



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 C08F 2/10</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/20658</p> <p>(43) 国際公開日 1999年4月29日(29.04.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04606</p> <p>(22) 国際出願日 1998年10月13日(13.10.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/297908 1997年10月16日(16.10.97) JP 特願平9/366140 1997年12月25日(25.12.97) JP 特願平9/366181 1997年12月25日(25.12.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ハイモ株式会社(HYMO CORPORATION)[JP/JP] 〒141-0031 東京都品川区西五反田二丁目20番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 武田久雄(TAKEDA, Hisao)[JP/JP] 大原 工(OHARA, Takumi)[JP/JP] 鈴木美香(SUZUKI, Mika)[JP/JP] 境 健自(SAKAI, Kenji)[JP/JP] 〒141-0031 東京都品川区西五反田二丁目20番1号 ハイモ株式会社内 Tokyo, (JP)</p>	<p>(74) 代理人 弁理士 秋元輝雄(AKIMOTO, Teruo) 〒107-0062 東京都港区南青山一丁目1番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AU, BR, CA, CN, ID, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RU, SG, TR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54)Title: PROCESS FOR THE PREPARATION OF DISPERSIONS OF WATER-SOLUBLE POLYMERS</p> <p>(54)発明の名称 水溶性重合体分散液の製造方法</p> <p>(57) Abstract A process for the preparation of dispersions of water-soluble polymers, which comprises polymerizing a water-soluble monomer having a double bond under stirring in an aqueous salt solution in which the monomer is soluble but the polymer formed from the monomer is insoluble in the presence of a dispersant comprising a polyelectrolyte soluble in the aqueous salt solution to form fine polymer particles dispersed in the aqueous salt solution, characterized by adding at least one thickening inhibitor selected from among (A) polycarboxylic acids and salts thereof, (B) polyhydric phenols, (C) cyclic hydroxy carboxylic acids and salts thereof, (D) gluconic acid and salts thereof, (E) products obtained by reacting methoxyhydroquinone and/or a (meth)acrylic cationic monomer with a compound generating free radicals in an oxidizing atmosphere, (F) products obtained by reacting a (meth)acrylic cationic polymer with a compound generating free radicals in an oxidizing atmosphere, (G) products obtained by reacting a (meth)acrylic cationic polymer with an oxidizing agent, and mixtures of two or more of them.</p>		

(57)要約

二重結合を有する水溶性単量体を、その単量体を溶解するが生成重合体を溶解しない塩水溶液中で、この塩水溶液に可溶性高分子電解質からなる分散剤の共存下に、攪拌しながら重合し、塩水溶液に分散した微細な重合体粒子を得る水溶性重合体分散液の製造方法であって、(A) 多価カルボン酸およびその塩、(B) 多価フェノール、(C) 水酸基とカルボキシル基を持った環式化合物およびその塩、(D) グルコン酸およびその塩、(E) メトキシヒドロキノンおよび/または(メタ)アクリル系カチオン性単量体を酸化性雰囲気下でラジカルを発生する化合物と反応させて得られる反応生成物、(F) (メタ)アクリル系カチオン性重合体を酸化性雰囲気下でラジカルを発生する化合物と反応させて得られる反応生成物、(G) (メタ)アクリル系カチオン性重合体を酸化剤と反応させて得られる反応生成物、またはこれらの混合物から選ばれる少なくとも1種の増粘抑制剤を添加することを特徴とする水溶性重合体分散液の製造方法。

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)

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

明 細 書

水溶性重合体分散液の製造方法

技術分野

- 5 本発明は水処理薬剤としての凝集剤、脱水剤、製紙プロセスに用いる製紙用薬剤、各種懸濁溶液の分散安定剤、土壌改良剤などに広く使用されている水溶性重合体の塩水溶液を分散媒とする低粘性で流動性の高い分散液の製造方法に関するものであり、更に詳しくは、重合時の反応液の粘度を低く保つために特定の化学物質を添加して重合することを特徴とする水溶性重合体分散液の製造方法に関するものである。
- 10

背景技術

- 従来、塩水溶液を分散媒とする低粘性で流動性の高い微細な水溶性重合体粒子の分散液を製造する方法としては、高分子電解質等の分散剤の存在下で攪拌しながら重合する方法がヨーロッパ特許公報第0183466号およびヨーロッパ特許公報第0364175号に開示されている。
- 15

- 上記特許公報に開示の方法を実施する場合、重合途中に反応液の粘度が著しく上昇する現象がある。このため攪拌機に大きな負荷がかかり、高パワーのモーターと高いトルクに耐える攪拌翼が必要となり、反応装置のコストが高くなるという問題点があった。また反応液が高粘度になるため、攪拌不良の部分が生じ、粗大粒子が生成してしまう問題点もあった。
- 20

発明の開示

- 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、特定の化合物を反応液に添加することにより重合中の反応液の粘度上昇を抑える事を見出し、本発明に至った。
- 25

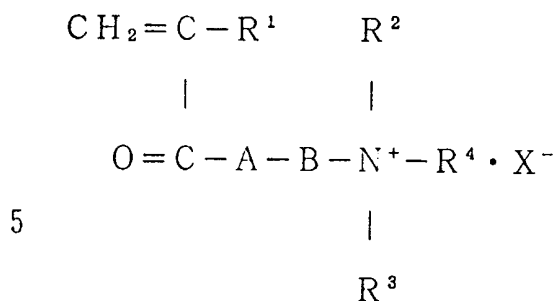
すなわち本発明は、二重結合を有する水溶性単量体を、その単量体を溶解するが生成重合体を溶解しない塩水溶液中で、この塩水溶液に可溶性高分子電解質からなる分散剤の共存下に、攪拌しながら重合し、塩水溶液に分散した微細な重合体粒子を得る水溶性重合体分散液の製造において、

- 5 (A) 多価カルボン酸およびその塩,
(B) 多価フェノール,
(C) 水酸基とカルボキシル基を持った環式化合物およびその塩,
(D) グルコン酸およびその塩
(E) メトキシヒドロキノンおよび/または(メタ)アクリル系カチオン性
10 単量体を酸化性雰囲気下でラジカルを発生する化合物と反応させて得られる反応生成物,
(F) (メタ)アクリル系カチオン性重合体を酸化性雰囲気下でラジカルを発生する化合物と反応させて得られる反応生成物,
(G) (メタ)アクリル系カチオン性重合体を酸化剤と反応させて得られる反
15 応生成物, または
それらの混合物、

から選ばれる少なくとも1種の増粘抑制剤を添加することにより、重合中に反応液の粘度が大きく上昇する現象を抑制し、低パワーの攪拌機でも製造が出来、また、粗大粒子の生成を低減するものである。

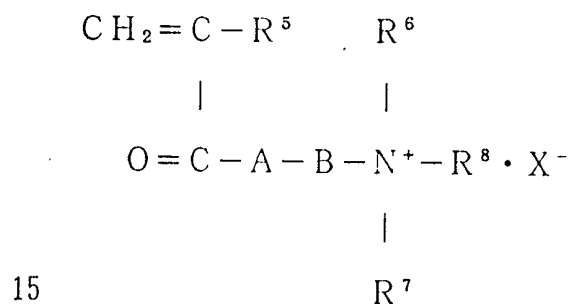
- 20 また本発明においては、上記方法において、二重結合を有する水溶性単量体が0~30モル%のアクリル酸、0~100モル%のアクリルアミドおよび0~100モル%の下記式1および/または下記式2であらわされるカチオン性単量体から成ることが好ましい。

【式1】



(但し、式中、AはOまたはNH；BはC₂H₄、C₃H₆、C₃H₅OH；R¹はHまたはCH₃；R²、R³は炭素数1～4のアルキル基；R⁴は水素または炭素数1～4のアルキル基あるいはベンジル基；X⁻は対イオンを表す。)

10 【式2】



(但し、式中、AはOまたはNH；BはC₂H₄、C₃H₆、C₃H₅OH；R⁵、R⁶、R⁷、R⁸はHまたはCH₃、X⁻は対イオンを表す。)

また本発明においては、前記分散剤が50～100モル%のジメチルアミノエ
 20 チル(メタ)アクリレート塩、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド
 塩、ジ(メタ)アリルアミン塩、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチル
 アンモニウムクロリド、(メタ)アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウ
 ムクロリド、ジメチルジアリルアンモニウムクロリドまたはそれらの混合物、の
 25 クリルアミドを重合したカチオン性高分子電解質であることが好ましい。

さらに本発明においては、塩水溶液を形成する塩が2価アニオン塩であることが好ましい。

この時、(A)多価カルボン酸およびその塩は、シュウ酸、アジピン酸、酒石酸、りんご酸、フタル酸およびその塩であることが好ましい。

- 5 また、(B)多価フェノールは、レゾルシノールまたはピロガロールであることが好ましい。

また、(C)水酸基とカルボシキル基を持った環式化合物は、m-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、サリチル酸、没食子酸、タンニン酸およびその塩であることが好ましい。

- 10 さらに(E)なる増粘抑制剤は、メトキシハイドロキノンおよび/または(メタ)アクリル系カチオン性単量体を含有する液に酸化性雰囲気下でラジカルを発生する化合物を反応させて得ることができる。

また、(F)なる増粘抑制剤は、(メタ)アクリル系カチオン性重合体を酸化性雰囲気下でラジカルを発生する化合物を反応させて得ることができる。

- 15 (G)なる増粘抑制剤は、(メタ)アクリル系カチオン性重合体に酸化剤を反応させて得ることができる。

前記(A)～(G)で表される増粘抑制剤の合計の添加量は反応液の重量に対して10ppmから10000ppmであることが好ましい。

- 20 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は、二重結合を有する水溶性単量体を、その単量体を溶解するが生成重合体を溶解しない塩水溶液中で、この塩水溶液に可溶性高分子電解質からなる分散剤の共存下に、攪拌しながら重合し、塩水溶液に分散した微細な重合体粒子を

- 25 得る水溶性重合体分散液の製造方法において、

(A)多価カルボン酸およびその塩、

(B) 多価フェノール,

(C) 水酸基とカルボキシル基を持った環式化合物およびその塩,

(D) グルコン酸およびその塩,

(E) メトキシヒドロキノンおよび/または (メタ) アクリル系カチオン性
5 単量体を酸化性雰囲気下でラジカルを発生する化合物と反応させて得られる反応
生成物,

(F) (メタ) アクリル系カチオン性重合体を酸化性雰囲気下でラジカルを発生
する化合物と反応させて得られる反応生成物,

(G) (メタ) アクリル系カチオン性重合体を酸化剤と反応させて得られる反
10 応生成物, または

これらの混合物

から選ばれる少なくとも1種の増粘抑制剤を添加することを特徴とする水溶性重
合体分散液の製造方法である。

15 本発明に用いられる二重結合を有する水溶性単量体は、ジアルキルアミノアル
キル (メタ) アクリレートのアミン塩およびその四級化物、ジアルキルアミノア
ルキル (メタ) アクリルアミドのアミン塩およびその四級化物、ジアルキルアミ
ノヒドロキシプロピル (メタ) アクリレートのアミン塩およびその四級化物、ジ
アルキルアミノヒドロキシプロピル (メタ) アクリルアミドのアミン塩およびそ
20 の四級化物、ジアリルアミン塩およびその四級化物等のカチオン性単量体、(メ
タ) アクリルアミド、 α -ビニルカルボン酸アミド、アクリロニトリル、酢酸ビ
ニル等のノニオン性単量体、(メタ) アクリル酸、アクリルアミド-2-メチル
プロパンスルホン酸、イタコン酸等のアニオン性単量体およびこれらの混合物の
中から適宜選ばれる。

25

これら二重結合を有する水溶性単量体を具体的にあげると、カチオン性単量体

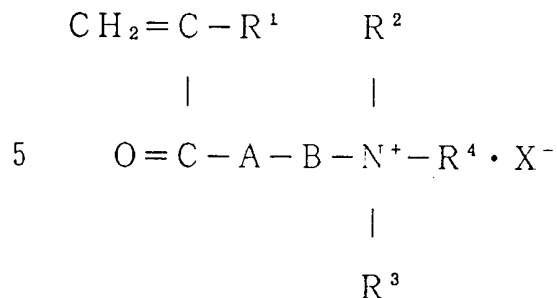
としてはジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートの塩酸あるいは硫酸塩、
（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド、（メタ）
アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロリド、ジメチルア
ミノプロピル（メタ）アクリルアミドの塩酸あるいは硫酸塩、（メタ）アクリル
5 アミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド、（メタ）アクリルアミドプロ
ピルジメチルベンジルアンモニウムクロリド、ジメチルアミノヒドロキシプロピ
ル（メタ）アクリレートの塩酸あるいは硫酸塩、（メタ）アクリロイルオキシヒ
ドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリド、（メタ）アクリロイルオキシ
シヒドロキシプロピルジメチルベンジルアンモニウムクロリド、ジアリルジメチ
10 ルアンモニウムクロリド、ノニオン性単量体としては（メタ）アクリルアミド、
N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、ヒドロキシ（メタ）アクリ
レート、アニオン性単量体としては（メタ）アクリル酸、アクリルアミド-2-
メチルプロパンスルホン酸、イタコン酸等であるが、これらに限定されるもので
はない。また、アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン等の疎水性単量体も重
15 合体が水溶性を保つ限りにおいては、共重合することが出来る。

本発明の水溶性重合体分散液を形成する高分子は上記単量体の重合体であり、
特に有用な重合体はカチオン性単量体のみの重合体、あるいはカチオン性単量体
とアクリルアミド等ノニオン性単量体との共重合体等のカチオン性高分子、カチ
20 オン性単量体とアクリルアミド等ノニオン性単量体とアクリル酸等アニオン性単
量体との共重合体である両性高分子ならびにアクリルアミド等ノニオン性単量体
の単独重合体であるノニオン性高分子である。

よって本発明に用いられる、さらに好ましい二重結合を有する水溶性単量体は
25 0~50モル%のアクリル酸、0~100モル%のアクリルアミドおよび0~1
00モル%の下記式1および/または下記式2であらわされるカチオン性単量体

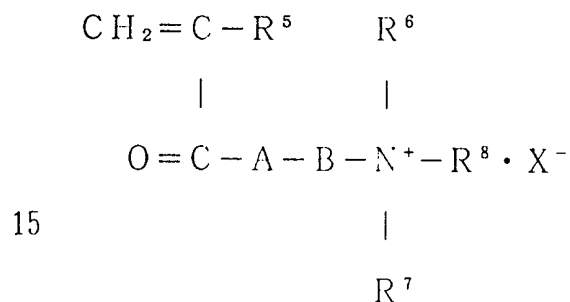
である。

【式1】



(但し、式中、AはOまたはNH；BはC₂H₄、C₃H₆、C₃H₅OH；R¹はHまたはCH₃；R²、R³は炭素数1～4のアルキル基；R⁴は水素または炭素数1
10 ～4のアルキル基あるいはベンジル基；X⁻は対イオンを表す。)

【式2】



(但し、式中、AはOまたはNH；BはC₂H₄、C₃H₆、C₃H₅OH；R⁵、R⁶、R⁷、R⁸はHまたはCH₃、X⁻は対イオンを表す。)

- 20 本発明に用いられる高分子電解質から成る分散剤としては、50～100モル
%のジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートの塩酸塩または硫酸塩、（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クロリド、ジメチルアミノプ
ロピル（メタ）アクリルアミドの塩酸塩または硫酸塩、（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リド、ジアルルアミンの塩酸塩または硫酸
25 塩、ジメタリルアミンの塩酸塩または硫酸塩、ジメチルジアルルアンモニウムク
ロリドまたはそれらの混合物、の中から選ばれる少なくとも1種のカチオン性単

量体、および50～0モル%のアクリルアミドを重合したカチオン性高分子電解質であることが好ましい。また、ポリアルキレンポリアミン等のポリアミンも使用することが出来る。

- 5 また、アニオン性重合体の分散液を得ようとする場合は、分散剤に(メタ)アクリル酸、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等の塩、またはこれらの混合物、の中から選ばれるアニオン性単量体の重合体あるいは共重合体を用いることも出来る。
- 10 本発明における分散剤である高分子電解質は単量体を水性媒体に溶解し、窒素雰囲気下にて脱酸素状態の系で、重合開始剤、例えば2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩(V-50と略す)あるいは2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]2塩酸塩(VA-044と略す)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
- 15 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、ラジカル重合を行うことにより所望の分散剤を得ることができる。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。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。分散剤で
- 20 ある高分子電解質の重合は静置水溶液重合で行うのが通例ではあるが、製品の均質化の点からは攪拌下で重合を行うことが好ましい。

- 本発明において、水溶性重合体分散液の分散媒と成る塩水溶液は、原料である水溶性単量体と高分子電解質から成る分散剤の両者を溶解し、生成物である重合
- 25 物の微細粒子を溶解しない塩水溶液である。そのため、本発明に於てはかかる性質を有する種類の塩をかかると性質を発揮する濃度の塩水溶液として使用する。

本発明に適した塩は硫酸塩の如き 2 価アニオン塩であり、対カチオンとしてはアンモニウムイオン、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、アルミニウムイオン等が選ばれる。具体的な塩としては、硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸水素マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸水素アルミニウムである。特に硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウムが本発明に適用される塩として最も好ましい。これら 2 価アニオン塩が上記の性質を有するためには、好ましくは塩濃度として 15 重量%以上飽和濃度までの範囲が選ばれる。また塩化ナトリウム、塩化アンモニウムの
5
10
15
20
25

重合後に得られる水溶性重合体分散液に各種の塩を添加して分散液の流動性等を改善する方法が従来技術に述べた特許公報に記載されており、本技術は本発明に含まれる。

15

本発明は、前記重合体微粒子を得るにあたり、(A) 多価カルボン酸およびその塩、(B) 多価フェノール、(C) 水酸基とカルボキシル基を持った環式化合物およびその塩、(D) グルコン酸およびその塩、(E) メトキシヒドロキノン (MEHQ) および/または (メタ) アクリル系カチオン性単量体を酸化性雰囲気下でラジカルを発生する化合物と反応させて得られる反応生成物、(F)

(メタ) アクリル系カチオン性重合体を酸化性雰囲気下でラジカルを発生する化合物と反応させて得られる反応生成物、(G) (メタ) アクリル系カチオン性重合体を酸化剤と反応させて得られる反応生成物、またはこれらの混合物から選ばれてなる少なくとも 1 種の増粘抑制剤を添加することにより、重合中に反応液の
20
25
粘度が大きく上昇する現象を抑制し、低パワーの攪拌機でも製造が出来、また、粗大粒子の生成を低減するものである。

本発明の増粘抑制剤は水溶性化合物であることが好ましく、分散媒である塩水溶液に溶解することがさらに好ましい。増粘抑制剤 (A) ~ (G) の中で水溶性の化合物を以下に具体的に挙げるが、これら具体例に限定されるものではない。

5 (A) の多価カルボン酸およびその塩の具体例としては、シュウ酸、アジピン酸、酒石酸、りんご酸、フタル酸およびその塩が挙げられる。

(B) の多価フェノールの具体例としては、レゾルシノールまたはピロガロールが挙げられる。

(C) の水酸基とカルボシキル基を持った環式化合物の具体例としては、m-
10 ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、サリチル酸、没食子酸、タンニン酸およびその塩が挙げられる。

(D) のグルコン酸およびその塩から選ばれる水溶性有機化合物の一種から成る増粘抑制剤の具体例としては、グルコン酸、グルコン酸ナトリウム、グルコン酸カリウム、グルコン酸アンモニウム、グルコン酸の各種アミン塩等が挙げられ
15 る。

(E) に定義される増粘抑制剤を得るにあたっては、MEHQおよび/または
(メタ) アクリル系カチオン性単量体を含有する液に酸素含有気体を吹き込みながらラジカルを発生する化合物を反応させることによって得られる。このラジカルを発生する化合物は通常のラジカル重合で用いる重合開始剤と同じ化合物でよ
20 く、例えばV-50あるいはVA-044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である。

(F) に定義される増粘抑制剤を得るにあたっては、(メタ) アクリル系カチオン性単量体を常法により重合して得られた高分子電解質からなる本発明の分散
25 剤にさらにラジカルを発生する化合物である重合開始剤、例えばV-50あるいはVA-044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酸化性雰囲気下、例えば酸素含有気体を吹き込みながら反応させることにより、結果的に（E）と同様の増粘抑制剤を得ることができる。

（G）に定義される増粘抑制剤を得るにあたっては、（メタ）アクリル系カチオン性単量体を常法により重合して得られた高分子電解質からなる本発明の分散剤を過酸化水素やハロゲン系酸化剤により酸化することにより低分子量酸化高分子が得られ、結果的に（E）（F）と同様の増粘抑制剤を得ることができる。

増粘抑制剤（E）（F）（G）を得るために用いられる（メタ）アクリル系カチオン性単量体の具体例としては、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート
10 の塩酸あるいは硫酸塩、（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クロリド、（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クロリド、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミドの塩酸あるいは硫酸塩、（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リド、（メタ）アクリルアミドプロピルジメチルベンジルアンモニウムクロリド、ジメチル
15 アミノヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートの塩酸あるいは硫酸塩、（メタ）アクリロイルオキシヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリド、（メタ）アクリロイルオキシヒドロキシプロピルジメチルベンジルアンモニウムクロリド等のカチオン性単量体が挙げられる。

20 これら（A）～（G）なる増粘抑制剤は、反応液の重量に対して10ppmから10000ppmの範囲で添加されることが好ましい。10ppm以下では効果が無く10000ppm以上は経済的に無駄である。

上記（A）～（G）の増粘抑制剤として具体的に挙げた水溶性有機化合物は実験的見地から見出されたものであり、それぞれ独立に使用しても良く又複数種を
25 併用しても良い。

これらの化合物が反応系の増粘を抑制する作用は理論的に解明されていない。しかし、実験結果より推測すると、反応液中で生成する重合体は、使用されている塩のみが溶解されている単なる塩水溶液に対する溶解性よりも、未重合の単量体が溶解されている塩水溶液に対する溶解性の方が高く、重合体である高分子が析出前に溶液に溶解することにより増粘すると考えられる。従って、本発明の (A) ~ (G) なる増粘抑制剤は、重合体の微細粒子の析出を促進させ、重合体が溶液中に溶解する前に微細粒子として析出させることにより増粘が抑制され、反応装置回転軸にかかるトルクが低下し、攪拌不良に伴い発生する粗大粒子の発生を軽減させるものと推測される。

10

本発明における水溶性重合体の分散液を得るためには、単量体、分散剤、増粘抑制剤を塩水溶液に溶解し、窒素雰囲気下にて脱酸素状態で、重合開始剤、例えば V-50 あるいは VA-044 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 °C 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。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。重合体微細粒子の析出を円滑にするために周速 1 m / 分以上の攪拌を行う必要がある。装置から内容物が溢れない限り、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。

単量体の供給方法としては、あらかじめ全量を反応装置に仕込む方法、一部をあらかじめ反応装置に仕込み残部を連続添加する方法、全量を連続添加する方法等、公知の任意の供給方法を採用することができる。

25

【実施例】

次に実施例によって、本発明を具体的に説明するが、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。

5 (実施例-1~15)

攪拌機、窒素曝気管、温度制御装置およびリボンペラ（直径65 cm，回転数60 rpm）を備えた反応槽（内径70 cm，容量270リットル）に、表1記載の組成ならびに濃度の単量体および表1記載の増粘抑制剤である水溶性有機化合物（A）～（D）を表1記載量、分散剤としてポリジメチルジアリルアンモニウムクロリド1部（CPS社製、商品名エージフロッカーWT40HV）ならびにポリ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（固有粘度2 dl/g）1部を仕込み、表1記載の単量体濃度、硫酸アンモニウム濃度になるように脱イオン水および硫酸アンモニウムを加え全体が均一になるように攪拌して溶解した。その後、5重量%のV-50水溶液を重合開始剤として対モノマ
10 ーあたり100 ppm添加し、攪拌下、48℃で10時間重合した。その結果、
15 塩水溶液に分散した粒径10～20 μmの微粒子の重合体分散液が得られた。

重合反応中に攪拌機の回転軸にかかった最大のトルク値を表1に示す。また得られた重合体分散液を40メッシュのステンレス標準篩で濾過し、篩上に残った
20 重合体（粗大粒子）量を秤量した結果を表1に示す。

(比較例-1~4)

増粘抑制剤である水溶性有機化合物（A）～（D）を添加しない以外は合成例-1~15と同様の操作を行い、重合反応中に攪拌機の回転軸にかかった最大の
25 トルク値および粗大粒子量を秤量した結果を表1に示す。

【表1】

実施例	単量体組成 (モル%)				単量体濃度 (%、対反応液)	硫酸濃度 (%、対反応液)	増粘抑制剤		最大トルク (kgf·m)	40メッシュON (重量%)
	DMABC	DMQ	AAM	AAC			種類	添加量 (ppm、対反応液)		
1	0	10	90	0	15.0	29.0	A5 C3	2000 500	1.2	0.7
2	0	10	90	0	15.0	29.0	B1 C4 D1	2500 100 2500	0.8	1.1
3	0	10	90	0	15.0	29.0	A2 D1	5000 1000	0.8	0.9
4	15	20	65	0	20.0	20.0	B2	5000	1.0	1.0
5	15	20	65	0	20.0	20.0	B1 D1	3000 1000	1.2	0.8
6	15	20	65	0	20.0	20.0	A1 C4	6000 100	1.4	0.9
7	15	20	65	0	20.0	20.0	A3	7000	1.6	1.1
8	30	50	20	0	25.0	19.0	B1 C1	2000 50	1.5	0.9
9	30	50	20	0	25.0	19.0	A2 C4	5000 50	1.5	0.9
10	30	50	20	0	25.0	19.0	B2 C2	2500 50	1.2	0.8
11	30	50	20	0	25.0	19.0	A4 B1	2000 1500	1.3	0.8
12	15	20	60	10	20.0	20.0	D1	4000	1.6	0.9
13	15	20	60	10	20.0	20.0	C4 D1	50 3000	1.0	1.1
14	15	20	60	10	20.0	20.0	C5	500	0.9	0.8
15	15	20	60	10	20.0	20.0	B1	1000	1.4	1.0
比較例	0	10	90	0	15.0	29.0	--	--	4.5	54
2	15	20	65	0	20.0	20.0	--	--	4.5	38
3	30	50	20	0	25.0	19.0	--	--	4.0	14
4	15	20	60	10	20.0	20.0	--	--	4.5	47

表中の各略号は下記意味を表す。

- DMA B C : 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
DMQ : 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
- 5 A A M : アクリルアミド
A A C : アクリル酸
A 1 : シュウ酸
A 2 : アジピン酸
A 3 : 酒石酸
- 10 A 4 : リンゴ酸
A 5 : フタル酸
B 1 : レゾルシノール
B 2 : ピロガロール
C 1 : m-ヒドロキシ安息香酸
- 15 C 2 : p-ヒドロキシ安息香酸
C 3 : サリチル酸
C 4 : 没食子酸
C 5 : タンニン酸
D 1 : グルコン酸ナトリウム

20

(増粘抑制剤製造例-E 1)

- 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1%水溶液にV
-50の1%水溶液を対単量体10000ppmを添加し、空気を吹き込みなが
ら攪拌下55℃に加熱し10時間放置したところ茶褐色に着色した反応生成物が
25 得られた。これを増粘抑制剤、F 1の濃度1%水溶液と称する。

(増粘抑制剤製造例－E 2)

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1%水溶液に、
過酸化水素水を対単量体3000ppm、硫酸第一鉄を対単量体9000ppm
を添加し10時間放置したところ茶褐色に着色した反応生成物が得られた。これ
5 を増粘抑制剤－E 2の濃度1%水溶液と称する。

(増粘抑制剤製造例－E 3)

MEHQ1000ppm水溶液にV-50を対MEHQ5000ppm添加し、
空気を吹き込みながら攪拌下55℃に加熱し10時間放置したところ茶褐色に着
10 色した反応生成物が得られた。これを増粘抑制剤－E 3の濃度1000ppm水
溶液と称する。

(増粘抑制剤製造例－F 1)

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3%水溶液に、
15 VA-044を対単量体5000ppm添加し、窒素雰囲気下にて脱酸素状態で
50℃で10時間重合したところ、固有粘度0.3dl/gの粘性のある重合体
溶液を得た。この重合体溶液にさらにVA-044を5000ppm添加し、空
気を吹き込みながら攪拌下55℃に加熱し10時間放置したところ茶褐色に着色
した反応生成物が得られた。これを増粘抑制剤－F 1の濃度3%水溶液と称する。
20

(増粘抑制剤製造例－G 1)

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10%水溶液に
VA-044を対単量体1000ppm添加し、窒素雰囲気下にて脱酸素状態で
50℃で10時間重合したところ、固有粘度1.8dl/gの粘性のある重合体
25 溶液を得た。この重合体溶液にさらに過酸化水素を対重合体500ppm添加し、
脱イオン水で重合体濃度5%になるように希釈して40℃にて10時間放置した

ところ茶褐色に着色した反応生成物が得られた。これを増粘抑制剤-G1の5%水溶液と称する。

(実施例-16~31)

- 5 表2記載の増粘抑制剤を使用する以外は合成例-1~15と同様の操作を行ない、塩水溶液に分散した粒径10~20 μ mの微粒子の重合体分散液が得られた。重合反応中に攪拌機の回転軸にかかった最大のトルク値を表2に示す。また得られた重合体分散液を40メッシュのステンレス標準篩で濾過し、篩上に残った重合体(粗大粒子)量を秤量した結果を表2に示す。

10

(比較例-5~8)

増粘抑制剤を使用しない以外は合成例-16~31と同様の操作を行ない、重合反応中に攪拌機の回転軸にかかった最大のトルク値および粗大粒子量を秤量した結果を表2に示す。

15

20

25

【表 2】

実施例	単体組成 (モル%)				単体濃度 (%, 対反応液)	硫安濃度 (%, 対反応液)	増粘抑制剤		最大トルク (kgf・m)	4.0メッシュON (重量%)
	DMAHC	DMQ	ΔAM	ΔAC			種類	添加量 (ppm, 対反応液)		
16	0	10	90	0	15.0	29.0	E1	3000	1.5	1.1
17	15	20	65	0	20.0	20.0	E2	3000	1.5	0.8
18	30	50	20	0	25.0	19.0	E1	3000	1.4	1.0
19	15	20	60	5	20.0	20.0	E2	3000	1.4	0.9
20	0	10	90	0	15.0	29.0	E1	3000	1.3	0.9
21	15	20	65	0	20.0	20.0	E2	3000	1.3	0.8
22	30	50	20	0	25.0	19.0	E1	3000	1.3	0.9
23	15	20	60	5	20.0	20.0	E2	3000	1.3	0.8
24	0	10	90	0	15.0	29.0	F1	3000	1.5	1.1
25	15	20	65	0	20.0	20.0	G1	3000	1.5	0.8
26	30	50	20	0	25.0	19.0	E3	150	1.4	1.0
27	15	20	60	5	20.0	20.0	F1	3000	1.4	0.9
28	0	10	90	0	15.0	29.0	E3	150	1.3	0.9
29	15	20	65	0	20.0	20.0	F1	3000	1.3	0.8
30	30	50	20	0	25.0	19.0	G1	3000	1.3	0.9
31	15	20	60	5	20.0	20.0	G1	3000	1.3	0.8
5	0	10	90	0	15.0	29.0	-	-	4.5	54.0
6	15	20	65	0	20.0	20.0	-	-	4.5	38.0
7	30	50	20	0	25.0	19.0	-	-	4.5	14.0
8	15	20	60	5	20.0	20.0	-	-	4.5	47.0

比較例

表中の各略号は下記の意味を表す。

- DMA B C : 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
DMQ : 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
5 A A M : アクリルアミド
A A C : アクリル酸

(実施例 32～35)

- 実施例－1～31で用いた反応槽に、表3記載の組成ならびに濃度の単量体お
10 よび表3記載の化合物(A)～(G)と増粘抑制剤を表3記載量、分散剤として
ポリジメチルジアリルアンモニウムクロリド1部(CPS社製、商品名エージフ
ロッカーWT40HV)ならびにポリ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(固有粘度2dl/g)1部を仕込み、表3記載の単量体濃度、
15 塩濃度(硫酸アンモニウムと硫酸ナトリウムとの併用)になるように脱イオン水
および塩を加え全体が均一になるように攪拌して溶解した。その後、5重量%の
VA-044水溶液を重合開始剤として対モノマーあたり100ppm添加し、
攪拌下、38℃で10時間重合した。その結果、塩水溶液に分散した粒径10～
20μmの微粒子の重合体分散液が得られた。

- 20 重合反応中に攪拌機の回転軸にかかった最大のトルク値を表3に示す。また得
られた重合体分散液を40メッシュのステンレス標準篩で濾過し、篩上に残った
重合体(粗大粒子)量を秤量した結果を表3に示す。

(比較例－9～10)

- 25 増粘抑制剤を添加しない以外は合成例－32～35と同様の操作を行い、重合
反応中に攪拌機の回転軸にかかった最大のトルク値および粗大粒子を秤量した結
果を表3に示す。

【表3】

実施例	単量体組成 (モル%)				単量体濃度 (%, 対反応液)	塩濃度 (%, 対反応液)		増粘抑制剤		最大トルク (kgf·m)	40メッシュON (重量%)
	DMABC	DMQ	LAM	AAC		硫酸	芒硝	種類	添加量 (ppm、対反応液)		
	0	20	80	0	15.0	25.8	3.4	C4	50	1.4	1.0
	0	20	80	0	15.0	25.8	3.4	D1	2500		
	0	35	65	0	15.0	22.4	6.8	A2	5000	1.4	0.8
	0	35	65	0	15.0	22.4	6.8	D1	200		
	0	35	65	0	15.0	22.4	6.8	E1	1500		
	0	35	65	0	15.0	22.4	6.8	C4	50	1.5	1.0
	0	35	65	0	15.0	22.4	6.8	D1	3500		
	0	20	80	0	15.0	25.8	3.4	A2	4000	1.5	1.2
	0	20	80	0	15.0	25.8	3.4	D1	1000		
	0	35	65	0	15.0	25.8	3.4	G1	3000		
比較例	0	35	65	0	15.0	22.4	6.8	-	-	5.6	83.0
	0	35	65	0	15.0	22.4	6.8	-	-	6.7	95.0

産業上の利用可能性

従来例である比較合成例に対し、増粘抑制剤（A）～（G）を添加した本発明による合成例は各例において最大トルク値および粗大粒子量は顕著に減少する。すなわち本発明は装置の設計および運転上のメリットならびに得られた水溶性重

5 合体分散液の品質上のメリットを有し、その経済的効果は大きい。

10

15

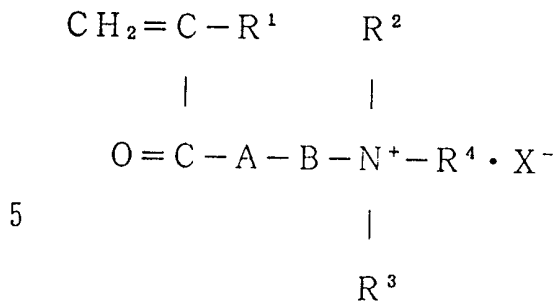
20

25

請求の範囲

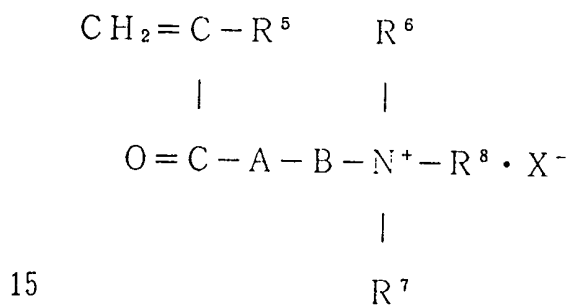
1. 二重結合を有する水溶性単量体を、その単量体を溶解するが生成重合体を溶解しない塩水溶液中で、この塩水溶液に可溶性高分子電解質からなる分散剤の共存下に、攪拌しながら重合し、塩水溶液に分散した微細な重合体粒子を得る水溶性重合体分散液の製造方法であって、
- 5 (A) 多価カルボン酸およびその塩、
(B) 多価フェノール、
(C) 水酸基とカルボキシル基を持った環式化合物およびその塩、
(D) グルコン酸およびその塩、
- 10 (E) メトキシヒドロキノンおよび/または(メタ)アクリル系カチオン性単量体を酸化性雰囲気下でラジカルを発生する化合物と反応させて得られる反応生成物、
(F) (メタ)アクリル系カチオン性重合体を酸化性雰囲気下でラジカルを発生する化合物と反応させて得られる反応生成物、
- 15 (G) (メタ)アクリル系カチオン性重合体を酸化剤と反応させて得られる反応生成物、または
それらの混合物、
から選ばれる少なくとも1種の増粘抑制剤を添加することを特徴とする水溶性重合体分散液の製造方法。
- 20
2. 二重結合を有する水溶性単量体が0~30モル%のアクリル酸、0~100モル%のアクリルアミドおよび0~100モル%の下記式1および/または下記式2であらわされるカチオン性単量体から成ることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の水溶性重合体分散液の製造方法。

【式1】



(但し、式中、AはOまたはNH；BはC₂H₄、C₃H₆、C₃H₅OH；R¹はHまたはCH₃；R²、R³は炭素数1～4のアルキル基；R⁴は水素または炭素数1～4のアルキル基あるいはベンジル基；X⁻は対イオンを表す。)

10 【式2】



(但し、式中、AはOまたはNH；BはC₂H₄、C₃H₆、C₃H₅OH；R⁵、R⁶、R⁷、R⁸はHまたはCH₃、X⁻は対イオンを表す。)

3. 前記分散剤が50～100モル%のジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート塩、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド塩、ジ(メタ)アリルアミン塩、(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クロリド、(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リド、ジメチルジアリルアンモニウムクロリドまたはそれらの混合物、の中から選ばれる少なくとも1種のカチオン性単量体、および50～0モル%のアクリルアミドを重合した
20
25 カチオン性高分子電解質であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の水溶性重合体分散液の製造方法。

4. 塩水溶液を形成する塩が2価アニオン塩であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の水溶性重合体分散液の製造方法。
5. (A) 多価カルボン酸およびその塩が、シュウ酸、アジピン酸、酒石酸、りんご酸、フタル酸およびその塩であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の水溶性重合体分散液の製造方法。
6. (B) 多価フェノールがレゾルシノールまたはピロガロールであることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の水溶性重合体分散液の製造方法。
7. (C) 水酸基とカルボシキル基を持った環式化合物が、*m*-ヒドロキシ安息香酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸、サリチル酸、没食子酸、タンニン酸およびその塩であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の水溶性重合体分散液の製造方法。
8. (E) なる増粘抑制剤を得るにあたり、メトキシヒドロキノンおよび/または(メタ)アクリル系カチオン性単量体を含有する液に酸化性雰囲気下でラジカルを発生する化合物を反応させることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の水溶性重合体分散液の製造方法。
10. (F) なる増粘抑制剤を得るにあたり(メタ)アクリル系カチオン性重合体を酸化性雰囲気下でラジカルを発生する化合物を反応させることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の水溶性重合体分散液の製造方法。
11. (G) なる増粘抑制剤を得るにあたり、(メタ)アクリル系カチオン性重

合体に酸化剤を反応させることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の水溶性重合体分散液の製造方法。

12. 前記(A)～(G)で表される増粘抑制剤の合計の添加量が反応液の重量
5 に対して10ppmから10000ppmであることを特徴とする請求の範囲第
1項または第2項に記載の水溶性重合体分散液の製造方法。

10

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04606

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C08F2/10

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)
Int.Cl⁶ C08F2/00-2/60, C09K3/00

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, 8-269111, A (Hymo Corp.), 15 October, 1996 (15. 10. 96), Claims (Family: none)	1-12
A	JP, 62-20502, A (Kyoritsu Yuki Kogyo Kenkyusho K.K.), 29 January, 1987 (29. 01. 87), Claims & EP, 183466, A	1-12

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 17 December, 1998 (17. 12. 98)	Date of mailing of the international search report 6 January, 1999 (06. 01. 99)
---	--

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.Cl ⁶ C08F2/10		
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.Cl ⁶ C08F2/00-2/60, C09K3/00		
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, 8-269111, A (ハイモ株式会社) 15. 10月. 1996 (15. 10. 96), 特許請求の範囲, ファミリーなし	1-12
A	JP, 62-20502, A (株式会社協立有機工業研究所) 29. 1月. 1987 (29. 01. 87), 特許請求の範囲& EP, 183466, A	1-12
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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	17. 12. 98	国際調査報告の発送日
		06.01.99
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4 J 7107
日本国特許庁 (ISA/JP)	杉原 進	
郵便番号100-8915	電話番号 03-3581-1101	内線 3457
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		