

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6423700号
(P6423700)

(45) 発行日 平成30年11月14日(2018.11.14)

(24) 登録日 平成30年10月26日(2018.10.26)

(51) Int. Cl.	F 1
BO1D 21/01 (2006.01)	BO1D 21/01 1O1Z
CO8F 2/32 (2006.01)	BO1D 21/01 1O7Z
CO8F 20/00 (2006.01)	BO1D 21/01 1O7B
	BO1D 21/01 1O1A
	CO8F 2/32
請求項の数 5 (全 12 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2014-244454 (P2014-244454)	(73) 特許権者	306048535
(22) 出願日	平成26年11月14日(2014.11.14)		MTアクアポリマー株式会社
(65) 公開番号	特開2016-93800 (P2016-93800A)		東京都千代田区鍛冶町二丁目6番2号
(43) 公開日	平成28年5月26日(2016.5.26)	(74) 代理人	100163120
審査請求日	平成28年12月6日(2016.12.6)		弁理士 木村 嘉弘
		(72) 発明者	山本 和男
			千葉県茂原市東郷1900 MTアクアポリマー株式会社技術研究所内
		(72) 発明者	渡辺 浩史
			千葉県茂原市東郷1900 MTアクアポリマー株式会社技術研究所内
		(72) 発明者	森 泰彦
			千葉県茂原市東郷1900 MTアクアポリマー株式会社技術研究所内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 高分子凝集剤の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

カチオン性単量体を含まず、ノニオン性単量体および/またはアニオン性単量体を含む単量体混合物を、HLB値が1.5~7.0の範囲の界面活性剤を少なくとも2種と、HLB値が10~17の範囲の界面活性剤を少なくとも1種と、を混合して各界面活性剤のHLB値の加重平均で4.0~8.0の範囲になるように調整した界面活性剤の存在下、油中水型エマルジョン重合して得られる重合体を含む油中水型エマルジョンを得、

次いで前記油中水型エマルジョンに親水性界面活性剤を添加する高分子凝集剤の製造方法であって、

前記ノニオン性単量体が(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、スチレン、アクリロニトリル、及び酢酸ビニルから成る群から選択される少なくとも1種であり、

前記アニオン性単量体が(メタ)アクリル酸、ビニルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、マレイン酸、及びこれらの塩から成る群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする高分子凝集剤の製造方法。

【請求項2】

前記HLB値が1.5~7.0の範囲の界面活性剤が、ソルビタンセスキオレート及びオレイン酸ジエタノールアミドであり、前記HLB値が10~17の範囲の界面活性剤がポリオキシエチレンモノオレートである請求項1に記載の高分子凝集剤の製造方法。

10

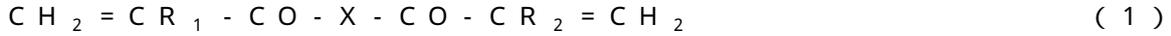
20

【請求項 3】

前記単量体混合物がラジカル重合性の 2 官能性単量体を含む、請求項 1 または請求項 2 に記載の高分子凝集剤の製造方法。

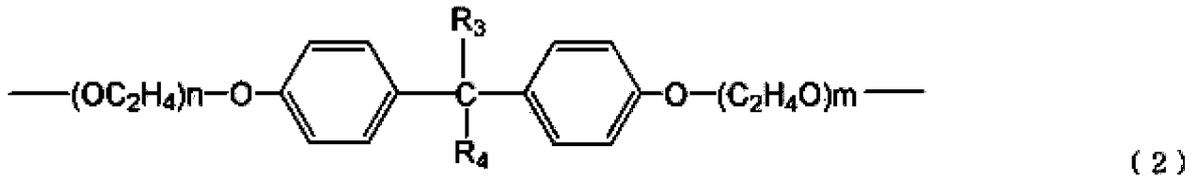
【請求項 4】

前記 2 官能性単量体がメチレンビスアクリルアミドまたは下記一般式 (1) で示されるジ(メタ)アクリレートのうち 1 種類以上である請求項 3 に記載の高分子凝集剤の製造方法。



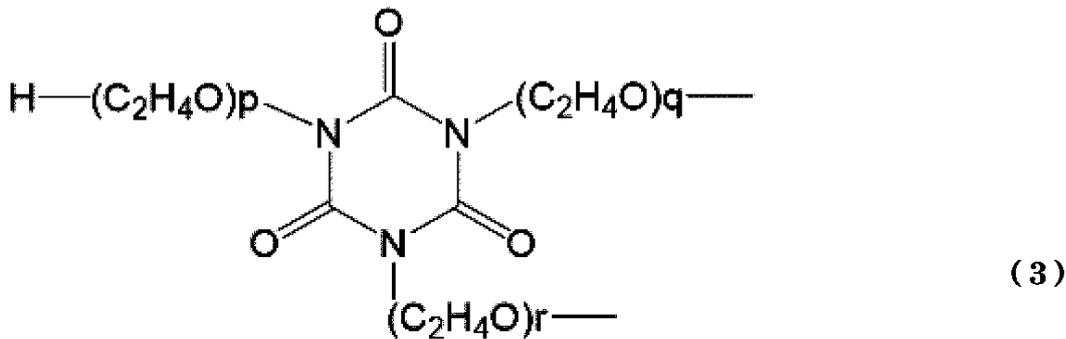
(式中、 R_1 および R_2 は H または CH_3 を示し、X は $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_l$ 、 $\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_l$ (l は 1 ~ 20 の整数を示す。)、または下記一般式 (2) のエチレンオキシド変性したビスフェノール A 骨格または下記一般式 (3) のエチレンオキシド変性したイソシアヌル酸骨格を示す。)

【化 1】



(式中、 R_3 および R_4 は H または CH_3 を示し、 m および n は 1 ~ 10 の整数を示す。)

【化 2】



(式中、 p 、 q および r は 1 ~ 10 の整数を示す。)

【請求項 5】

油中水型エマルション重合体の標準粘度が 1 ~ 9 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の高分子凝集剤の製造方法(ここで標準粘度とは、重合体 0.1 質量%を溶解した 1 N 塩化ナトリウム水溶液を B 型粘度計で、B L アダプターを使用し、60 回転/分、25 の条件で測定した粘度を意味する)。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高分子凝集剤の製造方法に関する。さらに詳しくは、重合時に発生する凝集物であるコアギュラムが少なく、貯蔵安定性に優れた油中水型エマルション高分子凝集剤の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

高分子凝集剤は生活排水、産業排水等に含まれる懸濁物を凝集・沈降・分離させることを目的として、また、製紙産業における歩留向上剤や土木建築における混和剤や加泥剤な

10

20

30

40

50

どとして用いられている。高分子凝集剤はノニオン、アニオン、カチオン、両性の各イオン性を有しているが、どのイオン性の剤を使用するかは被処理水の性状や処理方法によって異なる。これらのうち、ノニオン、アニオンのイオン性を有する高分子凝集剤は、無機や有機の凝結剤などで荷電中和を行うことにより凝結した粒子を粗大フロック化するのに用いたり、歩留向上剤や加泥剤などに用いられる。

【0003】

一方、高分子凝集剤には粉末や、ディスパーションと呼ばれる塩析されたポリマー粒子の水懸濁物や、油中水型エマルションなどがある。高分子凝集剤を使用する場合には、ポリマーを水に希釈溶解させるのが通常であり、油中水型エマルションは溶解性に優れ、また、粉末のように粉塵を発生させることもない利点があり、広く利用されている。

10

【0004】

油中水型エマルションは、モノマー水溶液を炭化水素オイル中に界面活性剤により分散させた乳化液をラジカル重合することにより得られる。特許文献1、特許文献2に記載されたように、乳化には主としてノニオン性界面活性剤が用いられ、エマルションの重合安定性を重視してHLB値の低い界面活性剤を用いるが、粒子径が比較的大きくなる上にオイルとの比重差が大きいため、長期に静置保存するとポリマーを含むゲル粒子が沈降分離してしまい、使用時に支障をきたす問題がある。

【0005】

また、エマルションを水に素早く溶解させるには転相剤と呼ばれる高HLB値の界面活性剤を製品に添加しておく必要があるが、重合時のHLB値が低いと多量に添加する必要があるのでコスト的にも高くなる問題がある。

20

【0006】

特許文献3には、エマルションの安定性の観点から、ノニオン性界面活性剤とイオン性界面活性剤を併用するのが好ましいとの記載があるが、実施例は単独乳化剤であり、乳化剤のHLB値に関する記載もない。また、特許文献4は安定性を向上させるために粒子径の小さいマイクロエマルション化の提案があるが、乳化剤の量が多くて製造コストが高くかつ高濃度化できない欠点がある。さらに、特許文献4では複数のノニオン性界面活性剤の実施例があるが、乳化剤のHLB値に関する記載はない。したがって、重合安定性を維持しながら安価に製造可能なノニオンまたはアニオン性油中水型エマルション高分子凝集剤の長期の分離安定性については未だ改善の余地がある。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開昭63-90510号公報

【特許文献2】特許第4198252号公報

【特許文献3】特許第4382533号公報

【特許文献4】特許第2676483号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の課題は、長期の分離安定性を解決し、かつ、良好な重合性を示し、コアギュラムや不溶解分の少ないノニオンまたはアニオン性油中水型エマルション高分子凝集剤の製造方法を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは鋭意検討を進めた結果、異なるHLB値を有する界面活性剤を、加重平均のHLB値が特定の値となる比率で配合して乳化重合してなるノニオンまたはアニオン性油中水型エマルションが長期の分離安定性を向上させ、かつ良好な重合性を示すことを見出し、本発明を完成した。

【0010】

50

すなわち、本発明は、

(1) カチオン性単量体を含まず、ノニオン性単量体および/またはアニオン性単量体を含む単量体混合物を、HLB値の異なる2種以上の界面活性剤を混合して各界面活性剤のHLB値の加重平均で4.0~8.0の範囲になるように調整した界面活性剤の存在下、油中水型エマルション重合して得られる重合体を含む高分子凝集剤の製造方法である。

【0011】

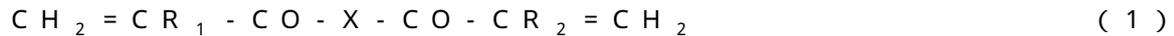
(2) 少なくともHLB値が1.5~7.0の範囲の界面活性剤と、HLB値が10~17の範囲の界面活性剤の存在下、前記単量体混合物を油中水型エマルション重合して得られる重合体を含む前記(1)に記載の高分子凝集剤の製造方法である。

【0012】

(3) 前記単量体混合物がラジカル重合性の2官能性単量体を含む、前記(1)または前記(2)に記載の高分子凝集剤の製造方法である。

【0013】

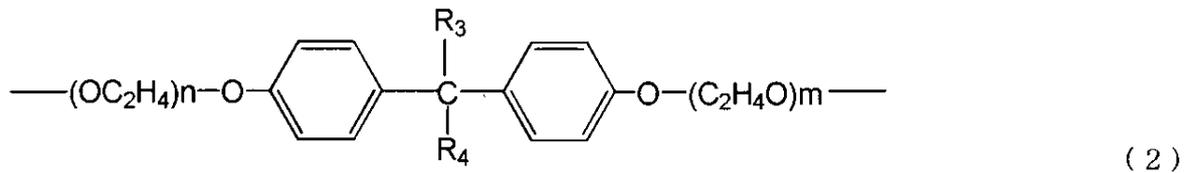
(4) 前記2官能性単量体がメチレンビスアクリルアミドまたは下記一般式(1)で示されるジ(メタ)アクリレートのうち1種類以上である前記(3)に記載の高分子凝集剤の製造方法である。



(式中、 R_1 および R_2 はHまたは CH_3 を示し、Xは $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_l$ 、 $\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_l$ (l は1~20の整数を示す。)、または下記一般式(2)のエチレンオキサイド変性したビスフェノールA骨格または下記一般式(3)のエチレンオキサイド変性したイソシアヌル酸骨格を示す。)

【0014】

【化1】

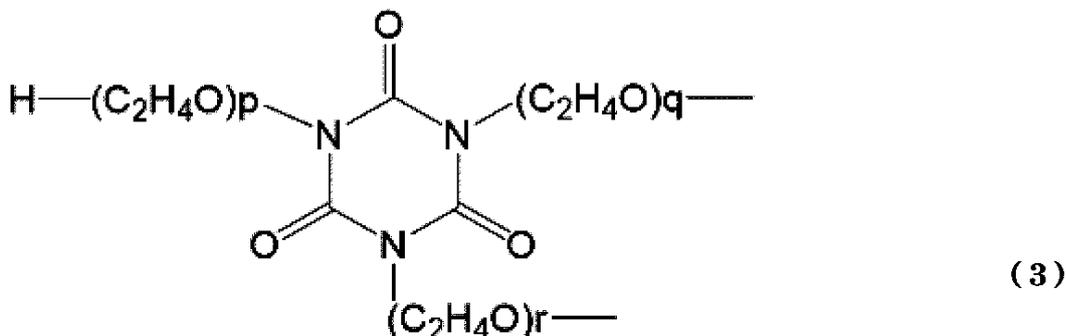


【0015】

(式中、 R_3 および R_4 はHまたは CH_3 を示し、 m および n は1~10の整数を示す。)

【0016】

【化2】



【0017】

(式中、 p 、 q および r は1~10の整数を示す。)

【0018】

(5) 前記ノニオン性単量体が(メタ)アクリルアミドであり、前記アニオン性単量体が(メタ)アクリル酸(塩)および/または2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(塩)である前記(1)~(4)のいずれかに記載の高分子凝集剤の製造方法である。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 9 】

(6) 油中水型エマルジョン重合体の標準粘度が $1 \sim 9 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である前記 (1) ~ (5) のいずれかに記載の高分子凝集剤の製造方法である。ここで標準粘度とは、重合体 0 . 1 質量 % を溶解した 1 N 塩化ナトリウム水溶液を B 型粘度計で、B L アダプターを使用し、60 回転 / 分、25 の条件で測定した粘度を意味する。

【 0 0 2 0 】

(7) 前記 (1) ~ (6) のいずれかに記載の油中水型エマルジョンからなる高分子凝集剤である。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 1 】

本発明の製造方法で得られる高分子凝集剤は、長期の分離安定性に優れ、かつ、良好な重合性を示し、製品不良の原因となるコアギュラムや不溶解分のないノニオンまたはアニオン性油中水型エマルジョン高分子凝集剤である。

10

【 0 0 2 2 】

また、本発明の高分子凝集剤は、生活排水および産業排水汚泥の凝集、脱水剤として、製紙用濾水歩留向上剤、濾水性向上剤、地合形成助剤および紙力増強剤等の製紙用薬剤、掘削・泥水処理用凝集剤、原油増産用添加剤、有機凝結剤、増粘剤、分散剤、スケール防止剤、帯電防止剤および繊維用処理剤等の幅広い用途に応用することが可能である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 3 】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明におけるノニオン性単量体およびアニオン性単量体は以下に例示される。なお、本明細書においては、アクリレートおよび / またはメタクリレートを (メタ) アクリレートと表し、アクリルアミドおよび / またはメタクリルアミドを (メタ) アクリルアミドと表し、アクリル酸および / またはメタクリル酸を (メタ) アクリル酸と表し、また、酸とその塩を、酸 (塩) と表す。

20

【 0 0 2 4 】

ノニオン性単量体としては、(メタ) アクリルアミド系化合物の他に、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシエチル等の (メタ) アクリル酸アルキルエステル、スチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル等を挙げることができる。これらのノニオン性単量体の中でも、高分子凝集剤として必要な高分子量化が容易であり、高分子凝集剤としての性能が優れることから、(メタ) アクリルアミドが好ましく、水溶性であり、高分子凝集剤としての性能が特に優れるアクリルアミドが最も好ましい。これらのノニオン性単量体は単独で使用しても、2 種以上を併用してもよい。

30

【 0 0 2 5 】

アニオン性単量体としては、(メタ) アクリル酸およびこれらの塩類の他に、ビニルスルホン酸、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、マレイン酸等およびこれらの塩類を挙げることができる。これらのアニオン性単量体の中でも、高分子凝集剤として必要な高分子量化が容易であり、高分子凝集剤としての性能が優れることから (メタ) アクリル酸およびこれらの塩類が好ましい。塩類としては、アンモニウム塩ならびにナトリウム塩およびカリウム塩等のアルカリ金属塩が好ましい。これらのアニオン性単量体は単独で使用しても、2 種以上を併用してもよい。本発明の単量体混合物中の各単量体の配合比 (モル比) には特に制限がない。

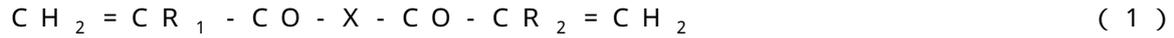
40

【 0 0 2 6 】

本発明で用いられる 2 官能性単量体はポリマー鎖に分岐や架橋構造を導入する目的で用いられる。2 官能性単量体としてはメチレンビスアクリルアミドおよび下記一般式 (1) で示されるジ (メタ) アクリレートが挙げられ、さらに、水溶性の高いエチレンオキサイドおよび / またはプロピレングリコール変性されたジ (メタ) アクリレートが挙げられる。これらの中では、分子量が小さく水溶性で反応性が高いメチレンビスアクリルアミドが特

50

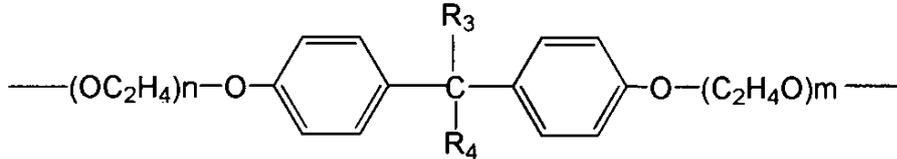
に好ましい。また、これらの2官能性単量体は2種以上を併用してもよい。



(式中、 R_1 および R_2 はHまたは CH_3 を示し、Xは $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_l$ 、 $\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_1$ 、(lは1~20の整数)または下記一般式(2)のエチレンオキサイド変性したビスフェノールA骨格または下記一般式(3)のエチレンオキサイド変性したイソシアヌル酸骨格を示す。)

【0027】

【化3】



10

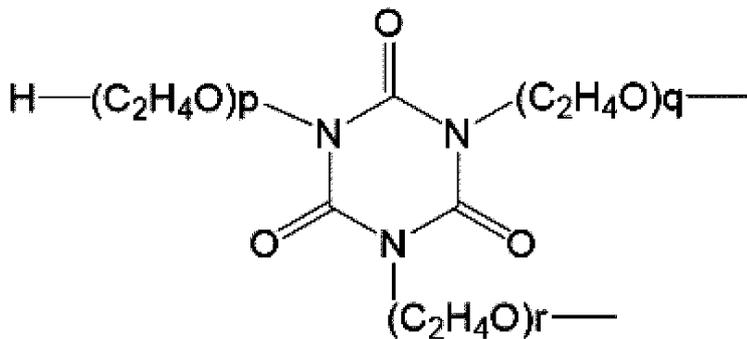
(2)

【0028】

(式中、 R_3 および R_4 はHまたは CH_3 を示し、mおよびnは1~10の整数を示す。)

【0029】

【化4】



20

(3)

【0030】

(式中、p、qおよびrは1~10の整数を示す。)

30

【0031】

2官能性単量体の量としては、ノニオン性およびノまたはアニオン性単量体混合物の合計質量に対して0~1000ppmの範囲が好ましく、0~500ppmの範囲がさらに好ましい。1000ppmを越えて添加すると、得られたエマルジョンを水に溶解しようとしても水を吸収して膨潤するのみで溶解しきらず、高分子凝集剤としての性能が著しく低下する。

【0032】

油としてはパラフィン類や各種鉱油およびそれらの混合物やn-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタンのような炭化水素系化合物を挙げることができる。油の含有量は、油中水型エマルジョン全量に対して15~50質量%が好ましい。

40

【0033】

本発明における界面活性剤は、エマルジョンの重合安定性を付与しながら、分離安定性を向上させる観点から、HLB値の異なる2種以上の界面活性剤を混合して、各界面活性剤のHLB値を加重平均で4.0~8.0の範囲になるように調整して用いる。特に、HLB値が1.5~7.0の界面活性剤とHLB値が10~17の界面活性剤を組み合わせ、HLB値の加重平均を4.0~8.0にすることが好ましい。

【0034】

この理由としては、2種類以上のHLB値が離れた界面活性剤を組み合わせることで、エマルジョン粒子の粒子界面に存在する界面活性剤層が厚くなり、エマルジョンとしての安定性が改善されると推測している。

50

【0035】

ここで、HLB値は、界面活性剤の全分子量に占める親水基部分の分子量を示すものであり、非イオン界面活性剤については、下記一般式(4)に示すグリフィン(Griiffin)の式により求められるものである。2種以上の非イオン界面活性剤から構成される混合界面活性剤のHLB値は、次のようにして求められる。混合界面活性剤のHLB値は、各非イオン界面活性剤のHLB値をその配合比率に基づいて荷重平均したものである。

【0036】

$$\text{混合HLB} = (\text{HLB}_x \times W_x) / W_x \quad (4)$$

(一般式(4)において、 HLB_x は、非イオン界面活性剤XのHLB値を示す。

また、 W_x は、 HLB_x の値を有する非イオン界面活性剤Xの質量(g)を示す。) 10

【0037】

使用する界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキレンアルキルエーテル、イソステアリルグリセリルエーテル、グリセロールモノオレート、ソルビタンモノオレート、ソルビタンセスキオレート、ソルビタントリオレート、ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレート、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、ポリエチレングリコールモノオレート、ポリエチレングリコールジオレート、オレイン酸ジエタノールアミド、ラウリン酸モノエタノールアミド、ステアリン酸モノエタノールアミド等のノニオン性界面活性剤を挙げることができる。これら界面活性剤の有効な添加量は、油中水型エマルション全量に対して0.2~15質量%が好ましく、0.25~10質量%がより好ましい。 20

【0038】

重合条件は使用するモノマーや開始剤、重合体の物性に応じて適宜設定される。重合度は0~100で行なうのが好ましく、10~80がさらに好ましい。単量体濃度は油中水型エマルション全量に対して20~50質量%が好ましく、25~45質量%がより好ましい。重合時間は1~10時間が好ましい。

【0039】

重合開始剤としては、過硫酸ナトリウム及び過硫酸カリウム等の過硫酸塩、ベンゾイルパーオキシドやt-ブチルヒドロパーオキシド、パラメンタンヒドロパーオキシド等の有機過酸化物、2,2'-アゾビス-(アミジノプロパン)ヒドロクロライド、アゾビスシアノバレリン酸、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル及び2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]などのアゾ系化合物、ならびに過酸化水素、過硫酸塩と重亜硫酸ナトリウム、硫酸第一鉄などの組み合わせからなるレドックス触媒など公知のものが挙げられる。これらの重合開始剤は単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。 30

【0040】

分子量を調節する方法としては、公知の連鎖移動剤を使用することができる。公知の連鎖移動剤としては、メルカプトエタノール、メルカプトプロピオン酸等のチオール化合物や、亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸水素ナトリウムおよび次亜リン酸ナトリウム等の還元性無機塩類、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、メタリルスルホン酸ナトリウム等のアリル化合物が挙げられる。 40

【0041】

重合後は、転相剤と呼ばれる親水性界面活性剤を添加して、エマルション粒子を水になじみ易くし、水へ溶解しやすくすることができる。親水性界面活性剤の例としては、カチオン性界面活性剤やHLB値が9~17のノニオン性界面活性剤が挙げられる。

【0042】

この他、本発明の効果を阻害しない範囲で安定剤やpH調整剤、酸化防止剤等の添加物を追加しても良い。

【0043】

本発明の油中水型エマルションは標準粘度が1～9 mPa・sであることが好ましい。標準粘度とはポリマー純分0.1%を溶解した1N塩化ナトリウム水溶液をB型粘度計でBLアダプターを使用し、60回転/分、25℃で測定した粘度を指す。標準粘度が9 mPa・sより高いものはポリマーの溶解性が悪く、凝集剤としての性能が著しく低下する。

【実施例】

【0044】

以下に実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例に記載した試験は以下のような方法で実施した。

【0045】

(1) 重合安定性

重合時に安定性が悪いとエマルション粒子の凝集物が発生する。この凝集物をコアギュラムと呼ぶ。コアギュラム量が0.2質量%以下であるとき重合安定性が良好である。コアギュラム量の測定は次の方法で行った。

精秤した約20gの油中水型エマルションを#150メッシュのステンレス製金網で濾過する。金網についたエマルションを10重量%のソルビタンセスキオレートを溶解した炭化水素油で洗い流す。オイルをペーパータオルで良く拭き取り、金網上の残さの重量を測定する。 $(残さ質量 / 濾過に供したエマルション量) \times 100 = \text{コアギュラム量 (質量\%)}$ とし、この量が多いほど重合安定性が悪い。

【0046】

(2) 貯蔵安定性

貯蔵時のエマルションの分離安定性の指標として、以下の促進試験を導入する。本指標が20質量%以下であるとき、常温で約3か月後の上層と下層のエマルションの固形分差が2%未満に相当し、貯蔵安定性が良好である。以下に詳細を述べる。

ガラス製遠沈管に約65～70gの油中水型エマルションを精秤し、1310gで23分間遠心分離を行う。得られた上澄みを廃棄し、底に残ったエマルション残さの量を精秤する。 $(残さ質量 / 遠心分離に供したエマルション量) \times 100 = \text{沈降分離量 (質量\%)}$ とし、この量が多いほど貯蔵安定性が悪い。

【実施例1】

【0047】

五つ口セパラブルフラスコにHLB値3.7のソルビタンセスキオレート12.1g、HLB値5.0のオレイン酸ジエタノールアミド4.0g、HLB値13.5のポリエチレングリコールモノオレート1.9gを計りとり、236.7gのパラフィン油を添加して溶解し、油相を調製した。添加した界面活性剤の加重平均のHLB値は5.0で、油中水型エマルション全体の1.8質量%であった。

50質量%アクリルアミド水溶液640.0gに28質量%アンモニア水を添加し、pH6.0に調整した。これにキレート剤EDTAの5質量%水溶液1.28g、イソプロピルアルコール0.32g、開始剤としてt-ブチルヒドロパーオキシド0.008gを含む水溶液2.0g、イオン交換水を添加後、28質量%アンモニア水および98質量%硫酸で再度pH6.0に調整し、全量で719.9gの水相を調製した。単量体濃度は油中水型エマルション全体の3.2質量%であった。油相を攪拌しながら、水相を添加し、ホモジナイザーにて高速攪拌して油中水型エマルションを調整した。五つ口セパラブルフラスコに窒素ガス吹き込み管、還流冷却器、温度計をつけ、攪拌翼で攪拌しながら、窒素ガスで脱気を開始した。十分に脱気した後、窒素ガスを供給しながら、さらに二酸化硫黄を0.02vol%含む窒素ガスを28.0ml/分の供給量で乳化液中に吹き込み、重合を開始させた。40℃に到達後、2時間この温度を保持した後、二酸化硫黄を含む窒素ガスの供給量を149.1ml/分に増加し、さらに40℃で1時間保持した後、窒素および二酸化硫黄を含む窒素ガスを停止し、重合終了後、親水性界面活性剤として、HLB値13.5のポリエチレングリコールモノオレートをエマルションに含まれる総乳化剤の加重平均のHLB値が10.0となるように、25.8g加えて混合し、実施例1の油

10

20

30

40

50

中水型エマルジョンを調製した。

以下、重合時に使用する乳化剤種とその比率、単量体比率、水相のpHを表1に示すように変えた他は実施例1と同様にして重合し、実施例2～9の油中水型エマルジョンを調製した。

【実施例10】

【0048】

水相中の水2.0gの代わりにメチレンビスアクリルアミド0.0064gを含む水溶液2.0gを添加し、重合時に使用する乳化剤種とその比率、水相の単量体比率、水相のpHを表2に示すように変えた他は実施例1と同様にして重合し、調製した。

【実施例11】

【0049】

実施例10においてメチレンビスアクリルアミド水溶液をポリエチレングリコールジアクリレート（商品名：東亜合成株式会社製アロニックスM-240）0.0064gを含む水溶液2.0gに変え、表2に示す配合に変えた以外は同様にして重合し、調製した。

【実施例12】

【0050】

実施例10においてメチレンビスアクリルアミドを0.0032gに変え、表2に示す配合に変えた以外は同様にして重合し、調製した。

【実施例13】

【0051】

実施例10において、メチレンビスアクリルアミド水溶液をポリプロピレングリコールジアクリレート（商品名：東亜合成株式会社製アロニックスM-225）0.0064gを含むアセトン溶液2.0gに変え、表2に示す配合に変えた以外は同様にして重合し、調製した。

【実施例14】

【0052】

実施例10において、メチレンビスアクリルアミド水溶液を、これにイソシアヌル酸エチレンオキサイド変性ジアクリレート（商品名：東亜合成株式会社製アロニックスM-215）0.0064gを含むアセトン溶液2.0gに変え、表2に示す配合に変えた以外は同様にして重合し、調製した。

【実施例15】

【0053】

実施例10においてメチレンビスアクリルアミド水溶液をビスフェノールAエチレンオキサイド変性ジアクリレート（商品名：東亜合成株式会社製アロニックスM-211B）0.0032gを含むアセトン溶液2.0gに変え、表2に示す配合に変えた以外は同様にして重合し、調製した。

【0054】

<比較例1>

実施例1において、重合時に使用する乳化剤種とその比率、単量体比率、水相のpHを表1に示すように変えた以外は同様にして重合し、調製した。

【0055】

<比較例2>

実施例1において重合時に使用する乳化剤種とその比率、単量体比率、水相のpHを表1に示すように変えた以外は同様にして重合を行ったところ、途中でエマルジョン粒子が凝集して攪拌できなくなり、重合を中止した。

【0056】

<比較例3>

実施例1において重合時に使用する乳化剤種とその比率、単量体比率、水相のpHを表1に示すように変えた以外は同様にして重合を行ったところ、途中でエマルジョン粒子が凝集し攪拌できなくなり重合を中止した。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 7 】

< 比較例 4 >

実施例 1 において、重合時に使用する乳化剤種とその比率、単量体比率、水相の pH を表 2 に示すように変えた以外は同様にして調製した。

【 0 0 5 8 】

表 1 および表 2 に実施例および比較例のエマルジョンの重合安定性（コアギュラム）と貯蔵安定性（沈降分離）の測定結果を記載した。

【 0 0 5 9 】

【表 1】

	単量体組成 (mol%)			中和剤 /溶液pH	乳化剤重量比率 (wt%)				乳化 HLB	標準 粘度 (mPa·s)	コア ギュラム (wt%Em)	沈降分離 (wt%Em)
	AM	AcA	AMPS		(a)	(b)	(c)	(d)				
実施例 1	100	-	-	NH ₃ /6.0	67.3	22.4	10.3	-	5.0	6.0	0.05	10
実施例 2	100	0	3	NaOH/6.0	67.3	22.4	10.3	-	5.0	4.0	0.05	11
実施例 3	95	5	-	NaOH/6.0	61.5	38.5	-	-	4.2	6.5	0.04	19
実施例 4	90	10	-	NaOH/6.0	63.3	21.1	15.6	-	5.5	5.3	0.05	9
実施例 5	70	30	-	NaOH/6.0	61.2	-	38.8	-	7.5	6.0	0.05	15
実施例 6	50	50	-	NaOH/7.5	71.4	-	28.6	-	6.5	7.0	0.05	8
実施例 7	30	70	-	NaOH/6.0	67.3	22.4	10.3	-	5.0	8.5	0.05	10
実施例 8	10	90	-	NaOH/6.0	43.5	14.5	42.0	-	8.0	4.5	0.06	5
実施例 9	-	100	-	NH ₃ /6.0	63.3	21.1	15.6	-	5.5	5.5	0.05	7
比較例 1	70	30	-	NaOH/6.0	100	-	-	-	3.7	6.0	0.07	35
比較例 2	50	50	-	NaOH/6.0	51.0	-	49.0	-	8.5	-	凝集	-
比較例 3	30	70	-	NaOH/6.0	-	-	-	100	10.0	-	凝集	-

10

20

30

【 0 0 6 0 】

【表 2】

	単量体組成 (mol%)		中和剤 /溶液pH	2官能性単量体 /添加量(ppm)	乳化剤重量比率 (wt%)			乳化 HLB	標準 粘度 (mPa・s)	コア ギユラム (wt%Em)	沈降分離 (wt%Em)	
	AM	AcA			(a)	(b)	(c)					
実施例10	50	50	NaOH /6.0	メチレンビス アクリルアミド	20	86.7	-	13.3	5.0	1.7	0.05	10
実施例11	50	50	NaOH /6.0	ポリエチレン グリコール ジアクリレート	20	71.4	-	28.6	6.5	1.6	0.05	12
実施例12	-	100	NaOH /6.0	メチレンビス アクリルアミド	10	63.3	21.2	15.6	5.5	2.0	0	11
実施例13	30	70	NaOH /6.0	プロピレン グリコール ジメタクリレート	20	43.5	14.5	42.0	8.0	1.5	0.05	8
実施例14	30	70	NaOH /6.0	イソシアヌル酸 EO変性 ジアクリレート	20	81.6	-	18.4	5.5	1.7	0.05	13
実施例15	70	30	NaOH /6.0	ビスフェノールA EO変性 ジアクリレート	10	67.3	22.5	10.2	5.0	3.5	0.07	12
比較例4	50	50	NaOH /6.0	メチレンビス アクリルアミド	20	100	-	-	3.7	1.8	0.06	30

10

20

【0061】

表1および表2において、略号は以下を示す。

AM：アクリルアミド

AMPS：2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸

AcA：アクリル酸

(a) ソルビタンセスキオレート、HLB値3.7

(b) オレイン酸ジエタノールアミド、HLB値5.0

(c) ポリオキシエチレンモノオレート、HLB値13.5

(d) ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、HLB値10.0

2官能性単量体添加量：ppm/その他の単量体質量

30

【0062】

この結果から明らかなように実施例の油中水型エマルションは重合時のコアギユラムが少なく重合安定性が高い一方で、長期の分離安定性の促進試験である遠心分離による沈降層の割合が少なく、貯蔵安定性が高いことを示している。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 F 20/00

(72)発明者 伊藤 賢司
千葉県茂原市東郷1900 MTアクアポリマー株式会社技術研究所内

審査官 岡田 三恵

(56)参考文献 特開平07-053827(JP,A)
特開平11-076705(JP,A)
特開平05-078420(JP,A)
特表2005-511831(JP,A)
特開平07-054294(JP,A)
特開平10-277600(JP,A)
特表2007-511336(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 0 1 D 2 1 / 0 1
C 0 8 F 2 / 3 2
C 0 8 F 2 0 / 0 0