

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5925794号
(P5925794)

(45) 発行日 平成28年5月25日(2016.5.25)

(24) 登録日 平成28年4月28日(2016.4.28)

(51) Int.Cl.	F 1
D 2 1 H 21/16 (2006.01)	D 2 1 H 21/16
D 2 1 H 17/16 (2006.01)	D 2 1 H 17/16
D 2 1 H 17/37 (2006.01)	D 2 1 H 17/37
C 0 8 F 8/00 (2006.01)	C 0 8 F 8/00

請求項の数 3 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2013-537764 (P2013-537764)
(86) (22) 出願日	平成23年11月1日 (2011.11.1)
(65) 公表番号	特表2013-543067 (P2013-543067A)
(43) 公表日	平成25年11月28日 (2013.11.28)
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/058783
(87) 国際公開番号	W02012/061384
(87) 国際公開日	平成24年5月10日 (2012.5.10)
審査請求日	平成26年10月1日 (2014.10.1)
(31) 優先権主張番号	12/938,017
(32) 優先日	平成22年11月2日 (2010.11.2)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	507248837 ナルコ カンパニー アメリカ合衆国 イリノイ州 60563 -1198, ネイバーヴィル, ウエストデ ィールロード 1601
(74) 代理人	110001210 特許業務法人 Y K I 国際特許事務所
(72) 発明者	グリム, マーク アメリカ合衆国, 28164 ノースキャ ロライナ州, スタンレイ, ウォーターフォ ード ドライブ 8146
(72) 発明者	セントジョン, マイケル, アール. アメリカ合衆国, 60615 イリノイ州 , シカゴ, イースト ビュー パーク 1 番 5414

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】サイジングエマルジョン、サイジング増強方法、及び製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1つ以上の、アミノ基がアルデヒドにより官能化されたアクリルアミドとジアリルジメチルアンモニウムクロリドとの共重合体、サイジング量のアルケニル無水コハク酸、及び、水のみを含むサイジングエマルジョンであり、前記1つ以上の共重合体が、少なくとも50,000 g / モルの重量平均分子量を有する、サイジングエマルジョン。

【請求項 2】

紙及び板紙製造を改善し、及びサイジングを増強する方法であって、請求項1に記載のサイジングエマルジョンの有効量を、抄紙機に加えることを含む、方法。

【請求項 3】

セルロース性の纖維を有する媒体を製造する方法であって、請求項1に記載のサイジングエマルジョンを製紙プロセスの任意の点において前記媒体に加えることを含み、前記媒体は随意に無機填料を含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は一般的に紙及び板紙の製造を改善するための新規の組成物及び方法に関する。より具体的には、本発明は、エマルジョンのサイジングのための乳化安定剤としての、アルデヒドにより官能化されたポリマーの使用のための組成物及び方法に関する。本発明は、エマルジョン組成物のサイジングにおける、伝統的なポリマーの代替物としての、その

ようなポリマーの適用に対する特別な関連性を有する。

【背景技術】

【0002】

ポリアクリルアミド(及び本明細書に記載される類似のポリマー)に基づく、アルデヒドにより官能化されたポリマーは、紙及び板紙製造に、一時湿潤強度、乾燥強度、湿潤ウエブ強度、ヤンキー・ドライヤー接着剤、及び増大された圧搾排水を含む数多くの利益を提供する。そのようなポリマーは、一時湿潤強度及び乾燥強度を提供するために、紙及び板紙工業において、最も一般的に添加剤として用いられている(例えば、Cosciaら、特許文献1、「Water-Soluble, Ionic, Glyoxalated, Vinylamide, Wet-Strength Resing and Paper Made Therewith」, C.E. Farley, 「Glyoxalated Polyacrylamide Resin, 45~61ページ, Wet-Strength Resins and Their Application, TAPPI Press: Atlanta, GA, 1994を参照されたい)。これらの種類のポリマーでのより最近の革新は、例えば、特許文献2、「Method of Using Aldehyde-Functionalized Polymers to Enhance Paper Machine Dewatering」に開示されている。

【0003】

所望の強度効果を達成するための、アルデヒドにより官能化されたポリマーの製紙プロセスへの添加は、数多くの異なる方法により行われている。全てのウェットエンド添加剤と同様に、そのようなポリマーは、通常はシート成形プロセスに先立って抄紙機システムの薄い又は厚い紙料に直接供給されるが、圧搾部分の前に、湿シートに添加剤を噴霧するなどの他のアプローチも実施されている。

【0004】

サイジング・エマルジョンは、ポリマーを乳化安定剤として用いる。本明細書に記載されている、さまざまなアルデヒドにより官能化されたものであるよりも、これらのポリマー性乳化安定剤は、典型的には、カチオン性ビニル付加ポリマー(例えば、特許文献3を参照されたい)であり、及びポリマー又は共重合体にただひとつの化学結合により結合されたアンモニウム基を実質的に含まないハロゲン化ジアリジアルキルアンモニウムのポリマー及び共重合体も使用されている(例えば、特許文献4)。しかしながら、そのようなポリマーは上記で議論されたアルデヒドにより官能化されたポリマーの利益を提供しない。

【0005】

したがって、製紙工業には、紙及び板紙のサイジングを改善し、及び多数の化学物質の必要性を低減させるために、製紙プロセスにその他の増強を提供するサイジング剤処方の開発のための、継続する工業的な需要が存在する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】米国特許第3,556,932号

40

【特許文献2】米国特許第7,641,766号

【特許文献3】米国特許第4,657,946号

【特許文献4】米国特許第6,491,790号

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0007】

したがって、本発明は、製紙プロセスに、改善されたサイジングとともに、本明細書に記載される他の利益を達成させるための新規のサイジング混合物を提供する。好適な態様では、開示される発明は、安定化量の1つ以上のアルデヒドにより官能化されたポリマー、及びサイジング量のサイジング組成物を有するサイジング混合物を含む組成物である。

50

さまざまな実施形態では、ポリマーは、少なくとも約 50,000 g / モルの重量平均分子量を有し、及び組成物の全重量に基づき約 2 wt % ~ 約 33 wt % の量で安定に存在する。

【 0 0 0 8 】

別の態様では、本発明は、抄紙機に開示されるサイジング混合物の有効量を加えることによる、紙及び板紙の製造を改善し、及びサイジングを増強する方法である。この組成物は、製紙プロセスの任意の位置又は任意の時点で加えることができる。この方法では、この組成物は、従来のウエットエンド添加剤のために用いられるウエットエンド位置、及び / 又は白水系中に加えることができる。この方法では、前記サイジング混合物は、製紙プロセスにおいて、薄い紙料、ヘッドボックスへの薄い紙料のアプローチ線、又は厚い紙料に加えることができる。10

【 0 0 0 9 】

別の態様では、本発明はセルロース系纖維を有する媒体を製造する方法であり、この方法は、製紙プロセスの任意の点で、開示されるサイジング混合物を無機填料を随意に含む媒体に加えることを含む。

【 0 0 1 0 】

本発明の利点は、固定されたサイズ用量において、サイジング・エマルジョンのサイジング効果を増大させるサイジング組成物及び方法を提供することである。

【 0 0 1 1 】

本発明の利点は、所定のサイジング応答を達成するために用いられる、サイズ化剤の量を低減するサイジング組成物及び方法を提供することである。20

【 0 0 1 2 】

本発明の更なる利点は、より多くの生産のために抄紙機速度を増大するための排水を改善する組成物及び方法を提供することである。

【 0 0 1 3 】

本発明の更に更なる利点は、固定製造速度での乾燥エネルギー（すなわち、蒸気需要）量を低減する組成物及び方法を提供することである。

【 0 0 1 4 】

前述のことは、この後に続く本発明の詳細な説明が、よりよく理解されることを目的に、本発明の特徴及び技術的利点について広範にそのあらましを述べている。本発明の請求項の主題を形成する、本発明の追加的な特徴及び利点は、この後に記載される。当業者は、本発明の目的と同じことを達成するために、開示される観念、及び特定の実施形態を、修正の基礎、又は他の実施形態の設計に容易に利用できることを理解するはずである。当業者は、添付の請求範囲に説明される実施形態の、そのような等価物が、発明の趣旨及び範囲を逸脱しないことも理解するはずである。30

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 5 】

【 図 1 】図 1 は、本発明の実施形態の、時間の関数としてのリール湿度及び蒸気圧に対する効果の図面的表示である。

【 図 2 】図 2 は、界面活性剤及び本発明のポリマーを含む既存のポリマー性乳化剤から調製されたアルケニル無水コハク酸 (A S A) エマルジョンの、マルバーン・マスターサイザー分布 (Malvern Mastersizer distributions) (所定の直径を有するエマルジョン粒子の容積 %) を示す。40

【 図 3 】図 3 は、ハーキュリーズ・サイジング試験 (Hercules Sizing Test : H S T) 法により試験された、実験室で調製された手漉き紙へのサイジング効果が、思いがけなくグリオキシル化されたポリマーエマルジョンで、よりよかつたことを示す。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 6 】

思いがけないことに、1つ以上のアルデヒドにより官能化されたポリマーを、サイジン50

グ混合物のための安定剤に用いると、抄紙機の排水の劇的な増大、及びそれによる、紙の製造における増大が達成されることが発見されている。「サイジング混合物」とは、実施形態によると、サイジング・エマルジョン又はサイジング分散物を意味し、並びに「エマルジョン」及び「分散物」は、サイジング混合物を指すために、ある場合には、本明細書においては交換可能に用いられる。特定のサイジング混合物が、エマルジョンであるか、又は分散物であるかは、当業者にとり明白である。紙の製造におけるそのような増大が、等しい量の、1つ以上のアルデヒドにより官能化されたポリマーが、製紙原料に直接加えられた場合に生じることは観察されていない。その上に、でんぶん又は低・中分子量のカチオン性アクリルアミドポリマー（すなわち、製紙工業で現在用いられているサイジング・エマルジョン安定剤）より成る、等しい量のポリマー安定剤と比較して、顕著な内部サイジングの増大が、開示されるアルデヒドにより官能化されたポリマーを、サイジング・エマルジョンのための安定剤として用いて達成された。後者のポリマーは、一般的にはアクリルアミドと一般的なカチオン性モノマー（例えば、D A D M A C、D M A E A * M C Q、及びD M A E M * M C Q、例えば、米国特許第4,657,946号、「Paper Sizing Method and Emulsion」を参照されたい）との共重合体であるが、他のカチオン性ポリマーの使用も実施されており、及び一般的によく知られている。

【0017】

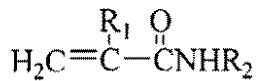
本発明の実施形態では、組成物及び方法に含めるための、アルデヒドにより官能化されたポリマーは、1つ以上のアルデヒド反応性基を含む前駆体、又は予め形成されたポリマーを、1つ以上のアルデヒドと反応させて調製される。そのようなポリマーは、直線状、分岐状、星状、ブロック状、グラフト状、デンドリマー状など、及び他の適切な構造を含むさまざまな構造を有することができる。好適なポリマーは、アルデヒド反応性基として、アミノ又はアミド基を有するものである。これらの前駆体又は予め形成されたポリマーは、任意の適切な原料から誘導することができ、及び任意の好適な方法を用いて合成することができる。例えば、このアルデヒド反応性ポリマーは、エマルジョン、分散、又は溶液重合を経て形成でき、及びポリマーとともに非イオン性、カチオン性、アニオン性、及び両性イオン性モノマー種を含むことができる。さらに、このポリマーの中で、これらのモノマー種は、任意の量で、及び任意の組み合わせで存在できる。

【0018】

以下の定義は、明確化のために意図されており、限定することを意図していない。
「アクリルアミドモノマー」は以下の式を意味しており：

【0019】

【化1】



【0020】

式中、R₁は水素又はC1～C4アルキル、及びR₂は水素、C1～C4アルキル、アリール、又はアリールアルキルである。好適なアクリルアミドモノマーは、アクリルアミド及びメタクリルアミドである。アクリルアミドがより好適である。

【0021】

「アルデヒド」は、1つ以上のアルデヒド(-CHO)基又は反応性アルデヒド基を形成する能力のある基を含む化合物を意味し、このアルデヒド基は、本明細書に記載されるポリマーのアルデヒド反応性基（例えば、アミノ又はアミド基）と反応する能力がある。代表的なアルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、グルタルアル

10

20

30

40

50

デヒド、グリオキサールなど、及び他の任意の適切な単官能性、又は多官能性アルデヒドが挙げられる。グリオキサールが好適である。

【0022】

「アルデヒドにより官能化された」は、前駆体ポリマー及びアルデヒドの反応生成物であり、前駆体ポリマーのアルデヒド反応性基が、アルデヒドの末端カルボニル基と反応したものである。

【0023】

「アルキル」は、直鎖又は分岐鎖の飽和単価水素から單一の水素原子を除去して誘導される一価の基を意味する。代表的なアルキル基としては、メチル、エチル、n-及びis 10 o-プロピル、セチルなどが挙げられる。

【0024】

「アルキレン」は、直鎖又は分岐鎖の飽和単価水素から2個の水素原子を除去して誘導される二価の基を意味する。代表的なアルキレン基としては、メチレン、エチレン、プロピレンなどが挙げられる。

【0025】

「アミド基」は、式-C(=O)NH₁であって、式中Y₁が、水素、アルキル、アリール、及びアリールアルキルから選ばれるものを意味する。

【0026】

「アミノ基」は、式-NH₂であって、Y₂が水素、アルキル、アリール、及びアリールアルキルから選ばれるものを意味する。20

【0027】

「両性の」は、カチオン性モノマー及びアニオン性モノマーの両方、並びに場合によっては他の非イオン性モノマーから誘導されたポリマーを意味する。代表的な両性のポリマーとしては、アクリル酸及びDMAEA・MCQより構成される共重合体、アクリル酸、DADMAC及びアクリルアミドから構成される三元重合体などが挙げられる。

【0028】

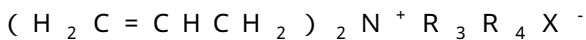
「アリール」は、約6～約10個の炭素原子の芳香族性の单環又は多環系を意味する。このアリールは、随意に1つ以上のC1～C20アルキル、アルコキシ、又はハロアルキル基により置換される。代表的なアリール基としては、フェニル若しくはナフチル、又は置換されたフェニル若しくは置換されたナフチルが挙げられる。30

【0029】

「アリールアルキル」は、アリール-アルキレン-基を意味し、アリール及びアルキレンは本明細書で定義されるものである。代表的なアリールアルキル基としては、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、1-ナフチルメチルなどが挙げられる。ベンジルが好適である。

【0030】

「ジアリル-N,N-二置換ハロゲン化アンモニウムモノマー」は下式のモノマーを意味する。



式中、R₃及びR₄は独立して、C1～C20アルキル、アリール、又はアリールアルキルであり、及びXはアニオン性対イオンである。代表的なアニオン性対イオンとしては、ハロゲン、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩などが挙げられる。好適なアニオン性対イオンはハライドである。クロリドが好適である。好適なジアリル-N,N-二置換ハロゲン化アンモニウムモノマーは、ジアリルジメチル塩化アンモニウムである。40

【0031】

「分散ポリマー」は、1つ以上の有機又は無機塩及び/又は1つ以上の水性ポリマーを含む水性連続相中に分散された水溶性ポリマーを意味する。水溶性ポリマーの水性連続相中の分散重合の代表的な例は、米国特許第5,605,970号、5,837,776号、5,985,992号、4,929,655号、5,006,590号、5,597,859号、及び5,597,858号、並びに欧洲特許第183,466号、657,50

478号、及び630, 909号に見出すことができる。

【0032】

「エマルジョンポリマー」及び「ラテックス・ポリマー」は、水相中に本発明によるアルデヒドにより官能化されたポリマー、油相に炭化水素油、及び油中水乳化剤を含むポリマー・エマルジョンを意味する。逆エマルジョン・ポリマーは、炭化水素マトリックス内に分散された炭化水素に連続する水溶性ポリマーである。逆エマルジョン・ポリマーは、次いで使用のために、せん断、希釈、及び一般的には別の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り、「逆転される」か、又は活性化される。引用により本明細書に組み込まれる、米国特許第3,734,873号を参照されたい。高分子量逆エマルジョンポリマーの代表的な調製は、米国特許第2,982,749号、3,284,393号、及び3,734,873号に記載されている。Hunkelerら、「Mechanism, Kinetics and Modeling of the Inverse-Microsuspension Homopolymerization of Acrylamide Polymer, 30(1)巻, 127~42ページ(1989); 及びHunkelerら、「Mechanism, Kinetics and Modeling of Inverse-Microsuspension Polymerization: 2. Copolymerization of Acrylamide with Quaternary Ammonium Cationic Monomers」Polymer, 32(14)巻、2626~40ページ(1991)も参照されたい。10

【0033】

「モノマー」は、重合可能なアリリック、ビニリック、又はアクリリック化合物を意味する。このモノマーは、アニオン性、カチオン性、非イオン性、又は両性イオン性であつてよい。ビニルモノマーが好適であり、及びアクリリックモノマーがより好適である。20

【0034】

代表的な非イオン性水溶性モノマーとしては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルメチルアセトアミド、N-ビニルビロリドン、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、N-t-ブチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、酢酸ビニル、ビニルアルコールなどが挙げられる。30

【0035】

代表的なアニオン性モノマーとしてはアクリル酸、及び限定はされないが、アクリル酸ナトリウム、及びアクリル酸アンモニウムを含むその塩、メタクリル酸、及び限定はされないが、メタクリル酸ナトリウム、及びメタクリル酸アンモニウムを含むその塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS)、AMPSのナトリウム塩、ビニルスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸塩、マレイン酸、及び限定はされないが、ナトリウム塩及びアンモニウム塩を含むその塩、スルホン酸塩、イタコン酸塩、スルホプロピルアクリレート、若しくはメタクリレート、又はこれらの若しくは他の重合可能なカルボン酸又はスルホン酸の他の水溶性形態が挙げられる。スルホメチル化されたアクリルアミド、スルホン酸アリル、ビニルスルホン酸ナトリウム、イタコン酸、アクリルアミドメチルブタン酸、フマル酸、ビニルリン酸、ビニルスルホン酸、アリルホスホン酸、スルホメチル化されたアクリルアミド、ホスホメチル化されたアクリルアミド、イタコン酸無水物など。40

【0036】

代表的なカチオン性モノマー又はモノマー単位としては、モノアリルアミン、ジアリルアミン、ビニルアミン、ジアルキルアミノアルキルアクリレート、及びメタクリレート、並びに限定はされないが、ジメチルアミノエチルアクリレートメチルクロリド4級塩(DMAEA·MCQ)、ジメチルアミノエチルアクリレートメチルサルフェート4級塩、ジメチルアミノエチルアクリレートベンジルクロリド4級塩、ジメチルアミノエチルアクリ50

レートスルホン酸塩、ジメチルアミノエチルアクリレート塩酸塩、ジメチルアミノエチルメタクリレートメチルクロリド4級塩、ジメチルアミノエチルメタクリレートメチルサルフェート4級塩、ジメチルアミノエチルメタクリレートベンジルクロリド4級塩、ジメチルアミノエチルメタクリレート硫酸塩、ジメチルアミノエチルメタクリレート塩酸塩を含むそれらの4級又は酸の塩；ジアルキルアミノアルキルアクリルアミド又はメタクリルアミド、及びアクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミドメチルサルフェート4級塩、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド硫酸塩、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩酸塩、メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド硫酸塩、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド塩酸塩などの、それらの4級塩又は酸塩；ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジアリルジエチルアンモニウムクロリド、並びにジアリルジメチルアンモニウムクロリド(DADMAC)が挙げられる。アルキル基は、一般的にはC₁～C₄アルキルである。

【0037】

代表的な両性イオン性モノマーは、その分子が全体で中性になるように、カチオン性及びアニオン性(荷電した)官能基を等しい割合で含む重合可能な分子である。具体的な代表的な両性イオン性モノマーとしては、N,N-ジメチル-N-アクリロイルオキシエチル-N-(3-スルホプロピル)-アンモニウムベタイン、N,N-ジメチル-N-アクリルアミドプロピル-N-(2-カルボキシメチル)-アンモニウムベタイン、N,N-ジメチル-N-アクリルアミドプロピル-N-(3-スルホプロピル)-アンモニウムベタイン、N,N-ジメチル-N-アクリルアミドプロピル-N-(2-カルボキシメチル)-アンモニウムベタイン、2-(メチルチオ)エチルメタクリロキシS-(スルホプロピル)-スルホニウムベタイン、2-[(2-アクリロイルエチル)ジメチルアンモニオ]エチル2-メチルホスフェート、2-(アクリロイルオキシエチル)-2'-(トリメチルアンモニウム)エチルホスフェート、[(2-アクリロヨリエチル)ジメチルアンモニオ]メチルホスホン酸、2-メタクリロキシエチルホスホリルコリン(MPC)、2-[(3-アクリルアミドプロピル)ジメチルアンモニオ]エチル2'-イソプロピルホスフェート(AAPI)、1-ビニル-3-(3-スルホプロピル)イミダゾリウムヒドロキシド、(2-アクリロキシエチル)カルボキシメチルメチルスルホニウムクロリド、1-(3-スルホプロピル)-2-ビニルピリジニウムベタイン、N-(4-スルホブチル)-N-メチル-N,N-ジアリルアミンアンモニウムベタイン(MDABS)、N,N-ジアリル-N-メチル-N-(2-スルホエチル)アンモニウムベタインなどが挙げられる。

【0038】

「製紙プロセス」は、水性のセルロース性製紙原料を含むパルプ(随意に、炭酸カルシウム、粘土などの無機填料を有する)を形成すること、原料の水を排水してシートを形成すること、及びシートを乾燥することを含む紙及び板紙製品を製造する方法を意味する。任意の適切な原料が使用できることを理解されたい。代表的な原料としては、例えば、未使用パルプ、再生パルプ、クラフトパルプ(漂白及び未漂白)、サルファイトパルプ、機械パルプ、ポリマー性プラスチック纖維など及び前述の任意の組み合わせが挙げられる。製紙原料の形成、排水及び乾燥の工程は、当業者に一般的に知られている任意の様式で遂行できる。本明細書に記載された、サイジング・エマルジョンに加えて、他の製紙添加物も本発明のポリマー処理に伴う補助物として用いることができるが、効果的な活性のためには、補助物は必要ないことが強調されなければならない。そのような製紙補助物としては、例えば、歩留剤(例えば、微小粒子、凝集剤、ポリマー性及び無機凝固剤など)、湿潤及び乾燥紙力増強添加物(例えば、カチオン性デンプン、ポリアミドアミンエピクロルヒドリンを主成分とするポリマー)など、及びそれらの組み合わせが挙げられる。

【0039】

一実施形態では、ポリアミンは、例えば、米国特許第6,610,209号、及び6,

426, 383号に記載された、酸又は塩基を用いたアクリルアミド - ビニルホルムアミド共重合体の加水分解により予め形成されたポリアミドの修飾により調製される。

【0040】

一実施形態では、ポリアミノアミドは、ポリアルキルカルボキン酸の直接アミド化、及び米国特許第4,919,821号に記載されたカルボキン酸及び(メタ)アクリルアミド単位を含む共重合体のアミノ基転移反応により調製できる。

【0041】

他の実施形態では、前記予め形成されたポリマーは、エマルジョン又はラテックスポリマーとして調製される。例えば、前記水相は、水中で1つ以上の水溶性モノマー、及び無機塩、キレート剤、pH緩衝剤などの任意の重合添加物を互いに混合することにより調製される。油相は、不活性な炭化水素の液体を、1つ以上の油溶性界面活性剤と互いに混合して調製される。この界面活性剤混合物は、油連続性エマルジョンの形成を確実にするために、低い親水性 - 親油性バランス(HLB)を持たなければならない。市販品で入手可能な油中水エマルジョン重合のための適切な界面活性剤は、マカッチャンの乳化剤及び洗剤、北米版(North American Edition of McCutcheon's Emulsifiers & Detergents)に編集されている。この油相は、均一な油溶液の形成を確実にするために、加熱する必要がある場合がある。この油相は、次いで、ミキサー、熱電対、窒素バージ管及び濃縮器を装備した反応器の中に充填される。前記水相が、エマルジョンを形成するために激しく攪拌された油相を含む反応器の中に加えられる。

10

【0042】

生成するエマルジョンは、所望の温度に加熱され、窒素により脱気され、及びフリーラジカル開始剤が加えられる。反応混合物を所望の温度で、窒素雰囲気下で数時間攪拌する。反応が完了すると、前記油中水エマルジョンポリマーを室温に冷却し、酸化防止剤、又は(米国特許第3,734,873号に記載されているような)高HLB界面活性剤などの任意の所望の重合後添加物を添加できる。生成するエマルジョンポリマーは自由流動性(free-flowing)の液体である。油中水エマルジョン・ポリマーの水溶液は、(米国特許第3,734,873号に記載されているような)高HLB界面活性剤の存在下で、激しく攪拌しながら、所望の量のエマルジョン・ポリマーを水に加えて生成することができる。

20

【0043】

他の実施形態では、本発明で用いられる、前記予め形成されたポリマーは、分散ポリマーであってよい。分散ポリマーの調製のための典型的な操作手順では、1つ以上の無機又は有機塩、1つ以上の水溶性モノマー、処理助剤、キレート剤、pH緩衝剤などの任意の重合添加物、及び水溶性安定剤ポリマーを含む水溶液を、ミキサー、熱電対、窒素バージ管及び水濃縮器を装備した反応器の中に充填する。このモノマー溶液を激しく混合し、所望の温度に加熱し、及び次いでフリーラジカル開始剤を加える。温度を維持しながら、この溶液を窒素で脱気し、及び数時間攪拌する。この時間の後、この混合物を室温に冷却し、及び任意の重合後添加物を反応器に充填する。水溶性ポリマーの水連続性分散物は、低いせん断力で測定して一般的に約100~約10,000cPの生成物粘度の範囲を持つ自由流動性液体である。

30

【0044】

他の実施形態では、本発明において使用される、前記予め形成された、又は前駆体ポリマーは、溶液ポリマーである。溶液ポリマーの調製のための典型的な操作手順では、1つ以上の水溶性モノマー、及びキレート剤、pH緩衝剤などの任意の追加的重合添加物を含む水溶液が調製される。この混合物を、ミキサー、熱電対、窒素バージ管、及び水濃縮器を装備した反応器の中に充填する。この溶液を激しく混合し、所望の温度に加熱し、及び次いで1つ以上のフリーラジカル開始剤を加える。温度を維持しながら、この溶液を窒素で脱気し、及び数時間攪拌する。典型的には、この期間に、溶液の粘度が増加する。重合の完了後、反応器の内容物を室温に冷却し、次いで貯蔵器に移す。溶液ポリマーの粘度は

40

50

幅広く変化し、濃度及び分子量並びに活性ポリマー成分の構造に依存する。

【0045】

重合反応は、典型的には適切なフリーラジカル種の生成をもたらす任意の手段により開始できる。ラジカル種が、アゾ、ペルオキシド、ヒドロペルオキシド、及びパーエステルの熱的な均等開裂によりもたらされる、熱的に誘導されるラジカルが好適である。好適な開始剤は、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレオニトリル)(AIVN)など及びそれらの組み合わせを含むアゾ化合物である。より好適な開始剤としては過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウムなど及びそれらの組み合わせが挙げられる。10

【0046】

代替的な実施形態では、前記重合プロセスは回分式プロセスとして、又は順次に遂行される。代表的な回分式プロセスでは、モノマーの全てがともに反応に付される一方、順次式、又は半回分式プロセスでは、モノマーの一部が主反応から差し控えておかれ、共重合体の組成ドリフト(compositional drift)か、又は分散粒子の形成に影響を与えるために、経時的に加えられる。連続的プロセスの実施形態では、全てのモノマーが、経時的に加えられ、組成物ドリフトに異なる仕方で影響する。

【0047】

重合及び/又は重合後の反応条件は、生成するアルデヒド反応性基を含むポリマー(すなわち、予め形成された、又は前駆体ポリマー)が、少なくとも約1,000g/mol、好適には約2,000~約10,000,000g/molの分子量をもつように選択される。このポリマーは、次いで1つ以上のアルデヒドとの反応により官能化される。適切なアルデヒドとしては、1つ以上のアルデヒド(-CHO)官能基s(すなわち、単官能性又はポリ官能性アルデヒド)を含み、及び前記ポリマーのアルデヒド反応性基(例えば、アミノ又はアミド基)に対する十分な反応性を有する任意の化合物が挙げられる。代表的なアルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、グルタルアルデヒド、グリオキサールなど、及び他の適切な反応性アルデヒドが挙げられる。20

【0048】

一実施形態では、前記アルデヒドにより官能化されたポリマーは、ポリアミド又はポリアミンを、1つ以上のアルデヒドと、4~12のpHで反応させることにより調製される。ポリマー骨格(すなわち、アルデヒド反応性基を有する、予め形成された又は前駆体ポリマー)及びアルデヒドの合計濃度は約2~約35重量パーセントである。一般的に、よりよい反応速度制御、及び増大した生成物の安定性のために、ポリマー骨格の水溶液が調製される。ポリマー骨格水溶液のpHは、約4~約12に増大する。反応温度は、一般的に約20~約80、好適には約20~約40である。ゲルの形成を防ぐために、良好な混合をしながら、アルデヒド水溶液をポリマー骨格水溶液に加える。ブルックフィールド粘度計(Brookfield viscometer)を用いて、粘度の増加速度をモニターして、架橋反応を追跡する。0.5cpsの粘度の増加は、ポリマー分子量の増大、及びポリマー前駆体架橋の増大を示す。3040

【0049】

一般的に、望ましい粘度の増大は、望ましい反応性のレベルに対応するが、一般的にこの反応性は、特定の粘度において、極大、又は活性消失点に達する。反応速度は、温度、ポリマー及びアルデヒドの合計濃度、アルデヒドのアミド/アミン官能基に対する比率、及びpHに依存する。グリオキサール化(グリオキサールがアルデヒドとして用いられる場合)では、温度、ポリマー及びアルデヒドの合計濃度、アルデヒドのアミド/アミン官能基に対する比率、又はpHが増加すると、反応速度がより高くなる。反応速度は、ポリマー及びアルデヒドの合計濃度、温度、アルデヒドのアミド/アミン官能基に対する比率、又はpH(約2~約3.5へ)を減少させることにより遅くすることができる。反応の終点での未反応のアルデヒドの濃度は、アルデヒドのアミド/アミン官能基に対する比率50

が増加すると、増大する。

【0050】

好適な実施形態では、前記前駆体ポリマーは、DADMAC及びアクリルアミド共重合体から調製される。前駆体ポリマー中に、DADMACのモノマー及びアクリルアミドは、それぞれ約5/95～約95/5の範囲の重量対重量の比率で存在できる。この前駆体共重合体は、好適には約17,000g/molの重量平均分子量を持ち、及び例えば、グリオキサールと反応させられる。グリオキサールの量は、変化できるが、通常は0.1～1.0のグリオキサールのアクリルアミドに対するモル比を達成するように加えられる。好適なDADMAC/アクリルアミドの重量対重量比は10/90である。

【0051】

反応条件は、好適には、アルデヒドのアルデヒド反応性基に対するモル比が約0.05～約1.5になるように選択される。このモル比の範囲は、前駆体ポリマーのアルデヒド反応性基の官能化の幅広い範囲をもたらすことができる。例えば、約0.5モル%～40モル%を超えるアルデヒド反応性基が官能化できる。さらに、選択されたアルデヒドの特定の組み合わせに応じて、多官能化アルデヒドを介する架橋の中に、約2～約40%以上のそれらの反応した基が存在することができる。

【0052】

一実施形態では、15モル%、好適にはポリマー中の少なくとも約20モル%のアミノ又はアミド基がアルデヒドと反応して、アルデヒドにより官能化されたポリマーを形成する。生成するアルデヒドにより官能化されたポリマーは、少なくとも約100,000g/mol、好適には少なくとも約300,000g/molの重量平均分子量を持つ。

【0053】

一実施形態では、アルデヒドにより官能化されたポリマーは、アミン、アミド、及びヒドロキシルの任意の組み合わせから選ばれるアルデヒド反応性基を有する1つ以上の前駆体ポリマーから形成される。

【0054】

他の実施形態では、アルデヒドにより官能化されたポリマーは、約1～約99モル%のアクリルアミドモノマー及び約95モル%～約1モル%の1つ以上のカチオン性、アニオン性、非イオン性、又は両性イオン性モノマー、又はそれらの混合物を含む共重合体である。非イオン性アルデヒド反応性モノマー及びカチオン性モノマーから調製された共重合体は、好適には約1～約50モル%、より好適には約1～約30モル%のカチオン性電荷を有する。非イオン性アルデヒド反応性モノマー及びアニオン性モノマーから調製された共重合体は、好適には約1～約50モル%、より好適には約1～約30モル%のアニオン性電荷を有する。両性イオン性ポリマーは、好適には1～約95モル%、より好適には1～約50モル%の両性イオン性モノマーを有する。

【0055】

他の実施形態では、前記アルデヒドにより官能化されたポリマーは、好適には全体として正電荷を有する両性のポリマーである。好適な両性のポリマーは、約40モル%のカチオン性モノマー及び最大約20モル%のアニオン性モノマーから構成され、残りのモノマーは好適にはアルデヒド反応性モノマーである。より好適な両性のポリマーは、約5～約10モル%のカチオン性モノマー、及び約0.5～約4モル%のアニオン性モノマーを含み、残りのモノマーは好適にはアルデヒド反応性モノマーである。

【0056】

一実施形態では、前記開示されたポリマー組成物は、約10～約90モル%の未反応で残るアルデヒドを含む。実施形態では、未反応で残るアルデヒドの量は、(全ての範囲はモル%である)約10～約80、又は約10～約70、又は約10～約60の範囲である。他の実施形態では、未反応で残るアルデヒドの量は約60モル%を超える。

【0057】

本発明の実施形態では、任意のサイズ剤をサイジング・エマルジョン中に用いることができる。代表的なサイズ剤としては、ロジン・サイズ剤、及び水溶液中で本発明のポリマ

10

20

30

40

50

ーと乳化するアルキルケテンダイマー(A K D)、又はアルケニル無水コハク酸(A S A)及びそれらの混合物などの、非水溶性疎水性セルロース・サイズ剤が挙げられる。例えば、さまざまなアルキル又はアルケニル炭化水素鎖から調製される、そのようなサイズ剤は、当技術分野ではよく知られている。

【 0 0 5 8 】

実施形態では、 A K D 及びロジン・サイズ剤はエマルジョンとしてよりも、分散物(すなわち、液体媒体中に懸濁された固体)として用いられる。そのような分散物は、特定の A K D 及びロジン・サイズ剤の融点が、使用温度よりも低い状況で時に用いられる。この分散物は、例えば、 A K D 又はロジン・サイズ剤を、融解及び乳化し、冷却し、固化し、及び液体溶媒に分散して作成できる。したがって、そのような実施形態では、このサイズ剤が室温で固体の場合には、エマルジョンを形成するためには、その固体を液体に変換することが必要である。10

【 0 0 5 9 】

安定化されたサイズ剤エマルジョンは、一般的にコロイド科学で教示される操作手順を用いて調製できる(例えば、 S . E . F r i b e r g 及び S . J o n e s , 「 E m u l s i o n s 」, the E n c y c l o p e d i a o f C h e m i c a l T e c h n o l o g y , 9 卷(第4版))。一般的な概念は、水相中に懸濁された疎水性物質の「小さな」液滴または粒子をもたらす、疎水性物質(この場合、サイズ剤)及び水の混合物に、安定剤(本明細書に記載されるカチオン性ポリマーの場合)の存在下でエネルギーを与えることから成る。混合は任意の数の方法により達成でき、所望の結果が達成される限り、この適用に対しては混合方法は重要ではない。20

【 0 0 6 0 】

所望の結果とは、通常は、平均粒径及び粒径分布を指す。乳化のための機械的手段としては、例えば、高速攪拌器、機械的ホモジナイザー、又はタービン・ポンプが挙げられる。後者は、しばしば、サイズ剤エマルジョンを調製するために用いられる。この装置は、概ね約 0 . 0 1 ~ 約 1 0 ミクロンの範囲の、エマルジョン粒径を調製する能力を持たなければならない。好適な粒径は、約 0 . 5 ~ 3 ミクロンである。ここでエマルジョンのサイズは、マルバーン・マスター・サイザー・レーザー回折装置(M a l v e r n M a s t e r s i z e r l a s e r d i f f r a c t i o n i n s t r u m e n t)(マルバーン・インスツルメント社(M a l v e r n I n s t r u m e n t s , L t d . ,)マルバーン(M a l v e r n)、連合王国より入手可能)により得られる v o l % 分布の中位径を指す。この中位は、 5 0 % の粒子がこの値よりも大きく、及び 5 0 % が、この値未満である直径として定義される。エマルジョンのサイズは、エネルギーの量及び加えられる添加剤により制御できる。通常は、このエマルジョンは、サイズ剤、ポリマー製安定剤、及び所望の希釈を達成するための十分な量の水の混合物から調製されるであろう。例えば米国特許第 4 , 6 5 7 , 9 4 6 号及び 7 , 4 5 5 , 7 5 1 号に注記されるように、そこに特定されているような界面活性剤を、乳化の増強のために加えることができる。30

【 0 0 6 1 】

A S A サイズ剤のカチオン性ポリマー安定剤に対する比率は、一般的に 1 : 1 ~ 2 0 : 1 の範囲にわたり、より好適には約 2 : 1 ~ 約 1 5 : 1 、及びもっとも好適にはこの比率は約 2 . 5 : 1 ~ 約 1 0 : 1 の範囲である。この比率は、活性成分の重量によるものである。サイズ剤は、次いで、紙又は板紙に、水相中の固体含有量が約 0 . 1 ~ 約 1 0 w t % の範囲であり、この固体はサイズ剤のカチオン性ポリマーに対する上記で記載した比率を含んでいる、エマルジョンとして供給できる。最終的なサイズ・エマルジョンは、通常は、抄紙機のウエットエンドに供給され、このウエットエンドは薄い紙料、厚い紙料、又は白水系を含むことができる。最も典型的には、このサイズ剤は、厚い紙料のヘッドボックスへのアプローチ線内に供給され、このヘッドボックスも白水系(例えば、ファンの手前のポンプ(p r e - f a n p u m p))を含む。サイズ剤エマルジョンのウエットエンドへの添加が標準ではあるが、サイズ剤を最終紙シートに導入することができる、いかなる点でも、さまざまな実施形態において、サイズ化されたシートを算出する能力があり、4050

及び本発明の方法の実施に用いることができる。実施例は米国特許第4,657,946号及び7,455,751号に開示されている。

【0062】

他の実施形態では、サイジング・エマルジョンを製紙プロセスに導入するために、混合槽が用いられる。このような混合槽の例は、米国特許整理番号11/339,169号、「Method and Arrangement for Feeding Chemicals into a Process Stream」(ナルコ社(Nalco Company)ネーパービル(Naperville)、イリノイ州より入手可能)及びウルトラ・チューラックス(Ultra Turax)モデル番号UTI-25(IKA(マルアール)Works社、ワイルミントン(Wilmington)、ノースカロライナ州より入手可能)に開示されている。任意の適切な反応器又は混合器具／槽が本発明の方法において利用可能であることが想像される。
10

【実施例】

【0063】

前述のこととは、説明の目的が意図され、本発明の範囲を限定することは意図されていない、以下の実施例を参照することにより、よりよく理解することができる。

【0064】

実施例1

この実施例では、本発明の実施形態は、5モル%DADMAC(ジアリルジメチルアンモニウムクロリド)/0.8モル比率のグリオキサールでAcAm(アクリルアミド)をグリオキサール化したAcAmのポリマーをエマルジョン安定剤(ポリマー1)として用い、及び10mol%DMAEM*MCQ(ジメチルアンモニウムエチルメタクリレートメチルクロリド4級塩)/AcAm(アクリルアミド)エマルジョン安定剤(ポリマー2)に対して比較した。この試験で使用したASAは、C16及びC18アルケニル鎖の混合物から誘導された市販品として入手可能な製剤(ナルコ社(Nalco Company)ネーパービル(Naperville)、イリノイ州、N7540として入手可能)で、濃度が100%(典型的にASAは、純粋物として入手可能)であり、以下の試験法で用いられた。
20

【0065】

試験は、古いダンボール箱から得られた100%古紙パルプを用いてライナーボードを約600トン/日製造する二元ヘッドボックス長網式(フードリニア:Fourdrinier)板紙抄紙機で行われた。この試験方法は、サイズ剤内部添加のために、ポリマー2の代わりにポリマー1をエマルジョン安定剤として代用することを含んだ。ポリマー1のポリマー2に対する比率はゆるやかに増大され、リール番号5で生じる1:1の比率は、リール番号8で1:0で終了した。リール番号11では、比率は0:1(すなわち、100%ポリマー2への復帰)に変化した。ポリマーのさまざまな比率が、抄紙機の末端の、乳化スキッド上のサイズ剤タービンに加えられ、その稠度は0.35~0.90%で変化した。このエマルジョンは、プレッシャー・スクリーンの直後で紙原料のヘッドボックスへのアプローチに加えられた。結果は表1に示される。
30

【0066】

【表1】

リール番号	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
表10分 Cobb	115	110	95	92	96	92	83	64	103	111	106	110	103
裏10分 Cobb	110	106	94	84	88	83	73	54	93	105	95	100	97

【0067】

表1の結果から観察されることは、100%ポリマー1（リール番号10）でのサイジングの予期されなかった顕著な改善である。加えて、リールのシートがより乾燥してさえ、ウェットラインがカウチに向かうように思われ、及び引っ張り剛性配向（Tensile Strength Orientation: TSO）による前記纖維の配向は、抄紙機の調整（例えば、顕著な排水速度の増大を示すドラッグへのラッシュ（rush to drag））の必要性を引き起こすのに十分なほど、もたらされた。部分的なポリマー1による置換（リール番号5）は、観察可能な効果をもたらさなかった。

【0068】

実施例2

10

試験は、古いダンボール箱から得られた100%古紙パルプを用いてライナーボードを約600トン/日製造する二元ヘッドボックス長網式（フードリニア：Fourdrinier）板紙抄紙機で行われた。この実施例では、ポリマー1及びポリマー2が用いられ、及び実施例1のエマルジョン安定剤と比較された。図1は時間の関数としてのリール湿度及び蒸気圧を図面的に表示している。

【0069】

図1に示されているデータから、いくつかの予期しなかった観察が得られた。リールでのシート湿度は、ポリマー1からポリマー2に切り替えたほんの数分後に、7.6から6.1wt%に劇的に低下した。シート湿度の低下は、次いで、160から153psiへの蒸気の低減を介して、自動的に回復された。最上層の真空シール・ピット・レベル（Top pluy vacuum seal pit level）の増大も観察され、より効果的な真空脱水が示され、及び数分以内に、過剰の底部層の白水オーバーフローの増大が観察され、フォーミング部分の脱水の増加が示された。試験がポリマー1エマルジョンに戻されたとき、これらの利益のほとんど瞬時の逆転が観察された。さらに、CSF（すなわち、パルブル水度）試験は、ポリマー2を有するサイジング・エマルジョンが加えられたときには、排水速度の目だった増大は示さず、この排水の従来の測定が変化しなかったことを示した。

20

【0070】

実施例3

30

試験は、古いダンボール箱から得られた100%古紙パルプを用いてライナーボードを約600トン/日製造する二元ヘッドボックス長網式（フードリニア：Fourdrinier）板紙抄紙機で行われた。5モル%のDADMAC/AcAm骨格がASA乳化のためのポリマー2の調製に用いられたときには、サイジングの損失が観察され、アルデヒドにより官能化されていない単純なカチオン性共重合体が、性能を損ねることを示し、及びこの適用における、このような官能化の必要性を実証した。

【0071】

実施例4

40

試験は、古いダンボール箱から得られた100%古紙パルプを用いてライナーボードを約600トン/日製造する二元ヘッドボックス長網式（フードリニア：Fourdrinier）板紙抄紙機で行われた。ポリマー2（ASAサイジング添加物との乳化なしで、それ自身で）の抄紙機のウェットエンド（例えば、厚い紙料）への添加は、実際により少ないサイジング（増加したコブ（Cobb）値により測定されたもの）をもたらし、実証される有益なサイジングの結果を達成するためには、本発明のポリマーが、ASAサイジング添加物の一部分として加えられなければならないことを実証した。

【0072】

実施例5

50

より小さな粒径及び狭い分布で調製されたエマルジョンが、改善されたサイジングをもたらすことが知られている（例えば、米国特許第4,657,946号；J.C.Roberts、「Neutral and Alkaline Sizing」, Paper Chemistry, J.C.Roberts編、Chapman and Hall: New York, 1990）。

w York、1991)。図2は、それぞれ約1wt%の界面活性剤(例えば、エトキシ化されたアルキルリン酸エステル)を含む既存のポリマー性乳化剤と、及び本発明のアルデヒドにより官能化されたポリマーと調製されたASAエマルジョンのマルバーン・マスター・サイザー分布(所定の直径を有するエマルジョン粒子のvolum%)である。図2に示されるように、グリオキサール化されたDADMAC/ACAm(10/90重量比率)であって、グリオキサールに対するACAm比率(ポリマー1)が0.8のもの(ポリマー1)で調製されたエマルジョンの中位径は、最良の標準乳化剤(19.8wt%DMAEM*MCQ(ジメチルアミノエチルメタクリレートメチルクロリド4級塩/ACAm(アクリルアミド)(10/90モル比率)+1wt%界面活性剤エトキシ化されたトリデシルアルコールリン酸エステルより構成される(ポリマー2))と調製されたものの中位径よりも78%大きかった。その上に、2ミクロンより大きい直径のエマルジョンサイズ剤は、グリオキサール化されたポリマーで調製されたエマルジョンで劇的に多かった。このグリオキサール化されたポリマーで調製されたエマルジョンでのサイズ剤分布も、はるかに広いことが示されている。図2は、粒径の特性からの判定によると、グリオキサール化されたポリマーが、より不良なエマルジョンを生成したことも示している。

【0073】

グリオキサール化されたポリマーで調製されたASAエマルジョンの粒径分布は、標準乳化剤で調製されたエマルジョンよりも不良であったが、図3は、HST法により測定された、実験室で調製された手漉き紙に対するサイジング効果は、予期しなかったことに、グリオキサール化されたポリマー・エマルジョンでより良好であり、当業者により受け入れられている、よりよいエマルジョンが、よりよいサイジングをもたらす、という信条に反していることを示した。図3の試験に用いられた製紙原料は、再生板紙原料であった。HST試験は、染料溶液がシートに浸透する時間を光学的に測定することにより、サイジング(シートへの水の浸透)を評価する。遂行されたHST試験では、染料溶液は1wt%のギ酸も含んでいた。図3は、グリオキサール化されたポリマーで調製されたASAエマルジョンでは、エマルジョンのサイズ分布が対照のエマルジョンよりも、不良であるにも関わらず、より改善されたサイジングが得られたことを示している。

【0074】

本明細書において、開示され請求される、全ての組成物及び方法は、本開示を考慮すると、必要以上の実験なしで、作成でき及び実行できる。本発明は多くの異なる形態において具体化できるが、本明細書には、本発明の具体的な好適な実施形態が詳細に記載されている。本開示は、発明の原理の例示化であり、本発明を説明されている特定の実施形態に限定する意図を持たない。加えて、明示的に反対に言明されていない限り、「1つの(a)」という用語の使用は、「少なくとも1つ(at least one)」又は「1つ以上(one or more)」を含むことが意図される。例えば、「1つの器具(device)」は、「少なくとも1つの器具(at least one device)」又は「1つ以上の器具(one or more devices)」を含むことが意図される。

絶対的な表現、又は近似的な表現のいずれかで与えられる全ての範囲は、その両方を含むことが意図され、及び本明細書で用いられる全ての定義は、明確化を意図しており、限定を意図していない。

【0075】

本発明の広い範囲を説明する場合に、数的範囲及びパラメータは近似値であるが、特定の実施例を説明する数的な値は、可能な限り正確に報告されている。全ての数的な値は、しかしながら、必然的にそれぞれの試験の測定において見出される標準偏差に起因する特定の誤差を本質的に含む。さらに、本明細書において開示される全ての範囲は、その中に包含される、任意の、及び全ての副範囲(全ての小数値及び整数)を包含するものと理解されるべきである。

【0076】

更に、本発明は、本明細書において記載されたさまざまな実施形態のいくつか、又は全

10

20

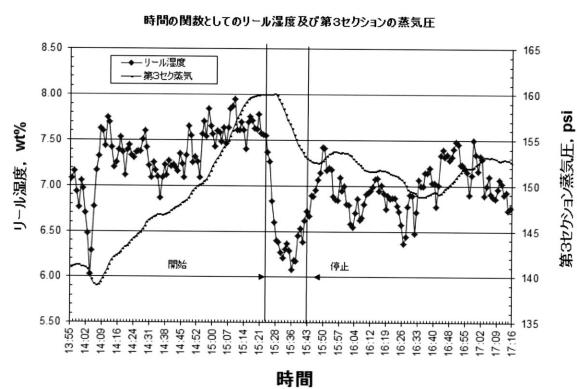
30

40

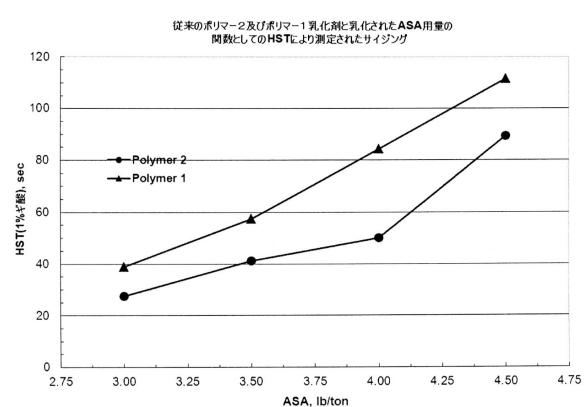
50

ての可能な組み合わせを包含するものである。本明細書において言及された、全ての特許、特許出願、及び参考文献は、参照によりその全体が本願に組み込まれる。本明細書に記載された現在の好適な実施形態に対する、さまざまな変更及び修正が当業者にとり明白であることを理解されたい。かかる変更及び修正は、本主題の趣旨及び範囲を逸脱することなく、並びに意図された利点を損なうことなく行い得る。したがって、かかる変更及び修正は添付された請求項に包含されることが意図される。

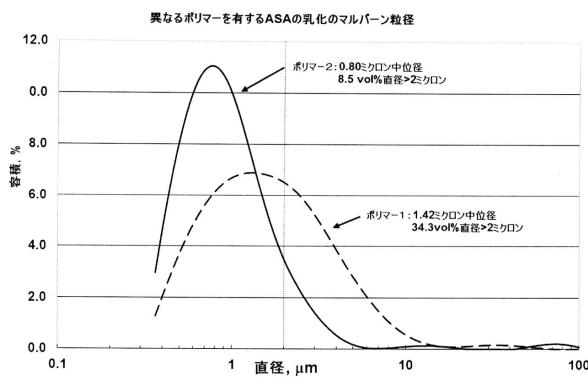
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

審査官 長谷川 大輔

(56)参考文献 特表2010-526945(JP,A)

特開昭55-098997(JP,A)

特表2010-502800(JP,A)

特開昭60-246893(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D21B 1/00-1/38

D21C 1/00-11/14

D21D 1/00-99/00

D21F 1/00-13/12

D21G 1/00-9/00

D21H 11/00-27/42

D21J 1/00-7/00