(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110234667 A
(43)申请公布日 2019.09.13

(21)申请号 201880007651.X

(22)申请日 2018.01.26

(30)优先权数据
2017-016038 2017.01.31 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2019.07.19

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2018/002564 2018.01.26

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2018/143101 JA 2018.08.09

(71)申请人 日本瑞翁株式会社
地址 日本东京

(72)发明人 古国府文子 江尻和弘 增田浩文

(74)专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事务所(普通合伙) 11413
代理人 邵秋雨 刘继富

(51)Int.Cl.
C08F 220/18(2006.01)
C08L 33/08(2006.01)

权利要求书1页 说明书24页

(54)发明名称

丙烯酸橡胶、丙烯酸橡胶组合物和丙烯酸橡胶交联物

(57)摘要

一种丙烯酸橡胶，具有(甲基)丙烯酸酯单体单元和交联性单体单元，60℃的复数粘度η*(60℃)与100℃的复数粘度η*(100℃)满足下述式(1)和下述式(2)。η*(100℃)/η*(60℃)<0.8 (1)，η*(100℃)<3500Pa·s (2)。

CN 110234667 A

1.一种丙烯酸橡胶,具有(甲基)丙烯酸酯单体单元和交联性单体单元,

60℃的复数粘度η*(60℃)与100℃的复数粘度η*(100℃)满足下述式(1)和下述式(2),

η*(100℃)/η*(60℃)<0.8 (1)

η*(100℃)<3500Pa·s (2)。

2.根据权利要求1所述的丙烯酸橡胶,其中,长链支化指数LCB指数满足下述式(3),

LCB指数>6.0 (3)。

3.一种丙烯酸橡胶,具有(甲基)丙烯酸酯单体单元、多官能性单体单元和交联性单体单元,

100℃的复数粘度η*(100℃)满足下述式(4),且长链支化指数LCB指数满足下述式(5),

η*(100℃)<3500Pa·s (4)

LCB指数>6.0 (5)。

4.根据权利要求1～3中任1项所述的丙烯酸橡胶,其中,所述交联性单体单元为具有羧基、环氧基以及卤素基中的至少1者的单体单元。

5.根据权利要求1～4中任1项所述的丙烯酸橡胶,其重均分子量Mw为240000～820000。

6.一种丙烯酸橡胶组合物,其含有权利要求5所述的丙烯酸橡胶和交联剂。

7.一种丙烯酸橡胶交联物,其是将权利要求6所述的丙烯酸橡胶组合物交联而成的。

丙烯酸橡胶、丙烯酸橡胶组合物和丙烯酸橡胶交联物

技术领域

[0001] 本发明涉及丙烯酸橡胶、丙烯酸橡胶组合物和丙烯酸橡胶交联物。

背景技术

[0002] 丙烯酸橡胶作为能够得到耐热性、耐油性、耐老化性优异的橡胶交联物的材料，广泛用于以汽车用途为中心的各种密封片材、软管等功能部件等。能够预测这样的丙烯酸橡胶的需求今后也会增加，从而要求提高丙烯酸橡胶交联物(或丙烯酸橡胶成型物)的生产性。

[0003] 丙烯酸橡胶交联物能够通过例如使在丙烯酸橡胶中加入了交联剂、填充剂等其他成分的丙烯酸橡胶组合物通过挤出成型机而挤出成型，将其进行交联，由此而得到。在将丙烯酸橡胶组合物进行挤出成型的情况下，如果挤出成型机的挤出性提高(例如排出量增加、排出长度变长等)，则丙烯酸橡胶成型物的生产性提高。为了使这样的挤出性提高，一直以来，对丙烯酸橡胶中配合的其他成分的组合、添加量进行了调节。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1：日本特开59-122508号公报；

[0007] 专利文献2：日本特开64-14260号公报。

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 然而，在使用挤出成型机的丙烯酸橡胶成型物的制造中，由于所得到的丙烯酸橡胶交联物的使用环境、条件等，丙烯酸橡胶中配合的其他成分的组合、添加量受到限制。此外，仅仅是调节丙烯酸橡胶组合物的配合，则基于挤出性上升的生产性上升存在极限。

[0010] 本发明的目的在于提供使橡胶成型物的生产性提高的丙烯酸橡胶。

[0011] 用于解决问题的方案

[0012] 为了解决上述问题，本发明的一个方式的丙烯酸橡胶具有(甲基)丙烯酸酯单体单元和交联性单体单元，且60℃的复数粘度η*(60℃)与100℃的复数粘度η*(100℃)满足下述式(1)和下述式(2)。

[0013] $\eta^*(100℃)/\eta^*(60℃)<0.8$ (1)

[0014] $\eta^*(100℃)<3500Pa\cdot s$ (2)

[0015] 发明效果

[0016] 根据本发明的一个方式，能够提供使橡胶成型物的生产性提高的丙烯酸橡胶。

具体实施方式

[0017] 以下对本发明的实施方式进行详细说明。

[0018] <丙烯酸橡胶>

[0019] 本发明的实施方式的丙烯酸橡胶具有(甲基)丙烯酸酯单体单元和交联性单体单元，且60℃的复数粘度η*(60℃)与100℃的复数粘度η*(100℃)满足下述式(1)和下述式(2)。

[0020] $\eta^*(100℃)/\eta^*(60℃)<0.8$ (1)

[0021] $\eta^*(100℃)<3500Pa\cdot s$ (2)

[0022] 本实施方式的丙烯酸橡胶在分子中含有(甲基)丙烯酸酯单体单元，优选为含有(甲基)丙烯酸酯单体单元作为主成分的橡胶状的聚合物。在此，“(甲基)丙烯酸”是指“丙烯酸”或“甲基丙烯酸”二者的意思。此外，“含有……作为主成分”的含义是在构成丙烯酸橡胶的聚合物的全部单体单元中含有50重量％以上。

[0023] 作为形成本实施方式的丙烯酸橡胶所含的(甲基)丙烯酸酯单体单元的(甲基)丙烯酸酯单体没有特别限定，能够举出例如：(甲基)丙烯酸烷基酯单体以及(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯单体等。

[0024] 作为(甲基)丙烯酸烷基酯单体没有特别限定，优选碳原子数为1～8的烷基醇与(甲基)丙烯酸的酯，具体而言，可举出：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯以及(甲基)丙烯酸环己酯等。其中，优选(甲基)丙烯酸乙酯以及(甲基)丙烯酸正丁酯，特别优选丙烯酸乙酯以及丙烯酸正丁酯。这些可以单独使用1种，或能够组合使用2种以上。

[0025] 作为(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯单体没有特别限定，优选碳原子数为2～8的烷氧基烷基醇与(甲基)丙烯酸的酯，具体而言，可举出：(甲基)丙烯酸甲氧基甲酯、(甲基)丙烯酸乙氧基甲酯、(甲基)丙烯酸-2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-丙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸-3-甲氧基丙酯以及(甲基)丙烯酸-4-甲氧基丁酯等。在这些中，优选(甲基)丙烯酸-2-乙氧基乙酯以及(甲基)丙烯酸-2-甲氧基乙酯，特别优选丙烯酸-2-乙氧基乙酯以及丙烯酸-2-甲氧基乙酯。这些能够单独使用1种或组合使用2种以上。

[0026] (甲基)丙烯酸酯单体单元的含量，相对于构成丙烯酸橡胶的全部单体单元的合计100重量％，优选为50～99.5重量％、更优选为60～99.0重量％，进一步优选为70～99.0重量％。当(甲基)丙烯酸酯单体单元的含量过少时，所得到的橡胶交联物的耐热性以及耐油性可能降低，另一方面，当过多时，所得到的橡胶交联物的耐热性可能降低。

[0027] 另外，在本实施方式中，(甲基)丙烯酸酯单体单元的含量优选包含30～100重量％的(甲基)丙烯酸烷基酯单体单元以及0～70重量％的(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯单体单元。

[0028] 本实施方式的丙烯酸橡胶任意地具有多官能性单体单元。该任意地所含的多官能性单体单元为一分子中的官能团为2个以上的单体单元。此处所说的官能团为能够与(甲基)丙烯酸酯单体共聚的基团。作为形成该多官能性单体单元的多官能性单体没有特别限定，能够使用例如二乙烯基苯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷甲基丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四甲基丙烯酸酯、二丙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯以及这些的丙烯酸酯类等。其中，优选二乙烯苯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯。这些多官能性单体可以为2种以上。

[0029] 多官能性单体单元的含量相对于构成丙烯酸橡胶的全部单体单元的合计100重量%，优选为10.0重量%以下、更优选为7.5重量%以下，进一步优选为0.01～5.0重量%。通过这样具有多官能性单体单元，从而丙烯酸橡胶聚合物的分支结构增加，因此丙烯酸橡胶聚合物中的凝胶量增加，能够提高丙烯酸橡胶聚合物的粘度。

[0030] 本实施方式的丙烯酸橡胶所含的交联性单体单元为来自侧链中具有交联性基团的交联性单体的结构单元。作为构成该交联性单体的侧链的交联性基团没有特别限定，优选为具有羧基、环氧基以及卤素基中的任1种或2种以上的交联性基团。即，交联性单体单元优选为具有羧基、环氧基以及卤素基中的至少一者的单体单元。

[0031] 作为形成交联性单体单元的交联性单体没有特别限定，可举出例如：具有羧基的单体、具有环氧基的单体以及具有卤素基(或卤原子)的单体、二烯单体等。

[0032] 作为具有羧基的单体，没有特别限定，能够举出例如α，β-烯属不饱和羧酸单体等。

[0033] 作为α，β-烯属不饱和羧酸单体，没有特别限定，可举出例如：碳原子数为3～12的α，β-烯属不饱和单羧酸、碳原子数为4～12的α，β-烯属不饱和二羧酸以及碳原子数为4～12的α，β-烯属不饱和二羧酸与碳原子数为1～8的烷基醇的单酯等。通过使用α，β-烯属不饱和羧酸单体，从而能够将丙烯酸橡胶形成为具有羧基作为交联点的含羧基丙烯酸橡胶，由此，能够进一步提高在形成橡胶交联物的情况下的耐压缩永久变形性。

[0034] 作为碳原子数为3～12的α，β-烯属不饱和单羧酸的具体例子，可举出：丙烯酸、甲基丙烯酸、α-乙基丙烯酸、巴豆酸以及肉桂酸等。

[0035] 作为碳原子数为4～12的α，β-烯属不饱和二元羧酸的具体例子，可举出：富马酸、马来酸等丁烯二酸，衣康酸、柠康酸、氯代马来酸等。

[0036] 作为碳原子数为4～12的α，β-烯属不饱和二元羧酸与碳原子数为1～8的烷基醇的单酯的具体例子，可举出：富马酸单甲酯、富马酸单乙酯、富马酸单正丁酯、马来酸单甲酯、马来酸单乙酯、马来酸单正丁酯等丁烯二酸单链状烷基酯；富马酸单环戊酯、富马酸单环己酯、富马酸单环己烯酯、马来酸单环戊酯、马来酸单环己酯、马来酸单环己烯酯等具有脂环结构的丁烯二酸单酯；衣康酸单甲酯、衣康酸单乙酯、衣康酸单正丁酯、衣康酸单环己酯等衣康酸单酯等。

[0037] 其中，优选丁烯二酸单链状烷基酯或具有脂环结构的丁烯二酸单酯，更优选为富马酸单正丁酯、马来酸单正丁酯、富马酸单环己酯以及马来酸单环己酯，进一步优选为富马酸单正丁酯。这些α，β-烯属不饱和羧酸单体能够单独使用1种，或组合2种以上使用。另外，上述单体中，在二羧酸中还包含作为酸酐存在的单体。

[0038] 作为具有环氧基的单体，没有特别限定，可举出例如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等含环氧基(甲基)丙烯酸酯；烯丙基缩水甘油醚和乙烯基缩水甘油醚等含环氧基醚等。

[0039] 作为具有卤素基的单体，没有特别限定，可举出例如：含卤饱和羧酸的不饱和醇酯、(甲基)丙烯酸卤代烷基酯、(甲基)丙烯酸卤代酰氧基烷基酯、(甲基)丙烯酸(卤代乙酰氨基甲酰氧基)烷基酯、含卤不饱和醚、含卤不饱和酮、含卤甲基芳香族乙烯基化合物、含卤不饱和酰胺以及含卤代乙酰基不饱和单体等。

[0040] 作为含卤饱和羧酸的不饱和醇酯的具体例子，可举出氯乙酸乙烯酯、2-氯代丙酸乙烯酯以及氯代乙酸芳基酯等。

[0041] 作为(甲基)丙烯酸卤代烷基酯的具体例子，可举出(甲基)丙烯酸氯代甲酯、(甲

基)丙烯酸-1-氯代乙酯、(甲基)丙烯酸-2-氯代乙酯、(甲基)丙烯酸-1,2-二氯代乙酯、(甲基)丙烯酸-2-氯代丙酯、(甲基)丙烯酸-3-氯代丙酯以及(甲基)丙烯酸2,3-二氯代丙酯等。

[0042] 作为(甲基)丙烯酸卤代酰氧基烷基酯的具体例子,可举出(甲基)丙烯酸-2-(氯乙酰氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸-2-(氯乙酰氧基)丙酯、(甲基)丙烯酸-3-(氯乙酰氧基)丙酯以及(甲基)丙烯酸-3-(羟基氯乙酰氧基)丙酯等。

[0043] 作为(甲基)丙烯酸(卤代乙酰氨基甲酰氧基)烷基酯的具体例子,可举出(甲基)丙烯酸-2-(氯乙酰氨基甲酰氧基)乙酯以及(甲基)丙烯酸-3-(氯乙酰氨基甲酰氧基)丙酯等。

[0044] 作为含卤不饱和醚的具体例子,可举出氯甲基乙烯基醚、2-氯乙基乙烯基醚、3-氯丙基乙烯基醚、2-氯乙基烯丙基醚以及3-氯丙基烯丙基醚等。

[0045] 作为含卤不饱和酮的具体例子,可举出2-氯乙烯乙烯基酮、3-氯丙基乙烯基酮以及2-氯乙基烯丙基酮等。

[0046] 作为含氯甲基芳香族乙烯基化合物的具体例子,可举出对氯甲基苯乙烯、间氯甲基苯乙烯、邻氯甲基苯乙烯以及对氯甲基-α-甲基苯乙烯等。

[0047] 作为含卤不饱和酰胺的具体例子,可举出N-氯甲基(甲基)丙烯酰胺等。

[0048] 作为含卤代乙酰基不饱和单体的具体例子,可举出3-(羟基氯代乙酰氧基)丙基芳基醚、对乙烯基苄基氯代乙酸酯等。

[0049] 作为二烯单体没有特别限定,可举出例如共轭二烯单体、非共轭二烯单体。另外,在含有上述多官能性单体的情况下,二烯单体为除上述多官能性单体所含的成分的单体以外的二烯单体。

[0050] 作为共轭二烯单体的具体例子,能够举出1,3-丁二烯、异戊二烯以及间戊二烯等。

[0051] 作为非共轭二烯单体的具体例子,能够举出亚乙基降冰片烯、二环戊二烯、(甲基)丙烯酸二环戊二烯酯以及(甲基)丙烯酸-2-二环戊二烯基乙酯等。

[0052] 在上述交联性单体中,在使用α,β-烯属不饱和羧酸单体的情况下,能够将丙烯酸橡胶形成为含羧基丙烯酸橡胶。通过将丙烯酸橡胶形成为含羧基丙烯酸橡胶,从而能够使耐油性、耐热性良好,且使耐压缩永久变形性提高。

[0053] 交联性单体单元的含量相对于构成丙烯酸橡胶的全部单体单元的合计100重量%,优选为0.1～10重量%、更优选为0.5～6重量%。另外,交联性单体单元小于0.1重量%时,丙烯酸橡胶的交联进行不充分,得不到充分的机械强度。此外,当大于10重量%时,丙烯酸橡胶过度交联,交联物的伸长率降低。

[0054] 本实施方式的丙烯酸橡胶只要维持丙烯酸橡胶的特性,则除上述(甲基)丙烯酸酯单体单元、交联性单体单元以外,还可以具有能够共聚的其他单体的单元。

[0055] 作为能够共聚的其他单体,没有特别限定,可举出例如芳香族乙烯基单体(其中,在含有上述多官能性单体的情况下,相当于该多官能性单体的除外)、α,β-烯属不饱和腈单体、烯烃系单体以及乙烯基醚化合物等。

[0056] 作为芳香族乙烯基单体的具体例子,可举出苯乙烯、α-甲基苯乙烯等。作为α,β-烯属不饱和腈单体的具体例子,可举出丙烯腈、甲基丙烯腈等。作为烯烃系单体的具体例子,可举出乙烯、丙烯、1-丁烯以及1-辛烯等。作为乙烯基醚化合物的具体例子,可举出:乙酸乙烯酯、乙基乙烯基醚以及正丁基乙烯基醚等。在这些中,优选苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙烯和乙酸乙烯酯,更优选丙烯腈、甲基丙烯腈和乙烯。

[0057] 能够共聚的其他单体可以单独使用1种，也可以并用2种以上。本实施方式中的丙烯酸橡胶中的其他单体单元的含量优选为80重量％以下，更优选为70重量％以下，进一步优选为60重量％以下。

[0058] 此外，本实施方式中的丙烯酸橡胶在60℃的复数粘度η*(60℃)与100℃的复数粘度η*(100℃)满足下述式(1)和下述式(2)。

[0059] η*(100℃)/η*(60℃)<0.8 (1)

[0060] η*(100℃)<3500Pa·s (2)

[0061] 复数粘度η*为使用动态粘弹性测定装置“Rubber Process Analyzer RPA-2000”(Alpha Technologies社制)在变形率473％、1Hz、温度分散(40～120℃)所测定的动态粘弹性。此外，60℃的复数粘度η*(60℃)为60℃时测定的动态粘弹性，100℃的复数粘度η*(100℃)为100℃时测定的动态粘弹性。

[0062] 另外，在本实施方式中，60℃的复数粘度η*(60℃)与100℃的复数粘度η*(100℃)的比“η*(100℃)/η*(60℃)”如上所述小于0.8，优选小于0.78，更优选小于0.76。此外，“η*(100℃)/η*(60℃)”的下限没有特别限定，优选为0.3以上，更优选为0.4以上，进一步优选为0.45以上。

[0063] 此外，在本实施方式中，100℃的复数粘度η*(100℃)如上所述小于3500Pa·s，优选小于3400Pa·s，更优选小于3300Pa·s。此外，η*(100℃)的下限没有特别限定，优选为2000以上，更优选为2100以上，进一步优选为2200以上。

[0064] 深入研究后，结果发现通过使用满足这样的条件的丙烯酸橡胶，从而能够在挤出成型中使丙烯酸橡胶组合物的排出量增加，使排出长度变长。由此，能够在通过挤出成型制造成型物的情况下使其生产性提高。此外，将丙烯酸橡胶的粘弹性进行调节而使其满足上述式(1)和上述式(2)的条件，使用经调节的丙烯酸橡胶，由此能够使橡胶成型物的生产性提高。

[0065] 本实施方式的丙烯酸橡胶优选为进一步长链支化指数LCB指数满足下述式(3)的丙烯酸橡胶

[0066] LCB指数>6.0 (3)。

[0067] 长链支化指数LCB指数为使用橡胶加工分析仪RPA-2000(Alpha Technologies社制)在变形度1000％、1Hz、100℃测定LAOS(大振幅振动剪切)的值。

[0068] 另外，在本实施方式中，长链支化指数LCB指数如上所述优选大于6.0，更优选大于7.0。此外，LCB指数的上限没有特别限定，LCB指数优选为20以下，更优选为16以下，进一步优选为13以下。

[0069] 满足这样的条件的丙烯酸橡胶能够在挤出成型中进一步使丙烯酸橡胶组合物的排出量增加，使排出长度变长，因此，能够在通过挤出成型制造橡胶成型体的情况下进一步使生产性提高。此外，从另一方面来看，将丙烯酸橡胶的粘弹性进行调节而以其满足上述式(1)、上述式(2)以及上述式(3)的条件，使用进行了调节的丙烯酸橡胶，由此能够使橡胶成型物的生产性进一步提高。

[0070] 本实施方式中的丙烯酸橡胶是在100℃的复数粘度η*(100℃)满足下述式(4)且长链支化指数LCB指数满足下述式(5)的丙烯酸橡胶。

[0071] η*(100℃)<3500Pa·s (4)

[0072] LCB指数>6.0 (5)

[0073] 满足这样的条件的丙烯酸橡胶能够在挤出成型中使丙烯酸橡胶交联物的排出量进一步增加，使排出长度变长，因此，能够在通过挤出成型制造橡胶成型体的情况下使生产性提高。

[0074] 此外，本实施方式中的丙烯酸橡胶的分子量以重均分子量(Mw)计为200000～1000000，优选为220000～9000000。另外，在此所说的分子量的含义是在丙烯酸橡胶中存在不溶成分的情况下，将该不溶性成分除去后残留的成分的分子量。

[0075] 在丙烯酸橡胶的分子量小于200000时，在挤出成型机的模头附近得不到充分的粘弹性，会引起挤出成型时的橡胶组合物彼此的粘结、管状的维持性恶化。此外，当丙烯酸橡胶的分子量大于1000000时，丙烯酸橡胶的粘弹性过高、橡胶组合物的表面肌理恶化。

[0076] 此外，本实施方式中的丙烯酸橡胶在橡胶聚合物中的凝胶量为80％以下，优选为5～80％。当该凝胶量大于80％时，可以预想丙烯酸橡胶的粘弹性会变得过高，橡胶交联物的拉伸率降低。此外，凝胶量在70以下的范围优选尽量多地存在。当凝胶量小于5％时，挤出性恶化。

[0077] 此外，本实施方式的丙烯酸橡胶中作为丙烯酸橡胶聚合物的门尼粘度(ML1+4,100℃)优选为5～80，更优选为10～70，进一步优选为15～60。具有这样的门尼粘度的丙烯酸橡胶所得到的丙烯酸橡胶组合物的加工性优异，丙烯酸橡胶交联物的机械特性优异。

[0078] <丙烯酸橡胶的制造方法>

[0079] 就本实施方式的丙烯酸橡胶的制造方法而言，能够如下制造：将(甲基)丙烯酸酯单体与交联性单体在反应催化剂、分子量调节剂的存在下采用乳液聚合、悬浮聚合、溶液聚合、本体聚合等公知的方法进行共聚(自由基聚合)而制造。其中，从容易制造丙烯酸橡胶的观点出发，乳液聚合优选在低温(100℃以下)进行，更优选在常压进行。

[0080] 在本实施方式的制造方法中使用的(甲基)丙烯酸酯单体能够使用构成上述实施方式的丙烯酸橡胶的丙烯酸系单体。这些(甲基)丙烯酸酯单体能够单独使用1种或将2种以上组合使用。

[0081] 在本实施方式的制造方法中能够使用任意的多官能性单体。作为任意的多官能性单体，能够使用任意地构成上述实施方式的丙烯酸橡胶的多官能性单体。该多官能性单体能够单独使用1种或将2种以上组合使用。另外，当增加多官能性单体量时，橡胶组合物的分支结构增加，凝胶量增加，因此有橡胶聚合物的门尼粘度上升的倾向。

[0082] 在本实施方式的丙烯酸橡胶的制造方法中使用的交联性单体能够使用构成上述实施方式的丙烯酸橡胶的交联性单体。该交联性单体能够单独使用1种或将2种以上组合使用。

[0083] 本实施方式的丙烯酸橡胶的制造方法所使用的聚合引发剂能够使用丙烯酸橡胶的制造中常规方法所使用的聚合引发剂。能够使用例如偶氮二异丁腈等偶氮化合物；二异丙苯过氧化氢、异丙苯过氧化氢、萜烷过氧化氢、过氧化苯甲酰等有机过氧化物；过硫酸钠、过硫酸钾、过氧化氢、过硫酸铵等无机过氧化物等。这些聚合引发剂各自能够单独使用或组合2种以上使用。聚合引发剂的用量相对于100重量份的聚合所使用的单体，优选为0.001～1.0重量份。当聚合引发剂的用量增加时，有分子量降低、丙烯酸橡胶聚合物的门尼粘度下降的倾向。

[0084] 此外，作为聚合催化剂的有机过氧化物和无机过氧化物优选与还原剂组合而作为氧化还原系聚合引发剂使用。作为组合使用的还原剂没有特别限定，可举出例如硫酸亚铁、六亚甲基二胺四醋酸铁钠、环烷酸亚铜等含有还原状态的金属离子的化合物；抗坏血酸、抗坏血酸钠、抗坏血酸钾等抗坏血酸(盐)；异抗坏血酸、异抗坏血酸钠、异抗坏血酸钾等异抗坏血酸(盐)；糖类；羟甲基亚磺酸钠等磺酸盐；亚硫酸钠、亚硫酸钾、亚硫酸氢钠、醛亚硫酸氢钠、亚硫酸氢钾等亚硫酸盐；焦亚硫酸钠、焦亚硫酸钾、焦亚硫酸氢钠、焦亚硫酸氢钾等焦亚硫酸盐；硫代硫酸钠、硫代硫酸钾等硫代硫酸盐；亚磷酸、亚磷酸钠、亚磷酸钾、亚磷酸水素钠、亚磷酸水素钾等亚磷酸(盐)；焦亚磷酸、焦亚磷酸钠、焦亚磷酸钾、焦亚磷酸氢钠、焦亚磷酸氢钾等焦亚磷酸(盐)；甲醛次硫酸钠等。这些还原剂能够单独或者将2种以上组合使用。相对于100重量份聚合引发剂，还原剂的用量优选为0.0003～0.1重量份。

[0085] 本实施方式的丙烯酸橡胶的制造方法所使用的的分子量调节剂能够使用丙烯酸橡胶的制造中常规方法所使用的分子量调节剂。另外，当增加分子量调节剂时，分子量降低，由此，有丙烯酸橡胶聚合物的门尼粘度下降的倾向。

[0086] 在本实施方式中的丙烯酸橡胶的制造中，能够根据需要使用粒径调节剂、螯合剂、氧捕捉剂等聚合辅助材料。

[0087] 在本实施方式中的丙烯酸橡胶的制造方法中，反应温度、反应时间可以适当调节。通常为0～100℃、0.1～50小时，优选为5～80℃、0.5～30小时。另外，当提高反应温度时，凝胶量增加，分支结构增加。另一方面，有分子量降低，门尼粘度下降的倾向。

[0088] 此外，反应压力可以根据丙烯酸橡胶的种类而适当调节。例如，丙烯酸酯系丙烯酸橡胶的聚合反应在常压下进行，在乙烯-丙烯酸酯系橡胶的情况下于高压下进行。另外，当增加反应压力时，乙烯-丙烯酸酯系橡胶这样的在高压下进行聚合反应的丙烯酸橡胶的橡胶聚合物的分子量变低，进而分支结构增加，因此有门尼粘度下降的倾向。

[0089] 在本实施方式的丙烯酸橡胶的制造方法中，通过调节上述任意的多官能性单体单元量、催化剂量、分子量调节剂量、反应温度、反应压力，从而能够维持显示丙烯酸橡胶物性的门尼粘度且制造满足下述式(1)和下述式(2)的条件的丙烯酸橡胶。

[0090] $\eta^*(100℃)/\eta^*(60℃)<0.8$ (1)

[0091] $\eta^*(100℃)<3500Pa\cdot s$ (2)

[0092] 此外，在本实施方式的丙烯酸橡胶的制造方法中，通过调节上述任意的多官能性单体单元量、催化剂量、分子量调节剂量、反应温度、反应压力，从而能够维持显示丙烯酸橡胶物性的门尼粘度且制造满足下述式(4)和下述式(5)的条件的丙烯酸橡胶。

[0093] $\eta^*(100℃)<3500Pa\cdot s$ (4)

[0094] LCB指数>6.0 (5)

[0095] 即，如果使用本实施方式的丙烯酸橡胶的制造方法，则在能够提供通过挤出成型而制造橡胶成型物的情况下能够使其生产性提高的丙烯酸橡胶。

[0096] <丙烯酸橡胶组合物>

[0097] 本实施方式中的丙烯酸橡胶组合物含有丙烯酸橡胶和交联剂。

[0098] 本实施方式的丙烯酸橡胶组合物所包含的丙烯酸橡胶能够使用上述的丙烯酸橡胶。

[0099] 作为本实施方式中使用的交联剂，只要与作为丙烯酸橡胶中的交联点而发挥作用

的来自交联性单体的结构单元反应而形成交联结构，则没有特别限定。

[0100] 作为交联剂，能够使用例如二胺化合物等多元胺化合物及其碳酸盐；多元酰肼化合物；硫；硫供体；三嗪硫醇化合物；多元环氧基化合物；有机羧酸铵盐；二硫代氨基甲酸金属盐；多元羧酸；季鎓盐；咪唑化合物；异氰尿酸化合物；有机过氧化物等现有公知的交联剂。这些交联剂能够单独使用1种或并用2种以上。作为交联剂，优选根据交联性单体单元的种类而适当选择。

[0101] 另外，在构成丙烯酸橡胶的交联性单体单元的交联性单体为包含羧基的交联性单体的情况下，交联剂优选多元胺化合物和多元酰肼化合物，更优选多元胺化合物。此外，作为多元胺化合物，优选脂肪族二胺和芳香族二胺，在脂肪族二胺中优选六亚甲基二胺氨基甲酸盐，在芳香族二胺中优选2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷。

[0102] 此外，在构成交联性单体单元的交联性单体为包含环氧基的交联性单体的情况下，交联剂能够使用苯甲酸铵、二硫代氨基甲酸盐、及其衍生物、咪唑类等。

[0103] 此外，在构成交联性单体单元的交联性单体为包含卤素基的交联性单体的情况下，交联剂能够使用三硫氰尿酸、2,4,6-三巯基-s-三嗪等三嗪硫醇衍生物、己二酸铵等有机羧酸铵盐、金属皂与硫的混合物等。

[0104] 本实施方式的丙烯酸橡胶组合物中的交联剂的含量相对于丙烯酸橡胶组合物中的丙烯酸橡胶100重量份，优选为0.05～10重量份，更优选为0.1～5重量份，特别优选为0.2～5重量份。当交联剂的含量过少时，存在下述风险：交联变得不充分、丙烯酸橡胶交联物的形状维持变得困难。另一方面，当过多时，存在下述风险：丙烯酸橡胶交联物变得过硬，弹性受损。

[0105] 在本实施方式的丙烯酸橡胶组合物中，除了交联剂以外还能够含有交联促进剂。交联促进剂只要与交联剂组合而促进交联则没有特别限定。交联促进剂能够单独使用1种或并用2种以上。

[0106] 交联促进剂的用量相对于丙烯酸橡胶组合物中的丙烯酸橡胶100重量份，优选为0.1～10重量份，更优选为0.5～7.5重量份，特别优选为1～5重量份。当交联促进剂过多时，存在下述风险：交联时交联速度变得过快、在交联物表面产生交联促进剂的喷霜、交联物变得过硬。当交联促进剂过少时，存在下述风险：交联速度变得过慢、交联物的拉伸强度可能显著降低。

[0107] 此外，本实施方式中的丙烯酸橡胶组合物中除上述成分以外，还能够以需要量分别配合交联活化剂、填充材料、润滑材料、抗老化剂、抗焦化剂、加工油、增塑剂等配合剂作为丙烯酸橡胶领域通常所使用的配合剂。

[0108] 作为填充剂没有特别限定，能够使用碳黑、石墨(Graphite)等碳系材料。其中优选使用碳黑。作为碳黑的具体例子，可举出例如炉法碳黑、乙炔黑、热裂碳黑、槽法碳黑等。在这些中，优选使用炉法碳黑，作为其具体例子可举出SAF、ISAF、ISAF-HS、ISAF-LS、IISAF-HS、HAF、HAF-HS、HAF-LS、FEF等，特别优选FEF、MAF、HAF-HS。石墨的具体例子可举出鳞状石墨、鳞片状石墨等天然石墨、人造石墨。另外，上述碳系材料能够分别单独使用或将2种以上组合使用。填充剂的添加量相对于丙烯酸橡胶组合物中的丙烯酸橡胶100重量份，优选为40～90重量份。

[0109] 作为除碳系材料以外的填充剂，可举出例如铝粉等金属粉；硬黏土、滑石、碳酸钙、

氧化钛、硫酸钙、碳酸钙、氢氧化铝等无机粉末;淀粉、聚苯乙烯粉末等有机粉末等粉体;玻璃纤维(研磨纤维)、碳纤维、芳纶纤维、钛酸钾晶须等短纤维;二氧化硅、云母等。这些填充剂可以各自单独地使用,或将2种以上组合使用。

[0110] 作为润滑材料,可举出例如石蜡、微晶蜡、聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、蒙旦蜡(Montan Wax)等烃系蜡;硬脂酸、羟基硬脂酸、复合型硬脂酸系、固化油这样的脂肪酸系蜡;硬脂酰胺、氧基硬脂酰胺、油酰胺、芥酰胺、月桂酰胺、棕榈酰胺、山嵛酰胺、羟甲基酰胺、高级脂肪酸的单酰胺、亚甲基双甾酰胺、亚乙基双甾酰胺、亚乙基双油酰胺、亚乙基双月桂酰胺、高级脂肪酸双酰胺、N-硬脂酰油酰胺、N-硬脂酰芥酰胺、N-硬脂酰棕榈酰胺、复合型酰胺、特殊脂肪酸酰胺等脂肪酸酰胺系蜡;正丁基硬脂酸酯、多元醇脂肪酸酯、饱和脂肪酸酯、特殊脂肪酸酯、芳香族脂肪酸酯、复合酯系这样的脂肪酸酯蜡;高级醇、高级醇系复合型、高级醇酯、多元醇、聚醇这样的脂肪醇系蜡;甘油脂肪酸酯、羟基硬脂酸甘油三酯、脂肪酸部分酯这样的脂肪酸与多元醇的部分酯系蜡;硅油、聚硅氧烷、二硬脂基环氧己羟基邻苯二甲酸酯、烷基硫酸钠、长链脂肪族化合物、非离子酯系活性剂、环氧乙烷与环氧丙烷的嵌段共聚物、四氟乙烯树脂粉末等。这些润滑材料可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0111] 作为抗老化剂,能够使用苯酚系、胺系、磷酸系、硫系等抗老化剂。作为苯酚系的代表例子,可举出2,2-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)等,作为胺系的代表例子,可举出4,4-双(α,α-二甲基苄基)二苯胺。这些润滑材料可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0112] 作为抗焦化剂没有特别限定,可举出邻苯二甲酸酐、安息香酸、水杨酸、苹果酸等有机酸系抗焦化剂;N-亚硝基二苯胺等亚硝基化合物系抗焦化剂;N-(环己基硫基)邻苯二甲酰亚胺等硫代邻苯二甲酰亚胺系抗焦化剂;磺胺衍生物;2-巯基苯并咪唑;三氯三聚氰胺;硬脂酰胺等。抗焦化剂可以单独使用1种,或可以并用2种以上。

[0113] 作为增塑剂没有特别限定,能够使用偏苯三酸系增塑剂、均苯四酸系增塑剂、醚酯系增塑剂、聚酯系增塑剂、邻苯二甲酸系增塑剂、己二酸酯系增塑剂、磷酸酯系增塑剂、癸二酸酯系增塑剂、烷基磺酸酯化合物类增塑剂、环氧化植物油系增塑剂等。作为具体例子,可举出:偏苯三酸三-2-乙基己酯、偏苯三酸异壬酯、偏苯三酸混合直链烷基酯、二季戊四醇酯、均苯四酸-2-乙基己基酯、聚醚酯(分子量为300～5000左右)、己二酸双[2-(2-丁氧基乙氧基)乙酯]、己二酸二辛酯、己二酸系的聚酯(分子量为300～5000左右)、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸二丁酯、磷酸三甲苯酯、癸二酸二丁酯、烷基磺酸苯基酯、环氧化大豆油、二庚酸酯、二-2-乙基己酯、二癸酸酯等。这些能够使用1种或多种并用。

[0114] 此外,本实施方式的丙烯酸橡胶组合物中可以根据需要配合除本实施方式的丙烯酸橡胶以外的橡胶、弹性体、树脂等聚合物。

[0115] 作为除丙烯酸橡胶以外的橡胶,可举出例如天然橡胶(NR)、聚异戊二烯橡胶(IR)、溶液聚合SBR(溶液聚合苯乙烯-丁二烯共聚橡胶)、乳液聚合SBR(乳液聚合苯乙烯-丁二烯共聚橡胶)、低顺式BR(丁二烯橡胶)、高顺式BR、高反式BR(丁二烯部分的反式键合含量为70～95%)、苯乙烯-异戊二烯共聚橡胶、丁二烯-异戊二烯共聚橡胶、乙烯丙烯二烯橡胶(EPDM)、乳液聚合苯乙烯-丙烯腈-丁二烯共聚橡胶、丙烯腈-丁二烯共聚橡胶、聚异戊二烯-SBR嵌段共聚橡胶、聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物、丙烯酸橡胶、环氧氯丙烷橡胶、氟橡胶、硅橡胶、乙烯-丙烯橡胶、聚氨酯橡胶等。

[0116] 作为弹性体,可举出例如烯烃系弹性体、苯乙烯系弹性体、聚酯系弹性体、聚酰胺

系弹性体、聚氨酯系弹性体、聚硅氧烷系弹性体等。

[0117] 作为树脂，可举出例如烯烃系树脂、苯乙烯系树脂、丙烯酸系树脂、聚亚苯基醚、聚酯、聚碳酸酯，聚酰胺等。

[0118] 作为制备本实施方式的丙烯酸橡胶组合物的方法，能够适当采用辊式混合、班伯里混合、螺杆混合、溶液混合等混合方法。配合顺序没有特别限定，将在难以因热而引起反应的成分充分地混合后，将易于因热而反应或分解的成分(例如交联剂、交联助剂等)在不引起反应、分解的温度短时间混合即可。

[0119] 像这样进行所得到的本实施方式的丙烯酸橡胶组合物在挤出成型中能够使丙烯酸橡胶组合物的排出量增加，使排出长度变长，因此，在通过挤出成型制造橡胶成型体的情况下能够使生产性提高。

[0120] <丙烯酸橡胶交联物>

[0121] 本实施方式中的丙烯酸橡胶组合物将上述丙烯酸橡胶组合物交联而成。

[0122] 交联能够通过将丙烯酸橡胶组合物进行加热而进行。交联条件的交联温度优选130～220℃，更优选140℃～200℃，交联时间优选30秒～2小时、更优选1分钟～1小时。有时将该第1阶段的交联称为一次交联。

[0123] 作为用于得到期望的形状的丙烯酸橡胶交联物的成型方法，能够采用挤出成型、注射成型、转印成型、加压成型等现有公知的成型法。此外，也能够在成型的同时进行加热、交联。

[0124] 挤出成型能够采用通常的橡胶的加工步骤。即，能够将通过辊式混合等而制备的橡胶组合物供给到挤出机的进料口，在用螺杆输送到头部的过程中，利用来自滚筒的加热使其软化，通过设置于头部的规定形状的模头，由此得到具有目标的截面形状的长条的挤出成型品(板、棒、管、软管、不规则形状物等)。该挤出成型品的制造方法本身按照公知的制造方法即可，没有特别限定，还可包含例如纤维被覆、加入丝芯、与其他的橡胶或树脂的粘接品等。

[0125] 挤出成型品的交联能够在成型为规定的形状后在蒸汽罐中进行一次加硫而得到。此外，根据需要可以在烘箱中在热空气下进行二次加硫。

[0126] 在注射成型、转印成型以及加压成型中，能够在具有1个或多个产品的形状的金属模具的空腔中填充本实施方式的丙烯酸橡胶组合物而进行赋形。在该情况下，可以在预先成型后进行交联，也可以在成型同时进行交联。成型温度通常为10～200℃，优选为25～120℃。交联温度通常为130～220℃，优选为150～190℃，交联时间通常为2分钟～10小时，优选为3分钟～5小时。作为加热方法，适当选择压制加热、蒸汽加热、烘箱加热以及热风加热等可用于橡胶的交联的方法即可。

[0127] 此外，根据橡胶交联物的形状、大小等，本实施方式的橡胶交联物可以进一步加热而进行二次交联。二次交联根据加热方法、交联温度、形状等而不同，优选进行1～48小时。加热方法、加热温度适当选择即可。

[0128] 实施例

[0129] 以下示出实施例对本实施方式进一步具体地说明。在以下中的“份”和“%”只要没有特别限定为重量标准。但是本实施方式并不仅仅限定于这些实施例。各特性的测定、评价如下进行。

[0130] [门尼粘度(ML1+4,100℃)]

[0131] 根据JIS K6300的为交联橡胶物理试验法的门尼粘度试验,测定在测定温度100℃时的丙烯酸橡胶聚合物的门尼粘度(ML1+4,100℃)。

[0132] <分子量>

[0133] 通过凝胶渗透色谱(GPC)测定丙烯酸橡胶聚合物的重均分子量(Mw)和数均分子量(Mn)。基于GPC的测定使用Tosoh社制的"HLC-8320"作为测定装置,使用将Tosoh社制的分离柱"TSKgel GMHHR-H"串联地2根串联接续的分离柱作为柱,在下述条件下进行,柱尺寸:7.8mmID×30cm、柱温:40℃、洗脱液:四氢呋喃、流量:1.0mL/分钟、注入量:50μL。此外,检测器使用差示折光仪(Tosoh社制,RI-8320)。另外,重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)作为聚苯乙烯换算值进行测定。此时,以分子量标准:标准聚苯乙烯、样品浓度:0.4mg/mL的条件,将制备的溶液通过0.5μm目的过滤器,除去GPC测定范围外的高分子量成分。

[0134] <分子量分布>

[0135] 根据上述重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)算出丙烯酸橡胶聚合物的分子量分布(Mw/Mn)。

[0136] <凝胶量>

[0137] 凝胶量能够以THF(四氢呋喃)不溶成分量进行测定。THF不溶成分量为将各丙烯酸聚合物在上述GPC条件进行测定,使用所得到的峰面积(mV·sec)根据下式算出。

[0138] THF不溶成分量%=100-[(丙烯酸聚合物的峰面积)/(标准试样的峰面积)×100]

[0139] 标准试样使用不含不溶成分的丙烯酸橡胶(商品名"Nipol AR12",日本ZEON社制,"Nipol"为注册商标)。该值越大,则表示包含凝胶、超高分子量成分的THF不溶成分量多。

[0140] <动态粘弹性>

[0141] 各丙烯酸橡胶组合物的粘弹性作为动态粘弹性在以下的条件下进行测定。

[0142] (1)复数粘度η*

[0143] 使用动态粘弹性测定装置"Rubber Process Analyzer RPA-2000"(Alpha Technologies社制)在变形率473%、1Hz测定温度分散(40～120℃),求出各温度时的复数粘度η*。该数值越大,则可以说粘度越高。

[0144] 在此,上述动态粘弹性中,将60℃的动态粘弹性设为复数粘度η*(60℃),将100℃的动态粘弹性设为复数粘度η*(100℃),算出η*(100℃)/η*(60℃)的值。

[0145] (2)长链支化指数LCB指数

[0146] 使用橡胶加工分析仪RPA-2000(Alpha Technologies社制)在变形度1000%、1Hz、100℃测定LAOS(大振幅振动剪切),求出LCB指数。该数值越大,则可以说长链分支越多。

[0147] <挤出性>

[0148] 使用挤出成型机在下述条件下确认丙烯酸橡胶的挤出性。使用的挤出成型机的规格如表1所示。

[0149] (1)排出量

[0150] 将丙烯酸橡胶以丙烯酸橡胶组合物的单位时间的挤出重量(g/20秒)作为排出量进行测定。排出量的值越大,则表示挤出量越增加、生产性越增加(模头的可选对象增加等)。

[0151] (2)排出长度

[0152] 将丙烯酸橡胶以丙烯酸橡胶组合物的单位时间的挤出长度(cm/20秒)作为排出长度进行测定。在此,仅将形状稳定的情况作为测定对象。排出量的值越大,则表示生产性越增加。

[0153] (3)表面肌理平滑性

[0154] 观察作为丙烯酸橡胶的丙烯酸橡胶组合物(挤出物)的表面肌理而进行判断。挤出物的肌理平滑且有光泽评价为○、平滑但无光泽评价为△、表面能够看见凹凸、褶皱评价为×。

[0155] [表1]

[0156]

挤出机	75 mmϕ	
模头	33 mmϕ	
螺纹接口	30 mmϕ	
间隙	1.5 mm	
转速	45 rpm	
L/D	12	
温度[℃]	头部	80
	料筒	60
	螺杆	60

[0157] <单体组成>

[0158] 通过质子NMR测定和基于聚合物丙酮溶液的氢氧化钾水溶液的电位差测定算出丙烯酸橡胶的单体组成。

[0159] (1)NMR

[0160] 使用Bruker社制的“AV500”、使用氘代氯仿作为测定溶剂。在丙烯酸酯系丙烯酸橡胶的情况下,丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯使用甲基质子的强度,丙烯酸-2-甲氧基乙酯使用OCH_2+OCH_3质子的强度,甲基丙烯酸缩水甘油酯使用来自缩水甘油基的质子的强度,二乙烯基苯使用来自苯基的质子的强度,乙二醇二甲基丙烯酸酯使用来自乙二醇的质子的强度,算出组成比。在乙烯-丙烯酸酯系丙烯酸橡胶的情况下,使用来自丙烯酸甲酯的甲基质子的强度、来自马来酸单乙酯的羧基质子的强度、乙烯使用刨去了来自上述单体的质子的质子强度,算出组成比。

[0161] (2)电位差滴定

[0162] 通过聚合物丙酮溶液与氢氧化钾水溶液的电位差滴定从而确定富马酸单正丁酯和马来酸单乙酯的重量分数。对于使用这些单体所得到的丙烯酸橡胶的单体组成,根据用本测定结果补正了的NMR测定结果算出单体组成。

[0163] <制造例、配合、实施例和比较例>

[0164] (制造例1)丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(A)的制造

[0165] 在具有温度计、搅拌装置的聚合反应器中投入200份水、2份十二烷基硫酸钠、94.5份丙烯酸乙酯(EA),进行3次减压脱气和氮置换充分地除去氧后,加入1.5份二乙烯基苯和4份甲基丙烯酸缩水甘油酯,在常压下,温度20℃引发乳液聚合(自由基聚合),反应5小时,进行聚合直到聚合转化率达到约90%。用氯化钾溶液使得到的悬浊聚合液凝固、水洗、干燥,得到丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(A)。得到的丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(A)的聚合物组成以单体单元(以下有时称为单体单元)计含有94.5%丙烯酸乙酯、1.5%二乙烯基苯以及4.0%甲基丙烯酸缩水甘油酯,门尼粘度为30.0,重均分子量(Mw)为412000,分子量分布(Mw/Mn)为3.22,凝胶量(%)为42%。这些结果如表2所示。

[0166] (制造例2)丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(B)的制造

[0167] 代替94.5份丙烯酸乙酯而使用28份丙烯酸乙酯、40.8份丙烯酸正丁酯(BA)以及28.7份丙烯酸-2-甲氧基乙酯(MEA),代替1.5份二乙烯基苯而使用0.5份乙二醇二甲基丙烯酸酯,将甲基丙烯酸缩水甘油酯的添加量变更为2份,除此以外与制造例1同样地进行,得到丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(B)。得到的丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(B)的聚合物组成以单体单元计含有28.0%丙烯酸乙酯、40.8%丙烯酸正丁酯、28.7%丙烯酸-2-甲氧基乙酯、0.5%乙二醇二甲基丙烯酸酯以及2.0%甲基丙烯酸缩水甘油酯,门尼粘度为33.5,重均分子量(Mw)为813000,分子量分布(Mw/Mn)为2.82,凝胶量为29%。这些结果如表2所示。

[0168] (制造例3)丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(C)的制造

[0169] 代替94.5份丙烯酸乙酯而使用64份丙烯酸乙酯、32.9份丙烯酸正丁酯,代替1.5份二乙烯基苯而使用1.1份二乙烯基苯,代替甲基丙烯酸缩水甘油酯而使用2份烯丙基缩水甘油醚,除此以外与制造例1同样地进行,得到丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(C)。得到的丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(C)的聚合物组成以单体单元计含有64.0%丙烯酸乙酯、32.9%丙烯酸正丁酯、32.9%二乙烯基苯以及2.0%烯丙基缩水甘油醚,门尼粘度为29.0,重均分子量(Mw)为600000,分子量分布(Mw/Mn)为3.00,凝胶量为52%。这些结果如表2所示。

[0170] (制造例4)丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(D)的制造

[0171] 代替94.5份丙烯酸乙酯而使用64份丙烯酸乙酯、33.7份丙烯酸正丁酯,代替1.5份二乙烯基苯而使用1.1份二乙烯基苯,代替甲基丙烯酸缩水甘油酯而使用1.2份富马酸单正丁酯,除此以外与制造例1同样地进行,得到丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(D)。得到的丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(D)的聚合物组成以单体单元计含有64.0%丙烯酸乙酯、33.7%丙烯酸正丁酯、1.1%二乙烯基苯以及1.2%富马酸单正丁酯,门尼粘度为32.0,重均分子量(Mw)为810000,分子量分布(Mw/Mn)为2.99,凝胶量为37%。这些结果如表2所示。

[0172] (制造例5)丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(E)的制造

[0173] 代替94.5份丙烯酸乙酯而使用64份丙烯酸乙酯、23.7份丙烯酸正丁酯以及10份丙烯酸-2-甲氧基乙酯,代替1.5份二乙烯基苯而使用1.1份二乙烯基苯,代替甲基丙烯酸缩水甘油酯而使用1.2份富马酸单正丁酯,除此以外与制造例1同样地进行,得到丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(E)。得到的丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(E)的聚合物组成以单体单元计含有64.0%丙烯酸乙酯、23.7%丙烯酸正丁酯、10.0%丙烯酸-2-甲氧基乙酯、1.1%二乙烯基苯以及1.2%富马酸单正丁酯,门尼粘度为39.0,重均分子量(Mw)为697000,分子量分布(Mw/Mn)为

2.78，凝胶量为60％。这些结果如表2所示。

[0174] (制造例6)丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(F)的制造

[0175] 代替94.5份丙烯酸乙酯而使用54份丙烯酸乙酯、33.7份丙烯酸正丁酯以及10份甲基丙烯酸甲酯(MMA)，代替1.5份二乙烯基苯而使用1.1份二乙烯基苯，代替甲基丙烯酸缩水甘油酯而使用1.2份富马酸单正丁酯，除此以外与制造例1同样地进行，得到丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(F)。得到的丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(F)的聚合物组成以单体单元计含有54.0％丙烯酸乙酯、33.7％丙烯酸正丁酯、10.0％甲基丙烯酸甲酯、1.1％二乙烯基苯以及1.2％富马酸单正丁酯，门尼粘度为43.0，重均分子量(Mw)为376000，分子量分布(Mw/Mn)为3.22，凝胶量为80％。这些结果如表2所示。

[0176] (制造例7)丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(G)的制造

[0177] 代替94.5份丙烯酸乙酯而使用63.9份丙烯酸乙酯、32.9份丙烯酸正丁酯，代替1.5份二乙烯基苯而使用1.1份二乙烯基苯，代替甲基丙烯酸缩水甘油酯而使用2.1份氯乙酸乙烯酯，除此以外与制造例1同样地进行，得到丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(G)。得到的丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(G)的聚合物组成以单体单元计含有63.9％丙烯酸乙酯、32.9％丙烯酸正丁酯、1.1％二乙烯基苯以及2.1％氯乙酸乙烯酯，门尼粘度为35.0，重均分子量(Mw)为800000，分子量分布(Mw/Mn)为3.02，凝胶量为50％。这些结果如表2所示。

[0178] (制造例8)丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(H)的制造

[0179] 代替94.5份丙烯酸乙酯而使用63.5份丙烯酸乙酯和34.5份丙烯酸正丁酯，代替1.5份二乙烯基苯而使用0.5份乙二醇二甲基丙烯酸酯，代替4份甲基丙烯酸缩水甘油酯而使用1.5份富马酸单正丁酯，除此以外与制造例1同样地进行，得到丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(H)。得到的丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(H)的聚合物组成以单体单元计含有63.5％丙烯酸乙酯、34.5％丙烯酸正丁酯、0.5％乙二醇二甲基丙烯酸酯以及1.5％富马酸单正丁酯，门尼粘度为40，重均分子量(Mw)为873000，分子量分布(Mw/Mn)为3.50，凝胶量为21％。这些结果如表2所示。

[0180] (制造例9)丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(I)的制造

[0181] 将丙烯酸乙酯的添加量设为98份，代替1.5份二乙烯基苯而使用0.5份乙二醇二甲基丙烯酸酯，将甲基丙烯酸缩水甘油酯的添加量设为1.5份，除此以外与制造例1同样地进行，得到丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(I)。得到的丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(I)的聚合物组成以单体单元计含有98.0％丙烯酸乙酯、0.5％乙二醇二甲基丙烯酸酯以及1.5％甲基丙烯酸缩水甘油酯，门尼粘度为55.0，重均分子量(Mw)为838000，分子量分布(Mw/Mn)为2.53，凝胶量为8％。这些结果如表2所示。

[0182] (制造例10)丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(J)的制造

[0183] 将丙烯酸乙酯的添加量设为97.9份，不使用1.5份二乙烯基苯，代替4份甲基丙烯酸缩水甘油酯而使用2.1份氯乙酸乙烯酯，除此以外与制造例1同样地进行，得到丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(J)。得到的丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(J)的聚合物组成以单体单元计含有97.9％丙烯酸乙酯、2.1％氯乙酸乙烯酯，门尼粘度为55.0，重均分子量(Mw)为1500000，分子量分布(Mw/Mn)为2.04，凝胶量(％)为23％。这些结果如表2所示。

[0184] (制造例11)丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(K)的制造

[0185] 将丙烯酸乙酯的添加量设为97.4份，不使用1.5份二乙烯基苯，代替4份甲基丙烯

酸缩水甘油酯而使用2.6份氯乙酸乙烯酯，除此以外与制造例1同样地进行，得到丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(K)。得到的丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(K)的聚合物组成以单体单元计含有97.4％丙烯酸乙酯、2.6％氯乙酸乙烯酯，门尼粘度为50.0，重均分子量(Mw)为922000，分子量分布(Mw/Mn)为4.10，凝胶量(％)为33％。这些结果如表2所示。

[0186] (制造例12)乙烯-丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(A)的制造

[0187] 按照日本特公昭55-5527的实施例1的聚合方法，进行聚合。得到的乙烯-丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(A)的聚合物组成以单体单元计含有55.0％丙烯酸甲酯(MeAc)、39.0％乙烯、6.0％马来酸单乙酯，门尼粘度为16.5，重均分子量(Mw)为241000，分子量分布(Mw/Mn)为4.25，凝胶量(％)为0％。单体组成通过质子NMR测定进行确定。这些结果如表2所示。

[0188] (制造例13)乙烯-丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(B)的制造

[0189] 按照日本特公昭55-5527的实施例1的聚合方法，进行聚合。得到的乙烯-丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(B)的聚合物组成以单体单元计含有55.4％丙烯酸甲酯、41.0％乙烯以及3.6％马来酸单乙酯，门尼粘度为29.0，重均分子量(Mw)为235000，分子量分布(Mw/Mn)为2.85，凝胶量(％)为2％。单体组成通过质子NMR测定进行确定。这些结果如表2所示。

[0190] [表2]

[0191]

制造例	丙烯酸橡胶	聚合方法	聚合物组成							门尼粘度	Mw	Mw/Mn	凝胶量(%)
			MeAc	EA	BA	MEA	乙烯	其他单体	多官能性单体	交联性单体				
制造例1	丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(A)	乳液/自由基		94.5					1.5（二乙烯基苯）	4.0（甲基丙烯酸缩水甘油酯）	30	412,000	3.22	42
制造例2	丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(B)	乳液/自由基		28	40.8	28.7			0.5（乙二醇二甲基丙烯酸酯）	2.0（甲基丙烯酸缩水甘油酯）	33.5	813,000	2.82	29
制造例3	丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(C)	乳液/自由基		64	32.9				1.1（二乙烯基苯）	2.0（烯丙基缩水甘油醚）	29	600,000	3.00	52
制造例4	丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(D)	乳液/自由基		64	33.7				1.1（二乙烯基苯）	1.2（富马酸单正丁酯）	32	810,000	2.99	37
制造例5	丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(E)	乳液/自由基		64	23.7	10			1.1（二乙烯基苯）	1.2（富马酸单正丁酯）	39	697,000	2.78	60
制造例6	丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(F)	乳液/自由基		54	33.7			10(MMA)	1.1（二乙烯基苯）	1.2（富马酸单正丁酯）	43	376,000	3.22	80
制造例7	丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(G)	乳液/自由基		63.9	32.9				1.1（二乙烯基苯）	2.1（氯乙酸乙烯酯）	35	800,000	3.02	50
制造例8	丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(H)	乳液/自由基		63.5	34.5				0.5（乙二醇二甲基丙烯酸酯）	1.5（富马酸单正丁酯）	40	873,000	3.50	21
制造例9	丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(I)	乳液/自由基		98					0.5（乙二醇二甲基丙烯酸酯）	1.5（甲基丙烯酸缩水甘油酯）	55	838,000	2.53	8
制造例10	丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(J)	乳液/自由基		97.9					无	2.1（氯乙酸乙烯酯）	55	1,500,000	2.04	23
制造例11	丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(K)	乳液/自由基		97.4					无	2.6（氯乙酸乙烯酯）	50	922,000	4.10	33
制造例12	乙烯-丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(A)	溶液/自由基	55				39		无	6.0（马来酸单乙酯）	16.5	241,000	4.25	0
制造例13	乙烯-丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(B)	溶液/自由基	55.4				41		无	3.6（马来酸单乙酯）	29	235,000	2.85	2

[0192] (配合1-1)

[0193] 使用班伯里混合机在100份丙烯酸橡胶中添加55份FEF碳黑(商品名“Seast SO”，东海碳社制，填充剂，“Seast”为注册商标)、

[0194] 1.5份增塑剂(商品名“Adekacizer RS735”，Adeka社制，“Adekacizer”为注册商标)、2份硬脂酸、1份酯系蜡(商品名“GLECK G-8205”、大日本Ink化学工业社制，润滑剂)、2

份4,4'-双(α,α-二甲基苄基)二苯胺(商品名:NOCRAC CD,大内新兴化学工业社制,抗老化剂,“NOCRAC”为注册商标),在50℃混合5分钟。接着,将得到的混合物移至50℃的辊式混炼机。在这些中配合1份2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(商品名“BAPP”、和歌山精化工业社制,交联剂)作为交联剂,2份1,8-二氮杂双环[5,4,0]十一烯-7-烯(DBU)(商品名“RHENOGRANXLA-60”,Rhein Chemie社制,“RHENOGRAN”为注册商标,DBU60%(包含成为二烷基二磷酸锌盐的部分)作为交联促进剂,进行混炼,由此得到丙烯酸橡胶组合物。配合例如表3所示。

[0195] (配合1-2)

[0196] 将交联剂设为1.5份苯甲酸铵(商品名“VULNOC AB”、大内新兴化学工业株式会社制),不使用交联促进剂,除此以外,与配合1-1同样地进行配合、混炼,由此得到丙烯酸橡胶组合物。配合例如表3所示。

[0197] (配合1-3)

[0198] 将交联剂设为3份半固化牛油脂肪酸苏打皂(商品名“NS Soap”,花王株式会社制)、0.5份硬脂酸(极度固化牛油)钾(商品名“NONSOUL SK-1”,日油株式会社制,“NONSOUL”是注册商标)、将交联促进剂设为0.3份分散性硫(商品名“Sulfax PMC”、鹤见化学工业株式会社制,“Sulfax”是注册商标),除此以外与配合1-1同样地进行配合、混炼,由此得到丙烯酸橡胶组合物。配合例如表3所示。

[0199] (配合2-1)

[0200] 代替55份FEF碳黑而使用80份MAF碳黑(商品名“Seast 116”,东海碳社制,填充剂),将增塑剂(商品名“Adekacizer RS735”)的添加量设为10份,除此以外,与配合1-1同样地进行配合、混炼,由此得到丙烯酸橡胶组合物。配合例如表3所示。

[0201] (配合2-2)

[0202] 将交联剂设为1.5份苯甲酸铵(商品名“VULNOC AB”、大内新兴化学工业株式会社制),不使用交联促进剂,除此以外,与配合2-1同样地进行配合、混炼,由此得到丙烯酸橡胶组合物。配合例如表3所示。

[0203] (配合2-3)

[0204] 将交联剂设为3份半固化牛油脂肪酸苏打皂(商品名“NS Soap”,花王株式会社制)、0.5份硬脂酸(极度固化牛油)钾(商品名“NONSOUL SK-1”,日油株式会社制)、将交联促进剂设为0.3份分散性硫(商品名“Sulfax PMC”、鹤见化学工业株式会社制),除此以外与配合2-1同样地进行配合、混炼,由此得到丙烯酸橡胶组合物。配合例如表3所示。

[0205] [表3]

[0206]

	配合1-1	配合1-2	配合1-3	配合2-1	配合2-2	配合2-3
	[份]	[份]	[份]	[份]	[份]	[份]
丙烯酸橡胶	100	100	100	100	100	100
Seast SO	55	55	55			
Seast 116				80	80	80
RS735	1.5	1.5	1.5	10	10	10
硬脂酸	2	2	2	2	2	2
GLECK G-8205	1	1	1	1	1	1
NOCRAC CD	2	2	2	2	2	2
BAPP	1			1		
XLA-60	2			2		
VULNOC AB		1.5			1.5	
NS SOAP			3			3
NONSOUL SK-1			0.5			0.5
SULFAX PMC			0.3			0.3

[0207] (实施例1)

[0208] 对制造例1中得到的丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(A)测定上述的动态粘弹性。此外,通过上述挤出成型机对以配合1-2和配合2-2的条件配合了丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(A)作为丙烯酸橡胶的丙烯酸橡胶组合物分别进行挤出成型,测定上述的挤出性。其结果如表4所示。

[0209] (实施例2)

[0210] 对制造例2中得到的丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(B)测定上述的动态粘弹性。此外,通过上述挤出成型机对以配合1-2的条件配合了丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(B)作为丙烯酸橡胶

的丙烯酸橡胶组合物进行挤出成型，测定上述的挤出性。其结果如表4所示。

[0211] (实施例3)

[0212] 对制造例3中得到的丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(C)测定上述的动态粘弹性。此外，通过上述挤出成型机对以配合1-2的条件配合了丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(C)作为丙烯酸橡胶的丙烯酸橡胶组合物进行挤出成型，测定上述的挤出性。其结果如表4所示。

[0213] (实施例4)

[0214] 对制造例4中得到的丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(D)测定上述的动态粘弹性。此外，通过上述挤出成型机对以配合1-1和配合2-1的条件配合了丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(D)作为丙烯酸橡胶的丙烯酸橡胶组合物进行挤出成型，测定上述的挤出性。其结果如表4所示。

[0215] (实施例5)

[0216] 对制造例5中得到的丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(E)测定上述的动态粘弹性。此外，通过上述挤出成型机对以配合1-1的条件配合了丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(E)作为丙烯酸橡胶的丙烯酸橡胶组合物进行挤出成型，测定上述的挤出性。其结果如表5所示。

[0217] (实施例6)

[0218] 对制造例6中得到的丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(F)测定上述的动态粘弹性。此外，通过上述挤出成型机对以配合1-1的条件配合了丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(F)作为丙烯酸橡胶的丙烯酸橡胶组合物进行挤出成型，测定上述的挤出性。其结果如表5所示。

[0219] (实施例7)

[0220] 对制造例7中得到的丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(G)测定上述的动态粘弹性。此外，通过上述挤出成型机对以配合1-3和配合2-3的条件配合了丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(G)作为丙烯酸橡胶的丙烯酸橡胶组合物进行挤出成型，测定上述的挤出性。其结果如表5所示。

[0221] (实施例8)

[0222] 对制造例12中得到的乙烯-丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(A)测定上述的动态粘弹性。此外，通过上述挤出成型机对以配合1-1的条件配合了乙烯-丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(A)作为丙烯酸橡胶的丙烯酸橡胶组合物进行挤出成型，测定上述的挤出性。其结果如表5所示。

[0223] (比较例1)

[0224] 对制造例8中得到的丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(H)测定上述的动态粘弹性。此外，通过上述挤出成型机对以配合1-1的条件配合了丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(H)作为丙烯酸橡胶的丙烯酸橡胶组合物进行挤出成型，测定上述的挤出性。其结果如表6所示。

[0225] (比较例2)

[0226] 对制造例9中得到的丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(I)测定上述的动态粘弹性。此外，通过上述挤出成型机对以配合1-2和配合2-2的条件配合了丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(I)作为丙烯酸橡胶的丙烯酸橡胶组合物分别进行挤出成型，测定上述的挤出性。其结果如表6所示。

[0227] (比较例3)

[0228] 对制造例10中得到的丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(J)测定上述的动态粘弹性。此外，通过上述挤出成型机对以配合1-3的条件配合了丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(J)作为丙烯酸橡胶的丙烯酸橡胶组合物进行挤出成型，测定上述的挤出性。其结果如表6所示。

[0229] (比较例4)

[0230] 对制造例13中得到的丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(B)测定上述的动态粘弹性。此外，通

过上述挤出成型机对以配合1-1和配合2-1的条件配合了乙烯-丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(B)作为丙烯酸橡胶的丙烯酸橡胶组合物进行挤出成型，测定上述的挤出性。其结果如表6所示。

[0231] (比较例5)

[0232] 对制造例11中得到的丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(K)测定上述的动态粘弹性。此外，通过上述挤出成型机对以配合1-3的条件配合了丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(K)作为丙烯酸橡胶的丙烯酸橡胶组合物进行挤出成型，测定上述的挤出性。其结果如表6所示。

[0233] [表4]

[0234]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4
		丙烯酸酯系丙烯酸橡胶（A）	丙烯酸酯系丙烯酸橡胶（B）	丙烯酸酯系丙烯酸橡胶（C）	丙烯酸酯系丙烯酸橡胶（D）
粘弹性（聚合物）	η*(100℃)/η*(60℃)	0.60	0.70	0.62	0.70
	η*(100℃)(Pa.s)	2800	2600	2310	2700
	LCB指数	7.6	11.1	8.5	8.1
配合1-1	排出量（g/20秒）				1230
	排出长度（cm/20秒）				200
	表面肌理平滑性				○
配合1-2	排出量（g/20秒）	1300	1065	1150	
	排出长度（cm/20秒）	220	180	200	
	表面肌理平滑性	○	○	○	
配合1-3	排出量（g/20秒）				
	排出长度（cm/20秒）				
	表面肌理平滑性				
配合2-1	排出量（g/20秒）				1800
	排出长度（cm/20秒）				330
	表面肌理平滑性				○
配合2-2	排出量（g/20秒）	1950			
	排出长度（cm/20秒）	340			
	表面肌理平滑性	○			
配合2-3	排出量（g/20秒）				
	排出长度（cm/20秒）				
	表面肌理平滑性				

[0235] [表5]

[0236]

		实施例5	实施例6	实施例7	实施例8
		丙烯酸酯系丙烯酸橡胶（E）	丙烯酸酯系丙烯酸橡胶（F）	丙烯酸酯系丙烯酸橡胶（G）	乙烯-丙烯酸酯系丙烯酸橡胶（A）
粘弹性（聚合物）	η*(100℃)/η*(60℃)	0.74	0.67	0.65	0.41
	η*(100℃) (Pa.s)	2430	2570	3450	3100
	LCB指数	7.9	6.1	7	13.4
配合1-1	排出量（g/20秒）	1015	1100		1470
	排出长度（cm/20秒）	190	195		250
	表面肌理平滑性	○	○		○
配合1-2	排出量（g/20秒）				
	排出长度（cm/20秒）				
	表面肌理平滑性				
配合1-3	排出量（g/20秒）			1040	
	排出长度（cm/20秒）			175	
	表面肌理平滑性			○	
配合2-1	排出量（g/20秒）				
	排出长度（cm/20秒）				
	表面肌理平滑性				
配合2-2	排出量（g/20秒）				
	排出长度（cm/20秒）				
	表面肌理平滑性				
配合2-3	排出量（g/20秒）			1600	
	排出长度（cm/20秒）			300	
	表面肌理平滑性			○	

[0237] [表6]

[0238]

		比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5
		丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(H)	丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(I)	丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(J)	乙烯-丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(B)	丙烯酸酯系丙烯酸橡胶(K)
粘弹性(聚合物)	η*(100℃)/η*(60℃)	0.94	0.84	0.81	0.49	0.77
	η*(100℃)(Pa.s)	2750	3785	3285	5260	3570
	LCB指数	5	5.9	4.5	7.8	9.2
配合1-1	排出量(g/20秒)	590			1050	
	排出长度(cm/20秒)	100			140	
	表面肌理平滑性	△			×	
配合1-2	排出量(g/20秒)		835			
	排出长度(cm/20秒)		140			
	表面肌理平滑性		△			
配合1-3	排出量(g/20秒)			790		985
	排出长度(cm/20秒)			135		165
	表面肌理平滑性			×		×
配合2-1	排出量(g/20秒)				1470	
	排出长度(cm/20秒)				200	
	表面肌理平滑性				○	
配合2-2	排出量(g/20秒)		1250			
	排出长度(cm/20秒)		220			
	表面肌理平滑性		○			
配合2-3	排出量(g/20秒)					
	排出长度(cm/20秒)					
	表面肌理平滑性					

[0239] 如表4～表6所示，就本实施方式中的丙烯酸橡胶而言，满足聚合物(polymer)的粘弹性η*(100℃)/η*(60℃)<0.8、η*(100℃)<3500Pa·s、LCB指数>6.0的条件。此外，就本实施方式中的丙烯酸橡胶而言，丙烯酸橡胶交联物的排出量大于1000g/20秒，排出长度大于150cm/20秒，表面平滑性良好。即，通过使用粘弹性满足η*(100℃)/η*(60℃)<0.8且η*(100℃)<3500Pa·s的条件的丙烯酸橡胶从而能够使橡胶交联物(或橡胶成型物)的生产性提

高。

[0240] 此外，就本实施方式中的丙烯酸橡胶而言，丙烯酸橡胶的粘弹性满足η*(100℃)<3500Pa·s的条件，进而满足LCB指数>6.0的条件。在使用满足这样的条件的丙烯酸橡胶的情况下，也能够使橡胶生成物的生产性提高。

[0241] 进而，本实施方式中的丙烯酸橡胶在丙烯酸橡胶组合物为配合1-1～1-3、2-1～2-3的任一情况下，丙烯酸橡胶交联物的排出量增加，排出长度变长且表面平滑性良好。根据这些结果，在满足上述粘弹性的条件的情况下，即使丙烯酸橡胶组合物的配合改变，也能够使橡胶成型物的生产性提高。

[0242] 以上，对于本实施方式列举实施例进行了说明，但本实施方式并不限于特定的实施方式、实施例，在专利请求的范围所记载的发明的范围内能够进行各种变形、变更。

[0243] 本国际申请主张基于2017年1月31日提出申请的日本专利申请2017-16038号的优先权，在此援引其所有内容。