



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C08F 2/44, 20/56	A1	(11) 国際公開番号 WO98/30600 (43) 国際公開日 1998年7月16日(16.07.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/00039 (22) 国際出願日 1998年1月9日(09.01.98) (30) 優先権データ 特願平9/14670 1997年1月10日(10.01.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友精化株式会社 (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.)[JP/JP] 〒675-01 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 Hyogo, (JP) 多木化学株式会社(TAKI CHEMICAL CO., LTD.)[JP/JP] 〒675-01 兵庫県加古川市別府町緑町2番地 Hyogo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 藤掛正人(FUJIKAKE, Masato)[JP/JP] 浜本茂生(HAMAMOTO, Shigeki)[JP/JP] 藤本信貴(FUJIMOTO, Nobutaka)[JP/JP] 近藤公彦(KONDOH, Kimihiko)[JP/JP] 中村守男(NAKAMURA, Morio)[JP/JP] 〒672 兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社 第2研究所内 Hyogo, (JP)		岡田隆雄(OKADA, Takao)[JP/JP] 〒675-01 兵庫県加古川市別府町西脇64番地の1 多木化学株式会社 研究所内 Hyogo, (JP) (74) 代理人 弁理士 安富康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.) 〒532 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番22号 リクルート新大阪ビル4階 Osaka, (JP) (81) 指定国 CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書 請求の範囲の補正の期限前であり、補正書受領の際には再公開される。
(54)Title: PROCESS FOR THE PRODUCTION OF ACRYLAMIDE POLYMER DISPERSION (54)発明の名称 アクリルアミド系重合体分散液の製造方法 (57) Abstract A process for the production of a high-concentration acrylamide polymer dispersion which is inexpensive and excellent in fluidity and handleability. The process comprises polymerizing a water-soluble monomer component containing an acrylamide in an aqueous solution of an inorganic salt in the presence of a vinylpyrrolidone homopolymer and/or a copolymer comprising vinylpyrrolidone and other monomer.		

(57) 要約

本発明は、低コストで、流動性がよく、取り扱い易い高濃度のアクリルアミド系重合体分散液の製造方法を提供することを目的とする。

本発明は、無機塩の水溶液中において、ビニルピロリドンの単独重合体及び／又はビニルピロリドンと他の単量体との共重合体の存在下に、アクリルアミド系単量体を含む水溶性単量体を重合させるアクリルアミド系重合体分散液の製造方法である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	TD	チャド
AU	オーストラリア	GB	英国	MC	モナコ	TG	トーゴ
AZ	アゼルバイジャン	GE	グルジア	MD	モルドバ	TJ	タジキスタン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BB	バルバドス	GN	ギニア	MK	マケドニア共和国	TR	トルコ
BE	ベルギー	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GR	ギリシャ	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BG	ブルガリア	HU	ハンガリー	MR	モロッコ	UG	ウガンダ
BJ	ベナン	ID	インドネシア	MW	マラウイ	US	米国
BR	ブラジル	IE	アイルランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
BY	ベラルーシ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	VN	ベトナム
CA	カナダ	IS	アイスランド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CG	コンゴ共和国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CH	スイス	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CI	コートジボワール	KR	韓国	PT	ポルトガル		
CM	カメルーン	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
CN	中国	LC	セント・ルシア	RU	ロシア		
CU	キューバ	LI	リヒテンシュタイン	SD	スーダン		
CY	キプロス	LK	スリランカ	SE	スウェーデン		
CZ	チェコ	LS	レソト	SG	シンガポール		
DE	ドイツ			SI	スロベニア		
DK	デンマーク			SK	スロヴァキア		
EE	エストニア			SL	シエラ・レオネ		
ES	スペイン						

明細書

アクリルアミド系重合体分散液の製造方法

技術分野

本発明は、アクリルアミド系重合体分散液の新規な製造方法に関する。更に詳しくは、排水処理用の凝集剤、脱水剤、製紙工程に用いる製紙用薬剤、懸濁溶液の分散安定剤、土壌改良剤等に広く使用されている、水溶性アクリルアミド系重合体水性分散液の新規な製造方法に関するものである。

背景技術

従来よりアクリルアミド系重合体分散液は水溶性ポリアクリルアミド類を無機塩水溶液中で分散させたり（例えば、特開平2-99574号公報）、アクリルアミド系単量体を、主に水溶液重合することにより製造されている。水溶液重合による方法では、単量体濃度が高くなるに従って重合体が含水したゲル状となり、そのままでは溶解等の取り扱いが著しく困難となる。そのため、希釈して流動性のある低濃度溶液として提供されるか又は乾燥して粉末化して使用されている。しかし、低濃度で取り扱う場合には輸送費が高くなり不経済であり、乾燥粉末化する場合には乾燥のために膨大な熱エネルギーが必要となるうえ、加熱により熱的三次元架橋が生じ、重合体の不溶化が起こる等の問題点を抱えている。

また、油中水滴型のエマルジョン重合や疎水性溶媒中での懸濁重合によるアクリルアミド系重合体の製造方法も知られているが（例えば、特開平5-194613号公報）、これら有機溶剤を含有した製品では可

燃性溶剤使用に関する設備対応が必要となる。また、製造の際においても有機溶剤の引火性及び強い臭気等のため、作業環境の問題から重合装置等の各製造設備に多額の費用が必要となる。

有機溶剤を用いない塩水溶液中での沈殿重合は注目される製造方法であり、設備の面では低コストである。しかし、この重合では生成した重合体が互いに付着して大きな塊となり取り扱いが非常に困難になる欠点を有している。

また、グリセリン等の多価アルコール又は塩水溶液に可溶性のポリアクリル酸ナトリウム等の高分子電解質を保護コロイドとして少量添加した塩水溶液中での沈殿重合も知られている（例えば、特公平4-39481号公報、特公平6-72170号公報等）。この方法では、析出した重合体どうしの付着をある程度防ぐことができるものの、原料である水溶性単量体濃度を低くしなければならず、また、塩水溶液に対する溶解性の問題でアニオン化度又はカチオン化度を低く抑える必要があった。

発明の要約

上記の現状に鑑み、本発明は、低コストで、流動性がよく、取り扱い易い高濃度のアクリルアミド系重合体水性分散液の製造方法を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、アクリルアミド系単量体を含む水溶性単量体を無機塩の水溶液中、ビニルピロリドンを必須成分とする重合体の存在下に重合させることにより、低コストで、流動性がよく、取り扱い易い高濃度のアクリルアミド系重合体の水性分散液を製造することができることを見だし本発明に到達した。すなわち、本発明は、無機塩の水溶液中において、ビニルピロリ

ドンの単独重合体及び／又はビニルピロリドンと他の単量体との共重合体の存在下に、アクリルアミド系単量体を含む水溶性単量体を重合体微粒子を析出させながら重合することを特徴とするアクリルアミド系重合体分散液の製造方法に関するものである。

発明の詳細な開示

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明において用いられるアクリルアミド系単量体を含む水溶性単量体としては、アクリルアミド、メタクリルアミド（前記２種の化合物を（メタ）アクリルアミドと略記する。以下も同様である）、（メタ）アクリルアミドとそれらと共重合が可能なアニオン性単量体の混合物、（メタ）アクリルアミドとそれらと共重合が可能なカチオン性単量体の混合物等が挙げられる。

上記アニオン性単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、フマル酸、クロトン酸、マレイン酸、スチレンスルホン酸等のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩及びアンモニウム塩、それらの混合物等が挙げられる。なかでも、（メタ）アクリル酸アルカリ金属塩、（メタ）アクリル酸アルカリ土類金属塩が好ましい。

上記（メタ）アクリル酸アルカリ金属塩、（メタ）アクリル酸アルカリ土類金属塩としては、例えば、（メタ）アクリル酸リチウム、（メタ）アクリル酸ナトリウム、（メタ）アクリル酸カリウム、（メタ）アクリル酸マグネシウム、（メタ）アクリル酸カルシウム等が挙げられる。この中、アクリル酸ナトリウムが入手しやすく経済的であり、最も好ましい。

上記カチオン性単量体としては、例えば、（メタ）アクリルアミドエ

チルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド等が挙げられる。

アクリルアミド系単量体を含む水溶性単量体として、(メタ)アクリルアミドとアニオン性単量体又はカチオン性単量体との混合物を用いる場合、アニオン性単量体又はカチオン性単量体の含有量は、上記アクリルアミド系単量体を含む水溶性単量体全体の40モル%以下が好ましい。40モル%を超えると生成する重合体が無機塩の水溶液に溶解するため好ましくない。

上記アクリルアミド系単量体を含む水溶性単量体の量は、本発明の製造方法に用いられる無機塩、ビニルピロリドンの単独重合体及び／又はビニルピロリドンと他の単量体との共重合体、並びに、アクリルアミド系単量体を含む水溶性単量体の全合計量に対して、1～70重量%であることが好ましい。1重量%未満では経済的に不利であり、70重量%を超えると系内の粘度が高くなり、操業が困難となる。

本発明で使用される無機塩としては、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウム、リン酸一水素二アンモニウム等の無機酸のアンモニウム塩；硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硝酸カリウム、硝酸ナトリウム、塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、リン酸一水素二カリウム、リン酸二水素一ナトリウム等の無機酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、及び、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム等が挙げられる。

これらは単独で又は適宜混合して用いてもよい。なかでも無機酸のアンモニウム塩、無機酸のナトリウム塩が好ましく、更に好ましくは、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウムである。これらの塩以外であっても、その水溶液が重合体を溶解させないものならば本発明の範囲である。

上記無機塩の塩水溶液の濃度は特に限定されないが、生成する重合体

を容易に析出させるため、重合反応中においても、常に飽和状態を保つことが好ましい。

本発明で使用されるビニルピロリドンの単独重合体及び／又はビニルピロリドンと他の単量体との共重合体としては特に限定されず、例えば、ポリビニルピロリドン；ビニルピロリドン／酢酸ビニル共重合体；ビニルピロリドン／ビニルアルコール共重合体；ビニルピロリドン／スチレン共重合体；ビニルピロリドン／ヘキサデセン共重合体、ビニルピロリドン／エイコセン共重合体等のビニルピロリドン／長鎖 α -オレフィン共重合体；ビニルピロリドン／（メタ）アクリル酸ステアリル共重合体；ビニルピロリドン／（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体及びその４級化物；ビニルピロリドン／（メタ）アクリル酸アミドプロピル塩化トリメチルアンモニウム共重合体；ビニルピロリドン／ビニルカプロラクタム／（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル三元共重合体及びその４級化物等が挙げられる。なかでも、得られたアクリルアミド系重合体の水分散性が優れている点で、ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドン／酢酸ビニル共重合体が好ましい。

本発明で使用されるビニルピロリドンの単独重合体及び／又はビニルピロリドンと他の単量体との共重合体の分子量は、その種類、重合条件等により異なり特に限定されないが、通常２００万以下であり、５０万以下がより好ましく、更に好ましくは１０万以下である。

本発明で使用されるビニルピロリドンの単独重合体及び／又はビニルピロリドンと他の単量体との共重合体の添加量は、その種類、分子量、その他の条件により異なるが、アクリルアミド系単量体を含む水溶性単量体１００重量部に対して０．１～１００重量部の範囲が好ましく、より好ましくは５～２０重量部である。０．１重量部未満では分散安定化効果が発現せず生成物が塊となり何ら加えない場合と同じであり、１０

0重量部を超えるとアクリルアミド系重合体の持つ凝集作用が期待できなくなる。

次に、本発明の（メタ）アクリルアミド系重合体分散液の製造方法について説明する。すなわち、攪拌機、温度計、窒素の吹き込み管、及び冷却管を備えた反応器に、所定のアクリルアミド系単量体を含む水溶性単量体、並びに、ビニルピロリドンの単独重合体及び／又はビニルピロリドンと他の単量体との共重合体を溶解した塩水溶液を仕込み、窒素ガスにより脱酸素した後、重合開始剤を添加し、攪拌下重合を開始させる。重合開始後生成物微粒子が析出し、重合反応が完結した状態では重合体微粒子の析出した流動性のある分散液が得られる。

本発明のアクリルアミド系重合体分散液の製造方法は、上記ビニルピロリドンの単独重合体及び／又はビニルピロリドンと他の単量体との共重合体を溶解した塩水溶液中に、上記所定のアクリルアミド系単量体を含む水溶液単量体を、逐次的に添加することによっても実施することができる。

上記重合反応は温浴等により、0～100℃、好ましくは20～60℃に加温することにより開始される。重合時間は重合温度により異なるが、2～10時間である。

上記重合開始剤としては特に限定されず、例えば、過酸化ベンゾイル、ラウロイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、第三級ブチルハイドロパーオキシド、過硫酸カリウム等の過酸化物系重合開始剤； α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル、2，2'-アゾビス-2，4-ジメチルバレロニトリル、ジメチル-2，2'-アゾビスイソブチレート等のアゾ系重合開始剤；硫酸第一鉄アンモニウム／過硫酸アンモニウム、エタノールアミン／過硫酸カリウム、臭素酸ナトリウム／二酸化硫黄等のレドックス系重合開始剤等が挙げられる。

上記重合開始剤の添加量は、その種類や重合温度によって異なるが、通常、アクリルアミド系単量体を含む水溶性単量体に対して0.005～5重量%が用いられる。

重合に際してその他必要に応じてイソプロピルアルコール等の連鎖移動剤、ドデシルベンゼンスルホン酸等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等のノニオン性界面活性剤等の添加剤を加えることができる。

このようにして得られたアクリルアミド系重合体の粘度平均分子量は、通常、500万～1000万である。

本発明により、分散性、流動性に富むアクリルアミド系重合体の水性分散液を高濃度で得ることができる。本発明の方法により得られたアクリルアミド系重合体は、機構は定かではないが、ビニルピロリドンを必須成分とする重合体と分子間で相互作用を行うことにより高分子錯体を形成しているものと思われる。このような相互作用の結果、塩水溶液中での重合で析出・沈殿している重合体の微粒子が適度に三次元化するため、塊状化を防ぎより分散安定化させることが可能となる。

この高分子相互作用を利用してアクリルアミド系重合体の高アニオン又は高カチオン重合体が製造可能となり、アニオン又はカチオン化度の広い範囲でアクリルアミド系重合体の水性分散液が取得できるようになる。

発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

実施例 1

攪拌機、窒素導入管、温度計、還流冷却管を備えた500 mL 4ツ口フラスコに、アクリルアミド80.0 g、重量平均分子量(Mw)が10000のポリビニルピロリドン(PVP)4.0 gを純水199.0 gに溶解させ均一溶液を得た。この溶液に硫酸アンモニウム115.0 g、硫酸ナトリウム2.0 gを加え、25℃に保ちながら窒素ガスを通じて反応系中の酸素を除去した後、重合開始剤として過硫酸カリウム30 mgを加えて、攪拌下、25℃で8時間重合させた。その結果、微粒子状のアクリルアミド重合体が均一に分散したアクリルアミド重合体分散液が得られた。この分散液の粘度は、25℃で20000 cpsであった。また、生成したアクリルアミド重合体をアセトン中で析出させ、精製し、その粘度平均分子量を測定したところ、約900万であった。

実施例 2

実施例1と同様に、アクリルアミド52.3 g、アクリル酸ナトリウム7.7 g、PVP(Mw=10000)4.0 gを純水219.0 gに溶解させた。硫酸アンモニウム115.0 g、硫酸ナトリウム2.0 gを加えた後、窒素通気により酸素を除去し、過硫酸カリウム30 mgを加えて、攪拌下、25℃で8時間重合させた。その結果、アニオン化度10モル%の微粒子状のアクリルアミド重合体が均一に分散したアクリルアミド重合体分散液が得られた。この分散液の粘度は、25℃で500 cpsであった。また、生成したアクリルアミド重合体の粘度平均分子量は、約800万であった。

実施例 3

実施例1と同様に、アクリルアミド52.3 g、アクリル酸ナトリウ

ム 7. 7 g、ビニルピロリドン／酢酸ビニル共重合体（70 モル％／30 モル％）6. 0 g を純水 217. 0 g に溶解させた。硫酸アンモニウム 115. 0 g、硫酸ナトリウム 2. 0 g を加えた後、窒素通気により酸素を除去し、過硫酸カリウム 30 mg を加えて、攪拌下、25℃で8時間重合することにより、アニオン化度10モル％の重合体の分散液を得た。この分散液の粘度は25℃で2200 cps であった。また、生成した重合体の粘度平均分子量は約720万であった。

実施例 4

実施例 1 と同様に、アクリルアミド 45. 1 g、アクリル酸ナトリウム 14. 9 g、PVP（Mw=10000）6. 0 g を純水 255. 2 g に溶解させた。硫酸アンモニウム 168. 4 g、硫酸ナトリウム 10. 4 g を加えた後、窒素通気により酸素を除去し、過硫酸カリウム 30 mg を加えて、攪拌下、25℃で8時間重合することにより、アニオン化度20モル％の重合体の分散液を得た。この分散液の粘度は25℃で5200 cps であった。また、生成した重合体の粘度平均分子量は約650万であった。

実施例 5

実施例 1 と同様に、アクリルアミド 45. 1 g、アクリル酸ナトリウム 14. 9 g、PVP（Mw=20000）8. 0 g を純水 312. 0 g に溶解させた。硫酸アンモニウム 207. 3 g、硫酸ナトリウム 12. 7 g を加えた後、窒素通気により酸素を除去し、過硫酸カリウム 30 mg を加えて、攪拌下、25℃で8時間重合することにより、アニオン化度20モル％の重合体の分散液を得た。この分散液の粘度は25℃で8400 cps であった。また、生成した重合体の粘度平均分子量は約

700万であった。

実施例 6

実施例 1 と同様に、アクリルアミド 27.8 g、アクリル酸ナトリウム 12.2 g、PVP (Mw=10000) 20.0 g を純水 200.6 g に溶解させた。硫酸アンモニウム 132.6 g、硫酸ナトリウム 6.8 g を加えた後、窒素通気により酸素を除去し、過硫酸カリウム 30 mg を加えて、攪拌下、25℃で8時間重合することにより、アニオン化度 25 モル%の重合体の分散液を得た。この分散液の粘度は 25℃で 75000 cps であった。また、生成した重合体の粘度平均分子量は約 610 万であった。

比較例 1

実施例 2 において、PVP を用いないこと以外は、同様な条件で重合を行った。すなわち、アクリルアミド 52.3 g、アクリル酸ナトリウム 7.7 g を純水 219.0 g に溶解させ、硫酸アンモニウム 115.0 g、硫酸ナトリウム 2.0 g を加えた後、窒素通気により酸素を除去し、過硫酸カリウム 30 mg を加えて、攪拌下重合を開始させた。重合の進行に伴って重合系の粘性が増し、攪拌が不可能となり重合系は塊状化した。

比較例 2

実施例 4 において PVP を用いないこと以外は同様な条件で重合を行った。すなわち、アクリルアミド 45.1 g、アクリル酸ナトリウム 14.9 g を純水 255.2 g に溶解させ、硫酸アンモニウム 168.4 g、硫酸ナトリウム 10.4 g を加えた後、窒素通気により酸素を除去

し、過硫酸カリウム 30 mg を加えて、攪拌下重合を開始させた。重合の進行に伴って重合系の粘性が増し、攪拌が不可能となり重合系は塊状化した。

比較例 3

実施例 4 において、PVP の代わりにポリエチレングリコールを用いること以外は同様にして重合を行った。すなわち、アクリルアミド 45.1 g、アクリル酸ナトリウム 14.9 g、ポリエチレングリコール ($M_w = 400$) 6.0 g を純水 255.2 g に溶解させた。硫酸アンモニウム 168.4 g、硫酸ナトリウム 10.4 g を加えた後、窒素通気により酸素を除去し、過硫酸カリウム 30 mg を加えて、攪拌下重合を開始させた。重合の進行に伴って重合系の粘度が上昇し、攪拌が不可能となり重合系は塊状化した。

比較例 4

実施例 6 において、アクリル酸ナトリウムを 40 モル% を超える量使用したこと以外は同様にして重合を行った。すなわち、アクリルアミド 13.5 g、アクリル酸ナトリウム 26.5 g、PVP ($M_w = 1000$) 20.0 g を純水 200.6 g に溶解させた。硫酸アンモニウム 132.6 g、硫酸ナトリウム 6.8 g を加えた後、窒素通気により酸素を除去し、過硫酸カリウム 30 mg を加えて、攪拌下重合を開始させた。重合の進行に伴って重合系の粘度が上昇し、攪拌が不可能となり重合系は塊状化した。

産業上の利用可能性

本発明は無機塩水溶液中でのアクリルアミド系重合体分散液の新規な

製造方法であり、得られた重合体の水中での分散性が優れているため、流動性に富む高濃度の水性分散液を取得することができる。また、経時的にそれらの特性を良好に保つことができる。その他、以下のような特徴がある。

1. 有機溶媒を用いていないため環境保護の観点から好ましい。
2. 高濃度であるため輸送費が安くなり経済性に優れている。
3. 微粒子が分散した分散液であり、水で希釈することにより容易に重合体が膨潤・溶解してアクリルアミド系重合体水溶液が得られ作業性が非常に良い。

請求の範囲

1. 無機塩の水溶液中において、ビニルピロリドンの単独重合体及び／又はビニルピロリドンと他の単量体との共重合体の存在下に、アクリルアミド系単量体を含む水溶性単量体を重合させることを特徴とするアクリルアミド系重合体分散液の製造方法。
2. 無機塩が、無機酸のアンモニウム塩である請求項 1 記載の方法。
3. 無機塩が、無機酸のアルカリ金属塩である請求項 1 記載の方法。
4. アクリルアミド系単量体を含む水溶性単量体が、アクリルアミドである請求項 1 記載の方法。
5. アクリルアミド系単量体を含む水溶性単量体が、アクリルアミドとアクリル酸ナトリウムとの混合物である請求項 1 記載の方法。
6. アクリル酸ナトリウムの含有量が、アクリルアミドとアクリル酸ナトリウムの合計量に対して 40 モル％以下である請求項 5 記載の方法。
7. アクリルアミド系単量体を含む水溶性単量体の量が、無機塩、ビニルピロリドンの単独重合体及び／又はビニルピロリドンと他の単量体との共重合体、並びに、アクリルアミド系単量体を含む水溶性単量体の全合計量に対して、1～70 重量％である請求項 1 記載の方法。

8. ビニルピロリドンの単独重合体及び／又はビニルピロリドンと他の単量体との共重合体の量が、アクリルアミド系単量体を含む水溶性単量体 1 0 0 重量部に対して 0. 1 ～ 1 0 0 重量部である請求項 1 記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/00039

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C08F2/44, 20/56

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)

Int.Cl⁶ C08F2/00-2/60

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-136006, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), May 17, 1994 (17. 05. 94), Claims (Family: none)	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
May 1, 1998 (01. 05. 98)Date of mailing of the international search report
May 12, 1998 (12. 05. 98)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁶ C08F2/44, 20/56

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁶ C08F2/00-2/60

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 6-136006, A (日本合成ゴム株式会社) 17. 5月. 1994 (17. 05. 94), 特許請求の範囲, ファミリーなし	1-8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 05. 98

国際調査報告の発送日

12.05.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

杉原 進

印

4J

7107

電話番号 03-3581-1101 内線 3457