

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3963361号

(P3963361)

(45) 発行日 平成19年8月22日(2007.8.22)

(24) 登録日 平成19年6月1日(2007.6.1)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 D 21/01 (2006.01)

B O 1 D 21/01 1 O 8

C O 2 F 11/14 (2006.01)

C O 2 F 11/14 Z A B D

C O 8 F 220/34 (2006.01)

C O 8 F 220/34

C O 8 F 220/60 (2006.01)

C O 8 F 220/60

C O 8 F 226/04 (2006.01)

C O 8 F 226/04

請求項の数 8 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-187620 (P2002-187620)

(22) 出願日 平成14年6月27日(2002.6.27)

(65) 公開番号 特開2004-25097 (P2004-25097A)

(43) 公開日 平成16年1月29日(2004.1.29)

審査請求日 平成17年5月30日(2005.5.30)

(73) 特許権者 000142148

ハイモ株式会社

東京都品川区西五反田2丁目20番1号

(72) 発明者 相曾 淳

東京都品川区西五反田2-20-1 第2

8興和ビル ハイモ株式会社内

審査官 富永 正史

最終頁に続く

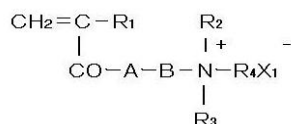
(54) 【発明の名称】凝集処理薬剤及びその使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)及び/又は(2)で表される単量体5~99.999モル%、下記一般式(3)で表される単量体0~50モル%、水溶性非イオン性単量体0~95モル%及び複数のビニル基を有する単量体0.001~1モル%からなる単量体混合物を重合した架橋性イオン性水溶性高分子とビニルアミン系水溶性高分子からなる凝集処理薬剤。

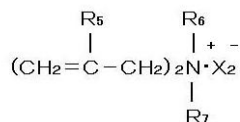
【化1】



一般式(1)

R1は水素又はメチル基、R2、R3は炭素数1~3のアルキルあるいはアルコキシル基、R4は水素、炭素数1~3のアルキル基、アルコキシル基あるいはベンジル基であり、同種でも異種でも良い、Aは酸素またはNH、Bは炭素数2~4のアルキレン基またはアルコキシレン基を表わす、X1は陰イオンをそれぞれ表わす。

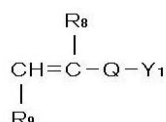
【化 2】



一般式 (2)

R 5 は水素又はメチル基、R 6、R 7 は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、アルコキシ基あるいはベンジル基、X 2 は陰イオンをそれぞれ表わす

【化 3】



10

一般式 (3)

R 8 は水素、メチル基またはカルボキシメチル基、Q は SO 3、C 6 H 4 SO 3、CONHC (CH 3) 2 CH 2 SO 3、C 6 H 4 COO あるいは COO、R 9 は水素または COO Y 2、Y 1 あるいは Y 2 は水素または陽イオン

【請求項 2】

前記架橋性イオン性水溶性高分子が噴霧乾燥品であることを特徴とする請求項 1 に記載の架橋性イオン性水溶性高分子からなる凝集処理薬剤。

20

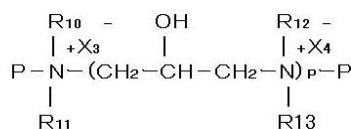
【請求項 3】

前記架橋性イオン性水溶性高分子が、前記単量体混合物を塩水溶液中、該塩水溶液に可溶な高分子分散剤共存下、分散重合法により製造された粒径 1 0 0 μ m 以下の架橋性イオン性水溶性高分子からなる微粒子の分散液であることを特徴とする請求項 1 に記載の凝集処理薬剤。

【請求項 4】

前記複数のビニル基を有する単量体が、下記一般式 (4) で表される多官能性水溶性ポリカチオン単量体であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 に記載の架橋性イオン性水溶性高分子からなる凝集処理薬剤。

【化 4】

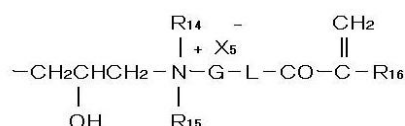


30

一般式 (4)

R 1 0 ~ R 1 3 は水素又はメチル基、X 3、X 4 は陰イオン、p は 0 ~ 2 0 の整数をそれぞれ表わす、ただし P は下記一般式 (5) で表わされる。

【化 5】



40

一般式 (5)

R 1 4、R 1 5 は水素またはメチル基、R 1 6 は水素又はメチル基、L は - O - 又は - N H -、G は - C H 2 C H 2 - あるいは - C H 2 C H 2 C H 2 -、X 5 は陰イオン、ただし R 1 4 ~ R 1 5 が水素である場合は、部分的に P に置換されても良い。

【請求項 5】

前記多官能性水溶性ポリカチオン単量体がアンモニア、脂肪族第 1 級アミン、脂肪族第 2 級アミン、脂肪族第 3 級アミンから選択された一種以上のアミン類とエピハロヒドリンから生成した重縮合物とジアルキルアミノアルキル (メタ) アクリルアミドとの反応物であ

50

ることを特徴とする請求項 4 に記載の架橋性イオン性水溶性高分子からなる凝集処理薬剤。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 に記載の架橋性イオン性水溶性高分子とビニルアミン系水溶性高分子からなる凝集処理薬剤を有機汚泥に添加、凝集させた後、脱水機により脱水することを特徴とする有機汚泥の脱水方法。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 5 に記載の架橋性イオン性水溶性高分子とビニルアミン系水溶性高分子からなる凝集処理薬剤を製紙スラッジに添加、凝集させた後、脱水機により脱水することを特徴とする製紙スラッジの脱水方法。

10

【請求項 8】

請求項 1 ～ 5 に記載の架橋性イオン性水溶性高分子とビニルアミン系水溶性高分子からなる凝集処理薬剤を抄紙前の製紙原料中に添加、処理することを特徴とする製紙原料の前処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、架橋性イオン性水溶性高分子とビニルアミン系水溶性高分子からなる凝集処理薬剤及びその使用方法に関するものであり、詳しくは特定のイオン性単量体及び複数のビニル基を有する単量体を必須成分とする単量体混合物を重合した架橋性イオン性水溶性高分子とビニルアミン系水溶性高分子からなる凝集処理薬剤とその使用方法に関する。

20

【0002】

【従来の技術】

製紙における歩留向上剤や下水などの汚泥脱水には、従来カチオン性高分子凝集剤が使用されている。特に汚泥脱水剤は、近年の汚泥発生量の増加及び汚泥性状の悪化により、従来のカチオン性高分子凝集剤では、汚泥の処理量に限界があることや、脱水ケーキ含水率、SS回収率、ケーキの濾布からの剥離性などの点で処理状態は必ずしも満足できるものではなく、改善が求められている。これら従来のカチオン性高分子凝集剤の欠点を改良するために、両性高分子凝集剤が種々提案されているが、これらの両性高分子脱水剤は必ずしも十分に満足しうるものではない。また、脱水ケーキ含水率の低下や濾布からの剥離性を目的として架橋性の両性高分子凝集剤が開発され、特開平 2 - 2 1 9 8 8 7 公報や特公平 8 - 1 6 4 公報などに開示されている。

30

【0003】

製紙における歩留向上剤に関しては、抄紙速度の高速化や製紙原料中への不純物の増加に対応するため凝集力の向上が追求されてきたため、架橋性高分子の応用という観点は考慮されてこなかった。高分子凝集剤は、性能向上のため一方では高分子量化が追求されてきたため凝集力は確かに向上はしてきたが、特に製紙工業における歩留向上剤として使用した場合、地合の乱れなど副作用も発生する例が度々みられるようになった。これに対し架橋性高分子は水中における分子の広がりや直鎖状高分子に比べ相対的に小さいので、凝集力が抑制されていて製紙工業におけるプロセス薬剤に適している。

40

【0004】

上記のように架橋性水溶性高分子は、種々の特徴や機能を有しているが、水溶液中における分子の広がりや相対的に小さいためか、汚泥脱水剤あるいは製紙における歩留向上剤などに適用した場合、直鎖状高分子に比べ添加量が増加してしまうという問題が存在する。架橋性水溶性高分子のこのような欠点を改良するため特開平 7 - 2 5 6 2 9 9 号公報あるいは特開平 7 - 2 5 6 3 0 0 号公報には、四級アンモニウム塩基を含有し、メタクリレート系単量体、アクリレート系単量体及びアニオン性単量体を一定の比率で共重合した両性高分子脱水剤が開示されている。しかし、これらも目的を十分満足するものではない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

50

架橋性の水溶性高分子を汚泥脱水剤あるいは歩留向上剤として使用した場合、脱水ケーキ含水率の低下、または地合の維持が容易に可能であるなど優れた点が発現するが、その反面、効果の発現するまで添加するにはどうしても添加量が増加し、その結果、コストの増大という問題が発生する。本発明の目的は、架橋性の水溶性高分子の長所を残し、添加量の削減という点を解決する凝集処理薬剤を開発する。

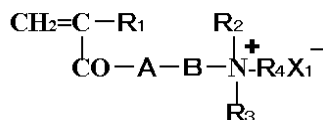
【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、下記のような発明に達した。すなわち本発明の請求項 1 の発明は、下記一般式 (1) 及び / 又は (2) で表される単量体 5 ~ 99 . 999 モル %、下記一般式 (3) で表される単量体 0 ~ 50 モル %、水溶性非イオン性単量体 0 ~ 95 モル % 及び複数のビニル基を有する単量体 0 . 001 ~ 1 モル % からなる単量体混合物を重合した架橋性イオン性水溶性高分子とビニルアミン系水溶性高分子からなる凝集処理薬剤に関する。

10

【化 1】

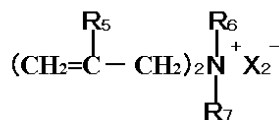


一般式 (1)

R 1 は水素又はメチル基、R 2、R 3 は炭素数 1 ~ 3 のアルキルあるいはアルコキシル基、R 4 は水素、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、アルコキシル基あるいはベンジル基であり、同種でも異種でも良い、A は酸素または NH、B は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基またはアルコキシレン基を表わす、X 1 は陰イオンをそれぞれ表わす。

20

【化 2】

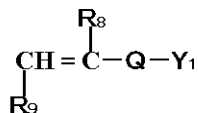


一般式 (2)

R 5 は水素又はメチル基、R 6、R 7 は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、アルコキシ基あるいはベンジル基、X 2 は陰イオンをそれぞれ表わす

30

【化 3】



一般式 (3)

R 8 は水素、メチル基またはカルボキシメチル基、Q は SO₃、C₆H₄SO₃、CONHC(CH₃)₂CH₂SO₃、C₆H₄COO あるいは COO、R 9 は水素または COOY₂、Y₁ あるいは Y₂ は水素または陽イオン

40

【 0 0 0 7 】

請求項 2 の発明は、前記架橋性イオン性水溶性高分子が噴霧乾燥品であることを特徴とする請求項 1 に記載の凝集処理薬剤である。

【 0 0 0 8 】

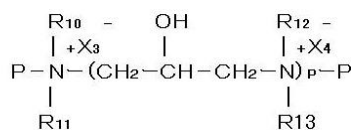
請求項 3 は、前記架橋性イオン性水溶性高分子が、単量体混合物を塩水溶液中、該塩水溶液に可溶な高分子分散剤共存下、分散重合法により製造された粒径 100 μm 以下の架橋性イオン性水溶性高分子からなる微粒子の分散液であることを特徴とする請求項 1 に記載の凝集処理薬剤である。

50

【 0 0 0 9 】

請求項 4 の発明は、前記複数のビニル基を有する単量体が、下記一般式 (4) で表される多官能性水溶性ポリカチオン単量体であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 に記載の架橋性イオン性水溶性高分子からなる凝集処理薬剤である。

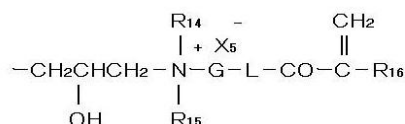
【 化 4 】



一般式 (4)

R 1 0 ～ R 1 3 は水素又はメチル基、X 3、X 4 は陰イオン、p は 0 ～ 2 0 の整数をそれぞれ表わす、ただし P は下記一般式 (5) で表わされる。

【 化 5 】



一般式 (5)

R 1 4、R 1 5 は水素、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基又はベンジル基、R 1 6 は水素又はメチル基、L は - O - 又は - NH -、G は - CH 2 CH 2 — あるいは - CH 2 CH 2 CH 2 —、X 5 は陰イオン、ただし R 1 4 ～ R 1 5 が水素である場合は、部分的に P に置換されても良い。

【 0 0 1 0 】

請求項 5 の発明は、前記多官能性水溶性ポリカチオン単量体がアンモニア、脂肪族第 1 級アミン、脂肪族第 2 級アミン、脂肪族第 3 級アミンから選択された一種以上のアミン類とエピハロヒドリンから生成した重縮合物とジアルキルアミノアルキル (メタ) アクリルアミドとの反応物であることを特徴とする請求項 4 に記載の凝集処理薬剤である。

【 0 0 1 1 】

請求項 6 の発明は、請求項 1 ～ 5 に記載の架橋性イオン性水溶性高分子とビニルアミン系水溶性高分子からなる凝集処理薬剤を有機汚泥に添加、凝集させた後、脱水機により脱水することを特徴とする有機汚泥の脱水方法である。

【 0 0 1 2 】

請求項 7 の発明は、請求項 1 ～ 5 に記載の架橋性イオン性水溶性高分子とビニルアミン系水溶性高分子からなる凝集処理薬剤を製紙スラッジに添加、凝集させた後、脱水機により脱水することを特徴とする製紙スラッジの脱水方法である。

【 0 0 1 3 】

請求項 8 の発明は、請求項 1 ～ 5 に記載の架橋性イオン性水溶性高分子とビニルアミン系水溶性高分子からなる凝集処理薬剤を抄紙前の製紙原料中に添加、処理することを特徴とする製紙原料の前処理方法である。

【 0 0 1 4 】

【 発明の実施の形態 】

初めに本発明で使用する複数のビニル基を有する単量体について説明する。このような単量体の例として、メチレンビスアクリルアミドやエチレングルコ - ルジ (メタ) アクリレートなどの多官能性単量体、あるいは N、N - ジメチルアクリルアミドのような熱架橋性単量体などがあげられる。また、好ましい複数のビニル基を有する単量体として、前記一般式 (4) で表される多官能性水溶性ポリカチオン単量体である。この単量体は、以下のようにして合成することができる。すなわちエピハロヒドリンとアンモニア、第 1 級アミンまたは第 2 級アミンのうち、一種以上のアミン類と反応させた生成物を得た後、第 3 級アミノ基含有アクリルモノマーとを反応させ、その反応物の末端の少なくとも 2 つがビニル基を有するポリカチオン多官能性単量体である。すなわち、R 1 0 ～ R 1 3 は水素また

10

20

30

40

50

は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基のなかから選ばれた同種または異種のアルキル基が結合したエピハロヒドリン残基を示す。このエピハロヒドリン残基は、一種類のアミンを使用すれば、同種の繰り返し単位が重合したものとなる。一方、二種以上のアミンを使用すれば異なった繰り返し単位が重合したものとなる。

【 0 0 1 5 】

これらの第 1 級アミンの中で、好ましくは、メチルアミン及びエチルアミンである。前記第 2 級アミンは、例えばジメチルアミン、ジエチルアミン、などである。これらの第 2 級アミンは 1 種を単独で用いることができ、あるいは、2 種以上を組み合わせることもできる。

【 0 0 1 6 】

前記第 3 級アミノ基含有アクリルモノマーは、例えば N, N - ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、N, N - ジエチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、N, N - ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N - ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレートなどを挙げることができる。また最も好ましいものは、N, N - ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミドである。

【 0 0 1 7 】

複数のビニル基を有する単量体の添加量は以下になる。すなわちメチレンビスアクリルアミドやエチレングルコ - ルジ (メタ) アクリレートなどの多官能性単量体、あるいは N, N - ジメチルアクリルアミド単量体などの場合は、混合物質量に 0 . 0 0 1 ~ 0 . 1 モル % であり、好ましくは 0 . 0 0 2 ~ 0 . 0 5 % であり、更に好ましくは 0 . 0 0 5 ~ 0 . 0 5 % である。また多官能性水溶性ポリカチオン単量体の前記単量体混合物に対する添加量は、単量体混合物質量に 0 . 0 0 1 ~ 1 モル % であり、好ましくは 0 . 0 1 ~ 0 . 5 % であり、更に好ましくは 0 . 0 5 ~ 0 . 5 % である。重合温度は前記のような通常の重合条件で行うことができる。また、重合度を調節するためイソプロピルアルコールを対単量体 0 . 1 ~ 5 重量 % など併用すると効果的である。

【 0 0 1 8 】

前記多官能性水溶性ポリカチオン単量体を前記単量体混合物と共重合することにより製造したイオン性架橋性水溶性高分子は、従来の N, N - メチレンビスアクリルアミドあるいはエチレングリコールジ (メタ) アクリレートなどのような架橋点間の比較的短い架橋剤を使用した場合に較べ、架橋点間が長く、その上カチオン性基が架橋点間に存在する。従って分子が収縮し過ぎず、水中における形態が適度な状態で存在できる。その結果、架橋性高分子の特徴を保持し、懸濁粒子との接触も効率的に行なわれる。

【 0 0 1 9 】

重合法としては、水溶液重合、油中水型エマルジョン重合、油中水型分散重合、塩水中分散重合などによって重合した後、それぞれ水溶液、分散液、エマルジョンあるいは粉末など任意の製品形態にすることができる。好ましい形態としては、濃度を高められ、溶解時間も短い油中水型エマルジョン重合品、あるいは塩水中分散重合品が好ましい。また、油中水型エマルジョン重合品を噴霧乾燥した粉末品も好ましい。

【 0 0 2 0 】

油中水型高分子エマルジョンの製造方法としては、カチオン性単量体、あるいはカチオン性単量体と共重合可能な単量体からなる単量体混合物を水、少なくとも水と非混和性の炭化水素からなる油状物質、油中水型エマルジョンを形成するに有効な量と H L B を有する少なくとも一種の界面活性剤を混合し、強撹拌し油中水型エマルジョンを形成させた後、重合することにより合成する。

【 0 0 2 1 】

分散媒として使用する炭化水素からなる油状物質の例としては、パラフィン類あるいは灯油、軽油、中油などの鉱油、あるいはこれらと実質的に同じ範囲の沸点や粘度などの特性を有する炭化水素系合成油、あるいはこれらの混合物があげられる。

【 0 0 2 2 】

油中水型エマルジョンを形成するに有効な量と H L B を有する少なくとも一種の界面活

10

20

30

40

50

性剤の例としては、HLB 3 ~ 11 のノニオン性界面活性剤であり、その具体例としては、ソルビタンモノオレ-ト、ソルビタンモノステアレ-ト、ソルビタンモノパルミテ-トなどがあげられる。これら界面活性剤の添加量としては、油中水型エマルジョン全量に対して 0.5 ~ 10 重量% であり、好ましくは 1 ~ 5 重量% である。

【0023】

重合後は、転相剤と呼ばれる親水性界面活性剤を添加して油の膜で被われたエマルジョン粒子が水になじみ易くし、中の水溶性高分子が溶解しやすくする処理を行い、水で希釈しそれぞれの用途に用いる。親水性界面化成剤の例としては、カチオン性界面化成剤や HLB 9 ~ 15 のノニオン性界面化成剤であり、ポリオキシエチレンアルキルエ-テル系、ポリオキシエチレンアルコールエ-テル系などである。

10

【0024】

また、油中水型エマルジョン重合した重合物を、そのまま噴霧乾燥することもできる。従来、架橋性の水溶性高分子を粉末化することは、乾燥時、架橋反応が進行する副反応が起き、なかなか実用化が難しかった。しかし、この噴霧乾燥することにより架橋性水溶性高分子の粉末を容易に企業の規模で生産可能となった。噴霧化を用意するため油中水型エマルジョン重合品の濃度を多少調節後、噴霧乾燥機に送り、70 ~ 110 程度の温度により、乾燥する。また乾燥時、熱によって架橋反応が進み、その分汚泥脱水剤としての性能が向上することも期待できる。

【0025】

さらに塩水溶液中に分散した高分子微粒子分散液からなる水溶性重合体に関しては、特開昭 62 - 15251 号公報などによって製造することができる。この方法は、カチオン性単量体あるいはカチオン性単量体と非イオン性単量体を、塩水溶液中で該塩水溶液に可溶な高分子からなる分散剤共存下で、攪拌しながら製造された粒系 100 m μ 以下の高分子微粒子の分散液からなるものである。イオン性架橋性水溶性高分子を製造する場合は、これら単量体に複数のビニル基を有する単量体を重合時共存させる。

20

【0026】

高分子からなる分散剤は、カチオン性水溶性高分子としては、ジメチルジアリルアンモニウム塩化物、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩化物の単独重合体や非イオン性単量体との共重合体を使用である。また、非イオン性高分子は、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド/ポリビニルカプロラクタム共重合体、アクリルアミド/スチレン共重合体、無水マレイン酸/ブテン共重合物の完全アミド化物などアミド基と若干の疎水性基を有する水溶性高分子が有効である。

30

【0027】

塩水溶液を構成する無機塩類は、多価アニオン塩類が、より好ましく、硫酸塩又は磷酸塩が適当であり、具体的には、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、磷酸水素アンモニウム、磷酸水素ナトリウム、磷酸水素カリウム等を例示することができ、これらの塩を濃度 15 % 以上の水溶液として用いることが好ましい

【0028】

油中水型エマルジョン重合の場合は重合濃度として、20 ~ 50 重量% であり、好ましくは 25 ~ 40 重量% である。また、塩水溶液中分散重合の場合は、15 ~ 40 重量% であり、好ましくは 20 ~ 35 重量% である。またどちらも重合温度としては、0 ~ 80 であり、好ましくは 20 ~ 50 、最も好ましくは 20 ~ 40 であり、単量体の組成、重合法、開始剤の選択によって適宜重合温度を設定する。

40

【0029】

本発明の架橋性水溶性イオン性高分子は、前記一般式 (1) 及び/又は (2) で表される単量体 5 ~ 99.999 モル%、下記一般式 (3) で表される単量体 0 ~ 50 モル%、非イオン性単量体 0 ~ 94 モル% 及び複数のビニル基を有する単量体 0.001 ~ 1 モル% からなる単量体混合物を重合することによって製造することができる。重合はこれら単量体を混合した水溶液を調製した後、既知の重合法によって行うことができる。

【0030】

50

前記一般式(1)で表されるカチオン性単量体の例としては、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチルやジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、メチルジアリルアミンなどの重合体や共重合体が上げられ、四級アンモニウム基含重合体の例は、前記三級アミノ含有単量体の塩化メチルや塩化ベンジルによる四級化物である(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩化物、(メタ)アクリロイルオキシ2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム塩化物、(メタ)アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウム塩化物、(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウム塩化物、(メタ)アクリロイルオキシ2-ヒドロキシプロピルジメチルベンジルアンモニウム塩化物、(メタ)アクリロイルアミノプロピルジメチルベンジルアンモニウム塩化物などである。また前記一般式(2)で表されるカチオン性単量体の例としては、ジメチルジアリルアンモニウム系単量も使用可能であり、その例としてジメチルジアリルアンモニウム塩化物、ジアリルメチルベンジルアンモニウム塩化物などである。

10

【0031】

さらに一般式(3)で表されるアニオン性単量体の例としては、スルホン基でもカルボキシル基でもさしつかいなく、両方を併用しても良い。スルホン基含有単量体の例は、ビニルスルホン酸、ビニルベンゼンスルホン酸あるいは2-アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸などである。またカルボキシル基含有単量体の例は、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸あるいはp-カルボキシスチレンなどである。

【0032】

水溶性非イオン性単量体の例としては、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、酢酸ビニル、アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、ジアセトンアクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、アクリロイルモルホリン、アクリロイルピペラジンなどがあげられる。

20

【0033】

前記単量体あるいは単量体混合物を共重合して得られる架橋性イオン性水溶性高分子の分子量は、300万~2,000万であり、好ましくは500万~1500万、さらに好ましくは500万~1200万である。

【0034】

次に併用するビニルアミン系水溶性高分子について説明する。この高分子はN-ビニルカルボン酸アミド共重合物、あるいは他の単量体との共重合物を酸によって加水分解することにより合成できる。単量体であるN-ビニルカルボン酸アミドの例としては、N-ビニルホルムアミドやN-ビニルアセトアミドなどをあげることができる。重合法としては、水溶液重合、油中水型エマルジョン重合、油中水型分散重合、塩水中分散重合などによって重合した後、それぞれ水溶液、分散液、エマルジョンあるいは粉末など任意の製品形態にすることができる。加水分解時使用する酸は、無機の強酸が好ましく、例えば塩酸、硝酸あるいはp-トルエンスルホン酸などである。

30

【0035】

加水分解後の分子中一級アミノ基のモル%は、5~100モル%であり、好ましくは10~90モル%、最も好ましくは20~80モル%である。非イオン性構造単位は、未加水分解のカルボン酸アミド基であり、0~95モル%であり、好ましくは0~90モル%、最も好ましくは20~80モル%である。最も好ましい形態としては、粉末品である。分子量は、100万~1000万であるが、好ましくは300万~600万である。

40

【0036】

これら架橋性イオン性水溶性高分子とビニルアミン系水溶性高分子の併用比率としては、二物質の重量分率として30~70:70~30であり、好ましくは40~60:60~40である。どちらかの物質が30重量%以下であると、片方の物質の性質しか発現しにくく、同重量に近いほうが好ましい。また併用の仕方としては、混合、順次添加、同時添加など可能であるが、製品あるいは溶解液の混合物を混合して添加するのが最も良く、前記二つの組成の高分子を粉末状で混合した製品形態が最も便利である。また架橋性イオン

50

性水溶性高分子の劣化防止として水溶液混合物または粉末混合物に酸を加えておく効果がある。特に粉末形態の製品には、スルファミン酸や酒石酸などの粉末酸が便利である。

【0037】

本発明の架橋性イオン性水溶性高分子とビニルアミン系水溶性高分子からなる凝集処理薬剤は、製紙排水、化学工業排水、食品工業排水などの生物処理したときに発生する余剰汚泥、あるいは都市下水の生汚泥、混合生汚泥、余剰汚泥、消化汚泥などの有機汚泥、あるいは製紙スラッジの脱水に使用することができる。さらに、古紙や機械パルプに由来するピッチ類あるいはアニオン性物質の前処理を行うため、抄紙前の製紙原料中に添加して使用することもできる。

【0038】

更に本発明の架橋性イオン性水溶性高分子ビニルアミン系水溶性高分子からなる凝集処理薬剤は、歩留向上及び/又は濾水性向上を目的として抄紙前の製紙原料中に添加し使用することもできる。また、本処理剤と、無機あるいは有機のアニオン性物質と組み合わせ、歩留向上及び/又は濾水性向上を目的として、抄紙前の製紙原料中に添加し使用することもできる。前記アニオン性物質のうち、無機物としては、ベントナイト、カオリン、クレイあるいはタルクなどであり、またコロイダルシリカも使用できる。

【0039】

前記アニオン性物質が、アニオン性水溶性高分子の場合は、どのようなアニオン性水溶性高分子も使用できるが、前記一般式(3)で表されるアニオン性単量体3~100モル%と(メタ)アクリルアミドを0~97モル%含有する単量体混合物を塩水溶液中、該塩水溶液に可溶な高分子分散剤共存下、分散重合法により製造された粒径100 μ m以下のアニオン性水溶性高分子からなる微粒子の分散液を使用することが好ましい。この高分子の製造法は、前記架橋性カチオン性あるいは両性水溶性高分子の場合と同様である。高分子分散剤は、アニオン性高分子を使用することが好ましい。例えば、アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸(塩)やスチレンスルホン酸(塩)などのアニオン性単量体の(共)重合体である。これらアニオン性単量体とカルボキシル基含有単量体、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸などとの共重合体も使用可能である。さらに非イオン性の単量体であるアクリルアミドとの共重合体も使用できる。また、場合によっては、無機のアニオン性物質と有機のアニオン性物質とを併用しても良い。

【0040】

本発明の処理剤の添加量は、汚泥固形分に対し重量で0.1~1.0%であり、好ましくは0.2~0.5%である。また、前処理として使用するには、製紙原料中乾燥分に対し、50~10,000ppmであり、好ましくは100~2,000ppmである。

【0041】

【実施例】

以下、実施例および比較例によって本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に制約されるものではない。

【0042】

(合成例1) 攪拌機および温度制御装置を備えた反応槽に沸点190 $^{\circ}$ Cないし230 $^{\circ}$ Cのイソパラフィン120.0gにソルピタンモノオレート6.0g及びポリリシノール酸/ポリオキシエチレンブロック共重合体0.6gを仕込み溶解させた。別に脱イオン水32.0g、アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩化物(以下DMQと略記)80%水溶液184.4g、アクリルアミド(AAMと略記)50%水溶液27.0g及び合成例で作成した多官能性水溶性ポリカチオン単量体60%水溶液1.1g(対単量体0.4重量%)各々採取し前記アクリル酸溶液に添加し、完全に溶解させた。また、pHを4.35に調節し、油と水溶液を混合し、ホモジナイザーにて1000rpmで15分間攪拌乳化した。この時の単量体組成は、DMQ/AAM=80/20(モル%)である。

【0043】

得られたエマルジョンにイソプロピルアルコール40%水溶液2.4g(対単量体0.6

10

20

30

40

50

重量%)を加え、単量体溶液の温度を30~33 に保ち、窒素置換を30分行った後、2、2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩化水素化物の10%水溶液0.35g(対単量体0.02重量%)を加え、重合反応を開始させた。反応温度を32±2 で12時間重合させ反応を完結させた。重合後、生成した油中水型エマルジョンに転相剤としてポリオキシエチレントリデシルエ-テル10.0g(対液2.0重量%)を添加混合して試験に供する試料(試料-1)とした。また静的光散乱法による分子量測定器(大塚電子製DLS-7000)によって重量平均分子量を測定した。

組成を表1に、結果を表2に示す。

【0044】

(合成例2~4)実施例1と同様な操作により、表1に示す複数のビニル基を有する単量体とその他の単量体組成により、それぞれDMQ/AAC/AAM=60/20/20(試料-2)、DMQ/AAM=80/20(試料-3)、DMQ/AAC/AAM=60/20/20(試料-4)(いずれもモル%)からなる組成の油中水型両性高分子エマルジョンを合成した。組成を表1に、結果を表2に示す。

【0045】

(合成例5)温度計、攪拌機、窒素導入管、ペリスタポンプ(SMP-21型、東京理化学器械製)に接続した単量体供給管およびコンデンサ-を備えた500mLの4ツ口フラスコ内にメタクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩化物(以下DMCと略記)の80重量%水溶液46.3g、アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩化物(以下DMQと略記)の80重量%水溶液60.5g、アクリル酸(以下AACと略記)の60重量%水溶液20.6g、アクリルアミド(以下AAMと略記)の50%水溶液36.5g、イオン交換水173.1g、硫酸アンモニウム125.0g、分散剤としてアクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩化物単独重合体30.0g(20重量%液、粘度6450mPa·s)をそれぞれしこみpHを3.3に調節した。この時各単量体のモル%は、DMC/DMQ/AAC/AAM=25/35/20/20である。次に反応器内の温度を30±2 に保ち、30分間窒素置換をした後、開始剤として2、2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩化水素化物の1%水溶液1.0g(対単量体0.01%)を添加し重合を開始させた。内部温度を30±2 に保ち重合開始から7時間反応させた時点で上記開始剤を対単量体0.01%追加し、さらに7時間反応させ終了した。得られた分散液のしこみ単量体濃度は20%であり、ポリマー粒径は10μm以下、分散液の粘度は750mPa·sであった。また、静的光散乱法による分子量測定器(大塚電子製DLS-7000)によって重量平均分子量を測定した。この試料を試料-5とする。結果を表1及び表2に示す。

【0046】

(合成例6)実施例5と同様な操作により、表1に示す複数のビニル基を有する単量体とその他の単量体組成により、DMQ/AAM=80/20(試料-6)からなる組成の塩水溶液中分散重合品を合成した。組成を表1に、結果を表2に示す。

【0047】

(合成例7~9)実施例1~3で製造した油中水型エマルジョン、親水性界面活性剤添加前の試料-1~試料-3に対応する試料を、スプレードライヤーに噴霧し、粉末品の試料-7~試料-9を製造した。組成を表1に、結果を表2に示す。

【0048】

(比較合成例1~4)実施例1~4と同様な操作により、複数のビニル基を有する単量体を共存させず表1に示す単量体組成により、比較-1~比較-2の油中水型エマルジョン重合品を合成した。その後、スプレードライヤーに噴霧し、非架橋性水溶性イオン性高分子である粉末品の試料-3~試料-4を製造した。組成を表1に、結果を表2に示す。

【0049】

(架橋性水溶性イオン性高分子とビニルアミン系水溶性高分子の配合物の調製)上記架橋性水溶性イオン性高分子(a)、試料-1~9とビニルアミン系水溶性高分子の塩酸塩(

10

20

30

40

50

b) (ビニルアミン構造単位 72 モル%、N - ビニルホルムアミド構造単位 28 モル%、分子量 500 万) とを混合した水溶液と粉末品を調製した。結果を表 3 に示す。

【0050】

【表 1】

合成例	試料名	DMC	DMQ	AAC	AAM	製品形態	架橋剤	
							種類	添加量
1	試料-1		80		20	E	PCM	0.4
2	試料-2		60	20	20	E	PCM	0.3
3	試料-3		80		20	E	MBA	0.0008
4	試料-4		60	20	20	E	MBA	0.0010
5	試料-5	25	35	20	20	D	PCM	0.2
6	試料-6		80		20	D	PCM	0.3
7	試料-7		80		20	P	PCM	0.3
8	試料-8		60	20	20	P	PCM	0.4
9	試料-9		80		20	P	MBA	0.3
比較合成例								
1	比較-1		80		20	E	無添加	—
2	比較-2		60	20	20	E	無添加	—
3	比較-3		80		20	P	無添加	—
4	比較-4		60	20	20	P	無添加	—

10

DMC : メタクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド

DMQ : アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド、AAC : アクリル酸、AAM : アクリルアミド、架橋剤 : 対単量体モル%、PCM : 多官能性水溶性ポリカチオン単量体、MBA : メチレンビスアクリルアミド、製品形態 : E ; 油中水型エマルジョン、D ; 塩水溶液中分散重合品、

P ; 噴霧乾燥品

【0051】

【表 2】

合成例	試料名	分散液粘度	重量平均分子量
1	試料-1	230	850
2	試料-2	200	800
3	試料-3	200	700
4	試料-4	260	700
5	試料-5	770	700
6	試料-6	750	850
7	試料-7	—	800
8	試料-8	—	1000
9	試料-9	—	900
比較例			
1	比較-1	250	700
2	比較-2	220	600
3	比較-3	—	700
4	比較-4	—	550

30

エマルジョン粘度 : mPa・s、分子量 : 万

【0052】

【表 3】

40

試料名	架橋性水溶性イオン性高分子(a)	配合比(a) : (b)	配合物形態
F-1	試料-1	6 : 4	A _q (3%)
F-2	試料-2	6 : 4	A _q (3%)
F-3	試料-3	6 : 4	A _q (3%)
F-4	試料-4	6 : 4	A _q (3%)
F-5	試料-5	6 : 4	A _q (3%)
F-6	試料-6	6 : 4	A _q (3%)
F-7	試料-7	6 : 4	P
F-8	試料-8	6 : 4	P
F-9	試料-9	6 : 4	P
CF-1	比較-1	6 : 4	A _q (3%)
CF-2	比較-2	6 : 4	A _q (3%)
CF-3	比較-3	6 : 4	P
CF-4	比較-4	6 : 4	P
CF-5	試料-2	—	A _q (3%)
CF-6	試料-7	—	P

10

配合比（重量）；架橋性水溶性イオン性高分子(a)：ビニルアミン系水溶性高分子（b）
配合物形態；A_q：水溶液（重量％濃度）、P：粉末

【0053】

【実施例1～9】

表3の架橋性水溶性イオン性高分子とビニルアミン系水溶性高分子からなる混合物、F-1～F-9のうち、水溶液については0.3％に希釈し、また粉末品については0.3％水溶液に各々溶解した。食品加工排水余剰汚泥（pH6.20、全ss分22,000mg/L）200mLをポリビ-カ-に採取し、F-1～F-9を対汚泥固形分0.6％添加し、ビ-カ-移し変え攪拌10回行った後、T-1179Lの濾布（ナイロン製）により濾過し、30秒後の濾液量を測定した。また濾過した汚泥をプレス圧2Kg/m²で1分間脱水する。その後、濾布剥離性を目視によりチェックし、ケ-キ含水率（105℃で20hr乾燥）を測定した。結果を表4に示す。

20

【0054】

【比較例1～6】

表3の比較試料、CF-1～CF-4の試料及び架橋性水溶性イオン性高分子単独試料CF-5～CF-6を用い、実施例1～9と同様な操作によって試験した。結果を表4に示す。

30

【0055】

【実施例10～18】

表3の架橋性水溶性イオン性高分子とビニルアミン系水溶性高分子からなる混合物、F-1～F-9のうち、水溶液については0.3％に希釈し、また粉末品については0.3％水溶液に各々溶解した。都市下水混合生汚泥（pH6.89、全ss分40、300mg/L）200mLをポリビ-カ-に採取し、ポリ塩化第二鉄を対汚泥固形分0.1％添加しビ-カ-移し変え攪拌5回行った。この時の汚泥pHは、4.90であった。次ぎに表3のF-1～F-9を対汚泥固形分0.5％添加し、ビ-カ-移し変え攪拌10回行った後、T-1179Lの濾布（ナイロン製）により濾過し、30秒後の濾液量を測定した。また濾過した汚泥をプレス圧2Kg/m²で1分間脱水する。その後、濾布剥離性を目視によりチェックし、ケ-キ含水率（105℃で20hr乾燥）を測定した。結果を表5に示す。

40

【0056】

【比較例7～12】

表3の比較試料、CF-1～CF-4の試料及び架橋性水溶性イオン性高分子単独試料CF-5～CF-6を用い、実施例10～18と同様な操作によって試験した。結果を表5に示す。

【0057】

【実施例19～27】

50

表 3 の架橋性水溶性イオン性高分子とビニルアミン系水溶性高分子からなる混合物、M - 1 ~ M - 9 の 0 . 3 % 水溶液を用い試験をおこなった。製紙会社抄紙現場の古紙洗浄排水が流入する製紙スラッジ (p H 6 . 8 8 、全 s s 分 2 3 , 5 0 0 m g / L) 2 0 0 m l をポリビ - カ - に採取し、F - 1 ~ F - 9 を対乾燥固形分液 0 . 2 添加し、ビ - カ - 移し変え攪拌 1 0 回行った後、T - 1 1 7 9 L の濾布 (ナイロン製) により濾過し、3 0 秒後の濾液量を測定した。また濾過した汚泥をプレス圧 4 K g / m² で 1 分間脱水する。その後ケ - キの濾布剥離性及びケ - キ含水率 (1 0 5 で 2 0 h r 乾燥) を測定した。結果を表 6 に示す。

【 0 0 5 8 】

【 比較例 1 3 ~ 1 8 】

表 3 の比較試料、C F - 1 ~ C F - 4 の試料及び架橋性水溶性イオン性高分子のみの試料 C F - 5 ~ C F - 6 を用い、実施例 1 9 ~ 2 7 と同様な操作によって試験した。結果を表 6 に示す。

【 0 0 5 9 】

【 実施例 2 8 ~ 3 6 】

製紙原料の前処理試験を行った。機械パルプ、ダンボール古紙からなる中質紙製紙原料 (p H 5 . 6 0 、濁度 1 4 5 0 F A U 、全 s s 3 . 3 5 % 、灰分 0 . 1 5 % 、カチオン要求量 0 . 0 6 2 m e q / L 、ゼ - タポテンシャル - 1 0 m V) 1 0 0 m L 採取し、攪拌機にセットした。また合成例 1 ~ 9 と同様な操作により表 7 の試料 - 1 0 ~ 試料 - 1 1 及び比較 - 5 の油中水型エマルジョン重合品あるいは試料 - 1 2 ~ 試料 - 1 3 及び試料 - 6 の噴霧乾燥品をそれぞれ製造した。これら試料をビニルアミン系水溶性高分子と混合した試料、表 8 の F - 1 0 ~ F - 1 3 をそれぞれ対 s s 分 3 0 0 p p m 添加し、5 0 0 回転 / 分で 6 0 秒間攪拌する。その後、ワットマン製 N O . 4 1 (9 0 m m) の濾紙にて全量濾過し、濾液のカチオン要求量をミュ - テック社製、P C D - 0 3 型により、また濁度を H A C H 、D R 2 0 0 0 P 型濁度計にて測定した。結果を表 9 に示す。

【 0 0 6 0 】

【 比較例 1 3 ~ 1 7 】

比較として重縮合系カチオン性ポリマー、ジメチルアミン / エピクロロヒドリン / ポリアミン反応物 (分子量 : 1 5 , 0 0 0 、カチオン当量値 : 7 . 5 1 m e q / g) (C F - 1 1) 、及び表 7 の比較試料、C F - 7 ~ C F - 8 の試料及び架橋性水溶性イオン性高分子のみの試料 C F - 9 ~ C F - 1 0 を用い、実施例 2 8 ~ 3 6 と同様な操作によって試験した。結果を表 9 に示す。

【 0 0 6 1 】

【 表 4 】

実施例	試料名	30 秒後 濾液量	濾布剥離 性	ケーキ含水 率
1	F-1	170	○	80.4
2	F-2	160	○	81.1
3	F-3	160	○	80.9
4	F-4	158	○	81.3
5	F-5	165	○	80.7
6	F-6	170	○	80.2
7	F-7	170	○	80.1
8	F-8	170	○	80.6
9	F-9	165	○	81.0
比較例				
1	CF-1	155	○	83.0
2	CF-2	150	△	83.8
3	CF-3	155	○	83.0
4	CF-4	150	△	84.0
5	CF-5	140	△	85.1
6	CF-8	155	○	82.4

3 0 秒後濾液量 : m l 、ケーキ含水率 : 質量 %
濾布剥離性 : ○ > △ > × の順に良いことを示す。

【 0 0 6 2 】

【表 5】

実施例	試料名	30 秒後 濾液量	濾布剥離 性	ケーキ含水 率
10	F-1	180	○	73.6
11	F-2	175	○	74.3
12	F-3	175	○	74.8
13	F-4	175	○	75.0
14	F-5	180	○	73.9
15	F-6	175	○	73.5
16	F-7	180	○	73.4
17	F-8	180	○	73.7
18	F-9	175	○	74.0
比較例				
7	CF-1	170	○	76.0
8	CF-2	160	△	76.6
9	CF-3	160	△	76.9
10	CF-4	155	△	78.0
11	CF-5	165	○	75.9
12	CF-6	165	○	75.7

10

30 秒後濾液量：m l、ケーキ含水率：質量 %
 濾布剥離性 14：○ > △ > × の順に良いことを示す。

【 0 0 6 3 】

【表 6】

実施例	試料名	30 秒後 濾液量	濾布剥離 性	ケーキ含水 率
19	F-1	165	○	71.6
20	F-2	170	○	70.5
21	F-3	165	○	71.4
22	F-4	165	○	71.6
23	F-5	175	○	70.3
24	F-6	170	○	70.7
25	F-7	170	○	70.8
26	F-8	165	○	71.0
27	F-9	165	○	71.7
比較例				
13	CF-1	150	×	75.5
14	CF-2	155	△	73.1
15	CF-3	155	△	73.8
16	CF-4	160	○	72.2
17	CF-5	160	○	72.8
18	CF-6	160	○	72.4

20

30

30 秒後濾液量：m l、ケーキ含水率：質量 %
 濾布剥離性 14：○ > △ > × の順に良いことを示す。

【 0 0 6 4 】

【表 7】

試料名	DMC	DMQ	AAC	AAM	架橋剤	製品形態	分子量
試作-10		90		10	0.4(a)	E	100万
試作-11	100				0.003(b)	E	70万
試作-12		90		10	0.4(a)	P	150万
試作-13	100				0.003(b)	P	120万
比較-5		90		10	無し	E	70万
比較-6		90		10	無し	P	70万

40

(a 及び (b は多官能性水溶性ポリカチオン単量体、(c 及び (d は M B A ; メチレンビスアクリルアミド、添加量是对単量体モル %、製品形態：E；油中水型エマルジョン、D；塩水溶液中分散重合品、P；噴霧乾燥品

【 0 0 6 5 】

【表 8】

50

試料名	架橋性水溶性イオン性高分子(a)	配合比 (a) : (b)	配合物形態
F-10	試料-10	5 : 5	A _q (3%)
F-11	試料-11	5 : 5	A _q (3%)
F-12	試料-12	5 : 5	P
F-13	試料-13	5 : 5	P
CF-7	比較-5	5 : 5	A _q (3%)
CF-8	比較-8	5 : 5	P
CF-9	試料-10	—	A _q (3%)
CF-10	試料-12	—	P
CF-11	—	—	A _q

【 0 0 6 6 】

10

【 表 9 】

実施例	試料名	処理後濾液カチオン要求量	処理後濾液濁度
28	F-10	0.017	160
29	F-11	0.011	90
30	F-12	0.015	110
31	F-13	0.010	90
比較例			
14	CF-7	0.024	350
15	CF-8	0.024	340
16	CF-9	0.020	230
17	CF-10	0.019	200
18	CF-11	0.030	660

20

濾液カチオン要求量 : meq / L

濾液濁度 : FAU

フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I
C 0 8 L 33/14	(2006.01)		C 0 8 L 33/14
C 0 8 L 33/26	(2006.01)		C 0 8 L 33/26
C 0 8 L 39/02	(2006.01)		C 0 8 L 39/02
D 2 1 H 17/37	(2006.01)		D 2 1 H 17/37
D 2 1 H 17/54	(2006.01)		D 2 1 H 17/54
D 2 1 H 21/10	(2006.01)		D 2 1 H 21/10

- (56) 参考文献 特開平 1 1 - 3 1 9 4 1 2 (J P , A)
 特開平 0 4 - 2 9 8 3 0 0 (J P , A)
 特表 2 0 0 0 - 5 1 3 3 9 5 (J P , A)
 特開平 0 9 - 0 7 8 4 8 2 (J P , A)
 特開昭 5 3 - 0 5 2 2 8 0 (J P , A)
 特開平 0 1 - 2 1 5 3 1 3 (J P , A)
 特開昭 6 4 - 0 3 6 6 0 9 (J P , A)
 特開平 0 7 - 2 1 6 3 8 9 (J P , A)

- (58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B01D 21/01

C02F 1/52- 1/56