

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4703078号
(P4703078)

(45) 発行日 平成23年6月15日 (2011.6.15)

(24) 登録日 平成23年3月18日 (2011.3.18)

(51) Int. Cl. F I
D 2 1 H 17/42 (2006.01) D 2 1 H 17/42
D 2 1 H 21/10 (2006.01) D 2 1 H 21/10

請求項の数 14 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2001-522285 (P2001-522285)	(73) 特許権者	599109663
(86) (22) 出願日	平成12年8月14日 (2000.8.14)		ナルコ ケミカル カンパニー
(65) 公表番号	特表2003-508652 (P2003-508652A)		NALCO CHEMICAL COMP
(43) 公表日	平成15年3月4日 (2003.3.4)		ANY
(86) 国際出願番号	PCT/US2000/022386		アメリカ合衆国, 60563-1198
(87) 国際公開番号	W02001/018063		イリノイ州, ナパヴィル, ワン ナルコ
(87) 国際公開日	平成13年3月15日 (2001.3.15)		センター
審査請求日	平成19年4月6日 (2007.4.6)		One Nalco Center, Na
(31) 優先権主張番号	09/392, 671		perville, Illinois 6
(32) 優先日	平成11年9月8日 (1999.9.8)		0563-1198, United St
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ates of America
		(74) 代理人	100104499
			弁理士 岸本 達人
		(74) 代理人	100101203
			弁理士 山下 昭彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子量水溶性陰イオン性又は非イオン性分散ポリマーを使用する、製紙に於ける定着及び脱水の増加方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

製紙完成紙料に於ける定着及び脱水の増加方法であって、完成紙料に、0.02 ポンドポリマー／トンから 20 ポンドポリマー／トンの高分子量水溶性分散ポリマーを添加することを含み、前記分散ポリマーは、25℃での 10 から 25,000 cps の体積ブルックフィールド粘度を有し、且つ、安定剤が存在する水溶性塩の pH が 3 から 8 の水溶液中においてフリーラジカル生成条件下で、

i. 0 から 30 モルパーセントの、アクリル酸、メタクリル酸並びにこれらのアルカリ金属、アルカリ土類金属及びアンモニウム塩から選択されるモノマー及び、

i i. 100 から 70 モルパーセントの アクリルアミド
 を重合することによって製造された水溶性ポリマーを 5 から 50 重量% 含み、安定剤は 1 M NaNO_3 中において 0.1 から 10 dl / g の極限粘度を有し、アクリル酸と 2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸との共重合体及びメタクリル酸と 2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸との共重合体から選択される陰イオン性水溶性ポリマーであり、分散液の全重量基準で 0.1 から 5 重量% を構成し、そして水溶性塩はアンモニウム、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のハロゲン化物、硫酸塩及びリン酸塩からなる群から選択され、分散液の重量基準で 5 から 40 重量% を構成する方法。

【請求項 2】

pH が 5 から 8 の水溶液中において重合する、請求項 1 記載の方法。

10

20

【請求項 3】

前記陰イオン性水溶性ポリマーは、97～40重量%のアクリル酸と3～60重量%の2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸との共重合体、及び、89～4.5重量%のメタクリル酸と11～95.5重量%の2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸との共重合体から選択されるものである、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 4】

安定剤が全分散系の重量基準で0.25から2重量%の濃度及び1M NaNO₃ 中において0.5から7.0dl/gの極限粘度を有する、請求項1乃至3のいずれか1項に記載の方法。

10

【請求項 5】

水溶性ポリマーが、7から30重量%のアクリル酸及び93から70重量%のアクリルアミドを含むポリ（アクリル酸／アクリルアミド）である、請求項1乃至4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 6】

水溶性ポリマーが、アクリル酸対アクリルアミドが7：93の重量比を有するポリ（アクリル酸／アクリルアミド）であり、且つ、安定剤が、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸：アクリル酸が13：87の重量比を有するポリ（2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸／アクリル酸）である、請求項5記載の方法。

20

【請求項 7】

水溶性ポリマーが、アクリル酸対アクリルアミドが7：93の重量比を有するポリ（アクリル酸／アクリルアミド）であり、且つ、安定剤が、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸：メタクリル酸が37.5：62.5の重量比を有するポリ（2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸／メタクリル酸）である、請求項5記載の方法。

【請求項 8】

水溶性ポリマーが、アクリル酸対アクリルアミドが7：93の重量比を有するポリ（アクリル酸／アクリルアミド）であり、且つ、安定剤が、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸：メタクリル酸が51：49の重量比を有するポリ（2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸／アクリル酸）である、請求項5記載の方法。

30

【請求項 9】

水溶性ポリマーが、アクリル酸対アクリルアミドが30：70の重量比を有するポリ（アクリル酸／アクリルアミド）であり、且つ、安定剤が、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸：メタクリル酸が84.7：15.3の重量比を有するポリ（2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸／メタクリル酸）である、請求項5記載の方法。

【請求項 10】

水溶性ポリマーが、アクリル酸対アクリルアミドが30：70の重量比を有するポリ（アクリル酸／アクリルアミド）であり、且つ、安定剤が、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸：メタクリル酸が90.6：9.4の重量比を有するポリ（2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸／メタクリル酸）である、請求項5記載の方法。

40

【請求項 11】

更に、微粒子を完成紙料に添加することを含み、微粒子が、アクリル酸とアクリルアミドとの共重合体、ベントナイト、ナフタレンスルホン酸塩／ホルムアルデヒド縮合物ポリマー及び分散シリカから選択される、請求項1乃至10のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 12】

更に、高分子量水溶性分散ポリマーを添加する前に、凝析剤を完成紙料に添加すること

50

を含み、凝析剤が水溶性陽イオン性ポリマーである、請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

水溶性陽イオン性ポリマーが、エピクロロヒドリンジメチルアミン又はポリジアリルジメチルアンモニウムクロリドである、請求項 12 記載の方法。

【請求項 14】

凝析剤が、ミョウバン、ポリ塩化アルミニウム又は陽イオン性デンプンから選択される、請求項 12 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

(技術分野)

本発明は、高分子量水溶性陰イオン性又は非イオン性分散ポリマーを使用する、製紙に於ける定着及び脱水の増加方法に関する。

【0002】

(発明の背景)

紙の製造において、製紙用完成紙料は紙シートに形成される。製紙用完成紙料は、抄紙機の前で、約 4 重量% (完成紙料中の固体の乾燥重量%) 以下、一般的に 1.5% 付近以下、しばしば 1.0% 未満の繊維含有量を有するセルロース性繊維の水性スラリーであり、一方、仕上げられたシートは典型的に 6 重量% より少ない水を有する。それゆえに製紙の脱水及び定着に関する面は、製造の効率及びコストのために極めて重要である。

20

【0003】

重力脱水は、そのコストが比較的低いことから好ましい脱水方法である。重力脱水の後で、より費用がかかる方法、例えば、真空、圧搾、フェルトブランケット吸い取り及び圧搾、蒸発等々を、脱水のために使用する。実際に行われる場合には、このような方法の組合せを使用して、シートを所望の水含有量にまで脱水するか又は乾燥させる。重力脱水は、使用される最初の脱水方法であると共に最も安価なものでもあるので、この脱水工程の効率に於ける向上は、他の方法によって除去することが必要な水の量を減少させて、脱水の全体的な効率を向上させ、そのコストを減少させるであろう。

【0004】

製紙にとって効率及びコストのために極めて重要である他の面は、繊維マット上の又はその中の完成紙料成分の定着である。製紙完成紙料は、コロイド力によって安定化された顕著な量の小さい粒子を含有する系となっている。製紙完成紙料には、一般的に、セルロース性繊維に加えて、例えば、セルロース性微細物、鉱物填料 (不透明度、白色度及びその他の紙特性を向上させるために使用される) 及び他の小さい粒子からなる、約 5 から約 1000 nm のサイズ範囲の粒子を含有しており、これらは一般的に、1 種又は 2 種以上の定着助剤を含有させないと、抄紙機でセルロース性繊維によって形成されるマットの間の空間 (細孔) を、かなりの部分が通過する。

30

【0005】

完成紙料の微細物、填料及びその他の成分の一層大きい定着によって、所定グレードの紙について、このような紙のセルロース性繊維含有量を減少させることが可能になる。製紙コストを下げるために低品質のパルプを使用するとき、製紙の定着に関する面は、このような低品質パルプの微細物含有量は一般的に一層大きいので、一層重要になってくる。より大きい定着によって、また、白水の方に失われるこのような物質の量が減少するので、材料コストの量、廃棄物処分のコスト及びそれらから招来する環境的悪影響が減少する。求められる結果を縮小させることなく、所定の目的のために製紙工程において使用される材料の量を減少させることが、一般的に望ましい。このような添加量の減少によって、材料コスト節約並びに取り扱い及び処理利点の両方を実現することができる。

40

【0006】

所定の製紙工程の他の重要な特徴は、製造される紙シートの地合いである。地合いは紙シート内の光透過に於ける変動によって決定することができ、高い変動は劣った地合いを示

50

す。定着が高いレベル、例えば、80又は90%の定着レベルまで上昇するとき、地合いパラメーターは一般的に低下する。

【0007】

種々の化学的添加物が、形成されたシートから水が排出する速度を増加させるための、そしてシート上に保持される微細物及び填料の量を増加させるための試みにおいて利用されてきた。高分子量水溶性ポリマーの使用は、紙の製造に於ける顕著な改良である。これらの高分子量ポリマーは、シート上に析出する大きなフロックを形成する凝集剤として作用する。これらはまた、シートの脱水において補助になる。有効であるために、従来の単一及び二重ポリマー定着及び脱水プログラムは、プログラムの一部として高分子量成分を含むさせることが求められる。これらの従来のプログラムにおいて、高分子量成分は、抄紙機のヘッドボックスに至る紙料フローシステムに於ける高剪断点の後で添加される。このことは、フロックが主として橋架け機構によって形成され、これらの破壊はおおむね非可逆的プロセスであるので必須である。この理由のために、凝集剤の定着及び脱水性能の大部分は、それを高剪断点の前に供給することによって失われる。これらの不利益のために、高分子量ポリマーを高剪断点の後で供給すると、しばしば、地合い問題を引き起こす。改良された定着を与える高分子量ポリマー及びコポリマーのこの供給必要条件は、しばしば、定着と地合いとの間の妥協に至る。

【0008】

成功した高分子量凝集剤プログラムは、いわゆる無機「微粒子」の添加によって改良される。定着と脱水との改良された組合せをもたらすために使用される一つのこのようなプログラムは、米国特許第4,753,710号及び同第4,913,775号（これらは参照してここに組み込まれる）に記載されており、そこでは、高分子量線状陽イオン性ポリマーが、水性セルロース性製紙懸濁液に、剪断が懸濁液に適用される前に添加され、続いて剪断が適用された後にベントナイトが添加されている。剪断は、一般的に、製紙工程のクリーニング、混合及び輸送段階の1個又は2個以上によって与えられ、剪断によって、高分子量ポリマーにより形成された大きなフロックが微小フロックに崩壊される。次いで、更なる塊状集積が、ベントナイトクレイ粒子の添加によって確実にする。

【0009】

前記のように、微粒子は、典型的には凝集剤の後で且つ少なくとも1個の剪断帯域の後で完成紙料に添加されるけれども、微粒子効果は、微粒子を凝集剤及び剪断帯域の前に添加した場合にも観察できる（米国特許第4,305,781号）。

【0010】

添加物を凝集剤の前に注入する他のプログラムは、いわゆる「エンハンサー（enhancer）／凝集剤」処理である。エンハンサープログラムには、フェノールホルムアルデヒド樹脂のようなエンハンサーを完成紙料に添加し、続いてポリエチレンオキシドのような高分子量非イオン性凝集剤を添加することが含まれる（米国特許第4,070,236号）。このようなシステムにおいて、エンハンサーによって凝集剤の性能が改良される。

【0011】

単一ポリマー／微粒子定着及び脱水補助プログラムにおいて、凝集剤、典型的には陽イオン性ポリマーは、微粒子と共に添加される唯一のポリマー材料である。微粒子を使用して繊維マット上のセルロース性微細物、鉱物填料及び他の完成紙料成分の凝集を改良する他の方法は、微粒子に加えて、凝析剤及び凝集剤システムを使用する二重ポリマープログラムと組合わさっている。このようなシステムにおいて、凝析剤、例えば、低分子量合成陽イオン性ポリマー又は陽イオン性デンプンが最初に添加される。凝析剤は、また、ミョウバン又はポリ塩化アルミニウムのような無機凝析剤であってもよい。この添加は、これらに限定されないが、濃厚紙料、白水システム又は抄紙機の希薄紙料を含む、完成紙料形成システム内の1個又は数個の点で行うことができる。この凝析剤は、一般的に、セルロース性微細物及び鉱物填料のような完成紙料中の粒子上に存在する負の表面電荷を減少させ、それによってこのような粒子の塊状集積の程度を達成する。しかしながら、他の有害な陰イオン性種の存在下で、凝析剤は、続く凝集剤の添加による凝集を可能にする妨害種を

中和する機能を果たす。このような凝集剤は、一般的に、粒子及び／又は凝集塊を、一方の表面から他方の表面に橋架けし、粒子をより大きい凝集塊に結合する高分子量合成ポリマーである。完成紙料中にこのような大きい凝集塊が存在することによって、紙シートの繊維マットが形成されるとき、定着が増加する。この凝集塊は水から繊維ウェブの上に濾別され、一方、凝集しなかった粒子は、かなりの程度まで、このような紙ウェブを通過するであろう。このようなプログラムにおいて、微細粒子及び凝集剤の添加順序を逆にすることを成功させられる。

【0012】

しかしながら、新規な定着助剤を開発するための及びパルプ又は紙製造の効率を向上させるための要求が続いている。

10

【0013】

本件特許出願人に譲渡された米国特許第5,605,970号には、ある種の高分子量陰イオン性ポリマー分散系の製造方法が開示されている。本件特許出願人に譲渡された米国特許第5,837,776号には、ある種の高分子量陰イオン性凝集剤及びその製造方法が開示されている。分散剤の存在下での水溶性ポリマー分散系の製造方法であって、分散剤がポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS))又は30モルパーセント以上のAMPSを有する共重合体であってよい製造方法が、EP第0183466号に開示されている。

【0014】

(発明の概要)

20

本発明は、製紙完成紙料に於ける定着及び脱水の増加方法であって、完成紙料に、有効凝集量の高分子量水溶性分散ポリマーを添加することを含み、分散ポリマーが、25℃での約10から約25,000cpsの体積ブルックフィールド粘度を有し、安定剤が存在する水溶性塩の水溶液中においてフリーラジカル生成条件下で、

i. 0から100モルパーセントの少なくとも1種の陰イオン性モノマー及び
ii. 100から0モルパーセントの少なくとも1種の非イオン性ビニルモノマー
を重合することによって製造された水溶性ポリマーを約5から約50重量%含み、この安定剤が約0.1から10dl/gの1M NaNO₃中での極限粘度を有する陰イオン性水溶性ポリマーであり、分散液の全重量基準で約0.1から約5重量%を構成し、そして水溶性塩が、アンモニウム、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のハロゲン化物、硫酸塩及びリン酸塩からなる群から選択され、分散液の重量基準で約5から約40重量%を構成する方法に指向している。

30

【0015】

(発明の詳細な説明)

「モノマー」は、重合性のアシル、ビニル又はアクリル化合物を意味する。

【0016】

「陰イオン性モノマー」は、実質的な負電荷(a net negative charge)を有する、本明細書で定義されたようなモノマーを意味する。代表的な陰イオン性モノマーには、アクリル酸、メタクリル酸、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、アクリルアミドメチルブタン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルホスホン酸、アリルスルホン酸、アリルホスホン酸、スルホメチル化アクリルアミド、ホスホメチル化アクリルアミド並びにこれらの水溶性アルカリ金属、アルカリ土類金属及びアンモニウム塩が含まれる。陰イオン性モノマーの選択は、所望のコモノマーと重合するモノマーの能力、製造されたポリマーの用途及びコストを含む幾つかの要因に基づく。好ましい陰イオン性モノマーはアクリル酸である。

40

【0017】

或る例において、本発明の分散ポリマー中に含有される非イオン性モノマー成分を、重合後に、陰イオン性官能基を得るように化学的に変性することが可能であり、例えば、含有されたアクリルアミドモノマー単位を対応するスルホン酸塩又はホスホン酸塩に変性することが可能である。

50

【0018】

「非イオン性モノマー」は、電氣的に中性である、本明細書で定義されたようなモノマーを意味する。代表的な非イオン性モノマーには、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N, N-ジメチル（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、N-（2-ヒドロキシプロピル）メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニル-N-メチルアセトアミド、ポリ（エチレングリコール）（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコール）モノメチルエーテルモノ（メタ）アクリレート、N-ビニル-2-ピロリドン、グリセロールモノ（（メタ）アクリレート）、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ビニルメチルスルホン、酢酸ビニル等々が含まれる。好ましい非イオン性モノマーには、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド及びN-メチロールアクリルアミドが含まれる。更に好ましい非イオン性モノマーには、アクリルアミド及びメタクリルアミドが含まれる。アクリルアミドがなお更に好ましい。

10

【0019】

RSVは還元比粘度（Reduced Specific Viscosity）を表す。還元比粘度は、ポリマー鎖長及び平均分子量の指標である。ポリマー鎖長及び平均分子量は、製造中における重合の程度を示す。RSVは、与えられたポリマー濃度及び温度で測定され、下記のように計算される：

20

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

（式中、 η = ポリマー溶液の粘度、

η_0 = 同じ温度での溶媒の粘度、

c = 溶液中のポリマーの濃度）

本件特許出願において、濃度「 c 」の単位は、（グラム／100ml又はg／デシリットル）である。従って、RSVの単位はdl／gである。本件特許出願において、RSVを測定するために、使用される溶媒は、1.0モル濃度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 及び η_0 は、キャノン-ウッペローデセミマイクロ希釈粘度計、サイズ75を使用して測定される。この粘度計は、30±0.02℃に調節された定温浴中で完全に垂直位置で装着されている。RSVの計算で固有の誤差は、約2dl／グラムである。同じ組成の2種のポリマーが、同一の条件下で測定された類似のRSVを有するとき、そのことは、これらのポリマーが類似の分子量を有することの指標である。

30

【0020】

IVは極限粘度を表し、ポリマー濃度の極限值がゼロのときのRSVである。

【0021】

「転相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ポリマー、油相用の炭化水素油、油中水型乳化剤、及び、転相界面活性剤を含有する自己転相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は、炭化水素マトリックス中にミクロンサイズの粒子として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。

40

【0022】

転相エマルジョンポリマーは、用いたいモノマーを水相中に溶解し、油相中に乳化剤を溶解し、油相中に水相を乳化させて油中水型エマルジョンを調製し、この油中水型エマルジョンを均質化し、油中水型エマルジョンの水相中に溶解されたモノマーを重合してポリマーを得て、それから自己転相界面活性剤を添加して油中水型自己転相エマルジョンを得ることによって調製される。

【0023】

50

“分散ポリマー”とは、1又はそれ以上の無機塩を含有する水溶性の連続相中に分散された水溶性ポリマーを意味する。分散重合のプロセスにおいて、モノマーと開始剤は重合媒体中に共に溶解できるが、生成されたポリマーにとってはその媒体は貧溶媒である。従って、反応混合物は開始時には均質であり、重合は均質な溶液中で開始される。生成されたオリゴマーやマクロラジカル及び巨大分子にとっての媒体の溶解性に依存して、相分離が早い段階で起こる。これにより核形成及び“プリカーサー”と呼ばれる一次粒子が形成されて、プリカーサーは安定剤の吸着によりコロイド状に安定化される。その粒子は、重合媒体及び／又はモノマーによって膨潤されて、約0.1～10.0ミクロンの大きさの球状粒子を形成していくと考えられている。

【0024】

「陰イオン性分散ポリマー」は、実質的な負電荷を有する、本明細書で定義されたような分散ポリマーを意味する。

【0025】

「非イオン性分散ポリマー」は、電氣的に中性である、本明細書で定義されたような分散ポリマーを意味する。

【0026】

いずれの分散重合においても、通常制御される変数は、安定剤、モノマー及び開始剤の濃度、分散媒体の溶解性、並びに反応温度である。これらの変数は、粒子サイズ、最終的なポリマー粒子の分子量、及び重合プロセス速度論に重大な影響を及ぼし得ることがわかっている。

【0027】

いずれの安定剤もない分散重合によって製造された粒子は、十分な安定性がなく、それらの形成後に凝析する場合がある。重合混合物に少量の適した安定剤を加えることにより、安定した分散粒子が生成される。分散重合における粒子安定化は、“立体的配置の安定化 (steric stabilization)”と通常言われている。分散重合にとってよい安定剤は、重合媒体中で低い溶解性であり且つポリマー粒子に対して適度の親和力を有する、ポリマー又はオリゴマー化合物である。

【0028】

安定剤の濃度が増大するにつれて、粒子サイズは小さくなり、それは安定剤濃度の増大に伴って形成される核の数が増加することを意味する。吸着される安定剤の濃度が高ければ高いほど凝析工程がゆっくりになるので、凝析核生成理論は、安定剤濃度に対する粒子サイズの観測される依存性を非常にうまく説明する。この結果、成熟した粒子になるプリカーサーをより多くもたらし、そのため生成される粒子のサイズが小さくなる。

【0029】

分散媒体の溶解性が増大するにつれて、(a)オリゴマーはそれらがプリカーサー核になる前に大きな分子量に成長するであろうし、(b)安定剤残基の固定はおそらく減少するであろうし、(c)粒子サイズは増大する。開始剤の濃度が増加するにつれて、最終粒子サイズが大きくなることが観測されている。速度論に関しては、分散媒体が形成されているポリマーにとって溶解性がなく、重合場所が主として成長している粒子の中であって、系が塊状重合速度論に従うときは、 n (動学的鎖長) = R_p / R_t で、 R_p は伸長速度で、 R_t は終了速度であると報告されている。成長しているポリマー粒子にとって分散媒体の溶解性が増大するにつれて、ポリマーの成長は溶液中で進行する。溶液中で形成される重合ラジカルはそれから成長している粒子によって捕獲される。その結果、粒子の重合プロセスの場所が変わって、重合の速度論においても付随した変化が見られる。

【0030】

本発明の分散ポリマーには、分散液の全重量基準で約0.1から約5重量%の安定剤が含有されている。

【0031】

本発明で使用されるような安定剤には、約100,000から約5,000,000、好ましくは約1,000,000から約3,000,000の分子量を有する、陰イオン性

10

20

30

40

50

に帯電した水溶性ポリマーが含まれる。この安定剤ポリマーは、塩溶液中に可溶性であるか又は僅かに可溶性でなくてはならず、水中に可溶性でなくてはならない。この安定剤ポリマーは、一般的に、30℃で、約0.1から10dl/g、好ましくは約0.5から7.0dl/g、更に好ましくは約2.0から6.0dl/gの、1M NaNO₃中での極限粘度を有する。

【0032】

好ましい安定剤は、ポリアクリル酸、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸)並びに2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸とアクリル酸及びメタクリル酸から選択された陰イオン性モノマーとの共重合体である。

10

【0033】

この安定剤ポリマーは、一般的な溶液重合技術を使用して製造され、油中水型エマルジョン形態に調製されるか、又はここに記述された分散重合技術に従って調製される。特定の安定剤ポリマーの選択は、製造されている特定のポリマー、塩溶液中に含まれる特定の塩、ポリマー形成中に分散系がさらされるその他の反応条件による。

【0034】

全分散系又は完成生成物の重量基準で、好ましくは約0.1から約5重量%、更に好ましくは約0.25から約1.5重量%、なお更に好ましくは約0.4から約1.25重量%の安定剤が使用される。

【0035】

20

安定剤成分の不存在下で製造されたポリマー分散系は、ペースト状スラリーになり、安定な分散系が形成されなかったことを示す。このペースト状生成物は、一般的に、比較的短時間内に塊に濃縮され、この種のポリマーを使用する一般的な応用内で、ポンプ輸送又は取り扱うことができなかった。

【0036】

分散液の残りは、分散液の全重量基準で約2から約40重量%の、アンモニウム、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のハロゲン化物、硫酸塩及びリン酸塩からなる群から選択された水溶性塩を含む水溶液からなる。

【0037】

塩は、このような水溶性媒体中で生成されるポリマーが形成時において不溶性にされることが、及び、それに応じて適した攪拌がなされた場合に重合が水溶性ポリマーの粒子を生成することにおいて重要である。使用される特定の塩の選択は生成される特定のポリマー及び使用される安定剤に依存する。塩の選択、及び存在する塩の量は、生成されるポリマーが塩溶液に不溶であるようにされるべきである。特に有効な塩には、水溶液を飽和させるような量の硫酸アンモニウムと硫酸ナトリウムとの混合物がある。硫酸ナトリウムは単独で用いてもよいが、我々はそれが重合中に沈殿プロセスを変えることを見出した。1価の陰イオン塩は一定条件下で使用してもよいが、2又は3価の陰イオンを含む塩は、例えばアルカリ、アルカリ土類、又はアンモニウムハロゲン化塩に比べて水に対する溶解性が小さいために好ましい。2又は3価の陰イオンを含む塩を使用すると、一般的に1価の陰イオンを含む塩に比べて、塩物質が低い割合で含まれるポリマー分散系をもたらす。

30

40

【0038】

使用される特定の塩は、塩又は複数の塩の飽和溶液を調製し、使用したい安定剤と使用したいポリマーの溶解性を決定することによって決定される。分散系の総量に対して好ましくは約5～約30、さらに好ましくは約5～約25、一層さらに好ましくは約8～約20重量%の塩が用いられる。より多量のモノマーを用いる時は、より少ない塩しか必要とされない。

【0039】

上記に加えて、本発明のポリマー分散系を作る際に他の成分を使用してもよい。これらの追加分には、使用されるフリーラジカル触媒の活性を妨害する金属不純物を除去させるキレート化剤、分子量を制御するための連鎖移動剤、核生成剤、及び共分散剤物質が含ま

50

れる。核生成剤が用いられる時には、通常、核生成剤は少量の生成される同様のポリマーを取り囲む。そのため、仮に70モル%のアクリル酸（又はその水溶性塩）と30モル%のアクリルアミドを含有するポリマーが生成されるとしたら、核生成剤又は同じ若しくは同様のポリマー組成の“種”が使用できる。分散系に含有されるポリマーに対して、一般的に約10重量%まで、好ましくは約0.1～約5重量%、さらに好ましくは約0.5～約4重量%、及び、一層さらに好ましくは約0.75～約2重量%の核生成剤が用いられる。

【0040】

使用される共分散剤物質には、水溶性の糖、約2000～約50,000の分子量を有するポリエチレングリコール、及びその他の多価アルコールタイプの物質からなる群からの分散剤が含まれる。2～12の炭素原子を有するアミン及びポリアミンもまた、しばしば共分散剤物質として有効であるが、それらは重合中に連鎖移動剤としても作用する場合があるので注意して用いる必要がある。共分散剤の機能は、重合の早い段階でコロイド安定剤として作用することである。共分散剤物質の使用は任意であって、本発明のポリマー分散系を得るのに必ずしも必要ではない。使用時には、共分散剤は分散系に対して約10重量%まで、好ましくは約0.1～4重量%、さらに好ましくは約0.2～2重量%のレベルで存在する。

【0041】

分散液中の陰イオン性及び非イオン性水溶性モノマーから製造された水溶性ポリマーの全量は、分散系の全重量の約5から約50重量%、好ましくは分散液の約10から約40重量%で変化し得る。最も好ましくは、分散系には、約15から約30重量%の非イオン性及び陰イオン性水溶性モノマーから製造されたポリマーが含有される。

【0042】

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、過氧化物、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-ニル)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。

【0043】

モノマーは、重合前に水、塩及び安定剤と共に混合されるか、又はその代わりに、合成された分散ポリマーにモノマーが適切に組み込まれるように、1つ又は両方のモノマーが重合中に徐々に添加される場合もある。本発明の重合は、-10℃～採用されるモノマーの沸点と同じ高さまでの温度範囲で実行されても良い。好ましくは、分散重合は約-10℃～約80℃で行われる。さらに好ましくは、分散重合は約30℃～約45℃で行われる。

【0044】

本発明の分散ポリマーは、約3から約8のpHで調製される。重合後の分散系のpHは、分散された性質を維持するようにポリマーが不溶性のままである限り、いずれかの所望の値に調節されても良い。好ましくは、重合は分散系を維持するために十分な攪拌をして不活性雰囲気下で行われる。

【0045】

本発明の分散ポリマーは、典型的には25℃で(ブルックフィールドで)約25,000cpsより小さい、さらに好ましくは5,000cpsより小さい、いっそう更に好ましくは約2,000cpsより小さい体積溶液粘度を有する。これらの粘度では、ポリマー分散系は通常の重合設備で容易に取り扱われる。

【0046】

本発明の分散ポリマーは、典型的には約50,000～ポリマーが水溶性である限界までの範囲の分子量を有する。好ましくは、分散系は約100万～約5000万の分子量を有する。

10

20

30

40

50

【0047】

本発明の好ましい態様において、安定剤は分散系の総量の約0.25～約2重量%の濃度、及び1モルの硝酸ナトリウム中で約0.5～7.0dl/gの固有粘度を有する。

【0048】

本発明の別の好ましい態様において、安定剤はポリ（アクリル酸）、ポリ（2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸）、約3～約60重量%の2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸と約97～約40重量%のアクリル酸から構成される2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸とアクリル酸のフリーラジカル重合によって形成された陰イオン性の水溶性共重合体、約11～約95.5重量%の2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸と約89～約4.5重量%のメタクリル酸から構成される2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸とメタクリル酸のフリーラジカル重合によって形成された陰イオン性の水溶性共重合体である。

10

【0049】

本発明のさらに好ましい態様において、水溶性ポリマーは、アクリル酸：アクリルアミドの重量比が7：93であるポリ（アクリル酸／アクリルアミド）であり、且つ、安定剤が2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸：アクリル酸の重量比が13：87であるポリ（2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸／アクリル酸）である。

20

【0050】

本発明の別のさらに好ましい態様において、水溶性ポリマーは、アクリル酸：アクリルアミドの重量比が7：93であるポリ（アクリル酸／アクリルアミド）であり、且つ、前記安定剤が2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸：メタクリル酸の重量比が51：49であるポリ（2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸／アクリル酸）である。

30

【0051】

本発明の別のさらに好ましい態様において、水溶性ポリマーは、アクリル酸：アクリルアミドの重量比が30：70であるポリ（アクリル酸／アクリルアミド）であり、且つ、安定剤が2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸：メタクリル酸の重量比が84.7：15.3であるポリ（2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸／メタクリル酸）である。

【0052】

本発明のさらに好ましい態様において、水溶性ポリマーは、アクリル酸：アクリルアミドの重量比が30：70であるポリ（アクリル酸／アクリルアミド）であり、且つ、安定剤が2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸：メタクリル酸の重量比が90.6：9.4であるポリ（2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸／メタクリル酸）である。

【0053】

本発明の他の更に好ましい態様において、約0.02ポンドポリマー／トンから約20ポンドポリマー／トン、好ましくは約1ポンドポリマー／トンから約15ポンドポリマー／トン、更に好ましくは約1ポンドポリマー／トンから約4ポンドポリマー／トンの高分子量水溶性分散ポリマーが、製紙完成紙料に添加される。

40

【0054】

「ポンドポリマー／トン」は、スラリー中に存在する固形分2000ポンド当たりの実際のポリマーのポンドを意味する。スラリー中に存在する固形分2000ポンド当たりの実際のポリマーのポンドのための略語は、「lbsポリマー／トン」である。

【0055】

本発明の他の更に好ましい態様において、微粒子がパルプに添加される。

【0056】

「微粒子」は、天然及び合成巨大分子と一緒に使用するとき凝集を向上させる、高度に帯

50

電した材料を意味する。これらは、それらのサブミクロンサイズによって主として規定される定着及び脱水化学薬品の一群を構成する。三次元構造、イオン性表面及びサブミクロンサイズが、有効な微粒子のための一般的な必要条件である。「微粒子」は、ポリケイ酸塩ミクロゲル、構造化シリカ、コロイド状アルミナ、ポリマー等を含む、広範な一群の化学品を包含する。

【0057】

微粒子プログラムは、現在の定着プログラムを増強し、ウェットエンド化学 (wet end chemistry)、紙品質及び抄紙機効率を最適化する。微粒子は、単独処理として使用するようには設計されていない。むしろ、これらは、他のウェットエンド添加物と組み合わせて使用されて、抄紙機の定着及び脱水を向上させる。

10

【0058】

一般的に使用される微粒子には、

- i) アクリル酸とアクリルアミドとの共重合体、
 - ii) ベントナイト及びその他のクレイ、
 - iii) 分散シリカベースの材料並びに
 - iv) ナフタレンスルホン酸塩／ホルムアルデヒド縮合物ポリマー
- が含まれる。

【0059】

微粒子として有用であるアクリル酸とアクリルアミドとの共重合体には、アクリル酸とアクリルアミドとの代表的共重合体である、ナルコ・ケミカル社 (Nalco Chemical Company)、米国イリノイ州ナパヴィル (Naperville) から入手できるナルコ (登録商標) 8677 プラスが含まれる。アクリル酸とアクリルアミドの他の共重合体は、米国特許第 5, 098, 520 号 (参照してここに組み込まれる) に記載されている。

20

【0060】

本発明の方法のために微粒子として有用であるベントナイトには、ベントナイト又はベントナイト型クレイ、即ち、セピアライト、アタパルジャイト及びモンモリロナイトのような陰イオン性膨潤クレイと商業的に呼ばれている材料の全てが含まれる。更に、米国特許第 4, 305, 781 号に記載されているベントナイトが適している。好ましいベントナイトは、水中の粉末化ベントナイトの水和懸濁液である。粉末化ベントナイトは、ナルコ・ケミカル社からナルブライト (登録商標) として入手できる。

30

【0061】

代表的分散シリカは、約 1 から約 100 ナノメートル (nm)、好ましくは約 2 から約 25 nm、更に好ましくは約 2 から約 15 nm の平均粒子サイズを有する。この分散シリカは、粒子サイズ又は極限粒子サイズが上記の範囲内である限り、コロイド、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特許出願第 PCT/US98/19339 号に記載されている全ての材料の形態であってよい。4 nm の典型的な粒子サイズを有する、水中の分散シリカは、ナルコ・ケミカル社からナルコ (登録商標) 8671 として入手できる。他の種類の分散シリカは、ナルコ・ケミカル社からナルコ (登録商標) 8692 として入手できる、水中のホウケイ酸塩である。

40

【0062】

微粒子として有用である代表的ナフタレンスルホン酸塩／ホルムアルデヒド縮合物ポリマーは、ナルコ・ケミカル社からナルコ (登録商標) 8678 として入手できる。

【0063】

添加される微粒子の量は、約 0.05 から約 5.0 ポンド微粒子／トン、好ましくは約 1.5 から約 4.5 ポンド微粒子／トン、更に好ましくは約 2 から約 4.5 ポンド微粒子／トンである。

【0064】

「ポンド微粒子／トン」は、スラリー中に存在する固形分 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固形分 2000 ポンド当たりの実際の

50

微粒子のボンドのための略語は、「l b s 微粒子／トン」である。

【0065】

微粒子は、分散ポリマーを完成紙料に添加する前又は後に、製紙完成紙料に添加される。微粒子をポリマーの前に添加するか又は後に添加するかを選択は、製紙完成紙料の必要条件及び仕様に基づいて、当業者によって行うことができる。

【0066】

本発明の他の好ましい態様において、凝析剤が、陰イオン性又は非イオン性分散ポリマーの添加の前に、完成紙料に添加される。

【0067】

他の好ましい態様において、凝析剤は水溶性陽イオン性ポリマーである。

10

【0068】

他の好ましい態様において、水溶性陽イオン性ポリマーは、エピクロロヒドリンジメチルアミン又はポリジアリルジメチルアンモニウムクロリドである。

【0069】

他の好ましい態様において、凝析剤はミョウバン又はポリ塩化アルミニウムから選択される。

【0070】

他の好ましい態様において、凝析剤は陽イオン性デンプンである。

【0071】

上記のことは、単に例示のために示される下記の実施例を参照することによってより良く理解することができる。特許請求の範囲に定義された通りの本発明の概念及び範囲から逸脱することなく、本発明の組成、運転及び配置における変更を行うことができる。

20

【0072】

AA／AMPS及びMAA／AMPS共重合体安定剤の調製
(実施例1)

攪拌機、温度調節器及び水冷凝縮器を取り付けた1.5リットルの樹脂反応器に、906.79gの脱イオン水、200gのアクリル酸、220.34gの、水酸化ナトリウムの50%溶液(pH=7.0)及び0.20gのEDTAを添加する。得られた溶液を1000cc/分の窒素で噴霧し、45℃に加熱し、1.00gの、重亜硫酸ナトリウムの12%溶液及び5.00gの、2,2'-アゾビス(N,N'-2-アミジノプロパン)二塩酸塩(V-50、米国バージニア州リッチモンド(Richmond)のワコー・ケミカルズ米国社(Wako Chemicals USA)から入手可能)の10%溶液を添加する。重合が5分以内に始まり、20分後に溶液は粘稠になり、反応物の温度は80℃に上昇する。この反応を合計16時間、78から82℃で続ける。得られるポリマーは、25℃で6000cpsのブルックフィールド粘度を有し、1.0モル濃度のNaNO₃中で2.08dl/gの極限粘度を有するアクリル酸のホモポリマーを15%含有する。

30

【0073】

(実施例2)

攪拌機、温度調節器及び水冷凝縮器を取り付けた1.5リットルの樹脂反応器に、910.75gの脱イオン水、49.45gの、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸(AMPS)のナトリウム塩の58%溶液、171.32gのアクリル酸、187.17gの、水酸化ナトリウムの50%溶液(pH=7.0)及び0.20gのEDTAを添加する。得られた溶液に1000cc/分で窒素を噴霧し、45℃に加熱し、1.00gの、重亜硫酸ナトリウムの25%溶液及び5.00gの、V-50の10%溶液を添加する。重合が5分以内に始まり、15分後に溶液は粘稠になり、反応物の温度は80℃に上昇する。この反応を合計16時間、78から82℃で続ける。得られるポリマー溶液は、25℃で15100cpsのブルックフィールド粘度を有し、1.0モル濃度のNaNO₃中で1.95dl/gの極限粘度を有するアクリル酸／AMPSの87/13w/w共重合体を15%含有する。

40

50

【0074】

実施例1から8において調製したAA、AMP S及びAA／AMP S安定剤の特性を表1に要約する。安定剤3から7は、実施例2に記載したようにして調製する。安定剤8は、米国特許第5, 837, 776号に記載されたようにして調製する。

【0075】

【表1】

表1
AA及びAA／AMP S共重合体安定剤

実施例	安定剤 AA/AMPS wt/wt	安定剤 AA/AMPS wt/wt	I V dl/gm	粘度 CP.
1	100/0	100/0	2.08	60000
2	87/13	95.0/5.0	1.95	15100
3	97/3	98.75/1.25	2.19	56000
4	93/7	97.5/2.5	2.44	69500
5	77/23	90.7/9.3	2.49	61000
6	60/40	80/20	2.35	12500
7	40/60	66/37	2.79	1000
8	0/100	0/100	0.73	

【0076】

(実施例9)

攪拌機、温度調節器及び水冷凝縮器を取り付けた1.5リットルの樹脂反応器に、945.59gの脱イオン水、141.96gの、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸(AMP S)のナトリウム塩の58%溶液、126.18gの99%メタクリル酸、114.9gの、水酸化ナトリウムの50%溶液(pH=7.0)及び0.20gのEDTAを添加する。得られた溶液に1000cc/分で窒素を噴霧し、45℃に加熱し、0.50gのV-50を添加する。重合が15分以内に始まり、60分後に溶液は粘稠になり、反応物の温度は50℃に上昇する。この反応を合計72時間、48から52℃で続ける。得られるポリマー溶液は、25℃で61300cpsのブルックフィールド粘度を有し、1.0モル濃度のNaNO₃中で4.26dl/gの極限粘度を有するメタクリル酸／AMP Sの62.5/37.5w/w(80/20M/M)共重合体を15%含有する。

【0077】

(実施例10)

攪拌機、温度調節器及び水冷凝縮器を取り付けた1.5リットルの樹脂反応器に、939.21gの脱イオン水、191.92gの、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸(AMP S)のナトリウム塩の58%溶液、99.5gの99%メタクリル酸、92.0gの、水酸化ナトリウムの50%溶液(pH=7.0)及び0.20gのEDTAを添加する。得られた溶液に1000cc/分で窒素を噴霧し、45℃に加熱し、0.50gのV-50を添加する。重合が15分以内に始まり、60分後に溶液は粘稠になり、反応物の温度は50℃に上昇する。この反応を18時間、48から52℃で続ける。次いで、この反応混合物を80℃に加熱し、78から82℃で24時間維持する。得られるポリマー溶液は、25℃で43200cpsのブルックフィールド粘度を有し、1.0モル濃度のNaNO₃中で4.28dl/gの極限粘度を有するメタクリル酸／AMP Sの49/51w/w(70/30M/M)共重合体を15%含有する。

【0078】

実施例9から19において製造したMAA／AMP S安定剤の特性を表2に要約する。安定剤11から19は、実施例9及び10に記載したようにして調製する。

【0079】

【表2】

表2
MAA/AMPS共重合体安定剤

実施例	ポリマー MAA/AMPS wt/wt	ポリマー MAA/AMPS モル/モル	I V dl/gm	粘度 cp.
9	62.5/37.5	80/20	4.26	61300
10	49/51	70/30	4.28	43200
11	79/21	90/10	3.07	24375
12	89/11	95/05	3.55	37000
13	38.4/61.6	60/40	3.59	32500
14	29.4/70.6	50/50	3.63	31750
15	29.4/70.6	50/50	3.10	15100
16	21.7/78.3	40/60	2.88	9420
17	15.3/84.7	30/70	2.54	6470
18	9.4/90.6	20/80	2.53	8150
19	4.5/95.5	10/90	2.38	41000

【0080】

陰イオン性分散ポリマーの調製

(実施例20)

攪拌機、温度調節器及び水冷凝縮器を取り付けた1.5リットルの樹脂反応器に、442.44gの脱イオン水、126gの硫酸ナトリウム、84gの硫酸アンモニウム、0.40gのギ酸ナトリウム、40gの、アクリル酸/AMPSの87/13w/w共重合体の15%溶液、280.99gの、アクリルアミド(139.36g)の49.6%溶液、10.64gのアクリル酸、11.65gの50%水酸化ナトリウム水溶液、0.40gのギ酸ナトリウム及び0.25gのEDTAを添加する。この混合物を35℃に加熱し、0.30gの、2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブトリルアミジン)二塩酸塩(VA-044、日本大阪市の和光純薬工業株式会社から入手可能)の4%溶液を添加する。得られた溶液に1000cc/分で窒素を噴霧する。30分後に、重合が始まり、溶液は粘稠になる。2時間後に、この混合物は乳白色の分散液であり、これに0.30gのVA-044の4%溶液を添加する。4時間後に、0.30gのVA-044の4%溶液を添加する。5時間後に、1.20gのVA-044の4%溶液を添加する。8時間後に、2.90gのVA-044の4%溶液を添加する。この反応を合計16時間、34から36℃で続ける。得られるポリマー分散液は、2950cpsのブルックフィールド粘度を有する。得られる分散ポリマーに、6gの硫酸ナトリウム及び4gの硫酸アンモニウムを添加する。得られるポリマー分散液は、1200cpsのブルックフィールド粘度、7.0のpHを有し、1.0N NaNO₃中で0.045%で、23.1dl/gの還元比粘度を有するアクリルアミド/アクリル酸の93/7共重合体を15%含有する。

【0081】

(実施例21)

攪拌機、温度調節器及び水冷凝縮器を取り付けた1.5リットルの樹脂反応器に、443.42gの脱イオン水、126gの硫酸ナトリウム、84gの硫酸アンモニウム、0.40gのギ酸ナトリウム、40gの、メタクリル酸/AMPSの62.5/37.5w/w共重合体の15%溶液、280.99gの、アクリルアミド(139.36g)の49.6%溶液、10.64gのアクリル酸、11.8gの50%水酸化ナトリウム水溶液及び0.25gのEDTAを添加する。この混合物を35℃に加熱し、0.30gの、VA-

044の1%溶液を添加する。得られた溶液に1000cc/分で窒素を噴霧する。30分後に、重合が始まり、溶液は粘稠になる。2時間後に、この混合物は乳白色の分散液であり、これに0.30gのVA-044の1%溶液を添加する。4時間後に、0.30gのVA-044の1%溶液を添加する。5時間後に、1.2gのVA-044の1%溶液を添加する。6時間後に、2.9gのVA-044の1%溶液を添加する。7時間後に、5.0gのVA-044の1%溶液を添加する。この反応を合計16時間、34から36℃で続ける。得られる分散ポリマーに、6gの硫酸ナトリウム及び4gの硫酸アンモニウムを添加する。得られるポリマー分散液は、825cpsのブルックフィールド粘度、7.0のpHを有し、1.0N NaNO₃中で0.045%で、22.9dl/gの還元比粘度を有するアクリルアミド/アクリル酸の93/7共重合体を15%含有する。

10

【0082】

(実施例22)

攪拌機、温度調節器及び水冷凝縮器を取り付けた1.5リットルの樹脂反応器に、535.81gの脱イオン水、71.27gの硫酸ナトリウム、92.78gの硫酸アンモニウム、0.80gのギ酸ナトリウム、40gの、メタクリル酸/AMPSの29.4/70.6w/w共重合体の15%溶液、210.81gの、アクリルアミド(104.56g)の49.6%溶液、45.44gのアクリル酸、1.50gの50%水酸化ナトリウム及び0.25gのEDTAを添加する。この混合物を35℃に加熱し、1.0gの、VA-044の2%溶液を添加する。得られた溶液に1000cc/分で窒素を噴霧する。1.5時間後に、この混合物は乳白色の分散液である。4時間後に、1.0gのVA-044の2%溶液を添加する。7時間後に、3.0gのVA-044の2%溶液を添加する。この反応を合計27時間、34から36℃で続ける。得られるポリマー分散液は、1000cpsのブルックフィールド粘度、3.62のpHを有し、1.0N NaNO₃中で0.045%で、18.78dl/gの還元比粘度を有するアクリルアミド/アクリル酸の70/30共重合体を15%含有する。

20

【0083】

代表的陰イオン性ポリマー分散液の特性を表3に記載する。表3において、適切な安定剤を使用して、ポリマーIは実施例20に記載したようにして調製され、ポリマーII、III及びIVは実施例21に記載したようにして調製され、そしてポリマーV、VI、VII、VIII、IX、X及びXIは実施例22に記載したようにして調製される。

30

【0084】**【表3】**

表 3
AA/AMP S 安定剤及びMAA/AMP S 安定剤
を含有する陰イオン性分散ポリマー

	ポリマー				安定剤	
	AcAm/AA (Wt. %)	RSV dl/g	キ酸塩レベル ppm	活性物 %	化学 (Wt. %)	IV dl/g
I	93/7	23.1	400	15	AA/AMPS 87/13	1.95
II	93/7	22.9	400	15	MAA/AMPS 62.5/37.5	4.26
III	93/7	23.4	400	15	MAA/AMPS 49/51	4.28
IV	93/7	21.9	530	20	MAA/AMPS 49/51	4.28
V	70/30	30.1	800	15	MAA/AMPS 15.3/84.7	4.25
VI	70/30	28.0	2800	25	MAA/AMPS 15.3/84.7	2.5
VII	70/30	33.0	3100	25	MAA/AMPS 15.3/84.7	4.2
VIII	70/30	20.0	4000	30	MAA/AMPS 9.4/90.6	2.5
IX	70/30	23	3600	25	MAA/AMPS 9.4/90.6	2.5
X	70/30	28.6	3300	25	MAA/AMPS 15.3/84.7	2.5
XI	70/30	36	1200	15	AMPS	3.7

【0085】

非イオン性分散ポリマーの調製
(実施例 23)

攪拌機、温度調節器及び水冷凝縮器を取り付けた 1.5 リットルの樹脂反応器に、403.75 g の脱イオン水、131.25 g の硫酸ナトリウム、87.5 g の硫酸アンモニウム、64 g の、80/20 モル/モルのアクリル酸/AMP S 共重合体 (IV=1.94 dl/g) の 15% 溶液、481.72 g の、アクリルアミド (234.1 g) の 48.6% 溶液、0.60 g のギ酸ナトリウム及び 0.33 g の EDTA を添加する。この混合物を 35℃ に加熱し、0.30 g の、VA-044 の 2% 溶液を添加する。得られた溶液に 1000 cc/分で窒素を噴霧する。60 分後に重合が始まり、溶液は粘稠になる。2.75 時間後に、この混合物は乳白色の軟塊であり、これに 0.30 g の VA-044 の 2% 溶液を添加する。3.75 時間後に、0.30 g の VA-044 の 2% 溶液を添加する。4.75 時間後に、この混合物は乳白色の分散液であり、1.2 g の VA-044 の 2% 溶液を添加する。6.5 時間後に、2.90 g の VA-044 の 2% 溶液を添加する。この反応を合計 24 時間、34 から 36℃ で続ける。反応の終わりに、この分散液 (4484-039) は 2770 cps のブルックフィールド粘度を有する。この分散液に、15 g の硫酸ナトリウム及び 10 g の硫酸アンモニウムを添加する。得られる分散液は、487.5 cps のブルックフィールド粘度を有し、1.0 モル濃度の NaNO₃ 中で 15.26 dl/g の極限粘度を有するアクリルアミドのホモポリマーを 20% 含有する。

【0086】

代表的な非イオン性分散ポリマーの特性を表4に示す。表4に示すポリマーは、実施例23の方法に従って調製される。

【0087】

【表4】

表4
非イオン性ポリ（アクリルアミド）分散ポリマー

ポリマー	活性物%	安定剤組成 モル／モル	粘度 C p s .	I V
XII	20	19/81 AMPS／アクリル酸	500	12.2
XIII	15	100% ポリAMPS	535	13.1
XIV	15	80/20 AMPS／アクリル酸	287.5	12.9
XV	15	34/66 AMPS／アクリル酸	160	14.2
XVI	15	19/81 AMPS／アクリル酸	140	13.5
XVII	15	9.3/90.7 AMPS／アクリル酸	270	13.8
XVIII	15	100% ポリアクリル酸	563	15.5
XIX	15	100% ポリメタクリル酸	820*	13.4
XX	15	90/10 アクリル酸／アクリルアミド	555*	13.6
XXI	15	19/81 AMPS／アクリル酸	1645	13.4
XXII	15	100% ポリアクリル酸	130	13.8

【0088】

* これらの分散液は最終的にゲル化した。

【0089】

定着試験

この定着試験では、ニューヨーク州立大学のK. W. B r i t tによって開発されたブリットCF動的脱水ジャーを使用する。このブリットジャーは、一般的に、約1リットル容量の上部チャンバー及び下部脱水チャンバーからなり、チャンバーは支持スクリーン及び脱水スクリーンによって分離されている。脱水チャンバーの下には、閉止のためのクランプが取り付けられている、下方に延びているフレキシブルチューブがある。上部チャンバーには、上部チャンバー内に制御された剪断条件を作るための、2インチの3枚羽根プロペラが取り付けられた可変速高トルクモータが設けられている。この試験は、セルロース性スラリーを上部チャンバー内に置き、次いでこのスラリーを下記の連続操作に付すことによって行われる。

【0090】

【表5】

10

20

30

40

表 5
ポリマー性能を評価するための連続操作

時間 (秒)	操作
0	750rpmでの剪断攪拌を開始する
5	凝析剤を添加する (必要な時)
25	ポリマーを添加する
35	脱水を開始する
65	脱水を停止する；濾液濁度を測定する

10

【0091】

【表6】

表 6
ポリマープラス微粒子性能を評価するための連続操作

時間 (秒)	操作
0	750rpmでの剪断攪拌を開始する
10	ポリマーを添加する
20	微粒子を添加する
30	脱水を開始する
60	脱水を停止する；濾液濁度を測定する

20

【0092】

ブリットジャーから排水された材料（「濾液」）を集め、水でその最初の体積の5倍に希釈する。次いで、このような希釈した濾液の、ホルマジン濁度単位又はFTUで測定した濁度を決定する。このような濾液の濁度は、製紙定着性能に逆比例し；濁度値が低いほど、填料及び／又は微細物の定着が高い。濁度値は、ハク（Hach）分光光度計、モデルDR2000を使用して決定する。

【0093】

決定される濁度値（FTUで）を、式：

30

改良パーセント = $100 \times (\text{濁度 } u - \text{濁度 } t) / \text{濁度 } u$

（式中、濁度 u は、ポリマー又は微粒子を含有しないブランクについての濁度読み結果であり、濁度 t は、ポリマー又はポリマーと微粒子とを使用する試験の濁度読み結果である）

を使用して（改良パーセント）値に転換する。

【0094】

定着試験で使用したセルロース性スラリーは、下記の通りである。

【0095】

試験スラリー1は、酸性上級紙を製造する中西部の製紙工場からのものである。スラリー中の固形分は、約90重量%の化学繊維（漂白広葉樹クラフト及び漂白針葉樹クラフトの50/50重量ブレンド物）、約2重量%の損紙（又は工場自体からのリサイクルペーパー）及び約8重量%の填料（二酸化チタン）から作られている。陽イオン性デンプンが、固形分1トン当たり23ポンドのレベルで存在し、ミョウバンが固形分1トン当たり約25ポンドのレベルで存在している。スラリー中の固形分の総濃度は約0.9パーセントであり、pHはほぼ4.8である。

40

【0096】

試験スラリー2は、アルカリ性上級紙を製造する中西部の製紙工場からのものである。スラリー中の固形分は、約70重量%の化学繊維（漂白広葉樹クラフト及び漂白針葉樹クラフトの60/40重量ブレンド物）、約25重量%の損紙（又は工場自体からのリサイクルペーパー）及び約5重量%の填料（二酸化チタン及び炭酸カルシウムの混合物）から作

50

られている。陽イオン性デンプンが、固形分 1 トン当たり 24 ポンドのレベルで存在している。スラリー中の固形分の総濃度は約 0.55 パーセントであり、pH はほぼ 8.0 である。

【0097】

試験スラリー 3 は、約 80 重量%の繊維及び約 20 重量%の填料から作られた固形分を含み、配合水で 0.5 パーセントの総濃度に希釈されている。この繊維は、漂白広葉樹クラフト（硫酸塩化学パルプ）及び漂白針葉樹クラフト（硫酸塩化学パルプ）の 60/40 重量ブレンド物である。このスラリーに、鉱物填料を添加する。この填料は、乾燥形で供給される市販の炭酸カルシウムである。この配合水には、60 ppm のカルシウム硬度（ CaCl_2 として添加される）、18 ppm のマグネシウム硬度（ MgSO_4 として添加される）及び 134 ppm の重炭酸塩アルカリ度（ NaHCO_3 として添加される）が含まれていた。最終希薄紙料（セルロース性スラリープラス填料及びその他の添加物は、「紙料」に等しい）の pH は、約 7.5 から約 8.0 である。

10

【0098】

試験スラリー 4 は、酸性上級紙を製造する南部の製紙工場からのものである。スラリー中の固形分は、約 90 重量%の化学繊維（漂白広葉樹クラフト及び漂白針葉樹クラフトの 50/50 重量ブレンド物）及び約 10 重量%の填料（二酸化チタン及びクレイの混合物）から作られている。陽イオン性デンプンが、固形分 1 トン当たり 4 ポンドのレベルで存在し、ミョウバンが固形分 1 トン当たり約 7 ポンドのレベルで存在している。スラリー中の固形分の総濃度は約 0.5 パーセントであり、pH はほぼ 4.8 である。

20

【0099】

改良パーセントとして表される定着データ

本発明に係る代表的な分散ポリマーについての定着データを、表 7 から 14 に示す。このデータは、本明細書に記載したようにして計算した、改良パーセントの項目で表す。全てのポリマー、凝析剤及び微粒子添加量は、スラリー中の固形分 1 トン当たりのポンド基準である。

【0100】

【表 7】

表 7

(試験スラリー 1、ポリマー I 及び XXIII、追加の凝析剤無し)

30

ポリマー添加量	ポリマー XXIII ^a	ポリマー I
0.06	15.6	27.0
0.12	24.7	37.8
0.19	29.9	42.0
0.30	40.0	48.0
0.60	55.0	60.5

【0101】

^aポリマー XXIII は、米国イリノイ州ナパヴィルのナルコ・ケミカル社からナルコ（登録商標）623 として入手できる、約 30 dl/g の RSV を有する、約 7 モル%のアクリル酸ナトリウム及び約 93 モル%の AcAm を含む陰イオン性ラテックス共重合体である。

40

【0102】

【表 8】

表 8

(試験スラリー 1、ポリマー I、II、III 及び XXIII、追加の凝析剤無し)

ポリマー添加量	ポリマー-XXIII	ポリマー-I	ポリマー-III	ポリマー-II
0.05	35.8	47.1	51.5	46.3
0.11	47.8	56.6	58.6	57.8
0.21	57.8	64.5	68.6	67.2

【0103】

10

【表 9】

表 9

(試験スラリー 2、ポリマー I、V、XXIV 及び XXIII、追加の凝析剤無し)

ポリマー添加量	ポリマー-XXIV ^a	ポリマー-V	ポリマー-XXIII	ポリマー-I
0.05	37.8	37.6	36.1	48.3
0.10	56.2	54.4	52.9	59.2
0.19	70.7	69.4	67.6	70.2
0.29	78.9	78.1	75.5	76.3

20

【0104】

^aポリマー-XXIVは、米国イリノイ州ナパヴィルのナルコ・ケミカル社からナルコ（登録商標）625として入手できる、約30dl/gのRSVを有する、約30モル%のアクリル酸ナトリウム及び約70モル%のAcAmを含む陰イオン性ラテックス共重合体である。

【0105】

【表 10】

表 10

(試験スラリー 4、ポリマー-III、IV 及び XXIII、
凝析剤A^aは10ポンド／トンスラリー中固形分の添加量で存在する)

30

ポリマー添加量	ポリマー-XXIII	ポリマー-III	ポリマー-IV
0.2	32.6	42.6	38.8
0.4	35.7	52.8	47.3
0.8	53.8	72.6	63.3

【0106】

^a凝析剤Aは、米国イリノイ州ナパヴィルのナルコ・ケミカル社からソルビトースN（Solvitose N）（登録商標）として市販されている、陽イオン性ジャガイモデンプンである。

40

【0107】

【表 11】

表 1 1

(試験スラリー 3、ポリマー III 及び XXIII、
凝析剤 A は 10 ポンド／トンスラリー中固形分の添加量で存在する；
凝析剤 B^a は 0.5 ポンド／トンスラリー中固形分の添加量で存在する)

ポリマー添加量	ポリマー XXIII	ポリマー III
0.25	58.0	61.7
0.50	64.5	70.4
1.00	71.3	76.6

10

【0108】

^a凝析剤 B は、米国イリノイ州ナパヴィルのナルコ・ケミカル社からナルコ（登録商標）7607として市販されている、エピクロロヒドリン-ジメチルアミンのポリマー溶液である。

【0109】

【表 1 2】

表 1 2

(試験スラリー 3、ポリマー VI、VII 及び XXIV、
凝析剤 A は 10 ポンド／トンスラリー中固形分の添加量で存在する；
凝析剤 B は 0.5 ポンド／トンスラリー中固形分の添加量で存在する)

20

ポリマー添加量	ポリマー XXIV	ポリマー VI	ポリマー VII
0.25	63.36	68.1	65.9
0.50	69.97	81.9	76.8
1.00	82.09	88.1	85.4
1.50	88.71	91.6	90.5

【0110】

【表 1 3】

30

表 1 3

(試験スラリー 1、ポリマー I 及び XXIII、
(1.1 ポンド／トンスラリー中固形分の添加量) と微粒子、
追加の凝析剤無し)

微粒子添加量	ポリマー XXIII		ポリマー I	
	微粒子レッド ^a	微粒子ブルー ^b	微粒子レッド	微粒子ブルー
1.10	43.5		42.1	
2.20	42.9		49.7	
4.45		42.7		44.3
8.90		53.4		51.5

40

【0111】

^a微粒子レッドは、ナルコ・ケミカル社からナルコ（登録商標）8678として入手できる、水中のナフタレンスルホン酸塩／ホルムアルデヒド縮合物ポリマーである。

【0112】

^b微粒子ブルーは、ナルコ・ケミカル社からナルコ（登録商標）8692として入手できる、水中のハウケイ酸塩である。

50

【0113】

【表14】

表14

(試験スラリー3、ポリマーVIII及びIX (0.5ポンド/トンスラリー中固
形分の添加量) と微粒子ブルー、

凝析剤Aは10ポンド/トンスラリー中固形分の添加量で存在する；

凝析剤Bは0.5ポンド/トンスラリー中固形分の添加量で存在する)

ポリマーのタイプ	微粒子		改善
	タイプ	添加量	
VIII	無し	—	55.9
VIII	ブルー	1.0	65.4
VIII	ブルー	2.0	65.9
IX	無し	—	58.3
IX	ブルー	1.0	66.5

10

【0114】

【表15】

表15

(試験スラリー3、ポリマーXII；

凝析剤Aは10ポンド/トンスラリー中固形分の添加量で存在する；

凝析剤Bは0.5ポンド/トンスラリー中固形分の添加量で存在する)

ポリマー添加量	ポリマー-XII
0.50	54.5
1.00	62.4
1.50	65.7
2.00	66.5

20

30

【0115】

表7から15に示されるデータは、本明細書に記載した分散ポリマーが、製紙工程に於ける有効な定着補助剤であることを示している。更に、本明細書に記載した陰イオン性分散ポリマーは、予想外に、対応するラテックスポリマーよりも、製紙工程において定着を改良する上で一層有効である。また、この改良は、分散ポリマーを微粒子定着補助剤と一緒に使用する時にも観察される。

フロントページの続き

- (72)発明者 シン, ジェーン, ビー., ワン
アメリカ合衆国, 60504 イリノイ州, オウロラ, アルダー コート 2325
- (72)発明者 マルテッシュ, チャイダムバラム
アメリカ合衆国, 60562 イリノイ州, ナパヴィル, ウェストミンスター ドライブ #10
6 1631
- (72)発明者 ハーロック, ジョーン, アール.
アメリカ合衆国, 60457 イリノイ州, ヒコリー ヒルズ, サウス 84ティールエイチ アベ
ニュー 8913

審査官 常見 優

- (56)参考文献 国際公開第97/034933 (WO, A1)
特開平01-162897 (JP, A)
特開平09-031885 (JP, A)
国際公開第98/029604 (WO, A1)
特開平07-252795 (JP, A)
特開平10-195115 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D21B 1/00- 1/38
D21C 1/00-11/14
D21D 1/00-99/00
D21F 1/00-13/12
D21G 1/00- 9/00
D21H11/00-27/42
D21J 1/00- 7/00