

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5254209号
(P5254209)

(45) 発行日 平成25年8月7日(2013.8.7)

(24) 登録日 平成25年4月26日(2013.4.26)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8F 291/06	(2006.01)	CO8F 291/06	
CO8J 5/04	(2006.01)	CO8J 5/04	CEY
CO8F 2/22	(2006.01)	CO8F 2/22	
CO8F 2/44	(2006.01)	CO8F 2/44	C

請求項の数 12 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2009-505836 (P2009-505836)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成19年4月5日(2007.4.5)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2009-534488 (P2009-534488A)		ア
(43) 公表日	平成21年9月24日(2009.9.24)		BASF SE
(86) 国際出願番号	PCT/EP2007/053362		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02007/122089		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成19年11月1日(2007.11.1)	(74) 代理人	100061815
審査請求日	平成22年4月2日(2010.4.2)		弁理士 矢野 敏雄
(31) 優先権主張番号	102006019184.6	(74) 代理人	100099483
(32) 優先日	平成18年4月21日(2006.4.21)		弁理士 久野 琢也
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100128679
			弁理士 星 公弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 繊維状又は粒状の基材のためのバインダーとしての水性ポリマー組成物の使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

繊維状又は粒状の基材のためのバインダーとしての水性ポリマー組成物の使用において、前記水性ポリマー組成物を、モノマー混合物Mを水性媒体中でポリマーAの存在でラジカル開始乳化重合させることにより得ることができ、その際、ポリマーAは

a) 少なくとも1種のエチレン性不飽和モノ-及び/又はジカルボン酸 [モノマーA 1] 100質量%

から、重合された形で構成されており、

かつその際、モノマー混合物Mは

i) 少なくとも1個のエポキシ-及び/又は少なくとも1個のヒドロキシアルキル基を含む少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーM1 0.01~10質量%、及び

ii) モノマーM1とは異なる少なくとも1種の他のエチレン性不飽和モノマーM2 90~99.99質量%

から構成されていることを特徴とする使用。

【請求項 2】

ポリマーA対モノマー混合物Mの質量比が10:90~90:10である、請求項1記載の使用。

【請求項 3】

ポリマーAが100質量%までエチレン性不飽和モノカルボン酸から構成されている、請求項1又は2記載の使用。

10

20

【請求項 4】

エチレン性不飽和モノカルボン酸がアクリル酸である、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の使用。

【請求項 5】

ポリマー A が 3 0 0 0 g / モル以上でかつ 2 0 0 0 0 g / モル以下の質量平均分子量を有する、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の使用。

【請求項 6】

モノマー混合物 M のモノマー M 1 及び M 2 が、モノマー混合物 M の重合により得られたポリマー M が - 2 0 以上でかつ 1 0 5 以下のガラス転移温度を有するように選択される、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の使用。

10

【請求項 7】

モノマー M 1 が、グリシジルアクリラート、グリシジルメタクリラート、2 - ヒドロキシエチルアクリラート、2 - ヒドロキシエチルメタクリラート、3 - ヒドロキシプロピルアクリラート、3 - ヒドロキシプロピルメタクリラート、4 - ヒドロキシブチルアクリラート及び / 又は 4 - ヒドロキシブチルメタクリラートから選択されている、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の使用。

【請求項 8】

水性ポリマー組成物を用いて繊維状又は粒状の基材から成形体を製造するための方法において、繊維状又は粒状の基材を、モノマー混合物 M を水性媒体中でポリマー A の存在でラジカル開始乳化重合させることにより得ることができる水性ポリマー組成物にまず含浸させ、その後、含浸された繊維状又は粒状の基材を成形体にし、かつ前記成形体を引き続き乾燥させ、その際、ポリマー A は

20

a) 少なくとも 1 種のエチレン性不飽和モノ - 及び / 又はジカルボン酸 [モノマー A 1] 1 0 0 質量%

から、重合された形で構成されており、

かつその際、モノマー混合物 M は

i) 少なくとも 1 個のエポキシ - 及び / 又は少なくとも 1 個のヒドロキシアルキル基を含む少なくとも 1 種のエチレン性不飽和モノマー M 1 0 . 0 1 ~ 1 0 質量%、及び

ii) モノマー M 1 とは異なる少なくとも 1 種の他のエチレン性不飽和モノマー M 2 9 0 ~ 9 9 . 9 9 質量%

30

から構成されていることを特徴とする方法。

【請求項 9】

モノマー混合物 M のモノマー M 1 及び M 2 を、モノマー混合物 M の重合により得られたポリマー M が - 2 0 以上でかつ 1 0 5 以下のガラス転移温度を有するように選択する、請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

固体として算出して、繊維状又は粒状の基材 1 0 0 g 当たり 1 g 以上でかつ 1 0 0 g 以下のポリマー組成物が使用されるように水性ポリマー組成物の量を選択する、請求項 8 又は 9 記載の方法。

【請求項 11】

乾燥を 2 0 以上でかつ 2 2 0 以下の温度で行う、請求項 8 から 1 0 までのいずれか 1 項記載の方法。

40

【請求項 12】

請求項 8 から 1 1 までのいずれか 1 項記載の方法により得ることができる成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明の対象は、繊維状又は粒状の基材のためのバインダーとしての水性ポリマー組成物の使用において、前記水性ポリマー組成物を、モノマー混合物 M を水性媒体中でポリマー A の存在でラジカル開始乳化重合させることにより得ることができる、その際、ポリマー

50

A は以下

a) 少なくとも 1 種のエチレン性不飽和モノ - 及び / 又はジカルボン酸 [モノマー A 1] 80 ~ 100 質量%、及び

b) モノマー A 1 とは異なる少なくとも 1 種の他のエチレン性不飽和モノマー [モノマー A 2] 0 ~ 20 質量%

から、重合により組み込まれた形で構成されており、

かつその際、モノマー混合物 M は以下

i) 少なくとも 1 個のエポキシ - 及び / 又は少なくとも 1 個のヒドロキシアルキル基を含む少なくとも 1 種のエチレン性不飽和モノマー M 1 0.01 ~ 10 質量%、及び

ii) モノマー M 1 とは異なる少なくとも 1 種の他のエチレン性不飽和モノマー M 2 0 ~ 99.99 質量%

から構成されている使用である。

【0002】

繊維状又は粒状の基材を使用した成形体の製造法並びに成形体自体も同様に本発明の対象である。

【0003】

特に平面状構造物、例えば繊維不織布、繊維板又はパーティクルボード等における繊維状又は粒状の基材の硬化は、しばしば化学的方法でポリマーバインダーの使用下に行われる。強度、特に湿潤強度及び耐熱性を向上させるために、ホルムアルデヒドを脱離する架橋剤を含有する多種のバインダーが使用される。しかしながらこれに伴って不所望のホルムアルデヒド放出の危険性が生じる。

【0004】

ホルムアルデヒド放出を回避するために、従来公知であるバインダーに対する多数の代替物がすでに提案されている。US 4,076,917 から、カルボン酸又は無水カルボン酸含有ポリマー及び - ヒドロキシアルキルアミドを架橋剤として含有するバインダーが公知である。 - ヒドロキシアルキルアミドの製造に比較的费用がかかることが欠点である。

【0005】

EP - A 445578 から、高分子ポリカルボン酸及び多価アルコール、アルカノールアミン又は多価アミンからの混合物がバインダーとして作用する微粒状の材料、例えばガラス繊維からの板が公知である。しかしながら、得られた板の耐水性は不十分である。

【0006】

EP - A 583086 から、繊維不織布、特にガラス繊維不織布の製造のためのホルムアルデヒド不含の水性バインダーは公知である。該バインダーは、少なくとも 2 個のカルボン酸基と場合により無水物基をも有するポリカルボン酸並びにポリオールを含有する。前記バインダーは、ガラス繊維不織布の十分な強度を達成するために、リン含有反応促進剤を必要とする。この種の反応促進剤の存在は、高反応性ポリオールを使用する場合のみ省略できることが指摘される。高反応性ポリオールとして - ヒドロキシアルキルアミドが挙げられる。

【0007】

EP - A 651088 には、セルロース繊維からの基材のための相応するバインダーが記載されている。前記バインダーは必須成分としてリン含有反応促進剤を含有する。

【0008】

EP - A 672920 には、2 ~ 100 質量%まで、モノマーとしてのエチレン性不飽和酸又は酸無水物から構成されているポリマー及び少なくとも 1 種のポリオールを含有する、ホルムアルデヒド不含のバインダー、含浸剤又は被覆剤が記載されている。ポリオールは、置換されたトリアジン - 、トリアジントリオン - 、ベンゼン - 又はシクロヘキシル誘導体であり、その際、ポリオール基は常に上記の環の 1, 3, 5 - 位に存在している。高い乾燥温度にもかかわらず、前記バインダーを用いても、ガラス繊維不織布に対してわずかな湿潤引裂き強さしか達成されない。

10

20

30

40

50

【0009】

DE-A 2 2 1 4 4 5 0には、エチレン80～99質量%及び無水マレイン酸1～20質量%から構成されているコポリマーが記載されている。該コポリマーは、架橋剤と一緒に、粉末形で、又は水性媒体中の分散液中で、表面被覆に使用される。架橋剤として、アミノ基含有ポリアルコールが使用される。しかしながら、架橋を生じさせるためには、300 までに加熱しなければならない。

【0010】

EP-A 2 5 7 5 6 7には、エチレン性不飽和モノマー、例えばオレフィン、ビニル芳香族化合物、
、
-エチレン性不飽和カルボン酸及びそのエステル、エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物及びビニルハロゲン化物の乳化重合により得ることができるポリマー組成物が記載されている。ポリマー組成物の流動特性に影響を及ぼすために、重合の間に、水又はアルカリ中で可溶性であるか又は分散可能である、約500～約20000の数平均分子量を有する樹脂が添加される。

10

【0011】

該樹脂は、オレフィン、ビニル芳香族化合物、
、
-エチレン性不飽和カルボン酸及びそのエステル又はエチレン性不飽和ジカルボン酸無水物から構成されている。該組成物は、木質基材のホルムアルデヒド不含の被覆の製造に有用である。

【0012】

EP-A 5 7 6 1 2 8には、酸に富むポリマー成分と酸が欠乏したポリマー成分とを含有する再パルプ化可能な接着剤組成物が記載されている。酸が欠乏したポリマー成分は、アルキルアクリレート又は-メタクリレート40～95%とエチレン性不飽和酸、例えばアクリル酸又はメタクリル酸5～60%とのモノマー混合物をベースとする。酸が欠乏したポリマー成分は、アルキルアクリレート又はアルキルメタクリレート90～100%とエチレン性不飽和酸0～10%とからのモノマー混合物をベースとする。該組成物の製造は水性乳化重合により行われ、その際、酸に富むポリマー成分は酸が欠乏したポリマー成分の存在で、又はその逆で重合される。該組成物のpHは、水酸化アンモニウム又は水酸化ナトリウムの添加により所望の値に調節される。該組成物は、テキスタイル織物、不織布及び包装物用の感圧形接着剤、貼合せ用接着剤として、及び木材用接着剤として有用である。

20

【0013】

US 5, 3 1 4, 9 4 3には、テキスタイル材料のための低粘度の迅速に硬化するホルムアルデヒド不含のバインダー組成物が記載されている。該組成物は、ビニル芳香族化合物及び共役ジエンをベースとするコポリマーであるラテックス、及び、少なくとも1種のエチレン性不飽和ポリカルボン酸と少なくとも1種のオレフィン性不飽和モノカルボン酸とからの混合物の共重合により得られる水溶性コポリマーを含有する。

30

【0014】

US 4, 8 6 8, 0 1 6には、水性のアルカリ性媒体中で不溶性の少なくとも1種の熱可塑性ラテックスポリマーと、該ラテックスポリマーと非相溶性の少なくとも1種のアルカリ可溶性ポリマーとをベースとする組成物が記載されている。該ラテックスポリマーは、水中に分散されたポリマーであり、該ポリマーはアクリル酸-又はメタクリル酸エステル、ビニル芳香族化合物及びビニルエステルから構成されていてよく、かつ付加的に、エチレン性不飽和カルボン酸0.5～3質量%を重合により組み込んで含有する。該アルカリ可溶性ポリマーも上記モノマーから構成されているが、しかしながらエチレン性不飽和カルボン酸10～60質量%を含有する。該組成物は、基材にコーティングを施与するのに有用である。

40

【0015】

全モノマーに対して少なくとも50%の酢酸ビニルが重合により組み込まれる場合のみ、安定な水性(メタ)アクリレート分散液が保護コロイドの存在での乳化重合により得られることが知られている。酢酸ビニルが50%より少ない場合、アグロメレーションが生じる。US 4, 6 7 0, 5 0 5には、前記問題を解決するために、それぞれ全モノマー

50

に対して、2～36個の炭素原子を有する少なくとも1種の水溶性アミノアルコール0.1～5質量%及び保護コロイド0.04～5質量%の存在での乳化重合により製造されるポリアクリレート分散液が記載されている。

【0016】

EP-A537910から、有利にスチレン及びn-ブチルアクリレートから構成されているエマルジョンポリマーと、酸に富む水溶性ポリマーとの混合物が公知であり、前記混合物は、塗料のためのバインダーとしての使用の際に、良好な基材湿潤性及び高い溶剤安定性を伴う被覆をもたらすはずである。

【0017】

US5,143,582から、熱的に硬化可能な耐熱性バインダーの使用下での耐熱性不織布材料の製造は公知である。該バインダーはホルムアルデヒド不含であり、かつカルボン酸基、カルボン酸無水基又はカルボン酸塩基を有するポリマーと架橋剤との混合により得られる。架橋剤は - ヒドロキシアルキルアミド又はそのポリマー又はコポリマーである。 - ヒドロキシアルキルアミドを用いて架橋可能なポリマーは、例えば、不飽和モノ - 又はジカルボン酸、不飽和モノ - 又はジカルボン酸の塩、又は不飽和無水物から構成されている。自己硬化性ポリマーは、 - ヒドロキシアルキルアミドとカルボン酸基を有するモノマーとの共重合により得られる。

【0018】

DE-A19729161には、カルボキシル基含有ポリマー(ポリマー2)と界面活性アミンとの存在で製造された熱硬化性水性ポリマー分散液(ポリマー1)が記載されている。付加的に、該分散液は場合により更に少なくとも2個のヒドロキシル基を有するアルカノールアミンを含有する。エチレン性不飽和カルボン酸無水物と少なくとも1種のアルコキシル化アルキルアミンとからの反応生成物を組み込んで含有するポリマー2の存在での重合によるポリマー1をベースとするポリマー分散液の製造は、前記刊行物には記載されていない。DE-A-19729161記載の組成物を繊維状及び粒状の基材のための熱硬化性バインダーとして使用した場合、高い固体含分におけるその低い粘度は有利である。良好な機械的強度を有する成形部材が得られるが、しかしながら湿潤雰囲気におけるその形状安定性は更に改善を要する。更に、前記ポリマー分散液のコロイド安定性は極めて低く、水で希釈した場合にはしばしば凝集ないし凝結が認められる。

【0019】

ドイツ特許出願DE-A19900459には、類似のポリマー分散液が開示されているが、しかしながらその際、分散されたポリマー粒子は、 - エチレン性不飽和カルボン酸のより高い含分を有する。

【0020】

ドイツ特許出願DE-A19900460には、i)水性媒体中に分散されたエチレン性不飽和モノマー単位からのポリマー粒子、ii)ポリマー骨格に沿って均一の電荷特性の多数のイオン性基又はこのためにイオン化可能な基を有する水溶性ポリマー高分子電解質、及びiii)ポリマー高分子電解質とは逆の電荷特性を有するイオン性基又はこのためにイオン化可能な基を有するイオン性界面活性剤を含有するポリマー分散液が開示されている。該高分子電解質は有利にエチレン性不飽和モノマー、例えばエチレン性不飽和モノ - 又はジカルボン酸単位及びこの種の酸のN-置換アミド単位から構成されており、その際、アルコキシル化されたアミドは開示されていない。該ポリマー分散液は水での単純な希釈によって凝結し得る。

【0021】

出願番号DE102006001979.2の未公開のドイツ特許出願には、原紙の含浸のための、ポリ酸及びエポキシ - 又はヒドロキシアルキル基で官能化されたポリマーを含有する水性ポリマー組成物の使用が開示されている。しかしながら、別の適用のための水性ポリマー組成物の使用は記載されていない。

【0022】

本発明の課題は、繊維状又は粒状の基材のためのホルムアルデヒド不含の代替的なバイ

10

20

30

40

50

ンダー系を提供することであった。

【0023】

それに応じて、冒頭に定義された使用が見出された。

【0024】

本発明によれば、モノマー混合物Mを水性媒体中でポリマーAの存在でラジカル開始乳化重合させることにより得ることができる水性ポリマー組成物が使用され、その際、ポリマーAは以下

a) 少なくとも1種のエチレン性不飽和モノ - 及びノ又はジカルボン酸 [モノマーA1] 80 ~ 100質量%、及び

b) モノマーA1とは異なる少なくとも1種の他のエチレン性不飽和モノマー [モノマーA2] 0 ~ 20質量%

から、重合により組み込まれた形で構成されており、

かつその際、モノマー混合物Mは以下

i) 少なくとも1個のエポキシ - 及びノ又は少なくとも1個のヒドロキシアルキル基を含む少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーM1 0.01 ~ 10質量%、及び

ii) モノマーM1とは異なる少なくとも1種の他のエチレン性不飽和モノマーM2 90 ~ 99.99質量%

から構成されている。

【0025】

水性媒体中でのエチレン性不飽和モノマーのラジカル開始乳化重合の実施は既に数多く記載されているため、当業者には十分に周知である [これに関してはEncyclopedia of Polymer Science and EngineeringのEmulsionspolymerisation, 第8巻, 第659頁以降(1987); D. C. Blackley, High Polymer Latices, 第1巻, 第35頁以降(1966); H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, 第5章, 第246頁以降(1972); D. Diederich, Chemie in unserer Zeit 24, 第135 ~ 142頁(1990); Emulsion Polymerisation, Interscience Publishers, New York (1965); D E - A 4 0 0 3 4 2 2 及びDispersionen synthetischer Hochpolymerer, F. Hoelscher, Springer出版, ベルリン(1969)を参照のこと]

ラジカル開始水性乳化重合反応は、エチレン性不飽和モノマーを、分散助剤の併用下で水性媒質中にモノマー液滴の形で分散分布させ、ラジカル重合開始剤を用いて重合させることによって慣用的に実施する。本発明による水性ポリマー組成物の製造は、特定のモノマー混合物Mを特定のポリマーAの存在でラジカル重合させるという点で、公知の従来技術と異なる。

【0026】

水性ポリマー組成物の製造のために、水、有利に飲用水及び特に有利に脱イオン水が使用され、その全量は、水がそれぞれ水性ポリマー組成物に対して30 ~ 90質量%、有利に40 ~ 60質量%となるように計量される。

【0027】

本発明によれば、以下

a) 少なくとも1種のエチレン性不飽和モノ - 及びノ又はジカルボン酸 [モノマーA1] 80 ~ 100質量%、及び

b) モノマーA1とは異なる少なくとも1種の他のエチレン性不飽和モノマー [モノマーA2] 0 ~ 20質量%

から、重合により組み込まれた形で構成されているポリマーAが使用される。

【0028】

モノマーA1として、特に3 ~ 6個のC原子を有する、 - モノエチレン性不飽和モノ - 及びジカルボン酸、その可能な無水物並びにその水溶性塩、特にそのアルカリ金属塩、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸ないしその無水物、例えば無水マレイン酸並びに上記酸のナトリウム - 又はカリウム塩が挙げられる。アクリル酸、メタクリル酸及びノ又は無水マレイン酸は特に有利であり、その際アクリル酸は特に有利である。

10

20

30

40

50

【0029】

本発明により使用されるポリマーAの製造のために、少なくとも1種のモノマーA2として、特に、容易にモノマーA1とラジカル共重合可能なエチレン性不飽和化合物が挙げられ、例えばエチレン、ビニル芳香族モノマー、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、 o -クロロスチレン又はビニルトルエン、ビニルハロゲン化物、例えば塩化ビニル又は塩化ビニリデン、ビニルアルコールと1~18個のC原子を有するモノカルボン酸とからのエステル、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニル-n-ブチラート、ラウリン酸ビニル及びステアリン酸ビニル、好ましくは3~6個のC原子を有する α -モノエチレン性不飽和モノ-及びジカルボン酸、例えば特にアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸及びイタコン酸と、一般に1~12個、好ましくは1~8個、特に好ましくは1~4個のC原子を有するアルカノールとからのエステル、例えば特にアクリル酸-及びメタクリル酸メチル-、-エチル-、-n-ブチル-、-イソブチル-、-ペンチル-、-ヘキシル-、-ヘプチル-、-オクチル-、-ノニル-、-デシル-及び-2-エチルヘキシルエステル、フマル-及びマレイン酸ジメチルエステル又は-ジ-n-ブチルエステル、 α -モノエチレン性不飽和カルボン酸のニトリル、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、フマル酸ジニトリル、マレイン酸ジニトリル並びにC₄₋₈-共役ジエン、例えば1,3-ブタジエン(ブタジエン)及びイソプレンである。上記モノマーは通常主要モノマーを形成し、該主要モノマーはモノマーA2の全量に対して、50質量%以上、有利に80質量%以上、特に有利に90質量%以上の割合を全体として占めるか、又はその上更にモノマーA2の全量を形成する。一般に、前記モノマーは水中で標準条件[20℃、1atm(絶対)]で中程度ないしわずかな溶解度を有するにすぎない。

10

20

【0030】

前述の条件下で高められた水溶性を有するモノマーA2は、少なくとも1つのスルホン酸基及び/又はその相応するアニオンないし少なくとも1つのアミノ-、アミド-、ウレイド-又はN-複素環式基及び/又は窒素上でプロトン化又はアルキル化されたアンモニウム誘導体を含むモノマーである。例示的に、アクリルアミド及びメタクリルアミド、更にビニルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸及びその水溶性塩、並びにN-ビニルピロリドン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-ビニルイミダゾール、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチルアクリラート、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチルメタクリラート、2-(N,N-ジエチルアミノ)エチルアクリラート、2-(N,N-ジエチルアミノ)エチルメタクリラート、2-(N-t-ブチルアミノ)エチルメタクリラート、N-(3-N,N-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド及び2-(1-イミダゾリン-2-オン)エチルメタクリラートが挙げられる。通常は、前述の水溶性モノマーA2は単に、改質性モノマーとして、モノマーA2の全量に対して、10質量%以下、有利には5質量%以下、特に有利には3質量%以下の量で含まれているに過ぎない。

30

【0031】

通常、ポリマーマトリックスの成膜の内部強度を高めるモノマーA2は、通常、少なくとも1個のエポキシ基、ヒドロキシ基、N-メチロール基又はカルボニル基を有するか又は少なくとも2個の非共役エチレン性不飽和二重結合を有する。このための例は、2個のビニル基を有するモノマー、2個のビニリデン基を有するモノマー並びに2個のアルケニル基を有するモノマーである。この場合、2価アルコールと α -モノエチレン性不飽和モノカルボン酸とのジエステルが特に有利であり、このカルボン酸のうちアクリル酸及びメタクリル酸が好ましい。かかる2つの非共役エチレン性不飽和二重結合を有するモノマーの例は、アルキレングリコールジアクリラート及び-ジメタクリラート、例えばエチレングリコールジアクリラート、1,2-プロピレングリコールジアクリラート、1,3-プロピレングリコールジアクリラート、1,3-ブチレングリコールジアクリラート、1,4-ブチレングリコールジアクリラート及びエチレングリコールジメタクリラート、1,2-プロピレングリコールジメタクリラート、1,3-プロピレングリコールジメタクリラート、1,3-ブチレングリコールジメタクリラート、1,4-ブチレングリコール

40

50

ジメタクリラート並びにジビニルベンゼン、ビニルメタクリラート、ビニルアクリラート、アリルメタクリラート、アリルアクリラート、ジアリルマレアート、ジアリルフマラート、メチレンビスアクリルアミド、シクロペンタジエニルアクリラート、トリアリルシアヌラート又はトリアリルイソシアヌラートである。これと関連して、メタクリル酸 - $C_1 - C_8$ - ヒドロキシアルキルエステル及びアクリル酸 - $C_1 - C_8$ - ヒドロキシアルキルエステル、例えば n - ヒドロキシエチルアクリラート、 n - ヒドロキシプロピルアクリラート、又は n - ヒドロキシブチルアクリラート及び n - ヒドロキシエチルメタクリラート、 n - ヒドロキシプロピルメタクリラート、又は n - ヒドロキシブチルメタクリラート並びに例えばジアセトンアクリルアミド及びアセチルアセトキシエチルアクリラートないしアセチルアセトキシエチルメタクリラートといった化合物も特に重要である。しばしば、上記の架橋性モノマー A 2 はモノマー A 2 の全量に対してそれぞれ 10 質量%以下の量で、しかしながら有利に 5 質量%以下の量で使用される。しかしながら特に有利に、この種のいかなる架橋性モノマー A 2 もポリマー A の製造に使用されない。

10

【0032】

有利に、ポリマー A の製造のために、モノマー A 2 として、

- アクリル酸及び/又はメタクリル酸と 1 ~ 12 個の C 原子を有するアルカノールとのエステル 50 ~ 100 質量%、又は
 - スチレン及び/又はブタジエン 50 ~ 100 質量%、又は
 - 塩化ビニル及び/又は塩化ビニリデン 50 ~ 100 質量%、又は
 - 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル及び/又はエチレン 40 ~ 100 質量%
- を含有するモノマー混合物が使用される。

20

【0033】

本発明によれば、有利に、ポリマー A 中の重合により組み込まれるモノマー A 2 の割合は 10 質量%以下又は 5 質量%以下である。特に有利に、ポリマー A はいかなるモノマー A 2 をも重合導入により組み込んで含有しない。

【0034】

ポリマー A の製造は当業者に周知であり、かつ特にラジカル開始溶液重合により、例えば水中で、又は有機溶剤中で行われる（例えば A. Echte, Handbuch der Technischen Polymerchemie, 第6章, VCH, Weinheim, 1993 又は B. Vollmert, Grundriss der Makromolekularen Chemie, 第1巻, E. Vollmert Verlag, Karlsruhe, 1988 を参照のこと）。

30

有利に、ポリマー A は 1000 g / モル以上でかつ 100000 g / モル以下の質量平均分子量を有する。ポリマー A の質量平均分子量が 50000 g / モル以下か又は 30000 g / モル以下である場合に有利である。特に有利に、ポリマー A は 3000 g / モル以上でかつ 20000 g / モル以下の質量平均分子量を有する。ポリマー A の製造の際の質量平均分子量の調節は当業者に周知であり、かつ有利にラジカル連鎖移動化合物、いわゆるラジカル連鎖調節剤の存在でのラジカル開始水性溶液重合により行われる。質量平均分子量の測定も当業者に周知であり、かつ例えばゲル透過クロマトグラフィーを用いて行われる。

【0035】

水性ポリマー組成物の製造の際に、本発明によれば、場合によりポリマー A の部分量又は全量を重合容器に装入することが可能である。しかしながら、ポリマー A の全量又は場合により残存する残量を重合反応の間に供給することも可能である。この場合、ポリマー A の全量又は場合により残存する残量を、重合容器に、不連続的に 1 回以上に分けて、又は連続的に一様の又は変更した流量で供給することができる。特に有利に、ポリマー A の部分量が重合反応の開始前に重合容器中に装入される。

40

【0036】

この場合、水性ポリマー組成物の製造に関して、ポリマー A をその場でモノマー混合物 M の重合の前に重合容器中で製造するか、又は市販の、ないし別個に製造されたポリマーを直接使用するかは重要でない。

【0037】

50

本発明による水性ポリマー組成物の製造法の範囲内ではしばしば分散助剤が併用され、該分散助剤は、モノマー液滴のみならずラジカル開始重合により得られたポリマー粒子をも、水相中に分散分配して保持し、そのようにして、製造された水性ポリマー組成物の安定性を保証する。前記分散助剤としては、ラジカル水性乳化重合の実施に慣用的に使用される保護コロイドのみならず乳化剤も挙げられる。

【 0 0 3 8 】

適当な保護コロイドは例えばポリビニルアルコール、セルロース誘導体又はビニルピロリドンを含むコポリマーである。更に適した保護コロイドはHouben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 第XIV/1巻, Makromolekulare Stoffe, 第411~420頁, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961に詳細に記載されている。本発明により使用されるポリマーAは保護コロイドとしても作用し得るため、本発明によれば有利に付加的な保護コロイドは使用されない。

10

【 0 0 3 9 】

勿論、乳化剤及び/又は保護コロイドからの混合物を使用することもできる。しばしば分散助剤として、相対分子量が保護コロイドとは異なって通常1000未満である乳化剤のみが使用される。前記乳化剤は、アニオン性、カチオン性、又は非イオン性の性質であってよい。界面活性剤物質の混合物を使用する場合には、個々の成分が互いに相溶性でなければならず、このことが疑わしい場合には少しの予備試験に基づいて検査してよいことは勿論である。一般的には、アニオン性乳化剤は相互に、かつ非イオン性乳化剤と相溶性である。同様のことがカチオン性乳化剤に対しても当てはまり、その一方でアニオン性及びカチオン性乳化剤は大抵は相互に相溶性ではない。

20

【 0 0 4 0 】

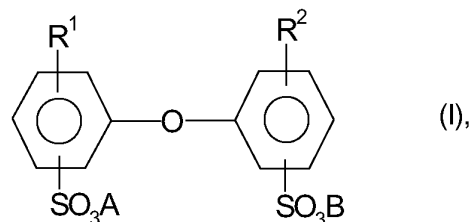
慣用の乳化剤は、例えばエトキシ化されたモノアルキルフェノール、ジアルキルフェノール及びトリアルキルフェノール(EO度: 3~50、アルキル基: C₄~C₁₂)、エトキシ化された脂肪アルコール(EO度: 3~50; アルキル基: C₈~C₃₆)並びにアルキルスルファート(アルキル基C₈~C₁₂)のアルカリ金属塩及びアンモニウム塩、エトキシ化されたアルカノール(EO度: 3~30、アルキル基: C₁₂~C₁₈)の硫酸半エステルのアルカリ金属塩及びアンモニウム塩及びエトキシ化されたアルキルフェノール(EO度: 3~50; アルキル基: C₄~C₁₂)のアルカリ金属塩及びアンモニウム塩、アルキルスルホン酸(アルキル基: C₁₂~C₁₈)のアルカリ金属塩及びアンモニウム塩及びアルキルアリアルスルホン酸(アルキル基: C₉~C₁₈)のアルカリ金属塩及びアンモニウム塩である。更なる好適な乳化剤は、Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 第XIV/1巻, Makromolekulare Stoffe, 第192~208頁, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961に供覧されている。

30

【 0 0 4 1 】

界面活性物質として、更に、一般式 I

【 化 1 】



40

[式中、

R¹及びR²は、C₄~C₂₄-アルキルを表し、かつ基R¹又はR²の一方は水素を表すこともでき、かつA及びBはアルカリ金属イオン及び/又はアンモニウムイオンであってよい]の化合物が挙げられる。一般式 I において、R¹及びR²は、好ましくは6~18個のC原子、特に6、12及び16個のC原子を有する直鎖又は分枝鎖アルキル基又はH原子を表し、その際、R¹及びR²の双方が同時にH原子となることはない。A及びBは、ナトリ

50

ウム -、カリウム - 又はアンモニウムイオンであることが好ましく、その際ナトリウムイオンが特に好ましい。A 及び B がナトリウムイオンであり、 R^1 が 1 2 個の C 原子を有する分枝鎖アルキル基であり、かつ R^2 が H 原子又は R^1 である化合物 I が特に有利である。50 ~ 90 質量% のモノアルキル化生成物の割合を有する工業用混合物、例えば Dowfax^(R) 2A1 (Dow Chemical Company 社の商標) がしばしば使用される。化合物 I は例えば US - A 4 2 6 9 7 4 9 から一般に公知であり、かつ市販されている。

【0042】

有利に、本発明による方法のため b に非イオン性及び / 又はアニオン性乳化剤が使用される。

【0043】

通常、付加的に使用される分散助剤、特に乳化剤の量は、モノマー混合物 M の全量に対してそれぞれ 0.1 ~ 5 質量%、有利に 1 ~ 3 質量% である。

【0044】

本発明によれば、場合により、分散助剤の部分量又は全量を重合容器に装入することができる。しかしながら、分散助剤の全量又は場合により残存する残量を重合反応の間に供給することも可能である。この場合、分散助剤の全量又は場合により残存する残量を、重合容器に、不連続的に 1 回以上に分けて、又は連続的に一様の又は変更した流量で供給することができる。特に有利に、分散助剤の計量供給は、重合反応の間に連続的に一様の流量で、特に水性モノマーエマルションの成分として行われる。

【0045】

本発明により使用されるモノマー混合物 M は、以下
 i) 少なくとも 1 個のエポキシ - 及び / 又は少なくとも 1 個のヒドロキシアルキル基を含む少なくとも 1 種のエチレン性不飽和モノマー M1 0.01 ~ 10 質量%、及び
 ii) モノマー M1 とは異なる少なくとも 1 種 of 他のエチレン性不飽和モノマー M2 90 ~ 99.99 質量% から構成されている。

【0046】

モノマー M1 として、特にグリシジルアクリラート及び / 又はグリシジルメタクリラート並びに $C_2 \sim C_{10}$ - ヒドロキシアルキル基、特に $C_2 \sim C_4$ - ヒドロキシアルキル基、特に $C_2 \sim C_3$ - ヒドロキシアルキル基を有するヒドロキシアルキルアクリラート及び - メタクリラートが挙げられる。例示的に、2 - ヒドロキシエチルアクリラート、2 - ヒドロキシエチルメタクリラート、3 - ヒドロキシプロピルアクリラート、3 - ヒドロキシプロピルメタクリラート、4 - ヒドロキシブチルアクリラート及び / 又は 4 - ヒドロキシブチルメタクリラートが挙げられる。しかしながら特に有利にグリシジルアクリラート及び / 又はグリシジルメタクリラートがモノマー M1 として使用され、その際、グリシジルメタクリラートが特に有利である。

【0047】

本発明によれば、場合により、モノマー M1 の部分量又は全量を重合容器に装入することができる。しかしながら、モノマー M1 の全量又は場合により残存する残量を重合反応の間に供給することも可能である。この場合、モノマー M1 の全量又は場合により残存する残量を、重合容器に、不連続的に 1 回以上に分けて、又は連続的に一様の又は変更した流量で供給することができる。特に有利に、モノマー M1 の計量供給は、重合反応の間に連続的に一様の流量で、特に水性モノマーエマルションの成分として行われる。

【0048】

本発明による水性ポリマー組成物の製造のために、少なくとも 1 種のモノマー M2 として、特に、容易にモノマー M1 とラジカル共重合可能なエチレン性不飽和化合物が挙げられ、例えばエチレン、ビニル芳香族モノマー、例えばスチレン、 α - メチルスチレン、 α - クロロスチレン又はビニルトルエン、ビニルハロゲン化物、例えば塩化ビニル又は塩化ビニリデン、ビニルアルコールと 1 ~ 18 個の C 原子を有するモノカルボン酸とのエステル、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニル - n - ブチラート、ラウリル酸ビニ

10

20

30

40

50

しばしば、上記の架橋性モノマーM2はモノマーA2の全量に対してそれぞれ10質量%以下の量で、有利に5質量%以下の量で、特に有利に3質量%以下の量で使用される。しかしながらしばしば、この種のいかなる架橋性モノマーM2も使用されない。

【0051】

有利に、本発明によればモノマーA2として、

- アクリル酸及び/又はメタクリル酸と1~12個のC原子を有するアルカノールとのエステル50~99.9質量%、又は
 - スチレン及び/又はブタジエン50~99.9質量%、又は
 - 塩化ビニル及び/又は塩化ビニリデン50~99.9質量%、又は
 - 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル及び/又はエチレン40~99.9質量%
- を含有するモノマー混合物が使用される。

10

【0052】

特に有利に、本発明によればモノマーM2として、

- 少なくとも1種の3~6個のC原子を有する、
及び/又はジカルボン酸及び/又はそのアミド0.1~5質量%、及び、
 - アクリル酸及び/又はメタクリル酸と、1~12個のC原子を有するアルカノールとの少なくとも1種のエステル50~99.9質量%、又は、
 - 少なくとも1種の3~6個のC原子を有する、
及び/又はジカルボン酸及び/又はそのアミド0.1~5質量%、及び、
スチレン及び/又はブタジエン50~99.9質量%、又は
 - 少なくとも1種の3~6個のC原子を有する、
及び/又はジカルボン酸及び/又はそのアミド0.1~5質量%、及び
塩化ビニル及び/又は塩化ビニリデン50~99.9質量%、又は、
 - 少なくとも1種の3~6個のC原子を有する、
及び/又はジカルボン酸及び/又はそのアミド0.1~5質量%、及び、
酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル及び/又はエチレン40~99.9質量%
- を含有するモノマー混合物が使用される。

20

【0053】

本発明によれば、場合により、モノマーM2の部分量又は全量を重合容器に装入することができる。しかしながら、モノマーM2の全量又は場合により残存する残量を重合反応の間に供給することも可能である。この場合、モノマーM2の全量又は場合により残存する残量を、重合容器に、不連続的に1回以上に分けて、又は連続的に一様の又は変更した流量で供給することができる。特に有利に、モノマーM2の計量供給は、重合反応の間に連続的に一様の流量で、特に水性モノマーエマルションの成分として行われる。

30

【0054】

有利に、モノマーM1及びM2は一緒にモノマー混合物Mとして水性モノマーエマルションの形で使用される。

【0055】

本発明によれば有利に、モノマーM1の全量が0.1質量%~5質量%、特に0.5~3質量%であり、かつ相応してモノマーM2の全量が95質量%~99.9質量%、特に97質量%~99.5質量%であるモノマー混合物Mが使用される。

40

【0056】

ラジカル開始重合反応の開始は、当業者に水性乳化重合に関して慣用のラジカル重合開始剤(ラジカル開始剤)を用いて行われる。この場合ラジカル重合開始剤は原則的にペルオキシドであってもアゾ化合物であってもよい。勿論、レドックス開始剤系も挙げられる。ペルオキシドとしては、原則的に、無機ペルオキシド、例えば過酸化水素又はペルオキソ二硫酸塩、例えばペルオキソ二硫酸のモノ-又はジ-アルカリ金属-又はアンモニウム塩、例えばモノナトリウム塩、モノカリウム塩及びジナトリウム塩、ジカリウム塩又はアンモニウム塩又は有機ペルオキシド、例えばアルキルヒドロペルオキシド、例えばt-ブチルヒドロペルオキシド、p-メンチルヒドロペルオキシド又はクミルヒドロペルオキシ

50

ド、並びにジアルキルペルオキシド又はジアリールペルオキシド、例えばジ - t - ブチルペルオキシド又はジクミルペルオキシドが使用される。アゾ化合物としては、主に 2, 2' - アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2' - アゾビス(2, 4 - ジメチルバレロニトリル及び 2, 2' - アゾビス(アミジノプロピル)二塩酸塩(AIBA, Wako Chemicals社のV-50に相当)が使用される。レドックス開始剤系のための酸化剤としては、主として上述のペルオキシドが挙げられる。相応する還元剤としては、酸化数が低い硫黄化合物、例えばアルカリ金属亜硫酸塩、例えば亜硫酸カリウム及び/又は亜硫酸ナトリウム、アルカリ金属亜硫酸水素塩、例えば亜硫酸水素カリウム及び/又は亜硫酸水素ナトリウム、アルカリ金属メタ重亜硫酸塩、例えばメタ重亜硫酸カリウム及び/又はメタ重亜硫酸ナトリウム、ホルムアルデヒドスルホキシル酸塩、例えばホルムアルデヒドスルホキシル酸カリウム及び/又はホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム、脂肪族スルフィン酸のアルカリ金属塩、特にカリウム塩及び/又はナトリウム塩、及びアルカリ金属硫化水素、例えば硫化水素カリウム及び/又は硫化水素ナトリウム、多価金属塩、例えば硫酸鉄(II)、硫酸アンモニウム鉄(II)、燐酸鉄(II)、エンジオール、例えばジヒドロキシマレイン酸、ベンゾイン及び/又はアスコルビン酸ならびに還元糖類、例えばソルボース、グルコース、フルクトース及び/又はジヒドロキシアセトンを使用することができる。通常、使用されるラジカル開始剤の量は、モノマー混合物Mの全量に対して0.01~5質量%、有利に0.1~3質量%、特に有利に0.2~1.5質量%である。

【0057】

本発明によれば、場合により、ラジカル開始剤の部分量又は全量を重合容器に装入することができる。しかしながら、ラジカル開始剤の全量又は場合により残存する残量を重合反応の間に供給することも可能である。この場合、ラジカル開始剤の全量又は場合により残存する残量を、重合容器に、不連続的に1回以上に分けて、又は連続的に一様の又は変更した流量で供給することができる。特に有利に、ラジカル開始剤の計量供給は、重合反応の間に連続的に一様の流量で、特にラジカル開始剤の水溶液の形で行われる。

【0058】

この場合、重合反応は、ラジカル開始水性乳化重合が十分な重合速度で進行するような温度及び圧力条件下で行われ；この場合、重合速度は特に使用されるラジカル開始剤に依存する。有利に、ラジカル開始剤の種類及び量、重合温度及び重合圧力は、ラジカル開始剤が3時間以下、特に有利に1時間以下、極めて特に有利に30分間以下の半減期を有するように選択される。

【0059】

選択されたラジカル開始剤に応じて、モノマー混合物Mの本発明によるラジカル開始重合反応のための反応温度として、0~170 の全範囲が該当する。この場合、通常、50~120、特に60~110、有利に70~100の温度が適用される。本発明によるラジカル開始重合反応は、1 atm(1.01バール絶対)より小さい圧力、これと同じ圧力又はこれより大きい圧力で実施されてよく、重合温度は100を超過してかつ170までであってよい。易揮発性のモノマー、例えばエチレン、ブタジエン又は塩化ビニルを、圧力を高めて重合させることは、好ましい。この場合、圧力は1.2、1.5、2.5、10、15バール(絶対)又は更に高い値をとることができる。重合反応を低圧で実施する場合には、950ミリバール、特に900ミリバール、有利には850ミリバール(絶対)の圧力に調節される。本発明によるラジカル開始重合を1 atm(絶対)で不活性ガス雰囲気下で、例えば窒素又はアルゴン下で実施することは、有利である。

【0060】

通常、本発明による方法は有利に、重合容器中に20~25(室温)かつ大気圧で不活性ガス雰囲気下で、使用される脱イオン水の少なくとも部分量、場合により、ラジカル開始剤の部分量及びモノマー混合物Mの部分量及びポリマーAの全量を装入し、これに引き続き、装入混合物を攪拌下に適当な重合温度に加熱し、その後、ラジカル開始剤及びモノマー混合物Mの場合により残存する残量又は全量を重合混合物に供給するというように行われる。

【 0 0 6 1 】

本発明によれば有利に、ポリマー A 対モノマー混合物 M の質量比（固体 / 固体）は 1 0 : 9 0 ~ 9 0 : 1 0、特に有利に 2 0 : 8 0 ~ 8 0 : 2 0、特に有利に 4 0 : 6 0 ~ 6 0 : 4 0 である。

【 0 0 6 2 】

水性反応媒質は、原則的に、更に少量の水溶性有機溶剤、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノールを含有してよく、アセトン等も含有してよい。しかしながら有利に、本発明による方法はそのような溶剤の不在で実施される。

【 0 0 6 3 】

モノマー M 1 及び M 2 の種類及び量を意図的に変化させることによって、当業者は本発明により、ポリマー M が - 6 0 ~ 2 7 0 の範囲内のガラス転移温度ないし融点を有する水性ポリマー組成物を製造することができる。この場合、ポリマー M のガラス転移温度ないし融点は、本明細書中で、モノマー混合物 M の単独重合、即ちポリマー A の不在での重合の際に得られるポリマーが有するガラス転移温度ないし融点であると解釈されるべきである。本発明によれば、有利に、ポリマー M のガラス転移温度は - 2 0 以上でかつ 1 0 5 以下、有利に 2 0 以上でかつ 1 0 0 以下である。

10

【 0 0 6 4 】

ガラス転移温度 T_g は、ガラス転移温度の限界値を意味し、G. Kanig (Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift fuer Polymere, 第190巻, 第1頁, 方程式1) によれば、ガラス転移温度は分子量の増大とともに限界値に近づく。ガラス転移温度ないし融点は、D S C 法 (示差走査熱量測定、2 0 K / 分、中点測定、D I N 5 3 7 6 5) により測定される。

20

【 0 0 6 5 】

Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II]1, 第123頁及びUllmann's Encyclopaedie der technischen Chemie, 第19巻, 第18頁, 第4版, Verlag Chemie, Weinheim, 1980) によれば、最も弱く架橋したコポリマーのガラス転移温度に関して以下の良好な近似式が成立する：

$$1 / T_g = x^1 / T_g^1 + x^2 / T_g^2 + \dots + x^n / T_g^n$$

[式中、

x^1, x^2, \dots, x^n はモノマー 1, 2, \dots, n の質量分率であり、 $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$ はそれぞれモノマー 1, 2, \dots, n の一つだけから構成されたポリマーのガラス転移温度（ケルビンで示す）を意味する]。大抵のホモポリマーについての T_g 値は公知であり、例えばUllmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第5版, 第A21巻, 第169頁, VCH Weinheim, 1992に記載されており；ホモポリマーのガラス転移温度についての他の出典は例えばJ. Brandrup, E.H. Immergut著, Polymer Handbook, 第1版, J. Wiley, New York 1966, 第2版, J. Wiley, New York 1975及び第3版, J. Wiley, New York 1989である。

30

【 0 0 6 6 】

本発明による方法により入手可能な水性ポリマー組成物は、しばしば、その最低成膜温度 M F T が 1 0 以上でかつ 7 0 以下、しばしば 2 0 以上でかつ 6 0 以下、又は有利に 2 5 以上でかつ 5 0 以下であるポリマー組成物（ポリマー A、ポリマー M 並びにポリマー M でグラフトされたポリマー A に相当）を有する。0 を下回る M F T はもはや測定できないため、M F T の下限は T_g 値によってのみ示すことができる。M F T の測定は、D I N 5 3 7 8 7 によって行われる。

40

【 0 0 6 7 】

本発明により得られた水性ポリマー組成物は、通常、それぞれ水性ポリマー組成物に対して 1 0 質量% 以上でかつ 7 0 質量% 以下、しばしば 2 0 質量% 以上でかつ 6 5 質量% 以下、しばしば 4 0 質量% 以上でかつ 6 0 質量% 以下のポリマー固体含分（ポリマー A の全量とモノマー混合物 M の全量とからの合計）を有する。準弾性光散乱（I S O 規格 1 3 3 2 1）により測定された数平均粒径（累積 z - 平均(cumulant z-average)）は、通常 1 0 ~ 2 0 0 0 n m、しばしば 2 0 ~ 1 0 0 0 n m、しばしば 5 0 ~ 7 0 0 n m ないし 8 0 ~

50

400 nmである。

【0068】

本発明によれば、水性ポリマー組成物の製造の際に、当業者に周知の他の最適な助剤、例えばいわゆる増粘剤、消泡剤、中和剤、緩衝物質、保存剤、ラジカル連鎖移動化合物及び/又は無機充填剤を使用することもできる。

【0069】

上記方法により製造された水性ポリマー組成物は、特に繊維状及び粒状の基材のためのバインダーとして好適である。有利に、該水性ポリマー組成物を、繊維状及び粒状の基材から成形体を製造する際にバインダーとして使用することができる。

【0070】

繊維状及び粒状の基材は当業者に周知である。例えばこれは木材碎片、木繊維、テキスタイル繊維、ガラス繊維、鉱物繊維又は天然繊維、例えばジュート、亜麻、麻又はサイザル、またコルク碎片又は砂である。当然のことながら、基材という概念には、上記の繊維から得られる繊維不織布、例えばいわゆる縫製された繊維不織布も含まれるべきである。本発明による水性ポリマー組成物は、特に有利に、上記の天然繊維ないしそれから形成された繊維不織布のためのホルムアルデヒド不含のバインダー系として好適である。

【0071】

水性ポリマー組成物を用いて繊維状又は粒状の基材から成形体を製造する方法は、繊維状又は粒状の基材を、モノマー混合物Mを水性媒体中でポリマーAの存在でラジカル開始乳化重合させることにより得ることができる水性ポリマー組成物にまず含浸させ、その後、含浸された繊維状又は粒状の基材を所望の成形体にし、かつ該成形体を引き続き乾燥ないし硬化させるというように行われ、その際、ポリマーAは以下

a) 少なくとも1種のエチレン性不飽和モノ-及び/又はジカルボン酸 [モノマーA1] 80~100質量%、及び

b) モノマーA1とは異なる少なくとも1種の他のエチレン性不飽和モノマー [モノマーA2] 0~20質量%

から、重合により組み込まれた形で構成されており、

かつその際、モノマー混合物Mは以下

i) 少なくとも1個のエポキシ-及び/又は少なくとも1個のヒドロキシアルキル基を含む少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーM1 0.01~10質量%、及び

ii) モノマーM1とは異なる少なくとも1種の他のエチレン性不飽和モノマーM2 90~99.99質量%

から構成されている。

【0072】

繊維状及び粒状の基材の含浸は、通常、本発明による水性ポリマー組成物が繊維状及び粒状の基材の表面上に均一に施与されるように行われる。この場合、水性ポリマー組成物の量は、固体として算出して、基材100g当たり1g以上でかつ100g以下、有利に5g以上でかつ50g以下、特に有利に10g以上でかつ30g以下のポリマー組成物が使用されるように選択される。繊維状及び粒状の基材の含浸は当業者に周知であり、例えば繊維状又は粒状の基材の浸漬により、又は吹き付けにより行われる。有利に、発泡された水性ポリマー組成物での含浸が行われる。

【0073】

含浸後、繊維状又は粒状の基材は、例えば加熱可能なプレス又は金型に装入し、これを引き続き当業者に周知の方法で乾燥ないし硬化させることにより、所望の成形体となる。

【0074】

しばしば、得られた成形体は2つの乾燥工程で行われ、その際、第一の乾燥工程は150以下の温度、有利に200以上でかつ1300以下、特に有利に400以上でかつ1000以下の温度で行われ、かつ第二の乾燥工程は1300以上、有利に1500以上でかつ2500以下、特に有利に1800以上でかつ2200以下の温度で行われる。

【0075】

10

20

30

40

50

この場合、第一の乾燥工程は有利に、150 以下の温度で、しばしばまだその最終的な形状を有していない得られた成形体（いわゆる半製品）が、15 質量%以下、有利に12 質量%以下、特に有利に10 質量%以下の残留湿度を有するまで乾燥されるように行われる。この場合、残留湿度は、まず得られた成形体を室温で秤量し、これを引き続き130 で2分間乾燥し、これに引き続き冷却し、再度室温で秤量することにより測定される。この場合、残留湿度は、乾燥工程前の成形体の質量に対する、乾燥工程の前と後との成形体の質量差に100を乗したものに相応する。

【0076】

そのように得られた半製品は、100 以上の温度への加熱後になおも変形可能であり、前記温度で所望の成形体の最終的な形状をもたらすことができる。

10

【0077】

後続の第二の乾燥工程は、有利に、半製品を130 以上の温度で、該半製品が3 質量%以下、有利に1 質量%以下、特に有利に0.5 質量%以下の残留湿度を有するまで加熱するというように行われ、その際、バインダーはしばしば化学反応の結果硬化する。

【0078】

しばしば、成形体の製造は、半製品を成形プレス中で上記温度範囲内で最終的な形状にし、かつ硬化させることにより行われる。

【0079】

しかしながら当然のことながら、成形体の第一の乾燥工程（乾燥）及び第二の乾燥工程（硬化）を一つの作業工程で、例えば成形プレス中で行うこともできる。

20

【0080】

本発明による方法により入手可能な成形体は、有利な特性、特に、従来技術の成形体と比較して改善された撓み特性及び曲げ応力特性を有する。

【0081】

本発明は、次の制限のない実施例に基づいて説明される。

【実施例】

【0082】

A. ポリマーAの製造

アンカー攪拌機、還流冷却器及び2つの計量供給装置を備えた4L四ツ口フラスコ中に、室温で窒素雰囲気下で、イソプロパノール235g、脱イオン水42g並びに50質量%過酸化水素水溶液12.7gを装入した。これに引き続き、装入溶液を攪拌下に85 に加熱し、かつ供給物1を6時間以内で、かつ供給物2を8時間以内で、同時に開始して、連続的に一様の流量で供給した。これに引き続き、イソプロパノール/水混合物約400gを留去し、脱イオン水200gを添加し、ポリマー溶液中で温度が100 に達するまでの間、イソプロパノール/水を留去した。これに引き続き、温度保持下に、約1時間にわたって水蒸気をポリマー水溶液に導通した。

30

【0083】

供給物1は以下：

脱イオン水48.6g

アクリル酸650g、

イソプロパノール276g

からなる。

40

【0084】

供給物2は以下：

50質量%過酸化水素水溶液25.9g

からなる。

【0085】

そのように得られたポリマー水溶液は、50質量%の固体含分、1.5のpH値及び118mPa sの粘度を有していた。ゲル透過クロマトグラフィーにより測定された質量平均分子量は6600g/molであり、これは25.3のK値に相当する。

50

【 0 0 8 6 】

一般的に、試料約 1 g を空気循環型乾燥棚中で 1 2 0 で 2 時間乾燥させることにより固体含分を測定した。それぞれ、2 回の別個の測定を実施した。実施例に記載した値は 2 つの測定結果の平均値である。

【 0 0 8 7 】

粘度を一般にPhysica社製のRheomatを用いて 250 s^{-1} の剪断速度で D I N 5 3 0 1 9 により 2 3 で測定した。

【 0 0 8 8 】

p H 値をSchott社製のhandylab 1 p Hメーターを用いて測定した。

【 0 0 8 9 】

ポリマー A の K 値をFikentscher (I S O 1 6 2 8 - 1) により測定した。

【 0 0 9 0 】

ポリマー A の質量平均分子量の測定をゲル浸透クロマトグラフィー (線形カラム : PSS 社製Suprema M、溶離液 : 0 . 0 8 モル / l トリス緩衝液、p H 7 . 0、脱イオン水、液体流量 : 0 . 8 m l / 分、検出器 : 示差屈折計ERC社製ERC 7510) により行った。

【 0 0 9 1 】

ポリマー粒子の平均粒子直径を、動的光散乱によって 0 . 0 0 5 ~ 0 . 0 1 質量 % の水性ポリマー分散液について、2 3 で英国在のMalvern Instruments社製Autosizer IICを用いて算出した。測定された自己相関関数の累積評価 (累積 z - 平均 (cumulant z-average)) の平均直径が示される (I S O 規格 1 3 3 2 1) 。

【 0 0 9 2 】

B . 水性ポリマー組成物の製造

実施例 1 (B 1)

アンカー攪拌機、還流冷却器及び 2 つの計量供給装置を備えた 5 L 四ツ口フラスコ中に、室温で窒素雰囲気下で、脱イオン水 2 0 2 g、ポリマー A の水溶液 7 5 0 g 並びに 5 0 質量 % 水酸化ナトリウム水溶液 1 8 g を装入した。これに引き続き、該装入溶液を攪拌下に 9 0 に加熱し、かつ供給物 2 1 0 . 7 g を添加した。5 分後に、供給物 1 及び 3 並びに供給物 2 の残量を、同時に開始して 2 . 5 時間以内で、連続的に一様の流量で供給した。

【 0 0 9 3 】

供給物 1 は以下 :

脱イオン水 3 7 5 g、

ラウリルエーテル硫酸ナトリウム (Cognis 社製Texapon^(R) NSO) の 2 8 質量 % 水溶液 2 6 . 8 g

グリシジルメタクリレート 2 2 . 5 g

スチレン 7 1 3 g

アクリル酸 1 5 . 0 g

ピロリン酸ナトリウム 2 5 . 0 g

からなる。

【 0 0 9 4 】

供給物 2 は以下 :

脱イオン水 3 9 . 9 g、

過硫酸ナトリウム 3 . 0 g

からなる。

【 0 0 9 5 】

供給物 3 は以下 :

脱イオン水 7 5 . 0 g

ポリマー A の水溶液 7 5 0 g

水酸化ナトリウムの 5 0 質量 % 水溶液 1 8 . 0 g

からなる。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 6 】

供給の終了後、水性ポリマー組成物を 75 に冷却した。これに引き続き、水性ポリマー組成物を残留モノマー除去のために、同時に開始して、t - ブチルヒドロペルオキシドの 10 質量%水溶液 15 . 0 g 及びアセトン二亜硫酸塩 (アセトンと亜硫酸水素ナトリウム (NaHSO_3) とのモル反応生成物) の 13 質量%水溶液 18 . 3 g を 90 分間以内に連続的に一様の流量で供給した。引き続き、得られた水性ポリマー組成物 B 1 を室温に冷却した。これに引き続き、水性ポリマー組成物を 125 μm のメッシュを介して濾過した。これにより、凝塊物約 0 . 01 g を除去した。

【 0 0 9 7 】

得られた水性ポリマー組成物 B 1 は 3 . 1 の pH 値を有しており、かつ固体含分は 49 . 9 質量%であり、かつ粘度は 93 mPa s であった。平均粒径を測定したところ 204 nm であった。

10

【 0 0 9 8 】

実施例 2 (B 2)

アンカー攪拌機、還流冷却器及び 2 つの計量供給装置を備えた 5 L 四ツ口フラスコ中に、室温で窒素雰囲気下で、脱イオン水 108 g、ポリマー A の水溶液 400 g 並びに 50 質量%水酸化ナトリウム水溶液 9 . 6 g を装入した。これに引き続き、該装入溶液を攪拌下に 90 に加熱し、かつ供給物 2 5 . 7 g を添加した。5 分後に、供給物 1 及び 3 並びに供給物 2 の残量を、同時に開始して 2 . 5 時間以内で、連続的に一様の流量で供給した。

20

【 0 0 9 9 】

供給物 1 は以下：

脱イオン水 200 g、
Texapon^(R) NS0 の 28 質量%水溶液 14 . 3 g
グリシジルメタクリレート 12 . 0 g
スチレン 208 g
n - ブチルアクリレート 172 g
アクリル酸 15 . 0 g
ピロリン酸ナトリウム 13 . 3 g
からなる。

30

【 0 1 0 0 】

供給物 2 は以下：

脱イオン水 21 . 3 g、
過硫酸ナトリウム 1 . 6 g
からなる。

【 0 1 0 1 】

供給物 3 は以下：

脱イオン水 40 . 0 g
ポリマー A の水溶液 1467 g
水酸化ナトリウムの 50 質量%水溶液 35 . 2 g
からなる。

40

【 0 1 0 2 】

供給の終了後、水性ポリマー組成物を 75 に冷却した。これに引き続き、水性ポリマー組成物を残留モノマー除去のために、同時に開始して、t - ブチルヒドロペルオキシドの 10 質量%水溶液 8 . 0 g 及びアセトン二亜硫酸塩の 13 質量%水溶液 9 . 7 g を 90 分間以内に連続的に一様の流量で供給した。引き続き、得られた水性ポリマー組成物 B 2 を室温に冷却した。これに引き続き、水性ポリマー組成物を 125 μm のメッシュを介して濾過した。これにより、約 0 . 2 g の凝塊物を除去した。

【 0 1 0 3 】

得られた水性ポリマー組成物 B 2 は 3 . 1 の pH 値を有しており、かつ固体含分は 49

50

．5質量%であり、かつ粘度は72 m P a sであった。平均粒径を測定したところ230 nmであった。

【0104】

比較例1 (V1)

ポリマーAの水溶液500 gを攪拌下にトリエタノールアミン75 gと均質に混合した。

【0105】

比較例2 (V2)

アンカー攪拌機、還流冷却器及び2つの計量供給装置を備えた2 L四ツ口フラスコ中に、室温で窒素雰囲気下で脱イオン水175.6 gを装入した。これに引き続き、該装入物を攪拌下に90 に加熱し、まず供給物1 63.5 gを、次いで供給物2 5.7 gを添加した。5分後、同時に開始して、供給物1及び2の残量を2.5時間以内に連続的に一様の流量で供給した。

10

【0106】

供給物1は以下：

脱イオン水200 g、
Texapon^(R) NS0の28質量%水溶液14.3 g
グリシジルメタクリレート12.0 g
スチレン208 g
n-ブチルアクリレート172 g
アクリル酸15.0 g
ピロリン酸ナトリウム13.3 g
からなる。

20

【0107】

供給物2は以下：

脱イオン水21.3 g、
過硫酸ナトリウム1.6 g
からなる。

【0108】

供給の終了後、水性ポリマー組成物を75 に冷却した。これに引き続き、水性ポリマー組成物を残留モノマー除去のために、同時に開始して、t-ブチルヒドロペルオキシドの10質量%水溶液8.0 g及びアセトン二亜硫酸塩の13質量%水溶液9.7 gを90分間以内に連続的に一様の流量で供給した。引き続き、得られた水性ポリマー組成物V2を室温に冷却した。これに引き続き、水性ポリマー組成物を125 μmのメッシュを介して濾過した。これにより、約0.5 gの凝塊物を除去した。

30

【0109】

得られた水性ポリマー組成物V2は2.1のpH値を有しており、かつ固体含分は50.3質量%であり、かつ粘度は58 m P a sであった。平均粒径を測定したところ195 nmであった。

【0110】

C. 応用技術的試験

カイザースラウテルン在のDittrich GmbH社の1050 g / m²の坪量を有する30 × 30 cmのサイズの縫製された繊維マット(質量比1 : 1の麻及び亜麻)を使用した。

40

【0111】

実施例及び比較例において得られた水性ポリマー組成物B1及びB2並びにV1及びV2を、実験室用ミキサを用いて空気負荷により発泡させた(フォーム密度300 ~ 460 g / l)。引き続き、繊維マットを、ロールミル(フーロード)を用いて、発泡させた水性ポリマー組成物に含浸させた。フォーム密度及びローラのプレス圧を介して、天然繊維マットの完全な浸漬を達成することができた。(固体として算出された)水性ポリマー組成物の含分を、該含分が、含浸されていない繊維マットの質量に対して25質量%に相当

50

する 263 g/m^2 となるように調節した。

【0112】

後乾燥なしに、含浸させた繊維マットを高温プレス中で 200°C で 1.8 mm の厚さにプレス処理した。この場合、プレス処理を、含浸された繊維マットを 15 秒間プレス処理し、このプレスを引き続き 10 秒間脱気のために開放し、その後更に 45 分間プレス処理するというように行った。冷却後、試験体を繊維の縦方向に $50 \times 280 \text{ mm}$ ないし $50 \times 140 \text{ mm}$ のサイズに切断した。得られた試験体を引き続き 23°C で相対空気湿度 50% で、空調室内に 24 時間貯蔵した。使用したポリマー組成物に応じて得られた繊維マットを、以下で、含浸された繊維マット B1、B2、V1 並びに V2 と呼称する。

【0113】

熱形状安定性の測定

本試験の際、 $50 \times 280 \text{ mm}$ のサイズの試験体を空調棚中で 80°C で空気湿度 90% で 24 時間貯蔵した。引き続き、 250 mm の支持距離で貯蔵された試験体の撓みを測定した。この結果を第1表に列記する。この場合、試験結果は、撓みが少ないほど良好であると評価することができる。

【0114】

曲げ応力の測定 (DIN EN ISO 14125)

曲げ応力の測定を3点曲げ試験に基づいて $50 \times 140 \text{ mm}$ のサイズの試験体に関して行った。支台の距離は前記測定において 90 mm であった。全体で、4つの試験体についてそれぞれ4回の測定を行った。第1表に列記した曲げ応力値は、この4回の測定からの平均値である。この場合、試験結果は、得られた曲げ応力値が高いほど良好であると評価することができる。

【0115】

【表1】

第1表：結果の要旨

含浸された繊維マット	24時間後の撓み [mm]	曲げ応力 [N/mm ²]
B1	17	48
B2	27	38
V1	60	21
V2	60	5

【0116】

結果から、本発明による水性ポリマー組成物の使用下で得られた試験体が、明らかに改善された撓み特性及び曲げ応力特性を有することが明白である。

10

20

30

フロントページの続き

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 オイハナ エリザルデ

ドイツ連邦共和国 マンハイム ベー 7 4

(72)発明者 マティアス ゲルスト

ドイツ連邦共和国 ノイシュタット ヘルツォークシュトラッセ 8 5

審査官 川上 智昭

(56)参考文献 特表2003-511520(JP,A)

特開2004-238628(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F255/00 - 257/00, C08F291/00