

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5709257号  
(P5709257)

(45) 発行日 平成27年4月30日(2015.4.30)

(24) 登録日 平成27年3月13日(2015.3.13)

(51) Int.Cl.	F 1
CO2F 11/14 (2006.01)	CO2F 11/14 ZABD
BO1D 21/01 (2006.01)	BO1D 21/01 107A
CO8F 2/32 (2006.01)	BO1D 21/01 107Z
CO8F 220/34 (2006.01)	CO8F 2/32
CO8F 220/60 (2006.01)	CO8F 220/34

請求項の数 3 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-98842 (P2011-98842)	(73) 特許権者	000142148 ハイモ株式会社 東京都品川区西五反田二丁目27番3号五反田フロント
(22) 出願日	平成23年4月27日(2011.4.27)	(72) 発明者	米倉 温 東京都品川区西五反田2-20-1第28興和ビル ハイモ株式会社内
(65) 公開番号	特開2012-228664 (P2012-228664A)	(72) 発明者	本多剛 東京都品川区西五反田2-20-1第28興和ビル ハイモ株式会社内
(43) 公開日	平成24年11月22日(2012.11.22)	(72) 発明者	林田豪一 東京都品川区西五反田2-20-1第28興和ビル ハイモ株式会社内
審査請求日	平成26年4月8日(2014.4.8)		

最終頁に続く

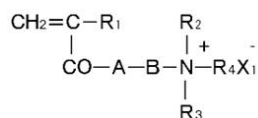
(54) 【発明の名称】 汚泥処理剤および汚泥脱水処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表される単量体あるいは下記一般式(2)で表される単量体を80~100モル%、下記一般式(3)で表される単量体を0~20モル%、非イオン性単量体を0~20モル%、及び該単量体あるいは該単量体混合物に対して質量で20~5,000ppmの架橋性単量体を含有させた単量体混合物水溶液を分散相、水と非混和性の炭化水素を連続相となるように界面活性剤によって乳化し重合したカチオン性または両性水性高分子の油中水型エマルジョンであって、レーザー回折による散乱式粒度分布計によって測定した粒径が0.5μm以下であることを特徴とする汚泥処理剤。

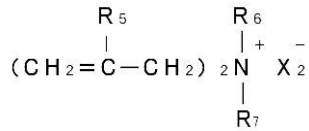
【化1】



一般式(1)

R<sub>1</sub>は水素又はメチル基、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は炭素数1~3のアルキルあるいはアルコキシル基、R<sub>4</sub>は水素、炭素数1~3のアルキル基、炭素数7~20のアルキル基あるいはアリール基であり、同種でも異種でも良い、Aは酸素またはNH、Bは炭素数2~4のアルキレン基またはアルコキシレン基を表わす、X<sub>1</sub><sup>-</sup>は陰イオンをそれぞれ表わす。

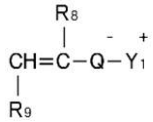
## 【化 2】



一般式 (2)

R<sub>5</sub> は水素又はメチル基、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub> は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基あるいはアルコキシ基、X<sub>2</sub><sup>-</sup> は陰イオンをそれぞれ表わす。

## 【化 3】



10

一般式 (3)

R<sub>8</sub> は水素、メチル基またはカルボキシメチル基、Q は SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CONHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO<sup>-</sup> あるいは COO<sup>-</sup>、R<sub>9</sub> は水素または COO<sup>-</sup>、Y<sub>1</sub><sup>+</sup> は水素イオンまたは陽イオンをそれぞれ表す。

## 【請求項 2】

下記 (A) と下記 (B) を含有することを特徴とする汚泥処理剤。

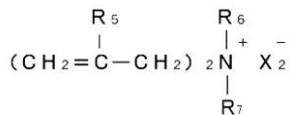
(A) ; 下記一般式 (4) で表される単量体を 80 ~ 100 モル、下記一般式 (3) で表される単量体を 0 ~ 20 モル、非イオン性単量体を 0 ~ 20 モルからなる該単量体あるいは該単量体混合物を、該単量体あるいは該単量体混合物に対して質量で 20 ~ 5,000 ppm の架橋性単量体を添加して重合した、レーザー回折による散乱式粒度分布計によって測定した粒径が 0.5 μm 以下であるカチオン性または両性水性高分子の油中水型エマルジョン。

20

(B) ; 下記一般式 (5) で表される単量体あるいは下記一般式 (2) で表される単量体 80 ~ 100 モル、下記一般式 (3) で表される単量体を 0 ~ 20 モル、非イオン性単量体を 0 ~ 20 モルからなる該単量体あるいは該単量体混合物を、該単量体あるいは該単量体混合物に対して質量で 20 ~ 5,000 ppm の架橋性単量体を添加して重合した、レーザー回折による散乱式粒度分布計によって測定した粒径が 0.5 μm 以下であるカチオン性または両性水性高分子の油中水型エマルジョン。

30

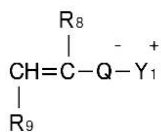
## 【化 2】



一般式 (2)

R<sub>5</sub> は水素又はメチル基、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub> は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基あるいはアルコキシ基、X<sub>2</sub><sup>-</sup> は陰イオンをそれぞれ表わす。

## 【化 3】

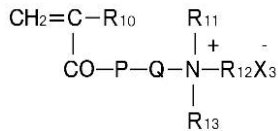


40

一般式 (3)

R<sub>8</sub> は水素、メチル基またはカルボキシメチル基、Q は SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CONHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO<sup>-</sup> あるいは COO<sup>-</sup>、R<sub>9</sub> は水素または COO<sup>-</sup>、Y<sub>1</sub><sup>+</sup> は水素イオンまたは陽イオンをそれぞれ表す。

## 【化4】

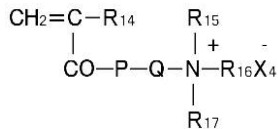


## 一般式(4)

R<sub>10</sub> は水素又はメチル基、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub> は水素、炭素数1～3のアルキルあるいはアルコキシル基であり同種でも異種でも良い、R<sub>13</sub> は炭素数7～20のアルキル基あるいはアリール基、Pは酸素またはNH、Qは炭素数2～4のアルキレン基またはアルコキシレン基を表わす、X<sub>3</sub><sup>-</sup>は陰イオンをそれぞれ表わす。

10

## 【化5】



## 一般式(5)

R<sub>14</sub> は水素又はメチル基、R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub> は炭素数1～3のアルキルあるいはアルコキシル基、R<sub>17</sub> は水素、炭素数1～3のアルキル基、あるいはアルコキシル基であり、同種でも異種でも良い、Pは酸素またはNH、Qは炭素数2～4のアルキレン基またはアルコキシレン基を表わす、X<sub>4</sub><sup>-</sup>は陰イオンをそれぞれ表わす。

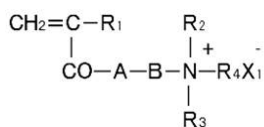
20

## 【請求項3】

下記一般式(1)で表される単量体あるいは下記一般式(2)で表される単量体を80～100モル%、下記一般式(3)で表される単量体を0～20モル%、非イオン性単量体を0～20モル%、及び該単量体あるいは該単量体混合物に対して質量で20～5,000ppmの架橋性単量体を含有させた単量体混合物水溶液を分散相、水と非混和性の炭化水素を連続相となるように界面活性剤によって乳化し重合したカチオン性または両性水性高分子の油中水型エマルジョンであって、レーザー回折による散乱式粒度分布計によって測定した粒径が0.5μm以下である油中水型エマルジョンからなる汚泥脱水剤あるいはその希釈液を汚泥に添加し、混合した後脱水機により脱水することを特徴とする汚泥脱水方法。

30

## 【化1】

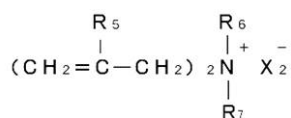


## 一般式(1)

R<sub>1</sub> は水素又はメチル基、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> は炭素数1～3のアルキルあるいはアルコキシル基、R<sub>4</sub> は水素、炭素数1～3のアルキル基、炭素数7～20のアルキル基あるいはアリール基であり、同種でも異種でも良い、Aは酸素またはNH、Bは炭素数2～4のアルキレン基またはアルコキシレン基を表わす、X<sub>1</sub><sup>-</sup>は陰イオンをそれぞれ表わす。

40

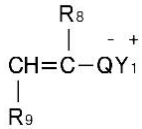
## 【化2】



## 一般式(2)

R<sub>5</sub> は水素又はメチル基、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub> は炭素数1～3のアルキル基あるいはアルコキシ基、X<sub>2</sub><sup>-</sup>は陰イオンをそれぞれ表わす。

## 【化3】



## 一般式(3)

R<sub>8</sub> は水素、メチル基またはカルボキシメチル基、QはSO<sub>3</sub><sup>-</sup>、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CONHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO<sup>-</sup>あるいはCOO<sup>-</sup>、R<sub>9</sub> は水素またはCOO<sup>-</sup>Y<sub>1</sub><sup>+</sup>、Y<sub>1</sub><sup>+</sup> は水素イオンまたは陽イオンをそれぞれ表す。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、特定のカチオン性単量体あるいは該カチオン性単量体を含む混合物に対して質量で20～5,000ppmの架橋性単量体を含有させた単量体混合物水溶液を分散相、水と非混和性の炭化水素を連続相となるように界面活性剤によって乳化し重合したカチオン性または両性水性高分子の油中水型エマルジョンであって、レーザー回折による散乱式粒度分布計によって測定した粒径が0.5μm以下であることを特徴とする汚泥処理剤に関する。また本発明は、下記(A)と下記(B)を含有することを特徴とする汚泥処理剤に関する。

(A)；特定のカチオン性単量体を80～100モルからなる該カチオン性単量体あるいは該カチオン性単量体を含む単量体混合物を、該単量体あるいは該単量体混合物に対して質量で20～5,000ppmの架橋性単量体を添加して重合した、測レーザー回折による散乱式粒度分布計によって測定した粒径が0.5μm以下であるカチオン性または両性水性高分子の油中水型エマルジョン。

(B)；(A)とは異なる特定のカチオン性単量体80～100モルからなる該単量体あるいは該単量体を含有する単量体混合物を、該単量体あるいは該単量体混合物に対して質量で20～5,000ppmの架橋性単量体を添加して重合した、レーザー回折による散乱式粒度分布計によって測定した粒径が0.5μm以下であるカチオン性または両性水性高分子の油中水型エマルジョン。

## 【背景技術】

## 【0002】

イオン性あるいは非イオン性水溶性単量体に架橋性単量体を共存させ、油中水型高分子エマルジョンを作成し、重合した水膨潤性マイクロゲルは、COD吸着材あるいは染料排水の処理剤として応用される試みがなされているが、イオン性の水溶性高分子剤に較べ添加量が増加するため、コスト高となり現実には実用化されている例は非常に限られている。架橋性単量体の添加量を減少させ水溶性を向上させた架橋あるいは分岐した水性高分子に関しても効果的には最適添加量の増加など同様な現象が起きており、やはりコスト的な問題に直面している。この原因として考えられる理由は、ゲル粒子のため表面のみ有効利用されないため結果として使用量が増加する。この解決法は、マイクロゲルの粒径制御であるが、現在までのところ排水処理剤や汚泥脱水剤を用途として添加量減少を目標とし改良検討した例は見当たらない。

## 【0003】

例えば特許文献1あるいは特許文献2は、アクリルアミド系高分子油中水型エマルジョンを作成し汚泥脱水剤を目的としているが、その粒径は1.5～1.9μmと記載されている。カチオン性単量体の共重合比は30あるいは20モル%が実施例に記載されている。また特許文献3には、油中水型マイクロエマルジョン重合によるカチオン性単量体共重合率40モル%の有機微小球が記載され、その粒径は、0.1μmと記載されている。特許文献4は、油中水型エマルジョン重合によるカチオン性単量体共重合率5～40モル%の両性有機微小球が記載され、その粒径は0.5μm以下の粒径であったと記載されている。この二つの特許文献は、製紙への応用が記載され、汚泥処理に関しては記載がない。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 4 】

水膨潤性マイクロゲル、架橋あるいは分岐水性高分子のカチオン化度に関して注目してみると、架橋あるいは分岐水性高分子に記載がある。特許文献5および特許文献6は、共に(メタ)アクリル系カチオン性単量体、アクリルアミドおよび架橋性単量体の重合物を汚泥脱水剤として使用することが開示されている。これら特許文献の実施例を見ると形態として油中水型エマルジョンを用い、(メタ)アクリル系カチオン性単量体の共重合率は50～60モル%であり、(メタ)アクリル系カチオン性単量体の共重合率80～100モル%など高カチオン性重合物に関しては、記載されていない。特許文献7に関しては、油中水型エマルジョンの乾燥品が開示されているが、その実施例は(メタ)アクリル系カチオン性単量体の共重合率20～80モル%が記載されている。従ってここであげた架橋あるいは分岐した高分子のカチオンのモル数は、中～低域であり、これまで高カチオン性の架橋あるいは分岐した高分子に関する知見は得られていない。

10

【特許文献1】特開2000-218299号公報

【特許文献2】特開2000-218297号公報

【特許文献3】特開平4-241197号公報

【特許文献4】特開平4-226102号公報

【特許文献5】特開平02-219887号公報

【特許文献6】特開昭61-293510号公報

【特許文献7】特開2009-280649号公報

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 5 】

本発明の課題は、水膨潤性マイクロゲル、架橋あるいは分岐水性高分子の問題点とされる処理可能な添加量域増加によるコスト上昇を解決するため、これら水性高分子粒子製造時に、油中水型エマルジョンの粒径を制御することにより、現状よりも微細な粒径の水性高分子を市販品として汎用されている(メタ)アクリル系単量体を使用して開発することである。

【課題を解決するための手段】

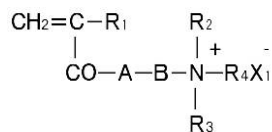
## 【 0 0 0 6 】

上記課題を解決するため本発明者は、鋭意検討した結果、以下に述べる発明に達した。すなわち下記一般式(1)で表される単量体あるいは下記一般式(2)で表される単量体を80～100モル%、下記一般式(3)で表される単量体を0～20モル%、非イオン性単量体を0～20モル%、及び該単量体あるいは該単量体混合物に対して質量で20～5,000ppmの架橋性単量体含有させた単量体混合物水溶液を分散相、水と非混和性の炭化水素を連続相となるように界面活性剤によって乳化し重合したカチオン性または両性水性高分子の油中水型エマルジョンであって、レーザー回折による散乱式粒度分布計によって測定した粒径が0.5μm以下である油中水型エマルジョンからなる汚泥脱水剤あるいはその希釈液を汚泥に添加し、混合した後脱水機により脱水することを特徴とする汚泥処理剤によって課題を解決できる。

30

【化1】

40

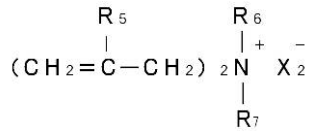


一般式(1)

R<sub>1</sub>は水素又はメチル基、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は炭素数1～3のアルキルあるいはアルコキシル基、R<sub>4</sub>は水素、炭素数1～3のアルキル基、炭素数7～20のアルキル基あるいはアリール基であり、同種でも異種でも良い、Aは酸素またはNH、Bは炭素数2～4のアルキレン基またはアルコキシレン基を表わす、X<sub>1</sub><sup>-</sup>は陰イオンをそれぞれ表わす。

50

## 【化 2】



## 一般式 ( 2 )

R<sub>5</sub> は水素又はメチル基、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub> は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、アルコキシ基あるいはベンジル基、X<sub>2</sub><sup>-</sup> は陰イオンをそれぞれ表わす。

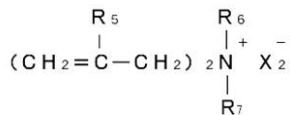
## 【 0 0 0 7 】

また本発明は、下記 ( A ) と下記 ( B ) を含有することを特徴とする汚泥処理剤である。

( A ) ; 下記一般式 ( 4 ) で表される単量体を 80 ~ 100 モル、下記一般式 ( 3 ) で表される単量体を 0 ~ 20 モル、非イオン性単量体を 0 ~ 20 モルからなる該単量体あるいは該単量体混合物を、該単量体あるいは該単量体混合物に対して質量で 20 ~ 5,000 ppm の架橋性単量体を添加して重合した、レーザー回折による散乱式粒度分布計によって測定した粒径が 0.5 μm 以下であるカチオン性または両性水性高分子の油中水型エマルジョン。

( B ) ; 下記一般式 ( 5 ) で表される単量体あるいは下記一般式 ( 2 ) で表される単量体 80 ~ 100 モル、下記一般式 ( 3 ) で表される単量体を 0 ~ 20 モル、非イオン性単量体を 0 ~ 20 モルからなる該単量体あるいは該単量体混合物を、該単量体あるいは該単量体混合物に対して質量で 20 ~ 5,000 ppm の架橋性単量体を添加して重合した、レーザー回折による散乱式粒度分布計によって測定した粒径が 0.5 μm 以下であるカチオン性または両性水性高分子の油中水型エマルジョン。

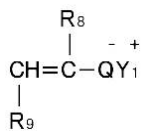
## 【化 2】



## 一般式 ( 2 )

R<sub>5</sub> は水素又はメチル基、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub> は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、アルコキシ基あるいはベンジル基、X<sub>2</sub><sup>-</sup> は陰イオンをそれぞれ表わす。

## 【化 3】

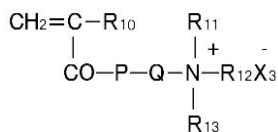


## 一般式 ( 3 )

R<sub>8</sub> は水素、メチル基またはカルボキシメチル基、Q は SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CONHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO<sup>-</sup> あるいは COO<sup>-</sup>、

R<sub>9</sub> は水素または COO<sup>-</sup>Y<sub>1</sub><sup>+</sup>、Y<sub>1</sub><sup>+</sup> は水素イオンまたは陽イオンをそれぞれ表す。

## 【化 4】



## 一般式 ( 4 )

R<sub>10</sub> は水素又はメチル基、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub> は水素、炭素数 1 ~ 3 のアルキルあるいはアルコキシル基であり同種でも異種でも良い、R<sub>13</sub> は炭素数 7 ~ 20 のアルキル基あるいはアリール基、P は酸素または NH、Q は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基またはアルコキシレン基を表わす、X<sub>3</sub><sup>-</sup> は陰イオンをそれぞれ表わす。

10

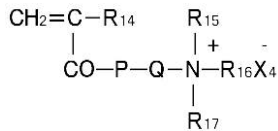
20

30

40

50

## 【化5】



## 一般式(5)

R<sub>14</sub> は水素又はメチル基、R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub> は炭素数1～3のアルキルあるいはアルコキシル基、R<sub>17</sub> は水素、炭素数1～3のアルキル基、あるいはアルコキシル基であり、同種でも異種でも良い、Pは酸素またはNH、Qは炭素数2～4のアルキレン基またはアルコキシレン基を表わす、X<sub>4</sub><sup>-</sup>は陰イオンをそれぞれ表わす。

10

## 【0008】

本発明の汚泥処理剤は、油中水型エマルジョンあるいはその希釈液を汚泥に添加し、混合した後脱水機により脱水する汚泥脱水方法にも使用することができる。

## 【発明の効果】

## 【0009】

本発明の油中水型エマルジョンからなる汚泥処理剤は、通常の平均的な粒径が1～2μmであるのに対し、平均的な粒径を0.5μm以下に小さくすることによって、架橋あるいはマイクロゲルの問題点とされた添加量増加によるコスト上昇を抑えることに成功した。なお、本発明で言うカチオン性あるいは両性水性高分子とは、重合時共存させる架橋性単量体の添加量、あるいは共重合させる単量体組成によって、分子の形態からは架橋性あるいは分岐性水溶性になり、また水溶性との関係は、水溶性あるいは水膨潤性になる場合もあり、これらを含めて水性高分子と言う。

20

## 【0010】

本発明における脱水性の向上は、油中水型高分子エマルジョンが従来とは異なる架橋型構造を持たせることが可能なため、難凝集性の汚泥に対しても良好な凝集力を発揮することができることに因るものと考えられる。これには分子量、カチオン当量、親水性・疎水性のバランスなど影響していると考えられるが、本発明においては、これらの因子を分子量の調節、高カチオン性、架橋剤を加え重合し架橋性高分子にすることにより疎水化し調節することができたと考えられる。その結果、本発明の凝集処理剤は、架橋・分岐あるいは水膨潤性水性高分子凝集処理剤の欠点とされた、処理可能域添加量の増加が少なく直鎖性高分子とほぼ同程度の添加量により汚泥脱水操作などが可能となった。また本発明の油中水型エマルジョンの粒径は、0.5μm以下と一般的な油中水型エマルジョンの粒径1～2μmより細かい。そのため粒子表面積が増加し、汚泥懸濁粒子に対する作用機能が向上し、汚泥脱水可能添加量領域が添加量減少にシフトしたと考えられる。

30

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0011】

本発明の油中水型エマルジョンからなる水性高分子を製造するうえで最も重要となるのが、粒径制御である。また粒径に関して説明しておくとして本発明において言う粒径は、レーザー回折による散乱式粒度分布計によって測定した数値を粒径としている。これはメジアン径であり、分散系における全分散粒子数の累積50%に相当する粒子数の平均粒径である。通常、単量体水溶液を分散相、炭化水素からなる油状物質を連続相となるように界面活性剤を用いて油中水型エマルジョンを作成し重合した後の粒径は、数μm～1.0μmの範囲の重合物が生成する。本発明においてはこの粒径を0.5μm以下の範囲まで小さくする。この目的を達成するため三つの手法を使用する。一つは界面活性剤の添加量を通常である対油中水型エマルジョン0.5～5質量%より増加させ、5～25質量%まで添加する。

40

## 【0012】

またもう一つの手法としては、油中水型エマルジョン全体に対する単量体の濃度を低下させることである。通常、重合時単量体の濃度は、35～50質量%であることが普通に行

50

われているが、本発明においては、25～45質量%に調整して重合を実施する。しかし、重合濃度が低くなることは、生産性が下がり好ましくないばかりか、油中水型エマルジョンの安定性をも低下させる。従って好ましくは30～45質量%である。また粒径分布は、動的光散乱法によって測定した数値を採用している。

【0013】

さらにもう一つは、油相と水相の比を増加させることである。通常油相は、油中水型エマルジョン全量に対して20～35質量%の範囲であるが、この比を増加させ35～55質量%の範囲にすることにより粒径を小さくすることができる。しかし、これもコスト上昇に導くため好ましくは35質量%～50質量%である。

【0014】

油中水型エマルジョンを製造する場合の分散媒として使用する炭化水素からなる油状物質の例としては、パラフィン類あるいは灯油、軽油、中油等の鉱油、あるいはこれらと実質的に同じ範囲の沸点や粘度等の特性を有する炭化水素系合成油、あるいはこれらの混合物があげられる。

【0015】

油中水型エマルジョンを形成するに有効な量とHLBを有する少なくとも一種の界面活性剤の例としては、HLB3～11のノニオン性界面活性剤であり、その具体例としては、ソルビタンモノオレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノ量に対して5～25質量%であり、好ましくは10～20質量%の範囲である。

【0016】

重合時HLB3～7などの界面活性剤を使用した場合は、重合後は、親水性界面活性剤を添加して油の膜で被われたエマルジョン粒子が水になじみ易くし、中の水溶性高分子が溶解しやすくする処理を行ない、水で希釈しそれぞれの用途に用いる。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HLB9～15のノニオン性界面活性剤であり、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル系、ポリオキシエチレンアルコールエーテル系等である。重合時HLB10～14などの界面活性剤を使用した場合は、重合後の親水性界面活性剤の添加は必要ない。

【0017】

重合条件は通常、使用する単量体や共重合モル%によって適宜決めていき、温度としては0～100の範囲で行なう。特に油中水型エマルジョン重合法を適用する場合は、20～80、好ましくは20～60の範囲で行なう。重合開始はラジカル重合開始剤を使用する。これら開始剤は油溶性あるいは水溶性のどちらでも良く、アゾ系、過酸化物系、レドックス系何れでも重合することが可能である。油溶性アゾ系開始剤の例としては、2、2'-アゾビスイソブチロニトリル、1、1'-アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、2、2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、2、2'-アゾビス-2-メチルプロピオネート、4、4'-アゾビス-(4-メトキシ-2、4-ジメチル)バレロニトリル等が挙げられる。

【0018】

水溶性アゾ開始剤の例としては、2、2'-アゾビス(アミジノプロパン)二塩化水素化物、2、2'-アゾビス[2-(5-メチル-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩化水素化物、4、4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)等が挙げられる。またレドックス系の例としては、ペルオキシ二硫酸アンモニウムと亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、トリメチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン等との組み合わせが挙げられる。更に過酸化物の例としては、ペルオキシ二硫酸アンモニウムあるいはカリウム、過酸化水素、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、サクシニックペルオキシド、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート等を挙げることができる。

【0019】

本発明で使用するカチオン性または両性水性高分子の油中水型エマルジョンからなる水性高分子は、カチオン度は80～100モル%であり、好ましくは85～100モル%のも

10

20

30

40

50



のが適している。また重量平均分子量は、300万～1500万が好ましいが、更に好ましくは500万～1000万である。なお本発明における重量平均分子量を求める際は静的光散乱法を用いて測定を行っている。

【0020】

本発明で用いるカチオン性あるいは両性水性高分子の油中水型エマルジョンは製造時、カチオン性単量体としてジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等、ジアルキルアルキルアミン等の3級塩、塩化メチル等のハロゲン化アルキル等、あるいは塩化ベンジルなどのハロゲン化アリール化合物による4級化物等があげられ、これらのカチオン性ビニル系単量体は1種を単独で用いることができ、2種以上を組み合わせることもできる。具体的な例として一般式(1)は、(メタ)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塩化物、(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルベンジルジメチルアンモニウム塩化物、(メタ)アクリロイルアミノプロピルベンジルジメチルアンモニウム塩化物などである。あるいは(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチルやジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、メチルジアルキルアミン等の塩化メチルや塩化エチルなど低級アルキル基のハロゲン化物による四級化物である。例えば(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩化物、(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム塩化物、(メタ)アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウム塩化物などである。また一般式(2)であらわされる単量体は、ジアルキルメチルアンモニウム塩化物、ジアルキルジメチルアンモニウム塩化物などがある。

【0021】

また必用に応じて共重合されるノニオン性単量体としては、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、ジアセトンアクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、アクリロイルモルホリン等があげられる。

【0022】

本発明においては両性水性高分子を使用しても良好な脱水効果を達成できる場合があるが、アニオン性単量体としては、(メタ)アクリル酸あるいはそのナトリウム塩等のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩、マレイン酸あるいはそのアルカリ金属塩、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のアクリルアミドアルカンスルホン酸あるいはそのアルカリ金属塩またはアンモニウム塩等があげられる。

【0023】

一般式(4)で表されるカチオン性単量体は、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートあるいはジメチルアミノプロピルアクリルアミドの塩化ベンジルなどのハロゲン化アリール化合物や炭素数が7～20のハロゲン化アルキルによる4級化物等があげられ、これらのカチオン性ビニル系単量体は1種を単独で用いることができ、2種以上を組み合わせることもできる。具体的な例としては、(メタ)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塩化物、(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルベンジルジメチルアンモニウム塩化物、(メタ)アクリロイルアミノプロピルベンジルジメチルアンモニウム塩化物などである。

【0024】

一般式(5)で表されるカチオン性単量体は、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートあるいはジメチルアミノプロピルアクリルアミドの塩化メチルや塩化エチルなど低級アルキル基のハロゲン化物による四級化物である。例えば(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩化物、(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム塩化物、(メタ)アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウム塩化物などである。

【0025】

本発明の水性高分子を製造するために、重合時に構造改質剤、すなわち高分子を構造変性する架橋性単量体を使用する。繊維分が少ない、いわゆる難脱水性汚泥の場合には非常に有効な方法である。この架橋性単量体は、単量体総量に対し質量で20～5,000pp

10

20

30

40

50

m、また好ましくは50~2,000ppm存在させる。架橋性単量体の例としては、N,N-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、トリアリルアミン、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸ジエチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸テトラエチレングリコール、ジメタクリル酸1,3-ブチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコール、N-ビニル(メタ)アクリルアミド、N-メチルアリルアクリルアミド、アクリル酸グリシジル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、アクロレイン、グリオキザール、ビニルトリメトキシシランなどがあるが、この場合の架橋剤としては、水溶性ポリビニル化合物がより好ましく、最も好ましいのはN,N-メチレンビス(メタ)アクリルアミドである。またギ酸ナトリウム、イソプロピルアルコール、メタリルスルホン酸ナトリウム等の連鎖移動剤を併用することも架橋性を調節する手法として効果的である。添加量としては、単量体総量に対し質量で0.001~1.0%、好ましくは0.01~0.2%存在させる。

10

## 【0026】

本発明におけるカチオン性あるいは両性水性高分子の塩水溶液粘度(4%食塩水中に高分子濃度が0.5%になるように完全溶解したときの粘度を25において回転粘度計にて測定)は5mPa・S以上、60mPa・S以下、好ましくは10mPa・S以上、30mPa・S以下であればその効果を発揮することが出来る。これを重量平均分子量で表わせば200万~1500万であり、好ましくは300万~1000万であり、更に好ましくは300万~700万である。一般に塩水溶液粘度が低いカチオン性水性高分子または両性水性高分子は弱攪拌条件の攪拌槽に適合し、塩水溶液粘度が高いカチオン性水性高分子または両性水性高分子は強攪拌条件の攪拌槽に適合する。

20

## 【0027】

本発明において用いる油中水型エマルジョンを汚泥に添加する際は、任意に希釈した水溶液にすることが適しており、添加時の溶液量や粘性を考慮すると0.2~0.5質量%溶液の形で添加する方法が好ましい。

## 【0028】

架橋性高分子の架橋の度合いを表示する方法は、現在のところまだ一般的な表示はない。特許文献3では「イオン性回復率」によって定義され、また特開2005-144346号公報では、「電荷内包率」を定義しているが、いずれも架橋によって高分子のイオン性基が分子の外側に現れにくくなることを応用してそれらの電荷を測定している。ここでは初めて粘性の測定によって架橋度を表すことを説明する。本発明の水性高分子は、その0.2質量%水溶液粘度をAQV、前記カチオン性または両性水性高分子の0.5質量%1N食塩水溶液中粘度をSLVとすると、両方の比が

30

$$30 \frac{AQV}{SLV} \geq 300 \quad (25 \text{ において})$$

であることが好ましい。この数値は架橋の度合いを表すのに使用することができる。架橋性のイオン性水性高分子は、分子内で架橋しているために、水中においても分子が広がりにくい性質を有し、直鎖状高分子に較べれば水中での広がりは小さいはずであるが、架橋度が増加するに従い、B型粘度計(回転粘度計の一種)に測定した場合の粘度は大きくなる。この原因はB型粘度計のローター(測定時の回転子)と溶液との摩擦かあるいは絡み合いによるものと推定されるが正確には不明である。一方、架橋性のイオン性水性高分子の塩水中の粘度は、架橋度が増加するに従い低下していく。架橋によって分子が収縮しているため、塩水の多量のイオンによってその影響をより大きく受けるものと考えられる。従ってこれらの理由によって二つの粘度測定値の比、AQV/SLVは、架橋度が高くなるに従い大きくなる(架橋がさらに進み水不溶性になった場合は、この関係は成り立たない)。本発明の高架橋性のカチオン性あるいは両性水性高分子では、この値は約30~300程度になる。直鎖状の水性高分子、あるいは弱く架橋した水性高分子では、この値が10から30未満程度であることを考慮すると、本発明の架橋性カチオン性あるいは両性水性高分子は、高度に架橋した水性高分子であることが分かる。

40

## 【0029】

また前述の電荷内包率についても説明する。電荷内包率は、以下のように定義される。す

50

なわち

定義 1 ) 水溶性カチオン性高分子および両性でかつカチオン性単量体とアニオン性単量体共重合率の差が正である水溶性高分子の場合

$$\text{電荷内包率}[\%] = (1 - \quad / \quad) \times 100$$

は酢酸にて pH 4.0 に調整した水溶性カチオン性高分子あるいは両性水溶性高分子水溶液をポリビニルスルホン酸カリウム水溶液にて滴定した滴定量。は酢酸にて pH 4.0 に調整した水溶性カチオン性高分子あるいは両性水溶性高分子水溶液にポリビニルスルホン酸カリウム水溶液を前記水溶性カチオン性高分子あるいは両性水溶性高分子の電荷の中和を行うに十分な量加え、その後ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド水溶液にて滴定した滴定量をブランク値から差し引いた滴定量。ここでブランク値とは、水溶性カチオン性高分子あるいは両性水溶性高分子水溶液無添加時にポリビニルスルホン酸カリウム水溶液をポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド水溶液にて滴定した滴定量である。

10

定義 2 ) 両性でかつカチオン性単量体とアニオン性単量体の共重合率の差が負である水溶性高分子の場合

$$\text{電荷内包率}[\%] = (1 - \quad / \quad) \times 100$$

はアンモニアにて pH 10.0 に調整した水溶性両性高分子水溶液をポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド水溶液にて滴定した滴定量。はアンモニアにて pH 10.0 に調整した水溶性両性高分子水溶液にポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド水溶液を前記水溶性両性高分子の電荷の中和を行うに十分な量加え、その後ポリビニルスルホン酸カリウム水溶液にて滴定した滴定量をブランク値から差し引いた滴定量。ここでブランク値とは、水溶性両性高分子水溶液無添加時にジアリルジメチルアンモニウムクロライド水溶液をポリビニルスルホン酸カリウム水溶液にて滴定した滴定量である。

20

#### 【 0 0 3 0 】

すなわち電荷内包率の高い水溶性高分子は、架橋度が高まった水溶性高分子であり、電荷内包率の低い水溶性高分子は、架橋度が低い水溶性高分子であると言える。この理由は、以下の通りに説明される。直鎖状水溶性高分子は、希薄溶液中では、分子はほぼ「伸びきった」形状をしている。一方、架橋性水溶性高分子は、溶液中において粒子状の丸まった形状をしていて、粒子状の内部に存在するイオン性基は、外側には現われにくく、反対電荷との反応も緩慢に起こると考えられる。

30

#### 【 0 0 3 1 】

ここで架橋性水溶性カチオン性高分子および、両性でかつカチオン性単量体とアニオン性単量体の共重合率の差が正である架橋性水溶性両性高分子に関しては、電荷内包率は以下のようなになる。

$$\text{電荷内包率}[\%] = (1 - \quad / \quad) \times 100$$

滴定量 は、試料である架橋性カチオン性(両性)水溶性高分子に反対電荷を有するポリビニルスルホン酸カリウム水溶液を滴下して行き、水溶性カチオン性(両性)高分子の「表面」(粒子状の表面部)に存在するイオン性基にイオンの静電反応を行わせる操作を意味する。

#### 【 0 0 3 2 】

次に架橋性カチオン性(両性)水溶性高分子の理論的な電荷量を中和するに十分な量以上の反対電荷を有するポリビニルスルホン酸カリウムを添加し、反応時間を十分取ったその後、余剰のポリビニルスルホン酸カリウムをジアリルジメチルアンモニウムクロライド水溶液により滴定する。また別に架橋性カチオン性(両性)水溶性高分子を添加しないでポリビニルスルホン酸カリウム溶液をジアリルジメチルアンモニウムクロライド水溶液により滴定し、ブランク値を出しておき、ブランク値より架橋性カチオン性(両性)水溶性高分子を添加した場合の滴定量を差し引き、この値が となる。値は、架橋性カチオン性(両性)水溶性高分子の化学組成から計算される理論的な電荷量に相当すると考えられる。すなわち架橋性カチオン性(両性)水溶性高分子に対し、反対電荷が多量に存在するので、表面のカチオン性電荷だけでなく、内部の電荷まで静電的な中和反応が行われると考

40

50

えられる。架橋度が高ければ、 $\alpha$  は  $\beta$  に対し小さくなり、 $(1 - \alpha / \beta)$  値は 1 に近き、電荷内包率は大きくなる（すなわち架橋の度合いは高くなる）。

#### 【0033】

両性でかつカチオン性単量体とアニオン性単量体の共重合率の差が負である架橋性水溶性両性高分子の電荷内包率に関しても、上記とほぼ同じ内容で説明することができるが、アニオン性基を解離させるためアンモニアで pH をアルカリ性にするという違いだけがある。本発明のカチオン性または両性水性高分子は、この電荷内包率が 35 ~ 80 %、好ましくは 35 ~ 70 % の架橋性高分子であるため高架橋性の水性高分子であると言える。

#### 【0034】

ここで段落 0048 の表 1 に記載する試料 - 1 ~ 試料 - 15 の試料に関して溶液粘度 / 塩水中粘度の比、あるいは電荷内包率によって本発明のカチオン性または両性水性高分子の架橋度を考察してみると、比較 - 1 ~ 比較 - 4 の試料は、溶液粘度 / 塩水中粘度の比がそれぞれ 1.2、2.0、3.5、1.7 であり、電荷内包率はそれぞれ 20 %、15 %、40 %、25 % である。比較 - 1 の試料は、架橋剤は本発明の範囲内の添加量にて重合したものであるが、溶液粘度 / 塩水中粘度の比が 4.0、電荷内包率が 35 % である。しかし粒径は 1.2  $\mu\text{m}$  と大きい。比較 - 4 は、架橋剤の添加量を本発明の範囲外で添加したものであり、溶液粘度 / 塩水中粘度の比および電荷内包率は、それぞれ 1.7 および 25 % である。これに対し本発明の試料 - 1 ~ 試料 - 15 の溶液粘度 / 塩水中粘度の比、あるいは電荷内包率は、それぞれ 3.7 ~ 2.86、31 % ~ 72 % であり比較 - 4 と較べると架橋度としては比較的高いものであることが分かる。比較 - 3 は、  
溶液粘度 / 塩水中粘度の比および電荷内包率に関して 3.5 および 40 % と本発明の範囲内であるが、粒径が 0.7  $\mu\text{m}$  と大きい。このことによって本発明のカチオン性または両性水性高分子は、高カチオン性であるだけでなく、高架橋性であり、従来にない特異的な物性を有することが分かる。

#### 【0035】

本発明の凝集処理剤は、一般式 (1) あるいは一般式 (2) で表されるカチオン性単量体を含む単量体を重合し製造したカチオン性あるいは両性水性高分子の単独でも使用可能であるが、一般式 (4) で表されるカチオン性単量体を含む単量体を重合し製造したカチオン性あるいは両性水性高分子 (A) と、一般式 (5) あるいは一般式 (2) で表されるカチオン性単量体を含む単量体を重合し製造したカチオン性あるいは両性水性高分子 (B) とを配合した水性高分子を使用することによりさらに効果が向上する場合がある。すなわち水性高分子 (A) は、ベンジル基など疎水的な側鎖を有する (メタ) アクリル系水性高分子であり、水性高分子 (B) は、ベンジル基など疎水的な側鎖を有さない (メタ) アクリル系水性高分子である。その場合の両水性高分子の配合比は、質量で 10 : 90 から 50 : 50 である。水性高分子 (A) が 10 質量 % 未満では、汚泥脱水時のケーキ含水率が十分低下しない場合があり、水性高分子 (A) が 50 質量 % を超えると凝集性能が向上せず、その結果、汚泥処理も効率的に行えない場合があるので好ましくない。水性高分子 (A) は、汚泥の凝結作用が主体的機能であり、水性高分子 (A) は、汚泥の架橋吸着作用による凝集作用が主体的機能であると考えられる。

#### 【0036】

本発明のカチオン性あるいは両性水性高分子からなる汚泥脱水剤は、下水、し尿、産業排水の処理で生じる有機性汚泥（いわゆる生汚泥、余剰汚泥、混合生汚泥、消化汚泥、凝沈・浮上汚泥およびこれらの混合物）に通常 0.1 ~ 0.2 質量 % 水溶液として添加される。汚泥に対する添加量は、汚泥種、脱水機種によっても異なるが、通常汚泥固形分に対し 0.1 ~ 2.0 質量 %、好ましくは 0.3 ~ 1.0 質量 % である。対象とする汚泥に特に限定されないが、繊維分の少ない汚泥、有機分含有量 (VSS / SS) の高い汚泥、腐敗度の高い汚泥に対し特に有効であり好ましい。

#### 【0037】

また本発明のカチオン性あるいは両性水性高分子からなる汚泥脱水剤は、単独で汚泥脱水に使用しても良いが、無機凝集剤と併用すると、脱水効果がより向上する場合がある。該

10

20

30

40

50

無機凝集剤としては、塩鉄、硫鉄、ポリ鉄、PAC、硫酸バンドなどが挙げられる。

【0038】

使用する脱水機の種類は、ベルトプレス、遠心脱水機、スクリーブレス、多重円板脱水機、ロータリープレスなどに対応できる。

【0039】

以下に実施例をあげて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

【実施例1】

【0040】

攪拌機および温度制御装置を備えた反応槽に沸点190°Cないし230°Cのイソパラフィン126.0gにポリオキシエチレントリデシルエテル100g(エマルジョン全量に対し20質量%)を仕込み溶解させた。別に脱イオン水58.0gとアクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩化物(以下DMQと略記)80%水溶液187.5g、及びメチレンビスアクリルアミド0.5質量%水溶液1.5g(質量で対単量体50ppm)を各々採取し、各々を混合し完全に溶解させた。その後pHを3.95に調節し、油相と水溶液を混合し、ホモジナイザーにて12000rpmで5分間攪拌乳化した。

10

【0041】

得られたエマルジョンにイソプロピルアルコール5質量%水溶液1.5g(対単量体0.05質量%)を加え、単量体溶液の温度を30~34°Cに保ち、窒素置換を30分行った後、2,2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩化水素化物の1質量%水溶液1.5g(対単量体0.01質量%)を加え、重合反応を開始させた。反応温度を32±2°Cで12時間重合させ反応を完結させた。試験に供する試料を、水溶性高分子濃度0.1質量%とした場合の粘度(AQV)、0.5質量%で1N食塩水中の粘度(SLV)を25°CにおいてB型粘度計(回転粘度計の一種)により測定し、ミュテック社製PCD滴定装置により電荷内包率を測定した。さらに静的光散乱法による重量平均分子量およびレーザー回折による散乱式粒度分布計、堀場製作所製LA-920によって粒径を測定した。これを試料-1とする。

20

【実施例2】

【0042】

攪拌機および温度制御装置を備えた反応槽に沸点190°Cないし230°Cのイソパラフィン126.0gにポリオキシエチレントリデシルエテル100g(エマルジョン全量に対し20質量%)を仕込み溶解させた。別に脱イオン水48.6gとアクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩化物(以下DMQと略記)80%水溶液171.7g、アクリルアミド25.2g(以下AAMと略記)及びメチレンビスアクリルアミド0.5質量%水溶液1.5g(質量で対単量体50ppm)を各々採取し、各々を混合し完全に溶解させた。その後pHを3.80に調節し、油相と水溶液を混合し、ホモジナイザーにて12000rpmで5分間攪拌乳化した。

30

【0043】

得られたエマルジョンにイソプロピルアルコール5質量%水溶液1.5g(対単量体0.05質量%)を加え、単量体溶液の温度を30~33°Cに保ち、窒素置換を30分行った後、2,2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩化水素化物の1質量%水溶液1.5g(対単量体0.01質量%)を加え、重合反応を開始させた。反応温度を32±2°Cで12時間重合させ反応を完結させた。試験に供する試料を、水溶性高分子濃度0.1質量%とした場合の粘度(AQV)、0.5質量%で1N食塩水中の粘度(SLV)を25°CにおいてB型粘度計(回転粘度計の一種)により測定し、ミュテック社製PCD滴定装置により電荷内包率を測定した。さらに静的光散乱法による重量平均分子量、レーザー回折による散乱式粒度分布計、堀場製作所製LA-920によって粒径を測定した。これを試料-2とする。

40

【0044】

同様な操作により表1のような組成の水性高分子、試料-3~試料-15を、油中水型工

50

マルジョン重合により合成し汚泥脱水剤とした。

【0045】

(比較例1)

攪拌機および温度制御装置を備えた反応槽に沸点190°Cないし230°Cのイソパラフィン126.0gにポリオキシエチレントリデシルエ-テル100g(エマルジョン全量に対し20質量%)を仕込み溶解させた。別に脱イオン水51.5gと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塩化物(以下DMBZと略記)80%水溶液187.5g、及びメチレンビスアクリルアミド1.0質量%水溶液4.5g(質量で対単量体300ppm)を各々採取し、各々を混合し完全に溶解させた。その後pHを3.95に調節し、油相と水溶液を混合し、ホモジナイザーにて8000rpmで2分間攪拌乳化した。

10

【0046】

得られたエマルジョンにイソプロピルアルコール5質量%水溶液3.0g(対単量体0.1質量%)を加え、単量体溶液の温度を30~34°Cに保ち、窒素置換を30分行った後、2,2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ニ塩化水素化物の1質量%水溶液1.5g(対単量体0.01質量%)を加え、重合反応を開始させた。反応温度を32±2°Cで12時間重合させ反応を完結させた。試験に供する試料を、水溶性高分子濃度0.1質量%とした場合の粘度(AQV)、0.5質量%で1N食塩水中の粘度(SLV)を25°CにおいてB型粘度計(回転粘度計の一種)により測定し、ミュートック社製PCD滴定装置により電荷内包率を測定した。さらに静的光散乱法による重量平均分子量およびレーザー回折による散乱式粒度分布計、堀場製作所製LA-920によって粒径を測定した。これを比較-1とする。結果を表1に示す。

20

【0047】

(比較例2)

乳化の条件を実施例1あるいは2と同様なホモジナイザーにて12000rpm、5分攪拌乳化し組成を本発明の範囲内であるが、架橋剤の添加量が異なる製品である比較-2、組成は本発明の範囲外であり、乳化条件が本発明と同じである比較-3、乳化条件が従来と同じ条件である比較-4をそれぞれ合成した。結果を表1に示す。

30

40

【0048】

(表1)

50

試料名	モル比	架橋剤	0.5% 塩粘度	溶液粘度/ 塩粘度の比	電荷 内包率	重合後 粒径	重量平均 分子量
試料-1	100DMQ	50	14	47	38	0.3	450万
試料-2	96DMQ/4AAM	50	27	50	45	0.5	470万
試料-3	80DMQ/20AAM	50	30	56	50	0.1	600万
試料-4	100DMQ	150	38	59	50	0.3	500万
試料-5	100DMQ	30	17	38	35	0.3	300万
試料-6	100DMC	100	11	37	35	0.4	300万
試料-7	100DD	300	18	42	58	0.3	230万
試料-8	100DMPQ	50	29	51	60	0.5	370万
試料-9	100DMBZ	200	31	273	70	0.4	300万
試料-10	96DMBZ/4AAM	200	35	240	60	0.4	400万
試料-11	80DMBZ/20AAM	100	40	286	65	0.5	520万
試料-12	100DMBZ	100	20	285	31	0.3	250万
試料-13	100DMBZ	300	28	217	50	0.1	530万
試料-14	100DMBZ	600	35	200	65	0.4	400万
試料-15	100DMBZ	1600	23	115	72	0.2	500万
比較-1	96DMBZ/4AAM	300	30	12	20	1.2	700万
比較-2	96DMBZ/4AAM	15	14	20	15	0.5	600万
比較-3	70DMBZ/30AAM	15	66	17	25	0.4	750万
比較-4	70DMBZ/30AAM	50	50	35	40	0.7	680万

10

モル比；全モノマーに対するモル比。

A A M；アクリルアミド

D M C；メタクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド

D M Q；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

D M P Q；アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウムクロリド

D M B Z；アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロリド

架橋剤；メチレンビスアクリルアミドの単量体に対する質量（ppm）、重合後粒径；マイクロメートル（ $\mu\text{m}$ ）、電荷内包率；%、溶液粘度；0.2%水溶液、0.5%塩粘度；0.5%高分子水溶液中に1Nになるよう塩化ナトリウムを添加、完全溶解後にB型粘度計により25の条件において測定された粘度。

20

【0049】

（試料の配合）

試料-1～試料-3、試料-6～試料-8（以上水性高分子B）と試料-11～試料-13（以上水性高分子A）を配合した試料を調製した。また比較として本発明の範囲外である比較-1～比較-4と試料-1を配合した試料を調製した。配合比は質量による比である。その結果を表2に示す。

30

【0050】

（表2）

配合後 試料名	配合前試 料(B)	試料モル比	配合前試 料(A)	試料モル比	配合比
試料-21	試料-1	100DMQ	試料-12	100DMBZ	7:3
試料-22	試料-2	96DMQ/4AAM	試料-12	100DMBZ	7:3
試料-23	試料-3	80DMQ/20AAM	試料-12	100DMBZ	7:3
試料-24	試料-6	100DMC	試料-12	100DMBZ	7:3
試料-25	試料-7	100DD	試料-12	100DMBZ	7:3
試料-26	試料-8	100DMPQ	試料-12	100DMBZ	7:3
試料-27	試料-1	100DMQ	試料-11	80DMBZ/20AAM	6:4
試料-28	試料-2	96DMQ/4AAM	試料-11	80DMBZ/20AAM	6:4
試料-29	試料-3	80DMQ/20AAM	試料-11	80DMBZ/20AAM	6:4
試料-30	試料-1	100DMQ	試料-13	100DMBZ	7:3
試料-31	試料-2	96DMQ/4AAM	試料-13	100DMBZ	7:3
試料-32	試料-3	80DMQ/20AAM	試料-13	100DMBZ	7:3
比較-10	試料-1	100DMQ	比較-1	96DMBZ/4AAM	6:4
比較-11	試料-1	100DMQ	比較-2	96DMBZ/4AAM	6:4
比較-12	試料-1	100DMQ	比較-3	70DMBZ/30AAM	6:4
比較-13	試料-1	100DMQ	比較-4	70DMBZ/30AAM	6:4

40

【実施例3】

【0051】

下水処理場より発生する混合生汚泥（汚泥性状が、 $\text{pH} 5.9$ 、 $\text{SS} : 32,500 \text{ mg/L}$ 、 $\text{TS} : 35,000 \text{ mg/L}$ 、 $\text{VSS} : 82.5\% / \text{SS}$ ）について汚泥脱水試験を実施した。300mLポリビーカーに汚泥を200mL入れた後、表1の試料-1～試料-15の溶解液を添加し、ビーカー移し替え20回の攪拌により汚泥を凝集させ、フロックの大きさを観察、その後40メッシュの濾布つきビーカーにより濾過速度を調べた

50

。

## 【 0 0 5 2 】

( 比較例 1 )

比較試験として、比較 - 1 ~ 比較 - 4 および市販ポリアミジン汚泥脱水剤；比較 - 5 ( アミジン化率 9 2 モル %、重量平均分子量 3 0 0 ) に関して実施した。これらの結果を表 3 に示す。

## 【 0 0 5 3 】

( 表 3 )

10

実施例3	試料名	フロック径	10秒後濾水量	ケーキ含水率
1	試料-1	12	160	71.1
2	試料-2	12	157	71.2
3	試料-3	11	155	71.5
4	試料-4	13	160	70.8
5	試料-5	11	155	71.8
6	試料-6	11	157	71.5
7	試料-7	11	150	71.9
8	試料-8	12	158	71.6
9	試料-9	14	167	70.4
10	試料-10	14	170	70.5
11	試料-11	12	163	70.9
12	試料-12	14	170	70.0
13	試料-13	12	165	70.4
14	試料-14	13	165	70.5
15	試料-15	12	160	70.9
比較例1				
1	比較-1	10	160	72.4
2	比較-2	10	153	72.6
3	比較-3	10	150	72.8
4	比較-4	9	146	73.0
5	比較-5	13	167	71.2

20

フロック径；mm、10秒後濾水量；mL、ケーキ含水率；質量%

## 【 0 0 5 4 】

試料 - 1 ~ 試料 - 15 に比べ、粒径が本発明の範囲外である比較 - 1、組成が本発明の範囲外である比較 - 2 ~ 比較 - 4 はフロック径、10秒後濾水量およびケーキ含水率とも効果が低下している。比較 - 5 の市販ポリアミジン系汚泥脱水剤は、本発明品と同等の効果が発現していることが分かる。

## 【 実施例 4 】

30

## 【 0 0 5 5 】

下水処理場より発生する消化汚泥 ( 汚泥性状が、pH 7 . 1 1 : 2 7 , 5 0 0 m g / L、TS : 2 9 , 0 0 0 m g / L、VSS : 5 2 . 0 % / SS ) について、スクリーブプレスを対象とした凝集濾過試験及び圧搾試験を実施した。300mLポリビーカーに汚泥を200mL入れた後、表1の溶解液を添加し、ビーカー移し替え20回の攪拌により汚泥を凝集させ、フロックの大きさを観察、その後40メッシュの濾布つきビーカーにより濾過速度を調べた。これらの結果を表4に示す。

## 【 0 0 5 6 】

( 比較例 2 )

比較試験として、比較 - 10 ~ 比較 - 13 および市販汚泥脱水剤；比較 - 6 ( メタクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド重合体、重量平均分子量；500万 ) に関して実施した。これらの結果を表5に示す。

40

## 【 0 0 5 7 】

( 表 4 )



実施例4	試料名	フロック径	10秒後濾水量	ケーキ含水率
1	試料-21	16	173	67.8
2	試料-22	16	175	67.7
3	試料-23	14	170	68.0
4	試料-24	13	167	68.2
5	試料-25	12	163	68.5
6	試料-26	13	166	68.2
7	試料-27	16	175	67.5
8	試料-28	16	175	67.5
9	試料-29	15	168	68.2
10	試料-30	13	165	68.1
11	試料-31	12	160	68.6
12	試料-32	13	165	68.0
比較例2				
1	比較-10	12	160	69.3
2	比較-11	11	155	69.8
3	比較-12	11	156	70.0
4	比較-13	10	150	71.1
5	比較-6	13	165	68.1

フロック径 ; mm、10秒後濾水量 ; mL、ケーキ含水率 ; 質量%

【0058】

試料 - 21 ~ 試料 - 32 は、比較 - 5 の市販アクリル系汚泥脱水剤は、本発明品と同等の効果が発現しているが、それに対しで試料 - 1 と比較 - 1 ~ 比較 - 4 との配合品である比較 - 10 ~ 比較 - 13 (本発明の範囲外) は、効果が低下していることが分かる。

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
C 0 8 F 236/20 (2006.01) C 0 8 F 220/60  
C 0 8 F 236/20

(72) 発明者 砺波学  
東京都品川区西五反田 2 - 2 0 - 1 第 2 8 興和ビル ハイモ株式会社内  
(72) 発明者 武尾一興  
東京都品川区西五反田 2 - 2 0 - 1 第 2 8 興和ビル ハイモ株式会社内

審査官 井上 能宏

(56) 参考文献 特開 2 0 0 0 - 2 1 8 2 9 7 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 2 1 8 2 9 9 ( J P , A )  
特開平 0 4 - 2 2 6 1 0 2 ( J P , A )  
米国特許第 0 5 1 7 1 8 0 8 ( U S , A )  
特開平 0 8 - 0 4 1 1 1 4 ( J P , A )  
特開平 0 6 - 1 5 7 6 6 8 ( J P , A )  
特開 2 0 0 9 - 2 8 0 6 4 9 ( J P , A )  
特開平 0 8 - 0 3 4 8 0 5 ( J P , A )  
特表平 1 0 - 5 0 9 4 8 6 ( J P , A )

(58) 調査した分野 (Int.Cl. , DB 名)  
C 0 2 F 1 1 / 0 0 ~ 1 1 / 2 0  
B 0 1 D 2 1 / 0 0 ~ 2 1 / 3 4  
C 0 8 F 2 / 0 0 ~ 2 / 6 0  
C 0 8 F 2 2 0 / 0 0 ~ 2 2 0 / 7 0  
C 0 8 F 2 3 6 / 0 0 ~ 2 3 6 / 2 2