



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113896968 B

(45) 授权公告日 2023.07.07

(21) 申请号 202111177136.6

(22) 申请日 2019.03.27

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 113896968 A

(43) 申请公布日 2022.01.07

(30) 优先权数据  
2018-074240 2018.04.06 JP  
2018-074929 2018.04.09 JP

(62) 分案原申请数据  
201980001363.8 2019.03.27

(73) 专利权人 绿安全股份有限公司  
地址 日本东京都

(72) 发明人 榎本宪秀 小川太一 柴田要  
柴崎淳二

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243  
专利代理师 陈彦 郭玫

(51) Int.Cl.  
C08L 13/02 (2006.01)  
C08K 5/1515 (2006.01)  
C08J 3/03 (2006.01)  
C08J 5/02 (2006.01)  
B29D 99/00 (2010.01)  
A41D 19/015 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 110072401 A, 2019.07.30  
WO 2017147638 A1, 2017.09.08  
JP 2013100410 A, 2013.05.23  
US 2010152365 A1, 2010.06.17  
CN 103228688 A, 2013.07.31

审查员 孙婧

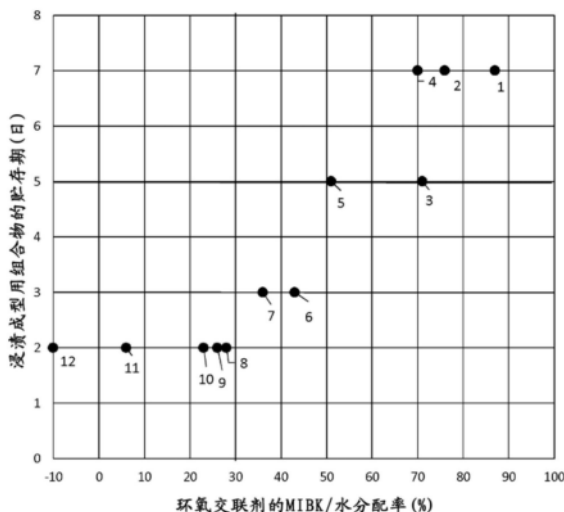
权利要求书3页 说明书29页 附图3页

## (54) 发明名称

浸渍成型用组合物、手套的制造方法及手套

## (57) 摘要

本发明提供一种浸渍成型用组合物、手套的制造方法及手套。所述浸渍成型用组合物至少包含弹性体、环氧交联剂、水以及pH调节剂，所述弹性体在聚合物主链上包含来源于(甲基)丙烯腈的结构单元、来源于不饱和羧酸的结构单元以及来源于丁二烯的结构单元，在上述弹性体中，来源于(甲基)丙烯腈的结构单元为20~40重量%，来源于不饱和羧酸的结构单元为1~10重量%，以及来源于丁二烯的结构单元为50~75重量%，上述环氧交联剂包括包含1分子中具有3个以上环氧基的环氧化合物的环氧交联剂，利用特定的测定方法得到的水溶率为10~70%。



1. 一种浸渍成型用组合物,其至少包含弹性体、环氧交联剂、水、环氧交联剂的分散剂以及pH调节剂,所述弹性体在聚合物主链上包含来源于(甲基)丙烯腈的结构单元、来源于不饱和羧酸的结构单元以及来源于丁二烯的结构单元,

在所述弹性体中,来源于(甲基)丙烯腈的结构单元为20~40重量%,来源于不饱和羧酸的结构单元为1~10重量%,以及来源于丁二烯的结构单元为50~75重量%,

所述环氧交联剂包括包含1分子中具有3个以上环氧基的环氧化合物的环氧交联剂,利用下述测定方法得到的水溶率为10~70%,

水溶率测定方法:在烧杯中精密称量环氧交联剂25.0g,添加25℃的水225g,在23℃±2℃的室温下强力搅拌混合15分钟后,静置1小时,测定沉淀于烧杯底部的油状物的体积,利用下式算出水溶率,其中,油状物的体积的单位是mL,

$$\text{水溶率}(\%) = (25.0 - (\text{油状物的体积}(\text{mL}) \times \text{环氧交联剂的密度}(\text{g/mL}))) / 25.0 \times 100$$

所述浸渍成型用组合物中,进一步包含氧化锌和/或铝配位化合物作为金属交联剂。

2. 一种浸渍成型用组合物,其至少包含弹性体、环氧交联剂、水、环氧交联剂的分散剂以及pH调节剂,所述弹性体在聚合物主链上包含来源于(甲基)丙烯腈的结构单元、来源于不饱和羧酸的结构单元以及来源于丁二烯的结构单元,

在所述弹性体中,来源于(甲基)丙烯腈的结构单元为20~40重量%,来源于不饱和羧酸的结构单元为1~10重量%,以及来源于丁二烯的结构单元为50~75重量%,

所述环氧交联剂包括包含1分子中具有3个以上环氧基的环氧化合物的环氧交联剂,所述环氧交联剂的利用下述测定方法得到的MIBK/水分配率为27%以上,

MIBK/水分配率测定方法:在试管中精密称量水5.0g、甲基异丁基酮(MIBK)5.0g和环氧交联剂0.5g,在23℃±2℃搅拌混合3分钟后,以 $1.0 \times 10^3\text{G}$ 离心分离10分钟,使其分离成水层和MIBK层,接着,分取MIBK层进行计量,利用下式算出MIBK/水分配率,

$$\text{MIBK/水分配率}(\%) = (\text{分配后MIBK层重量}(\text{g}) - \text{分配前MIBK重量}(\text{g})) / \text{交联剂添加重量}(\text{g}) \times 100$$

将所述测定进行3次,将平均值设为MIBK/水分配率,

所述浸渍成型用组合物中,进一步包含氧化锌和/或铝配位化合物作为金属交联剂。

3. 一种浸渍成型用组合物,其至少包含弹性体、环氧交联剂、水、环氧交联剂的分散剂以及pH调节剂,所述弹性体在聚合物主链上包含来源于(甲基)丙烯腈的结构单元、来源于不饱和羧酸的结构单元以及来源于丁二烯的结构单元,

在所述弹性体中,来源于(甲基)丙烯腈的结构单元为20~40重量%,来源于不饱和羧酸的结构单元为1~10重量%,以及来源于丁二烯的结构单元为50~75重量%,

所述环氧交联剂包括包含1分子中具有3个以上环氧基的环氧化合物的环氧交联剂,利用下述测定方法得到的水溶率为10~70%,

水溶率测定方法:在烧杯中精密称量环氧交联剂25.0g,添加25℃的水225g,在23℃±2℃的室温下强力搅拌混合15分钟后,静置1小时,测定沉淀于烧杯底部的油状物的体积,利用下式算出水溶率,其中,油状物的体积的单位是mL,

$$\text{水溶率}(\%) = (25.0 - (\text{油状物的体积}(\text{mL}) \times \text{环氧交联剂的密度}(\text{g/mL}))) / 25.0 \times 100$$

所述环氧交联剂包括的所述环氧化合物不具有山梨糖醇骨架。

4. 一种浸渍成型用组合物,其至少包含弹性体、环氧交联剂、水、环氧交联剂的分散剂

以及pH调节剂,所述弹性体在聚合物主链上包含来源于(甲基)丙烯腈的结构单元、来源于不饱和羧酸的结构单元以及来源于丁二烯的结构单元,

在所述弹性体中,来源于(甲基)丙烯腈的结构单元为20~40重量%,来源于不饱和羧酸的结构单元为1~10重量%,以及来源于丁二烯的结构单元为50~75重量%,

所述环氧交联剂包括包含1分子中具有3个以上环氧基的环氧化合物的环氧交联剂,所述环氧交联剂的利用下述测定方法得到的MIBK/水分配率为27%以上,

MIBK/水分配率测定方法:在试管中精密称量水5.0g、甲基异丁基酮(MIBK)5.0g和环氧交联剂0.5g,在23℃±2℃搅拌混合3分钟后,以 $1.0 \times 10^3$ G离心分离10分钟,使其分离成水层和MIBK层,接着,分取MIBK层进行计量,利用下式算出MIBK/水分配率,

$$\text{MIBK/水分配率}(\%) = (\text{分配后MIBK层重量}(\text{g}) - \text{分配前MIBK重量}(\text{g})) / \text{交联剂添加重量}(\text{g}) \times 100$$

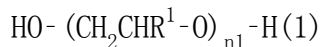
将所述测定进行3次,将平均值设为MIBK/水分配率,

所述环氧交联剂包括的所述环氧化合物不具有山梨糖醇骨架。

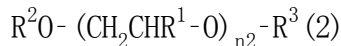
5. 根据权利要求1或2所述的浸渍成型用组合物,相对于所述弹性体100重量份,浸渍成型用组合物中的金属交联剂的添加量为0.2~4.0重量份。

6. 根据权利要求2或4所述的浸渍成型用组合物,所述环氧交联剂的MIBK/水分配率为50%以上。

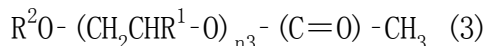
7. 根据权利要求1~4中任一项所述的浸渍成型用组合物,所述环氧交联剂的分散剂为选自由一元的低级醇、以下的式(1)所示的二醇、以下的式(2)所示的醚以及以下的式(3)所示的酯所组成的组中的1种以上,



式(1)中, $R^1$ 表示氢或甲基, $n1$ 表示1~3的整数,



式(2)中, $R^1$ 表示氢或甲基, $R^2$ 表示碳原子数1~5的脂肪族烃基, $R^3$ 表示氢或碳原子数1~3的脂肪族烃基, $n2$ 表示0~3的整数,



式(3)中, $R^1$ 表示氢或甲基, $R^2$ 表示碳原子数1~5的脂肪族烃基, $n3$ 表示0~3的整数。

8. 根据权利要求1~4中任一项所述的浸渍成型用组合物,相对于浸渍成型用组合物所包含的弹性体的100重量份,浸渍成型用组合物中的环氧交联剂的添加量为0.1重量份以上5.0重量份以下。

9. 根据权利要求1~4中任一项所述的浸渍成型用组合物,贮存期为3日以上。

10. 一种手套的制造方法,其包括下述工序,且按下述顺序进行下述(3)~(7)的工序,

(1) 将手套成型模具浸渍于包含钙离子的凝固剂液中,使该凝固剂附着于手套成型模具的工序,

(2) 对于利用pH调节剂将pH调整为9.0以上的权利要求1~9中任一项所述的浸渍成型用组合物进行搅拌的工序、即熟化工序,

(3) 将所述(1)的附着有凝固剂的手套成型模具浸渍于经过了所述(2)的工序的浸渍成型用组合物中,使浸渍成型用组合物凝固于手套成型模具,形成膜的浸渍工序,

(4) 将形成于手套成型模具上的膜凝胶化,制作固化膜前体的凝胶化工序,其中,在从

21℃至140℃的温度下以20秒以上的条件进行放置，

(5) 从形成于手套成型模具上的固化膜前体除去杂质的沥滤工序，

(6) 在所述沥滤工序之后，在手套的袖口部分制作卷缘的卷边工序，

(7) 将固化膜前体最终在70℃以上150℃以下，加热和干燥10分钟~30分钟，获得固化膜的固化工序。

11. 根据权利要求10所述的手套的制造方法，用共计72小时以上来进行所述(2)和(3)的工序。

12. 根据权利要求10或11所述的手套的制造方法，将所述(3)和(4)的工序按该顺序重复2次。

13. 根据权利要求10或11所述的手套的制造方法，在所述(6)与(7)工序之间，进一步包括将所述固化膜前体在比(7)的工序的温度低的温度下进行加热和干燥的预固化工序。

14. 一种手套，其是通过权利要求10~13中任一项所述的制造方法来制得的。

15. 根据权利要求14所述的手套，所述固化膜的通过下述试验方法得到的疲劳耐久性为240分钟以上，并且通过下述试验方法得到的该固化膜的抗拉强度为20MPa以上，

疲劳耐久性试验方法：由固化膜制作长度120mm的JIS K6251的1号哑铃试验片，固定试验片的下部并浸渍于人工汗液至长度为60mm处，在该状态下将试验片的上部拉拽，用12.8秒钟使其在长度方向上于最大195mm最小147mm之间反复伸缩，测定直至试验片破裂为止的时间，

抗拉强度试验方法：从固化膜切出JIS K6251的5号哑铃试验片，使用A&D公司制的TENSILON万能拉伸试验机RTC-1310A，以试验速度500mm/分钟、夹盘间距离75mm、标线间距离25mm来测定抗拉强度，其中，抗拉强度的单位为MPa。

16. 根据权利要求14或15所述的手套，手套的厚度为0.04~0.2mm。

## 浸渍成型用组合物、手套的制造方法及手套

[0001] 本申请是申请日为2019年03月27日,申请号为201980001363.8,发明名称为“浸渍成型用组合物、手套的制造方法及手套”的中国专利申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及不使用硫交联剂、硫系硫化促进剂的由弹性体的固化膜形成的手套、浸渍成型用组合物和手套的制造方法,所述弹性体包含来源于不饱和羧酸的结构单元所具有的羧基与含有环氧化合物的环氧交联剂的交联结构。

### 背景技术

[0003] 以往,使用由硫和噻唑系的硫系硫化促进剂交联而成的胶乳组合物并进行浸渍成型而制造的手套在各种工业领域和医疗领域等中被广泛使用。然而,硫交联剂和硫系硫化促进剂会引发IV型变态反应,因此提出了不使用它们的无硫化促进剂的手套。这样的手套有在胶乳聚合中包含有机交联性化合物的自交联型、和利用聚碳二亚胺、环氧交联剂进行交联的外部交联剂型。关于无硫化促进剂的手套,作为自交联型,有专利文献1,作为外部交联型的使用了环氧交联剂的手套,有专利文献2。但是,关于使用环氧交联剂作为外部交联剂的手套,该文献几乎没有进行详细的研究。而且,关于使用环氧交联剂而获得的手套,有些已经产品化。然而,它们都使用了水溶率90%以上的二环氧化合物,并没有达到高于以往的硫交联XNBR手套的性能。对此,发明人等对于使用包含1分子中具有3个以上环氧基的环氧化合物的环氧交联剂的方案进行了开发。

[0004] 另一方面,已知为了将使用环氧交联剂的手套在实际的量产条件下进行实际产品化,需要对于浸渍成型用组合物中的环氧交联剂的经时劣化进行研究。

[0005] 本发明着眼于浸渍成型用组合物的调制后的能够使用的经过时间,即贮存期(可用时间)。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2010-144163号公报

[0009] 专利文献2:国际公开第2017/126660号

### 发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 在使用了浸渍成型用组合物的XNBR手套的量产中,通常是在调制浸渍成型用组合物之后,在利用大的熟化(maturation)用罐进行至少1~2日左右熟化,然后将其分次注入至浸渍槽,在2~3日左右的时间内消耗它们。因此,本发明的课题在于提供将浸渍成型用组合物所包含的环氧交联剂的劣化限制于最小限度、且使所得的手套的疲劳耐久性能能够满足作为实际产品的性能那样的浸渍成型用组合物,使用该浸渍成型用组合物的手套的制造方法以及手套。

[0012] 用于解决课题的方法

[0013] 本发明的实施方式涉及以下的浸渍成型用组合物、手套的制造方法以及通过该手套的制造方法获得的手套。另外,以下,有时将使用包含环氧交联剂的浸渍成型用组合物而获得的手套简称为“环氧交联手套”。此外,有时将使用包含硫交联剂、硫系硫化促进剂的浸渍成型用组合物而获得的手套简称为“硫交联手套”。

[0014] [1]一种浸渍成型用组合物,其至少包含弹性体、环氧交联剂、水以及pH调节剂,所述弹性体在聚合物主链上包含来源于(甲基)丙烯腈的结构单元、来源于不饱和羧酸的结构单元以及来源于丁二烯的结构单元,

[0015] 在上述弹性体中,来源于(甲基)丙烯腈的结构单元为20~40重量%,来源于不饱和羧酸的结构单元为1~10重量%,以及来源于丁二烯的结构单元为50~75重量%,

[0016] 上述环氧交联剂包括包含1分子中具有3个以上环氧基的环氧化合物的环氧交联剂,利用下述测定方法得到的水溶率为10~70%。

[0017] 水溶率测定方法:在烧杯中精密称量环氧交联剂25.0g,添加水(25℃)225g,在室温(23℃±2℃)下强力搅拌混合15分钟后,静置1小时,测定沉淀于烧杯底部的油状物的体积(mL),利用下式算出水溶率。

[0018] 水溶率(%) = (25.0 - (油状物的体积(mL) × 环氧交联剂的密度(g/mL)) / 25.0 × 100

[0019] [2]一种浸渍成型用组合物,其至少包含弹性体、环氧交联剂、水以及pH调节剂,所述弹性体在聚合物主链上包含来源于(甲基)丙烯腈的结构单元、来源于不饱和羧酸的结构单元以及来源于丁二烯的结构单元,

[0020] 在上述弹性体中,来源于(甲基)丙烯腈的结构单元为20~40重量%,来源于不饱和羧酸的结构单元为1~10重量%,以及来源于丁二烯的结构单元为50~75重量%,

[0021] 上述环氧交联剂包括包含1分子中具有3个以上环氧基的环氧化合物的环氧交联剂,上述环氧交联剂的利用下述测定方法得到的MIBK/水分配率为27%以上。

[0022] MIBK/水分配率测定方法:在试管中精密称量水5.0g、甲基异丁基酮(MIBK)5.0g和环氧交联剂0.5g,在23℃±2℃搅拌3混合分钟后,以1.0×10<sup>3</sup>G离心分离10分钟,使其分离成水层和MIBK层。接着,分取MIBK层进行计量,利用下式算出MIBK/水分配率。

[0023] MIBK/水分配率(%) = (分配后MIBK层重量(g) - 分配前MIBK重量(g)) / 交联剂添加重量(g) × 100

[0024] 将上述测定进行3次,将平均值设为MIBK/水分配率。

[0025] [3]根据[2]所述的浸渍成型用组合物,上述环氧交联剂的MIBK/水分配率为50%以上。

[0026] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的浸渍成型用组合物,其进一步包含环氧交联剂的分散剂。

[0027] [5]根据[4]所述的浸渍成型用组合物,上述环氧交联剂的分散剂为选自由一元的低级醇、以下的式(1)所示的二醇、以下的式(2)所示的醚以及以下的式(3)所示的酯所组成的组中的1种以上。

[0028]  $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CHR}^1-\text{O})_{n1}-\text{H}$  (1)

[0029] [式(1)中,R<sup>1</sup>表示氢或甲基,n<sub>1</sub>表示1~3的整数。]

[0030]  $R^2O-(CH_2CHR^1-O)_{n2}-R^3$  (2)

[0031] [式(2)中,  $R^1$ 表示氢或甲基,  $R^2$ 表示碳原子数1~5的脂肪族烃基,  $R^3$ 表示氢或碳原子数1~3的脂肪族烃基,  $n2$ 表示0~3的整数。]

[0032]  $R^2O-(CH_2CHR^1-O)_{n3}-(C=O)-CH_3$  (3)

[0033] [式(3)中,  $R^1$ 表示氢或甲基,  $R^2$ 表示碳原子数1~5的脂肪族烃基,  $n3$ 表示0~3的整数。]

[0034] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的浸渍成型用组合物,相对于浸渍成型用组合物所包含的弹性体的100重量份,浸渍成型用组合物中的环氧交联剂相对于的添加量为0.1重量份以上5.0重量份以下。

[0035] [7]根据[1]~[6]所述的浸渍成型用组合物,上述浸渍成型用组合物中,进一步包含氧化锌和/或铝配位化合物作为金属交联剂。

[0036] [8]根据[7]所述的浸渍成型用组合物,相对于上述弹性体100重量份,浸渍成型用组合物中的金属交联剂相对于的添加量为0.2~4.0重量份。

[0037] [9]根据[1]~[8]中任一项所述的浸渍成型用组合物的浸渍成型用组合物,贮存期为3日以上。

[0038] [10]一种手套的制造方法,其包括下述工序,且按下述顺序进行下述(3)~(7)的工序,

[0039] (1)将手套成型模具浸渍于包含钙离子的凝固剂液中,使该凝固剂附着于手套成型模具的工序,

[0040] (2)对于利用pH调节剂将pH调整为9.0以上的[1]~[9]中任一项所述的浸渍成型用组合物进行搅拌的工序(熟化工序),

[0041] (3)将上述(1)的附着有凝固剂的手套成型模具浸渍经过了上述(2)的工序的浸渍成型用组合物中,使浸渍成型用组合物凝固于手套成型模具,形成膜的浸渍工序,

[0042] (4)将形成于手套成型模具上的膜凝胶化,制作固化膜前体的凝胶化工序,其中,在从21°C至140°C的温度下以20秒以上的条件进行放置,

[0043] (5)从形成于手套成型模具上的固化膜前体除去杂质的沥滤工序,

[0044] (6)在上述沥滤工序之后,在手套的袖口部分制作卷缘的卷边工序,

[0045] (7)将固化膜前体最终在70°C以上150°C以下,加热和干燥10分钟~30分钟,获得固化膜的固化工序,

[0046] [11]根据[10]所述的手套的制造方法,用共计72小时以上来进行上述(2)和(3)的工序。

[0047] [12]根据[10]或[11]所述的手套的制造方法,将上述(3)和(4)的工序按该顺序重复2次。

[0048] [13]根据[10]~[12]中任一项所述的手套的制造方法,在上述(6)与(7)工序之间,进一步包括将上述固化膜前体在比(7)的工序的温度低的温度下进行加热和干燥的预固化工序。

[0049] [14]一种手套,其是通过[10]~[13]中任一项所述的制造方法来制得的。

[0050] [15]根据[14]所述的手套,上述固化膜的通过下述试验方法得到的疲劳耐久性为240分钟以上,并且通过下述试验方法得到的该固化膜的抗拉强度为20MPa以上。

[0051] 疲劳耐久性试验方法:由固化膜制作长度120mm的JIS K6251的1号哑铃试验片,固定试验片的下部并浸渍于人工汗液至长度为60mm处,在该状态下将试验片的上部拉拽,用12.8秒钟使其长度方向上于最大195mm最小147mm之间反复伸缩,测定直至试验片破裂为止的时间。

[0052] 抗拉强度试验方法:从固化膜切出JIS K6251的5号哑铃试验片,使用A&D公司制的TENSILON万能拉伸试验机RTC-1310A,以试验速度500mm/分钟、夹盘间距离75mm、标线间距离25mm来测定抗拉强度(MPa)。

[0053] [16]根据[14]或[15]所述的手套,手套的厚度为0.04~0.2mm。

[0054] 发明的效果

[0055] 在以往的环氧交联手套中,具有环氧交联剂由于在浸渍成型用组合物中的水解而失活这样的缺点,因此为了制造具有作为环氧交联手套的特征的高疲劳耐久性的手套,不得不在1日左右的短期间内制造手套。

[0056] 另一方面,为了将环氧交联手套实用化、量产化,作为浸渍成型用组合物的可用时间,对于熟化工序需要1~2日,对于浸渍工序需要2~3日。

[0057] 在本发明中,通过上述解决方法,从而作为浸渍成型用组合物的贮存期,最低也能够确保3日以上,以更优选的方式则能够确保5日以上,由此,即使在量产时,也能够稳定地制造以高疲劳耐久性作为特征的环氧交联手套。

[0058] 此外,为此,在刻意地使用了以往没有设想的难溶于水的环氧交联剂的同时,将环氧交联剂在水中的失活限制于最小限度,实现了适于量产的长贮存期。

## 附图说明

[0059] 图1为表示表3的由浸渍成型用组合物制作的膜的疲劳耐久性与浸渍成型用组合物的储藏经过日数的关系的图。

[0060] 图2为表示表3的各环氧交联剂的MIBK/水分配率与使用了各环氧交联剂的浸渍成型用组合物的贮存期的关系的图。

[0061] 图3为表示表3的各环氧交联剂的水溶率与使用了各环氧交联剂的浸渍成型用组合物的贮存期的关系的图。

[0062] 图4为示意性表示疲劳耐久性试验装置的一例的截面图。

## 具体实施方式

[0063] 以下,对于本发明的优选实施方式进行说明,但本发明不限于这些实施方式,当然可以施加各种修改、变更。另外,在本说明书中“重量”和“质量”以相同含义来使用,因此以下,统一记载为“重量”。

[0064] 在本说明书中,所谓“疲劳耐久性”,是指手套对于因使用者(操作者)的汗液导致性能劣化并断裂的耐性。关于其具体的评价方法进行后述。

[0065] 此外,对于疲劳耐久性,通常,手套的指股部分易于破裂,因此将指股部分超过90分钟设为实用上的合格线,但在本发明中,由于在陶瓷板上制作膜并观察疲劳耐久性,因此是用相当于手掌的部分来观察疲劳耐久性。关于手掌部分与指股部分的疲劳耐久性,可利用下式进行转换。

[0066] 式(手掌疲劳耐久性(分钟)+21.43)÷2.7928=指股疲劳耐久性(分钟)

[0067] 因此,本发明中的疲劳耐久性试验的合格线设为240分钟。

[0068] 此外,在本发明中,抗拉强度以MPa来表示,是将断裂时荷重(N)除以试验片的截面积所得到的值,其是除去了由厚度带来的影响的数值,对于通常的薄壁手套(超过3.2g且4.5g以下:膜厚超过60 $\mu\text{m}$ 且90 $\mu\text{m}$ 以下)而言,将合格线设为20MPa。另一方面,在EN标准(EN 455)中,以断裂时荷重6N为基准,对于更薄壁的手套(2.7~3.2g:膜厚50~60 $\mu\text{m}$ ),要求超过35MPa的性能。

[0069] 1.浸渍成型用组合物

[0070] (1)浸渍成型用组合物的概要

[0071] 本实施方式的浸渍成型用组合物至少包含特定的弹性体、特定的环氧交联剂、水以及pH调节剂,进一步根据需要包含金属交联剂等。

[0072] 该浸渍成型用组合物被调整至pH9.0~10.5左右以作为手套用的浸渍液,是被认为各固体成分通过熟化而被搅拌并大致均匀分散的乳液。

[0073] 浸渍成型用组合物通常是水占70%以上(优选为78~92重量%)的水系乳液,因此认为使用易溶于水的环氧交联剂较好。然而,水溶率高的环氧交联剂在碱性的水中迅速地失活,因此可知仅能够获得非常短的贮存期。

[0074] 因此,将水溶率作为基准而进行了确认各环氧交联剂的贮存期的实验,结果可知存在如下倾向:越是使用水溶率低的环氧交联剂时,贮存期越增长。

[0075] 此外,浸渍成型用组合物是含有XNBR(羧基化(甲基)丙烯腈丁二烯弹性体)的胶乳,XNBR以水系乳液的形态形成粒径50~250nm左右的粒子。粒子内与粒子外的环境大不相同,粒子内是将由丁二烯残基、(甲基)丙烯腈残基、(甲基)丙烯酸构成的烃作为主成分,因此为亲油性。另一方面,粒子外是由水和水溶性成分(例如pH调节剂等)构成的,因此粒子外具有亲水性。

[0076] 考虑到当环氧交联剂停留于粒子外的亲水性区域时,会由于水解而失活,因此认为:能够更多地进入可避免与水接触的粒子内的亲油性区域的环氧交联剂,更能够避免失活,结果能够延长贮存期。

[0077] 因此,对于各环氧交联剂,研究了分配率与贮存期的关系,所述分配率是表示更容易溶解于水(亲水性区域)和有机溶剂(亲油性区域)的哪一者中。

[0078] 首先,以简易的水/辛醇分配率、水/乙酸乙酯分配率进行了研究,结果可知存在:更多地溶解于辛醇、乙酸乙酯的环氧交联剂的贮存期增长的倾向。然而,对于辛醇而言,从同时还引入水这一点考虑,作为基准是不适当的,对于乙酸乙酯而言,由于数值根据环氧交联剂的特定结构而受到影响,因此作为基准是不适当的。

[0079] 因此,利用与胶乳的亲油性环境更接近、水溶性也低的甲基异丁基酮(MIBK)来测量各环氧交联剂的MIBK/水分配率,然后与由各环氧交联剂制作的浸渍成型用组合物的贮存期进行了对照,结果得知如上述推论那样,MIBK/水分配率越高,则浸渍成型用组合物的贮存期越长。

[0080] 其结果是,可知通过在浸渍成型用组合物中,使用环氧交联剂的水溶率10~70%的环氧交联剂或MIBK/水分配率为27%以上的3价以上的环氧交联剂,从而能够获得最低也为3日以上的、量产所需要的最低限度的贮存期。

[0081] 此外,还可知越是贮存期长的环氧交联剂,则越难以水中溶解,优选一并使用水中油中都可溶解的二甘醇(DEG)等分散剂。

[0082] 另外,本发明的实施方式涉及的浸渍成型用组合物除了用于手套的成型以外,可以用于例如哺乳瓶用奶嘴、吸管、导管、水枕等医疗用品、气球、玩偶、球等玩具、体育用具、加压成型用包、气体储存用包等工业用品、手术用、家庭用、农业用、渔业用和工业用的手套、指套等浸渍成型品的成型。接下来,对于浸渍成型用组合物的固体成分进行说明。

[0083] (2)弹性体

[0084] 弹性体在聚合物主链上至少包含来源于(甲基)丙烯腈的结构单元、来源于不饱和羧酸的结构单元以及来源于丁二烯的结构单元。将该弹性体也记为羧基化(甲基)丙烯腈丁二烯弹性体或简记为“XNBR”。此外作为弹性体,将使用XNBR而获得的手套也简称为“XNBR手套”。

[0085] 关于各结构单元的比率,为了制造手套,在弹性体中来源于(甲基)丙烯腈的结构单元即(甲基)丙烯腈残基为20~40重量%,来源于不饱和羧酸的结构单元即不饱和羧酸残基为1~10重量%,以及来源于丁二烯的结构单元即丁二烯残基为50~75重量%的范围。这些结构单元的比率简便地说,可以由用于制造弹性体的使用原料的重量比率来求出。

[0086] 来源于(甲基)丙烯腈的结构单元主要是对手套赋予强度的因素,如果过少,则强度变得不充分,如果过多,则虽然耐化学试剂性提高,但会变得过硬。弹性体中的来源于(甲基)丙烯腈的结构单元的比率更优选为25~40重量%。在以往的XNBR手套中,来源于(甲基)丙烯腈的结构单元的比率通常为25~30重量%,但近年来开发出30重量%以上的XNBR,该XNBR不仅提高了强度,而且伸长率也良好,对于制作超薄壁的手套而言是有效的。来源于(甲基)丙烯腈的结构单元的量可以通过根据由元素分析求得的氮原子的量换算出腈基的量来求出。

[0087] 来源于丁二烯的结构单元为对手套赋予柔软性的因素,通常如果低于50重量%,则丧失柔软性。弹性体中的来源于丁二烯的结构单元的比率更优选为55~70重量%,特别优选为60重量%左右。

[0088] 为了具有适度的交联结构,维持作为最终产品的手套的物性,来源于不饱和羧酸的结构单元的量优选为1~10重量%,依次优选为1~9重量%以及1~6重量%。来源于不饱和羧酸的结构单元的量可以通过羧基的返滴定法求出,以及可以将来源于羧基的羰基利用红外分光(IR)等进行定量而求出。

[0089] 作为形成来源于不饱和羧酸的结构单元的不饱和羧酸,不受特别限定,可以是一元羧酸,也可以是多元羧酸。更具体而言,可举出丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸等。其中,优选使用丙烯酸和/或甲基丙烯酸(以下称为“(甲基)丙烯酸”),更优选使用甲基丙烯酸。

[0090] 来源于丁二烯的结构单元优选为来源于1,3-丁二烯的结构单元。

[0091] 聚合物主链优选实质上由来源于(甲基)丙烯腈的结构单元、来源于不饱和羧酸的结构单元以及来源于丁二烯的结构单元构成,但可以包含来源于其它聚合性单体的结构单元。

[0092] 在弹性体中,来源于其它聚合性单体的结构单元优选为30重量%以下,更优选为20重量%以下,进一步优选为15重量%以下。

[0093] 作为能够优选使用的聚合性单体,可举出苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、二甲基苯乙烯等芳香族乙烯基单体;(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺等烯属不饱和羧酸酰胺;(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2-乙基己酯等烯属不饱和羧酸烷基酯单体;和乙酸乙烯酯等。它们可以使用任一种,或将多种组合而任意使用。

[0094] 弹性体可以使用(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酸等不饱和羧酸、1,3-丁二烯等丁二烯以及根据需要的其它聚合性单体,按照常规方法,通过使用了通常所使用的乳化剂、聚合引发剂、分子量调节剂等进行乳液聚合来调制。

[0095] 乳液聚合时的水优选以固体成分为30~60重量%的量来包含,更优选以固体成分成为35~55重量%的量来包含。

[0096] 可以将弹性体合成后的乳液聚合液直接作为浸渍成型用组合物的弹性体成分来使用。

[0097] 作为乳化剂,可举出十二烷基苯磺酸盐、脂肪族磺酸盐等阴离子性表面活性剂;聚乙二醇烷基醚、聚乙二醇烷基酯等非离子性表面活性剂,优选使用阴离子性表面活性剂。

[0098] 作为聚合引发剂,只要是自由基引发剂就没有特别限定,可举出过硫酸铵、过磷酸钾等无机过氧化物;过氧化叔丁基、过氧化氢异丙苯、过氧化氢对薄荷烷、过氧化叔丁基枯基、过氧化苯甲酰、3,5,5-三甲基己酰过氧化物、叔丁基过氧化异丁酸酯等有机过氧化物;偶氮二异丁腈、偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、偶氮二环己烷甲腈、偶氮二异丁酸甲酯等偶氮化合物等。

[0099] 作为分子量调节剂,可举出叔十二烷基硫醇、正十二烷基硫醇等硫醇类、四氯化碳、二氯甲烷、二溴甲烷等卤代烃,优选为叔十二烷基硫醇;正十二烷基硫醇等硫醇类。

[0100] 关于本发明的实施方式涉及的适合于环氧交联手套的弹性体的特征,以下进行说明。

[0101] <基于门尼粘度( $ML_{(1+4)}(100^{\circ}C)$ )的弹性体选择>

[0102] 手套中,除去了由各种交联剂形成的交联部分的相当的部分通过作为凝固剂的钙进行交联(使用包含钙离子的凝固剂作为凝固剂时)。在本发明不使用金属交联剂的情况下,抗拉强度通过钙交联而被保持。

[0103] 可知由钙交联带来的抗拉强度与弹性体的门尼粘度的高度基本上成比例。在没有进行环氧交联时,使用了门尼粘度为80的弹性体的情况下为约15MPa,门尼粘度为100的情况下成为约20MPa的抗拉强度。因此,优选选择门尼粘度为100~150左右的弹性体。

[0104] 关于门尼粘度的上限,由于门尼粘度自身的测定极限为220,且如果门尼粘度过高,则产生成型加工性的问题,因此大致为220。另一方面,使用门尼粘度过低的弹性体的情况下,则表现不出抗拉强度。

[0105] <弹性体链的支链少,为直链状>

[0106] 为了使包含分子量大于锌、硫的环氧化合物的环氧交联剂易于侵入弹性体链内部,优选的是弹性体链的支链少,呈直链状的弹性体。对于支链少的弹性体而言,各胶乳制造商在其制造时下了各种功夫,一般而言,认为聚合温度低的冷橡胶(聚合温度5~25 $^{\circ}C$ )比热橡胶(聚合温度25~50 $^{\circ}C$ )更优选。

[0107] <弹性体的凝胶分率(MEK不溶解成分)>

[0108] 对于本发明的实施方式所使用的弹性体,优选凝胶分率少。

[0109] 在甲基乙基酮 (MEK) 不溶解成分的测定中, 优选为40重量%以下, 更优选为10重量%以下。然而, MEK不溶解成分没有像门尼粘度那样的与抗拉强度的相关性。

[0110] 另外, 也可以说优选为弹性体的丙酮可溶成分多的弹性体, 由此环氧交联剂侵入处于亲油性环境的弹性体粒子内而被保护, 因此认为弹性体的疲劳耐久性也提高。

[0111] <弹性体的脱水性>

[0112] 本发明的实施方式所使用的弹性体以水系乳液的形态形成粒径50~250nm左右的粒子。对于弹性体而言, 存在与水的亲和性较高的弹性体和低的弹性体, 与水的亲和性越低, 则粒子间的水的易脱离性(脱水性)提高, 而脱水性越高, 则弹性体粒子间的交联越顺利地地进行。

[0113] 因此, 如果使用脱水性高的XNBR, 则也可以进一步降低交联温度。

[0114] <弹性体中的硫元素的含量>

[0115] 在本发明的实施方式所使用的弹性体中, 通过燃烧气体的中和滴定法检测得到的硫元素的含量优选为弹性体重量的1重量%以下。

[0116] 硫元素的定量可以通过如下方法进行: 将弹性体试样0.01g在空气中、于1350℃燃烧10~12分钟而产生燃烧气体, 使该燃烧气体吸收于添加有混合指示剂的过氧化氢水中, 利用0.01N的NaOH水溶液进行中和滴定。

[0117] 在浸渍成型用组合物中, 也可以组合包含多种弹性体。浸渍成型用组合物中的弹性体的含量没有特别限定, 相对于浸渍成型用组合物的总量, 优选为15~35重量%左右, 更优选为18~30重量%。

[0118] (3) 环氧交联剂

[0119] (a) 本发明的实施方式涉及的环氧交联剂

[0120] 本发明的实施方式涉及的环氧交联剂为包含1分子中具有3个以上环氧基的环氧化合物的环氧交联剂, 是水溶率为10~70%或MIBK/水分配率为27%以上的环氧交联剂。

[0121] 以下, 依次进行说明。

[0122] (b) 包含1分子中具有3个以上环氧基的环氧化合物的环氧交联剂

[0123] i. 1分子中具有3个以上环氧基的环氧化合物

[0124] 1分子中具有3个以上环氧基的环氧化合物通常是具有多个缩水甘油醚基、且具有脂环族、脂肪族或芳香族的烃的母骨架的化合物(以下也称为“3价以上的环氧化合物”)。3价以上的环氧化合物优选可举出具有3个以上缩水甘油醚基的环氧化合物。具有3个以上缩水甘油醚基的环氧化合物通常可以使表卤代醇与1分子中具有3个以上羟基的醇进行反应来制造。

[0125] 作为包含1分子中具有3个以上环氧基的环氧化合物的环氧交联剂, 还可举出聚缩水甘油胺、聚缩水甘油酯、环氧化聚丁二烯、环氧化大豆油等。

[0126] 作为形成3价以上的环氧化合物的母骨架的具有3个以上羟基的醇, 可举出脂肪族的甘油、二甘油、三甘油、聚甘油、山梨糖醇、失水山梨糖醇、木糖醇、赤藓醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇、芳香族的甲酚酚醛清漆、三羟基苯基甲烷。

[0127] 在3价以上的环氧化合物中, 优选使用聚缩水甘油醚。

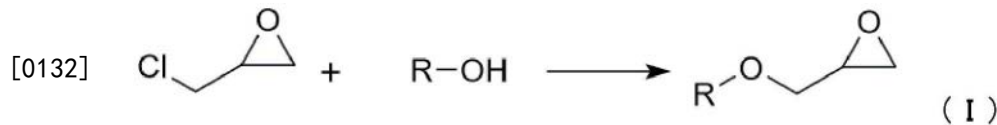
[0128] 具体而言, 优选使用包含选自甘油三缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、山梨糖醇三缩水甘油醚、山梨糖醇四缩水甘油醚、季戊四醇三缩水甘油醚、季戊四醇四缩水甘

油醚、二甘油三缩水甘油醚中至少一种的环氧交联剂,其中,进一步优选使用包含选自三羟甲基丙烷三缩水甘油醚,季戊四醇三缩水甘油醚,甘油三缩水甘油醚,二甘油三缩水甘油醚和季戊四醇四缩水甘油醚中至少一种的环氧交联剂。此外,优选使用包含不具有山梨糖醇骨架的环氧化合物的环氧交联剂。

[0129] ii.关于包含1分子中具有3个以上环氧基的环氧化合物的环氧交联剂(以下,也称为3价以上的环氧交联剂)

[0130] 在环氧交联剂中,关于包含具有缩水甘油醚基的环氧化合物的环氧交联剂,一般而言可以使醇的羟基与表卤代醇如以下那样进行反应来制造。另外,在以下的(I)中,为了简化说明,作为醇,使用一元的醇,作为表卤代醇,使用表氯醇。

[0131] [化1]



[0133] 环氧交联剂所包含的环氧化合物根据原料的醇的羟基的数目,有从2价的环氧化合物至大致8价的环氧化合物。其中,即使在例如将3价的环氧化合物作为目标物质来合成的情况下,由于反应过程中的副反应,也会生成数种化合物,通常其中也包含2价的环氧化合物。

[0134] 因此,例如,通常3价的环氧交联剂成为2价和3价的环氧化合物的混合物。通常,被称为3价的环氧交联剂的化合物中,据说作为主成分的3价的环氧化合物的含有率也是50%左右。

[0135] 此外,环氧交联剂中存在难溶于水的环氧交联剂,对于这些环氧交联剂,环氧化合物的结构中所包含的氯等的影响大。

[0136] 关于本发明中所使用的环氧交联剂,在包含具有缩水甘油醚基的环氧化合物的情况下,通常是含有使表卤代醇与具有3个以上羟基的醇进行反应而得的3价以上的环氧化合物的环氧交联剂。

[0137] 更具体而言,从浸渍成型用组合物的贮存期的观点考虑,可举出Nagase Chemtex公司制Denacol Ex-313、Ex-314、Ex-321、Ex-321B、Ex-411、Ex-421、Ex-612、Ex-622等产品。

[0138] 另外,作为表卤代醇,可以使用从表氯醇、表溴醇以及表碘醇中选择的一种以上。其中优选使用表氯醇。此外,可以将3价以上的环氧交联剂与2价的环氧交联剂混合使用。或者也可以在制造3价以上的环氧交联剂时,将具有3个以上羟基的醇与具有2个羟基的醇混合而进行反应。

[0139] iii.以往的2价的环氧交联剂与3价以上的环氧交联剂的比较

[0140] 以往所使用的2价的环氧交联剂中,是在环氧化合物的1分子中将2个羧基间进行交联的2点交联,而与此相对,本发明的实施方式所使用的环氧交联剂中所含的环氧化合物的特征在于,能够在1分子中形成将3个以上的羧基间进行交联的多点交联。由此,弹性体分子间的交联变多,认为与以往的两点交联的手套相比,带来了压倒性的疲劳耐久性。由于获得更良好的疲劳耐久性,环氧交联剂所包含的环氧化合物的1分子中所含的环氧基数的上限值没有特别限定,例如可举出8。此外,如果是以往主要使用的2价的环氧化合物,则环氧基仅1个失活时,环氧化合物就会丧失交联功能。

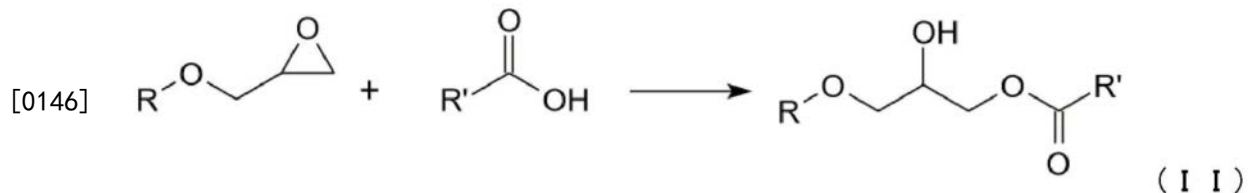
[0141] 与此相对,如果是本发明中所使用的包含3价以上的环氧化合物的环氧交联剂,即使环氧化合物的环氧基中的1个失活,2个以上的环氧基也残存,因此交联功能仍然残存。由此,本发明与使用以往的2价的环氧化合物的情况相比,能够更有效率地进行交联。

[0142] 由此,与以往相比,能够以少的添加量的环氧交联剂来制作相同性能的手套。

[0143] iv. 环氧化合物与XNBR的羧基的交联反应

[0144] 如以下式(II)所示那样,环氧交联通过以下反应来产生。另外,从简化说明的观点考虑,以下(II)所示的环氧化合物使用1价的环氧化合物。

[0145] [化2]



[0147] 与环氧化合物形成交联的是XNBR中的羧基,为了使环氧化合物形成交联,作为最佳的条件,可举出在固化工序中在110℃以上进行加热,使环氧基发生开环反应。

[0148] 在后述的实施例中,将预固化工序在80℃进行2分钟,将固化工序在130℃进行30分钟。在后述的大多数的实施例中,使用了0.5重量份这样少量的环氧交联剂,但采用了考虑到使交联充分进行的条件,即使是这样少量的环氧交联剂,也显示出充分的疲劳耐久性的数字。

[0149] 此外,在浸渍成型用组合物所包含的XNBR的粒子内的亲油性环境下避免了失活的环氧交联剂成为固化膜前体,在固化工序中整体成为亲油环境而被加热时,与突出至粒子外的XNBR的羧基发生反应。此时,通过选定脱水性良好的XNBR,从而交联效率提高,可以降低交联温度。

[0150] v. 适合的环氧交联剂的性质

[0151] <平均环氧基数>

[0152] 如上述那样,即使是3价以上的环氧交联剂,有时2价的环氧化合物也作为副反应而被包含,因此为了评价各产品,把握平均环氧基数并把握具有3价的环氧基的化合物的比例是重要的。

[0153] 平均环氧基数可如下获得:利用GPC来确定环氧交联剂所包含的各环氧化合物,对于各环氧化合物,求出各个环氧化合物的1分子中的环氧基的数目乘以该环氧化合物的摩尔数而得到的环氧基数,将它们的合计值除以环氧交联剂所包含的全部环氧化合物中所含的全部环氧化合物的合计摩尔数。

[0154] 本发明的实施方式所使用的环氧交联剂的平均环氧基数超过2.0,从手套获得良好的疲劳耐久性的观点考虑,平均环氧基数优选为2.3以上,更优选为2.5以上。

[0155] <当量>

[0156] 从获得适合的疲劳耐久性的观点考虑,环氧交联剂的环氧当量优选为100g/eq.以上230g/eq.以下。即使环氧当量为相同程度,3价的环氧交联剂与2价的环氧交联剂相比也有疲劳耐久性良好的倾向。

[0157] 环氧交联剂的环氧当量是将环氧交联剂的平均分子量除以平均环氧基数而得到的值,表示每1个环氧基的平均重量。该值可以通过高氯酸法来进行测量。

[0158] <分子量>

[0159] 此外,从水中分散性的观点考虑,环氧交联剂所含有的环氧化合物的分子量优选为150~1500,更优选为175~1400,更优选为200~1300。

[0160] vi. 环氧交联剂的添加量

[0161] 从在弹性体间导入充分的交联结构以确保疲劳耐久性的观点考虑,环氧交联剂的添加量虽然也取决于环氧化合物的1分子中的环氧基数、纯度,但可举出相对于弹性体100重量份为0.1重量份以上。从实用方面来看,即使极薄(2.7g手套,膜厚50 $\mu\text{m}$ 左右),以相对于弹性体100重量份为0.4重量份以上也能够制造充分的性能的手套。另一方面,如果添加量成为过剩量,则反而会有导致弹性体的特性降低的担忧,因此认为环氧交联剂向浸渍成型用组合物中的添加量的上限相对于弹性体100重量份优选为5重量份。应当特别提及的是,当举出使用以往的2价的环氧交联剂而得的手套为例时,以相对于弹性体100重量份为2重量份的添加量来制作薄壁(4.5g手套:膜厚90 $\mu\text{m}$ 左右)手套的情况下,手掌部分的疲劳耐久性为240分钟以下,指股部分的疲劳耐久性为90分钟左右,勉强达到合格基准。

[0162] 另一方面,在本发明中,在薄壁手套的情况下,环氧交联剂的添加量相对于弹性体100重量份优选为0.4~1.0重量份,更优选为0.5~0.7重量份。

[0163] 另一方面,根据环氧交联剂的种类,特别是在MIBK/水分配率为27%以上且小于30%的环氧交联剂的情况下,作为该环氧交联剂的添加量,可以优选例示相对于弹性体100重量份为1.0重量份以上。

[0164] 但是,如厚壁手套(膜厚超过200 $\mu\text{m}$ 且300 $\mu\text{m}$ 以下左右)的情况那样,在减少锌时,也可以考虑进一步增加环氧交联剂的添加量。

[0165] (c) 水溶率为10~70%或MIBK/水分配率为27%以上的环氧交联剂

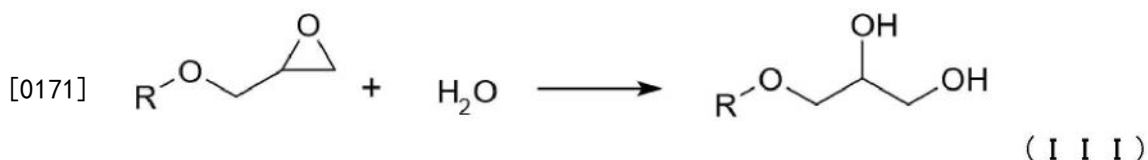
[0166] i. 用于确保量产所需要的贮存期的环氧交联剂的条件

[0167] 在利用浸渍法进行的手套的量产线中,通常需要浸渍成型用组合物(浸渍液)在3~5日的期间能够不变质地使用。

[0168] 在本说明书中,所谓“贮存期”,表示浸渍成型用组合物的特性,在下述实施例的项中说明其求出方法。具体而言,所谓“贮存期”,是指从浸渍成型用组合物的调制至供给于固化膜的制作为止的期间,并且是如果在该期间内使用浸渍成型用组合物则所得固化膜就能够满足特定的基准的期间。

[0169] 环氧交联剂在浸渍成型用组合物中,在pH为9.0~10.5的碱性下, $\text{OH}^-$ 成为催化剂,如以下式(III)所示那样进行水解,环氧化合物会失活(以下的式(III)中,为了简化说明,记载了1价的环氧化合物)。

[0170] [化3]



[0172] 环氧交联剂以往主要被用作与丙烯酸系树脂等一起使用的2液性的涂料的交联剂。由于在其使用方式中,将2液混合后立即使用,因此不需要维持长时间的贮存期。

[0173] 关于环氧交联剂,大体上水溶率90%以上的环氧交联剂被用作水性涂料,小于

90%的环氧交联剂被用作溶剂系涂料。在其使用方式中,即使将作为水性涂料用的环氧交联剂与水进行混合也会立即使用,因此作为环氧交联剂的缺点的由水解引起的失活并不成为问题。

[0174] 以往的使用了2价的水溶率高的环氧交联剂的手套即使大量添加环氧交联剂,疲劳耐久性也勉强达到合格线,而且贮存期为1日左右。

[0175] 在本发明中,通过使用3价以上的环氧交联剂,从而具有显著高于以往的使用2价的环氧交联剂所得到的手套的高疲劳耐久性,而且具有量产时所需要的贮存期。

[0176] 即,发现了在作为水系乳液的浸渍成型用组合物中,通过刻意地使用难溶于水的环氧交联剂,从而能够将环氧交联剂在水中的失活抑制于最小限度,确保所需要的贮存期。

[0177] 而且,通过将水溶率作为基准使用一定水溶率的范围内的环氧交联剂,从而可以获得浸渍成型用组合物的量产所需要的贮存期。

[0178] 进一步,着眼于在XNBR粒子内的亲油性区域内环氧交联剂可避免失活,发现了通过使用比水更易于进入亲油性区域的环氧交联剂,从而能够确保浸渍成型用组合物所需要的贮存期。

[0179] 而且,将MIBK/水分配率作为基准,通过使用一定的MIBK/水分配率的范围内的环氧交联剂,从而能够获得浸渍成型用组合物的量产所需要的贮存期。

[0180] 另外,在本发明中,将量产所需要的浸渍成型用组合物的贮存期的合格基准设为如下:利用经过至少3日的浸渍成型用组合物所制作的膜满足作为手套性能所需要的抗拉强度20MPa以上,疲劳耐久性240分钟以上。

[0181] ii. 水溶率为10~70%的环氧交联剂

[0182] 在本发明中,通过使用由下述测定方法得到的水溶率为10~70%的环氧交联剂,从而能够获得具有3日以上的贮存期的浸渍成型用组合物。

[0183] 如果水溶率超过70%,则存在贮存期达不到3日的倾向。水溶率越小,则贮存期越延长,但如果小于10%,则会变得水中、XNBR中都不溶,不适于实用上的生产。

[0184] 然而,例外地,即使水溶率超过70%,如果下述的MIBK/水分配率高,则有时也可保持3日的贮存期,但如果为70%以下,则能够确实地具有3日以上的贮存期。

[0185] 水溶率测定方法

[0186] 1. 在烧杯中精密称量环氧交联剂25.0g,添加水(25℃)225g。

[0187] 2. 在室温(23℃±2℃)下强力搅拌混合15分钟后,静置1小时。

[0188] 3. 测定沉淀于烧杯底部的油状物的体积(mL)。

[0189] 4. 利用下式算出水溶率。

[0190] 水溶率(%) = (25.0(g) - (油状物的体积(mL) × 环氧交联剂的密度(g/mL)) / 25.0 × 100

[0191] iii. MIBK/水分配率为27%以上的环氧交联剂

[0192] 在本发明中,通过使用由下述测定方法得到的MIBK/水分配率为27%以上的环氧交联剂,从而能够获得具有3日以上的贮存期的浸渍成型用组合物。如果MIBK/水分配率小于27%,则贮存期达不到3日。为了使浸渍成型用组合物的贮存期成为所期望的时间,环氧交联剂的MIBK/水分配率优选为30%以上。MIBK/水分配率与贮存期具有相互关系,MIBK/水分配率越高,则贮存期没有例外地越延长。

[0193] 如果是MIBK/水分配率为50%以上的环氧交联剂,则能够获得5日以上的贮存期。

[0194] 进一步,如果是MIBK/水分配率为70%以上的环氧交联剂,则能够获得大致7日以上的贮存期。

[0195] MIBK/水分配率可以如下测定。

[0196] 首先,在试管中精密称量并添加水约5.0g、MIBK约5.0g、环氧交联剂约0.5g。将MIBK的重量设为M(g),将环氧交联剂的重量设为E(g)。

[0197] 将该混合物在 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的温度下充分搅拌混合3分钟之后,以 $1.0 \times 10^3\text{G}$ 的条件离心分离10分钟,分成水层和MIBK层。接着,测定MIBK层的重量,将其设为ML(g)。

[0198]  $\text{MIBK/水分配率}(\%) = (\text{ML}(\text{g}) - \text{M}(\text{g})) / \text{E}(\text{g}) \times 100$

[0199] 另外,关于本说明书中的MIBK/水测定法,以水和MIBK的重量为基准进行了测量,但由于MIBK稍微溶解水,因此作为实验数值会出现负的%,但认为由于以相同基准进行了测量,从而能够作为基准来采用。

[0200] iv. 环氧交联剂与贮存期的关系

[0201] 为了研究含有环氧交联剂的浸渍成型用组合物的贮存期,绘制了从调制浸渍成型用组合物之后每隔一段经过时间(每隔1日)所制作的膜的疲劳耐久性,确认了该曲线的斜率、峰位置和由各交联剂获得的膜的疲劳耐久性的数值水平(作为实施例进行后述)。

[0202] 首先,对于2价的环氧交联剂与3价以上的环氧交联剂而言,3价以上的环氧交联剂的疲劳耐久性的数值水平高。

[0203] 接下来,在3价以上的环氧交联剂中,例如如果观察第一日的膜的疲劳耐久性,则在超过了作为合格线的240分钟之中也大不相同。

[0204] 即使在使用了3价以上的环氧交联剂的情况下,也存在疲劳耐久性的峰位于1日以内、疲劳耐久性从该峰起急剧地降低、且仅能获得短的贮存期的环氧交联剂。此外,也存在疲劳耐久性的峰位于第二日以后、疲劳耐久性从该峰起描绘缓慢的曲线而降低、显示长的贮存期的环氧交联剂,可知它们大致可分为2种。

[0205] 前者是水溶率高,MIBK/水分配率低的环氧交联剂,后者是水溶性低,MIBK/水分配率高的环氧交联剂。

[0206] 水溶率和MIBK/水分配率与贮存期大致相关,但即使水溶率高,如果MIBK/水分配率高,也有贮存期变长的倾向。在本发明中,可以优选使用满足上述所举出的水溶率和MIBK/水分配率这两者的要件的环氧交联剂。

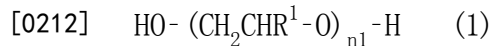
[0207] (4) 环氧交联剂的分散剂

[0208] 上述环氧交联剂需要在浸渍成型用组合物中保持均匀的分散状态。另一方面,可知在本发明实施方式中的水溶率为10~70%或MIBK/水分配率为27%以上的环氧交联剂中,存在如下问题:越是水溶率低的环氧交联剂,或MIBK/水分配率高的环氧交联剂,则越是难以向胶乳溶液中添加交联剂,而且难以分散。

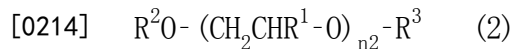
[0209] 原本,作为水性涂料用而使用的水溶率超过90%的环氧交联剂在水分散性方面没有问题,但对于作为溶剂系涂料用而使用的水溶率为90%以下的环氧交联剂而言,考虑了在使用分散剂来溶解环氧交联剂之后,配合于弹性体。

[0210] 特别是,如果水溶率为64%以下,或MIBK/水分配率为50%以上,则溶解于水时可观察到白浊,因此认为需要利用分散剂进行分散。

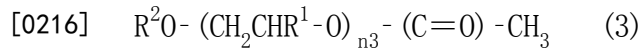
[0211] 上述环氧交联剂的分散剂优选为选自由一元的低级醇、以下的式(1)所示的二醇、以下的式(2)所示的醚、以下的式(3)所示的酯所组成的组中的1种以上。



[0213] (式(1)中,  $R^1$ 表示氢或甲基,  $n1$ 表示1~3的整数。)



[0215] [式(2)中,  $R^1$ 表示氢或甲基,  $R^2$ 表示碳原子数1~5的脂肪族烃基,  $R^3$ 表示氢或碳原子数1~3的脂肪族烃基,  $n2$ 表示0~3的整数。]



[0217] [式(3)中,  $R^1$ 表示氢或甲基,  $R^2$ 表示碳原子数1~5的脂肪族烃基,  $n3$ 表示0~3的整数。]

[0218] 作为一元的低级醇,可举出甲醇、乙醇等。

[0219] 作为式(1)所示的二醇,可举出乙二醇、丙二醇、二甘醇、二丙二醇、三丙二醇等。

[0220] 在式(2)所示的醚中,作为二醇醚,可举出二甘醇单甲基醚、二甘醇单异丙基醚、二甘醇单丁基醚、二甘醇单异丁基醚、三甘醇单甲基醚、三甘醇单丁基醚、三丙二醇单甲基醚、三甘醇二甲基醚等。此外,作为式(2)所示的醚,还可以使用 $n2=0$ 的醚。

[0221] 作为式(3)所示的酯,可举出二甘醇单乙基醚乙酸酯、二甘醇单丁基醚乙酸酯等。

[0222] 在使用上述环氧交联剂的分散剂的情况下,可以仅使用一种,也可以组合使用2种以上。另外,上述分散剂优选预先不与水混合而进行使用。

[0223] 本发明人研究了使用有机溶剂作为分散剂,关于有机溶剂,首先挑选了对于人体无害的溶剂,结果得知优选为醇。

[0224] 在醇中,甘油、高级醇没有得到良好的结果。

[0225] 其结果发现了使用上述中的醇作为环氧交联剂的分散剂是适合的。

[0226] 在上述之中,优选使用甲醇、乙醇、二甘醇,从挥发性、易燃性的观点考虑,特别优选使用二甘醇。

[0227] 二甘醇在具备亲水性高的二醇基和醚结构的同时,还包含具有亲油性的烃结构,在水中、弹性体中都易于溶解,因此推测是适合的。

[0228] 浸渍成型用组合物中的环氧交联剂与分散剂的重量比优选为1:4~1:1。

[0229] 调制浸渍成型用组合物时,在使用水溶率低的环氧交联剂的情况下,优选预先使该环氧交联剂溶解于环氧交联剂的分散剂之后,与浸渍成型用组合物的其它构成成分进行混合。

[0230] (5)pH调节剂

[0231] 浸渍成型用组合物需要在后述的熟化工序的阶段调整成碱性。使其成为碱性的理由之一是因为:为了充分地进行金属交联,从弹性体的粒子使 $-\text{COOH}$ 以 $-\text{COO}^-$ 的形式沿外侧取向,在使用氧化锌那样的金属交联剂和作为凝固剂的包含钙离子的化合物的情况下,充分地进行锌与钙等的粒子间交联。

[0232] 优选的pH值为9.0~10.5,如果pH降低,则 $-\text{COOH}$ 向粒子外的取向减少,交联变得不充分,如果pH变得过高,则胶乳的稳定性变差。

[0233] 作为pH调节剂,可以使用由氨、铵化合物、胺化合物和碱金属的氢氧化物获得的一种以上。其中,由于pH调整、凝胶化条件等制造条件容易,因此优选使用碱金属的氢氧化物,

其中,氢氧化钾(以下,也称为KOH)最容易使用。以下,在实施例中,pH调节剂主要使用KOH来进行说明。

[0234] pH调节剂的添加量相对于浸渍成型用组合物中的弹性体100重量份可举出0.1~4.0重量份左右,通常,工业上使用1.8~2.0重量份左右。

[0235] (6)金属交联剂

[0236] 在构成本发明的实施方式涉及的手套的弹性体中,在作为凝固剂使用包含钙离子的凝固剂的情况下,具有与钙的离子键组合了的交联结构。

[0237] 钙在模拟了人的汗液的人工汗液中容易立即溶出,因此抗拉强度易于降低。此外,钙离子与作为其它金属交联剂的氧化锌或铝配位化合物相比,离子半径大,有机溶剂的非透过性不充分。因此,认为通过锌交联或铝交联来取代一部分的钙交联是有效的。此外,通过增加氧化锌或铝配位化合物的量,从而能够控制抗拉强度、耐化学试剂性。特别是交联后的铝具有在人工汗液那样的模拟了汗液的溶液中非常难以溶出这样的优点。

[0238] 作为金属交联剂使用的多元金属化合物将弹性体中的未反应的羧基等官能团间进行离子交联。作为多元金属化合物,通常使用作为二价金属氧化物的氧化锌。此外,作为三价金属的铝通过使其成为配位化合物从而可以用于交联剂。铝的离子半径在上述之中是最小的,在表现出耐化学试剂性、抗拉强度方面是最佳的,但是如果过多地添加,则手套会变得过硬,因此其处理是困难的。

[0239] 二价金属氧化物,例如氧化锌、和/或铝配位化合物的添加量相对于浸渍成型用组合物中的弹性体100重量份为0.2~4.0重量份,优选为0.4~3.0重量份。实用上可举出0.9~1.5重量份。

[0240] 为了使用铝作为交联剂,在进行复合时,需要以中性~弱碱性的溶液添加至XNBR胶乳中。

[0241] 然而,铝盐的水溶液在中性~弱碱性时,会成为氢氧化铝的凝胶,不能作为交联剂来使用。为了解决该问题,可考虑使用含羟基多元羧酸作为配位体的方法。作为此处的含羟基多元羧酸,可以利用柠檬酸、苹果酸、酒石酸、乳酸等的水溶液。

[0242] 其中,从手套的抗拉强度、疲劳耐久性方面考虑,优选使用苹果酸作为配位体,从铝水溶液的稳定性方面来看,优选使用柠檬酸作为配位体。

[0243] (7)其它成分

[0244] 浸渍成型用组合物包含上述成分和水,除此以外,通常还包含其它任意成分。浸渍成型用组合物中的水的含量通常可举出78~92重量%。

[0245] 浸渍成型用组合物可以进一步包含分散剂。作为分散剂,优选为阴离子表面活性剂,可举出例如羧酸盐、磺酸盐、磷酸盐、多磷酸酯、高分子化烷基芳基磺酸盐、高分子化磺化萘、高分子化萘/甲醛缩合聚合物等,优选使用磺酸盐。

[0246] 分散剂可以使用市售品。可以使用例如BASF公司制“Tamol NN9104”等。其使用量相对于浸渍成型用组合物中的弹性体100重量份,优选为0.5~2.0重量份左右。

[0247] 浸渍成型用组合物可以进一步包含其它各种添加剂。作为该添加剂,可举出抗氧化剂、颜料、螯合剂等。作为抗氧化剂,可以使用受阻酚型的抗氧化剂,例如,WingstayL。此外,作为颜料,可使用例如二氧化钛。作为螯合剂,可以使用乙二胺四乙酸钠等。

[0248] 本实施方式的浸渍成型用组合物可以将弹性体、环氧交联剂、pH调节剂、以及水、

根据需要的保湿剂、分散剂、抗氧化剂等各添加剂利用例如混合机等惯用的混合手段进行混合来制作。

## [0249] 2. 手套的制造方法

[0250] 本实施方式的手套优选可以通过以下制造方法来制造。

[0251] 即,一种手套的制造方法,其包括下述工序,且按下述顺序进行下述(3)~(8)的工序,

[0252] (1)凝固剂附着工序(使凝固剂附着于手套成型模具的工序),

[0253] (2)熟化工序(调整浸渍成型用组合物,进行搅拌的工序),

[0254] (3)浸渍工序(将手套成型模具浸渍于浸渍成型用组合物的工序),

[0255] (4)凝胶化工序(将形成于手套成型模具上的膜进行凝胶化,制作固化膜前体的工序),

[0256] (5)沥滤工序(从形成于手套成型模具上的固化膜前体除去杂质的工序),

[0257] (6)卷边工序(在手套的袖口部分制作卷缘的工序),

[0258] (7)预固化工序,(将固化膜前体在比固化工序更低的温度进行加热和干燥的工序)其中,本工序为任意工序。

[0259] (8)固化工序(在交联反应所需要的温度进行加热和干燥的工序)

[0260] 此外,在上述制造方法中,也包括利用将上述(3)(4)的工序重复2次的所谓双浸渍来进行的手套的制造方法。

[0261] 另外,在本说明书中,所谓固化膜前体,是指由浸渍工序中通过凝固剂而凝集于手套成型模具上的弹性体所构成的膜,在接下来的凝胶化工序中钙分散于该膜中而在一定程度上进行了凝胶化的膜,是进行最终的固化之前的物质。

[0262] 以下,对于各工序分别说明详细情况。

### [0263] (1)凝固剂附着工序

[0264] (a)将模具或型模(手套成型模具)浸渍于作为凝固剂和凝胶化剂而包含 $\text{Ca}^{2+}$ 离子5~40重量%、优选为8~35重量%的凝固剂溶液中。这里,适当规定使凝固剂等附着于模具或型模的表面的时间,通常为10~20秒左右。作为凝固剂,使用钙的硝酸盐或氯化物。也可以使用具有使弹性体析出的效果的其它无机盐。其中,优选使用硝酸钙。该凝固剂通常以含量为5~40重量%的水溶液的方式来使用。

[0265] 此外,包含凝固剂的溶液优选包含硬脂酸钾、硬脂酸钙、矿物油、或酯系油等0.5~2重量%左右,例如1重量%左右作为脱模剂。

[0266] (b)将附着有凝固剂溶液的模具或型模放入炉内温度 $110^{\circ}\text{C}$ ~ $140^{\circ}\text{C}$ 左右的烘箱中1~3分钟,使其干燥,使凝固剂附着于手套成型模具表面的整体或一部分。此时应当注意的是,干燥后的手套成型模具的表面温度为 $60^{\circ}\text{C}$ 左右,该温度会影响之后的反应。

[0267] (c)钙不仅发挥用于在手套成型模具的表面形成膜的凝固剂作用,而且还有助于最终完成的手套的相应部分的交联功能。也可以说之后添加的金属交联剂是用于弥补该钙的交联功能的缺点的。

### [0268] (2)熟化工序

[0269] (a)如浸渍成型用组合物的pH调节剂的项目中所说明的那样,其是将本发明的实施方式涉及的浸渍成型用组合物调整至pH9.0以上,并进行搅拌的工序。认为通过该工序,

浸渍成型用组合物中的成分分散并均匀化。

[0270] (b) 在实际的手套的制造工序中,由于通常利用大规模的罐来进行本工序,因此熟化有时会花费24小时左右。使其流入浸渍槽并进行浸渍,而随着浸渍槽的水位下降而相应地增补。因此,需要环氧交联剂优选5日左右不失活,最低也需要3日左右不失活。以往的2价的环氧交联剂最长也仅能保持1日左右(如果超过1日,就会失活),但通过使用3价的水溶率为10~70%或MIBK/水分配率为27%以上的环氧交联剂,从而能够确保作为量产条件的最低限度的3日(使其不失活)。

[0271] 在浸渍槽中,存在pH随着使用时间而下降的倾向,有些工厂也会进行调整。

[0272] (3) 浸渍工序

[0273] 其是下述工序:使在上述熟化工序中搅拌的本发明的实施方式涉及的浸渍成型用组合物(浸渍液)流入浸渍槽中,在该浸渍槽中通常以1~60秒、25~35℃的温度条件下浸渍在上述凝固剂附着工序中使凝固剂附着、干燥后的模具或型模。

[0274] 在该工序中,通过凝固剂所包含的钙离子使浸渍成型用组合物所包含的弹性体凝集于模具或型模的表面而形成膜。

[0275] 在本发明的实施方式涉及的制造方法中,优选使用共计72小时以上来进行上述(2)和(3)的工序。

[0276] (4) 凝胶化工序

[0277] (a) 在以往的硫交联手套中,利用凝胶化烘箱加热直至近100℃是常识。这是因为使胶乳稍微进行交联,进行一定程度的凝胶化以避免膜在之后的沥滤时发生变形。同时,也有使钙分散于膜中,后续使钙交联充分进行的目的。

[0278] 与此相对,如本发明那样,使用环氧交联剂的情况下的凝胶化条件通常是在室温21℃~接近140℃的温度范围内进行20秒以上。

[0279] 该条件是使用KOH作为pH调节剂的情况下的条件,在使用氨化合物、胺化合物作为pH调节剂时,可以采用与它们不同的条件。

[0280] (b) 在一般的量产中使用环氧交联剂时的凝胶化条件是基于模具或型模已经具有一定程度的温度、工厂内的周围温度为50℃左右的情况多等情形而确定的。进一步,关于凝胶化工序的温度的上限,也设想了为了提高品质而有意地进行加热的情况。如本发明的实施方式那样,使用环氧交联剂、且使用KOH作为pH调节剂时,对于这样高温的条件也能够充分对应。

[0281] 此外,关于凝胶化工序的时间,通常可举出1分30秒~4分钟。

[0282] (5) 沥滤工序

[0283] (a) 沥滤工序是将在固化膜前体表面析出的钙等妨碍后续的固化的过剩的药剂、杂质进行水洗除去的工序。通常使型模在30~70℃的温水中浸1~5分钟左右。

[0284] (b) 在浸渍成型用组合物包含氧化锌和/或铝配位化合物作为金属交联剂的情况下,沥滤工序的另一个作用是将被调整为碱性的固化膜前体水洗而使其接近中性,使固化膜前体中所含的氧化锌或铝配位离子成为 $Zn^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ ,使其在后续的固化工序中能够形成金属交联。

[0285] (6) 卷边工序

[0286] 将沥滤工序结束后的固化膜前体的手套的袖口端部卷绕而制作适当粗细的环,进

行增强的工序。如果在沥滤工序后的湿润状态进行,则辊部分的粘接性良好。

[0287] (7)预固化工序

[0288] (a) 上述卷边工序之后,将固化膜前体在比后续的固化工序低的温度进行加热和干燥的工序。通常,在该工序中,在60~90℃进行30秒~5分钟左右的加热和干燥。如果不经预固化工序而进行高温的固化工序,则水分急速蒸发,手套会形成水肿那样的凸部,有时损害品质,但也可以不经由本工序而进行固化工序。

[0289] (b) 有时会不经由本工序而提高温度直至固化工序的最终温度,但在利用多个干燥炉进行固化,使其某一阶段的干燥炉的温度稍微降低时,该某一阶段的干燥相当于预固化工序。

[0290] (8)固化工序

[0291] (a) 固化工序是在高温下加热和干燥,最终完成交联,制成作为手套的固化膜的工序。利用环氧交联剂制得的手套如果不是高温,则交联变得不充分,因此通常在100~150℃加热和干燥10~30分钟,优选为15~30分钟左右。然而,在本发明的实施方式中,通过使用脱水性高的XNBR,从而即使将温度降低至90℃,进一步降低至70℃左右也能够形成交联。因此,固化工序的温度可举出70~150℃。作为固化工序的优选的温度,可举出100~140℃。

[0292] (a) 在该固化工序中,完成手套的交联,该手套由XNBR的羧基与钙交联、与环氧交联、在添加氧化锌和/或铝配位化合物作为金属交联剂的情况下与锌和/或铝交联形成。此外,在使用KOH作为pH调节剂的情况下,对于与该钾结合的羧基,也在固化工序中,环氧基开环而与羧基的羰基进行交联。

[0293] (9)双浸渍

[0294] 关于手套的制造方法,在上述中进行了所谓单浸渍的说明。与此相对,有时将浸渍工序和凝胶化工序进行2次以上,通常将其称为双浸渍。

[0295] 双浸渍在制造厚壁手套(膜厚超过200且300μm以下左右)时进行,在薄壁手套的制造方法中也会出于防止针孔生成等目的而进行。

[0296] 作为双浸渍的注意点,可举出在第二次的浸渍工序中,为了使XNBR凝集,在第一次的凝胶化工序中,需要用于使钙充分析出至膜表面的充分的凝胶化工序的时间。

[0297] 在以往环氧交联手套的制造时,不得利用小的熟化罐以短时间进行熟化,立即进行浸渍来制造环氧交联手套。

[0298] 与此相对,在本发明中,由于使用了3价的水溶率为10~70%或MIBK/水分配率为27%以上的环氧交联剂的浸渍成型用组合物具有3日以上的贮存期(可用时间),因此可以通过现在的量产中的上述制造方法,以少的环氧交联剂的添加量,能够量产具有高疲劳耐久性、且具有需要的抗拉强度的手套。

[0299] 3. 手套

[0300] (1) 本实施方式中的手套的结构

[0301] 第1实施方式中的手套是由弹性体的固化膜形成的手套,所述弹性体在聚合物主链上包含来源于(甲基)丙烯腈的结构单元、来源于不饱和羧酸的结构单元以及来源于丁二烯的结构单元,上述弹性体包含来源于不饱和羧酸的结构单元所具有的羧基、以及1分子中具有3个以上环氧基的环氧化合物,具有与环氧交联剂的水溶率为10~70%或MIBK/水分配率为27%以上的环氧交联剂的交联结构。此外,本手套除此以外还具有来源于凝固剂的钙

与羧基的交联结构。

[0302] 该手套可以优选使用上述本实施方式的浸渍成型用组合物来制造。弹性体中,优选来源于(甲基)丙烯酸的结构单元为20~40重量%,来源于不饱和羧酸的结构单元为1~10重量%以及来源于丁二烯的结构单元为50~75重量%。

[0303] 第2实施方式中的手套除了第1实施方式中的交联结构以外,具有弹性体的羧基与锌和/或铝的交联结构。

[0304] 本发明在上述实施方式中,通过在3价以上的环氧交联剂中,使用水溶率为10~70%或MIBK/水分配率为27%以上的环氧交联剂,从而在作为其特征的长贮存期的期间内,与2价环氧交联剂、其它3价以上的环氧交联剂相比,能够稳定地制造具有高疲劳耐久性的手套。

[0305] 作为本发明的实施方式涉及的手套的膜厚,可举出0.04~0.2mm,但不限于此。在该膜厚的范围中,超过0.09且0.2mm以下(超过90且200 $\mu\text{m}$ 以下)为市售的手套的普通的厚度的范围。

[0306] 另一方面,第1实施方式中的手套特别是在制造厚壁(膜厚超过200且300 $\mu\text{m}$ 以下)的手套时有效。这是因为如果膜的膜厚厚,则能够表现出抗拉强度、疲劳耐久性等。

[0307] 另一方面,作为第2实施方式中的手套,可举出将钙交联的缺点用锌和/或铝交联来弥补的情况。钙交联虽然能够维持作为初始性能的强度,但是易于引起因钙在盐水中溶出而导致的强度降低,能够将易于透过化学品这样的缺点用锌和/或铝交联来弥补。

[0308] 第2实施方式涉及的手套在制造超薄壁~薄壁的手套(膜厚40~90 $\mu\text{m}$ )时特别优选。

[0309] 如以上那样,由第2实施方式得到的手套通过改变环氧交联、钙交联、锌和/或铝交联的比率,能够使手套的性能发生变化。

[0310] (2) 本发明的实施方式涉及的手套的特征

[0311] (a) 本发明的实施方式涉及的手套与其它无硫化促进剂的手套相同,如以往的XNBR手套那样实质上不含硫和硫化促进剂,因此最大的特征是不发生IV型变态反应。然而,由于制造弹性体时的表面活性剂等中包含硫,因此有时可以检测到极其微量的硫。

[0312] (b) 一般而言,作为手套的物性,通常观察抗拉强度、伸长率、疲劳耐久性,在本发明中,抗拉强度通过后述的拉伸试验进行测定,设定目前市场上出现的实际产品的下限值的20MPa作为合格基准。另外,作为手套的抗拉强度的合格基准,在欧洲的标准(EN 455)中设为断裂时荷重为6N以上。

[0313] 关于手套的伸长率,后述的拉伸试验时的断裂时伸长率为500~750%,100%模量(伸长率100%时的抗拉应力)在3~10MPa的范围内,关于疲劳耐久性,合格基准是对于指股部分而言为90分钟以上(对于手掌而言,相当于240分钟以上)。

[0314] 本发明的上述实施方式即使在浸渍成型用组合物的贮存期需要3~5日的量产时也满足上述手套的物性。进一步,本发明的实施方式涉及的手套即使与使用了其它3价以上环氧交联剂的手套相比也具有高疲劳耐久性。环氧交联手套的特征在于疲劳耐久性高,与使用了2价的环氧交联剂的手套相比,具有显著高的疲劳耐久性。

[0315] (c) 在用于制作本发明的第2实施方式涉及的手套的浸渍成型用组合物中,进一步添加锌和/或铝等的金属交联剂,由此防止安装时因人的汗液引起的强度降低,可获得强化

了化学品非透过性的手套。

[0316] (d) 使用本发明的实施方式中的包含1分子中具有3个以上环氧基的环氧化合物、且水溶率为10~70%或MIBK/水分配率为27%以上的环氧交联剂制作的手套,在解决了以往环氧交联剂的贮存期短这样的课题的同时,与由其它贮存期短的3价以上的环氧交联剂形成的手套相比,是具有高疲劳耐久性的手套。

[0317] 其中,通过使用MIBK/水分配率为70%以上的3价以上的环氧交联剂而制造的手套是具有高疲劳耐久性的手套。

[0318] 实施例

[0319] 1. 实施方法

[0320] 以下,基于实施例来更详细地说明本发明,但本发明不仅仅限于这些实施例。只要没有特别说明,“%”为“重量%”,“份”为“重量份”。

[0321] 此外,在以下说明中“重量份”原则上表示相对于弹性体100重量份的重量份数。

[0322] 各添加剂的重量份数是基于固体分量而得到的值,关于环氧交联剂的重量份数,是基于交联剂的总重量而得到的值。

[0323] 此外,贮存期是以从调制浸渍成型用组合物时添加环氧交联剂的时刻开始,至使浸渍成型用组合物附着于手套成型模具为止的时间为基准而求出的。此外,关于浸渍成型用组合物所使用的XNBR和环氧交联剂的种类,记载于各表中。

[0324] (1) 所使用的XNBR

[0325] 将本实验例所使用的XNBR的特性记载于下表中。

[0326] [表1]

XNBR			固体 分量 (重量%)	残基量 (重量%)		门尼粘度 (ML <sub>(1+4)</sub> 100°C)	MEK 不溶解 分量 (重量%)
种类	产品名	制造者		AN	MMA		
a	NL120H	LG Chem	45	28	4.7	105	5.7
b	NL128	LG Chem	45	31	5.2	102	5.4
c	S6348	Synthomer	45	33	2.9	146	17.5
d	KNL834	Kumho	44	29	3.3	122	21.3
e	KNL830	Kumho	45	27	1.4	109	10.9
f	8503S	BST	45	26	2.7	120	30.1

[0327] 本实验例所使用的XNBR的特性如下测定。

[0329] <丙烯腈(AN)残基量和不饱和羧酸(MMA)残基量>

[0330] 将上述各弹性体进行干燥,制作膜。将该膜用FT-IR进行测定,求出来源于丙烯腈基的吸收波数2237cm<sup>-1</sup>和来源于羧酸基的吸收波数1699cm<sup>-1</sup>处的吸光度(Abs),求出丙烯腈(AN)残基量和不饱和羧酸(MMA)残基量。

[0331] 丙烯腈残基量(%)由预先制作的标准曲线来求出。标准曲线是基于在各弹性体中添加有作为内标物质的聚丙烯酸的、丙烯腈基量已知的试样来制作的。不饱和羧酸残基量由下述式求出。

[0332] 不饱和羧酸残基量(wt%) =  $[\text{Abs}(1699\text{cm}^{-1})/\text{Abs}(2237\text{cm}^{-1})]/0.2661$

[0333] 在上式中,系数0.2661是由不饱和羧基量和丙烯腈基量的比例已知的多个试样制作标准曲线而求出的换算值。

[0334] <门尼粘度( $\text{ML}_{(1+4)} 100^\circ\text{C}$ )>

[0335] 将硝酸钙与碳酸钙的4:1混合物的饱和水溶液200ml在室温下搅拌,在该状态下,通过移液管来滴加各弹性体胶乳,使固体橡胶析出。取出所得的固体橡胶,利用离子交换水约1L进行搅拌洗涤,将该搅拌洗涤重复10次之后,挤压固体橡胶进行脱水,进行真空干燥( $60^\circ\text{C}$ ,72小时),调制测定用橡胶试样。使所得的测定用橡胶多次通过辊温度 $50^\circ\text{C}$ 、辊间隙约0.5mm的6英寸辊直至橡胶汇集在一起,利用所得产物,按照JIS K6300-1:2001“未硫化橡胶-物理特性,第1部由门尼粘度计得到的粘度和焦烧时间的求出方法”,使用大直径旋转体在 $100^\circ\text{C}$ 进行了测定。

[0336] <MEK不溶解分量>

[0337] MEK(甲基乙基酮)不溶解(凝胶)成分如下测定。将0.2g的XNBR胶乳干燥物试样放入至测定了重量的网眼篮筐(80目)中,连带篮筐一起浸渍于100mL烧杯内的MEK溶剂80mL中,利用封口膜对烧杯加盖,在通风室(draft)内静置24小时。然后,将网眼篮筐从烧杯中取出,在通风室内悬空干燥1小时。将其在 $105^\circ\text{C}$ 减压干燥1小时之后,测定重量,减去篮筐的重量,作为XNBR胶乳干燥物的浸渍后重量。

[0338] MEK不溶解成分的含有率(不溶解分量)由下式来算出。

[0339] 不溶解成分含有率(重量%) =  $(\text{浸渍后重量g}/\text{浸渍前重量g}) \times 100$

[0340] 另外,XNBR胶乳干燥物试样如下制作。即,在500mL的瓶中,以旋转速度500rpm将XNBR胶乳搅拌30分钟之后,在 $180 \times 115\text{mm}$ 的不锈钢器皿中量取14g的该胶乳,在 $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ ,湿度 $50 \pm 10\text{RH}\%$ 干燥5日制成流延膜,将该膜切割成5mm见方,作为XNBR胶乳干燥物试样。

[0341] (2)所使用的环氧交联剂

[0342] 本实验例中所使用的环氧交联剂如下表所示。

[0343] [表2]

环氧交联剂			原料 醇 价数	母骨架 多元醇	环氧 (g/eq.) 当量	平均 环氧 基数	水溶率 (%)	MIBK/ 水分配率 (%)	
种类	产品名	制造者							
A	Denacol Ex-321	Nagase	3	三羟甲基丙烷 三缩水甘油醚	140	2.7	27	87	
B	Denacol Ex-411	Nagase	4	季戊四醇 聚缩水甘油醚	229	3.5	18	76	
C	Denacol Ex-622	Nagase	6	山梨糖醇 聚缩水甘油醚	191	4.9	20	71	
D	Denacol Ex-321B	Nagase	3	三羟甲基丙烷 三缩水甘油醚	154	2.7	14	70	
E	Denacol Ex-314	Nagase	3	甘油 三缩水甘油醚	144	2.3	64	51	
F	Denacol Ex-612	Nagase	6	山梨糖醇 聚缩水甘油醚	166	4.0	42	43	
[0344]	G	Denacol Ex-421	Nagase	4	二甘油 三缩水甘油醚	159	3.0	88	36
H	Denacol Ex-313	Nagase	3	甘油 三缩水甘油醚	141	2.3	99	28	
I	Denacol Ex-614	Nagase	6	山梨糖醇 聚缩水甘油醚	157	3.6	78	26	
J	Denacol Ex-614B	Nagase	6	山梨糖醇 聚缩水甘油醚	173	3.8	94	23	
K	Denacol Ex-512	Nagase	6	聚甘油 聚缩水甘油醚	168	4.1	100	6	
L	Denacol Ex-521	Nagase	8	聚甘油 聚缩水甘油醚	183	6.3	100	-10	
M	Denacol Ex-911	Nagase	2	丙二醇 二缩水甘油醚	165	2.0	75	57	
N	Epilight 200E	共荣社化学	2	聚乙二醇 二缩水甘油醚	200	2.0	99	4	
O	Denacol Ex-810	Nagase	2	二乙二醇 二缩水甘油醚	113	2.0	100	1	

[0345] 另外,环氧当量是由各公司目录值所得到的值,平均环氧基数是分析值。

[0346] <水溶率>

[0347] 水溶率(%)是为了观察各环氧交联剂的水溶性而测量的值。水溶率能够采用以下步骤进行测定。

[0348] 1. 在烧杯中精密称量交联剂组合物25.0g。

[0349] 2. 添加25℃的水225g,利用电磁搅拌器在室温下强力搅拌15分钟。

[0350] 3. 在室温下静置1小时后,测定沉淀于底部的油状物的体积(mL)。

[0351] 4. 由下式算出水溶率。

[0352] 
$$\text{水溶率}(\%) = (25.0(\text{g}) - (\text{油状物的体积}(\text{mL}) \times \text{交联剂组合物的密度}(\text{g/mL})) / 25.0 \times 100$$

[0353] <MIBK/水分配率>

[0354] 甲基异丁基酮(MIBK)/水分配率(%)是为了确认在与胶乳液中类似的环境下有多少环氧交联剂移动至MIBK层而测量的值。

[0355] 使用MIBK作为有机层是因为考虑到由于胶乳的物性与甲基乙基酮(MEK)类似,因此与MEK性质接近,并且在水中的溶解性比MEK低,因此能够清晰地进行层分离。

[0356] 关于本说明书中的MIBK/水分配率测定法,将水和MIBK的重量为基准进行了测量,但由于MIBK稍微溶解水,因此作为实验数值出现负的%,但认为由于以相同基准进行了测

量,因此能够作为基准来采用。

[0357] 表2中,将MIBK/水分配率高的环氧交联剂从上开始依次向下排列。环氧交联剂的水溶率大致与MIBK/水分配率相关,但有时一部分不同。

[0358] 首先,发明人等研究了水溶率与浸渍成型用组合物的贮存期的关系。其次,研究了MIBK/水分配率与浸渍成型用组合物的贮存期的关系。

[0359] MIBK/水分配率能够利用以下步骤来测定。

[0360] 1. 带孔螺口试管 (Maruemu公司制 $\phi 16.5 \times 105 \times \phi 10.0$  12mL NR-10H) 中准确地称量纯水5.0g、甲基异丁基酮(MIBK) 5.0g,添加交联剂试样0.5g,在室温( $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ) 进行搅拌(3分钟),使其良好地混合。

[0361] 2. 在离心分离机(株式会社Kokusan制,台式离心分离机H-103N) 中以3000rpm,10分钟的条件( $1.0 \times 10^3\text{G}$ ) 进行分离,分离成水层与MIBK层。

[0362] 3. 将分离的MIBK层利用巴氏吸管,分取至免洗杯中,并计量。

[0363] 4. 由下式算出MIBK/水分配率。

[0364] 
$$\text{MIBK/水分配率}(\%) = (\text{分配后MIBK层重量}(\text{g}) - \text{分配前MIBK重量}(\text{g})) / (\text{交联剂添加重量}(\text{g})) \times 100$$

[0365] 5. 将该测量进行3次,算出平均值,作为MIBK/水分配率的数值。

[0366] 另外,在步骤2.的搅拌时,使用了涡旋混合机(Scientific Industries, Inc.制,标准模式, VORTEX-GENIE 2 Mixer)。

[0367] (3) 固化膜的制作和评价

[0368] (a) 浸渍成型用组合物的调制

[0369] 在表1所记载的XNBR的溶液250g中添加水100g进行稀释,开始搅拌。

[0370] 然后,使用5重量%氢氧化钾水溶液,预备地调整为pH9.2~9.3。

[0371] 添加表2所示的各种环氧交联剂0.5重量份,其中,水溶率小于90%的环氧交联剂在与二甘醇0.5重量份混合之后添加,水溶率为90%以上的环氧交联剂则不混合而直接添加。

[0372] 进一步,添加抗氧化剂0.2重量份(Farben Technique (M) 公司制“CVOX-50”(固体成分53%))、氧化锌1.0重量份(Farben Technique (M) 公司制,商品名“CZn0-50”)和氧化钛1.5重量份(Farben Technique (M) 公司制,“PW-601”(固体成分71%)),搅拌混合过夜(16小时)。然后,使用5重量%氢氧化钾水溶液将pH调整至10~10.5之后,添加水将浸渍成型用组合物的固体成分浓度调整为22%,在烧杯内持续搅拌直至使用。

[0373] 另外,固体成分浓度是通过与凝固液的钙浓度组合来用于调整膜的膜厚,该情况下的固体成分浓度22%通过与凝固液的钙浓度20%一起,能够将膜的膜厚调整为80 $\mu\text{m}$ 。

[0374] 本实施例中的第一日的膜是在自添加环氧交联剂起24小时之后进行浸渍的膜。

[0375] 另外,在不同的实施例中变更上述条件的一部分时,在每个实施例中记载其条件。

[0376] (b) 凝固液的调制

[0377] 将亨斯迈公司(Huntsman Corporation) 制的表面活性剂“Teric 320”0.56g溶于水42.0g而得到液体,将作为脱模剂的CRESTAGE INDUSTRY公司制“S-9”(固体成分浓度25.46%) 19.6g使用预先计量的水30g的一部分稀释至约2倍之后,慢慢地添加于上述液体中。将容器中残留的S-9一边用残留的水冲洗一边添加全部量,搅拌3~4小时,制作S-9分散

液。

[0378] 在另一烧杯中准备使硝酸钙四水合物143.9g溶解于水153.0g而得到的溶液,一边搅拌,一边将先前调制的S-9分散液添加至硝酸钙水溶液中。

[0379] 利用5%氨水将pH调整至8.5~9.5,添加水以使最终硝酸钙以酸酐计为20%、S-9成为1.2%的固体成分浓度,获得了500g的凝固液。所得的凝固液在1L烧杯中持续搅拌直至使用。

[0380] (c)凝固剂在陶瓷板上的附着

[0381] 一边将上述凝固液进行搅拌一边加温至50℃左右,利用200目的尼龙过滤器过滤之后,加入浸渍用容器中,洗涤后,浸渍加温至70℃的陶瓷制的板(200×80×3mm,以下记为“陶瓷板”)。具体而言,使陶瓷板的前端与凝固液的液面接触之后,用4秒钟浸渍到从陶瓷板的前端起18cm的位置,以浸渍的状态保持4秒,用3秒钟提取。迅速抖落陶瓷板表面所附着的凝固液,使陶瓷板表面干燥。干燥后的陶瓷板为浸渍成型用组合物(胶乳)浸渍作准备,再次升温至70℃。

[0382] (d)固化膜的制造

[0383] 使用表1的XNBR和表2的各环氧交联剂,从环氧交联剂向浸渍成型用组合物(胶乳)的投入起,每隔一定间隔24小时(1日)的经过时间,制作固化膜。

[0384] 具体而言,将浸渍成型用组合物在室温的状态下用200目尼龙过滤器过滤之后,放入浸渍用容器中,浸渍上述附着有凝固液的70℃的陶瓷板。

[0385] 具体而言,用6秒钟将陶瓷板进行浸渍,保持4秒,用3秒钟提取。在空中保持直至胶乳不再滴流,将附着于前端的胶乳滴轻轻地抖落。

[0386] 使凝集于陶瓷板上而形成了膜的固化膜前体在80℃干燥2分钟(凝胶化工序),利用50℃的温水沥滤2分钟。

[0387] 然后,在70℃干燥5分钟,在130℃热固化30分钟。

[0388] 将所得的固化膜从陶瓷板剥离干净,在23℃±2℃,湿度50%±10%的环境下保存至供于物性试验。

[0389] 另外,在不同的实施例变更上述条件的一部分时,在每个该实施例中记载其条件。

[0390] (e)固化膜的评价

[0391] <抗拉强度、拉伸伸长率>

[0392] 从固化膜切出JIS K6251的5号哑铃试验片,使用A&D公司制的TENSILON万能拉伸试验机RTC-1310A,以试验速度500mm/分钟,夹盘间距离75mm,标线间距离25mm,测定抗拉强度(MPa)。

[0393] 拉伸伸长率基于下式来求出。

[0394] 拉伸伸长率(%) = 100 × (拉伸试验中的断裂时的标线间距离 - 标线间距离) / 标线间距离

[0395] <疲劳耐久性>

[0396] 从固化膜切出JIS K6251的1号哑铃试验片,将其浸渍于人工汗液(1升中包含氯化钠20g、氯化铵17.5g、乳酸17.05g、乙酸5.01g,通过氢氧化钠水溶液调整为pH4.7)中,使用上述耐久性试验装置来评价疲劳耐久性。

[0397] 即,将距长度120mm的哑铃试验片的2端部分别为15mm的部位用固定夹盘和可动夹盘夹持,将从固定夹盘侧的试验片的下边起至60mm的部分浸渍于人工汗液中。使可动夹盘移动至成为147mm(123%)的最低位置(缓和状态),保持11秒后,用1.8秒使试验片的长度成为195mm(163%)的最高位置(伸长状态)并再次移动至最低位置(缓和状态),将以上过程作为1个循环进行了循环试验。1个循环的时间为12.8秒,乘以试验片直至破裂为止的循环数,获得了疲劳耐久性的时间(分钟)。

[0398] 2. 实验例

[0399] (1) 实验例1

[0400] 本实验例是验证各环氧交联剂的水溶率或MIBK/水分配率与浸渍成型用组合物的贮存期的相关性的实验例。

[0401] 另外,关于浸渍成型用组合物的贮存期,按照以下步骤来求出。贮存期单位是“日”。使用各环氧交联剂,调制浸渍成型用组合物一边搅拌一边储藏,每经过1日制作固化膜。关于浸渍成型用组合物的储藏经过日数,进行测量直至低于作为固化膜的疲劳耐久性的合格线的240分钟的那一日(最终合格日的第二日)。将直至该最终合格日的储藏经过日数作为贮存期。在本实验例中,进行实验直至作为最长的储藏经过日数的7日。

[0402] 而且,在使用贮存期为2日以上的浸渍成型用组合物的情况下,对于各固化膜,在第一日和最终合格日的用各个浸渍成型用组合物而制作的固化膜在这两个时刻都具有高于作为合格基准的抗拉强度20MPa和断裂时伸长率500%的特性。

[0403] 在本实验例中,XNBR使用NL120H(a),环氧交联剂为0.5重量份,膜的膜厚统一为80 $\mu\text{m}$ ,按照上述固化膜的制作方法制作膜,评价性能。另外,关于水溶率小于90%的环氧交联剂,使用二甘醇作为分散剂。

[0404] 表3的疲劳耐久性的数值是膜 $n=3$ 的平均值。另外,关于疲劳耐久性,以4000分钟中止测量。在下表3中示出其实验结果。

[0405] [表3]

实验 种类	环氧交联剂		储藏后每经1日时(24小时)的疲劳耐久性(分钟)							抗拉强度(MPa)		伸长率(%)		贮存期 (日)	
	MIBK/ 水分配率 (%)	水溶率 (%)	1日 (24h)	2日 (48h)	3日 (72h)	4日 (96h)	5日 (120h)	6日 (144h)	7日 (168h)	第一日	最终 合格日	第一日	最终 合格日		
1	A	87	27	1740	>4000	3753	3508	2965	1279	790	42.0	43.2	535	569	7
2	B	76	18	1317	1467	955	879	540	414	311	27.7	23.0	517	501	7
3	C	71	20	658	940	444	292	263	190	97	28.1	23.8	505	503	5
4	D	70	14	2624	3761	2708	2008	1110	729	429	41.1	44.2	537	578	7
5	E	51	64	1709	583	441	350	269	178	—	50.0	48.9	587	576	5
6	F	43	42	3815	1070	579	185	130	120	—	44.9	41.2	567	584	3
7	G	36	88	725	613	436	162	—	—	—	48.0	45.4	597	590	3
8	H	28	99	765	488	196	—	—	—	—	47.0	46.8	600	590	2
9	I	26	78	2024	501	185	—	—	—	—	46.2	45.5	599	598	2
10	J	23	94	887	374	157	—	—	—	—	44.8	46.8	587	601	2
11	K	6	100	503	247	174	—	—	—	—	47.1	44.6	611	601	2
12	L	-10	100	597	297	159	—	—	—	—	45.0	43.8	596	592	2
13	M	57	75	434	398	193	—	—	—	—	45.9	50.0	587	611	2
14	N	4	99	165	143	109	—	—	—	—	46.6	—	615	—	0
15	O	1	100	260	224	170	—	—	—	—	46.9	—	575	—	1

[0407] 图1为描绘了表3的疲劳耐久性的图表。图表中所记载的编号为各实验号码。折线

为实线的是贮存期有3日以上的实验,折线为虚线的是贮存期短于3日的实验,或即使是超过3日的实验,当疲劳耐久性低于合格线的时也描绘成虚线。

[0408] 图2、3为表示表3的实验的贮存期与MIBK/水分配率、水溶率的关系的图。

[0409] 如表3所示那样,如果观察实验例1的结果,则可知利用3价以上的环氧交联剂、且MIBK/水分配率为30%以上的实验1~7的贮存期成为3日以上。进一步,MIBK/水分配率为50%以上的实验1~5的贮存期成为5日以上。进一步,如果MIBK/水分配率成为70%以上,则除了实验3的山梨糖醇系以外,实验1、2、4的贮存期成为7日以上。

[0410] 利用3价以上的环氧交联剂、且MIBK/水分配率小于30%的实验8~12的贮存期不足3日。此外,实验13~15的2价环氧交联剂不论MIBK/水分配率如何贮存期都不足3日。

[0411] 如果观察图1,则可知实验1~4的疲劳耐久性的峰在第二日之后到来,从此以后疲劳耐久性逐渐降低,贮存期为5日以上。实验5~14是疲劳耐久性的峰存在于经过1日之前,从此以后疲劳耐久性急剧地降低,贮存期不足3日的情况占大部分,但实验5的贮存期有5日,实验6、7的贮存期有3日,确保了贮存期。

[0412] 图2为图示了环氧交联剂的MIBK/水分配率与贮存期的关系的图。其中,可知山梨糖醇系为实验3、6、9、10,贮存期相对较短。

[0413] 此外,如果观察实验例1的结果与水溶率的相关,并没有观察到贮存期与MIBK/水分配率那样的有规律的相关性,但显著地确认到水溶率高的实验,其贮存期短。虽然也有即使水溶率高,MIBK/水分配率也高,但贮存期也成为了3日以上的实验7那样的例子,但如果水溶率为70%以下,则能够确实地获得3日以上的贮存期,如果除去山梨糖醇系,则可获得5日以上的贮存期。

[0414] 图3为图示了环氧交联剂的水溶率与贮存期的关系的图。如果环氧交联剂的水溶率为70%以下,则确实地具有3日以上的贮存期。

[0415] (2)实验例2

[0416] 本实验例是对于实验例1中贮存期成为3日以下的环氧交联剂,关于如果将添加量增加至高于作为实验例1的添加量的0.5重量份,是否能够获得3日的贮存期进行了实验。

[0417] 作为测量对象,使用了实验例1中贮存期为2日的环氧交联剂H、实验例1中贮存期为3日的环氧交联剂G、以及3价的环氧交联剂I~L、2价的环氧交联剂中MIBK/水分配率比较高的环氧交联剂M。

[0418] 另外,实验条件除了环氧交联剂的量以外与实验例1同样。以下的表4示出其实验结果。

[0419] [表4]

实验	环氧交联剂				环氧交联剂添加量变化时的 浸渍成型用组合物的 储藏经过3日时的疲劳耐久性(分钟)			
	种类	价数	MIBK/ 水分配率 (%)	水溶率 (%)	0.5 重量份	1.0 重量份	1.5 重量份	2.0 重量份
[0420] 16	G	4	36	88	436	513	571	
17	H	3	28	99	196	285	316	
18	I	6	26	78	185	190	205	161
19	J	6	23	94	157	165	188	162
20	K	6	6	100	174	178	225	228
21	L	8	-10	100	159	163	170	177
22	M	2	57	75	193	201	207	

[0421] 如表4所示那样,可知如果将环氧交联剂的添加量增加至1.0重量份,则仅MIBK/水分配率28%的交联剂H的情况下,贮存期成为3日。即使将添加量增加至1.5重量份,对于I~M的交联剂,也得不到3日的贮存期。将添加量增加至2.0重量份时也是同样的结果。

[0422] 因此,认为即使增加环氧交联剂的量,为了使浸渍成型用组合物具有3日的贮存期,还是需要使用MIBK/水分配率为27%以上的3价环氧交联剂。

[0423] 另外,环氧交联剂的MIBK/水分配率与贮存期在本实验例的情形中也能观察到相关性,但关于水溶率,如果超过70%,则观察不到相关性。

[0424] (3) 实验例3

[0425] 在实验例1中,实验1具有最长的贮存期,疲劳耐久性的数值的水平也最高。这是XNBR为120H且膜厚80 $\mu$ m(相当于4.2g手套)的膜的测量结果。

[0426] 本实验例中,对膜厚为51~57 $\mu$ m(相当于2.7~3.2g手套)的超薄壁手套,变更XNBR的种类,测量贮存期4日时的手套性能。

[0427] 此外,固化时间也变更为15分钟,使其更接近量产而进行了实验,但其它条件与上述固化膜的制造基本上相同。

[0428] [表5]

实验	XNBR 种类	手套 膜厚 ( $\mu$ m)	储藏后经过4日时的手套物性		
			疲劳耐久性 (分)	抗拉强度 (MPa)	伸长率 (%)
[0429] 23	c	52	988	27.0	656
24	d	51	2500	29.9	624
25	e	53	2500	24.7	671
26	f	55	1717	35.5	572

[0430] 可知:在本实验例中,即使改变了XNBR的种类也表现出高疲劳耐久性。

[0431] 此外,一般而言,可知膜厚薄的手套的疲劳耐久性降低,但即使是超薄壁手套也能表现出高疲劳耐久性。

[0432] 此外,可知即使将固化温度缩短至更接近量产条件的15分钟左右,也能表现出高疲劳耐久性。

[0433] 然而,在原本的量产中,采用更严格的制造条件,因此与本实验例相比,疲劳耐久性的数值显著下降,但即使这样,与其它手套相比,疲劳耐久性的水平也高。

[0434] 本实验例的目的在于制造超薄壁手套,但作为XNBR的选择条件,根据抗拉强度(6N)、伸长率、疲劳耐久性的平衡来选择。

[0435] (4) 实验例4

[0436] 本实验例是在原申请时的实验例中追加了各实验的MIBK/水分配率、二甘醇(以下,有时简称为DEG)添加量、固化膜膜厚、拉伸伸长率的实验例。

[0437] 此外,最初,制造商沿袭将水溶率20%以下设为不溶的物质而进行了记载,但这次,对于实验28、29也重新测量了水溶率,并记载了该水溶率。在该基础上,按水溶率从低到高的顺序重新进行了排列。以下示出该表。

[0438] [表6]

实验	环氧交联剂				DEG	XNBR	膜厚	最终合格时的膜性能			贮存期
	种类	水溶率 (%)	MIBK/水分配率 (%)	添加量 (重量份)				添加量 (重量份)	种类	( $\mu\text{m}$ )	
27	D	14	70	0.7	0.7	c	59	380	40.1	528	116
28	B	18	76	0.7	0.7	b	55	442	23.2	510	120
29	C	20	71	0.7	0.7	b	54	355	19.6	490	74
30	A	27	87	0.7	0	d	57	563	35.9	548	120
31	F	41	43	0.7	2.8	b	55	243	46.5	589	48
32	E	64	51	0.75	0	b	50	359	35.7	586	48
33	H	99	28	0.5	0	a	80	402	43.0	570	17

[0440] 通过使用水溶率为10~90%的3价环氧交联剂,从而获得了具有至少2日以上的贮存期的浸渍成型用组合物。

[0441] 水溶率90%以下的3价以上的环氧交联剂用于溶剂系涂料,认为与水性涂料相比能够避免由水解导致的失活。认为水溶率小于10%的3价以上的环氧交联剂在MIBK中也难以溶解,疲劳耐久性、抗拉强度会降低。关于表6,可观察到这样的倾向性,但考虑到作为实验条件的4种XNBR、膜厚50~80 $\mu\text{m}$ 、环氧交联剂添加量、DEG添加量在各实验中分别不同这一点,在表3中将条件统一而再次验证了贮存期。如果观察表6,则可知疲劳耐久性的数值水平相对低,认为这是因为实验27~32的膜厚极薄等而导致的。

[0442] (5) 实验例5

[0443] 在实验例1中,对于水溶率90%以下的3价以上的环氧交联剂,预先用相同量的DEG溶解后,调制了浸渍成型用组合物。

[0444] 这是因为,越是水溶率低、MIBK/水分配率高的环氧交联剂,则粘度越高,如果不用DEG溶解则环氧交联剂难以分散。

[0445] DEG适合于使环氧交联剂分散于浸渍成型用组合物中,使环氧交联剂分散于XNBR粒子内。

[0446] 以下的表7是使DEG的有无,以及环氧交联剂与DEG的添加量的比例(环氧交联剂:DEG)变为50:50、20:80,表示贮存期和疲劳耐久性的结果的表。实验条件与表6的实验条件大致相同。以下,将其结果示于表7中。

[0447] [表7]

实验	环氧交联剂				环氧交联剂: DEG (重量比)	使用 XNBR	可用时间 (小时)	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	疲劳耐久性 (分钟)	抗拉强度 (MPa)
	种类	添加量 (重量份)	水溶率 (%)	MIBK/ 水分配率 (%)						
[0448] 34	A	0.7	27	87	100 : 0	d	120	59	563	35.9
35	A	0.7	27	87	50 : 50	c	116	60	621	40.6
36	A	0.7	27	87	20 : 80	c	96	60	542	40.5
37	A	0.7	27	87	20 : 80	b	144	56	933	40.7

[0449] 如果观察表7,则即使没有DEG,也能够获得适当的贮存期和疲劳耐久性,但如上述那样,从环氧交联剂的分散性的观点考虑,认为添加DEG的情况是更适合的,认为在量产时优选添加。

[0450] 关于DEG的添加量,基于各种研究的结果可知,从水分散性的观点考虑,环氧交联剂:DEG的重量比为20:80是良好的。然而,在实际的量产中,会变得过于蓬松,因此研究了DEG的添加量与环氧交联剂的水分散性的关系,结果发现如果环氧交联剂:DEG的重量比为50:50为止的情况下,则能够充分维持分散性。

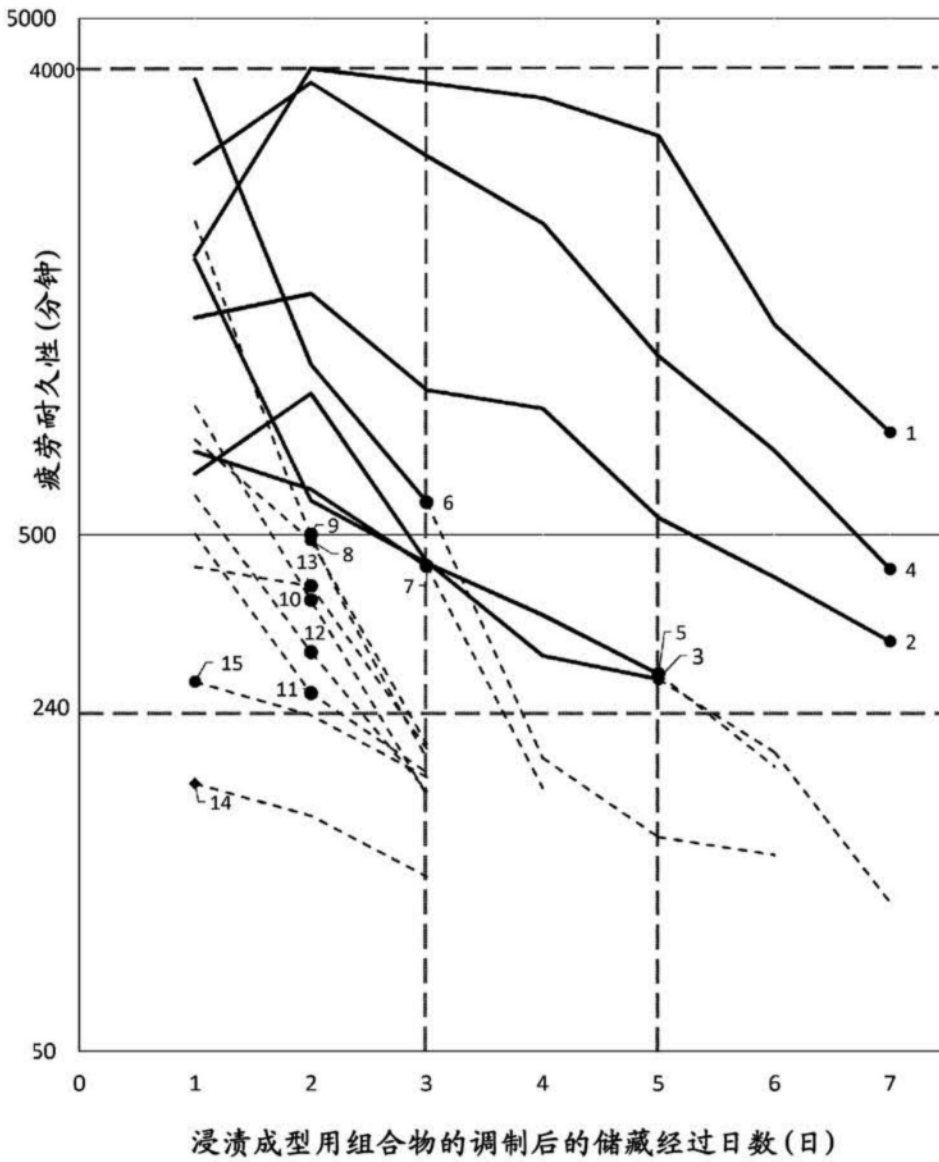


图1

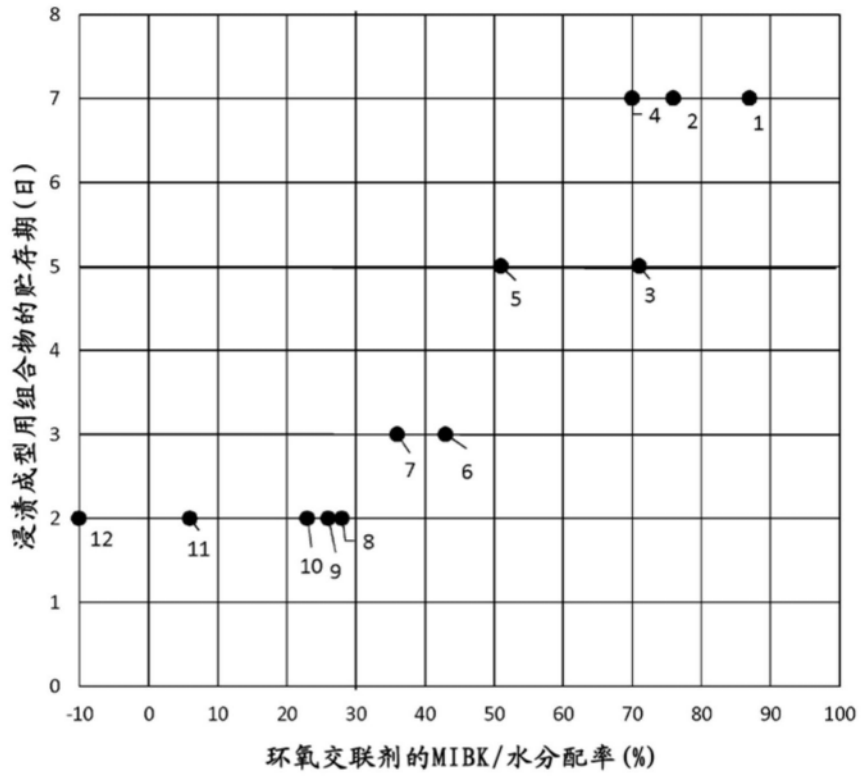


图2

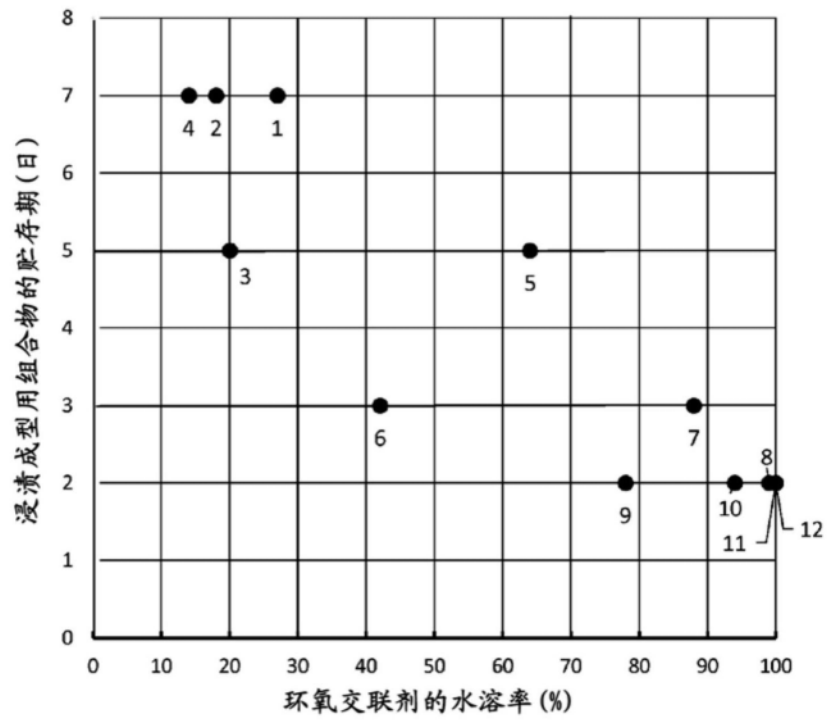


图3

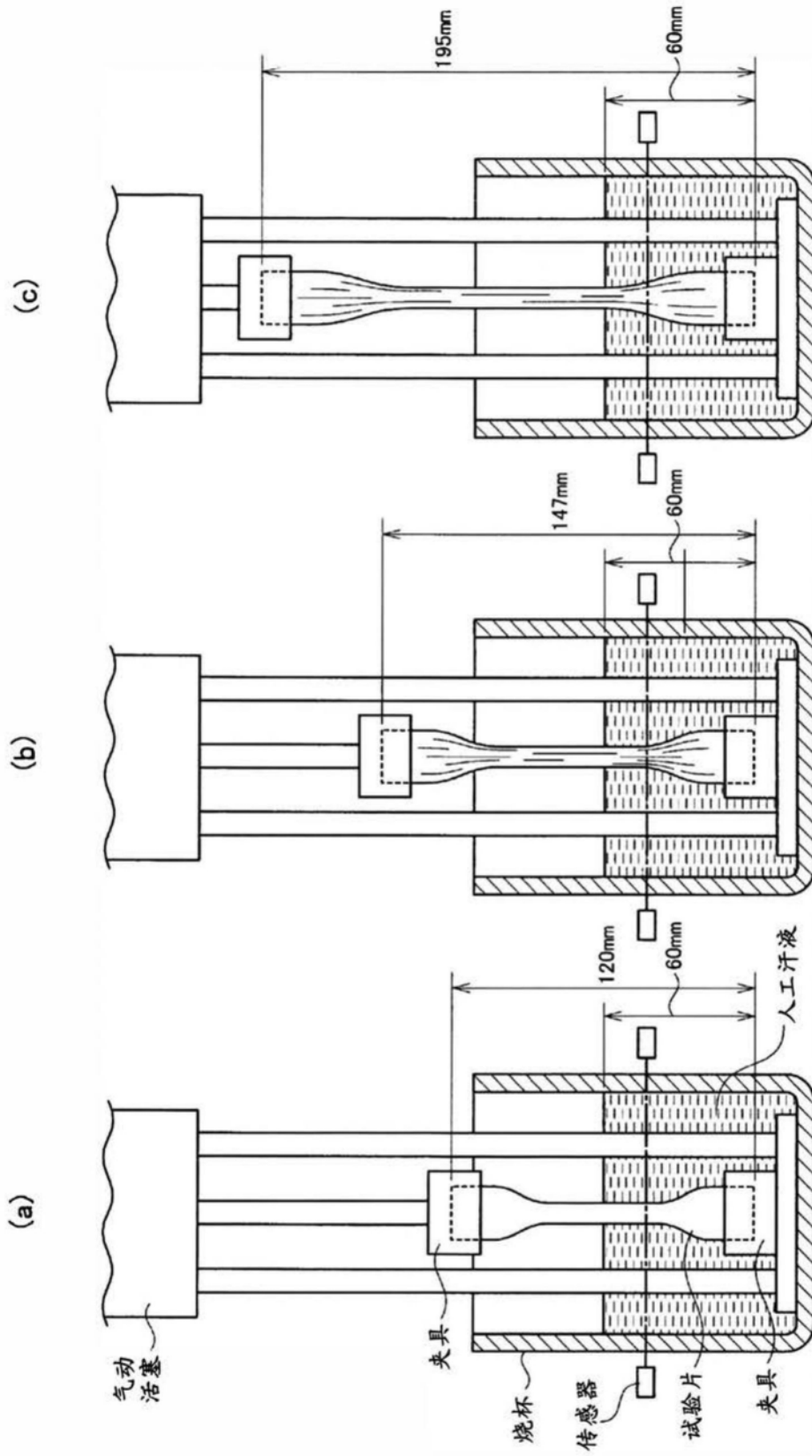


图4