

(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2014-518931

(P2014-518931A)

(43) 公表日 平成26年8月7日 (2014. 8. 7)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 3/00 (2006.01)	CO8L 3/00	4 F 0 7 2
CO8K 7/02 (2006.01)	CO8K 7/02	4 J 0 0 2
CO8K 7/14 (2006.01)	CO8K 7/14	
CO8K 5/00 (2006.01)	CO8K 5/00	
CO8K 3/34 (2006.01)	CO8K 3/34	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 39 頁) 最終頁に続く

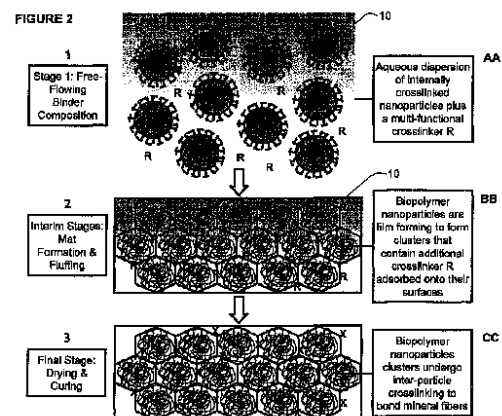
(21) 出願番号	特願2014-513019 (P2014-513019)	(71) 出願人	500091070 エコシンセティックス リミテッド アメリカ合衆国 ミシガン 48910, ランシング, コリンズ ロード 39 00, スイート 1018
(86) (22) 出願日	平成24年6月4日 (2012. 6. 4)	(74) 代理人	100060690 弁理士 瀧野 秀雄
(85) 翻訳文提出日	平成25年12月10日 (2013. 12. 10)	(74) 代理人	100070002 弁理士 川崎 隆夫
(86) 国際出願番号	PCT/CA2012/050375	(74) 代理人	100134832 弁理士 瀧野 文雄
(87) 国際公開番号	W02012/162845	(74) 代理人	100165308 弁理士 津田 俊明
(87) 国際公開日	平成24年12月6日 (2012. 12. 6)	(74) 代理人	100110733 弁理士 鳥野 正司
(31) 優先権主張番号	61/493, 266		
(32) 優先日	平成23年6月3日 (2011. 6. 3)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 天然有機鉱物又は合成繊維製品と不織布マットと共に用いるための硬化性せん断又は押し出し架橋でんぷんナノ粒子ラテックス結合剤

(57) 【要約】

せん断又は押し出し架橋でんぷん粒子と、複合材料を形成するために用いられる架橋剤を備えた硬化性水性結合剤組成物であって、複合材料としては、鉱物繊維断熱材や不織布マットやガラス繊維断熱材や関連するガラス繊維製品だけでなく、木材ベースの製品や建築資材を含んだ、鉱物、天然有機、又は合成繊維製品が挙げられる。1つの用途として、硬化性水性でんぷん結合剤組成物は、ガラス繊維断熱材を作るために二次の非ホルムアルデヒド樹脂に配合することができる。別の用途として、硬化性水性でんぷん結合剤組成物は、ガラス繊維屋根板を作るためにホルムアルデヒド系樹脂に混合することができる。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

架橋ナノ粒子を含む生体高分子ナノ粒子ラテックスと、
多官能性架橋剤と、
を備えたことを特徴とする複合材料を形成するための硬化性組成物。

【請求項 2】

前記生体高分子がでんぷん又はでんぷんの派生物であることを特徴とする請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 3】

前記ナノ粒子が 1 から 1 0 0 0 ナノメートルの範囲の平均粒子サイズを有していることを
特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の硬化性組成物。 10

【請求項 4】

前記ナノ粒子が 1 から 4 0 0 ナノメートルの範囲の平均粒子サイズを有していることを
特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の硬化性組成物。

【請求項 5】

前記多官能性架橋剤によってさらに架橋される時に、前記架橋ナノ粒子の近くの結合位置で結合されるのに適した補強材料をさらに備えたことを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 6】

鉱物繊維、天然有機物繊維、又は合成繊維からなるグループから選択される補強材料をさらに備えたことを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。 20

【請求項 7】

前記補強材料がガラス繊維を備えていることを特徴とする請求項 6 に記載の硬化性組成物。

【請求項 8】

前記補強材料がガラス繊維の不織布マットを備えていることを特徴とする請求項 6 に記載の硬化性組成物。

【請求項 9】

前記補強材料が、セルロース繊維、サイザル繊維、ウール繊維、ジュート繊維、ポリオレフィン繊維、ポリエステル繊維、アクリル繊維、ナイロン繊維、ポリアミド繊維、セラミック繊維、ガラス繊維、ストーンウール繊維、炭素繊維、アラミド繊維、及びそれらの混合物からなるグループから選択される繊維を備えていることを特徴とする請求項 6 に記載の硬化性組成物。 30

【請求項 10】

前記補強材料が、木片、製材削りくず、のこぎりくず、ベニヤ板、木簡、及びそれらの混合物からなるグループから選択される木質材料を備えていることを特徴とする請求項 6 に記載の硬化性組成物。

【請求項 11】

前記補強材料が、鉱物繊維断熱材、不織布マット、ガラス繊維断熱材、及びガラス繊維製品からなるグループから選択される鉱物繊維製品を備えていることを特徴とする請求項 6 に記載の硬化性組成物。 40

【請求項 12】

前記硬化性組成物が、ホルムアルデヒドベースの結合剤又は他の石油化学製品ベースの可溶性高分子又はラテックス結合剤の一部又は完全な置き換えか、或いはこれらと組み合わせて用いられるものであることを特徴とする請求項 1 ないし 11 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 13】

前記多官能性架橋剤が、ジアルデヒド、ポリアルデヒド、ポリ酸、酸無水物、混合無水物、グルタルアルデヒド、グリオキサール、酸化炭水化物、過ヨウ素酸塩酸化炭化水素、エピクロルヒドリン、エポキシド、三リン酸塩、有機ケイ素化合物、生体高分子架橋剤、ジ 50

ビニルスルホン、及びこれらの混合物からなるグループから選択されることを特徴とする請求項 1 ないし 12 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 14】

前記多官能性架橋剤が、ケイ酸塩架橋剤であることを特徴とする請求項 1 ないし 12 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 15】

前記多官能性架橋剤が、有機ケイ素及びその混合物からなるグループから選択されることを特徴とする請求項 1 ないし 12 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 16】

前記多官能性架橋剤が、ジアルコキシシラン、トリアルコキシシラン又はテトラアルコキシシランであることを特徴とする請求項 1 ないし 12 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

10

【請求項 17】

前記多官能性架橋剤が、ホルムアルデヒドベースの樹脂であることを特徴とする請求項 1 ないし 12 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 18】

前記組成物が、鉱物繊維、天然有機物繊維、又は合成繊維の不織布マットからなる補強材料を備え、

前記多官能性架橋剤が、マットとマット形成と毛羽立たせ段階への適用の間、休止状態であり、硬化段階で起こされて反応して所望の繊維マット態様で固定することを特徴とする請求項 1 ないし 17 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

20

【請求項 19】

前記多官能性架橋剤が、界面粒子間架橋を容易にすることを特徴とする請求項 1 ないし 18 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 20】

前記組成物が、鉱物繊維、天然有機物繊維、又は合成繊維の不織布マットからなる補強材料を備え、

前記多官能性架橋剤が、繊維マットの回復及び乾対湿引張強度保持特性の改良された性能バランスを容易にとることを特徴とする請求項 1 ないし 19 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

30

【請求項 21】

前記組成物が、屋根用マットに用いるのに適した鉱物繊維、天然有機物繊維、又は合成繊維の不織布マットからなる補強材料を備えていることを特徴とする請求項 1 ないし 17 に記載の硬化性組成物。

【請求項 22】

前記組成物が、建物用断熱材に用いるのに適した鉱物繊維、天然有機物繊維、又は合成繊維の不織布マットからなる補強材料を備えていることを特徴とする請求項 1 ないし 20 に記載の硬化性組成物。

【請求項 23】

前記組成物が、建設材料に用いるのに適した鉱物繊維、天然有機物繊維、又は合成繊維の不織布マットからなる補強材料を備えていることを特徴とする請求項 1 ないし 20 に記載の硬化性組成物。

40

【請求項 24】

前記組成物が、濾過装置に用いるのに適した鉱物繊維、天然有機物繊維、又は合成繊維の不織布マットからなる補強材料を備えていることを特徴とする請求項 1 ないし 20 に記載の硬化性組成物。

【請求項 25】

前記生体高分子が、でんぷん又はでんぷんの派生物であり、

前記生体高分子ラテックスが反応押出プロセスで形成されていることを特徴とする請求項 1 ないし 24 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

50

【請求項 26】

前記ナノ粒子が、前記硬化性組成物の4重量%から50重量%の間の濃度で前記硬化性組成物内に存在していることを特徴とする請求項1ないし25のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項 27】

前記ナノ粒子が、前記硬化性組成物の10重量%から20重量%の間の濃度で前記硬化性組成物内に存在していることを特徴とする請求項26に記載の硬化性組成物。

【請求項 28】

前記多官能性架橋剤が、前記硬化性組成物の0.1重量%から10重量%の間の濃度で前記硬化性組成物内に存在していることを特徴とする請求項1ないし27のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

10

【請求項 29】

複数の繊維と、
前記複数の繊維の一部を結合する硬化した結合剤と、
を備えた複合材料であって、
前記硬化した結合剤が、A) (i) 架橋したナノ粒子を含んだ生体高分子ナノ粒子ラテックスと (ii) 多官能性架橋剤からなる、又はB) 請求項1ないし28のいずれかに記載の硬化性組成物からなる、硬化性組成物を硬化して形成されたことを特徴とする複合材料。

20

【請求項 30】

前記多官能性架橋剤が、ホルムアルデヒドベースの樹脂であることを特徴とする請求項29に記載の複合材料。

【請求項 31】

前記多官能性架橋剤が、実質的に水希釈可能な又は分散可能な、尿素とホルムアルデヒドの共凝縮した付加物であることを特徴とする請求項29に記載の複合材料。

【請求項 32】

前記複数の繊維が、不織布ガラス繊維のマットであることを特徴とする請求項29ないし31のいずれか1項に記載の複合材料。

【請求項 33】

前記複数の繊維が、不織布の鉱物ウール、天然有機物ウール、又は合成ウールのマットであることを特徴とする請求項29ないし31のいずれか1項に記載の複合材料。

30

【請求項 34】

前記複数の繊維が、鉱物繊維、天然有機物繊維、又は合成繊維の断熱材料であることを特徴とする請求項29ないし31のいずれか1項に記載の複合材料。

【請求項 35】

前記複数の繊維が、鉱物繊維、天然有機物繊維、又は合成繊維の屋根板マットであることを特徴とする請求項29ないし31のいずれか1項に記載の複合材料。

【請求項 36】

前記複合材料が、アスファルト塗装をさらに備えていることを特徴とする請求項29ないし35のいずれか1項に記載の複合材料。

40

【請求項 37】

前記ナノ粒子が、1から1000ナノメートルの平均粒子サイズを有していることを特徴とする請求項29ないし35のいずれか1項に記載の複合材料。

【請求項 38】

前記ナノ粒子が、1から400ナノメートルの平均粒子サイズを有していることを特徴とする請求項37に記載の複合材料。

【請求項 39】

前記繊維がガラス繊維からなることを特徴とする請求項29ないし38のいずれか1項に記載の複合材料。

【請求項 40】

50

前記繊維が、セルロース繊維、サイザル繊維、ウール繊維、ジュート繊維、ポリオレフィン繊維、ポリエステル繊維、アクリル繊維、ナイロン繊維、ポリアミド繊維、セラミック繊維、ガラス繊維、ストーン繊維、炭素繊維、アラミド繊維、及びそれらの混合物からなるグループから選択されることを特徴とする請求項 29 ないし 39 のいずれか 1 項に記載の複合材料。

【請求項 41】

前記ナノ粒子が、前記硬化性組成物の 4 重量%から 50 重量%の間の濃度で前記硬化性組成物内に存在していることを特徴とする請求項 29 ないし 40 のいずれか 1 項に記載の複合材料。

【請求項 42】

前記ナノ粒子が、前記硬化性組成物の 10 重量%から 20 重量%の間の濃度で前記硬化性組成物内に存在していることを特徴とする請求項 41 に記載の複合材料。

【請求項 43】

前記多官能性架橋剤が、前記硬化性組成物の 0.1 重量%から 10 重量%の間の濃度で前記硬化性組成物内に存在していることを特徴とする請求項 29 ないし 42 のいずれか 1 項に記載の複合材料。

【請求項 44】

(a) 複数の繊維を供給するステップと、

(b) 前記繊維の少なくとも幾つかに硬化性結合剤を加えるステップと、

ここで硬化性結合剤は、A) (i) 架橋したナノ粒子を含んだ生体高分子ナノ粒子ラテックスと (ii) 多官能性架橋剤からなり、又は B) 請求項 1 ないし 28 のいずれかに記載の硬化性組成物からなり、

(c) 前記硬化性結合剤を硬化して、前記複数の繊維の一部を結合する硬化した結合剤を形成するステップと、
からなる複合材料を形成するための方法。

【請求項 45】

前記ステップ (b) が、前記複数の繊維を前記硬化性結合剤と混合するステップを備えていることを特徴とする請求項 44 に記載の方法。

【請求項 46】

前記ステップ (c) が、前記硬化性結合剤と前記繊維を十分な時間 130℃から 230℃で加熱して、前記硬化性結合剤を硬化するステップを備えていることを特徴とする請求項 44 又は 45 に記載の方法。

【請求項 47】

前記ステップ (a) が、ゆるく結び付いたガラス繊維マットを供給するステップを備えていることを特徴とする請求項 44 ないし 46 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 48】

前記ステップ (a) が、熔融ガラスの空中繊維分解によって複数のガラス繊維を形成するステップを備えていることを特徴とする請求項 44 ないし 47 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 49】

前記ステップ (a) が、熔融ガラスの空中繊維分解によって複数のガラス繊維を形成するステップを備え、

前記ステップ (b) が、前記硬化性結合剤を硬化することなく前記繊維の少なくともいくつかに加えるステップを備え、

前記ステップ (c) が、前記硬化性結合剤と前記繊維を十分な時間 130℃から 230℃で加熱して、前記硬化性結合剤を硬化するステップを備えていることを特徴とする請求項 44 ないし 48 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 50】

前記ステップ (a) が、前記繊維のスラリーを形成して、前記スラリーを支持物の上に置いて、前記複数の繊維のマットを形成するステップを備えていることを特徴とする請求

10

20

30

40

50

項 4 4 ないし 4 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5 1】

(d) 前記硬化した結合剤を有する前記複数の繊維をアスファルトで塗装するステップをさらに備えていることを特徴とする請求項 4 4 ないし 4 6 又は 5 0 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5 2】

前記多官能性架橋剤が、ホルムアルデヒドベースの樹脂であることを特徴とする請求項 4 4 ないし 4 6 又は 5 0 又は 5 1 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5 3】

前記多官能性架橋剤が、実質的に水希釈可能な又は分散可能な、尿素とホルムアルデヒドの共凝縮した付加物であることを特徴とする請求項 4 4 ないし 4 6 又は 5 0 又は 5 1 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 5 4】

前記複数の繊維が、不織布の鉱物ウール、天然有機物ウール、又は合成ウールのマットであることを特徴とする請求項 4 4 ないし 4 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5 5】

前記複数の繊維が、鉱物繊維、天然有機物繊維、又は合成繊維の断熱材料であることを特徴とする請求項 4 4 ないし 4 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5 6】

前記複数の繊維が、鉱物繊維、天然有機物、又は合成屋根板マットであることを特徴とする請求項 4 4 ないし 4 6 又は 5 0 又は 5 1 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 5 7】

前記ナノ粒子が、1 から 1 0 0 0 ナノメートルの平均粒子サイズを有していることを特徴とする請求項 4 4 ないし 5 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5 8】

前記ナノ粒子が、1 から 4 0 0 ナノメートルの平均粒子サイズを有していることを特徴とする請求項 5 7 に記載の方法。

【請求項 5 9】

前記繊維が、セルロース繊維、サイザル繊維、ウール繊維、ジュート繊維、ポリオレフィン繊維、ポリエステル繊維、アクリル繊維、ナイロン繊維、ポリアミド繊維、セラミック繊維、ガラス繊維、ストーン繊維、炭素繊維、アラミド繊維、及びそれらの混合物からなるグループから選択されることを特徴とする請求項 4 4 ないし 5 8 のいずれか 1 項に記載の複合材料。

30

【請求項 6 0】

前記ナノ粒子が、前記硬化性結合剤の 4 重量%から 5 0 重量%の間の濃度で前記硬化性結合剤内に存在していることを特徴とする請求項 4 4 ないし 5 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6 1】

前記ナノ粒子が、前記硬化性結合剤の 1 0 重量%から 2 0 重量%の間の濃度で前記硬化性結合剤内に存在していることを特徴とする請求項 6 0 に記載の方法。

40

【請求項 6 2】

前記多官能性架橋剤が、前記硬化性結合剤の 0. 1 重量%から 1 0 重量%の間の濃度で前記硬化性結合剤内に存在していることを特徴とする請求項 4 4 ないし 6 1 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6 3】

(a) 木片、製材削りくず、のこぎりくず、ベニヤ板、木簡、及びそれらの混合物からなるグループから選択される補強材料を供給するステップと、

(b) 前記補強材料の少なくとも幾つかに硬化性結合剤を加えるステップと、

ここで硬化性結合剤は、A) (i) 架橋したナノ粒子を含んだ生体高分子ナノ粒子ラテックスと (i i) 多官能性架橋剤からなり、又は B) 請求項 1 ないし 2 8 のいずれかに記

50

載の硬化性組成物からなり、

(c) 前記硬化性結合剤を硬化して、前記補強材料の少なくとも一部を結合する硬化した結合剤を形成するステップと、
からなる複合材料を形成するための方法。

【請求項 6 4】

前記ステップ (c) が、前記硬化性結合剤と前記補強材料を十分な時間 130℃から230℃で加熱して、前記硬化性結合剤を硬化するステップを備えていることを特徴とする請求項 6 3 に記載の方法。

【請求項 6 5】

前記多官能性架橋剤が、ホルムアルデヒドベースの樹脂であることを特徴とする請求項 6 3 又は 6 4 に記載の方法。

【請求項 6 6】

前記多官能性架橋剤が、実質的に水希釈可能な又は分散可能な、尿素とホルムアルデヒドの共凝縮した付加物であることを特徴とする請求項 6 3 又は 6 4 に記載の方法。

【請求項 6 7】

前記ナノ粒子が、1 から 1000 ナノメートルの平均粒子サイズを有していることを特徴とする請求項 6 3 ないし 6 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6 8】

前記ナノ粒子が、1 から 400 ナノメートルの平均粒子サイズを有していることを特徴とする請求項 6 7 に記載の方法。

【請求項 6 9】

前記ナノ粒子が、前記硬化性結合剤の 4 重量%から 50 重量%の間の濃度で前記硬化性結合剤内に存在していることを特徴とする請求項 6 3 ないし 6 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7 0】

前記ナノ粒子が、前記硬化性結合剤の 10 重量%から 20 重量%の間の濃度で前記硬化性結合剤内に存在していることを特徴とする請求項 6 9 に記載の方法。

【請求項 7 1】

前記多官能性架橋剤が、前記硬化性結合剤の 0.1 重量%から 10 重量%の間の濃度で前記硬化性結合剤内に存在していることを特徴とする請求項 6 3 ないし 7 0 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7 2】

a) 可溶性結合剤と、
b) 前記可溶性結合剤内に分散した粒子と、
c) 粒子及び鉱物繊維と結合するように構成された、前記可溶性結合剤と共に溶液中に存在する架橋剤と、
からなる組成物。

【請求項 7 3】

前記粒子が、架橋でんぷんからなることを特徴とする請求項 7 2 に記載の組成物。

【請求項 7 4】

前記粒子が、可溶性結合剤の中でコロイド分散を形成していることを特徴とする請求項 7 2 又は 7 3 に記載の組成物。

【請求項 7 5】

前記可溶性結合剤が非ホルムアルデヒド結合剤であって、実質的にホルムアルデヒドを含まないか、又は結合剤の重量をベースにして 1 ppm未満であることを特徴とする請求項 7 2 ないし 7 4 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 7 6】

前記可溶性結合剤が、ポリアクリル酸アミド樹脂又はポリエステル樹脂からなることを特徴とする請求項 7 2 ないし 7 5 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 7 7】

前記架橋剤がケイ酸架橋剤であることを特徴とする請求項 7 2 ないし 7 6 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 7 8】

前記粒子が、乾燥固体をベースにして前記組成物の 2 5 重量 % 以上からなることを特徴とする請求項 7 2 ないし 7 7 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 7 9】

請求項 7 2 ないし 7 8 のいずれか 1 項に記載の組成物を鉱物繊維に加えるステップと、前記組成物を硬化させるステップと、からなる鉱物繊維断熱材を形成するためのプロセス。

【請求項 8 0】

10

鉱物繊維と組み合わせた請求項 7 8 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 8 1】

a) 可溶性ホルムアルデヒド結合剤と、

b) 前記可溶性結合剤中に分散した架橋生体高分子からなる粒子と、

からなる組成物。

【請求項 8 2】

前記粒子が、前記結合剤の重合中に加えられることを特徴とする請求項 8 1 に記載の組成物。

【請求項 8 3】

前記粒子が、乾燥固体をベースにして前記組成物の 2 から 2 0 重量 % からなることを特徴とする請求項 8 1 又は 8 2 に記載の組成物。

20

【請求項 8 4】

請求項 8 1 ないし 8 3 のいずれか 1 項に記載の組成物を用いて、ガラス繊維を結合するステップからなるガラス繊維屋根板を形成するためのプロセス。

【請求項 8 5】

ガラス繊維とアスファルトのマットと組み合わせた請求項 8 1 ないし 8 3 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 8 6】

a) 架橋生体高分子からなる粒子と、b) 4 0 0 n m 未満の平均サイズを有する粒子と、c) 2 以上の又は 6 以上の体積膨潤比を有する粒子と、d) でんぷんからなる粒子と、で構成されたグループから選択された粒子を備えた結合剤と、

30

鉱物繊維又は非パルプ化木材からなる材料と、からなる複合材料。

【請求項 8 7】

前記複合材料が、前記粒子及び前記材料と結合する架橋剤をさらに備えていることを特徴とする請求項 8 6 に記載の複合材料。

【請求項 8 8】

架橋生体高分子からなる粒子を含んだラテックスと、

前記ラテックスと共に溶液中に存在する架橋剤と、

からなる硬化性組成物。

40

【請求項 8 9】

前記生体高分子が、アミロース又はアミロペクチンからなることを特徴とする請求項 8 8 に記載の硬化性組成物。

【請求項 9 0】

前記粒子が、1 から 1 0 0 0 ナノメートルの平均粒子サイズを有していることを特徴とする請求項 8 8 又は 8 9 に記載の硬化性組成物。

【請求項 9 1】

パルプ以外の形状をした複数の繊維又は木材と組み合わせた請求項 8 8 ないし 9 0 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 9 2】

50

複数の鈳物繊維と組み合わせた請求項 88 ないし 90 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 93】

非生体高分子結合剤又は非生体高分子ラテックスをさらに備えた請求項 88 ないし 90 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 94】

ポリカルボン酸結合剤又はポリエステル結合剤をさらに備えた請求項 88 ないし 93 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 95】

前記架橋剤が、ケイ酸塩架橋剤であることを特徴とする請求項 88 ないし 94 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 96】

前記粒子が、反応押出プロセスで形成されていることを特徴とする請求項 88 ないし 95 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 97】

前記粒子が、前記硬化性組成物の 4 重量%から 20 重量%の間の濃度で前記硬化性組成物内に存在していることを特徴とする請求項 88 ないし 96 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、例えば生体高分子粒子からなる複合材料を形成するために有益な硬化性組成物に関し、及び例えば断熱材や屋根板に用いられる鈳物繊維のような複合材料に関する。

【背景技術】

【0002】

以下の議論は、以下に記載したものすべてが当業者に周知の知識又は従来技術から引用可能であると認めたものではない。

【0003】

断熱材製品や不織布マットに用いられる鈳物繊維は、通常架橋した結合剤樹脂と共に結合している。結合剤は、堅牢性と個々の繊維間の親和性のみならず、（断熱材製品の場合）梱包後の回復のための復元力が必要である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ガラス繊維断熱材のような鈳物繊維製品を形成するためのプロセスは、一般的に、鈳物、砂、又は再生ガラスを溶融するステップと、溶融ガラスの流れを形成するステップを備え、流れは高圧空気繊維化装置又は「紡ぎ車」を通過し、そこでガラスは薄い繊維に紡がれて、ベルトに搬送され、ガラス繊維断熱材製品を形成する。膨大に体積と表面積を拡大することによって、温度はほとんど瞬間的に低下して、赤く熱した鈳物流から相対的に冷却された鈳物繊維になる。この温度の急激な低下は、実質的な高分子や他の結合剤組成物の分解なしに、そしてより重要なこととして、早期硬化や架橋を始めることなしに、可溶性高分子結合剤組成物を繊維化ステップに続けて加えることを容易にし、製造プロセスの後続のステップをガラス繊維マット製品の寸法制御に用いることができる。次に繊維は、乾燥と硬化が行われる形成チャンバを通過してコンベアに流される。このプロセスの一部として、塗布されたマットは一般的に形成チャンバ又は空気毛羽立ちチャンバに移送され、続いて硬化用オープンに移送されて、結合剤を硬化してガラス繊維を互いに結合させる。硬化プロセスに先だって、毛羽立ちの程度によって鈳物繊維製品の特定のグレードの寸法制御が容易になる。

【0005】

10

20

30

40

50

木材製品のためのみならず断熱材や不織布マットのための主要な結合剤は、ホルムアルデヒドベースの樹脂であって、例えばフェノール／尿素ホルムアルデヒド（P／UF）樹脂等のみならず、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）、尿素ホルムアルデヒド（UF）樹脂などがある。ホルムアルデヒドベースの樹脂の重大な欠点は、製造時及び使用時に、フリーなホルムアルデヒドが環境中へ放出され、我々の呼吸する空気を汚すので、健康と環境保護上の理由で望ましくないことである。ここで留意すべきは、ホルムアルデヒドが人体への発がん性物質として報告されていることである（IARC 2004. IARC Classified Formaldehyde as Carcinogenic to Humans. IARC Press Release No. 153. International Agency for Research on Cancer, HYPERLINK "<http://www.iarc.fr/en/media-centre/pr/2004/pr153.html>" www.iarc.fr/en/media-centre/pr/2004/pr153.html.で入手可能、Substances Profile: Formaldehyde Gas. Report on Carcinogens, 11th Edition. National Toxicology Program, HYPERLINK "<http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/roc/eleventh/profiles/s089form.pdf>" <http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/roc/eleventh/profiles/s089form.pdf>;で利用可能、そしてand National Emissions Standard for Formaldehyde in Composite Wood Products Becomes Law, HYPERLINK "<http://www.aqs.com/DesktopDefault.aspx?mid=168&tabid=82&Itemid=30>" <http://www.aqs.com/DesktopDefault.aspx?mid=168&tabid=82&Itemid=30> で参照可能）。健康と環境の問題に加えて、さらに問題を複雑にしているのは、最も安価なホルムアルデヒドベースの結合剤がUF樹脂ベースであることである。従って、UFは伝統的に、例えば削片板、ベニヤ板、配向性ストランドボード（OSB）製品のような木材製品のみならず、鉱物繊維製品、ガラス繊維断熱材、不織布などで用いられる主要な結合剤系であった。すべてのホルムアルデヒドベースの樹脂の中で、UFが加水分解に対して特に高温下で（30から45℃又はそれ以上）そして湿度に対して最も不安定であるが、一般的に屋内使用のための好ましい結合剤であり（例えば台所キャビネット、調理台、家具等に用いられる削片板）、空気汚染と人体暴露の危険が最も高い。この問題は、最近、ハリケーンのカトリーナとリタがルイジアナ、ミシシッピ、そしてアラバマの海岸線を壊滅させた際に、米国で認知度を得るようになった。この問題は、ハリケーンの被災者を移動させたことによって次の最前線の重大な健康と空気品質の苦情となって表れた。幾つかのトラベルトレーラーや仮設住宅で（FEMAトレーラー）、高いレベルのホルムアルデヒドが検出されたことにより、懸念が生じたのである。局地気候の暑く湿度の高い条件によって、トレーラーで居住する生存者が、高レベルのホルムアルデヒドに晒された（Four Years Later: Formaldehyde Exposure & Emissions Standards, Product Evaluations Technology Brief by Air Quality Sciences, Inc., Volume 9, Issue 9）。少々コストの高いビュアなPFとMF樹脂は、一般的に加水分解に対してより安定している。これらの樹脂は、一般的にアウトドア用途で用いられ、従って特にアウトドア用途において使用時のホルムアルデヒドの放出は関心が低く、主な関心は製造時の労働者への暴露である。しかし、ここで留意すべきは、樹脂供給者から出荷されるPF樹脂製品は、かなりのレベルのフリーなホルムアルデヒドを含んでおり、下流の製造者（例えばガラス繊維）によって予備反応で削減する必要があることである。これはほとんどのフリーなホルムアルデヒドを捕獲するために尿素を用いて一般的に行われており、P／UF結合剤系が生成される。このように、これらの用途で用いられるいわゆるPF結合剤は、実際にはP／UF系であり、使用時により多くのフリーなホルムアルデヒドを放出する傾向があり、UF部分は加水分解に対して、特に30から45℃以上の温度で、より不安定である。

【0006】

さらに、ホルムアルデヒドベースの結合剤は、石油ベースの合成製品である。石油埋蔵量が枯渇し、石油化学製品のコストが上昇する時代に、我々の工業を海外の石油への依存から切り離す必要性が最重要になっている。植物、動物、及び農業に基盤を置いた材料は、自然とのバランスを保っており、「カーボンニュートラル」である一方で、石油ベースの材料は「カーボンポジティブ」のため、そうではない（Phil Greenall and Steven Bloembergen, "New generation of biobased latex coating binders for a sustainable fu

ture", Paper Technology 52, No. 1, Paper Industry Technical Ass'n, p. 10-14, Feb. 2011; 及び Do Ik Lee, Steven Bloembergen, and John van Leeuwen, "Development of New Biobased Emulsion Binders", TAPPI, PaperCon2010 Meeting, "Talent, Technology and Transformation", Atlanta, GA, May 2-5, 2010参照)。バイオベースの材料は、二酸化炭素排出量を大幅に削減し、環境に優しい農業に基盤を置いた材料は、温室効果ガス（GHG）排出量が増大する時代において、ますます重要になっている。

【0007】

しかし、農作物に由来する伝統的なバイオベースの工業材料は、一般的に製造業と包装業から見て、一貫性に乏しく、主要な石油化学ベースの合成製品より劣っている。

【0008】

ホルムアルデヒドを含まない結合剤を開発するだけでなく、望ましくないホルムアルデヒドの放出量を削減するために、そして改良された可溶性でんぷん、デキストリン、又は他の低性能のバイオベース材料だけでなく、他の合成石油由来高分子樹脂を用いるために、様々な試みがなされてきた。しかし、これらは例えば高コスト、高い腐食性、暗い色調、剛直性の欠如、感水性、低い結合強度などの重大な欠点を有していた。

【0009】

不織布製品を作るために、多数のホルムアルデヒドを含まない組成物が結合剤として用いるために開発されてきた。

【0010】

米国特許第5,977,232号明細書には、系の低いpHによって腐食したカルボン酸ベースのグラスウール断熱材のためのホルムアルデヒドを含まない結合剤が開示されている。金属壁の間柱や他の金属部品がガラス繊維断熱材製品と組み合わされて使用される実使用時の用途のみならず、ガラス繊維断熱材製品を製造するために用いられる装置に対しても、この技術が重要な腐食問題に帰結することがわかってきた。

【0011】

米国特許出願公開第2003/0008586号明細書には、木材積層製品を作成するのに有用な低濃度結合剤による不織布繊維マットのためのホルムアルデヒドを含まない結合剤溶液として、ポリビニルアルコール（PVOH）の使用が開示されている。結合剤が木材に対して高い結合強度を生成し、（ホルムアルデヒド樹脂に比べて）比較的良好な保存性が特徴である。結合剤は、5%の濃度で用いられる。問題は、従来のホルムアルデヒド結合剤系に比べてPVOHのかなり高いコストである。加えて、これは石油ベースの材料であるので、環境的に好ましくないカーボンポジティブな材料である。追加の促進剤なしでは、この結合剤は十分な湿潤強度と耐水性を提供できない。

【0012】

米国特許第6,221,973号及び第6,331,350号明細書には、例えばポリアクリル酸のようなポリ酸に、約1000未満の分子量の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を備えた、ホルムアルデヒドを含まないガラス繊維結合剤が記載されている。リン系触媒が組成物の硬化を促進するために用いられる。この結合剤の重要な欠点は、高コストと低いpHで、これはガラス繊維マット生産装置の腐食と、実使用時の用途での腐食をもたらす。

【0013】

国際公開第2006/120523号には、多官能性架橋剤（例えば非重合ポリ酸、ポリアルデヒド、又は無水物）によって架橋されたPVOHからなるポリビニルアルコールベースのホルムアルデヒドを含まない硬化性水性組成物が記載されている。この系の欠点は、低いpHと比較的低い固体含有量での高い粘度である。上記問題は、従来のホルムアルデヒド結合剤系に比べてPVOHのかなり高いコストである点と、かつ、これは石油ベースの材料であるので、環境的に好ましくないカーボンポジティブな材料である点を含んでいる。この結合剤も、比較的低いpH（約4）により腐食性を有し、必要な耐水性を提供できない。

【0014】

10

20

30

40

50

米国特許第 6, 884, 849 号明細書には、平均分子量が 200 から 13, 000 の低分子量ポリカルボン酸と例えば PVOH のような低分子量ポリアルコールからなるポリアルコールベースの結合剤組成物が記載されている。結合剤溶液は、好ましくは少なくとも 1 つの例えば次亜リン酸ナトリウムのような硬化触媒又は硬化促進剤を備えている。この結合剤は、高い硬化速度を示し、最終不織布製品の良い修復を提供する。しかし、これらの結合剤組成物の高い酸性が、生産ラインの腐食と実使用時の用途での腐食を引き起こすので、このような組成物の断熱材製品への実使用は制限される。また、この結合剤の強度が幾つかの用途で受け入れ可能であるが、従来用いられてきたホルムアルデヒドベースの樹脂ほど良好ではない。さらに、これは石油ベースの材料であるので、環境的に好ましくないカーボンポジティブな材料である。

10

【0015】

米国特許出願公開第 2004/0038017 号明細書には、ポリエステルを生じさせる単量体のポリカルボン酸組成物と単量体のポリオール組成物の実質的に水希釈可能な又は分散可能な付加物を含んだ結合剤組成物が記載されている。この結合剤は、標準硬化条件下で、かなりの長時間（15 分以下）又はかなりの高温（約 300℃）を要し、これは重大な欠点である。

【0016】

米国特許出願公開第 2010/0080976 号明細書には、ポリカルボン酸と糖類とアンモニアを組み合わせたものをベースにしたホルムアルデヒドを含まない鉱物繊維断熱材製品が開示されている。このような系は、比較的低い耐水性を有し、色が暗く、硬化時にアンモニアを放出する。さらに、これは石油ベースの材料であるので、環境的に好ましくないカーボンポジティブな材料である。

20

【0017】

米国特許出願公開第 2007/0142596 号明細書と英国特許第 2451719A 号明細書に開示されたホルムアルデヒドを含まない結合剤は、メイラード反応、特にデキストロース-水和物と無水クエン酸と水とアンモニア水の混合物に由来するデキストロース系を備えた結合剤に関連している。これらの結合剤は、硬化時に暗褐色に変色し、耐水性と生物学的耐性に乏しい。

【0018】

これらの引用文献や他の先行技術は、断熱材と不織布マットのための様々なホルムアルデヒドを含まない系を開示しているが、これらすべて、環境に優しいのみならず効果的な結合剤を開発する点に関し、限界を有している。

30

【0019】

高強度繊維マットは、建築材料産業において非常に人気がある。ほとんどの不織布繊維マットは、屋根用、壁や床の下張り、断熱材仕上げ、床と天井のタイル張り、及び車両用部品などでの使用を含む、多数の用途を有している。繊維マットの最も一般的な用途は、屋根板、特にアスファルト屋根板である。

【0020】

様々な繊維マットや、それらを作るための方法が、すでに記載されている。例えば米国特許第 4, 135, 029 号、第 4, 258, 098 号、第 5, 914, 365 号、及び第 6, 642, 299 号明細書には、湿式プロセス（wet-laid process）で形成したガラス繊維マットが記載されている。湿式プロセスで形成したガラス繊維マットは、結合材料によって結び付いたガラス繊維から形成される。最後の 2 つの特許（米国特許第 5, 914, 365 号、及び第 6, 642, 299 号明細書）は、スチレン・無水マレイン酸共重合体（SMA）、アクリル酸スチレン共重合体、及びそれらの混合物からなる改良された湿った織布の強度に関連している。これらの結合剤は、高コストのせいで用途が限定されている。さらに、これらは石油ベースの材料であるので、環境的に好ましくないカーボンポジティブな材料である。

40

【0021】

一般的に、湿式プロセスで形成されたガラス繊維マットにおいて、結合剤は液状で加え

50

られ、カーテンタイプの塗布器によってガラス繊維上に分散される。従来の湿式プロセスは、ガラス繊維上に結合剤の均一な塗膜を形成することに注力していた。結合剤とガラス繊維が乾燥され硬化された後に、ガラス繊維マットは所望の形状に切断される。

【0022】

製造プロセスにおける、そして幾つかの既知の繊維マットの使用時における重大な問題は、不十分な湿った繊維の強度である。湿ったガラスマットの湿った繊維の強度は、ガラスマット生産の実行可能性とマット特性に重大な影響を与える。硬化前のガラスマットの低い湿った繊維の強度のせいで、製造中に湿った（ガラスマット）繊維が破けるのを防ぐために、製造ラインの速度は低減される。また、低い湿った繊維の強度は、湿った繊維を支持し、繊維の破れを最小化するために、高い真空吸引が必要になる。しかし高い真空吸引は、例えば高いマット張力率（すなわち、乾燥時と吸湿時の引張強度の比）のような望ましくないマット特性をもたらす。

10

【0023】

不十分な乾燥マット引張強度は、屋根の上での耐用年数が経過する間ストレスに抵抗するための最終屋根製品の性能を低下させる。一般的に建築材料は、特に屋根板は、様々な気象条件に晒されるので、繊維マットも、広い範囲の条件下でその強度特性を維持する必要がある。

【0024】

ガラス繊維マットの引張強度を向上させるための試みの中で、米国特許第4,430,158号明細書は、尿素ホルムアルデヒド結合剤系に例えばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムのような陰イオン界面活性剤を加えることによって、標準サイズのガラス繊維マットの引張強度を高めることをクレームしており、米国特許第4,542,068号明細書は、合成スチレンブタジエン結合剤系にアルコキシ化したアルキルアミンをプラスしたものをを用いたことを特徴とするガラス繊維マットの作成方法を開示しており、一方、米国特許第7,272,915号明細書には、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体で改質した尿素ホルムアルデヒド結合剤を開示している。製造プロセスと繊維マットの使用時における重大な問題は、湿った繊維の不十分な強度であり、この段落に記載した従来技術が示すように、添加物なしでは尿素ホルムアルデヒド樹脂によっては提供できない。さらに、これらの結合剤は石油ベースの材料であるので、カーボンポジティブな材料であって、従って環境的に好ましくない。

20

30

【0025】

米国特許第7,268,091号明細書は、尿素ホルムアルデヒド繊維結合剤と、ビニルピロリドン／アクリル酸／メタクリル酸ラウリル三元重合体を開示している。水溶性スチレン・無水マレイン酸共重合体で改質した尿素ホルムアルデヒド樹脂を含んだ可溶性結合剤組成物を繊維マットの生成時に用いることが、米国特許第6,084,021号明細書に記載されている。これらの結合剤の主な欠点は、樹脂／ラテックス混合物の制限された安定性のせいで、ガラス繊維マット上に結合剤を加える前に、結合剤を準備する必要があることである。さらに、これらの結合剤は石油ベースの材料であるので、環境的に好ましくないカーボンポジティブな材料である。

【0026】

要約すれば、ホルムアルデヒドを含まない結合剤のみならず、望ましくないホルムアルデヒドの放出を低減するための様々な試みがなされてきて、伝統的な改良されたでんぶんやデキストリン又は他の低い性能のバイオベースの材料が用いられてきた。しかし、今までのところ、これらすべて、高コストや高腐食性、高粘度、暗色、堅牢性の欠如、感水性、結合強度の欠乏などの重大な欠点を有していた。

40

【0027】

生体高分子ナノ粒子の様々な形状の組成物と使用に関して、多様な開示がなされてきた。例えば、米国特許第6,677,386号明細書（国際公開第00／66916号に対応）には、生体高分子ナノ粒子の製造方法が記載されており、その1つの形状は、でんぶんナノ粒子である。そのプロセスにおいて、生体高分子はせん断力を用いて可塑化され、

50

そしてプロセス中に架橋剤が加えられる。そのプロセスの後、生体高分子ナノ粒子が水媒体の中に分散される。そのプロセスの1つのバージョンは、平均粒子サイズが400ナノメートル未満であることを特徴とするでんぶんナノ粒子をもたらす。ナノ粒子は、マトリックス材料として用いることができ、マトリックス材料は、膜形成材料、増粘剤、レオロジー改質剤、接着剤、又は粘着性添加剤（粘着付与剤）として用いることができる。ナノ粒子やそれを分散したものは、そのバリエーションを生かして、キャリア、脂肪代替物、又は皮膚障害の緩和剤として用いることもできる。ナノ粒子とそれを分散したものの応用分野のさらなる例としては、製紙や包装産業や農業や園芸分野がある。ナノ粒子は、薬剤の添加剤又はキャリアとしても用いることができ、例えば持続放出薬のように、有効成分と複合体を形成したり、共有結合したりできる。ナノ粒子は、比較的高密度の泡状物質に加工することもできる。

10

【0028】

米国特許第6,677,386号明細書のナノ粒子の別な用途は、(i)米国特許第7,160,420号明細書に、でんぶんナノ粒子を製紙用パルプスラリーのウェットエンド添加剤としての使用や、表面サイジング剤としての紙の表面への適用が記載されており、(ii)米国特許第6,825,252号明細書に、でんぶんナノ粒子の有色素紙塗工組成物における結合剤としての使用が記載されており、(iii)米国特許第6,921,430号明細書に、でんぶんナノ粒子の環境に優しい接着剤としての使用が記載されており、そして(iv)米国特許出願公開第2004/0241382号明細書には、段ボール製造用接着剤としてのでんぶんナノ粒子の使用が記載されている。これらの特許や出願公開の開示とここで言及した他のすべての文献は、参照することによりここに組み込まれる。

20

【0029】

米国特許第6,677,386号明細書の発明は、1つの形状において平均粒子サイズが400ナノメートル未満であることを特徴とするでんぶんナノ粒子である、生体高分子ナノ粒子の製造プロセスに関連している。生体高分子ナノ粒子の構造は、論文に記載されている(Bloembergen et al., "Specialty Biobased Monomers and Emulsion Polymers Derived from Starch", 2010 PTS Advanced Coating Fundamentals Symposium, Munich, Germany, Oct. 11-13, 2010参照)。乾燥形状において、製造品は平均の塊粒子サイズが約300 μ m(300,000nm)以下のより大きな塊からなり、そこからナノ粒子が水中に分散された時に放出される。分散形状において、生体高分子ナノ粒子は、平均サイズが約100ナノメートル以下の生体高分子ラテックス分散を形成する不溶性コロイド粒子として存在する。各ナノ粒子は、粒子内部に架橋を有する内部架橋した高分子ユニットとして考えることができる(図1)。粒子内部に架橋が存在しないと、レオロジーに乏しく、結合力が低下する(表面積の減少)。優れた紙塗工結合強度とレオロジー特性(優れた機械実行可能性)が、コート紙やコートボードの製造者や製紙業の専門家から報告されている(Klass, C. P., "New Nanoparticle Latex offers Natural Advantage", Paper360° Magazine, p. 30-31, January, 2007; Figliolino et al., "Reducing Carbon Footprint with Biolatex", Paper360° Magazine, p. 25-28, Aug., 2009; Lee et al., "Development of New Biobased Emulsion Binders", TAPPI, PaperCon2010, "Talent, Technology and Transformation", Atlanta, GA, May 2-5, 2010; Greenall et al., "New generation of biobased latex coating binders for a sustainable future", Paper Technology 52, No. 1, Paper Industry Technical Ass'n, p. 10-14, Feb. 2011; and Oberndorfer et al., "Coating & print performance of biobased latex in European graphic papers", TAPPI, PaperCon2011, "Rethink Paper: Lean and Green", Cincinnati, OH, May 1-5, 2011参照)。生体高分子ラテックス結合剤は、コート紙や板紙の製造プロセスで用いられる石油化学ベースの結合剤の代わりとして、ポンド当たりより低いコストで高性能を提供する。カルボキシル化された又はアクリロニトリル又は他の改質されたスチレンブタジエン(SBラテックス)及びアクリル酸スチレン(SAラテックス)は、コート紙や板紙製造で用いられる主要な石油化学ベースの結合剤である。現在のところ、産業は

30

40

50

毎年40億ポンド以上のSBとSAラテックスを消費している。石油価格が上昇し続けており、過去数年の間に合成結合剤の価格が100%以上上昇しているので、紙生産業者は、生産コストの増加に直面しており、効率の向上や、価格上昇の消費者への反映や、生産中止を強いられている。米国特許第6,677,386号明細書の生体高分子ラテックス結合剤は、例えば光沢塗装、輝度、白色度、蛍光性、インキの光沢、印刷性などの重要な紙特性に対し、石油ベースのSBとSAラテックス製品と同等な性能を提供し、一方で水分保持性、不透明度、ドライピック、印刷斑点、空隙率（ブリスト耐性）及び紙の剛性に関し、SBやSAラテックスより優れた性能を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0030】

10

以下の議論は、読者に詳細な説明を提供することを意図したものであり、請求項に記載の発明を限定することを意図したものではない。発明はこの課題を解決するための手段や図面や発明を実施するための形態に記載された要素やステップのすべての組み合わせの中に存在する。

【0031】

本明細書には、硬化性組成物又は結合剤が記載されている。この組成物は、生体高分子からなる粒子の水中分散物や、オプションでラテックスを備えている。オプションとして、この粒子は、a) 架橋生体高分子からなる粒子 b) 平均サイズが400nm未満の粒子 c) 体積膨張比が2以上の粒子 d) でんぷんからなる粒子、で構成されている。この組成物は、架橋剤も備え、架橋剤は粒子を形成するために先に用いられたすべての架橋剤を含む。

20

【0032】

このような組成物は、例えば限定されることなく、ガラス繊維断熱材又は屋根板のような製品又は材料を作るための結合した繊維又は木材の代替手段を提供する際に、有用である。

【0033】

オプションで、この組成物は1つ以上の他の生体高分子又は非生体高分子の可溶性結合剤又はラテックスからなる組成物を含めることができる。例えば、この組成物はホルムアルデヒド結合剤を含めることができる。代替的に、この組成物は実質的にホルムアルデヒドを含まない結合剤（即ちホルムアルデヒドが1ppm未満）、例えばポリカルボン酸結合剤又はポリエステル結合剤を含めることができる。さらに代替的に、この組成物は有機のしかし非生体高分子のラテックスを含めることができる。これら又はこれらに類似するすべての場合において、この組成物は、例えば粒子からなる可溶性分散物と別の可溶性結合剤、中間生成物、又はラテックスを組み合わせることによって、或いは粒子を別の結合剤、中間生成物、又はラテックスに分散させることによって、或いは粒子からなる可溶性分散物に他の結合剤又はラテックスからなる組成物を分散、溶解、又は形成することによって、作成することができる。

30

【0034】

本明細書には、材料又は製品についても記載されている。この材料又は製品は、中間形状で非硬化の、又は最終形状で硬化した結合剤で、a) 架橋生体高分子からなる粒子 b) 平均サイズが400nm未満の粒子 c) 体積膨張比が2以上の粒子 d) でんぷんからなる粒子で構成されたグループから選択される粒子を備えた結合剤を有している。この材料又は製品は、鉱物繊維又は非パルプ木材も有している。

40

【0035】

本明細書の幾つかのパートで、本発明者は特に例えば米国特許第6,677,386号明細書に記載されているような、生体高分子ナノ粒子の新規で自明でない用途を明示しており、例えば鉱物繊維、天然有機繊維、又は合成繊維の製品や、例えば鉱物繊維断熱材、不織布マット、ガラス繊維断熱材、他の関連するガラス繊維製品、木材ベースの製品、及び建築材料に用いるための、多官能性架橋剤と共に用いる生体高分子ナノ粒子からなる新たな硬化性結合剤である。「多官能性架橋剤」とは、生体高分子ナノ粒子を形成するため

50

に用いた架橋剤と同じ化合物からなるものであるが、この粒子を形成するために用いられるすべての架橋剤に追加される架橋剤を意味する。多官能性架橋剤は、2つ以上の官能基（同じタイプの官能基でもよい）を有し、ナノ粒子と、そして好ましくは繊維と、例えば共有結合又はイオン結合で結合を形成可能なものである。

【0036】

本明細書の幾つかのパートで、硬化性水性組成物が記載されており、例えば架橋でんぶんのナノ粒子と多官能性架橋剤からなる調合物である。水分散液中の生体高分子ナノ粒子は、すでに粒子内架橋によってナノ粒子の中で内部的に架橋しているのに対して、追加の多官能性架橋剤は、1つ以上の界面の架橋、例えば粒子間の架橋又は粒子と繊維間の架橋又は木材又は他の基板との架橋を容易にする。ガラス繊維断熱材を形成するために硬化性水性組成物が用いられるような用途において、結合剤塗布段階と繊維マット形成段階と毛羽立たせ段階では少なくとも部分的に休止状態であるが、硬化段階で反応を開始して所望の繊維マット寸法に固定するような多官能性架橋剤が選択される。可溶性組成物の生体高分子ナノ粒子の高い表面積は、水溶性糖類、デキストリン、工業用でんぶん、炭化水素、又は他の天然高分子より優れた、又は少なくとも代替できるだけの、鉱物繊維、天然有機繊維、及び合成繊維に対する結合力を提供する。追加的な多官能性架橋剤は、界面粒子間での架橋を容易にして、（断熱材製品に対する）有用な繊維マットの回復性と、乾湿引張強度特性を提供する。

10

【0037】

多官能性架橋剤は、ジアルデヒド、ポリアルデヒド、酸無水物又は混合無水物（例えば無水コハク酸と無水マレイン酸）、グルタルアルデヒド、グリオキサール、酸化された炭水化物、過ヨウ素酸酸化炭水化物、エピクロロヒドリン、エポキシド、三リン酸、石油系単量体、オリゴマーおよびポリマー架橋剤、生体高分子の架橋剤、ジビニルスルホン、ハウ砂（例えば、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、及び $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 又は $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ）、イソシアネート、ポリ酸および加水分解性オルガノアルコキシシランで製造したシラノールから選択することができる。架橋反応は、酸性触媒によるか、又は塩基触媒により行われる。1つの実施例において、適切なジアルデヒドとポリアルデヒドは、グルタルアルデヒド、グリオキサール、過ヨウ素酸塩酸化炭水化物などを含んでいる。グリオキサール、ハウ砂、エピクロロヒドリン、イソシアネート、無水物、ポリ酸、及びオルトケイ酸テトラエチル（TEOS）のようなケイ酸塩は、特に架橋剤に適している。このような架橋剤や他の架橋剤は、単独で用いることも、架橋剤の混合物として用いることもできる。架橋剤のレベルは、便宜上、硬化性水性組成物の総乾燥重量に対して0.1から10重量%の間とすることができる。架橋剤のレベルは、硬化性水性組成物の総乾燥重量に対して0.1から5重量%の間とすることもできる。架橋剤のレベルは、硬化性水性組成物の総乾燥重量に対して0.5から5重量%の間とすることもできる。架橋剤のレベルは、硬化性水性組成物の総乾燥重量に対して0.1から2重量%の間とすることもできる。

20

30

【0038】

本明細書に記載された硬化した組成物は、硬化した結合剤の中に不織布繊維を備えており、この硬化した組成物は、繊維を硬化性水性組成物と混合して混合物を形成し、その混合物を硬化することによって形成される。

40

【0039】

本明細書に記載された不織布材料を形成するための方法は、繊維と硬化性水性組成物とを混合するステップと、約130から約230℃で十分な時間硬化性組成物と繊維を加熱して硬化させるステップと、で構成されている。

【0040】

本明細書に記載された、ゆるく結び付いたガラス繊維マットを結合する方法は、尿素とホルムアルデヒドと複数のペンダントヒドロキシル基を含んだ架橋生体高分子のナノ粒子との共凝縮からなる実質的に水希釈可能な又は分散可能な付加物の可溶性混合物からなる可溶性結合剤組成物にガラス繊維を接触させるステップと、この組成物を高温で加熱して

50

硬化させるステップと、で構成されている。

【0041】

本明細書に記載されたガラス繊維製品は、尿素とホルムアルデヒドと複数のペンダントヒドロキシル基を含んだ架橋生体高分子のナノ粒子との共凝縮からなる実質的に水希釈可能な又は分散可能な付加物からなる可溶性結合剤組成物を硬化させる（高温で乾燥させる）ことによって得られた架橋（硬化）組成物からなり、不織布ガラス繊維マットに適用される。

【0042】

本明細書に記載された鉱物、天然有機、又は合成ウール製品は、尿素とホルムアルデヒドと複数のペンダントヒドロキシル基を含んだ架橋生体高分子のナノ粒子との共凝縮からなる実質的に水希釈可能な又は分散可能な付加物からなる可溶性結合剤組成物を硬化させる（高温で乾燥させる）ことによって得られた架橋（硬化）組成物からなり、不織布鉱物、天然有機、又は合成ウールマットに適用される。

10

【0043】

本明細書に記載された組成物は、硬化性結合剤と水溶液に分散された少なくとも25重量%の粒子と、架橋剤とからなる可溶性溶液からなり、粒子と鉱物繊維を結合するために適用される。この組成物は、例えばガラス繊維断熱材のような鉱物繊維断熱材を形成するために用いることができる。硬化性結合剤は、例えばポリアクリル酸（PAA）又はポリエステル（PE）のような非ホルムアルデヒド樹脂とすることができる。

【0044】

本明細書に記載された組成物は、ホルムアルデヒド樹脂と、15重量%以下の架橋生体高分子からなる粒子の分散液とで構成されている。この組成物は、ガラス繊維屋根板を形成するために用いることができる。

20

【0045】

本明細書に記載された複合材料は、粒子と、繊維と、繊維及び粒子と結合した架橋剤とからなり、この粒子は、架橋生体高分子からなる粒子と、平均サイズが400nm未満の粒子と、体積膨張比が2以上又は6以上の粒子とからなるグループから選択されることを特徴とする。

【0046】

本明細書に記載の繊維マットを形成するための硬化性水性組成物は、架橋でんぶんのナノ粒子と多官能性架橋剤とからなる生体高分子ラテックス調合物で構成されている。この多官能性架橋剤は、結合剤塗布段階と繊維マット形成段階と毛羽立たせ段階では少なくとも部分的に休止状態であるが、硬化段階で反応を開始して所望の繊維マット寸法に固定する。

30

【0047】

本明細書に記載の繊維マットを形成するための硬化性水性組成物は、架橋でんぶんのナノ粒子と多官能性架橋剤とからなる生体高分子ラテックス調合物からなり、この多官能性架橋剤は、粒子内部の界面粒子間架橋を容易にする。

【0048】

本明細書に記載の繊維マットを形成するための硬化性水性組成物は、架橋でんぶんのナノ粒子と多官能性架橋剤とからなる生体高分子ラテックス調合物からなり、この多官能性架橋剤は、有用な繊維マットの回復性と、乾湿引張強度特性を得ることを容易にする。

40

【0049】

本明細書に記載の結合剤を塗布した不織布製品を準備するための総放出量を削減したプロセスは、生体高分子ナノ粒子からなる硬化性可溶性結合剤組成物を準備するステップと、この結合剤を不織布繊維に加えて結合剤含有不織布マットを形成するステップと、高温下でこの結合剤含有不織布マットを切断して結合剤を塗布した不織布製品を形成するステップを含んでいる。

【図面の簡単な説明】

【0050】

50

【図 1】図 1 は生体高分子ナノ粒子の粒子内部架橋構造を示した概略図であり、ここで「 $-R-$ 」は生体高分子ナノ粒子内部のでんぶん高分子間の架橋を表している。

【図 2】図 2 はガラス繊維断熱材製品の最終乾燥と硬化段階の間の生体高分子ナノ粒子組成物の遅延した粒子間架橋を示した概略図であって、「R」は未反応の多官能性架橋試薬を、「X」は粒子間架橋を容易にする反応した試薬を表現しており、界面粒子間架橋剤は結合剤塗布段階と繊維マット形成段階と毛羽立たせ段階では少なくとも部分的に休止状態であるが、硬化段階で反応を開始して所望の繊維マット寸法に固定する。

【図 3】図 3 は架橋でんぶんの生体高分子ナノ粒子と多官能性架橋剤からなる硬化性水性組成物から作成された硬化した鉱物繊維、天然有機繊維、又は合成繊維の製品の概略図である。

10

【図 4】図 4 は架橋でんぶんの生体高分子ナノ粒子と多官能性架橋剤からなる生体高分子ラテックス調合物を加えた後、硬化したガラス繊維マットの走査型電子顕微鏡写真（倍率 500X）であり、多官能性架橋剤を含んだ生体高分子ラテックス結合剤組成物に「スポット溶接」又は繊維対繊維結合したものを示している。

【図 5】図 5 は架橋でんぶんの生体高分子ナノ粒子と多官能性架橋剤からなる生体高分子ラテックス調合物を加えた後、硬化したガラス繊維マットの走査型電子顕微鏡写真（倍率 2,500X）であり、生体高分子ラテックス結合剤／多官能性架橋剤組成物に「スポット溶接」又は繊維対繊維結合したものを示している。

【図 6】図 6 は多官能性架橋剤を含んだ固体重量で 50% のポリアクリル酸（PAA）樹脂と 50% の生体高分子ラテックス結合剤からなる硬化した結合剤組成物で作成した繊維マットの、スポット溶接又は繊維対繊維結合領域の高解像度走査型電子顕微鏡写真（倍率 30,000X）である。

20

【発明を実施するための形態】

【0051】

本材料と方法を記載する前に、当然のことながら、本発明は記載された特定の方法論、プロトコル、材料、及び試薬やその変形に限定されるものではない。また当然のことながら、ここで用いる専門用語は、特定の実施例を記載することのみを目的としており、本発明の範囲を限定することを意図したものではない。

【0052】

本明細書と添付の請求項で用いられている「架橋ナノ粒子」「生体高分子ナノ粒子ラテックス」「多官能性架橋剤」「硬化性組成物」「複合材料」「補強材料」「不織布マット」等は、文脈で明らかに他の場合を示していない限り、複数の意味を含んでいることに注意すべきである。同様に、用語「1つ以上の」及び「少なくとも1つ」は、ここでは交換可能に用いることができる。用語「からなる」「含む」及び「有する」も、交換可能にもちいることができることも注意すべきである。

30

【0053】

他の方法で定義されていない限り、ここで用いるすべての技術的及び科学的用語は、本発明が属する分野の当業者が一般的に理解するものと同じ意味を有している。ここに記載したものと同様又は類似の方法及び材料はすべて実際に又は本発明の試験として利用することができるが、好ましい方法と材料を次に記載する。ここで具体的に述べたすべての文献と特許は、本発明に関連して用いることのできる文献で報告された化学物質、器具、統計分析、及び方法論の記載と開示を含むすべての目的のために、参照することによって本明細書に組み入れられる。ここに記載したものは、先行技術によって開示が先行しているため、本発明に資格がないことを承認するものとして解釈されるものはない。

40

【0054】

「生体高分子」とは、ナノ粒子に形成可能な、例えばでんぶん、でんぶん誘導体、炭水化物、又は他の多糖類であって、タンパク質（例えばゼラチン、大豆、又は乳清又は他のタンパク質）のみならず、セルロース、ヘミセルロース、及びゴムとこれらの混合物を含む生体高分子を意味している。この生体高分子は、例えば陽イオン群、カルボキシメチル群、などと共に、アシル化、リン酸化、ヒドロキシアルキル化、酸化等により、予め改質

50

してもよい。でんぷん及びでんぷんの異なる種の混合物、及び少なくとも50%のでんぷんを含有する他の（生体）高分子とでんぷんの混合物が好ましい。すべてのでんぷん及び加工でんぷん及びそれらの混合物を用いることができるが、特に好ましいのは、高アミロペクチンでんぷん（即ち、低アミロースデンプン）であって、即ち、少なくとも75%、好ましくは少なくとも90%、より好ましくは少なくとも95%のアミロペクチンを含有する、例えば蠟状でんぷんのようなでんぷんである。

【0055】

「生体高分子ナノ粒子」とは、架橋した生体高分子の微粒子を意味している。生体高分子ナノ粒子の分散液には、平均サイズが1から2500ナノメートル（nm）の間、又は1から1000nmの間、又は1から400nmの間の平均粒子サイズを有する粒子が含まれる。表面積が大きくなることによって、例えば粒子間、又は繊維との、又は木材や他の基板との結合が強化されるので、より小さなサイズ範囲の粒子が好ましい。より小さなサイズの粒子は、分散液内に分散するのも、維持するのも容易になり、コロイドを形成しやすい。しかし、幾つかの用途においては、平均サイズがむしろ2500nmより大きな粒子が用いられる。

【0056】

粒子のサイズは、粒子の分散液を形成し、例えば青色レーザー（405nm）を備えたLM20追跡分析装置（NanoSight社製）を用いたナノ粒子追跡分析（NTA）によって測定することにより求めることができる。この装置は、CWモードで動作して粒子を照明する50mWレーザーを用いる。粒子によって散乱された光は、デジタルカメラを用いて捕捉され、各粒子の動きはNanoSightソフトウェアを用いてフレームからフレームへ追跡される。高速度ビデオが得られる（30フレーム／秒、平均撮影時間30秒）。個々の粒子の軌跡は、ビデオシーケンスから生成されて、平均二乗変位が各粒子に対して求められる。一般的に、少なくとも20軌跡が得られ、250から500セットの軌跡（各セットは個別の粒子に対応）がビデオシーケンス内に蓄積される。拡散係数を計算するために、平均二乗変位の分析が用いられ、ストークス・アインシュタイン方程式を用いて、流体力学半径（ r_h ）が求められる。このように、試料内の各粒子の直径を求めることができ、粒子サイズ分布が導き出される。視野内で各粒子に対して拡散係数が得られるので、動的レーザー光散乱（DLS）分析の特定の数学モデルを前提とすることなく粒子サイズ分布を得ることができる。

【0057】

別の方法として、DLS測定を用いることもできる。その場合、分散液は必要に応じて器具によって希釈され、好ましくはフィルターにかけられて、残存する塊が除去される。DLSとNTAは相補的であり、NTA技術がビデオ追跡ソフトウェアによって追跡された個々の粒子の拡散係数の直接的な測定であって（そしてストークス・アインシュタイン方程式によって得られた粒子径と関連付け）、そして50から1000nmの範囲の粒子を測定できるのに対し、DLSは50nm未満のより小さな粒子サイズを測定できる。他の有用な技術には、振動プローブ原子間力顕微鏡（AFM）、走査型電子顕微鏡（SEM）、環境制御型走査電子顕微鏡（ESEM）、透過型電子顕微鏡（TEM）及び走査型透過電子顕微鏡（STEM）が含まれる。

【0058】

「生体高分子ナノ粒子ラテックス」や「生体高分子ラテックス」とは、生体高分子ナノ粒子のコロイド分散を意味する。生体高分子ラテックスの粒子は、一般的に1から1000nmの平均サイズを有している。

【0059】

「でんぷん」とは、水に不溶性の複合炭水化物高分子を意味する。でんぷんは、果物、種、又は植物の塊茎によく見られる。でんぷん製品の主要な供給源は、とうもろこし、いも、小麦、タピオカ、及び米である。でんぷんは、アミロースとアミロペクチンと呼ばれる2つの高分子炭化水素（多糖）の混合物であり、その中の単量体がグルコース単位で互いに結合して、アルファ1-4結合を形成したものである。しかし、アミロペクチンの全

10

20

30

40

50

体的な構造は、単に多糖直鎖ではなく、ところどころで2つのグルコース単位がアルファ1-6結合して分岐点を形成している。構造的に、でんぷんは線状高分子のクラスターを形成するが、そこでアルファ1-4結合鎖はグルコース単位の直鎖部分を形成し、アルファ1-6結合のところでも分岐している。アミロースとアミロペクチンの相対含有量は、でんぷん種間で変化する。

【0060】

ここで留意すべきは、EcoSynthetix、EcoSphere、及びBiolatexは米国ミシガン州ランシングのEcoSynthetix社の登録商標である。EcoSphere2202は、カナダ国オンタリオ州バーリントンのEcoSynthetix社が提供する商業的に利用可能な400nm未満の平均粒子サイズを有するでんぷんベースの内的に架橋したコロイドが形成するヒドロゲル（ナノゲル）粒子からなる製品である。特に、EcoSphere2202の粒子は50から150nmの範囲の数平均粒子サイズを有し、その粒子サイズの分布を考慮しても、大部分が50から150nmの範囲である。これらの製品は、他の天然成分及び化学添加物と共に、主にでんぷんから作られる。この製品は、通常、例えば塗工紙やボール紙のような工業用途における石油ベースのラテックス結合剤の置き換えを目的として販売されている。この製品は、約300ミクロンの体積平均径を有する凝集したナノ粒子の乾燥粉末の状態で提供されている。水と混合してかき混ぜると、塊はバラバラになって安定したナノ粒子のラテックス分散液を形成する。

【0061】

本明細書には、とりわけ、例えば米国特許第6,677,386号明細書に記載されているような、鉱物繊維断熱材、不織布マット、ガラス繊維断熱材、及び関連したガラス繊維製品を含む、鉱物繊維、天然有機繊維、及び合成繊維の製品を形成するために用いられる、新規の生体高分子ラテックスからなる硬化性結合剤組成物と多官能性架橋剤を得るための、生体高分子ナノ粒子の新規で非自明な使用法が記載されている。この繊維は、例えばセルロース、サイザル繊維、ウール、ジュート繊維のような天然繊維や、ポリオレフィン、ポリエステル、アクリル、ナイロン、ポリアミド、セラミック、溶融石、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維等の単独又はこれらの組み合わせからなる。

【0062】

本明細書には、架橋でんぷんのナノ粒子と多官能性架橋剤からなる生体高分子ラテックス調合物で構成された硬化性水性組成物が記載されている。図1は、どのように生体高分子ナノ粒子10が1つの架橋マクロ分子ユニットとして考えることができるかを示しており、-R-はナノ粒子10内に位置する例えばでんぷん高分子粒子のような高分子12間の架橋を表現している。水分散液中の生体高分子ナノ粒子がすでに粒子内架橋によって、ナノ粒子内部で内的に架橋している（図1参照）一方で、追加の多官能性架橋剤をオプションで加えることによって、界面の粒子間架橋を容易にする（図2のR又はXで示す）。架橋剤は本質的に多官能性であるが、ここでは多官能性架橋剤という用語を、ナノ粒子を形成するための架橋剤と混同することを避けるために用いている。この多官能性架橋剤は、好ましくは結束剤塗布段階と繊維マット形成及び毛羽立たせ段階の間休止状態にあるように設計され、硬化段階で熱によって反応を開始して固形分を増加させ、所望の繊維マット寸法に固定する。多官能性架橋剤は、粒子をさらに架橋して、非繊維状の、即ちパルプ以外の形状の例えば繊維又は木材の補強材料を形成させる。例えば、TEOSは4つの反応部位を有している。本発明をいかなる特定の理論にも限定することを意図するものではないが、これらの反応部位の1つ以上が硬化前に生体高分子ナノ粒子と結合して、すべての4つの部位での他のナノ粒子、繊維、木材との反応が、硬化段階で組成物が加熱されるまで起こらないと考えられている。

【0063】

図2に示すように、本質的に非晶質のでんぷん分子が架橋して形成された生体高分子ナノ粒子10は、水中で膨張する。でんぷん分子は親水性である。例えば固形分含有量が0.5重量%未満のような、極端な低濃度（即ち低体積分率）において、粒子は架橋ネットワークによる弾性拘束と低濃度での高浸透圧のバランスである最大膨張値を得る。粒子の

最大膨張値（又は体積係数）は、粒子の低濃度分散の相対粘度

【数 1】

$$\eta_r$$

を測定することによって求めることができる。分散液の相対粘度

【数 2】

$$(\eta_r = \eta / \eta_0)$$

10

は、分散

【数 3】

$$\eta$$

と水であるところの分散媒質

【数 4】

$$\eta_0$$

20

とに対するガラス Ubbelohde 粘度計（又は Cannon Fenske 粘度計）による 2 つの境界の Flow Times を測定することによって得られる。アインシュタインの方程式

【数 5】

$$\eta_r = 1 + 2.5 f \phi$$

を用いて、ここで f は有効体積係数、

【数 6】

$$\phi$$

30

は体積分率で、低濃度での粒子の最大体積膨張に等しい有効体積係数（ f ）を得ることができる。粒子の有効体積係数（即ち最大体積膨張比）は、架橋密度が異なると変化し、例えば約 2 から 20 の間、又は 6 から 16 の間である。

【0064】

膨張は主に粒子の核 14（図 1 参照）の部分で生じる。殻 16（図 1 参照）は、コロイド形成の性質と粒子の分散安定性を増進する立体安定化機構を提供する。

40

【0065】

図 2 に示すように、組成物が高い固体濃度で準備された場合や、加熱硬化中に分散液から水分が蒸発した場合など、固定濃度が増加した時に、粒子はある程度脱膨張（de-swell）する。特に、重量膨張率 $SR(W)$ の逆数 $1 / SR(W)$ に等しいナノ粒子群内のでんぷんネットワーク濃度を分散液の濃度が超えた場合に、脱膨張が生じる。例えば、もし $SR(W)$ が 5 の場合、架橋でんぷん分散液の濃度が固体濃度 20 % に近づいたか、超えた時に、でんぷんナノ粒子は脱膨張を開始する。

【0066】

ナノ粒子群内の内的架橋と組み合わせられた親水性の性質は、粒子を水性懸濁液内で無制限の膨張と完全な脱膨張の両方から防ぎ、そして粒子はヒドロゲル又はナノゲルとして記

50

載することができる。これらのナノゲルは、動的球体で、極端な希釈液（固体濃度 0.5 重量%未満）で大きな体積膨張比に達するが、より一般的な使用レベルでのより高い固体濃度で、推定 2.2 の体積係数に達する（Do Ik Lee, Steven Bloembergen, and John van Leeuwen, "Development of New Biobased Emulsion Binders", TAPPI, PaperCon2010 Meeting, "Talent, Technology and Transformation", Atlanta, GA, May 2-5, 2010 参照）。硬化中に乾燥すると、架橋でんぷんベースの粒子は、天然でんぷん粒より低い密度を有する。例えば、天然でんぷん粒は相対密度が約 1.6 であるのに対して、架橋でんぷん粒子は、1.0 に近い相対密度を有している。この一定の粒子の親水性の性質は、すべての用途において必要ではないが、少なくとも幾つかの用途においてメリットがある。

【0067】

一般的に、材料を生産するために必要なコストとエネルギーは、重量と共に変化する。しかし、結束剤として機能する粒子の能力は、その体積に関連している。従って、より低密度の粒子が、材料のより効率的な使用と、より軽い最終製品を提供する。また、断熱材製品の場合に、熱伝導率は密度と共に減少する傾向があり、従って材料のヒドロゲル構造は、断熱材製品におけるより良好な熱的性能を提供する。

【0068】

断熱材製品の場合に、幾つかの粒子群のヒドロゲルの性質も、標準的なガラス繊維断熱材製造方法に適合している。ステージ 1 において（図 2 参照）、分散液は自由流動状態であり、ガラス繊維断熱材作成時に一般的に用いられる噴霧器によって塗布することができる。ステージ 2 は、噴霧された分散液が繊維に接触する時から、繊維マットがステージ 3 に入る時までの時間をカバーしていると思なすことができる。ステージ 2 の間に、幾らかの水分が蒸発して、粒子が互いに接触する程度の固体濃度に分散液が達する。次に分散液は膜形成するが、まだ流動可能であり、結合位置で堆積する傾向にあり、繊維間の交差点で、繊維は互いに接触するか、接触できる程度に互いに接近する。ステージ 3 の間に、粒子群は繊維間の交差点の周りで固定され、繊維を互いに接合する。

【0069】

図 3 は、生体高分子ナノ粒子 12 で結合された鉱物繊維、天然有機繊維、又は合成繊維 22 で作られた硬化した製品 20 の概略図を示している。この製品は、例えば生体高分子ナノ粒子からなる組成物、又は例えば架橋でんぷんと多官能性架橋剤からなる生体高分子ラテックス調合物のような、硬化性水性組成物に由来する効率的なチャンバ構造を有している。効率的なチャンバ構造は、許容できる断熱性、繊維マット強度、コンパクト性、及び回復特性を提供するために、ガラス繊維製造において重要である。

【0070】

図 4 は、架橋でんぷんのナノ粒子と多官能性架橋剤からなる生体高分子ラテックス調合物が加えられ、続けて硬化されたガラス繊維 32 の不織布マットの走査型電子顕微鏡写真（倍率 500X）である。この調合物の硬化した製品の結合位置 32 が繊維の交差点で見ることができる。

【0071】

図 5 は、架橋でんぷんのナノ粒子と多官能性架橋剤からなる生体高分子ラテックス調合物が加えられ、続けて硬化されたガラス繊維 32 マットの走査型電子顕微鏡写真であり、このより高解像度の走査型電子顕微鏡写真（倍率 2,500X）は、生体高分子ラテックス結合剤／多官能性架橋剤組成物による広範囲に及ぶ繊維間「スポット溶接」又は繊維対繊維結合を示している。図 6 は、50 重量%のポリアクリル酸（PAA）と 50 重量%の生体高分子ラテックスからなる結合剤組成物と、多官能性架橋剤として 1%TEOS を含んだ結合剤組成物を用いて硬化した繊維マットにおける結合位置 30 内のスポット溶接又は繊維対繊維結合領域の倍率 30,000X の高解像度走査型電子顕微鏡写真である。図 6 に示す高解像度顕微鏡写真において、生体高分子ナノ粒子 12 を明確に見てとることができ、それらは少なくとも硬化したポリマーブレンドの表面近傍に位置している。

【0072】

可溶性分散液中の、特に生体高分子ラテックス中の生体高分子ナノ粒子の大きな表面積

10

20

30

40

50

自身が、鉱物繊維間の結合を提供するのに対し、追加の多官能性架橋剤は、界面の粒子間架橋及び／又は繊維との架橋を容易にする。この結合は、断熱材製品に用いられた場合の繊維マットの回復性と、例えばアスファルト屋根板のような様々な製品での十分な乾湿引張強度を提供する。

【0073】

生体高分子ナノ粒子は、米国特許第6,677,386号明細書（国際公開第00/69916号に対応）に規定されているように形成することができる。そのプロセスにおいて、例えばアミロース又はアミロペクチン又はその両方からなる生体高分子が、可塑剤と組み合わされる。この組み合わせは、好ましくは十分に噛み合って共回転するツインスクリューを有する押出成形機で高いせん断力の下で混合され、生体高分子を可塑化し、生体高分子の結晶構造体が除去された熱可塑性物質の融液相を生成する。次に混合を継続しながら架橋剤が加えられて、架橋ナノ粒子が形成される。ナノ粒子はより糸の形状で押出成形機から出て、砕かれて乾燥微粉末になる。でんぷんベースのナノ粒子は、粉末内に凝集形態で存在し、水媒体中に分散することができる。

10

【0074】

生体高分子は、でんぷん又は他の多糖類、例えばセルロースやゴム、及びたんぱく質（例えばゼラチン、大豆、乳清、及び他のたんぱく質）、及びそれらの混合物とすることができる。生体高分子は、例えば陽イオングループ、カルボキシメチルグループと共に、アシル化、リン酸化、ヒドロキシアルキル化、酸化、等によってあらかじめ変化させられている。でんぷんと、少なくとも50%のでんぷんと他の高分子との混合物が好ましい。出発材料は、例えば、いも、米、タピオカ、とうもろこし、エンドウ豆、ライ麦、オーツ麦、小麦、及びそれらの組み合わせからなるグループから選択される天然の又は粒状のでんぷんである。単独で用いられようが、混合物として用いられようが、でんぷんは、好ましくは高分子量でんぷんで、例えば少なくとも10,000分子量で、デキストラン又はデキストリンではない。例えば、でんぷんはアミロース又はアミロペクチン又はその両方で構成されている。蠟質でんぷん、例えば蠟質コーンスターチが、特に好ましい。

20

【0075】

以下の5段落は、ナノ粒子を作成するためのプロセスをさらに記載するために、米国特許第6,677,386号明細書の内容の繰り返し、又は要約である。

【0076】

生体高分子は、好ましくは処理開始時に、少なくとも50重量%の含有量の乾燥物質を有している。処理は、好ましくは少なくとも40℃の温度で、しかし例えば200℃の高分子劣化温度以下でなされる。せん断は、生体高分子1g当たり少なくとも100Jの特定機械的エネルギー（SME）を加えることで達成できる。使用する処理装置に依存して、最小エネルギーはより高くなり、また、予めセラチン化した材料でない材料を用いた場合、最小SMEは高くなり、例えば少なくとも250J/g、特に少なくとも500J/gになる。

30

【0077】

可塑剤は、水又はアルコール又はポリオール（エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリグリコール、グリセロール、糖アルコール、尿素、クエン酸エステルなど）である。可塑剤（即ち、水と他の例えばグリセロール）の総量は、好ましくは15から50%の間である。例えばレシチン、他のリン脂質、又はモノグリセリドのような潤滑剤も、例えば0.5から2.5重量%のレベルで存在している。酸、好ましくは固体又は半固体の有機酸、例えばマレイン酸、クエン酸、シュウ酸、乳酸、グルコン酸、又は炭水化物分解酵素、例えばアミラーゼなどが、生体高分子の0.01から5重量%のレベルで存在する。本発明をいかなる理論にも限定することを意図することなく、この酸又は酵素は、ナノ粒子生成プロセスにメリットであると想定される若干の脱重合を部分的に助けるように機能する。

40

【0078】

架橋反応は、好ましくは少なくとも部分的に可逆的であり、即ち、架橋は機械的処理ス

50

トップの間に、部分的に又は全体的に切断される。可逆的な架橋剤の例としては、a) より安定な完全アセタールを形成し、可逆的にヘミアセタールを形成するジアルデヒドとポリアルデヒド、及びb) エステル結合（例えば無水コハク酸や無水酢酸）を形成する無水物など。適切なジアルデヒドとポリアルデヒドは、グルタルアルデヒド、グリオキサール、過ヨウ素酸塩酸化炭水化物などである。

【0079】

このような架橋剤は、単独で、又は可逆的架橋剤の混合物として、又は可逆的架橋剤と非可逆的架橋剤の混合物として用いることができる。このように、例えばエピクロロヒドリンや他のエポキシドや三リン酸塩やジビニルスルホンのような従来の架橋剤を、多糖生体高分子に対する非可逆的架橋剤として用いることができ、一方で、ジアルデヒド、チオール試薬などはタンパク性の生体高分子に対して用いることができる。架橋反応は、酸触媒、又は塩基触媒による。架橋剤のレベルは、便宜上生体高分子に対して0.1から10重量%の間にする事ができる。架橋剤は、機械的処理の開始時に既に存在することができるが、しかし例えば粒状でんぷんのような予めセラチン化していない生体高分子の場合には、架橋剤は後に加えるのが、即ち機械的処理の間に加えるのが好ましい。

【0080】

機械的に処理された架橋した生体高分子は、次に適切な媒質、通常水及び／又は他のヒドロキシル溶媒、例えばアルコールなどの中に分散されてラテックスを形成し、その濃度は4から50重量%、特に10から40重量%である。分散に先立って、低温粉碎ステップを実行してもよいが、穏やかな加熱と共にかき混ぜるのも同様にうまくいく。この処理で、自然発生的に又は水吸着の揺動の後にラテックスに分解されるゲルが得られる。この粘度挙動は、例えば改善した混合などの、粒子の用途に利用可能である。必要に応じて、分散した生体高分子は、上記と同じか又は他の架橋剤を用いて、さらに架橋させることができる。押出成形品は、例えば水又は少なくとも50%の水と水混和性のアルコールなどの溶媒の混合物のような水性溶媒中で膨張することと、以降粘度の低下を示すことでナノ粒子の分散を生み出すことによって特徴付けられる。

【0081】

国際公開第2008/022127A2号とそれに対応する米国特許出願公開第2011/0042841A1号明細書には、大量の生体高分子ナノ粒子を製造するプロセスが記載されている。米国特許出願公開第2010/0143738A1号明細書には、押し出しプロセスの間に添加剤と結合する生体高分子ナノ粒子の製造プロセスが記載されている。これらの文献は、参照することにより本明細書に含まれる。

【0082】

反応押出によって同様に形成され、本質的に結晶構造を有さないでんぷんからなる生体高分子ナノ粒子の製造が、Starch nanoparticle formation via reactive extrusion and related mechanism study, Delong Song et al., Carbohydrate Polymers 85 (2011) 208-214に記載されている。様々な材料と反応条件を用いて、最大約2000nmの多数の平均粒子サイズからなる粒子を有する分散液が製造されている。生体高分子ナノ粒子を形成するための他の様々な方法が、この文献内に要約されている。

【0083】

蠟状コーンスターチから反応押出プロセスによって生体高分子ナノ粒子を製造する別の方法が報告されており、国際公開第2011/071742A2号、Process for Preparing Stable Starch Dispersions, by Welsch et al., published on June 16, 2011に記載されている。このプロセスは、飼料でんぷんとヒドロキシル液を押出成形機に導入するステップからなる。ヒドロキシル液中にでんぷん粒子の安定した分散が準備できるのに十分な条件の下で、実質的に架橋剤なしで、せん断力が押出成形機内のでんぷんと液に加えられる。

【0084】

生体高分子ナノ粒子を製造するまた別の方法が報告されており、国際公開第2011/155979A2号、Process for Preparing Stable Dispersions of Starch Particles

10

20

30

40

50

, by Welsch et al., published on December 15, 2011に記載されている。このプロセスにおいて、飼料でんぷんと水性液体がローターステーターミキサーに導入される。飼料でんぷんと水性液体は、ゲル化温度から可溶化温度の間の温度でローターステーターミキサー内に維持される。飼料でんぷんはせん断されてローターステーターミキサー内ででんぷん粒子になって、水性液体内ででんぷん粒子の分散を形成する。

【0085】

でんぷんナノ粒子を製造する別の方法が、米国特許第6,755,915号明細書に、Van Soest et al. (June 29, 2004)によって記載されており、サイズ範囲が50ナノメートルから100ミクロンまでのでんぷん粒子を準備する方法が教示されている。この方法は、第一水相内にでんぷんを分散するステップと、第一水相内の第二疎水性相に分散して、水中油型エマルジョンを形成するステップと、水中油型エマルジョンを油中水滴型エマルジョンに反転させるステップと、第一水相内ででんぷんを架橋するステップと、形成したでんぷん粒子を分離するステップとを含んでいる。相反転は、油中水滴型エマルジョンを安定させる界面活性剤を含めて、界面活性剤の温度感受性を高くして、反応温度を増加させることによって生じさせることができる。この反転は、さらなる疎水性液又は様々な適切な塩を加えることによって生じさせることができる。このプロセスにおいて、でんぷん分子は、架橋反応の間と、位相反転前、中、後に生成された粒状でんぷんの完全なゲル化の間の両方で、部分的に粒状を維持することができる。ゲル化は、温度上昇、塩、又はそれらの組み合わせによって生じる。

【0086】

生体高分子ナノ粒子を形成する別の方法が、国際公開第2010/084088号に、Santander Ortegea et al. (international publication July 29, 2010)によって記載されている。この方法は、第一分解ステップで、溶媒と温度上昇と共にでんぷん誘導体を準備するステップを含んでおり、続けて一般的な置換法、例えばエステル化、エーテル化などが行われる。でんぷん誘導体は有機溶媒に加えられて、油/水エマルジョンが高せん断ミキサーで形成される。油滴の分布を向上させるために、高周波分解を用いることができる。有機相は、次に薄膜を通して除去され、でんぷんベースのナノ粒子の水性分散液をもたらす。

【0087】

生体高分子ナノ粒子を形成する別の方法が、英国特許第1,420,392号明細書に、Beersmaによって記載されており、天然でんぷん顆粒を架橋することによってでんぷん粒子を形成し、次に架橋したでんぷん顆粒を熱と圧力によって押出成形機内で断片化する方法を教示している。

【0088】

生体高分子ナノ粒子を形成する別の方法が、国際公開第2010/065750号に、Bloembergen et al.によって記載されており、押出成形機の代わりにBrabender静的高せん断ミキサーとSigma Bladeミキサーを用いて、架橋剤の存在下ででんぷん顆粒をせん断することによって、ナノ粒子を形成することが教示されている。

【0089】

ナノ粒子は、水中でコロイド又はラテックスを形成する。この粒子は、水で膨張する架橋した親水性高分子で構成されている。この高分子は、ヒドロキシル官能基を有している。この粒子は、2以上又は6以上の有効体積係数（水中最大体積膨張比）によって膨張する。

【0090】

結合剤組成物は、多官能性架橋剤として、でんぷん粒子上のアルコール部分と反応する少なくとも2つの酸性官能基を有したポリ酸を有することができる。非高分子の無機又は有機の一酸又はポリ酸を用いることが好ましい。非高分子のポリ酸は、クエン酸、マレイン酸、コハク酸、フタル酸、グルタル酸、リンゴ酸、シュウ酸などと、それらの塩のうち少なくとも1つを含んでいる。

【0091】

結合剤組成物は、多官能性架橋剤として、非高分子のポリ酸の無水物を有することができる。これらの無水物は、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸などのうちの少なくとも1つを含んでいる。

【0092】

結合剤組成物は、可塑剤及び／又は加工助剤として、多種多様の材料の多価アルコールを含むことができ、この多種多様な材料としては、本発明を限定するものではないが、（2，3-ジヒドロキシジオキサンを作成するための）エチレングリコールや、ジエチレングリコールや、（オリゴマー縮合生成物を作るための）ジアルキレングリコール、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 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_n\text{H})$ で、 n が1から約50のポリエチレングリコール、（オルガノシロキサンの加水分解生成物としての）シラノールなど、及びそれらの混合物がある。他の適切な多価アルコール（即ち、少なくとも3つのヒドロキシル基を含むもの）を用いることができ、例えば（2，3-ジヒドロキシ-5-ヒドロキシメチルジオキサンを作成するための）グリセリンや、非アルキル化又は部分アルキル化ポリマーのグリオキサル由来グリコール、例えばポリ（ $\text{N}-1'$ ， $2'$ -ジヒドロキシエチル-エチレン尿素）、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、エリソルビン酸、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、食用油脂のモノグリセリドまたは油又は食用油脂を形成する酸、イノシトール、酒石酸ナトリウム、酒石酸カリウムナトリウム、グリセロールモノカプレート、ソルボースモノグリセリド、クエン酸、ポリビニルアルコール、アルファ-D-メチルグルコシド、ソルビトール、デキストロース、およびそれらの混合物である。

【0093】

硬化性水性組成物とも呼ばれる結合剤は、オプションで多官能性架橋剤を備えた生体高分子ナノ粒子からなる1つの形態で調製される。この生体高分子ナノ粒子は、水及び／又はヒドロキシル溶媒（例えばアルコール）中に分散され、そこでの生体高分子ナノ粒子の濃度は4から50重量％又は4から20重量％又は10から20重量％で、硬化前の木材又は繊維に適用され、通常繊維と組み合わせられた後に硬化される。オプションで、この結合剤には、樹脂又は硬化性水性組成物とも呼ばれる1つ以上の他の結合剤で従来知られているもの（例えば本明細書の背景技術の箇所で記載されている結合剤）、又は現在又は将来知られることになる繊維や木材と共に結合するのに有用な他の結合剤を含める又は混合することもできる。他の結合剤と組み合わせた場合に、生体高分子ナノ粒子の濃度及び他のバインダーの成分濃度は、木材又は繊維への適用時又は硬化前で、4から50重量％又は4から20重量％又は10から20重量％である。オプションで、この結合剤又は硬化性水性組成物は、多官能性架橋剤又は他の添加剤を含めることができる。オプションで、この結合剤は他のラテックス、例えばSBラテックス、又は増量剤を含めることができる。硬化性水性組成物は、ホルムアルデヒドベースの結合剤又は他の非生体高分子結合剤、又は結合剤系のラテックス成分と、部分的に又は完全に置き換えることができる。硬化性水性組成物は、ホルムアルデヒドベースの結合剤又は他の非生体高分子結合剤、又は結合剤系のラテックス成分を含む可溶性結合剤と組み合わせる用いることができる。ホルムアルデヒドを含まない結合剤系は、硬化性水性組成物単独で、又は非ホルムアルデヒド結合剤系と組み合わせる用いることで作ることができ、非ホルムアルデヒド結合剤系としては、有機の、例えば石油化学ベースの系、例えばポリアクリルアミド（PAA）又はポリエステル（PE）のような樹脂を用いたものや、又は例えば可溶性タンパク質、でんぷん、デキストリンまたは他のバイオポリマーを用いた生体高分子系がある。結合剤または硬化性水性組成物の硬化は、例えば、重合または架橋またはその両方のような化学反応による膜形成を目的としている。

【0094】

不織布材料を形成するための1つの方法は、結合剤と繊維を混合するステップと、硬化

するのに十分な時間、約 130 から約 230 °C で結合剤と繊維を加熱するステップとからなる。好ましくは、結合剤は、硬化の直前に水を最大 95 重量%含む。最も好ましくは、結合剤は、硬化の直前に水を 85 から 95 重量%含む。結合剤と繊維はまた、硬化するのに十分な時間、約 180 °C から約 220 °C に加熱することができる。

【0095】

生体高分子ラテックスは、実質的に水で希釈可能である。結合剤は、噴霧、浸漬又は一般に業界で使用される他の適切な方法によって、不織布繊維材料と混合することができる。次に材料を乾燥し、結合剤は硬質熱硬化性高分子を形成するために一般的な約 130 から 230 °C の高温のオーブンで硬化される。

【0096】

硬化性水性組成物は、他の成分、例えば、乳化剤、可塑剤、消泡剤、殺生物剤、例えば殺真菌剤及びカビ阻害剤を含む抗真菌剤、接着促進剤、着色剤、ワックス、酸化防止剤、およびそれらの組み合わせを含むことができる。

【0097】

硬化性水性組成物は、当技術分野で公知の様々な方法によって不織布製品を作成するために用いることができ、1つの実施例において、緩く組み立てた繊維を結合剤溶液に含浸させて、マットを形成する。この繊維は、セルロース、サイザル麻、羊毛、ジュートなどの天然繊維や、ポリオレフィン、ポリエステル、アクリル、ナイロン、ポリアミド、セラミックス、溶融石、ロックウール、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維等の合成繊維の、単独又は互いに組み合わせたものからなる。製品は、例えば、断熱材、屋根ガラス繊維マット、建築材料、又は不織布濾過材に使用することができる。

【0098】

様々な試みにおいて、ガラス繊維断熱材が、100重量部の平均サイズが400nm未満のEcoSphere2202でんぶんベース生体高分子ナノ粒子と、100重量部の第二結合剤と、1重量部のTEOS、すべて乾燥固体での割合としてブレンドされたものからなる結合剤組成物を用いて作成された。異なる試みにおいて、PAAとポリエステル(PE)が、第二結合剤として用いられた。この組成物は、標準ガラス繊維断熱材製造ラインで、ガラス繊維断熱材製品を製造するために用いられた。この結合剤は、製造ラインに既に存在していた高圧ノズルを用いて、ガラス繊維上に噴霧された。次に繊維は集められ、マット状に成形され、毛羽立たせられて、結合剤混合物の硬化温度までにオーブン内で加熱された。硬化したガラス繊維断熱材試料は、強熱減量法(LOI)で測定して3から10重量%の含有量、70から300mmの厚さ、及び7から10kg/m³の密度の硬化した結合剤を有していた。結合剤の含有量、膜厚、及び密度は、異なる等級(R値)の断熱材製品を生産することで変化した。次に、製品は適切な長さ、幅に小型化され、圧縮されてバッグ内に梱包された。バッグを開いた後、断熱材はその設計した厚さに回復した。

【0099】

屋根板を作成するために、鉱物繊維、天然有機繊維、又は合成繊維、一般的にはガラス繊維が、スラリー内で形成されて、マットを形成するために支持体上に置かれる。硬化性水性組成物はこのマット上に塗布され、好ましくはマットを湿らせる。次にこのマットは、硬化性水性組成物を硬化するために十分な時間、例えば約130から230°Cで加熱される。次に、結合したマットには、アスファルト又はビチューメンが塗布される。硬化性水性組成物は、同様に硬化性水性組成物に対する多官能性架橋剤として機能することができる、例えば尿素(又はフェノール、メラミンまたはそれらの混合物)とホルムアルデヒドの共縮合付加物のようなホルムアルデヒド樹脂と混合することができる。石油化学ラテックスもこの組成物の一部とすることができる。

【0100】

硬化性水性組成物は、例えばパーティクルボード、合板や配向性ストランドボード(OSB)製品などの木材ベースの製品を作成するために使用することもできる。これらの製品は、例えば木材チップ、製材屑、おがくず、木材ベニヤ、木材片、およびそれらの混合物などのような非繊維形状の木材、即ちパルプ以外の形状の木材から作成することができ

10

20

30

40

50

る。パーティクルボードを作成する際には、例えば、木材チップ、製材屑、又はおがくずの木材粒子は、硬化性水性組成物と混合される。ひとたびこの組成物がこれら粒子と混合されると、混合物はシートに成る。次にこの形成されたシートは、その膜厚を低減するために低温圧縮され、その後（例えば2から3メガパスカルの）圧力下で、約130から約230℃の温度で再圧縮される。合板を作成する際には、硬化性水性組成物はベニヤ板の間に置かれてシートを形成し、このシートは圧力下で約130から約230℃の温度で圧縮される。OSBを作成する際には、木材はストリップに寸断され、その後、マットを作るためにベルトの上に配向される。このマットは、熱プレスに配置されて、ストリップが圧縮され、ストリップ上に塗布された硬化性水性組成物を硬化させるための約130から約230℃の間での熱活性化によって結合される。

10

【0101】

オプションで、硬化性水性組成物は生体高分子ナノ粒子ラテックスと多官能性架橋剤からなる。この組成物は、鉱物繊維断熱材、不織布マット、ガラス繊維断熱材、及び関連するガラス繊維製品を含む、鉱物繊維、天然有機繊維、又は合成繊維の製品を形成するために用いることができる。硬化性水性組成物は、例えばPAA又はPEのような非ホルムアルデヒド結合剤を含む別の結合剤と組み合わせても用いることができる。

【0102】

実施例

以下の実施例は、請求項を限定することを意図したものではない。

【0103】

実施例1：生体高分子結合剤組成物の生成

米国特許第6,677,386号明細書に記載された技術を、反応押出プロセスでの生体高分子ナノ粒子生成のために用いた。天然のいもでんぶん、コーンスターチ、タピオカ、及び蠟状コーンスターチがナノ粒子生成のために用いられた。これらのナノ粒子の凝集粒子は、商業的に利用可能で、Ecosynthetix社からEcoSphereという商標の下に売られている。乾燥EcoSphere2202というでんぶんナノ粒子凝集物からなる押出粉末を、機械的攪拌を用いて水中に分散した。固体濃度35%（w/v）のナノ粒子を、200rpmの3枚刃ミキサーを用いて15分間45℃で分散した。架橋剤としてのオルトケイ酸テトラエチル（TEOS）を（乾燥固体ベースで）1重量%加えて、30分間混合した。その後、pHが7.0になるようにアンモニア水で調整した。この結合剤は低粘度液体である。生成した生体高分子結合剤は、約1か月室温で安定していた。

20

30

【0104】

実施例2：生体高分子結合剤の混合物の生成

ガラス繊維結合剤組成物を、室温で国際公開第03/106561号の実施例3に記載のように、ポリエステルの25、40、及び50重量部（乾燥基準）と混合した実施例1の生体高分子を用いて生成した。架橋剤（TEOS）を（乾燥固体ベースで）1重量%加えて、30分間混合した。結合剤組成物を制御するために架橋剤を追加はしなかった。その後、pHが7.0になるようにアンモニア水で調整した。加えて、ガラス繊維結合剤組成物を、室温で米国特許第6,331,350号明細書の実施例に記載のポリアクリル酸結合剤の50重量部（乾燥基準）と混合した実施例1の生体高分子を用いて生成した。架橋剤（オルトケイ酸テトラエチル）を（乾燥固体ベースで）1重量%加えて、30分間混合した。その後、pHが7.0になるようにアンモニア水で調整した。結合剤組成物を制御するために架橋剤を追加はしなかった。

40

【0105】

実施例3：硬化したガラス繊維試料の引張試験

乾燥EcoSphere2202生体高分子ラテックス粉末から生成した実施例1の生体高分子結合剤組成物の固定濃度35%の分散液を、続けて水で希釈して15%の不揮発性結合剤分散液とし、この結合剤溶液を以下のようにガラス繊維基板に加えた。ガラス紙（Whatman 934-AH）を5分間この結合剤溶液に浸漬し、次いで過剰の液体を真空によって除去した。この試料をバインダー樹脂の硬化のために5分間、200℃のオーブンに入れた。硬化した

50

試料は、6 “ × 1 ” の寸法を有する試験片に切断し、インストロン引張試験機により乾燥引張強度について試験した。湿潤引張試験のために、試験片を10分間80℃の熱水で処理し、次いでまだ湿っている間に引張強度について試験した。試験結果を表1に示す。ここで、比較Aは国際公開第03/106561号に記載のポリエステル結合剤であり、比較Bは米国特許第6,331,350号明細書に記載の固体濃度15%の純ポリアクリル酸結合剤であり、Cは(EcoSphere2202生体高分子ラテックス結合剤ベースの)固体濃度15%の純生体高分子ナノ粒子ラテックス結合剤分散液であり、C*は、Cと同じものに、1%のオルトケイ酸テトラエチル(TEOS)架橋剤を加えたものであり、DはAとCを40/60でブレンドしたものであり、D*はAとC*(1%TEOS架橋剤を加えたもの)を40/60でブレンドしたものであり、EはAとCを25/75でブレンドしたものであり、FはAとCを50/50でブレンドしたものであり、GはBとCを50/50でブレンドしたものであり、G*はBとC*(1%TEOS架橋剤を加えたもの)を50/50でブレンドしたものである。

【表1】

不織布の引張強度

結合剤	架橋剤添加	乾燥引張強度 K g f	湿潤引張強度 K g f	保持率 %
比較A	なし	35.1	18.4	52.4
比較B	なし	25.9	17.3	66.8
C	なし	19.4	3.5	18.0
C*	あり	18.4	9.5	51.3
D	なし	24.0	17.1	71.3
D*	あり	26.6	22.3	83.8
E	なし	24.4	15.6	63.9
F	なし	24.8	17.9	72.2
G	なし	28.9	16.1	55.7
G*	あり	28.7	22.2	77.5

【0106】

結果は、例えばTEOSシラン架橋剤(0.5から1.5重量%、乾燥ベース)のような多官能性架橋剤の少量の添加によって、著しく繊維マットの湿潤強度と、鍵となる性能である保持特性が向上することを示している。保持率は、湿潤強度/乾燥強度の比をパーセントとして計算した。引張強度は、破断時のK g fでの最大荷重を測定した。

【0107】

実施例4：UF-生体高分子ラテックス結合剤の生成

固体濃度60%の樹脂で、ホルムアルデヒド-尿素のモル比が1.65:1で、ガードナー・ホルトスケールでの最終粘度が“O”のものを生成した。攪拌反応器に50重量%ホルムアルデヒド水溶液(ホルマリン)と尿素及び固体濃度15%のナノでんぶんEcoSphere2202生体高分子ラテックス結合剤を必要量だけ仕込んだ。最初の15分の還流の後、pHをギ酸で6.5に調整し、次いで所望の粘度(ガードナー-ホルトスケールで“O”)になるまで還流を継続した。次にpHを28%水酸化アンモニウムで7.5に調整し、樹脂溶液を真空蒸留により固体濃度60%まで濃縮した。スチレンメタクリル酸共重合体からなる添加剤を含む比較用UF樹脂は、米国特許第6,642,299号明細書に記載されているように、ナノデンプンを添加せずに生成した。

【0108】

実施例5：不織布の処理と処理した不織布の引張試験

実施例 4 の結合剤組成物は、飽和法によってガラス繊維試料 (Whatman 934-AH) に塗布し、過剰のバインダーを真空によって回収し、この試料を 5 分間 200 °C のオーブンで硬化させた。塗布した結合剤は、28 % プラスマイナス 2 % (ガラス重量ベースの乾燥結合剤重量) であった。試験手順は実施例 3 に記載されている。試験結果を表 2 に示す。ここで、比較 H はスチレンメタクリル酸共重合体からなる添加剤で変性された尿素ホルムアルデヒド樹脂を含み、J は尿素ホルムアルデヒド樹脂を含み、作成された後に EcoSphere からなる添加剤で変性した (後添加)、K は尿素ホルムアルデヒド樹脂を含み、EcoSphere からなる添加剤で変性した (重合中添加)。

【表 2】

処理した不織布の引張試験

試料	生体高分子 ラテックス 結合剤	保存期間 安定性	乾燥引張 (K g f)	湿潤引張 (K g f)	保持率 %
比較 H	なし	3 ~ 5 時間	5. 7 1	5. 6 4	9 8. 7
J	後添加	3 週間	4. 5 2	3. 8 4	8 4. 9
K	重合中添加	3 か月以上	5. 4 8	4. 7	8 5. 8

【0109】

「後添加」とは、予め生成した尿素ホルムアルデヒド高分子樹脂に一定量の生体高分子ラテックス結合剤を混合することを意味し、「重合中添加」とは、尿素とホルムアルデヒドの重合中に、生体高分子ラテックス結合剤を加えることを意味する。

【0110】

ポリスチレンアクリル酸が 1 対 1 で 100 % 置換した実施例 5 (両方の試料 J と K に対して) において、組成物中の尿素-ホルムアルデヒドは、生体高分子ラテックス結合剤に対する多官能性架橋剤を提供する。制御試料 H を試料 J (後添加) と K (重合中添加) と比較することで、相対的な性能を示している。試料 K は屋根板に用いられる不織布繊維マットに適した結合剤系として作用するのに十分な引張強度および保持率を提供する。重要な利点は、従来の UF-スチレンメタクリル酸共重合体結合剤系が、塗布直前に予め混合することが必要であるのに対し、この結合剤組成物ははるかに改善された安定性およびより長い保存可能期間を有することである。この短い保存可能期間安定性により、廃棄物が発生し、継続的かつ頻繁な一括した準備のために追加の人手とコストを必要とする。

【0111】

実施例 6 : 屋根板用結合剤としての S B ラテックスの代用

ガラス繊維アスファルト屋根板は、緻密なガラス繊維マットを尿素ホルムアルデヒド樹脂で接着した後、アスファルトを塗布することにより形成されている。S B ラテックスは、屋根板の柔軟性を高めるために、例えば、尿素ホルムアルデヒド樹脂に添加されている。比較用結合剤を、U F 樹脂に乾燥固体濃度ベースで 5 重量 % の S B ラテックスを加えて作成した。実験用試料は、a) U F 樹脂と乾燥固体濃度ベースで 5 重量 % の EcoSphere2202 架橋でんぶんナノ粒子の混合物 b) 乾燥固体濃度ベースで 5 重量 % の S B ラテックスと EcoSphere2202 粒子の 1 : 3 の混合物 c) 乾燥固体濃度ベースで 5 重量 % の EcoSphere2202 粒子の「重合中添加」、つまり尿素とホルムアルデヒドの重合中に添加したものである。実施例 5 に記載したように試験片を作り、引張強度を試験した。乾燥および湿潤引張強度の結果を表 3 に示す。表 3 に示すように、試験したすべての試料の引張強度は、ガラス繊維屋根板での使用に十分であった。EcoSphere2202 混合物の試料 5 の結果に基づいて予想される保存可能期間が著しく長いものに対して、S B ラテックスの混合物の保存可能期間は短かった。

【表 3】

処理した不織布の引張試験

試料	乾燥最大負荷 (K g f)	湿潤最大負荷 (K g f)	保持率%
UF+5%SB	33.3	28.0	84.1
UF+5% EcoSphere2202	25.8	24.2	94.1
UF+SB/Eco 1:3	32.9	28.1	85.5
UF+5% EcoSphere2202 重合中添加	34.3	28.0	81.7

10

【0112】

実施例7：様々な量の架橋剤を添加した結合剤

試料となる結合剤組成物は、実施例1に記載のように作成したが、但しTEOS架橋剤の量を変化させた。特に、乾燥固体濃度ベースで0、0.5、1.0、3.0、及び5.0重量%のTEOSを含む組成物を作成した。結合剤組成物は、実施例3に記載した方法を用いて湿潤および乾燥引張強度について試験したが、但し実施例3で用いた5kNのロードセルの代わりに、1kNのロードセルをインストロン引張試験機で用いた。1kNのロードセルは、より正確な結果を提供したと考えられている。引張強度の結果を表4に示す。試験した様々な量の架橋剤の全ては、架橋剤なしの組成物に対して乾燥および湿潤強度の改善を示した。

20

【表 4】

異なる量の架橋剤を添加した結合剤の引張試験

重量% TEOS架橋剤	乾燥強度 最大負荷 (K g f)	湿潤強度 最大負荷 (K g f)	保持率 (%)
0.0	50.1	7.5	14.9
0.5	62.9	28.8	45.7
1.0	66.1	30.6	46.3
3.0	61.3	22.3	36.3
5.0	57.4	22.9	40.0

30

【0113】

実施例8：異なる架橋剤での結合剤

試料となる結合剤組成物は、実施例1に記載のように作成したが、但し異なる架橋剤に対して作成した。特に、乾燥固体ベースで1重量%のTEOS、3重量%のメタケイ酸カルシウム、1重量%のメタケイ酸カルシウム、及び1重量%のメタケイ酸ナトリウムを作成した。結合剤組成物は、実施例3に記載した方法を用いて湿潤および乾燥引張強度について試験したが、但し実施例3で用いた5kNのロードセルの代わりに、1kNのロードセルをインストロン引張試験機で用いた。1kNのロードセルは、より正確な結果を提供したと考えられている。引張強度の結果を表5に示す。試料間の引張強度の変化は、繊維マットシートとロードセルの密度の変化に起因すると考えられている。結果は、試料内で同等であると考えられるが、必ずしも試料間で同等であるとは言えない。

40

【表 5】

異なる種類の架橋剤を添加した結合剤の引張試験

架橋剤	乾燥強度 最大負荷 (K g f)	湿潤強度 最大負荷 (K g f)	保持率 (%)
1 重量% TEOS	64.9	50.9	78.3
3 重量%メタケイ酸 カルシウム	61.4	47.6	77.4
1 重量%メタケイ酸 カルシウム	61.3	37.6	61.3
1 重量%メタケイ酸 ナトリウム	65.3	37.3	57.1

10

【0114】

このように、本発明は、架橋ナノ粒子を含む生体高分子ナノ粒子ラテックスを有する組成物で複合材料を形成するための硬化性組成物を提供し、かつ、複合材料内に複数の補強繊維の一部を結合させる硬化した架橋結合剤を形成するための多官能性架橋剤を提供する。

20

【0115】

特定の実施例を参照して本発明を詳細に記載したが、本発明を表す目的で、限定する目的ではない記載した実施例の他にも本発明を実施可能であることが当業者には評価できるであろう。従って、添付の請求項の範囲は、ここに含まれる実施例の記載に限定されるものではない。

【図 1】

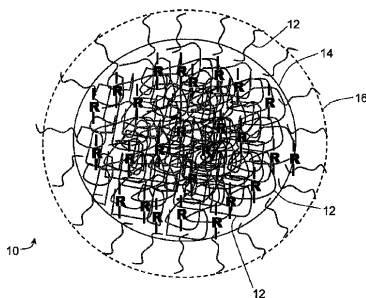


FIGURE 1

【図 3】

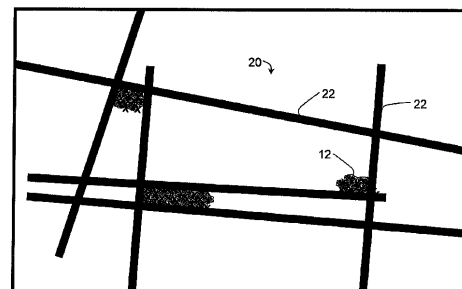


FIGURE 3

【図 4】



FIGURE 4

【図 5】

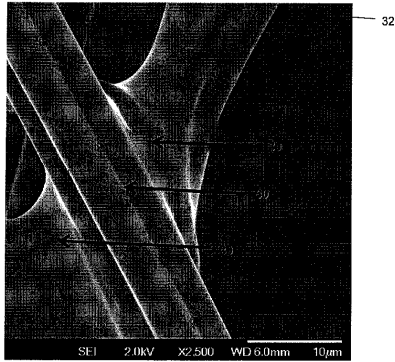


FIGURE 5

【図 6】

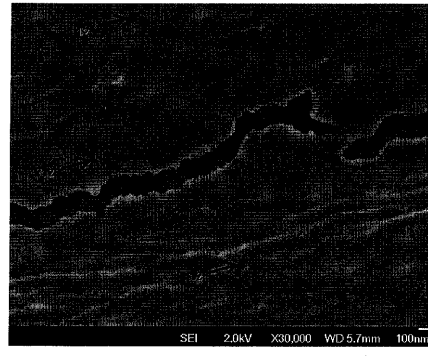
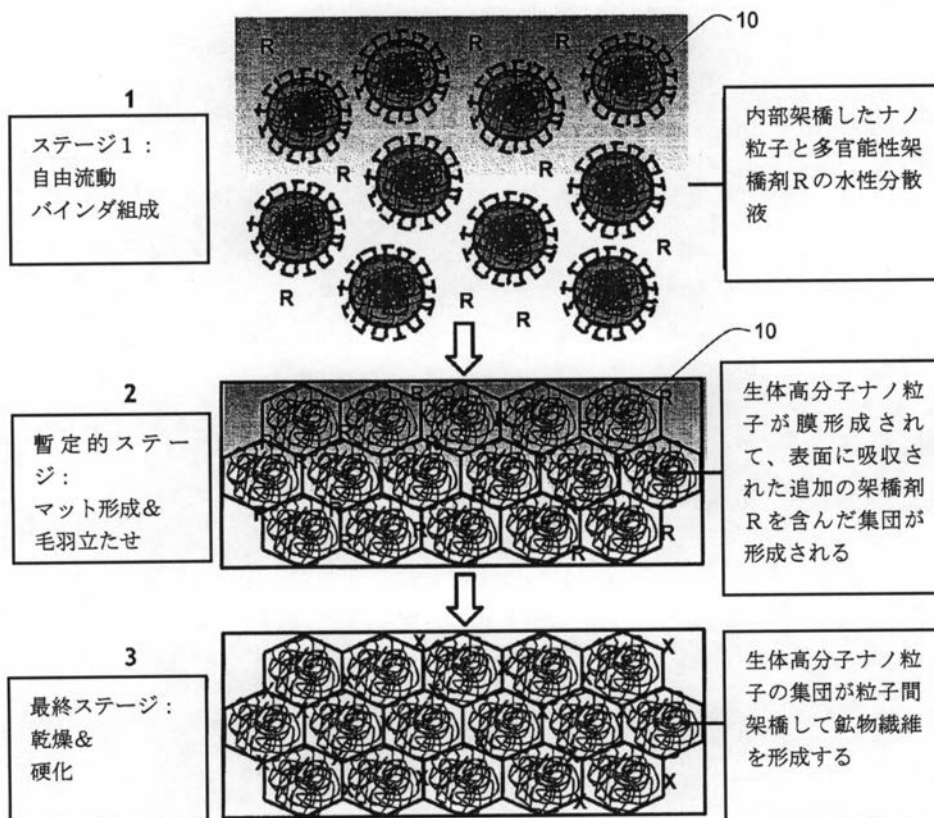


FIGURE 6

【図 2】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CA2012/050375

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC: <i>C08L 3/00</i> (2006.01) , <i>C08J 3/24</i> (2006.01) , <i>C08J 5/04</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: <i>C08L 3/00</i> (2006.01) , <i>C08J 3/24</i> (2006.01) , <i>C08J 5/04</i> (2006.01) 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) STN, Google, Canadian Data Base, Epodoc, Keywords: biopolymer, biolatrix polymer, nanoparticle, starch, ecosphere 2202, binder, adhesive, starch pellets, curable, aqueous, coating, prepolymer, colloid, cross linked, thermoset starch, biopolymer latex, extruded latex, dispersion, sheared, and other search terms.		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	see next page	
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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 04 October 2012 (04-10-2012)		Date of mailing of the international search report 11 October 2012 (11-10-2012)
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 Rebecca Gardner (819) 956-4117

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CA2012/050375

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	D1 US20040011487A1 (HEBLING ET AL.) 22 January 2004 (22-01-2001) (whole document)	1-71, 81-93, 96, 97
X	D2 WO02/087868 (BLOEMBERGEN ET AL.) 7 November 2002 (7-11-2002)(whole document)	1-71, 81-93, 96, 97
X	D3 WO02088271 (BLOEMBERGEN ET AL.) 7 November 2002 (7-11-2002)(whole document)	1-71, 81-93, 96, 97
X	D4 WO2010065750 (BLOEMBERGEN ET AL.) 10 June 2010 (10-06-2010)(whole document)	1-71, 81-93, 96, 97
X	D5 WO0069916 (GIEZEN ET AL.) 23 November 2000 (23-11-2000)(whole document)	1-71, 81-93, 96, 97
X	D6 DELONG SONG, "Starch nanoparticle formation via reactive extrusion and related mechanism study." Carbohydrate Polymers vol 85, pages 208-214, 15 February 2011.	1-71, 81-93, 96, 97
X	D7 Delong Dong "Starch crosslinking for cellulose fibre modification and starch nanoparticle formation." Georgia Institute of Technology. http://hdl.handle.net/1853/39524 May 2011.	1-71, 81-93, 96, 97
X	D8: BLOEMBERGEN ET AL. October 11-13 2010 Tappi 11th Advanced Coating Fundamentals Symposium. "3.3 Specialty biobased monomers and emulsion polymers derived from starch.	1-75, 78, 81-93, 96, 97

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/CA2012/050375
--

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of the first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons :

1. ☐ Claim Nos. :
 because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely :

2. ☒ Claim Nos. : I-97(in part)
 because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically :

 See supplemental sheet

3. ☐ Claim Nos. :
 because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows :

See supplemental sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claim Nos. :

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim Nos. :

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CA2012/050375

Continuation of BOX II

Said claims do not clearly define the matter for which protection is sought, and thus fail to comply with Article 6 of the PCT. The expression biopolymer nanoparticle latex including cross linked nanoparticles results in genera that encompass a very broad range of compounds, such that it is not clear what exact compounds fall within the scope of these claims. Furthermore, the application only provides adequate disclosure within the meaning of Article 5 of the PCT as to the utility of the compounds appearing in the examples of the description, such that a search beyond this scope is not possible. Consequently, the search has only been established for the parts of the application which appear to be clear and supported, namely sheared or extruded, cross linked starch.

Continuation of BOX III

This international application does not comply with Rules 13.1 and 13.2 of the PCT, as it is directed to a plurality of alleged inventions that do not share a special technical feature. The International Searching Authority has identified the following alleged inventions:

Group A Claims 1-71 are directed to a curable composition capable of forming a composite comprising a biopolymer nanoparticle latex with cross linked nanoparticles and a multifunctional crosslinking agent, the composite further comprising a plurality of fibres or wood reinforcement material and the cured binder joining a portion of the plurality of fibres and the method for forming the composite material;

Group B Claims 72-85 are directed to a composition comprising and an aqueous binder, a dispersion of particles in the aqueous binder and a crosslinker; a process to coat and cure the composition on fibres

Group C Claims 86-87 are directed to a composite material comprising a binder comprising particles selected from the group of cross linked biopolymer, particles size less than 400nm, particles with a swell ratio of 2 to 6 and particles comprising starch and a material comprising mineral fibres or non-pulped wood; and

Group D Claims 88-97 are directed to a curable composition comprising a latex including cross linked biopolymer molecules and a crosslinking agent .

The expressions used to define the binder results in the lack of a common technical feature.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

 International application No.
 PCT/CA2012/050375

Patent Document Cited in Search Report	Publication Date	Patent Family Member(s)	Publication Date
US20040011487A1	22 January 2004 (22-01-2004)	AT483856T AU8632201A CA2419946A1 CA2419946C DE60143201D1 EP1176254A1 EP1303667A1 EP1303667B1 EP2273008A2 EP2273008A3 ES2354038T3 US2004011487A1 WO0208516A1	15 October 2010 (15-10-2010) 05 February 2002 (05-02-2002) 31 January 2002 (31-01-2002) 31 May 2011 (31-05-2011) 18 November 2010 (18-11-2010) 30 January 2002 (30-01-2002) 23 April 2003 (23-04-2003) 06 October 2010 (06-10-2010) 12 January 2011 (12-01-2011) 25 January 2012 (25-01-2012) 09 March 2011 (09-03-2011) 22 January 2004 (22-01-2004) 31 January 2002 (31-01-2002)
WO02087868A1	07 November 2002 (07-11-2002)	AT329980T AU2002303569B2 BR0209394A CA2446773A1 CN1514770A CN1239315C DE60120642D1 DE60120642T2 EP1254939A1 EP1254939B1 EP1420945A1 ES2268088T3 JP2004532146A JP4057919B2 MXPA03010036A MX247690B US2004241382A1	15 July 2006 (15-07-2006) 12 June 2008 (12-06-2008) 23 May 2006 (23-05-2006) 07 November 2002 (07-11-2002) 21 July 2004 (21-07-2004) 01 February 2006 (01-02-2006) 27 July 2006 (27-07-2006) 06 June 2007 (06-06-2007) 06 November 2002 (06-11-2002) 14 June 2006 (14-06-2006) 26 May 2004 (26-05-2004) 01 March 2007 (01-03-2007) 21 October 2004 (21-10-2004) 05 March 2008 (05-03-2008) 27 February 2004 (27-02-2004) 01 August 2007 (01-08-2007) 02 December 2004 (02-12-2004)
WO02088271A1	07 November 2002 (07-11-2002)	AT332949T AU2002309622B2 BR0209393A CA2445885A1 CA2445885C CN1524115A CN100378186C DE60213080D1 DE60213080T2 EP1383847A1 EP1383847B1 ES2268506T3 JP2005505639A JP4490633B2 MXPA03010031A US2004231559A1 US6921430B2	15 August 2006 (15-08-2006) 06 September 2007 (06-09-2007) 19 April 2005 (19-04-2005) 07 November 2002 (07-11-2002) 07 December 2010 (07-12-2010) 25 August 2004 (25-08-2004) 02 April 2008 (02-04-2008) 24 August 2006 (24-08-2006) 11 January 2007 (11-01-2007) 28 January 2004 (28-01-2004) 12 July 2006 (12-07-2006) 01 March 2007 (01-03-2007) 24 February 2005 (24-02-2005) 30 June 2010 (30-06-2010) 27 February 2004 (27-02-2004) 25 November 2004 (25-11-2004) 26 July 2005 (26-07-2005)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 0 8 K	5/5415	(2006.01)	C 0 8 K	5/5415
C 0 8 J	5/04	(2006.01)	C 0 8 J	5/04 C E P
C 0 8 L	61/00	(2006.01)	C 0 8 L	61/00

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

(74)代理人 100173978

弁理士 朴 志恩

(72)発明者 ツエイリン、アレグザンダー

カナダ国 オンタリオ エル7ジェイ 2エル7、ハルトン ヒルズ、ディア ラン クレセント
5

(72)発明者 ヴァン アルスタイン、デイヴィッド

カナダ国 オンタリオ エル7ティー 1ジェイ9、バーリントン、パトリシア ドライブ 41
5

(72)発明者 プレムバーゲン、スティーヴン

アメリカ合衆国 ミシガン州 48864、オケモス、ウエスト サンウィンド ドライブ 39
87

Fターム(参考) 4F072 AA01 AA06 AB02 AB03 AB04 AB05 AB06 AB08 AB09 AD01

AE02 AF26 AK05 AL01 AL17

4J002 AB012 AB041 AJ002 BB002 BG102 CC163 CL002 DA016 DJ006 DL006

EE017 EL017 EL137 EX037 FA042 FA046 FD020 FD143 FD147 GC00

GL00 HA06