

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-502802

(P2004-502802A)

(43) 公表日 平成16年1月29日(2004.1.29)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08F 2/38	C08F 2/38	4D015
B01D 21/01	B01D 21/01 105	4D059
C02F 1/56	B01D 21/01 107	4J011
C02F 11/14	C02F 1/56 ZABA	4J026
C08F 2/10	C02F 11/14 D	
	審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 116 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2002-507911 (P2002-507911)	(71) 出願人	502383410 オンデオ ナルコ カンパニー ONDEO NALCO COMPANY アメリカ合衆国, 60563-1198 イリノイ州, ナパヴィル, ワン オンデオ ナルコ センター One Ondeo Nalco Center, Naperville, IL 60563-1198, United States of America
(86) (22) 出願日	平成13年4月3日 (2001.4.3)	(74) 代理人	100104499 弁理士 岸本 達人
(85) 翻訳文提出日	平成14年10月29日 (2002.10.29)	(74) 代理人	100101203 弁理士 山下 昭彦
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/010867		
(87) 国際公開番号	W02002/002662		
(87) 国際公開日	平成14年1月10日 (2002.1.10)		
(31) 優先権主張番号	09/606, 581		
(32) 優先日	平成12年6月29日 (2000.6.29)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 構造修飾ポリマー凝集剤

(57) 【要約】

本発明は、フリーラジカル重合の条件下、モノマーの水溶液の重合を開始して、ポリマー溶液を形成し、モノマー重合が30%以上進行後、1種以上の構造修飾剤をポリマー溶液へ加えることによって、調製された構造修飾水溶性ポリマー、及びそのポリマーの凝集剤としての利用に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フリーラジカル重合の条件下、モノマーの水溶液の重合を開始して、ポリマー溶液を形成し、モノマー重合が 30% 以上進行後、1 種以上の構造修飾剤をポリマー溶液へ加えることによって、調製された構造修飾水溶性ポリマー。

【請求項 2】

前記構造修飾水溶性ポリマーがエマルジョンポリマー、分散ポリマー及びゲルポリマーからなる群から選ばれる請求項 1 に記載の構造修飾水溶性ポリマー。

【請求項 3】

前記モノマーがアクリルアミド又はメタクリルアミド、及び、塩化ジアリルジメチルアンモニウム、アクリル酸ジメチルアミノエチル塩化メチル 4 級塩、塩化アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム、メタクリル酸ジメチルアミノエチル塩化メチル 4 級塩、塩化メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム、アクリル酸、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸アンモニウム、メタクリル酸、メタクリル酸ナトリウム、及びメタクリル酸アンモニウムからなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上のモノマーである請求項 1 に記載の構造修飾水溶性ポリマー。

【請求項 4】

前記構造修飾剤が架橋剤、連鎖移動剤及びこれらの混合物からなる群から選ばれる請求項 1 に記載の構造修飾水溶性ポリマー。

【請求項 5】

前記連鎖移動剤がアルコール、硫黄化合物、カルボキシル酸或いはそれらの塩、亜リン酸塩、及びこれらの組み合わせからなる群から選ばれる請求項 4 に記載の構造修飾水溶性ポリマー。

【請求項 6】

前記連鎖移動剤がギ酸ナトリウム又は次亜リン酸ナトリウムからなる群から選ばれる請求項 5 に記載の構造修飾水溶性ポリマー。

【請求項 7】

前記架橋剤が N, N - メチレンビスアクリルアミド、N, N - メチレンビスメタクリルアミド、トリアリルアミド、トリアリルアンモニウム塩類、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、ジアクリル酸ポリエチレングリコール、ジメタクリル酸ポリエチレングリコール、N - ビニルアクリルアミド、N - メチルアクリルアミド、ビニルトリメトキシシラン、又はこれらの組み合わせからなる群から選ばれる請求項 4 に記載の構造修飾水溶性ポリマー。

【請求項 8】

前記架橋剤がビニルトリメトキシシランである請求項 7 に記載の構造修飾水溶性ポリマー。

【請求項 9】

前記架橋剤がメチレンビスアクリルアミドである請求項 7 に記載の構造修飾水溶性ポリマー。

【請求項 10】

前記モノマーがアクリルアミド及びアクリル酸ジメチルアミノエチル塩化ベンジル 4 級塩であり、且つ前記構造修飾剤がビニルトリメトキシシランである請求項 1 に記載の構造修飾水溶性ポリマー。

【請求項 11】

前記モノマーがアクリルアミド及び塩化ジアリルジメチルアンモニウムであり、且つ前記構造修飾剤がビニルトリメトキシシランである請求項 1 に記載の構造修飾水溶性ポリマー。

【請求項 12】

前記モノマーがアクリルアミド及びアクリル酸ジメチルアミノエチル塩化メチル 4 級塩であり、且つ前記構造修飾剤がメチレンビスアクリルアミドである請求項 1 に記載の構造修

飾水溶性ポリマー。

【請求項 13】

前記モノマーがアクリルアミド及びアクリル酸ジメチルアミノエチル塩化メチル 4 級塩であり、且つ前記構造修飾剤がギ酸ナトリウムである請求項 1 に記載の構造修飾水溶性ポリマー。

【請求項 14】

前記モノマーがアクリルアミド及びアクリル酸ジメチルアミノエチル塩化メチル 4 級塩からなる群から選ばれ、且つ前記構造修飾剤が次亜リン酸ナトリウムである請求項 1 に記載の構造修飾水溶性ポリマー。

【請求項 15】

前記モノマーがアクリルアミド及びアクリル酸ジメチルアミノエチル塩化メチル 4 級塩であり、且つ前記構造修飾剤がギ酸ナトリウムとメチレンビスアクリルアミドとの組み合わせである請求項 1 に記載の構造修飾水溶性ポリマー。

【請求項 16】

前記モノマーがアクリルアミド、アクリル酸ジメチルアミノエチル塩化ベンジル 4 級塩、及びアクリル酸ジメチルアミノエチル塩化メチル 4 級塩であり、且つ前記構造修飾剤がメチレンビスアクリルアミドである請求項 1 に記載の構造修飾水溶性ポリマー。

【請求項 17】

前記モノマーがアクリルアミド、アクリル酸ジメチルアミノエチル塩化ベンジル 4 級塩、及びアクリル酸ジメチルアミノエチル塩化メチル 4 級塩であり、且つ前記構造修飾剤がギ酸ナトリウムである請求項 1 に記載の構造修飾水溶性ポリマー。

【請求項 18】

前記モノマーがアクリルアミド、アクリル酸ジメチルアミノエチル塩化ベンジル 4 級塩、及びアクリル酸ジメチルアミノエチル塩化メチル 4 級塩であり、且つ前記構造修飾剤がメチレンビスアクリルアミドとギ酸ナトリウムの組み合わせである請求項 1 に記載の構造修飾水溶性ポリマー。

【請求項 19】

前記モノマーがアクリルアミド、アクリル酸ジメチルアミノエチル塩化ベンジル 4 級塩、及びアクリル酸ジメチルアミノエチル塩化メチル 4 級塩であり、且つ前記構造修飾剤がビニルトリメトキシシランである請求項 1 に記載の構造修飾水溶性ポリマー。

【請求項 20】

前記モノマーがアクリルアミド、及びアクリル酸又はその塩であり、且つ前記構造修飾剤が次亜リン酸ナトリウムである請求項 1 に記載の構造修飾水溶性ポリマー。

【請求項 21】

フリーラジカル重合の条件下、モノマーの水溶液の重合を開始して、ポリマー溶液を形成する工程及び、モノマー重合が 30% 以上進行後、1 種以上の構造修飾剤をポリマー溶液へ加える工程を含む、構造修飾水溶性ポリマーの調製方法。

【請求項 22】

請求項 1 に記載の構造修飾ポリマーの凝集有効量を懸濁液に加える工程を含む有機物の水性懸濁液を凝集する方法。

【請求項 23】

請求項 1 に記載の構造修飾水溶性ポリマーの凝集有効量を排水に加える工程を含む、排水を浄化する方法。

【請求項 24】

請求項 1 に記載の構造修飾水溶性ポリマーの有効量を完成紙料に加える工程を含む、完成紙料の製紙における定着と排水を増加させる方法。

【請求項 25】

完成紙料に微粒子を加える工程をさらに含む請求項 24 に記載の方法。

【請求項 26】

完成紙料に凝析剤を加える工程をさらに含む請求項 25 に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 27】

請求項 1 に記載の構造修飾水溶性ポリマーの有効量をスラリーに加える工程を含む、水性石炭廃棄物スラリーを凝集する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

技術分野

本発明は、フリーラジカル重合の条件下、モノマーの水溶液の重合を開始して、モノマー重合が 30% 以上進行後、1 種以上の構造修飾剤をポリマー溶液へ加えることによって、調製された構造修飾水溶性ポリマー、及びそのポリマーの凝集剤としての利用に関する。

【0002】

発明の背景

水溶性ポリマー凝集剤は、下水や工業プラント処理排水、又は製紙工場で見られるようなタンパク質又はセルロース的性質の有機物の懸濁液を浄化するのに、一般的に使用される。

【0003】

これらの懸濁された物質は、本来、親水性であり、懸濁した水性溶液と非常に近い比重を持つことが多く、且つ、ろ過、浮遊選鉱、沈降又は脱水のような物理的脱水工程の前に化学試薬を用いて経済的に凝集することがしばしばずっと困難であるという点で、より疎水性の無機質懸濁液とは非常に異なる。懸濁物質がより高い割合で存在する場合、一般的には懸濁物質の濃度が 0.5 重量% 以上、及び、懸濁液がペースト様の粘稠性を持ち通常汚泥と言われるもっと多量の場合には、これらの困難さは特に著しいものとなる。

【0004】

下水、工業汚泥、同様の有機懸濁液の浄化及び脱水は、水からの固液分離又は液液分離プロセスを促進する凝集や凝析の状態を引き起こすために添加される化学試薬により、助長されることが知られている。この目的のために、石灰又は、鉄及びアルミニウムの塩類が用いられる。最近では、合成電解質ポリマー、特にアクリルアミドの特定のカチオン性及びアニオン性コポリマーが見い出され、関心を得ている。

【0005】

厳密には機械的手段は、固液分離をもたらすのに用いられてきたが、現代的な方法は、概ね、水から固体が分離されることが出来る速度を加速する合成及び天然ポリマー物質により補強された機械的分離技術に頼っている。これらのプロセスには、懸濁無機微粒子を沈殿させ、工業プロセス又は都市プロセスにとって水を有用なものにする、カチオン性凝析ポリマーによる原水処理も含まれる。これらのプロセスのその他の例としては、製紙工場の廃液から有色水溶性種の除去が挙げられる。また、都市用水システムの処理用汚泥調節剤のような、製紙工程における定着及び排水の助長のような、及び、製紙工程及び解乳化における白水から有用で価値のある物質を回収するための化学試薬のような、産業用水処理のためのポリマー凝集剤の利用が挙げられる。

【0006】

凝集剤の効果を評価するための基準値試験は、ポリマーが汚泥に添加されて混合され、その結果ポリマーが汚泥を凝集するという、いわゆる排水試験である。混合物は、その後、ベルトフィルタープレスクロスを通して注入され、水が排出する速度がポリマー性能の測定として受け取られる。

【0007】

分離プロセスのメカニズムに関して、本来、粒子は正の電荷又は負の電荷のどちらかを持っている。したがって、これらの粒子は、その粒子と反対の電荷を持つ水溶性凝析剤ポリマー又は、水溶性凝集剤ポリマーによって、除去される。これは、水溶性又は分散性イオン電荷ポリマーが添加されて荷電粒子又は乳濁水滴を中和して分離する固液分離プロセスを促進する、高分子電解質と呼ばれる。これらのポリマーの適用量は、そのプロセスの性能により決定される。電荷をもつポリマーが少なすぎる場合、懸濁粒子が中和されず、お互いに反発しあう。ポリマーが多すぎる場合、ポリマーが無駄になり、さらに悪いことに

10

20

30

40

50

、それ自体に及びそれ自体の問題がある場合がある。

【0008】

汚泥を凝集又は凝析させることができるとして見出されている、市販のポリマーの多様性にもかかわらず、これらの試薬の有用性に限界がある傾向があるという様々な状況がある。特定の汚泥には、これらの公知の試薬による経済的な処理が利用できる一方、処理を成功させるには、汚泥は、非常に多くの、コストに対して非効率な量の試薬を必要とする。さらには、どれかひとつの源からの汚泥において変化がたびたび起こる。例えば、排水や汚泥や完成製紙プロセス水への材料供給における、及び/又は、これらの水の生成物に含まれる酸化条件における多様性が、除去されるべき様々な粒子タイプにつながる。さらには、いくつかの理由により、公知のポリマー凝集試薬による凝集が進行しにくい汚泥に出会うことは、まれなことではない。

10

【0009】

したがって、汚泥の脱水においてより少ない量でよりよい排水を供給するように改良された一群のポリマーが必要である。同様に、パルプ製造及び製紙の効率を上げるような処理に継続的必要性がある。

【0010】

欧州特許第202,780号には、高いせん断応力において凝集剤として利用されるジアルキルアミノアルキルアクリル酸を少なくとも5モル%含有するアクリルアミドの架橋コポリマー粒子について、開示されている。

【0011】

反応に対するその有効性がプロセスを通して十分に継続するような条件の下、重合開始時および重合中に架橋試薬を添加することについては、米国特許第4,950,725号に開示されている。

20

【0012】

欧州特許374,458号には、水溶性の分岐鎖高分子量カチオン性凝集剤が開示されている。この凝集剤は、イソプロパノールのような連鎖移動剤及び、メチレンビスアクリルアミドのような分岐鎖試薬の存在下、モノマーの重合により形成され、このとき連鎖移動剤は、架橋するのを防止するために添加される。架橋はポリマーを水に対して不溶性にする可能性がある。

【0013】

DADMAC/アクリルアミドのコポリマーの重合の最後に、連鎖移動剤を添加し、直鎖高分子量コポリマーを製造することが、欧州特許363,024号に開示されている。

30

【0014】

米国特許第4,913,775号には、パルプ製造および製紙における、アクリルアミド/アクリル酸ジメチルアミノエチル塩化メチル4級塩コポリマーのような実質的な直鎖カチオン性ポリマー及び、添加剤としてベントナイトの使用方法が開示されている。

【0015】

米国特許第5,393,381号には、紙又は厚紙製造用に、アクリルアミド/アクリル酸ジメチルアミノエチル4級塩コポリマーのような分岐鎖カチオン性ポリアクリルアミドパウダー、及びベントナイトの使用方法が開示されている。

40

【0016】

発明の要約

本発明者らは、ここに記載されたように構造修飾の重合反応に対して遅い段階で添加することは、より効果的な構造修飾凝集剤の形成をもたらすことを見出した。構造修飾剤が連鎖移動剤である場合、得られた水溶性ポリマーは、きまって可溶化の速度を大きくし、還元比粘度をより大きくし、修飾されていない類似体に比べてより活性が高い。これは、油中水エマルジョン重合、分散重合、又はゲル重合技術により合成したカチオン性ポリマー、アニオン性ポリマー、及び非イオン性ポリマーに応用することができる。

【0017】

したがって、その主な態様において、本発明は、フリーラジカル重合の条件下、モノマー

50

の水溶液の重合を開始して、ポリマー溶液を形成し、モノマー重合が30%以上進行後、1種以上の構造修飾剤をポリマー溶液へ加えることによって、調製された水溶性ポリマーに関する。

【0018】

発明の詳細な説明

ここでは、以下の略語及び表現は、以下のような意味を持つ。

【0019】

AcAm: アクリルアミド

DADMAC: 塩化ジアリルジメチルアンモニウム

DMAEA: アクリル酸ジメチルアミノエチル

DMAEM: メタクリル酸ジメチルアミノエチル

DMAEA・BCQ: アクリル酸ジメチルアミノエチル、塩化ベンジル4級塩

EDTA・MCQ: アクリル酸ジメチルアミノエチル、塩化メチル4級塩

EDTA・4Na⁺: エチレンジアミンテトラアセチル酸、テトラナトリウム塩

Alfonic (商品名) 1412-60: Vista Chemical Co., Houston, TX から入手できるエトキシ直鎖アルコール(60%エチレンオキサイド)

Span 80: ICI Specialty Chemicals, Wilmington, DE から入手できるモノオレイン酸ソルビタン

Triron (商品名) N-101: Rohm and Haas Co., Philadelphia, PA から入手できるノニルフェノキシポリエトキシエタノール

Tween 61: ICI Specialty Chemicals, Wilmington, DE から入手できるPOE(4)モノステアリン酸ソルビタン

AIBN: ICI Specialty Chemicals, Wilmington, DE から入手できる2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)

AIVN: E. I. duPont Nemours & Co. Inc.; Wilmington, DE から入手できる2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)

POE: ポリオキシエチレン

RSVは、還元比粘度(Reduced Specific Viscosity)を表す。実質的に直鎖で溶解性が高い一連のポリマー同族体の中で、希釈ポリマー溶液の還元比粘度(RSV)測定は、Paul J. Floryによる「ポリマー化学の原理」(コーネル大学出版、イサカ、ニューヨーク、出版1953年、7巻、「分子量決定」266~316ページ(Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1953, Chapter VII, "Determination of Molecular Weights", pp. 266-316.)における、ポリマー鎖長と平均分子量の指標である。還元比粘度は、

RSVは与えられたポリマー濃度と温度で測定されて下記のように計算される:

$$RSV = [(\eta / \eta_0) - 1] / c$$

η = ポリマー溶液の粘度

η_0 = 同じ温度での溶媒の粘度

c = 溶液中のポリマー濃度

濃度“ c ”の単位は(グラム/100mlか又はグラム/デシリットル)である。それゆえ、RSVの単位は、dl/gである。この特許出願においては、RSV測定に用いた溶媒は、規定されない限り、1.0モルの硝酸ナトリウム溶液である。この溶媒中のポリマー濃度は0.045g/dlである。RSVは30で測定される。粘度 η と η_0 は Cannon-Ubbelohde)セミマイクロ希釈型粘度計、サイズ75を用いて測定された。粘度計は30±0.02に調節された一定温度のバス中に、完全に垂直な位置で据え付けられる。RSVの計算における固有の誤差は約2dl/gである。同じ組成の2つのポリマーが同一の状況下で測定されて同様のRSV値を有する時は、それらが同様の分子量を有することを示す。

10

20

30

40

50

【0020】

“IV”は、極限粘度を表し、無限希釈の限界まで外挿したRSVであり、ここで無限希釈とは、ポリマー濃度がゼロに等しいときの状態である。

【0021】

“式に基づいた”とは、全式量に基づいて添加された試薬量を意味する。

【0022】

“ポリマー活性に基づいた”及び“モノマーに基づいた”とは、式中のビニルモノマーの水準、又は100%転化とみなして重合後形成されたポリマーの水準に基づいて添加された試薬量を意味する。

【0023】

“生水”は、川、湖、井戸水、雨水等を含む自然の地理源からの水を意味する。

【0024】

“プロセス水”は、例えば製造プロセス（抄紙機）、製鋼、化学製造プロセス、製油プロセス、食品製造プロセス（例えば、製糖プロセス）等のようなプロセスに用いられる水を意味する。

【0025】

“排水”は、製造プロセス、都市廃棄物、又は、受け取る河川、湖又は他の水路へ放出する前に処理されるべきその他の水、由来の水を意味する。

【0026】

“製紙プロセス”は、水性セルロース製紙完成紙料を形成し、シートを形成するように完成紙料を排出して、シートを乾燥する工程を備えた、パルプから紙製品を製造する方法を意味する。製紙完成紙料を形成し、排出して乾燥する工程は、当業者に通常知られた慣習的な方法で実施され得る。有効な定着及び排水活性に対して、添加物（adjunct）が必要ないことは強調されるべきであるが、慣習的な凝析剤、慣習的な凝集剤、微粒子、ミョウバン、陽イオン性澱粉、又はそれらの混合物は、本発明の構造修飾水溶性ポリマーと共に添加物（adjunct）として用いられても良い。

【0027】

“モノマー”は、重合可能なアリル化合物、ビニル化合物及びアクリル化合物を意味する。モノマーは、アニオン性、カチオン性又は非イオン性でもよい。ビニルモノマーが好ましく、アクリルモノマーはより好ましい。

【0028】

非イオン性の代表的なものとしては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-ビニルホルムアルデヒド、N-ビニルメチルアセトアミド、N-ビニルピロリドン、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、N-t-ブチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどの水溶性モノマーが含まれる。

【0029】

アニオン性モノマーの代表的なものとしては、アクリル酸及びその塩（アクリル酸ナトリウム及びアクリル酸アンモニウムがあるが、それらに限られない）、メタクリル酸及びその塩（メタクリル酸ナトリウム及びメタクリル酸アンモニウムがあるが、それらに限られない）、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（AMPS）、AMPSのナトリウム塩、ビニルスルホン酸ナトリウム、スルホン酸スチレン、マレイン酸及びその塩（ナトリウム塩及びアンモニウム塩があるが、それらに限られない）、イタコン酸スルホネート、アクリル酸スルホプロピル又はメタクリル酸スルホプロピル、又はこれらのその他の水溶性形態、又はその他の重合可能なカルボン酸又はスルホン酸（スルホメチル酸アクリルアミド、スルホン酸アリル、ビニルスルホン酸ナトリウム、イタコン酸、ブタン酸アクリルアミドメチル、フマル酸、ホスホン酸ビニル、スルホン酸ビニル、ホスホン酸アリル、スルホメチル酸アクリルアミド、ホスホンメチル酸アクリルアミド）などが含まれる。

10

20

30

40

50

【0030】

カチオン性モノマーの代表的なものとしては、アクリル酸ジアルキルアミノアルキル及びメタクリル酸ジアルキルアミノアルキル、及びそれらの4級塩又は酸塩(アクリル酸ジメチルアミノエチル塩化メチル4級塩、アクリル酸ジメチルアミノエチルスルホン酸メチル4級塩、アクリル酸ジメチルアミノエチル塩化ベンジル4級塩、アクリル酸ジメチルアミノエチルスルホン酸塩、アクリル酸ジメチルアミノエチル塩酸塩、メタクリル酸ジメチルアミノエチル塩化メチル4級塩、メタクリル酸ジメチルアミノエチルスルホン酸メチル4級塩、メタクリル酸ジメチルアミノエチル塩化ベンジル4級塩、メタクリル酸ジメチルアミノエチルスルホン酸塩、メタクリル酸ジメチルアミノエチル塩酸塩があるが、それらに限られない。)塩化アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム、ジメチルアミノプロピルアクリルアミドスルホン酸メチル4級塩、ジメチルアミノプロピルアクリルアミドスルホン酸塩、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩酸塩、塩化メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドスルホン酸メチル4級塩、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドスルホン酸塩、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド塩酸塩、アクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、塩化ジアリルジエチルアンモニウム及び塩化ジアリルジメチルアンモニウムのようなジアルキルアミノアルキルアクリルアミド又はジアルキルアミノアルキルメタクリルアミド、及びそれらの4級塩及び酸塩が含まれる。アルキル基は一般的に、C₁₋₄アルキルである。

10

【0031】

“構造修飾剤”は、ポリマー構造及び溶解特性を制御するために、水性ポリマー溶液に添加される試薬を意味する。構造修飾剤は、架橋剤及び連鎖移動剤からなる群から選ばれる。

20

【0032】

“連鎖移動剤”は、フリーラジカル重合に用いられ、ポリマーラジカルと反応して失活ポリマーと新しいラジカルを形成するいずれかの分子を意味する。特に、連鎖移動剤を重合混合物に添加すると、鎖の破壊及びそれに伴って重合鎖の大きさの減少をもたらす。このようにして、連鎖移動剤の添加は調製されるポリマーの分子量を制限する。代表的な連鎖移動剤には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ブチルアルコール、及びグリセロールなどのようなアルコール、アルキルチオール、チオ尿素、亜硫酸塩及び二硫化物のようなスルホン酸化合物、ギ酸及びリンゴ酸のようなカルボン酸及びそれらの塩、及び次亜リン酸ナトリウムのようなリン酸塩、及びそれらの組み合わせが含まれる。

30

【0033】

参考文献1: Berger 他、"Transfer Constants to Monomer, Polymer, Catalyst, Solvent, and Additive in Free Radical Polymerization," 第2章、p81~151、"Polymer Handbook"、J. Brandrup 及び E. H. Immergut 編、第3刷、John Wiley & Sons、New York (1989)

40

【0034】

参考文献2: George Odian, Principles of Polymerization, 第2刷、John Wiley & Sons, New York (1981)

【0035】

好ましいアルコールは、2-プロパノールである。好ましい硫黄化合物には、エタンチオール、チオウレア、及び重亜硫酸ナトリウムがある。好ましいカルボン酸には、ギ酸及びその塩がある。更に好ましい連鎖移動剤は、次亜リン酸ナトリウムとギ酸ナトリウムである。

【0036】

“架橋剤”又は“分岐剤”は、重合するモノマー又は複数のモノマーに添加されると、一

50

つのポリマー分子からの一分岐又は多分岐が他のポリマー分子に結合した架橋ポリマーをもたらす多官能モノマーを意味する。好ましい架橋剤は、ポリエチレン性不飽和なモノマーである。代表的な好ましい架橋剤には、N, N - メチレンビスアクリルアミド、N, N - メチレンビスメタクリルアミド、トリアリルアミン、トリアリルアンモニウム塩、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、ジアクリル酸ポリ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、ジメタクリル酸ポリエチレングリコール、N - ビニルアクリルアミド、N - メチルアクリルアミド、アクリル酸グリシジル、アクロレイン、グリオキサール及び、ビニルトリメトキシシラン (VTMS)、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリアセトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリアセトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルジメトキシエトキシシラン、ビニルメチルジアセトキシシラン、ビニルジメチルアセトキシシラン、ビニルイソブチルジメトキシシラン、ビニルトリオクチルオキシシラン、ビニルトリ - n - ブトキシシラン、ビニルトリ - sec - ブトキシシラン、ビニルトリヘキシルオキシシラン、ビニルメトキシジヘキシルオキシシラン、ビニルジメトキシオクチルオキシシラン、ビニルメトキシジオクチルオキシシラン、ビニルトリオクチルオキシシラン、ビニルメトキシジラウリルオキシシラン、ビニルジメトキシラウリルオキシシラン、ビニルメトキシジオレイルオキシシラン、及びビニルジメトキシオレイルオキシシランのようなビニルトリアルコキシシランが含まれる。さらに好ましいビニルアルコキシシランモノマーは、ビニルトリメトキシシランである。

10

20

【0037】

好ましい態様

ここに記載されたように調製された水溶性修飾ポリマーは、陽イオン性、陰イオン性、又は非イオン性であっても良い。それらは、エマルジョンポリマー、分散ポリマー、又はゲルポリマーであっても良い。

【0038】

“エマルジョンポリマー”及び“ラテックスポリマー”は、水相中に存在する本発明による陽イオン性、陰イオン性、非イオン性ポリマー、油相用の炭化水素油、及び油中水型乳化剤を含有する油中水型ポリマーエマルジョンを意味する。転相エマルジョンポリマー (Inverse emulsion polymer) は、炭化水素マトリックス中に分散された水溶性ポリマーに連続している炭化水素である。転相エマルジョンポリマーはそれから、せん断、希釈、及び一般的には別の界面活性剤を用いて、粒子からポリマーを放出することによって使用のために“転相”されるか又は活性化される。参考文献としてここに組み込まれた米国特許第3,734,873号を参照してほしい。高分子量の転相エマルジョンポリマーの代表的な調製法は、米国特許第2,982,749号、3,284,393号、及び、3,734,873号に記載されている。また、「アクリルアミドの転相 - ミクロ懸濁均一重合のメカニズム、反応速度論、及びモデリング」(フンケラー (Hunkeler) 等、polymer (1989), 30(1), 127-42)、及び、「転相 - ミクロ懸濁重合のメカニズム、反応速度論、及びモデリング: 2、4級アンモニウム陽イオン性モノマーとアクリルアミドの共重合」(フンケラー (Hunkeler) 等、polymer (1991), 32(14), 2626-40)を参照し

30

40

【0039】

水相は、水中で1以上の水溶性モノマー、及び、例えば無機塩、キレート化剤、pH緩衝剤等のような何らかの重合添加物を共に混合することにより調製される。

【0040】

油相は、不活性炭化水素油を1以上の油溶性界面活性剤と共に混合することにより調製される。界面活性剤混合物は、油連続エマルジョンの形成を確実にするために低いHLBを有する必要がある。市販の油中水型エマルジョン重合に適した界面活性剤は、マッカチェオンの「乳化剤及び界面活性剤」(McCutcheon's Emulsifiers & Detergents)の北米版に編集されている。油相は、均一な油溶液の形成を

50

確実にするためには加熱を必要とする場合がある。油相はそれからミキサー、熱電対、窒素パージ用チューブ、水式凝縮器が備わった反応器に充填される。水相は油相を含有する反応器に添加されて、激しく混合され、エマルジョンを形成する。得られたエマルジョンは窒素でパージしながら所望の温度に加熱され、フリーラジカル重合開始剤が添加される。反応混合物は所望の温度で窒素雰囲気下で数時間攪拌される。反応完了時に、油中水型エマルジョンポリマーは室温まで冷却されて、そこで例えば酸化防止剤、又は（米国特許第3,734,873号に記載されているような）高いHLBの界面活性剤のような重合後添加物が添加されても良い。

【0041】

得られたエマルジョンポリマーは、自由流体の液体である。油中水型エマルジョンポリマーの水溶液は、（米国特許第3,734,873号に記載されているような）高いHLBの界面活性剤存在下で激しく混合しながら、水に所望量のエマルジョンポリマーを加えることにより生成され得る。

10

【0042】

“分散ポリマー”とは、得られるポリマーが不溶性の水性塩溶液中で攪拌しながらモノマーを重合することにより調製される、水性塩溶液中にポリマー粉体が分散した状態を意味する。米国特許5,708,071号、4,929,655号、5,006,590号、5,597,859号、5,597,858号、及び欧州特許657,478号、630,909号を参照してほしい。

【0043】

分散ポリマーを調製する代表的な手順において、1以上の無機又は疎水性塩、1以上の水溶性モノマー、例えば加工助剤、キレート化剤、pH緩衝剤、及び水溶性安定剤ポリマーのようないずれかの重合添加物を含有する水溶液は、ミキサー、熱電対、窒素パージ用チューブ、水式凝縮器が備わった反応器に充填される。そのモノマー溶液は激しく混合され、所望の温度まで加熱され、それから水溶性重合開始剤が添加される。その溶液は温度を維持して数時間混合する間、窒素でパージされる。この後、混合物は室温まで冷却されて、いずれかの重合後添加物が反応器に充填される。水溶性ポリマーの水連続分散液は、低せん断で測定された場合、通常100~10,000cPの生成物粘度を有する自由流体の液体である。

20

【0044】

ゲルポリマーを調製する代表的な手順において、1以上の無機又は疎水性塩、1以上の水溶性モノマー、例えばキレート化剤、pH緩衝剤等のようないずれかの重合添加物を含有する水溶液が調製される。この混合物は、ミキサー、熱電対、窒素パージ用チューブ、水式凝縮器が備わった反応器に充填される。その溶液は激しく混合され、所望の温度まで加熱され、それから1以上の水溶性フリーラジカル重合開始剤が添加される。その溶液は温度を維持して数時間混合する間、窒素でパージされる。典型的には、溶液の粘度はこの間に増加する。重合が完了した後、反応器の中身は室温まで冷却されて、それから貯蔵庫へ移されゲルポリマーの粘度は非常に様々であり、その濃度と活性ポリマー成分の分子量に依存する。

30

【0045】

ここで記述された重合反応は、適当なフリーラジカルの生成をもたらすいずれかの手段によって開始される。アゾ、過酸化物、ヒドロパーオキシド、及び過エステル化合物の熱によるホモリティック開裂からもたらされたラジカル種である、熱誘導ラジカルが好ましい。特に好ましい開始剤は、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(AIVN)等を含むアゾ化合物である。

40

【0046】

ここで用いられる重合条件は、得られる水溶性構造修飾ポリマーが2百万から3千万の分子量を有し、1より上、より好ましくは6より上、更により好ましくは15~30dl/

50

gの固有粘度を有するように選択される。水溶性構造修飾ポリマーの還元比粘度は、通常3より上、好ましくは12より上、及びしばしば24 dl/gより上である。

【0047】

構造修飾剤は、モノマー重合開始後且つモノマー重合完了前に、反応混合物に添加される。それらは単一処理のように全てを一度に又は少しずつ添加されても良い。水溶性ポリマー溶液に添加される修飾剤の水準は、構造修飾剤の効率、ポリマー濃度、及び添加される時の重合度に依存する。

【0048】

モノマーの重合度は、油中水型エマルジョン重合に対する反応密度の変化により、熱量計的に反応熱測定により、定量的な赤外分光法により、又はクロマトグラフ的に未反応モノマーの水準を測定することにより、決定される。

10

【0049】

連鎖移動剤が構造修飾剤であるときは、連鎖移動剤は、単一の処理として一度に全てでも、少しずつでも、又はポリマー転化に並行した添加速度のような方式で、添加されても良い。一つの態様において、約30%のモノマー重合後、好ましくは約50%のモノマー重合後に単一処理のように添加される。添加される連鎖移動剤の水準は、通常、モノマーに基づいて約1~約30,000 ppmの間であり、好ましくは約25~約10,000 ppmの間であり、更に好ましくは約50~約2,000 ppmの間である。連鎖移動剤が次亜リン酸ナトリウムであるときは、添加される水準は約2~約2000 ppm、好ましくは約100~約1000 ppmである。

20

【0050】

構造修飾剤が架橋剤であるときは、架橋剤は約30%のモノマー重合後、好ましくは約50%のモノマー重合後に添加される。架橋剤の水準は、通常、モノマーに基づいて約0.1~約500 ppmの間であり、好ましくは約1~約50 ppmの間である。架橋剤がメチレンビスアクリルアミドである場合には、その水準は、通常、モノマーに基づいて約0.5~約50 ppmの間であり、好ましくは約1~約10 ppmの間である。

【0051】

架橋剤がビニルトリアルコキシシランの場合には、架橋剤の水準は、通常、モノマーに基づいて約0.1~約30,000 ppmの間であり、好ましくは約0.5~約15,000 ppmの間であり、更に好ましくは、約1~約3,000 ppmである。ビニルトリアルコキシシランは、モノマーの重合が開始した後、好ましくはモノマーの約30%が重合した後に、単一の処理として一度に全てを、又は少しずつ添加されても良い。

30

【0052】

構造修飾剤が架橋剤と連鎖移動剤の組合せである場合には、各々の量は、連鎖移動剤の連鎖移動定数“効率”、架橋剤の多重度及び“効率”、及び重合中に添加される点に基づいて非常に様々である。例えば、イソプロピルアルコールのような中程度の連鎖移動剤は、(モノマーに基づいて)約1,000~約5,000 ppmが適しているだろうし、一方、メルカプトエタノールのようなより効果的な連鎖移動剤は、ずっと少ない量で代表的には約100 ppm~約500 ppmで用いられる。架橋剤と連鎖移動剤の代表的な組合せは、(モノマーに基づいて)約1~約30,000 ppm、好ましくは約25~約10,000 ppm、更に好ましくは約300~約1500 ppmの連鎖移動剤、及び、(モノマーに基づいて)約1~約500 ppm、好ましくは約2~100 ppm、更に好ましくは約5~約50 ppmの架橋剤を含有する。架橋剤と連鎖移動剤の好ましい組合せは、メチレンビスアクリルアミドと、ギ酸及びその塩、好ましくはギ酸ナトリウムである。

40

【0053】

構造修飾剤が架橋剤で、通常30%~99%転化、好ましくは50~90%転化、及びしばしば65~85%転化する間に重合体に架橋剤を添加することにより形成されるポリマーは、米国特許第4,950,725号及び欧州特許202,780号に開示されている実質的に直鎖で架橋した水不溶性粒子、及び米国特許第5,945,494号に開示されている高分岐水溶性ポリマーである非修飾ポリマーに比べて、より活性が高い。

50

【0054】

重合開始後に架橋剤で修飾されたポリマーは、米国特許第4,950,725号及び欧州特許202,780号に開示されている、水に膨潤可能だが不溶性である粒子状ポリマー凝集剤とは異なる。これらの粒子は、水溶性架橋剤か、又は種々の反応性を有する種々の架橋剤の混合物、通常はポリエチレン性不飽和モノマーを、前工程に、又は代わりに工程の始めと工程の終わり又は終わり付近の両方に添加することにより形成され、その工程は、架橋剤の有用性が反応の間中又は前もって形成された水溶性ポリマーを架橋することにより本質的に一定である。ここに記載されたような架橋剤で修飾されたポリマーは、水溶液中で粒子状ではない。

【0055】

本発明のポリマーはまた、米国特許第5,945,494号に開示されている水溶性の高分岐種であるポリマーと異なる。これらのポリマーの形成に不可欠なのは、高分岐水溶性ポリマーを形成するために高水準の分岐剤（開始モル含量に基づいて4~80ppm）と組み合わせて分子量変性剤又は連鎖移動剤を含有することである。米国特許第5,945,494号、第5カラム、35~38行に述べられているように、連鎖移動剤がない場合、実に非常に少量の分岐剤の取り込み（例えば、100万分の5部）が架橋を引き起こし、ポリマーを水に不溶性にする場合がある。米国特許第5,945,494号に開示されているように反応開始時に水性モノマーに含まれる分岐剤と分子量変性剤を組み合わせると、分子量が制限されたポリマー鎖を持つ高分岐ポリマーを生成するだろう。

【0056】

ここに記載されたような重合開始後に架橋剤で修飾されたポリマーは、反応の初期の間に形成された直鎖高分子量ポリマーと反応の後期の間に形成された長鎖分岐ポリマーの混合物が含まれていると考えられている。架橋剤の後期添加を用いて修飾したポリマーで作られた水溶液には、水溶性で、粒子状でなく、幾つかの絡まったポリマー鎖の集合体が存在することが見込まれる。高分子の絡み合いは、フリーラジカル重合方法によって形成される高分子量ポリマー（Gardner, et al., J. Applied Polymer Science, 22 881-882, (1978); A. Wan, Polymer Preprints, Am. Chem. Soc., Division of Polymer Chemistry, 37(2), 655, (1996))に対して提案されている。

【0057】

本発明の好ましい態様において、構造修飾水溶性ポリマーは、エマルジョンポリマー、分散ポリマー、及びゲルポリマーからなる群から選ばれる。

【0058】

別の好ましい態様について、モノマーは、アクリルアミド又はメタクリルアミドから選ばれ、塩化ジアリルジメチルアンモニウム、アクリル酸ジメチルアミノエチル塩化メチル4級塩、塩化アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム、メタクリル酸ジメチルアミノエチル塩化メチル4級塩、塩化メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム、アクリル酸、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸アンモニウム、メタクリル酸、メタクリル酸ナトリウム及びメタクリル酸アンモニウムからなる群から選ばれる1種又は2種以上のモノマーである。

【0059】

別の好ましい態様について、構造修飾剤は、架橋剤、連鎖移動剤及びそれらの混合物からなる群から選ばれる。

【0060】

別の好ましい態様について、連鎖移動剤は、アルコール、スルホン酸化合物、カルボン酸及びその塩、亜リン酸塩、及びそれらの組み合わせからなる群から選ばれる。

【0061】

別の好ましい態様について、連鎖移動剤は、ギ酸ナトリウム及びジ亜リン酸ナトリウムから選ばれる。

10

20

30

40

50

【0062】

別の好ましい態様について、架橋剤は、N,N-メチレンビスアクリルアミド、N,N-メチレンビスメタクリルアミド、トリアリルアミン、トリアリルアンモニウム塩、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、ジアクリル酸ポリエチレングリコール、ジメタクリル酸ポリエチレングリコール、N-ビニルアクリルアミド、N-メチルアリルアクリルアミド、ビニルトリメトキシシラン、及びそれらの組み合わせからなる群から選ばれる。

【0063】

別の好ましい態様について、架橋剤はビニルトリメトキシシランである。

【0064】

別の好ましい態様について、架橋剤はメチレンビスアクリルアミドである。

【0065】

別の好ましい態様について、モノマーはアクリルアミド及びアクリル酸ジメチルアミノエチル塩化ベンジル4級塩であり、且つ、構造修飾剤がビニルトリメトキシシランである。

【0066】

別の好ましい態様について、モノマーはアクリルアミド及び塩化ジアリルジメチルアンモニウムであり、構造修飾剤がビニルトリメトキシシランである。

【0067】

別の好ましい態様について、モノマーはアクリルアミド及びアクリル酸ジメチルアミノエチル塩化メチル4級塩であり、且つ、構造修飾剤がメチレンビスアクリルアミドである。

【0068】

別の好ましい態様について、モノマーはアクリルアミド及びアクリル酸ジメチルアミノエチル塩化メチル4級塩であり、且つ、構造修飾剤がギ酸ナトリウムである。

【0069】

別の好ましい態様について、モノマーはアクリルアミド及びアクリル酸ジメチルアミノエチル塩化メチル4級塩であり、且つ、構造修飾剤が次亜リン酸ナトリウムである。

【0070】

別の好ましい態様について、モノマーはアクリルアミド及びアクリル酸ジメチルアミノエチル塩化メチル4級塩であり、且つ、構造修飾剤がギ酸ナトリウム及びメチレンビスアクリルアミドの組み合わせである。

【0071】

別の好ましい態様について、モノマーはアクリルアミド、アクリル酸ジメチルアミノエチル塩化ベンジル4級塩及びアクリル酸ジメチルアミノエチル塩化メチル4級塩であり、且つ、構造修飾剤がメチレンビスアクリルアミドである。

【0072】

別の好ましい態様について、モノマーはアクリルアミド、アクリル酸ジメチルアミノエチル塩化ベンジル4級塩及びアクリル酸ジメチルアミノエチル塩化メチル4級塩であり、且つ、構造修飾剤がギ酸ナトリウムである。

【0073】

別の好ましい態様について、モノマーはアクリルアミド、アクリル酸ジメチルアミノエチル塩化ベンジル4級塩及びアクリル酸ジメチルアミノエチル塩化メチル4級塩であり、且つ、構造修飾剤がメチレンビスアクリルアミド及びギ酸ナトリウムの組み合わせである。

【0074】

別の好ましい態様について、モノマーはアクリルアミド、アクリル酸ジメチルアミノエチル塩化ベンジル4級塩及びアクリル酸ジメチルアミノエチル塩化メチル4級塩であり、且つ、構造修飾剤がビニルトリメトキシシランである。

【0075】

本発明の別の好ましい態様において、モノマーはアクリルアミド及びアクリル酸又はその塩であり、且つ、構造修飾剤が次亜リン酸ナトリウムである。

【0076】

10

20

30

40

50

別の態様において、本発明は、フリーラジカル重合の条件下、モノマーの水溶液の重合を開始して、ポリマー溶液を形成する工程及び、モノマー重合が30%以上進行後、1種以上の構造修飾剤をポリマー溶液へ加える工程を含む、構造修飾水溶性ポリマーの調製方法に関する。

【0077】

別の態様において、本発明は、フリーラジカル重合の条件下、モノマーの水溶液の重合を開始して、ポリマー溶液を形成し、モノマー重合が30%以上進行後、1種以上の構造修飾剤をポリマー溶液へ加えることによって、調製された構造修飾水溶性ポリマーの凝集有効量を懸濁液に加える工程を含む、有機物の水性懸濁液を凝集する方法に関する。

【0078】

別の態様において、本発明は、フリーラジカル重合の条件下、モノマーの水溶液の重合を開始して、ポリマー溶液を形成し、モノマー重合が30%以上進行後、1種以上の構造修飾剤をポリマー溶液へ加えることによって、調製された構造修飾水溶性ポリマーの凝集有効量を排水に加える工程を含む、排水を浄化する方法に関する。

【0079】

構造修飾水溶性ポリマーの凝集有効量は、処理される水の特性に依存し、当業者により容易に決定され得る。ポリマーは、分散された物質の凝集を引き起こして改良された沈降をもたらすのに十分な水準で供与される必要がある。代表的な供与量は、ポリマー活性に基づいて約10~1,000ppm、好ましくは約15~約400ppm、及び更に好ましくは約20~約200ppmである。

【0080】

別の態様において、本発明は、フリーラジカル重合の条件下、モノマーの水溶液の重合を開始して、ポリマー溶液を形成し、モノマー重合が30%以上進行後、1種以上の構造修飾剤をポリマー溶液へ加えることによって、調製された構造修飾水溶性ポリマーの有効量を完成紙料に加える工程を含む、完成紙料の製紙における定着と排水を増加させる方法に関する。

【0081】

構造修飾水溶性ポリマーの有効量は、特定の製紙完成紙料の特性に依存し、製紙の当業者により容易に決定され得る。代表的な供与量は、完成紙料中に約0.01~約6、好ましくは約0.1~約4、及び更に好ましくは約0.1~約2ポンドポリマー活性量/トン固形物である。

【0082】

本発明の構造修飾水溶性ポリマーはまた、二重のポリマー処理プログラムの一部として凝析剤と組み合わせて用いられる場合がある。完成紙料の定着及び排水はまた、参照によりここに組み込まれた米国特許第4,753,710号、及び第4,913,775号に記載されている微粒子の添加により改善される場合がある。

【0083】

“微粒子”は、天然及び合成高分子と共に用いられるとき凝集を改善する高度荷電物質を意味する。微粒子は、抄紙機における定着と排水を改善するために、他の湿性最終添加物と組み合わせて用いられる。微粒子は、ポリシリケートミクロゲル、構造コロイドシリカ、コロイドアルミナ、アクリル酸とアクリルアミドの共重合体及びナフタレンスルホン酸塩/ホルムアルデヒド縮合ポリマーを含むポリマー、ペントナイト、及びモンモリロナイト、サポナイト及びスメクタイト型のような鉱物粘土、及び、その多形態においてPCT/US98/19339に記載されているような変性コロイドケイ酸を含むコロイドシリカ、を含む広い一連の化学的性質を網羅する。

【0084】

微粒子として有用なアクリル酸とアクリルアミドの代表的な共重合体には、ナルコケミカルカンパニー(Nalco Chemical Company, Naperville, IL, USA)から市販されているナルコ(商標)8677プラス(PLUS)が含まれる。その他のアクリル酸とアクリルアミドの共重合体は、参照によってここに組み込

10

20

30

40

50

まれた米国特許第 5, 098, 520 号に記載されている。

【0085】

“ベントナイト”には、商業的にベントナイトと呼ばれるもの、又はベントナイト型粘土と呼ばれるもの、すなわち、セピアライト、アタパルジャイト、モンモリロナイトのような陰イオン性膨潤粘土、のいずれの材料も含まれる。また、米国特許第 4, 305, 781 号に記載されているベントナイトは適している。好ましいベントナイトは、水中粉状ベントナイトの水和した懸濁液である。粉状ベントナイトは、ナルコケミカルカンパニーからナルブライト (Nalbrit) (商標) として市販されている。

【0086】

代表的な分散シリカは、約 1 ~ 約 100 ナノメートル (nm)、好ましくは約 2 ~ 約 25 nm、及び更に好ましくは約 2 ~ 約 15 nm の平均粒子径を有する。この分散シリカは、コロイド状、ケイ酸、シリカゾル、ヒュームドシリカ、凝集ケイ酸、シリカゲル、沈殿シリカ、及び特許協力条約出願番号 PCT/US98/19339 に記載されている全ての物質 (粒子サイズ又は極限粒子サイズが上記範囲内にある限り) の形態であっても良い。4 nm の代表的な粒子サイズで水中に分散されているコロイドシリカは、ナルコケミカルカンパニーからナルコ (商標) 8671 として市販されている。微粒子として用いられる別のタイプの無機コロイドは、水中ホウケイ酸塩であり、ナルコケミカルカンパニーからナルコ (商標) 8692 として市販されている。その他のコロイドシリカ及び変性コロイドシリカは、デュポン (E. I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington, DE) からルドックス (Ludox) (商標) という商標で市販されており、アクゾノベル (Akzo Nobel, Surte, Sweden) から BMA 又は NP シリーズで、バイニングインダストリー (Vining Industries Inc., Atlanta, GA) から、及び日産化学工業 (東京、日本) から市販されている。

【0087】

代表的なナフタレンスルホン酸塩 / ホルムアルデヒド縮合ポリマーは、ナルコケミカルカンパニーからナルコ (商標) 8678 として市販されている。

【0088】

添加される微粒子の量は、約 0.05 ~ 約 10、好ましくは約 0.1 ~ 約 9、及び更に好ましくは約 0.2 ~ 約 6 ポンド微粒子 / トンである。

【0089】

“ポンド微粒子 / トン” とは、スラリー中に存在する 2000 ポンド当たりの実際の微粒子のポンドを意味する。スラリー中に存在する 2000 ポンド当たりの実際の微粒子のポンドの略語は、“lbs 微粒子 / トン” である。

【0090】

微粒子は、構造修飾ポリマーが完成紙料に添加される前か後のいずれかに、製紙する完成紙料に添加される。ポリマーの前か後に微粒子を添加する選択は、製紙する完成紙料の要求及び規格に基づいて当業者によりなされ得る。

【0091】

任意的に、凝析剤が、構造修飾水溶性ポリマーの添加の前に完成紙料に添加される。好ましい凝析剤は、エピクロルヒドリン - ジメチルアミン又は塩化ポリジアリルジメチルアンモニウムのような水溶性陽イオン性ポリマー、ミョウバン、ポリ塩化アルミニウム、又は陽イオン性澱粉である。

【0092】

別の態様において、本発明は、微粒子、及びフリーラジカル重合の条件下、モノマーの水溶液の重合を開始して、ポリマー溶液を形成し、モノマー重合が 30% 以上進行後、1 種以上の構造修飾剤をポリマー溶液へ加えることによって、調製された構造修飾水溶性ポリマーの有効量を完成紙料に加える工程を含む、完成紙料の製紙における定着と排水を増加させる方法に関する。

【0093】

別の態様において、本発明は、微粒子、凝析剤、及びフリーラジカル重合の条件下、モノマーの水溶液の重合を開始して、ポリマー溶液を形成し、モノマー重合が30%以上進行後、1種以上の構造修飾剤をポリマー溶液へ加えることによって、調製された構造修飾水溶性ポリマーの有効量を完成紙料に加える工程を含む、完成紙料の製紙における定着と排水を増加させる方法に関する。

【0094】

別の態様において、本発明は、フリーラジカル重合の条件下、モノマーの水溶液の重合を開始して、ポリマー溶液を形成し、モノマー重合が30%以上進行後、1種以上の構造修飾剤をポリマー溶液へ加えることによって、調製された構造修飾水溶性ポリマーの有効量を加える工程を含む、水性石炭廃棄物スラリーを凝集する方法に関する。

10

【0095】

前述は、以下の実施例を参照することにより、より良く理解されるであろう。実施例は、例証の目的で提示されたものであって本発明の範囲を制限することを意図されたものではない。実施例1~10は、架橋剤の後期添加の発明の態様を例証し、実施例11~14、25、及び26は、連鎖移動剤の後期添加の発明の態様を例証し、及び実施例15~23は、架橋剤及び連鎖移動剤両方の後期添加の発明の態様を例証する。

【0096】

< 架橋剤の遅い添加により修飾されたポリマー >

(実施例1)

ポリマー1として、ポリマー固形分15%のコントロールポリマーであり、90/10モルパーセントのAcAm/DMAEA・BCQ分散体は、以下の方法で合成される。

20

【0097】

攪拌機、熱電対、コンデンサー、窒素パージチューブ及び添加口が備えられた1500ミリリットルのフラスコに、アクリルアミド(Nalco Chemical Company, Naperville, IL)の49.6%水溶液が213g、アクリル酸ジメチルアミノエチル塩化ベンジル4級塩(70.9%水溶液、Nalco Chemical Company, Naperville, IL)が56.6g、グリセリンが9g、アクリル酸ジメチルアミノエチル塩化ベンジル4級塩/塩化ジアルキルジメチルアンモニウムのコポリマー(15%水溶液、Nalco Chemical Company, Naperville, IL)が59g、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウムが0.4g、硫酸アンモニウムが157g及びの脱イオン水が424gを加える。それから、この混合物を900rpmで攪拌しながら、48℃まで加熱する。48℃になったら、反応混合物に2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド(V-50, Wako Chemicals Dallas, TX)の1.0%水溶液を3.8g加え、その反応物を窒素でパージし、温度は48℃に保つ。開始から2時間後、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライドの1.0%水溶液3.8gを反応物に加え、開始から3時間後、アクリル酸ジメチルアミノエチル塩化ベンジル4級塩を6.0g加え、4時間後には、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライドの10%水溶液を4g加える。6時間後、反応物を周囲温度まで冷却し、55.0gの硫酸ナトリウム、10.0gのチオ硫酸ナトリウム及び10.0gの酢酸を加える。合成生成物は滑らかな乳白色の分散体であり、体積粘性係数が30cp(センチポアズ)であり、還元比粘度は17.8dl/g(30℃において、0.125NのNaNO₃水溶液中の0.045%ポリマー)である。

30

40

【0098】

(実施例2)

ポリマー2として、ビニルトリメトキシシランで修飾されたポリマー固形分15%、90/10モルパーセントのAcAm/DMAEA・BCQ分散体は、実施例1に記載の一般的な手順を利用して合成される。標準的な方法を、反応開始から3.5時間後(約88%が転化)に、0.25gのビニルトリメトキシシラン(Huls America Inc., Bristol, PA)を反応物に加えることで改変を行った。それ以上の方法改変

50

は行わない。生成物の還元比粘度は 18.3 dl/g (0 において、 0.125 N の NaNO_3 水溶液中の 0.045% ポリマー) である。

【0099】

(実施例3)

ポリマー3として、ビニルトリメトキシシランで修飾されたポリマー固形分 15% 、 $90/10$ モルパーセントの $\text{AcAm/DMAEA} \cdot \text{BCQ}$ 分散体は、実施例1に記載の一般的な手順を利用して合成される。標準的な方法を、反応開始から3時間後(約 86% が転化)に、 0.10 g のビニルトリメトキシシラン (Huls America Inc. , Bristol, PA) を反応物に加えることで改変を行った。それ以上の方法改変は行わない。合成生成物は滑らかな乳白色の分散体であり、体積粘性係数が 30 cp 、比粘度は 16 dl/g (30 において、 0.125 N の NaNO_3 水溶液中の 0.045% ポリマー) である。

10

【0100】

(実施例4)

ポリマー4として、VTMSで修飾されたポリマー固形分 15% 、 $90/10$ モルパーセントの $\text{AcAm/DMAEA} \cdot \text{MCQ}$ 分散体は、以下の手順で合成される。

【0101】

攪拌機、温度コントローラー、窒素噴霧チューブ及びウォーターコンデンサーが備えられた 1500 ミリリットルの樹脂反応器に、脱イオン水を 335.2 g 、アクリルアミド ($\text{Nalco Chemical Company}$, Naperville, IL) の 48.6% 水溶液を 230.3 g 、アクリル酸ジメチルアミノエチル塩化ベンジル4級塩 ($\text{DMAEA} \cdot \text{MCQ}$ 、 80% 、 NFC Manufacturing , Riceboro, GA) を 43.6 g 、ポリ(メタクリル酸ジメチルアミノエチル塩化ベンジル4級塩)の 15% 水溶液 ($\text{Nalco Chemical Company}$, Naperville, IL) を 50 g 、アジピン酸を 5.0 g 、グリセロールを 13.5 g 、 $\text{EDTA} \cdot 4\text{Na}^+$ を 0.42 g 、及び硫酸アンモニウム 302.0 g を加える。それから、この混合物を 48 に加熱し、 $V-50$ の 1% 溶液を 1.0 g 加える。この合成水溶液を 1000 ml/min にて窒素を噴霧する。 15 分後、重合が開始し、溶液は粘性を帯びる。次の4時間にわたって、温度を 48 に保つ。 3 時間重合した後、さらに、反応混合物に $V-50$ の 1% 溶液を 2.0 g 加える。 3.5 時間重合した後(約 80% が転化)に、 0.25 g の

20

30

【0102】

(実施例5)

ポリマー5として、VTMSで修飾されたポリマー固形分 21% 、 $70/30$ モルパーセントのアクリルアミド/塩化ジアリルジメチルアンモニウムの分散ポリマーは、以下の手順で合成される。

40

【0103】

攪拌機、熱電対、コンデンサー、窒素パージチューブ及び添加口が備えられた 1500 ミリリットルのフラスコに、アクリルアミド ($\text{Nalco Chemical Company}$, Naperville, IL) の 49.6% 水溶液を 28.0 g 、塩化ジアリルジメチルアンモニウム ($\text{Nalco Chemical Company}$, Naperville, IL) の 63% 水溶液を 175.0 g 、アクリル酸ジメチルアミノエチル塩化メチル4級塩のホモポリマー ($\text{Nalco Chemical Company}$, Naperville, IL) の 15% 水溶液を 44.0 g 、ギ酸ナトリウムを 0.66 g 、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウムを 0.44 g 、硫酸アンモニウムを 220.0 g 、硫酸ナトリ

50

ウムを44.0g、ポリシラン消泡剤を0.20g (Nalco Chemical Company, Naperville, IL) 及び脱イオン水を332.0g加える。得られる混合物を42に加熱し、700rpmで攪拌する。42になった時に、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロライド (VA-044, Wako Chemicals, Dallas, TX) の10.0%水溶液5.0gを反応混合物に加え、窒素パージを開始する。開始剤の添加から45分後に、アクリルアミドの49.4%水溶液194.7を6時間にわたって加える。開始剤の添加から4.5時間後(全モノマーを基準として、~80%のアクリルアミドが転化)、ビニルトリメトキシシラン (Huls America Inc., Bristol, PA) 0.26gを反応物に加える。開始剤の添加から8時間後に、反応混合物を周囲温度に冷却する。生成物は、滑らかな乳白色の分散体であり、体積粘性係数が520cp、還元比粘度は4.5dl/g (30における、1.0Nの硝酸ナトリウム水溶液中のポリマーの0.045%水溶液) である。

【0104】

(実施例6)

ポリマー6として、VTMSで修飾されたポリマー固形分21%、70/30モルパーセントのアクリルアミド/塩化ジアリルジメチルアンモニウム分散ポリマーは、ビニルトリメトキシシランを開始剤の添加から5.5時間後(全モノマーを基準として、~90%のアクリルアミドが転化)に加えることを除いては、実施例5に記載の手順に従って合成される。生成物は、滑らかな乳白色の分散体であり、体積粘性係数が460cp、還元比粘度は5.1dl/g (30における、1.0Nの硝酸ナトリウム水溶液中のポリマーの0.045%水溶液) である。

【0105】

実施例1~6に記載の方法により合成したポリマーは、下記表1に要約する。

【0106】

【表1】

表1
VTMSを遅い段階で添加することにより修飾されたポリマー
(生成物中のポリマー活性を基準としたppmにおけるVTMSレベル)

ポリマー	修飾	形態	VTMS (ppm)	RSV (dl/g)
1	なし	疎水性分散体	なし	18
2	あり	疎水性分散体	1667	18
3	あり	疎水性分散体	667	16
4	あり	親水性分散体	1667	18
5	あり	親水性分散体	1250	4.5
6	あり	親水性分散体	1250	5.1
7 *1	なし	親水性分散体	なし	18
8 *2	なし	親水性分散体	なし	4.5

【0107】

*1: 市販品として入手可能な90/10モルパーセントAcAm/DMAEA-MCQコポリマー (Nalco Chemical Company, Naperville, IL)

*2: 市販品として入手可能な70/30モルパーセントAcAm/DMDMACコポリマー (Nalco Chemical Company, Naperville, IL)
(実施例7)

製紙の応用における構造修飾ポリマーの有用性を評価するために、3つの実験方法を用い

る。これらの方法の詳細は以下に示す。最初の2つの方法では、合成アルカリ性紙の完成紙料を利用する。

【0108】

アルカリ性完成紙料は、pHが8.1であり、80重量%のセルロース繊維及び、20重量%の充填剤からなり、全体の濃度が合成調合水(synthetic formulation water)を用いて、0.5重量%に希釈されている。セルロース繊維は、60重量%の漂白した硬材クラフト紙および40重量%の漂白した軟材クラフト紙からなる。充填剤は、乾式形成により製造された市販の粉末炭酸カルシウムである。調合水は、カルシウム硬度(CaCl₂として加える)が200ppm、マグネシウム硬度(MgSO₄として加える)が152ppm、及び重炭酸アルカリ度(NaHCO₃)が110ppm含まれている。

【0109】

(ブリットジャー試験(Britt Jar Test))

ブリットジャー試験は、ニューヨーク大学のK.W. Brittにより考案され、一般的に、約1リットル容の上部のチャンバー及び下部の排水チャンバーで構成され、チャンバーは支持ふるい及び排水ふるい(典型的には、200メッシュ又は76μmの開口)によって、隔てられている。排水チャンバーの下には、閉鎖用クランプを備える軟性のチューブが下方に向かって伸びている。上部チャンバーには、上部チャンバー内に制御されたせん断条件を作り出す2インチの3枚刃プロペラを備えている。試験は、以下の手順に従って行われる。

【0110】

【表2】

時間 (秒)	動作
0	攪拌によりせん断を開始し、合成完成紙料を加える。
10	デンプンを加える。(通常は、10 lb/t)
20	試験する凝集剤を加える。
30	チューブのクランプを開き、排水を開始する。
60	排水をとめて、ろ過液の濁度を測定する。

【0111】

ポリマー性能において、微粒子の有益な効果を評価する場合は、以下の手順を用いる。

【0112】

【表3】

時間 (秒)	攪拌速度 (rpm)	動作
0	750	攪拌によるせん断を開始し、合成完成紙料を加える。
10	750	カチオン性デンプンを加える。(通常は、10 lb/t)
20	2000	試験する凝集剤を加える。
50	750	攪拌速度によるせん断を減少させる。
60	750	微粒子を加える。
70	750	チューブのクランプを開いて、排水を開始する。
100	750	排水を止める。

【0113】

使用するデンプンは、市販品としてNalco Chemical Company, Naperville, ILから入手可能な、カチオン性ジャガイモデンプンであるソルビトースNである。ブリットジャーから排水される物質、すなわち、ろ過液を収集し、水で希釈し、簡単に測定できる濁度を与える。そのような希釈したろ過液の粘度は、Nephel

l o m e t r i c 又は F o r m a z i n e 濁度単位 (N T U 又は F T U) として決定される。ろ過液の濁度は製紙定着性能に反比例する。すなわち、濁り度の値が小さくなれば (又は、濁度の減少が大きくなれば) 、充填剤及び / 又は微粉の定着が高くなる。したがって、濁度が小さくなれば、凝集剤はより効果的となる。濁度の値は、ハック (H a c h) 濁度測定器により決定される。

【 0 1 1 4 】

合成アルカリ完成紙料に対する充填剤の定着もまた、収集したろ過液の重量分析 (5 0 0 - 5 5 0) により決定される。

【 0 1 1 5 】

収束ビーム反射測定 (F B R M)

合成アルカリ完成紙料に形成された凝集塊 (f l o c) (平均コード長さにおける変化を決定することで評価される) は、平均コード長さを測定する収束ビーム反射測定 (F B R M) 装置を用いて、元の位置で (i n - s i t u) 測定される。後述の例に用いる F B R M は、米国特許第 4 8 7 1 2 5 1 号及び A l f a l o 他 , N o r d i c P u l p a n d P a p e r R e s e a r c h J o u r n a l , 1 3 , (2) , 1 5 9 (1 9 9 8) に記載され、一般に、レーザー源、入射光を伝え、完成紙料からの散乱光を回収する光学部材、フォトダイオード、およびシグナル分析ハードウェアからなっている。市販の機器 (M o d e l # M 1 0 0 又は M 5 0 0) は、ラセンテック^{T M} (レッドモンド、ワシントン) から入手できる。

【 0 1 1 6 】

実験は、所望の完成紙料 3 0 0 ミリリットルを採取し、これを適正な混合ビーカーの中に置くことからなっている。せん断は、可変速モーターとプロペラにより完成紙料に与えられる。プロペラは、調査窓から一定の距離に設置され、スラリーの動きを窓越しに確実にする。完成紙料の平均コード長さにおける変化は、製紙定着性能に関係がある。すなわち、処理によって引き起こされた変化が大きくなれば、その定着値は高くなる。したがって、より大きな平均コード長さの数は、凝集剤がより効果的であることを意味する。一般的な投与手順を以下に示す。

【 0 1 1 7 】

【 表 4 】

時間 (秒)	動作
0	混合を開始する。凝集塊サイズのベースラインを記録する。
30	カチオン性デンプンを加える。凝集塊サイズの変化を記録する。
45	試験する凝集塊を加える。凝集塊サイズの変化を記録する。
90	実験を終了する。

【 0 1 1 8 】

(溶存空気浮選試験 (D A F))

溶存空気浮選 (D A F) 流動物 (i n f l u e n t) のサンプルは、南アメリカの新聞印刷のインク抜き工場から得られる。一般的なジャー試験が、ポリマー性能をモニターするために使われる。インク抜きの流動物は、3 分間、2 0 0 r p m (高速混合) で攪拌する。凝析剤 (ミョウバン) は高速混合の開始時に加えられ、凝集剤は高速混合の最後の 4 0 秒の間に加えられる。この後、2 分間の 2 5 r p m での低速混合をする。サンプルは 5 分間静置し、液層の上部の分離した部分を除去する。この分離した部分の濁度は、H A C H D R 2 0 0 0 により 4 5 0 n m において決定される。濁度が小さくなれば、その凝集剤はより効果的ということになる。

【 0 1 1 9 】

上述のブリットジャー試験を利用して、表 2 ~ 4 に示す結果を得た。どの例においても、修飾されていない V T M S 分散ポリマー凝集剤と比較して、修飾 V T M S 分散ポリマーは

、濁度がより大きく減少するという結果を得た。

【0120】

【表5】

表2

修飾された分散体ポリマーと修飾されていない分散体ポリマーの
750rpm(低せん断)におけるポリマーの定着能力の比較

投与量 *1	能力 *2	
	ホ ^o リマ-7	ホ ^o リマ-4
0.3	69.2	71.5
0.6	78.3	83.2
0.9	82.6	86.9

10

【0121】

* 1 : 固形分1トンあたりのポンド活性量

* 2 : 濁度の減少割合に換算して測定

【0122】

【表6】

表3

修飾された分散体ポリマーと修飾されていない分散体ポリマーの
1250rpm(中せん断)におけるポリマーの定着能力の比較

投与量 *1	能力 *2			
	ホ ^o リマ-1	ホ ^o リマ-2	ホ ^o リマ-7	ホ ^o リマ-4
0.60	57.1	59.4	57.1	59.4
0.90	62.9	64.7	59.7	62.5
1.20	63.7	72.1	62.3	69.5

20

【0123】

* 1 : 固形分1トンあたりのポンド活性量

* 2 : 濁度の減少割合に換算して測定

【0124】

【表7】

表4

修飾された分散体ポリマーと修飾されていない分散体ポリマーの
1500rpm(高せん断)におけるポリマーの定着能力の比較

投与量 *1	能力 *2				
	ホ ^o リマ-1	ホ ^o リマ-2	ホ ^o リマ-3	ホ ^o リマ-7	ホ ^o リマ-4
0.60	-	-	-	50.4	53.3
0.90	52.6	60.6	-	-	-
1.20	54.2	-	55.3	55.6	63.4
1.80	-	-	67.5	55.6	64.3
2.10	65.1	67.8	71.1	-	-

40

【0125】

* 1 : 固形分1トンあたりのポンド活性量

* 2 : 濁度の減少割合に換算して測定

溶存空気浮選試験(DAF)を利用して、表5に示す結果を得た。この試験において、修飾VTMS分散ポリマー凝集剤は、修飾されていないVTMSポリマー凝集剤よりも、濁

50

度をより大きく減少させた。

【0126】

【表8】

表5

修飾されたポリマー及び修飾されていないポリマーを利用したDAF流動物の浄化
(1.6 ppmのポリマー投与に対する濁度減少率換算の能力)

ポリマー-8	ポリマー-5	ポリマー-6
69.23	70.9	71.4

10

【0127】

【表9】

表6

修飾されたポリマー及び修飾されていないポリマーを利用したDAF流動物の浄化

ポリマー投与量 *1 (ppm)	能力 *2		
	ポリマー-8	ポリマー-5	ポリマー-6
0.8	67.89	69.23	68.56
1.6	76.59	78.93	77.26

20

【0128】

*1: 150 ppmのミョウバンが存在

*2: 濁度の減少割合に換算して測定

前述の結果により、修飾されたポリマーは、同等の溶存特性を持つ修飾されていないポリマーよりも、優れた性能を示すことが明らかである。

【0129】

(実施例8)

異なる転化率でMBAに修飾されたAcAm/DMAEA・MCQ(9:1)の逆エマルジョン(inverse emulsion)は、以下の方法により合成される。

【0130】

アクリルアミド(AcAm、Nalco Chemical Co., Naperville, IL)の49.6%水溶液を364.37g、水を178.33g、アジピン酸を9.00g、NaClを27.00g、及び50%NaOH水溶液を0.80gを一緒に攪拌することにより、水性モノマー相をつくる。これらの成分が溶解するまで攪拌する。得られる溶液に、アクリル酸ジメチルアミノエチル塩化メチル4級塩(DMAEA・MCQ、CPS Chemical Co., Old Bridge, NJ)の80.3%溶液を67.90g及びEDTA・4Na⁺(エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム塩、Van Waters & Rogers, Geismar, LA)を0.09g加える。得られる混合物のpHは、3.9である。

30

【0131】

油相は、234.29gのパラフィン油(Isopar M、Exxon、Houston, TX)、13.50gのSpan-80及び4.50gのTween-61の混合物を界面活性剤が溶解するまで(54-57)加熱することにより、調製する。油相は、2リットルの反応容器に充填し、45に加熱する。強く攪拌(900rpm、底にテフロン(登録商標)パドルのついた10mmロッド及び底から3インチ上がる6翼のタービン)しながら、モノマー相を2分にわたって加える。得られる混合物は30分間攪拌する。

40

【0132】

0.200gのAIBNおよび0.027gのAIVNを油中水型エマルジョンに加える。重合は窒素雰囲気の下、45において4時間行われ、その後70で1時間行われる

50

。転化%は、密度変化により見積もられる。0.9855 g/mlの密度は、開始時のエマルジョンで測定され、1.0217 g/mlの密度は、終了時のエマルジョンで測定される。エマルジョンの異なる密度(転化モノマー%に関係する)において、4.72 gのメチレンビスアクリルアミド(モノマー基準で4 ppm、MBA、Aldrich Chemical Company、Milwaukee, WI)の200 ppm溶液を反応混合物に加える。前述の手順によって、調製されたポリマーを表7に示す。ポリマー14は、欧州特許202780号に開示されたそれらのポリマーの代表的なものである。26%活性で合成したこれらのエマルジョンポリマーにおいて、最も高い還元比粘度は、MBAを転化率75~85%で加えた場合に得られたポリマーにおいて得られた。

【0133】

【表10】

10

表7

実施例8の方法に従って調製したMBAを用いて修飾された
代表的な90/10モルパーセントAcAm/DMAEA・MCQコポリマー

ポリマー	[MBA] (ppm)	添加した時の転化率 (%)	RSV (dl/g)
9	0	NA	27.0±2.8
10	4	75~85	31.9±1.4
11	4	65	26.3
12	4	46	22.0
13	4	17	16.0
14 *1	4	0	13.0

20

【0134】

*1: 欧州特許202780号に記載されたように合成されたポリマー

【0135】

【表11】

表8

修飾されたポリマーの還元比粘度
(90/10モルパーセントAcAm/DMAEA・MCQ)

ポリマー	MBA濃度 (ppm)	添加した時の転化率 (%)	RSV (dl/g)
9	0	NA	26.8
10	4	82	31.0
14 *1	4	0	13.0
15 *1	2	0	19.3
16 *1	6	0	9.4

30

40

【0136】

*1: 欧州特許202780号に記載されたように合成されたポリマー

表8は架橋剤が重合開始時に存在する場合、MBAの濃度が非常に小さくても、得られるポリマーは、還元比粘度の落ち込みが見られる。欧州特許202780号に開示されているポリマーとは対照的に、ここに記載の修飾されたポリマーはより大きな粘度を持ち、これは凝集剤にとって有益なことである。

【0137】

(実施例9)

実施例8で述べた手順に従ってMBAで修飾したポリマーを通常の方法で架橋したポリマーと比較する。従来から、架橋剤は重合の開始時に加えることが当業者には知られている

50

。我々は、架橋剤を添加する時期が結果として生じるポリマーの凝集能力に決定的に重要であるということを見出した。表 8 ~ 15 には、通常の方法で架橋したポリマー 14 及び修飾されていないポリマー 9 に対して、架橋剤を遅い段階で添加することにより修飾されたポリマー 10 が、驚くほど優れていることを示している。表 9、表 10、表 12、表 13、表 15 及び表 16 は、ブリットジャー試験の結果であり、表 11 及び表 14 は FBRM 試験の結果である。

【 0 1 3 8 】

【 表 1 2 】

表 9

修飾されたポリマー及び修飾されていないポリマーの定着能力

10

投与量 *1	能力 *2		
	ポリマー-9	ポリマー-10	ポリマー-14
0.14	58.6%	59.8%	NA
0.28	69.1%	78.1%	71.9%
0.56	84.3%	87.2%	82.9%

【 0 1 3 9 】

* 1 : スラリー固形分 1 トン当たりのポンド活性量

* 2 : 全定着のパーセント濁度減少の表示 ; 合成アルカリ完成紙料

20

【 0 1 4 0 】

【 表 1 3 】

表 10

修飾されたポリマー及び修飾されていないポリマーの定着能力

投与量 *1	能力 *2	
	ポリマー-9	ポリマー-10
0.25	55.9%	68.8%
1.00	87.5%	95.1%
2.00	87.6%	99.9%

30

【 0 1 4 1 】

* 1 : スラリー固形分 1 トン当たりのポンド活性量

* 2 : 充填剤定着のパーセント増加 ; 合成アルカリ完成紙料

【 0 1 4 2 】

【 表 1 4 】

表 11

FBRMを用いて決定した修飾されたポリマー及び修飾されていないポリマーの定着能力

40

投与量 *1	能力 *2	
	ポリマー-9	ポリマー-10
0.25	36.0	32.1
0.50	44.1	35.5
1.00	45.2	46.0
2.00	46.2	57.2

【 0 1 4 3 】

* 1 : スラリー固形分 1 トン当たりのポンド活性量

* 2 : ピーク平均コード長さの変化 ; 合成アルカリ完成紙料

50

【 0 1 4 4 】

【 表 1 5 】

表 1 2

修飾されたポリマー及び修飾されていないポリマーの定着能力

ポリマー	濁度減少 (%)	
	0.5 lb/t	1.0 lb/t
14	51.9	66.3
13	54.3	71.4
12	56	70.8
11	66	79.2
10	62	78.7
9	60.3	78

10

【 0 1 4 5 】

* 1 : 中西部製紙工場の完成紙料

【 0 1 4 6 】

【 表 1 6 】

表 1 3

修飾されたポリマー及び修飾されていないポリマーの定着能力

投与量 *1	能力 *2	
	ポリマー-9	ポリマー-10
1.0	18.9%	20.4%
2.0	36.5%	40.2%
4.0	55.0%	64.1%

20

【 0 1 4 7 】

* 1 : スラリー固形分 1 トン当たりのポンド活性量

30

* 2 パーセント濁度減少 ; 中西部製紙工場

【 0 1 4 8 】

【 表 1 7 】

表 1 4

FBRM(Model M100)を用いて決定した
修飾されたポリマー及び修飾されていないポリマーの凝集能力

投与量 *1	能力 *2	
	ポリマー-9	ポリマー-10
0.25	48.5	58.7
0.50	60.0	69.5
1.00	73.5	94.4

40

【 0 1 4 9 】

* 1 : スラリー固形分 1 トン当たりのポンド活性量

* 2 : ピーク平均コード長さの変化 ; 中西部製紙工場の完成紙料

上記の表のデータは、合成アルカリ完成紙料及びミル完成紙料の直鎖コントロールよりも、構造修飾されたポリマーはより有用で、より効果的な定着助剤であることを明らかに示している。

【 0 1 5 0 】

50

(実施例 10)

下記の2つのブリットジャー試験実験は、合成アルキル完成紙料の微粒子プログラムにおいて、ベントナイトとともに使用する通常の処理と比べて、本発明の、遅い段階で架橋剤を添加することにより修飾されたポリマーは、定着能力がより優れているということを明らかにしている。詳細な結果は、表15及び表16に示す。

【0151】

【表18】

表15
微粒子と組み合わせた修飾されたポリマー及び
修飾されていないポリマーの能力

ポリマー *1	ベントナイト投与量 (スラリー固形分1トン当たりのベントナイト活性量)	定着 (%)
9	1.0	81.5
10	1.0	87.5
17 *2	1.0	78.1

【0152】

*1：スラリー固形分1トン当たりの1.5ポンド活性における処理；合成アルカリ完成紙料

*2：カチオン性凝集剤FO4198、SNF St. Etienne, Franceから入手（米国特許第5393381号に記載のカチオン性、分岐ドライポリマー）

表16はポリマー/微粒子の組み合わせの結果を示している。微粒子は、ベントナイト又はNalco Chemical Company, Naperville, ILから商品名UltraXolとして入手可能なホウケイ酸のどちらかである。明確にするために、本発明の修飾されたポリマーは最初の欄の右側に、それに対して通常処理のポリマーは左側に並置した。

【0153】

【表19】

表16
修微粒子と組み合わせた修飾されたポリマー
及び修飾されていないポリマーの能力

ポリマー/投与量*1	微粒子/投与量*1	定着 (%)
9/0.5	ベントナイト/3.0	72.8
9/1.0	ベントナイト/1.0	77.1
9/1.0	ベントナイト/3.0	86.4
10/0.5	ベントナイト/3.0	79.8
10/1.0	ベントナイト/1.0	88.0
10/1.0	ベントナイト/3.0	95.1
14/0.5	ベントナイト/3.0	63.3
14/1.0	ベントナイト/3.0	80.4
10/0.5	ホウケイ酸ガラス/1.0	79.5
10/1.0	ホウケイ酸ガラス/1.0	93.9

【0154】

*1：スラリー固形分1トン当たりのポンド活性量；合成アルカリ完成紙料

表16は、本発明の修飾されたポリマー（ポリマー10）はベントナイト又はホウケイ酸の微粒子プログラムにおいて、市販の利用されている凝集剤（ポリマー9）よりも、優れ

10

20

30

40

50

た性能を持っていることを明確にしている。前もって添加された架橋剤で合成されたポリマー（ポリマー１４）もまた、本発明の修飾ポリマーより性能が劣っていることを示している。

<連鎖移動剤修飾ポリマー>

（実施例１１）

ギ酸ナトリウムを遅い段階で添加することにより、高い転化率で修飾されたAcAm/DMAEA・MCQ（９０：１０）のコポリマー格子（ポリマー１８）は、以下の方法により合成される。

【０１５５】

アクリルアミド（Nalco Chemical Co., Naperville, IL）の４９．４％水溶液を４８４．１２ｇ、水を２０．２５ｇ、アジピン酸を９．００ｇ、NaClを２７．００ｇ、及び５０％NaOH水溶液０．２７を一緒に攪拌することにより、水性モノマー相をつくる。これらの成分が溶解するまで攪拌する。得られる溶液に、アクリル酸ジメチルアミノエチル塩化メチル４級塩（DMAEA・MCQ、CPS Chemical Co., Old Bridge, NJ）の８０．２％溶液を９０．３０ｇ及びEDTA・４Na⁺（Van Waters & Rogers, Geismar, LA）０．１８ｇを加える。得られる混合物のpHは、３．８である。

【０１５６】

油相は、２４３．００ｇのパラフィン油（Isopar M, Exxon, Houston, TX）、８．９２ｇのSpan-80及び１３．５８ｇのTween-61の混合物を界面活性剤が溶解するまで（５４－５７）加熱することにより、調製する。油相は、２リットルの反応容器に充填し、４５に加熱する。強く攪拌（９００rpm、底にテフロン（登録商標）パドルのついた１０mmロッド及び底から３インチ上がる６翼のタービン）しながら、モノマー相を２分かけて加える。得られる混合物は３０分間攪拌する。

【０１５７】

０．２００ｇのAIBNおよび０．０２７ｇのAIVNを油中水型分散体に加える。重合は窒素雰囲気の下、４５において４時間行われ、その後７０で１時間行われる。転化率８０％（密度変化により見積もられる）にて、ギ酸ナトリウム（モノマー基準で２０００ppm、Van Waters & Rogers, Geismar, LA）の３８％溶液を８．２９ｇ反応混合物に加える。得られるポリマーはRSVが３０．９dl/g（１M NaNO₃、４５０ppm、３０）である。ギ酸ナトリウムを遅い段階で添加せず、重合した修飾されていないポリマー（ポリマー１９、表１７）を、同様の方法で合成する。これらのポリマーの特徴を表１７に示す。

【０１５８】

【表２０】

表１７
ギ酸ナトリウムを用いて修飾された
代表的なカチオン性AcAm/DMAEA・MCQコポリマー
（実施例１１の方法に従って調製）

ポリマー	DMAEA・MCQ (モル%)	ギ酸ナトリウム		RSV (dl/g)
		ppm	添加した時の転化率 (%)	
18	10	2000	82	30.9
19	10	0	-	17.8

【０１５９】

当業者にとっては、ギ酸又はその金属塩は、アクリルアミド系ポリマーの分子量及び粘度を制限するために効果的な連鎖移動剤として知られている（例えば、米国特許第４３０７２１５号）。また、重合後の連鎖移動剤の添加は、分子量に対して何の効果もないと報告

10

20

30

40

50

されている(4307215のカラム1, 54行目)。しかしながら、表17、表19及び表22に示すように、我々は、異なる重合段階で連鎖移動剤を添加することで、ポリマーの還元比粘度を修飾されていない類似体よりも増加させることを発見した。表18及び表20は、紙の定着試験において、修飾されていない制御ポリマーよりも、修飾されたポリマーは優れていることを示している。

【0160】

【表21】

表18
修飾されたポリマー及び修飾されていないポリマーの定着能力

投与量 *1	能力 *2	
	ポリマー-19	ポリマー-18
0.25	61.4%	71.6%
0.50	72.2%	86.6%
1.00	85.2%	93.5%

10

【0161】

*1: スラリー固形分1トン当たりのポンド活性量

*2: パーセント濁度減少; 合成アルカリ完成紙料

(実施例12)

20

遅い段階で次亜リン酸ナトリウムを添加することにより、高い転化率で修飾されたAcAm/DMAEA・MCQ(90:10)のコポリマー格子(ポリマー20)は、以下の方法により合成される。

【0162】

アクリルアミド(三菱、日本)を281.96g、水を194.00g、アジピン酸を9.00g、NaClを27.00g、及び50%NaOH水溶液0.27gを一緒に攪拌することにより、水性モノマー相をつくる。得られる混合物は10分間攪拌する。得られる分散体に、アクリル酸ジメチルアミノエチル塩化メチル4級塩(DMAEA・MCQ、CPS Chemical Co., Old Bridge, NJ)の79.4%溶液を107.54g及びEDTA・4Na⁺(Van Waters & Rogers, Geismar, LA)を0.18g加える。分散体を約10分間、攪拌しながら35に加熱することで溶液が得られる。得られる混合物のpHは、3.8である。

30

【0163】

油相は、252.00gのパラフィン油(Isopar M, Exxon, Houston, TX)、15.79gのSpan-80及び11.21gのTween-61の混合物を界面活性剤が溶解するまで(54-57)加熱することにより、調製する。油相は、2リットルの反応容器に充填し、42に加熱する。強く攪拌(900rpm、底にテフロン(登録商標)パドルのついた10mmロッド及び底から3インチ上がる6翼のタービン)しながら、モノマー相は2分かけて加えられる。得られる混合物は30分間攪拌する。

40

【0164】

0.200gのAIBN及び0.027gのAIVNを油中水型エマルジョンに加える。重合は窒素雰囲気の下、42において2時間行われる。その後、反応混合物を35に冷却し、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロライド(VA-044、Wako Chemical Co.)の10%水溶液0.85gを加え、19時間、反応を続ける。転化率75%(密度変化により見積もられる、100分)にて、次亜リン酸ナトリウム一水和物(モノマー基準で1000ppm、T. Baker, Phillipsburg, NJ)の20%溶液を1.84g反応混合物に加える。得られるポリマーは、RSVが27.7dl/g(1M NaNO₃、450ppm、30)である。

50

【 0 1 6 5 】

次亜リン酸ナトリウムを遅い段階で添加せずに、重合した修飾されていないポリマー（ポリマー 2 1）は、以下のことを除いて、同様の方法で合成される。VA - 4 4 を調合から省き、4 2 ~ 5 0 の温度勾配で 2 . 5 時間かけて重合を行い、その後 7 0 で 1 時間重合を行う。ポリマー 2 1 は、RSV が 1 3 . 6 dl / g (1 M NaNO₃、4 5 0 ppm、3 0) である。

【 0 1 6 6 】

【 表 2 2 】

表 1 9

次亜リン酸ナトリウムを用いて修飾された
代表的なカチオン性AcAm/DMAEA・MCQラテックスコポリマー
(実施例 1 2 の方法に従って調製)

10

ポリマー	DMAEA・MCQ (モル%)	修飾			RSV (dl/g)
		連鎖移動剤	レベル (ppm)	添加したときの転化率 (%)	
20	10	次亜リン酸ナトリウム	1000	75	27.7
21	10	-	-	-	13.6

【 0 1 6 7 】

【 表 2 3 】

20

表 2 0

表 2 1 の投与手順を用いたポリマー 9、2 0 及び 2 1 の FBRM 測定
(ラセンテック M 5 0 0)

投与量 *1	能力 *2		
	ポリマー 9	ポリマー 21	ポリマー 20
0.25	4.2(±0.3)	1.6(±1.2)	5.8(±1.8)
0.50	7.7(±0.7)	3.8(±0.9)	10.0(±1.3)
1.00	13.3(±1.4)	7.8(±2.0)	15.8(±2.0)

30

【 0 1 6 8 】

* 1 : スラリー固形分 1 トン当たりのポンド活性量

* 2 : ピーク平均コード長さ変化 ; 合成アルカリ完成紙料

【 0 1 6 9 】

【 表 2 4 】

表 2 1

表 2 0 の投与手順

時間 (秒)	動作
0	混合開始。凝集塊サイズのベースラインを記録。
20	試験する凝集剤を添加。凝集塊サイズの変化を記録。
60	実験終了。

40

【 0 1 7 0 】

(実施例 1 3)

遅い段階で次亜リン酸ナトリウムを添加することより、高い転化率で、修飾された AcAm / アクリル酸ナトリウム (7 0 : 3 0) のコポリマー格子 (ポリマー 2 2) は、以下の方法により合成される。

50

【0171】

水性モノマー相は、以下のように作られる。50% NaOH水溶液(92.0g)を、アクリルアミド(50.8%水溶液を376.8g)、166.5gの水、及び83.0gの水アクリル酸の冷却溶液に、溶液のpHが8.3になるまで、滴下する。2%のEDTA・4Na⁺(Van Waters & Rogers、Geismar、LA)を得られる混合物に加える。

【0172】

油相は、252.8gのパラフィンオイル(Escald-110)、12.2gのSpan-80及び7.3gのTween-61の混合物を界面活性剤が溶解するまで(54-57)加熱することにより、調製する。油相は、2リットルの反応容器に充填し、45に加熱する。強く攪拌(900rpm、底にテフロン(登録商標)パドルのついた10mmロッド及び底から3インチ上がる6翼のタービン)しながら、モノマー相を2分かけて加える。得られる混合物は30分間攪拌する。

【0173】

0.51gのAIBNを油中水型エマルジョンに加える。重合は窒素雰囲気の下、45において4時間行われ、その後70で1時間行われる。転化率70%(密度変化により見積もられる、90分)にて、次亜リン酸ナトリウム水和物(モノマー基準で67ppm、J.T.Baker、Phillipsburg、NJ)の0.5%溶液4.0gを反応混合物に加える。得られるポリマーは、RSVが50.7dl/g(1M NaNO₃、450ppm、30)である。

【0174】

次亜リン酸ナトリウムを遅い段階で添加せずに、重合した修飾されていないポリマー(ポリマー23)は、同様の方法で合成される。

【0175】

【表25】

表22
架橋剤を用いて修飾された
代表的なアニオン性AcAm/アクリル酸ナトリウムラテックスコポリマー
(実施例13の方法に従って調製)

ポリマー	アクリル酸ナトリウム (モル%)	修飾			RSV (dl/g)
		連鎖移動剤	レベル (ppm)	添加したときの転化率(%)	
22	30	次亜リン酸ナトリウム	67	70	50.7
23	30	-	-	-	20.0

【0176】

(実施例14)

初期のモノマー相にギ酸ナトリウムを含み、遅い段階で次亜リン酸ナトリウム(CTA)を添加することにより、高い転化率で修飾されたアクリルアミド/アクリル酸コポリマー(70:30モル%)の水性分散体(ポリマー24)は、以下の方法により合成される。

【0177】

モノマー反応溶液は、脱イオン水を334.6g、硫酸ナトリウムを65.0g、硫酸アンモニウムを85.0g、ギ酸ナトリウムを1.4g、アクリルアミド48.9%水溶液を326.3g、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム塩を0.40g、アクリル酸を69.3g、50%水酸化ナトリウム水溶液を13.5g、及びポリ(アクリルアミドエチルプロパンスルホン酸/メタクリル酸)コポリマー(Nalco Chemical Company、Naperville、IL)の12%水溶液を100g配合することにより、調製される。得られる混合物のpHは4.0である。モノマー反応溶液は、攪拌しながら35に加熱する。均一なモノマー反応溶液に、VA-044(2,2'-アゾビス

(N, N' - ジメチレンイソブチルアミジン) ジヒドロクロライド、Wako Chemicals USA, Inc., Richmond, VA) の1%水溶液を1.0g加える。重合は窒素雰囲気の下、35において攪拌しながら行われる。全反応時間が4時間になったら、VA-044の1%水溶液を1.0g反応混合物に加える。モノマーが80%転化したら、次亜リン酸一水和物(モノマー基準で250ppm)の10%水溶液を0.57g反応混合物に加える。全反応時間が8時間になったら、VA-044の10%水溶液を2.0g加え、さらに4時間反応を続ける(全反応時間は12時間になる)。この反応の生成物は、乳白色の液体で、RSVは30dl/g(1M NaNO₃、450ppm、30)である。

【0178】

次亜リン酸ナトリウムを遅い段階で添加せずに、重合した修飾されていないポリマー(ポリマー25)は、同様の方法で合成される。修飾されていないポリマーは、RSVが34dl/g(1M NaNO₃、450ppm、30)である。

【0179】

【表26】

表23
架橋剤を用いて修飾された
代表的なアニオン性アクリルアミド/アクリル酸分散体ポリマー
(実施例14の方法に従って調製)

ポリマー	アクリル酸 (M%)	修飾			RSV (dl/g)
		連鎖移動剤	レベル (ppmBOM)	添加したときの転化率 (%)	
24	30	次亜リン酸ナトリウム	250	80	30
25	30	-	-	-	34

【0180】

【表27】

表24
ポリマー24及び25の定着及び排水能力

投与量 *1	濁度減少*2 (%)	
	ポリマー24	ポリマー25
0.25	69.6	59.2
0.50	78.0	69.3
1.00	83.7	78.5

【0181】

*1: スラリー固形分1トン当たりのポンドポリマー活性量

*2: プリットジャー試験、合成アルカリ完成紙料

< 架橋剤と連鎖移動剤の組み合わせによる修飾ポリマー >

(実施例15)

重合中の連鎖移動剤及び架橋剤の添加により、修飾されたAcAm/DMAEA・MCQ(90:10)のコポリマー格子(ポリマー26)は、以下の方法により合成される。

【0182】

アクリルアミド(Nalco Chemical Company, Naperville, IL)の49.6%水溶液を364.37g、水を175.20g、アジピン酸を9.00g、NaClを27.00g、及び50%NaOH水溶液0.80gを、溶解するまで一緒に攪拌することにより、水性モノマー相をつくる。得られる液体に、アクリル酸ジ

10

20

30

40

50

メチルアミノエチル塩化メチル4級塩 (DMAEA・MCQ、CPS Chemical Co., Old Bridge, NJ) の80.3%溶液を67.90g及びEDTA・4Na⁺ (Van Waters & Rogers, Geismar, LA) 0.09gを加える。得られる混合物のpHは、3.8である。

【0183】

油相は、234.29gのパラフィン油 (Isopar M, Exxon, Houston, TX)、13.5gのSpan-80及び4.5gのTween-61の混合物を界面活性剤が溶解するまで(54-57)加熱することにより、調製する。油相は、2リットルの反応容器に充填する。強く攪拌(900rpm、底にテフロン(登録商標)パドルのついた10mmロッド及び底から3インチ上がる6翼のタービン)しながら、モノマー相を2分かけて加える。得られる混合物は30分間攪拌し、45に加熱する。

【0184】

0.200gのAIBNおよび0.027gのAIVNを油中水型エマルジョンに加える。重合は窒素雰囲気の下、45において4時間、その後70において1時間行われる。0.0059gのメチレンビスアクリルアミド(25ppm、Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI)及び0.1882gのギ酸ナトリウム(800ppm、Van Waters & Rogers, Geismar, LA)を5.87gの水に溶解したものを、モノマーの転化率を54~84%に保って、反応混合物に加える。得られるポリマーは22.7dl/gのRSV(1M NaNO₃、450ppm、30)を持つ。

【0185】

(実施例16)

重合中の連鎖移動剤及び架橋剤の添加により、修飾されたAcAm/DMAEA・MCQ(1:1)のコポリマー格子(ポリマー27)は、以下の方法により合成される。

【0186】

アクリルアミド(Nalco Chemical Company, Naperville, IL)の49.5%水溶液を130.1lb、水を180.6lb、アジピン酸を8.0lb、NaClを24.0lb、及び50%NaOH水溶液0.7lbを溶解するまで一緒に攪拌することにより、水性モノマー相をつくる。得られる溶液にアクリル酸ジメチルアミノエチル塩化メチル4級塩(DMAEA・MCQ、CPS Chemical Co., Old Bridge, NJ)の80.0%溶液を219.5lb及びEDTA・4Na⁺(Van Waters & Rogers, Geismar, LA)を0.2lb加える。得られる混合物のpHは、3.8である。

【0187】

油相は、208.0lbのパラフィン油(Escald 110, Exxon, Houston, TX)、7.2lbのSpan-80及び15.2lbのTween-61の混合物を100ガロンの反応器中で、界面活性剤が溶解するまで(54-57)加熱することにより、調製する。油中水型分散体はモノマー相を油相に加え、30分間攪拌することにより生成する。0.26lbのAIBNおよび0.04lbのAIVNを油中水型分散体に加える。重合は窒素雰囲気の下、42において行われる。0.006lbのメチレンビスアクリルアミド(25ppm、Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI)及び0.192lbのギ酸ナトリウム(800ppm、Van Waters & Rogers, Geismar, LA)を6.00lbの水に溶解した溶液を、モノマーの転化率を11~82%に保って、反応混合物に加える。反応が終了したように見えたら、反応混合物を75で1時間加熱する。冷却後、14.4lbのAlfonic 1412-60を分散ポリマーに加える。ポリマー27は、RSVが8.8dl/g(1M NaNO₃、450ppm、30)である。

【0188】

ポリマー28(表25)は、同様の方法で合成される。

【0189】

10

20

30

40

50

【表 2 8】

表 2 5
連鎖移動剤及び架橋剤の組み合わせを用いて修飾された
代表的なカチオン性 AcAm/DMAEA・MCQ コポリマー

ホ ^o リマ-	DMAEA・MCQ (モル%)	[MBA] ppm	[NaF] ppm	添加したときの転化率 (%)	RSV (dl/g)
26	10	25	800	54~82	22.7
27	50	25	800	11~82	8.8
28	50	25	800	6~49	6.2
29 *1	50	0	0	-	21.0

10

【0190】

*1: ポリマーパーセント50:50のAcAm/DMAEA・MCQラテックスコポリマー (Nalco Chemical Company, Naperville, IL) (実施例17)

修飾されたポリマーが優れていることをさらに明らかにするために、以下のような欧州特許374458号の手順に従って調製したポリマーを比較する。

【0191】

表26に示すDMAEA・MCQとアクリルアミドからなる3つの10モル%カチオン性コポリマー(ポリマー30、ポリマー31及びポリマー32)は欧州特許374458号、p6、53行の実施例5Bに概要が示されている手順に従って、合成される。ポリマーは、様々な量の分岐剤(あるいは架橋剤)と連鎖移動剤を含んでいる。

20

【0192】

【表 2 9】

表 2 6

欧州特許 374458 号に記載された方法で調製された代表的なポリマー

ホ ^o リマ-	連鎖移動剤 (1.5%イソ ^o ロハ ^o ノール) (%)	分岐剤及び架橋剤 (メレンビ ^o アクリルアミド ^o) (ppm)	溶解度 (%)
30	3	8	33
31	9	8	36
32	18	8	52.5

30

【0193】

欧州特許374458号に記載されているポリマーの代表的なものであるポリマー31及びポリマー32の定着能力を、本発明の表27(ポリマー10)に示す修飾されたポリマーと比較する。その結果を表27に示す。

【0194】

【表 3 0】

40

表 2 7

修飾されたポリマー及び修飾されていないポリマーの定着能力の比較

投与量 *1	ホ ^o リマ-処理 *2		
	ホ ^o リマ-31	ホ ^o リマ-32	ホ ^o リマ-10
0.50	62.9%	59.9%	87.2%
1.00	73.7%	68.6%	93.3%

【0195】

50

* 1 : スラリー固形分 1 トン当たりのポンド活性量 ; 合成アルカリ完成紙料

* 2 : スラリー濁度減少

表 27 に示すように、凝集剤単独では、欧州特許 374458 号のポリマーは、定着能力が本発明のポリマーよりも著しく劣ることがわかる。欧州特許 374458 号のポリマーおよび本発明の代表的な修飾されたポリマーを、微粒子プログラムにおいてベントナイトと組み合わせた場合の定着能力を表 28 に示す。このデータは、これらの欧州特許 374458 号に開示されているものより本発明の修飾されたポリマーが優れていることを示している。

【 0 1 9 6 】

【 表 3 1 】

10

表 28
修飾されたポリマー及び修飾されていないポリマーの
ブリットジャー定着能力(濁度減少)の比較

ポリマー処理/投与量 *1	ベントナイト投与量 *1	定着 (%)
10/1.0	1.0	88.0
31/1.0	1.0	61.6
32/1.0	1.0	57.8
10/1.0	3.0	95.1
31/1.0	3.0	65.1
32/1.0	3.0	63.5

20

【 0 1 9 7 】

* 1 : スラリー固形分 1 トン当たりのポンド活性量

(実施例 18)

ポリマー 33 として、ポリマー固形分 ~ 20 %、65 / 25 / 10 モルパーセントの A c A M / D M A E A · B C Q / D M A E A · M C Q 分散体は、以下の方法で合成される。

【 0 1 9 8 】

1500 ミリリットルの反応フラスコは、攪拌機、熱電対、コンデンサー、窒素パージチューブ及び添加口が備えられている。この反応容器に、アクリルアミド (N a l c o C h e m i c a l C o . , N a p e r v i l l e , I L) の 49.4 % 水溶液を 139 g、アクリル酸ジメチルアミノエチル塩化ベンジル 4 級塩 (71.5 % 水溶液、 N a l c o C h e m i c a l C o . , N a p e r v i l l e , I L) を 134 g、アクリル酸ジメチルアミノエチル塩化ベンジル 4 級塩 (80 % 水溶液、 N C F M a n u f a c t u r i n g , R i c e b o r o , G A) を 36 g、グリセリンを 10 g、アクリル酸ジメチルアミノエチル塩化ベンジル 4 級塩と塩化ジアリルジメチルアンモニウムのコポリマー (15 % 水溶液、 N a l c o C h e m i c a l C o . , N a p e r v i l l e , I L) を 56 g、アクリル酸ジメチルアミノエチル塩化ベンジル 4 級塩 (15 % 水溶液、 N a l c o C h e m i c a l C o . , N a p e r v i l l e , I L) を 10 g、エチレンジアミン 40
四酢酸四ナトリウムを 0.25 g、硫酸アンモニウムを 152 g 及び脱イオン水 380 g を加える。それから、この混合物を 700 rpm で攪拌しながら、48 まで加熱する。48 になったら、反応混合物に 2, 2' - アゾビス (2 - アミジノプロパン) ジヒドロクロライド (V - 50、W a k o C h e m i c a l s o f D a l l a s , T X) の 1.0 % 水溶液を 2.0 g 加え、反応の間、温度は 48 に保つ。45 分間反応させたら (~ 10 % のモノマーが転化)、反応物にギ酸ナトリウムの 10 % 水溶液を 2.5 g 加える。開始から 2 時間後、2, 2' - アゾビス (2 - アミジノプロパン) ジヒドロクロライドの 1.0 % 水溶液 3.0 g を反応物に加え、4 時間後には、2, 2' - アゾビス (2 - アミジノプロパン) ジヒドロクロライドの 10 % 水溶液を 4.0 g 加える。8 時間後、反応物を周囲温度まで戻し、59.9 の硫酸ナトリウム及び 11.9 g の酢酸を加える。合成 50

生成物は滑らかな乳白色の分散体であり、体積粘性係数が100cp、RSVは10.2 dl/g (0.125NのNaNO₃溶液中の0.045%ポリマー)である。

【0199】

(実施例19)

ポリマー34は、MBAをギ酸ナトリウムの代わりに加えることを除いては、実施例18の手順に従って調製される。モノマー転化率~80%において、メチビスアクリルアミドの0.1%水溶液を2.0g加える。得られる生成物は、滑らかな乳白色の分散体であり、体積粘性係数が100cp、RSVは9.5 dl/g (0.125NのNaNO₃溶液中の0.045%ポリマー)である。

【0200】

(実施例20)

ポリマー35は、ギ酸ナトリウム(10%水溶液を2.5g)をモノマー(転化率0%)に加え、メチレンビスアクリルアミドは加えないことを除いては、実施例19の手順に従って調製される。得られる生成物は、滑らかな乳白色の分散体であり、体積粘性係数が100cp、RSVは12.1 dl/g (0.125NのNaNO₃溶液中の0.045%ポリマー)である。

【0201】

(実施例21)

ポリマー36は、メチレンビスアクリルアミドの0.1%水溶液2.0gを転化率~80%において加えることを除いては、実施例20の手順に従って調製される。得られる生成物は、滑らかな乳白色の分散体であり、体積粘性係数が100cp、RSVは12.0 dl/g (0.125NのNaNO₃溶液中の0.045%ポリマー)である。

【0202】

(実施例22)

メチレンビスアクリルアミド及びギ酸ナトリウムを重合の遅い段階で加えられた、10/90モルパーセントのDMAEA・MCQ/AcAm分散体ポリマー(ポリマー37)は、脱イオン水の量を10.0gに減らし、ビニルトリメトキシシランの代わりに、メチレンビスアクリルアミド0.0015g、0.075gのギ酸ナトリウム及び9.9235gの脱イオン水を含む溶液を、開始から1.5時間後から90分かけて重合に供給することを除いては、実施例4の方法に従って、調製される。得られる生成物は、ブルックフィールド粘度が300cp(#3スピンドル, 12rpm)、RSVは1MのNaNO₃において450ppmで18.5 dl/gである。

【0203】

【表32】

表29
架橋剤及び連鎖移動剤により修飾されたカチオン性分散体ポリマー

ポリマー	AcAm (モル%)	DMAEA・MCQ (モル%)	DMAEA・BCQ (モル%)	ギ酸Na (モル%)	ギ酸Naの添加時期	MBA (ppm)	MBAの添加時期	RSV (dl/g)
37	90	10	-	500	1.5~3hr	10	1.5~3hr	18.5
33	65	10	25	1275	~10%	0	NA	10.2
34	65	10	25	1275	~10%	10	~80%	9.5
38	65	10	25	500	6~41%	10	6~41%	16.2
35	65	10	25	1000	0	0	NA	12.1
36	65	10	25	1000	0	10	~80%	12
39 *1	65	10	25	0	NA	0	NA	18
40 *2	65	20	15	0	NA	0	NA	18
41	65	20	15	1275	~10%	10	t=3hr	16.3

10

20

30

40

50

【0204】

*1: Nalco Chemical Company, Naperville, ILから
入手

*2: Derypol, S.A., Barcelona Spainから入手

【0205】

【表33】

表30

修飾されたポリマー及び修飾されていないポリマーの定着能力
(濁度%に換算)

投与量 (lbs/ton)	ポリマー-7	ポリマー-37
0.3	66.3	70.9
0.6	78.5	81
1	88.8	89.5

10

【0206】

(実施例23)

脱水の高せん断試験

実施例17の手順に従って調製されたポリマーが、ここで開示されている構造修飾ポリマーよりも効果的ではないということを示すために、以下のような比較試験を行う。

20

【0207】

所望の濃度におけるポリマーを、中西部の都市施設から得た汚泥200mlに加え、ブリットジャーインペラーを用いて1200rpmで、汚泥に応じて1秒又は2秒間混合する。それから、調整した汚泥を中間にベルトフィルタープレス用フィルター媒体を通して注入する。10秒間に排水される水の量をポリマーの能力の尺度とし、排水量がより多いことは脱水能がいいことを示す。

【0208】

表31~34において、修飾されたポリマーの汚泥脱水能を、修飾されていないそれらに対応するものと比較する。どの例においても、ここで述べている手順に従って修飾されたポリマーは、修飾されていない同等物のポリマーよりも排水を多く得られた。

30

【0209】

【表34】

表31

10秒間の自由排水

投与量 (ppm)	排水 (ml)	
	ポリマー-29	ポリマー-28
29	40	
36	46	
43	50	
51	44	72
58		94
65		108
72		112

40

【0210】

【表35】

表 3 2
10秒間の自由排水結果

投与量 (ppm)	排水 (ml)			
	ホ ^o リマ-39	ホ ^o リマ-33	ホ ^o リマ-34	ホ ^o リマ-38
48		68		
58	68	78		74
68	72	80	86	86
77	80	84	90	82
86	80		98	
95			96	

10

【 0 2 1 1 】
【 表 3 6 】

表 3 3
10秒間の自由排水結果

投与量 (ppm)	排水 (ml)	
	ホ ^o リマ-39	ホ ^o リマ-36
113	52	58
122	54	72
131	66	74
140	60	74

20

【 0 2 1 2 】
【 表 3 7 】

表 3 4
10秒間の自由排水結果

投与量 (ppm)	排水 (ml)	
	ホ ^o リマ-39	ホ ^o リマ-36
39	34	
49	54	
59	48	78
68		86
77		88

30

40

【 0 2 1 3 】
(実施例 2 4)

石炭くずスラリー実験室的シリンダー沈殿試験

以下のように、次亜リン酸ナトリウムを遅い段階で添加することにより修飾されたアクリルアミド/アクリル酸コポリマー(70:30モル%) (ポリマー24)と、対応する修飾されていないポリマー(ポリマー25)の凝集能力を採鉱に応用して比較した。

【 0 2 1 4 】

石炭くずスラリーの5ガロンサンプルをスラリーが確実に十分分散するように、絶えず攪拌する。その汚泥を500mlメスシリンダーに移す。マスキングテープをシリンダーの

50

目盛りに隣接したそれぞれの500mlシリンダーに貼る。ゼロに等しい時間(メスシリンダーの500mlの目盛りにする)に石炭くずスラリーの初期レベルをマスキングテープで印をつける。各試験の前に、沈殿した固形物を分散させるために、石炭くずスラリーの入った500mlシリンダーを何回かひっくり返す。それから、シリンダーに0.12%のポリマー活性溶液(凝集剤)の所望量をすばやく入れ、4回ひっくり返す。それから、シリンダーを垂直の状態にし、タイマーをスタートさせる。適当な時間の間隔で固体界面のレベルをマスキングテープで印をつけることにより、固体界面の位置を時間の関数(秒)としてモニターする。固体界面の下降速度が遅くなり始めたら、マスキングテープの印をつけるのは、終わりである。自由落下域の石炭くずスラリーの沈殿速度(インチ/分)は、固体界面の初期レベルからの距離(インチ)を経過時間(秒)で割ることにより計算する。沈殿速度がより速いことは、能力がよりよいことを示している。

【0215】

【表38】

表35
採鉱応用におけるポリマー24及び25の凝集能力

投与量 (ml) *1	沈殿速度 (in/min)	
	ポリマー-24	ポリマー-25
7	5.4	2.6
9	8.1	4.2
11	10.5	
13		7.0

【0216】

*1: 0.12%のポリマー活性分散体のml

(実施例25)

ポリマー固形分22.7%、70/30モルパーセントのアクリルアミド/アクリル酸分散体ポリマー(ポリマー42)は、以下の方法により合成される。

【0217】

攪拌機、熱電対、コンデンサー、窒素パージチューブ、添加口および加熱線が備えられている1500ミリリットルの反応フラスコに、脱イオン水を356.6g、硫酸ナトリウムを64g、硫酸アンモニウムを84g、ギ酸ナトリウムを2.8g、ポリ(アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸/メタクリル酸)コポリマー(Nalco Chemical Company, Naperville, IL)の16%水溶液を85.0g、アクリルアミド(Nalco Chemical Company, Naperville, IL)の48.4%水溶液を329.6g、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム塩を0.40g、アクリル酸(Rohm and Haas Texas, Inc., Deer Park, TX)を69.3g、及び水酸化ナトリウムの50%水溶液4.0gを混合することによって調製した溶液を加える。得られる溶液のpHは、3.6である。モノマー反応溶液を混合しながら35に加熱する。均一なモノマー反応溶液に、VA-044(2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブチルアミジン)ジヒドロクロライド、Wako Chemicals USA, Inc., Richmond, VA)の1%水溶液を1.0g加える。重合は窒素雰囲気中35の下、攪拌しながら行う。全反応時間が6時間経過したら、反応溶液にVA-044の1%水溶液を2.0g加える。反応混合物は一晚、35に保つ。翌日、VA-044の10%水溶液を2.0g加え、反応混合物を冷却する前に、反応温度をさらに2時間一定に保ち、反応器から取り出す。この反応の生成物は、乳白色の液体である(700cp、RSV33.7dl/g(1MのNaNO₃、450ppm、30))。

【0218】

(実施例 26)

ポリマー固形分 22.7%、70/30 モルパーセントのアクリルアミド/アクリル酸分散体であり、ギ酸ナトリウムで修飾されたポリマー(ポリマー 43)は、実施例 25 の手順に従って合成される。全反応時間が 7 時間になったら(転化率 ~ 80%)、反応混合物にギ酸ナトリウムを 2.8 g 加える。それから、実施例 25 のように重合を続け、終了させる。この反応の生成物は、乳白色の液体である(570 cp、RSV 30.8 dl/g (1 M の NaNO_3 、450 ppm、30))。

【0219】

【表 39】

表 36
修飾されたアニオン性分散体ポリマー及び
修飾されていないアニオン性分散体ポリマーの凝集能力

投与量 *1	能力 *2	
	ポリマー-42	ポリマー-43
0.25	44	56
0.50	59	63
1.0	69	81
1.5	73	95

10

20

【0220】

* 1 : スラリー固形分 1 トン当たりのポンド活性量

* 2 : ピーク平均コード長さの変化 ; 合成アルカリ完成紙料

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
10 January 2002 (10.01.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/02662 A1

(51) International Patent Classification: C08F 265/10. (74) Agents: KEEFER, Timothy, J., Wilkman, Harold, Allen & Dixon, 225 West Wacker Drive, Chicago, IL 60606 (US).

(21) International Application Number: PCT/US01/0867

(22) International Filing Date: 3 April 2001 (03.04.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 09/606,581 29 June 2000 (29.06.2000) US

(71) Applicant: ONDEO NALCO COMPANY (US/US); One Ondeo Nalco Center, Naperville, IL 60563-1198 (US).

(72) Inventors: WHIPPLE, Wesley, L.; 1242 Natchez Trace Circle, Naperville, IL 60540 (US). MALTESI, Chidambaram; 64 Main Road Whitefield, Bangalore 560066 (IN). JOHNSON, Cathy; 27 School Street, Geneva, IL 60134 (US). GUDDENDORE, Tracey; 130 Wakefield Court, Aurora, IL 60506 (US). SIVAKUMAR, Ananthasubramanian; 1057 Lakewood Lane, Aurora, IL 60504 (US). ZAGALA, Angela; 2704 Flagstone Circle, Naperville, IL 60561 (US).

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, EG, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, NI, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Designated States (regional): AKIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZW). Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM). European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR). OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GY, ML, MR, NG, SN, TD, TG).

Published:
— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/02662 A1

(54) Title: STRUCTURALLY MODIFIED POLYMER FLOCCULANTS

(57) Abstract: This invention is directed to structurally-modified water-soluble polymers prepared by initiating polymerization of an aqueous solution of monomers under free radical polymerization conditions to form a polymer solution and adding at least one structural modifier to the polymer solution after at least 30 % polymerization of the monomers has occurred, and to use of the water soluble cross linked polymers as flocculating agents.

WO 02/02662

PCT/US01/10867

STRUCTURALLY-MODIFIED POLYMER FLOCCULANTS

TECHNICAL FIELD

This invention is directed to structurally-modified water-soluble polymers prepared by initiating polymerization of an aqueous solution of monomers under free radical polymerization and adding at least one modifier after at least 30% polymerization of the monomers has occurred, and to the use of the polymers as flocculants.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Water-soluble polymeric flocculants are commonly used for clarifying suspensions of organic matter of a proteinaceous or cellulosic nature such as those found in sewage and industrial plant treatment effluents or in paper mills.

These suspended materials are hydrophilic in nature and often have specific gravities quite close to the aqueous liquors in which they are suspended, and differ in a marked way with more hydrophobic mineral suspensions in that they are frequently much more difficult to flocculate economically with chemical reagents prior to a physical dewatering step such as filtration, flotation, sedimentation or dewatering. These difficulties are particularly noticeable when higher proportions of suspended matter are present, commonly involving concentrations of 0.5 percent by weight and upwards where the suspensions take on a paste-like consistency and are commonly described as sludges.

It is well known that the clarification or dewatering of sewage and industrial sludges and similar organic suspensions may be aided by chemical reagents,

WO 02/02662

PCT/US01/0867

2

added in order to induce a state of coagulation or flocculation which facilitates the process of solid/liquid or liquid/liquid separation from water. For this purpose, lime or salts of iron or aluminum have been utilized. More recently synthetic polyelectrolytes, particularly certain cationic and anionic copolymers of acrylamide, have been found to be of interest.

While strictly mechanical means have been used to effect solids/liquid separation, modern methods often rely on mechanical separation techniques that are augmented by synthetic and natural polymeric materials to accelerate the rate at which solids can be removed from water. These processes include the treatment of raw water with cationic coagulant polymers that settle suspended inorganic particulates and make the water usable for industrial or municipal purposes. Other examples of these processes include the removal of colored soluble species from paper mill effluent wastes and the use of polymeric flocculants for the treatment of industrial water, as sludge conditioners for the treatment of municipal water systems, as retention and drainage aids in the manufacture of paper, as chemicals for recovering useful and valuable substances from white water in the papermaking process and in emulsion breaking.

A benchmark test for evaluating the effectiveness of a flocculant is the so-called drainage test in which the polymer is added to sludge and mixed so that the polymer flocculates the sludge. The mixture is then poured through a belt filter press cloth and the rate at which water drains is taken as a measure of polymer performance.

Regarding the mechanism of separation processes, particles in nature have either a cationic or anionic

WO 02/02662

PCT/US01/10867

3

charge. Accordingly, these particles often are removed by a water-soluble coagulant or flocculant polymer having a charge opposite to that of the particles. This is referred to as a polyelectrolyte enhanced solids/liquid separation process, wherein a water-soluble or dispersible ionically charged polymer is added to neutralize the charged particles or emulsion droplets to be separated. The dosage of these polymers is critical to the performance of the process. Too little ionically charged polymer, and the suspended particles will not be charge neutralized and will thus still repel each other. Too much polymer, and the polymer will be wasted, or worse, present a problem in and of itself.

Notwithstanding the variety of commercially available polymers that have been found to be capable of flocculating or coagulating sludges, there are various circumstances which tend to limit the usefulness of these reagents. While for certain sludges economical treatments with these known reagents are feasible, more often sludges require very high and cost-ineffective dosages of reagents for successful treatment. Moreover, variations often occur in sludge from any one source. For example, variations in the supply of material to the waste water/sludge/paper furnish process water and/or in the oxidizing conditions that may be involved in the production of these waters lead to a variety of particle types which must be removed. Furthermore, it is not uncommon to encounter sludges that are, for some reason, not amenable to flocculation by any of the known polymeric flocculating agents.

Therefore, there is a need for an improved family of polymers that provide better drainage at lower doses in sludge dewatering. Likewise, there is a continuing need

WO 02/02662

PCT/US01/0867

4

for treatments to increase the efficiency of pulp and paper manufacture.

EP 202,780 discloses particulate cross-linked copolymers of acrylamide with at least 5 mole percent dialkylaminoalkyl acrylate for use as flocculants in high-shear applications.

The addition of a cross-linking agent both at the beginning, and during the polymerization process under conditions such that its availability for reaction is substantially constant throughout the process is disclosed in U.S. Patent No. 4,950,725.

EP 374,458 discloses water-soluble branched high molecular weight cationic flocculants formed from monomers polymerized in the presence of chain transfer agents such as isopropanol and branching agents such as methylene bisacrylamide, in which the chain transfer agent is added to prevent cross linking. Cross linking can render the polymer insoluble in water.

Addition of chain transfer agent at the conclusion of polymerization of a DADMAC/acrylamide copolymer to produce a linear higher molecular weight copolymer is disclosed in EP 363,024.

U.S. Patent No. 4,913,775 discloses use of substantially linear cationic polymers such as acrylamide/dimethylaminoethyl acrylate methyl chloride quaternary salt copolymers and bentonite as additives in pulp or paper manufacture.

U.S. Patent No. 5,393,381 discloses use of a branched cationic polyacrylamide powder such as an acrylamide/dimethylaminoethyl acrylate quaternary salt copolymer and bentonite for paper or cardboard manufacture.

SUMMARY OF THE INVENTION

We have discovered that the late stage addition to a polymerization reaction of a structural modifier as described herein results in formation of a more effective, structurally-modified flocculant. When the structural modifier is a chain-transfer agent, the resulting water-soluble polymers typically have a faster rate of solubilization, higher reduced specific viscosities and are more active than unmodified analogs. This is applicable to cationic, anionic, or nonionic polymers, synthesized using water-in-oil emulsion, dispersion, or gel polymerization techniques.

Accordingly, in its principal aspect, this invention is directed to a water-soluble polymer prepared by initiating polymerization of an aqueous solution of monomers under free radical polymerization conditions to form a polymer solution and adding at least one structural modifier to the polymer solution after at least 30% polymerization of the monomers has occurred.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Definitions of Terms

As used herein, the following abbreviations and terms shall have the following meanings.

"AcAm" for acrylamide.

"DADMAC" for diallyldimethylammonium chloride.

"DMAEA" for dimethylaminoethyl acrylate.

"DMAEM" for dimethylaminoethyl methacrylate.

"DMAEA-2CC" for dimethylaminoethyl acrylate, benzyl chloride quaternary salt.

WO 02/02662

PCT/US01/0867

6

"DMAEA-MCQ" for dimethylaminoethyl acrylate, methyl chloride quaternary salt.

"EDTA·4Na⁺" for ethylenediaminetetraacetic acid, tetrasodium salt.

"Alfonic[®] 1412-60" is a ethoxylated linear alcohol (60% ethylene oxide), available from Vista Chemical Co., Houston, TX.

"Span 80" for sorbitan monooleate available from ICI Specialty Chemicals, Wilmington, DE.

"Triton[®] N-101" for nonylphenoxy polyethoxy ethanol, available from Rohm and Haas Co., Philadelphia, PA.

"Tween 61" for POE (4) sorbitan monostearate, available from ICI Specialty Chemicals, Wilmington, DE.

"AIBN" for 2,2'-azobis(isobutyronitrile), available from E. I. duPont Nemours & Co. Inc.; Wilmington, DE.

"AIVN" for 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile), available from E. I. duPont Nemours & Co. Inc.; Wilmington, DE.

"POE" for polyoxyethylene.

"RSV" stands for Reduced Specific Viscosity. Within a series of polymer homologs which are substantially linear and well solvated, "reduced specific viscosity (RSV)" measurements for dilute polymer solutions are an indication of polymer chain length and average molecular weight according to Paul J. Flory, in "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, NY., © 1953, Chapter VII, "Determination of Molecular Weights", pp. 266-316. The RSV is measured at a given polymer concentration and temperature and calculated as follows:

WO 02/02662

PCT/US01/10867

7

$$RSV = \frac{[(\eta/\eta_0) - 1]}{c}$$

η = viscosity of polymer solution

η_0 = viscosity of solvent at the same temperature

c = concentration of polymer in solution.

The units of concentration "c" are (grams/100 ml or g/deciliter). Therefore, the units of RSV are dl/g. In this patent application, a 1.0 molar sodium nitrate solution is used for measuring RSV, unless specified. The polymer concentration in this solvent is 0.045 g/dl. The RSV is measured at 30 °C. The viscosities η and η_0 are measured using a Cannon Ubbelohde semimicro dilution viscometer, size 75. The viscometer is mounted in a perfectly vertical position in a constant temperature bath adjusted to 30 ± 0.02 °C. The error inherent in the calculation of RSV is about 2 dl/grams. When two polymer homologs within a series have similar RSV's that is an indication that they have similar molecular weights.

"IV" stands for intrinsic viscosity, which is RSV extrapolated to the limit of infinite dilution, infinite dilution being when the concentration of polymer is equal to zero.

"Based on formula" means the amount of reagent added based on the total formula weight.

"Based on polymer active" and "based on monomer" mean the amount of a reagent added based on the level of vinylic monomer in the formula, or the level of polymer formed after polymerization, assuming 100% conversion.

WO 02/02662

PCT/US01/0867

8

"Raw water" means water from natural geographical sources including rivers, lakes, well water, rain water, and the like.

"Process water" means water used in a process such as a manufacturing process (paper machine), steel production, chemical production processes, refinery processes, food production processes (i.e., sugar process), and the like.

"Waste water" means water from a manufacturing process, municipal waste or other waters which are required to be treated prior to discharge to a receiving stream, lake or other water way.

"Papermaking process" means a method of making paper products from pulp comprising forming an aqueous cellulosic papermaking furnish, draining the furnish to form a sheet and drying the sheet. The steps of forming the papermaking furnish, draining and drying may be carried out in any conventional manner generally known to those skilled in the art. Conventional coagulants, conventional flocculants, microparticles, alum, cationic starch or a combination thereof may be utilized as adjuncts with the structurally-modified water-soluble polymer of this invention, though it must be emphasized that no adjunct is required for effective retention and drainage activity.

"Monomer" means a polymerizable allylic, vinylic or acrylic compound. The monomer may be anionic, cationic or nonionic. Vinyl monomers are preferred, acrylic monomers are more preferred.

Representative non-ionic, water-soluble monomers include acrylamide, methacrylamide, *N,N*-dimethylacrylamide, *N,N*-diethylacrylamide, *N*-isopropylacrylamide, *N*-vinylformamide,

WO 02/02662

PCT/US01/0867

9

N-vinylmethyleacetamide, *N*-vinyl pyrrolidone, hydroxyethyl methacrylate, hydroxyethyl acrylate, hydroxypropyl acrylate, hydroxypropyl methacrylate, *N*-*t*-butylacrylamide, *N*-methylolacrylamide, and the like.

Representative anionic monomers include acrylic acid, and its salts, including, but not limited to sodium acrylate, and ammonium acrylate, methacrylic acid, and its salts, including, but not limited to sodium methacrylate, and ammonium methacrylate, 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS), the sodium salt of AMPS, sodium vinyl sulfonate, styrene sulfonate, maleic acid, and its salts, including, but not limited to the sodium salt, and ammonium salt, sulfonate itaconate, sulfopropyl acrylate or methacrylate or other water-soluble forms of these or other polymerisable carboxylic or sulphonic acids. Sulfomethylated acrylamide, allyl sulfonate, sodium vinyl sulfonate, itaconic acid, acrylamidomethylbutanoic acid, fumaric acid, vinylphosphonic acid, vinylsulfonic acid, allylphosphonic acid, sulfomethylated acrylamide, phosphonomethylated acrylamide, and the like.

Representative cationic monomers include dialkylaminoalkyl acrylates and methacrylates and their quaternary or acid salts, including, but not limited to, dimethylaminoethyl acrylate methyl chloride quaternary salt, dimethylaminoethyl acrylate methyl sulfate quaternary salt, dimethylaminoethyl acrylate benzyl chloride quaternary salt, dimethylaminoethyl acrylate sulfuric acid salt, dimethylaminoethyl acrylate hydrochloric acid salt, dimethylaminoethyl methacrylate methyl chloride quaternary salt, dimethylaminoethyl methacrylate methyl sulfate quaternary salt, dimethylaminoethyl methacrylate benzyl chloride quaternary salt, dimethylaminoethyl methacrylate sulfuric

WO 02/02662

PCT/US01/10867

10

acid salt, dimethylaminoethyl methacrylate hydrochloric acid salt, dialkylaminoalkylacrylamides or methacrylamides and their quaternary or acid salts such as acrylamidopropyltrimethylammonium chloride, dimethylaminopropyl acrylamide methyl sulfate quaternary salt, dimethylaminopropyl acrylamide sulfuric acid salt, dimethylaminopropyl acrylamide hydrochloric acid salt, methacrylamidopropyltrimethylammonium chloride, dimethylaminopropyl methacrylamide methyl sulfate quaternary salt, dimethylaminopropyl methacrylamide sulfuric acid salt, dimethylaminopropyl methacrylamide hydrochloric acid salt, diethylaminoethylacrylate, diethylaminoethylmethacrylate, diallyldiethylammonium chloride and diallyldimethyl ammonium chloride. Alkyl groups are generally C₁₋₄ alkyl.

"Structural modifier" means an agent that is added to the aqueous polymer solution to control the polymer structure and solubility characteristics. The structural modifier is selected from the group consisting of cross-linking agents and chain transfer agents.

"Chain transfer agent" means any molecule, used in free-radical polymerization, which will react with a polymer radical forming a dead polymer and a new radical. In particular, adding a chain transfer agent to a polymerizing mixture results in a chain-breaking and a concomitant decrease in the size of the polymerizing chain. Thus, adding a chain transfer agent limits the molecular weight of the polymer being prepared. Representative chain transfer agents include alcohols such as methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, butyl alcohol, and glycerol, and the like, sulfur compounds such as alkylthiols, thioureas, sulfites, and disulfides, carboxylic acids such as formic and malic acid, and their salts and phosphites such as sodium hypophosphite, and

WO 02/02662

PCT/US01/0867

11

combinations thereof. See Berger et al., "Transfer Constants to Monomer, Polymer, Catalyst, Solvent, and Additive in Free Radical Polymerization," Section II, pp. 81-151, in "Polymer Handbook," edited by J. Brandrup and E. H. Immergut, 3d edition, John Wiley & Sons, New York (1989) and George Odian, *Principles of Polymerization*, second edition, John Wiley & Sons, New York (1981). A preferred alcohol is 2-propanol. Preferred sulfur compounds include ethanethiol, thiourea, and sodium bisulfite. Preferred carboxylic acids include formic acid and its salts. More preferred chain-transfer agents are sodium hypophosphite and sodium formate.

"Cross-linking agent" or "branching agent" means a multifunctional monomer that when added to polymerizing monomer or monomers results in "cross-linked" polymers in which a branch or branches from one polymer molecule become attached to other polymer molecules. Preferred cross-linkers are polyethylenically unsaturated monomers. Representative preferred cross-linking agents include N,N-methylenediacrylamide, N,N-methylenebismethacrylamide, triallylamine, triallyl ammonium salts, ethylene glycol dimethacrylate, diethylene glycol dimethacrylate, polyethylene glycol diacrylate, triethylene glycol dimethylacrylate, polyethylene glycol dimethacrylate, N-vinylacrylamide, N-methylallylacrylamide, glycidyl acrylate, acrolein, glyoxal and vinyltrialkoxysilanes such as vinyltrimethoxysilane (VTMS), vinyltriethoxysilane, vinyltris(β -methoxyethoxy)silane, vinyltriacetoxysilane, allyltrimethoxysilane, allyltriacetoxysilane, vinylmethyldimethoxysilane, vinyldimethoxyethoxysilane, vinylmethyldiacetoxysilane, vinyldimethylacetoxysilane, vinylisobutyldimethoxysilane, vinyltriisopropoxysilane, vinyltri-n-butoxysilane, vinyltrisecbutoxysilane,

WO 02/02662

PCT/US01/0867

12

vinyltrihexyloxysilane, vinylmethoxydihexyloxysilane, vinyldimethoxyoctyloxysilane, vinylmethoxydioctyloxysilane, vinyltrioctyloxysilane, vinylmethoxydilauryloxysilane, vinyldimethoxylauryloxysilane, vinylmethoxydioleyloxysilane, and vinylmethoxyoleyloxysilane. A more preferred vinylalkoxysilane monomer is vinyltrimethoxysilane.

Preferred Embodiments

The water-soluble modified polymers prepared as describe herein may be cationic, anionic or non-ionic. They may be emulsion polymers, dispersion polymers, or gel polymers.

"Emulsion polymer" and "latex polymer" mean a water-in-oil polymer emulsion comprising a cationic, anionic or nonionic polymer according to this invention in the aqueous phase, a hydrocarbon oil for the oil phase and a water-in-oil emulsifying agent. Inverse emulsion polymers are hydrocarbon continuous with the water-soluble polymers dispersed within the hydrocarbon matrix. The inverse emulsion polymers are then "inverted" or activated for use by releasing the polymer from the particles using shear, dilution, and, generally, another surfactant. See U.S. Pat. No. 3,734,873, incorporated herein by reference. Representative preparations of high molecular weight inverse emulsion polymers are described U. S. Patent nos. 2,982,749; 3,284,393; and 3,734,873. See also, "Mechanism, Kinetics and Modeling of the Inverse-Microsuspension Homopolymerization of Acrylamide," Hunkeler, et al., Polymer (1989), 30(1), 127-42; and "Mechanism, Kinetics and Modeling of Inverse-Microsuspension Polymerization: 2. Copolymerization of

WO 02/02662

PCT/US01/0867

13

Acrylamide with Quaternary Ammonium Cationic Monomers," Hunkeler et al., Polymer (1991), 32(14), 2626-40.

The aqueous phase is prepared by mixing together in water one or more water-soluble monomers, and any polymerization additives such as inorganic salts, chelants, pH buffers, and the like.

The oil phase is prepared by mixing together an inert hydrocarbon liquid with one or more oil soluble surfactants. The surfactant mixture should have a low HLB, to ensure the formation of an oil continuous emulsion. Appropriate surfactants for water-in-oil emulsion polymerizations, which are commercially available, are compiled in the North American Edition of McCutcheon's Emulsifiers & Detergents. The oil phase may need to be heated to ensure the formation of a homogeneous oil solution.

The oil phase is then charged into a reactor equipped with a mixer, a thermocouple, a nitrogen purge tube, and a condenser. The aqueous phase is added to the reactor containing the oil phase with vigorous stirring to form an emulsion. The resulting emulsion is heated to the desired temperature, purged with nitrogen, and a free-radical initiator is added. The reaction mixture is stirred for several hours under a nitrogen atmosphere at the desired temperature. Upon completion of the reaction, the water-in-oil emulsion polymer is cooled to room temperature, where any desired post-polymerization additives, such as antioxidants, or a high HLB surfactant (as described in U.S. Patent 3,734,873) may be added.

The resulting emulsion polymer is a free-flowing liquid. An aqueous solution of the water-in-oil emulsion polymer can be generated by adding a desired amount of the emulsion polymer to water with vigorous mixing in the

WO 02/02662

PCT/US01/0867

14

presence of a high-HLB surfactant (as described in U.S. Patent 3,734,873).

"Dispersion polymer" means a dispersion of fine particles of polymer in an aqueous salt solution which is prepared by polymerizing monomers with stirring in an aqueous salt solution in which the resulting polymer is insoluble. See U.S. Pat. nos. 5,708,071; 4,929,655; 5,006,590; 5,597,859; 5,597,858 and European Patent nos. 657,478 and 630,909.

In a typical procedure for preparing a dispersion polymer, an aqueous solution containing one or more inorganic or hydrophobic salts, one or more water-soluble monomers, any polymerization additives such as processing aids, chelants, pH buffers and a water-soluble stabilizer polymer is charged to a reactor equipped with a mixer, a thermocouple, a nitrogen purging tube, and a water condenser. The monomer solution is mixed vigorously, heated to the desired temperature, and then a water-soluble initiator is added. The solution is purged with nitrogen while maintaining temperature and mixing for several hours. After this time, the mixture is cooled to room temperature, and any post-polymerization additives are charged to the reactor. Water continuous dispersions of water-soluble polymers are free flowing liquids with product viscosities generally 100-10,000 cP, measured at low shear.

In a typical procedure for preparing gel polymers, an aqueous solution containing one or more water-soluble monomers and any additional polymerization additives such as chelants, pH buffers, and the like, is prepared. This mixture is charged to a reactor equipped with a mixer, a thermocouple, a nitrogen purging tube and a water condenser. The solution is mixed vigorously, heated to the desired temperature, and then one or more water-

WO 02/02662

PCT/US01/0867

15

soluble free radical polymerization initiators are added. The solution is purged with nitrogen while maintaining temperature and mixing for several hours. Typically, the viscosity of the solution increases during this period. After the polymerization is complete, the reactor contents are cooled to room temperature and then transferred to storage. Gel polymer viscosities vary widely, and are dependent upon the concentration and molecular weight of the active polymer component.

The polymerization reactions described herein are initiated by any means which results in generation of a suitable free-radical. Thermally derived radicals, in which the radical species results from thermal, homolytic dissociation of an azo, peroxide, hydroperoxide and perester compound are preferred. Especially preferred initiators are azo compounds including 2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride, 2,2'-azobis(2-(2-imidazolin-2-yl)propane) dihydrochloride, 2,2'-azobis(isobutyronitrile) (AIBN), 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile) (AIVN), and the like.

The polymerization conditions utilized herein are selected such that the resulting water-soluble structurally-modified polymer has a molecular weight of 2 million to 30 million and an intrinsic viscosity above 1, more preferably above 6 and still more preferably 15 to 30 dl/g. The reduced specific viscosity of the water-soluble structurally-modified polymer is generally above 3, preferably above 12 and frequently above 24 dl/g.

The structural modifiers are added to the reaction mixture after the start of polymerization of the monomers and prior to completion of polymerization of the monomers. They may be added all at once as a single treatment, or in portions. The level of modifier added to the aqueous polymer solution depends on the efficiency

WO 02/02662

PCT/US01/0867

16

of the structural modifier, the polymer concentration, and the degree of polymerization at which it is added.

The degree of polymerization of monomers is determined by the change in the reaction density for water-in-oil emulsion polymerization, calorimetrically by measuring the heat of reaction, by quantitative infrared spectroscopy, or chromatographically, by measuring the level of unreacted monomer.

When a chain-transfer agent is the structural modifying agent, the chain-transfer agent may be added all at once as a single treatment, in portions, or in a manner such that the rate of addition parallels polymer conversion. In one embodiment, addition may be as a single treatment added after about 30%, preferably after about 50% polymerization of the monomers. The level of chain-transfer agent added is generally between from about 1 to about 30,000 ppm, preferably from about 25 to about 10,000 ppm and more preferably from about 50 to about 2,000 ppm based on monomer. When the chain-transfer agent is sodium hypophosphite, the level added is generally from about 2 to about 2000 ppm, preferably from about 100 to about 1000 ppm.

When the structural modifier is a cross-linking agent, the cross-linking agent is added after about 30%, preferably after about 50% polymerization of the monomers. The level of cross-linking agent is generally from about 0.1 to about 500 ppm, preferably from about 1 to about 50 ppm based on monomer. When the cross-linking agent is methylenebisacrylamide, the level is generally from about 0.5 to about 50 ppm, preferably from about 1 to about 10 ppm based on monomer.

When the cross-linker is a vinyltrialkoxysilane, the level of cross-linker is generally from about 0.1 to about 30,000 ppm, preferably from about 0.5 to about

WO 02/02662

PCT/US01/0867

17

15,000 ppm, more preferably from about 1 to about 3,000 ppm based on monomer. The vinyltrialkoxysilane may be added all at once as a single treatment, or in portions after the polymerization of the monomers has started, preferably after about 30 percent of the monomers have polymerized.

When the structural modifier is a combination of a cross-linker and a chain transfer agent, the amounts of each may vary widely based on the chain-transfer constant "efficiency" of the chain-transfer agent, the multiplicity and "efficiency" of the cross-linking agent, and the point during the polymerization where it is added. For example from about 1,000 to about 5,000 ppm (based on monomer) of a moderate chain transfer agent such as isopropyl alcohol may be suitable while much lower amounts, typically from about 100 to about 500 ppm, of more effective chain transfer agents such as mercaptoethanol are useful. Representative combinations of cross-linkers and chain transfer agents contain from about 1 to about 30,000 ppm, preferably from about 25 to about 10,000 and more preferably from about 300 to about 1500 ppm (based on monomer) of chain transfer agent and from about 1 to about 500, preferably from about 2 to about 100 and more preferably from about 5 to about 50 ppm (based on monomer) of cross-linker. A preferred combination of cross-linker and chain transfer agent is methylenebisacrylamide and formic acid and its salts, preferably sodium formate.

Where the structural modifier is a cross-linking agent, polymers formed by the addition of a cross-linking agent to the polymerization generally between 30% and 99% conversion, preferably between 50 and 90% conversion, and frequently between 65 and 85% conversion, are more active than the unmodified polymers which are substantially

WO 02/02662

PCT/US01/0867

18

linear, cross-linked, water-insoluble particles disclosed in US 4,950,725 and EP 202,780 and the highly branched, water-soluble polymers disclosed in US 5,945,494.

The polymers modified with a cross-linking agent after the start of polymerization differ from the particulate polymer flocculants disclosed in US 4,950,725 and EP 202,780 that are swellable, but, insoluble in water. These particles are formed either through the addition of a water-soluble cross-linking agent, or a mixture of different cross-linking reagents with different reactivities, usually polyethylenically unsaturated monomers at the front-end, or alternatively both at the beginning of the process and at or near the end of the process such that the availability of the cross-linker is substantially constant throughout the reaction or by cross-linking preformed water-soluble polymers. Polymers modified with a cross-linking agent as described herein are not particulate in aqueous solution.

The polymers of this invention also differ from polymers disclosed in US 5,945,494, which are water-soluble, highly branched species. Essential to the formation of these polymers is the inclusion of a molecular weight modifying, or chain-transfer agent in combination with high levels of a branching agent (4 to 80 ppm, based on initial molar content) to form highly-branched, water-soluble polymers. As stated in US 5,945,494 column 5, lines 35-38, in the absence of a chain-transfer agent, the incorporation of even extremely small amounts of branching agent, e.g. 5 parts per million may cause crosslinking, rendering the polymer insoluble in water. The combination of a branching agent and a molecular weight modifying agent included in the aqueous monomer solution at the start of reaction as

WO 02/02662

PCT/US01/0867

19

disclosed in US 5,945,494, will yield highly branched polymers with polymer chains of limited molecular weight.

It is believed that polymers modified with a cross-linking agent after the start of polymerization described herein contain a mixture of linear high molecular weight polymer formed during the initial part of the reaction, and long-chain branched polymer formed during the latter part of the reaction. For aqueous solutions made-up from polymers modified using late addition of a cross-linking agent, it is possible that water-soluble, non-particulate, aggregates of several entangled polymer chains exist. Macromolecular entanglements have been proposed for high molecular weight polymers, formed by free-radical polymerization methods (Gardner, et. al., J. Applied Polymer Science, 22 881-882, (1978); A. Wan, Polymer Preprints, Am. Chem. Soc., Division of Polymer Chemistry, 37(2), 655, (1996).

In a preferred aspect of this invention, the structurally-modified water-soluble polymer is selected from the group consisting of emulsion polymers, dispersion polymers and gel polymers.

In another preferred aspect, the monomers are selected from acrylamide or methacrylamide and one or more monomers selected from the group consisting of diallyldimethylammonium chloride, dimethylaminoethyl acrylate methyl chloride quaternary salt, acrylamidopropyltrimethylammonium chloride, dimethylaminoethyl methacrylate methyl chloride quaternary salt, methacrylamidopropyltrimethylammonium chloride, acrylic acid, sodium acrylate, ammonium acrylate, methacrylic acid, sodium methacrylate, and ammonium methacrylate.

WO 02/02662

PCT/US01/10867

20

In another preferred aspect, the structural modifier is selected from the group consisting of cross-linking agents, chain transfer agents and mixtures thereof.

In another preferred aspect, the chain transfer agents are selected from the group consisting of alcohols, sulfur compounds, carboxylic acids or salts thereof, phosphites, and combinations thereof.

In another preferred aspect, the chain transfer agents are selected from sodium formate and sodium hypophosphite.

In another preferred aspect, the cross-linking agent is selected from the group consisting of *N,N*-methylenebisacrylamide, *N,N*-methylenebismethacrylamide, triallylamine, triallyl ammonium salts, ethylene glycol dimethacrylate, diethylene glycol dimethacrylate, polyethylene glycol diacrylate, polyethylene glycol dimethacrylate, *N*-vinyl acrylamide, *N*-methylallylacrylamide, vinyltrimethoxysilane, and combinations thereof.

In another preferred aspect, the cross-linking agent is vinyltrimethoxysilane.

In another preferred aspect, the cross-linking agent is methylenebisacrylamide.

In another preferred aspect, the monomers are acrylamide and dimethylaminoethylacrylate benzyl chloride quaternary salt and the structural modifier is vinyltrimethoxysilane.

In another preferred aspect, the monomers are acrylamide and diallyldimethylammonium chloride and the structural modifier is vinyltrimethoxysilane.

In another preferred aspect, the monomers are acrylamide and dimethylaminoethylacrylate methyl chloride quaternary salt and the structural modifier is methylenebisacrylamide.

WO 02/02662

PCT/US01/10867

21

In another preferred aspect, the monomers are acrylamide and dimethylaminoethylacrylate methyl chloride quaternary salt and the structural modifier is sodium formate.

In another preferred aspect, the monomers are acrylamide and dimethylaminoethylacrylate methyl chloride quaternary salt and the structural modifier is sodium hypophosphite.

In another preferred aspect, the monomers are acrylamide and dimethylaminoethylacrylate methyl chloride quaternary salt and the structural modifier is a combination of sodium formate and methylenebisacrylamide.

In another preferred aspect, the monomers are acrylamide, dimethylaminoethylacrylate benzyl chloride quaternary salt and dimethylaminoethylacrylate methyl chloride quaternary salt and the structural modifier is methylenebisacrylamide.

In another preferred aspect, the monomers are acrylamide, dimethylaminoethylacrylate benzyl chloride quaternary salt and dimethylaminoethylacrylate methyl chloride quaternary salt and the structural modifier is sodium formate.

In another preferred aspect, the monomers are acrylamide, dimethylaminoethylacrylate benzyl chloride quaternary salt and dimethylaminoethylacrylate methyl chloride quaternary salt and the structural modifier is a combination of methylenebisacrylamide and sodium formate.

In another preferred aspect, the monomers are acrylamide, dimethylaminoethylacrylate benzyl chloride quaternary salt and dimethylaminoethylacrylate methyl chloride quaternary salt and the structural modifier is vinyltrimethoxysilane.

WO 02/02662

PCT/US01/10867

22

In another preferred aspect, the monomers are acrylamide and acrylic acid or a salt thereof and the structural modifier is sodium hypophosphite.

In another aspect, this invention is directed to a method of preparing a structurally-modified water-soluble polymer comprising initiating polymerization of an aqueous solution of monomers under free radical polymerization conditions to form a polymer solution and adding at least one structural modifier to the polymer solution after at least 30% polymerization of the monomers has occurred.

In another aspect, this invention is directed to a method of flocculating an aqueous suspension of organic matter comprising adding to the suspension an effective flocculating amount of the structurally-modified water-soluble polymer prepared by initiating polymerization of an aqueous solution of monomers under free radical polymerization conditions to form a polymer solution and adding at least one structural modifier to the polymer solution after at least 30% polymerization of the monomers has occurred.

In another aspect, this invention is directed to a method of clarifying waste water comprising adding to the waste water an effective flocculating amount of a structurally-modified water-soluble polymer prepared by initiating polymerization of an aqueous solution of monomers under free radical polymerization conditions to form a polymer solution and adding at least one structural modifier to the polymer solution after at least 30% polymerization of the monomers has occurred.

The effective flocculating amount of the structurally-modified water-soluble polymer depends on the characteristics of the water being treated and can be readily determined by one of ordinary skill in the art.

WO 02/02662

PCT/US01/0867

23

Polymer should be dosed at a sufficient level to cause flocculation of the dispersed material and cause improved settling. Typical dosages are from about 10 to 1,000 ppm, preferably from about 15 to about 400 ppm and more preferably from about 20 to about 200 ppm based on polymer actives.

In another aspect, this invention is directed to a method of increasing retention and drainage in a papermaking furnish comprising adding to the furnish an effective amount of a structurally-modified water-soluble polymer prepared by initiating polymerization of an aqueous solution of monomers under free radical polymerization conditions to form a polymer solution and adding at least one structural modifier to the polymer solution after at least 30% polymerization of the monomers has occurred.

The effective amount of the structurally-modified water-soluble polymer depends on the characteristics of the particular papermaking furnish and can be readily determined by one of ordinary skill in the papermaking art. Typical dosages are from about 0.01 to about 6, preferably from about 0.1 to about 4 and more preferably from about 0.1 to about 2 pounds polymer actives/ton solids in the furnish.

The structurally-modified water-soluble polymer of this invention may also be used in combination with a coagulant as part of a dual polymer treatment program. The retention and drainage properties of the furnish may also be improved by addition of a microparticle is described in United States Pat. Nos. 4,753,710 and 4,913,775 incorporated herein by reference.

"Microparticles" means highly charged materials that improve flocculation when used together with natural and synthetic macromolecules. Microparticles are used in

WO 02/02662

PCT/US01/0867

24

combination with other wet end additives to improve retention and drainage on the paper machine. Microparticles encompass a broad set of chemistries including polysilicate microgel, structured colloidal silicas, colloidal alumina, polymers including copolymers of acrylic acid and acrylamide and naphthalene sulfonate/formaldehyde condensate polymers, bentonite and mineral clays such as montmorillonite, saponite and smectite types and colloidal silica in its many forms including modified colloidal silicic acids such as those described in PCT/US98/19339.

Representative copolymers of acrylic acid and acrylamide useful as microparticles include Nalco® 8677 PLUS, available from Nalco Chemical Company, Naperville, IL, USA. Other copolymers of acrylic acid and acrylamide are described in U.S. Patent No. 5,098,520, incorporated herein by reference.

"Bentonites" include any of the materials commercially referred to as bentonites or as bentonite-type clays, i.e., anionic swelling clays such as sepiolite, attapulgite and montmorillonite. In addition, the bentonites described in U.S. Patent No. 4,305,781 are suitable. A preferred bentonite is a hydrated suspension of powdered bentonite in water. Powdered bentonite is available as Nalbrite™, from Nalco Chemical Company.

Representative dispersed silicas have an average particle size of from about 1 to about 100 nanometers (nm), preferably from about 2 to about 25 nm, and more preferably from about 2 to about 15 nm. This dispersed silica, may be in the form of colloidal, silicic acid, silica sols, fumed silica, agglomerated silicic acid, silica gels, precipitated silicas, and all materials described in Patent Cooperation Treaty Patent Application No. PCT/US98/19339, so long as the particle size or

WO 02/02662

PCT/US01/0867

25

ultimate particle size is within the above ranges. Dispersed colloidal silica in water with a typical particle size of 4 nm is available as Nalco® 8671, from Nalco Chemical Company. Another type of inorganic colloid used as a microparticle is a borosilicate in water; available as Nalco® 8692, from Nalco Chemical Company. Other types of colloidal silica and modified colloidal silicas are commercially available from E.I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington, DE under the tradename Ludox®, from Akzo Nobel, Surte, Sweden (BMA or NP Series), from Vinings Industries Inc., Atlanta, GA and from Nissan Chemical Industries, Ltd., Tokyo, Japan.

Representative naphthalene sulfonate/formaldehyde condensate polymers include Nalco® 8678 from Nalco Chemical Company.

The amount of microparticle added is from about 0.05 to about 10, preferably from about 0.1 to about 9 and more preferably about 0.2 to about 6 pounds microparticle/ton.

"Pounds microparticle/ton" means pounds of actual microparticle per 2000 pounds of solids present in slurry. The abbreviation for pounds of actual microparticle per 2000 pounds of solids present in slurry is "lbs microparticle/ton".

The microparticle is added to the papermaking furnish either before or after the structurally-modified polymer is added to the furnish. The choice of whether to add the microparticle before or after the polymer can be made by a person of ordinary skill in the art based on the requirements and specifications of the papermaking furnish.

Optionally, a coagulant is added to the furnish prior to the addition of the structurally-modified water-soluble polymer. Preferred coagulants are water-soluble

WO 02/02662

PCT/US01/10867

26

cationic polymers such as epichlorohydrin-dimethylamine or polydiallyldimethylammonium chloride, alum, polyaluminum chlorides or cationic starch.

In another aspect, this invention is directed to a method of increasing retention and drainage in a papermaking furnish comprising adding to the furnish a microparticle and an effective amount of a structurally-modified water-soluble polymer prepared by initiating polymerization of an aqueous solution of monomers under free radical polymerization conditions to form a polymer solution and adding at least one structural modifier to the polymer solution after at least 30% polymerization of the monomers has occurred.

In another aspect, this invention is directed to a method of increasing retention and drainage in a papermaking furnish comprising adding to the furnish a microparticle, a coagulant and an effective amount of a structurally-modified water-soluble polymer prepared by initiating polymerization of an aqueous solution of monomers under free radical polymerization conditions to form a polymer solution and adding at least one structural modifier to the polymer solution after at least 30% polymerization of the monomers has occurred.

In another aspect, this invention is directed to a method of flocculating an aqueous coal refuse slurry comprising adding an effective amount of a structurally-modified water-soluble polymer prepared by initiating polymerization of an aqueous solution of monomers under free radical polymerization conditions to form a polymer solution and adding at least one structural modifier to the polymer solution after at least 30% polymerization of the monomers has occurred.

The foregoing may be better understood by reference to the following examples which are presented for

WO 02/02662

PCT/US01/0867

27

purposes of illustration and are not intended to limit the scope of the invention. Examples 1-10 illustrate the embodiment of the invention which is late addition of cross linker; Examples 11-14, 25 and 26 illustrate the embodiment of the invention which is late addition of chain transfer agent; and Examples 15-23 illustrate the embodiment of the invention which is late addition of both cross-linker and chain transfer agent.

POLYMERS MODIFIED BY LATE ADDITION OF CROSS LINKING AGENTS

Example 1

Polymer 1, a control polymer of 15% polymer solids, 90/10 mole percent AcAm/DMAEA-BCQ dispersion is synthesized in the following manner:

To a 1500 ml reaction flask fitted with a mechanical stirrer, thermocouple, condenser, nitrogen purge tube and addition port is added 213 g of a 49.6% aqueous solution of acrylamide (Nalco Chemical Company, Naperville, IL), 56.6 g of dimethylaminoethylacrylate benzyl chloride quaternary salt (70.9% aqueous solution, Nalco Chemical Company, Naperville, IL), 9 g of glycerin, 59 g of the copolymer of dimethylaminoethylacrylate benzyl chloride quaternary salt and diallyldimethylammonium chloride (15% aqueous solution, Nalco Chemical Company, Naperville, IL), 0.4 g of ethylenediaminetetraacetic acid, tetrasodium salt, 157 g of ammonium sulfate and 424 g of deionized water. The mixture is then heated to 48 °C while stirring at 900 rpm. After reaching 48 °C, 1.2 g of a 1.0% aqueous solution of 2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride (V-50, Wako Chemicals, Dallas, TX) is added to the reaction mixture, the system is purged with nitrogen and the temperature is maintained

WO 02/02662

PCT/US01/0867

28

at 48 °C. Two hours after initiation, 3.8 g of a 1.0% aqueous solution of 2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride is added to the reaction and at three hours after initiation 6.0 g of dimethylaminoethylacrylate benzyl chloride quaternary salt and at four hours 4 g of a 10% aqueous solution of 2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride is added. At six hours the reaction is cooled to ambient temperature and 55.0 g of sodium sulfate, 10.0 g sodium thiosulfate, and 10.0 g acetic acid are added. The resulting product is a smooth milky white dispersion with a bulk viscosity of 30 cP (centipoise) and a reduced specific viscosity of 17.8 dl/g (0.045% polymer in 0.125 N NaNO₃ solution at 30 °C).

Example 2

Polymer 2, a vinyltrimethoxysilane modified 15% polymer solids, 90/10 mole percent AcAm/DMAEA·BCQ dispersion polymer is synthesized using the general procedure described in Example 1. The standard method is modified by adding 0.25 g vinyltrimethoxysilane (Huls America, Inc., Bristol, PA) to the reaction mixture at 3.5 hours after initiation (approximately 88% conversion). No further modifications are made. The reduced specific viscosity of the product is 18.3 dl/g (0.045% polymer in 0.125 N NaNO₃ solution at 30°C).

Example 3

Polymer 3, a vinyltrimethoxysilane modified 15% polymer solids, 90/10 mole percent AcAm/DMAEA·BCQ dispersion is synthesized using the general procedure described in Example 1. The standard method is modified by addition of 0.10 g vinyltrimethoxysilane (Huls America, Inc. Bristol, PA) to the reaction mixture at 3

WO 02/02662

PCT/US01/0867

29

hours after initiation (approximately 86% conversion). No further modifications are made. The resulting product is a smooth milky white dispersion has a bulk viscosity of 30 cP and a reduced specific viscosity of 15 dl/g (0.045% polymer in 0.125 N NaNO₃ solution at 30 °C).

Example 4

Polymer 4, a VTMS modified 15% solids, 90/10 mole percent AcAM/DMAEA-MCQ is synthesized using the following procedure.

To a 1500 ml resin flask equipped with a stirrer, temperature controller, nitrogen sparge tube and water condenser is added 335.2 g of deionized water, 230.3 g of a 48.6% aqueous solution of acrylamide (Nalco Chemical Co., Naperville, IL), 43.6g of dimethylaminoethylacrylate methyl chloride quaternary salt (DMAEA-MCQ, 80%, NCF Manufacturing, Riceboro, GA), 50.0 g of a 15% solution of poly(dimethylaminoethylmethacrylate methyl chloride quaternary salt, Nalco Chemical Co., Naperville, IL), 5.0 g of adipic acid, 13.5 g of glycerol, 0.42 g of EDTA·4Na⁺ and 302.0 g ammonium sulfate. The mixture is heated to 48 °C and 1.0 g of a 1% solution of V-50 is added. The resulting solution is sparged with nitrogen at the rate of 1000 ml/min. After 15 minutes, polymerization begins and the solution becomes viscous. Over the next four hours, the temperature is maintained at 48 °C. After 3.0 hours of polymerization, an additional 2.0 g of a 1% solution of V-50 is added to the reaction mixture. After 3.5 hours of polymerization (approximately 80% conversion), 0.25 g of vinyltrimethoxysilane is added to the reaction mixture. At four hours after initiation, 4.0 g of a 10% solution of V-50 is added to the dispersion and the reaction is allowed to continue for another 4 hours. After this time, the dispersion is

WO 02/02662

PCT/US01/0867

30

cooled to room temperature, and 5.0 g of adipic acid and 10.0 g of sodium thiosulfate is added. The polymer product has a Brookfield viscosity of 150 cP (#3 spindle, 12 rpm) and a reduced specific viscosity of 18 dl/g at 450 ppm in 1 N NaNO₃.

Example 5

Polymer 5, a 21% polymer solids, 70/30 mole percent acrylamide/diallyldimethyl ammonium chloride VTMS-modified dispersion polymer was synthesized in the following manner.

To a 1500 ml reaction flask fitted with a mechanical stirrer, thermocouple, condenser, nitrogen purge tube, and addition port is added 28.0 g of a 49.4% aqueous solution of acrylamide (Nalco Chemical Company, Naperville, IL), 175.0 g of a 63% aqueous solution of diallyldimethyl ammonium chloride (Nalco Chemical Company, Naperville, IL), 44.0 g of a 15% aqueous solution of a homopolymer of dimethylaminoethyl acrylate methyl chloride quaternary salt (Nalco Chemical Company, Naperville, IL), 0.66 g of sodium formate, 0.44 g of ethylenediaminetetraacetic acid, tetra sodium salt, 220.0 g of ammonium sulfate, 44.0 g sodium sulfate, 0.20 g polysilane antifoam (Nalco Chemical Company, Naperville, IL), and 332.0 g of deionized water. The resulting mixture is heated to 42 °C and is stirred at 700 rpm. Upon reaching 42 °C, 5.0 g of a 10.0% aqueous solution of 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] dihydrochloride (VA-044, Wako Chemicals, Dallas, TX) is added to the reaction mixture and a nitrogen purge started. Forty-five minutes after initiator addition, 194.7 g of a 49.4% aqueous solution of acrylamide is added to the reaction mixture over a period of 6 hours. At 4.5 hours after initiator addition (~80% acrylamide conversion based on

WO 02/02662

PCT/US01/0867

31

total monomer), 0.26 g of vinyltrimethoxysilane (Huls America, Inc., Bristol, PA) is added to the reaction. At 8 hours after the initiator addition, the reaction mixture is cooled to ambient temperature. The product is a smooth milky white dispersion with a bulk viscosity of 520 cP and a reduced specific viscosity of 4.5 dl/g (0.045% solution of the polymer in 1.0 N aqueous sodium nitrate at 30 °C).

Example 6

Polymer 6, a vinyltrimethoxy silane-modified, 21% polymer solids, 70/30 mole percent acrylamide/diallyldimethyl ammonium chloride dispersion polymer is synthesized following the procedure described in Example 5, except that the vinyltrimethoxysilane is added to the reaction 5.5 hours after initiator addition (~90% acrylamide conversion based on total monomer). The product is a smooth milky white dispersion with a bulk viscosity of 450 cp and a reduced specific viscosity of 5.1dl/g (0.045% solution of the polymer in 1.0 N aqueous sodium nitrate at 30 °C).

The polymers synthesized by the methods of Example 1-6 are summarized in Table 1.

WO 02/02662

PCT/US01/0867

32
Table 1Polymer Modified by Late Addition of VTMS
(VTMS levels in ppm based on polymer actives in product)

Polymer	Modified	Form	(VTMS) (ppm)	RSV (dl/g)
1	no	hydrophobic dispersion	None	18
2	yes	hydrophobic dispersion	1667	18
3	yes	hydrophobic dispersion	667	18
4	yes	hydrophilic dispersion	1667	18
5	yes	hydrophilic dispersion	1250	4.5
6	yes	hydrophilic dispersion	1250	5.1
7 ¹	no	hydrophilic dispersion	None	18
8 ²	no	hydrophilic dispersion	None	4.5

¹Commercially available 90/10 mole percent AcAm/DMAEA-MCQ copolymer (Nalco Chemical Company, Naperville, IL).

²Commercially available 70/30 mole percent AcAm/DADMAC copolymer (Nalco Chemical Company, Naperville, IL).

Example 7

Three experimental techniques are utilized to assess the utility of the structurally-modified polymers in papermaking applications. These techniques are detailed below. For the first two techniques, a synthetic alkaline paper furnish is utilized.

The alkaline furnish has a pH of 8.1 and is composed of 80 weight percent cellulosic fiber and 20 weight percent filler diluted to an overall consistency of 0.5% by weight using synthetic formulation water. The cellulosic fiber consists of 60% by weight bleached hardwood kraft and 40% by weight bleached softwood kraft. The filler is a commercial ground calcium carbonate provided in dry form. The formulation water contains 200 ppm calcium hardness (added as CaCl₂), 152 ppm magnesium

WO 02/02662

PCT/US01/0867

33

hardness (added as $MgSO_4$), and 110 ppm bicarbonate alkalinity (added as $NaHCO_3$).

Britt Jar Test

The Britt Jar Test uses a Britt CF Dynamic Drainage Jar developed by K. W. Britt of New York University, which generally consists of an upper chamber of about 1 liter capacity and a bottom drainage chamber, the chambers being separated by a support screen and a drainage screen (typically 200 mesh or 76 μm opening). Below the drainage chamber is a flexible tube extending downward equipped with a clamp for closure. The upper chamber is provided with a 2-inch, 3-blade propeller to create controlled shear conditions in the upper chamber. The test is performed according to the following sequence:

Time (seconds)	Action
0	Commence shear via mixing; add synthetic furnish.
10	Add starch (usually 10 lb/t).
20	Add flocculant to be tested.
30	Open the tube clamp to commence drainage.
60	Stop draining and measure turbidity of filtrate.

Where the beneficial effect of microparticles on polymer performance is evaluated, the following sequence is used:

Time (seconds)	Agitator Speed (rpm)	Action
0	750	Commence shear via mixing; add synthetic furnish.
10	750	Add cationic starch (usually 10 lb/ft).
20	2000	Add flocculant to be tested.
50	750	Reduce the shear via mixing speed.
60	750	Add microparticle.
70	750	Open the tube clamp to commence drainage.
100	750	Stop draining.

The starch used is Solvitose N, a cationic potato starch, commercially available from Nalco Chemical Company, Naperville, IL. The material drained from the Britt Jar (the "filtrate") is collected and diluted with water to provide a turbidity which can be measured conveniently. The turbidity of such diluted filtrate is then determined in Nephelometric or Formazine Turbidity Units (NTU or FTU). The turbidity of the filtrate is inversely proportional to the papermaking retention performance; the lower the turbidity value (or higher the turbidity reduction), the higher is the retention of filler and/or fines. Therefore the lower the turbidity, the more efficient the flocculant. The turbidity values are determined using a Hach Turbidimeter.

Filler retention for the synthetic alkaline furnish is also determined by gravimetric analysis (500 - 550 °C) of the filtrate collected.

Focused Beam Reflectance Measurement (FBRM)

The size of flocs formed (evaluated by determining changes in the mean chord length) for the synthetic alkaline furnish are measured *in-situ* using a Focused Beam Reflectance (FBRM) instrument to measure peak mean chord length. The FBRM employed in the following examples is described in U.S. Patent No. 4,871,251 and Alfano, et al., *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 13, (2), 159 (1998), and generally consists of a laser source, optics to deliver the incident light to and retrieve the scattered light from the furnish, a photodiode, and signal analysis hardware. Commercial instruments (Model # M100 or M500) are available from Lasentec™, Redmond, Washington.

The experiment consists of taking 300 ml of the desired paper furnish and placing this in the appropriate mixing beaker. Shear is provided to the furnish via a variable speed motor and propeller. The propeller is set at a fixed distance from the probe window to ensure slurry movement across the window. The change in mean chord length of the the furnish relates to papermaking retention performance; the greater the change induced by the treatment, the higher the retention value. Therefore a larger mean chord length number means that the flocculant is more efficient. A typical dosing sequence is shown below.

Time (seconds)	Action
0	Commence mixing. Record baseline floc size.
30	Add cationic starch. Record floc size change.
45	Add flocculant to be tested. Record floc size change.
90	Terminate experiment.

WO 02/02662

PCT/US01/0867

36

Dissolved Air Flotation Test (DAF)

Samples of dissolved air flotation (DAF) influent are obtained from a Southern United States newsprint deinking mill. Typical jar tests are used to monitor polymer performance. Samples of the deinking influent are stirred at 200 rpm (fast mix) for 3 minutes. A coagulant (alum) is added at the beginning of fast mix and the flocculant during the last 40 seconds of the fast mix. This is followed by a slow mix at 25 rpm for 2 minutes. The samples are allowed to settle for 5 minutes and an aliquot of the upper liquid layer is removed. The turbidity of these aliquots is determined with a HACH DR2000 at 450 nm. The lower the turbidity, the more efficient the flocculant.

The Britt Jar test described above is utilized to obtain the results of Tables 2-4. In all examples, a greater turbidity reduction resulted from use of VTMS-modified dispersion polymer flocculants than with the equivalent dispersion polymer flocculants which are not modified.

Table 2
Polymer Retention Performance Comparison for Modified
versus
Unmodified Dispersion Polymers at 750 rpm (low shear)

Dosage ¹	Performance ²	
	Polymer 7	Polymer 4
0.3	69.2	71.5
0.6	78.3	83.2
0.9	82.6	86.9

¹pound active per ton solids.

²measured in terms of percent turbidity reduction.

WO 02/02662

PCT/US01/0867

37

Table 3

Polymer Retention Performance for Modified versus
Unmodified
Dispersion Polymers at 1250 rpm (medium shear)

Dosage ¹	Performance ²			
	Polymer 1	Polymer 2	Polymer 7	Polymer 4
0.60	57.1	59.4	57.1	59.4
0.90	62.9	64.7	59.7	62.5
1.20	63.7	72.1	62.3	69.5

¹pound active per ton solids.²measured in terms of percent turbidity reduction.

Table 4

Polymer Retention Performance for Modified versus
Unmodified
Dispersion Polymers at 1500 rpm (high shear)

Dosage ¹	Performance ²				
	Polymer 1	Polymer 2	Polymer 3	Polymer 7	Polymer 4
0.60	-	-	-	50.4	53.3
0.90	52.6	60.6	-	-	-
1.20	54.2	-	55.3	55.6	63.4
1.80	-	-	67.5	55.6	64.3
2.10	65.1	67.8	71.1	-	-

¹Pound active per ton solids.²Measured in terms of percent turbidity reduction.

The Dissolved Air Flotation test (DAF) is utilized to obtain the results of Table 5. In the tests, the VTMS modified dispersion polymer flocculant provided greater

WO 02/02662

PCT/US01/0867

38

turbidity reduction than the equivalent unmodified polymer flocculant.

Table 5

Clarification of DAF Influent using Modified and Unmodified Polymers (performance in terms of percent turbidity reduction for a polymer dose of 1.6 ppm)

Polymer 8	Polymer 5	Polymer 6
69.23	70.9	71.4

Table 6

Clarification of DAF Influent using Unmodified and Modified polymers

Polymer Dose ¹ (ppm)	Performance ²		
	Polymer 8	Polymer 5	Polymer 6
0.8	67.89	69.23	68.56
1.6	76.59	78.93	77.26

¹In the presence of 150 ppm alum.

²Measured in terms of percent turbidity reduction.

The foregoing results demonstrates that a modified polymer shows improved performance over that of an unmodified polymer having comparable solution properties.

Example 8

AcAm/DMAEA-MCQ (9:1) inverse emulsion polymers modified with MBA at different conversions are synthesized in the following manner:

An aqueous monomer phase is made-up by stirring together 364.37 g of a 49.6% aqueous solution of

WO 02/02662

PCT/US01/0867

39

acrylamide (ACAm, Malco Chemical Co., Naperville, IL), 178.33 g of water, 9.00 g of adipic acid, 27.00 g of NaCl, and 0.80 g of a 50% aqueous solution of NaOH. The components are stirred until dissolved. To the resulting solution is added 67.90 g of a 30.3% solution of dimethylaminoethylacrylate methyl chloride quaternary salt (DMAEA-MCQ, CPS Chemical Co.; Old Bridge, NJ) and 0.09 g of EDTA·4Na⁺ (ethylenediamine tetraacetic acid, tetra sodium salt, Van Waters & Rogers, Geismar, LA). The pH of the resulting mixture is 3.9.

An oil phase is prepared by heating a mixture of 234.29 g of paraffinic oil (Isopar M, Exxon, Houston, TX), 13.50 g of Span-80 and 4.50 g of Tween-61 until the surfactants dissolve (54-57 °C). The oil phase is charged into a 2 L reactor and heated to 45 °C. With vigorous stirring (900 rpm, 10 mm rod with a teflon paddle at the base and 6-blade turbine mounted 3-inches from the bottom), the monomer phase is added over 2 minutes. The resulting mixture is stirred for 30 minutes.

To the water-in-oil emulsion is added 0.200 g of AIBN and 0.027 g of AIVN. The polymerization is carried out under a N₂ atmosphere at 45°C for 4 hours, then 70°C for one hour. The percent conversion is estimated by density change. A density of 0.9855 g/ml is measured for the starting emulsion, and a density of 1.0217 g/ml for the final emulsion. At different densities of the emulsion (related to percent monomer conversion), 4.72 g of a 200 ppm solution of methylene bisacrylamide (4 ppm based on monomer, MBA, Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI) is added to the reaction mixture. Polymers prepared using the foregoing procedure are shown in Table 7. Polymer 14 is representative of those polymers disclosed in EP 202,780. For these emulsion

WO 02/02662

PCT/US01/0867

40

polymers synthesized at 26 percent actives, the highest reduced specific viscosity is obtained for polymers where MBA is added at 75-85% conversion.

Table 7

Representative 90/10 mole % AcAm/DMAEA-MCQ Copolymers Modified Using MBA, Prepared According to the Method of Example 8

Polymer	[MBA], ppm	Added at % Conversion	RSV, (dl/g)
9	0	NA	27.0 ± 2.8
10	4	75-85	31.9 ± 1.4
11	4	65	26.3
12	4	46	23.0
13	4	17	16.0
14 ¹	4	0	13.0

¹Polymer synthesized as described in EP 202,780.

Table 8

Reduced Specific Viscosity of Modified Polymers (90/10 mole % AcAm/DMAEA-MCQ)

Polymer	MBA Concentration (ppm)	Added At % Conversion	RSV, (dl/g)
9	0	NA	26.8
10	4	82	31.0
14 ¹	4	0	13.0
15 ¹	2	0	19.3
16 ¹	6	0	9.4

¹Polymer synthesized as described in EP 202,780.

Table 8 illustrates that when the cross-linking agent is present at the beginning of polymerization, the resulting polymers show a drop in reduced specific viscosity even at very low MBA concentrations. In contrast to the polymers disclosed in EP 202,780, the polymers modified as described herein have a greater viscosity, which is advantageous for a flocculant.

Example 9

Polymers modified with MBA according to the procedure described in Example 8 are compared to polymers conventionally cross-linked. It is known to those skilled in the art that conventionally, the cross-linker is added at the beginning of the polymerization. We have discovered that when the cross-linker is added is of critical importance to the flocculating ability of the resultant polymer. Tables 8-15 illustrate the surprising superiority of polymer 10, modified by late addition of cross-linker over polymer 14 that is conventionally cross-linked and polymer 9 that is unmodified. Tables 9, 10, 12, 13, 15 and 16 contain results of Britt Jar tests, and Tables 11 and 14 contain results of FBRM tests.

WO 02/02662

PCT/US01/10867

42

Table 9

Retention Performance for Modified and Unmodified
Polymers

Dose ¹	Performance ²		
	Polymer 9	Polymer 10	Polymer 14
0.14	58.6%	59.8%	NA
0.28	69.1%	78.1%	71.9%
0.56	84.3%	87.2%	82.9%

¹Pounds active per ton of slurry solids²Percent turbidity reduction indicative of total retention; synthetic alkaline furnish.

Table 10

Retention Performance for Modified and Unmodified
Polymers

Dose ¹	Performance ²	
	Polymer 9	Polymer 10
0.25	55.9%	68.8%
1.00	87.5%	95.1%
2.00	87.6%	99.9%

¹Pounds active per ton of slurry solids.²Percent increase in filler retention; synthetic alkaline furnish.

WO 02/02662

PCT/US01/0867

43
Table 11Flocculation Performance of Modified and Unmodified
Polymers Determined using FBRM

Dose ¹	Performance ²	
	Polymer 9	Polymer 10
0.25	36.0	32.1
0.50	44.1	35.5
1.00	45.2	46.0
2.00	46.2	57.2

¹Pounds active per ton of slurry solids.²Change in peak mean chord length; synthetic alkaline furnish.

Table 12

Retention Performance for Modified and Unmodified
Polymers

Polymer	% Turbidity Reduction	
	0.5 lb/t	1.0 lb/t
14	51.9	66.3
13	54.3	71.4
12	56	70.8
11	66	79.2
10	62	78.7
9	60.3	78

¹Furnish from a southern paper mill.

WO 02/02662

PCT/US01/0867

44

Table 13

Retention Performance for Modified and Unmodified
Polymers

Dose ¹	Performance ²	
	Polymer 9	Polymer 10
1.0	18.9%	20.4%
2.0	36.5%	40.2%
4.0	55.0%	64.1%

¹Pounds active per ton of slurry solids.

²Percent turbidity reduction; at a midwestern paper mill.

Table 14

Flocculation Performance of Modified and Unmodified
Polymers Determined using FBRM
(Model M100)

Dose ¹	Performance ²	
	Polymer 9	Polymer 10
0.25	48.5	58.7
0.50	60.0	69.5
1.00	73.5	94.4

¹Pounds active per ton of slurry solids.

²Change in peak mean chord length; furnish from a midwestern paper mill.

The data in the above tables clearly show that the structurally-modified polymers are more efficient and effective retention aids than the linear controls for synthetic alkaline furnish and mill furnishes.

Example 10

The following two Britt Jar test experiments demonstrate that the polymers of this invention modified by late addition of cross-linkers have better retention performance than conventional treatments when used together with bentonite in a microparticle program on a synthetic alkaline furnish. The results are detailed in Tables 15 and 16.

Table 15
Performance of Modified and Unmodified Polymers in
Conjunction with Microparticles

Polymer ¹	Bentonite dose (pounds active per ton of slurry solids)	Retention, %
9	1.0	81.5
10	1.0	87.5
17 ²	1.0	78.1

¹Treated at 1.5 pounds active per ton of slurry solids; synthetic alkaline furnish.

²Cationic flocculant PO 4198, available from SNF, St. Etienne, France. (cationic, branched dry polymer described in US 5,393,381).

Table 16 shows the results for a polymer/microparticle combination, where the microparticle is either bentonite or borosilicate, available from Nalco Chemical Co. of Naperville, IL under the tradename UltraKol[®]. For the sake of clarity, modified polymers of this invention are offset to the right in the first column, for comparison to conventional treatments which are offset to the left.

Table 16
Performance of Modified and Unmodified Polymers in
conjunction with Microparticles

Polymer/Dose ¹	Microparticle /Dose ¹	Retention, %
9/0.5	bentonite/3.0	72.8
9/1.0	bentonite/1.0	77.1
9/1.0	bentonite/3.0	86.4
10/0.5	bentonite/3.0	79.8
10/1.0	bentonite/1.0	88.0
10/1.0	bentonite/3.0	95.1
14/0.5	bentonite/3.0	63.3
14/1.0	bentonite/3.0	80.4
10/0.5	borosilicate/1.0	79.5
10/1.0	borosilicate/1.0	93.9

¹Pounds active per ton of slurry solids; synthetic alkaline furnish.

Table 16 demonstrates that the modified polymers of this invention (Polymer 10) performs better than the commercially available flocculant (Polymer 9) in a microparticle program of bentonite or borosilicate. Polymers synthesized with cross-linking agent added upfront (Polymer 14) also show inferior performance to the modified polymer of this invention.

CHAIN TRANSFER AGENT MODIFIED POLYMERS

Example 11

An AcAn/DMAEA-MCQ (90:10) copolymer lattice modified by late addition of sodium formate at high conversion (Polymer 18), is synthesized in the following manner.

An aqueous monomer phase is made-up by stirring together 484.12 g of a 49.4% aqueous solution of acrylamide (Nalco Chemical Co., Naperville, IL), 20.25 g of water, 9.00 g of adipic acid, 27.00 g of NaCl, and 0.27 g of a 50% aqueous solution of NaOH. The components are stirred until dissolved. To the resulting solution is added 90.30 g of a 80.2% solution of dimethylaminoethylacrylate methyl chloride quaternary salt (DMAEA-MCQ, CPS Chemical Co.; Old Bridge, NJ) and 0.18 g of EDTA·4Na⁺ (Van Waters & Rogers, Geismar, LA). The pH of the resulting mixture is 3.8.

An oil phase is prepared by heating a mixture of 243.00 g of paraffinic oil (Isopar M, Exxon, Houston, TX), 8.92 g of Span-80 and 13.58 g of Tween-61 until the surfactants dissolve (54-57 °C). The oil phase is charged into a 2 L reactor and heated to 45 °C. With vigorous stirring (900 rpm, 10 mm rod with a teflon paddle at the base and 6-blade turbine mounted 3-inches from the bottom), the monomer phase is added over 2 minutes. The resulting mixture is stirred for 30 minutes.

To the water-in-oil dispersion is added 0.200 g of AIBN and 0.027g of AIVN. The polymerization is carried out under a N₂ atmosphere at 45 °C for 4 hours, then 70 °C for one hour. At a conversion of 80% (estimated by density change), 8.29 g of a 38% solution of sodium formate (2000 ppm based on monomer, Van Waters & Rogers, Geismar, LA) is added to the reaction mixture. The resulting polymer has an RSV of 30.9 dl/g (1M NaNO₃, 450

WO 02/02662

PCT/US01/0867

48

ppm, 30°C). An unmodified polymer polymerized without late addition of sodium formate (Polymer 19, Table 17) is synthesized in a similar manner. These polymers are characterized in Table 17.

Table 17
Representative Cationic AcAm/DMAEA-MCQ Copolymers
Modified Using Sodium Formate
(prepared according to the method of Example 11)

Polymer	Mole % DMAEA-MCQ	Sodium formate		RSV (dl/g)
		ppm	Added at (% Conversion)	
18	10	2000	82	30.9
19	10	0	-	17.8

To those skilled in the art, formic acid or metal salts thereof, are known as efficient chain transfer agents to limit the molecular weight and viscosity of acrylamide based polymers (for example, U.S. Patent No. 4,307,215). It has also been reported (4,307,215 at col.1, line 54) that addition of chain transfer agent after polymerization has no effect on molecular weight. However, as shown in Tables 17, 19 and 22, we have found that adding chain transfer agents at different polymerization stages gives polymers with increased reduced specific viscosity over unmodified analogs. Tables 18 and 20 illustrate that the modified polymers are superior to the unmodified control polymers in paper retention tests.

WO 02/02662

PCT/US01/0867

49

Table 18

Retention Performance for Modified and Unmodified
Polymers

Dose ¹	Performance ²	
	Polymer 19	Polymer 18
0.25	61.4%	71.6%
0.50	72.2%	86.6%
1.00	85.2%	93.5%

¹Pounds active per ton of slurry solids.²Percent turbidity reduction; synthetic alkaline furnish.Example 12

An AcAm/DMAEA-MCQ (90:10) copolymer lattice modified by late addition of sodium hypophosphite at high conversion (Polymer 20), is synthesized in the following manner.

An aqueous monomer phase is made-up by stirring together 281.96 g of acrylamide (Mitsubishi, Japan), 194.00 g of water, 9.00 g of adipic acid, 27.00 g of NaCl, and 0.27 g of a 50% aqueous solution of NaOH. The resulting mixture is stirred for 10 minutes. To the resulting suspension is added 107.54 g of a 79.4 % solution of dimethylaminoethylacrylate methyl chloride quaternary salt (DMAEA-MCQ, CPS Chemical Co.; Old Bridge, NJ) and 0.18 g of EDTA·4Na⁺ (Van Waters & Rogers, Geismar, LA). A solution is obtained by heating the suspension to 35 °C while stirring for about 10 minutes. The pH of the resulting mixture is 3.8.

An oil phase is prepared by heating a mixture of 252.00 g of paraffinic oil (Isopar M, Exxon, Houston, TX), 15.79 g of Span-80 and 11.21 g of Tween-61 until the

WO 02/02662

PCT/US01/0867

50
surfactants dissolve (54-57 °C). The oil phase is charged into a 2 L reactor and heated to 42 °C. With vigorous stirring (900 rpm, 10 mm rod with a teflon paddle at the base and 6-blade turbine mounted 3-inches from the bottom), the monomer phase is added over 2 minutes. The resulting mixture is stirred for 30 minutes.

To the water-in-oil emulsion is added 0.200 g of AIBN and 0.027 g of AIVN. The polymerization is carried out under a N₂ atmosphere at 42 °C for 2 hours. The reaction mixture is then cooled to 35 °C, 0.85 g of a 10% aqueous solution of 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] dihydrochloride (VA-044, Wako Chemical Co.) is added, and the reaction continued for 19 hours. At a conversion of 75 % (estimated by density change, 100 minutes), 1.84 g of a 20 % solution of sodium hypophosphite monohydrate (1000 ppm based on monomer, J. T. Baker, Phillipsburg, NJ) is added to the reaction mixture. The resulting polymer has an RSV of 27.7 dl/g (1M NaNO₂, 450 ppm, 30 °C).

An unmodified polymer polymerized without late addition of sodium hypophosphite (Polymer 21) is synthesized in a similar manner, except, VA-044 is omitted from the formulation and polymerization is performed using a 42-50 °C temperature gradient over 2.5 hours, then at 70 °C for 1 hour. Polymer 21 has an RSV of 13.6 dl/g (1M NaNO₂, 450 ppm, 30°C).

WO 02/02662

PCT/US01/10867

51
Table 19

Representative Cationic AcAm/DMAEA-MCQ Latex Copolymers
 Modified Using Sodium Hypophosphite
 (prepared according to the method of Example 12)

Polymer	Mole % DMAEA-MCQ	Modification			RSV (dl/g)
		Chain Transfer Agent	Level (ppm)	Added at % conversion	
20	10	Sodium hypopho sphite	1,000	75	27.7
21	10	---	---	---	13.6

Table 20

FBRM Measurement of Polymers 9, 20 and 21 using the
 Dosing Sequence in Table 21
 (Lasentec M500)

Dose ¹	Performance ²		
	Polymer 9	Polymer 21	Polymer 20
0.25	4.2 (± 0.3)	1.6 (± 1.2)	5.8 (± 1.8)
0.50	7.7 (± 0.7)	3.8 (± 0.9)	10.0 (± 1.3)
1.00	13.3 (± 1.4)	7.8 (± 2.0)	15.8 (± 2.0)

¹Pounds active per ton of slurry solids.

²Change in peak mean chord length; synthetic
 alkaline furnish

WO 02/02662

PCT/US01/0867

52
Table 21

Dosing Sequence for Table 20

Time (seconds)	Action
0	Commence mixing. Record baseline floc size.
20	Add flocculant to be tested. Record floc size change.
60	Terminate experiment.

Example 13

An AcAm/sodium acrylate (70:30) copolymer lattice modified by late addition of sodium hypophosphite at high conversion (Polymer 22), is synthesized in the following manner.

An aqueous monomer phase is made-up as follows. A 50% aqueous solution of NaOH (92.0 g) is added dropwise to a cold solution of acrylamide (376.8 g of a 50.8 % aqueous solution), 166.5 g of water, and 83.0 g of glacial acrylic acid until a solution pH of 8.3 is obtained. A 2 % solution of EDTA·4Na⁺ (Van Waters & Rogers, Geismar, LA) is added to the resulting mixture.

An oil phase is prepared by heating a mixture of 252.8 g of paraffinic oil (Escaid-110), 12.2 g of Span-80 and 7.3 g of Tween-61 until the surfactants dissolved (54-57 °C). The oil phase is charged into a 2 L reactor and heated to 45 °C. With vigorous stirring (900 rpm, 10 mm rod with a teflon paddle at the base and 6-blade turbine mounted 3-inches from the bottom), the monomer phase is added over 2 minutes. The resulting mixture is stirred for 30 minutes.

To the water-in-oil emulsion is added 0.51 g of AIBN. The polymerization is carried out under a N₂ atmosphere at 45 °C for 4 hours, then at 70 °C for 1 hour. At a conversion of 70 % (estimated by density change, 90 minutes), 4.0 g of a 0.5 % solution of sodium

WO 02/02662

PCT/US01/0867

53

hypophosphite monohydrate (67 ppm based on monomer, J. T. Baker, Phillipsburg, NJ) is added to the reaction mixture. The resulting polymer has an RSV of 50.7 dl/g (1M NaNO₂, 450 ppm, 30°C).

An unmodified polymer polymerized without late addition of sodium hypophosphite (Polymer 23) is synthesized in a similar manner.

Table 22
Representative Anionic AcAm/Sodium Acrylate Latex
Copolymers
Modified Using Chain-Transfer Agents
(prepared according to the method of Example 13)

Polymer	Mole % Sodium acrylate	Modification			RSV (dl/g)
		Chain transfer agent	Level (ppm)	Added at % conversion	
22	30	Sodium hypophosphite	67	70	50.7
23	30	---	---	---	20.0

Example 14

An aqueous dispersion of acrylamide/acrylic acid copolymer (70/30 mole %), that contains sodium formate (CTA) in the initial monomer phase and is modified by late addition of sodium hypophosphite at high conversion (Polymer 24), is synthesized in the following manner.

A monomer reaction solution is prepared by combining 334.6 g deionized water, 65.0 g sodium sulfate, 85.0 g ammonium sulfate, 1.4 g sodium formate, 326.3 g of a 48.9 % aqueous solution of acrylamide, 0.40 g of the tetrasodium salt of ethylene diamine tetracetic acid, 69.3 g acrylic acid, 13.5 g of a 50 % aqueous solution of sodium hydroxide, and 100.0 g of a 12 % aqueous solution of poly(acrylamidomethylpropanesulfonic acid/methacrylic

WO 02/02662

PCT/US01/0867

54

acid) copolymer (Nalco Chemical Company, Naperville, IL). The pH of the resulting mixture is 4.0. The monomer reaction solution is heated to 35 °C with thorough mixing. To the homogenous monomer reaction solution is added 1.0 g of a 1 % aqueous solution of VA-044 (2,2'-Azobis (*N,N'*-dimethyleneisobutyramidine)dihydrochloride), Wako Chemicals USA, Inc.; Richmond, VA). The polymerization is carried out under N₂ atmosphere at 35 °C with thorough mixing. After a total reaction time of 4 hours, 1.0 g of a 1 % aqueous solution of VA-044 is added to the reaction mixture. At a monomer conversion of 80 %, 0.57 g of a 10 % aqueous solution of sodium hypophosphite monohydrate (250 ppm based on monomer) is added to the reaction mixture. After a total reaction time of 8 hours, 2.0 g of a 10 % aqueous solution of VA-044 is added, and the reaction continued for another 4 hours (for a total reaction time of 12 hours). The product of this reaction is a milky white liquid having a RSV of 30 dl/g (1 M NaNO₃, 450 ppm, 30 °C).

An unmodified polymer polymerized without late addition of sodium hypophosphite (Polymer 25) is synthesized in a similar manner. The unmodified polymer has a RSV of 34 dl/g (1 M NaNO₃, 450 ppm, 30 °C).

WO 02/02662

PCT/US01/0867

55
Table 23

Representative Anionic Acrylamide/Acrylic Acid Dispersion
 Polymers Modified Using Chain-Transfer Agents
 (prepared according to the method of Example 14)

Polymer	Mole % Acrylic acid	Chain transfer agent	Level (ppm BOM)	Added at % conversion	RSV (dL/g)
24	30	Sodium hypophosphite	250	80	30
25	30	---	---	---	34

Table 24

Retention and Drainage Performance of Polymers 24 and 25

Dose ¹	% Turbidity Reduction ²	
	Polymer 24	Polymer 25
0.25	69.6	59.2
0.5	78.0	69.3
1.00	83.7	78.5

¹Pounds polymer active per ton of slurry solids.²Britt Jar testing, synthetic alkaline furnish.

POLYMERS MODIFIED WITH COMBINATIONS OF CROSSLINKER &
 CHAIN TRANSFER AGENTS

Example 15

An AcAm/DMAEA-MCQ (90:10) copolymer lattice modified with a chain-transfer and cross-linking agent added during polymerization (Polymer 26) is synthesized as follows.

An aqueous monomer phase is made-up by stirring together 364.37 g of a 49.6% aqueous solution of acrylamide (Nalco Chemical Co., Naperville, IL), 175.20 g

WO 02/02662

PCT/US01/0867

56

of water, 9.00 g of adipic acid, 27.00 g of NaCl, and 0.80 g of a 50% aqueous solution of NaOH until the components are in solution. To the resulting solution is added 67.90 g of a 80.3% solution of dimethylaminoethylacrylate methyl chloride quaternary salt (DMAEA-MCQ, CPS Chemical Co., Old Bridge, NJ) and 0.09 g of EDTA·4Na⁺ (Van Waters & Rogers, Geismar, LA). The pH of the resulting mixture is 3.8.

An oil phase is prepared by heating a mixture of 234.29 g of paraffinic oil (Isopar M, Exxon, Houston, TX), 13.5 g of Span-80 and 4.5 g of Tween-61 until the surfactants dissolve (54-57 °C). The oil phase is charged into a 2 L reactor. With vigorous stirring (900 rpm, 10 mm rod with a teflon paddle at the base and 6-blade turbine mounted 3-inches from the bottom), the monomer phase is added over 2 minutes. The resulting mixture is stirred for 30 minutes and heated to 45 °C.

To the water-in-oil emulsion is added 0.200 g of AIBN and 0.027 g of AIVN. The polymerization is carried out under a N₂ atmosphere at 45 °C for 4 hours, then 70 °C for one hour. A solution of 0.0059 g methylene bisacrylamide (25 ppm, Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI) and 0.1882 g sodium formate (800 ppm, Van Waters & Rogers, Geismar, LA) in 5.87 g water is added to the reaction mixture at a constant rate from 54-80% monomer conversion. The resulting polymer has a RSV of 22.7 dl/g (1M NaNO₃, 450 ppm, 30°C).

Example 16

An AcAm/DMAEA-MCQ (1:1) copolymer lattice modified with a chain-transfer and cross-linking agent added during polymerization (Polymer 27) is synthesized in the following manner.

WO 02/02662

PCT/US01/0867

57

An aqueous monomer phase is made-up by stirring together 130.1 lb of a 49.5% aqueous solution of acrylamide (Nalco Chemical Co., Naperville, IL), 180.6 lb of water, 8.0 lb of adipic acid, 24.0 lb of NaCl, and 0.7 lb of a 50% aqueous solution of NaOH until the components are in solution. To the resulting solution is added 219.5 lb of a 80.0% solution of dimethylaminoethylacrylate methyl chloride quaternary salt (DMAEA-MCQ, CPS Chemical Co.; Old Bridge, NJ) and 0.2 lb of EDTA·4Na⁺ (Van Waters & Rogers, Geismar, LA). The pH of the resulting mixture is 3.8.

An oil phase is prepared by heating a mixture of 208.0 lb of paraffinic oil (Escaid 110, Exxon, Houston, TX), 7.2 lb of Span-80 and 15.2 lb of Tween-61 until the surfactants dissolved (54-57 °C) in a 100-gal reactor. A water-in-oil dispersion is made by adding the monomer phase to the oil phase and stirring for 30 minutes. To the water-in-oil dispersion is added 0.26 lb of AIBN and 0.04 lb of AIVN. The polymerization is carried out under a N₂ atmosphere at 42 °C. A solution of 0.006 lb methylene bisacrylamide (25 ppm, Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI) and 0.192 lb sodium formate (800 ppm, Van Waters & Rogers, Geismar, LA) in 6.00 lb water is added to the reaction mixture at a constant rate from 11-82% monomer conversion. When the reaction appeared complete, the reaction mixture is heated at 75 °C for 1 hour. After cooling 14.4 lb of Alfontic[®] 1412-60 is added to the dispersed polymer. Polymer 27 has a RSV of 8.8 dl/g (IM NaNO₃, 450 ppm, 30°C).

Polymer 28 (Table 25) is synthesized in a similar manner.

WO 02/02662

PCT/US01/0867

58
Table 25

Representative Cationic AcAm/DMAEA-MCQ Copolymers
Modified Using Combinations of Chain Transfer Agent and
Cross-linking Agent

Polymer	Mole % DMAEA-MCQ	[MBA] ppm	[NaF] ppm	Added at [% Conversion]	RSV (dl/g)
26	10	25	800	54-82	22.7
27	50	25	800	11-82	8.8
28	50	25	800	6-49	6.2
29 ¹	50	0	0	—	21.0

¹50:50 mole percent AcAm/DMAEA-MCQ latex copolymer
(Nalco Chemical Co., Naperville, IL).

Example 17

To further demonstrate the superiority of the modified polymers, they are compared to polymers prepared according to the procedure of EP 374,458 as follows.

The three 10 mole % cationic copolymers of DMAEA-MCQ with acrylamide (Polymers 30, 31 and 32) shown in Table 26 are synthesized according to the procedure outlined in EP 374,458 at page 6, line 53, example 5B. The polymers contain varying amounts of a branching (or cross-linking) and chain transfer agents.

WO 02/02662

PCT/US01/0867

59

Table 26

Representative Polymers Prepared as Described in EP
374,458

Polymer	Chain transfer agent (1.5% isopropanol) %	Branching or Cross-linking agent (Methylene bisacrylamide), ppm	Solubility Quotient, %
30	3	8	33
31	9	8	36
32	18	8	52.5

The retention performance of Polymers 31 and 32, representative of the polymers described in EP 374,458, is compared to a modified polymer of this invention in Table 27 (Polymer 10). The results are presented in Table 27.

Table 27

Comparative Retention Performance of Modified and
Unmodified Polymers

Dose ¹	Polymeric Treatments		
	Polymer 31	Polymer 32	Polymer 10
0.50	62.9%	59.9%	87.2%
1.00	73.7%	68.6%	93.3%

¹Pounds active per ton of slurry solids, synthetic alkaline furnish.

²Percent turbidity reduction.

As shown in Table 27, as a flocculant alone, the polymers of EP 374,458 show significantly inferior retention performance to the modified polymers of this invention. The retention performance of the polymers of EP 374,458 and a representative modified polymer of this

WO 02/02662

PCT/US01/0867

60

invention in conjunction with bentonite in a microparticle program is shown in Table 28. This data shows the superiority of modified polymers of this invention over those disclosed in EP 374,458.

Table 28
Comparative Britt Jar Retention Performance (Turbidity reduction) of Modified and Unmodified Polymers

Polymer Treatment/Dose ¹	Bentonite dose ¹	Retention, %
10/1.0	1.0	88.0
31/1.0	1.0	61.6
32/1.0	1.0	57.8
10/3.0	3.0	95.1
31/3.0	3.0	65.1
32/3.0	3.0	63.5

¹Pounds active per ton of slurry solids.

Example 18

Polymer 33, a polymer of ~20% polymer solids, 65/35/10 mole percent AcAm/DMAEA•BCQ/DMAEA•MCQ dispersion is synthesized in the following manner.

A 1500 ml reaction flask is fitted with a mechanical stirrer, thermocouple, condenser, nitrogen purge tube, and addition port. To this reactor is added 139 g of a 49.4% aqueous solution of acrylamide (Nalco Chemical Co., Naperville, IL), 134 g of dimethylaminoethylacrylate benzyl chloride quaternary salt (71.5% aqueous solution, Nalco Chemical Co., Naperville, IL), 36 g of dimethylaminoethylacrylate methyl chloride quaternary salt (80% aqueous solution, NCF Manufacturing, Riceboro,

WO 02/02662

PCT/US01/0867

51

GA), 10 g of glycerin, 56 g of the copolymer of dimethylaminoethylacrylate benzyl chloride quaternary salt and diallyldimethylammonium chloride (15% aqueous solution, Nalco Chemical Co., Naperville, IL), 10 g of the homopolymer of dimethylaminoethylacrylate methyl chloride quaternary salt (15% aqueous solution, Nalco Chemical Co., Naperville, IL), 0.25 g of ethylenediaminetetraacetic acid, tetra sodium salt, 152 g of ammonium sulfate and 380 g of deionized water. The mixture is then heated to 48 °C while stirring at 700 rpm. After reaching 48 °C, 2.0 g of a 1.0% aqueous solution of 2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride (V-50, Wako Chemicals of Dallas, TX) is added to the reaction mixture and the temperature is maintained at 48 °C throughout the reaction. Forty five minutes into the reaction (-10% monomer conversion) 2.5 g of a 10% aqueous solution of sodium formate is added to the reaction. Two hours after initiation 3.0 g of a 1.0% aqueous solution of 2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride is added to the reaction, and at four hours 4.0 g of a 10% aqueous solution of 2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride is added. At eight hours the reaction is returned to ambient temperature and 59.9 g of sodium sulfate, and 11.9 g acetic acid are added. The resulting product is a smooth milky white dispersion with a bulk viscosity of 100 cP having a RSV of 10.2 dl/g (0.125 N NaNO₃ solution at 0.045% polymer).

Example 19

Polymer 34 is prepared according to the procedure of Example 18, except that MBA is added instead of sodium formate. At -80% monomer conversion, 2.0 g of a 0.1% aqueous methylene bisacrylamide solution is added. The resulting product is a smooth milky white dispersion

WO 02/02662

PCT/US01/0867

62

having a bulk viscosity of 100 cP and a RSV of 9.5 dl/g (0.045% polymer in 0.125 N NaNO₃ solution).

Example 20

Polymer 35 is prepared according to the procedure of Example 19, except sodium formate (2.5 g of 10% aqueous solution) is added to the monomer (0% conversion), and no methylene bisacrylamide is added. The resulting product is a smooth milky white dispersion having a bulk viscosity of 100 cP and a RSV of 12.1 dl/g (0.045% polymer in 0.125 N NaNO₃ solution).

Example 21

Polymer 36 is prepared according to the procedure of Example 20, except that 2.0 g of a 0.1% aqueous solution of methylene bisacrylamide is added at ~80% conversion. The resulting product is a smooth milky white dispersion having a bulk viscosity of 100 cP and a RSV of 12.0 dl/g (0.045% polymer in 0.125 N NaNO₃ solution).

Example 22

A 10/90 mole % DMAEA-MCQ/AcAm dispersion polymer with methylenebisacrylamide and sodium formate added late in the polymerization (polymer 37) is prepared according to the method of Example 4, except that the amount of deionized water in the formula is reduced by 10.0 g, and instead of vinyltrimethoxysilane, a solution containing 0.0015 g of methylenebisacrylamide, 0.075 g sodium formate and 9.9235 g of deionized water is fed to the polymerization over 90 minutes, beginning at 1.5 hours after initiation. The resulting polymer product has a Brookfield viscosity of 300 cP (#3 spindle, 12 rpm) and a RSV of 18.5 dl/g at 450 ppm in 1 M NaNO₃.

WO 02/02662

PCT/US01/0867

63
Table 29Cationic Dispersion Polymers Modified with Cross-linking
agent and Chain Transfer Agents

Polymer	AcAm (mole %)	DMAEA-MCQ (mole %)	DMAEA- BCQ (mole %)	Na formate (ppm)	Na formate added at	MBA (ppm)	MBA added at	RSV (dl/g)
37	90	10	-	500	1.5-3 hours	10	1.5-3 hours	18.5
33	65	10	25	1275	~10%	0	NA	10.2
34	65	10	25	1275	~10%	10	~80 %	9.5
38	65	10	25	500	6-41%	10	6- 41%	16.2
35	65	10	25	1000	0	0	NA	12.1
36	65	10	25	1000	0	10	~80 %	12
39 ¹	65	10	25	0	NA	0	NA	18
40 ²	65	20	15	0	NA	0	NA	18
41	65	20	15	1275	~10%	10	t=3 hr	16.3

¹Available from Walco Chemical Company, Naperville, IL.²Available from Derypol, S.A., Barcelona Spain.

Table 30

Retention Performance of Modified and Unmodified Polymers
(in terms of percent turbidity reduction)

Dosage lbs/ton	Polymer 7	Polymer 37
0.3	66.3	70.9
0.6	78.5	81
1	88.8	89.5

Example 23High Shear Test for Dewatering

To illustrate that polymers prepared according to the procedure of Example 17 are less efficient than the structurally-modified polymers disclosed herein, some comparative testing is done as follows.

The polymer at the desired concentration is added to 200 ml of sludge from a Midwestern municipal facility and mixed using the Britt Jar impeller at 1200 rpm for 1 or 2 seconds depending on the sludge. The conditioned sludge is then poured through a belt filter press filter medium. The amount of water drained in 10 seconds is taken as a measure of the polymer performance, and a larger amount of drainage indicates better dewatering capabilities.

The sludge dewatering performance of the modified polymers are compared to their unmodified counterparts in Tables 31-34. For each example, higher drainage is obtained with the polymers modified according to the procedures described herein than with the equivalent unmodified polymer.

WO 02/02662

PCT/US01/0867

65
Table 31

Ten Second Free Drainage

Dose, (ppm)	Drainage, (ml)	
	Polymer 29	Polymer 28
29	40	
36	46	
43	50	
51	44	72
58		94
65		108
72		112

Table 32

Ten Second Free Drainage Results

Dose, (ppm)	Drainage, (ml)			
	Polymer 39	Polymer 33	Polymer 34	Polymer 38
48		68		
58	68	78		74
68	72	80	86	86
77	80	84	90	82
86	80		98	
95			96	

WO 02/02662

PCT/US01/0867

66
Table 33

Ten Seconds Free Drainage Results

Dose, (ppm)	Drainage, (ml)	
	Polymer 39	Polymer 36
113	52	58
122	54	72
131	66	74
140	60	74

Table 34

Ten Seconds Free Drainage Results

Dose (ppm)	Drainage, (ml)	
	Polymer 39	Polymer 36
39	34	
49	54	
59	48	78
68		86
77		88

Example 24Procedure for Coal Refuse Slurry Laboratory Cylinder Settling Test

Comparative flocculation performance of an acrylamide/acrylic acid copolymer (70:30 mole %) modified by late addition of sodium hypophosphite (Polymer 24) and the corresponding unmodified polymer (Polymer 25) in a mining applications is done as follows.

A 5-gallon sample of coal refuse slurry is stirred constantly to ensure that the slurry is well dispersed. The slurry is then transferred to 500-ml graduated

WO 02/02662

PCT/US01/0867

67

cylinders. Masking tape is placed on each of the 500-ml cylinders adjacent to the cylinder graduation marks. The initial level of the coal refuse slurry at time equal to zero (which is at the 500-ml mark of the graduated cylinder) is marked on the masking tape. Prior to each test the 500 ml-cylinder containing the coal refuse slurry is inverted several times to disperse any settled solids. The cylinder is then quickly dosed with the desired amount of a 0.12 % polymer actives solution (flocculant) and inverted 4 times. The cylinder is then returned to the upright position and a timer is started. The position of the solids interface is monitored as a function of time (in seconds) by marking the level of the solids interface on the masking tape at the appropriate time interval. When the rate of descent of the solid interface begins to slow down the marking of the masking tape is ended. The settling rate (in inches/minute) of the coal refuse slurry for the free-fall region is calculated by dividing the distance of the solid interface from the initial level (in inches) by the elapsed time (in seconds). A faster settling rate indicates better performance

Table 35
Flocculation Performance of Polymers 24 and 25 in Mining Application

Dose (ml) ¹	Settling Rate (in/min)	
	Polymer 24	Polymer 25
7	5.4	2.6
9	8.1	4.2
11	10.5	
13		7.0

¹ml of a 0.12 % polymer actives dispersion.

Example 25

A 22.7% polymer solids, 70/30-mole percent acrylamide/acrylic dispersion polymer (Polymer 42) is synthesized in the following manner.

To a 1500 ml reaction flask fitted with a mechanical stirrer, thermocouple, condenser, nitrogen purge tube, addition port and heating tape is added a solution prepared by combining 356.6 g of deionized water, 64 g sodium sulfate, 84 g ammonium sulfate, 2.8 g sodium formate, 85.0 g of a 16 % aqueous solution of poly(acrylamidomethylpropanesulfonic acid/methacrylic acid) copolymer (Nalco Chemical Company, Naperville, IL) 329.6 g of a 48.4 % aqueous solution of acrylamide (Nalco Chemical Company, Naperville, IL), 0.40 g of the tetrasodium salt of ethylene diamine tetracetic acid, 69.3 g acrylic acid (Rohm and Haas Texas, Inc., Deer Park, TX), and 4.0 g of a 50 % aqueous solution of sodium hydroxide. The pH of the resulting mixture is 3.6. The monomer reaction solution is heated to 35 °C with thorough mixing. To the homogenous monomer reaction solution is added 1.0 g of a 1 % aqueous solution of VA-044 (2,2'-Azobis (N, N'-dimethyleneisobutyramidine) dihydrochloride), Wako Chemicals USA, Inc., Richmond, VA). The polymerization is carried out under N₂ atmosphere at 35 °C with thorough mixing. After a total reaction time of 6 hours, 2.0 g of a 1 % aqueous solution of VA-044 is added to the reaction mixture. The reaction mixture is kept at 35 °C overnight. The next day, 2.0 g of a 10 % aqueous solution of VA-044 is added, and the reaction temperature is maintained for another 2 hours before the reaction mixture is cooled and removed from the reactor. The product of this reaction is a milky

WO 02/02662

PCT/US01/0867

69

white liquid (700 cP., RSV of 33.7 dl/g (1 M NaNO₃, 450 ppm, 30 °C).

Example 26

A 22.7% polymer solids, 70/30 mole percent acrylamide/acrylic acid dispersion polymer modified with sodium formate (Polymer 43) is synthesized according to the procedure of Example 25. After a total 7 hours of reaction time (~ 81% conversion), 2.8 g of sodium formate is added to the reaction mixture. The polymerization is then continued and finished as described in Example 25. The product of this reaction is a milky white liquid (570 cP., RSV of 30.8 dl/g in 1 M NaNO₃, 450 ppm, 30 °C).

Table 36
Flocculation Performance of Modified and Unmodified
Anionic Dispersion Polymers

Dose ¹	Performance ²	
	Polymer 42	Polymer 43
0.25	44	56
0.50	59	63
1.0	69	81
1.5	73	95

¹Pounds polymer actives per ton of slurry solids.

²Change in peak mean chord length, synthetic alkaline furnish.

CLAIMS

1. A structurally-modified water-soluble polymer prepared by initiating polymerization of an aqueous solution of monomers under free radical polymerization conditions to form a polymer solution and adding at least one structural modifier to the polymer solution after at least 30% polymerization of the monomers has occurred.

2. The structurally-modified water-soluble polymer according to claim 1 selected from the group consisting of emulsion polymers, dispersion polymers and gel polymers.

3. The structurally-modified water-soluble polymer of claim 1 wherein the monomers are selected from acrylamide or methacrylamide and one or more monomers selected from the group consisting of diallyldimethylammonium chloride, dimethylaminoethyl acrylate methyl chloride quaternary salt, acrylamidopropyltrimethylammonium chloride, dimethylaminoethyl methacrylate methyl chloride quaternary salt, methacrylamidopropyltrimethylammonium chloride, acrylic acid, sodium acrylate, ammonium acrylate, methacrylic acid, sodium methacrylate, and ammonium methacrylate.

4. The structurally-modified water-soluble polymer of claim 1 wherein the structural modifier is selected from the group consisting of cross-linking agents, chain transfer agents and mixtures thereof.

5. The structurally-modified water-soluble polymer of claim 4 wherein the chain transfer agents are selected from the group consisting of alcohols, sulfur compounds, carboxylic acids or salts thereof, phosphites, and combinations thereof.

6. The structurally-modified water-soluble polymer of claim 5 wherein the chain transfer agents are selected from sodium formate and sodium hypophosphite.

7. The structurally-modified water-soluble polymer of claim 4 wherein the cross-linking agent is selected from the group consisting of *N,N*-methylenebisacrylamide, *N,N*-methylenebismethacrylamide, triallylamine, triallyl ammonium salts, ethylene glycol dimethacrylate, diethylene glycol dimethacrylate, polyethylene glycol diacrylate, polyethylene glycol dimethacrylate, *N*-vinylacrylamide, *N*-methylallylacrylamide, vinyltrimethoxysilane, and combinations thereof.

8. The structurally-modified water-soluble polymer of claim 7 wherein the cross-linking agent is vinyltrimethoxysilane.

9. The structurally-modified water-soluble polymer of claim 7 wherein the cross-linking agent is methylenebisacrylamide.

10. The structurally-modified water-soluble polymer of claim 1 wherein the monomers are acrylamide and dimethylaminoethylacrylate benzyl chloride quaternary salt and the structural modifier is vinyltrimethoxysilane.

11. The structurally-modified water-soluble polymer of claim 1 wherein the monomers are acrylamide and diallyldimethylammonium chloride and the structural modifier is vinyltrimethoxysilane.

12. The structurally-modified water-soluble polymer of claim 1 wherein the monomers are acrylamide and dimethylaminoethylacrylate methyl chloride quaternary salt and the structural modifier is methylenebisacrylamide.

13. The structurally-modified water-soluble polymer of claim 1 wherein the monomers are acrylamide and

dimethylaminoethylacrylate methyl chloride quaternary salt and the structural modifier is sodium formate.

14. The structurally-modified water-soluble polymer of claim 1 wherein the monomers are acrylamide and dimethylaminoethylacrylate methyl chloride quaternary salt and the structural modifier is sodium hypophosphite.

15. The structurally-modified water-soluble polymer of claim 1 wherein the monomers are acrylamide and dimethylaminoethylacrylate methyl chloride quaternary salt and the structural modifier is a combination of sodium formate and methylenebisacrylamide.

16. The structurally-modified water-soluble polymer of claim 1 wherein the monomers are acrylamide, dimethylaminoethylacrylate benzyl chloride quaternary salt and dimethylaminoethylacrylate methyl chloride quaternary salt and the structural modifier is methylenebisacrylamide.

17. The structurally-modified water-soluble polymer of claim 1 wherein the monomers are acrylamide, dimethylaminoethylacrylate benzyl chloride quaternary salt and dimethylaminoethylacrylate methyl chloride quaternary salt and the structural modifier is sodium formate.

18. The structurally-modified water-soluble polymer of claim 1 wherein the monomers are acrylamide, dimethylaminoethylacrylate benzyl chloride quaternary salt and dimethylaminoethylacrylate methyl chloride quaternary salt and the structural modifier is a combination of methylenebisacrylamide and sodium formate.

19. The structurally-modified water-soluble polymer of claim 1 wherein the monomers are acrylamide, dimethylaminoethylacrylate benzyl chloride quaternary salt and dimethylaminoethylacrylate methyl chloride

WO 02/02662

PCT/US01/0867

73

quaternary salt and the structural modifier is vinyltrimethoxysilane.

20. The structurally-modified water-soluble polymer of claim 1 wherein the monomers are acrylamide and acrylic acid or a salt thereof and the structural modifier is sodium hypophosphite.

21. A method of preparing a structurally-modified water-soluble polymer comprising initiating polymerization of an aqueous solution of monomers under free radical polymerization conditions to form a polymer solution and adding at least one structural modifier to the polymer solution after at least 30% polymerization of the monomers has occurred.

22. A method of flocculating an aqueous suspension of organic matter comprising adding to the suspension an effective flocculating amount of the structurally-modified polymer of claim 1.

23. A method of clarifying waste water comprising adding an effective flocculating amount of the structurally-modified water-soluble polymer of claim 1 to the waste water.

24. A method of increasing retention and drainage in a papermaking furnish comprising adding an effective amount of the structurally-modified water-soluble polymer of claim 1 to the furnish.

25. The method of claim 24 further comprising adding a microparticle to the furnish.

26. The method of claim 25 further comprising adding a coagulant to the furnish.

27. A method of flocculating an aqueous coal refuse slurry comprising adding an effective amount of the structurally-modified water-soluble polymer of claim 1 to the slurry

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US01/10867
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7) : C06F 265/10; C08J 3/24 US CL : 525/244, 313, 329.4, 329.7, 329.8, 329.9 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimal documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 525/244, 313, 329.4, 329.7, 329.8, 329.9 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) BRS		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3,557,061 A (HAMANN) 19 January 1971	1, 2, 4, 7-13, 15, 16, 18, 19 and 21-27
A	US 4,753,710 A (LANGLEY et al.) 28 June 1988	1-27
A	US 5,594,494 A (NEFF et al.) 31 August 1999	1-27
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document published on or after the international filing date of the invention which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "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 "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 "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 "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 "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 09 JULY 2001		Date of mailing of the international search report 26 JUL 2001
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 205-2220		Authorized officer KELECHI C. EGWIM Jean Proctor Paralegal Specialist Telephone No. (703) 308-8183

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US01/10867

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)	
This international report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:	
1.	<input type="checkbox"/> Claims Nos. : because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2.	<input checked="" type="checkbox"/> Claims Nos. : 3 because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically: It is unclear which monomers or combination of monomers are being recited as being requisite in the claimed polymer.
3.	<input type="checkbox"/> Claims Nos. : because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).
Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)	
This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:	
1.	<input type="checkbox"/> As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.	<input type="checkbox"/> As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.	<input type="checkbox"/> As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos. :
4.	<input type="checkbox"/> No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims, it is covered by claims Nos. :
Remark on Protest	<input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest. <input type="checkbox"/> No protest accompanied the payment of additional search fees.

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 F 2/44	C 0 8 F 2/10	
C 0 8 F 265/00	C 0 8 F 2/44	C
	C 0 8 F 265/00	

(81) 指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(74) 代理人 100108800

弁理士 星野 哲郎

(72) 発明者 フィップル, ウェスリー, エル.

アメリカ合衆国, 6 0 5 4 0 イリノイ州, ナパヴィル, ナッチェス トレース サークル 1 2 4 2

(72) 発明者 マルテシュ, チダンバラ

インド国, 5 6 0 0 6 6 バンガロー, メイン ロード ホワイトフィールド 6 4

(72) 発明者 ジョンソン, キャシー

アメリカ合衆国, 6 0 1 3 4 イリノイ州, ジュニーヴァ, スクール ストリート 2 7

(72) 発明者 グッデンドロフ, トレイシー

アメリカ合衆国, 6 0 5 0 6 イリノイ州, オーロラ, ウェイクフィールド コート 1 3 0

(72) 発明者 シヴァクマール, アナンスブラマニアン

アメリカ合衆国, 6 0 5 0 4 イリノイ州, オーロラ, レイクストーン レイン 1 0 5 7

(72) 発明者 ザガラ, アンジェラ

アメリカ合衆国, 6 0 5 6 4 イリノイ州, ナパヴィル, フラッグストーン サークル 2 7 0 4

F ターム(参考) 4D015 BA02 BA19 BB05 CA20 DB02 DB12 DC03

4D059 AA30 BE56 DB21 DB24

4J011 AA05 HA02 HB06 NA19 NA20 NA26 NA34 NB04 PA69 PC03

PC08

4J026 AA42 AA43 AA45 AA47 AA50 AA60 AC35 BA28 BA29 BA32

BA43 BB01 BB09 DA02 DA07 DA12 DB02 DB08 DB12 DB24

DB26 FA04 GA06