明　細　書

発明の名称 ： クラムの製造方法及びベールの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、クラムの製造方法及びベールの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、クラムを製造する方法としては、スチームストリッピング法が知られている（例えば、特許文献１参照）。

[0003] 具体的には、温水中にゴム溶液と加圧スチームを供給した後、ゴム溶液に含まれる溶剤を除去する、即ち、脱溶剤すると、クラムが分散している温水スラリーとなる。次に、スクリーンを用いて、温水スラリーから温水を分離すると、クラムとなる。次に、クラムを脱水し、乾燥させた後、成形すると、ベールとなる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００３－１４４９５８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、従来の方法では、クラムがスクリーンに付着して、スクリーンの目詰まりが発生すると共に、ベールが着色するという問題がある。これは、クラムの揮発分が多く、粘着性が高いためであると考えられる。具体的には、揮発分が多いクラムは、スクリーンに付着しやすいため、スクリーンの目詰まりが発生する。また、クラムを乾燥させる際に、揮発分が多いクラムは、乾燥機に付着しやすいため、クラムを構成するゴムが熱劣化し、ベールが着色する。

[0006] 本発明の一態様は、スクリーンの目詰まりの発生を抑制すると共に、ベールの着色を抑制することが可能なクラ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

[0007] 本発明の一態様は、クラムの製造方法において、所定の方向に流動している温水中に、ゴム溶液と過熱スチームを供給して、前記ゴム溶液と前記過熱スチームを接触させる工程を含む。

[0008] 上記温水は、分散剤を含むことが好ましい。

[0009] 上記温水は、水平方向に流動しており、上記ゴム溶液を鉛直方向に供給し、上記過熱スチームを水平方向に供給することが好ましい。

[0010] 上記過熱スチームは、温度が１４０～３００℃であり、圧力が０．４～１０ＭＰａであることが好ましい。

[0011] 上記温水は、温度が８０℃以上であり、流速が０．１～１０ｍ／ｓであることが好ましい。

[0012] 本発明の他の態様は、ベールの製造方法において、上記クラムの製造方法を用いて、クラムを製造する工程を含む。

発明の効果

[0013] 本発明の一態様によれば、スクリーンの目詰まりの発生を抑制すると共に、ベールの着色を抑制することが可能なクラムの製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]クラムを製造する際に用いるクラムの製造装置の一例を示す模式図である。

[図2A]図１のノズルの一例を示す側面模式図である。

[図2B]図１のノズルの一例を示す背面模式図である。

[図3]図１のノズルの変形例を示す模式側面図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明を実施するための形態を説明する。

[0016] ＜クラムの製造方法＞

本実施形態に係るクラムの製造方法の一例として、クラムの製造装置１０

０（図１参照）を用いて、ゴムを含むクラムを製造する方法を説明する。

[0017] まず、公知の溶液重合法を用いて、ゴムの構成単位となる単量体を重合し、ゴム溶液Ｒを作製する。

[0018] ゴムとしては、特に限定されないが、アクリルゴム、イソプレンゴム、スチレン・ブタジエンゴム（ＳＢＲ）、低シスブタジエンゴム、高シスブタジエンゴム、高トランスブタジエンゴム、スチレン・イソプレンゴム、ブタジエン・イソプレンゴム、スチレン・イソプレン・ブタジエンゴム、エチレン・プロピレン・ジエンゴム、スチレン・アクリロニトリル・ブタジエンゴム、アクリロニトリル・ブタジエンゴム、ポリイソプレン・ＳＢＲブロック共重合体、ポリスチレン・ポリブタジエン・ポリスチレントリブロック共重合体、エピクロロヒドリンゴム、フッ素ゴム、シリコーンゴム、エチレン・プロピレンゴム、ウレタンゴム等が挙げられる。

[0019] なお、ゴムは、末端や分子鎖が、アミノ基、水酸基、アルコキシシリル基、シラノール基等の変性基の少なくとも１つで変性されていてもよい。

[0020] 次に、ゴム溶液タンク１１０にゴム溶液Ｒを移送する。ここで、ゴム溶液タンク１１０に移送される前のゴム溶液に溶剤を添加して粘度を調整してもよい。また、後述する温水中におけるゴムの分散性が低い場合は、後述する分散剤をゴム溶液Ｒに添加してもよい。

[0021] なお、ゴム溶液タンク１１０に移送されたゴム溶液は、必要に応じて、ゴム溶液タンク１１０に設置されている撹拌機１１１により撹拌される。

[0022] 次に、脱溶剤タンク１２０の側面に設置されているノズル１２１に、ゴム溶液Ｒ、過熱スチーム$Ｓ_1$、温水Ｗを供給する。このとき、ゴム溶液Ｒは、ポンプ１１２により、ゴム溶液タンク１１０の底部から供給される。

[0023] 過熱スチーム$Ｓ_1$は、飽和スチームを加熱して生成する高温のスチームである。

[0024] 図２Ａ及び図２Ｂに、ノズル１２１の一例を示す。なお、図２Ａ及び図２Ｂは、それぞれ側面図及び背面図である。

[0025] ノズル１２１は、底面に温水供給部１２１ａが設置されており、側面に過

熱スチーム供給部１２１ｂが設置されており、頂面にゴム溶液供給部１２１ｃが設置されている。

[0026] 温水Ｗは、温水供給部１２１ａから、ノズル１２１の内部に鉛直方向（図中、上向き）に供給された後、水平方向（図中、右向き）に流動する。

[0027] なお、本明細書及び特許請求の範囲において、水平方向とは、水平方向±１０°の範囲を意味する。

[0028] 過熱スチームS_1は、過熱スチーム供給部１２１ｂから、ノズル１２１の内部の水平方向に流動している温水Ｗ中に、温水Ｗが流動している方向（図中、右向き）に供給される。これにより、生成したクラムＣの移動速度が大きくなり、クラムＣ同士が衝突しにくくなる。その結果、クラムＣの合一を抑制することができる。

[0029] ゴム溶液Ｒは、ゴム溶液供給部１２１ｃから、ノズル１２１の内部の水平方向に流動している温水Ｗ中に、温水Ｗが流動している方向に対して直角方向（図中、下向き）に供給される。その結果、水平方向に流動している温水Ｗ中で、ゴム溶液Ｒと過熱スチームS_1が接触して、クラムＣが形成され、クラムＣが分散しているスラリーが生成する。このため、スクリーンの目詰まりの発生を抑制すると共に、ベールの着色を抑制することができる。これは、クラムＣの揮発分を低減させることができるためであると考えられる。その結果、クラムＣは、スクリーンに付着しにくくなる。また、クラムＣを乾燥させる際に、クラムＣは、乾燥機に付着しにくくなり、クラムＣに含まれるゴムが熱劣化しにくくなる。

[0030] なお、温水Ｗが流動している方向、過熱スチームS_1及びゴム溶液Ｒを供給する方向は、流動している温水Ｗ中で、ゴム溶液Ｒと過熱スチームS_1を接触させることが可能であれば、特に限定されない。

[0031] 例えば、過熱スチームS_1を、温水Ｗが流動している方向に対して鋭角方向に供給してもよい。

[0032] また、ゴム溶液Ｒを、温水Ｗが流動している方向に対して鋭角方向に供給してもよい。これにより、生成したクラムＣの移動速度がさらに大きくなり

、クラムＣ同士が衝突しにくくなる。その結果、クラムＣの合一をさらに抑制することができる。

[0033] 図３に、ノズル１２１の変形例を示す。

[0034] ノズル１２１Ａは、側面に温水供給部１２１ａが設置されており、頂面に過熱スチーム供給部１２１ｂ及びゴム溶液供給部１２１ｃが設置されている以外は、ノズル１２１と同一の構成である。

[0035] 温水Ｗは、温水供給部１２１ａから、ノズル１２１の内部に水平方向（図中、右向き）に供給された後、そのまま水平方向（図中、右向き）に流動する。

[0036] 過熱スチーム$Ｓ_1$は、過熱スチーム供給部１２１ｂから、ノズル１２１の内部の水平方向に流動している温水Ｗ中に、鉛直方向（図中、下向き）に供給される。

[0037] ゴム溶液Ｒは、ゴム溶液供給部１２１ｃから、ノズル１２１の内部の水平方向に流動している温水Ｗ中に、鉛直方向（図中、下向き）に供給される。その結果、水平方向に流動している温水Ｗ中で、ゴム溶液Ｒと過熱スチーム$Ｓ_1$が接触して、クラムＣが形成され、クラムＣが分散しているスラリーが生成する。

[0038] 過熱スチーム$Ｓ_1$の温度は、１４０～３００℃であることが好ましく、１８０～２５０℃であることがさらに好ましく、１９０～２２０℃であることが特に好ましい。過熱スチーム$Ｓ_1$の温度が１４０℃以上であると、スクリーンの目詰まりの発生を抑制すると共に、ベールの着色を抑制することができる。一方、過熱スチーム$Ｓ_1$の温度が３００℃以下であると、ベールの着色を抑制すると共に、クラムの製造装置１００の耐熱設計の観点から、コストを低減することができる。

[0039] 過熱スチーム$Ｓ_1$の圧力は、０．４～１０ＭＰａであることが好ましく、０．９～３ＭＰａであることがさらに好ましく、１～２ＭＰａであることが特に好ましい。過熱スチーム$Ｓ_1$の圧力が０．４ＭＰａ以上であると、スクリーンの目詰まりの発生を抑制すると共に、ベールの着色を抑制することができ

る。一方、過熱スチームS_1の圧力が１０ＭＰａ以下であると、クラムの製造装置１００の耐圧設計の観点から、コストを低減することができる。

[0040] 温水Ｗの流速は、０．１～１０ｍ／ｓであることが好ましく、０．５～３ｍ／ｓであることがさらに好ましく、０．５～１ｍ／ｓであることが特に好ましい。温水Ｗの流速が０．１ｍ／ｓ以上であると、スクリーンの目詰まりの発生を抑制すると共に、ベールの着色を抑制することができる。一方、温水Ｗの流速が１０ｍ／ｓ以下であると、クラムの製造装置１００の設計の観点から、コストを低減することができる。

[0041] なお、温水Ｗの流速は、温水Ｗの単位時間当たりの供給量をノズル１２１の断面積で除することにより、求められる。

[0042] 温水Ｗの温度は、７０℃以上であることが好ましく、８０℃以上であることがさらに好ましい。温水Ｗの温度が７０℃以上であると、スクリーンの目詰まりの発生を抑制すると共に、ベールの着色を抑制することができる。

[0043] なお、温水Ｗの温度の上限は、特に限定されないが、１２０℃以下であることが好ましい。

[0044] 温水Ｗは、分散剤を含むことが好ましい。これにより、脱溶剤タンク１２０の底部から脱溶剤タンク１４０の頂部に脱溶剤されたスラリーを移送する配管の詰まりの発生を抑制することができる。

[0045] ここで、温水Ｗが曇点を有する分散剤を含む場合は、温水Ｗの温度は、分散剤の曇点以上であることが好ましい。

[0046] 温水Ｗ中の分散剤の含有量は、２～７０ｐｐｍであることが好ましく、３～４０ｐｐｍであることがさらに好ましい。温水Ｗ中の分散剤の含有量が２ｐｐｍ以上７０ｐｐｍ以下であると、脱溶剤タンク１２０の底部から脱溶剤タンク１４０の頂部に脱溶剤されたスラリーを移送する配管の詰まりの発生をさらに抑制することができる。

[0047] 分散剤としては、非イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、両性界面活性剤等を用いることができる。

[0048] 非イオン性界面活性剤としては、例えば、オキシエチレンオキシプロピレ

ンブロック共重合体等の２種以上のアルキレンオキシドのブロック共重合体；ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール等の炭素数５～５０の高級アルコール、オクチルフェノール、イソオクチルフェノール、ノニルフェノール等のアルキルフェノール及びブチルナフトール、オクチルナフトール等のアルキルナフトール等にアルキレンオキシドを重付加させたポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチエレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシアルキレンエーテル系化合物；ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等の炭素数５～５０の高級脂肪酸等にアルキレンオキシドを重付加させたポリオキシエチレングリコールモノラウレート、ポリオキシエチレングリコールモノパルミテート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ポリエチレングリコールモノオレエート等のポリオキシアルキレングリコール脂肪酸エステル系化合物；グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビタン、マンニタン、ヘキシタン、及びこれらの重縮合物等の分子内に水酸基を３個以上有する多価アルコールと炭素数５～５０の高級脂肪酸とのエステルであるグリセリルモノステアレート、グリセリルモノオレエート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンジステアレート、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンジオレエート、マンニタンモノラウレート、マンニタンモノステアレート、マンニタンジステアレート、マンニタンモノオレエート、ヘキシタンモノラウレート、ヘキシタンモノパルミテート、ヘキシタンモノステアレート、ヘキシタンジステアレート、ヘキシタントリステアレート、ヘキシタンモノオレエート、ヘキシタンジオレエート等の多価アルコール系脂肪酸エステル化合物；該多価アルコール系脂肪酸エステル化合物にアルキレンオキシドを重付加させたポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン

ソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンジステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンマンニタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンマンニタンモノステアレート、ポリオキシエチレンマンニタンモノオレエート、ポリオキシエチレンヘキシタンモノラウレート、ポリオキシエチレンヘキシタンモノステアレート等のポリオキシアルキレン多価アルコール系脂肪酸エステル化合物；ポリオキシエチレンステアリルアミン、ポリオキシエチレンオレイルアミン等のポリオキシアルキレンアルキルアミン化合物；アルキルアルカノールアミド化合物等が挙げられる。

[0049] これらの中でも、２種以上のアルキレンオキシドのブロック共重合体、ポリオキシアルキレンエーテル系化合物、ポリオキシアルキレングリコール脂肪酸エステル系化合物、ポリオキシアルキレン多価アルコール系脂肪酸エステル化合物、ポリオキシアルキレンアルキルアミン化合物等のポリオキシアルキレン系化合物が好ましく、オキシエチレンオキシプロピレンブロック共重合体、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンステアリルアミンが特に好ましい。

[0050] 陰イオン性界面活性剤としては、脂肪族モノカルボン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸塩、Ｎ－アシルサルコシン塩、Ｎ－アシルグルタミン酸塩等のカルボン酸塩類、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルスルホン酸塩、α－オレフィンスルホン酸塩、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩－ホルムアルデヒド縮合物、アルキルナフタレンスルホン酸塩、Ｎ－メチル－Ｎ－アシルタウリン酸塩等のスルホン酸塩類、アルキル硫酸塩、ポリオキシアルキルエーテル硫酸塩、油脂硫酸エステル塩等の硫酸エステル塩類、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸塩等のリン酸エステル類等が

挙げられる。

[0051] 陽イオン性界面活性剤としては、モノアルキルアミン塩、ジアルキルアミン塩、トリアルキルアミン塩、塩化アルキルトリメチルアンモニウム、臭化アルキルトリメチルアンモニウム、ヨウ化アルキルトリメチルアンモニウム、塩化ジアルキルジメチルアンモニウム、臭化ジアルキルジメチルアンモニウム、ヨウ化ジアルキルジメチルアンモニウム、塩化アルキルベンザルコニウム等が挙げられる。

[0052] 両性界面活性剤としては、アルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン、アルキルジメチル酢酸ベタイン、アルキルジメチルカルボキシメチルベタイン、アルキルジメチルカルボキシメチレンアンモニウムベタイン、アルキルジメイチルアンモニオアセタート、脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酸ベタイン、アルキロイルアミドプロピルジメチルグリシン、アルキロイルアミドプロピルジメチルアンモニオアセタート、２－アルキル－１－（２－ヒドロキシエチル）イミダゾリニウム－１－アセテート、アルキルジアミノエチルグリシン、ジアルキルジアミノエチルグリシン、アルキルジメチルアミンオキシド等が挙げられる。

[0053] なお、分散剤は、単独で使用してもよいし、二種以上併用してもよい。

[0054] ゴム溶液Ｒ中のゴムの含有量は、特に限定されないが、１０～５０質量％であることが好ましい。

[0055] 次に、ノズル１２１に生成した、クラムＣが分散しているスラリーは、脱溶剤タンク１２０に移送される。このとき、撹拌機１２２を用いて、脱溶剤タンク１２０に移送されたスラリーを撹拌しながら、脱溶剤タンク１２０の下部から保温スチームS_2を鉛直方向（図中、上向き）に供給して、スチームストリッピング法により、脱溶剤する。その結果、クラムＣが分散しているスラリーに含まれる揮発性有機化合物（溶剤、未反応の単量体等）の一部が蒸発する。

[0056] ここで、脱溶剤することにより蒸発した揮発性有機化合物を、凝縮器１３０を用いて、凝縮した後、必要に応じて、溶剤を回収して再利用する。

[0057] 保温スチームS_2の温度は、特に限定されないが、１００～１９０℃であることが好ましい。

[0058] 保温スチームS_2の圧力は、特に限定されないが、０．１～１ＭＰａであることが好ましい。

[0059] 次に、脱溶剤されたスラリーは、ポンプ１２３により、脱溶剤タンク１２０の底部から脱溶剤タンク１４０の頂部に移送される。このとき、撹拌機１４１を用いて、脱溶剤タンク１４０に移送されたスラリーを撹拌しながら、脱溶剤タンク１４０の底部から保温スチームS_2を鉛直方向（図中、上向き）に供給して、スチームストリッピング法により、脱溶剤する。その結果、クラムＣが分散しているスラリーに含まれる揮発性有機化合物の一部が蒸発する。

[0060] ここで、脱溶剤することにより蒸発した揮発性有機化合物を、凝縮器１３０を用いて、凝縮した後、必要に応じて、溶剤を回収して再利用する。

[0061] 次に、脱溶剤されたスラリーは、ポンプ１４２により、脱溶剤タンク１４０の底部から脱溶剤タンク１５０の頂部に移送される。このとき、撹拌機１５１を用いて、脱溶剤タンク１５０に移送されたスラリーを撹拌しながら、脱溶剤タンク１５０の下部から保温スチームS_2を鉛直方向（図中、上向き）に供給して、スチームストリッピング法により、脱溶剤する。その結果、クラムＣが分散しているスラリーに含まれる揮発性有機化合物の残部が蒸発し、クラムＣが分散している温水スラリーが生成する。

[0062] ここで、脱溶剤することにより蒸発した揮発性有機化合物を、凝縮器１３０を用いて、凝縮した後、必要に応じて、溶剤を回収して再利用する。

[0063] なお、脱溶剤タンクの個数は、３個に限定されず、クラムＣが分散しているスラリーに含まれる揮発性有機化合物を十分に除去することが可能な個数に適宜変更することができる。

[0064] 次に、温水スラリーは、ポンプ１５２により、脱溶剤タンク１５０の底部からスクリーン１６０に移送され、セラム水（温水）とクラムＣに分離される。その結果、セラム水タンク１７０でセラム水が回収され、クラムタンク

１８０でクラムＣが回収される。

[0065] ここで、セラム水タンク１７０で回収されたセラム水を、必要に応じて、撹拌機１７１を用いて、撹拌しながら、ポンプ１７２を用いて、セラム水タンク１７０の底部から移送して温水Ｗと混合して再利用する。

[0066] スクリーン１６０の傾斜角は、特に限定されないが、３０～７５°であることが好ましい。

[0067] また、クラムタンク１８０で回収されたクラムＣは、必要に応じて、撹拌機１８１を用いて、撹拌しながら、ポンプ１８２を用いて、クラムタンク１８０の底部から移送し、ベールの製造に用いる。

[0068] ＜ベールの製造方法＞

ベールは、ゴムを含み、本実施形態に係るクラムの製造方法により製造されているクラムＣを用いて、公知の方法により、製造することができる。

[0069] 例えば、クラムＣを脱水し、乾燥させた後、所定の形状の金型を用いて成形することにより、ベールを製造する。

[0070] ここで、クラムＣを解砕した後、脱水してもよい。

[0071] クラムＣを脱水する際に用いる脱水機としては、例えば、スクリュープレス型脱水機等を用いることができる。

[0072] 脱水したクラムＣを乾燥させる乾燥機としては、例えば、エクスパンション型押出乾燥機、振動乾燥機等を用いることができる。

[0073] 乾燥したクラムＣを成形する成形機としては、公知の成形機を用いることができる。

実施例

[0074] 以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されない。

[0075] 後述する方法によりクラム及びベールを製造し、以下の方法により、評価した。

[0076] ［移送配管の詰まり］

脱溶剤タンク１２０の液面を目視で観察し、移送配管（脱溶剤タンク１２

０の底部から脱溶剤タンク１４０の頂部に脱溶剤されたスラリーを移送する配管）の詰まりを検知した。このとき、脱溶剤タンク１２０の液面の上昇により、移送配管の詰まりを検知することができる。なお、移送配管の詰まりは、下記の基準で判定した。

[0077] ×：移送配管が平均１日に８回以上詰まる場合

△：移送配管が平均１日に３回以上８回未満詰まる場合

〇：移送配管が平均１日に０．５回以上３回未満詰まる場合

◎：移送配管が平均１日に０．５回未満詰まる場合

［スクリーンの目詰まり］

スクリーン１６０の目詰まりを目視により評価した。なお、スクリーン１６０の目詰まりは、下記の基準で判定した。

[0078] ×：スクリーン１６０にクラムＣが付着して堆積物がある場合

△：スクリーン１６０の目詰まりが大部分にわたって発生している場合

〇：スクリーン１６０の目詰まりが部分的に発生している場合

◎：スクリーン１６０の目詰まりが殆ど発生していない場合

［ベールの着色］

ベールの外観を目視で検査し、ベールの着色を評価した。なお、ベールの着色は、下記の基準で判定した。

[0079] １：ベールの着色物の１時間当たりの個数が平均１００個以上である場合

２：ベールの着色物の１時間当たりの個数が平均５０個以上１００個未満である場合

３：ベールの着色物の１時間当たりの個数が平均３０個以上５０個未満である場合

４：ベールの着色物の１時間当たりの個数が平均１０個以上３０個未満である場合

５：ベールの着色物の１時間当たりの個数が平均１０個未満である場合

［ベールの残留溶剤量］

ＡＳＴＭ Ｄ１４１６ Ｓｔａｎｄａｒｄ Ｔｅｓｔ Ｍｅｔｈｏｄｓ

ｆｏｒ　Ｒｕｂｂｅｒ　ｆｒｏｍ　Ｓｙｎｔｈｅｔｉｃ　Ｓｏｕｒｃｅｓ－Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ａｎａｌｙｓｉｓに準拠して、ヘッドスペース式ガスクロマトグラフィーを用いて、ベールの残留溶剤量を測定した。具体的には、試料をバイアル瓶に入れた後、１６０℃で３０分間保持して、揮発分中の溶剤量を定量し、残留溶剤量を求めた。なお、検出器としては、ＦＩＤ検出器を用いた。

[0080] ［ベールの揮発分］

ＪＩＳ　Ｈ６２３８－２　原料ゴム－揮発分の求め方（定量）－第２部　自動赤外線乾燥熱重量法に記載されているＡ法に準拠して、ベールの揮発分を測定した。

[0081] ［ブタジエンゴム溶液の作製］

約４７ｍ^{3}のジャケット、冷却器、攪拌機付き反応容器に、シクロヘキサンとブタンの質量比７０：３０の混合溶剤１８．８ｔと、１，３－ブタジエン２．５ｔを投入した後、撹拌し、混合した。次に、反応容器中の混合液を撹拌しながら、ｎ－ブチルリチウム３０ｍｏｌを添加した後、５０℃で重合を開始した。ここで、１，３－ブタジエンは、重合禁止剤としての、４－ｔ－ブチルカテコール（ＴＢＣ）を取り除いたものである。重合を開始してから４０分後に、温度が８０℃に達したところで、１，３－ブタジエン２．５ｔを３０分間かけて連続的に添加した。次に、重合転化率が９９％を超えた時点で、四塩化スズ３ｍｏｌを添加して５分間撹拌した後、Ｎ－フェニル－２－ピロリドン１６ｍｏｌを添加して５分間反応させ、重合溶液を得た。

[0082] 重合溶液を反応容器から、クラムの製造装置１００（図１参照）のゴム溶液タンク１１０に移送した。ここで、重合溶液を移送する途中で、メタノール３０ｍｏｌを添加して重合を停止した後、安定剤イルガノックス１５２０Ｌ（ＢＡＳＦ製）０．３ｐｈｒを添加し、ゴム溶液Ｒとしての、ブタジエンゴム溶液を得た。ゴム溶液Ｒは、ブタジエンゴムの含有量が２１質量％であった。

[0083] なお、ゴム溶液Ｒをゴム溶液タンク１１０に移送した後、撹拌機１１１を

用いて、ゴム溶液Ｒを撹拌し、均一な状態で貯蔵した。

[0084] ここで、ゴム溶液Ｒを少量サンプリングして、凝固させた後、真空乾燥させ、ブタジエンゴムを得た。ブタジエンゴムの１，２－結合量を、ＦＴ－ＩＲ（溶液法）により測定したところ、９％であった。また、ブタジエンゴムのムーニー粘度ＭＬ１＋４（１００℃）を測定したところ、５０であった。

[0085] ［実施例１～３、比較例１、２］

（クラムの製造）

クラムの製造装置１００（図１参照）及び内径８インチのノズル１２１（図２Ａ、図２Ｂ参照）を用いて、クラムＣを製造した。

[0086] まず、脱溶剤タンク１２０のノズル１２１に、過熱スチーム$Ｓ_1$（又は飽和スチーム）、ゴム溶液Ｒ、温水Ｗを供給した。具体的には、下記の条件で、水平方向に流動している温水Ｗ中に、ゴム溶液Ｒ及び過熱スチーム$Ｓ_1$を、それぞれ鉛直方向及び水平方向に供給して、ゴム溶液Ｒと過熱スチーム$Ｓ_1$を接触させ、クラムＣが分散しているスラリーとした（図２Ａ、図２Ｂ参照）。

[0087] ゴム溶液Ｒの単位時間当たりの供給量：１９．０５ｔ／ｈ

温水Ｗの温度：８０℃

温水Ｗの流速：０．６５ｍ／ｓ

温水Ｗの単位時間当たりの供給量：７５．７４ｔ／ｈ

温水Ｗ中の分散剤の含有量：５ｐｐｍ

分散剤：曇点５８℃のポリオキシエチレン－ポリオキシプロピレン縮合物

ここで、スチームの温度［℃］、圧力［ＭＰａ］、種別、単位時間当たりの供給量［ｔ／ｈ］を、スチーム条件（表１参照）に記載されている値に設定した。

[0088] 次に、クラムＣが分散しているスラリーを脱溶剤タンク１２０に移送した後、１４３℃、０．２９ＭＰａの保温スチーム$Ｓ_2$を４．５ｔ／ｈで供給して、スチームストリッピング法により、溶剤の一部を蒸発させた。このとき、脱溶剤タンク１２０の内部の温度を１０１℃とした。

[0089] 次に、溶剤の一部が蒸発したスラリーを脱溶剤タンク１４０に移送した後

、脱溶剤タンク１２０と同様にして、保温スチームＳ$_2$を供給して、スチームストリッピング法により、溶剤の一部を蒸発させた。

[0090] 次に、溶剤の一部が蒸発したスラリーを脱溶剤タンク１５０に移送した後、脱溶剤タンク１２０と同様にして、保温スチームＳ$_2$を供給して、スチームストリッピング法により、溶剤の残部を蒸発させ、クラムＣが分散している温水スラリーとした。

[0091] 次に、傾斜角６０°で設置されている目開き０．５ｍｍの平織りのスクリーン１６０を用いて、クラムＣが分散している温水スラリーを分離した。その結果、セラム水タンク１７０でセラム水が回収され、クラムタンク１８０でクラムＣが回収された。

[0092] （ベールの製造）

クラムタンク１８０で回収されたクラムＣを、傾斜角０°で設置されている目開き０．５ｍｍの平織りの振動スクリーンに移送して、解砕した後、スクリュープレス型脱水機を用いて脱水した。

[0093] 次に、内径１４インチのエクスパンション型押出乾燥機を用いて、脱水されたクラムＣを７０ｒｐｍで押し出し、乾燥させた。ここで、エクスパンション型押出乾燥機の出口に、直径９ｍｍの丸型のノズルが６０個形成されているダイが設置されており、４００ｒｐｍで回転しているカッターにより、押し出されたクラムＣが裁断される。

[0094] 次に、振動乾燥機を用いて、細断されたクラムＣを乾燥させた。このとき、振動乾燥機における滞留時間が約５分間になるように調整した。また、振動乾燥機は、７個のセクションに分割されており、７個のセクションの温度を、細断されたクラムＣが搬送される順に、８０℃、１００℃、１００℃、１００℃、９０℃、８０℃、４０℃に設定した。

[0095] 次に、直方体形状の金型を用いて、乾燥したクラムＣを成形して、ベールとした。

[0096] 表１に、クラムの製造状況及びベールの性状の評価結果を示す。

[0097]

[表1]

		実施例			比較例	
		1	2	3	1	2
スチーム条件	温度 [℃]	190	190	187	143	150
	圧力 [MPa]	0.98	1.09	0.98	0.30	0.52
	種別	過熱スチーム	過熱スチーム	過熱スチーム	飽和スチーム	飽和スチーム
	単位時間当たりの供給量 [t/h]	2.1	1.9	2.2	4.8	3.6
クラムの製造状況	移送配管の詰まり	◎	◎	○	○	×
	スクリーンの目詰まり	◎	◎	○	△	×
ベールの性状	着色	4	5	3	1	2
	残留溶剤量 [ppm]	70	30	110	330	150
	揮発分 [質量%]	0.70	0.65	0.76	0.92	0.83

表１から、実施例１～３では、スクリーンの目詰まりの発生及びベールの

着色が抑制されていることがわかる。

[0098] これに対して、比較例１、２では、飽和スチームが用いられているため、スクリーンの目詰まりが発生しており、ベールが着色している。

[0099] ［スチレン・ブタジエンゴム溶液１の作製］

約４７ｍ^{3}のジャケット、冷却器、攪拌機付き反応容器に、シクロヘキサンとブタンの質量比７０：３０の混合溶剤１９．３ｔと、スチレン１．２８ｔと、１，３－ブタジエン３．２２ｔを投入した後、撹拌し、混合した。次に、反応容器中の混合液を撹拌しながら、テトラメチルエチレンジアミン（ＴＭＥＤＡ）８８ｍｏｌと、ｎ－ブチルリチウム４５ｍｏｌを添加した後、４０℃で重合を開始した。ここで、１，３－ブタジエンは、重合禁止剤としての、４－ｔ－ブチルカテコール（ＴＢＣ）を取り除いたものである。重合を開始してから３０分後に、スチレン０．３ｔと、１，３－ブタジエン２．７ｔを６０分間かけて連続的に添加した。重合転化率が９９％を超えた時点で、四塩化スズ４．４ｍｏｌを添加して５分間撹拌した後、Ｎ－フェニル－２－ピロリドン３１ｍｏｌを添加して５分間反応させ、重合溶液を得た。

[0100] 重合溶液を反応容器から、クラムの製造装置１００（図１参照）のゴム溶液タンク１１０に移送した。ここで、重合溶液を移送する途中で、メタノール８８ｍｏｌを添加して重合を停止した後、安定剤イルガノックス１５２０Ｌ（ＢＡＳＦ製）０．３ｐｈｒを添加すると共に、後述する分散剤を、重合溶液に対して、７００ｐｐｍ添加し、ゴム溶液Ｒとしての、スチレン・ブタジエンゴム溶液１を得た。ゴム溶液Ｒは、スチレン・ブタジエンゴムの含有量が２８質量％であった。

[0101] なお、ゴム溶液Ｒをゴム溶液タンク１１０に移送した後、撹拌機１１１を用いて、ゴム溶液Ｒを撹拌し、均一な状態で貯蔵した。

[0102] ここで、ゴム溶液Ｒを少量サンプリングして、凝固させた後、真空乾燥させ、スチレン・ブタジエンゴムを得た。スチレン・ブタジエンゴムのスチレン由来の構成単位の含有量及びブタジエン由来の構成単位の１，２－結合量を、ＦＴ－ＩＲ（溶液法・ハンプトン法）により測定したところ、それぞれ

２１％、６３％であった。また、スチレン・ブタジエンゴムのムーニー粘度ＭＬ１＋４（１００℃）を測定したところ、４５であった。

[0103] ［実施例４、比較例３］

（クラムの製造）

クラムの製造装置１００（図１参照）及び内径８インチのノズル１２１（図２Ａ、図２Ｂ参照）を用いて、クラムＣを製造した。

[0104] まず、脱溶剤タンク１２０のノズル１２１に、過熱スチーム$Ｓ_1$（又は飽和スチーム）、ゴム溶液Ｒ、温水Ｗを供給した。具体的には、下記の条件で、水平方向に流動している温水Ｗ中に、ゴム溶液Ｒ及び過熱スチーム$Ｓ_1$を、それぞれ鉛直方向及び水平方向に供給して、ゴム溶液Ｒと過熱スチーム$Ｓ_1$を接触させ、クラムＣが分散しているスラリーとした（図２Ａ、図２Ｂ参照）。

[0105] ゴム溶液Ｒの単位時間当たりの供給量：１４．２９ｔ／ｈ

温水Ｗの温度：８０℃

温水Ｗの流速：０．５６ｍ／ｓ

温水Ｗの単位時間当たりの供給量：６５．５６ｔ／ｈ

温水Ｗ中の分散剤の含有量：３０ｐｐｍ

分散剤：曇点５８℃のポリオキシエチレン－ポリオキシプロピレン縮合物

ここで、スチームの温度［℃］、圧力［ＭＰａ］、種別、単位時間当たりの供給量［ｔ／ｈ］を、スチーム条件（表２参照）に記載されている値に設定した。

[0106] 次に、クラムＣが分散しているスラリーを脱溶剤タンク１２０に移送した後、１４３℃、０．２９ＭＰａの保温スチーム$Ｓ_2$を０．３ｔ／ｈで供給して、スチームストリッピング法により、溶剤の一部を蒸発させた。このとき、脱溶剤タンク１２０の内部の温度を１１０℃とした。

[0107] 次に、溶剤の一部が蒸発したスラリーを脱溶剤タンク１４０に移送した後、脱溶剤タンク１２０と同様にして、保温スチーム$Ｓ_2$を供給して、スチームストリッピング法により、溶剤の一部を蒸発させた。

[0108] 次に、溶剤の一部が蒸発したスラリーを脱溶剤タンク１５０に移送した後

、脱溶剤タンク１２０と同様にして、保温スチームS_2を供給して、スチームストリッピング法により、溶剤の残部を蒸発させ、クラムＣが分散している温水スラリーとした。

[0109] 次に、傾斜角６０°で設置されている目開き０．５ｍｍの平織りのスクリーン１６０を用いて、クラムＣが分散している温水スラリーを分離した。その結果、セラム水タンク１７０でセラム水が回収され、クラムタンク１８０でクラムＣが回収された。

[0110] （ベールの製造）

クラムタンク１８０で回収されたクラムＣを、傾斜角０°で設置されている目開き０．５ｍｍの平織りの振動スクリーンに移送して、解砕した後、スクリュープレス型脱水機を用いて脱水した。

[0111] 次に、内径１４インチのエクスパンション型押出乾燥機を用いて、脱水されたクラムＣを７０ｒｐｍで押し出し、乾燥させた。ここで、エクスパンション型押出乾燥機の出口に、直径９ｍｍの丸型のノズルが６０個形成されているダイが設置されており、４００ｒｐｍで回転しているカッターにより、押し出されたクラムＣが裁断される。

[0112] 次に、振動乾燥機を用いて、細断されたクラムＣを乾燥させた。このとき、振動乾燥機における滞留時間が約５分間になるように調整した。また、振動乾燥機は、７個のセクションに分割されており、７個のセクションの温度を、細断されたクラムＣが搬送される順に、８０℃、１００℃、１００℃、１００℃、９０℃、８０℃、４０℃に設定した。

[0113] 次に、直方体形状の金型を用いて、乾燥したクラムＣを成形して、ベールとした。

[0114] 表２に、クラムの製造状況及びベールの性状の評価結果を示す。

[0115]

[表2]

		実施例	比較例
		4	3
スチーム条件	温度 [℃]	205	143
	圧力 [MPa]	1.09	0.3
	種別	過熱スチーム	飽和スチーム
	単位時間当たりの供給量 [t/h]	7.44	10.5
クラムの製造状況	移送配管の詰まり	◎	△
	スクリーンの目詰まり	◎	×
ベールの性状	着色	5	2
	残留溶剤量 [ppm]	410	1200
	揮発分 [質量%]	0.73	0.95

表２から、実施例４では、スクリーンの目詰まりの発生及びベールの着色が抑制されていることがわかる。

[0116] これに対して、比較例３では、飽和スチームが用いられているため、スクリーンの目詰まりが発生しており、ベールが着色している。

[0117] ［スチレン・ブタジエンゴム溶液２の作製］

約４７ｍ^{3}のジャケット、冷却器、攪拌機付き反応容器に、シクロヘキサンとブタンの質量比７０：３０の混合溶剤２１．３ｔと、スチレン１．１３ｔと、１，３－ブタジエン２．６３ｔを投入した後、撹拌し、混合した。次に、反応容器中の混合液を撹拌しながら、テトラメチルエチレンジアミン（ＴＭＥＤＡ）１５ｍｏｌと、ｎ－ブチルリチウム５０ｍｏｌを添加した後、５０℃で重合を開始した。ここで、１，３－ブタジエンは、重合禁止剤としての、４－ｔ－ブチルカテコール（ＴＢＣ）を取り除いたものである。重合を開始てから３０分後に、１，３－ブタジエン３．７５ｔを６０分間かけて連続的に添加した。重合転化率が９９％を超えた時点で、四塩化スズ７．０ｍｏｌを添加して５分間撹拌した後、Ｎ－フェニル－２－ピロリドン３５ｍｏｌを添加して５分間反応させ、重合溶液を得た。

[0118] 重合溶液を反応容器から、クラムの製造装置１００（図１参照）のゴム溶液タンク１１０に移送した。ここで、重合溶液を移送する途中で、メタノール１００ｍｏｌを添加して重合を停止した後、安定剤イルガノックス１５２０Ｌ（ＢＡＳＦ製）０．３ｐｈｒを添加し、ゴム溶液Ｒとしての、スチレン・ブタジエンゴム溶液２を得た。ゴム溶液Ｒは、スチレン・ブタジエンゴムの含有量が２６質量％であった。

[0119] なお、ゴム溶液Ｒをゴム溶液タンク１１０に移送した後、撹拌機１１１を用いて、ゴム溶液Ｒを撹拌し、均一な状態で貯蔵した。

[0120] ここで、ゴム溶液Ｒを少量サンプリングして、凝固させた後、真空乾燥させ、スチレン・ブタジエンゴムを得た。スチレン・ブタジエンゴムのスチレン由来の構成単位の含有量及びブタジエン由来の構成単位の１，２－結合量を、ＦＴ－ＩＲ（溶液法・ハンプトン法）により測定したところ、それぞれ１５％、３０％であった。また、スチレン・ブタジエンゴムのムーニー粘度ＭＬ１＋４（１００℃）を測定したところ、６２であった。

[0121] ［実施例５～９、比較例４］

（クラムの製造）

クラムの製造装置１００（図１参照）及び内径８インチのノズル１２１（

図２Ａ、図２Ｂ参照）を用いて、クラムＣを製造した。

[0122] まず、脱溶剤タンク１２０のノズル１２１に、過熱スチーム$Ｓ_1$（又は飽和スチーム）、ゴム溶液Ｒ、温水Ｗを供給した。具体的には、下記の条件で、水平方向に流動している温水Ｗ中に、ゴム溶液Ｒ及び過熱スチーム$Ｓ_1$を、それぞれ鉛直方向及び水平方向に供給して、ゴム溶液Ｒと過熱スチーム$Ｓ_1$を接触させ、クラムＣが分散しているスラリーとした（図２Ａ、図２Ｂ参照）。

[0123] ゴム溶液Ｒの単位時間当たりの供給量：１３．４６ｔ／ｈ

温水Ｗの流速：０．５２ｍ／ｓ

温水Ｗの単位時間当たりの供給量：６１．１１ｔ／ｈ

温水Ｗ中の分散剤の含有量：１０ｐｐｍ

分散剤：曇点５８℃のポリオキシエチレン－ポリオキシプロピレン縮合物

ここで、温水Ｗの温度［℃］、スチームの温度［℃］、圧力［ＭＰａ］、種別、単位時間当たりの供給量［ｔ／ｈ］を、温水条件、スチーム条件（表３参照）に記載されている値に設定した。

[0124] 次に、クラムＣが分散しているスラリーを脱溶剤タンク１２０に移送した後、温度１４３℃、圧力０．２９ＭＰａの保温スチーム$Ｓ_2$を２．３ｔ／ｈで供給して、スチームストリッピング法により、溶剤の一部を蒸発させた。このとき、脱溶剤タンク１２０の内部の温度を１０８℃とした。

[0125] 次に、溶剤の一部が蒸発したスラリーを脱溶剤タンク１４０に移送した後、脱溶剤タンク１２０と同様にして、保温スチーム$Ｓ_2$を供給して、スチームストリッピング法により、溶剤の一部を蒸発させた。

[0126] 次に、溶剤の一部が蒸発したスラリーを脱溶剤タンク１５０に移送した後、脱溶剤タンク１２０と同様にして、保温スチーム$Ｓ_2$を供給して、スチームストリッピング法により、溶剤の残部を蒸発させ、クラムＣが分散している温水スラリーとした。

[0127] 次に、傾斜角６０°で設置されている目開き０．５ｍｍの平織りのスクリーン１６０を用いて、クラムＣが分散している温水スラリーを分離した。その結果、セラム水タンク１７０でセラム水が回収され、クラムタンク１８０

でクラムＣが回収された。

[0128] （ベールの製造）

クラムタンク１８０で回収されたクラムＣを、傾斜角０°で設置されている目開き０．５ｍｍの平織りの振動スクリーンに移送して、解砕した後、スクリュープレス型脱水機を用いて脱水した。

[0129] 次に、内径１４インチのエクスパンション型押出乾燥機を用いて、脱水されたクラムＣを７０ｒｐｍで押し出し、乾燥させた。ここで、エクスパンション型押出乾燥機の出口に、直径９ｍｍの丸型のノズルが６０個形成されているダイが設置されており、４００ｒｐｍで回転しているカッターにより、押し出されたクラムＣが裁断される。

[0130] 次に、振動乾燥機を用いて、細断されたクラムＣを乾燥させた。このとき、振動乾燥機における滞留時間が約５分間になるように調整した。また、振動乾燥機は、７個のセクションに分割されており、７個のセクションの温度を、細断されたクラムＣが搬送される順に、８０℃、１００℃、１００℃、１００℃、９０℃、８０℃、４０℃に設定した。

[0131] 次に、直方体形状の金型を用いて、乾燥したクラムＣを成形して、ベールとした。

[0132] 表３に、クラムの製造状況及びベールの性状の評価結果を示す。

[0133]

[表3]

		実施例					比較例
		5	6	7	8	9	4
温水条件	温度 [℃]	80	80	80	80	50	80
スチーム条件	温度 [℃]	195.1	195.1	195.1	205	195.1	143
	圧力 [MPa]	1.09	1.09	1.20	1.20	1.09	0.30
	種別	過熱スチーム	過熱スチーム	過熱スチーム	過熱スチーム	過熱スチーム	飽和スチーム
	単位時間当たりの供給量 [t/h]	6.85	5.31	5.10	4.85	7.92	12.5
クラムの製造状況	移送配管の詰まり	△	◎	◎	◎	○	△
	スクリーンの目詰まり	○	◎	◎	◎	○	×
ベールの性状	着色	3	4	5	5	4	1
	残留溶剤量 [ppm]	900	350	210	10	300	1600
	揮発分 [質量%]	0.92	0.55	0.43	0.36	0.85	1.1

表３から、実施例５～９では、スクリーンの目詰まりの発生及びベールの

着色が抑制されていることがわかる。

[0134] これに対して、比較例４では、飽和スチームが用いられているため、スクリーンの目詰まりが発生しており、ベールが着色している。

[0135] 以上、本発明の実施形態、実施例を説明したが、本発明は、特定の実施形態、実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された発明の範囲内において、種々の変形、変更が可能である。

[0136] 本願は、日本特許庁に２０１８年３月２８日に出願された基礎出願２０１８－０６２９６０号の優先権を主張するものであり、その全内容を参照によりここに援用する。

符号の説明

[0137] １００　クラムの製造装置

１１０　ゴム溶液タンク

１１１、１２２、１４１、１５１、１７１、１８１　撹拌機

１１２、１２３、１４２、１５２、１７２、１８２　ポンプ

１２０、１４０、１５０　脱溶剤タンク

１２１、１２１Ａ　ノズル

１２１ａ　温水供給部

１２１ｂ　過熱スチーム供給部

１２１ｃ　ゴム溶液供給部

１３０　凝縮器

１６０　スクリーン

１７０　セラム水タンク

１８０　クラムタンク

Ｃ　クラム

Ｒ　ゴム溶液

S_1　過熱スチーム

S_2　保温スチーム

Ｗ　温水