

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4029922号
(P4029922)

(45) 発行日 平成20年1月9日(2008.1.9)

(24) 登録日 平成19年10月26日(2007.10.26)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 33/26 (2006.01)

C O 8 L 33/26

C O 8 L 33/16 (2006.01)

C O 8 L 33/16

C O 8 K 3/24 (2006.01)

C O 8 K 3/24

C O 8 F 2/22 (2006.01)

C O 8 F 2/22

C O 8 F 2/32 (2006.01)

C O 8 F 2/32

請求項の数 2 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-28577
 (22) 出願日 平成10年2月10日(1998.2.10)
 (65) 公開番号 特開平11-228775
 (43) 公開日 平成11年8月24日(1999.8.24)
 審査請求日 平成17年2月1日(2005.2.1)

(73) 特許権者 000234166
 伯東株式会社
 東京都新宿区新宿1丁目1番13号
 (74) 代理人 100085109
 弁理士 田中 政浩
 (72) 発明者 小杉 堯夫
 三重県四日市市別名6-6-9
 伯東株式会社 四日市研
 究所内
 (72) 発明者 山口 善治
 三重県四日市市別名6-6-9
 伯東株式会社 四日市研
 究所内
 審査官 久保田 英樹
 最終頁に続く

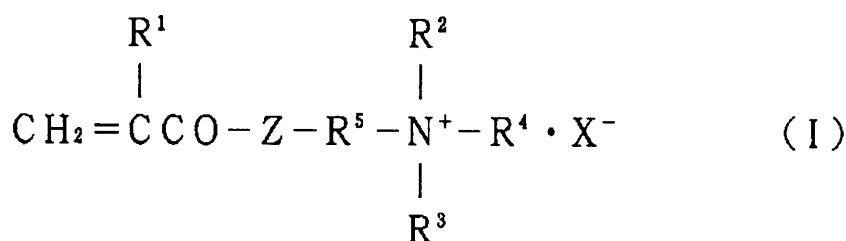
(54) 【発明の名称】 安定化された油中水型 (W/O) エマルションポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アクリルアミド、メタクリルアミドおよび下記一般式(I)で表されるカチオン基含有ビニル化合物からなる群より選ばれたモノマーの1種以上を乳化重合して得られたポリマーの油中水型(W/O)エマルションに硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウムおよび明礬のうちの水溶性アルミニウム塩の1種以上を加えることを特徴とする安定化された油中水型(W/O)エマルション組成物

【化1】



(但し、式中R¹は水素原子またはメチル基、R²、R³、R⁴はそれぞれ独立にメチル基またはエチル基、R⁵はエチレン結合、プロピレン結合、ZはOまたはNH、XはClまたはSO₄を表す)。

【請求項 2】

水溶性アルミニウム塩を、エマルション中のポリマー 100 重量部に対し 3 ~ 25 重量部加えることを特徴とする請求項 1 記載の安定化された油中水型 (W/O) エマルション組成物。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、安定化された油中水型 (W/O) エマルションポリマー (以下「W/O エマルションポリマー」と記す) に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

W/O エマルションポリマーは、各種産業分野の排水処理で使用される凝集剤、製紙分野の歩留向上剤や瀘水向上剤、アルミニウム製造業での赤泥沈降剤など幅広い分野において使用されており、産業上非常に重要な役割をもっている。

【0003】

W/O エマルションポリマーは、一般にモノマーを水に溶解し、これを疎水性溶剤に乳化分散させて乳化重合して得られる。さらに、水に希釈して使用する際、短時間に容易に水に分散してポリマー水溶液が得られるように相反転を目的とした界面活性剤を配合して製品化する場合もある。しかし、従来の W/O エマルションポリマーは安定性が十分でなく、長期貯蔵中にエマルションを形成している水相と油相が分離する、あるいは分離した水相のポリマーにゲル状物が発生するなどの問題点があった。そこで水相と油相が分離した W/O エマルションポリマーは、使用前に攪拌して均一化して使用するなどの処置が必要となっている。しかし、W/O エマルションポリマーは粘性があるため、使用前の攪拌均一化は非常に手間のかかる作業であった。また、W/O エマルションポリマーにゲル状物が生じると、水希釈前の W/O エマルションポリマーをストレーナーで濾過するか、あるいは水で希釈したポリマー水溶液を濾過するなどの処理が必要であり、いずれも作業性が悪いものであった。

【0004】

W/O エマルションポリマーを安定化させるためにキサンタンガム、カゼインなどの天然高分子、あるいはカルボキシメチルセルロース (CMC)、ポリビニルアルコール (PVA) などの合成高分子を使用してエマルションの分離を防止する方法、使用する有機溶剤の比重を考慮して乳化系を安定にする方法、界面活性剤によりエマルションの安定性を改善する方法などが行われてきた。

【0005】**【発明が解決しようとする課題】**

天然高分子を用いる方法は、腐敗が生じるため W/O エマルションの安定性を維持するには限界がある。CMC、PVA を用いる方法は、イオン性のためにノニオン性あるいはアニオン性のエマルションポリマーについてある程度有効であるが、カチオン性エマルションポリマーでは十分な効果が期待できない。界面活性剤を用いた方法では、エマルションの安定化を得る程に加えると発泡性が強くなって使用上の障害になるなど、いずれの方法にも限界があり満足のいくものでなかった。

【0006】

本発明は、このような W/O エマルションポリマーの安定性を高め、長期間貯蔵してもエマルションの分離がなく、かつゲル状物生成を抑制するものである。

【0007】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、W/O エマルションポリマーの安定性について鋭意研究を重ねた結果、W/O エマルションポリマーに特定の水溶性アルミニウム塩を加えると、該エマルションに特有の濁りがなくなり、透明液体となり、かつ長期安定性が増すことを見出し、その知見に基づいて本発明を完成するに至った。

10

20

30

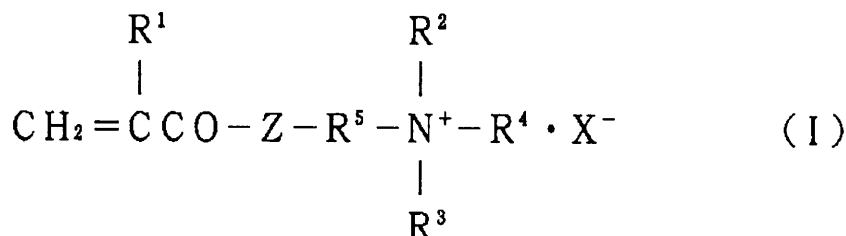
40

50

【 0 0 0 8 】

即ち、本請求項 1 の発明は、アクリルアミド、メタクリルアミドおよび下記一般式 (I) で表されるカチオン基含有ビニル化合物からなる群より選ばれたモノマーの 1 種以上を乳化重合して得られたポリマーの油中水型 (W/O) エマルションに硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウムおよび明礬のうちの水溶性アルミニウム塩の 1 種以上を加えることを特徴とする安定化された油中水型 (W/O) エマルション組成物

【 化 1 】



10

(但し、式中 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立にメチル基またはエチル基、 R^5 はエチレン結合、プロピレン結合、Z は O または NH、X は Cl または SO_4 を表す)。請求項 2 の発明は、水溶性アルミニウム塩を、エマルション中のポリマー 100 重量部に対し 3 ~ 25 重量部加えることを特徴とする請求項 1 記載の安定化された油中水型 (W/O) エマルション組成物である。

20

【 0 0 0 9 】

【 発明の実施の形態 】

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

【 0 0 1 0 】

本発明のエマルションポリマーは、通常の乳化重合法に準じて、アクリルアミド、メタクリルアミドおよび前記一般式 (I) で表されるカチオン基含有ビニル化合物より選ばれたモノマーの 1 種以上を乳化重合して得られるものである。

【 0 0 1 1 】

一般式 (I) において、 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立にメチル基またはエチル基、 R^5 はエチレン結合、プロピレン結合、Z は O または NH、X は Cl または SO_4 を表す。

30

【 0 0 1 2 】

一般式 (I) で表される化合物の具体例は、ジメチルアクリル酸エチルアンモニウムクロライド、ジメチルメタクリル酸エチルアンモニウムクロライド、ジメチルアクリル酸プロピルアンモニウムクロライド、ジメチルメタクリル酸プロピルアンモニウムクロライド、ジエチルアクリル酸エチルアンモニウムクロライド、ジエチルメタクリル酸エチルアンモニウムクロライド、ジエチルアクリル酸プロピルアンモニウムクロライド、ジエチルメタクリル酸プロピルアンモニウムクロライド、ジメチルアクリルアミノエチルアンモニウムクロライド、ジメチルメタクリルアミノエチルアンモニウムクロライド、ジメチルアクリルアミノプロピルアンモニウムクロライド、ジメチルメタクリルアミノプロピルアンモニウムクロライド、ジエチルアクリルアミノエチルアンモニウムクロライド、ジエチルメタクリルアミノエチルアンモニウムクロライド、ジエチルアクリルアミノプロピルアンモニウムクロライド、ジエチルメタクリルアミノプロピルアンモニウムクロライド、ジメチルアクリル酸エチルアンモニウムサルフェート、ジメチルアクリルアミノエチルアンモニウムサルフェートなどである。

40

【 0 0 1 3 】

本発明のエマルションポリマーは、これらモノマーのホモポリマーでもよいが、より好ましい形態は、アクリルアミドおよび/あるいはメタクリルアミドと、前記一般式 (I) で表されるカチオン基含有ビニル化合物とのコポリマーである。

50

【 0 0 1 4 】

本発明のエマルションポリマー製造は、アクリルアミド、メタクリルアミドおよび前記一般式 (I) 表示の化合物より選ばれた 1 種以上のカチオン基含有ビニル化合物を、製造後の W / O エマルション中に占めるポリマー濃度が 1 0 ~ 5 0 重量 % となるように水に溶解し、これに乳化剤を加え、次にこの水溶液を疎水性溶媒中に加え乳化させた後、重合開始剤を投入して W / O エマルションポリマーを合成し、次に必要に応じて得られた W / O エマルションポリマーを水に希釈した際に相反転してポリマー希釈水溶液が得られやすいように予め界面活性剤を配合する。

【 0 0 1 5 】

W / O エマルションポリマーの製造に使用する水の一部に該 W / O エマルションポリマーの安定が損なわれない限りにおいて、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ジオキサン、エチレングリコールなどの水性溶媒を用いてもよい。

10

【 0 0 1 6 】

W / O エマルションポリマーの製造に使用する疎水性溶媒は、液状炭化水素系溶媒、各種有機溶剤、動植物油、シリコン油及びその変成シリコン油などが挙げられ、具体的には、常温で液状の n - パラフィン、イソパラフィン、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、イソオクタン、流動パラフィン、鉱油、ナフサ、灯油、ベンゼン、トルエン、キシレン、大豆油、アマニ油などの植物油などであり、好ましくは、n - パラフィン、イソパラフィン、灯油、鉱油である。これら疎水性溶媒は、単独あるいは 2 種以上の混合物として用いられる。

20

【 0 0 1 7 】

W / O エマルションポリマーの製造に用いられる水と疎水性溶媒の割合は限定されるものではないが、一般的に重量比で水 : 疎水性溶媒 = 1 : (0 . 4 ~ 1 . 5) である。

【 0 0 1 8 】

W / O エマルションポリマーの製造に用いられる乳化剤は、使用する水と疎水性溶媒とが乳化されるものであれば良く、特に限定されるものではないが、具体的には、非イオン系界面活性剤として、ラウリルアルコールポリオキシエチレンエーテルなどの高級アルコールのポリオキシアルキレン付加物、ラウリン酸ポリオキシエチレンエステルなどのポリオキシアルキレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテルなどのポリオキシアルキレンアルキルフェノールエーテル、高級アミンのポリオキシアルキレングリコール付加物、ソルビタンモノオレエートやポリオキシエチレンソルビタンモノオレエートなどの多価アルコールのポリオキシアルキレングリコール付加物などがあり、アニオン系界面活性剤として、オレイン酸ソーダなどの高級脂肪酸金属塩、ラウリルアルコール硫酸エステルソーダ塩などの高級アルコール硫酸エステル金属塩、ジオクチルスルホコハク酸ソーダなどのアルキルスルホコハク酸金属塩、高級アルコールのリン酸エステル金属塩などがあり、カチオン性界面活性剤として、ポリオキシエチレンラウリルジメチルアンモニウムクロライドやラウリルトリメチルアンモニウムクロライドのような脂肪族第 4 級アンモニウム塩、ラウリルアミノジメチルベタインのようなベタイン化合物などがある。

30

【 0 0 1 9 】

乳化剤の使用量は、一般にエマルション全体に対して 0 . 1 ~ 1 5 重量 % であるが、本発明は乳化剤の使用量を限定するものではない。

40

【 0 0 2 0 】

本発明に用いられる重合開始剤は、一般的なラジカル重合開始剤であり、特に限定させるものではなく、例えばアゾビスイソブチロニトリル、アゾビス - 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル等のアゾビス化合物、過酸化水素、クメンパーオキシド、ジ - t e r t - ブチルヒドロパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の過酸化物が使用される。重合開始剤は、水溶性、油溶性のどちらでも良いが、油溶性の方が好ましい。

【 0 0 2 1 】

また、ポリマーの分子量は、連鎖移動剤、例えば、チオグリコール酸およびそのエステル類、 - メルカプトプロピオン酸およびそのエステル、アルキルメルカプタン類、(メタ

50

）アリルスルホン酸、（メタ）アリルアルコール、次亜リン酸塩、重亜リン酸塩等の添加によって制御できるが、本発明はその使用について何ら制限するものではない。

【0022】

W/Oエマルションポリマーを相反転してポリマー希釈水溶液が得られやすいようにする界面活性剤を加えることがあるが、この界面活性剤としては反転乳化する能力のあるものであれば良く、特に限定されるものではないが、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン性界面活性剤が用いられ、好ましい具体例は、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系界面活性剤などであり、これらを単独あるいは2種以上を混合し、W/Oエマルションポリマーに対し、0.1～15重量%添加して使用される。

10

【0023】

本発明は、上記エマルションポリマーにさらに水溶性アルミニウム塩を加えることによって該エマルションポリマーを安定化するものである。

【0024】

本発明に用いられる水溶性アルミニウム塩として、好ましくは硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、明礬などである。

【0025】

本発明エマルションポリマーには、カチオン基含有ビニル化合物の第4級アンモニウム塩、界面活性剤に由来するナトリウム、アンモニア、硫酸イオン、塩化物イオンなどが混在することがあるが、水溶性アルミニウム塩添加の効果はこれら混在物によって影響されない。

20

【0026】

水溶性アルミニウム塩のW/Oエマルションポリマーへの混合方法は特に限定されるものではないが、例えば室温下にてW/Oエマルションポリマーを攪拌し、そこに水溶性アルミニウム塩の水溶液を加え均一にする方法がある。水溶性アルミニウム塩とW/Oエマルションポリマーへの混合割合の最適量は、ポリマー濃度、使用するアルミニウム塩の種類、疎水性溶媒の種類、水と疎水性溶媒の比などによって異なり、一律に定められないが、一般的にはポリマー100重量部に対して3～25重量部、好ましくは6～20重量部である。水溶性アルミニウム塩の最適範囲を決めるには、W/Oエマルションポリマーを攪拌しつつ、ここに水溶性アルミニウム塩を徐々に加えていくとエマルション溶液が透明になるので実験的に容易に決定することができる。この最適範囲の外ではエマルションは半透明～不透明となる。

30

【0027】

【実施例】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、これによって本発明が何等限定されるものではない。

【0028】

[W/Oエマルションポリマーの合成]

1000mLのビーカーに50重量%アクリルアミド(以下、「AM」と記す)水溶液370g、80重量%ジメチルメタクリル酸エチルアンモニウムクロライド(以下、「DMC」と記す)水溶液75gおよび水71gを入れ、均一に溶解させた。他方、1000mLフラスコに脂肪酸炭化水素液体170g、ソルビタンセスキオレート(HLB:3.7)10g、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート(HLB:10)6gを入れ均一に溶解した。油相溶液をホモジナイザーで激しく攪拌しながら、上記水相モノマー溶液を加え乳化させた。この乳化液を三口セパラブルフラスコに移し、攪拌機、冷却管、温度計を取り付け、攪拌下、窒素置換を行い、48℃に加熱した。攪拌を継続しながら、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)0.05gを一気に加え、2時間、この温度を維持し乳化重合反応を行った。その後、温度を75℃に上げ重合を完結させた。この重合反応によって、極限粘度[η]=10(30℃、1N-NaNO₃)のW/Oエマルションポリマー(i)(ポリマー濃度:34%)を得た。

40

50

【 0 0 2 9 】

得られたW / Oエマルションポリマー 1 9 5 g にポリオキシエチレンラウリルエーテル (H L B = 1 0) 3 g とポリオキシエチレンラウリルエーテル (H L B = 1 6) 2 g の混合液を攪拌しながら徐々に注入し、W / Oエマルションポリマー (ii) 2 0 0 g (ポリマー濃度 : 3 3 %) を得た。

【 0 0 3 0 】

得られたW / Oエマルションポリマー (ii) 1 0 0 g に攪拌下、5 0 重量 % 硫酸アルミニウム水溶液を所定量徐々に加え、本発明の安定化されたW / Oエマルションポリマーを得た。

同様にして、その他一連のW / Oエマルションポリマーを製造した。

10

【 0 0 3 1 】

(W / Oエマルションポリマーの安定性の評価)

上記の方法によって得られたW / Oエマルションポリマーを2 0 0 m L 広口ビンに入れ、所定温度に3 0 日間静置し、W / Oエマルションポリマーの外観、ゲル状物の発生を調べた。W / Oエマルションポリマーの外観は、透明、半透明、不透明 (白濁) の判定、及び油相と水相の分離の評価を行った。

【 0 0 3 2 】

* 透明性の判定

透 明 : ポイック積分球式濁度計で、濁度 2 0 p p m 以下

半透明 : ポイック積分球式濁度計で、濁度 2 0 ~ 1 0 0 p p m

不透明 (白濁) : ポイック積分球式濁度計で、濁度 1 0 0 p p m 以上

20

【 0 0 3 3 】

* 油相と水相の分離は、次の式によって求めた分離度で評価した。

【 数 1 】

$$\text{分離度 (\%)} = \frac{\text{分離して浮上した油相の厚さ}}{\text{〔油相+水相〕の厚さ}} \times 100$$

【 0 0 3 4 】

* ゲル状物発生の判定

W / Oエマルションポリマーを1 0 0 g を取り、6 0 メッシュ金網で濾過し、水1 0 0 g で2 回洗浄した後、1 0 5 ℃ で1 時間乾燥して金網上の濾過残分を計量した。

30

【 0 0 3 5 】

結果を表 1 に示した。本発明の方法によって、W / Oエマルションポリマーの静置安定性、油相と水相の分離、ゲル状物の発生は大きく改善された。

【 0 0 3 6 】

【 表 1 】

No.	ポリマー組成 (モル比)	水溶性アルミニウム塩 と 配 合 量 (重量%)	温 度 (°C)	W/Oエマルションポリマーの 外 観 ・ 分 離 度 ・ 濾 過 残 分			
				製造直後 の外 観	30日後		
					外 観	分離度	濾過残分
1	AM=100	硫酸アルミニウム：9	25	透明	透明	0	1
2	MM=100	塩化アルミニウム：9	25	透明	透明	1	2
3	AM：DMC =95：5	硝酸アルミニウム：9	25	透明	透明	2	3
4	MM：DMC =95：5	硫酸アルミニウム：3	25	半透明	半透明	4	1
5		硫酸アルミニウム：6	25	透明	透明	0	3
6		硫酸アルミニウム：15	25	透明	透明	1	3
7		硫酸アルミニウム：18	25	透明	半透明	5	3
8	AM：DMPC =95：5	硫酸アルミニウム：9	25	透明	透明	0	3
9	MM：DMPC =95：5	硫酸アルミニウム：9	25	透明	透明	0	3
10	MM：DMC =80：20	硫酸アルミニウム：6	25	透明	透明	0	3
11		塩化アルミニウム：3 硝酸アルミニウム：6	25	透明	透明	0	3
12	MM：DMS =80：20	硫酸アルミニウム：5 硝酸アルミニウム：5 塩化アルミニウム：5	40	透明	透明	1	2
13	AM：DMAM =70：30	硫酸アルミニウム：9 (硫酸アンモニウム：4)	25	透明	透明	1	3
14	MM：DMAM =60：40	硫酸アルミニウム：9	25	透明	透明	1	4
15	AM：DMMM =50：50	硫酸アルミニウム：9 (硫酸アンモニウム：6)	25	透明	透明	1	3
16	MM：DEMM =30：70	硫酸アルミニウム：12	25	透明	透明	0	3
17	DMC=100	硫酸アルミニウム：4	5	半透明	半透明	4	3
18	DMS=100	明礬：12	25	透明	透明	1	2
19		硫酸アルミニウム：25	40	半透明	半透明	5	3
20	DMAM=100	硝酸アルミニウム：12	40	透明	透明	2	3
1	AM=100	無添加	5	不透明	不透明	10	12
2	AM：DMC =80：20	無添加	25	不透明	不透明	14	15
3	MM：DMAS =60：40	無添加	25	不透明	不透明	16	19
4	DEPC=100	無添加	25	不透明	不透明	15	17
5	DMAM=100	無添加	40	不透明	不透明	14	18

注：AM アクリルアミド

MM メタクリルアミド

DMC ジメチルメタクリル酸エチルアンモニウムクロライド

DMPC ジメチルアクリル酸プロピルアンモニウムクロライド

DMS ジメチルアクリル酸エチルアンモニウムサルフェート

DMAM ジメチルアクリルアミノエチルアンモニウムクロライド

DMMM ジメチルメタクリルアミノエチルアンモニウムクロライド

10

20

30

40

50

D E M M ジエチルメタクリルアミノエチルアンモニウムクロライド

D M A S ジメチルアクリルアミノエチルアンモニウムサルフェート

D E P C ジエチルアクリル酸プロピルアンモニウムクロライド

【 0 0 3 7 】

【発明の効果】

本発明の安定化されたW/Oエマルションポリマーは、従来品にみられた水相と油相の分離が大幅に改善され、30日後でも分離せず、またゲル状物の発生も抑制された。これにより、エマルションポリマーの長期安定保存が可能となり、産業上極めて大きな意義を有するものである。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 0 8 F 220/56 (2006.01) C 0 8 F 220/56

(56) 参考文献 特開平 0 7 - 0 6 2 2 5 4 (J P , A)
特開平 0 8 - 1 2 0 0 1 0 (J P , A)
大木道則ら編, 化学辞典, 日本, 株式会社東京化学同人, 1 9 9 4 年 1 0 月 1 日, p . 1 4 0
5 , 1 4 0 6 , 1 5 1 9

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C08L 33/00-26
C08F 2/00-60