

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3871321号  
(P3871321)

(45) 発行日 平成19年1月24日(2007.1.24)

(24) 登録日 平成18年10月27日(2006.10.27)

(51) Int. Cl.	F I	
CO8L 101/14 (2006.01)	CO8L 101/14	
CO8F 2/18 (2006.01)	CO8F 2/18	
CO8F 2/44 (2006.01)	CO8F 2/44	C
CO8F 20/34 (2006.01)	CO8F 20/34	
CO8F 20/60 (2006.01)	CO8F 20/60	

請求項の数 8 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-180847 (P2002-180847)	(73) 特許権者	000142148
(22) 出願日	平成14年6月21日(2002.6.21)		ハイモ株式会社
(65) 公開番号	特開2004-26860 (P2004-26860A)		東京都品川区西五反田2丁目20番1号
(43) 公開日	平成16年1月29日(2004.1.29)	(72) 発明者	大原 工
審査請求日	平成17年1月19日(2005.1.19)		東京都品川区西五反田2-20-1 第2 8興和ビルハイモ株式会社内
		審査官	藤本 保

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水溶性重合体分散液とその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

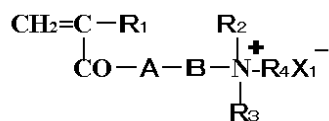
【請求項1】

ビニル系水溶性単量体を、該単量体に対し50～100質量%のポリアルキレンイミン硫酸中和物と分散液全量に対し2～10重量%の無機塩を含有する溶媒中において分散重合することによって得たカチオン性、両性、非イオン性及びアニオン性から選択された一種以上の粒径100μm以下のイオン性微粒子からなる水溶性重合体分散液。

【請求項2】

前記ビニル系水溶性単量体が、下記一般式(1)及び/又は(2)で表わされる単量体5～100モル%、下記一般式(3)で表わされる単量体0～50モル%、水溶性非イオン性単量体0～95モル%からなる単量体(混合物)であることを特徴とする請求項1に記載の水溶性重合体分散液。

【化1】

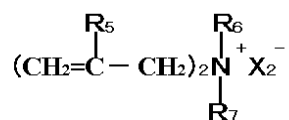


一般式(1)

R1は水素又はメチル基、R2、R3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、R4は水素、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、X 1 は陰イオンをそれぞれ表わす

【化 2】

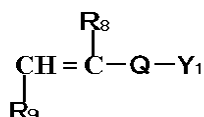


一般式 ( 2 )

R 5 は水素又はメチル基、R 6、R 7 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 2 は陰イオンをそれぞれ表わす

10

【化 3】



一般式 ( 3 )

R 8 は水素、メチル基またはカルボキシメチル基、Q は SO 3、C 6 H 4 S O 3、C O N H C ( C H 3 ) 2 C H 2 S O 3、C 6 H 4 C O O あるいは C O O、R 9 は水素または C O O Y 2、Y 1 あるいは Y 2 は水素または陽イオン

20

【請求項 3】

前記ビニル系水溶性単量体が、前記一般式 ( 3 ) で表わされる単量体 0 ~ 1 0 0 モル%、水溶性非イオン性単量体 0 ~ 1 0 0 モル% からなる単量体 ( 混合物 ) であることを特徴とする請求項 1 に記載の水溶性重合体分散液。

【請求項 4】

前記ポリアルキレンイミンがポリエチレンイミンであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の分散液。

【請求項 5】

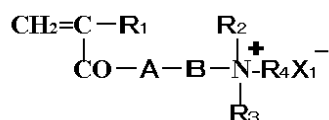
ビニル系水溶性単量体を、該単量体に対し 5 0 ~ 1 0 0 質量% のポリアルキレンイミン硫酸中和物と分散液全量に対し 2 ~ 1 0 重量% の無機塩を含有する溶媒中において分散重合することを特徴とするカチオン性、両性、非イオン性及びアニオン性から選択された一種以上の粒径 1 0 0 μ m 以下のイオン性微粒子からなる水溶性重合体分散液の製造方法。

30

【請求項 6】

前記ビニル系水溶性単量体が、下記一般式 ( 1 ) 及び / 又は ( 2 ) で表わされる単量体 5 ~ 1 0 0 モル%、下記一般式 ( 3 ) で表わされる単量体 0 ~ 5 0 モル%、水溶性非イオン性単量体 0 ~ 9 5 モル% からなる単量体 ( 混合物 ) であることを特徴とする請求項 5 に記載の水溶性重合体分散液の製造方法。

【化 1】

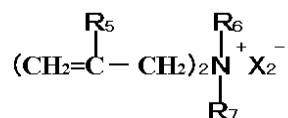


40

一般式 ( 1 )

R 1 は水素又はメチル基、R 2、R 3 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、R 4 は水素、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であり、同種でも異種でも良い。A は酸素または N H、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、X 1 は陰イオンをそれぞれ表わす

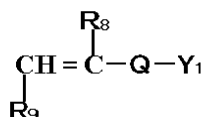
## 【化2】



## 一般式(2)

R5は水素又はメチル基、R6、R7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、X2は陰イオンをそれぞれ表わす

## 【化3】



## 一般式(3)

R8は水素、メチル基またはカルボキシメチル基、QはSO3、C6H4SO3、CONHC(CH3)2CH2SO3、C6H4COOあるいはCOO、R9は水素またはCOOY2、Y1あるいはY2は水素または陽イオン

## 【請求項7】

前記ビニル系水溶性単量体が、前記一般式(3)で表わされる単量体0～100モル%、水溶性非イオン性単量体0～100モル%からなる単量体(混合物)であることを特徴とする請求項5に記載の分散液の製造方法。

## 【請求項8】

前記ポリアルキレンイミンがポリエチレンイミンであることを特徴とする請求項5～7のいずれかに記載の水溶性重合体分散液の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は水溶性重合体分散液に関するものであり、詳しくは水処理薬剤としての凝集剤、脱水剤あるいは製紙プロセスに用いる製紙用薬剤、また各種懸濁溶液の分散安定剤、さらに土壤改良剤などに広く使用されている水溶性重合体の微粒子と、ポリアルキレンイミン及び/又はポリアルキレンイミン変性物とが塩水溶液中に共存する流動性の高い水溶性重合体分散液に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来、製紙用薬剤あるいは廃水処理用の凝集剤として使用されているカチオン性水溶性重合体分散液の製造方法として、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどを塩化ベンジルや疎水性モノハロゲン化アルキルにより四級化したカチオン性単量体を用いて共重合を行う時、該単量体の重合体あるいは共重合体を溶解しない塩水溶液中で、且つその塩水溶液に溶解可能な高分子の共存下で重合を行って、分散状態で重合体を得る製造方法が提案されている(特開昭61-123610、特開平5-32722)。この方法は、使用するカチオン性単量体がジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどを塩化ベンジルや疎水性モノハロゲン化アルキルにより四級化した特定の疎水性カチオン性単量体を使用しなければならない問題点を有している。また共存させる塩水溶液に溶解可能な高分子は、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート類の単独重合体あるいは共重合体、またはアクリルアミドとの共重合体などを使用している。

## 【0003】

一方、ポリエチレングリコール等の高分子水溶液を分散媒とする水溶性重合体微粒子の分散液を製造する方法が、昭62-5170号公報に開示されている。上記特許公報に開示

10

20

30

40

50

された方法を実施する場合、製紙および廃水処理薬剤としてジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートの塩化メチル４級化物の単独重合には適用できない。また、高価で製紙用薬剤、凝集剤として効果の少ないポリエチレングリコールのような低分子量水溶性ポリマーを多量に使用するため、原料コストを押し上げる欠点があった。しかし、ポリアルキレンイミンの一種であるポリエチレンイミンは、製紙用薬剤として濾水性向上剤や歩留向上剤として使用されているので、ポリアルキレンイミンの共存する水溶性重合体分散液は非常に効率の良い形態を有していると考えられる。

【 0 0 0 4 】

【 発明が解決しようとする課題 】

前記のように水溶性重合体は、製紙工程に用いる濾水性向上剤、歩留り剤、白水中の有価物回収剤等の製紙に広範囲に使用されている。また、製油工程あるいは油分を含む産業排水の油分離工程及び処理に用いる油分離剤、都市下水、尿尿、一般産業排水の生活污水、余剰汚泥、凝集汚泥、消化汚泥あるいはこれらの混合汚泥の凝集処理、また、脱水機などで凝集脱水する際に添加する薬剤としても使用できる。すなわち本発明の目的は、そのような産業上有益な水溶性重合体を貯蔵安定性に優れ、且つ流動性がよく溶解性にすぐれ、低コストの製造設備で容易に製造可能な分散液の形態で開発することであり、またその分散液の製造方法を提供することである。

【 0 0 0 5 】

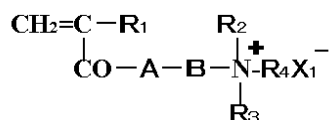
【 課題を解決するための手段 】

本発明者らは上記問題を解決する方法を各種検討した結果、以下のような発明に達した。すなわち請求項 1 の発明は、ビニル系水溶性単量体を、該単量体に対し 50 ~ 100 質量 % のポリアルキレンイミン硫酸中和物と分散液全量に対し 2 ~ 12 質量 % の無機塩を含有する溶媒中において分散重合することにより得たカチオン性、両性、非イオン性及びアニオン性から選択された一種以上の粒径 100 μm 以下のイオン性微粒子からなる水溶性重合体分散液である。

【 0 0 0 6 】

請求項 2 の発明は、前記 ビニル系水溶性単量体が、下記一般式 ( 1 ) 及び / 又は ( 2 ) で表わされる単量体 5 ~ 100 モル %、下記一般式 ( 3 ) で表わされる単量体 0 ~ 50 モル %、水溶性非イオン性単量体 0 ~ 95 モル % からなる単量体 ( 混合物 ) であることを特徴とする請求項 1 に記載の水溶性重合体分散液である。

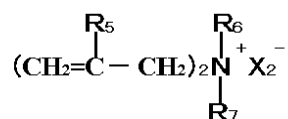
【 化 1 】



一般式 ( 1 )

R 1 は水素又はメチル基、R 2、R 3 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、R 4 は水素、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、X 1 は陰イオンをそれぞれ表わす

【 化 2 】



一般式 ( 2 )

R 5 は水素又はメチル基、R 6、R 7 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 2 は陰イオンをそれぞれ表わす。

【 化 3 】

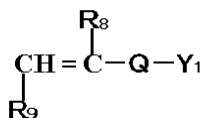
10

20

30

40

50



## 一般式(3)

R8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>、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>、CONHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOあるいはCOO、R9は水素またはCOOY<sub>2</sub>、Y<sub>1</sub>あるいはY<sub>2</sub>は水素または陽イオン

【0007】

請求項3の発明は、前記ビニル系水溶性単量体が、前記一般式(3)で表わされる単量体0~100モル%、水溶性非イオン性単量体0~100モル%からなる単量体(混合物)であることを特徴とする請求項1に記載の水溶性重合体分散液である。

【0008】

請求項4の発明は、前記ポリアルキレンイミンがポリエチレンイミンであることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の水溶性重合体分散液の製造方法である。

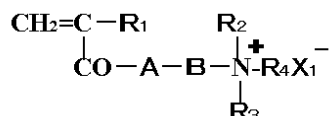
【0009】

請求項5の発明は、ビニル系水溶性単量体を、該単量体に対し50~100質量%のポリアルキレンイミン硫酸中和物と分散液全量に対し2~10重量%の無機塩を含有する溶媒中において分散重合することを特徴とするカチオン性、両性、非イオン性及びアニオン性から選択された一種以上の粒径100μm以下のイオン性微粒子からなる水溶性重合体分散液の製造方法である。

【0010】

請求項6の発明は、前記ビニル系水溶性単量体が、下記一般式(1)及び/又は(2)で表わされる単量体5~100モル%、下記一般式(3)で表わされる単量体0~50モル%、水溶性非イオン性単量体0~95モル%からなる単量体(混合物)であることを特徴とする請求項5に記載の水溶性重合体分散液の製造方法である。

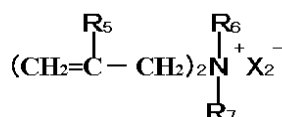
【化1】



## 一般式(1)

R1は水素又はメチル基、R2、R3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、R4は水素、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、X1は陰イオンをそれぞれ表わす

【化2】



## 一般式(2)

R5は水素又はメチル基、R6、R7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、X2は陰イオンをそれぞれ表わす

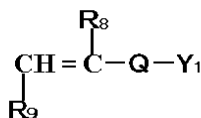
【化3】

10

20

30

40



## 一般式(3)

R8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>、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>、CONHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOあるいはCOO、R9は水素またはCOOY<sub>2</sub>、Y1あるいはY2は水素または陽イオン

## 【0011】

請求項7の発明は、前記ビニル系水溶性単量体が、前記一般式(3)で表わされる単量体0~100モル%、水溶性非イオン性単量体0~100モル%からなる単量体(混合物)であることを特徴とする請求項5に記載の水溶性重合体分散液の製造方法である。

## 【0012】

請求項8の発明は、前記ポリアルキレンイミンがポリエチレンイミンであることを特徴とする請求項5~8のいずれかに記載の水溶性重合体分散液の製造方法である。

## 【0013】

## 【発明の実施の形態】

本発明の特徴は、塩水溶液中において、製紙用薬剤として有用なポリアルキレンイミンを、単量体と共存させて攪拌下、重合することにより水溶性重合体微粒子からなる分散液を製造することができる。従来、前記一般式(1)あるいは(2)で表される単量体をポリエチレングリコールやジメチルジアリルアンモニウム塩化物中で重合を行うと、生成した重合体分散液は、粘性の高い分散液になり、重合体分子量も高くはならなかった。しかし、本発明のポリアルキレンイミン中において重合すると、これらの問題が解決することができる。以下、具体的に製造法を説明する。初めにポリアルキレンイミンの20~50重量%水溶液を用意し、有機又は無機酸によりアミン当量の50~100%を中和する。この時の水溶液pHは、2~12に調整し、この水溶液に単量体を加え、混合する。単量体濃度としては、10~40重量%であり、好ましくは15~30重量%である。ポリアルキレンイミンの単量体に対する添加量は、5~200重量%であるが、好ましくは10~150重量%、さらに好ましくは10~100重量%である。また、無機塩を全量に対し2重量%~10重量%となるよう溶解する。

## 【0014】

その後、窒素雰囲気下にて、重合開始剤、例えば2,2-アゾビス(アミジノプロパン)二塩化水素化物または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]二塩化水素化物のような水溶性アゾ系重合開始剤、あるいは過硫酸アンモニウムおよび亜硫酸水素ナトリウム併用のような水溶性レドックス系重合開始剤を添加し、攪拌下ラジカル重合を行う。重合の反応温度は0~100の範囲で重合開始剤の性質に応じて任意に選ぶ事ができるが、好ましくは10~60であり、更に好ましくは20~50である。

## 【0015】

本発明で使用するポリアルキレンイミンは、ポリエチレンイミンあるいはポリプロピレンイミンなどであるが、実用的にはポリエチレンイミンである。分子量は、5000以上あれば本発明の分散重合に使用できるが、あまり重合度が高いと分散液の粘性が高くなり好ましくない。従って好ましくは5000以上、500,000以下であり、更に好ましくは5000以上、200,000以下である。また、ポリアルキレンイミン変性物の場合も同様に、変性後の分子量が好ましくは50,000以上、1,000,000以下であり、更に好ましくは50,000以上、500,000以下である。

## 【0016】

重合は一般的には中性~酸性で行うのが、単量体も安定であり、反応性も良好であり、重合度や重合率も向上するので、ポリアルキレンイミンあるいはポリアルキレンイミン変性

10

20

30

40

50

物は、中和して弱アルカリ～酸性の水溶液とすることが好ましい。pHとしては12～2であるが、好ましくは10～3であり、更に好ましくは6～3である。中和する酸は、有機あるいは無機の酸を使用する。有機酸としては、蟻酸、酢酸、アジピン酸、無機酸としては、塩酸、硫酸、スルファミン酸などで中和する。中和度としては、分子中のアミノ基に対して、50～100当量%である。

#### 【0017】

重合時、ポリアルキレンイミンと併用する塩としては、ハロゲン化アルカリ金属塩や、硫酸塩、磷酸塩などである。具体的には、塩化ナトリウム、塩化カリウム、臭化ナトリウム、塩化アンモニウム、臭化カリウム、臭化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、磷酸水素アンモニウム、磷酸水素ナトリウム、磷酸水素カリウム等を例示することができ、これらの塩を液中濃度として2質量%～10質量%として用いることが好ましい。

10

#### 【0018】

分子量調節のため通常のラジカル重合に用いられるようなイソプロピルアルコールやメルカプタン等の連鎖移動剤を添加することも任意に選択することができる。重合体微細粒子の分散安定化の為、攪拌を行う必要があり、攪拌速度の上限は無く、任意の攪拌条件を選ぶことができる。

#### 【0019】

次にイオン性水溶性重合体を製造する場合に使用する単量体について説明する。カチオン性水溶性重合体を製造する場合には、カチオン性単量体の一種以上を使用し、また非イオン性単量体との共重合をすることもできる。カチオン性単量体の例としては、一般式(1)で表される(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、メチルジアリルアミンなどの重合体や共重合体が上げられ、四級アンモニウム基含重合体の例は、前記三級アミノ含有単量体の塩化メチルや塩化ベンジルによる四級化物である(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、(メタ)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塩化物、(メタ)アクリロイルオキシ2-ヒドロキシプロピルジメチルベンジ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ジメチルベンジルアンモニウム塩化物などである。また、一般式(2)で表されるジメチルジアリルアンモニウム系単量も使用可能であり、その例としてジメチルジアリルアンモニウム塩化物、ジアリルメチルベンジルアンモニウム塩化物などである。

20

30

#### 【0020】

非イオン性単量体の例としては、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、酢酸ビニル、アクリロニトリル、アクリル酸メチル、(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、アクリロイルピペラジンなどがあげられる。

#### 【0021】

両性水溶性重合体を製造する場合には、前記カチオン性と非イオン性単量体に加えて、さらに一般式(3)で表されるアニオン性単量体を共重合する。その例としては、スルホン基でもカルボキシル基でもさしつかいなく、両方を併用しても良い。スルホン基含有単量体の例は、ビニルスルホン酸、ビニルベンゼンスルホン酸あるいは2-アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸などである。またカルボキシル基含有単量体の例は、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸あるいはp-カルボキシスチレンなどである。

40

#### 【0022】

アニオン性水溶性重合体を製造する場合には、前記一般式(3)で表されるアニオン性単量体の一種以上の共重合、あるいは前記アニオン性単量体と水溶性非イオン性単量体との共重合によって製造する。アニオン性単量体と水溶性非イオン性単量体の例としては、前

50

記のようなものを使用する。

【0023】

さらに非イオン性水溶性重合体を製造する場合には、前記非イオン性単量体の一種以上を使用する。特に好ましい水溶性非イオン性単量体としては、アクリルアミドである。

【0024】

重合開始は、ラジカル重合開始剤を用いる。そのような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、過酸化系、レドックス系いず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(シクロヘキサニルカルボニトリル)、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)パレロニトリルなどがあげられ、水混溶性溶剤に溶解し添加する。

10

【0025】

水溶性アゾ系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-2-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)などがあげられる。またレドックス系の例としては、ペルオクソ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などとの組み合わせがあげられる。さらに過酸化系の例としては、ペルオクソ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などをあげることができる。

20

【0026】

本発明のイオン性水溶性重合体分散液は、単量体を重合する際、ポリアルキレンイミンを共存させるので、ポリアルキレンイミンの一部に一般式(1)~(3)で表される単量体がグラフト重合していると推定される。さらにポリアルキレンイミンは、非常に枝分かれした構造をしているため、それだけグラフト重合も起こりやすいと考えられ、分散液の安定化にも大いに寄与すると推定され、重合の分散助剤としては非常に適した材料である。

【0027】

また、本発明のイオン性水溶性重合体分散液は、ポリアルキレンイミン及び/又はポリアルキレンイミン変性物の他、分子量の比較的低い他のカチオン性水溶性重合体を併用することも好ましい。そのようなカチオン性水溶性重合体としては、前記一般式(1)及び/又は前記一般式(2)で表されるカチオン性単量体一種以上の重合体あるいは共重合体である。あるいは前記カチオン性単量体一種以上と水溶性非イオン性単量体との共重合体も使用できる。これらカチオン性水溶性重合体は、重合時、あるいは重合後添加する。分子量は、1,000~3,000,000であり、好ましくは10,000~2,000,000である。

30

【0028】

【実施例】

以下、実施例および比較例によって本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に制約されるものではない。

40

【0029】

【実施例1~6】

攪拌機および温度制御装置を備えた反応器に50重量%ポリエチレンイミン水溶液(重量平均分子量;50,000)50部をイオン交換水21.5gに溶解し、75重量%硫酸28.5部を冷却攪拌下添加し、pHを4.8~5.5に調整した。攪拌機、窒素曝気管および温度制御装置を備えた反応器に前記中和操作により得たポリエチレンイミン水溶液120.0gを仕込み、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80%水溶液75.0g、塩化ナトリウム12.0g、イオン交換水93.0gを仕込み混合した。窒素で置換しながら10重量%の2,2アゾビス(N,N-ジメチレンイソブチル

50



アミジン)ジハイドロクロライド水溶液を重合開始剤として対モノマーあたり重量で500ppm添加し、攪拌下36で18時間重合した。その結果、粒径10~100μmの微粒子の重合体分散液が得られた(試料-1)。生成したポリマ分散液をB型粘度計により測定した分散液の粘度、また静的光散乱法による分子量測定器(大塚電子製DLS-7000)によって重量平均分子量を測定した。

#### 【0030】

また上記操作と同様に表-1記載の組成のモノマーを表1記載の単量体濃度になるように仕込み、重合操作を行い、水溶性重合体分散液を得た(試料-2~試料-6)。組成を表1、結果を表2に示す。

#### 【0031】

##### 【実施例7~8】

重合開始剤として10重量%の、2,2アゾビス(N,N-ジメチレンイソブチルアミジン)ジハイドロクロライド水溶液を対モノマーあたり200ppm使用する以外は実施例-1~6と同様の操作を行ない、その結果、粒径10~100μmの微粒子の重合体分散液、試料-7~8が得られた。生成したポリマ分散液をB型粘度計により測定した分散液の粘度、および重量平均分子量を測定した。組成を表1、結果を表2に示す。

#### 【0032】

##### 【実施例9】

攪拌機、窒素曝気管および温度制御装置を備えた反応器に実施例1と同様な操作により中和したポリエチレンイミン水溶液120.0gを仕込み、アクリル酸60%水溶液30g、アクリルアミド50%水溶液114.0g、塩化ナトリウム15.9g、イオン交換水30.1gを仕込み混合した。窒素で置換しながら10重量%の2,2アゾビス(N,N-ジメチレンイソブチルアミジン)ジハイドロクロライド水溶液を重合開始剤として対モノマーあたり重量で500ppm添加し、攪拌下36で18時間重合した。その結果、粒径10~100μmの微粒子の重合体分散液、試料-9が得られた。組成を表1、結果を表2に示す。

#### 【0033】

##### 【比較例1~5】

重合時使用する分散媒を構成する水溶性高分子として、それぞれ(1;ジメチルアミン/エピクロロヒドリン反応物、分子量10,000、(比較例1)、水溶性高分子を共存させないで重合反応を行った場合(比較例-2,3)。また(2;ポリエチレングリコール#5,000、(比較例4)、(3;ジメチルジアルルアンモニウムクロリド重合体、分子量100,000(比較例5)を使用する場合についてもおこなった。組成を表1、結果を表2に示す。

#### 【0034】

##### 【表1】

実施例	単量体組成				共存塩種類	共存塩濃度	単量体濃度	共存高分子重量%
	AAM	DMC	DMQ	AAC				
1		100			(a)	4	20	50
2		100			(a)	6	15	100
3		100			(a)	10	20	25
4		100			(b)	10	20	50
5	100				(a)	10	20	50
6	20	80			(a)	8	20	50
7	40	60			(a)	8	20	50
8	90		10		(b)	10	20	50
9	76			24	(b)	8	20	50
比較例								
1		100			(a)	10	20	50(1)
2		100			(a)	15	30	0
3		100			(a)	20	20	0
4		100			(b)	10	20	50(2)
5		100			(d)	10	20	87.5(3)

DMC:メタクロルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド

DMQ:アクリルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド、AAC:アクリル酸、

10

20

30

40

50

A A M : アクリルアミド、( 1 共存高分子 ; ジメチルアミン / エピクロロヒドリン反応物、( 2 共存高分子 ; ポリエチレングリコール # 5 , 0 0 0 ( 3 共存高分子 ; ジメチルジアリルアンモニウムクロリド重合体、共存高分子添加量 ; 対単量体重量 %、共存塩濃度 ; 分散液中重量 % 濃度、( a ) 塩化ナトリウム、( b ) 塩化カリウム、( c ) 硫酸アンモニウム、( d ) 硫酸ナトリウム

【 0 0 3 5 】

【 表 2 】

実施例	試料名	分散液粘度	分子量
1	試料-1	3700	600
2	試料-2	5000	500
3	試料-3	6200	550
4	試料-4	2500	500
5	試料-5	4600	1300
6	試料-6	7000	800
7	試料-7	4500	600
8	試料-8	5500	750
9	試料-9	3200	1000
比較例			
1	比較-1	100000	300
2	比較-2	ゲル状	500
3	比較-3	1500(4)	200
4	比較-4	15000	300
5	比較-5	20000	300

10

分散液粘度 ; m P a · s、分子量単位 ; 万、( 4 は粘性液体、

【 0 0 3 6 】

【 発明の効果 】

ポリアルキレンイミンを用いる本発明の分散重合は、分散液の流動性が高く、高分子量の水溶液重合体を得ることができる。すなわち本発明は得られた水溶性重合体分散液の品質上のメリットを有し、その経済的效果は大きい。

20

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I
<b>C 0 8 F 26/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 8 F 26/04
<b>C 0 8 F 283/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 8 F 283/00
<b>C 0 8 L 79/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 8 L 79/02

- (56) 参考文献 特開2003-073570(JP, A)  
特開2003-041136(JP, A)  
特開昭63-101443(JP, A)  
特開昭62-223275(JP, A)  
特開平03-200837(JP, A)  
特開昭63-090509(JP, A)  
特開昭51-030900(JP, A)  
特開2004-026859(JP, A)

## (58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L1/00-101/16  
C08F20/34  
C08F120/34  
C08F220/34  
C08F20/60  
C08F120/60  
C08F220/60  
C08F26/02-26/04  
C08F126/02-126/04  
C08F226/02-226/04  
C08F2/18  
C08F2/44  
C08F283/00