

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4718148号
(P4718148)

(45) 発行日 平成23年7月6日(2011.7.6)

(24) 登録日 平成23年4月8日(2011.4.8)

(51) Int. Cl.	F 1
CO8L 101/14 (2006.01)	CO8L 101/14
BO1D 21/01 (2006.01)	BO1D 21/01 111
CO2F 1/56 (2006.01)	CO2F 1/56 Z
CO2F 11/14 (2006.01)	CO2F 11/14 D
CO8K 5/3435 (2006.01)	CO8K 5/3435

請求項の数 4 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-269805 (P2004-269805)	(73) 特許権者	000002288
(22) 出願日	平成16年9月16日 (2004.9.16)		三洋化成工業株式会社
(65) 公開番号	特開2006-83291 (P2006-83291A)		京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(43) 公開日	平成18年3月30日 (2006.3.30)	(72) 発明者	新苗 隆
審査請求日	平成19年8月6日 (2007.8.6)		京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
		(72) 発明者	盈 智典
			京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
		審査官	阪野 誠司

最終頁に続く

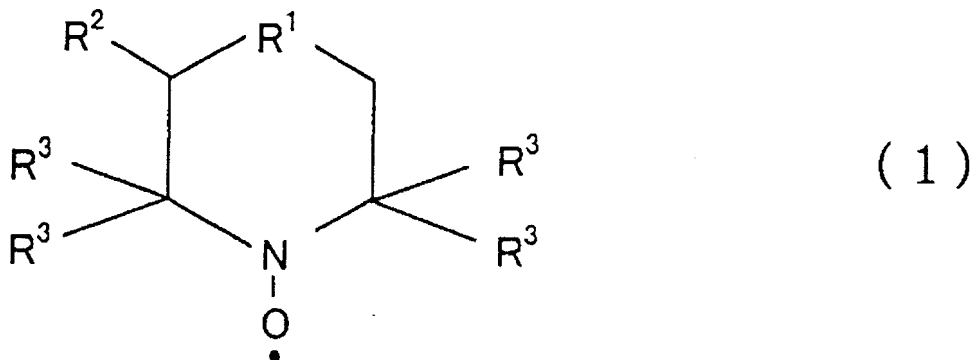
(54) 【発明の名称】 水溶性高分子組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酢酸ビニル系重合体および酢酸ビニル系重合体ケン化物を除く、水溶性高分子(A)と、下記一般式(1)で表されるN-オキシル化合物(B)からなることを特徴とする、原油回収用薬剤、高分子凝集剤、濾水歩留向上剤もしくは紙力増強剤用の水溶性高分子組成物。

【化1】



は炭素数 1 ~ 3 のヒドロキシアлкоキシル基で置換されていてもよいメチレン基、直接結合またはカルボニル基、 R^2 は H またはメチロール基、 R^3 は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を表し、複数の R^3 は同じでも異なってもよい。))

【請求項 2】

(A) の重量に基づく (B) の含有量が 0.001 ~ 10% である請求項 1 記載の組成物。

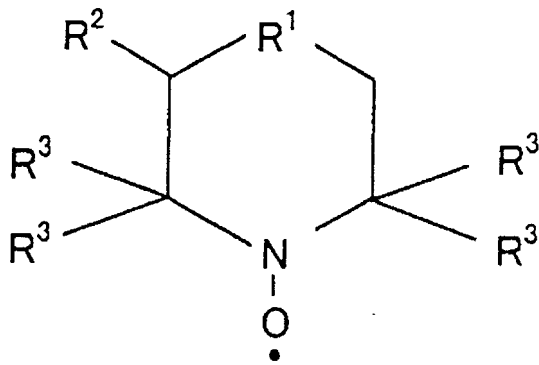
【請求項 3】

(A) と (B) の合計含有量が 80 ~ 100 重量% である請求項 1 または 2 記載の組成物。

【請求項 4】

酢酸ビニル系重合体および酢酸ビニル系重合体ケン化物を除く、水溶性高分子 (A) の水溶液に下記一般式 (1) で表される N - オキシル化合物 (B) を加えるか、あるいは (A) に (B) を加えた水溶性高分子組成物を水溶液とすることを特徴とする (A) の水溶液の安定化方法。

【化 2】



(1)

(式中、 R^1 は、水酸基、カルボキシル基、炭素数 1 ~ 3 のヒドロキシアルキル基もしくは炭素数 1 ~ 3 のヒドロキシアлкоキシル基で置換されていてもよいメチレン基、直接結合またはカルボニル基、 R^2 は H またはメチロール基、 R^3 は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を表し、複数の R^3 は同じでも異なってもよい。))

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水溶性高分子組成物に関する。さらに詳しくは、経時安定性に優れる水溶性高分子組成物、および水溶性高分子水溶液の経時劣化を防止する安定化方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

一般に水溶性高分子を水溶液にしたとき溶存酸素等によりラジカルが発生し分解することにより経時的に粘度低下等の劣化が起こることが知られている。

特にアクリルアミド化合物の重合体は、原油回収用薬剤や、懸濁液中の懸濁物質等の沈降促進、污泥脱水用等の高分子凝集剤、製紙工程での濾水歩留向上剤および紙力増強剤、土壌改良剤、掘削泥水用等の増粘剤、並びに水溶性レジスト分野の薬剤等、多くの産業分野に利用されているが、その水溶液の性能は、経時的に室温下でもしばしば低下し、高温時にはその傾向が著しいことから、目的とする用途に対し適用できなくなる。

例えば、水溶液として圧入し地下の油層から石油を回収するために使用される原油回収用薬剤の場合は、地下の油層温度が一般に 40 ~ 80 で、圧入期間が数ヶ月以上の長期に及ぶため、特に高温下での水溶液の安定性が要求される。

高分子凝集剤として使用する場合も、溶解性の点からは温度が高い方が溶解が速く好ま

10

20

30

40

50

しいが、劣化を考慮し通常40以下で、しかも使用ごとに溶解させることが必要で、長期保存できないのが現状である。

従来、これらの高分子水溶液を安定化するために様々な添加剤が検討されてきた。例えば2-メルカプトベンズイミダゾール(例えば、特許文献1参照)、ヒドロキノンモノメチルエーテル(例えば、特許文献2参照)、サリチル酸(誘導体)、アントラニル酸(誘導体)(例えば、特許文献3参照)、グアニジン化合物および2-メルカプトベンゾチアゾール(例えば、特許文献4参照)、リン酸およびチオ尿素(例えば、特許文献5参照)、チオシアン酸塩(例えば、特許文献6参照)が提案されている。

【0003】

【特許文献1】特公昭58-47414号公報

10

【特許文献2】特開平9-59476号公報

【特許文献3】特開平10-17748号公報

【特許文献4】特開昭61-233042号公報

【特許文献5】特開平11-181298号公報

【特許文献6】特開平8-134257号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、これらの添加剤では、高分子水溶液が十分に安定化されたとは言い難い。特に原油回収は近年、油田の枯渇により、従来より地質条件の厳しい場所(高温、高塩濃度)へ移行する傾向にあることから、高分子水溶液に対する耐熱性の要望が強く、更なる高分子水溶液の安定化が求められている。

20

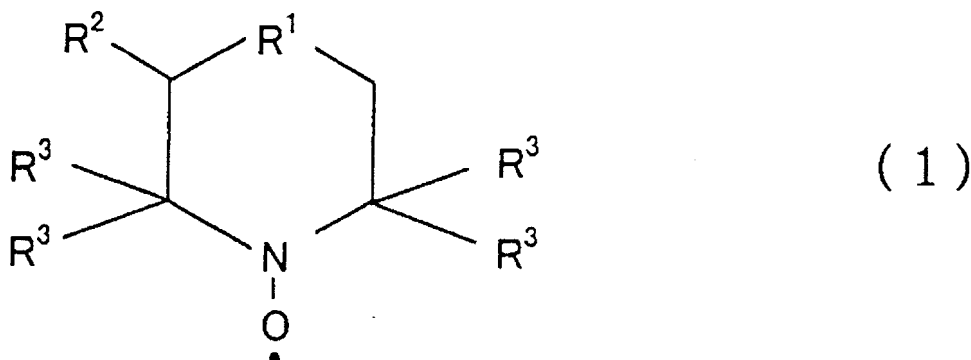
【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、酢酸ビニル系重合体および酢酸ビニル系重合体ケン化物を除く、水溶性高分子(A)と、下記一般式(1)で表されるN-オキシル化合物(B)からなることを特徴とする、原油回収用薬剤、高分子凝集剤、濾水歩留向上剤もしくは紙力増強剤用の水溶性高分子組成物

【化3】

30



40

(式中、R¹は、水酸基、カルボキシル基、炭素数1~3のヒドロキシアルキル基もしくは炭素数1~3のヒドロキシアルコキシル基で置換されていてもよいメチレン基、直接結合またはカルボニル基、R²はHまたはメチロール基、R³は炭素数1~3のアルキル基を表し、複数のR³は同じでも異なっていてもよい。)

；および、酢酸ビニル系重合体および酢酸ビニル系重合体ケン化物を除く、(A)の水溶液に(B)を加えるか、あるいは(A)に(B)を加えた水溶性高分子組成物を水溶液とすることを特徴とする(A)の水溶液の安定化方法である。

50

【発明の効果】

【0006】

本発明の水溶性高分子組成物からなる水溶液は、経時安定性および耐熱性に優れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明における水溶性高分子(A)としては特に限定されないが、例えば水溶性の合成高分子、天然高分子および半合成高分子が挙げられる。ここにおいて、半合成高分子とは、天然高分子に化学反応を行わせて生成する高分子と定義されるものである。また、水溶性高分子とは、水に対する溶解度(20)が0.1g/水100g以上である高分子を意味する。

10

【0008】

(A)のうち合成高分子としては、アクリロイル基含有モノマー(共)重合体[ポリ(メタ)アクリルアミド、ポリ(メタ)アクリル酸(塩)およびポリ(メタ)アクリレート等]、ビニル(共)重合体[ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、カルボキシル基含有ビニル(共)重合体(ポリ酢酸ビニル等)およびポリスチレンスルホン酸(塩)等]、ポリアミジン、ポリエチレンオキサイドおよびポリエチレンイミン等；天然高分子としては、多糖類(デンプン、デキストリン、グルコマンナン、ガラクトマンナン、アラビアゴム、キサンタンガム、ペクチン、カラギーナン、ローカストビーンガム、グアーガム、トラガント、キチン、キトサン、プルランおよびアルギン酸塩等)、および蛋白質(ゼラチン、カゼインおよびコラーゲン等)等；半合成高分子

20

としては、セルロースエーテル(メチルセルロース、エチルセルロース、ベンジルセルロース、トリチルセルロース、シアンエチルセルロース、アミノエチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースおよびカルボキシエチルセルロース等)およびデンプン誘導體(可溶性デンプン、メチルデンプンおよびカルボキシメチルデンプン等)等、が挙げられる。

上記における塩としては、アルカリ金属(リチウム、ナトリウムおよびカリウム等)塩、アルカリ土類金属(カルシウムおよびマグネシウム等)塩、アミン[炭素数(以下、Cと略記)1~10、例えばメチルアミン、ジエチルアミン、アルカノールアミン(エタノールアミン、トリエタノールアミン等)]およびアンモニウム塩等が挙げられる。

30

【0009】

これらのうち高分子量化の観点から好ましいのはビニル(共)重合体およびアクリロイル基含有モノマー(共)重合体、さらに好ましいのはポリ(メタ)アクリルアミド、ポリ(メタ)アクリル酸(塩)およびポリ(メタ)アクリレートである。

上記アクリロイル基含有モノマー(共)重合体中、ポリ(メタ)アクリルアミド、ポリ(メタ)アクリル酸(塩)およびポリ(メタ)アクリレートは、必須構成単位としてそれぞれ(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸(塩)および(メタ)アクリレートを50モル%以上(好ましくは70モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上)含有するものを意味し、それぞれには以下に述べるモノマー(m1)、(m2)および/または(m3)をそれら以外の構成単位として併用したものも含まれる。

40

【0010】

(m1)ノニオン性モノマー

下記のもの、およびこれらの混合物

(m11)(メタ)アクリレート(誘導體)[C3~60、例えばヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(重合度3~50)モノ(メタ)アクリレート、ポリグリセロール(重合度1~10)モノ(メタ)アクリレートおよび2-シアノエチル(メタ)アクリレート]

(m12)(メタ)アクリルアミド(誘導體)[C3~30、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミドおよびN-メチロール(メタ)アクリルアミド]

50

(m13) 上記以外の窒素原子含有ビニルモノマー [C 3 ~ 3 0、例えば、アクリロニリド、N - ビニルホルムアミド、N - ビニル - 2 - ピロリドン、ビニルイミダゾール、N - ビニルスクシンイミドおよびN - ビニルカルバゾール]

【 0 0 1 1 】

(m2) カチオン性モノマー -

下記のもの、これらの塩 [無機酸 (塩酸、硫酸、リン酸および硝酸等) 塩、メチルクロライド塩、ジメチル硫酸塩およびベンジルクロライド塩等]、およびこれらの混合物

(m21) 窒素原子含有 (メタ) アクリレート誘導体 [C 5 ~ 2 0、例えば、N, N - ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N - ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、N, N - ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N - ジエチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、N - モルホリノエチル (メタ) アクリレートおよびアミノエチル (メタ) アクリレート]

10

(m22) 窒素原子含有 (メタ) アクリルアミド誘導体 [C 5 ~ 2 0、例えばN, N - ジメチルアミノエチル (メタ) アクリルアミドおよびアミノエチル (メタ) アクリルアミド]

(m23) アミノ基を有するビニル化合物 [C 2 ~ 3 0、例えばビニルアミン、ビニルアニリン、(メタ) アリルアミンおよびp - アミノスチレン]

(m24) アミンイミド基を有する化合物 [C 4 ~ 3 0、例えば1, 1, 1 - トリメチルアミン (メタ) アクリルアミド、1, 1 - ジメチル - 1 - エチルアミン (メタ) アクリルアミド、1, 1 - ジメチル - 1 - (2 ' - フェニル - 2 ' ヒドロキシエチル) アミン (メタ) アクリルイミドおよび1, 1, 1 - トリメチルアミン (メタ) アクリルイミド]

20

(m25) 上記以外の窒素原子含有ビニルモノマー [C 6 ~ 3 0、例えばN - ビニルピリジン、3 - ビニルピペリジン、ビニルピラジンおよびビニルモルホリン]

【 0 0 1 2 】

(m3) アニオン性モノマー

下記の酸、これらの塩 [アルカリ金属 (リチウム、ナトリウムおよびカリウム等) 塩、アルカリ土類金属 (マグネシウムおよびカルシウム等) 塩、アンモニウム塩およびアミン (C 1 ~ 2 0) 塩] およびこれらの混合物

(m31) 不飽和カルボン酸 [C 3 0 ~ 2 0、例えば (メタ) アクリル酸、(無水) マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ビニル安息香酸およびアリル酢酸]

30

(m32) 不飽和スルホン酸 { スルホ基含有ビニルモノマー [脂肪族 (C 2 ~ 2 0、例えばビニルスルホン酸)、芳香族 (C 6 ~ 2 0、例えばスチレンスルホン酸等) 等] ; スルホ基含有 (メタ) アクリレート [スルホアルキル (C 2 ~ 2 0) (メタ) アクリレート [2 - (メタ) アクリロイルオキシエタンスルホン酸、2 - および3 - (メタ) アクリロイルオキシプロパンスルホン酸、2 - および4 - (メタ) アクリロイルオキシブタンスルホン酸、2 - (メタ) アクリロイルオキシ - 2, 2 - ジメチルエタンスルホン酸] およびスルホアリール (C 6 ~ C 2 0) (メタ) アクリレート [例えばp - (メタ) アクリロイルオキシメチルベンゼンスルホン酸] 等] ; スルホ基含有 (メタ) アクリルアミド [C 4 ~ 3 0、例えば2 - (メタ) アクリロイルアミノエタンスルホン酸、2 - および3 - (メタ) アクリロイルアミノプロパンスルホン酸、2 - および4 - (メタ) アクリロイルアミノブタンスルホン酸およびp - (メタ) アクリロイルアミノメチルベンゼンスルホン酸] およびアルキル (C 1 ~ 2 0) (メタ) アリルスルホコハク酸エステル [C 7 ~ 2 6、例えばメチル (メタ) アリルスルホコハク酸エステル] 等 }

40

(m33) (メタ) アクリロイルポリオキシアルキレン (C 1 ~ 6) 硫酸エステル [例えばメチル (メタ) アクリロイルポリオキシエチレン (重合度2 ~ 5 0) 硫酸エステル]

【 0 0 1 3 】

上記モノマー (m 1) ~ (m 3) のうち、得られる (共) 重合体の水溶性の観点から好ましいのは (m 2 1)、(m 3 1) およびこれらの塩、さらに好ましいのはN, N - ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート (塩) および (メタ) アクリル酸 (塩) である。

【 0 0 1 4 】

50

上記(A)のうちの合成高分子の製造方法としてはとくに制限はなく、種々のラジカル重合法(水溶液重合、逆相懸濁重合、光重合、沈澱重合および逆相乳化重合等)を用いることができる。これらのうち工業的観点から好ましいのは、逆相乳化重合、およびさらに好ましいのは水溶液重合および逆相懸濁重合である。

(A)の形態は通常粉末状(数平均粒子径は好ましくは0.1~1mm)である。

【0015】

本発明の組成物中の(A)の含有量は、80~99重量%、耐ブロッキング性および製造時の乾燥性の観点から好ましくは85~97重量%、さらに好ましくは90~95重量%である。

【0016】

本発明におけるN-オキシ化合物(B)は一般式(1)で表される。一般式(1)において、R¹は、水酸基、カルボキシル基、C1~3(好ましくは1~2)のヒドロキシアルキル基もしくはC1~3(好ましくは1~2)のヒドロキシアルコキシ基で置換されていてもよいメチレン基、直接結合またはカルボニル基を表す。

R¹のうちC1~3のヒドロキシアルキル基で置換されたメチレン基としては、ヒドロキシメチルメチレン基、ヒドロキシエチルメチレン基、ヒドロキシプロピルメチレン基等；C1~3のヒドロキシアルコキシ基で置換されたメチレン基としては、ヒドロキシメトキシメチレン基、ヒドロキシエトキシメチレン基、ヒドロキシプロポキシメチレン基等が挙げられる。ヒドロキシアルキル基および/またはヒドロキシアルコキシ基のCが4を超えると水溶性が悪くなる。

R¹のうち水溶性高分子組成物の経時安定性の観点から好ましいのはメチレン基および水酸基で置換されたメチレン基である。

また、R³はC1~3(好ましくは1~2)のアルキル基、例えばメチル、エチルおよびプロピル基を表し、Cが4を超えると水溶性が悪くなる。

【0017】

(B)のうち6員環を有するものとしては、2,2,6,6-テトラメチルピペリジノオキシ、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジノオキシ、4-オキソ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジノオキシ、4-カルボキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジノオキシ、4-メトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジノオキシ、4-ヒドロキシメトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジノオキシ、5-メチロール-2,2,6,6-テトラメチルピペリジノオキシ等；5員環を有するものとしては、2,2,5,5-テトラメチルピロリジノオキシ、3-ヒドロキシ-2,2,5,5-テトラメチルピロリジノオキシ、3-オキソ-2,2,5,5-テトラメチルピロリジノオキシ、3-カルボキシ-2,2,5,5-テトラメチルピロリジノオキシ、3-メトキシ-2,2,5,5-テトラメチルピロリジノオキシ、3-ヒドロキシメトキシ-2,2,5,5-テトラメチルピロリジノオキシ、4-メチロール-2,2,5,5-テトラメチルピロリジノオキシ等が挙げられる。

これらの(B)のうち水溶性高分子組成物の経時安定性の観点から好ましいのは、6員環を有するもの、さらに好ましいのは2,2,6,6-テトラメチルピペリジノオキシ、およびとくに好ましいのは4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジノオキシである。

【0018】

(B)の含有量は、(A)の重量に基づいて経時安定性およびコストの観点から好ましくは0.001~10%、さらに好ましくは0.01~5%、とくに好ましくは0.1~2%である。

【0019】

本発明の水溶性高分子組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で必要に応じ、消泡剤(C1)、キレート化剤(C2)、pH調整剤(C3)、界面活性剤(C4)、ブロッキング防止剤(C5)、酸化防止剤(C6)、紫外線吸収剤(C7)および防腐剤(C8)からなる群から選ばれる添加剤(C)を含有させることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 0 】

消泡剤（C 1）としては、シリコン系（例えばジメチルポリシロキサン）、鉱物油（例えばスピンドル油およびケロシン）、C 1 2 ~ 2 2 の金属石ケン（例えばステアリン酸カルシウム）；

【 0 0 2 1 】

キレート化剤（C 2）としては、C 6 ~ 1 2 のアミノカルボン酸（例えばエチレンジアミンテトラ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、ニトリロトリ酢酸およびトリエチレントトラミンヘキサ酢酸）、多価カルボン酸〔例えばマレイン酸、ポリアクリル酸（M n 1 , 0 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0）およびイソアミレン - マレイン酸共重合体（M n 1 , 0 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0）〕、C 3 ~ 1 0 のヒドロキシカルボン酸（例えばクエン酸、グルコン酸、乳酸およびリンゴ酸）、縮合リン酸（例えばトリポリリン酸およびトリメタリン酸）およびこれらの塩〔例えばアルカリ金属（例えばナトリウムおよびカリウム）塩、アルカリ土類金属（例えばカルシウムおよびマグネシウム）塩、アンモニウム塩、C 1 ~ 2 0 のアルキルアミン（例えばメチルアミン、エチルアミンおよびオクチルアミン）塩およびC 2 ~ 1 2 のアルカノールアミン（例えばモノ - 、ジ - およびトリエタノールアミン）塩〕；

【 0 0 2 2 】

p H調整剤（C 3）としては、苛性アルカリ（例えば苛性ソーダ）、アミン（例えばモノ、ジおよびトリエタノールアミン）、無機酸（塩）〔例えば無機酸（例えば塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、スルファミン酸および炭酸）、およびこれらの金属（例えばアルカリ金属およびアルカリ土類金属）塩（例えば炭酸ソーダ、炭酸カリウム、硫酸ソーダ、硫酸水素ナトリウムおよびリン酸 1 ナトリウム）およびアンモニウム塩（例えば炭酸アンモンおよび硫酸アンモン）〕、有機酸（塩）〔例えば有機酸（例えばカルボン酸、スルホン酸およびフェノール）、およびこれらの金属（上記に同じ）塩（例えば酢酸ソーダおよび乳酸ソーダ）およびアンモニウム塩（例えば酢酸アンモニウムおよび乳酸アンモニウム）〕；

【 0 0 2 3 】

界面活性剤（C 4）としては、米国特許第 4 3 3 1 4 4 7 号明細書記載の界面活性剤、例えばポリオキシエチレンニルフェノールエーテル、ジオクチルスルホコハク酸ソーダ等〕；

ブロッキング防止剤（C 5）としては、ポリエーテル変性シリコンオイル、例えば、ポリエチレンオキサイド変性シリコンおよびポリエチレンオキサイド・ポリプロピレンオキサイド変性シリコン；

【 0 0 2 4 】

酸化防止剤（C 6）としては、フェノール系〔例えばハイドロキノン、メトキシハイドロキノン、カテコール、2 , 6 - ジ - t - ブチル - p - クレゾール（B H T）および2 , 2 ' - メチレンビス（4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール）〕、含硫化合物〔例えばチオ尿素、テトラメチルチウラムジサルファイド、ジメチルジチオカルバミン酸およびその塩〔例えば金属（上記に同じ）塩およびアンモニウム塩〕、亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、2 - メルカプトベンゾチアゾールおよびその塩（上記に同じ）、ジラウリル 3 , 3 ' - チオジプロピオネート（D L T D P）およびジステアリル 3 , 3 ' - チオジプロピオネート（D S T D P）〕、含リン化合物〔例えばトリフェニルホスファイト、トリエチルホスファイト、亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム、トリフェニルホスファイト（T P P）およびトリイソデシルホスファイト（T D P）〕および含窒素化合物〔アミン系（例えばオクチル化ジフェニルアミン、N - n - ブチル - p - アミノフェノールおよびN , N - ジイソプロピル - p - フェニレンジアミン）、尿素およびグアニジン（および上記無機酸塩）〕；

【 0 0 2 5 】

紫外線吸収剤（C 7）としては、ベンゾフェノン系（例えば2 - ヒドロキシベンゾフェノンおよび2 , 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン）、サリチレート系（例えばフェニルサリチレートおよび2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル - 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒド

10

20

30

40

50

ロキシベンゾエート)、ベンゾトリアゾール系 [例えば(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾールおよび(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール] およびアクリル系 [例えばエチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレートおよびメチル-2-カルボメトキシ-3-(パラメトキシベンジル)アクリレート];

防腐剤(C8)としては、例えば安息香酸、パラオキシ安息香酸エステルおよびソルビン酸が挙げられる。

【0026】

(A)の重量に基づく(C)全体の使用量は、通常20%以下、好ましくは1~10%、さらに好ましくは1~5%であり、(C1)~(C8)の各添加剤の使用量は、(C1)は通常5%以下、好ましくは0.01~1%、(C2)は通常5%以下、好ましくは0.1~3%、(C3)は通常8%以下、好ましくは1~5%、(C4)および(C5)はそれぞれ通常5%以下、好ましくは0.1~3%、(C6)、(C7)および(C8)はそれぞれ通常5%以下、好ましくは0.1~2%である。

10

【0027】

本発明の組成物を製造する方法としては、(1)(A)、(B)、および必要により(C)を一括混合する方法、および(2)(A)に(B)を加えて均一化した後、必要により(C)を加えて混合する方法等が挙げられる。これらのうち組成物を水溶液とした際の経時安定性の観点から好ましいのは(2)の方法である。

【0028】

上記(2)の方法において(A)に(B)を加えて均一化する方法としては、特に限定はされないが、粉末状の(A)と粉末状の(B)を粉体ブレンダー(ナウターミキサー等)により粉体ブレンドする方法、(B)を(水)溶液(濃度0.01~10重量%)として、水溶液重合における反応終了後細断された高分子ゲルに、噴霧することにより均一に吸収させた後、ゲルを乾燥し粉末化する方法が挙げられる。

20

【0029】

水溶液とする前の本発明の水溶性高分子組成物中の(A)と(B)の合計含有量は、80~100重量%、耐ブロッキング性および製造時の乾燥性の観点から好ましくは85~97重量%、さらに好ましくは90~95重量%である。

【0030】

本発明の水溶性高分子組成物は、後述の種々の用途への適用に際しては、通常水に溶解し水溶液として使用され、該水溶液は本発明の水溶性高分子組成物に含まれる。

30

用いられる水としては、特に限定されず、イオン交換水、蒸留水、工業用水、水道水および地下水等が使用できる。また海水や、アルカリ金属(リチウム、ナトリウムおよびカリウム等)塩[金属ハライド(塩化リチウム、塩化カリウム、塩化ナトリウム等)、無機酸塩(硫酸ナトリウム、硫酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等)等]、アルカリ土類金属(カルシウム、マグネシウム等)塩[金属ハライド(塩化カルシウム、塩化マグネシウム等)および無機酸塩(硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等)等]等の無機塩を含有させたものも使用することもできる。

【0031】

40

上記水溶液中の水溶性高分子の濃度は、用途によっても異なるが、通常0.0001~50重量%、粘度およびコストの観点から好ましくは0.001~40重量%、とくに好ましくは0.01~30重量%である。

該水溶液を製造する方法には、上記水溶性高分子組成物を水に溶解して水溶液とする方法[1]、および(A)の水溶液に(B)または(B)の水溶液、さらに必要により(C)を加えて水溶液とする方法[2]が含まれる。水溶性高分子組成物の経時安定性の観点から好ましいのは[1]の方法である。

【0032】

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例中の部は重量部、%は重量%を表す。また粘度保持率は以下の方法に従って求

50

めた。

【0033】

<粘度保持率>

(1) 500ml ビーカーに下記組成の塩水200g(液温25)を入れ、これを長さ50mm、幅20mmの攪拌翼を取り付けた攪拌機を用い700rpmで攪拌下、塩水中に1.0gの試料[水溶性高分子組成物、以下同じ]を徐々に加えて、1時間かけて完全に溶解させる(水溶性高分子の濃度:5,000ppm)。次に、得られた溶解液30g、下記組成の塩水70gを別の500ml ビーカーにとり、攪拌子(長さ50mm、直径15mmのマグネチックスターラー)を用いて400rpmで20分間攪拌混合することにより水溶性高分子濃度1,500ppmの溶液を作成する。

塩水組成

イオン交換水	2,982.5	g
Na ₂ SO ₄	0.399	g
NaCl	14.064	g
CaCl ₂	0.666	g
MgCl ₂ ・6H ₂ O	0.711	g
NaHCO ₃	1.653	g

(2) 上記得られた溶液をB型粘度計[TV-10M、東機産業(株)製]で下記条件にて粘度測定する(保存前の粘度V1とする。単位はmPa・s、以下同じ。)

粘度測定条件(ロータ:BLアダプター、回転速度:30rpm、溶液温度:70)

(3) 粘度測定後の溶液40gを100ml ガラスアンプル管に入れて封管し80 で1週間保存した後、(2)と同一条件で粘度測定する(保存後の粘度V2とする)。

(4) 下記の式から粘度保持率を求める。

$$\text{粘度保持率(\%)} = (V2 / V1) \times 100$$

【0034】

実施例1~4

4つのフタ付き容器に粉末状のサンフロックAH2025P[商品名、三洋化成工業(株)製、アニオン性モノマー構成単位を一部含有するポリアクリルアミド、以下同じ。]を各100部ずつとり、さらに粉末状の4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジノオキシル0.01、0.1、1および4部をそれぞれの容器に加え100回転倒混合することにより均一化し、実施例1~4の水溶性高分子組成物を得た。

比較例1~5

4つのフタ付き容器にサンフロックAH2025Pを各100部ずつとり、粉末状のチオ尿素1および4部、粉末状の2-メルカプトベンゾチアゾールのNa塩1および4部をそれぞれの容器に添加し、実施例1~4と同様にして比較例2、3、4および5の水溶性高分子組成物を得た。比較例1の水溶性高分子組成物はサンフロックAH2025Pそのものとした。これらの組成物の粘度保持率を上記方法に従って測定した。結果を表1に示す。

【0035】

10

20

30

40

【表 1】

		実施例				比較例				
		1	2	3	4	1	2	3	4	5
配 合 組 成	AH2025P	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	HTPO *	0.01	0.1	1	4					
	珪尿素						1	4		
	MBT *								1	4
粘度保持率 (%)		98	99	100	100	20	30	45	40	45

10

20

(* 注)

HTPO : 4 - ヒドロキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジノオキシル

MBT : 2 - メルカプトベンゾチアゾール Na 塩

【 0 0 3 6 】

表 1 の結果から、4 - ヒドロキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジノオキシルを添加したもの（実施例 1 ~ 4）は、比較例に比べて少量添加で粘度保持率を高く維持でき経時安定性、耐熱性に優れることがわかる。

【 産 業 上 の 利 用 可 能 性 】

【 0 0 3 7 】

本発明の水溶性高分子組成物は、水溶液の経時安定性および耐熱性に優れることから、原油回収用薬剤や、懸濁液中の懸濁物質等の沈降促進用および汚泥脱水用等の高分子凝集剤、製紙工程での濾水歩留向上剤および紙力増強剤、土壌改良剤、掘削泥水用等の増粘剤、水溶性レジスト分野の薬剤等、多くの産業分野に幅広く用いることができる。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I
<i>C 0 8 L 33/00</i>	<i>(2006.01)</i>		C 0 8 L 33/00
<i>D 2 1 H 17/20</i>	<i>(2006.01)</i>		D 2 1 H 17/20
<i>D 2 1 H 17/07</i>	<i>(2006.01)</i>		D 2 1 H 17/07

(56)参考文献 特開2003-089740(JP,A)
特開2001-131211(JP,A)
特開2003-292953(JP,A)
特表2006-503159(JP,A)
特開平11-158368(JP,A)
特公昭58-047414(JP,B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 L 1 0 1 / 0 0
C 0 8 K 5 / 0 0