

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3580397号
(P3580397)

(45) 発行日 平成16年10月20日(2004.10.20)

(24) 登録日 平成16年7月30日(2004.7.30)

(51) Int.Cl.⁷

F I

C O 8 F 8/30
 C O 8 J 3/03
 C O 8 J 3/075
 // C O 8 L 33:18
 C O 8 L 33:24

C O 8 F 8/30
 C O 8 J 3/03 C E Y
 C O 8 L 33:18
 C O 8 L 33:24

請求項の数 2 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平8-180153
 (22) 出願日 平成8年6月20日(1996.6.20)
 (65) 公開番号 特開平10-7808
 (43) 公開日 平成10年1月13日(1998.1.13)
 審査請求日 平成15年4月23日(2003.4.23)

(73) 特許権者 000001063
 栗田工業株式会社
 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号
 (74) 代理人 100075351
 弁理士 内山 充
 (72) 発明者 松島 尚司
 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田
 工業株式会社内
 (72) 発明者 久保 勝寿
 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田
 工業株式会社内
 (72) 発明者 村野 正幸
 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田
 工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水溶性カチオンポリマー水系分散液の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

N - ビニルカルボン酸アミド単位と(メタ)アクリロニトリル単位とを有する水不溶性のコポリマーの水系分散液を、硝酸イオン存在下、水媒体中で酸変性することにより、コポリマー分子のビニルアミン単位と(メタ)アクリロニトリル単位の反応でアミジン構造を形成することを特徴とする水溶性カチオンポリマー水系分散液の製造方法。

【請求項2】

水媒体中に、さらに水溶性ポリマー又は界面活性剤を存在せしめる請求項1記載の水溶性カチオンポリマー水系分散液の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水溶性カチオンポリマー水系分散液の製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、排水の凝集剤、汚泥の脱水剤、紙用添加剤として優れた効果を示す水溶性カチオンポリマーの、高濃度であっても低粘度を保ち、自動化、省力化の点でハンドリング性に優れ、油中水型エマルションポリマーのように油を使用することなく、粉末状ポリマーのように粉塵の発生がなく、作業環境改善の点でも優れた、安定な水溶性カチオンポリマー水系分散液の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

10

20

N - ビニルホルムアミド又はN - ビニルアセトアミドを必須モノマー成分とするポリマーを加水分解して得られるビニルアミン単位を有するポリマー（特公平3 - 64200号公報、特公平4 - 2320号公報、特開昭63 - 304号公報、特開昭63 - 165412号公報、特開平6 - 39208号公報、特開平6 - 65329号公報、特開平6 - 65366号公報）や、N - ビニルカルボン酸アミドとアクリロニトリルを必須モノマー成分とするコポリマーを加水分解して得られるアミジン構造を有するポリマー（特開平5 - 192513号公報）は、汚泥の凝集脱水剤や紙用添加剤として優れた性能を示すことが知られている。

このような高分子凝集剤では、水中の2個以上の粒子に高分子が橋かけ吸着して凝集が起こるが、吸着層厚さが大きいほど橋かけ凝集には有利であるため、一般に高分子量の凝集剤が要求される。このため、原料とするN - ビニルカルボン酸アミドなどを必須モノマー成分とするポリマーが水溶性である場合は、ポリマー水溶液が高粘度となり、例えば、5重量%の水溶液でもポンプ送りが不可能となる場合があるなど、取り扱いが困難であった。また、原料ポリマーの水溶液に薬剤を添加して均一に混合することが容易でなく、特殊な攪拌器を使用したり、長時間の攪拌が必要であった。特に、カチオンポリマーの高濃度の分散液を得ようとする、原料ポリマーの水溶液も高濃度とする必要があり、取り扱いは一層困難となり、時にはポリマーがゲル化することもあった。

カチオン性ポリマーからなる高分子凝集剤のハンドリング性の改善のために、油中水型エマルジョンとすることが知られている（特開平5 - 117313号公報、特開平5 - 125109号公報、特開平5 - 309208号公報）。カチオンポリマーを油中水型エマルジョンとすることによりハンドリング性は向上し、省力化は可能となるが、分散媒として鉱物油を使用するために、作業上臭気や安全性の点で問題があり、また、地球環境保護の観点からも好ましくなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、N - ビニルカルボン酸アミド単位と（メタ）アクリロニトリル単位を有する水不溶性のコポリマーを、ハンドリング性を損ねることなく、流動性を保ったまま、1工程で容易に、高分子量の水溶性カチオンポリマー水系分散液とする方法を提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、N - ビニルカルボン酸アミド単位と（メタ）アクリロニトリル単位とを有する水不溶性のコポリマーを、硝酸イオン存在下、水媒体中で酸変性することにより、容易に水溶性カチオンポリマー水系分散液が得られることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、

（1）N - ビニルカルボン酸アミド単位と（メタ）アクリロニトリル単位とを有する水不溶性のコポリマーの水系分散液を、硝酸イオン存在下、水媒体中で酸変性することにより、コポリマー分子のビニルアミン単位と（メタ）アクリロニトリル単位の反応でアミジン構造を形成することを特徴とする水溶性カチオンポリマー水系分散液の製造方法、及び、

（2）水媒体中に、さらに水溶性ポリマー又は界面活性剤を存在せしめる第（1）項記載の水溶性カチオンポリマー水系分散液の製造方法、
を提供するものである。

さらに、本発明の好ましい態様として、

（3）N - ビニルカルボン酸アミド単位と（メタ）アクリロニトリル単位のモル比が3：7～7：3である第（1）項又は第（2）項記載の水溶性カチオンポリマー水系分散液の製造方法、

（4）N - ビニルカルボン酸アミド単位が、N - ビニルホルムアミド単位である第（1）項、第（2）項又は第（3）項記載の水溶性カチオンポリマー水系分散液の製造方法、

（5）塩酸又は硝酸を用いて酸変性する第（1）項、第（2）項、第（3）項又は第（4）項記載

10

20

30

40

50

の水溶性カチオンポリマー水系分散液の製造方法、

(6) 酸の使用量が、N - ビニルカルボン酸アミド単位の 0.5 ~ 5 モル倍である第(1)項、第(2)項、第(3)項、第(4)項又は第(5)項記載の水溶性カチオンポリマー水系分散液の製造方法、

(7) 反応混合物中における硝酸イオンの濃度が、3 ~ 40 重量%である第(1)項、第(2)項、第(3)項、第(4)項、第(5)項又は第(6)項記載の水溶性カチオンポリマー水系分散液の製造方法、

(8) 反応混合物中における N - ビニルカルボン酸アミド単位と(メタ)アクリロニトリル単位を有するポリマーの濃度が、5 ~ 50 重量%である第(1)項、第(2)項、第(3)項、第(4)項、第(5)項、第(6)項又は第(7)項記載の水溶性カチオンポリマー水系分散液の製造方法、

10

(9) 酸変性の反応温度が、40 ~ 100 である第(1)項、第(2)項、第(3)項、第(4)項、第(5)項、第(6)項、第(7)項又は第(8)項記載の水溶性カチオンポリマー水系分散液の製造方法、

(10) 酸変性を、ヒドロキシルアミンの存在下に行う第(1)項、第(2)項、第(3)項、第(4)項、第(5)項、第(6)項、第(7)項、第(8)項又は第(9)項記載の水溶性カチオンポリマー水系分散液の製造方法、

(11) 酸変性を、低級アルコールの存在下に行う第(1)項、第(2)項、第(3)項、第(4)項、第(5)項、第(6)項、第(7)項、第(8)項、第(9)項又は第(10)項記載の水溶性カチオンポリマー水系分散液の製造方法、及び、

20

(12) 反応混合物中の水溶性ポリマー又は界面活性剤の濃度が、0.1 ~ 20 重量%である第(2)項、第(3)項、第(4)項、第(5)項、第(6)項、第(7)項、第(8)項、第(9)項、第(10)項又は第(11)項記載の水溶性カチオンポリマー水系分散液の製造方法、を挙げることができる。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明方法においては、N - ビニルカルボン酸アミド単位と(メタ)アクリロニトリル単位を有する水不溶性のポリマーを使用する。N - ビニルカルボン酸アミド単位と(メタ)アクリロニトリル単位の比率に特に制限はないが、N - ビニルカルボン酸アミド単位と(メタ)アクリロニトリル単位のモル比が、3 : 7 ~ 7 : 3 であることが好ましい。本発明方法において、酸変性により N - ビニルカルボン酸アミド単位は加水分解されてビニルアミン単位となり、さらにビニルアミン単位が(メタ)アクリロニトリル単位と隣接するとき、両単位の反応によりアミジン構造が形成される。N - ビニルカルボン酸アミド単位と(メタ)アクリロニトリル単位のモル比が 3 : 7 未満であると、未反応のまま残存し、あるいは、加水分解により(メタ)アクリル酸単位となる(メタ)アクリロニトリル単位が多くなる。N - ビニルカルボン酸アミド単位と(メタ)アクリロニトリル単位のモル比が 7 : 3 を超えると、ポリマーを水不溶性とするために炭素数の大きい N - ビニルカルボン酸アミドを用いることが必要となり、加水分解により脱離するカルボン酸の重量比が大きくなるので得策ではない。

30

本発明方法において、N - ビニルカルボン酸アミド単位としては、例えば、N - ビニルホルムアミド単位、N - ビニルアセトアミド単位、N - ビニルプロピオンアミド単位、N - ビニルベンズアミド単位などを挙げることができるが、これらの中で N - ビニルホルムアミド単位が特に好適である。

40

【0006】

本発明方法において、N - ビニルカルボン酸アミド単位と(メタ)アクリロニトリル単位を有する水不溶性のポリマーとしては、N - ビニルカルボン酸アミドと(メタ)アクリロニトリルのコポリマーのほか、N - ビニルカルボン酸アミド及び(メタ)アクリロニトリルと共重合可能な他のモノマーとの三元以上のコポリマーを挙げることができる。N - ビニルカルボン酸アミド及び(メタ)アクリロニトリルと共重合するモノマーは、コポリマーが水不溶性である限り特に制限はなく、例えば、(メタ)アクリルアミド、スチレン、

50

メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、酢酸ビニル、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N-ビニルピロリドンなどのノニオン性モノマー、(メタ)アクリル酸及びそれらのアルカリ金属塩、ビニルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸及びそれらのアルカリ金属塩などのアニオン性モノマー、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドの3級塩及び4級アンモニウム塩などのカチオン性モノマーなどを挙げることができる。

本発明方法に用いるN-ビニルカルボン酸アミド単位と(メタ)アクリロニトリル単位を有するポリマーにおいて、ポリマーの全構造単位中に占めるN-ビニルカルボン酸アミド単位及び(メタ)アクリロニトリル単位の合計量の割合は、本発明方法により製造した水系分散液を高分子凝集剤として用いるときは35モル%以上であることが性能上好ましい。しかし、本発明方法は、N-ビニルカルボン酸アミド単位と(メタ)アクリロニトリル単位が全構造単位中に占める割合には制限なく実施することが可能であり、安定した水溶性カチオンポリマー水系分散液を得ることができる。

【0007】

本発明方法において、N-ビニルカルボン酸アミド単位と(メタ)アクリロニトリル単位を有する水不溶性のポリマーを得るための重合方法には特に制限はなく、使用するモノマーの溶解性などに応じて、乳化重合、懸濁重合などを適宜選ぶことができる。本発明方法においては、N-ビニルカルボン酸アミド単位と(メタ)アクリロニトリル単位を有するポリマーの酸変性を水媒体中で行うので、水を媒体とする乳化重合又は懸濁重合を好適に使用することができる。N-ビニルカルボン酸アミドが水溶性である場合は、水溶性重合開始剤を用い、必要に応じて乳化剤又は分散剤を添加して重合し、重合の進行に伴って析出するポリマーを乳化又は懸濁状態に保って重合を進め、乳化状態又は懸濁状態のポリマーの水系分散液を得ることができる。水溶性重合開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩など、一般的な開始剤を用いることができるが、アゾ系化合物が特に好ましい。N-ビニルカルボン酸アミドが水不溶性である場合は、水溶性重合開始剤及び乳化剤を用いる公知の乳化重合、あるいは、モノマーに可溶性油溶性重合開始剤及び分散剤を用いる公知の懸濁重合によりポリマーの水系分散液を得ることができる。

本発明方法において、N-ビニルカルボン酸アミド単位と(メタ)アクリロニトリル単位を有するポリマーの水系分散液は、そのまま引き続いて、あるいは濃縮若しくは希釈して、又は一旦ポリマーを単離したのち再びポリマーの水系分散液として、酸変性に供することができる。酸変性により、ポリマーのN-ビニルカルボン酸アミド単位はビニルアミン単位となり、さらにビニルアミン単位に隣接して(メタ)アクリロニトリル単位が存在するときは、両単位間の反応によりアミジン構造が形成される。

【0008】

本発明方法により製造される水溶性カチオンポリマー水系分散液中のポリマーは、高分子凝集剤として用いるときは高分子量であることが好ましい。したがって、酸変性に供するN-ビニルカルボン酸アミド単位と(メタ)アクリロニトリル単位を有するポリマーも高分子量であることが好ましい。しかし、本発明方法は、N-ビニルカルボン酸アミド単位と(メタ)アクリロニトリル単位を有するポリマーの分子量には制限なく実施することが可能であり、安定した水溶性カチオンポリマー水系分散液を得ることができる。

本発明方法においては、N-ビニルカルボン酸アミド単位と(メタ)アクリロニトリル単位を有する水不溶性のポリマーを、硝酸イオン存在下、水媒体中で酸を用いて変性する。使用する酸には特に制限はなく、例えば、塩酸、硝酸、酢酸などを使用することができる。使用する酸の量は、ポリマー中のN-ビニルカルボン酸アミド単位の0.5~5モル倍であることが好ましく、1~3モル倍であることがより好ましい。酸の量がポリマー中のN-ビニルカルボン酸アミド単位の0.5モル倍未満であると、変性速度が遅く、また、十分に変性が進行しないおそれがある。酸の量がポリマー中のN-ビニルカルボン酸アミド単位の5モル倍を超えると、変性に対して大過剰の酸を添加していることになり、経済

10

20

30

40

50

的に好ましくない。使用する酸の量は、目的とする変性率に応じて適宜選択することができる。

【0009】

本発明方法において、水媒体中に存在させる硝酸イオン源となる化合物には特に制限はなく、酸として硝酸を使用する場合は硝酸自体が硝酸イオン源となるほか、硝酸イオン源として硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸カルシウム、硝酸アンモニウムなどの硝酸塩を添加することができる。これらの硝酸イオン源は1種のみを使用することができ、あるいは2種以上を使用することができる。反応混合物中における硝酸イオンの濃度は、3～40重量%であることが好ましく、5～20重量%であることがより好ましい。反応混合物中における硝酸イオンの濃度が3重量%未満であると、酸変性されたカチオンポリマーが水媒体中に溶出し、系の粘度が増大するおそれがある。反応混合物中における硝酸イオンの濃度が40重量%あれば酸変性されたカチオンポリマーが水媒体中に分散するに十分であり、通常は40重量%を超える硝酸イオンの必要はない。硝酸イオン源となる化合物を添加する時期には特に制限はなく、例えば、N-ビニルカルボン酸アミドと(メタ)アクリロニトリルを重合する際に添加することができるが、重合終了後の酸変性時に添加することがより好ましい。重合時に硝酸イオン源となる化合物を添加すると、重合の進行とともに系の粘度が上昇して重合熱の除去が困難となり、その結果得られるポリマーの分子量が小さくなって、高分子凝集剤として使用するには好ましくないポリマーとなるおそれがある。

本発明方法において、反応混合物中におけるN-ビニルカルボン酸アミド単位と(メタ)アクリロニトリル単位を有する水不溶性のポリマーの濃度は、5～50重量%であることが好ましく、10～30重量%であることがより好ましい。水不溶性のポリマーの濃度が5重量%未満であると、得られる水溶性カチオンポリマー水系分散液の濃度も低くなり、経済的に有利ではない。水不溶性のポリマーの濃度が50重量%を超えると、均一に酸変性を進めることが困難となるおそれがある。

本発明方法において、酸変性の反応温度は、40～100であることが好ましく、50～90であることがより好ましい。反応温度が40未満であると反応速度が遅く、十分に酸変性が進行しないおそれがある。反応温度が100を超えると、加圧反応器が必要となり、経済的に好ましくない上に、反応の制御が困難になるおそれがある。

【0010】

本発明方法においては、酸変性時に反応混合物にヒドロキシルアミンを添加することが好ましい。ヒドロキシルアミンを添加することによりゲル化を防止することができる。

本発明方法においては、酸変性時に反応混合物にメタノール、エタノール、イソプロパノールなどの低級アルコールを添加することが好ましい。低級アルコールの添加により、酸変性時に副生するカルボン酸が低沸点のエステルとなり、反応系からの除去が容易となる。添加する低級アルコールの量は、水不溶性のポリマー中のN-ビニルカルボン酸アミド単位の1～3モル倍とすることが好ましい。

本発明方法においては、水媒体中にポリビニルアルコール、ポリエチレングリコールなどの水溶性ポリマー、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン-ブロックコポリマー、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアミンなどの界面活性剤を分散剤として添加することができる。水溶性ポリマー及び界面活性剤は、1種のみを添加することができ、2種以上を添加することができる。水媒体中に水溶性ポリマー又は界面活性剤を存在せしめることにより、水溶性カチオンポリマー水系分散液の安定性及び流動性を向上することができる。反応混合物中の水溶性ポリマー又は界面活性剤の濃度は、0.1～20重量%であることが好ましく、0.5～10重量%であることがより好ましい。反応混合物中の水溶性ポリマー又は界面活性剤の濃度が0.1重量%未満であると、水溶性カチオンポリマー水系分散液の安定性及び流動性の向上効果は顕著ではない。反応混合物中の水溶性ポリマー又は界面活性剤の濃度が20重量%を超えると、水溶性カチオンポリマー水系分散液の安定性及び流動性は、水溶性ポリマー又は界面活性剤の添加量の増加に見合っては向上せず、経済的に好ましくない。水溶

性ポリマー又は界面活性剤の添加時期には特に制限はなく、N - ビニルカルボン酸アミドと(メタ)アクリロニトリルの重合の際に添加することができ、あるいは、重合終了後の酸変性時に添加することができる。

本発明方法によれば、N - ビニルカルボン酸アミド単位と(メタ)アクリロニトリル単位を有する水不溶性のポリマーが、酸により変性されて水溶性カチオンポリマーとなるが、水媒体中の硝酸イオンにより水媒体中への溶解が抑制され、酸変性された水溶性カチオンポリマーが粒子のまま分散状態を保つので、低粘度を維持したまま、高濃度の水溶性カチオンポリマー水系分散液を得ることができる。

【0011】

【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

製造例1 (N - ビニルホルムアミドとアクリロニトリルとのコポリマー)

攪拌機、還流冷却管、温度計及び窒素導入管を備えた2,000mlフラスコに、N - ビニルホルムアミド240g(3.4モル)、アクリロニトリル180g(3.4モル)、水960g及び塩化アンモニウム20gを仕込み、雰囲気窒素を置換した。攪拌しつつ60℃に昇温し、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩の10重量%水溶液4.0gを添加した。60℃を保ったまま6時間重合を続け、コポリマーの粒子径が数mm程度で、粘度が900mPa・sの水系分散液を得た。

製造例2 (N - ビニルホルムアミドとアクリロニトリルとのコポリマー)

水の量を940gとし、さらにブルニック型界面活性剤[ニューポールPE108、三洋化成工業(株)]20gを添加した以外は、製造例1と同様にして重合を行い、粒子径が5~10μmで、粘度が1,500mPa・sの水系分散液を得た。

製造例3 (ポリ - N - ビニルホルムアミド)

攪拌機、還流冷却管、温度計及び窒素導入管を備えた1,000mlフラスコに、N - ビニルホルムアミド200g(2.8モル)及び水800gを仕込み、雰囲気窒素を置換した。攪拌しつつ60℃に昇温し、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩の10重量%水溶液3.0gを添加し、60℃を保ったまま6時間重合を続けた。得られた粘稠なポリマー水溶液をアセトン中に添加し、析出したポリマーを真空乾燥して、白色粉末状のポリ - N - ビニルホルムアミドを得た。

実施例1

攪拌機及び還流冷却管を備えた500mlセパラブルフラスコに、製造例1で得られた白色スラリー状の水系分散液55gを秤り取り、塩酸ヒドロキシルアミン1.0gを添加し、攪拌下50℃で1時間保った。その後、硝酸ナトリウム10g、35重量%塩酸20.7g(N - ビニルホルムアミド単位の1.5モル倍)、メタノール8.5g(N - ビニルホルムアミド単位の2.0モル倍)及び水4.8gの混合物を添加し、70℃で6時間攪拌した。冷却管をはずし、さらに70℃で1時間保ち、生成した蟻酸メチルと過剰のメタノールを蒸発留去し、均一な白色の水系分散液を得た。この操作により、加水分解前には水に不溶解であったポリマーが、加水分解の進行に伴い一旦水に溶解し、その後再び析出し、最終的には白濁した均一な水系分散液となり、得られた水系分散液の粘度は、7,300mPa・sであった。

実施例2

硝酸ナトリウム10g、35重量%塩酸20.7g、メタノール8.5g及び水4.8gの混合物の代わりに、硝酸カルシウム20g、35重量%塩酸20.7g、メタノール8.5g及び水4.8gの混合物を添加した以外は実施例1と全く同じ操作を繰り返した。均一な白色の水系分散液が得られ、その粘度は9,200mPa・sであった。

実施例3

攪拌機及び還流冷却管を備えた500mlセパラブルフラスコに、製造例1で得られた白色スラリー状の水系分散液55gを秤り取り、塩酸ヒドロキシルアミン1.0gを添加し、攪拌下50℃で1時間保った。その後、60重量%硝酸20.9g(N - ビニルホルム

10

20

30

40

50

アミド単位の 1.5 モル倍)、メタノール 8.5 g (N-ビニルホルムアミド単位の 2.0 モル倍) 及び水 14.6 g の混合物を添加し、70 で 6 時間撹拌した。冷却管をはずし、さらに 70 で 1 時間保ち、生成した蟻酸メチルと過剰のメタノールを蒸発留去し、均一な白色の水系分散液を得た。得られた水系分散液の粘度は、5,500 mPa・s であった。

実施例 4

60 重量%硝酸 20.9 g、メタノール 8.5 g 及び水 14.6 g の混合物の代わりに、硝酸ナトリウム 5 g、60 重量%硝酸 14.0 g (N-ビニルホルムアミド単位の 1.0 モル倍)、メタノール 8.5 g (N-ビニルホルムアミド単位の 2.0 モル倍) 及び水 16.5 g の混合物を添加した以外は実施例 3 と全く同じ操作を繰り返した。均一な白色の水系分散液が得られ、その粘度は 4,700 mPa・s であった。

10

実施例 5

硝酸ナトリウム 10 g、35 重量%塩酸 20.7 g、メタノール 8.5 g 及び水 4.8 g の混合物の代わりに、ポリビニルアルコール 10 g、硝酸ナトリウム 10 g、35 重量%塩酸 20.7 g、メタノール 8.5 g 及び水 4.8 g の混合物を添加した以外は実施例 1 と全く同じ操作を繰り返した。

均一な白色の水系分散液が得られ、その粘度は 1,300 mPa・s であった。また、この水系分散液は、40 に 3 カ月放置後も分散状態には全く変化はなく、経時安定性が良好であった。

実施例 6

20

硝酸ナトリウム 10 g、35 重量%塩酸 20.7 g、メタノール 8.5 g 及び水 4.8 g の混合物の代わりに、ポリエチレングリコール 10 g、硝酸ナトリウム 10 g、35 重量%塩酸 20.7 g、メタノール 8.5 g 及び水 4.8 g の混合物を添加した以外は実施例 1 と全く同じ操作を繰り返した。

均一な白色の水系分散液が得られ、その粘度は 1,300 mPa・s であった。また、この水系分散液は、40 に 3 カ月放置後も分散状態には全く変化はなく、経時安定性が良好であった。

実施例 7

硝酸ナトリウム 10 g、35 重量%塩酸 20.7 g、メタノール 8.5 g 及び水 4.8 g の混合物の代わりに、プルロニック型界面活性剤 [ニューポール PE 108、三洋化成工業(株)] 10 g、硝酸ナトリウム 10 g、35 重量%塩酸 20.7 g、メタノール 8.5 g 及び水 4.8 g の混合物を添加した以外は実施例 1 と全く同じ操作を繰り返した。

30

均一な白色の水系分散液が得られ、その粘度は 900 mPa・s であった。また、この水系分散液は、40 に 3 カ月放置後も分散状態には全く変化はなく、経時安定性が良好であった。

実施例 8

製造例 1 で得られた白色スラリー状の水性分散液の代わりに、製造例 2 で得られた白色スラリー状の水性分散液を使用した以外は、実施例 1 と全く同じ操作を繰り返した。

均一な白色の水性分散液が得られ、その粘度は 2,300 mPa・s であった。また、この水系分散液は、40 に 3 カ月放置後も分散状態には全く変化はなく、経時安定性が良好であった。

40

実施例 9

製造例 1 で得られた白色スラリー状の水性分散液の代わりに、製造例 2 で得られた白色スラリー状の水性分散液を使用した以外は、実施例 5 と全く同じ操作を繰り返した。

均一な白色の水性分散液が得られ、その粘度は 800 mPa・s であった。また、この水系分散液は、40 に 3 カ月放置後も分散状態には全く変化はなく、経時安定性が良好であった。

比較例 1

硝酸イオンが存在しない状態で、加水分解を行った。すなわち、硝酸ナトリウム 10 g、35 重量%塩酸 20.7 g、メタノール 8.5 g 及び水 4.8 g の混合物の代わりに、3

50

5重量%塩酸20.7g、メタノール8.5g及び水14.8gの混合物を添加した以外は実施例1と全く同じ操作を繰り返した。

反応が進行するに伴い、系は次第に透明になり、粘度が上昇し、最終的には粘度10,000mPa・s以上の高粘度のゲル状物質が得られた。

比較例2

硝酸イオンが存在しない状態で、加水分解を行った。すなわち、攪拌機及び還流冷却管を備えた500mlセパラブルフラスコに、製造例2で得られた白色スラリー状の水系分散液55gを秤り取り、塩酸ヒドロキシルアミン1.0gを添加し、攪拌下50で1時間保った。その後、35重量%塩酸20.7g(N-ビニルホルムアミド単位の1.5モル倍)、メタノール8.5g(N-ビニルホルムアミド単位の2.0モル倍)及び水14.8gの混合物を添加し、70で6時間攪拌した。反応が進行するに伴い、系は次第に透明になり、粘度が上昇した。冷却管をはずし、さらに70で1時間保ち、生成した蟻酸メチルと過剰のメタノールを蒸発留去した。最終的には粘度10,000mPa・s以上の高粘度のゲル状物質が得られた。

10

比較例3

硝酸イオンが存在しない状態で、加水分解を行った。すなわち、硝酸ナトリウム10g、35重量%塩酸20.7g、メタノール8.5g及び水4.8gの混合物の代わりに、ポリビニルアルコール10g、35重量%塩酸20.7g、メタノール8.5g及び水4.8gの混合物を添加した以外は実施例1と全く同じ操作を繰り返した。

反応が進行するに伴い、系は次第に透明になり、粘度が上昇し、最終的には粘度10,000mPa・s以上の高粘度のゲル状物質が得られた。

20

比較例4

硝酸イオンは存在しないが、塩素イオンが存在する状態で、加水分解を行った。すなわち、硝酸ナトリウム10g、35重量%塩酸20.7g、メタノール8.5g及び水4.8gの混合物の代わりに、塩化ナトリウム10g、35重量%塩酸20.7g、メタノール8.5g及び水4.8gの混合物を添加した以外は実施例1と全く同じ操作を繰り返した。

反応が進行するに伴い、系は次第に透明になり、粘度が上昇し、最終的には粘度10,000mPa・s以上の高粘度のゲル状物質が得られた。

比較例5

30

攪拌機及び還流冷却管を備えた500mlセパラブルフラスコに、製造例3で得られたポリ-N-ビニルホルムアミド16.5g及び水40gを秤り取り、塩酸ヒドロキシルアミン1.0gを添加し、攪拌下50で10時間保って均一に溶解した。このポリマー溶液の粘度は9,500mPa・sであり、実施例1～9の白色スラリーに比較して攪拌が不十分となり取り扱いが困難であった。その後、硝酸ナトリウム10g、35重量%塩酸16.9g(N-ビニルホルムアミド単位の0.7モル倍)、メタノール14.8g(N-ビニルホルムアミド単位の2.0モル倍)及びポリビニルアルコール10gの混合物を添加し、70で6時間攪拌した。冷却管をはずし、さらに70で1時間保ち、生成した蟻酸メチルと過剰のメタノールを蒸発留去し、均一な白色の水系分散液を得た。得られた水系分散液の粘度は、4,700mPa・sであった。

40

実施例1～9の結果を第1表に、比較例1～5の結果を第2表に示す。

【0012】

【表1】

第1表

| | 使用ポリマー | 酸の種類・量 (eq/NVF) | 硝酸塩の種類・量 (g) | 分散剤の種類・量 (g) | 製造時の ハンドリング性 | 生成物の状態・粘度 (mPa・s) |
|------|--------|--------------------|---------------------------------------|-----------------|-----------------|--------------------------|
| 実施例1 | 製造例1 | 塩酸、1.5 | NaNO ₃ 、10 | — | 良好 | 白濁、均一に分散、7300 |
| 実施例2 | 製造例1 | 塩酸、1.5 | Ca(NO ₃) ₂ 、20 | — | 良好 | 白濁、均一に分散、9200 |
| 実施例3 | 製造例1 | 硝酸、1.5 | — | — | 良好 | 白濁、均一に分散、5500 |
| 実施例4 | 製造例1 | 硝酸、1.0 | NaNO ₃ 、5 | — | 良好 | 白濁、均一に分散、4700 |
| 実施例5 | 製造例1 | 塩酸、1.5 | NaNO ₃ 、10 | PVA、10 | 良好 | 白濁、均一に分散、1300 経時安定性良好 |
| 実施例6 | 製造例1 | 塩酸、1.5 | NaNO ₃ 、10 | PEG、10 | 良好 | 白濁、均一に分散、1200 経時安定性良好 |
| 実施例7 | 製造例1 | 塩酸、1.5 | NaNO ₃ 、10 | プルロニック、10 | 良好 | 白濁、均一に分散、900 経時安定性良好 |
| 実施例8 | 製造例2 | 塩酸、1.5 | NaNO ₃ 、10 | — | 良好 | 白濁、均一に分散、2300 経時安定性良好 |
| 実施例9 | 製造例2 | 塩酸、1.5 | NaNO ₃ 、10 | PVA、10 | 良好 | 白濁、均一に分散、800 経時安定性良好 |

[注] eq/NVF：N-ビニルホルムアミド単位に対するモル倍

PVA：ポリビニルアルコール

PEG：ポリエチレングリコール

プルロニック：三洋化成工業(株)、ニューポールPE108

【0013】

【表2】

第2表

| | 使用ポリマー | 酸の種類・量 (eq/NVF) | 塩の種類・量 (g) | 分散剤の種類・量 (g) | 製造時の ハンドリング性 | 生成物の状態・粘度 (mPa・s) |
|------|--------|--------------------|-----------------------|-----------------|-----------------|----------------------|
| 比較例1 | 製造例1 | 塩酸、1.5 | — | — | 悪い | 高粘度、ゲル状 |
| 比較例2 | 製造例2 | 塩酸、1.5 | — | — | 悪い | 高粘度、ゲル状 |
| 比較例3 | 製造例1 | 塩酸、1.5 | — | PVA、10 | 悪い | 高粘度、ゲル状 |
| 比較例4 | 製造例1 | 塩酸、1.5 | NaCl、10 | — | 悪い | 高粘度、ゲル状 |
| 比較例5 | 製造例3 | 塩酸、1.5 | NaNO ₃ 、10 | PVA、10 | 普通 | 白濁、均一に分散、4700 |

[注] eq/NVF：N-ビニルホルムアミド単位当に対するモル倍

PVA：ポリビニルアルコール

【0014】

第1表の結果から、本発明方法によれば、製造時のハンドリング性が良好で、均一な水溶性カチオンポリマー水系分散液が得られることが分かる。さらに、水溶性ポリマー又は界面活性剤の存在下に酸変性を行った実施例5、6、7及び9で得られた水溶性カチオンポ

10

20

30

40

50

リマー水系分散液は、粘度が低く、経時安定性が良好である。また、乳化重合により製造したN - ビニルホルムアミドとアクリロニトリルのコポリマーを使用した実施例8及び9で得られた水溶性カチオンポリマー水系分散液は、粘度が低く、経時安定性が良好である。これらの結果から、水溶性ポリマー又は界面活性剤の存在が、水溶性カチオンポリマー水系分散液の低粘度化と経時安定性の向上に有効であることが分かる。

一方、比較例1及び2の結果から、硝酸イオンが存在しない状態で酸変性を行うと、水系分散液が得られず、高粘度のゲル状物質となり、比較例3の結果からポリビニルアルコールを添加しても、比較例4の結果から、硝酸イオンの代わりに塩素イオンの存在下に酸変性を行っても、同様に高粘度のゲル状物質となり、均一な水系分散液を得るためには、硝酸イオンの存在下に酸変性を行うことが必須であることが分かる。また、N - ビニルホルムアミドとアクリロニトリルのコポリマーの代わりにN - ビニルホルムアミドのホモポリマーを用いた比較例5では、均一な水溶性カチオンポリマー水系分散液が得られるものの、製造時に高粘度のポリマー溶液を取り扱う必要があり、ハンドリング性が良好ではない。

10

【0015】

【発明の効果】

本発明方法によれば、製造工程中において常に粘度が低くハンドリング性が良好であり、容易に均一に混合して短時間に酸変性を行い、高濃度であっても低粘度の均一な水溶性カチオンポリマー水系分散液を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 島田 聡子

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田工業株式会社内

審査官 森川 聡

(56)参考文献 特開平05-125117(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08F 8/30

C08J 3/03- 3/075

WPI/L(QUESTEL)