

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 10 月 1 日(01.10.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/146334 A1

- (51) 国際特許分類:
A41D 19/00 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/053821
- (22) 国際出願日: 2015 年 2 月 12 日(12.02.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-063779 2014 年 3 月 26 日(26.03.2014) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目 3 5
番 5 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田中 寛樹(TANAKA Hiroki); 〒5920001
大阪府高石市高砂一丁目 3 番地 D I C 株式会
社 堺工場内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1010063
東京都千代田区神田淡路町二丁目 1 0 1 番地
ワテラストワー D I C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: GLOVES

(54) 発明の名称: 手袋

(57) Abstract: The problem to be solved by the present invention is to provide gloves having an improved oil grip properties using an aqueous urethane resin. The present invention provides gloves characterized by having a coating film produced using an aqueous urethane resin composition, wherein the aqueous urethane resin composition comprises an aqueous urethane resin (A), an aqueous medium (B) and a fluorine compound (C). The fluorine compound (C) is an essential component for imparting an excellent oil grip property. As the fluorine compound (C), a fluorine compound which is known as a surfactant or a surface modifier or the like can be used. The groves according to the present invention have an excellent oil grip property, excellent texture and excellent flexibility. Because an aqueous urethane resin composition is used for the gloves, the environmental load during the production of the gloves is low. Therefore, the gloves can be used suitably as industrial gloves for use in various fields including the fields of chemical industries, foods and medicine.

(57) 要約: 本発明が解決しようとする課題は、水性ウレタン樹脂を使用して、オイルグリップ性を向上した手袋を提供することである。本発明は、水性ウレタン樹脂(A)、水性媒体(B)及びフッ素化合物(C)を含有する水性ウレタン樹脂組成物を用いて得られた皮膜を有することを特徴とする手袋を提供するものである。前記フッ素化合物(C)は、優れたオイルグリップ性を付与するうえで必須の成分である。前記フッ素化合物(C)としては、界面活性剤や表面改質剤として知られるフッ素化合物等を用いることができる。本発明の手袋は、オイルグリップ性、風合い、柔軟性に優れるものである。また、水性ウレタン樹脂組成物を使用していることから、手袋製造時の環境負荷も小さいものである。従って、本発明の手袋は、化学工業分野、食品分野、医療分野等の様々な分野で使用される産業用手袋として好適に利用することができる。

WO 2015/146334 A1

明 細 書

発明の名称：手袋

技術分野

[0001] 本発明は、水性ウレタン樹脂組成物による皮膜を有する手袋に関するものである。

背景技術

[0002] 一般に弾性を有する材料として使用される天然ゴムやニトリルゴムなどの合成ゴムは、接触によりアレルギーを引き起こす危険性があるため、手袋用途では使用が避けられる場合があり、これに代わる材料として、ゴム弾性を有し比較的柔軟な溶剤型ウレタン樹脂が広く利用されている。

[0003] 一方、近年の環境調和型製品への要求に対する社会的気運の高まりを受け、手袋用途においても溶剤系ウレタン樹脂から水性ウレタン樹脂への移行が求められている。

[0004] 前記水性ウレタン樹脂を使用した手袋としては、例えば、水性ウレタンと有機充填剤とを含有する水性分散樹脂液を使用した手袋が知られている（例えば、特許文献1を参照）。しかしながら、前記水性ウレタン樹脂による皮膜を手袋外部に形成した場合には、グリップ（滑り止め）性に乏しい問題があった。

[0005] 現在、産業用手袋が使用される用途は多岐に渡り、例えば、機械油の付着した工業製品を取り扱う用途では、手袋に機械油が付着しても滑らずに工業部品を保持できる優れたオイルグリップ性が要求されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2001-123306号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明が解決しようとする課題は、水性ウレタン樹脂を使用して、オイル

グリップ性を向上した手袋を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、水性ウレタン樹脂（Ａ）、水性媒体（Ｂ）及びフッ素化合物（Ｃ）を含有する水性ウレタン樹脂組成物を用いて得られた皮膜を有することを特徴とする手袋を提供するものである。

発明の効果

[0009] 本発明の手袋は、オイルグリップ性、風合い、柔軟性に優れるものである。また、水性ウレタン樹脂組成物を使用していることから、手袋製造時の環境負荷も小さいものである。従って、本発明の手袋は、化学工業分野、食品分野、医療分野等の様々な分野で使用される産業用手袋として好適に利用することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の手袋は、水性ウレタン樹脂（Ａ）、水性媒体（Ｂ）及びフッ素化合物（Ｃ）を含有する水性ウレタン樹脂組成物を用いて得られた皮膜を有するものである。

[0011] 前記水性ウレタン樹脂（Ａ）は、後述する水性媒体（Ｂ）中に分散等し得るものであり、例えば、アニオン性基、カチオン性基、ノニオン性基等の親水性基を有するもの；乳化剤で強制的に水性媒体（Ｂ）中に分散するものなどを用いることができる。これらの水性ウレタン樹脂（Ａ）は単独で用いても２種以上を併用してもよい。これらの中でも、原料入手の容易性の点から、親水性基を有する水性ウレタン樹脂を用いることが好ましく、アニオン性基を有する水性ウレタン樹脂を用いることがより好ましい。

[0012] 前記アニオン性基を有する水性ウレタン樹脂を得る方法としては、例えば、カルボキシル基を有する化合物及びスルホニル基を有する化合物からなる群より選ばれる１種以上の化合物を原料として用いる方法が挙げられる。

[0013] 前記カルボキシル基を有する化合物としては、例えば、２，２′－ジメチロールプロピオン酸、２，２′－ジメチロールブタン酸、２，２′－ジメチロール酪酸、２，２′－吉草酸等を用いることができる。これらの化合物は

単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0014] 前記スルホニル基を有する化合物としては、例えば、3,4-ジアミノブタンスルホン酸、3,6-ジアミノ-2-トルエンスルホン酸、2,6-ジアミノベンゼンスルホン酸、N-(2-アミノエチル)-2-アミノエチルスルホン酸等を用いることができる。これらの化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0015] 前記カルボキシル基及びスルホニル基は、水性ウレタン樹脂組成物中で、一部又は全部が塩基性化合物に中和されていてもよい。前記塩基性化合物としては、例えば、アンモニア、トリエチルアミン、ピリジン、モルホリン等の有機アミン；モノエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン等のアルカノールアミン；ナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム等を含む金属塩基化合物などを用いることができる。

[0016] 前記カチオン性基を有する水性ウレタン樹脂を得る方法としては、例えば、アミノ基を有する化合物の1種又は2種以上を原料として用いる方法が挙げられる。

[0017] 前記アミノ基を有する化合物としては、例えば、トリエチレンテトラミン、ジエチレントリアミン等の1級及び2級アミノ基を有する化合物；N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン等のN-アルキルジアルカノールアミン、N-メチルジアミノエチルアミン、N-エチルジアミノエチルアミン等のN-アルキルジアミノアルキルアミンなどの3級アミノ基を有する化合物などを用いることができる。これらの化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0018] 前記ノニオン性基を有する水性ウレタン樹脂を得る方法としては、例えば、オキシエチレン構造を有する化合物の1種又は2種以上を原料として用いる方法が挙げられる。

[0019] 前記オキシエチレン構造を有する化合物としては、例えば、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシテトラメチレングリコール等のオキシエチレ

ン構造を有するポリエーテルポリオールを用いることができる。これらの化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0020] 前記強制的に水性媒体（B）中に分散する水性ウレタン樹脂を得る際に用いることができる乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビトールテトラオレエート、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン共重合体等のノニオン系乳化剤；オレイン酸ナトリウム等の脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、アルカンスルフォネートナトリウム塩、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム塩等のアニオン系乳化剤；アルキルアミン塩、アルキルトリメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩等のカチオン系乳化剤などを用いることができる。これらの乳化剤は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0021] 前記水性ウレタン樹脂（A）としては、具体的には、ポリオール（a1）、ポリイソシアネート（a2）、鎖伸長剤（a3）及び必要に応じて前記した親水性基を有する水性ウレタン樹脂を製造するために用いる原料を反応して得られるものを用いることができる。

[0022] 前記ポリオール（a1）としては、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリアクリルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリブタジエンポリオール、前記カルボキシル基を有する化合物、前記スルホン基を有する化合物、前記アミノ基を有する化合物、前記オキシエチレン構造を有する化合物等を用いることができる。これらのポリオールは単独で用いても2種以上を併用してもよい。前記ポリオール（a1）としては、これらの中でも、オイルグリップ性、柔軟性及び耐薬品性をより一層向上できる点から、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール及びポリカーボネートポリオールからなる群より選ばれる1種以上を含有するこ

とが好ましい。

[0023] 前記ポリエステルポリオールとしては、例えば、水酸基を有する化合物と多塩基酸との反応物を用いることができる。

[0024] 前記水酸基を有する化合物としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、3-メチルペンタンジオール、シクロヘキサンジメタノール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン等を用いることができる。これらの化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0025] 前記多塩基酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、1,12-ドデカンジカルボン酸、マレイン酸、グルタル酸、ピメリン酸、イタコン酸、クロレンド酸、1,2,4-ブタン-トリカルボン酸、クロレンド酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p,p'-ジカルボン酸及びこれらジカルボン酸の無水物あるいはエステル形成誘導体；p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸及びこれらのヒドロキシカルボン酸等を用いることができる。これらの化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0026] 前記ポリエステルポリオールの水酸基価としては、オイルグリップ性及び柔軟性をより一層向上できる点から、20~230mg KOH/gの範囲であることが好ましく、28~110mg KOH/gの範囲であることがより好ましい。なお、前記ポリエステルポリオールの水酸基価は、JIS K 0070-1992に準拠して測定した値を示す。

[0027] 前記ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリオキシエチレンポリオール、ポリオキシプロピレンポリオール、ポリオキシテトラメチレンポリ

オール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンポリオール、ポリオキシエチレンポリオキシテトラメチレンポリオール、ポリオキシプロピレンポリオキシテトラメチレンポリオール等を用いることができる。これらのポリエーテルポリオールは単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0028] 前記ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、炭酸エステル及び／又はホスゲンと、2個以上の水酸基を有する化合物とを反応させて得られるものを用いることができる。

[0029] 前記炭酸エステルとしては、例えば、メチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルカーボネート、ジエチルカーボネート、シクロカーボネート、ジフェニルカーボネート等を用いることができる。これらの炭酸エステルは単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0030] また、前記2個以上の水酸基を有する化合物としては、例えば、前記水酸基を有する鎖伸長剤と同様のものを用いることができる。これらの化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、カッティング性をより一層向上できる点から、脂肪族ポリオール及び／又は脂環式ポリオールを用いることが好ましく、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノールからなる群より選ばれる1種以上の化合物を用いることがより好ましい。

[0031] 前記ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール及びポリカーボネートポリオールの合計量としては、オイルグリップ性、及び、柔軟性をより一層向上できる点から、ポリオール(a1)中70質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましい。

[0032] 前記ポリイソシアネート(a2)としては、例えば、フェレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、カルボジイミド化ジフェニルメタンポリイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジ

シクロヘキシルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等の脂肪族または脂環式ポリイソシアネートなどを用いることができる。これらのポリイソシアネートは単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、オイルグリップ性、及び、柔軟性をより一層向上できる点から、芳香族ポリイソシアネートを用いることが好ましく、ジフェニルメタンジイソシアネートを用いることがより好ましい。

[0033] 前記鎖伸長剤 (a 3) としては、例えば、エチレンジアミン、1, 2-プロパンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、イソホロンジアミン、1, 2-シクロヘキサンジアミン、1, 3-シクロヘキサンジアミン、1, 4-シクロヘキサンジアミン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、ヒドラジン等のアミノ基を有する鎖伸長剤；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、サッカロース、メチレングリコール、グリセリン、ソルビトール、ビスフェノールA、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、トリメチロールプロパン等の水酸基を有する鎖伸長剤などを用いることができる。これらの鎖伸長剤は単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、オイルグリップ性及び耐薬品性をより一層向上できる点から、水酸基を有する鎖伸長剤を用いることが好ましい。

[0034] 前記水性ウレタン樹脂 (A) の製造方法としては、例えば、無溶剤下または有機溶剤の存在下、前記ポリオール (a 1) と前記ポリイソシアネート (a 2) と前記鎖伸長剤 (a 3) とを混合し、50～100℃の範囲で、3～15時間反応させることによって製造する方法；無溶剤下または有機溶剤の

存在下で、前記ポリオール（a 1）と前記ポリイソシアネート（a 2）とを混合し、50～100℃の範囲で3～15時間反応させることによって、イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得、次いで、該ウレタンプレポリマーと前記鎖伸長剤（a 3）とを反応させることによって製造する方法等が挙げられる。前記反応で有機溶剤を使用した

[0035] 前記ポリオール（a 1）と前記ポリイソシアネート（a 2）と前記鎖伸長剤（a 3）との反応は、前記ポリオール（a 1）及び前記鎖伸長剤（a 3）が有する水酸基及びアミノ基の合計と、前記ポリイソシアネート（a 2）が有するイソシアネート基との当量割合〔イソシアネート基／水酸基及びアミノ基〕が0.9～1.1の範囲であることが好ましく、0.95～1.05の範囲であることがより好ましい。

[0036] 前記水性ウレタン樹脂（A）を製造する際に用いることができる前記有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン溶剤；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル溶剤；アセトニトリル等のニトリル溶剤；ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド溶剤などを用いることができる。前記有機溶剤は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0037] 以上の方法により得られる前記水性ウレタン樹脂（A）の重量平均分子量としては、オイルグリップ性、柔軟性及び機械的強度をより一層向上できる点から、30,000～1,000,000の範囲であることが好ましく、50,000～500,000の範囲であることがより好ましい。なお、前記水性ウレタン樹脂（A）の重量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）法により、下記の条件で測定した値を示す。

[0038] 測定装置：高速GPC装置（東ソー株式会社製「HLC-8220GPC」）

カラム：東ソー株式会社製の下記のカラムを直列に接続して使用した。

「TSK gel G5000」（7.8mm I.D. × 30cm）× 1本

「TSK gel G4000」（7.8mm I.D. × 30cm）× 1本

「TSK gel G3000」(7.8mm I.D. × 30cm) × 1本

「TSK gel G2000」(7.8mm I.D. × 30cm) × 1本

検出器：RI（示差屈折計）

カラム温度：40℃

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）

流速：1.0mL／分

注入量：100μL（試料濃度0.4質量%のテトラヒドロフラン溶液）

標準試料：下記の標準ポリスチレンを用いて検量線を作成した。

[0039]（標準ポリスチレン）

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン A-500」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン A-1000」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン A-2500」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン A-5000」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-1」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-2」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-4」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-10」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-20」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-40」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-80」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-128」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-288」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-550」

[0040] 前記水性ウレタン樹脂（A）の含有量としては、保存性及び作業性を向上できる点から、前記水性ウレタン樹脂組成物中10～60質量%の範囲であることが好ましく、20～50質量%の範囲であることがより好ましい。

[0041] 前記水性媒体（B）としては、例えば、水、水と混和する有機溶剤、及びこれらの混合物等を用いることができる。前記水と混和する有機溶剤として

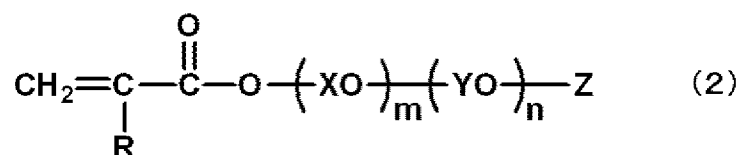
は、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール等のアルコール溶剤；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン溶剤；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のポリアルキレングリコール溶剤；ポリアルキレンポリオールアルキルエーテル溶剤；*N*-メチル-2-ピロリドン等のラクタム溶剤などを用いることができる。

[0042] 前記水性媒体（B）の含有量としては、保存性及び作業性を向上できる点から、前記水性ウレタン樹脂組成物中40～85質量%の範囲であることが好ましく、45～70質量%の範囲であることがより好ましい。

[0043] 前記フッ素化合物（C）は、優れたオイルグリップ性を付与するうえで必須の成分である。前記フッ素化合物（C）としては、界面活性剤や表面改質剤として知られるフッ素化合物等を用いることができる。前記フッ素化合物（C）は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0044] 前記フッ素化合物（C）としては、前記水性媒体（B）への溶解性及びオイルグリップ性をより一層向上できる点から、炭素原子数4～6のフッ素化アルキル基を有する重合性単量体（c1）及び下記一般式（2）で表されるポリオキシアルキレン鎖を有する重合性単量体（c2）を必須成分とする重合性単量体（c）を重合して得られたものを用いることが好ましい。

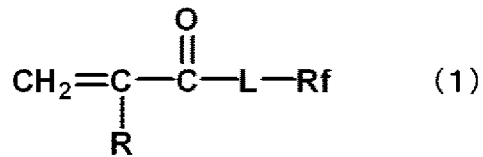
[0045] [化1]



（式（2）中、Rは水素原子又はメチル基であり、X及びYはそれぞれ独立のアルキレン基であり、m及びnはそれぞれ0または1以上の整数であり、かつmとnの合計は3以上であり、Zは水素原子又は炭素原子数1～6のアルキル基である。）

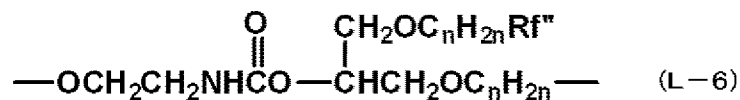
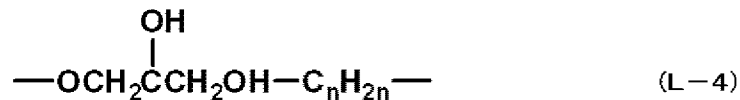
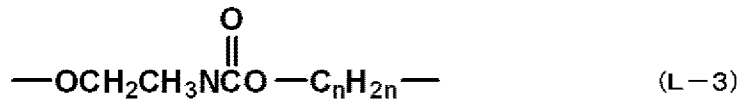
[0046] 前記重合性単量体（c1）としては、例えば、下記一般式（1）で表されるものを用いることができる。

[0047] [化2]



(上記一般式(1)中、Rは水素原子、フッ素原子、メチル基、シアノ基、フェニル基、ベンジル基又は $-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{Rf}'$ (nは1~8の整数を表し、Rf'は下記式(Rf-1)~(Rf-7)のいずれか1つの基を表す。)を表し、Lは、下記式(L-1)~(L-10)のいずれか1つの基を表し、Rfは下記式(Rf-1)~(Rf-7)のいずれか1つの基を表す。)

[0048] [化3]



(上記式(L-1)、(L-3)、(L-5)、(L-6)及び(L-7)

中の n は 1 ～ 8 の整数を表す。上記式 (L-8)、(L-9) 及び (L-10) 中の m は 1 ～ 8 の整数を表し、 n は 0 ～ 8 の整数を表す。上記式 (L-6) 及び (L-7) 中の Rf' は下記式 (Rf-1) ～ (Rf-7) のいずれか 1 つの基を表す。)

[0049] [化4]



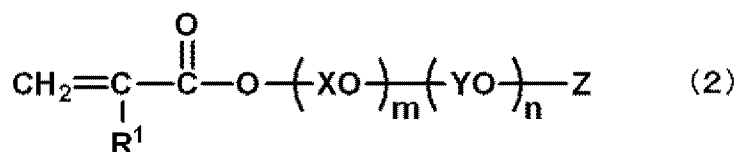
(上記式 (Rf-1) ～ (Rf-4) 中の n は 4 ～ 6 の整数を表す。上記式 (Rf-5) 中の m は 1 ～ 5 の整数であり、 n は 0 ～ 4 の整数であり、かつ m 及び n の合計は 4 ～ 5 である。上記式 (Rf-6) 中の m は 0 ～ 4 の整数であり、 n は 1 ～ 4 の整数であり、 p は 0 ～ 4 の整数であり、かつ m 、 n 及び p の合計は 4 ～ 5 である。)

[0050] 前記重合性単量体 (c1) の使用量としては、オイルグリップ性をより一層向上できる点から、前記重合性単量体 (c) 中 3 ～ 60 質量%の範囲であることが好ましく、5 ～ 50 質量%の範囲がより好ましい。

[0051] 前記重合性単量体 (c2) は、ポリオキシアルキレン鎖を有する単量体である。前記重合性単量体 (c2) としては、例えば、下記一般式 (2) で表されるものを用いることができる。前記重合性単量体 (c2) は単独で用い

て2種以上を併用してもよい。

[0052] [化5]



(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基であり、X及びYはそれぞれ独立のアルキレン基であり、m及びnはそれぞれ0または1以上の整数であり、かつmとnの合計は3以上であり、Zは水素原子又は炭素原子数1～6のアルキル基である。)

[0053] なお、上記一般式(2)中のX及びYはアルキレン基であるが、このアルキレン基は、置換基を有していてもよい。 $-\text{O}-\left(\text{XO}\right)_m-\left(\text{YO}\right)_n-$ 部分の具体例としては、繰返し単位数mが3以上の整数でnが0であり、かつXがプロピレンであるポリオキシプロピレン、繰返し単位数mが3以上の整数でnが0であり、かつXがブチレンであるポリオキシブチレン、繰返し単位数mが3以上の整数でnが0であり、かつXがテトラメチレンであるポリオキシテトラメチレン、繰返し単位数m及びnがともに1以上の整数であり、かつX又はYがエチレンで他方がプロピレンであるエチレンオキシドとプロピレンオキシドとの共重合体であるポリオキシアルキレン、繰返し単位数m及びnがともに1以上の整数であり、かつX又はYがプロピレンで他方がブチレンであるプロピレンオキサイドとブチレンオキサイドとの共重合体であるポリオキシアルキレン、繰返し単位数m及びnがともに1以上の整数であり、かつX又はYがエチレンで他方がテトラメチレンであるエチレンオキサイドとテトラヒドロフランとの共重合体であるポリオキシアルキレン等が挙げられる。なお、これらのポリオキシアルキレンの重合度、すなわち一般式(2)中のmとnとの合計が3～50の範囲のものが好ましい。なお、Xを含む繰返し単位とYを含む繰返し単位とは、ランダム状に配置されてもブロック状に配置されても構わない。なお、本発明において、「ブチレン」とは炭素原子数が4つの分岐状のアルキレンをいい、「テトラメチレン」と

は炭素原子数が4つの直鎖状のアルキレンをいう。また、「プロピレン」は直鎖状のものでも分岐状のものでもよい。

[0054] 前記重合性単量体 (c 2) のより具体的な例としては、ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリテトラメチレングリコール (メタ) アクリレート、ポリ (エチレングリコール・プロピレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリ (エチレングリコール・テトラメチレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール・ポリテトラメチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリ (プロピレングリコール・テトラメチレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール・ポリテトラメチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリ (プロピレングリコール・ブチレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール・ポリブチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリ (エチレングリコール・ブチレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール・ポリブチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリ (テトラエチレングリコール・ブチレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、ポリテトラエチレングリコール・ポリブチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリブチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリ (エチレングリコール・トリメチレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール・ポリトリメチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリ (プロピレングリコール・トリメチレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール・ポリトリメチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリ (トリメチレングリコール・テトラメチレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、ポリトリメチレングリコール・ポリテトラメチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリ (ブチレングリコール・トリメチレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、ポリブチレングリコール・ポリトリメチレングリコールモノ (メタ) アクリレート等が挙げられる。これらの単量体 (B

）は、１種類のみで用いることも２種以上併用することもできる。

[0055] なお、「ポリ（エチレングリコール・プロピレングリコール）」は、エチレングリコールとプロピレングリコールとのランダム共重合物を意味し、「ポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコール」は、エチレングリコールとプロピレングリコールとのブロック共重合物を意味し、他のものも同様である。これらの単量体（Ｂ）の中でも、本発明のコーティング組成物中の他の成分との相溶性が良好となることから、少なくともポリオキシプロピレン鎖、ポリオキシブチレン鎖又はポリオキシテトラメチレン鎖を有する（メタ）アクリレートが好ましく、少なくともポリオキシブチレン鎖又はポリオキシテトラメチレン鎖を有する（メタ）アクリレートがより好ましい。

[0056] 前記重合性単量体（ｃ２）としては、前記水性媒体（Ｂ）との相溶性がより一層向上する点から、ポリオキシエチレン鎖を有するものを用いることが好ましく、ポリオキシエチレン鎖及びポリオキシプロピレン鎖を有するものがより好ましく、ポリ（エチレングリコール・プロピレングリコール）モノ（メタ）アクリレートが更に好ましい。

[0057] また、前記重合性単量体（ｃ２）としてポリオキシエチレン鎖及びポリオキシプロピレン鎖を有するものを用いる場合の、ポリオキシエチレン鎖とポリオキシプロピレン鎖とのモル比〔EO／PO〕としては、前記水性媒体（Ｂ）との相溶性がより一層向上する点から、１０／９０～８０／２０の範囲であることが好ましく、２０／８０～６０／４０の範囲がより好ましい。

[0058] 前記重合性単量体（ｃ２）としては、例えば、新中村化学工業株式会社製の「NKエステルAMP－１０Ｇ」、「NKエステルAMP－２０Ｇ」、「NKエステルAMP－６０Ｇ」、日油株式会社製の「ブレンマーPME－１００」、「ブレンマーPME－２００」、「ブレンマーPME－４００」、「ブレンマーPME－４０００」、「ブレンマーPP－１０００」、「ブレンマーPP－５００」、「ブレンマーPP－８００」、「ブレンマー70PEP－３５０Ｂ」、「ブレンマー55PET－８００」、「ブレンマー50POEP－８００Ｂ」、「ブレンマー10PPB－５００Ｂ」、「ブレンマ

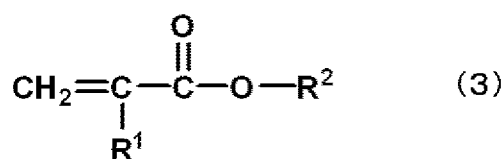
「NKH-5050」、「ブレンマーAP-400」、サートマー社製の「SR604」等を市販品として入手することができる。

[0059] 前記重合性単量体(c2)の使用量としては、オイルグリップ性、前記水性媒体(B)への溶解性及び機械的強度をより一層向上できる点から、前記重合性単量体(c)中40～97質量%の範囲であることが好ましく、50～95質量%の範囲がより好ましい。

[0060] 前記重合性単量体(c)は、前記重合性単量体(c1)及び前記重合性単量体(c2)以外に他の重合性単量体を使用してもよい。

[0061] 前記その他の重合性単量体としては、例えば、下記一般式(3)で表される重合性単量体；加水分解性シリル基を有する重合性単量体；スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン等の芳香族ビニル化合物；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド化合物などを用いることもできる。これらの重合性単量体は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0062] [化6]



(式(3)中、R¹は水素原子又はメチル基であり、R²は炭素原子数1～18の直鎖状、分岐状又は環構造を有するアルキル基である。)

[0063] なお、上記一般式(3)中のR²は炭素原子数1～18の直鎖状、分岐状又は環構造を有するアルキル基であるが、このアルキル基は、脂肪族又は芳香族の炭化水素基、水酸基等の置換基を有していてもよい。上記一般式(3)で表される重合性単量体の具体例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチル

ヘキシル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸ステアリル等の（メタ）アクリル酸の炭素原子数が１～１８のアルキルエステル；ジシクロペンタニルオキシルエチル（メタ）アクリレート、イソボルニルオキシルエチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、ジメチルアダマンチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸の炭素原子数１～１８の橋かけ環状アルキルエステルなどが挙げられる。これらの重合性単量体は単独で用いても２種以上を併用してもよい。

[0064] 前記フッ素化合物（Ｃ）中のフッ素原子の含有率としては、オイルグリップ性及び水性媒体（Ｂ）との溶解性をより一層向上できる点から、１～４０質量％の範囲であることが好ましく、２～３５質量％の範囲であることがより好ましい。なお、前記フッ素化合物（Ｃ）中のフッ素原子の含有率は、重合性単量体（ｃ）の合計量に対するフッ素原子の質量比率から算出した値を示す。

[0065] 前記フッ素化合物（Ｃ）の数平均分子量としては、オイルグリップ性及び水性媒体（Ｂ）との溶解性をより一層向上できる点から、２，０００～１００，０００の範囲であることが好ましく、２，５００～５０，０００の範囲がより好ましい。なお、前記フッ素化合物（Ｃ）の数平均分子量は、ＧＰＣ測定に基づきポリスチレン換算した値である。なお、ＧＰＣの測定条件は以下の通りである。

[0066] [ＧＰＣ測定条件]

測定装置：東ソー株式会社製「ＨＬＣ－８２２０ ＧＰＣ」

カラム：東ソー株式会社製ガードカラム「ＨＨＲ－Ｈ」（６．０ｍｍＩ．Ｄ．×４ｃｍ）＋東ソー株式会社製「ＴＳＫ－ＧＥＬ ＧＭＨＨＲ－Ｎ」（７．８ｍｍＩ．Ｄ．×３０ｃｍ）

＋東ソー株式会社製「ＴＳＫ－ＧＥＬ ＧＭＨＨＲ－Ｎ」（７．８ｍｍＩ．Ｄ．×３０ｃｍ）

+東ソー株式会社製「TSK-GEL GMHHR-N」(7.8mm I.D. × 30cm)

+東ソー株式会社製「TSK-GEL GMHHR-N」(7.8mm I.D. × 30cm)

検出器：ELSD (オルテック製「ELSD 2000」)

データ処理：東ソー株式会社製「GPC-8020モデルIIデータ解析バージョン4.30」

測定条件：カラム温度 40℃

展開溶媒 テトラヒドロフラン (THF)

流速 1.0ml/分

試料：樹脂固形分換算で1質量%のテトラヒドロフラン溶液をマイクロフィルターでろ過したもの(100μl)。

標準試料：前記「GPC-8020モデルIIデータ解析バージョン4.30」の測定マニュアルに準拠して、分子量が既知の下記の単分散ポリスチレンを用いた。

[0067] (単分散ポリスチレン)

東ソー株式会社製「A-500」

東ソー株式会社製「A-1000」

東ソー株式会社製「A-2500」

東ソー株式会社製「A-5000」

東ソー株式会社製「F-1」

東ソー株式会社製「F-2」

東ソー株式会社製「F-4」

東ソー株式会社製「F-10」

東ソー株式会社製「F-20」

東ソー株式会社製「F-40」

東ソー株式会社製「F-80」

東ソー株式会社製「F-128」

東ソー株式会社製「F-288」

東ソー株式会社製「F-550」

[0068] 前記フッ素化合物（C）の使用量としては、オイルグリップ性及び水性媒体（B）との溶解性をより一層向上できる点から、前記水性ウレタン樹脂100質量部に対して1～25質量部の範囲であることが好ましく、2～20質量部の範囲がより好ましい。

[0069] 本発明で用いる水性ウレタン樹脂組成物は、前記水性ウレタン樹脂（A）、前記水性媒体（B）及び前記フッ素化合物（C）を必須成分として含有するが、必要に応じてその他の添加剤を含有してもよい。

[0070] 前記その他の添加剤としては、例えば、会合型増粘剤、消泡剤、ウレタン化触媒、シランカップリング剤、充填剤、チキソ性付与剤、粘着付与剤、ワックス、熱安定剤、耐光安定剤、蛍光増白剤、発泡剤、泡安定剤、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、顔料、染料、導電性付与剤、帯電防止剤、透湿性付与剤、撥水剤、撥油剤、中空発泡体、結晶水含有化合物、難燃剤、吸水剤、吸湿剤、消臭剤、防黴剤、防腐剤、防藻剤、顔料分散剤、ブロッキング防止剤、加水分解防止剤等を用いることができる。これらの添加剤は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0071] また、本発明で用いる水性ウレタン樹脂組成物は、使用用途によって異なる耐久性や柔軟性が必要とされることから、例えば、スチレン-ブタジエン共重合体（SBR）、ブタジエン共重合体（BR）、イソプレン共重合体（IR）、エチレン-プロピレンジエン共重合体（EPDM）、クロロプレン重合体（CR）、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体（NBR）、ブチル重合体（IIR）、天然ゴム（NR）等を含有してもよい。

[0072] 前記アクリロニトリル-ブタジエン共重合体としては、例えば、アクリロニトリルとブタジエンと必要に応じてその他のビニル重合体とを重合することによって得られるものを用いることができる。

[0073] 前記水性ウレタン樹脂組成物の製造方法としては、前記水性ウレタン樹脂（A）を得た後、必要に応じて、前記水性ウレタン樹脂（A）中のカルボキ

シル基を必要に応じて中和し、次いで、前記水性媒体（B）を供給・混合し、該水性媒体（B）中に前記水性ウレタン樹脂（A）を分散させる。次いで、前記水性ウレタン樹脂（A）の製造時に有機溶剤を用いた場合には、脱溶剤する。その後、前記フッ素化合物（C）及び必要に応じて前記その他の添加剤を添加・攪拌することによって製造する方法が挙げられる。

[0074] 前記水性ウレタン樹脂（A）と前記水性媒体（B）とを混合する際には、必要に応じてホモジナイザー等の機械を使用しても良い。

[0075] また、前記水性ウレタン樹脂組成物を製造する際には、前記水性媒体（B）中における前記水性ウレタン樹脂（A）の分散性を向上させる点から、前述の乳化剤を用いてもよい。

[0076] 前記水性ウレタン樹脂組成物の粘度としては、作業性をより一層向上できる点から、50～10,000 mPa・sの範囲であることが好ましく、1,000～3,000 mPa・sの範囲がより好ましい。なお、前記水性ウレタン樹脂組成物の粘度は、25℃においてB型粘度計にて測定した値を示す

[0077] 本発明で用いる前記水性ウレタン樹脂組成物は、手袋以外にも、カテーテルの管等の医療用チューブなどにも使用することができる。

[0078] 前記水性ウレタン樹脂組成物を用いて得られた皮膜を有する手袋を製造する方法としては、例えば、はじめに手型、管型等を後述する凝固剤中に浸漬した後、必要に応じて乾燥することで、前記手型等の表面に前記凝固剤中の金属塩等を付着させ、次いで、前記手型等を前記水性ウレタン樹脂組成物中に浸漬した後、その表面を水で洗浄し、乾燥することにより、前記手型等の表面に凝固した皮膜を有する手袋を製造する方法が挙げられる。

[0079] 前記凝固剤としては、例えば、硝酸カルシウム、塩化カルシウム、硝酸亜鉛、塩化亜鉛、酢酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、塩化ナトリウム等の金属塩溶液；蟻酸、酢酸等の酸溶液などを用いることができる。前記金属塩や酸を溶解しうる溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール等を用いることができる。前記凝固剤中に含まれる金属塩は

、前記凝固剤の全量に対して1～50質量%程度含まれることが好ましい。
また、前記凝固剤中に前記塗布物を浸漬する時間は、概ね1～10分程度であることが好ましい。また、前記凝固剤は、概ね5～60℃の温度で使用する
ことが好ましい。

[0080] 前記手型や管型は、凝固剤中に浸漬する際に、常温であってもよく、概ね30～70℃に加温されていてもよい。また、前記凝固剤も、前記手型等と同様に常温であってもよいが、前記手型等が加温されている場合には、概ね30～70℃に加温されていてもよい。

[0081] また、前記手型や管型には、予めナイロン繊維等の編み物からなる手袋状物や管状物が装着されていてもよい。具体的には、はじめに、前記編み物からなる手袋状物等が装着された手型等を、前記凝固剤中に浸漬した後、必要に応じて乾燥することで、前記手袋状物等に前記凝固剤を含浸する。次いで、前記手型等を前記水性ウレタン樹脂組成物中に浸漬した後、その表面を水で洗浄し、乾燥することで、前記手袋状物等の表面に凝固した皮膜からなる手袋等が形成し、前記手型及び手袋状物等から前記手袋等を剥離することで、前記手型等に応じた形状をした凝固皮膜からなる手袋等を得ることができる。前記管を製造する場合も、前記管型、及び、ナイロン繊維等の編み物からなる管状物を用いること以外は、前記と同様の方法で製造することができる。

[0082] 前記編み物は、前記ナイロン繊維に限らず、ポリエステル繊維やアラミド繊維、ポリエチレン繊維、綿等によって構成されたものを用いることができる。また、前記編み物の代わりに、前記繊維からなる織物を用いることもできる。また、前記編み物の代わりに、塩化ビニル、天然ゴム、合成ゴム等の樹脂材料からなる手袋状物や管状物を用いることもできる。

[0083] また、前記手袋に形成される前記皮膜としては、オイルグリップ性をより一層向上できる点から、発泡構造を有するものであることが好ましい。前記皮膜が発泡構造を有する場合には、手袋に付着する油が前記発泡構造に入り込み、オイルグリップ性が一層向上する。

[0084] 前記皮膜に発泡構造を形成させる方法としては、前述した手袋の製造方法において、用いる水性ウレタン樹脂組成物をハンドミキサー等により予め機械発泡等させ発泡液を得、該発泡液に前記手形等を浸漬させる方法が挙げられる。

[0085] 前記発泡構造を有する皮膜を得る際の前記水性ウレタン樹脂組成物の発泡倍率としては、オイルグリップ性をより一層向上できる点から、1. 2～4倍の範囲であることが好ましい。なお、前記発泡倍率は、発泡前後の水性ウレタン樹脂組成物の質量の比を示す。

[0086] 以上の方法により得られる皮膜中のフッ素原子の含有率としては、手袋の風合い、機械的強度及びオイルグリップ性をより一層向上できる点から、0. 01～9質量%の範囲であることが好ましく、0. 1～8質量%の範囲であることがより好ましい。

[0087] なお、前記皮膜中のフッ素原子の含有率は、皮膜を、適切な助燃剤と共に自動試料燃焼装置を用いて燃焼させ、発生したガスを吸収液15 mLに捕集し、燃焼後、その吸収液を必要に応じて希釈し、下記のイオンクロマトグラフにより定量分析を行って得られた値を示す。

[0088] [分析装置]

(自動試料燃焼装置) 三菱化学アナリティック社製「AQF-100」

(イオンクロマトグラフ) Thermo Fisher Scientific社製「ICS-3000」

[0089] [測定条件]

(自動試料燃焼装置)

温度; Inlet 1, 000℃、Outlet 1, 100℃

ガス流量; 酸素400 mL/min、アルゴン/酸素200 mL/min、アルゴン (送水ユニット: 目盛4) 150 mL/min

(イオンクロマトグラフ)

分離カラム; Dioxon IonPac AS18 (4 mm×250 mm)

ガードカラム；D i c n e x I o n P a c A G 1 8 (4 mm×5 0 m m)

除去システム；A E R S - 5 0 0 (エクスターナルモード)

検出器；電気伝導度検出器

溶離液；水酸化カリウム水溶液（溶離液ジェネレーターE G C i i i iを使用）

溶離液流量；1 m L / m i n

試料注入量；2 5 0 μ L

[0090] [フッ素原子の含有率の算出方法]

試料（皮膜）中の全フッ素の含有率（質量％）＝（測定溶液中のF⁻面積－検量線切片）／検量線の傾き×吸収液量[m L]×希釈率[倍]／（試料採取量[m g]／1 0 0 0）／1 0 0 0 0

（＊測定溶液＝2 5 0 μ Lの注入試料）

実施例

[0091] 以下、実施例を用いて、本発明をより詳細に説明する。

[0092] [合成例1] ポリエステルポリオール（a 1 - 1 - 1）の合成

3リットルのフラスコに1，4－ブタンジオールを4 7 7．5質量部、アジピン酸を6 9 3．5質量部、及び、エステル化触媒としてテトライソプロポキシチタンを0．0 6質量部添加し、1 2 0℃でそれらを溶融した。次いで、攪拌しながら3時間～4時間かけて2 2 0℃へ昇温し10時間保持した後、1 0 0℃に冷却することによって、ポリエステルポリオール（a 1 - 1 - 1）（水酸基価：6 2．3 m g K O H / g）を調製した。

[0093] [合成例2] フッ素化合物（C - 1）の合成

攪拌装置、コンデンサー、滴下装置及び温度計を備えたガラスフラスコに、トルエンを2 0 0質量部入れ、窒素気流中、攪拌しながら1 0 5℃に昇温した。次いで、3，3，4，4，5，5，6，6，7，7，8，8，8－トリデカフルオロオクチルアクリレート（以下、「T D F O A」と略記する。）1 0質量部及び平均繰り返し単位数1 1のオキシエチレン部位と平均繰り

返し単位数22のオキシプロピレン部位を有するポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノアクリレート（以下、「EOPOA」と略記する。）90質量部をトルエン125質量部に溶解したモノマー溶液と、*t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート8質量部をトルエン20質量部に溶解したラジカル重合開始剤溶液の2種類の滴下液をそれぞれ別々の滴下装置にセットし、フラスコ内を105℃に保ちながら同時に2時間かけて滴下した。滴下終了後、105℃で13時間攪拌した後、減圧下で溶媒を留去することにより、フッ素化合物（C-1）を得た。前記フッ素化合物（C-1）の数平均分子量は5,700、重量平均分子量は11,200であった。また、フッ素原子の含有率は5.9質量%であった。

[0094] [合成例3] フッ素化合物（C-2）の合成

攪拌装置、コンデンサー、滴下装置、温度計を備えたガラスフラスコに、トルエンを200質量部入れ、窒素気流中、攪拌しながら105℃に昇温した。次いで、TDFOA20質量部及びEOPOA80質量部をトルエン125質量部に溶解したモノマー溶液と、*t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート8質量部をトルエン20質量部に溶解したラジカル重合開始剤溶液の2種類の滴下液をそれぞれ別々の滴下装置にセットし、フラスコ内を105℃に保ちながら同時に2時間かけて滴下した。滴下終了後、105℃で13時間攪拌した後、減圧下で溶媒を留去することにより、フッ素化合物（C-2）を得た。このフッ素化合物（C-2）の数平均分子量は5,100、重量平均分子量は10,100であった。また、フッ素原子の含有率は12質量%であった。

[0095] [合成例4] フッ素化合物（C-3）の合成

攪拌装置、コンデンサー、滴下装置、温度計を備えたガラスフラスコに、トルエンを200質量部入れ、窒素気流中、攪拌しながら105℃に昇温した。次いで、TDFOA0.8質量部及びEOPOA99.2質量部をトルエン125質量部に溶解したモノマー溶液と、*t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート8質量部をトルエン20質量部に溶解したラジカル重

合開始剤溶液の2種類の滴下液をそれぞれ別々の滴下装置にセットし、フラスコ内を105℃に保ちながら同時に2時間かけて滴下した。滴下終了後、105℃で13時間攪拌した後、減圧下で溶媒を留去することにより、フッ素化合物(C-3)を得た。このフッ素化合物(C-3)の数平均分子量は6,200、重量平均分子量は12,300であった。また、フッ素原子の含有率は0.47質量%であった。

[0096] [調製例1] 水性ウレタン樹脂組成物(X-1)の調製

温度計、窒素ガス導入管及び攪拌機を備えた窒素置換された容器中で、前記ポリエステルポリオール(a1-1-1)を900質量部、エチレングリコールを18.6質量部、ジメチロールプロピオン酸40.2質量部、ジフェニルメタンジイソシアネート275.1質量部、及び有機溶剤としてメチルエチルケトン824.0質量部の存在下、70℃で反応させた。

反応物が規定粘度に達した時点でメタノール2質量部を加えて1時間攪拌して反応を終了し、更に希釈溶剤としてメチルエチルケトン686.7質量部追加することでウレタン樹脂の有機溶剤溶液を得た。

次いで、前記ウレタン樹脂の有機溶剤溶液に、中和剤としてトリエチルアミンを30.3質量部加えて攪拌し、更に水(B-1)を4120.6質量部加え攪拌することにより、ウレタン樹脂の水分散体を得た。次いで、前記ウレタン樹脂の水分散体を脱溶剤することにより、水(B-1)を含む不揮発分35質量%の水性ウレタン樹脂組成物(A-1)を得た。

次いで、得られた不揮発分35質量%の水性ウレタン樹脂(A-1)100質量部に、合成例2で得られたフッ素化合物(C-1)を0.4質量部加えて30分間攪拌し、水性ウレタン樹脂組成物(X-1)を得た。

[0097] [調製例2～4] 水性ウレタン樹脂組成物(X-2)～(X-4)の調製

用いるフッ素化合物(C)の種類を表1に示す通りに変更した以外は、調整例1と同様にして水性ウレタン樹脂組成物(X-2)～(X-4)を得た。

[0098] [実施例1]

手型にナイロン繊維による編み手袋を装着し、20質量%硝酸カルシウム水溶液に15秒間浸漬した後、引きあげた。次いで、予めカルボキシメチルセルロースで粘度を400 mPa・s（ブルックフィールド型粘度計、30回転）にした前記水性ウレタン樹脂組成物（X-1）中に該手型を0.5分間浸漬させ、編み手袋表面に水性ウレタン樹脂組成物（X-1）の凝固皮膜を形成させた後に引き上げた。その後、該手型を水に60分間浸漬させ引きあげた。ついで、該手型を70℃で20分間乾燥し、連続して120℃で30分間乾燥させた。次いで、手型から編み手袋を取り出し、皮膜を有する手袋を得た。なお、前記皮膜中のフッ素原子の含有率は、0.070質量%であった。

[0099] [実施例2～3、比較例1]

用いる水性ウレタン樹脂組成物の種類を表1に示す通りに変更した以外は、実施例1と同様にして手袋を得た。

[0100] [実施例4]

手型にナイロン繊維による編み手袋を装着し、20質量%硝酸カルシウム水溶液に15秒間浸漬した後、引きあげた。次いで、予めカルボキシメチルセルロースで粘度を400 mPa・s（ブルックフィールド型粘度計、30回転）にした水性ウレタン樹脂組成物（X-1）をハンドミキサーにより発泡（発泡倍率：1.2倍）させ、その中に該手型を0.5分間浸漬させ、編み手袋表面に水性ウレタン樹脂の凝固皮膜を形成させた後に引き上げた。その後、該手型を水に60分間浸漬させ引きあげた。ついで、該手型を70℃で20分間乾燥し、連続して120℃で30分間乾燥させた。次いで、手型から編み手袋を取り出し、皮膜を有する手袋を得た。なお、前記皮膜中のフッ素原子の含有率は、0.070質量%であった。

[0101] [オイルグリップ性の評価方法]

15 cm×7 cm×2.5 cmの角材の外面に離型紙（リンテック株式会社製「EK-100D」）を離型面が外側になるように貼り重量が320 gになるようにした。これに、ひもで1 kgのおもりを吊り下げた装置を作成

した。次いで、実施例及び比較例で得られた手袋を装着した親指と人差し指とをそれぞれオイル（大澤ワックス株式会社製「BM-1K」）に浸した後、角材の上端から4cmの中央部を表側と裏側から親指と人差し指とでつまみ持ち上げる。このときおもりと一緒に角材が持ち上げればオイルグリップ性が良好であると判定した。また、角材を持ち上げた後角材がすべり落ちまでの時間（秒）を測定し、その時間が長い程オイルグリップ性に優れると判定した。

[0102] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
水性ウレタン樹脂(A)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)
水性媒体(B)	(B-1)	(B-1)	(B-1)	(B-1)	(B-1)
フッ素化合物(C)	(C-1)	(C-2)	(C-3)	(C-1)	なし
水性ウレタン樹脂組成物	(X-1)	(X-2)	(X-3)	(X-1)	(X-4)
皮膜中のフッ素原子の含有率(質量%)	0.070	1.1	0.011	0.070	0
フッ素化合物(C)中のフッ素原子の含有率(質量%)	5.9	12	0.47	5.9	-
発泡構造の有無	なし	なし	なし	あり	なし
オイルグリップ性(秒)	8	11	2	10	持ち上がらない

[0103] 本発明の手袋である実施例1～4は、オイルグリップ性に優れることが分かった。特に、フッ素化合物(C)として、フッ素原子の含有率が特定の範囲であるものを用いた実施例1、2及び4は、オイルグリップ性が特に良好であった。また、使用したフッ素化合物(C-1)～(C-3)は水への溶解性が良好であった。

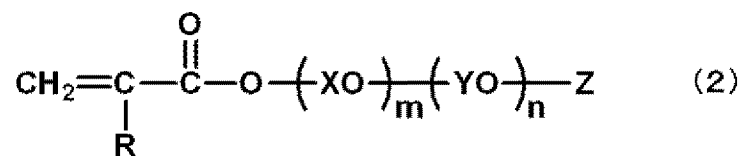
[0104] 一方、比較例1は、フッ素化合物(C)を含有しない態様であるが、オイルグリップ性が不良であることが分かった。

請求の範囲

[請求項1] 水性ウレタン樹脂（A）、水性媒体（B）及びフッ素化合物（C）を含有する水性ウレタン樹脂組成物を用いて得られた皮膜を有することを特徴とする手袋。

[請求項2] 前記フッ素化合物（C）が、炭素原子数4～6のフッ素化アルキル基を有する重合性単量体（c1）及び下記一般式（2）で表されるポリオキシアルキレン鎖を有する重合性単量体（c2）を必須成分とする重合性単量体（c）を重合して得られたものである請求項1記載の手袋。

[化1]



（式（2）中、Rは水素原子又はメチル基であり、X及びYはそれぞれ独立のアルキレン基であり、m及びnはそれぞれ0または1以上の整数であり、かつmとnの合計は3以上であり、Zは水素原子又は炭素原子数1～6のアルキル基である。）

[請求項3] 前記皮膜中のフッ素原子の含有率が、0.02～9質量%の範囲である請求項1記載の手袋。

[請求項4] 前記フッ素化合物（C）中のフッ素原子の含有率が、1～40質量%の範囲である請求項1記載の手袋。

[請求項5] 前記フッ素化合物（C）の数平均分子量が、2000～100,000の範囲である請求項1記載の手袋。

[請求項6] 前記フッ素化合物（C）の使用量が、前記水性ウレタン樹脂（A）100質量部に対して、1～25質量部の範囲である請求項1記載の手袋。

[請求項7] 前記水性ウレタン樹脂（A）が、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール及びポリカーボネートポリオールからなる群より選ば

れる１種以上を含むポリオール（a 1）、ポリイソシアネート（a 2）及び鎖伸長剤（a 3）を反応させて得られたものである請求項１記載の手袋。

[請求項8] 前記ポリイソシアネート（a 2）が、芳香族ポリイソシアネートである請求項７記載の手袋。

[請求項9] 前記鎖伸長剤（a 3）が、水酸基を有するものである請求項７記載の手袋。

[請求項10] 前記皮膜が発泡構造を有するものである請求項１～９のいずれか１項記載の手袋。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/053821

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A41D19/00(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A41D19/00, C08J5/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-533573 A (Dow Global Technologies Inc.), 11 November 2003 (11.11.2003), paragraphs [0004], [0010] to [0029] & US 2002/0002227 A1 & WO 2001/088024 A1 & EP 1326912 A1 & CN 1441825 A & KR 10-2003-0046334 A	1, 3-10
A	JP 2011-080016 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 21 April 2011 (21.04.2011), paragraphs [0025] to [0029] (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 April 2015 (15.04.15)

Date of mailing of the international search report
28 April 2015 (28.04.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/053821

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/018478 A1 (DIC Corp.), 07 February 2013 (07.02.2013), paragraphs [0033] to [0095] & US 2014/0163164 A1 & WO 2013/018478 A1 & KR 10-2013-0140197 A & CN 103649184 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. A41D19/00(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. A41D19/00, C08J5/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2003-533573 A（ダウ グローバル テクノロジーズ インコーポレイティド）2003.11.11, 段落[0004], [0010] - [0029] & US 2002/0002227 A1 & WO 2001/088024 A1 & EP 1326912 A1 & CN 1441825 A & KR 10-2003-0046334 A	1, 3 - 10
A	JP 2011-080016 A（三菱化学株式会社）2011.04.21, 段落[0025] - [0029]（ファミリーなし）	1 - 10
A	WO 2013/018478 A1（D I C株式会社）2013.02.07, 段落[0033] - [0095] & US 2014/0163164 A1 & WO 2013/018478 A1 & KR 10-2013-0140197 A & CN 103649184 A	1 - 10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 5 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

新田 亮二

3 B

3 4 8 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 2 0