

明 細 書

発明の名称： アクリル酸系重合体水溶液の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、無機粒子の分散剤、水処理剤等として好適なアクリル酸系重合体を含む水溶液の製造方法に関する。

背景技術

[0002] アクリル酸又はその塩に由来する構造単位を有するアクリル酸系重合体は、無機粒子の分散剤や、配管、ボイラー、熱交換器等におけるスケール抑制剤、更には、洗剤ビルダー等に好適であることが知られている。これらの用途では、重量平均分子量（ M_w ）が2000～10000程度であり、重量平均分子量（ M_w ）を数平均分子量（ M_n ）で除した M_w/M_n 、即ち、分散度で表される分子量分布ができるだけ狭い低分子量重合体を主とするアクリル酸系重合体が好適であるといわれている。

更に、その製造にあたっては、当然ながら反応時間の短縮化や生産性の向上等、効率の良い製造方法が望ましく、これに見合う製造方法として、従来のバッチ式による製造方法に加えて、連続的製造方法についても開発が進められている。

[0003] アクリル酸系の低分子量重合体を連続的に製造する方法としては、下記の方法が知られている。

特許文献1には、アクリル酸単量体又はアクリル酸塩単量体を主とするアクリル系単量体を水性媒体中で重合させてポリアクリル酸塩を連続的に製造するにあたり、複数個の反応器よりなり、少なくとも第1反応器は槽型反応器である連続反応装置を使用し、第1反応器に、アクリル系単量体、重合開始剤及び亜硫酸水素塩を連続的に仕込みながら、pH値を3.5以下に維持した水性媒体中で単量体の重合を行い、第1反応器から排出される反応液を第2反応器に連続的に仕込み、第2反応器において重合を継続するとともに、第2反応器又は第3反応器以降の反応器において反応液にアルカリを添加

して中和することを特徴とする、pH値が6～9のポリアクリル酸塩水溶液の連続的製造方法が開示されている。

特許文献2には、アクリル酸単量体又はアクリル酸塩単量体を主とするアクリル系単量体を水性媒体中で重合させ、更に、必要によりアルカリを添加することにより水溶性アクリル系重合体を連続的に製造するにあたり、複数個の反応器よりなり、少なくとも第1反応器は槽型反応器である連続反応装置を使用し、第1反応器にアクリル系単量体、重合開始剤及び連鎖移動剤を供給しながら、アクリル系単量体を重合させ、第1反応器に供給された単量体の重合転換率を第1反応器の出口反応液において90質量%以上に維持することを特徴とする水溶性アクリル系重合体の連続的製造方法が開示されている。

また、特許文献3には、タンク及びその外部を循環する配管により構成される循環ラインを有する反応装置に重合性不飽和結合を有する単量体（アクリル酸）を含む循環液を循環させて水溶性重合体を連続的に製造する工程と、循環液の一部を排出ラインから取り出す工程とを有する水溶性重合体（ポリアクリル酸（塩））の連続的製造方法であって、循環ラインは、少なくとも1箇所に冷却器が備えられたものであることを特徴とする水溶性重合体の連続的製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2003-2909号公報

特許文献2：特開2003-40912号公報

特許文献3：特開2007-217654号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記の技術によると、分散度が小さいアクリル酸系重合体を製造することができるが、高分子量成分が少量含まれるものであった。このため、例えば

分散性能や薬液の低粘度化という点ではさらなる向上が望まれるものであった。本発明の課題は、無機粒子の分散剤、水処理剤等として好適な水溶液であって、分散度が小さく、且つ、高分子量重合体の副生が十分に抑制されたアクリル酸系重合体を含む水溶液を製造する方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、以下に示される。

[1] 原料供給手段及び攪拌手段を備え、重合開始剤及び水の存在下に、アクリル酸を含む単量体を重合する第1反応槽と、上記第1反応槽の外部に配設されており、且つ、上記第1反応槽の槽壁に形成された排出口及び導入口を連絡する配管であって、上記第1反応槽にて生成した重合体を含む第1反応液の循環に用いられる循環用配管と、を有する第1反応器を備える装置を用いて、アクリル酸系重合体水溶液を連続的に製造する方法において、上記循環用配管には、上記第1反応液を冷却する冷却手段が配設されており、上記第1反応槽の上記排出口における上記第1反応液の温度と、上記第1反応槽の上記導入口における冷却された上記第1反応液の温度との差を30℃以上とし、上記第1反応槽の上記排出口から上記冷却手段までの液量と、上記第1反応槽における液量との質量比を0.050以下とし、上記単量体の重合及び上記第1反応液の循環を行うことを特徴とする、アクリル酸系重合体水溶液の製造方法。

[2] 上記循環用配管には、上記第1反応液を排出するための排出用配管が接続されている上記[1]に記載のアクリル酸系重合体水溶液の製造方法。

[3] 上記排出用配管から得られた上記第1反応液を中和して、pHが4～9の範囲にある第2反応液を得る上記[2]に記載のアクリル酸系重合体水溶液の製造方法。

[4] 上記装置が、上記排出用配管に接続されている第2反応器を、更に、備え、上記第2反応器において、アルカリ剤を用いて、上記第1反応液を中和して、上記第2反応液を得る上記[3]に記載のアクリル酸系重合体水溶液の製造方法。

[5] 上記装置が、上記排出用配管に接続されている第2反応器と、該第2反応器に接続されている第3反応器とを、更に、備え、上記第2反応器において、上記排出用配管からの上記第1反応液を用いた重合が継続され、上記第3反応器において、アルカリ剤を用いて、上記第2反応器からの反応液を中和する上記[3]に記載のアクリル酸系重合体水溶液の製造方法。

本明細書において、重合体の重量平均分子量（以下、「Mw」ともいう）及び数平均分子量（以下、「Mn」ともいう）は、ゲル・パーミエーションクロマトグラフィー（以下、「GPC」ともいう）により測定された標準ポリアクリル酸ナトリウム換算値である。また、「（メタ）アクリル」の記載は、アクリル及びメタクリルを意味する。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、分散度（Mw/Mn）が小さく、且つ、高分子量重合体の副生が十分に抑制されたアクリル酸系重合体を含む水溶液を効率よく製造することができる。従って、アクリル酸に由来する構造単位を含む単独重合体又は共重合体だけでなく、その後、アルカリ剤によりアクリル酸に由来するカルボキシル基の一部又は全部を中和した重合体塩であって、分子量に関する上記性質を有するアクリル酸系重合体を含む水溶液も効率よく製造することができる。本発明の製造方法により得られるアクリル酸系重合体水溶液は、無機粒子の分散剤、水処理剤等として好適である。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明に係る第1反応器の構成を示す概略図である。

[図2]実施例及び比較例で用いた製造装置の構成を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明は、例えば、図1に示す第1反応器10、即ち、原料供給手段13及び攪拌手段12を備え、重合開始剤及び水の存在下に、アクリル酸を含む単量体を重合する第1反応槽11と、この第1反応槽11の外部に配設されており、且つ、第1反応槽11の槽壁に形成された排出口15及び導入口17を連絡する配管であって、第1反応槽11にて生成した重合体を含む第1

反応液の循環に用いられる循環用配管 20 と、を有する第 1 反応器 10 を備える装置（以下、「製造装置」という）を用いて、アクリル酸系重合体水溶液を連続的に製造する方法において、循環用配管 20 には、第 1 反応液を冷却する冷却手段 25 が配設されており、第 1 反応槽 11 の排出口 15 における第 1 反応液の温度と、第 1 反応槽 11 の導入口 17 における冷却された第 1 反応液の温度との差を 30℃以上とし、第 1 反応槽 11 の排出口 15 から冷却手段 25 までの液量と、第 1 反応槽 11 における液量との質量比を 0.050 以下とし、単量体の重合及び第 1 反応液の循環を行うことを特徴とする。本発明により、分散度 (M_w/M_n) が好ましくは 1.8~2.4、より好ましくは 2.0~2.2 であるアクリル酸系重合体を含み、このアクリル酸系重合体の固形分濃度が好ましくは 25~55 質量%、より好ましくは 35~45 質量%である水溶液が得られる。

[0010] 本発明で用いられる単量体は、アクリル酸のみであってよいし、アクリル酸と、他の重合性不飽和化合物（以下、「他の単量体」という）との組み合わせであってもよい。他の重合性不飽和化合物としては、アクリル酸の塩、炭素原子数 4 以上の不飽和モノカルボン酸又はその塩、不飽和ジカルボン酸又はその無水物若しくはその塩、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、アミド基含有重合性不飽和化合物、スルホン酸基含有重合性不飽和化合物等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。上記「塩」は、ナトリウム、カリウム等によるアルカリ金属塩、カルシウム、マグネシウム等によるアルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン塩等とすることができる。尚、アクリル酸と他の単量体とを組み合わせた場合、アクリル酸の使用量の割合は、好ましくは 50 質量%以上、より好ましくは 80 質量%以上である。

従って、上記単量体を用いて得られるアクリル酸系重合体は、ポリアクリル酸又はその塩、アクリル酸と他の単量体との共重合体又はその塩等である。本発明の製造方法は、第 1 反応器を用いた重合工程により、上記の好まし

い分散度 (M_w/M_n) を有する重合体を含む第 1 反応液が得られるが、この第 1 反応液に含まれる重合体を、更に、従来、公知の変性工程に供した場合にも、得られる重合体（この重合体も、本発明に係る「アクリル酸系重合体」に含まれる）は、上記の好ましい分散度 (M_w/M_n) を有する。即ち、変性工程が、例えば、中和工程である場合には、得られる反応液（第 2 反応液）に含まれる重合体もまた、上記の好ましい分散度 (M_w/M_n) を有する。

[0011] 本発明で用いられる重合開始剤は、特に限定されないが、好ましくは水溶性化合物であり、例えば、アゾ化合物、過硫酸塩、過酸化水素、有機過酸化物等が挙げられる。上記重合開始剤の使用量は、上記単量体を 100 質量部とした場合に、好ましくは 0.1～3.0 質量部、より好ましくは 0.3～2.0 質量部、更に好ましくは 0.5～1.5 質量部である。

[0012] 本発明の製造方法では、上記のように、特定の構成を有する第 1 反応器を備える製造装置が用いられる。

はじめに、図 1 を用いて、第 1 反応器を説明するが、図 1 の第 1 反応器 10 は、本発明において限定される構成ではなく、図示していない装備を、適宜、備えることができる。

[0013] 上記第 1 反応槽 11 は、その内部で重合開始剤及び水の存在下に、アクリル酸を含む単量体を重合する容器であり、原料供給手段 13 及び攪拌手段 12 を備える。原料供給手段 13 は、単量体、重合開始剤、連鎖移動剤、水、有機溶剤等を、第 1 反応槽 11 に供給する手段である。一般に、アクリル酸系重合体水溶液を製造する際には、各原料が別々に供給されるが、特定の成分どうしを組み合わせで供給するようにしてもよい。また、各原料の供給方法は、特に限定されず、第 1 反応槽 11 に連続的に又は間欠的に供給することができる。尚、単量体は、目的のアクリル酸系重合体水溶液に含まれるアクリル酸系重合体の濃度が 30～60 質量%程度となるように、使用される。

単量体は、通常、温度を一定に保ちながら重合されるので、第 1 反応槽 1

1 は、原料又は反応液の温度を調整するための温度調整手段、還流冷却手段等を備えることができる。温度調整手段は、第 1 反応槽 11 の側壁及び底壁を被覆する構造を備えることが好ましい。

[0014] 上記第 1 反応槽 11 の外部には、槽内で生成した重合体を含む第 1 反応液を循環させる循環用配管 20 が配設されており、この循環用配管 20 は、上記第 1 反応槽 11 の槽壁に形成された排出口 15 及び導入口 17 を連絡している。また、上記循環用配管 20 は、第 1 反応槽 11 から供給される第 1 反応液の温度を低下させる冷却手段 25 を備え、冷却された第 1 反応液を導入口 17 から返送する。尚、上記循環用配管 20 における第 1 反応液の循環は、図 1 に示していない送液ポンプにより行われるが、この送液ポンプの位置は、特に限定されない。送液ポンプの位置は、第 1 反応槽 11 の排出口 15 から冷却手段 25 までの配管部 21、又は、冷却手段 25 から第 1 反応槽 11 の導入口 17 までの配管部 23、におけるいずれでもよいが、配管部 21 の途中であることが好ましい。

上記冷却手段 25 としては、プレート式熱交換器、二重管式熱交換器、多管式熱交換器、スパイラル式熱交換器等を用いることができる。

上記循環用配管 20 を構成する配管部 21 及び 23 は、その外側に、管内を流れる第 1 反応液の温度を保持する温度保持手段を備えてもよい。

また、循環用配管 20 は、第 1 反応液（好ましい Mw/Mn を有するアクリル酸系重合体を含む水溶液）を排出する排出用配管を備えることができ（図示せず）、この排出用配管は、配管部 21 の途中で分岐させて配設されていることが好ましい。

[0015] 図 1 において、第 1 反応液を排出する排出口 15 の位置は、第 1 反応槽 11 の底壁としているが、これに限定されない。例えば、排出口 15 の位置は、第 1 反応槽 11 の側壁であってもよく、この場合、第 1 反応槽 11 の下方側であることが好ましい。また、冷却手段 25 により冷却された第 1 反応液を第 1 反応槽 11 の中に返送する導入口 17 の位置は、第 1 反応槽 11 の上方側側壁としているが、これに限定されず、天壁であってもよい。尚、図 1

において、導入口 17 は、第 1 反応槽 11 における液面より高い位置として
いるが、これに限定されない。

上記第 1 反応器 10 に形成された循環用配管 20 の数は、1 つでも 2 つ以上でもよい。

[0016] 次に、第 1 反応器 10 を備える製造装置を用いた製造方法について、説明する。

第 1 反応槽 11 には、原料供給手段 13 から、単量体、重合開始剤、連鎖移動剤、水、有機溶剤等が連続的（間欠的供給を含む）に供給され、攪拌手段 12 を駆動させてこれらを攪拌しながら単量体を重合する。本発明では、第 1 反応槽 11 における原料又は反応液の量を、ほぼ一定に保持しながら、原料の供給、単量体の重合及び第 1 反応液の循環を行うことが好ましい。

単量体の重合温度は、単量体及び重合開始剤の種類により、適宜、設定されるが、好ましくは、60℃～100℃、より好ましくは70℃～90℃である。本発明では、分散度が小さく、且つ、高分子量重合体の副生が抑制されたアクリル酸系重合体を含む水溶液を連続的に製造するために、排出口 15 における第 1 反応液の温度と、導入口 17 における、冷却された第 1 反応液の温度との差を30℃以上、好ましくは30℃～60℃、より好ましくは35℃～55℃とする。第 1 反応槽 11 における液（原料又は反応液）の温度は、連続的に供給される単量体の重合に伴って変化しやすく、循環用配管 20 を流れる第 1 反応液を冷却して返送することによって、第 1 反応槽 11 における液（原料又は反応液）の温度変化を抑制する。また、ジャケット及び内部コイル等の公知の温度調整用装置を用いてもよい。尚、循環用配管 20 を流れる第 1 反応液の流速は、特に限定されないが、導入口 17 から供給される、冷却された第 1 反応液の供給速度は、円滑な重合性の観点から、第 1 反応槽 11 における原料又は反応液の全量を100部とした場合に、好ましくは毎分0.1～20部、より好ましくは毎分0.2～10部、更に好ましくは毎分0.5～5部である。

[0017] 本発明では、排出口 15 から冷却手段 25 までの配管部 21 における液量

(第1反応液の量)と、第1反応槽11における液量(原料又は反応液の量)との質量比を0.050以下、好ましくは0.001~0.040、より好ましくは0.005~0.020とすることにより、分散度が小さく、且つ、高分子量重合体の副生が抑制されたアクリル酸系重合体を含む水溶液を製造することができる。上記質量比が0.050を超えると、アクリル酸系重合体の分散度が高くなり、高分子量重合体の副生が顕著となり好ましくない。

[0018] 本発明の製造方法では、反応液1 m³当たりの攪拌所要動力、即ち、攪拌手段12を駆動するモーター内部の損失を差し引いた消費電力と反応液の量より算出される攪拌所要動力は、好ましくは0.5~3.0 kW/m³、より好ましくは1.0~2.0 kW/m³である。攪拌所要動力が上記範囲にあると、分散度が小さく、且つ、高分子量重合体の副生が抑制されたアクリル酸系重合体を含む水溶液を製造することができる。

また、原料供給手段13から供給された単量体の重合が完結するまでの第1反応槽11における液の平均滞留時間は、原料の供給速度、第1反応槽11の内容積等により、適宜、設定されるが、好ましくは0.5~4.0時間、より好ましくは1.0~3.0時間である。

[0019] 本発明により、高分子量重合体の含有割合が低減されたアクリル酸系重合体の水溶液を得ることができる。例えば、無機粒子の分散剤及び水処理剤等の用途では、分子量70000以上の高分子量重合体は、分散性能や薬液の低粘度化という点では好ましくないものであり、本発明によれば、この高分子量重合体の含有割合を、好ましくは0.2質量%以下、より好ましくは0.1質量%以下とすることができる。

[0020] 上記のように、第1反応器10において、分散度の小さいアクリル酸系重合体の水溶液(第1反応液)を製造した後、この第1反応液(中和前水溶液)を、循環用配管20に配設された排出用配管から回収し、中和工程に供することにより、上記アクリル酸系重合体に含まれるカルボキシル基の一部又は全部を-COOM¹(但し、M¹は、Na、K、NH₄等である)としたアク

リル酸系重合体を含む第2反応液を得ることができる。第1反応液を排出用配管から排出した場合、この第1反応液を、例えば、第2反応器（図示せず）に供給して、中和工程に供することができる。

上記中和工程の方法は、特に限定されないが、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属の水酸化物又は炭酸塩；カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属の水酸化物又は炭酸塩；アンモニア；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン等のアルカリ性物質を、そのまま、あるいは、水に溶解させた水溶液が好ましく用いられる。中和液のpHは、アクリル酸系重合体水溶液の使用目的等に応じて、適宜、設定されるが、通常、4～9である。

[0021] 以下、無機粒子の分散剤又は水処理剤として、特に好適なアクリル酸系重合体水溶液を、図2に示す製造装置により製造する方法について、説明する。この水溶液に含まれるアクリル酸系重合体は、重合開始剤及び連鎖移動剤の存在下に得られた重合体の中和物であり、そのMwが、好ましくは3000～10000、より好ましくは4000～8000のアクリル酸系重合体塩である。

上記連鎖移動剤としては、次亜リン酸及びその塩、亜リン酸及びその塩、亜硫酸及びその塩、チオール基を有する化合物、イソプロピルアルコール等が挙げられる。上記連鎖移動剤の使用量は、上記単量体を100質量部とした場合に、好ましくは1～30質量部、より好ましくは3～20質量部、更に好ましくは5～10質量部である。

[0022] 図2の製造装置1は、第1反応器10、第2反応器30及び第3反応器50が、この順に連結された装置であり、例えば、第1反応器10及び第2反応器30において単量体の重合を完結させ、第3反応器50においてアルカリ剤による中和を行う装置である。

第1反応器10は、図1の構成に加えて、循環用配管20を構成する配管部21の途中に分岐形成された排出用配管29を備える。そして、第1反応槽11で製造された第1反応液のうち、一部を、冷却手段25に供給して冷

却して配管部 23 から第 1 反応槽 11 に返送し、他部を、排出用配管 29 を介して第 2 反応器 30 に送液する。

第 2 反応器 30 は、攪拌手段 32 を備える第 2 反応槽 31 を備え、更に、第 2 反応槽 31 内の液温を調整するための温度調整手段、還流冷却手段等を備えることができる。第 2 反応器 30 において得られたアクリル酸系重合体水溶液（中和前水溶液）は、槽壁（図面において底壁）に形成された排出口 35 から排出用配管 39 を介して第 3 反応器 50 に送液される。

また、第 3 反応器 50 は、攪拌手段 52 と、アルカリ剤供給手段 53 とを備える第 3 反応槽 51 を備え、更に、第 3 反応槽 51 内の液温を調整するための温度調整手段、還流冷却手段等を備えることができる。第 3 反応器 50 において得られた中和液は、槽壁（図面において底壁）に形成された排出口 55 から排出される。

[0023] 製造を円滑に行う目的で、はじめに、目的のアクリル酸系重合体に近い固形分濃度としたアクリル酸系重合体水溶液を、第 1 反応槽 11 及び第 2 反応槽 31 に収容しておくことが好ましい。

次に、アクリル酸を含む単量体、重合開始剤及び連鎖移動剤を、第 1 反応槽 11 に供給し、単量体を重合する。循環用配管 20 を利用して、本発明の条件のもとで重合を進めると、上記において、図 1 を用いて説明したように、第 1 反応器 10 を用いることによって、単量体の重合を完結することはできる。しかしながら、第 1 反応器 10 における循環用配管 20 を構成する配管部 21 の途中に分岐形成された排出用配管 29 から第 2 反応器 30 に送液される第 1 反応液の中には、微量の未反応単量体が含まれる場合があるので、この未反応単量体を、この第 2 反応器 30 において確実に重合させる。尚、上記のように、第 1 反応槽 11 で得られた第 1 反応液の一部は冷却手段 25 により冷却し、第 1 反応槽 11 に返送され、第 1 反応槽 11 の中の温度調整又は重合の継続に用いられる。排出口 15 から排出される第 1 反応液に対して返送する第 1 反応液の割合は、特に限定されないが、分散度の小さいアクリル酸系重合体の製造を円滑に行い、また、予め、収容した別のアクリル

酸系重合体水溶液を円滑に追い出すことができることから、好ましくは30～90質量%、より好ましくは55～85質量%である。このように、第1反応液の循環及び単量体の重合を、上記の平均滞留時間を適用して行うことにより、重合転化率を向上させることができる。

[0024] 第1反応槽11において単量体の重合が始まると、第1反応液の一部が、排出用配管29から第2反応器30の第2反応槽31に送られる。第2反応槽31には、予め、別のアクリル酸系重合体水溶液等が収容されているので、製造初期においては、供給された第1反応液との混合液であり、排出口35から第3反応器50の第3反応槽51に送られるのみである。第1反応槽11において、上記の平均滞留時間を経過した後、目的の固形分濃度を有するアクリル酸系重合体の水溶液が得られるため、この水溶液が第2反応槽31に送られると、予め、収容した別のアクリル酸系重合体水溶液を円滑に追い出すことができる。第2反応槽31においても、予め、収容した別のアクリル酸系重合体水溶液の体積、第1反応液の第2反応槽31への供給速度等から、液の平均滞留時間を、適宜、設定して、未反応単量体の重合を確実に行う。この第2反応器30において得られたアクリル酸系重合体の M_w は、好ましくは3000～10000、より好ましくは4000～8000であり、分散度(M_w/M_n)は、好ましくは1.8～2.4、より好ましくは2.0～2.2である。

[0025] その後、好ましい物性を有するアクリル酸系重合体の水溶液は、排出用配管39を介して第3反応器50の第3反応槽51に送られる。第3反応槽51では、アルカリ剤供給手段53からアルカリ剤を供給し、攪拌下、中和反応を進めて、所望のpHの水溶液とする。

[0026] 上記の製造例では、中和工程を第3反応器50にて行ったが、未反応単量体の重合を継続した第2反応器30において行ってよいし、第2反応器30及び第3反応器50の両方で行ってもよい。そして、第2反応器30のみにおいて中和工程を完結した場合には、第3反応器50の使用を省略することができる。

[0027] 本発明により製造されたアクリル酸系重合体水溶液は、無機粒子の分散剤、水処理剤（スケールの形成、沈殿又は沈着を抑制する薬剤）等として、好適である。

無機粒子の分散剤に用いる場合、通常、上記水溶液がそのまま用いられるが、必要に応じて、消泡剤、防腐剤等の他の成分と組み合わせて用いてもよい。無機粒子としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレイ、シリカ、水酸化アルミニウム、ゼオライト、二酸化チタン等からなる粒子を用いることができる。

また、水処理剤に用いる場合、上記水溶液をそのまま用いてよいし、必要に応じて、ポリマレイン酸又はその塩、（メタ）アクリル酸系共重合体、スチレン・マレイン酸系共重合体等の他のスケール抑制剤、殺菌剤、防食剤、スライム防止剤、消泡剤等の他の成分と組み合わせて用いてもよい。このような水処理剤を用いることにより、例えば、冷却水系、ボイラー水系、海水淡水化装置等における、熱交換効率の低下、配管の閉塞等の不具合を抑制することができる。

実施例

[0028] 以下、本発明を実施例により具体的に説明する。但し、本発明は、この実施例に何ら限定されるものではない。尚、下記において、％は、特に断らない限り、質量基準である。

[0029] 1. アクリル酸系重合体水溶液の製造装置

下記の実験例において、図2に示す装置、即ち、第1反応器10、第2反応器30及び第3反応器50が、この順に連結された装置1を用いて、pH7のアクリル酸系重合体水溶液を製造した。

第1反応器10は、その内部で重合を行う有底の円筒状容器（第1反応槽）11と、攪拌機12と、単量体、重合開始剤、連鎖移動剤等を供給する原料供給用配管13と、コンデンサ（図示せず）とを備え、更に、円筒状容器11の外周を覆うように配設された温度調整手段であって、冷却水を利用して、円筒状容器11内の液温を調整するためのジャケット（図示せず）、並

びに、アクリル酸系重合体を含む反応液を、円筒状容器 11 の外部において循環させるための配管であって、円筒状容器 11 の底壁に形成された排出口 15 と、液面より高い位置で側壁に形成された導入口 17 とを、円筒状容器 11 の外部において連絡させる循環用配管 20 を備える。そして、循環用配管 20 は、排出口 15 から導入口 17 に至るまでに、送液ポンプ 27、第 2 反応器 30 の第 2 反応槽 31 へ送液するバルブ付き排出用配管 29 が配設されたチーズ、並びに、冷却水を利用して、循環する反応液を冷却する熱交換器 25 を、順次、備える。循環用配管 20 が配設されている円筒状容器 11 の排出口 15 及び導入口 17 には、反応液の温度を測定するための温度計が設置されている（図示せず）。

第 2 反応器 30 は、有底の円筒状容器（第 2 反応槽）31 と、攪拌機 32 と、コンデンサ（図示せず）と、ジャケット（図示せず）とを備え、更に、円筒状容器 31 の底壁には、アクリル酸系重合体を含む反応液を第 3 反応器 50 へ送液するための排出口 35 が形成されており、第 3 反応器 50 の第 3 反応槽 51 に接続される排出用配管 39 との間に、送液ポンプ 37 が配設されている。

また、第 3 反応器 50 は、有底の円筒状容器（第 3 反応槽）51 と、攪拌機 52 と、この容器 51 内に、pH 調整剤（アルカリ剤）を供給する pH 調整剤供給用配管 53 と、コンデンサ（図示せず）と、ジャケット（図示せず）とを備え、更に、円筒状容器 51 の底壁には、アクリル酸系重合体水溶液を排出、回収するための排出口 55 が形成されている。

[0030] 2. アクリル酸系重合体水溶液の製造（1）

実施例 1

初めに、第 1 反応槽 11 及び第 2 反応槽 31 の両方に、Mw が 6000 のポリアクリル酸の水溶液（固形分濃度 40%）を 2200 kg 収容し、液温を 80℃ に保持した。

その後、原料供給用配管 13 を利用して、第 1 反応槽 11 へ、60% アクリル酸水溶液を 20 kg / 分、15% 過硫酸ナトリウム水溶液を 1.2 kg

／分、30%亜硫酸水素ナトリウム水溶液を3.5kg／分で、それぞれ、供給し、液温を80℃に保持しつつ、攪拌機12の回転数を80rpmとして、重合反応を開始した。これと同時に、循環用配管20の途中に配設した送液ポンプ27の出力を調整して、第1反応槽11の排出口15から、80℃の反応液を62kg／分で抜き出し、循環用配管20内を通液させ、反応液の一部である37kg／分を、熱交換器25により冷却し、第1反応槽11の導入口17から、43℃の反応液を第1反応槽11内へ送液した。尚、排出口15からの反応液の残部である25kg／分を、排出用配管29に配されたバルブの弁を調整して、第2反応器30へ送液した。

第1反応槽11の排出口15から導入口17までの循環用配管20を流れる反応液のうち、第1反応槽11の排出口15から熱交換器25までの配管容量は20kgであった。また、熱交換器25から導入口17までの配管容量は60kgであった。以上の条件で、第1反応槽11における液量を2200kgに保持しつつ、重合反応を行った。循環用配管20における反応液の滞留時間と合わせた、反応液全体の平均滞留時間は92分であった。尚、攪拌機12のモーター内部の損失を差し引いた消費電力と液量より算出される攪拌所要動力は1.1kW／m³であった。

次に、第2反応器30では、上記のように、排出用配管29を介して、25kg／分で供給される反応液と、予め、収容されていたポリアクリル酸の水溶液とを、液温を80℃に、且つ、第2反応槽31における液量を2200kgに保持しつつ、攪拌機32の回転数を80rpmとして混合し、残存するアクリル酸の重合反応を行った。尚、第2反応槽31における液量を2200kgに保持するために、第1反応槽11から供給される反応液と同じ量（25kg／分）の反応液を、第2反応槽31の排出口35から、第3反応器50に送液した。反応液全体の平均滞留時間は92分であった。

その後、第3反応器50において、pH調整剤供給用配管53から、水と、48%水酸化ナトリウム水溶液（以下、「48%NaOH」ともいう）とを、それぞれ、供給し、第2反応器30から供給される反応液の中和を、混

合液を攪拌しながら、且つ、液温を80℃に保持しつつ行い、混合液のpHを7.0とした。尚、この中和反応は、第3反応槽51における液量を2200kgに保持しつつ行い、この量を超えたところで、中和液（アクリル酸系重合体水溶液）を排出口55から排出した。

これらの運転を20時間継続した後、第3反応槽51の排出口55からの中和液を回収し、アクリル酸系重合体の固形分濃度が40%の水溶液（E1）を得た（表1参照）。

[0031] 次いで、アクリル酸系重合体を、下記に示す条件でゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）に供したところ、 M_w は6000、 M_w/M_n は2.2であった。また、分子量分画計算にて求めた分子量70000以上の重合体の含有割合は、アクリル酸系重合体の全体に対して0.01%であった。

<GPC測定条件>

装置：東ソー社製HLC8020システム

検出：RI

カラム：東ソー社製G4000PW×1、G3000PW×1及びG2500PW×1を連結

溶離液：0.1M-NaCl+リン酸バッファー（pH7）

標準：創和科学社製ポリアクリル酸ナトリウム

[0032] 実施例2

攪拌所要動力を0.7kW/m³とした以外は、実施例1と同じ操作を行い、アクリル酸系重合体の固形分濃度が40%の水溶液（E2）を製造し、GPC測定を行った（表1参照）。

[0033] 実施例3

熱交換器25により冷却した49℃の反応液を、第1反応槽11内に供給した以外は、実施例1と同じ操作を行い、アクリル酸系重合体の固形分濃度が40%の水溶液（E3）を製造し、GPC測定を行った（表1参照）。

[0034] 実施例4

初めに、第1反応槽11及び第2反応槽31の両方に、Mwが6000のポリアクリル酸の水溶液（固形分濃度40%）を1800kg収容し、液温を80℃に保持した。

その後、原料供給用配管13を利用して、第1反応槽11へ、60%アクリル酸水溶液を20kg/分、15%過硫酸ナトリウム水溶液を1.2kg/分、30%亜硫酸水素ナトリウム水溶液を3.5kg/分で、それぞれ、供給し、液温を80℃に保持しつつ、攪拌機12の回転数を80rpmとして、重合反応を開始した。これと同時に、循環用配管20の途中に配設した送液ポンプ27の出力を調整して、第1反応槽11の排出口15から、80℃の反応液を124kg/分で抜き出し、循環用配管20内を通液させ、反応液の一部である99kg/分を、熱交換器25により冷却し、第1反応槽11の導入口17から、44℃の反応液を第1反応槽11内へ送液した。尚、排出口15からの反応液の残部である25kg/分を、排出用配管29に配されたバルブの弁を調整して、第2反応器30へ送液した。

第1反応槽11の排出口15から導入口17までの循環用配管20を流れる反応液のうち、第1反応槽11の排出口15から熱交換器25までの配管容量は20kgであった。また、熱交換器25から導入口17までの配管容量は60kgであった。以上の条件で、第1反応槽11における液量を1800kgに保持しつつ、重合反応を行った。循環用配管20における反応液の滞留時間と合わせた、反応液全体の平均滞留時間は76分であった。尚、攪拌機12のモーター内部の損失を差し引いた消費電力と液量より算出される攪拌所要動力は1.0kW/m³であった。

次に、第2反応器30では、上記のように、排出用配管29を介して、25kg/分で供給される反応液と、予め、収容されていたポリアクリル酸の水溶液とを、液温を80℃に、且つ、第2反応槽31における液量を1800kgに保持しつつ、攪拌機32の回転数を80rpmとして混合し、残存するアクリル酸の重合反応を行った。尚、第2反応槽31における液量を1800kgに保持するために、第1反応槽11から供給される反応液と同じ

量（25 kg／分）の反応液を、第2反応槽31の排出口35から、第3反応器50に送液した。反応液全体の平均滞留時間は76分であった。

その後、第3反応器50において、pH調整剤供給用配管53から、水と、48%NaOHとを、それぞれ、供給し、第2反応器30から供給される反応液の中和を、混合液を攪拌しながら、且つ、液温を80℃に保持しつつ行い、混合液のpHを7.0とした。尚、この中和反応は、第3反応槽51における液量を1800 kgに保持しつつ行い、この量を超えたところで、中和液（アクリル酸系重合体水溶液）を排出口55から排出した。

これらの運転を20時間継続した後、第3反応槽51の排出口55からの中和液を回収し、アクリル酸系重合体の固形分濃度が40%の水溶液（E4）を製造し、GPC測定を行った（表1参照）。

[0035] 実施例5

初めに、第1反応槽11及び第2反応槽31の両方に、Mwが6000のポリアクリル酸の水溶液（固形分濃度40%）を2200 kg収容し、液温を80℃に保持した。

その後、原料供給用配管13を利用して、第1反応槽11へ、60%アクリル酸水溶液を20 kg／分、15%過硫酸ナトリウム水溶液を1.2 kg／分、30%亜硫酸水素ナトリウム水溶液を3.5 kg／分で、それぞれ、供給し、液温を80℃に保持しつつ、攪拌機12の回転数を80 rpmとして、重合反応を開始した。これと同時に、循環用配管20の途中に配設した送液ポンプ27の出力を調整して、第1反応槽11の排出口15から、80℃の反応液を62 kg／分で抜き出し、循環用配管20内を通液させ、反応液の一部である37 kg／分を、熱交換器25により冷却し、第1反応槽11の導入口17から、42℃の反応液を第1反応槽11内へ送液した。尚、排出口15からの反応液の残部である25 kg／分を、排出用配管29に配されたバルブの弁を調整して、第2反応器30へ送液した。

第1反応槽11の排出口15から導入口17までの循環用配管20を流れる反応液のうち、第1反応槽11の排出口15から熱交換器25までの配管

容量は80kgであった。また、熱交換器25から導入口17までの配管容量は60kgであった。以上の条件で、第1反応槽11における液量を2200kgに保持しつつ、重合反応を行った。循環用配管20における反応液の滞留時間と合わせた、反応液全体の平均滞留時間は95分であった。尚、攪拌機12のモーター内部の損失を差し引いた消費電力と液量より算出される攪拌所要動力は1.1kW/m³であった。

次に、第2反応器30では、上記のように、排出用配管29を介して、25kg/分で供給される反応液と、予め、収容されていたポリアクリル酸の水溶液とを、液温を80℃に、且つ、第2反応槽31における液量を2200kgに保持しつつ、攪拌機32の回転数を80rpmとして混合し、残存するアクリル酸の重合反応を行った。尚、第2反応槽31における液量を2200kgに保持するために、第1反応槽11から供給される反応液と同じ量(25kg/分)の反応液を、第2反応槽31の排出口35から、第3反応器50に送液した。反応液全体の平均滞留時間は92分であった。

その後、第3反応器50において、pH調整剤供給用配管53から、水と、48%NaOHとを、それぞれ、供給し、第2反応器30から供給される反応液の中和を、混合液を攪拌しながら、且つ、液温を80℃に保持しつつ行い、混合液のpHを7.0とした。尚、この中和反応は、第3反応槽51における液量を2200kgに保持しつつ行い、この量を超えたところで、中和液(アクリル酸系重合体水溶液)を排出口55から排出した。

これらの運転を20時間継続した後、第3反応槽51の排出口55からの中和液を回収し、アクリル酸系重合体の固形分濃度が40%の水溶液(E5)を製造し、GPC測定を行った(表1参照)。

[0036] 実施例6

初めに、第1反応槽11及び第2反応槽31の両方に、Mwが6000のポリアクリル酸の水溶液(固形分濃度40%)を2200kg収容し、液温を80℃に保持した。

その後、原料供給用配管13を利用して、第1反応槽11へ、60%アク

リル酸水溶液を $20 \text{ kg} / \text{分}$ 、 15% 過硫酸ナトリウム水溶液を $1.2 \text{ kg} / \text{分}$ 、 30% 亜硫酸水素ナトリウム水溶液を $3.5 \text{ kg} / \text{分}$ で、それぞれ、供給し、液温を 80°C に保持しつつ、攪拌機 12 の回転数を 80 rpm として、重合反応を開始した。これと同時に、循環用配管 20 の途中に配設した送液ポンプ 27 の出力を調整して、第 1 反応槽 11 の排出口 15 から、 80°C の反応液を $62 \text{ kg} / \text{分}$ で抜き出し、循環用配管 20 内を通液させ、反応液の一部である $37 \text{ kg} / \text{分}$ を、熱交換器 25 により冷却し、第 1 反応槽 11 の導入口 17 から、 43°C の反応液を第 1 反応槽 11 内へ送液した。尚、排出口 15 からの反応液の残部である $25 \text{ kg} / \text{分}$ を、排出用配管 29 に配されたバルブの弁を調整して、第 2 反応器 30 へ送液した。

第 1 反応槽 11 の排出口 15 から導入口 17 までの循環用配管 20 を流れる反応液のうち、第 1 反応槽 11 の排出口 15 から熱交換器 25 までの配管容量は 20 kg であった。また、熱交換器 25 から導入口 17 までの配管容量は 180 kg であった。以上の条件で、第 1 反応槽 11 における液量を 2200 kg に保持しつつ、重合反応を行った。循環用配管 20 における反応液の滞留時間と合わせた、反応液全体の平均滞留時間は 97 分であった。尚、攪拌機 12 のモーター内部の損失を差し引いた消費電力と液量より算出される攪拌所要動力は $1.1 \text{ kW} / \text{m}^3$ であった。

次に、第 2 反応器 30 では、上記のように、排出用配管 29 を介して、 $25 \text{ kg} / \text{分}$ で供給される反応液と、予め、収容されていたポリアクリル酸の水溶液とを、液温を 80°C に、且つ、第 2 反応槽 31 における液量を 2200 kg に保持しつつ、攪拌機 32 の回転数を 80 rpm として混合し、残存するアクリル酸の重合反応を行った。尚、第 2 反応槽 31 における液量を 2200 kg に保持するために、第 1 反応槽 11 から供給される反応液と同じ量 ($25 \text{ kg} / \text{分}$) の反応液を、第 2 反応槽 31 の排出口 35 から、第 3 反応器 50 に送液した。反応液全体の平均滞留時間は 92 分であった。

その後、第 3 反応器 50 において、 pH 調整剤供給用配管 53 から、水と、 $48\% \text{ NaOH}$ とを、それぞれ、供給し、第 2 反応器 30 から供給される

反応液の中和を、混合液を攪拌しながら、且つ、液温を80℃に保持しつつ行い、混合液のpHを7.0とした。尚、この中和反応は、第3反応槽51における液量を2200kgに保持しつつ行い、この量を超えたところで、中和液（アクリル酸系重合体水溶液）を排出口55から排出した。

これらの運転を20時間継続した後、第3反応槽51の排出口55からの中和液を回収し、アクリル酸系重合体の固形分濃度が40%の水溶液（E6）を製造し、GPC測定を行った（表1参照）。

[0037] 比較例1

熱交換器25により冷却した58℃の反応液を、第1反応槽11内に供給した以外は、実施例1と同じ操作を行い、アクリル酸系重合体の固形分濃度が40%の水溶液（C1）を製造し、GPC測定を行った（表1参照）。

[0038] 比較例2

初めに、第1反応槽11及び第2反応槽31の両方に、Mwが6000のポリアクリル酸の水溶液（固形分濃度40%）を2200kg収容し、液温を80℃に保持した。

その後、原料供給用配管13を利用して、第1反応槽11へ、60%アクリル酸水溶液を20kg/分、15%過硫酸ナトリウム水溶液を1.2kg/分、30%亜硫酸水素ナトリウム水溶液を3.5kg/分で、それぞれ、供給し、液温を80℃に保持しつつ、攪拌機12の回転数を80rpmとして、重合反応を開始した。これと同時に、循環用配管20の途中に配設した送液ポンプ27の出力を調整して、第1反応槽11の排出口15から、80℃の反応液を62kg/分で抜き出し、循環用配管20内を通液させ、反応液の一部である37kg/分を、熱交換器25により冷却し、第1反応槽11の導入口17から、42℃の反応液を第1反応槽11内へ送液した。尚、排出口15からの反応液の残部である25kg/分を、排出用配管29に配されたバルブの弁を調整して、第2反応器30へ送液した。

第1反応槽11の排出口15から導入口17の循環用配管20を流れる反応液のうち、第1反応槽11の排出口15から熱交換器25までの配管容量

は 1 6 0 k g であった。また、熱交換器 2 5 から導入口 1 7 までの配管容量は 6 0 k g であった。以上の条件で、第 1 反応槽 1 1 における液量を 2 2 0 0 k g に保持しつつ、重合反応を行った。循環用配管 2 0 における反応液の滞留時間と合わせた、反応液全体の平均滞留時間は 9 8 分であった。尚、攪拌機 1 2 のモーター内部の損失を差し引いた消費電力と液量より算出される攪拌所要動力は 1 . 1 k W / m ³ であった。

次に、第 2 反応器 3 0 では、上記のように、排出用配管 2 9 を介して、2 5 k g / 分で供給される反応液と、予め、収容されていたポリアクリル酸の水溶液とを、液温を 8 0 ° C に、且つ、第 2 反応槽 3 1 における液量を 2 2 0 0 k g に保持しつつ、攪拌機 3 2 の回転数を 8 0 r p m として混合し、残存するアクリル酸の重合反応を行った。尚、第 2 反応槽 3 1 における液量を 2 2 0 0 k g に保持するために、第 1 反応槽 1 1 から供給される反応液と同じ量 (2 5 k g / 分) の反応液を、第 2 反応槽 3 1 の排出口 3 5 から、第 3 反応器 5 0 に送液した。反応液全体の平均滞留時間は 9 2 分であった。

その後、第 3 反応器 5 0 において、p H 調整剤供給用配管 5 3 から、水と、4 8 % N a O H とを、それぞれ、供給し、第 2 反応器 3 0 から供給される反応液の中和を、混合液を攪拌しながら、且つ、液温を 8 0 ° C に保持しつつ行い、混合液の p H を 7 . 0 とした。尚、この中和反応は、第 3 反応槽 5 1 における液量を 2 2 0 0 k g に保持しつつ行い、この量を超えたところで、中和液 (アクリル酸系重合体水溶液) を排出口 5 5 から排出した。

これらの運転を 2 0 時間継続した後、第 3 反応槽 5 1 の排出口 5 5 からの中和液を回収し、アクリル酸系重合体の固形分濃度が 4 0 % の水溶液 (C 2) を製造し、G P C 測定を行った (表 1 参照) 。

[0039]

[表1]

表 1		実 施 例						比 較 例	
		1	2	3	4	5	6	1	2
第 1 反 応 器	60%アクリル酸水溶液	20	20	20	20	20	20	20	20
	15%過硫酸ナトリウム水溶液	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	30%亜硫酸水素ナトリウム水溶液	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	循環用配管への吐出量 (a)	62	62	62	124	62	62	62	62
	第2反応器への送液量 (b)	25	25	25	25	25	25	25	25
	(a) ÷ (b)	2.5	2.5	2.5	5.0	2.5	2.5	2.5	2.5
	第 1 反応槽における液量 (c)	2200	2200	2200	1800	2200	2200	2200	2200
	排出口から熱交換器までの液量 (d)	20	20	20	20	80	20	20	160
	熱交換器から導入口までの液量 (e)	60	60	60	60	60	180	60	60
	(d) ÷ (c)	0.009	0.009	0.009	0.011	0.036	0.009	0.009	0.073
第 2 反 応 器	(e) ÷ (c)	0.027	0.027	0.027	0.033	0.027	0.082	0.027	0.027
	平均滞留時間	92	92	92	76	95	97	92	98
	第 1 反応槽における液温	80	80	80	80	80	80	80	80
	排出口における液温 (T 1)	80	80	80	80	80	80	80	80
	導入口における液温 (T 2)	43	43	49	44	42	43	58	42
	(T 1) - (T 2)	37	37	31	36	38	37	22	38
	液温	80	80	80	80	80	80	80	80
	平均滞留時間	92	92	92	76	92	92	92	92
	アクリル酸系重合体水溶液	E1	E2	E3	E4	E5	E6	C1	C2
	固形分	40	40	40	40	40	40	40	40
アクリル酸系重合体水溶液	pH	7	7	7	7	7	7	7	7
	Mw	6000	6300	6200	6300	6200	6100	6500	6500
	Mw/Mn	2.2	2.4	2.4	2.2	2.4	2.3	2.6	2.6
	分子量70000以上の含有量	0.01	0.07	0.07	0.02	0.06	0.04	0.28	0.30

[0040] 3. アクリル酸系重合体水溶液の製造 (2)

実施例 7

初めに、第 1 反応槽 1 1 及び第 2 反応槽 3 1 の両方に、Mw が 6 0 0 0 のポリアクリル酸の水溶液（固形分濃度 4 0 %）を 2 9 0 0 k g 収容し、液温を 8 5 ℃に保持した。

その後、原料供給用配管 13 を利用して、第 1 反応槽 11 へ、60% アクリル酸水溶液を 20 kg / 分、15% 過硫酸ナトリウム水溶液を 1.2 kg / 分、30% 次亜リン酸ナトリウム水溶液を 3.5 kg / 分で、それぞれ、供給し、液温を 85℃ に保持しつつ、攪拌機 12 の回転数を 80 rpm とし、重合反応を開始した。これと同時に、循環用配管 20 の途中に配設した送液ポンプ 27 の出力を調整して、第 1 反応槽 11 の排出口 15 から、85℃ の反応液を 62 kg / 分で抜き出し、循環用配管 20 内を通液させ、反応液の一部である 37 kg / 分を、熱交換器 25 により冷却し、第 1 反応槽 11 の導入口 17 から、46℃ の反応液を第 1 反応槽 11 内へ送液した。尚、排出口 15 からの反応液の残部である 25 kg / 分を、排出用配管 29 に配されたバルブの弁を調整して、第 2 反応器 30 へ送液した。

第 1 反応槽 11 の排出口 15 から導入口 17 までの循環用配管 20 を流れる反応液のうち、第 1 反応槽 11 の排出口 15 から熱交換器 25 までの配管容量は 20 kg であった。また、熱交換器 25 から導入口 17 までの配管容量は 60 kg であった。以上の条件で、第 1 反応槽 11 における液量を 2900 kg に保持しつつ、重合反応を行った。循環用配管 20 における反応液の滞留時間と合わせた、反応液全体の平均滞留時間は 121 分であった。尚、攪拌所要動力は 1.0 kW / m³ であった。

次に、第 2 反応器 30 では、上記のように、排出用配管 29 を介して、25 kg / 分で供給される反応液と、予め、収容されていたポリアクリル酸の水溶液とを、液温を 85℃ に、且つ、第 2 反応槽 31 における液量を 2900 kg に保持しつつ、攪拌機 32 の回転数を 80 rpm として混合し、残存するアクリル酸の重合反応を行った。尚、第 2 反応槽 31 における液量を 2900 kg に保持するために、第 1 反応槽 11 から供給される反応液と同じ量 (25 kg / 分) の反応液を、第 2 反応槽 31 の排出口 35 から、第 3 反応器 50 に送液した。反応液全体の平均滞留時間は 121 分であった。

その後、第 3 反応器 50 において、pH 調整剤供給用配管 53 から、水と、48% NaOH とを、それぞれ、供給し、第 2 反応器 30 から供給される

反応液の中和を、混合液を攪拌しながら、且つ、液温を 85°C に保持しつつ行い、混合液の pH を 7.0 とした。尚、この中和反応は、第3反応槽51における液量を 2900kg に保持しつつ行い、この量を超えたところで、中和液（アクリル酸系重合体水溶液）を排出口55から排出した。

これらの運転を24時間継続した後、第3反応槽51の排出口55からの中和液を回収し、アクリル酸系重合体の固形分濃度が 40% の水溶液（E7）を得た（表2参照）。

その後、実施例1と同様にして、アクリル酸系重合体水溶液（E7）に含まれるアクリル酸系重合体のGPC測定を行い、 M_w 等を表2に併記した。

[0041] 実施例8

攪拌所要動力を $0.7\text{kW}/\text{m}^3$ とした以外は、実施例7と同じ操作を行い、アクリル酸系重合体の固形分濃度が 40% の水溶液（E8）を製造し、GPC測定を行った（表2参照）。

[0042] 実施例9

熱交換器25により冷却した 54°C の反応液を、第1反応槽11内に供給した以外は、実施例7と同じ操作を行い、アクリル酸系重合体の固形分濃度が 40% の水溶液（E9）を製造し、GPC測定を行った（表2参照）。

[0043] 実施例10

初めに、第1反応槽11及び第2反応槽31の両方に、 M_w が 6000 のポリアクリル酸の水溶液（固形分濃度 40% ）を 2900kg 収容し、液温を 85°C に保持した。

その後、原料供給用配管13を利用して、第1反応槽11へ、 60% アクリル酸水溶液を $20\text{kg}/\text{分}$ 、 15% 過硫酸ナトリウム水溶液を $1.2\text{kg}/\text{分}$ 、 30% 次亜リン酸ナトリウム水溶液を $3.5\text{kg}/\text{分}$ で、それぞれ、供給し、液温を 85°C に保持しつつ、攪拌機12の回転数を 80rpm として、重合反応を開始した。これと同時に、循環用配管20の途中に配設した送液ポンプ27の出力を調整して、第1反応槽11の排出口15から、 85°C の反応液を $62\text{kg}/\text{分}$ で抜き出し、循環用配管20内を通液させ、反応

液の一部である37kg/分を、熱交換器25により冷却し、第1反応槽11の導入口17から、46℃の反応液を第1反応槽11内へ送液した。尚、排出口15からの反応液の残部である25kg/分を、排出用配管29に配されたバルブの弁を調整して、第2反応器30へ送液した。

第1反応槽11の排出口15から導入口17までの循環用配管20を流れる反応液のうち、第1反応槽11の排出口15から熱交換器25までの配管容量は80kgであった。また、熱交換器25から導入口17までの配管容量は60kgであった。以上の条件で、第1反応槽11における液量を2900kgに保持しつつ、重合反応を行った。循環用配管20における反応液の滞留時間と合わせた、反応液全体の平均滞留時間は123分であった。尚、攪拌所要動力は1.0kW/m³であった。

次に、第2反応器30では、上記のように、排出用配管29を介して、25kg/分で供給される反応液と、予め、収容されていたポリアクリル酸の水溶液とを、液温を85℃に、且つ、第2反応槽31における液量を2900kgに保持しつつ、攪拌機32の回転数を80rpmとして混合し、残存するアクリル酸の重合反応を行った。尚、第2反応槽31における液量を2900kgに保持するために、第1反応槽11から供給される反応液と同じ量（25kg/分）の反応液を、第2反応槽31の排出口35から、第3反応器50に送液した。反応液全体の平均滞留時間は121分であった。

その後、第3反応器50において、pH調整剤供給用配管53から、水と、48%NaOHとを、それぞれ、供給し、第2反応器30から供給される反応液の中和を、混合液を攪拌しながら、且つ、液温を85℃に保持しつつ行い、混合液のpHを7.0とした。尚、この中和反応は、第3反応槽51における液量を2900kgに保持しつつ行い、この量を超えたところで、中和液（アクリル酸系重合体水溶液）を排出口55から排出した。

これらの運転を24時間継続した後、第3反応槽51の排出口55からの中和液を回収し、アクリル酸系重合体の固形分濃度が40%の水溶液（E10）を得た（表2参照）。

その後、実施例 1 と同様にして、アクリル酸系重合体水溶液（E 1 0）に含まれるアクリル酸系重合体の G P C 測定を行い、Mw等を表 2 に併記した。

[0044] 実施例 1 1

初めに、第 1 反応槽 1 1 及び第 2 反応槽 3 1 の両方に、Mwが6000のポリアクリル酸の水溶液（固形分濃度 4 0 %）を 2 9 0 0 k g 収容し、液温を 8 5 °C に保持した。

その後、原料供給用配管 1 3 を利用して、第 1 反応槽 1 1 へ、6 0 % アクリル酸水溶液を 2 0 k g / 分、1 5 % 過硫酸ナトリウム水溶液を 1 . 2 k g / 分、3 0 % 次亜リン酸ナトリウム水溶液を 3 . 5 k g / 分で、それぞれ、供給し、液温を 8 5 °C に保持しつつ、攪拌機 1 2 の回転数を 8 0 r p m として、重合反応を開始した。これと同時に、循環用配管 2 0 の途中に配設した送液ポンプ 2 7 の出力を調整して、第 1 反応槽 1 1 の排出口 1 5 から、8 5 °C の反応液を 6 2 k g / 分で抜き出し、循環用配管 2 0 内を通液させ、反応液の一部である 3 7 k g / 分を、熱交換器 2 5 により冷却し、第 1 反応槽 1 1 の導入口 1 7 から、4 6 °C の反応液を第 1 反応槽 1 1 内へ送液した。尚、排出口 1 5 からの反応液の残部である 2 5 k g / 分を、排出用配管 2 9 に配されたバルブの弁を調整して、第 2 反応器 3 0 へ送液した。

第 1 反応槽 1 1 の排出口 1 5 から導入口 1 7 までの循環用配管 2 0 を流れる反応液のうち、第 1 反応槽 1 1 の排出口 1 5 から熱交換器 2 5 までの配管容量は 2 0 k g であった。また、熱交換器 2 5 から導入口 1 7 までの配管容量は 1 8 0 k g であった。以上の条件で、第 1 反応槽 1 1 における液量を 2 9 0 0 k g に保持しつつ、重合反応を行った。循環用配管 2 0 における反応液の滞留時間と合わせた、反応液全体の平均滞留時間は 1 2 6 分であった。尚、攪拌所要動力は 1 . 0 k W / m³であった。

次に、第 2 反応器 3 0 では、上記のように、排出用配管 2 9 を介して、2 5 k g / 分で供給される反応液と、予め、収容されていたポリアクリル酸の水溶液とを、液温を 8 5 °C に、且つ、第 2 反応槽 3 1 における液量を 2 9 0

0 kg に保持しつつ、攪拌機 32 の回転数を 80 rpm として混合し、残存するアクリル酸の重合反応を行った。尚、第 2 反応槽 31 における液量を 2900 kg に保持するために、第 1 反応槽 11 から供給される反応液と同じ量 (25 kg / 分) の反応液を、第 2 反応槽 31 の排出口 35 から、第 3 反応器 50 に送液した。反応液全体の平均滞留時間は 121 分であった。

その後、第 3 反応器 50 において、pH 調整剤供給用配管 53 から、水と、48% NaOH とを、それぞれ、供給し、第 2 反応器 30 から供給される反応液の中和を、混合液を攪拌しながら、且つ、液温を 85℃ に保持しつつ行い、混合液の pH を 7.0 とした。尚、この中和反応は、第 3 反応槽 51 における液量を 2900 kg に保持しつつ行い、この量を超えたところで、中和液 (アクリル酸系重合体水溶液) を排出口 55 から排出した。

これらの運転を 24 時間継続した後、第 3 反応槽 51 の排出口 55 からの中和液を回収し、アクリル酸系重合体の固形分濃度が 40% の水溶液 (E11) を得た (表 2 参照)。

その後、実施例 1 と同様にして、アクリル酸系重合体水溶液 (E11) に含まれるアクリル酸系重合体の GPC 測定を行い、Mw 等を表 2 に併記した。

[0045] 比較例 3

熱交換器 25 により冷却した 63℃ の反応液を、第 1 反応槽 11 内に供給した以外は、実施例 7 と同じ操作を行い、アクリル酸系重合体の固形分濃度が 40% の水溶液 (C3) を製造し、GPC 測定を行った (表 2 参照)。

[0046] 比較例 4

初めに、第 1 反応槽 11 及び第 2 反応槽 31 の両方に、Mw が 6000 のポリアクリル酸の水溶液 (固形分濃度 40%) を 2900 kg 収容し、液温を 85℃ に保持した。

その後、原料供給用配管 13 を利用して、第 1 反応槽 11 へ、60% アクリル酸水溶液を 20 kg / 分、15% 過硫酸ナトリウム水溶液を 1.2 kg / 分、30% 次亜リン酸ナトリウム水溶液を 3.5 kg / 分で、それぞれ、

供給し、液温を 85°C に保持しつつ、攪拌機12の回転数を 80rpm として、重合反応を開始した。これと同時に、循環用配管20の途中に配設した送液ポンプ27の出力を調整して、第1反応槽11の排出口15から、 85°C の反応液を $62\text{kg}/\text{分}$ で抜き出し、循環用配管20内を通液させ、反応液の一部である $37\text{kg}/\text{分}$ を、熱交換器25により冷却し、第1反応槽11の導入口17から、 46°C の反応液を第1反応槽11内へ送液した。尚、排出口15からの反応液の残部である $25\text{kg}/\text{分}$ を、排出用配管29に配されたバルブの弁を調整して、第2反応器30へ送液した。

第1反応槽11の排出口15から導入口17までの循環用配管20を流れる反応液のうち、第1反応槽11の排出口15から熱交換器25までの配管容量は 160kg であった。また、熱交換器25から導入口17までの配管容量は 60kg であった。以上の条件で、第1反応槽11における液量を 2900kg に保持しつつ、重合反応を行った。循環用配管20における反応液の滞留時間と合わせた、反応液全体の平均滞留時間は 126 分であった。尚、攪拌所要動力は $1.0\text{kW}/\text{m}^3$ であった。

次に、第2反応器30では、上記のように、排出用配管29を介して、 $25\text{kg}/\text{分}$ で供給される反応液と、予め、収容されていたポリアクリル酸の水溶液とを、液温を 85°C に、且つ、第2反応槽31における液量を 2900kg に保持しつつ、攪拌機32の回転数を 80rpm として混合し、残存するアクリル酸の重合反応を行った。尚、第2反応槽31における液量を 2900kg に保持するために、第1反応槽11から供給される反応液と同じ量（ $25\text{kg}/\text{分}$ ）の反応液を、第2反応槽31の排出口35から、第3反応器50に送液した。反応液全体の平均滞留時間は 121 分であった。

その後、第3反応器50において、 pH 調整剤供給用配管53から、水と、 $48\%\text{NaOH}$ とを、それぞれ、供給し、第2反応器30から供給される反応液の中和を、混合液を攪拌しながら、且つ、液温を 85°C に保持しつつ行い、混合液の pH を 7.0 とした。尚、この中和反応は、第3反応槽51における液量を 2900kg に保持しつつ行い、この量を超えたところで、

中和液（アクリル酸系重合体水溶液）を排出口 5 5 から排出した。

これらの運転を 2 4 時間継続した後、第 3 反応槽 5 1 の排出口 5 5 からの中和液を回収し、アクリル酸系重合体の固形分濃度が 4 0 % の水溶液（C 4）を得た（表 2 参照）。

その後、実施例 1 と同様にして、アクリル酸系重合体水溶液（C 4）に含まれるアクリル酸系重合体の G P C 測定を行い、Mw 等を表 2 に併記した。

[0047] [表2]

表 2

		実 施 例					比 較 例	
		7	8	9	10	11	3	4
第 1 反応器	60%アクリル酸水溶液	20	20	20	20	20	20	20
	15%過硫酸ナトリウム水溶液	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	30%次亜リン酸ナトリウム水溶液	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	循環用配管への吐出量 (a)	62	62	62	62	62	62	62
	第2反応器への送液量 (b)	25	25	25	25	25	25	25
	(a) ÷ (b)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	第 1 反応槽における液量 (c)	2900	2900	2900	2900	2900	2900	2900
	排出口から熱交換器までの液量 (d)	20	20	20	80	20	20	160
	熱交換器から導入口までの液量 (e)	60	60	60	60	180	60	60
	(d) ÷ (c)	0.007	0.007	0.007	0.028	0.007	0.007	0.055
第 2 反応器	(e) ÷ (c)	0.021	0.021	0.021	0.021	0.062	0.021	0.021
	平均滞留時間	121	121	121	123	126	121	126
	第 1 反応槽における液温	85	85	85	85	85	85	85
	排出口における液温 (T 1)	85	85	85	85	85	85	85
	導入口における液温 (T 2)	46	46	54	46	46	63	46
	(T 1) - (T 2)	39	39	31	39	39	22	39
	液温	85	85	85	85	85	85	85
	平均滞留時間	121	121	121	121	121	121	121
	アクリル酸系重合体水溶液	E7	E8	E9	E10	E11	C3	C4
	固形分	40	40	40	40	40	40	40
アクリル酸系重合体水溶液	p H	7	7	7	7	7	7	7
	Mw	5000	5300	5200	5200	5100	5500	5500
	Mw / Mn	2.1	2.3	2.3	2.3	2.2	2.5	2.5
	分子量 70000 以上の含有量	0.01	0.06	0.06	0.05	0.04	0.26	0.28

[0048] 4. アクリル酸系重合体水溶液の評価

上記の実施例 1 ～ 11 及び比較例 1 ～ 4 で得られたアクリル酸系重合体水溶液を、下記の各試験に供した。その結果を表 3 に示す。

[0049] (1) 重質炭酸カルシウムの湿式粉碎試験

アクリル酸系重合体水溶液 7.5 g、イオン交換水 340 g、及び、丸尾カルシウム社製重質炭酸カルシウム「No. A 重炭」（商品名）1000 g を、攪拌機を備えた円筒型容器へ投入し、軽く攪拌して均一になじませた。次いで、メディア（φ1 mm セラミックビーズ）2800 g を上記円筒型容器に投入し、1000 rpm で 50 分間攪拌することにより、炭酸カルシウムの湿式粉碎を行った。そして、150 メッシュの濾布を通した後、イオン交換水を添加して、固形分濃度が 75 % のスラリーを得た。

得られたスラリーについて、2.0 μm アンダー積算値をマイクロメリテックス社製粒度分布測定装置「セディグラフ 5120」（商品名）により測定した。

また、上記スラリーについて、これを調製した直後の粘度、及び、25℃で 7 日間静置した後の粘度を、B 型粘度計を用いて、25℃、60 rpm の条件で測定した。

[0050] (2) 重質炭酸カルシウムのかき混ぜ分散試験

アクリル酸系重合体水溶液 6.0 g、イオン交換水 330 g、及び、丸尾カルシウム社製重質炭酸カルシウム「スーパー #2000」（商品名）1000 g を、攪拌機を備えた円筒形容器へ投入し、4000 rpm で 10 分攪拌することにより、スラリーを得た。このスラリーについて、調製直後の粘度、及び、25℃で 7 日間静置した後の粘度を、B 型粘度計を用いて、25℃、60 rpm の条件で測定した。

[0051] (3) 泥土分散試験

アクリル酸系重合体水溶液 13 mg、三菱商事社製クレイ「アマゾン 88 ノンプレディスパース」（商品名）1 g、及び、イオン交換水 100 g を、100 mL メスシリンダーに入れ、マグネティックスターラーを用いて 10

分間攪拌した。その後、25℃で18時間静置し、上澄み液を採取し、波長380nmにおける吸光度を測定した。吸光度が高いほど、クレイの分散性に優れることを意味する。

[0052] (4) 炭酸カルシウムスケール抑制試験

200mg CaCO₃/Lの塩化カルシウム水溶液100mLに対し、アクリル酸系重合体水溶液を、アクリル酸系重合体の含有量が10mgとなるように添加した。次いで、0.2%炭酸水素ナトリウム水溶液10gを添加した後、水酸化ナトリウムで水溶液のpHを8.5に調整した。そして、この混合液を、60℃で24時間放置し、析出分を濾別し、濾液中のカルシウム濃度をEDTA滴定により求め、スケール抑制率を算出した。

[0053]

[表3]

表 3

	実											施					例				比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	1	2	3	4					
アクリル酸系重合体水溶液	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	C1	C2	C3	C4									
湿式粉碎試験	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90					
2.0μmアンダー	(%)																							
粉砕当日のスラリー粘度	(mPa・s)	210	260	250	220	250	230	190	220	220	200	300	300	300	260	260	260	260	260					
7日後のスラリー粘度	(mPa・s)	1400	1800	1800	1500	1700	1600	1200	1800	1700	1400	4100	4000	3500	3700									
かきまぜ分散試験	(mPa・s)	110	120	120	110	110	110	100	160	150	150	140	130	170	170									
7日後のスラリー粘度	(mPa・s)	520	640	610	530	620	570	500	690	640	600	850	880	960	940									
泥土分散試験	上澄み液の吸光度	1.3	1.0	1.1	1.3	1.2	1.3	1.3	1.1	1.1	1.2	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8					
スケール抑制試験	スケール抑制率 (%)	96	92	94	95	93	95	97	93	93	94	95	84	84	84	84	84	84	86					

[0054] 表 3 から明らかなように、比較例 1 及び 3 は、いずれも、第 1 反応槽の排

出口の出口における反応液の温度と、熱交換器により冷却された反応液の、第1反応槽の導入口の直前における温度との差が22℃である例であり、アクリル酸系重合体の分散度 (M_w/M_n) が大きく、また、高分子量重合体の含有率も高かった。そして、湿式粉碎試験、かきまぜ分散試験、泥土分散試験及びスケール抑制試験の全てにおいて、十分な性能が得られなかった。比較例2及び4は、いずれも、循環用配管における、第1反応槽の排出口から熱交換器までの液量と、第1反応槽における液量との質量比が0.050を超えた例であり、アクリル酸系重合体の分散度 (M_w/M_n) が大きく、また、高分子量重合体の含有率も高かった。そして、湿式粉碎試験、かきまぜ分散試験、泥土分散試験及びスケール抑制試験の全てにおいて、十分な性能が得られなかった。

一方、実施例1～11は、本発明の製造方法により得られた、アクリル酸系重合体の分散度 (M_w/M_n) が小さく、また、高分子量重合体の含有率も低い、アクリル酸系重合体水溶液の例であり、湿式粉碎試験、かきまぜ分散試験、泥土分散試験及びスケール抑制試験のいずれにおいても、優れた結果が得られた。

産業上の利用可能性

[0055] 本発明により得られるアクリル酸系重合体水溶液は、無機粒子の分散剤、水処理剤等として好適である。

符号の説明

[0056] 1 : 製造装置

10 : 第1反応器

11 : 第1反応槽

12 : 攪拌機 (攪拌手段)

13 : 原料供給用配管 (原料供給手段)

15 : 排出口

17 : 導入口

20 : 循環用配管

- 2 1 : 排出口から熱交換器（冷却手段）までの配管部
- 2 3 : 熱交換器（冷却手段）から導入口までの配管部
- 2 5 : 熱交換器（冷却手段）
- 2 7 : 送液ポンプ
- 2 9 : 排出用配管
- 3 0 : 第2反応器
- 3 1 : 第2反応槽
- 3 2 : 攪拌機
- 3 5 : 排出口
- 3 7 : 送液ポンプ
- 3 9 : 排出用配管
- 5 0 : 第3反応器
- 5 1 : 第3反応槽
- 5 2 : 攪拌機
- 5 3 : pH調整剤供給用配管（アルカリ剤供給手段）
- 5 5 : 排出口

請求の範囲

- [請求項1] 原料供給手段及び攪拌手段を備え、重合開始剤及び水の存在下に、アクリル酸を含む単量体を重合する第1反応槽と、前記第1反応槽の外部に配設されており、且つ、前記第1反応槽の槽壁に形成された排出口及び導入口を連絡する配管であって、前記第1反応槽にて生成した重合体を含む第1反応液の循環に用いられる循環用配管と、を有する第1反応器を備える装置を用いて、アクリル酸系重合体水溶液を連続的に製造する方法において、
- 前記循環用配管には、前記第1反応液を冷却する冷却手段が配設されており、
- 前記第1反応槽の前記排出口における前記第1反応液の温度と、前記第1反応槽の前記導入口における冷却された前記第1反応液の温度との差を30℃以上とし、
- 前記第1反応槽の前記排出口から前記冷却手段までの液量と、前記第1反応槽における液量との質量比を0.050以下とし、
- 前記単量体の重合及び前記第1反応液の循環を行うことを特徴とする、アクリル酸系重合体水溶液の製造方法。
- [請求項2] 前記循環用配管には、前記第1反応液を排出するための排出用配管が接続されている請求項1に記載のアクリル酸系重合体水溶液の製造方法。
- [請求項3] 前記排出用配管から得られた前記第1反応液を中和して、pHが4～9の範囲にある第2反応液を得る請求項2に記載のアクリル酸系重合体水溶液の製造方法。
- [請求項4] 前記装置が、前記排出用配管に接続されている第2反応器を、更に、備え、
- 前記第2反応器において、アルカリ剤を用いて、前記第1反応液を中和して、前記第2反応液を得る請求項3に記載のアクリル酸系重合体水溶液の製造方法。

- [請求項5] 前記装置が、前記排出用配管に接続されている第2反応器と、該第2反応器に接続されている第3反応器とを、更に、備え、
- 前記第2反応器において、前記排出用配管からの前記第1反応液を用いた重合が継続され、
- 前記第3反応器において、アルカリ剤を用いて、前記第2反応器からの反応液を中和する請求項3に記載のアクリル酸系重合体水溶液の製造方法。