(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 1 月 29 日(29.01.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/012117 A1

(51) 国際特許分類:
A41D 19/00 (2006.01) *C09D 175/04* (2006.01)
A41D 19/015 (2006.01) *D06M 15/564* (2006.01)
C08G 18/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/068420

(22) 国際出願日: 2014 年 7 月 10 日(10.07.2014)

(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 2013-151610 2013 年 7 月 22 日(22.07.2013) JP

(71) 出願人: ＤＩＣ株式会社 (DIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目３５番５８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　ＤＩＣ株式会社　堺工場内 Osaka (JP). 鉄井　智博 (TETSUI Tomohiro); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目３番地　ＤＩＣ株式会社　堺工場内 Osaka (JP). 後藤　直孝 (GOTOH Naotaka); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目３番地　ＤＩＣ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１０１番地 ワテラスタワー　ＤＩＣ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, LT, 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, 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**: GLOVE

(54) 発明の名称 : 手袋

(57) **Abstract**: The problem to be solved by the present invention is to provide, using a water-based urethane resin composition, a glove that combines flexibility with toluene resistance. The invention relates to a glove characterized by having been obtained using a water-based urethane resin composition (X) that forms a solidified film which, in a tensile test performed under the conditions of a temperature of 23°C, a humidity of 60%, and a crosshead speed of 300 mm/min, has a 100% modulus of 5 MPa or less and which, when immersed in toluene for 24 hours under the conditions of a temperature of 23°C, has a degree of areal swelling of 160% or less. Since excellent in terms of flexibility and chemical resistance, this glove is suitable for use in various fields including the field of chemical industry and the field of foods.

(57) 要約:　本発明が解決しようとする課題は、水性ウレタン樹脂組成物を使用して、柔軟性と耐トルエン性とを両立する手袋を提供することである。本発明は、温度２３℃、湿度６０％及びクロスヘッドスピード３００ｍｍ／分の条件での引張試験で得られる１００％モジュラスが、５ＭＰａ以下であり、かつ、温度２３℃の条件下で２４時間トルエンに浸漬させた際の面積膨潤率が、１６０％以下である凝固皮膜を形成する水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ）を用いて得られたことを特徴とする手袋に関するものである。本発明の手袋は、優れた柔軟性と耐薬品性とを備えることから、化学工業分野や食品分野等の様々な分野で好適に利用することができる。

WO 2015/012117 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を使用した、柔軟性と耐トルエン性とを両立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合成ゴムやｃｉｓ－１，４－ポリプロピレン等の天然ゴムは、接触によりアレルギーを引き起こす危険性があるため、手袋用途には、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の影響により、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] 手袋としては、様々な化学工業用途に使用されることから、耐薬品性の向上が求められているが、対象となる薬品にトルエンも含まれる。ウレタン樹脂を使用した手袋の耐薬品性は原料であるウレタン樹脂の耐薬品性に依存し、これまでにも各種の薬品に対するウレタン樹脂の耐性が試験されている（例えば、特許文献１を参照）。しかし、ウレタン樹脂の組成と各種薬品に対する耐性傾向は必ずしも一致せず、一般的にアルコール溶剤よりも強溶剤であるトルエンに対する耐性を付与することは困難である。また、トルエンのような強溶剤に対する耐性を向上させるには、一般的に、ウレタン樹脂の組成を硬くする手法が考えられるが、この手法では手袋の柔軟性が損なわれるため、柔軟性と耐トルエン性とを両立する手袋を得ることが困難であった。

[0005] 更に、溶剤系ウレタン樹脂に比べ、水性ウレタン樹脂では水分散体にするために使用する親水成分がウレタン樹脂の凝集力を低下させる要因になり柔軟性と耐トルエン性とを両立する手袋を得ることは非常に困難であった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０１３－１９０７２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、水性ウレタン樹脂組成物を使用して、柔軟性と耐トルエン性とを両立する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] 本発明者等は、上記課題を解決すべく検討した結果、水性ウレタン樹脂組成物から得られる凝固皮膜の１００％モジュラス値と面積膨潤率とを特定することにより、前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、本発明は、温度２３℃、湿度６０％及びクロスヘッドスピード３００ｍｍ／分の条件での引張試験で得られる１００％モジュラスが、５ＭＰａ以下であり、かつ、温度２３℃の条件下で２４時間トルエンに浸漬させた際の面積膨潤率が、１６０％以下である凝固皮膜を形成する水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ）を用いて得られたことを特徴とする手袋に関するものである。

発明の効果

[0010] 本発明の手袋は、優れた柔軟性と耐トルエン性とを備えることから、化学工業分野や食品分野等の様々な分野で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

[0011] 本発明の手袋は、温度２３℃、湿度６０％及びクロスヘッドスピード３００ｍｍ／分の条件での引張試験で得られる１００％モジュラスが、５ＭＰａ以下であり、かつ、温度２３℃の条件下で２４時間トルエンに浸漬させた際の面積膨潤率が、１６０％以下である凝固皮膜を形成する水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ）を用いて得られるものである。なお、前記水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ）としては、水性ウレタン樹脂（Ａ）及び水性媒体（Ｂ）を含有す

るものを用いることが好ましい。

[0012] 前記凝固皮膜の前記１００％モジュラスが５ＭＰａ以下である場合には、凝固皮膜が低弾性率のため手袋が柔軟になったと考える。前記凝固皮膜の前記１００％モジュラスが５ＭＰａを超える場合には、良好な柔軟性が得られない。前記１００％モジュラスとしては、柔軟性、及び、耐トルエン性と柔軟性とのバランスをより一層向上できる点から、３ＭＰａ以下であることが好ましく、２ＭＰａ以下であることがより好ましく、０．１～２ＭＰａの範囲であることが更に好ましい。

[0013] また、前記凝固皮膜の前記面積膨潤率が１６０％以下であると、トルエンの凝固皮膜への浸透量が少なくなるため、手袋の耐薬品性が良好となったものと推測される。前記凝固皮膜の前記膨潤率が１６０％を超える場合には、良好な耐薬品性が得られない。前記面積膨潤率としては、耐トルエン性をより一層向上できる点から、１２０％以下であることが好ましく、８０％以下であることが更に好ましく、０．１～５０％以下であることが特に好ましい。

[0014] 前記凝固皮膜の前記１００％モジュラス及び前記面積膨潤率を、本発明に規定する範囲に調整する方法としては、例えば、前記水性ウレタン樹脂（Ａ）中のウレア結合量や芳香環の含有量を調整し、凝固皮膜の柔軟性と耐トルエン性を調整する方法や、ウレタン結合量を調整する方法、水性ウレタン樹脂（Ａ）の原料としてポリエステルポリオール、芳香族ポリイソシアネートを用いる方法等が挙げられる。

[0015] 前記水性ウレタン樹脂（Ａ）中のウレタン結合量としては、得られる凝固皮膜の前記１００％モジュラス及び前記面積膨潤率を本発明で規定する範囲に調整しやすく、耐トルエン性と柔軟性とのバランスをより一層向上できる点から、前記水性ウレタン樹脂（Ａ）全体に対して８００ｍｍｏｌ／ｋｇ～6，４００ｍｍｏｌ／ｋｇの範囲であることが好ましく、８００ｍｍｏｌ／ｋｇ～３，２００ｍｍｏｌ／ｋｇ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）中のウレタン結合量は、後述するポリオール（ａ

１）とポリイソシアネート（ａ２）と鎖伸長剤（ａ３）と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との合計質量に対する、前記原料中に占めるウレタン結合構造の含有量を示す。

[0016] 前記水性ウレタン樹脂（Ａ）中の芳香環の含有量としては、得られる凝固皮膜の前記１００％モジュラス及び前記面積膨潤率を本発明で規定する範囲に調整しやすく、耐トルエン性と柔軟性とのバランスをより一層向上できる点から、前記水性ウレタン樹脂（Ａ）全体に対して８００ｍｍｏｌ／ｋｇ～３，２００ｍｍｏｌ／ｋｇの範囲であることが好ましく、１，２００ｍｍｏｌ／ｋｇ～２，４００ｍｍｏｌ／ｋｇ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）中の芳香環の含有量は、後述するポリオール（ａ１）とポリイソシアネート（ａ２）と鎖伸長剤（ａ３）と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との合計質量に対する、前記原料中に占める芳香環の含有量を示す。なお、前記計算にあたっては、芳香環の分子量として、有機基を除いたベンゼン環やナフタレン環の分子量を用いることとする。例えば、トルエンであれば、メチル基を１つ除いた水素原子を５つ有するベンゼン環の分子量、ジフェニルメタンジイソシアネートであれば、イソシアネート基とメチレン基を除いた水素原子を４つ有するベンゼン環の分子量、トリレンジイソシアネートであれば、メチル基を２つ除いた水素原子を４つ有するベンゼン環の分子量を示す。

[0017] 前記水性ウレタン樹脂（Ａ）中のウレア結合量としては、得られる凝固皮膜の前記１００％モジュラス及び前記面積膨潤率を本発明で規定する範囲に調整しやすく、耐トルエン性と柔軟性とのバランスをより一層向上できる点から、前記水性ウレタン樹脂（Ａ）全体に対して５００ｍｍｏｌ／ｋｇ以下であることが好ましく、２００ｍｍｏｌ／ｋｇ以下であることがより好ましく、１０～２００ｍｍｏｌ／ｋｇの範囲であることが更に好ましい。なお、前記水性ウレタン樹脂（Ａ）中のウレタン結合量は、後述するポリオール（ａ１）とポリイソシアネート（ａ２）と鎖伸長剤（ａ３）と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との合計質量に対する、前

記原料中に占めるウレア結合構造の含有量を示す。

[0018] 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。

[0019] 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。

[0020] 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’－ジメチロールプロピオン酸、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。

[0021] 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。

[0022] 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（Ｘ）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。

[0023] 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。

[0024] 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。

[0025] 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。

[0026] 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。

[0027] 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フォン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ナフタレンスルフォン酸塩、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フォ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。

[0028] 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。

[0029] 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。これらの中でも、適度な柔軟性を保持しつつ、耐トルエン性を含む耐薬品性をより一層向上できる点、及び、前述の通り、得られる凝固皮膜の前記１００％モジュラス及び前記面積膨潤率を本発明で規定する範囲に調整しやすい点から、ポリエステルポリオールを用いること好ましい。

[0030] 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。

[0031] 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。

[0032] 前記多塩基酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、アジピン酸、アゼライン酸、１，１２－ドデカンジカルボン酸、マレイン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、イタコン酸、セバシン酸、クロレンド酸、１，２，４－ブタン－トリカルボン酸、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。

[0033] 前記ポリエステルポリオールの水酸基価としては、耐トルエン性を含む耐薬品性、柔軟性をより一層向上できる点から、２０～２３０ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲であることが好ましく、２８～１１０ｍｇＫＯＨ／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に準拠して測定した値を示す。

[0034] 前記ポリイソシアネート（ａ２）としては、例えば、フェニ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、柔軟性を損なうことなく、耐トルエン性を含む良好な耐薬品性を付与できる点から、芳香族ポリイソシアネートを用いることが好ましく、耐トルエン性を含む耐薬品性をより一層向上できる点や、得られる凝固皮膜の前記１００％モジュラス及び前記面積膨潤率を本発明で規定する範囲に調整しやすい点から、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。

[0035] 前記鎖伸長剤（ａ３）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、１，４－シクロヘキサンジアミン、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、耐トルエン性を含む耐薬品性をより一層向上できる点や、得られる凝固皮膜の前記１００％モジュラス及び前記面積膨潤率を本発明で規定する範囲に調整しやすい点から、水酸基を有する鎖伸長剤を用いることが好ましい。

[0036] 前記水性ウレタン樹脂（Ａ）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（ａ１）と前記ポリイソシアネート（ａ２）と前記鎖伸長剤（ａ３）と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とを混合し、５０℃～１００℃で３時間～１０時間反応させることによって製造することができる。

[0037] また、前記水性ウレタン樹脂（Ａ）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（ａ１）と前記ポリイソシアネート（ａ２）とを混合し、５０℃～１００℃で３時間～１０時間反応させることによって、分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを製造し、次いで、該ウレタンプレポリマーと前記鎖伸長剤（ａ３）と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とを反応さ

せることによって製造することができる。

[0038] 前記ポリオール（ａ１）と前記ポリイソシアネート（ａ２）と前記鎖伸長剤（ａ３）の反応は、前記ポリオール（ａ１）及び前記鎖伸長剤（ａ３）と、前記ポリイソシアネート（ａ２）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］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。

[0039] 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。

[0040] 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、耐トルエン性を含む耐薬品性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。

[0041] 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。

「ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ５０００」（７．８ｍｍＩ．Ｄ．×３０ｃｍ）×１本

「ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ４０００」（７．８ｍｍＩ．Ｄ．×３０ｃｍ）×１本

「ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ３０００」（７．８ｍｍＩ．Ｄ．×３０ｃｍ）×１本

「ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ２０００」（７．８ｍｍＩ．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。

[0042]（標準ポリスチレン）

東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ａ－５００」

東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ａ－１０００」

東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ａ－２５００」

東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ａ－５０００」

東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－１」

東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－２」

東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－４」

東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－１０」

東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－２０」

東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－４０」

東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－８０」

東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－１２８」

東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－２８８」

東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－５５０」

[0043] 前記水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ）中における前記水性ウレタン樹脂（Ａ）の含有量としては、後述する塩凝固の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（Ｘ）全量に対して、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。

[0044] 前記ウレタン樹脂組成物（Ｘ）に含まれる前記水性媒体（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の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。

[0045] 前記水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ）の製造方法としては、例えば、無溶剤下または前記有機溶剤の存在下で、前記ポリオール（ａ１）、前記ポリイソシアネート（ａ２）、及び、前記鎖伸長剤（ａ３）を反応させることによって水性ウレタン樹脂（Ａ）を製造し、次いで、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た後、前記水性媒体（Ｂ）を供給し、該水性媒体（Ｂ）中に前記水性ウレタン樹脂（Ａ）を分散させることによって製造する方法が挙げられる。

[0046] 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。

[0047] また、前記水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ）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）の分散安定性を向上させる点から、前述の乳化剤を用いてもよい。

[0048] 本発明で使用する水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ）は、必要に応じて、各種添加剤を含んでいてもよい。前記各種添加剤としては、例えば、会合型増粘剤や消泡剤、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、発泡剤等の添加剤、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、透湿性向上剤、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、加硫剤、加硫触媒、界面活性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。

[0049] 前記会合型増粘剤は、水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ）の粘度を調整し、塩凝固による加工を容易にするうえで好適に使用することができ、例えば、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体；ポリアクリル酸塩、ポリビニルピロリドン、ウレ

タン化合物、ポリエーテル化合物などを用いることができる。これらの中でも、前記水性ウレタン樹脂（Ａ）と良好な相溶性を有することから、ウレタン化合物を用いることが好ましい。前記会合型増粘剤は、前記水性ウレタン樹脂（Ａ）の全量に対して０．５～５質量％の範囲で用いることが好ましい。

[0050] 前記消泡剤としては、例えば、シリコーン化合物、ミネラルオイル化合物、ポリグリコールエーテル化合物、脂肪酸エステル化合物、金属石ケン、フッ素化合物等の消泡剤を用いることができる。

[0051] また、本発明で使用する水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ）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。なかでも、アクリロニトリル－ブタジエン共重合体（ＮＢＲ）を用いることが、より一層優れた柔軟性と耐トルエン性を含む耐薬品性とを両立するうえで好ましい。

[0052] 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。

[0053] 本発明で用いる前記水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ）は、手袋以外にも、医療用チューブ、具体的にはカテーテル等の管、コンドーム等の避妊具などにも使用することができる。

[0054] 前記水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ）を用いて凝固皮膜を得る方法としては、例えば、前記水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ）を、離型フィルム表面に塗布し、次いで、該塗布物を所定の凝固剤に浸漬した後、乾燥することによって得る方法が挙げられる。

[0055] 前記水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ）を離型フィルム等に塗布する方法とし

ては、例えば、ナイフコーター法、スプレー法、カーテンコーター法、フローコーター法、ロールコーター法、刷毛塗り法等が挙げられる。その際、前記水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ）の粘度としては、５０～１０，０００ｍＰａ・ｓの範囲であることが好ましく、１，０００～３，０００ｍＰａ・ｓの粘度であることがより好ましい。なお、前記水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ）の粘度は、２５℃においてＢ型粘度計にて測定した値を示す

[0056] 前記水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ）の塗布物を浸漬する凝固剤としては、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％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、１～１０分であることが好ましい。また、前記凝固剤は、５～６０℃の温度で使用することが好ましい。

[0057] 前記浸漬後、前記塗布物を５０～１５０℃の温度で１分～１時間程度乾燥することによって、離型フィルム表面に凝固した凝固皮膜が形成する。

[0058] また、前記凝固皮膜を用いて手袋、及び前述のその他物品を製造する場合、はじめに手型、管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、前記手型等の表面に前記凝固剤中の金属塩等を付着させる。次いで、前記手型等を前記水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ）中に浸漬した後、その表面を水で洗浄し、乾燥することで、前記手型等の表面に凝固した皮膜が形成される。次いで、前記手型等から前記凝固皮膜を剥離することで、前記手型等に応じた形状をした凝固皮膜を有する手袋を得ることができる。前記管を製造する場合も、前記管型を使用す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。

[0059] 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、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、３０～７０℃に加温されていてもよい。

[0060] 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（Ｘ）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。

[0061] 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、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。

実施例

[0062] 以下、実施例を用いて、本発明をより詳細に説明する。

[0063] ［合成例１］ポリエステルポリオール（ａ１－１）

３リットルのフラスコにエチレングリコール（分子量６２）を１６４．４質量部、１，４－ブタンジオール（分子量９０）を２３８．７質量部、アジピン酸（分子量１４６）を７３７．５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０．０６質量部添加し、１２０℃でそれらを溶融した。次いで、撹拌しながら３時間～４時間かけて２２０℃へ昇温し１２時間保持した後、１００℃に冷却することによって、ポリエステルポリオール（ａ１－１）（水酸基価：２９．５ｍｇＫＯＨ／ｇ）を調製した。

[0064] ［合成例２］ポリエステルポリオール（ａ１－２）

３リットルのフラスコに１，４－ブタンジオール（分子量９０）を４７７．５質量部、アジピン酸（分子量１４６）を６９３．５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０．０６質量部添加し、１２０℃でそれらを溶融した。次いで、撹拌しながら３時間～４時間かけて２２０℃へ昇温し10時間保持した後、１００℃に冷却することによって、ポリエステルポリオール（ａ１－２）（水酸基価：６２．３ｍｇＫＯＨ／ｇ）を調製した。

[0065] ［合成例３］ポリエステルポリオール（ａ１－３）

３．０リットルのフラスコに１，４－ブタンジオール（分子量９０）を５０２．１質量部、アジピン酸（分子量１４６）を６６０．８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０．０６質量部添加し、１２０℃でそれらを溶融した。次いで、撹拌しながら３時間～４時間かけて２２０℃へ昇温し10時間保持した後、１００℃に冷却することによって、ポリエステルポリオール（ａ１－３）（水酸基価：１１８．１ｍｇＫＯＨ／ｇ）を調製した。

[0066] ［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撹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）を９００質量部、エチレングリコールを８．８質量部、ジメチロールプロピオン酸１９．０質量部、ジフェニルメタンジイソシアネート１３０．３質量部、及び有機溶剤としてメチルエチルケトンを７０６．１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１質量部を加えて１時間撹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を５８８．４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１４．４質量部加えて攪拌し、更に水を３５３０．８質量部加え撹拌することにより、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、不揮発分３５質量%、芳香環の含有量９８３ｍｍｏｌ／ｋｇ、ウレタン結合量９８３ｍｍｏｌ／ｋｇの水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ－１）を得た。

[0067] ［調製例２］水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ－２）の調製

温度計、窒素ガス導入管及び撹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（ａ１－２）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を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時間撹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を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質量部加えて撹拌し、更に水を４１２０．６質量部加え撹拌することにより、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、不揮発分３５質量%、芳香環の含有量１７７９ｍｍｏｌ／ｋｇ、ウレタン結合量１７７９ｍｍｏｌ／ｋｇの水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ－２）を得た。

[0068] ［調製例３］水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ－３）の調製

温度計、窒素ガス導入管及び撹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（ａ１－３）を９００質量部、エチレングリコールを２３．５質量部、ジメチロールプロピオン酸１２７．０質量部、ジフェニルメタンジイソシアネート５６８．９質量部、及び有機溶剤としてメチルエチルケトンを１０８２．５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４質量部を加えて１時間撹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を９０２．１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９５．８質量部加えて攪拌し、更に水を５４１３．３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、不揮発分３０質量％、芳香環の含有量２８００ｍｍｏｌ／ｋｇ、ウレタン結合量２８００ｍｍｏｌ／ｋｇの水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ－３）を得た。

[0069] ［調製例４］水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ－４）の調製

温度計、窒素ガス導入管及び撹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）を９００質量部、エチレングリコールを０．９質量部、ジメチロールプロピオン酸１９．０質量部、ジフェニルメタンジイソシアネート９８．３質量部、及び有機溶剤としてメチルエチルケトンを６７９．３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１質量部を加えて１時間撹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を５６６．１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１４．４質量部加えて攪拌し、更に水を３３９７．０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、不揮発分３５質量％、芳香環の含有量７７１ｍｍｏｌ／ｋｇ、ウレタン結合量７７１ｍｍｏｌ／ｋｇの水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ－４）を得た。

[0070] ［調製例５］水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ－５）の調製

温度計、窒素ガス導入管及び撹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（ａ１－３）を９００質量部、エチレングリコールを８２．３質量部、ジメチロールプロピオン酸１２７．０質量部、ジフェニルメタンジイソシアネート８０５．９質量部、及び有機溶剤としてメチルエチルケトンを１２８０．９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６質量部を加えて１時間撹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を１０６７．５

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９５．８質量部加えて攪拌し、更に水を６４０５．６質量部加え撹拌することにより、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、不揮発分３０質量%、芳香環の含有量３３５２ｍｍｏｌ／ｋｇ、ウレタン結合量３３５２ｍｍｏｌ／ｋｇの水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ－３）を得た。

[0071] ［実施例１］

（凝固皮膜の作製方法）

前記水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ－１）１００質量部に対し、会合型増粘剤「ハイドラン　アシスターＴ１０」（ＤＩＣ株式会社製）を混合し、それらの混合物の粘度が１，０００～３，０００ｍＰａ・ｓとなるように調整した後、離型処理の施した常温のポリプロピレンフィルムの表面に、前記混合物をナイフコーター法により１５０ｇ／ｃｍ^{2}塗布した。

前記塗布物を、２０質量%の濃度に調整した常温の硝酸カルシウム水溶液に３分間浸漬した後、水中に１８時間浸漬した。次いで、前記塗布物を７０℃の環境下で２０分間乾燥し、更に、１２０℃の環境下で２分間乾燥することによって、前記ポリプロピレンフィルムの表面に凝固皮膜を形成した。前記乾燥後、前記ポリプロピレンフィルムの表面から、凝固皮膜を剥離することによって、厚さ５０μｍの凝固皮膜を得た。

[0072] ［手袋の作製方法］

手型にナイロン繊維による編み手袋を装着し、２０質量%の濃度に調整した常温の硝酸カルシウム水溶液に１５秒間浸漬させ引き上げた。次に、該手型を水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ－１）に３分間浸漬し、編み手袋表面に水性ウレタン樹脂の凝固皮膜を形成後、引き上げた。次いで、手型を水に３０分間浸漬させ引き上げた。更に、手型を７０℃の環境下で２０分間乾燥し、更に、１２０℃の環境下で３０分間乾燥させ、その後、手型から編み手袋を取り外し、凝固皮膜がコーティングされた手袋を得た。

[0073] ［凝固皮膜の１００％モジュラスの測定方法］

得られた凝固皮膜を長さ１００ｍｍ及び幅５ｍｍに裁断したものを試験片とした。この試験片の両端部をチャックで挟み、引張試験機「オートグラフＡＧ－Ｉ」（株式会社島津製作所製）を用いて、温度２３℃、湿度６０％の雰囲気下で、クロスヘッドスピード３００ｍｍ／分で引張り、試験片の１００％モジュラス（ＭＰａ）を測定した。この時の標線間距離は２０ｍｍ、チャック間の初期距離は２０ｍｍとした。

[0074] ［凝固皮膜の面積膨潤率の評価方法］

得られた凝固皮膜を縦５ｃｍ及び横５ｃｍに裁断したものを試験片とした。ガラスシャーレにトルエン５０ｇを入れ、その中に試験片を浸漬させガラスシャーレに蓋をして温度２３℃の条件下で２４時間放置後、凝固皮膜の縦及び横の長さ（ｃｍ）を測定し、下記式（１）により面積膨潤率を計算した。

面積膨潤率（％）＝｛（２４時間放置後の凝固皮膜の面積）－（初期の凝固皮膜の面積）｝／（初期の凝固皮膜の面積）　（１）

[0075] ［手袋の柔軟性の評価方法］

得られた手袋を手に装着し、指の動かし易さにより柔軟性の評価を行った。なお、指を動かし易いものは「Ｔ」、動かしにくいものは「Ｆ」と評価した。

[0076] ［手袋の耐トルエン性の評価方法］

得られた手袋の手の平部の耐トルエン性は、試験規格ＥＮ３７４－３に準拠してトルエンを使用して行った。４級以上を合格、３級以下を不合格とした。

[0077] ［実施例２］

水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ－１）の代わりに、水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ－２）を用いる以外は、実施例１と同様にして凝固皮膜を得て、１００％モジュラス及び面積膨潤率の評価を行った。

また、水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ－１）の代わりに、水性ウレタン樹脂

組成物（Ｘ－２）を用いる以外は、実施例１と同様にして手袋を得て、柔軟性及び耐トルエン性の評価を行った。

[0078] ［実施例３］

水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ－１）の代わりに、水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ－３）を用いる以外は、実施例１と同様にして凝固皮膜を得て、１００％モジュラス及び面積膨潤率の評価を行った。

また、水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ－１）の代わりに、水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ－３）を用いる以外は、実施例１と同様にして手袋を得て、柔軟性及び耐トルエン性の評価を行った。

[0079] ［比較例１］

水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ－１）の代わりに、水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ－４）を用いる以外は、実施例１と同様にして凝固皮膜を得て、１００％モジュラス及び面積膨潤率の評価を行った。

また、水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ－１）の代わりに、水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ－４）を用いる以外は、実施例１と同様にして手袋を得て、柔軟性及び耐トルエン性の評価を行った。

[0080] ［比較例２］

水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ－１）の代わりに、水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ－５）を用いる以外は、実施例１と同様にして凝固皮膜を得て、１００％モジュラス及び面積膨潤率の評価を行った。

また、水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ－１）の代わりに、水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ－５）を用いる以外は、実施例１と同様にして手袋を得て、柔軟性及び耐トルエン性の評価を行った。

[0081]

[表1]

表1	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
水性ウレタン樹脂組成物(X)	(X－1)	(X－2)	(X－3)	(X－4)	(X－5)
凝固皮膜					
100%モジュラス(MPa)	1.4	2.0	4.8	1.0	6.0
膨潤率(%)	155	115	50	170	44
手袋の評価					
柔軟性	T	T	T	T	F
耐トルエン性	4級	5級	6級	3級	6級

[0082] 本発明の手袋である実施例１～３は、柔軟性と耐トルエン性とを両立していることが分かった。

[0083] また、比較例１は、凝固皮膜の面積膨潤率が、本発明で規定する範囲を超える態様であり、柔軟性には優れるものの、耐トルエン性が不良であることが分かった。

[0084] 一方、比較例２は、凝固皮膜の１００％モジュラスが、本発明で規定する範囲を超える態様であり、耐トルエン性には優れるものの、柔軟性が不良であることが分かった。

請求の範囲

[請求項1] 温度２３℃、湿度６０％及びクロスヘッドスピード３００ｍｍ／分の条件での引張試験で得られる１００％モジュラスが、５ＭＰａ以下であり、かつ、温度２３℃の条件下で２４時間トルエンに浸漬させた際の面積膨潤率が、１６０％以下である凝固皮膜を形成する水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ）を用いて得られたことを特徴とする手袋。

[請求項2] 前記水性ウレタン樹脂組成物（Ｘ）が、水性ウレタン樹脂（Ａ）及び水性媒体（Ｂ）を含有するものである請求項１記載の手袋。

[請求項3] 前記水性ウレタン樹脂（Ａ）中の芳香環の含有量が、８００ｍｍｏｌ／ｋｇ～３，２００ｍｍｏｌ／ｋｇの範囲である請求項２記載の手袋。

[請求項4] 前記水性ウレタン樹脂（Ａ）中のウレタン結合量が、８００ｍｍｏｌ／ｋｇ～6，４００ｍｍｏｌ／ｋｇの範囲である請求項２記載の手袋。

[請求項5] 前記水性ウレタン樹脂（Ａ）が、ポリエステルポリオール（ａ１－１）を含むポリオール（ａ１）、ポリイソシアネート（ａ２）及び鎖伸長剤（ａ３）を反応して得られたものである請求項２記載の手袋。

[請求項6] 前記ポリイソシアネート（ａ２）が、ジフェニルメタンジイソシアネートである請求項５記載の手袋。

[請求項7] 前記鎖伸長剤（ａ３）が、水酸基を有するものである請求項５記載の手袋。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/068420

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
A41D19/00(2006.01)i, *A41D19/015*(2006.01)i, *C08G18/00*(2006.01)i, *C09D175/04*(2006.01)i, *D06M15/564*(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)
A41D19/00-19/04, C08G18/00-18/87, C09D175/04-175/16, D06M15/564-15/576

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 Y	JP 2004-161945 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 10 June 2004 (10.06.2004), entire text; all drawings (Family: none)	1,2,5-7 3,4
Y	JP 2010-031242 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 12 February 2010 (12.02.2010), paragraph [0052] (Family: none)	3
Y	JP 2010-254755 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 11 November 2010 (11.11.2010), paragraph [0055] (Family: none)	4

☒ 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	Date of mailing of the international search report
01 October, 2014 (01.10.14)	14 October, 2014 (14.10.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/068420

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-061079 A (Kuraray Co., Ltd.), 28 February 2002 (28.02.2002), paragraph [0034] (Family: none)	7
A	JP 2003-165950 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 10 June 2003 (10.06.2003), entire text; all drawings (Family: none)	1-7
A	JP 08-283522 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 29 October 1996 (29.10.1996), entire text; all drawings (Family: none)	1-7
A	JP 2013-019072 A (Showa Glove Co.), 31 January 2013 (31.01.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-7
A	JP 3004374 U (Yoshikazu KATO), 15 November 1994 (15.11.1994), entire text; all drawings (Family: none)	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０６８４２０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　A41D19/00(2006.01)i, A41D19/015(2006.01)i, C08G18/00(2006.01)i, C09D175/04(2006.01)i, D06M15/564(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　A41D19/00-19/04, C08G18/00-18/87, C09D175/04-175/16, D06M15/564-15/576

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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 Y	JP 2004-161945 A (三井化学株式会社) 2004.06.10, 全文,全図 (ファミリーなし)	1,2,5-7 3,4
Y	JP 2010-031242 A (三洋化成工業株式会社) 2010.02.12, 段落[0052] (ファミリーなし)	3
Y	JP 2010-254755 A (三洋化成工業株式会社) 2010.11.11, 段落[0055] (ファミリーなし)	4

☑　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	国際調査報告の発送日
０１．１０．２０１４	１４．１０．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　３Ｂ　３１１９
西藤　直人
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３３２０

C（続き）．　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
A	JP 2002-061079 A（株式会社クラレ）2002.02.28, 段落[0034] (ファミリーなし)	7
A	JP 2003-165950 A（三井化学株式会社）2003.06.10, 全文,全図 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 08-283522 A（大日本インキ化学工業株式会社）1996.10.29, 全文,全図（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2013-019072 A（ショーワグローブ株式会社）2013.01.31, 全文,全図（ファミリーなし）	1-7
A	JP 3004374 U（加藤良一）1994.11.15, 全文,全図（ファミリーなし）	1-7