



(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 202219132 A

(43) 公開日：中華民國 111 (2022) 年 05 月 16 日

(21) 申請案號：110132299 (22) 申請日：中華民國 110 (2021) 年 08 月 31 日
(51) Int. Cl. : C08J3/03 (2006.01) C08F36/04 (2006.01)
C08L9/10 (2006.01)
(30) 優先權：2020/08/31 日本 2020-145643
(71) 申請人：日商可樂麗股份有限公司 (日本) KURARAY CO., LTD. (JP)
日本
(72) 發明人：趙哲行 CHO, TETSUYUKI (CN)；上原陽介 UEHARA, YOSUKE (JP)；上野慶和
UENO, YOSHIKAZU (JP)；淺田徹 ASADA, TORU (JP)；石田榮一 ISHIDA, EIICHI
(JP)
(74) 代理人：王彥評；黃政誠
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 59 頁

(54) 名稱

乳液組成物及其製造方法

(57) 摘要

提供一種相較於習知的方法能更簡單地製造，且乳液的穩定性優良之乳液組成物及其製造方法。

乳液組成物含有：液狀的共軛二烯系橡膠、於 20°C 的蒸氣壓為 10Pa 以下之稀釋劑、界面活性劑及水。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

乳液組成物及其製造方法

【中文】

提供一種相較於習知的方法能更簡單地製造，且乳液的穩定性優良之乳液組成物及其製造方法。

乳液組成物含有：液狀的共軛二烯系橡膠、於 20°C 的蒸氣壓為 10Pa 以下之稀釋劑、界面活性劑及水。

【指定代表圖】

無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

乳液組成物及其製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種在乳液的穩定性上優良之乳液組成物及其製造方法。

【先前技術】

【0002】液狀橡膠被作為賦黏劑、接著劑、橡膠類的耐寒性改良劑、加工油劑及反應性塑化劑等而利用在各種方面上。在將液狀橡膠利用在這些用途的情形，一般為將液狀橡膠按原樣直接使用，但也有在將其乳化後再使用的情形。在液狀橡膠的分子量為數千左右的情形由於黏度低，故能藉由使用一般的乳化劑來輕易地乳化，但在液狀橡膠的分子量為數萬左右的情形由於黏度會變高，變得難以乳化。在此情形，雖然也能藉由施加極大的機械性剪切力來進行乳化，但有需要專用的設備、或者製造步驟變繁雜這樣的問題。另外，即便是乳化了也由於缺乏穩定性，而亦有在存放中產生相分離這樣的問題。

【0003】作為解決此類問題的方法，專利文獻 1 中提案一種在乳化劑的存在下將聚合物的有機溶媒溶液(A)與水性介質(B)混合而製作水包油型乳液之方法，其中藉由將該(A)及(B)以特定容量比用低速攪拌來混合製作油包水型乳液，再進一步進行高速攪拌使其轉相而成為水包油型乳液之方法。還有專利文獻 2 中提案一種乳

化方法，其特徵為：於分子量為 10,000～60,000 之液狀順式-1,4-聚異戊二烯橡膠的乳化時，不將該順式-1,4-聚異戊二烯橡膠溶解在有機溶劑中，且對於 100 質量份的該液狀順式-1,4-聚異戊二烯橡膠，使用範圍最多在 80 質量份以下的水。

另外，專利文獻 3 中提案一種乳化方法，其係對於分子量為 10,000～60,000 之液狀聚異戊二烯，使用二烷基磺基琥珀酸鹽作為乳化劑，專利文獻 4 中提案一種乳液之製造方法，其係在分子量為 10,000～60,000 之液狀聚異戊二烯的乳化時，使用聚氧乙烷烷基(烯丙基)醚磷酸酯作為乳化劑。

再者，非專利文獻 1 中記載：作為液狀橡膠之乳化方法，其係以有機溶劑稀釋後，與乳化劑及水混合之後，將有機溶劑餾除而乳化之方法。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

專利文獻 1：日本特公昭 49-332 號公報

專利文獻 2：日本特開昭 54-124043 號公報

專利文獻 3：日本特開昭 62-141033 號公報

專利文獻 4：日本特開昭 54-124040 號公報

[非專利文獻]

【0005】

非專利文獻 1：日本橡膠協會誌，第 57 卷、第 10 號、78-89 頁

【發明內容】**[發明欲解決之課題]**

【0006】雖然習知的方法能得到乳液組成物，但乳液的穩定性不充分。又，特別是在專利文獻 1 的方法中由於必須以高速攪拌黏度高的組成物所以需要專用的設備，無法輕易地製造。還有在非專利文獻 1 中由於使用有機溶劑，所以使得將溶劑餾除的步驟成為必須，製造方法繁雜。

【0007】本發明之課題係鑑於前述問題而定，為提供一種能比習知的方法更簡單地製造，且乳液的穩定性優良之乳液組成物及其製造方法。

[用以解決課題之手段]

【0008】本案發明人對液狀的共軛二烯系橡膠之乳化進行各種研究的結果，發現若使用於 20°C 的蒸氣壓為 10Pa 以下之稀釋劑，則能得到不易產生相分離之非常穩定的乳液組成物，此外還發現能以比習知的方法更簡便的方法得到乳液組成物，從而完成本發明。

【0009】亦即，本發明提供下述 [1]~[7]。

[1] 一種乳液組成物，其含有：液狀的共軛二烯系橡膠、於 20°C 的蒸氣壓為 10Pa 以下之稀釋劑、界面活性劑及水。

[2] 如前述 [1] 所記載之乳液組成物，其中該液狀的共軛二烯系橡膠包含源自選自丁二烯、異戊二烯、及 β -菌綠烯中之 1 種以上之單體單元。

[3] 如前述 [1] 或 [2] 所記載之乳液組成物，其中該

液狀的共軛二烯系橡膠係在共軛二烯系橡膠的一部分具有氫鍵性官能基之改質共軛二烯系橡膠。

[4] 如前述[3]所記載之乳液組成物，其中該氫鍵性官能基係選自下述之 1 種以上：羥基、環氧基、醛基、醛基的縮醛化物、羧基、羧基的鹽、羧基的酯化物、羧基的酸酐、硼氧基(boronyl)、硼氧基的鹽、硼氧基的酯化物、矽醇基、及矽醇基的酯化物。

[5] 如前述[1]至[4]中任一項所記載之乳液組成物，其中該界面活性劑為非離子界面活性劑。

[6] 如前[1]至[5]中任一項所記載之乳液組成物，其中該乳液組成物中的該界面活性劑之含量，係相對於合計 100 質量份的該液狀的共軛二烯系橡膠及該稀釋劑，為 1~15 質量份。

[7] 一種乳液組成物之製造方法，其係如前述[1]至[6]中任一項所記載之乳液組成物之製造方法，其特徵為在將該液狀的共軛二烯系橡膠、該稀釋劑、該界面活性劑、及水混合而製造油水型(oil in water)乳液後，不除去該稀釋劑。

[發明之效果]

【0010】依據本發明，能提供一種能以比習知的方法更簡單地製造，且在乳液的穩定性上優良之乳液組成物及其製造方法。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

[用以實施發明的形態]

【0011】

[乳液組成物]

本發明之乳液組成物係包含液狀的共軛二烯系橡膠、於 20°C 的蒸氣壓為 10Pa 以下之稀釋劑、界面活性劑及水。

依據本發明，由於將液狀的共軛二烯系橡膠與於 20°C 的蒸氣壓為 10Pa 以下之稀釋劑組合使用，所以能得到不易產生相分離的在穩定性上優良之乳液組成物。稀釋劑於 20°C 的蒸氣壓若超過 10Pa 則恐怕在存放時稀釋劑會蒸發，且乳液粒子會崩解。相對於此，若稀釋劑於 20°C 的蒸氣壓為 10Pa 以下則能抑制前述乳液粒子的崩解。又，本發明之乳液組成物由於在其製造時黏度不易上升所以容易製造，在處理性上也優良。此外在能抑制製造設備之污染的同時，相對於使用有機溶劑稀釋之製造方法，由於能排除稀釋劑的去除步驟所以在製造效率上優良。

另外，本發明之乳液組成物係由於乳液穩定，在將其使用作為接著劑之情形能更均勻且有效率地使其附著在接著對象物上，其結果，接著力也提升。

【0012】 以下，詳細說明本發明。

<液狀的共軛二烯系橡膠>

本發明中所使用之液狀的共軛二烯系橡膠係在分子內至少包含源自共軛二烯之單體單元(以下也稱為「共軛二烯單元」)者，例如較佳為在共軛二烯系橡膠的全

部單體單元中包含 50 莫耳%以上的源自共軛二烯之單體單元者。

其中，於本說明書中液狀的共軛二烯系橡膠係指於 38°C 測定的熔化黏度為 30Pa·s 以上、4,000Pa·s 以下者。該熔化黏度從提升接著性的觀點來看，較佳為 35Pa·s 以上，更佳為 40Pa·s 以上。又，從提升乳液的穩定性之觀點、提升處理性之觀點來看，該熔化黏度較佳為 2,500Pa·s 以下，更佳為 1,500Pa·s 以下，再更佳為 1,000Pa·s 以下，又更佳為 500Pa·s 以下。前述熔化黏度若在前述範圍內，由於乳液組成物的分散性提升且同時能抑制黏度的上升所以能使處理性變佳。

其中，液狀的共軛二烯系橡膠之熔化黏度係意指使用布氏黏度計(B 型黏度計)於 38°C 所測定出的黏度。

【0013】作為共軛二烯單體，可舉出例如：丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯(以下也稱為「異戊二烯」、2,3-二甲基丁二烯、2-苯基丁二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯、1,3-辛二烯、1,3-環己二烯、2-甲基-1,3-辛二烯、1,3,7-辛三烯、β-茵綠烯(以下也稱為「茵綠烯」、月桂油烯、及氯丁二烯等。這些共軛二烯可以單獨使用 1 種，也可以將 2 種以上併用。

液狀的共軛二烯系橡膠，從將乳液組成物使用作為接著劑之情形的接著性之觀點來看，更佳為包含源自選自丁二烯、異戊二烯及茵綠烯中之 1 種以上之單體單元。

【0014】本發明中所使用之液狀的共軛二烯系橡

膠，在不妨礙本發明之效果的範圍內也可包含源自前述共軛二烯單體以外之其它單體的單元。作為其它單體，可舉出能共聚合的乙烯性不飽和單體、芳香族乙烯基化合物。

作為前述乙烯性不飽和單體，可舉出例如：乙烯、1-丁烯、及異丁烯等烯烴。

作為前述芳香族乙烯基化合物，可舉出例如：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、4-三級丁基苯乙烯、4-環己基苯乙烯、4-十二基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,4-二異丙基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、2-乙基-4-苯甲基苯乙烯、4-(苯基丁基)苯乙烯、1-乙烯基萘、2-乙烯基萘、乙烯基蔥、N,N-二乙基-4-胺乙基苯乙烯、乙烯基吡啶、4-甲氧基苯乙烯、單氯苯乙烯、二氯苯乙烯、及二乙基苯等。這些可以單獨使用 1 種，也可以將 2 種以上併用。

在液狀的共軛二烯系橡膠包含源自共軛二烯單體以外的其它單體之單體單元的情形，其含量較佳為 30 莫耳%以下，更佳為 10 莫耳%以下，再更佳為 5 莫耳%以下。

【0015】本發明中所使用之液狀的共軛二烯系橡膠較佳為在共軛二烯系橡膠的一部分具有氫鍵性官能基之改質共軛二烯系橡膠，更佳為至少在一部分的聚合物鏈包含共軛二烯單元，且於該聚合物鏈的側鏈或末端具有氫鍵性官能基之改質共軛二烯系橡膠。

若共軛二烯系橡膠為前述改質共軛二烯系橡膠，則在將本發明之乳液組成物使用作為接著劑之情形，改質共軛二烯系橡膠藉由與被黏物的相互作用，能提升接著力。

【0016】其中，於本說明書中「氫鍵」係意指在鍵結至電負度大的原子(O、N、S等)且極化為陽電性之氫原子(予體)、與具有孤電子對的陰電性之原子(受體)之間所形成之鍵結性的相互作用。

【0017】於本發明中「氫鍵性官能基」為能在前述氫鍵中發揮予體及受體的功能之官能基。具體來說可舉出：羥基、環氧基、醚基、巯基、羧基、羰基、醛基、胺基、亞胺基、咪唑基、胺基甲酸酯基、醯胺基、脲基、異氰酸酯基、腈基、硼氧基、矽醇基及它們的衍生物等。作為醛基的衍生物，可舉出其縮醛化物。作為羧基的衍生物，可舉出其鹽、其酯化物、其醯胺化物、其酸酐。作為硼氧基的衍生物，可舉出其鹽、其酯化物。作為矽醇基的衍生物，可舉出其酯化物。還有，作為羧基，可舉出源自一元羧酸的基、源自二元羧酸的基。

這些之中，從提升接著性之觀點、液狀的共軛二烯系橡膠的製造容易性之觀點來看，較佳為選自羥基、環氧基、醛基、醛基的縮醛化物、羧基、羧基的鹽、羧基的酯化物、羧基的酸酐、硼氧基、硼氧基的鹽、硼氧基的酯化物、矽醇基、及矽醇基的酯化物中之1種以上，更佳為選自羥基、環氧基、羧基、羧基的鹽、羧基的酯化物、羧基的酸酐、硼氧基、硼氧基的鹽、及硼氧基的

酯化物中之 1 種以上，再更佳為選自羧基、羧基的酯化物、硼氧基、及硼氧基的酯化物中之 1 種以上。

【0018】改質共軛二烯系橡膠中的氫鍵性官能基數，從提升將乳液組成物使用作為接著劑之情形的接著性之觀點來看，每 1 分子的平均較佳為 0.5 個以上，更佳為 2 個以上，再更佳為 3 個以上。又，前述氫鍵性官能基數，從將改質共軛二烯系橡膠的黏度控制在適當範圍內、提升處理性的觀點來看，每 1 分子的平均較佳為 80 個以下，更佳為 40 個以下，更佳為 20 個以下，再更佳為 10 個以下。

【0019】改質共軛二烯系橡膠每 1 分子的平均氫鍵性官能基數，係從改質共軛二烯系橡膠的氫鍵性官能基的當量 (g/eq) 與苯乙烯換算的數平均分子量 M_n ，基於下式算出。改質共軛二烯系橡膠的氫鍵性官能基的當量，係意指每 1 個氫鍵性官能基上鍵結的共軛二烯及視需要包含的共軛二烯以外的其它單體之質量。

每 1 分子的平均氫鍵性官能基數 = $[(\text{數平均分子量}(M_n)) / (\text{苯乙烯單元之分子量}) \times (\text{共軛二烯及視需要包含的共軛二烯以外的其它單體單元之平均分子量})] / (\text{氫鍵性官能基之當量})$

其中，氫鍵性官能基的當量之計算方法，能依照氫鍵性官能基的種類來適當選擇。

【0020】作為得到改質共軛二烯系橡膠之方法，可舉出例如：藉由對共軛二烯單體的聚合產物加成改質化合物來得到之方法(以下也稱為「製造方法(1)」)；藉由

將共軛二烯聚合物氧化來得到之方法(以下也稱為「製造方法(2)」);藉由將共軛二烯單體與具有氫鍵性官能基的自由基聚合性化合物共聚合來得到之方法(以下也稱為「製造方法(3)」);在對具有聚合活性末端之未改質的共軛二烯單體之聚合產物添加聚合抑制劑前,添加能與該聚合活性末端反應之改質化合物之方法(以下也稱為「製造方法(4)」)。

【0021】

[改質共軛二烯系橡膠之製造方法(1)]

製造方法(1)為對共軛二烯單體的聚合產物,也就是未改質的共軛二烯系橡膠(以下也稱為「未改質共軛二烯系橡膠」)加成改質化合物之方法。

未改質共軛二烯系橡膠能藉由例如乳化聚合法、或溶液聚合法等將共軛二烯及視需要的共軛二烯以外之其它單體聚合而得。

【0022】作為前述溶液聚合法,可適用已知或遵照已知的方法。例如:在溶媒中,使用戚格勒系觸媒、茂金屬系觸媒、能陰離子聚合的活性金屬或活性金屬化合物,視需要在極性化合物的存在下,聚合包含規定量的共軛二烯之單體。

作為溶媒,可舉出例如:正丁烷、正戊烷、異戊烷、正己烷、正庚烷、異辛烷等脂肪族烴;環戊烷、環己烷、甲基環戊烷等脂環式烴;苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴等。

【0023】作為能陰離子聚合的活性金屬,可舉出例

如：鋰、鈉、鉀等鹼金屬；鋁、鎂、鈣、鋇、鋇等鹼土金屬；鏷、釷等鏷系稀土金屬等。這些能陰離子聚合的活性金屬之中較佳為鹼金屬及鹼土金屬，更佳為鹼金屬。

作為能陰離子聚合的活性金屬化合物，較佳為有機鹼金屬化合物。作為有機鹼金屬化合物，可舉出例如：甲基鋰、乙基鋰、正丁基鋰、二級丁基鋰、三級丁基鋰、己基鋰、苯基鋰、二苯乙烯鋰等有機單鋰化合物；二鋰基甲烷、二鋰基萘、1,4-二鋰基丁烷、1,4-二鋰基-2-乙基環己烷、1,3,5-三鋰基苯等多官能性有機鋰化合物；萘鈉、萘鉀等。這些有機鹼金屬化合物之中較佳為有機鋰化合物，更佳為有機單鋰化合物。

【0024】前述有機鹼金屬化合物的使用量，能依照目標的未改質共軛二烯系橡膠及改質共軛二烯系橡膠之融化黏度、分子量等來適當設定，相對於100質量份之包含共軛二烯的全部單體，通常使用0.01~3質量份的量。

前述有機鹼金屬化合物也能與二丁胺、二己胺、二苄胺等二級胺反應，來作為有機鹼金屬醯胺使用。

【0025】極性化合物於陰離子聚合中，通常係在不使反應去活化下，為了調整共軛二烯部位的微結構而使用。作為極性化合物，可舉出例如：二丁基醚、四氫呋喃、乙二醇二乙基醚、2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷等醚化合物；四甲基乙二胺、三甲胺等三級胺；鹼金屬烷氧化物、膦化合物等。極性化合物相對於有機鹼金屬化合

物，通常係以 0.01~1,000 莫耳的量來使用。

溶液聚合的溫度通常為 -80~150°C 之範圍，較佳為 0~100°C 之範圍、更佳為 10~90°C 之範圍。聚合模式為批次式或連續式中的任一種均可。

聚合反應能藉由聚合抑制劑之添加而停止。作為聚合抑制劑，可舉出例如：甲醇、異丙醇等醇。藉由將所得到的聚合反應液注入甲醇等不良溶媒，使聚合產物沉澱，或是以水將聚合反應液洗淨、分離後，乾燥，能分離出未改質共軛二烯系橡膠。

作為未改質共軛二烯系橡膠之製造方法，在前述方法之中較佳為溶液聚合法。

【0026】作為前述乳化聚合法，可適用已知或遵照已知的方法。例如：於乳化劑的存在下將包含規定量的共軛二烯之單體乳化分散，藉由自由基聚合起始劑乳化聚合。

作為乳化劑，可舉出例如：碳數 10 以上之長鏈脂肪酸鹽及松香酸鹽等。作為長鏈脂肪酸鹽，可舉出例如：癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、油酸、硬脂酸等脂肪酸的鉀鹽或鈉鹽等。

作為分散溶媒，通常係使用水，在不妨礙聚合時的穩定性之範圍內，也可包含甲醇、乙醇等水溶性有機溶媒。

作為自由基聚合起始劑，可舉出例如：如過硫酸銨和過硫酸鉀這樣的過硫酸鹽、有機過氧化物、過氧化氫等。

為了調整所得到的未改質共軛二烯系橡膠之分子量，也可使用鏈轉移劑。作為鏈轉移劑，可舉出例如：三級十二烷基硫醇、正十二烷基硫醇等硫醇類；四氯化碳、巰基乙酸、雙萜、萜品油烯、 γ -萜品烯、 α -甲基苯乙烯二聚物等。

【0027】 乳化聚合的溫度能依據所使用的自由基聚合起始劑之種類等來適當設定，而通常為 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ 之範圍，較佳為 $0\sim 60^{\circ}\text{C}$ 之範圍。聚合模式為連續聚合、批次聚合中的任一種均可。

【0028】 聚合反應能藉由聚合抑制劑之添加而停止。作為聚合抑制劑，可舉出例如：異丙基脛胺、二乙基脛胺、脛胺等胺化合物、氫醌和苯醌等醌系化合物、亞硝酸鈉等。

【0029】 聚合反應停止後也可視需要添加抗老化劑。聚合反應停止後，視需要自所得到的乳膠去除未反應單體，接下來將氯化鈉、氯化鈣、氯化鉀等鹽作為凝固劑，視需要添加硝酸、硫酸等酸一邊將凝固系統的 pH 調整至規定的值，一邊使聚合產物凝固後，藉由將分散溶媒分離來回收聚合產物。接下來水洗、及脫水後，經由乾燥可得到未改質共軛二烯系橡膠。其中，在凝固時，也可視需要預先將乳膠與已製成乳化分散液的填充油 (extender oil) 混合，作為經充油的 (oil extended) 未改質共軛二烯系橡膠而回收。

【0030】

(於製造方法(1)使用之改質化合物)

於製造方法(1)使用的改質化合物沒有特別限制，從提升將乳液組成物使用作為接著劑之情形的接著性之觀點來看，較佳為具有氫鍵性官能基者。作為氫鍵性官能基，可舉出與前述相同者。其中，從氫鍵力之強度的觀點來看，較佳為羥基、環氧基、醛基、醛基的縮醛化物、羧基、羧基的鹽、羧基的酯化物、羧基的酸酐、硼氧基、硼氧基的鹽、硼氧基的酯化物、矽醇基、及矽醇基的酯化物。

【0031】作為前述改質化合物，可舉出例如：馬來酸、富馬酸、檸康酸、伊康酸等不飽和羧酸；馬來酸酐、檸康酸酐、2,3-二甲基馬來酸酐、伊康酸酐等不飽和羧酸酐；馬來酸酯、富馬酸酯、檸康酸酯、伊康酸酯等不飽和羧酸酯；馬來酸醯胺、富馬酸醯胺、檸康酸醯胺、伊康酸醯胺等不飽和羧酸醯胺；馬來酸亞醯胺、富馬酸亞醯胺、檸康酸亞醯胺、伊康酸亞醯胺等不飽和羧酸亞醯胺；乙烯基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、巰甲基甲基二乙氧基矽烷、巰甲基三乙氧基矽烷、2-巰乙基三甲氧基矽烷、2-巰乙基三乙氧基矽烷、2-巰乙基甲氧基二甲基矽烷、2-巰乙基乙氧基二甲基矽烷、3-巰丙基三甲氧基矽烷、3-巰丙基三乙氧基矽烷、3-巰丙基二甲氧基甲基矽烷、3-巰丙基二乙氧基甲基矽烷、3-巰丙基二甲氧基乙基矽烷、3-巰丙基二乙氧基乙基矽烷、3-巰丙基甲氧基二甲基矽烷、3-巰丙基乙氧基二甲基矽烷等的矽烷化合物；硼酸三乙酯、硼酸三丙酯、硼酸三異丙酯、硼酸三丁酯等有機硼酸酯

(boronic ester)等。這些具有氫鍵性官能基的改質化合物可以單獨使用 1 種，也可以將 2 種以上併用。

【0032】前述改質化合物的使用量係相對於 100 質量份的未改質共軛二烯系橡膠，較佳為 0.1~100 質量份，更佳為 0.5~50 質量份，再更佳為 1~30 質量份。

反應溫度通常較佳為 0~200℃之範圍，更佳為 50~200℃之範圍。

又，將前述改質化合物接枝至未改質共軛二烯系橡膠上而導入氫鍵性官能基後，也可進一步添加能與該官能基反應的改質化合物，而將其它的氫鍵性官能基導入至聚合物中。具體來說可舉出例如：將馬來酸酐接枝至由活性陰離子聚合所得到的未改質共軛二烯系橡膠上後，使甲基丙烯酸 2-羥乙酯或甲醇等具有羥基的化合物、水等化合物反應之方法。

【0033】改質共軛二烯系橡膠中的改質化合物之加成量，係相對於 100 質量份的未改質共軛二烯系橡膠，較佳為 0.5~40 質量份，更佳為 1~30 質量份，再更佳為 1.5~20 質量份。其中，加成至改質共軛二烯系橡膠中的改質化合物量，能依據改質化合物的酸值來算出，另外也能使用紅外光譜法、核磁共振譜法等各種分析儀器來求取。

【0034】將前述改質化合物加成至未改質共軛二烯系橡膠上之方法沒有特別限定，可舉出例如：在有機溶媒的存在下或不存在下，加入液狀的未改質共軛二烯系橡膠、與選自不飽和羧酸、不飽和羧酸衍生物、有機硼

酸衍生物、及矽烷化合物等中之 1 種以上的改質化合物、與進一步視需要添加的自由基產生劑，並加熱之方法。對於所使用的自由基產生劑沒有特別限制，可使用一般市售的有機過氧化物、偶氮系化合物、過氧化氫等。

作為前述方法中使用之有機溶媒，一般可舉出烴系溶媒、鹵化烴系溶媒。這些有機溶媒之中較佳為正丁烷、正己烷、正庚烷、環己烷、苯、甲苯、二甲苯等烴系溶媒。

【0035】此外，在藉由前述方法進行加成改質化合物之反應時，從抑制副反應的觀點來看，也可添加抗老化劑。該抗老化劑可使用一般市售者，可舉出例如：二丁基羥基甲苯(BHT)、N-苯基-N'-(1,3-二甲基丁基)對苯二胺(Nocrack 6C)等。

【0036】抗老化劑的添加量，係相對於 100 質量份的未改質共軛二烯系橡膠，較佳為 0.01~10 質量份，更佳為 0.05~5 質量份。抗老化劑的添加量若在前述範圍內，則能抑制副反應，能以良好的產率得到改質共軛二烯系橡膠。

【0037】

[改質共軛二烯系橡膠之製造方法(2)]

作為製造方法(2)，可舉出：藉由將成為原料的共軛二烯系橡膠氧化，而得到氧化共軛二烯系橡膠之方法，該氧化共軛二烯系橡膠係於分子內具有包含藉由氧化反應而產生之氧的官能基或鍵結。作為該官能基或鍵

結，具體來說可舉出羥基、醛基、羰基、羧基、及醚鍵等。

作為將原料共軛二烯系橡膠氧化之方法，可舉出：以氧化溫度以上的溫度予以熱處理之方法(以下也稱為「製造方法(2-1)」)；藉由照射原料共軛二烯系橡膠的吸收波長之光，使其活化而與氧反應之方法(以下也稱為「製造方法(2-2)」)等。其中，較佳為以氧化溫度以上的溫度將原料共軛二烯系橡膠予以熱處理而得到之方法(製造方法(2-1))。

【0038】

[氧化共軛二烯系橡膠之製造方法(2-1)]

製造方法(2-1)係以氧化溫度以上的溫度將原料共軛二烯系橡膠予以熱處理之方法。該熱處理係在包含氧氣的氣體環境下，較佳為在空氣氣體環境下進行。

熱處理的溫度只要是原料共軛二烯系橡膠會氧化的溫度即沒有特別限制，從提高氧化的反應速度、提升生產性的觀點來看，較佳為 150℃以上，更佳為 170℃以上，再更佳為 190℃以上。

熱處理的時間只要在原料共軛二烯系橡膠不會劣化的範圍內即沒有特別限制，較佳為 30 分鐘以下，更佳為 20 分鐘以下。

又，亦可藉由將熱自由基產生劑添加至原料共軛二烯系橡膠而降低氧化反應所需的溫度。

【0039】作為前述熱自由基產生劑，可舉出例如：過氧化物、偶氮化合物、氧化還原系起始劑等。其中，

從熱自由基產生劑與共軛二烯系橡膠鍵結，對共軛二烯系橡膠加成包含氧的結構之觀點來看，較佳為過氧化物。

作為過氧化物，可舉出例如：氫過氧化三級丁基、氫過氧化異丙苯、過氧乙酸三級丁酯、過氧苯甲酸三級丁酯、過氧辛酸三級丁酯、過氧新癸酸三級丁酯、過氧異丁酸三級丁酯、過氧化月桂醯基、過氧三甲基乙酸三級戊酯、過氧三甲基乙酸三級丁酯、過氧化二異丙苯、過氧化苯甲醯基、過硫酸鉀、過硫酸銨等。

【0040】作為前述偶氮化合物，可舉出例如：偶氮雙異丁腈(AIBN)、2,2'-偶氮雙(異丁腈)、2,2'-偶氮雙(2-丁腈)、4,4'-偶氮雙(4-戊酸)、1,1'-偶氮雙(環己烷甲腈)、2-(三級丁基偶氮)-2-氰基丙烷、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'-二亞甲基異丁基脒)二氯化物、2,2'-偶氮雙(N,N'-二亞甲基異丁醯胺)、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(異丁醯胺)二水合物等。其中，前述熱自由基產生劑可以使用單獨1種或組合2種以上使用。

【0041】又，作為前述熱自由基產生劑，也可使用氧化還原系起始劑。作為該氧化還原系起始劑，可舉出例如：過硫酸鹽與亞硫酸氫鈉與硫酸亞鐵的組合物、氫過氧化三級丁基與亞硫酸氫鈉與硫酸亞鐵的組合物、氫過氧化對薄荷烷與硫酸亞鐵與乙二胺四乙酸鈉與甲醛次

硫酸鈉的組合物等。

【 0042 】

[氧化共軛二烯系橡膠之製造方法(2-2)]

製造方法(2-2)為藉由照射原料共軛二烯系橡膠的吸收波長之光，使其活化而與氧反應之方法。

製造方法(2-2)係在包含氧的氣體環境下，較佳係在空氣氣體環境下進行。所使用的光之波長只要是原料共軛二烯系橡膠會吸收並引起自由基反應之波長即沒有特別限制，較佳為原料共軛二烯系橡膠會強力吸收的紫外線。

又，亦可藉由對原料共軛二烯系橡膠添加光自由基產生劑而降低氧化反應所需之光的照射量。

【 0043 】 作為前述光自由基產生劑，可舉出例如：苯乙酮、苯乙酮苯偶醞縮酮 (acetophenone benzil ketal)、1-羥環己基苯基酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮、吡酮(xanthone)、蒾酮、苯甲醛、蒾、蔥醞、三苯胺、吡啶、3-甲基苯乙酮、4,4'-二甲氧基二苯基酮、苯偶姻丙基醚、苯偶醞二甲基縮酮、1-(4-異丙基苯基)-2-羥基-2-甲基丙-1-酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、9-氧硫吡啶(thioxanthone)、二乙基-9-氧硫吡啶(diethyl thioxanthone)、2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯基]-2-咪啶基丙-1-酮、2-苯甲基-2-二甲胺基-1-(4-咪啶基苯基)丁酮-1、4-(2-羥乙氧基)苯基-(2-羥基-2-丙基)酮、2,4,6-三甲基苯甲醞基二苯基磷氧化物、雙(2,6-二甲氧基苯甲醞基)-2,4,4-三甲基戊基磷氧化物等。其中，前述光自由

基產生劑可以使用單獨 1 種或將 2 種以上組合來使用。

【 0044 】

[改質共軛二烯系橡膠之製造方法(3)]

作為製造方法(3)，可舉出將共軛二烯單體與具有氫鍵性官能基之自由基聚合性化合物用已知的方法來隨機共聚合、嵌段共聚合或接枝共聚合之方法。

【 0045 】

(於製造方法(3)所使用之具有氫鍵性官能基的自由基聚合性化合物)

於製造方法(3)所使用之具有氫鍵性官能基的自由基聚合性化合物，只要是在分子內具有氫鍵性官能基與反應性多鍵這二者之化合物即沒有特別限制。具體來說可舉出：具有反應性的多鍵之醛、該醛的縮醛化物；具有反應性的多鍵之一元羧酸、該一元羧酸的鹽、該一元羧酸的酯化物、該一元羧酸的酸酐；具有反應性的多鍵之二元羧酸、該二元羧酸的鹽、該二元羧酸的酯化物、該二元羧酸的酸酐；及具有反應性的多鍵之胺化合物等。

【 0046 】 前述具有多鍵之醛之中，作為具有反應性碳-碳雙鍵的醛，可舉出例如：丙烯醛、甲基丙烯醛、巴豆醛、3-丁烯醛、2-甲基-2-丁烯醛、2-甲基-3-丁烯醛、2,2-二甲基-3-丁烯醛、3-甲基-2-丁烯醛、3-甲基-3-丁烯醛、2-戊烯醛、2-甲基-2-戊烯醛、3-戊烯醛、3-甲基-4-戊烯醛、4-戊烯醛、4-甲基-4-戊烯醛、2-己烯醛、3-己烯醛、4-己烯醛、5-己烯醛、7-辛烯醛、10-十

一碳烯醛、2-乙基巴豆醛、3-(二甲胺基)丙烯醛、肉豆蔻油醛 (myristoleic aldehyde)、棕櫚油醛 (palmitoleic aldehyde)、油醛 (oleic aldehyde)、反油醛 (elaidic aldehyde)、異油醛 (vaccenic aldehyde)、鱈油醛 (gadoleic aldehyde)、芥醛 (erucic aldehyde)、二十四碳烯醛 (nervonic aldehyde)、亞油醛 (linoleic aldehyde)、香茅醛、桂皮醛、及香草醛等碳數 3~30 的烯醛，較佳為碳數 3~25 的烯醛；2,4-戊二烯醛、2,4-己二烯醛、2,6-壬二烯醛、及檸檬醛等碳數 5~30 的二烯醛，較佳為碳數 5~25 的二烯醛；亞麻醛 (linolenic aldehyde)、桐油醛 (eleostearic aldehyde) 等碳數 7~30 的三烯醛，較佳為碳數 7~25 的三烯醛；硬脂四烯醛 (stearidonic aldehyde)、花生四烯醛 (arachidonic aldehyde) 等碳數 9~30 的四烯醛，較佳為碳數 9~25 的四烯醛；二十碳五烯醛 (eicosapentaenoic aldehyde) 等碳數 11~30 的五烯醛，較佳為碳數 11~25 的五烯醛；等不飽和醛等。其中，於前述醛中存在有順反異構物者，係包含順式體及反式體兩者。這些醛可以單獨使用 1 種，也可以將 2 種以上併用。

【0047】前述具有多鍵之醛的縮醛化物之中，作為具有反應性碳-碳雙鍵的醛之縮醛化物，可舉出前述醛之縮醛化物，具體來說可舉出：2-甲基-3-丁烯醛的縮醛化物之 3-(1,3-二氧五環-2-基)-3-甲基-1-丙烯、3-甲基-3-丁烯醛的縮醛化物之 3-(1,3-二氧五環-2-基)-2-甲基-1-

丙烯等。

【0048】前述具有多鍵之醛及該醛的縮醛化物之中，作為具有反應性碳-碳三鍵之醛及其縮醛化物，可舉出：丙炔醛、2-丁炔-1-醛、及2-戊炔-1-醛等具有碳-碳三鍵之醛、及該醛之縮醛化物等。

【0049】前述具有多鍵之醛及該醛的縮醛化物之中，較佳為具有反應性碳-碳雙鍵之醛，較佳為例如選自丙烯醛、甲基丙烯醛、巴豆醛、3-丁烯醛、2-甲基-2-丁烯醛、2-甲基-3-丁烯醛、2,2-二甲基-3-丁烯醛、3-甲基-2-丁烯醛、3-甲基-3-丁烯醛、2-戊烯醛、2-甲基-2-戊烯醛、3-戊烯醛、3-甲基-4-戊烯醛、4-戊烯醛、4-甲基-4-戊烯醛、2-己烯醛、3-己烯醛、4-己烯醛、5-己烯醛、7-辛烯醛、2-乙基巴豆醛、3-(二甲胺基)丙烯醛、及2,4-戊二烯醛中之1種以上。其中，由於共聚合時的反應性佳，所以更佳為選自丙烯醛、甲基丙烯醛、巴豆醛、及3-丁烯醛中之1種以上。

【0050】作為前述具有多鍵之一元羧酸、該一元羧酸的鹽、該一元羧酸的酯化物、及該一元羧酸的酸酐，可舉出例如：(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸的鈉鹽、(甲基)丙烯酸的鉀鹽、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥丙酯、(甲基)丙烯酸3-羥丙酯、(甲基)丙烯酸2-羥丁酯、(甲基)丙烯酸3-羥丁酯、(甲基)丙烯酸4-羥丁酯、(甲基)丙烯酸乙烯酯、2-(三氟甲基)丙烯酸、2-三氟甲基丙烯酸甲酯、2-三氟

甲基丙烯酸乙酯、2-三氟甲基丙烯酸丙酯、2-三氟甲基丙烯酸 2-丁酯、2-三氟甲基丙烯酸 2-羥乙酯、2-三氟甲基丙烯酸 2-乙酯、肉桂酸甲酯、肉桂酸乙酯、巴豆酸甲酯、巴豆酸乙酯、3-甲基-3-丁烯酸甲酯、3-甲基-3-丁烯酸乙酯、4-戊烯酸甲酯、4-戊烯酸乙酯、2-甲基-4-戊烯酸甲酯、2-甲基-4-戊烯酸乙酯、5-己烯酸甲酯、5-己烯酸乙酯、3,3-二甲基-4-戊烯酸甲酯、3,3-二甲基-4-戊烯酸乙酯、7-辛烯酸甲酯、7-辛烯酸乙酯、反-3-戊烯酸甲酯、反-3-戊烯酸乙酯、反-4-癸烯酸甲酯、反-4-癸烯酸乙酯、3-甲基-3-丁烯酸乙酯、4-戊烯酸乙酯、2-甲基-4-戊烯酸乙酯、5-己烯酸乙酯、3,3-二甲基-4-戊烯酸乙酯、7-辛烯酸乙酯、反-3-戊烯酸乙酯、反-4-癸烯酸乙酯、10-十一碳烯酸甲酯、10-十一碳烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸酐、2-(三氟甲基)丙烯酸酐、肉桂酸酐、巴豆酸酐、3-甲基-3-丁烯酸酐、4-戊烯酸酐、2-甲基-4-戊烯酸酐、5-己烯酸酐、3,3-二甲基-4-戊烯酸酐、7-辛烯酸酐、反-3-戊烯酸酐、反-4-癸烯酸酐、3-甲基-3-丁烯酸酐、4-戊烯酸酐、2-甲基-4-戊烯酸酐、及 10-十一碳烯酸酐等具有反應性碳-碳雙鍵之羧酸、該羧酸的鹽、該羧酸的酯化物、及該羧酸的酸酐；丙炔酸、丙炔酸甲酯、丙炔酸乙酯、丙炔酸乙酯、丁炔酸、丁炔酸甲酯、丁炔酸乙酯、及丁炔酸乙酯等具有反應性碳-碳三鍵之羧酸及該羧酸的酯化物。

其中，於本說明書中，前述「(甲基)丙烯酸」係意指「丙烯酸」與「甲基丙烯酸」的總稱。

【0051】作為前述具有多鍵之二元羧酸、該二元羧酸的鹽、該二元羧酸的酯化物、及該二元羧酸的酸酐，可舉出例如：馬來酸、馬來酸鈉鹽、馬來酸鉀鹽、馬來酸甲酯、馬來酸二甲酯、馬來酸酐、伊康酸、伊康酸甲酯、伊康酸二甲酯、伊康酸酐、納迪克酸(nadic acid)、納迪克酸甲酯、納迪克酸二甲酯、及納迪克酸酐等具有反應性碳-碳雙鍵之二元羧酸、該二元羧酸的鹽、該二元羧酸的酯化物、及該二元羧酸的酸酐。

【0052】作為前述具有多鍵之一元羧酸、該一元羧酸的鹽、該一元羧酸的酯化物、該一元羧酸酐、前述具有多鍵之二元羧酸、該二元羧酸的鹽、該二元羧酸的酯化物、及該二元羧酸的酸酐，較佳為具有反應性碳-碳雙鍵之化合物，其中由於共聚合時的反應性佳，所以更佳為選自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸酐、2-(三氟甲基)丙烯酸酐、肉桂酸酐、巴豆酸酐、馬來酸甲酯、馬來酸二甲酯、馬來酸酐、伊康酸甲酯、伊康酸二甲酯、及伊康酸酐中之1種以上。

【0053】前述具有多鍵之胺化合物之中，作為具有反應性碳-碳雙鍵之胺化合物，可舉出例如：烯丙胺、3-丁烯胺、4-戊烯胺、5-己烯胺、6-庚烯胺、7-辛烯胺、油胺、2-甲基烯丙胺、4-胺基苯乙烯、4-乙基苯胺、2-烯丙基甘胺酸、S-烯丙基半胱胺酸、 α -烯丙基丙胺酸、2-烯丙基苯胺、香葉胺、胺己烯酸(Vigabatrin)、4-乙基苯胺、及4-羥基苯胺等。這些之

中，由於共聚合時的反應性佳，所以較佳為選自烯丙胺、3-丁烯胺、及4-戊烯胺中之1種以上。

【0054】

[改質共軛二烯系橡膠之製造方法(4)]

製造方法(4)係在對具有聚合活性末端之未改質的共軛二烯單體之聚合產物(未改質共軛二烯系橡膠)添加聚合抑制劑之前，添加能與該聚合活性末端反應之改質化合物之方法。具有聚合活性末端之未改質共軛二烯系橡膠係與前述製造方法(1)相同，例如能藉由乳化聚合、或溶液聚合法等將共軛二烯單體及視需要的共軛二烯以外之其它單體聚合而得。

作為能在製造方法(4)中使用之改質化合物，可舉出例如：二甲基二乙氧基矽烷、四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、3-胺丙基三乙氧基矽烷、四環氧丙基-1,3-雙胺甲基環己烷、2,4-甲苯二異氰酸酯、二氧化碳、環氧乙烷、琥珀酸酐、硼酸三乙酯、硼酸三丙酯、硼酸三異丙酯、硼酸三丁酯等有機硼酸酯、有機硼酸酐基、苯有機硼酸酐等有機硼酸酐、4,4'-雙(二乙胺)二苯基酮、N-乙炔基吡咯啉酮、N-甲基吡咯啉酮、4-二甲胺基苯亞甲基苯胺、二甲基咪唑啉酮等改質劑、或日本特開 2011-132298 號公報中所記載的其它改質劑。

【0055】製造方法(4)中的前述改質化合物之使用量，例如在使用有機鹼金屬化合物來聚合之情形，係相對於該有機鹼金屬化合物，較佳為 0.01~100 莫耳當量之範圍。反應溫度通常為 -80~150℃，較佳為 0~

100°C，更佳為 10~90°C之範圍。

又，在添加聚合抑制劑之前添加前述改質化合物而在未改質共軛二烯系橡膠中導入氫鍵性官能基後，也可進一步添加能與該官能基反應之改質化合物來將其它氫鍵性官能基導入聚合物中。

【0056】改質共軛二烯系橡膠，只要是不妨礙本發明之效果的程度，則也可包含前述共軛二烯單體及具有氫鍵性官能基之自由基聚合性化合物以外的源自其它單體之單元。作為其它單體，可舉出能共聚合之乙烯性不飽和單體、芳香族乙烯基化合物，具體的化合物及含量與前述相同。

【0057】改質共軛二烯系橡膠之製造方法沒有特別限制，而從生產性的觀點來看，較佳係藉由製造方法(1)、(2)或(3)製造，更佳係藉由製造方法(1)或(3)製造，再更佳係藉由製造方法(1)製造。

【0058】

[液狀的共軛二烯系橡膠之物性]

液狀的共軛二烯系橡膠之重量平均分子量(Mw)，從提升將乳液組成物作為接著劑使用之情形的接著性之觀點來看，較佳為 2,000 以上，更佳為 5,000 以上，再更佳為 10,000 以上，又更佳為 15,000 以上，又更佳為 20,000 以上，特佳為 25,000 以上。又，從長時間維持接著力的觀點來看，再更佳為 35,000 以上。從提升液狀的共軛二烯系橡膠的處理性之觀點來看，較佳為 150,000 以下，更佳為 120,000 以下，再更佳為 100,000 以下，

又更佳為 75,000 以下。

液狀的共軛二烯系橡膠之 M_w 及 M_n 係以凝膠滲透層析法 (GPC) 之測定所求出的聚苯乙烯換算之重量平均分子量及數量平均分子量。

【0059】液狀的共軛二烯系橡膠的分子量分布 (M_w/M_n) 較佳為 1.0~5.0，更佳為 1.0~3.0，再更佳為 1.0~2.0，又更佳為 1.0~1.3。 M_w/M_n 若在前述範圍內，則液狀的共軛二烯系橡膠之黏度的差異小，容易處理。分子量分布 (M_w/M_n) 係以 GPC 之測定所求出的標準聚苯乙烯換算之重量平均分子量 (M_w)/數量平均分子量 (M_n) 的比。

【0060】液狀的共軛二烯系橡膠之玻璃轉移溫度 (T_g) 係依據共軛二烯單元的乙烯基含量、共軛二烯的種類、源自共軛二烯以外的其它單體之單元的含量等而可能會變化，較佳為 $-100\sim 10^\circ\text{C}$ ，更佳為 $-100\sim -10^\circ\text{C}$ ，再更佳為 $-100\sim -20^\circ\text{C}$ 。 T_g 若在前述範圍內，則能抑制高黏度化而變得容易處理。

液狀的共軛二烯系橡膠之玻璃轉移溫度 (T_g) 係意指藉由微差掃描熱量法測定 (DSC) 所測定出的值，具體來說能藉由實施例所記載之方法來測定。

【0061】

<於 20°C 的蒸氣壓為 10Pa 以下之稀釋劑>

本發明中，作為稀釋劑係使用於 20°C 的蒸氣壓為 10Pa 以下者。具體的稀釋劑沒有特別限制，可舉出例如：油、低黏度液狀橡膠。

其中，於本發明中低黏度液狀橡膠係指在 38°C 所測定出的熔化黏度小於 30Pa·s 之橡膠，在熔化黏度方面與前述液狀的共軛二烯系橡膠不同。

又，在本說明書中也有將「於 20°C 的蒸氣壓為 10Pa 以下之稀釋劑」簡稱為「稀釋劑」的情形。

【0062】若前述稀釋劑於 20°C 的蒸氣壓大於 10Pa，則會變得難以將乳液穩定化。又，在將本發明之乳液組成物作為接著劑使用之情形由於會變得容易產生塗斑所以接著性會降低。進一步地，在製造時會有發生製造設備污染之可能性。由這些觀點來看，稀釋劑於 20°C 的蒸氣壓較佳為 5.0Pa 以下，更佳為 1.0Pa 以下，再更佳為 1.0×10^{-1} Pa 以下，又更佳為 1.0×10^{-2} Pa 以下，又更佳為 1.0×10^{-3} Pa 以下。又，稀釋劑於 20°C 的蒸氣壓較佳為 1.0×10^{-8} Pa 以上。

其中，在本發明中於 20°C 的蒸氣壓小於 10^3 Pa 之稀釋劑的於 20°C 的蒸氣壓，係指對由氣體飽和法測定出的測定值應用安托萬 (Antoine) 方程式所得到之最佳曲線所算出的值。

又，於 20°C 的蒸氣壓大於 10^3 Pa 之稀釋劑的於 20°C 之蒸氣壓係指用靜態法直接測定出的值。

【0063】

[油]

作為前述稀釋劑，較佳為使用例如非揮發性的油。作為前述油，只要是於 20°C 的蒸氣壓為 10Pa 以下，且與液狀的共軛二烯系橡膠相溶者即沒有特別限制，可舉

出例如天然油及合成油。作為天然油可舉出例如礦油及植物油。

作為礦油，可舉出藉由溶劑精製、氫化精製等通常的精製法所得到之石蠟系礦油、芳香族系礦油及環烷系礦油，此外還有藉由費雪-闕布希法等所製造出的蠟(天然氣合成蠟(gas-to-liquid wax))、藉由將蠟異構化所製造出的礦油等。

作為石蠟系礦油的市售產品，可舉出：出光興產股份有限公司製的「Diana Process Oil」系列、JX Energy股份有限公司製的「Super Oil」系列、日本太陽石油股份有限公司製的「SUNPAR150」等。

另外，作為環烷系礦油的市售產品，可舉出：日本太陽石油股份有限公司製的「SUNTHENE250J」等。

【0064】作為植物油，可舉出例如：亞麻仁油、油茶籽油、澳洲胡桃油、玉米油、貂油、橄欖油、酪梨油、山茶花油、蓖麻油、紅花子油、荷荷芭油、葵花油、杏仁油、菜籽油、芝麻油、大豆油、花生油、棉籽油、椰子油、棕櫚仁油、米糠油等。

作為合成油，可舉出：烴系合成油、酯系合成油、醚系合成油等。作為烴系合成油，可舉出：聚丁烯、聚異丁烯、1-辛烯寡聚物、1-癸烯寡聚物、及乙烯-丙烯共聚物等 α -烯烴寡聚物或其氫化物、烷基苯、及烷基萘等。作為酯系合成油，可舉出：三酸甘油酯、二酸甘油酯、單酸甘油酯、一元醇脂肪酸酯、多元醇脂肪酸酯等。作為醚系合成油，可舉出：聚氧伸烷二醇、及聚苯

醚等。作為合成油的市售產品，可舉出：出光興產股份有限公司製的「LINEALENE」系列、ANDEROL 製的「FGC32」、「FGC46」、「FGC68」等。

【0065】油可以是使用選自前述天然油及合成油中之 1 種者，也可以是將 2 種以上天然油、2 種以上合成油、或天然油及合成油各 1 種以上混合而成者。

【0066】本發明中所使用的油之閃點，從安全性的觀點來看較佳為 70°C 以上，更佳為 100°C 以上，再更佳為 130°C 以上，又更佳為 140°C 以上。油的閃點之上限值沒有特別限制，而較佳為 320°C 以下。

【0067】

[低黏度液狀橡膠]

作為稀釋劑，使用低黏度液狀橡膠亦為較佳。作為低黏度液狀橡膠，只要是在 38°C 所測定出的融化黏度小於 30Pa·s，且於 20°C 的蒸氣壓為 10Pa 以下者即沒有特別限制。更具體來說，可舉出液狀丁二烯橡膠、液狀異戊二烯橡膠、液狀菌綠烯橡膠等，它們可以是均聚物(同元聚合物)也可以是共聚物。特別是為了稀釋，而以低黏度者為較佳，較佳為低分子量液狀橡膠，特別以液狀丁二烯橡膠、液狀菌綠烯橡膠為較佳的。

【0068】在低黏度液狀橡膠為液狀丁二烯橡膠之情形的重量平均分子量較佳為 500~10,000，更佳為 700~7,000，再更佳為 800~6,000。另一方面，在低黏度液狀橡膠為液狀菌綠烯橡膠之情形的重量平均分子量較佳為 1,000~80,000，較佳為 1,000~50,000，更佳為 1,000

~ 30,000，再更佳為 1,000~ 10,000。

低黏度液狀橡膠的重量平均分子量若分別在前述範圍內，則會更進一步提升乳液的穩定性，同時也會提升乳液組成物的處理性。

其中，低黏度液狀橡膠的重量平均分子量係由凝膠滲透層析法(GPC)之測定所求出的聚苯乙烯換算之重量平均分子量。

【0069】於本發明中，從乳液的穩定性、提升使用乳液組成物之接著劑的接著性之觀點來看，前述稀釋劑較佳為環烷系礦油、低黏度液狀橡膠，更佳為環烷系礦油、液狀丁二烯橡膠。

【0070】

<界面活性劑>

於本發明中所使用的界面活性劑沒有特別限制，可舉出：陽離子界面活性劑、陰離子界面活性劑、非離子界面活性劑、兩性界面活性劑。這些之中，從提升乳液的穩定性之觀點來看，較佳為非離子界面活性劑。它們可以單獨使用 1 種，也可以將 2 種以上併用。

【0071】作為陽離子界面活性劑，可舉出例如：烷基銨乙酸鹽類、烷基二甲基苯甲基銨鹽類、烷基三甲基銨鹽類、二烷基二甲基銨鹽類、烷基吡啶鎘鹽類、氧伸烷基烷基胺類、聚氧伸烷基烷基胺類等。這些陽離子界面活性劑可以單獨使用，又，視需要也可將 2 種以上組合來使用。

【0072】作為陰離子界面活性劑，可舉出例如：脂

肪酸肥皂等羧酸鹽、高級醇硫酸酯鹽、高級烷基聚伸烷基二醇醚硫酸酯鹽、苯乙烯化苯酚環氧烷加成物的硫酸酯鹽、烷基酚環氧烷加成物的硫酸酯鹽、硫酸化油、硫酸化脂肪酸酯、硫酸化脂肪酸、硫酸化烯烴等硫酸酯鹽、烷基苯磺酸鹽、烷基萘磺酸鹽、萘磺酸鹽、萘磺酸等福馬林縮合物、 α -烯烴磺酸鹽、石蠟磺酸鹽、磺基琥珀酸二酯鹽等磺酸鹽、高級醇磷酸酯鹽等。這些陰離子界面活性劑可以單獨使用，又，視需要也可將 2 種以上組合來使用。

作為陰離子界面活性劑的市售產品，可舉出：第一工業製藥股份有限公司製的「**PLYSURF A210B**」、東邦化學工業股份有限公司製的「**PHOSPHANOL RD-720N**」等。

【0073】作為非離子界面活性劑，可舉出例如：高級醇環氧烷加成物、烷基酚環氧烷加成物、苯乙烯化苯酚環氧烷加成物、脂肪酸環氧烷加成物、多元醇脂肪族酯環氧烷加成物、高級烷基胺環氧烷加成物、脂肪酸醯胺環氧烷加成物等聚氧伸烷基型非離子界面活性劑；烷基糖苷、蔗糖脂肪酸酯等多元醇型非離子界面活性劑。這些非離子界面活性劑可以單獨使用，又，視需要也可將 2 種以上組合來使用。

作為非離子界面活性劑的市售產品，可舉出：**ADEKA** 股份有限公司製的「**ADEKA TOL PC-6**」、**「ADEKA TOL PC-8**」、**「ADEKA TOL PC-10**」、**「ADEKA TOL TN-100**」、東邦化學工業股份有限公司

製的聚氧乙烷烷基醚(商品名「Pegmol TE-10A」、「Pegmol L-9A」、「Pegmol TH-8」)等。

【0074】非離子界面活性劑的 HLB(親水-親油平衡; Hydrophilic-Lipophilic Balance)值為表示親水性-親油性的平衡之指標,以從 0 到 20 之值來表示。本發明中係使用依據格里芬法藉由下式(I)所算出的值。

$$\text{HLB 值} = 20 \times \frac{\text{親水部分的式量之總和}}{\text{分子量}} \quad (\text{I})$$

【0075】非離子界面活性劑之鑑定係使用質譜檢測測定分子量及結構單元,使用 ^1H 及 ^{13}C -NMR 檢測測定結構,由於能依據這些來鑑定結構,所以能依據鑑定出的資料使用式(I)來求取 HLB 值。其中,作為自乳液組成物中分離非離子界面活性劑之方法,可舉出例如:藉由反相液相層析分餾、分離之方法。

【0076】

<乳液組成物之組成>

本發明之乳液組成物中的液狀的共軛二烯系橡膠之含量,從提升乳液的穩定性之觀點、及提升將乳液組成物使用作為接著劑之情形的接著力之觀點來看,係相對於乳液組成物總量,較佳為 1 質量%以上,更佳為 2 質量%以上,再更佳為 4 質量%以上,且較佳為 50 質量%以下,更佳為 30 質量%以下,再更佳為 20 質量%以下。乳液組成物中的液狀的共軛二烯系橡膠之含量若在前述範圍內,在能提升乳液之穩定性的同時,還能防止乳液組成物的黏度變得極高。

【0077】前述乳液組成物中的前述稀釋劑之含量,

係相對於乳液組成物總量，較佳為 1 質量%以上，更佳為 2 質量%以上，再更佳為 4 質量%以上，且較佳為 50 質量%以下，更佳為 30 質量%以下，再更佳為 20 質量%以下。乳液組成物中的前述稀釋劑之含量若在前述範圍內，則能防止乳液組成物的黏度變得極高，提升製造效率。又，由於乳液的穩定性提升，所以製造後經過長時間也不易發生相分離等缺陷。

【0078】前述乳液組成物中的前述界面活性劑之含量，係相對於合計 100 質量份之前述液狀的共軛二烯系橡膠及前述稀釋劑，較佳為 1 質量份以上，更佳為 3 質量份以上，再更佳為 4 質量份以上。前述界面活性劑的含量若為 1 質量份以上，則能提升乳液的穩定性。另一方面，界面活性劑的量，從製造成本的觀點來看較佳係設為 15 質量份以下，更佳係設為 10 質量份以下。

【0079】前述液狀的共軛二烯系橡膠可以單獨使用 1 種，也可以將 2 種以上併用。又，前述稀釋劑可以單獨使用 1 種，也可以將 2 種以上併用。另外，前述界面活性劑可以單獨使用 1 種，也可以將 2 種以上併用。

【0080】進一步地，本發明之乳液組成物在不妨礙乳液的穩定性之範圍內，也可包含液狀的共軛二烯系橡膠、於 20°C 的蒸氣壓為 10Pa 以下之稀釋劑、界面活性劑及水以外之其它成分。

作為前述其它成分，可舉出：其它聚合物、酸、氫氧化鈉等鹼性化合物、抗氧化劑、固化劑、分散劑、顏料、染料、接著助劑、碳黑等。

【0081】作為鹼性化合物，可舉出：氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、及氨等。其中，從穩定性及接著性的觀點來看，較佳為氫氧化鈉及氨，從操作者的安全性之觀點來看，較佳為使用氨。

【0082】在前述乳液組成物含有其它成分之情形，其含量係相對於 100 質量份的液狀的共軛二烯系橡膠，較佳為 1,000 質量份以下，更佳為 100 質量份以下，再更佳為 10 質量份以下，又更佳為 1 質量份以下。例如：乳液組成物若在前述範圍含有氫氧化鈉等鹼性化合物，則乳液的穩定性會更進一步提升。

【0083】

[乳液組成物之製造方法]

本發明之乳液組成物之製造方法係特徵為：在將前述液狀的共軛二烯系橡膠、前述稀釋劑、前述界面活性劑、及水混合而製造油水型乳液後，不去除前述稀釋劑。

依據本發明之製造方法，由於使用了於 20℃ 的蒸氣壓為 10Pa 以下之稀釋劑，所以在抑制乳液組成物的黏度上升的同時，還能比習知的方法更容易地得到穩定性優良之乳液組成物。

又，於習知的使用揮發性高的溶媒之方法中需要溶媒的去除步驟，而本發明之方法不需要該去除步驟即可製造乳液組成物。也就是說依據本發明之製造方法，能夠不需要後處理步驟，而有效率地將乳液組成物利用在接著劑等用途。

其中，於本發明之製造方法中「不去除稀釋劑」係意指沒有必要設計用來去除稀釋劑之步驟。

【0084】混合前述液狀的共軛二烯系橡膠、前述稀釋劑、前述界面活性劑及水的順序，係在混合前述液狀的共軛二烯系橡膠、前述稀釋劑、前述界面活性劑後，將水混合進其中即可。更佳的混合順序為混合前述液狀的共軛二烯系橡膠及前述稀釋劑調製出稀釋液後，將前述界面活性劑混合進前述稀釋液中，接下來一邊少量持續添加水與視需要的氫氧化鈉等鹼性化合物並一邊進行混合之順序。採用這些順序的乳液組成物之製造方法一般稱為轉相乳化法，其係將乳化劑溶解在油相中，一邊攪拌一邊將水添加進其中而將連續相從油相相轉換成水相，使 O/W 型乳液生成之方法。在混合水與視需要的氫氧化鈉等鹼性化合物時，藉由一邊少量持續添加並一邊混合，能緩慢地進行上述的相轉換，其結果，所得到的乳液組成物更細緻，且成為粒徑分布更小者。又，在添加氫氧化鈉等鹼性化合物的情形，就能使所得到的乳液組成物之保存穩定性更良好的觀點，較佳係於上述相轉換結束前，結束前述鹼性化合物之添加。

【0085】於在混合前述液狀的共軛二烯系橡膠、前述稀釋劑、前述界面活性劑後，將水混合進其中之順序中混合各成分之情形，較佳係以機械性方法進行。作為前述機械性方法可舉出使用捏合機、高速混合機、雙螺桿擠出機之方法，它們可以單獨使用或是將其組合使用。藉由使用上述裝置，透過賦予強力的剪切能得到粒

徑細小之乳液組成物。

【0086】於採用的順序係在混合前述液狀的共軛二烯系橡膠及前述稀釋劑調製出稀釋液後，將前述界面活性劑混合進前述稀釋液中，接下來一邊少量持續添加水與視需要的氫氧化鈉等鹼性化合物並一邊進行混合之情形，較佳係以下述方法進行各步驟之混合。也就是說，在混合前述液狀的共軛二烯系橡膠及前述稀釋劑來調製稀釋液之步驟、及將前述界面活性劑混合進所得到的稀釋液之步驟中，較佳係使用捏合機、高速混合機、雙螺桿擠出機來混合。藉由使用這些裝置，能比較輕易地以高生產性得到均勻混合之混合液。

接下來在少量持續混合水與視需要的氫氧化鈉等鹼性化合物之步驟中，作為較佳的混合方法可舉出：使用均質機、高速乳化機、分散混合機、膠體磨機、捏合機、行星式攪拌機、高速混合機、高壓均質機、雙螺桿擠出機、超音波乳化機等來混合之方法，它們可以單獨使用或是將其組合使用。藉由使用上述裝置，能透過賦予強力剪切來得到粒徑細小的乳液組成物。

【0087】於前述乳液組成物之製造方法中，在添加水時，能夠以一次的乳液組成物之製造步驟來添加水，使乳液組成物中前述液狀的共軛二烯系橡膠及前述稀釋劑之含量達到上述較佳範圍。於更佳的實施態樣中，所使用的製造步驟係將乳液組成物之製造步驟分成二次以上的複數次，於最初的製造步驟中限制水的添加量而以高濃度包含前述液狀的共軛二烯系橡膠及前述稀釋劑，

接下來在第二次以後的乳液組成物之製造步驟中，進一步添加水而使前述液狀的共軛二烯系橡膠及前述稀釋劑之含量適合作為最終製品。藉由採用此種製造步驟，最終得到的乳液組成物之製品品質容易穩定。而在採用此製造步驟之情形，最初的製造步驟與第二次以後的製造步驟未必需要在相同場所進行，如下的實施形態也是較佳的：將最初的製造步驟所得到之高濃度的乳液組成物輸送至實際使用乳液組成物的場所或其附近後，於第二次以後的乳液組成物之製造步驟中，進一步添加水而使前述液狀的共軛二烯系橡膠及前述稀釋劑之含量適合作為最終製品。在此情形，高濃度的乳液組成物者由於輸送成本相對變低，從經濟上的觀點來看也是較佳的。

【0088】若是本發明之製造方法，由於能降低前述稀釋液的黏度所以在藉由前述機械性方法進行乳化時，能夠不對裝置施加過大負荷地提升轉速並賦予充分的剪切。由以上觀點來看，稀釋液於 25℃測定出的黏度較佳為 $1.0 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下，更佳為 $5.0 \times 10^2 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下，再更佳為 $1.0 \times 10^2 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下，最佳為 $5.0 \times 10 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下。前述黏度若在前述範圍內，由於能充分降低黏度所以能使製造變容易。

其中，稀釋液的黏度係意指：僅混合了前述共軛二烯系橡膠及前述稀釋劑之組成物的使用布氏黏度計(B型黏度計)於 25℃測定出的黏度。進行測定時的轉子及轉速係適當設定成接近滿刻度。

【0089】

<乳液組成物之用途>

本發明之乳液組成物由於如前所述乳液的穩定性高，故在例如使用作為接著劑的接著成分之情形下，會顯示出優良的接著性。於將本發明之乳液組成物使用作為接著成分之情形，其用途沒有特別限制，可舉出例如將纖維與橡膠接著之用途。

【0090】

[纖維]

作為被黏物的纖維沒有特別限制，從與使用了前述乳液組成物之接著劑的親和性之觀點來看，較佳為親水性纖維。其中，本發明中所謂的「纖維」不僅包含單纖維、長纖維，還包含不織布、梭織物、針織物、氈及海綿等形態。

【0091】作為親水性的合成纖維，可舉出：以具有如羥基、羧基、磺酸基及胺基之親水性官能基、及/或如醯胺鍵之親水性鍵的熱塑性樹脂所構成之合成纖維。

此種熱塑性樹脂的具體例可舉出：聚乙烯醇系樹脂、聚醯胺系樹脂[聚醯胺 6、聚醯胺 66、聚醯胺 11、聚醯胺 12、聚醯胺 610、聚醯胺 612、聚醯胺 9C(由壬二胺與環己二甲酸構成之聚醯胺)等脂肪族聚醯胺；聚醯胺 9T(由壬二胺與對苯二甲酸構成之聚醯胺)等由芳香族二元羧酸與脂肪族二胺所合成之半芳香族聚醯胺；聚對苯二甲醯對苯二胺等由芳香族二元羧酸與芳香族二胺所合成之全芳香族聚醯胺等]、聚丙烯醯胺系樹脂等。

這些之中，較佳為聚乙烯醇系樹脂及聚醯胺系樹

脂。親水性的合成纖維可以是單獨使用 1 種，也可以將 2 種以上併用。又，這些親水性的合成纖維為了更提高親水性，也可進一步施加後述的親水化處理。

【0092】作為親水性的天然纖維，可舉出：牛皮紙漿等木漿或棉漿、稻草紙漿等非木漿等的天然纖維素纖維。

作為親水性的再生纖維，可舉出：嫫縈、萊賽爾 (lyocell)、銅氨纖維 (cupro)、及多元腦纖維等再生纖維素系纖維。

這些天然纖維及再生纖維可以分別單獨使用 1 種，也可以將 2 種以上併用。又，這些親水性的天然纖維及再生纖維，為了更提高親水性，也可進一步施加後述的親水化處理。

【0093】親水性纖維至少在表面具有親水性即可，例如可以是：將疏水性纖維的表面經親水化處理而成之纖維；將疏水性樹脂作為芯部，用親水性樹脂作為鞘部之鞘芯型複合纖維等。關於構成鞘部的親水性樹脂的範例，係引用針對親水性的合成纖維之敘述內容。作為包含疏水性樹脂之疏水性纖維，可舉出例如：聚乙烯及聚丙烯等聚烯烴系纖維、聚對苯二甲酸乙二酯等聚酯系纖維、及全芳香族聚酯系纖維等，這些之中較佳為聚酯系纖維。

【0094】親水化處理只要是在化學上或物理上將親水性官能基賦予至纖維表面上之處理，即沒有特別限制，能例如用以下方法來進行：藉由包含異氰酸酯基、

環氧基、羥基、胺基、醚基、醛基、羰基、羧基及胺基甲酸酯基等親水性官能基之化合物或其衍生物來修飾包含前述疏水性樹脂之疏水性纖維之方法；藉由照射電子束來將表面改質之方法等。

【0095】作為本發明中所使用的纖維，從乳液組成物與纖維之易服貼度的觀點來看，較佳為合成纖維及再生纖維，其中較佳為選自以聚乙烯醇系樹脂作為原料之聚乙烯醇系纖維、再生纖維素系纖維、聚酯系纖維、及聚醯胺系纖維中之 1 種以上。其中最佳為經親水化處理之聚酯系纖維。

【0096】

[將乳液組成物附著至纖維上之方法]

將乳液組成物附著至纖維上之方法沒有特別限制，較佳為藉由選自浸漬、輥式塗布機、塗油輥 (oiling roller)、塗油導件 (oiling guide)、噴嘴 (噴霧) 塗布、及刷塗等中之 1 種以上來進行。

【0097】前述乳液組成物的附著量，從提升纖維與橡膠的接著性之觀點來看，係相對於 100 質量份的纖維，較佳為 0.01 質量份以上，更佳為 0.1 質量份以上，再更佳為 1 質量份以上，而從製造成本與效果的平衡之觀點來看，較佳為 10 質量份以下，更佳為 5 質量份以下，再更佳為 3 質量份以下。

【0098】在將本發明之乳液組成物附著在纖維上後，較佳係在 20°C 左右的室溫靜置 3 天 ~ 10 天左右。又，視情況亦可於使其附著在纖維上後，對該纖維進行

熱處理。

前述熱處理較佳為在 100~200°C 的處理溫度進行 0.1 秒~2 分鐘的處理時間。前述乳液組成物所包含之液狀的共軛二烯系橡膠由於具有反應性多鍵，所以在氧存在下的熱處理較佳為 200°C 以下，更佳為 175°C 以下。熱處理的溫度若在前述範圍內，則液狀的共軛二烯系橡膠中的反應性多鍵量不會減少，能提升接著力，進一步地也會抑制纖維的劣化，著色等的品質也會變佳。

【0099】

[橡膠]

與纖維接著的橡膠沒有特別限制，可舉出例如：NR(天然橡膠)、IR(聚異戊二烯橡膠)、BR(聚丁二烯橡膠)、SBR(苯乙烯-丁二烯橡膠)、NBR(腈橡膠)、EPM(乙烯-丙烯共聚物橡膠)、EPDM(乙烯-丙烯-非共軛二烯共聚物橡膠)、IIR(丁基橡膠)、鹵化丁基橡膠、CR(氯丁橡膠)等。這些之中，更佳為使用 NR、BR、SBR。這些橡膠可以使用單獨 1 種，也可以將 2 種以上組合來使用。

【0100】作為將前述纖維與前述橡膠接著，來製造橡膠成形體之方法，可例如是：使乳液組成物附著於前述纖維上，將其埋設在未硫化的前述橡膠成分中，藉由對該橡膠成分進行硫化處理，能得到纖維與橡膠透過前述乳液組成物接著而成的成形體。

[實施例]

【0101】以下，藉由實施例等來進一步具體說明本

發明，但本發明並不限定於這些實施例等。

【0102】

<液狀的共軛二烯系橡膠之製造>

製造例 1：改質共軛二烯系橡膠(A-1)之製造

對經過充分乾燥的 5L 高壓反應釜進行氦取代，加入 1260g 的己烷及 36.3g 的正丁基鋰(17 質量%己烷溶液)，升溫至 50°C後，於攪拌條件下，一邊將聚合溫度控制在 50°C，一邊逐次添加 1260g 的丁二烯，聚合 1 小時。然後添加甲醇使聚合反應停止，得到聚合物溶液。將水添加至所得到的聚合物溶液中並攪拌，以水洗淨聚合物溶液。結束攪拌，確認聚合物溶液相與水相分離後，將水分離。藉由以 70°C將洗淨結束後的聚合物溶液真空乾燥 24 小時，得到未改質液狀聚丁二烯(A'-1)。

接下來，在進行過氦取代之容量 1L 的高壓反應釜中加入 500g 的所得到之未改質液狀聚丁二烯(A'-1)，添加 25g 的馬來酸酐與 0.5g 的 N-苯基-N'-(1,3-二甲基丁基)對苯二胺(商品名「Nocrack 6C」，大內新興化學工業股份有限公司製)，使其於 170°C反應 24 小時，得到馬來酸酐改質液狀聚丁二烯。對 525g 的所得到之馬來酸酐改質液狀聚丁二烯添加 8.5g 的甲醇，使其於 80°C反應 6 小時，得到馬來酸單甲酯改質液狀聚丁二烯(A-1)。

【0103】

製造例 2：改質共軛二烯系橡膠(A-2)之製造

除了加入 1260g 的己烷及 23.6g 的正丁基鋰(17 質量

%己烷溶液)，升溫至 50°C 後，於攪拌條件下，一邊將聚合溫度控制在 50°C，一邊逐次添加 1260g 的丁二烯以外，以與製造例 1 相同的方式製造出改質共軛二烯系橡膠 (A-2)。

【0104】

<低黏度液狀橡膠之製造>

製造例 3：低黏度液狀丁二烯橡膠 (B-1) 之製造

對經過充分乾燥的 5L 高壓反應釜進行氫取代，加入 1260g 的己烷及 166g 的正丁基鋰 (17 質量%己烷溶液)，升溫至 50°C 後，於攪拌條件下，一邊將聚合溫度控制在 50°C，一邊逐次添加 1260g 的丁二烯，聚合 1 小時。然後添加甲醇使聚合反應停止，得到聚合物溶液。將水添加至所得到的聚合物溶液中並攪拌，以水洗淨聚合物溶液。結束攪拌，確認聚合物溶液相與水相分離後，將水分離。藉由以 70°C 將洗淨結束後的聚合物溶液真空乾燥 24 小時，得到低黏度液狀丁二烯橡膠 (B-1)。

【0105】其中，改質共軛二烯系橡膠等的各物性之測定方法及計算方法如下所示。結果示於表 1。

<重量平均分子量、數量平均分子量及分子量分布之測定方法>

改質共軛二烯系橡膠等的 M_w 、 M_n 及 M_w/M_n 係藉由 GPC (凝膠滲透層析法) 作為標準聚苯乙烯換算值求得。測定裝置及條件如下所示。

· 裝置：東曹股份有限公司製 GPC 裝置
「GPC8020」

·分離管柱：東曹股份有限公司製
「TSKgelG4000HXL」

·檢測器：東曹股份有限公司製「RI-8020」

·溶析液：四氫呋喃

·溶析液流量：1.0ml/分鐘

·樣品濃度：5mg/10ml

·管柱溫度：40°C

【0106】

<熔化黏度之測定方法>

藉由布氏黏度計 (BROOKFIELD ENGINEERING LABS. INC.製)測定改質共軛二烯系橡膠等在 38°C之熔化黏度。

【0107】

<玻璃轉移溫度之測定方法>

將 10mg 的改質共軛二烯系橡膠採樣至鋁鍋中，藉由微差掃描熱量法 (DSC)測定於 10°C/分鐘的升溫速度條件下之溫度記錄圖，將 DDSC 的峰頂之值作為玻璃轉移溫度。

【0108】

<每 1 分子之平均氫鍵性官能基數>

每 1 分子的改質共軛二烯系橡膠之平均氫鍵性官能基數，係由改質共軛二烯系橡膠的氫鍵性官能基之當量 (g/eq)與苯乙烯換算之數量平均分子量 M_n ，以下式算出。

每 1 分子的平均氫鍵性官能基數 = [(數量平均分子量

$(M_n)/(\text{苯乙炔單元的分子量}) \times (\text{共軛二烯及視需要包含之共軛二烯以外的其它單體單元之平均分子量}) / (\text{氫鍵性官能基之當量})$

其中，氫鍵性官能基之當量的計算方法能依照氫鍵性官能基的種類來適當選擇。

【0109】 每 1 分子的改質共軛二烯系橡膠之平均氫鍵性官能基數的計算，係藉由求取改質共軛二烯系橡膠的酸值，由該酸值算出氫鍵性官能基之當量 (g/eq) 來進行。

以甲醇將改質反應後的試料洗淨 4 次 (對 1g 試料用 5mL) 將抗氧化劑等雜質去除後，將試料以 80°C 減壓乾燥 12 小時。對 3g 的改質反應後之試料加入 180mL 的甲苯、20mL 的乙醇溶解後，以 0.1N 氫氧化鉀之乙醇溶液中和滴定，以下式求取酸值。

$$\text{酸值 (mg KOH/g)} = (A - B) \times F \times 5.611 / S$$

A：中和所需要的 0.1N 氫氧化鉀之乙醇溶液滴定量 (mL)

B：在不含試料之空白試樣中的 0.1N 氫氧化鉀之乙醇溶液滴定量 (mL)

F：0.1N 氫氧化鉀之乙醇溶液的滴定濃度

S：所秤量的試料之質量 (g)

【0110】 由酸值依照下式算出每 1g 的改質共軛二烯系橡膠中所包含的氫鍵性官能基之質量，進一步算出每 1g 的改質共軛二烯系橡膠中所包含的官能基以外之質量 (聚合物主鏈質量)。然後，依照下式算出氫鍵性官

能基之當量 (g/eq)。

[每 1g 的氫鍵性官能基質量] = [酸值] / [56.11] × [氫鍵性官能基分子量] / 1000

[每 1g 的聚合物主鏈質量] = 1 - [每 1g 的氫鍵性官能基質量]

[氫鍵性官能基之當量] = [每 1g 的聚合物主鏈質量] / ([每 1g 的氫鍵性官能基質量] / [氫鍵性官能基分子量])

【0111】 [表 1]

液狀的 共軛二烯系 橡膠	改質基	Mw ($\times 10^3$)	Mn ($\times 10^3$)	分子量 分布 Mw/Mn	於 38°C 的 熔化黏度 (Pa · s)	玻璃 轉移溫度 (°C)	乙烯基 含量 (莫耳%)	每 1 分子的 平均氫鍵性 官能基數(個)
A-1	馬來酸單甲酯基	31	29	1.07	197	-88	10	7
A-2	馬來酸單甲酯基	52	45	1.14	2016	-87	10	12

【0112】 實施例及比較例中所使用的各成分係如表 2 及表 3 中所記載。

[表 2]

		稀釋劑或有機溶媒				
		製品名	種類	20°C蒸氣壓 (Pa)	38°C熔化黏度 (Pa·s)	重量平均 分子量
實 施 例	1	SUNTHENE250J	環烷系油	1.0×10^{-1}	-	-
	2	SUNTHENE250J	環烷系油	1.0×10^{-1}	-	-
	3	低黏度液狀丁二烯橡膠(B-1)	液狀丁二烯橡膠	$<1.0 \times 10^{-7}$	0.6	5,500
	4	低黏度液狀丁二烯橡膠(B-1)	液狀丁二烯橡膠	$<1.0 \times 10^{-7}$	0.6	5,500
	5	SUNPAR150	石蠟系油	1.0×10^{-2}	-	-
	6	SUNPAR150	石蠟系油	1.0×10^{-2}	-	-
	7	SUNTHENE250J	環烷系油	1.0×10^{-1}	-	-
	8	SUNTHENE250J	環烷系油	1.0×10^{-1}	-	-
比 較 例	1	-	-	-	-	-
	2	甲苯	有機溶媒	2.9×10^3	-	-
	3	甲苯	有機溶媒	2.9×10^3	-	-

注 1) 「SUNTHENE250J」、「SUNPAR150」為日本太陽石油股份有限公司製。

【 0113 】 [表 3]

		界面活性劑		
		製品名	種類	HLB
實 施 例	1	TE-10A	非離子	14.1
	2	TE-10A	非離子	14.1
	3	TE-10A	非離子	14.1
	4	TE-10A	非離子	14.1
	5	TN-100	非離子	13.8
	6	TN-100	非離子	13.8
	7	TE-10A	非離子	14.1
	8	TE-10A	非離子	14.1
比 較 例	1	TE-10A	非離子	14.1
	2	TE-10A	非離子	14.1
	3	TE-10A	非離子	14.1

注 1) 「TE-10A」為東邦化學工業股份有限公司製。

注 2) 「TN-100」為 ADEKA 股份有限公司製。

【0114】表 2 的稀釋劑於 20°C 之蒸氣壓、及表 3 的界面活性劑之 HLB 值係依照下述方法測定。

[稀釋劑於 20°C 之蒸氣壓]

合成油、礦油於 20°C 之蒸氣壓係基於由氣體飽和法測定出的測定值，算出安托萬 (Antoine) 方程式： $\log_{10}P=A-(B/(T+C))$ 的常數 A、常數 B、常數 C 後算出。

甲苯於 20°C 之蒸氣壓係以靜態法直接測定。

【0115】

[界面活性劑之 HLB 值]

非離子界面活性劑之鑑定係使用質譜檢測測定分子量及結構單元，使用 ^1H 及 ^{13}C -NMR 檢測測定結構，依據這些來鑑定結構。依據鑑定出的資料使用下式 (I) 來求取 HLB 值。

$$\text{HLB}=20 \times \text{親水部分的式量之總和} / \text{分子量} \quad (\text{I})$$

【0116】

<實施例 1：乳液之調製>

將作為液狀的共軛二烯系橡膠之改質共軛二烯系橡膠 (A-1)，與作為於 20°C 的蒸氣壓為 10Pa 以下的稀釋劑 (油) 之環烷系油 (商品名「SUNTHENE250J」日本太陽石油股份有限公司製，於 20°C 之蒸氣壓： $1.0 \times 10^{-1}\text{Pa}$) 以表 4 的比例混合，在加溫至 50°C 的狀態下攪拌 24 小時，調製出 300g 的改質共軛二烯系橡膠 (A-1) 之油劑稀釋液。

接下來在前述油劑稀釋液中加入 18g 的作為界面活性劑之聚氧乙烯烷基醚 (商品名「TE-10A」，東邦化學工業股份有限公司製、HLB 值：14.1)、0.6g 的 50 質量

%氫氧化鈉水溶液並攪拌 10 分鐘。接下來，一邊攪拌一邊少量持續添加 210g 的水，並攪拌 60 分鐘，藉此得到改質共軛二烯系橡膠 (A-1) 之乳液組成物 (E-1)。

【0117】

<實施例 2~4、7~8、比較例 1~3：乳液組成物之調製>

除了使各成分的配方成為如表 4 所示以外，以與實施例 1 相同的方法調製出乳液組成物。

【0118】

<實施例 5~6：乳液組成物之調製>

除了使各成分的配方成為如表 4 所示、使用乙氧化一級醇(商品名「TN-100」，ADEKA 股份有限公司製，HLB：13.8)作為界面活性劑以外，以與實施例 1 相同的方法調製出乳液組成物。

【0119】

[評價]

<製造容易性(稀釋時的黏度)>

實施例及比較例中，以旋轉式 B 型黏度計(轉速 100rpm)測定將液狀的共軛二烯系橡膠與稀釋劑剛混合後的稀釋液之黏度。其中，測定係在室溫(25℃)進行。黏度越低表示製造越容易。

其中，本發明中所謂的「製造容易性」係意指能簡單地製造穩定性優良的乳液組成物，具體來說係意指在混合液狀的共軛二烯系橡膠與稀釋劑時黏度不會變得過高，在處理性及製造容易性上優良。

【0120】

<乳液組成物之穩定性>

在調製實施例及比較例之乳液組成物後，放入樣品瓶，於室溫(25°C)下靜置 1 天。以目視觀察樣品瓶中的乳液組成物，按照下述基準評價乳液組成物總體積中相分離的體積。結果示於表 4。

【0121】

[基準]

A：相分離的比率小於總體積的 10%，穩定性優良。

B：相分離的比率為總體積的 10%以上且小於 50%，穩定性稍有不足。

C：相分離的比率為總體積的 50%以上，穩定性不足。

【0122】

<對聚酯系纖維接著性>

關於對聚酯系纖維接著性，係依照下述順序製作強化纖維，接下來製作評價用試樣。其中，對聚酯系纖維接著性之評價，係僅針對表 4 配方中液狀的共軛二烯系橡膠、稀釋劑、界面活性劑、及氫氧化鈉的調配量之和為全體(乳液組成物)的 10 質量%之實施例 1、3、5 及比較例 1、2 進行。結果示於表 4。

(1)強化纖維之製造

[表面改質層的構成材料(表面改質劑)]

首先，藉由混合以下各成分，調製出表面改質層的構成材料(C-1)。

- 封端異氰酸酯化合物 : 2.29 質量份
- 環氧化合物 : 0.8 質量份
- 水 : 96.91 質量份

【0123】使用於 C-1 之化合物的細節係如下所述。

- 封端異氰酸酯化合物

MEIKANATE DM-3031 CONC(明成化學工業股份有限公司製，純度 54 質量%)

- 環氧化合物

DENACOL EX-614B(Nagase ChemteX 股份有限公司製，純度 100 質量%)

【0124】

[撚合線之處理方法]

接下來，以前述表面改質層之構成材料(C-1)處理下述撚合線。具體來說，係製作對 2 條屬聚酯系纖維之 PET 纖維(總纖度 1100dtex，單絲纖度 6.10dtex)施加上撚 470 次/m、下撚 470 次/m 而成者，而製作出撚合纖維線。接下來，將前述撚合線浸漬在表面改質層的構成材料(C-1)中後，以滾筒進行搾液。以 140°C 乾燥處理所得到的纖維線 60 秒鐘，再進一步以 240°C 熱處理 60 秒鐘而製作出。

【0125】接下來，將所得到的纖維線浸漬在包含改質共軛二烯系橡膠(A-1)或改質共軛二烯系橡膠(A-2)之乳液後，藉由以滾筒進行搾液再以 140°C 乾燥處理 60 秒鐘後捲起而製作出強化纖維。

【0126】

(2) 評價用試樣之製作

將 3 條製作出的強化纖維，以一定的間隔排列在藉由後述配方所調製出的 NR/SBR 未硫化的橡膠組成物中。接下來，藉由以 150°C、壓力 20kg/cm² 之條件加壓硫化 30 分鐘而製作出評價用試樣。

【0127】

[NR/SBR 未硫化橡膠之配方組成]

NR 橡膠	:	70 質量份
SBR 橡膠	:	41.25 質量份
填料(碳黑)	:	45 質量份
硫化劑(硫粉)	:	3.5 質量份
硫化助劑(鋅白、硬脂酸)	:	6 質量份
硫化促進劑(噻唑系)	:	1 質量份

【0128】

(3) 評價

最後，測定使所得到的評價用試樣自橡膠 T 型剝離時所需要的力(N/3 條)，評價對纖維接著性當作橡膠接著力。結果示於表 4。

橡膠接著力的評價結果係數值越大則表示強化纖維與橡膠的接著力越大。

[基準]

A：對聚酯系纖維接著性為 70N/3 條以上之情形

B：對聚酯系纖維接著性為 40N/3 條以上，且小於 70N/3 條之情形

C：對聚酯系纖維接著性小於 40N/3 條之情形

其中，表中括弧內的數值為前述測定值(N/3 條)。

【0129】[表 4]

			實施例						比較例		
			1	2	3	4	5	6	1	2	3
乳液組成物之組成(質量份)	液狀的共軛二烯系橡膠	製造例 1	28	28	28	28	28	28	56	28	28
		製造例 2									
	於 20°C 的蒸氣壓為 10Pa 以下之稀釋劑	環烷系油	28	28							
		石蠟系油					28	28			
		低黏度液狀橡膠			28	28					
	有機溶媒 (於 20°C 的蒸氣壓大於 10Pa)	甲苯								28	28
		水	540	140	540	140	540	140	540	540	140
	界面活性劑	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	氫氧化鈉	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	合計	599.1	199.1	599.1	199.1	599.1	199.1	599.1	599.1	599.1	199.1
乳液組成物中共軛二烯系橡膠的含量(質量%)			4.7	14.1	4.7	14.1	4.7	14.1	9.3	4.7	14.1
乳液組成物中稀釋劑的含量(質量%)			4.7	14.1	4.7	14.1	4.7	14.1	0.0	0.0	0.0
評價	製造容易性[稀釋時的黏度(Pa·s)]		67	67	40	40	90	90	320	1.4	1.4
	乳液組成物的穩定性		A	A	A	A	A	A	A	C	B
	接著性[對聚醯胺系纖維接著性(N/3 條)]		A (94)	-	A (75)	-	A (98)	-	B (68)	-	無法測定 ¹⁾

1)：缺乏穩定性而無法進行接著試驗

【0130】

<對聚醯胺系纖維接著性>

關於對聚醯胺系纖維接著性，係依照以下順序製作強化纖維，接下來製作出評價用試樣。

其中，對聚醯胺系纖維接著性之評價，係僅針對表 5 配方中液狀的共軛二烯系橡膠、稀釋劑、界面活性劑、及氫氧化鈉的調配量之和為全體(乳液組成物)的 10 質量%之實施例 7 進行。結果示於表 5。

【0131】

(1)強化纖維之製造[表面改質層之構成材料(表面改質劑)]

首先，藉由混合以下各成分，調製出表面改質層之構成材料(D-1)。

· 聚乙烯亞胺化合物	:	0.01 質量份
· 水	:	99.99 質量份

【0132】使用於 D-1 之化合物的細節係如下所述。

· 聚乙烯亞胺化合物(日本觸媒股份有限公司製 SP-200)

【0133】

[撚合線之處理方法]

接下來，以前述表面改質層之構成材料(D-1)處理下述撚合線。具體來說，係藉由對 2 條屬聚醯胺系纖維之耐綸纖維(總纖度 1400dtex，單絲纖度 6.86dtex)施加上撚 470 次/m、下撚 470 次/m，而製作出撚合纖維線。接下來，將前述撚合線浸漬在表面改質層的構成材料(D-1)中後，以滾筒進行搾液。以 140°C 乾燥處理所得到的纖維線 60 秒鐘，再進一步以 210°C 熱處理 60 秒鐘而製作出。

【0134】接下來，將所得到的纖維線浸漬在包含改質共軛二烯系橡膠(A-2)之乳液後，藉由以滾筒進行搾液再以 140°C 乾燥處理 60 秒鐘後捲起而製作出強化纖維。

【0135】[表 5]

		實施例		
		7	8	
乳液組成物之組成(質量份)	液狀的共軛二烯系橡膠	製造例 1		
		製造例 2	28	28
	於 20°C 的蒸氣壓為 10Pa 以下之稀釋劑	環烷系油	28	28
		石蠟系油		
		低黏度液狀橡膠		
	有機溶媒 (於 20°C 的蒸氣壓大於 10Pa)	甲苯		
		水	540	140
	界面活性劑	3	3	
	氫氧化鈉	0.1	0.1	
	合計	599.1	199.1	
乳液組成物中共軛二烯系橡膠的含量(質量%)		4.7	14.1	
乳液組成物中稀釋劑的含量(質量%)		4.7	14.1	
評價	製造容易性[稀釋時的黏度(Pa·s)]	468	468	
	乳液組成物的穩定性	A	A	
	接著性[對聚醯胺系纖維接著性(N/3 條)]	63	-	

【0136】由實施例及比較例之記載明顯可知，依據本發明可得到乳液的穩定性優良之乳液組成物。還有，可知在使用本發明之乳液組成物進行接著之情形，會展現出優良的接著性。

【符號說明】

無。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種乳液組成物，其含有：液狀的共軛二烯系橡膠、於 20°C 的蒸氣壓為 10Pa 以下之稀釋劑、界面活性劑及水。

【請求項 2】如請求項 1 之乳液組成物，其中該液狀的共軛二烯系橡膠包含源自選自丁二烯、異戊二烯、及 β -菌綠烯中之 1 種以上之單體單元。

【請求項 3】如請求項 1 或 2 之乳液組成物，其中該液狀的共軛二烯系橡膠係在共軛二烯系橡膠的一部分具有氫鍵性官能基之改質共軛二烯系橡膠。

【請求項 4】如請求項 3 之乳液組成物，其中該氫鍵性官能基係選自下述之 1 種以上：羥基、環氧基、醛基、醛基的縮醛化物、羧基、羧基的鹽、羧基的酯化物、羧基的酸酐、硼氧基(boronyl)、硼氧基的鹽、硼氧基的酯化物、矽醇基、及矽醇基的酯化物。

【請求項 5】如請求項 1 至 4 中任一項之乳液組成物，其中該界面活性劑為非離子界面活性劑。

【請求項 6】如請求項 1 至 5 中任一項之乳液組成物，其中該乳液組成物中的該界面活性劑之含量，係相對於合計 100 質量份的該液狀的共軛二烯系橡膠及該稀釋劑，為 1~15 質量份。

【請求項 7】一種乳液組成物之製造方法，其係如請求項 1 至 6 中任一項之乳液組成物之製造方法，其特徵為在將該液狀的共軛二烯系橡膠、該稀釋劑、該界面活性

劑、及水混合而製造油水型 (oil in water) 乳液後，不去除該稀釋劑。