロキシエチルアクリレート、13.65 g の 52 重量% アクリルア

50

ミド水溶液、2 g のポリエチレングリコールジアクリレートおよび7 g の水。このストリームを、2 時間にわたって秤量しながら供給する。上記開始剤の添加が完了した後に、上記温度を78 °C へと上昇させる。上記温度を、78 °C において60 分間にわたって保持し、次いで、60 °C へと冷却する。5 g の水中の0.63 g の過硫酸ナトリウムの混合物を添加し、続いて、5 g の水中の0.53 g の硫酸水素ナトリウムを添加する。上記温度を、30 °C へと冷却する。2.86 g の濃アンモニアを添加して、pH を2.6 に上昇させる。4.64 g の35 % 過酸化水素を添加して、色を除去する。アクリル酸エチルの残余レベルは、62 ppm (GPC) であり、イタコン酸モノマーの残余レベルは、プロトンNMR を使用すると、5.2 重量% である。

【0041】

(実施例13)

500 ml 反応器中に、以下の成分を添加する：130 g のイタコン酸、68.3 g のグリセロール、および200 g の水。上記反応混合物を、窒素下で撹拌しながら、75 °C へと、20 分間にわたって加熱する。20 g の水中の4 g の過硫酸ナトリウムの形態にある開始剤を添加し始める（上記開始剤を、4 時間にわたって秤量しながら供給する）。上記開始剤を添加し始めて10 分後、以下のストリームを添加し始める：4.5 g のアクリル酸エチル、10.44 g の2-ヒドロキシエチルアクリレート、13.65 g の52 重量% アクリルアミド水溶液。このストリームを、2 時間にわたって秤量しながら供給する。上記開始剤の添加が完了した後に、上記温度を78 °C へと上昇させる。上記温度を、78 °C において75 分間にわたって保持し、次いで、60 °C へと冷却する。5 g の水中の0.63 g の過硫酸ナトリウムの混合物を添加する。上記温度を、30 °C へと冷却する。18.77 g の20 % NaOH を添加して、pH を2.6 へと上昇させる。6.8 g の50 % 過酸化水素を添加して、色を除去する。イタコン酸モノマーの残余レベルは、プロトンNMR を使用すると、2.9 重量% である。

【0042】

強化ファイバーグラスの試験サンプルを調製する。Pasadena, California のWallace Company によって供給されるWalco 試験デバイスを使用する。上記デバイスを、Padder 2 として識別し、単相DC ドライブ、DE 2 R シリーズを使用する。上記ポリマーを、脱塩水中に希釈して、9 重量% ~ 11 重量% のポリマーの濃度を有する水性結合剤を形成する。上記ファイバーグラス基材は、Whatman Glass Microfibre Filter, Grade GF/A である。上記Walco 試験デバイスを使用して、上記ファイバーグラス基材を上記水性結合剤で飽和させ、過剰なポリマーを除去する。上記飽和したファイバーグラス基材を、375 °F (190.6 °C) のオーブン中で2 分間にわたって乾燥させる。上記ポリマーを、約25 重量% 追加 (add-on) であるように計算する（燃焼 (ignition) 時には、約20 重量% 喪失）。飽和および硬化させたファイバーグラス試験サンプルを、以下について試験する：(1) 乾燥時引張り強度；(2) 加熱湿潤時引張り強度（1 × 6 インチ (2.54 × 15.24 cm) のサンプルサイズを使用して試験する前に、脱塩水中に82 °F (27.8 °C) で10 分間浸漬）；(3) 加熱乾燥時引張り強度（1 × 9 インチ (2.54 × 22.86 cm) のサンプルサイズを使用して、375 °F (190.6 °C) である間に試験する前に、1 分間のエージングにわたって375 °F (190.6 °C) ）；および(4) 可塑剤耐性（1 × 6 インチ (2.54 × 15.24 cm) のサンプルサイズを使用して、2 分間にわたってジイソノニルフタレート (DINP) 中で室温浸漬）。上記ファイバーグラス試験基材は、機器駆動方向 (machine drive direction) (MD) も横方向 (cross-direction) (CD) も有しないが、縦方向 (lengthwise direction) は、MD であると想定され、結論として、試験のうちの1 セットが使用される。ポリイタコン酸を含む結合剤を、ヘキサメトキシメラミンを使用して架橋される市販のアクリルラテックスエマルジョンを含む結合剤と比較する。結果を、表1 ~ 3 に示す。

【0043】

10

20

30

40

50

【表 1】

表1

ポリマー	水性 結合剤 pH	添加 (Pick Up) %	乾燥 時強 度 (lbs)	加熱湿潤 時強度 (lbs)	加熱乾燥 時強度 (lbs)	可塑剤 強度 (lbs)
市販のファイバーグ ラス結合剤の形態 にあるコントロール － メラミンホルムア ルデヒド樹脂と混合 したアクリルラテッ クスエマルジョン	－	25.1	12.0	2.94	4.80	10.4
実施例1	3.3	26.1	12.5	7.27	10.9	9.28
実施例2	3.3	27.6	14.2	7.90	9.44	10.8

10

【 0 0 4 4 】

【表 2】

表2

ポリマー	水性 結合剤 pH	添加 %	乾燥時 強度 (lbs)	加熱湿潤 時強度 (lbs)	加熱乾燥 時強度 (lbs)	可塑剤強 度 (lbs)
市販のファイバーグ ラス結合剤の形態 にあるコントロール － メラミンホルムア ルデヒド樹脂と混合 したアクリルラテッ クスエマルジョン	－	25.9	9.81	2.49	4.47	7.64
実施例7	3.6	25.9	10.7	5.09	10.2	8.49
実施例8	2.4	26.2	9.04	4.49	7.12	7.27
実施例9	3.4	23.8	10.5	6.37	6.50	9.51
実施例10	3.0	23.5	10.1	4.10	8.07	8.45

20

30

【 0 0 4 5 】

【表 3】

表3

ポリマー	水性 結合剤 pH	添加 %	乾燥時 強度 (lbs)	加熱湿潤 時強度 (lbs)	加熱乾燥 時強度 (lbs)	可塑剤 強度 (lbs)
市販のファイバーグ ラス結合剤の形態 にあるコントロール － メラミンホルムア ルデヒド樹脂と混合 したアクリルラテッ クスエマルジョン	－	25.6	11.5	2.02	5.10	8.08
実施例2	3.3	27.4	11.9	8.33	14.6	9.82
実施例12	2.6	27.0	12.0	7.59	11.7	8.85
実施例11	2.6	26.2	11.1	8.30	9.78	9.45

10

【 0 0 4 6 】

前述の試験は、上記コントロールと比較して、本発明のポリマーの有利な結果を示す。上記加熱 / 湿潤時引張り強度結果は、特に重要であり、本発明のポリマーを使用して製造される上記ファイバーグラス製品が、加熱 / 湿潤環境において使用され得るという事実に起因して有利である。本発明のポリマーは、上記コントロールと比較して、有意に改善された加熱 / 湿潤時引張り強度を示す。

20

【 0 0 4 7 】

本発明は、種々の実施形態に関連して説明されてきたものの、その種々の改変が本明細書を読めば、当業者に明らかになり得ることは理解されるべきである。従って、本発明は、添付の特許請求の範囲内に入り得る全てのこのような改変を含むことは、理解されるべきである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 J 5/24 (2006.01) C 0 8 J 5/24 C E Y

(72)発明者 アンデル, ゲイリー エー.
アメリカ合衆国 オハイオ 4 4 0 7 0 , ノース オルムステッド, スタッフォード ドライ
ブ 6 1 2 6

(72)発明者 チョウ, ティ
アメリカ合衆国 オハイオ 4 4 1 4 0 , ベイ ビレッジ, ウォルマー ドライブ 4 3 5

審査官 中村 英司

(56)参考文献 特表平07-506857(JP,A)
特開2010-044165(JP,A)
特開平08-052496(JP,A)
特開昭62-225549(JP,A)
米国特許出願公開第2009/0286947(US,A1)
国際公開第93/023444(WO,A1)
特開昭60-186451(JP,A)
特開2007-056084(JP,A)
特表2005-506465(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 F 2 2 / 0 0
C 0 8 F 1 2 2 / 0 0
C 0 8 F 2 2 2 / 0 0
C 0 8 J 5 / 0 0
C 0 8 L 3 5 / 0 0
C 0 8 G 6 3 / 0 0
C 0 8 G 6 5 / 0 0
CAplus/REGISTRY(STN)