

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】令和4年1月6日(2022.1.6)

【公開番号】特開2021-17565(P2021-17565A)

【公開日】令和3年2月15日(2021.2.15)

【年通号数】公開・登録公報2021-007

【出願番号】特願2020-98298(P2020-98298)

【国際特許分類】

C 0 8 F 20/18 (2006.01)

C 0 8 L 33/04 (2006.01)

C 0 8 K 5/13 (2006.01)

C 0 8 K 3/011 (2018.01)

C 0 8 K 3/013 (2018.01)

【 F I 】

C 0 8 F 20/18

C 0 8 L 33/04

C 0 8 K 5/13

C 0 8 K 3/011

C 0 8 K 3/013

【手続補正書】

【提出日】令和3年11月29日(2021.11.29)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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(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。

【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 ($[\quad]_{100}$) 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 ($[\quad]_{100}$) と 60 における複素粘性率 ($[\quad]_{60}$) との比 ($[\quad]_{100} / [\quad]_{60}$) 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 ($[\quad]_{100}$) と 60 における複素粘性率 ($[\quad]_{60}$) との比 ($[\quad]_{100} / [\quad]_{60}$) 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 ($[\text{Mg}] / [\text{P}]$) 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 / 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】

(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、

を含むアクリルゴムベールの製造方法。

【請求項 36】

請求項 1 ~ 34 のいずれか 1 項に記載のアクリルゴムベールを製造する請求項 35 に記載のアクリルゴムベールの製造方法。

【請求項 37】

乳化重合の重合転化率が、90重量%以上である請求項 35 又は 36 に記載のアクリルゴムベールの製造方法。

【請求項 38】

添加するフェノール系老化防止剤が、温水と乳化剤とでエマルジョン化されたフェノール系老化防止剤含有エマルジョンである請求項 35 ~ 37 のいずれか 1 項に記載のアクリルゴムベールの製造方法。

【請求項 39】

温水の温度が、40 以上である請求項 38 に記載のアクリルゴムベールの製造方法。

【請求項 40】

温水の温度が、使用するフェノール系老化防止剤の融点以上である請求項 38 又は 39 に記載のアクリルゴムベールの製造方法。

【請求項 41】

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が、1重量%以上である請求項 35 ~ 40 のいずれか 1 項に記載のアクリルゴムベールの製造方法。

【請求項 42】

フェノール系老化防止剤含有エマルジョンの pH が、6 以下である請求項 35 ~ 41 のいずれか 1 項に記載のアクリルゴムベールの製造方法。

【請求項 43】

乳化重合液と凝固液との接触が、攪拌している凝固液に乳化剤を添加するものである請求項 35 ~ 42 のいずれか 1 項に記載のアクリルゴムベールの製造方法。

【請求項 44】

含水クラムの洗浄が、温水で行うものである請求項 35 ~ 43 のいずれか 1 項に記載のアクリルゴムベールの製造方法。

【請求項 45】

含水クラムの脱水を、含水量 1 ~ 40 重量%まで行うものである請求項 35 ~ 44 のいずれか 1 項に記載のアクリルゴムベールの製造方法。

【請求項 46】

含水クラムの脱水する脱水工程と乾燥する乾燥工程を、脱水スリットを有する脱水バレルと減圧下の乾燥バレルと先端部にダイを有するスクリュウ型押出機を用いて、脱水バレルで含水量 1 ~ 40 重量%まで脱水後、乾燥バレルで含水量 1 重量%未満まで乾燥し、乾燥ゴムをダイから押し出して行うものである請求項 35 ~ 45 のいずれか 1 項に記載のアクリルゴムベールの製造方法。

【請求項 47】

スクリュウ型押出機に投入する含水クラムの温度が、40 以上である請求項 46 に記載のアクリルゴムベールの製造方法。

【請求項 48】

乾燥ゴムが、シート状である請求項 35 ~ 47 のいずれか 1 項に記載のアクリルゴムベールの製造方法。

【請求項 49】

ベール化が、シート状乾燥ゴムを積層して行うものである請求項 35 ~ 48 のいずれか 1 項に記載のアクリルゴムベールの製造方法。

【請求項 50】

請求項 1 ~ 34 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 51】

充填剤が、補強性充填剤である請求項 5 0 に記載のゴム混合物。

【請求項 5 2】

充填剤が、カーボンブラックである請求項 5 0 に記載のゴム混合物。

【請求項 5 3】

充填剤が、シリカである請求項 5 0 に記載のゴム混合物。

【請求項 5 4】

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 5 0 ~ 5 3 のいずれか 1 項に記載のゴム混合物。

【請求項 5 5】

老化防止剤を、さらに混合してなる請求項 5 0 ~ 5 4 のいずれか 1 項に記載のゴム混合物。

【請求項 5 6】

老化防止剤が、アミン系老化防止剤である請求項 5 5 に記載のゴム混合物。

【請求項 5 7】

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 5 8】

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 5 9】

請求項 5 0 ~ 5 6 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 6 0】

架橋が、一次架橋と二次架橋をするものである請求項 5 9 に記載のゴム架橋物。

【請求項 6 1】

請求項 5 0 ~ 5 6 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。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 3 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 3 6】

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、5 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、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。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 3 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 3 7】

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。

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6.7mmのJIS篩を通過するが710 μ mのJIS篩を通過しないものの割合が20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1~50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、50 / hr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。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0038】

かくして本発明によれば、また、(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、を含むアクリルゴムベールの製造方法が提供される。

本発明のアクリルゴムベールの製造方法において、上記のアクリルゴムベールを製造することが好ましい。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0039】

本発明のアクリルゴムベールの製造方法において、乳化重合の重合転化率が、90重量

%以上であることが好ましい。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0052

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0052】

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。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0053】

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。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0054】

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。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0055

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0055】

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。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 5 6 】

本発明によれば、保存安定性と加工性に優れたアクリルゴムペール及びその製造方法、該アクリルゴムペ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。