

【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 08 L	33/06	(2006.01)
C 08 L	33/24	(2006.01)
C 08 L	31/02	(2006.01)
C 08 L	25/00	(2006.01)
C 08 L	39/00	(2006.01)
C 08 L	35/00	(2006.01)
C 08 K	3/38	(2006.01)
C 08 F	220/12	(2006.01)
C 09 D	133/06	(2006.01)
C 09 D	5/00	(2006.01)
C 09 D	7/12	(2006.01)
C 09 D	5/02	(2006.01)
C 09 J	133/06	(2006.01)
C 09 J	11/04	(2006.01)
C 09 D	11/00	(2014.01)
D 06 M	15/263	(2006.01)
D 06 M	15/327	(2006.01)
D 06 M	15/285	(2006.01)

【F I】

C 08 L	33/06	
C 08 L	33/24	
C 08 L	31/02	
C 08 L	25/00	
C 08 L	39/00	
C 08 L	35/00	
C 08 K	3/38	
C 08 F	220/12	
C 09 D	133/06	
C 09 D	5/00	Z
C 09 D	7/12	
C 09 D	5/02	
C 09 J	133/06	
C 09 J	11/04	
C 09 D	11/00	
D 06 M	15/263	
D 06 M	15/327	Z
D 06 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M1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M2を、モノマーMの全量に対して0.1~10質量%、前記モノマーM2は、ビシナルなC原子と結合した少なくとも2個のヒドロキシリ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個のヒドロキシリ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M1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。

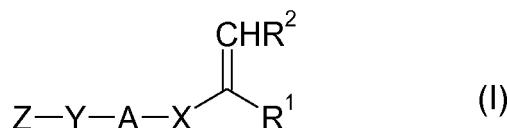
【請求項2】

前記モノマーM2が、ビシナルなC原子と結合した少なくとも2個のヒドロキシリ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M2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、

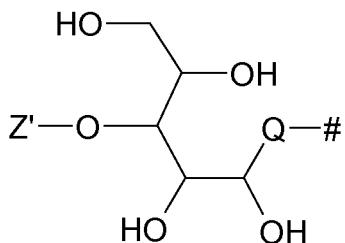
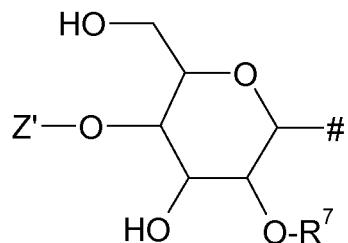
AはC₂~C₂₀-アルキレン又は基-R⁵-O-[- R⁵-O -]_x-C₂~C₂₀-アルキレンを表すが、ここでR⁵はCH₂CH₂又はC₃H₆を表し、xは0~20の整数を表し、

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 C H₂ を表し、

Z は式 Z¹ 又は Z² :

【化 2】

(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 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 M 3 を含有し、当該 M 3 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 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 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 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る少なくとも 1 種のモノマー M 4 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 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 μm 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 ~ 1 0 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%、

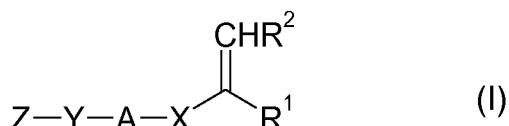
当該M2は、ビシナルなC原子と結合した少なくとも2個のヒドロキシリル基を有するモノエチレン性不飽和モノマーから選択されたものであり、

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、

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、

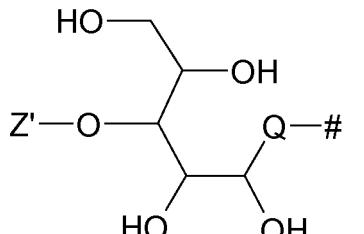
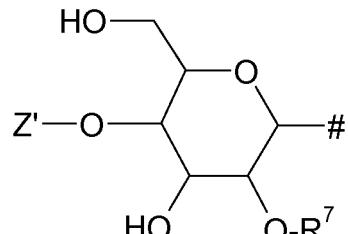
AはC₂～C₂₀-アルキレン又は基-R⁵-O-[- R⁵-O -]_x-C₂～C₂₀-アルキレンを表すが、ここでR⁵はCH₂CH₂又はC₃H₆を表し、xは0～20の整数を表し、

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CH₂を表し、

Zは式Z¹又はZ²：

【化4】

(Z¹)(Z²)

の基を表すが、ここで

QはC(O)又はCH₂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12に記載の水性ポリマー分散液。

【請求項14】

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M3を含み、当該モノマーM3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12又は13に記載の水性ポリマー分散液。

【請求項15】

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M4を含む、請求項12から14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16】

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12から15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17】

ポリマー粒子の平均粒径がISO13321による光散乱により測定して0.03～1.5μmの範囲である、請求項12から16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18】

請求項12から17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19】

請求項1から10まで又は18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20】

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21】

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10まで又は18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。