

(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2010-534774

(P2010-534774A)

(43) 公表日 平成22年11月11日(2010.11.11)

(51) Int.Cl.

D21H 17/68 (2006.01)

F1

D21H 17/68

テーマコード (参考)

4L055

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2010-518373 (P2010-518373)	(71) 出願人	507248837 ナルコ カンパニー アメリカ合衆国 イリノイ州 60563 -1198, ネイパーヴィル, ウェストデ イールロード 1601
(86) (22) 出願日	平成20年7月24日 (2008.7.24)	(74) 代理人	100096024 弁理士 柏原 三枝子
(85) 翻訳文提出日	平成22年3月15日 (2010.3.15)	(74) 代理人	100125520 弁理士 高橋 剛一
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/070968	(74) 代理人	100155310 弁理士 柴田 雅仁
(87) 国際公開番号	W02009/015255	(72) 発明者	ウォン シン, ジェーン ビー, アメリカ合衆国 イリノイ州 60504 , オーロラ, アルダーコート 2325
(87) 国際公開日	平成21年1月29日 (2009.1.29)		
(31) 優先権主張番号	11/782, 018		
(32) 優先日	平成19年7月24日 (2007.7.24)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 促進剤－凝縮剤系で微粒子を活性化させることによって製紙プロセスにおいて保水及び排水を改善するための組成及び方法

## (57) 【要約】

製紙プロセスにおける保水及び排水を改善するための組成物及び方法が開示されている。特定量の促進剤を微粒子とともに使用する場合に、予期しない相乗効果が観察された。さらに、凝集剤も使用して観察された相乗効果をさらに改善した。微粒子は、無機アニオン又はカチオンシリカ材料を含んでいる。促進剤は、改質ジアリル - N , N - 二置換アンモニウムハライドポリマーを含んでいる。凝集剤は、高分子量の水溶性の、カチオン、アニオン、非イオン、双性イオン、又は両性イオンのポリマーの 1 又はそれ以上を含んでいる。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

製紙プロセスにおいて保水及び排水を改善する方法あって、当該方法が、任意の順序で

- ：
- (a) 有効量の微粒子であって、任意にシリカ材料である微粒子と；
  - (b) 有効量の促進剤又は相乗的に有効量の促進剤であって、改質ジアリル - N , N - 二置換アンモニウムハライドポリマーを含む促進剤と；
  - (c) 任意に、有効量の凝縮剤又は相乗的に有効量の凝縮剤であって、少なくとも約 3 d L / g の R S V (還元比粘度)を有する 1 又はそれ以上の高分子量の、水溶性のカチオン、アニオン、非イオン、双性イオン、又は両性のポリマーを含む凝縮剤と；
- を製紙用完成紙料に加えるステップを具えることを特徴とする方法。

10

## 【請求項 2】

前記微粒子が、約 7 0 0 m<sup>2</sup> / g 乃至約 1 1 0 0 m<sup>2</sup> / g の表面積と；約 2 0 乃至約 5 0 の S 値と；約 1 3 : 1 乃至約 1 7 : 1 の S i O<sub>2</sub> : M<sub>2</sub> O のモル比と；を有しており、M が N a 又は K であり；S i O<sub>2</sub> 固体レベルが約 7 パーセント乃至約 1 6 . 8 パーセントの重量パーセントであることを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 3】

乾燥した完成紙料に基づいて約 0 . 0 0 1 乃至約 1 0 k g / トンの前記微粒子を加えるステップ及び / 又は乾燥した完成紙料に基づいて前記製紙用完成紙料に約 0 . 0 1 乃至約 1 0 k g / トンの前記促進剤を加えるステップを有することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

20

## 【請求項 4】

前記改質ジアリル - N , N - 二置換アンモニウムハライドポリマーが、約 1 乃至約 9 9 モルパーセントのカチオン電荷を有することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記改質ジアリル - N , N - 二置換アンモニウムハライドポリマーが、約 0 . 2 d L / g 乃至約 1 2 d L / g の R S V 及び約 7 m e q / g ポリマー未満の電荷密度を有することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記改質ジアリル - N , N - 二置換アンモニウムハライドポリマーが、逆エマルジョンポリマー、分散ポリマー、ポリマー溶液、ポリマーゲル、及びそれらの組み合わせから成る群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

30

## 【請求項 7】

前記改質ジアリル - N , N - 二置換アンモニウムハライドポリマーが、約 3 0 乃至約 7 0 モルパーセントのジアリルジメチルアンモニウムクロリドモノマー及び約 7 0 乃至約 3 0 モルパーセントのアクリルアミドモノマーを含んでおり、

前記ポリマーが、約 7 m e g / g ポリマー未満の電荷密度及び約 1 0 d L / g 未満の R S V を有することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 8】

乾燥した完成紙料に基づいて、前記製紙用完成紙料に約 0 . 0 0 5 乃至約 1 0 k g / トンの前記凝集剤を加えるステップを有することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

40

## 【請求項 9】

前記凝集剤が、ジメチルアミノエチルアクリレートメチルクロリド第 4 級塩 - アクリルアミド共重合体；アクリル酸ナトリウム - アクリルアミド共重合体；加水分解したポリアクリルアミドポリマー；及びそれらの組み合わせから成る群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 10】

せん断段階の前；せん断段階の後；前記促進剤の前；前記促進剤の後；前記凝集剤の前；前記凝集剤の後；前記促進剤と同時；前記凝集剤と同時；前記促進剤と予混合する際；前記凝集剤と予混合する際；及び前記促進剤及び前記凝集剤と予混合する際；から成る群

50

から選択される時点で前記微粒子を加えるステップを有することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 1】

せん断段階の後又はせん断段階の前に前記促進剤を加えるステップを有し及び / 又はせん断段階の後又はせん断段階の前に前記凝集剤を加えるステップを有することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 2】

前記製紙プロセスのいずれかの段階で前記微粒子、前記促進剤、及び / 又は前記凝集剤を加えるステップを有しており、

各組成物を、同じ段階又は異なる段階のいずれかで加えることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記段階が、トレイの水、希釈ヘッドボックス流、薄いストック、濃いストック、及び薄いストックラインから成る群から選択されることを特徴とする請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

製紙用完成紙料に加えられるシリカの微粒子を活性化させる方法であって、前記微粒子が、約  $700 \text{ m}^2 / \text{g}$  乃至約  $1100 \text{ m}^2 / \text{g}$  の表面積及び約 20 乃至約 50 の S 値を有しており、前記方法が：

(a) 前記製紙用完成紙料に有効量の促進剤を加えるステップであって、前記促進剤が、約 1 乃至約 99 モルパーセントのカチオン電荷を有する改質ジアリル - N , N - 二置換アンモニウムハライドポリマーを含むステップと；

(b) 任意に、前記製紙用完成紙料に相乗的に有効量の凝縮剤を加えるステップであって、前記凝集剤が、少なくとも約  $3 \text{ dL} / \text{g}$  の RSV を有する 1 又はそれ以上の高分子量の、水溶性のカチオン、アニオン、非イオン、双性イオン、又は両性のポリマーを含み、前記凝集剤が、ジメチルアミノエチルアクリレートメチルクロリド第 4 級塩 - アクリルアミド共重合体及びアクリル酸ナトリウム - アクリルアミド共重合体及び加水分解したポリアクリルアミドポリマーから成る群から選択されるステップと；

を具えることを特徴とする方法。

【請求項 1 5】

製紙用完成紙料における保水及び排水を改善するための組成物であって、当該組成物が：

(a) 約  $700 \text{ m}^2 / \text{g}$  乃至約  $1100 \text{ m}^2 / \text{g}$  の表面積及び約 20 乃至約 50 の S 値を有するシリカの微粒子と；

(b) 約 1 乃至約 99 のモルパーセントのカチオン電荷を有する改質ジアリル - N , N - 二置換アンモニウムハライドポリマーを含む促進剤と；

(c) 任意に、少なくとも約  $3 \text{ dL} / \text{g}$  の RSV を有する 1 又はそれ以上の高分子量の、水溶性のカチオン、アニオン、非イオン、双性イオン、又は両性のポリマーを含む凝集剤と；

を含むことを特徴とする組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、概して製紙プロセスにおける保水及び排水性能を改善する方法に関する。特に、本発明は、製紙プロセスにおいて微粒子を活性化するために凝集剤を加え又は加えない促進剤に関する。本発明は、構造的に改質したジアリル - N , N - 二置換アンモニウムハライドポリマーを単独で又は製紙用完成紙料の保水及び排水効率を改善するための微粒子の存在下で、1 又はそれ以上の高分子量の水溶性カチオン、アニオン、非イオン、双性イオン、又は両性のポリマーの凝集剤と組み合わせて添加することとの特定の関連性を有している。

10

20

30

40

50

## 【背景技術】

## 【0002】

製紙産業は、紙の品質を改善し、処理スピードを高め、製造コストを減らすよう絶え間なく努めている。紙又は板紙の製造は、無機鉱物の増量剤又は顔料をも含んでいるセルロースの木質繊維の水溶性のスラリーの製造を含んでいる。水を切ることによって紙シートが固形成分から形成されると、移動するワイヤ又はファブリックにスラリーが堆積する。このようなプロセスは、一般に、プレス及び乾燥段階が後に続く。シート形成プロセスの前に、多くの場合様々な有機及び無機化学物質がスラリーに加えられ、コストを減らし、効率を高め、及び／又は最終紙製品に特定の特性を与える。

## 【0003】

一般に、製紙において処理スピードをより高めるために限られるステップは、ワイヤの繊維スラリーの脱水又は排水である。機械の大きさ及びスピードに依存して、このようなステップは非常に短時間に大量の水を除去する。このような水の効果的な除去は、処理スピードを維持するのに重要である。化学物質が時としてワイヤの前のパルプに加えられ、排水及び保水性能を改善する。これらの化学物質及び化学物質のプログラムは、多くの場合保水及び又は排水補助と呼ばれる。保水補助を使用して、排水及び紙ウェブを形成する乱流過程の際に、ウェブの細かい製紙用完成紙料の固体の保水を高める。これらの微細固体の十分な保持が無ければ処理でそれらが失われ、白濁水の回路を再循環する際の極端に高濃度の排水又は蓄積により製造の困難につながる。これらの微細固体の不十分な保水及びそれら表面に吸収される過度の量の化学添加剤が、一般に、不透明度、強度、及びサイ

10

20

## 【0004】

保水及び排水補助のいくつかの形式が知られている。例えば、保水及び排水補助としての、平均分子量のジアリルジメチルアンモニウムクロリド／アクリルアミド共重合体が、Hunterらによる“TAPPI 99 Preparing for the Next Millennium,” vol. 3, pp. 1345 - 1352, TAPPI Press (1999)に掲載されている。米国特許第6,605,674号B1は、構造的に改質したカチオンポリマーのフリーラジカル重合及び製紙プロセスにおけるこれらのポリマーの保水及び排水補助としての使用を開示している。米国特許第6,071,379号は、製紙プロセスにおける保水及び排水補助としてのジアリル-N,N-二置換アンモニウムハライド／アクリルアミド分散ポリマーの使用を開示している。米国特許第5,254,221号は、低い分子量乃至平均分子量のジアリルジメチルアンモニウムクロリド／アクリルアミド共重合体を、高分子量のジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート第4級アンモニウム塩／アクリルアミド共重合体とともに用いて、製紙プロセスにおける保水及び排水を高める方法を開示している。

30

## 【0005】

米国特許第6,592,718号B1は、製紙用完成紙料において保水及び排水を改善する方法を開示しており、ジアリル-N,N-二置換アンモニウムハライド／アクリルアミド共重合体及び高分子量の構造的に改質した水溶性のカチオンポリマーを製紙用完成紙料に添加するステップを含んでいる。米国特許第5,167,776号及び第5,274,055号は、製紙用完成紙料の保水及び排水を改善する方法において、約1,000 nmよりも直径が小さいイオン性の架橋された重合マイクロヘッド及び高分子量のポリマー又は多糖と組み合わせたこのマイクロヘッドの使用を開示している。

40

## 【0006】

それにもかかわらず、新たな組成物及びプロセスを開発して保水及び排水性能をさらに改善する絶え間ない必要性が、特に現状で使用されている高速で大規模な最新の製紙機械の使用に対して存在する。

## 【発明の概要】

## 【0007】

したがって、本開示は、製紙用完成紙料の保水及び排水を改善する新たな方法を提供す

50

る。コロイドシリカ又はベントナイトを含む多成分の微粒子プログラムが、製紙業界において一般に使用される。上述の方法は、このようなプログラムよりも優れている。微粒子とともに特定量の促進剤を使用する場合に、予期しない相乗的效果が観察されている。任意に、凝集剤も使用して観察された相乗的效果を改善する。本発明を、機械的及び化学的の製紙用完成紙料を含む任意のタイプの製紙用完成紙料で実施することができる。

#### 【 0 0 0 8 】

一態様では、本発明が、製紙プロセスにおける保水及び排水を改善する方法を含んでいる。この方法は、有効量の微粒子と；有効量の促進剤であって、改質ジアリル - N , N - 二置換アンモニウムハライドポリマーを含む促進剤と；有効量の凝集剤であって、少なくとも約 3 d L / g の R S V を有する 1 又はそれ以上の高分子量の水溶性のカチオン、アニオン、非イオン性、双性イオン、又は両性のポリマーを含む凝集剤とを製紙用完成紙料に添加するステップを含んでいる。

10

#### 【 0 0 0 9 】

別の態様では、本発明は、製紙用完成紙料に添加されるシリカの微粒子を活性化する方法を含んでいる。微粒子は、約 7 0 0 m<sup>2</sup> / g 乃至約 1 1 0 0 m<sup>2</sup> / g の表面積及び約 2 0 乃至約 5 0 の S 値を有している。この方法は、製紙用完成紙料に有効量の促進剤及び有効量の凝集剤を添加することを含んでいる。促進剤は、約 1 乃至約 9 9 モルパーセントのカチオン電荷を有する改質ジアリル - N , N - 二置換アンモニウムハライドポリマーを含んでいる。凝集剤は、少なくとも約 3 d L / g の R S V を有する 1 又はそれ以上の高分子量の水溶性のカチオン、アニオン、非イオン性、双性イオン、又は両性のポリマーを含んでいる。

20

#### 【 0 0 1 0 】

さらなる態様では、本発明は、製紙用完成紙料における保水及び排水を改善するための組成物を提供する。この組成物は、シリカの微粒子、促進剤、及び任意の凝集剤を含んでいる。微粒子は好適には約 7 0 0 m<sup>2</sup> / g 乃至約 1 1 0 0 m<sup>2</sup> / g の表面積及び約 2 0 乃至約 5 0 の S 値を有している。促進剤の好適な実施例は、約 1 乃至約 9 9 モルパーセントのカチオン電荷を有する改質ジアリル - N , N - 二置換アンモニウムハライドポリマーである。任意の凝集剤は、少なくとも約 3 d L / g の R S V を有する 1 又はそれ以上の高分子量の水溶性のカチオン、アニオン、非イオン性、双性イオン、又は両性のポリマーを含んでいる。

30

#### 【 0 0 1 1 】

さらなる態様及び利点が、本書に記載されており、以下の詳細な説明及び実施例から明らかとなる。

#### 【 発明を実施するための形態 】

#### 【 0 0 1 2 】

「製紙プロセス」は、パルプから紙製品を製造する方法を意味する。このようなプロセスは、一般に、水溶性のセルロース系紙料（製紙用完成紙料）を形成するステップと、製紙用完成紙料の水を切ってシートを形成するステップと、シートを乾燥するステップとを有する。製紙用完成紙料を形成するステップ、水を切るステップ、及び乾燥するステップは、当業者に一般に知られている適切な方法で実施できる。

40

#### 【 0 0 1 3 】

本発明の微粒子は、適切なタイプの微粒子を有する。好適な微粒子は、全体的に参照することにより本書に盛り込まれている米国特許第 6 , 4 8 6 , 2 1 6 号 B 1 に記載されているのと同じである。このような微粒子は、安定した水性ゾルのコロイドシリカを有している。微粒子は、一般に、約 7 0 0 m<sup>2</sup> / g 乃至約 1 1 0 0 m<sup>2</sup> / g の表面積、及び約 2 0 乃至 5 0 の S 値を有している。コロイドシリカは、表面処理を行っても行わなくてもよく、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O 等に対する SiO<sub>2</sub> のモル比が、約 1 3 . 0 : 1 乃至約 1 7 . 0 : 1 である。水性ゾルの SiO<sub>2</sub> の固体レベルは、一般に、約 7 パーセント乃至約 1 6 . 8 0 パーセントである。このようなタイプの微粒子は、N a p e r v i l l e , I L . の N a l c o C o m p a n y（登録商標）から入手可能である。

50

## 【0014】

一実施例では、微粒子が、全体的に参照することにより本書に盛り込まれている「USE OF STARCH WITH SYNTHETIC METAL SILICATES FOR IMPROVING A PAPERMAKING PROCESS」と題される米国特許出願2007/0062659A1に記載されているような合成金属ケイ酸塩を含んでいる。このような合成金属ケイ酸塩は、以下の構造式である： $(Mg_{3-x}Li_x)Si_4Na_{0.33}[F_y(OH)_{2-y}]_2O_{10}$ ；ここでxは0乃至3.0でyは0.01乃至2.0である。これらのケイ酸塩は、一般に、鉱化剤の存在下で単純ケイ酸塩及びリチウム、マグネシウム、及び/又はフッ化物塩を組み合わせ、得られた混合物を熱水条件にさらすことによって作製される。一例として、シリカのゾルゲルを2日間還流下で水溶液の水酸化マグネシウム及びフッ化リチウムと組み合わせ、好適な合成金属ケイ酸塩を生成する。（全体的に参照することにより本書に盛り込まれているIndustrial & Chemical Engineering Chemistry Research (1992), 31(7), 1654を参照されたい）。ケイ酸塩は、Naperville, IL 60563のNalco Company（登録商標）から入手可能である。

10

## 【0015】

一実施例では、ベントナイトを微粒子として使用する。「ベントナイト」は、ベントナイト又はベントナイト型の粘土（すなわち、sepiolite、アタパルジャイト、及びモンモリロナイトといったアニオン性膨潤粘土）として商業的に称される材料を含んでいる。さらに、米国特許第4,305,781号に記載されたベントナイトが適している。好適なベントナイトは、水中における粉末ベントナイトの水和懸濁液である。粉末ベントナイトは、Nalco Company（登録商標）からNalbrit（登録商標）として入手可能である。

20

## 【0016】

別の実施例では、分散シリカもまた使用し得る。代表的な分散シリカは、約1乃至約100ナノメートル（nm）、好適には約2乃至約25nm、より好適には約2乃至約15nmの平均粒径を有する。この分散シリカは、コロイド状のケイ酸、シリカゾル、ヒュームド・シリカ、凝集ケイ酸、シリカゲル、析出シリカ、及び例えば米国特許第6,270,627号B1に記載された全ての物質の形式が可能である。

30

## 【0017】

代替的な実施例では、微粒子が無機アニオン又はカチオン微粒子を含んでいる。代表的な例は、合成シリカベースの粒子、天然素材のシリカベースの粒子、シリカマイクロゲル、コロイドシリカ、シリカゾル、シリカゲル、ポリシリケート（polysilicates）、カチオンシリカ、アルミノケイ酸塩、ポリアルミノケイ酸塩、ホウケイ酸塩、ポリホウケイ酸塩、ゼオライト、膨潤粘土等、及びこれらの組み合わせといったシリカ材料である。また、このようなシリカ材料は、アニオン性微粒子材料の形式が可能である。膨潤粘土を微粒子材料として使用する場合、それは一般にベントナイト型の粘土である。好適な粘土は水中で膨潤性を有し、初めから水膨潤性の又はイオン交換によって水膨潤性の状態にするよう変更可能な粘土といった粘土を含んでいる。典型的な水膨潤性粘土は、ヘクトライト、スメクタイト、モンモリロナイト、ノントロナイト、サボナイト、ソーコナイト、hormites、アタパルジャイト、及び海泡石を含むが、これらに限定されない。

40

## 【0018】

好適には、約0.001乃至約10kg/トンの料の微粒子が、製紙用完成紙料に加えられる。より好適には、投与量は、約0.01乃至約5kg/トンである。より好適には、乾燥した完成紙料に基づいて約0.1乃至約2kg/トンの微粒子が加えられる。

## 【0019】

好適な実施例では、本発明の促進剤は、改質ジアリル-N, N-二置換アンモニウムハライドポリマーである。これは、1又はそれ以上のジアリル-N, N-二置換アンモニウ

50

ムハライドモノマー及び１又はそれ以上のアクリルアミドモノマーのポリマーである。このようなポリマーの製造例は、いずれも「METHOD OF PREPARING DIALLYL - N, N - DISUBSTITUTED AMMONIUM HALIDE POLYMERS」と題される（それぞれ、全体として参照することにより盛り込まれ、それらの文章が部分的に本書に複製されている）、米国特許出願 2006/0084772 A1 及び 2006/0084771 A1 に記載されている。しかしながら、任意の適切な方法を用いて本発明のポリマーを製造し得ることに留意されたい。

#### 【0020】

好適なポリマーとして、「ジアリル - N, N - 二置換アンモニウムハライドモノマー」が、構造式  $[(H_2C=CHCH_2)_2N^+R_4R_5X^-]$  のモノマーを示す。R<sub>4</sub> 及び R<sub>5</sub> は、個別の C<sub>1</sub> 乃至 C<sub>20</sub> のアルキル基、アリル基、又はアリルアルキル基、及び X はアニオン性の対イオンである。代表的なアニオン性の対イオンは、ハロゲン、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩等を含んでいる。好適なアニオン性の対イオンはハロゲンである。好適なジアリル - N, N - 二置換アンモニウムハライドモノマーは、ジアリルジメチルアンモニウムクロリドである。

10

#### 【0021】

一実施例では、ポリマーが架橋されている。本実施例では、平均粒径が少なくとも約 1,000 nm である。別の実施例では、ポリマーは架橋されていない。架橋されていないポリマーは、一般に、少なくとも約 100 nm の平均粒径を有している。代表的な好適な改質ジアリル - N, N - 二置換アンモニウムハライドポリマーは、逆エマルジョンポリマー、分散ポリマー、溶液ポリマー、及びゲルポリマーを含んでいる。

20

#### 【0022】

「RSV」は、還元比粘度を表す。Paul J. Flory による “Principles of Polymer Chemistry”, Cornell University Press, Ithaca, NY, c 1953, Chapter VII, “Determination of Molecular Weights”, pp. 266 - 316 によれば、ほぼ直鎖状の及び良く溶媒和された一連のポリマー同族体の中で、希釈ポリマー溶液の「還元比粘度 (RSV)」の測定値が、ポリマーの鎖長及び平均分子量を表す。RSV は、所定のポリマー濃度及び温度で測定され、以下のように計算される。

30

$$RSV = \frac{[(\eta/\eta_0)-1]}{c}$$

$\eta$  = ポリマー溶液の粘度

$\eta_0$  = 同じ温度での溶媒の粘度

c = 溶液中のポリマーの濃度

#### 【0023】

濃度「c」の単位は、(g/100 ml 又は g/dl) である。このため、RSV の単位は dl/g である。本出願では、特別の定めのない限り、RSV の測定に 1.0 モルの硝酸ナトリウム溶液を使用する。この溶媒のポリマー濃度は 0.045 g/dl である。RSV は 30 で測定される。Cannon Ubbelohde の半マイクロ希釈粘度計サイズ 75 を用いて、粘度 及び  $\eta_0$  を測定する。この粘度計は、 $30 \pm 0.02$  に調整された一定温度のバスに完全に垂直位置に取り付けられる。本書に記載したポリマーの RSV の計算に固有な標準的な誤差は、約 0.2 dl/g である。同族列の中の 2 つのポリマーの同族体が表示として同じ RSV を有する場合、それらは同じ分子量を有する。

40

#### 【0024】

「IV」は固有の粘度を表し、無限希釈の極限に RSV を外挿したものであり、無限希

50

釈はポリマーの濃度がゼロに等しい場合である。

【0025】

「逆エマルジョンポリマー」は、水相中の本発明に係るカチオン性、アニオン性、両性、双性、又は非イオン性ポリマーを含む油中水滴型ポリマーエマルジョン及び油相の炭化水素オイル及び油中水滴型乳化剤を意味する。逆エマルジョンポリマーは、炭化水素の母相の中に分散する水溶性のポリマーと繋がる炭化水素である。そして、逆エマルジョンポリマーは、せん断、希釈、及び一般に界面活性剤を用いて粒子からポリマーを放出することによって、使用するために「反転」又は活性化される。参照することにより本書に盛り込まれている米国特許第3,734,873号を参照されたい。高分子量の逆エマルジョンポリマーの代表的な調整が、米国特許第2,982,749号；第3,284,393号；及び第3,734,873号に記載されている。また、Hunkelerらによる“Mechanism, Kinetics and Modeling of the Inverse-Microsuspension Homopolymerization of Acrylamide”, Polymer, vol. 30(1), pp. 127-42 (1989)；及びHunkelerらによる“Mechanism, Kinetics and Modeling of Inverse-Microsuspension Polymerization: 2. Copolymerization of Acrylamide with Quaternary Ammonium Cationic Monomers,” Polymer, vol. 32(14), pp. 2626-40 (1991)を参照されたい。

10

20

【0026】

水中で1又はそれ以上の水溶性モノマーを混合することによって、及び無機塩、chelant、pH緩衝剤等の付加重合によって水相が調整される。不活性の炭化水素液を1又はそれ以上の油溶性界面活性剤と混合することによって油相が調整される。界面活性剤の混合は、オイルに繋がった安定なエマルジョンの形成を確実にする親水性-親油性のバランス(HLB)を有する必要がある。油中水滴型エマルジョン重合のための商業的に入手可能な適切な界面活性剤は、the North American Edition of McCutcheon's Emulsifiers & Detergentsの規定に従う。油相は、加熱して均質な油液を確実に形成し、その後で、混合器、熱電対、窒素パージチューブ、及び濃縮器を備えた反応装置に投入する必要がある。水相を、油相を含むこの反応器に加えてエマルジョンを形成するよう激しく攪拌する。得られるエマルジョンを所望の温度に加熱して、窒素でパージし、遊離基開始剤を加える。所望の温度で窒素雰囲気の下で数時間反応混合物を攪拌する。反応が完了すると、油中水滴型エマルジョンポリマーを室温に冷却し、抗酸化物質、又は(米国特許第3,734,873号に記載されているような)高HLBの界面活性剤といった所望の重合後の添加剤を加える。

30

【0027】

得られた逆エマルジョンポリマーは流動性の液体である。油中水滴型エマルジョンポリマーの水溶液を、(米国特許第3,734,873号に記載されているように)高いHLBの界面活性剤の存在下で激しく混合しながら所望の量の逆エマルジョンポリマーを水に加えることによって生成し得る。

40

【0028】

「分散ポリマー」は、塩の水溶液中のポリマーの微粒子の分散を意味しており、得られるポリマーが溶けない塩の水溶液中で攪拌しながらモノマーを重合することによって調整される。米国特許第5,708,071号；第4,929,655号；第5,006,590号；第5,597,859号；第5,597,858号；及び欧州特許第657,478号及び第630,909号を参照されたい。

【0029】

分散ポリマーを調整するための典型的な手順では、1又はそれ以上の無機又は疎水性の塩を含む水溶液、1又はそれ以上の水溶性のモノマー、加工助剤、chelant、pH

50



緩衝剤、及び水溶性安定化ポリマーといった重合添加剤を、混合器、熱電対、窒素パージチューブ、及び水濃縮装置を備えた反応器に投入する。モノマー溶液を激しく混合し、所望の温度に加熱し、その後で開始剤を加える。この溶液を窒素でパージしつつ、温度を保持し、数時間混合する。数時間後に、混合物を室温に冷却し、重合後の添加剤を反応器に投入する。水溶性ポリマーの水への連続的な分散は、低せん断で測定される概して100乃至10,000 cPの製品粘度を備えた流動性の液体である。

【0030】

溶液及びゲルポリマーを調整するための典型的手順では、1又はそれ以上の水溶性モノマーを含む水溶液、及びchelant、pH緩衝剤等といった重合添加剤を調整する。この混合物を、混合器、熱電対、窒素パージチューブ、及び水濃縮装置を備えた反応器に投入する。溶液を激しく混合し、所望の温度に加熱し、その後で1又はそれ以上の重合開始剤を加える。この溶液を窒素でパージしつつ、温度を保持し、数時間混合する。一般に、溶液の粘度はこの間に増加する。重合が完了すると、反応器の内容物を室温に冷却し、その後で保管手段に移す。溶液及びゲルポリマーの粘度は、非常に幅広く、活性ポリマー組成物の濃度及び分子量に依存する。溶液/ゲルポリマーを乾燥して粉末にし得る。

10

【0031】

本発明の好適な態様では、改質ジアリル-N,N-二置換アンモニウムハライドポリマーが、約0.2乃至約12 dL/g又は約1乃至約10 dL/gのRSV及び7 meq/gポリマー未満の電荷密度を有している。

【0032】

別の好適な態様では、改質ジアリル-N,N-二置換アンモニウムハライドポリマーが、約1乃至約99モルパーセント又は約20乃至約80モルパーセントのカチオン性の電荷密度を有している。

20

【0033】

別の好適な態様では、改質ジアリル-N,N-二置換アンモニウムハライドポリマーが、約30乃至約70モルパーセントのジアリルジメチルアンモニウムクロリドモノマー及び約70乃至約30モルパーセントのアクリルアミドモノマーを含んでおり、6 meq/gポリマー未満の電荷密度、及び約8 dL/g未満のRSVを有している。

【0034】

一実施例では、微粒子及び改質ジアリル-N,N-二置換アンモニウムハライドポリマーを、有効量の1又はそれ以上のカチオン性、アニオン性、非イオン性、双性、又は両性のポリマー凝集剤と組み合わせて使用し、製紙用完成紙料の保水及び排水を増加させる。

30

【0035】

適切な凝集剤は、概して、1,000,000さらに多くの場合5,000,000を超える分子量を有する。高分子凝集剤は、一般に、1又はそれ以上のカチオン性、アニオン性、又は非イオン性モノマーのビニル基の付加重合によって；1又はそれ以上のカチオン性モノマーと1又はそれ以上の非イオン性モノマーとの共重合によって；1又はそれ以上のアニオン性モノマーと1又はそれ以上の非イオン性モノマーとの共重合によって；1又はそれ以上のカチオン性モノマーと1又はそれ以上のアニオン性モノマー及び選択的に両性のポリマーを生成するために1又はそれ以上の非イオン性モノマーとの共重合によって；又は1又はそれ以上の双性モノマー及び選択的に双性ポリマーを形成するために1又はそれ以上の非イオン性モノマーの重合によって；調整される。また、1又はそれ以上の双性モノマー及び選択的に1又はそれ以上の非イオン性モノマーを、1又はそれ以上のアニオン性又はカチオン性モノマーと共重合して、双性ポリマーにカチオン電荷又はアニオン電荷を与えることができる。

40

【0036】

カチオンモノマーを用いてカチオンポリマー凝集剤を形成し得る一方、特定の非イオン性のビニル付加重合体を反応させてカチオン電荷のポリマーを生成することも可能である。このようなタイプのポリマーは、ジメチルアミン及びホルムアルデヒドとポリアクリルアミドとの反応を通して調整されたものを含んでおり、マンニツヒ誘導体を生成する。同

50

様に、アニオンモノマーを用いてアニオンポリマー凝集剤を形成できる一方、非イオン性の特定のビニル付加重合体を改質させてアニオン電荷のポリマーを形成することも可能である。このようなタイプのポリマーは、例えば、ポリアクリルアミドの加水分解によって調整されるものを含んでいる。

#### 【0037】

凝集剤を、固体形式で、水溶液として、油中水滴型エマルジョンとして、又は水中の分散剤として使用できる。代表的なカチオンポリマーは、(メタ)アクリルアミドと、ジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEM)；ジメチルアミノエチルアクリレート(DMAEA)；ジエチルアミノエチルアクリレート(DEAEA)；ジエチルアミノエチルメタクリレート(DEAEM)；又はジメチル硫酸塩、塩化メチル、又は塩化ベンジルで作られるそれらの第4級アンモニウム形式、との共重合体及び三元重合体を含んでいる。代替的な実施例では、凝集剤が、ジメチルアミノエチルアクリレートメチルクロリド第4級塩 - アクリルアミド共重合体及びアクリル酸ナトリウム - アクリルアミド共重合体及び加水分解ポリアクリルアミドポリマーを含んでいる。

10

#### 【0038】

本発明の好適な態様では、凝集剤が、少なくとも約3 dL / g、少なくとも約10 dL / g、又は少なくとも約15 dL / gのRSVを有している。一実施例では、凝集剤が、ジメチルアミノエチルアクリレートメチルクロリド第4級塩 - アクリルアミド共重合体及び/又はアクリル酸ナトリウム - アクリルアミド共重合体及び加水分解ポリアクリルアミドポリマーを含んでいる。

20

#### 【0039】

有効量の促進剤及びポリマー凝集剤は、特定の製紙用完成紙料の特性に依存し、製紙技術の当業者によって容易に判断できる。一実施例では、添加される有効量の促進剤は、相乗的に有効な量である。促進剤の典型的な投与は、製紙用完成紙料の固体において、約0.01乃至約10、好適には約0.05乃至約5及びより好適には約0.1乃至約1 kgのポリマー活性/トンである。

#### 【0040】

同様に、有効量の凝集剤もまた、特定の製紙用完成紙料の特性に依存し、製紙技術の当業者によって容易に判断できる。一実施例では、添加される有効量の凝集剤は、相乗的に有効な量である。ポリマー凝集剤の典型的な投与は、製紙用完成紙料の固体において、約0.005乃至約10、好適には約0.01乃至約5及びより好適には約0.05乃至約1 kgのポリマー活性/トンである。

30

#### 【0041】

記載したそれぞれの組成物を、適切な順序且つ適切な段階で製紙用完成紙料に加えることができることに留意されたい。微粒子、促進剤、及びポリマー凝集剤を加える順序及び方法は重要ではなく、製紙技術の当業者によって容易に判断できる。各組成物をneat、粉末、スラリー、又は溶液といった何らかの形式で製紙システムに加えることができる。このような組成物に対する好適な主溶媒は、水であるがこれに限られず適切な溶媒を使用できる。さらに、本発明のこのような組成物は、糊、賦形剤(filler)、二酸化チタン、消泡剤、湿潤強度レジン、及びサイジング補助といった他のパルプ及び製紙添加剤に適合できる。

40

#### 【0042】

本発明の組成物を、同時又は順次方式で製紙システムに加えることができる。それらを、予混合方式又は別々の組成物として加えることができ；及びパルプの製紙用完成紙料に直接的に又は例えばヘッドボックスを通して間接的に加えることができる。微粒子を、促進剤及び/又は凝集剤の前、それらと同時に、又はそれらの後に投与することができる。例えば、前添加手順では、促進剤及び任意の凝集剤をせん断段階(例えば、ポンピング(搬送)、混合、洗浄、又はスクリーニング段階)の前に加え、微粒子をせん断段階の後に加える。後添加手順では、微粒子をせん断段階の前に加え、促進剤及び任意の凝集剤をせん断段階の後に加える。このような手順をさらに以下の実施例で示す。

50

## 【0043】

以下は、好適な代表的添加方法である。好適な添加方法では、凝集剤及び促進剤を別々に例えば薄いストック及び／又はヘッドボックスに投与する。別の好適な添加方法では、凝集剤及び促進剤を薄いストックに別々に投与するが、まず凝集剤を添加してから促進剤を加える。別の好適な添加方法では、促進剤をトレイの水（例えば、薄いストックへの添加の前のファンポンプの吸引サイド）に加え、凝集剤を薄いストックライン（stock line）に加える。さらに好適な添加方法では、促進剤を希釈ヘッドボックスの流れに加え、凝集剤を薄いストックラインに加える。付加的な好適な添加方法では、促進剤を濃いストック（例えば、スタッフィングボックス、機械の収納箱、又は混合箱）に加え、続いて凝集剤を薄いストックラインに加える。

10

## 【0044】

## [実施例]

上記は、以下の実施例を参照することにより理解することができ、これらの実施例は、具体例を目的とするものであり、本発明の範囲を限定することを意図するものではない。

## 【0045】

以下の実施例では、以下の組成物を使用した。それぞれの組成物は、代替的に、上記の組成物又は1又は様々な他の組成物を有する異成分から成る溶液の純粋溶液を含めることができるおとに留意されたい。凝集剤は、アクリルアミド-ジメチルアミノエチルアクリレートメチルクロリド第4級共重合体（CAS Reg. No. 69418-26-4; IL NapervilleのNalco Company（登録商標）から入手可能）の水溶性カチオンポリマー溶液であった。促進剤は、アクリルアミド-ジアリル-ジメチル-アンモニウムクロリド共重合体（CAS Reg. No. 26590-05-6; Nalco Company（登録商標）から入手可能）の水溶性カチオンポリマー溶液であった。微粒子は、コロイドシリカ（CAS Reg. No. 7631-86-9; Nalco Companyから入手可能）の水溶液であった。Percol（登録商標）47は、（Ciba Specialty Chemicalsから入手可能）は業務用であった。全ての実施例において、組成物の投与は1,000kg（すなわち、1トン）の乾燥した完成紙料をベースとした。

20

## 【実施例1】

## 【0046】

Mutek（BTG, Herrching, Germany）によって製造されたDynamic Filtration System model no. DFE-03を用いて、重力ドレン試験を実施した。排水測定の間、攪拌区画に1リットルの新聞印刷用紙のストックを装填し、表1のように様々な組成物を添加する間に約1,000rpmでせん断を与えた。ストックが25メッシュのスクリーンを通して60秒間排水され、排水後のろ過重量（グラム）を判定した。表2は、新聞印刷用紙の製紙用完成紙料の様々な微粒子一覧についての重力ドレンの結果を示す。

30

## [表1]

表 1

DFS-03 排水試験条件	
混合スピード	1,000 rpm
スクリーン	25メッシュ
せん断時間	30 秒
サンプルの大きさ	1,000 ml
排水時間	60 秒
投与の順序	
t = 0 秒	開始
t = 10 秒	凝固剤
t = 15 秒	微粒子又は促進剤 (後添加)
t = 20 秒	凝集剤又は凝集剤/促進剤 (予混合)
t = 25 秒	微粒子又は促進剤 (前添加)
t = 30 秒	排水
t = 60 秒	停止

10

[ 表 2 ]

20

表 2

投与の組成 (kg/トン)	添加方法	ろ過重量 (g)
凝集剤 (0.75) 促進剤 (1.0)	セパレート	240.2
Percol® 47 (0.25) ペントナイト(2.0)	セパレート	247.2
凝集剤 (0.75) 微粒子 (2.0)	前添加	235.2
微粒子 (2.0) 凝集剤 (0.75)	後添加	212.5
[凝集剤 (0.75) 及び 促進剤 (1.0) 予混合] 微粒子 (2.0)	前添加	306.6
微粒子 (2.0) [凝集剤 (0.75) 及び 促進剤 (1.0) 予混合]	後添加	257.2

30

40

## 【実施例 2】

## 【0047】

LWC (light weight coated) ストックについての排水条件を、新聞印刷用紙の製紙用完成紙料に対して表 3 に示すようにわずかに変更した。様々な微粒子一覧についてのろ過重量の結果を表 4 A 及び 4 B に示す。

[ 表 3 ]

表 3

DFS-03 排水試験条件	
混合スピード	800 rpm
スクリーン	25 メッシュ
せん断時間	30 秒
サンプルの大きさ	1,000 ml
排水時間	90 秒
投与の順序	
t = 0 秒	開始
t = 10 秒	凝固剤
t = 15 秒	微粒子又は促進剤 (後添加)
t = 20 秒	凝集剤又は凝集剤/促進剤 (予混合)
t = 25 秒	微粒子又は促進剤 (前添加)
t = 30 秒	排水
t = 120 秒	停止

10

[ 表 4 ]

20

表 4A

投与組成 (kg/トン)	添加方法	ろ過重量 (g)
凝集剤 (0.5)	セパレート	345.5
凝集剤 (0.5) 促進剤 (1.0)	予混合	359.9
凝集剤 (0.5) 微粒子 (5.0)	前添加	400.4
[凝集剤 (0.5) 及び 促進剤 (1.0) 予混合] 微粒子 (5.0)	前添加	465.6
凝集剤 (0.5) ペントナイト(2.0)	前添加	426.4

10

表 4B

投与組成 (kg/トン)	添加方法	ろ過重量 (g)
凝集剤 (0.5)	セパレート	334.6
凝集剤 (0.5) 促進剤 (1.0)	予混合	351.0
微粒子 (2.0) 凝集剤 (0.5)	後添加	336.4
微粒子 (2.0) [凝集剤 (0.5) 及び 促進剤 (1.0) 予混合]	後添加	370.8
[凝集剤 (0.5) 及び 促進剤 (1.0) 予混合] 微粒子 (2.0)	前添加	383.9

20

30

## 【実施例 3】

## 【0048】

参照することにより本書に盛り込まれている TAPPI Test Method T 261 cm-94 に記載された手順に従って、「Britt Jar」とも称される Dynamic Drainage Jar (DDJ) を用いた保水能力の比較を行った。その結果を、First Pass Retention (FPR) 及び First Pass Ash Retention (FPAR) として表す。装填材及び微粒子の保水能力の増加は、高い FPR 及び FPAR 値として示される。表 5 は試験条件を表し、表 6 は LWA 製紙用完成紙料の様々な微粒子の一覧についての結果を示す。

40

[表 5]

表 5

動的ドレンジャーテストの条件	
混合スピード	1000 rpm
スクリーン	125-P
試料の大きさ	500 ml
投与の順序	
t = 0 秒	開始
t = 10 秒	凝固剤
t = 15 秒	微粒子又は促進剤 (後添加)
t = 20 秒	凝集剤又は凝集剤/促進剤 (予混合)
t = 25 秒	微粒子又は促進剤 (前添加)
t = 30 秒	排水バルブを開放しろ過した液体を回収
t = 60 秒	ろ過した液体の回収の停止

10

[ 表 6 ]

表 6

20

投与の組成 (kg/トン)	添加方法	% FPR	% FPAR
凝集剤 (0.75) 促進剤 (1.0)	予混合	77.6	63.5
Percol® 47 (0.25) ペントナイト (2.0)	セパレート	72.68	52.5
凝集剤 (0.75) 微粒子 (2.0)	前添加	77.05	59.2
微粒子 (2.0) 凝集剤 (0.75)	後添加	74.34	58.7
[凝集剤 (0.75) 及び 促進剤 (1.0) 予混合] 微粒子 (2.0)	前添加	81.81	70.9
微粒子 (2.0) [凝集剤 (0.75) 及び 促進剤 (1.0) 予混合]	後添加	79.11	62.5

30

## 【 0 0 4 9 】

本発明の精神及び範囲から逸脱せずに、そしてその意図する利点を損なわずに、上記の発明に対して様々な変更及び修正を行うことができることに留意されたい。このため、このような変更及び修正は添付の特許請求の範囲によってカバーされることを意図している。

40

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2008/070968

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. D21H21/10 D21H17/45 D21H17/68

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)

D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 592 718 B1 (WONG SHING JANE B [US] ET AL) 15 July 2003 (2003-07-15) cited in the application column 1, line 13 - line 16 column 4, line 16 - line 35 column 5, line 63 - column 7, line 5 column 8, line 43 - column 9, line 3 column 9, line 43 - line 61 column 10, line 1 - line 50 column 13, line 10 - line 14 claims 1,9,10 ----- -/--	1-15



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 document 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.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 February 2009

Date of mailing of the international search report

06/02/2009

Name and mailing address of the ISA/

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beins, Ulrika



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2008/070968

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 605 674 B1 (WHIPPLE WESLEY L [US] ET AL) 12 August 2003 (2003-08-12) cited in the application column 1, line 53 - line 54 column 3, line 3 - line 5 column 6, line 33 - line 36 column 10, line 7 - line 16 column 11, line 48 - column 12, line 67 column 16, line 50 - line 55 -----	1-15
X	US 2006/084771 A1 (WONG SHING JANE B [US] ET AL) 20 April 2006 (2006-04-20) page 1, paragraph 1 page 1, paragraph 9 page 2, paragraph 23 page 3, paragraph 29 - paragraph 30 page 4, paragraph 44 - page 5, paragraph 72 -----	1, 4-9, 11-13
X	EP 0 760 406 A (NALCO CANADA INC [CA]) 5 March 1997 (1997-03-05) page 3, line 17 - page 4, line 27 -----	1-7, 10-15
X	US 2003/079848 A1 (AHLGREN JONNI [FI] ET AL) 1 May 2003 (2003-05-01) page 1, paragraph 2 - paragraph 3 page 2, paragraph 14 page 2, paragraph 19 page 2, paragraph 25 - paragraph 26 -----	1-6, 10-15
A	WO 00/42253 A (NALCO CHEMICAL CO [US]) 20 July 2000 (2000-07-20) the whole document -----	1-15
A	US 6 071 379 A (WONG SHING JANE B [US] ET AL) 6 June 2000 (2000-06-06) cited in the application the whole document -----	1-15

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2008/070968

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6592718	B1	15-07-2003	AT 391809 T BR 0212347 A CA 2458987 A1 EP 1425472 A1 ES 2305279 T3 MX PA04002174 A NO 20041410 A WO 03023139 A1	15-04-2008 27-07-2004 20-03-2003 09-06-2004 01-11-2008 20-04-2005 07-06-2004 20-03-2003
US 6605674	B1	12-08-2003	AR 030425 A1 AU 5128201 A BR 0110429 A CA 2406270 A1 CN 1426429 A EP 1297039 A1 JP 2004502802 T MX PA02010628 A NO 20025045 A NZ 522047 A RU 2243240 C2 TW 275600 B WO 0202662 A1 US 6753388 B1 ZA 200208420 A	20-08-2003 14-01-2002 04-02-2003 10-01-2002 25-06-2003 02-04-2003 29-01-2004 17-05-2004 16-12-2002 24-09-2004 27-12-2004 11-03-2007 10-01-2002 22-06-2004 17-10-2003
US 2006084771	A1	20-04-2006	AU 2005295505 A1 BR PI0518131 A CA 2583214 A1 CN 101198749 A EP 1802807 A2 JP 2008517102 T KR 20070114694 A WO 2006044735 A2	27-04-2006 28-10-2008 27-04-2006 11-06-2008 04-07-2007 22-05-2008 04-12-2007 27-04-2006
EP 0760406	A	05-03-1997	CA 2182559 A1	25-02-1997
US 2003079848	A1	01-05-2003	AT 331839 T AU 2374101 A CA 2393242 A1 DE 60029141 T2 EP 1266092 A1 ES 2267597 T3 FI 992598 A WO 0140577 A1	15-07-2006 12-06-2001 07-06-2001 11-01-2007 18-12-2002 16-03-2007 03-06-2001 07-06-2001
WO 0042253	A	20-07-2000	AU 766846 B2 AU 2320899 A BR 9908576 A CN 1289380 A DE 69924371 D1 DE 69924371 T2 DK 1082493 T3 EP 1082493 A1 NO 20003678 A	23-10-2003 01-08-2000 21-11-2000 28-03-2001 28-04-2005 15-09-2005 25-04-2005 14-03-2001 12-09-2000
US 6071379	A	06-06-2000	AU 3918297 A BR 9704862 A CA 2216242 A1	26-03-1998 19-01-1999 24-03-1998

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2008/070968

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6071379	A	DE 69737945 T2	06-12-2007
		EP 0831177 A2	25-03-1998
		ES 2290960 T3	16-02-2008
		ID 18321 A	26-03-1998
		NO 974381 A	25-03-1998
		US 6059930 A	09-05-2000

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, 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, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 カルドーソ, ハビエル エセ.

中華人民共和国 シャンハイ 201206, ピーユンロード 777, グリーンコート, ブロック 18, ユニット 502

Fターム(参考) 4L055 AG18 AG72 AG73 EA17 EA32 EA34 FA22 GA50