(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7235009号
(P7235009)

(45)発行日　令和5年3月8日(2023.3.8)

(24)登録日　令和5年2月28日(2023.2.28)

(51)国際特許分類		FI		
C08F	*6/22 (2006.01)*	C08F	6/22	
C08C	*3/00 (2006.01)*	C08C	3/00	
C08F	*2/26 (2006.01)*	C08F	2/26	B

請求項の数　10　（全37頁）

(21)出願番号　特願2020-98297(P2020-98297)
(22)出願日　令和2年6月5日(2020.6.5)
(65)公開番号　特開2021-17564(P2021-17564A)
(43)公開日　令和3年2月15日(2021.2.15)
審査請求日　令和3年11月29日(2021.11.29)
(31)優先権主張番号　特願2019-134145(P2019-134145)
(32)優先日　令和1年7月19日(2019.7.19)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
早期審査対象出願
前置審査

(73)特許権者　000229117
日本ゼオン株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目６番２号
(74)代理人　110003694
弁理士法人有我国際特許事務所
(72)発明者　増田 浩文
東京都千代田区丸の内一丁目６番２号
日本ゼオン株式会社内
(72)発明者　小川 知則
東京都千代田区丸の内一丁目６番２号
日本ゼオン株式会社内
審査官　中村 英司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　アクリルゴムの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（メタ）アクリル酸エステルを主成分とする単量体成分を水とリン酸系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を凝固剤と接触させて、

（ａ）目開き４．７５ｍｍのＪＩＳ篩を通過して７１０μｍのＪＩＳ篩を通過しない含水クラムの割合が７０重量％以上、及び

（ｂ）目開き３．３５ｍｍのＪＩＳ篩を通過して７１０μｍのＪＩＳ篩を通過しない含水クラムの割合が５０重量％以上、の条件を満足する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６０～８０℃の温水で洗浄する洗浄工程と、

洗浄した含水クラムを含水量１～５０重量％まで脱水する脱水工程と、

脱水した含水クラムを含水量１重量％未満まで乾燥する乾燥工程と、

を含むアクリルゴムの製造方法であって、

得られるアクリルゴムの灰分量が０．００１～０．８重量％であり、灰分中のナトリウム、イオウ、リン、マグネシウム及びカルシウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素量（合計量）が全灰分量の３０重量％以上である、アクリルゴムの製造方法。

【請求項２】

含水クラムの脱水が、含水量２～４０重量％まで行うものである請求項１に記載のアクリルゴムの製造方法。

【請求項３】

生成する含水クラムの（ｃ）目開き６．７ｍｍのＪＩＳ篩を通過して目開き４．７５ｍｍのＪＩＳ篩を通過しない含水クラムの割合が、３０重量％以下である請求項１又は２に記載のアクリルゴムの製造方法。

【請求項４】

生成する含水クラムの（ｄ）目開き９．５ｍｍのＪＩＳ篩を通過しない含水クラムの割合が、１０重量％以下である請求項１～３のいずれか１項に記載のアクリルゴムの製造方法。

【請求項５】

生成する含水クラムの（ｅ）目開き９．５ｍｍのＪＩＳ篩を通過して６．７ｍｍのＪＩＳ篩を通過しない含水クラムの割合が、３０重量％以下である請求項１～４のいずれか１項に記載のアクリルゴムの製造方法。

【請求項６】

生成する含水クラムの（ｆ）目開き６．７ｍｍのＪＩＳ篩を通過して７１０μｍのＪＩＳ篩を通過しない含水クラムの割合が、７５重量％以上である請求項１～５のいずれか１項に記載のアクリルゴムの製造方法。

【請求項７】

生成する含水クラムの（ｇ）目開き７１０μｍのＪＩＳ篩を通過して４２５μｍのＪＩＳ篩を通過しない含水クラムの割合が、３０重量％以下である請求項１～６のいずれか１項に記載のアクリルゴムの製造方法。

【請求項８】

生成する含水クラムの（ｈ）目開き４２５μｍのＪＩＳ篩を通過する含水クラムの割合が、１０重量％以下である請求項１～７のいずれか１項に記載のアクリルゴムの製造方法。

【請求項９】

含水クラムの乾燥を、スクリュー型押出機で行うものである請求項１～８のいずれか１項に記載のアクリルゴムの製造方法。

【請求項１０】

スクリュー型押出機が、脱水スリットを有する脱水バレル部と減圧下で乾燥する乾燥バレル部と先端部にダイとを備えてなるものである請求項９に記載のアクリルゴムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、アクリルゴムの製造方法に関し、さらに詳しくは、耐水性に優れるアクリルゴムの製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

アクリルゴムは、アクリル酸エステルを主成分とする重合体であり、一般に耐熱性、耐油性及び耐オゾン性に優れたゴムとして知られ、自動車関連の分野などで広く用いられている。

【０００３】

例えば、特許文献１（国際公開第２０１８／０７９７８３号パンフレット）には、アクリル酸エチル、アクリル酸ｎ－ブチル、フマル酸モノｎ－ブチルからなる単量体成分を純水とラウリル硫酸ナトリウムとポリオキシエチレンドデシルエーテルからなる乳化剤を用いてエマルジョン化し、重合開始剤存在下に重合転化率９５重量％まで乳化重合をして乳化重合液を得、硫酸ナトリウムを連続して添加することにより含水クラムを生成させ、次いで、生成した含水クラムを工業用水での水洗４回、ｐＨ３の酸洗浄１回、及び１回の純水洗浄を行った後に、熱風乾燥機にて１１０℃で１時間乾燥することにより、乳化剤や凝固剤の残留量が少ない耐水性（８０℃蒸留水中７０時間浸漬後の体積変化）に優れるアクリルゴムが得られる方法が開示されている。しかしながら、最近は、アクリルゴムに対して、より厳しい環境下での高度な耐水性が求められている。

【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【文献】国際公開第２０１８／０７９７８３号パンフレット
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
本発明は、かかる実状に鑑みてなされたものであり、耐水性に優れるアクリルゴムの製造方法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】
【０００６】
本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意研究した結果、（メタ）アクリル酸エステルを主成分とする単量体成分を乳化剤と水でエマルジョン化し乳化重合した乳化重合液を、凝固剤で凝固させて特定クラム径分布を有する含水クラムを生成させ、これを洗浄することで、使用した凝固剤の殆どを除去できるようになり、耐水性に優れるアクリルゴムを容易に製造できることを見出した。
【０００７】
本発明者らは、また、特定クラム径分布の含水クラムの洗浄を温水で行うこと、洗浄後の含水クラムを特定含水量まで脱水すること（内在する水分を絞り出すこと）で残存する乳化剤の多くを除去できること、及び、乳化剤として特定乳化剤を使用することでより耐水性に優れるアクリルゴムを容易に製造することができることを見出した。
【０００８】
本発明者らは、これらの知見に基づいて本発明を完成させるに至ったものである。
【０００９】
かくして、本発明によれば、（メタ）アクリル酸エステルを主成分とす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を凝固剤と接触させて
（ａ）目開き４．７５ｍｍのＪＩＳ篩を通過して７１０μｍのＪＩＳ篩を通過しない含水クラムの割合が、７０重量％以上、及び
（ｂ）目開き３．３５ｍｍのＪＩＳ篩を通過して７１０μｍのＪＩＳ篩を通過しない含水クラムの割合が、５０重量％以上
の条件を満足する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６０～８０℃の温水で洗浄する洗浄工程と、洗浄した含水クラムを含水量１～５０重量％まで脱水する脱水工程と、脱水した含水クラムを乾燥する乾燥工程とを含むアクリルゴムの製造方法であって、得られるアクリルゴムの灰分量が０．００１～０．８重量％であり、灰分中のナトリウム、イオウ、リン、マグネシウム及びカルシウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素量（合計量）が全灰分量の３０重量％以上である、アクリルゴムの製造方法が提供される。
【００１１】
本発明のアクリルゴムの製造方法において、含水クラムの脱水が、含水量２～４０重量％まで行われるものであることがさらに好ましい。
【００１２】
本発明のアクリルゴムの製造方法において、生成する含水クラムの（ｃ）目開き６．７ｍｍのＪＩＳ篩を通過して目開き４．７５ｍｍのＪＩＳ篩を通過しない含水クラムの割合が、通常３０重量％以下であることが好ましい。
【００１３】
本発明のアクリルゴムの製造方法において、生成する含水クラムの（ｄ）目開き９．５ｍｍのＪＩＳ篩を通過しない含水クラムの割合が１０重量％以下であることが好ましい。
【００１４】
本発明のアクリルゴムの製造方法において、生成する含水クラムの（ｅ）目開き９．５

ｍｍのＪＩＳ篩を通過して６．７ｍｍのＪＩＳ篩を通過しない含水クラムの割合が、３０重量％以下であることが好ましい。

【００１５】

本発明のアクリルゴムの製造方法において、生成する含水クラムの（ｆ）目開き６．７ｍｍのＪＩＳ篩を通過して７１０μｍのＪＩＳ篩を通過しない含水クラムの割合が、７５重量％以上であることが好ましい。

【００１６】

本発明のアクリルゴムの製造方法において、生成する含水クラムの（ｇ）目開き７１０μｍのＪＩＳ篩を通過して４２５μｍのＪＩＳ篩を通過しない含水クラムの割合が、３０重量％以下であることが好ましい。

【００１７】

本発明のアクリルゴムの製造方法において、生成する含水クラムの（ｈ）目開き４２５μｍのＪＩＳ篩を通過する含水クラムの割合が、１０重量％以下であることが好ましい。

【００１９】

本発明のアクリルゴムの製造方法において、乳化剤が、硫酸系乳化剤又はリン酸系乳化剤であることが好ましい。

【００２０】

本発明のアクリルゴムの製造方法において、含水クラムの乾燥を、スクリュー型押出機で行うものであることが好ましい。

【００２１】

本発明のアクリルゴムの製造方法において、スクリュー型押出機が、脱水スリットを有する脱水バレル部と減圧下で乾燥する乾燥バレル部と先端部にダイとを備えてなるものであることが好ましい。

【発明の効果】

【００２２】

本発明によれば、耐水性に優れるアクリルゴムの製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【００２３】

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

【図２】図１のスクリュー型押出機の構成を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【００２４】

本発明によるアクリルゴムの製造方法は、

（メタ）アクリル酸エステルを主成分とす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を凝固剤と接触させて以下の条件：

（ａ）目開き４．７５ｍｍのＪＩＳ篩を通過して７１０μｍのＪＩＳ篩を通過しない含水クラムの割合が、７０重量％以上、及び

（ｂ）目開き３．３５ｍｍのＪＩＳ篩を通過して７１０μｍのＪＩＳ篩を通過しない含水クラムの割合が、５０重量％以上

を満足する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６０～８０℃の温水で洗浄する洗浄工程と、洗浄した含水クラムを含水量１～５０重量％まで脱水する脱水工程と、脱水した含水クラムを乾燥する乾燥工程と、を含む方法であって、

得られるアクリルゴムの灰分量が０．００１～０．８重量％であり、灰分中のナトリウム、イオウ、リン、マグネシウム及びカルシウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素量（合計量）が全灰分量の３０重量％以上であるアクリルゴムを製造することを特徴とする。

【００２５】

＜単量体成分＞
乳化重合工程で使用される単量体成分は、（メタ）アクリル酸エステルを主成分とすることを特徴とする。単量体成分中の（メタ）アクリル酸エステルの割合は、製造するアクリルゴムの使用目的に応じて適宜選択されればよいが、通常５０重量％以上、好ましくは７０重量％以上、より好ましくは８０重量％以上である。なお、本発明において「（メタ）アクリル酸エステル」とは、アクリル酸及び／又はメタクリル酸のエステル類を総称する用語である。

【００２６】
使用する（メタ）アクリル酸エステルの種類は、格別限定されないが、（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選ばれる少なくとも１種であることが好ましい。

【００２７】
（メタ）アクリル酸エステルを主成分とする単量体成分の好適な例としては、（メタ）アクリル酸アルキルエステル及び（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステルから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使用される共重合可能なその他の単量体からなるものが挙げられる。

【００２８】
（メタ）アクリル酸アルキルエステルは、通常、炭素数が１～１２のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル、好ましくは炭素数１～８のアルキルを有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル、より好ましくは炭素数２～６のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルが使用される。

【００２９】
かかる（メタ）アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ｎ－プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸ｎ－ヘキシル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシルなどが挙げられ、これらの中でも（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチルが好ましく、アクリル酸エチル、アクリル酸ｎ－ブチルがより好ましい。

【００３０】
（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステルは、通常、２～１２のアルコキシアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステル、好ましくは２～８のアルコキシアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステル、より好ましくは炭素数２～６のアルコキシアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルコキシエステルが使用される。かかる（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステルの具体例としては、（メタ）アクリル酸メトキシメチル、（メタ）アクリル酸メトキシエチル、（メタ）アクリル酸メトキシプロピル、（メタ）アクリル酸メトキシブチル、（メタ）アクリル酸エトキシメチル、（メタ）アクリル酸エトキシエチル、（メタ）アクリル酸プロポキシエチル、（メタ）アクリル酸ブトキシエチルなどが挙げられる。これらの中でも（メタ）アクリル酸メトキシエチル、（メタ）アクリル酸エトキシエチルが好ましく、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシエチルがより好ましい。

【００３１】
本発明では、これらの（メタ）アクリル酸アルキルエステル及び（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステルからなる群から選ばれる少なくとも１種の（メタ）アクリル酸エステルは、それぞれ単独であるいは２種以上が組み合わせて用いられ、アクリルゴム中の割合は、通常５０重量％以上、好ましくは７０～９９．９重量％、より好ましくは８０～９９．５重量％、最も好ましくは８７～９９重量％である。単量体成分中の（メタ）アクリル酸エステル量が、前記範囲より少ないと、得られるアクリルゴムの耐候性、耐熱性及び耐油性が低下するおそれがあるので好ましくない。

【００３２】

また、単量体成分として（メタ）アクリル酸エステルと共に使用することが好ましい反応性基含有単量体の種類は、限定されないが、製造されるアクリルゴムの使用目的に応じて適宜選択される。応性基含有単量体としては、例えば、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種の反応性基を有する単量体が好ましく、カルボキシル基、エポキシ基及び塩素原子からなる群から選ばれる少なくとも１種の官能基を有する単量体がより好ましく、またはエポキシ基を有する単量体が特に好ましく、カルボキシル基を有する単量体が最も好ましい。反応性基含有単量体としては、また、耐水性を格段に高める上でも、カルボキシル基やエポキシ基などのイオン反応性基含有単量体が好適である。

【００３３】

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

【００３４】

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

【００３５】

一方、エチレン性不飽和ジカルボン酸としては、限定されないが、炭素数４～１２のエチレン性不飽和ジカルボン酸が好ましく、例えば、フマル酸、マレイン酸などのブテンジオン酸、イタコン酸、シトラコン酸などを挙げることができる。なお、エチレン性不飽和ジカルボン酸は、無水物として存在しているものも含まれる。

【００３６】

エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステルとしては、限定されないが、通常、炭素数４～１２のエチレン性不飽和ジカルボン酸と炭素数１～１２のアルキルモノエステル、好ましくは炭素数４～６のエチレン性不飽和ジカルボン酸と炭素数２～８のアルキルモノエステルが挙げられ、より好ましくは炭素数４のブテンジオン酸の炭素数２～６のアルキルモノエステルである。かかるエチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステルの具体例としては、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノｎ－ブチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノｎ－ブチル、フマル酸モノシクロペンチル、フマル酸モノシクロヘキシル、フマル酸モノシクロヘキセニル、マレイン酸モノシクロペンチル、マレイン酸モノシクロヘキシルなどのブテンジオン酸モノアルキルエステル；イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノｎ－ブチル、イタコン酸モノシクロヘキシルなどのイタコン酸モノアルキルエステル類が挙げられ、これらの中でも、フマル酸モノｎ－ブチル、マレイン酸モノｎ－ブチルが好ましく、フマル酸モノｎ－ブチルが特に好ましい。

【００３７】

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

【００３８】

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

【００３９】
ハロゲン含有飽和カルボン酸の不飽和アルコールエステルとしては、例えば、クロロ酢酸ビニル、２－クロロプロピオン酸ビニル、クロロ酢酸アリルなどが挙げられる。（メタ）アクリル酸ハロアルキルエステルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸クロロメチル、（メタ）アクリル酸１－クロロエチル、（メタ）アクリル酸２－クロロエチル、（メタ）アクリル酸１，２－ジクロロエチル、（メタ）アクリル酸２－クロロプロピル、（メタ）アクリル酸３－クロロプロピル、（メタ）アクリル酸２，３－ジクロロプロピルなどが挙げられる。（メタ）アクリル酸ハロアシロキシアルキルエステルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸２－（クロロアセトキシ）エチル、（メタ）アクリル酸２－（クロロアセトキシ）プロピル、（メタ）アクリル酸３－（クロロアセトキシ）プロピル、（メタ）アクリル酸３－（ヒドロキシクロロアセトキシ）プロピルなどが挙げられる。

【００４０】
（メタ）アクリル酸（ハロアセチルカルバモイルオキシ）アルキルエステルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸２－（クロロアセチルカルバモイルオキシ）エチル、（メタ）アクリル酸３－（クロロアセチルカルバモイルオキシ）プロピルなどが挙げられる。ハロゲン含有不飽和エーテルとしては、例えば、クロロメチルビニルエーテル、２－クロロエチルビニルエーテル、３－クロロプロピルビニルエーテル、２－クロロエチルアリルエーテル、３－クロロプロピルアリルエーテルなどが挙げられる。ハロゲン含有不飽和ケトンとしては、例えば、２－クロロエチルビニルケトン、３－クロロプロピルビニルケトン、２－クロロエチルアリルケトンなどが挙げられる。ハロメチル基含有芳香族ビニル化合物としては、例えば、ｐ－クロロメチルスチレン、ｍ－クロロメチルスチレン、ｏ－クロロメチルスチレン、ｐ－クロロメチル－α－メチルスチレンなどが挙げられる。ハロゲン含有不飽和アミドとしては、例えば、Ｎ－クロロメチル（メタ）アクリルアミドなどが挙げられる。ハロアセチル基含有不飽和単量体としては、例えば、３－（ヒドロキシクロロアセトキシ）プロピルアリルエーテル、ｐ－ビニルベンジルクロロ酢酸エステルなどが挙げられる。

【００４１】
本発明においては、また、反応性基含有単量体としてラジカル反応性基含有単量体を用いることができ、具体的にはジエン単量体などが用いられる。かかるジエン単量体としては、例えば、共役ジエン、非共役ジエンなどが挙げられる。共役ジエンとしては、例えば、１，３－ブタジエン、イソプレン、ピペリレンなどを挙げることができ、非共役ジエンとしては、例えば、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、（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。

【００４２】
これらの反応性基含有単量体は、それぞれ単独であるいは２種以上組み合わせて用いられ、単量体成分中の割合は、通常０．０１～２０重量％、好ましくは０．１～１０重量％、より好ましくは０．５～５重量％、最も好ましくは１～３重量％である。

【００４３】
必要に応じて使用されるその他の単量体としては、アクリルゴムの主成分となる前記単量体と共重合可能であれば格別な限定はなく、例えば、芳香族ビニル、エチレン性不飽和ニトリル、アクリルアミド系単量体、その他のオレフィン系単量体などが挙げられる。芳香族ビニルとしては、例えば、スチレン、α－メチルスチレン、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。エチレン性不飽和ニトリルとしては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられる。アクリルアミド系単量体としては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミドなどが挙げられる。また、その他のオレフィン系単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、酢酸ビニル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテルなどが挙げられる。

【００４４】
これらのその他の単量体は、それぞれ単独で、あるいは２種以上組み合わせて用いられ

、単量体成分中の割合は、通常０～３０重量％、好ましくは０～２０重量％、より好ましくは０～１５重量部、最も好ましくは０～１０重量部の範囲である。

【００４５】

本発明に使用される単量体成分が（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、及び必要に応じて含まれるその他の単量体からなる場合、各成分の割合は、主成分となる（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選ばれる少なくとも１種の（メタ）アクリル酸エステルが、通常、５０～９９．９９重量％、好ましくは７０～９９．９重量％、より好ましくは８０～９９．５重量％、特に好ましくは８７～９９重量％の範囲であり、反応性基含有単量体が、通常０．０１～２０重量％、好ましくは０．１～１０重量％、より好ましくは０．５～５重量％、特に好ましくは１～３重量％の範囲であり、その他の単量体は、通常０～３０重量％、好ましくは０～２０重量％、より好ましくは０～１５重量％、特に好ましくは０～１０重量％の範囲である。各単量体成分がこれらの範囲にあるときに耐熱性、耐圧縮永久歪み特性、及び耐水性などの架橋特性を高度にバランスさせたアクリルゴムを製造することができるので、好適である。

【００４６】

＜乳化重合工程＞

本発明のアクリルゴムの製造方法における乳化重合工程は、上記単量体成分を水と乳化剤とでエマルジョン化し、重合触媒存在下に乳化重合し乳化重合液を得ることを特徴とする。

【００４７】

乳化重合工程で使用される乳化剤としては、特に限定はなく、アクリルゴム製造で通常に使用されるものでもよく、例えば、アニオン性乳化剤、カチオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤などを使用することができる。これらの中でも、アニオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤が好ましく、アニオン性乳化剤が特に好ましい。

【００４８】

アニオン性乳化剤としては、格別な限定はなく常法に従えばよいが、通常、脂肪酸系乳化剤、硫酸系乳化剤、リン酸系乳化剤などが用いられ、好ましくは硫酸系乳化剤、リン酸系乳化剤、特に好ましくはリン酸系乳化剤を用いるとき、生産性と得られるアクリルゴムの耐水性が高度にバランスされるので、好適である。好適なリン酸エステル塩としては、例えば、ラウリルリン酸ナトリウム、ラウリルリン酸カリウム、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸エステルナトリウムなどを挙げることができる。また、好適な硫酸エステル塩としては、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ミリスチル硫酸ナトリウム、ラウレス硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルアリール硫酸ナトリウムなどが挙げられ、これらの中でも、ラウリル硫酸ナトリウムが特に好適である。

【００４９】

脂肪酸系乳化剤としては、例えば、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、リノレン酸などの脂肪酸の塩などが挙げられる。硫酸系乳化剤としては、例えば、ラウリル硫酸ナトリウムなどの硫酸エステル塩などを挙げることができる。リン酸系乳化剤としては、例えば、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸エステル塩などのリン酸エステル塩などが挙げられる。また、肪酸系乳化剤、硫酸系乳化剤及びリン酸系乳化剤以外の乳化剤としては、例えば、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；アルキルスルホコハク酸塩などを挙げることができる。これらのアニオン性乳化剤は、それぞれ単独であるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００５０】

一方、カチオン性乳化剤としては、例えば、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ジアルキルアンモニウムクロライド、ベンジルアンモニウムクロライドなどを挙げることができる。

【００５１】
　また、ノニオン性乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンステアリン酸エステルなどのポリオキシアルキレン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンドデシルエーテルなどのポリオキシアルキレンアルキルエーテル；ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシアルキレンアルキルフェノールエーテル；ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステルなどを挙げることができ、これらの中でもポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェノールエーテルが好ましく、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテルがより好ましい。
【００５２】
　これら乳化剤は、それぞれ単独であるいは２種以上組み合わせて用いることができ、その使用量は、単量体成分１００重量部に対して、通常０．０１～１０重量部、好ましくは０．１～５重量部、より好ましくは１～３重量部の範囲である。
【００５３】
　単量体成分と水と乳化剤との混合方法としては、常法に従えばよく、単量体と乳化剤と水とをホモジナイザーやディスクタービンなどの撹拌機などを用いて撹拌する方法などが採用される。水の使用量は、単量体成分１００重量部に対して、通常１～１０００重量部、好ましくは５～５００重量部、より好ましくは１０～３００重量部、特に好ましくは１５～１５０重量部、最も好ましくは２０～８０重量部の範囲である。
【００５４】
　乳化重合工程で使用される重合触媒としては、乳化重合で通常使われるものであれば限定されないが、例えば、ラジカル発生剤と還元剤とからなるレドックス触媒を用いることができる。
【００５５】
　重合触媒として用いるラジカル発生剤としては、例えば、過酸化物、アゾ化合物などが挙げられる好ましくは過酸化物である。過酸化物としては、無機系過酸化物や有機系過酸化物が用いられる。
【００５６】
　無機系過酸化物としては、例えば、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過酸化水素、過硫酸アンモニウムなどが挙げられ、これらの中でも、過硫酸カリウム、過酸化水素、過硫酸アンモニウムが好ましく、過硫酸カリウムが特に好ましい。
【００５７】
　一方、有機系過酸化物としては、乳化重合で使用されるものであれば、特に限定されず、例えば、２，２－ジ（４，４－ジ－（ｔ－ブチルパーオキシ）シクロヘキシル）プロパン、１－ジ－（ｔ－ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン、１，１－ジ－（ｔ－ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、４，４－ジ－（ｔ－ブチルパーオキシ）吉草酸ｎ－ブチル、２，２－ジ－（ｔ－ブチルパーオキシ）ブタン、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、パラメンタンハイドロパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、１，１，３，３－テトラエチルブチルハイドロパーオキサイド、ｔ－ブチルクミルパーオキサイド、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、ジ－ｔ－ヘキシルパーオキサイド、ジ（２－ｔ－ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、ジクミルパーオキサイド、ジイソブチリルパーオキサイド、ジ（３，５，５－トリメチルヘキサノイル）パーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイド、ジコハク酸パーオキサイド、ジベンゾイルパーオキサイド、ジ（３－メチルベンゾイル）パーオキサイド、ベンゾイル（３－メチルベンゾイル）パーオキサイド、ジイソブチリルパーオキシジカーボネート、ジ－ｎ－プロピルパーオキシジカーボネート、ジ（２－エチルヘキシル）パーオキシジカーボネート、ジ－ｓｅｃ－ブチルパーオキシジカーボネート、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシネオデカネート、ｔ－ヘキシルパーオキシピバレート、ｔ－ブチルパーオキシネオデカネート、ｔ－ヘキシルパーオキシピバレート、ｔ－ブチルパーオキシピバレート、２，５－ジメチル－２，５，－ジ（２－エチルヘ

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

【００５８】

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

【００５９】

これらのラジカル発生剤は、それぞれ単独であるいは２種類以上を組み合わせて用いることができ、その使用量は、単量体成分１００重量部に対して、通常０．０００１～５重量部、好ましくは０．０００５～１重量部、より好ましくは０．００１～０．５重量部の範囲である。

【００６０】

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

【００６１】

還元状態にある金属イオン化合物としては、特に限定されないが、例えば、硫酸第一鉄、ヘキサメチレンジアミン四酢酸鉄ナトリウム、ナフテン酸第一銅などが挙げられ、これらの中でも、硫酸第一鉄が好ましい。これらの還元状態にある金属イオン化合物は、それぞれ単独であるいは２種以上を組み合わせて用いることができ、その使用量は、単量体成分１００重量部に対して、通常０．０００００１～０．０１重量部、好ましくは０．０００００１～０．００１重量部、より好ましくは０．００００５～０．０００５重量部の範囲である。

【００６２】

還元状態にある金属イオン化合物以外の還元剤としては、特に限定されないが、例えば、アスコルビン酸、アスコルビン酸ナトリウム、アスコルビン酸カリウムなどのアスコルビン酸又はその塩；エリソルビン酸、エリソルビン酸ナトリウム、エリソルビン酸カリウムなどのエリソルビン酸又はその塩；ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウムなどのスルフィン酸塩；亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸水素ナトリウム、アルデヒド亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウムの亜硫酸塩；ピロ亜硫酸ナトリウム、ピロ亜硫酸カリウム、ピロ亜硫酸水素ナトリウム、ピロ亜硫酸水素カリウムなどのピロ亜硫酸塩；チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウムなどのチオ硫酸塩；亜燐酸、亜燐酸ナトリウム、亜燐酸カリウム、亜燐酸水素ナトリウム、亜燐酸水素カリウムの亜燐酸（塩）；ピロ亜燐酸、ピロ亜燐酸ナトリウム、ピロ亜燐酸カリウム、ピロ亜燐酸水素ナトリウム、ピロ亜燐酸水素カリウムなどのピロ亜燐酸又はその塩；ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートなどが挙げられる。これらの中でも、アルコルビン酸又はその塩、ナトリウムホル

ムアルデヒドスルホキシレートなどが好ましく、特にアスコルビン酸又はその塩が好ましい。

【００６３】

これらの還元状態にある金属イオン化合物以外の還元剤は、それぞれ単独であるいは２種以上を組み合わせて用いることができ、その使用量は、単量体成分１００重量部に対し、通常０．００１～１重量部、好ましくは０．００５～０．５重量部、より好ましくは０．０１～０．３重量部の範囲である。

【００６４】

還元状態にある金属イオン化合物とそれ以外の還元剤との好ましい組み合わせは、硫酸第一鉄とアスコルビン酸塩及び／又はナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートの組み合わせであり、より好ましくは硫酸第一鉄とアスコルビン酸塩及び／又はナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートの組み合わせ、最も好ましくは硫酸第一鉄とアルコルビン酸塩の組み合わせである。このときの硫酸第一鉄の使用量は、単量体成分１００重量部に対して、通常０．０００００１～０．０１重量部、好ましくは０．００００１～０．００１重量部、より好ましくは０．００００５～０．０００５重量部の範囲で、アスコルビン酸塩及び／又はナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートの使用量は、単量体成分１００重量部に対し、通常０．００１～１重量部、好ましくは０．００５～０．５重量部、より好ましくは０．０１～０．３重量部の範囲である。

【００６５】

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

【００６６】

乳化重合反応の方式は、常法に従えばよく、回分式、半回分式、連続式のいずれでもよい。重合温度及び重合時間は、特に限定されず、使用する重合開始剤の種類などから適宜選択できる。重合温度は、通常０～１００℃、好ましくは５～８０℃、より好ましくは１０～５０℃の範囲であり、重合時間は通常０．５～１００時間、好ましくは１～１０時間である。重合転化率は、格別な限定はないが、通常９０重量％以上、好ましくは９５重量％以上である。重合停止に当たっては、重合停止剤を使用してもよい。

【００６７】

＜凝固工程＞

本発明のアクリルゴムの製造方法における凝固工程は、上記の乳化重合工程で得られた乳化重合液を凝固剤の水溶液と接触させて、特定のクラム径（粒径）分布を有する含水クラムを生成することを特徴とする。

【００６８】

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

【００６９】

凝固剤の種類は、特に限定されないが、通常は金属塩が用いられる。金属塩としては、例えば、アルカリ金属、周期表第２族金属塩、その他の金属塩などが挙げられ、好ましくはアルカリ金属塩、周期表第２族金属塩であり、特に乳化剤として硫酸系乳化剤を用いた場合はアルカリ金属塩が好ましく、また、乳化剤としてリン酸系乳化剤を用いた場合は周期表第２族金属塩が好ましい。

【００７０】

アルカリ金属塩としては、例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸リチウムなどが挙げられ、これらの中でも塩化ナトリウム、硫酸ナトリウムが好適である。

【００７１】

一方、周期表第２族金属塩としては、例えば、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、硫酸

カルシウム、塩化ベリリウム、硝酸ベリリウム、硫酸ベリリウム、塩化ストロンチウム、硝酸ストロンチウム、硫酸ストロンチウム、塩化バリウム、硝酸バリウム、硫酸バリウム、塩化ラジウム、硝酸ラジウム、硫酸ラジウム、塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム）、塩化マグネシウムなどが挙げられ、これらの中でも塩化カルシウム、硝酸マグネシウム、硝酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウムなどが好ましく、塩化カルシウム、硫酸マグネシウムが特に好ましく、硫酸マグネシウムが最も好ましい。

【００７２】

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

【００７３】

これら凝固剤は、それぞれ単独であるいは２種以上を組み合わせて用いることができ、その使用量は、単量体成分１００重量部に対し、通常０．０１～１００重量部、好ましくは０．１～５０重量部、より好ましくは１～３０重量部の範囲である。凝固剤の量がこの範囲にあるときに、アクリルゴムの凝固を充分なものとしながら、アクリルゴムを架橋した場合の耐圧縮永久歪み特性や耐水性を高度に向上させることができるので好適である。

【００７４】

本発明において、上記凝固剤は、凝固剤を含む水溶液（以下「凝固液」という）として用いるのが凝固反応を効率的に進める上で好適である。凝固液の凝固剤濃度は、通常０．１～２０重量％、好ましくは０．５～１０重量％、より好ましくは１～５重量％の範囲であるときに、生成する含水クラムのクラム径を特定の領域に集束でき好適である。

【００７５】

凝固液の温度は、限定されないが、通常４０℃以上、好ましくは４０～９０℃、より好ましくは５０～８０℃の範囲であるときに、均一な含水クラムが生成されるので好適である。

【００７６】

乳化重合液と凝固液との接触方法は、限定されないが、例えば、撹拌されている凝固液中に乳化重合液を添加する方法、撹拌されている乳化重合液中に凝固液を添加する方法のいずれでもよい。本発明の製造方法では、撹拌されている凝固液中に乳化重合液を添加する方法が、生成する含水クラムの形状やクラム径を均一且つ特定領域に集束させることができ、以後の工程で含水クラム中の乳化剤や凝固剤の洗浄効率が格段に改善されるため、好適である。

【００７７】

撹拌されている凝固液の回転数（撹拌数）は、凝固浴槽に設けた撹拌装置の撹拌翼の回転数で表されるが、凝固液がある程度激しく撹拌されている方が生成する含水クラム粒径を小さく且つ均一にする上で好適であり、通常、回転数は１００ｒｐｍ以上、好ましくは２００～１０００ｒｐｍ、より好ましくは３００～９００ｒｐｍ、特に好ましくは４００～８００ｒｐｍ、の範囲が適当である。凝固液の撹拌数（回転数）が過度に低いと、大きいクラム粒径のものと小さいクラム径のものが生成されてしまい乳化剤や凝固剤の洗浄効率が悪くなり、また、過度に高いと凝固反応の制御が困難になるので、いずれも好ましくない。

【００７８】

撹拌されている凝固液の周速は、上記撹拌装置の撹拌翼の外周の線速度で表されるが、凝固液が一定程度まで激しく撹拌されている方が生成する含水クラム径を小さく且つ均一にできるため好適であり、周速は通常０．５ｍ／ｓ以上、好ましくは１ｍ／ｓ以上、より好ましくは１．５ｍ／ｓ以上、特に好ましくは２ｍ／ｓ以上、最も好ましくは２．５ｍ／ｓ以上が適している。撹拌されている凝固液の周速の上限値は、格別限定はないが、通常

５０ｍ／ｓ、好ましくは３０ｍ／ｓ以下、より好ましくは２５ｍ／ｓ以下、特に好ましくは２０ｍ／ｓ以下であるときに、凝固反応の制御が容易になる。

【００７９】

凝固工程における凝固反応の前記条件（接触方法、乳化重合液の固形分濃度、凝固液の濃度及び温度、凝固液撹拌時の回転数及び周速など）を適宜調整することで、凝固反応が適切に制御され、その結果、生成する含水クラムの形状及びクラム径を均一化し且つ集束化することができるので、洗浄工程及び脱水工程での乳化剤や凝固剤の除去が格段に向上し好適である。

【００８０】

かくして生成する含水クラムは、生成した全含水クラムについてＪＩＳ分級篩により篩分けしたとき、

（ａ）目開き４．７５ｍｍのＪＩＳ篩を通過するが７１０μｍのＪＩＳ篩は通過しない含水クラムの割合が、７０重量％以上、であり、且つ、

（ｂ）目開き３．３５ｍｍのＪＩＳ篩を通過するが７１０μｍのＪＩＳ篩は通過しない含水クラムの割合が、５０重量％以上

という条件を満たすものとなり、以後の洗浄時及び脱水時における含水クラム中の凝固剤の除去が効率的に行われ好適である。なお、ＪＩＳ篩は、日本工業規格（ＪＩＳ　Ｚ　８８０１－１）の規定に従う。

【００８１】

すなわち、生成した全含水クラムについてＪＩＳ分級篩を用いてそれらの大きさ（粒径）を区分した場合、（ａ）目開き４．７５ｍｍのＪＩＳ篩を通過するが７１０μｍのＪＩＳ篩は通過しない含水クラムの割合が、７０重量％以上、好ましくは７５重量％以上、より好ましくは８０重量％以上、及び（ｂ）目開き３．３５ｍｍのＪＩＳ篩を通過するが７１０μｍのＪＩＳ篩は通過しない含水クラムの割合が、５０重量％以上、好ましくは５５重量％以上、より好ましくは６０重量％以上、特に好ましくは６５重量％以上、最も好ましくは７０重量％以上である、という両条件を満たすとき、洗浄工程及び脱水工程における乳化剤や凝固剤の除去効果が好適に向上するとともに、得られるアクリルゴムの耐水性が格段に向上する。

【００８２】

本発明においては、また、生成する含水クラムは、（ｃ）目開き６．７ｍｍのＪＩＳ篩を通過して目開き４．７５ｍｍのＪＩＳ篩を通過しない含水クラムの割合が、通常４０重量％以下、好ましくは３０重量％以下、より好ましくは２０重量％以下、特に好ましくは１０重量％以下、最も好ましくは５重量％以下であるときに、乳化剤や凝固剤の洗浄効率が改善されるので好適である。

【００８３】

本発明においては、また、生成する含水クラムが、さらに下記（ｄ）～（ｈ）の条件を満足するときに、得られるアクリルゴムの耐水性をさらに向上できるため、特に好適である。

（ｄ）目開き９．５ｍｍのＪＩＳ篩を通過しない含水クラムの割合が１０重量％以下、好ましくは５重量％以下、より好ましくは１重量％以下であること、

（ｅ）目開き９．５ｍｍのＪＩＳ篩を通過して６．７ｍｍのＪＩＳ篩を通過しない含水クラムの割合が３０重量％以下、好ましくは２０重量％以下、より好ましくは５重量％以下、であること

（ｆ）目開き６．７ｍｍのＪＩＳ篩を通過して７１０μｍのＪＩＳ篩を通過しない含水クラムの割合が７０重量％以上、好ましくは７５重量％以上、より好ましくは８０重量％以上、であること

（ｇ）目開き７１０μｍのＪＩＳ篩を通過して４２５μｍのＪＩＳ篩を通過しない含水クラムの割合が３０重量％以下、好ましくは２０重量％以下、より好ましくは１５重量％以下、であること、及び

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

しくは５重量％以下、より好ましくは１重量％以下であること。
含水クラムのクラム径がこれらの条件を満たすときに、乳化剤や凝固剤の洗浄効率を格段に改善でき、また、生産性も高くなるので、特に好適である。
【００８４】
＜洗浄工程＞
本発明のアクリルゴムの製造方法における洗浄工程は、上記凝固工程で生成した含水クラムを洗浄する工程である。
【００８５】
洗浄方法（方式）としては、常法に従えばよく、例えば、生成した含水クラムを多量の水と混合することで行うことができる。
【００８６】
洗浄に使用する水の量は、特に限定されないが、単量体成分１００重量部に対して、水洗１回当たりの量が、通常５０重量部以上、好ましくは５０～１５，０００重量部、好ましくは１００～１０，０００重量部、より好ましくは１５０～５，０００重量部の範囲であるときに、アクリルゴム中の灰分量を効果的に低減することができ好適である。
【００８７】
洗浄に使用する水の温度は、限定されないが、温水を使うのが好ましく、洗浄水の温度が、通常４０℃以上、好ましくは４０～１００℃、より好ましくは５０～９０℃、最も好ましくは６０～８０℃のときに、前記含水クラムの洗浄効率が格段に向上させることができるので好適である。使用する洗浄水の温度を上記の下限値以上とすることにより、乳化剤や凝固剤が含水クラムから遊離して洗浄効率がより向上する。
【００８８】
洗浄時間は、限定されないが、通常１～１２０分、好ましくは２～６０分、より好ましくは３～３０分の範囲である。
【００８９】
洗浄工程での洗浄（水洗）の回数も、限定されないが、通常は１～１０回、好ましくは１～５回、より好ましくは２～３回である。なお、最終的に得られるアクリルゴム中の凝固剤の残留量を低減するという観点からは、水洗回数が多い方が望ましいが、本発明の製造方法では、上記含水クラムの形状及び含水クラム径を特定の条件にすることや洗浄温度を上記の範囲にすることで、洗浄回数を格段に低減できる。
【００９０】
＜脱水工程＞
本発明のアクリルゴムの製造方法において、上記洗浄した含水クラムを乾燥工程にかける前に、予め含水量を１～５０重量％まで脱水する脱水工程をさらに設けることにより、乳化剤や凝固剤の除去をさらに格段に向上できるため好適である。
【００９１】
脱水工程における含水クラムの脱水手段は、常法に従えばよく、通常の脱水機を用いて行うこともできる。脱水機の例としては、例えば、遠心分離機、スクイザー、スクリュー型押出機などを挙げることができるが、特にスクリュー型押出機が含水クラムの含水量を効果的に下げることができるため、特に好適である。粘着性のあるアクリルゴムは、遠心分離機などでは壁面及びスリット間に付着して、含水量が通常４５～５５重量％程度までしか脱水できないので、スクリュー型押出機のように強制的に水分を絞り出していく機構による脱水が好適である。
【００９２】
脱水工程後の含水クラムの含水量は、通常１～５０重量％、好ましくは２～４０重量％、より好ましくは３～３５重量％、最も好ましくは５～３０重量％であるときに、乳化剤や凝固剤の除去が格段に向上し、且つ次の乾燥工程での乾燥が容易となり好適である。なお、本発明の製造方法で使用が推奨される好適なスクリュー型押出機の実施形態については、後で詳述する。
【００９３】

＜乾燥工程＞
本発明のアクリルゴムの製造方法における乾燥工程は、上記洗浄後の含水クラム、好ましくは洗浄後にさらに脱水した含水クラムを、強制的に乾燥してアクリルゴムを得る工程である。
【００９４】
含水クラムの乾燥方法（乾燥方式）は、常法に従えばよく、例えば、熱風乾燥機、減圧乾燥機、エキスパンダー乾燥機、ニーダー型乾燥機、スクリュー型押出機などの乾燥機を用いて乾燥することができる。
【００９５】
含水クラムの乾燥温度は、格別限定されるものではないが、通常８０～２５０℃、好ましくは１００～２００℃、より好ましくは１２０～１８０℃の範囲である。乾燥後のアクリルゴムの含水量は、通常１重量％未満、好ましくは０．８重量％以下、より好ましくは０．６重量％以下である。
【００９６】
＜スクリュー型押出機による脱水・乾燥工程＞
本発明においては、前記脱水工程と乾燥工程とを、脱水スリットを有する脱水バレル部と減圧下で乾燥する乾燥バレル部と先端部にダイとを備えてなるスクリュー型押出機を用いて連続的に行うことが好ましい。以下にその具体的な実施態様を示すが、これによって本発明の範囲が限定されるものではない。
【００９７】
脱水バレル部での脱水・乾燥
含水クラムの脱水は、スクリュー型押出機に設けた脱水スリットを有する脱水バレルで行われる。脱水スリットの目開きは、使用条件に応じて適宜選択されればよいが、通常０．１～１mm、好ましくは０．２～０．６mmの範囲であるときに、含水クラムの損失が少なく且つ含水クラムの脱水が効率的にできるため好適である。
【００９８】
スクリュー型押出機における脱水バレルの数は、格別限定されるものではないが、通常複数個、好ましくは２～１０個、より好ましくは３～６個であるときに粘着性のアクリルゴムの脱水を効率よく行う上で好適である。この脱水バレルにおける含水クラムからの水の除去は、脱水スリットから液状で除去するもの（排水）、蒸気状で除去するもの（排蒸気）の二通りがあるが、本発明においては、排水は脱水、排蒸気は予備的乾燥と定義して区別する。
【００９９】
脱水バレルを複数個備えるスクリュー型押出機を用いて行う場合は、排水（脱水）及び排蒸気（予備乾燥）を組み合わせることで、粘着性アクリルゴムの排水（脱水）と含水量の低減を効率よく実施できるため好適である。脱水バレルを３個以上備えるスクリュー型押出機では、各脱水バレルを排水型脱水バレルにするか排蒸気型脱水バレルにするかの選択は、使用目的に応じて適宜行えばよい。通常製造されるアクリルゴム中の灰分量を少なくする場合は排水型バレルを多くし、例えば脱水バレルが３個ある場合は排水型脱水バレルを２個、脱水バレルが４個ある場合は排水型脱水バレルを３個などと適宜選択することができる。
【０１００】
脱水バレルの設定温度は、アクリルゴムの種類、灰分量、含水量及び操業条件などに応じて適宜選択されるが、通常６０～１５０℃、好ましくは７０～１４０℃、より好ましくは８０～１３０℃の範囲である。排水状態で脱水する排水型脱水バレルの設定温度は、通常６０℃～１２０℃、好ましくは７０～１１０℃、より好ましくは８０～１００℃である。排蒸気状態で乾燥する排蒸気型脱水バレルの設定温度は、通常１００～１５０℃、好ましくは１０５～１４０℃、より好ましくは１１０～１３０℃の範囲である。
【０１０１】
含水クラムの脱水後の含水量、すなわち、排水型脱水バレル通過直後の含水量としては

、限定されないが、通常１～５０重量％、好ましくは１０～４０重量％、より好ましくは１５～３５重量％まで行うのが灰分量と含水量の低減を効率的に行うことができるため好適である。

【０１０２】

反応性基を有する粘着性のアクリルゴムの脱水は、遠心分離機などを用いて行うと脱水スリット部にアクリルゴムが付着してしまい殆ど脱水できず、含水量は約４５～５５重量％程度までしか低減できない。本発明においては、例えば、脱水スリットを有しスクリューで強制的に絞られる脱水バレルを備えるスクリュー型押出機を用いることによって、それ以下の含水量に低減できるので好適である。

【０１０３】

上記脱水後に排蒸気型脱水バレルで排蒸気による脱水を行って乾燥（予備的乾燥）した含水クラムの含水量は、通常１～３０重量％、好ましくは３～２０重量％、より好ましくは５～１５重量％である。

【０１０４】

乾燥バレル部での乾燥

上記脱水バレル部で脱水・乾燥した含水クラムは、さらに、スクリュー型押出機内の下流側（押出側）に設けた減圧下の乾燥バレルで乾燥される。

【０１０５】

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

【０１０６】

乾燥バレルの設定温度は、適宜選択されればよいが、通常１００～２５０℃、好ましくは１１０～２００℃、より好ましくは１２０～１８０℃の範囲であるときに、アクリルゴムのヤケや変質がなく効率よく乾燥ができ、且つアクリルゴムのゲル量を低減できるので好適である。

【０１０７】

スクリュー型押出機における乾燥バレルの数は、限定されないが、通常は複数個、好ましくは２～１０個、より好ましくは３～８個である。乾燥バレルを複数個有する場合の減圧度は、全ての乾燥バレルで近似した減圧度にしてもよいし、異なる減圧度にしてもよい。乾燥バレルを複数個有する場合の設定温度は、全ての乾燥バレルで近似した温度にしてもよいし変えてもよいが、含水クラム導入部（脱水バレルに近い方）の温度よりも排出部（ダイに近い方）の温度を高くすると、乾燥効率を上げることができ好適である。

【０１０８】

乾燥後の乾燥ゴムの含水量は、通常１重量％未満、好ましくは０．８重量％以下、より好ましくは０．６重量％以下である。

【０１０９】

アクリルゴムの形状（ダイ部）

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

【０１１０】

スクリュー型押出機のダイ部から押し出されるアクリルゴムは、ダイのノズル形状により、粒状、柱状、丸棒状、シート状など、種々の形状のものとなり得る。

【０１１１】

ダイ部における樹脂圧は、限定されないが、通常０．１～１０ＭＰａ、好ましくは０．５～５ＭＰａ、より好ましくは１～３ＭＰａの範囲としたときに、押し出し時の空気の巻き込みが少なくゴムの比重が大きくなり、且つ生産性に優れるので好適である。

【０１１２】

スクリュー型押出機及び操業条件

使用されるスクリュー型押出機のスクリューの全長（Ｌ）は、アクリルゴムの使用目的に応じて適宜選択されればよいが、通常３，０００～１５，０００mm、好ましくは４，０００～１０，０００mm、より好ましくは４，５００～８，０００mmの範囲である。

【０１１３】

使用されるスクリュー型押出機のスクリュー径（Ｄ）は、アクリルゴムの使用目的に応じて適宜選択できるが、通常５０～２５０mm、好ましくは１００～２００mm、より好ましくは１２０～１６０mmの範囲である。

【０１１４】

使用されるスクリュー型押出機のスクリューの全長（Ｌ）とスクリュー径（Ｄ）との比（Ｌ／Ｄ）は、格別限定されるものではないが、通常１０～１００、好ましくは２０～８０、より好ましくは３０～６０、特に好ましくは４０～５０の範囲であるときに、乾燥ゴムの分子量低下やヤケを起こさずに含水量を１重量％未満にできるため好適である。

【０１１５】

スクリュー型押出機の回転数（Ｎ）は、諸条件に応じて適宜選択できるが、通常１０～１，０００ｒｐm、好ましくは５０～７５０ｒｐm、より好ましくは１００～５００ｒｐm、最も好ましくは１２０～３００ｒｐmであるときに、アクリルゴムの含水量とゲル量を効率よく低減できるので好適である。

【０１１６】

使用されるスクリュー型押出機の押出量（Ｑ）は、限定されないが、通常１００～１，５００ｋｇ／ｈｒ、好ましくは３００～１，２００ｋｇ／ｈｒ、より好ましくは４００～１，０００ｋｇ／ｈｒ、最も好ましくは５００～８００ｋｇ／ｈｒの範囲である。スクリュー型押出機の押出量（Ｑ）と回転数（Ｎ）の比（Ｑ／Ｎ）は、格別限定されるものではないが、通常２～１０、好ましくは３～８、より好ましくは４～６の範囲である。

【０１１７】

＜乾燥ゴム＞

スクリュー型押出機から押し出される乾燥ゴムの形状は、限定されず、例えば、クラム状、粉体状、棒状、シート状など任意の形状にすることができる。

【０１１８】

スクリュー型押出機から押し出される乾燥ゴムの温度は、限定されないが、通常１００～２００℃、好ましくは１１０～１８０℃、より好ましくは１２０～１６０℃の範囲である。また、スクリュー型押出機から押し出される乾燥ゴムの含水量は、１重量％未満、好ましくは０．８重量％以下、より好ましくは０．６重量％以下である。

【０１１９】

＜アクリルゴム＞

本発明で製造されるアクリルゴムの単量体組成は、（メタ）アクリル酸エステルを主成分とし、その割合が、通常５０重量％以上、好ましくは７０重量％以上、より好ましくは８０重量％以上である。

【０１２０】

本発明で製造されるアクリルゴムのさらに好ましい単量体組成は、（メタ）アクリル酸アルキルエステル及び（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステルから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、及び必要に応じて含まれるその他の単量体からなり、それぞれの割合は、（メタ）アクリル酸アルキルエステル及び（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステルから選ばれる少なくとも１種の（メタ）アクリル酸エステルが、通常５０～９９．９９重量％、好ましくは７０～９９．９重量％、より好ましくは８０～９９．５重量％、特に好ましくは８７～９９重量％の範囲であり、反応性基含有単量体が、通常０．０１～２０重量％、好ましくは０．１～１０重量％、より好ましくは０．５～５重量％、特に好ましくは１～３重量％の範囲であり、その他の単量体が、通常０～３０重量％、好ましくは０～２０重量％、より好ましくは０～１５重量％、特に好ましくは０～１０重量％の範囲である。アクリルゴム中のそれぞれの単

量体をこの範囲にすることによりアクリルゴムの架橋物としたときに耐水性や耐圧縮永久歪み特性を高度に改善することができ好適である。

【０１２１】

本発明で製造されるアクリルゴムの反応性基含有量は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、反応性基自体の重量割合で、通常０．００１～５重量％、好ましくは０．０１～３重量％、より好ましくは０．０５～１重量％、特に好ましくは０．１～０．５重量％の範囲あるときに加工性、強度特性、耐圧縮永久歪み特性、耐油性、耐寒性、及び耐水性などの特性が高度にバランスされ好適である。

【０１２２】

本発明で製造されるアクリルゴムの重量平均分子量（Ｍｗ）は、限定されないが、ＧＰＣ－ＭＡＬＳで測定される絶対分子量で、通常１００，０００～５，０００，０００、好ましくは５００，０００～４，０００，０００、より好ましくは７００，０００～３，０００，０００、最も好ましくは１，０００，０００～２，５００，０００の範囲であるときにアクリルゴムの加工性と強度特性が高度にバランスされ工程である。

【０１２３】

ｚ平均分子量（Ｍｚ）と重量平均分子量（Ｍｗ）との比（Ｍｚ／Ｍｗ）は、限定されないが、ＧＰＣ－ＭＡＬＳで測定される絶対分子量分布で、通常１．３以上、好ましくは１．４～５、より好ましくは１．５～２の範囲であるときに、アクリルゴムの加工性と強度特性が高度にバランスされ且つ保存時の物性変化を緩和でき好適である。

【０１２４】

本発明で製造されるアクリルゴムのガラス転移温度（Ｔｇ）は、格別限定されるものではないが、通常２０℃以下、好ましくは１０℃以下、より好ましくは０℃以下である。

【０１２５】

本発明で製造されるアクリルゴムの灰分量は、限定されないが、通常１重量％以下、好ましくは０．８重量％以下、より好ましくは０．５重量％以下、特に好ましくは０．３重量％以下、最も好ましくは０．２重量％以下であるときに、保存安定性や耐水性が高度に優れ好適である。

【０１２６】

本発明で製造されるアクリルゴムの灰分量の下限値は、格別限定されるものではないが、通常０．０００１重量％以上、好ましくは０．０００５重量％以上、より好ましくは０．００１重量％以上、特に好ましくは０．００５重量％以上、最も好ましくは０．０１重量以上であるときに、金属付着性が抑制され作業性に優れ好適である。

【０１２７】

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

【０１２８】

本発明で製造されるアクリルゴムの灰分中にマグネシウムとリンが含まれる場合、それらの合計量は、通常３０重量％以上、好ましくは５０重量％以上、より好ましくは７０重量％以上、全灰分量に対する割合で、特に好ましくは８０重量％以上であるときに、保存安定性と耐水性が高度に優れ好適である。

【０１２９】

本発明で製造されるアクリルゴムでは、灰分中のマグネシウムとリンとの比率（［Ｍｇ］／［Ｐ］）は、限定されないが、重量比で、通常０．４～２．５、好ましくは０．４～１．３、より好ましくは０．４～１、特に好ましくは０．４５～０．７５、最も好ましくは０．５～０．７の範囲であるときに、保存安定性や耐水性が高度に優れ好適である。

【０１３０】

本発明で製造されるアクリルゴムの含水量は、通常１重量％未満、好ましくは０．８重量％以下、より好ましくは０．６重量％以下であるときに、加硫特性が最適化され耐熱性

や耐水性などの特性が高度となり好適である。

【０１３１】

本発明で製造されるアクリルゴムの比重は、通常０．７～１．５、好ましくは０．８～１．４、より好ましくは０．９～１．３、特に好ましくは０．９５～１．２５、最も好ましくは１．０～１．２の範囲であるときに、保存安定性が高度に優れ好適である。

【０１３２】

本発明で製造されるアクリルゴムのゲル量は、メチルエチルケトンの不溶解分で表わして、通常５０重量％以下、より好ましくは３０重量％以下、特に好ましくは１０重量％以下、最も好ましくは５重量％以下であるときに、アクリルゴムの加工性が高度に改善され好適である。

【０１３３】

本発明で製造されるアクリルゴムのｐＨは、通常２～６、好ましくは２．５～５．５、より好ましくは３～５の範囲であるときに、保存安定性が高度に改善され好適である。

【０１３４】

本発明で製造されるアクリルゴムの６０℃における複素粘弾性（［η］６０℃）は、格別限定されるものではないが、通常１５，０００Ｐａ・ｓ以下、好ましくは２，０００～１０，０００Ｐａ・ｓ、より好ましくは２，５００～７，０００Ｐａ・ｓ、最も好ましくは２，７００～５，５００Ｐａ・ｓの範囲にあるとき、加工性、耐油性及び形状保持性に優れ好適である。

【０１３５】

本発明で製造されるアクリルゴムの１００℃における複素粘弾性（［η］１００℃）は、格別限定されるものではないが、通常１，５００～６，０００Ｐａ・ｓ、好ましくは２，０００～５，０００Ｐａ・ｓ、より好ましくは２，５００～４，０００Ｐａ・ｓ、最も好ましくは２，５００～３，５００Ｐａ・ｓの範囲であるときに、加工性、耐油性、及び形状保持性に優れたアクリルゴムとなるので好適である。

【０１３６】

本発明で製造されるアクリルゴムの１００℃における複素粘度（［η］１００℃）と６０℃における複素粘度（［η］６０℃）との比（［η］１００℃／［η］６０℃）は、格別限定はないが、通常０．５以上、好ましくは０．５～０．９８、より好ましくは０．６～０．９５、最も好ましくは０．７５～０．９３の範囲出るときに、アクリルゴムの加工性、耐油性、及び形状保持性が高度にバランスされ好適である。

【０１３７】

本発明で製造されるアクリルゴムのムーニー粘度（ＭＬ１＋４，１００℃）は、通常１０～１５０、好ましくは２０～１００、より好ましくは２５～７０の範囲であるときに、加工性や強度特性が高度にバランスされ好適である。

【０１３８】

本発明で製造されるアクリルゴムは、高度に耐水性に優れたものである。そして、このアクリルゴムは耐水性が高度に優れるという利点を活かして、単独で、あるいは後述のゴム混合物又はゴム架橋物として、例えば、Ｏ－リング、パッキン、ダイアフラム、オイルシール、シャフトシール、バアリングシース、メカニカルシール、ウエルヘッドシール、電気・電子機器用シール、空気圧縮機器用シールなどのシール材；シリンダブロックとシリンダヘッドとの連結部に装着されるロッカーカバーガスケット、オイルパンとシリンダヘッドあるいはトランスミッションケースとの連結部に装着されるオイルパンガスケット、正極、電解質板及び負極を備えた単位セルを挟み込む一対のハウジング間に装着された燃料電池セパレーター用ガスケット、ハードディスクドライブのトップカバー用ガスケットなどの各種ガスケット；緩衝材、防振材；電線被覆材；工業用ベルト類；チューブ・ホース類；シート類；などとして好適に用いられる。

【０１３９】

本発明で製造されるアクリルゴムは、また、自動車用途に用いられる押し出し成形型品及び型架橋製品として、例えば、燃料ホース、フィラーネックホース、ベントホース、ペ

ーパーホース、オイルホースなどの燃料タンク周りの燃料油系ホース、ターボエアーホース、ミッションコントロールホースなどのエアー系ホース、ラジエターホース、ヒーターホース、ブレーキホース、エアコンホースなどの各種ホース類に好適に用いられる。

【０１４０】

＜ゴム混合物＞

本発明の製造方法によるアクリルゴムは、必要に応じて、それぞれ１種又は２種以上の充填剤、架橋剤を混合してゴム混合物とすることができる。

【０１４１】

充填剤としては、例えば、補強性充填剤、非補強性充填剤などが挙げられ、好ましくは補強性充填剤である。好ましい補強性充填剤としては、例えば、ファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、及びグラファイトなどのカーボンブラック；湿式シリカ、乾式シリカ、コロイダルシリカなどのシリカ；などを挙げることができる。非補強性充填剤としては、石英粉末、ケイソウ土、亜鉛華、塩基性炭酸マグネシウム、活性炭酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、二酸化チタン、タルク、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどを挙げられる。これらの充填剤は、それぞれを組み合わせて用いることができ、その配合量は、本発明の効果を損ねない範囲で適宜選択され、アクリルゴム１００重量部に対して、通常１～２００重量部、好ましくは１０～１５０重量部、より好ましくは２０～１００重量部の範囲が適当である。

【０１４２】

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

【０１４３】

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

【０１４４】

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

カルボン酸；セチルトリメチルアンモニウムブロマイドなどの四級オニウム塩；２－メチルイミダゾールなどのイミダゾール化合物；イソシアヌル酸アンモニウムなどのイソシアヌル酸化合物；などを用いることができ、これらの中でも、カルボン酸アンモニウム塩及びジチオカルバミン酸金属塩が好ましく、安息香酸アンモニウムがより好ましい。

【０１４５】

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

【０１４６】

これらの架橋剤は、それぞれ単独であるいは２種以上を組み合わせて用いることができ、その配合量は、アクリルゴム１００重量部に対し、通常０．００１～２０重量部、好ましくは０．１～１０重量部、より好ましくは０．１～５重量部である。架橋剤の配合量をこの範囲とすることにより、ゴム弾性を充分なものとしながら、ゴム架橋物としての機械的強度を優れたものとすることができ好適である。

【０１４７】

上記のゴム混合物は、必要に応じて前記アクリルゴム以外のその他のゴム成分を単独で、あるいは２種以上用いることができる。

【０１４８】

必要に応じて使用されるその他のゴム成分としては、格別な限定はなく、例えば、天然ゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム、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、オレフィン系エラストマー、スチレン系エラストマー、塩化ビニル系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリシロキサン系エラストマーなどを挙げることができる。その他のゴム成分の形状は、格別限定されるものではなく、例えば、クラム状、シート状、ベール状などいずれでもよい。これらのその他のゴム成分の使用量は、本発明の効果を損ねない範囲で適宜選択される。

【０１４９】

本発明の製造方法によるアクリルゴムを使用したゴム混合物は、必要に応じて老化防止剤を配合することができる。老化防止剤としては、特に限定されないが、２，６－ジ－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）、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）フェノールなどのその他のフェノール系老化防止剤；トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、テトラフェニルジプロピレングリコール・ジホスファイトなどの亜燐酸エステル系老化防止剤；チオジプロピオン酸ジラウリルなどの硫黄エステル系老化防止剤；フェニル－α－ナフチルアミン、フェニル－β－ナフチルアミン、ｐ－（ｐ－トルエンスルホニルアミド）－ジフェニルアミン、４，４'－（

α，α－ジメチルベンジル）ジフェニルアミン、Ｎ，Ｎ－ジフェニル－ｐ－フェニレンジアミン、Ｎ－イソプロピル－Ｎ'－フェニル－ｐ－フェニレンジアミン、ブチルアルデヒド－アニリン縮合物などのアミン系老化防止剤；２－メルカプトベンズイミダゾールなどのイミダゾール系老化防止剤；６－エトキシ－２，２，４－トリメチル－１，２－ジヒドロキノリンなどのキノリン系老化防止剤；２，５－ジ－（ｔ－アミル）ハイドロキノンなどのハイドロキノン系老化防止剤；などが挙げられる。これらの中でも、特にアミン系老化防止剤が好ましい。

【０１５０】

これらの老化防止剤は、それぞれ単独であるいは２種以上を組み合わせて用いることができ、その配合量は、アクリルゴム１００重量部に対して、０．０１～１５重量部、好ましくは０．１～１０重量部、より好ましくは１～５重量部の範囲である。

【０１５１】

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

【０１５２】

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

【０１５３】

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

【０１５４】

かくして得られるゴム混合物のムーニー粘度（ＭＬ１＋４，１００℃；コンパウンドムーニー）は、格別限定されるものではないが、通常１０～１５０、好ましくは２０～１００、より好ましくは２５～８０の範囲である。

【０１５５】

＜ゴム架橋物＞

アクリルゴムが架橋性成分を含む場合、架橋処理によってゴム架橋物とすることができる。このゴム架橋物は、前記のゴム混合物を用い、所望の形状に対応した成形機、例えば、押出機、射出成形機、圧縮機、及びロールなどにより成形を行い、加熱することにより架橋反応を行わせ、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。

【０１５６】

この場合においては、予め成形した後に架橋しても、成形と同時に架橋を行ってもよい。成形温度は、通常１０～２００℃、好ましくは２５～１５０℃である。架橋温度は、通常１００～２５０℃、好ましくは１３０～２２０℃、より好ましくは１５０～２００℃であり、架橋時間は、通常０．１分～１０時間、好ましくは１分～５時間である。加熱方法としては、プレス加熱、蒸気加熱、オーブン加熱、及び熱風加熱などのゴムの架橋に用いられる方法を適宜選択すればよい。

【０１５７】
このゴム架橋物は、ゴム架橋物の形状、大きさなどによっては、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。得られるゴム架橋物は、引張強度、伸び、硬さなどのゴムとしての基本特性を維持しながら、優れた耐圧縮永久歪み性及び耐水性を有するものである。
【０１５８】
ゴム架橋物は、上記の優れた特性を活かして、例えば、Ｏ－リング、パッキン、ダイアフラム、オイルシール、シャフトシール、ベアリングシース、メカニカルシール、ウエルヘッドシール、電気・電子機器用シール、空気圧縮機器用シールなどのシール材；シリンダブロックとシリンダヘッドとの連結部に装着されるロッカーカバーガスケット、オイルパンとシリンダヘッドあるいはトランスミッションケースとの連結部に装着されるオイルパンガスケット、正極、電解質板及び負極を備えた単位セルを挟み込む一対のハウジング間に装着された燃料電池セパレーター用ガスケット、ハードディスクドライブのトップカバー用ガスケットなどの各種ガスケット；緩衝材、防振材；電線被覆材；工業用ベルト類；チューブ・ホース類；シート類；などとして好適に用いられる。
【０１５９】
また、自動車用途に用いられる押し出し成形品及び型架橋製品として、例えば、燃料ホース、フィラーネックホース、ベントホース、ペーパーホース、オイルホースなどの燃料タンクなどの燃料油系ホース、ターボエアーホース、ミッションコントロールホースなどのエアー系ホース、ラジエターホース、ヒーターホース、ブレーキホース、エアコンホースなどの各種ホース類に好適に用いられる。
【０１６０】
＜アクリルゴムの製造に用いられる装置構成＞
次に、本発明の一実施形態に係るアクリルゴムの製造に用いられる装置構成について説明する。図１は、本発明の一実施形態に係るアクリルゴムの製造に用いられる装置構成を有するアクリルゴム製造システムの一例を模式的に示す図である。本発明に係るアクリルゴムの製造には、例えば、図１に示すアクリルゴム製造システム１を使用することができる。
【０１６１】
図１に示すアクリルゴム製造システム１は、不図示の乳化重合反応器、凝固装置３、洗浄装置４、水切り機４３、スクリュー型押出機により構成されている。
【０１６２】
乳化重合反応器は、上述した乳化重合工程に係る処理を行うように構成されている。図１には不図示であるが、この乳化重合反応器は、例えば重合反応槽、反応温度を制御する温度制御部、モータ及び撹拌翼を備えた撹拌装置を有する。乳化重合反応器では、アクリルゴムを形成するための単量体成分に水と乳化剤とを混合して撹拌機で適切に撹拌しながらエマルジョン化し、重合触媒存在下において乳化重合することで乳化重合液を得ることができる。乳化重合反応器は、回分式、半回分式、連続式のいずれであってもよく、槽型反応器、管型反応器のいずれであってもよい。
【０１６３】
図１に示す凝固装置３は、上述した凝固工程に係る処理を行うように構成されている。図１に模式的に図示されているように、凝固装置３は、例えば撹拌槽３０、撹拌槽３０内を加熱する加熱部３１、撹拌槽３０内の温度を制御する不図示の温度制御部、モータ３２及び撹拌翼３３を備えた撹拌装置３４、撹拌翼３３の回転数及び回転速度を制御する不図示の駆動制御部を有する。凝固装置３では、乳化重合反応器で得られた乳化重合液を、凝固剤としての凝固液と接触させて凝固させることにより含水クラムを生成することができる。
【０１６４】
凝固装置３では、例えば、乳化重合液と凝固液との接触は、乳化重合液を撹拌している

マグネシウム塩水溶液中に添加する方法が採用される。すなわち、凝固装置３の撹拌槽３０に凝固液を充填しておき、この凝固液に乳化重合液を添加及び接触させて乳化重合液を凝固させることによって含水クラムが生成される。

【０１６５】

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

【０１６６】

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

【０１６７】

凝固装置３の駆動制御部は、撹拌装置３４のモータ３２の回転駆動を制御して、撹拌装置３４の撹拌翼３３の回転数及び回転速度を所定値に設定するように構成されている。凝固液の撹拌数が、例えば、通常１００ｒｐｍ以上、好ましくは２００～１０００ｒｐｍ、より好ましくは３００～９００ｒｐｍ、特に好ましくは４００～８００ｒｐｍの範囲となるように、駆動制御部によって撹拌翼３３の回転が制御される。凝固液の周速が、通常０．５ｍ／ｓ以上、好ましくは１ｍ／ｓ以上、より好ましくは１．５ｍ／ｓ以上、特に好ましくは２ｍ／ｓ以上、最も好ましくは２．５ｍ／ｓ以上となるように、駆動制御部によって撹拌翼３３の回転が制御される。さらに、凝固液の周速の上限値が、通常５０ｍ／ｓ以下、好ましくは３０ｍ／ｓ以下、より好ましくは２５ｍ／ｓ以下、最も好ましくは２０ｍ／ｓ以下となるように、駆動制御部によって撹拌翼３３の回転が制御される。

【０１６８】

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

【０１６９】

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

【０１７０】

洗浄装置４で洗浄された含水クラムは、脱水工程及び乾燥工程を行うスクリュー型押出機５に供給される。このとき、洗浄後の含水クラムは、遊離水を分離することが可能な水切り機４３を通ってスクリュー型押出機５に供給されることが好ましい。水切り機４３には、例えば金網、スクリーン、電動篩機などを用いることができる。

【０１７１】

また、洗浄後の含水クラムがスクリュー型押出機５に供給される際、含水クラムの温度は４０℃以上、更に６０℃以上であることが好ましい。例えば、洗浄装置４における水洗に用いられる水の温度を６０℃以上（例えば７０℃）とすることで、スクリュー型押出機

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

【０１７２】

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

【０１７３】

スクリュー型押出機５は、脱水工程及び乾燥工程を経て得られる乾燥ゴムを所定の形状に成形して排出するように構成されている。具体的には、スクリュー型押出機５は、洗浄装置４で洗浄された含水クラムを脱水する脱水機としての機能を有する脱水バレル部５３と、含水クラムを乾燥する乾燥機としての機能を有する乾燥バレル部５４とを備えており、さらにスクリュー型押出機５の下流側に含水クラムを成形する成形機能を有するダイ５９を備えて構成されている。

【０１７４】

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

【０１７５】

図２に示すスクリュー型押出機５は、バレルユニット５１内に不図示の一対のスクリューを備えてなる二軸スクリュー型の押出乾燥機である。スクリュー型押出機５は、バレルユニット５１内の一対のスクリューを回転駆動する駆動ユニット５０を有する。駆動ユニット５０は、バレルユニット５１の上流端（図２で左端）に取り付けられている。また、スクリュー型押出機５は、バレルユニット５１の下流端（図２で右端）にダイ５９を有する。

【０１７６】

バレルユニット５１は、上流側から下流側（図２で左側から右側）にわたり、供給バレル部５２、脱水バレル部５３、乾燥バレル部５４を有する。

【０１７７】

供給バレル部５２は、２つの供給バレル、すなわち、第１の供給バレル５２ａ及び第２の供給バレル５２ｂにより構成されている。

【０１７８】

また、脱水バレル部５３は、３つの脱水バレル、すなわち、第１の脱水バレル５３ａ、第２の脱水バレル５３ｂ及び第３の脱水バレル５３ｃにより構成されている。

【０１７９】

また、乾燥バレル部５４は、８個の乾燥バレル、すなわち、第１の乾燥バレル５４ａ、第２の乾燥バレル５４ｂ、第３の乾燥バレル５４ｃ、第４の乾燥バレル５４ｄ、第５の乾燥バレル５４ｅ、第６の乾燥バレル５４ｆ、第７の乾燥バレル５４ｇ、第８の乾燥バレル５４ｈにより構成されている。

【０１８０】

このようにバレルユニット５１は、分割された１３個の各バレル５２ａ～５２ｂ，５３ａ～５３ｃ，５４ａ～５４ｈが上流側から下流側にわたり連結されて構成されている。

【０１８１】

また、スクリュー型押出機５は、上記各バレル５２ａ～５２ｂ，５３ａ～５３ｃ，５４ａ～５４ｈを個別に加熱して、各バレル５２ａ～５２ｂ，５３ａ～５３ｃ，５４ａ～５４ｈ内の含水クラムをそれぞれ所定温度に加熱する不図示の加熱手段を有する。加熱手段は

、各バレル５２ａ～５２ｂ，５３ａ～５３ｃ，５４ａ～５４ｈに対応する数を備える。そのような加熱手段としては、例えば、各バレル５２ａ～５２ｂ，５３ａ～５３ｃ，５４ａ～５４ｈ内に形成されたスチーム流通ジャケットにスチーム供給手段から高温スチームを供給するなどの構成が採用されるが、これに限定はされない。また、スクリュー型押出機５は、各バレル５２ａ～５２ｂ，５３ａ～５３ｃ，５４ａ～５４ｈに対応する各加熱手段の設定温度を制御する不図示の温度制御手段を有する。

【０１８２】

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

【０１８３】

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

【０１８４】

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

【０１８５】

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

【０１８６】

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

【０１８７】

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

【０１８８】

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

【０１８９】

各脱水スリット５６ａ、５６ｂ、５６ｃのスリット幅すなわち目開きは、使用条件に応じて適宜選択されればよく、通常で０．０１～５ｍｍとされ、含水クラムの損出が少なく、且つ含水クラムの脱水が効率的にできる点から、好ましくは０．１～１ｍｍであり、０．２～０．６ｍｍであればより好ましい。

【０１９０】

脱水バレル部５３の各脱水バレル５３ａ～５３ｃにおける含水クラムからの水分の除去は、それぞれの脱水スリット５６ａ、５６ｂ、５６ｃから液状で除去する場合と、蒸気状

で除去する場合との二通りがある。本実施形態の脱水バレル部５３においては、水分を液状で除去する場合を排水と定義し、蒸気状で除去する場合を排蒸気と定義して区別する。

【０１９１】

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

【０１９２】

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

【０１９３】

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

【０１９４】

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

【０１９５】

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

【０１９６】

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

【０１９７】

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

【０１９８】

ダイ５９は、バレルユニット５１の下流端に配置される金型であり、所定のノズル形状の吐出口を有する。乾燥バレル部５４で乾燥処理されたアクリルゴムは、ダイ５９の吐出口を通過することで、所定のノズル形状に応じた形状に押出成形される。ダイ５９を通過するアクリルゴムは、ダイ５９のノズル形状に応じて、粒状、柱状、丸棒状、シート状など、種々の形状に成形される。スクリューとダイ５９との間には、ブレーカープレートや金網を設けてもよいし、設けなくてもよい。

【０１９９】
洗浄工程を経て得られたアクリルゴムの含水クラムは、フィード口５５から供給バレル部５２に供給される。供給バレル部５２に供給された含水クラムは、バレルユニット５１内の一対のスクリューの回転により、供給バレル部５２から脱水バレル部５３に送られる。脱水バレル部５３では、前述したように第１～第３の脱水バレル５３ａ～５３ｃにそれぞれ設けられた脱水スリット５６ａ、５６ｂ、５６ｃから、含水クラムに含まれる水分の排水や排蒸気が行われて、含水クラムが脱水処理される。
【０２００】
脱水バレル部５３で脱水された含水クラムは、バレルユニット５１内の一対のスクリューの回転により乾燥バレル部５４に送られる。乾燥バレル部５４に送られた含水クラムは可塑化混合されて融体となり、発熱して昇温しながら下流側へ運ばれる。そして、このアクリルゴムの融体中に含まれる水分が気化し、その水分（蒸気）が各ベント口５８ａ、５８ｂ、５８ｃ、５８ｄにそれぞれ接続された不図示のベント配管を通じて外部へ排出される。
【０２０１】
上記のように乾燥バレル部５４を通過することで含水クラムは乾燥処理されてアクリルゴムの融体となり、そのアクリルゴムはバレルユニット５１内の一対のスクリューの回転によりダイ５９に供給されダイ５９から押し出される。
【０２０２】
ここで、本実施形態に係るスクリュー型押出機５の操業条件の一例を挙げる。
【０２０３】
バレルユニット５１内の一対のスクリューの回転数（Ｎ）は、諸条件に応じて適宜選択されればよく、通常で１０～１０００ｒｐｍとされ、アクリルゴムの含水量とゲル量を効率よく低減できる点から、好ましくは５０～７５０ｒｐｍ、より好ましくは１００～５００ｒｐｍであり、１２０～３００ｒｐｍが最も好ましい。
【０２０４】
また、アクリルゴムの押出量（Ｑ）は、格別限定されないが、通常で１００～１５００ｋｇ／ｈｒとされ、好ましくは３００～１２００ｋｇ／ｈｒ、より好ましくは４００～１０００ｋｇ／ｈｒであり、５００～８００ｋｇ／ｈｒが最も好ましい。
【０２０５】
また、アクリルゴムの押出量（Ｑ）とスクリューの回転数（Ｎ）との比（Ｑ／Ｎ）は、格別限定されないが、通常で１～２０とされ、好ましくは２～１０、より好ましくは３～８であり、４～６が特に好ましい。
【０２０６】
上述したように、ダイ５９のノズル形状に応じて、スクリュー型押出機５から排出された乾燥ゴムは、粒状、柱状、丸棒状、シート状など、種々の形状に押出成形される。
【実施例】
【０２０７】
以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。なお、各例中の「部」、「％」及び「比」は、特に断りのない限り、重量基準である。各種の物性については、以下の方法に従って評価した。
【０２０８】
［単量体組成］
アクリルゴムにおける単量体組成に関して、アクリルゴム中の各単量体単位の単量体構成はＨ－ＮＭＲで確認し、アクリルゴム中に反応性基の活性が残存していること及びその各反応性基含有量は下記試験法で確認した。また、各単量体単位のアクリルゴム中の含有割合は、各単量体の重合反応に用いた使用量及び重合転化率から算出した。具体的には、重合反応は乳化重合反応でその重合転化率は、未反応の単量体がいずれも確認できない略１００％であったことから、単量体単位の含有割合は重合時の各単量体の使用量の割合と同一とした。

【０２０９】
［反応性基含有量］
アクリルゴムの反応性基の含有量は、下記方法により測定した。
（１）カルボキシル基量は、アクリルゴムをアセトンに溶解し水酸化カリウム溶液で電位差滴定を行うことにより算出した。
（２）エポキシ基量は、アクリルゴムをメチルエチルケトンに溶解し、それに規定量の塩酸を加えてエポキシ基と反応させ、残留した塩酸量を水酸化カリウムで滴定することにより算出した。
（３）塩素量は、アクリルゴムを燃焼フラスコ中で完全燃焼させ、発生する塩素を水に吸収させ硝酸銀で滴定することにより算出した。
【０２１０】
［ゲル量］
アクリルゴムのゲル量（％）は、メチルエチルケトンに対する不溶解分の量であり、以下の方法により求めた。
アクリルゴム０．２ｇ程度を秤量（Ｘｇ）し、１００ｍｌメチルエチルケトンに浸漬させて室温で２４時間放置後、８０メッシュ金網を用いてメチルエチルケトンに対する不溶解分を濾別した濾液、すなわち、メチルエチルケトンに可溶な成分のみが溶解した濾液を蒸発乾燥固化させた乾燥固形分（Ｙｇ）を秤量し、下式により算出した。
ゲル量（％）＝１００×（Ｘ－Ｙ）／Ｘ
【０２１１】
［比重］
アクリルゴムの比重は、ＪＩＳ　Ｋ６２６８架橋ゴム－密度測定のＡ法に準じて測定した。
【０２１２】
［含水量］
アクリルゴムの含水量（％）は、ＪＩＳ　Ｋ６２３８－１：オーブンＡ（揮発分測定）法に準じて測定した。
【０２１３】
［灰分量］
アクリルゴム中に含まれる灰分量（％）は、ＪＩＳ　Ｋ６２２８　Ａ法に準じて測定した。
【０２１４】
［灰分成分量］
アクリルゴム灰分中の各成分量（ｐｐｍ）は、上記の灰分量測定の差異に採取した灰分をΦ２０mmの滴定濾紙に圧着し、ＺＳＸ　Ｐｒｉｍｕｓ（Ｒｉｇａｋｕ社製）を用いてＸＲＦ測定した。
【０２１５】
［ムーニー粘度（ＭＬ１＋４，１００℃）］
ムーニー粘度（ＭＬ１＋４，１００℃）は、ＪＩＳ　Ｋ６３００の未架橋ゴム物理試験法に従って測定した。
【０２１６】
［耐水性評価］
アクリルゴムの耐水性は、ＪＩＳ　Ｋ６２５８に準拠してアクリルゴムのゴム架橋物を温度８５℃蒸留水中に１００時間浸漬させて浸漬試験を行い、浸漬前後の体積変化率を下記式に従って算出し、比較例２を１００とする指数で評価した（指数が小さいほど耐水性に優れる）。
浸漬前後の体積変化率（％）＝（（浸漬後の試験片体積－浸漬前の試験片体積）／浸漬前の試験片体積）×１００
【０２１７】
［実施例１］
ホモミキサーを備えた混合容器に、純水４６部、アクリル酸エチル４２．２部、アクリ

ル酸ｎ－ブチル３５部、アクリル酸メトキシエチル２０部、アクリロニトリル１．５部、クロロ酢酸ビニル１．３部、及び乳化剤としてラウリル硫酸ナトリウム塩０．７０９部とポリオキシエチレンドデシルエーテル１．８２部を仕込み撹拌して、単量体エマルジョンを得た。

【０２１８】

次いで、温度計、撹拌装置を備えた重合反応槽に、純水１７０部及び前記で得られた単量体エマルジョン３部を投入し、窒素気流下で１２℃まで冷却した。重合反応槽中に、単量体エマルジョンの残部、硫酸第一鉄０．０００３３部、アスコルビン酸ナトリウム０．２６４部、及び過硫酸カリウム０．２２部を３時間かけて連続的に滴下した。その後、重合反応槽内の温度を２３℃に保った状態にて反応を継続し、重合転化率が略１００％に達したことを確認し、重合停止剤としてのハイドロキノンを添加して重合反応を停止し、乳化重合液を得た。

【０２１９】

温度計と撹拌装置を備えた凝固槽で、８０℃に加温した激しく撹拌（６００回転：周速３．１ｍ／ｓ）されている２％硫酸ナトリウム水溶液（凝固液）中に、上記のように得られた乳化重合液を８０℃に加温して連続的に添加して重合体を凝固させ濾別して含水クラムを得た。得られた含水クラムについてＪＩＳ分級篩を用いて各割合を測定し、その結果を表２に示した。

【０２２０】

凝固槽内に１９４部の温水（７０℃）を添加して１５分間撹拌した後に、水分を排出させ、再度１９４部の温水（７０℃）を添加して１５分間撹拌して含水クラムの洗浄を行った。洗浄後の含水クラムを１６０℃の熱風乾燥機で乾燥させて含水量０．４重量％のアクリルゴム（Ａ）を得た。得られたアクリルゴム（Ａ）の反応性基含有量、灰分量、灰分成分量、比重、ゲル量、含水量及びムーニー粘度（ＭＬ１＋４，１００℃）を測定し、その結果を表２に示した。なお、表２の脱水工程欄に示す「脱水（排水）後含水量（％）」の値は、排水型脱水バレルによる排水直後（排蒸気型脱水バレルの直前）の含水クラムの含水量である。

【０２２１】

次いで、アクリルゴム（Ａ）１００部と表１に記載の「配合１」の配合剤Ａをバンバリーミキサーに投入し５０℃で５分間混合した。そして、得られた混合物を５０℃のロールに移して、「配合１」の配合剤Ｂを配合してゴム混合物を得た。

【０２２２】

【表１】

アクリルゴム混合物の配合				
反応性基		ハロゲン基	エポキシ基	カルボキシル基
配合（部）		配合1	配合２	配合3
配合剤A	ｱｸﾘﾙｺﾞﾑ	100	100	100
	ｼｰｽﾄ3（HAF）※１	60	60	60
	ｽﾃｱﾘﾝ酸	1	1	1
	ｴｽﾃﾙ系ﾜｯｸｽ	1	1	1
	ﾉｸﾗｯｸCD※２	2	2	2
配合剤B	ﾍｷｻﾒﾁﾚﾝｼﾞｱﾐﾝｶｰﾊﾞﾒｲﾄ	-	-	0.6
	ﾚﾉｸﾞﾗﾝ®XLA-60 ※３ （活性アミンと遅延剤の合成混合物）	-	-	2
	安息香酸ｱﾝﾓﾆｳﾑ	-	1.5	-
	ｼﾞﾌﾞﾁﾙｼﾞﾁｵｶﾙﾊﾞﾐﾝ酸亜鉛	1.5	-	-
	2,4,6-ﾄﾘﾒﾙｶﾌﾟﾄ-s-ﾄﾘｱｼﾞﾝ	0.5	-	-
	N-(ｼｸﾛﾍｷｼﾙﾁｵ)ﾌﾀﾙｲﾐﾄﾞ	0.2	-	-
	ｼﾞｴﾁﾙﾁｵ尿素	0.3	-	-

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

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

※3：表中のレノグランXLA－60は、加硫促進剤（ランクセス社製）である。

【０２２３】

得られたゴム混合物を、縦１５ｃｍ、横１５ｃｍ、深さ０．２ｃｍの金型に入れ、プレス圧１０ＭＰａで加圧しながら１８０℃で１０分間プレスすることにより一次架橋し、次いで、得られた一次架橋物を、ギヤー式オーブンにて、さらに１８０℃、２時間の条件で加熱して二次架橋させることにより、シート状のゴム架橋物を得た。そして、得られたシート状のゴム架橋物から３ｃｍ×２ｃｍ×０．２ｃｍの試験片を切り取って耐水性試験を行い、その結果を表２に示した。

【０２２４】

［実施例２］

乳化剤をトリデシルオキシヘキサオキシエチレンリン酸エステルナトリウム塩１．８部に変更し、凝固剤を硫酸マグネシウムに変更する以外は実施例１と同様に行い、アクリルゴム（Ｂ）を得て各特性を評価した。それらの結果を表２に示した。

【０２２５】

［実施例３］

単量体成分を、アクリル酸エチル２８部、アクリル酸ｎ－ブチル３８部、アクリル酸メトキシエチル２７部、アクリロニトリル５部、アリルグリシジルエーテル２部に変更し、乳化剤をノニルフェニルオキシヘキサオキシエチレンリン酸エステルナトリウム塩に変更する以外は実施例２と同様に行い、アクリルゴム（Ｃ）を得て各特性（配合剤を「配合２」に替えて）を評価した。それらの結果を表２に示した。

【０２２６】

［実施例４］

単量体成分をアクリル酸エチル４８．２５部、アクリル酸ｎ－ブチル５０部、フマル酸モノｎ－ブチル１．７５部に変更し、乳化剤をオクチルオキシジオキシエチレンリン酸エ

ステルナトリウム塩に変更する以外は実施例２と同様に行い、アクリルゴム（Ｄ）を得て各特性（配合剤を「配合３」に替えて）を評価した。それらの結果を表２に示した。

【０２２７】

［実施例５］

実施例１と同様にして含水クラムの洗浄まで行い、次いで洗浄した含水クラム（含水クラム温度６５℃）を、スクリュー型押出機に供給し、脱水・乾燥してアクリルゴム（Ｅ）を得た。

【０２２８】

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

【０２２９】

含水量：

・第１の脱水バレルでの排水後の含水クラムの含水量：３０％
・第３の脱水バレルでの排蒸気後の含水クラムの含水量：１０％
・第５の乾燥バレルでの含水クラムの含水量」０．４％

ゴム温度：

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

各バレルの設定温度：

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

運転条件：

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

【０２３０】

上記の方法により得られたアクリルゴム（Ｅ）の反応性基含有量、灰分量、灰分成分量、比重、ゲル量、含水量及びムーニー粘度（ＭＬ１＋４，１００℃）を測定し、その結果を表３に示した。

【０２３１】

次いで、バンバリーミキサーを用いて、アクリルゴム（Ｅ）１００部と表１に記載の「配合１」の配合剤Ａを投入して、５０℃で５分間混合した。こうして得られた混合物を５０℃のロールに移して、「配合１」の配合剤Ｂを配合して混合してゴム混合物を得た。

【０２３２】

次いで、得られたゴム混合物を、縦１５ｃｍ、横１５ｃｍ、深さ０．２ｃｍの金型に入れ、プレス圧１０ＭＰａで加圧しながら１８０℃で１０分間プレスすることにより一次架橋し、次いで、得られた一次架橋物を、ギヤー式オーブンにて、さらに１８０℃、２時間の条件で加熱して二次架橋させることにより、シート状のゴム架橋物を得た。そして、得られたシート状のゴム架橋物から３ｃｍ×２ｃｍ×０．２ｃｍの試験片を切り取って耐水

性試験を行い、それらの結果を表２に示した。

【０２３３】

［実施例６］

乳化剤をトリデシルオキシヘキサオキシエチレンリン酸エステルナトリウム塩１．８部に変更し、凝固剤を硫酸マグネシウムに変更する以外は実施例５と同様に行い、アクリルゴム（Ｆ）を得て各特性を評価した。それらの結果を表２に示した。

【０２３４】

［実施例７］

単量体成分をアクリル酸エチル２８部、アクリル酸ｎ－ブチル３８部、アクリル酸メトキシエチル２７部、アクリロニトリル５部、アリルグリシジルエーテル２部に変更し、乳化剤をノニルフェニルオキシヘキサオキシエチレンリン酸エステルナトリウム塩に変更する以外は実施例６と同様に行い、アクリルゴム（Ｇ）を得て各特性（配合剤を「配合２」に替えて）を評価し、それらの結果を表２に示した。

【０２３５】

［実施例８］

単量体成分をアクリル酸エチル４８．２５部、アクリル酸ｎ－ブチル５０部、フマル酸モノｎ－ブチル１．７５部に変更し、乳化剤をオクチルオキシジオキシエチレンリン酸エステルナトリウム塩に変更する以外は実施例６と同様に行い、アクリルゴム（Ｈ）を得て各特性（配合剤を「配合３」に替えて）を評価し、それらの結果を表２に示した。

【０２３６】

［実施例９］

第１の脱水バレルの温度を９０℃、第２の脱水バレルの温度を１００℃に変えて第１及び第２の脱水バレルで排水を行うようにし、第２の脱水バレルでの排水を含水量２０％まで行う以外は実施例８と同様に行い、アクリルゴム（Ｉ）を得て各特性を評価した。それらの結果を表２に示した。

【０２３７】

［比較例１］

凝固反応を、乳化重合液（回転数１００ｐｐｍ、周速０．５ｍ／ｓ）に０．７％硫酸ナトリウム水溶液を添加して行い、且つ、洗浄方法を、凝固反応後の含水クラム１００部に対し、工業用水１９４部を添加し、凝固槽内で２５℃、５分間撹拌した後、凝固槽から水分を排出する含水クラムの洗浄を４回行い、次いで、ｐＨ３の硫酸水溶液１９４部を添加して２５℃で５分間撹拌した後、凝固槽から水分を排出させて酸洗浄を１回行った後、純水１９４部添加して純水洗浄を１回行うように変更する以外は実施例１と同様に行い、アクリルゴム（Ｊ）を得て各特性を評価した。それらの結果を表２に示した。

【０２３８】

［比較例２］

凝固反応を、乳化重合液（回転数１００ｒｐｍ、周速０．５ｍ／ｓ）に０．７％硫酸マグネシウム水溶液を添加して行う以外は実施例２と同様に行い、アクリルゴム（Ｋ）を得て各特性を評価した。それらの結果を表２に示した。

【０２３９】

【表２】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2
アクリルゴムの種類	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)	(I)	(J)	(K)
反応性基種類	塩素	塩素	エポキシ基	カルボキシル基	塩素	塩素	エポキシ基	カルボキシル基	カルボキシル基	塩素	塩素
反応性基含有量(%)	0.27	0.27	0.36	0.34	0.27	0.27	0.37	0.35	0.34	0.26	0.28
アクリルゴムの単量体組成(%)											
アクリル酸エチル	42.2	42.2	28	48.25	42.2	42.2	28	48.25	48.25	42.2	42.2
アクリル酸n-ブチル	35	35	38	50	35	35	38	50	50	35	35
アクリル酸メトキシエチル	20	20	27	-	20	20	27	-	-	20	20
アクリロニトリル	1.5	1.5	5	-	1.5	1.5	5	-	-	1.5	1.5
フマル酸モノn－ブチル	-	-	-	1.75	-	-	-	1.75	1.75	-	-
アリルグリシジルエーテル	-	-	2	-	-	-	2	-	-	-	-
クロロ酢酸ビニル	1.3	1.3	-	-	1.3	1.3	-	-	-	1.3	1.3
乳化剤(部)											
ｵｸﾁﾙｵｷｼｼﾞｵｷｼｴﾁﾚﾝﾘﾝ酸ｴｽﾃﾙNa塩	-	-	-	1.8	-	-	-	1.8	1.8	-	-
ﾉﾆﾙﾌｪﾆﾙｵｷｼﾍｷｻｵｷｼｴﾁｴﾚﾝﾘﾝ酸ｴｽﾃﾙNa塩	-	-	1.8	-	-	-	1.8	-	-	-	-
ﾄﾘﾃﾞｼﾙｵｷｼﾍｷｻｵｷｼｴﾁﾚﾝﾘﾝ酸ｴｽﾃﾙNa塩	-	1.8	-	-	-	1.8	-	-	-	-	1.8
ﾗｳﾘﾙ硫酸Na塩	0.709	-	-	-	0.709	-	-	-	-	0.709	-
ﾎﾟﾘｵｷｼｴﾁﾚﾝﾄﾞﾃﾞｼﾙｴｰﾃﾙ	1.82	-	-	-	1.82	-	-	-	-	1.82	-
凝固工程											
凝固剤	Na_2SO_4	$MgSO_4$	$MgSO_4$	$MgSO_4$	Na_2SO_4	$MgSO_4$	$MgSO_4$	$MgSO_4$	$MgSO_4$	Na_2SO_4	$MgSO_4$
凝固剤濃度(%)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	0.7	0.7
添加方法※	Lx↓	Lx↓	Lx↓	Lx↓	Lx↓	Lx↓	Lx↓	Lx↓	Lx↓	Coa↓	Coa↓
撹拌数(rpm)	600	600	600	600	600	600	600	600	600	100	100
周速(m/s)	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	0.5	0.5
含水クラム分布(割合)(%)											
>9.5mm (9.5mmを通過しない)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20
6.7～9.5mm (6.7mmを通過せず9.5mmを通過)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	56
4.75～6.7mm (4.75mmを通過せず6.7mmを通過)	0	0	3	0	0	0	3	0	0	36	14
3.35～4.75mm (3.35mmを通過せず4.75mmを通過)	11	8	16	3	11	8	16	3	3	38	3
2.36～3.35mm (2.36mmを通過せず3.35mmを通過)	32	47	42	50	32	47	42	50	50	16	0
710μm～2.36mm (710μmを通過せず2.36mmを通過)	47	38	28	40	47	38	28	40	40	9	0
425μm～710μm (425μmを通過せず710μmを通過)	10	7	11	7	10	7	11	7	7	1	5
<425μm (425μmを通過)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
710μm～4.75mm(710μm通過せず4.75mm通過)	90	93	86	93	90	93	86	93	93	63	3
710μm～3.35mm(710μm通過せず3.35mm通過)	79	85	70	90	79	85	70	90	90	25	0
洗浄工程											
水温度(℃)	70	70	70	70	70	70	70	70	70	25	70
洗浄回数	2	2	2	2	2	2	2	2	2	4+1+1	2
脱水工程	無し	無し	無し	無し	有り	有り	有り	有り	有り	無し	無し
脱水(排水)後含水量(%)	－	－	－	－	30	30	30	30	20	－	－
アクリルゴムの灰分特性											
灰分量(%)	0.19	0.25	0.23	0.23	0.09	0.17	0.17	0.17	0.09	0.29	1.35
灰分成分量											
P(ppm)	10	1180	1210	1170	4	865	862	890	520	15	2500
Mg(ppm)	20	850	810	767	10	601	599	561	273	10	4000
Na(ppm)	766	133	116	58	372	66	76	99	28	1390	296
Ca(ppm)	10	3	9	5	16	6	5	3	7	20	15
S(ppm)	911	266	145	266	456	63	59	56	21	1200	6000
アクリルゴムの特性値											
比重	0.759	0.794	0.763	0.776	1.086	1.098	1.156	1.132	1.178	0.713	0.743
ゲル量(%)	65.8	64.8	58.7	64.3	1.9	2.2	3.7	1.5	2.1	70.5	78.9
含水量(%)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4
ムーニー粘度(ML1+4, 100℃)	34	34	34	34	53	34	33	33	33	34	34
アクリルゴムの特性評価											
耐水性試験(85℃×100hrs) 体積変化率(指数)	56	19	8	9	35	9	5	6	2	100	200

※表中Lx↓は乳化重合液を凝固剤溶液中に添加したことを示し、Coa↓は凝固剤溶液を乳化重合液中に添加したことを示す。

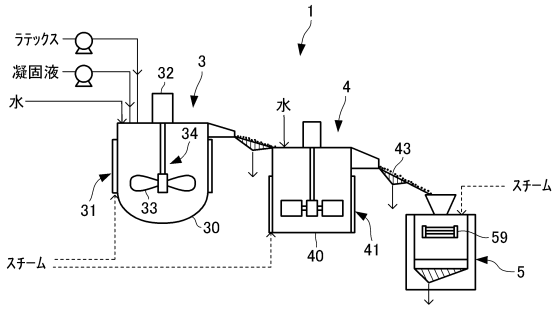
【０２４０】

表２から、本発明の製造方法で製造されるアクリルゴム（Ａ）～（Ｉ）は、耐水性に格段に優れていることがわかる（実施例１～９）。特に、凝固工程において生成される含水クラムの目開き４．７５ｍｍＪＩＳ篩を通過して７１０μｍＪＩＳ篩を通過しない割合、及び目開き３．３５ｍｍＪＩＳ篩を通過して７１０μｍＪＩＳ篩を通過しない割合が多い場合に温水で洗浄することにより、アクリルゴム中の灰分量を格段に低減できることがわかる（実施例１～９）。一方、含水クラムの上記割合が少ない比較例１や比較例２では、例えば比較例１において水洗４回、酸洗浄１回及び純水洗浄１回の洗浄を行ってもアクリルゴム中の灰分量を低減できず、耐水性に劣っていることがわかる。

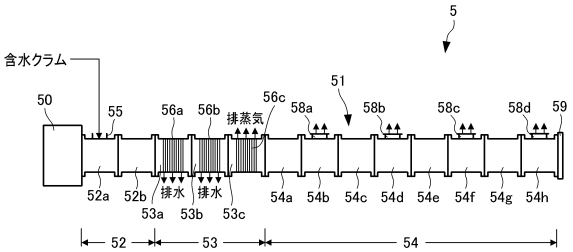
【０２４１】
　また、目開き４．７５ｍｍＪＩＳ篩を通過するが７１０μｍＪＩＳ篩は通過しない含水クラムの割合、及び目開き３．３５ｍｍＪＩＳ篩を通過するが７１０μｍＪＩＳ篩は通過しない割合が多く、且つ、温水で洗浄した含水クラムを含水量３０％まで脱水することによりさらに灰分量が低下し、アクリルゴムの耐水性を向上させていることがわかる（実施例５～８と実施例１～４の比較）。さらに含水量２０％まで脱水を行うとさらに灰分量が低下して、耐水性がさらに改善していることがわかる。
【０２４２】
　一方、表２から、リン酸系乳化剤と周期律表第２族金属塩の凝固剤を用いて製造したアクリルゴム（実施例２～４、６～９及び比較例２）の灰分量は、硫酸系乳化剤とアルカリ金属塩の凝固剤を用いて製造されるアクリルゴム（実施例１、５及び比較例１）の灰分量よりも多い（つまり、灰分が含水クラムから除去しにくい）ことがわかる。しかしながら、リン酸系乳化剤と周期律表第２族金属塩からなる凝固剤を用いて製造したアクリルゴムは、耐水性が格段に優れていることがわかる。
【符号の説明】
【０２４３】
　１　アクリルゴム製造システム
　３　凝固装置
　４　洗浄装置
　５　スクリュー型押出機

【図面】

【図１】


1
ﾗﾃｯｸｽ
凝固液
水
32
3
4
水
34
43
スチーム
31
33
30
40
41
59
5
スチーム

【図２】


5
含水クラム
50
55
56a
56b
56c
51
58a
58b
58c
58d
59
排蒸気
52a
52b
53a
排水
53b
排水
53c
54a
54b
54c
54d
54e
54f
54g
54h
52
53
54

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第２０１８／１１６８２８（WO，Ａ１）
国際公開第２０１８／１３９４６６（WO，Ａ１）
特開２０１８－１６８３４３（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１８／１４７１４２（WO，Ａ１）
国際公開第２０１８／０７９７８７（WO，Ａ１）
国際公開第２０１８／０７９７８５（WO，Ａ１）
国際公開第２０１８／０７９７８４（WO，Ａ１）
特開２００３－２７７４３４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｆ ２０／００－ ２０／７０
Ｃ０８Ｆ １２０／００－１２０／７０
Ｃ０８Ｆ ２２０／００－２２０／７０
Ｃ０８Ｆ ６／００－ ６／２８
Ｃ０８Ｃ １／００ー １９／４４
Ｃ０８Ｆ ２／００－ ２／６０