



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 111742006 B

(45) 授权公告日 2023. 05. 23

(21) 申请号 201980013992.2

(22) 申请日 2019.02.22

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111742006 A

(43) 申请公布日 2020.10.02

(30) 优先权数据
2018-041940 2018.03.08 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.08.18

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/006725 2019.02.22

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/171981 JA 2019.09.12

(73) 专利权人 日本瑞翁株式会社
地址 日本东京

(72) 发明人 佐藤吉隆 石井秀岳 小出村顺司

(74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事
务所(普通合伙) 11413
专利代理师 邵秋雨 刘继富

(51) Int.Cl.
C08L 15/00 (2006.01)
C08C 19/28 (2006.01)
C08F 36/08 (2006.01)
C08F 279/02 (2006.01)
C08J 3/07 (2006.01)
C08L 101/14 (2006.01)

(56) 对比文件
US 3971746 A, 1976.07.27
US 3971746 A, 1976.07.27
US 2015376322 A1, 2015.12.31
WO 2017130889 A1, 2017.08.03
WO 2017130889 A1, 2017.08.03

审查员 尹巍巍

权利要求书1页 说明书22页

(54) 发明名称

酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳及其制造
方法

(57) 摘要

本发明提供一种酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳,其含有用含酸基化合物将共轭二烯系聚合物改性而成的酸改性共轭二烯系聚合物,在100重量份的上述酸改性共轭二烯系聚合物中,来自含酸基化合物的结构单元的含量为0.2~0.7重量份,上述胶乳中的水溶性聚合物的含量相对于100重量份的上述酸改性共轭二烯系聚合物为2重量份以下,在使上述胶乳的固体成分浓度为60重量%的情况下,在温度25℃的粘度为800mPa·s以下,在使上述胶乳的固体成分浓度为50重量%的情况下,在温度25℃的粘度为300mPa·s以下。

1. 一种酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳, 其为含有酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳, 所述酸改性共轭二烯系聚合物是使用含酸基化合物将共轭二烯系聚合物改性而成的,

所述共轭二烯系聚合物为合成聚异戊二烯或苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物,

所述合成聚异戊二烯是使用烷基锂聚合催化剂而得到的重均分子量为10000~620000的合成聚异戊二烯,

在100重量份的所述酸改性共轭二烯系聚合物中, 来自含酸基化合物的结构单元的含量为0.25~0.7重量份, 所述胶乳中的水溶性聚合物的含量相对于100重量份的所述酸改性共轭二烯系聚合物为1.5重量份以下,

在使所述胶乳的固体成分浓度为60重量%的情况下, 所述胶乳在温度25℃的粘度为800mPa·s以下,

在使所述胶乳的固体成分浓度为50重量%的情况下, 所述胶乳在温度25℃的粘度为300mPa·s以下。

2. 根据权利要求1所述的酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳, 其中, 所述共轭二烯系聚合物为合成聚异戊二烯。

3. 一种酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳的制造方法, 其是制造权利要求1或2所述的酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳的方法, 所述酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳的制造方法具有如下工序:

在SP值在 $7.2 \sim 10 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的范围内的有机溶剂中, 使含酸基化合物与共轭二烯系聚合物反应, 由此得到来自含酸基化合物的结构单元的含量在100重量份的聚合物中为0.25~0.7重量份的酸改性共轭二烯系聚合物的有机溶剂溶液的工序;

在表面活性剂的存在下, 将所述酸改性共轭二烯系聚合物的有机溶剂溶液在水中乳化, 由此得到乳化分散液的工序;

从所述乳化分散液中除去有机溶剂的工序; 和

通过离心分离操作或微滤, 对除去了所述有机溶剂的乳化分散液进行浓缩的工序,

所述共轭二烯系聚合物为合成聚异戊二烯或苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物,

所述合成聚异戊二烯是使用烷基锂聚合催化剂而得到的重均分子量为10000~620000的合成聚异戊二烯,

进行含酸基化合物的反应时的相对于所述共轭二烯系聚合物的含酸基化合物的使用量相对于100重量份的所述共轭二烯系聚合物为1.5~5重量份。

4. 根据权利要求3所述的酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳的制造方法, 其中, 所述合成聚异戊二烯是通过使用正丁基锂进行聚合而得到的。

5. 根据权利要求3或4所述的酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳的制造方法, 其中, 使用偶氮化合物系的聚合催化剂来进行所述含酸基化合物与共轭二烯系聚合物的反应。

6. 一种胶乳组合物, 其含有权利要求1或2所述的酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳和交联剂。

7. 一种膜成型体, 其是由权利要求6所述的胶乳组合物形成的。

8. 一种粘接剂层形成基材, 其是在基材表面形成粘接剂层而成的, 所述粘接剂层是使用权利要求1或2所述的酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳形成的。

酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳及其制造方法,更详细地,本发明涉及能够提供拉伸强度和撕裂强度优异的膜成型体的酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳及其制造方法。

背景技术

[0002] 一直以来,将含有天然橡胶、合成橡胶的胶乳的胶乳组合物进行浸渍成型而得到的浸渍成型体等膜成型体优选用作奶嘴、气球、手套、气囊、袋子等。

[0003] 例如,在专利文献1中,公开了在水相中将具有羧基的单体接枝聚合在合成聚异戊二烯中而得到的羧基改性合成聚异戊二烯的胶乳。然而,通过专利文献1的技术得到的胶乳在制成浸渍成型体等膜成型体时,得到的膜成型体的撕裂强度不充分,因此,期望改善撕裂强度。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开第2014/129547号。

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 本发明鉴于这样的实情而完成,目的在于提供能够提供拉伸强度和撕裂强度优异的膜成型体的酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳。

[0009] 用于解决问题的方案

[0010] 本发明人等为了实现上述目的而进行了深入研究,结果发现,在含有用含酸基化合物将共轭二烯系聚合物改性而成的酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳中,酸改性共轭二烯系聚合物中的来自含酸基化合物的结构单元的含量在特定的范围,使胶乳中所包含的水溶性聚合物的含量为特定量以下,且使特定条件下的胶乳的粘度为特定值以下,由此,使用该胶乳得到的浸渍成型体等膜成型体的拉伸强度和撕裂强度优异,从而完成了本发明。

[0011] 即,根据本发明,可提供一种酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳,其含有用含酸基化合物将共轭二烯系聚合物改性而成的酸改性共轭二烯系聚合物,100重量份的上述酸改性共轭二烯系聚合物中的来自含酸基化合物的结构单元的含量为0.2~0.7重量份,上述胶乳中的水溶性聚合物的含量相对于100重量份的上述酸改性共轭二烯系聚合物为2重量份以下,在使上述胶乳的固体成分浓度为60重量%的情况下,在温度25℃的粘度为800mPa·s以下,在使上述胶乳的固体成分浓度为50重量%的情况下,在温度25℃的粘度为300mPa·s以下。

[0012] 在本发明的酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳中,上述共轭二烯系聚合物优选为合成聚异戊二烯和/或苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物,更优选为合成聚异戊二烯。

[0013] 此外,根据本发明,可提供一种酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳的制造方法,具有

如下工序：在SP值为 $7.2 \sim 10 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的范围的有机溶剂中，使含酸基化合物与共轭二烯系聚合物反应，由此得到来自含酸基化合物的结构单元的含量在100重量份的聚合物中为0.2~0.7重量份的酸改性共轭二烯系聚合物的有机溶剂溶液的工序；在表面活性剂的存在下，将上述酸改性共轭二烯系聚合物的有机溶剂溶液在水中乳化，由此得到乳化分散液的工序；从上述乳化分散液中除去有机溶剂的工序；通过离心分离操作或微滤对除去了上述有机溶剂的乳化分散液进行浓缩的工序。

[0014] 在本发明的酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳的制造方法中，上述共轭二烯系聚合物优选为合成聚异戊二烯和/或苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物，更优选为合成聚异戊二烯。

[0015] 在本发明的酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳的制造方法中，上述合成聚异戊二烯优选通过使用烷基锂聚合催化剂进行聚合而得到。

[0016] 在本发明的酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳的制造方法中，优选使用偶氮化合物系的聚合催化剂进行上述共轭二烯系聚合物与含酸基化合物的反应。

[0017] 此外，根据本发明，可提供含有上述的酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳和交联剂的胶乳组合物。

[0018] 进而，根据本发明，可提供由上述的胶乳组合物形成的膜成型体。

[0019] 此外，根据本发明，可提供一种粘接剂层形成基材，其是在基材表面形成粘接剂层而成的，上述粘接剂层是使用上述的酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳形成的。

[0020] 发明效果

[0021] 根据本发明，能够提供一种酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳，其能够提供拉伸强度和撕裂强度优异的膜成型体。

具体实施方式

[0022] 本发明的酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳含有用含酸基化合物将共轭二烯系聚合物改性而成的酸改性共轭二烯系聚合物，

[0023] 100重量份的上述酸改性共轭二烯系聚合物中的来自含酸基化合物的结构单元的含量为0.2~0.7重量份，上述胶乳中的水溶性聚合物的含量相对于100重量份的上述酸改性共轭二烯系聚合物为2重量份以下，

[0024] 在使上述胶乳的固体成分浓度为60重量%的情况下，在温度25℃的粘度为800mPa·s以下，在使上述胶乳的固体成分浓度为50重量%的情况下，在温度25℃的粘度为300mPa·s以下。

[0025] <共轭二烯系聚合物>

[0026] 作为本发明使用的共轭二烯系聚合物，没有特别限定，只要含有来自共轭二烯单体的单元即可，可以是天然橡胶、合成橡胶中的任一种，在将得到的浸渍成型体等膜成型体用于奶嘴、气球、手套、气囊、袋子等与人体接触使用的用途的情况下，从能够有效地防止过敏症状的发生的观点出发，优选合成橡胶。

[0027] 作为合成橡胶，没有特别限定，可举出：合成聚丁二烯、合成聚异戊二烯、合成聚氯丁二烯等共轭二烯单体的均聚物和共聚物；苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物、丙烯腈-丁二烯共聚物、丙烯腈-异戊二烯共聚

物、丙烯腈-丁二烯-异戊二烯共聚物、丙烯酸丁酯-丁二烯共聚物等共轭二烯单体与能够与其共聚的其它单体的共聚物等。在这些之中,从在制成浸渍成型体等膜成型体的情况下的拉伸强度和伸长率优异的方面出发,优选合成聚异戊二烯和/或苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物。

[0028] 以下举例示出本发明使用的共轭二烯系聚合物为合成聚异戊二烯和/或苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物的情况,进行说明。但本发明并不限于这些合成聚异戊二烯和/或苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物。

[0029] 本发明使用的合成聚异戊二烯是聚合异戊二烯得到的异戊二烯的聚合物。合成聚异戊二烯可以为异戊二烯的均聚物,也可以为将异戊二烯与能够共聚的其它烯属不饱和单体共聚而成的共聚物。从容易得到柔软且拉伸强度优异的浸渍成型体等膜成型体的方面出发,合成聚异戊二烯中的异戊二烯单元的含量相对于全部单体单元,优选为70重量%以上,更优选为90重量%以上,进一步优选为95重量%以上,特别优选为100重量%(异戊二烯的均聚物)。

[0030] 作为能够与异戊二烯共聚的其它烯属不饱和单体,可举出例如:丁二烯、氯丁二烯、1,3-戊二烯等除了异戊二烯以外的共轭二烯单体;丙烯腈、甲基丙烯腈、富马腈、 α -氯丙烯腈等烯属不饱和腈单体;苯乙烯、烷基苯乙烯等乙烯基芳香族单体;(甲基)丙烯酸甲酯(指“丙烯酸甲酯和/或甲基丙烯酸甲酯”,以下的(甲基)丙烯酸乙酯等也相同)、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯等烯属不饱和羧酸酯单体等。这些能够与异戊二烯共聚的其它烯属不饱和单体可以单独使用1种,也可以并用多种。

[0031] 合成聚异戊二烯能够通过如下方式得到:使用聚合催化剂,在有机溶剂中,将异戊二烯与根据需要使用能够共聚的其它烯属不饱和单体进行溶液聚合。作为此时使用的聚合催化剂,没有特别限定,可举出例如:由三烷基铝-四氯化钛形成的齐格勒系聚合催化剂;正丁基锂、仲丁基锂等烷基锂聚合催化剂等,但从容易得到高分子量的合成聚异戊二烯、由此能够进一步提高得到的浸渍成型体等膜成型体的拉伸强度的方面出发,优选使用烷基锂聚合催化剂,更优选使用正丁基锂。

[0032] 通过溶液聚合得到的合成聚异戊二烯的聚合物溶液可以直接用于后述的与含酸基化合物的反应,也能够取出固体的合成聚异戊二烯后,以溶解于有机溶剂的状态,用于与含酸基化合物的反应。此时,可以除去合成后残留在聚合物溶液中的聚合催化剂的残渣等杂质。此外,可以在聚合中或聚合后的溶液中添加后述的抗老化剂。此外,也能够使用市售的固体的合成聚异戊二烯。

[0033] 作为在得到合成聚异戊二烯的聚合物溶液时使用的有机溶剂,能够举出例如:苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃溶剂;环戊烷、环戊烯、环己烷、环己烯等脂环族烃溶剂;戊烷、己烷、庚烷等脂肪族烃溶剂;二氯甲烷、氯仿、二氯乙烷等卤化烃溶剂等。在这些之中,优选脂环族烃溶剂,特别优选环己烷。

[0034] 有机溶剂的使用量相对于100重量份的合成聚异戊二烯,优选为2000重量份以下,更优选为20~1500重量份,进一步优选为500~1000,特别优选为100~400。

[0035] 作为合成聚异戊二烯中的异戊二烯单元,根据异戊二烯的键合方式,存在顺式键合单元、反式键合单元、1,2-乙烯基键合单元、3,4-乙烯基键合单元4种。从提高得到的浸渍成型体等膜成型体的拉伸强度的观点出发,合成聚异戊二烯所包含的异戊二烯单元中的顺

式键合单元的含有比例相对于全部异戊二烯单元,优选为70重量%以上,更优选为90重量%以上,进一步优选为95重量%以上。

[0036] 合成聚异戊二烯的重均分子量以通过凝胶渗透色谱分析的标准聚苯乙烯换算值计,优选为10000~5000000,更优选为500000~5000000,进一步优选为800000~3000000。通过使合成聚异戊二烯的重均分子量在上述范围,会有如下倾向:能够进一步提高制成浸渍成型体等膜成型体的情况下的拉伸强度,并且使用合成聚异戊二烯的胶乳的制造变得容易。

[0037] 此外,合成聚异戊二烯的聚合物门尼粘度(ML1+4,100℃)优选为50~100,更优选为60~95,进一步优选为70~90,最优选为75~85。

[0038] 苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物为苯乙烯与异戊二烯的嵌段共聚物(SIS) (“S”表示苯乙烯嵌段,“I”表示异戊二烯嵌段)。

[0039] SIS能够通过现有公知的方法得到,将例如正丁基锂等活性有机金属用作引发剂,在有机溶剂中,将异戊二烯与苯乙烯进行嵌段共聚。然后,得到的SIS的聚合物溶液可以直接用于后述的与含酸基化合物的反应,也能够取出固体的SIS后,以溶解于有机溶剂的状态,用于与含酸基化合物的反应。此时,可以除去合成后残留在聚合物溶液中的聚合催化剂的残渣等杂质。此外,可以在聚合中或聚合后的溶液中添加后述的抗老化剂。此外,也能够使用市售的固体的SIS。

[0040] 作为有机溶剂,能够使用与上述合成异戊二烯的情况同样的有机溶剂,优选芳香族烃溶剂和脂环族烃溶剂,特别优选环己烷和甲苯。

[0041] 另外,有机溶剂的使用量相对于100重量份的SIS,通常为50~2000重量份,优选为80~1000重量份,更优选为10~500重量份,进一步优选为150~300重量份。

[0042] <酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳>

[0043] 本发明的酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳是含有用含酸基化合物将上述的合成聚异戊二烯、SIS等共轭二烯系聚合物改性而成的酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳。

[0044] 此外,在本发明的酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳中,100重量份的上述酸改性共轭二烯系聚合物中的来自含酸基化合物的结构单元的含量为0.2~0.7重量份,胶乳中的水溶性聚合物的含量相对于100重量份的酸改性共轭二烯系聚合物为2重量份以下,

[0045] 在使胶乳的固体成分浓度为60重量%的情况下,在温度25℃的粘度为800mPa·s以下,在使上述胶乳的固体成分浓度为50重量%的情况下,在温度25℃的粘度为300mPa·s以下。

[0046] 本发明的胶乳中所包含的酸改性共轭二烯系聚合物是用含酸基化合物将上述的合成聚异戊二烯、SIS等共轭二烯系聚合物改性而成的聚合物。

[0047] 作为含酸基化合物,没有特别限定,可举出含羧基化合物、含磺酸基化合物、含磷酸基化合物等,从能够进一步提高得到的浸渍成型体等膜成型体的拉伸强度和撕裂强度的方面出发,优选含羧基化合物。作为含羧基化合物的具体例,可举出:丙烯酸、甲基丙烯酸等烯属不饱和单羧酸;衣康酸、马来酸、富马酸等烯属不饱和多元羧酸;马来酸酐、柠康酸酐等烯属不饱和多元羧酸酐;富马酸单丁酯、马来酸单丁酯、马来酸单-2-羟基丙酯等烯属不饱和多元羧酸偏酯等。在这些之中,优选烯属不饱和单羧酸、烯属不饱和多元羧酸酐,更优选烯属不饱和单羧酸。此外,优选甲基丙烯酸、马来酸酐,更优选甲基丙烯酸。此外,优选溶解

在后述的SP值(溶解度参数)为 $7.2 \sim 10(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的范围的有机溶剂中的那些,更优选溶解在SP值为 $8 \sim 9.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的范围的有机溶剂中的那些,进一步优选溶解在SP值为 $8.5 \sim 9(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的范围的有机溶剂中的那些。此外,这些含羧基化合物也能够作为碱金属盐或铵盐使用。含羧基化合物能够单独使用或组合使用2种以上。

[0048] 100重量份的酸改性共轭二烯系聚合物中的来自含羧基化合物的结构单元的含量为 $0.2 \sim 0.7$ 重量份,优选为 $0.25 \sim 0.6$ 重量份,更优选为 $0.37 \sim 0.55$ 重量份。来自含羧基化合物的结构单元的含量是根据酸改性共轭二烯系聚合物中的来自含羧基化合物的结构单元的基于重量基准的含量,具体地,是根据在将酸改性共轭二烯系聚合物的整体的重量作为100重量份的情况下的来自含羧基化合物的结构单元的基于重量基准的含量。当来自含羧基化合物的结构单元的含量过少时,得到的浸渍成型体等膜成型体的拉伸强度降低,当来自含羧基化合物的结构单元的含量过多时,在酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳中,凝聚物变得容易产生,作为胶乳的稳定性变差。另外,来自含羧基化合物的结构单元的含量能够通过例如电导率测定进行测定。电导率测定在之后叙述。

[0049] 此外,在本发明的酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳中,胶乳中的水溶性聚合物的含量相对于100重量份的酸改性共轭二烯系聚合物为2重量份以下,优选为1.5重量份以下,更优选为1重量份以下。水溶性聚合物的含量的下限没有特别限定,通常为0.05重量份以上。

[0050] 本发明的酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳由于含有用含羧基化合物将上述的合成聚异戊二烯、SIS等共轭二烯系聚合物改性而成的酸改性共轭二烯系聚合物,所以用于改性反应的含羧基化合物通过聚合形成的水溶性聚合物将不可避免地被包含在胶乳中。例如,在使用甲基丙烯酸作为含羧基化合物的情况下,作为水溶性聚合物,会不可避免地包含甲基丙烯酸聚合物。对此,本发明人等发现,通过将胶乳中的这样的水溶性聚合物的含量控制在上述范围,能够使得使用该胶乳得到的浸渍成型体等膜成型体维持高拉伸强度,并且撕裂强度优异。

[0051] 作为水溶性聚合物,只要是在水中显示溶解性的聚合物/且主要是来自用于改性反应的含羧基化合物的聚合物即可,没有特别限定。水溶性聚合物的重均分子量(Mw)没有特别限定,以通过凝胶渗透色谱分析的标准聚苯乙烯换算值计,通常为1500以上且50000以下,优选为2000以上且10000以下,更优选为2500以上且5000以下。

[0052] 此外,胶乳中的水溶性聚合物的含量能够通过例如电导率测定来求出。另外,此时,也能够一并求出酸改性共轭二烯系聚合物中的来自含羧基化合物的结构单元的含量。

[0053] 即,首先,使用电导率仪等对酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳进行电导率测定,由此算出酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳整体所包含的酸基(例如羧基)的量(初始酸量X1)。通过该测定,可测定基于来自酸改性共轭二烯系聚合物的酸基和来自水溶性聚合物的酸基的电导率,求出它们的合计量。

[0054] 接下来,对酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳进行除去水溶性聚合物的处理。作为除去水溶性聚合物的处理,没有特别限定,可举出如下方法:直至电导率的测定值不发生变化为止,重复进行用水稀释胶乳的处理、将其进行离心分离的处理、以及对离心分离后的胶乳进行电导率测定的处理。

[0055] 然后,基于进行了水溶性聚合物的除去后的胶乳的电导率,算出仅包含在酸改性

共轭二烯系聚合物的酸基的量(处理后酸量X2),基于该结果,能够求出酸改性共轭二烯系聚合物中的来自含酸基化合物的结构单元的含量。

[0056] 最后,基于初始酸量X1与处理后酸量X2的差,能够求出胶乳中的水溶性聚合物的含量。

[0057] 此外,本发明的酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳在使胶乳的固体成分浓度为60重量%的情况下,在温度25℃的粘度为800mPa·s以下,优选为700mPa·s以下,进一步优选为500mPa·s以下,其下限没有特别限定,通常为200mPa·s以上。此外,本发明的酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳在使胶乳的固体成分浓度为50重量%的情况下,在温度25℃的粘度为300mPa·s以下,优选为200mPa·s以下,进一步优选为180mPa·s以下,其下限没有特别限定,通常为120mPa·s以上。当固体成分浓度为60重量%的粘度和固体成分浓度为50重量%的粘度过高时,不能得到使得到的浸渍成型体等膜成型体的撕裂强度提高的效果。

[0058] 另外,固体成分浓度为60重量%的粘度和固体成分浓度为50重量%的粘度能够使用例如布鲁克菲尔德(Brookfield)粘度计(B型粘度计)在25℃的条件下测定。此外,在固体成分浓度不是60重量%、50重量%的情况下,可以通过如下方法进行浓缩操作来调节固体成分浓度后进行粘度测定:添加水进行稀释的方法、减压蒸馏、常压蒸馏、离心分离、膜浓缩等方法,优选离心分离。

[0059] <酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳的制造方法>

[0060] 作为本发明的酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳的制造方法,没有特别限定,从容易将胶乳中的水溶性聚合物的含量、固体成分浓度为60重量%的粘度和固体成分浓度为50重量%的粘度控制在上述的范围的观点出发,优选以下的制造方法。

[0061] 即,优选具有如下工序的制造方法:在SP值为 $7.2 \sim 10 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的范围的有机溶剂中,使含酸基化合物与共轭二烯系聚合物反应,由此得到来自含酸基化合物的结构单元的含量在100重量份的聚合物中为0.2~0.7重量份的酸改性共轭二烯系聚合物的有机溶剂溶液的工序(工序A);

[0062] 在表面活性剂的存在下,将上述酸改性共轭二烯系聚合物的有机溶剂溶液在水中乳化,得到乳化分散液的工序(工序B);

[0063] 从上述乳化分散液中除去有机溶剂的工序(工序C);

[0064] 通过离心分离操作或微滤对上述除去了有机溶剂的乳化分散液进行浓缩的工序(工序D)。

[0065] (工序A)

[0066] 作为在有机溶剂中使含酸基化合物与上述的合成聚异戊二烯、SIS等共轭二烯系聚合物反应的方法,没有特别限定,优选在有机溶剂中使含酸基化合物与共轭二烯系聚合物进行接枝反应的方法。在这种情况下,酸改性共轭二烯系聚合物以有机溶剂溶液的状态得到。

[0067] 作为含酸基化合物,能够使用上述的含酸基化合物。含酸基化合物的使用量为使100重量份的酸改性共轭二烯系聚合物中的来自含酸基化合物的结构单元的含量在上述范围的量即可,相对于100重量份的共轭二烯系聚合物,优选为0.4~20重量份,更优选为1~10重量份,进一步优选为1.5~5重量份。

[0068] 作为在使含酸基化合物与共轭二烯系聚合物进行接枝反应时使用的有机溶剂,使

用SP值(溶解度参数)为 $7.2\sim 10(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的范围的有机溶剂即可,从能够使共轭二烯系聚合物和含酸基化合物良好地溶解的观点出发,更优选使用SP值在 $8\sim 9.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的范围的有机溶剂,进一步优选使用SP值在 $8.5\sim 9(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的范围的有机溶剂。作为这样的有机溶剂,可举出例如:苯(SP值: $9.2(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$)、甲苯(SP值: $8.9(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$)、二甲苯(SP值: $8.8(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$)、环己烷(SP值: $8.2(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$)、辛烷(SP值: $7.6(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$)、甲乙酮(SP值: $9.3(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$)等。另外,SP值是根据从分子结构估计的沸点、临界点、临界压力、蒸发焓和液体摩尔体积等计算的值,例如能够使用从利用作为模拟软件的ASPEN PLUS推算得到的值而规定的值。SP值在 $7.2\sim 10(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的范围的有机溶剂能够单独使用或组合使用2种以上。此外,在以SP值在 $7.2\sim 10(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的范围的有机溶剂的聚合物溶液的状态得到共轭二烯系聚合物的情况下,可以将共轭二烯系聚合物以聚合物溶液的状态使用,与含酸基化合物进行接枝反应,或者在共轭二烯系聚合物的聚合物溶液中进一步添加SP值在 $7.2\sim 10(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的范围的有机溶剂,与含酸基化合物进行接枝反应。

[0069] 在有机溶剂中,在使含酸基化合物与共轭二烯系聚合物进行接枝反应时,优选使用接枝聚合催化剂。作为接枝聚合催化剂,没有特别限定,能够举出:过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸铵、过磷酸钾、过氧化氢等无机过氧化物系聚合催化剂;过氧化氢二异丙苯、过氧化氢异丙苯、叔丁基过氧化氢、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢、过氧化二叔丁基、过氧化二- α -异丙苯、过氧化异丁酰、过氧化苯甲酰等有机过氧化物系聚合催化剂;2,2'-偶氮二异丁腈、偶氮双-2,4-二甲基戊腈、偶氮双异丁酸甲酯等偶氮化合物系聚合催化剂等。在这些之中,从能够进一步提高得到的浸渍成型体等膜成型体的撕裂强度的观点出发,优选偶氮化合物系聚合催化剂,特别优选2,2'-偶氮二异丁腈。接枝聚合催化剂能够分别单独使用或组合使用2种以上。

[0070] 接枝聚合催化剂的使用量根据其种类而不同,相对于100重量份的合成异戊二烯聚合物,优选为0.1~10重量份,更优选为0.2~5重量份。此外,作为添加接枝聚合催化剂的方法,没有特别限定,能够采用一次性添加、分批添加、连续添加等公知的添加方法。

[0071] (工序B)

[0072] 接下来,在表面活性剂的存在下,将上述得到的酸改性共轭二烯系聚合物的有机溶剂溶液在水中乳化,得到乳化分散液。

[0073] 作为表面活性剂,优选阴离子性表面活性剂,作为阴离子性表面活性剂,可举出例如:十二烷酸钠、肉豆蔻酸钾、棕榈酸钠、油酸钾、亚油酸钠、松香酸钠等脂肪酸盐;十二烷基苯磺酸钠、十二烷基苯磺酸钾、癸基苯磺酸钠、癸基苯磺酸钾、十六烷基苯磺酸钠、十六烷基苯磺酸钾等烷基苯磺酸盐;二(2-乙基己基)磺基琥珀酸钠、二(2-乙基己基)磺基琥珀酸钾、二辛基磺基琥珀酸钠等烷基磺基琥珀酸盐;十二烷基硫酸钠、十二烷基硫酸钾等烷基硫酸酯盐;聚氧乙烯十二烷基醚硫酸钠、聚氧乙烯十二烷基醚硫酸钾等聚氧乙烯烷基醚硫酸酯盐;十二烷基磷酸钠、十二烷基磷酸钾等单烷基磷酸盐等。

[0074] 在这些阴离子性表面活性剂中,优选脂肪酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基磺基琥珀酸盐、烷基硫酸酯盐和聚氧乙烯烷基醚硫酸酯盐,特别优选脂肪酸盐和烷基苯磺酸盐。

[0075] 此外,从能够更高效地除去来自共轭二烯聚合物的微量残留的聚合催化剂(尤其是铝、钛)、由此抑制胶乳中的凝聚物的产生的方面出发,优选将选自烷基苯磺酸盐、烷基磺基琥珀酸盐、烷基硫酸酯盐和聚氧乙烯烷基醚硫酸酯盐中的至少1种与脂肪酸盐并用,特别

优选并用烷基苯磺酸盐和脂肪酸盐。在此,作为脂肪酸盐,优选松香酸钠和松香酸钾,更优选松香酸钠,并且,作为烷基苯磺酸盐,优选十二烷基苯磺酸钠和十二烷基苯磺酸钾,更优选十二烷基苯磺酸钠。此外,这些表面活性剂可以单独使用1种或并用2种以上。

[0076] 此外,在上述方法中,可以并用除了阴离子性表面活性剂以外的表面活性剂,作为这样的除了阴离子性表面活性剂以外的表面活性剂,可举出 α , β -不饱和羧酸的磺基酯、 α , β -不饱和羧酸的硫酸酯、磺基烷基芳基醚等共聚性的表面活性剂。进而,也可以并用聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基酚醚、聚氧乙烯烷基酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐烷基酯等非离子性表面活性剂。

[0077] 在表面活性剂的水溶液中含有的表面活性剂的使用量相对于100重量份的酸改性共轭二烯系聚合物,优选为0.1~50重量份,更优选为0.5~20重量份,进一步优选为1~10重量份。另外,在使用2种以上的表面活性剂的情况下,优选使它们的合计的使用量在上述范围内。

[0078] 此外,在表面活性剂的水溶液中含有的水的量相对于100重量份的酸改性共轭二烯系聚合物的有机溶剂溶液,优选为10~1000重量份,更优选为30~500重量份,最优选为50~100。作为使用的水的种类,可举出硬水、软水、离子交换水、蒸馏水、沸石水等,优选软水、离子交换水和蒸馏水。

[0079] 在表面活性剂的存在下将酸改性共轭二烯系聚合物的有机溶剂溶液在水中乳化的装置能够使用通常作为乳化机或分散机市售的装置,没有特别限定。作为在酸改性共轭二烯系聚合物的有机溶剂溶液中添加表面活性剂的方法,没有特别限定,可以预先添加在水或酸改性共轭二烯系聚合物中的任一者中,或添加在两者中,也可以在进行乳化操作的过程中添加在乳化分散液中,可以一次性添加,也可以分批添加。

[0080] 作为乳化装置,可举出例如:产品名“均质器”(IKA公司制)、产品名“Polytron”(KINEMATICA公司制)、产品名“TK自动均质混合器”(特殊机化工业公司制)等间歇式乳化机;产品名“TK管线均质混合器”(特殊机化工业公司制)、产品名“胶体磨”(神钢Pantec公司制)、产品名“Thrasher”(日本Cokes工业公司制)、产品名“Trigonal湿式微粉碎机”(三井三池化工机公司制)、产品名“Cavitron”(Eurotec公司制)、产品名“Milder”(太平洋机工公司制)、产品名“Fine flow mill”(太平洋机工公司制)等连续式乳化机;产品名“微流化器”(MIZUHO INDUSTRIAL CO.,LTD.制)、产品名“Nanomizer”(Nanomizer公司制)、产品名“APV Gaulin”(Gaulin社制)等高压乳化机;产品名“膜乳化机”(冷化工业公司制)等膜乳化机;产品名“振动混合器”(冷化工业公司制)等振动式乳化机;产品名“超声波均质器”(Branson公司制)等超声波乳化机等。另外,利用乳化装置的乳化操作的条件没有特别限定,以成为期望的分散状态的方式适当选择处理温度、处理时间等即可。

[0081] (工序C)

[0082] 接下来,从通过乳化操作得到的乳化分散液中除去有机溶剂。作为从乳化分散液中除去有机溶剂的方法,优选能够使得到的酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳中的有机溶剂的含量为500重量ppm以下的方法,能够采用例如减压蒸馏、常压蒸馏、水蒸气蒸馏等方法。

[0083] (工序D)

[0084] 接下来,通过离心分离操作或微滤对进行了有机溶剂的除去的乳化分散液进行浓缩。

[0085] 离心分离优选在例如如下条件下实施:使用连续离心分离机,离心力优选为100~10000G,离心分离前的酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳的固体成分浓度优选为2~15重量%,送入离心分离机的流速优选为500~1700Kg/hr,离心分离机的背压(表压)优选为0.03~1.6MPa,此外,酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳能够作为离心分离后的轻液得到。

[0086] 此外,通过微滤的浓缩能够通过使用例如孔径优选为0.2~2 μ m、更优选为0.5~1 μ m的微滤膜(MF膜)的过滤操作来进行。

[0087] 根据以上的制造方法,能够优选地得到来自含酸基化合物的结构单元的含量、胶乳中的水溶性聚合物的含量、固体成分浓度为60重量%和固体成分浓度为50重量%的粘度被控制在本发明规定的范围的酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳。

[0088] 特别地,根据上述的制造方法,在SP值为7.2~10(cal/cm³)^{1/2}的范围的有机溶剂中,使含酸基化合物与共轭二烯系聚合物反应,使得到的酸改性共轭二烯系聚合物的有机溶剂溶液在水中乳化,接下来,通过离心分离操作或微滤进行浓缩,由此能够使得到的胶乳中的水溶性聚合物的含量有效地降低。另一方面,如国际公开第2014/129547号那样,在使共轭二烯系聚合物的有机溶剂溶液在水中乳化而制成胶乳的状态后,使含酸基化合物与共轭二烯系聚合物反应,在这种情况下,残存在胶乳中的水溶性聚合物的含量有升高的倾向,其结果是,水溶性聚合物导致的撕裂强度的降低增大。

[0089] 本发明的酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳的固体成分浓度优选为30~70重量%,更优选为40~70重量%。当固体成分浓度过低时,得到的浸渍成型体等膜成型体变薄,容易破损。反之,当固体成分浓度过高时,酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳的粘度变高,有时难以用配管进行输送、难以在调合罐内进行搅拌。

[0090] 酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳的体积平均粒径优选为0.1~10 μ m,更优选为0.5~3 μ m,进一步优选为0.5~2.0 μ m。通过使该体积平均粒径为上述范围,胶乳的粘度变得适度,容易操作,并且在储藏酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳时,能够抑制在胶乳表面生成皮膜。

[0091] 此外,在本发明的酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳中,可以添加在胶乳领域中通常添加的pH调节剂、消泡剂、防腐剂、交联剂、螯合剂、氧捕获剂、分散剂、抗老化剂等添加剂。

[0092] 作为pH调节剂,可举出例如:氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属的氢氧化物;碳酸钠、碳酸钾等碱金属的碳酸盐;碳酸氢钠等碱金属的碳酸氢盐;氨;三甲胺、三乙醇胺等有机胺化合物等,优选碱金属的氢氧化物或氨。

[0093] <胶乳组合物>

[0094] 本发明的胶乳组合物是在上述的本发明的酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳中配合交联剂而成的胶乳组合物。

[0095] 作为交联剂,可举出例如:粉末硫、升华硫、沉降硫、胶体硫、表面处理硫、不溶性硫等硫;氯化硫、二氯化硫、二硫化吗啉、二硫化烷基酚、二硫化己内酰胺(N,N'-二硫-双(六氢-2H-氮杂卓-2))、含磷多硫化物、高分子多硫化物、2-(4'-吗啉代二硫代)苯并噻唑等含硫化合物。在这些之中,能够优选使用硫。交联剂能够单独使用1种或组合使用2种以上。

[0096] 交联剂的含量没有特别限定,相对于100重量份的构成酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳的酸改性共轭二烯系聚合物,优选为0.1~10重量份,更优选为0.2~3重量份。通过

使交联剂的含量在上述范围内,能够进一步提高得到的浸渍成型体等膜成型体的拉伸强度。

[0097] 此外,本发明的胶乳组合物优选进一步含有交联促进剂。

[0098] 作为交联促进剂,能够使用通常用于浸渍成型等膜成型中的交联促进剂,可举出例如:二乙基二硫代氨基甲酸、二丁基二硫代氨基甲酸、二-2-乙基己基二硫代氨基甲酸、二环己基二硫代氨基甲酸、二苯基二硫代氨基甲酸、二苄基二硫代氨基甲酸等二硫代氨基甲酸类及其锌盐;2-巯基苯并噻唑、2-巯基苯并噻唑锌、2-巯基噻唑啉、二苯并噻嗪基二硫化物、2-(2,4-二硝基苯基硫代)苯并噻唑、2-(N,N-二乙基硫代氨基甲酰硫代)苯并噻唑、2-(2,6-二甲基-4-吗啉基硫代)苯并噻唑、2-(4'-吗啉基二硫代)苯并噻唑、4-吗啉基-2-苯并噻唑二硫化物、1,3-双(2-苯并噻唑基巯基甲基)脲等,优选二乙基二硫代氨基甲酸锌、二丁基二硫代氨基甲酸锌、2-巯基苯并噻唑锌。交联促进剂能够单独使用1种或组合使用2种以上。

[0099] 交联剂促进剂的含量相对于100重量份的构成酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳的酸改性共轭二烯系聚合物,优选为0.05~5重量份,更优选为0.1~2重量份。通过使交联促进剂的含量在上述范围内,能够进一步提高得到的浸渍成型体等膜成型体的拉伸强度。

[0100] 此外,本发明的胶乳组合物优选进一步含有氧化锌。

[0101] 氧化锌的含量没有特别限定,相对于100重量份的构成酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳的酸改性共轭二烯系聚合物,优选为0.1~5重量份,更优选为0.2~2重量份。通过使氧化锌的含量在上述范围,能够使乳化稳定性变得良好,并且进一步提高得到的浸渍成型体等膜成型体的拉伸强度。

[0102] 在本发明的胶乳组合物中,能够根据需要进一步添加:抗老化剂、分散剂;炭黑、二氧化硅、滑石等增强材料;碳酸钙、黏土等填充剂;紫外线吸收剂;增塑剂等添加剂。

[0103] 作为抗老化剂,可举出2,6-二-4-甲基苯酚、2,6-二叔丁基苯酚、丁基羟基苯甲醚、2,6-二叔丁基- α -二甲基氨基对甲酚、十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、苯乙烯化苯酚、2,2'-亚甲基-双(6- α -甲基苄基对甲酚)、4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、烷基化双酚、对甲酚与双环戊二烯的丁基化反应产物等不含有硫原子的酚系抗老化剂;2,2'-硫代双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-硫代双-(6-叔丁基邻甲酚)、2,6-二叔丁基-4-(4,6-双(辛基硫代)-1,3,5-三嗪-2-基氨基)苯酚等硫代双酚系抗老化剂;亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸二苯基异癸酯、二亚磷酸四苯基二丙二醇酯等亚磷酸酯系抗老化剂;硫代二丙酸二十二烷酯等硫酯系抗老化剂;苯基- α -萘胺、苯基- β -萘胺、对(对甲苯磺酰氨基)二苯胺、4,4'-(α,α -二甲基苄基)二苯胺、N,N-二苯基对苯二胺、N-异丙基-N'-苯基对苯二胺、丁醛-苯胺缩合物等胺系抗老化剂;6-乙氧基-2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉等喹啉系抗老化剂;2,5-二叔戊基氢醌等氢醌系抗老化剂等。这些抗老化剂能够单独使用1种或并用2种以上。

[0104] 抗老化剂的含量相对于100重量份的胶乳中包含的合成橡胶,优选为0.05~10重量份,更优选为0.1~5重量份。

[0105] 本发明的胶乳组合物的制备方法没有特别限定,可举出例如:使用球磨机、捏合机、分散器等分散机,在酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳中混合交联剂和根据需要配合的各种配合剂的方法;使用上述分散机,制备除了酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳以外的配

合成分的水性分散液后,将该水性分散液混合在酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳中的方法等。

[0106] 本发明的胶乳组合物优选pH为7以上,更优选pH在7~13的范围,进一步优选pH在8~12的范围。此外,胶乳组合物的固体成分浓度优选在15~65重量%的范围。

[0107] 从进一步提高得到的浸渍成型体的机械特性的观点出发,本发明的胶乳组合物优选在供给至浸渍成型前使其熟化(前交联)。前交联的时间没有特别限定,取决于前交联的温度,优选为1~14天,更优选为1~7天。另外,前交联的温度优选为20~40℃。

[0108] 而且,在前交联后,直至供给至浸渍成型等成型前,优选在优选10~30℃的温度储藏。当维持高温进行储藏时,得到的浸渍成型体等膜成型体的拉伸强度会降低。

[0109] <膜成型体>

[0110] 本发明的膜成型体是由本发明的胶乳组合物形成的膜状的成型体。本发明的膜成型体的膜厚优选为0.03~0.50mm、更优选为0.05~0.40mm、特别优选为0.08~0.30mm。

[0111] 作为本发明的膜成型体,没有特别限定,优选为将本发明的胶乳组合物浸渍成型得到的浸渍成型体。浸渍成型为如下的方法:将模具浸渍在胶乳组合物中,使该组合物沉积在模具的表面,接下来将模具从该组合物中取出,其后,使在模具的表面沉积的该组合物干燥。另外,可以对浸渍于胶乳组合物前的模具进行预热。此外,在将模具浸渍在胶乳组合物前,或在将模具从胶乳组合物取出后,能够根据需要使用凝固剂。

[0112] 作为凝固剂的使用方法的具体例,有如下方法:将浸渍在胶乳组合物前的模具浸渍在凝固剂的溶液中,使凝固剂附着于模具的方法(阳极附着浸渍法);将沉积了胶乳组合物的模具浸渍在凝固剂溶液的方法(提格(Teague)附着浸渍法)等,从可得到厚度不均较少的浸渍成型体的方面出发,优选阳极附着浸渍法。

[0113] 作为凝固剂的具体例,可举出例如:氯化钡、氯化钙、氯化镁、氯化锌、氯化铝等卤化金属;硝酸钡、硝酸钙、硝酸锌等硝酸盐;乙酸钡、乙酸钙、乙酸锌等乙酸盐;硫酸钙、硫酸镁、硫酸铝等硫酸盐等水溶性多价金属盐。其中,优选钙盐,更优选硝酸钙。这些水溶性多价金属盐能够单独使用1种或并用2种以上。

[0114] 凝固剂优选以水溶液的状态使用。该水溶液也可以进一步含有甲醇、乙醇等水溶性有机溶剂、非离子性表面活性剂。凝固剂的浓度根据水溶性多价金属盐的种类而不同,优选为5~50重量%,更优选为10~30重量%。

[0115] 将模具从胶乳组合物中取出后,通常进行加热,使形成在模具上的沉积物干燥。干燥条件可以适当选择。

[0116] 接下来,进行加热,使形成在模具上的沉积物交联。

[0117] 交联时的加热条件没有特别限定,加热温度优选为60~150℃、更优选为100~130℃,加热时间优选为10~120分钟。

[0118] 加热的方法没有特别限定,有在烘箱中用温风加热的方法、照射红外线进行加热的方法等。

[0119] 此外,在对沉积了胶乳组合物的模具进行加热前或加热后,为了除去水溶性杂质(例如剩余的表面活性剂、凝固剂),优选用水或温水对模具进行清洗。作为使用的温水,优选为40℃~80℃,更优选为50℃~70℃。

[0120] 交联后的浸渍成型体从模具剥除。作为剥除方法的具体例,可举出用手从模具剥

离的方法、通过水压或压缩空气压力剥离的方法等。如果交联途中的浸渍成型体对剥除已经具有充分的强度,则可以在交联途中进行剥除,然后继续进行之后的交联。

[0121] 本发明的膜成型体及作为其一种方式的浸渍成型体由于是使用上述的本发明的酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳得到的,因此拉伸强度和撕裂强度优异,能够特别优选地用于例如手套。在膜成型体为手套的情况下,为了防止膜成型体彼此的接触面的密合,使穿脱时的光滑性良好,可以在手套表面散布滑石、碳酸钙等无机微粒或淀粉颗粒等有机微粒,或是在手套表面形成含有微粒的弹性体层,或是将手套的表面层氯化。

[0122] 此外,本发明的膜成型体及作为其一种方式的浸渍成型体除上述手套之外,也能够用于奶瓶用奶嘴、滴管、管、水枕、气囊袋、导管、避孕套等医疗用品;气球、人偶、球等玩具;加压成型用袋、气体贮藏用袋等工业用品;指套等。

[0123] <粘接剂层形成基材>

[0124] 本发明的粘接剂层形成基材是一种复合材料,其具有基材与粘接剂层,上述粘接剂层是在基材上使用上述本发明的酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳形成的。

[0125] 作为基材,没有特别限定,能够使用例如纤维基材。构成纤维基材的纤维的种类没有特别限定,可举出例如维纶纤维、聚酯纤维、尼龙、芳纶(芳香族聚酰胺)等聚酰胺纤维、玻璃纤维、棉、人造丝等。它们能够根据其用途适当选择。纤维基材的形状没有特别限定,能够举出例如短纤维、单纤维、线状、绳状、纺织布(帆布等)等,能够根据其用途适当选择。

[0126] 此外,粘接剂层使用上述本发明的酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳形成即可,可以不在上述本发明的酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳中配合配合剂等而直接使用,或者也可以通过配合各种配合剂制成粘接剂组合物,使用这样的粘接剂组合物来形成粘接剂层。

[0127] 作为粘接剂组合物中含有的添加剂,可举出例如粘接剂树脂。作为粘接剂树脂,没有特别限定,能够优选地使用例如间苯二酚-甲醛树脂、三聚氰胺树脂、环氧树脂和异氰酸酯树脂,在这些之中,优选间苯二酚-甲醛树脂。能够使用公知的间苯二酚-甲醛树脂(例如日本特开昭55-142635号公报所公开的间苯二酚-甲醛树脂)。间苯二酚与甲醛的反应比率以“间苯二酚:甲醛”的摩尔比计,通常为1:1~1:5,优选为1:1~1:3。

[0128] 此外,为了进一步提高粘接力,粘接剂组合物中能够含有一直以来使用的2,6-双(2,4-二羟基苯基甲基)-4-氯苯酚或类似的化合物、异氰酸酯、封端异氰酸酯、亚乙基脲、聚环氧化物、改性聚氯乙烯树脂等。

[0129] 进而,粘接剂组合物中能够含有硫化助剂。通过使其含有硫化助剂,能够使粘接剂层形成基材的机械强度提高。作为硫化助剂,能够举出:对醌二肟等醌二肟;甲基丙烯酸十二烷酯、甲基丙烯酸甲酯等甲基丙烯酸酯;DAF(富马酸二烯丙酯)、DAP(邻苯二甲酸二烯丙酯)、TAC(氰脲酸三烯丙酯)、TAIC(异氰脲酸三烯丙酯)等烯丙基化合物;双马来酰亚胺、苯基马来酰亚胺、N,N-间亚苯基双马来酰亚胺等马来酰亚胺化合物;硫等。

[0130] 粘接剂组合物中的合成橡胶的含量(固体成分量)优选为5~60重量%,更优选为10~30重量%。

[0131] 本发明的粘接剂层形成基材能够通过例如在基材表面涂敷本发明的酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳或含有该胶乳的粘接剂组合物的方法、或者将基材浸渍在本发明的酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳中或含有该胶乳的粘接剂组合物中的方法,在基材上形成粘接剂层来得到。

[0132] 这样的本发明的粘接剂层形成基材能够通过例如经由粘接剂层与橡胶粘接,用作基材-橡胶复合体。作为基材-橡胶复合体,没有特别限定,可举出例如具有使用线状纤维基材的带芯线的橡胶制齿形带、使用帆布等基布状纤维基材的橡胶制齿形带等。

[0133] 作为得到基材-橡胶复合体的方法,没有特别限定,可举出例如如下方法:通过涂敷法、浸渍处理等,使本发明的酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳或含有该胶乳的粘接剂组合物附着在基材上,得到粘接剂层形成基材,将粘接剂层形成基材载置在橡胶上,对其加热和加压。加压能够使用压缩(压制)成型机、金属辊、注射成型机等进行。加压的压力优选为0.5~20MPa,更优选为2~10MPa。加热的温度优选为130~300℃,更优选为150~250℃。加热和加压的处理时间优选为1~180分钟,更优选为5~120分钟。通过加热和加压的方法,能够同时进行橡胶的成型和粘接剂层形成基材与橡胶的粘接。另外,优选在用于加压的压缩机的模具的内面、辊的表面上预先形成模具,该模具用于对作为目的的基材-橡胶复合体的橡胶赋予期望的表面形状。

[0134] 此外,作为基材-橡胶复合体的一种方式,能够举出基材-橡胶-基材复合体。基材-橡胶-基材复合体能够组合例如基材(可以为2种以上的基材的复合体。)与基材-橡胶复合体而形成。具体地,能够通过重叠作为基材的芯线、橡胶和作为基材的基布(此时,使本发明的酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳或含有该胶乳的粘接剂组合物适当附着于芯线和基布,制成粘接剂层形成基材),一边加热一边加压,得到基材-橡胶-基材复合体。

[0135] 使用本发明的粘接剂层形成基材得到的基材-橡胶复合体的拉伸强度、撕裂强度等机械强度优异,因此,能够优选地用作平带、V型带、V型肋带、圆形带、方形带、齿形带等带。此外,使用本发明的粘接剂层形成基材得到的基材-橡胶复合体的耐油性优异,能够优选地用作在油中使用的带。进而,使用本发明的粘接剂层形成基材得到的基材-橡胶复合体也能够优选地用作软管、管、隔膜等。作为软管,可举出单管橡胶软管、多层橡胶软管、编织型加强软管、织物型加强软管等。作为隔膜,可举出平型隔膜、转动型隔膜等。

[0136] 使用本发明的粘接剂层形成基材得到的基材-橡胶复合体除上述的用途以外,还能够用作密封件、橡胶辊等工业用产品。作为密封件,可举出旋转用、摆动用、往复运动等的运动部位密封件和固定部位密封件。作为运动部位密封件,可举出油封、活塞密封、机械密封、护罩、防尘罩、隔膜、蓄能器等。作为固定部位密封件,可举出O形环、各种衬垫等。作为橡胶辊,可举出:作为印刷机器、复制机器等办公自动化(OA,Office Automation)机器的部件的辊;纺丝用拉伸辊、纺纱用牵伸辊等纤维加工用辊;张力辊、缓冲辊、转向辊等制铁用辊等。

[0137] 实施例

[0138] 以下,通过实施例来详细地说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。另外,只要没有特别说明,以下的“份”为重量基准。另外,各种物性以如下方式进行测定。

[0139] <共轭二烯系聚合物的重均分子量(Mw)>

[0140] 以固体成分浓度成为0.1重量%的方式,用四氢呋喃稀释试样,对该溶液进行凝胶渗透色谱分析,算出标准聚苯乙烯换算的共轭二烯系聚合物的重均分子量(Mw)。

[0141] <固体成分浓度>

[0142] 在铝盘(重量:Z1)中精确称量2g的试样(重量:Z2),使其在105℃的热风干燥器内干燥2小时。接下来,在干燥器内冷却后,测定整个铝盘的重量(重量:Z3),按照下述的计算

式,算出固体成分浓度。

[0143] 固体成分浓度(重量%) = $(Z3-Z1) \times 100 / Z2$

[0144] <酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳中的水溶性聚合物量、来自含酸基化合物的结构单元的含量、水溶性聚合物的分子量(Mw)>

[0145] 对酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳使用电导率仪(产品名“SG78-FK2”,METTLER TOLEDO公司制)进行电导率测定,由此算出酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳整体所包含的酸基(例如羧基)的量(初始酸量X1)。

[0146] 接下来,对酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳如下处理:直至电导率的测定值不发生变化为止,重复进行用水稀释的处理、将其离心分离以除去水溶性聚合物的水溶液的处理、以及对离心分离后的胶乳进行电导率测定的处理。

[0147] 然后,基于进行了水溶性聚合物的除去后的胶乳的电导率,算出仅包含在酸改性共轭二烯系聚合物的酸基的量(处理后酸量X2),基于该结果,求出酸改性共轭二烯系聚合物中所包含的来自含酸基化合物的结构单元的重量,由此求出将酸改性共轭二烯系聚合物整体的重量作为100重量份的情况下的来自含酸基化合物的结构单元的以重量基准计的含

量。

[0148] 此外,另外基于初始酸量X1与处理后酸量X2的差,求出酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳中的水溶性聚合物的含量。

[0149] 进而,通过用蒸馏水稀释从酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳中除去的水溶性聚合物的水溶液,制备用于测定水溶性聚合物的重均分子量的溶液(固体成分浓度:0.1重量)。对该溶液进行凝胶渗透色谱分析,算出聚环氧乙烷和聚乙二醇基准的水溶性聚合物的重均分子量(Mw)。

[0150] <固体成分浓度60重量%、50重量%的粘度>

[0151] 使用B型粘度计(布鲁克菲尔德粘度计,型号BL,东京计器公司制)在25℃的条件对酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳的固体成分浓度为60重量%的粘度和固体成分为50重量%的粘度进行测定。在测定固体成分为50重量%的粘度时,在酸改性共轭二烯系聚合物的胶乳中添加水,以固体成分稀释为50重量%的状态进行测定。

[0152] <浸渍成型体的拉伸强度>

[0153] 基于ASTM D412,用哑铃裁刀(产品名“Super Dumbbell(型号:SDMK-100C)”,Dumbbell公司制)对浸渍成型体进行冲裁,制作拉伸强度测定用试验片。用Tensilon万能试验机(产品名“RTG-1210”,Orientec公司制)以拉伸速度500mm/min拉伸该试验片,测定即将断裂前的拉伸强度(单位:MPa)。

[0154] <浸渍成型体的撕裂强度>

[0155] 基于ASTM D624-00,将浸渍成型体在23℃、相对湿度50%的恒温恒湿室放置24小时以上后,用哑铃裁刀(产品名“Die C”,Dumbbell公司制)进行冲裁,制作撕裂强度测定用的试验片。用Tensilon万能试验机(产品名“RTG-1210”,Orientec公司制)以拉伸速度500mm/min拉伸该试验片,测定撕裂强度(单位:N/mm)。

[0156] <实施例1>

[0157] (酸改性合成聚异戊二烯的胶乳的制造)

[0158] 在干燥和氮置换过的带搅拌的高压釜内,投入1150份的用分子筛干燥过的水分3

重量ppm的甲苯和100份的异戊二烯。接下来,使高压釜内的温度为60℃,一边搅拌一边加入0.114份的正丁基锂,使其反应2小时后,添加0.017份的作为聚合终止剂的甲醇,使反应终止,得到合成聚异戊二烯的甲苯溶液(A-1)(固体成分浓度:8.0重量%)。甲苯溶液中的合成聚异戊二烯的重均分子量为620000。

[0159] 接下来,相对于100份的合成聚异戊二烯的甲苯溶液(A-1)中的合成聚异戊二烯,添加750份的甲苯,进行稀释,将其投入带搅拌机的聚合反应容器,一边搅拌一边将温度加热至40℃。此外,使用其它容器,混合3份的甲基丙烯酸和57份的甲苯,制备甲基丙烯酸的甲苯溶液。历经10分钟将该甲基丙烯酸的甲苯溶液添加到加热至40℃的聚合反应容器内,接下来,添加1.8份的2,2'-偶氮二异丁腈,在40℃进行1小时反应,进一步在80℃使其反应2小时,由此得到酸改性合成聚异戊二烯的甲苯溶液(B-1)(固体成分浓度:5重量%)。

[0160] 另一方面,将20份的松香酸钠添加至水中,将温度升温至60℃,使其溶解,制备浓度为1.5重量%的表面活性剂水溶液(C-1)。

[0161] 接下来,使用混合机(产品名“多线混合机MS26-MMR-5.5L”,佐竹化学机械工业公司制)以重量比成为1:1.5的方式混合上述得到的酸改性合成聚异戊二烯的甲苯溶液(B-1)和表面活性剂水溶液(C-1),接下来,使用乳化装置(产品名“Milder MDN310”,太平洋机工公司制),以转速4100rpm进行混合和乳化,由此得到乳化分散液(D-1)。另外,此时,酸改性合成聚异戊二烯的甲苯溶液(B-1)和表面活性剂水溶液(C-1)的合计投料流速为2000kg/hr,温度为60℃,背压(表压)为0.5MPa。

[0162] 接下来,在-0.01~-0.09MPa(表压)的减压下将得到的乳化分散液(D-1)加热至80℃,蒸馏除去甲苯,得到酸改性合成聚异戊二烯的水分散液(E-1)。此时,以相对于乳化分散液(D-1)中的酸改性合成聚异戊二烯成为300重量ppm的量的方式,一边喷雾一边连续添加消泡剂(商品名“SM5515”,Dow Corning Toray Co.,Ltd.制)。另外,在蒸馏除去甲苯时,以乳化分散液(D-1)成为罐容积的70体积%以下的方式进行调节,且使用3级倾斜桨叶片作为搅拌叶片,以60rpm缓慢地实施搅拌。

[0163] 然后,在甲苯的蒸馏除去结束后,使用连续离心分离机(产品名“SRG510”,Alfa Laval公司制),以8000~9000G对得到的酸改性合成聚异戊二烯的水分散液(E-1)进行离心分离,由此进行浓缩,得到作为轻液的固体成分浓度为60重量%的酸改性合成聚异戊二烯的胶乳(F-1)。另外,离心分离的条件为:离心分离前的水分散液(E-1)的固体成分浓度为10重量%,连续离心分离时的流速为1300kg/hr,离心分离机的背压(表压)为1.5MPa。对于得到的酸改性合成聚异戊二烯的胶乳(F-1),按照上述方法求出胶乳中的水溶性聚合物量、酸改性合成聚异戊二烯中的来自含酸基化合物的结构单元的含量、水溶性聚合物的分子量(Mw)。

[0164] (胶乳组合物的制备)

[0165] 一边搅拌上述得到的酸改性合成聚异戊二烯的胶乳(F-1),一边以相对于100份的酸改性合成聚异戊二烯的胶乳(F-1)中的酸改性合成聚异戊二烯按以固体成分换算量计的配合量成为1份的方式添加浓度为10重量%的十二烷基苯磺酸钠。然后,一边搅拌得到的混合物,一边相对于100份的混合物中的酸改性合成聚异戊二烯分别添加以固体成分换算量计为1.5份的氧化锌、1.5份的硫、2份的抗老化剂(产品名“Wingstay L”,Goodyear公司制)、0.3份的二乙基二硫代氨基甲酸锌、0.5份的二丁基二硫代氨基甲酸锌、0.7份的2-巯基苯并

噻唑锌盐各配合剂的水分散液,之后,添加氢氧化钾水溶液,得到将pH调节至10.5的胶乳组合物。其后,将得到的胶乳组合物在调节至30℃的恒温水槽内熟化48小时。

[0166] (浸渍成型体的制造)

[0167] 清洗表面已被磨砂加工的玻璃模具(直径约5cm,磨砂部长度约15cm),在70℃的烘箱内预加热后,浸渍在包含18重量%的硝酸钙和0.05重量%的聚氧乙烯十二烷基醚(产品名“EMULGEN 109P”,花王公司制)的凝固剂水溶液中5秒,取出。接下来,在70℃的烘箱内将被凝固剂包覆的玻璃模具干燥30分钟以上。

[0168] 其后,将被凝固剂包覆的玻璃模具从烘箱中取出,将上述得到的胶乳组合物调节至25℃,在该胶乳组合物中浸渍10秒后取出,接下来,在室温风干60分钟,由此得到被膜包覆的玻璃模具。然后,将被膜包覆的玻璃模具在60℃的热水中浸渍2分钟后,在室温风干30分钟。其后,将被膜包覆的玻璃模具放置在120℃的烘箱内,进行20分钟硫化后,冷却至室温,散布滑石后,将膜从玻璃模具剥离,由此得到浸渍成型体。然后,使用得到的浸渍成型体,按照上述方法,进行拉伸强度和撕裂强度的测定。结果示于表1。

[0169] <实施例2>

[0170] (酸改性合成聚异戊二烯的胶乳的制造)

[0171] 在干燥和氮置换过的带搅拌的高压釜内投入1150份的用分子筛干燥过的水分3重量ppm的环己烷和100份的异戊二烯。接下来,使高压釜内的温度为60℃,一边搅拌一边加入0.114份的正丁基锂,使其反应2小时后,添加0.017份的作为聚合终止剂的甲醇,使反应终止,得到合成聚异戊二烯的环己烷溶液(A-2)(固体成分浓度:8.0重量%)。环己烷溶液中的合成聚异戊二烯的重均分子量为570000。

[0172] 接下来,相对于100份的合成聚异戊二烯的环己烷溶液(A-2)中的合成聚异戊二烯,添加750份的甲苯,进行稀释,将其投入带搅拌机的聚合反应容器,一边搅拌一边将温度加热至40℃。此外,使用其它容器,混合3份的马来酸酐和57份的甲苯,制备马来酸酐的甲苯溶液。历经10分钟将该马来酸酐的甲苯溶液添加到加热至40℃的聚合反应容器内,接下来,添加1.8份的2,2'-偶氮二异丁腈,在40℃进行1小时反应,进一步在65℃使其反应2小时,由此得到酸改性合成聚异戊二烯的环己烷/甲苯溶液(B-2)(固体成分浓度:5.1重量%)。

[0173] 然后,除了使用得到的酸改性合成聚异戊二烯的环己烷/甲苯溶液(B-2)以外,与实施例1同样地进行,得到乳化分散液(D-2)和酸改性合成聚异戊二烯的水分散液(E-2),与实施例1同样地进行,进行利用连续离心分离机的离心分离操作,得到固体成分浓度为60重量%的酸改性合成聚异戊二烯的胶乳(F-2)。对于得到的酸改性合成聚异戊二烯的胶乳(F-2),按照上述方法求出酸改性合成聚异戊二烯的胶乳中的水溶性聚合物量、酸改性合成聚异戊二烯中的来自含酸基化合物的结构单元的含量、水溶性聚合物的分子量(Mw)。

[0174] (胶乳组合物的制备、浸渍成型体的制造)

[0175] 然后,除了使用上述得到的酸改性合成聚异戊二烯的胶乳(F-2)以外,与实施例1同样地进行,进行胶乳组合物的制备和浸渍成型体的制造,同样地进行评价。结果示于表1。

[0176] <实施例3>

[0177] (酸改性合成聚异戊二烯的胶乳的制造)

[0178] 在干燥和氮置换过的带搅拌的高压釜内投入1150份的用分子筛干燥过的水分3重量ppm的环己烷和100份的合成聚异戊二烯(日本瑞翁公司制,商品名“IR2200L”,通过Ti-Al

系的聚合催化剂聚合的合成聚异戊二烯)。接下来,使高压釜内的温度为30℃,进行搅拌,由此使合成聚异戊二烯溶解,得到合成聚异戊二烯的环己烷溶液(A-3)(固体成分浓度:8.0重量%)。环己烷溶液中的合成聚异戊二烯的重均分子量为1270000。

[0179] 接下来,相对于100份的合成聚异戊二烯的环己烷溶液(A-3)中的合成聚异戊二烯,添加750份的甲苯,进行稀释,将其投入带搅拌机的聚合反应容器,一边搅拌一边将温度加热至40℃。此外,使用其它容器,混合3份的马来酸酐和57份的甲苯,制备马来酸酐的甲苯溶液。历经10分钟将该马来酸酐的甲苯溶液添加到加热至40℃的聚合反应容器内,接下来,添加1.8份的2,2'-偶氮二异丁腈,在40℃进行1小时反应,进一步在65℃使其反应2小时,由此得到酸改性合成聚异戊二烯的环己烷/甲苯溶液(B-3)(固体成分浓度:4.9重量%)。

[0180] 然后,除了使用得到的酸改性合成聚异戊二烯的环己烷/甲苯溶液(B-3)以外,与实施例1同样地进行,得到乳化分散液(D-3)和酸改性合成聚异戊二烯的水分散液(E-3),与实施例1同样地进行,进行利用连续离心分离机的离心分离操作,得到固体成分浓度为60重量%的酸改性合成聚异戊二烯的胶乳(F-3)。对于得到的酸改性合成聚异戊二烯的胶乳(F-3),按照上述方法求出酸改性合成聚异戊二烯的胶乳中的水溶性聚合物量、酸改性合成聚异戊二烯中的来自含酸基化合物的结构单元的含量、水溶性聚合物的分子量(Mw)。

[0181] (胶乳组合物的制备、浸渍成型体的制造)

[0182] 然后,除了使用上述得到的酸改性合成聚异戊二烯的胶乳(F-3)以外,与实施例1同样地进行,进行胶乳组合物的制备和浸渍成型体的制造,同样地进行评价。结果示于表1。

[0183] <实施例4>

[0184] (酸改性合成聚异戊二烯的胶乳的制造)

[0185] 相对于与实施例2同样地进行而得到的100份的合成聚异戊二烯的环己烷溶液(A-2)中的合成聚异戊二烯,添加750份的甲苯,进行稀释,将其投入带搅拌机的聚合反应容器,一边搅拌一边将温度加热至30℃。此外,使用其它容器,混合3份的马来酸酐和57份的甲苯,制备马来酸酐的甲苯溶液。历经10分钟将该马来酸酐的甲苯溶液添加到加热至40℃的聚合反应容器内,接下来,添加0.5份的过氧化苯甲酰、0.32份的甲醛次硫酸氢钠(产品名“SFS”,三菱Gas化学公司制)和0.011份的乙二胺四乙酸铁钠配合物(商品名“Frost Fe”,中部Chelest公司制),在30℃进行1小时反应,进一步在65℃使其反应2小时,由此得到酸改性合成聚异戊二烯的环己烷/甲苯溶液(B-4)(固体成分浓度:5.0重量%)。

[0186] 然后,除了使用得到的酸改性合成聚异戊二烯的环己烷/甲苯溶液(B-4)以外,与实施例1同样地进行,得到乳化分散液(D-4)和酸改性合成聚异戊二烯的水分散液(E-4),与实施例1同样地进行,进行利用连续离心分离机的离心分离操作,得到固体成分浓度为60重量%的酸改性合成聚异戊二烯的胶乳(F-4)。对得到的酸改性合成聚异戊二烯的胶乳(F-4)按照上述方法,求出酸改性合成聚异戊二烯的胶乳中的水溶性聚合物量、酸改性合成聚异戊二烯中的来自含酸基化合物的结构单元的含量、水溶性聚合物的分子量(Mw)。

[0187] (胶乳组合物的制备、浸渍成型体的制造)

[0188] 然后,除了使用上述得到的酸改性合成聚异戊二烯的胶乳(F-4)以外,与实施例1同样地进行,进行胶乳组合物的制备和浸渍成型体的制造,同样地进行评价。结果示于表1。

[0189] <实施例5>

[0190] (酸改性合成聚异戊二烯的胶乳的制造)

[0191] 相对于与实施例1同样地进行而得到的100份的合成聚异戊二烯的甲苯溶液(A-1)中的合成聚异戊二烯,添加750份的甲苯,进行稀释,将其投入带搅拌机的聚合反应容器,一边搅拌一边将温度加热至40℃。此外,使用其它容器,混合3份的马来酸酐和57份的甲苯,制备马来酸酐的甲苯溶液。历经10分钟将该马来酸酐的甲苯溶液添加到加热至40℃的聚合反应容器内,接下来,添加1.8份的2,2'-偶氮二异丁腈,在40℃进行1小时反应,进一步在80℃使其反应2小时,由此得到酸改性合成聚异戊二烯的甲苯溶液(B-5)(固体成分浓度:5.0重量%)。

[0192] 然后,除了使用得到的酸改性合成聚异戊二烯的甲苯溶液(B-5)以外,与实施例1同样地进行,得到乳化分散液(D-5)和酸改性合成聚异戊二烯的水分散液(E-5),另一方面,代替利用连续离心分离机的离心分离操作,利用使用聚乙烯制的微滤膜(旭化成公司制,产品名“Microza MF”,孔径:0.5μm)的微滤进行浓缩,得到固体成分浓度为60重量%的酸改性合成聚异戊二烯的胶乳(F-5)。对于得到的酸改性合成聚异戊二烯的胶乳(F-5),按照上述方法求出酸改性合成聚异戊二烯的胶乳中的水溶性聚合物量、酸改性合成聚异戊二烯中的来自含酸基化合物的结构单元的含量、水溶性聚合物的分子量(Mw)。

[0193] (胶乳组合物的制备、浸渍成型体的制造)

[0194] 然后,除了使用上述得到的酸改性合成聚异戊二烯的胶乳(F-5)以外,与实施例1同样地进行,进行胶乳组合物的制备和浸渍成型体的制造,同样地进行评价。结果示于表1。

[0195] <实施例6>

[0196] (酸改性苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物的胶乳的制造)

[0197] 在干燥和氮置换过的带搅拌的高压釜内投入1150份的用分子筛干燥过的水分3重量ppm的甲苯和100份的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)(通过正丁基锂聚合的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物)。接下来,使高压釜内的温度为30℃,进行搅拌使苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物溶解,由此得到苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物的甲苯溶液(A-6)(固体成分浓度:8.0重量%)。甲苯溶液中的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物的重均分子量为250000。

[0198] 接下来,相对于100份的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物的甲苯溶液(A-6)中的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物,添加750份的甲苯,进行稀释,将其投入带搅拌机的聚合反应容器,一边搅拌一边将温度加热至40℃。此外,使用其它容器,混合3份的甲基丙烯酸和57份的甲苯,制备甲基丙烯酸的甲苯溶液。历经10分钟将该甲基丙烯酸的甲苯溶液添加到加热至40℃的聚合反应容器内,接下来,添加1.8份的2,2'-偶氮二异丁腈,在40℃进行1小时反应,进一步在80℃使其反应2小时,由此得到酸改性苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物的甲苯溶液(B-6)(固体成分浓度:5.2重量%)。

[0199] 然后,除了使用得到的酸改性苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物的甲苯溶液(B-6)以外,与实施例1同样地进行,得到乳化分散液(D-6)和酸改性合成聚异戊二烯的水分散液(E-6),与实施例1同样地进行,进行利用连续离心分离机的离心分离操作,得到固体成分浓度为60重量%的酸改性苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物的胶乳(F-6)。对于得到的酸改性苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物的胶乳(F-6),按照上述方法求出酸改性苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物的胶乳中的水溶性聚合物量、酸改性苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物中的来自含酸基化合物的结构单元的含量。

[0200] (胶乳组合物的制备、浸渍成型体的制造)

[0201] 然后,除了使用上述得到的酸改性苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物的胶乳(F-6)以外,与实施例1同样地进行,进行胶乳组合物的制备和浸渍成型体的制造,同样地进行评价。结果示于表1。

[0202] <比较例1>

[0203] (酸改性合成聚异戊二烯的胶乳的制造)

[0204] 在干燥和氮置换过的带搅拌的高压釜内投入1150份的用分子筛干燥过的水分3重量ppm的环己烷和100份的合成聚异戊二烯(日本瑞翁公司制,商品名“IR2200L”,通过Ti-Al系的聚合催化剂聚合的合成聚异戊二烯)。接下来,使高压釜内的温度为30℃,进行搅拌,由此使合成聚异戊二烯溶解,得到合成聚异戊二烯的环己烷溶液(A-7)(固体成分浓度:8.0重量%)。环己烷溶液中的合成聚异戊二烯的重均分子量为1270000。

[0205] 接下来,相对于100份的合成聚异戊二烯的环己烷溶液(A-7)中的合成聚异戊二烯,添加750份的甲苯,进行稀释,将其投入带搅拌机的聚合反应容器,一边搅拌一边将温度加热至30℃。此外,使用其它容器,混合5份的甲基丙烯酸和55份的甲苯,制备甲基丙烯酸的甲苯溶液。历经10分钟将该甲基丙烯酸的甲苯溶液添加到加热至30℃的聚合反应容器内,接下来,添加0.5份的1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢(产品名“Peroxact H”。日本油脂公司制)、0.32份的甲醛次硫酸氢钠(产品名“SFS”,三菱Gas化学公司制)和0.011份的乙二胺四乙酸铁钠配合物(商品名“Frost Fe”,中部Chelest公司制),在30℃进行1小时反应,进一步在65℃使其反应2小时,由此得到酸改性合成聚异戊二烯的环己烷/甲苯溶液(B-7)(固体成分浓度:5.0重量%)。

[0206] 然后,除了使用得到的酸改性合成聚异戊二烯的甲苯溶液(B-7)以外,与实施例1同样地进行,得到乳化分散液(D-7)和酸改性合成聚异戊二烯的水分散液(E-7),另一方面,代替利用连续离心分离机的离心分离操作,使用蒸馏进行浓缩,得到固体成分浓度为60重量%的酸改性合成聚异戊二烯的胶乳(F-7)。对于得到的酸改性合成聚异戊二烯的胶乳(F-7),按照上述方法求出酸改性合成聚异戊二烯的胶乳中的水溶性聚合物量、酸改性合成聚异戊二烯中的来自含酸基化合物的结构单元的含量、水溶性聚合物的分子量(Mw)。

[0207] (胶乳组合物的制备、浸渍成型体的制造)

[0208] 然后,除了使用上述得到的酸改性合成聚异戊二烯的胶乳(F-7)以外,与实施例1同样地进行,进行胶乳组合物的制备和浸渍成型体的制造,同样地进行评价。结果示于表1。

[0209] <比较例2>

[0210] (酸改性合成聚异戊二烯的胶乳的制造)

[0211] 在干燥和氮置换过的带搅拌的高压釜内投入1150份的用分子筛干燥过的水分3重量ppm的戊烷(SP值: $7.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$)和100份的异戊二烯。接下来,使高压釜内的温度为30℃,一边搅拌一边加入0.114份的正丁基锂,使其反应2小时后,添加0.017份的作为聚合终止剂的甲醇,使反应终止,得到合成聚异戊二烯的戊烷溶液(A-8)(固体成分浓度:8.0重量%)。甲苯溶液中的合成聚异戊二烯的重均分子量为460000。

[0212] 接下来,相对于100份的合成聚异戊二烯的戊烷溶液(A-8)中的合成聚异戊二烯,添加750份的戊烷,进行稀释,将其投入带搅拌机的聚合反应容器,一边搅拌一边将温度加热至30℃。此外,使用其它容器,混合3份的甲基丙烯酸和57份的戊烷,制备甲基丙烯酸的

散液。历经10分钟将该甲基丙烯酸分散液添加到加热至30℃的聚合反应容器内,接下来,添加1.8份的2,2'-偶氮二异丁腈,在30℃使其反应3小时,由此得到酸改性合成聚异戊二烯的戊烷溶液(B-8)(固体成分浓度:5.0重量%)。

[0213] 然后,除了使用得到的酸改性合成聚异戊二烯的戊烷溶液(B-8)以外,与实施例1同样地进行,得到乳化分散液(D-8)和酸改性合成聚异戊二烯的水分散液(E-8),与实施例1同样地进行,进行利用连续离心分离机的离心分离操作,得到固体成分浓度为60重量%的酸改性合成聚异戊二烯的胶乳(F-8)。对得到的酸改性合成聚异戊二烯的胶乳(F-8)按照上述方法,求出酸改性合成聚异戊二烯的胶乳中的水溶性聚合物量、酸改性合成聚异戊二烯中的来自含酸基化合物的结构单元的含量、水溶性聚合物的分子量(Mw)。

[0214] [表1]

[0215]

表 1

	共轭二烯系聚合物的种类	用于共轭二烯系聚合物的聚合的聚合催化剂	酸改性反应的条件			浓缩方法	固体成分50重量%粘度[mPa·s]	固体成分60重量%粘度[mPa·s]	来自含酸基化合物的单元的含量[份]	胶乳中的水溶性聚合物量[份]	水溶性聚合物的分子量(Mw)	拉伸强度[MPa]	撕裂强度[N/mm]
			接枝聚合催化剂	含酸基化合物	有机溶剂								
实施例1	合成聚异戊二烯	正丁基锂	2,2'-偶氮二异丁腈	甲基丙烯酸	甲苯	离心分离	240	720	0.44	1.1	4000	23	37
实施例2	合成聚异戊二烯	正丁基锂	2,2'-偶氮二异丁腈	马来酸酐	环己烷/甲苯	离心分离	220	680	0.47	0.7	4500	25	42
实施例3	合成聚异戊二烯	Ti-Al系	2,2'-偶氮二异丁腈	马来酸酐	环己烷/甲苯	离心分离	260	750	0.42	0.8	3500	22	34
实施例4	合成聚异戊二烯	正丁基锂	过氧化苯甲酰	马来酸酐	环己烷/甲苯	离心分离	230	700	0.42	1.2	2900	23	31
实施例5	合成聚异戊二烯	正丁基锂	2,2'-偶氮二异丁腈	马来酸酐	甲苯	微滤	280	780	0.40	1.9	2200	21	29
实施例6	SIS	正丁基锂	2,2'-偶氮二异丁腈	甲基丙烯酸	甲苯	离心分离	230	690	0.42	1.0	3700	22	35
比较例1	合成聚异戊二烯	Ti-Al系	1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢	甲基丙烯酸	环己烷/甲苯	蒸馏	450	870	0.40	4.5	1800	20	24
比较例2	合成聚异戊二烯	正丁基锂	2,2'-偶氮二异丁腈	甲基丙烯酸	戊烷	离心分离	390	810	0.09	2.4	1200	18	25

[0216] 在表1中,胶乳中的水溶性聚合物量为相对于100份的胶乳中的酸改性共轭二烯系聚合物的量。

[0217] 如表1所示,如果是酸改性共轭二烯系聚合物中的来自含酸基化合物的结构单元的含量为0.2~0.7重量份、胶乳中的水溶性聚合物的含量相对于100重量份的酸改性共轭二烯系聚合物为2重量份以下、固体成分浓度为60重量%的粘度(25℃)为800mPa·s以下、固体成分浓度为50重量%的粘度(25℃)为300mPa·s以下的胶乳,则使用该胶乳得到的浸渍成型体的拉伸强度和撕裂强度优异(实施例1~6)。

[0218] 另一方面,使用如下所述的胶乳得到的浸渍成型体的撕裂强度差,其中,上述胶乳中的水溶性聚合物的含量相对于100重量份的酸改性共轭二烯系聚合物超过2重量份,固体成分浓度为60重量%的粘度(25℃)超过800mPa·s,固体成分浓度为50重量%的粘度(25℃)超过300mPa·s(比较例1、2)。