

粉末クロロプレンゴムの製造

林 隆 夫
坂 中 靖 弘

Production of Powdered Chloroprene Rubber

Takao HAYASHI
Yasuhiro SAKANAKA

Since chloroprene rubber is manufactured by the emulsion polymerization, it is considered best producing the powdered rubber directly from the latex. This paper describes the outlines of several such approaches which involve the chemical treatment of the latex, based on polymerization, coprecipitation, flocculation, and microcapsulation.

1. 緒 言

ゴム業界における最近の加工技術の進歩に伴い、自動計量や連続加工等の省力化が可能な粉末ゴムあるいは液状ゴムに対する関心は年々高まってきており、ゴムの将来の姿として有望視されている。特に粉末ゴムはその形状から多くのプラスチックと同様の取扱いが可能であることからより好適な材料として注目されている。

粉末ゴムの将来性については、たとえば、デュボンの「将来のゴム加工」と題するデルファイ報告¹⁾によれば、1980年当初に押出および射出成型品の6~12%が、さらに1985年になると押出成型品の20%が粉末ゴムの原料として成型されるだろうと予測している。この予測はオイルショック等の影響による景気後退のために3~5年遅れてはいるが、粉末ゴムを用いて加工するという概念そのものは一般に認められており、将来は明るいといわれている。

粉末ゴムそのものは新しいものでなく、すでに約20年前にグッドリッチが粉末ニトリルゴムを開発している。しかしその用途は狭く、主としてホリ塩化ビニルの改質剤として使用されており、ゴム加工成型品の材料としての用途はわずかである。この原因の一つとして粉末ゴムの種類や製造メーカーが少なかったことがあげられるが、現在では天然ゴム²⁾を初め、各種の合成ゴム³⁾が手に入るようになってきている。このように粉末ゴムに関

心が寄せられるようになったのは、エネルギーの節減や生産性の向上につながる事が主な理由であるが、具体的には、従来のチップあるいはペール状のゴムと比較して次に示すように多くの利点があると力説している⁴⁾。

- a) 粉末状であるため分散が速いので混練サイクルが短縮できる。このため消費電力が少なくなる。
- b) 設備の維持費が少ないので経費節減になる。
- c) 熱リレキが小さいのでスコーチしにくい。これはクロロプレンゴムにとって好ましいことである。
- d) 既存のロールあるいはバンバリー混練機を用いずに粉末ゴムと配合剤からなる粉末コンパウンドを直接に押出あるいは射出成型機に供給して連続加工成型できる可能性がある。
- e) コントロールしやすく、自動化が可能である。

以上のように利点は多いが、一方、欠点としては次のことが考えられる。

- a) かさ密度が低いので輸送費、貯蔵費が高つく。
- b) 再凝集の危険性がある。

このようにゴムコンパウンドが安くできると仮定しても、どの程度コストの低減ができるかどうかは未だ明確になっていないのが実情である。

粉末クロロプレンゴムの開発については、クロロプレンゴムそのもののメーカーが少ないために数社しかその開発に取り組んでいないが、その中でもバイエルは粉末ゴムの製造と同時に、粉末ゴム用の押出加工機の開発も

行っており⁵⁾, 意欲的である。

粉末ゴムを製造するには, 一般に固形ゴムの機械粉碎あるいはゴムラテックスのスプレー乾燥等の物理的手段を用いている。しかし最近ではゴムラテックスの化学的処理による粉末化が注目されている。クロロプレンゴムの場合, 乳化重合法で製造されることから, ここではクロロプレンゴムラテックスを原料とした化学的手法による粉末あるいは粒状のクロロプレンゴムの製造する方法について, 種々の特許や知見に基づき概説する。

2. 粉末クロロプレンゴムの製造

[1] 重合法による粉末クロロプレンゴムの製造

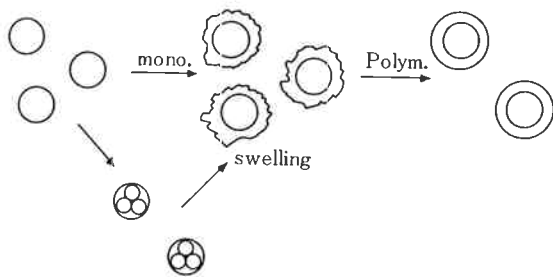
(1) コア-シェル重合法⁶⁾

クロロプレンゴムラテックスを用い, 重合により粉末化する的方法について紹介する。この方法は Fig. 1 の原理を応用したものである。

まず初めにAモノマーを乳化重合してラテックスを作製し, 続いてBモノマーをシード重合すると, AとBのポリマーの水に対する親和性が同程度の時, 生成する粒子は添加順序と同じAポリマーをコア, Bポリマーをシェルとする構造になる。一方, AおよびBのポリマーの水に対する親和性が異なる場合は, モノマーの添加順序とは無関係に親和性の低いポリマーがコア, 高いポリマーがシェルである構造の粒子が生成することが知られている。

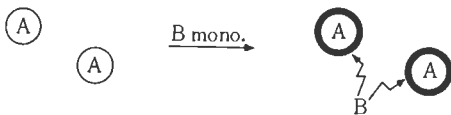
クロロプレンゴムの場合, ゴムラテックスに水に対する親和性が同程度のスチレンあるいは親和性が高いメタ

Post Treatment of Latex



Continuous Polymerisation

i) Same affinity for water of monomer (or e value)



ii) Different affinity for water (or e value) A > B

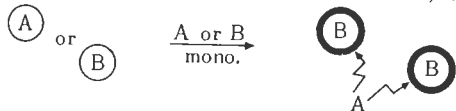


Fig. 1 Core-Shell Polymerisation

クリル酸メチルのようなモノマーをシード重合すれば, Fig. 1 に示したように, 生成する粒子はゴムが非粘結性のポリマーで皮覆された構造になると考えられ, ゴムを粉末状態で単離できる。Table 1 にこの方法による粉末クロロプレンゴムの製造例を示す。

Table 1 Recipe

Ingredient	Part (weight)
B-30 latex (38.3%)	100
PVA ($\bar{P}_n=500$)	0.1
PVP ¹⁾ (MW=4×10 ⁴)	0.4
H ₂ O	19.5
MMA	3.84
Mixing	60'
Initiator	
APS ²⁾	0.6
Na ₂ S ₂ O ₅	1.2
Temp.	40°C
Time	240'

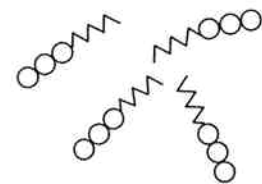
- 1) Polyvinylpyrrolidone
- 2) Ammonium Persulfate

(2) 再乳化する粉末重合体⁷⁾

前記のコア-シェル重合の概念に加えて, 乳化剤を用いないいわゆるソープレス乳化重合の考え方を応用すべ

1st Step - Formation of Micell -

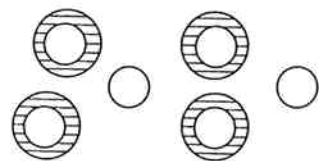
Styrene
Fumaric acid
Acrylic acid



2nd Step - Seed Emulsion Polymerisation -

Chloroprene

CR



3rd Step - Coating -

Styrene
Acrylic acid

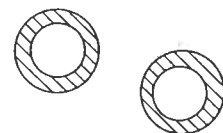


Fig. 2 Soap-Free See-Emulsion Polymerisation

ば、クロロプレンゴムを主成分とする再乳化性を示す粉末重合体を製造することができる。

この方法は Fig. 2 に示したように三段階の重合からなる。すなわち、第1段階の重合でスチレン/フマル酸/アクリル酸系のソープレス乳化重合を行なう。ソープレスポリスチレンエマルジョンが得られるので、第2段階の重合でこのエマルジョンを重合の場としてクロロプレンをシード重合させる。さらに第3段階でスチレン/アクリル酸を重合させることにより、再乳化性の機能を有

する重合体が粉末として得られる。

この考え方にに基づき、Table 2 のような処方に従って得られる粉末重合体は Fig. 3 の走査型電子顕微鏡写真にみられるように均一な球状をしており、粒子表面にはカルボキシル基が分布していると考えられる。このために再乳化性という機能を示すものと推定される。

たとえばホモジナイザー等で機械攪拌すれば60%以上の固形分のエマルジョンにすることも可能で、しかも凍結安定性や化学安定性にすぐれている。さらに金属や木材に対する接着力も強く、先に述べたように粒子表面に分布しているカルボキシル基の存在に起因しているのであろうと考えられる。

Table 2 Fundamental Recipe

Ingredient	Part by weight
1st Step	
Styrene	8.5
Fumaric Acid	2.0
Acrylic Acid	4.0
Water	100
Sodium Bicarbonate	9.6
Sodium Laurylsulfate	0.05
KPS	1.0
Temp./Time (°C/hrs)	70/3~4
2nd Step	
Chloprene (n-DDM) ¹⁾	100(0.3)
Temp./Time (°C/hrs)	45/6
3rd Step	
Styrene	11.5
Acrylic Acid	4.0
KPS	0.5
Water	30
Temp./Time (°C/hrs)	70/4

1) Dropwise Addition over 2 hrs.

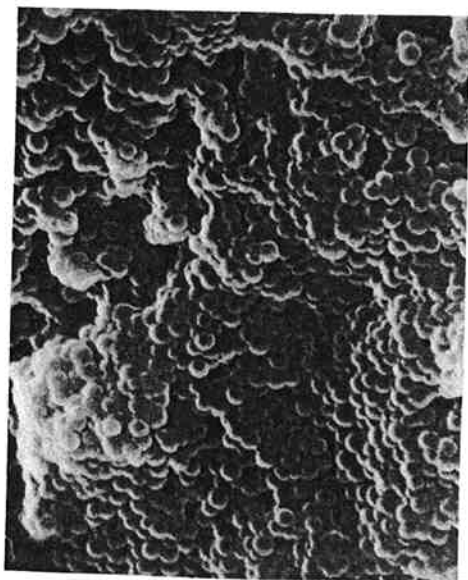


Fig. 3 Electron Microscopic Photograph (×10000)

[2] 共沈法による粉末クロロプレンゴムの製造

ゴムラテックスと充てん剤、たとえばケイ酸、リグニン等との混合物から共沈体を形成させることによりゴムを粉末状に単離する方法がある。ここでは共沈させる材料として水ガラス（ケイ酸ナトリウム水溶液、WGと略す）を用いた時の例について紹介する⁸⁾。

水ガラスは酸性下あるいはカルシウム塩にすると重合してポリケイ酸あるいはその塩となり、水に不溶化する性質を示すが、これを利用したのがこの方法である。Fig. 4 に示したようにアニオン変性のクロロプレンゴムラテックスを用いると、ゴム粒子と水ガラスは負荷電の反発により均一に分散している。そこで水ガラスを塩化カルシウムで硬化させると共沈体が固塊として析出してくる。これを強攪拌すると粉末状態になる。従ってこの場合は粉末状態で単離するには多くの水ガラスが必要である。一方、カチオン変性では、ゴム粒子の正荷電に水ガラスの負荷電が吸着するので系を酸性にすると、ゴム粒子表面がポリケイ酸で皮覆されることになるので少量の水ガラスを用いることで粉末化できる。たとえば Table 3 の処方例で粉末クロロプレンゴムを製造することができる。

Table 3 Recipe

	Anionic CR	Cationic CR
CR Latex	100	100
solid (wt%)	39.6	38.5
pH	12	4
Water Glass (phr)	40	6
CaCl ₂ (phr)	36.4	—
mixing (rpm)	1000	250
pH with HCl	—	4

その他、クロロプレンゴムラテックスとカーボンブラックの分散液（40%固形分）の混合物を熱水アルカリ

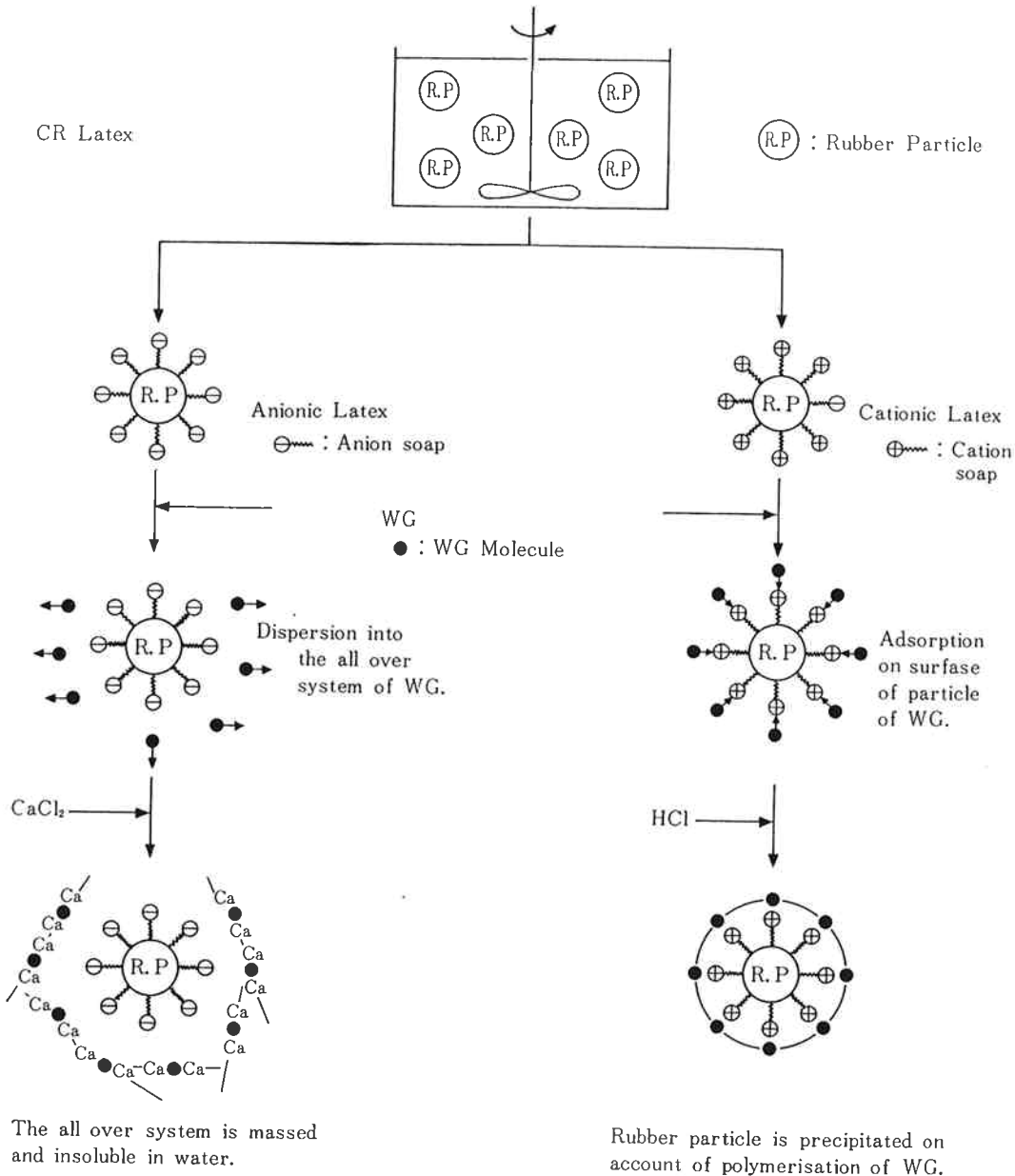


Fig. 4 Schematic model of coprecipitation method.

リケート溶液中に注ぐことにより、粒径が約 3 mm のカーボンブラックマスターバッチを製造することもできる⁹⁾。

[3] 凝固法による粉末クロロプレンゴムの製造

(1) 感熱性水溶性高分子の利用

メチルセルロースやポリメチルビニルエーテルのようなある種の水溶性高分子は熱可逆的なゾル-ゲル変化をおこすいわゆるゲル化点を有してある温度以上になると水に不溶化する。この性質を利用してゴムラテックスからゴムを粉末状に分離できる。この方法による粉末クロロプレンゴムの製造について数例紹介する。

1) メチルセルロース—その 1—

クロロプレンゴムラテックス (固形分約40%) と 5%

の塩化ナトリウムを溶解している 5% のメチルセルロース水溶液 (2% の粘度, 50 cp., 置換度, 1.8) 5 kg の混合物を 50°C に加温する。これを羽根型均質化装置内で 3 倍量の 70°C の熱水と混合する。ゴムは粉末状に分離するので、これを汙過ベルトで脱水し、適度に凝集防止剤を付与した後、流動乾燥すると粉末クロロプレンゴムが得られる¹⁰⁾。ここで塩化ナトリウムを添加する理由はメチルセルロースのゲル化温度を下げるとともに、その水溶液の粘度を低下させ、ラテックス混合物の流動性をよくするためと推定される。

2) メチルセルロース—その 2—

Fig. 5 に示すように、クロロプレンゴムラテックス、メチルセルロース (2% の粘度, 50 cp, メチル基含量,

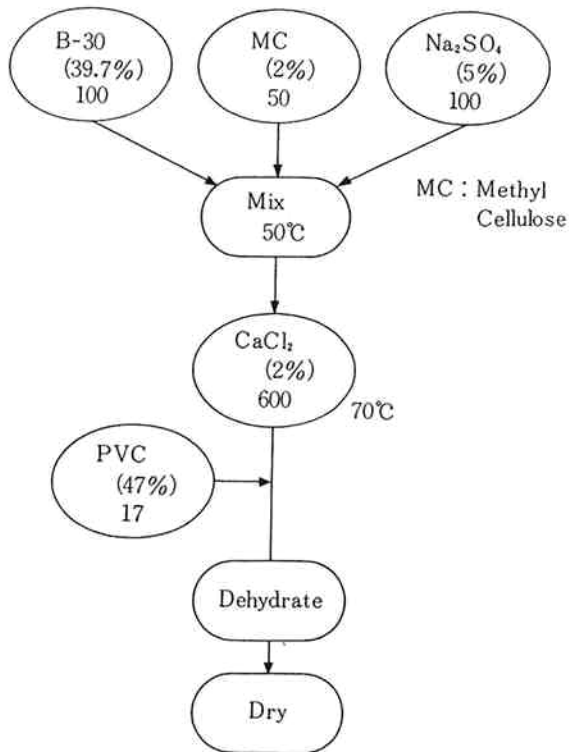


Fig. 5 Production of Powdered Rubber

29%, ヒドロキシメチル基含量, 9.5%), 硫酸ナトリウムの混合物を 50°C に加温し, これを 70°C の塩化カルシウム水溶液に注ぐとゴムが粉末状に分離する。これにポリ塩化ビニルをラテックスとして加え, 脱水, 乾燥することにより, Fig. 6 に示すような粒度の粉末クロロプレンゴムを得ることができる¹¹⁾。この場合, メチルセルロースのゲル化作用に加えて, 硫酸ナトリウム/塩化カルシウムの系で水に不溶な硫酸カルシウムが生成するため粉末分離性がよくなる。さらに樹脂を加えることで乾

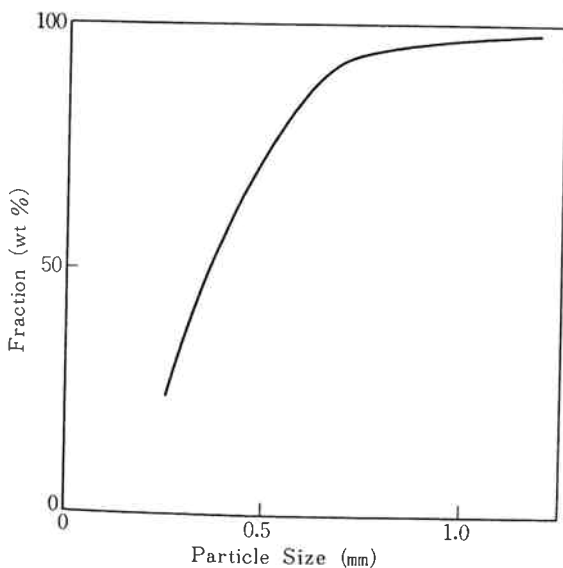


Fig. 6 Size of Powdered Rubber

燥粉末ゴムの自由流動性が向上する。又, 粉末ゴムの押出加工性にも寄与するものと考えられる。

3) ポリメチルビニルエーテル

メチルセルロースの代わりにゲル化点が室温付近であるポリメチルビニルエーテルを用いると, Fig. 5 に示したのと同様の方法で, しかも加温することなく, 室温下で粉末クロロプレンゴムを製造できる¹²⁾。ゴムの粉末に際して熱リレキがかからないのが特徴である。

(2) フローキュレーション法

粉末ゴムを製造する場合, 分離剤を含む凝固浴中にゴムラテックスを滴下してゴムを粉末状に分離し, これを単離して粉末ゴムにすることができる。この方法について数例を紹介する。

1) ポリヒドロキシ塩化アルミニウム

分離剤としてポリヒドロキシ塩化アルミニウム (WAC) を用いた粉末クロロプレンゴムの製造プロセスを Fig. 7 に示す¹³⁾。この方法では, クロロプレンゴムラテ

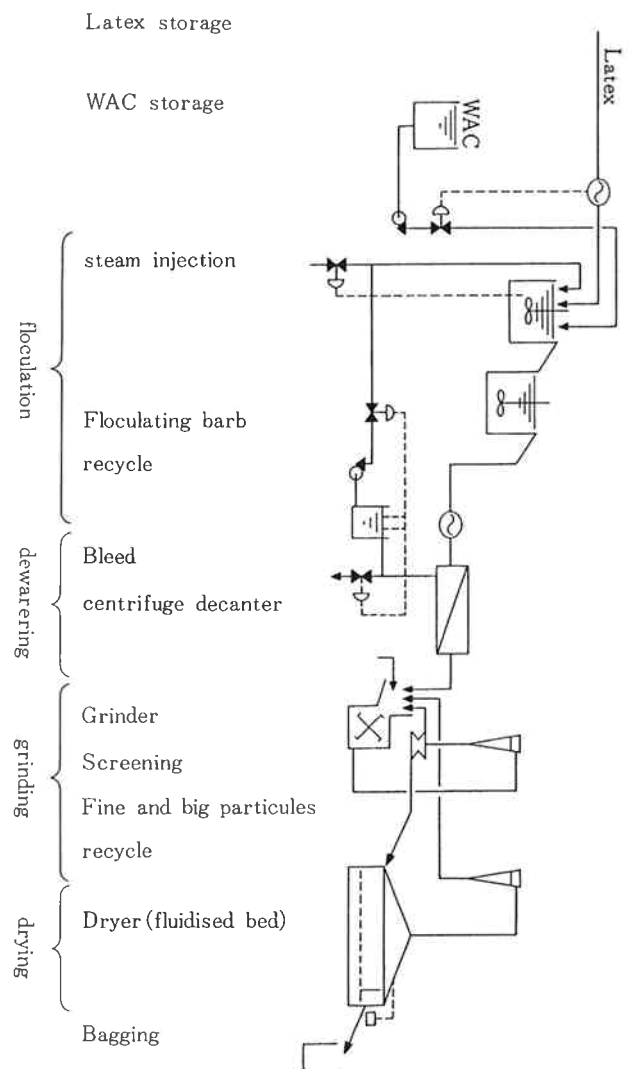


Fig. 7 Principle for manufacturing powder from latex

ックス (37%固形分) を 85°C に加熱した 2% の WAC 水溶液からなる凝固浴中に滴下すると、ゴムは粉末状に分離する。この時消費される WAC は別に連続供給して補われる。WAC は粉末分離剤として有効であるが、粉末ゴムの再凝集を防止するには不十分である。そこで、水洗後の脱水、粉碎、乾燥の各工程でタルク等の凝集防止剤が加えられ、自由流動性の粉末クロロプレンゴムが得られる。

この方法に基づき、粉末分離条件を変えた時の粉末ゴムの粒度分布の例を Table 4 に示す。表からも明らかのように粉末分離する時の温度が粒度に大きく影響することがわかる。

Table 4 Particle Size of Powdered Rubber
Addition Rate of Latex=15 l/hr
" " of WAC= 1 l/hr
(Al³⁺=5%)

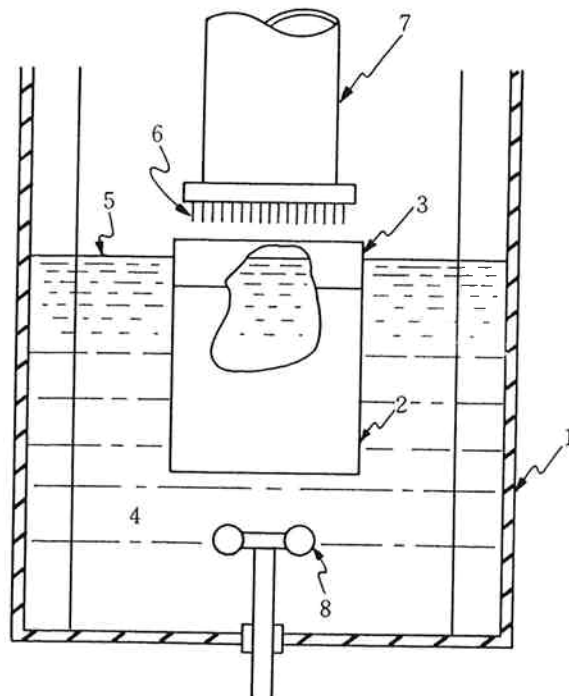
	1	2	3	4
pH of Latex	12.5	6.1	12.5	12.5
HCl (18%) ¹⁾ (l/hr)	—	—	0.75	—
Temp. (°C)	85	85	85	60
>5 mm (wt%)	0	0	0	21.7
>3	6	8	7.2	48.2
>1.48	15.5	19.3	16.5	68.4
>0.92	37.5	54.2	41.8	82.5
>0.75	58.5	71.3	70.1	95.6
>0.36	94.3	92.8	95.6	97.2
>0.10	99.5	98.7	99.1	98.9
≤0.10	0.5	1.3	0.9	1.1

1) added to flocculation bath

2) ポリケイ酸

分離剤としてケイ酸ポリマーのような無機ポリマーを用いて粉末クロロプレンゴムを製造することができる¹⁴⁾¹⁵⁾。

この場合、分離する粉末ゴムの分散あるいは液中での流動性をよくするために Fig. 8 に示したような装置が用いられる。すなわち、Table 5 に示した組成からなる凝固液を浴中に加えておき、これにクロロプレンゴムラテックス (40%固形分), 3,480 g を13分間にわたってオリフィスから滴下するとゴムが粉末状に分離する。この場合、凝固浴中のゴム量が増すに従って攪拌を 50 から 300 rpm と徐々に上げていく。さらに、凝固液の pH を 5.4 に維持する必要があるため、このために 51 ml の IN 塩酸が徐々に連続添加される。粉末分離の後に、デカンテーションにより数回水洗し、濾過、乾燥すると粒径が 3~4 mm で、灰分を約 3% 含むペレット状クロロプレンゴ



1: tank 2: draft pipe
3: screen 4: flocculation bath
5: surface of liquid 6: orifice
7: latex tank 8: stirrer

Fig. 8 Equipment

Table 5 Flocculating Agent

Ingredient	Amount
AlCl ₃ (15%)	10000 cc
C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (0.03%)	9500 cc
Ludox® (30%) ¹⁾	500 cc
pH	5.4

1) Colloidal Silica (150 M):

acidic dispersion of colloid containing positive charge which silica is coated with poly-aluminate.

ムが得られる。

3) その他

樹脂あるいはロジン型石ケン変性のクロロプレンゴムラテックスから Fig. 6 に示すような凝固系を用いて粉末クロロプレンゴムを製造できる¹⁶⁾。

Table 6 に示すように、クロロプレンゴムラテックスにラウリル硫酸ソーダを加え、pH を 5.8 に調整したものを、これを凝固浴に加える。ゴムが粉末状に分離するので、次に 2% のアンモニア水で系の pH を 4.2 に、さらに 4% のアンモニア水で pH を 7.25 に調整する。ゴム粒子を沈降させ、過剰の水を濾過、除去した後、150

Table 6 Powdered Recipe

Ingredient	Amount (phr)
Latex Solution	
CR latex (38.5%)	260 (CR 100)
$C_{12}H_{25}SO_3Na$	5
pH	5.8
Flocculation Bath	
H ₂ O	500
(NH ₄) ₂ SO ₄	6
conc. HCl	7
Polyamin-H ^D	1

1) Union Carbide

phrのアセトンゴムスラリーに加えて、2時間熟性する。1 phr のシリコンを加えてから溶媒を汙別し、乾燥する。乾燥後さらに1 phr のヒュームドシリカでダスティングするとゴム含有量が97%で、約75%の粒径が約0.5 mm の自由流動性粉末クロロプレンゴムが得られる。

[4] カプセル化による粉末クロロプレンゴムの製造

(1) 粒状クロロプレンゴムの製造

粒状ゴムはある意味では粉末ゴムの一形態であり、粒径が2~4 mm で粒度が均一な粒状クロロプレンゴムの製造法について紹介する^{17),18)}。

これは Fig. 9 に示したようにマイクロカプセル化の一手法であるオリフィス法、すなわち液中硬化法に基づいた粒状クロロプレンゴムの製造法であって、ゴムラテックスと水溶性高分子の混合物をオリフィスから粒状に硬化剤浴中に滴下させて、そのままの形で硬化させる。粒子内部まで硬化させた後、水洗、乾燥すると粒度が均一で2~4 mm 径の粒状ゴムが得られる。

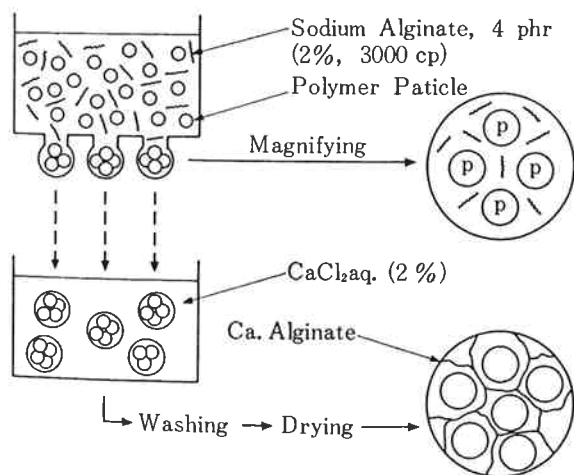


Fig. 9 Microcapsulation by Sodium Alginate.

水溶性高分子/硬化剤の系としては、一般に、アルギン酸ソーダ/ Ca^{2+} 、ポリビニルアルコール/ほう砂、ホルムアルデヒド、カルボキシメチルセルロース/ Fe^{3+} 、コンニャクナンマン/ Ca^{2+} の系が知られている。粒状クロロプレンゴムの製造ではアルギン酸ソーダ/ Ca^{2+} の系を用いる。アルギン酸ソーダが4 phrで、塩化カルシウム浴中でカルシウム塩の形に硬化させて得られる粒状クロロプレンゴムは Fig. 10 の走査型電子顕微鏡写真にみられるように、蜂の巣のような構造をしており、ゴム粒子がアルギン酸カルシウムで内部まで均一に皮覆されていることがわかる。



Fig. 10 Electron Microscopic Photograph (x1000)

粒径の大きさはアルギン酸ソーダの水溶液の粘度を調節することにより、容易にコントロールすることができる。

(2) コンプレックス・コアセルベーション法による粉末化

1) 両性電解質の利用

ゼラチンは両性高分子電解質であり、あるpHを境にして正に荷電したり、負に荷電したりする。この性質を利用することにより、Fig. 11 に示したように、ゴムラテックスからゴムを粉末状に分離することができる。

ゴムラテックスがアニオン変性の場合、等電点が4.8であるゼラチンを用いれば、pHが4.8以上ではゼラチンが負に荷電するのでゴムラテックスとゼラチンは均一に分散する。しかし、pHを4.8以下にするとゼラチンは正に荷電しアニオン乳化剤とコンプレックスを形成するのでゴムは粉末状に分離する。カチオン変性の場合、

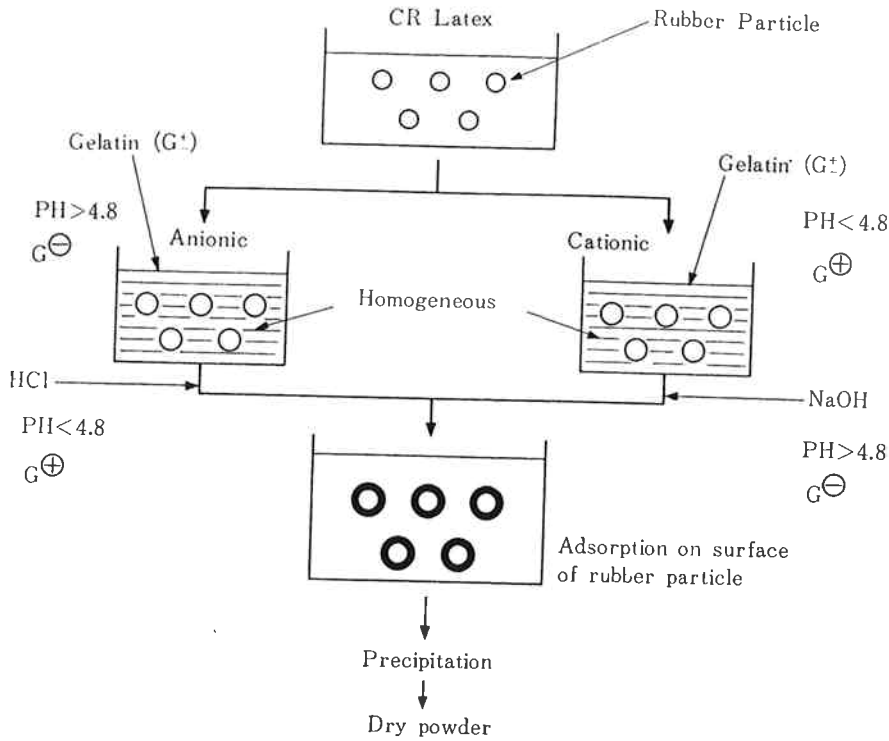


Fig. 11 Preparation of powdered rubber by making use of ion complex method

pH の調整を逆に行なうことにより同様の現象がおこる。

次にゼラチンをホルムアルデヒド等で硬化させ、皮膜を強化するのであるが、その強度が弱いため乾燥粉末ゴムは凝集しやすい。そこで自由流動性の粉末ゴムにするには適当な分離剤の添加が必要になってくる。

2) アニオン性水溶性高分子の利用

コアセルベーション法でマイクロカプセル化する場合、アラビアゴム、アルギン酸ソーダ、あるいはカルボキシメチルセルロースのようなカルボキシル基を有する水溶性高分子とカチオン乳化剤の組合せがしばしば用いられる。これを利用した粉末クロロプレンゴムの製造法について紹介する¹⁹⁾。

Fig. 12 に示すように、アニオン変性クロロプレンゴムラテックスとカルボキシル基を有する水溶性高分子からなる混合物をカチオン乳化剤水溶液中に注ぐと水溶性高分子はカチオン乳化剤とコンプレックスを形成するのでゴムは粉末状に分離する。そこで分離したゴムの再凝集を防止するために樹脂等の分離剤をエマルジョンとして加え、ゴム粒子表面に吸着させる。完全に凝固させた後、水洗、沝過、乾燥すると自由流動性の粉末クロロプレンゴムが得られる。

水溶性高分子としては、アルギン酸ソーダあるいはカルボキシメチルセルロース、カチオン乳化剤としては、牛脂アルキルポリオキシエチレンプロピレンジアミンの

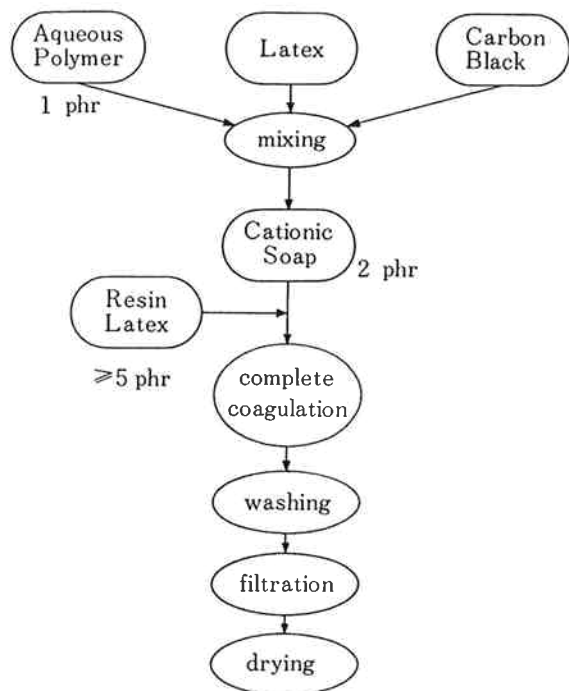


Fig. 12 Producing Process of PWR

酢酸塩が用いられる。又、分離剤としては、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン等のエマルジョンが用いられる。

このようにして製造した粉末クロロプレンゴムの粒度分布を Fig. 13 に示すが、平均粒径が 0.5~0.6 mm のものが得られることがわかる。

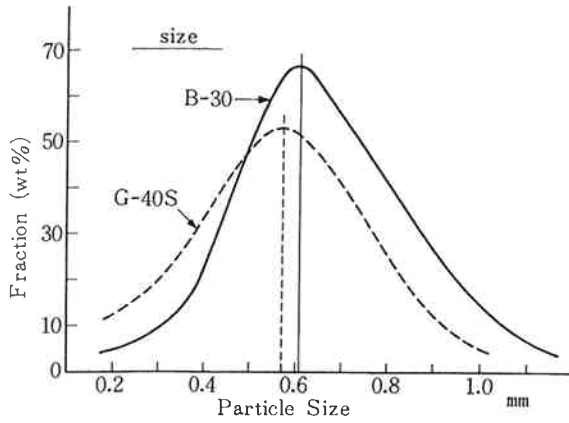


Fig. 13 Distribution of Size

この粉末ゴムにはベンゼンやトルエン等の有機溶剤に不溶なゲルが存在する。このためクロロプレングムの主な用途の一つである接着剤用としては使用できない。しかしながら、ゲルの主成分は弱酸-弱塩基系の水溶性高分子とカチオン乳化剤のコンプレックスであって、酸性

条件下でのみしか形成されない。従って、この性質を考慮すれば、たとえば pH の調節によって容易に除去することができる。

このようにしてゲルを含まない粉末クロロプレングムを製造することもできる。Fig. 14 に固形分15%のトルエンのゴム溶液を作製する時の溶解速度を示す。攪拌速度を速くして初期に粉末ゴムを溶媒中に均一に分散させれば約25分で溶解し、機械切断して製造したグラニュールタイプ(G-40 SG)に比べて、溶解速度が約1/5~1/6に短縮できることがわかる。

又、Fig. 12 に示したように、予めゴムラテックス混合物にカーボンブラック等の充てん剤の分散液を加えておけば、充てん剤とゴムが均一に混在した種々のマスターバッチを製造することもできる。従来のチップ状のクロロプレングムにカーボンブラック等の充てん剤を混練するのに比較して約1/5程度の時間で均一な混練物にすることができ、混練時間を短縮できる。

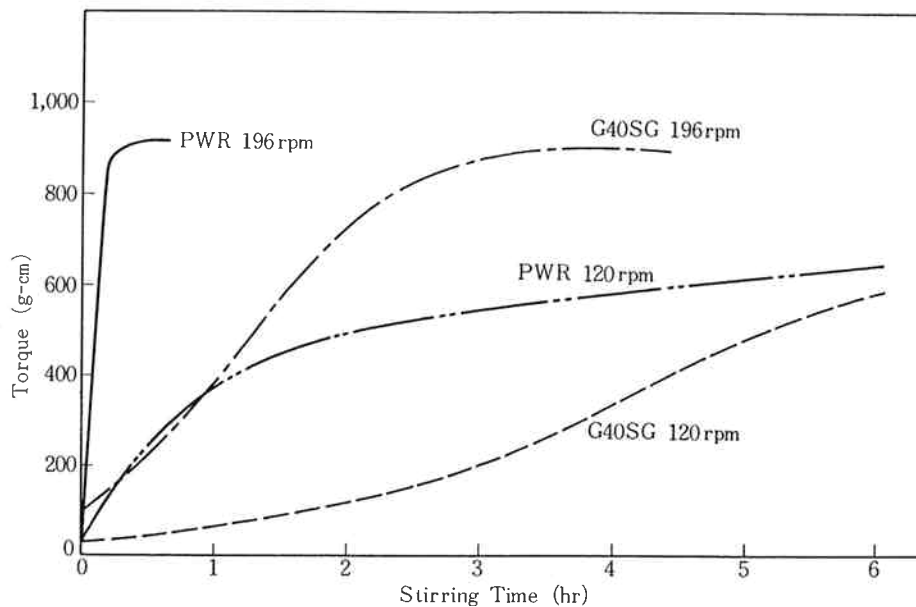


Fig. 14 Raising of Torque in Dissolution

3. ま と め

クロロプレングムラテックスを原料とした化学的処理による粉末クロロプレングムの製造法について述べてきた。クロロプレングムは乳化重合法で製造されていることは一般に知られており、粉末化プロセスは製造の仕上工程に組み入れることが望ましい。これらの点を考慮すれば固形ゴムの機械粉碎法による粉末化よりも、ゴムラテックスから直接に粉末ゴムを製造できる化学的処理による方法で粉末クロロプレングムを製造すべきであろう。この場合、種々の方法がある中で、製造コスト、粉

末化のしやすさ、粒度、再凝集性、物性等を総合的に評価した上で粉末化の手段を選択すべきであると考えられる。

文 献

- 1) Delphi study (1970—72), a technological forecast on *Future Rubber Processing*, E. I. Du Pont de Nemours, Wilmington, Delaware, U. S. A.
- 2) *Rubber World*, 33, March (1975).
- 3) H. E. Schroeder; *European Rubber Journal*, 17, Dec. (1976).
- 4) C. W. Evans, *Powdered and Particulate Rubber*

- Technology*, Applied Science Publishers Ltd., (1978).
- 5) J. P. Lehnen; *European Rubber Journal*, 10, Nov. (1977).
- 6) “特開昭52—151387”
- 7) “特公昭53—4105”
- 8) “特公昭52—47943”
- 9) “特開昭49—88933”
- 10) “特開昭50—76155”
- 11) “特開昭54—7449”
- 12) “特開昭54—7448”
- 13) “特開昭53—137241”
- 14) “特開昭53—3440”
- 15) “特開昭53—3478”
- 16) “特開昭51—131564”
- 17) “特公昭54—5825”
- 18) “特開昭52—37897”
- 19) “特開昭53—73244”