

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成26年7月31日 (2014.7.31)

【公表番号】特表2013-534946(P2013-534946A)

【公表日】平成25年9月9日 (2013.9.9)

【年通号数】公開・登録公報2013-049

【出願番号】特願2013-514719(P2013-514719)

【国際特許分類】

C 0 8 L 33/06 (2006.01)

C 0 8 L 33/24 (2006.01)

C 0 8 L 31/02 (2006.01)

C 0 8 L 25/00 (2006.01)

C 0 8 L 39/00 (2006.01)

C 0 8 L 35/00 (2006.01)

C 0 8 K 3/38 (2006.01)

C 0 8 F 220/12 (2006.01)

C 0 9 D 133/06 (2006.01)

C 0 9 D 5/00 (2006.01)

C 0 9 D 7/12 (2006.01)

C 0 9 D 5/02 (2006.01)

C 0 9 J 133/06 (2006.01)

C 0 9 J 11/04 (2006.01)

C 0 9 D 11/00 (2014.01)

D 0 6 M 15/263 (2006.01)

D 0 6 M 15/327 (2006.01)

D 0 6 M 15/285 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 L 33/06

C 0 8 L 33/24

C 0 8 L 31/02

C 0 8 L 25/00

C 0 8 L 39/00

C 0 8 L 35/00

C 0 8 K 3/38

C 0 8 F 220/12

C 0 9 D 133/06

C 0 9 D 5/00 Z

C 0 9 D 7/12

C 0 9 D 5/02

C 0 9 J 133/06

C 0 9 J 11/04

C 0 9 D 11/00

D 0 6 M 15/263

D 0 6 M 15/327 Z

D 0 6 M 15/285

【手続補正書】

【提出日】平成26年6月13日 (2014.6.13)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 分散したポリマー粒子の形の、水に不溶性のポリマー P、当該ポリマー P は、エチレン性不飽和モノマー M の重合によって得られるものであり、及び

(b) 硼酸及び/又は硼酸の少なくとも 1 種の塩、

を含有する水性結合剤組成物であって、

前記モノマー M が、

・少なくとも 1 種の僅かに水溶性の中性のモノエチレン性不飽和モノマー M 1 を、モノマー M の全量に対して、90～99.9 質量%、及び

・少なくとも 1 種のモノエチレン性不飽和モノマー M 2 を、モノマー M の全量に対して 0.1～10 質量%、前記モノマー M 2 は、ビシナルな C 原子と結合した少なくとも 2 個のヒドロキシル基を有するモノエチレン性不飽和モノマー、及び加水分解によってビシナルな C 原子と結合した 2 個のヒドロキシル基に変えることができる官能基を有するモノエチレン性不飽和モノマーから選択されるものであり、

を含み、

前記少なくとも 1 種のモノマー M 1 が、モノエチレン性不飽和 C₃～C₈-モノカルボン酸及び C₄～C₈-ジカルボン酸と C₁～C₃₀-アルカノールのエステル及びジエステル、ビニルアルコール又はアリルアルコールと C₁～C₃₀-モノカルボン酸のエステル、ビニル芳香族、モノエチレン性不飽和 C₃～C₈-モノカルボン酸及び C₄～C₈-ジカルボン酸と C₁～C₃₀-アルキルアミン又はジ-C₁～C₃₀-アルキルアミンのアミド及びジアミド並びにその混合物から選択される、前記水性結合剤組成物。

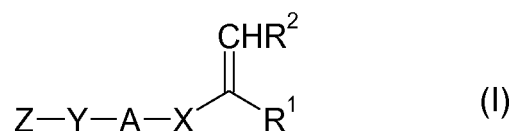
【請求項 2】

前記モノマー M 2 が、ビシナルな C 原子と結合した少なくとも 2 個のヒドロキシル基を有するモノエチレン性不飽和モノマーから選択される、請求項 1 に記載の水性結合剤組成物。

【請求項 3】

前記モノマー M 2 が一般式 I :

【化 1】



のモノマーから選択され、

前記式中、

R¹ は水素又はメチルを表し、

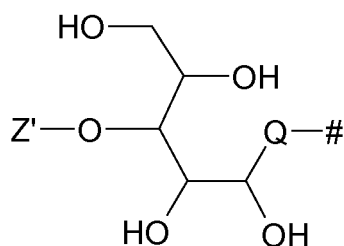
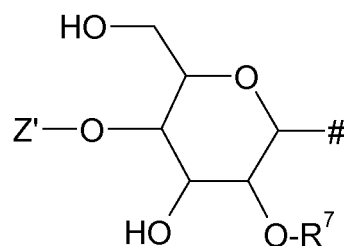
R² は水素又は COOH を表し、

X は O、NR³、CH₂O、CH₂NR³、C(=O)O 又は C(O)NR⁴ を表すが、その際最後に挙げた 4 個の基中の炭素原子は R¹ を有する炭素原子と結合しており、ここで R³ は水素、C₁～C₄-アルキル又は基 Z-Y-A を表し、R⁴ は水素、C₁～C₄-アルキルを表し、

A は C₂～C₂₀-アルキレン又は基-R⁵-O-[-R⁵-O-]_x-C₂～C₂₀-アルキレンを表すが、ここで R⁵ は CH₂CH₂ 又は C₃H₆ を表し、x は 0～20 の整数を表し、

Y は化学結合、O 又は NR⁶ を表すが、ここで R⁶ は水素又は C₁～C₄-アルキルを表すか又は

A - Y は化学結合又は CH_2 を表し、
 Z は式 Z^1 又は Z^2 :
 【化 2】

(Z¹)(Z²)

の基を表すが、ここで

Q は $\text{C}(\text{O})$ 又は CH_2 を表し、

Z' は水素又はモノサッカライド基もしくはオリゴサッカライド基を表し、

R⁷ は水素又はメチルを表す、請求項 1 又は 2 に記載の水性結合剤組成物。

【請求項 4】

前記モノマー M がさらに、少なくとも 1 種のモノエチレン性不飽和モノマー M₃ を含有し、当該 M₃ は、カルボキシレート基又はカルボキサミド基を少なくとも 1 つ有するものであり、

前記 M₃ がモノエチレン性不飽和 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ - モノカルボン酸及びモノエチレン性不飽和 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ - モノカルボン酸の第一級アミドから選択される、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の水性結合剤組成物。

【請求項 5】

前記モノマー M が更に、モノエチレン性不飽和 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ - モノカルボン酸のヒドロキシ - $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ - アルキルエステル、モノエチレン性不飽和 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ - カルボン酸とポリオキシ - $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ - アルキレンエーテルのモノエステル及び少なくとも 1 個の尿素基を有するモノエチレン性不飽和モノマーから選択される少なくとも 1 種のモノマー M₄ を含む、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の水性結合剤組成物。

【請求項 6】

前記成分 (a) の水に不溶性のポリマーがラジカル水性乳化重合により得られる、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の水性結合剤組成物。

【請求項 7】

ポリマー粒子の平均粒径が ISO 13321 による光散乱により測定して $0.03 \sim 1.5 \mu\text{m}$ の範囲である、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の水性結合剤組成物。

【請求項 8】

前記成分 (b) が、硼酸及び 20 個までの硼素原子を有するオルト硼酸又はオリゴ硼酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アルキルアンモニウム塩及びヒドロキシアルキルアンモニウム塩から選択される、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の水性結合剤組成物。

【請求項 9】

前記成分 (b) を、水に不溶性のポリマーに対して $0.1 \sim 10$ 質量 % の量で含有する、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の水性結合剤組成物。

【請求項 10】

粉末の形の請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に定義される水に不溶性のポリマー及び硼酸及び / 又は硼酸の少なくとも 1 種の塩を含有する固体結合剤組成物。

【請求項 11】

A) エチレン性不飽和モノマー M の重合により水に不溶性のポリマーの水性分散液を製造する工程と、

B) 硼酸及び／又は硼酸の少なくとも１種の塩を工程(A)で得られたポリマー分散液に又はその製造の間に添加する工程と、

を含む、請求項１から１０までのいずれか１項に記載の水性結合剤組成物の製法。

【請求項１２】

エチレン性不飽和モノマーMの重合により得られ、

前記モノマーMが、

・少なくとも１種の僅かに水溶性の中性のモノエチレン性不飽和モノマーM１を、モノマーMの全量に対して、９０～９９．９質量％、

当該モノマーM１は、モノエチレン性不飽和C_３～C_８-モノカルボン酸及びC_４～C_８-ジカルボン酸とC_１～C_{３０}-アルカノールのエステル及びジエステル、ビニルアルコール又はアリルアルコールとC_１～C_{３０}-モノカルボン酸のエステル、ビニル芳香族、モノエチレン性不飽和C_３～C_８-モノカルボン酸及びC_４～C_８-ジカルボン酸とC_１～C_{３０}-アルキルアミン又はジ-C_１～C_{３０}-アルキルアミンのアミド及びジアミド並びにその混合物から選択されたものであり、及び

・少なくとも１種のモノエチレン性不飽和モノマーM２を、モノマーMの全量に対して０．１～１０質量％、

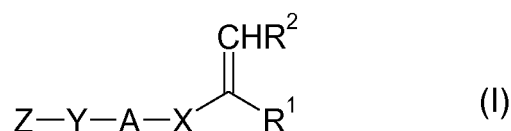
当該M２は、ビシナルなC原子と結合した少なくとも２個のヒドロキシル基を有するモノエチレン性不飽和モノマーから選択されたものであり、

を含む、水に不溶性のポリマーPの水性ポリマー分散液。

【請求項１３】

モノマーM２が一般式I：

【化３】



のモノマーから選択され、

前記式中、

R^１は水素又はメチルを表し、

R^２は水素又はCOOHを表し、

XはO、NR^３、CH_２O、CH_２NR^３、C(=O)O又はC(O)NR^４を表すが、その際最後に挙げた４個の基中の炭素原子はR^１を有する炭素原子と結合しており、ここでR^３は水素、C_１～C_４-アルキル又は基Z-Y-Aを表し、R^４は水素、C_１～C_４-アルキルを表し、

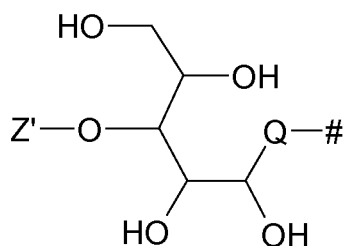
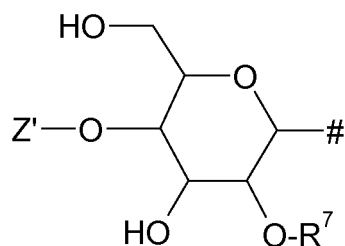
AはC_２～C_{２０}-アルキレン又は基-R^５-O-[-R^５-O-]_x-C_２～C_{２０}-アルキレンを表すが、ここでR^５はCH_２CH_２又はC_３H_６を表し、xは０～２０の整数を表し、

Yは化学結合、O又はNR^６を表すが、ここでR^６は水素又はC_１～C_４-アルキルを表すか又は

A-Yは化学結合又はCH_２を表し、

Zは式Z^１又はZ^２：

【化 4】

(Z¹)(Z²)

の基を表すが、ここで

Q は C (O) 又は C H₂ を表し、

Z' は水素又はモノサッカライド基もしくはオリゴサッカライド基を表し、

R⁷ は水素又はメチルを表す、請求項 1 2 に記載の水性ポリマー分散液。

【請求項 1 4】

前記モノマー M が少なくとも 1 個のカルボキシレート基又はカルボン酸アミド基を有する少なくとも 1 種のモノエチレン性不飽和モノマー M 3 を含み、当該モノマー M 3 が、モノエチレン性不飽和 C₃ ~ C₈ - モノカルボン酸、及びモノエチレン性不飽和 C₃ ~ C₈ - モノカルボン酸の第一級アミドから選択される、請求項 1 2 又は 1 3 に記載の水性ポリマー分散液。

【請求項 1 5】

前記モノマー M が更に、モノエチレン性不飽和 C₃ ~ C₈ - モノカルボン酸のヒドロキシ - C₂ ~ C₄ - アルキルエステル、モノエチレン性不飽和 C₃ ~ C₈ - カルボン酸とポリオキシ - C₂ ~ C₄ - アルキレンエーテルのモノエステル及び少なくとも 1 個の尿素基を有するモノエチレン性不飽和モノマーから選択された少なくとも 1 種のモノマー M 4 を含む、請求項 1 2 から 1 4 までのいずれか 1 項に記載の水性ポリマー分散液。

【請求項 1 6】

前記成分 (a) の水に不溶性のポリマーがラジカル水性乳化重合により得られる請求項 1 2 から 1 5 までのいずれか 1 項に記載の水性ポリマー分散液。

【請求項 1 7】

ポリマー粒子の平均粒径が I S O 1 3 3 2 1 による光散乱により測定して 0 . 0 3 ~ 1 . 5 μ m の範囲である、請求項 1 2 から 1 6 までのいずれか 1 項に記載の水性ポリマー分散液。

【請求項 1 8】

請求項 1 2 から 1 7 までのいずれか 1 項に記載の水性ポリマー分散液の 1 つを乾燥させて粉末にし、次いで該粉末と固体硼酸又は硼酸の塩とを混合することによって得られる、固体の粉末状結合剤組成物。

【請求項 1 9】

請求項 1 から 1 0 まで又は 1 8 のいずれか 1 項に記載の結合剤組成物を含有する、塗料、接着剤又はシーラントの形の組成物。

【請求項 2 0】

請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の水に不溶性のポリマーと硼酸又は硼酸の塩とを含有する、ポリマー強化不織物。

【請求項 2 1】

少なくとも 1 種の無機の水硬結合性結合剤と請求項 1 から 1 0 まで又は 1 8 のいずれか 1 項に記載の少なくとも 1 種の結合剤組成物とを含有する、水硬結合性結合剤組成物。