

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年5月3日(03.05.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/079787 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 20/18 (2006.01) *C08L 33/08* (2006.01)
C08F 6/22 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/039181

(22) 国際出願日: 2017年10月30日(30.10.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-213493 2016年10月31日(31.10.2016) JP
特願 2017-059673 2017年3月24日(24.03.2017) JP

(71) 出願人: 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 山之上 智士(YAMANOUE, Tomohito); 〒1008246 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 Tokyo (JP). 佐藤 奨(SATO, Susumu); 〒1008246 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 Tokyo (JP). 増田 浩文(MASUDA, Hirofumi); 〒1008246 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 Tokyo (JP).

(74) 代理人: とこしえ特許業務法人(TOKOSHIE PATENT FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿7丁目22番27号 西新宿KNビル Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: ACRYLIC RUBBER AND CROSSLINKED RUBBER PRODUCT

(54) 発明の名称: アクリルゴムおよびゴム架橋物

(57) Abstract: Provided are: an acrylic rubber containing an anionic emulsifier in an amount of 10-4,500 weight ppm inclusive; and a crosslinked rubber product using the acrylic rubber. According to the present invention, an acrylic rubber capable of providing a crosslinked rubber product which has high tensile strength, excellent compression set resistance and excellent water resistance and a crosslinked rubber product using the same can be provided.

(57) 要約: アニオン性乳化剤の含有量が、10重量ppm以上、4,500重量ppm以下であるアクリルゴム、およびこのようなアクリルゴムを用いたゴム架橋物を提供する。本発明によれば、引張強度が高く、耐圧縮永久歪み性、および耐水性に優れたゴム架橋物を与えるアクリルゴム、およびこれを用いたゴム架橋物を提供することができる。



WO 2018/079787 A1

明 細 書

発明の名称： アクリルゴムおよびゴム架橋物

技術分野

[0001] 本発明は、アクリルゴムおよびゴム架橋物に関し、さらに詳しくは、引張強度が高く、耐圧縮永久歪み性および耐水性に優れたゴム架橋物を与えるアクリルゴム、ならびにこのアクリルゴムを用いたゴム架橋物に関する。

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、耐油性および耐オゾン性に優れたゴムとして知られており、自動車関連の分野などで広く用いられている。

[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で凝固させ、凝固により得られた含水クラムを乾燥することで製造される（たとえば、特許文献 1 参照）。

[0004] 一方、近年、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においては、耐熱性や耐油性に加えて、耐圧縮永久歪み性や耐水性に優れていることが求められている。しかしながら、特許文献 1 に記載のアクリルゴムなどの従来のアクリルゴムは、耐水性が必ずしも十分でなく、そのため、近年の耐水性に対する要求に応えることができないものであった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献 1：特開平 7－145291 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、このような実状に鑑みてなされたものであり、引張強度が高く、耐圧縮永久歪み性、および耐水性に優れたゴム架橋物を与えるアクリルゴ

ム、ならびにこのアクリルゴムを用いた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

[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、アクリルゴム中に含まれるアニオン性乳化剤の量を特定の範囲とすることにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0008] すなわち、本発明によれば、アニオン性乳化剤の含有量が、10重量ppm以上、4,500重量ppm以下であるアクリルゴムが提供される。

本発明のアクリルゴムは、ノニオン性乳化剤の含有量が、10重量ppm以上、20,000重量ppm以下であることが好ましく、10重量ppm以上、15,000重量ppm以下であることがより好ましい。

本発明のアクリルゴムは、凝固剤の含有量が、10重量ppm以上、9,000重量ppm以下であることが好ましく、10重量ppm以上、3,500重量ppm以下であることがより好ましい。

本発明のアクリルゴムは、滑剤の含有量が、0.1～0.4重量%であることが好ましく、0.2～0.3重量%であることがより好ましい。

本発明のアクリルゴムは、老化防止剤の含有量が500重量ppm以上であることが好ましく、12,000重量ppm以下であることがより好ましい。

本発明のアクリルゴムは、アクリルゴム成分の含有量が95重量%以上であることが好ましい。

本発明のアクリルゴムは、ハロゲン原子を有する単量体の単位を含有することが好ましい。

[0009] また、本発明によれば、上記アクリルゴムを製造する方法であって、アニオン性乳化剤の存在下、前記アクリルゴムを形成するための単量体を乳化重合することで、乳化重合液を得る乳化重合工程と、前記乳化重合液に、凝固剤を添加して凝固させることで、含水クラムを得る凝固工程と、を備えるアクリルゴムの製造方法が提供される。

本発明のアクリルゴムの製造方法において、前記乳化重合工程における前記単量体の乳化重合を、ノニオン性乳化剤および前記アニオン性乳化剤の存在下で行うことが好ましい。

本発明のアクリルゴムの製造方法において、凝固を行う前の前記乳化重合液に、前記滑剤および前記老化防止剤を含有させる添加工程をさらに備えることが好ましい。

本発明のアクリルゴムの製造方法において、凝固を行う前の前記乳化重合液に、前記滑剤およびエチレンオキシド系重合体を含有させる添加工程をさらに備えることが好ましい。

本発明のアクリルゴムの製造方法において、凝固を行う前の前記乳化重合液に、前記老化防止剤およびエチレンオキシド系重合体を含有させる添加工程をさらに備えることが好ましい。

本発明のアクリルゴムの製造方法において、凝固を行う前の前記乳化重合液に、前記滑剤、前記老化防止剤およびエチレンオキシド系重合体を含有させる添加工程をさらに備えることが好ましい。

[0010] また、本発明によれば、上記アクリルゴムと、架橋剤とを含有するアクリルゴム組成物、およびこのようなアクリルゴム組成物を架橋してなるゴム架橋物が提供される。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、引張強度が高く、耐圧縮永久歪み性、および耐水性に優れたゴム架橋物を与えるアクリルゴム、ならびに、このようなアクリルゴムを用いて得られ、引張強度が高く、耐圧縮永久歪み性および耐水性に優れたゴム架橋物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] <アクリルゴム>

本発明のアクリルゴムは、分子中に、主成分（本発明においては、ゴム全単量体単位中50重量%以上有するものを言う。）としての（メタ）アクリル酸エステル単量体〔アクリル酸エステル単量体および／またはメタクリル

酸エステル単量体の意。以下、（メタ）アクリル酸メチルなど同様。〕単位を含有するゴム状の重合体であって、アニオン性乳化剤の含有量が、10重量ppm以上、4,500重量ppm以下であるものである。

[0013] 本発明のアクリルゴムの主成分である（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を形成する（メタ）アクリル酸エステル単量体としては、特に限定されないが、たとえば、（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体、および（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体などを挙げることができる。

[0014] （メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体としては、特に限定されないが、炭素数1～8のアルカノールと（メタ）アクリル酸とのエステルが好ましく、具体的には、（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、および（メタ）アクリル酸シクロヘキシルなどが挙げられる。これらの中でも、（メタ）アクリル酸エチル、および（メタ）アクリル酸n-ブチルが好ましく、アクリル酸エチル、およびアクリル酸n-ブチルが特に好ましい。これらは1種単独で、または2種以上を併せて使用することができる。

[0015] （メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体としては、特に限定されないが、炭素数2～8のアルコキシアルキルアルコールと（メタ）アクリル酸とのエステルが好ましく、具体的には、（メタ）アクリル酸メトキシメチル、（メタ）アクリル酸エトキシメチル、（メタ）アクリル酸2-メトキシエチル、（メタ）アクリル酸2-エトキシエチル、（メタ）アクリル酸2-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3-メトキシプロピル、および（メタ）アクリル酸4-メトキシブチルなどが挙げられる。これらの中でも、（メタ）アクリル酸2-エトキシエチル、および（メタ）アクリル酸2-メトキシエチルが好ましく、アクリル酸2-エトキシエチル、およびアクリル酸2-メトキシエチルが特に

好ましい。これらは1種単独で、または2種以上を併せて使用することができる。

[0016] 本発明のアクリルゴム中における、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の含有量は、通常、50～99.9重量%、好ましくは60～99.5重量%、より好ましくは70～99.5重量%である。(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の含有量が少なすぎると、得られるゴム架橋物の耐候性、耐熱性、および耐油性が低下するおそれがあり、一方、多すぎると、得られるゴム架橋物の耐熱性が低下するおそれがある。

[0017] なお、本発明のアクリルゴムにおいては、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位として、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位30～100重量%、および(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体単位70～0重量%からなるものを用いることが好ましい。

[0018] 本発明のアクリルゴムは、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位に加えて、必要に応じて、架橋性単量体単位を含有していてもよい。架橋性単量体単位を形成する架橋性単量体としては、特に限定されないが、たとえば、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸単量体；エポキシ基を有する単量体；ハロゲン原子を有する単量体；ジエン単量体；などが挙げられる。これらのなかでも、アニオン性乳化剤の含有量を本発明所定の範囲とすることによる、特性の改善効果が大きいという観点からは、架橋性単量体単位として、ハロゲン原子を有する単量体の単位を含有させたものが好適である。

[0019] α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸単量体としては、特に限定されないが、たとえば、炭素数3～12の α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸、炭素数4～12の α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸、および炭素数4～12の α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸と炭素数1～8のアルコールとのモノエステルなどが挙げられる。 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸単量体を用いることにより、アクリルゴムを、カルボキシル基を架橋点として持つカルボキシル基含有アクリルゴムとすることができ、これにより、ゴム架橋物とした場合における、耐圧縮永久歪み性をより高めることが

できる。

[0020] 炭素数3～12の α , β -エチレン性不飽和モノカルボン酸の具体例としては、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、およびケイ皮酸などが挙げられる。

炭素数4～12の α , β -エチレン性不飽和ジカルボン酸の具体例としては、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；クロロマレイン酸；などが挙げられる。

炭素数4～12の α , β -エチレン性不飽和ジカルボン酸と炭素数1～8のアルカノールとの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、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、マレイン酸モノシクロヘキシル、マレイン酸モノシクロヘキセニルなどの脂環構造を有するブテンジオン酸モノエステル；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。

これらの中でも、炭素数4～12の α , β -エチレン性不飽和ジカルボン酸と炭素数1～8のアルカノールとのモノエステルが好ましく、ブテンジオン酸モノ鎖状アルキルエステル、または脂環構造を有するブテンジオン酸モノエステルがより好ましく、フマル酸モノ*n*-ブチル、マレイン酸モノ*n*-ブチル、フマル酸モノシクロヘキシル、およびマレイン酸モノシクロヘキシルがさらに好ましく、フマル酸モノ*n*-ブチルが特に好ましい。これらの α , β -エチレン性不飽和カルボン酸単量体は、1種単独で、または2種以上を併せて使用することができる。なお、上記単量体のうち、ジカルボン酸には、無水物として存在しているものも含まれる。

[0021] エポキシ基を有する単量体としては、特に限定されないが、たとえば、（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；アリルグリシジルエーテルおよびビニルグリシジルエーテルなどのエポキシ基含有エーテル；などが挙げられる。

[0022] ハロゲン原子を有する単量体としては、特に限定されないが、たとえば、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、およびハロアセチル基含有不飽和単量体などが挙げられる。

[0023] 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の具体例としては、クロロ酢酸ビニル、2-クロロプロピオン酸ビニル、および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の具体例としては、(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、および(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の具体例としては、(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、および(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)アルキルエステルの具体例としては、(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、および(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。

[0024] ハロゲン含有不飽和エーテルの具体例としては、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、および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の具体例としては、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、および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の具体例としては、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、およびp-クロロメチル- α -メチルスチレンなどが挙げられる。

[0025] ハロゲン含有不飽和アミドの具体例としては、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の具体例としては、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。

[0026] ジエン単量体としては、共役ジエン単量体、非共役ジエン単量体が挙げられる。

共役ジエン単量体の具体例としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、およびピペリレンなどを挙げることができる。

非共役ジエン単量体の具体例としては、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、（メタ）アクリル酸ジシクロペンタジエニル、および（メタ）アクリル酸2-ジシクロペンタジエニルエチルなどを挙げることができる。

[0027] 上記架橋性単量体の中でも、 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸単量体を用いた場合には、アクリルゴムをカルボキシル基含有アクリルゴムとすることができる。アクリルゴムを、カルボキシル基含有アクリルゴムとすることにより、耐油性、耐熱性を良好なものとしながら、耐圧縮永久歪み性をより向上させることができる。また、上記架橋性単量体の中でも、ハロゲン原子を有する単量体を用いた場合には、アクリルゴムをハロゲン原子含有アク

リルゴムとすることができる。アクリルゴムを、ハロゲン含有アクリルゴムとすることにより、耐油性、耐熱性を良好なものとしながら、引張強度をより高めることができる。

[0028] 本発明のアクリルゴム中における、架橋性単量体単位の含有量は、好ましくは0.1～10重量%、より好ましくは0.5～7重量%、さらに好ましくは0.5～5重量%である。架橋性単量体単位の含有量を上記範囲とすることにより、得られるゴム架橋物の機械的特性や耐熱性を良好なものとしながら、耐圧縮永久歪み性をより適切に高めることができる。

[0029] 本発明のアクリルゴムは、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位、および必要に応じて用いられる架橋性単量体単位に加えて、これらと共重合可能な他の単量体の単位を有していてもよい。このような共重合可能な他の単量体としては、芳香族ビニル単量体、 α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体、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。

[0030] 芳香族ビニル単量体としては、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。

[0031] α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、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、アクリルアミド、メタクリルアミドなどが挙げられる。

その他のオレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、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。

[0032] これら共重合可能な他の単量体の中でも、スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エチレンおよび酢酸ビニルが好ましく、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、およびエチレンがより好ましい。

[0033] 共重合可能な他の単量体は、1種単独で、または2種以上を併せて使用することができる。本発明のアクリルゴム中における、これら共重合可能な他

の単量体の単位の含有量は、通常、49.9重量%以下、好ましくは39.5重量%以下、より好ましくは29.5重量%以下である。

[0034] また、本発明のアクリルゴムは、アニオン性乳化剤の含有量が、10重量ppm以上、4,500重量ppm以下であり、好ましくは500重量ppm以上、4,400重量ppm以下、より好ましくは4,300重量ppm以下、さらに好ましくは4,000重量ppm以下である。なお、本発明のアクリルゴムは、上記単量体を乳化重合することにより得られるものであるが、乳化重合に際しては、通常、乳化剤が用いられることとなる。そして、本発明においては、乳化作用に優れるという観点、乳化重合時における重合装置（たとえば、重合槽）への重合による凝集物の付着による汚れの発生を有効に防止することができるという観点、さらには、重合により得られる乳化重合液の凝固性を向上させ、これにより比較的少ない凝固剤量にて凝固を行うことができるという観点より、このような乳化剤として、アニオン性乳化剤を用いるものである。このような状況において、本発明者等は、アクリルゴム中に残留するアニオン性乳化剤に着目し、鋭意検討を行ったところ、アクリルゴム中におけるアニオン性乳化剤の残留量（含有量）を4,500重量ppm以下に抑えることにより、このようなアクリルゴムを用いて得られるゴム架橋物が、引張強度が高く、耐圧縮永久歪み性、および耐水性に優れたものとなることを見出し、本発明を完成させるに至ったものである。なお、アニオン性乳化剤の含有量は、たとえば、アクリルゴムに対し、GPC測定を行い、GPC測定により得られた測定チャート中の、アニオン性乳化剤に対応する分子量のピーク面積から求めることができる。アニオン性乳化剤の含有量は、4,500重量ppm以下とすればよいが、その下限は、10重量ppm以上であり、好ましくは500重量ppm以上である。アニオン性乳化剤の含有量を、好ましくは500重量ppm以上とすることにより、アクリルゴムに含有される架橋性基の種類によっては（たとえば、架橋性基がハロゲン原子である場合等）、引張強度をより高めることができるため、好ましい。

[0035] アニオン性乳化剤としては、特に限定されないが、たとえば、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高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルリン酸エステルナトリウムなどの高級燐酸エステル塩、アルキルスルホコハク酸塩等が挙げられる。これらのアニオン性乳化剤の中でも、高級燐酸エステル塩、高級アルコール硫酸エステル塩が好ましい。これらのアニオン性乳化剤は一種単独でまたは複数種併せて用いることができる。

[0036] また、本発明のアクリルゴムは、上記したように、アニオン性乳化剤を含有するものであるが、本発明のアクリルゴム中におけるアクリルゴム成分の含有量は、好ましくは95重量%以上であり、より好ましくは97重量%以上であり、さらに好ましくは98重量%以上である。すなわち、本発明のアクリルゴムは、好ましくは95重量%以上（より好ましくは97重量%以上、さらに好ましくは98重量%以上）のアクリルゴム成分を含有するアクリルゴムの組成物ということもできる。

[0037] <アクリルゴムの製造方法>

本発明のアクリルゴムは、たとえば、次の製造方法により製造することができる。すなわち、

アニオン性乳化剤の存在下、アクリルゴムを形成するための単量体を乳化重合することで、乳化重合液を得る乳化重合工程と、

前記乳化重合液に、凝固剤を添加し、含水クラムを得る凝固工程と、

前記含水クラムに対して、洗浄を行う洗浄工程と、

洗浄を行った含水クラムに対し、乾燥を行う乾燥工程と、

を備えるアクリルゴムの製造方法により製造することができる。

[0038] <乳化重合工程>

上記製造方法における、乳化重合工程は、アニオン性乳化剤の存在下、アクリルゴムを形成するための単量体を乳化重合することで、乳化重合液を得る工程である。

[0039] 乳化重合工程における乳化重合法としては、通常の方法を用いればよい。また、アニオン性乳化剤としては、特に限定されず、上述したものを制限なく用いることができる。アニオン性乳化剤の使用量は、得られるアクリルゴム中に残留するアニオン性乳化剤の量を上記した範囲とするという観点より、重合に用いる単量体100重量部に対して、好ましくは0.1～2.0重量部、より好ましくは0.2～1.9重量部、さらに好ましくは0.3～1.8重量部、さらにより好ましくは0.3～0.75重量部、特に好ましくは0.35～0.65重量部である。

[0040] また、乳化重合工程においては、乳化剤として、アニオン性乳化剤に加えて、アニオン性乳化剤以外の乳化剤、たとえば、ノニオン性乳化剤やカチオン性乳化剤を併用することが好ましい。

[0041] ノニオン性乳化剤としては、特に限定されないが、たとえば、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エチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、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エチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体等が挙げられる。これらのノニオン性乳化剤の中でも、ポリオキシエチレンポリプロピレングリコール、モノステアリン酸ポリエチレングリコール、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好ましい。なお、ノニオン性乳化剤としては、重量平均分子量が1万未満のものが好ましく、重量平均分子量が500～8000のものがより好ましく、重量平均分子量が600～5000がさらに好ましい。また、カチオン性乳化剤としては、特に限定されないが、たとえば、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等が挙げられる。これらのアニオン性乳化剤以外の乳化剤は単独でまたは2種以上を組合せて用いることができる。

[0042] これらアニオン性乳化剤以外の乳化剤の中でも、ノニオン性乳化剤を用い

ることが好ましい。すなわち、乳化重合工程においては、アニオン性乳化剤と、ノニオン性乳化剤とを組み合わせる用いることが好ましく、これにより、乳化作用をより高めることができ、より良好に乳化を行うことができ、アニオン性乳化剤の使用量を上記した範囲とした場合でも、乳化重合時における重合装置（たとえば、重合槽）へのポリマーなどの付着による汚れの発生をより適切に防止することができる。そのため、結果として、得られるアクリルゴム中に含まれるアニオン性乳化剤の量をより適切に低減することが可能となる。

[0043] アニオン性乳化剤とノニオン性乳化剤を組み合わせる用いる場合における、ノニオン性乳化剤の使用量は、重合に用いる単量体 100 重量部に対して、好ましくは 0 重量部超、4 重量部以下、より好ましくは 0.1～3 重量部、さらに好ましくは 0.5～2 重量部、特に好ましくは 0.7～1.7 重量部である。また、アニオン性乳化剤とノニオン性乳化剤を組み合わせる用いる場合における使用比率は、アニオン性乳化剤／ノニオン性乳化剤の重量比で、1／99～99／1 が好ましく、20／80～90／10 がより好ましく、25／75～75／25 がさらに好ましく、50／50～75／25 がさらに好ましく、65／35～75／25 が特に好ましい。

[0044] また、乳化重合工程における乳化重合においては、アニオン性乳化剤を含む乳化剤に加えて、定法にしたがって、重合開始剤、重合停止剤などを用いることができる。

[0045] 重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物；ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、パラメンタンハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等の有機過酸化物；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等の無機過酸化物；などを用いることができる。これらの重合開始剤は、それぞれ単独で、あるいは 2 種類以上を組み合わせる用いることができる。重合開始剤の使用量は、重合に用いる単量体 100 重量部に対して、好ましくは 0.001～1.0 重量部である。

[0046] 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て、レドックス系重合開始剤として使用することが好ましい。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、ヘキサメチレンジアミン四酢酸鉄ナトリウム、ナフテン酸第一銅等の還元状態にある金属イオンを含有する化合物；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（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（塩）；糖類；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；亜リン酸、亜リン酸ナトリウム、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（塩）；ピロ亜リン酸、ピロ亜リン酸ナトリウム、ピロ亜リン酸カリウム、ピロ亜リン酸水素ナトリウム、ピロ亜リン酸水素カリウムなどのピロ亜リン酸（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、重合に用いる単量体100重量部に対して、好ましくは0.0003～0.5重量部である。

[0047] 重合停止剤としては、たとえば、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、ハイドロキノンなどが挙げられる。重合停止剤の使用量は、特に限定されないが、重合に用いる単量体100重量部に対して、好ましくは0.1～2重量部である。

[0048] 水の使用量は、重合に用いる単量体100重量部に対して、好ましくは80～500重量部、より好ましくは100～300重量部である。

[0049] 乳化重合に際しては、必要に応じて、分子量調整剤、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。

[0050] 乳化重合は、回分式、半回分式、連続式のいずれの方法で行ってもよいが、半回分式が好ましい。具体的には、重合開始剤および還元剤を含む反応系中に、重合に用いる単量体を、重合反応開始から任意の時間まで、重合反応系に連続的に滴下しながら重合反応を行うなど、重合に用いる単量体、重合開始剤、および還元剤のうち少なくとも1種については、重合反応開始から任意の時間まで、重合反応系に連続的に滴下しながら重合反応を行うことが好ましく、重合に用いる単量体、重合開始剤、および還元剤の全てについて、重合反応開始から任意の時間まで、重合反応系に連続的に滴下しながら重合反応を行うことがより好ましい。これらを連続的に滴下しながら重合反応を行うことにより、乳化重合を安定的に行うことができ、これにより、重合反応率を向上させることができる。なお、重合は通常0～70℃、好ましくは5～50℃の温度範囲で行なわれる。

[0051] また、重合に用いる単量体を連続的に滴下しながら重合反応を行う場合には、重合に用いる単量体を、アニオン性乳化剤を含む乳化剤および水と混合し、単量体乳化液の状態とし、単量体乳化液の状態で連続的に滴下することが好ましい。単量体乳化液の調製方法としては特に限定されず、重合に用いる単量体の全量と、アニオン性乳化剤を含む乳化剤の全量と、水とをホモミキサ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。単量体乳化液中の水の使用量は、重合に用いる単量体100重量部に対して、好ましくは10～70重量部、より好ましくは20～50重量部である。

[0052] また、重合に用いる単量体、重合開始剤、および還元剤の全てについて、重合反応開始から任意の時間まで、重合反応系に連続的に滴下しながら重合反応を行う場合には、これらは別々の滴下装置を用いて重合系に滴下してもよいし、あるいは、少なくとも重合開始剤と還元剤とについては、予め混合し、必要に応じて水溶液の状態として同じ滴下装置から重合系に滴下してもよい。滴下終了後は、さらに重合反応率向上のため、任意の時間反応を継続してもよい。

[0053] <凝固工程>

上記製造方法における、凝固工程は、上記乳化重合工程により得られた乳化重合液に、凝固剤を添加することで、含水クラムを得る工程である。

[0054] 凝固剤としては、特に限定されないが、たとえば、1～3価の金属塩が挙げられる。1～3価の金属塩は、水に溶解させた場合に1～3価の金属イオンとなる金属を含む塩であり、特に限定されないが、たとえば、塩酸、硝酸および硫酸等から選ばれる無機酸や酢酸等の有機酸と、ナトリウム、カリウム、リチウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、チタン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、アルミニウムおよびスズ等から選ばれる金属との塩が挙げられる。また、これらの金属の水酸化物なども用いることもできる。

[0055] 1～3価の金属塩の具体例としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、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、塩化スズなどの金属塩化物；硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸リチウム、硝酸マグネシウム、硝酸カルシウム、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、硝酸スズなどの硝酸塩；硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸リチウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、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、硫酸スズなどの硫酸塩；等が挙げられる。これらのなかでも、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、硫酸アルミニウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、塩化亜鉛、硫酸亜鉛、硫酸ナトリウムが好ましい。その中でも1価または2価の金属塩が好ましく、より好ましくは、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸ナトリウム、さらに好ましくは硫酸マグネシウム、硫酸ナトリウムである。また、これらは一種単独でまたは複数種併せて用いることができる。

[0056] 凝固剤の使用量は、乳化重合液中のアクリルゴム成分100重量部に対して、好ましくは1～100重量部、より好ましくは2～40重量部、さらに好ましくは3～20重量部、特に好ましくは3～12重量部である。本発明

によれば、乳化重合を行う際に用いる乳化剤として、アニオン性乳化剤を使用することにより、凝固剤の使用量を上記のように比較的少ない量とした場合でも、アクリルゴムの凝固を良好に行うことができるものである。そして、これにより、得られるアクリルゴム中に残留する凝固剤量を適切に低減することができ、残留凝固剤に起因する各種特性の低下を有効に防止することができる。

[0057] 凝固温度は特に限定されないが、好ましくは50～90℃、より好ましくは60～90℃である。

[0058] また、本発明のアクリルゴムの製造する際には、凝固剤を添加して凝固させる前の乳化重合液に、アクリルゴムに配合する配合剤のうち一部の配合剤、具体的には、老化防止剤、滑剤およびエチレンオキシド系重合体のうち少なくともいずれかについては、予め含有させておくことが好ましい。すなわち、老化防止剤、滑剤およびエチレンオキシド系重合体のうち少なくともいずれかについては、乳化重合液中に既に配合された状態とし、これらを配合した乳化重合液に対し、凝固を行うことが好ましい。

[0059] たとえば、老化防止剤を、凝固を行う前の乳化重合液に予め含有させておくことにより、後述する乾燥工程における乾燥時の熱によるアクリルゴムの劣化を有効に抑制することができるものである。具体的には、乾燥時の加熱による劣化に起因するムーニー粘度の低下を、効果的に抑制することができ、さらには、ゴム架橋物とした場合における、常態の引張強度や破断伸びなどを効果的に高めることができるものである。加えて、凝固を行う前の乳化重合液の状態において、老化防止剤を配合することにより、老化防止剤を適切に分散させることができるため、老化防止剤の配合量を低減させた場合でも、その添加効果を十分に発揮させることができるものである。具体的には、老化防止剤の配合量を、乳化重合液中のアクリルゴム成分100重量部に対して、好ましくは0.1～2重量部、より好ましくは0.2～1.2重量部と比較的少ない配合量としても、その添加効果を十分に発揮させることができるものである。なお、老化防止剤を、凝固を行う前の乳化重合液中に含

有させた場合でも、後の凝固や洗浄、乾燥などにおいて、添加した老化防止剤は、実質的に除去されることはないため、その添加効果を充分発揮できるものである。また、老化防止剤を乳化重合液に含有させる方法としては、乳化重合後であって、かつ、凝固を行う前の乳化重合液に添加する方法や、乳化重合を行う前の溶液に添加する方法が挙げられるが、乳化重合を行う前の溶液に添加した場合には、重合装置の汚れなどが発生するおそれがあるため、乳化重合後であって、かつ、凝固を行う前の乳化重合液に添加する方法の方が好ましい。

[0060] 老化防止剤としては、特に限定されないが、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール、ブチルヒドロキシアニソール、2, 6-ジ-*t*-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-*t*-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-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、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、アルキル化ビスフェノール、*p*-クレゾールとジシクロペンタジエンのブチル化反応生成物などの硫黄原子を含有しないフェノール系老化防止剤；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-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス-(6-*t*-ブチル-*o*-クレゾール)、2, 6-ジ-*t*-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)フェノールなどのチオ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)ージフェニルアミン、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-*t*-アミル)ハイドロキノノンなどのハイドロキノノン系老化防止剤；などが挙げられる。これらの老化防止剤は、1種を単独で用いてもよいし、または2種以上を併用してもよい。

[0061] また、滑剤を凝固前の乳化重合液中に予め含有させておくことにより、得られるアクリルゴムに、滑剤を良好に分散させた状態にて含有させることができ、その結果として、得られるアクリルゴムの粘着性を適切に低下させることができ、これにより、乾燥時における乾燥機への付着を防止することができ、乾燥時の操作性を向上させることができ、しかも、アクリルゴム組成物とした場合に、ロール加工性に優れたものとすることができる。滑剤の添加量は、乳化重合液中のアクリルゴム成分100重量部に対して、好ましくは0.1～0.4重量部、より好ましくは0.15～0.3重量部、さらに好ましくは0.2～0.3重量部である。なお、滑剤を凝固前の乳化重合液中に含有させた場合でも、後の凝固や洗浄、乾燥などにおいて、予め配合した滑剤は、実質的に除去されることはないため、乳化重合液中に含有させた場合でも、その添加効果を充分発揮できるものである。

[0062] 滑剤としては、特に限定されないが、燐酸エステル、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、高級脂肪酸、などが挙げられる。また、滑剤を乳化重合液に含有させる方法としては、乳化重合後であって、かつ、凝固を行う前の乳化重合液に添加する方法や、乳化重合を行う前の溶液に添加する方法が挙げられる。

[0063] さらに、エチレンオキシド系重合体を、凝固前の乳化重合液中に予め含有させておくことにより、乳化重合液の凝固性を向上させることができ、これ

により、凝固工程における凝固剤量を低減させることができることから、最終的に得られるアクリルゴム中の残留量を低減でき、残留凝固剤に起因する各種特性の低下を有効に防止することができる。エチレンオキシド系重合体では、主鎖構造として、ポリエチレンオキシド構造を有する重合体であればよく、特に限定されないが、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシド／プロピレンオキシド共重合体などが挙げられ、この中でもポリエチレンオキシドが好適である。エチレンオキシド系重合体の配合量は、乳化重合液中のアクリルゴム成分100重量部に対して、好ましくは0.01～1重量部、より好ましくは0.01～0.6重量部、さらに好ましくは0.02～0.5重量部である。また、エチレンオキシド系重合体の重量平均分子量は好ましくは1万～100万、より好ましくは1万～20万、さらに好ましくは2万～12万である。また、エチレンオキシド系重合体を乳化重合液に含有させる方法としては、乳化重合後であって、かつ、凝固を行う前の乳化重合液に添加する方法や、乳化重合を行う前の溶液に添加する方法が挙げられる。

[0064] なお、凝固前の乳化重合液に、老化防止剤、滑剤およびエチレンオキシド系重合体を予め含有させる場合における添加順序は特に限定されず、適宜、選択すればよい。

[0065] そして、これら老化防止剤、滑剤および／またはエチレンオキシド系重合体を、予め凝固前の乳化重合液に含有させた場合においても、上記と同様の条件にて、乳化重合液に対し、凝固剤を添加して凝固操作を行うことで、含水クラムを得ることができる。

[0066] <洗浄工程>

上記製造方法における、洗浄工程は、上記した凝固工程において得られた含水クラムに対して、洗浄を行う工程である。

[0067] 洗浄方法としては、特に限定されないが、洗浄液として水を使用し、含水クラムとともに、添加した水を混合することにより水洗を行う方法が挙げられる。水洗時の温度としては、特に限定されないが、好ましくは5～60℃

、より好ましくは10～50℃であり、混合時間は1～60分、より好ましくは2～30分である。

[0068] また、水洗時に、含水クラムに対して添加する水の量としては、特に限定されないが、最終的に得られるアクリルゴム中のアニオン性乳化剤の残留量を効果的に低減することができるという観点より、含水クラム中に含まれる固形分（主として、アクリルゴム成分）100重量部に対して、水洗1回当たりの水の量が、好ましくは50～9,800重量部、より好ましくは300～1,800重量部である。

[0069] 水洗回数としては、特に限定されず、1回でもよいが、最終的に得られるアクリルゴム中のアニオン性乳化剤の残留量を低減するという観点より、好ましくは2～10回、より好ましくは3～8回である。なお、最終的に得られるアクリルゴム中のアニオン性乳化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、上記範囲を超えて洗浄を行っても、アニオン性乳化剤の除去効果が小さい一方で、工程数が増加してしまうことにより生産性の低下の影響が大きくなってしまうため、水洗回数は上記範囲とすることが好ましい。

[0070] また、上記製造方法においては、水洗を行った後、さらに洗浄液として酸を使用した酸洗浄を行ってもよい。酸洗浄を行うことにより、ゴム架橋物とした場合における耐圧縮永久歪み性をより高めることができるものであり、アクリルゴムがカルボキシル基を有するカルボキシル基含有アクリルゴムである場合に、この酸洗浄による耐圧縮永久歪み性の向上効果は特に大きいものとなる。酸洗浄に用いる酸としては、特に限定されず、硫酸、塩酸、磷酸などを制限なく用いることができる。また、酸洗浄において、含水クラムに酸を添加する際には、水溶液の状態で添加することが好ましく、好ましくはpH=6以下、より好ましくはpH=4以下、さらに好ましくはpH=3以下の水溶液の状態で添加すること好ましい。また、酸洗浄の方法としては、特に限定されないが、たとえば、含水クラムとともに、添加した酸の水溶液を混合する方法が挙げられる。

[0071] また、酸洗浄時の温度としては、特に限定されないが、好ましくは5～60℃、より好ましくは10～50℃であり、混合時間は1～60分、より好ましくは2～30分である。酸洗浄の洗浄水のpHは、特に限定されないが、好ましくはpH＝6以下、より好ましくはpH＝4以下、さらに好ましくはpH＝3以下である。なお、酸洗浄の洗浄水のpHは、たとえば、酸洗浄後の含水クラムに含まれる水のpHを測定することにより求めることができる。

[0072] 酸洗浄を行った後には、さらに水洗を行うことが好ましく、水洗の条件としては上述した条件と同様とすればよい。

[0073] <乾燥工程>

上記製造方法における、乾燥工程は、上記洗浄工程において洗浄を行った含水クラムに対し、乾燥を行う工程である。

[0074] 乾燥工程における、乾燥方法としては、特に限定されないが、たとえば、スクリー型押出機、ニーダー型乾燥機、エキスパンダー乾燥機、熱風乾燥機、減圧乾燥機などの乾燥機を用いて、乾燥させることができる。また、これらを組み合わせた乾燥方法を用いてもよい。さらに、乾燥工程により乾燥を行う前に、必要に応じて、含水クラムに対し、回転式スクリーン、振動スクリーンなどの篩；遠心脱水機；などを用いたろ別を行ってもよい。

[0075] たとえば、乾燥工程における乾燥温度は、特に限定されず、乾燥に用いる乾燥機に応じて異なるが、たとえば、熱風乾燥機を用いる場合には、乾燥温度は80～200℃とすることが好ましく、100～170℃とすることがより好ましい。

[0076] 上記製造方法によれば、以上のようにして本発明のアクリルゴムを得ることができる。

[0077] このようにして製造される、本発明のアクリルゴムのムーニー粘度（ML 1+4、100℃）（ポリマームーニー）は、好ましくは10～80、より好ましくは20～70、さらに好ましくは25～60である。

[0078] また、本発明のアクリルゴムは、アクリルゴム中に含まれる凝固剤の残留

量が、好ましくは9,000重量ppm以下であり、より好ましくは7,000重量ppm以下、さらに好ましくは5,000重量ppm以下、特に好ましくは3,500ppm以下である。凝固剤の残留量の下限は、特に限定されないが、好ましくは10重量ppm以上である。アクリルゴム中における凝固剤の残留量を上記範囲とすることにより、ゴム架橋物とした場合における、耐水性をより優れたものとすることができる。なお、凝固剤の残留量は、たとえば、アクリルゴムに対し、元素分析を行い、凝固剤に含まれる元素の含有量を測定することにより求めることができる。また、凝固剤の残留量を上記した量とする方法としては、特に限定されないが、凝固剤の添加量を上述した範囲とする方法や、水洗条件を上述したように調整する方法などが挙げられる。

[0079] また、本発明のアクリルゴムは、アクリルゴム中に含まれるノニオン性乳化剤の残留量が、好ましくは20,000重量ppm以下であり、より好ましくは18,000重量ppm以下であり、さらに好ましくは15,000重量ppm以下、特に好ましくは13,000重量ppm以下である。ノニオン性乳化剤の残留量の下限は、特に限定されないが、好ましくは10重量ppm以上である。ノニオン性乳化剤の残留量を上記範囲とすることにより、本発明の作用効果、特に、引張強度、耐圧縮永久歪み性、および耐水性の向上効果をより高めることができる。なお、ノニオン性乳化剤の残留量は、たとえば、アクリルゴムに対し、GPC測定を行い、GPC測定により得られた測定チャート中の、ノニオン性乳化剤に対応する分子量のピーク面積から求めることができる。

[0080] また、本発明のアクリルゴムは、アクリルゴム中に含まれる滑剤の残留量が、好ましくは0.1～0.4重量%、より好ましくは0.15～0.3重量%、さらに好ましくは0.2～0.3重量%である。滑剤の残留量を上記範囲とすることにより、ブリードの発生を抑制しながら、アクリルゴムの乾燥時の取り扱い性、およびロール加工性をより効果的に高めることができる。なお、滑剤の残留量は、アクリルゴムをテトラヒドロフランに溶解し、テ

トラヒドロフランを展開溶媒として、GPC測定を行うことにより、求めることができる。具体的には、GPC測定により得られたチャートから、滑剤の分子量に対応するピークの積分値を求め、この積分値と、アクリルゴムのピークの積分値とを比較し、これらの積分値と対応する分子量から重量比率を求めることで、滑剤の含有量を求めることができる。

[0081] さらに、本発明のアクリルゴムは、アクリルゴム中に含まれる老化防止剤の残留量が、好ましくは500重量ppm以上であり、より好ましくは1,000重量ppm以上、さらに好ましくは2,000重量ppm以上である。老化防止剤の含有量の上限は、特に限定されないが、好ましくは12,000重量ppm以下である。老化防止剤の残留量を上記範囲とすることにより、乾燥による劣化の発生をより適切に防止することができ、これにより、得られるゴム架橋物の引張強度をより高めることが可能となる。なお、老化防止剤の残留量は、たとえば、アクリルゴムに対し、GPC測定を行い、GPC測定により得られた測定チャート中の、老化防止剤に対応する分子量のピーク面積から求めることができる。

[0082] <アクリルゴム組成物>

本発明のアクリルゴム組成物は、上記した本発明のアクリルゴムに架橋剤を配合してなるものである。

[0083] 架橋剤としては、特に限定されないが、たとえば、ジアミン化合物などの多価アミン化合物、およびその炭酸塩；硫黄；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；ジチオカルバミン酸金属塩；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；などの従来公知の架橋剤を用いることができる。これらの架橋剤は、1種単独で、または2種以上を併せて使用することができる。架橋剤としては、架橋性単量体単位の種類に応じて適宜選択することが好ましい。

[0084] これらのなかでも、本発明のアクリルゴムが、架橋性単量体単位としての α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位を有する場合には、架橋剤

として、多価アミン化合物、およびその炭酸塩を用いることが好ましい。また、本発明のアクリルゴムが、架橋性単量体単位としてのハロゲン原子を有する単量体の単位を有する場合には、架橋剤として、硫黄、硫黄供与体、またはトリアジンチオール化合物を用いることが好ましい。

[0085] 多価アミン化合物、およびその炭酸塩としては、特に限定されないが、炭素数4～30の多価アミン化合物、およびその炭酸塩が好ましい。このような多価アミン化合物、およびその炭酸塩の例としては、脂肪族多価アミン化合物、およびその炭酸塩、ならびに芳香族多価アミン化合物などが挙げられる。

[0086] 脂肪族多価アミン化合物、およびその炭酸塩としては、特に限定されないが、たとえば、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、およびN, N' -ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサレンジアミンなどが挙げられる。これらの中でも、ヘキサメチレンジアミンカーバメートが好ましい。

[0087] 芳香族多価アミン化合物としては、特に限定されないが、たとえば、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) ジアニリン、4, 4' - (p-フェニ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、および1, 3, 5-ベンゼントリアミンなどが挙げられる。これらの中でも、2, 2' -ビス〔4- (4-アミノフェノキシ) フェニル〕プロパンが好ましい。

[0088] 硫黄供与体としては、特に限定されないが、たとえば、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。

[0089] トリアジンチオール化合物としては、特に限定されないが、たとえば、1,

3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリチオール、6-アニリノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール、6-ジブチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール、6-ジアリルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール、および6-オクチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオールなどが挙げられる。これらの中でも、1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリチオールが好ましい。

[0090] 本発明のアクリルゴム組成物中における架橋剤の含有量は、アクリルゴム100重量部に対し、好ましくは0.05～10重量部、より好ましくは0.1～5重量部、特に好ましくは0.2～4重量部である。架橋剤の含有量を上記範囲とすることにより、ゴム弾性を十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することができる。

[0091] また、本発明のアクリルゴム組成物は、さらに架橋促進剤を含有していることが好ましい。架橋促進剤としては、特に限定されないが、本発明のアクリルゴムが、架橋性基としてのカルボキシル基を有するものであり、かつ、架橋剤が多価アミン化合物、またはその炭酸塩である場合には、グアニジン化合物、ジアザビシクロアルケン化合物、イミダゾール化合物、第四級オニウム塩、第三級ホスフィン化合物、脂肪族一価二級アミン化合物、および脂肪族一価三級アミン化合物などを用いることができる。これらのなかでも、グアニジン化合物、ジアザビシクロアルケン化合物、および脂肪族一価二級アミン化合物が好ましく、グアニジン化合物が特に好ましい。これらの塩基性架橋促進剤は、1種単独で、または2種以上を併せて使用することができる。

[0092] グアニジン化合物の具体例としては、1, 3-ジ- α -トリルグアニジン、1, 3-ジフェニルグアニジンなどが挙げられる。ジアザビシクロアルケン化合物の具体例としては、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンダー7-セン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノ-5-ネンなどが挙げられる。イミダゾール化合物の具体例としては、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどが挙げられる。第四級オニウム塩の具体例とし

ては、テトラ n -ブチルアンモニウムブロマイド、オクタデシルトリ n -ブチルアンモニウムブロマイドなどが挙げられる。第三級ホスフィン化合物の具体例としては、トリフェニルホスフィン、トリ- p -トリルホスフィンなどが挙げられる。

[0093] 脂肪族一価二級アミン化合物は、アンモニアの水素原子の二つを脂肪族炭化水素基で置換した化合物である。水素原子と置換する脂肪族炭化水素基は、好ましくは炭素数1～30のものである。脂肪族一価二級アミン化合物の具体例としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジアリルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ- n -ブチルアミン、ジ- t -ブチルアミン、ジ- sec -ブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジウンデシルアミン、ジドデシルアミン、ジトリデシルアミン、ジテトラデシルアミン、ジペンタデシルアミン、ジセチルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン、およびジオクタデシルアミンなどが挙げられる。

[0094] 脂肪族一価三級アミン化合物は、アンモニアの三つの水素原子全てを脂肪族炭化水素基で置換した化合物である。水素原子と置換する脂肪族炭化水素基は、好ましくは炭素数1～30のものである。脂肪族一価三級アミン化合物の具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリアリルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ- n -ブチルアミン、トリ- t -ブチルアミン、トリ- sec -ブチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリウンデシルアミン、およびトリドデシルアミンなどが挙げられる。

[0095] また、本発明のアクリルゴムが、架橋性基としてハロゲン原子を有するものであり、かつ、架橋剤が硫黄または硫黄供与体である場合には、架橋促進剤としては、ステアリン酸ナトリウムやステアリン酸カリウムなどの脂肪酸金属石鹼などを用いることができる。あるいは、本発明のアクリルゴムが、架橋性基としてハロゲン原子を有するものであり、かつ、架橋剤がトリアジ

ンチオール化合物である場合には、架橋促進剤としては、ジチオカルバミン酸塩およびその誘導体、チオ尿素化合物、ならびにチウラムスルフィド化合物などを用いることができる。その中でも架橋剤としては、得られるゴム架橋物の引張強度の観点からは、硫黄または硫黄供与体が好ましく、圧縮永久歪み性、耐水性の観点からは、トリアジンチオール化合物が好ましい。

[0096] 本発明のアクリルゴム組成物中における、架橋促進剤の含有量は、アクリルゴム100重量部に対して、好ましくは0.1～10重量部であり、より好ましくは0.5～7.5重量部、特に好ましくは1～5重量部である。架橋促進剤の含有量を上記範囲とすることにより、得られるゴム架橋物の引張強度および耐圧縮永久歪み性をより向上させることができる。

[0097] また、本発明のアクリルゴム組成物は、上記各成分以外に、ゴム加工分野において通常使用される配合剤を配合することができる。このような配合剤としては、たとえば、シリカやカーボンブラックなどの補強性充填剤；炭酸カルシウムやクレーなどの非補強性充填材；老化防止剤；光安定剤；スコーチ防止剤；可塑剤；加工助剤；粘着剤；滑剤；潤滑剤；難燃剤；防黴剤；帯電防止剤；着色剤；架橋遅延剤；などが挙げられる。これらの配合剤の配合量は、本発明の目的や効果を阻害しない範囲であれば特に限定されず、配合目的に応じた量を適宜配合することができる。

[0098] さらに、本発明のアクリルゴム組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、上述した本発明のアクリルゴム以外のゴム、エラストマー、樹脂などをさらに配合してもよい。たとえば、上述した本発明のアクリルゴム以外のアクリルゴム、天然ゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム、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、フッ素ゴムなどの、アクリルゴム以外のゴム；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のエラストマー；ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂

、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、フッ素樹脂などの樹脂；などを配合することができる。なお、上述した本発明のアクリルゴム以外のゴム、エラストマー、および樹脂の合計配合量は、アクリルゴム 100 重量部に対して、好ましくは 50 重量部以下、より好ましくは 10 重量部以下、さらに好ましくは 1 重量部以下である。

[0099] 本発明のアクリルゴム組成物は、アクリルゴムに、架橋剤、およびその他必要に応じて用いられる各種配合剤を配合し、バンバリーミキサーやニーダーなどで混合、混練し、次いで、混練ロールを用いて、さらに混練することなどにより調製される。

[0100] 各成分の配合順序は、特に限定されないが、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ことが好ましい。

[0101] <ゴム架橋物>

本発明のゴム架橋物は、上述した本発明のアクリルゴム組成物を架橋してなるものである。

本発明のゴム架橋物は、本発明のアクリルゴム組成物を用い、所望の形状に対応した成形機、たとえば、押出機、射出成形機、圧縮機、およびロールなどにより成形を行い、加熱することにより架橋反応を行い、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25～120℃である。架橋温度は、通常、130～220℃、好ましくは150～190℃であり、架橋時間は、通常、2分～10時間、好ましくは3分～5時間である。加熱方法としては、プレス加熱、蒸気加熱、オーブン加熱、およ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。

[0102] また、ゴム架橋物の形状、大きさなどによっては、本発明のゴム架橋物は、さら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。

- [0103] そして、このようにして得られる本発明のゴム架橋物は、たとえば、自動車等の輸送機械、一般機器、電気機器等の幅広い分野において、Ｏーリング、パッキン、オイルシール、ベアリングシール等のシール材；ガスケット；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；等として好適に用いられる。

実施例

- [0104] 以下に、実施例および比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。なお、各例中の「部」は、特に断りのない限り、重量基準である。

各種の物性については、以下の方法に従って評価した。

- [0105] [ムーニー粘度（ML 1 + 4、100℃）]

アクリルゴムのムーニー粘度（ポリマームーニー）をJIS K 6300に従って測定した。

- [0106] [アニオン性乳化剤およびノニオン性乳化剤の残留量]

アクリルゴムをテトラヒドロフランに溶解し、テトラヒドロフランを展開溶媒として、GPC測定を行うことにより、アクリルゴム中における、アニオン性乳化剤およびノニオン性乳化剤の残留量を測定した。具体的には、GPC測定により得られたチャートから、製造に使用したアニオン性乳化剤およびノニオン性乳化剤の分子量に対応するピークの積分値を求め、これらの積分値と、アクリルゴムのピークの積分値とを比較し、これらの積分値と対応する分子量から重量比率を求めることで、アニオン性乳化剤およびノニオン性乳化剤の残留量を算出した。

- [0107] [凝固剤の残留量]

アクリルゴムに対して、ICP-AESを用いて、元素分析を行うことで、アクリルゴム中における、凝固剤の残留量を測定した。具体的には、元素分析により、使用した凝固剤に含まれる元素の含有割合を求め、求めた含有割合より、凝固剤の残留量を算出した。

- [0108] [滑剤および老化防止剤の残留量]

アクリルゴムをテトラヒドロフランに溶解し、テトラヒドロフランを展開溶媒として、GPC測定を行うことにより、アクリルゴム中における、滑剤および老化防止剤の残留量を測定した。具体的には、GPC測定により得られたチャートから、製造に使用した滑剤および老化防止剤の分子量に対応するピークの積分値を求め、これらの積分値と、アクリルゴムのピークの積分値とを比較し、これらの積分値と対応する分子量から重量比率を求めることで、滑剤および老化防止剤の残留量を算出した。

[0109] [引張強度および伸び]

アクリルゴム組成物を、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170℃で20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、さらに170℃、4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。得られたゴム架橋物を3号形ダンベルで打ち抜いて試験片を作製した。次にこの試験片を用いて、JIS K6251に従い、常態での引張強度および伸びを測定した。

[0110] [圧縮永久歪み]

アクリルゴム組成物を、金型を用いて、温度170℃で20分間プレスすることにより一次架橋し、直径29mm、高さ12.7mmの円柱型の一次架橋物を得て、次いで、得られた一次架橋物を、ギヤー式オーブンにて、さらに170℃、4時間の条件で加熱して二次架橋させることにより、円柱状のゴム架橋物を得た。そして、得られたゴム架橋物を用いて、JIS K6262に従い、ゴム架橋物を25%圧縮させた状態で、175℃の環境下に70時間置いた後、圧縮永久歪み率を測定した。この値が小さいほど、耐圧縮永久歪み性に優れる。

[0111] [耐水性]

アクリルゴム組成物を、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170℃で20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、さらに170℃、4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の試験片に切り取り、JIS K6258に準拠して、得られた試験片を温度80℃に調整した蒸留水中に70時間浸漬させる浸漬試験を行い、浸漬前後の試験片の体積変化率を下記式にしたがって、測定した。浸漬前後の体積変化率が小さいほど、水に対する膨潤が抑制されており、耐水性に優れると判断できる。

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

[0112] [製造例1]

ホモミキサーを備えた混合容器に、純水46.294部、アクリル酸エチル49.3部、アクリル酸n-ブチル49.3部、フマル酸モノn-ブチル1.4部、アニオン性乳化剤としてのラウリル硫酸ナトリウム（商品名「エマル 2FG」、花王社製）0.624部、およびノニオン性界面活性剤としてのポリオキシエチレンドデシルエーテル（商品名「エマルゲン 105」、重量平均分子量：約1500、花王社製）1.5部を仕込み、攪拌することで、単量体乳化液を得た。

[0113] 次いで、温度計、攪拌装置を備えた重合反応槽に、純水170.853部、および、上記にて得られた単量体乳化液2.97部を投入し、窒素気流下で温度12℃まで冷却した。次いで、重合反応槽中に、上記にて得られた単量体乳化液145.44部、還元剤としての硫酸第一鉄0.00033部、還元剤としてのアスコルビン酸ナトリウム0.264部、および、重合開始剤としての2.85重量%の過硫酸カリウム水溶液7.72部（過硫酸カリウムの量として0.22部）を3時間かけて連続的に滴下した。その後、重合反応槽内の温度を23℃に保った状態にて、1時間反応を継続し、重合転化率が95%に達したことを確認し、重合停止剤としてのヒドロキノンを追加して重合反応を停止し、乳化重合液を得た。

[0114] そして、重合により得られた乳化重合液100部に対し、老化防止剤とし

での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(商品名「Irganox 1076」、BASF社製)0.3部(乳化重合液を製造する際に用いた仕込みの単量体の合計(すなわち、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、フマル酸モノn-ブチルの合計)100部に対して1部)、ポリエチレンオキシド(重量平均分子量(Mw)=10万)0.011部(乳化重合液を製造する際に用いた仕込みの単量体の合計100部に対して0.036部)、および滑剤としてのポリオキシエチレンステアリルエーテルリン酸(商品名「フォスファノール RL-210」、重量平均分子量:約500、東邦化学工業社製)0.075部(乳化重合液を製造する際に用いた仕込みの単量体の合計100部に対して0.25部)を混合することで混合液を得た。そして、得られた混合液を凝固槽に移し、この混合液100部に対して、工業用水60部を添加して、85℃に昇温した後、温度85℃にて、混合液を攪拌しながら、凝固剤としての硫酸ナトリウム3.3部(混合液に含まれる重合体100部に対して1.1部)を連続的に添加することにより、重合体を凝固させ、これによりアクリルゴム(A1)の含水クラムを得た。

[0115] 次いで、上記にて得られた含水クラムの固形分100部に対し、工業用水388部を添加し、凝固槽内で、室温、5分間攪拌した後、凝固槽から水分を排出させることで、含水クラムの水洗を行った。なお、本製造例では、このような水洗を4回繰り返した。

[0116] 次いで、上記にて水洗を行った含水クラムの固形分100部に対し、工業用水388部および濃硫酸0.13部を混合してなる硫酸水溶液(pH=3)を添加し、凝固槽内で、室温、5分間攪拌した後、凝固槽から水分を排出させることで、含水クラムの酸洗を行った。なお、酸洗後の含水クラムのpH(含水クラム中の水のpH)を測定したところ、pH=3であった。次いで、酸洗を行った含水クラムの固形分100部に対し、純水388部を添加し、凝固槽内で、室温、5分間攪拌した後、凝固槽から水分を排出させることで、含水クラムの純水洗浄を行い、純水洗浄を行った含水クラムを、熱

風乾燥機にて 110℃ で 1 時間乾燥させることにより、固形状のアクリルゴム (A 1) を得た。

[0117] 得られたアクリルゴム (A 1) のムーニー粘度 (ML 1 + 4、100℃) は 33 であり、アクリルゴム (A 1) の組成は、アクリル酸エチル単位 49.3 重量%、アクリル酸 n-ブチル単位 49.3 重量%、フマル酸モノ n-ブチル単位 1.4 重量%であった。また、アクリルゴム (A 1) について、アクリルゴム (A 1) 中における、アニオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤、凝固剤、老化防止剤、および滑剤の残留量を、上記方法にしたがって測定した。結果を表 1 に示す。

[0118] [製造例 2]

アニオン性乳化剤としてのラウリル硫酸ナトリウムの使用量を 0.624 部から 0.567 部に、ノニオン性乳化剤としてのポリオキシエチレンドデシルエーテルの使用量を 1.5 部から 1.4 部に、それぞれ変更した以外は、製造例 1 と同様にして、単量体乳化液を得た。そして、得られた単量体乳化液を使用した以外は、製造例 1 と同様にして、固形状のアクリルゴム (A 2) を得た。

[0119] 得られたアクリルゴム (A 2) のムーニー粘度 (ML 1 + 4、100℃) は 34 であり、アクリルゴム (A 2) の組成は、アクリル酸エチル単位 49.3 重量%、アクリル酸 n-ブチル単位 49.3 重量%、フマル酸モノ n-ブチル単位 1.4 重量%であった。また、アクリルゴム (A 2) について、アクリルゴム (A 2) 中における、アニオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤、凝固剤、老化防止剤、および滑剤の残留量を、上記方法にしたがって測定した。結果を表 1 に示す。

[0120] [製造例 3]

アニオン性乳化剤としてのラウリル硫酸ナトリウムの使用量を 0.624 部から 0.283 部に、ノニオン性乳化剤としてのポリオキシエチレンドデシルエーテルの使用量を 1.5 部から 1.4 部に、それぞれ変更するとともに、水洗回数を 4 回から 8 回に変更した以外は、製造例 1 と同様にして、単

量体乳化液を得た。そして、得られた単量体乳化液を使用した以外は、製造例 1 と同様にして、固形状のアクリルゴム（A 3）を得た。

[0121] 得られたアクリルゴム（A 3）のムーニー粘度（ML 1 + 4、100℃）は 34 であり、アクリルゴム（A 3）の組成は、アクリル酸エチル単位 49.3 重量%、アクリル酸 n-ブチル単位 49.3 重量%、フマル酸モノ n-ブチル単位 1.4 重量%であった。また、アクリルゴム（A 3）について、アクリルゴム（A 3）中における、アニオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤、凝固剤、老化防止剤、および滑剤の残留量を、上記方法にしたがって測定した。結果を表 1 に示す。

[0122] [製造例 4]

アニオン性乳化剤としてのラウリル硫酸ナトリウムの使用量を 0.624 部から 0.709 部に、ノニオン性乳化剤としてのポリオキシエチレンドデシルエーテルの使用量を 1.5 部から 1.82 部に、それぞれ変更した以外は、製造例 1 と同様にして、単量体乳化液を得た。そして、得られた単量体乳化液を使用した以外は、製造例 1 と同様にして、固形状のアクリルゴム（A 4）を得た。

[0123] 得られたアクリルゴム（A 4）のムーニー粘度（ML 1 + 4、100℃）は 31 であり、アクリルゴム（A 4）の組成は、アクリル酸エチル単位 49.3 重量%、アクリル酸 n-ブチル単位 49.3 重量%、フマル酸モノ n-ブチル単位 1.4 重量%であった。また、アクリルゴム（A 4）について、アクリルゴム（A 4）中における、アニオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤、凝固剤、老化防止剤、および滑剤の残留量を、上記方法にしたがって測定した。結果を表 1 に示す。

[0124] [実施例 1]

バンバリーミキサーを用いて、製造例 1 で得られたアクリルゴム（A 1）100 部に、クレー（商品名「サティントンクレー 5 A」、竹原化学工業社製、焼成カオリン）30 部、シリカ（商品名「カープレックス 1120」、Evonik 社製）15 部、シリカ（商品名「カープレックス 67」、E v

onik社製) 35部、ステアリン酸2部、エステル系ワックス(商品名「グレックG-8205」、大日本インキ化学社製) 1部、4, 4'-ビス(α, α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン(商品名「ノクラックCD」、大内新興化学工業社製) 2部、および、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(商品名「KBM-503」、信越シリコン社製、シランカップリング剤) 1部を添加して、50℃で5分間混合した。次いで、得られた混合物を50℃のロールに移して、ヘキサメチレンジアミンカーバメート(商品名「DiaK#1」、デュポンダウエラストマー社製、脂肪族多価アミン化合物) 0.6部、および1, 3-ジ- α -トリルグアニジン(商品名「ノクセラーDT」、大内新興化学工業社製、架橋促進剤) 2部を配合して、混練することにより、アクリルゴム組成物を得た。

[0125] そして、得られたアクリルゴム組成物を用いて、上記方法にしたがい、引張強度、伸び、圧縮永久歪み、および耐水性の各測定・評価を行った。結果を表1に示す。

[0126] [実施例2]

製造例1で得られたアクリルゴム(A1)に代えて、製造例2で得られたアクリルゴム(A2)を使用した以外は、実施例1と同様にして、アクリルゴム組成物を得て、同様に測定・評価を行った結果を表1に示す。

[0127] [実施例3]

製造例1で得られたアクリルゴム(A1)に代えて、製造例3で得られたアクリルゴム(A3)を使用した以外は、実施例1と同様にして、アクリルゴム組成物を得て、同様に測定・評価を行った結果を表1に示す。

[0128] [比較例1]

製造例1で得られたアクリルゴム(A1)に代えて、製造例4で得られたアクリルゴム(A4)を使用した以外は、実施例1と同様にして、アクリルゴム組成物を得て、同様に測定・評価を行った結果を表1に示す。

[0129]

[表1]

表 1

		実施例				比較例
		1	2	3	1	
アクリルゴムの種類	純水					
		(A1)	(A2)	(A3)		(A4)
		46,294	46,294	46,294		46,294
		49.3	49.3	49.3		49.3
		49.3	49.3	49.3		49.3
		-	-	-		-
		1.4	1.4	1.4		1.4
		-	-	-		-
		0.624	0.567	0.283		0.709
		1.5	1.4	1.4		1.82
重合条件	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
凝固前の 乳化重合液に 添加した 配合剤(*2)	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
凝固工程で使 用した 凝固剤(*3)	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
水洗	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
酸洗浄	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
酸洗浄後の 水洗	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
乾燥条件	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
アクリルゴム中の 残留量	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
ゴム架橋物の 評価	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	
	連続添加	連続添加	連続添加		連続添加	

(*1) 単量体乳化液作製のための配合剤の添加量は、仕込み単量体100部に対する配合量で示した。

(*2) 凝固前の乳化重合液に添加した配合剤の添加量は、乳化重合液100部に対する配合量で示した。

(*3) 凝固工程で使用した凝固剤の添加量は、乳化重合液に、老化防止剤、ポリエチレンオキシド、および滑剤を添加することにより得られた混合液100部に対する配合量で示した。

[0130] [実施例1～3、比較例1の評価]

表 1 に示すように、アニオン性乳化剤の残留量（含有量）が、10 重量 ppm 以上、4,500 重量 ppm 以下であるアクリルゴムを用いて得られたゴム架橋物は、いずれも引張強度が高く、耐圧縮永久歪み性および耐水性に優れたものであった（実施例 1～3）。

一方、アニオン性乳化剤の残留量（含有量）が、4,500 重量 ppm 超であるアクリルゴムを用いて得られたゴム架橋物は、耐水性に劣るものであった（比較例 1）。

[0131] 〔製造例 5〕

ホモミキサーを備えた混合容器に、純水 46.294 部、アクリル酸エチル 50 部、アクリル酸 n-ブチル 35 部、アクリル酸 2-メトキシエチル 12.9 部、クロロ酢酸ビニル 2.1 部、アニオン性乳化剤としてのラウリル硫酸ナトリウム（商品名「エマール 2FG」、花王社製）0.421 部、およびノニオン性界面活性剤としてのポリオキシエチレンドデシルエーテル（商品名「エマルゲン 105」、重量平均分子量：約 1500、花王社製）1.4 部を仕込み、攪拌することで、単量体乳化液を得た。

[0132] 次いで、温度計、攪拌装置を備えた重合反応槽に、純水 170.853 部、および、上記にて得られた単量体乳化液 2.96 部を投入し、窒素気流下で温度 12℃まで冷却した。次いで、重合反応槽中に、上記にて得られた単量体乳化液 145.16 部、還元剤としての硫酸第一鉄 0.00033 部、還元剤としてのアスコルビン酸ナトリウム 0.264 部、および、重合開始剤としての 2.85 重量%の過硫酸カリウム水溶液 7.72 部（過硫酸カリウムの量として 0.22 部）を 3 時間かけて連続的に滴下した。その後、重合反応槽内の温度を 23℃に保った状態にて、1 時間反応を継続し、重合転化率が 95%に達したことを確認し、重合停止剤としてのヒドロキノンを追加して重合反応を停止し、乳化重合液を得た。

[0133] そして、重合により得られた乳化重合液 100 部に対し、老化防止剤としての 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（商品名「Irganox 1076」、BASF 社製

） 0.3 部（乳化重合液を製造する際に用いた仕込みの単量体の合計（すなわち、アクリル酸エチル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸 2-メトキシエチル、クロロ酢酸ビニルの合計） 100 部に対して 1 部）、およびポリエチレンオキシド（重量平均分子量（*M_w*） = 10 万） 0.011 部（乳化重合液を製造する際に用いた仕込みの単量体の合計 100 部に対して 0.036 部）を混合することで混合液を得た。そして、得られた混合液を凝固槽に移し、この混合液 100 部に対して、工業用水 60 部を添加して、85℃に昇温した後、温度 85℃にて、混合液を攪拌しながら、凝固剤としての硫酸ナトリウム 3.3 部（混合液に含まれる重合体 100 部に対して 1.1 部）を連続的に添加することにより、重合体を凝固させ、これによりアクリルゴム（A5）の含水クラムを得た。

[0134] 次いで、上記にて得られた含水クラムの固形分 100 部に対し、工業用水 388 部を添加し、凝固槽内で、室温℃、5 分間攪拌した後、凝固槽から水分を排出させることで、含水クラムの水洗を行った。なお、本製造例では、このような水洗を 4 回繰り返した。そして、水洗を行った含水クラムを、熱風乾燥機にて 110℃で 1 時間乾燥させることにより、固形状のアクリルゴム（A5）を得た。

[0135] 得られたアクリルゴム（A5）のムーニー粘度（ML 1 + 4、100℃）は 38 であり、アクリルゴム（A5）の組成は、アクリル酸エチル単位 50 重量%、アクリル酸 *n*-ブチル単位 35 重量%、アクリル酸 2-メトキシエチル単位 12.9 重量%、クロロ酢酸ビニル単位 2.1 重量%であった。また、アクリルゴム（A5）について、アクリルゴム（A5）中における、アニオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤、凝固剤、および老化防止剤の残留量を、上記方法にしたがって測定した。結果を表 2 に示す。

[0136] [製造例 6]

アニオン性乳化剤としてのラウリル硫酸ナトリウムの使用量を 0.421 部から 0.567 部に変更した以外は、製造例 5 と同様にして、単量体乳化液を得た。そして、得られた単量体乳化液を使用した以外は、製造例 5 と同

様にして、固形状のアクリルゴム（A 6）を得た。

[0137] 得られたアクリルゴム（A 6）のムーニー粘度（ML 1 + 4、100℃）は38であり、アクリルゴム（A 6）の組成は、アクリル酸エチル単位50重量%、アクリル酸n-ブチル単位35重量%、アクリル酸2-メトキシエチル単位12.9重量%、クロロ酢酸ビニル単位2.1重量%であった。また、アクリルゴム（A 6）について、アクリルゴム（A 6）中における、アニオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤、凝固剤、および老化防止剤の残留量を、上記方法にしたがって測定した。結果を表2に示す。

[0138] [製造例7]

アニオン性乳化剤としてのラウリル硫酸ナトリウムの使用量を0.421部から0.283部に変更するとともに、水洗回数を4回から8回に変更した以外は、製造例5と同様にして、単量体乳化液を得た。そして、得られた単量体乳化液を使用した以外は、製造例5と同様にして、固形状のアクリルゴム（A 7）を得た。

[0139] 得られたアクリルゴム（A 7）のムーニー粘度（ML 1 + 4、100℃）は38であり、アクリルゴム（A 7）の組成は、アクリル酸エチル単位50重量%、アクリル酸n-ブチル単位35重量%、アクリル酸2-メトキシエチル単位12.9重量%、クロロ酢酸ビニル単位2.1重量%であった。また、アクリルゴム（A 7）について、アクリルゴム（A 7）中における、アニオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤、凝固剤、および老化防止剤の残留量を、上記方法にしたがって測定した。結果を表2に示す。

[0140] [製造例8]

アニオン性乳化剤としてのラウリル硫酸ナトリウムの使用量を0.421部から0.661部に変更した以外は、製造例5と同様にして、単量体乳化液を得た。そして、得られた単量体乳化液を使用した以外は、製造例5と同様にして、固形状のアクリルゴム（A 8）を得た。

[0141] 得られたアクリルゴム（A 8）のムーニー粘度（ML 1 + 4、100℃）は38であり、アクリルゴム（A 8）の組成は、アクリル酸エチル単位50

重量%、アクリル酸 *n*-ブチル単位 35 重量%、アクリル酸 2-メトキシエチル単位 12.9 重量%、クロロ酢酸ビニル単位 2.1 重量%であった。また、アクリルゴム (A8) について、アクリルゴム (A8) 中における、アニオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤、凝固剤、および老化防止剤の残留量を、上記方法にしたがって測定した。結果を表 2 に示す。

[0142] [製造例 9]

アニオン性乳化剤としてのラウリル硫酸ナトリウムの使用量を 0.421 部から 0.704 部に変更した以外は、製造例 5 と同様にして、単量体乳化液を得た。そして、得られた単量体乳化液を使用した以外は、製造例 5 と同様にして、固形状のアクリルゴム (A9) を得た。

[0143] 得られたアクリルゴム (A9) のムーニー粘度 (ML 1 + 4、100℃) は 38 であり、アクリルゴム (A9) の組成は、アクリル酸エチル単位 50 重量%、アクリル酸 *n*-ブチル単位 35 重量%、アクリル酸 2-メトキシエチル単位 12.9 重量%、クロロ酢酸ビニル単位 2.1 重量%であった。また、アクリルゴム (A9) について、アクリルゴム (A9) 中における、アニオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤、凝固剤、および老化防止剤の残留量を、上記方法にしたがって測定した。結果を表 2 に示す。

[0144] [製造例 10]

アニオン性乳化剤としてのラウリル硫酸ナトリウムの使用量を 0.421 部から 0.754 部に変更した以外は、製造例 5 と同様にして、単量体乳化液を得た。そして、得られた単量体乳化液を使用した以外は、製造例 5 と同様にして、固形状のアクリルゴム (A10) を得た。

[0145] 得られたアクリルゴム (A10) のムーニー粘度 (ML 1 + 4、100℃) は 38 であり、アクリルゴム (A10) の組成は、アクリル酸エチル単位 50 重量%、アクリル酸 *n*-ブチル単位 35 重量%、アクリル酸 2-メトキシエチル単位 12.9 重量%、クロロ酢酸ビニル単位 2.1 重量%であった。また、アクリルゴム (A10) について、アクリルゴム (A10) 中における、アニオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤、凝固剤、および老化防止剤の

残留量を、上記方法にしたがって測定した。結果を表2に示す。

[0146] 〔製造例11〕

アニオン性乳化剤としてのラウリル硫酸ナトリウムの使用量を0.421部から0.788部に変更した以外は、製造例5と同様にして、単量体乳化液を得た。そして、得られた単量体乳化液を使用した以外は、製造例5と同様にして、固形状のアクリルゴム(A11)を得た。

[0147] 得られたアクリルゴム(A11)のムーニー粘度(ML1+4、100℃)は38であり、アクリルゴム(A11)の組成は、アクリル酸エチル単位50重量%、アクリル酸n-ブチル単位35重量%、アクリル酸2-メトキシエチル単位12.9重量%、クロロ酢酸ビニル単位2.1重量%であった。また、アクリルゴム(A11)について、アクリルゴム(A11)中における、アニオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤、凝固剤、および老化防止剤の残留量を、上記方法にしたがって測定した。結果を表2に示す。

[0148] 〔製造例12〕

アニオン性乳化剤としてのラウリル硫酸ナトリウムの使用量を0.421部から0.854部に変更した以外は、製造例5と同様にして、単量体乳化液を得た。そして、得られた単量体乳化液を使用した以外は、製造例5と同様にして、固形状のアクリルゴム(A12)を得た。

[0149] 得られたアクリルゴム(A12)のムーニー粘度(ML1+4、100℃)は38であり、アクリルゴム(A12)の組成は、アクリル酸エチル単位50重量%、アクリル酸n-ブチル単位35重量%、アクリル酸2-メトキシエチル単位12.9重量%、クロロ酢酸ビニル単位2.1重量%であった。また、アクリルゴム(A12)について、アクリルゴム(A12)中における、アニオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤、凝固剤、および老化防止剤の残留量を、上記方法にしたがって測定した。結果を表2に示す。

[0150] 〔実施例4〕

バンバリーミキサーを用いて、製造例5で得られたアクリルゴム(A5)100部に、FEFカーボンブラック(商品名「シーストSO」、東海カー

ボン社製) 60部、ステアリン酸2部、エステル系ワックス(商品名「グレックG-8205」、大日本インキ化学社製) 1部、および4, 4'-ビス(α, α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン(商品名「ノクラック CD」、大内新興化学工業社製) 2部を添加して、50℃で5分間混合した。次いで、得られた混合物を50℃のロールに移して、硫黄(商品名「サルファックスPMC」、鶴見化学工業社製) 0.3部、ステアリン酸ナトリウム(商品名「NSソープ」、花王社製、架橋促進剤) 3部、およびステアリン酸カリウム(商品名「ノンサールSK-1」、日本油脂社製、架橋促進剤) 0.5部を配合して、混練することにより、アクリルゴム組成物を得た。

[0151] そして、得られたアクリルゴム組成物を用いて、上記方法にしたがい、引張強度、伸び、圧縮永久歪み、および耐水性の各測定・評価を行った。結果を表2に示す。

[0152] [実施例5]

製造例5で得られたアクリルゴム(A5)に代えて、製造例6で得られたアクリルゴム(A6)を使用した以外は、実施例4と同様にして、アクリルゴム組成物を得て、同様に測定・評価を行った結果を表2に示す。

[0153] [実施例6]

バンバリーミキサーを用いて、製造例6で得られたアクリルゴム(A6) 100部に、FEFカーボンブラック(商品名「シーストSO」、東海カーボン社製) 60部、ステアリン酸2部、エステル系ワックス(商品名「グレックG-8205」、大日本インキ化学社製) 1部、および4, 4'-ビス(α, α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン(商品名「ノクラック CD」、大内新興化学工業社製) 2部を添加して、50℃で5分間混合した。次いで、得られた混合物を50℃のロールに移して、1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリチオール(商品名「ZISNET F」、三協化成社製) 0.5部、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛(商品名「ノクセラーBZ」、大内新興化学工業社製、架橋促進剤) 1.5部、ジエチルチオ尿素(商品名「ノクセラーEUR」、大内新興化学工業社製、架橋促進剤) 0.3部、

およびN－（シクロヘキシルチオ）フタルイミド（商品名「リターダーCTP」、大内新興化学工業社製、スコーチ防止剤）0.2部を配合して、混練することにより、アクリルゴム組成物を得た。

そして、得られたアクリルゴム組成物を得て、実施例4と同様に測定・評価を行った結果を表2に示す。

[0154] 〔実施例7〕

製造例5で得られたアクリルゴム（A5）に代えて、製造例7で得られたアクリルゴム（A7）を使用した以外は、実施例4と同様にして、アクリルゴム組成物を得て、同様に測定・評価を行った結果を表2に示す。

[0155] 〔比較例2～6〕

製造例5で得られたアクリルゴム（A5）に代えて、製造例8～12で得られたアクリルゴム（A8）～（A12）を、それぞれ使用した以外は、実施例4と同様にして、アクリルゴム組成物を得て、同様に測定・評価を行った結果を表2に示す。

[0156]

[表2]

表 2

		実施例					比較例				
		4	5	6	7	2	3	4	5	6	
アクリルゴムの種類	純水	(A5)	(A6)	(A6)	(A7)	(A8)	(A9)	(A10)	(A11)	(A12)	
	アクリル酸エチル	46.294	46.294	46.294	46.294	46.294	46.294	46.294	46.294	46.294	
単量体 乳化液 組成(*4)	アクリル酸n-ブチル	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
	アクリル酸2-メトキシエチル	35	35	35	35	35	35	35	35	35	
	アクリル酸2-メトキシエチル	12.9	12.9	12.9	12.9	12.9	12.9	12.9	12.9	12.9	
	フマル酸モノn-ブチル	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	クロロ酢酸ビニル	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	
	ラウリル硫酸ナトリウム(アニオン性乳化剤)	0.421	0.567	0.567	0.283	0.661	0.704	0.754	0.788	0.854	
重合条件	ポリオキシエチレンドデシルエーテル(ノニオン性乳化剤)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	
	単量体乳化液の添加形態	連続 添加	連続 添加	連続 添加	連続 添加	連続 添加	連続 添加	連続 添加	連続 添加	連続 添加	
	重合開始剤の添加形態	連続 添加	連続 添加	連続 添加	連続 添加	連続 添加	連続 添加	連続 添加	連続 添加	連続 添加	
	還元剤の添加形態	連続 添加	連続 添加	連続 添加	連続 添加	連続 添加	連続 添加	連続 添加	連続 添加	連続 添加	
凝固前の 乳化重合液に 添加した 配合剤(*5)	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(老化防止剤)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
	ポリエチレンオキシド	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	
	ポリオキシエチレンステアリルエーテルリン酸(滑剤)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	硫酸ナトリウム	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	
凝固工程で使 用した 凝固剤(*6)	含水クラム中の固形分100部に対する工業用水の使用量	388	388	388	388	388	388	388	388	388	
	水洗回数	4	4	4	8	4	4	4	4	4	
酸洗浄	含水クラム中の固形分100部に対する工業用水の使用量	実施 せず	実施 せず	実施 せず	実施 せず	実施 せず	実施 せず	実施 せず	実施 せず	実施 せず	
	酸洗浄回数	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
酸洗浄後の 水洗	含水クラム中の固形分100部に対する純水の使用量	実施 せず	実施 せず	実施 せず	実施 せず	実施 せず	実施 せず	実施 せず	実施 せず	実施 せず	
	水洗回数	110	110	110	110	110	110	110	110	110	
乾燥条件	乾燥温度	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	乾燥時間	3,140	3,990	3,990	415	4,555	5,020	5,820	6,302	7,010	
アクリルゴム中の 残留量	ラウリル硫酸ナトリウム(アニオン性乳化剤)の残留量	12,050	12,410	12,410	11,683	12,350	12,100	11,990	12,430	12,220	
	ポリオキシエチレンドデシルエーテル(ノニオン性乳化剤)の残留量	3,020	2,999	2,999	3,016	3,058	3,112	3,097	2,989	3,001	
	凝固剤の残留量	0.99	0.99	0.99	0.98	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	
	老化防止剤の残留量	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	滑剤の残留量	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
	硫黄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
配合した 架橋剤(*7)	1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリチオール	12.9	12.8	9.6	12	11.8	11.7	11.5	11.2	10.9	
	引張強度	200	210	180	180	200	230	220	210	220	
ゴム架橋物の 評価	伸び	52	54	43	53	58	60	61	63	65	
	圧縮永久歪み率	39	43	36	40	45	48	50	53	59	
水に浸漬した際の体積変化率(耐水性)											

(*4) 単量体乳化液作製のための配合剤の添加量は、仕込み単量体100

部に対する配合量で示した。

(＊５) 凝固前の乳化重合液に添加した配合剤の添加量は、乳化重合液１００部に対する配合量で示した。

(＊６) 凝固工程で使用した凝固剤の添加量は、乳化重合液に、老化防止剤、およびポリエチレンオキシドを添加することにより得られた混合液１００部に対する配合量で示した。

(＊７) 架橋剤の配合量は、アクリルゴム１００部に対する配合量で示した。

[0157] [実施例４～７、比較例２～６の評価]

表２に示すように、アニオン性乳化剤の残留量（含有量）が、１０重量ｐｐｍ以上、４，５００重量ｐｐｍ以下であるアクリルゴムを用いて得られたゴム架橋物は、いずれも引張強度が高く、耐圧縮永久歪み性および耐水性にバランスして優れたものであった（実施例４～７）。特に、アクリルゴムとして、塩素原子を含有する単量体単位を含有するものを使用した場合において、架橋剤として硫黄を使用した実施例４，５，７を比較することにより、アニオン性乳化剤の残留量を５００重量ｐｐｍ以上とすることにより、伸びをより大きくできることが確認できる。また、架橋剤として硫黄を使用した実施例４，５，７と、架橋剤としてトリアジン化合物を使用した実施例６とを比較することで、架橋剤として硫黄を使用することにより、引張強度および伸びをより向上させることができること、また、架橋剤としてトリアジン化合物を使用することにより、耐圧縮永久歪み性をより向上させることができること、が確認できる。

一方、アニオン性乳化剤の残留量（含有量）が、４，５００重量ｐｐｍ超であるアクリルゴムを用いて得られたゴム架橋物は、引張強度、耐圧縮永久歪み性および耐水性のいずれにも劣るものであり、特に、引張強度が低くなる結果となった（比較例２～６）。

請求の範囲

- [請求項1] アニオン性乳化剤の含有量が、10重量ppm以上、4,500重量ppm以下であるアクリルゴム。
- [請求項2] ノニオン性乳化剤の含有量が、10重量ppm以上、20,000重量ppm以下である請求項1に記載のアクリルゴム。
- [請求項3] ノニオン性乳化剤の含有量が、10重量ppm以上、15,000重量ppm以下である請求項2に記載のアクリルゴム。
- [請求項4] 凝固剤の含有量が、10重量ppm以上、9,000重量ppm以下である請求項1～3のいずれかに記載のアクリルゴム。
- [請求項5] 凝固剤の含有量が、10重量ppm以上、3,500重量ppm以下である請求項4に記載のアクリルゴム。
- [請求項6] 滑剤の含有量が、0.1～0.4重量%である請求項1～5のいずれかに記載のアクリルゴム。
- [請求項7] 滑剤の含有量が、0.2～0.3重量%である請求項6に記載のアクリルゴム。
- [請求項8] 老化防止剤の含有量が500重量ppm以上である請求項1～7のいずれかに記載のアクリルゴム。
- [請求項9] 老化防止剤の含有量が12,000重量ppm以下である請求項8に記載のアクリルゴム。
- [請求項10] アクリルゴム成分の含有量が95重量%以上である請求項1～9のいずれかに記載のアクリルゴム。
- [請求項11] 前記アクリルゴムが、ハロゲン原子を有する単量体の単位を含有する請求項1～10のいずれかに記載のアクリルゴム。
- [請求項12] 請求項1～11のいずれかに記載のアクリルゴムを製造する方法であって、
 アニオン性乳化剤の存在下、前記アクリルゴムを形成するための単量体を乳化重合することで、乳化重合液を得る乳化重合工程と、
 前記乳化重合液に、凝固剤を添加して凝固させることで、含水クラ

ムを得る凝固工程と、を備えるアクリルゴムの製造方法。

[請求項13] 前記乳化重合工程における前記単量体の乳化重合を、ノニオン性乳化剤および前記アニオン性乳化剤の存在下で行う請求項12に記載のアクリルゴムの製造方法。

[請求項14] 凝固を行う前の前記乳化重合液に、前記滑剤および前記老化防止剤を含有させる添加工程をさらに備える請求項12または13に記載のアクリルゴムの製造方法。

[請求項15] 凝固を行う前の前記乳化重合液に、前記滑剤およびエチレンオキシド系重合体を含有させる添加工程をさらに備える請求項12または13に記載のアクリルゴムの製造方法。

[請求項16] 凝固を行う前の前記乳化重合液に、前記老化防止剤およびエチレンオキシド系重合体を含有させる添加工程をさらに備える請求項12または13に記載のアクリルゴムの製造方法。

[請求項17] 凝固を行う前の前記乳化重合液に、前記滑剤、前記老化防止剤およびエチレンオキシド系重合体を含有させる添加工程をさらに備える請求項12または13に記載のアクリルゴムの製造方法。

[請求項18] 請求項1～11のいずれかに記載のアクリルゴムと、架橋剤とを含有するアクリルゴム組成物。

[請求項19] 請求項18に記載のアクリルゴム組成物を架橋してなるゴム架橋物。
。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/039181

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08F20/18 (2006.01) i, C08F6/22 (2006.01) i, C08L33/08 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08F2/00-301/00, C08L1/00-101/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 46-18141 B1 (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD.) 20 May 1971, claim 1, page 2, left column, lines 13-17, examples 1-7	1, 4-7, 10-12, 18-19
Y	(Family: none)	1-19
X	JP 50-119087 A (TAKAMATSU OIL & FAT CO., LTD.) 18 September 1975, claim 1, page 3, lower left column, lines 16-18, examples 1-3	1-7, 10-12, 18-19
Y	(Family: none)	1-19



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 January 2018

Date of mailing of the international search report

16 January 2018

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/039181

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	前田守一, 配合設計と加硫ゴムの諸特性 耐油性, 耐薬品性, 耐水性, 日本ゴム協会誌, 1973, vol. 46, no. 8, pp. 672(110)-687(125), 特に「4.1 ゴムの吸水機構」(Journal of the Society of Rubber Science and Technology, Japan), non-official translation (MAEDA, Morikazu, Various properties of the mixed design and vulcanized rubber: oil resistance, chemical resistance, water resistance, particularly, "4.1 Water absorption mechanism of rubber")	1-19
Y	TOKYO ZAIRYO CO., LTD., 第八回 ゴムの特性とその秘密その6, [online], [retrieved on 4 January 2018], Internet <URL:https://web.archive.org/web/2009112722251fw_/http://www.tokyozairyo.co.jp:80/forum/pdf/forum08.pdf>, 27 November 2009, attached internet archive, particularly, p. 1, from the bottom, l. 2 to p. 2, l. 1, non-official translation (Serial No. 8, Characteristics of rubber and the secret thereof VI)	1-19
Y	JP 51-149360 A (KANEKA CORPORATION) 22 December 1976, claim 1, page 2, upper right column, lines 4-9, examples 1, 2 (Family: none)	1-19
Y	立道秀磨, アクリルゴムの最近の動向, 高分子, 1960, vol. 9, no. 9, pp. 774-777, particularly, pp. 774, 775, 「2. 製造方法」(TATEMICHII, Hidemaro, The Society of Polymer Science, Japan), non-official translation (Recent trends of acrylic rubber, "2. Production method")	1-19
Y	WO 2005/085299 A1 (KANEKA CORPORATION) 15 September 2005, claims 1-11, examples 1-18 & US 2007/0219294 A1, claims 1-11, examples 1-18 & EP 1739102 A1	1-19
A	守山五輪夫, アクリルゴムの長寿命化への対応, 日本ゴム協会誌, Japan, 2009, vol. 82, no. 6, pp. 258(26)-263(31), particularly, table 2 (MORIYAMA, Iwao, Improvement of durability for acrylic rubbers, Journal of the Society of Rubber Science and Technology, Japan)	1-19
A	JP 2004-131654 A (ZEON CORPORATION) 30 April 2004 (Family: none)	1-19

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F20/18(2006.01)i, C08F6/22(2006.01)i, C08L33/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F2/00-301/00, C08L1/00-101/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 46-18141 B1（日本合成ゴム株式会社）1971.05.20, 請求項1, 第2頁左欄第13-17行, 実施例1-7	1, 4-7, 10-12, 18-19
Y	（ファミリーなし）	1-19
X	JP 50-119087 A（高松油脂株式会社）1975.09.18, 請求項1, 第3頁左下欄16-18行, 実施例1-3	1-7, 10-12, 18 -19
Y	（ファミリーなし）	1-19

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.01.2018

国際調査報告の発送日

16.01.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

中西 聡

4 J

3638

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	前田守一, 配合設計と加硫ゴムの諸特性 耐油性, 耐薬品性, 耐水性, 日本ゴム協会誌, 1973, Vol. 46, No. 8, p. 672(110)-687(125), 特に、「4.1 ゴムの吸水機構」参照	1-19
Y	東京材料株式会社, 第八回 ゴムの特性とその秘密その6, [online], [平成30年1月4日検索], インターネット <URL:https://web.archive.org/web/2009112722251fw_/http://www .tokyozairyo.co.jp:80/forum/pdf/forum08.pdf>, 2009年11月27日付けインターネットアーカイブ 特に、第1頁目下から2行-第2頁目第1行参照	1-19
Y	JP 51-149360 A (鐘淵化学工業株式会社) 1976. 12. 22, 請求項1, 第2頁右上欄第4-9行, 実施例1-2 (ファミリーなし)	1-19
Y	立道秀麿, アクリルゴムの最近の動向, 高分子, 1960, Vol. 9, No. 9, p. 774-777, 特に、p. 774-775の「2. 製造方法」参照	1-19
Y	WO 2005/085299 A1 (株式会社カネカ) 2005. 09. 15, 請求項1-11, 実施例1-18 & US 2007/0219294 A1, Claims 1-11, Example 1-18 & EP 1739102 A1	1-19
A	守山五輪夫, アクリルゴムの長寿命化への対応, 日本ゴム協会誌, 2009, Vol. 82, No. 6, p. 258(26)-263(31), 特に、表2参照	1-19
A	JP 2004-131654 A (日本ゼオン株式会社) 2004. 04. 30, (ファミリーなし)	1-19