



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201817800 A

(43) 公開日：中華民國 107 (2018) 年 05 月 16 日

(21) 申請案號：106137429

(22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 10 月 30 日

(51) Int. Cl. : C08L33/08 (2006.01)

C08L33/14 (2006.01)

C08K5/00 (2006.01)

(30) 優先權：2016/10/31 日本

2016-213493

(71) 申請人：日商日本瑞翁股份有限公司 (日本) ZEON CORPORATION (JP)

日本

(72) 發明人：佐藤獎 SATO, SUSUMU (JP)；山之上智士 YAMANOU, TOMOHITO (JP)；增田

浩文 MASUDA, HIROFUMI (JP)

(74) 代理人：許世正

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 55 頁

(54) 名稱

丙烯酸橡膠及其製造方法、丙烯酸橡膠組成物以及橡膠交聯物

(57) 摘要

提供凝聚劑的殘留量為 10 重量 ppm 以上且 100,000 重量 ppm 以下之丙烯酸橡膠、以及使用該丙烯酸橡膠之橡膠交聯物。根據本發明，可提供賦予具優異耐壓縮永久變形性及耐水性之橡膠交聯物的丙烯酸橡膠、以及使用此丙烯酸橡膠之橡膠交聯物。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 丙烯酸橡膠及其製造方法、丙烯酸橡膠組成物以及橡膠交聯物

【技術領域】

【0001】 本發明係關於丙烯酸橡膠及橡膠交聯物，更詳細而言，係關於賦予具優異耐壓縮永久變形性及耐水性之橡膠交聯物的丙烯酸橡膠、以及使用此丙烯酸橡膠之橡膠交聯物。

【先前技術】

【0002】 丙烯酸橡膠係以丙烯酸酯為主成分之聚合物，一般係作為耐熱性、耐油性及耐臭氧性優異之橡膠而為人所知，並廣泛使用在汽車相關的領域。

【0003】 此種丙烯酸橡膠，其通常係藉由將構成丙烯酸橡膠之單體混合物進行乳化聚合，且在所得之乳化聚合液中添加凝聚劑使其凝聚，並將藉由凝聚所得之含水團粒（**crumb**）進行乾燥而製造（例如，參照專利文獻 1：日本專利特開平 7-145291 號公報）。

【0004】 另一方面，近年來，對於汽車用的零件，例如：密封材、軟管材、防震材、管材、帶材或防塵罩材等各零件，除了要求具優異之耐熱性及耐油性，更要求具優異之耐壓縮永久變形性及耐水性。然而，專利文獻 1 所記載之丙烯酸橡膠等以往的丙烯酸橡膠，其耐水性未必充分，因此無法因應近年來對耐水性的要求。

【發明內容】

【0005】 本發明係有鑒於此種實際情況而完成者，且目的在於提供

賦予具優異耐壓縮永久變形性及耐水性之橡膠交聯物的丙烯酸橡膠、以及使用此丙烯酸橡膠之橡膠交聯物。

【0006】 本發明人等為了達成上述目的而專心致志地研究，結果發現藉由將丙烯酸橡膠中殘留之凝聚劑的量設定在特定量範圍，而可達成上述目的，進而完成本發明。

【0007】 亦即，根據本發明，提供一種丙烯酸橡膠，其凝聚劑的殘留量為 10 重量 ppm 以上且 10,000 重量 ppm 以下。

【0008】 本發明的丙烯酸橡膠，其凝聚劑的殘留量係以 10 重量 ppm 以上且 3,500 重量 ppm 以下為佳，以 500 重量 ppm 以上且 3,500 重量 ppm 以下為較佳。

【0009】 在本發明的丙烯酸橡膠中，前述凝聚劑係以 1~3 價的金屬鹽為佳，且前述凝聚劑係以氯化鈣、氯化鈉、硫酸鎂、或硫酸鈉為較佳。

【0010】 本發明的丙烯酸橡膠，其乳化劑的殘留量係以 10 重量 ppm 以上且 22,000 重量 ppm 以下為佳。

【0011】 本發明的丙烯酸橡膠，其滑劑 (slip agent) 的殘留量係以 0.1~0.4 重量% 為佳。

【0012】 本發明的丙烯酸橡膠，其抗氧化劑的殘留量係以 500 重量 ppm 以上且 12,000 重量 ppm 以下為佳。

【0013】 本發明的丙烯酸橡膠，其丙烯酸橡膠成分的含量係以 95 重量% 以上為佳。

【0014】 並且，根據本發明，提供一種丙烯酸橡膠的製造方法，其

係製造上述丙烯酸橡膠的方法，且包含以下步驟：乳化聚合步驟，係將用於形成前述丙烯酸橡膠之單體進行乳化聚合，藉此獲得乳化聚合液；凝聚步驟，係在前述乳化聚合液中添加凝聚劑，而獲得含水團粒；清洗步驟，係對前述含水團粒進行清洗；以及乾燥步驟，係對已進行清洗之含水團粒進行乾燥。

【0015】 本發明的丙烯酸橡膠之製造方法中，相對於前述乳化聚合液中所含之丙烯酸橡膠成分 100 重量份，前述凝聚劑的添加量係以 3～33 重量份為佳。

【0016】 本發明的丙烯酸橡膠之製造方法中，較佳為更具備添加步驟，此添加步驟係為，使進行凝聚前之前述乳化聚合液中含有選自滑劑、抗老化劑及氧化乙烯系聚合物之至少一種。

【0017】 並且，根據本發明，提供含有上述丙烯酸橡膠與交聯劑之丙烯酸橡膠組成物、及將此種丙烯酸橡膠組成物進行交聯而成之橡膠交聯物。

【0018】 根據本發明，可提供賦予具優異耐壓縮永久變形性及耐水性之橡膠交聯物的丙烯酸橡膠、以及使用此種丙烯酸橡膠而獲得具優異耐壓縮永久變形性及耐水性之橡膠交聯物。

【圖式簡單說明】

【0019】 無。

【實施方式】

【0020】 < 丙烯酸橡膠 >

【0021】 本發明的丙烯酸橡膠，其係在分子中含有作為主成分（本發明中，係指具有橡膠全部單體單元中 50 重量%以上者）之（甲基）丙烯酸酯單體〔丙烯酸酯單體及／或甲基丙烯酸酯單體之意。後述之（甲基）丙烯酸甲酯等之意思亦同〕單體的橡膠狀聚合物，且其凝聚劑的殘留量為 10 重量 ppm 以上且 10,000 重量 ppm 以下。

【0022】 本發明的丙烯酸橡膠之主成分為（甲基）丙烯酸酯單體單元，作為形成此（甲基）丙烯酸酯單體單元的（甲基）丙烯酸酯單體，並未特別限定，但可舉出例如（甲基）丙烯酸烷酯單體、及（甲基）丙烯酸烷氧基烷酯（(meth) acrylic acid alkoxyalkyl ester）單體等。

【0023】 作為（甲基）丙烯酸烷酯單體，並未特別限定，但以碳數 1~8 的烷醇與（甲基）丙烯酸之酯為佳，具體而言，可列舉：（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸正丙酯、（甲基）丙烯酸異丙酯、（甲基）丙烯酸正丁酯、（甲基）丙烯酸異丁酯、（甲基）丙烯酸正己酯、（甲基）丙烯酸 2-乙基己酯、及（甲基）丙烯酸環己酯等。此等之中，以（甲基）丙烯酸乙酯及（甲基）丙烯酸正丁酯為佳。特別以丙烯酸乙酯及丙烯酸正丁酯為佳。此等可單獨使用一種或併用二種以上。

【0024】 作為（甲基）丙烯酸烷氧基烷酯單體，並未特別限定，但以碳數 2~8 的烷氧基烷基醇（alkoxy alkyl alcohol）與（甲基）丙烯酸之酯為佳，具體而言，可列舉：（甲基）丙烯酸甲氧甲酯、（甲基）丙烯酸乙氧甲酯、（甲基）丙烯酸 2-甲氧乙酯、（甲基）丙烯酸 2-乙氧乙酯、（甲基）丙烯酸 2-丙氧乙酯、（甲基）丙烯酸 2-丁氧乙酯、

(甲基)丙烯酸 3-甲氧丙酯、及(甲基)丙烯酸 4-甲氧丁酯等。此等之中，以(甲基)丙烯酸 2-乙氧乙酯、及(甲基)丙烯酸 2-甲氧乙酯為佳，特別以丙烯酸 2-乙氧乙酯、及丙烯酸 2-甲氧乙酯為佳。此等可單獨使用一種或併用二種以上。

【0025】 本發明的丙烯酸橡膠中，(甲基)丙烯酸酯單體單元的含量通常為 50~99.9 重量%，以 60~99.5 重量%為佳，以 70~99.5 重量%為較佳。若(甲基)丙烯酸酯單體單元的含量過少，則有所得之橡膠交聯物的耐候性、耐熱性、及耐油性降低之虞，另一方面，若過多，則有所得之橡膠交聯物的耐熱性降低之虞。

【0026】 此外，在本發明的丙烯酸橡膠中，作為(甲基)丙烯酸酯單體單元，以使用由 30~100 重量%之(甲基)丙烯酸烷酯單體單元及 70~0 重量%之(甲基)丙烯酸烷氧基烷酯單體單元所形成者為佳。

【0027】 本發明所使用之丙烯酸橡膠，其除了含有 α, β -乙烯不飽和羧酸單體單元以外，視需要亦可含有交聯性單體單元。作為形成交聯性單體單元之交聯性單體，並未特別限定，但可列舉例如： α, β -乙烯不飽和羧酸單體；具有環氧基之單體；具有鹵素原子之單體；二烯單體；等。

【0028】 作為形成 α, β -乙烯不飽和羧酸單體單元之 α, β -乙烯不飽和羧酸單體，並未特別限定，但可列舉例如：碳數 3~12 的 α, β -乙烯不飽和一元羧酸、碳數 4~12 的 α, β -乙烯不飽和二元羧酸、以及碳數 4~12 的 α, β -乙烯不飽和二元羧酸與碳數 1~8 的烷醇所形成之單酯等。藉由使用 α, β -乙烯不飽和羧酸單體，可將丙烯酸橡膠作成為具

有羧基作為交聯點之含有羧基的丙烯酸橡膠，藉此，在作為橡膠交聯物之情形中，可更提高耐壓縮永久變形性。

【0029】 作為碳數 3~12 的 α, β -乙烯不飽和一元羧酸之具體例，可列舉：丙烯酸、甲基丙烯酸、 α -乙基丙烯酸、巴豆酸、及桂皮酸等。

【0030】 作為碳數 4~12 的 α, β -乙烯不飽和二元羧酸之具體例，可列舉：反丁烯二酸、順丁烯二酸等丁烯二酸；伊康酸；檸康酸；氯順丁烯二酸；等。

【0031】 作為碳數 4~12 的 α, β -乙烯不飽和二元羧酸與碳數 1~8 的烷醇所形成之單酯的具體例，可列舉：反丁烯二酸單甲酯 (monomethyl fumarate)、反丁烯二酸單乙酯、反丁烯二酸單正丁酯、順丁烯二酸單甲酯、順丁烯二酸單乙酯、順丁烯二酸單正丁酯等丁烯二酸單鏈狀烷酯；反丁烯二酸單環戊酯 (monocyclopentyl fumarate)、反丁烯二酸單環己酯、反丁烯二酸單環己烯酯、順丁烯二酸單環戊酯、順丁烯二酸單環己酯、順丁烯二酸單環己烯酯等具有脂環結構之丁烯二酸單酯；伊康酸單甲酯 (itaconic acid monomethyl ester)、伊康酸單乙酯、伊康酸單正丁酯、伊康酸單環己酯等伊康酸單酯；等。

【0032】 其中，以丁烯二酸單鏈狀烷酯、或具有脂環結構之丁烯二酸單酯為佳，以反丁烯二酸單正丁酯、順丁烯二酸單正丁酯、反丁烯二酸單環己酯、及順丁烯二酸單環己酯為較佳，以反丁烯二酸單正丁酯為更佳。此等之 α, β -乙烯不飽和羧酸單體可單獨使用一種或併用二種以上。此外，上述單體之中，二元羧酸中亦包含以酐的形式存在者。

【0033】 作為具有環氧基之單體，並未特別限定，但可列舉例如：（甲基）丙烯酸環氧丙酯等含有環氧基之（甲基）丙烯酸酯；烯丙基環氧丙基醚及乙烯基環氧丙基醚等含有環氧基之醚；等。

【0034】 作為具有鹵素原子之單體，並未特別限定，但可列舉例如：含有鹵素之飽和羧酸的不飽和醇酯、（甲基）丙烯酸鹵烷酯、（甲基）丙烯酸鹵化醯氧烷酯（haloacyloxyalkyl (meth)acrylate）、（甲基）丙烯酸(鹵化乙醯基胺甲醯氧基)烷酯（(haloacetylcarbamoxyloxy)alkyl (meth)acrylate）、含有鹵素之不飽和醚、含有鹵素之不飽和酮、含有鹵化甲基之芳香族乙烯基化合物、含有鹵素之不飽和醯胺、及含有鹵化乙醯基之不飽和單體等。

【0035】 作為含有鹵素之飽和羧酸的不飽和醇酯之具體例，可列舉：氯乙酸乙烯酯（vinyl chloroacetate）、2-氯丙酸乙烯酯、以及氯乙酸烯丙酯等。

【0036】 作為（甲基）丙烯酸鹵烷酯的具體例，可列舉：（甲基）丙烯酸氯甲酯、（甲基）丙烯酸 1-氯乙酯、（甲基）丙烯酸 2-氯乙酯、（甲基）丙烯酸 1,2-二氯乙酯、（甲基）丙烯酸 2-氯丙酯、（甲基）丙烯酸 3-氯丙酯、及（甲基）丙烯酸 2,3-二氯丙酯等。

【0037】 作為（甲基）丙烯酸鹵化醯氧烷酯的具體例，可列舉：（甲基）丙烯酸 2-(氯乙醯氧基)乙酯、（甲基）丙烯酸 2-(氯乙醯氧基)丙酯、（甲基）丙烯酸 3-(氯乙醯氧基)丙酯、及（甲基）丙烯酸 3-(羥基氯乙醯氧基)丙酯等。

【0038】 作為（甲基）丙烯酸(鹵化乙醯基胺甲醯氧基)烷酯的具體例，可列舉：（甲基）丙烯酸 2-(氯乙醯基胺甲醯氧基)乙酯、以及（甲基）丙烯酸 3-(氯乙醯基胺甲醯氧基)丙酯等。

【0039】 作為含有鹵素之不飽和醚的具體例，可列舉：氯甲基乙烯基醚、2-氯乙基乙烯基醚、3-氯丙基乙烯基醚、2-氯乙基烯丙基醚、及 3-氯丙基烯丙基醚等。

【0040】 作為含有鹵素之不飽和酮的具體例，可列舉：2-氯乙基乙烯基酮、3-氯丙基乙烯基酮、及 2-氯乙基烯丙基酮等。

【0041】 作為含有鹵化甲基之芳香族乙烯基化合物的具體例，可列舉：對氯甲苯乙烯、間氯甲苯乙烯、鄰氯甲苯乙烯、及對氯甲基- α -甲苯乙烯等。

【0042】 作為含有鹵素之不飽和醯胺的具體例，可舉出：N-氯甲基（甲基）丙烯醯胺等。

【0043】 作為含有鹵化乙醯基之不飽和單體的具體例，可舉出：3-(羥基氯乙醯氧基)丙基烯丙基醚、氯乙酸對乙基苄酯（p-vinylbenzyl chloroacetate）等。

【0044】 作為二烯單體，可舉出：共軛二烯單體、非共軛二烯單體。

【0045】 作為共軛二烯單體的具體例，可列舉：1,3-丁二烯、異戊二烯、及 1,3-戊二烯（piperylene）等。

【0046】 作為非共軛二烯單體的具體例，可列舉：亞乙基降莖烯（ethylidene norbornane）、二環戊二烯（cyclopentadienyl）、（甲基）丙烯酸二環戊二烯基酯（dicyclopentadienyl (meth) acrylate）、

及（甲基）丙烯酸 2-二環戊二烯基乙酯（2-dicyclopentadienylethyl（meth）acrylate）等。

【0047】 即便在上述交聯性單體之中，在使用 α, β -乙烯不飽和羧酸單體之情形中，可將丙烯酸橡膠作為含有羧基之丙烯酸橡膠。藉由將丙烯酸橡膠作為含有羧基之丙烯酸橡膠，而可成為耐油性、耐熱性良好者，且同時可提升耐壓縮永久變形性。

【0048】 本發明的丙烯酸橡膠中，交聯性單體單元的含量係以 0.1 ~ 10 重量% 為佳，以 0.5 ~ 7 重量% 為較佳，以 0.5 ~ 5 重量% 為更佳。藉由將交聯性單體單元的含量設為上述範圍，而所得之橡膠交聯物的機械特性及耐熱性良好，且同時可更適當地提高耐壓縮永久變形性。

【0049】 本發明的丙烯酸橡膠，其除了（甲基）丙烯酸酯單體單元及視需要所使用之交聯性單體單元以外，亦可具有能與此等共聚合之其他單體的單元。作為此種能共聚合之其他單體，可列舉：芳香族乙烯基單體、 α, β -乙烯不飽和腈單體、丙烯醯胺系單體、其他烯烴系單體等。

【0050】 作為芳香族乙烯基單體，可列舉：苯乙烯、 α -甲苯乙烯、二乙烯苯等。

【0051】 作為 α, β -乙烯不飽和腈單體，可舉出：丙烯腈、甲基丙烯腈等。

【0052】 作為丙烯醯胺系單體，可舉出：丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺等。

【0053】 作為其他烯烴系單體，可舉出：乙烯、丙烯、氯乙烯、偏二氯乙烯、乙酸乙烯酯、乙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚等。

【0054】 此等能共聚合之其他單體之中，以苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙炔及乙酸乙烯酯為佳，以丙烯腈、甲基丙烯腈、及乙炔為較佳。

【0055】 能共聚合之其他單體可單獨使用一種或併用二種以上。本發明的丙烯酸橡膠中，此等能共聚合之其他單體的單元之含量，通常為 49.9 重量%以下，以 39.5 重量%以下為佳，29.5 重量%以下為較佳。

【0056】 並且，本發明的丙烯酸橡膠，其凝聚劑的殘留量為 10,000 重量 ppm 以下，以 7,000 重量 ppm 以下為佳，以 5,000 重量 ppm 以下為較佳，以 3,500 重量 ppm 以下為更佳，且凝聚劑的殘留量之下限為 10 重量 ppm 以上。並且，本發明的丙烯酸橡膠係藉由將上述單體進行乳化聚合而得者，但在將藉由乳化聚合而得之乳化聚合液進行凝聚時，通常會使用凝聚劑。因此，在如本發明的丙烯酸橡膠之藉由乳化聚合而得之丙烯酸橡膠中，不可避免地會含有凝聚劑。相對於此，根據本發明，藉由將丙烯酸橡膠中之凝聚劑的殘留量設定成上述範圍，而可在作為橡膠交聯物之情形中，作成耐壓縮永久變形性及耐水性優異者。並且，在本發明的丙烯酸橡膠中，較佳為凝聚劑的殘留量少，因此，雖可考慮藉由減少凝聚時所使用之凝聚劑的量而減少丙烯酸橡膠中之凝聚劑的殘留量的方法，但由於其凝聚變得不充分，且丙烯酸橡膠的回收率惡化、需要多次水洗，故由穩定生產之觀點而言，丙烯酸橡膠中之凝聚劑的殘留量係以 200 重量 ppm 以上為佳，以 500 重量 ppm 以上為較佳。例如，可藉由對丙烯酸橡膠進行元素分析，並量測凝聚劑所含之元素的含量，而求得凝聚劑的殘留量。並且，作為將凝聚劑的殘留量作為上

述量的方法，雖並未特別限定，但可舉出在後述之丙烯酸橡膠的製造方法中，適當選擇較佳態樣作為減少凝聚劑的殘留量之方法、將此種態樣進行適當組合並使用之方法等。

【0057】 作為凝聚劑，並未特別限定，但可舉出例如 1~3 價的金屬鹽。1~3 價的金屬鹽係包含在溶解於水之情形中成為 1~3 價的金屬離子之金屬的鹽，雖未特別限定，但可舉出例如選自鹽酸、硝酸及硫酸等之無機酸或醋酸等有機酸與選自鈉、鉀、鋰、鎂、鈣、鋅、鈦、錳、鐵、鈷、鎳、鋁及錫等之金屬的鹽。並且，亦可使用此等金屬的氫氧化物等。

【0058】 作為 1~3 價的金屬鹽之具體例，可列舉氯化鈉、氯化鉀、氯化鋰、氯化鎂、氯化鈣、氯化鋅、氯化鈦、氯化錳、氯化鐵、氯化鈷、氯化鎳、氯化鋁、氯化錫等金屬氯化物；硝酸鈉、硝酸鉀、硝酸鋰、硝酸鎂、硝酸鈣、硝酸鋅、硝酸鈦、硝酸錳、硝酸鐵、硝酸鈷、硝酸鎳、硝酸鋁、硝酸錫等硝酸鹽；硫酸鈉、硫酸鉀、硫酸鋰、硫酸鎂、硫酸鈣、硫酸鋅、硫酸鈦、硫酸錳、硫酸鐵、硫酸鈷、硫酸鎳、硫酸鋁、硫酸錫等硫酸鹽；等。於此等之中，以氯化鈣、氯化鈉、硫酸鋁、氯化鎂、硫酸鎂、氯化鋅、硫酸鋅、硫酸鈉為佳。其中，以 1 價或 2 價之金屬鹽為佳，以氯化鈣、氯化鈉、硫酸鎂、硫酸鈉為較佳，以硫酸鎂或硫酸鈉為更佳。並且，此等可使用單獨一種或併用多種。

【0059】 並且，本發明的丙烯酸橡膠，由可更提高作為橡膠交聯物之情形中的耐水性之觀點而言，丙烯酸橡膠中所含之乳化劑的殘留量係以 22,000 重量 ppm 以下為佳，以 20,000 重量 ppm 以下為較佳，以

18,000 重量 ppm 以下為更佳，特別以 17,000 重量 ppm 以下為佳。乳化劑的殘留量之下限並未特別限定，但以 10 重量 ppm 以上為佳，以 200 重量 ppm 以上為較佳，以 500 重量 ppm 以上為更佳。並且，本發明的丙烯酸橡膠係藉由將上述單體進行乳化聚合而得者，但在乳化聚合時，通常亦會使用乳化劑。因此，在如本發明的丙烯酸橡膠之藉由乳化聚合而得之丙烯酸橡膠中，不可避免地會包含乳化劑。相對於此，根據本發明，藉由將丙烯酸橡膠中之乳化劑的殘留量設定為上述範圍，在作為橡膠交聯物之情形中，可更提高耐水性。此外，例如可對丙烯酸橡膠進行 GPC 量測，在藉由 GPC 量測所得之量測圖表中，自對應於乳化劑之分子量的峰面積而求得乳化劑的殘留量。並且，作為將乳化劑的殘留量作為上述量之方法，並未特別限定，但可舉出例如，如後所述，將非離子性乳化劑與陰離子性乳化劑加以組合而使用作為乳化劑，並將其添加量設定為後述範圍之方法等。

【0060】 並且，如上所述，本發明的丙烯酸橡膠係含有凝聚劑者，但本發明的丙烯酸橡膠中，丙烯酸橡膠成分的含量係以 95 重量%以上為佳，以 97 重量%以上為較佳，以 98 重量%以上為更佳。亦即，本發明的丙烯酸橡膠亦可為含有較佳為 95 重量%以上（以 97 重量%以上為更佳，以 98 重量%以上為再佳）之丙烯酸橡膠成分的丙烯酸橡膠之組成物。

【0061】 < 丙烯酸橡膠的製造方法 >

【0062】 本發明的丙烯酸橡膠，例如，可藉由以下的製造方法而進行製造。亦即，具備以下步驟之丙烯酸橡膠的製造方法：

乳化聚合步驟，其中將用於形成丙烯酸橡膠之單體進行乳化聚合，藉此獲得乳化聚合液；

凝聚步驟，其中在前述乳化聚合液中添加凝聚劑，而獲得含水團粒；

清洗步驟，其中對前述含水團粒進行清洗；以及

乾燥步驟，其中對於已進行清洗之含水團粒進行乾燥。

【0063】 < 乳化聚合步驟 >

【0064】 上述製造方法中的乳化聚合步驟，其係將用於形成丙烯酸橡膠之單體進行乳化聚合，藉此獲得乳化聚合液之步驟。

【0065】 作為乳化聚合步驟中之乳化聚合法，只要使用通常方法即可，並且，可依據常規方法而使用乳化劑、聚合起始劑、聚合終止劑等。

【0066】 作為乳化劑，並未特別限定，可列舉例如：聚氧乙烯十二基醚（polyoxyethylene dodecyl ether）等聚氧乙烯烷基醚

（polyoxyethylene alkyl ether）、聚氧乙烯壬苯基醚（polyoxyethylene nonylphenyl ether）等聚氧乙烯烷基酚醚（polyoxyethylene alkylphenol ether）、聚氧乙烯硬脂酸酯（polyoxyethylene stearate）等聚氧乙烯烷基酯（polyoxyethylene alkyl ester）、聚氧乙烯山梨醇酐烷基酯（polyoxyethylene sorbitan alkyl ester）、聚氧乙烯聚氧丙稀共聚物（polyoxyethylene polyoxypropylene copolymer）等非離子性乳化劑；肉豆蔻酸、棕櫚酸、油酸、次亞麻油酸等脂肪酸的鹽、十二烷基苯磺酸鈉（sodium dodecylbenzenesulfonate）等烷基苯磺酸鹽、月桂硫酸鈉等高級醇硫酸酯鹽、烷基磷酸酯鈉（sodium alkyl phosphate）等高級磷酸酯鹽、烷基磺酸化丁二酸鹽（alkyl

sulfosuccinate) 等陰離子性乳化劑；氯化烷三甲銨 (alkyltrimethylammonium chloride)、氯化二烷基銨 (dialkyl ammonium chloride)、氯化苄基銨 (benzyl ammonium chloride) 等陽離子性乳化劑；等。此等乳化劑可單獨或組合二種以上而使用。在此等非離子性乳化劑之中，以聚氧乙烯聚丙二醇 (polyoxyethylene polypropyleneglycol)、單硬脂酸聚乙二醇 (polyethylene glycol monostearate)、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基酚醚為佳。此外，作為非離子性乳化劑，以重量平均分子量未達 1 萬者為佳，以重量平均分子量為 500~8000 者為較佳，以重量平均分子量為 600~5000 為更佳。並且，在此等陰離子性乳化劑之中，以高級磷酸酯鹽、高級醇硫酸酯鹽為佳。

【0067】 此等乳化劑之中，以非離子性乳化劑及陰離子性乳化劑為佳，以將非離子性乳化劑與陰離子性乳化劑加以組合而使用為較佳。藉由將非離子性乳化劑與陰離子性乳化劑加以組合而使用，能有效抑制聚合物等在乳化聚合時對聚合裝置（例如聚合槽）的附著所導致之污垢的發生，且能同時減少後述凝聚步驟中所使用之凝聚劑的使用量，結果可減少最終所得之丙烯酸橡膠中的凝聚劑量。

【0068】 並且，藉由將非離子性乳化劑與陰離子性乳化劑加以組合並使用，可提高乳化作用，故亦可減少乳化劑本身的使用量，結果可降低最終所得之丙烯酸橡膠中所含之乳化劑的殘留量，藉此可更加提高所得之丙烯酸橡膠的耐水性。

【0069】 在上述製造方法中，以所使用之乳化劑的總量計，相對於聚合所使用之單體 100 重量份，乳化劑的使用量係以 0.1~5 重量份為佳，以 0.5~4 重量份為較佳，以 1~3 重量份為更佳。並且，在將非離子性乳化劑與陰離子性乳化劑加以組合並使用之情形中，相對於聚合所使用之單體 100 重量份，非離子性乳化劑的使用量係超過 0 重量份且 4 重量份以下，以 0.1~3 重量份為佳，以 0.5~2 重量份為較佳，以 0.7~1.7 重量份為更佳，且相對於聚合所使用之單體 100 重量份，陰離子性乳化劑的使用量係超過 0 重量份且 4 重量份以下，以 0.1~3 重量份為佳，以 0.5~2 重量份為較佳，以 0.35~0.75 重量份為更佳。並且，在將非離子性乳化劑與陰離子性乳化劑加以組合並使用之情形中，以非離子性乳化劑／陰離子性乳化劑的重量比計，使用比例係以 1／99~99／1 為佳，以 10／90~80／20 為較佳，以 25／75~75／25 為更佳，以 50／50~75／25 為再佳，特別以 65／35~75／25 為佳。

【0070】 作為聚合起始劑，可使用偶氮二異丁腈等偶氮化合物；氫過氧化二異丙苯、氫過氧化異丙苯、氫過氧化對薄荷烷、過氧化苯甲醯等有機過氧化物；過硫酸鈉、過硫酸鉀、過氧化氫、過硫酸銨等無機過氧化物；等。此等聚合起始劑可分別單獨或組合二種類以上而使用。相對於聚合所使用之單體 100 重量份，聚合起始劑的使用量係以 0.001~1.0 重量份為佳。

【0071】 並且，作為聚合起始劑之有機過氧化物及無機過氧化物，係以與還原劑組合而使用作為氧化還原系聚合起始劑為佳。作為組合使用的還原劑，並未特別限定，但可列舉：硫酸亞鐵、六亞甲基二胺四乙

酸鐵鈉、環烷酸銅（II）等含有還原態金屬離子的化合物；抗壞血酸、抗壞血酸鈉、抗壞血酸鉀等抗壞血酸（鹽）；異抗壞血酸、異抗壞血酸鈉、異抗壞血酸鉀等異抗壞血酸（鹽）；醣類；羥甲亞磺酸鈉等亞磺酸鹽；亞硫酸鈉、亞硫酸鉀、亞硫酸氫鈉、醛-亞硫酸氫鈉（aldehyde-sodium bisulfite）、亞硫酸氫鉀之亞硫酸鹽；焦亞硫酸鈉、焦亞硫酸鉀、焦亞硫酸氫鈉、焦亞硫酸氫鉀等焦亞硫酸鹽；硫代硫酸鈉、硫代硫酸鉀等硫代硫酸鹽；亞磷酸、亞磷酸鈉、亞磷酸鉀、亞磷酸氫鈉、亞磷酸氫鉀之亞磷酸（鹽）；焦亞磷酸、焦亞磷酸鈉、焦亞磷酸鉀、焦亞磷酸氫鈉、焦亞磷酸氫鉀等焦亞磷酸（鹽）；甲醛次硫酸鈉（sodium formaldehyde sulfoxylate）等。此等還原劑可單獨或組合二種以上使用。相對於聚合所使用之單體 100 重量份，還原劑的使用量係以 0.0003~0.5 重量份為佳。

【0072】 作為聚合終止劑，可列舉例如胍、胍硫酸鹽、二乙胍、磺酸二(羥胺)及其鹼金屬鹽類、二甲二硫胺甲酸鈉、氫醌等。聚合終止劑的使用量並未特別限定，但相對於聚合所使用之單體 100 重量份，以 0.1~2 重量份為佳。

【0073】 相對於聚合所使用之單體 100 重量份，水的使用量係以 80~500 重量份為佳，以 100~300 重量份為較佳。

【0074】 在乳化聚合時，視需要可使用分子量調整劑、粒徑調整劑、螯合劑、氧捕捉劑等聚合輔助材料（subsidiary material）。

【0075】 乳化聚合可利用分批式、半分批式、連續式之中任一方法進行，但以半分批式為佳。具體而言，較佳為自聚合反應開始至任意時

間為止，將聚合所使用之單體、聚合起始劑、及還原劑之中的至少一種，連續地滴下至聚合反應系統且同時進行聚合反應，例如在包含聚合起始劑及還原劑之反應系統中，自聚合反應開始至任意時間為止，將聚合所使用之單體連續地滴下至聚合反應系統且同時進行聚合反應等；更佳為自聚合反應開始至任意時間為止，將聚合所使用之單體、聚合起始劑、及還原劑皆連續地滴下至聚合反應系統且進行聚合反應。藉由連續地滴下此等且同時進行聚合反應，而可穩定地進行乳化聚合，藉此可提升聚合反應率。此外，聚合係通常在 $0\sim 70^{\circ}\text{C}$ ，較佳為在 $5\sim 50^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍進行。

【0076】 並且，在連續地滴下聚合所使用之單體且同時進行聚合反應之情形中，較佳為將聚合所使用之單體與乳化劑及水進行混合而作成單體乳化液的狀態，並以單體乳化液的狀態進行連續地滴下。作為單體乳化液的調製方法並未特別限定，可舉出利用均質機（homomixer）或輪盤渦輪（disk turbine）等攪拌機等，將聚合所使用之單體的全部量、乳化劑的全部量以及水進行攪拌的方法等。相對於聚合所使用之單體 100 重量份，單體乳化液中的水之使用量係以 $10\sim 70$ 重量份為佳，以 $20\sim 50$ 重量份為較佳。

【0077】 並且，在自聚合反應開始至任意時間為止，將聚合所使用之單體、聚合起始劑、及還原劑皆連續地滴下至聚合反應系統且同時進行聚合反應之情形中，此等可使用各別的滴下裝置而滴下至聚合系統，或者，亦可預先混合至少聚合起始劑與還原劑，視需要以水溶液的狀態

自相同滴下裝置滴下至聚合系統。滴下結束後，為了更提升聚合反應率，亦可將反應繼續進行任意時間。

【0078】 < 凝聚步驟 >

【0079】 在上述製造方法中，凝聚步驟係在藉由上述乳化聚合步驟所得之乳化聚合液中添加凝聚劑，藉此獲得含水團粒之步驟。

【0080】 作為凝聚劑，並未特別限定，但例如可較佳地使用上述 1~3 價的金屬鹽。由將最終所得之丙烯酸橡膠中之凝聚劑的殘留量作為上述範圍之觀點而言，相對於乳化聚合液中的丙烯酸橡膠成分 100 重量份，凝聚劑的使用量係以 1~100 重量份為佳，以 2~40 重量份為較佳，以 3~20 重量份為更佳，特別以 3~12 重量份為佳。若凝聚劑過少，則凝聚變得不充分，丙烯酸橡膠的產率會惡化；另一方面，若過多，則最終所得之丙烯酸橡膠中之凝聚劑的殘留量會變得過多，耐水性會惡化。

【0081】 凝聚溫度並未特別限定，但以 50~90℃ 為佳，以 60~80℃ 為較佳。

【0082】 並且，在製造本發明的丙烯酸橡膠時，較佳為在添加凝聚劑而使其凝聚前的乳化聚合液中，預先將摻合至丙烯酸橡膠之摻合劑中之一部分的摻合劑進行摻合，具體而言，預先摻合抗老化劑、滑劑及氧化乙烯系聚合物中之至少任一者。亦即，較佳為將抗老化劑、滑劑及氧化乙烯系聚合物中至少任一者作為已摻合在乳化聚合液中的狀態，並對已摻合此等之乳化聚合液進行凝聚。

【0083】 尤其，藉由預先將抗老化劑摻合至凝聚前的乳化聚合液中，可有效抑制後述乾燥步驟中，乾燥時的熱所導致之丙烯酸橡膠的劣化。具體而言，可有效抑制起因於乾燥時的加熱所致之劣化的慕尼黏度（Mooney viscosity）降低，再者，在作為橡膠交聯物之情形中，可有效提高常態的抗拉強度及斷裂伸長等。除此以外，在乳化聚合液的狀態中，藉由摻合抗老化劑，而可使抗老化劑適當分散，因此即使在減少抗老化劑的摻合量之情形中，亦可充分發揮其添加效果。具體而言，相對於乳化聚合液中的丙烯酸橡膠成分 100 重量份，即使將抗老化劑的摻合量設定為以 0.1~2 重量份為佳且以 0.2~1.2 重量份為較佳之較少的摻合量，亦可充分發揮其添加效果。此外，即使在預先將抗老化劑摻合至凝聚前的乳化聚合液中之情形，在之後的凝聚、清洗、乾燥等中，預先摻合的抗老化劑因未被實質地去除，故即使在預先摻合至乳化聚合液中之情形中，亦可充分發揮其添加效果。

【0084】 作為抗老化劑，並未特別限定，但可列舉：4-甲基-2,6-雙三級丁酚、2,6-雙三級丁酚、丁基羥基甲氧苯、2,6-雙三級丁基- α -二甲胺基-對甲苯酚、3-(3,5-雙三級丁基-4-羥基苯基)丙酸十八酯（octadecyl-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate）、苯乙烯化酚、2,2'-亞甲雙(6- α -甲基-苄基-對甲苯酚)、4,4'-亞甲雙(2,6-雙三級丁基-對甲苯酚)、2,2'-亞甲雙(4-甲基-6-三級丁基-對甲苯酚)、3-(3,5-雙三級丁基-4-羥基苯基)丙酸十八酯（stearyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate）、烷化雙酚、對甲苯酚與二環戊二烯之丁基化反應生成物等不含硫原子的酚系抗老化劑；2,4-雙[(辛硫基)甲

基]-6-甲基酚、2,2'-硫雙-(4-甲基-6-三級丁酚)、4,4'-硫雙-(6-三級丁基鄰甲苯酚)、2,6-雙三級丁基-4-(4,6-雙(辛硫基)-1,3,5-三吡啶-2-基胺基)酚等硫酚系抗氧化劑；亞磷酸三(壬基苯基)酯、亞磷酸二苯基異癸基酯(diphenylisodecyl phosphite)、二亞磷酸四苯基二丙二酯(tetraphenyl dipropylene glycol diphosphite)等亞磷酸酯系抗氧化劑；硫二丙酸二月桂酯等硫酯系抗氧化劑；苯基- α -萘胺、苯基- β -萘胺、對(對甲苯磺醯胺)二苯胺、4,4'-(α, α -二甲基苄基)二苯胺、N,N-二苯基對苯二胺、N-異丙基-N'-苯基對苯二胺、丁醛-苯胺縮合物等胺系抗氧化劑；2-巯-苯并咪唑等咪唑系抗氧化劑；2,2,4-三甲-6-乙氧-1,2-二氫喹啉等喹啉系抗氧化劑；2,5-二-(三級戊基)氫醌等氫醌抗氧化劑；等。此等抗氧化劑可單獨使用一種或併用二種以上。

【0085】 並且，藉由將滑劑預先摻合至凝聚前的乳化聚合液中，可降低最終所得之丙烯酸橡膠的黏性，在使用輥等混合裝置與各種摻合劑進行混合時，可較佳地抑制對於輥等混合裝置之黏著，藉此可使生產性提升。亦即，雖亦可考慮在使用輥等混合裝置將各種摻合劑摻合至丙烯酸橡膠中時添加滑劑之方法，但在此方法中，在利用輥之混合初期的階段中，滑劑的分散會不充分，因此會發生對輥之黏著，結果，利用輥之混合時間會變長，而另一方面，藉由將滑劑預先摻合至凝聚前的乳化聚合液中，可從利用輥之混合初期的階段適當地防止對輥的黏著，因此可縮短利用輥之混合時間，結果可使生產性提升。再者，藉由在乳化聚合液的狀態中摻合滑劑，可使滑劑適當地分散，因此即使在減少滑劑的摻合量之情形中，亦可充分地發揮其添加效果。具體而言，相對於乳化聚

合液中之丙烯酸橡膠成分 100 重量份，即使將滑劑的摻合量設定為較佳 0.1~2 重量份，更佳為 0.2~1 重量份之較少的摻合量，亦可充分地發揮其添加效果。此外，即使在將滑劑預先摻合至凝聚前的乳化聚合液中之情形中，在之後的凝聚、清洗、乾燥等中，預先摻合之滑劑亦不會被實質地去除，因此即使在預先摻合至乳化聚合液中之情形中，亦可充分發揮其添加效果。

【0086】 作為滑劑，並未特別限定，但可列舉：聚甘油脂肪酸酯（polyglyceryl fatty acid ester）、磷酸酯、脂肪酸酯、脂醯胺、高級脂肪酸等。

【0087】 再者，藉由預先將氧化乙烯系聚合物摻合至凝聚前的乳化聚合液中，可提升乳化聚合液的凝聚性，藉此可減少凝聚步驟中之凝聚劑量，故可減少其在最終所得之丙烯酸橡膠中的殘留量；且在作為橡膠交聯物之情形中，可更提高耐壓縮永久變形性及耐水性。就氧化乙烯系聚合物而言，只要是具有聚氧化乙烯結構作為主鏈結構之聚合物即可，並未特別限定，但可列舉：聚氧化乙烯、聚氧化丙烯、氧化乙烯／氧化丙烯共聚物等，其中較佳為聚氧化乙烯。相對於乳化聚合液中的丙烯酸橡膠成分 100 重量份，氧化乙烯系聚合物的摻合量係以 0.01~1 重量份為佳，以 0.1~0.5 重量份為較佳。並且，氧化乙烯系聚合物的重量平均分子量係以 1 萬~100 萬為佳，以 1 萬~20 萬為較佳，以 2 萬~12 萬為更佳。

【0088】 此外，在凝聚前的乳化聚合液中添加抗老化劑、滑劑及氧化乙烯系聚合物之情形中，添加順序並未特別限定，只要適當選擇即可。

【0089】 並且，即使在將此等抗老化劑、滑劑及／或氧化乙烯系聚合物預先摻合至凝聚前的乳化聚合液之情形中，藉由利用與上述同樣的條件，對乳化聚合液添加凝聚劑並進行凝聚操作，亦可獲得含水團粒。

【0090】 <清洗步驟>

【0091】 在上述製造方法中之清洗步驟係對於在上述凝聚步驟所得之含水團粒進行清洗的步驟。

【0092】 作為清洗方法，並未特別限定，但可舉出使用水作為清洗液，將含水團粒與所添加的水進行混合，藉此進行水洗的方法。作為水洗時的溫度，並未特別限定，但以 5～60℃ 為佳，以 10～50℃ 為較佳，混合時間為 1～60 分鐘，以 2～30 分鐘為較佳。

【0093】 並且，作為在水洗時對含水團粒添加之水的量，並未特別限定，但由可有效減少最終所得之丙烯酸橡膠中的凝聚劑之殘留量的觀點而言，相對於含水團粒中所含之固體成分（主要為丙烯酸橡膠成分）100 重量份，每一次水洗的水量係以 50～9,800 重量份為佳，以 300～1,800 重量份為較佳。

【0094】 作為水洗次數，並未特別限定，可為一次，但由減少最終所得之丙烯酸橡膠中的凝聚劑之殘留量的觀點而言，以 2～10 次為佳，以 3～8 次為較佳。此外，由減少最終所得之丙烯酸橡膠中的凝聚劑之殘留量的觀點而言，較佳雖為水洗次數多，但即使進行超過上述範圍之清洗，凝聚劑的去除效果亦小，且另一方面會因步驟數增加而生產性降低的影響會變大，故水洗次數係以設定成上述範圍為佳。

【0095】 並且，在本發明中，亦可在進行水洗後再進行使用酸作為清洗液之酸清洗。藉由進行酸清洗，在作為橡膠交聯物之情形中，可更提高耐壓縮永久變形性，在丙烯酸橡膠為具有羧基的含有羧基之丙烯酸橡膠之情形中，此酸清洗所致之耐壓縮永久變形性的提升效果會特別大。作為酸清洗所使用之酸，並未特別限定，可無限制地使用硫酸、鹽酸、磷酸等。並且，在酸清洗中，對含水團粒添加酸時，較佳為以水溶液的狀態進行添加，且較佳為以 pH=6 以下之水溶液的狀態進行添加，以 pH=4 以下為更佳，以 pH=3 以下為再佳。並且，作為酸清洗的方法，並未特別限定，但可舉出例如將含水團粒與所添加之酸的水溶液進行混合的方法。

【0096】 並且，作為酸清洗時的溫度，並未特別限定，但以 5~60℃ 為佳，以 10~50℃ 為較佳，混合時間為 1~60 分鐘，以 2~30 分鐘為較佳。酸清洗的清洗水之 pH 並未特別限定，但以 pH=6 以下為佳，以 pH=4 以下為較佳，以 pH=3 以下為更佳。此外，酸清洗的清洗水之 pH 可例如藉由量測酸清洗後的含水團粒所含之水的 pH 而求得。

【0097】 在進行酸清洗後，較佳為再進行水洗，作為水洗的條件，只要與上述條件同樣即可。

【0098】 < 乾燥步驟 >

【0099】 在上述製造方法中，乾燥步驟係對於在上述清洗步驟中已進行清洗之含水團粒進行乾燥的步驟。

【0100】 作為乾燥步驟中之乾燥方法，並未特別限定，但可使用例如：螺桿 (screw) 型擠壓機、捏合型乾燥機、膨脹器乾燥機、熱風乾

燥機、減壓乾燥機等乾燥機進行乾燥。並且，可使用組合此等之乾燥方法。再者，在藉由乾燥步驟進行乾燥前，亦可視需要對含水團粒進行使用旋轉篩、振動篩等篩子；離心脫水機；等之過濾。

【0101】 舉例而言，乾燥步驟中之乾燥溫度，並未被特別限定，係視乾燥所使用之乾燥機而異，但例如在使用熱風乾燥機之情形中，乾燥溫度以設定成 80~200°C 為佳，以設定成 100~170°C 為較佳。

【0102】 根據本發明的製造方法，可如以上般進行而獲得本發明的丙烯酸橡膠。

【0103】 如此進行所製造之本發明的丙烯酸橡膠之慕尼黏度 (ML1+4, 100°C) (聚合物慕尼 (polymer Mooney)) 係以 10~80 為佳，以 20~70 為較佳，以 25~60 為更佳。

【0104】 並且，本發明的丙烯酸橡膠，其丙烯酸橡膠中所含之滑劑的殘留量係以 0.1~0.4 重量% 為佳，以 0.15~0.3 重量% 為較佳，以 0.2~0.3 重量% 為更佳。藉由將滑劑的殘留量設定在上述範圍，而可抑制滲出的發生且同時更有效提高丙烯酸橡膠之乾燥時的操作性及輾加工性。此外，滑劑的殘留量可藉由將丙烯酸橡膠溶解於四氫呋喃，且將四氫呋喃作為展開溶劑，並進行 GPC 量測而求得。具體而言，自藉由 GPC 量測所得之圖表，求得對應於滑劑的分子量之峰的積分值，並將此積分值與丙烯酸橡膠之峰的積分值進行比較，自與此等積分值對應之分子量求得重量比例，藉此可求得滑劑的含量。

【0105】 再者，本發明的丙烯酸橡膠，其丙烯酸橡膠中所含之抗氧化劑的殘留量係以 500 重量 ppm 以上為佳，以 1,000 重量 ppm 以上為

較佳，以 2,000 重量 ppm 以上為更佳。抗老化劑之含量的上限並未特別限定，但以 12,000 重量 ppm 以下為佳。藉由將抗老化劑的殘留量設定為上述範圍，可更適當地防止乾燥所致之劣化的發生，藉此能更提高橡膠交聯物的抗拉強度。此外，抗老化劑的殘留量可藉由例如對丙烯酸橡膠進行 GPC 量測，自藉由 GPC 量測所得之量測圖表中對應於抗老化劑之分子量的峰面積而求得。

【0106】 < 丙烯酸橡膠組成物 >

【0107】 本發明的丙烯酸橡膠組成物係在上述本發明的丙烯酸橡膠中摻合交聯劑而成。

【0108】 作為交聯劑，並未特別限定，但可使用例如二胺化合物等多價胺化合物及其碳酸鹽；硫；硫予體；三吡啶硫醇化合物；多價環氧化合物；有機羧酸銨鹽；有機過氧化物；二硫胺甲酸金屬鹽類；多元羧酸；四級鎘鹽；咪唑化合物；異三聚氰酸化合物；有機過氧化物；等以往公知之交聯劑。此等交聯劑可單獨使用一種或併用二種以上。作為交聯劑，以視交聯性單體單元的種類而適當選擇為佳。

【0109】 此等之中，在本發明的丙烯酸橡膠具有作為交聯性單體單元之 α, β -乙炔不飽和羧酸單體單元之情形中，以使用多價胺化合物、及其碳酸鹽作為交聯劑為佳。

【0110】 作為多價胺化合物、及其碳酸鹽，並未特別限制，但以碳數 4~30 的多價胺化合物、及其碳酸鹽為佳。作為此種多價胺化合物、及其碳酸鹽的例，可列舉脂族多價胺化合物、及其碳酸鹽、以及芳香族多價胺化合物等。

【0111】 作為脂族多價胺化合物、及其碳酸鹽，並未特別限定，但可舉出例如：六亞甲基二胺、胺甲酸六亞甲基二胺酯（hexamethylenediamine carbamate）、及 N,N'-二亞苯烯丙基-1,6-己二胺（N,N'-dicinnamylidene-1,6-hexanediamine）等。此等之中，以胺甲酸六亞甲基二胺酯為佳。

【0112】 作為芳香族多價胺化合物，並未特別限定，但可列舉例如：4,4'-亞甲基二苯胺、對苯二胺、間苯二胺、4,4'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-(間伸苯基二亞異丙基)二苯胺（4,4'-(m-phenylenediisopropylidene) dianiline）、4,4'-(對伸苯基二亞異丙基)二苯胺、2,2'-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷（2,2'-bis [4-(4-aminophenoxy) phenyl] propane）、4,4'-二胺基苯甲醯胺苯、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、間二甲苯二胺、對二甲苯二胺、及 1,3,5-苯三胺等。此等之中，以 2,2'-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷為佳。

【0113】 相對於丙烯酸橡膠 100 重量份，本發明的丙烯酸橡膠組成物中之交聯劑的含量係以 0.05～10 重量份為佳，以 0.1～5 重量份為較佳，以 0.2～4 重量份為特佳。藉由將交聯劑的含量設定成上述範圍，可使橡膠彈性充分且同時使作為橡膠交聯物之機械強度優異。

【0114】 並且，本發明的丙烯酸橡膠組成物係以更含有交聯促進劑為佳。作為交聯促進劑，並未特別限定，但本發明的丙烯酸橡膠係具有作為交聯性基之羧基者，且在交聯劑係多價胺化合物、或其碳酸鹽之情形中，可使用胍化合物、二氮雙環烯烴化合物、咪唑化合物、四級鎘鹽、三級磷化合物、脂族單價二級胺化合物、及脂族單價三級胺化合物等。

此等之中，以胍化合物、二氮雙環烯烴化合物、及脂族單價二級胺化合物為佳，以胍化合物為特佳。此等鹼性交聯促進劑可單獨使用一種或併用二種以上。

【0115】 作為胍化合物的具體例，可舉出：1,3-二-鄰甲基胍、1,3-二苯基胍等。作為二氮雙環烯烴化合物的具體例，可舉出：1,8-二氮雙環[5.4.0]十一-7-烯、1,5-二氮雙環[4.3.0]壬-5-烯等。作為咪唑化合物的具體例，可舉出：2-甲基咪唑、2-苯基咪唑等。作為四級鎘鹽的具體例，可舉出：溴化四正丁鎘、溴化十八基三正丁鎘等。作為三級磷化合物的具體例，可舉出：三苯磷、三-對甲苯磷等。

【0116】 脂族單價二級胺化合物係氮的二個氫原子被脂族烴基所取代之化合物。與氫原子進行取代之脂族烴基係以碳數 1~30 者為佳。作為脂族單價二級胺化合物的具體例，可列舉：二甲胺、二乙胺、二丙胺、二烯丙胺、二異丙胺、二正丁胺、雙三級丁胺、雙二級丁胺（di-sec-butylamine）、二己胺、二庚胺、二辛胺、二壬胺、二癸胺、雙十一胺（diundecylamine）、雙十二胺、雙十三胺、雙十四胺、雙十五胺、雙十六胺、二-2-乙基己胺、及雙十八胺等。

【0117】 脂族單價三級胺化合物係氮的三個氫原子全部被脂族烴基所取代之化合物。與氫原子進行取代之脂族烴基係以碳數 1~30 者為佳。作為脂族單價三級胺化合物的具體例，可列舉例如：三甲胺、三乙胺、三丙胺、三烯丙胺、三異丙胺、三正丁胺、三(三級丁)胺、三(二級丁)胺、三己胺、三庚胺、三辛胺、三壬胺、三癸胺、三(十一基)胺、及三(十二基)胺等。

【0118】 本發明的丙烯酸橡膠組成物中，相對於丙烯酸橡膠 100 重量份，交聯促進劑的含量係以 0.1~10 重量份為佳，以 0.5~7.5 重量份為較佳，以 1~5 重量份為特佳。藉由將交聯促進劑的含量設定成上述範圍，可使所得之橡膠交聯物的抗拉強度及耐壓縮永久變形性更為提升。

【0119】 並且，本發明的丙烯酸橡膠組成物，除了上述各成分以外，可摻合橡膠加工領域中通常使用之摻合劑。作為此種摻合劑，可列舉例如：矽石或碳黑等補強性填充劑；碳酸鈣或黏土等非補強性填充材；抗老化劑；光穩定劑；抗焦劑；塑化劑；加工助劑；黏著劑；滑劑；潤滑劑（lubricant）；阻燃劑；防黴劑；抗靜電劑；著色劑；交聯阻滯劑；等。此等摻合劑的摻合量，只要在不妨礙本發明之目的及效果的範圍內則無特別限定，可適當摻合相應於摻合目的之量。

【0120】 再者，在本發明的丙烯酸橡膠組成物中，在不損及本發明的效果之範圍內，亦可更摻合上述本發明的丙烯酸橡膠以外之橡膠、彈性體、樹脂等。例如，可摻合上述本發明的丙烯酸橡膠以外之丙烯酸橡膠、天然橡膠、聚丁二烯橡膠、聚異戊二烯橡膠、苯乙烯-丁二烯橡膠、丙烯腈-丁二烯橡膠、矽氧橡膠、氟橡膠等丙烯酸橡膠以外的橡膠；烯烴系彈性體、苯乙烯系彈性體、氯乙烯基系彈性體、聚酯系彈性體、聚醯胺系彈性體、聚胺酯系彈性體、聚矽氧烷系彈性體等彈性體；聚烯烴系樹脂、聚苯乙烯系樹脂、聚丙烯酸系樹脂、聚伸苯基醚系樹脂、聚酯系樹脂、聚碳酸酯系樹脂、聚醯胺樹脂、氯乙烯基樹脂、氟樹脂等樹脂；等。此外，相對於丙烯酸橡膠 100 重量份，上述本發明的丙烯酸橡膠以

外之橡膠、彈性體及樹脂的合計摻合量係以 50 重量份以下為佳，以 10 重量份以下為較佳，以 1 重量份以下為更佳。

【0121】 本發明的丙烯酸橡膠組成物可藉由以下方法調製：在丙烯酸橡膠中摻合交聯劑以及其他視需要所使用之各種摻合劑，利用班布里混合機（Banbury mixer）、捏合機等進行混合、混練，接下來使用混練輥進一步進行混練等。

【0122】 各成分的摻合順序並未特別限定，但較佳為充分混合難以在熱之下產生反應或分解之成分後，將容易在熱之下產生反應或分解的成分，以不會引起反應或分解之溫度，在短時間進行混合，其中容易在熱之下產生反應或分解的成分係交聯劑等。

【0123】 <橡膠交聯物>

【0124】 本發明之橡膠交聯物係將上述本發明的丙烯酸橡膠組成物進行交聯而成。

【0125】 本發明之橡膠交聯物可藉由以下方法製造：使用本發明的丙烯酸橡膠組成物，藉由對應於所期望的形狀之成形機，例如：擠壓機、射出成形機、壓縮機及輥等而進行成形，並藉由加熱而進行交聯反應，再將形狀進行固定化以作為橡膠交聯物。在此情形中，可在預先進行成形後進行交聯，亦可同時進行成形與交聯。成形溫度通常為 10~200℃，以 25~120℃ 為佳。交聯溫度通常為 130~220℃，以 150~190℃ 為佳，交聯時間通常為 2 分鐘~10 小時，以 3 分鐘~5 小時為佳。作為加熱方法，只要適當選擇加壓加熱、蒸氣加熱、烘箱加熱及熱風加熱等被使用於交聯橡膠之方法即可。

【0126】 並且，依據橡膠交聯物的形狀、大小等，本發明的橡膠交聯物亦可進一步加熱而進行二次交聯。二次交聯係依據加熱方法、交聯溫度、形狀等而異，但較佳為進行 1~48 小時。加熱方法、加熱溫度只要適當選擇即可。

【0127】 本發明的橡膠交聯物係維持抗拉強度、伸長、硬度等作為橡膠之基本特性，且同時具有優異的耐壓縮永久變形性及耐水性者。因此，活用此種特性，本發明的橡膠交聯物適合被使用在例如汽車等輸送機械、一般機器、電氣設備等廣泛領域中，作為 O 型環、包裝、油封、軸承密封等密封材；墊片；緩衝材、防震材；電線包覆材；工業用帶類；管、軟管類；片材類；等。

【0128】 以下說明實施例。

【0129】 以下列舉實施例及比較例，更具體地說明本發明。此外，在各例中的「份」，只要沒有特別限定，則為重量基準。

【0130】 針對各種物性，依據以下方法進行評價。

【0131】 [慕尼黏度 (ML1+4、100℃)]

【0132】 依循 JIS K6300，量測丙烯酸橡膠的慕尼黏度（聚合物慕尼）。

【0133】 [凝聚劑的殘留量]

【0134】 對於丙烯酸橡膠，使用 (ICP-AES) 進行元素分析，藉此量測丙烯酸橡膠中之凝聚劑的殘留量。具體而言，藉由元素分析，求得所使用之凝聚劑所含之元素的含有比例，自求得之含有比例算出凝聚劑的殘留量。

【0135】〔乳化劑、抗老化劑、及滑劑的殘留量〕

【0136】將丙烯酸橡膠溶解於四氫呋喃，且將（四氫呋喃）作為展開溶劑，進行 GPC 量測，藉此量測丙烯酸橡膠中之乳化劑、抗老化劑、及滑劑的殘留量。具體而言，自藉由 GPC 量測所得之圖表，求取對應於製造所使用之乳化劑、抗老化劑、及滑劑的分子量之峰的積分值，將此等積分值與丙烯酸橡膠之峰的積分值進行比較，自與此等積分值對應之分子量求取重量比例，藉此計算乳化劑、抗老化劑、及滑劑的殘留量。

【0137】〔丙烯酸橡膠的回收率〕

【0138】求取相對於自聚合所使用之單體的重量（裝填量）與其聚合轉化率所算出之乳化聚合液中的丙烯酸橡膠之重量，凝聚乾燥後之固態的丙烯酸橡膠之重量的比例，將此作為丙烯酸橡膠的回收率。

【0139】〔常態物性〕

【0140】將丙烯酸橡膠組成物置入縱長 15cm、橫寬 15cm、深度 0.2cm 之模具中，以加壓壓力 10MPa 進行加壓且同時在 170°C 加壓 20 分鐘，藉此進行一次交聯。接下來，利用齒輪式烘箱，將所得之一次交聯物進一步以 170°C、4 小時的條件進行加熱而使其二次交聯，藉此獲得薄片狀的橡膠交聯物。將所得之橡膠交聯物利用 3 號形啞鈴進行衝孔而製作試驗片。接下來，使用此試驗片，依循 JIS K6251 而量測抗拉強度及伸長。

【0141】〔熱老化試驗〕

【0142】將與上述常態物性的評價所使用之試驗片同樣地進行所製作之試驗片，在齒輪式烘箱中，於溫度 175°C 的環境下放置 504 小時

後，量測抗拉強度及伸長，將所得之結果與依據上述方法所量測之常態物性進行對比，藉此進行耐熱老化性的評價。抗拉強度及伸長係依循 JIS K6251 進行量測。

【0143】 關於抗拉強度，加熱後的試料之量測值大者表示耐熱性優異。關於伸長，相對於未使其熱老化之試料的量測值（常態物性的量測值），加熱後的試料之量測值的變化率，亦即伸長變化率（百分率）接近 0 者表示耐熱性優異。

【0144】 〔壓縮永久變形〕

【0145】 使用模具，將丙烯酸橡膠組成物以溫度 170°C 加壓 20 分鐘，藉此進行一次交聯，而獲得直徑 29mm、高度 12.7mm 之圓柱型的一次交聯物。接下來，將所得之一次交聯物，利用齒輪式烘箱，進一步以 170°C、4 小時的條件進行加熱而使其二次交聯，藉此獲得圓柱狀的橡膠交聯物。接下來，使用所得之橡膠交聯物，依循 JIS K6262，以使橡膠交聯物 25% 壓縮的狀態，在 175°C 的環境下放置 70 小時後，量測壓縮永久變形率。此值愈小表示耐壓縮永久變形性愈優異。

【0146】 〔耐水性〕

【0147】 將丙烯酸橡膠組成物置入縱長 15cm、橫寬 15cm、深度 0.2cm 之模具中，以加壓壓力 10MPa 進行加壓且同時以 170°C 加壓 20 分鐘，藉此進行一次交聯。接下來，將所得之一次交聯物，利用齒輪式烘箱，進一步以 170°C、4 小時的條件進行加熱而使其二次交聯，藉此獲得薄片狀的橡膠交聯物。接下來，自所得之薄片狀的橡膠交聯物，切出 3cm×2cm×0.2cm 的試驗片，遵循 JIS K6258，將所得之試驗片進行

浸漬於調整至溫度 80℃ 之蒸餾水中 70 小時的浸漬試驗，將浸漬前後之試驗片的體積變化率依據下述式進行量測。浸漬前後之體積變化率愈小，愈抑制對水之膨潤，而可判斷為耐水性優異。

【0148】 浸漬前後之體積變化率 (%) = (浸漬後之試驗片的體積 - 浸漬前之試驗片的體積) ÷ 浸漬前之試驗片的體積 × 100

【0149】 [製造例 1]

【0150】 在具備均質機之混合容器中，裝填 46.294 份的純水、49.3 份的丙烯酸乙酯、49.3 份的丙烯酸正丁酯、1.4 份的反丁烯二酸單正丁酯、0.709 份的作為陰離子性界面活性劑之月桂硫酸鈉（商品名「EMAL 2FG」，花王公司製）、以及 1.82 份的作為非離子性界面活性劑之聚氧乙烯十二基醚（商品名「EMULGEN 105」，重量平均分子量：約 1500，花王公司製），並進行攪拌，藉此獲得單體乳化液。

【0151】 接下來，在具備溫度計、攪拌裝置之聚合反應槽中，投入 170.853 份的純水、以及 2.98 份的上述所得之單體乳化液，在氮氣流下冷卻至溫度 12℃ 為止。接下來，在聚合反應槽中，耗費 3 小時連續地滴下 145.85 份的上述所得之單體乳化液、作為還原劑之 0.00033 份的硫酸亞鐵、作為還原劑之 0.264 份的抗壞血酸鈉、以及作為聚合起始劑之 7.72 份的 2.85 重量%之過硫酸鉀水溶液（過硫酸鉀的量為 0.22 份）。之後，在將聚合反應槽內的溫度保持於 23℃ 的狀態下，持續進行反應 1 小時，確認聚合轉化率達到 95%，添加作為聚合終止劑之氫醌以停止聚合反應，而獲得乳化聚合液。

【0152】 接下來，相對於藉由聚合所得之乳化聚合液 100 份，將作為抗老化劑之 0.3 份的 3-(3,5-雙三級丁基-4-羥基苯基)丙酸十八酯 (octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate) (商品名「Irganox 1076」，BASF 公司製) (相對於製造乳化聚合液時所使用之裝填單體的合計 (亦即，丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、反丁烯二酸單正丁酯之合計) 100 份為 1 份) 以及 0.011 份的聚氧化乙烯 (重量平均分子量 (M_w) = 10 萬) (相對於製造乳化聚合液時所使用之裝填單體的合計 100 份為 0.039 份)、以及作為滑劑之 0.075 份的聚氧乙稀硬脂醚磷酸酯 (商品名「PHOSPHANOL RL-210」，重量平均分子量：約 500，東邦化學工業公司製) (相對於製造乳化聚合液時所使用之裝填單體的合計 100 份為 0.25 份) 進行混合，藉此獲得混合液。接下來，將所得之混合液移至凝聚槽，相對於此混合液 100 份，添加 60 份的工業用水，在升溫至 85°C 後，在溫度 85°C 下攪拌混合液且同時連續地添加作為凝聚劑之 3.3 份的硫酸鈉 (相對於混合液所含之聚合物 100 份為 11 份)，藉此使聚合物凝聚以獲得丙烯酸橡膠 (A1) 的含水團粒。

【0153】 接下來，相對於上述所得之含水團粒的固體成分 100 份，添加 194 份的工業用水，在凝聚槽內於 15°C 攪拌 5 分鐘後，自凝聚槽排出水分，藉此進行含水團粒的水洗。並且，在本製造例中，重複四次此種水洗。

【0154】 接下來，相對於上述已進行水洗之含水團粒的固體成分 100 份，添加混合 194 份的工業用水及 0.13 份的濃硫酸而成的硫酸水溶液 ($pH=3$)，在凝聚槽內於 15°C 攪拌 5 分鐘後，自凝聚槽排出水分，

藉此進行含水團粒的酸洗。並且，量測酸洗後之含水團粒的 pH（含水團粒中之水的 pH），結果為 pH=3。接下來，相對於已進行酸洗之含水團粒的固體成分 100 份，添加 194 份的純水，在凝聚槽內於 15°C 攪拌 5 分鐘後，自凝聚槽排出水分，藉此進行含水團粒的純水清洗。利用熱風乾燥機，使已進行純水清洗之含水團粒在 110°C 乾燥 1 小時，藉此獲得固態之丙烯酸橡膠（A1）。

【0155】 所得之丙烯酸橡膠（A1）的慕尼黏度（ML1+4，100°C）為 31，丙烯酸橡膠（A1）的回收率為 100%，丙烯酸橡膠（A1）的組成為 49.3 重量%之丙烯酸乙酯單元、49.3 重量%之丙烯酸正丁酯單元、1.4 重量%之反丁烯二酸單正丁酯單元。並且，針對丙烯酸橡膠（A1），依據上述方法量測丙烯酸橡膠（A1）中之凝聚劑、界面活性劑、滑劑、及抗老化劑的殘留量。將結果示於表 1-2。

【0156】 [製造例 2]

【0157】 將作為陰離子性界面活性劑之月桂硫酸鈉的使用量從 0.709 份變更為 0.624 份、將作為非離子性界面活性劑之聚氧乙烯十二基醚的使用量從 1.82 份變更為 1.5 份，除此之外，與製造例 1 同樣地進行，而獲得單體乳化液。接下來，除了使用所得之單體乳化液以外，與製造例 1 同樣地進行，而獲得固態的丙烯酸橡膠（A2）。

【0158】 所得之丙烯酸橡膠（A2）的慕尼黏度（ML1+4，100°C）為 33，丙烯酸橡膠（A2）的回收率為 100%，丙烯酸橡膠（A2）的組成為 49.3 重量%之丙烯酸乙酯單元、49.3 重量%之丙烯酸正丁酯單元、1.4 重量%之反丁烯二酸單正丁酯單元。並且，針對丙烯酸橡膠（A2），

依據上述方法量測丙烯酸橡膠（A2）中之凝聚劑、界面活性劑、滑劑、及抗老化劑的殘留量。將結果示於表 1-2。

【0159】 〔製造例 3〕

【0160】 將作為陰離子性界面活性劑之月桂硫酸鈉的使用量從 0.709 份變更為 0.567 份、將作為非離子性界面活性劑之聚氧乙烯十二基醚的使用量從 1.82 份變更為 1.4 份，除此之外，與製造例 1 同樣地進行，而獲得單體乳化液。接下來，除了使用所得之單體乳化液以外，與製造例 1 同樣地進行，而獲得固態的丙烯酸橡膠（A3）。

【0161】 所得之丙烯酸橡膠（A3）的慕尼黏度（ML1+4，100℃）為 34，丙烯酸橡膠（A3）的回收率為 100%，丙烯酸橡膠（A3）的組成為 49.3 重量%之丙烯酸乙酯單元、49.3 重量%之丙烯酸正丁酯單元、1.4 重量%之反丁烯二酸單正丁酯單元。並且，針對丙烯酸橡膠（A3），依據上述方法量測丙烯酸橡膠（A3）中之凝聚劑、界面活性劑、滑劑、及抗老化劑的殘留量。將結果示於表 1-2。

【0162】 〔製造例 4〕

【0163】 將作為陰離子性界面活性劑之月桂硫酸鈉的使用量從 0.709 份變更為 0.567 份、將作為非離子性界面活性劑之聚氧乙烯十二基醚的使用量從 1.82 份變更為 1.4 份，除此之外，與製造例 1 同樣地進行，而獲得單體乳化液。

【0164】 接下來，在具備溫度計、攪拌裝置之聚合反應槽中，投入 179 份的純水、以及 2.98 份的上述所得之單體乳化液，在氮氣流下冷卻至溫度 12℃ 為止。接下來，在聚合反應槽中，一次投入作為還原劑之

0.00033 份的硫酸亞鐵、作為還原劑之 0.264 份的甲醛次硫酸鈉、以及作為聚合起始劑之 0.22 份的過硫酸鉀，之後在聚合反應槽中，耗費 3 小時連續地滴下上述所得之 145.29 份的單體乳化液。之後，在將聚合反應槽內的溫度保持在 23℃ 的狀態下，繼續反應 1 小時，確認聚合轉化率達到 90%，添加作為聚合終止劑之氫醌以停止聚合反應，而獲得乳化聚合液。

【0165】 接下來，對於上述所得之乳化聚合液，與製造例 1 同樣地進行，添加抗老化劑及滑劑並進行混合，藉此獲得混合液，並同樣地對所得之混合液進行凝聚操作，藉此獲得丙烯酸橡膠（A4）的含水團粒。針對所得之含水團粒，同樣地進行四次的水洗、酸洗、純水清洗及乾燥，藉此獲得固態的丙烯酸橡膠（A4）。

【0166】 所得之丙烯酸橡膠（A4）的慕尼黑黏度（ML1+4，100℃）為 31，丙烯酸橡膠（A4）的回收率為 100%，丙烯酸橡膠（A4）的組成為 49.3 重量%之丙烯酸乙酯單元、49.3 重量%之丙烯酸正丁酯單元、1.4 重量%之反丁烯二酸單正丁酯單元。並且，依據上述方法量測丙烯酸橡膠（A4）中之凝聚劑、界面活性劑、滑劑、及抗老化劑的殘留量。將結果示於表 1-2。

【0167】 [製造例 5]

【0168】 除了使用與製造例 3 同樣地進行所得之單體乳化液以外，與製造例 1 同樣地進行，獲得乳化聚合液。接下來，對於所得之乳化聚合液，與製造例 1 同樣地進行，添加抗老化劑及滑劑並進行混合，

藉此獲得混合液，同樣地對所得之混合液進行凝聚操作，藉此獲得丙烯酸橡膠（A5）的含水團粒。

【0169】 接下來，除了將水洗的次數從四次變更為二次以外，與製造例 1 同樣地進行，進行水洗、酸洗、純水清洗及乾燥，藉此獲得固態的丙烯酸橡膠（A5）。所得之丙烯酸橡膠（A5）的慕尼黏度（ML1+4，100°C）為 33，丙烯酸橡膠（A5）的回收率為 100%，丙烯酸橡膠（A5）的組成為 49.3 重量%之丙烯酸乙酯單元、49.3 重量%之丙烯酸正丁酯單元、1.4 重量%之反丁烯二酸單正丁酯單元。並且，依據上述方法量測丙烯酸橡膠（A5）中之凝聚劑、界面活性劑、滑劑、及抗老化劑的殘留量。將結果示於表 1-2。

【0170】 [製造例 6]

【0171】 除了使用與製造例 3 同樣地進行所得之單體乳化液以外，與製造例 1 同樣地進行，獲得乳化聚合液。接下來，對於所得之乳化聚合液，與製造例 1 同樣地進行，添加抗老化劑及滑劑並進行混合，藉此獲得混合液，同樣地對所得之混合液進行凝聚操作，藉此獲得丙烯酸橡膠（A6）的含水團粒。

【0172】 接下來，除了將水洗的次數從四次變更為一次以外，與製造例 1 同樣地進行，進行水洗、酸洗、純水清洗及乾燥，藉此獲得固態的丙烯酸橡膠（A6）。所得之丙烯酸橡膠（A6）的慕尼黏度（ML1+4，100°C）為 32，丙烯酸橡膠（A6）的回收率為 100%，丙烯酸橡膠（A6）的組成為 49.3 重量%之丙烯酸乙酯單元、49.3 重量%之丙烯酸正丁酯單元、1.4 重量%之反丁烯二酸單正丁酯單元。並且，依據上述方法量

測丙烯酸橡膠（A6）中之凝聚劑、界面活性劑、滑劑、及抗老化劑的殘留量。將結果示於表 1-2。

【0173】〔製造例 7〕

【0174】作為進行凝聚操作時所使用之凝聚劑，使用 3.3 份的硫酸鎂以取代 3.3 份的硫酸鈉，除此之外，與製造例 3 同樣地進行，獲得丙烯酸橡膠（A7）的含水團粒。接下來，針對所得之含水團粒，與製造例 1 同樣地進行，進行四次的水洗、酸洗、純水清洗及乾燥，藉此獲得固態的丙烯酸橡膠（A7）。

【0175】所得之丙烯酸橡膠（A7）的慕尼黏度（ML1+4，100°C）為 33，丙烯酸橡膠（A7）的回收率為 100%，丙烯酸橡膠（A7）的組成為 49.3 重量%之丙烯酸乙酯單元、49.3 重量%之丙烯酸正丁酯單元、1.4 重量%之反丁烯二酸單正丁酯單元。並且，依據上述方法量測丙烯酸橡膠（A7）中之凝聚劑、界面活性劑、滑劑、及抗老化劑的殘留量。將結果示於表 1-2。

【0176】〔製造例 8〕

【0177】作為進行凝聚操作時所使用之凝聚劑，使用 3.3 份的氯化鈣以取代 3.3 份的硫酸鈉，除此之外，與製造例 3 同樣地進行，獲得丙烯酸橡膠（A8）的含水團粒。接下來，針對所得之含水團粒，與製造例 1 同樣地進行，進行四次的水洗、酸洗、純水清洗及乾燥，藉此獲得固態的丙烯酸橡膠（A8）。

【0178】所得之丙烯酸橡膠（A8）的慕尼黏度（ML1+4，100°C）為 35，丙烯酸橡膠（A8）的回收率為 100%，丙烯酸橡膠（A8）的組

成為 49.3 重量%之丙烯酸乙酯單元、49.3 重量%之丙烯酸正丁酯單元、1.4 重量%之反丁烯二酸單正丁酯單元。並且，依據上述方法量測丙烯酸橡膠 (A8) 中之凝聚劑、界面活性劑、滑劑、及抗老化劑的殘留量。將結果示於表 1-2。

【0179】 [製造例 9]

【0180】 作為相對於藉由聚合所得之乳化聚合液 100 重量份而摻合之抗老化劑，使用 0.3 份的 2,4-雙〔(辛硫基)甲基]-6-甲基酚(商品名「Irganox 1520L」，BASF 公司製)(相對於製造乳化聚合液時所使用之裝填單體的合計 100 份為 1 份)以取代 0.3 份的 3-(3,5-雙三級丁基-4-羥基苯基)丙酸十八酯。除此之外，與製造例 3 同樣地進行，獲得丙烯酸橡膠 (A9) 的含水團粒。

【0181】 接下來，針對所得之含水團粒，與製造例 1 同樣地進行，進行四次的水洗、酸洗、純水清洗及乾燥，藉此獲得固態的丙烯酸橡膠 (A9)。所得之丙烯酸橡膠 (A9) 的慕尼黏度 (ML1+4, 100°C) 為 34，丙烯酸橡膠 (A9) 的回收率為 100%，丙烯酸橡膠 (A9) 的組成為 49.3 重量%之丙烯酸乙酯單元、49.3 重量%之丙烯酸正丁酯單元、1.4 重量%之反丁烯二酸單正丁酯單元。並且，依據上述方法量測丙烯酸橡膠 (A9) 中之凝聚劑、界面活性劑、滑劑、及抗老化劑的殘留量。將結果示於表 1-2。

【0182】 [製造例 10]

【0183】 作為相對於藉由聚合所得之乳化聚合液 100 重量份而摻合之抗老化劑，使用 0.3 份的 2-巯苯并咪唑(商品名「NOCRAC MB」，

大內新興化學工業公司製) (相對於製造乳化聚合液時所使用之裝填單體的合計 100 份為 1 份) 以取代 0.3 份的 3-(3,5-雙三級丁基-4-羥基苯基)丙酸十八酯。除此之外，與製造例 3 同樣地進行，獲得丙烯酸橡膠 (A10) 的含水團粒。

【0184】 接下來，針對所得之含水團粒，與製造例 1 同樣地進行，進行四次的水洗、酸洗、純水清洗及乾燥，藉此獲得固態的丙烯酸橡膠 (A10)。所得之丙烯酸橡膠 (A10) 的慕尼黏度 (ML1+4, 100°C) 為 33，丙烯酸橡膠 (A10) 的回收率為 100%，丙烯酸橡膠 (A10) 的組成為 49.3 重量%之丙烯酸乙酯單元、49.3 重量%之丙烯酸正丁酯單元、1.4 重量%之反丁烯二酸單正丁酯單元。並且，依據上述方法量測丙烯酸橡膠 (A10) 中之凝聚劑、界面活性劑、滑劑、及抗老化劑的殘留量。將結果示於表 1-2。

【0185】 [製造例 11]

【0186】 作為相對於藉由聚合所得之乳化聚合液 100 重量份而摻合之抗老化劑，使用 0.3 份的 4,4'-雙(α,α -二甲基苄基)二苯胺(商品名「NOCRAC CD」，大內新興化學工業公司製) (相對於製造乳化聚合液時所使用之裝填單體的合計 100 份為 1 份) 以取代 0.3 份的 3-(3,5-雙三級丁基-4-羥基苯基)丙酸十八酯。除此之外，與製造例 3 同樣地進行，獲得丙烯酸橡膠 (A11) 的含水團粒。

【0187】 接下來，針對所得之含水團粒，與製造例 1 同樣地進行，進行四次的水洗、酸洗、純水清洗及乾燥，藉此獲得固態的丙烯酸橡膠 (A11)。所得之丙烯酸橡膠 (A11) 的慕尼黏度 (ML1+4, 100°C)

為 32，丙烯酸橡膠（A11）的回收率為 100%，丙烯酸橡膠（A11）的組成為 49.3 重量%之丙烯酸乙酯單元、49.3 重量%之丙烯酸正丁酯單元、1.4 重量%之反丁烯二酸單正丁酯單元。並且，依據上述方法量測丙烯酸橡膠（A11）中之凝聚劑、界面活性劑、滑劑、及抗老化劑的殘留量。將結果示於表 1-2。

【0188】 [製造例 12]

【0189】 作為相對於藉由聚合所得之乳化聚合液 100 重量份而摻合之抗老化劑，使用 0.3 份的單（或二、或三）（ α -甲基苄基）酚（商品名「NOCRAC SP」，大內新興化學工業公司製）（相對於製造乳化聚合液時所使用之裝填單體的合計 100 份為 1 份）以取代 0.3 份的 3-(3,5-雙三級丁基-4-羥基苯基)丙酸十八酯。除此之外，與製造例 1 同樣地進行，獲得丙烯酸橡膠（A12）的含水團粒。

【0190】 接下來，針對所得之含水團粒，與製造例 1 同樣地進行，進行四次的水洗、酸洗、純水清洗及乾燥，藉此獲得固態的丙烯酸橡膠（A12）。所得之丙烯酸橡膠（A12）的慕尼黏度（ML1+4，100°C）為 31，丙烯酸橡膠（A12）的回收率為 100%，丙烯酸橡膠（A12）的組成為 49.3 重量%之丙烯酸乙酯單元、49.3 重量%之丙烯酸正丁酯單元、1.4 重量%之反丁烯二酸單正丁酯單元。並且，依據上述方法量測丙烯酸橡膠（A12）中之凝聚劑、界面活性劑、滑劑、及抗老化劑的殘留量。將結果示於表 1-2。

【0191】 [製造例 13]

【0192】 作為相對於藉由聚合所得之乳化聚合液 100 重量份而摻合之滑劑，使用 0.075 份的高級脂肪酸（商品名「Moldwiz Int21G」，巴工業公司製）相對於製造乳化聚合液時所使用之裝填單體的合計 100 份為 0.25 份）以取代 0.075 份的聚氧乙烯硬脂醚磷酸酯。除此以外，與製造例 1 同樣地進行，獲得丙烯酸橡膠（A13）的含水團粒。

【0193】 接下來，針對所得之含水團粒，與製造例 1 同樣地進行，進行四次的水洗、酸洗、純水清洗及乾燥，藉此獲得固態的丙烯酸橡膠（A13）。所得之丙烯酸橡膠（A13）的慕尼黏度（ML1+4，100°C）為 33，丙烯酸橡膠（A13）的回收率為 100%，丙烯酸橡膠（A13）的組成為 49.3 重量%之丙烯酸乙酯單元、49.3 重量%之丙烯酸正丁酯單元、1.4 重量%之反丁烯二酸單正丁酯單元。並且，依據上述方法量測丙烯酸橡膠（A13）中之凝聚劑、界面活性劑、滑劑、及抗老化劑的殘留量。將結果示於表 1-2。

【0194】 [製造例 14]

【0195】 作為相對於藉由聚合所得之乳化聚合液 100 重量份而摻合之滑劑，使用 0.075 份的高級脂肪酸（商品名「Moldwiz Int21G」，巴工業公司製）相對於製造乳化聚合液時所使用之裝填單體的合計 100 份為 0.25 份）以取代 0.075 份的聚氧乙烯硬脂醚磷酸酯，並且，作為進行凝聚操作時所使用之凝聚劑，使用 3.3 份的氯化鈉以取代 3.3 份的硫酸鈉。除此之外，與製造例 12 同樣地進行，獲得丙烯酸橡膠（A13）的含水團粒。

【0196】 接下來，針對所得之含水團粒，與製造例 1 同樣地進行，進行四次的水洗、酸洗、純水清洗及乾燥，藉此獲得固態的丙烯酸橡膠 (A14)。所得之丙烯酸橡膠 (A14) 的慕尼黏度 (ML1+4, 100°C) 為 33，丙烯酸橡膠 (A14) 的回收率為 100%，丙烯酸橡膠 (A14) 的組成為 49.3 重量%之丙烯酸乙酯單元、49.3 重量%之丙烯酸正丁酯單元、1.4 重量%之反丁烯二酸單正丁酯單元。並且，依據上述方法量測丙烯酸橡膠 (A14) 中之凝聚劑、界面活性劑、滑劑、及抗老化劑的殘留量。將結果示於表 1-2。

【0197】 [製造例 15]

【0198】 將作為進行凝聚操作時所使用的凝聚劑之硫酸鈉的使用量從 3.3 份變更為 0.3 份 (相對於混合液所含之聚合物 100 份為 1 份)，除此之外，與製造例 13 同樣地進行，獲得丙烯酸橡膠 (A15) 的含水團粒。接下來，針對所得之含水團粒，與製造例 1 同樣地進行，進行四次的水洗、酸洗、純水清洗及乾燥，藉此獲得固態的丙烯酸橡膠 (A15)。

【0199】 所得之丙烯酸橡膠 (A15) 的慕尼黏度 (ML1+4, 100°C) 為 33，丙烯酸橡膠 (A15) 的回收率為 42%，丙烯酸橡膠 (A15) 的組成為 49.3 重量%之丙烯酸乙酯單元、49.3 重量%之丙烯酸正丁酯單元、1.4 重量%之反丁烯二酸單正丁酯單元。並且，依據上述方法量測丙烯酸橡膠 (A15) 中之凝聚劑、界面活性劑、滑劑、及抗老化劑的殘留量。將結果示於表 1-2。

【0200】 [製造例 16]

【0201】 將作為進行凝聚操作時所使用的凝聚劑之硫酸鈉的使用量從 3.3 份變更為 0.6 份（相對於混合液所含之聚合物 100 份為 2 份），除此之外，與製造例 13 同樣地進行，獲得丙烯酸橡膠（A16）的含水團粒。接下來，針對所得之含水團粒，與製造例 1 同樣地進行，進行四次的水洗、酸洗、純水清洗及乾燥，藉此獲得固態的丙烯酸橡膠（A16）。

【0202】 所得之丙烯酸橡膠（A16）的慕尼黏度（ML1+4，100°C）為 33，丙烯酸橡膠（A16）的回收率為 63%，丙烯酸橡膠（A16）的組成為 49.3 重量%之丙烯酸乙酯單元、49.3 重量%之丙烯酸正丁酯單元、1.4 重量%之反丁烯二酸單正丁酯單元。並且，依據上述方法量測丙烯酸橡膠（A16）中之凝聚劑、界面活性劑、滑劑、及抗老化劑的殘留量。將結果示於表 1-2。

【0203】 [製造例 17]

【0204】 將作為進行凝聚操作時所使用的凝聚劑之硫酸鈉的使用量從 3.3 份變更為 10 份（相對於混合液所含之聚合物 100 份為 33.3 份），除此之外，與製造例 13 同樣地進行，獲得丙烯酸橡膠（A17）的含水團粒。接下來，針對所得之含水團粒，與製造例 1 同樣地進行，進行四次的水洗、酸洗、純水清洗及乾燥，藉此獲得固態的丙烯酸橡膠（A17）。

【0205】 所得之丙烯酸橡膠（A17）的慕尼黏度（ML1+4，100°C）為 33，丙烯酸橡膠（A17）的回收率為 100%，丙烯酸橡膠（A17）的組成為 49.3 重量%之丙烯酸乙酯單元、49.3 重量%之丙烯酸正丁酯單元、1.4 重量%之反丁烯二酸單正丁酯單元。並且，依據上述方法量測

丙烯酸橡膠 (A17) 中之凝聚劑、界面活性劑、滑劑、及抗老化劑的殘留量。將結果示於表 1-2。

【0206】 [實施例 1]

【0207】 使用斑布里混合機，在 100 份的由製造例 1 所得之丙烯酸橡膠 (A1) 中，添加 30 份的黏土 (商品名「Satintone 黏土 5A」，竹原化學工業公司製，煨高嶺土)、15 份的矽石 (商品名「CARPLEX 1120」，Evonik 公司製)、35 份的矽石 (商品名「CARPLEX 67」，Evonik 公司製)、2 份的硬脂酸、1 份的酯系蠟 (商品名「Gleck G-8205」，DAINIPPON INK AND CHEMICALS 公司製)、2 份的 4, 4' -雙(α , α -二甲基苄基)二苯胺 (4, 4' -bis(α , α -dimethylbenzyl)diphenylamine) (商品名「NOCRAC CD」，大內新興化學工業公司製)、以及 1 份的 3-甲基丙烯醯基氧丙基三甲氧矽烷 (3-methacryloxypropyltrimethoxysilane) (商品名「KBM-503」，信越矽利光公司製，矽烷偶合劑)，在 50°C 混合 5 分鐘。接下來，將所得之混合物移至 50°C 的輥，摻合 0.6 份的胺甲酸六亞甲基二胺酯 (hexamethylenediamine carbamate) (商品名「Diak#1」，DuPont elastomers 公司製，脂肪族多價胺化合物)、以及 2 份的 1,3-二-鄰甲苯基胍 (商品名「NOCCELER DT」，大內新興化學工業公司製，交聯促進劑) 並進行混練，藉此獲得丙烯酸橡膠組成物。

【0208】 接下來，使用所得之丙烯酸橡膠組成物，依據上述方法進行常態物性、熱老化試驗、壓縮永久變形、及耐水性的各量測、評價。將結果示於表 2。

【0209】〔實施例 2～16〕

【0210】除了分別使用由製造例 2～16 所得之丙烯酸橡膠（A2）～（A16）取代之由製造例 1 所得之丙烯酸橡膠（A1）以外，與實施例 1 同樣地進行，而獲得丙烯酸橡膠組成物，並同樣地將進行量測、評價的結果示於表 2。

【0211】〔比較例 1〕

【0212】除了使用由製造例 17 所得之丙烯酸橡膠（A17）取代之由製造例 1 所得之丙烯酸橡膠（A1）以外，與實施例 1 同樣地進行，而獲得丙烯酸橡膠組成物，並同樣地將進行量測、評價的結果示於表 2。

【0213】〔表 1-1〕

		製 造 例																	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
丙烯酸橡膠的種類		(A1)	(A2)	(A3)	(A4)	(A5)	(A6)	(A7)	(A8)	(A9)	(A10)	(A11)	(A12)	(A13)	(A14)	(A15)	(A16)	(A17)	
純水	(份)	46.294	46.294	46.294	46.294	46.294	46.294	46.294	46.294	46.294	46.294	46.294	46.294	46.294	46.294	46.294	46.294	46.294	
	丙烯酸乙酯	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	
	丙烯酸正丁酯	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	
	反丁烯二酸單正丁酯	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	
	月桂硫酸鈉(乳化石)	0.709	0.624	0.567	0.567	0.567	0.567	0.567	0.567	0.567	0.567	0.567	0.567	0.567	0.567	0.567	0.567	0.567	
	聚氧乙烯十二基醚(乳化石)	1.82	1.5	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	
	單體乳化石的添加形態	連續	連續	連續	一次	連續	連續	連續	連續	連續	連續	連續	連續	連續	連續	連續	連續	連續	
	聚合起始劑的添加形態	添加	添加	添加	添加	添加	添加	添加	添加	添加	添加	添加	添加	添加	添加	添加	添加	添加	
	還原劑的添加形態																		
	3-(3,5-雙三級丁基-4-羥基苯基)丙酸十八酯(抗老化石)	(份)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3					0.3				
2,4-雙[辛硫基]甲基-6-甲基酚(抗老化石)										0.3									
2-巯基并咪唑(抗老化石)											0.3								
4,4'-雙(α,α-二甲基苄基)二苯胺(抗老化石)												0.3							
單(或二、或三)(α-甲基苄基)酚(抗老化石)													0.3						
聚氧化乙烯		0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	
聚氧乙烯硬脂酰磷酸酯(滑劑)		0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075					
高級脂肪酸(潤滑劑)															0.075	0.075	0.075	0.075	
Na ₂ SO ₄		3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3			3.3	3.3	3.3	3.3	3.3		0.3	0.6	10
MgSO ₄									3.3										
NaCl															3.3				
CaCl ₂									3.3										
相對於含水團粒中的固體成份100份之工業用水的使用量	194	194	194	194	194	194	194	194	194	194	194	194	194	194	194	194	194	194	
水洗	4	4	4	4	2	1	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
水洗次數																			

【0214】 [表 1-2]

		製 造 例																
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
酸清洗	相對於含水團粒中的固體成份 100 份之工業用水的使用量	194	194	194	194	194	194	194	194	194	194	194	194	194	194	194	194	194
	相對於含水團粒中的固體成份 100 份之濃硫酸的使用量	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
	酸清洗次數	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
酸清洗後的水洗	相對於含水團粒中的固體成份 100 份之純水的使用量	194	194	194	194	194	194	194	194	194	194	194	194	194	194	194	194	194
	水洗次數	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
乾燥條件	乾燥溫度 (°C)	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110
	乾燥時間 (時間)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
回收率	丙烯酸膠膠的回收率 (%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	凝固劑的殘留量 (重量 ppm)	2,841	2,946	3,089	3,000	5,278	8,000	3,120	2,843	3,277	3,005	3,123	3,125	3,016	2,855	216	459	14,000
丙烯酸膠膠中的殘留量	月桂硫酸鈉 (乳化劑) 的殘留量	5,120	4,276	4,181	4,056	4,026	3,969	4,026	3,878	3,952	3,867	3,998	3,802	3,791	4,005	3,924	3,875	4,023
	聚氧乙烯十二基醚 (乳化劑) 的殘留量	16,380	13,500	12,640	12,039	12,621	12,450	12,021	12,637	12,320	12,389	12,199	12,123	13,054	12,480	12,056	12,576	12,810
	抗老劑的殘留量 (重量%)	0.95	0.96	0.99	0.98	0.97	0.95	1	0.94	0.97	0.97	1	0.95	0.99	0.95	0.94	0.98	0.95
	滑劑的殘留量 (重量%)	0.24	0.23	0.26	0.21	0.26	0.27	0.25	0.27	0.22	0.25	0.26	0.24	0.23	0.21	0.23	0.24	0.22

(* 1) 用於製作單體乳化液之摻合劑的添加量係以相對於裝填單體 100 份的摻合量而表示。

(* 2) 添加於凝聚前之乳化聚合液的摻合劑之添加量係以相對於乳化聚合液 100 份的摻合量而表示。

(* 3) 凝聚步驟所使用之凝聚劑的添加量，其係以相對於藉由在乳化聚合液中添加抗老化劑、聚氧化乙烯、及滑劑而得之混合液 100 份的摻合量而表示。

【0215】 [表 2]

	實 施 例																比較例
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
所使用之丙烯酸橡膠的種類	(A1)	(A2)	(A3)	(A4)	(A5)	(A6)	(A7)	(A8)	(A9)	(A10)	(A11)	(A12)	(A13)	(A14)	(A15)	(A16)	(A17)
凝固劑的殘留量 (重量 ppm)	2,841	2,946	3,089	3,000	5,278	8,000	3,120	2,843	3,277	3,005	3,123	3,125	3,016	2,855	216	459	14,000
月桂硫酸鈉 (乳化劑) 的殘留量 (重量 ppm)	5,120	4,276	4,181	4,056	4,026	3,969	4,026	3,878	3,952	3,867	3,998	3,802	3,791	4,005	3,924	3,875	4,023
聚氧乙烯十二基醚 (乳化劑) 的殘留量 (重量 ppm)	16,380	13,500	12,640	12,039	12,621	12,450	12,021	12,637	12,320	12,389	12,199	12,123	13,054	12,480	12,056	12,576	12,810
抗老化劑的殘留量 (重量%)	0.95	0.96	0.99	0.98	0.97	0.95	1	0.94	0.97	0.97	1	0.95	0.99	0.95	0.94	0.98	0.95
滑劑的殘留量 (重量%)	0.24	0.23	0.26	0.21	0.26	0.27	0.25	0.27	0.22	0.25	0.26	0.24	0.23	0.21	0.23	0.24	0.22
抗拉強度 (熱老化前) (MPa)	10.5	10.1	9.9	10.3	9.6	9.5	9.9	10.1	10	10.2	9.8	10.3	9.9	10.1	9	8.6	10.2
抗拉強度 (熱老化後) (MPa)	9.2	9	8.8	8.9	8.6	8.9	9	8.7	8.8	9	8.7	9	8.9	9.1	9	8.7	9.1
伸長 (熱老化前) (%)	200	210	200	200	190	200	200	210	200	200	220	200	190	210	200	190	220
伸長 (熱老化後) (%)	160	160	150	160	140	150	160	170	160	160	170	160	160	170	160	160	170
伸長變化率 (%)	-20	-23	-25	-20	-26	-25	-20	-19	-20	-20	-23	-20	-16	-19	-20	-16	-23
壓縮永久變形率 (%)	14	12	13	13	15	15	13	13	14	14	14	13	13	13	13	14	13
浸漬於水時的體積變化率 (%)	32	22	17	17	26	30	15	15	15	15	15	14	14	19	8	8	36

【0216】 如表 1-1、1-2、2 所示，藉由製造例 1~16 所得之丙烯酸橡膠，其等凝聚劑的殘留量皆為 10 重量 ppm 以上且 10,000 重量 ppm 以下，使用此等而得之橡膠交聯物皆為耐壓縮永久變形性及耐水性優異者（實施例 1~16）。此外，由表 1-1、1-2 亦可確認，凝聚前的乳化聚合液所添加之抗老化劑及滑劑，即使在經過凝聚、乾燥後亦未被實質地去除，與摻含量為相同程度的量之抗老化劑及滑劑殘存於丙烯酸橡膠中。

【0217】 另一方面，藉由製造例 17 所得之丙烯酸橡膠，其凝聚劑的殘留量超過 10,000 重量 ppm，使用此而得之橡膠交聯物，其結果為耐水性低劣（比較例 1）。

【符號說明】

【0218】 無。



201817800

【發明摘要】

【中文發明名稱】 丙烯酸橡膠及其製造方法、丙烯酸橡膠組成物以及橡膠交聯物

【中文】

提供凝聚劑的殘留量為 10 重量 ppm 以上且 100,000 重量 ppm 以下之丙烯酸橡膠、以及使用該丙烯酸橡膠之橡膠交聯物。根據本發明，可提供賦予具優異耐壓縮永久變形性及耐水性之橡膠交聯物的丙烯酸橡膠、以及使用此丙烯酸橡膠之橡膠交聯物。

【指定代表圖】 無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種丙烯酸橡膠，其凝聚劑的殘留量為 10 重量 ppm 以上且 10,000 重量 ppm 以下。

【第2項】 如請求項 1 所述之丙烯酸橡膠，其中該凝聚劑的殘留量為 10 重量 ppm 以上且 3,500 重量 ppm 以下。

【第3項】 如請求項 1 或 2 所述之丙烯酸橡膠，其中該凝聚劑的殘留量為 500 重量 ppm 以上且 3,500 重量 ppm 以下。

【第4項】 如請求項 1 或 2 所述之丙烯酸橡膠，其中該凝聚劑為 1~3 價的金屬鹽。

【第5項】 如請求項 4 所述之丙烯酸橡膠，其中該凝聚劑為氯化鈣、氯化鈉、硫酸鎂或硫酸鈉。

【第6項】 如請求項 1 或 2 所述之丙烯酸橡膠，其中乳化劑的殘留量為 10 重量 ppm 以上且 22,000 重量 ppm 以下。

【第7項】 如請求項 1 或 2 所述之丙烯酸橡膠，其中滑劑(slip agent)的殘留量為 0.1~0.4 重量%。

【第8項】 如請求項 1 或 2 所述之丙烯酸橡膠，其中抗老化劑的殘留量為 500 重量 ppm 以上且 12,000 重量 ppm 以下。

【第9項】 如請求項 1 或 2 所述之丙烯酸橡膠，其中丙烯酸橡膠成分的含量為 95 重量%以上。

【第10項】 一種丙烯酸橡膠之製造方法，其係製造如請求項 1 或 2 所述之丙烯酸橡膠的方法，且具備以下步驟：

乳化聚合步驟，係將用於形成丙烯酸橡膠之單體進行乳化聚合，藉此獲得乳化聚合液；

凝聚步驟，係在該乳化聚合液中添加凝聚劑，而獲得含水團粒；

清洗步驟，係對該含水團粒進行清洗；以及

乾燥步驟，係對已進行清洗之含水團粒進行乾燥。

【第11項】 如請求項 10 所述之丙烯酸橡膠之製造方法，其中相對於該乳化聚合液中所含之丙烯酸橡膠成分 100 重量份，該凝聚劑的添加量為 3~20 重量份。

【第12項】 如請求項 10 所述之丙烯酸橡膠之製造方法，其更具備添加步驟，該添加步驟係為使進行凝聚前的該乳化聚合液中，含有選自滑劑、抗老化劑及氧化乙烯系聚合物之至少一種。

【第13項】 一種丙烯酸橡膠組成物，其含有如請求項 1 或 2 所述之丙烯酸橡膠與交聯劑。

【第14項】 一種橡膠交聯物，其係將如請求項 13 所述之丙烯酸橡膠組成物進行交聯而成。