

【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 5 区分

【発行日】平成 26 年 11 月 27 日 (2014.11.27)

【公表番号】特表 2013-540916 (P2013-540916A)

【公表日】平成 25 年 11 月 7 日 (2013.11.7)

【年通号数】公開・登録公報 2013-061

【出願番号】特願 2013-536766 (P2013-536766)

【国際特許分類】

D 2 1 H 17/67 (2006.01)

【F I】

D 2 1 H 17/67

【手続補正書】

【提出日】平成 26 年 10 月 10 日 (2014.10.10)

【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】

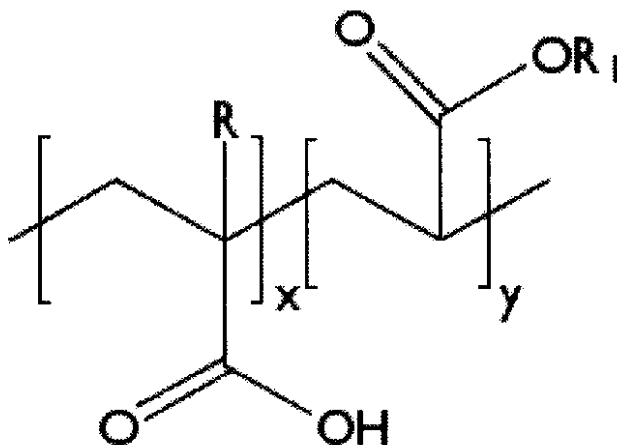
【請求項 1】

紙又は板紙を作製する方法であって、イオン性架橋ポリマー微粒子を製紙パルプに添加し、処理済パルプを形成することを、該処理済パルプを紙又は板紙に形成することを含み、

前記イオン性架橋ポリマー微粒子が架橋アクリル酸 - アクリレートコポリマーを含み、該コポリマーが、以下の構造：

【化 1】

I



(式中、R は水素又は 1 個～4 個の炭素原子を有するアルキル基であり；R₁ は水素又は 1 個～20 個の炭素原子を有するアルキル基、1 個～20 個の炭素原子を有するアルコキシ基、又は 1 個～20 個の炭素原子を独立して有するアルコキシ及びアルキルを有する

アルコキシアルキル基であり； x は該コポリマーの総重量ベースで1重量%～99重量%の重量パーセントであり、 y は該コポリマーの総重量ベースで99重量%～1重量%の重量パーセントである)を有し、前記コポリマーの数平均分子量が5000～100000である、

紙又は板紙を作製する方法。

【請求項2】

前記イオン性架橋ポリマー微粒子を、前記製紙パルプの乾燥固形分重量ベースで1トン当たり少なくとも約0.01ポンド(乾燥固形分ベース)の量で該パルプに添加する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記ポリマー微粒子を、以下の特性：Muetek DFR-4テストを用いて測定される、該ポリマー微粒子と同じ投与量及びサイズで非晶質シリカ微粒子を含有するパルプで作製された紙と比較した、

- a) 少なくとも10%の填料の歩留まりの増大(%)、
- b) 少なくとも10%の濾水の増大(g/30秒)、及び/又は、
- c) 少なくとも10%の濁度の低減(NTU)、

の内の少なくとも1つを与えるのに効果的な量で前記パルプに添加する、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

前記ポリマー微粒子の非膨潤平均粒径が1ナノメートル～10マイクロメートルである、請求項1に記載の方法。

【請求項5】

前記イオン性架橋ポリマー微粒子がアニオン性である、請求項1に記載の方法。

【請求項6】

前記アクリル酸-アクリレートコポリマーを、エチレン性不飽和の2つ以上の非共役点、2つ以上の非共役ビニリデン基、ジアルデヒド、又はそれらの任意の組合せを含有する架橋剤を用いて架橋する、請求項1に記載の方法。

【請求項7】

前記アクリル酸-アクリレートコポリマーを、ジビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、トリビニルベンゼン、エチレングリコールジアクリレート、トリメチレングリコールジアクリレート又はジメチルアクリレート、ジビニルキシレン、ジビニルエチルベンゼン、ジビニルエーテル、ジビニルスルホン、多価化合物のアリルエーテル、ジビニルスルフィド、アリルアクリレート、ジアリルマレエート、ジアリルフマレート、ジアリルフタレート、ジアリルスクシネート、ジアリルカーボネート、ジアリルマロネート、ジアリルオキサレート、ジアリルアジペート、ジアリルセバケート、ジアリルタートレート、ジアリルシリケート、トリアリルイソシアネート、トリリルトリカルバリレート、トリアリルホスフェート、トリアリルシトレート、トリアリルアコニテート、N, N'-メチレンジアクリルアミド、N, N'-メチレンジメタクリルアミド、N, N'-エチレンジアクリルアミド、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、テトラアリルペンタエリスリトール、トリアリルペンタエリスリトール、ジアリルペンタエリスリトール、エチレングリコールジメタクリレート、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、又はそれらの任意の組合せである架橋剤を用いて架橋する、請求項1に記載の方法。

【請求項8】

前記架橋アクリル酸-アクリレートコポリマーを、該コポリマーの架橋を誘導するのに十分な、該コポリマーに存在するモノマー単位ベースで1ppm～10000ppmの架橋剤含量で架橋剤を用いて架橋する、請求項1に記載の方法。

【請求項9】

前記イオン性架橋ポリマー微粒子が少なくとも90重量%の前記架橋アクリル酸-アクリレートコポリマーを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項10】

前記架橋アクリル酸 - アクリレートコポリマーが 1 重量 % 未満の、アクリルアミド官能基性を有する総モノマー単位を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 1】

前記架橋アクリル酸 - アクリレートコポリマーが 0 . 1 重量 % 未満の、アクリルアミド官能基性を有する総モノマー単位を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 2】

前記イオン性架橋ポリマー微粒子を、少なくとも 1 つの界面活性剤を更に含むエマルションとして前記パルプに添加する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記イオン性架橋ポリマー微粒子を、ポリマー微粒子の添加量ベースで 0 . 1 重量 % ~ 1 5 重量 % の範囲の量で界面活性剤を更に含むエマルションとして前記パルプに添加する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 4】

前記イオン性架橋ポリマー微粒子を、界面活性剤を更に含むエマルションとして前記パルプに添加し、該界面活性剤が非イオン性、カチオン性又はアニオン性である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 5】

湿潤強度助剤及び / 又は乾燥強度助剤を前記パルプに前記ポリマー微粒子と連続して、同時に、又はブレンドとして添加することを更に含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 6】

前記強度助剤がカチオン性、アニオン性又は両性である、請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 7】

前記強度助剤がデンプン、デンプン誘導体、ポリアクリルアミド、グリオキサール架橋ポリアクリルアミド、ポリビニルアミン、カルボキシルメチルセルロース、カルボキシメチルデンプン、グアーガム、ポリアミドアミン - エピクロロヒドリン樹脂、ポリビニルアルコール又はそれらの任意の組合せを含む、請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 8】

凝結剤と有機凝集剤とを前記パルプに前記ポリマー微粒子と連続して、同時に、又はブレンドとして添加することを更に含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記パルプに、該パルプの乾燥固形分重量ベースで 1 トン当たり少なくとも 0 . 0 1 ポンド（無水ベース）の量で前記イオン性架橋ポリマー微粒子と、該パルプの乾燥固形分重量ベースで 1 トン当たり少なくとも 0 . 1 ポンド（無水ベース）の量で凝結剤と、該パルプの乾燥固形分重量ベースで 1 トン当たり少なくとも 0 . 0 5 ポンド（無水ベース）の量で有機凝集剤とを添加することを更に含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 0】

前記パルプに添加されるシリカ及びベントナイト微粒子の総量が該パルプの乾燥固形分重量ベースで 1 トン当たり 0 . 0 1 ポンド以下の量である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 1】

前記パルプに添加されるシリカ及びベントナイト微粒子の総量が該パルプの乾燥固形分重量ベースで 1 トン当たり 0 . 0 0 1 ポンド以下の量である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 2】

前記紙がセルロース系繊維の不織紙匹を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 3】

前記架橋アクリル酸 - アクリレートコポリマーが、アクリルアミド官能基性を持つ総単量体単位を少なくとも 5 重量 % 含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0023】

構造Ⅰのアクリル酸 - アクリレートコポリマーは、 x 単位及び y 単位がそれぞれ記載のアクリル酸モノマー単位及びアクリレートモノマー単位を含んで形成される、個々の又は組み合わせた交互コポリマー、ランダムコポリマー、ジブロックコポリマー、グラフトコポリマーとすることができる。それぞれのモノマー単位は、単一単位として、又は例えば短鎖セグメントのような鎖として他の同様のモノマー単位に直接連結した複数の単位としてコポリマーに存在することができる。これらの異なる種類のコポリマーの混合物も使用することができる。アニオン性のイオン性アクリル酸 - アクリレートコポリマーが好ましい。したがって、コポリマーのアクリル酸構成要素は酸形態で存在することができるのが好ましいが、これらの単位を組み込んだ得られるモノマーがアニオン性である場合にはアクリル酸の水溶性塩としてそれを使用することができる。アクリル酸モノマーは例えばアクリル酸のカリウム塩又はナトリウム塩とすることができる。同様の考察をコポリマーのアクリレートモノマー構成要素に適用することができる。アクリレートモノマーは例えば非イオン性とすることができる。したがって、非イオン性アクリレートモノマーは、ポリアルキル化アンモニウム官能基性を有するようなカチオン性モノマー又はその塩とは異なる。コポリマーは不水溶性のアニオン性架橋ポリマー微粒子の形態で存在する。本明細書では、「アニオン性」は両性（すなわちカチオン電荷とアニオン電荷との両方を含有する）を包含しない。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0026】

イオン性架橋ポリマー微粒子を、少なくとも25重量%、又は少なくとも約50重量%、又は少なくとも約75重量%、少なくとも約90重量%、又は少なくとも約95重量%、又は少なくとも約99重量%、又は約90重量%～100重量%、又は約95重量%～約99重量%のイオン性架橋アクリル酸 - アクリレートコポリマーを含む、構造Ⅰに示されるようなアクリル酸 - アクリレート基本ポリマーを用いて調製することができる。微粒子を形成するのに使用することができる構造Ⅰの基本ポリマーは例えば、アクリル酸単位及びアクリレート単位以外の限られた量の他の種類の単量体単位を有する。例えば、構造Ⅰの基本ポリマーは、例えば約5重量%未満、又は約1重量%未満、又は約0.1重量%未満、又は約0.01重量%未満、又は0重量%～1重量%、又は0重量%～0.1重量%、又は0重量%～0.01重量%、又は測定限度内において0重量%の、アクリルアミド官能基性を有する総単量体単位を含有することができる。微粒子を形成する構造Ⅰの基本ポリマーは、約5重量%未満、又は約1重量%未満、又は約0.1重量%未満、又は0重量%～1重量%、又は0重量%～0.1重量%、又は測定限度内において0重量%の総量の、アクリルアミド官能基性、アルキルホルムアミド官能基性、ビニルアセトアミド官能基性、ビニルピロリドン官能基性、及び/又はポリアルキル化アンモニウム官能基性、又はそれらの塩を有する単量体単位を含むこともできる。微粒子を形成する構造Ⅰの基本ポリマーは、約5重量%未満、又は約1重量%未満、又は約0.1重量%未満、又は0重量%～1重量%、又は0重量%～0.1重量%、又は測定限度内において0重量%の総量のカチオン性モノマーである単量体単位を含むこともできる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0051】

本発明は、任意の順序及び／又は任意の組合せでの以下の実施形態／特徴／態様を包含する：

１．本発明は、紙又は板紙を作製する方法であって、イオン性架橋ポリマー微粒子を製紙パルプに添加し、処理済パルプを形成する、添加することと、処理済パルプを紙又は板紙に形成することとを含み、イオン性架橋ポリマー微粒子が架橋アクリル酸 - アクリレートコポリマーを含む、紙又は板紙を作製する方法に関する。

２．イオン性架橋ポリマー微粒子を、製紙パルプの乾燥固形分重量ベースで１トン当たり少なくとも約０．０１ポンド（乾燥固形分ベース）の量でパルプに添加する、任意の上記又は下記の実施形態／特徴／態様に記載の方法。

３．ポリマー微粒子を、以下の特性：M u e t e k D F R - ４テスターを用いて測定される、ポリマー微粒子と同じ投与量及びサイズで非晶質シリカ微粒子を含有するパルプで作製された紙と比較した、

a) 少なくとも約１０％の填料の歩留まりの増大（％）、

b) 少なくとも約１０％の濾水の増大（g / ３０秒）、及び／又は、

c) 少なくとも約１０％の濁度の低減（NTU）、

の内の少なくとも１つを与えるのに効果的な量でパルプに添加する、任意の上記又は下記の実施形態／特徴／態様に記載の方法。

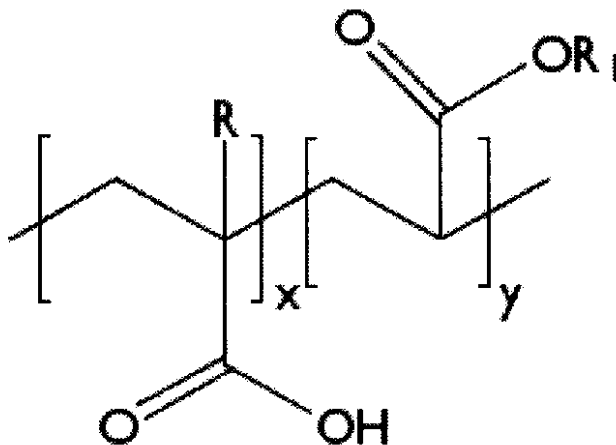
４．ポリマー微粒子の非膨潤平均粒径が約１ナノメートル～約１０マイクロメートルである、任意の上記又は下記の実施形態／特徴／態様に記載の方法。

５．イオン性架橋ポリマー微粒子がアニオン性である、任意の上記又は下記の実施形態／特徴／態様に記載の方法。

６．コポリマーが以下の構造：

【化２】

I



（式中、Rは水素又は１個～４個の炭素原子を有するアルキル基であり；R₁は水素又は１個～２０個の炭素原子を有するアルキル基、１個～２０個の炭素原子を有するアルコキシル基、又は１個～２０個の炭素原子を独立して有するアルコキシ及びアルキルを有するアルコキシアルキル基であり；xはコポリマーの総重量ベースで１重量％～９９重量％の重量パーセントであり、yはコポリマーの総重量ベースで９９重量％～１重量％の重量パーセントである）を有し、コポリマーの数平均分子量が約５０００～約１０００００である、任意の上記又は下記の実施形態／特徴／態様に記載の方法。

７．アクリル酸 - アクリレートコポリマーを、エチレン性不飽和の２つ以上の非共役点

、2つ以上の非共役ビニリデン基、ジアルデヒド、又はそれらの任意の組合せを含有する架橋剤を用いて架橋する、任意の上記又は下記の実施形態／特徴／態様に記載の方法。

8．アクリル酸 - アクリレートコポリマーを、ジビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、トリビニルベンゼン、エチレングリコールジアクリレート、トリメチレングリコールジアクリレート又はジメチルアクリレート、ジビニルキシレン、ジビニルエチルベンゼン、ジビニルエーテル、ジビニルスルホン、多価化合物のアリルエーテル、ジビニルスルフィド、アリルアクリレート、ジアリルマレエート、ジアリルフマレート、ジアリルフタレート、ジアリルスクシネート、ジアリルカーボネート、ジアリルマロネート、ジアリルオキサレート、ジアリルアジペート、ジアリルセバケート、ジアリルタートレート、ジアリルシリケート、トリアリルイソシアネート、トリリルトリカルバリレート、トリアリルホスフェート、トリアリルシトレート、トリアリルアコニテート、N, N' - メチレンジアクリルアミド、N, N' - メチレンジメタクリルアミド、N, N' - エチレンジアクリルアミド、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、テトラアリルペンタエリスリトール、トリアリルペンタエリスリトール、ジアリルペンタエリスリトール、エチレングリコールジメタクリレート、N, N' - メチレンビスアクリルアミド、又はそれらの任意の組合せである架橋剤を用いて架橋する、任意の上記又は下記の実施形態／特徴／態様に記載の方法。

9．架橋アクリル酸 - アクリレートコポリマーを、コポリマーの架橋を誘導するのに十分な、コポリマーに存在するモノマー単位ベースで約 1 m p p m ~ 約 1 0 0 0 0 m p p m の架橋剤含量で架橋剤を用いて架橋する、任意の上記又は下記の実施形態／特徴／態様に記載の方法。

10．イオン性架橋ポリマー微粒子が少なくとも約 90 重量%の上記架橋アクリル酸 - アクリレートコポリマーを含む、任意の上記又は下記の実施形態／特徴／態様に記載の方法。

11．架橋アクリル酸 - アクリレートコポリマーが約 1 重量%未満の、アクリルアミド官能基性を有する総モノマー単位を含む、任意の上記又は下記の実施形態／特徴／態様に記載の方法。

12．架橋アクリル酸 - アクリレートコポリマーが約 0.1 重量%未満の、アクリルアミド官能基性を有する総モノマー単位を含む、任意の上記又は下記の実施形態／特徴／態様に記載の方法。

13．イオン性架橋ポリマー微粒子を、少なくとも1つの界面活性剤を更に含むエマルションとしてパルプに添加する、任意の上記又は下記の実施形態／特徴／態様に記載の方法。

14．イオン性架橋ポリマー微粒子を、ポリマー微粒子の添加量ベースで約 0.1 重量% ~ 約 15 重量%の範囲の量で界面活性剤を更に含むエマルションとしてパルプに添加する、任意の上記又は下記の実施形態／特徴／態様に記載の方法。

15．イオン性架橋ポリマー微粒子を、界面活性剤を更に含むエマルションとしてパルプに添加し、界面活性剤が非イオン性、カチオン性又はアニオン性である、任意の上記又は下記の実施形態／特徴／態様に記載の方法。

16．湿潤強度助剤及び／又は乾燥強度助剤をパルプにポリマー微粒子と連続して、同時に、又はブレンドとして添加することを更に含む、任意の上記又は下記の実施形態／特徴／態様に記載の方法。

17．強度助剤がカチオン性、アニオン性又は両性である、任意の上記又は下記の実施形態／特徴／態様に記載の方法。

18．強度助剤がデンプン、デンプン誘導体、ポリアクリルアミド、グリオキサール架橋ポリアクリルアミド、ポリビニルアミン、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルデンプン、グアーガム、ポリアミドアミン - エピクロロヒドリン樹脂、ポリビニルアルコール又はそれらの任意の組合せを含む、任意の上記又は下記の実施形態／特徴／態様に記載の方法。

19．凝結剤と有機凝集剤とをパルプにポリマー微粒子と連続して、同時に、又はブレ

ンドとして添加することを更に含む、任意の上記又は下記の実施形態／特徴／態様に記載の方法。

20．パルプに、パルプの乾燥固形分重量ベースで1トン当たり少なくとも約0.01ポンド（無水ベース）の量でイオン性架橋ポリマー微粒子と、パルプの乾燥固形分重量ベースで1トン当たり少なくとも約0.1ポンド（無水ベース）の量で凝結剤と、パルプの乾燥固形分重量ベースで1トン当たり少なくとも約0.05ポンド（無水ベース）の量で有機凝集剤とを添加することを更に含む、任意の上記又は下記の実施形態／特徴／態様に記載の方法。

21．パルプに添加されるシリカ及びベントナイト微粒子の総量がパルプの乾燥固形分重量ベースで1トン当たり約0.01ポンド以下の量である、任意の上記又は下記の実施形態／特徴／態様に記載の方法。

22．パルプに添加されるシリカ及びベントナイト微粒子の総量がパルプの乾燥固形分重量ベースで1トン当たり約0.001ポンド以下の量である、任意の上記又は下記の実施形態／特徴／態様に記載の方法。

23．紙がセルロース系繊維の不織紙匹を含む、任意の上記又は下記の実施形態／特徴／態様に記載の方法。

24．製紙パルプを紙又は板紙に形成する製紙システムであって、

製紙パルプの供給部と、

上記パルプの供給部と連通したブレンドチェストと、

ブレンドチェストからの排出後にパルプを回収するためのスクリーン、任意でスクリーンに到達する前に通る1つ又は複数の更なる加工ユニットと、

紙形成前にパルプに適用するために、架橋アクリル酸 - アクリレートコポリマーを含むイオン性架橋ポリマー微粒子を含む組成物をパルプに給送するための組成物給送デバイスと、

を備える、製紙パルプを紙又は板紙に形成する製紙システム。

25．組成物が少なくとも1つの界面活性剤を更に含むエマルジョンである、任意の上記又は下記の実施形態／特徴／態様に記載のシステム。

26．イオン性架橋ポリマー微粒子を含有する、任意の上記又は下記の実施形態／特徴／態様に記載の方法により作製された紙を含む製品。

27．紙シート、板紙、ティッシュペーパー、又は壁板である、任意の上記又は下記の実施形態／特徴／態様に記載の製品。

28．新聞印刷用紙又はライナーボードである、任意の上記又は下記の実施形態／特徴／態様に記載の製品。

29．以下の特性：

a) M u e t e k D F R - 4 テスターを用いて測定される、パルプの乾燥固形分重量ベースで1トン当たり0.3ポンドの投与量のイオン性架橋ポリマー微粒子を用いた少なくとも約60%の填料の歩留まり、

b) M u e t e k D F R - 4 テスターを用いて測定される、パルプの乾燥固形分重量ベースで1トン当たり1ポンドの投与量のイオン性架橋ポリマー微粒子を用いた少なくとも約130g / 30秒の濾水、及び / 又は、

c) M u e t e k D F R - 4 テスターを用いて測定される、パルプの乾燥固形分重量ベースで1トン当たり1ポンドの投与量のイオン性架橋ポリマー微粒子を用いた約950 NTU未満の濾液濁度、

の内の少なくとも1つを与えるのに効果的な量で架橋アクリル酸 - アクリレートコポリマーを含むイオン性架橋ポリマー微粒子で処理した紙パルプを含む紙製品。