



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I511981 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 11 日

(21)申請案號：100110105

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 24 日

(51)Int. Cl. : C08C1/12 (2006.01) C08C2/00 (2006.01)
 C08F6/10 (2006.01) C08L9/02 (2006.01)

(30)優先權：2010/03/25 歐洲專利局 10157844.1

(71)申請人：朗盛德意志有限公司 (德國) LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (DE)

德國

朗盛國際股份有限公司 (瑞士) LANXESS INTERNATIONAL S. A. (CH)

瑞士

(72)發明人：保羅 漢斯英哥爾夫 PAUL, HANNS-INGOLF (DE)；瓦格納 保羅 WAGNER, PAUL (DE)；菲樂 羅夫 FELLER, ROLF (DE)；科基霍夫 約格 KIRCHHOFF, JOERG (DE)；洛佛葛羅夫 約翰 LOVEGROVE, JOHN (CA)；富納 弗柔瑞安 FORNER, FLORIAN (DE)；克林柏 麥克 KLIMPEL, MICHAEL (DE)；威達 彼得 WEUTA, PETER (DE)；布藍道 斯凡 BRANDAU, SVEN (DE)

(74)代理人：林秋琴；陳彥希

(56)參考文獻：

CN 1414985A

審查人員：黃晟峰

申請專利範圍項數：34 項 圖式數：6 共 79 頁

(54)名稱

製造無水及溶劑之腈橡膠之方法

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF WATER AND SOLVENT-FREE NITRILE RUBBERS

(57)摘要

本發明關於無水及溶劑之鹵化丁基橡膠產物，以及其製造方法。

The present invention relates to water and solvent-free halogenated butyl rubber products as well as a process for the production thereof.

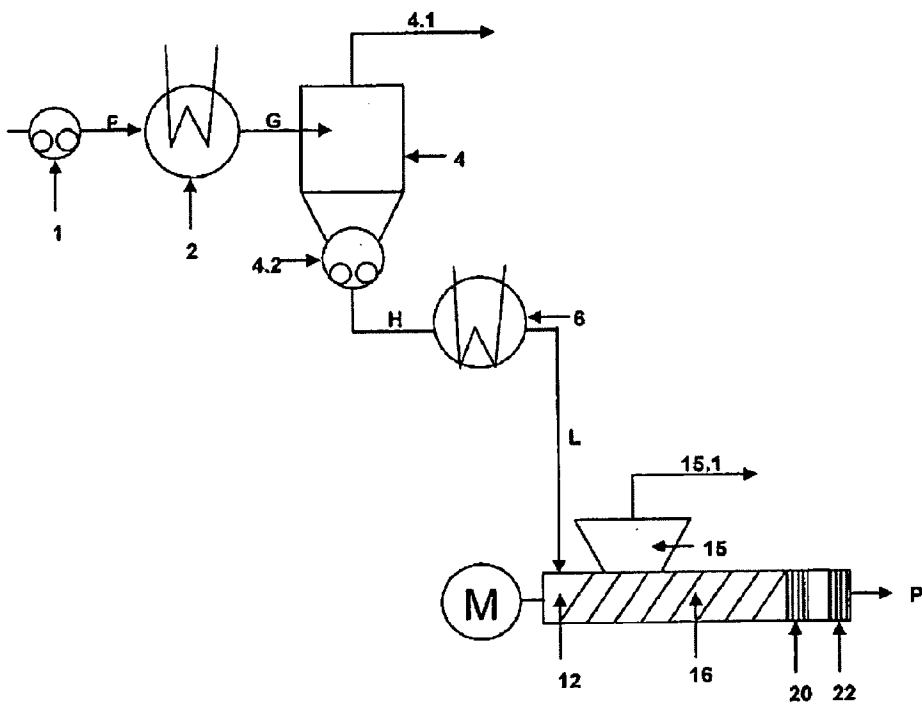


圖 1

- 1 . . . 幫浦
- 2 . . . 加熱器
- 4 . . . 脫氣容器
- 4.1、4.2 . . . 蒸氣管線
- 6 . . . 再加熱單元
- 12 . . . 進料點
- 15 . . . 通氣孔(下游)
- 15.1 . . . 蒸氣管線
- 16 . . . 運送區(下游)
- 20 . . . 最後蓄積區
- 22 . . . 出口區
- F . . . 流體
- G . . . 加熱之流體
- H . . . 濃縮流體
- L . . . 再加熱之濃縮流體
- P . . . 根據本發明的方法所獲得的腈橡膠聚合物

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100110105

C08C 1/12 (2006.01)

※申請日：100.3.24

※IPC 分類：C08C 2/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C08F 6/10 (2006.01)

製造無水及溶劑之腈橡膠之方法

C08L 9/02 (2006.01)

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF WATER AND
SOLVENT-FREE NITRILE RUBBERS

二、中文發明摘要：

本發明關於無水及溶劑之鹵化丁基橡膠產物，以及其
製造方法。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to water and solvent-free
halogenated butyl rubber products as well as a process for the
production thereof.

四、指明代表圖：

(一)本案指明代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	幫浦	20	最後蓄積區
2	加熱器	22	出口區
4	脫氣容器	F	流體
4.1、4.2	蒸氣管線	G	加熱之流體
6	再加熱單元	H	濃縮流體
12	進料點	L	再加熱之濃縮流體
15	通氣孔(下游)	P	根據本發明的方法所
15.1	蒸氣管線		獲得的腈橡膠聚合物
16	運送區(下游)		

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於無水及溶劑之腈橡膠，其製造方法及其用途。

【先前技術】

腈橡膠(“BBR”)係藉由將 α,β -不飽和腈與共軛二烯及視情況的一或多種可共聚合之三元單體共聚合而製備。共聚合反應典型在乳液中進行且得到 NBR 乳膠。接著使該乳膠接受蒸汽汽提，以移出例如未反應之單體及隨後主要使用鹽或酸作為凝聚劑來凝聚，以便分離 NBR 固體。NBR 係以在水中的濕碎塊形式獲得。接著將大部分的水以排水、接著例如施予脫水擠壓機及最後的真空乾燥步驟(例如，在隧式乾燥器或流化床中)而分離。此方法例如說明於 EP-A-1 369 436 中。

用於凝聚及蒸汽汽提之前述方法承受高能量消耗。大量的蒸汽不僅是使未反應之單體蒸發，且亦使汽提圓筒中全部的水含量加熱且維持在高溫下所必要的。前述方法亦利用大量的水，因為在凝聚之後在漿料中的腈橡膠濃度通常僅 5 至 20 重量%。來自此漿料的全部的水構成廢水且必須處理掉。

橡膠碎塊係使用簡單的篩盤或篩網而以機械方式與大量水分離。此機械乾燥方法的缺點為廢水受到未以篩阻擋的小橡膠粒子污染，因此廢水需要額外處理。在此第一次

分離之後，腈橡膠仍含有約至多 50% 之水。因此需要額外的乾燥階段，其可利用脫水擠壓機執行，將橡膠於其中在壓力下加熱至 150 至 200°C，例如使用單螺旋或雙螺旋擠壓機。可將模板安裝在擠壓機出口，以維持壓力。當橡膠推擠通過模板時，在橡膠中的水蒸發且形成開口式多孔碎塊。接著以切割裝置切割碎塊成為小片。前述脫水僅可使水份含量減少至約 5 至 15%。於是必須將碎塊運送至對流乾燥機中，殘餘水份在此以熱空氣移出。在此乾燥之後，腈橡膠通常具有 0.1 至 1.0% 之水份含量。若必要時，可施予藉由冷空氣流經橡膠碎塊實現之冷卻階段，使腈橡膠碎塊冷卻至 60°C 之最高捆包(bales)溫度。接著碎塊係藉由水壓機形成捆包且將捆包包裝至供運輸的箱或條板箱中。

用於乾燥腈橡膠的前述方法複雜且需要大規模設備。而且，必須小心監控方法參數，以避免熱及切應力，其會衝擊最終產物的性質輪廓。

在新發展之方法中，可將腈橡膠在有機溶劑中聚合，如在其申請者尚未公開之專利申請案中所主張。在此聚合反應之後所獲得的反應混合物不僅含有腈橡膠，且亦有未反應之單體，其大部分可以蒸餾汽提方法移出。在此蒸餾之後，腈橡膠係呈均勻溶液存在於溶劑中。腈橡膠的分離原則上亦可以類似於經乳液聚合之腈橡膠已知的程序執行。此可包含與蒸汽及/或熱水及/或凝聚劑接觸。然而，此會導致腈橡膠以濕碎塊形式存在於水與有機溶劑之混合物中，其使得整個方法以經濟以及生態學觀點來看非常不令

人滿意。

已提出從不同類型的聚合物移出水及揮發性有機溶劑為目標的各種特殊方法。在真空中使用或不使用載送劑 (entrainer) 的擠壓機脫氣在實際應用中取得認可為最重要的技術，然而，此等先前技藝方法的能量需求非常高。US 3,117,953 A1 揭示一種用於純化高壓聚乙烯之裝置及方法。然而，在 US 3,117,953 A1 中用於聚乙烯之合成橡膠膠合劑的取代作用會導致在進入擠壓機之前形成碎塊，這完全不令人滿意。DE 195 37 113 揭示一種使用蒸汽汽提器、傾析器及擠壓機用於聚合物樹脂之方法及裝置，特別為聚碳酸酯樹脂。然而，引入蒸汽會導致不希望的高含量殘餘水或非常高的能量消耗。EP 0 102 122 揭示一種使用部分填充之擠壓機從溶液回收聚合物之方法，特別為回收聚乙烯。然而，EP 0 102 122 未言明關於殘餘水的移出。US 2001/056176 A1 揭示一種回收聚合物之一步驟方法，且尤其用於橡膠溶液濃縮的實例。橡膠溶液藉此以蒸汽加熱，以便藉由在真空下脫氣而於一步驟中移出存在的溶劑，以製造白色碎塊。US 2001/056176 A1 藉此需要大體積的蒸氣流在低蒸氣壓力下移出揮發性組份且導致額外的水封入碎塊中，接著必須移出該封入之水。US 5,283,021 A1 揭示從彈性體聚合物溶液移出溶劑的兩步驟方法。聚合物溶液係藉由加熱流體而藉此直接加熱且在真空下噴霧。溶劑在噴霧期間蒸發，藉此形成碎塊，接著將其進料至擠壓機中，供進一步脫氣。然而，不希望在此階段形成碎塊。EP 1 127

609 A2 揭示一種在至少一種捏合機中處理產物之方法。EP 1 127 609 A2 使用部分經由捏合機壁本身引入之能量，從含有彈性體及熱塑體之溶液蒸發溶劑。因此需要成為高投資成本的大表面積之捏合機。另一部分的能量係經由捏合機的旋轉軸以機械能量引入。在與蒸汽加熱相比時，機械能量更貴且因此具有環境上的缺點。在 EP 1 127 609 A2 中所使用之捏合機需要很多維護及清潔。此外，經由捏合機引入之機械能量強烈取決於產物的黏度，其減低方法的順從性。EP 1 165 302 A1 揭示一種用於塑料脫氣之裝置及方法，此為具有在真空下操作的背通氣孔及數個通氣孔區域之擠壓機。需要以真空達成低殘餘揮發物濃度。EP 1 165 302 A1 揭示可施予進一步改進脫氣效率之汽提劑。在 EP 1 165 302 A1 中所使用之塑料(熱塑性聚碳酸酯)在脫氣方法結束時維持流動熔融。然而，依據 EP 1 165 302 A1 加工之合成橡膠膠合劑會在脫氣階段結束時轉變成碎塊且不可能進一步加工。在“Process Machinery”, Parts I and II, March and April 2000; Author: C.G. Hagberg 中揭示使用閃蒸罐及擠壓機的橡膠溶液直接揮發作用。然而，此文獻未言明關於在最終產物中的揮發性化合物含量。

【發明內容】

因此，本發明的目的係提供一種從含有至少腈橡膠之流體移出揮發性化合物的節能、生態學及經濟上有利之方法。此方法較佳地應可以連續操作。本發明的進一步目的

係提供實質上無揮發性化合物之腈橡膠產物。

此目的係藉由從含有下列者之流體(F)移出揮發性化合物之方法解決：

(1)至少一種腈橡膠及(2)至少一種揮發性化合物，

其中該方法包含至少以下步驟：

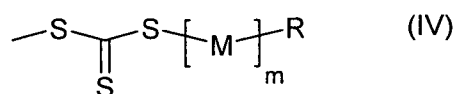
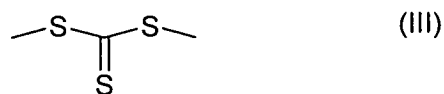
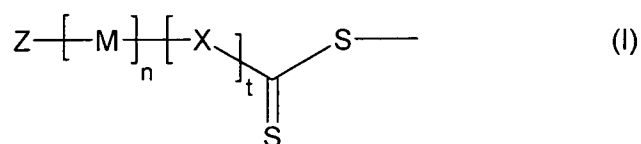
a)將流體(F)在至少一種濃縮器單元中處理，該單元包含至少一加熱器、一脫氣容器(4)及一蒸氣管線，藉此將流體(F)加熱，將加熱之流體(G)進料至脫氣容器中，在此經由蒸氣管線移出部分的揮發性化合物，以獲得濃縮流體(H)；

b)將來自步驟 a)之濃縮流體(H)在至少一種再加熱單元中再加熱，以獲得再加熱之濃縮流體(L)；

c)將來自步驟 b)之再加熱之濃縮流體(L)進料至至少一種擠壓機單元中，該單元包含至少一包含至少一運送區之擠壓機脫氣區、一具有一或多個蒸氣管線之通氣孔、一蓄積區及一出口區，藉此使揮發性化合物經由通氣孔及蒸氣管線移出，其中再加熱之濃縮流體(L)在進入擠壓機脫氣區時自由流動且其中在出口區所獲得的腈橡膠實質無揮發性化合物；

且其中在流體(F)中所含之腈橡膠(1)包含：

- (i)從至少一種共軛二烯、至少一種 α,β -不飽和腈及視情況的一或多種另外的可共聚合之單體衍生之重複單元，及
- (ii)一或多種通式(I)、(II)、(III)、(IV)或(V)之結構成分：



其中

Z 為 H、直鏈或支鏈飽和或單-或多不飽和(mono- or polyunsaturated)烷基、飽和或單-或多不飽和碳環基或雜環基、芳基、雜芳基、芳烷基、雜芳烷基、烷氧基、芳氧基、雜芳氧基、胺基、鹽胺基、羥基亞胺基、胺甲鹽基、烷氧基羰基、F、Cl、Br、I、羥基、膦鹽基(phosphonato)、亞磷酸基(phosphinato)、烷硫基、芳硫基、硫烷基(sulphanyl)、硫羰基、亞磺鹽基、磺鹽基(sulphono)、亞磺酸基(sulphino)、次磺酸基(sulpheno)、磺酸(sulfonsäuren)、胺磺鹽基、矽基(silyl)、矽氧基、腈、羰基、羧基、氧羰基、氧磺鹽基、側氧基、硫酮基、硼酸酯、硒酸酯、環氧基、氰酸酯、硫氰酸酯、異氰酸酯、硫異氰酸酯及異氰化物，

M 代表一或多種包含共軛或非共軛二烯、炔烴及乙烯基

化合物之單-或多不飽和單體之重複單元，或代表衍生包含聚醚(更特別為聚伸烷二醇醚和聚環氧烷)、聚矽氧烷、多元醇、聚碳酸酯、聚胺基甲酸酯、聚異氰酸酯、多醣、聚酯及聚醯胺之聚合物的結構成分，

n 及 m 為相同或不同且各自在從 0 至 10000 之範圍內，

t 為 0 或 1(若 $n=0$)，及為 1(若 $n \neq 0$)，

X 為 $C(Z_2)$ 、 $N(Z)$ 、 $P(Z)$ 、 $P(=O)(Z)$ 、 O 、 S 、 $S(=O)$ 或 $S(=O)_2$ ，在該等基中之 Z 有可能具有與上述列示者相同定義，及

R (a)若 $m \neq 0$ ，則可具有與 Z 基相同的定義，及

(b)若 $m=0$ ，則為 H 、直鏈或支鏈飽和或單-或多不飽和烷基、飽和或單-或多不飽和碳環基或雜環基、芳基、雜芳基、芳烷基、雜芳烷基、烷氧基、芳氧基、雜芳氧基、胺基、醯胺基、胺甲醯基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、硫烷基、硫羧基、亞磺醯基、磺醯基、亞磺酸基、次磺酸基、磺酸、胺磺醯基、羰基、羧基、氧羰基、氧磺醯基、側氧基、硫酮基、環氧基、氰酸酯、硫氰酸酯、異氰酸酯、硫異氰酸酯或異氰化物。

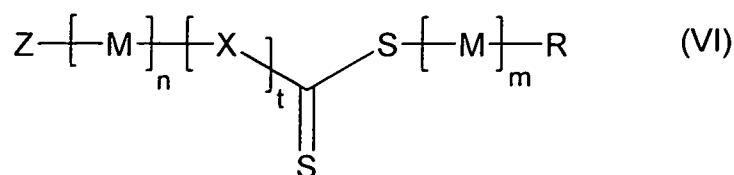
在流體(F)中所含之腈橡膠係藉由各自的單體在有機溶液中及在額外存在的調節劑分子(在本技藝中亦被稱為鏈轉移劑)中之自由基聚合反應而製備。此等聚合反應代表 RAFT 聚合反應(“可逆式加成斷裂技術(Reversible Addition Fragmentation Technology)”)。由於其本性而使調節劑分子

的特定斷裂或結構成分可發現於腈橡膠的聚合物主鏈中或成為末端基。

於是，本發明的方法係從含有(1)至少一種腈橡膠及(2)至少一種揮發性化合物之流體(F)移出揮發性化合物，其中該方法包含至少以下步驟：

- a)將流體(F)在至少一種濃縮器單元中處理，該單元包含至少一加熱器、一脫氣容器(4)及一蒸氣管線，藉此將流體(F)加熱，將加熱之流體(G)進料至脫氣容器中，在此經由蒸氣管線移出揮發性化合物，以獲得濃縮流體(H)；
- b)將來自步驟 a)之濃縮流體(H)在至少一種再加熱單元中再加熱，以獲得再加熱之濃縮流體(L)；
- c)將來自步驟 b)之再加熱之濃縮流體(L)進料至至少一種擠壓機單元中，該單元包含至少一輸送區之擠壓機脫氣區、一具有一或多個蒸氣管線之通氣孔、一蓄積區及一出口區，藉此使揮發性化合物經由通氣孔及蒸氣管線移出，其中再加熱之濃縮流體(L)在進入擠壓機脫氣區時自由流動且其中在出口區所獲得的腈橡膠實質無揮發性化合物；

且其中流體(F)中所含有之腈橡膠(1)係藉由至少一種共軛二烯、至少一種 α,β -不飽和腈及視情況的一或多種另外的可共聚合之單體在至少一種有機溶劑及至少一種結構通式(VI)之調節劑存在下的自由基聚合反應而獲得：



其中

Z 為 H、直鏈或支鏈飽和或單-或多不飽和烷基、飽和或單-或多不飽和碳環基或雜環基、芳基、雜芳基、芳烷基、雜芳烷基、烷氧基、芳氧基、雜芳氧基、胺基、醯胺基、羥基亞胺基、胺甲醯基、烷氧基羰基、F、Cl、Br、I、羥基、膦醯基、亞磷酸基、烷硫基、芳硫基、硫烷基、硫羧基、亞磺醯基、磺醯基、亞磺酸基、次磺酸基、磺酸、胺磺醯基、矽基、矽氧基、腈、羰基、羧基、氧羰基、氧磺醯基、側氧基、硫酮基、硼酸酯、硒酸酯、環氧基、氰酸酯、硫氰酸酯、異氰酸酯、硫異氰酸酯及異氰化物，

R (a)若 $m \neq 0$ ，則可具有與 Z 基相同的定義，及
(b)若 $m = 0$ ，則為 H、直鏈或支鏈飽和或單-或多不飽和烷基、飽和或單-或多不飽和碳環基或雜環基、芳基、雜芳基、芳烷基、雜芳烷基、烷氧基、芳氧基、雜芳氧基、胺基、醯胺基、胺甲醯基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、硫烷基、硫羧基、亞磺醯基、磺醯基、亞磺酸基、次磺酸基、磺酸、胺磺醯基、羰基、羧基、氧羰基、氧磺醯基、側氧基、硫酮基、環氧基、氰酸酯、硫氰酸酯、異氰酸酯、硫異氰酸酯或異氰化物，

- M 代表一或多種包含共軛或非共軛二烯、炔烴及乙烯基化合物之單-或多不飽和單體之重複單元，或代表衍生包含聚醚(更特別為聚伸烷二醇醚和聚環氧烷)、聚矽氧烷、多元醇、聚碳酸酯、聚胺基甲酸酯、聚異氰酸酯、多醣、聚酯及聚醯胺之聚合物的結構構成分，
- n 及 m 為相同或不同且各自在從 0 至 10000 之範圍內，
- t 為 0 或 1(若 $n=0$)，及為 1(若 $n \neq 0$)，及
- X 為 $C(Z_2)$ 、 $N(Z)$ 、 $P(Z)$ 、 $P(=O)(Z)$ 、 O 、 S 、 $S(=O)$ 或 $S(=O)_2$ ，該等基中之 Z 有可能具有與上述以式(VI)列示者相同定義。

【實施方式】

應指出本發明的範圍亦包含以各特性指明之優先範圍及區域之任何所欲組合。

在本發明的上下文中，縮寫之術語“腈橡膠”經常具有上述提出之意義，亦即藉由前述單體在有機溶液及額外存在的根據式(VI)之調節劑中之自由基聚合反應可獲得的腈橡膠。就所述及之產物(P)而言，此係意謂在接受根據本發明的方法之後的腈橡膠。

在本發明的上下文中，術語“自由流動”意謂在從 50 至 50000000 mPa*s，較佳從 50 至 10000000 mPa*s，更佳從 750 至 1000000 mPa*s，而最佳從 2000 mPa*s 至 500000 mPa*s 之範圍內的黏度。

就其他未另外述及者而言，流體的黏度值係指使用

Haake Rheostress RS 150 黏度計或圓錐體-平板型旋轉流變計在既定溫度下從非常黏的樣品測量值外推之零剪切黏度。

外推至零剪切黏度典型地進行如下：剪切應力係在既定溫度下相對於剪切速率來測量。接著將二階多項式擬合至以測量所獲得的數據點。此二階多項式的線性部分反映在 0 之剪切速率下之斜率且因此為本發明上下文中所使用之零剪切黏度。

在本發明的上下文中，術語“實質上無揮發性化合物”意謂揮發性化合物的總濃度係以非揮發性腈橡膠聚合物質量為基準計少於 1.25 重量%，較佳為少於 0.75 重量%，更佳為少於 0.5 重量%，更佳為少於 0.2 重量%。

術語“實質上無揮發性化合物”特別意謂實質上無水且實質上無揮發性有機化合物。

若殘餘水濃度係以腈橡膠聚合物質量為基準計少於 0.5 重量%，較佳為少於 0.25 重量%，更佳為少於 0.1 重量%，而最佳為少於 0.075 重量%時，則非揮發性腈橡膠被認為實質上無水。

在本發明的上下文中，術語“揮發性有機化合物”意謂在標準壓力下具有沸點低於 250°C 之有機化合物。

若該揮發性有機化合物的殘餘濃度係以腈橡膠質量為基準計少於 0.75 重量%，較佳為少於 0.5 重量%，更佳為少於 0.25 重量%，而最佳為少於 0.1 重量%時，則腈橡膠被認為實質上無揮發性有機化合物。該揮發性有機化合物

特別包含在聚合反應中所使用之溶劑且包括例如二甲基乙醯胺、單氯苯、甲苯、乙酸乙酯及甲基乙酮。揮發性有機化合物較佳為具有 Hildebrand'schen 溶解度參數 δ ($\delta = ((\Delta H_v - RT)/V_m)^{1/2} [(MPa)^{1/2}]$) (V_m = 莫耳體積； ΔH_v = 蒸發焓； R = 理想氣體常數)) 在從 15.5 至 26 $(MPa)^{1/2}$ 之範圍內的極性溶劑。

腈橡膠(i)的詳細說明：

在前述式(VI)中之 Z 及 R 基中所述之定義在各情況中可經單或多取代。下列的基較佳地具有單或多取代作用：烷基、碳環基、雜環基、芳基、雜芳基、芳烷基、雜芳烷基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、胺基、醯胺基、胺甲醯基、膦醯基、亞磷酸基、硫烷基、硫羧基、亞磺醯基、磺醯基、亞磺酸基、次磺酸基、胺磺醯基、矽基、矽氧基、羰基、羧基、氧羰基、氧磺醯基、側氧基、硫酮基、硼酸酯、硒酸酯及環氧基。

適合的取代基依次包括所有 Z 能夠採用的定義，其先決條件係形成化學穩定的化合物。特別適合的取代基為鹵素(較佳為氟、氯、溴或碘)、腈(CN)及羧基。

以通式(VI)中之 Z 及 R 所述之定義亦明確地包括所述之基的鹽，其中該等鹽為化學上合理且穩定的。該等可為例如通式(VI)之調節劑的銨鹽、鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽、鋁鹽或質子化形式。

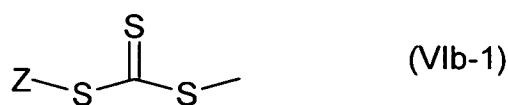
以通式(VI)中之 Z 及 R 所提出之定義亦包括有機金屬基，實例為那些提供調節劑格任亞(Grignard)功能之基。此

外，Z 及 R 可代表或含有碳陰離子，以鋰、鋅、錫、鋁、鉛及硼作為相對離子。

另一可能性係將 R 基經由鍵聯基(linker)與固相或載體物質偶合。鍵聯基可為熟諳本技藝者已知的 Wang、Sasrin、Rink 酸、2-氯三苯甲基、Mannich、Safety Catch、Traceless 或光致不穩定性鍵聯基。適合的固相或載體物質的實例包括矽石、離子交換樹脂、黏土、微晶高嶺石、交聯聚苯乙烯、接枝於聚苯乙烯上之聚乙二醇、聚丙烯醯胺("Pepsyn")、聚乙二醇-丙烯醯胺共聚物(PEGA)、纖維素、棉及粒狀多孔玻璃(CPG，受制之多孔玻璃)。

以通式(VI)中之 "M" 基所提出之定義可經單或多取代。因此，M 可代表一或多個單-或多不飽和單體之重複單元(較佳地視情況經單或多取代)、共軛或非-共軛二烯、視情況經單或多取代之炔烴或視情況經單或多取代之乙烯基化合物，實例為氟化單-或多不飽和乙烯基化合物，或另外可代表從經取代或未經取代之聚合物衍生之二價結構成分，該聚合物包含聚醚(更特別為聚伸烷二醇醚和聚環氧烷)、聚矽氧烷、多元醇、聚碳酸酯、聚胺基甲酸酯、聚異氰酸酯、多醣、聚酯及聚醯胺。因此，在該等 "M" 基之後可有一單體或聚合物基。

優先選擇為包含通式結構成分(ii)之腈橡膠：



及



其中

Z 具有以上述通式(VI)所提出之定義，及

R 具有以上述通式(VI)所提出之定義，儘管限制 R 在至腈橡膠中相鄰鍵結之原子的鍵均勻分裂之後可替代形成二級、三級或以芳族形式穩定之基。

已證實特別適合的是 Z 及 R 在(VIb-1)及(VIb-2)中是不同的。

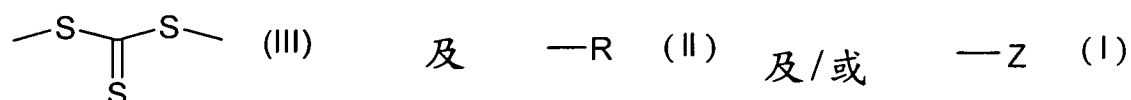
該等結構成分代表在腈橡膠中可能的末端基且在使用如上述定義之較佳的通式(VIb)之調節劑時製得。

特別佳的腈橡膠為那些包含末端基(VIb-1)及(VIb-2)作為通式結構成分(ii)者，其中 R(先決條件係 R 在至緊鄰鍵結之原子的鍵均勻分裂之後可替代形成二級、三級或以芳族形式穩定之基)為：

- 視情況經單或多取代之直鏈或支鏈飽和或單-或多不飽和烷基，較佳為對應之 C_3 - C_{20} -烷基，更特別為第二丁基、第三丁基、異丙基、1-丁烯-3-基、2-氯-1-丁烯-2-基、丙酸-2-基、丙腈(propionitrile)-2-基、2-甲基丙腈-2-基、2-甲基丙酸-2-基或 1H,1H,2-酮基-3-側氧基-4H,4H,5H,5H-全氟十二烷基，或
- 視情況經單或多取代之飽和或單-或多不飽和碳環基或雜環基，更特別為環己基、異丙苯基或環己烷-1-腈-1-基，
- (雜)芳基，最佳為 C_6 - C_{24} -(雜)芳基，更特別為苯基、吡啶基或蔥基，

- (雜)芳烷基，最佳為苯甲基、苯乙基或 1-甲基-1-苯乙-2-基，或
- 硫羧基、羰基、羧基、側氧基、硫酮基、環氧基，且亦為前述化合物之鹽。

特別優先選擇為其中通式結構成分(ii)包括下列者之腈橡膠：



其中

Z 具有與通式(I)中相同的意義，及

R 具有與通式(II)中就 $m=0$ 之相同的意義，及

R 及 Z 為相同或不同，儘管在各情況中其先決條件係 R 及 Z 在彼等至腈橡膠中各自相鄰之原子的鍵均勻分裂之後各自形成二級、三級或以芳族形式穩定之基。

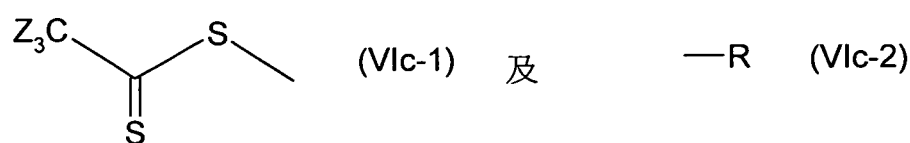
具有前述通式結構成分(II)之腈橡膠係在使用如下文定義之通式結構式(IVb)之調節劑時獲得，其中 Z 具有與通式(IV)相同的定義及 R 具有與通式(IV)中以 $m=0$ 之變化 b)相同的定義，且 R 及 Z 為相同或不同，儘管在各情況中其先決條件係 R 及 Z 在彼等至調節劑中最接近之硫的鍵均勻分裂(homolytic fission)之後各自形成二級、三級或以芳族形式穩定之基。

特別優先選擇為包含以成分(III)及(II')及/或(I')作為通式結構成分(general structural elements)(ii)之腈橡膠，其中 R 及 Z 為相同或不同且為(其先決條件係 R 及 Z 在至各自相

鄰之鍵結原子的鍵均勻分裂之後各自形成二級、三級或以芳族形式穩定之基)：

- 視情況經單或多取代之直鏈或支鏈飽和或單-或多不飽和烷基，較佳為對應之 C_3 - C_{20} -烷基，更特別為第二丁基、第三丁基、異丙基、1-丁烯-3-基、2-氯-1-丁烯-2-基、丙酸-2-基、丙腈-2-基、2-甲基丙腈-2-基、2-甲基丙酸-2-基或 1H,1H,2-酮基-3-側氧基-4H,4H,5H,5H-全氟十二烷基，或
- 視情況經單或多取代之飽和或單-或多不飽和碳環基或雜環基，更特別為環己基、異丙苯基或環己烷-1-腈-1-基，
- (雜)芳基，最佳為 C_6 - C_{24} -(雜)芳基，更特別為苯基、吡啶基或蒽基，
- (雜)芳烷基，最佳為苯甲基、苯乙基或 1-甲基-1-苯乙-2-基，或
- 硫羧基、羰基、羧基、側氧基、硫酮基、環氧基，且亦為前述化合物之鹽。

優先選擇為包含下式作為通式結構成分(ii)之腈橡膠：



其中

Z 具有以通式(I)之上述定義，

R 具有以通式(II)之上述定義，儘管限制 R 在至未氫化或

氫化之腈橡膠中相鄰之原子的鍵均勻分裂之後形成二級、三級或以芳族形式穩定之基。

該等結構成分代表腈橡膠中的末端基且在使用如下文定義之較佳的通式(VIc)之調節劑時形成。

此外，特別優先選擇為包含結構成分(VIc-1)及(VIc-2)作為通式結構成分(ii)之腈橡膠，其中

R 為(其先決條件係 R 在至未氫化或氫化之腈橡膠中相鄰之原子的鍵均勻分裂之後形成二級、三級或以芳族形式穩定之基)：

- 視情況經單或多取代之直鏈或支鏈飽和或單-或多不飽和烷基，較佳為對應之 C_3-C_{20} -烷基，更特別為第二丁基、第三丁基、異丙基、1-丁烯-3-基、2-氯-1-丁烯-2-基、丙酸-2-基、丙腈-2-基、2-甲基丙腈-2-基、2-甲基丙酸-2-基或 1H,1H,2-酮基-3-側氧基-4H,4H,5H,5H-全氟十二烷基，或
- 視情況經單或多取代之飽和或單-或多不飽和碳環基或雜環基，更特別為環己基、異丙苯基或環己烷-1-腈-1-基，
- (雜)芳基，最佳為 C_6-C_{24} -(雜)芳基，更特別為苯基、吡啶基或蒽基，
- (雜)芳烷基，最佳為苯甲基、苯乙基或 1-甲基-1-苯乙-2-基，或
- 硫羧基、羰基、羧基、側氧基、硫酮基、環氧基，且亦為前述化合物之鹽。

在腈橡膠中之共軛二烯可具有任何種類。較佳的是使用(C₄-C₆)共軛二烯。特別優先選擇為 1,2-丁二烯、1,3-丁二烯、異戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、1,3-戊二烯(piperylene)或其混合物。更特別優先選擇為 1,3-丁二烯及異戊二烯或其混合物。以 1,3-丁二烯尤其佳。

有可能使用任何已知的 α,β -不飽和腈作為 α,β -不飽和腈，優先選擇為(C₃-C₅) α,β -不飽和腈，諸如丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈或其混合物。以丙烯腈特別佳。

一種特別佳的腈橡膠為丙烯腈與 1,3-丁二烯之共聚物。

有可能使用例如芳族乙烯基單體作為另外可共聚合之三元單體，較佳為苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和乙烯基吡啶，含氟之乙烯基單體，較佳為氟乙基乙烯基醚、氟丙基乙烯基醚、*o*-氟甲基苯乙烯、五氟苯甲酸乙烯酯、二氟乙烯和四氟乙烯，或其他的可共聚合之抗老化單體，較佳為 N-(4-苯胺基苯基)丙烯醯胺、N-(4-苯胺基苯基)甲基丙烯醯胺、N-(4-苯胺基苯基)肉桂醯胺、N-(4-苯胺基苯基)巴豆醯胺、N-苯基-4-(3-乙烯基苯甲氧基)苯胺及 N-苯基-4-(4-乙烯基苯甲氧基)苯胺，且亦為非共軛二烯，諸如 4-氟基環己烯及 4-乙烯基環己烯，或另外為炔烴，諸如 1-或 2-丁炔。

另一選擇地，有可能使用含有羧基的可共聚合之三元單體作為更多可共聚合之三元單體，實例為 α,β -不飽和單羧酸(彼之酯)、 α,β -不飽和二羧酸(彼之單酯或二酯)或彼之對應酐或醯胺。

有可能優先選擇使用丙烯酸及甲基丙烯酸作為 α,β -不飽和單羧酸。

亦有可能使用 α,β -不飽和單羧酸之酯，較佳為彼之烷酯及烷氧基烷酯。優先選擇為烷酯，尤其為 α,β -不飽和單羧酸之 C_1 - C_{18} 烷酯，特別優先選擇為烷酯，尤其為丙烯酸或甲基丙烯酸之 C_1 - C_{18} 烷酯，更特別為丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸第三丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸正十二烷酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯及甲基丙烯酸 2-乙基己酯。亦較佳為 α,β -不飽和單羧酸之烷氧基烷酯，更佳為丙烯酸或甲基丙烯酸之烷氧基烷酯，更特別為丙烯酸或甲基丙烯酸之 C_2 - C_{12} 烷氧基烷酯，最佳為丙烯酸甲氧基甲酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯及(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯。亦可使用例如烷酯(諸如那些上述者)與例如那些上述形式之烷氧基烷酯之混合物。亦可使用其中鹵烷基之 C 原子數為 2-12 個之丙烯酸鹵烷酯及甲基丙烯酸鹵烷酯，較佳為丙烯酸 α -鹵乙酯、丙烯酸 β -鹵乙酯及甲基丙烯酸鹵丁酯。亦可使用其中鹵烷基之 C 原子數為 1-12 個之丙烯酸羥烷酯及甲基丙烯酸羥烷酯，較佳為丙烯酸 2-羥乙酯、甲基丙烯酸 2-羥乙酯及丙烯酸 3-羥丙酯；亦可使用含經氟取代之苯甲基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，較佳為丙烯酸氟苯甲酯及甲基丙烯酸氟苯甲酯。亦可使用含氟烷基之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯，較佳為丙烯酸三氟乙酯及甲基丙烯酸四氟丙酯。亦可使用含胺基之 α,β -不飽和羧

羧酯，諸如丙烯酸二甲基胺基甲酯及丙烯酸二乙基胺基乙酯。

此外，有可能使用 α,β -不飽和二羧酸作為其他的可共聚合之單體，較佳為順丁烯二酸、反丁烯二酸、巴豆酸、伊康酸、檸康酸及中康酸。

此外，可使用 α,β -不飽和二羧酸酐，較佳為順丁烯二酸酐、伊康酸酐、檸康酸酐及中康酸酐。

此外，有可能使用 α,β -不飽和二羧酸基之單酯或二酯。

該等 α,β -不飽和二羧酸單酯或二酯可為例如烷酯較佳為 C_1 - C_{10} 烷酯，更特別為乙酯、正丙酯、異丙酯、正丁酯、第三丁酯、正戊酯或正己酯，烷氧基烷酯，較佳為 C_2 - C_{12} 烷氧基烷酯，更佳為 C_3 - C_8 -烷氧基烷酯，羧烷酯，較佳為 C_1 - C_{12} 羧烷酯，更佳為 C_2 - C_8 羧烷酯，環烷酯，較佳為 C_5 - C_{12} 環烷酯，更佳為 C_6 - C_{12} 環烷酯，烷基環烷酯，較佳為 C_6 - C_{12} 烷基環烷酯，更佳為 C_7 - C_{10} 烷基環烷酯，芳酯，較佳為 C_6 - C_{14} 芳酯，該等酯為單酯或二酯，且在二酯的情況中，酯亦有可能為混合酯。

特別佳的 α,β -不飽和單羧酸烷酯為(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、丙烯酸 2-丙基庚酯及(甲基)丙烯酸月桂酯。更特別地使用丙烯酸正丁酯。

特別佳的 α,β -不飽和單羧酸烷氧基烷酯為(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯及(甲基)丙烯酸甲

氧基乙酯。更特別地使用丙烯酸甲氧基乙酯。

特別佳的 α, β -不飽和單羧酸羥烷酯為(甲基)丙烯酸羥乙酯、(甲基)丙烯酸羥丙酯及(甲基)丙烯酸羥丁酯。

經使用的 α, β -不飽和單羧酸之其他酯另外為例如聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸環氧酯、N-(2-羥乙基)丙烯酸醯胺、N-(2-羥甲基)丙烯酸醯胺及胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

α, β -不飽和二羧基單酯之實例包含：

- 順丁烯二酸單烷酯，較佳為順丁烯二酸單甲酯、順丁烯二酸單乙酯、順丁烯二酸單丙酯及順丁烯二酸單正丁酯；
- 順丁烯二酸單環烷酯，較佳為順丁烯二酸單環戊酯、順丁烯二酸單環己酯及順丁烯二酸單環庚酯；
- 順丁烯二酸單烷基環烷酯，較佳為順丁烯二酸單甲基環戊酯及順丁烯二酸單乙基環己酯；
- 順丁烯二酸單芳酯，較佳為順丁烯二酸單苯酯；
- 順丁烯二酸單苯甲酯，較佳為順丁烯二酸單苯甲酯；
- 反丁烯二酸單烷酯，較佳為反丁烯二酸單甲酯、反丁烯二酸單乙酯、反丁烯二酸單丙酯及反丁烯二酸單正丁酯；
- 反丁烯二酸單環烷酯，較佳為反丁烯二酸單環戊酯、反丁烯二酸單環己酯及反丁烯二酸單環庚酯；
- 反丁烯二酸單烷基環烷酯，較佳為反丁烯二酸單甲基環戊酯及反丁烯二酸單乙基環己酯；
- 反丁烯二酸單芳酯，較佳為反丁烯二酸單苯酯；

- 反丁烯二酸單苯甲酯，較佳為反丁烯二酸單苯甲酯；
- 檸康酸單烷酯，較佳為檸康酸單甲酯、檸康酸單乙酯、檸康酸單丙酯及檸康酸單正丁酯；
- 檸康酸單環烷酯，較佳為檸康酸單環戊酯、檸康酸單環己酯及檸康酸單環庚酯；
- 檸康酸單烷基環烷酯，較佳為檸康酸單甲基環戊酯及檸康酸單乙基環己酯；
- 檸康酸單芳酯，較佳為檸康酸單苯酯；
- 檸康酸單苯甲酯，較佳為檸康酸單苯甲酯；
- 伊康酸單烷酯，較佳為伊康酸單甲酯、伊康酸單乙酯、伊康酸單丙酯及伊康酸單正丁酯；
- 伊康酸單環烷酯，較佳為伊康酸單環戊酯、伊康酸單環己酯及伊康酸單環庚酯；
- 伊康酸單烷基環烷酯，較佳為伊康酸單甲基環戊酯及伊康酸單乙基環己酯；
- 伊康酸單芳酯，較佳為伊康酸單苯酯；
- 伊康酸單苯甲酯，較佳為伊康酸單苯甲酯；
- 中康酸單烷酯(Mesaconic acid monoalkyl esters)，較佳為中康酸單乙酯。

有可能使用以前述單酯基團為主之類似的二酯作為 α,β -不飽和二羧酸二酯，且酯基團亦可為在化學上不同的基團。在所得 NBR 聚合物中之共軛二烯及 α,β -不飽和腈之比例可在寬廣的範圍內改變。共軛二烯之比例或總和典型地在以整個聚合物為基準計從 40 至 90 重量%之範圍內，較

佳在從 50 至 85 重量%之範圍內。 α,β -不飽和腈之比例或總和典型地在以整個聚合物為基準計 10 至 60 重量%，較佳為 15 至 50 重量%之範圍內。單體之比例在各情況中加總至 100 重量%。取決於三元單體或三元單體類的本性而定，額外的單體可以整體聚合物為基準計 0%至 40 重量%之量存在。在此情況中，共軛二烯或二烯類及/或 α,β -不飽和腈或腈類之對應比例係以額外的單體比例取代，所有單體之比例在各情況中加總至 100 重量%。

在三元單體為形成三級基(例如，甲基丙烯酸)之單體種類時，則發現彼等適合以 0%至 10 重量%之量使用。

應注意上述就額外單體所提出最大 40%之限制僅適用於單體的總量係在反應開始或期間計量至聚合批料中之情況中(換言之，為了製造無規三元共聚物系統)。由於腈橡膠具有在其聚合物主鏈及/或其末端基中所使用之調節劑或調節劑類之碎體的事實，所以當然有可能以其用作為例如產生嵌段系統(generating block systems)為目的而與適合的單體反應的巨調節劑及以任何所欲量使用。

本發明的腈橡膠之玻璃轉換溫度位於從 -70°C 至 $+20^{\circ}\text{C}$ 之範圍內，較佳在 -60°C 至 10°C 之範圍內。

由於聚合反應在有機溶液中的活躍本性，所以有可能獲得具有極窄的分子量分佈之腈橡膠。腈橡膠可經製備而具有在從 1.1 至 2.5 之範圍內的多分散性指數，較佳在從 1.3 至 2.4 之範圍內，更佳在從 1.4 至 2.2 之範圍內，更特別在從 1.5 至 2.0 之範圍內，最佳在從 1.5 至少於 2 之範圍

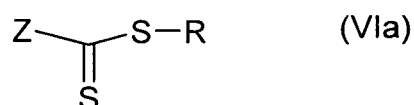
內。本發明的方法經由控制調節劑濃度而允許非常精確地調整所欲分子量，且另外經由使用調節劑亦容許特殊聚合物架構的建造(例如，製備在聚合物主鏈上的嵌段接枝、表面附著及亦為熟諳本技藝者已知的其他聚合物修改)，且亦容許從極窄通向寬分佈，從單峰經由雙峰且通向多峰分佈的標的之分子量分佈。

成為腈橡膠的聚合反應：

在得到腈橡膠的聚合反應中，較佳的是使用通式(VI)之調節劑，其中

Z 及 R 具有以上述通式(VI)所述之定義，及 n、m 及 t 全部皆為 0。

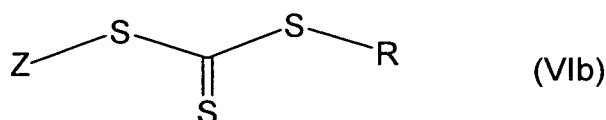
此較佳的調節劑因此具有通式結構(VIa)：



其中 Z 及 R 基可具有以上述通式(VI)所述之任何定義。

三硫代碳酸酯(Trithiocarbonates)：

有可能使用通式(VIb)之調節劑作為進一步較佳的調節劑：



其中

Z 具有以上述通式(VI)所述之定義，

R 具有以上述通式(VI)之 m=0 的變化 b)所述之定義，儘

管限制 R 在 S-R 鍵均勻分裂之後可替代形成二級、三級或以芳族形式穩定之基。

此特別佳的通式(VIb)之調節劑為通式(VI)之調節劑產物，該通式具有

n 及 m 各自 = 0，

t 為 1，

X 為硫，

Z 具有以上述通式(VI)所述之定義，及

R 具有以上述通式(VI)之 $m=0$ 的變化 b)所述之定義，儘管限制 R 在 S-R 鍵均勻分裂之後可替代形成二級、三級或以芳族形式穩定之基。

取決於 Z 及 R 在所提出之定義的上下文中是否相同而定，該等特別佳的通式(VIb)之調節劑因此為對稱或不對稱三硫代碳酸酯。

特別優先選擇使用通式(VIb)之調節劑，其中

Z 具有以上述通式(VI)所述之定義，及

R 為(其先決條件係 R 在 S-R 鍵均勻分裂之後可替代形成二級、三級或以芳族形式穩定之基)：

- 視情況經單或多取代之直鏈或支鏈飽和或單-或多不飽和烷基，較佳為對應之 C_3 - C_{20} -烷基，更特別為第二丁基、第三丁基、異丙基、1-丁烯-3-基、2-氯-1-丁烯-2-基、丙酸-2-基、丙腈-2-基、2-甲基丙腈-2-基、2-甲基丙酸-2-基或 1H,1H,2-酮基-3-側氧基-4H,4H,5H,5H-全氟十二烷基，或

- 視情況經單或多取代之飽和或單-或多不飽和碳環基或雜環基，更特別為環己基、異丙苯基或環己烷-1-腈-1-基，
- (雜)芳基，最佳為 C_6-C_{24} -(雜)芳基，更特別為苯基、吡啶基或萸基，
- (雜)芳烷基，最佳為苯甲基、苯乙基或 1-甲基-1-苯乙-2-基，或
- 硫羧基、羰基、羧基、側氧基、硫酮基、環氧基，且亦為前述化合物之鹽。

此外，更特別優先選擇使用通式(VIb)之調節劑，其中 Z 具有以上述通式(VI)所述之定義，儘管同樣額外限制那些藉此使 Z 在 Z-S 鍵均勻分裂之後可替代形成二級、三級或以芳族形式穩定之基的定義。

在該情況中，在三硫代碳酸酯調節劑中之 R 及 Z 基二者具有聚合引發效應。

此外，最特別優先選擇使用通式(VIb)之調節劑，其中 R 及 Z 為相同或不同且為(其先決條件係 R 及 Z 分別在 R-S 或 Z-S 鍵彼均勻分裂之後各自形成二級、三級或以芳族形式穩定之基)：

- 視情況經單或多取代之直鏈或支鏈飽和或單-或多不飽和烷基，較佳為對應之 C_3-C_{20} -烷基，更特別為第二丁基、第三丁基、異丙基、1-丁烯-3-基、2-氯-1-丁烯-2-基、丙酸-2-基、丙腈-2-基、2-甲基丙腈-2-基、2-甲基丙酸-2-基或

1H,1H,2-酮基-3-側氧基-4H,4H,5H,5H-全氟十二烷基，或

- 視情況經單或多取代之飽和或單-或多不飽和碳環基或雜環基，更特別為環己基、異丙苯基或環己烷-1-腈-1-基，
- (雜)芳基，最佳為 C_6-C_{24} -(雜)芳基，更特別為苯基、吡啶基或蒽基，
- (雜)芳烷基，最佳為苯甲基、苯乙基或 1-甲基-1-苯乙-2-基，或
- 硫羧基、羰基、羧基、側氧基、硫酮基、環氧基，且亦為前述化合物之鹽。

關於調配物，當以“R 在 R-S 鍵均勻分裂之後形成二級或三級基”用於通式(VIb)及接著用於通式(VIc)、(VIId)及(VIe)時，則適用下述定義。彼等同樣適用於“Z 在 Z-S 鍵均勻分裂之後形成二級或三級基”之對應調配物，其中調配物係關於 Z 而用於說明書的上下文中。

在產生至通式(VIb)中(及分別在後續的通式(VIc)、(VIId)及(VIe)中)之 S 的鍵之 R 基中的原子接著在 R-S 鍵均勻分裂時通到被稱為“三級”之基，當此原子與此基連接時(除了至硫之鍵以外)，有至少

- (i) 三個經由單鍵之取代基，或
- (ii) 一個經由單鍵之取代基及另一個經由雙鍵之取代基，
或
- (iii) 一個經由參鍵之取代基，

所有的前述取代基必然為除了氫以外的基。

在產生至通式(VIb)、(VIc)、(VIId)及(VIe)中之 S 的鍵之 R 基中的原子接著在 R-S 鍵均勻分裂時通到被確認為“二級”之基，當與該原子連接時，有至少

(i) 兩個經由單鍵之取代基，或

(ii) 一個經由雙鍵的取代基，或

所有的前述取代基必然為除了氫以外的基，而所有更多可能的取代基為 H。

在 R-S(或 Z-S)鍵均勻分裂時得到被稱為“三級”之基的 R 或 Z 基之實例為例如第三丁基、環己烷-1-腈-1-基及 2-甲基丙烷腈-2-基。

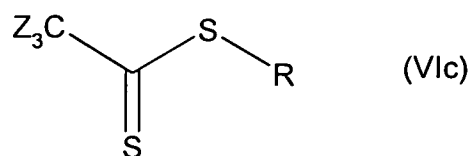
在 R-S(或 Z-S)鍵均勻分裂時得到被稱為“二級”之基的 R 或 Z 基之實例為例如第二丁基、異丙基及環烷基，較佳為環己基。

關於如下述式(VIId)所使用對“Z 在 Z-S 鍵均勻分裂之後形成一級基”之效應的先決條件，適用下述定義：在產生至通式(VIId)中之 S 的鍵之 Z 基中的原子在 Z-S 鍵均勻分裂時得到被確認為“一級”之基，當此原子經由單鍵與此基連接時，沒有任何不是氫的取代基或超過一個以上不是氫的取代基。關於 Z=H，上述先決條件係以符合的定義考慮。

在 Z-S 鍵均勻分裂時得到被稱為“一級”之基的 Z 基之實例因此為例如 H、直鏈 C₁-C₂₀ 烷基、OH、SH、SR 及 C₂-C₂₀ 烷基，具有產生至 S 之鍵的遠離 C 原子之支鏈。

二硫酯：

可使用之進一步較佳的調節劑為通式(VIc)之調節劑：



Z 具有以上述通式(VI)所述之定義，

R 具有以上述通式(VI)之 $m=0$ 的變化 b)所述之定義，儘管限制 R 在 S-R 鍵均勻分裂之後可替代形成二級、三級或以芳族形式穩定之基。

此特別佳的通式(VIc)之調節劑為通式(VI)之調節劑的產物，其中

n 及 m 各自 = 0，

t 為 1，

X 為 $\text{C}(\text{Z})_2$ ，

Z 具有以上述通式(VI)所述之定義，及

R 具有以上述通式(VI)之 $m=0$ 的變化 b)所述之定義，儘管限制 R 在 S-R 鍵均勻分裂之後可替代形成二級、三級或以芳族形式穩定之基。

特別優先選擇使用通式(VIc)之調節劑，其中

R 為(其先決條件係 R 在 S-R 鍵均勻分裂之後可替代形成二級、三級或以芳族形式穩定之基)：

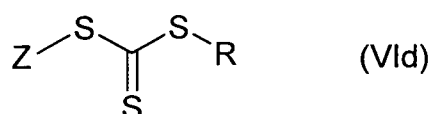
- 視情況經單或多取代之直鏈或支鏈飽和或單-或多不飽和烷基，較佳為對應之 C_3 - C_{20} -烷基，更特別為第二丁基、第三丁基、異丙基、1-丁烯-3-基、2-

氯-1-丁烯-2-基、丙酸-2-基、丙腈-2-基、2-甲基丙腈-2-基、2-甲基丙酸-2-基或 1H,1H,2-酮基-3-側氧基-4H,4H,5H,5H-全氟十二烷基，或

- 視情況經單或多取代之飽和或單-或多不飽和碳環基或雜環基，更特別為環己基、異丙苯基或環己烷-1-腈-1-基，
- (雜)芳基，非常佳為 C_6-C_{24} -(雜)芳基，更特別為苯基、吡啶基或蒽基，
- (雜)芳烷基，非常佳為 C_7-C_{25} -(雜)芳烷基，更特別為苯甲基、苯乙基或 1-甲基-1-苯乙-2-基，或
- 硫羧基、羰基、羧基、側氧基、硫酮基、環氧基，且亦為前述化合物之鹽。

不對稱之三硫代碳酸酯：

在另一較佳的具體例中，使用至少一種通式(VId)調節劑：



其中

Z 具有以上述通式(VI)所述之定義，儘管限制 Z 在 S-Z 鍵均勻分裂之後形成一級基，及

R 可具有與通式(VI)中之 Z 相同的定義，儘管限制 R 在 S-R 鍵均勻分裂之後可替代形成二級、三級或以芳族形式穩定之基，及

具有額外的先決條件係 Z 及 R 採用不同的定義。

此較佳的通式(VId)之調節劑為通式(VI)之調節劑的產物，其中

n 及 m 各自 = 0，

t 為 1，

X 為硫，

Z 具有以上述通式(VI)所述之定義，儘管限制 Z 在 S-Z 鍵均勻分裂之後形成一級基，及

R 可具有與通式(VI)中之 Z 相同的定義，儘管限制 R 在 S-R 鍵均勻分裂之後可替代形成二級、三級或以芳族形式穩定之基。

該等特別佳的通式(VId)之調節劑因此為不對稱之三硫碳酸酯。

特別優先選擇為上述通式(VId)之調節劑，其中

Z 為(其先決條件係 Z 在 S-Z 鍵均勻分裂之後形成一級基)H、視情況經單或多取代之直鏈或支鏈飽和或單-或多不飽和烷基，較佳為對應之 C_1 - C_{16} 烷基，更特別為甲基、乙基、正丙-1-基、丁-2-烯-1-基、正戊-1-基、正己-1-基或正十二烷-1-基，芳烷基，最佳為 C_7 - C_{25} -芳烷基，更特別為苯甲基、胺基、醯胺基、胺甲醯基、羥基亞胺基、烷氧基、芳氧基、F、Cl、Br、I、羥基、烷硫基、芳硫基、羰基、羧基、側氧基、硫酮基、氰酸酯、硫氰酸酯、異氰酸酯、硫異氰酸酯、異氰化物或所述化合物之鹽，及

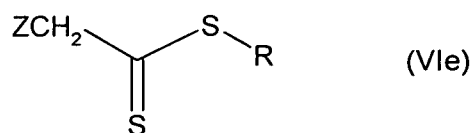
R 為(其先決條件係 R 在 S-R 鍵均勻分裂之後可替代形成

二級、三級或以芳族形式穩定之基)：

- 視情況經單或多取代之直鏈或支鏈飽和或單-或多不飽和烷基，較佳為對應之 C_3-C_{20} -烷基，更特別為第二丁基、第三丁基、異丙基、1-丁烯-3-基、2-氯-1-丁烯-2-基、丙酸-2-基、丙腈-2-基、2-甲基丙腈-2-基、2-甲基丙酸-2-基或 1H,1H,2-酮基-3-側氧基-4H,4H,5H,5H-全氟十二烷基，或
- 視情況經單或多取代之飽和或單-或多不飽和碳環基或雜環基，更特別為環己基、異丙苯基或環己烷-1-腈-1-基，
- (雜)芳基，非常佳為 C_6-C_{24} -(雜)芳基，更特別為苯基、吡啶基或蒽基，
- 芳烷基，非常佳為苯甲基、苯乙基或 1-甲基-1-苯乙-2-基，或
- 硫羧基、羰基、羧基、側氧基、硫酮基、環氧基，且亦為前述化合物之鹽。

二硫酯：

在進一步較佳的具體例中使用至少一種通式(VIe)之調節劑：



其中

Z 可具有以上述通式(VI)所述之任何定義，及

R 可具有與通式(VI)中之 Z 相同的定義，儘管限制 R 在 S-R 鍵均勻分裂之後可替代形成二級、三級或以芳族形式穩定之基。

此較佳的通式(VIe)之調節劑為通式(VI)之調節劑的產物，其中

n 及 m 各自 = 0，

t 為 1，

X 為 CH₂，

Z 具有以上述通式(VI)所述之定義，及

R 可具有與通式(VI)中之 Z 相同的定義，儘管限制 R 在 S-R 鍵均勻分裂之後可替代形成二級、三級或以芳族形式穩定之基。

特別優先選擇為上述通式(VIe)之調節劑，其中

R 為(其先決條件係 R 在 S-R 鍵均勻分裂之後可替代形成二級、三級或以芳族形式穩定之基)：

- 視情況經單或多取代之直鏈或支鏈飽和或單-或多不飽和烷基，較佳為對應之 C₃-C₂₀-烷基，更特別為第二丁基、第三丁基、異丙基、1-丁烯-3-基、2-氯-1-丁烯-2-基、丙酸-2-基、丙腈-2-基、2-甲基丙腈-2-基、2-甲基丙酸-2-基或 1H,1H,2-酮基-3-側氧基-4H,4H,5H,5H-全氟十二烷基，或
- 視情況經單或多取代之飽和或單-或多不飽和碳環基或雜環基，更特別為環己基、異丙苯基或環己烷-1-腈-1-基，

- (雜)芳基，非常佳為 C_6-C_{24} -(雜)芳基，更特別為苯基、吡啶基或蒽基，
- (雜)芳烷基，非常佳為 C_7-C_{25} -(雜)芳烷基，更特別為苯甲基、苯乙基或 1-甲基-1-苯乙-2-基，或
- 硫羧基、羰基、羧基、側氧基、硫酮基、環氧基，且亦為前述化合物之鹽。

所有前述調節劑可以熟諳本技藝者熟悉的先前技藝之方法合成。合成程序及更多製備指南的參照可於例如 Polymer 49 (2008) 1079-1131、WO-A-98/01478 及由上述申請者在先前專利申請案中所引述之其他文獻參照和專利中發現。許多調節劑亦可於商業上取得。

特別適合作為本發明方法的調節劑為十二烷基丙酸三硫碳酸酯(DoPAT)、三硫碳酸二苯甲醯酯(DiBenT)、二硫乙酸異丙苯基苯酯(CPDA)、二硫苯甲酸異丙苯酯、二硫苯甲酸苯基乙酯、二硫苯甲酸氰基異丙酯、二硫苯甲酸 2-氰基乙酯、二硫苯基乙酸 2-氰基丙-2-酯、二硫苯甲酸 2-氰基丙-2-酯、S-硫苯甲醯基-1H,1H,2-酮基-3-氧雜-4H,4H,5H,5H-全氟十二烷硫醇及 S-硫苯甲醯基-1-苯基-2-酮基-3-氧雜-4H,4H,5H,5H-全氟十二烷硫醇。

經常使用以每莫耳引發劑計 5 至 2000 莫耳%之調節劑。優先選擇使用以每莫耳引發劑計 20 至 1000 莫耳%之調節劑。

引發劑：

得到接受根據本發明的方法之腈橡膠的自由基聚合反

應之引發不具關鍵性，且於是可思考以過氧化引發劑、偶氮引發劑、還原氧化系統或光化學引發作用引發。在該等引發劑之中，以偶氮引發劑較佳。

可使用之偶氮引發劑為例如下列化合物：

2,2'-偶氮雙(異丁腈)、2,2'-偶氮雙(2-氰基-2-丁烷)、2,2'-偶氮雙二甲基異丁酸二甲酯、4,4'-偶氮雙(4-氰基戊酸)、1,1'-偶氮雙(環己烷甲腈)、2-(第三丁基偶氮)-2-氧基丙烷、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-(1,1)-雙(羥甲基)-2-羥乙基]丙醯胺、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-羥乙基]-丙醯胺、2,2'-偶氮雙(N,N-二亞甲基異丁脒)二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙(2-脒丙烷)二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙(N,N'-二亞甲基異丁胺)、2,2'-偶氮雙(2-甲基-N-[1,1-雙(羥甲基)-2-羥乙基]丙醯胺)、2,2'-偶氮雙(2-甲基-N-[1,1-雙(羥甲基)乙基]丙醯胺)、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-(2-羥乙基)丙醯胺]、2,2'-偶氮雙(異丁醯胺)二水合物、2,2'-偶氮雙(2,2,4-三甲基戊烷)及 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙烷)。

典型地使用 10^{-4} 至 10^{-1} 莫耳/公升之量，較佳為 10^{-3} 至 10^{-2} 莫耳/公升之量的偶氮引發劑。藉由協調所使用之偶氮引發劑量對所使用之調節劑量的比例達成不僅於反應動力學，並亦於分子結構(分子量、多分散性)方面成功的特殊影響。

可使用之過氧化引發劑包括例如下列含有-O-O單元之過側氧基(peroxo)化合物：過氧化氫、過氧二硫酸鹽、過氧二磷酸鹽、氫過氧化物、過酸、過酸酯、過酸酐及具有兩個有機基之過氧化物。有可能使用鈉、鉀及銨鹽作為過氧

二硫酸及過氧二磷酸之鹽。適合的氫過氧化物之實例包括第三丁基氫過氧化物、氫過氧化異丙苯、氫過氧化蒎烷及氫過氧化對-薄荷烷。適合的具有兩個有機基之過氧化物為過氧化二苯甲醯基、過氧化 2,4-二氯苯甲醯基、過氧化二-第三丁基、過氧化二異丙苯基、過苯甲酸第三丁酯、過乙酸第三丁酯。優先選擇為使用氫過氧化對-薄荷烷或氫過氧化蒎烷。

可使用之氧化還原系統為由氧化劑及還原劑所組成之下列系統。適合的氧化劑量及還原劑量的選擇充分為熟諳本技藝者熟悉。

在使用還原氧化系統的情況中，常見額外使用過渡金屬化合物之鹽(諸如鐵、鈷或鎳)與適合錯合劑(諸如乙二胺四乙酸鈉(sodium ethylenediametetraacetate)、氨基三乙酸鈉及亦為磷酸三鈉或二磷酸四鉀)之組合。

可在本上下文中使用之氧化劑包括例如上述以過氧化引發劑所確認之所有過氧化合物。

可在本發明方法中使用之還原劑包括如下列者：甲醛次硫酸鈉、苯甲醛次硫酸鈉、還原糖、抗壞血酸、次磺酸鹽(sulphenate)、亞磺酸鹽(sulphinate)、次硫酸鹽、二亞硫磺酸鹽、亞硫酸鹽、偏二亞硫酸鹽、二亞硫酸鹽、糖、尿素、硫脲、黃原酸鹽、硫代黃原酸鹽(thioxanthogenates)、肼鹽、胺及胺衍生物，諸如苯胺、二甲基苯胺、單乙醇胺、二乙醇胺或三乙醇胺。優先選擇使用甲醛次硫酸鈉。

自由基聚合反應亦可如下述以光化學方式引發：就此

目的，將光引發劑添加至反應混合物中，光引發劑係藉由暴露於適當波長之光而激發及引發自由基聚合反應。在此應注意最優之自由基聚合反應引發作用的照射時間係取決於輻射源動力、輻射源與反應容器的距離及照射區域而定。然而，熟諳本技藝者輕易地可能利用各種試驗系列來決定最優之照射時間。適合的引發劑量的選擇對熟諳本技藝者亦不可能有問題，且使用所選擇之量影響聚合反應的時間/轉化表現。

可使用之光化學引發劑的實例包括下列者：二苯基酮、2-甲基二苯基酮、3,4-二甲基二苯基酮、3-甲基二苯基酮、4,4'-雙(二乙基胺基)二苯基酮、4,4'-二羥基二苯基酮、4,4'-雙[2-(1-丙烯基)苯氧基]二苯基酮、4-(二乙基胺基)二苯基酮、4-(二甲基胺基)二苯基酮、4-苯甲醯基聯苯、4-羥基二苯基酮、4-甲基二苯基酮、二苯基酮-3,3',4,4'-四羧酸二酐、4,4'-雙(二甲基胺基)二苯基酮、乙醯苯(acetophenone)、1-羥基環己基苯酮、2,2-二乙氧基乙醯苯、2,2-二甲氧基-2-苯基乙醯苯、2-苯甲基-2-(二甲基胺基)-4'-嗎啉基丁醯苯、2-羥基-2-甲基丙醯苯、2-羥基-4'-(2-羥基乙氧基)-2-甲基丙醯苯、3'-羥基乙醯苯、4'-乙氧基乙醯苯、4'-羥基乙醯苯、4'-苯氧基乙醯苯、4'-第三丁基-2',6'-二甲基乙醯苯、2-甲基-4'-(甲硫基)-2-嗎啉基丙醯苯、二苯基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)氧化膦、苯基雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)氧化膦、苯甲醯基甲酸甲酯、安息香、4,4'-二甲氧基安息香、安息香甲醚、安息香乙醚、安息香異丙醚、安息香異丁醚、4,4'-二甲基

苯甲基、六氯環戊二烯或其組合。

溶劑：

得到接受根據本發明的方法之腈橡膠的自由基聚合反應係在至少一種有機溶劑中執行。如在已知的 NBR-乳液聚合反應情況中的大量水因此不存在於反應系統中。在以有機溶劑為基準計數量級至多 5 重量%，較佳為至多 1 重量%之較少量的水可充分地存在於反應系統中。所謂的關鍵性在於存在的水量應維持低水量，使得在形成 NBR 聚合物時沒有該聚合物沉澱。允許在此更明確地陳述的是本發明的方法不是乳液聚合反應。

適合的有機溶劑之實例包括二甲基乙醯胺、單氯苯、甲苯、乙酸乙酯及甲基乙酮。優先選擇為具有 Hildebrand 溶解度參數 δ ($\delta = ((\Delta H_v - RT)/V_m)^{1/2} [(MPa)^{1/2}]$) (V_m = 莫耳體積； ΔH_v = 蒸發焓； R = 理想氣體常數)) 在從 15.5 至 26 $(MPa)^{1/2}$ 之範圍內的極性溶劑。

溶劑的適用性關鍵在於所製備之腈橡膠應在反應溫度下完全維持於溶液中，該溫度通常在下述的範圍內。不可能使用那些作為轉移試劑來干涉反應的溶劑，諸如四氯化碳、硫醇及熟諳本技藝者已知為該種類溶劑的其他溶劑。聚合溫度及劑量：

得到接受根據本發明的方法之腈橡膠的自由基聚合反應係在從 60 至 150°C 之範圍內，較佳在從 70 至 130°C 之範圍內，更佳在從 80 至 120°C 之範圍內，而更特別在從 90 至 110°C 之範圍內的溫度下執行。若所選擇之溫度甚至更低

時，則聚合反應相應減慢。在明顯更高的溫度下，有可能使所使用之引發劑可太快速分解或使 RAFT 劑分解。特別在使用過氧化引發劑時，有可能在某些環境中可使調節劑氧化。

在以過氧化合物或以偶氮引發劑引發的情況中，聚合反應典型地使得 α, β -不飽和腈與視情況使用之其他可共聚合之單體、溶劑、引發劑及亦以調節劑裝入反應容器中且接著計量共軛二烯或二烯類。接著聚合反應係藉由增加溫度而開始。

在利用還原氧化系統的引發情況中，氧化劑典型地與單體中之一計量至反應容器中。接著聚合反應係藉由添加還原劑而開始。

為了獲得在共/三聚物中特殊比例之各個單體，熟諳本技藝者察覺且完全熟悉關於計量添加的適當修改(例如，藉由後續添加更多的各個單體或另外藉由後續計量引發劑量)。

將本方法步驟的基本且示例性具體例顯示於圖 1 中：

在步驟 a) 中，將含有至少一種非揮發性腈橡膠及至少一種揮發性化合物之流體 F 經由幫浦 1 轉移到加熱器 2 中，流體 F 在此加熱。

亦被稱為膠合劑(cement)的流體 F 含有例如從 3 至 50 重量%之非揮發性腈橡膠及從 50 至 97 重量%之揮發性化合物(特別為溶劑)，藉此使前述組份加總至多流體 F 總質量之 90 至 100，較佳為 95 到 100 重量%。

溶劑較佳地選自由包含二甲基乙醯胺、單氯苯、甲苯、乙酸乙酯及甲基乙酮之群組。本發明方法的另一較佳的具體例係使用具有 Hildebrand'schen Lösungs 參數 δ ($\delta = ((\Delta H_v - RT)/V_m)^{1/2}[(MPa)^{1/2}]$) (V_m = 莫耳體積； ΔH_v = 蒸發焓； R = 理想氣體常數)) 在從 15.5 至 26(MPa)^{1/2} 之範圍內的極性溶劑執行。

在本發明較佳的具體例中，流體 F 含有從 3 至 40 重量 % 之非揮發性腈橡膠、從 59.5 至 95 重量 % 之揮發性有機化合物(特別包含有機溶劑)及從 0.05 至 5 重量 % 之水，藉此使前述組份加總至多流體 F 總質量之 95 至 100 重量 %。

流體 F 典型地係從聚合方法及/或後續的加工步驟(例如，包含移出未反應之單體)獲得。流體 F 含有成為副產物的水。在罕見的情況中，若蒸汽汽提方法係形成於聚合反應之後，則不排除水可能包含於流體 F 中。

流體 F 的溫度：

進入加熱器的流體 F 典型地具有從 10°C 至 100°C 之溫度，較佳從 30°C 至 80°C。

流體 F 的黏度係在例如 50 mPa*s 至 75000 mPa*s 之範圍內，較佳在 500 mPa*s 至 15000 mPa*s 之範圍內，而更佳為 1000 mPa*s 至 10000 mPa*s。

加熱器可為能使流體 F 溫度上升的任何裝置。在較佳的具體例中，加熱器 2 為熱交換器。加熱介質係選自由蒸汽、加熱油或熱加壓水所組成之群組。熱交換器為例如殼與管型，其中流體 F 係在管子內部，而加熱介質係在殼面

上。可應用特殊的管內插入物以提升熱傳。亦可使用其中流體 F 係在熱交換器管子外部的另一類型之熱交換器。前述類型之熱交換器的優點係避免分佈不均且容易維護與好的熱轉移。該熱交換器為熟知且於商業上可取得。在較不佳的具體例中，亦可使用平板型熱交換器。

加熱之流體 G 的溫度：

在一經加熱時獲得加熱之流體 G。加熱之流體 G 具有比流體 F 更高的溫度，較佳為 100 至 200°C 之溫度，更佳為 110°C 至 190°C，而甚至更佳為 120°C 至 175°C。接著將加熱之流體 G 進一步運送到脫氣容器 4 中。揮發性化合物在脫氣容器中至少部分蒸發。將蒸氣分離且藉由真空管線 4.1 從加熱之流體 G 移出。在脫氣容器 4 中的壓力係在例如 100 hPa 至 4000 hPa 之範圍內，較佳在 200 hPa 至 2000 hPa 之範圍內，而更佳在 230 至 1100 hPa 之範圍內。

較佳地將經由真空管線 4.1 移出之蒸氣冷凝且再循環至製備流體 F 之方法中。在脫氣及分離之後，獲得濃縮流體 H，其係利用幫浦 4.2 從脫氣容器 4 移出。

在本發明較佳的具體例中，脫氣容器係經設計成旋風器形狀，以進一步幫助蒸氣從加熱之流體 G 分離。在本發明另一較佳的具體例中，脫氣容器 4 具有成圓錐形或至少準球形底部，以允許容器完全或實質上完全成為空的。

在另一具體例中，可將脫氣容器的內表面加熱。

幫浦 4.2 較佳地與脫氣容器 4 的出口直接連接。通常，在幫浦與容器之間的連接片較佳地儘可能短。

由於此階段的濃縮流體 H 的高黏度，故幫浦的入口較佳地經設計為大的入口，藉此減少入口處的壓力降。

幫浦 4.2 可選自由正位移型幫浦、齒輪幫浦、活塞幫浦、薄膜幫浦、螺旋型幫浦、擠壓機型幫浦(如相對旋轉或共軸旋轉單或雙螺旋擠壓機)或捏合器型幫浦所組成之群組。以正位移型幫浦及齒輪幫浦較佳，以齒輪幫浦甚至更佳。

在另一較佳的具體例中，幫浦 4.2 包含擠壓機或捏合器與齒輪幫浦之組合，藉此從擠壓機或捏合器供給齒輪幫浦。

在此步驟 a) 中移出之揮發性化合物量係例如取決於流體 G 的溫度及脫氣容器 4 中的壓力而定。在本發明較佳的具體例中，流體 G 的溫度及脫氣容器 4 中的壓力係經選擇使得濃縮流體 H 仍為如上述所定義之自由流動且包含例如從 10 至 60，較佳從 25 至 60 重量%之非揮發性腈橡膠及從約 40 至約 90，較佳從 40 至 75 重量%之揮發性化合物，藉此使前述組份非揮發性腈橡膠、揮發性有機化合物與水加總至多流體 H 總質量之 90 至 100 重量%，較佳為 95 至 100 重量%。

濃縮流體 H 的溫度：

濃縮流體 H 的溫度比加熱之流體 G 更低且例如在 15 至 150°C 之範圍內，較佳在 30 至 130°C 之範圍內，而更佳在 40 至 120°C 之範圍內。濃縮流體 H 仍為如上述所定義之自由流動。

根據本發明的方法之步驟 b)：

在步驟 b)中，接著將步驟 a)中所獲得的濃縮流體 H 通過再加熱單元 6，以獲得再加熱之濃縮流體 L。在較佳的具體例中，再加熱單元包含一熱交換器，藉此與上述包括關於加熱介質及熱交換器類型之優先選擇的相同揭示內容應用於熱交換器 2。

再加熱之濃縮流體 H 的溫度：

再加熱之濃縮流體 H 的溫度比濃縮流體 L 更高且例如在 50°C 至 200°C 之範圍內，較佳在 80°C 至 180°C 之範圍內，而更佳在 90 至 130°C 之範圍內。再加熱之濃縮流體 L 仍為如上述定義之自由流動。

根據本發明的方法之步驟 c)：

在步驟 c)中，將步驟 b)中所獲得的再加熱之濃縮流體 L 繼續通往擠壓機單元且在進料點 12 進料至擠壓機脫氣區的運送區 16 中。

適合的擠壓機類型包括單螺旋及多螺旋擠壓機，其包含任何數量的轉桶(barrels)及螺旋元件類型與其他的單或多軸運送捏合器。可能的多螺旋擠壓機具體例為雙-螺旋擠壓機、環擠壓機或平面式滾筒擠壓機(planetary roller extruders)，藉此以雙-螺旋擠壓機及平面式滾筒擠壓機較佳。單螺旋擠壓機包括那些具有軸心擺動螺旋之擠壓機。雙螺旋擠壓機為例如相對旋轉啮合(counter-rotating intermeshing)、相對旋轉未啮合、同軸旋轉啮合及同軸旋轉未啮合雙螺旋擠壓機，藉此以同軸旋轉啮合雙螺旋擠壓機

較佳。

在本發明的另一具體例中，亦有可能以連續方式使用上述擠壓機中之二或更多者。

在本發明的一個具體例中，可將擠壓機經由轉桶加熱至至多 300°C 之溫度或冷卻。

在較佳的具體例中，擠壓機包含在不同溫度下操作各自獨立的單獨區之裝置，所以可使該區加熱、不加熱或冷卻。在另一較佳的具體例中，對於每個運送區，擠壓機包含至少一個可在不同溫度下獨立操作的單獨區。

較佳的擠壓機材料不應具有腐蝕性且實質上應防止再加熱之濃縮流體 L 及產物 P 受到金屬或金屬離子污染。較佳的擠壓機材料包括氮化鋼、雙煉鋼、不銹鋼、以鎳為主之合金、複合材料(如燒結金屬)、熱等均壓縮材料、耐硬磨材料(如史特耐合金(Stellite))、具有從例如陶瓷所製成之塗層的塗佈金屬、氮化鈦、氮化鉻及金剛石(如碳(DLC))。

運送區 16 敞開於通氣孔 15。一部分溶劑在運送區 16 蒸發且從再加熱之濃縮流體 L 分離。蒸氣係經由蒸氣管線 15.1 通過通氣孔 15 移出。

因為蒸發之揮發性化合物具有載送(entrain)再加熱之濃縮流體 L 或產物 P 朝向通氣孔的傾向，所以在本發明較佳的具體例中，通氣孔 15 係經設計以防止材料，特別為再加熱之濃縮流體 L 或產物 P 出現於通氣孔。

適合於實現此目的的裝置為架設在通氣孔上且運送任何材料返回擠壓機中的填塞螺旋(stuffer screws)，或適用於

通氣孔內部以推進沉積之材料返回擠壓機中的滾筒或運送帶。作為前述者之替代物或除了前述者以外，可以塗料塗覆於通氣孔，其減少或防止材料黏附於表面。適合的塗料包括 DLC、乙烯-四氟乙烯(ETFE)、聚四氟乙烯(PTFE)及鎳合金。

在通氣孔 15 的壓力為例如介於 1 hPa 與 2000 hPa 之間，較佳為介於 5 hPa 與 900 hPa 之間。

蒸氣管線 15.1 可與或較佳地與冷凝系統連接。

通常，冷凝系統的目的係經由蒸氣管線收集由通氣孔移出之揮發性化合物且典型地包含冷凝器及真空幫浦。可使用本技藝中已知的任何冷凝系統完成揮發性化合物的回收。

通常，較佳的是再循環冷凝之揮發性化合物至製備流體 F 之方法中，其可視情況在進行從水分離出揮發性有機化合物的相分離之後。

運送區 16 係由蓄積區 20 終止。蓄積的目的係確保在通氣孔 15 中特定的壓力水平及引入機械能量至材料中，以促進揮發性化合物蒸發。蓄積區 20 可包含能夠蓄積材料的任何裝置。其可經設計而包括例如捏合或節流元件、泡狀盤件(blister discs)或模板。

節流元件的實例為圓錐或圓柱形流動路徑或其他的節流裝置。

在蓄積區內應用捏合元件、泡狀盤件或模板較佳，以捏合元件甚至更佳。捏合元件的實例包括捏合塊，其可經

設計為雙或三重導程向前、向後或中央運送之捏合塊、具有溝槽之單或雙重導程螺旋混合元件、單導程齒形混合元件、透明塑料板及單、雙或三重導程偏心盤件。捏合元件可以任何組合裝配在擠壓機的螺旋槳軸上，特別為雙螺旋相對旋轉或共軸旋轉雙螺旋擠壓機。

典型的蓄積區包含時常以返回運送型捏合元件終止的 2 至 10 個捏合塊。可應用齒形元件或具有溝槽之螺旋元件混合汽提劑。

偏心盤件較佳地應用於擠壓機的最後區域中，產物 P 在此具有高黏度且實質上無揮發性化合物。

關於平面式滾筒擠壓機，以如齒狀滾筒之捏合元件較佳或具有溝槽及間隙之滾筒較佳。

通常，擠壓機單元可包含一或多個運送區及一或多個蓄積區，藉此數量僅受限於構造限制。典型的運送區及蓄積區數量為 1 至 30 個，較佳為 2 至 20 個，而更佳為 3 至 15 個。

最後的蓄積區 20 典型地係經設計於擠壓機出口形成產物栓，藉此防止周圍空氣進入擠壓機中。在從運送區 16 及蓄積區 20 通往出口區 22 的同時，再加熱之濃縮流體 L 經歷從自由流動的再加熱之濃縮流體 L 轉變為產物 P，其典型地具有取決分子量的似蜂蜜之蠟或固體外觀。

若腈橡膠(亦即產物 P)具有固體外觀，則出口區 22 典型地包含允許產物排出擠壓機之裝置且視情況包含產物加工設備。適合的產物加工設備之實例包括模板與切割器之

組合；模板與水面下成粒裝置；用於形成碎塊之裝置，如具有齒與孔之螺旋元件；可經設計成其中有孔的圓柱之湍流器，藉此使產物從圓柱外部壓擠至內部且藉此以圓柱內部的旋轉刀切割產物成小碎片；放置於擠壓機末端板上的固定刀，藉此以螺旋旋轉造成切割作用，該作用較佳地係在以雙螺旋共軸旋轉、單螺旋及平面式滾筒擠壓機運作時施予。

為了減少對產物之機械及熱應力，在本發明較佳的具體例中，將產物加工設備與冷卻裝置組合。

冷卻裝置包含允許從產物移出熱的任何裝置。冷卻裝置的實例包括具有對流空氣冷卻的氣動式碎塊運送器、具有對流空氣冷卻的擺動式碎塊運送器、具有冷卻之接觸面的擺動式碎塊運送器、具有對流空氣冷卻的帶式運送器、具有冷卻帶的帶式運送器、在擠壓機出口處之熱碎塊上的水噴灑及已述及之水面下成粒裝置，藉此以水充當冷卻劑。

接著可將產物 P 進一步加工供最終包裝及運輸。將腓橡膠例如冷卻至或低於 60°C 之溫度，藉由例如水壓機形成捆包且接著包裝至供運輸的箱或條板箱中。若產物 P 具有似蜂蜜外觀，則將其填充至圓筒中。

通常，增加再加熱之濃縮流體 L 在進料點 12 的進料速度需要對應增加擠壓機的螺旋速度。而且，螺旋速度決定流體 L 的滯留時間。因此，螺旋速度、進料速度與擠壓機直徑典型地相互依賴。擠壓機典型地以無因次產出量 (dimensionless throughput) $V/n \cdot d^3$ (其中 V 代表體積流速，n

為以每分鐘轉數表示的螺旋速度及 d 為擠壓機的有效直徑) 經調整至約 0.01 至約 0.2, 較佳至約 0.015 至約 0.1 的此一方式操作。最大與最小進料速度及擠壓機螺旋速度係由例如擠壓機尺寸、在流體 L 中所含之合成橡膠產物的物理性質及剩餘揮發性化合物的目標值來決定。然而, 得到這些性質的操作參數可由熟諳本技藝者由一些初步實驗來決定。

在本發明的一個具體例中, 擠壓機係以每小時 5 至 25000, 較佳為 5 至 6000 公斤之進料速度操作。

通常, 在擠壓機中脫氣可藉由添加與其他的揮發性化合物一起移出之汽提劑來支援。即使汽提劑可於擠壓機單元的任何位置添加, 但是在一或多個蓄積區中添加較佳。在更佳的具體例中, 汽提劑係在一或多個蓄積區中添加, 除了最後一個(20)以外。

適合的汽提劑為對再加熱之濃縮流體(L)及/或產物(P)為惰性且在 100°C 下具有大於 100 hPa 之蒸氣壓的物質。在本發明的上下文中, 術語“惰性”意謂汽提劑不或實際上不與再加熱之濃縮流體(L)及/或產物(P)中所含之聚合物反應。適合的汽提劑為氮、二氧化碳、稀有氣體、丙烷、丁烷、水或前述物質之混合物。汽提劑量可以出口區所獲得的聚合物產物量為基準計 0.0001 至 10, 較佳為 0.001 至 5, 而更佳為 0.1 至 2 重量%。

根據本發明的方法可在包含至少下列者之裝置中執行：

- 一種濃縮單元，其包含與一脫氣容器(4)相通的一加熱器(2)，藉此使脫氣容器(4)的底部與幫浦(4.2)相通及脫氣容器(4)的上部與至少一個蒸氣管線(4.1)相通，
- 一種加熱單元(6)，其與濃縮單元的幫浦(4.2)及在擠壓機單元上的進料點(12)相通
- 一種擠壓機單元，其包含至少一個進料點(12)、一個擠壓機脫氣區(16)、一個蓄積區(20)及一個出口區(22)，藉此使擠壓機脫氣區(16)進一步包含至少一個與蒸氣管線(15.1)連接之通氣孔(15)。

在本發明的上下文中，術語“相通”包括直接或間接連接，藉此間接連接可例如經由管子或導管達成。術語“相通”進一步包括在相通的單元或裝置之間安排更多的單元或裝置之選項。

如何執行根據本發明的方法之另一具體例顯示於圖 2 中，其顯示另一流程圖及適合於實現根據本發明的方法之裝置，其包含具有幫浦 1、加熱器 2、脫氣容器 4、蒸氣管線 4.1 與幫浦 4.2 之濃縮器單元、包含加熱器 6 之再加熱單元及包含兩個擠壓機脫氣區(具有兩個分別與通氣孔 15A 及 15B 和蒸氣管線 15.1A 及 15.1.B 連接之運送區 16A 及 16B)、兩個終止運送區 16A 及 16B 的蓄積區 18 及 20 與出口區 22 之擠壓機單元。除此之外，擠壓機單元進一步包含側進料器 24。

通常，擠壓機單元可包含一或多個側進料器，其可配置於擠壓機中的任何位置，較佳地在靠近於進料點或出口

區 22。側進料器適合於添加劑添加至聚合物中。

適合於腈橡膠之添加劑的實例包括(但不限於)穩定劑、增量油、硬脂酸鹽(如硬脂酸鈣)、抗氧化劑及類似物。適合的增量油之實例為例如酞酸鹽，抗氧化劑包括位阻酚(如丁羥基甲苯(Vulkanox BHT)和其衍生物(如 Inganox 1010 和 1076))、胺(如 Wingstay 29，苯乙烯化二苯胺摻合物)、特定的亞磷酸酯(如 TNPP(參壬基苯基亞磷酸酯)及類似物。

可將腈橡膠特別與例如 0.0001 至 5 phr 之硬脂酸鈣及/或 0.0001 至 1.0 phr 之抗氧化劑及/或至多 100 phr(較佳為 60 phr)之增量油(phr=關於橡膠重量計每 100 份橡膠之份量)混合。亦可取決於腈橡膠產物的應用而使用其他的添加劑，亦即填充劑或增量油。

作為上述之替代物或除上述以外，亦已將添加劑添加至流體 F 中，或盡其可能為與汽提劑一起的液體。

在根據本發明的方法較佳的具體例中，將步驟 a)重覆至少一次，較佳為一或二次。重複步驟 a)的優點是可使製造濃縮流體 H 的總能量消耗明顯地減少，其係由於更容易使每個濃縮單元的操作參數最優化。步驟 a)的重複較佳地藉由連接分別數個連續的濃縮單元來實現。

此具體例的實例顯示於圖 4 中：

圖 4 顯示另一流程圖及適合於實現根據本發明的方法之裝置，其包含一具有幫浦 1、包含加熱器 2A 之第一濃縮器單元、配備有蒸氣管線 4.1A 及幫浦 4.2A 之脫氣容器 4A、包含加熱器 2B 之第二濃縮器單元、配備有蒸氣管線

4.1B 及幫浦 4.2B 之脫氣容器 4B 的雙階段濃縮器單元；包含加熱器 6 之再加熱單元；及包含兩個擠壓機脫氣區(具有兩個分別與通氣孔 15A 及 15B 和蒸氣管線 15.1A 及 15.1.B 連接之運送區 16A 及 16B)、兩個終止運送區 16A 及 16B 的蓄積區 18 及 20 與出口區 22 之擠壓機單元。使加熱之流體 G 接受第一濃縮階段，藉此獲得預濃縮流體 J，接著將其以加熱器 2B 再加熱，以獲得再加熱之預濃縮流體 K，接著使其接受第二濃縮階段，藉此獲得濃縮流體 H。接著將濃縮流體 H 如上述進一步加工。

在根據本發明的方法較佳的具體例中，濃縮單元、再加熱單元或擠壓機單元可彼此獨立配備有一或多個允許在預定的條件下非常精確的單元操作之壓力調節裝置。

壓力調節裝置可為主動或被動的，藉此以主動的壓力調節裝置較佳。主動的壓力調節裝置的實例包括控制閥，如釋壓閥，被動的壓力調節裝置的實例包括噴嘴及模板或孔口板。適合的閥可選自球閥、活塞閥、閘門閥或針閥。

在被動的壓力控制裝置的情況中，較佳的是計算造成特定的壓力降之孔口。計算係以在該點之流體黏度及產出量為基準。任何熟諳本技藝者可執行此計算。

主動的壓力控制裝置典型地係以裝置上游的壓力測量控制。壓力例如係經測量且與設定點相比。接著將壓力控制裝置根據認知之偏差調整。

另一選擇地，以測量越過裝置之壓力降來取代壓力控制裝置上游的絕對壓力。閥位置係以手動、電、氣動或液

壓方式調整。閥位置的控制，亦即調整至設定點壓力可以例如手動或從任何自動化方法控制系統達成。

具有額外的壓力控制裝置之根據本發明的方法之另一具體例顯示於圖 3 中：

除了壓力控制裝置以外，此具體例非常類似於圖 2。加熱之流體 G 的壓力係由壓力控制裝置 3 控制，進入擠壓機的再加熱之濃縮流體 L 的壓力係由壓力控制裝置 7 控制。

在根據本發明的方法較佳的具體例中，將再加熱之濃縮流體(L)注入擠壓機單元的第一個擠壓機脫氣區中，藉此使第一個擠壓機脫氣區包含一或多個分別與蒸氣管線連接之上游方向的背通氣孔(rear vent ports)。

背通氣孔的優點在於再加熱之濃縮流體 L 中存在的揮發性化合物經歷突然且快速的蒸發，藉此完成合成之橡膠產物與揮發性化合物的至少部分分離，蒸氣經由上游方向的背通氣孔冒出。通常，在流體 L 中存在的揮發性化合物的從約 50 至約 99 重量%係經由上游通氣孔移出。

此具體例的實例顯示於圖 5 中：

圖 5 顯示另一流程圖及適合於實現根據本發明的方法之裝置，其包含一具有幫浦 1、包含加熱器 2、配備有蒸氣管線 4.1 及幫浦 4.2 之脫氣容器 4 的濃縮器單元之單階段濃縮器單元；一包含加熱器 6 之再加熱單元；及一包含三個擠壓機脫氣區之擠壓機單元，藉此將進料點 12 安置於第一個擠壓機脫氣區上，第一個擠壓機脫氣區包含運送區 16A、與在上游方向的蒸氣管線 13.1 連接之背通氣孔 13，

且藉此使擠壓機單元進一步包含兩個下游擠壓機脫氣區，每個包含運送區 16B 及 16C、通氣孔 15A 及 15B，藉此將通氣孔 15A 及 15B 各自與蒸氣管線 15.1A 及 15.1B 連接，且藉此使每個運送區 16A、16B 及 16C 以蓄積區 18A、18B 及 20 終止，且藉此使擠壓機單元進一步包含出口區 22。通常物流係如上述方式加工，差別在於再加熱之濃縮流體 L 中存在的大量流體化合物已經由通氣孔 13 及與其連接之蒸氣管線 13.1 移出。

此具體例的另一實例顯示於圖 6 中：

圖 6 顯示另一流程圖及適合於實現根據根據本發明的方法之裝置，其包含具有幫浦 1、包含壓力控制裝置 3、加熱器 2、配備有蒸氣管線 4.1 及幫浦 4.2 之脫氣容器 4 的濃縮器單元之單階段濃縮器單元；包含加熱器 6 之再加熱單元；及包含壓力控制裝置 7、擠壓機的上游進料點 12、四個擠壓機脫器區的擠壓機單元，藉此將進料點 12 安裝在第一個擠壓機脫氣區上，藉此使第一個擠壓機脫氣區包含運送區 16A、與在上游方向的蒸氣管線 13.1 連接之背通氣孔 13，且藉此使擠壓機單元進一步包含三個下游擠壓機脫氣區，每個包含運送區 16B、16C 及 16D、通氣孔 15A、15B 及 15C，藉此將通氣孔 15A、15B 及 15C 分別與蒸氣管線 15.1A、15.1B 及 15.1C 連接，且藉此使每個運送區 16A、16B、16C 及 16D 以蓄積區 18A、18B、18C 及 20 終止，且藉此使擠壓機單元進一步包含出口區 22。通常物流係如上述方式加工。

進料至加熱器 2 中之流體 F 典型地且如上述已揭示含有例如從 3 至 50 重量%之非揮發性腈橡膠及從 60 至 97 重量%之揮發性化合物，特別為溶劑，藉此使前述組份加總至多流體 F 總質量之 90 至 100，較佳為 95 至 100 重量%，而在較佳的具體例中，從 3 至 40 重量%之非揮發性腈橡膠、從 60 至 95 重量%之揮發性有機化合物(特別為溶劑)及從 0.5 至 20 重量%之水，藉此使前述組份加總至多流體 F 總質量之 95 至 100 重量%。

鑑於能量及新鮮水的消耗而使根據本發明的方法特別有利。所獲得的產物(P)實質上無揮發性化合物。實質上無揮發性化合物的此等腈橡膠在加工時顯示出好處。一方面，彼等的使用不導致可認知的模具污染且所得硫化橡膠配置了勻稱的性質輪廓，特別是非常好的電性質。另外，高純度使得該腈橡膠為與適於飲用的水、食物及醫藥產品接觸使用的有效產品。實質上未發生瀝濾出任何毒性副產物。在本發明的一個具體例中，在接受本發明方法之後的產物(P)，亦即腈橡膠含有以腈橡膠質量為基準計少於 0.75 重量%，較佳為少於 0.25 重量%，而最佳為少於 0.1 重量%之有機溶劑，較佳為單氯苯、二甲基乙醯胺或甲基乙酮。與以乳液聚合反應所獲得的腈橡膠相比，本發明的腈橡膠具有彼等完全無乳化劑且在以沉澱腈橡膠為目的之乳液聚合反應之後亦不含有任何常用於凝聚 NBR 晶格之鹽種類的性質。

以本發明方法所獲得的高純度腈橡膠可用於製備包含

該腈橡膠及至少一種交聯劑的可硫化之混合物。在一個較佳的具體例中，可硫化之混合物進一步包含至少一種填充劑。

視情況有可能使此種類的可硫化之混合物另外包含一或多種熟諳本技藝者熟悉的添加劑。該等添加劑包含老化抑制劑、抗逆轉劑、光穩定劑、臭氧防護劑、加工助劑、可塑劑、礦物油、膠黏劑、發泡劑、染料、顏料、蠟、樹脂、增量劑、有機酸、硫化阻滯劑、金屬氧化物及亦包含更多填充劑活化劑，諸如三乙醇胺、三羥甲基丙烷、聚乙二醇。己三醇或脂族三烷氧基矽烷，或在橡膠工業中已知的其他添加劑 (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, Vol. A 23 "Chemicals and Additives", pp. 366-417)。

適合的交聯劑包括例如過氧化交聯劑，諸如過氧化雙(2,4-二氯苯甲醯基)、過氧化二苯甲醯、過氧化雙(4-氯苯甲醯基)、1,1-雙(第三丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、過苯甲酸第三丁酯、2,2-雙(第三丁基過氧基)丁烯、過氧基壬基戊酸 4,4-二-第三丁酯、過氧化二異丙苯基、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己烷、過氧化第三丁基異丙苯基、1,3-雙(第三丁基過氧基異丙基)苯、過氧化二-第三丁基及 2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己-3-炔。

除了該等過氧化交聯劑以外，可能有利的是亦使用可用於幫助增加交聯產率之其他添加劑，該等填充劑的適合

實例包括異三聚氰酸三烯丙酯、三聚氰酸三烯丙酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、偏苯三甲酸三烯丙酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、丁二醇二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、丙烯酸鋅、二丙烯酸鋅、甲基丙烯酸鋅、二甲基丙烯酸鋅、1,2-聚丁二烯或 N,N'-間-伸苯基二順丁烯二醯亞胺。

交聯劑或交聯劑類的總量典型地在以腈橡膠為基準計從 1 至 20 phr 之範圍內，較佳在從 1.5 至 15 phr 之範圍內，而更佳在從 2 至 10 phr 之範圍內。

亦有可能使用呈元素、可溶性或不可溶性形式或硫施體之硫作為交聯劑。適合的硫施體包括例如二嗎啉基二硫化物(DTDM)、2-嗎啉基二硫代苯并噻唑(MBSS)、二硫化己內醯胺、四硫化二-五亞甲基甲硫碳醯胺(dipentamethylenethiuram tetrasulphide, DPTT)及二硫化四甲基甲硫碳醯胺(TMTD)。

亦在本發明的腈橡膠之硫硫化的情況中，亦有可能使用可用於幫助增加交聯產率之其他添加劑。然而，原則上交聯亦可單獨以硫或硫施體發生。

相反地，腈橡膠的交聯亦可僅在前述添加劑的存在下發生，亦即未添加元素硫或硫施體。

可用於幫助增加交聯產率之適合的添加劑實例包括二硫代胺基甲酸鹽、甲硫碳醯胺、噻唑、次磺酸基醯胺、黃原酸鹽、胍衍生物、己內醯胺及硫脲衍生物。

可使用之二硫代胺基甲酸鹽包括如下列者：二甲基

二硫代胺基甲酸銨、二乙基二硫代胺基甲酸鈉(SDEC)、二丁基二硫代胺基甲酸鈉(SDBC)、二甲基二硫代胺基甲酸鋅(ZDMC)、二乙基二硫代胺基甲酸鋅(ZDEC)、二丁基二硫代胺基甲酸鋅(ZDBC)、乙基苯基二硫代胺基甲酸鋅(ZEPC)、二苯甲基二硫代胺基甲酸鋅(ZBEC)、五亞甲基二硫代胺基甲酸鋅(Z5MC)、二乙基二硫代胺基甲酸碲、二丁基二硫代胺基甲酸鎳、二甲基二硫代胺基甲酸鎳及二異壬基二硫代胺基甲酸鋅。

可使用之甲硫碳醯胺包括例如下列者：二硫化四甲基甲硫碳醯胺(TMTD)、單硫化四甲基甲硫碳醯胺(TMTM)、二硫化二甲基二苯基甲硫碳醯胺、二硫化四苯甲基甲硫碳醯胺、四硫化二-五亞甲基甲硫碳醯胺及二硫化四乙基甲硫碳醯胺(TETD)。

可使用之噻唑包括例如下列者：2-巰基苯并噻唑(MBT)、二硫化二苯并噻唑(MBTS)、巰基苯并噻唑鋅(ZMBT)及2-巰基苯并噻唑銅。

可使用之次磺酸基醯胺(sulphenamide)包括例如下列者：N-環己基-2-苯并噻唑基次磺酸基醯胺(CBS)、N-第三丁基-2-苯并噻唑基次磺酸基醯胺(TBBS)、N,N'-二環己基-2-苯并噻唑基次磺酸基醯胺(DCBS)、2-嗎啉基硫代苯并噻唑(MBS)、N-氧二伸乙基硫代胺甲醯基-N-第三丁基次磺酸基醯胺及氧二伸乙基硫代胺甲醯基-N-氧伸乙基次磺酸基醯胺。

可使用之黃原酸鹽包括例如下列者：二丁基黃原酸

鈉、異丙基二丁基黃原酸鋅及二丁基黃原酸鋅。

可使用之胍衍生物包括例如下列者：二苯基胍(DPG)、二-鄰-甲苯基胍(DOTG)及鄰-甲苯基雙胍(OTBG)。

可使用之二硫代磷酸鹽(Dithiophosphates)包括例如下列者：二烷基二硫代磷酸鋅(烷基 C₂ 至 C₁₆ 之鏈長度)、二烷基二硫代磷酸銅(烷基 C₂ 至 C₁₆ 之鏈長度)及二硫代磷醯基多硫化物。

有可能使用二硫代雙己內醯胺作為己內醯胺。

有可能使用 N,N'-二苯基硫脲(DPTU)、二乙基硫脲(DETU)及伸乙基硫脲(ETU)作為硫脲衍生物。

同樣適合作為添加劑的是例如下列者：二胺二異氰酸鋅、六亞甲四胺、1,3-雙(檸康醯亞胺基甲基)苯及環狀硫烷。

該等添加劑亦及交聯劑可單獨或另外以混合物使用。優先選擇以下列物質用於腈橡膠的交聯劑：硫、2-巰基苯并噻唑、二硫化四甲基甲硫碳醯胺、單硫化四甲基甲硫碳醯胺、二苯甲基二硫代胺基甲酸鋅、四硫化二-五亞甲基甲硫碳醯胺、二烷基-二硫代磷酸鋅、二嗎啉基二硫化物、二乙基二硫代胺基甲酸碲、二丁基二硫代胺基甲酸鎳、二丁基二硫代胺基甲酸鋅、二甲基二硫代胺基甲酸鋅及二硫代雙己內醯胺。

交聯劑及前述添加劑在各情況中可以相對於腈橡膠計約 0.05 至 10 phr，較佳為 0.1 至 8 phr，更特別為 0.5 至 5 phr 之量使用(個別計量添加，在各情況中以活性物質為主)。

在本發明的硫交聯之情況中，亦可察覺除了交聯劑及

前述添加劑以外亦使用更多有機及/或無機物質，實例為下列者：氧化鋅、碳酸鋅、氧化鉛、氧化鎂、氧化鈣、飽和或不飽和有機脂肪酸和彼之鋅鹽、多元醇、胺基醇(例如，三乙醇胺)亦及胺，例如二丁胺、二環己胺、環己基乙胺及聚醚胺。

在本發明的脛橡膠為具有一或多個含羧基之三元單體的重複單元之橡膠時，交聯亦可經由使用聚胺交聯劑發生，較佳在交聯促進劑存在下。沒有任何聚胺限制，其先決條件係其為(1)含有二或多個胺基(視情況亦呈鹽形式)之化合物或(2)在交聯反應期間原位形成構成二或多個胺基之化合物的種類。優先選擇使用其中至少兩個氫原子以胺基或另外以醯肼結構(後者為結構“ $C(=O)NHNH_2$ ”)取代之脂族或芳族烴化合物。

此種類之聚胺交聯劑(ii)的實例如下：

- 脂族聚胺，較佳為六亞甲二胺、六亞甲二胺胺基甲酸酯、四亞甲五胺、六亞甲二胺-桂皮醛加成物或六亞甲二胺二苯甲酸酯；
- 芳族聚胺，較佳為 2,2-雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)丙烷、4,4'-亞甲基二苯胺、間-苯二胺、對-苯二胺或 4,4'-亞甲基雙(鄰-氯苯胺)；
- 具有至少兩個醯肼結構之化合物，較佳為異酞酸二醯肼、己二酸二醯肼或癸二酸二醯肼。

特別佳的是六亞甲二胺及六亞甲二胺胺基甲酸酯。

在可硫化之混合物中的聚胺交聯劑量典型地在以 100

重量份腈橡膠為基準計從 0.2 至 20 重量份之範圍內，較佳在從 1 至 15 重量份之範圍內，而更佳在從 1.5 至 10 重量份之範圍內。

有可能使用與任何熟諳本技藝中已知的聚胺交聯劑之組合作為交聯促進劑，較佳為鹼性交聯促進劑。可使用二兒茶酚硼酸(dicathecolboric acid)之四甲基胍、四乙基胍、二苯基胍、二-鄰-甲苯基胍(DOTG)、鄰-甲苯基聯胍(o-tolylbiguanidine)及二-鄰-甲苯基胍鹽。亦可使用醛-胺交聯促進劑，例如正丁醛-苯胺。特別優先選擇為至少一種雙環或多環胺鹼作為交聯促進劑。該等為熟諳本技藝者已知。以 1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一-7-烯(DBU)、1,5-二氮雜雙環[4.3.0]-5-壬烯(DBN)、1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷(DABCO)、1,5,7-三氮雜雙環[4.4.0]癸-5-烯(TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮雜雙環[4.4.0]癸-5-烯(MTBD)擁有特別的適合性。

在此情況中的交聯促進劑量典型地在以 100 重量份視情況氫化之腈橡膠為基準計從 0.5 至 10 重量份，較佳在從 1 至 7.5 重量份，更特別在從 2 至 5 重量份之範圍內。

以本發明視情況氫化之腈橡膠為主之可硫化之混合物原則上亦可包含硫化肇始阻滯劑(vulcanization onset retarders)。該等包括環己基硫代酞醯亞胺(CTP)、N,N'-二亞硝基五亞甲三胺(DNPT)、酞酸酐(PTA)及二苯基亞硝胺。以環己基硫代酞醯亞胺(CTP)較佳。

除了添加交聯劑或交聯劑類以外，本發明的腈橡膠亦

可與更多習知的橡膠添加劑混合。

可使用之填充劑包括例如碳黑、矽石、硫酸鋇、二氧化鈦、氧化鋅、氧化鈣、碳酸鈣、氧化鎂、氧化鋁、氧化鐵、氫氧化鋁、氫氧化鎂、矽酸鋁、矽藻土、滑石、高嶺土、膨土、碳奈米管、特夫綸(後者較佳為粉末形式)或矽酸鹽。

適合的填充劑活化劑特別包括有機矽烷，諸如乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基二甲氧基甲基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基參(2-甲氧基-乙氧基)矽烷、N-環己基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、三甲基乙氧基矽烷、異辛基三甲氧基矽烷、異辛基三乙氧基矽烷、十六烷基三甲氧基矽烷或(十八烷基)甲基二甲氧基矽烷。更多填充劑活化劑為例如表面活性物質，諸如三乙醇胺及具有 74 至 10000 公克/莫耳之分子量的乙二醇。填充劑活化劑量典型地以 100 phr 之腈橡膠為基準計 0 至 10 phr。

有可能添加可硫化之混合物作為老化抑制劑，該等已說明於關於乳膠凝聚的本說明書中。該等抑制劑典型地以每 100 phr 之腈橡膠計約 0 至 5 phr，較佳為 0.5 至 3 phr 之量使用。

可使用飽和或部分不飽和脂肪酸及油酸和彼之衍生物(脂肪酸酯、脂肪酸鹽、脂肪醇、脂肪酸醯胺)作為脫模劑，其較佳地用作為混合物的成分，且可以產物應用於模具表

面，諸如以低分子量聚矽氧化合物為主之產物、以氟聚合物為主之產物及以酚系樹脂為主之產物。

作為混合物的成分之脫模劑可以 100 phr 之腈橡膠為基準計約 0 至 10 phr，較佳為 0.5 至 5 phr 之量使用。

亦可能的是根據 US-A-4,826,721 之教示以玻璃之強化劑(纖維)強化，以線、編織物、脂族和芳族聚醯胺之纖維(Nylon®, Aramid®)、聚酯及添然纖維產品。

亦有可能從此等可硫化之混合物製備硫化橡膠，該製備之特徵在於使上述可硫化之混合物接受交聯。交聯典型地以至少一種交聯劑或另外以光化學活化劑引起。

在以光化學活化之硫化作用的情況中，有可能使用熟諳本技藝者典型已知的活化劑作為 UV 活化劑，實例為二苯基酮、2-甲基二苯基酮、3,4-二甲基二苯基酮、3-甲基二苯基酮、4,4'-雙(二乙基胺基)二苯基酮、4,4'-二羥基二苯基酮、4,4'-雙[2-(1-丙烯基)苯氧基]二苯基酮、4-(二乙基胺基)二苯基酮、4-(二甲基胺基)二苯基酮、4-苯甲醯基聯苯、4-羥基二苯基酮、4-甲基二苯基酮、二苯基酮-3,3',4,4'-四羧酸二酐、4,4'-雙(二甲基胺基)二苯基酮、乙醯苯、1-羥基環己基苯酮、2,2-二乙氧基乙醯苯、2,2-二甲氧基-2-苯基乙醯苯、2-苯甲基-2-(二甲基胺基)-4'-嗎啉基丁醯苯、2-羥基-2-甲基丙醯苯、2-羥基-4'-(2-羥基乙氧基)-2-甲基丙醯苯、3'-羥基乙醯苯、4'-乙氧基乙醯苯、4'-羥基乙醯苯、4'-苯氧基乙醯苯、4'-第三丁基-2',6'-二甲基乙醯苯、2-甲基-4'-(甲硫基)-2-嗎啉基丙醯苯、二苯基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)氧化

磷、苯基雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)氧化磷、苯甲醯基甲酸甲酯、安息香、4,4'-二甲氧基安息香、安息香甲醚、安息香乙醚、安息香異丙醚、安息香異丁醚、4,4'-二甲基苯甲基、六氯環戊二烯或其組合。

硫化作用典型地以成形方法的一部分發生，較佳地使用射出成形方法。經藉此硫化方法可獲得的模製品涵蓋廣泛的範圍，例如密封件、蓋子、軟管或薄膜。亦有可能例如製造 O-環封、平面封、波紋形墊片、密封套管、密封蓋、防塵蓋、旋塞閥、隔熱軟管(有及沒有添加 PVC)、油冷卻器軟管、進氣軟管、伺服控制軟管或鼓膜泵。

【圖式簡單說明】

適合於本發明方法的設備：

適合於執行根據本發明的方法之設備將利用示意圖更詳細說明，其中：

圖 1 顯示單階段濃縮器單元、再加熱單元及包含一個擠壓機脫氣區、一個蓄積區與一個出口區之擠壓機單元。

圖 2 顯示單階段濃縮器單元、再加熱單元及包含兩個擠壓機脫氣區、兩個蓄積區與一個出口區之擠壓機單元。

圖 3 顯示具有釋壓閥之單階段濃縮器單元、再加熱單元及具有釋壓閥且進一步包含兩個擠壓機脫氣區、兩個蓄積區、側進料器與出口區之擠壓機單元。

圖 4 顯示雙階段濃縮器單元、再加熱單元及包含一個擠壓機脫氣區、一個蓄積區與出口區之擠壓機單元。

圖 5 顯示單階段濃縮器單元、再加熱單元及包含三個擠壓機脫氣區、三個蓄積區與一個出口區之擠壓機單元，藉此使一個擠壓機脫氣區為反向脫氣區。

圖 6 顯示包含壓力調節裝置之單階段濃縮器單元、再加熱單元及包含壓力調節裝置、四個擠壓機脫氣區、四個蓄積區與一個出口區之擠壓機單元，藉此使一個擠壓機脫氣區為反向脫氣區。

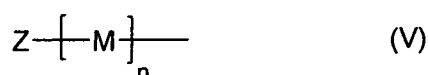
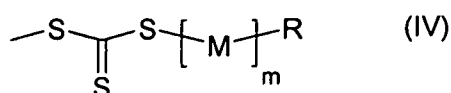
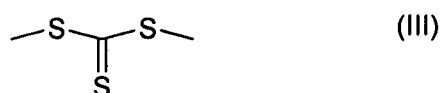
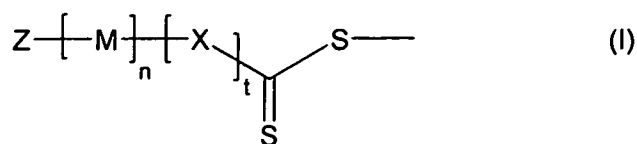
【主要元件符號說明】

將本文以上關於設備所使用之參考號碼總結於下：

1	幫浦
2、2A、2B	加熱器
3	壓力控制裝置
4、4A、4B	脫氣容器
4.1、4.1A、4.1B	蒸氣管線
4.2、4.2A、4.2B	幫浦
6	再加熱單元
7	壓力控制裝置
12	進料點
13	背通氣孔(上游)
13.1	蒸氣管線
15、15A、15B、15B、15C	通氣孔(下游)
15.1、15.1A、15.1B、15.1C	蒸氣管線
16、16A、16B、16B、16C	運送區(下游)
18、18A、18B、18B、18C	蓄積區
20	最後蓄積區
22	出口區
F	流體 F
G	加熱之流體 H
H	濃縮流體 H
J	預濃縮流體 J
K	再加熱之預濃縮流體 K
L	再加熱之濃縮流體 L
P	根據本發明的方法所獲得的腈橡膠聚合物

七、申請專利範圍：

1. 一種從含有(1)至少一種腈橡膠及(2)至少一種揮發性化合物之流體(F)移出揮發性化合物之方法，其中該方法包含至少以下步驟：
 - a) 將流體(F)在至少一種濃縮器單元中處理，該單元包含至少一加熱器、一脫氣容器(4)及一蒸氣管線，藉此將流體(F)加熱，將加熱之流體(G)進料至脫氣容器中，在此經由蒸氣管線移出部分的揮發性化合物，以獲得濃縮流體(H)；
 - b) 將來自步驟 a)之濃縮流體(H)在至少一種再加熱單元中再加熱，以獲得再加熱之濃縮流體(L)；
 - c) 將來自步驟 b)之再加熱之濃縮流體(L)進料至至少一種擠壓機單元中，該單元包含至少一包含至少一輸送區之擠壓機脫氣區、一具有一或多個蒸氣管線之通氣孔(15)、一蓄積區(18,20)及一出口區，藉此使揮發性化合物經由通氣孔(15)及蒸氣管線移出，藉此再加熱之濃縮流體(L)在進入擠壓機脫氣區時自由流動且在出口區(22)所獲得的腈橡膠實質上無揮發性化合物；且其中該腈橡膠(1)包含：
 - (i) 從至少一種共軛二烯、至少一種 α,β -不飽和腈及視情況的一或多種可共聚合之單體衍生之重複單元，及
 - (ii) 一或多種通式(I)、(II)、(III)、(IV)或(V)之結構成分：



其中

Z 代表 H、支鏈或非支鏈飽和單-或多(one or more times)不飽和烷基、飽和或單-或多不飽和碳環或雜環基、芳基、雜芳基、芳烷基、雜芳烷基、烷氧基、芳氧基、雜芳氧基、胺基、醯胺基、羥基亞胺基、胺甲醯基、烷氧基羰基、F、Cl、Br、I、羥基、膦醯基(phosphonato)、亞磷酸基(phosphinato)、烷硫基、芳硫基、硫烷基(sulfanyl)、硫羧基、亞磺醯基、磺醯基(sulfono)、亞磺酸基(sulfinio)、次磺酸基(sulfeno)、磺酸(sulfonsäuren)、胺磺醯基、矽基、矽氧基、腈、羰基、羧基、氧羰基、氧磺醯基、側氧基、硫酮基、硼酸酯、硒酸酯、環氧基、氰酸酯、硫氰酸酯、異氰酸酯、硫異氰酸酯或異氰化物，M 代表從一或多種單體(其為單-或多(one or more times)不飽和)衍生之重複單元，其包括共軛或非共軛二烯、炔

烴及乙烯基化合物，或從包含聚醚、聚矽氧烷、多元醇、聚碳酸酯、聚胺基甲酸酯、聚異氰酸酯、多醣、聚酯及聚醯胺之聚合物衍生之結構成分，

n 及 m 為相同或不同且在從 0 至 10000 之範圍內，

t 為 0 或 1(若 $n=0$)，及等於 1(若 $n\neq 0$)，

X 代表 $C(Z_2)$ 、 $N(Z)$ 、 $P(Z)$ 、 $P(=O)(Z)$ 、 O 、 S 、 $S(=O)$ 或 $S(=O)_2$ ，其中 Z 具有與上述定義者相同的意義，

R (a)若 $m\neq 0$ ，則具有與 Z 基相同的意義，

(b)若 $m=0$ ，則代表 H、支鏈或非支鏈飽和單-或多(one or more times)不飽和烷基、飽和單-或多不飽和碳環或雜環基、芳基、雜芳基、芳烷基、雜芳烷基、烷氧基、雜芳氧基、胺基、醯胺基、胺甲醯基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、硫烷基、硫羧基、亞磺醯基、磺醯基、亞磺酸基、次磺酸基、磺酸、胺磺醯基、羰基、羧基、氧羰基、氧磺醯基、側氧基、硫酮基、環氧基、氰酸酯、硫氰酸酯、異氰酸酯、硫異氰酸酯或異氰化物。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於該再加熱之濃縮流體(L)的黏度係在從 50 至 50000000 mPa*s 之範圍內。

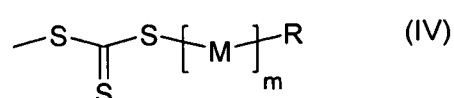
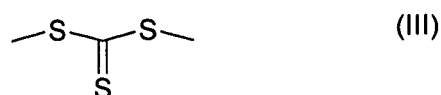
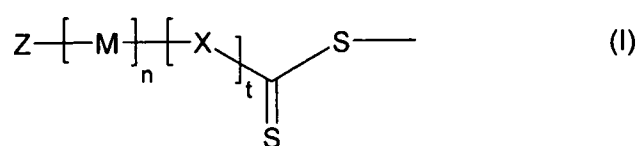
3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於在實質上無揮發性化合物之腈橡膠中的揮發性化合物含量係以腈橡膠質量為基準計少於 1.25 重量%。

4. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於該流體(F)含有從 3 至 50 重量％之非揮發性腈橡膠聚合物及從 50 至 97 重量％之揮發性化合物，藉此使前述組份加總至多流體(F)總質量的 90 至 100 重量％。
5. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於該進入加熱器(2)中的流體(F)具有 10°C 至 100°C 之溫度。
6. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於該進入加熱器(2)中的流體(F)具有 100 mPa*s 至 25000 mPa*s 之黏度。
7. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於該加熱之流體 G 具有 100 至 200°C 之溫度。
8. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於在該脫氣容器(4)中的壓力係在 100 hPa 至 4000 hPa 之範圍內。
9. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於該脫氣容器(4)係經設計成旋風器形狀且具有至少一準球形底部，以促進濃縮流體(H)的移出。
10. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中濃縮流體(H)藉由幫浦 4.2 由脫氣容器移出，該幫浦係選自由正位移型幫浦、齒輪幫浦、活塞幫浦、薄膜幫浦、螺旋型幫浦、擠壓機型幫浦(如相對旋轉或共軸旋轉單或雙螺旋擠壓機)或捏合器型幫浦或其組合所組成之群組。
11. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於該濃縮流體(H)的溫度比該加熱之流體(G)的溫度低且在

15 至 100°C 之範圍內。

12. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於該再加熱之濃縮流體(L)的溫度比該濃縮流體(H)的溫度高且在 50°C 至 200°C 之範圍內。
13. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於該擠壓機單元包含一選自由單及多螺旋擠壓機所組成之群組的擠壓機。
14. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於該擠壓機單元包含在不同溫度下操作各自獨立的擠壓機單獨區之裝置，所以可使該區加熱、不加熱或冷卻。
15. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於該通氣孔(15)包含防止再加熱之濃縮流體(L)或產物(P)出現於通氣孔之裝置。
16. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於在該蓄積區(18, 20)中的蓄積作用係藉由捏合或節流元件、泡狀盤件(blister discs)或模板來實現。
17. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於該擠壓機單元包含 1 至 30 個運送區及蓄積區。
18. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於該出口區(22)包含允許產物排出擠壓機之裝置及產物加工設備，藉此該加工設備係選自由模板與切割器之組合、模板與水面下成粒裝置、用於形成碎塊之裝置、湍流器及放置於擠壓機末端板上的固定刀所組成之群組。

19. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於該出口區(22)進一步包含冷卻裝置，藉此該冷卻裝置係選自由具有對流空氣冷卻的氣動式碎塊運送器、具有對流空氣冷卻的擺動式碎塊運送器、具有冷卻之接觸表面的擺動式碎塊運送器、具有對流空氣冷卻的帶式運送器、具有冷卻帶的帶式運送器、在擠壓機出口處之熱碎塊上的水噴灑及水面下成粒裝置所組成之群組。
20. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於該出口區(22)進一步包含冷卻裝置，其係選自由熱交換器所組成之群組。
21. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於將該汽提劑添加至該擠壓機單元中。
22. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於將該添加劑利用側進料器添加至流體(F)中或擠壓機單元中，或為液體時與汽提劑一起添加。
23. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於將該步驟 a)重複至少一次。
24. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於該擠壓機單元包含至少一個在上游方向的擠壓機脫氣區。
25. 一種腈橡膠，其包含：
 - (i) 從至少一種共軛二烯、至少一種 α,β -不飽和腈及視情況的一或多種可共聚之單體衍生之重複單元，及
 - (ii) 一或多種通式(I)、(II)、(III)、(IV)或(V)之結構成分：



其中

Z 代表 H、支鏈或非支鏈飽和或單-或多(one or more times)不飽和烷基、飽和或單-或多不飽和碳環或雜環基、芳基、雜芳基、芳烷基、雜芳烷基、烷氧基、芳氧基、雜芳氧基、胺基、醯胺基、羥基亞胺基、胺甲醯基、烷氧基羰基、F、Cl、Br、I、羥基、膦醯基、亞磷酸基、烷硫基、芳硫基、硫烷基、硫羰基、亞磺醯基、磺醯基、亞磺酸基、次磺酸基、磺酸、胺磺醯基、矽基、矽氧基、腈、羰基、羧基、氧羰基、氧磺醯基、側氧基、硫酮基、硼酸酯、硒酸酯、環氧基、氰酸酯、硫氰酸酯、異氰酸酯、硫異氰酸酯或異氰化物，

M 代表從一或多種單體(其為單-或多(one or more times)不飽和)衍生之重複單元，其包括共軛或非共軛二烯、炔烴及乙烯基化合物，或從包含聚醚、聚矽氧烷、多元醇、

聚碳酸酯、聚胺基甲酸酯、聚異氰酸酯、多醣、聚酯及聚醯胺之聚合物衍生之結構成分，

n 及 m 為相同或不同且在從 0 至 10000 之範圍內，

t 為 0 或 1(若 $n=0$)，及等於 1(若 $n\neq 0$)，

X 代表 $C(Z_2)$ 、 $N(Z)$ 、 $P(Z)$ 、 $P(=O)(Z)$ 、 O 、 S 、 $S(=O)$ 或 $S(=O)_2$ ，其中 Z 具有與上述定義者相同的意義，

R (a)若 $m\neq 0$ ，則具有與 Z 基相同的意義，

(b)若 $m=0$ ，則代表 H、支鏈或非支鏈飽和單-或多(one or more times)不飽和烷基、飽和單-或多不飽和碳環或雜環基、芳基、雜芳基、芳烷基、雜芳烷基、烷氧基、雜芳氧基、胺基、醯胺基、胺甲醯基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、硫烷基、硫羧基、亞磺醯基、磺醯基、亞磺酸基、次磺酸基、磺酸、胺磺醯基、羰基、羧基、氧羰基、氧磺醯基、側氧基、硫酮基、環氧基、氰酸酯、硫氰酸酯、異氰酸酯、硫異氰酸酯或異氰化物，

其中在腈橡膠中的揮發性化合物含量係以腈橡膠質量為基準計少於 1.25 重量%，較佳為少於 0.75 重量%，更佳為少於 0.5 重量%，最佳為少於 0.2 重量%。

26. 根據申請專利範圍第 1 至 24 項中任一項之方法，其特徵在於此方法係使用包含至少下列者之裝置執行：

- 一種濃縮單元，其包含與一脫氣容器(4)相通的一加熱器(2)，藉此使脫氣容器(4)的底部與幫浦(4.2)相通及脫氣容器(4)的上部與至少一個蒸氣管線(4.1)相通，

- 一種加熱單元(6)，其與濃縮單元的幫浦(4.2)及在擠壓機單元上的進料點(12)相通，及
 - 一種擠壓機單元，其包含至少一個進料點(12)、一個擠壓機脫氣區(16)、一個蓄積區(20)及一個出口區(22)，藉此使擠壓機脫氣區(16)進一步包含至少一個與蒸氣管線(15.1)連接之通氣孔(15)。
27. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於該再加熱之濃縮流體(L)的黏度係在從 50 至 10,000,000 mPa*s 之範圍內。
28. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於在實質上無揮發性化合物之腈橡膠中的揮發性化合物含量係以腈橡膠質量為基準計少於 0.75 重量%。
29. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於在實質上無揮發性化合物之腈橡膠中的揮發性化合物含量係以腈橡膠質量為基準計少於 0.5 重量%。
30. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於在實質上無揮發性化合物之腈橡膠中的揮發性化合物含量係以腈橡膠質量為基準計少於 0.2 重量%。
31. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於該出口區(22)進一步包含冷卻裝置，其係選自由管束熱交換器、具有對流空氣冷卻的帶式運送器、具有冷卻帶的帶式運送器、在熱氫化之腈橡膠上的水噴灑或水浴所組成之群組，藉此以水充當冷卻劑。
32. 根據申請專利範圍第 25 項之方法，其中腈橡膠中的揮

發性化合物含量係以腈橡膠質量為基準計少於 0.75 重量%。

33. 根據申請專利範圍第 25 項之方法，其中腈橡膠中的揮發性化合物含量係以腈橡膠質量為基準計少於 0.5 重量%。
34. 根據申請專利範圍第 25 項之方法，其中腈橡膠中的揮發性化合物含量係以腈橡膠質量為基準計少於 0.2 重量%。

八、圖式：

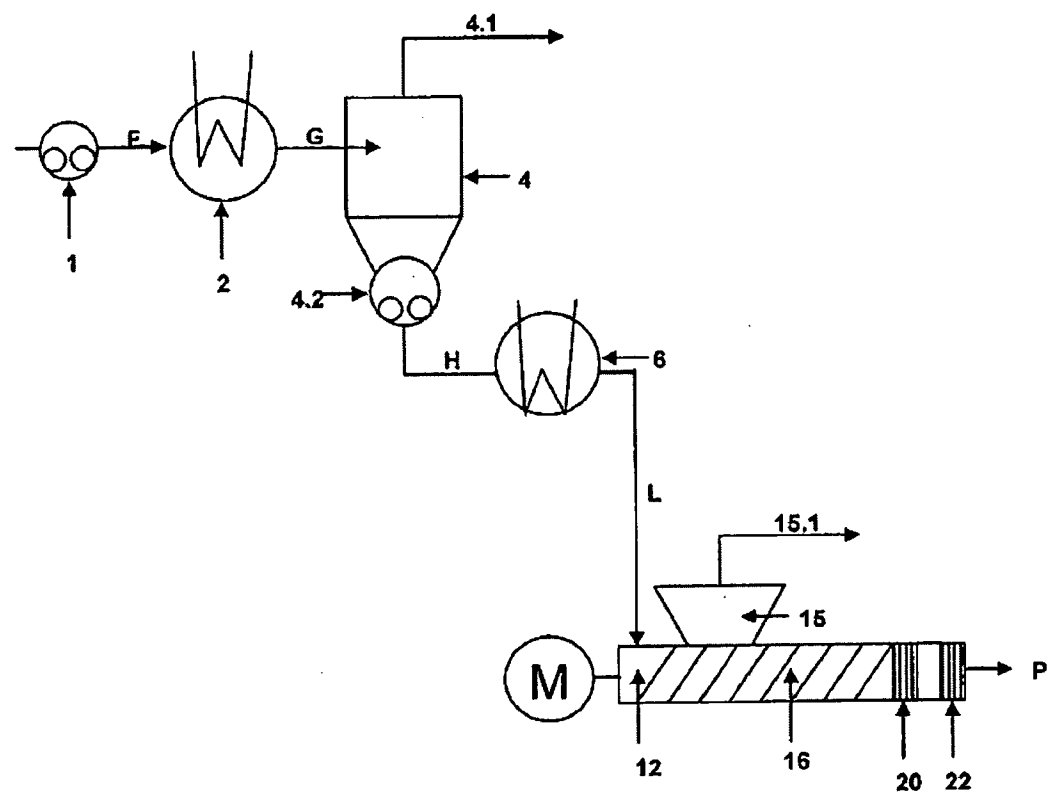


圖 1

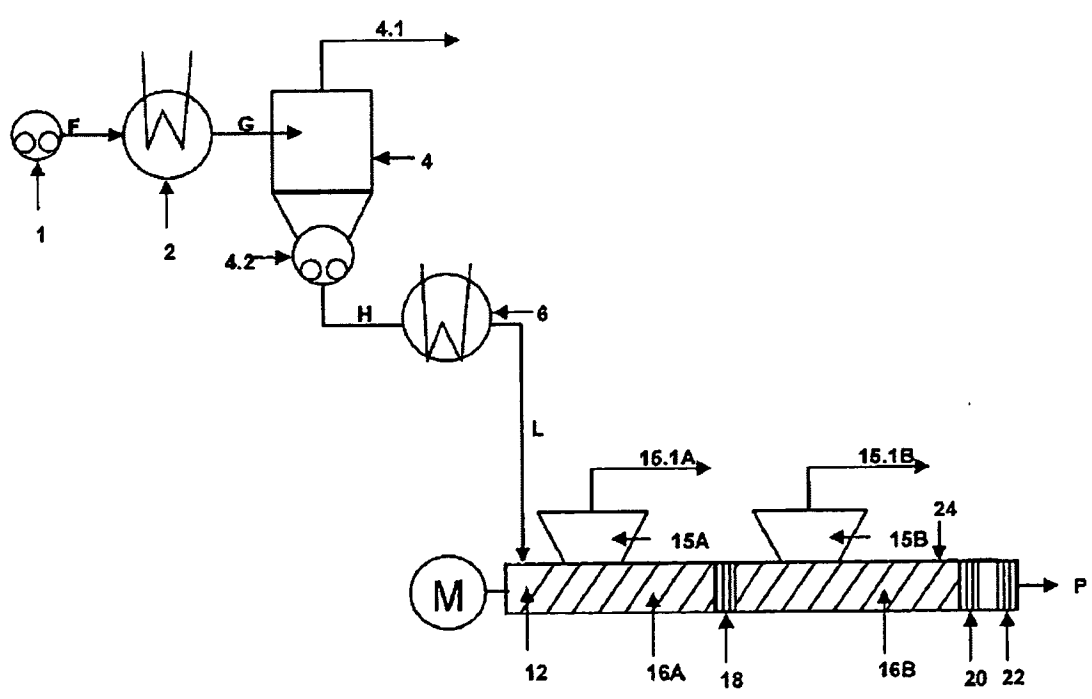


圖 2

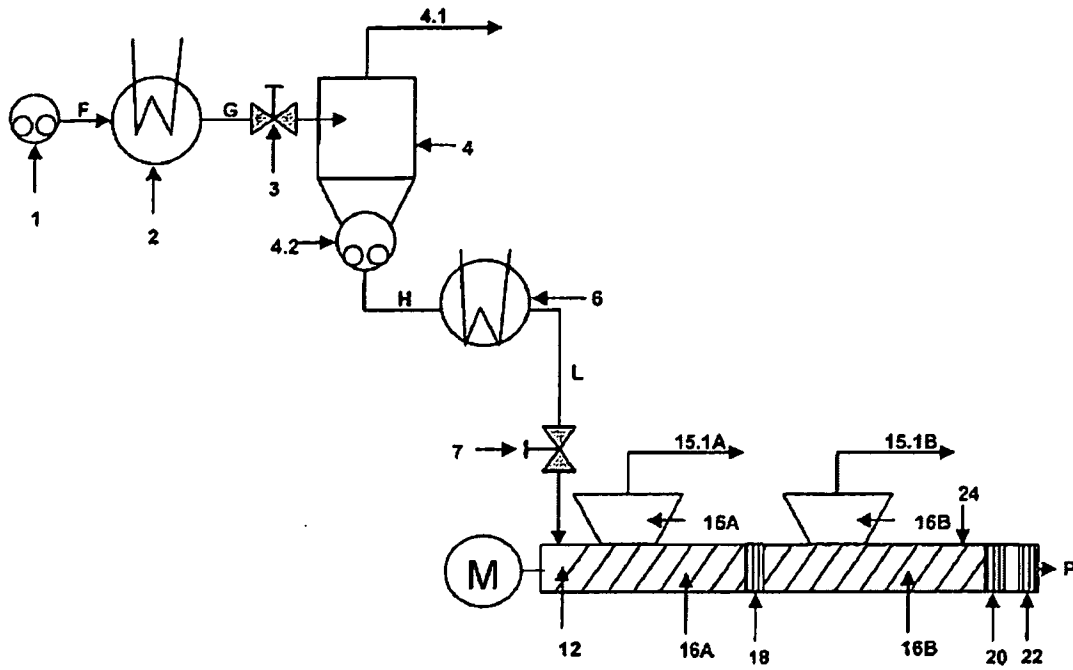


圖 3

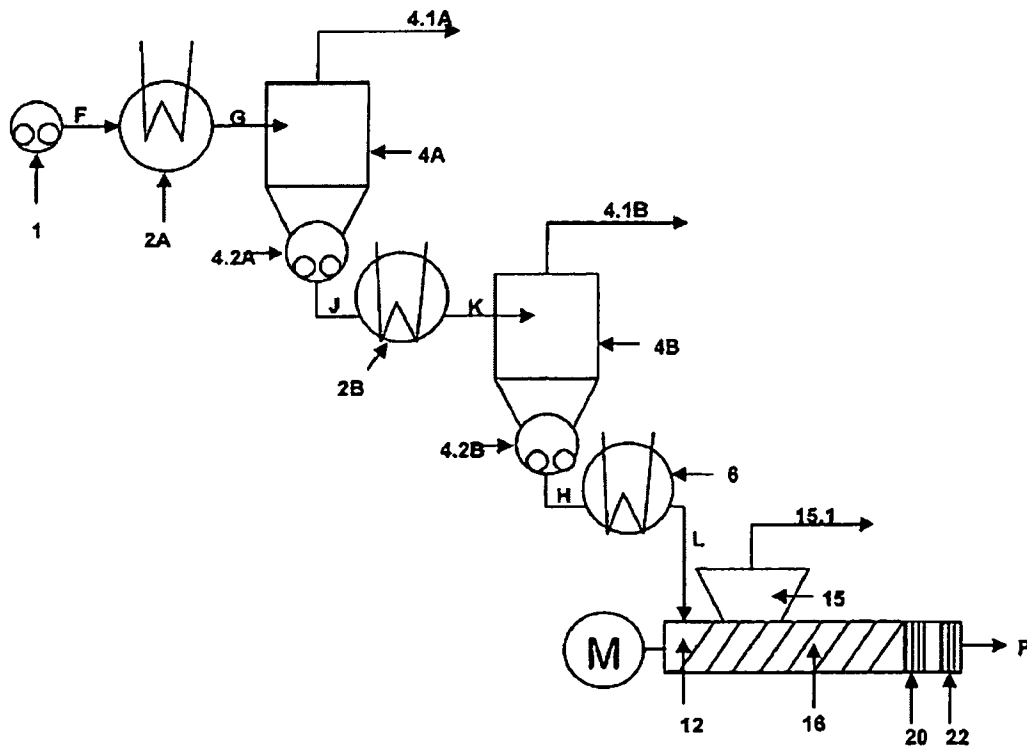


圖 4

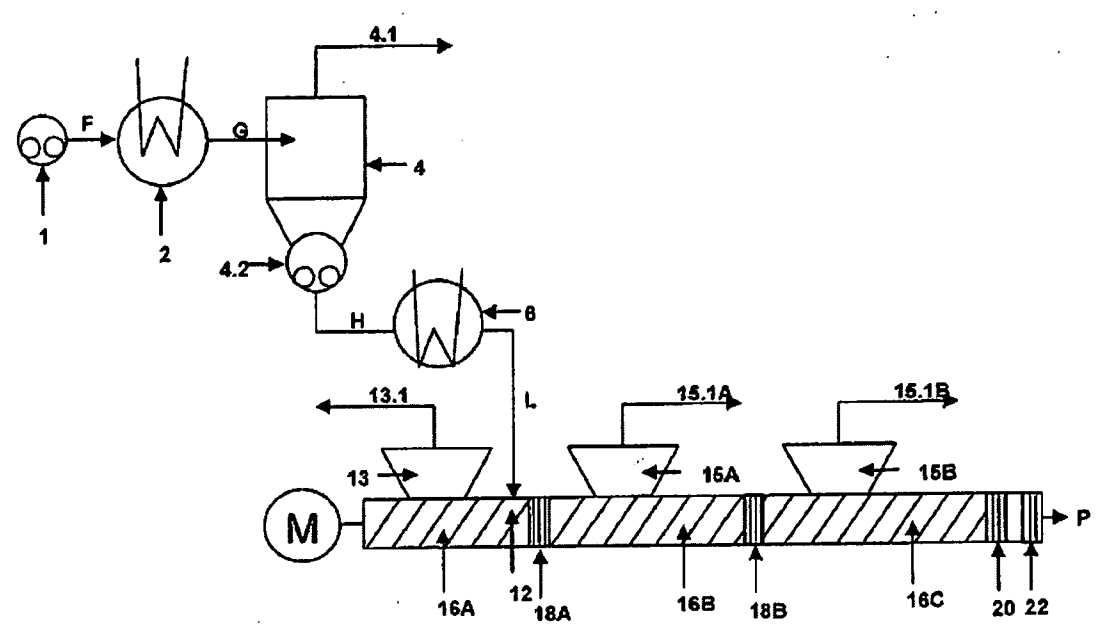


圖 5

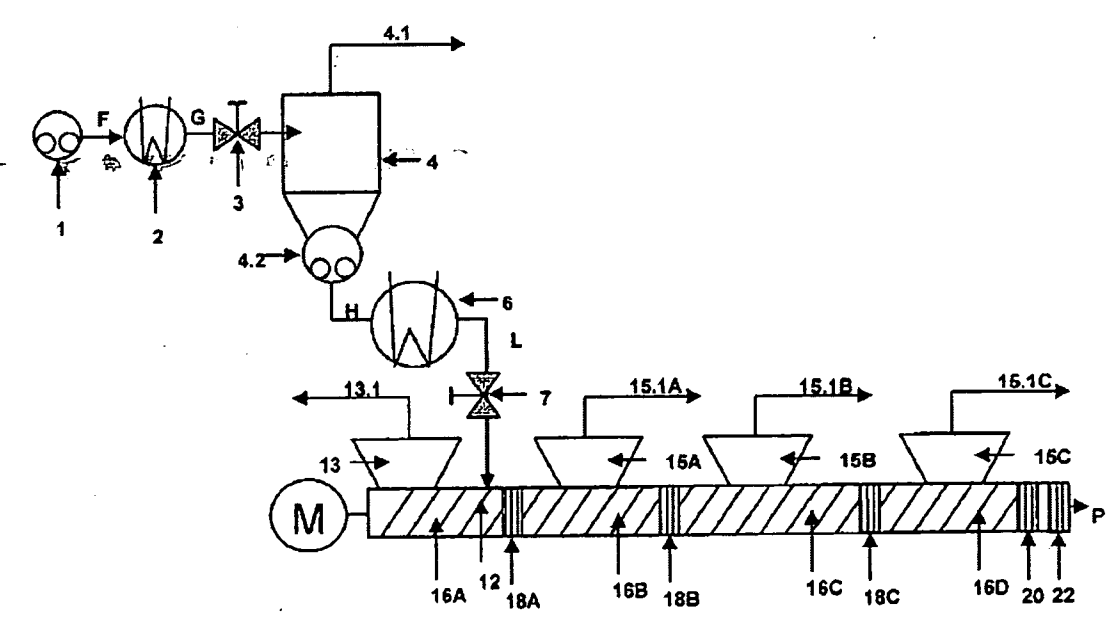


圖 6