

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4724786号
(P4724786)

(45) 発行日 平成23年7月13日 (2011. 7. 13)

(24) 登録日 平成23年4月22日 (2011. 4. 22)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 1/00 (2006. 01)
 C O 8 J 3/12 (2006. 01)
 C O 8 J 3/20 (2006. 01)
 C O 8 L 33/26 (2006. 01)

C O 8 L 1/00
 C O 8 J 3/12 C E P A
 C O 8 J 3/20 Z
 C O 8 L 33/26

請求項の数 2 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2004-324352 (P2004-324352)
 (22) 出願日 平成16年11月8日 (2004. 11. 8)
 (65) 公開番号 特開2005-139457 (P2005-139457A)
 (43) 公開日 平成17年6月2日 (2005. 6. 2)
 審査請求日 平成19年7月31日 (2007. 7. 31)
 (31) 優先権主張番号 10352081.3
 (32) 優先日 平成15年11月7日 (2003. 11. 7)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 510337528
 ダウ グローバル テクノロジーズ イン
 コーポレイテッド
 Dow Global Technologies Inc.
 アメリカ合衆国 ミシガン ミドランド
 ダウ センター 2040
 2040 Dow Center, Mi
 dland, Michigan 486
 74, United States o
 f America
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多糖及び／又は多糖誘導体並びに少なくとも一種の合成ポリマーの貯蔵安定性粒子組成物及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多糖誘導体の粒子並びに少なくとも一種の合成ポリマーの粒子を含む粒子組成物において、

1. 粒子が複数の固相を含み、
2. 合成ポリマーの固相が多糖誘導体の固相中に含まれており、かつ
3. 多糖誘導体がセルロースエーテルであり、かつ合成ポリマーがポリアクリルアミドであることを特徴とする粒子組成物。

【請求項 2】

多糖誘導体の粒子並びに少なくとも一種の合成ポリマーの粒子を含む粒子組成物の製造方法において、多糖誘導体がセルロースエーテルであり、かつ合成ポリマーがポリアクリルアミドであり、かつ

A) 30 ~ 80 質量%の含水率を有する水で湿った多糖誘導体に、一種以上の合成ポリマーを未溶解の形態で、乾燥した多糖誘導体に対して 0.01 ~ 25 質量%の全量で添加し、かつ

B) この混合物を均質化装置内で、この工程段階で添加した水の不在又は存在下で塊状物に加工し、かつ

C) 生じた塊状物を粉碎、そして乾燥させるか又は先ず乾燥させかつ次いで粉碎させるか若しくは粉碎乾燥させることを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

10

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、多糖及び／又は多糖誘導体並びに少なくとも一種の合成ポリマーの貯蔵安定性粒子組成物、貯蔵安定性粒子組成物の製造方法及びその建築材料混合物中での使用に関する。

【背景技術】

【0002】

多糖及び／又は多糖誘導体、特にセルロースエーテルは、多くの用途において、例えば増粘剤及び保水剤として、並びにまた保護コロイド及び被膜形成剤として使用される。使用分野は、例えば、建築材料、塗料及び接着剤、化粧品及び医薬品調製物（例えば、練り歯磨き）、食品及び飲料の製造並びに重合プロセス用の助剤である（レンプの化学辞典 第2版 CD-ROM ゲオルグティエメ出版 シュツットガルト／ニューヨーク 1999年 [Roempp Lexikon Chemie - Version2.0, CD-ROM, Georg Thieme Verlag, Stuttgart/NewYork, 1999]）。

10

【0003】

セルロースエーテルの製造方法は公知である（ウルマンの工業化学百科事典 化学出版 ヴァインハイム／ニューヨーク（5.）A5, 468 - 473頁 [Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry Verlag. Chemie, Weinheim/NewYork, (5.) A5, 468 - 473]）。

【0004】

20

多糖及び／又は多糖誘導体、特にセルロースエーテルは、しばしば建築材料混合物、例えばプラスター、モルタル、薄床用接着剤 (thin-bed adhesives) 及び充填材の中で、しばしば合成ポリマーと一緒に使用される。使用されるポリマーの量は、多糖及び／又は多糖誘導体に対して25質量%以下である。合成ポリマーは、建築材料混合物において当業者に知られている種々の特性、例えば加工性に影響を与える。このような合成ポリマーの例は、例えばDE-A-10013577号及びEP-A-0530768号に挙げられているポリアクリルアミドである。

【0005】

これらの合成ポリマーは、例えばセルロースエーテルよりも顕著に低い量で完成建築材料混合物中に存在し、かつ有利には該合成ポリマーを多糖及び／又は多糖誘導体との配合物として建築材料混合物に添加してよい。先行技術によれば、例えばDE-A-3913518号に記載されているように、合成ポリマー、特にポリアクリルアミド及びポリアクリルアミド誘導体を固体の形態で、粉碎された多糖及び／又は多糖誘導体に添加する。特に、多糖及び／又は多糖誘導体に対して約0.01～25質量%の少量で使用される合成ポリマー又はポリマー混合物は、それらの建築材料混合物中の低い割合により、かなりの困難を伴って初めて多糖及び／又は多糖誘導体と別個に添加され、かつ全混合物中で均一に分布される。

30

【0006】

合成ポリマーを、建築材料混合物に添加する前に粉体の形態の多糖及び／又は多糖誘導体、特にセルロースエーテルと一緒に混合させて該建築材料混合物に添加することは、幾つかの欠点を有している：

40

多糖及び／又は多糖誘導体と合成ポリマーとが粒径分布又は密度で異なれば、輸送及び貯蔵並びにまた取扱の間に分離が惹起され、該分離が合成ポリマーの不均一な分布に導くことがある。

【0007】

さらに所定の条件下では、建築材料混合物中の合成ポリマーの増粘作用の減少が見られる。混合物の貯蔵時間が数ヶ月であれば、この結果は特に石膏結合系において惹起される。多糖及び／又は多糖誘導体、例えばセルロースエーテルが建築材料混合物中に存在する条件下でその作用を保持するのに対して、合成ポリマーはしばしば、長期間の後に、例えば6～12ヶ月後にその作用を損失する。おそらくこれは、湿分の作用のため合成ポリマ

50

一中の加水分解性の結合が開裂される結果によるものである。また建築材料混合物中に存在する高いpH及び多価イオン、特にカルシウムイオン及びアルミニウムイオンを考慮に入れば、合成ポリマーの作用の損失の原因になるであろう塩基による化学反応又は錯化反応が考えられる。

【0008】

例えば、石膏含有建築材料系におけるポリアクリルアミド及びポリアクリルアミド誘導体の作用の損失は、例えば長い輸送経路（海上輸送）及び温暖な気候帯において惹起されるような蒸し暑い条件によって促進される。これらのポリマーの作用の損失が、主鎖分解、アミド結合の加水分解、陽イオンによるポリアクリルアミド誘導体の錯化、又は他の理由によるものかどうかは知られていない（マルクス J・コールフィールド、グレッグ G・キーオ、デビッド H・ソロモン；“ポリアクリルアミドの特性及び分解の幾つかの態様”化学評論 2002年 102号 3067～3083頁、[Marcus J.Caulfield, Greg G.Qiao, and David H.Solomon; “Some Aspects of the Properties and Degradation of Polyacrylamides” ; Chem.Rev.2002,102,3067 - 3083], シュフ ペン, チ ウー；“部分的に加水分解されたポリ（アクリルアミド）/カルシウム（II）錯体の形成及び構造の光散乱研究”高分子 1999年, 32号, 585 - 589頁 [Shufu Peng, Chi Wu; “Light Scattering Study of the Formation and Structure of Partially Hydrolyzed Poly(acrylamide)/Calcium(II)Complexes” ; Macromolecules 1999,32,585 - 589]）。

10

【0009】

前記欠点を有しない、多糖及び/又は多糖誘導体並びに少なくとも一種の合成ポリマーの組成物が要求されている。

20

【0010】

前記欠点の幾つかを回避する方法が公知である。DE - A - 10041311号は、添加剤をセルロースエーテルへ添加するにあたり、メチルヒドロキシエチルセルロースと再分散されたポリ（ビニル酢酸塩）エチレンコポリマーとを一緒に数時間激しく混練させる方法を開示している。この方法は、剪断感受性の出発材料が混練によりかなりの粘度の損失を受けるという欠点を有している。この方法は、従って従来の粉体混合よりも経済的ではない。比較粉体混合物の場合と同じ最終粘度を有するセルロースエーテルを得るために、より高価なパルプをセルロースエーテルのポリマー鎖の分解を補うために使用せねばならない。

30

【0011】

同様に、加水分解によって離脱しうる基を含む水溶性又は水分散性の合成ポリマーは、限られた貯蔵安定度の故に大量に又は比較的長期間にわたって水の存在下で貯蔵することができない。

【0012】

さらに、例えば $> 1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の粘度を有するポリマーの高粘度の溶液又は懸濁液を高い費用をかけて初めて製造及び輸送でき、従ってかなりの技術的労力を伴って初めてセルロースエーテルに導入することができる。

【特許文献1】DE - A - 10013577号

【特許文献2】EP - A - 0530768号

40

【特許文献3】DE - A - 3913518号

【特許文献4】DE - A - 10041311号

【非特許文献1】レンプの化学辞典 第2版 CD - ROM ゲオルグティエメ出版 シュツットガルト/ニューヨーク 1999年

【非特許文献2】ウルマンの工業化学百科事典 化学出版 ヴァインハイム/ニューヨーク (5.) A5, 468 - 473頁

【非特許文献3】マルクス J・コールフィールド、グレッグ G・キーオ、デビッド H・ソロモン；ポリアクリルアミドの特性及び分解の幾つかの態様 化学評論 2002年 102号 3067～3083頁

【非特許文献4】シュフ ペン, チ ウー；部分的に加水分解されたポリ（アクリルアミ

50

ド) / カルシウム (I I) 錯体の形成及び構造の光散乱研究 高分子 1999年, 32号, 585 - 589頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

従って、本発明の課題は、非常に広範な応用、例えば建築材料混合物中において使用できるような多糖及び／又は多糖誘導体並びに少なくとも一種の合成ポリマーの貯蔵安定性粒子組成物を提供することであった。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明によれば、まさにこのような今までの貯蔵における慢性的な作用の損失の故に限られてのみ使用できたにすぎなかったポリマーを首尾よく貯蔵安定的に粒子組成物中に導入することができる。

【0015】

粉体の混合に付随する上記した欠点は、好ましくは固体の形態で使用される合成ポリマーを水で湿った多糖及び／又は多糖誘導体、例えばセルロースエーテルに添加し、かつ引き続いて場合により水を添加して均質化させることによって回避できる。

【0016】

従って本発明は、多糖及び／又は多糖誘導体並びに少なくとも一種の合成ポリマー並びに場合により他の助剤を含む粒子組成物において、

A) 粒子が複数の固相から形成され、

B) 合成ポリマーの固相が多糖及び／又は多糖誘導体の固相中に存在することを特徴とする粒子組成物に関する。

【0017】

従って、多糖及び／又は多糖誘導体の固相は合成ポリマーの固相を含むため、有利には例えば更なる添加剤、酸素又は湿分の作用による分離現象の見込みはなく、また合成ポリマーの作用の不所望な損失は見込まれない。

【0018】

本発明の範囲では、多糖とは、例えばデンプン又はセルロースを意味し、多糖誘導体とは、誘導体化された、即ち付加的な原子団に共有結合された多糖、例えばデンプンエーテル又はセルロースエーテルを意味する。好ましくは、セルロースエーテルであるべきである。特に好ましいセルロースエーテルは、沸騰水中で不溶のセルロースエーテル、特にメチルヒドロキシエチルセルロースである。

【0019】

合成ポリマーとして、好ましくは加水分解性基、例えばエステル基、アミド基、ウレタン基を有する化合物が使用される。

【0020】

特に好ましくは、ポリアクリルアミド又はポリアクリルアミド誘導体を使用される。例えば、約 $1 \times 10^6 \sim 10 \times 10^6$ g / モルの平均分子量を有する、部分的に鹸化されたポリアクリルアミド、並びにアクリルアミド及びアルカリ金属アクリル酸塩のコポリマーを使用できる。

【0021】

慣例上、本発明の粒子組成物は、乾燥した多糖及び／又は多糖誘導体に対して 0.01 ~ 25 質量%、好ましくは 0.1 ~ 10 質量%、特に好ましくは 1 ~ 6 質量%の合成ポリマーを含む。

【0022】

合成ポリマーを、好ましくは、例えば粉体、薄片、粗粒又は顆粒の形態で、水で湿った多糖及び／又は多糖誘導体に混合させる。混合を慣例上、100 未満の温度で実施し、水中で熱凝集点を有する多糖及び／又は多糖誘導体を使用する場合には、特に凝集点未満の温度で実施する。好適な混合装置を、連続式で又は回分式で動かしてよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 3 】

好ましくは、多糖及び／又は多糖誘導体は水で湿った濾塊の形態で存在している。しかしながら原則として、他の溶剤及び溶剤混合物と一緒に混合された多糖及び／又は多糖誘導体、例えばセルロースエーテルは、有機溶剤又は溶剤混合物を用いて精製した場合に使用できる。例えば、エチルアルコールと水との混合物を用いて精製されたヒドロキシエチルセルロースを使用することもできる。

【 0 0 2 4 】

水中で熱凝集点を有するセルロースエーテルを使用する場合には、有利には水で湿った濾塊を利用する。合成ポリマーの添加前の多糖及び／又は多糖誘導体の含水率は、30～80質量%、好ましくは50～70質量%であるべきである。これに、場合により濾過後に水を添加せねばならない。

10

【 0 0 2 5 】

多糖及び／又は多糖誘導体並びに合成ポリマーの混合物を、混合後に均質化装置に供給し、かつ場合により均質化前又は均質化の間に水と一緒に混合させる。好適な均質化装置は、DE-A-10009411号の4頁、26～54行に規定されている。好ましくは、組成物が均質化される連続的な装置である。特に好ましくは、スクリュूपレス又は押出プレスという用語により公知の装置、及びまたスクリュープポンプである。多くの場合、混合物を、前端部に多孔板が設けられた単軸スクリュウ又は2軸スクリュウ（例えば、肉挽機）内で均質化させれば十分である。

20

【 0 0 2 6 】

課題を解決するためには、装置の操作が連続式であるか回分式であるかは重要ではない。場合により、この工程段階前、工程段階後又は工程段階の間に、他の合成ポリマー、助剤又は改質剤を、全塊状物に対して50質量%以下の量、しかし好ましくは約10質量%以下の副次的な量で添加してよい。

【 0 0 2 7 】

均質化の間に、多糖及び／又は多糖誘導体並びに合成ポリマーの組成物の質量部につき2質量部以下、好ましくは1.5質量部以下、特に好ましくは1～1.5質量部の水を添加する。

【 0 0 2 8 】

このように生成された塊状物を、乾燥及び粉碎させる。好ましくは、その生成物を粉碎乾燥させる。生成された多糖及び／又は多糖誘導体並びに合成ポリマーの塊状物は、一般的に自重のため易流動的な稠性を有していない。しかしながらその塊状物は、それを手で変形できるほど十分に可塑性であるべきである。

30

【 0 0 2 9 】

規定のバンド幅内で最も有利な稠性は、顕著にセルロースエーテル及び合成ポリマー並びにまた含水率及び粉碎プロセスに依存する。各々の場合における最適な調整を、実験によって決定せねばならない。

【 0 0 3 0 】

例えば、水中で熱凝集点を有するセルロースエーテルを使用し、かつ引き続いてスクリーンを有さない高速回転気流衝撃式粉碎機内で粉碎させる場合には、例えばDE-A-10009409号に記載されているように、均質化された塊状物の含水率を全混合物に対して50～80質量%、好ましくは65～78質量%に調整する。しかしながら含水率は、合成ポリマーの量と組成との相関関係により変化することがあり、該含水率を合成ポリマーを有する多糖及び／又は多糖誘導体の各粒子組成物について好適な実験によって決定せねばならない。

40

【 0 0 3 1 】

場合により、粉碎後に固体及び／又は液体の形態の更なる添加剤を本発明の組成物に添加してよい。

【 0 0 3 2 】

粉碎後に得られ、かつ少なくとも一種の多糖及び／又は多糖誘導体並びに合成ポリマー

50

を含む粒子組成物の場合には、合成ポリマーは多糖及び／又は多糖誘導体中に分布され、かつこれにより周囲の影響、例えば湿分、建築材料混合物中の増加したpH、又は酸素から保護される。

【0033】

本発明の粒子組成物の更なる利点は、建築材料混合物中での合成ポリマーの不均一な濃度及び分配が回避されることである。これにより、粉体のコンパウンディングの場合に惹起されうるような最終製品中での不均質性の生成が回避される。さらに、これにより合成ポリマーを互いに異なる微粉度で貯蔵しなくてすむ。粒子組成物の貯蔵及び取扱の間の分離現象は見込まれない。

【0034】

さらに本発明は、上記した粒子組成物を製造するにあたり、
A) 好ましくは30～80質量%の含水率を有する水で湿った多糖及び／又は多糖誘導体に、一種以上の水溶性又は水分散性の合成ポリマーを未溶解の形態で、乾燥したセルロースエーテルに対して0.01～25質量%の全量で添加し、場合により他の助剤を添加し、かつ

B) この混合物を、好ましくは連続的に作業される均質化装置内で加工し塊状物を形成させ、場合により水をこの工程段階で添加し、かつ

C) 生じた塊状物を粉碎、そして乾燥させるか又は先ず乾燥させかつ次いで粉碎させるか若しくは粉碎乾燥させる方法に関する。

【0035】

ポリマーの溶液、懸濁液又は分散液の貯蔵及び輸送を、本方法において省略してよい。本方法は、水との接触時間が短いため、特に水溶性又は水分散性の合成ポリマーに好適である。本方法は、特に加水分解性の結合を含む水溶性又は水分散性の合成ポリマー、例えばポリアクリルアミド及びポリアクリルアミド誘導体を導入するのに有利である。

【0036】

さらに本発明は、上記した粒子組成物の建築材料混合物、例えばプラスター、充填材、薄床用接着剤及びモルタルの混合物中における増粘剤としての使用に関する。

【実施例】

【0037】

DS_{メチル}及びMS_{ヒドロキシエチル}の値を、ツァイゼル法によって測定した。

【0038】

報告される粘度測定を、Haake RV100型の回転粘度計システムM500、MV測定装置を使用して、2.55 s⁻¹の剪断速度で実施した。特に記載がない限り、溶液は2質量%のセルロースエーテルを水中に含む。

【0039】

パーセントは、特に記載がない限り質量パーセントである。

【0040】

篩分け曲線を決定するため、セルロースエーテルをDIN 4188の篩分け機を使用して選別した。

【0041】

実施例1

市販の従来の横軸式ミキサ(Drais社製)内において、水で湿ったMHEC(35 kg; DS_{メチル} 1.86; MS_{ヒドロキシエチル} 0.27; 含水率56質量%)とアクリルアミド及びアクリル酸塩のコポリマー(0.92 kg; ポリアクリルアミド; アクリル酸塩含有率20～40モル%)とを一緒に混合させた。次いで、水を混合させながら72～73質量%の含水率になるまで添加する。

【0042】

生じた塊状物を、垂直混合軸を有する攪拌槽に導入する。混合軸の攪拌羽根は、槽底上に搭載されている多孔スクリーンが設けられている流出用スクリューの方向にプレス作用が達成されるように配置されている。槽壁には、塊状物が一緒に回転するのを防ぐ流動邪

10

20

30

40

50

魔板(flow spoilers)が備えられている。粉碎用材料を多孔スクリーンを通してプレスし、かつ収容し、かつこうして均質化された粉碎用材料を再度攪拌槽中に満たす。

【 0 0 4 3 】

次いで、粉碎用材料を攪拌槽から流出用スクリーを介して市販の従来の高速回転気流衝撃式粉碎機に移送し、かつ高温ガス混合物によって生成物を乾燥させるのと同時に粉碎させる。生成物を粉碎機に後接続されたサイクロンを介して分離させ、かつ振動篩によって $> 315 \mu\text{m}$ の粗分級物を除いた後に回収する。

【 0 0 4 4 】

比較目的のため、同様な水で湿った M H E C を、ポリアクリルアミドを添加することなく $72 \sim 73$ 質量 % の含水率になるまで湿らせ、かつ本発明の組成物と同様に粉碎及び乾燥させる。

【 0 0 4 5 】

【表 1】

	比較例 1	粒子組成物 1
含水率 ¹ 質量%	3.5	2.7
粘度 mPa s	35380	37330
ポリアクリルアミド A	-	6 質量 %
かさ密度 g/l	290	270
分級物 $< 250 \mu\text{m}$	89 質量%	91 質量 %
分級物 $< 63 \mu\text{m}$	26 質量%	32 質量 %

¹ 1 0 5 、 4 時間後の乾燥減量

実施例 2

実施例 1 に記載したように、水で湿った M H E C (48 kg ; D S ヌチル 1 . 5 5 ; M S ヒドロキシエチル 0 . 2 7) とポリアクリルアミド (0.93 kg) とと一緒に混合させる。ポリアクリルアミド 添加後の含水率は、全乾燥塊状物に対して 70 質量 % であった。更なる実験構成においては、約 $5 \sim 10$ モル % のアクリル酸塩含有率を有するアクリルアミド及びアクリル酸塩のコポリマー (ポリアクリルアミド B) を使用する。引き続いて塊状物を、実施例 1 に記載したように攪拌槽中に満たし、かつ均質化及び粉碎させる。

【 0 0 4 6 】

比較目的のため、同様な水で湿った M H E C を、合成ポリマーを添加することなく 70 質量 % の含水率になるまで湿らせ、かつ本発明の組成物と同様に粉碎及び乾燥させる。

【 0 0 4 7 】

【表 2】

	比較例 2	粒子組成物 2	粒子組成物 3
含水率 質量%	6.7	4.4	5.6
粘度 mPa s	57750	60280	55760
ポリアクリルアミド A	-	4.8	-
ポリアクリルアミド B	-	-	4.8
かさ密度 g/l	280	230	220
分級物 $< 250 \mu\text{m}$	85	86	86
分級物 $< 63 \mu\text{m}$	18	26	22

【 0 0 4 8 】

各々 1 kg の、粒子組成物 2 及び粒子組成物 3 の各々の均質化されたゲルを、粉碎前に攪拌槽から取出し、空気循環式の乾燥戸棚中で 55 で乾燥させ、かつ 0.5 mm のスクリーンを備える実験用スクリーンミル (A l p i n e 社製) 内で粉碎させる。

【 0 0 4 9 】

【表 3】

	粒子組成物 4	粒子組成物 5
含水率 質量 %	< 10	< 10
ポリアクリルアミド A	4.8	-
ポリアクリルアミド B	-	4.8
かさ密度 g/l	360	430
分級物 < 250 μm	54	68
分級物 < 63 μm	19	14

10

【 0 0 5 0 】

実施例 3

4 . 8 質量 % のポリアクリルアミド B と一緒に混合された、水で湿った M H E C (D S メチル 1 . 5 5 ; M S ヒドロキシエチル 0 . 2 6 ; 含水率 5 8 質量 %) を、連続的に 2 軸スクリーンに供給する。生成物流を 1 8 ~ 2 0 k g / 時間に調整する。2 軸スクリーンは 6 0 m m のスクリーン直径及び 1 2 0 0 m m のスクリーン長さを有している。8 ~ 9 l / 時間の水を、スクリーンの胴の穿孔を通して添加する。

【 0 0 5 1 】

このように生成された混合物は、直径約 1 c m の穿孔を有する多孔板を通過し、かつ単軸スクリーンに供給される。このスクリーンは、生成物を更なる多孔スクリーンを介して市販の従来のスクリーンを有さない高速回転気流衝撃式粉碎機に供給し、該生成物を該粉碎機内で高温ガス混合物によって乾燥させるのと同時に粉碎させる。

20

【 0 0 5 2 】

更なる実験においては上記したような手順に従うが、その際ポリアクリルアミド を使用してかつ 5 l / 時間の水を計量供給する点で異なる。

【 0 0 5 3 】

比較例においては、ポリアクリルアミドを使用しない。

【 0 0 5 4 】

【表 4】

	比較例 3	粒子組成物 6	粒子組成物 7
含水率 質量 %	3.3	3.0	3.6
粘度 mPa s	55110	51940	50810
ポリアクリルアミド A	-	-	4.8
ポリアクリルアミド B	-	4.8	-
かさ密度 g/l	180	170	180
分級物 < 250 μm	95	97	98
分級物 < 63 μm	27	36	51

30

【 0 0 5 5 】

実施例 4

前記実施例からの水で湿った M H E C (D S メチル 1 . 5 5 ; M S ヒドロキシエチル 0 . 2 6 ; 含水率 5 9 . 4 質量 %) と、乾燥した M H E C に対して 1 0 質量 % のポリアクリルアミド とを一緒に、W e r n e r & P f l e i d e r e r 社製の Z 字型羽根を装備する実験用混練機 U K 4 - I I I 1 型内で混合させる。次いで、塊状物を 7 0 . 5 質量 % の含水率になるまで湿らせ、かつ 6 0 分間混練させる。生成物を空気循環式の乾燥戸棚中で 5 5 で乾燥させ、かつ 0 . 5 m m のスクリーンを装備する実験用スクリーンミル (A l p i n e 社製) 内で粉碎させる。

40

【 0 0 5 6 】

【表 5】

	粒子組成物 8
含水率 質量%	2.1
ポリアクリルアミドA	10
ポリアクリルアミドB	-
分級物 < 250 μm	76
分級物 < 63 μm	29

【 0 0 5 7 】

実施例 5（方法の比較）

10

本発明による方法：

水で湿ったM H E C（D S メチル 1 . 5 7；M S ヒドロキシエチル 0 . 2 5；含水率 6 3 質量%）を連続的に 2 軸スクリーに供給する。生成物流を 1 8 ~ 2 0 k g / 時間に調整する。2 軸スクリーは、6 0 m m のスクリー直径及び 1 2 0 0 m m のスクリー長さを有している。約 1 4 k g / 時間の水を、スクリーの胴の穿孔を通して添加する。

【 0 0 5 8 】

このように生成された混合物は、直径約 1 c m の穿孔を有する多孔板を通過し、かつ単軸スクリーに供給される。このスクリーは、生成物を更なる多孔板を介して市販の従来のスクリーンを有さない高速回転気流衝撃式粉碎機に供給し、該生成物を該粉碎機内で高温ガス混合物によって乾燥させるのと同時に粉碎させる。

20

【 0 0 5 9 】

従来技術との比較：

更なる比較例においては、水に溶解されたポリアクリルアミド A を M H E C に添加する。水中のポリアクリルアミド A の 1 5 質量%濃度の粘性溶液を、スクリーのシェルの穿孔を通して 1 5 k g / 時間で添加する。このために、歯車ポンプを使用することが必要である。粉碎機内の激しい流れの変動のため、粉碎を実施できなかった。生成された塊状物は明らかに不均一であり、かつ溶解されたポリアクリルアミド及び実質的に不変のセルロースエーテルから構成されていた。

【 0 0 6 0 】

実施例 6

30

比較例においては、前記実施例からの、混練されていない水で湿った M H E C 出発材料をポリアクリルアミドを添加することなく加工した。このために、出発材料を更なる加工を行うことなく直ちに空気循環式の乾燥戸棚中で 5 5 で乾燥させ、かつ 0 . 5 m m のスクリーンを装備する実験用スクリーンミル（A l p i n e 社製）内で粉碎させた。

【 0 0 6 1 】

出発材料の更なる試料を、上記したように実験用混練機内で 7 0 . 5 質量%の含水率になるまで湿らせ、かつ 6 0 分間混練させた。次いで、試料を前記実施例と同様に乾燥及び粉碎させた。

【 0 0 6 2 】

混練によって生成された生成物の粘度は、同様に乾燥及び粉碎された混練されていない出発材料と比較して顕著に低下する。同様の結果が、ポリアクリルアミド A を混練する場合に見られる。

40

【 0 0 6 3 】

【表 6】

		混練無し	混練有り	変動 %
比較例 4 MHEC	粘度 mPa・s (2 質量%溶液)	59300	45330	-23.5
	粘度 mPa・s (1 質量%溶液)	8032	5710	-28.9
比較例 5 ポリアクリルアミドA	粘度 mPa・s (2 質量%溶液)	20000	18070	-9.7
	粘度 mPa・s (1 質量%溶液)	6753	5719	-15.3

10

【0064】

貯蔵安定度試験

実施例 1 に記載されたメチルヒドロキシエチルセルロース（比較例 1）を、実施例 1 で使用したポリアクリルアミド A の 4 . 6 質量%と一緒に激しく乾式で混合させた（比較混合物 1）。

【0065】

これらの混合物を本発明の粒子組成物 1 と比較した。混合物及び本発明の粒子組成物の、それらの貯蔵安定度に関する実地試験を、使用に即した石膏充填材系で実施した。

【0066】

このために、本発明の粒子組成物 1 又は比較混合物 1（0 . 5 質量%）を、すぐに使用できる石膏混合物に乾式で混合させた。貯蔵安定度を試験するために、石膏充填材の基礎混合物と添加剤との乾燥混合物の一部を、10 日間にわたりポリエチレン袋中に気密密封して 40℃で乾燥戸棚内に貯蔵し、かつ別部分を参照材料として DIN EN 1204 に規定されているような標準雰囲気において、気密密封していないポリエチレン袋内で貯蔵した。

20

【0067】

石膏充填材材料を手攪拌試験によって評価し、その際、攪拌された石膏充填材の増粘度及び安定度を評価した。このために、乾燥した材料を相当量の補給水と一緒に混合させ（水/固体の率 0 . 58）、かつ手攪拌し（攪拌時間 60 秒）、その際、充填材材料の最初の評価を実施した。10 分の停止時間の後に、石膏充填材を再度攪拌し、再度評価した。評価基準を石膏充填材の増粘度及び安定度とした。標準的貯蔵からの参照材料を増粘度及び安定度に関してそれぞれ 100%で評価し、これに相応して高温で貯蔵された試料の減少した増粘度及び安定度を 100%未満の点数で査定した。ポリアクリルアミドの増粘作用の完全な損失は、80%の値をもたらした。

30

【0068】

第 1 表及び第 2 表は、従来の粉体の混合物について活性の顕著な損失が見られるべき臨界的な貯蔵条件下であっても本発明の粒子組成物を使用すれば貯蔵安定度が意想外に増大することを示す。

【0069】

第 1 表

40

【0070】

【表 7】

1 分の攪拌時間後における充填材材料評価

	貯蔵時間							
	開始時		3 日		4 日		5 日	
	増粘度 (%)	安定度 (%)	増粘度 (%)	安定度 (%)	増粘度 (%)	安定度 (%)	増粘度 (%)	安定度 (%)
比較混合物 1	100	100	80	85	80	85	80	80
本発明の 粒子組成物 1	100	100	100	100	100	105	100	105

	貯蔵時間					
	6 日		7 日		10 日	
	増粘度 (%)	安定度 (%)	増粘度 (%)	安定度 (%)	増粘度 (%)	安定度 (%)
比較混合物 1	80	80	80	85	80	80
本発明の 粒子組成物 1	100	105	100	105	100	105

【 0 0 7 1 】

第 2 表

【 0 0 7 2 】

【表 8】

攪拌時間 1 0 分後における充填材評価

	貯蔵時間						
	開始時	3 日	4 日	5 日	6 日	7 日	10 日
	安定度 (%)	安定度 (%)	安定度 (%)	安定度 (%)	安定度 (%)	安定度 (%)	安定度 (%)
比較混合物 1	100	100	100	90	85	85	80
本発明の 粒子組成物 1	100	105	105	105	105	105	105

【 0 0 7 3 】

試験結果は、カルシウム含有建築材料系における粉状のメチルヒドロキシエチルセルロースへのポリアクリルアミドの粉体の混合物の使用について、3日間の貯蔵後ですら、増粘作用の実質的に完全な損失を示す。対照的に本発明の粒子組成物は、石膏充填材系において10日間の貯蔵後でも、保持された増粘作用を示す。

フロントページの続き

- (74)代理人 100112793
弁理士 高橋 佳大
- (74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘
- (74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100156812
弁理士 篠 良一
- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (72)発明者 グンター ヴェーバー
ドイツ連邦共和国 クレーフェルト ケマーホ - フシュトラーク 295
- (72)発明者 マイノルフ ブラックハーゲン
ドイツ連邦共和国 ヴァルスローデ ベッカーズベルク 3
- (72)発明者 ハルトヴィヒ シュレージガー
ドイツ連邦共和国 パート ファリングボステル フォークタイシュトラーク 20
- (72)発明者 グリット ジークムント
ドイツ連邦共和国 パート ファリングボステル エディート - シュタイン - ヴェーク 16
- (72)発明者 アルネ クル
ドイツ連邦共和国 ボムリッツ フィヒテンリング 16
- (72)発明者 ハンス - ユルゲン ユール
ドイツ連邦共和国 パート ファリングボステル ブルーメンラーゲ 47
- (72)発明者 ローラント バイヤー
ドイツ連邦共和国 ヴァルスローデ ハノーファーシェ シュトラーク 6
- (72)発明者 エリック - アンドレアス クローア
ドイツ連邦共和国 ヴァルスローデ キルヒボイツェン 182

審査官 岡 崎 忠

- (56)参考文献 特開2000-080202(JP, A)
特開平08-034878(JP, A)
特開平03-079646(JP, A)
特開平06-279672(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00 - 1/32
33/00 - 33/26
C08J 3/00 - 3/28