

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2012 年 1 月 26 日(26.01.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/011368 A1

- (51) 国際特許分類:
B01F 17/52 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)
C08F 20/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/064729
- (22) 国際出願日: 2011 年 6 月 28 日(28.06.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-166441 2010 年 7 月 23 日(23.07.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東
亜合成株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP];
〒1058419 東京都港区西新橋一丁目 1 4 番 1 号
Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤原 正裕
(FUJIWARA Masahiro) [JP/JP]; 〒4550026 愛知県
名古屋市港区昭和町 8 番地 東亜合成株式会
社内 Aichi (JP). 佐藤 健史 (SATO Takefumi)
[JP/JP]; 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町 1
7 番地の 2 3 東亜合成株式会社内 Aichi (JP).
若山 敏之 (WAKAYAMA Toshiyuki) [JP/JP]; 〒
4550026 愛知県名古屋市港区昭和町 8 番地 東
亜合成株式会社内 Aichi (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH,
PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: DISPERSANT FOR CALCIUM CARBONATE, AND PROCESS FOR CONTINUOUS PRODUCTION OF THE DISPERSANT

(54) 発明の名称: 炭酸カルシウム用分散剤及びその連続生産方法

(57) Abstract: The present invention relates to: a dispersant for calcium carbonate, which can produce a calcium carbonate slurry having a reduced initial viscosity by wet-grinding and can prevent the significant increase in viscosity of the slurry over time; and a process for continuously producing the dispersant. This dispersant for calcium carbonate is produced through a polymerization step and a neutralization step which are carried out sequentially, and is characterized in that the polymerization step comprises supplying a monomer comprising acrylic acid, an aqueous IPA solution, a hypophosphorous acid salt, a persulfuric acid salt and NaOH to a reactor continuously to polymerize the monomer continuously, and the IPA, the hypophosphorous acid salt, the persulfuric acid salt and sodium hydroxide are supplied in amounts of 15-100 parts by mass, 2.0-5.0 parts by mass, 0.5-2.0 parts by weight and 5.0-20 parts by mass, respectively, relative to 100 parts by mass of the monomer, the reaction temperature to be employed in the polymerization step is 68-82°C, and the degree of neutralization in the neutralization step is 15-95 mol%.

(57) 要約: 本発明は、湿式粉碎により得られる炭酸カルシウムスラリーの初期粘度が低く、更に、経時による粘度の顕著な上昇が抑制された炭酸カルシウム用分散剤及びその連続生産方法に関するものである。本発明の炭酸カルシウム用分散剤は、重合工程と中和工程とを順次備えることにより得られる炭酸カルシウム用分散剤であって、上記重合工程は、アクリル酸を含む単量体、IPA水溶液、次亜リン酸塩、過硫酸塩及びNaOHが連続的に反応器に供給され、上記単量体を連続的に重合させる工程であり、その供給量は、上記単量体100質量部に対して、上記IPAが15～100質量部、上記次亜リン酸塩が2.0～5.0質量部、上記過硫酸塩が0.5～2.0重量部及び上記水酸化ナトリウムが5.0～20質量部であり、上記重合工程の反応温度は68～82℃であり、上記中和工程の中和率は、15～95モル%であることを特徴とする。

WO 2012/011368 A1

明 細 書

発明の名称：炭酸カルシウム用分散剤及びその連続生産方法

技術分野

[0001] 本発明は、炭酸カルシウム用分散剤及びその連続生産方法に関する。さらに詳しくは、湿式粉砕により得られる炭酸カルシウムスラリーの初期粘度が低く、経時による粘度の顕著な上昇が抑制される炭酸カルシウム用分散剤及びその連続生産方法に関する。

背景技術

[0002] 炭酸カルシウムを湿式粉砕して得られる炭酸カルシウムスラリーは、製紙用塗工剤、及び塗料用顔料等に広く用いられている。この炭酸カルシウムスラリーの製造においては、得られる炭酸カルシウムスラリーの粘度を低くするために、炭酸カルシウム用分散剤が用いられる。

この炭酸カルシウム用分散剤としては、粘度の低いスラリーを得るため、アクリル系重合体を含む分散剤が用いられる。

この分散剤を得る方法としては、例えば、特許文献1には、水を溶媒とし、次亜リン酸ナトリウム等の分子量調整剤を多く使用することにより、分子量の小さい重合体を製造する方法が開示されている。しかし、この方法で得られる分散剤を使用した場合、得られる炭酸カルシウムスラリーの粘度は高く、また、経時により粘度が顕著に上昇する場合があった。

一方、次亜リン酸ナトリウム等の分子量調整剤を使用しない方法として、例えば、特許文献2には、重量平均分子量が4,000～40,000であり、 M_w/M_n が1.2～2.0であるビニル基含有モノカルボン酸（塩）を構成単位に含む重合体からなる分散剤を、重合開始剤として過硫酸塩、及び反応溶媒兼分子量調整剤としてイソプロピルアルコールを用いて製造する方法が開示されている。また、特許文献3及び4においても、特許文献2と同様に、重合開始剤として過硫酸塩、及び反応溶媒兼分子量調整剤としてイソプロピルアルコールを用いて分散剤を製造する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：特開昭60－174793号公報
特許文献2：特開2004－306022号公報
特許文献3：特開2004－315359号公報
特許文献4：WO2004／087574号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0004] しかし、上記特許文献2～4に記載されている製造方法で得られる分散剤の性能は、いまだ十分満足できるものではない。

本発明は、上記問題点を鑑みてなされたものであって、得られる炭酸カルシウムスラリーの初期粘度が低く、経時による粘度の顕著な上昇が抑制され、長期分散安定性に優れる炭酸カルシウム用分散剤及びその連続生産方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0005] 本発明者等は、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、湿式粉碎等により得られる炭酸カルシウムスラリーの初期粘度が低く、経時による粘度上昇が少ない炭酸カルシウム用分散剤とするため、アクリル酸を含む単量体、イソプロピルアルコール水溶液、次亜リン酸塩、過硫酸塩及び水酸化ナトリウムを連続的に反応器に供給し、それらの供給量が、上記単量体100質量部に対して、上記イソプロピルアルコールが15～100質量部、上記次亜リン酸塩が2.0～5.0質量部、上記過硫酸塩が0.5～2.0重量部及び上記水酸化ナトリウムが5.0～20質量部であり、反応温度を68～82℃として、上記単量体を連続的に重合させる重合工程と、得られた重合体を構成する上記単量体由来の構成単位が有するカルボキシル基の15～95モル%を中和させる中和工程と、を備えることにより、得られる炭酸カルシウムスラリーの初期粘度が低く、経時による粘度の顕著な上昇が抑制される炭酸カル

シウム用分散剤を得ることを見いだした。

[0006] 本発明は以下の通りである。

1. 重合工程と中和工程とを順次備えることにより得られる炭酸カルシウム用分散剤であって、

上記重合工程は、アクリル酸を含む単量体、イソプロピルアルコール水溶液、次亜リン酸塩、過硫酸塩及び水酸化ナトリウムが連続的に反応器に供給され、上記単量体を連続的に重合させる工程であり、

上記重合工程における、上記イソプロピルアルコール水溶液に含まれるイソプロピルアルコール、上記次亜リン酸塩、上記過硫酸塩及び上記水酸化ナトリウムの供給量は、上記単量体 100 質量部に対して、上記イソプロピルアルコールが 15～100 質量部、上記次亜リン酸塩が 2.0～5.0 質量部、上記過硫酸塩が 0.5～2.0 重量部及び上記水酸化ナトリウムが 5.0～20 質量部であり、

上記重合工程の反応温度は、68～82℃であり、

上記中和工程は、上記重合工程により得られた重合体を構成する上記単量体由来の構成単位が有するカルボキシル基の 15～95 モル%を中和させる工程であることを特徴とする炭酸カルシウム用分散剤。

2. 上記重合工程と上記中和工程との間に、イソプロピルアルコールを留去する濃縮工程を備える上記 1. に記載の炭酸カルシウム用分散剤。

3. 上記濃縮工程において、上記留去により回収されたイソプロピルアルコールを上記重合工程で用いる上記 2. に記載の炭酸カルシウム用分散剤。

4. 上記イソプロピルアルコール水溶液のイソプロピルアルコール濃度が、15～55 質量%である上記 1. 乃至 3. のいずれかに記載の炭酸カルシウム用分散剤。

5. 上記単量体における上記アクリル酸の含有量が、該単量体全量 100 質量%に対して、80～100 質量%である上記 1. 乃至 4. のいずれかに記載の炭酸カルシウム用分散剤。

6. 上記 1. に記載の炭酸カルシウム用分散剤の連続生産方法であって、

重合工程と中和工程とを順次備え、

上記重合工程は、アクリル酸を含む単量体、イソプロピルアルコール水溶液、次亜リン酸塩、過硫酸塩及び水酸化ナトリウムが連続的に反応器に供給され、上記単量体を連続的に重合させる工程であり、

上記重合工程における、上記イソプロピルアルコール水溶液に含まれるイソプロピルアルコール、上記次亜リン酸塩、上記過硫酸塩及び上記水酸化ナトリウムの供給量は、上記単量体 100 質量部に対して、上記イソプロピルアルコールが 15～100 質量部、上記次亜リン酸塩が 2.0～5.0 質量部、上記過硫酸塩が 0.5～2.0 重量部及び上記水酸化ナトリウムが 5.0～20 質量部であり、

上記重合工程の反応温度は、68～82℃であり、

上記中和工程は、上記重合工程により得られた重合体を構成する上記単量体由来の構成単位が有するカルボキシル基の 15～95 モル%を中和させる工程であることを特徴とする炭酸カルシウム用分散剤の連続生産方法。

7. 上記重合工程は、連続槽型反応器を直列に 2 基以上設置して行う上記 6. に記載の炭酸カルシウム用分散剤の連続生産方法。

8. 上記重合工程と上記中和工程との間に、イソプロピルアルコールを留去する濃縮工程を備える上記 6. 又 7. に記載の炭酸カルシウム用分散剤の連続生産方法。

9. 上記濃縮工程は、薄膜蒸発機を用いる上記 8. に記載の炭酸カルシウム用分散剤の連続生産方法。

10. 上記濃縮工程において、上記留去により回収されたイソプロピルアルコールを上記重合工程で用いる上記 8. 又は 9. に記載の炭酸カルシウム用分散剤の連続生産方法。

11. 上記イソプロピルアルコール水溶液のイソプロピルアルコール濃度が、15～55 質量%である上記 6. 乃至 10. のいずれかに記載の炭酸カルシウム用分散剤の連続生産方法。

12. 上記単量体における上記アクリル酸の含有量が、該単量体全量 10

0質量%に対して、80～100質量%である上記6.乃至11.のいずれかに記載の炭酸カルシウム用分散剤の連続生産方法。

発明の効果

[0007] 本発明の炭酸カルシウム用分散剤によれば、炭酸カルシウムの分散性に優れ、特に炭酸カルシウムの湿式粉碎用の分散剤として、優れた分散性及び長期分散安定性を発揮する。本発明の炭酸カルシウム用分散剤は、分子量調整剤の作用を有するイソプロピルアルコールを溶媒に用い、且つ、分子量調整剤の次亜リン酸塩と、重合開始剤の過硫酸塩とを併用し、水酸化ナトリウムも添加することにより、次亜リン酸塩から副生される亜リン酸塩及びリン酸塩、並びに、過硫酸塩から副生される硫酸塩等の副生成物が少ない炭酸カルシウム用分散剤とすることができる。本発明の炭酸カルシウム用分散剤を使用することにより、得られる炭酸カルシウムスラリーの初期粘度が低く、経時による粘度の顕著な上昇が抑制される炭酸カルシウムスラリーとすることができる。

また、上記単量体における上記アクリル酸の含有量が、該単量体全量100質量%に対して、80～100質量%である場合には、炭酸カルシウムの分散性が、更に優れる炭酸カルシウム用分散剤とすることができる。

[0008] 本発明の炭酸カルシウム用分散剤の連続生産方法は、炭酸カルシウムスラリーの初期粘度が低く、経時による粘度の顕著な上昇が抑制される炭酸カルシウムスラリーを形成する炭酸カルシウム用分散剤を効率良く製造することができる。

また、上記重合工程の後に、イソプロピルアルコールを留去する濃縮工程を備える場合には、イソプロピルアルコールが低減された炭酸カルシウム用分散剤を効率良く製造することができる。

また、上記濃縮工程において、上記留去により回収されたイソプロピルアルコールを上記重合工程で用いる場合には、留去されたイソプロピルアルコールは重合工程で再利用され、廃棄の必要がなく、コストが削減でき、生産効率に優れ、且つ、環境保全に優れた炭酸カルシウム用分散剤の連続生産方

法にすることができる。

また、上記単量体における上記アクリル酸の含有量が、該単量体全量 100 質量%に対して、80～100 質量%である場合には、炭酸カルシウムの分散性が、更に優れる炭酸カルシウム用分散剤を効率良く製造することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の炭酸カルシウム用分散剤（以下、単に「分散剤」ともいう）、及び、本発明の炭酸カルシウム用分散剤の連続生産方法について詳しく説明する。

本発明は、重合工程と中和工程とを順次備える製造方法（連続生産方法）により得られる炭酸カルシウム用分散剤であって、上記重合工程は、アクリル酸を含む単量体、イソプロピルアルコール水溶液、次亜リン酸塩、過硫酸塩及び水酸化ナトリウムが連続的に反応器に供給され、上記単量体を連続的に重合させる工程であり、上記重合工程における、上記イソプロピルアルコール水溶液に含まれるイソプロピルアルコール、上記次亜リン酸塩、上記過硫酸塩及び上記水酸化ナトリウムの供給量は、上記単量体 100 質量部に対して、上記イソプロピルアルコールが 15～100 質量部、上記次亜リン酸塩が 2.0～5.0 質量部、上記過硫酸塩が 0.5～2.0 重量部及び上記水酸化ナトリウムが 5.0～20 質量部であり、上記重合工程の反応温度は、68～82℃であり、上記中和工程は、上記重合工程により得られた重合体（以下、「第 1 重合体」ともいう）を構成する上記単量体由来の構成単位が有するカルボキシル基の 15～95 モル%を中和させる工程であることを特徴とする。

また、上記供給量は、連続生産方法においては、単位時間あたりの供給量とすることができる。

また、本明細書において、「（メタ）アクリル」とは、アクリル及びメタクリルの一方又は両方を含む意味に用いる。

[0010] 本発明の分散剤は、上記重合工程及び上記中和工程を備えることにより得

られる。本発明の分散剤の形成に用いられる原料について、説明する。

[0011] 上記重合工程において、重合反応により重合される単量体としては、少なくともアクリル酸を含む単量体である。従って、上記単量体は、全量をアクリル酸としてもよく、単量体の一部にアクリル酸を含むものでもよい。

アクリル酸以外の単量体（以下、「他の単量体」ともいう）としては、アクリル酸と共重合可能な単量体であれば、特に限定されない。具体的には、ラジカル重合性を有するビニル系単量体（重合性不飽和化合物）が挙げられる。上記ビニル系単量体としては、例えば、アクリル酸以外のエチレン性不飽和カルボン酸、エチレン性不飽和カルボン酸の中和塩、（メタ）アクリル酸アルキルエステル化合物、芳香族ビニル化合物、酸無水物、アミノ基含有ビニル化合物、アミド基含有ビニル化合物、スルホン酸基含有ビニル化合物、ポリオキシアルキレン基含有ビニル化合物、アルコキシ基含有ビニル化合物、シアノ基含有ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、ビニルエーテル化合物、ビニルエステル化合物、共役ジエン等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

これらのうち、得られる分散剤の物性（分散安定性、着色抑制等）の面から（メタ）アクリル酸アルキルエステル化合物、及び、ポリオキシアルキレン基含有ビニル化合物が好ましい。

[0012] 上記アクリル酸以外のエチレン性不飽和カルボン酸としては、メタクリル酸、エタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、無水フタル酸をアルキルアルコールでハーフエステル化したもの、及び、無水イタコン酸をアルキルアルコールでハーフエステル化したもの等が挙げられる。

[0013] 上記エチレン性不飽和カルボン酸の中和塩としては、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、及びクロトン酸等のカルボキシル基が中和されたエチレン性不飽和カルボン酸塩が挙げられる。また、このエチレン性不飽和カルボン酸塩としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、及び、有機アミン塩等が挙げられ

る。

[0014] 上記（メタ）アクリル酸アルキルエステル化合物としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸*n*－プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸*n*－ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸*sec*－ブチル、（メタ）アクリル酸*tert*－ブチル、（メタ）アクリル酸*n*－ペンチル、（メタ）アクリル酸イソアミル、（メタ）アクリル酸*n*－ヘキシル、（メタ）アクリル酸2－メチルペンチル、（メタ）アクリル酸*n*－オクチル、（メタ）アクリル酸2－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸*n*－デシル、（メタ）アクリル酸*n*－ドデシル、（メタ）アクリル酸*n*－オクタデシル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸ベンジル等が挙げられる。

[0015] 上記芳香族ビニル化合物としては、スチレン、2－メチルスチレン、3－メチルスチレン、4－メチルスチレン、 α －メチルスチレン、2，4－ジメチルスチレン、2，4－ジイソプロピルスチレン、4－*tert*－ブチルスチレン、*tert*－ブトキシスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、ハロゲン化スチレン、スチレンスルホン酸、 α －メチルスチレンスルホン酸等が挙げられる。

[0016] 上記酸無水物単量体としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等が挙げられる。

[0017] 上記アミノ基含有ビニル化合物としては、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノメチル、（メタ）アクリル酸ジエチルアミノメチル、（メタ）アクリル酸2－ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸2－ジエチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸2－（ジ－*n*－プロピルアミノ）エチル、（メタ）アクリル酸2－ジメチルアミノプロピル、（メタ）アクリル酸2－ジエチルアミノプロピル、（メタ）アクリル酸2－（ジ－*n*－プロピルアミノ）プロピル、（メタ）アクリル酸3－ジメチルアミノプロピル、（メタ）アクリル酸3－ジエチルアミノプロピル、（メタ）アクリル酸3－（ジ－*n*－プロピル

ルアミノ) プロピル等が挙げられる。

[0018] 上記アミド基含有ビニル化合物としては、(メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ) アクリルアミド、N-メチロール(メタ) アクリルアミド等が挙げられる。

[0019] 上記スルホン酸基含有ビニル化合物としては、メタリルスルホン酸、アクリルアミド-2-メチル-2-プロパンスルホン酸等が挙げられる。

[0020] 上記ポリオキシアルキレン基含有ビニル化合物としては、ポリオキシエチレン基、及び/または、ポリオキシプロピレン基を有するアルコールの(メタ) アクリル酸エステル等が挙げられる。

[0021] 上記アルコキシル基含有ビニル化合物としては、(メタ) アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ) アクリル酸2-エトキシエチル、(メタ) アクリル酸2-(n-プロポキシ)エチル、(メタ) アクリル酸2-(n-ブトキシ)エチル、(メタ) アクリル酸3-メトキシプロピル、(メタ) アクリル酸3-エトキシプロピル、(メタ) アクリル酸2-(n-プロポキシ)プロピル、(メタ) アクリル酸2-(n-ブトキシ)プロピル等が挙げられる。

[0022] 上記シアノ基を有する(メタ) アクリル酸エステル化合物としては、(メタ) アクリル酸シアノメチル、(メタ) アクリル酸1-シアノエチル、(メタ) アクリル酸2-シアノエチル、(メタ) アクリル酸1-シアノプロピル、(メタ) アクリル酸2-シアノプロピル、(メタ) アクリル酸3-シアノプロピル、(メタ) アクリル酸4-シアノブチル、(メタ) アクリル酸6-シアノヘキシル、(メタ) アクリル酸2-エチル-6-シアノヘキシル、(メタ) アクリル酸8-シアノオクチル等が挙げられる。

[0023] 上記シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル等が挙げられる。

[0024] 上記ビニルエーテル化合物としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニル-n-ブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル、ビニルシクロヘキシルエーテル等が挙げられる。これらは、単独で用いてよいし

2つ以上を組み合わせて用いてもよい。

ビニルエステル単量体としては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等が挙げられる。

[0025] 上記共役ジエンとしては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、4, 5-ジエチル-1, 3-オクタジエン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン、クロロプレン等が挙げられる。

[0026] その他、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系化合物；マレイン酸エステル化合物；イタコン酸エステル化合物；ビニルピリジン等のN-ビニル複素環化合物等が挙げられる。

[0027] これらの他の単量体のうち、好ましくは、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル等である。アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル等をアクリル酸と併用することにより、着色の抑制に優れる分散剤が得られる。

[0028] 上記重合工程において、単量体がアクリル酸以外の他の単量体を含む場合、アクリル酸の含有量は、上記単量体全量100質量%に対して、好ましくは80質量%以上であり、より好ましくは90質量%以上であり、更に好ましくは95質量%である。本発明では、特に好ましくは100質量%として単量体全量をアクリル酸とする場合である。アクリル酸の含有量が80質量%以上であると、得られる分散剤の水への溶解度を十分なものにすることができる。

[0029] 上記重合工程において、連鎖移動剤として次亜リン酸塩を用いる。この次亜リン酸塩は、連鎖移動作用を有する化合物であれば特に限定されないが、具体的には、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸リチウム、次亜リン酸カルシウム、次亜リン酸マグネシウム、及び次亜リン酸バリウム等が挙げられる。これらは、単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。これらのうち、次亜リン酸ナトリウムが好ましい。

[0030] 上記重合工程における上記次亜リン酸塩の供給量（使用量）は、単量体 100 質量部に対して、2.0～5.0 質量部であり、好ましくは 2.5～4.5 質量部、より好ましく 3.0～4.5 質量部である。次亜リン酸塩の供給量が上記範囲内であると、単量体の連続重合が効率的に行われる。尚、次亜リン酸塩の使用量が、5.0 質量部以下の場合では、副生する亜リン酸塩及びリン酸塩の含有量が少ない分散剤が得られ、これにより、湿式粉碎により得られる炭酸カルシウムスラリーの初期粘度が低く、経時による粘度の顕著な上昇が抑制され、長期分散安定性に優れる分散剤とすることができる。また、次亜リン酸塩の供給量が多い（例えば、5.0 質量部より多く使用）と、炭酸カルシウムスラリーの初期粘度は高くなり、経時による粘度の顕著な上昇が生じる。これは、次亜リン酸塩から生じる副生物である亜リン酸塩及びリン酸塩が増加し、この副生物が炭酸カルシウムと難溶解性化合物を形成することにより粘度上昇が生じるものと推察される。

[0031] また、上記重合工程において、重合開始剤（ラジカル重合開始剤）として、過硫酸塩を用いる。この過硫酸塩は、特に限定されないが、具体的には、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等が挙げられる。これらは、単独であるいは 2 種以上を組み合わせる用いることができる。これらのうち、重合工程の後に行われる中和工程において、揮発成分が発生し難いことから、過硫酸ナトリウム及び過硫酸カリウムが好ましい。

[0032] 上記重合工程における上記過硫酸塩の供給量（使用量）は、単量体 100 質量部に対して、0.5～2.0 質量部であり、好ましくは 0.6～1.8 質量部、より好ましく 0.8～1.5 質量部である。過硫酸塩の供給量が上記範囲内であると、未反応の単量体を低減できる。更に、過硫酸塩の供給量が 2.0 質量部以下の場合では、副生する硫酸塩の含有量が少ない分散剤とすることができる。尚、過硫酸塩の供給量が多い（例えば、2.0 質量部より多く使用）と、炭酸カルシウムスラリーの初期粘度は高くなり、経時による粘度の顕著な上昇が生じる。これは、次亜リン酸塩の場合と同様に、過硫酸塩から生じる副生物の硫酸塩が増加し、この副生物が炭酸カルシウムと難

溶解性化合物を形成することにより粘度上昇が生じるものと推察される。

[0033] また、上記重合工程において、塩基性化合物として、水酸化ナトリウムを用いる。この水酸化ナトリウムは、重合工程において、上記次亜リン酸塩の酸化を防ぐために添加される。次亜リン酸塩は、酸化されて副生物である亜リン酸塩及びリン酸塩を生じる。本発明では、重合工程で、水酸化ナトリウムを用いることにより、連鎖移動剤として使用される次亜リン酸塩の酸化を効率的に抑制することができる。

[0034] 上記重合工程における上記水酸化ナトリウムの供給量（使用量）は、単量体 100 質量部に対して、5.0～20 質量部であり、好ましくは 7.0～15 質量部である。水酸化ナトリウムの供給量が上記範囲内であると、重合工程における次亜リン酸塩の酸化を効率的に抑制することができ、湿式粉砕により得られる炭酸カルシウムスラリーの初期粘度が低く、経時による粘度の顕著な上昇が抑制され、長期分散安定性に優れる分散剤とすることができる。

[0035] 上記重合工程において、溶媒としてイソプロピルアルコールの水溶液を用いる。

また、イソプロピルアルコールは、上記重合工程においては、連鎖移動剤としても作用する。従って、イソプロピルアルコール水溶液は、反応溶媒及び連鎖移動剤として用いられる。

イソプロピルアルコール水溶液のイソプロピルアルコール濃度は、好ましくは 5 質量%以上、90 質量%以下であり、より好ましくは 10～80 質量%、更に好ましくは 15～60 質量%であり、特に好ましくは 15～55 質量%であり、17～50 質量%若しくは 20～40 質量%とすることもできる。

イソプロピルアルコールの濃度が 5 質量%以上であれば、イソプロピルアルコールが有する連鎖移動剤としての連鎖移動効果が有効に作用する。

[0036] また、上記重合工程において、上記イソプロピルアルコール水溶液に含まれるイソプロピルアルコールの供給量（使用量）は、単量体 100 質量部に

対して、15～100質量部であり、好ましくは16～90質量部であり、より好ましくは17～80質量部である。イソプロピルアルコールの供給量が、15質量部以上であると、イソプロピルアルコールの連鎖移動効果が有効に作用する。また、イソプロピルアルコールの供給量が、100質量部以下であると、原料の溶解性が向上する。

[0037] 上記重合工程では、アクリル酸を含む単量体を、反応溶媒としてイソプロピルアルコールの水溶液を用いて、次亜リン酸塩、過硫酸塩及び水酸化ナトリウムの存在下で、アクリル酸を含む単量体を重合させて、上記単量体由来の構成単位を有する第1重合体を得られる。第1重合体の重量平均分子量は、好ましくは3000～20000であり、より好ましくは4000～10000であり、更に好ましくは4500～8500である。上記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により、ポリアクリル酸ナトリウム等の標準物質を用いて測定することができる。

また、上記第1重合体の重量平均分子量が、上記範囲内であると、炭酸カルシウムを分散させる分散性能に優れた分散剤となり、得られる炭酸カルシウムスラリーの初期粘度が低く、更に、経時による粘度上昇が少ない分散剤とすることができる。

[0038] 上記重合工程において、分子量調整剤の作用を有するイソプロピルアルコールを溶媒に用い、分子量調整剤の次亜リン酸塩と、重合開始剤の過硫酸塩とを併用し、且つ、次亜リン酸塩の酸化を抑制する水酸化ナトリウムを用いることにより、分散剤が連続重合により効率的に得られ、この分散剤を用いた場合、得られる炭酸カルシウムスラリーの初期粘度が低く、経時による粘度の顕著な上昇が抑制される炭酸カルシウムスラリーとすることができる。これは、使用する次亜リン酸塩及び過硫酸塩の添加量が低減され、且つ水酸化ナトリウムの添加により、次亜リン酸塩から副生される亜リン酸塩及びリン酸塩、並びに、過硫酸塩から副生される硫酸塩等の副生成物が少ないことから、上記副生成物と炭酸カルシウムとの難溶解性化合物の形成が抑制され、それにより、スラリーの初期粘度が低く、経時による粘度の顕著な上昇が

抑制される。

[0039] 上記重合工程における反応温度としては、68～82℃であり、好ましくは70～80℃である。反応温度を82℃以下にすることにより、重合を円滑に進めると共に、分子量調整剤の次亜リン酸が亜リン酸塩やリン酸塩へ酸化されるのを抑制することができ、副生成物の亜リン酸塩及びリン酸塩の含有量の少ない分散剤とすることができる。また、反応温度を68℃以上にするこで、未反応の単量体が少ない分散剤を得ることができる。

[0040] 本発明では、上記重合工程は、反応器を用いて行われる。また、上記重合工程では、単量体を連続して重合させていくことから、反応器を複数用いて、直列に連結して単量体の重合を行うことが好ましい。連結される反応器（連続反応器）を用いる場合、上記反応器の数は、好ましくは2基以上であり、通常、10基以内である。反応器が2基以上直列的に連結した連続反応器を用いることにより、重合工程における単量体の滞留時間が均一化され、未反応の単量体を少なくすることができる。即ち、反応器が1基の場合には、重合工程における単量体の重合が十分完了しないうちに、重合工程を経る単量体（未反応の単量体）が生じる場合がある。また、連続反応器を10基よりも多く設置した場合には経済性に乏しくなる。

[0041] 上記反応器としては、槽型反応器を用いることができる。本発明の重合工程において、槽型反応器を用いることにより、単量体の重合反応を効率的に行うことができる。また、本発明では、槽型反応器を複数基（個）、直列的に連結して行うことが好ましい。本発明では、重合工程において、槽型反応器を複数個、直列的に連結して行う（以下、単に「連続槽型反応器」という）ことにより、単量体の連続重合を効率的に行うことができる。

上記槽型反応器としては公知の反応器を使用することができ、攪拌機及び温調用装置を有するものが好ましい。攪拌機は公知の攪拌翼が設置されたものであれば特に制限はなく、当該攪拌翼としてはアンカー翼、パドル翼、プロペラ翼、タービン翼、リボン翼又は大型平板翼等が挙げられる。また、上記温調用装置としては、ジャケットや内部コイル又はプレート式熱交等、公

知の内部及び／又は外部熱交換器を採用することができる。さらに、反応器には攪拌効率等を高める目的で、必要に応じてバッフル等を配設しても良い。

[0042] また、重合工程において、用いる反応器の数が、例えば、 n 基である場合、重合工程での最初の反応器を第1反応器（上流側）、次の反応器を第2反応器、そして、重合工程の最後の反応器を第 n 反応器（下流側）とする。第1反応器には、少なくとも、原料として、上記単量体、上記イソプロピルアルコール水溶液、上記次亜リン酸塩、上記過硫酸塩及び上記水酸化ナトリウムが連続的に供給される。

反応器への原料の供給割合は、供給する原料の全てを第1反応器へ供給してもよく、原料の一部を第1反応器へ供給し、第1反応器に供給した残部を他の反応器に供給してもよい。これらのうち、好ましくは原料の全てを第1反応器へ供給することである。

また、第2反応器～第 n 反応器は、それぞれ、上流側に連結している第1反応器～第 $(n-1)$ 反応器からの反応液、及び第1反応器への原料の供給が一部である場合、その残部が供給される。また、第2反応器～第 n 反応器には、重合工程を開始する前に、あらかじめ、イソプロピルアルコール水溶液を投入しておいてもよい。

そして、第 n 反応器から得られる反応液が、重合工程で得られる、第1重合体を含む反応液となる。

また、第1反応器～第 n 反応器において、それぞれの反応器内の温度（重合温度）は、 $68\sim 82^{\circ}\text{C}$ の範囲内であれば、同一でもよく、それぞれ異なってもよい。

[0043] 重合工程において、 n 基の連続槽型反応器を用いる場合、反応液の全連続槽型反応器における全体の平均滞留時間は、好ましくは $100\sim 450$ 分であり、より好ましくは $140\sim 330$ 分である。また、各反応器の平均滞留時間は、特に限定されず、全連続槽型反応器における全体の平均滞留時間が、上記範囲内となるように適宜選択される。

例えば、2基の連続槽型反応器を用いる場合、第1反応器の平均滞留時間は、好ましくは60～240分であり、より好ましくは80～180分である。また、第2反応器の平均滞留時間は、好ましくは40～210分であり、より好ましくは60～150分である。この場合、第1反応器及び第2反応器の平均滞留時間が上記範囲内にあると、未反応の単量体を低減することができ、且つ、次亜リン酸の酸化を抑制することができる。

[0044] 上記中和工程は、上記重合工程により得られた第1重合体を構成する上記単量体由来の構成単位が有するカルボキシル基を中和する工程である。この中和工程により、上記カルボキシル基の一部が中和されたアクリル系重合体を含む分散剤を得ることができる。また、この中和工程により、pHが3～8の分散剤とすることができる。

[0045] 上記中和工程における上記カルボキシル基の中和は、塩基性化合物により行うことができる。上記塩基性化合物としては、カルボキシル基を中和できる化合物であれば特に限定されないが、例えば、無機塩基性化合物、有機塩基性化合物が挙げられる。これらは、単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

上記無機塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物、水酸化カルシウム及び水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属水酸化物、並びにアンモニア水等が挙げられる。

上記有機塩基性化合物としては、モノエタノールアミン及びトリエタノールアミン等の有機アミン化合物が挙げられる。これらの塩基性化合物のうち、揮発成分の発生が少ない、アルカリ金属水酸化物が好ましく、水酸化ナトリウムがより好ましい。

[0046] 上記中和工程において、上記第1重合体が有する上記カルボキシル基を中和させる量（中和率）は、15～95モル%であり、好ましくは20～90モル%である。上記中和率が、15～95モル%であると、炭酸カルシウムを分散させる分散性能に優れた分散剤とすることができる。

[0047] 本発明では、上記中和工程においても反応器を用いることができる。反応器としては、重合工程で用いられる反応器と同様に槽型反応器を用いることができる。

また、上記中和工程で、槽型反応器を用い、且つ上記重合工程で2基以上の連続槽型反応器を用いる場合、重合工程で用いられる連続槽型反応器（第n基）に、中和工程で用いられる槽型反応器を連結し、3基以上の連続槽型反応器を直列に連結し、重合工程と中和工程とを連続して、効率的に行うことができる。そして、重合工程及び中和工程を、3基以上を直列に連結した連続槽型反応器によることにより、効率よく分散剤を得ることができる。

[0048] 分散剤に含有される上記アクリル系重合体は、アクリル酸を含む単量体が重合されて、上記単量体由来のカルボキシル基の一部が中和された重合体であり、その末端等の一部に、上記重合に用いた次亜リン酸塩及び過硫酸塩由来の構成を含む場合もある。

上記アクリル系重合体の重量平均分子量は、好ましくは4500～8500であり、より好ましくは5000～8000である。上記重量平均分子量は、GPCにより、ポリアクリル酸ナトリウム等の標準物質を用いて測定することができる。アクリル系重合体の重量平均分子量が、上記範囲内にあると、炭酸カルシウムを分散させる分散性能に優れた分散剤となり、得られる炭酸カルシウムスラリーの初期粘度が低く、更に、経時による粘度上昇が少ない分散剤とすることができる。

[0049] また、本発明の分散剤としては、上記重合工程及び上記中和工程に加えて、更に、上記重合工程の後に、濃縮工程を備えることができる。また、上記濃縮工程は、上記重合工程と上記中和工程との間に備えることが好ましい。

[0050] 上記濃縮工程は、上記重合工程により得られた第1重合体を含む反応液から、イソプロピルアルコールを留去して、イソプロピルアルコールを低減させた濃縮組成物を得る工程である。

[0051] 上記濃縮工程では、例えば、反応系を減圧すること及び／又は反応系を加熱することにより、イソプロピルアルコールを系外へ留出させることができ

る。これにより、反応液からイソプロピルアルコールを留去することができる。また、イソプロピルアルコールは、通常、水との共沸混合物として留去される。従って、上記濃縮工程において、イソプロピルアルコールは、水溶液として反応液から留去され、イソプロピルアルコール及び水を低減させた濃縮組成物となる。

[0052] また、上記濃縮工程におけるイソプロピルアルコールの留去の方法は、特に限定されない。例えば、反応系を減圧に供し、その内温をイソプロピルアルコールの共沸温度以上に保つことで水とイソプロピルアルコールとを系外へ留出させることができる。

[0053] また、上記濃縮工程では、薄膜蒸発機を用いて、イソプロピルアルコール水溶液を留去することができる。上記薄膜蒸発機は、重合工程で得られた反応液を薄膜にして、真空下でより低い温度で熱影響を抑制して蒸発及び蒸留させる装置である。

上記濃縮工程では、薄膜蒸発機を用いる場合、薄膜蒸発機に適宜水を添加し、イソプロピルアルコールを水との共沸混合物として留去することができる。薄膜蒸発機を用いることにより、濃縮工程における反応液の変性を抑制し、効率的にイソプロピルアルコールの留去を行うことができる。

[0054] 濃縮工程により、得られる濃縮組成物に含まれるイソプロピルアルコールの含有量は、好ましくは1質量%以下であり、より好ましくは質量5000質量ppm以下であり、更に好ましくは2000質量ppm以下、特に好ましくは1000質量ppm以下である。

[0055] また、濃縮工程において、留去されるイソプロピルアルコール水溶液は、回収することができる。そして、この回収されたイソプロピルアルコール水溶液は、重合工程において繰り返し使用することができる。イソプロピルアルコール水溶液を再利用する場合には、留去されたイソプロピルアルコールを廃棄する必要がなく、コストが低減され、生産効率に優れ、且つ、環境保全に優れた炭酸カルシウム用分散剤、及び炭酸カルシウム用分散剤の製造方法とすることができる。

また、イソプロピルアルコール水溶液を回収する場合、イソプロピルアルコール水溶液のイソプロピルアルコールの濃度は、回収前と回収後とでは変化する可能性がある。これは、回収されるイソプロピルアルコールは、イソプロピルアルコールと水との共沸混合物として、留去の後、回収されるため、重合工程で、高濃度のイソプロピルアルコール水溶液を使用した場合であっても、回収されるイソプロピルアルコール水溶液のイソプロピルアルコール濃度は、通常、60質量%程度以下となるためである。

一方、上記重合工程においては、製造工程の効率化のため、回収したイソプロピルアルコール水溶液を再利用する場合であっても、イソプロピルアルコール水溶液の濃度は一定の濃度で使用することが好ましい。即ち、イソプロピルアルコールの濃度を60質量%以上の高い濃度で重合工程を行った場合、回収されるイソプロピルアルコール水溶液の濃度は、留去により、回収前より低くなる場合がある。その場合は、回収したイソプロピルアルコール水溶液をその高い濃度となるように濃縮する必要がある。また、イソプロピルアルコール水溶液の濃度によっては、回収したイソプロピルアルコール水溶液の濃度が回収前より高くなる場合もある。回収したイソプロピルアルコール水溶液の濃度が回収前より高くなる場合には、新たに水を添加して、濃度を調節すればよい。しかし、回収したイソプロピルアルコール水溶液をその高い濃度となるように濃縮する場合、濃縮設備が必要となり、製造効率が劣るものとなる。

従って、イソプロピルアルコール水溶液のイソプロピルアルコールの濃度は、濃縮工程において、回収されるイソプロピルアルコール水溶液のイソプロピルアルコールの濃度より低い濃度となるようにすることにより、イソプロピルアルコール水溶液をリサイクル利用することができる。このイソプロピルアルコール水溶液を回収して用いるためのイソプロピルアルコールの濃度としては、好ましくは15～55質量%であり、より好ましくは17～50質量%以下であり、更に好ましくは20～40質量%である。尚、回収されるイソプロピルアルコール水溶液を再利用する場合、イソプロピルアルコ

ール水溶液は、好ましくはイソプロピルアルコール濃度を調節して、重合工程で再利用される。

[0056] 上記濃縮工程により得られた、濃縮組成物を上記中和工程に供して、上記第1重合体が有するカルボキシル基の一部が中和して、アクリル系重合体を含む分散剤を得ることができる。

[0057] また、本願発明において、重合工程、濃縮工程及び中和工程からなる連続生産方法（製造システム）としては、複数の槽型反応器と薄膜蒸発機とを直列に連結して行う方法が挙げられる。

本発明の好ましい態様としては、重合工程として、2基以上の連結した連続槽型反応基を用い、濃縮工程としては薄膜蒸発機を用いることができる。また、中和工程としては槽型反応基を用いることができる。そして、本願発明としては、重合工程の連続槽型反応基と、濃縮工程の薄膜蒸発機と、中和工程の槽型反応基と、をこの順に直列に連結した連続生産方法（製造システム）にするのが好ましい。このような連続生産方法にすることで、分散剤を連続して、効率的に製造することができる。

[0058] 本発明の分散剤は、上記重合工程及び上記中和工程等を備えることにより得られるものであり、上記アクリル系重合体が水系媒体に溶解した溶液、又はアクリル系重合体が水系媒体に分散した分散液とすることができる。尚、上記水系媒体とは、水を含む媒体であり、水のみであってよいし、水を含む混合物であってもよい。

[0059] また、本発明の分散剤としては、上記重合工程及び上記中和工程を備えることにより得られた反応液（a）、あるいは、上記重合工程、上記濃縮工程及び上記中和工程を備えることにより得られた反応液（b）を、本発明の分散剤とすることができる。これらのうち、分散剤を効率的に得られる観点から反応液（b）を分散剤とするのが好ましい。また、この分散剤は、更に、水系媒体を加えたものでもよい。

[0060] また、上記反応液（b）は、アクリル系重合体が水系媒体に溶解した水溶液となっており、上記重合工程に用いた、次亜リン酸塩及び／又はその副生

成物、過硫酸塩及び／又はその副生成物、中和工程に用いた塩基性化合物を含む場合がある。更に、反応液（b）には、イソプロピルアルコールも濃縮工程後の含有量分のイソプロピルアルコールが含まれる場合がある。

尚、反応液（b）に含まれるイソプロピルアルコールの含有量は、1質量％以下にすることができ、好ましくは5000質量ppm以下であり、より好ましくは2000質量ppm以下、更に好ましくは1000質量ppm以下である。

[0061] 本発明の分散剤が、上記反応液（b）である場合、pH及び固形分濃度は、特に限定されない。pHとしては、好ましくは3～8であり、より好ましくは3～7である。また、固形分濃度としては、好ましくは35～55％であり、より好ましくは40～50％である。

[0062] また、本発明の分散剤は、更に、消泡剤、及び、防腐剤等のその他成分を含有することができる。

上記消泡剤としては、ポリエーテル系、鉱物油系、シリコーン系、及び、アמיד系等が挙げられる。本発明の分散剤が、上記消泡剤を含有する場合、その含有量は、アクリル系重合体100質量部に対して、好ましくは0.01～1.0質量部である。

[0063] 上記防腐剤としては、イソチアゾリン系、及び、パラベン等が挙げられる。本発明の分散剤が、上記防腐剤を含有する場合、その含有量は、アクリル系重合体100質量部に対して、好ましくは0.001～1.0質量部である。

[0064] 本発明の分散剤は、アクリル系重合体及び必要に応じて配合される上記その他成分が水系媒体に含まれる溶液又は分散液であってもよい。

また、本発明の分散剤が、上記その他成分を含有する場合、その他成分を添加して混合する。尚、上記混合方法は、特に限定されず、公知の方法により行うことができる。

[0065] 本発明の分散剤を用いて炭酸カルシウムスラリーを得る場合、分散剤の配合量としては、特に限定されないが、炭酸カルシウム100質量部に対して

、アクリル系重合体が0.1～10.0質量部、及び水系媒体が25～100質量部となるように配合することが好ましい。

そして、上記の通り配合した、炭酸カルシウム及びアクリル系重合体を含む分散剤の混合物を公知の方法により、湿式粉碎することにより、炭酸カルシウムスラリーを得ることができる。

[0066] 本発明の分散剤は、炭酸カルシウムの分散性に優れ、炭酸カルシウムを湿式粉碎して、炭酸カルシウムスラリーを得る場合の炭酸カルシウム用分散剤として好適に用いられる。本発明の分散剤を用いて得られる炭酸カルシウムスラリーは、初期粘度が低く、経時による粘度の顕著な上昇が抑制され、長期分散安定性に優れたスラリーとすることができる。

[0067] また、本発明の分散剤が、上記その他成分を含有する場合、アクリル系重合体と必要に応じて添加されるその他成分を混合することができる。また、本発明の分散剤が、アクリル系重合体を含有する水系媒体による水溶液あるいは分散液である場合、この水溶液及び分散液に、その他成分を必要に応じて添加して混合する。尚、上記混合は、特に限定されず、公知の方法により行うことができる。

実施例

[0068] 以下に本発明の実施例を合成例、比較例と共に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことは言うまでもない。尚、以下において、「部」及び「%」は特に断らない限り質量基準である。

また、合成例、実施例及び比較例における「Mw」は、重量平均分子量を意味する。この「Mw」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定した。このGPCの測定条件は、GPCの装置として、HLC 8020システム（東ソー株式会社製）を使い、カラムは、G4000PW×1、G3000PW×1及びG2500PW×1（カラムはいずれも東ソー株式会社製）を連結して使用した。また、溶離液は、0.1M NaCl＋リン酸バッファー（pH7）とし、検量線はポリアクリル酸Na（創和科学株式会社製）を使用して作成した。

[0069] また、合成例、実施例及び比較例において、湿式粉碎後の重質炭酸カルシウムのスラリーの粘度、及び、25℃で7日間静置後のスラリーの粘度は、B型粘度計を用いて25℃、60rpmの条件で測定した。

また、湿式粉碎後の重質炭酸カルシウムのスラリーのメジアン径、及び、スラリーの湿式粉碎後のスラリーの1.32μmアンダー積算値は、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置LA-910（堀場製作所株式会社製）を用いて測定した。

[0070] <炭酸カルシウム用分散剤の調製及び重質炭酸カルシウムスラリーの調製>

実施例1-1（分散剤1-1の調製及び分散剤1-1を用いたスラリーの調製）

攪拌機及びコンデンサを備えたフラスコ3基、及び薄膜蒸発機を用意し、3基のフラスコを第1～第3フラスコとした。3基のフラスコ及び薄膜蒸発機は、第1フラスコ、第2フラスコ、薄膜蒸発基、及び第3フラスコの順に直列に配置し、原料組成物から反応生成物への流れは、この順になるように行った。

まず、第1フラスコ内へ、イソプロピルアルコール（以下、単に「IPA」ともいう）濃度35%のIPA水溶液1360gを仕込み80℃に保持した。また、第2フラスコ内へ、IPA濃度35%の水溶液1360gを仕込み80℃に保持した。また、第3フラスコ内へ、脱イオン水1360gを仕込み80℃に保持した。

そして、第1フラスコ内へ、アクリル酸（以下、単に「AA」ともいう）を4.5g/分、IPA濃度35%の水溶液を9.0g/分、次亜リン酸ナトリウム濃度30%の水溶液を0.55g/分、水酸化ナトリウム濃度48%の水溶液を0.70g/分、及び過硫酸ナトリウム濃度15%の水溶液を0.30g/分で供給した。また、第1フラスコ内の反応液を、15.1g/分で第2フラスコへ移液した。

こうして、第1フラスコの液量を1360gとなるように保ち、第1フラスコにおける反応液の平均滞留時間を90分とした。また、第2フラスコも

、液量を1360kgに保ちながら15.1g/分で薄膜蒸発機へ移液し、第2フラスコにおける反応液の平均滞留時間を90分とした。一方、薄膜蒸発機では、脱イオン水を4.9g/分で供給しながら、7.9g/分でIPAを減圧留去し、薄膜蒸発機から排出される（IPA水溶液が低減された）濃縮液を第3のフラスコへ移液した。そして、第3フラスコでは、反応液の中和率が22モル%になるように、水酸化ナトリウム濃度48%の水溶液を供給した。第3のフラスコの液は、液量を1360gに保つように系外への排出を行った。この運転を20時間継続した時点で、第3のフラスコから排出される液を採取し、固形分濃度が40%、PHが4、の分散剤1-1を得た。分散剤1-1に含まれるアクリル系重合体1-1のMwは6200であった。また、分散剤の調製に用いた、各原料の使用量、各原料の濃度、及び単量体100部に対する原料の割合等を表1に示す。

[0071] 上記により得られた分散剤1-1を17g、イオン交換水320g、及び重質炭酸カルシウム（丸尾カルシウム株式会社製、「炭カルA」）900gを、円筒形容器へ投入し、軽く攪拌して均一になじませた。次いで、メディア（1mmφセラミックビーズ）3000gを上記円筒形容器に投入し、1000rpmで50分攪拌することで湿式粉砕した。

その後、200目濾布を通してスラリーを回収し、イオン交換水を添加して固形分を75%に調整し、重質炭酸カルシウムのスラリーを得た。そして、このスラリーの湿式粉砕当日の粘度、及び25℃で7日間静置後の粘度を、B型粘度計を用いて25℃、60rpmの条件で測定した。湿式粉砕当日の粘度は210mPa・s、7日後の粘度は2000mPa・sであった。

また、このスラリーの湿式粉砕当日のメジアン径と1.32μmアンダー積算値を、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置LA-910（堀場製作所（株）製）を用いて測定した。メジアン径は0.67μm、1.32μmアンダー値は100%であった。これらの結果を表1に示した。

尚、以下の実施例及び比較例において、分散剤の調製に用いた、各原料の使用量、各原料の濃度、及び単量体100部に対する原料の割合等を表1～

4 に示す。また、以下の実施例及び比較例において、実施例 1-1 と同様にして、分散剤に含まれるアクリル系重合体の Mw、湿式粉碎後の重質炭酸カルシウムのスラリーの粘度、25℃で7日間静置後のスラリーの粘度、湿式粉碎後の重質炭酸カルシウムのスラリーのメジアン径、及び、スラリーの湿式粉碎後のスラリーの1.32 μm アンダー積算値を測定し、それぞれの測定結果を表1～4に示す。また、得られる分散剤の固形分濃度が40%となるように、各重合条件に応じて、薄膜蒸発機におけるIPA留去量、並びに脱イオン水供給量を調整した。

[0072] 実施例 1-2（分散剤 1-2 の調製及び分散剤 1-2 を用いたスラリーの調製）

実施例 1-2 では、上記実施例 1-1 において、分散剤 1-1 の調製時に留去し、回収した IPA 水溶液を用いて分散剤 1-2 を調製した。

上記実施例 1-1 にて回収した IPA 水溶液の IPA 濃度を測定したところ 40% であった。この回収した IPA 水溶液を、実施例 1-1 で使用した IPA 水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA 濃度 35% の水溶液に調整した。そして、この濃度調節した IPA 水溶液を使用して、実施例 1-1 を継続した。そして、この運転を 20 時間継続した時点で、第 3 のフラスコから排出される液を採取し、アクリル系重合体 1-2 を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 1-2 を得た。

そして、得られた分散剤 1-2 を用いて、実施例 1-1 と同様にして、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0073] 実施例 2-1（分散剤 2-1 の調製及び分散剤 2-1 を用いたスラリーの調製）

実施例 1-1 において、第 1 フラスコへの IPA 濃度 35% の水溶液の供給を、IPA 濃度が 22% の水溶液に代えて 9.0 g/分で供給した以外は、実施例 1-1 と同様に実施して、上記運転を 20 時間継続した時点で、第 3 フラスコから排出される液を採取し、アクリル系重合体 2-1 を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 2-1 を得た。

そして、得られた分散剤 2-1 を用いて、実施例 1-1 と同様にして、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0074] 実施例 2-2 (分散剤 2-2 の調製及び分散剤 2-2 を用いたスラリーの調製)

実施例 2-2 では、上記実施例 2-1 において、分散剤 2-1 の調製時に留去し、回収した IPA 水溶液を用いて分散剤 2-2 を調製した。

上記実施例 1-1 にて回収した IPA 水溶液の濃度を測定したところ IPA 濃度は 25% であった。この回収した IPA 水溶液を、実施例 2-1 で使用した IPA 水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA 濃度 22% の水溶液に調整した。そして、この濃度調節した IPA 水溶液を使用して、実施例 2-1 を継続した。そして、上記運転を 20 時間継続した時点で、第 3 のフラスコから排出される液を採取し、アクリル系重合体 2-2 を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 2-2 を得た。

そして、得られた分散剤 2-2 を用いて、実施例 2-1 と同様にして、重質炭酸カルシウムスラリーを得た

[0075] 実施例 3-1 (分散剤 3-1 の調製及び分散剤 3-1 を用いたスラリーの調製)

実施例 1-1 において、第 1 フラスコへの次亜リン酸ナトリウム濃度 30% の水溶液の供給を 0.55 g/分 に代えて、0.65 g/分 で供給した以外は、実施例 1-1 と同様に実施して、上記運転を 20 時間継続した時点で、第 3 フラスコから排出される液を採取し、アクリル系重合体 3-1 を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 3-1 を得た。

そして、得られた分散剤 3-1 を用いて、実施例 1-1 と同様にして、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0076] 実施例 3-2 (分散剤 3-2 の調製及び分散剤 3-2 を用いたスラリーの調製)

実施例 3-2 では、上記実施例 3-1 において、分散剤 3-1 の調製時に留去し、回収した IPA 水溶液を用いて分散剤 3-2 を調製した。

上記実施例 3-1 にて回収した IPA 水溶液の濃度を測定したところ IPA 濃度は 40% であった。この回収した IPA 水溶液を、実施例 3-1 で使用した IPA 水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA 濃度 35% の水溶液に調整した。そして、この濃度調節した IPA 水溶液を使用して、実施例 3-1 を継続した。そして、上記運転を 20 時間継続した時点で、第 3 のフラスコから排出される液を採取し、アクリル系重合体 3-2 を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 3-2 を得た。

そして、得られた分散剤 3-2 を用いて、実施例 3-1 と同様にして、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0077] 実施例 4-1 (分散剤 4-1 の調製及び分散剤 4-1 を用いたスラリーの調製)

実施例 1-1 において、第 1 フラスコへの水酸化ナトリウム濃度 48% の水溶液の供給量を 0.7 g/分に代えて、1.08 g/分で供給した以外は、実施例 1-1 と同様に実施して、上記運転を 20 時間継続した時点で、第 3 フラスコから排出される液を採取し、アクリル系重合体 4-1 を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 4-1 を得た。

そして、得られた分散剤 4-1 を用いて、実施例 1-1 と同様にして、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0078] 実施例 4-2 (分散剤 4-2 の調製及び分散剤 4-2 を用いたスラリーの調製)

実施例 4-2 では、上記実施例 4-1 において、分散剤 4-1 の調製時に留去し、回収した IPA 水溶液を用いて分散剤 4-2 を調製した。

上記実施例 4-1 にて回収した IPA 水溶液の濃度を測定したところ IPA 濃度は 40% であった。この回収した IPA 水溶液を、実施例 4-1 で使用した IPA 水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA 濃度 35% の水溶液に調整した。そして、この濃度調節した IPA 水溶液を使用して、実施例 4-1 を継続した。そして、上記運転を 20 時間継続した時点で、第 3 のフラスコから排出される液を採取し、アクリル系重合体 4

－ 2 を含む、固形分濃度が 40 % 及び pH が 4 である分散剤 4 － 2 を得た。

そして、得られた分散剤 4 － 2 を用いて、実施例 4 － 1 と同様に、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0079] 実施例 5 － 1 （分散剤 5 － 1 の調製及び分散剤 5 － 1 を用いたスラリーの調製）

実施例 1 － 1 において、第 1 フラスコへの過硫酸ナトリウム濃度 15 % の水溶液の供給量を 0.30 g / 分に代えて、0.45 g / 分で供給した以外は、実施例 1 － 1 と同様に実施して、上記運転を 20 時間継続した時点で、第 3 フラスコから排出される液を採取し、アクリル系重合体 5 － 1 を含む、固形分濃度が 40 % 及び pH が 4 である分散剤 5 － 1 を得た。

そして、得られた分散剤 5 － 1 を用いて、実施例 1 － 1 と同様に、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0080] 実施例 5 － 2 （分散剤 5 － 2 の調製及び分散剤 5 － 2 を用いたスラリーの調製）

実施例 5 － 2 では、上記実施例 5 － 1 において、分散剤 5 － 1 の調製時に留去し、回収した IPA 水溶液を用いて分散剤 5 － 2 を調製した。

上記実施例 5 － 1 にて回収した IPA 水溶液の濃度を測定したところ IPA 濃度は 40 % であった。この回収した IPA 水溶液を、実施例 5 － 1 で使用した IPA 水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA 濃度 35 % の水溶液に調整した。そして、この濃度調節した IPA 水溶液を使用して、実施例 5 － 1 を継続した。そして、上記運転を 20 時間継続した時点で、第 3 のフラスコから排出される液を採取し、アクリル系重合体 5 － 2 を含む、固形分濃度が 40 % 及び pH が 4 である分散剤 5 － 2 を得た。

そして、得られた分散剤 5 － 2 を用いて、実施例 5 － 1 と同様に、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0081] 実施例 6 － 1 （分散剤 6 － 1 の調製及び分散剤 6 － 1 を用いたスラリーの調製）

実施例 1 － 1 において、第 1 フラスコ内、第 2 フラスコ内及び第 3 フラス

コ内の保持温度（重合温度）の80℃を、75℃に代えて実施した以外は、実施例1-1と同様に実施して、上記運転を20時間継続した時点で、第3フラスコから排出される液を採取し、アクリル系重合体6-1を含む、固形分濃度が40%及びpHが4である分散剤6-1を得た。

そして、得られた分散剤6-1を用いて、実施例1-1と同様にして、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0082] 実施例6-2（分散剤6-2の調製及び分散剤6-2を用いたスラリーの調製）

実施例6-2では、上記実施例6-1において、分散剤6-1の調製時に留去し、回収したIPA水溶液を用いて分散剤6-2を調製した。

上記実施例6-1にて回収したIPA水溶液の濃度を測定したところIPA濃度は40%であった。この回収したIPA水溶液を、実施例6-1で使用したIPA水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA濃度35%の水溶液に調整した。そして、この濃度調節したIPA水溶液を使用して、実施例6-1を継続した。そして、上記運転を20時間継続した時点で、第3のフラスコから排出される液を採取し、アクリル系重合体6-2を含む、固形分濃度が40%及びpHが4である分散剤6-2を得た。

そして、得られた分散剤6-2を用いて、実施例6-1と同様にして、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0083] 実施例7-1（分散剤7-1の調製及び分散剤7-1を用いたスラリーの調製）

実施例1-1において、第3フラスコ内での48%水酸化ナトリウム水溶液による中和率を22モル%から中和率40モル%に変更した以外は、実施例1-1と同様に実施して、上記運転を20時間継続した時点で、第3フラスコから排出される液を採取し、アクリル系重合体7-1を含む、固形分濃度が40%及びpHが5である分散剤7-1を得た。

そして、得られた分散剤7-1を用いて、実施例1-1と同様にして、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0084] 実施例 7-2 (分散剤 7-2 の調製及び分散剤 7-2 を用いたスラリーの調製)

実施例 7-2 では、上記実施例 7-1 において、分散剤 7-1 の調製時に留去し、回収した IPA 水溶液を用いて分散剤 7-2 を調製した。

上記実施例 7-1 にて回収した IPA 水溶液の濃度を測定したところ IPA 濃度は 40% であった。この回収した IPA 水溶液を、実施例 7-1 で使用した IPA 水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA 濃度 35% の水溶液に調整した。そして、この濃度調節した IPA 水溶液を使用して、実施例 7-1 を継続した。そして、上記運転を 20 時間継続した時点で、第 3 のフラスコから排出される液を採取し、アクリル系重合体 7-2 を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 5 である分散剤 7-2 を得た。

そして、得られた分散剤 7-2 を用いて、実施例 7-1 と同様にして、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0085] 比較例 1-1 (分散剤 1-1 C の調製及び分散剤 1-1 C を用いたスラリーの調製)

実施例 1-1 における IPA 濃度 35% の水溶液を、IPA 濃度が 6.7% の水溶液に代えて用いた以外は、実施例 1-1 と同様に実施して、上記運転を 20 時間継続した時点で、第 3 フラスコから排出される液を採取し、アクリル系重合体 1-1 C を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 1-1 C を得た。

そして、得られた分散剤 1-1 C を用いて、実施例 1-1 と同様にして、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0086] 比較例 1-2 (分散剤 1-2 C の調製及び分散剤 1-2 C を用いたスラリーの調製)

比較例 1-2 では、上記比較例 1-1 において、分散剤 1-1 C の調製時に留去し、回収した IPA を用いて分散剤 1-2 C を調製した。

上記比較例 1-1 にて回収した IPA 水溶液の濃度を測定したところ IPA 濃度は 10

%であった。この回収したIPA水溶液を、比較例1-1で使用したIPA水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA濃度6.7%の水溶液に調整した。そして、この濃度調節したIPA水溶液を使用して、比較例1-1を継続した。そして、上記運転を20時間継続した時点で、第3のフラスコから排出される液を採取し、アクリル系重合体1-2Cを含む、固形分濃度が40%及びpHが4である分散剤1-2Cを得た。

そして、得られた分散剤1-2Cを用いて、比較例1-1と同様にして、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0087] 比較例2-1（分散剤2-1Cの調製及び分散剤2-1Cを用いたスラリーの調製）

実施例1-1におけるIPA濃度35%の水溶液を、IPA濃度が65%の水溶液に代え、8.0g/分で供給した以外は、実施例1-1と同様に実施して、上記運転を20時間継続した時点で、第3フラスコから排出される液を採取し、アクリル系重合体2-1Cを含む、固形分濃度が40%及びpHが4である分散剤2-1Cを得た。

そして、得られた分散剤2-1Cを用いて、実施例1-1と同様にして、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0088] 比較例2-2（分散剤2-2Cの調製及び分散剤2-2Cを用いたスラリーの調製）

比較例2-2では、上記比較例2-1において、分散剤2-1Cの調製時に留去し、回収したIPAを用いて分散剤2-2Cを調製した。

上記比較例2-1にて回収したIPA水溶液の濃度を測定したところIPA濃度は55%であった。この回収したIPA水溶液を、比較例2-1で使用したIPA水溶液の濃度と同じにするため、回収したIPA水溶液を濃縮して、IPA濃度65%の水溶液に調整した。そして、この濃度調節したIPA水溶液を使用して、比較例2-1を継続した。そして、上記運転を20時間継続した時点で、第3のフラスコから排出される液を採取し、アクリル系重合体2-2Cを含む、固形分濃度が40%及びpHが4である分散剤2-

2 Cを得た。

そして、得られた分散剤 2-2Cを用いて、比較例 2-1と同様にして、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0089] 比較例 3-1 (分散剤 3-1 Cの調製及び分散剤 3-1 Cを用いたスラリーの調製)

実施例 1-1において、第 1 フラスコへの次亜リン酸ナトリウム濃度 30 %の水溶液の供給量を 0.55 g/分に代えて、0.20 g/分で供給した以外は、実施例 1-1と同様に実施して、上記運転を 20 時間継続した時点で、第 3 フラスコから排出される液を採取し、アクリル系重合体 3-1 Cを含む、固形分濃度が 40 %及び pH が 4 である分散剤 3-1 Cを得た。

そして、得られた分散剤 3-1 Cを用いて、実施例 1-1と同様にして、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0090] 比較例 3-2 (分散剤 3-2 Cの調製及び分散剤 3-2 Cを用いたスラリーの調製)

比較例 3-2 では、上記比較例 3-1 において、分散剤 3-1 Cの調製時に留去し、回収した IPA 水溶液を用いて分散剤 3-2 Cを調製した。

上記比較例 3-1 にて回収した IPA 水溶液の濃度を測定したところ IPA 濃度は 40 %であった。この回収した IPA 水溶液を、比較例 3-1 で使用した IPA 水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA 濃度 35 %の水溶液に調整した。そして、この濃度調節した IPA 水溶液を使用して、比較例 3-1 を継続した。そして、上記運転を 20 時間継続した時点で、第 3 のフラスコから排出される液を採取し、アクリル系重合体 3-2 を含む、固形分濃度が 40 %及び pH が 4 である分散剤 3-2 Cを得た。

そして、得られた分散剤 3-2 Cを用いて、比較例 3-1と同様にして、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0091] 比較例 4-1 (分散剤 4-1 Cの調製及び分散剤 4-1 Cを用いたスラリーの調製)

実施例 1-1 において、第 1 フラスコへの次亜リン酸ナトリウム濃度 30 %の水溶液の供給量を 0.55 g/分に代えて、0.90 g/分で供給した以外は、実施例 1-1 と同様に実施して、上記運転を 20 時間継続した時点で、第 3 フラスコから排出される液を採取し、アクリル系重合体 4-1 C を含む、固形分濃度が 40 %及び pH が 4 である分散剤 4-1 C を得た。

そして、得られた分散剤 4-1 C を用いて、実施例 1-1 と同様にして、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0092] 比較例 4-2 (分散剤 4-2 C の調製及び分散剤 4-2 C を用いたスラリーの調製)

比較例 4-2 では、上記比較例 4-1 において、分散剤 4-1 C の調製時に留去し、回収した IPA 水溶液を用いて分散剤 4-2 C を調製した。

上記比較例 4-1 にて回収した IPA 水溶液の濃度を測定したところ IPA 濃度は 40 %であった。この回収した IPA 水溶液を、比較例 4-1 で使用した IPA 水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA 濃度 35 %の水溶液に調整した。そして、この濃度調節した IPA 水溶液を使用して、比較例 4-1 を継続した。そして、上記運転を 20 時間継続した時点で、第 3 のフラスコから排出される液を採取し、アクリル系重合体 4-2 を含む、固形分濃度が 40 %及び pH が 4 である分散剤 4-2 C を得た。

そして、得られた分散剤 4-2 C を用いて、比較例 4-1 と同様にして、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0093] 比較例 5-1 (分散剤 5-1 C の調製及び分散剤 5-1 C を用いたスラリーの調製)

実施例 1-1 において、第 1 フラスコへの水酸化ナトリウム濃度 48 %の水溶液の供給量を 0.7 g/分に代えて、0.2 g/分で供給した以外は、実施例 1-1 と同様に実施して、上記運転を 20 時間継続した時点で、第 3 フラスコから排出される液を採取し、アクリル系重合体 5-1 C を含む、固形分濃度が 40 %及び pH が 4 である分散剤 5-1 C を得た。

そして、得られた分散剤 5-1 C を用いて、実施例 1-1 と同様に、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0094] 比較例 5-2 (分散剤 5-2 C の調製及び分散剤 5-2 C を用いたスラリーの調製)

比較例 5-2 では、上記比較例 5-1 において、分散剤 5-1 C の調製時に留去し、回収した IPA 水溶液を用いて分散剤 5-2 C を調製した。

上記実施例 5-1 にて回収した IPA 水溶液の濃度を測定したところ IPA 濃度は 40% であった。この回収した IPA 水溶液を、比較例 5-1 で使用した IPA 水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA 濃度 35% の水溶液に調整した。そして、この濃度調節した IPA 水溶液を使用して、比較例 5-1 を継続した。そして、上記運転を 20 時間継続した時点で、第 3 のフラスコから排出される液を採取し、アクリル系重合体 5-2 C を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 5-2 C を得た。

そして、得られた分散剤 5-2 C を用いて、比較例 5-1 と同様に、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0095] 比較例 6-1 (分散剤 6-1 C の調製及び分散剤 6-1 C を用いたスラリーの調製)

実施例 1-1 において、第 1 フラスコへの水酸化ナトリウム濃度 48% の水溶液の供給量を 0.7 g/分 に代えて、2.5 g/分 で供給した以外は、実施例 1-1 と同様に実施して、上記運転を 20 時間継続した時点で、第 3 フラスコから排出される液を採取したが、その液は、2 層分離した不均一な状態であり、外観が均一な液としての分散剤は得られなかった。

尚、第 3 フラスコでは水酸化ナトリウムの供給は行わなかったが、反応液の中和率は 50 モル% に相当する。

[0096] 比較例 6-2 (分散剤 6-2 C の調製及び分散剤 6-2 C を用いたスラリーの調製)

比較例 6-2 では、上記比較例 6-1 において、分散剤 6-1 の調製時に

留去し、回収したIPA水溶液を用いて分散剤6-2Cを調製した。

上記実施例6-1にて回収したIPA水溶液の濃度を測定したところIPA濃度は40%であった。この回収したIPA水溶液を、比較例6-1で使用したIPA水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA濃度35%の水溶液に調整した。そして、この濃度調節したIPA水溶液を使用して、比較例6-1を継続した。そして、上記運転を20時間継続した時点で、第3のフラスコから排出される液を採取したが、その液は、2層分離した不均一な状態であり、外観が均一な液としての分散剤は得られなかった。

尚、第3フラスコでは水酸化ナトリウムの供給は行わなかったが、反応液の中和率は50モル%に相当する。

[0097] 比較例7-1（分散剤7-1Cの調製及び分散剤7-1Cを用いたスラリーの調製）

実施例1-1において、第1フラスコへの過硫酸ナトリウム濃度15%の水溶液の供給量を0.30g/分に代えて、0.10g/分で供給した以外は、実施例1-1と同様に実施して、上記運転を20時間継続した時点で、第3フラスコから排出される液を採取し、アクリル系重合体7-1Cを含む、固形分濃度が40%及びpHが4である分散剤7-1Cを得た。尚、分散剤7-1Cには未反応のAAが多量に残存していた。

そして、得られた分散剤7-1Cを用いて、実施例1-1と同様にして、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0098] 比較例7-2（分散剤7-2Cの調製及び分散剤7-2Cを用いたスラリーの調製）

比較例7-2では、上記比較例7-1において、分散剤7-1Cの調製時に留去し、回収したIPA水溶液を用いて分散剤7-2Cを調製した。

上記比較例7-1にて回収したIPA水溶液の濃度を測定したところIPA濃度は40%であった。尚、回収したIPA水溶液中にはAAの混入が認められた。この回収したIPA水溶液を、比較例7-1で使用したIPA水

溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA濃度35%の水溶液に調整した。そして、この濃度調節したIPA水溶液を使用して、比較例7-1を継続した。そして、上記運転を20時間継続した時点で、第3のフラスコから排出される液を採取し、アクリル系重合体7-2Cを含む、固形分濃度が40%及びpHが4である分散剤7-2Cを得た。

そして、得られた分散剤7-2Cを用いて、比較例7-2と同様にして、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0099] 比較例8-1（分散剤8-1Cの調製及び分散剤8-1Cを用いたスラリーの調製）

実施例1-1において、第1フラスコへの過硫酸ナトリウム濃度15%の水溶液の供給量を0.30g/分に代えて、0.80g/分で供給した以外は、実施例1-1と同様に実施して、上記運転を20時間継続した時点で、第3フラスコから排出される液を採取し、アクリル系重合体8-1Cを含む、固形分濃度が40%及びpHが4である分散剤8-1Cを得た。

そして、得られた分散剤8-1Cを用いて、実施例1-1と同様にして、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0100] 比較例8-2（分散剤8-2Cの調製及び分散剤8-2Cを用いたスラリーの調製）

比較例8-2では、上記比較例8-1において、分散剤8-1Cの調製時に留去し、回収したIPA水溶液を用いて分散剤8-2Cを調製した。

上記比較例8-1にて回収したIPA水溶液の濃度を測定したところIPA濃度は40%であった。この回収したIPA水溶液を、比較例8-1で使用したIPA水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA濃度35%の水溶液に調整した。そして、この濃度調節したIPA水溶液を使用して、比較例8-1を継続した。そして、上記運転を20時間継続した時点で、第3のフラスコから排出される液を採取し、アクリル系重合体8-2Cを含む、固形分濃度が40%及びpHが4である分散剤8-2Cを得た。

そして、得られた分散剤 8-2 C を用いて、比較例 8-2 と同様にして、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0101] 比較例 9-1 (分散剤 9-1 C の調製及び分散剤 9-1 C を用いたスラリーの調製)

実施例 1-1 において、第 1 フラスコ内、第 2 フラスコ内及び第 3 フラスコ内の保持温度 (重合温度) の 80℃ を、60℃ に代えて実施した以外は、実施例 1-1 と同様に実施して、上記運転を 20 時間継続した時点で、第 3 フラスコから排出される液を採取し、アクリル系重合体 9-1 C を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 9-1 C を得た。尚、分散剤 9-1 C には未反応の AA が多量に残存していた。

そして、得られた分散剤 9-1 C を用いて、実施例 1-1 C と同様にして、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0102] 比較例 9-2 (分散剤 9-2 C の調製及び分散剤 9-2 C を用いたスラリーの調製)

比較例 9-2 では、上記比較例 9-1 において、分散剤 9-1 C の調製時に留去し、回収した IPA 水溶液を用いて分散剤 9-2 C を調製した。

上記実施例 9-1 にて回収した IPA 水溶液の濃度を測定したところ IPA 濃度は 40% であった。尚、回収した IPA 水溶液中には AA の混入が認められた。この回収した IPA 水溶液を、実施例 9-1 で使用した IPA 水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA 濃度 35% の水溶液に調整した。そして、この濃度調節した IPA 水溶液を使用して、比較例 9-1 を継続した。そして、上記運転を 20 時間継続した時点で、第 3 のフラスコから排出される液を採取し、アクリル系重合体 9-2 C を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 9-2 C を得た。

そして、得られた分散剤 9-2 C を用いて、比較例 9-1 と同様にして、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0103] 比較例 10-1 (分散剤 10-1 C の調製及び分散剤 10-1 C を用いたスラリーの調製)

実施例 1-1 において、第 1 フラスコ内、第 2 フラスコ内及び第 3 フラスコ内の保持温度（重合温度）の 80℃を、89℃に代えて実施した以外は、実施例 1-1 と同様に実施して、上記運転を 20 時間継続した時点で、第 3 フラスコから排出される液を採取し、アクリル系重合体 10-1 C を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 10-1 C を得た。

そして、得られた分散剤 10-1 C を用いて、実施例 1-1 と同様にして、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0104] 比較例 10-2（分散剤 10-2 C の調製及び分散剤 10-2 C を用いたスラリーの調製）

比較例 10-2 では、上記比較例 10-1 において、分散剤 10-1 C の調製時に留去し、回収した IPA 水溶液を用いて分散剤 10-2 C を調製した。

上記実施例 10-1 にて回収した IPA 水溶液の濃度を測定したところ IPA 濃度は 40% であった。この回収した IPA 水溶液を、比較例 10-1 で使用した IPA 水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA 濃度 35% の水溶液に調整した。そして、この濃度調節した IPA 水溶液を使用して、比較例 10-1 を継続した。そして、上記運転を 20 時間継続した時点で、第 3 のフラスコから排出される液を採取し、アクリル系重合体 10-2 C を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 10-2 C を得た。

そして、得られた分散剤 10-2 C を用いて、比較例 10-1 と同様にして、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0105] 比較例 11-1（分散剤 11-1 C の調製及び分散剤 11-1 C を用いたスラリーの調製）

実施例 1-1 において、第 1 フラスコへの水酸化ナトリウム濃度 48% の水溶液の供給量を 0.7 g/分に代えて、0.6 g/分で供給し、第 3 フラスコでは水酸化ナトリウムの供給を行わなかった以外は、実施例 1-1 と同様に実施して、上記運転を 20 時間継続した時点で、第 3 フラスコから排出

される液を採取し、アクリル系重合体 11-1C を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 2 である分散剤 11-1C を得た。尚、上記とおり、水酸化ナトリウム水溶液の供給量を 0.6 g/分とし、第 3 フラスコでの水酸化ナトリウムの供給を行わなかったことにより、中和率は 13 モル% になった。

そして、得られた分散剤 11-1C を用いて、実施例 1-1 と同様にして湿式粉碎を行ったが、スラリーの粘度が高く、予定通り粉碎できなかった。

[0106] 比較例 11-2 (分散剤 11-2C の調製及び分散剤 11-2C を用いたスラリーの調製)

比較例 11-2 では、上記比較例 11-1 において、分散剤 11-1C の調製時に留去し、回収した IPA 水溶液を用いて分散剤 11-2C を調製した。

上記比較例 11-1 にて回収した IPA 水溶液の濃度を測定したところ IPA 濃度は 40% であった。この回収した IPA 水溶液を、比較例 11-1 で使用した IPA 水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA 濃度 35% の水溶液に調整した。そして、この濃度調節した IPA 水溶液を使用して、比較例 11-1 を継続した。そして、上記運転を 20 時間継続した時点で、第 3 のフラスコから排出される液を採取し、アクリル系重合体 11-2C を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 2 である分散剤 11-2C を得た。尚、比較例 11-2 においても、比較例 11-1 と同様に、中和率は 13 モル% になった。

そして、得られた分散剤 11-2C を用いて、比較例 11-1 と同様にして湿式粉碎を行ったが、スラリーの粘度が高く、予定通り粉碎できなかった。

[0107] 比較例 12-1 (分散剤 12-1C の調製及び分散剤 12-1C を用いたスラリーの調製)

実施例 1-1 において、第 3 フラスコ内での 48% 水酸化ナトリウム水溶液による中和率を 22 モル% から中和率 98 モル% に変更した以外は、実施例 1-1 と同様に実施して、上記運転を 20 時間継続した時点で、第 3 フラ

スコから排出される液を採取し、アクリル系重合体 12-1C を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 9 である分散剤 12-1C を得た。

そして、得られた分散剤 12-1C を用いて、実施例 1-1 と同様にして、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0108] 比較例 12-2 (分散剤 12-2C の調製及び分散剤 12-2C を用いたスラリーの調製)

比較例 12-2 では、上記比較例 12-1 において、分散剤 12-1C の調製時に留去し、回収した IPA 水溶液を用いて分散剤 12-2C を調製した。

上記比較例 12-1 にて回収した IPA 水溶液の濃度を測定したところ IPA 濃度は 40% であった。この回収した IPA 水溶液を、比較例 12-1 で使用した IPA 水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA 濃度 35% の水溶液に調整した。そして、この濃度調節した IPA 水溶液を使用して、比較例 12-1 を継続した。そして、上記運転を 20 時間継続した時点で、第 3 のフラスコから排出される液を採取し、アクリル系重合体 12-2C を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 9 である分散剤 12-2C を得た。

そして、得られた分散剤 12-2C を用いて、比較例 12-1 と同様にして、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0109] 比較例 13-1 (分散剤 13-1C の調製及び分散剤 13-1C を用いたスラリーの調製)

実施例 1-1 における、第 1 フラスコへの水酸化ナトリウム濃度 48% の水溶液の供給について、比較例 13-1 では、第 1 フラスコへの水酸化ナトリウム濃度 48% の水溶液の供給をしなかった。それ以外は、実施例 1-1 と同様に実施して、上記運転を 20 時間継続した時点で、第 3 フラスコから排出される液を採取し、アクリル系重合体 13-1C を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 13-1C を得た。

そして、得られた分散剤 13-1C を用いて、実施例 1-1 と同様にして

、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0110] 比較例 13-2 (分散剤 13-2 C の調製及び分散剤 13-2 C を用いたスラリーの調製)

比較例 13-2 では、上記比較例 13-1 において、分散剤 13-1 C の調製時に留去し、回収した IPA 水溶液を用いて分散剤 13-2 C を調製した。

上記比較例 13-1 にて回収した IPA 水溶液の濃度を測定したところ IPA 濃度は 40% であった。この回収した IPA 水溶液を、比較例 13-1 で使用した IPA 水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA 濃度 35% の水溶液に調整した。そして、この濃度調節した IPA 水溶液を使用して、比較例 13-1 を継続した。そして、上記運転を 20 時間継続した時点で、第 3 のフラスコから排出される液を採取し、アクリル系重合体 13-2 C を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 13-2 C を得た。

そして、得られた分散剤 13-2 C を用いて、比較例 13-1 と同様にし、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0111]

[表1]

		実施例															
		1-1	1-2	2-1	2-2	3-1	3-2	4-1	4-2	5-1	5-2	6-1	6-2	7-1	7-2		
第1 フラスコ 供給量 使用原料 及び	アクリル酸(g/分)	4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		7-1	7-2
	IPA濃度(%)	35		22		35		35		35		35		35		35	35
	IPA水溶液(g/分)	9.0		9.0		9.0		9.0		9.0		9.0		9.0		9.0	9.0
	単量体100部に対するIPA部数	70		44		70		70		70		70		70		70	70
	次亜リン酸ナトリウム濃度(%)	30		30		30		30		30		30		30		30	30
	次亜リン酸ナトリウム(g/分)	0.55		0.55		0.65		0.55		0.55		0.55		0.55		0.55	0.55
	単量体100部に対する次亜リン酸Na部数	3.7		3.7		4.3		3.7		3.7		3.7		3.7		3.7	3.7
	水酸化ナトリウム濃度(%)	48		48		48		48		48		48		48		48	48
	水酸化ナトリウム水溶液(g/分)	0.70		0.70		0.70		1.08		0.70		0.70		0.70		0.70	0.70
	単量体100部に対する水酸化ナトリウム部数	7.5		7.5		7.5		11.5		7.5		7.5		7.5		7.5	7.5
	過硫酸ナトリウム濃度(%)	15		15		15		15		15		15		15		15	15
	過硫酸ナトリウム水溶液(g/分)	0.30		0.30		0.30		0.30		0.30		0.30		0.30		0.30	0.30
	単量体100部に対する過硫酸Na部数	1.0		1.0		1.0		1.0		1.5		1.0		1.0		1.0	1.0
反応条件	第1のフラスコ: 重合工程の反応温度(°C)	80		80		80		80		80		75		80		80	80
	第1のフラスコ: 平均滞留時間(分)	90		90		90		90		90		90		90		90	90
	第2のフラスコ: 平均滞留時間(分)	90		90		90		90		90		90		90		90	90
	薄膜蒸発機: IPAを含む留去液(g/分)	7.9		5.0		7.9		7.9		7.9		7.9		7.9		7.9	7.9
	薄膜蒸発機: 希釈水(g/分)	4.9		2.0		4.9		4.9		4.8		4.9		4.6		4.6	4.6
	第3のフラスコ: カルボキシル基の中和率(モル%)	22		22		22		22		22		22		22		22	22
	炭酸カルシウム湿式粉碎用分散剤	1-1	1-2	2-1	2-2	3-1	3-2	4-1	4-2	5-1	5-2	6-1	6-2	7-1	7-2		
物性・評価	固形分濃度(質量%)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	pH	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	重量平均分子量(Mw)	6200	6200	6600	6600	5600	5600	6100	6100	5800	5800	6200	6300	6200	6200	6200	6200
	スラリーの1.32μmアンダー(%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	スラリーのメジアン径(μm)	0.67	0.67	0.68	0.68	0.66	0.66	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.68	0.68
	湿式粉碎当日のスラリー粘度(mPa・s)	210	210	220	220	200	200	200	200	200	200	210	210	230	230	230	230
	7日後のスラリー粘度(mPa・s)	2000	2000	1900	1900	2000	2000	1900	1900	2100	2100	2000	2100	2400	2400	2400	2400

[0112]

[表2]

		比較例											
		1-1	1-2	2-1	2-2	3-1	3-2	4-1	4-2	5-1	5-2	6-1	6-2
第1フラスコ び供給量の使用原料及	アクリル酸(g/分)	4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		4.5	
	IPA濃度(%)	6.7		65		35		35		35		35	
	IPA水溶液(g/分)	9.0		8.0		9.0		9.0		9.0		9.0	
	単量体100部に対するIPA部数	13		116		70		70		70		70	
	次亜リン酸ナトリウム濃度(%)	30		30		30		30		30		30	
	次亜リン酸ナトリウム(g/分)	0.55		0.55		0.20		0.90		0.55		0.55	
	単量体100部に対する次亜リン酸Na部数	3.7		3.7		1.3		6.0		3.7		3.7	
	水酸化ナトリウム濃度(%)	48		48		48		48		48		48	
	水酸化ナトリウム水溶液(g/分)	0.70		0.70		0.70		0.70		0.20		2.50	
	単量体100部に対する水酸化ナトリウム部数	7.5		7.5		7.5		7.5		2.1		26.7	
	過硫酸ナトリウム濃度(%)	15		15		15		15		15		15	
	過硫酸ナトリウム水溶液(g/分)	0.30		0.30		0.30		0.30		0.30		0.30	
	単量体100部に対する過硫酸Na部数	1.0		1.0		1.0		1.0		1.0		1.0	
	第1のフラスコ: 重合工程の反応温度(℃)	80		80		80		80		80		80	
	反応条件	第1のフラスコ: 平均滞留時間(分)	90		90		90		90		90		90
第2のフラスコ: 平均滞留時間(分)		90		90		90		90		90		90	
薄膜蒸発機: IPAを含む留去液(g/分)		3.0		10.4		7.9		7.9		7.9		7.9	
薄膜蒸発機: 希釈水(g/分)		0.0		8.4		5.0		4.8		4.9		4.4	
第3のフラスコ: カルボキシル基の中和率(モル%)		22		22		22		22		22		50	
炭酸カルシウム湿式粉碎用分散剤		1-1C	1-2C	2-1C	2-2C	3-1C	3-2C	4-1C	4-2C	5-1C	5-2C	6-1C	6-2C
固形分濃度(質量%)		40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	-	-
pH		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	-	-
重量平均分子量(Mw)		12000	12000	4300	4200	10000	11000	4300	4200	6200	6200	-	-
スラリーの1.32μmアンダー(%)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	-	-
物性・評価	スラリーのメジアン径(μm)	0.68	0.68	0.66	0.66	0.68	0.68	0.66	0.66	0.67	0.67	-	-
	湿式粉碎当日のスラリー粘度(mPa・s)	1500	1500	230	250	1100	1100	1000	1100	1000	1000	-	-
	7日後のスラリー粘度(mPa・s)	7100	7200	7900	8100	6400	6300	8000	8200	6900	6900	-	-
	特記				IPAの濃縮が必要							6-1, 6-2は共に均一な液が得られなかった	

[0113]

[表3]

		比較例											
		7-1	7-2	8-1	8-2	9-1	9-2	10-1	10-2	11-1	11-2	12-1	12-2
第1フラスコ 供給量の 使用原 材料及 反応条件	アクリル酸(g/分)	4.5		4.5		4.5		4.5		4.5		4.5	
	IPA濃度(%)	35		35		35		35		35		35	
	IPA水溶液(g/分)	9.0		9.0		9.0		9.0		9.0		9.0	
	単量体100部に対するIPA部数	70		70		70		70		70		70	
	次亜リン酸ナトリウム濃度(%)	30		30		30		30		30		30	
	次亜リン酸ナトリウム(g/分)	0.55		0.55		0.55		0.55		0.55		0.55	
	単量体100部に対する次亜リン酸Na部数	3.7		3.7		3.7		3.7		3.7		3.7	
	水酸化ナトリウム濃度(%)	48		48		48		48		48		48	
	水酸化ナトリウム水溶液(g/分)	0.70		0.70		0.70		0.70		0.60		0.70	
	単量体100部に対する水酸化ナトリウム部数	7.5		7.5		7.5		7.5		6.4		7.5	
	過硫酸ナトリウム濃度(%)	15		15		15		15		15		15	
	過硫酸ナトリウム水溶液(g/分)	0.10		0.80		0.30		0.30		0.30		0.30	
	単量体100部に対する過硫酸Na部数	0.3		2.7		1.0		1.0		1.0		1.0	
	第1のフラスコ: 重合工程の反応温度(℃)	80		80		60		89		80		80	
第1のフラスコ: 平均滞留時間(分)	90		90		90		90		90		90		
第2のフラスコ: 平均滞留時間(分)	90		90		90		90		90		90		
薄膜蒸発機: IPAを含む留去液(g/分)	7.9		7.9		7.9		7.9		7.9		7.9		
薄膜蒸発機: 希釈水(g/分)	5.0		4.6		4.9		4.9		5.0		3.5		
第3のフラスコ: カルボキシル基の中和率(モル%)	22		22		22		22		13		98		
物性・評価	炭酸カルベンウム湿式粉碎用分散剤	7-1C	7-2C	8-1C	8-2C	9-1C	9-2C	10-1C	10-2C	11-1C	11-2C	12-1C	12-2C
	固形分濃度(質量%)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	pH	4	4	4	4	4	4	4	4	2	2	9	9
	重量平均分子量(Mw)	9300	9500	4900	4800	8600	9400	5700	5700	6200	6200	6200	6200
	スラリーの1.32μmアンダー(%)	100	100	100	100	100	100	100	100	-	-	100	100
	スラリーのメジアン径(μm)	0.68	0.68	0.67	0.67	0.68	0.68	0.67	0.67	-	-	0.68	0.68
	湿式粉碎当日のスラリー粘度(mPa・s)	1000	1200	900	900	900	1100	1100	1100	-	-	1000	1000
	7日後のスラリー粘度(mPa・s)	7500	8000	6600	6700	7700	8400	7200	7200	-	-	9000	9000
特記	未反応AAが多い	IPAにAAが混入した			未反応AAが多い	IPAにAAが混入した			11-1、11-2共に粉砕できなかった				

[0114] [表4]

		比較例	
		13-1	13-2
第1 フラスコでの 供給量 の使用 原料 及び	アクリル酸(g/分)	4.5	
	IPA濃度(%)	35	
	IPA水溶液(g/分)	9.0	
	単量体100部に対するIPA部数	70	
	次亜リン酸ナトリウム濃度(%)	30	
	次亜リン酸ナトリウム(g/分)	0.55	
	単量体100部に対する次亜リン酸Na部数	3.7	
	水酸化ナトリウム濃度(%)	使用せず	
	水酸化ナトリウム水溶液(g/分)	0.00	
	単量体100部に対する水酸化ナトリウム部数	0.0	
	過硫酸ナトリウム濃度(%)	15	
	過硫酸ナトリウム水溶液(g/分)	0.30	
	単量体100部に対する過硫酸Na部数	1.0	
反 応 条 件	第1のフラスコ: 重合工程の反応温度(°C)	80	
	第1のフラスコ: 平均滞留時間(分)	90	
	第2のフラスコ: 平均滞留時間(分)	90	
	薄膜蒸発機: IPAを含む留去液(g/分)	7.9	
	薄膜蒸発機: 希釈水(g/分)	4.9	
	第3のフラスコ: カルボキシル基の中和率(モル%)	22	
物 性 ・ 評 価	炭酸カルシウム湿式粉碎用分散剤	13-1C	13-2C
	固形分濃度(質量%)	40	40
	pH	4	4
	重量平均分子量(Mw)	6500	6500
	スラリーの1.32 μm アンダー(%)	100	100
	スラリーのメジアン径(μm)	0.67	0.67
	湿式粉碎当日のスラリー粘度(mPa・s)	1000	1000
	7日後のスラリー粘度(mPa・s)	7800	7800

[0115] 実施例1-1～7-2では、イソプロピルアルコール、次亜リン酸ナトリウム、過硫酸ナトリウム、及び水酸化ナトリウムの使用量が、単量体100部に対して、それぞれ15～100部、2.0～5.0部、0.5～2.0部、及び5.0～20部の範囲内であり、重合工程の反応温度が68～82℃の範囲であり、且つ、カルボキシル基の中和率も15～95モル%であった。そして、上記の結果より、実施例1-1～7-2の分散剤は、湿式粉碎により得られる炭酸カルシウムスラリーの初期粘度が低く、経時による粘度の顕著な上昇が抑制される分散剤であることが分かった。

一方、比較例1-1及び1-2では、IPAの使用量が、単量体100部に対して、13部と少なかった。また、分散剤に含有されるアクリル系重合

体の重量平均分子量が12000であり、好ましい範囲（4500～8500）より大きかった。これらのことから、比較例1-1及び1-2の分散剤を用いた場合、炭酸カルシウムの粉碎時のスラリー粘度が高く、また、7日後のスラリー粘度についても顕著な上昇が見られた。

また、比較例2-1及び2-2では、炭酸カルシウムの粉碎時のスラリー粘度は低かった。しかし、IPAの使用量が、単量体100部に対して、11.6部と多いことから、分散剤に含有されるアクリル系重合体の重量平均分子量は4300前後であり、好ましい範囲より小さかった。このため、7日後のスラリー粘度については、顕著な上昇が見られた。尚、比較例2-1及び2-2で用いたIPA水溶液濃度は、65%の高濃度であるため、回収したIPAを再利用する際には、その回収したIPA水溶液（共沸混合物）は、濃縮が必要であった。

[0116] また、比較例3-1及び3-2では、次亜リン酸ナトリウムの使用量が、単量体100部に対して、1.3部と少なく、アクリル系重合体の重量平均分子量も10000前後と若干大きくなった。これらのことから、炭酸カルシウムの粉碎時のスラリー粘度が高く、また、7日後のスラリー粘度についても顕著な上昇が見られた。

また、比較例4-1及び4-2では、次亜リン酸ナトリウムの使用量が、単量体100部に対して、6.0部と多かったため、アクリル系重合体の重量平均分子量は、好ましい範囲より小さくなったが、次亜リン酸ナトリウムの使用量が多いため、炭酸カルシウムの粉碎時のスラリー粘度が高く、また、7日後のスラリー粘度についても顕著な上昇が見られた。

[0117] また、比較例5-1及び5-2では、アクリル系重合体の重量平均分子量は好ましい範囲内であったが、水酸化ナトリウムの使用量が、単量体100部に対して、2.1部と少ないため、炭酸カルシウムの粉碎時のスラリー粘度が高く、また、7日後のスラリー粘度についても顕著な上昇が見られた。

また、比較例6-1及び6-2では、水酸化ナトリウムの使用量が、単量体100部に対して、26.7部と多いため、得られた反応液（分散剤）は

、2層分離し不均一な状態であり、分散剤としては使用できなかった。

[0118] また、比較例7-1及び7-2では、過硫酸ナトリウムの使用量が、単量体100部に対して、0.3部と少なかったため、アクリル系重合体の重量平均分子量も9300前後と若干大きくなり、また、未反応のアクリル酸が多くなり、炭酸カルシウムの粉碎時のスラリー粘度が高く、また、7日後のスラリー粘度についても顕著な上昇が見られた。そして、比較例7-2で使用了、比較例7-1の回収IPA水溶液中には、未反応のアクリル酸の混入が見られた。

また、比較例8-1及び8-2では、過硫酸ナトリウムの使用量が、単量体100部に対して、2.7部と多かったため、アクリル系重合体の重量平均分子量は、好ましい範囲内であるが、過硫酸ナトリウムの使用量が多いため、炭酸カルシウムの粉碎時のスラリー粘度が高く、また、7日後のスラリー粘度についても顕著な上昇が見られた。

[0119] また、比較例9-1及び9-2では、重合工程における反応温度が、60℃と低かったため、アクリル系重合体の重量平均分子量が若干大きくなり、また、未反応のアクリル酸が多くなり、炭酸カルシウムの粉碎時のスラリー粘度が高く、また、7日後のスラリー粘度についても顕著な上昇が見られた。そして、比較例9-2で使用了、比較例9-1の回収IPA水溶液中には、未反応のアクリル酸の混入が見られた。

また、比較例10-1及び10-2では、アクリル系重合体の重量平均分子量は好ましい範囲内であったが、重合工程における反応温度が、89℃と高かったことから、炭酸カルシウムの粉碎時のスラリー粘度が高く、また、7日後のスラリー粘度についても顕著な上昇が見られた。

[0120] また、比較例11-1及び11-2では、カルボキシル基の中和率が13モル%と低かったため、得られるスラリーの粘度が高くなり、炭酸カルシウムの粉碎ができなかった。

また、比較例12-1及び12-2は、炭酸カルシウムの粉碎はできたが、カルボキシル基の中和率が98モル%と高かったため、炭酸カルシウムの

粉碎時のスラリー粘度が高く、また、7日後のスラリー粘度についても顕著な上昇が見られた。

また、比較例 13-1 及び 13-2 では、重合工程で、水酸化ナトリウムを使用しなかったため、炭酸カルシウム of 粉碎時のスラリー粘度が高く、また、7日後のスラリー粘度についても顕著な上昇が見られた。これは、重合工程での次亜リン酸ナトリウムの酸化反応が抑制されなかったためと考えられる。

産業上の利用可能性

[0121] 以上のように、本発明の炭酸カルシウム用分散剤は優れた炭酸カルシウム分散性及び長期分散安定性を発揮するため、特に炭酸カルシウムの湿式粉碎用分散剤として有効に使用できるものである。

また、本発明の炭酸カルシウム用分散剤の製造方法によれば、上記炭酸カルシウム用分散剤を生産性良く製造することができる。さらに、本発明の濃縮工程において回収されたイソプロピルアルコールを重合工程で用いる場合は、留去されたイソプロピルアルコールを廃棄する必要がなく、コストが削減でき、生産効率に優れ、且つ、環境保全の面でも優れた炭酸カルシウム用分散剤の製造方法とすることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 重合工程と中和工程とを順次備えることにより得られる炭酸カルシウム用分散剤であって、
- 上記重合工程は、アクリル酸を含む単量体、イソプロピルアルコール水溶液、次亜リン酸塩、過硫酸塩及び水酸化ナトリウムが連続的に反応器に供給され、上記単量体を連続的に重合させる工程であり、
- 上記重合工程における、上記イソプロピルアルコール水溶液に含まれるイソプロピルアルコール、上記次亜リン酸塩、上記過硫酸塩及び上記水酸化ナトリウムの供給量は、上記単量体 100 質量部に対して、上記イソプロピルアルコールが 15～100 質量部、上記次亜リン酸塩が 2.0～5.0 質量部、上記過硫酸塩が 0.5～2.0 重量部及び上記水酸化ナトリウムが 5.0～20 質量部であり、
- 上記重合工程の反応温度は、68～82℃であり、
- 上記中和工程は、上記重合工程により得られた重合体を構成する上記単量体由来の構成単位が有するカルボキシル基の 15～95 モル%を中和させる工程であることを特徴とする炭酸カルシウム用分散剤。
- [請求項2] 上記重合工程と上記中和工程との間に、イソプロピルアルコールを留去する濃縮工程を備える請求項 1 に記載の炭酸カルシウム用分散剤。
- [請求項3] 上記濃縮工程において、上記留去により回収されたイソプロピルアルコールを上記重合工程で用いる請求項 2 に記載の炭酸カルシウム用分散剤。
- [請求項4] 上記イソプロピルアルコール水溶液のイソプロピルアルコール濃度が、15～55 質量%である請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の炭酸カルシウム用分散剤。
- [請求項5] 上記単量体における上記アクリル酸の含有量が、該単量体全量 100 質量%に対して、80～100 質量%である請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の炭酸カルシウム用分散剤。

- [請求項6] 請求項1に記載の炭酸カルシウム用分散剤の連続生産方法であって、
- 、
- 重合工程と中和工程とを順次備え、
- 上記重合工程は、アクリル酸を含む単量体、イソプロピルアルコール水溶液、次亜リン酸塩、過硫酸塩及び水酸化ナトリウムが連続的に反応器に供給され、上記単量体を連続的に重合させる工程であり、
- 上記重合工程における、上記イソプロピルアルコール水溶液に含まれるイソプロピルアルコール、上記次亜リン酸塩、上記過硫酸塩及び上記水酸化ナトリウムの供給量は、上記単量体100質量部に対して、上記イソプロピルアルコールが15～100質量部、上記次亜リン酸塩が2.0～5.0質量部、上記過硫酸塩が0.5～2.0重量部及び上記水酸化ナトリウムが5.0～20質量部であり、
- 上記重合工程の反応温度は、68～82℃であり、
- 上記中和工程は、上記重合工程により得られた重合体を構成する上記単量体由来の構成単位が有するカルボキシル基の15～95モル%を中和させる工程であることを特徴とする炭酸カルシウム用分散剤の連続生産方法。
- [請求項7] 上記重合工程は、連続槽型反応器を直列に2基以上設置して行う請求項6に記載の炭酸カルシウム用分散剤の連続生産方法。
- [請求項8] 上記重合工程と上記中和工程との間に、イソプロピルアルコールを留去する濃縮工程を備える請求項6又7に記載の炭酸カルシウム用分散剤の連続生産方法。
- [請求項9] 上記濃縮工程は、薄膜蒸発機を用いる請求項8に記載の炭酸カルシウム用分散剤の連続生産方法。
- [請求項10] 上記濃縮工程において、上記留去により回収されたイソプロピルアルコールを上記重合工程で用いる請求項8又は9に記載の炭酸カルシウム用分散剤の連続生産方法。
- [請求項11] 上記イソプロピルアルコール水溶液のイソプロピルアルコール濃度

が、１５～５５質量％である請求項６乃至１０のいずれかに記載の炭酸カルシウム用分散剤の連続生産方法。

[請求項１２] 上記単量体における上記アクリル酸の含有量が、該単量体全量１００質量％に対して、８０～１００質量％である請求項６乃至１１のいずれかに記載の炭酸カルシウム用分散剤の連続生産方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/064729

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01F17/52(2006.01)i, C08F20/06(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01F17/52, C08F20/06, C08F2/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-87640 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 03 April 2001 (03.04.2001), claims 1, 7; examples 9, 10, 17, 18, 22, 23, 27, 28 (Family: none)	1-10
A	JP 11-128715 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 18 May 1999 (18.05.1999), claims 1 to 3; paragraphs [0025] to [0029]; example 7 (Family: none)	1-10
A	JP 2000-38491 A (Toagosei Co., Ltd.), 08 February 2000 (08.02.2000), claims 1, 2; examples 13 to 17 (Family: none)	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 September, 2011 (21.09.11)

Date of mailing of the international search report
04 October, 2011 (04.10.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. B01F17/52(2006.01)i, C08F20/06(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)n			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. B01F17/52, C08F20/06, C08F2/44			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 1 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 1 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 1 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
A	JP 2001-87640 A（三洋化成工業株式会社）2001.04.03, 請求項1, 7、実施例9, 10, 17, 18, 22, 23, 27, 28（ファミリーなし）	1-10	
A	JP 11-128715 A（株式会社日本触媒）1999.05.18, 請求項1-3、【0025】～【0029】、実施例7（ファミリーなし）	1-10	
A	JP 2000-38491 A（東亜合成株式会社）2000.02.08, 請求項1, 2、実施例13-17（ファミリーなし）	1-10	
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 2 1 . 0 9 . 2 0 1 1		国際調査報告の発送日 0 4 . 1 0 . 2 0 1 1	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 馳平 裕美 電話番号 03-3581-1101 内線 3468	4 Q 3 2 3 3