

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7103386号

(P7103386)

(45)発行日 令和4年7月20日(2022.7.20)

(24)登録日 令和4年7月11日(2022.7.11)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 L 33/04 (2006.01)

C 0 8 L 33/04

C 0 8 K 5/13 (2006.01)

C 0 8 K 5/13

C 0 8 K 3/011(2018.01)

C 0 8 K 3/011

C 0 8 K 3/013(2018.01)

C 0 8 K 3/013

C 0 8 F 20/18 (2006.01)

C 0 8 F 20/18

請求項の数 46 (全53頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-98298(P2020-98298)

(22)出願日 令和2年6月5日(2020.6.5)

(65)公開番号 特開2021-17565(P2021-17565A)

(43)公開日 令和3年2月15日(2021.2.15)

審査請求日 令和3年11月29日(2021.11.29)

(31)優先権主張番号 特願2019-134155(P2019-134155)

(32)優先日 令和1年7月19日(2019.7.19)

(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

早期審査対象出願

(73)特許権者 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目6番2号

(74)代理人 100140501

弁理士 有我 栄一郎

(74)代理人 100072604

弁理士 有我 軍一郎

(72)発明者 増田 浩文

東京都千代田区丸の内一丁目6番2号

日本ゼオン株式会社内

(72)発明者 川中 孝文

東京都千代田区丸の内一丁目6番2号

日本ゼオン株式会社内

審査官 牟田 博一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 保存安定性と加工性に優れるアクリルゴムベール

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

反応性基を有し、重量平均分子量（Mw）が100,000～5,000,000でz平均分子量（Mz）と重量平均分子量（Mw）との比（Mz/Mw）が1.3以上であるアクリルゴムからなり、フェノール系老化防止剤を含み且つメチルエチルケトン不溶解分のゲル量が50重量%以下であるアクリルゴムベール。

【請求項2】

フェノール系老化防止剤の含有量が、0.001～15重量%である請求項1に記載のアクリルゴムベール。

【請求項3】

フェノール系老化防止剤が、ヒンダードフェノール系老化防止剤である請求項1又は2に記載のアクリルゴムベール。

【請求項4】

フェノール系老化防止剤の融点が、150℃以下である請求項1～3のいずれか1項に記載のアクリルゴムベール。

【請求項5】

フェノール系老化防止剤の分子量が、100～1000の範囲である請求項1～4のいずれか1項に記載のアクリルゴムベール。

【請求項6】

アクリルゴムが、（メタ）アクリル酸アルキルエステル及び（メタ）アクリル酸アルコキ

シアルキルエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種の（メタ）アクリル酸エステル、反応性基含有単量体、及び必要に応じて共重合可能なその他の単量体からなるものである請求項1～5のいずれか1項に記載のアクリルゴムベール。

【請求項7】

反応性基が、カルボキシ基、エポキシ基及びハロゲン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基である請求項1～6のいずれか1項に記載のアクリルゴムベール。

【請求項8】

重量平均分子量（Mw）が、1,000,000～5,000,000の範囲である請求項1～7のいずれか1項に記載のアクリルゴムベール。

【請求項9】

100℃における複素粘性率（ $[\eta]$ 100℃）が、1500～6000 Pa・sの範囲である請求項1～8のいずれか1項に記載のアクリルゴムベール。

【請求項10】

100℃における複素粘性率（ $[\eta]$ 100℃）と60℃における複素粘性率（ $[\eta]$ 60℃）との比（ $[\eta]$ 100℃ / $[\eta]$ 60℃）が、0.5以上である請求項1～9のいずれか1項に記載のアクリルゴムベール。

【請求項11】

100℃における複素粘性率（ $[\eta]$ 100℃）と60℃における複素粘性率（ $[\eta]$ 60℃）との比（ $[\eta]$ 100℃ / $[\eta]$ 60℃）が、0.8以上である請求項1～10のいずれか1項に記載のアクリルゴムベール。

【請求項12】

比重が、0.7以上である請求項1～11のいずれか1項に記載のアクリルゴムベール。

【請求項13】

比重が、0.8以上である請求項1～12のいずれか1項に記載のアクリルゴムベール。

【請求項14】

メチルエチルケトン不溶解分のゲル量が、5重量%以下である請求項1～13のいずれか1項に記載のアクリルゴムベール。

【請求項15】

pHが、6以下である請求項1～14のいずれか1項に記載のアクリルゴムベール。

【請求項16】

灰分量が、0.5重量%以下である請求項1～15のいずれか1項に記載のアクリルゴムベール。

【請求項17】

灰分中のナトリウム、イオウ、カルシウム、マグネシウム及びリンからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素の含有量が、全灰分量に対する割合で、50重量%以上である請求項1～16のいずれか1項に記載のアクリルゴムベール。

【請求項18】

灰分中のマグネシウムとリンとの合計量が、全灰分量に対する割合で、50重量%以上である請求項1～17のいずれか1項に記載のアクリルゴムベール。

【請求項19】

灰分中のマグネシウムとリンとの比（ $[Mg] / [P]$ ）が、0.4～2.5の範囲である請求項1～18のいずれか1項に記載のアクリルゴムベール。

【請求項20】

アクリルゴムが、乳化重合により得られたものである請求項1～19のいずれか1項に記載のアクリルゴムベール。

【請求項21】

アクリルゴムが、リン酸エステル塩または硫酸エステル塩を乳化剤として用いて重合したものである請求項1～20のいずれか1項に記載のアクリルゴムベール。

【請求項22】

アクリルゴムが、ラジカル発生剤と還元剤とからなるレドックス触媒を用いて重合したも

10

20

30

40

50

のである請求項 1 ～ 2 1 のいずれか 1 項に記載のアクリルゴムベール。

【請求項 2 3】

アクリルゴムは、重合転化率が 8 0 重量%以上まで重合したものである請求項 1 ～ 2 2 のいずれか 1 項に記載のアクリルゴムベール。

【請求項 2 4】

アクリルゴムが、フェノール系老化防止剤を乳化重合後の乳化重合液に添加してから凝固し乾燥させたものである請求項 1 ～ 2 3 のいずれか 1 項に記載のアクリルゴムベール。

【請求項 2 5】

アクリルゴムが、乳化重合液をアルカリ金属塩または周期表第 2 族金属塩で凝固させ乾燥させたものである請求項 1 ～ 2 4 のいずれか 1 項に記載のアクリルゴムベール。

【請求項 2 6】

アクリルゴムが、乳化重合液を凝固後に生成する含水クラムを乾燥させたものである請求項 1 ～ 2 5 のいずれか 1 項に記載のアクリルゴムベール。

【請求項 2 7】

前記生成する含水クラムのうち、目開き 6 . 7 mm の J I S 篩を通過するが 7 1 0 μ m の J I S 篩を通過しないものの割合が 2 0 重量%以上である請求項 2 6 に記載のアクリルゴムベール。

【請求項 2 8】

アクリルゴムが、含水クラムを温水で洗浄後に乾燥させたものである請求項 1 ～ 2 7 のいずれか 1 項に記載のアクリルゴムベール。

【請求項 2 9】

アクリルゴムが、含水クラムを 1 ～ 5 0 重量%の含水量まで脱水した後に乾燥させたものである請求項 1 ～ 2 8 のいずれか 1 項に記載のアクリルゴムベール。

【請求項 3 0】

アクリルゴムが、凝固後に減圧下で乾燥されたものである請求項 1 ～ 2 9 のいずれか 1 項に記載のアクリルゴムベール。

【請求項 3 1】

アクリルゴムが、凝固後に溶融混練され乾燥されたものである請求項 1 ～ 3 0 のいずれか 1 項に記載のアクリルゴムベール。

【請求項 3 2】

前記溶融混練が、実質的に水分を含まない状態で行われたものである請求項 3 1 に記載のアクリルゴムベール。

【請求項 3 3】

前記乾燥が、スクリュウ型押出機で行われたものである請求項 2 4 ～ 3 2 のいずれか 1 項に記載のアクリルゴムベール。

【請求項 3 4】

前記乾燥後に、5 0 °C / h r 以上の冷却速度で冷却されたものである請求項 2 4 ～ 3 3 のいずれか 1 項に記載のアクリルゴムベール。

【請求項 3 5】

請求項 1 ～ 3 4 のいずれか 1 項に記載のアクリルゴムベールに、充填剤及び架橋剤を混合してなるゴム混合物。

【請求項 3 6】

充填剤が、補強性充填剤である請求項 3 5 に記載のゴム混合物。

【請求項 3 7】

充填剤が、カーボンブラックである請求項 3 5 に記載のゴム混合物。

【請求項 3 8】

充填剤が、シリカである請求項 3 5 に記載のゴム混合物。

【請求項 3 9】

架橋剤が、多価アミン化合物、カルボン酸アンモニウム塩、ジチオカルバミン酸金属塩またはトリアジンチオール化合物である請求項 3 5 ～ 3 8 のいずれか 1 項に記載のゴム混合

10

20

30

40

50

物。

【請求項 4 0】

老化防止剤を、さらに混合してなる請求項 3 5 ～ 3 9 のいずれか 1 項に記載のゴム混合物。

【請求項 4 1】

老化防止剤が、アミン系老化防止剤である請求項 4 0 に記載のゴム混合物。

【請求項 4 2】

請求項 1 ～ 3 4 のいずれか 1 項に記載のアクリルゴムベールに、充填剤、架橋剤及び必要に応じて老化防止剤を混合機を用いて混合することを特徴とするゴム混合物の製造方法。

【請求項 4 3】

請求項 1 ～ 3 4 のいずれか 1 項に記載のアクリルゴムベールと充填剤と必要に応じて老化防止剤を混合した後に架橋剤を混合するゴム混合物の製造方法。

【請求項 4 4】

請求項 3 5 ～ 4 1 のいずれか 1 項に記載のゴム混合物を架橋してなるゴム架橋物。

【請求項 4 5】

架橋が、一次架橋と二次架橋をするものである請求項 4 4 に記載のゴム架橋物。

【請求項 4 6】

請求項 3 5 ～ 4 1 のいずれか 1 項に記載のゴム混合物を一次架橋した後に二次架橋するゴム架橋物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、保存安定性と加工性に優れるアクリルゴムベール及びその製造方法、該アクリルゴムベールを混合してなるゴム混合物及びその製造方法、及びそれを架橋してなるゴム架橋物に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

アクリルゴムは、アクリル酸エステルを主成分とする重合体であり、一般に耐熱性、耐油性及び耐オゾン性に優れたゴムとして知られ、自動車関連の分野などで広く用いられ、必要に応じて老化防止剤を添加して用いられる。

【0 0 0 3】

このようなアクリルゴムは、通常、アクリルゴムを構成する単量体成分を乳化重合し、得られた乳化重合液と凝固剤を接触させ、得られる含水クラムを乾燥した後にベール化され製品化される。

【0 0 0 4】

例えば、特許文献 1（特開 2 0 0 6 - 3 2 8 2 3 9 号公報）には、重合体ラテックスを凝固液と接触させることによりクラム状ゴム重合体を含むクラムスラリーを得る工程と、攪拌動力が 1 k W / m 3 以上である攪拌・破碎機能付きミキサーでクラムスラリーに含まれているクラム状ゴム重合体の破碎を行う工程と、クラム状ゴム重合体が破碎されたクラムスラリーから水分を取り除きクラム状ゴム重合体を得る脱水工程と、水分の取り除かれたクラム状ゴム重合体を加熱乾燥する工程とを備えてなるゴム重合体の製造方法が開示され、乾燥されたクラムは、フレーク状でベラーに導入されて圧縮されベール化されることが記載されている。また、攪拌・破碎機能付きミキサーでの破碎は、クラムの最大幅が 3 ～ 2 0 mm 程度に調整することが好ましいと記載されている。ここで使用されるゴム重合体としては、乳化重合により得られた不飽和ニトリル共役ジエン共重合体ラテックスが具体的に示され、また、エチルアクリレート / n - ブチルアクリレート共重合体、エチルアクリレート / n - ブチルアクリレート / 2 - メトキシエチルアクリレート共重合体などのアクリレートのみで構成される共重合体などに適用できることが示されている。しかしながら、アクリレートのみで構成されたアクリルゴムでは強度特性、耐熱性、耐圧縮永久歪み特性などの架橋ゴム特性に劣る問題があった。

【0 0 0 5】

架橋ゴム特性に優れる反応性基を有するアクリルゴムとしては、例えば、特許文献2（国際公開第2018/116828号パンフレット）には、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル及びフマル酸モノn-ブチルからなる単量体成分を、乳化剤としてのラウリル硫酸ナトリウムとモノステアリン酸ポリエチレングリコールと水とでエマルジョン化し重合開始剤存在下で重合転化率95%に達するまで乳化重合したアクリルゴムラテックスを、硫酸マグネシウムと高分子凝集剤であるジメチルアミン-アンモニア-エピクロロヒドリン重縮合物との水溶液中に添加した後に85℃で攪拌してクラムスラリーを生成させ、次いで該クラムスラリーを1回水洗後に100メッシュの金網に全量通させ固形分のみを捕捉しクラム状のアクリルゴムを回収する方法が開示されている。この方法によれば、得られた含水状態のクラムは、遠心分離などで脱水し、バンドドライヤーなどにより50～120℃で乾燥し、ベラーに導入されて圧縮されベール化されることが記載されている。しかしながら、かかる方法では、凝固反応で半凝固状態の含水クラムが多数発生し、凝固槽に多量に付着する問題や、洗浄による凝固剤や乳化剤の除去が十分にできないなどの問題があり、ベールを作製しても、保存安定性に劣り、また、バンバリーなどでの加工性に劣り混練時間が長くなるなどの問題があった。

【0006】

また老化防止剤を含んでなるアクリルゴムとしては、例えば、特許文献3（国際公開第2018/139466号パンフレット）には、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、フマル酸モノブチルなどを含んでなる単量体成分を純水とラウリル硫酸ナトリウムとポリオキシエチレンドデシルエーテルとで攪拌し単量体乳化液を得、硫酸第一鉄とアルコールビン酸ナトリウム及び過硫酸カリウム水溶液を連続的に3時間かけて滴下し、重合転化率が95%に達した乳化重合液に、3-(3,5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸ステアリルの50重量%水分散液（0.2重量%のラウリル硫酸ナトリウムの水溶液50部に、（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオン酸ステアリル50部を添加混合したもの）又は2,4-ビス〔（オクチルチオ）メチル〕-6-メチルフェノールの50重量%水分散液（0.2重量%のラウリル硫酸ナトリウムの水溶液50重量部に、2,4-ビス〔（オクチルチオ）メチル〕-6-メチルフェノール50重量部を添加・混合することにより調製したもの）を加えた後に、85℃に昇温し、硫酸ナトリウムで凝固して含水クラムを生成させ、次いで、生成した含水クラムを工業用水での水洗4回、pH3の酸洗浄1回、及び1回の純水洗浄を行った後に、熱風乾燥機にて160℃で10分間乾燥することにより重合時における重合装置の汚れを抑制することが出来且つ初期機械強度に優れるクラム状のアクリルゴムの製造方法が開示されている。また、本方法によればスクリュ-型押田乾燥機で洗浄した含水クラムを150℃以上で乾燥できることが記載されている。しかしながら、耐熱性の他に加工性や厳しい環境下における保存安定性を高めることが求められていた。

【0007】

アクリルゴムのゲル量に関しては、例えば、特許文献4（特許第3599962号公報）には、アルキルアクリレート又はアルコキシアルキルアクリレート95～99.9重量%と反応性の異なるラジカル反応性不飽和基を2個以上有する重合性単量体0.1～5重量%をラジカル重合開始剤の存在下に共重合して得られたアセトン不溶解分のゲル分率が5重量%以下であるアクリルゴム、補強性充填剤及び有機過氧化物系加硫剤からなる押出速度、ダイスウエル、表面肌などの押出加工性に優れたアクリルゴム組成物が開示されている。ここで使用されるゲル分率が非常に小さいアクリルゴムは、重合液が通常の酸性領域（重合前pH4、重合後pH3.4）で得られるゲル分率が高い（60%）のアクリルゴムに対し、重合液を炭酸水素ナトリウムなどでpH6～8に調整することにより得られている。具体的には、水、乳化剤としてラウリル硫酸ナトリウムとポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、炭酸ナトリウム及びホウ酸を仕込んで75℃に調整した後、t-ブチルヒドロパーオキシサイド、ロンガリット、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム、硫酸第一鉄を添加して（この時のpHは7.1）、次いでエチルアクリレートとアリルメタクリレートの単量体成分を滴下して乳化重合を行い、得られたエマルジョン（pH7）を硫

10

20

30

40

50

酸ナトリウム水溶液を用いて塩析し、水洗・乾燥してアクリルゴムを得ている。しかしながら、(メタ)アクリル酸エステルを主成分とするアクリルゴムは、中性からアルカリ領域で分解し保存安定性に劣るなど取り扱い性に問題があり、またpHを中性からアルカリにして乳化重合を行ったアクリルゴムは、カルボキシ基、エポキシ基、塩素原子などの反応性基(架橋点)が落ちてしまい機械的強度に劣る問題があった。

【0008】

また、特許文献5(国際公開第2018/143101号パンフレット)には、(メタ)アクリル酸エステルとイオン架橋性単量体とを乳化重合し、100℃における複素粘性率($[\eta]$ 100℃)が3500以下で、と60℃における複素粘性率($[\eta]$ 60℃)と100℃における複素粘性率($[\eta]$ 100℃)との比($[\eta]$ 100℃/ $[\eta]$ 60℃)が0.8以下であるアクリルゴムを用いて、補強剤と架橋剤を含むゴム組成物の押出成形性、特に吐出量、吐出長さ及び表面肌性を高める技術が開示されている。同技術で使用されるアクリルゴムのテトラヒドロフラン不溶解分のゲル量は、80重量%以下、好ましくは5~80重量%であり、70%以下の範囲でできるだけ多く存在するのが好ましく、ゲル量が5%未満になると押出性が悪化すると記載されている。また、使用されるアクリルゴムの重量平均分子量(Mw)は、200,000~1,000,000であり、重量平均分子量(Mw)が1,000,000を超えるとアクリルゴムの粘弾性が高くなりすぎて好ましくないこと記載されている。しかしながら、近年、高強度とバンバリーなどの混練時の加工性がバランスされるアクリルゴムの要求が高まっており、また保存安定性の改善も求められていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【文献】特開2006-328239号公報

国際公開第2018/116828号パンフレット

国際公開第2018/139466号パンフレット

特許第3599962号公報

国際公開第2018/143101号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、このような実状に鑑みてなされたものであり、保存安定性と加工性に優れるアクリルゴムベール及びその製造方法、該アクリルゴムベールを混合してなるゴム混合物及びその製造方法、及びそのゴム架橋物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】

【0011】

本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意研究した結果、反応性基を有し特定分子量で高分子領域での分子量分布を大きくし、特定の老化防止剤を含み且つ特定溶媒不溶解分のゲル量が特定であるアクリルゴムベールが保存安定性と加工性に高度に優れることを見出した。

【0012】

本発明者らは、また、アクリルゴムベールのフェノール系老化防止剤の含有量、構造、融点及び分子量、アクリルゴムの単量体組成、反応性基の種類、高分子化、特定温度における複素粘弾性、比重、ゲル量、pH、灰分量、灰成分分量及び成分比を特定にすることで本発明の効果が格段に向上することを見出した。

【0013】

本発明者らは、また、反応性基含有単量体を含む単量体成分を乳化重合後に凝固して生成した含水クラムを洗浄し、脱水した後に実質的に水分を含まない状態(特定含水量)まで乾燥させてからベール化することで保存安定性と加工性に優れるアクリルゴムベールが容易に製造できることを見出した。

【0014】

本発明者らは、また、洗浄した含水クラムを特定なスクリュウ型押出機を用いて、実質的に水分を含まない特定含水量まで乾燥させて状態で特定老化防止剤とアクリルゴムを溶融混練させることで均一微分散され保存安定性と耐熱性が格段に改善したアクリルゴムベールを製造できることを見出した。そして、含水クラムをスクリュウ型押出機で実質的に水分を含まない状態まで乾燥するのは比熱の高いアクリルゴムではなかなか困難であるが、洗浄温度、投入する含水クラム温度、脱水後の含水量を特定すること、及びシート積層のベール化をすることで安定的に保存安定性と耐熱性に優れるアクリルゴムベールを製造できることを見出した。

【0015】

本発明者らは、また、乳化重合液に添加する特定老化防止剤を温水と乳化剤とでエマルジョン化すること、特定老化防止剤含有エマルジョンの作製温度、乳化剤濃度及びpHを特定することで、更に保存安定性と耐熱性に優れるアクリルゴムベールが製造できることを見出した。

10

【0016】

本発明者らは、また、反応性基を有するアクリルゴムの強度特性を向上させるために乳化重合の重合転化率を高めると特定溶媒不溶解分のゲル量が急増し加工性が悪化してしまうが、洗浄後の含水クラムをスクリュウ型押出機で実質的に水分を含まない状態（特定含水量）まで乾燥させ溶融混練させることで急増した特定溶媒不溶解分のゲル量が消失し且つ反応性基を減少させることのない強度特性と加工性が高度にバランスされたアクリルゴムベールを製造できることを見出した。

20

【0017】

本発明者らは、更に、洗浄後の含水クラムから水分を特定含水量まで絞り出す（脱水すること）ことでアクリルゴムベールの耐水性が向上することを見出した。

【0018】

本発明者らは、これらの知見に基づいて本発明を完成させるに至ったものである。

【0019】

かくして本発明によれば、反応性基を有し、重量平均分子量（ M_w ）が100,000～5,000,000で z 平均分子量（ M_z ）と重量平均分子量（ M_w ）との比（ M_z/M_w ）が1.3以上であるアクリルゴムからなり、フェノール系老化防止剤を含み且つメチルエチルケトン不溶解分のゲル量が50重量%以下であるアクリルゴムベールが提供される。

30

【0020】

本発明のアクリルゴムベールにおいて、フェノール系老化防止剤の含有量が、0.001～15重量%であることが好ましい。

【0021】

本発明のアクリルゴムベールにおいて、フェノール系老化防止剤が、ヒンダードフェノール系老化防止剤であることが好ましい。

【0022】

本発明のアクリルゴムベールにおいて、フェノール系老化防止剤の融点が、150℃以下であることが好ましい。

40

【0023】

本発明のアクリルゴムベールにおいて、フェノール系老化防止剤の分子量が、100～1000の範囲であることが好ましい。

【0024】

本発明のアクリルゴムベールにおいて、アクリルゴムが、（メタ）アクリル酸アルキルエステル及び（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種の（メタ）アクリル酸エステル、反応性基含有単量体、及び必要に応じて共重合可能なその他の単量体からなるものであることが好ましい。

【0025】

本発明のアクリルゴムベールにおいて、反応性基が、カルボキシル基、エポキシ基及びハ

50

ロゲン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基であることが好ましい。

【0026】

本発明のアクリルゴムベールにおいて、重量平均分子量（ M_w ）が、1,000,000～5,000,000の範囲であることが好ましい。

【0027】

本発明のアクリルゴムベールにおいて、100℃における複素粘性率（ $[\eta]$ 100℃）が、1500～6000 Pa・sの範囲であることが好ましい。

【0028】

本発明のアクリルゴムベールにおいて、100℃における複素粘性率（ $[\eta]$ 100℃）と60℃における複素粘性率（ $[\eta]$ 60℃）との比（ $[\eta]$ 100℃ / $[\eta]$ 60℃）が、0.5以上であることが好ましい。

10

【0029】

本発明のアクリルゴムベールにおいて、100℃における複素粘性率（ $[\eta]$ 100℃）と60℃における複素粘性率（ $[\eta]$ 60℃）との比（ $[\eta]$ 100℃ / $[\eta]$ 60℃）が、0.8以上であることが好ましい。

【0030】

本発明のアクリルゴムベールにおいて、比重が、0.7以上であることが好ましい。

【0031】

本発明のアクリルゴムベールにおいて、比重が、0.8以上であることが好ましい。

【0032】

本発明のアクリルゴムベールにおいて、メチルエチルケトン不溶解分のゲル量が、5重量%以下であることが好ましい。

20

【0033】

本発明のアクリルゴムベールにおいて、pHが、6以下であることが好ましい。

【0034】

本発明のアクリルゴムベールにおいて、灰分量が、0.5重量%以下であることが好ましい。

【0035】

本発明のアクリルゴムベールにおいて、灰分中のナトリウム、イオウ、カルシウム、マグネシウム及びリンからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素の含有量が、全灰分量に対する割合で、50重量%以上であることが好ましい。

30

【0036】

本発明のアクリルゴムベールにおいて、灰分中のマグネシウムとリンとの合計量が、全灰分量に対する割合で、50重量%以上であることが好ましい。

本発明のアクリルゴムベールにおいて、灰分中のマグネシウムとリンとの比（ $[Mg] / [P]$ ）が、0.4～2.5の範囲であることが好ましい。

【0037】

本発明のアクリルゴムベールにおいて、アクリルゴムが、乳化重合により得られたものであることが好ましい。

本発明のアクリルゴムベールにおいて、アクリルゴムが、リン酸エステル塩または硫酸エステル塩を乳化剤として用いて重合したものであることが好ましい。

40

本発明のアクリルゴムベールにおいて、アクリルゴムが、ラジカル発生剤と還元剤とからなるレドックス触媒を用いて重合したものであることが好ましい。

本発明のアクリルゴムベールにおいて、アクリルゴムは、重合転化率が80重量%以上まで重合したものであることが好ましい。

本発明のアクリルゴムベールにおいて、アクリルゴムが、フェノール系老化防止剤を乳化重合後の乳化重合液に添加してから凝固し乾燥させたものであることが好ましい。

本発明のアクリルゴムベールにおいて、アクリルゴムが、乳化重合液をアルカリ金属塩または周期表第2族金属塩で凝固させ乾燥させたものであることが好ましい。

本発明のアクリルゴムベールにおいて、アクリルゴムが、乳化重合液を凝固後に生成する

50

含水クラムを乾燥させたものであることが好ましい。

本発明のアクリルゴムベールにおいて、前記生成する含水クラムのうち、目開き 6 . 7 m m の J I S 篩を通過するが 7 1 0 μ m の J I S 篩を通過しないものの割合が 2 0 重量 % 以上であることが好ましい。

本発明のアクリルゴムベールにおいて、アクリルゴムが、含水クラムを温水で洗浄後に乾燥させたものであることが好ましい。

本発明のアクリルゴムベールにおいて、アクリルゴムが、含水クラムを 1 ~ 5 0 重量 % の含水量まで脱水した後に乾燥させたものであることが好ましい。

本発明のアクリルゴムベールにおいて、アクリルゴムが、凝固後に減圧下で乾燥されたものであることが好ましい。

本発明のアクリルゴムベールにおいて、アクリルゴムが、凝固後に溶融混練され乾燥されたものであることが好ましい。

本発明のアクリルゴムベールにおいて、前記溶融混練が、実質的に水分を含まない状態で行われたものであることが好ましい。

本発明のアクリルゴムベールにおいて、前記乾燥が、スクリー型押出機で行われたものであることが好ましい。

本発明のアクリルゴムベールにおいて、前記乾燥後に、5 0 $^{\circ}$ C / h r 以上の冷却速度で冷却されたものであることが好ましい。

【 0 0 5 2 】

かくして本発明によれば、また、上記アクリルゴムベールに、充填剤及び架橋剤を混合してなるゴム混合物が提供される。

本発明のゴム混合物において、充填剤が、補強性充填剤であることが好ましい。

本発明のゴム混合物において、充填剤が、カーボンブラックであることが好ましい。

本発明のゴム混合物において、充填剤が、シリカであることが好ましい。

本発明のゴム混合物において、架橋剤が、多価アミン化合物、カルボン酸アンモニウム塩、ジチオカルバミン酸金属塩またはトリアジンチオール化合物であることが好ましい。

本発明のゴム混合物において、老化防止剤を、さらに混合してなることが好ましい。

本発明のゴム混合物において、老化防止剤が、アミン系老化防止剤であることが好ましい。

【 0 0 5 3 】

本発明によれば、また、上記アクリルゴムベールに、充填剤、架橋剤及び必要に応じて老化防止剤を混合機を用いて混合することを特徴とするゴム混合物の製造方法が提供される。

【 0 0 5 4 】

本発明によれば、また、アクリルゴムベールと充填剤と必要に応じて老化防止剤を混合した後に架橋剤を混合するゴム混合物の製造方法が提供される。

【 0 0 5 5 】

本発明によれば、更に、上記ゴム混合物を架橋してなるゴム架橋物が提供される。

本発明のゴム架橋物において、架橋が、一次架橋と二次架橋をするものであることが好ましい。

本発明によれば、更に、上記のゴム混合物を一次架橋した後に二次架橋するゴム架橋物の製造方法が提供される。

【発明の効果】

【 0 0 5 6 】

本発明によれば、保存安定性と加工性に優れるアクリルゴムベール及びその製造方法、該アクリルゴムベールを混合してなるゴム混合物及びその製造方法、及びそれを架橋してなるゴム架橋物及びその製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 7 】

【図 1】本発明の一実施形態に係るアクリルゴムベールの製造に用いられるアクリルゴム製造システムの一例を模式的に示す図である。

【図 2】図 1 のスクリー型押出機の構成を示す図である。

10

20

30

40

50

【図3】図1の冷却装置として用いられる搬送式冷却装置の構成を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0058】

本発明のアクリルゴムシートは、反応性基を有し、重量平均分子量（ M_w ）が100,000～5,000,000、 z 平均分子量（ M_z ）と重量平均分子量（ M_w ）との比（ M_z/M_w ）が1.3以上であるアクリルゴムからなり、フェノール系老化防止剤を含み且つメチルエチルケトン不溶解分のゲル量が50重量%以下であることを特徴とする。

【0059】

<単量体成分>

本発明のアクリルゴムベールは、反応性基を有するアクリルゴムからなる。

【0060】

反応性基としては、格別な限定はなく使用目的に応じて適宜選択されるが、好ましくは、カルボキシル基、エポキシ基及びハロゲン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基、より好ましくはカルボキシル基、エポキシ基及び塩素原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基、特に好ましくはカルボキシル基、エポキシ基、最も好ましくはカルボキシル基であるときにアクリルゴムベールの架橋特性を高度に改善でき好適である。また、反応性基としては、カルボキシル基、エポキシ基などのイオン反応性基であるときに特に耐水性を向上させることができ好適である。かかる反応性基を有するアクリルゴムとしては、アクリルゴムに後反応で反応性基を付与してもよいが、好ましくは反応性基含有単量体を共重合したものが好ましい。

【0061】

本発明のアクリルゴムベールを構成するアクリルゴムとしては、また、（メタ）アクリル酸エステルを含むものが好ましく、（メタ）アクリル酸アルキルエステル及び（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種の（メタ）アクリル酸エステルを含むものであることが好ましい。なお、本発明において「（メタ）アクリル酸エステル」は、アクリル酸及び／又はメタクリル酸のエステル類を総称する用語として使用される。

【0062】

好ましい反応性基を有するアクリルゴムの具体例としては、（メタ）アクリル酸アルキルエステル及び（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種の（メタ）アクリル酸エステル、反応性基含有単量体、及び必要に応じて共重合可能なその他の単量体からなるものが挙げられる。

【0063】

（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、格別な限定はないが、通常炭素数が1～12のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル、好ましくは炭素数1～8のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル、より好ましくは炭素数2～6のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルである。

【0064】

（メタ）アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、（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 n -ヘキシル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシルなどが挙げられ、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸 n -ブチルが好ましく、アクリル酸エチル、アクリル酸 n -ブチルがより好ましい。

【0065】

（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、格別な限定はないが、通常2～12のアルコキシアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステル、好ましくは2～8のアルコキシアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステル、より好ましくは炭素数2～6のアルコキシアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルコキシエステルである。

【0066】

(メタ) アクリル酸アルコキシアルキルエステルの具体例としては、(メタ) アクリル酸メトキシメチル、(メタ) アクリル酸メトキシエチル、(メタ) アクリル酸メトキシプロピル、(メタ) アクリル酸メトキシブチル、(メタ) アクリル酸エトキシメチル、(メタ) アクリル酸エトキシエチル、(メタ) アクリル酸プロポキシエチル、(メタ) アクリル酸ブトキシエチルなどが挙げられる。これらの中でも、(メタ) アクリル酸メトキシエチル、(メタ) アクリル酸エトキシエチルなどが好ましく、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシエチルがより好ましい。

【0067】

これら(メタ) アクリル酸アルキルエステル及び(メタ) アクリル酸アルコキシアルキルエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種の(メタ) アクリル酸エステルは、それぞれ単独で、あるいは2種以上が組み合わせて用いられ、アクリルゴム中の割合は、通常50～99.99重量%、好ましくは70～99.9重量%、より好ましくは80～99.5重量%、最も好ましくは87～99重量%である。単量体成分中の(メタ) アクリル酸エステル量が、過度に少ないと得られるアクリルゴムの耐候性、耐熱性、及び耐油性が低下するおそれがあり好ましくない。

【0068】

反応性基含有単量体としては、格別な限定はなく使用目的に応じて適宜選択されるが、通常、カルボキシル基、エポキシ基及びハロゲン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する単量体、カルボキシル基、エポキシ基及び塩素原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する単量体が好ましく、カルボキシル基、エポキシ基などのイオン反応性基を有する単量体がより好ましく、カルボキシル基を有する単量体が特に好ましい。

【0069】

カルボキシル基を有する単量体としては、格別な限定はないが、エチレン性不飽和カルボン酸を好適に用いることができる。エチレン性不飽和カルボン酸としては、例えば、エチレン性不飽和モノカルボン酸、エチレン性不飽和ジカルボン酸、エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステルなどが挙げられ、これらの中でも特にエチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステルがアクリルゴムをゴム架橋物とした場合の耐圧縮永久歪み特性をより高めることができ好ましい。

【0070】

エチレン性不飽和モノカルボン酸としては、格別な限定はないが、炭素数3～12のエチレン性不飽和モノカルボン酸が好ましく、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 α -エチルアクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸などを挙げることができる。

【0071】

エチレン性不飽和ジカルボン酸としては、格別な限定はないが、炭素数4～12のエチレン性不飽和ジカルボン酸が好ましく、例えば、フマル酸、マレイン酸などのブテンジオン酸、イタコン酸、シトラコン酸などを挙げることができる。なお、エチレン性不飽和ジカルボン酸は、無水物として存在しているものも含まれる。

【0072】

エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステルとしては、格別な限定はないが、通常、炭素数4～12のエチレン性不飽和ジカルボン酸と炭素数1～12のアルキルモノエステル、好ましくは炭素数4～6のエチレン性不飽和ジカルボン酸と炭素数2～8のアルキルモノエステル、より好ましくは炭素数4のブテンジオン酸の炭素数2～6のアルキルモノエステルである。

【0073】

エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステルの具体例としては、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノ*n*-ブチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノ*n*-ブチル、フマル酸モノシクロペンチル、フマル酸モノシクロヘキシル、フマル酸モノシクロヘキセニル、マレイン酸モノシクロペンチル、マレイン酸モ

10

20

30

40

50

ノシクロヘキシルなどのブテンジオン酸モノアルキルエステル；イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノn-ブチル、イタコン酸モノシクロヘキシルなどのイタコン酸モノアルキルエステル；などが挙げられ、これらの中でもフマル酸モノn-ブチル、マレイン酸モノn-ブチルが好ましく、フマル酸モノn-ブチルが特に好ましい。

【0074】

エポキシ基を有する単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸グリシジルなどのエポキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル；アリルグリシジリエーテル、ビニルグリシジリエーテルなどのエポキシ基含有ビニルエーテル；などが挙げられる。

【0075】

ハロゲン基を有する単量体としては、例えば、ハロゲン含有飽和カルボン酸の不飽和アルコールエステル、(メタ)アクリル酸ハロアルキルエステル、(メタ)アクリル酸ハロアシロキシアルキルエステル、(メタ)アクリル酸(ハロアセチルカルバモイルオキシ)アルキルエステル、ハロゲン含有不飽和エーテル、ハロゲン含有不飽和ケトン、ハロメチル基含有芳香族ビニル化合物、ハロゲン含有不飽和アミド、ハロアセチル基含有不飽和単量体などが挙げられる。

【0076】

ハロゲン含有飽和カルボン酸の不飽和アルコールエステルとしては、例えば、クロロ酢酸ビニル、2-クロロプロピオン酸ビニル、クロロ酢酸アリルなどが挙げられる。(メタ)アクリル酸ハロアルキルエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸クロロメチル、(メタ)アクリル酸1-クロロエチル、(メタ)アクリル酸2-クロロエチル、(メタ)アクリル酸1,2-ジクロロエチル、(メタ)アクリル酸2-クロロプロピル、(メタ)アクリル酸3-クロロプロピル、(メタ)アクリル酸2,3-ジクロロプロピルなどが挙げられる。(メタ)アクリル酸ハロアシロキシアルキルエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸2-(クロロアセトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(クロロアセトキシ)プロピル、(メタ)アクリル酸3-(クロロアセトキシ)プロピル、(メタ)アクリル酸3-(ヒドロキシクロロアセトキシ)プロピルなどが挙げられる。(メタ)アクリル酸(ハロアセチルカルバモイルオキシ)アルキルエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸2-(クロロアセチルカルバモイルオキシ)エチル、(メタ)アクリル酸3-(クロロアセチルカルバモイルオキシ)プロピルなどが挙げられる。ハロゲン含有不飽和エーテルとしては、例えば、クロロメチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、3-クロロプロピルビニルエーテル、2-クロロエチルアリルエーテル、3-クロロプロピルアリルエーテルなどが挙げられる。ハロゲン含有不飽和ケトンとしては、例えば、2-クロロエチルビニルケトン、3-クロロプロピルビニルケトン、2-クロロエチルアリルケトンなどが挙げられる。ハロメチル基含有芳香族ビニル化合物としては、例えば、p-クロロメチルスチレン、m-クロロメチルスチレン、o-クロロメチルスチレン、p-クロロメチル- α -メチルスチレンなどが挙げられる。ハロゲン含有不飽和アミドとしては、例えば、N-クロロメチル(メタ)アクリルアミドなどが挙げられる。ハロアセチル基含有不飽和単量体としては、例えば、3-(ヒドロキシクロロアセトキシ)プロピルアリルエーテル、p-ビニルベンジルクロロ酢酸エステルなどが挙げられる。

【0077】

これらの反応性基含有単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上が組み合わせて用いられ、アクリルゴム中の割合は、通常0.01~20重量%、好ましくは0.1~10重量%、より好ましくは0.5~5重量%、最も好ましくは1~3重量%である。

【0078】

必要に応じて用いられるその他の単量体としては、上記単量体と共重合可能であれば格別な限定はなく、例えば、芳香族ビニル、エチレン性不飽和ニトリル、アクリルアミド系単量体、その他のオレフィン系単量体などが挙げられる。芳香族ビニルとしては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。エチレン性不飽和ニトリルとしては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられる。アクリルアミド系単量体としては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミドなどが挙

10

20

30

40

50

げられる。その他のオレフィン系単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、酢酸ビニル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテルなどが挙げられる。

【0079】

これらのその他の単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせられて用いられ、アクリルゴム中の割合は、通常0～30重量%、好ましくは0～20重量%、より好ましくは0～15重量部、最も好ましくは0～10重量部の範囲である。

【0080】

<アクリルゴム>

本発明のアクリルゴムベールを構成するアクリルゴムは、反応性基を有することを特徴とする。反応性基の含有量は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、反応性基自体の重量割合で、通常0.001～5重量%、好ましくは0.01～3重量%、より好ましくは0.05～1重量%、特に好ましくは0.1～0.5重量%の範囲あるときに加工性、強度特性、耐圧縮永久歪み特性、耐油性、耐寒性、及び耐水性などの特性が高度にバランスされ好適である。

【0081】

本発明のアクリルゴムベールを構成するアクリルゴムの具体例としては、(メタ)アクリル酸アルキルエステル及び(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種の(メタ)アクリル酸エステル、反応性基含有単量体、及び必要に応じてその他の共重合可能な単量体からなり、それぞれのアクリルゴム中の割合は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル及び(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種の(メタ)アクリル酸エステルが、通常50～99.99重量%、好ましくは70～99.9重量%、より好ましくは80～99.5重量%、特に好ましくは87～99重量%の範囲であり、反応性基含有単量体が、通常0.01～20重量%、好ましくは0.1～10重量%、より好ましくは0.5～5重量%、特に好ましくは1～3重量%の範囲であり、その他の単量体が、通常0～30重量%、好ましくは0～20重量%、より好ましくは0～15重量%、特に好ましくは0～10重量%の範囲である。アクリルゴムを構成するこれらの単量体の割合をこの範囲にすることにより本発明の目的が高度に達成できるとともにアクリルゴムベールを架橋物としたときに耐水性や耐圧縮永久歪み特性を格段に改善され好適である。

【0082】

本発明のアクリルゴムベールを構成するアクリルゴムの重量平均分子量(M_w)は、GPC-MALSで測定される絶対分子量で、100,000～5,000,000、好ましくは500,000～4,000,000、より好ましくは700,000～3,000,000、最も好ましくは1,000,000～2,500,000の範囲であるときにアクリルゴムベールの混合時の加工性、強度特性、及び耐圧縮永久歪み特性が高度にバランスされ好適である。

【0083】

本発明のアクリルゴムベールを構成するアクリルゴムの z 平均分子量(M_z)と重量平均分子量(M_w)との比(M_z/M_w)は、GPC-MALSで測定される高分子量領域を重視した絶対分子量分布で、1.3以上、好ましくは1.4～5、より好ましくは1.5～2の範囲であるときにアクリルゴムベールの加工性と強度特性が高度にバランスされ且つ保存時の物性変化を緩和でき好適である。

【0084】

本発明のアクリルゴムベールを構成するアクリルゴムのガラス転移温度(T_g)は、格別限定されるものではないが、通常20℃以下、好ましくは10℃以下、より好ましくは0℃以下である。ガラス転移温度(T_g)の下限値は、格別限定されるものではないが、通常-80℃以上、好ましくは-60℃以上、より好ましくは-40℃以上である。ガラス転移温度を前記下限以上とすることにより耐油性と耐熱性により優れたものとすることができ、前記上限以下とすることにより耐寒性と加工性により優れたものとすることができる。

【0085】

本発明のアクリルゴムベール中のアクリルゴムの含有量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常85重量%以上、好ましくは90重量%以上、より好ましくは95重量%以上、特に好ましくは97重量%以上、最も好ましくは98重量%以上である。なお、アクリルゴムベール中のアクリルゴム含有量は、アクリルゴムベール全体量から乳化重合で使用する乳化剤と凝固剤が除去しきれなかった灰分量と添加してアクリルゴムベール内に分散した液状老化防止剤量を引いたものである。

【0086】

<老化防止剤>

本発明のアクリルゴムベールは、フェノール系老化防止剤を含有することを特徴とする。

10

【0087】

使用されるフェノール系老化防止剤としては、ゴム用老化防止剤として通常使用されるものであれば格別な限定はないが、好ましくはヒンダードフェノール系老化防止剤であるときに、保存安定性と耐熱性の効果が高度に達成でき好適である。本発明において、ヒンダードフェノール系老化防止剤としては、フェノール基の両隣りに嵩高い置換基を有するフェノール系老化防止剤のことをいい、両隣りの嵩高い置換基としては、イソブチル基、tert-ブチル基で、好ましくはtert-ブチル基である。

【0088】

フェノール系老化防止剤の融点は、格別な限定はないが、通常150℃以下、好ましくは100℃以下、より好ましくは90℃以下、特に好ましくは80℃以下、最も好ましくは70℃以下であるときに熔融混練時のアクリルゴムとの均一な微分散性に優れアクリルゴムベールの保存安定性と耐熱性を高度に改善できるので好適である。

20

【0089】

フェノール系老化防止剤の分子量は、格別な限定はないが、通常250~1000、好ましくは300~800、より好ましくは350~600であるときにアクリルゴムとの均一な微細分散性に優れアクリルゴムベールの耐熱性と保存安定性を高度に改善できるので好適である。

【0090】

ヒンダードフェノール系老化防止剤としては、例えば、2,6-ジtert-ブチルフェノール、2,6-ジtert-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジtert-ブチル- α -ジメチルアミノ-p-クレゾール、3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジtert-ブチルフェニル)プロピオン酸ブチル、3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジtert-ブチルフェニル)プロピオン酸ヘキシル、3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジtert-ブチルフェニル)プロピオン酸オクチル、3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジtert-ブチルフェニル)プロピオン酸デシル、3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジtert-ブチルフェニル)プロピオン酸ドデシル、3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジイソプロピルフェニル)プロピオン酸ヘブチル、3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジイソプロピルフェニル)プロピオン酸オクチル、3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジイソプロピルフェニル)プロピオン酸ドデシル、3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジイソプロピルフェニル)プロピオン酸オクタデシル、4,4'-メチレンビス(2,6-ジtert-ブチルフェノール)、2,6-ジtert-ブチル-4-(4,6-ビス(オクチルチオ))-1,3,5-トリアジン-2-イルアミノ)フェノールなどが挙げられ、好ましくは、3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジtert-ブチルフェニル)プロピオン酸ブチル、3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジtert-ブチルフェニル)プロピオン酸ヘキシル、3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジtert-ブチルフェニル)プロピオン酸オクチル、3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジtert-ブチルフェニル)プロピオン酸デシル、3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジtert-ブチルフェニル)プロピオン酸ドデシル、3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジtert-ブチルフェニル)プロピオン酸オクタデシル、より好ましくは、3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジtert-ブチルフェニル)プロピオン酸オクチル、3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジtert-ブチルフェニル)プロピオン酸デ

30

40

50

シル、3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオン酸ドデシル、3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオン酸オクタデシルである。

【0091】

ヒンダードフェノール系老化防止剤以外のフェノール系老化防止剤としては、例えば、ブチルヒドロキシアニソール、モノ（又はジ、又はトリ）（ α -メチルベンジル）フェノールなどのスチレン化フェノール、2,2'-メチレンビス（6- α -メチルベンジル-p-クレゾール）、2,2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、アルキル化ビスフェノール、2,4-ビス〔（オクチルチオ）メチル〕-6-メチルフェノール、2,2'-チオビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、4,4'-チオビス（6-tert-ブチル-o-クレゾール）などが挙げられ、好ましくは2,4-ビス〔（オクチルチオ）メチル〕-6-メチルフェノールである。

10

【0092】

これらのフェノール系老化防止剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。アクリルゴムベール中のフェノール系老化防止剤の含有量は、格別限定はされないが、通常0.001~15重量%、好ましくは0.01~10重量%、より好ましくは0.1~5重量%、特に好ましくは0.3~3重量%、最も好ましくは0.5~2重量%の範囲である。

【0093】

本発明のアクリルゴムベールは、フェノール系老化防止剤以外のその他の老化防止剤を本発明の目的を損なわない範囲で含むことができる。

20

【0094】

<アクリルゴムベール>

本発明のアクリルゴムベールは、前記アクリルゴムからなり、上記老化防止剤を含み、且つ特定溶媒不溶解分のゲル量が特定であることを特徴とする。

【0095】

本発明のアクリルゴムベールの大きさは、格別限定されるものではないが、幅が通常100~800mm、好ましくは200~500mm、より好ましくは250~450mmの範囲で、長さが通常300~1200mm、好ましくは400~1000mm、より好ましくは500~800mmの範囲で、高さが通常50~500mm、好ましくは100~300mm、より好ましくは150~250mmの範囲である。

30

【0096】

本発明のアクリルゴムベールのゲル量は、メチルエチルケトンの不溶解分で、50重量%以下、より好ましくは30重量%以下、特に好ましくは10重量%以下、最も好ましくは5重量%以下であるときに、加工性が高度に改善され好適である。なお、アクリルゴムベール中のメチルエチルケトン不溶解分であるゲル量はバンバリー等の混練時の加工性と関係するが、使用する溶媒によりゲル量の特性が異なり、特にTHF（テトラヒドロフラン）不溶解のゲル量とは相関していなかった。

【0097】

本発明のアクリルゴムベールの比重は、格別限定されるものではないが、通常0.7~1.5、好ましくは0.8~1.4、より好ましくは0.9~1.3、特に好ましくは0.95~1.25、最も好ましくは1.0~1.2の範囲であるときに保存安定性が高度に優れ好適である。

40

【0098】

本発明のアクリルゴムベールのpHは、格別限定されるものではないが、通常6以下、好ましくは2~6、より好ましくは2.5~5.5、特に好ましくは3~5の範囲であるときに保存安定性が高度に改善され好適である。

【0099】

本発明のアクリルゴムベールの含水量は、格別限定されるものではないが、通常1重量%未満、好ましくは0.8重量%以下、より好ましくは0.6重量%以下であるときに加硫

50

特性が最適化され耐熱性や耐水性などの特性が高度に優れ好適である。

【0100】

本発明のアクリルゴムベールの灰分量は、格別限定されるものではないが、通常0.5重量%以下、好ましくは0.4重量%以下、より好ましくは0.3重量%以下、特に好ましくは0.2重量%以下、最も好ましくは0.15重量%以下であるときに、保存安定性や耐水性に優れ好適である。

【0101】

本発明で製造されるアクリルゴムベールの灰分量の下限値は、格別限定されるものではないが、通常0.0001重量%以上、好ましくは0.0005重量%以上、より好ましくは0.001重量%以上、特に好ましくは0.005重量%以上、最も好ましくは0.01重量%以上であるときに、金属付着性が抑制され作業性に優れ好適である。

10

本発明のアクリルゴムベールの保存安定性、耐水性及び金属付着性が高度にバランスされる灰分量は、通常0.0001～0.5重量%、好ましくは0.0005～0.4重量%、より好ましくは0.001～0.3重量%、特に好ましくは0.005～0.2重量%、最も好ましくは0.01～0.15重量%の範囲である。

【0102】

本発明で製造されるアクリルゴムベールの灰分中のナトリウム、イオウ、リン、マグネシウム及びカルシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素量が、全灰分量に対する割合で、通常30重量%以上、好ましくは50重量%以上、より好ましくは70重量%以上であるときに、金属付着性と耐水性と保存安定性が高度にバランスされ好適である。

20

【0103】

本発明のアクリルゴムベールの灰分中のナトリウムとイオウの合計量は、30重量%以上、好ましくは50重量%以上、より好ましくは70重量%以上、特に好ましくは80重量%以上であるときに保存安定性と耐水性が高度に優れ好適である。

【0104】

本発明のアクリルゴムベールの灰分中のナトリウムとイオウとの比（ $[Na] / [S]$ ）は、重量比で、0.4～2.5、好ましくは0.6～2、好ましくは0.8～1.7、より好ましくは1～1.5の範囲であるときに耐水性が高度に優れ好適である。

【0105】

本発明のアクリルゴムベールの灰分中のマグネシウムとリンの合計量は、格別な限定はないが、通常30重量%以上、好ましくは50重量%以上、より好ましくは70重量%以上、特に好ましくは80重量%以上であるときに保存安定性と耐水性が高度に優れ好適である。

30

【0106】

本発明のアクリルゴムベールの灰分中のマグネシウムとリンとの比（ $[Mg] / [P]$ ）は、重量比で、格別な限定はないが、通常0.4～2.5、好ましくは0.4～1.3、より好ましくは0.4～1、特に好ましくは0.45～0.75、最も好ましくは0.5～0.7の範囲であるときに保存安定性や耐水性が高度に優れ好適である。

【0107】

本発明のアクリルゴムベールの60℃における複素粘性率（ $[\eta]$ 60℃）は、格別限定されるものではないが、通常15,000 Pa・s以下、好ましくは2000～10,000 Pa・s、より好ましくは2500～7000 Pa・s、最も好ましくは2700～5500 Pa・sの範囲にあるとき加工性、耐油性及び形状保持性に優れ好適である。

40

【0108】

本発明のアクリルゴムベールの100℃における複素粘性率（ $[\eta]$ 100℃）は、格別限定されるものではないが、通常1500～6000 Pa・s、好ましくは2000～5000 Pa・s、より好ましくは2500～4000 Pa・s、最も好ましくは2500～3500 Pa・sの範囲であるときに加工性、耐油性、及び形状保持性に優れ好適である。

【0109】

50

本発明のアクリルゴムベールの100℃における複素粘性率（ $[\eta]$ 100℃）と60℃における複素粘性率（ $[\eta]$ 60℃）との比（ $[\eta]$ 100℃ / $[\eta]$ 60℃）は、格別限定はないが、通常0.5以上、好ましくは0.6以上、より好ましくは0.7以上、特に好ましくは0.8以上、最も好ましくは0.83以上である。また、100℃における複素粘性率（ $[\eta]$ 100℃）と60℃における複素粘性率（ $[\eta]$ 60℃）との比（ $[\eta]$ 100℃ / $[\eta]$ 60℃）が、通常0.5～0.99、好ましくは0.5～0.98、より好ましくは0.6～0.95、最も好ましくは0.75～0.93の範囲であるときに加工性、耐油性、及び形状保持性が高度にバランスされ好適である。

【0110】

本発明のアクリルゴムベールのムーニー粘度（ML 1 + 4, 100℃）は、格別限定されるものではないが、通常10～150、好ましくは20～100、より好ましくは25～70の範囲であるときに加工性や強度特性が高度にバランスされ好適である。

【0111】

<アクリルゴムベールの製造方法>

上記本発明のアクリルゴムベールの製造方法は、格別限定されるものではないが、例えば、（メタ）アクリル酸アルキルエステル及び（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種の（メタ）アクリル酸エステル、反応性基含有単量体、及び必要に応じて共重合可能なその他の単量体からなる単量体成分を水と乳化剤とでエマルジョン化し重合触媒存在下に乳化重合し乳化重合液を得る乳化重合工程と、得られた乳化重合液にフェノール系老化防止剤を添加する老化防止剤添加工程と、フェノール系老化防止剤を添加した乳化重合液を凝固液と接触させて含水クラムを生成する凝固工程と、生成した含水クラムを洗浄する洗浄工程と、洗浄した含水クラムを脱水機を用いて水分を絞り出す脱水工程と、脱水した含水クラムを乾燥し含水量1重量%未満の乾燥ゴムを得る乾燥工程と、得られた乾燥ゴムをベール化するベール化工程とを含むことで容易に製造することができる。

【0112】

（乳化重合工程）

本発明のアクリルゴムベールの製造方法における乳化重合工程は、（メタ）アクリル酸アルキルエステル及び（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種の（メタ）アクリル酸エステル、反応性基含有単量体、及び必要に応じて共重合可能なその他の単量体からなる単量体成分を水と乳化剤とでエマルジョン化し重合触媒存在下に乳化重合し乳化重合液を得ることを特徴とする。

【0113】

使用される単量体成分は、前記単量体成分で記載されたものと同様であり、使用量は前記アクリルゴムベールを構成するアクリルゴムの単量体組成になるように適宜選択されればよい。

【0114】

乳化重合に使用される乳化剤としては、格別な限定はないが、例えば、アニオン性乳化剤、カチオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤などを挙げることができ、好ましくはアニオン性乳化剤を含むものである。

【0115】

アニオン性乳化剤としては、格別な限定はなく、例えば、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、リノレン酸などの脂肪酸の塩；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルベンゼンスルホン酸塩；ラウリル硫酸ナトリウムなどの硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸エステル塩などのリン酸エステル塩；アルキルスルホコハク酸塩などを挙げることができる。これらのアニオン性乳化剤の中でも、リン酸エステル塩、硫酸エステル塩が好ましく、リン酸エステル塩が特に好ましい。好適なリン酸エステル塩としては、例えば、ラウリルリン酸ナトリウム、ラウリルリン酸カリウム、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸エステルナトリウムなどを挙げることができる。また、好適な硫酸エステル塩としては、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウ

10

20

30

40

50

リル硫酸アンモニウム、ミリスチル硫酸ナトリウム、ラウレス硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルアリール硫酸ナトリウムなどが挙げられ、これらの中でも、ラウリル硫酸ナトリウムが特に好適である。

【0116】

カチオン性乳化剤としては、例えば、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ジアルキルアンモニウムクロライド、ベンジルアンモニウムクロライドなどを挙げることができる。

【0117】

ノニオン性乳化剤としては、特に限定されないが、例えば、ポリオキシエチレンステアリン酸エステルなどのポリオキシアルキレン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンドデシルエーテルなどのポリオキシアルキレンアルキルエーテル；ポリオキシエチレノニルフェニルエーテルなどのポリオキシアルキレンアルキルフェノールエーテル；ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステルなどを挙げることができ、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェノールエーテルが好ましく、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテルがより好ましい。

【0118】

これらの乳化剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができ、その使用量は、単量体成分100重量部に対して、通常0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部、より好ましくは1～3重量部の範囲である。

【0119】

単量体成分と水と乳化剤との混合方法としては、常法に従えばよく、単量体と乳化剤と水とをホモジナイザーやディスクタービンなどの攪拌機などを用いて攪拌する方法などが挙げられる。水の使用量は、単量体成分100重量部に対して、通常10～750重量部、好ましくは50～500重量部、より好ましくは100～400重量部の範囲である。

【0120】

使用される重合触媒としては、乳化重合で通常使われるものであれば格別な限定はないが、例えば、ラジカル発生剤と還元剤とからなるレドックス触媒を用いることができる。

【0121】

ラジカル発生剤としては、例えば、過酸化物、アゾ化合物などが挙げられ、好ましくは過酸化物である。過酸化物としては、無機系過酸化物や有機系過酸化物が用いられる。

【0122】

無機系過酸化物としては、例えば、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過酸化水素、過硫酸アンモニウムなどが挙げられ、これらの中でも過硫酸カリウム、過酸化水素、過硫酸アンモニウムが好ましく、過硫酸カリウムが特に好ましい。

【0123】

有機系過酸化物としては、乳化重合で使用される公知のものであれば格別な限定は無く、例えば、2, 2-ジ(4, 4-ジ(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキシル)プロパン、1-ジ(tert-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ジ(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、4, 4-ジ(tert-ブチルパーオキシ)吉草酸n-ブチル、2, 2-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ブタン、tert-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、パラメタンヒドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラエチルブチルヒドロパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ジ-tert-ヘキシルパーオキシド、ジ(2-tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ジクミルパーオキシド、ジイソブチルパーオキシド、ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキサノイル)パーオキシド、ジラウロイルパーオキシド、ジコハク酸パーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド、ジ(3-メチルベンゾイル)パーオキシド、ベンゾイル(3-メチルベンゾイル)パーオキシド、ジイソブチルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘ

10

20

30

40

50

キシル) パーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカネート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシネオデカネート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシピバレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサネート、t-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサネート、t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサンなどが挙げられ、これらの中でもジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、パラメンタンハイドロパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイドなどが好ましい。

【0124】

アゾ化合物としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン、2, 2'-アゾビス(プロパン-2-カルボアミジン)、2, 2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロパンアミド]、2, 2'-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}、2, 2'-アゾビス(1-イミノ-1-ピロリジノ-2-メチルプロパン)及び2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロパンアミド}などが挙げられる。

【0125】

これらのラジカル発生剤は、それぞれ単独で、あるいは2種類以上を組み合わせで用いることができ、その使用量は、単量体成分100重量部に対して、通常0.0001~5重量部、好ましくは0.0005~1重量部、より好ましくは0.001~0.5重量部の範囲である。

【0126】

還元剤としては、乳化重合のレドックス触媒で使用されるものであれば格別な限定なく用いることができるが、本発明においては、特に少なくとも2種の還元剤を用いることが好ましい。少なくとも2種の還元剤としては、例えば、還元状態にある金属イオン化合物とそれ以外の還元剤の組み合わせが好適である。

【0127】

還元状態にある金属イオン化合物としては、特に限定されないが、例えば、硫酸第一鉄、ヘキサメチレンジアミン四酢酸鉄ナトリウム、ナフテン酸第一銅などが挙げられ、これらの中でも硫酸第一鉄が好ましい。これらの還元状態にある金属イオン化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせで用いることができ、その使用量は、単量体成分100重量部に対して、通常0.000001~0.01重量部、好ましくは0.00001~0.001重量部、より好ましくは0.00005~0.0005重量部の範囲である。

【0128】

それらの還元状態にある金属イオン化合物以外の還元剤としては、特に限定はないが、例えば、アスコルビン酸、アスコルビン酸ナトリウム、アスコルビン酸カリウムなどのアスコルビン酸又はその塩；エリソルビン酸、エリソルビン酸ナトリウム、エリソルビン酸カリウムなどのエリソルビン酸又はその塩；ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウムなどのスルフィン酸塩；亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸水素ナトリウム、アルデヒド亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウムの亜硫酸塩；ピロ亜硫酸ナトリウム、ピロ亜硫酸カリウム、ピロ亜硫酸水素ナトリウム、ピロ亜硫酸水素カリウムなどのピロ亜硫酸塩；チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウムなどのチオ硫酸塩；亜燐酸、亜燐酸ナトリ

10

20

30

40

50

ウム、亜リン酸カリウム、亜リン酸水素ナトリウム、亜リン酸水素カリウムの亜リン酸又はその塩；ピロリン酸、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、ピロリン酸水素ナトリウム、ピロリン酸水素カリウムなどのピロリン酸又はその塩；ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートなどが挙げられる。これらの中でも、アルコールビン酸又はその塩、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートなどが好ましく、特にアスコルビン酸又はその塩が好ましい。

【0129】

これらの還元状態にある金属イオン化合物以外の還元剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせることで用いることができ、その使用量は、単量体成分100重量部に対し、通常0.001～1重量部、好ましくは0.005～0.5重量部、より好ましくは0.01～0.3重量部の範囲である。

10

【0130】

還元状態にある金属イオン化合物とそれ以外の還元剤との好ましい組み合わせは、硫酸第一鉄とアスコルビン酸若しくはその塩及び／又はナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートで、より好ましくは硫酸第一鉄とアスコルビン酸塩及び／又はナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、最も好ましくは硫酸第一鉄とアルコールビン酸塩の組み合わせである。この時の、硫酸第一鉄の使用量は、単量体成分100重量部に対して、通常0.000001～0.01重量部、好ましくは0.00001～0.001重量部、より好ましくは0.00005～0.0005重量部の範囲で、アスコルビン酸若しくはその塩及び／又はナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートの使用量は、単量体成分100重量部に対し、通常0.001～1重量部、好ましくは0.005～0.5重量部、より好ましくは0.01～0.3重量部の範囲である。

20

【0131】

乳化重合反応における水の使用量は、前記単量体成分エマルジョン化時に使用したものだけでもよいが、重合に用いる単量体成分100重量部に対して、通常10～1000重量部、好ましくは50～500重量部、より好ましくは80～400重量部、最も好ましくは100～300重量部の範囲になるように調整される。

【0132】

乳化重合反応は、常法に従えばよく、回分式、半回分式、連続式のいずれでもよい。重合温度及び重合時間は、特に限定されず、使用する重合開始剤の種類などから適宜選択できる。重合温度は、通常0～100℃、好ましくは5～80℃、より好ましくは10～50℃の範囲であり、重合時間は通常0.5～100時間、好ましくは1～10時間である。

30

【0133】

乳化重合反応の重合転化率は、格別限定はないが、通常80重量%以上、好ましくは90重量%以上、より好ましくは95重量%以上であるときに製造されるアクリルゴムベールの強度特性に優れ且つ単量体臭も無く好適である。重合停止に当たっては、重合停止剤を使用してもよい。

【0134】

（老化防止剤添加工程）

本発明のアクリルゴムベールの製造方法における老化防止剤添加工程は、上記乳化重合後の乳化重合液にフェノール系老化防止剤を添加することを特徴とする。

40

【0135】

フェノール系老化防止剤の使用量は、前記本発明のアクリルゴムボール中のフェノール系老化防止剤の含有量になるように適宜選択されればよく、単量体成分100重量部に対して、通常0.001～15重量部、好ましくは0.01～10重量部、より好ましくは0.1～5重量部、特に好ましくは0.3～3重量部、最も好ましくは0.5～2重量部の範囲である。

【0136】

フェノール系老化防止剤の乳化重合液への添加方法は、格別限定されるものではないが、例えば、フェノール系老化防止剤を乳化剤と水とでエマルジョン化しフェノール系老化防

50

止剤含有エマルジョンとして添加することにより、アクリルゴム中へ老化防止剤の分散が容易で且つスクリー型押出機内で更に微細分散化され老防効果も最大になり好適である。

【0137】

フェノール系老化防止剤をエマルジョン化する方法は、格別限定されるものではないが、通常水と乳化剤とで乳化液とした後にフェノール系老化防止剤を添加して均一分散されるまで攪拌することで製造できる。

【0138】

フェノール系老化防止剤をエマルジョン化するための水は、温水であることが好ましく、その温度が、通常40℃以上、好ましくは50～90℃、より好ましくは60～80℃であるときにフェノール系老化防止剤のエマルジョン化が容易且つ均一分散を可能とし好適である。

10

【0139】

フェノール系老化防止剤をエマルジョン化するための水の温度は、また、使用するフェノール系老化防止剤の融点以上、好ましくは融点+5℃以上、より好ましくは融点+10℃以上のときにフェノール系老化防止剤のエマルジョン化が容易且つ均一分散を可能とし好適である。

【0140】

フェノール系老化防止剤をエマルジョン化するための乳化剤としては、格別な限定は無いが、前記単量体成分をエマルジョン化する時に使用する乳化剤と同じくすることが、後工程のアクリルゴムを単離する上で安定的にでき好適である。具体的には、アニオン性乳化剤、カチオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤などを挙げることができ、好ましくはアニオン性乳化剤、より好ましくはリン酸エステル塩、硫酸エステル塩、特に好ましくはリン酸エステル塩である。

20

【0141】

フェノール系老化防止剤をエマルジョン化するための乳化剤の使用量は、使用する老化防止剤の分子量、融点など及びSP値などにより適宜選択されればよいが、水と乳化剤との乳化液に対して、通常1重量%以上、好ましくは3～20重量%、より好ましくは5～15重量%、特に好ましくは1～5重量%、最も好ましくは1.5～3重量%の範囲であるときにフェノール系老化防止剤のエマルジョン化が容易且つ均一分散を可能とし好適である。

30

【0142】

フェノール系老化防止剤をエマルジョン化するための攪拌時間は、該老化防止剤が均一分散されるまでの時間で格別限定されるものではないが、通常1時間以上、好ましくは1～5時間、好ましくは1～4時間、より好ましくは1～3時間の範囲である。

【0143】

かくして得られる乳化重合液に添加するフェノール系老化防止剤含有エマルジョンにおいては、フェノール系老化防止剤が均一に分散されている。フェノール系老化防止剤含有エマルジョンにおけるフェノール系老化防止剤の均一分散性は、例えば、次のように判断できる。フェノール系老化防止剤含有エマルジョンを一旦満たしてから排除したガラス容器を静置し、付着したフェノール系老化防止剤含有エマルジョンが壁面をつたわり落ちた後のガラス容器壁面を観察して、汚れていないものは均一分散良好、白い粉体が付着しているものは均一分散不良として判断できる。一旦均一分散されたフェノール系老化防止剤含有エマルジョンは、静置しても再凝固することは少ないが、分散不良になって来た場合は、再度攪拌して再調整して用いることができる。

40

【0144】

フェノール系老化防止剤含有エマルジョンのフェノール系老化防止剤含有量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常10～80重量%、好ましくは20～60重量%、より好ましくは30～45重量%であるときにアクリルゴムベールの保存安定性と耐熱性を高度に改善でき好適である。

【0145】

50

フェノール系老化防止剤含有エマルジョンの乳化剤濃度は、格別限定されないが、通常0.1重量%以上、好ましくは1～40重量%、好ましくは2～30重量%、より好ましくは3～15重量%、特に好ましくは4～12重量%、最も好ましくは5～10重量%、最も好ましくは6～8重量%の範囲であるときにアクリルゴムベールの保存安定性、耐熱性及び耐水性を高度にバランスさせることができ好適である。

【0146】

フェノール系老化防止剤含有エマルジョンのpHは、格別限定されるものではないが、通常6以下、好ましくは2～6、より好ましくは3～6の範囲にあるときにアクリルゴムベールの保存安定性と耐熱性が高度に優れ好適である。

【0147】

フェノール系老化防止剤又はフェノール系老化防止剤含有エマルジョンの乳化重合液への添加方法は、格別限定されるものではなく常法に従えばよい。

【0148】

(凝固工程)

本発明のアクリルゴムベールの製造方法における凝固工程は、上記フェノール系老化防止剤が添加された乳化重合液を凝固液と接触させて含水クラムを生成させる工程である。

【0149】

凝固工程で使用される乳化重合液の固形分濃度は、格別な限定はないが、通常5～50重量%、好ましくは10～45重量%、より好ましくは20～40重量%の範囲に調整される。

【0150】

使用される凝固剤としては、特に限定されないが、通常は金属塩が用いられる。金属塩としては、例えば、アルカリ金属、周期表第2族金属塩、その他の金属塩などが挙げられ、好ましくはアルカリ金属塩、周期表第2族金属塩、より好ましくは周期律表第2族金属塩、特に好ましくはマグネシウム塩である。

【0151】

アルカリ金属塩としては、例えば、塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸ナトリウムなどのナトリウム塩；塩化カリウム、硝酸カリウム、硫酸カリウムなどのカリウム塩；塩化リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウムなどのリチウム塩などが挙げられ、これらの中でもナトリウム塩が好ましく、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウムが特に好ましい。

【0152】

周期表第2族金属塩としては、例えば、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、硝酸マグネシウム、硝酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウムなどが挙げられ、好ましくは塩化カルシウム、硫酸マグネシウムである。

【0153】

その他の金属塩としては、例えば、塩化亜鉛、塩化チタン、塩化マンガン、塩化鉄、塩化コバルト、塩化ニッケル、塩化アルミニウム、塩化スズ、硝酸亜鉛、硝酸チタン、硝酸マンガン、硝酸鉄、硝酸コバルト、硝酸ニッケル、硝酸アルミニウム、硝酸スズ、硫酸亜鉛、硫酸チタン、硫酸マンガン、硫酸鉄、硫酸コバルト、硫酸ニッケル、硫酸アルミニウム、硫酸スズなどが挙げられる。

【0154】

これらの凝固剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせることで用いることができ、その使用量は、単量体成分100重量部に対し、通常0.01～100重量部、好ましくは0.1～50重量部、より好ましくは1～30重量部の範囲である。凝固剤がこの範囲にあるときに、アクリルゴムの凝固を十分なものとしながら、アクリルゴムベールを架橋した場合の耐圧縮永久歪み特性や耐水性を高度に向上させることができるので好適である。

【0155】

使用する凝固液の凝固剤濃度は、通常0.1～20重量%、好ましくは0.5～15重量%、より好ましくは1～10重量%、特に好ましくは1.5～5重量%の範囲であるとき

10

20

30

40

50

に生成する含水クラムの粒径を特定の領域に且つ均一に集束でき好適である。

【0156】

凝固液の温度は、格別限定はないが、通常40℃以上、好ましくは40～90℃、より好ましくは50～80℃の範囲であるときに均一な含水クラムが生成され好適である。

【0157】

乳化重合液と凝固液との接触は、格別な限定はないが、例えば、攪拌されている凝固液中に乳化重合液を添加する方法、攪拌されている乳化重合液中に凝固液を添加する方法のいずれでもよいが、攪拌されている凝固液中に乳化重合液を添加する方法が、生成する含水クラムの形状やクラム径を均一で且つ集束し乳化剤や凝固剤の洗浄効率を格段に改善でき好適である。

【0158】

攪拌されている凝固液の攪拌数（回転数）は、すなわち、本発明では凝固浴槽に設けた攪拌装置の攪拌翼の回転数で表わされるが、通常100rpm以上、好ましくは200～1000rpm、より好ましくは300～900rpm、特に好ましくは400～800rpmの範囲である。

【0159】

この回転数については、凝固液がある程度激しく攪拌される回転数である方が、生成する含水クラム粒径を小さく且つ均一にでき好適であり、前記下限以上とすることにより、クラム粒径が過度に大きいものと小さいものとが生成するのを抑制でき、前記上限以下とすることにより、凝固反応の制御をより容易にできる。

【0160】

攪拌されている凝固液の周速は、すなわち、凝固浴槽に設けた攪拌装置の攪拌翼の外周の線速度で表されるが、一定程度まで激しく攪拌されている方が生成する含水クラム粒径を小さく且つ均一にでき好適で、周速は、通常0.5m/s以上、好ましくは1m/s以上、より好ましくは1.5m/s以上、特に好ましくは2m/s以上最も好ましくは2.5m/s以上である。一方周速の上限値は、格別限定されるものではないが、通常50m/s以下、好ましくは30m/s以下、より好ましくは25m/s以下、最も好ましくは20m/s以下であるときに凝固反応の制御が容易になり好適である。

【0161】

凝固工程における凝固反応の上記条件（接触方法、乳化重合液の固形分濃度、凝固液の濃度及び温度、凝固液の攪拌時の回転数及び周速、など）を特定範囲にすることで、生成する含水クラムの形状及びクラム径が均一で且つ集束化され、洗浄及び脱水時の乳化剤や凝固剤の除去が格段に向上し好適である。

【0162】

かくして生成する含水クラムは、下記（あ）～（お）を満足することが好ましい。なお、JIS篩は、日本工業規格（JIS Z 8801-1）の規定に従う。

（あ）目開き9.5mmのJIS篩を通過しない含水クラムの割合が10重量%以下、

（い）目開き9.5mmのJIS篩を通過して6.7mmのJIS篩を通過しない含水クラムの割合が30重量%以下、

（う）目開き6.7mmのJIS篩を通過して710μmのJIS篩を通過しない含水クラムの割合が20重量%以上、

（え）目開き710μmのJIS篩を通過して425μmのJIS篩を通過しない含水クラムの割合が30重量%以下、及び

（お）目開き425μmのJIS篩を通過する含水クラムの割合が10重量%以下。

【0163】

生成した含水クラムの（あ）目開き9.5mmのJIS篩を通過しない含水クラムの割合は、10重量%以下、好ましくは5重量%以下、より好ましくは1重量%以下であるときに、乳化剤や凝固剤の洗浄効率を格段に改善でき好適である。

【0164】

生成した含水クラムの（い）目開き9.5mmのJIS篩を通過して6.7mmのJIS

10

20

30

40

50

篩を通過しない含水クラムの割合は、30重量%以下、好ましくは20重量%以下、より好ましくは5重量%以下であるときに、乳化剤や凝固剤の洗浄効率を格段に改善でき好適である。

【0165】

生成した含水クラムの(う)目開き6.7mmのJIS篩を通過して710 μ mのJIS篩を通過しない含水クラムの割合は、20重量%以上、好ましくは40重量%以上、より好ましくは70重量%以上、最も好ましくは80重量%以上であるときに、乳化剤や凝固剤の洗浄効率を格段に改善でき好適である。

【0166】

生成した含水クラムの(え)目開き710 μ mのJIS篩を通過して425 μ mのJIS篩を通過しない含水クラムの割合は、30重量%以下、好ましくは20重量%以下、より好ましくは15重量%以下であるときに、乳化剤や凝固剤の洗浄効率を格段に改善されまた生産性も高く好適である。

10

【0167】

生成した含水クラムの(お)目開き425 μ mのJIS篩を通過する含水クラムの割合は、10重量%以下、好ましくは5重量%以下、より好ましくは1重量%以下であるときに、乳化剤や凝固剤の洗浄効率を格段に改善されまた生産性も高く好適である。

【0168】

本発明においては、また、生成した含水クラムの(か)目開き6.7mmのJIS篩を通過して目開き4.75mmのJIS篩を通過しない含水クラムの割合が、格別限定されるものではないが、通常40重量%以下、好ましくは10重量%以下、より好ましくは5重量%以下であるときに乳化剤や凝固剤の洗浄効率が改善され好適である。

20

【0169】

本発明においては、また、生成した含水クラムの(き)目開き4.75mmのJIS篩を通過して目開き710 μ mのJIS篩を通過しない含水クラムの割合が、格別限定されるものではないが、通常40重量%以上、好ましくは60重量%以上、より好ましくは80重量%以上であるときに乳化剤及び凝固剤の洗浄及び脱水時の除去効率が格段に向上し好適である。

【0170】

本発明においては、更に、生成した含水クラムの(く)目開き3.35mmのJIS篩を通過して目開き710 μ mのJIS篩を通過しない含水クラムの割合が、格別限定されるものではないが、通常20重量%以上、好ましくは40重量%以上、より好ましくは50重量%以上、特に好ましくは60重量%以上、最も好ましくは70重量%以上であるときに乳化剤及び凝固剤の洗浄及び脱水時の除去効率が格段に向上し好適である。

30

【0171】

(洗浄工程)

本発明のアクリルゴムベールの製造方法における洗浄工程は、上記生成した含水クラムを大量の水で洗浄する工程である。

【0172】

洗浄方法としては、格別限定されるものでなく常法に従えばよく、例えば、生成した含水クラムを多量の温水と混合して行うことができる。

40

【0173】

使用する水の量としては、特に限定されないが、前記単量体成分100重量部に対して、水洗1回当たりの量が、通常50重量部以上、好ましくは50~15,000重量部、より好ましくは100~10,000重量部、特に好ましくは150~5,000重量部の範囲であるときに、アクリルゴム中の灰分量を効果的に低減することができ好適である。

【0174】

水洗する水の温度としては、格別限定されるものではないが、温水を用いることが好適で、通常40℃以上、好ましくは40~100℃、より好ましくは50~90℃、最も好ましくは60~80℃のときに洗浄効率を格段に上げることができ好適である。

50

【0175】

洗浄水の温度を前記下限以上とすることにより、乳化剤や凝固剤が含水クラムから遊離して洗浄効率がより向上する。

【0176】

洗浄時間としては、格別な限定はないが、通常1～120分、好ましくは2～60分、より好ましくは3～30分の範囲である。

【0177】

洗浄回数としては、特に限定されず、通常1～10回、好ましくは複数回、より好ましくは2～3回である。なお、最終的に得られるアクリルゴム中の凝固剤の残留量を低減するという観点からは、水洗回数が多い方が望ましいが、前記含水クラムの形状及び含水クラム径を特定にすること及び／又は洗浄温度を前記範囲にすることで洗浄回数を格段に低減できる。

10

【0178】

(脱水工程)

本発明における脱水工程は、上記洗浄した含水クラムを脱水機を用いて含水クラムから水分を絞り出すことを特徴とする。

【0179】

本発明においては、脱水機にかける含水クラムは、洗浄後に水切り機で遊離水を分離したものが好ましい。水切り機としては、公知のものを格別な限定なく用いることができ、例えば、金網、スクリーン、電動篩機などが挙げられ、好ましくは金網、スクリーンである。水切り後の含水クラムの含水量は、すなわち脱水・乾燥工程に投入される含水クラムの含水量は、格別限定されるものではないが、通常50～80重量%、好ましくは50～70重量%、より好ましくは50～60重量%の範囲である。

20

【0180】

脱水機としては、格別な限定はなく常法に従えばよく、例えば、遠心分離機、スクイザー、スクリュウ型押出機などを挙げることができ、特に、スクリュウ型押出機が含水クラムの含水量を高度に下げることができ好適である。粘着性のアクリルゴムは、遠心分離機などでは壁面及びスリット間にアクリルゴムが付着して含水量が通常45重量%程度までしか脱水ができず、スクリュウ型押出機のように強制的に絞り出していく機構が好適である。

【0181】

脱水機のスリット幅は、常法に従えばよく、通常0.1～1mm、好ましくは0.2～0.6mmの範囲であるときに、含水クラムからの凝固剤や乳化剤の除去効率と生産性が高度にバランスされ好適である。

30

【0182】

含水クラムの水分を絞り出した脱水後の含水量は、格別な限定はないが、通常1～50重量%、好ましくは10～40重量%、より好ましくは15～35重量%の範囲である。脱水後の含水量を前記下限以上とすることにより、脱水時間を短縮できてアクリルゴムの変質を抑制でき、前記上限以下とすることにより灰分量を十分に低減することができる。

【0183】

(乾燥工程)

本発明のアクリルゴムベールの製造方法における乾燥工程は、上記脱水した含水クラムを乾燥し含水量1重量%未満の乾燥ゴムを得る工程である。

【0184】

含水クラムの乾燥方法は、常法に従えばよく、例えば、熱風乾燥機、減圧乾燥機、エキスパンダー乾燥機、ニーダー型乾燥機、スクリュウ型押出機などの乾燥機を用いて乾燥することができる。

40

【0185】

乾燥ゴムの形状は、格別限定されるものではなく、例えば、クラム状、粉体状、棒状、シート状などが挙げられ、これらの中でもシート状が特に好ましい。

乾燥ゴムの含水量は、1重量%未満、好ましくは0.8重量%以下、より好ましくは0.

50

6重量%以下である。

【0186】

(ベール化工程)

本発明のアクリルゴムベールの製造方法におけるベール化工程は、得られた含水量1重量%未満の乾燥ゴムをベール化する工程である。

【0187】

乾燥ゴムのベール化は、常法に従えばよく、例えば、上記乾燥ゴムをベラーに入れ圧縮して製造することができる。圧縮する圧力は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常0.1～15MPa、好ましくは0.5～10MPa、より好ましくは1～5MPaの範囲である。圧縮時間は、格別限定されないが、通常1～60秒間、好ましくは5～30秒間、より好ましくは10～20秒間の範囲である。

10

【0188】

本発明においては、また、シート状の乾燥ゴムを作り、それを積層してベール化することができる。シートを積層してのベール化は、製造が容易で、しかも、気泡が少ない(比重が大きい)ベールができ、保存安定性に優れ好適である。

【0189】

(スクリー型押出機による脱水・乾燥工程及びベール化工程)

本発明においては、上記脱水工程と乾燥工程を、脱水スリットを有する脱水バレルと減圧下で乾燥する乾燥バレルと先端部にダイとを備えてなるスクリー型押出機を用いて行うことが好ましく、また、その後にベール化工程を行うのが好ましく、以下にその実施態様を示す。

20

【0190】

水切り工程

本発明のアクリルゴムベールの製造方法において、洗浄工程から脱水・乾燥工程に移行する前に、洗浄後の含水クラムから水切り機で遊離水を分離する水切り工程を設けることが脱水及び乾燥効率を上げるうえで好適である。

【0191】

水切り機としては、公知のものを格別な限定なく用いることができ、例えば、金網、スクリーン、電動篩機などが挙げられ、好ましくは金網、スクリーンである。

【0192】

水切り機目開きは、格別限定はないが、通常0.01～5mm、好ましくは0.1～1mm、より好ましくは0.2～0.6mmの範囲であるときに、含水クラム損出が少なく且つ水切りが効率的にでき好適である。

30

【0193】

水切り後の含水クラムの含水量、すなわち脱水・乾燥・成形工程に投入される含水クラムの含水量(率)は、格別限定されるものではないが、通常50～80重量%、好ましくは50～70重量%、より好ましくは50～60重量%の範囲である。

【0194】

水切り後の含水クラムの温度、すなわち脱水・乾燥・成形工程に投入される含水クラムの温度は、格別限定されるものではないが、通常40℃以上、好ましくは40～95℃、より好ましくは50～90℃、特に好ましくは55～85℃、最も好ましくは60～80℃の範囲である

40

【0195】

脱水バレル部の脱水・乾燥

含水クラムの脱水は、スクリー型押出機に設けた脱水スリットを有する脱水バレルで行われる。脱水スリットの目開きは、使用条件に応じて適宜選択されればよいが、通常0.1～1mm、好ましくは0.2～0.6mmの範囲であるときに、含水クラムの損出が少なく且つ含水クラムの脱水が効率的にでき好適である。

【0196】

スクリー型押出機における脱水バレルの数は、格別限定されるものではないが、通常複

50

数個、好ましくは2～10個、より好ましくは3～6個であるときに粘着性のアクリルゴムの脱水を効率よく行う上で好適である。

【0197】

脱水バレルにおける含水クラムからの水の除去は、脱水スリットから液状で除去するもの（排水）、蒸気状で除去するもの（排蒸気）の二通りがあるが、本発明においては、排水は脱水、排蒸気は乾燥と定義して区別する。

【0198】

脱水バレルを複数個備えるスクリュウ型押出機を用いて行う場合は、排水及び排蒸気を組み合わせることで粘着性アクリルゴムの排水（脱水）と含水量低下が効率よくでき好適である。脱水バレルを3個以上備えるスクリュウ型押出機の各バレルを排水型脱水バレルにするか排蒸気型脱水バレルにするかの選択は、使用目的に応じて適宜行えばよいが、通常製造されるアクリルゴム中の灰分量を少なくする場合は排水型バレルを多くし、例えば脱水バレルが3個ある場合は排水バレルを2個、脱水バレルが4個ある場合は排水バレルを3個などと適宜選択する。

【0199】

脱水バレルの設定温度は、アクリルゴムの種類、灰分量、含水量、及び操業条件などにより適宜選択されるが、通常60～150℃、好ましくは70～140℃、より好ましくは80～130℃の範囲である。排水状態で脱水する脱水バレルの設定温度は、通常60℃～120℃、好ましくは70～110℃、より好ましくは80～100℃である。排蒸気状態で乾燥する脱水バレルの設定温度は、通常100～150℃、好ましくは105～140℃、より好ましくは110～130℃の範囲である。

【0200】

含水クラムから水分を絞り出す排水型の脱水後、すなわち排水型脱水バレル通過後、におけるクラムの含水量としては、格別な限定はないが、通常1～45重量%、好ましくは1～40重量%、より好ましくは5～35重量%、特に好ましくは10～35重量%であるときに生産性と配分除去効率とが高度にバランスされ好適である。

【0201】

粘着性のアクリルゴムの脱水は、遠心分離機などを用いて行うと脱水スリット部にアクリルゴムが付着してしまい殆ど脱水できないが（含水量は約45～55重量%程度まで）、本発明において、脱水スリットを有しスクリュウで強制的に絞られるスクリュウ型押出機を用いることによりここまで含水量を低減できるようになった。

【0202】

排水型脱水バレルと排蒸気型脱水バレルとを備える場合の含水クラムの脱水は、排水型脱水バレル部通過直後における含水量が通常5～45重量%、好ましくは10～40重量%、より好ましくは15～35重量%、排蒸気型脱水バレル部における含水量が、通常1～30重量%、好ましくは3～20重量%、より好ましくは5～15重量%である。

【0203】

脱水後の含水量を前記下限以上とすることにより、脱水時間を短縮できてアクリルゴムの変質を抑制でき、前記上限以下とすることにより灰分量を十分に低減することができる。

【0204】

乾燥バレル部の乾燥

上記脱水バレル部で脱水・乾燥した含水クラムは、さらに減圧下の乾燥バレル部で乾燥される。

【0205】

乾燥バレルの減圧度は、適宜選択されればよいが、通常1～50kPa、好ましくは2～30kPa、より好ましくは3～20kPaであるときに効率よく含水クラムを乾燥でき好適である。

【0206】

乾燥バレルの設定温度は、適宜選択されればよいが、通常100～250℃、好ましくは110～200℃、より好ましくは120～180℃の範囲であるときに、アクリルゴム

10

20

30

40

50

のヤケや変質がなく効率よく乾燥ができ且つアクリルゴムのメチルエチルケトン不溶解分のゲル量を低減でき好適である。

【0207】

スクリー型押出機における乾燥バレルの数は、格別限定されるものではないが、通常複数個、好ましくは2～10個、より好ましくは3～8個である。乾燥バレルを複数個有する場合の減圧度は、全ての乾燥バレルで近似した減圧度にしてもよいし、変えてもよい。乾燥バレルが複数個有する場合の設定温度は、全ての乾燥バレルで近似した温度にしてもよいし変えてもよいが、導入部（脱水バレルに近い方）の温度よりも排出部（ダイに近い方）の温度の方を高くするのが乾燥効率を上げることができ好適である。

【0208】

乾燥後の乾燥ゴムの含水量は、通常1重量%未満、好ましくは0.8重量%以下、より好ましくは0.6重量%以下である。本発明においては、特にスクリー型押出機内で乾燥ゴムの含水量がこの値（殆ど水が除去された状態）でフェノール系老化防止剤とアクリルゴムが溶融混練され押し出されることで保存安定性と耐熱性が高度に改善されたアクリルゴムベールが製造でき好適である。本発明においては、また、殆ど水が除去された状態でアクリルゴムが溶融混練されることでアクリルゴムベールのメチルエチルケトン不溶解分のゲル量を低減しアクリルゴムベールの加工性を格段に向上でき好適である。

【0209】

アクリルゴムの形状（ダイ部）

上記脱水バレル及び乾燥バレルのスクリー部で脱水及び乾燥されたアクリルゴムは、スクリーの無い整流のダイ部に送られる。スクリー部とダイ部との間には、ブレーカープレートや金網を設けてもよいし、設けなくてもよい。

【0210】

押出されるアクリルゴムは、ダイのノズル形状により、粒状、柱状、丸棒状、シート状など種々の形状のものが得られるが、ダイ形状を略長形状にしてシート状に出すことにより空気の巻き込みが少なく比重の大きな保存安定性に優れる乾燥ゴムが得られ好適である。

【0211】

ダイ部における樹脂圧は、格別限定されないが、通常0.1～10MPa、好ましくは0.5～5MPa、より好ましくは1～3MPaの範囲としたときに、空気の巻き込みが少なく且つ生産性に優れ好適である。

【0212】

スクリー型押出機及び操業条件

使用されるスクリー型押出機のスクリー長（L）は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、通常3000～15000mm、好ましくは4000～10000mm、より好ましくは4500～8000mmの範囲である。

【0213】

使用されるスクリー型押出機のスクリー径（D）は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、通常50～250mm、好ましくは100～200mm、より好ましくは120～160mmの範囲である。

【0214】

使用されるスクリー型押出機のスクリー長（L）とスクリー径（D）との比（L/D）は、格別限定されるものではないが、通常10～100、好ましくは20～80、より好ましくは30～60、特に好ましくは40～50の範囲であるときに乾燥ゴムの分子量低下や焼けを起こさずに含水量を1重量%未満に出来好適である。

【0215】

使用されるスクリー型押出機の回転数（N）は、諸条件に応じて適宜選択されればよいが、通常10～1000rpm、好ましくは50～750rpm、より好ましくは100～500rpm、最も好ましくは120～300rpmであるときに、アクリルゴムの含水量とゲル量を効率よく低減でき好適である。

【0216】

使用されるスクリー型押出機の押出量（ Q ）は、格別限定されないが、通常 $100 \sim 1,500 \text{ kg/hr}$ 、好ましくは $300 \sim 1,200 \text{ kg/hr}$ 、より好ましくは $400 \sim 1,000 \text{ kg/hr}$ 、最も好ましくは $500 \sim 800 \text{ kg/hr}$ の範囲である。

【0217】

使用されるスクリー型押出機の押出量（ Q ）と回転数（ N ）の比（ Q/N ）は、格別限定されるものではないが、通常 $2 \sim 10$ 、好ましくは $3 \sim 8$ 、より好ましくは $4 \sim 6$ の範囲である。

【0218】

乾燥ゴム

スクリー型押出機から押し出される乾燥ゴムの形状は、格別限定されるものではなく、例えば、クラム状、粉体状、棒状、シート状などが挙げられ、これらの中でもシート状が特に好ましい。

【0219】

スクリー型押出機から押し出される乾燥ゴムの温度は、格別限定されるものではないが、通常 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $110 \sim 180^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $120 \sim 160^\circ\text{C}$ の範囲である。

【0220】

スクリー型押出機から押し出される乾燥ゴムの含水量は、1重量%未満、好ましくは 0.8 重量%以下、より好ましくは 0.6 重量%以下である。

【0221】

ベール化工程

スクリー型押出機から押し出されたシート状乾燥ゴムは、必要に応じて切断し、それを積層してベール化することができる。シート状乾燥ゴムを積層してのベール化は、製造が容易で、しかも、気泡が少ない（比重が大きい）ベールができ、保存安定性に優れ好適である。以下には、スクリー型押出機からシート状の乾燥ゴムが押し出された後、シートを積層しベール化する態様を示す。

【0222】

スクリー型押出機から押し出されるシート状乾燥ゴムの厚さは、格別な限定はないが、通常 $1 \sim 40 \text{ mm}$ 、好ましくは $2 \sim 35 \text{ mm}$ 、より好ましくは $3 \sim 30 \text{ mm}$ 、最も好ましくは $5 \sim 25 \text{ mm}$ の範囲であるときに生産性が特に優れ好適である。特にシート状乾燥ゴムの熱伝導度が $0.15 \sim 0.35 \text{ W/mK}$ と低いために冷却速度が遅く、冷却を効率的に行う場合には、シート状乾燥ゴムの厚さは、通常 $1 \sim 30 \text{ mm}$ 、好ましくは $2 \sim 25 \text{ mm}$ 、より好ましくは $3 \sim 15 \text{ mm}$ 、特に好ましくは $4 \sim 12 \text{ mm}$ の範囲である。

【0223】

スクリー型押出機から押し出されるシート状乾燥ゴムの幅は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常 $300 \sim 1,200 \text{ mm}$ 、好ましくは $400 \sim 1,000 \text{ mm}$ 、より好ましくは $500 \sim 800 \text{ mm}$ の範囲である。

【0224】

スクリー型押出機から押し出されるシート状乾燥ゴムの温度は、格別な限定はないが、通常 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $110 \sim 180^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $120 \sim 160^\circ\text{C}$ の範囲である。

【0225】

スクリー型押出機から押し出されるシート状乾燥ゴムの 100°C における複素粘性率（ $[\eta]_{100^\circ\text{C}}$ ）は、格別限定されるものではないが、通常 $1,500 \sim 6,000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、好ましくは $2,000 \sim 5,000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、より好ましくは $2,500 \sim 4,000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、最も好ましくは $2,500 \sim 3,500 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ の範囲であるときに、シートとしての押出性と形状保持性が高度にバランスされ好適である。すなわち、下限以上とすることにより押出性により優れるものとでき、上限以下とすることによりシート状乾燥ゴムの形状の崩れや破断を抑制できる。

【0226】

本発明においては、スクリー型押出機から押し出されたシート状乾燥ゴムは、切断後に積層してベール化するのが巻き込む空気量も少なく保存安定性に優れ好適である。シート状乾燥ゴムの切断は、格別な限定はないが、本発明のアクリルゴムベールのアクリルゴムは粘着性が強いことから、空気を巻き込まずに連続的に切断するために、シート状乾燥ゴムを冷却してから行うのが好ましい。

【0227】

シート状乾燥ゴムの切断温度は、格別な限定はないが、通常60℃以下、好ましくは55℃以下、より好ましくは50℃以下であるときに、切断性と生産性が高度にバランスされ好適である。

【0228】

シート状乾燥ゴムの60℃における複素粘性率（ $[\eta]$ 60℃）は、格別限定されるものではないが、通常15,000 Pa・s以下、好ましくは2000～10,000 Pa・s、より好ましくは2500～7000 Pa・s、最も好ましくは2700～5500 Pa・sの範囲にあるときに空気を巻き込まずに且つ連続的に切断ができ好適である。

【0229】

シート状乾燥ゴムの100℃における複素粘性率（ $[\eta]$ 100℃）と60℃における複素粘性率（ $[\eta]$ 60℃）との比（ $[\eta]$ 100℃ / $[\eta]$ 60℃）は、格別限定はないが、通常0.5以上、好ましくは0.5～0.98、より好ましくは0.6～0.95、最も好ましくは0.75～0.93の範囲であるときに空気巻き込み性が少なく、且つ切断と生産性が高度にバランスされ好適である。

【0230】

シート状乾燥ゴムの冷却方法としては、格別限定はなく室温に放置してもよいが、シート状乾燥ゴムの熱伝導度が0.15～0.35 W/mKと非常に小さいために、送風あるいは冷房下での空冷方式、水を吹き付ける水かけ方式、水中に浸漬する浸漬方式などの強制冷却が生産性を上げるために好ましく、特に送風あるいは冷下での空冷方式が好適である。

【0231】

シート状乾燥ゴムの空冷方式では、例えば、スクリー型押出機からベルトコンベアなどの搬送機上にシート状乾燥ゴムを押し出し、冷風を吹き付ける中で搬送し冷却することができる。冷風の温度は、格別限定されるものではないが、通常0～25℃、好ましくは5～25℃、より好ましくは10～20℃の範囲である。冷却される長さは、格別限定はないが、通常5～500 m、好ましくは10～200 m、より好ましくは20～100 mの範囲である。シート状乾燥ゴムの冷却速度は、格別限定されるものではないが、通常50℃/hr以上、より好ましくは100℃/hr以上、より好ましくは150℃/hr以上であるときに切断が特に容易になり好適である。

【0232】

シート状乾燥ゴムの切断長さは、格別な限定はなく製造するアクリルゴムベールの大きさに合わせて適宜選択すればよいが、通常100～800 mm、好ましくは200～500 mm、より好ましくは250～450 mmの範囲である。

【0233】

切断後のシート状乾燥ゴムは、積層してベール化される。シート状乾燥ゴムの積層温度は、格別限定はないが、通常30℃以上、好ましくは35℃以上、より好ましくは40℃以上であるときに積層時に巻き込まれる空気を逃がすことができ好適である。積層枚数は、アクリルゴムベールの大きさあるいは重さに応じて適宜選択されればよい。本発明のアクリルゴムベールは、積層したシート状乾燥ゴムが自重で一体化される。

【0234】

かくして得られる本発明のアクリルゴムベールは、クラム状アクリルゴムに比べ操作性や保存安定性に優れ、アクリルゴムベールをそのまま、あるいは必要量を切断してバンバリー、ロールなどの混合機に投入して用いることができる。

【0235】

<ゴム混合物>

10

20

30

40

50

本発明のゴム混合物は、前記アクリルゴムベールに、充填剤、架橋剤を混合してなることを特徴とする。

【0236】

充填剤としては、格別な限定はないが、例えば、補強性充填剤、非補強性充填剤などが挙げられ、好ましくは補強性充填剤である。

【0237】

補強性充填剤としては、例えば、ファーンズブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、及びグラファイトなどのカーボンブラック；湿式シリカ、乾式シリカ、コロイダルシリカなどのシリカ；などを挙げることができる。非補強性充填剤としては、石英粉末、ケイソウ土、亜鉛華、塩基性炭酸マグネシウム、活性炭酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、二酸化チタン、タルク、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどを挙げることができる。

【0238】

これらの充填剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができ、その配合量は、本発明の効果を損ねない範囲で適宜選択され、アクリルゴムベール100重量部に対して、通常1～200重量部、好ましくは10～150重量部、より好ましくは20～100重量部の範囲である。

【0239】

架橋剤としては、アクリルゴムベールを構成するアクリルゴムに含有される反応性基の種類や用途に応じて適宜選択されればよいが、アクリルゴムベールを架橋できるものであれば格別限定はされず、例えば、ジアミン化合物などの多価アミン化合物、及びその炭酸塩；硫黄化合物；硫黄共与体；トリアジンチオール化合物；多価エポキシ化合物；有機カルボン酸アンモニウム塩；有機過酸化物；多価カルボン酸；四級オニウム塩；イミダゾール化合物；イソシアヌル酸化合物；有機過酸化物；トリアジン化合物；などの従来公知の架橋剤を用いることができる。これらの中でも、多価アミン化合物、カルボン酸アンモニウム塩、ジチオカルバミン酸金属塩及びトリアジンチオール化合物が好ましく、ヘキサメチレンジアミンカーバメート、2, 2'-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、安息香酸アンモニウム、2, 4, 6-トリメルカプト-1, 3, 5-トリアジンが特に好ましい。

【0240】

使用するアクリルゴムベールがカルボキシル基含有アクリルゴムで構成される場合は、架橋剤として、多価アミン化合物、及びその炭酸塩を用いることが好ましい。多価アミン化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンカーバメート、N, N'-ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサンジアミンなどの脂肪族多価アミン化合物；4, 4'-メチレンジアニリン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニン、4, 4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニン、2, 2'-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、1, 3, 5-ベンゼントリアミンなどの芳香族多価アミン化合物；などが挙げられる。これらの中でも、ヘキサメチレンジアミンカーバメート、2, 2'-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパンなどが好ましい。

【0241】

使用するアクリルゴムベールがエポキシ基含有アクリルゴムで構成される場合は、架橋剤として、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンカーバメートなどの脂肪族多価アミン化合物、及びその炭酸塩；4, 4'-メチレンジアニリンなどの芳香族多価アミン化合物；安息香酸アンモニウム、アジピン酸アンモニウムなそのカルボン酸アンモニウム塩；ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛などのジチオカルバミン酸金属塩；テトラデカン二酸などの多価カルボン酸；セチルトリメチルアンモニウムブロマイドなどの四級オニウム

塩； 2-メチルイミダゾールなどのイミダゾール化合物；イソシアヌル酸アンモニウムなどのイソシアヌル酸化合物；などを用いることができ、これらの中でもカルボン酸アンモニウム塩及びジチオカルバミン酸金属塩が好ましく、安息香酸アンモニウムがより好ましい。

【0242】

使用するアクリルゴムベールがハロゲン原子含有アクリルゴムで構成される場合は、架橋剤として、硫黄、硫黄供与体、トリアジンチオール化合物を用いることが好ましい。硫黄供与体としては、例えば、ジペンタメチレンチウラムヘキササルファイド、トリエチルチウラムジサルファイドなどが挙げられる。トリアジン化合物としては、例えば、6-トリメルカプト-s-トリアジン、2-アニリノ-4, 6-ジチオール-s-トリアジン、1-ジブチルアミノ-3, 5-ジメルカプトトリアジン、2-ジブチルアミノ-4, 6-ジチオール-s-トリアジン、1-フェニルアミノ-3, 5-ジメルカプトトリアジン、2, 4, 6-トリメルカプト-1, 3, 5-トリアジン、1-ヘキシルアミノ-3, 5-ジメルカプトトリアジンなどが挙げられ、これらの中でも、2, 4, 6-トリメルカプト-1, 3, 5-トリアジンが好ましい。

【0243】

これらの架橋剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができ、その配合量は、アクリルゴムベール100重量部に対し、通常0.001~20重量部、好ましくは0.1~10重量部、より好ましくは0.1~5重量部である。架橋剤の配合量をこの範囲とすることにより、ゴム弾性を充分なものとしながら、ゴム架橋物としての機械的強度を優れたものとし、ことができ好適である。

【0244】

本発明のゴム混合物は、必要に応じて前記アクリルゴムベール以外のその他のゴム成分を用いることができる。

【0245】

必要に応じて使用されるその他のゴム成分としては、格別な限定はなく、例えば、天然ゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソブレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、オレフィン系エラストマー、スチレン系エラストマー、塩化ビニル系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリシロキサン系エラストマーなどを挙げることができる。その他のゴム成分の形状は、格別限定されるものではなく、例えば、粉粒体状、ペレット状、クラム状、シート状、ベール状などいずれでもよい。

【0246】

これらのその他のゴム成分は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。これらのその他のゴム成分の使用量は、本発明の効果を損ねない範囲で適宜選択される。

【0247】

本発明のゴム混合物は、必要に応じて老化防止剤を配合することができる。老化防止剤としては、特に限定されないが、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、ブチルヒドロキシアニソール、2, 6-ジ-tert-ブチル- α -ジメチルアミノ-p-クレゾール、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、スチレン化フェノール、2, 2'-メチレンビス(6- α -メチル-ベンジル-p-クレゾール)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-6-メチルフェノール、2, 2'-チオビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス-(6-tert-ブチル-o-クレゾール)、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(4, 6-ビス(オクチルチオ)-1, 3, 5-トリアジン-2-イルアミノ)フェノールなどのその他のフェノール系老化防止剤；トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、テトラフェニルジプロピレングリコール・ジホスファイトなどの亜燐酸エステル

系老化防止剤；チオジプロピオン酸ジラウリルなどの硫黄エステル系老化防止剤；フェニル- α -ナフチルアミン、フェニル- β -ナフチルアミン、 p -（ p -トルエンスルホニルアミド）-ジフェニルアミン、4，4'-（ α ， α -ジメチルベンジル）ジフェニルアミン、 N ， N -ジフェニル- p -フェニレンジアミン、 N -イソプロピル- N' -フェニル- p -フェニレンジアミン、ブチルアルデヒド-アニリン縮合物などのアミン系老化防止剤；2-メルカプトベンズイミダゾールなどのイミダゾール系老化防止剤；6-エトキシ-2，2，4-トリメチル-1，2-ジヒドロキノリンなどのキノリン系老化防止剤；2，5-ジ-（ ϵ -アミル）ヒドロキノノンなどのヒドロキノノン系老化防止剤；などが挙げられる。これらの中でも特に、アミン系老化防止剤が好ましい。ここで使用する老化防止剤は、乳化重合工程で使用した老化防止剤と同種のものであっても異種のもので構わない。

10

【0248】

これらの老化防止剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができ、その配合量は、アクリルゴムベール100重量部に対して、0.01～15重量部、好ましくは0.1～10重量部、より好ましくは1～5重量部の範囲である。

【0249】

本発明のゴム混合物は、上記本発明のアクリルゴムベール、充填剤、架橋剤及び必要に応じてその他のゴム成分や老化防止剤を含み、更に、必要に応じて当該技術分野で通常使用される他の添加剤、例えば、架橋助剤、架橋促進剤、架橋遅延剤、シランカップリング剤、可塑剤、加工助剤、滑材、顔料、着色剤、帯電防止剤、発泡剤などを任意に配合できる。これらのその他の配合剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができ、その配合量は、本発明の効果を損ねない範囲で適宜選択される。

20

【0250】

<ゴム混合物の製造方法>

本発明のゴム混合物の製造方法としては、本発明のアクリルゴムベールに、前記充填剤、架橋剤及び必要に応じて含有できる前記その他の配合剤を混合する方法が挙げられ、混合には、従来ゴム加工分野において利用されている任意の手段、例えば、オープンロール、バンバリーミキサー、各種ニーダー類などを利用することができる。すなわち、これらの混合機を用いて、アクリルゴムベールと、前記充填剤、架橋剤などを直接混合、好ましくは直接混練することにより混合できる。

30

【0251】

その場合において、アクリルゴムベールは、得られたベールをそのままでも、分割（切断など）して用いてもよい。

【0252】

各成分の混合手順は、格別な限定はないが、例えば、熱で反応や分解しにくい成分を十分に混合した後、熱で反応や分解しやすい成分である架橋剤などを反応や分解が起こらない温度で短時間に混合する二段階混合が好ましい。具体的には、1段目にアクリルゴムベールと充填剤を混合した後に、2段目で架橋剤を混合することが好ましい。その他のゴム成分と老化防止剤は通常1段目に混合され、架橋促進剤は2段目、その他の配合剤は適宜選択されればよい。

40

【0253】

かくして得られる本発明のゴム混合物のムーニー粘度（ $ML1+4$ ， $100^{\circ}C$ ；コンパンドムーニー）は、格別限定されるものではないが、通常10～150、好ましくは20～100、より好ましくは25～80の範囲である。

【0254】

<ゴム架橋物>

本発明のゴム架橋物は、上記ゴム混合物を架橋してなるものである。

【0255】

本発明のゴム架橋物は、本発明のゴム混合物を用い、所望の形状に対応した成形機、例えば、押出機、射出成形機、圧縮機、及びロールなどにより成形を行い、加熱することによ

50

り架橋反応を行い、ゴム架橋物として形状を固定化することにより製造することができる。この場合においては、予め成形した後に架橋しても、成形と同時に架橋を行ってもよい。成形温度は、通常10～200℃、好ましくは25～150℃である。架橋温度は、通常100～250℃、好ましくは130～220℃、より好ましくは150～200℃であり、架橋時間は、通常0.1分～10時間、好ましくは1分～5時間である。加熱方法としては、プレス加熱、蒸気加熱、オープン加熱、及び熱風加熱などのゴムの架橋に用いられる方法を適宜選択すればよい。

【0256】

本発明のゴム架橋物は、ゴム架橋物の形状、大きさなどによっては、更に加熱して二次架橋を行ってもよい。二次架橋は、加熱方法、架橋温度、形状などにより異なるが、好ましくは1～48時間行う。加熱方法、加熱温度は適宜選択すればよい。

【0257】

本発明のゴム架橋物は、例えば、Ｏーリング、パッキン、ダイアフラム、オイルシール、シャフトシール、ベアリングシース、メカニカルシール、ウエルヘッドシール、電気・電子機器用シール、空気圧縮機器用シールなどのシール材；シリンダブロックとシリンダヘッドとの連結部に装着されるロッカーカバーガasket、オイルパンとシリンダヘッドあるいはトランスミッションケースとの連結部に装着されるオイルパンガasket、正極、電解質板及び負極を備えた単位セルを挟み込む一対のハウジング間に装着された燃料電池セパレーター用ガasket、ハードディスクドライブのトップカバー用ガasketなどの各種ガasket；緩衝材、防振材；電線被覆材；工業用ベルト類；チューブ・ホース類；シート類；などとして好適に用いられる。

【0258】

本発明のゴム架橋物は、また、自動車用途に用いられる押し出し成形型品及び型架橋製品として、例えば、燃料ホース、フィラーネックホース、ベントホース、ペーパーホース、オイルホースなどの燃料タンクなどの燃料油系ホース、ターボエアーホース、ミッションコントロールホースなどのエアー系ホース、ラジエーターホース、ヒーターホース、ブレーキホース、エアコンホースなどの各種ホース類に好適に用いられる。

【0259】

<アクリルゴムベールの製造に用いられる装置構成>

次に、本発明の一実施形態に係るアクリルゴムベールの製造に用いられる装置構成について説明する。図1は、本発明の一実施形態に係るアクリルゴムベールの製造に用いられる装置構成を有するアクリルゴム製造システムの一例を模式的に示す図である。本発明に係るアクリルゴムの製造には、例えば、図1に示すアクリルゴム製造システム1を使用することができる。

【0260】

図1に示すアクリルゴム製造システム1は、不図示の乳化重合反応器、凝固装置3、洗浄装置4、水切り機43、スクリュウ型押出機5、冷却装置6、ベール化装置7により構成されている。

【0261】

乳化重合反応器は、上述した乳化重合工程に係る処理を行うように構成されている。図1には不図示であるが、この乳化重合反応器は、例えば重合反応槽、反応温度を制御する温度制御部、モータ及び攪拌翼を備えた攪拌装置を有する。乳化重合反応器では、アクリルゴムを形成するための単量体成分に水と乳化剤とを混合して攪拌機で適切に攪拌しながらエマルジョン化し、重合触媒存在下において乳化重合することで乳化重合液を得ることができる。フェノール系老化防止剤又はフェノール系老化防止剤含有エマルジョンの乳化重合液への添加は、そのまま乳化重合反応器中で行うことができる。乳化重合反応器は、回分式、半回分式、連続式のいずれであってもよく、槽型反応器、管型反応器のいずれであってもよい。

【0262】

図1に示す凝固装置3は、上述した凝固工程に係る処理を行うように構成されている。図

1に模式的に図示されているように、凝固装置3は、例えば攪拌槽30、攪拌槽30内を加熱する加熱部31、攪拌槽30内の温度を制御する不図示の温度制御部、モータ32及び攪拌翼33を備えた攪拌装置34、攪拌翼33の回転数及び回転速度を制御する不図示の駆動制御部を有する。凝固装置3では、乳化重合反応器で得られた乳化重合液を、凝固剤としての凝固液と接触させて凝固させることにより含水クラムを生成することができる。

【0263】

凝固装置3では、例えば、乳化重合液と凝固液との接触は、乳化重合液を攪拌している凝固液中に添加する方法が採用される。すなわち、凝固装置3の攪拌槽30に凝固液を充填しておき、この凝固液に乳化重合液を添加及び接触させて乳化重合液を凝固させることによって含水クラムが生成される。

【0264】

凝固装置3の加熱部31は、攪拌槽30に充填された凝固液を加熱するよう構成されている。また、凝固装置3の温度制御部は、温度計で計測された攪拌槽30内の温度を監視しながら加熱部31による加熱動作を制御することで、攪拌槽30内の温度を制御するように構成されている。攪拌槽30内の凝固液の温度は、温度制御部によって、通常40℃以上、好ましくは40～90℃、より好ましくは50～80℃の範囲となるよう制御される。

【0265】

凝固装置3の攪拌装置34は、攪拌槽30に充填された凝固液を攪拌するように構成されている。具体的には、攪拌装置34は、回転動力を生み出すモータ32と、モータ32の回転軸に対して垂直方向に広がる攪拌翼33を備えている。攪拌翼33は、攪拌槽30に充填された凝固液内で、モータ32の回転動力により回転軸を中心として回転することで凝固液を流動させることができる。攪拌翼33の形状や大きさ、設置数などは特に限定されない。

【0266】

凝固装置3の駆動制御部は、攪拌装置34のモータ32の回転駆動を制御して、攪拌装置34の攪拌翼33の回転数及び回転速度を所定値に設定するように構成されている。凝固液の攪拌数が、例えば、通常100rpm以上、好ましくは200～1000rpm、より好ましくは300～900rpm、特に好ましくは400～800rpmの範囲となるように、駆動制御部によって攪拌翼33の回転が制御される。凝固液の周速が、通常0.5m/s以上、好ましくは1m/s以上、より好ましくは1.5m/s以上、特に好ましくは2m/s以上、最も好ましくは2.5m/s以上となるように、駆動制御部によって攪拌翼33の回転が制御される。さらに、凝固液の周速の上限値が、通常50m/s以下、好ましくは30m/s以下、より好ましくは25m/s以下、最も好ましくは20m/s以下となるように、駆動制御部によって攪拌翼33の回転が制御される。

【0267】

図1に示す洗浄装置4は、上述した洗浄工程に係る処理を行うように構成されている。図1に模式的に図示されているように、洗浄装置4は、例えば洗浄槽40、洗浄槽40内を加熱する加熱部41、洗浄槽40内の温度を制御する不図示の温度制御部を有する。洗浄装置4では、凝固装置3で生成された含水クラムを多量の水と混合して洗浄することにより、最終的に得られるアクリルゴムボール中の灰分量を効果的に低減することができる。

【0268】

洗浄装置4の加熱部41は、洗浄槽40内を加熱するよう構成されている。また、洗浄装置4の温度制御部は、温度計で計測された洗浄槽40内の温度を監視しながら加熱部41による加熱動作を制御することで、洗浄槽40内の温度を制御するように構成されている。上述したように、洗浄槽40内の洗浄水の温度は、通常40℃以上、好ましくは40～100℃、より好ましくは50～90℃、最も好ましくは60～80℃の範囲となるよう制御される。

【0269】

洗浄装置4で洗浄された含水クラムは、脱水工程及び乾燥工程を行うスクリー型押出機5に供給される。このとき、洗浄後の含水クラムは、遊離水を分離することが可能な水切

10

20

30

40

50

り機 4 3 を通ってスクリー型押出機 5 に供給されることが好ましい。水切り機 4 3 には、例えば金網、スクリーン、電動篩機などを用いることができる。

【0270】

また、洗浄後の含水クラムがスクリー型押出機 5 に供給される際、含水クラムの温度は 40℃以上、更に 60℃以上であることが好ましい。例えば、洗浄装置 4 における水洗に用いられる水の温度を 60℃以上（例えば 70℃）とすることで、スクリー型押出機 5 に供給された際の含水クラムの温度を 60℃以上に維持することができるようにしてもよく、洗浄装置 4 からスクリー型押出機 5 に搬送する際に含水クラムの温度が 40℃以上、好ましくは 60℃以上となるよう加温してもよい。これにより、後工程である脱水工程及び乾燥工程を効果的に行うことが可能となり、最終的に得られる乾燥ゴムの含水率を大幅に低減させることが可能となる。

10

【0271】

図 1 に示すスクリー型押出機 5 は、上述した脱水工程及び乾燥工程に係る処理を行うように構成されている。なお、図 1 には好適な例としてスクリー型押出機 5 が図示されているが、脱水工程に係る処理を行う脱水機として遠心分離機やスクイザーなどを用いてもよく、乾燥工程に係る処理を行う乾燥機として熱風乾燥機、減圧乾燥機、エキスパンダー乾燥機、ニーダー型乾燥機などを用いてもよい。

【0272】

スクリー型押出機 5 は、脱水工程及び乾燥工程を経て得られる乾燥ゴムを所定の形状に成形して排出するように構成されている。具体的には、スクリー型押出機 5 は、洗浄装置 4 で洗浄された含水クラムを脱水する脱水機としての機能を有する脱水バレル部 5 3 と、含水クラムを乾燥する乾燥機としての機能を有する乾燥バレル部 5 4 とを備えており、さらにスクリー型押出機 5 の下流側に含水クラムを成形する成形機能を有するダイ 5 9 を備えて構成されている。

20

【0273】

以下、図 2 を参照しながら、スクリー型押出機 5 の構成について説明する。図 2 は、図 1 で示したスクリー型押出機 5 として好適な一具体例の構成を示している。このスクリー型押出機 5 により、上述した脱水・乾燥工程を好適に行うことができる。

【0274】

図 2 に示すスクリー型押出機 5 は、バレルユニット 5 1 内に不図示の一对のスクリーを備えてなる二軸スクリー型の押出乾燥機である。スクリー型押出機 5 は、バレルユニット 5 1 内の一对のスクリーを回転駆動する駆動ユニット 5 0 を有する。駆動ユニット 5 0 は、バレルユニット 5 1 の上流端（図 2 で左端）に取り付けられている。また、スクリー型押出機 5 は、バレルユニット 5 1 の下流端（図 2 で右端）にダイ 5 9 を有する。

30

【0275】

バレルユニット 5 1 は、上流側から下流側（図 2 で左側から右側）にわたり、供給バレル部 5 2、脱水バレル部 5 3、乾燥バレル部 5 4 を有する。

【0276】

供給バレル部 5 2 は、2 つの供給バレル、すなわち、第 1 の供給バレル 5 2 a 及び第 2 の供給バレル 5 2 b により構成されている。

40

【0277】

また、脱水バレル部 5 3 は、3 つの脱水バレル、すなわち、第 1 の脱水バレル 5 3 a、第 2 の脱水バレル 5 3 b 及び第 3 の脱水バレル 5 3 c により構成されている。

【0278】

また、乾燥バレル部 5 4 は、8 個の乾燥バレル、すなわち、第 1 の乾燥バレル 5 4 a、第 2 の乾燥バレル 5 4 b、第 3 の乾燥バレル 5 4 c、第 4 の乾燥バレル 5 4 d、第 5 の乾燥バレル 5 4 e、第 6 の乾燥バレル 5 4 f、第 7 の乾燥バレル 5 4 g、第 8 の乾燥バレル 5 4 h により構成されている。

【0279】

このようにバレルユニット 5 1 は、分割された 13 個の各バレル 5 2 a ~ 5 2 b, 5 3 a

50

～53c, 54a～54hが上流側から下流側にわたり連結されて構成されている。

【0280】

また、スクリー型押出機5は、上記各バレル52a～52b, 53a～53c, 54a～54hを個別に加熱して、各バレル52a～52b, 53a～53c, 54a～54h内の含水クラムをそれぞれ所定温度に加熱する不図示の加熱手段を有する。加熱手段は、各バレル52a～52b, 53a～53c, 54a～54hに対応する数を備える。そのような加熱手段としては、例えば、各バレル52a～52b, 53a～53c, 54a～54h内に形成されたスチーム流通ジャケットにスチーム供給手段から高温スチームを供給するなどの構成が採用されるが、これに限定はされない。また、スクリー型押出機5は、各バレル52a～52b, 53a～53c, 54a～54hに対応する各加熱手段の

10

【0281】

なお、バレルユニット51における各バレル部52、53、54をそれぞれ構成する供給バレル、脱水バレル及び乾燥バレルの設置数は、図2に示す態様に限定されるものではなく、乾燥処理するアクリルゴムの含水クラムの含水量などに応じた数に設定することができる。

【0282】

例えば、供給バレル部52の供給バレルの設置数は例えば1～3個とされる。また、脱水バレル部53の脱水バレルの設置数は、例えば2～10個が好ましく、3～6個とすると、粘着性のアクリルゴムの含水クラムの脱水を効率よく行うことができるのでより好ましい。また、乾燥バレル部54の乾燥バレルの設置数は、例えば2～10個が好ましく、3～8個であるとより好ましい。

20

【0283】

バレルユニット51内の一対のスクリーは、駆動ユニット50に格納されたモータなどの駆動手段によって回転駆動される。一対のスクリーはバレルユニット51内の上流側から下流側にわたって延在しており、回転駆動されることで、供給バレル部52に供給された含水クラムを混合しながら下流側に搬送することができるようになっている。一対のスクリーとしては、互いに山部と谷部とが噛み合わされる状態とされた二軸噛合型であることが好ましく、これにより、含水クラムの脱水効率及び乾燥効率を高めることができる。

30

【0284】

また、一対のスクリーの回転方向は、同方向でも異方向でもよいが、セルフクリーニングの性能面からは同方向に回転する形式のものが好ましい。一対のスクリーのスクリー形状としては、特に限定されず、各バレル部52、53、54において必要とされる形状であればよく、特に限定されない。

【0285】

供給バレル部52は、含水クラムをバレルユニット51内に供給する領域である。供給バレル部52の第1の供給バレル52aは、バレルユニット51内に含水クラムを供給するフィード口55を有する。

【0286】

脱水バレル部53は、含水クラムから、凝固剤などが含まれる液体（セラム水）を分離し排出する領域である。

40

【0287】

脱水バレル部53を構成する第1～第3の脱水バレル53a～53cは、含水クラムの水分を外部に排出する脱水スリット56a、56b、56cをそれぞれ有する。各脱水スリット56a、56b、56cは、各脱水バレル53a～53cにそれぞれ複数形成されている。

【0288】

各脱水スリット56a、56b、56cのスリット幅すなわち目開きは、使用条件に応じて適宜選択されればよく、通常で0.01～5mmとされ、含水クラムの損出が少なく、

50

且つ含水クラムの脱水が効率的にできる点から、好ましくは0.1～1mmであり、0.2～0.6mmであればより好ましい。

【0289】

脱水バレル部53の各脱水バレル53a～53cにおける含水クラムからの水分の除去は、それぞれの脱水スリット56a、56b、56cから液状で除去する場合と、蒸気状で除去する場合との二通りがある。本実施形態の脱水バレル部53においては、水分を液状で除去する場合を排水と定義し、蒸気状で除去する場合を排蒸気と定義して区別する。

【0290】

脱水バレル部53においては、排水及び排蒸気を組み合わせることで、粘着性アクリルゴムの含水率を低下させることが効率よくできるので好適である。脱水バレル部53では、第1～第3の脱水バレル53a～53cのうち、どの脱水バレルで排水又は排蒸気を行うかは、使用目的に応じて適宜に設定すればよいが、通常製造されるアクリルゴム中の灰分量を少なくする場合は、排水を行う脱水バレルを多くするとよい。その場合、例えば図2に示すように、上流側の第1及び第2の脱水バレル53a、53bで排水を行い、下流側の第3の脱水バレル53cで排蒸気を行う。また、例えば脱水バレル部53が4つの脱水バレルを有する場合には、例えば上流側の3つの脱水バレルで排水を行い、下流側の1つの脱水バレルで排蒸気を行うといった態様が考えられる。一方、含水量を低減する場合には、排蒸気を行う脱水バレルを多くするとよい。

【0291】

脱水バレル部53の設定温度は、上述の脱水・乾燥工程で述べたように、通常60～150℃、好ましくは70～140℃、より好ましくは80～130℃の範囲であり、排水状態で脱水する脱水バレルの設定温度は、通常60℃～120℃、好ましくは70～110℃、より好ましくは80～100℃であり、排蒸気状態で脱水する脱水バレルの設定温度は、通常100～150℃、好ましくは105～140℃、より好ましくは110～130℃の範囲である。

【0292】

乾燥バレル部54は、脱水後の含水クラムを減圧下で乾燥させる領域である。乾燥バレル部54を構成する第1～第8の乾燥バレル54a～54hのうち、第2の乾燥バレル54b、第4の乾燥バレル54d、第6の乾燥バレル54f及び第8の乾燥バレル54hは、脱気のためのベント口58a、58b、58c、58dをそれぞれ有する。各ベント口58a、58b、58c、58dには、不図示のベント配管がそれぞれ接続されている。

【0293】

各ベント配管の末端には不図示の真空ポンプがそれぞれ接続されており、それら真空ポンプの作動により、乾燥バレル部54内が所定圧力に減圧されるようになっている。スクリュュー型押出機5は、それら真空ポンプの作動を制御して乾燥バレル部54内の減圧度を制御する図示せぬ圧力制御手段を有する。

【0294】

乾燥バレル部54での減圧度は適宜選択されればよいが、上述したように、通常1～50kPa、好ましくは2～30kPa、より好ましくは3～20kPaに設定される。

【0295】

また、乾燥バレル部54内の設定温度は適宜選択されればよいが、上述したように、通常100～250℃、好ましくは110～200℃、より好ましくは120～180℃に設定される。

【0296】

乾燥バレル部54を構成する各乾燥バレル54a～54hにおいては、全ての乾燥バレル54a～54h内の設定温度を近似した値にしてもよいし、異ならせてもよいが、上流側（脱水バレル部53側）の温度よりも下流側（ダイ59側）の温度の方を高温に設定すると、乾燥効率が向上するので好ましい。

【0297】

ダイ59は、バレルユニット51の下流端に配置される金型であり、所定のノズル形状の

10

20

30

40

50

吐出口を有する。乾燥バレル部 5 4 で乾燥処理されたアクリルゴムは、ダイ 5 9 の吐出口を通過することで、所定のノズル形状に応じた形状に押出成形される。ダイ 5 9 を通過するアクリルゴムは、ダイ 5 9 のノズル形状に応じて、粒状、柱状、丸棒状、シート状など、種々の形状に成形される。例えば、ダイ 5 9 の吐出口を略長形状とすることで、アクリルゴムをシート状に押出成形することができる。スクリュウとダイ 5 9 との間には、ブレーカープレートや金網を設けてもよいし、設けなくてもよい。

【0298】

本実施形態に係るスクリュウ型押出機 5 によれば、以下のようにして、原料のアクリルゴムの含水クラムがシート状の乾燥ゴムに押出成形される。

【0299】

洗浄工程を経て得られたアクリルゴムの含水クラムは、フィード口 5 5 から供給バレル部 5 2 に供給される。供給バレル部 5 2 に供給された含水クラムは、バレルユニット 5 1 内の一對のスクリュウの回転により、供給バレル部 5 2 から脱水バレル部 5 3 に送られる。脱水バレル部 5 3 では、前述したように第 1～第 3 の脱水バレル 5 3 a～5 3 c にそれぞれ設けられた脱水スリット 5 6 a、5 6 b、5 6 c から、含水クラムに含まれる水分の排水や排蒸気が行われて、含水クラムが脱水処理される。

【0300】

脱水バレル部 5 3 で脱水された含水クラムは、バレルユニット 5 1 内の一對のスクリュウの回転により乾燥バレル部 5 4 に送られる。乾燥バレル部 5 4 に送られた含水クラムは可塑化混合されて融体となり、発熱して昇温しながら下流側へ運ばれる。そして、このアクリルゴムの融体中に含まれる水分が気化し、その水分（蒸気）が各ベント口 5 8 a、5 8 b、5 8 c、5 8 d にそれぞれ接続された不図示のベント配管を通じて外部へ排出される。

【0301】

上記のように乾燥バレル部 5 4 を通過することで含水クラムは乾燥処理されてアクリルゴムの融体となり、そのアクリルゴムはバレルユニット 5 1 内の一對のスクリュウの回転によりダイ 5 9 に供給され、シート状の乾燥ゴムとしてダイ 5 9 から押し出される。

【0302】

ここで、本実施形態に係るスクリュウ型押出機 5 の操作条件の一例を挙げる。

【0303】

バレルユニット 5 1 内の一對のスクリュウの回転数（N）は、諸条件に応じて適宜選択されればよく、通常で 10～1000 rpm とされ、アクリルゴムベールの含水量とゲル量を効率よく低減できる点から、好ましくは 50～750 rpm、より好ましくは 100～500 rpm であり、120～300 rpm が最も好ましい。

【0304】

また、アクリルゴムの押出量（Q）は、格別限定されないが、通常で 100～1500 kg/h r とされ、好ましくは 300～1200 kg/h r、より好ましくは 400～1000 kg/h r であり、500～800 kg/h r が最も好ましい。

【0305】

また、アクリルゴムの押出量（Q）とスクリュウの回転数（N）との比（Q/N）は、格別限定されないが、通常で 1～20 とされ、好ましくは 2～10、より好ましくは 3～8 であり、4～6 が特に好ましい。

【0306】

図 1 に示す冷却装置 6 は、脱水機による脱水工程及び乾燥機による乾燥工程を経て得られた乾燥ゴムを冷却するように構成されている。冷却装置 6 による冷却方式としては、送風あるいは冷房下での空冷方式、水を吹き付ける水かけ方式、水中に浸漬する浸漬方式などを含む様々な方式を採用することが可能である。また、室温下に放置することで、乾燥ゴムを冷却するようにしてもよい。

【0307】

上述したように、ダイ 5 9 のノズル形状に応じて、スクリュウ型押出機 5 から排出された乾燥ゴムは、粒状、柱状、丸棒状、シート状など、種々の形状に押出成形される。以下、

10

20

30

40

50

図3を参照しながら、冷却装置6の一例として、シート状に成形されたシート状乾燥ゴム10を冷却する搬送式冷却装置60について説明する。

【0308】

図3は、図1で示した冷却装置6として好適な搬送式冷却装置60の構成を示している。図3に示す搬送式冷却装置60は、スクリー型押出機5のダイ59の吐出口から排出されたシート状乾燥ゴム10を搬送しながら、空冷方式によって冷却するよう構成されている。この搬送式冷却装置60を用いることで、スクリー型押出機5から排出されたシート状乾燥ゴムを好適に冷却することができる。

【0309】

図3に示す搬送式冷却装置60は、例えば、図2に示したスクリー型押出機5のダイ59に直結するか、又はダイ59の近傍に設置して使用される。

10

【0310】

搬送式冷却装置60は、スクリー型押出機5のダイ59から排出されるシート状乾燥ゴム10を図3中矢印A方向に搬送するコンベア61と、コンベア61上のシート状乾燥ゴム10に冷風を吹き付ける冷却手段65とを有する。

【0311】

コンベア61は、ローラ62、63と、これらローラ62、63に巻架され、シート状乾燥ゴム10がその上に載せられるコンベアベルト64とを有する。コンベア61は、コンベアベルト64上にスクリー型押出機5のダイ59から排出されたシート状乾燥ゴム10を連続して下流側（図3で右側）に搬送するよう構成されている。

20

【0312】

冷却手段65は、特に限定されないが、例えば、不図示の冷却風発生手段から送られてくる冷却風をコンベアベルト64上のシート状乾燥ゴム10の表面に吹き付けることができるような構成を有するものなどが挙げられる。

【0313】

搬送式冷却装置60のコンベア61及び冷却手段65の長さ（冷却風の吹き付けが可能な部分の長さ）L1は、特に限定されないが、例えば10～100mであり、好ましくは20～50mである。また、搬送式冷却装置60におけるシート状乾燥ゴム10の搬送速度は、コンベア61及び冷却手段65の長さL1、スクリー型押出機5のダイ59から排出されるシート状乾燥ゴム10の排出速度、目標とする冷却速度や冷却時間などに応じて適宜調整すればよいが、例えば10～100m/hrであり、より好ましくは15～70m/hrである。

30

【0314】

図3に示す搬送式冷却装置60によれば、スクリー型押出機5のダイ59から排出されるシート状乾燥ゴム10をコンベア61にて搬送しつつ、シート状乾燥ゴム10に対し冷却手段65から冷却風を吹き付けることにより、シート状乾燥ゴム10の冷却が行われる。

【0315】

なお、搬送式冷却装置60としては、図3に示すような1つのコンベア61及び1つの冷却手段65を備える構成に特に限定されず、2つ以上のコンベア61と、これに対応する2つ以上の冷却手段65とを備えるような構成としてもよい。その場合には、2つ以上のコンベア61及び冷却手段65のそれぞれの総合長さを上記範囲とすればよい。

40

【0316】

図1に示すバール化装置7は、スクリー型押出機5から押出成形され、さらに冷却装置6で冷却された乾燥ゴムを加工して、一塊のブロックであるバールを製造するよう構成されている。上述したように、スクリー型押出機5は、乾燥ゴムを粒状、柱状、丸棒状、シート状など、種々の形状に押出成形することが可能であり、バール化装置7は、このように種々の形状に成形された乾燥ゴムをバール化するように構成されている。バール化装置7によって製造されるアクリルゴムバールの重さや形状などは特に限定されないが、例えば約20kgの略直方体形状のアクリルゴムバールが製造される。

【0317】

50

ベール化装置 7 は、例えばベラーを備え、冷却された乾燥ゴムをベラーにより圧縮することでアクリルゴムベールを製造してもよい。

【0318】

また、スクリュウ型押出機 5 によってシート状乾燥ゴム 10 を製造した場合には、シート状乾燥ゴム 10 を積層したアクリルゴムベールを製造してもよい。例えば、図 3 に示す搬送式冷却装置 60 の下流側に配置されるベール化装置 7 に、シート状乾燥ゴム 10 を切断するカッティング機構が設けられていてもよい。具体的には、ベール化装置 7 のカッティング機構は、例えば、冷却されたシート状乾燥ゴム 10 を連続的に所定の間隔で切断して、所定の大きさのカットシート状乾燥ゴム 16 に加工するように構成されている。カッティング機構により所定の大きさに切断されたカットシート状乾燥ゴム 16 を複数枚積層することで、カットシート状乾燥ゴム 16 を積層したアクリルゴムベールを製造することができる。

10

【0319】

カットシート状乾燥ゴム 16 を積層したアクリルゴムベールを製造する場合には、例えば 40℃ 以上のカットシート状乾燥ゴム 16 を積層することが好ましい。40℃ 以上のカットシート状乾燥ゴム 16 を積層することで、更なる冷却及び自重による圧縮によって良好な空気抜けが実現される。

【実施例】

【0320】

以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。なお、各例中の「部」、「%」及び「比」は、特に断りのない限り、重量基準である。

20

【0321】

各種の物性については、以下の方法に従って評価した。

【0322】

〔単量体組成〕

アクリルゴムにおける単量体組成に関して、アクリルゴム中の各単量体単位の単量体構成は¹H-NMRで確認し、アクリルゴム中に反応性基の活性が残存していること及びその各反応性基含有量は下記試験法で確認した。

また、各単量体単位のアクリルゴム中の含有割合は、各単量体の重合反応に用いた使用量及び重合転化率から算出した。具体的には、重合反応は乳化重合反応でその重合転化率は、未反応の単量体がいずれも確認できない略 100%であったことから、各単量体単位の含有割合を各単量体の使用量と同一とした。

30

【0323】

〔反応性基含有量〕

アクリルゴムベールの反応性基の含有量は、下記方法によりアクリルゴムベール中の含有量を測定した。

(1) カルボキシル基量は、アクリルゴムベールをアセトンに溶解し水酸化カリウム溶液で電位差滴定を行うことにより算出した。

(2) エポキシ基量は、アクリルゴムベールをメチルエチルケトンに溶解し、それに規定量の塩酸を加えてエポキシ基と反応させ、残留した塩酸量を水酸化カリウムで滴定することにより算出した。

40

(3) 塩素量は、アクリルゴムベールを燃焼フラスコ中で完全燃焼させ、発生する塩素を水に吸収させ硝酸銀で滴定することにより算出した。

【0324】

〔老化防止剤含有量〕

アクリルゴムベール中の老化防止剤含有量(%)は、アクリルゴムベールをテトラヒドロフランに溶解しゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)測定を行い、同一老化防止剤の検量線の基づき算出した。

【0325】

〔灰分量〕

50

アクリルゴムベール中に含まれる灰分量 (%) は、J I S K 6 2 2 8 A 法に準じて測定した。

【0326】

〔灰分成分量〕

アクリルゴムベール灰分中の各成分量 (ppm) は、上記の灰分量測定の差異に採取した灰分をφ20mmの滴定濾紙に圧着し、Z S X P r i m u s (R i g a k u 社製) を用いてX R F 測定した。

【0327】

〔ゲル量〕

アクリルゴムベールのゲル量 (%) は、メチルエチルケトンに対する不溶解分量であり、以下の方法により求めた。

【0328】

アクリルゴムベール0.2g程度を秤量(Xg)し、100mLメチルエチルケトンに浸漬させて室温で24時間放置後、80メッシュ金網を用いてメチルエチルケトンに対する不溶解分を濾別した濾液、すなわち、メチルエチルケトンに溶解するゴム成分のみが溶解した濾液を蒸発乾燥固化させた乾燥固形分(Yg)を秤量し、下式により算出した。

【0329】

ゲル量 (%) = $100 \times (X - Y) / X$

【0330】

〔比重〕

アクリルゴムベールの比重は、J I S K 6 2 6 8 架橋ゴム－密度測定のA法に準じて測定した。

【0331】

〔ガラス転移温度(Tg)〕

アクリルゴムのガラス転移温度(Tg)は、示差走査型熱量計(DSC、製品名「X-DSC7000」、日立ハイテクサイエンス社製)を用いて測定した。

【0332】

〔pH〕

アクリルゴムベールのpHは、6g(±0.05g)のアクリルゴムベールをテトラヒドロフラン100gで溶解後、蒸留水2.0mLを添加し完全に溶解したことを確認後にpH電極で測定した。

【0333】

〔含水量〕

アクリルゴムベールの含水量 (%) は、J I S K 6 2 3 8 - 1 : オープンA (揮発分測定) 法に準じて測定した。

【0334】

〔分子量及び分子量分布〕

アクリルゴムの重量平均分子量(Mw)及び分子量分布(Mz/Mw)は、溶媒としてジメチルホルムアミドに塩化リチウムが0.05mol/L、37%濃塩酸が0.01%濃度でそれぞれ添加された溶液を用いた、GPC-MALS法により測定される絶対分子量及び絶対分子量分布である。具体的には、GPC(Gel Permeation Chromatography)装置に多角度レーザ光散乱光度計(MALS)及び示差屈折率計(RI)を組み入れ、GPC装置でサイズ分別された分子鎖溶液の光散乱強度及び屈折率差を、溶出時間を追って測定することにより、溶質の分子量とその含有率を順次計算し求めた。GPC装置による測定条件及び測定方法は、以下のとおりである。

カラム：T S K g e l α - M 2 本 (φ7.8mm×30cm、東ソー社製)

カラム温度：40℃

流速：0.8mL/mm

試料調整：試料10mgに溶媒5mLを加え、室温で緩やかに攪拌した(溶解を視認)。

その後0.5μmフィルターを用いてろ過を行った。

10

20

30

40

50

【0335】

〔複素粘性率〕

アクリルゴムベールの複素粘性率 η は、動的粘弾性測定装置「ラバープロセスアナライザ RPA-2000」（アルファテクノロジー社製）を用いて、歪み 473%、1 Hz にて温度分散（40～120℃）を測定し、各温度における複素粘性率 η を求めた。ここでは、上述の動的粘弾性のうち 60℃ における動的粘弾性を複素粘性率 η （60℃）とし、100℃ における動的粘弾性を複素粘性率 η （100℃）として、 η （100℃）／ η （60℃）、 η （60℃）／ η （100℃）の値を算出した。

【0336】

〔保存安定性評価〕

ゴム試料の保存安定性は、ゴム試料のゴム混合物を 45℃×80%RH の恒温恒湿度槽 7 日間投入し、試験前後のゴム試料をゴム混合物としてゴム加硫試験機（ムービングダイレオメータ MDR；アルファテクノロジー社製）を用いて 180℃ で 10 分間の架橋試験を行い、最大トルク（MH）と最小トルク（ML）との差（MH－ML）である架橋密度の変化率を算出し、比較例 1 を 100 とする指数で評価した（指数は小さいほど保存安定性に優れる）。

【0337】

〔加工性評価〕

ゴム試料の加工性は、ゴム試料を 50℃ に加温されたバンバリーミキサーに投入し 1 分間素練り後、表 2 記載のゴム混合物配合の配合剤 A を投入して 1 段目のゴム混合物が一体化して最大トルク値を示すまでの時間、すなわち B I T（B l a c k I n c o r p o r a t i o n T i m e）を測定し、比較例 1 を 100 とする指数で評価した（指数が小さいほど加工性に優れる）。

【0338】

〔耐水性評価〕

ゴム試料の耐水性は、J I S K 6 2 5 8 に準拠してゴム試料の架橋物を温度 85℃ 蒸留水中に 100 時間浸漬させて浸漬試験を行い、浸漬前後の体積変化率を下記式に従って算出し、比較例 1 を 100 とする指数で評価した（指数が小さいほど耐水性に優れる）。

【0339】

浸漬前後の体積変化率（%）＝（（浸漬後の試験片体積－浸漬前の試験片体積）／浸漬前の試験片体積）×100

【0340】

〔常態物性評価〕

ゴム試料の常態物性は、J I S K 6 2 5 1 に従いゴム試料のゴム架橋物を破断強度、100% 引張応力及び破断伸びを測定し以下の基準で評価した。

（1）破断強度は、10MPa 以上を◎、10MPa 未満を×として評価した。

（2）100% 引張応力は、5MPa 以上を◎、5MPa 未満を×として評価した。

（3）破断伸びは、150% 以上を◎、150% 未満を×として評価した。

【0341】

〔老化防止剤含有エマルジョンの調整〕

乳化重合後の乳化重合液に添加する老化防止剤含有エマルジョンは、表 1 記載の条件に基づき、攪拌翼のある調整タンクに所定温度及び所定量の水を仕込み攪拌しながら所定量の乳化剤を添加して乳化剤液を作製し、次いで該乳化液に老化防止剤 1 部を添加して 2 時間攪拌した後 pH を測定し、pH 3～6 の範囲に無い場合は、硫酸又は水酸化ナトリウムで範囲以内に入るように調整し作製した。作製した老化防止剤含有エマルジョンは、全量を乳化重合後の乳化重合液に添加した。

【0342】

10

20

30

40

50

【表 1】

	老防 エマルジョン 1	老防 エマルジョン 2	老防 エマルジョン 3	老防 エマルジョン 4	老防 エマルジョン 5	老防 エマルジョン 6	老防 エマルジョン 7
老化防止剤含有エマルジョン製造条件							
老化防止剤種類 ※1	IRG1076	IRG1076	IRG1076	IRG1076	IRG1076	IRG1076	クラックCD
老化防止剤分子量	561	561	561	561	561	561	406
老化防止剤融点(°C)	52	52	52	52	52	52	95
老化防止剤量(部)	1	1	1	1	1	1	1
乳化剤種類 ※2	乳化剤1	乳化剤2	乳化剤3	乳化剤3	乳化剤3	乳化剤4	乳化剤4
乳化剤量(部)	0.18	0.18	0.18	0.18	0.002	0.002	0.002
水温度(°C)	70	70	70	25	25	25	25
水量(部)	1.44	1.44	1.44	1.44	1	1	1
老化防止剤含有エマルジョン特性値							
老化防止剤濃度(%)	41	41	41	41	50	50	50
乳化剤濃度(%)	6.9	6.9	6.9	6.9	0.1	0.1	0.1
pH	5.2	5.4	5.1	5.1	5.1	5.6	5.8

※1: 表中IRG1076は、3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸ステアリル(BASF社製)、
クラックCDは、4,4'-ビス(α,α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミン(大内新興化学工業社製)を示す。

※2: 表中の乳化剤1は、リン酸系乳化剤のオクチルオキシジオキシエチレンリン酸エステルナトリウムを示す。
乳化剤2は、リン酸系乳化剤のノルフェニルオキシヘキサオキシエチレンリン酸エステルナトリウムを示す。
乳化剤3は、リン酸系乳化剤のトリデシルオキシヘキサオキシエチレンリン酸エステルナトリウムを示す。
乳化剤4は、硫酸系乳化剤のラウリル硫酸ナトリウムを示す。

【0343】

【実施例1】

ホモミキサーを備えた混合容器に、純水46部、アクリル酸エチル74.5部、アクリル酸n-ブチル17部、アクリル酸メトキシエチル7部、及びフマル酸モノn-ブチル1.5部、及び乳化剤としてオクチルオキシジオキシエチレンリン酸エステルナトリウム塩1.8部を仕込み攪拌して単量体エマルジョンを得た。

【0344】

次いで、温度計、攪拌装置を備えた重合反応槽に、純水170部及び上記で得られた単量体エマルジョン3部を投入し、窒素気流下で12℃まで冷却した。次いで、重合反応槽中に、単量体エマルジョンの残部、硫酸第一鉄0.00033部、アスコルビン酸ナトリウム0.264部、及び過硫酸カリウム0.22部を3時間かけて連続的に滴下した。その後、重合反応内の温度を23℃に保った状態にて反応を継続し、重合転化率が略100%に達したことを確認し、重合停止剤としてのハイドロキノンを添加して重合反応を停止し、老化防止剤含有エマルジョンとして先に調整した表1記載の老化防止剤(IRG1076)の老防エマルジョン1を添加して、老化防止剤添加の乳化重合液を得た。

【0345】

温度計と攪拌装置を備えた凝固槽で、80℃に加温した激しく攪拌(600回転:周速3.1m/s)した2%硫酸マグネシウム水溶液(凝固液)中に、上記老化防止剤が添加された乳化重合液を80℃に加温して連続的に添加して重合体を凝固させ濾別して含水クラムを得た。

【0346】

次いで、凝固槽内に194部の温水(70℃)を添加して15分間攪拌した後に水分を排出させ、再度194部の温水(70℃)を添加して15分間攪拌して含水クラムの洗浄を行った。洗浄した含水クラム(含水クラム温度65℃)をスクリュ型押出機に供給し、脱水・乾燥して幅300mmで厚さ10mmのシート状乾燥ゴムを押し出した。次いで、スクリュ型押出機に直結して設けた搬送式冷却装置を用いて、シート状乾燥ゴムを冷却

速度 200℃/hr で冷却した。

【0347】

なお、本実施例 1 で用いたスクリー型押出機は、1つの供給バレル、3つの脱水バレル（第1～第3の脱水バレル）、5つの乾燥バレル（第1～第5の乾燥バレル）で構成されている。第1及び第2の脱水バレルは排水を行い、第3の脱水バレルは排蒸気を行うようになっている。スクリー型押出機の操業条件は、以下のとおりとした。

【0348】

含水量：

- ・第2の脱水バレルでの排水後の含水クラムの含水量：20%
- ・第3の脱水バレルでの排蒸気後の含水クラムの含水量：10%
- ・第5の乾燥バレルでの乾燥後の含水クラムの含水量：0.4%

10

ゴム温度：

- ・第1の供給バレルに供給する含水クラムの温度：65℃
- ・スクリー型押出機から排出されるゴムの温度：140℃

各バレル部の設定温度：

- ・第1の脱水バレル：90℃
- ・第2の脱水バレル：100℃
- ・第3の脱水バレル：120℃
- ・第1の乾燥バレル：120℃
- ・第2の乾燥バレル：130℃
- ・第3の乾燥バレル：140℃
- ・第4の乾燥バレル：160℃
- ・第5の乾燥バレル：180℃

20

運転条件：

- ・バレルユニット内のスクリーの直径（D）：132mm
- ・バレルユニット内のスクリーの全長（L）：4620mm
- ・L/D：35
- ・バレルユニット内のスクリーの回転数：135rpm
- ・ダイからのゴムの押出量：700kg/hr
- ・ダイの樹脂圧：2MPa

30

【0349】

押し出されたシート状乾燥ゴムを、50℃まで冷却してからカッターで切断して、40℃以下にならない内に20部（20kg）になるように積層してアクリルゴムベール（A）を得た。得られたアクリルゴムベール（A）の反応性基含有量、灰分量、灰分成分量、比重、ゲル量、ガラス転移温度（T_g）、pH、老化防止剤含有量、含水量、分子量、分子量分布及び複素粘性率を測定しその結果を表3-1、3-2に示した。

【0350】

次いで、バンバリーミキサーを用いて、アクリルゴムベール（A）100部と表2記載の「配合1」の配合剤Aを投入して、50℃で5分間混合した。このときのBITを測定してアクリルゴムベールの加工性を評価しその結果を表3-1、3-2に示した。

40

【0351】

次いで、得られた混合物を50℃のロールに移して、表2記載の「配合1」の配合剤Bを配合し混合してゴム混合物を得た。保存安定性試験前後のアクリルゴムベール（A）を用いたゴム混合物の架橋試験を行い架橋密度（MH-ML）の変化を測定しその結果を表3-1、3-2に示した。なお、このときの架橋（加硫）条件は、一次加硫は180℃で10分、二次加硫は180℃で2時間とした。

【0352】

50

【表 2】

配合 (部)		配合1	配合2	配合3	配合4
配合剤 A	ポリマー/パール	100	100	100	100
	シート3(HAF) ※1	60	60	60	60
	ステアリン酸	1	1	1	1
	エステル系ワックス	1	1	1	1
	ノクラックCD ※2	2	2	2	2
配合剤 B	ヘキサメチレンジアミンカーバメイト	0.5	0.6	-	-
	レノグラン®XLA-60 ※3 (活性アミンと遅延剤の合成混合物)	2	2	-	-
	安息香酸アンモニウム	-	-	1.5	-
	NSソーブ [®] (半硬化牛脂脂肪酸ソーダ石けん)	-	-	-	3
	ノサルSK-1(ステアリン酸主成分)	-	-	-	0.5
	サルファックスPMC(硫黄分:97.5%)	-	-	-	0.3

※1: 表中のシート3(HAF)は、カーボンブラック(東海カーボン社製)である。

※2: 表中のノクラックCDは、4,4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン: 大内新興社製)である。

※3: 表中のレノグランXLA-60は、加硫促進剤(ランクセス社製)である。

【0353】

得られたゴム混合物を、縦15cm、横15cm、深さ0.2cmの金型に入れ、プレス圧10MPaで加圧しながら180℃で10分間プレスすることにより一次架橋し、次いで、得られた一次架橋物を、ギヤー式オーブンにて、更に180℃、2時間の条件で加熱して二次架橋させることにより、シート状のゴム架橋物を得た。そして、得られたシート状のゴム架橋物から3cm×2cm×0.2cmの試験片を切り取り耐水性評価及び常態物性を評価してそれらの結果を表3-1, 3-2に示した。

【0354】

【実施例2】

単量体成分を、アクリル酸エチル4.5部、アクリル酸n-ブチル64.5部、アクリル酸メトキシエチル29.5部及びフマル酸モノn-ブチル1.5部に、乳化剤をノニルフェニルオキシヘキサオキシエチレンリン酸エステルナトリウム塩に、及び老化防止剤含有エマルジョンを老防エマルジョン2に変更する以外は実施例1と同様に行いアクリルゴムシート(B)及びアクリルゴムパール(B)を得て各特性を評価した。それらの結果を表3-1, 3-2に示した。

【0355】

【実施例3】

単量体成分を、アクリル酸エチル48.25部、アクリル酸n-ブチル50部及びフマル酸モノn-ブチル1.75部に、乳化剤をトリデシルオキシヘキサオキシエチレンリン酸エステルナトリウム塩に、及び老化防止剤含有エマルジョンを老防エマルジョン3に変更する以外は実施例1と同様に行いアクリルゴムシート(C)及びアクリルゴムパール(C)を得て各特性(配合剤を「配合2」に変更して)を評価した。それらの結果を表3-1, 3-2に示した。

【0356】

【実施例4】

スクリー型押出機の第1脱水バレルの温度を100℃、第2の脱水バレルの温度を120℃に変えて第1脱水バレルのみで排水を行うようにし、且つ、第1のバレルでの排水後

の含水クラムの含水量を30%に変更する以外は実施例3と同様に行いアクリルゴムシート(D)及びアクリルゴムパール(D)を得て各特性を評価した。それらの結果を表3-1, 3-2に示した。

【0357】

【実施例5】

単量体成分を、アクリル酸エチル28部、アクリル酸n-ブチル38部、アクリル酸メトキシエチル27部、アクリロニトリル5部及びアリルグリシジルエーテル2部に変更する以外は実施例4と同様に行いアクリルゴムシート(E)及びアクリルゴムパール(E)を得て各特性(配合剤を「配合3」に変更して)を評価した。それらの結果を表3-1, 3-2に示した。

【0358】

【実施例6】

単量体成分を、アクリル酸エチル42.2部、アクリル酸n-ブチル35部、アクリル酸メトキシエチル20部、アクリロニトリル1.5部及びクロロ酢酸ビニル1.3部に変更する以外は実施例4と同様に行いアクリルゴムシート(F)及びアクリルゴムパール(F)を得て各特性(配合剤を「配合4」に変更して)を評価した。それらの結果を表3-1, 3-2に示した。

【0359】

【実施例7】

老化防止剤含有エマルジョンを老防エマルジョン4に変更する以外は実施例6と同様に行いアクリルゴムシート(G)及びアクリルゴムパール(G)を得て各特性を評価した。それらの結果を表3-1, 3-2に示した。

【0360】

【実施例8】

老化防止剤含有エマルジョンを老防エマルジョン5に変更する以外は実施例6と同様に行いアクリルゴムシート(H)及びアクリルゴムパール(H)を得て各特性を評価した。それらの結果を表3-1, 3-2に示した。

【0361】

【比較例1】

ホモミキサーを備えた混合容器に、純水46部、アクリル酸エチル42.2部、アクリル酸n-ブチル35部、アクリル酸メトキシエチル20部、アクリロニトリル1.5部、クロロ酢酸ビニル1.3部、乳化剤としてラウリル硫酸ナトリウム0.709部及びポリオキシエチレンドデシルエーテル(分子量1500)1.82部を仕込み攪拌して単量体エマルジョンを得た。

【0362】

次いで、温度計、攪拌装置を備えた重合反応槽に、純水170部及び上記で得られた単量体エマルジョン3部を投入し、窒素気流下で12℃まで冷却した。次いで、重合反応槽中に、単量体エマルジョンの残部、硫酸第一鉄0.00033部、アスコルビン酸ナトリウム0.264部、及び過硫酸カリウム0.22部を3時間かけて連続的に滴下した。その後、重合反応内の温度を23℃に保った状態にて反応を継続し、重合転化率が略100%に達したことを確認し、重合停止剤としてのハイドロキノンを追加して重合反応を停止し、老化防止剤含有エマルジョンとして表1記載の老防エマルジョン6を追加して、老化防止剤を追加した乳化重合液を得た。

【0363】

次いで、80℃に加温した乳化重合液(回転数100rpm、周速0.5m/s)に0.7%硫酸ナトリウム水溶液(凝固液)を連続的に添加して重合体を凝固させ濾別して含水クラムを得た。得られた含水クラム100部に対し、工業用水194部を添加し、25℃、5分間攪拌した後、凝固槽から水分を排出する含水クラムの洗浄を4回行い、次いで、pH3の硫酸水溶液194部を添加して25℃で5分間攪拌した後、凝固槽から水分を排出させて酸洗浄を1回行った後、純水194部添加して純水洗浄を1回行った後に、16

10

20

30

40

50

0℃の熱風乾燥機で乾燥させて含水量0.4重量%のクラム状アクリルゴム（I）を得た。得られたクラム状アクリルゴム（I）の各特性を評価して表3-1，3-2に示した。

【0364】

【比較例2】

老化防止剤含有エマルジョンを老防エマルジョン7に変更する以外は比較例1と同様に行いクラム状アクリルゴム（J）を得た。得られたクラム状アクリルゴム（J）の各特性を評価して表3-1，3-2に示した。

【0365】

【表3-1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2
アクリルゴムベームまたはクラムの種類	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)	(I)	(J)
反応性基の種類	カルボキシル基	カルボキシル基	カルボキシル基	カルボキシル基	カルボキシル基	カルボキシル基	カルボキシル基	カルボキシル基	カルボキシル基	カルボキシル基
反応性基含有量(%)	0.31	0.31	0.35	0.34	0.37	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
アクリルゴムの単量体組成(%)										
アクリル酸エチル	74.5	4.5	48.25	48.25	28	42.2	42.2	42.2	42.2	42.2
アクリル酸n-ブチル	17	64.5	50	50	38	35	35	35	35	35
アクリル酸メトキシエチル	7	29.5	-	-	27	20	20	20	20	20
アクリロニトリル	-	-	-	-	5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
フマル酸モノn-ブチル	1.5	1.5	1.75	1.75	-	-	-	-	-	-
アクリルグリジジルエーテル	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-
クロロ酢酸ビニル	-	-	-	-	-	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
乳化剤(部)										
オクチルオキシエチレンジエチルNa塩	1.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ノニルフェニルオキシエチレンジエチルNa塩	-	1.8	-	-	-	-	-	-	-	-
トリデシルオキシエチレンジエチルNa塩	-	-	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	-	-
ラウリル硫酸Na塩	-	-	-	-	-	-	-	-	0.709	0.709
ポリオキシエチレンテトラエーテル	-	-	-	-	-	-	-	-	1.82	1.82
老化防止剤添加工程										
老化防止剤種類 ※1	IRG1076	IRG1076	IRG1076	IRG1076	IRG1076	IRG1076	IRG1076	IRG1076	IRG1076	IRG1076
分子量	561	561	561	561	561	561	561	561	561	406
融点(℃)	52	52	52	52	52	52	52	52	52	95
添加量(部)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
老化防止剤添加量(部)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
老化防止剤含有エマルジョン作製条件										
乳化液乳化剤濃度(%)	11	11	11	11	11	11	11	0.2	0.2	0.2
水温(℃)	70	70	70	70	70	70	25	25	25	25
老化防止剤含有エマルジョン特性値										
老化防止剤濃度(%)	38	38	38	38	38	38	38	38	50	50
乳化剤濃度(%)	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	0.1	0.1	0.1
pH	5.2	5.4	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.6	5.8
凝固工程										
凝固剤	MgSO ₄	MgSO ₄	MgSO ₄	MgSO ₄	MgSO ₄	MgSO ₄	MgSO ₄	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
凝固剤濃度(%)	2	2	2	2	2	2	2	2	0.7	0.7
添加方法 ※2	Lx ↓	Lx ↓	Lx ↓	Lx ↓	Lx ↓	Lx ↓	Lx ↓	Lx ↓	Coa ↓	Coa ↓
撹拌数(rpm)	600	600	600	600	600	600	600	600	100	100
固速(m/s)	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	0.5	0.5
洗浄工程										
水温度(℃)	70	70	70	70	70	70	70	70	25	25
洗浄回数	2	2	2	2	2	2	2	2	4+1+1	4+1+1
脱水工程	有り	有り	無し	無し	有り	有り	有り	有り	無し	無し
排水(排水)後含水量(%)	20	20	20	20	30	30	30	30	-	-
乾燥工程	押出機	押出機	押出機	押出機	押出機	押出機	押出機	押出機	熱風乾燥	熱風乾燥
製品形状	ペーブル	ペーブル	ペーブル	ペーブル	ペーブル	ペーブル	ペーブル	ペーブル	クラム	クラム

※1:表中のIRG1076は、(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸ナトリウム(BASF社製)を示し、クラムCDは、4,4'-ビス(α,α-ジメチルベンジル)ジフェニル(大内新興化学工業社製)を示す。
 ※2:中Lx ↓は乳化重合液を凝固剤溶液中に添加したことを示し、Coa ↓は凝固剤溶液を乳化重合液に添加したことを示す。

【0366】

【表 3 - 2】

【表 3 - 2】										
アクリルゴムベールまたはクラムの成分特性										
実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2	
0.114	0.110	0.090	0.172	0.171	0.167	0.170	0.167	0.285	0.285	
成分成分量										
P (ppm)	511	644	520	890	862	865	873	865	15	15
Mg (ppm)	348	360	273	561	599	601	593	584	10	10
Na (ppm)	66	44	28	99	76	66	74	72	1390	1390
Ca (ppm)	5	4	7	9	5	6	5	7	20	20
S (ppm)	4	3	21	56	59	63	74	78	1200	1200
Mg+P (灰分中%)	75	91	88	84	85	88	86	87	1	1
Mg/P (比)	0.88	0.56	0.53	0.63	0.69	0.69	0.68	0.68	0.67	0.67
アクリルゴムベールまたはクラムの特性値										
比重	1.138	1.142	1.156	1.132	1.138	1.098	1.098	1.098	0.713	0.728
ゲル量 (%)	1.2	1.8	2.1	1.5	3.7	2.2	2.2	2.2	70.5	72.5
Tg (°C)	-20	-39	-28	-28	-25	-29	-29	-29	-29	-29
pH	4.7	5	4.5	4.8	5	4.8	4.8	4.8	3.1	3.1
老化防止剤含有量 (%)	0.96	0.96	0.95	0.97	0.95	0.95	0.96	0.96	0.94	0.94
含水量 (%)	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Mw/1000	1610	1380	1450	1450	1410	1520	1520	1520	1480	1480
Mz/Mw	1.8	1.69	1.79	1.79	1.88	1.75	1.75	1.75	1.74	1.74
η (100°C) (Pa·s)	3053	3124	3150	3150	2989	3081	3081	3080	2990	3005
η (60°C) (Pa·s)	3689	3360	3620	3620	3672	3520	3520	3520	3380	3450
粘度比 η (100°C)/ η (60°C)	0.83	0.93	0.87	0.87	0.84	0.88	0.88	0.88	0.86	0.87
アクリルゴムベールまたはクラムの特性評価										
保存安定性 (45°C × 80%RH × 7days) 架橋密度変化率 (指数)	16	18	16	19	16	18	41	76	100	142
加工性試験 (50°C) BIT (指数)	20	21	21	26	27	25	26	25	100	94
耐水性試験 (85°C × 100hr) 体積変化率 (指数)	2	2	2	6	5	10	11	10	100	>400
常態物性評価										
破断強度	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
100%引張応力	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
破断伸び	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0367】

表 3 - 1, 3 - 2 からは、本発明の反応性基を有し、重量平均分子量 (Mw) が 100, 000 ~ 5,000, 000 で z 平均分子量 (Mz) と重量平均分子量 (Mw) との比 (Mz/Mw) が 1.3 以上であるアクリルゴムからなり、フェノール系老化防止剤を含み且つメチルエチルケトン不溶解分のゲル量が 50 重量%以下であるアクリルゴムベール (A) ~ (H) は、保存安定性と加工性が格段と優れていること及び強度特性含む状態物性や耐水性にも優れていることがわかる (実施例 1 ~ 8)。

強度特性については、本願実施例及び比較例の条件で製造したアクリルゴムベール (A) ~ (H) 及びクラム状アクリルゴム (I) ~ (J) は、GPC-MALS で測定された絶

10

20

30

40

50

対分子量の重量平均分子量 (M_w) が 10 万を超え、且つ、GPC-MALS で測定された高分子量領域を重視した絶対分子量分布の z 平均分子量 (M_z) と重量平均分子量 (M_w) との比 (M_z/M_w) が 1.3 を超えて大きいと、破断強度含めた常態物性が、いずれも優れていることがわかる (実施例 1~6 及び比較例 1~2)。しかしながら、表 2 からは、比較例 1 のクラム状アクリルゴム (I) は、保存安定性、加工性及び耐水性に劣り、クラム状アクリルゴム (J) は、保存安定性と耐水性が極度に劣っていることがわかる。

【0368】

保存安定性については、アクリルゴムベール (A) ~ (H) の老化防止剤含有量がクラム状アクリルゴム (I) と変わらないので、フェノール系老化防止剤を含んだアクリルゴムがクラム状とベール状で酸化比表面積に圧倒的な差があるために生じた効果に、フェノール系老化防止剤がアクリルゴムベール (A) ~ (H) 内で均一な微細分散されたことで保存安定性が格段に改善されたと思われる (実施例 1~8 と比較例 1 との比較)。また、保存安定性試験後に、アクリルゴムベール (A) ~ (H) には色調の変化は見られなかったが、クラム状アクリルゴム (I) ~ (J) は黄ばんでおり、これもクラム状とベール状との比表面積の差が出た結果と思われる。

【0369】

表 3-1, 3-2 からは、また、本発明のアクリルゴムベール (A) ~ (H) は、乳化重合液に添加するフェノール系老化防止剤を、水と乳化剤とでフェノール系老化防止剤含有エマルジョンとし、そのフェノール系老化防止剤含有エマルジョンの乳化剤濃度を所定以上にすること及び作製時の水温を所定以上あるいはフェノール系老化防止剤の融点以上にすることで格段に保存安定性を高められることがわかる (実施例 1~7 と実施例 8 との比較)。これらフェノール系老化防止剤のエマルジョン分散性を高めることが、アクリルゴム内でのフェノール系老化防止剤の分散性を高め大きな保存安定性を示せた結果と思われる。

【0370】

加工性については、本発明では強度特性を上げるために乳化重合の重合転化率を高めているが、重合転化率を上げていくと急激にメチルエチルケトン不溶解分のゲル量が増加しアクリルゴムの加工性を悪化させてしまうが、スクリュウ型押出機内で実施的に水分が無い状態 (含水量 1% 未満) まで乾燥させ溶融混練されることで急増したメチルエチルケトン不溶解分のゲルが殆ど消失しておりアクリルゴムベール (A) ~ (H) の加工性を大きく改善されている (実施例 1~8 と比較例 1~2 との比較)。

【0371】

耐水性については、表 3-1, 3-2 から、本発明のアクリルゴムシート (A) ~ (H) がクラム状アクリルゴム (I) ~ (J) に比べて圧倒的に優れていることがわかる (実施例 1~8 と比較例 1~2 との比較)。これは、脱水工程で含水クラムから水分を特定含水量まで絞り出したことでアクリルゴムベール中の灰分量を低減させたこと、及び、乳化剤としてリン酸エステル塩を用い且つ凝固剤としてマグネシウム塩を用いた時のアクリルゴムベールに残存する灰分がマグネシウムとリンの含有量が多く且つ両者が特定比率であるときに耐水性に殆ど影響しないことによりアクリルゴムシート (A) ~ (H) の耐水性を格段に向上させていることがわかる (実施例 1~8)。更に、表 3-1 及び 3-2 からは、実施例 8 と比較例 1 とを比べると、実施例 8 の灰分量は比較例 1 の半分近くまで低減しているが耐水性は 10 倍も改善されていることがわかる。これは、ナトリウムとイオウが多量に含まれる灰分よりもリンとマグネシウムが多量に含まれる灰分の方が耐水性には優れていることがわかる。

【0372】

表 3-1, 3-2 から、さらに、フェノール系老化防止剤を含み、比重、ゲル量、ガラス転移温度 (T_g)、pH、老化防止剤含有量、含水量、重量平均分子量 (M_w)、 z 平均分子量 (M_z) と重量平均分子量 (M_w) との比 (M_z/M_w)、100℃における複素粘性率 η (100℃)、60℃における複素粘性率 η (60℃)、100℃と 60℃にお

10

20

30

40

50

ける複素粘性率の比 ($\eta_{100^\circ\text{C}}/\eta_{60^\circ\text{C}}$) が特定範囲にあるアクリルゴムベール A) ~ (H) は、強度特性含む常態物性を損ねずに保存安定性と加工性が高度に優れ且つ耐水性にも優れていることがわかる (実施例 1 ~ 8)。

【0373】

【参考例 1】

乳化剤をトリデシロキシヘキサオキシエチレンリン酸エステルナトリウム塩 1, 8 部及び凝固剤を硫酸マグネシウムに変更する以外は比較例 1 と同様に行いクラム状アクリルゴム (K) を得た。クラム状アクリルゴム (K) の灰分量を測定すると、1% を大きく超えており乳化剤としてリン酸エステル塩及び凝固剤として硫酸マグネシウムを使用した場合の灰分は洗浄だけでは十分に除去できていないことが分かった。本願発明のアクリルゴムベール (A) ~ (H) は、特定の凝固方法、特定の凝固剤濃度及び攪拌速度を速くすることで洗浄及び脱水で灰分を除去しやすい含水クラムを生成させ、且つ、温水で洗浄後に脱水することで大きく灰分量を低減させ耐水性を改善していることがわかる。

10

【符号の説明】

【0374】

- 1 アクリルゴム製造システム
- 3 凝固装置
- 4 洗浄装置
- 5 スクリュー型押出機
- 6 冷却装置
- 7 ベール化装置

20

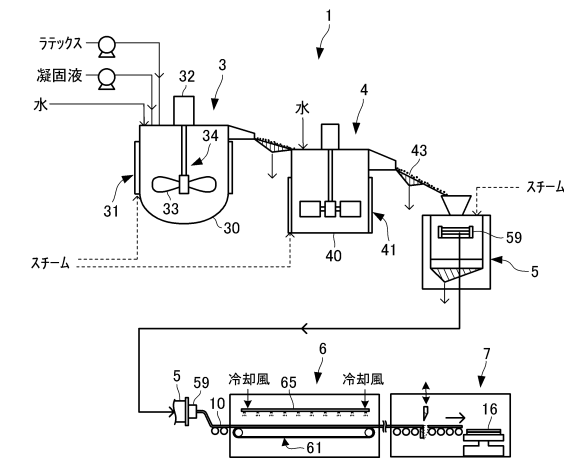
30

40

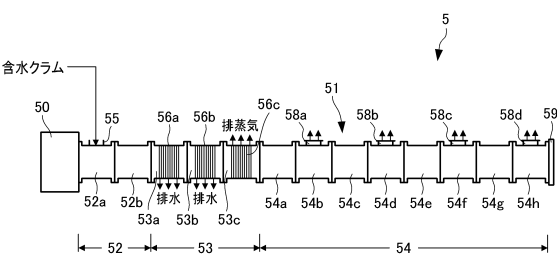
50

【図面】

【図 1】

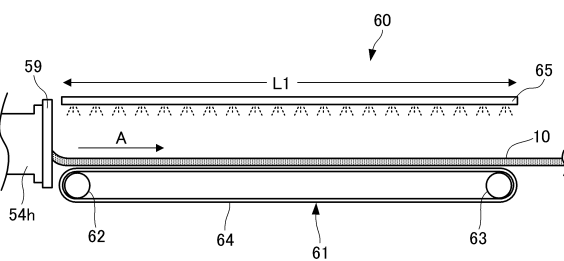


【図 2】



10

【図 3】



20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 K 5/16 (2006.01)

C 0 8 K

5/16

(56)参考文献

特開 2 0 0 4 - 1 3 1 6 5 4 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 8 / 1 3 9 4 6 6 (W O , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 0 8 F 6 / 0 0 ~ 2 4 6 / 0 0

C 0 8 J 3 / 0 0 ~ 3 / 2 8