

明 細 書

発明の名称：炭酸カルシウム用分散剤及びその製造方法

技術分野

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

背景技術

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

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

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

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

先行技術文献

特許文献

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

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0004] しかし、上記特許文献2～4に記載されている製造方法では、重合開始剤として過硫酸塩のみを多く用いるため、やはり、得られる分散剤の性能は、いまだ十分満足できるものではない。

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

課題を解決するための手段

- [0005] 本発明者等は、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、湿式粉碎等により得られる炭酸カルシウムスラリーの初期粘度が低く、経時による粘度上昇が少ない炭酸カルシウム用分散剤とするため、イソプロピルアルコール水溶液を溶媒として用いて、次亜リン酸塩及び過硫酸塩の存在下で、アクリル酸を含む単量体を重合させる重合工程と、得られた重合体を構成する上記単量体由来の構成単位が有するカルボキシル基の15～95モル%を中和させる中和工程と、を備えることにより、得られる炭酸カルシウムスラリーの初期粘度が低く、経時による粘度の顕著な上昇が抑制される炭酸カルシウム用分散剤を得ることを見いだした。
- [0006] 本発明は以下の通りである。

1. イソプロピルアルコール水溶液を溶媒として用いて、次亜リン酸塩及

び過硫酸塩の存在下で、アクリル酸を含む単量体を重合させる重合工程と、得られた重合体を構成する上記単量体由来の構成単位が有するカルボキシル基の15～95モル%を中和させる中和工程と、を備えることにより得られたアクリル系重合体を含み、

上記次亜リン酸塩の使用量は、上記単量体100質量部に対して、1.4～4.4質量部であり、

上記過硫酸塩の使用量は、上記単量体100質量部に対して、0.3～1.5質量部であり、

上記重合工程の反応温度は、68～82℃であり、

上記アクリル系重合体の重量平均分子量が4,500～8,500であることを特徴とする炭酸カルシウム用分散剤。

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

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

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

5. 上記重合工程で用いるアクリル酸が、上記単量体全量100質量%に対して、80～100質量%含まれる上記1.乃至4.のいずれか1項に記載の炭酸カルシウム用分散剤。

6. アクリル系重合体を含む炭酸カルシウム用分散剤の製造方法であって、

イソプロピルアルコール水溶液を溶媒として用いて、次亜リン酸塩及び過硫酸塩の存在下で、アクリル酸を含む単量体を重合させる重合工程と、

得られた重合体を構成する上記単量体由来の構成単位が有するカルボキシル基の15～95モル%を中和させる中和工程と、を備え、

上記次亜リン酸塩の使用量は、上記単量体100質量部に対して、1.4

～ 4. 4 質量部であり、

上記過硫酸塩の使用量は、上記単量体 100 質量部に対して、0.3～1

. 5 質量部であり、

上記重合工程の反応温度は、68～82℃であり、

上記アクリル系重合体の重量平均分子量が4,500～8,500であることを特徴とする炭酸カルシウム用分散剤の製造方法。

7. 上記重合工程の後に、イソプロピルアルコールを留去する濃縮工程を備える上記 6. に記載の炭酸カルシウム用分散剤の製造方法。

8. 上記濃縮工程において、上記留去により回収されたイソプロピルアルコールを上記重合工程で用いる上記 7. に記載の炭酸カルシウム用分散剤の製造方法。

9. 上記イソプロピルアルコール水溶液のイソプロピルアルコール濃度が、15～55質量%である上記 6. 乃至 8. のいずれか 1 項に記載の炭酸カルシウム用分散剤の製造方法。

10. 上記重合工程で用いるアクリル酸が、上記単量体全量 100 質量%に対して、80～100質量%含まれる上記 6. 乃至 9. のいずれか 1 項に記載の炭酸カルシウム用分散剤の製造方法。

発明の効果

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

また、上記重合工程で用いるアクリル酸が、上記単量体全量 100 質量% に対して、80～100 質量% 含まれる場合には、炭酸カルシウムの分散性が、更に優れる炭酸カルシウム用分散剤とすることができる。

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

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

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

また、上記重合工程で用いるアクリル酸が、上記単量体全量 100 質量% に対して、80～100 質量% 含まれる場合には、炭酸カルシウムの分散性が、更に優れる炭酸カルシウム用分散剤を効率良く製造することができる。

発明を実施するための形態

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

本発明は、イソプロピルアルコール水溶液を溶媒として用いて、次亜リン酸塩及び過硫酸塩の存在下で、アクリル酸を含む単量体を重合させる重合工程と、得られた重合体（以下、「第 1 重合体」ともいう）を構成する上記単量体由来の構成単位が有するカルボキシル基の 15～95 モル% を中和させる中和工程と、を備える製造方法により得られたアクリル系重合体を含み、上記次亜リン酸塩の使用量は、上記単量体 100 質量部に対して、1.4～

4. 4 質量部であり、上記過硫酸塩の使用量は、上記単量体 100 質量部に対して、0.3～1.5 質量部であり、上記重合工程の反応温度は、68～82℃であり、上記アクリル系重合体の重量平均分子量が 4,500～8,500であることを特徴とする。

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

[0010] 本発明の分散剤は、上記重合工程及び上記中和工程を備えることにより得られる。本発明の分散剤の形成に用いられる原料について、説明する。

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

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

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

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

タコン酸をアルキルアルコールでハーフエステル化したもの等が挙げられる。

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

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

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

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

[0017] 上記アミノ基含有ビニル化合物としては、（メタ）アクリル酸ジメチルア

ミノメチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノメチル、(メタ)アクリル酸2-ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸2-ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸2-(ジ-n-プロピルアミノ)エチル、(メタ)アクリル酸2-ジメチルアミノプロピル、(メタ)アクリル酸2-ジエチルアミノプロピル、(メタ)アクリル酸2-(ジ-n-プロピルアミノ)プロピル、(メタ)アクリル酸3-ジメチルアミノプロピル、(メタ)アクリル酸3-ジエチルアミノプロピル、(メタ)アクリル酸3-(ジ-n-プロピルアミノ)プロピル等が挙げられる。

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

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

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

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

[0022] 上記シアノ基を有する(メタ)アクリル酸エステル化合物としては、(メタ)アクリル酸シアノメチル、(メタ)アクリル酸1-シアノエチル、(メタ)アクリル酸2-シアノエチル、(メタ)アクリル酸1-シアノプロピル、(メタ)アクリル酸2-シアノプロピル、(メタ)アクリル酸3-シアノプロピル、(メタ)アクリル酸4-シアノブチル、(メタ)アクリル酸6-

シアノヘキシル、（メタ）アクリル酸２－エチルー６－シアノヘキシル、（メタ）アクリル酸８－シアノオクチル等が挙げられる。

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

[0024] 上記ビニルエーテル化合物としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルーｎ－ブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル、ビニルシクロヘキシルエーテル等が挙げられる。これらは、単独で用いてよいし２つ以上を組み合わせ用いてもよい。

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

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

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

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

[0028] 上記重合工程において、単量体がアクリル酸以外の他の単量体も含む場合、アクリル酸の含有量は、上記単量体全量１００質量％に対して、好ましくは７０質量％以上であり、より好ましくは８０質量％以上であり、更に好ましくは９０質量％以上である。特に好ましくは、１００質量％として単量体全量をアクリル酸とする場合である。アクリル酸の含有量が７０質量％以上であると、得られる分散剤の水への溶解度を十分なものにすることができる。

。

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

[0030] 上記次亜リン酸塩の使用量は、単量体100質量部に対して、1.4～4.4質量部であり、好ましくは2.0～4.0質量部、より好ましくは2.5～3.5質量部である。次亜リン酸塩の使用量が上記範囲内であると、重量平均分子量が4,500～8,500の重合体が効率的に得られる。更に、次亜リン酸塩の使用量が、4.4質量部以下の場合では、副生する亜リン酸塩及びリン酸塩の含有量が少ない分散剤が得られ、これにより、湿式粉碎により得られる炭酸カルシウムスラリーの初期粘度が低く、経時による粘度の顕著な上昇が抑制され、長期分散安定性に優れる分散剤とすることができる。尚、次亜リン酸塩の使用量が多い（例えば、4.4質量部より多く使用）と、炭酸カルシウムスラリーの初期粘度は高くなり、経時による粘度の顕著な上昇が生じる。これは、次亜リン酸塩から生じる副生物である亜リン酸塩及びリン酸塩が増加し、この副生物が炭酸カルシウムと難溶解性化合物を形成することにより粘度上昇が生じるものと推察される。

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

[0032] 上記過硫酸塩の使用量は、単量体100質量部に対して、0.3～1.5質量部であり、好ましくは0.4～1.4質量部、より好ましくは0.6～1

． 2 質量部である。過硫酸塩の使用量が上記範囲内であると、未反応の単量体を低減できる。更に、過硫酸塩の使用量が 1.5 質量部以下の場合では、副生する硫酸塩の含有量が少ない分散剤とすることができる。尚、過硫酸塩の使用量が多い（例えば、1.5 質量部より多く使用）と、炭酸カルシウムスラリーの初期粘度は高くなり、経時による粘度の顕著な上昇が生じる。これは、次亜リン酸塩の場合と同様に、過硫酸塩から生じる副生物の硫酸塩が増加し、この副生物が炭酸カルシウムと難溶解性化合物を形成することにより粘度上昇が生じるものと推察される。

[0033] 上記重合工程において、溶媒としてイソプロピルアルコールの水溶液を用いる。

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

イソプロピルアルコール水溶液のイソプロピルアルコール濃度は、好ましくは 5 質量%以上、90 質量%以下であり、より好ましくは 10～80 質量%、更に好ましくは 15～60 質量%であり、特に好ましくは 15～55 質量%であり、20～50 質量%若しくは 30～50 質量%とすることもできる。

イソプロピルアルコールの濃度が 5 質量%以上であれば、イソプロピルアルコールが有する連鎖移動剤としての連鎖移動効果が有効に作用する。また、イソプロピルアルコールの濃度が高くなれば、それに伴い連鎖移動効果の作用も優れるものとなる。

[0034] また、上記重合工程において、イソプロピルアルコールの使用量は、単量体 100 質量部に対して、好ましくは 15～80 質量部であり、より好ましくは 45～75 質量部である。イソプロピルアルコールの使用量が、15 質量部以上であると、イソプロピルアルコールの連鎖移動効果が有効に作用する。また、80 質量部以下であると、原料の溶解性が向上する。

[0035] 上記重合工程は、アクリル酸を含む単量体を、反応溶媒としてイソプロピ

ルアルコールの水溶液を用いて、次亜リン酸塩及び過硫酸塩の存在下で、アクリル酸を含む単量体を重合させて、上記単量体由来の構成単位を有する第1重合体を得る工程である。

[0036] 上記重合工程における反応温度としては、68～82℃であり、好ましくは70～80℃である。反応温度を82℃以下にすることにより、重合を円滑に進めると共に、分子量調整剤の次亜リン酸が亜リン酸塩やリン酸塩へ酸化されるのを抑制することができ、副生成物の亜リン酸塩及びリン酸塩の含有量の少ない分散剤とすることができる。また、反応温度を68℃以上にするこで、未反応の単量体が少ない分散剤を得ることができる。

[0037] 上記重合工程は、バッチ重合法でも連続重合法でも構わない。バッチ重合法の場合、単量体を含む原料（原料組成物）等を供給する工程の所要時間は、好ましくは2～12時間であり、より好ましくは3～8時間である。所要時間が2時間以上であると重合熱の除熱が容易になり、12時間以下だと生産性が高くなることから好ましい。

反応装置はバッチ式の重合において公知の反応器を使用することができ、攪拌機及び温調用装置を有するものが好ましい。攪拌機は公知の攪拌翼が設置されたものであれば特に制限はなく、当該攪拌翼としてはアンカー翼、パドル翼、プロペラ翼、タービン翼、リボン翼又は大型平板翼等が挙げられる。また、上記温調用装置としては、ジャケットや内部コイル又はプレート式熱交等、公知の内部及び／又は外部熱交換器を採用することができる。さらに、反応器には攪拌効率等を高める目的で、必要に応じてバッフル等を配設しても良い。

また、連続重合法の場合、プロセスは多段CSTR（複数の反応槽を有する連続攪拌槽型反応器）によるのが好ましい。この場合、各反応槽の平均滞留時間は60～240分が好ましく、80～180分がより好ましい。平均滞留時間が60分以上であると、未反応の単量体を低減することができる。また、240分以下であると、反応槽のサイズを小さくすることができる。

連続重合の場合においても、攪拌機及び温調用装置等は、上記バッチ式と

同様のものを使用することができる。

[0038] 上記重合工程において第1重合体を得る重合方法は、特に限定されない。

例えば、以下の(1)～(3)の態様が挙げられる。

(1) 反応容器に、所定量のイソプロピルアルコール水溶液を保持しておく。そして、単量体、イソプロピルアルコール水溶液及び次亜リン酸塩からなる原料混合物、並びに、過硫酸塩を反応容器に滴下して、重合反応を行う。

(2) 単量体、イソプロピルアルコール水溶液及び次亜リン酸塩からなる原料混合物を調製し、反応容器に、上記原料混合物と過硫酸塩とを滴下して、重合反応を行う。

(3) 反応容器に、イソプロピルアルコール水溶液を投入し、反応温度と同一温度又はそれに近い温度により保持しておく。そして、その反応容器に、単量体と次亜リン酸塩と過硫酸塩とを滴下して、重合反応を行う。

これらのうち、均一な重合体を得られることから上記(1)の態様が好ましい。

[0039] また、上記(1)の具体例としては、反応容器に、あらかじめ、所定量(全使用量の20～80質量%)のイソプロピルアルコール水溶液を反応温度と同一温度又はそれに近い温度により保持しておく。一方、上記反応容器に投入した残りのイソプロピルアルコール水溶液と、単量体と、次亜リン酸塩とからなる原料混合物を調製する。そして、イソプロピルアルコール水溶液が保持された上記反応容器に、上記原料混合物と過硫酸塩とを滴下して、重合反応を行う方法とすることができる。

[0040] 上記重合工程において、分子量調整剤の作用を有するイソプロピルアルコールを溶媒に用い、且つ、分子量調整剤の次亜リン酸塩と、重合開始剤の過硫酸塩とを併用することにより、この分散剤を用いた場合、得られる炭酸カルシウムスラリーの初期粘度が低く、経時による粘度の顕著な上昇が抑制される炭酸カルシウムスラリーとすることができる。これは、使用する次亜リン酸塩及び過硫酸塩の添加量が低減され、次亜リン酸塩から副生される亜リ

ン塩及びリン酸、並びに、過硫酸塩から副生される硫酸塩等の副生成物が少ないことから、上記副生成物と炭酸カルシウムとの難溶解性化合物の形成が抑制され、それにより、スラリーの初期粘度が低く、経時による粘度の顕著な上昇が抑制される。

[0041] 上記重合工程により、アクリル酸を含む単量体から形成された第1重合体を得られる。この第1重合体の重量平均分子量は、4500～8500が好ましい。上記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により、ポリアクリル酸ナトリウム等の標準物質を用いて測定することができる。上記第1重合体の重量平均分子量が、4500～8500であると、後の中和工程後に得られるアクリル系重合体の重量平均分子量を4500～8500にすることができる。

[0042] 上記中和工程は、上記重合工程により得られた第1重合体を構成する上記単量体由来の構成単位が有するカルボキシル基を中和する工程である。この中和工程により、上記カルボキシル基の一部が中和され、分散剤に含有されるアクリル系重合体を得ることができる。

[0043] 上記中和工程における上記カルボキシル基の中和は、塩基性化合物により中和を行うことができる。上記塩基性化合物としては、カルボキシル基を中和できる化合物であれば特に限定されないが、例えば、無機塩基性化合物、有機塩基性化合物が挙げられる。これらは、単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

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

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

[0044] 上記中和工程において、上記第1重合体が有する上記カルボキシル基を中和させる量（中和率）は、15～95モル%であり、好ましくは20～90モル%である。上記中和率が、15～95モル%であると、炭酸カルシウムを分散させる分散性能に優れた分散剤とすることができる。

[0045] 上記アクリル系重合体は、アクリル酸を含む単量体が重合されて、上記単量体由来のカルボキシル基の一部が中和された重合体であり、その末端等の一部に、上記重合に用いた次亜リン酸塩及び過硫酸塩由来の構成を含む場合もある。

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

[0046] また、本発明の分散剤としては、上記重合工程及び上記中和工程に加えて、更に、上記重合工程の後に、濃縮工程を備えることができる。また、上記濃縮工程は、上記重合工程と上記中和工程との間に備えることが好ましい。

[0047] 上記濃縮工程では、上記重合工程により得られた第1重合体を含む反応液から、イソプロピルアルコールを留去して、イソプロピルアルコールを低減させた濃縮組成物を得る工程である。

[0048] 上記濃縮工程では、反応系を減圧及び／又は反応系を加熱することにより、イソプロピルアルコールを系外へ留出させることができる。これにより、反応液からイソプロピルアルコールを留去することができる。また、留去されるイソプロピルアルコールは、通常、水との共沸混合物である。従って、上記濃縮工程において、イソプロピルアルコールは、水溶液として反応液から留去され、イソプロピルアルコール及び水を低減させた濃縮組成物となる。

[0049] また、上記濃縮工程におけるイソプロピルアルコールの留去の方法は、特に限定されない。例えば、反応系を減圧に供し、その内温をイソプロピルアルコールの共沸温度以上に保つことで水とイソプロピルアルコールとを系外へ留出させることができる。また、減圧にした薄膜蒸発機へ反応液を通液することにより、水とイソプロピルアルコールとを系外へ留出させてもよい。

[0050] 濃縮工程により、得られる濃縮組成物に含まれるイソプロピルアルコールの含有量は、好ましくは1質量%以下であり、より好ましくは質量5000ppm以下であり、更に好ましくは2000質量ppm以下、特に好ましくは1000質量ppm以下である。

[0051] また、濃縮工程において、留去されるイソプロピルアルコール水溶液は、回収することができる。そして、この回収されたイソプロピルアルコール水溶液は、重合工程において繰り返し使用することができる。イソプロピルアルコール水溶液を再利用する場合には、留去されたイソプロピルアルコールを廃棄する必要がなく、コストが低減され、生産効率に優れ、且つ、環境保全に優れた炭酸カルシウム用分散剤、及び炭酸カルシウム用分散剤の製造方法とすることができる。

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

一方、上記重合工程においては、製造工程の効率化のため、回収したイソプロピルアルコール水溶液を再利用する場合であっても、イソプロピルアルコール水溶液の濃度は一定の濃度で使用する事が好ましい。即ち、イソプロピルアルコールの濃度を60質量%以上の高い濃度で重合工程を行った場合、回収されるイソプロピルアルコール水溶液の濃度は、留去により、回収

前より低くなる場合がある。その場合は、回収したイソプロピルアルコール水溶液をその高い濃度となるように濃縮する必要がある。また、イソプロピルアルコール水溶液の濃度によっては、回収したイソプロピルアルコール水溶液の濃度が回収前より高くなる場合もある。回収したイソプロピルアルコール水溶液の濃度が回収前より高くなる場合には、新たに水を添加して、濃度を調節すればよい。しかし、回収したイソプロピルアルコール水溶液をその高い濃度となるように濃縮する場合、濃縮設備が必要となり、製造効率が劣るものとなる。

従って、イソプロピルアルコール水溶液のイソプロピルアルコールの濃度は、濃縮工程において、回収されるイソプロピルアルコール水溶液のイソプロピルアルコールの濃度より低い濃度となるようにすることにより、イソプロピルアルコール水溶液をリサイクル利用することができる。このイソプロピルアルコール水溶液を回収して用いるためのイソプロピルアルコールの濃度としては、好ましくは15～55質量%あり、より好ましくは20～50質量%以下であり、更に好ましくは30～50質量%である。尚、回収されるイソプロピルアルコール水溶液を再利用する場合、イソプロピルアルコール水溶液は、好ましくはイソプロピルアルコール濃度を調節して、重合工程で再利用される。

[0052] 上記濃縮工程により得られた、濃縮組成物を上記中和工程に供して、上記第1重合体が有するカルボキシル基の一部を中和させて、分散剤に含有されるアクリル系重合体を得ることができる。

[0053] 本発明の分散剤は、上記重合工程及び上記中和工程等を備えることにより得られる上記アクリル系重合体を含むものであり、上記アクリル系重合体水系媒体に溶解した溶液、又はアクリル系重合体水系媒体に分散した分散液とすることができる。尚、上記水系媒体とは、水を含む媒体であり、水のみであってよいし、水を含む混合物であってもよい。

[0054] また、本発明の分散剤としては、上記重合工程及び上記中和工程を備えることにより得られた反応生成物による反応液(a)、あるいは、上記重合工

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

[0055] また、上記反応液（b）は、アクリル系重合体が水系媒体に溶解した水溶液となっており、上記重合工程に用いた、次亜リン酸塩及び／又はその副生成物、過硫酸塩及び／又はその副生成物、中和工程に用いた塩基性化合物を含む場合がある。更に、反応液（b）には、イソプロピルアルコールも濃縮工程後の含有量分のイソプロピルアルコールが含まれる場合がある。

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

[0056] 本発明の分散剤が、上記反応液（b）である場合、pH及び固形分濃度は、特に限定されない。pHとしては、好ましくは3～8であり、より好ましくは3～7である。また、固形分濃度としては、好ましくは35～55％であり、より好ましくは40～50％である

[0057] また、本発明の分散剤は、更に、消泡剤、及び、防腐剤等のその他成分を含有することができる。

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

[0058] 上記防腐剤としては、イソチアゾリン系、及び、パラベン等が挙げられる。本発明の分散剤が、上記防腐剤を含有する場合、その含有量は、アクリル系重合体100質量部に対して、好ましくは0.001～1.0質量％である。

[0059] 本発明の分散剤は、アクリル系重合体及び必要に応じて配合される上記そ

の他成分が水系媒体に含まれる溶液又は分散液であってもよい。

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

[0060] 本発明の分散剤を用いて炭酸カルシウムスラリーを得る場合、分散剤の配合量としては、特に限定されないが、炭酸カルシウム100質量部に対して、アクリル系重合体が0.1～10.0質量部、及び水系媒体が25～100質量部となるように配合することが好ましい。

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

[0061] 本発明の分散剤は、炭酸カルシウムの分散性に優れ、炭酸カルシウムを湿式粉碎して、炭酸カルシウムスラリーを得る場合の炭酸カルシウム用分散剤として好適に用いられる。本発明の分散剤を用いて得られる炭酸カルシウムスラリーは、初期粘度が低く、経時による粘度の顕著な上昇が抑制され、長期分散安定性に優れたスラリーとすることができる。

[0062] また、本発明の分散剤が、上記その他成分を含有する場合、アクリル系重合体と必要に応じて添加されるその他成分を混合することができる。また、本発明の分散剤が、アクリル系重合体を含有する水系媒体による水溶液あるいは分散液である場合、この水溶液及び分散液に、その他成分を必要に応じて添加して混合する。尚、上記混合は、特に限定されず、公知の方法により行うことができる。

実施例

[0063] 以下に本発明の実施例を合成例、比較例と共に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことは言うまでもない。尚、以下において、「部」及び「%」は特に断らない限り質量基準である。

また、合成例、実施例及び比較例における「Mw」は、重量平均分子量を意味する。この「Mw」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（G

PC)で測定した。このGPCの測定条件は、GPCの装置として、HLC 8020システム(東ソー株式会社製)を使い、カラムは、G4000PWx1、G3000PWx1及びG2500PWx1(カラムはいずれも東ソー株式会社製)を連結して使用した。また、溶離液は、0.1M NaCl + リン酸バッファー(pH7)とし、検量線はポリアクリル酸Na(創和科学株式会社製)を使用して作成した。

[0064] また、合成例、実施例及び比較例において、湿式粉碎後の重質炭酸カルシウムのスラリーの粘度、及び、25℃で7日間静置後のスラリーの粘度は、B型粘度計を用いて25℃、60rpmの条件で測定した。

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

[0065] <炭酸カルシウム用分散剤の調製及び重質炭酸カルシウムスラリーの調製>
実施例1-1(分散剤1-1の調製及び分散剤1-1を用いたスラリーの調製)

攪拌機及びコンデンサを備えたフラスコへ、イソプロピルアルコール(以下、単に「IPA」ともいう)濃度36%の水溶液500gを仕込み80℃に保持した。次いで、このフラスコへ、アクリル酸(以下、単に「AA」ともいう)600g、次亜リン酸ナトリウム20g及びIPA濃度36%の水溶液270gを混合した混合液と、15%過硫酸ナトリウム水溶液40gと、を4時間かけて滴下により供給し、反応(重合)させた。さらに滴下終了後、反応液を80℃で1時間保持して反応(重合)させた。次いで、得られた反応液について、IPA濃度が1000質量ppm以下になるまで、脱イオン水を投入しながらIPAを減圧留去した。続いて、IPAを減圧留去した反応液を80℃に保持し、32%水酸化ナトリウム水溶液を中和率22モル%になるよう供給した。これにより、アクリル系重合体1-1を含む、固形分濃度が40%及びpHが4である分散剤1-1を得た。分散剤1-1に

含まれるアクリル系重合体 1-1 の Mw は 6000 であった。また、分散剤の調製に用いた、各原料の使用量、各原料の濃度、及び単量体 100 部に対する原料の割合等を表 1 に示す。

[0066] 上記により得られた分散剤 1-1 を 17 g、イオン交換水 320 g、及び重質炭酸カルシウム（丸尾カルシウム株式会社製、「炭カル A」）900 g を、円筒形容器へ投入し、軽く攪拌して均一になじませた。次いで、メディア（1 mm φセラミックビーズ）3000 g を上記円筒形容器に投入し、1000 rpm で 50 分攪拌することで、重質炭酸カルシウムを湿式粉砕した。その後、200 目濾布を通してスラリーを回収し、イオン交換水を添加して固形分を 75 % に調整し、重質炭酸カルシウムのスラリーを得た。そして、このスラリーの湿式粉砕した直後の粘度、及び 25 °C で 7 日間静置後の粘度を上記のとおり測定したところ、湿式粉砕直後の粘度は 210 mPa・s であり、7 日後の粘度は 1800 mPa・s であった。

また、湿式粉砕直後のスラリーのメジアン径、及び 1.32 μm アンダー積算値を、上記のとおり測定したところ、メジアン径は 0.67 μm であり、1.32 μm アンダー値は 100 % であった。これらの結果を表 1 に示す。

尚、以下の実施例及び比較例において、分散剤の調製に用いた、各原料の使用量、各原料の濃度、及び単量体 100 部に対する原料の割合等を表 1 ～ 6 に示す。また、以下の実施例及び比較例において、実施例 1-1 と同様にして、分散剤に含まれるアクリル系重合体の Mw、湿式粉砕後の重質炭酸カルシウムのスラリーの粘度、25 °C で 7 日間静置後のスラリーの粘度、湿式粉砕後の重質炭酸カルシウムのスラリーのメジアン径、及び、スラリーの湿式粉砕後のスラリーの 1.32 μm アンダー積算値を測定し、それぞれの測定結果を表 1 ～ 6 に示す。

[0067] 実施例 1-2（分散剤 1-2 の調製及び分散剤 1-2 を用いたスラリーの調製）

実施例 1-2 では、上記実施例 1-1 において、分散剤 1-1 の調製時に

留去し、回収したIPA水溶液を用いて分散剤1-2を調製した。

上記実施例1-1にて回収したIPA水溶液の濃度を測定したところIPA濃度は40%だった。この回収したIPA水溶液を、実施例1-1で使
用したIPA水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA
濃度36%の水溶液に調整した。そして、この濃度調節したIPA水溶液を
使用した以外は、実施例1-1と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行
って、アクリル系重合体1-2を含む、固形分濃度が40%及びpHが4で
ある分散剤1-2を得た。

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

[0068] 実施例2-1（分散剤2-1の調製及び分散剤2-1を用いたスラリーの
調製）

実施例1-1におけるIPA濃度36%の水溶液を、IPA濃度が48%
の水溶液に代えて用いた以外は、実施例1-1と同様にして、重合、減圧留
去及び中和を行って、アクリル系重合体2-1を含む、固形分濃度が40%
及びpHが4である分散剤2-1を得た。

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

[0069] 実施例2-2（分散剤2-2の調製及び分散剤2-2を用いたスラリーの
調製）

実施例2-2では、上記実施例2-1において、分散剤2-1の調製時に
留去し、回収したIPA水溶液を用いて分散剤2-2を調製した。上記実施
例2-1にて回収したIPA水溶液の濃度を測定したところIPA濃度は4
8%だった。このIPA水溶液の濃度は実施例2-1で使
用したIPAの濃
度と同じであったため、濃度の調整はしなかった。そして、この回収したIPA
水溶液を使用した以外は、実施例2-1と同様にして、重合、減圧留去及
び中和を行って、アクリル系重合体2-2を含む、固形分濃度が40%及び
pHが4である分散剤2-2を得た。

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

[0070] 実施例 3-1 (分散剤 3-1 の調製及び分散剤 3-1 を用いたスラリーの調製)

実施例 1-1 における次亜リン酸ナトリウムの量を 20 g から 17 g に変更した以外は、実施例 1-1 と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体 3-1 を含む、固形分濃度が 40 % 及び pH が 4 である分散剤 3-1 を得た。

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

[0071] 実施例 3-2 (分散剤 3-2 の調製及び分散剤 3-2 を用いたスラリーの調製)

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

上記実施例 3-1 にて回収した IPA 水溶液の濃度を測定したところ IPA 濃度は 40 % だった。この回収した IPA 水溶液を実施例 3-1 で使用した IPA 水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA 濃度 36 % の水溶液に調整した。そして、この濃度調節した IPA 水溶液を使用した以外は、実施例 3-1 と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体 3-2 を含む、固形分濃度が 40 % 及び pH が 4 である分散剤 3-2 を得た。

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

[0072] 実施例 4-1 (分散剤 4-1 の調製及び分散剤 4-1 を用いたスラリーの調製)

実施例 1-1 における過硫酸ナトリウム水溶液の量を 40 g から 30 g に変更した以外は、実施例 1-1 と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体 4-1 を含む、固形分濃度が 40 % 及び pH が 4 で

ある分散剤 4-1 を得た。

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

[0073] 実施例 4-2 (分散剤 4-2 の調製及び分散剤 4-2 を用いたスラリーの調製)

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

上記実施例 4-1 にて回収した IPA 水溶液の濃度を測定したところ IPA 濃度は 40% だった。この回収した IPA 水溶液を、実施例 4-1 で使用した IPA 水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA 濃度 36% の水溶液に調整した。そして、この濃度調節した IPA 水溶液を使用した以外は、実施例 4-1 と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体 4-2 を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 4-2 を得た。

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

[0074] 実施例 5-1 (分散剤 5-1 の調製及び分散剤 5-1 を用いたスラリーの調製)

実施例 1-1 における IPA のフラスコでの保持温度、重合での反応温度、中和での温度を 80℃ から 75℃ に変更した以外は、実施例 1-1 と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体 5-1 を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 5-1 を得た。

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

[0075] 実施例 5-2 (分散剤 5-2 の調製及び分散剤 5-2 を用いたスラリーの調製)

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

上記実施例 5-1 にて回収した IPA 水溶液の濃度を測定したところ IPA 濃度は 40% だった。この回収した IPA 水溶液を、実施例 5-1 で使用した IPA 水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA 濃度 36% の水溶液に調整した。そして、この濃度調節した IPA 水溶液を使用した以外は、実施例 5-1 と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体 5-2 を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 5-2 を得た。

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

[0076] 実施例 6-1 (分散剤 6-1 の調製及び分散剤 6-1 を用いたスラリーの調製)

実施例 1-1 における 32% 水酸化ナトリウム水溶液による中和率を 22 モル% から中和率 40 モル% に変更した以外は、実施例 1-1 と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体 6-1 を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 5 である分散剤 6-1 を得た。

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

[0077] 実施例 6-2 (分散剤 6-2 の調製及び分散剤 6-2 を用いたスラリーの調製)

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

上記実施例 6-1 にて回収した IPA 水溶液の濃度を測定したところ IPA 濃度は 40% だった。この回収した IPA 水溶液を、実施例 6-1 で使用した IPA 水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA 濃度 36% の水溶液に調整した。そして、この濃度調節した IPA 水溶液を使用した以外は、実施例 6-1 と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体 6-2 を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 5 である分散剤 6-2 を得た。

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

[0078] 実施例 7-1 (分散剤 7-1 の調製及び分散剤 7-1 を用いたスラリーの調製)

実施例 1-1 における IPA 濃度 36% の水溶液を、IPA 濃度が 20% の水溶液に代えて用いた以外は、実施例 1-1 と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体 7-1 を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 7-1 を得た。

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

[0079] 実施例 7-2 (分散剤 7-2 の調製及び分散剤 7-2 を用いたスラリーの調製)

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

上記実施例 7-1 にて回収した IPA 水溶液の濃度を測定したところ IPA 濃度は 25% だった。この回収した IPA 水溶液を、実施例 7-1 で使用した IPA 水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA 濃度 20% の水溶液に調整した。そして、この濃度調節した IPA 水溶液を使用した以外は、実施例 7-1 と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体 7-2 を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 7-2 を得た。

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

[0080] 実施例 8-1 (分散剤 8-1 の調製及び分散剤 8-1 を用いたスラリーの調製)

実施例 1-1 における IPA 濃度 36% の水溶液を、IPA 濃度が 53% の水溶液に代えて用いた以外は、実施例 1-1 と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体 8-1 を含む、固形分濃度が 40%

及びpHが4である分散剤8-1を得た。

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

[0081] 実施例8-2（分散剤8-2の調製及び分散剤8-2を用いたスラリーの調製）

実施例8-2では、上記実施例8-1において、分散剤8-1の調製時に留去し、回収したIPAを用いて分散剤8-2を調製した。

上記実施例8-1にて回収したIPA水溶液の濃度を測定したところIPA濃度は53%だった。このIPA水溶液の濃度は、実施例8-1で使したIPA水溶液の濃度と同じであったため、濃度の調整はしなかった。そして、実施例8-1と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体8-2を含む、固形分濃度が40%及びpHが4である分散剤8-2を得た。

そして、得られた分散剤8-2を用いて、実施例8-1と同様にして、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0082] 実施例9-1（分散剤9-1の調製及び分散剤9-1を用いたスラリーの調製）

実施例1-1における次亜リン酸ナトリウムの量を20gから9.5gに変更した以外は、実施例1-1と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体9-1を含む、固形分濃度が40%及びpHが4である分散剤9-1を得た。

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

[0083] 実施例9-2（分散剤9-2の調製及び分散剤9-2を用いたスラリーの調製）

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

上記実施例9-1にて回収したIPA水溶液の濃度を測定したところIPA

A濃度は40%だった。この回収したIPA水溶液を実施例9-1で使用したIPA水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA濃度36%の水溶液に調整した。そして、この濃度調節したIPA水溶液を使用した以外は、実施例9-1と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体9-2を含む、固形分濃度が40%及びpHが4である分散剤9-2を得た。

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

[0084] 実施例10-1（分散剤10-1の調製及び分散剤10-1を用いたスラリーの調製）

実施例1-1における次亜リン酸ナトリウムの量を20gから26.5gに変更した以外は、実施例1-1と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体10-1を含む、固形分濃度が40%及びpHが4である分散剤10-1を得た。

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

[0085] 実施例10-2（分散剤10-2の調製及び分散剤10-2を用いたスラリーの調製）

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

上記実施例10-1にて回収したIPA水溶液の濃度を測定したところIPA濃度は40%だった。この回収したIPA水溶液を実施例10-1で使用したIPA水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA濃度36%の水溶液に調整した。そして、この濃度調節したIPA水溶液を使用した以外は、実施例10-1と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体9-2を含む、固形分濃度が40%及びpHが4である分散剤10-2を得た。

そして、得られた分散剤10-2を用いて、実施例10-1と同様にして

、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0086] 実施例 1 1 - 1 (分散剤 1 1 - 1 の調製及び分散剤 1 1 - 1 を用いたスラリーの調製)

実施例 1 - 1 における過硫酸ナトリウム水溶液の量を 4 0 g から 1 2 g に変更した以外は、実施例 1 - 1 と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体 1 1 - 1 を含む、固形分濃度が 4 0 % 及び p H が 4 である分散剤 1 1 - 1 を得た。

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

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

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

上記実施例 1 1 - 1 にて回収した I P A 水溶液の濃度を測定したところ I P A 濃度は 4 0 % だった。この回収した I P A 水溶液を、実施例 1 1 - 1 で使用した I P A 水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、I P A 濃度 3 6 % の水溶液に調整した。そして、この濃度調節した I P A 水溶液を使用した以外は、実施例 1 1 - 1 と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体 1 1 - 2 を含む、固形分濃度が 4 0 % 及び p H が 4 である分散剤 1 1 - 2 を得た。

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

[0088] 実施例 1 2 - 1 (分散剤 1 2 - 1 の調製及び分散剤 1 2 - 1 を用いたスラリーの調製)

実施例 1 - 1 における過硫酸ナトリウム水溶液の量を 4 0 g から 6 0 g に変更した以外は、実施例 1 - 1 と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体 1 2 - 1 を含む、固形分濃度が 4 0 % 及び p H が 4 である分散剤 1 2 - 1 を得た。

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

[0089] 実施例 1 2 - 2 (分散剤 1 2 - 2 の調製及び分散剤 1 2 - 2 を用いたスラリーの調製)

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

上記実施例 1 2 - 1 にて回収した IPA 水溶液の濃度を測定したところ IPA 濃度は 40% だった。この回収した IPA 水溶液を、実施例 1 2 - 1 で使用した IPA 水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA 濃度 36% の水溶液に調整した。そして、この濃度調節した IPA 水溶液を使用した以外は、実施例 1 2 - 1 と同様に、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体 1 2 - 2 を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 1 2 - 2 を得た。

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

[0090] 実施例 1 3 - 1 (分散剤 1 3 - 1 の調製及び分散剤 1 3 - 1 を用いたスラリーの調製)

実施例 1 - 1 における 32% 水酸化ナトリウム水溶液による中和率を 22 モル% から中和率 18 モル% に変更した以外は、実施例 1 - 1 と同様に、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体 1 3 - 1 を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 3 である分散剤 1 3 - 1 を得た。

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

[0091] 実施例 1 3 - 2 (分散剤 1 3 - 2 の調製及び分散剤 1 3 - 2 を用いたスラリーの調製)

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

上記実施例 1 3 - 1 にて回収した IPA 水溶液の濃度を測定したところ I

IPA濃度は40%だった。この回収したIPA水溶液を、実施例13-1で使用したIPA水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA濃度36%の水溶液に調整した。そして、この濃度調節したIPA水溶液を使用した以外は、実施例13-1と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体13-2を含む、固形分濃度が40%及びpHが3である分散剤13-2を得た。

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

[0092] 実施例14-1（分散剤14-1の調製及び分散剤14-1を用いたスラリーの調製）

実施例1-1における32%水酸化ナトリウム水溶液による中和率を22モル%から中和率90モル%に変更した以外は、実施例1-1と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体14-1を含む、固形分濃度が40%及びpHが7である分散剤14-1を得た。

そして、得られた分散剤14-1を用いて、実施例1-1と同様にして、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0093] 実施例14-2（分散剤14-2の調製及び分散剤14-2を用いたスラリーの調製）

実施例14-2では、上記実施例14-1において、分散剤14-1の調製時に留去し、回収したIPAを用いて分散剤14-2を調製した。

上記実施例14-1にて回収したIPA水溶液の濃度を測定したところIPA濃度は40%だった。この回収したIPA水溶液を、実施例14-1で使用したIPA水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA濃度36%の水溶液に調整した。そして、この濃度調節したIPA水溶液を使用した以外は、実施例14-1と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体14-2を含む、固形分濃度が40%及びpHが7である分散剤14-2を得た。

そして、得られた分散剤14-2を用いて、実施例14-1と同様にして

、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0094] 実施例 15-1 (分散剤 15-1 の調製及び分散剤 15-1 を用いたスラリーの調製)

実施例 1-1 における IPA 濃度 36% の水溶液を、IPA 濃度が 65% の水溶液に代え、次亜リン酸ナトリウムの量を 20 g から 15 g に変更した以外は、実施例 1-1 と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体 15-1 を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 15-1 を得た。

そして、得られた分散剤 15-1 を用いて、実施例 1-1 と同様にして、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0095] 実施例 15-2 (分散剤 15-2 の調製及び分散剤 15-2 を用いたスラリーの調製)

実施例 15-2 では、上記実施例 15-1 において、分散剤 15-1 の調製時に留去し、回収した IPA 水溶液を用いて分散剤 15-2 を調製した。上記実施例 15-1 にて回収した IPA 水溶液の濃度を測定したところ IPA 濃度は 55% だった。この回収した IPA 水溶液を、実施例 15-1 で使用した IPA 水溶液の濃度と同じにするため、IPA を濃縮して、IPA 濃度が 65% の水溶液に調整した。そして、この濃度調節した IPA 水溶液を使用した以外は、実施例 15-1 と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体 15-2 を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 15-2 を得た。

そして、得られた分散剤 15-2 を用いて、実施例 15-1 と同様にして、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0096] 実施例 16-1 (分散剤 16-1 の調製及び分散剤 16-1 を用いたスラリーの調製)

実施例 1-1 におけるアクリル酸 600 g からなる単量体を、アクリル酸 575 g 及びアクリル酸メチル 25 g として、アクリル酸に加えアクリル酸メチルも使用した以外は、実施例 1-1 と同様にして、重合、減圧留去及び

中和を行って、アクリル系重合体 16-1 を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 16-1 を得た。

そして、得られた分散剤 16-1 を用いて、実施例 1-1 と同様に、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0097] 実施例 16-2 (分散剤 16-2 の調製及び分散剤 16-2 を用いたスラリーの調製)

実施例 16-2 では、上記実施例 16-1 において、分散剤 16-1 の調製時に留去し、回収した IPA を用いて分散剤 16-2 を調製した。

上記実施例 16-1 にて回収した IPA 水溶液の濃度を測定したところ IPA 濃度は 40% だった。この回収した IPA 水溶液を、実施例 16-1 で使用した IPA 水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA 濃度 36% の水溶液に調整した。そして、この濃度調節した IPA 水溶液を使用した以外は、実施例 16-1 と同様に、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体 16-2 を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 16-2 を得た。

そして、得られた分散剤 16-2 を用いて、実施例 16-1 と同様に、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

ウムスラリーを得た。

[0098] 比較例 1-1 (分散剤 1-1 C の調製及び分散剤 1-1 C を用いたスラリーの調製)

実施例 1-1 における IPA 濃度 36% の水溶液を、IPA 濃度が 10% の水溶液に代えて用いた以外は、実施例 1-1 と同様に、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体 1-1 C を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 1-1 C を得た。

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

[0099] 比較例 1-2 (分散剤 1-2 C の調製及び分散剤 1-2 C を用いたスラリーの調製)

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

上記比較例 1-1 にて回収した IPA 水溶液の濃度を測定したところ IPA 濃度は 20% だった。この回収した IPA 水溶液を、比較例 1-1 で使用した IPA 水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA 濃度 10% の水溶液に調整した。そして、この濃度調節した IPA 水溶液を使用した以外は、比較例 1-1 と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体 1-2 C を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 1-2 C を得た。

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

[0100] 比較例 2-1 (分散剤 2-1 C の調製及び分散剤 2-1 C を用いたスラリーの調製)

実施例 1-1 における IPA 濃度 36% の水溶液を、IPA 濃度が 65% の水溶液に代えて用いた以外は、実施例 1-1 と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体 2-1 C を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 2-1 C を得た。

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

[0101] 比較例 2-2 (分散剤 2-2 C の調製及び分散剤 2-2 C を用いたスラリーの調製)

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

上記比較例 2-1 にて回収した IPA 水溶液の濃度を測定したところ IPA 濃度は 55% だった。この回収した IPA 水溶液を、比較例 2-1 で使用した IPA 水溶液の濃度と同じにするため、IPA を濃縮して、IPA 濃度 65% の水溶液に調整した。そして、この濃度調節した IPA 水溶液を使用した以外は、比較例 2-1 と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って

、アクリル系重合体 2-2C を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 2-2C を得た。

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

[0102] 比較例 3-1 (分散剤 3-1C の調製及び分散剤 3-1C を用いたスラリーの調製)

実施例 1-1 における次亜リン酸ナトリウムの量を 20 g から 6 g に変更した以外は、実施例 1-1 と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体 3-1C を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 3-1C を得た。

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

[0103] 比較例 3-2 (分散剤 3-2C の調製及び分散剤 3-2C を用いたスラリーの調製)

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

上記比較例 3-1 にて回収した IPA 水溶液の濃度を測定したところ IPA 濃度は 40% だった。この回収した IPA 水溶液を、比較例 3-1 で使用した IPA 水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA 濃度 36% の水溶液に調整した。そして、この濃度調節した IPA 水溶液を使用した以外は、比較例 3-1 と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体 3-2C を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 3-2C を得た。

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

[0104] 比較例 4-1 (分散剤 4-1C の調製及び分散剤 4-1C を用いたスラリーの調製)

実施例 1-1 における次亜リン酸ナトリウムの量を 20 g から 33 g に変

更した以外は、実施例 1-1 と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体 4-1C を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 4-1C を得た。

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

[0105] 比較例 4-2 (分散剤 4-2C の調製及び分散剤 4-2C を用いたスラリーの調製)

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

上記比較例 4-1 にて回収した IPA 水溶液の濃度を測定したところ IPA 濃度は 40% だった。この回収した IPA 水溶液を、比較例 4-1 で使用した IPA 水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA 濃度 36% の水溶液に調整した。そして、この濃度調節した IPA 水溶液を使用した以外は、比較例 4-1 と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体 4-2C を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 4-2C を得た。

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

[0106] 比較例 5-1 (分散剤 5-1C の調製及び分散剤 5-1C を用いたスラリーの調製)

実施例 1-1 における過硫酸ナトリウム水溶液の量を 40g から 7g に変更した以外は、実施例 1-1 と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体 5-1C を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 5-1C を得た。

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

[0107] 比較例 5-2 (分散剤 5-2C の調製及び分散剤 5-2C を用いたスラリーの調製)

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

上記比較例 5-1 にて回収した IPA 水溶液の濃度を測定したところ IPA 濃度は 40% だった。この回収した IPA 水溶液を、比較例 5-1 で使用した IPA 水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA 濃度 36% の水溶液に調整した。そして、この濃度調節した IPA 水溶液を使用した以外は、比較例 5-1 と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体 5-2 C 含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 5-2 C を得た。

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

[0108] 比較例 6-1 (分散剤 6-1 C の調製及び分散剤 6-1 C を用いたスラリーの調製)

実施例 1-1 における過硫酸ナトリウム水溶液の量を 40 g から 80 g に変更した以外は、実施例 1-1 と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体 6-1 C を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 6-1 C を得た。

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

[0109] 比較例 6-2 (分散剤 6-2 C の調製及び分散剤 6-2 C を用いたスラリーの調製)

比較例 6-2 では、上記比較例 6-1 において、分散剤 6-1 C の調製時に留去し、回収した IPA を用いて分散剤 6-2 C を調製した。

上記比較例 6-1 にて回収した IPA 水溶液の濃度を測定したところ IPA 濃度は 40% だった。この回収した IPA 水溶液を、比較例 6-1 で使用した IPA 水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA 濃度 36% の水溶液に調整した。そして、この濃度調節した IPA 水溶液を使用した以外は、比較例 6-1 と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行

って、アクリル系重合体 6-2 C を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 6-2 C を得た。

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

[0110] 比較例 7-1 (分散剤 7-1 C の調製及び分散剤 7-1 C を用いたスラリーの調製)

実施例 1-1 における IPA のフラスコでの保持温度、重合での反応温度、中和での温度を 80℃ から 60℃ に変更した以外は、実施例 1-1 と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体 7-1 C を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 7-1 C を得た。

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

[0111] 比較例 7-2 (分散剤 7-2 C の調製及び分散剤 7-2 C を用いたスラリーの調製)

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

上記比較例 7-1 にて回収した IPA 水溶液の濃度を測定したところ IPA 濃度は 40% だった。この回収した IPA 水溶液を、比較例 7-1 で使用した IPA 水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA 濃度 36% の水溶液に調整した。そして、この濃度調節した IPA 水溶液を使用した以外は、比較例 7-1 と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体 7-2 C を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 7-2 C を得た。

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

[0112] 比較例 8-1 (分散剤 8-1 C の調製及び分散剤 8-1 C を用いたスラリーの調製)

実施例 1-1 における IPA のフラスコでの保持温度、重合での反応温度

、中和での温度を80℃から89℃に変更した以外は、実施例1-1と同様に、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体8-1Cを含む、固形分濃度が40%及びpHが4である分散剤8-1Cを得た。

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

[0113] 比較例8-2（分散剤8-2Cの調製及び分散剤8-2Cを用いたスラリーの調製）

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

上記比較例8-1にて回収したIPA水溶液の濃度を測定したところIPA濃度は40%だった。この回収したIPA水溶液を、比較例8-1で使用するIPA水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA濃度36%の水溶液に調整した。そして、この濃度調節したIPA水溶液を使用した以外は、比較例8-1と同様に、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体8-2Cを含む、固形分濃度が40%及びpHが4である分散剤8-2Cを得た。

そして、得られた分散剤8-2Cを用いて、比較例8-1と同様に、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0114] 比較例9-1（分散剤9-1Cの調製及び分散剤9-1Cを用いたスラリーの調製）

実施例1-1における32%水酸化ナトリウム水溶液による中和率を22モル%から中和率10モル%に変更した以外は、実施例1-1と同様に、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体9-1Cを含む、固形分濃度が40%及びpHが2である分散剤9-1Cを得た。

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

[0115] 比較例9-2（分散剤9-2Cの調製及び分散剤9-2Cを用いたスラリーの調製）

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

上記比較例 9-1 にて回収した IPA 水溶液の濃度を測定したところ IPA 濃度は 40% だった。この回収した IPA 水溶液を、比較例 9-1 で使用した IPA 水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA 濃度 36% の水溶液に調整した。そして、この濃度調節した IPA 水溶液を使用した以外は、比較例 9-1 と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体 8-2 C を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 2 である分散剤 9-2 C を得た。

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

[0116] 比較例 10-1 (分散剤 10-1 C の調製及び分散剤 10-1 C を用いたスラリーの調製)

実施例 1-1 における 32% 水酸化ナトリウム水溶液による中和率を 22 モル% から中和率 98 モル% に変更した以外は、実施例 1-1 と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体 10-1 C を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 9 である分散剤 10-1 C を得た。

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

[0117] 比較例 10-2 (分散剤 10-2 C の調製及び分散剤 10-2 C を用いたスラリーの調製)

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

上記比較例 10-1 にて回収した IPA 水溶液の濃度を測定したところ IPA 濃度は 40% だった。この回収した IPA 水溶液を、比較例 10-1 で使用した IPA 水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA 濃度 36% の水溶液に調整した。そして、この濃度調節した IPA 水溶液を使用した以外は、比較例 10-1 と同様にして、重合、減圧留去及び中

和を行って、アクリル系重合体 10-2C を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 9 である分散剤 10-2C を得た。

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

[0118] 比較例 11-1 (分散剤 11-1C の調製及び分散剤 11-1C を用いたスラリーの調製)

実施例 1-1 における IPA 濃度 36% の水溶液を IPA 濃度が 10% の水溶液に変更、及び過硫酸ナトリウム水溶液の量を 40g から 80g に変更した以外は、実施例 1-1 と同様にし、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体 11-1C を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 11-1C を得た。

そして、得られた分散剤 11-1C を用いて、実施例 11-1 と同様にし、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0119] 比較例 11-2 (分散剤 11-2C の調製及び分散剤 11-2C を用いたスラリーの調製)

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

上記比較例 11-1 にて回収した IPA 水溶液の濃度を測定したところ IPA 濃度は 20% だった。この回収した IPA 水溶液を、比較例 11-1 で使用した IPA 水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA 濃度 10% の水溶液に調整した。そして、この濃度調節した IPA 水溶液を使用した以外は、比較例 11-1 と同様にし、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体 11-2C を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 11-2C を得た。

そして、得られた分散剤 11-2C を用いて、比較例 11-1 と同様にし、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0120] 比較例 12-1 (分散剤 12-1C の調製及び分散剤 12-1C を用いたスラリーの調製)

実施例 1-1 における次亜リン酸ナトリウムの量を 20 g から 6 g に変更、及び過硫酸ナトリウム水溶液の量を 40 g から 80 g に変更した以外は、実施例 1-1 と同様に、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体 12-1 C を含む、固形分濃度が 40 % 及び pH が 4 である分散剤 12-1 C を得た。

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

[0121] 比較例 12-2 (分散剤 12-2 C の調製及び分散剤 12-2 C を用いたスラリーの調製)

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

上記比較例 12-1 にて回収した IPA 水溶液の濃度を測定したところ IPA 濃度は 40 % だった。この回収した IPA 水溶液を、比較例 12-1 で使用した IPA 水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA 濃度 36 % の水溶液に調整した。そして、この濃度調節した IPA 水溶液を使用した以外は、比較例 12-1 と同様に、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体 12-2 C を含む、固形分濃度が 40 % 及び pH が 4 である分散剤 12-2 C を得た。

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

[0122] 比較例 13-1 (分散剤 13-1 C の調製及び分散剤 13-1 C を用いたスラリーの調製)

実施例 1-1 における IPA 濃度 36 % の水溶液を IPA 濃度が 10 % の水溶液に変更、及び次亜リン酸ナトリウムの量を 20 g から 33 g に変更した以外は、実施例 1-1 と同様に、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体 13-1 C を含む、固形分濃度が 40 % 及び pH が 4 である分散剤 13-1 C を得た。

そして、得られた分散剤 13-1 C を用いて、実施例 13-1 と同様にし

て、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0123] 比較例 13-2 (分散剤 13-2 C の調製及び分散剤 13-2 C を用いたスラリーの調製)

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

上記比較例 13-1 にて回収した IPA 水溶液の濃度を測定したところ IPA 濃度は 20% だった。この回収した IPA 水溶液を、比較例 13-1 で使用した IPA 水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA 濃度 10% の水溶液に調整した。そして、この濃度調節した IPA 水溶液を使用した以外は、比較例 13-1 と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体 13-2 C を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 13-2 C を得た。

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

[0124] 比較例 14-1 (分散剤 14-1 C の調製及び分散剤 14-1 C を用いたスラリーの調製)

実施例 1-1 における IPA のフラスコでの保持温度、重合での反応温度、中和での温度を 80℃ から 60℃ に変更、及び過硫酸ナトリウム水溶液の量を 40g から 80g に変更した以外は、実施例 1-1 と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体 14-1 C を含む、固形分濃度が 40% 及び pH が 4 である分散剤 14-1 C を得た。

そして、得られた分散剤 14-1 C を用いて、実施例 14-1 と同様にして、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0125] 比較例 14-2 (分散剤 14-2 C の調製及び分散剤 14-2 C を用いたスラリーの調製)

比較例 14-2 では、上記比較例 14-1 において、分散剤 14-1 C の調製時に留去し、回収した IPA を用いて分散剤 14-2 C を調製した。

上記比較例 11-1 にて回収した IPA 水溶液の濃度を測定したところ I

PA濃度は40%だった。この回収したIPA水溶液を、比較例14-1で使用したIPA水溶液の濃度と同じにするため、脱イオン水を添加して、IPA濃度36%の水溶液に調整した。そして、この濃度調節したIPA水溶液を使用した以外は、比較例14-1と同様にして、重合、減圧留去及び中和を行って、アクリル系重合体14-2Cを含む、固形分濃度が40%及びpHが4である分散剤14-2Cを得た。

そして、得られた分散剤14-2Cを用いて、比較例14-1と同様にして、重質炭酸カルシウムスラリーを得た。

[0126]

[表1]

		実施例											
		1-1	1-2	2-1	2-2	3-1	3-2	4-1	4-2	5-1	5-2	6-1	6-2
アクリル酸(g)		600		600		600		600		600		600	
IPA濃度(%)		36		48		36		36		36		36	
IPA水溶液(g)		770		770		770		770		770		770	
単量体100部に対するIPA部数		46		62		46		46		46		46	
次亜リン酸ナトリウム(g)		20		20		17		20		20		20	
単量体100部に対する次亜リン酸Na部数		3.3		3.3		2.8		3.3		3.3		3.3	
過硫酸ナトリウム濃度(%)		15		15		15		15		15		15	
過硫酸ナトリウム水溶液(g)		40		40		40		30		40		40	
単量体100部に対する過硫酸Na部数		1.0		1.0		1.0		0.8		1.0		1.0	
反応条件	重合工程の内温(°C)	80		80		80		80		75		80	
	カルボキシル基の中和率(モル%)	22		22		22		22		22		40	
	単量体供給の所要時間(hr)	4		4		4		4		4		4	
炭酸カルシウム用分散剤		1-1	1-2	2-1	2-2	3-1	3-2	4-1	4-2	5-1	5-2	6-1	6-2
物性・評価	固形分濃度(質量%)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	pH	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	5	5
	重量平均分子量(Mw)	6000	6100	5300	5400	6600	6800	6400	6500	6000	6200	6000	6100
	スラリーの1.32 μ mアンダー(%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	スラリーのメジアン径(μ m)	0.67	0.67	0.66	0.66	0.67	0.67	0.68	0.68	0.67	0.67	0.68	0.68
	湿式粉碎当日のスラリー粘度(mPa・s)	210	220	200	210	200	200	200	210	200	200	230	230
7日後のスラリー粘度(mPa・s)		1800	1800	2000	2100	1700	1800	1700	1700	1700	1800	2100	2200

[0127]

[表2]

	実施例													
	7-1	7-2	8-1	8-2	9-1	9-2	10-1	10-2	11-1	11-2	12-1	12-2	12-1	12-2
アクリル酸(g)	600		600		600		600		600		600		600	
IPA濃度(%)	20		53		36		36		36		36		36	
IPA水溶液(g)	770		770		770		770		770		770		770	
単量体100部に対するIPA部数	26		68		46		46		46		46		46	
次亜リン酸ナトリウム(g)	20		20		9.5		26.5		20		20		20	
単量体100部に対する次亜リン酸Na部数	3.3		3.3		1.6		4.4		3.3		3.3		3.3	
過硫酸ナトリウム濃度(%)	15		15		15		15		15		15		15	
過硫酸ナトリウム水溶液(g)	40		40		40		40		12		60		60	
単量体100部に対する過硫酸Na部数	1.0		1.0		1.0		1.0		0.3		1.5		1.5	
重合工程の内温(°C)	80		80		80		80		80		80		80	
カルボキシル基の中和率(モル%)	22		22		22		22		22		22		22	
単量体供給の所要時間(hr)	4		4		4		4		4		4		4	
炭酸カルシウム用分散剤	7-1	7-2	8-1	8-2	9-1	9-2	10-1	10-2	11-1	11-2	12-1	12-2	12-1	12-2
固形分濃度(質量%)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
pH	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
重量平均分子量(Mw)	7900	8000	4800	4900	8100	8200	4600	4600	8200	8300	5200	5200	5200	5200
スラリーの1.32μmアンダー(%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
スラリーのメジアン径(μm)	0.68	0.68	0.66	0.66	0.68	0.68	0.66	0.66	0.68	0.68	0.67	0.67	0.67	0.67
湿式粉砕当日のスラリー粘度(mPa・s)	280	290	200	200	250	260	230	240	260	270	240	240	240	240
7日後のスラリー粘度(mPa・s)	2500	2500	3000	3100	2200	2300	3200	3200	2300	2400	2900	2900	2900	2900

物性・評価

[0128] [表3]

		実施例							
		13-1	13-2	14-1	14-2	15-1	15-2	16-1	16-2
アクリル酸(g)		600		600		600		575	
アクリル酸メチル(g)		0		0		0		25	
IPA濃度(%)		36		36		65		36	
IPA水溶液(g)		770		770		770		770	
単量体100部に対するIPA部数		46		46		83		46	
次亜リン酸ナトリウム(g)		20		20		15		20	
単量体100部に対する次亜リン酸Na部数		3.3		3.3		2.5		3.3	
過硫酸ナトリウム濃度(%)		15		15		15		15	
過硫酸ナトリウム水溶液(g)		40		40		40		40	
単量体100部に対する過硫酸Na部数		1.0		1.0		1.0		1.0	
反応条件	重合工程の内温(°C)	80		80		80		80	
	カルボキシル基の中和率(モル%)	18		90		22		22	
	単量体供給の所要時間(hr)	4		4		4		4	
炭酸カルシウム用分散剤		13-1	13-2	14-1	14-2	15-1	15-2	16-1	16-2
物性・評価	固形分濃度(質量%)	40	40	40	40	40	40	40	40
	pH	3	3	7	7	4	4	4	4
	重量平均分子量(Mw)	6000	6100	6000	6100	5800	5700	5900	6000
	スラリーの1.32 μ mアンダー(%)	100	100	100	100	100	100	100	100
	スラリーのメジアン径(μ m)	0.67	0.67	0.68	0.68	0.67	0.67	0.67	0.67
	湿式粉碎当日のスラリー粘度(mPa・s)	210	210	310	310	200	200	220	230
	7日後のスラリー粘度(mPa・s)	1800	1800	3300	3300	1700	1700	1900	2000

[0129]

[表4]

		比較例									
		1-1	1-2	2-1	2-2	3-1	3-2	4-1	4-2	5-1	5-2
アクリル酸(g)		600		600		600		600		600	
IPA濃度(%)		10		65		36		36		36	
IPA水溶液(g)		770		770		770		770		770	
単量体100部に対するIPA部数		13		83		46		46		46	
次亜リン酸ナトリウム(g)		20		20		6		33		20	
単量体100部に対する次亜リン酸Na部数		3.3		3.3		1.0		5.5		3.3	
過硫酸ナトリウム濃度(%)		15		15		15		15		15	
過硫酸ナトリウム水溶液(g)		40		40		40		40		7	
単量体100部に対する過硫酸Na部数		1.0		1.0		1.0		1.0		0.2	
反応条件	重合工程の内温(°C)	80		80		80		80		80	
	カルボキシル基の中和率(モル%)	22		22		22		22		22	
	単量体供給の所要時間(hr)	4		4		4		4		4	
炭酸カルシウム用分散剤		1-1C	1-2C	2-1C	2-2C	3-1C	3-2C	4-1C	4-2C	5-1C	5-2C
物性・評価	固形分濃度(質量%)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	pH	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	重量平均分子量(Mw)	11000	11000	4300	4200	10900	10800	4300	4200	9100	9900
	スラリーの1.32 μ mアンダー(%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	スラリーのメジアン径(μ m)	0.68	0.68	0.66	0.66	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68
	湿式粉碎当日のスラリー粘度(mPa・s)	1400	1400	240	250	1200	1200	1100	1200	1000	1300
	7日後のスラリー粘度(mPa・s)	7200	7300	6900	7100	6800	6900	7900	8000	6600	7500
備考					IPAの濃縮が必要					未反応AAが多い	IPAにAAが混入

[表5]

	比較例											
	6-1	6-2	7-1	7-2	8-1	8-2	9-1	9-2	10-1	10-2	10-3	10-4
アクリル酸(g)	600		600	600	600		600		600		600	
IPA濃度(%)	36		36	36	36		36		36		36	
IPA水溶液(g)	770		770	770	770		770		770		770	
単量体100部に対するIPA部数	46		46	46	46		46		46		46	
次亜リン酸ナトリウム(g)	20		20	20	20		20		20		20	
単量体100部に対する次亜リン酸Na部数	3.3		3.3	3.3	3.3		3.3		3.3		3.3	
過硫酸ナトリウム濃度(%)	15		15	15	15		15		15		15	
過硫酸ナトリウム水溶液(g)	80		40	40	40		40		40		40	
単量体100部に対する過硫酸Na部数	2.0		1.0	1.0	1.0		1.0		1.0		1.0	
重合工程の内温(°C)	80		60	60	89		80		80		80	
カルボキシ基の中和率(モル%)	22		22	22	22		10		10		98	
単量体供給の所要時間(hr)	4		4	4	4		4		4		4	
炭酸カルシウム用分散剤	6-1C	6-2C	7-1C	7-2C	8-1C	8-2C	9-1C	9-2C	10-1C	10-2C	10-3C	10-4C
固形分濃度(質量%)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
pH	4	4	4	4	4	4	2	2	9	9	9	9
重量平均分子量(Mw)	4900	4800	8900	9900	5500	5500	6000	6100	6000	6100	6100	6100
スラリーの1.32μmアンダー(%)	100	100	100	100	100	100	-	-	100	100	100	100
スラリーのメジアン径(μm)	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	-	-	0.68	0.68	0.68	0.68
湿式粉砕当日のスラリー粘度(mPa・s)	1000	1100	900	1200	1000	1000	-	-	1000	1000	1000	1000
7日後のスラリー粘度(mPa・s)	7400	7500	7100	8000	6600	6700	-	-	9100	9200	9200	9200
備考			未反応 AAが多い	IPAに AAが混入			粉砕で きなかつた	粉砕で きなかつた				

[0131]

[表6]

		比較例							
		11-1	11-2	12-1	12-2	13-1	13-2	14-1	14-2
アクリル酸(g)		600		600		600		600	
IPA濃度(%)		10		36		10		36	
IPA水溶液(g)		770		770		770		770	
単量体100部に対するIPA部数		13		46		13		46	
次亜リン酸ナトリウム(g)		20		6.0		33		20	
単量体100部に対する次亜リン酸Na部数		3.3		1.0		5.5		3.3	
過硫酸ナトリウム濃度(%)		15		15		15		15	
過硫酸ナトリウム水溶液(g)		80		80		40		80	
単量体100部に対する過硫酸Na部数		2.0		2.0		1.0		2.0	
反応条件	重合工程の内温(°C)	80		80		80		60	
	カルボキシル基の中和率(モル%)	22		22		22		22	
	単量体供給の所要時間(hr)	4		4		4		4	
炭酸カルシウム用分散剤		11-1C	11-2C	12-1C	12-2C	13-1C	13-2C	14-1C	14-2C
物性・評価	固形分濃度(質量%)	40	40	40	40	40	40	40	40
	pH	4	4	4	4	4	4	4	4
	重量平均分子量(Mw)	7400	7500	6900	7000	7100	7200	7300	7400
	スラリーの1.32 μ mアンダー(%)	100	100	100	100	100	100	100	100
	スラリーのメジアン径(μ m)	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68
	湿式粉碎当日のスラリー粘度(mPa $\cdot$ s)	1000	1000	900	900	1200	1300	1000	1000
7日後のスラリー粘度(mPa $\cdot$ s)		7000	7100	6500	6600	8000	8000	6900	7000

[0132] 実施例1-1～16-2では、次亜リン酸ナトリウム及び過硫酸ナトリウムの使用量が、単量体100質量部に対して、それぞれ1.4～4.4部及び0.3～1.5部の範囲内であり、重合工程の反応温度が68～82℃の範囲であり、且つ、得られるアクリル系重合体の重量平均分子量は4,500～8,500、及びカルボキシル基の中和率も15～95モル%であった

。そして、上記の結果より、実施例 1-1 ~ 1-6-2 の分散剤は、湿式粉碎により得られる炭酸カルシウムスラリーの初期粘度が低く、経時による粘度の顕著な上昇が抑制される分散剤であることが分かった。

一方、比較例 1-1 及び 1-2 では、アクリル系重合体の重量平均分子量が、11000 と大きいため、炭酸カルシウムの粉碎時のスラリー粘度が高く、また、7 日後のスラリー粘度についても顕著な上昇が見られた。また、比較例 2-1 及び 2-2 では、炭酸カルシウムの粉碎時のスラリー粘度は小さいが、アクリル系重合体の重量平均分子量が 4300 及び 4200 と小さすぎるため、7 日後のスラリー粘度については顕著な上昇が見られた。また、比較例 1-1 及び 1-2 は、アクリル系重合体の重量平均分子量が大きく、比較例 2-1 及び 2-2 は、アクリル系重合体の重量平均分子量が小さい。このアクリル系重合体（第 1 重合体）の分子量については、次亜リン酸塩及び過硫酸塩の使用量が特定されている場合には、IPA の量により調整することができる。即ち、比較例 1-1 及び 1-2 の IPA 使用量は、単量体 100 部に対して 13 部であり、実施例 1-1 の 46 部に比べ少なく、比較例 2-1 及び 2-2 の IPA 使用量は 83 部と多く、これにより、アクリル系重合体の分子量が影響される。尚、比較例 2-1 及び 2-2 で用いた IPA 水溶液濃度は、65% の高濃度であるため、回収した IPA を再利用する際には、その回収した IPA 水溶液（共沸混合物）は、濃縮が必要だった。

[0133] また、比較例 3-1 及び 3-2 では、次亜リン酸ナトリウムの使用量が、単量体 100 部に対して、1 部と少ないため、アクリル系重合体の重量平均分子量が、10900 及び 10800 と大きくなり、炭酸カルシウムの粉碎時のスラリー粘度が高く、また、7 日後のスラリー粘度についても顕著な上昇が見られた。

また、比較例 4-1 及び 4-2 では、次亜リン酸ナトリウムの使用量が、単量体 100 部に対して、5.5 部と多いため、アクリル系重合体の重量平均分子量は小さいが、炭酸カルシウムの粉碎時のスラリー粘度が高く、また、7 日後のスラリー粘度についても顕著な上昇が見られた。

[0134] また、比較例 5-1 及び 5-2 では、過硫酸ナトリウムの使用量が、単量体 100 部に対して、0.2 部と少ないため、アクリル系重合体の重量平均分子量が 9100 及び 9900 と大きく、また、未反応のアクリル酸が多くなり、炭酸カルシウムの粉碎時のスラリー粘度が高く、また、7 日後のスラリー粘度についても顕著な上昇が見られた。そして、比較例 5-1 では、回収した IPA 水溶液中にアクリル酸の混入が見られ、この回収した IPA の再利用は、不適であると考えられる。

また、比較例 6-1 及び 6-2 では、過硫酸ナトリウムの使用量が、単量体 100 部に対して、2.0 部と多いため、アクリル系重合体の重量平均分子量は適正な範囲内であったが、炭酸カルシウムの粉碎時のスラリー粘度が高く、また、7 日後のスラリー粘度についても顕著な上昇が見られた。

[0135] また、比較例 7-1 及び 7-2 では、重合工程における反応温度が、60℃と低かったため、アクリル系重合体の重量平均分子量が若干大きくなり、また、未反応のアクリル酸が多くなり、炭酸カルシウムの粉碎時のスラリー粘度が高く、また、7 日後のスラリー粘度についても顕著な上昇が見られた。そして、比較例 7-1 では、回収した IPA 水溶液中にアクリル酸の混入が見られ、この回収した IPA の再利用は、不適であると考えられる。

また、比較例 8-1 及び 8-2 では、重合工程における反応温度が、89℃と高かったため、アクリル系重合体の重量平均分子量は適正な範囲内であったが、炭酸カルシウムの粉碎時のスラリー粘度が高く、また、7 日後のスラリー粘度についても顕著な上昇が見られた。

[0136] また、比較例 9-1 及び 9-2 では、カルボキシル基の中和率が 10 モル%と低かったため、炭酸カルシウムの粉碎ができず、スラリーが得られなかった。また、比較例 10-1 及び 10-2 は、カルボキシル基の中和率が 98 モル%と高かったため、炭酸カルシウムの粉碎はできたが、炭酸カルシウムの粉碎時のスラリー粘度が高く、また、7 日後のスラリー粘度についても顕著な上昇が見られた。

[0137] また、比較例 11-1 及び 11-2 では、過硫酸ナトリウムの使用量を単

量体 100 部に対して 2 部と多くして、一方、アクリル系重合体の重量平均分子量を、適正範囲内にするため、IPA の使用量を単量体 100 部に対して 13 部とした。それにより、得られたアクリル系重合体の重量平均分子量は、7400 前後の適正範囲内であったが、過硫酸ナトリウムの使用量が多いため、炭酸カルシウムの粉碎時のスラリー粘度が高く、また、7 日後のスラリー粘度についても顕著な上昇が見られた。

また、比較例 12-1 及び 12-2 では、過硫酸ナトリウムの使用量を単量体 100 部に対して 2 部と多くして、一方、アクリル系重合体の重量平均分子量を、適正範囲内にするため、次亜リン酸ナトリウムの使用量を単量体 100 部に対して 1 部とした。それにより、得られたアクリル系重合体の重量平均分子量は、6900 前後の適正範囲内であったが、やはり、過硫酸ナトリウムの使用量が多いため、炭酸カルシウムの粉碎時のスラリー粘度が高く、また、7 日後のスラリー粘度についても顕著な上昇が見られた。

[0138] また、比較例 13-1 及び 13-2 では、次亜リン酸ナトリウムの使用量を単量体 100 部に対して 5.5 部と多くして、一方、アクリル系重合体の重量平均分子量を、適正範囲内にするため、IPA の使用量を単量体 100 部に対して 13 部とした。それにより、得られたアクリル系重合体の重量平均分子量は、7100 前後の適正範囲内であったが、次亜リン酸ナトリウムの使用量が多いため、炭酸カルシウムの粉碎時のスラリー粘度が高く、また、7 日後のスラリー粘度についても顕著な上昇が見られた。

また、比較例 14-1 及び 14-2 では、過硫酸ナトリウムの使用量を単量体 100 部に対して 2 部と多くして、一方、重合工程における反応温度を 60℃とした。それにより、得られたアクリル系重合体の重量平均分子量は、7300 前後の適正範囲内であったが、やはり、過硫酸ナトリウムの使用量が多いため、炭酸カルシウムの粉碎時のスラリー粘度が高く、また、7 日後のスラリー粘度についても顕著な上昇が見られた。

産業上の利用可能性

[0139] 以上のように、本発明の炭酸カルシウム用分散剤は優れた炭酸カルシウム

分散性及び長期分散安定性を発揮するため、特に炭酸カルシウムの湿式粉碎用分散剤として有効に使用できるものである。

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

請求の範囲

- [請求項1] イソプロピルアルコール水溶液を溶媒として用いて、次亜リン酸塩及び過硫酸塩の存在下で、アクリル酸を含む単量体を重合させる重合工程と、得られた重合体を構成する上記単量体由来の構成単位が有するカルボキシル基の15～95モル%を中和させる中和工程と、を備えることにより得られたアクリル系重合体を含み、
- 上記次亜リン酸塩の使用量は、上記単量体100質量部に対して、1.4～4.4質量部であり、
- 上記過硫酸塩の使用量は、上記単量体100質量部に対して、0.3～1.5質量部であり、
- 上記重合工程の反応温度は、68～82℃であり、
- 上記アクリル系重合体の重量平均分子量が4,500～8,500であることを特徴とする炭酸カルシウム用分散剤。
- [請求項2] 上記重合工程の後に、イソプロピルアルコールを留去する濃縮工程を備える請求項1に記載の炭酸カルシウム用分散剤。
- [請求項3] 上記濃縮工程において、上記留去により回収されたイソプロピルアルコールを上記重合工程で用いる請求項2に記載の炭酸カルシウム用分散剤。
- [請求項4] 上記イソプロピルアルコール水溶液のイソプロピルアルコール濃度が、15～55質量%である請求項1乃至3のいずれか1項に記載の炭酸カルシウム用分散剤。
- [請求項5] 上記重合工程で用いるアクリル酸が、上記単量体全量100質量%に対して、80～100質量%含まれる請求項1乃至4のいずれか1項に記載の炭酸カルシウム用分散剤。
- [請求項6] アクリル系重合体を含む炭酸カルシウム用分散剤の製造方法であって、
- イソプロピルアルコール水溶液を溶媒として用いて、次亜リン酸塩及び過硫酸塩の存在下で、アクリル酸を含む単量体を重合させる重合

工程と、

得られた重合体を構成する上記単量体由来の構成単位が有するカルボキシル基の15～95モル%を中和させる中和工程と、を備え、

上記次亜リン酸塩の使用量は、上記単量体100質量部に対して、1.4～4.4質量部であり、

上記過硫酸塩の使用量は、上記単量体100質量部に対して、0.3～1.5質量部であり、

上記重合工程の反応温度は、68～82℃であり、

上記アクリル系重合体の重量平均分子量が4,500～8,500であることを特徴とする炭酸カルシウム用分散剤の製造方法。

[請求項7] 上記重合工程の後に、イソプロピルアルコールを留去する濃縮工程を備える請求項6に記載の炭酸カルシウム用分散剤の製造方法。

[請求項8] 上記濃縮工程において、上記留去により回収されたイソプロピルアルコールを上記重合工程で用いる請求項7に記載の炭酸カルシウム用分散剤の製造方法。

[請求項9] 上記イソプロピルアルコール水溶液のイソプロピルアルコール濃度が、15～55質量%である請求項6乃至8のいずれか1項に記載の炭酸カルシウム用分散剤の製造方法。

[請求項10] 上記重合工程で用いるアクリル酸が、上記単量体全量100質量%に対して、80～100質量%含まれる請求項6乃至9のいずれか1項に記載の炭酸カルシウム用分散剤の製造方法。