

(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2014-510847

(P2014-510847A)

(43) 公表日 平成26年5月1日(2014.5.1)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
DO6M 15/61	(2006.01)	DO6M 15/61		4 F 0 7 2
CO8J 5/24	(2006.01)	CO8J 5/24	CER	4 L 0 3 3
DO6M 101/06	(2006.01)	CO8J 5/24	CEZ	
		DO6M 101:06		

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2013-557826 (P2013-557826)	(71) 出願人	513226070 ナノペーパー, エルエルシー アメリカ合衆国, マサチューセッツ州 O 2 1 3 8, ケンブリッジ, 3 5 スピネッ リ プレイス
(86) (22) 出願日	平成24年3月7日 (2012.3.7)	(74) 代理人	100114775 弁理士 高岡 亮一
(85) 翻訳文提出日	平成25年9月9日 (2013.9.9)	(74) 代理人	100121511 弁理士 小田 直
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/028054	(74) 代理人	100191086 弁理士 高橋 香元
(87) 国際公開番号	W02012/122257	(72) 発明者	ジョギカルマス, ガンガダール アメリカ合衆国, マサチューセッツ州 O 2 1 4 0, ケンブリッジ, 5 7 クレイト ン ストリート
(87) 国際公開日	平成24年9月13日 (2012.9.13)		最終頁に続く
(31) 優先権主張番号	61/450, 407		
(32) 優先日	平成23年3月8日 (2011.3.8)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 高性能繊維製品

(57) 【要約】

本発明は、繊維ウェブをコーティングするための配合物および方法に関し、配合物は、繊維ウェブに堆積可能であり、水性連続相、および表面修飾剤を含む不連続内相を含むエマルジョンを含む。繊維ウェブは、ポリカチオンポリマーなどの前処理ポリマーによって前処理されている繊維の集団を含んでよい。繊維ウェブは、セルロース繊維、または2つの異種繊維集団を含有してよい。表面修飾剤は、エマルジョンの水性連続相の蒸発に続いて繊維ウェブの繊維にコーティングポリマーを形成するポリマー系を含有してよい。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

繊維ウェブをコーティングするための配合物であって：

繊維ウェブに堆積可能であり、水性連続相、および表面修飾剤を含む不連続内相を含むエマルジョンを含む配合物。

【請求項 2】

繊維ウェブが、前処理ポリマーによって前処理されている繊維の集団を含む、請求項 1 に記載の配合物。

【請求項 3】

前処理ポリマーが、ポリカチオンである、請求項 2 に記載の配合物。

10

【請求項 4】

繊維ウェブが、セルロース繊維を含む、請求項 1 に記載の配合物。

【請求項 5】

繊維ウェブが、2つの異種繊維集団を含む、請求項 1 に記載の配合物。

【請求項 6】

表面修飾剤が、エマルジョンの水性連続相の蒸発に続いて繊維ウェブの繊維にコーティングポリマーを形成するポリマー系を含む、請求項 1 に記載の配合物。

【請求項 7】

表面修飾剤が、添加剤をさらに含む、請求項 6 に記載の配合物。

【請求項 8】

添加剤が、繊維ウェブに、耐火性、難燃性、潤滑性、疎水性、および可塑性からなる群から選択される特性を付与する、請求項 7 に記載の配合物。

20

【請求項 9】

ポリマー系が、コーティングポリマーを架橋する架橋剤をさらに含む、請求項 6 に記載の配合物。

【請求項 10】

ポリマー系が、ポリマー前駆体を含む、請求項 6 に記載の配合物。

【請求項 11】

前処理ポリマーが、コーティングポリマーに対する親和性を有する、請求項 2 に記載の配合物。

30

【請求項 12】

繊維ウェブにおける繊維の表面を修飾するための方法であって：

繊維ウェブに配置可能である複数の繊維を与える工程と、

複数の繊維を、連続水相、および表面修飾剤を含む不連続相を含むエマルジョンによってコーティングする工程において、表面修飾剤が、繊維表面にポリマーを堆積可能であるポリマー系を含む工程と、

複数の繊維を配置して、繊維をコーティングする工程の前、間および後に繊維ウェブを形成する工程と、

エマルジョンの連続水相を蒸発させる工程と、

不連続相を合体させて、複数の繊維の繊維表面に堆積した一様なコーティングを形成する工程と、

40

ポリマー系を連結させて複数の繊維の繊維表面にポリマーを堆積させ、これにより繊維表面を修飾する工程と

を含む方法。

【請求項 13】

ポリマー系が、ポリマー前駆体を含み、ポリマー系を連結させる工程が、ポリマー前駆体を活性化させて、繊維表面に堆積されるポリマーを形成することを含む、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

表面修飾剤が、繊維表面においてポリマーと相互作用する添加剤をさらに含む、請求項

50

1 2 に記載の方法。

【請求項 1 5】

繊維表面においてポリマーを架橋する工程をさらに含む、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 6】

複数の繊維を与える工程の前に実施される、複数の繊維のいくつかまたは全部を前処理する最初の工程をさらに含む、請求項 1 2 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本出願は、2011年3月8日に提出された米国仮出願第61/450,407号の利益を主張する。上記出願の全教示は、参照により本明細書に組み込まれる。

【0 0 0 2】

本出願は、概して高性能繊維製品に関する。

【背景技術】

【0 0 0 3】

濾過用途では、用いられている媒体が製品の動作条件下に耐久性および寸法安定性を有することが必要とされる。高性能用途では、濾過媒体は、極端な条件、例えば、高温、油もしくは他の溶媒との接触、または高圧下での油もしくは水への暴露に遭遇する可能性がある。例えば吸気フィルタ、インライン流体フィルタ、エンジンオイルフィルタなどの厳しい用途に用いられる濾過媒体の大部分は、セルロースと合成繊維とを併用して作られた不織布製品である。かかる複合体は、安価なセルロース繊維を強い合成繊維と共に利用して、所望の機能を付与する。所望の機能として、不織布製品の湿潤または乾燥強度、耐久性、寸法均一性および安定性、ならびに一貫して設計された厚さ、繊維、および孔径のような特性が挙げられる。かかる機能は、他の高性能繊維製品においても望ましい。

【0 0 0 4】

天然および合成繊維を含む不織布複合体は、従来の製紙プロセスによってコスト効率的に形成され得る。しかし、従来の製紙によって天然-合成複合体を形成するときには、性能の制約が導入され得る。従来の製紙の際にセルロース繊維に添加される合成繊維は、ヘッドボックスにおいて束になる可能性があり、耐久性のあるウェブを製造するのに必要とされる密な混合および繊維繊維付着を妨げる。また、2つの繊維集団（すなわち、天然および合成）の異なる表面エネルギーが、これらの互いへの付着を防ぐ可能性がある。そのため、繊維複合体における天然および合成繊維の典型的な組み合わせは、濾過において不完全に機能する可能性がある。

【0 0 0 5】

フィルタ用途に用いられ得るような高性能不織布製品の強度および溶媒耐性を向上させるために、これらの媒体を湿潤ウェブ乾燥の際に硬化することが可能である合成ポリマー溶液に含浸させて、さらなる強度および溶媒耐性を与えることができる。フェノール-ホルムアルデヒド樹脂などの熱硬化性の高温ポリマーは、現在用いられている含浸樹脂のかかる一例である。含浸に用いられる多くのポリマー樹脂系は水溶性でないため、これらによる繊維のコーティングを可能にするには有機溶媒が必要である。これらの含浸プロセスもまた、繊維に堆積されるポリマーコーティングの厚さの制御が不完全であるため、孔サイジングにおいて変動および不正確さをもたらす。さらに、ポリマー樹脂を堆積させるのに用いられる溶媒系は、典型的には可燃性であり、健康に有害であり、コストがかかり、特殊な廃棄を必要とする。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 6】

そのため、当該分野において、従来の製紙技術を用いて繊維ウェブから作られる、強く熱および油に耐性のある高性能製品に対する必要性が存在する。かかる製品は、例えば、濾過媒体において有用であり得る。また、不織布繊維製品に適合可能なコーティング

プロセスであって、該製品に望ましい特性、例えば、耐火性、一貫した孔径および安定な寸法性を付与するものに対する必要性も存在する。かかるコーティングプロセスは、水性系を望ましくは含み、その結果、溶媒ベースの系の有害な特徴が回避される。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本明細書では、実施形態において、繊維ウェブをコーティングするための配合物であって、繊維ウェブに堆積可能であり、水性連続相、および表面修飾剤を含む不連続内相を含むエマルジョンを含む配合物が開示される。実施形態において、繊維ウェブは、前処理ポリマーによって前処理されている繊維の集団を含む。前処理ポリマーは、ポリカチオンであり得る。実施形態において、繊維ウェブは、セルロース繊維を含む。実施形態において、繊維ウェブは、2つの異種繊維集団を含む。実施形態において、表面修飾剤は、エマルジョンの水性連続相の蒸発に続いて繊維ウェブの繊維にコーティングポリマーを形成するポリマー系を含む。表面修飾剤は、添加剤をさらに含み得る。添加剤は、繊維ウェブに、耐火性、難燃性、潤滑性、疎水性、および可塑性などの特性を付与することができる。実施形態において、ポリマー系は、ポリマー前駆体を含む。実施形態において、表面修飾剤は、コーティングポリマーを架橋する架橋剤を含む。実施形態において、前処理ポリマーは、コーティングポリマーに対する親和性を有する。

10

【0008】

さらに、本明細書では、実施形態において、繊維ウェブにおける繊維の表面を修飾するための方法であって：繊維ウェブに配置可能である複数の繊維を与える工程と、複数の繊維を、連続水相、および表面修飾剤を含む不連続相を含むエマルジョンによってコーティングする工程において、表面修飾剤が、繊維表面にポリマーを堆積可能であるポリマー系を含む工程と、複数の繊維を配置して、繊維をコーティングする工程の前、間および後に繊維ウェブを形成する工程と、エマルジョンの連続水相を蒸発させる工程と、不連続相を合体させて、複数の繊維の繊維表面に堆積した一様なコーティングを形成する工程と、ポリマー系を連結させて複数の繊維の繊維表面にポリマーを堆積させ、これにより繊維表面を修飾する工程とを含む方法が開示される。実施形態において、ポリマー系は、ポリマー前駆体を含み、ポリマー系を連結させる工程は、ポリマー前駆体を活性化させて、繊維表面に堆積されるポリマーを形成することを含む。実施形態において、表面修飾剤は、繊維表面においてポリマーと相互作用する添加剤をさらに含む。実施形態において、該方法は、繊維表面においてポリマーを架橋する工程をさらに含む。実施形態において、該方法は、複数の繊維を与える工程の前に実施される、複数の繊維のいくつかまたは全部を前処理する最初の工程をさらに含む。

20

30

【発明を実施するための形態】

【0009】

本明細書では、実施形態において、水性の水中油エマルジョンの使用に基づいて繊維を表面修飾し、繊維構造体または繊維ウェブに表面修飾剤を堆積するためのシステムおよび方法が開示される。本明細書において用いられるとき、用語「繊維構造体」または「繊維ウェブ」は、互いのある個々の繊維またはフィラメントの任意の配置を称する。いくつかの実施形態において、繊維構造体またはウェブは、不織布の特徴を有する。いくつかの実施形態において、繊維またはフィラメントは、無秩序なパターン（例えば、その組織が認識できるパターンを殆ど有さない実質的にランダムな形成体または構造体）を形成する。製紙技術および不織布材料を作るための他の技術を含めた、繊維構造体を製作するためのいくつかの技術が当該分野において公知である。

40

【0010】

本明細書において用いられるとき、用語「繊維」は、天然であっても合成であっても、大きなアスペクト比（例えば、断面寸法（例えば、直径）よりもはるかに長い寸法長さ）を保有する任意のフィラメント体を称することができる。例えば、実施形態において、繊維のアスペクト比は、約10、20、30、50、または100超であり得る。用語「繊維」は、より太い繊維および微細繊維を含む。微細繊維は、いくつかの実施形態において

50

、100ミクロン以下の小さい断面幅（すなわち、直径）を有することによって識別される。実施形態において、微細繊維は、0.5から50ミクロンの間の平均断面幅を有してよい。他の実施形態において、微細繊維は、4から40ミクロンの間の平均断面幅を有してよい。実施形態において、微細繊維は、30ミクロン未満の平均断面幅を有してよい。微細繊維のサイズは、デニール単位で特徴付けることもできる。いくつかの実施形態において、微細繊維は、平均で、約10デニール、約5デニール、約2デニール、または約1デニール未満である。微細繊維よりも太い繊維は、「太繊維」と呼ばれ得る。本明細書において用いられるとき、用語「太繊維」は、微細繊維よりも長いおよび/または幅広い（すなわち、より長い断面長を有する）任意の合成または天然繊維を称する。いくつかの実施形態において、太繊維は、微細繊維と共に用いられるとき、3～50ミクロン、7～70ミクロン、または150～600ミクロンの断面長（例えば、直径）を有する。太繊維の一例として、典型的な木材パルプ配合物に関連するセルロース繊維がある。いくつかの実施形態において、微細繊維対太繊維の平均断面寸法（例えば、直径）の比は、約5、10、20、50、100、500、1000、5000、または10000超であり得る。繊維は、複数のフィブリル（すなわち、フィブリル化繊維）を有し得、潜在的に分離され得る。フィブリル化繊維は、繊維加工の間に繊維から製造することができ、このとき、前駆体繊維が摩耗し、あるいは機械的に疲労する。例えば、プロセス（例えば、製紙）は、セルロースパルプの内部および外部フィブリル化を増大することができる。非フィブリル化繊維は、約100ミクロン超の断面幅を有することがあるが、フィブリル化繊維は、約100ミクロン未満の断面幅を有する部分を含み得る。フィブリルは、例えば、約1nmから1μmの間、または約50nmから約500nmの間の平均断面幅を示すナノ繊維構造体を有することができる。いくつかの実施形態において、微細繊維は、ナノ繊維として具現化され、微細繊維のフィブリルから生じ得る。

10

20

30

40

50

【0011】

用語「繊維」は、合成繊維または天然繊維を称することができる。本明細書において用いられるとき、用語「合成繊維」は、全体または部分的に製造されている繊維または微細繊維を含む。合成繊維は、化学繊維を含み、ここでは、天然の前駆体材料が修飾されて繊維を形成している。例えば、セルロース（天然材料に由来する）は、レーヨンまたはリヨセルなどの化学繊維に形成され得る。セルロースはまた、修飾されてセルロースアセテート繊維を製造することもできる。これらの化学繊維は、合成繊維の例である。合成繊維は、無機または有機の合成材料から形成され得る。本明細書において用いられるとき、用語「天然繊維」は、人工的な修飾を行わずに天然源に由来する繊維または微細繊維を称する。天然繊維は、植物由来の繊維、動物由来の繊維および鉱物由来の繊維を含む。植物由来の繊維は、主にセルロース、例えば、綿、ジュート、亜麻、大麻、サイザル、ラミーなどであり得る。植物由来の繊維として、綿またはカボックなどの種子または果皮に由来する繊維を挙げることができる。植物由来の繊維として、サイザルおよびリュウゼツランなどの葉に由来する繊維を挙げることができる。植物由来の繊維として、亜麻、ジュート、ケナフ、大麻、ラミー、ラタン、ダイズ繊維、つる植物の繊維、ジュート、ケナフ、工業用大麻、ラミー、ラタン、ダイズ繊維、およびバナナ繊維などの草木の幹を包囲する皮または師部に由来する繊維を挙げることができる。植物由来の繊維として、ココナッツ繊維などの草木の果実に由来する繊維を挙げることができる。植物由来の繊維として、小麦、米、大麦、竹、および草などの草木の茎に由来する繊維を挙げることができる。植物由来の繊維として、木繊維を挙げることができる。動物由来の繊維は、タンパク質、例えば、ウール、シルク、モヘアなどを典型的には含む。動物由来の繊維は、獣毛、例えば、羊の毛、山羊の毛、アルパカの毛、馬の毛などに由来することができる。動物由来の繊維は、動物の体の部分、例えば、腸線、腱などに由来することができる。動物由来の繊維は、蚕繭に由来するシルクなどの昆虫またはその繭の乾燥した唾液または他の排泄物から収集することができる。動物由来の繊維は、鳥の羽根に由来することができる。鉱物由来の天然繊維は、鉱物から得られる。鉱物由来の繊維は、アスベストに由来することができる。鉱物由来の繊維は、例えば、グラスウール繊維、石英ファイバ、酸化アルミニウム、炭化ケイ

素、炭化ホウ素などのガラスまたはセラミック繊維であり得る。

【0012】

実施形態において、本明細書に開示されている繊維のための表面修飾剤は、ポリマーまたはポリマー前駆体（例えば、モノマー、コモノマー、オリゴマーなど）およびこれらの混合物を含む。用語「ポリマー系」は、繊維ウェブにおける繊維をポリマーコーティングによってコーティングするのに用いられ得る、ポリマー、ポリマー前駆体またはこれらの混合物を称する。実施形態において、ポリマー系は、エマルジョンの内相に保持され得る。本明細書において用いられるとき、用語「エマルジョン」は、2種の非混和性液体から構成される不均一系を称し、液体の一方が、他方の液体に滴の形態で密に分散されている。エマルジョンマトリックスは、エマルジョンの外相または連続相と呼ばれ、分散された小さな滴から構成されている相は、内相または不連続相と呼ばれる。エマルジョンは、乳化剤または無乳化剤と呼ばれる表面活性剤の存在によって安定化または脱安定化され得る。例として、乳化剤は、分散相における滴の周囲に界面膜を形成して、乳化された滴の合体を妨げるバリアを作り出すことができる。エマルジョンが脱安定化されると、滴は合体して、より大きなサイズになる傾向があり、相を重力沈降によって分離させる。反対に、安定なエマルジョンでは、2種の成分が混合された状態である。本明細書に記載のように、エマルジョンの水性連続相は、繊維をコーティングするための表面修飾剤、（例えば、ポリマー系（モノマー、コモノマー、オリゴマー、ポリマーなど、および開始剤（フリーラジカル、イオンなど））を有する不連続相を支持する。不連続油相は、種々の他の表面修飾剤、例えば可塑剤（例えば、ポリオール）、難燃剤（例えば、臭素化またはリン酸塩分子）、架橋剤（二官能性または多官能性）などを含有することができる。

10

20

【0013】

実施形態において、例えば、ポリマー系は、形成される繊維ウェブに有利な特性を与えるコーティングを繊維表面に堆積させることができる。例えば、反応性モノマー/開始剤またはモノマー/架橋剤またはオリゴマー/架橋剤またはポリマー/架橋剤を含むポリマー系は、適切な表面活性剤/乳化剤を用いて水中で乳化され得る。エマルジョンに含有されている表面修飾剤は、ポリマー系以外の他の材料、すなわち、ポリマー系と協働してあるいは繊維と相互作用して望ましい特性を付与する添加剤を含み得る。例えば、エマルジョンは、主たる種としてモノマーおよびコモノマーを含むポリマー系、続いて、疎水性、難燃性などの種々の仕上げをウェブに付与することができる種々の添加剤と混合された硬化剤または架橋剤を含有することができる。これらの構成要素は、全て、少量の表面活性剤と混合されて、高振とう下に水に添加される。得られた安定なエマルジョンは、ポリマー系および他の添加剤を含んでおり、次いで繊維ウェブに適用される。

30

【0014】

エマルジョンは、ウェブに適用された後、繊維を比較的均一にコーティングする。ウェブが乾燥器によって処理されるとき、剪断と熱との組み合わせによってエマルジョンの水相を蒸発させ、油相の残滴を残す。これらの同じ力によって、経時的に滴を合体させる。滴が合体するとき、ポリマー系は連結されることとなる。ポリマー系は、連結されるとき、繊維ウェブの繊維をコーティングする完全なコーティングポリマーを提供する。ポリマー系の連結は、エマルジョン滴に既に含有されている完全なコーティングポリマーを繊維表面に単に堆積させることを含んでいてよい。ポリマー系の連結は、ポリマー前駆体から重合を開始および伝搬することを含んでよく、その結果、コーティングポリマーが繊維表面に形成される。

40

【0015】

液相内のポリマー系が乾燥ユニットの高温による影響を受けるとき、ポリマー系は硬化して、コーティングポリマーを形成し、油相滴に存在する添加剤（例えば潤滑剤、難燃剤、疎水化剤など）を組み込む。その結果、コーティングポリマーおよび添加剤を含む硬化ポリマー系がウェブ繊維に連続適用される。硬化は、乾燥プロセスの間に完了し、滴に存在する全ての添加剤にコーティングが組み込まれる。

【0016】

50

ある実施形態において、対象の繊維を、例えば、表面修飾剤の適用の前に前処理することができ、その結果、該繊維が正電荷を帯びる。前処理は、例えば、ポリカチオンによって行われ得る。本明細書において用いられるとき、用語「ポリカチオン」は、正電荷を有する任意のポリマー（例えば、コポリマー）、例えばポリアミンを含んでいてよい。本明細書において用いられるとき、用語「ポリアミン」は、アミン（第4級、第3級、第2級、または第1級）を含有する少なくとも一部の繰り返し単位を有する任意のポリマーまたはコポリマーを含んでいてよい。実施形態において、ポリアミンは、第1級アミンの反応性に起因して第1級アミンを有するいくつかの繰り返し単位を望ましくは含有していてよい。ポリマー（例えば、ポリカチオン）は、本明細書において用いられるとき、1,000から最大で10,000,000の範囲であり得る平均分子量を有することができるが、10,000~500,000の間であることが好ましい。

10

【0017】

実施形態において、前処理として有用なポリアミンは、キトサンまたはポリエチレンイミンを含むポリマーであってよい。実施形態において、キトサンポリマーは、高分子量のキトサン、すなわち、1%酢酸溶液中にあるとき少なくとも800cpの粘度を有するキトサンのある一定の部分を含んでいてよい。実施形態において、高分子量のキトサンの量は、10%超、20%超、または30%超であってよい。当業者は、ある一定のポリマー、例えば、キトサンでは、かかる構造が分子量よりもむしろ粘度によって定義されるため、正確な分子量が得られなくてもよいことを認識するであろう。

20

【0018】

前処理の例として、ポリカチオン、例えばポリアミン、またはいくつかの他の結合剤もしくは湿潤強度成分が、スラリーに分散した繊維の混合物に直接添加され得る。ポリカチオンは、共有結合によって、または静電、水素結合、もしくは疎水性相互作用によって繊維に付着され得、あるいは、例えば、繊維表面上に自然に自己組織化することができ、あるいは、表面上に沈殿することができる。キトサンは、例えば、繊維表面上に沈殿してよい。キトサンは、酸性溶液にのみ可溶性であるため、キトサンが繊維ウェブを形成する繊維上に沈殿するまで塩基をポリアミン-繊維/微細繊維分散液に添加することによって、繊維または微細繊維上に沈殿され得る。

【0019】

実施形態において、表面修飾エマルジョンへの暴露前に繊維の機能化を与える前処理は、特定の性質を有するカチオン性剤によって実施され得る。例えば、セルロースおよび合成繊維の表面化学は、選択されたポリマーを繊維表面に付着させて、より親水性または疎水性にすること（例えば、キトサンアナログ）によって変化し得る。濾過膜、および低タンパク質結合が必要である他の用途（例えば、生物学的用途および医療用途）では、合成および天然繊維は、例えば、PEG様部位を含有するポリマー（ジェファーミン、プルロニック、テクトニック、キトサンアナログなど）を用いたさらなる表面修飾を有することができる。

30

【0020】

繊維ウェブは、ポリカチオンによる繊維の機能化に続いて、アニオン性界面活性剤によって安定化された表面修飾剤（すなわち、ポリマー系および任意の望ましい添加剤）を保持するエマルジョンによって含浸され得る。当業者に知られているアニオン性界面活性剤、例えば、ラウレス硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウロイルサルコシンナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ミレス硫酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム、パレス硫酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウムなどの界面活性剤が用いられ得る。エマルジョン滴と繊維との間の静電引力は、繊維にエマルジョンが均一に堆積することを可能にし、ウェブの均一なコーティングを保証する。繊維長に沿って流れるエマルジョン滴は、ポリマー系の堆積を生じさせ、次いで、剪断と乾燥プロセスとの組み合わせに起因する乾燥の際に薄くて均一なコーティングを形成する。

40

【0021】

実施形態において、エマルジョン滴に含有されている架橋剤は、乾燥の間に、または熱

50

硬化期の間に活性化され得る。架橋は、繊維ウェブから製造されたシートの寸法安定性の維持に役立ち、また、さらなる耐久性を繊維ウェブに与えながらも一貫した不変サイズの孔寸法の維持にも役立つため、有利である。例えば、アクリレートモノマーを含むポリマー系は、CN 975六官能性ウレタンアクリレート (Sartomer LLC、Ext on PA) などの多官能性モノマーを含み、高い架橋密度およびこれによる摩耗耐性をコーティングに与えることができる。

【0022】

実施形態において、エマルジョン滴剤中のポリマー系 (例えば、モノマー/架橋剤系) は、繊維ウェブに種々の機能性を与えるように設計され得、かかる機能性は、ポリマー系自体の架橋挙動または特徴に由来している。例として、多官能性モノマーがポリマー系から選ばれてよく、その結果、得られるコーティングは硬く、溶媒およびスクラッチ耐性であり、高温環境に適合される。高温耐性を必要とする用途において、かかる反応性芳香族化合物は、繊維ウェブ内に組み込まれ得る。かかる共鳴安定化芳香族構造体 (例えば、芳香族アクリレート、例えばCN 2601 (Sartomer LLC、Ext on PA)) は、高温安定性および溶媒耐性を与える。別の実施形態において、コーティングの柔軟性が必要とされるときには、反応性ポリオールは、コーティングされた繊維ウェブに可撓性を与えるのに用いられ得る。別の実施形態において、臭素化芳香族アクリレート (Sartomer LLC、Ext on PA) は、水性エマルジョンに懸濁されたポリマー系におけるアクリレートモノマーと共にモノマーとして用いられ、一工程で高温耐性および難燃性の両方を付与することができる。実施形態において、有利な特性 (例えば、高温耐性および/または難燃性) を付与する共鳴安定化芳香族構造体は、架橋ネットワーク内に組み込まれ得る。他の実施形態において、かかる構造体は、例えばフリーラジカル開始により主要モノマーと共に重合が開始された、硬化したポリマー自体に組み込まれ得る。

【0023】

ある実施形態において、エマルジョンの内相は、ポリマー系自体によって付与される特性の他にさらなる望ましい特性をもたらす他の添加剤を含有し得る。例えば、エマルジョン滴は、硬化したコーティング層内に組み込まれ得る添加剤としての難燃剤を含有することができる。別の例として、エマルジョン滴は、標的の有機体を殺生するための殺生剤を含有して、該有機体を濾過される溶液から除去することができ、または微生物が繊維において成長し得る設定においてフィルタの寿命を保つことができる。

【0024】

水性エマルジョン中に保持されたポリマー系は、特に、繊維ウェブに疎水性が望まれるとき、反応性シリコンを含むことができる。例えば、ポリマー系は、過酸化物硬化または白金硬化されたシリコンモノマーまたはオリゴマーを含み得る。

実施例

【0025】

材料

- ・ヘキサメチレンテトラミン、Aldrich、USA
- ・D.E.N. 439エポキシノボラック樹脂 (フェノール、ホルムアルデヒドグリシジルエーテルポリマー)、Dow Chemicals、Midland、MI、USA
- ・ラウリル硫酸ナトリウム、Spectrum Chemicals、NJ、USA
- ・ポリ (プロピレングリコール) ジグリシジルエーテル (Mn = 640)、Aldrich、USA
- ・キトサンcg110、Primex、Siglufjodur、Iceland
- ・ポリ (ジアリルジメチルアンモニウムクロリド) 水中20重量%、MW400, 000 ~ 500, 000、Aldrich
- ・Arofen 8426 - ME - 63樹脂、メタノール/エタノール中のフェノール性
- ・ホルムアルデヒド樹脂、Ashland Chemicals、Covington、KY、USA

10

20

30

40

50

【0026】

実施例1：ポリDADMACによる繊維ウェブのカチオン官能化

セルロース繊維を含む繊維ウェブを、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド（ポリDADMAC）の希釈溶液によって機能化することができる。セルロース繊維の本質的なイオン性質は、ポリDADMACにおける第4級アミン基と容易に複合体化して、恒久的にカチオン性の繊維ウェブを得ることができる。

【0027】

実施例2：カチオン変性セルロース繊維を含む紙の作製

一枚の紙（650 g/m²）を、0.1%キトサン酸性水溶液（pH4）を含有する溶液に浸漬した。紙を溶液で完全に飽和させたら、pHをモニタリングしてpH8まで上昇させながら0.1M NaOHをゆっくり滴下した。これにより、キトサンは、溶液において沈殿し、セルロース紙に結合することができた。次いで紙を溶液から除去し、吸収性の下塗りシート間に置き、スチールハンドローラを用いて押し、過剰の水を除去し、次いでスピード乾燥器において110で乾燥した。

10

【0028】

実施例3：反応性ポリマー（ポリマー系）を含有するエマルジョンの調製

フェノール-ホルムアルデヒド樹脂反応性メタノール/エタノール溶液（Arofen e 8426-ME-63樹脂）を含浸溶液として用いた。この溶液に、溶液が濁るまで10%の濃度のラウリル硫酸ナトリウム水溶液を振とう下に添加した。得られた濁った溶液を水中10%の稠度までさらに希釈し、フェノールホルムアルデヒド溶液の水エマルジョンを調製した。反応性ポリマー樹脂を含有するエマルジョン滴はここで安定化し、アニオン性界面活性剤により、水エマルジョン中でアニオン性電荷を備えた。

20

【0029】

実施例4：エポキシ変性フェノール性樹脂を用いた反応性エマルジョンの調製

エポキシノボラックフェノールホルムアルデヒド樹脂（D.E.N.439エポキシノボラック樹脂）を10重量%でメタノールに溶解させた。この溶液に架橋剤ヘキサメチレンテトラミンを樹脂の3重量%で添加した。この混合物に、濁った安定な懸濁液が観察されるまで、振とう下に10%ラウリル硫酸ナトリウム溶液を添加した。このエマルジョンを水によって1%溶液までさらに希釈した。得られたエマルジョンを含浸溶液として用いた。反応性ポリマー樹脂を含有するエマルジョン滴はここで安定化し、アニオン性界面活性剤により、水エマルジョン中でアニオン性電荷を備えた。

30

【0030】

実施例5：可塑性架橋剤を用いた反応性エマルジョンの調製

エポキシノボラックフェノールホルムアルデヒド樹脂（D.E.N.439エポキシノボラック樹脂）を10重量%でメタノールに溶解させた。この溶液に架橋剤ヘキサメチレンテトラミンを樹脂の3重量%で添加した。この溶液に、樹脂の10重量%だけ、可塑剤としてポリ（プロピレングリコール）ジグリシジルエーテルを添加した。得られた透明な溶液を、濁っているが安定なエマルジョンが得られるまで10%ラウリル硫酸ナトリウム溶液を振とう下に添加することによって、乳化させた。反応性ポリマー樹脂を含有するエマルジョン滴はここで安定化し、アニオン性界面活性剤により、水エマルジョン中でアニオン性電荷を与えた。

40

【0031】

実施例6：反応性溶液を用いた紙の含浸

実施例3、4および5において調製した含浸溶液およびエマルジョンを用いて紙/フェノール複合体を調製した。各実験について、実施例2によって作製したカチオン変性された紙の片をアニオン変性された反応性エマルジョンを含有するビーカー中に浸漬し、スチールハンドローラを用いて押し、過剰のエマルジョンを除去し、160で120秒間硬化して完全に硬化した複合体を得た。実施例3および4において記載した反応性エマルジョンは、剛性で強い複合体を与えた。実施例5において記載したエマルジョンは、架橋マトリックスに組み込まれたポリ（プロピレングリコール）ジグリシジルエーテルの可塑性

50

作用によって、強いが易曲性の複合体を生じさせた。

【0032】

実施例7：アミン - 反応性シリコンエマルジョンを用いた、繊維ウェブの含浸

アミン官能化繊維ウェブ（例えば、実施例1または2によって作製）を、乳化されたエポキシ化シリコンポリマーによって含浸することができる。例として、二官能性または多官能性両方のSilmer EP C50、Silmer EPC C50、Silmer EP J10、Silmer EP Di-50、Silmer EP Di-100、Silmer EPC Di-50のエポキシ化シリコン（SilTech Corp、Ontario、CA）を、ラウリル硫酸などのアニオン性界面活性剤によって乳化させて含浸溶液を作り出すことができる。次いで、繊維ウェブを、これらのシリコンを含有する槽に浸漬することができる。シリコン含有ウェブを乾燥により硬化して、アミンとエポキシとの間の架橋反応を開始および完了させ、結果として、吸水に耐える極めて等角のナノコーティングを生じさせることができる。

10

【0033】

実施例8：反応性アクリレートエマルジョンを用いた、繊維ウェブの含浸

繊維ウェブを、フリーラジカル開始剤、例えばアゾイソブチロニトリル、または過酸化物、例えば過酸化ベンゾイルと混合させた、乳化したアクリレート末端シリコンポリマーに含浸することができる。アクリレート官能化シリコン、例えばSilmer ACR D208、Silmer ACR D2、Silmer ACR Di-10、Silmer ACR Di-50、Silmer ACR Di-1508（SilTech Corp、Ontario、CA）を、ラウリル硫酸などのアニオン性界面活性剤およびフリーラジカル開始剤、例えば過酸化物開始剤Photostab 100によって乳化させて含浸溶液を作り出すことができる。次いで、繊維ウェブを、反応性シリコンを含有する槽に浸漬し、続いてウェブの乾燥温度（ $> 170^{\circ}\text{C}$ ）にて乾燥して、アクリレート基間の架橋反応を完了させることができる。代替的には、ウェブコーティングをUV照射源に暴露することによって硬化することができる。

20

【0034】

実施例9：難燃剤による繊維ウェブの含浸

リン系難燃剤、例えばリン酸エステル、ホスホニウム誘導体およびホスホネートを、ポリマー系を含有する水性ベースのエマルジョンに添加することができる。これらの剤をポリマー系によって形成された構造体に物理的に捕捉することにより、難燃性を付与することができる。例えば、リン酸エステル、例えばリン酸トリエチルもしくはトリオクチル、またはリン酸トリフェニルを用いることができる。難燃剤の用量レベルは、通常、エマルジョン中の固体百部当たり数部である。

30

【0035】

実施例10：高架橋密度

SR9008（Sartomer USA、Exton PA）（三官能性アクリレートエステル）を用いて、高い架橋密度および高い寸法安定性をコーティングに与えることができる。典型的な組成物において、25%SR9008をEB767ポリウレタンアクリレートコーティング樹脂（UCB Chemical Corp、Smyrna GA）および適切な開始剤系と混合して、高い架橋密度を有することが可能であるアクリレートエマルジョンを作り出すことができる。SR9008の含量を変更して、得られるコーティングの架橋密度を改変することができる。

40

【0036】

実施例11：可塑剤の添加

SR344（Sartomer USA、Exton PA）（ポリエチレンオキサイドアクリレート反応性可塑剤）をEB767ポリウレタンアクリレートコーティング樹脂（UCB Chemical Corp、Smyrna GA）および適切な開始剤系と混合して、柔軟性を必要とする用途のための非常に可撓性のコーティングを作り出すことができる。

50

等価物

【 0 0 3 7 】

本明細書において記載のように、実施形態は、本明細書に開示されている、および以下に提供する例にさらに開示されている系および方法の原理、構造、機能、製造および/または使用の全体の理解を提供する。当業者は、本明細書に具体的に記載されている材料および方法が非限定的な実施形態であることを認識するであろう。1つの実施形態と併せて示されまたは記載されている特徴は、他の実施形態の特徴と組み合わせられてよい。かかる変形および変更は、本発明の範囲内に含まれることが意図される。なお、当業者は、上記の実施形態に基づいて本発明のさらなる特徴および利点を認識するであろう。したがって、本発明は、特定の示され記載されていることによって限定されるべきではなく、むしろ、特許請求の範囲によって範囲が定められるべきである。本明細書に列挙した全ての公開公報および参照文献は、その全体が参照により本明細書に明確に組み込まれる。語句「1つの(a)」および「1つの(an)」は、句「1以上の」によって置き換えることができる。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 12/28054

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - B01D 37/00; B01D 39/02; B29C 67/20 (2012.01) USPC - 210/767; 156/308.2 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) USPC: 210/767; 156/308.2 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 practicable, search terms used) PubWEST(USPT,PGPB,EPAB,JPAB); Google Web; Google Patents Search Terms: fibrous, web, aqueous, emulsion, coating, polymer, crosslinking, continuous, phase, polycation, pretreated		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X — Y	US 2,855,374 A (Herrmann et al.) 07 October 1958 (07.10.1958) col 3, ln 5 to col 4, ln 3; col 4, ln 45-54; col 6, ln 37-43; col 7, ln 28-35	1, 6-10 2-5, 11
Y	US 2002/0152630 A1 (Lindsay et al.) 24 October 2002 (24.10.2002) para [0017]; [0060]; [0107]-[0109]; [0121]-[0122]	2-5, 11
A	US 2010/0291169 A1 (Toreki et al.) 18 November 2010 (18.11.2010) entire document	1-11
A	US 3,878,019 A (Chapman et al.) 15 April 1975 (15.04.1975) entire document	1-11
A	US 4,481,250 A (Cook et al.) 06 November 1984 (06.11.1984) entire document	1-11
A	WO 2011/019811 A1 (Jogikalmath et al.) 17 February 2011 (17.02.2011) entire document	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>		
* 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 08 August 2012 (08.08.2012)		Date of mailing of the international search report 31 AUG 2012
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 12/28054

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of 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. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
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:

3. Claims 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 Extra 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 claims 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 claims Nos.:
1-11

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

International application No.

PCT/US 12/28054

-Continued from Box No. III:

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single general inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for all inventions to be examined, the appropriate additional examination fees must be paid.

Group I: claims 1-11 directed to a formulation for coating a fibrous web, comprising: an emulsion capable of deposition on the fibrous web (col 3, ln 70 to col 4, ln 3), the emulsion comprising an aqueous continuous phase and a discontinuous internal phase comprising a surface modifying agent (col 7, ln 28-35).

Group II: claims 12-16 directed to a method for modifying the surface of fibers in a fibrous web, comprising: providing a plurality of fibers capable of being arranged in a fibrous web, coating the plurality of fibers with an emulsion comprising a continuous aqueous phase and a discontinuous phase comprising a surface-modifying agent, wherein the surface-modifying agent comprises a polymeric system capable of depositing a polymer on a fiber surface, arranging the plurality of fibers to form the fibrous web before, during, or after the step of coating the fibers, evaporating the continuous aqueous phase of the emulsion, coalescing the discontinuous phase to form an even coating disposed on the fiber surface of the plurality of fibers, and engaging the polymeric system to deposit the polymer on the fiber surface of the plurality of fibers, thereby modifying the fiber surface.

The inventions listed as Groups I-II do not relate to a single general inventive concept under PCT Rule 13.1 because under PCT Rule 13.2 they lack the same or corresponding technical features for the following reasons:

Group I does not include the surface-modifying agent comprises a polymeric system capable of depositing a polymer on a fiber surface, arranging the plurality of fibers to form the fibrous web before, during, or after the step of coating the fibers, evaporating the continuous aqueous phase of the emulsion, coalescing the discontinuous phase to form an even coating disposed on the fiber surface of the plurality of fibers, and engaging the polymeric system to deposit the polymer on the fiber surface of the plurality of fibers, thereby modifying the fiber surface of group II.

The common feature of groups I and II is taught by US 2,855,374 A (Herrmann et al.) of a formulation for coating a fibrous web, comprising: an emulsion capable of deposition on the fibrous web (col 3, ln 70 to col 4, ln 3), the emulsion comprising an aqueous continuous phase and a discontinuous internal phase comprising a surface modifying agent (col 7, ln 28-35); therefore the common feature is not an improvement over the prior art.

None of these technical features are common to the other groups, nor do they correspond to a special technical feature in the other groups. Therefore, unity of invention is lacking.

フロントページの続き

(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, MD, RU, T
J, 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, R
O, 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, H
U, 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, 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

(72)発明者 ソーン, デイヴィッド, エス.

アメリカ合衆国, マサチューセッツ州 02467, チェストナット ヒル, 9 ローレンス ロ
ード

Fターム(参考) 4F072 AA07 AB02 AB03 AB29 AC08 AD13 AD23 AE02 AE07 AE11
AG03 AH03 AH31 AJ04 AK05
4L033 AA02 AB07 AC05 AC15 CA57