

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7699544号
(P7699544)

(45)発行日 令和7年6月27日(2025.6.27)

(24)登録日 令和7年6月19日(2025.6.19)

(51)国際特許分類 F I
C 0 8 F 6/22 (2006.01) C 0 8 F 6/22

請求項の数 3 (全18頁)

(21)出願番号	特願2021-545567(P2021-545567)	(73)特許権者	000108993 株式会社大阪ソーダ 大阪府大阪市西区阿波座1丁目12番1 8号
(86)(22)出願日	令和2年9月9日(2020.9.9)	(74)代理人	100124431 弁理士 田中 順也
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/034098	(74)代理人	100174160 弁理士 水谷 馨也
(87)国際公開番号	WO2021/049524	(72)発明者	諸岡 義広 大阪府大阪市西区阿波座1丁目12番1 8号 株式会社大阪ソーダ内
(87)国際公開日	令和3年3月18日(2021.3.18)	(72)発明者	矢野 倫之 大阪府大阪市西区阿波座1丁目12番1 8号 株式会社大阪ソーダ内
審査請求日	令和4年8月22日(2022.8.22)	(72)発明者	浅井 悠志
審判番号	不服2023-7644(P2023-7644/J1)		
審判請求日	令和5年5月10日(2023.5.10)		
(31)優先権主張番号	特願2019-165958(P2019-165958)		
(32)優先日	令和1年9月12日(2019.9.12)		
(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			

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アクリルゴムの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

単量体を乳化重合することにより乳化重合液を得る乳化重合工程、
凝固剤により前記乳化重合液を凝固させ、含水クラムを得る凝固工程、及び
含水クラムを乾燥させる乾燥工程
を含み、
更に、前記乳化重合工程以降の工程において、前記乾燥工程前に塩基を添加する塩基工
程を含み、
前記塩基工程までに、前記含水クラムを水洗する水洗工程を含まず、
前記塩基工程までにアクリルゴムを構成する単量体以外のエステル化合物を用いており、
前記エステル化合物は、リン酸エステル化合物であり、
前記リン酸エステル化合物は、ポリオキシアルキレン2-エチルヘキシルエーテルリン酸
エステル、ポリオキシアルキレンステアリルエーテルリン酸エステル、ポリオキシアルキ
レンミリスチルエーテルリン酸エステル、ポリオキシアルキレンラウリルエーテルリン酸
エステル、ポリオキシアルキレンパルミチルエーテルリン酸エステル、ポリオキシアルキ
レンオレイルエーテルリン酸エステル、ポリオキシアルキレントリデシルエーテルリン酸
エステル、及びこれらのアルカリ金属塩からなる群より選択される少なくとも1種であり
、これらのポリオキシアルキレンは、ポリオキシエチレン又はポリオキシプロピレンであ
り、

10

前記塩基工程における、前記塩基工程までに用いた、アクリルゴムを構成する単量体以

20

外の前記エステル化合物 100 質量部に対して、前記塩基工程に用いる前記塩基の量を X 質量部、用いる前記塩基の分子量を Y、用いる前記塩基の価数 (Z) としたとき

$$0.15 < (X / Y) / Z < 2.5$$

を満たし、

前記塩基の価数 (Z) は、1 である、アクリルゴムの製造方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のアクリルゴムの製造方法により得られるアクリルゴムに、架橋剤を配合する工程をさらに含むアクリルゴム含有組成物の製造方法。

【請求項 3】

請求項 2 に記載のアクリルゴム含有組成物の製造方法により得られるアクリルゴム組成物を架橋する工程をさらに含むアクリルゴム架橋物の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はアクリルゴムの製造方法に関し、さらに詳しくは、貯蔵安定性に優れたアクリルゴムの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

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ており、自動車工業分野で広く使用されている。

20

【0003】

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混合物を乳化重合し、得られた乳化重合液に凝固剤を添加することによって得られた含水クラムを乾燥させることによって得られる。

【0004】

アクリルゴムの製造方法においては、各工程の製造条件が検討されており、特許文献 1 には、ポリマーの残留カルシウム濃度と pH を調整することにより、得られるアクリルゴムの架橋物が物性に優れることが開示されている。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0005】

【文献】WO 2018 / 147142

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、本発明者等が検討したところ、アクリルゴムにおいては、製造方法の相違により、得られるアクリルゴムの貯蔵安定性が異なることが確認された。本発明は、このような実状に鑑みてなされたものであり、貯蔵安定性に優れたアクリルゴムの製造方法を提供することを課題とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者等は、上記目的を達成するために鋭意研究した結果、単量体を乳化重合することにより乳化重合液を得る乳化重合工程、凝固剤により乳化重合液を凝固させ、含水クラムを得る凝固工程、含水クラムを乾燥させる乾燥工程を含むアクリルゴムの製造方法において、乳化重合工程以降の工程において、塩基を添加する塩基工程を含み、塩基工程までにアクリルゴムを構成する単量体以外のエステル化合物を用いる際に、用いる塩基の量を調整することで、貯蔵安定性に優れたアクリルゴムが製造できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0008】

50

本発明の態様は次のとおりである。

項 1 単量体を乳化重合することにより乳化重合液を得る乳化重合工程、
凝固剤により乳化重合液を凝固させ、含水クラムを得る凝固工程、及び
含水クラムを乾燥させる乾燥工程
を含み、

更に、乳化重合工程以降の工程において、塩基を添加する塩基工程を含み、
塩基工程までにアクリルゴムを構成する単量体以外のエステル化合物を用いており、
前記エステル化合物 100 質量部に対して、塩基工程に用いる塩基の量を X 質量部、用
いる塩基の分子量を Y、用いる塩基の価数 (Z) としたとき

$$0.15 \leq (X/Y)/Z \leq 2.5$$

を満たすアクリルゴムの製造方法。

項 2 前記エステル化合物は、リン酸エステル化合物、及び/又は硫酸エステル化合物で
ある項 1 記載のアクリルゴムの製造方法。

項 3 項 1 又は 2 に記載のアクリルゴムの製造方法により得られるアクリルゴムに、架橋
剤を配合する工程をさらに含むアクリルゴム含有組成物の製造方法。

項 4 項 3 に記載のアクリルゴム含有組成物の製造方法により得られるアクリルゴム組成
物を架橋する工程をさらに含むアクリルゴム架橋物の製造方法。

【発明の効果】

【0009】

本発明は貯蔵安定性に優れるアクリルゴムの製造方法である。本発明の製造方法により
得られるアクリルゴムは貯蔵安定性に優れるために、長期間保管しても、加工性が極端に
悪化することなく、また、スコーチ（架橋工程前の架橋）を防止することが可能となる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の製造方法により製造されるアクリルゴムは、(メタ)アクリル酸エステルに由
来する構成単位を主成分とした重合体である。ここで、主成分とは(メタ)アクリル酸エ
ステルに由来する構成単位を 50 質量%以上含有することを指す。尚、「(メタ)アクリ
ル酸エステル」とは、「アクリル酸エステル、又はメタアクリル酸エステル」を意味し、本
願において、類する表現についても同様である。

【0011】

前記(メタ)アクリル酸エステルに由来する構成単位としては、(メタ)アクリル酸ア
ルキルエステルに由来する構成単位、(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステルに
由来する構成単位を例示することができる。(メタ)アクリル酸エステルに由来する構成
単位は、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に由来
する構成単位、炭素数 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に由来する構成単位であることが好ましく、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に由来する構成単位及び/又は炭素数
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アルキルエステル
に由来する構成単位を有することがより好ましく、炭素数 2 ~ 4 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に由来する構成単位及び/又は炭素数 2 ~ 4 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に由来する構成
単位を有することが特に好ましい。(メタ)アクリル酸エステルに由来する構成単位は、
単独または 2 種以上の(メタ)アクリル酸エステルに由来する構成単位であってよい。

【0012】

(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 - ペンチル、(メタ)アクリル酸 n - ヘキシル、(メタ)アクリル酸 n - ヘプ
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)アクリル酸シクロヘキシル等の(メタ)アクリル酸エステルを例示することができ、

10

20

30

40

50

(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸 n-ブチルであることが好ましい。

(メタ)アクリル酸アルコ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)アクリル酸エトキシメチル、(メタ)アクリル酸 2-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸 2-プロポキシエチル、(メタ)アクリル酸 2-ブトキシエチル、(メタ)アクリル酸 2-メトキシプロピル、(メタ)アクリル酸 2-エトキシプロピル、(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 4-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸 4-エトキシブチル等の(メタ)アクリル酸エステルを例示することができ、(メタ)アクリル酸メトキシエチルであることが好ましい。

【0013】

本発明のアクリルゴムにおける、(メタ)アクリル酸エステルに由来する構成単位の含有率は、アクリルゴムの全構成単位において、50質量%以上であることがより好ましく、60質量%以上であることが特に好ましく、上限は99.5質量%以下であることが好ましく、99質量%以下であることがより好ましく、98.5質量%以下であることが特に好ましい。

【0014】

本発明のアクリルゴムにおいては、架橋基を有する不飽和単量体由来の構成単位を含有する。架橋基を有する不飽和単量体由来の構成単位としては、ハロゲン基(例えば、塩素基など)を有する不飽和単量体由来の構成単位、カルボキシ基を有する不飽和単量体由来の構成単位、エポキシ基を有する不飽和単量体由来の構成単位を例示することができ、ハロゲン基(特に塩素基)、カルボキシル基を有する不飽和単量体を有する不飽和単量体由来の構成単位が特に好ましい。

【0015】

ハロゲン基を有する不飽和単量体としては、例えば、モノクロロ酢酸ビニル、アリルクロロアセテートなどが挙げられ、モノクロロ酢酸ビニルが好ましい。

【0016】

カルボキシ基を有する不飽和単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、2-ペンテン酸、桂皮酸などの不飽和モノカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸などの無水カルボン酸、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 2-エチルヘキシル、マレイン酸モノ n-ブチルなどのブテンジオン酸モノ鎖状アルキルエステル；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、マレイン酸モノシクロペンチル、マレイン酸モノシクロヘキシルなどのブテンジオン酸モノ環状アルキルエステル；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エステル；などが挙げられる。この中でも、フマル酸モノエチル、フマル酸モノプロピル、フマル酸モノブチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノプロピル、イタコン酸モノブチルなどの不飽和ジカルボン酸モノエステルなどが挙げられる。

【0017】

エポキシ基を有する不飽和単量体としては、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アリルグリシジルエーテルなどが挙げられる。

【0018】

アクリルゴム中の架橋基を有する不飽和単量体由来の構成単位の含有割合は、アクリルゴムの全構成単位において、0.1質量%以上であることが好ましく、0.3質量%以上であることがより好ましく、0.5質量%以上であることが特に好ましく、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましく、2.5質量%以下であることが特に好ましい。架橋基を有する不飽和単量体由来の構成単位が上記の範囲であることにより、強度や圧縮永久歪性等の物性、及び加工性の点で好ましい。

【0019】

さらに本発明のアクリルゴムは、上記の構成単位以外に、これらと共重合可能なその他

10

20

30

40

50

の単量体に由来する構成単位を含有してもよい。その他の構成単位としては、エチレン性不飽和ニトリルに由来する構成単位、(メタ)アクリルアミド系モノマーに由来する構成単位、芳香族ビニル系モノマーに由来する構成単位、共役ジエン系モノマーに由来する構成単位、非共役ジエン類に由来する構成単位、その他のオレフィンに由来する構成単位等が挙げられる。

【0020】

エチレン性不飽和ニトリルとしては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -メトキシアクリロニトリル、シアン化ビニリデン等の化合物が挙げられる。

【0021】

(メタ)アクリルアミド系モノマーとしては、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、ジアセトンメタクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルメタクリルアミド、N-ブトキシエチルアクリルアミド、N-ブトキシエチルメタクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-メトキシメチルメタクリルアミド、N-プロピオキシメチルアクリルアミド、N-プロピオキシメチルメタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、エタクリルアミド、クロトンアミド、ケイ皮酸アミド、マレインジアミド、イタコンジアミド、メチルマレインアミド、メチルイタコンアミド、マレインイミド、イタコンイミド等の化合物が挙げられる。

【0022】

芳香族ビニル系モノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレン、 α -フルオロスチレン、*p*-トリフルオロメチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-アミノスチレン、*p*-ジメチルアミノスチレン、*p*-アセトキシスチレン、スチレンスルホン酸あるいはその塩、 α -ビニルナフタレン、1-ビニルナフタレン-4-スルホン酸あるいはその塩、2-ビニルフルオレン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、ジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン、ビニルベンジルクロライド等の化合物が挙げられる。

【0023】

共役ジエン系モノマーとしては、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、1,2-ジクロロ-1,3-ブタジエン、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-ネオペンチル-1,3-ブタジエン、2-プロモ-1,3-ブタジエン、2-シアノ-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、クロロプレン、ピペリレン等の化合物が挙げられる。

【0024】

また、非共役ジエン類に由来する構成単位としては、1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、エチリデンノルボルネン、ノルボルナジエン、ジシクロペンタジエン等の非共役ジエン類の化合物に由来する構成単位が挙げられる。

【0025】

その他のオレフィン系モノマーとしては、アクリル酸ジシクロペンタジエニル、メタクリル酸ジシクロペンタジエニルメタクリレート、アクリル酸ジシクロペンタジエニルエチル、メタクリル酸ジシクロペンタジエニルエチル等のエステル類、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、1,2-ジクロロエチレン、酢酸ビニル、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、1,2-ジフルオロエチレン、臭化ビニル、臭化ビニリデン、1,2-ジブromoエチレン、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等の化合物が挙げられる。

【0026】

本発明のアクリルゴムにおいて、これらの共重合可能なその他の単量体に由来する構成単位を含有させる場合には、全構成単位における含有率は0~45質量%、0~20質量

10

20

30

40

50

%であることが好ましい。

【0027】

本発明のアクリルゴムの製造方法は、単量体を乳化重合することにより乳化重合液を得る乳化重合工程、凝固剤により乳化重合液を凝固させ、含水クラムを得る凝固工程、含水クラムを乾燥させる乾燥工程を含み、更に、乳化重合工程以降の工程において、塩基を添加する塩基工程を含み、塩基工程までにアクリルゴムを構成する単量体以外のエステル化合物を用いる（添加する）。

【0028】

単量体を乳化重合することにより乳化重合液を得る工程について説明する。以下、乳化重合工程と記載することもできる。

【0029】

乳化重合工程は、アクリルゴムを構成することになる単量体を乳化重合することにより乳化重合液を得る工程である。

【0030】

乳化重合工程においては、通常の方法を用いればよく、乳化剤、重合開始剤、連鎖移動剤、重合停止剤等は一般的に使用される従来公知のものが使用できる。

【0031】

乳化剤は特に限定されず、乳化重合法において一般的に用いられるノニオン性乳化剤およびアニオン性乳化剤等を使用することができる。ノニオン性乳化剤としては、例えば、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コールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステルおよびポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等があげられ、アニオン性乳化剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、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またはその塩、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステルまたはその塩、ラウリル硫酸ナトリウム等の脂肪酸塩等があげられ、これらを1種または2種以上用いてもよい。塩としては、ナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属、アンモニア、アミン類などが挙げられる。

【0032】

乳化剤の使用量は乳化重合法において一般的に用いられる量であればよい。具体的には、仕込みの単量体量に対して、0.01～10質量%の範囲であり、好ましくは0.03～7質量%、更に好ましくは0.05～5質量%である。単量体成分として、反応性界面活性剤を用いる場合は、乳化剤の添加は必ずしも必要でない。

【0033】

重合開始剤は特に限定されず、乳化重合法において一般的に用いられる重合開始剤を使用することができる。その具体例としては、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムおよび過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩に代表される無機系重合開始剤、2,2-ジ(4,4-ジ-(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキシル)プロパン、1-ジ-(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1,1-ジ-(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、4,4-ジ-(t-ブチルパーオキシ)吉草酸n-ブチル、2,2-ジ(t-ブチルパーオキシ)ブタン、t-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、p-メンタンヒドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、ジ-t-ヘキシルパーオキシド、ジ(2-t-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、ジイソプロピ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

10

20

30

40

50

ート、ジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシル)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、クミルパーオキシネオデカネート、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ネオデカネート、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-2-エチルヘキサネート、t-ブチルパーオキシラウレート、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)ヘキサン等の有機過酸化物系の重合開始剤、ハイドロパーオキサイド、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)および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]などのアゾ系開始剤等が挙げられる。これら重合開始剤は1種または2種以上組み合わせて用いてもよい。

10

20

【0034】

重合開始剤の使用量は乳化重合法において一般的に用いられる量であればよい。具体的には、仕込みの単量体量に対して、0.01~5質量%の範囲であり、好ましくは0.01~4質量%、更に好ましくは0.02~3質量%である。

【0035】

また、重合開始剤としての有機過酸化物および無機過酸化物は、還元剤と組み合わせることにより、レドックス系重合開始剤として使用することができる。組み合わせて用いる還元剤としては、特に限定されないが、硫酸第一鉄、ナフテン酸第一銅等の還元状態にある金属イオンを含有する化合物、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、メタンスルホン酸ナトリウム等のメタン化合物、ジメチルアニリン等のアミン化合物、アスコルビン酸およびその塩、亜硫酸およびチオ硫酸のアルカリ金属塩などの還元性を有する無機塩などが挙げられる。これらの還元剤は単独でまたは2種以上を組合せて用いることができる。還元剤の使用量は、仕込みモノマー100質量部に対して好ましくは0.0003~10.0質量部である。

30

【0036】

連鎖移動剤は、必要に応じて用いることができる。連鎖移動剤の具体例としては、n-ヘキシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、t-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ステアシルメルカプタン等のアルキルメルカプタン、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン、2,4-ジフェニル-4-メチル-2-ペンテン、ジメチルキサントゲンジサルファイド、ジイソプロピルキサントゲンジサルファイド等のキサントゲン化合物、ターピノレン、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド等のチウラム系化合物、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、スチレン化フェノール等のフェノール系化合物、アリルアルコール等のアリル化合物、ジクロルメタン、ジプロモメタン、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素化合物、-ベンジルオキシシスチレン、-ベンジルオキシアクリロニトリル、-ベンジルオキシアクリルアミド等のビニルエーテル、トリフェニルエタン、ペンタフェニルエタン、アクロレイン、メタ

40

50

アクロレイン、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、2-エチルヘキシルチオグリコレート等が挙げられ、これらを1種または2種以上用いてもよい。これらの連鎖移動剤の量は特に限定されないが、通常、仕込モノマー量100質量部に対して0~5質量部にて使用される。

【0037】

重合停止剤としては、例えば、ヒドロキシルアミン、ヒドロキシアミン硫酸塩、ジエチルヒドロキシアミン、ヒドロキシアミンスルホン酸およびそのアルカリ金属塩、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウムおよびヒドロキノンなどのキノン化合物などが挙げられる。重合停止剤の使用量は、特に限定されないが、通常、全単量体100質量部に対して、0~2質量部である。

10

【0038】

これ以外にも必要に応じて、粒径調整剤、キレート化剤、酸素捕捉剤等の重合副資材を使用することができる。

【0039】

乳化重合は、回分式、半回分式、連続式のいずれでもよい。重合時間および重合温度は特に限定されない。使用する重合開始剤の種類等から適宜選択できるが、一般的に、重合温度は10~100であり、重合時間は0.5~100時間である。

【0040】

凝固剤により乳化重合液を凝固させ、含水クラムを得る工程について説明する。以下、凝固工程と記載することもできる。

20

【0041】

凝固工程で用いられる凝固剤としては、特に制限はなく、無機金属塩であることが好ましく、その具体例としては硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウムなどが挙げられる。

【0042】

凝固剤により凝固させる方法については、特に制限はなく、一般に行われている方法を採用することができる。その方法の一例として、乳化重合液を、凝固剤を含む水溶液に連続的または回分的に供給する方法が挙げられ、この操作によって含水クラムが得られる。その際、凝固剤を含む水溶液の温度は、単量体の種類や使用量、攪拌等によるせん断力などの影響を受けるため、これを一律に規定することはできないが、一般的には50以上、好ましくは60~100の範囲である。

30

【0043】

本発明においては、得られた含水クラムを水洗する工程を有してもよい。以下、水洗工程と記載することもできる。水洗工程においては、含水クラムに含まれる凝固剤を除去することを目的とする。

【0044】

本発明においては、含水クラムを乾燥させる工程を有する。以下、乾燥工程と記載することもできる。

【0045】

含水クラムから水分を除去し乾燥することでアクリルゴムを得ることができる。乾燥の方法としては特に限定されないが一般的にはフラッシュドライヤーや流動乾燥機などを用いて乾燥される。

40

【0046】

乾燥温度としては、特に限定されないが、50~250であることが好ましく、80~200であることがより好ましい。乾燥時間は乾燥温度により異なる。

【0047】

乾燥工程の前に遠心分離機等による脱水工程を経ても良い。

【0048】

本発明の製造方法においては、乳化重合工程以降の工程において、塩基を添加する塩基工程を含み、塩基工程までにアクリルゴムを構成する単量体以外のエステル化合物を用い

50

る。

【0049】

アクリルゴムを構成する単量体以外のエステル化合物としては、リン酸エステル化合物、硫酸エステル化合物を例示することができる。尚、アクリルゴムを構成する単量体以外のエステル化合物はアクリルゴムを構成しないために、(メタ)アクリロイル基を有しない。

【0050】

リン酸エステル化合物としては、アルキルエーテルリン酸エステル、アルキルリン酸エステル、およびこれらの塩などが挙げられる。

【0051】

アルキルエーテルリン酸エステル、その塩としては、ポリオキシアルキレン2-エチルヘキシルエーテルリン酸エステル、ポリオキシアルキレンステアリルエーテルリン酸エステル、ポリオキシアルキレンミリスチルエーテルリン酸エステル、ポリオキシアルキレンラウリルエーテルリン酸エステル、ポリオキシアルキレンパルミチルエーテルリン酸エステル、ポリオキシアルキレンオレイルエーテルリン酸エステル、ポリオキシアルキレントリデシルエーテルリン酸エステルなどの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が挙げられる。ポリオキシアルキレンとしては、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレンなどが挙げられ、その塩としては、ナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属、アンモニア、アミン類などが挙げられる。

【0052】

アルキルリン酸エステル、その塩としては、炭素数が12~24のモノ又はジアルキルリン酸エステル、その塩、炭素数が16~18のモノ又はジアルキルリン酸エステル、その塩が好ましい。具体例としては、ステアリルリン酸エステル、ミリスチルリン酸エステル、ラウリルリン酸エステル、パルミチルリン酸エステルなどが挙げられ、その塩としては、ナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属、アンモニア、アミン類などが挙げられる。

【0053】

硫酸エステル化合物としては、アルキルエーテル硫酸エステル、アルキル硫酸エステル、およびこれらの塩などが挙げられる。

【0054】

アルキルエーテル硫酸エステル、その塩としては、ポリオキシアルキレンステアリルエーテル硫酸エステル、ポリオキシアルキレンミリスチルエーテル硫酸エステル、ポリオキシアルキレンラウリルエーテル硫酸エステル、ポリオキシアルキレンパルミチルエーテル硫酸エステルなどが挙げられる。ポリオキシアルキレンとしては、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレンなどが挙げられ、その塩としては、ナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属、アンモニア、アミン類などが挙げられる。

【0055】

アルキル硫酸エステル、その塩としては、炭素数が12~24のモノ又はジアルキル硫酸エステル、その塩、炭素数が16~18のモノ又はジアルキル硫酸エステル、その塩が好ましい。具体例としては、ステアリル硫酸エステル、ミリスチル硫酸エステル、ラウリル硫酸エステル、パルミチル硫酸エステルなどが挙げられ、その塩としては、ナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属、アンモニア、アミン類などが挙げられる。

【0056】

アクリルゴムを構成する単量体以外のエステル化合物は、塩基工程までに用いられていればよく、具体的には、乳化重合工程、凝固工程、水洗工程、さらに、乳化重合工程、凝固工程、水洗工程の工程間で用いられていればよい。

【0057】

本発明の製造方法において、エステル化合物としては、乳化重合工程における乳化剤、乾燥後の作業性を改善させる滑剤等として機能するものであってもよく、用いられる目的には特に限定されることはない。エステル化合物は、特に、乳化重合工程における乳化剤として使用されるものであることが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 8 】

乳化重合工程以降の工程において、塩基を添加する塩基工程としては、アクリルゴムを構成する単量体以外のエステル化合物 1 0 0 質量部に対して、塩基工程に用いる塩基の量を X 質量部、用いる塩基の分子量を Y、用いる塩基の価数 (Z) としたとき、 $0.15 (X/Y) / Z \geq 2.5$ を満たす。

【 0 0 5 9 】

塩基工程に用いる塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムなどの水酸化化合物、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウムなどの炭酸化合物、アンモニア、無機アンモニウム化合物、トリエチルアミンなどの有機アミン化合物等を例示することができ、炭酸水素ナトリウムや水酸化ナトリウムであることが好ましい。なお、塩基は、前記のエステル化合物に直接作用するというよりは、主として、アクリルゴムの製造過程において加水分解が進行する前記エステル中和する目的で配合される。

10

【 0 0 6 0 】

本発明においては、アクリルゴムを構成する単量体以外のエステル化合物 1 0 0 質量部に対して、塩基工程に用いる塩基の量を X 質量部、用いる塩基の分子量を Y、用いる塩基の価数 (Z) としたとき、 $0.15 (X/Y) / Z \geq 2.5$ を満たすことが好ましく、 $0.18 (X/Y) / Z \geq 2.3$ を満たすことがより好ましく、 $0.18 (X/Y) / Z \geq 1.5$ を満たすことがさらに好ましい。

【 0 0 6 1 】

塩基工程は乳化重合工程以降であり、エステル化合物が用いられた後であれば、特に限定されないが、乾燥工程、または乾燥工程の前に行われる脱水工程より前に行われることが好ましく、凝固工程の後であってよい。

20

【 0 0 6 2 】

このようにして製造される、本発明で用いるアクリルゴムの分子量範囲は、加工性の観点から、J I S K 6 3 0 0 に定めるムーネースコーチ試験での 1 0 0 におけるムーネー粘度 (M L₁₊₄) 表示で、1 0 ~ 1 0 0 であることが好ましく、1 5 ~ 9 0 であることがより好ましく、2 0 ~ 8 0 であることが更に好ましい。

【 0 0 6 3 】

< アクリルゴム含有組成物 >

本発明のアクリルゴム含有組成物は、上記のアクリルゴム及び架橋剤を少なくとも含有する。

30

【 0 0 6 4 】

架橋剤としては、多価アミン化合物、多価エポキシ化合物、多価イソシアナート化合物、アジリジン化合物、硫黄化合物、高級脂肪酸金属塩(脂肪酸金属石けん)、チオール化合物などの従来公知の架橋剤を用いることができる。

【 0 0 6 5 】

高級脂肪酸金属塩としては、アルキル基またはアルケニル基の炭素数が 8 ~ 1 8 の脂肪酸のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩、例えばステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ミリスチン酸カリウム、パルミチン酸ナトリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、オレイン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム、オレイン酸バリウム等が挙げられ、これらを 1 種または 2 種以上用いてもよい。

40

【 0 0 6 6 】

多価アミン化合物としては、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イト、N, N' - ジシナミリデン - 1, 6 - ヘキサンジアミン等の脂肪族多価アミン化合物や、4, 4' - メチレンジアニリン、m - フェレンジアミン、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 - フェレンジイソプロピリデン) ジアニリン、4, 4' - (p - フェレンジイソプロピリデン) ジアニリン、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、1, 3,

50

5 - ベンゼントリアミノメチル、イソフタル酸ジヒドラジド等の芳香族多価アミン化合物が挙げられる。

【0067】

多価エポキシ化合物としては、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、クレゾール型エポキシ化合物、ビスフェノール A 型エポキシ化合物、ビスフェノール F 型エポキシ化合物、臭素化ビスフェノール A 型エポキシ化合物、臭素化ビスフェノール F 型エポキシ化合物、水素添加ビスフェノール A 型エポキシ化合物などのグリシジルエーテル型エポキシ化合物；脂環式エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、グリシジルアミン型エポキシ化合物、イソシアヌレート型エポキシ化合物などのその他の多価エポキシ化合物が挙げられる。

10

【0068】

多価イソシアナート化合物としては、2, 4 - トリレンジイソシアナート、2, 6 - トリレンジイソシアナート、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、p - フェニレンジイソシアナート、m - フェニレンジイソシアナート、1, 5 - ナフチレンジイソシアナート、1, 3, 6 - ヘキサメチレントリイソシアナート、1, 6, 11 - ウンデカントリイソシアナート、ビシクロヘプタントリイソシアナート等が挙げられる。

【0069】

アジリジン化合物としては、トリス - 2, 4, 6 - (1 - アジリジニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、トリス〔1 - (2 - メチル)アジリジニル〕ホスフィノキシド、ヘキサ〔1 - (2 - メチル)アジリジニル〕トリホスファトリアジン等が挙げられる。

20

【0070】

硫黄化合物としては、硫黄、4, 4' - ジチオモルホリンやテトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド等が挙げられる。

【0071】

チオール化合物としては、例えば 1, 3, 5 - トリアジンジチオールあるいはその誘導体、1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 - トリチオール等の 1, 3, 5 - トリアジントリチオール等が挙げられる。

【0072】

これらの架橋剤は単独で用いてもよいし、2種類以上の組み合わせで用いてもよい。架橋剤の量は、本発明のアクリルゴム 100 質量部に対してそれぞれ 0.05 ~ 20 質量部、好ましくは 0.1 ~ 10 質量部である。

30

【0073】

また、本発明のアクリルゴム含有組成物は、当該技術分野で通常使用される他の添加剤、例えば滑剤、老化防止剤、光安定化剤、充填剤、補強剤、可塑剤、加工助剤、顔料、着色剤、架橋促進剤、架橋助剤、架橋遅延剤、帯電防止剤、発泡剤等を任意に配合できる。

【0074】

老化防止剤としては、例えばアミン類、フォスフェート類、キノリン類、クレゾール類、フェノール類、ジチオカルバメート金属塩等があげられ、4, 4' - ビス(, - ジメチルベンジル)ジフェニルアミン等のジフェニルアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体等のアミン類が好ましい。

40

【0075】

架橋促進剤としては、グアニジン化合物、アミン化合物、チオウレア化合物、チアゾール化合物、スルフェンアミド化合物、チウラム化合物、四級アンモニウム塩等が挙げられ、グアニジン化合物、アミン化合物が好ましい。

【0076】

更に、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当該技術分野で通常行われているゴム、樹脂等とのブレンドを行うことも可能である。本発明に用いられるゴムを例示すれば、ブタジエンゴム、スチレン - ブタジエンゴム、イソプレンゴム、天然ゴム、アクリロニトリル - ブタジエンゴム、アクリロニトリル - ブタジエン - イソプレンゴム、エチレン - プロピレ

50

ン - ジエンゴム、エピクロルヒドリンゴム等が挙げられ、また樹脂を例示すれば、P M M A (ポリメタクリル酸メチル)樹脂、P S (ポリスチレン)樹脂、P U R (ポリウレタン)樹脂、P V C (ポリ塩化ビニル)樹脂、E V A (エチレン/酢酸ビニル)樹脂、A S (スチレン/アクリロニトリル)樹脂、P E (ポリエチレン)樹脂等が挙げられる。

【0077】

上記ゴム、樹脂の合計配合量は、本発明のアクリルゴム100質量部に対して、50質量部以下、好ましくは10質量部以下、より好ましくは1質量部以下である。

【0078】

本発明のアクリルゴム含有組成物の製造方法は、前記のアクリルゴムの製造方法により得られるアクリルゴムに、架橋剤を配合する工程を含む。

10

【0079】

本発明のアクリルゴム含有組成物の配合方法としては、従来ポリマー加工の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、バンパリーミキサー、各種ニーダー類等を利用することができる。

【0080】

その配合手順としては、ポリマー加工の分野において行われている通常の手順で行うことができる。例えば、最初にポリマーのみを混練りし、次いで架橋剤、架橋促進剤以外の配合剤を投入したA練りコンパウンドを作製し、その後、架橋剤、架橋促進剤を投入するB練りを行う手順で行うことができる。

【0081】

アクリルゴム架橋物はアクリルゴム含有組成物を架橋することによって得られ、アクリルゴム架橋物の製造方法としては、前記のアクリルゴム含有組成物の製造方法により得られるアクリルゴム含有組成物を架橋する工程を含む。

20

【0082】

アクリルゴム含有組成物を架橋する工程としては、アクリルゴム含有組成物を通常100~250に加熱することで架橋物とすることができる。架橋時間は温度によって異なるが、0.5~300分の間で行われるのが普通である。架橋成型は架橋と成型を一体的に行う場合や、先に成型したアクリルゴム含有組成物に改めて加熱することで架橋物とする場合のほか、先に加熱して架橋物を成型のために加工を施す場合のいずれでもよい。架橋成型の具体的な方法としては、金型による圧縮成型、射出成型、スチーム缶、エアバス、赤外線、あるいはマイクロウェーブによる加熱等任意の方法を用いることができる。

30

【0083】

そのため、本発明の架橋物は、上記特性を活かして、O-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、ベアリングシール、メカニカルシール、ウェルヘッドシール、電気・電子機器用シール、空気圧機器用シール、シリンダブロックとシリンダヘッドとの接続部に装着されるシリンダヘッドガスケット、ロッカーカバーとシリンダヘッドとの接続部に装着されるロッカーカバーガスケット、オイルパンとシリンダブロックあるいはトランスミッションケースとの接続部に装着されるオイルパンガスケット、正極、電解質板およ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る燃料電池セパレーター用ガスケット、ハードディスクドライブのトップカバー用ガスケットなどの各種ガスケットとして好適に用いられる。

40

【0084】

また、本発明における架橋物は、ゴム材料として用いることができ、自動車用途に用いられる押し出し成型製品および型架橋製品として、燃料ホース、フィルターネックホース、ベントホース、ベーパーホース、オイルホース等の燃料タンクまわりの燃料油系ホース、ターボエアホース、エミッションコントロールホース等のエア系ホース、ラジエーターホース、ヒーターホース、ブレーキホース、エアコンホース等の各種ホース類に好適に使用させる。

【実施例】

【0085】

50

本発明を実施例、比較例により具体的に説明する。但し、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例、比較例では、アクリルゴムの製造、及び得られたアクリルゴムと架橋剤を含有するアクリルゴム含有組成物、およびアクリルゴム含有組成物を用いて作製されるゴム材料（具体的には架橋してなる架橋物）の物性を評価した。

【0086】

（乳化重合液Aの製造）

温度計、攪拌装置、窒素導入管及び減圧装置を備えた重合反応器に、水150質量部、エステル化合物としてポリオキシエチレン2-エチルヘキシルエーテルリン酸エステルのナトリウム塩1.2質量部、モノマーとしてアクリル酸エチル98.0質量部、及びモノクロロ酢酸ビニル2.0質量部を仕込み、減圧による脱気および窒素置換を繰り返して酸素を十分除去した後、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.12質量部およびクメンハイドロパーオキサイド0.1質量部を加えて常圧、常温下で乳化重合反応を開始させ、重合転化率が95%に達するまで反応を継続し乳化重合液Aを得た。

10

【0087】

（乳化重合液Bの製造）

仕込むモノマーとその量を、アクリル酸エチル48.0質量部、アクリル酸n-ブチル25.0質量部、アクリル酸2-メトキシエチル25.0質量部、及びモノクロロ酢酸ビニル2.0質量部に変更した以外は、乳化重合液Aの製造と同様に行い、乳化重合液Bを得た。この時の重合転化率は99%だった。

20

【0088】

（乳化重合液Cの製造）

仕込む乳化剤を、エステル化合物としてラウリル硫酸ナトリウム（すなわちラウリル硫酸エステルのナトリウム塩）0.42質量部、ポリオキシエチレンアルキルエーテル0.6質量部に変更した以外は、乳化重合液Bの製造と同様に行い、乳化重合液Cを得た。この時の重合転化率は99%だった。

【0089】

次に、前記の乳化重合液を用いて、凝固工程、乾燥工程によりアクリルゴムを製造する。ここで、更に塩基工程を有している場合には、アクリルゴムを構成する単量体以外のエステル化合物100質量部に対して、塩基工程に用いる塩基の量をX質量部、用いる塩基の分子量をY、用いる塩基の価数（Z）としたときの $(X/Y)/Z$ の値についても記載する。

30

【0090】

[実施例1]

（アクリルゴムAの製造）

ビーカーに水100質量部、硫酸ナトリウム6質量部を加え90℃まで加熱した。次いで乳化重合液A100質量部を滴下しポリマーを凝固させ含水クラムを得た後、塩基として炭酸水素ナトリウム0.24質量部を加えた、その後ポリマーを水250質量部で2回洗浄し、85℃で16時間乾燥を行い、アクリルゴムAを得た。ここで、 $(X/Y)/Z$ の値は、0.60となる。

40

【0091】

[実施例2]

（アクリルゴムBの製造）

塩基を10重量%水酸化ナトリウム水溶液0.36質量部に変更した以外はアクリルゴムAと同じ方法で製造した。ここで、 $(X/Y)/Z$ の値は、0.19となる。

【0092】

[実施例3]

（アクリルゴムCの製造）

塩基を炭酸水素ナトリウム0.36質量部に変更した以外はアクリルゴムAと同じ方法で製造した。ここで、 $(X/Y)/Z$ の値は、0.89となる。

50

【 0 0 9 3 】

[実施例 4]

(アクリルゴム D の製造)

乳化重合液を乳化重合液 B に変更した以外はアクリルゴム A と同じ方法で製造した。ここで、 $(X/Y)/Z$ の値は、0.60 となる。

【 0 0 9 4 】

[実施例 5]

(アクリルゴム E の製造)

10 重量% 水酸化ナトリウム 3.6 質量部に変更した以外はアクリルゴム D と同じ方法で製造した。ここで、 $(X/Y)/Z$ の値は、1.88 となる。

10

【 0 0 9 5 】

[実施例 6]

(アクリルゴム F の製造)

乳化重合液を乳化重合液 C に変更し、炭酸水素ナトリウム 0.24 質量部に変更した以外はアクリルゴム A と同じ方法で製造した。ここで、 $(X/Y)/Z$ の値は、2.27 となる。

【 0 0 9 6 】

(アクリルゴム G の製造)

[比較例 1]

塩基を添加しなかった以外は、アクリルゴム A と同じ方法で製造した。

20

【 0 0 9 7 】

(アクリルゴム H の製造)

[比較例 2]

塩基を添加しなかった以外は、アクリルゴム D と同じ方法で製造した。

【 0 0 9 8 】

(アクリルゴム I の製造)

[比較例 3]

塩基を添加しなかった以外は、アクリルゴム F と同じ方法で製造した。

【 0 0 9 9 】

[比較例 4]

(アクリルゴム J の製造)

炭酸水素ナトリウム 0.04 質量部に変更した以外はアクリルゴム D と同じ方法で製造した。ここで、 $(X/Y)/Z$ の値は、0.10 となる。

30

【 0 1 0 0 】

[比較例 5]

(アクリルゴム K の製造)

炭酸水素ナトリウム 1.21 質量部に変更した以外はアクリルゴム D と同じ方法で製造した。ここで、 $(X/Y)/Z$ の値は、3.00 となる。

【 0 1 0 1 】

(アクリルゴムの貯蔵促進方法)

温度 80 湿度 75% の雰囲気調整した恒温恒湿機 (エスペック社製、PR-3K) 内に、製造した各アクリルゴムをそれぞれ 7 日間保管した。その後各アクリルゴムを取り出し十分に乾燥させた。

40

【 0 1 0 2 】

(貯蔵安定性の評価方法)

表中の配合にて、貯蔵促進していないアクリルゴムと貯蔵促進後のアクリルゴムでそれぞれ混練してアクリルゴム組成物を製造し、促進の有無による物性の比較を行った。

【 0 1 0 3 】

(アクリルゴム組成物の製造)

まず、表 1 に示す各配合剤を 100 のニーダーにて混練りし、A 練りコンパウンドを

50

作成した。このA練りコンパウンドを室温にてオープンロールにて混練りし、B練りコンパウンドを作成した。表中のAとはA練りコンパウンドの原料であり、Bとは、B練りコンパウンドを作成する際に、A練りコンパウンドに配合する原料を示すものである。表1の配合剤に関する単位は質量部とする。老化防止剤としては、4,4'-ビス(, -ジメチルベンジル)ジフェニルアミンを用いた。

【0104】

(未架橋シートの作製)

上記で得られた各アクリル共重合体含有組成物をニーダーおよびオープンロールで混練し、厚さ2~2.5mmの未架橋シートを作製した。

【0105】

(ムーニースコーチ試験)

得られた未架橋シートを用い、JIS K 6300-1に定めるムーニースコーチ試験を、東洋精機社製 Mooney Viscometer AM-3を用いて125において測定した。結果を表1に示す。

【0106】

(二次架橋物の作製)

上記で得られた未架橋ゴムシートを180で10分プレス処理し、2mm厚の一次架橋物を得た。さらにこれをエア・オープンで180で3時間加熱し、二次架橋物を得た。

【0107】

(常態物性の試験)

得られた二次架橋物を用い、引張試験および硬さ試験の評価を行った。引張試験はJIS K 6251、硬さ試験はJIS K 6253に記載の方法に準じて行った。

【0108】

各試験方法より得られた実施例および比較例の試験結果を表1に示す。

各表中、最低ムーニー値 V_m および t_5 はJIS K 6300-1のムーニースコーチ試験に定める最低ムーニー粘度、ムーニースコーチ時間(スコーチタイム(t_5))を意味する。100M、引張強度、伸びはJIS K 6251の引張試験に定める100%伸長時の引張応力、引張強度、伸びを意味し、硬度はJIS K 6253の硬さ試験に定める硬さをそれぞれ意味する。結果を表1に示す。

【0109】

10

20

30

40

50

【表 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	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
アクリルゴムA	100										
アクリルゴムA(貯蔵促進後)	100										
アクリルゴムB		100									
アクリルゴムB(貯蔵促進後)		100									
アクリルゴムC			100								
アクリルゴムC(貯蔵促進後)			100								
アクリルゴムD				100							
アクリルゴムD(貯蔵促進後)				100							
アクリルゴムE					100						
アクリルゴムE(貯蔵促進後)					100						
アクリルゴムF						100					
アクリルゴムF(貯蔵促進後)						100					
アクリルゴムG							100				
アクリルゴムG(貯蔵促進後)							100				
アクリルゴムH								100			
アクリルゴムH(貯蔵促進後)								100			
アクリルゴムI									100		
アクリルゴムI(貯蔵促進後)									100		
アクリルゴムJ										100	
アクリルゴムJ(貯蔵促進後)										100	
アクリルゴムK											100
アクリルゴムK(貯蔵促進後)											100
カーボンブラック	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
硫黄	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
ステアリン酸カリウム	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ステアリン酸ナトリウム	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
スコーチ試験 (125°C)											
最低ムーニー値 Vm(M)	39	41	36	38	32	38	43	37	28	32	45
スコーチタイム t5(分)	51	33	37	19	29	20	32	11	6	19	6
常態物性											
100M	4.6	4.5	4.8	3.3	3.4	4.0	4.1	4.1	4.6	4.2	4.9
引張強度 (MPa)	13.1	13.1	13.3	12.4	12.6	11.5	11.6	11.4	12.7	13.6	13.9
伸び (%)	311	316	314	304	365	346	275	269	265	317	318
硬度 (JIS-A)	66	66	66	67	63	60	60	59	60	66	66

【0110】

表 1 より本発明の製造方法で得られる実施例のアクリルゴムは、貯蔵促進していないアクリルゴムと貯蔵促進後のアクリルゴムにおいて、スコーチタイム (t5) を維持しつつ (10分以上)、最低ムーニー値の変化の少ないことが示されており、貯蔵安定性が優れる。一方、比較例のアクリルゴムは、スコーチタイム (t5) が短くなる (10分未満) か、最低ムーニー値が大きく変化しており、実施例のアクリルゴムと比較して貯蔵安定性が劣ることが示された。

【産業上の利用可能性】

【0111】

本発明のアクリルゴムの製造方法で得られるアクリルゴムは貯蔵安定性に優れ、得られるアクリルゴムを含有する組成物を用いて作製されるゴム材料（具体的には架橋してなる架橋物）は、耐熱性、耐油性に優れるため自動車用の部材、たとえば、シール材、ホース材、防振材、チューブ材、ベルト材またはブーツ材といった各部材用のゴム材料として好適である。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- 大阪府大阪市西区阿波座1丁目12番18号 株式会社大阪ソーダ内
(72)発明者 内藤 雅嗣
- 大阪府大阪市西区阿波座1丁目12番18号 株式会社大阪ソーダ内
(72)発明者 松尾 孝
- 大阪府大阪市西区阿波座1丁目12番18号 株式会社大阪ソーダ内
(72)発明者 北川 紀樹
- 大阪府大阪市西区阿波座1丁目12番18号 株式会社大阪ソーダ内
合議体
- 審判長 吉 澤 英一
- 審判官 加藤 幹
- 審判官 小出 直也
- (56)参考文献 特公昭46-26972(JP, B1)
- (58)調査した分野 国際公開第2018/147142号(WO, A1)
(Int.Cl., DB名)
C08F