

(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2005-530870

(P2005-530870A)

(43) 公表日 平成17年10月13日(2005. 10. 13)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C08L 33/00

C08L 71/02

F I

C08L 33/00

C08L 71/02

テーマコード (参考)

4J002

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2004-506375 (P2004-506375)	(71) 出願人	595024087 アクゾ ノーベル エヌ. ブイ. オランダ国、エヌエルー6800 エスピ ーアルンヘム、ピー. オー. ボックス 9 300
(86) (22) 出願日	平成15年5月15日 (2003. 5. 15)	(74) 代理人	100086461 弁理士 齋藤 和則
(85) 翻訳文提出日	平成17年1月7日 (2005. 1. 7)	(74) 代理人	100086287 弁理士 伊東 哲也
(86) 国際出願番号	PCT/SE2003/000793	(72) 発明者	ストラック、オリバー ドイツ連邦共和国、52349 ドレーン 、オーバルシュトラッセ 26
(87) 国際公開番号	W02003/097703	(72) 発明者	ブレイビラ、クリスチャン ドイツ連邦共和国、47051 ドウイス ブルグ、ヴァラシュトラッセ 13
(87) 国際公開日	平成15年11月27日 (2003. 11. 27)		最終頁に続く
(31) 優先権主張番号	102 21 585.5		
(32) 優先日	平成14年5月15日 (2002. 5. 15)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		
(31) 優先権主張番号	102 21 584.7		
(32) 優先日	平成14年5月15日 (2002. 5. 15)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

(54) 【発明の名称】 水溶性ポリマー分散液及び水溶性ポリマー分散液の製造方法

(57) 【要約】

【目的】

【構成】 本発明は少なくとも一種の水溶性モノマー A 及び少なくとも一種の水溶性陽イオンモノマー B からつくられた分散ポリマー、少なくとも一種の安定剤 C、及び補助安定剤 D としての少なくとも一種の陽イオン高分子電解質を含むことを特徴とする水溶性ポリマー分散液に関する。また、本発明はポリマー分散液の製造方法及び抄紙方法に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

- 少なくとも一種の水溶性モノマー A 及び少なくとも一種の水溶性陽イオンモノマー B からつくられた分散ポリマー、  
- 少なくとも一種の安定剤 C、及び  
- 補助安定剤 D としての少なくとも一種の陽イオン高分子電解質  
を含むことを特徴とする水溶性ポリマー分散液。

## 【請求項 2】

夫々分散液の合計質量に対して

- 約 75 モル % から約 99 モル % までの少なくとも一種の水溶性モノマー A 及び  
- 約 1 モル % から約 25 モル % までの少なくとも一種の水溶性陽イオンモノマー B  
- からつくられた少なくとも  $10^5$  g/モルの平均分子量  $M_w$  を有する分散ポリマー約 1 重量 % から約 25 重量 % まで、  
- 安定剤 C としての少なくとも一種のコポリマー約 0.1 重量 % から約 5 重量 % まで、  
- 補助安定剤 D としての少なくとも一種の陽イオン高分子電解質約 1 重量 % から約 25 重量 % まで、及び

100 重量 % までの水の追加の部分

を含み、ポリマーに対する安定剤及び補助安定剤の質量比が  $(C+D)/(A+B) < 1$  であることを特徴とする水溶性ポリマー分散液。

## 【請求項 3】

少なくとも一種の水溶性モノマー A 及び少なくとも一種の水溶性陽イオンモノマー B を水溶液中でポリマー安定剤 C 及び補助安定剤 D の存在下で重合することを特徴とする水溶性ポリマー分散液の製造方法。

## 【請求項 4】

約 75 モル % から約 99 モル % までの少なくとも一種の水溶性モノマー A 及び約 1 モル % から約 25 モル % までの少なくとも一種の水溶性陽イオンモノマー B を含むことを特徴とする、請求項 1 記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項 3 記載の方法。

## 【請求項 5】

ポリマー安定剤 C が約 0.1 重量 % から約 5 重量 % までの量で存在することを特徴とする、請求項 1 又は 4 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項 3 から 4 のいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 6】

補助安定剤 D が約 25 重量 % までの量で存在することを特徴とする、請求項 1 又は 4 から 5 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項 3 から 5 のいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 7】

ポリマー分散液が約 1 重量 % から約 25 重量 % までの分散ポリマーを含むことを特徴とする、請求項 1 又は 4 から 6 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液又は請求項 3 から 6 のいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 8】

分散ポリマーに対する安定剤及び補助安定剤の質量比が  $(C+D)/(A+B) < 1$  であることを特徴とする、請求項 1 又は 4 から 7 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項 3 から 7 のいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 9】

モノマー A が一般式 I

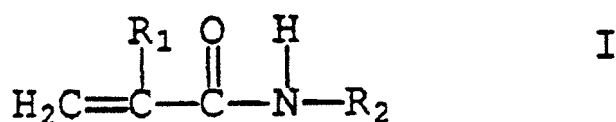
10

20

30

40

## 【化 1】



( 式中、

 $\text{R}_1$  は H、又はメチルであり、

10

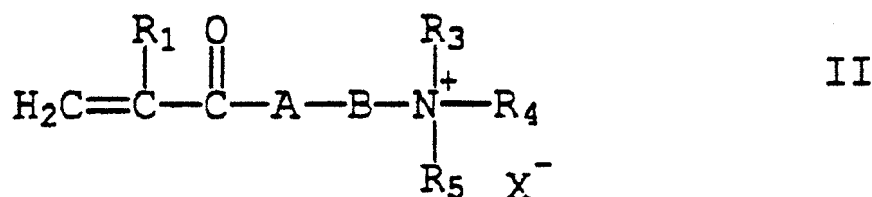
 $\text{R}_2$  は H、メチル、エチル、イソプロピル、メチロイル、ヒドロキシエチル、又は 2-ヒドロキシプロピルである )

の化合物であることを特徴とする、請求項 1 から 8 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項 3 から 8 のいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 10】

モノマー B が一般式 II

## 【化 2】



20

( 式中、

 $\text{R}_1$  は H、又はメチルであり、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$  は互いに独立に H、アルキル ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ )、ベンジル、又はアルキルベンジルであり、

A は NH、O であり、

30

B はアルキル ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ ) 又はヒドロキシアルキル ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ ) であり、 $\text{X}^-$  は陰イオン対イオンである )

の化合物であることを特徴とする、請求項 1 から 9 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項 3 から 9 のいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 11】

ポリマーが分散液の合計質量に対して 5 ~ 20 重量 % の濃度で存在することを特徴とする、請求項 1 から 10 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項 3 から 10 のいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 12】

ポリマー安定剤 C が 20,000 ~ 3,000,000g/モルの分子量を有することを特徴とする、請求項 1 から 11 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項 3 から 11 のいずれか 1 項記載の方法。

40

## 【請求項 13】

ポリマー安定剤 C が 0.5 ~ 2 重量 % の濃度で存在することを特徴とする、請求項 1 から 12 のいずれか 1 項記載の水溶性分散液、又は請求項 3 から 12 のいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 14】

ポリマー安定剤 C がブロックコポリマーであることを特徴とする、請求項 1 から 13 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項 3 から 13 のいずれか 1 項記載の方法。

50

## 【請求項 15】

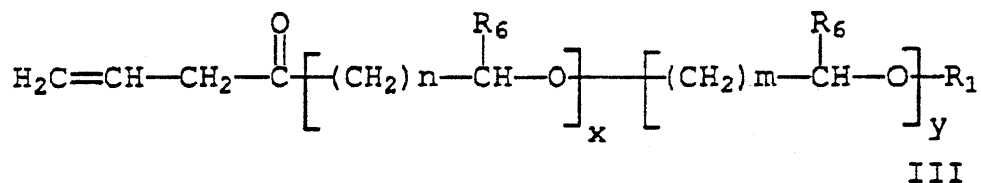
ポリマー安定剤 C が

- ジアリルジメチルアンモニウムクロリド (DADMAC)、ビニルピリジニウムクロリド、N-ビニルイミダゾリウムクロリド、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリド及びこれらの混合物からなる群から選ばれた、少なくとも一種のモノマー、及び/又は

- 一般式 II の化合物、及び

- 一般式 III

## 【化 3】



10

(式中、

$\text{R}_1$  は H、又はメチルであり、

$\text{R}_6$  は互いに独立に H、メチル、又はエチルであり、

$n$  は 1 又は 3 であり、

$x$  は 5 ~ 50 であり、かつ

$y$  は 5 ~ 50 である)

20

の少なくとも一種の一官能性アリル末端ポリエーテル

を含むコポリマーであることを特徴とする、請求項 1 から 14 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項 3 から 14 のいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 16】

ポリマー安定剤 C が

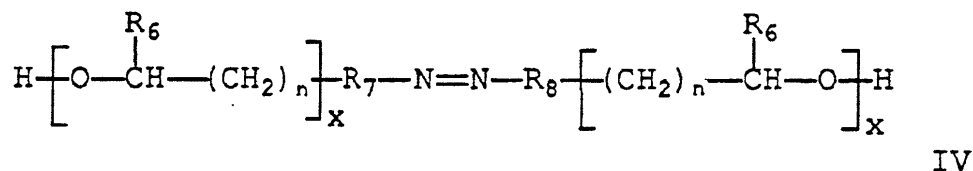
- ジアリルジメチルアンモニウムクロリド (DADMAC)、ビニルピリジニウムクロリド、N-ビニルイミダゾリウムクロリド、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリド及びこれらの混合物からなる群から選ばれた、少なくとも一種のモノマー、及び/又は

- 一般式 II の化合物、及び

- 一般式 IV

30

## 【化 4】



40

(式中、

$\text{R}_1$  は H、又はメチルであり、

$\text{R}_6$  は互いに独立に H、メチル、又はエチルであり、

$\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$  は互いに独立にアルキル、シアノアルキル、カルボアルコキシアルキル ( $\text{C}_1$  -  $\text{C}_6$ ) であり、

$n$  は 1 又は 3 であり、かつ

$x$  は 5 ~ 100 である)

の少なくとも一種のマクロ開始剤

を含むコポリマーであることを特徴とする、請求項 1 から 14 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項 3 から 14 のいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 17】

50

安定剤 C がランダムコポリマーであることを特徴とする、請求項 1 から 13 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項 3 から 13 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 18】

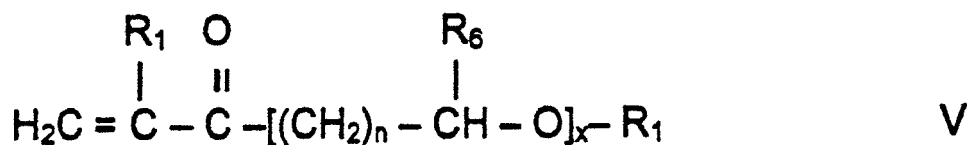
ポリマー安定剤 C が

- ジアリルジメチルアンモニウムクロリド (DADMAC)、ビニルピリジニウムクロリド、N-ビニルイミダゾリウムクロリド、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリド及びこれらの混合物からなる群から選ばれた、少なくとも一種のモノマー、及び / 又は

- 一般式 II の化合物、及び

- 一般式 V

【化 5】



10

(式中、

R<sub>1</sub> は H、又はメチルであり、

R<sub>6</sub> は H、メチル、又はエチルであり、

n は 1 又は 3 であり、かつ

x は 5 ~ 50 である)

20

の官能性ビニル末端ポリエーテル

を含むコポリマーであることを特徴とする、請求項 1 から 13 又は 17 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項 3 から 13 又は 17 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 19】

補助安定剤 D が 1,000 ~ 500,000g/モルの分子量を有する陽イオン高分子電解質であることを特徴とする、請求項 1 から 18 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項 3 から 18 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 20】

ポリマー分散液が実質的に無機多価塩を含まないことを特徴とする、請求項 1 から 19 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項 3 から 19 のいずれか 1 項記載の方法。

30

【請求項 21】

その方法を 1 段階で行なうことを特徴とする、請求項 3 から 20 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液の製造方法。

【請求項 22】

重合を無塩反応媒体中に行なうことを特徴とする、請求項 3 から 21 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 23】

請求項 3 から 22 のいずれか 1 項記載の方法により得られる水溶性ポリマー分散液。

40

【請求項 24】

紙製造のための歩留り助剤として、増粘剤として、かつ / 又は土壌改良剤としての請求項 1 から 20 又は 23 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液の使用。

【請求項 25】

懸濁液に請求項 1 から 20 又は 23 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液を添加し、その懸濁液をワイヤ上で成形し、脱水することを特徴とする、セルロース繊維、及び任意のてん料を含む水性懸濁液からの紙の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

## 【 0 0 0 1 】

本発明は新規ポリマー分散液及びポリマー分散液の製造方法に関する。本発明はまた抄紙方法に関する。

## 【 背景技術 】

## 【 0 0 0 2 】

陽イオンポリマー、特にアクリルアミドをベースとするコポリマーは石炭及び鉱石工業では水処理及び廃水処理中に分離方法の実施のためのプロセス助剤として商業上大規模に使用されるが、特に紙工業では歩留りを改良し、脱水を促進するために使用される。

## 【 0 0 0 3 】

商業上妥当な陽イオンモノマー、例えば、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド (DAD MAC)、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド又はアクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド (MADAM又はADAM)、メタクリロイルオキシエチルベンジルジメチルアンモニウムクロリド又はアクリロイルオキシエチルベンジルジメチルアンモニウムクロリド (MADAMBQ又はADAMBQ)、或いはトリメチルメタクリルアミドプロピルアンモニウムクロリド (TMAPMA)のラジカル重合は水溶性陽イオンポリマー、所謂陽イオン高分子電解質をもたらす。対照的に、最も広く行きわたっているノニオン水溶性ポリマーはアクリルアミドのラジカル重合から生じる。アクリルアミドと陽イオンモノマーの共重合は異なる電荷密度を有するコポリマーの生成をもたらす、これは共重合に使用される陽イオンモノマーの比率に依存し、これはポリマー鎖にとり込まれる。

## 【 0 0 0 4 】

技術水準によれば、これらのポリマーの製造は均一な水溶液又は不均一相中のラジカル重合により行なわれる。

## 【 0 0 0 5 】

米国特許第5403883号はポリマー分散剤の存在下の水溶性モノマー、疎水性モノマーそしておそらく両親媒性モノマーの混合物の重合により生成された、水溶性ポリマーの水溶性分散液の製造を記載している。

## 【 0 0 0 6 】

EP 0 664 302は水溶性ポリマー分散液の製造方法を開示している。

## 【 発明の開示 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 7 】

本発明の目的は有益な性質、例えば、低粘度、ポリマーの高活性含量、及びノ又はポリマーの高分子量の組み合わせを示し得る水溶性ポリマーの水溶性分散液を提供することである。また、ポリマーは疎水性モノマー又は両親媒性モノマーを使用しないで製造し得る。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 8 】

この目的は少なくとも一種の水溶性モノマー A 及び少なくとも一種の水溶性陽イオンモノマー B からつくられた分散ポリマー、少なくとも一種のポリマー安定剤 C、及び補助安定剤 D としての少なくとも一種の陽イオン高分子電解質を含むことを特徴とする水溶性ポリマー分散液により達成される。

## 【 0 0 0 9 】

本発明の更なる目的は低粘度、ポリマーの高活性含量、ポリマーの高分子量を有する水性ポリマー分散液の製造を可能にする方法を提供することである。同時に、その分散液は好適にはできるだけ簡単な様式で、また好適には疎水性モノマー又は両親媒性モノマーの不在下で製造し得るべきである。

## 【 0 0 1 0 】

この目的は少なくとも一種の水溶性モノマー A 及び少なくとも一種の水溶性陽イオンモノマー B を水溶液中でポリマー安定剤 C 及び補助安定剤 D の存在下で重合することを特徴とする水溶性ポリマー分散液の製造方法により達成される。その方法は 1 段階 ( 本明細書

10

20

30

40

50

中、反応する上記モノマーが1工程で変換されることを意味する)で行なわれることが好適である。その方法は無塩反応媒体中に行なわれることが好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

“活性含量”は本明細書中分散ポリマー及び安定剤(補助安定剤を含む)の合計含量を意味する。

【0012】

水溶性ポリマー分散液は夫々ポリマーの分子量に対して、約50モル%から約99モル%まで、好ましくは約75モル%から約99モル%まで、最も好ましくは約85モル%から約92モル%までの少なくとも一種の水溶性モノマーA、及び好適には約1モル%から約50モル%まで、好ましくは約1モル%から約25モル%まで、最も好ましくは約8モル%から約15モル%までの少なくとも一種の水溶性陽イオンモノマーBを含むことが好適である。

10

【0013】

モノマーAとモノマーBのモル比は好適には約99:1から約50:50まで、好ましくは約95:5から約75:25まで、最も好ましくは約92:8から約85:15までである。

【0014】

水溶性ポリマー分散液は分散液の合計質量に対して、好適には約0.05重量%から約10重量%まで、好ましくは約0.1重量%から約5重量%まで、最も好ましくは約0.5重量%から約2重量%までのポリマー安定剤Cを含む。

【0015】

水溶性ポリマー分散液は分散液の合計質量に対して、好適には約25重量%まで、好ましくは約1重量%から約25重量%まで、最も好ましくは約3重量%から約15重量%までの補助安定剤Dを含む。

20

【0016】

水溶性ポリマー分散液は分散液の合計質量に対して、好適には約1重量%から約50重量%まで、好ましくは約5重量%から約40重量%まで、最も好ましくは約10重量%から約30重量%までの分散ポリマーを含む。

【0017】

分散ポリマーの重量平均分子量は好適には少なくとも1,000,000g/モル、好適には約1,000,000~約15,000,000g/モル、好ましくは約3,000,000~約10,000,000g/モル、最も好ましくは約4,000,000~約7,000,000g/モルである。

30

【0018】

分散液の合計質量は水を含む、分散液中の全ての成分の質量と定義される。

【0019】

水性ポリマー分散液中の安定剤及び補助安定剤対ポリマーの質量比(C+D)/(A+B)は好適には1未満、また好適には約0.01から約1まで、好ましくは0.8未満、また好ましくは約0.1から約0.8まで、最も好ましくは0.6未満、また最も好ましくは約0.3から約0.6までである。

【0020】

本発明の一実施態様によれば、水溶性ポリマー分散液は夫々ポリマーの分子量に対して約75モル%から約99モル%までの少なくとも一種の水溶性モノマーA及び約1モル%から約25モル%までの少なくとも一種の水溶性陽イオンモノマーBからつくられた少なくとも10<sup>5</sup>g/モルの平均分子量Mwを有する分散ポリマー約1重量%から約25重量%まで、夫々分散液の合計質量に対して、ポリマー安定剤Cとしてのブロック構造を有する少なくとも一種のコポリマー約0.1重量%から約5重量%まで、補助安定剤Dとしての少なくとも一種の陽イオン高分子電解質約1重量%から約25重量%まで、及び100重量%までの水の追加の部分を含み、安定剤及び補助安定剤対ポリマーの質量比が(C+D)/(A+B)<1である。

40

【0021】

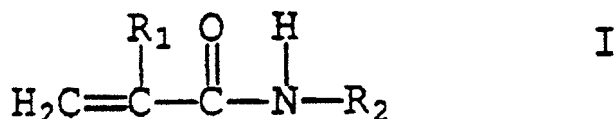
水溶性モノマー、A及びBはビニルモノマーを含むことが好適であり、水溶性モノマーAはノニオン性モノマーであり、かつ水溶性モノマーBは陽イオンモノマーであることが

50

好ましい。ノニオン性モノマー A は一般式 I :

【 0 0 2 2 】

【 化 1 】



10

(式中、 $\text{R}_1$  は H、又はメチルであり、 $\text{R}_2$  は H、メチル、エチル、イソプロピル、メチロイル、ヒドロキシエチル、又は 2-ヒドロキシプロピルである)

の化合物であることが好ましい。好ましいモノマー A として、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミド、N-t-ブチルメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、及び N-メチロールメタクリルアミドが挙げられる。モノマー A はアクリルアミド又はメタクリルアミドであることが最も好ましい。

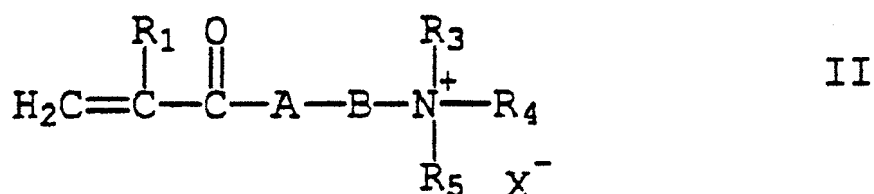
【 0 0 2 3 】

モノマー B は一般式 II :

【 0 0 2 4 】

20

【 化 2 】



(式中、 $\text{R}_1$  は H、又はメチルであり、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$  は互いに独立に H、アルキル ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ )、ベンジル、又はアルキルベンジルであり、A は NH、O であり、B はアルキル ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ ) 又はヒドロキシアルキル ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ ) であり、かつ  $\text{X}^-$  は陰イオンの対イオン、好適には 1 価の陰イオン、例えば、ハロゲンイオン、例えば、塩化物イオン、又は硫酸メチルイオンである)

30

の化合物であることが好適である。好ましいモノマー B として、アクリロイル-オキシエチル-トリメチルアンモニウムクロリド (ADAM-MQ)、アクリロイルオキシエチル-ベンジルジメチル-アンモニウムクロリド (ADAM-BQ)、メタクリロイルオキシエチル-トリメチルアンモニウムクロリド (MADAM)、メタクリロイル-オキシエチル-ベンジルジメチルアンモニウムクロリド (MADAM-BQ)、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 (TMAPAA)、アクリルアミドプロピル-ベンジル-ジメチルアンモニウムクロリド (BDMAPAA)、メ

40

【 0 0 2 5 】

モノマー A 及び B から生成された本ポリマーは疎水性モノマー及び両親媒性モノマーの不在下で調製し得る。しかしながら、疎水性モノマー及び両親媒性モノマーはまた、勿論、存在し得る。好適な疎水性モノマーの例として、スチレン、-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-ビニルトルエン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロオクタン、イソブテン、2-メチルブテン-1、ヘキセン-1、2-メチルヘキセン-1、2-プロピルヘキセン-1、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、イソプロピルメタクリレー

50



ト、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、ペンチルアクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘプチルアクリレート、ヘプチルメタクリレート、オクチルアクリレート、オクチルメタクリレート、シクロペンチルアクリレート、シクロペンチルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルメタクリレート、シクロオクチルアクリレート、シクロオクチルメタクリレート、フェニルアクリレート、フェニルメタクリレート、4-メチルフェニルアクリレート、4-メチルフェニルメタクリレート、4-メトキシフェニルアクリレート、4-メトキシフェニルメタクリレートが挙げられる。更に、エチレン、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、塩化ビニル又は重合性二重結合を有するその他の主として（芳香族）脂肪族の化合物が使用し得る。好ましい疎水性モノマーの例として、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、ペンチルアクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘプチルアクリレート、ヘプチルメタクリレート、オクチルアクリレート、オクチルメタクリレート、シクロペンチルアクリレート、シクロペンチルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルメタクリレート、シクロオクチルアクリレート、シクロオクチルメタクリレート、フェニルアクリレート、フェニルメタクリレート、4-メチルフェニルアクリレート、4-メチルフェニルメタクリレート、4-メトキシフェニルアクリレート及び4-メトキシフェニルメタクリレートが挙げられる。疎水性モノマーの量は分散ポリマー中好適には5モル%未満、好ましくは1モル%未満である。

#### 【0026】

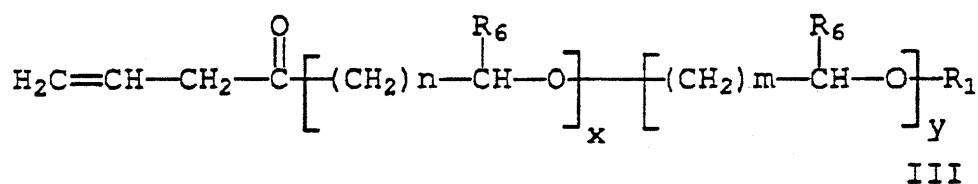
ポリマー安定剤Cはジアリルジメチルアンモニウムクロリド(DADMAC)、ビニルピリジニウムクロリド、N-ビニルイミダゾリンクロリド、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリド又はこれらの混合物である少なくとも一種のモノマー、及び/又は一般式IIの化合物、並びに一般式III、IV、及びVの少なくとも一つの少なくとも一種の化合物からつくられたコポリマーであることが好適である。本発明の一実施態様において、ポリマー安定剤Cはランダムコポリマーであることが好適である。この場合、そのポリマー安定剤Cは一般式III又はVの少なくとも一つの化合物に由来するモノマー単位を含むことが好適である。本発明の別の実施態様において、ポリマー安定剤Cはブロックコポリマーであることが好適である。この場合、そのポリマー安定剤Cは一般式IVの化合物に由来するモノマー単位を含むことが好適である。この場合、そのポリマー安定剤Cはまた一般式III及び/又はVの化合物に由来するモノマー単位を含んでもよい。

#### 【0027】

一般式IIIの化合物は一官能性アリル末端ポリエーテルである。

#### 【0028】

#### 【化3】



（式中、 $\text{R}_1$ はH、又はメチルであり、 $\text{R}_6$ は互いに独立にH、メチル、又はエチルであり、 $n$ は1又は3であり、 $m$ は1から3までであり、 $x$ は5から50までであり、かつ $y$ は5から50までである）

10

20

30

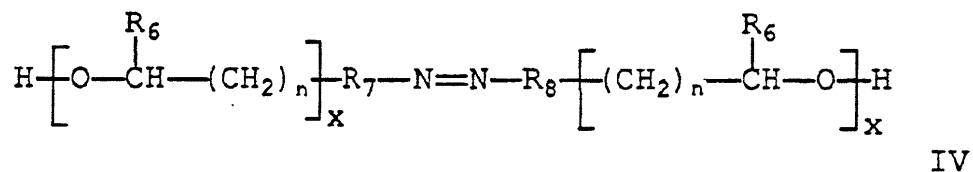
40

50

一般式 IV の化合物はマクロ開始剤である。

【 0 0 2 9 】

【 化 4 】



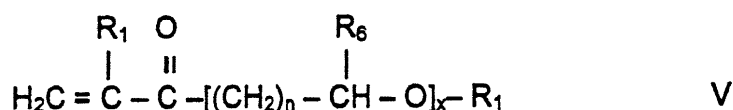
10

( 式中、 $\text{R}_1$  は H、又はメチルであり、 $\text{R}_6$  は互いに独立に H、メチル、又はエチルであり、 $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$  は互いに独立にアルキル、シアノアルキル、又はカルボアルコキシアルキル、 $(\text{C}_1 - \text{C}_8)$  であり、 $n$  は 1 又は 3 であり、かつ  $x$  は 5 から 100 までである )

一般式 V の化合物は一官能性ビニル末端ポリエーテルである。

【 0 0 3 0 】

【 化 5 】



20

( 式中、 $\text{R}_1$  は H、又はメチルであり、 $\text{R}_6$  は H、メチル、又はエチルであり、 $n$  は 1 又は 3 であり、かつ  $x$  は 5 から 50 までである )

ポリマー安定剤 C はまた上記コポリマーの混合物であってもよい。

【 0 0 3 1 】

ポリマー安定剤 C は好適には約 80 モル % から約 99.9 モル % まで、好ましくは約 90 モル % から約 99 モル % まで、最も好ましくは約 92 モル % から約 98.5 モル % までの、陽イオンモノマー II の群に属している一種以上のモノマーを含む。

【 0 0 3 2 】

ポリマー安定剤 C は好適には約 0.1 モル % から約 20 モル % まで、好ましくは約 1 モル % から約 10 モル % まで、最も好ましくは約 1.5 モル % から約 8 モル % までの、一般式 IV、V、及び VI に属している一種以上のモノマーを含む。

30

【 0 0 3 3 】

ポリマー安定剤 C は好適には約 20,000 ~ 約 3,000,000g/モル、好ましくは約 100,000 ~ 約 2,000,000g/モル、最も好ましくは約 200,000 ~ 約 800,000g/モルの分子量を有する。

【 0 0 3 4 】

補助安定剤 D は陽イオン高分子電解質又は陽イオンポリマーであることが好適である。好適な補助安定剤 D の例は DADMAC、N-トリメチルアンモニウムプロピルアクリルアミド、アクリロイルエチルトリメチルアンモニウムクロリド、メタクリロイルエチルトリメチルアンモニウムクロリド、ADAM BQ、及びビニルピリジン、好ましくは DADMAC 又は N-トリメチルアンモニウムプロピルアクリルアミド、最も好ましくは DADMAC のポリマー及びコポリマーである。これらは必要により、アクリルアミド、メタクリルアミドの如きノニオン性モノマーと組み合わせられてもよい。好適な補助安定剤 D の更なる例はポリエチレンイミン、及びポリアミンである。

40

【 0 0 3 5 】

補助安定剤 D は好適には約 1,000 ~ 約 500,000g/モル、好ましくは約 2,000 ~ 約 100,000g/モル、最も好ましくは約 3,000 ~ 約 10,000g/モルの分子量を有する。補助安定剤 D はまた上記分子量を有する異なる陽イオン高分子電解質の混合物であってもよい。

【 0 0 3 6 】

水性ポリマー分散液は無塩分散液であることが好適である。“無塩”は実質的な量の無

50

機多価陰イオン塩が存在しないことを本明細書で意味する。“実質的な量”は好適には約1重量%未満、好ましくは0.5重量%未満、最も好ましくは0.1重量%未満を本明細書で意味する。

【0037】

本発明の水溶性ポリマー分散液はまた比較的高い活性含量で比較的低い粘度を示す。これはポリマー分散液を取り扱い、加工する能力の実質的な改良をもたらす。水溶性ポリマー分散液の25℃におけるブルックフィールド粘度は好適には約100～約10,000mPas、好ましくは約500～約5,000mPas、最も好ましくは約1,000～約3,000mPasである。

【0038】

ポリマー安定剤C又は安定剤混合物の親水性-疎水性バランスは使用される補助安定剤又は使用される補助安定剤混合物に関して最適化されることが好適である。

10

【0039】

その方法は無塩反応媒体中の重合を含むことが好適である。重合はラジカル開始剤の存在下で行なわれることが好適である。水溶性過酸化物又は水溶性アゾ開始剤、例えば、V50、VA044（和光社）がラジカル開始剤として使用されることが好適である。反応混合物中の開始剤の量は分散液の合計質量に対して好適には約 $10^{-5}$ 重量%から約1重量%まで、好ましくは約 $10^{-4}$ 重量%から約 $10^{-1}$ 重量%までである。開始剤は重合の開始時に全部添加し得るが、投与が重合の全経過にわたって行なわれることがまた可能である。同様に、モノマーA)及びB)は全部添加でき、又は重合の全経過にわたって流入物として添加し得る。重合温度は好適には約0℃から約100℃まで、好ましくは約40℃から約80℃までである。

20

【0040】

その方法は保護ガス、例えば、アルゴン雰囲気下で行なわれることが好ましい。最終転化率はモノマーA及びBに関して好適には99重量%以上、好ましくは99.9重量%以上である。反応期間は約1時間から約24時間までであることが好適である。

【0041】

更に、本発明は上記方法により得られる水溶性ポリマー分散液に関する。

【0042】

水溶性ポリマー分散液は水処理及び廃水処理、石炭及び鉱石工業において分離方法の実施のためのプロセス助剤として大規模で使用されることが好適であるが、特に紙工業において歩留りを改良し、脱水を促進するために使用されることが好適である。

30

【0043】

こうして、本発明は更に製紙のための歩留り助剤として、増粘剤として、かつ/又は土壌改良剤としてのポリマー分散液の使用に関する。有機溶媒の好ましい不在は、例えば、製紙のための歩留り向上手段としての、本発明のポリマー分散液の安全な取扱及びエコロジー上安全な使用を確実にする。

【0044】

最後に、本発明は懸濁液に本発明の水溶性ポリマー分散液を添加し、その懸濁液をワイヤ上で成形し、脱水することを特徴とする、セルロース繊維、及び任意のてん料を含む水性懸濁液からの紙の製造方法を含む。好適には、一種以上の付加的な成分が懸濁液に添加し得る。このような付加的な成分の例として、陰イオン有機粒子、例えば、シリカをベースとする粒子及びベントナイト、並びに陰イオンポリマー及び陽イオンポリマーが挙げられる。

40

【0045】

本発明の主題が今前記主題をこれらの実施態様の範囲に限定しないで下記の実施例に関して更に詳しく説明されることが意図されている。

【0046】

実施例

【実施例1】

【0047】

50%のAAM水溶液142g、80%のADAM-BQ水溶液37g、ブロックコポリエーテル変性された

50

、安定剤ポリ-DADMAC (HLB6.9、10モル%) 10g、30%のポリ-TMAPMA水溶液200g、10%のEDTA溶液5g、グリセリン10g及び水595gを反応器中でアルゴンで脱気し、攪拌中50 に加熱する。次に、1%のV50水溶液1mlを添加する。6時間後、その温度を60 に上昇させ、10%のV50溶液3mlを添加する。その重合を更に2時間後に終了する。

【実施例2】

【0048】

50%のAAM水溶液142g、80%のADAM-BQ水溶液37g、安定剤ポリ-(DADMAC/ADAM-MQ/PEG-アクリレート)(45/45/10モル%) 10g、30%のポリ-TMAPMA水溶液200g、10%のEDTA溶液5g、グリセリン10g及び水595gを反応器中でアルゴンで脱気し、攪拌中50 に加熱する。次に、1%のV50水溶液1mlを添加する。6時間後、その温度を60 に上昇させ、10%のV50 10  
溶液3mlを添加する。その重合を更に2時間後に終了する。

【実施例3】

【0049】

50%のAAM水溶液142g、80%のADAM-BQ水溶液37g、ブロックコポリエーテル変性された、安定剤ポリ-DADMAC (HLB6.9、10モル%) 5g、安定剤ポリ-(DADMAC/ADAM-MQ/PEG-アクリレート)(45/45/10モル%) 5g、30%のポリ-TMAPMA水溶液200g、10%のEDTA溶液5g、グリセリン10g及び水595gを反応器中でアルゴンで脱気し、攪拌中50 に加熱する。次に、1%のV50水溶液1mlを添加する。6時間後、その温度を60 に上昇させ、10%のV50溶液3mlを添加する。その重合を更に2時間後に終了する。

【実施例4】

【0050】

50%のAAM水溶液142g、80%のADAM-BQ水溶液37g、ブロックコポリエーテル変性された、安定剤ポリ-DADMAC (HLB6.9、10モル%) 10g、40%のポリ-DADMAC水溶液150g、10%のEDTA溶液5g、グリセリン10g及び水645gを反応器中でアルゴンで脱気し、攪拌中50 に加熱する。次に、1%のV50水溶液1mlを添加する。6時間後、その温度を60 に上昇させ、10%のV50溶液3mlを添加する。その重合を更に2時間後に終了する。

【実施例5】

【0051】

50%のAAM水溶液142g、80%のADAM-BQ水溶液37g、ブロックコポリエーテル変性された、安定剤ポリ-DADMAC (HLB6.9、10モル%) 10g、40%のポリ-DADMAC水溶液150g、10%のEDTA溶液5g、グリセリン10g及び水645gを反応器中でアルゴンで脱気し、攪拌中50 に加熱する。次に、1%のV50水溶液1mlを添加する。6時間後、その温度を60 に上昇させ、10%のV50溶液3mlを添加する。その重合を更に2時間後に終了する。

【実施例6】

【0052】

50%のAAM水溶液142g、80%のADAM-BQ水溶液37g、ブロックコポリエーテル変性された、安定剤ポリ-DADMAC (HLB6.9、10モル%) 5g、安定剤ポリ-(DADMAC/ADAM-MQ/PEG-アクリレート)(45/45/10モル%) 5g、40%のポリ-DADMAC水溶液150g、10%のEDTA溶液5g、グリセリン10g及び水645gを反応器中でアルゴンで脱気し、攪拌中50 に加熱する。次に、1%のV50水溶液1mlを添加する。6時間後、その温度を60 に上昇させ、10%のV50溶液3ml 40  
を添加する。その重合を更に2時間後に終了する。

【実施例7】

【0053】

50%のAAM水溶液142g、80%のADAM-BQ水溶液37g、ブロックコポリエーテル変性された、安定剤ポリ-DADMAC (HLB6.9、10モル%) 5g、安定剤ポリ-(DADMAC/ADAM-MQ)(70/30モル%) 5g、40%のポリ-DADMAC水溶液150g、10%のEDTA溶液5g、グリセリン10g及び水645gを反応器中でアルゴンで脱気し、攪拌中50 に加熱する。次に、1%のV50水溶液1mlを添加する。6時間後、その温度を60 に上昇させ、10%のV50溶液3mlを添加する。その重合を更に2時間後に終了する。

【実施例8】

## 【 0 0 5 4 】

50%のAAm水溶液142g、80%のADAM-BQ水溶液37g、ブロックコポリエーテル変性された、安定剤ポリ-DADMAC (HLB6.9、10モル%) 5g、安定剤ポリ-(DADMAC/ADAM-MQ) (50/50モル%) 5g、40%のポリ-DADMAC水溶液150g、10%のEDTA溶液5g、グリセリン10g及び水645gを反応器中でアルゴンで脱気し、攪拌中50 に加熱する。次に、1%のV50水溶液1mlを添加する。6時間後、その温度を60 に上昇させ、10%のV50溶液3mlを添加する。その重合を更に2時間後に終了する。

## 【 実施例 9 】

## 【 0 0 5 5 】

50%のAAm水溶液142g、80%のADAM-BQ水溶液37g、ブロックコポリエーテル変性された、安定剤ポリ-DADMAC (HLB6.9、10モル%) 5g、安定剤ポリ-(DADMAC/ADAM-MQ) (70/30モル%) 5g、30%のポリ-TMAPMA水溶液200g、10%のEDTA溶液5g、グリセリン10g及び水595gを反応器中でアルゴンで脱気し、攪拌中50 に加熱する。次に、1%のV50水溶液1mlを添加する。6時間後、その温度を60 に上昇させ、10%のV50溶液3mlを添加する。その重合を更に2時間後に終了する。

10

## 【 実施例 1 0 】

## 【 0 0 5 6 】

50%のAAm水溶液142g、80%のADAM-BQ水溶液37g、ブロックコポリエーテル変性された、安定剤ポリ-DADMAC (HLB6.9、10モル%) 5g、安定剤ポリ-(DADMAC/ADAM-MQ) (50/50モル%) 5g、30%のポリ-TMAPMA水溶液200g、10%のEDTA溶液5g、グリセリン10g及び水695gを反応器中でアルゴンで脱気し、攪拌中50 に加熱する。次に、1%のV50水溶液1mlを添加する。6時間後、その温度を60 に上昇させ、10%のV50溶液3mlを添加する。その重合を更に2時間後に終了する。

20

## 【 実施例 1 1 】

## 【 0 0 5 7 】

50%のAAm水溶液213g、80%のADAM-BQ水溶液45g、ブロックコポリエーテル変性された、安定剤ポリ-DADMAC (HLB6.9、10モル%) 5g、安定剤ポリ-(DADMAC/ADAM-MQ) (70/30モル%) 5g、30%のポリ-TMAPMA水溶液200g、10%のEDTA溶液5g、グリセリン10g及び水505.5gを反応器中でアルゴンで脱気し、攪拌中50 に加熱する。次に、1%のV50水溶液1mlを添加する。夫々、1時間、2時間、3時間、4時間、5時間後に、80%のADAM-BQ水溶液2.1gを数回に分けて添加する。6時間後、その温度を60 に上昇させ、10%のV50溶液3mlを添加する。その重合を更に2時間後に終了する。

30

## 【 実施例 1 2 】

## 【 0 0 5 8 】

50%のAAm水溶液213g、80%のADAM-BQ水溶液45g、ブロックコポリエーテル変性された、安定剤ポリ-DADMAC (HLB6.9、10モル%) 5g、安定剤ポリ-(DADMAC/ADAM-MQ/PEG-アクリレート) (45/45/10モル%) 5g、40%のポリ-DADMAC水溶液150g、10%のEDTA溶液5g、グリセリン10g及び水555.5gを反応器中でアルゴンで脱気し、攪拌中50 に加熱する。次に、1%のV50水溶液1mlを添加する。夫々、1時間、2時間、3時間、4時間、5時間後に、80%のADAM-BQ水溶液2.1gを数回に分けて添加する。6時間後、その温度を60 に上昇させ、10%のV50溶液3mlを添加する。その重合を更に2時間後に終了する。

40

## 【 実施例 1 3 】

## 【 0 0 5 9 】

50%のAAm水溶液213g、80%のADAM-BQ水溶液45g、ブロックコポリエーテル変性された、安定剤ポリ-DADMAC (HLB6.9、10モル%) 5g、安定剤ポリ-(DADMAC/ADAM-MQ/PEG-アクリレート) (45/45/10モル%) 5g、40%のポリ-DADMAC水溶液112.5g、30%のポリ-TMAPMA水溶液150g、10%のEDTA溶液5g、グリセリン10g及び水443gを反応器中でアルゴンで脱気し、攪拌中50 に加熱する。次に、1%のV50水溶液1mlを添加する。夫々、1時間、2時間、3時間、4時間、5時間後に、80%のADAM-BQ水溶液2.1gを数回に分けて添加する。6時間後、その温度を60 に上昇させ、10%のV50溶液3mlを添加する。その重合を更に2時

50

間後に終了する。

【実施例 14】

【0060】

50%のAAM水溶液213g、80%のADAM-BQ水溶液45g、ブロックコポリエーテル変性された、安定剤ポリ-DADMAC (HLB6.9、10モル%) 5g、安定剤ポリ-(DADMAC/ADAM-MQ) (70/30モル%) 5g、40%のポリ-DADMAC水溶液112.5g、30%のポリ-TMAPMA水溶液150g、1%のEDTA溶液5g、グリセリン10g及び水443gを反応器中でアルゴンで脱気し、攪拌中50 に加熱する。次に、1%のV50水溶液1mlを添加する。夫々、1時間、2時間、3時間、4時間、5時間後に、80%のADAM-BQ水溶液2.1gを数回に分けて添加する。6時間後、その温度を60 に上昇させ、10%のV50溶液3mlを添加する。その重合を更に2時間後に終了する。

10

【実施例 15】

【0061】

50%のAAM水溶液142g、80%のADAM-BQ水溶液37g、ブロックコポリエーテル変性された、安定剤ポリ-DADMAC (HLB6.9、10モル%) 10g、30%のポリ-TMAPMA水溶液200g、10%のEDTA溶液5g、グリセリン10g及び水595gを反応器中でアルゴンで脱気し、攪拌中50 に加熱する。次に、1%のV50水溶液1mlを添加する。6時間後、その温度を60 に上昇させ、10%のV50溶液3mlを添加する。その重合を更に2時間後に終了する。

【実施例 16】

【0062】

50%のAAM水溶液142g、80%のADAM-BQ水溶液37g、安定剤ポリ-(ADAM-MQ/ADAM-BQ)-b-PEG10g、30%のポリ-TMAPMA水溶液200g、10%のEDTA溶液5g、グリセリン10g及び水595gを反応器中でアルゴンで脱気し、攪拌中50 に加熱する。次に、1%のV50水溶液1mlを添加する。6時間後、その温度を60 に上昇させ、10%のV50溶液3mlを添加する。その重合を更に2時間後に終了する。

20

【実施例 17】

【0063】

50%のAAM水溶液142g、80%のADAM-BQ水溶液37g、ブロックコポリエーテル変性された、安定剤ポリ-DADMAC (HLB6.9、10モル%) 5g、安定剤ポリ-(ADAM-MQ/ADAM-BQ)-b-PEG5g、30%のポリ-TMAPMA水溶液200g、10%のEDTA溶液5g、グリセリン10g及び水595gを反応器中でアルゴンで脱気し、攪拌中50 に加熱する。次に、1%のV50水溶液1mlを添加する。6時間後、その温度を60 に上昇させ、10%のV50溶液3mlを添加する。その重合を更に2時間後に終了する。

30

【実施例 18】

【0064】

50%のAAM水溶液142g、80%のADAM-BQ水溶液37g、ブロックコポリエーテル変性された、安定剤ポリ-DADMAC (HLB6.9、10モル%) 10g、40%のポリ-DADMAC水溶液150g、10%のEDTA溶液5g、グリセリン10g及び水645gを反応器中でアルゴンで脱気し、攪拌中50 に加熱する。次に、1%のV50水溶液1mlを添加する。6時間後、その温度を60 に上昇させ、10%のV50溶液3mlを添加する。その重合を更に2時間後に終了する。

【実施例 19】

【0065】

50%のAAM水溶液142g、80%のADAM-BQ水溶液37g、安定剤ポリ-(ADAM-MQ/ADAM-BQ)-b-PEG10g、40%のポリ-DADMAC水溶液150g、10%のEDTA溶液5g、グリセリン10g及び水645gを反応器中でアルゴンで脱気し、攪拌中50 に加熱する。次に、1%のV50水溶液1mlを添加する。6時間後、その温度を60 に上昇させ、10%のV50溶液3mlを添加する。その重合を更に2時間後に終了する。

40

【実施例 20】

【0066】

50%のAAM水溶液142g、80%のADAM-BQ水溶液37g、ブロックコポリエーテル変性された、安定剤ポリ-DADMAC (HLB6.9、10モル%) 5g、安定剤ポリ-(ADAM-MQ/ADAM-BQ)-b-PEG5g

50

、40%のポリ-DADMAC水溶液150g、10%のEDTA溶液5g、グリセリン10g及び水645gを反応器中でアルゴンで脱気し、攪拌中50 に加熱する。次に、1%のV50水溶液1mlを添加する。6時間後、その温度を60 に上昇させ、10%のV50溶液3mlを添加する。その重合を更に2時間後に終了する。

【実施例21】

【0067】

50%のAAm水溶液213g、80%のADAM-BQ水溶液45g、ブロックコポリエーテル変性された安定剤ポリ-DADMAC (HLB6.9、10モル%) 5g、安定剤ポリ-(ADAM-MQ/ADAM-BQ)-b-PEG5g、40%のポリ-DADMAC水溶液75g、30%のポリ-TMAPMA水溶液100g、10%のEDTA溶液5g、グリセリン10g及び水530.5gを反応器中でアルゴンで脱気し、攪拌中50 に加熱する。次に、1%のV50水溶液1mlを添加する。夫々、1時間、2時間、3時間、4時間、5時間後に、80%のADAM-BQ水溶液2.1gを数回に分けて添加する。6時間後、その温度を60 に上昇させ、10%のV50溶液3mlを添加する。その重合を更に2時間後に終了する。

10

【実施例22】

【0068】

50%のAAm水溶液213g、80%のADAM-BQ水溶液45g、ブロックコポリエーテル変性された安定剤ポリ-DADMAC (HLB6.9、10モル%) 5g、安定剤ポリ-(ADAM-MQ/ADAM-BQ)-b-PEG5g、40%のポリ-DADMAC水溶液112.5g、30%のポリ-TMAPMA水溶液150g、10%のEDTA溶液5g、グリセリン10g及び水443gを反応器中でアルゴンで脱気し、攪拌中50 に加熱する。次に、1%のV50水溶液1mlを添加する。夫々、1時間、2時間、3時間、4時間、5時間後に、80%のADAM-BQ水溶液2.1gを数回に分けて添加する。6時間後、その温度を60 に上昇させ、10%のV50溶液3mlを添加する。その重合を更に2時間後に終了する。

20

【実施例23】

【0069】

50%のAAm水溶液142g、80%のADAM-BQ水溶液37g、ブロックコポリエーテル変性された安定剤ポリ-DADMAC (HLB6.9、10モル%) 5g、安定剤ポリ-(ADAM-MQ/ADAM-BQ)-b-PEG5g、40%のポリ-DADMAC水溶液112.5g、30%のポリ-TMAPMA水溶液150g、10%のEDTA溶液5g、グリセリン10g及び水353.5gを反応器中でアルゴンで脱気し、攪拌中50 に加熱する。次に、1%のV50水溶液1mlを添加する。5時間後に、50%のAAm水溶液142g及び80%のADAM-BQ水溶液37gの混合物を10時間にわたって数回に分けて添加する。18時間後、その温度を60 に上昇させ、10%のV50溶液3mlを添加する。その重合を更に2時間後に終了する。

30

【実施例24】

【0070】

(適用試験) :

抄紙方法における歩留まり及び脱水に関する適用試験を行なった。7mS/cmの導電率を有する完成紙料4g/Lに、本発明のポリマー分散液及び補助安定剤Dを含まない参考例としての同様の市販のポリマー分散液を添加した。

【0071】

濁度(NTU)及び保持時間(秒)を異なるポリマー使用量で測定した。

【0072】

本発明の2種の異なるポリマー分散液(I)及び(II)を試験した。第一ポリマー分散液(I)を実施例2に記載された操作に従って製造したが、ポリ-TMAPMA溶液に代えてポリ-DADMAC水溶液を使用し、比C+D/A+Bが約0.5であるようにモノマーA及びB、並びに安定剤C及び補助安定剤Dの量を選んだ。活性含量は32重量%であった。

40

【0073】

第二ポリマー分散液(II)を実施例2に記載された一般操作に従って製造したが、実施例22に従って、比C+D/A+Bが約0.5であるようにモノマーA及びB、並びに安定剤C及び補助安定剤Dの量を選んだ。活性含量は26重量%であった。

【0074】

歩留り/脱水試験を二つの異なる試験の場合で、こうして異なる完成紙料バッチで行な

50

った。

【 0 0 7 5 】

【 表 1 】

ポリマー分散液(I)を用いる試験

ポリマー分散液	安定剤/ポリマーの比、 (C+D)/(A+B)	ポリマー使用量 (kg/t)	適用試験	
			濁度 (NTU)	保持時間 (秒)
I	0.5	0.5	47	11.8
I	0.5	1.0	27	7.2
参考例 (比較例)	1.2	0.5	52	12.5
参考例 (比較例)	1.2	1.0	34	10.0

10

【 0 0 7 6 】

【 表 2 】

ポリマー分散液(II)を用いる試験

ポリマー分散液	安定剤/ポリマーの比、 (C+D)/(A+B)	ポリマー使用量 (kg/t)	適用試験	
			濁度 (NTU)	保持時間 (秒)
II	0.5	0.5	60	11.6
II	0.5	1.0	48	7.8
参考例 (比較例)	1.2	0.5	70	14.2
参考例 (比較例)	1.2	1.0	66	12.0

20

30

プロセス粘度は本発明の両方の分散液について3000mPasより低かった。本発明の分散剤を使用する分散液は歩留り及び脱水において優れた結果を示すと結論される。

【 実施例 2 5 】

【 0 0 7 7 】

沈降安定性として測定される、貯蔵寿命を実施例24のポリマー分散液(I)及び(II)について試験した。分散液のサンプルを30分間にわたって3000rpmで遠心分離した。ポリマー沈降の量を夫々のサンプルについて測定した。

【 0 0 7 8 】



【表 3】

## 沈降安定性

ポリマー分散液	活性含量 (%)	ポリマー沈降の量 (%)
I	32	0
II	26	0

10

長い貯蔵寿命を有するポリマー分散液が、また高い活性含量で、本発明により得られると結論される。

【手続補正書】

【提出日】平成16年9月2日(2004.9.2)

【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】

- 少なくとも一種の水溶性モノマー A 及び少なくとも一種の水溶性陽イオンモノマー B からつくられた分散ポリマー、

- 少なくとも一種の約20,000～約3,000,000g/モルの分子量を有するポリマー安定剤 C、及び

- 約1,000～約500,000g/モルの分子量を有する補助安定剤 D としての少なくとも一種の陽イオン高分子電解質

を含み、分散ポリマーに対する安定剤及び補助安定剤の質量比が  $(C+D)/(A+B) < 1$  であることを特徴とする水溶性ポリマー分散液。

【請求項2】

少なくとも一種の水溶性モノマー A 及び少なくとも一種の水溶性陽イオンモノマー B を水溶液中で約20,000～約3,000,000g/モルの分子量を有するポリマー安定剤 C 及び約1,000～約500,000g/モルの分子量を有する補助安定剤 D の存在下で重合し、

分散ポリマーに対する安定剤及び補助安定剤の質量比が  $(C+D)/(A+B) < 1$  であることを特徴とする水溶性ポリマー分散液の製造方法。

【請求項3】

約75モル%から約99モル%までの少なくとも一種の水溶性モノマー A 及び約1モル%から約25モル%までの少なくとも一種の水溶性陽イオンモノマー B を含むことを特徴とする、請求項1記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項3記載の方法。

【請求項4】

ポリマー安定剤 C が約0.1重量%から約5重量%までの量で存在することを特徴とする、請求項1又は3のいずれか1項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項3から4のいずれか1項記載の方法。

【請求項5】

補助安定剤 D が約25重量%までの量で存在することを特徴とする、請求項1又は4から4のいずれか1項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項3から4のいずれか1項記載の方法。

【請求項6】

ポリマー分散液が約 1 重量 % から約 25 重量 % までの分散ポリマーを含むことを特徴とする、請求項 1 又は 3 から 5 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液又は請求項 2 から 5 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】

夫々分散液の合計質量に対して

- 約 75 モル % から約 99 モル % までの少なくとも一種の水溶性モノマー A 及び
- 約 1 モル % から約 25 モル % までの少なくとも一種の水溶性陽イオンモノマー B
- からつくられた少なくとも  $10^5$  g/モルの平均分子量 Mw を有する分散ポリマー約 1 重量 % から約 25 重量 % まで、
- 安定剤 C としての少なくとも一種のコポリマー約 0.1 重量 % から約 5 重量 % まで、
- 補助安定剤 D としての少なくとも一種の陽イオン高分子電解質約 1 重量 % から約 25 重量 % まで、及び

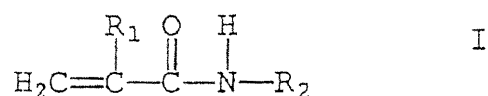
100 重量 % までの水の追加の部分

を含む、請求項 1 又は 3 から 6 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項 2 から 6 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】

モノマー A が一般式 I

【化 1】



(式中、

$\text{R}_1$  は H、又はメチルであり、

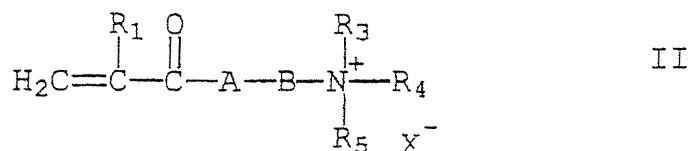
$\text{R}_2$  は H、メチル、エチル、イソプロピル、メチロイル、ヒドロキシエチル、又は 2-ヒドロキシプロピルである)

の化合物であることを特徴とする、請求項 1 又は 3 から 7 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項 2 から 7 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】

モノマー B が一般式 II

【化 2】



(式中、

$\text{R}_1$  は H、又はメチルであり、

$\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$  は互いに独立に H、アルキル ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ )、ベンジル、又はアルキルベンジルであり、

A は NH、O であり、

B はアルキル ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ ) 又はヒドロキシアルキル ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ ) であり、

$\text{X}^-$  は陰イオン対イオンである)

の化合物であることを特徴とする、請求項 1 又は 3 から 8 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項 2 から 8 のいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 10】

ポリマーが分散液の合計質量に対して 5 ~ 20 重量 % の濃度で存在することを特徴とする、請求項 1 又は 3 から 9 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項 2 から 9 のいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 11】

ポリマー安定剤 C が 100,000 ~ 2,000,000g/モルの分子量を有することを特徴とする、請求項 1 又は 3 から 10 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項 2 から 10 のいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 12】

ポリマー安定剤 C が 200,000 ~ 800,000g/モルの分子量を有することを特徴とする、請求項 1 又は 3 から 11 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項 2 から 11 のいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 13】

ポリマー安定剤 C が 0.5 ~ 2 重量 % の濃度で存在することを特徴とする、請求項 1 又は 3 から 12 のいずれか 1 項記載の水溶性分散液、又は請求項 2 から 12 のいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 14】

ポリマー安定剤 C がブロックコポリマーであることを特徴とする、請求項 1 又は 3 から 13 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項 2 から 13 のいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 15】

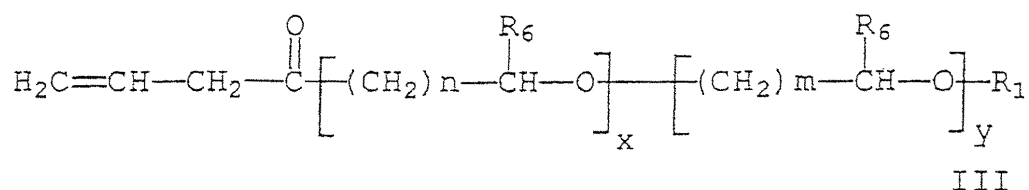
ポリマー安定剤 C が

- ジアリルジメチルアンモニウムクロリド (DADMAC)、ビニルピリジニウムクロリド、N-ビニルイミダゾリンクロリド、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリド及びこれらの混合物からなる群から選ばれた、少なくとも一種のモノマー、及び / 又は

- 一般式 II の化合物、及び

- 一般式 III

## 【化 3】



(式中、

R<sub>1</sub> は H、又はメチルであり、

R<sub>6</sub> は互いに独立に H、メチル、又はエチルであり、

n は 1 又は 3 であり、

x は 5 ~ 50 であり、かつ

y は 5 ~ 50 である)

の少なくとも一種の一官能性アリル末端ポリエーテル

を含むコポリマーであることを特徴とする、請求項 1 又は 3 から 14 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項 2 から 14 のいずれか 1 項記載の方法。

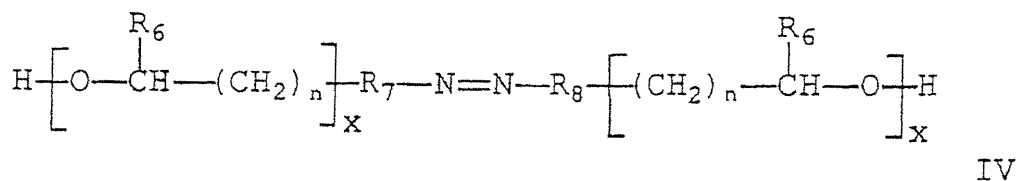
## 【請求項 16】

ポリマー安定剤 C が

- ジアリルジメチルアンモニウムクロリド (DADMAC)、ビニルピリジニウムクロリド、N-ビニルイミダゾリンクロリド、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリド及びこれらの混合物からなる群から選ばれた、少なくとも一種のモノマー、及び / 又は

- 一般式 II の化合物、及び
- 一般式 IV

## 【化 4】



( 式中、

$\text{R}_1$  は H、又はメチルであり、

$\text{R}_6$  は互いに独立に H、メチル、又はエチルであり、

$\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$  は互いに独立にアルキル、シアノアルキル、カルボアルコキシアルキル ( $\text{C}_1$  -  $\text{C}_6$ ) であり、

$n$  は 1 又は 3 であり、かつ

$x$  は 5 ~ 100 である )

の少なくとも一種のマクロ開始剤

を含むコポリマーであることを特徴とする、請求項 1 又は 3 から 1 4 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項 2 から 1 4 のいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 1 7】

安定剤 C がランダムコポリマーであることを特徴とする、請求項 1 又は 3 から 1 3 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項 2 から 1 3 のいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 1 8】

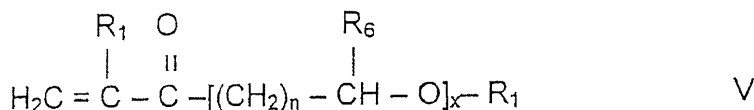
ポリマー安定剤 C が

- ジアリルジメチルアンモニウムクロリド (DADMAC)、ビニルピリジニウムクロリド、N-ビニルイミダゾリンクロリド、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリド及びこれらの混合物からなる群から選ばれた、少なくとも一種のモノマー、及び / 又は

- 一般式 II の化合物、及び

- 一般式 V

## 【化 5】



( 式中、

$\text{R}_1$  は H、又はメチルであり、

$\text{R}_6$  は H、メチル、又はエチルであり、

$n$  は 1 又は 3 であり、かつ

$x$  は 5 ~ 50 である )

の一官能性ビニル末端ポリエーテル

を含むコポリマーであることを特徴とする、請求項 1 又は 3 から 1 3 又は 1 7 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項 2 から 1 3 又は 1 7 のいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 1 9】

補助安定剤 D が 2,000 ~ 100,000g / モルの分子量を有する陽イオン高分子電解質であることを特徴とする、請求項 1 又は 3 から 1 8 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液、

又は請求項2から18のいずれか1項記載の方法。

【請求項20】

ポリマー分散液が実質的に無機多価塩を含まないことを特徴とする、請求項1又は3から19のいずれか1項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項2から19のいずれか1項記載の方法。

【請求項21】

その方法を1段階で行なうことを特徴とする、請求項2から20のいずれか1項記載の水溶性ポリマー分散液の製造方法。

【請求項22】

重合を無塩反応媒体中に行なうことを特徴とする、請求項2から21のいずれか1項記載の方法。

【請求項23】

請求項3から22のいずれか1項記載の方法により得られる水溶性ポリマー分散液。

【請求項24】

紙製造のための歩留り助剤として、増粘剤として、かつ/又は土壌改良剤としての請求項1又は3から20又は23のいずれか1項記載の水溶性ポリマー分散液の使用。

【請求項25】

懸濁液に請求項1又は3から20又は23のいずれか1項記載の水溶性ポリマー分散液を添加し、その懸濁液をワイヤ上で成形し、脱水することを特徴とする、セルロース繊維、及び任意のてん料を含む水性懸濁液からの紙の製造方法。

【手続補正書】

【提出日】平成17年1月7日(2005.1.7)

【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】

夫々分散液の合計質量に対して

- 約50モル%から約99モル%までの少なくとも一種の水溶性モノマーA及び
- 約1モル%から約50モル%までの少なくとも一種の水溶性陽イオンモノマーB、

からつくられた分散ポリマー、

- 約0.05重量%から約10重量%までのポリマー安定剤Cとして少なくとも一種のコポリマー、

- 約1重量%から約25重量%までの補助安定剤Dとしての少なくとも一種の陽イオン高分子電解質

を含み、該ポリマーが実質的に無機多価塩を含まないことを特徴とする水溶性ポリマー分散液。

【請求項2】

夫々分散液の合計質量に対して約50モル%から約99モル%までの少なくとも一種の水溶性モノマーA及び約1モル%から約50モル%までの少なくとも一種の水溶性陽イオンモノマーBを約0.05重量%から約10重量%までのポリマー安定剤C及び約1重量%から約25重量%までの補助安定剤Dの存在下で、実質的に無機多価塩を含まない反応媒体中で重合することを特徴とする水溶性ポリマー分散液の製造方法。

【請求項3】

約75モル%から約99モル%までの少なくとも一種の水溶性モノマーA及び約1モル%から約25モル%までの少なくとも一種の水溶性陽イオンモノマーBを含むことを特徴とする、請求項1記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項2記載の方法。

【請求項4】

ポリマー分散液が約5重量%から約40重量%までの分散ポリマーを含むことを特徴とする、請求項1又は3のいずれか1項記載の水溶性ポリマー分散液又は請求項2から3のいずれか1項記載の方法。

【請求項5】

分散ポリマーに対する安定剤及び補助安定剤の質量比が $(C+D)/(A+B) < 1$ であることを特徴とする、請求項1又は3から4のいずれか1項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項2から4のいずれか1項記載の方法。

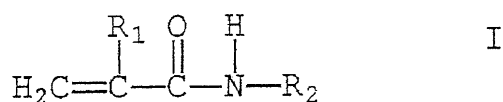
【請求項6】

分散ポリマーが少なくとも1,000,000g/モルの重量平均分子量を有することを特徴とする、請求項1又は3から5のいずれか1項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項2から5のいずれか1項記載の方法。

【請求項7】

モノマーAが一般式I

【化1】



(式中、

$\text{R}_1$ はH、又はメチルであり、

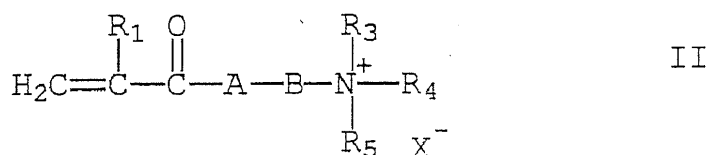
$\text{R}_2$ はH、メチル、エチル、イソプロピル、メチロイル、ヒドロキシエチル、又は2-ヒドロキシプロピルである)

の化合物であることを特徴とする、請求項1又は3から6のいずれか1項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項2から6のいずれか1項記載の方法。

【請求項8】

モノマーBが一般式II

【化2】



(式中、

$\text{R}_1$ はH、又はメチルであり、

$\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ は互いに独立にH、アルキル( $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ )、ベンジル、又はアルキルベンジルであり、

AはNH、Oであり、

Bはアルキル( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ )又はヒドロキシアルキル( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ )であり、

$\text{X}^-$ は陰イオン対イオンである)

の化合物であることを特徴とする、請求項1又は3から7のいずれか1項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項2から7のいずれか1項記載の方法。

【請求項9】

分散ポリマーが分散液の合計質量に対して10~30重量%の濃度で存在することを特徴とする、請求項1又は3から8のいずれか1項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項2から8のいずれか1項記載の方法。

【請求項10】

ポリマー安定剤Cが20,000~3,000,000g/モルの分子量を有することを特徴とする、請

請求項 1 又は 3 から 9 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項 2 から 9 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 1】

ポリマー安定剤 C が 10,000 ~ 2,000,000g/モルの分子量を有することを特徴とする、請求項 1 又は 3 から 1 0 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項 2 から 1 0 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 2】

ポリマー安定剤 C が 200,000 ~ 800,000g/モルの分子量を有することを特徴とする、請求項 1 又は 3 から 1 1 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項 2 から 1 1 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 3】

ポリマー安定剤 C が約 0.1 重量 % から約 5 重量 % までの量で存在することを特徴とする、請求項 1 又は 3 から 1 2 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項 2 から 1 2 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 4】

ポリマー安定剤 C が 0.5 ~ 2 重量 % の濃度で存在することを特徴とする、請求項 1 又は 3 から 1 3 から 1 2 のいずれか 1 項記載の水溶性分散液、又は請求項 2 から 1 3 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 5】

ポリマー安定剤 C がブロックコポリマーであることを特徴とする、請求項 1 又は 3 から 1 4 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項 2 から 1 4 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 6】

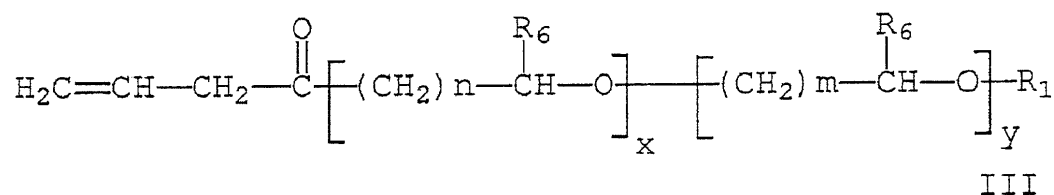
ポリマー安定剤 C が

- ジアリルジメチルアンモニウムクロリド (DADMAC)、ビニルピリジニウムクロリド、N-ビニルイミダゾリンクロリド、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリド及びこれらの混合物からなる群から選ばれた、少なくとも一種のモノマー、及び / 又は

- 一般式 II の化合物、及び

- 一般式 III

【化 3】



(式中、

R<sub>1</sub> は H、又はメチルであり、

R<sub>6</sub> は互いに独立に H、メチル、又はエチルであり、

n は 1 又は 3 であり、

x は 5 ~ 50 であり、かつ

y は 5 ~ 50 である)

の少なくとも一種の一官能性アリル末端ポリエーテル

を含むコポリマーであることを特徴とする、請求項 1 又は 3 から 1 5 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項 2 から 1 5 のいずれか 1 項記載の方法。

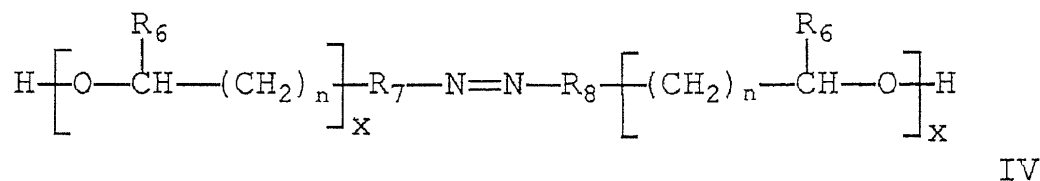
【請求項 1 7】

ポリマー安定剤 C が

- ジアリルジメチルアンモニウムクロリド (DADMAC)、ビニルピリジニウムクロリド、N-ビニルイミダゾリンクロリド、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリド及びこれらの混合物からなる群から選ばれた、少なくとも一種のモノマー、及び / 又は

- 一般式 II の化合物、及び
- 一般式 IV

## 【化 4】



( 式中、

$\text{R}_1$  は H、又はメチルであり、

$\text{R}_6$  は互いに独立に H、メチル、又はエチルであり、

$\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$  は互いに独立にアルキル、シアノアルキル、カルボアルコキシアルキル ( $\text{C}_1 - \text{C}_6$ ) であり、

$n$  は 1 又は 3 であり、かつ

$x$  は 5 ~ 100 である )

の少なくとも一種のマクロ開始剤

を含むコポリマーであることを特徴とする、請求項 1 又は 3 から 1 5 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項 2 から 1 5 のいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 1 8】

安定剤 C がランダムコポリマーであることを特徴とする、請求項 1 又は 3 から 1 4 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項 2 から 1 4 のいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 1 9】

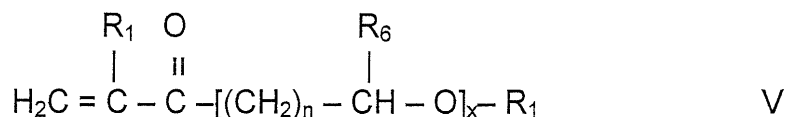
ポリマー安定剤 C が

- ジアリルジメチルアンモニウムクロリド (DADMAC)、ビニルピリジニウムクロリド、N-ビニルイミダゾリウムクロリド、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリド及びこれらの混合物からなる群から選ばれた、少なくとも一種のモノマー、及び/又は

- 一般式 II の化合物、及び

- 一般式 V

## 【化 5】



( 式中、

$\text{R}_1$  は H、又はメチルであり、

$\text{R}_6$  は H、メチル、又はエチルであり、

$n$  は 1 又は 3 であり、かつ

$x$  は 5 ~ 50 である )

の一官能性ビニル末端ポリエーテル

を含むコポリマーであることを特徴とする、請求項 1 又は 3 から 1 3 または 1 7 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項 1 又は 3 から 1 3 または 1 7 のいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 2 0】

補助安定剤 D が 1,000 ~ 500,000g/モルの分子量を有する陽イオン高分子電解質であることを特徴とする、請求項 1 又は 3 から 1 9 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項 2 から 1 9 のいずれか 1 項記載の方法。



## 【請求項 2 1】

補助安定剤 D が 2,000 ~ 100,000g/モルの分子量を有する陽イオン高分子電解質であることを特徴とする、請求項 1 又は 3 から 2 0 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項 2 から 2 0 のいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 2 2】

補助安定剤 D が DADMAC ポリマーであることを特徴とする、請求項 1 又は 3 から 2 1 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液、又は請求項 2 から 2 1 のいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 2 3】

ポリマー分散液が約 3 重量 % から約 15 重量 % までの補助安定剤 D を含むことを特徴とする、請求項 1 又は 3 から 2 2 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液又は請求項 2 から 2 2 のいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 2 4】

その方法を 1 段階で行なうことを特徴とする、請求項 2 から 2 3 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液の製造方法。

## 【請求項 2 5】

請求項 2 から 2 4 のいずれか 1 項記載の方法により得られる水溶性ポリマー分散液。

## 【請求項 2 6】

紙製造のための歩留り助剤として、増粘剤として、かつ / 又は土壌改良剤としての請求項 1、3 から 2 3 又は 2 5 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液の使用。

## 【請求項 2 7】

懸濁液に請求項 1、3 から 2 3 又は 2 5 のいずれか 1 項記載の水溶性ポリマー分散液を添加し、その懸濁液をワイヤ上で成形し、脱水することを特徴とする、セルロース繊維、及び任意のてん料を含む水性懸濁液からの紙の製造方法。

## 【 国際調査報告 】

REVISED  
VERSION

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No.  
PCT/SE 03/00793

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7	C08F2/10	C02F1/56 D21H21/10
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)		
IPC 7 C08F C02F 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.
P,X	WO 02 38639 A (PAULKE BERND REINER ; JAEGER WERNER (DE); HAHN MATHIAS (DE); FRAUNH) 16 May 2002 (2002-05-16) claims	1-25
X	US 6 075 089 A (REICHERT KARL HEINZ ET AL) 13 June 2000 (2000-06-13) claims 1,17,19,20	1-14,17, 19-25
X	US 5 597 859 A (HURLOCK JOHN R ET AL) 28 January 1997 (1997-01-28) claim 1	1-14,17, 19-25
X	WO 01 81252 A (NALCO CHEMICAL CO) 1 November 2001 (2001-11-01) page 12 page 17	1-14,17, 19-25
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
26 August 2003		10 FEB 2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  BARBRO NILSSON /EÖ

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat	Application No
PCT/SE 03/00793	

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 133 363 A (REICHERT KARL-HEINZ ET AL) 17 October 2000 (2000-10-17) the whole document ---	1-25
A	US 5 840 804 A (BRAUM MANFRED ET AL) 24 November 1998 (1998-11-24) claims ---	1-25
X	US 6 171 505 B1 (BUELTE RUDOLF ET AL) 9 January 2001 (2001-01-09) claim 1 -----	1,9,10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l application No.  
PCT/SE 03/00793

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 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.: 1-14, 17, 19-25 in part  
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:  
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210
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 II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

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 an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
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.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/SE 03/00793

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box I.2

Claims Nos.: 1-14, 17, 19-25 in part

The present claims relate to an extremely large number of possible compounds and methods. Support within the meaning of Article 6 PCT and disclosure within the meaning of Article 6 PCT is to be found, however, for only a very small proportion of the compounds and methods claimed. In the present case, the claims so lack support, and the application so lacks disclosure, that a meaningful search over the whole of the claimed scope is impossible.

Consequently, the search has been carried out for those parts of the application which appear to be clear namely the water-soluble polymer dispersion comprising a water-soluble monomer A, a cationic monomer B, and a stabiliser C as defined in claims 15, 16 or 18 combined with a cationic polyelectrolyte co-stabiliser D.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern: if Application No  
PCT/SE 03/00793

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0238639	A	16-05-2002	DE 10055470 A1 WO 0238639 A1 EP 1332164 A1	29-05-2002 16-05-2002 06-08-2003
US 6075089	A	13-06-2000	DE 19606899 A1 AT 194628 T CA 2245717 A1 WO 9730094 A2 DE 59702008 D1 EP 0880548 A2 JP 2000504758 T	21-08-1997 15-07-2000 21-08-1997 21-08-1997 17-08-2000 02-12-1998 18-04-2000
US 5597859	A	28-01-1997	US 6133368 A	17-10-2000
WO 0181252	A	01-11-2001	US 2001052501 A1 AU 5091501 A EP 1274652 A1 WO 0181252 A1 US 6517677 B1	20-12-2001 07-11-2001 15-01-2003 01-11-2001 11-02-2003
US 6133363	A	17-10-2000	DE 19521096 A1 AT 185818 T AU 717129 B2 AU 5996596 A BR 9608939 A CA 2220868 A1 WO 9641821 A1 DE 59603428 D1 DK 830384 T3 EP 0830384 A1 ES 2140100 T3 JP 11507411 T	12-12-1996 15-11-1999 16-03-2000 09-01-1997 29-06-1999 27-12-1996 27-12-1996 25-11-1999 27-12-1999 25-03-1998 16-02-2000 29-06-1999
US 5840804	A	24-11-1998	DE 4406624 A1 AT 189234 T CA 2143564 A1 DE 59507662 D1 EP 0670333 A2 ES 2142961 T3 JP 7258305 A	07-09-1995 15-02-2000 02-09-1995 02-03-2000 06-09-1995 01-05-2000 09-10-1995
US 6171505	B1	09-01-2001	NONE	

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,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,HU,IE,IT,LU,MC,NL,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,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ, EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,M W,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 イエーガー、ワーナー

ドイツ連邦共和国、1 4 5 3 2 クラインマッハノー、ヴァンデマルケン 2 2

(72)発明者 ハーン、マチアス

ドイツ連邦共和国、1 4 5 5 7 ウィルヘルムスホースト、アン デル バーン 2

(72)発明者 ルペルト、ドリク

ドイツ連邦共和国、1 4 4 6 9 ポツダム、レネシュトラッセ 2 0 アー

Fターム(参考) 4J002 BG07W BG13W BG13Y BQ00Y CH02X GD00 GK04 HA06