

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4132017号  
(P4132017)

(45) 発行日 平成20年8月13日(2008.8.13)

(24) 登録日 平成20年6月6日(2008.6.6)

(51) Int.Cl.

F 1

<b>C08F 220/54</b>	<b>(2006.01)</b>	C08F 220/54	Z A B
<b>B01D 21/01</b>	<b>(2006.01)</b>	B01D 21/01	1 O 7 Z
<b>C02F 11/14</b>	<b>(2006.01)</b>	B01D 21/01	1 1 1
<b>C08F 218/08</b>	<b>(2006.01)</b>	C02F 11/14	D
<b>C08F 220/28</b>	<b>(2006.01)</b>	C08F 218/08	

請求項の数 5 (全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-509412 (P2001-509412)
(86) (22) 出願日	平成12年6月28日(2000.6.28)
(65) 公表番号	特表2003-504476 (P2003-504476A)
(43) 公表日	平成15年2月4日(2003.2.4)
(86) 國際出願番号	PCT/US2000/017841
(87) 國際公開番号	W02001/004201
(87) 國際公開日	平成13年1月18日(2001.1.18)
審査請求日	平成16年6月1日(2004.6.1)
(31) 優先権主張番号	09/349,054
(32) 優先日	平成11年7月7日(1999.7.7)
(33) 優先権主張国	米国(US)

前置審査

(73) 特許権者	599109663 ナルコ ケミカル カンパニー N A L C O C H E M I C A L C O M P A N Y アメリカ合衆国, 6 0 5 6 3 - 1 1 9 8 イリノイ州, ナバヴィル, ワン ナルコ センター
(74) 代理人	One Nalco Center, Naperville, Illinois 60563-1198, United States of America 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

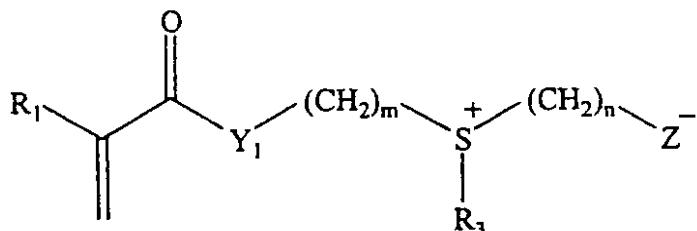
(54) 【発明の名称】高分子量水溶性双性イオン性ポリマー

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

98 ~ 99.9 モルパーセントの非イオン性モノマーのアクリルアミド及び0.1 ~ 2 モルパーセントの式 :

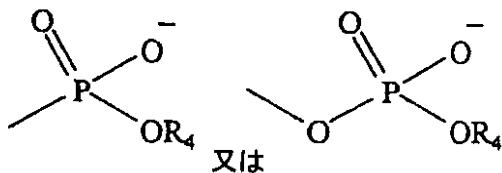
## 【化 1】



10

(式中、R<sub>1</sub>は、水素又はメチルであり；  
Y<sub>1</sub>は、O又はN R<sub>2</sub>からなる群より選択され；  
R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、独立に、水素及びC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルからなる群より選択され；  
Z<sup>-</sup>は、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、

## 【化2】



であり；

$R_4$ は、水素及び $C_1 \sim C_4$ アルキルからなる群より選択され；

$m$ は2又は3であり；そして

$n$ は1～5である）

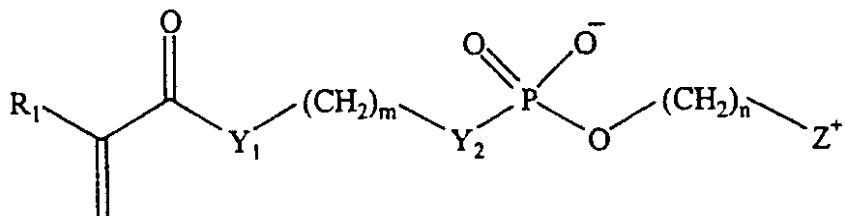
10

の双性イオン性モノマーを含む、油中水エマルジョン型、分散型、又は、ゲルポリマー型の高分子量水溶性双性イオン性ポリマー。

## 【請求項2】

98～99.9モルパーセントの非イオン性モノマーのアクリルアミド及び0.1～2モルパーセントの式：

## 【化3】



20

（式中、 $R_1$ は、水素又はメチルであり；

$Y_1$ 及び $Y_2$ は、独立にO又はN $R_2$ からなる群より選択され；

$R_2$ は、水素及び $C_1 \sim C_4$ アルキルからなる群より選択され；

$Z^+$ は、 $-N^+R_5R_6R_7-$ であり；

$R_5$ 、 $R_6$ 及び $R_7$ は、独立に、水素及び $C_1 \sim C_4$ アルキルからなる群より選択され；

$m$ は2又は3であり；そして

30

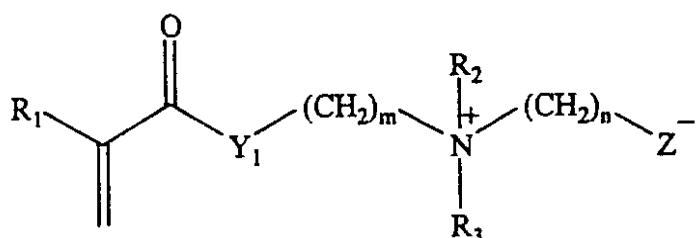
$n$ は1～5である）

の双性イオン性モノマーを含む、油中水エマルジョン型、分散型、又は、ゲルポリマー型の高分子量水溶性双性イオン性ポリマー。

## 【請求項3】

98～99.9モルパーセントの非イオン性モノマーのアクリルアミド及び0.1～2モルパーセントの式：

## 【化4】



40

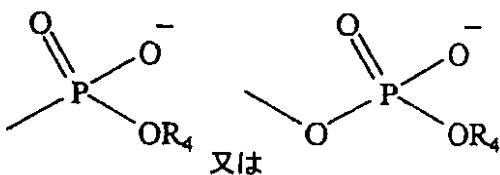
（式中、 $R_1$ は、水素又はメチルであり；

$Y_1$ は、O又はN $R_2$ からなる群より選択され；

$R_2$ 及び $R_3$ は、独立に、水素及び $C_1 \sim C_4$ アルキルからなる群より選択され；

$Z^-$ は、 $CO_3^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$ 、

## 【化5】



であり；

R<sub>4</sub>は、水素及びC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルからなる群より選択され；

mは2又は3であり；そして

nは1～5である）

10

の双性イオン性モノマーを含む、油中水エマルジョン型、分散型、又は、ゲルポリマー型の高分子量水溶性双性イオン性ポリマー。

## 【請求項4】

98～99.9モルパーセントの非イオン性モノマーのアクリルアミド及び0.1～2モルパーセントの

N,N-ジメチル-N-アクリロイルオキシエチル-N-(3-スルホプロピル)-アンモニウムベタイン、

N,N-ジメチル-N-アクリルアミドプロピル-N-(2-カルボキシメチル)-アンモニウムベタイン、

20

N,N-ジメチル-N-メタクリロイルオキシエチル-N-(3-スルホプロピル)-アンモニウムベタイン、

N,N-ジメチル-N-メタクリルアミドプロピル-N-(3-スルホプロピル)-アンモニウムベタイン、

2-(メチルチオ)エチル メタクリロイル-S-(スルホプロピル)-スルホニウムベタイン、

2-[ (2-アクリロイルエチル)ジメチルアンモニオ]エチル 2-メチルホスフート、

2-(アクリロイルオキシエチル)-2'-(トリメチルアンモニウム)エチルホスフート及び

30

[ (2-アクリロイルエチル)ジメチルアンモニオ]メチルホスホン酸

からなる群より選択される双性イオン性モノマーを含む、油中水エマルジョン型、分散型、又は、ゲルポリマー型の高分子量水溶性双性イオン性ポリマー。

## 【請求項5】

98～99.9モルパーセントの非イオン性モノマーのアクリルアミド及び0.1～2モルパーセントの

N,N-ジメチル-N-アクリロイルオキシエチル-N-(3-スルホプロピル)-アンモニウムベタイン、

N,N-ジメチル-N-アクリルアミドプロピル-N-(2-カルボキシメチル)-アンモニウムベタイン、

40

N,N-ジメチル-N-メタクリロイルオキシエチル-N-(3-スルホプロピル)-アンモニウムベタイン及び

N,N-ジメチル-N-メタクリルアミドプロピル-N-(3-スルホプロピル)-アンモニウムベタイン

からなる群より選択される双性イオン性モノマーを含む、油中水エマルジョン型、分散型、又は、ゲルポリマー型の高分子量水溶性双性イオン性ポリマー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

(発明の背景)

製紙又は採鉱のような多くの工業的運転に於いて又はスラッジ脱水のような廃水処理応用

50

に於いて、水性懸濁液のフロキュレーションが必要であるか又は望ましい。アクリルアミド及びそれぞれN,N-ジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル第四級塩又はアクリル酸のようなカチオン性又はアニオン性モノマーから誘導されるポリマーは、これらの運転に於いてフロキュレーション性能パラメーターを改良するために広く使用されている。しばしば測定される性能パラメーターの例は、第一通過歩留まり（製紙）、沈降速度（採鉱）及び濁度低下（スラッジ脱水）である。同じポリマー内にカチオン性電荷とアニオン性電荷との両方を含有するアクリルアミドのター・ポリマーは、両性高分子電解質と命名され、また、これらのシステムに於いて広く適用されてきた。このような両性高分子電解質は、アクリルアミドを、カチオン性基を含有するモノマー及びアニオン性基を含有する他のモノマーと重合させることによって製造される。両性油中水滴型自己反転（self-inverting）ポリマー・エマルジョン及び製紙に於けるその使用は、米国特許第4,330,450号、同第4,363,886号及び同第4,392,917号に開示されている。10

#### 【0002】

上記の凝集剤化学（flocculant chemistries）の全ては、全体的に（コモノマーが正味電荷を有するときコポリマーによるとして）又は局部的に（高分子電解質によるとして）ポリマー鎖内に正味イオン電荷を有する。両性ター・ポリマーの場合に、統計的変動性に同調してモノマー取り込み速度に於ける差によって、不均一な局部電荷分布が作られ、与えられたポリマー鎖について正味カチオン性電荷又は正味アニオン性電荷が生じる。与えられたポリマー部分内の正味電荷は、全ての局部的正電荷又は負電荷が反対電荷の表面に引きつけられるので、重要である。正味電荷を含有するポリマー部分は、静電的反発に於ける減少のために、より高いイオン強度で崩壊するか又は溶解性が低くなる。ポリマー溶解度に於けるこのような低下は、フロキュレーションの有効性を劇的に低下させる。例えば、製紙システムに於いて、アニオン性充填材及び纖維表面に結合させるために、カチオン性凝集剤（cationic flocculants）がしばしば使用される。同様に、採鉱応用に於いて、カチオン性凝集剤はアニオン性クレー表面に有効に結合し得る。20

#### 【0003】

多くのプロセス水中に、凝集すべき目標アニオン性材料と競合するアニオン性物質が存在する。目標充填材及び纖維表面がポリマーについてアニオン性溶質又はコロイド（アニオン性「くず（trash）」）と競合しなくてはならないとき、ポリマー内の利用可能なカチオン部位の減少のために、フロキュレーション効率は劇的に低下する。この問題を回避するために、従来、カチオン性凝析剤（cationic coagulant）を使用して有害なアニオン性物質が「滴定」されてきた。凝析剤が有害なアニオン性物質の高い表面領域上のアニオン性電荷を中和するとき、凝集剤は残留するアニオン性纖維及び充填材表面を凝集するために「フリー」のままであり、これは望ましい結果である。しかしながら、可溶性有害アニオン性物質のレベル変化によるプロセス水の電荷要求物の変動は、凝析剤投与量を、同じ程度の中和を達成するために変更しなくてはならないことを意味する。フロキュレーション性能に於ける変動を除くことは、プロセス制御及び安定した運転を維持するために重要であるけれども、凝集剤（flocculant）を添加する前に一定の溶液電荷を維持することは、実際には非常に困難である。凝析剤（coagulant）添加を使用する電荷中和への代わりのアプローチは、設計によって、溶液中のアニオン性くずレベル及び帯電した種の濃度に於ける変化に耐える凝集剤（flocculant）を添加することである。3040

#### 【0004】

アニオン性くずに対して更に耐性である凝集剤の一つの例は、中性で帯電していないホモポリマーであるポリ（アクリルアミド）である。厳密には、全体的に中性であるが、カチオン性官能基とアニオン性官能基との両方を含有するポリマーを、双性イオン性モノマーを含有させることによって製造することができる。

#### 【0005】

双性イオン性モノマー及びポリマーは広範囲に研究されてきており、それらの水溶液中の独特の特性は文献によく記載されている。例えば、1-(3-スルホプロピル)-2-ビ50

ニルピリジニウムベタインのような双性イオン性スルホベタインモノマーが市販されている。ビニルピリジニウムカルボキシベタインモノマーが、J. Poly. Sci.、1957年、第26巻、第251頁に開示されている。2-メチルアクリロイルオキシエチルホスホリルコリン及び2-[3-アクリルアミドプロピル]ジメチルアンモニオ]エチル2'-イソプロピルホスファートのようなリンをベースにする双性イオン性モノマーが、それぞれ、Polymer Journal、1990年、第22(5)巻、第355-360頁及びPolymer Science: Part A: Polymer Chemistry、1996年、第34巻、第449-460頁に開示されている。ビニルイミダゾリウムスルホベタイン及びそれらのポリマーが、Polymer、1977年、第18巻、第1058頁及びPolymer、1978年、第19巻、第1157頁に開示されている。スルホニウムアクリレートモノマーをベースにするカルボキシベタインが、米国特許第3,269,991号及び同第3,278,501号に開示されている。ジアリルスルホベタインモノマー及びポリマーが、米国特許第4,822,847号及び同第5,788,866号に開示されている。アクリルアミドと3-(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンジメチルアミノ)-1-プロパンスルホナートとのコポリマーが、Mc Cormickら、Polymer、1992年、第33巻、第4617頁に開示されている。しかしながら、Mc Cormickに於いて、ポリマーは水中の均一溶液として製造され、重合は、管理できない粘度のためにモノマーの低い転化で停止されている。更に低い分子量の双性イオン性ホモポリマーを使用するフロキュレーション/凝析の研究が、Polymer Prep. 1991年、第32巻、第323頁及びEnvironmental Technology、1998年、第19巻、第323頁で報告された。

## 【0006】

## (発明の概要)

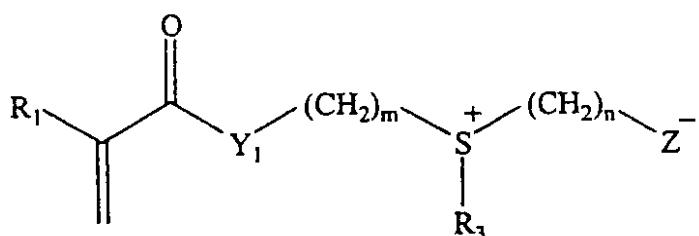
本発明者等は、1種又は2種以上の非イオン性モノマーと種々の双性イオン性モノマーとから製造された高分子量ポリマーが、高伝導度又は高レベルのアニオン性成分又はカチオニ性成分を含有する水性懸濁液を凝集するために特に適していることを見出した。これらの双性イオン性又は内部塩コポリマーは、塩溶液の高濃度で又は妨害するポリアニオン又はアニオン性コロイドの存在下で崩壊しない。

## 【0007】

従って、その基本的な面に於いて、本発明は、98~99.9モルパーセントの非イオン性モノマーのアクリルアミド及び0.1~2モルパーセントの式:

## 【0008】

## 【化6】



## 【0009】

(式中、R<sub>1</sub>は、水素又はメチルであり;

Y<sub>1</sub>は、O又はN R<sub>2</sub>からなる群より選択され;

R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、独立に、水素及びC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルからなる群より選択され;

Z<sup>-</sup>は、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、

## 【0010】

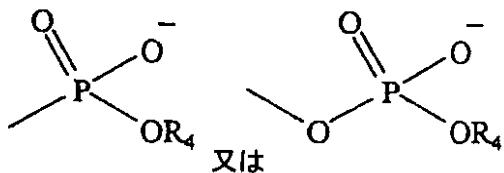
## 【化7】

10

20

30

40



【0011】

であり；

(R<sub>4</sub>は、水素及びC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルからなる群より選択され；

mは2又は3であり；そして

nは1～5である)

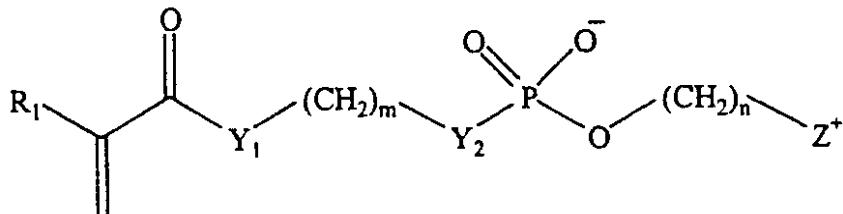
10

の双性イオン性モノマーを含む、油中水エマルジョン型、分散型、又は、ゲルポリマー型の高分子量水溶性双性イオン性ポリマーに指向している。

また、本発明は、98～99.9モルパーセントの非イオン性モノマーのアクリルアミド及び0.1～2モルパーセントの式：

【0012】

【化8】



20

【0013】

(式中、R<sub>1</sub>は、水素又はメチルであり；Y<sub>1</sub>及びY<sub>2</sub>は、独立にO又はN R<sub>2</sub>からなる群より選択され；R<sub>2</sub>は、水素及びC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルからなる群より選択され；Z<sup>+</sup>は、-N<sup>+</sup>R<sub>5</sub>R<sub>6</sub>R<sub>7</sub>-であり；R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>及びR<sub>7</sub>は、独立に、水素及びC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルからなる群より選択され；

30

mは2又は3であり；そして

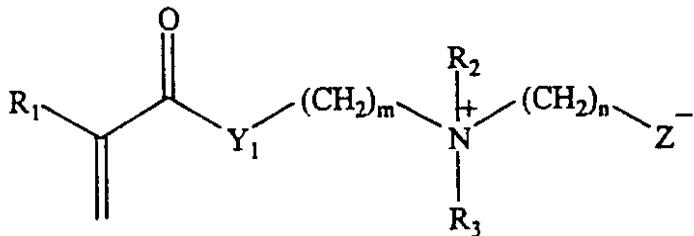
nは1～5である)

の双性イオン性モノマーを含む、油中水エマルジョン型、分散型、又は、ゲルポリマー型の高分子量水溶性双性イオン性ポリマーに指向している。

さらに、本発明は、98～99.9モルパーセントの非イオン性モノマーのアクリルアミド及び0.1～2モルパーセントの式：

【0014】

【化9】



40

【0015】

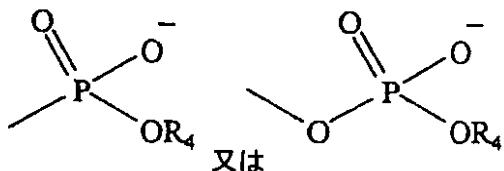
(式中、R<sub>1</sub>は、水素又はメチルであり；Y<sub>1</sub>は、O又はN R<sub>2</sub>からなる群より選択され；R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、独立に、水素及びC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルからなる群より選択され；

50

$Z^-$  は、  $\text{CO}_2^-$ 、  $\text{SO}_3^-$ 、

【0016】

【化10】



【0017】

10

であり；

$R_4$  は、水素及び  $C_1 \sim C_4$  アルキルからなる群より選択され；

$m$  は 2 又は 3 であり；そして

$n$  は 1 ~ 5 である）

の双性イオン性モノマーを含む、油中水エマルジョン型、分散型、又は、ゲルポリマー型の高分子量水溶性双性イオン性ポリマーに指向している。

【0018】

(発明の詳細な説明)

本明細書で使用されるとき、下記の略語及び用語は下記の意味を有するものとする。

A c A m : アクリルアミド；

20

D A D M A C : ジアリルジメチルアンモニウムクロリド；

D M A E A : ジメチルアミノエチルアクリレート；

D M A E A . B C Q : ジメチルアミノエチルアクリレート、塩化ベンジル第四級塩；

D M A E A . M C Q : ジメチルアミノエチルアクリレート、塩化メチル第四級塩；

D M A P M A : ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド；

c P : センチポアズ；

A I V N : 2 , 2 ' - アゾビス ( 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル ) ；

A I B N : 2 , 2 ' - アゾビス ( 2 - メチルプロピオニトリル ) ；

N a A M P S : 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸のナトリウム塩；

V A - 0 4 4 : 2 , 2 ' - アゾビス [ 2 - ( 2 - イミダゾリン - 2 - イル ) プロパン ] 二

30

塩酸塩；

V - 5 0 1 : 4 , 4 ' - アゾビス ( 4 - シアノペンタン酸 ) ；

ベルセネックス ( V e r s e n e x ) 8 0 : ジエチレントリアミン五酢酸の五ナトリウム塩。

【0019】

「アルキル」は、1 個の水素原子の除去によって直鎖又は分枝鎖の飽和炭化水素から誘導される一価の基を意味する。代表的アルキル基には、メチル、エチル、 $n$  - 及びイソプロピル、 $n$  - 、sec - 、イソ - 及び tert - ブチル等が含まれる。好ましいアルキル基はメチルである。

【0020】

40

「換算比粘度」( R S V ) は、ポリマー鎖長及び平均分子量の指標である。 R S V は、所定の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。

【0021】

【数1】

$$RSV = \frac{\left[ \left( \frac{\eta}{\eta_0} \right) - 1 \right]}{c}$$

【0022】

50

(式中、 $\eta$  = ポリマー溶液の粘度、 $\eta_0$  = 同じ温度での溶媒の粘度、そして  
 $c$  = 溶液中のポリマーの濃度)

本明細書で使用されるとき、濃度「 $c$ 」の単位は、(グラム / 100 mL 又は g / デシリットル)である。それで、RSVの単位は、dL / gである。RSVは、30で測定される。粘度及び $\eta_0$ は、キャノン - ウッベローデセミミクロ希釈粘度計、サイズ75を使用して測定される。この粘度計は、 $30 \pm 0.02$ で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 2 dL / gである。同一の又は非常に類似した組成の2種の線状ポリマーについて測定された類似のRSVは、ポリマーサンプルが同一に処理され、RSVが同一条件下で測定されるならば、ポリマーは類似の分子量を有することの一つの指標である。  
10

#### 【0023】

$\eta_V$ は固有粘度を表し、これは、無限ポリマー希釈の限界(即ち、ポリマー濃度はゼロに等しい)でのRSVである。本明細書で使用されるとき、 $\eta_V$ は、RSV対0.015~0.045重量%ポリマーの範囲内のポリマー濃度のプロットのy切片から得られる。

#### 【0024】

「ハギンス係数」は、換算比粘度(RSV)対0.015~0.045重量%ポリマーの範囲内のポリマー濃度をプロットすることから得られる勾配を意味する。一般的に、1より大きいハギンス係数は、例えば、カチオン性ポリマーがPGAのようなアニオン性物質と錯化するとき生じる、溶液中のより多い三次元ポリマー形状を示す。  
20

#### 【0025】

「ポリ(ガラクツロン酸)(PGA)」は、種々の完成紙料中に存在し得る可溶性アニオン性種を模倣するモデルとして使用されるアニオン的に帯電した物質である。これらのアニオン性物質は、錯化により従来のカチオン性凝集剤の性能を妨害する。

#### 【0026】

「両性」は、同じ割合である必要はないけれども、カチオン性置換基とアニオン性置換基との両方を含有する分子を意味する。

#### 【0027】

「双性イオン性」は、分子が全体的に正味中性であるように、等しい割合でカチオン性置換基とアニオン性置換基とを含有する分子を意味する。  
30

#### 【0028】

「モノマー」は、重合性のアリル、ビニル又はアクリル化合物を意味する。このモノマーは、アニオン性、カチオン性又は非イオン性であってよい。ビニルモノマーが好ましく、アクリルモノマーが更に好ましい。

#### 【0029】

「カチオン性モノマー」は、正味正電荷を有する、本明細書で定義されたようなモノマーを意味する。代表的なカチオン性モノマーには、ジアルキルアミノアルキルアクリレート及びメタクリレートの第四級又は酸性塩、ジアルキルアミノアルキルアクリルアミド及びメタクリルアミドの第四級又は酸性塩、N,N-ジアリルジアルキルアンモニウムハライド、マンニッヒ生成物等が含まれる。アルキル基は、一般的に、C<sub>1-4</sub>アルキルである。  
40  
 代表的カチオン性モノマーには、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル第四級塩(DMAEA・M C Q)、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド(DADM A C)等が含まれる。

#### 【0030】

「アニオン性モノマー」は、正味負電荷を有する、本明細書で定義されたようなモノマーを意味する。代表的なアニオン性モノマーには、アクリル酸、メタクリル酸又はイタコン酸の金属塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホナート、スルホプロピルアクリレート若しくはメタクリレート又はこれらの他の水溶性形又は他の重合性カルボン酸若しくはスルホン酸、スルホメチル化アクリルアミド、アリルスルホナート、ビニルスルホン酸ナトリウム等が含まれる。  
50

## 【0031】

「非イオン性モノマー」は、電気的に中性である、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,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、アクリルアミド及びメタクリルアミドが含まれる。アクリルアミドが最も好ましい。10

## 【0032】

「双性イオン性モノマー」は、分子が全体的に正味中性であるように、等しい割合でカチオン性及びアニオン性(帯電した)官能基を含有する重合性分子を意味する。代表的な双性イオン性モノマーには、

N,N-ジメチル-N-アクリロイルオキシエチル-N-(3-スルホプロピル)-アンモニウムベタイン、20

N,N-ジメチル-N-アクリルアミドプロピル-N-(2-カルボキシメチル)-アンモニウムベタイン、20

N,N-ジメチル-N-アクリルアミドプロピル-N-(3-スルホプロピル)-アンモニウムベタイン、20

N,N-ジメチル-N-アクリルアミドプロピル-N-(2-カルボキシメチル)-アンモニウムベタイン、20

2-(メチルチオ)エチル メタクリロイル-S-(スルホプロピル)-スルホニウムベタイン、20

2-[ (2-アクリロイルエチル)ジメチルアンモニオ]エチル 2-メチルホスファート、20

2-(アクリロイルオキシエチル)-2'-(トリメチルアンモニウム)エチルホスファート、30

[ (2-アクリロイルエチル)ジメチルアンモニオ]メチルホスホン酸、30

2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルクロリン(MPC)、30

2-[ (3-アクリルアミドプロピル)ジメチルアンモニオ]エチル 2'-イソプロピルホスファート(AAPI)、30

1-ビニル-3-(3-スルホプロピル)イミダゾリウムヒドロキシド、30

(2-アクリロイルオキシエチル)カルボキシメチルメチルスルホニウムクロリド、1-(3-スルホプロピル)-2-ビニルピリジニウムベタイン、30

N-(4-スルホブチル)-N-メチル-N,N-ジアリルアミンアンモニウムベタイン(MDABS)、30

N,N-ジアリル-N-メチル-N-(2-スルホエチル)アンモニウムベタイン等が含まれる。40

## 【0033】

「両性高分子電解質」は、カチオン性モノマー及びアニオン性モノマー並びに場合により他の非イオン性モノマー(群)から誘導される高分子電解質を意味する。代表的な両性高分子電解質には、アクリル酸及びDMAEA・MCQ(N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート, 塩化メチル第四級塩)からなるコポリマー、アクリル酸、DADMAC(ジアリルジメチルアンモニウムクロリド)及びアクリルアミドからなるターポリマー等が含まれる。重合の間に取り込まれるモノマーの統計的分布及び異なった速度のために、個々のポリマー鎖及び/又はこれらの鎖内の部分は、過剰のカチオン性電荷又はアニオン性電荷を有し得る。それで、等しいモル比率でカチオン性モノマー及びアニオン性モノマーを50

重合させることができるけれども、このことは、電気的に中性のポリマー鎖（又はこれらの鎖内の部分）が生成されることを保証しない。

【0034】

「双性イオン性ポリマー」は、双性イオン性モノマー及び場合により他の非イオン性モノマー（群）から構成されたポリマーを意味する。代表的な双性イオン性ポリマーには、N,N-ジメチル-N-(2-アクリロイルオキシエチル)-N-(3-スルホプロピル)-アンモニウムベタインのホモポリマーのようなホモポリマー、アクリルアミド及びN,N-ジメチル-N-(2-アクリロイルオキシエチル)-N-(3-スルホプロピル)-アンモニウムベタインのコポリマーのようなコポリマー並びにアクリルアミド、N-ビニル-2-ピロリドン及び1-(3-スルホプロピル)-2-ビニルピリジニウムベタインのターポリマーのようなターポリマーが含まれる。双性イオン性ポリマーに於いて、全てのポリマー鎖及びこれらの鎖内の部分は、厳密に電気的に中性である。それで、双性イオン性ポリマーは両性高分子電解質の部分集合を表し、アニオン性電荷及びカチオン性電荷の両方が同じ双性イオン性モノマーの中に導入されているので、必然的に、全てのポリマー鎖及び部分に亘って電荷中性を維持する。  
10

【0035】

「高分子量双性イオン性ポリマー」は、本明細書に記載したように1M NaNO<sub>3</sub>中450 ppmで測定したとき、5dL/gより大きいRSVを有する、本明細書に定義したような双性イオン性ポリマーを意味する。好ましい高分子量双性イオン性ポリマーは、15dL/gより大きいRSVを有する。更に好ましい高分子量双性イオン性ポリマーは、25dL/gより大きいRSVを有する。  
20

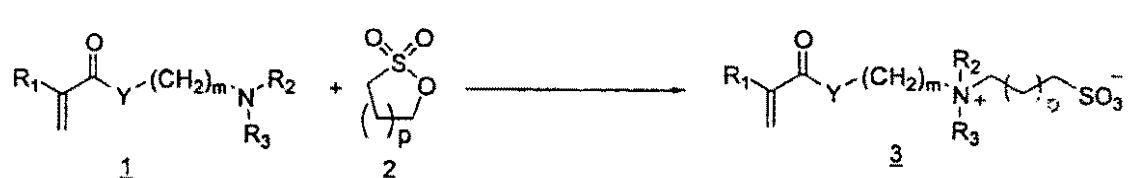
【0036】

本発明の水溶性ポリマーを製造するために使用される双性イオン性モノマーは、反応図式1及び2に示されるようにして製造される。反応図式1及び2に於いて、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、Y、m及びnは、本明細書に定義した通りであり、pは1又は2である。

反応図式1

【0037】

【化14】



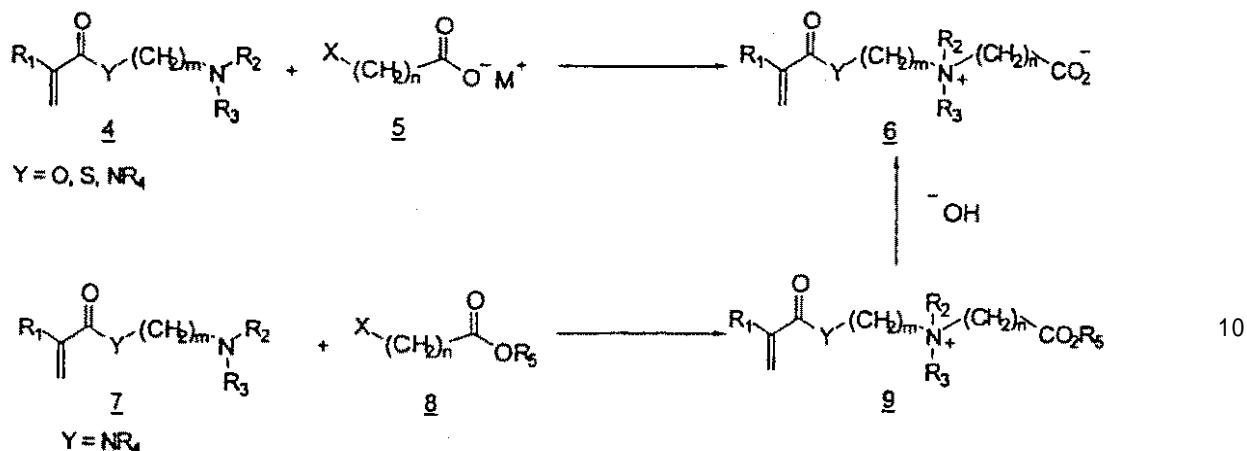
【0038】

上記の反応図式1に示されるように、アミン1とスルトン2（共に、ウィスコンシン州ミルウォーキー（Milwaukee）のアルドリッヂ・ケミカル社（Aldrich Chemical Co.）から入手可能）との反応の結果、双性イオン性モノマー3が生成する。この反応は、適切な溶媒中で、約25～約60の温度で約6～約36時間行われる。代表的有機溶媒には、アセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸エチル等が含まれる。この反応は、好ましくは、アセトン中で約30～約50で12～24時間行われる。  
40

反応図式2

【0039】

【化15】



## 【0040】

上記の反応図式2に示されるように、アミン<sub>4</sub>とカルボン酸アルキル<sub>5</sub>との反応の結果、双性イオン性モノマー<sub>6</sub>が生成する。反応図式2に於いて、Xは、本明細書に記載した条件下でアミン<sub>4</sub>及び<sub>7</sub>の求核性窒素原子によって置き換えることができる全ての離脱基を表す。代表的離脱基には、ハロゲン、トシラート、メシラート等が含まれる。好ましい離脱基はクロロである。この反応は、水中で又は酢酸塩が可溶性である水と水溶性有機溶媒との混合物中で、約25～約60の温度で約6～約36時間行われる。代表的有機溶媒には、アセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等が含まれる。この反応は、好ましくは、水中で約30～約50で12～24時間行われる。また、反応図式2に示されるように、アミン<sub>7</sub>を、例えば、適切な有機溶媒中でクロロ-又はプロモメチルアセタートのエステルと反応させて、カチオン性中間体を生成し、これを単離し、精製し、続いて水性条件下で加水分解して双性イオン性モノマーにすることができる。

20

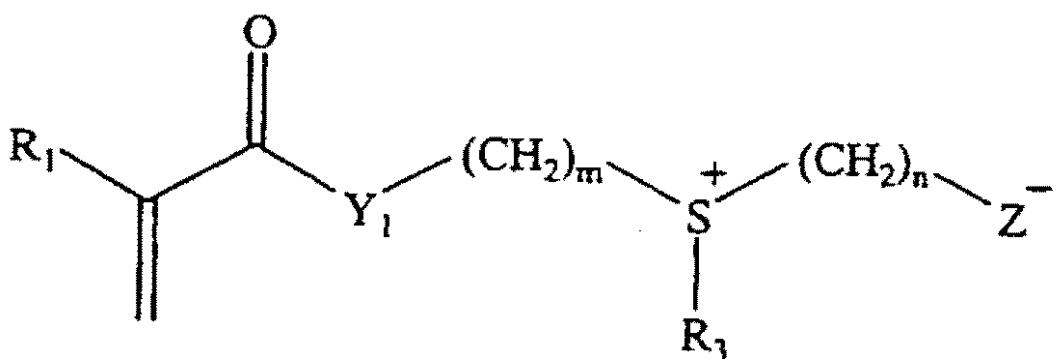
## 【0041】

本発明の好ましい高分子量水溶性双性イオン性ポリマーは、アクリルアミドと式

## 【0042】

## 【化16】

30



40

## 【0043】

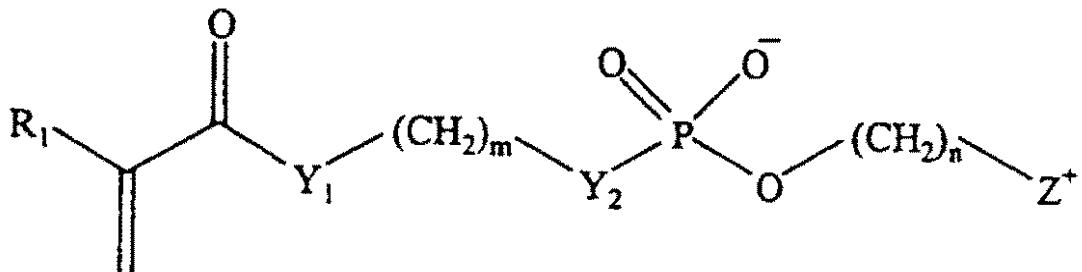
の双性イオン性モノマーとのコポリマーである。

## 【0044】

本発明の他の好ましい高分子量水溶性双性イオン性ポリマーは、アクリルアミドと式

## 【0045】

## 【化17】



【0046】

10

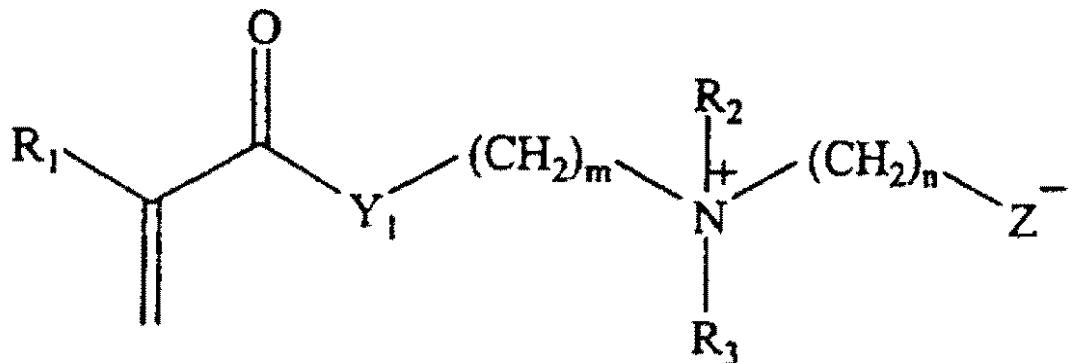
の双性イオン性モノマーとのコポリマーである。

【0047】

本発明の他の好ましい高分子量水溶性双性イオン性ポリマーは、アクリルアミドと式

【0048】

【化18】



【0049】

20

の双性イオン性モノマーとのコポリマーである。

【0050】

本発明の更に好ましい高分子量水溶性双性イオン性ポリマーは、アクリルアミドと  
N, N - ジメチル - N - アクリロイルオキシエチル - N - (3 - スルホプロピル) - アン  
モニウムベタイン、

N, N - ジメチル - N - アクリルアミドプロピル - N - (2 - カルボキシメチル) - アン  
モニウムベタイン、

N, N - ジメチル - N - メタクリロイルオキシエチル - N - (3 - スルホプロピル) - アン  
モニウムベタイン、

N, N - ジメチル - N - メタクリルアミドプロピル - N - (3 - スルホプロピル) - アン  
モニウムベタイン、

2 - (メチルチオ)エチル メタクリロイル - S - (スルホプロピル) - スルホニウムベ  
タイン、

2 - [ (2 - アクリロイルエチル)ジメチルアンモニオ ] エチル 2 - メチルホスファ  
ート、

2 - (アクリロイルオキシエチル) - 2' - (トリメチルアンモニウム) エチルホスファ  
ート及び

[ (2 - アクリロイルエチル)ジメチルアンモニオ ] メチルホスホン酸  
から選択された双性イオン性モノマーとのコポリマーである。

【0051】

40

本発明のなお更に好ましい高分子量水溶性双性イオン性ポリマーは、アクリルアミドと  
N, N - ジメチル - N - アクリロイルオキシエチル - N - (3 - スルホプロピル) - アン  
モニウムベタイン、

50

N , N - ジメチル - N - アクリルアミドプロピル - N - ( 2 - カルボキシメチル ) - アンモニウムベタイン、

N , N - ジメチル - N - メタクリロイルオキシエチル - N - ( 3 - スルホプロピル ) - アンモニウムベタイン及び

N , N - ジメチル - N - メタクリルアミドプロピル - N - ( 3 - スルホプロピル ) - アンモニウムベタイン

から選択された双性イオン性モノマーとのコポリマーである。

#### 【 0 0 5 2 】

本明細書に記載したように、水中の均一溶液としてのアクリルアミドの高分子量ポリマー及びコポリマーの製造は、遭遇する極めて高い粘度のために困難である。高い溶液粘度は、多数の理由（一つは、反応混合物を混合する能力の低下であり、他のものは反応器から熱を有効に除去する能力の低下である）のために有害である。幸いなことに、高分子量アクリルアミド含有ポリマー及びコポリマーの製造を可能にする二つの一般的な方法が存在する。分散相内でモノマー（群）を重合することからなる第一の方法は、逆乳化重合又は分散重合によって代表される。逆乳化重合の場合に、分散相が重合の前に形成され、一方、分散重合の場合に、ポリマーを含有する「分散した」相が重合の間に形成される。アクリルアミドの高分子量ポリマー及びコポリマーを製造するための第二の方法は、ゲル重合を行って、乾燥粉末としてポリマー生成物を製造することからなる。

#### 【 0 0 5 3 】

「逆エマルジョンポリマー」及び「ラテックスポリマー」は、水相、油相用の炭化水素油、油中水滴型乳化剤及び潜在的に反転界面活性剤 ( i n v e r t i n g s u r f a c t a n t ) 中で、本発明に従う双性イオン性ポリマーを含む反転性油中水滴型ポリマーエマルジョンを意味する。逆エマルジョンポリマーは、炭化水素マトリックス内にミクロンサイズの粒子として分散している水溶性ポリマーを有する連続した炭化水素である。逆エマルジョンとして水溶性モノマーを重合することの利点には、1) 重合を通して低い流体粘度を維持し、有効な混合及び熱除去を可能にできること、2) 生成物が液体のままであるので、生成物を容易にポンプ輸送し、貯蔵し、使用できること並びに3) ポリマー「活性」又は「固体」レベルを、単純な溶液ポリマー（これは、高分子量凝集剤について、粘度考慮理由のために低い活性に制限されている）を越えて劇的に増加させることができることが含まれる。次いで、逆エマルジョンポリマーは、剪断、希釈及び一般的に、逆エマルジョンの成分であってよい又はなくてよい他の界面活性剤を使用して、ポリマーを粒子から放出することにより、使用のために「反転」又は活性化される。

#### 【 0 0 5 4 】

逆エマルジョンポリマーは、水相中に所望のモノマーを溶解させ、油相中に乳化剤（群）を溶解させ、水相を油相中に乳化させて、油中水滴型エマルジョンを製造し、ある場合には、この油中水滴型エマルジョンを均質化し、油中水滴型エマルジョンの水相中に溶解させたモノマーを重合して、油中水滴型エマルジョンとしてポリマーを得ることによって製造される。所望により、自己反転界面活性剤を、重合が完結した後で添加して、油中水滴型自己反転エマルジョンを得ることができる。

#### 【 0 0 5 5 】

この油相には、全ての不活性疎水性液体が含まれる。好ましい疎水性液体には、ベンゼン、キシレン、トルエン、パラフィン油、ミネラルスピリット、ケロセン、ナフサ等を含む、脂肪族及び芳香族炭化水素液体が含まれる。パラフィン油が好ましい。

#### 【 0 0 5 6 】

過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、2 , 2 ' - アゾビス(イソブチロニトリル) ( A I B N )、2 , 2 ' - アゾビス(2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) ( A I V N )、過硫酸カリウム等のような遊離基生成開始剤が、ビニル及びアクリルモノマーを重合する際に有用である。2 , 2 ' - アゾビス(イソブチロニトリル) ( A I B N )及び2 , 2 ' - アゾビス(2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) ( A I V N )が好ましい。この開始剤は、開始剤の溶解度に依存して、モノマーの約0 . 0 0 2 ~ 約0 . 2 重量パーセントの範囲内の

10

20

30

40

50

量で使用される。

**【0057】**

本発明のラテックスポリマーを製造するために有用である油中水滴型乳化剤には、脂肪酸のソルビタンエステル、脂肪酸のエトキシル化ソルビタンエステル等又はこれらの混合物が含まれる。好ましい乳化剤には、ソルビタンモノオレアート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアラート等が含まれる。これらの剤の追加の詳細なことは、マックカッチャーオンの「洗剤及び乳化剤」(McCutcheon's Detergents and Emulsifiers)、北米版、1980年に記載されている。先行技術に記載されている全ての反転界面活性剤又は反転界面活性剤混合物を使用することができる。代表的な反転界面活性剤には、エトキシル化ノニルフェノール、エトキシル化線状アルコール等が含まれる。好ましい反転界面活性剤は、エトキシル化線状アルコールである。10

**【0058】**

ポリマーは、適切なモノマーを、約30～約85で約1～約24時間、好ましくは、約40～約70の温度で約3～約6時間重合することによって製造される。

**【0059】**

本発明のラテックスポリマーには、約0.1～約50モル%の双性イオン性モノマーが含有されている。本発明の好ましいラテックスポリマーには、約0.3～約10モル%の双性イオン性モノマーが含有されている。本発明の更に好ましいラテックスポリマーには、約0.5～約10モル%の双性イオン性モノマーが含有されている。20

**【0060】**

「分散」ポリマーは、1種又は2種以上の無機塩を含有する水性連続相中に分散された水溶性ポリマーを意味する。水性連続相中の水溶性ポリマーの分散重合の代表的な例は、下記の文献、即ち、Takeda, H; Kawano, C、米国特許第4,929,655号、1990年；Takeda, H; Kawano, C、米国特許第5,006,590号、1991年；Hurllock, J. R.; Ramesh, M.、米国特許第5,597,859号、1997年；Werges, D. L.、Ramesh, M.、ヨーロッパ特許第657,478号、1996年；Ramesh, M.、Cramm, J. R.、Werges, D. L.、Howland, C. P.、米国特許第5,597,858号、1997年；Ramesh, M.、Howland, C. P.、Cramm, J. R.、ヨーロッパ特許第630,909号、1994年に記載されている。30

**【0061】**

分散ポリマーは、水、1種又は2種以上の無機塩、1種又は2種以上の水溶性モノマー、キレート化剤(chelant)、pH緩衝剤又は連鎖移動剤のような全ての重合添加物及び水溶性安定剤ポリマーを組み合わせることによって製造される。この混合物を、ミキサー、サーモカップル、窒素バージ管及び水凝縮器を取り付けた反応器に装入する。モノマー溶液を激しく混合し、所望の温度に加熱し、次いで水溶性開始剤を添加する。温度を維持し、数時間混合しながら、溶液を窒素でバージする。反応の過程の間に、水溶性ポリマーを含有する不連続相が生成される。この時点の後で、生成物を室温にまで冷却し、全ての重合後添加物を反応器に装入する。水溶性ポリマーの水連続分散液は、低剪断で測定したとき一般的に100～10,000cPの生成物粘度を有する自由流動液体である。水連続分散液として水溶性ポリマーを製造する利点は、逆エマルジョンポリマーに関して既に記載したものと同様である。この水連続分散液ポリマーは、これらに炭化水素油又は界面活性剤が含有されておらず、「反転」又は活性化のための界面活性剤を必要としないと言う更なる利点を有する。40

**【0062】**

本発明の分散液ポリマーには、約0.1～約50モル%の双性イオン性モノマーが含有されている。本発明の好ましい分散液ポリマーには、約0.3～約10モル%の双性イオン性モノマーが含有されている。本発明の最も好ましい分散液ポリマーには、約0.5～約10モル%の双性イオン性モノマーが含有されている。

**【0063】**

10

20

30

40

50

「ゲル」重合は、乾燥粉末としてポリマーを製造する方法として定義される。ゲル重合を使用する乾燥粉末としての高分子量水溶性ポリマーの製造は、一般的に下記のように実施される。一般的に20～60重量パーセント濃度での水溶性モノマーの水溶液を、連鎖移動剤、キレート化剤、pH緩衝剤又は界面活性剤のような全ての重合又はプロセス添加物と一緒に、窒素バージ管を取り付けた断熱反応容器の中に入れる。重合開始剤を添加し、溶液を窒素でバージし、反応温度を調節しないで上昇させたままにする。重合した塊を冷却し、得られたゲルを反応器から取り出し、細断し、乾燥し、所望の粒子サイズまで粉碎する。

#### 【0064】

本発明の乾燥ポリマーには、約0.1～約50モル%の双性イオン性モノマーが含有されている。本発明の好ましい乾燥ポリマーには、約0.3～約10モル%の双性イオン性モノマーが含有されている。本発明の最も好ましい乾燥ポリマーには、約0.5～約10モル%の双性イオン性モノマーが含有されている。10

#### 【0065】

本発明の水溶性双性イオン性ポリマーは、紙の製造に於いて歩留まり向上剤及び脱水促進剤として並びに多量の「アニオン性くず」を有するメカニカルグレードのために特に重要性を伴って製紙プロセスに於いて白水から懸濁した固体を除去するための凝集剤として有用である。

#### 【0066】

紙の製造に於いて、水性セルロース懸濁液又は完成紙料は、紙シートに形成される。セルロース纖維のスラリーは、抄紙機の前で、一般的に、約4重量パーセント以下、一般的に約1.5%以下、しばしば1.0%以下の纖維の濃度（完成紙料中の固体の乾燥重量パーセント）まで希釈され、一方、仕上げられたシートは、典型的に7重量パーセントよりも少ない水を有する。従って、製紙の脱水及び歩留まり面は、製造の効率及びコストのために極めて重要である。20

#### 【0067】

重力脱水は、その比較的低いコストのために好ましい排水方法である。重力脱水の後で、更に高価な方法、例えば、真空、圧搾、フェルトプランケット吸い取り及び圧搾蒸発等が使用される。実際の操作では、シートを所望の水分含有量まで脱水し、乾燥するために、このような方法の組合せが使用される。30

#### 【0068】

効率及びコストのために極めて重要な製紙の他の面は、纖維マットの上又はその中への完成紙料成分の保持である。製紙完成紙料は、コロイド力によって安定化されたかなりの量の小さい粒子を含有する系を表す。製紙完成紙料には、一般的に、セルロース性纖維に加えて、例えば、セルロース性微細物、鉱物纖維（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（これらは、一般的に、1種又は2種以上の歩留まり向上剤を含有させないで、抄紙機でセルロース性纖維によって形成されるマットの間の空間（細孔）をかなりの部分で通過する）からなる、約5～約1000nmのサイズ範囲の粒子を含有している。

#### 【0069】

完成紙料の微細物、充填材及びその他の成分の一層大きい歩留まりによって、所定グレードの紙について、紙メーカーは、このような紙のセルロース性纖維含有量を減少させ、そして生産コストを下げることができる。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、製紙の歩留まり面は、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。より大きい歩留まりによって、また、白水の方に失われるこのような物質の量が減少し、そして材料廃棄物の量、廃棄物処分のコスト及びそれらからの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プロセスに於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。このような追加の減少によって、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。4050

## 【0070】

材料節約が重要である製紙プロセスに於ける他の点には、パルプ洗浄機又はパルプ濃縮機が含まれる。これらのプロセスは、パルプ懸濁液から望まない可溶性若しくはコロイド状物質を排除するか又は次の処理工程のためにパルプを濃縮する目的でパルプを濾過する。濃縮又は洗浄プロセスの間に、価値のある充填材又はセルロース性微細物が失われるかもしだれない。凝析剤又は凝集剤のような処理添加物の添加が、これらのプロセスの効率に有利であろう。

## 【0071】

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充填材の量を増加させるための試みに於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、シートの脱水に於いて助けになる。有効であるために、従来の单一及び二重ポリマー歩留まり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有させることを要求する。これらの従来のプログラムに於いて、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、凝集剤の歩留まり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。一つの代替の充填材前 (prefiller) フロキュレーションは、充填材歩留まりを増加するように設計された完成紙料の中に凝集剤を導入する前に、凝集剤を充填材スラリーに直接添加する一般的な適用である (Paper Technology and Industry, 1985年、第129頁)。

10

20

## 【0072】

成功した高分子量凝集剤プログラムは、いわゆる無機「微小粒子」の添加によって改良される。歩留まりと脱水との改良された組合せを提供する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（これらは参考してここに組み込まれる）に記載されており、そこでは、高分子量線状カチオン性ポリマーが、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、製紙プロセスのクリーニング、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 (agglomeration) が、ベントナイトクレー粒子の添加によって確実になる。

30

## 【0073】

前記のように、微小粒子は、典型的に、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、また、微小粒子効果は、微小粒子を、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）。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於いて、エンハンサーによって凝集剤の性能が改良される。

40

## 【0074】

单一ポリマー / 微小粒子歩留まり及び脱水補助プログラムに於いて、典型的にカチオン性ポリマーである凝集剤は、微小粒子と共に添加される唯一のポリマー材料である。微小粒子を使用して纖維マット上のセルロース性微細物、鉱物充填材及び他の完成紙料成分の凝集を改良する他の方法は、微小粒子に加えて、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於いて、凝析剤、例えば、低分子量合成カチオン性ポリマー又はカチオン性デンプンが最初に添加される。凝析剤

50

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充填材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アグロメレーションの程度を達成する。しかしながら、他の有害なアニ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、紙シートの纖維マットが形成されるとき、歩留まりが増加する。この凝集塊は水から纖維ウエブの上に濾別され、一方、凝集しなかった粒子は、大きい程度まで、このような紙ウエブを通過するであろう。このようなプログラムに於いて、微細粒子及び凝集剤の添加順序は、成功裡に逆にすることができる。10

#### 【0075】

機械パルプ化法は、しばしば、フロキュレートするために問題のあり得る完成紙料を製造する。機械パルプに於いて、木材の約1～5%が、プロセス水中に含有される可溶性成分に転換される。機械パルプ（特に、漂白パルプ）の不十分な洗浄のために、溶解したコロイド状物質（DCS）は抄紙機に移され、そこでこれらは製紙を妨害する。DCSはしばしば、アニオン性に帯電しており、そしてしばしば、アニオン性くずと呼ばれる。DCSの存在は、このような方法を改良するために設計された前記の添加物のフロキュレーション及び脱水性能に劇的に影響を与える。高度に密閉されたシステムに於いて、DCSは、最適機械運転及び／又は製品品質に対して有害である高濃度まで蓄積するであろう。更に、漂白レベルに於けるフロキュレーションは、DCS濃度に於ける変動を起こすであろう。DCS変動性は、添加物有効性がDCS依存性であるとき、歩留まり及び脱水性能のプロセス制御を劣らせる。それで、高い及び／又は変動するDCSレベル（又は高い伝導性）又は従来の凝集剤に対して有害である特別の帯電した種を有するパルプは、有効な／効率のよい歩留まり及び脱水性能を維持するために、一層特定された凝集剤を必要とする。

#### 【0076】

従って、他の面に於いて、本発明はパルプの処理の間にパルプの纖維懸濁液中の歩留まりを増加させる方法であって、パルプに、有効フロキュレート量の請求項1記載の水溶性双性イオン性ラテックスポリマーを添加することを含む方法に指向している。30

#### 【0077】

上記のものの改良された面に於いて、ベントナイトを代表的微小粒子としてパルプに添加する。電気的に中性の又は近中性の凝集剤のフロキュレート活性を改良するために、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂を添加することもできる。

#### 【0078】

他の面に於いて、本発明は、製紙完成紙料からの水の脱水効率の改良方法であって、有効量の請求項1記載の水溶性イオン性ポリマーを完成紙料に添加することを含む方法に指向している。40

#### 【0079】

上記のものの改良された面に於いて、凝析剤がパルプに添加される。

#### 【0080】

他の面に於いて、本発明は、製紙プロセスに於いて白水からの懸濁した固体の除去方法であって、白水に、有効フロキュレート量の請求項1記載の水溶性双性イオン性ポリマーを添加することを含む方法に指向している。

#### 【0081】

上記のこととは、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が、それらは例示の目的のために示され、本発明の範囲を限定することを意図しない。下記の略語を、以下の実施例で使用する。50

P A M : ポリアクリルアミドホモポリマー (ナルコ・ケミカル社 (N a l c o C h e m i c a l C o m p a n y) 、イリノイ州ネーパービル (N a p e r v i l l e) ) ;  
1 - C P A M : 1 モル% DMAEA . M C Q - アクリルアミドコポリマー (ナルコ・ケミカル社、イリノイ州ネーパービル) ;

X - Z P A M : X モル% 双性イオン性モノマー、(100 - X) モル% アクリルアミドコポリマー;

1 , 1 - A P A M : 1 モル% DMAEA · M C Q 、1 モル% アニオン性モノマー、98 モル% アクリルアミドターポリマー。

#### 【0082】

実施例 1

10

モノマー A 、 N , N - ジメチル - N - アクリロイルオキシエチル - N - (3 - スルホプロピル) - アンモニウムベタイン。

#### 【0083】

磁気攪拌棒を含む 250 mL の丸底フラスコ内で、10 g の N , N - ジメチルアミノエチルアクリレート (C P S ケミカル社 (C P S C h e m i c a l C o m p a n y) 、ニュージャージー州オールドブリッジ (O l d B r i d g e) ) を、約 150 mL のアセトン中に溶解させる。この溶液に、8.35 g のプロパンスルトン (アルドリッヂ社) を添加する。このフラスコに還流凝縮器を取り付け、フラスコを攪拌しながら一晩 30 で加熱する。翌朝、得られた白色固体を濾過によって単離し、ジエチルエーテルで 2 回洗浄し、デシケーター内で真空中で 24 時間乾燥させる。生成物の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルは、スルホベタインモノマーの構造と一致する。

20

#### 【0084】

実施例 2

モノマー B 、 N , N - ジメチル - N - アクリルアミドプロピル - N - (2 - カルボキシメチル) - アンモニウムベタイン。

#### 【0085】

磁気攪拌棒を含む 250 mL の丸底フラスコ内で、20 g の N , N - ジメチルアミノプロピルアクリルアミド (興人株式会社、日本国東京) を、約 150 mL のアセトン中に溶解させる。この溶液に、13.90 g のクロロ酢酸メチル (アルドリッヂ社) を添加する。このフラスコに還流凝縮器を取り付け、フラスコを攪拌しながら一晩 30 で加熱する。翌朝、得られた白色固体を濾過によって単離し、ジエチルエーテルで 2 回洗浄し、真空中で乾燥させて微量の溶媒を全て除去する。反応生成物であるジメチルアミノプロピルアクリルアミド クロロ酢酸メチル第四級塩の 10 % 水溶液の pH を、約 10.0 に数時間上昇させることによって、双性イオン性モノマーがインシトゥで生成する。メチルエステルの加水分解が終わった後、その時点で双性イオン性モノマーを含有する水溶液の pH を、濃塗酸を使用して 4.0 まで下げ、このモノマーの溶液をそのまま次の重合で使用する。

30

#### 【0086】

実施例 3

モノマー C 、 2 - (メチルチオ)エチル メタクリロイル - S - (スルホプロピル) - スルホニウムベタイン。

40

#### 【0087】

磁気攪拌棒を含む 100 mL の丸底フラスコ内で、15 g の 2 - (メチルチオ)エチルメタクリレート (アルドリッヂ・ケミカル社、ウィスコンシン州ミルウォーキー) を、20 mL のアセトン中に溶解させる。この溶液に、12.6 g のプロパンスルトン (アルドリッヂ社) 及び 0.06 g のヒドロキノン (アルドリッヂ社) を添加する。このフラスコに還流凝縮器を取り付け、フラスコを攪拌しながら一晩 50 で加熱する。翌朝、得られた白色固体を濾過によって単離し、ジエチルエーテルで 2 回洗浄し、真空中で 24 時間乾燥させる。生成物の  $^1\text{H}$  及び  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルは、スルホベタインモノマーの構造と一致する。

#### 【0088】

50

## 実施例 4

モノマー D、2 - [ ( 2 - アクリロイルエチル ) ジメチルアンモニオ ] エチル 2 - メチルホスファート。

## 【 0 0 8 9 】

磁気攪拌棒及び 15 ppm のフェノチアジンを含む圧力管内で、9.66 g の 2 - メトキシ - 1 , 3 , 2 - ジオキサホスホラン ( J . P o l y m e r S c i e n c e ; P a r t A ; P o l y m e r C h e m i s t r y 、 第 34 卷、 第 449 - 460 頁、 1996 年に於ける Wang らの方法に従って製造した) 及び 10.54 g の N , N - ジメチルアミノエチルアクリレート ( C P S ケミカル社、 ニュージャージー州オールドブリッジ ) を、 40 mL の無水アセトニトリル中に溶解させる。圧力管を密閉し、反応物を 60 で 18 時間加熱する。溶媒を真空中で除去し、残渣をメタノール中に溶解させる。次いで、このメタノール溶液を 200 mL のテトラヒドロフランに添加し、これから僅かに黄色の粉末が沈殿する。黄色粉末を濾過によって集め、乾燥させる。生成物は自由に水溶性である。生成物の <sup>13</sup>C 及び <sup>1</sup>H N M R スペクトルは、ホスホベタインモノマーの構造と一致する。

## 【 0 0 9 0 】

## 実施例 5

モノマー E、2 - ( アクリロイルオキシエチル ) - 2 ' - ( トリメチルアンモニウム ) エチルホスファート。

## 【 0 0 9 1 】

5 グラムの 2 - クロロ - 1 , 3 , 2 - ジオキサホスホラン ( アルドリッチ・ケミカル社、 ウィスコンシン州ミルウォーキーから入手可能 ) を、 10 mL の無水テトラヒドロフラン中に溶解させ、無水テトラヒドロフラン中に 3.54 g のトリエチルアミンを含有する 4.1 g の 2 - ヒドロキシエチルアクリレート ( アルドリッチ・ケミカル社、 ウィスコンシン州ミルウォーキー ) の溶液に、 - 20 で滴下により添加する。この溶液を攪拌しながら 3 時間かけて室温にまで加温させる。濾過及び溶媒の除去によって、粘稠な黄色液体を得る。この液体は、 <sup>1</sup>H 及び <sup>13</sup>C N M R によって決定したとき、本質的に純粋の 2 - ( アクリロイルオキシエチル ) - 1 , 3 , 2 - ジオキサホスホラン - 2 - オキシドである。

## 【 0 0 9 2 】

7.9 g の 2 - ( アクリロイルオキシエチル ) - 1 , 3 , 2 - ジオキサホスホラン - 2 - オキシドを、 30 mL の無水アセトニトリル中に溶解させ、攪拌棒を含む 100 mL の圧力管内に入れる。この溶液に、 4.1 g の無水トリメチルアミンを添加する。圧力管に蓋をし、 60 で 18 時間加熱し、その時間の間に白色固体が生成される。この固体を単離し、これは <sup>1</sup>H 及び <sup>13</sup>C N M R 分析により双性イオン性ホスホリルコリンとして同定される。

## 【 0 0 9 3 】

## 実施例 6

モノマー F、[ ( 2 - アクリロイルエチル ) ジメチルアンモニオ ] メチルホスホン酸。

## 【 0 0 9 4 】

10.975 グラムの N , N - ジメチルアミノエチルアクリレート ( C P S ケミカル社、 ニュージャージー州オールドブリッジ ) を、 50 mL の脱イオン水中の 13.36 g のクロロメチルホスホン酸二ナトリウム塩 ( ヘキスト社 ( H o e c h s t A k t i e n g e s e l l s c h a f t ) 、 ドイツ国フランクフルト ( F r a n k f u r t ) ) の溶液に添加する。この溶液を 60 で 24 時間加熱し、次いで室温にまで冷却する。得られた溶液の <sup>1</sup>H 及び <sup>13</sup>C N M R 分析は、双性イオン性モノマーの本質的に定量的合成を示した。

## 【 0 0 9 5 】

## 実施例 7

1 モル % のモノマー A / 99 モル % のアクリルアミドからなる油中水滴型エマルジョンポリマー ( 1 - Z P A M ) 。

## 【 0 0 9 6 】

10

20

30

40

50

260 g のパラフィン油、12 g のソルビタンモノオレアート（アイシーアイ・アメリカ社（I C I Americas, Inc.）、デラウエア州ウィルミントン（Wilmington））及び9.2 g のポリオキシエチレンソルビタントリステアラート（アイシーアイ・アメリカ社、デラウエア州ウィルミントン）を、界面活性剤が溶解するまで加熱することによって、油相を製造する。

## 【0097】

527.16 g のアクリルアミド（50% 溶液）、131.5 g の脱イオン水、9.94 g のモノマー A、10 g のアジピン酸、40 g の塩化ナトリウム及び0.2 g のエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム塩（ダウ・ケミカル社（Dow Chemical Co.）、ミシガン州ミッドランド（Midland））を一緒にすることによって、水性モノマー相を製造する。 10

## 【0098】

この油相を、攪拌機、サーモカップル、水凝縮器及び窒素スパージング管を取り付けた1.5 L の反応器に装入する。激しく攪拌しながら、水性モノマー相を油相に添加して、油中水滴型エマルジョンを形成する。このエマルジョンを44℃に加熱し、0.200 g の AIBN (2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、イー・アイ・デュポン・ニモアス社(E.I. Du Pont Nemours & Co., Inc.)、デラウエア州ウィルミントン) 及び0.025 g の AVN (2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、イー・アイ・デュポン・ニモアス社、デラウエア州ウィルミントン) を添加する。重合を、44℃で4時間、次いで70℃で1時間行う。このポリマー生成物は、25.4 dL/g (1M NaNO<sub>3</sub> 中 450 ppm) の換算比粘度 (RSV) を有する。 20

## 【0099】

## 実施例 8

2 モル% のモノマー A / 98 モル% のアクリルアミドからなる油中水滴型エマルジョンポリマー (2-ZPAM)。

## 【0100】

260 g のパラフィン油、12 g のソルビタンモノオレアート（アイシーアイ・アメリカ社、デラウエア州ウィルミントン）及び9.2 g のポリオキシエチレンソルビタントリステアラート（アイシーアイ・アメリカ社、デラウエア州ウィルミントン）を、界面活性剤が溶解するまで加熱することによって、油相を製造する。 30

## 【0101】

525.43 g のアクリルアミド（50% 溶液）、123.06 g の脱イオン水、19.88 g のモノマー A、10 g のアジピン酸、40 g の塩化ナトリウム及び0.2 g のエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム塩（ダウ・ケミカル社、ミシガン州ミッドランド）と一緒にすることによって、水性モノマー相を製造する。

## 【0102】

この油相を、攪拌機、サーモカップル、水凝縮器及び窒素スパージング管を取り付けた1.5 L の反応器に装入する。激しく攪拌しながら、水性モノマー相を油相に添加して、油中水滴型エマルジョンを形成する。このエマルジョンを44℃に加熱し、0.200 g の AIBN (2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、イー・アイ・デュポン・ニモアス社、デラウエア州ウィルミントン) 及び0.025 g の AVN (2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、イー・アイ・デュポン・ニモアス社、デラウエア州ウィルミントン) を添加する。重合を、44℃で4時間、次いで70℃で1時間行う。このポリマー生成物は、30.5 dL/g (1M NaNO<sub>3</sub> 中 450 ppm) の換算比粘度 (RSV) を有する。 40

## 【0103】

## 実施例 9

5 モル% のモノマー A / 95 モル% のアクリルアミドからなる油中水滴型エマルジョンポリマー (5-ZPAM)。 50

**【0104】**

260 g のパラフィン油、15 g のソルビタンモノオレアート（アイシーアイ・アメリカ社、デラウェア州ウィルミントン）及び5 g のポリオキシエチレンソルビタンモノステアラート（アイシーアイ・アメリカ社、デラウェア州ウィルミントン）を、界面活性剤が溶解するまで加熱することによって、油相を製造する。

**【0105】**

435.97 g のアクリルアミド（49.4% 溶液）、195.44 g の脱イオン水、42.82 g のモノマー A、15 g のアジピン酸、30 g の塩化ナトリウム及び0.2 g のエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム塩（ダウ・ケミカル社、ミシガン州ミッドランド）を一緒にすることによって、水性モノマー相を製造する。 10

**【0106】**

この油相を、攪拌機、サーモカップル、水凝縮器及び窒素スパージング管を取り付けた1.5 L の反応器に装入する。激しく攪拌しながら、水性モノマー相を油相に添加して、油中水滴型エマルジョンを形成する。このエマルジョンを44℃に加熱し、0.250 g のAIN(2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、イー・アイ・デュポン・ニモアス社、デラウェア州ウィルミントン)を添加する。重合を、44℃で4時間、次いで70℃で1時間行う。このポリマー生成物は、24.2 dL/g (1M NaNO<sub>3</sub> 中 450 ppm) の換算比粘度 (RSV) を有する。

**【0107】****実施例 1 0**

20

1 モル% のモノマー B / 99 モル% のアクリルアミドからなる油中水滴型エマルジョンポリマー (1-ZPAM)。

**【0108】**

260 g のパラフィン油、12 g のソルビタンモノオレアート（アイシーアイ・アメリカ社、デラウェア州ウィルミントン）及び9.2 g のポリオキシエチレンソルビタントリステアラート（アイシーアイ・アメリカ社、デラウェア州ウィルミントン）を、界面活性剤が溶解するまで加熱することによって、油相を製造する。

**【0109】**

例 2 に記載したようにして 115.37 g の脱イオン水中で 11.77 g の前駆体をモノマー B に加水分解し、次いでこの溶液を 541.23 g のアクリルアミド（49.4% 溶液）、10 g のアジピン酸、40 g の塩化ナトリウム及び0.2 g のエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム塩（ダウ・ケミカル社、ミシガン州ミッドランド）と一緒にすることによって、水性モノマー相を製造する。 30

**【0110】**

この油相を、攪拌機、サーモカップル、水凝縮器及び窒素スパージング管を取り付けた1.5 L の反応器に装入する。激しく攪拌しながら、水性モノマー相を油相に添加して、油中水滴型エマルジョンを形成する。このエマルジョンを44℃に加熱し、0.200 g のAIN(2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、イー・アイ・デュポン・ニモアス社、デラウェア州ウィルミントン) 及び0.025 g のAIN(2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、イー・アイ・デュポン・ニモアス社、デラウェア州ウィルミントン)を添加する。重合を、44℃で4時間、次いで70℃で1時間行う。このポリマー生成物は、22.6 dL/g (1M NaNO<sub>3</sub> 中 450 ppm) の換算比粘度 (RSV) を有する。 40

**【0111】****実施例 1 1**

2 モル% のモノマー C / 98 モル% のアクリルアミドからなる油中水滴型エマルジョンポリマー (2-ZPAM)。

**【0112】**

18.2 g のパラフィン油、12 g のソルビタンモノオレアート（アイシーアイ・アメリカ社、デラウェア州ウィルミントン）及び9.2 g のポリオキシエチレンソルビタントリ

50

ステアラート（アイシーアイ・アメリカ社、デラウエア州ウィルミントン）を、界面活性剤が溶解するまで加熱することによって、油相を製造する。

【0113】

37.66 g のアクリルアミド（50% 溶液）、7.68 g の脱イオン水、1.45 g のモノマー C、0.7 g のアジピン酸、2.8 g の塩化ナトリウム及び 0.014 g のエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム塩（ダウ・ケミカル社、ミシガン州ミッドランド）と一緒にすることによって、水性モノマー相を製造する。

【0114】

この油相を、攪拌機、サーモカップル、水凝縮器及び窒素スパージ管を取り付けた 125 mL の反応器に装入する。激しく攪拌しながら、水性モノマー相を油相に添加して、油中水滴型エマルジョンを形成する。このエマルジョンを 44℃ に加熱し、0.014 g の AIBN (2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、イー・アイ・デュポン・ニモアス社、デラウエア州ウィルミントン) 及び 0.0018 g の AVN (2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、イー・アイ・デュポン・ニモアス社、デラウエア州ウィルミントン) を添加する。重合を、44℃ で 4 時間、次いで 70℃ で 1 時間行う。この反応の生成物は、低粘度の流体である。

【0115】

実施例 1 2

1 モル% の DMAEA.MCQ / 1 モル% の NaAMPs / 98 モル% のアクリルアミドからなる油中水滴型エマルジョンポリマー (1,1-APAM) を、本発明の油中水滴型エマルジョンポリマーに対して比較するために製造する。

【0116】

260 g のパラフィン油、12 g のソルビタンモノオレアート（アイシーアイ・アメリカ社、デラウエア州ウィルミントン）及び 9.2 g のポリオキシエチレンソルビタントリステアラート（アイシーアイ・アメリカ社、デラウエア州ウィルミントン）を、界面活性剤が溶解するまで加熱することによって、油相を製造する。

【0117】

527.16 g のアクリルアミド（50% 溶液）、8.70 g の DMAEA.MCQ (80% 溶液)、14.25 g の 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩（58% 溶液）、120 g の脱イオン水、10 g のアジピン酸、40 g の塩化ナトリウム及び 0.20 g のエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム塩（ダウ・ケミカル社、ミシガン州ミッドランド）と一緒にすることによって、水性モノマー相を製造する。

【0118】

この油相を、攪拌機、サーモカップル、水凝縮器及び窒素スパージング管を取り付けた 1.5 L の反応器に装入する。激しく攪拌しながら、水性モノマー相を油相に添加して、油中水滴型エマルジョンを形成する。このエマルジョンを 44℃ に加熱し、0.200 g の AIBN (2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、イー・アイ・デュポン・ニモアス社、デラウエア州ウィルミントン) 及び 0.025 g の AVN (2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、イー・アイ・デュポン・ニモアス社、デラウエア州ウィルミントン) を添加する。重合を、44℃ で 4 時間、次いで 70℃ で 1 時間行う。このポリマー生成物は、25.2 dL/g (1 M NaNO<sub>3</sub> 中 450 ppm) の換算比粘度 (RSV) を有する。

【0119】

実施例 1 3

1 モル% の DMAEA.MCQ / 1 モル% のアクリル酸 / 98 モル% のアクリルアミドからなる油中水滴型エマルジョンポリマー (1,1-APAM) を、本発明の油中水滴型エマルジョンポリマーに対して比較するために製造する。

【0120】

260 g のパラフィン油、12 g のソルビタンモノオレアート（アイシーアイ・アメリカ社、デラウエア州ウィルミントン）及び 9.2 g のポリオキシエチレンソルビタントリス

10

20

30

40

50

テアラート（アイシーアイ・アメリカ社、デラウエア州ウィルミントン）を、界面活性剤が溶解するまで加熱することによって、油相を製造する。

**【0121】**

527.16 g のアクリルアミド（50% 溶液）、8.70 g のDMAEA.MCQ（80% 溶液）、2.58 g のアクリル酸、124 g の脱イオン水、10 g のアジピン酸、40 g の塩化ナトリウム及び0.20 g のエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム塩（ダウ・ケミカル社、ミシガン州ミッドランド）と一緒にすることによって、水性モノマー相を製造する。

**【0122】**

この油相を、攪拌機、サーモカップル、水凝縮器及び窒素スパージング管を取り付けた1.5 L の反応器に装入する。激しく攪拌しながら、水性モノマー相を油相に添加して、油中水滴型エマルジョンを形成する。このエマルジョンを44℃に加熱し、0.200 g のAIBN（2,2'-アゾビス（イソブチロニトリル）、イー・アイ・デュポン・ニモアス社、デラウエア州ウィルミントン）及び0.025 g のAINVN（2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）、イー・アイ・デュポン・ニモアス社、デラウエア州ウィルミントン）を添加する。重合を、44℃で4時間、次いで70℃で1時間行う。このポリマー生成物は、28.1 dL/g（1M NaNO<sub>3</sub>中450 ppm）の換算比粘度（RSV）を有する。

**【0123】**

実施例14

1モル%のモノマーA / 99モル%のアクリルアミドの組成を有する水連続分散ポリマー。

**【0124】**

459.19グラムの脱イオン水、292.13 g のアクリルアミド溶液（50.1%）、5.93 g のモノマーA、80 g の硫酸アンモニウム、120 g の硫酸ナトリウム、0.40 g のギ酸ナトリウム、0.25 g のエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム塩（ダウ・ケミカル社、ミシガン州ミッドランド）及び40 g のアクリル酸 / Na AMP Sコボリマー（モル比77/23）の15%溶液と一緒にして、均一溶液を形成する。この溶液を、50%水酸化ナトリウムで4.0のpHに調節し、次いでらせん状リボン羽根、サーモカップル、窒素バージ管及び水凝縮器を取り付けた1.5 L の反応器に入れる。反応器の内容物を攪拌し、36℃に加熱する。0.3グラムのVA-044の2%溶液（ワコーケミカルスUSA社（Wako Chemicals USA. Inc.）、ヴァージニア州リッチモンド（Richmond））を添加し、反応器の内容物を窒素でバージする。反応をこれらの条件下で2時間続け、次いで0.3 g のVA-044の2%溶液を添加する。反応を更に2時間続け、次いで0.3 g のVA-044の2%溶液を添加し、そして反応を更に2時間続ける。この時の後で、1.2 g のVA-044の2%溶液を添加し、反応を一晩続ける。翌朝、20 g の硫酸ナトリウムを反応器に添加し、30分間混合した後、ポリマー分散液を反応器から取り出し、貯蔵のために移す。この生成物は、1200 cP のブルックフィールド粘度及び14.0 dL/g（1M NaNO<sub>3</sub>中450 ppm）のRSVを有する。

**【0125】**

実施例15

1モル%のN,N-ジメチル-N-メタクリロイルオキシエチル-N-（3-スルホプロピル）-アンモニウムベタイン / 99モル%のアクリルアミドの組成を有する乾燥ポリマー。

**【0126】**

600 mL の断熱フラスコ内で、125.77 g の脱イオン水、254 g のアクリルアミド溶液（48.7%）、4.92 g のN,N-ジメチル-N-メタクリロイルオキシエチル-N-（3-スルホプロピル）-アンモニウムベタイン（アルドリッヂ・ケミカル社、ウィスコンシン州ミルウォーキー）、0.190 g の水酸化ナトリウム溶液（50%）及

10

20

30

40

50

び 0 . 4 3 g の酢酸を一緒にする。この溶液に、5 . 0 g の V - 5 0 1 の 4 % 溶液（ワコ - ケミカルス U S A 社、ヴァージニア州リッチモンド）、1 . 5 4 g のベルセネックス 8 0 の 1 0 % 溶液（ダウ・ケミカル社、ミシガン州ミッドランド）、2 . 8 g の次亜リン酸ナトリウムの 0 . 1 0 % 溶液、4 . 8 g の過硫酸アンモニウムの 0 . 1 2 5 % 溶液及び 2 . 0 g の硫酸アンモニウム第一鉄の 0 . 2 % 溶液を添加する。この溶液を窒素でバージし、数分以内に溶液の温度が上昇し始めた。温度を断熱的に上昇させる。生成物はゴム状ゲルであり、これを細断し、乾燥し、微細粉末に粉碎する。このポリマー生成物は、9 d L / g (1 M NaNO<sub>3</sub> 中 4 5 0 ppm) の R S V を有する。

## 【0127】

実施例 1 6

10

2 モル% のモノマー D / 9 8 モル% のアクリルアミドからなる油中水滴型エマルジョンポリマー。

## 【0128】

1 8 . 2 g のパラフィン油、0 . 8 4 g のソルビタンモノオレアート（アイシーアイ・アメリカ社、デラウェア州ウィルミントン）及び 0 . 6 5 g のポリオキシエチレンソルビタントリステアラート（アイシーアイ・アメリカ社、デラウェア州ウィルミントン）を、界面活性剤が溶解するまで加熱することによって、油相を製造する。

## 【0129】

3 6 . 4 3 g のアクリルアミド（4 9 . 6 % 溶液）、4 . 1 3 g の脱イオン水、6 . 2 4 g のモノマー D の 2 3 . 4 % 溶液、0 . 7 g のアジピン酸、2 . 8 g の塩化ナトリウム及び 0 . 0 1 4 g のエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム塩（ダウ・ケミカル社、ミシガン州ミッドランド）を一緒にすることによって、水性モノマー相を製造する。

20

## 【0130】

この油相を、攪拌棒、温度計及び窒素スパージ管を取り付けた 1 2 5 mL の反応器に入れる。激しく攪拌しながら、水性モノマー相を油相に添加して、油中水滴型エマルジョンを形成する。このエマルジョンを 4 4 ℃ に加熱し、0 . 0 1 4 g の A I B N (2 , 2 ' - アゾビス(イソブチロニトリル)、イー・アイ・デュポン・ニモアス社、デラウェア州ウィルミントン) 及び 0 . 0 0 1 8 g の A I V N (2 , 2 ' - アゾビス(2 , 4 - ジメチルバレロニトリル)、イー・アイ・デュポン・ニモアス社、デラウェア州ウィルミントン) を添加する。重合を、4 4 ℃ で 4 時間、次いで 7 0 ℃ で 1 時間行う。このポリマー生成物は、9 . 5 d L / g (1 M NaNO<sub>3</sub> 中 4 5 0 ppm) の R S V を有する。

30

## 【0131】

実施例 1 7

2 モル% のモノマー E / 9 8 モル% のアクリルアミドからなる油中水滴型エマルジョンポリマー。

## 【0132】

1 8 . 2 g のパラフィン油、0 . 8 4 g のソルビタンモノオレアート（アイシーアイ・アメリカ社、デラウェア州ウィルミントン）及び 0 . 6 5 g のポリオキシエチレンソルビタントリステアラート（アイシーアイ・アメリカ社、デラウェア州ウィルミントン）を、界面活性剤が溶解するまで加熱することによって、油相を製造する。

40

## 【0133】

3 6 . 4 3 g のアクリルアミド（4 9 . 6 % 溶液）、8 . 9 1 g の脱イオン水、1 . 4 6 g のモノマー E、0 . 7 g のアジピン酸、2 . 8 g の塩化ナトリウム及び 0 . 0 1 4 g のエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム塩（ダウ・ケミカル社、ミシガン州ミッドランド）を一緒にすることによって、水性モノマー相を製造する。

## 【0134】

この油相を、攪拌棒、温度計及び窒素スパージ管を取り付けた 1 2 5 mL の反応器に入れる。激しく攪拌しながら、水性モノマー相を油相に添加して、油中水滴型エマルジョンを形成する。このエマルジョンを 4 4 ℃ に加熱し、0 . 0 1 4 g の A I B N (2 , 2 ' - アゾビス(イソブチロニトリル)、イー・アイ・デュポン・ニモアス社、デラウェア州ウィ

50

ルミントン) 及び 0.0018 g の A I V N (2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、イー・アイ・デュポン・ニモアス社、デラウエア州ウィルミントン) を添加する。重合を、44°で4時間、次いで70°で1時間行う。

#### 【0135】

実施例 18

2モル%のモノマー F / 98モル%のアクリルアミドからなる油中水滴型エマルジョンポリマー。

#### 【0136】

18.2 g のパラフィン油、0.84 g のソルビタンモノオレアート(アイシーアイ・アメリカ社、デラウエア州ウィルミントン) 及び 0.65 g のポリオキシエチレンソルビタントリスティアラート(アイシーアイ・アメリカ社、デラウエア州ウィルミントン) を、界面活性剤が溶解するまで加熱することによって、油相を製造する。  
10

#### 【0137】

36.43 g のアクリルアミド(49.6%溶液)、6.95 g の脱イオン水、3.42 g のモノマー F の 39.6% 溶液、0.7 g のアジピン酸、2.8 g の塩化ナトリウム及び 0.014 g のエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム塩(ダウ・ケミカル社、ミシガン州ミッドランド) を一緒にすることによって、水性モノマー相を製造する。

#### 【0138】

この油相を、攪拌棒、温度計及び窒素スパージ管を取り付けた 125 mL の反応器に入れ  
る。激しく攪拌しながら、水性モノマー相を油相に添加して、油中水滴型エマルジョンを  
形成する。このエマルジョンを 44° に加熱し、0.014 g の A I B N (2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、イー・アイ・デュポン・ニモアス社、デラウエア州ウィルミントン) 及び 0.0018 g の A I V N (2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、イー・アイ・デュポン・ニモアス社、デラウエア州ウィルミントン) を添加する。重合を、44°で4時間、次いで70°で1時間行う。このポリマー生成物は、14.8 dL/g (1M NaNO<sub>3</sub> 中 450 ppm) の RSV を有する。  
20

#### 【0139】

実施例 19

1モル%の N,N-ジメチル-N-(2-メタクリロイルオキシエチル)-N-(3-スルホプロピル)-アンモニウムベタイン / 99モル%のアクリルアミドからなる油中水滴型エマルジョンポリマー(1-ZPAM)。

#### 【0140】

260 g のパラフィン油、12 g のソルビタンモノオレアート(アイシーアイ・アメリカ社、デラウエア州ウィルミントン) 及び 9.2 g のポリオキシエチレンソルビタントリスティアラート(アイシーアイ・アメリカ社、デラウエア州ウィルミントン) を、界面活性剤が溶解するまで加熱することによって、油相を製造する。

#### 【0141】

541.33 g のアクリルアミド(48.7%溶液)、116.5 g の脱イオン水、10.47 g の N,N-ジメチル-N-(2-メタクリロイルオキシエチル)-N-(3-スルホプロピル)-アンモニウムベタイン(アルドリッヂ・ケミカル社、ウィスコンシン州ミルウォーキー)、10 g のアジピン酸、40 g の塩化ナトリウム及び 0.2 g のエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム塩(ダウ・ケミカル社、ミシガン州ミッドランド) を一緒にすることによって、水性モノマー相を製造する。  
40

#### 【0142】

この油相を、攪拌機、サーモカップル、水凝縮器及び窒素スパージング管を取り付けた 1.5 L の反応器に入れる。激しく攪拌しながら、水性モノマー相を油相に添加して、油中水滴型エマルジョンを形成する。このエマルジョンを 44° に加熱し、0.200 g の A I B N (2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、イー・アイ・デュポン・ニモアス社、デラウエア州ウィルミントン) 及び 0.025 g の A I V N (2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、イー・アイ・デュポン・ニモアス社、デラウエア州ウィ  
50

ルミントン)を添加する。重合を、44で4時間、次いで70で1時間行う。このポリマー生成物は、27.6 dL/g(1M NaNO<sub>3</sub>中450 ppm)の換算比粘度(RSV)を有する。

#### 【0143】

##### 実施例20

1モル%のN,N-ジメチル-N-(3-メタクリルアミドプロピル)-N-(3-スルホプロピル)-アンモニウムベタイン/99モル%のアクリルアミドからなる油中水滴型エマルジョンポリマー(1-ZPAM)。

#### 【0144】

260gのパラフィン油、12gのソルビタンモノオレアート(アイシーアイ・アメリカ社、デラウェア州ウィルミントン)及び9.2gのポリオキシエチレンソルビタントリステアラート(アイシーアイ・アメリカ社、デラウェア州ウィルミントン)を、界面活性剤が溶解するまで加熱することによって、油相を製造する。

#### 【0145】

541.33gのアクリルアミド(48.7%溶液)、116.5gの脱イオン水、10.96gのN,N-ジメチル-N-(3-メタクリルアミドプロピル)-N-(3-スルホプロピル)-アンモニウムベタイン(アルドリッヂ・ケミカル社、ウィスコンシン州ミルウォーキー)、10gのアジピン酸、40gの塩化ナトリウム及び0.2gのエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム塩(ダウ・ケミカル社、ミシガン州ミッドランド)を一緒にすることによって、水性モノマー相を製造する。

#### 【0146】

この油相を、攪拌機、サーモカップル、水凝縮器及び窒素スパージング管を取り付けた1.5Lの反応器に装入する。激しく攪拌しながら、水性モノマー相を油相に添加して、油中水滴型エマルジョンを形成する。このエマルジョンを44に加熱し、0.200gのAIBN(2,2'アゾビス(イソブチロニトリル)、イー・アイ・デュポン・ニモアス社、デラウェア州ウィルミントン)及び0.025gのAIVN(2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、イー・アイ・デュポン・ニモアス社、デラウェア州ウィルミントン)を添加する。重合を、44で4時間、次いで70で1時間行う。このポリマー生成物は、28.6 dL/g(1M NaNO<sub>3</sub>中450 ppm)の換算比粘度(RSV)を有する。

#### 【0147】

##### 実施例21. ポリマー溶液粘度

溶液粘度は、サイズ75キャノン-ウッベロー-デ粘度計で30で測定した流出時間を使用して、一連のポリマーについて計算する。粘度測定は、下記の3種の溶液中で実施する。[1] 1M硝酸ナトリウム溶液、pH=4、及び[ポリマー]=0.045重量%、[2] 2mM塩化ナトリウム溶液、pH=5.6(8mMコハク酸/コハク酸ナトリウム緩衝液)、5ppmポリ(ガラクトロン酸)又はPGA及び[ポリマー]=0.045重量%並びに[3]溶液[2]の3倍希釈で、[ポリマー]=0.015重量%を得る。溶液[1]は、ポリマーの相対分子量初期推定値として使用する。溶液[2]は、pH=5.6、伝導率=1.5mS/cm及び5ppmのモデルDCS成分、PGAを有するモデルプロセス水として製造する。溶液[3]は、固有粘度(IV)及びハギンス係数を計算できるように、モデルプロセス水中の粘度の濃度依存性を得るために使用する。上記の溶液中に使用したPGAは、7,000までの分子量を有する。

#### 【0148】

ポリマーについて換算比粘度(RSV)を引用する結果を、表1に要約する。溶液[1]に於いて、ポリマーは同様のRSVを有し、これらが匹敵する分子量を有することを示している。溶液[2]及び[3]での測定値から、1-ZPAMが、PGA含有溶液中で最低のIV及び最高のハギンス係数を有する。ポリ(両性電解質)ターポリマーは、次に最低のIV及び1より大きいハギンス係数を有する。非イオン性PAM及び双性イオン性コポリマーは、最高のIVをもたらし、1より小さいハギンス係数を有する。

10

20

30

40

50

## 【0149】

これらの結果は、1-CPAMが、PGAによる錯化を非常に受けやすく、溶液中でその伸びた構造を折り畳むことを明らかに示している。両性高分子電解質も、PGAの存在下でポリマー比体積の顕著な低下を示した。そこで、ポリマー組成物の全体の電気的中性度は達成できるけれども、局部的に、ポリマー部分又はストランドは、正味正（及び負）電荷を有し得る。電荷分布の不均一性は、減少したIV及び増加したハギンス係数によって証明されるように、PGA錯化を受けやすいこののようなカチオン性部分及びストランドを離れる。

## 【0150】

非イオン性PAM及び双性イオン性コポリマーのみが、15より大きいIV及び0.8より小さいハギンス係数を有し、これらのポリマーがPGAの存在下で立体配座を著しく変化させないことを示している。このポリマーは、多くの完成紙料及び他のプロセス水中に存在し得るこのようなポリアニオン成分に対して非感受性である。プロセス水中のイオン性種に対する非感受性は、このようなポリマーが、このような種中の変化／フロキュレーションに対して非感受性であり、それによってプロセス制御の点で顕著な利点を提供する。

## 【0151】

【表1】

表1. 換算比粘度

10

20

ポリマー	[1]RSV (dL/g)	[2]RSV (dL/g)	[3]RSV (dL/g)	IV (dL/g)	ハギンス 係数
1-CPAM	25.2	14.83	10.2	7.87	2.50
1,1-APAM <sup>a</sup>	25.2	16.91	12.0	9.60	1.76
1,1-APAM <sup>b</sup>	28.1	18.19	13.0	10.4	1.61
1-ZPAM <sup>c</sup>	25.4	23.1	18.0	15.5	0.71
2-ZPAM <sup>d</sup>	30.5	24.3	20.2	18.2	0.40
5-ZPAM <sup>e</sup>	25.0	20.9	17.2	15.4	0.51
PAM	27.3	23.5	19.2	17.0	0.50

<sup>a</sup> 実施例12; <sup>b</sup> 実施例13; <sup>c</sup> 実施例7; <sup>d</sup> 実施例8; <sup>e</sup> 実施例9

## 【0152】

実施例22. DCSの存在下でのフロキュレーション活性

ポリマー性能へのDCSの影響を示すために、1-CPAM及び1-ZPAMのフロキュレーション活性を、DCSの存在下及び不存在下で試験する。モデル完成紙料を、ハイドロサルファイト漂白TMP及び過酸化物漂白TMPのミル濃厚紙料（mill thick stock）サンプルを洗浄することによって製造する。洗浄は、完成紙料の伝導率が50μS/cmより低くなるまで、纖維サンプルを繰り返して懸濁させ、濾過することによって達成する。洗浄した纖維を、(1)pH=5.0の酢酸塩緩衝液及び(2)10%濃厚紙料濾過水（DCS）を含む酢酸塩緩衝液で、0.5重量%まで希釈する。「きれいな」及び「汚い」完成紙料のフロキュレーションを、SLMを使用してモニターする。各実験では、30秒間混合した後に添加した2Lb/tの凝集剤と共に750rpmで混合した0.5重量%完成紙料の300mL及び90秒の全試行時間を使用した。

30

40

## 【0153】

50

フロキュレーション結果を表2に示す。ポリマーを添加した後、フロキュレーションのせいで平均弦 (chord) 長さの急速な増加がある。ピーク応答は、混合の剪断力がフロックを破壊し、平均弦長さを減少させた後、約40秒で達成される。「きれいな」完成紙料に於いて、1-CPAM及び1-ZPAMは、ピーク応答～36ミクロン及び7.7～8.7秒の崩壊時間で、非常によく似た性能を発揮すると思われる。しかしながら、DCS含有溶液に於いて、1-CPAMのピーク応答と最終変化は50%ほど減少し、一方、1-ZPAM性能は、「きれいな」水中でのその性能と同等である。これらの相対性能は、1-ZPAMがDCSによって影響を受けず、カチオン性凝集剤1-CPAMがモデルDCS成分と錯化することが示されている実施例21と一致する。カチオン性ポリマーとアニオン性くずとの間の相互作用は、十分に確立されている(Nordic Pulp and Paper Research Journal、1993年、第8(1)巻、第226頁)。

【0154】

【表2】

表2

ポリマー	%DCS	ピーク応答 (ミクロン)	崩壊時間 (秒)	最終変化 (ミクロン)
1-CPAM	0	37.8	8.7	3.9
1-CPAM	10	18.6	7.1	2.2
1-ZPAM (実施例7)	0	35.0	7.7	3.0
1-ZPAM (実施例7)	10	35.5	7.4	2.8

【0155】

実施例23. 第一通過歩留まり(FPR)及び第一通過灰分歩留まり(FPAR) 完成紙料中の凝集剤の歩留まり性能を決定するための標準試験方法として、動的脱水ジャ - (DDJ)を使用する(Tappi 59(2), 67, 1976)。3種の凝集剤についてのFPR及びFPARは、0.9重量%のヘッドボックス濃度を有する100%過酸化物漂白リサイクル完成紙料(20%灰分)について、DDJを使用して決定する。混合速度は1500rpmであり、凝集剤は完成紙料混合を15秒間した後に添加する。15秒間の追加の混合の後に、完成紙料脱水を開始し、凝集剤添加後の20～80秒の時点で濾液を集める。60秒間の捕集時間の間に、約90mLの濾液を200メッシュのスクリーンに通過させる。表3に示すこの結果は、非イオン性及びカチオン性ポリマーとの比較で双性イオン性凝集剤の優れたFPR及びFPAR性能を示す。白色度のようなシート特性が、FPARの増加によって改良されるであろう。改良された充填材歩留まりは、この凝集剤がまた、凝集剤を、完成紙料に添加する前に充填材スラリーに直接添加する充填材プレフロキュレーション応用に於いても有利であることを示唆している。

【0156】

【表3】

10

20

30

40

表 3

ポリマー	添加量(lb/t)	FPR(%)	FPAR(%)
PAM	0.8	61.8	52.8
1-ZPAM (実施例 7)	0.8	62.8	55.8
14-CPAM	0.8	59.6	50.1

10

## 【 0 1 5 7 】

## 実施例 24 . フロック剪断安定性

100%過酸化物漂白リサイクル完成紙料中のポリマーのフロキュレーション活性は、走査レーザー顕微鏡法(SLM)によって検査される。完成紙料はミルから、0.9重量%の濃度で未処理ヘッドボックス紙料として得られる。各実験では、20秒間の混合の後に添加した0.75Lb/tの凝集剤と共に750rpmで混合した0.8重量%完成紙料の300mL及び90秒の全試行時間を使用した。

20

## 【 0 1 5 8 】

この結果を表4に示す。PAMは最高のピーク応答(35.4ミクロン)を有するが、PAM誘導フロックは、剪断混合下で1-ZPAMよりも大きい程度まで劣化される。PAM処理についての最終変化は4.0ミクロンであり、これは1-ZPAMについての最終変化(8.3ミクロン)の50%である。1-CPAMを添加すると、小さいピーク応答になる(7.1ミクロン)が、形成されるフロックは非常に剪断安定性である(最終変化=4.5ミクロン)。1-APAMの性能は、1-CPAMのものと同様である。それで、90秒の全時間の後、1-ZPAM処理した完成紙料は、3種の処理の最大平均弦長さを有する。これは、1-ZPAMポリマーが、改良された耐剪断性を有し、歩留まり性能に於ける損失無しにより高い抄紙機速度になる、より大きいフロックを生成することを意味している。

30

## 【 0 1 5 9 】

## 【表4】

表 4

ポリマー	ピーク応答 (ミクロン)	崩壊時間 (秒)	最終変化 (ミクロン)
PAM	35.4	15.1	4.0
1-ZPAM (実施例 7)	28.3	11.9	8.3
1-CPAM	7.1	21.1	4.5
1-APAM (実施例 12)	7.0	17.5	4.5

40

## 【 0 1 6 0 】

## 実施例 25 . 板紙応用のための脱水

板紙グレード完成紙料のための脱水時間は、動的脱水分析器(DDA、Tappi Proceedings、1990年、製紙業者会議(Papermaker Conference)

50

ence)、第239-245頁)を使用して、正味中性凝集剤について測定する。完成紙料は、60%のリサイクルした古い段ボール容器(OCC)、10%の混合オフィス廃棄物及び30%のバージン中性サルファイトセミケミカル(NSSC)からなるミルから得た。DDAのための実験条件は下記の通りである。混合速度=1000 rpm、濃度=1.2重量%、凝集剤添加量=排出まで10秒間で添加した0.5Lb/t、真空=0.3バール及び200メッシュスクリーン。

#### 【0161】

この結果を表5に示す。未処理の希薄紙料であるプランクについての脱水時間は43秒である。それぞれの凝集剤は、測定した脱水時間を短縮させる点で有効であり、そうして板紙完成紙料の脱水性能を改良する。しかしながら、PAMは、殆ど、1-CPAM又は1-ZPAMのように有効ではない。PAM処理完成紙料の脱水時間は、1-ZPAM及び1-CPAMポリマーについての21.0秒に比較して29.3秒である。それで、1-ZPAMは、前記の実施例19及び20に示すようにDCS中のフロキュレーションに対して非感受性であるけれども、板紙完成紙料の優れた脱水を提供する。より短い脱水時間は、製紙プロセスに於ける洗浄又は濃縮工程での改良された脱水と共に、抄紙機での改良された脱水速度を期待できることを意味する。

#### 【0162】

#### 【表5】

表5. 板紙ミル完成紙料についての脱水時間

ポリマー処理(0.5lb/t)	脱水時間(秒)
プランク	43.0
PAM	29.3
1-ZPAM(実施例7)	21.0
1-CPAM	21.0

#### 【0163】

#### 実施例26. 新聞用紙完成紙料の脱水

新聞用紙ミルから得られた100%過酸化物漂白リサイクル完成紙料の脱水時間を、動的脱水分析器を使用して測定する。0.8重量%のヘッドボックス紙料を、合成水道水で0.21重量%に希釈し、1000 rpmで混合する。この希釈は、完成紙料の全脱水時間を短縮するために行う。凝集剤を、1Lb/tの含有量で排出するまでの15秒で添加する。

#### 【0164】

表6に示すこの結果は、未処理の完成紙料であるプランクが、約15.5秒の脱水時間を持つことを示している。凝集剤の添加は、脱水時間を変化する程度まで遅くする。非イオン性PAMは、脱水時間のために最も有害であり( $t = 36.1$ 秒)、1-ZPAM( $t = 22.3$ 秒)はPAMよりも著しく良い。1-CPAMは、18.2秒でプランクに近いが、5-ZPAMは、試験した凝集剤の最も速い脱水時間( $t = 16.3$ 秒)を有する。

#### 【0165】

この完成紙料に於いて、研究したほぼ中性の凝集剤は、プランクに対して脱水を改良しなかった。しかしながら、これらのポリマーのフロキュレーション活性は、例えば、充填材歩留まり及びシート特性の項目で利点を与えることができる。双性イオン性コポリマーは、脱水に於いて観察される有害な影響無しに、非イオン性PAMと同様のフロキュレーション性能を提供することができる。これは、顕著な利点である。

#### 【0166】

#### 【表6】

10

20

30

40

表 6. 新聞用紙ミル完成紙料についての

## 脱水時間

ポリマー処理(1.0lb/t)	脱水時間(秒)
ブランク	15.5
PAM	36.1
1-ZPAM (実施例7)	22.3
5-ZPAM (実施例9)	16.3
1-CPAM	18.2

10

## 【0167】

## 実施例27. ベントナイトとの相乗作用

モデル完成紙料を、ミル濃厚紙料(過酸化物漂白T M P)から製造する。この濃厚紙料を、pH = 5.0の酢酸塩緩衝液で0.5重量%まで希釈する。この完成紙料のフロキュレーションを、SLMによってモニターする。それぞれの実験では、20秒間の混合の後に添加した1Lb/tの凝集剤と共に750rpmで混合した0.5重量%完成紙料の300mL及び80秒の全試行時間を使用した。膨潤したベントナイト溶液を、実験の第2組に於ける凝集剤添加の前に、10秒及び2Lb/tで添加する。

20

## 【0168】

フロキュレーション結果を、表7に示す。ベントナイトの不存在下で、PAM及び1-ZPAMは、3ミクロンより小さいピーク応答で、この未充填完成紙料を凝集する際に殆ど効果がない。1-CPAM及び5-ZPAMは、単独で添加したとき顕著なフロキュレーション応答を有する。ベントナイトを凝集剤の前に添加したとき、全ての処理についてフロキュレーション応答に於ける大きな増加がある。ベントナイトを添加すると、フロキュレーションプログラムの性能は非常に類似しており、1.3~2.4ミクロンの最終変化と共に30ミクロンに近い等しいピーク応答を有する。ベントナイト単独は、平均弦応答に影響を有しないので、これらの結果は、双性イオン性凝集剤と前駆体物質、ベントナイトとの間の相乗作用を示す。同じ相乗作用は、従来の非イオン性ポリマー凝集剤と共に作用する他のこのような微小粒子又はエンハンサーで期待できる。

30

## 【0169】

## 【表7】

表 7

ポリマー	ピーク応答 (ミクロン)	崩壊時間 (秒)	最終変化 (ミクロン)
1-CPAM	13.1	8.9	0.6
PAM	2.5	6.7	0.8
1-ZPAM (実施例 7)	2.6	32.3	0
5-ZPAM (実施例 9)	15.5	5.0	1.0
ペントナイト/1-CPAM	31.1	7.4	2.0
ペントナイト/PAM	29.4	5.6	2.4
ペントナイト/1-ZPAM	29.2	9.4	1.5
ペントナイト/5-ZPAM	29.5	7.4	1.3

10

## 【0170】

## 実施例 28 . 凝析剤との相乗作用

20

70 % の過酸化物漂白した碎木及び30 % のクラフトからなる完成紙料を、DDJ 及び動的脱水分析器 (DDA) を使用して、凝析剤有り及び無しで、一連の凝集剤で処理する。DDJ 実験のために、混合速度は 1500 rpm であり、0.8 L b / t の凝集剤を 25 秒で添加する。15 秒間の更なる混合の後に、完成紙料脱水を開始し、凝集剤添加後の 20 ~ 80 秒の時点で濾液を集める。60 秒間の捕集時間の間に、約 100 mL の濾液を 200 メッシュのスクリーンに通過させ、濾液濁度を 2 倍希釈 (ハッチ (Hach) DR - 2000) の後に記録する。比較実験のために、カチオン性凝析剤ポリマーを、凝集剤添加の前に 5.0 L b / t で 10 秒間添加する。代表的凝析剤は、7.3 ミリ当量 / g の電荷要求及び MW - 200,000 を有していた。DDA 実験のために、完成紙料を、同じ添加物投入順序を維持しながら、3 倍に希釈する。DDJ 濾液濁度及び DDA 脱水時間 (表 8) は、双性イオン性ポリマーが、非イオン性又はカチオン性凝縮剤処理に対して、凝析剤添加により最善の濾液透明度及び最速の脱水時間を有していたことを示している。低い濾液濁度と速い脱水速度との組合せは、双性イオン性凝集剤が、同様に製紙工場でパルプ洗浄及び濃縮工程に適用したとき有利であるはずであることを意味する。

30

## 【0171】

## 【表 8】

表 8

添加物	DDJ 濾液濁度 (NTU)	DDA 脱水時間(秒)
ブランク	5231	56
0.8lb/t 1-CPAM	4990	55
0.8lb/t PAM	4651	>120
0.8lb/t 1-ZPAM (実施例 7)	4674	65
5.0lb/t 凝析剤及び 0.8lb/t 1-CPAM	4806	45
5.0lb/t 凝析剤及び 0.8lb/t PAM	4597	50
5.0lb/t 凝析剤及び 0.8lb/t 1-ZPAM	4436	42

10

## 【 0 1 7 2 】

## 実施例 29 . リサイクル水

100 % 過酸化物漂白リサイクルの濃厚紙料 (4.47 重量 % の 67.3 g) を、 DCS (133 g) 及び脱イオン水 (100 g) で希釈して、1.0 重量 % のモデルヘッドボックス紙料を得る。0.5 Lb / t での凝集剤処理の SLM キャラクタリゼーションに続いて、200 メッシュのスクリーンを通過させる。この濾液 (233 g) を使用して、次のモデルヘッドボックス紙料のために、濃厚紙料 (4.47 重量 % の 67.3 g) を希釈する。第一及び第四運転についての SLM 結果を、下記の表 9 に、PAM 及び 1 - ZPAM (実施例 7) について示す。それぞれの完成紙料のフロキュレーション活性は、ピーク応答 6.5 ミクロンまで及び最終変化 0.4 ~ 0.9 ミクロンであり、第一処理についてと全く同様に見える。濾液水の第三サイクル (第 4 運転) によって、PAM ピーク応答は、50 % ほど減少し、一方、1 - ZPAM ピーク応答は同様のままである。活性を示すためのそれぞれの凝集剤についての白水化学の必要条件は異なっており、凝集剤は、白水中の DCS の濃度への別の影響を有し得る。これらの結果は、DCS 濃度への化学処理プログラムでの相違及び、ひいいては全体プログラム性能を示す。

20

## 【 0 1 7 3 】

## 【 表 9 】

表 9

ポリマー (運転番号)	ピーク応答 (ミクロン)	崩壊時間 (秒)	最終変化 (ミクロン)
PAM(1)	6.5	17.3	0.6
PAM(2)	2.9	16.5	0.2
1-ZPAM(1)	6.4	10.9	0.9
1-ZPAM(4)	6.1	10.4	0.8

30

30

## 【 0 1 7 4 】

## 【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 図 1 は、ミクロンでの平均弦長さ対秒での時間のプロットであり、完成紙料に凝集剤を添加した後の粒子サイズ分布に於ける変化を示す。フロキュレーション分析器として走査レーザー顕微鏡を使用する。この方法は、論文「非画像形成反射率走査レーザー顕微鏡による製紙システムに於けるフロキュレーション動力学のキャラクタリゼーション

40

40

50

(Characterization of the flocculation dynamics in a papermaking system by non-imaging reflectance scanning laser microscopy)」(Nordic Pulp and Paper Research Journal、第13(2)巻、第159-165頁、1998年)に記載されている。機械的に攪拌した完成紙料への凝集剤添加は、或るピーク応答値への平均弦長さに於ける増加を誘導する。形成されるフロックは、次いで混合条件下で剪断されて分離し、ピーク後の平均弦長さに於ける減少になる。ピーク応答から出発するデータは、図1に示されるように単一指數に適合する。適合パラメーターA、B及びCは、経験的に、添加物のフロキュレーション活性を区別するために使用される。下記の値を、各実施例について表に報告する。

10

$$\text{ピーク応答} = (A + C) - \text{基線}$$

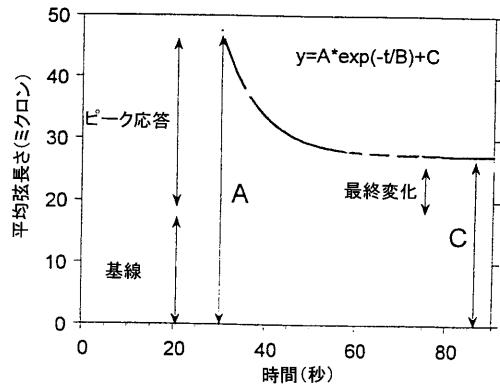
$$\text{崩壊速度} = B$$

$$\text{最終変化} = C - \text{基線}$$

より大きいピーク応答は、より大きい初期凝集プロセスを意味する。より大きい最終変化値は、使用する混合強度下で、フロックが一層耐剪断性であることを意味する。崩壊時間は、安定なフロックサイズを達成するために必要な時間の相対推定値である。より短い崩壊時間は、フロックがより迅速にそれらの最終サイズに到達することを意味する。

【図1】

図1



---

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
C 08 F 226/10 (2006.01)	C 08 F 220/28
C 08 F 228/02 (2006.01)	C 08 F 226/10
D 21 F 1/82 (2006.01)	C 08 F 228/02
D 21 H 17/46 (2006.01)	D 21 F 1/82
D 21 H 17/68 (2006.01)	D 21 H 17/46
D 21 H 21/10 (2006.01)	D 21 H 17/68 D 21 H 21/10

(72)発明者 カーター , フィリップ , ダブリュ .

アメリカ合衆国 , 60540 イリノイ州 , ナパヴィル , サンクチュアリー レーン 1223

(72)発明者 マレイ , パトリック , ジー .

アメリカ合衆国 , 60560 イリノイ州 , ヨークビル , コロンバイン コート 1737

(72)発明者 ブラマー , ラリー , イー . , ジュニア

アメリカ合衆国 , 60504 イリノイ州 , オウロラ , ウィンダメアー レーン 1110

(72)発明者 ダンハム , アンドリュー , ジェイ .

アメリカ合衆国 , 60115 イリノイ州 , デカルブ , ノーマル ロード 718

審査官 大熊 幸治

(56)参考文献 国際公開第97/034947 (WO , A1 )

特開平08-333421 (JP , A )

特開平07-076610 (JP , A )

米国特許第04822847 (US , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C08F 220/00-220/70