

明 細 書

発明の名称： アクリルゴムの製造、及び得られるアクリルゴム

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、含水クラムの互着の発生を防止することができ、ポリマー回収率が高く、乾燥性やロール加工性に優れ、且つ、優れた耐水性を有するゴム架橋物を与えることができ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（例えば、特許文献 1 参照）。

[0004] たとえば、特許文献 1 には、（メタ）アクリレートとブテン酸モノブチレート等の架橋性単量体等を含む単量体を、アニオン性乳化剤としてのドデシル硫酸ナトリウムと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テールとの存在下に、クメンハイドロパーオキシド、硫酸第一鉄、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートからなる重合触媒を用いて乳化重合した乳化重合液を、80℃の15%食塩水中に投入することで凝固してクラムを得て、これを水洗、乾燥することで、アクリルゴムを製造する方法が開示されている。

[0005] しかしながら、この特許文献 1 に記載のアクリルゴムなどの従来のアクリルゴムにおいては、凝固後の含水クラム同士の互着が発生してしまう場合があり、このような含水クラムの互着が発生してしまうと、凝固後の洗浄の効率が低下したり、含水クラムを乾燥する際の乾燥時間を長くする必要が生じ

たり、ポリマー回収率が悪化したり、生産性が低下してしまうという課題や、ロールを用いて各種配合剤を配合した際におけるロールへの粘着が起こりやすく、ロールにて加工を行う際の加工性が十分でないという課題、あるいは耐水性に大きく劣ってしまうという課題があった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2011-88956号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、このような実状に鑑みてなされたものであり、含水クラムの互着の発生を有効に防止することができ、ポリマー回収率が高く、乾燥性やロール加工性に優れ、かつ、優れた耐水性を有するゴム架橋物を与えることのでき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

[0008] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究した結果、アクリルゴムを形成するための単量体を乳化重合することにより得られた乳化重合液を凝固させる際に、2種類以上のポリオキシアルキレン骨格を有する化合物の存在下で乳化重合液を凝固させることにより、上記目的を達成できることを見出した。

[0009] 本発明者らは、更に、特定の触媒や特定の凝固剤を用いることや、特定の凝固温度、及び洗浄工程において酸洗浄を行うことで、本発明の効果を格段に向上させることを見出した。

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。

[0010] かくして本発明によれば、アクリルゴムを製造する方法であって、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、2種類以上のポリオキシアルキレン骨格を有する化合物

の存在下で、前記乳化重合液を凝固させることで、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、前記凝固工程が、分子量の異なる2種以上のポリオキシアルキレン骨格を有する化合物の存在下で、前記乳化重合液を凝固させることで、含水クラムを得る工程であることが好ましい。

本発明のアクリルゴムの製造方法において、前記凝固工程が、ポリアルキレングリコール（A）と、ポリアルキレングリコールのエステル（B1）および／またはポリアルキレングリコールのエーテル化合物（B2）との存在下で、前記乳化重合液を凝固させることで、含水クラムを得る工程であることが好ましい。

[0011] 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乳化重合を、重合触媒として、過酸化物と硫酸第一鉄とアスコルビン酸（塩）とを含むものを用いて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、前記凝固工程における凝固を、前記乳化重合液と硫酸塩化合物との接触により行うものであることが好ましい。

本発明のアクリルゴムの製造方法において、前記凝固工程における凝固温度が60℃以上であることが好ましい。

本発明のアクリルゴムの製造方法は、前記含水クラムに対して、洗浄を行う洗浄工程と、洗浄した前記含水クラムを乾燥する乾燥工程とを備えることが好ましく、前記洗浄工程が、酸洗浄を含むものであることがより好ましい。

[0012] また、本発明によれば、上記製造方法で得られるアクリルゴムが提供される。

さらに、上記アクリルゴムを含むゴム成分と架橋剤とを含んでなるゴム組成物、およびこのような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

- [0013] 本発明によれば、含水クラムの互着の発生を有効に防止することができ、ポリマー回収率が高く、乾燥性やロール加工性に優れ、かつ、優れた耐水性を有するゴム架橋物を与えることのできるアクリルゴムの製造方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0014] 「製造方法」

本発明のアクリルゴムの製造方法は、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、

2種類以上のポリオキシアルキレン骨格を有する化合物の存在下で、乳化重合液を凝固させることで、含水クラムを得る凝固工程と、を備えることを特徴とする。

[0015] <単量体>

本発明で使用される単量体は、(メタ)アクリル酸エステル〔アクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステルの意。以下、(メタ)アクリル酸メチルなど同様。〕を主成分(ゴム全単量体単位中、好ましくは30重量%以上有するものを言う。)とすることが特徴である。主成分である(メタ)アクリル酸エステルとしては、格別な限定はなく、例えば(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステルなどを挙げることができる。

- [0016] (メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、炭素数1～12のアルカノールと(メタ)アクリル酸とのエステルが用いられ、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、炭素数2～6のアルカノールと(メタ)アクリル酸のエステルがより好ましい。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、(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*-ブチルが特に好ましい。

[0017] （メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、例えば、炭素数 2～12 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、（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、（メタ）アクリル酸 2-メトキシエチルなどが好ましく、アクリル酸 2-エトキシエチル、アクリル酸 2-メトキシエチルがより好ましい。

[0018] これら（メタ）アクリル酸エステルは、それぞれ単独で、あるいは 2 種以上を組み合わせ用いることができる。単量体中の（メタ）アクリル酸エステルの含有量は、通常 50～99.9 重量%、好ましくは 60～99.7 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の含有量が過度に少ないと、得られるゴム架橋物の耐候性、耐熱性、及び耐油性が低下するおそれがあり、一方、過度に多いと、得られるゴム架橋物の耐熱性が低下するおそれがある。また、（メタ）アクリル酸エステルとしては、（メタ）アクリル酸アルキルエステル 30～100 重量%、及び（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステル 70～0 重量%からなるものを用いることが好ましい。

[0019] 本発明の乳化重合工程における単量体としては、上記（メタ）アクリル酸エステルとともに架橋性単量体を含有させることにより、本発明の改善効果が大きく好適である。

架橋性単量体としては、格別な限定はなく、例えば、カルボキシル基含有単量体、エポキシ基含有単量体、ハロゲン原子含有単量体、ジエン単量体な

どが挙げられ、好ましくはカルボキシル基含有単量体、エポキシ基含有単量体、ハロゲン原子含有単量体であり、より好ましくはカルボキシル基含有単量体であるときに、アクリルゴムを架橋したときの圧縮永久歪み性が高度に改善され好適である。

[0020] カルボキシル基含有単量体としては、格別な限定はないが、好適には、 α 、 β -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。 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸としては、例えば、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、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などが挙げられる。 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸を用いることにより、得られる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性をより高めることができ好ましい。

[0021] 炭素数3～12の α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸としては、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。炭素数4～12の α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸としては、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、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としては、例えば、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。

- [0022] カルボキシル基含有単量体としては、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸が好ましく、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より好ましく、ブテンジオン酸モノ鎖状アルキルエステル、脂環構造を有するブテンジオン酸モノエステルが特に好ましい。好ましい具体的としては、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、マレイン酸モノシクロヘキシルなどが挙げられ、フマル酸モノn-ブチルが特に好ましい。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。
- [0023] エポキシ基含有単量体としては、格別な限定はないが、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；アリルグリシジリエーテル、ビニルグリシジリエーテルなどが挙げられる。
- [0024] ハロゲン原子含有単量体としては、格別な限定はないが、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。
- [0025] 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。(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。

[0026] 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る。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。

[0027] これらの架橋性単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。単量体中の架橋性単量体の含有量は、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%の範囲である。架橋性単量体の含有量を上記範囲とすることにより、アクリルゴム製造時に重合槽の窯汚れを起こさず、ゴム回収率も高く好適で、更に、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性を高度に改善することができ好適である。

[0028] 本発明に使用される単量体は、上記（メタ）アクリル酸エステル、架橋性単量体以外に、必要に応じて共重合可能な他の単量体を含むことができる。共重合可能な他の単量体としては、共重合可能であれば格別な限定はないが、例えば、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。芳香族ビニル単量体としては、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。 α ， β -エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、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。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、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。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、エチレンがより好ましい。

[0029] これら共重合可能な他の単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。単量体中のこれら共重合可能な他の単量体の含有量は、通常49.99重量%以下、好ましくは39.9重量%以下、より好ましくは29.5重量%以下である。

[0030] <乳化重合工程>

本発明の製造方法における乳化重合工程は、上記したアクリルゴムを形成するための単量体を重合触媒を用いて乳化重合し乳化重合液を得ることを特徴とする。

乳化重合方法としては、常法に従えば良く、例えば、上記したアクリルゴ

ムを形成するための単量体を乳化剤および水と予め混合し単量体乳化液を調製し、次いで重合開始剤を添加して乳化重合を行うことができる。

[0031] 乳化剤としては、格別な限定はないが、例えば、ノニオン性乳化剤、アニオン性乳化剤、カチオン性乳化剤などを挙げることができる。

ノニオン性乳化剤としては、特に限定されないが、例えば、ポリオキシエチレンステアリン酸エステル、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ニルエーテル；などを挙げることができ、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ニ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ニルエーテルがより好ましい。ここで、本発明の製造方法においては、乳化重合工程の後に、乳化重合工程において得られた乳化重合液を、2種類以上のポリオキシアルキレン骨格を有する化合物の存在下で、凝固させることで、含水クラムを得る凝固工程を備えるものであるが、上記にて例示したノニオン性乳化剤は、乳化剤として作用するとともに、上述したポリオキシアルキレン骨格を有する化合物にも該当するものである。すなわち、ノニオン性乳化剤として、これらの化合物を含有させることにより、重合により得られる乳化重合液中にも残存させることができるため、凝固時においても、2種類以上のポリオキシアルキレン骨格を有する化合物を構成する化合物として、そのまま存在させた状態のまま、凝固操作を行うことができるものである。

[0032] ノニオン性乳化剤の重量平均分子量（Mw）は、格別な限定はないが、通常10,000未満であり、好ましくは100～8,000、より好ましくは200～5,000、最も好ましくは300～3,000の範囲であり、かかるポリオキシアルキレン骨格を有するノニオン性乳化剤は、後述する重量平均分子量（Mw）が1万未満の低分子化合物（ α 1）に相当する。

[0033] アニオン性乳化剤としては、格別な限定はなく、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；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硫酸エステル塩、好ましくは炭素数6以上のアルコールの硫酸エステルナトリウムなど的高级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リン酸エステル塩、好ましくは炭素数6以上のアルコールの磷酸エステルナトリウムなど的高级アルコール磷酸エステル塩；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の中でも、リン酸エステル塩、硫酸エステル塩が好ましく、高级アルコール磷酸エステル塩、高级アルコール硫酸エステル塩がより好ましい。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る用いることができる。

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。

- [0034] これら乳化剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができるが、中でも、ノニオン性乳化剤、アニオン性乳化剤が好ましく、ノニオン性乳化剤とアニオン性乳化剤とを組み合わせる用いることがより好ましい。ノニオン性乳化剤とアニオン性乳化剤とを組み合わせる用いることにより、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有効に抑制しつつ、後述する凝固工程において用いる凝固剤の使用量を低減することが可能となり、結果として、最終的に得られるアクリルゴム中における凝固剤量を低減することができ、これにより得られるゴム架橋物の耐水性を向上させることができる。また、ノニオン性乳化剤とアニオン性乳化剤とを組み合わせる用いることにより、乳化作用を高めることができるため、乳化剤自体の使用量をも低減することができ、結果として、最終的に得られるアクリルゴム中に含まれる乳化剤の残留量を低減することができ、これにより、得られるアクリルゴムの耐水性をより高めることができる。

- [0035] 乳化剤の使用量は、重合に用いる単量体 100 重量部に対する、用いる乳化剤の総量で、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。また、ノニオン性乳化剤とアニオン性乳化剤とを組み合わせ用いる場合の使用割合は、ノニオン性乳化剤／アニオン性乳化剤の重量比で、通常 1／99～99／1、好ましくは 10／90～80／20、より好ましくは 25／75～75／25、さらに好ましくは 50／50～75／25、最も好ましくは 65／35～75／25 の範囲であるときに本願の目的を高度に高められ好適である。
- [0036] 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、通常 0.001～5 重量部、好ましくは 0.01～1 重量部、より好ましくは 0.05～0.5 重量部の範囲である。
- [0037] 重合開始剤として有機過酸化物及び／または無機過酸化物などの過酸化物を用いるときは、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。組み合わせる還元剤としては、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、ナフテン酸第一銅等の還元状態にある金属イオン含有化合物；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。

[0038] これらの還元剤は、それぞれ単独で、または2種以上を組合せて用いることができるが、第一還元剤としての還元状態にある金属イオン含有化合物と第二還元剤としてのその他の還元剤とを組み合わせること、好ましくは硫酸第一鉄とアスコルビン酸（塩）及び／またはナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートとを組み合わせること、特に好ましくは硫酸第一鉄とアスコルビン酸塩と組み合わせること、得られるアクリルゴムを架橋物としたときの耐水性や圧縮永久歪み性を高度に高めることができ好適である。還元剤の使用量は、重合に用いる単量体100重量部に対して総量として、好ましくは0.00001～1重量部、より好ましくは0.0001～0.5重量部の範囲である。硫酸第一鉄とアスコルビン酸（塩）を組み合わせる場合は、重合に用いる単量体100重量部に対して、硫酸第一鉄の使用量が、通常0.00001～0.01重量部、好ましくは0.0001～0.001重量部の範囲で、アスコルビン酸（塩）の使用量が、通常0.001～5重量部、好ましくは0.01～1重量部の範囲である。

[0039] 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。

[0040] 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。

[0041] 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、重合開始剤及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、及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、及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。

[0042] 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、乳化剤及び水と混合し、単量体乳化液を得て（乳化液調製工程）、単量体乳化液の状態に連続的に滴下することが好ましい。すなわち、重合に用いる、アクリルゴムを形成するための単量体を、乳化剤および水と予め混合し、単量体乳化液を得る乳化液調製工程をさらに有する構成とし、これに続く乳化重合工程において、このような単量体乳化液に含まれる単量体を、重合反応系に連続的に滴下しながら、重合させるような態様と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、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。

[0043] また、重合に用いる単量体、重合開始剤、及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。

[0044] 乳化重合の終了は、必要に応じて重合停止剤を添加して行うことができる。重合停止剤としては、例えば、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。

[0045] <凝固工程>

本発明の製造方法における凝固工程は、上記乳化重合液を、2種類以上のポリオキシアルキレン骨格を有する化合物の存在下で凝固し含水クラムを得ることを特徴とする。

[0046] 乳化重合工程により得られた乳化重合液を凝固する方法は、常法に従えばよく格別限定されるものでないが、例えば、乳化重合液と凝固剤とを接触させて行うことができる。乳化重合液と凝固剤とを接触させて凝固させる方法としては、特に限定されないが、乳化重合液中に、凝固剤を添加する方法や、凝固剤を水に溶解させることで水溶液とし、この凝固剤の水溶液中に、乳化重合液を添加する方法などが挙げられる。

[0047] また、2種類以上のポリオキシアルキレン骨格を有する化合物の存在下で、凝固を行う方法としては、特に限定されず、乳化重合工程により得られた乳化重合液中に、予め2種類以上のポリオキシアルキレン骨格を有する化合物を含有させておき、このような乳化重合液中に、凝固剤を添加する方法や、凝固剤を水に溶解することで水溶液とし、この凝固剤の水溶液中に、予め2種類以上のポリオキシアルキレン骨格を有する化合物を含有させておき、このようにして得られる凝固剤の水溶液中に、乳化重合液を添加する方法などが挙げられる。あるいは、2種類以上のポリオキシアルキレン骨格を有する化合物のうち少なくとも一部を、乳化重合液中に予め含有させ、2種類以上のポリオキシアルキレン骨格を有する化合物のうち残部を、凝固剤の水溶液中に含有させるような態様としてもよい。これらの中でも、本発明の作用効果をより適切に高めることができるという点より、乳化重合工程により得

られた乳化重合液中に、異なる2種類以上のポリオキシアルキレン骨格を有する化合物を含有させておくことが好ましい。

[0048] ポリオキシアルキレン骨格を有する化合物としては、特に限定されないが、例えば、ポリアルキレングリコール（A）、ポリアルキレングリコールのエステル（B1）及び／またはポリアルキレングリコールのエーテル化合物（B2）などが挙げられる。

[0049] ポリアルキレングリコール（A）としては、ポリオキシアルキレン骨格を有するアルキレンオキシドの重合体であれば格別な限定はないが、低級アルキレンオキシドの重合体が好適に用いられる。ポリアルキレングリコールの具体例としては、ポリエチレングリコール（ポリエチレンオキシド）、ポリプロピレングリコール（ポリプロピレンオキシド）、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール（エチレンオキシド／プロピレンオキシド共重合体）などのオキシアルキレンの単独重合体などが挙げられ、この中でもポリエチレングリコール（ポリエチレンオキシド）が好適である。

[0050] ポリアルキレングリコール（A）の重量平均分子量（Mw）は、格別な限定はないが、通常1,000～5,000,000、好ましくは10,000～1,000,000、より好ましくは、50,000～500,000、最も好ましくは70,000～300,000の範囲である。

[0051] ポリアルキレングリコールのエステル（B1）及び／またはポリアルキレングリコールのエーテル化合物（B2）としては、ポリアルキレングリコールのエステル化合物、エーテル化合物、またはエステル及びエーテル化合物であれば格別な限定はないが、例えば、ポリオキシアルキレン燐酸エステル、ポリオキシアルキレン硫酸エステル、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル及びその他のポリオキシアルキレンエーテルエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種のポリオキシアルキレンエステル化合物、及び／または、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル及びポリオキシアルキレンアリールエーテルからなる群から選ばれる少なくとも1種のエステル基を持たないポリオキシアルキレンエーテル化合物が好適に用いられる。

ポリオキシアルキレンエステル化合物としては、ポリオキシアルキレン燐酸エステル、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステルが特に好ましい。

[0052] ポリオキシアルキレン燐酸エステルとしては、例えば、ポリオキエチレンステアリルエーテル燐酸、ポリオキエチレンラウリルエーテル燐酸、ポリオキエチレンオレイルエーテル燐酸、ポリオキエチレントリデシルエーテル燐酸などが挙げられる。

[0053] ポリオキシアルキレン脂肪酸エステルとしては、ポリオキエチレンモノステアリン酸エステル、ポリオキエチレンモノラウリン酸エステル、ポリオキエチレンモノオレイン酸エステル、ポリオキエチレンソルビタンラウリン酸エステル、ポリオキエチレンソルビタンステアリン酸エステル、ポリオキエチレンソルビタンオレイン酸エステル、ポリオキエチレンソルビタンパルミチン酸エステルなどが挙げられる。これらの中でも、ポリオキエチレンモノステアリン酸エステルが好ましい。

[0054] ポリオキシアルキレンアルキルエーテルとしては、例えば、ポリオキエチレンドデシルエーテル、ポリオキエチレンラウリルエーテル、ポリオキエチレンセチルエーテル、ポリオキエチレンステアリルエーテル、ポリオキエチレンオレイルエーテル、ポリオキエチレンミリスチルエーテル、ポリオキエチレンオクチルドデシルエーテル、ポリオキエチレンポリオキシプロピレンセチルエーテル、ポリオキエチレンポリオキシプロピレンデシルテトラデシルエーテルなどが挙げられる。これらの中でも、ポリオキエチレンドデシルエーテルが好ましい。

[0055] ポリオキシアルキレンアリールエーテルとしては、ポリオキエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキエチレンオクチルフェニルエーテルなどが挙げられる。これらの中でも、ポリオキエチレンノニルフェニルエーテルが好ましい。

[0056] ポリアルキレングリコールのエステル（B 1）及び／またはポリアルキレングリコールのエーテル化合物（B 2）の重量平均分子量（Mw）は、格別な限定はないが、通常100～30,000、好ましくは200～15,000。

00、より好ましくは300～10,000、最も好ましくは400～8,000の範囲である。

[0057] なお、本発明の製造方法においては、2種類以上のポリオキシアルキレン骨格を有する化合物の存在下で、凝固を行えばよく、この際に用いる、2種類以上のポリオキシアルキレン骨格を有する化合物の種類としては、特に限定されないが、上述した、ポリアルキレングリコール（A）、ポリアルキレングリコールのエステル（B1）及び／またはポリアルキレングリコールのエーテル化合物（B2）のうち、少なくとも1種類の化合物を使用することが好ましい。すなわち、上述した化合物のうちいずれか1種類と、上述した化合物以外のポリオキシアルキレン骨格を有する化合物とを併用してもよいし、あるいは、上述した化合物のうち、2以上の化合物を併用してもよい。

[0058] また、本発明の製造方法においては、本発明の作用効果をより一層高めることができるという観点より、2種類以上のポリオキシアルキレン骨格を有する化合物として、分子量が互いに異なるポリオキシアルキレン骨格を有する化合物を2種類以上用いることが好ましく、とりわけ、重量平均分子量（Mw）が1万未満の低分子化合物（ $\alpha 1$ ）と重量平均分子量（Mw）が1万以上の高分子化合物（ $\alpha 2$ ）とを組み合わせ用いることが、より好適である。

[0059] ポリオキシアルキレン骨格を有する低分子化合物（ $\alpha 1$ ）の重量平均分子量（Mw）は、好ましくは100～8,000の、より好ましくは200～7,000、特に好ましくは300～6,000、最も好ましくは400～5,000の範囲である。ポリオキシアルキレン骨格を有する低分子化合物（ $\alpha 1$ ）は、ポリアルキレングリコール（A）、ポリアルキレングリコールのエステル（B1）及び／またはポリアルキレングリコールのエーテル化合物（B2）のいずれでもよいが、好ましくは、ポリアルキレングリコールのエステル（B1）、ポリアルキレングリコールのエーテル化合物（B2）であり、より好ましくはポリアルキレングリコールの磷酸エステル化合物、磷酸エステル化されていないポリアルキレングリコールの脂肪酸エステルある

いはエーテル化合物、最も好ましくはポリアルキレングリコールのエーテル化合物である。ポリオキシアルキレン骨格を有する低分子化合物 ($\alpha 1$) は、上記重量平均分子量 (M_w) の範囲で、上記化合物を選択した時に本発明の効果を格段に高められ好適である。これらのポリオキシアルキレン骨格を有する低分子化合物 ($\alpha 1$) は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0060] ポリオキシアルキレン骨格を有する高分子化合物 ($\alpha 2$) の重量平均分子量 (M_w) は、好ましくは20,000~6,000,000、より好ましくは40,000~2,000,000、特に好ましくは50,000~500,000、最も好ましくは60,000~300,000の範囲である。ポリオキシアルキレン骨格を有する高分子化合物 ($\alpha 2$) は、ポリアルキレングリコール (A)、ポリアルキレングリコールのエステル (B1) 及び／またはポリアルキレングリコールのエーテル化合物 (B2) のいずれでもよいが、好ましくは、ポリアルキレングリコール (A) である。ポリオキシアルキレン骨格を有する高分子化合物 ($\alpha 2$) は、上記重量平均分子量 (M_w) の範囲で、上記化合物を選択した時に本発明の効果を格段に高められ好適である。これらのポリオキシアルキレン骨格を有する高分子化合物 ($\alpha 2$) は、それぞれ単独、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0061] 乳化重合液中のポリオキシアルキレン骨格を有する低分子化合物 ($\alpha 1$) の含有量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、乳化重合液中のアクリルゴム成分100重量部に対して、通常0.01~15重量部、好ましくは0.1~10重量部、より好ましくは0.5~5重量部の範囲である。

[0062] 乳化重合液中のポリオキシアルキレン骨格を有する高分子化合物 ($\alpha 2$) の含有量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、乳化重合液中のアクリルゴム成分100重量部に対して、通常0.0001~1重量部、好ましくは0.001~0.1重量部、より好ましくは0.005~0.05重量部の範囲である。

- [0063] ポリオキシアルキレン骨格を有する低分子量化合物 ($\alpha 1$) とポリオキシアルキレン骨格を有する高分子化合物 ($\alpha 2$) との割合は、格別な限定はないが、ポリオキシアルキレン骨格を有する低分子量化合物 ($\alpha 1$) / ポリオキシアルキレン骨格を有する高分子化合物 ($\alpha 2$) の重量比で、通常 30 / 70 ~ 99.9999 / 0.0001、好ましくは 50 / 50 ~ 99.999 / 0.001、より好ましくは 70 / 30 ~ 99.99 / 0.01、更に好ましくは 80 / 20 ~ 99.95 / 0.05、最も好ましくは 90 / 10 ~ 99.9 / 0.1 の範囲である。
- [0064] あるいは、本発明の製造方法においては、2種類以上のポリオキシアルキレン骨格を有する化合物として、ポリアルキレングリコール (A) と、ポリアルキレングリコールのエステル (B1) 及び／またはポリアルキレングリコールのエーテル化合物 (B2) とを組み合わせる用いる態様としてもよく、この場合においても、本発明の作用効果をより一層高めることができるため、好ましい。
- [0065] これらを組み合わせる用いる場合において、ポリアルキレングリコール (A) は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができ、その添加量は、格別な限定はないが、乳化重合液中のアクリルゴム成分 100 重量部に対して、通常 0.0001 ~ 1 重量部、好ましくは 0.001 ~ 0.1 重量部、より好ましくは 0.005 ~ 0.5 重量部の範囲である。また、ポリアルキレングリコールのエステル (B1) 及び／またはポリアルキレングリコールのエーテル化合物 (B2) についても、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができ、その添加量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、乳化重合液中のアクリルゴム成分 100 重量部に対して、通常 0.01 ~ 15 重量部、好ましくは 0.1 ~ 10 重量部、より好ましくは 0.5 ~ 5 重量部の範囲である。
- [0066] ポリアルキレングリコール (A) とポリアルキレングリコールのエステル (B1) 及び／またはポリアルキレングリコールのエーテル化合物 (B2) との割合は、格別な限定はないが、「ポリアルキレングリコール (A) / ポ

リアルキレングリコールのエステル（Ｂ１）及び／またはポリアルキレングリコールのエーテル化合物（Ｂ２）」の重量比で、通常３０／７０～９９．９９９９／０．０００１、好ましくは５０／５０～９９．９９９／０．００１、より好ましくは７０／３０～９９．９９／０．０１、更に好ましくは８０／２０～９９．９５／０．０５、最も好ましくは９０／１０～９９．９／０．１の範囲である。

[0067] 凝固剤としては、特に限定されないが、例えば、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、例えば、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。

[0068] 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、硝酸スズなどの金属硝酸塩；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、硫酸スズなどの金属硫酸塩；等が挙げられる。これらの中でも、金属塩化物、金属硫酸塩などが好ましく、１価または２価金属塩化物、１価または２価金属硫酸塩がより好ましく、１価または２価金属硫酸塩が特に好ましい。１価または２価金属塩としては、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸ナトリウムが好ましく、硫酸マグネシウム、硫酸ナトリウムがより好ましい。これらの中でも、硫酸塩、特に１価または２価金属硫酸塩を用いた時に、本発明

の効果を高度に高められ好適である。

- [0069] これらの凝固剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を合わせて用いることができる。凝固剤の使用（含有）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、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。凝固剤がこの範囲にあるときに、アクリルゴムの凝固を十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。
- [0070] 乳化重合液と凝固剤とを接触させる方法は、常法に従えばよく、乳化重合液に凝固剤を添加するか、乳化重合液を凝固剤液に投入するかなどで行うことができる。乳化重合液を投入する場合の凝固剤液は、通常水溶液が用いられ、凝固剤濃度は、適宜選択され、通常1～40重量%、好ましくは5～30重量%、より好ましくは10～25重量%の範囲である。また、乳化重合液に凝固剤を添加する場合は、凝固剤が粉末状の固体であってもよいし、水溶液として溶解して添加してもよい。凝固剤を水溶液として添加する場合の濃度は、使用目的に応じて適宜選択され、通常1～50重量%、好ましくは5～40重量%、より好ましくは10～30重量%の範囲である。
- [0071] 乳化重合液の凝固温度は、凝固剤を用いる場合は、乳化重合液と凝固剤が接触する温度のことで、格別な限定はないが、通常60℃以上、好ましくは70～95℃以上、より好ましくは78～90℃の範囲である。ポリオキシアルキレン骨格を有する化合物は、温度により、凝固反応に大きく影響するため、凝固（接触）温度をこの範囲にするのが好適である。
- [0072] また、本発明の製造方法においては、凝固を行う前の乳化重合液には、アクリルゴムに配合する配合剤のうち一部の配合剤、たとえば、老化防止剤については、凝固を行う前の乳化重合液に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。
- [0073] 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、これにより、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、その添加効果を充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、その添加効果を充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、乳化重合時に凝集物が発生し、これにより、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。老化防止剤の具体例としては、特に限定されないが、後述するものなどが挙げられる。

[0074] <洗浄工程>

本発明の製造方法においては、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、洗浄を行う洗浄工程をさらに備えていることが好ましい。

[0075] 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。

[0076] 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凝固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。

[0077] 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凝固剤の残留量を低減するという観点より、複数回行うのがよく、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、上記範囲を超えて洗浄を行っても、凝固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。

[0078] また、本発明においては、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、アクリルゴムの貯蔵安定性を高度に高め、さらにゴム架橋物とした場合における耐圧縮永久歪み性も高めることができるものであり好適である。

[0079] 酸洗浄に用いる酸としては、特に限定されず、硫酸、塩酸、リン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、pHは通常6以下、好ましくは5以下、より好ましくは4以下、最も好ましくは3以下であり、pHの下限値は格別な限定はないが、通常1以上である。酸濃度がこの範囲にあるときに、貯蔵安定性及び圧縮永久歪みの改善効果が最大になり好適である。またその時のpHは、通常6以下、好ましくは5以下、より好ましくは4以下である。なお、酸洗浄の洗浄水のpHは、例えば、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。

[0080] 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。

[0081] <乾燥工程>

また、本発明の製造方法においては、上記洗浄工程において洗浄を行った含水クラムに対し、乾燥を行う乾燥工程をさらに備えていることが好ましい。

[0082] 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。

例えば、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、例えば、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。

[0083] 〔アクリルゴム〕

かくして上記製造方法により得られる本発明のアクリルゴムは、含水クラムの互着の発生を有効に防止することができ、ポリマー回収率が高く、ロール加工性に優れ、かつ、優れた耐水性を有するゴム架橋物を与える。

[0084] 本発明のアクリルゴムは、（メタ）アクリル酸エステル単位を主成分する以外は格別な限定はないが、架橋性単量体単位を更に含有するときに耐水性や耐圧縮永久歪みに優れ好適である。

[0085] 本発明のアクリルゴム中の単量体組成は、使用目的に応じて適宜選択されるが、（メタ）アクリル酸エステル単位が、通常50～99.9重量%、好

ましくは60～99.7重量%、より好ましくは70～99.5重量%であり、架橋性単量体の含有量は、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%であり、共重合可能な他の単量体の含有量は、通常0～49.99重量%、好ましくは0～39.9重量%、より好ましくは0～29.5重量%である。(メタ)アクリル酸エステル、架橋性単量体及び共重合可能な他の単量体の例示は、前記<単量体>のものと同様である。架橋性単量体単位としては、カルボキシル基含有単量体単位、ハロゲン基含有単量体単位、エポキシ基含有単量体単位などで、特にカルボキシル基含有単量体単位が好ましい。

[0086] 本発明のアクリルゴムのムーニー粘度(ML1+4、100℃)は、使用目的に応じて選択されるが、通常10～150、好ましくは10～100、より好ましくは10～80、さらに好ましくは20～80、特に好ましくは25～60の範囲である。

[0087] 本発明のアクリルゴムのガラス転移温度(T_g)は、使用目的に応じて選択されるが、通常25℃以下、好ましくは15℃以下、より好ましくは0℃以下である。

[0088] 本発明によれば、前記アクリルゴムの製造方法、および該製造方法により得られるアクリルゴムを提供するものである。

[0089] 特に、前記製造方法により得られる、本発明のアクリルゴムによれば、ロール加工性および耐水性に優れていることに加え、含水クラムの互着の発生が有効に防止されたものである。ここで、アクリルゴムなどのゴムの分野においては、重合により得られたゴムの溶液あるいは分散液から、固形状のゴムを得る際に凝固を行うのが通常であるが、このような凝固により、アクリルゴムなどのゴムは、含水クラムの形態で得られることとなる。これに対し、本発明によれば、このような含水クラムの形態における互着の発生が有効に防止されたアクリルゴムを提供できるものである。

[0090] なお、上述したように、含水クラムは、凝固により得られるものであるため、含水クラムの互着の発生の有無は、凝固条件や凝固時の状態に大きく影

響を受けるものであり、これに対し、本発明のアクリルゴムは、このような凝固を、2種類以上のポリオキシアルキレン骨格を有する化合物の存在下で、凝固することにより得られるものである。ここで、このような凝固により得られるアクリルゴムには、2種類以上のポリオキシアルキレン骨格を有する化合物および凝固剤が含まれることとなるが、本発明者等の知見によると、単に、ポリオキシアルキレン骨格を有する化合物及び凝固剤が含まれていることで、このような互着の発生が防止できるものではなく、凝固時に、2種類以上のポリオキシアルキレン骨格を有する化合物の存在下で行われたものであることが必要であることを見出したものである。そして、本発明のアクリルゴムは、このような凝固方法を経て初めて得られるものであり、単に、2種類以上のポリオキシアルキレン骨格を有する化合物および凝固剤が含まれている、といった文言により一概に特定することができないものである。

[0091] また、もし仮に、本発明のアクリルゴムについて、その内部状態等を、各種分析機器により解析したとしても、アクリルゴム、および2種類以上のポリオキシアルキレン骨格を有する化合物のいずれも、炭素原子および酸素原子を主成分として有するものであり、その分散状態等の特定は極めて困難であり、そのため、本発明のアクリルゴムを製造方法により特定することに、十分な合理性があると言える。

[0092] 「ゴム組成物」

本発明のゴム組成物は、上記アクリルゴムを含むゴム成分と架橋剤とを含むことを特徴とする。ゴム成分中の本発明のアクリルゴムの含有量は、使用目的に応じて選択されればよく、例えば、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。

[0093] ゴム成分としては、上記アクリルゴム単独、あるいは上記アクリルゴムとその他のゴムと組み合わせて用いることができる。

[0094] その他のゴムとしては、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、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。

[0095] これらのその他のゴムは、それぞれ単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。ゴム成分中のその他のゴムの含有量は、本発明の効果を損ねない範囲で適宜選択され、例えば、通常70重量%以下、好ましくは50重量%以下、より好ましくは30重量%以下である。

[0096] 本発明のゴム組成物に使用される架橋剤としては、特に限定されないが、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；硫黄共与体；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；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、トリアジン化合物が好ましく、多価アミン化合物が特に好ましい。

[0097] 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-ヘキサレ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。これらの多価アミン化合物は、特に、カルボキシル基含有のアクリルゴムと組わせて好適に用いられる。

[0098] 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る。これらのトリアジン化合物は、特に、ハロゲン基含有のアクリルゴムと組み合わせで好適に用いられる。

[0099] 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で用いることができ、その配合量は、ゴム成分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好適である。

[0100] 本発明のゴム組成物は、更に架橋促進剤を配合することにより、本発明の効果を高度に改善でき好適である。架橋促進剤としては、特に限定されないが、例えば、グアニジン系架橋促進剤、ジアザビスクロアルケン系架橋促進剤、脂肪族2級アミン系架橋促進剤、脂肪族3級アミン系架橋促進剤、ジチオカルバミン酸塩系加硫促進剤などを好適なものとして挙げるができる。これらの中でも、特に、グアニジン系架橋促進剤、ジチオカルバミン酸塩系架橋促進剤が好ましく、グアニジン系架橋促進剤がより好ましい。

[0101] グアニジン系架橋促進剤の具体例としては、1,3-ジフェニルグアニジン(DPG)、1,3-ジ- α -トリルグアニジン、1- α -トリルビグアニド、ジカテコールボレートのジ- α -トリルグアニジン塩、1,3-ジ- α -クメニルグアニジン、1,3-ジ- α -ビフェニルグアニジン、1,3-ジ- α -クメニル-2-プロピオニルグアニジン等が挙げられ、1,3-ジフェニル

グアニジン、1,3-ジ-*o*-トリルグアニジン及び1-*o*-トリルビグアニドは反応性が高いので好ましく、1,3-ジフェニルグアニジン(DPG)は反応性がより高いので特に好ましい。

[0102] ジアザビシクロアルケン系架橋促進剤の具体例としては、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデ-7-セン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノー5-ネンなどを挙げることができる。

[0103] 脂肪族2級アミン系架橋促進剤としては、例えば、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、ジオクタデシルアミンなどを挙げることができる。

[0104] 脂肪族3級アミン系架橋促進剤としては、例えば、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、トリドデシルアミンなどを挙げることができる。

[0105] ジチオカルバミン酸塩系架橋促進剤の具体例としては、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジペンチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジヘキシルジチオカルバミン酸亜鉛、*N*-ペンタメチレンジチオカルバミン酸亜鉛、*N*-エチル-*N*-フェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛、ジプロピルジチオカルバミン酸銅、ジイソプロピルジチオカルバミン酸銅、ジブチルジチオカルバミン酸銅、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジイソプロピルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジブチルジチオカルバミン

酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸第二鉄、ジエチルジチオカルバミン酸第二鉄等が挙げられる。これらの中で、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛、N-エチル-N-フェニルジチオカルバミン酸亜鉛などが好ましい。

[0106] 本発明に使用される架橋促進剤としては、上記以外その他の架橋促進剤を用いることもできる。その他の架橋促進剤としては、例えば、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N,N-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミドなどのスルフェンアミド系架橋促進剤；ジエチルチオウレアなどのチオウレア系架橋促進剤；2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジスルフィド、2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩などのチアゾール系架橋促進剤；イソプロピルキサントゲン酸ナトリウム、イソプロピルキサントゲン酸亜鉛、ブチルキサントゲン酸亜鉛などのキサントゲン酸系架橋促進剤；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィドなどのチウラム系架橋促進剤；2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどのイミダゾール系架橋促進剤；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の第4級オニウム塩系架橋促進剤；トリフェニルホスフィン、トリn-ブチルホスフィンなどの第3級ホスフィン系架橋促進剤；などを挙げることができる。

[0107] これらの架橋促進剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができ、その配合量は、アクリルゴムを含むゴム成分100重量部に対して、通常0.01~20重量部、好ましくは0.1~10重量部、より好ましくは1~5重量部である。架橋促進剤の含有量がこの範囲であるときに、得られるゴム架橋物の引張強度及び耐圧縮永久歪み性をより向上

させることができ好適である。

- [0108] 本発明のゴム組成物は、更にスコーチ防止剤を配合することにより、架橋物性が良好になり好適である。スコーチ防止剤としては、格別な限定はないが、例えば、N-シクロヘキシルチオフタルイミドなどのイミド化合物、アルキルアミンアルキルフェノール化合物、ヒドロキノン・キノン化合物、2, 4-ジ(3-イソプロピルフェニル)-4-メチル-1-ペンテンなどを挙げることができ、好ましくはイミド化合物である。

これらのスコーチ防止剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができ、その配合量は、アクリルゴムを含むゴム成分100重量部に対して、0, 0.1~5重量部、好ましくは0.05~1重量部、より好ましくは0.1~0.5重量部の範囲である。

- [0109] 本発明のゴム組成物は、更に老化防止剤を配合することが好ましい。老化防止剤としては、特に限定されないが、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、ブチルヒドロキシアニソール、2, 6-ジ-tert-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-tert-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-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-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-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス-(6-tert-ブチル-o-クレゾール)、2, 6-ジ-tert-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リン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)ヒドロキノンなどのヒドロキノン系老化防止剤；などが挙げられる。

[0110] 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用いることができ、その配合量は、アクリルゴムを含むゴム成分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。

[0111] 本発明のゴム組成物は、更に充填剤を配合したものを好適に用いることができる。充填剤としては、格別な限定はないが、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。

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、およ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ることができる。

[0112] これらの充填剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができ、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、アクリルゴムを含むゴム成分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重量部の範囲である。

[0113] 本発明のゴム組成物は、更にシランカップリング剤を配合したものを好適に用いることができる。使用できるシランカップリング剤としては、格別な限定はないが、例えば、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビス(3-(トリエトキシシリル)プロピル)ジスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)トリスルフィド、ビス(3-(トリエトキシシリル)プロピル)テトラスルフィド、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-[エトキシビス(3, 6, 9, 12, 15-ペンタオキサオクタコサン-1-イルオキシ)シリル]-1-プロパンチオール、3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン、3-トリメトキシシリルプロピル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、γ-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアジルテトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、3-チオシアネートプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-ニトロプロピルトリメトキシシラン、β-(3, 4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシランなどを挙げることができる。

これらのシランカップリング剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができ、その配合量は、使用目的に応じて適宜選択され、アクリルゴムを含むゴム成分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0.5～3重量部の範囲である。

[0114] 本発明のゴム組成物は、上記架橋剤、架橋促進剤、スコーチ防止剤、充填剤及びシランカップリング剤以外のその他の配合剤を含んでもよい。その他

の配合剤としては、例えば、高級脂肪酸及びその金属アミン塩剤などの分散剤、フタル酸誘導体、アジピン酸誘導体、セバシン酸誘導体などの可塑剤、潤滑油、プロセスオイル、コールタール、ヒマシ油、ステアリン酸カルシウムなどの軟化剤、老化防止剤、光安定剤、加工助剤、粘着剤、滑剤、難燃剤、防黴剤、帯電防止剤、着色剤、架橋遅延剤、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が挙げられる。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。

[0115] 本発明のゴム組成物の配合方法としては、従来ポリマー加工分野において利用されている新野手段、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。

[0116] その配合手順としては、ポリマー加工の分野において行われている通常の手順で行えばよく、例えば、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。

[0117] 「ゴム架橋物」

本発明のゴム架橋物は、上記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25～150℃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、オープン加熱、

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。

[0118] 本発明のゴム架橋物は、ゴム架橋物の形状、大きさなどによっては、更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。

[0119] 本発明のゴム架橋物は、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および耐水性を有するものである。本発明の架橋物のJIS K 6262に準拠して測定される圧縮永久歪み率は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常1～50%、好ましくは5～25%、より好ましくは8～20%の範囲である。

[0120] 本発明のゴム架橋物は、上記特性を活かして、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、ベアリングシール、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；等として好適に用いられる。

[0121] 本発明のゴム架橋物は、また、自動車用途に用いられる押し出し成型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、オイルホース等の燃料タンクまわりの燃料油系ホース、ターボエアーホース、エミッションコントロールホース等のエアー系ホース、ラジエーターホース、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。

実施例

[0122] 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。

[0123] [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 J I S K 6 3 0 0 に従って測定した。

[0124] [ガラス転移温度 (T_g)]

アクリルゴムのガラス転移温度 (T_g) を J I S K 6 2 4 0 に従って測定した。

[0125] [洗浄後の含水クラムの互着性]

洗浄後の含水クラム 15 g を、内径が 10 mm の円筒に入れ、1 MPa で 30 秒間圧縮することで、クラム粒子同士を接着させて、円筒状の成形体とした。そして、得られた円筒状の成形体を、クリップに挟むことで吊るし、円筒状の成形体を構成する少なくとも一部のクラム粒子が落下するまでの時間を落下時間として測定した。落下時間が短いほど、洗浄後の含水クラムの互着性が低い (互着し難い) と判断することができる。本実施例において、判断基準は、以下の通りとした。

◎ : 落下時間が 40 秒以下

○ : 落下時間が 40 秒より長く 60 秒以下

△ : 落下時間が 60 秒より長く 150 秒以下

× : 落下時間が 150 秒より長い

[0126] [乾燥後のアクリルゴムの水分量]

乾燥後のアクリルゴムを、アルミ皿に乗せ、100℃のオーブンにて、1時間乾燥を行い、乾燥前後のアクリルゴムの重量より、下記式にしたがって、乾燥後のアクリルゴムの水分量を求めた。

乾燥後のアクリルゴムの水分量 (重量%) = [(1 時間の乾燥操作を行う前の重量 (g) - 1 時間の乾燥操作を行った後の重量 (g)) ÷ 1 時間の乾燥操作を行う前の重量 (g)] × 100

[0127] [アクリルゴムの回収率]

重合に用いた単量体の重量（仕込み量）とその重合転化率から算出される乳化重合液中のアクリルゴムの重量に対する、凝固乾燥後の固形状のアクリルゴムの重量の比率を求め、これをアクリルゴムの回収率とした。本実施例において、評価基準は、以下の通りとした。

◎：アクリルゴムの回収率が100%

○：アクリルゴムの回収率が95%以上、100%未満

×：アクリルゴムの回収率が95%未満

[0128] [プローブタック試験]

アクリルゴム組成物（1）について、タッキング試験機（TAC-1000：レスカ社製）を用いて、プローブタック試験を行った。具体的には、30mm×20mm×2mmに成形したアクリルゴム試料に対し、SUS製プローブ（10mmφ）を、押付け速度0.05mm/s、押付け荷重：20gf、押付け保持時間10秒の条件にて、押付け動作を行い、次いで、引き上げ速度15mm/sにて、SUS製プローブを引き上げた際における、タック強度（N）を測定した。タック強度が低いほど、乾燥機等への付着が起これば生産性が良好になる（タック強度が高いと、乾燥機の壁面や搬送機等に硬く付着し始め生産効率が落ちるばかりでなく均一な品質が得られない等の問題も生じ好ましくない）。また、タック強度が低いほど、ロールにて加工した際におけるロールへの粘着性が低く、ロール加工性に優れると判断できる。本実施例において、評価基準は、以下の通りとした。

◎：タック強度が1.8N以下

○：タック強度が1.8Nより大きく2.1N以下

△：タック強度が2.1Nより大きく3N以下

×：タック強度が3Nより大きい

[0129] [耐水性]

アクリルゴム組成物（2）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、ギヤー式オープンにて、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 K 6258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。本実施例において、判断基準は、以下の通りとした。

◎：体積変化率が19%以下

○：体積変化率が19%より大きく24%以下

△：体積変化率が24%より大きく30%以下

×：体積変化率が30%より大きい

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

[0130] [実施例1]

[アクリルゴムの重合]

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、アニオン性界面活性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）0.567部、および、ポリオキシアルキレン骨格を有する化合物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(Mw) = 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。

[0131] 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145.29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添加して重合反応を停止し、乳化重合液を得た。

[0132] [アクリルゴムの凝固・単離]

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рил（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）、ポリオキシアルキレン骨格を有する化合物（ポリアルキレングリコール（A））としてのポリエチレンオキシド（重量平均分子量（Mw）= 10 万、重量平均分子量は、10 mmol LiBr 含有の DMF 溶媒にて、GPC を用いて測定。） 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 0.039 部）、およびポリオキシアルキレン骨格を有する化合物（ポリアルキレングリコールのエステル（B1））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（Mw）= 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 11 部）を連続的に添加することにより、重合体を凝固させた後、ろ別してこれによりアクリルゴム（A1）の含水クラムを得た。

[0133] [アクリルゴムの洗浄・乾燥]

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、本実施例では、このような水洗を4回繰り返した。

[0134] 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（ $\text{pH}=3$ ）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、 $\text{pH}=3$ 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った。そして、洗浄後の含水クラムについて、上記方法にしたがって、洗浄後の含水クラムの互着性の測定を行った。結果を表1に示した。

[0135] 次いで、洗浄後の含水クラムを、熱風乾燥機にて 110°C で1時間乾燥させることにより、固形状のアクリルゴム（A1）を得て、ポリマー水分量およびアクリルゴムの回収率を測定し、その結果を表1に示した。

[0136] [アクリルゴムの特性評価]

得られたアクリルゴム（A1）のムーニー粘度（ $\text{ML}1+4$ 、 100°C ）は33であり、アクリルゴム（A1）のガラス転移温度（ T_g ）は -30°C であり、アクリルゴム（A1）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。

[0137] [アクリルゴム組成物（1）の製造]

バンバリーミキサーを用いて、上記にて得られたアクリルゴム（A1）100部に、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、及び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、ヘキサメチレンジアミンカーバメート (商品名「Diak #1」、デュポンド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「ノクセラードT」、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(1)を得た。そして、得られたアクリルゴム組成物(1)を用いて、上記方法にしたがい、プローブタック試験を行った。結果を表1に示した。

[0138] [アクリルゴム組成物(2)の製造]

バンバリーミキサーを用いて、アクリルゴム(A1)100部に、クレー (商品名「サティントンクレー5A」、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」、Evonik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」、信越シリコーン社製、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」、デュポンド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「ノクセラードT」、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(2)を得た。そして、得られたアクリルゴム組成物(2)を用いて、上記方法にしたがい、耐水性の評価を行った。結果を表1に示した。

[0139] [実施例2]

単量体乳化液を調製する際に配合するポリオキシアルキレン骨格を有する化合物として、ポリオキシエチレンドデシルエーテルに代えて、ポリオキシエチレンモノステアリン酸エステル（商品名「ノニオン S 4 0」、重量平均分子量（Mw）＝約 4 8 0 0、日油社製）1.4部を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、単量体乳化液を得た。次いで、得られた単量体乳化液を用いて、実施例 1 と同様にして、乳化重合を行うことで、乳化重合液を得た。

[0140] 次いで、上記にて得られた乳化重合液を用い、実施例 1 と同様にして、混合液の調製および凝固操作を行うことで、アクリルゴム（A 2）の含水クラムを得て、さらに、得られたアクリルゴム（A 2）の含水クラムについて、実施例 1 と同様にして、4 回の水洗、酸洗、および純水洗浄を行った。そして、洗浄後の含水クラムについて、上記方法にしたがって、洗浄後の含水クラムの互着性の測定を行った。結果を表 1 に示した。

[0141] 次いで、洗浄後の含水クラムを、熱風乾燥機にて 1 1 0 °C 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 2）を得て、ポリマー水分量およびアクリルゴムの回収率を測定し、その結果を表 1 に示した。

得られたアクリルゴム（A 2）のムーニー粘度（ML 1 + 4、1 0 0 °C）は 3 3 であり、アクリルゴム（A 2）のガラス転移温度（T_g）は - 3 0 °C 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 4 9. 3 重量%、アクリル酸 n - ブチル単位 4 9. 3 重量%、フマル酸モノ n - ブチル単位 1. 4 重量%であった。

[0142] 実施例 1 のアクリルゴム（A 1）に代えて、アクリルゴム（A 2）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（1）およびアクリルゴム組成物（2）を得て、同様に測定・評価を行い、それらの結果を表 1 に示した。

[0143] 〔実施例 3〕

単量体乳化液を調製する際に配合するポリオキシアルキレン骨格を有する化合物として、ポリオキシエチレンドデシルエーテルに代えて、ポリオキシ

エチレンノニルフェニルエーテル（商品名「ノイゲンE A 7 0」、重量平均分子量（Mw）＝6 0 0、第一工業製薬社製）1. 4部を使用した以外は、実施例1と同様にして、単量体乳化液を得た。次いで、得られた単量体乳化液を用いて、実施例1と同様にして、乳化重合を行うことで、乳化重合液を得た。

[0144] 次いで、上記にて得られた乳化重合液を用い、実施例1と同様にして、混合液の調製および凝固操作を行うことで、アクリルゴム（A 3）の含水クラムを得て、さらに、得られたアクリルゴム（A 3）の含水クラムについて、実施例1と同様にして、4回の水洗、酸洗、および純水洗浄を行った。そして、洗浄後の含水クラムについて、上記方法にしたがって、洗浄後の含水クラムの互着性の測定を行った。結果を表1に示した。

次いで、洗浄後の含水クラムを、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 3）を得て、ポリマー水分量およびアクリルゴムの回収率を測定し、その結果を表1に示した。

[0145] 得られたアクリルゴム（A 3）のムーニー粘度（ML 1 + 4、100℃）は33であり、アクリルゴム（A 3）のガラス転移温度（Tg）は−30℃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。

実施例1のアクリルゴム（A 1）に代えて、アクリルゴム（A 3）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（1）およびアクリルゴム組成物（2）を得て、同様に測定・評価を行い、それらの結果を表1に示した。

[0146] 〔実施例4〕

ポリオキシアルキレン骨格を有する化合物としてのポリオキシエチレンドデシルエーテルを配合しなかった以外は、実施例1と同様にして、単量体乳化液を得た。次いで、得られた単量体乳化液を用いて、得られた乳化重合液100重量部に対する、ポリオキシアルキレン骨格を有する化合物としての

ポリエチレンオキシドの添加量を0.011部から0.09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0.3部）に変更した以外は、実施例1と同様にして、混合液の調製および凝固操作を行い、アクリルゴム（A4）の含水クラムを得た。

次いで、得られたアクリルゴム（A4）の含水クラムについて、実施例1と同様にして、4回の水洗、酸洗、および純水洗浄を行った。そして、洗浄後の含水クラムについて、上記方法にしたがって、洗浄後の含水クラムの互着性の測定を行った。結果を表1に示した。

次いで、洗浄後の含水クラムを、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（A4）を得て、ポリマー水分量およびアクリルゴムの回収率を測定し、その結果を表1に示した。

[0147] 得られたアクリルゴム（A4）のムーニー粘度（ML1+4、100℃）は33であり、アクリルゴム（A4）のガラス転移温度（T_g）は-30℃であり、アクリルゴム（A4）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。

実施例1のアクリルゴム（A1）に代えて、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（1）およびアクリルゴム組成物（2）を得て、同様に測定・評価を行い、それらの結果を表1に示した。

[0148] [実施例5]

実施例4と同様にして得られた乳化重合液を用い、実施例4と同様にして得られた乳化重合液100重量部に対する、ポリオキシアルキレン骨格を有する化合物としてのポリエチレンオキシドの添加量を0.011部から0.42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1.4部）に変更した以外は、実施例4と同様にして、混合液の調製および凝固操作を行い、アクリルゴム（A5）の含水クラムを得た。

次いで、得られたアクリルゴム（A5）の含水クラムについて、実施例1

と同様にして、4回の水洗、酸洗、および純水洗浄を行った。そして、洗浄後の含水クラムについて、上記方法にしたがって、洗浄後の含水クラムの互着性の測定を行った。結果を表1に示した。

次いで、洗浄後の含水クラムを、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)を得て、ポリマー水分量およびアクリルゴムの回収率を測定し、その結果を表1に示した。

[0149] 得られたアクリルゴム(A5)のムーニー粘度(ML1+4、100℃)は33であり、アクリルゴム(A5)のガラス転移温度(T_g)は-30℃であり、アクリルゴム(A5)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。

実施例1のアクリルゴム(A1)に代えて、アクリルゴム(A5)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(1)およびアクリルゴム組成物(2)を得て、同様に測定・評価を行い、それらの結果を表1に示した。

[0150] [実施例6]

実施例1と同様にして得られた乳化重合液を用い、ポリオキシアルキレン骨格を有する化合物としてのポリエチレンオキシドを配合しなかった以外は、実施例1と同様にして、混合液の調製を行った。次いで、凝固剤としての硫酸ナトリウムの使用量を3.3部から7部(混合液に含まれる重合体100部に対して23.3部)に変更した以外は、実施例1と同様にして凝固操作を行うことで、得られたアクリルゴム(A6)の含水クラムを得た。

次いで、得られたアクリルゴム(A6)の含水クラムについて、実施例1と同様にして、4回の水洗、酸洗、および純水洗浄を行った。そして、洗浄後の含水クラムについて、上記方法にしたがって、洗浄後の含水クラムの互着性の測定を行った。結果を表1に示した。

次いで、洗浄後の含水クラムを、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(A6)を得て、ポリマー水分量お

よびアクリルゴムの回収率を測定し、その結果を表1に示した。

[0151] 得られたアクリルゴム(A6)のムーニー粘度(ML1+4、100℃)は33であり、アクリルゴム(A6)のガラス転移温度(T_g)は-30℃であり、アクリルゴム(A6)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。

実施例1のアクリルゴム(A1)に代えて、アクリルゴム(A6)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(1)およびアクリルゴム組成物(2)を得て、同様に測定・評価を行い、それらの結果を表1に示した。

[0152] [実施例7]

実施例1と同様にして得られた乳化重合液を用い、実施例1と同様にして得られた乳化重合液100重量部に対する、ポリオキシアルキレン骨格を有する化合物としてのポリエチレンオキシドの添加量を0.011部から0.42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1.4部)に変更するとともに、ポリオキシアルキレン骨格を有する化合物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を配合しなかった以外は、実施例1と同様にして、混合液の調製および凝固操作を行い、アクリルゴム(A7)の含水クラムを得た。

次いで、得られたアクリルゴム(A7)の含水クラムについて、実施例1と同様にして、4回の水洗、酸洗、および純水洗浄を行った。そして、洗浄後の含水クラムについて、上記方法にしたがって、洗浄後の含水クラムの互着性の測定を行った。結果を表1に示した。

次いで、洗浄後の含水クラムを、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(A7)を得て、ポリマー水分量およびアクリルゴムの回収率を測定し、その結果を表1に示した。

[0153] 得られたアクリルゴム(A7)のムーニー粘度(ML1+4、100℃)は33であり、アクリルゴム(A7)のガラス転移温度(T_g)は-30℃

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 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。

実施例 1 のアクリルゴム（A 1）に代えて、アクリルゴム（A 7）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（1）およびアクリルゴム組成物（2）を得て、同様に測定・評価を行い、それらの結果を表 1 に示した。

[0154] 〔実施例 8〕

実施例 1 と同様にして得られた乳化重合液を用い、ポリオキシアルキレン骨格を有する化合物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を配合しなかった以外は、実施例 1 と同様にして、混合液の調製および凝固操作を行い、アクリルゴム（A 8）の含水クラムを得た。

次いで、得られたアクリルゴム（A 8）の含水クラムについて、実施例 1 と同様にして、4 回の水洗、酸洗、および純水洗浄を行った。そして、洗浄後の含水クラムについて、上記方法にしたがって、洗浄後の含水クラムの互着性の測定を行った。結果を表 1 に示した。

次いで、洗浄後の含水クラムを、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 8）を得て、ポリマー水分量およびアクリルゴムの回収率を測定し、その結果を表 1 に示した。

[0155] 得られたアクリルゴム（A 8）のムーニー粘度（ML 1 + 4、100℃）は 33 であり、アクリルゴム（A 8）のガラス転移温度（T_g）は -30℃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 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。

実施例 1 のアクリルゴム（A 1）に代えて、アクリルゴム（A 8）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（1）およびアクリルゴム組成物（2）を得て、同様に測定・評価を行い、それらの結果を表 1 に示した。

[0156] 〔比較例 1〕

ポリオキシアルキレン骨格を有する化合物としてのポリオキシエチレンドデシルエーテルを配合しなかった以外は、実施例 1 と同様にして、単量体乳化液を得た。次いで、得られた単量体乳化液を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、混合液の調製および凝固操作を行い、アクリルゴム (C 1) の含水クラムを得た。

次いで、得られたアクリルゴム (C 1) の含水クラムについて、実施例 1 と同様にして、4 回の水洗、酸洗、および純水洗浄を行った。そして、洗浄後の含水クラムについて、上記方法にしたがって、洗浄後の含水クラムの互着性の測定を行った。結果を表 1 に示した。

次いで、洗浄後の含水クラムを、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 (C 1) を得て、ポリマー水分量およびアクリルゴムの回収率を測定し、その結果を表 1 に示した。

[0157] 得られたアクリルゴム (C 1) のムーニー粘度 (ML 1 + 4、100℃) は 33 であり、アクリルゴム (C 1) のガラス転移温度 (T_g) は -30℃であり、アクリルゴム (C 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。

実施例 1 のアクリルゴム (A 1) に代えて、アクリルゴム (C 1) 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 (1) およびアクリルゴム組成物 (2) を得て、同様に測定・評価を行い、それらの結果を表 1 に示した。

[0158] 〔比較例 2〕

比較例 1 と同様にして得られた乳化重合液を用い、比較例 1 と同様にして得られた乳化重合液 100 重量部に対する、ポリオキシアルキレン骨格を有する化合物としてのポリエチレンオキシドの添加量を 0.011 部から 1.2 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 4 部) に変更するとともに、ポリオキシアルキレン骨格を有する化合物

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を配合しなかった以外は、比較例 1 と同様に、混合液の調製および凝固操作を行い、アクリルゴム (C 2) の含水クラムを得た。

次いで、得られたアクリルゴム (C 2) の含水クラムについて、実施例 1 と同様に、4 回の水洗、酸洗、および純水洗浄を行った。そして、洗浄後の含水クラムについて、上記方法にしたがって、洗浄後の含水クラムの互着性の測定を行った。結果を表 1 に示した。

次いで、洗浄後の含水クラムを、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 (C 2) を得て、ポリマー水分量およびアクリルゴムの回収率を測定し、その結果を表 1 に示した。

[0159] 得られたアクリルゴム (C 2) のムーニー粘度 (ML 1 + 4、100℃) は 33 であり、アクリルゴム (C 2) のガラス転移温度 (T_g) は -30℃ であり、アクリルゴム (C 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。

実施例 1 のアクリルゴム (A 1) に代えて、アクリルゴム (C 2) を使用した以外は、実施例 1 と同様に、アクリルゴム組成物 (1) およびアクリルゴム組成物 (2) を得て、同様に測定・評価を行い、それらの結果を表 1 に示した。

[0160] [比較例 3]

実施例 4 と同様に得られた乳化重合液を用い、ポリオキシアルキレン骨格を有する化合物としてのポリエチレンオキシドを配合しなかった以外は、実施例 4 と同様に、混合液の調製および凝固操作を行い、アクリルゴム (C 3) の含水クラムを得た。

次いで、得られたアクリルゴム (C 3) の含水クラムについて、実施例 1 と同様に、4 回の水洗、酸洗、および純水洗浄を行った。そして、洗浄後の含水クラムについて、上記方法にしたがって、洗浄後の含水クラムの互着性の測定を行った。結果を表 1 に示した。

次いで、洗浄後の含水クラムを、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（C3）を得て、ポリマー水分量およびアクリルゴムの回収率を測定し、その結果を表1に示した。

[0161] 得られたアクリルゴム（C3）のムーニー粘度（ML1+4、100℃）は33であり、アクリルゴム（C3）のガラス転移温度（T_g）は-30℃であり、アクリルゴム（C3）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。

実施例1のアクリルゴム（A1）に代えて、アクリルゴム（B3）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（1）およびアクリルゴム組成物（2）を得て、同様に測定・評価を行い、それらの結果を表1に示した。

[0162] [比較例4]

実施例1と同様にして得られた乳化重合液を用い、ポリオキシアルキレン骨格を有する化合物としてのポリエチレンオキシド、およびポリオキシアルキレン骨格を有する化合物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を配合しなかった以外は、実施例1と同様にして、混合液の調製および凝固操作を行い、アクリルゴム（C4）の含水クラムを得た。

次いで、得られたアクリルゴム（C4）の含水クラムについて、実施例1と同様にして、4回の水洗、酸洗、および純水洗浄を行った。そして、洗浄後の含水クラムについて、上記方法にしたがって、洗浄後の含水クラムの互着性の測定を行った。結果を表1に示した。

次いで、洗浄後の含水クラムを、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（C4）を得て、ポリマー水分量およびアクリルゴムの回収率を測定し、その結果を表1に示した。

[0163] 得られたアクリルゴム（C4）のムーニー粘度（ML1+4、100℃）は33であり、アクリルゴム（C4）のガラス転移温度（T_g）は-30℃であり、アクリルゴム（C4）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。

実施例 1 のアクリルゴム (A 1) に代えて、アクリルゴム (C 4) 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 (1) およびアクリルゴム組成物 (2) を得て、同様に測定・評価を行い、それらの結果を表 1 に示した。

[0164]

[表1]

		実 施 例												比 較 例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4				
アクリルゴムの種類		単位	(A1)	(A2)	(A3)	(A4)	(A5)	(A6)	(A7)	(A8)	(C1)	(C2)	(C3)	(C4)			
単量体 組成(*1)	アクリル酸エチル	(部)	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3			
	アクリル酸n-ブチル	(部)	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3			
	フマル酸モノn-ブチル	(部)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4			
アニオン性乳化剤	ラウリル硫酸ナトリウム(アニオン性乳化剤)	(部)	0.567	0.567	0.567	0.567	0.567	0.567	0.567	0.567	0.567	0.567	0.567	0.567			
ノニオン性乳化剤	ポリオキシエチレンデシルエーテル (ポリオキシアルキレン骨格を有する化合物)	(部)	1.4					1.4	1.4	1.4				1.4			
	ポリオキシエチレンモノメタクリル酸エステル (ポリオキシアルキレン骨格を有する化合物)	(部)		1.4													
	ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル (ポリオキシアルキレン骨格を有する化合物)	(部)			1.4												
	ポリエチレンオキシド (ポリオキシアルキレン骨格を有する化合物)	(部)	0.011	0.011	0.011	0.09	0.42		0.42	0.011	0.011	1.2					
凝固工程で使用 した凝固剤(*3)	ポリオキシエチレンステアarylエーテルリン酸 (ポリオキシアルキレン骨格を有する化合物)	(部)	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075					0.075				
	硫酸ナトリウム	(部)	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	7	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3			
水洗	水洗回数	(回)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4			
洗浄後 含水クラム	洗浄後含水クラムの互着性(落下時間)	(秒)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	×	◎			
回収率	乾燥後のポリマー水分量	(%)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×			
評価	タック強度(ブローバック試験)	(N)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	△	◎	×			
	水に浸漬した際の体積変化率(耐水性)	(%)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	×	◎	◎			

表 1

[0165] 表 1 から、2 種類以上のポリオキシアルキレン骨格を有する化合物の存在
下で、乳化重合液を凝固させて得られる本発明のアクリルゴムは、含水クラ

ムの互着が抑制され、ポリマー回収率や乾燥性にも優れ、また、本発明のアクリルゴムを用いて得られるゴム組成物は、プローブタック試験におけるタック強度が低く、乾燥機等での生産性やロール加工性に優るものであり、更に、これを用いて得られるゴム架橋物は、耐水性に優れ、5つのいずれの特性において優れていることが分かる（実施例1～8）。

[0166] 一方、ポリオキシアルキレン骨格を有する高分子化合物として、ポリエチレンオキシドの1種のみを使用して凝固を行うと、得られるアクリルゴムは、含水クラムが互着し乾燥性も悪く、タック強度が高すぎるものであり、生産性やロール加工性に劣ってしまうことが分かる（比較例1）。比較例1のポリエチレンオキシドの使用量を多くすると、含水クラムの互着性、乾燥性及びタック性は改善するが、耐水性が極度に悪化してしまう問題があることが分かる（比較例2）。また、ポリオキシアルキレン骨格を有する低分子化合物の中から1種のみを使用して凝固を行うと、1つは含水クラムの互着性、乾燥性が悪いだけでなくポリマーの回収率がひくいこと（比較例3）、また、もう1つはタック性が極端に悪いだけでなく、ポリマー回収も低いこと（比較例4）など問題があることが分かる。これら比較例から、含水クラムの互着性、ポリマー回収率、乾燥性、そしてゴム組成物及びゴム架橋物としてタック性と耐水性の5つの特性をバランスさせることが難しいことが分かる（比較例1～4）。すなわち、比較例は、どれかの特性が極端に悪化してしまうが（比較例1～4）、本発明の製造方法により得られるアクリルゴムは、いずれの5つの特性も極端に悪くなることのないバランスがとれた良好な結果であることがわかる（実施例1～8）。