

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： 有 無主張優先權

1999年6月21日 特願平 11-174656(主張優先權)

2000年2月21日 特願 2000-042983(主張優先權)

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 五、發明說明(1)

### [發明之技術領域]

本發明有關一種浸漬模製之乳膠化合物，尤其是能輕易且有效製造感覺舒軟及令人滿意之性質，如於醫學領域及製造電子零件之淨室所用手套必需之優異抗油性、高機械強度、且無針孔之浸漬模製之乳膠化合物，以及由此獲得之浸漬模製產物。

### [發明之背景]

浸漬模製產物，如於醫學、衛生及電子零件製造領域所用之手套及指套，需具優異抗油性及機械強度，無針孔，而且對皮膚之緊貼性亦優異。

浸漬模製之方法，已知有陽極凝結劑浸漬方法，其中由木料、玻璃、陶瓷、金屬或塑料製成之模具浸入凝結劑中，然後浸漬入天然乳膠或合成橡膠乳膠；及提根(Teague)凝結劑浸漬方法，其中模具浸入乳膠，然後浸入凝結劑。由此等浸漬過程獲得之模製產物，稱作浸漬模製產物。

浸漬模製產物如手套之薄膜厚度，針孔之出現率，對皮膚之緊貼性，主要依乳膠化合物及凝結劑而不同。

於浸漬模製方法，迄今所用之乳膠，大部分為天然橡膠乳膠或合成橡膠乳膠，但就對油及有機溶劑高度抗性之理由，較好使用丙烯腈丁二烯橡膠(NBR)乳膠。近來，此NBR乳膠已越來越多使用，乃由於天然橡膠乳膠手套之使用者衍生過敏症之故。然而，由NBR以浸漬模製方式產生之模製產物，雖然抗油性優異，但玻璃態化溫度(Tg)高，而對皮膚幾無舒軟感覺。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明（<sup>2</sup>）

因此，有許多方法，例如製造 NBR 時，使用較大量共軛二烯化合物如丁二烯或 NBR 與天然橡膠摻和，及 NBR 層合於天然橡膠層上。然而，於此等情況，所得產物之抗油性或抗化性均低劣。

於此際，就獲得抗油性優異及對皮膚感覺舒軟之 NBR 薄膜之方法，所提出之方法，其中指示共聚物乳膠之分子量及於甲基乙基酮中不溶物之含量 (JP-A5-247266 號及 JP-A6-182788 號)，但目的之達成難言令人滿意。

連同對皮膚之感覺舒軟，針孔之有無，對手套很重要。尤其，若模製產物使用於醫學目的如外科手套，則針孔之存在具致命性。若氣泡混雜於乳膠化合物中，則容易產生針孔，乳膠化合物對凝結劑之化學安定性高，或乳膠化合物對模具之濕潤性未能令人滿意。乳膠化合物中，氣泡之發生主要由於乳膠合成期間，或添加其他成分至乳膠期間攪拌之故。一旦混雜氣泡，則由於乳膠化合物中乳化劑等之作用，氣泡不容易消失，而於模製產物中產生針孔。若乳膠化合物對凝結劑之化學安定性高，或乳膠化合物對模具之濕潤性未能令人滿意，則模製產物之薄膜厚度不均勻，或產生針孔。

模製產物表面不黏著，對模製產物亦具重要性。此黏著性由於模製產物之黏著表面，使浸漬模製之產物與另一產物相黏附。一旦模製產物具黏著性，則品質降低，導致市場價值明顯降低。

[發明概述]

## 五、發明說明(3)

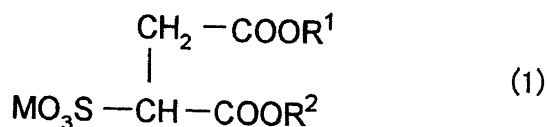
本發明之目的為提供一種浸漬模製之乳膠化合物，能用以製造浸漬模製產物，其抗油性及機械強度優異，薄膜厚度均勻，皮膚感覺舒軟，毫無針孔，經模製後，表面不黏著。

為解決此目的，經深入研究結果，本發明人發現由含 8 至 22 個碳原子之脂肪酸或其鹽組成之特定量氣泡消散物，且較好又使各別烷基含 5 至 12 個碳原子之二烷基磺基丁二酸鹽及/或烷基含 13 至 20 個碳原子之烷基苯磺酸鹽，與由單體混合物經乳液聚合作用獲得之共聚物乳膠摻和，則乳膠化合物之氣泡消散能力、乳膠化合物對模具表面之濕潤性、乳膠化合物對凝結劑之化學安定性、及模製產物之抗黏性，均明顯增進，基於此發現，本發明人經廣泛研究，而完成本發明。

亦即，本發明為有關：

(1)一種浸漬模製之乳膠化合物，包括由單體混合物及每 100 重量份單體混合物計為 0.05 至 5.0 重量份之由含 8 至 22 個碳原子之脂肪酸或其鹽組成之氣泡消散物(A)，經乳液聚合作用獲得之共聚物乳膠(L)。

(2)根據第 1 項之浸漬模製之乳膠化合物，又包括以每 100 重量份單體混合物計為 0.1 至 5.0 重量份之下式(1)二烷基磺基丁二酸鹽(B)：



(式中，R<sup>1</sup>及 R<sup>2</sup>為相同或不同，表示含 5 至 12 個碳原

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 五、發明說明(4)

子之烷基，及 M 為金屬離子或銨離子)，及/或 0.5 至 10.0 重量份其中烷基含 13 至 20 個碳原子之烷基苯磺酸鹽(C)；

(3)根據第 1 或 2 項之浸漬模製之乳膠化合物，又包括以每 100 重量份單體混合物計為 0.01 至 1.0 重量份增稠劑；

(4)根據第 1 或 2 項之浸漬模製之乳膠化合物，其中單體混合物之乳液聚合作用係於多羥基化合物存在下進行；

(5)根據第 4 項之浸漬模製之乳膠化合物，其中多羥基化合物為二醇；

(6)根據第 1 或 4 項之浸漬模製之乳膠化合物，其中單體混合物包括以 100 重量份單體混合物計，15 至 45 重量份乙烯基氰化物單體，35 至 80 重量份共軛二烯單體，0.1 至 20 重量份烯屬不飽和羧酸單體，及 0 至 20 重量份可與上述單體共聚之其他烯屬不飽和單體；

(7)根據第 1 項之浸漬模製之乳膠化合物，其中共聚物乳膠(L)具 51 至 90 重量%凝膠含量(甲基乙基酮-不溶物)；

(8)根據第 1 或 6 項之浸漬模製之乳膠化合物，其中共聚物乳膠(L)係由單體混合物於晶種聚合物存在下，經乳液聚合作用獲得，而晶種聚合物之平均粒徑為 20 至 90 毫微米及玻璃態化溫度(Tg)為 -50 至 50°C，係由乙烯基氰化物單體及可與其共聚之烯屬不飽和單體，經乳液聚合作用獲得；

(9)根據第 1 項之浸漬模製之乳膠化合物，其中氣泡消

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線

### 五、發明說明(5)

散物(A)包括：15至50重量%硬脂酸或其鹽；

(10)一種浸漬模製產物，係由根據第1至9項中任一項浸漬模製之乳膠化合物，經浸漬模製獲得；及

(11)根據第10項之浸漬模製產物，係手套。

#### [發明之詳細說明]

本發明製造浸漬模製之乳膠成分之方法，說明如下。

本發明中，氣泡消散物(A)，及若需要之成分(B)及/或成分(C)，與由單體混合物經乳液聚合作用獲得之共聚物乳膠(L)摻和。

本發明所用之共聚物乳膠(L)，係由單體混合物經乳液聚合作用獲得，而單體未予特別限制，只要所得聚合物具橡膠狀性質即可。較好單體混合物包括乙烯基氰化物單體，共軛二烯單體及烯屬不飽和羧酸單體，及若需要之可與此等單體共聚合之烯屬不飽和單體。

丙烯腈單體包含丙烯腈、甲基丙烯腈、 $\alpha$ -氰乙基丙烯腈、反丁烯二腈等。此等乙烯基氰化物單體可單獨或混合使用。依本發明，較佳使用丙烯腈。

乙烯基氰化物單體用量，以100重量份單體混合物計，使用15至45重量份，較好23至40重量份。若乙烯基氰化物單體量少於15重量份，所得浸漬模製產物之抗油性及抗化性不足，若超過45重量份，則乙烯基氰化物單體及共軛二烯單體間幾乎無法進行共聚合反應，因而形成乙烯基氰化物單體之均聚物。

所用共軛二烯單體可為製造乳膠常用之單體，例如

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明(6)

1,3-丁二烯、異戊二烯、2-氯-1,3-丁二烯及2-甲基-1,3-丁二烯。此等共軛二烯單體可單獨或混合使用。依本發明，較佳使用1,3-丁二烯。

共軛二烯單體之用量，以100重量份單體混合物計，使用35至80重量份，較佳45至70重量份。

若共軛二烯單體用量少於35重量份，則所得浸漬模製產物感覺堅硬。另一方面，若大於80重量份，則浸漬模製產物之強度會降低。

烯屬不飽和羧酸單體包含例如單羧酸類如(甲基)丙烯酸及丁烯酸，及二羧酸類如順丁烯二酸、反丁烯二酸及亞甲基丁二酸以及其酸酐類，例如二羧酸單酯類，即半酯類如順丁烯二酸甲酯及亞甲基丁二酸甲酯。此等烯屬不飽和羧酸單體可單獨或混合使用。再則，此等烯屬不飽和羧酸單體，亦可用作鹼金屬鹽類或銨鹽類。其中，較佳使用丙烯酸及甲基丙烯酸。

烯屬不飽和羧酸單體之用量，以100重量份單體混合物計，使用0.1至20重量份，較佳1至15重量份，更佳3至7重量份。若用量少於0.1重量份，則所得浸漬模製產物之強度降低。另一方面，若多於20重量份，則產物感覺堅硬。

可共聚合之烯屬不飽和單體，除了上述單體外，包含例如，芳族乙烯化合物類如苯乙烯及 $\alpha$ -甲基苯乙烯；不飽和羧酸烷基酯類如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-羥乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸2-羥乙酯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

### 五、發明說明(7)

及甲基丙烯酸縮水甘油酯；烯屬不飽和羧醯胺化合物類，如丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺及N-羥甲基丙烯醯胺；羧酸乙烯類，如乙酸乙烯酯；及烯屬不飽和胺化合物類，如胺乙基(甲基)丙烯酸甲酯、胺乙基(甲基)丙烯酸二甲酯及2-乙烯基吡啶。此等化合物可單獨或混合使用。

此等烯屬不飽和單體之用量，以100重量份單體混合物計，使用0至20重量份，較佳1至10重量份。

本發明中，多羥基化合物，可於製造共聚物乳膠組成物時存在，以增進所得浸漬模製產物之撓曲性。

使用多羥基化合物，以對浸漬模製產物賦與觸感舒軟，較佳於共聚物乳膠之聚合作用之前或期間加入。若多羥基化合物於聚合期間加入，較佳於單體混合物聚合度達70%之前，較佳達50%之前加入，因聚合度增加，則舒軟效果易於降低。

此多羥基化合物包含較佳為分子量1000或以下之多羥基化合物，實例包含二醇類如乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三甲基二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇及四甲基乙二醇(pinacol)；三價醇類如丙三醇及三羥甲基丙烷；四價醇類如赤蘇醇、季戊四醇及蘇糖醇；及六價醇類如山梨糖醇，以及蔗糖及其他聚醚多元醇。其中，以二醇類較佳，又以丙二醇更佳。多羥基化合物之用量，以每100重量份單體混合物計，較佳1至10重量份，更佳2至7重量份。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

### 五、發明說明(8)

製造依本發明之共聚物乳膠之方法，可為習知乳液聚合方法，例如，添加單體混合物、聚合鏈轉移劑、聚合引發劑及乳化劑至含水介質如水中，進行乳液聚合作用之方法。聚合鏈轉移劑，可用一般乳液聚合作用已知之常用鏈轉移劑。

鏈轉移劑實例包含巰基羧酸類如 2-巰基丙酸或其鹽(如，巰基乙酸銨)；巰基二羧酸類如巰基丁二酸或其鹽(如，巰基二羧酸鹽)；於分子中具羥基之硫醇類，如 2-巰基乙醇；於分子中具胺基之硫醇類，如 2-巰基乙胺，於分子中具羧基之單硫化物類，如巰基乙酸及 3,3'-硫二丙酸或其鹽；於分子中具羥基之單硫化物類，如  $\beta$ -硫二甘醇；於分子中具胺基之單硫化物類，如硫二乙胺；於分子中具羧基之二硫化物類，如二硫二乙酸及 2,2'-二硫二丙酸或其鹽；單硫化物及二硫化物之酸酐類，如硫二乙酸酐；於分子中具羧基及胺基之二硫化物類，如 D-、L 或 D,L-胱胺酸；於分子中具羥基之鹵化烴類，如氯甲醇及 2-氯乙醇；於分子中具羥基之鹵化烴類，如單氯乙酸、二氯乙酸、氯反式丁烯二酸、氯順式丁烯二酸及氯丙二酸或其鹽；鹵化烴之酸酐類，如氯順式丁烯二酸酐；單硫醇類，如己基硫醇、辛基硫醇、正十二烷基硫醇及第三-十二烷基硫醇；二硫醇類，如 1,10-癸二醇二硫醇及三乙二醇二硫醇；三硫醇類，如三羥甲基丙烷參硫乙醇酸酯；於分子中具至少 2 個巰基之聚硫醇類，例如四硫醇類，如季戊四醇肆硫乙醇酸酯；黃原二硫化物類，如二甲基黃原二硫化物及二乙基黃原二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

### 五、發明說明(9)

硫化物；秋蘭姆(thiuram)二硫化物類，如四甲秋蘭姆化二硫；鹵化烴類，如四氯化碳及四溴化碳；巰基羧酸烷酯類，如巰基乙酸 2-乙基己酯及巰基丙酸三癸酯；烷氧烷基巰基羧酸酯類，如甲氧丁基巰基乙酸酯及甲氧丁基巰基丙酸酯；巰基烷基羧酸酯類，如 2-巰基乙基辛酸酯，及  $\alpha$ -甲基苯乙烯二聚體、萘品油烯、 $\alpha$ -萘品烯、 $\gamma$ -萘品烯、二戊烯、苯甲醚及烯丙醇。

此等鏈轉移劑可單獨或混合使用。依本發明，較佳使用單硫醇、聚硫醇、黃原二硫化物、秋蘭姆二硫化物、巰基乙酸 2-乙基己酯、2-巰基乙基辛酸酯、甲氧丁基巰基乙酸酯、甲氧丁基巰基丙酸酯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯二聚體及萘品油烯。

本發明中，此等鏈轉移劑之用量，以 100 重量份單體混合物計，通常使用 0.05 至 20 重量份，更佳 0.1 至 15 重量份，最佳 0.2 至 10 重量份。

聚合引發劑未予特別限制，可使用無機過硫酸鹽類，如過硫酸鉀、過硫酸鈉及過硫酸銨；有機過氧化物類，如過氧化氫異丙苯及苯甲醯過氧化物；及偶氮型引發劑類，如偶氮異丁腈。其可單獨或混合使用。其中，較佳使用於溫度 100°C 以上顯示半生期 10 小時之過氧化物類。再者，本發明中，上述聚合引發劑亦可與還原劑如亞硫酸氫鈉及硫酸亞鐵混合，作為所謂之氧化還原聚合引發劑。依本發明，聚合引發劑之用量，以 100 重量份全部單體混合物計，通常約 0.01 至 5 重量份，較佳約 0.1 至 3 重量份。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(10)

乳液聚合作用所用之乳化劑，為其烷基含 12 個碳原子或以下之烷基苯磺酸鹽類，例如，十二烷基苯磺酸鈉及辛基苯磺酸鈉；烷基二苯醚二磺酸鹽類，如十二烷基二苯醚二磺酸二鈉；陰離子性表面活性劑類，如十二烷基硫酸鈉及  $\alpha$ -磺化脂肪酸鹽；非離子性表面活性劑類，如聚氧乙烯烷酯及聚氧乙烯烷基芳醚；烷基甜菜鹼鹽之兩性表面活性劑類，如十二烷基甜菜鹼鹽及硬脂醯甜菜鹼；及胺基酸型兩性表面活性劑類，如十二烷基  $\beta$ -丙胺酸、十二烷基二(胺乙基)甘胺酸及辛基二(胺乙基)甘胺酸，可用以與含 8 至 22 個碳原子之脂肪酸或其鹽(A)，式(1)之二烷基磺基丁二酸鹽(B)，及烷基含 13 至 20 個碳原子之烷基苯磺酸鹽(C)混合。

於此等乳化劑中，較佳使用十二烷基苯磺酸鈉及十二烷基二苯醚二磺酸二鈉。乳化劑之用量，通常 0.1 至 20 重量份，較佳 0.5 至 10 重量份。

依本發明之方法，乳液聚合作用可於螯合劑如乙二胺四乙酸鈉及若需要之分散劑如甲醛化次硫酸鈉及無機鹽如磷酸鹽存在下進行。

製造本發明之共聚物乳膠(L)時，乳液聚合作用通常於溫度 0 至 100°C 進行，直至單體之聚合度達 90%，較佳 95% 或以上。較佳，乳液聚合作用於 40°C 或以下進行，乃因乳膠可有利製得，及具高機械強度且觸感舒軟之浸漬模製產物可獲得。

乳液聚合方法，可使用其中單體成分一次加入至聚合

### 五、發明說明(11)

系統之聚合方法，及單體成分連續或分次加入聚合系統之聚合方法。

為製造本發明之共聚物乳膠，乳液聚合作用較佳於晶種聚合物存在下進行，此晶種聚合物之平均粒徑 20 至 90 毫微米及 Tg 為 -50 至 50°C，係預先由烯屬不飽和單體及可與之共聚之乙烯基氰化物單體經乳液聚合作用獲得。

晶種聚合作用所用之乙烯基氰化物單體，包含丙烯腈、甲基丙烯腈、 $\alpha$ -氰乙基丙烯腈及反丁烯二腈。此等乙烯基氰化物單體可單獨或混合使用。本發明中，較佳使用丙烯腈。與此丙烯基氰化物單體共聚之烯屬不飽和單體，包含例如芳族乙烯基化合物類，如苯乙烯及  $\alpha$ -甲基苯乙烯；不飽和羧酸烷酯，如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-羥乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸 2-羥乙酯及甲基丙烯酸縮水甘油酯；烯屬不飽和羧醯胺類，如丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺及 N-羥甲基丙烯醯胺；羧酸乙烯酯類，如乙酸乙烯酯；烯屬不飽和胺類，如胺乙基(甲基)丙烯酸甲酯、胺乙基(甲基)丙烯酸二甲酯及 2-乙烯基吡啶；共軛二烯單體類，如 1,3-丁二烯、異戊二烯、2-氯-1,3-丁二烯及 2-甲基-1,3-丁二烯；烯屬不飽和羧酸單體類，例如單羧酸，如(甲基)丙烯酸及丁烯酸；二羧酸類，如順丁烯二酸、反丁烯二酸及亞甲基丁二酸，以及其酸酐類，例如二羧酸單酯類，即半酯類，如順丁烯二酸甲酯及亞甲基丁二酸甲酯。依本發明，較佳使用丙烯酸丁酯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

## 五、發明說明(12)

依本發明，製造晶種聚合物之單體混合物用量，以 100 重量份用以製造共聚物乳膠之單體混合物計，使用 0.5 至 10 重量份，較佳 1 至 5 重量份。

製造晶種聚合物之乳液聚合作用，可使用表面活性劑如陰離子性及非離子性表面活性劑類。陰離子性表面活性劑類，包含例如，十二烷基苯磺酸鈉、辛基苯磺酸鈉、十二烷基硫酸鈉、 $\alpha$ -磺化脂肪酸鹽類等。非離子性表面活性劑類，包含例如聚氧乙烯烷酯類、聚氧乙烯烷基芳醚類等。其中，較佳使用十二烷基苯磺酸鈉。

表面活性劑之用量，以晶種聚合作用所用單體混合物總量計，為 1 至 20 重量%，較佳 2 至 10 重量%。

製造晶種聚合物時，乳液聚合作用可於螯合劑如乙二胺四乙酸鈉、分散劑如甲醛化次硫酸鈉、及無機鹽如磷酸鹽之存在下進行。

製造晶種聚合物所用之聚合引發劑，可與上述單體混合物之乳液聚合作用相同，引發劑之用量，以晶種聚合作用所用單體混合物總量計，通常為 0.1 至 10 重量%，較佳 0.5 至 7 重量%。

為製造本發明之晶種聚合物，若需要，可使用鏈轉移劑，典型之硫醇類。製造晶種聚合物，通常於溫度 20 至 80°C 進行，直至聚合度達 90%，較佳 95% 或以上。

晶種聚合物之平均粒徑為 20 至 90 毫微米，較佳 30 至 80 毫微米。若晶種聚合物之平均粒徑小於 20 毫微米，則所得乳膠難達單態粒徑。另一方面，若晶種聚合物之平

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

### 五、發明說明(13)

均粒徑大於 90 毫微米，則所得乳膠之粒子直徑太大，單體混合物之聚合度能達 90%(較佳 95%或以上)之聚合所需時間太長。

晶種聚合物之  $T_g$  為  $-50$  至  $50^\circ\text{C}$ ，較佳  $-30$  至  $30^\circ\text{C}$ 。若低於  $-50^\circ\text{C}$ ，浸漬模製產物之強度會降低，而若超過  $50^\circ\text{C}$ ，則浸漬模製產物感覺堅硬。

使用晶種聚合方法較有利，因聚合安定性可增進，及與無晶種聚合物之習知乳液聚合方法比較，於聚合作用期間，粒子數目可由晶種聚合物調節，而可調節所得乳膠之粒。

依本發明所用共聚物乳膠之平均粒徑較佳為 80 至 200 毫微米，更佳 90 至 180 毫微米。若平均粒徑小於 80 毫微米，則乳膠之黏性增加，乳膠之輸送會受阻礙。另一方面，若共聚物乳膠之平均粒徑超過 200 毫微米，則共聚物乳膠之乳液聚合作用期間，易產生凝結物。

本發明所用共聚物乳膠中凝膠含量(甲基乙基酮不溶物)為 51 至 90 重量%，較佳 51 至 80 重量%。若凝膠含量太高，模製產物變得太堅硬，對皮膚觸感不佳。另一方面，若凝膠含量太低，乳膠隨著鹼增稠，則共聚物乳膠之黏性會過度增加。

共聚物之凝膠含量測定，係稱取共聚物乳膠經乾燥得之共聚物薄膜重量，浸漬此薄膜於甲基乙基酮中，予以過濾，稱取乾燥不溶物重量，及計算乾燥不溶物重量對原始薄膜乾重之比率。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

## 五、發明說明(14)

依本發明所用共聚物乳膠，經乾燥得之共聚物中，甲基乙基酮不溶物含量之膨脹指數(SI)較佳為 10 或以上，更佳為 15 或以上。若 SI 小於 10，則浸漬模製產物之強度會減小。

SI 之測定，係獲取共聚物乳膠經乾燥得之共聚物薄膜，然後浸漬此薄膜於甲基乙基酮中，予以過濾，測定濕重，然後稱取乾重，及計算乾重對濕重之比率。

由依本發明所用共聚物乳膠獲得之乾燥薄膜中，四氫呋喃-溶膠含量，以聚苯乙烯作標準測定之重平均分子量為 50,000 至 300,000；而用聚苯乙烯標準測定之數平均分子量較佳為 10,000 至 100,000，分散度較佳為 10 或以下。若重平均分子量小於 50,000，或數平均分子量小於 10,000，則所得浸漬模製產物，尤其成薄膜形式時，不僅薄膜厚度不均勻，而且強度不佳。另一方面，若重平均分子量大於 300,000，或數平均分子量大於 100,000，則浸漬模製期間，會明顯收縮。

此外，若數平均分子量對重平均分子量之比率(亦即分散度)大於 10，則於浸漬模製過程，收縮變明顯，而模製產物感覺堅硬。

由本發明所用共聚物乳膠獲得之薄膜中，四氫呋喃-溶膠含量之重平均分子量及數平均分子量，係依凝膠滲透層析術測定。詳言之，由共聚物乳膠製備薄膜，然後薄膜浸漬於四氫呋喃中，其中四氫呋喃-溶膠用聚苯乙烯作標準以凝膠滲透術測定。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明(15)

本發明所用之氣泡消散物(A)為含 8 至 22 個碳原子之脂肪酸或其鹽。脂肪酸之實例包含例如飽和脂肪酸類，如辛酸、癸酸、月桂酸、十三烷酸、肉荳蔻酸、十五烷酸、壬酸、硬脂酸及山萹酸；及不飽和脂肪酸類，如油酸、反油酸、亞油酸及亞麻酸。

此等脂肪酸類中，以具 12 至 20 個碳原子之脂肪酸較佳，而以具 14 至 18 個碳原子之脂肪酸更佳。

雖然構成其鹽類之元素未予特別限制，但述及鹼金屬類，如鋰、鉀及鈉；鹼土金屬類，如鈣及鋇，及銨；其中較佳使用鈉、鉀、鈣及銨，更佳使用鈉。

氣泡消散物(A)之用量，以 100 重量份單體混合物計，通常為 0.05 至 5 重量份，較佳為 0.5 至 3 重量份，更佳為 1 至 2 重量份。若少於 0.05 重量份，則所得乳膠化合物，不僅對凝結劑之化學安定性高，且對模具物表面之濕潤性不良，乳膠化合物中之氣泡無法消失，使得浸漬模製產物中有針孔，或產物變得黏著。另一方面，若多於 5 重量份，乳膠之油成分會漂浮，於是，加硫化劑之浸漬模製乳膠化合物之機械安定性會劣化。

氣泡消散物較佳為脂肪酸鹽之混合物。若  $C_{18}$  硬脂酸或其鹽之含量為 15 至 50 重量%，更佳為 30 至 45 重量%，則所得浸漬模製產物無針孔，抗油性及機械強度優異，薄膜厚度均勻，且感覺舒軟。

此等氣泡消散物(A)可於乳液聚合作用期間或之後使用(單體混合物之聚合度達 95%或以上時)，但以乳液聚合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

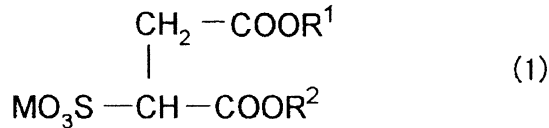
訂

線

## 五、發明說明(16)

作用之後加入較有利。

成分(B)為式(1)之二烷基磺基丁二酸鹽：



式中， $R^1$ 及 $R^2$ 為相同或不同，表示含5至12個碳原子之烷基，及M為金屬離子或銨離子。

式中 $R^1$ 及 $R^2$ 所示之含5至12個碳原子之烷基，包含例如直鏈烷基如戊基、己基、庚基、辛基及壬基，以及具支鏈之烷基，如1,3-二甲基丁基及1-甲基戊基。

式(1)之酯類包含其烷基合計含10個碳原子之酯類，例如，二正戊基、二-1-甲基丁基、二-2-甲基丁基、二異戊基及二-1,3-二甲基丁基；其中烷基合計含12個碳原子之酯類，例如，二正己基及二-1-甲基戊基；其中烷基合計含14個碳原子之酯類，例如，二正庚基、二-二甲基戊基、二-1-異丙基異丁基、二-1-丙基丁基及二-1-甲基己基；其中烷基合計含16個碳原子之酯類，例如，二正辛基、單-己基單癸基、單-2-乙基癸基-單-1-甲基戊基、二-2-乙基己基、二-1-甲基庚基；其中烷基合計含17個碳原子之酯類，例如，單-2-乙基己基-單-1-甲基-4-乙基己基；其中烷基合計含18個碳原子之酯類，例如，二正壬基、二-1-丁基戊基、二-異丁基-3-甲基丁基及二-1-甲基-4-乙基己基；及酯類其中含合計22個碳原子之烷基，例如，二-1-甲基-4-乙基辛基；其中以具二正辛基或二正壬基之酯類特佳。

式(1)中M所示之金屬包含鹼金屬類，如鋰、鉀及鈉；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

### 五、發明說明(17)

鹼土金屬類，如鈣及鋇；鋅族金屬類，如鋅及鎘，碳族金屬類，如錫及鉛，及銨，其中以鈉及鉀較佳。

式(1)所示二烷基磺基丁二酸鹽之用量，以 100 重量份單體混合物計，為 0.1 至 5 重量份，較佳 0.2 至 3 重量份，更佳 0.5 至 1.5 重量份。若小於 0.1 重量份，乳膠化合物對模具物表面之濕潤性不佳，而若大於 5 重量份，則乳膠化合物中易產生氣泡。

此等二烷基磺基丁二酸鹽類，可於乳液聚合作用之前及/或期間使用，或於乳液聚合作用之後使用(單體混合物之聚合度達 95%或以上時)。

成分(C)為烷基苯磺酸鹽，其中烷基含 13 至 20 個碳原子。此烷基苯磺酸類包含例如，其中烷基含 14 個碳原子之十四烷基苯磺酸；其中烷基含 15 個碳原子之十五烷基苯磺酸；其中烷基含 16 個碳原子之十六烷基苯磺酸；及其中烷基含 18 個碳原子之十八烷基苯磺酸。

於此等烷基苯磺酸中，較好使用烷基含 13 至 18 個碳原子者，更佳使用烷基含 14 至 17 個碳原子者。其鹽(亦即磺酸鹽)並無特別限制，實例包含鹼金屬類如鋰、鉀及鈉之鹽，鹼土金屬類如鈣及鋇之鹽，及銨鹽。於此等鹽中，較佳使用鈉、鉀、鈣及銨鹽，其中，更佳使用鈉鹽。

烷基苯磺酸鹽之用量，以 100 重量份單體混合物計，通常為 0.5 至 10 重量份，較佳 1.0 至 7 重量份，更佳 2.0 至 5.0 重量份。若小於 0.5 重量份，共聚物乳膠之聚合作用、安定性未能令人滿意，會產生凝結物質，或乳膠化合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

### 五、發明說明(18)

物對模具之濕潤性不佳。另一方面，若含量高於 10 重量份，則混雜於乳膠化合物中之氣泡不消失，此等氣泡於浸漬模製產物中，會形成針孔。

製造根據本發明浸漬模製之乳膠化合物中使用 pH 調節劑時，可使用鹼性物，如氨、氫氧化鈉、氫氧化鉀等。

浸漬模製之乳膠化合物之 pH 值通常調至 5 至 11，較佳 7 至 10。若 pH 值小於 5，所得浸漬模製之乳膠化合物之機械安定性降低。另一方面，若 pH 值超過 11，浸漬模製產物之強度會降低。

添加增稠劑至本發明浸漬模製之乳膠化合物中，則可增進浸漬模製之化合物黏性。增稠劑包含例如動物性增稠劑類，如酪蛋白、動物膠及明膠；植物性增稠劑類，如藻酸、澱粉及阿拉伯膠；礦物性增稠劑類，如膨潤土；聚合物增稠劑類，如聚羧酸酯、丙烯酸共聚物、交聯丙烯酸共聚物、聚乙烯醇及聚丙烯醯胺聚氧化乙烯；纖維素衍生物類，如羧化甲基纖維素、甲基纖維素、羥丙基甲基纖維素、羥乙基纖維素、纖維素黃原酸鹽及羧化澱粉；及陽離子性增稠劑類，如十六烷基三甲基溴化銨及十六烷基吡啶溴。尤其，較佳使用聚合物增稠劑，更佳使用含羧酸之交聯丙烯酸乳液。此等增稠劑之用量，以 100 重量份單體混合物計，通常用 0.01 至 1.0 重量份，較佳 0.02 至 0.1 重量份。若本發明浸漬模製之乳膠化合物黏性降低，則浸漬入乳膠化合物後，模具會溢流，此可加增稠劑至化合物物解決。然而，若增稠劑之用量大於 1.0 重量份，則浸漬模製之乳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

### 五、發明說明(19)

膠化合物黏性變高，成份(A)不能顯出消散氣泡之效果，使得氣泡而產生針孔。

為了自本發明浸漬模製之乳膠化合物獲得浸漬模製產物，可使用任何已知之浸漬模製技術，如直接浸漬方法、陽極凝結劑浸漬方法及提根(Teague)凝結劑浸漬方法。

適合製造如外科手套之陽極凝結劑浸漬方法說明如下。

首先，模製物浸入凝結劑，然後舉起及乾燥，直至模製物表面幾乎乾燥。此凝結劑之製備，係使鈣鹽如氯化鈣、硝酸鈣及乙酸鈣溶解於水、親水性有機溶劑如醇及酮、或其混合液中。於此凝結劑中，鈣鹽濃度通常為5至50重量%，較佳為10至30重量%。若需要，凝結劑可含有例如，表面活性劑類如非離子性及陰離子性表面活性劑類；例如，填充劑類如碳酸鈣、滑石及矽膠。

然後，模具浸漬入浸漬模製之乳膠化合物中，然後舉起，使乳膠化合物凝結於模具上，於是乳膠化合物與凝結劑反應，於模具上形成橡膠狀薄膜。此薄膜以水洗滌，然後使之乾燥，自模具剝除，獲得浸漬模製產物。

根據本發明浸漬模製之乳膠化合物，若需要可含有橡膠乳膠如天然橡膠乳膠及異戊二烯橡膠乳膠；硫化劑如膠態硫及秋蘭姆(thiuram)化二硫；硫化促進劑類如二硫胺甲酸二烷酯及黃原酸鹽；硫化促進活化劑類如鋅白、一氧化鉛(PbO)、紅氧化鉛(Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)及氧化鎂；填充劑類如酞酸酐、苯甲酸、水楊酸及碳酸鎂；抗氧化劑類如苯乙烯化酚、咪

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線

## 五、發明說明(20)

唑類及對苯二胺；及著色劑類如堅牢黃(fast yellow)、酞菁藍(phthalocyanine blue)及群青(ultramarine)。

### 實施例

茲由實施例及比較例詳述本發明，然而不能由此限制本發明之範圍。於實施例及比較例中，各詞“份”及“%”，除非另有指明，否則均指重量。

材料：

於實施例及比較例所用起始材料中，表 1 至 3 分別示氣泡消散物(A)、二烷基磺基丁二酸鹽(B)及烷基苯磺酸鹽(C)之化合物或組成。

### (1) 氣泡消散物(A)及防泡劑之組成

表 1

	烷基之 碳數	氣泡消散物(A)之組成(份)						防泡劑 (份)	
		(a1)	(a2)	(a3)	(a4)	(a5)	(a6)	(a7)	(a8)
月桂酸鈉	12			20	15	5	10		
肉豆蔻酸鈉	14			20	10	10	10		
棕櫚酸鈉	16		100	5	15	25	30		
硬脂酸鈉	18	100		45	40	30	30		
油酸鈉	18			10	20	30	20		
矽型消泡劑* <sup>1</sup>								100	
聚醚型消泡劑* <sup>2</sup>									100

\*<sup>1</sup>：KM-73(日本信越矽株式會社)

\*<sup>2</sup>：SN777(日本 Sunnopco 株式會社)

### (2) 二烷基磺基丁二酸鹽(B)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明(21)

表 2

	烷基之總碳 原子數	符號
二己基磺基丁二酸鈉	12	(b1)
二辛基磺基丁二酸鈉	16	(b2)
二壬基磺基丁二酸鈉	18	(b3)
二-2-乙基己基磺基丁二酸鈉	16	(b4)

## (3) 烷基苯磺酸鹽(C)

表 3

	烷基之總碳 原子數	符號
十五烷基苯磺酸鈉	15	(c1)
十六烷基苯磺酸鈉	16	(c2)
十八烷基苯磺酸鈉	18	(c3)

## (4) 晶種聚合物(S)

於下表 4 所示之組成中，除過硫酸鉀以外，起始物引入至反應容器，溫度升至 60°C 時，加過硫酸鉀。混合物於攪拌下進行反應 1 小時，然後冷卻至 30°C，獲得晶種聚合物乳液(s1)至(s3)。起始物之組成、所得晶種聚合物之 Tg(°C) 及粒徑均示於表 4。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(22)

表 4

晶種聚合物(S)之起始物組成

		(s1)	(s2)	(s3)
組成(份)	水	100	100	100
	十二烷基苯磺酸鈉	0.1	0.075	0.05
	丙烯腈	1.7	1	1.5
	丙烯酸丁酯	0.3	0.3	0.2
	苯乙烯		0.7	0.3
	過硫酸鉀	0.1	0.1	0.1
物理性質	Tg(°C)	-33	-33	-20
	粒徑(毫微米)	60	65	70

實施例 1

## (1) 共聚物乳膠組成物之製備

59 份 1,3-丁二烯、36 份 丙烯腈、5 份 甲基丙烯酸、200 份水、3 份 十二烷基苯磺酸鈉及 0.5 份 第三-十二烷基硫醇，引入至 5 升壓熱器，其中氣氛已以氮氧代換。然後，加 0.05 份 硫酸亞鐵及 0.1 份 過氧化氫異丙苯，混合物於 35 °C 及攪拌下反應。

混合物反應 18 小時後，聚合度達 95% 或以上，反應混合物以氨水調至 pH8.5±0.2。再者，添加表 1 所示氣泡消散物(A)之 1 份組成(a1)。

引水蒸汽至反應混合物，以移除未反應之單體，乳膠之固體含量經濃縮至 45%，獲得所需共聚乳膠組成物。共聚物乳膠組成物之組成及物理性質均示於表 5。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

表 5 共聚物乳膠組成物之組成及物理性質

乳膠組成(份)	實 例									比 較 例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5
丙 烯 腈	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
丁 二 烯	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59
甲 基 丙 烯 酸	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
第三-十二烷基磺酸鈉	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
十二烷基苯磺酸鈉	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
十二烷基二苯磺二磺酸鈉									3					
多 羧 基 化 合 物*1					5	5	5	5	5		5	5	5	5
氣 泡 消 散 物, 成 分 (A)	(a1)	1												
	(a2)		1				1.25				7			
	(a3)			1				1.25						
	(a4)				1				1.25			7		
	(a5)									1.25				7
消 泡 劑	(a6)												1	
	(a7)**													1
	(a8)**													1
固 體 含 量 (%)	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
pH	8.5	8.4	8.6	8.5	8.6	8.6	8.6	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.4	8.4
平 均 粒 徑 (毫 米)	145	145	145	145	148	148	148	148	144	145	148	148	148	148
凝 膠 含 量 (%)	65	65	65	65	60	60	60	60	61	65	60	60	60	60
SI 值	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
重 平 均 分 子 量	135000	135000	135000	135000	125000	125000	125000	125000	135000	135000	125000	125000	125000	125000
數 平 均 分 子 量	43000	43000	43000	43000	42000	42000	42000	42000	43000	43000	42000	42000	42000	42000
分 散 度	n	3.1	3.1	3.1	3.1	3.0	3.0	3.0	3.1	3.1	3.0	3.0	3.0	3.0

\*1: 丙二醇

\*2: 矽型消泡劑

\*3: 聚醚型消泡劑

## 五、發明說明 ( 24 )

### (2) 浸漬模製乳膠化合物之製備

下述乳膠化合物成分添加至由上述獲得之共聚物乳膠組成物，獲得浸漬模製之化合物。浸漬模製之乳膠化合物。

共聚物乳膠組成物(固體含量)	100.0 份
鋅白	1.5 份
膠態硫	1.0 份
二-正丁基二硫胺甲酸鋅	0.3 份
二氧化鈦	3.0 份
固體含量	35%

### (3) 浸漬模製產物之製造

另外製備 15% 硝酸鈣水溶液作凝結劑。預先於 80°C 乾燥之手套模具，浸入此溶液 2 秒，然後舉起及乾燥，同時依水平面旋轉 (80°C × 2 分鐘)。隨後，手套模具浸入浸漬模製乳膠化合物 2 秒，然後舉起及乾燥，同時依水平面旋轉 (80°C × 2 分鐘)。

然後，手套模具浸入 40°C 溫水 3 分鐘，洗滌，於 130°C 加熱 20 分鐘，於手套模具表面獲得薄膜。最後，自此手套模具剝除薄膜，獲得手套形狀浸漬模製產物。

所得浸漬模製產物之評估結果示於表 6。

### 實施例 2 至 9

依實施例 1 之相同方式，由表 5 所示之起始物，獲得浸漬模製產物。評估結果示於表 6。

### 比較例 1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

## 五、發明說明 ( 25 )

依實施例 1 之相同方式，由表 5 所示之起始物製得共聚物乳膠組成物。未添加氣泡消散物(A)。

### 比較例 2

依實施例 1 之相同方式，由表 5 所示之起始物製得共聚物乳膠組成物。添加 7 重量份(a1)作氣泡消散物(A)。

### 比較例 3

依實施例 1 之相同方式，由表 5 所示之起始物製得共聚物乳膠組成物。添加 7 份(a5)作氣泡消散物(A)。

### 比較例 4

依實施例 1 之相同方式，由表 5 所示之起始物製得共聚物乳膠組成物。添加 1 份消泡劑(a7)替代氣泡消散物(A)。

### 比較例 5

依實施例 1 之相同方式，由表 5 所示之起始物製得共聚物乳膠組成物。添加 1 份消泡劑(a8)替代氣泡消散物(A)。

依實施例 1 之相同方式，由比較例 1 至 5 獲得之共聚物乳膠組成物，獲得浸漬模製產物。評估結果示於表 6。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

表 6

## 浸漬模製乳膠化合物及浸漬模製產物之物理性質

評估項	實施例									比較例					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	
模製乳膠化合物之外觀	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
乳膠化合物對凝結劑之化學安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	×	
手套厚度(毫米)	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.12	0.11	0.12	0.12	0.12	
抗油性		煤油(%)	105	105	102	103	104	104	102	102	105	106	109	108	107
		汽油(%)	112	114	110	112	113	112	110	110	113	115	118	119	119
		甲苯(%)	120	122	116	115	119	120	115	115	119	122	125	125	126
感覺:300%模數(MPa)	1.9	2.0	1.9	1.9	1.7	1.7	1.6	1.6	1.7	1.6	1.8	1.9	1.9	1.9	
針孔	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×	×	
抗黏性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	◎	◎	×	×	

## 五、發明說明(26)

## 五、發明說明 ( 27 )

由表 6 知，實施例 1 至 9 浸漬模製之乳膠化合物(其中已摻和成分(A))之外觀及乳膠化合物對凝結劑之化學安定性均優異，且模製產物於感覺、針孔及抗黏性均獲良好效果。另一方面，比較例 1 浸漬模製之乳膠化合物(其中未摻和成分(A))，及比較例 4 及 5 浸漬模製之乳膠化合物(其中除成分(A)外，摻和防泡劑)，外觀及乳膠化合物對凝結劑之化學安定性均差，模製產物之針孔之抗黏性均有問題。

再則，比較例 2 及 3 之模製產物(其中過量摻和成分(A))之抗黏性優異，但浸漬模製乳膠化合物之外觀差，模製產物有針孔問題。

### 實施例 10

#### (1) 共聚物乳膠組成物之製備

表 4 所示晶種聚合物(s1)之所有成分，引入至 5 升壓熱器，其中氣氛以氮氣代換。然後，將 65 份 1,3-丁二烯、30 份丙烯腈、5 份甲基丙烯酸、100 份水、5 份丙二醇、2 份十二烷基苯磺酸鈉、0.5 份表 2 所示成分(B)之(b1)二己基磺基丁二酸鈉、及 0.5 份第三-十二烷基硫醇引入至壓熱器。添加 0.05 份硫酸亞鐵及 0.1 份過氧化氫異丙苯作為反應引發劑，混合物於 35°C 及攪拌下反應。

然後，依實施例 1 之相同方式，獲得共聚物乳膠組成物。此共聚物乳膠組成物之組成及物理性質均示於表 7。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明(28)

表 7

## 共聚物乳膠組成物之組成及物理性質

		實施例						比較例			
		10	11	12	13	14	15	6	7	8	
乳 膠 組 成 (份)	晶種聚合物	(s1)	(s1)	(s2)	(s2)	(s3)	(s3)	(s1)	(s1)	(s1)	
	丙烯腈	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
	丁二烯	65	65	65	65	65	65	65	65	65	
	甲基丙烯酸	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	第三-十二烷基硫醇	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	十二烷基苯磺酸鈉	2	2	3	3	3	3	2	2	2	
	多羥基化合物*1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	增稠劑*2					0.05	0.1				
	成分(A)	(a3)	1				1.5	1.5			7
		(a4)		1							
		(a5)			1						
		(a6)				1					
	成分(B)	(b1)	0.5						0.5	0.5	
		(b2)		0.5			1	1			
(b3)				0.5							
(b4)					0.5						
物 理 性 質	固體含量(%)	45	45	45	45	45	45	45	45	45	
	pH	8.5	8.4	8.6	8.6	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	
	平均粒子直徑(毫微米)	140	140	155	155	170	170	140	140	140	
	凝膠含量(%)	55	53	55	57	59	59	55	55	55	
	SI 值	20	15	15	17	20	22	22	22	22	
	重平均分子量	120000	120000	135000	135000	140000	135000	125000	125000	125000	
	數平均分子量	41000	40000	42000	45000	47000	43000	41000	42000	42000	
	分散度	2.9	3.0	3.2	3.0	3.0	3.1	3.0	3.0	3.0	

\*1：丙二醇

\*2：ASE-95(日本丙烯酸化學株式會社，日本)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

## 五、發明說明 ( 29 )

### (2) 浸漬模製產物之製造

依實施例 1 第(3)項之相同方式，由實施例 10 獲得之共聚物乳膠組成物，獲得浸漬模製產物。評估結果示於表 8。

### 實施例 11 至 13

依實施例 10 之相同方式，由表 7 所示之起始物，獲得浸漬模製產物。評估結果示於表 8。

### 實施例 14 至 15

依實施例 10 之相同方式，由表 7 所示之起始物，獲得浸漬模製產物。評估結果示於表 8。然而，分別於實施例 14 及 15 添加增稠劑 ASE-95(日本丙烯酸化學株式會社)0.05 及 0.1 份，以製備共聚物乳膠組成物。

### 比較例 6

依實施例 10 之相同方式，以乳液聚合作用，製造共聚物乳膠組成物。但聚合時，用表 7 所示之單體組成物及丙二醇。然而，未添加成分(A)及二烷基磺基丁二酸鹽(B)。

### 比較例 7

依實施例 10 之相同方式，以乳液聚合作用，製造共聚物乳膠組成物。但聚合時，用表 7 所示之單體組成物，及丙二醇。但添加 0.5 份成分(B)之(b1)，而不添加氣泡消散物(A)。

### 比較例 8

依實施例 10 之相同方式，以乳液聚合作用，製造共聚物乳膠組成物。但聚合時，用表 7 所示之單體組成物及丙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(30)

二醇。但加入 7 份成分(A)之(a3)及 0.5 份成分(B)之(b1)。

依實施例 10 之相同方式，由比較例 6 至 8 獲得之共聚物乳膠成分，製得浸漬模製產物。評估結果示於表 8。

表 8

浸漬模製乳膠化合物及浸漬模製產物之物理性質

評估項目		實施例					比較例			
		10	11	12	13	14	15	6	7	8
模製乳膠化合物之外觀		○	○	○	○	○	○	○	○	×
化合物對凝結劑之化學安定性		○	○	○	○	◎	◎	×	△	△
手套厚度(毫米)		0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.12	0.11	0.12
抗油性	煤油(%)	110	110	112	113	110	109	118	117	119
	汽油(%)	115	114	116	116	114	115	116	117	116
	甲苯(%)	125	124	125	126	120	120	127	122	127
感覺:300%模數(MPa)		1.6	1.5	1.6	1.6	1.5	1.5	1.5	1.6	1.6
針孔		◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×
抗黏性		○	○	○	○	○	○	×	×	◎

由表 8 知，實施例 10 至 15 任何浸漬模製乳膠化合物(其中成分(A)及(B)均已加入)，外觀及乳膠化合物對凝結劑之化學安定性均優異，模製產物於針孔及抗黏性項目均優異，特別關於針孔經確認明顯改良。於比較例 6 之模製產物(其中成分(A)及(B)均未加入)，及於比較例 7 之模製產物(其中只摻入成分(B))，關於針孔及抗黏性均有問題。比較例 8 浸漬模製成分(其中只有成分(A)過量摻和)，於外觀及乳膠成分之化學安定性均差，模製產物之針孔有問題。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

## 五、發明說明 ( 31 )

### 實施例 16 至 18

依實施例 10 之相同方式，由表 9 所示起始物，製備共聚物乳膠組成物及浸漬模製乳膠化合物，再則，依實施例 1 之相同方式，獲得浸漬製產物。所得浸漬模製產物之評估結果示於表 10。

### 實施例 19 至 21

依實施例 10 之相同方式，由表 9 所示之起始物，製備共聚物乳膠組成物及浸漬模製乳膠化合物。然後，依實施例 1 之相同方式，獲得浸漬模製產物。所得浸漬模製產物之評估結果示於表 10。

### 比較例 9

依實施例 10 之相同方式，以乳液聚合作用，由表 9 所示起始物，製造共聚物乳膠組成物。氣泡消散物(A)及二烷基磺基丁二酸鹽(B)均未加入。

### 比較例 10

依實施例 10 之相同方式，以乳液聚合作用，由表 9 所示之起始物，製造共聚物乳膠組成物。氣泡消散物(A)未加入，0.5 份成分(B)之(b1)及 3 份成分(C)之(c1)均加入。

### 比較例 11

依實施例 10 之相同方式，以乳液聚合作用，由表 9 所示之起始物，製造共聚物乳膠組成物。於此比較例，加 7 份成分(A)之(a3)、0.5 份成分(B)之(b1)及 3 份成分(C)之(c1)。然後，依實例 10 之相同方式，製備浸漬模製產物。所得浸漬模製產物之評估結果示於表 10。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ( 32 )  
表 9

共聚物乳膠組成物之組成及物理性質

		實施例						比較例			
		16	17	18	19	20	21	9	10	11	
乳 膠 組 成 ( 份 )	晶種聚合物	s1	s2	s1	s2	s2	S2	s1	s1	s1	
	丙烯腈	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
	丁二烯	65	65	65	65	65	65	65	65	65	
	甲基丙烯酸	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	第三-十二烷基硫醇	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	多羥基化合物* <sup>1</sup>	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	成分(A)	(a3)	1			1					7
		(a4)		1			1				
		(a5)			1						
		(a6)						1			
	成分(B)	(b1)				0.5					
		(b2)					0.5				
		(b3)									
		(b4)						1			
	成分(C)	(c1)	3			3			3	3	3
(c2)			3			3					
(c3)				3			3				
物 理 性 質	固體含量(%)	45	45	45	45	45	45	45	45	45	
	pH	8.5	8.4	8.6	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	
	平均粒子直徑(毫微米)	140	140	140	155	155	155	140	140	140	
	凝膠含量(%)	54	54	55	56	57	54	55	55	55	
	SI 值	20	15	15	17	20	22	22	22	22	
	重平均分子量	135000	132000	140000	139000	146000	145000	130000	125000	125000	
	數平均分子量	41000	40000	42000	45000	44000	44000	40000	40000	42000	
	分散度	3.3	3.3	3.3	3.1	3.3	3.3	3.3	3.1	3.0	

\*<sup>1</sup> : 丙二醇

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

## 五、發明說明 (33)

表 10

浸漬模製乳膠化合物及浸漬模製產物之物理性質

評估項目	實施例						比較例			
	16	17	18	19	20	21	9	10	11	
模製乳膠化合物之外觀	○	○	○	○	○	○	○	○	×	
模製乳膠化合物之化學安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	△	
手套厚度(毫米)	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.12	0.11	0.12	
抗油性	煤油(%)	111	113	110	113	112	110	118	117	119
	汽油(%)	114	115	117	117	115	115	116	117	116
	甲苯(%)	124	121	126	125	121	123	127	122	127
感覺:300%模數(MPa)	1.7	1.5	1.7	1.5	1.6	1.5	1.6	1.7	1.6	
針孔	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	△	△	
抗黏性	○	○	○	◎	◎	◎	×	×	◎	

由表 10 知，實施例 16 至 18 任何浸漬模製乳膠化合物(其中成分(A)及(B)已摻和)，及實施例 19 至 21 任何浸漬模製乳膠化合物(其中成分(A)、(B)及(C)已摻和)，外觀及乳膠化合物對凝結劑之化學安定性均優異，模製產品關於針孔及抗黏性均優異，特別關於產物之針孔及乳膠化合物對凝結劑之化學安定性，經確認明顯改良。另一方面，比較例 9 之模製產物(其中成分(A)及(B)未摻和)，及比較例 11 之模製產物(其中成分(A)未摻和)，關於針孔及抗黏性均有問題。比較例 11 之模製產物(其中成分(A)、(B)及(C)中，僅成分(A)過量摻和)之抗黏性優異，但浸漬模製乳膠化合物關於外觀及乳膠化合物對凝結劑之化學安定性均有問題，且模製產物之針孔亦有問題。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

## 五、發明說明 ( 34 )

於表 5 至 10，實施例及比較例之各種物理性質中，模製產物之物理性質，依下述方法，取 10 個樣品之平均值進行評估。

### (1) 平均粒徑

以柯特 (Coulter) 計數器 MODEL N4+ (日本貝克曼柯特 (Bechman Coulter) 株式會社) 進行測定。

### (2) 甲基乙基酮不溶物含量 (凝膠含量)

所得共聚物乳膠組成物倒至玻璃盤，形成 0.3 毫米厚度薄膜。此薄膜切成 2 至 3 毫米方塊，及精確稱取 0.4 克方塊。樣品浸漬入 100 毫升甲基乙基酮，於 30°C 恆溫室搖盪 6 小時。樣品以 100 目篩網進行過濾。決定濾物中之固體含量，由溶膠中之固體含量，計算凝膠含量。

### (3) SI 值

所得共聚物乳膠組成物倒至玻璃盤，形成 0.3 毫米厚度薄膜。取 0.4 克已知重量之共聚物乳膠薄膜，浸漬入 100 毫升甲基乙基酮，於 30°C 恆溫室搖盪 6 小時。樣品進行過濾，稱取濕重。結果，稱取乾重，計算乾重對濕重之比率，測定 SI 值。

### (4) 平均分子量及分散度

所得共聚物乳膠倒至玻璃盤，形成 0.3 毫米厚度薄膜。此薄膜浸漬於四氫呋喃 24 小時後，於四氫呋喃中溶膠之平均分子量，以凝膠滲透層析術，用聚苯乙烯作為標準，進行測定。分散度以重平均分子量及數平均分子量測定。

### (5) 抗油性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

### 五、發明說明 ( 35 )

所得手套形狀浸漬模製產物，分別於室溫浸漬入煤油、汽油及甲苯中 24 小時，依下述方程式，就膨脹面積度評估抗油性。膨脹面積度較低，指示抗油性較高。

$$\text{膨脹面積度 (\%)} = A/A_0 \times 100$$

$A_0$ ：浸漬前之薄膜面積

$A$ ：浸漬後之薄膜面積

#### (6) 感覺

對皮膚之感覺，手套形狀浸漬模製產物，以 300 毫米 / 分之速率伸長後，就 300% 伸長度之強度表示。以 300% 模數之較低數，指示皮膚感覺越舒軟。

#### (7) 浸漬模製乳膠化合物之外表

浸漬模製乳膠化合物之外觀，憑目視判斷。

○：完全均勻

△：稍微漂浮

x：漂浮物清晰可見，黏度確認增加

#### (8) 乳膠化合物對凝結劑之化學安定性

陶瓷盤 (5 公分 x 10 公分) 浸漬入 15% 硝酸鈣溶液 10 秒，陶瓷盤立刻舉起，於 100°C 條件下乾燥 3 分鐘。隨後，陶瓷盤浸漬於含 30 重量% 固體含量之乳膠中 5 秒，然後舉起，保持 1 秒，浸漬入預先於 40°C 加溫之水 (1 升) 中。

水之混濁度，以柯特計數器 Model N4+，測定混濁物濃度來判定。

◎：完全透明 (濃度：1.0 至  $2.0e^+ \times 10^4$ )

○：極微混濁 (濃度： $2.1e^+ \times 10^4$  至  $9.9e^+ \times 10^4$ )

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 五、發明說明 ( 36 )

△：微混濁(濃度： $1.0e^+ \times 10^5$  至  $9.9e^+ \times 10^6$ )

×：完全混濁(濃度： $1.0e^+ \times 10^7$  以上)

濃度之測定\*：濃度與光散射度有關，特別是每秒之發射電子數。較大值表示濃度較高。

#### (9)針孔

所得手套形狀浸漬模製產物，觀察針孔發生，且於下述標準(10套組)進行評估。

◎：無針孔

○：手套有 1 個針孔

△：手套有 2 至 3 個針孔

×：手套有 4 個以上針孔

#### (10)抗黏性

所得手套形狀浸漬模製產物，彼此層疊，以台式壓呢機，於  $50^\circ\text{C} \times 50$  公斤  $\times 5$  分鐘條件下，予以壓縮，依下述標準進行評估：

◎：容易移除

○：順利移除，但稍有阻力

△：移除時，有相當阻力而發出聲音

×：黏住且難以移除

根據本發明浸漬模製乳膠化合物，能有效製造抗油性優異，皮膚感覺舒軟，抗黏性高之極高品質浸漬模製產物。因此，此乳膠化合物可用以製造需要高品質之浸漬模製產物如外科手套。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 浸漬模製之乳膠化合物及浸漬模製產物 )

本發明提供一種浸漬模製之乳膠化合物，能用以製造高品質之浸漬模製產物，其抗油性及機械強度均優異，薄膜厚度均勻，皮膚感覺舒軟且無針孔，如尤其於醫學領域之手套等之所需，經模製後，模製產物之表面無黏著性。此目的由浸漬模製之乳膠化合物達成，此乳膠化合物包括由單體混合物及每 100 重量份單體混合物計為 0.05 至 5.0 重量份之由  $C_{8-22}$  脂肪酸或其鹽組成之氣泡消散物(A)及若需要之 0.1 至 5.0 重量份二  $C_{5-12}$  烷基磺基丁二酸鹽(B)及/或 0.5 至 10.0 重量份  $C_{13-20}$  烷基苯磺酸鹽(C)經乳液聚合作用所獲得之共聚物乳膠(L)。

英文發明摘要(發明之名稱： A LATEX COMPOUND FOR DIP MOLDING AND A DIP-MOLDED PRODUCT )

The present invention provides a latex compound for dip molding, which can be used for production of a high-quality dip-molded product that is excellent in oil resistance and mechanical strength, has uniform film thickness and soft feeling to the skin and is free of pinholes, as is required for gloves etc. especially in the medical fields, and assumes no stickiness on the surface of the molded product after molding. This object is attained by a latex compound for dip molding which comprises a copolymer latex (L) obtained by emulsion polymerization of a monomer mixture and 0.05 to 5.0 parts by weight of a bubble breaker (A) consisting of a  $C_{8-22}$  fatty acid or a salt thereof, and if necessary, 0.1 to 5.0 parts by weight of a di  $C_{5-12}$  alkyl sulfosuccinate salt (B) and/or 0.5 to 10.0 parts by weight of a  $C_{13-20}$  alkyl benzene sulfonate (C) per 100 parts by weight of the monomer mixture

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

修正  
 92.6.11 補充

本 告 公

申請日期	89.6.13
案 號	89111461
類 別	C08L9/04

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

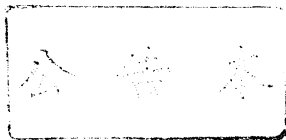
570958

發 明 專 利 說 明 書  
 新 型

一、發明 — 新型 名稱	中 文	浸漬模製之乳膠化合物及浸漬模製產物
	英 文	A LATEX COMPOUND FOR DIP MOLDING AND A DIP-MOLDED PRODUCT
二、發明 — 創作 人	姓 名	1. 梶原祐一郎      2. 辻正明 3. 鈴木重夫      4. 末次剛 5. 塙廣
	國 籍	日本國
	住、居所	1. 至 5. 地址同 日本國大阪府大阪市淀川區十三本町2丁目17番85號 武田藥品工業股份有限公司 化學品事業部內
三、申請人	姓 名 (名稱)	日本 A&L 股份有限公司
	國 籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國大阪府大阪市中央區北濱4丁目5番33號 住友大樓
	代 表 人 姓 名	松山紀由

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

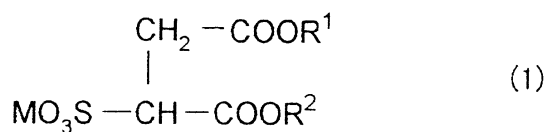


第 89111461 號專利申請案

申請專利範圍修正本

(91年6月24日)

1. 一種浸漬模製之乳膠化合物，包括由單體混合物及以每 100 重量份單體混合物計為 0.05 至 5.0 重量份之由 15 至 50 重量%硬脂酸或其鹽及其他含 8 至 22 個碳原子之脂肪酸或其鹽組成之氣泡消散物(A)經乳液聚合作用獲得之共聚物乳膠(L)，其中，單體混合物包括以 100 重量份單體混合物計為 15 至 45 重量份乙烯基氰化物單體、35 至 80 重量份共軛二烯單體、0.1 至 20 重量份烯屬不飽和羧酸單體及 0 至 20 重量份之可與上述單體共聚之其他烯屬不飽和單體。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之浸漬模製之乳膠化合物，又包括以每 100 重量份單體混合物計為 0.1 至 5.0 重量份之下式(1)二烷基磺基丁二酸鹽(B)：



(式中， $R^1$  及  $R^2$  為相同或不同，表示含 5 至 12 個碳原子之烷基，及 M 為金屬離子或銨離子)，及/或 0.5 至 10.0 重量份其烷基含 13 至 20 個碳原子之烷基苯磺酸鹽(C)。

3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之浸漬模製之乳膠化合物，其中單體混合物之乳液聚合作用係於多羥基化合物之存在下進行。

4. 根據申請專利範圍第 3 項之浸漬模製之乳膠化合物，其中多羥基化合物為二醇。
5. 根據申請專利範圍第 1 項之浸漬模製之乳膠化合物，其中共聚物乳膠(L)具 51 至 90 重量%凝膠含量(甲基乙基酮不溶物)。
6. 根據申請專利範圍第 1 項之浸漬模製之乳膠化合物，其中共聚物乳膠(L)係由單體混合物於晶種聚合物存在下，經乳液聚合作用獲得，而晶種聚合物之平均粒徑為 20 至 90 毫微米及玻璃態化溫度(Tg)為-50 至 50°C，係由乙烯基氰化物單體及可與之共聚合之烯屬不飽和單體經乳液聚合作用獲得。
7. 根據申請專利範圍第 1 項之浸漬模製之乳膠化合物，其中，該乳膠化合物係作為，浸漬模製用以製得浸漬模製產物。
8. 根據申請專利範圍第 7 項之浸漬模製之乳膠化合物，其中，該浸漬模製產物係手套。