(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7693683号
(P7693683)

(45)発行日　令和7年6月17日(2025.6.17)

(24)登録日　令和7年6月9日(2025.6.9)

(51)国際特許分類

Ａ４１Ｄ　19/00　(2006.01)	Ａ４１Ｄ	19/00	Ｐ
Ａ４１Ｄ　19/015(2006.01)	Ａ４１Ｄ	19/015	１４０

請求項の数　3　（全15頁）

(21)出願番号　特願2022-543109(P2022-543109)
(86)(22)出願日　令和3年8月26日(2021.8.26)
(86)国際出願番号　PCT/JP2021/031296
(87)国際公開番号　WO2022/091547
(87)国際公開日　令和4年5月5日(2022.5.5)
審査請求日　令和4年7月14日(2022.7.14)
審判番号　不服2023-6985(P2023-6985/J1)
審判請求日　令和5年4月27日(2023.4.27)
(31)優先権主張番号　特願2020-181318(P2020-181318)
(32)優先日　令和2年10月29日(2020.10.29)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
早期審査対象出願

(73)特許権者　000002886
ＤＩＣ株式会社
東京都板橋区坂下３丁目３５番５８号
(74)代理人　100149445
弁理士　大野 孝幸
(74)代理人　100163290
弁理士　岩本 明洋
(74)代理人　100214673
弁理士　菅谷 英史
(74)代理人　100186646
弁理士　丹羽 雅裕
(72)発明者　田中 寛樹
大阪府高石市高砂一丁目３番地 ＤＩＣ株式会社 堺工場内
(72)発明者　河中 俊介

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　手袋

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ウレタン樹脂（Ａ）、可視光応答型光触媒（Ｂ）、及び、水（Ｃ）を含有するウレタン樹脂組成物により形成された皮膜を有する手袋の製造方法であり、

前記可視光応答型光触媒（Ｂ）が、酸化チタン（ａ）に２価銅化合物が担持した酸化チタンを含有する酸化チタン組成物であり、

前記酸化チタン（ａ）に２価銅化合物が担持した酸化チタンが、酸化チタン（ａ）、２価銅化合物原料（ｂ）、水（ｃ）、及び、アルカリ性物質（ｄ）の混合工程（ｉ）を有する方法で得られるものであり、

前記酸化チタン（ａ）が、ルチル型酸化チタン（ａ１）を含むものであり、

前記酸化チタン（ａ）が、液相法により製造されたものであり、

前記２価銅化合物の担持量が、前記酸化チタン（ａ）１００質量部に対して、０．０１～２０質量部の範囲であることを特徴とする手袋の製造方法。

【請求項２】

前記２価銅化合物原料（ｂ）が、下記一般式（１）で示されるものである請求項１記載の手袋の製造方法。

CuX_2　（１）

（式（１）において、Ｘは、ハロゲン原子、CH_3COO、NO_3、又は、$(SO_4)_{1/2}$を示す。）

【請求項３】

前記可視光応答型光触媒（Ｂ）の含有量が、前記水性ウレタン樹脂組成物中１～６０質量％の範囲である請求項１記載の手袋の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、可視光応答型光触媒を含有する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】

一般にゴム弾性を有する材料として使用されるゴムとしては、天然ゴム、イソプレンゴム、クロロプレンゴム、ニトリルゴム等が利用されている。これらを手袋に使用した場合、天然ゴムに含まれるたんぱく質によるアレルギーや、これらゴム全般に使用される加硫剤、加硫促進剤によるアレルギーが問題になる場合がある。

【０００３】

そこで、これらのゴムの代替材料として、上記の物質を含まないゴム弾性を有するウレタン樹脂の利用が有望である。これまで手袋加工ではゴムラテックスが広く利用されており、同じ製造設備で使用できるウレタンディスパージョン（水中にウレタン樹脂が分散等したもの。）への代替が、その中でも特に有望である。

【０００４】

一方、最近はコロナウイルスのパンデミックにより、手袋に対しても抗ウイルス性への関心が高まっており、アレルギーの抑制とともに、手袋装着による抗ウイルス性を一層高めることが求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【文献】特表２００５－５２６８８９号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

本発明が解決しようとする課題は、水を含有するウレタン樹脂を使用して、抗ウイルス性を備え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】

【０００７】

本発明は、ウレタン樹脂（Ａ）、可視光応答型光触媒（Ｂ）、及び、水（Ｃ）を含有するウレタン樹脂組成物により形成さ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】

【０００８】

本発明の手袋は、抗ウイルス性に優れるものである。また、水を含有するウレタン樹脂組成物を使用することから、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、特に医療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】

【０００９】

本発明の手袋は、ウレタン樹脂（Ａ）、可視光応答型光触媒（Ｂ）、及び、水（Ｃ）を含有するウレタン樹脂組成物により形成された皮膜を有するものである。

【００１０】

前記ウレタン樹脂（Ａ）は、後述する水（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（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、乳化の容易性の点から、親水性基を有するウレタン樹脂を用いることが好ましく、手袋加工の容易性からアニオン性基を有するウレタン樹脂を用いることがより好ましい。

【００１１】

前記アニオン性基を有する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。

【００１２】

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。

【００１３】

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、Ｎ－２－アミノエタン－２－アミノスルホン酸、Ｎ－（２－アミノエチル）－β－アラニン；これらの塩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】

前記カルボキシル基及びスルホニル基は、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。

【００１５】

前記カチオン性基を有する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。

【００１６】

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。

【００１７】

前記ノニオン性基を有する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。

【００１８】

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。

【００１９】

前記強制的に水（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。

【００２０】

前記ウレタン樹脂（Ａ）としては、例えば、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ウレタン樹脂を製造するために用いる原料の反応物を用いることができる。

【００２１】

前記ポリオール（ａ１）としては、例えば、ポリカーボネートポリオール、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、より一層向上した耐薬品性及び柔軟性が得られ流転から、ポリカーボネートポリオール、及び／又は、ポリエーテルポリオールが好ましく、ポリカーボネートポリオール、及び／又は、ポリテトラメチレングリコールがより好ましい。

【００２２】

前記ポリオール（ａ１）の数平均分子量としては、より一層優れた柔軟性及び耐薬品性が得られる点から、５００～１０，０００の範囲が好ましく、１，０００～５，０００の範囲がより好ましい。なお、前記ポリオール（ａ１）の数平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（ＧＰＣ）法により測定した値を示す。

【００２３】

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、より一層優れた耐薬品性が得られる点から、芳香族ポリイソシアネートが好ましく、ジフェニルメタンジイソシアネートがより好ましい。

【００２４】

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、ヒドラジン、ジエチレントリアミン、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；２－メチル－１，５－ペンタンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、２－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール、１，２－プロパンジオール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、２－イソプロピル－１，４－ブタンジオール、２，４－ジメチル－１，５－ペンタンジオール２，４－ジエチル－１，５－ペンタンジオール、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール、２－エチル－１，６－ヘキサンジオー

ル、３，５－ヘプタンジオール、２－メチル－１，８－オクタンジオール、トリメチロールプロパン等の分岐構造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、より一層優れた耐薬品性が得られる点から、分岐構造を有しない鎖伸長剤を用いることが好ましく、水酸基を有する鎖伸長剤がより好ましく、エチレングリコールが特に好ましい。

【００２５】

前記ウレタン樹脂（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（ａ１）と前記ポリイソシアネート（ａ２）と前記鎖伸長剤（ａ３）と前記親水性基を有するウレタン樹脂を製造するための原料を混合し、５０～１００℃の範囲で、３～２０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（ａ１）と前記ポリイソシアネート（ａ２）と前記親水性基を有するウレタン樹脂を製造するための原料を混合し、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（ａ３）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。なお、前記反応で有機溶剤を使用した場合には、最終的に留去されることが好ましい。

【００２６】

前記ウレタン樹脂（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。

【００２７】

前記ウレタン樹脂（Ａ）の平均粒子径としては、より一層優れた分散安定性と比較的高濃度のウレタン樹脂が得られる点から、０．０５～１μｍの範囲であることが好ましく、０．１０～０．７μｍの範囲がより好ましい。なお、前記ウレタン樹脂（Ａ）の平均粒子径の測定方法は、ウレタン樹脂（Ａ）を含有するウレタン樹脂組成物をレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置（日機装株式会社製「マイクロトラック　ＵＰＡ－ＥＸ１５０」）を使用して、分散液として水を使用し、溶媒屈折率＝１．３３、粒子屈折率＝１．５１として、平均粒子径は体積平均径を測定した値を示す。

【００２８】

前記ウレタン樹脂（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、前記ウレタン樹脂組成物中１０～９５質量％が好ましく、２０～８０質量％がより好ましい。

【００２９】

前記可視光応答型光触媒（Ｂ）は優れた抗ウイルス性を得る上で必須の成分であり、例えば、酸化チタン（ａ）を含む組成物が挙げられ、より一層優れた抗ウイルス性が得られる点から、酸化チタン（ａ）に金属化合物が担持されたものが好ましく挙げられる。

【００３０】

前記酸化チタン（ａ）としては、例えば、ルチル型酸化チタン（ａ１）、アナターゼ型酸化チタン、ブルッカイト型酸化チタン等を用いることができる。これらの酸化チタンは単独で用いても２種以上を併用してもよい。これらの中でも、優れた可視光領域での光触媒活性を有する点から、ルチル型酸化チタン（ａ１）を含むことが好ましい。

【００３１】

前記前記ルチル型酸化チタン（ａ１）の含有率（ルチル化率）としては、より一層優れた明所及び暗所における抗ウイルス性、明所における有機化合物分解性、及び、可視光応答性が得られる点から、１５モル％以上であることが好ましく、５０モル％以上あることがより好ましく、９０モル％以上が更に好ましい。

【００３２】

前記酸化チタン（ａ）の製造方法としては、一般的に、液相法と気相法とが知られている。前記液相法とは、イルメナイト鉱などの原料鉱石を溶解した液から得られる硫酸チタ

ニルを、加水分解又は中和して酸化チタンを得る方法である。また、気相法とは、ルチル鉱などの原料鉱石を塩素化して得られる四塩化チタンと、酸素との気相反応により酸化チタンを得る方法である。なお、両方法により製造された酸化チタンを区別する方法としては、その不純物を分析することが挙げられる。前記液相法により製造された酸化チタンは、その生成物にイルメナイト鉱石中の不純物に由来するジルコニウム、ニオブなどが含まれている。これに対し、気相法では四塩化チタンを精製して、不純物を取り除く工程を有するため、酸化チタン中には、これらの不純物はほとんど含まれない。

【００３３】

前記気相法により製造された酸化チタンは、均一な粒子径を生成可能な利点があるものの、２次凝集体は生成しにくいため、見かけの比表面積が高くなることにより反応工程時における混合液の粘度が高くなると考えられる。これに対し、液相法により製造された酸化チタン（ａ）は、焼成工程において緩やかな２次凝集体を生成することが考えられ、１次粒子に起因する比表面積（ＢＥＴ値）に対して、凝集力は少なく混合液の粘度を抑制することが可能である。以上の理由より、前記酸化チタン（ａ）としては可視光応答型光触媒（Ｂ）の生産性、手袋の耐摩耗性、耐屈曲性、柔軟性、耐久性、及び、耐薬品性がより一層向上できる点から、液相法により製造された酸化チタンが好ましい。

【００３４】

前記酸化チタン（ａ）のＢＥＴ比表面積としては、より一層優れた抗ウイルス性、及び、可視光応答性が得られる点から、１～２００ｍ^2／ｇの範囲が好ましく、３～１００ｍ^2／ｇの範囲がより好ましく、４～７０ｍ^2／ｇの範囲がより好ましく、８～５０ｍ^2／ｇの範囲が更に好ましく、可視光応答型光触媒（Ｂ）の生産性をより一層高めることができる点から、７．５～９．５ｍ^2／ｇの範囲であることが好ましい。なお、前記ルチル型酸化チタン（ａ１）のＢＥＴ比表面積の測定方法は、後述する実施例にて記載する。

【００３５】

前記酸化チタン（ａ）の１次粒子径としては、より一層優れた抗ウイルス性、及び、可視光応答性が得られる点から、０．０１～０．５μｍの範囲が好ましく、０．０６～０．３５μｍの範囲がより好ましい。なお、前記酸化チタン（ａ）の１次粒子径の測定方法は、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）を使用して、電子顕微鏡写真から一次粒子の大きさを直接計測する方法で測定した値を示す。具体的には、個々の酸化チタンの１次粒子の短軸径と長軸径を計測し、平均をその１次粒子の粒子径とし、次に１００個以上の酸化チタン粒子について、それぞれの粒子の体積（重量）を、求めた粒子径の立方体と近似して求め、体積平均粒径を平均１次粒子径とした。

【００３６】

また、前記可視光応答型光触媒としては、可視光領域における光触媒活性を一層向上し、実用的な室内光の下で、汚れ成分を分解できる適度な活性を発現しやすい点から、酸化チタン（ａ）に金属化合物が担持されたものを用いることが好ましい。

【００３７】

前記金属化合物としては、例えば、銅化合物、鉄化合物、タングステン化合物等を用いることができる。これらの中でも、より一層優れた抗菌性、及び、抗ウイルス性が得られる点から、銅化合物が好ましく、２価銅化合物がより好ましい。前記酸化チタン（ａ）への金属化合物の担持方法としては、公知の手法を用いることができる。

【００３８】

次に、最も好ましい態様である、酸化チタン（ａ）に２価銅化合物を担持する方法について説明する。

【００３９】

前記酸化チタン（ａ）に２価銅化合物を担持する方法としては、例えば、ルチル型酸化チタン（ａ１）を含む酸化チタン（ａ）、２価銅化合物原料（ｂ）、水（ｃ）、及び、アルカリ性物質（ｄ）の混合工程（ｉ）を有する方法が挙げられる。

【００４０】

前記混合工程（ｉ）における前記酸化チタン（ａ）の濃度としては、３～４０質量％の

範囲が好ましい。なお、本発明においては、液相法により製造された酸化チタン（ａ）を用いた場合には、酸化チタン（ａ）の濃度を高めても取扱いの良好な混合工程を行うことができ、具体的には、前記酸化チタン（ａ）の濃度が、２５質量％を超えて４０質量％以下の範囲でも良好に混合工程を行うことができる。

【００４１】

前記２価銅化合物原料（ｂ）としては、例えば、２価銅無機化合物、２価銅有機化合物等を用いることができる。

【００４２】

前記２価銅無機化合物としては、例えば、硫酸銅、硝酸銅、沃素酸銅、過塩素酸銅、シュウ酸銅、四ホウ酸銅、硫酸アンモニウム銅、アミド硫酸銅、塩化アンモニウム銅、ピロリン酸銅、炭酸銅等の２価銅の無機酸塩；塩化銅、フッ化銅、臭化銅等の２価銅のハロゲン化物；酸化銅、硫化銅、アズライト、マラカイト、アジ化銅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。

【００４３】

前記２価銅有機化合物としては、例えば、蟻酸銅、酢酸銅、プロピオン酸銅、酪酸銅、吉草酸銅、カプロン酸銅、エナント酸銅、カプリル酸銅、ペラルゴン酸銅、カプリン酸銅、ミスチン酸銅、パルミチン酸銅、マルガリン酸銅、ステアリン酸銅、オレイン酸銅、乳酸銅、リンゴ酸銅、クエン酸銅、安息香酸銅、フタル酸銅、イソフタル酸銅、テレフタル酸銅、サリチル酸銅、メリト酸銅、シュウ酸銅、マロン酸銅、コハク酸銅、グルタル酸銅、アジピン酸銅、フマル酸銅、グリコール酸銅、グリセリン酸銅、グルコン酸銅、酒石酸銅、アセチルアセトン銅、エチルアセト酢酸銅、イソ吉草酸銅、β－レゾルシル酸銅、ジアセト酢酸銅、ホルミルコハク酸銅、サリチルアミン酸銅、ビス（２-エチルヘキサン酸）銅、セバシン酸銅、ナフテン酸銅、オキシン銅、アセチルアセトン銅、エチルアセト酢酸銅、トリフルオロメタンスルホン酸銅、フタロシアニン銅、銅エトキシド、銅イソプロポキシド、銅メトキシド、ジメチルジチオカルバミン酸銅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。

【００４４】

前記２価銅化合物原料（ｂ）としては、前記したものの中でも、下記一般式（１）で示されるものを用いることが好ましい。

CuX_2　（１）

（式（１）において、Ｘは、ハロゲン原子、CH_3COO、NO_3、又は、$(SO_4)_{1/2}$を示す。）

【００４５】

前記式（１）におけるＸとしては、ハロゲン原子であることがより好ましく、塩素原子が更に好ましい。

【００４６】

前記混合工程（ｉ）における前記２価銅化合物原料（ｂ）の使用量としては、前記酸化チタン（ａ）１００質量部に対して、０．０１～２０質量部の範囲であることが好ましく、０．１～１５質量部の範囲がより好ましく、０．３～１０質量部の範囲が更に好ましい。

【００４７】

前記水（ｃ）は、混合工程（ｉ）における溶媒であり、水単独が好ましいが、必要に応じてその他の溶媒を含んでいてもよい。前記その他の溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール等のアルコール溶媒；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン溶媒；ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン等を用いることができる。これらの溶媒は単独で用いても２種以上を併用してもよい。

【００４８】

前記アルカリ性物質（ｄ）としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルアミン、トリメチルアミン、アンモニア、塩基性界面活性剤等を用いることが

できる、水酸化ナトリウムを用いることが好ましい。

【００４９】

前記アルカリ性物質（ｄ）は、反応を制御しやすい点から、溶液として添加するのが好ましく、添加するアルカリ溶液の濃度としては、０．１～５ｍｏｌ／Ｌの範囲であることが好ましく、０．３～４ｍｏｌ／Ｌの範囲がより好ましく、０．５～３ｍｏｌ／Ｌの範囲が更に好ましい。

【００５０】

前記混合工程（ｉ）は、前記酸化チタン（ａ）、２価銅化合物原料（ｂ）、水（ｃ）、及び、アルカリ性物質（ｄ）を混合すればよく、例えば、まず水（ｃ）に酸化チタン（ａ）を混合するとともに必要に応じて撹拌し、次いで、２価銅化合物原料（ｂ）を混合し、撹拌し、その後、アルカリ性物質（ｄ）を添加して撹拌する方法が挙げられる。この混合工程（ｉ）により、前記２価銅化合物原料（ｂ）由来の２価銅化合物が前記酸化チタン（ａ）に担持することとなる。

【００５１】

前記混合工程（ｉ）における全体の撹拌時間としては、例えば、５～１２０分間が挙げられ、好ましくは１０～６０分間である。混合工程（ｉ）時における温度としては、例えば、室温～７０℃の範囲が挙げられる。

【００５２】

酸化チタン（ａ）への２価銅化合物の担持が良好である点から、前記酸化チタン（ａ）、２価銅化合物原料（ｂ）、及び、水（ｃ）を混合・撹拌し、その後アルカリ性物質（ｄ）を混合・撹拌した後の混合物のｐＨとしては、好ましくは８～１１の範囲であり、より好ましくは９．０～１０．５の範囲である。

【００５３】

前記混合工程（ｉ）が終了した後には、混合液を固形分として分離することができる。前記分離を行う方法としては、例えば、濾過、沈降分離、遠心分離、蒸発乾燥等が挙げられるが、濾過が好ましい。分離した固形分は、その後必要に応じて、水洗、解砕、分級等を行ってもよい。

【００５４】

前記固形分を得た後には、前記酸化チタン（ａ）上に担持された前記２価銅化合物原料（ｂ）由来の２価銅化合物を、より強固に結合することができる点から、固形分を熱処理することが好ましい。熱処理温度としては、好ましくは１５０～６００℃の範囲であり、より好ましくは２５０～４５０℃の範囲である。また、熱処理時間は、好ましくは１～１０時間であり、より好ましくは、２～５時間である。

【００５５】

以上の方法によって、酸化チタン（ａ）に２価銅化合物が担持した酸化チタンを含有する酸化チタン組成物が得られる。前記酸化チタン（ａ）に担持された２価銅化合物の担持量としては、酸化チタン（ａ）１００質量部に対して、０．０１～２０質量部の範囲であることが、抗ウイルス性を含む光触媒活性の点から好ましい。前記２価銅化合物の担持量は、前記混合工程（ｉ）における前記２価銅化合物原料（ｂ）の使用量によって調整することができる。

【００５６】

前記可視光応答型光触媒（Ｂ）の含有量としては、抗ウイルス性及び手袋の諸物性を向上できる点から、前記水性ウレタン樹脂組成物中０．１～６０質量％が好ましく、０．３～６０質量％がより好ましく、１～４０質量％が更に好ましく、１～２０質量％が特に好ましい。

【００５７】

前記水（Ｃ）としては、例えば、蒸留水、イオン交換水等を用いることができる。これらの水は単独で用いても２種以上を併用してもよい。

【００５８】

前記水（Ｃ）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２０～８５質量％が好ましく、３０～７５質量％がより好ましい。
【００５９】
本発明で用いるウレタン樹脂組成物は、前記ウレタン樹脂（Ａ）、前記可視光応答型光触媒（Ｂ）、及び、前記水（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。
【００６０】
前記その他の添加剤としては、例えば、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、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、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。
【００６１】
本発明で用いる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。
【００６２】
本発明で用いる前記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、避妊具などにも用いることができる。
【００６３】
前記ウレタン樹脂組成物による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、前記手型等を前記ウレタン樹脂組成物中に浸漬させ、次いで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。この際、前記ウレタン樹脂組成物は、蒸留水やイオン交換水等で更に希釈してもよい。
【００６４】
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％の範囲で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分が挙げられる。また、前記凝固剤は、５～６０℃の温度で使用することができる。
【００６５】
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。
【００６６】
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。
【００６７】
前記編み物としては、前記ナイロン繊維に限らず、例えば、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。

【００６８】

以上、本発明の手袋は、優れた抗ウイルス性を有するするものである。また、水を含有するウレタン樹脂組成物を使用することから、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、特に医療用手袋として好適に利用することができる。

【実施例】

【００６９】

以下、実施例を用いて、本発明をより詳細に説明する。

【００７０】

［調製例１］

（１）酸化チタン

ａ）結晶性ルチル型酸化チタン

ｂ）製法：液相法（硫酸法）

ｃ）物性値

・ＢＥＴ比表面積：９．０m^2／ｇ

・ルチル化率：９５．４％

・１次粒子径：０．１８μｍ

【００７１】

（２）製造工程

ａ）混合工程（反応工程）

前記酸化チタン６００質量部、塩化銅（ｉｉ）二水和物８質量部、水９００質量部をステンレス容器中に混合した。次いで、混合物を撹拌機（特殊機化工業株式会社製「ロボミクス」）で撹拌し、１ｍｏｌ／Ｌの水酸化ナトリウム水溶液を混合液のｐＨが１０になるまで滴下した。

ｂ）脱水工程

定性濾紙（５Ｃ）により減圧濾過をおこない、混合液から固形分を分離し、更にイオン交換水で洗浄を実施した。次いで、洗浄後の固形物を１２０℃で１２時間乾燥し、水分を除去した。乾燥後、ミル（イワタニ産業株式会社製「ミルサー」）で粉状の酸化チタン組成物を得た。

ｃ）熱処理工程

精密恒温器（ヤマト科学株式会社製「ＤＨ６５０」）を用いて酸素存在下で４５０℃、３時間熱処理し、２価銅化合物が担持された酸化チタンを含有する酸化チタン組成物を得た。

なお、前記２価銅化合物が担持された酸化チタンにおける、２価銅化合物の担持量は酸化チタンに対して０．５質量％であった。

【００７２】

［調製例２］

調整例１で得られた酸化チタン組成物２５部と水７５部と分散剤（サンノプコ株式会社製「ＳＮディスパーサント５０２３」）１部を混合撹拌し、１．０ｍｍφセラミックビーズ１００部を加えたのち、サンドグラインダーで４時間磨砕した。磨砕終了後、上記ビーズと分散液を分離して、酸化チタン組成物分散液を得た。

【００７３】

［調製例３］

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、ポリカーボネートポリオール（１，５－ペンタンジオール及び１，６－ヘキサンジオールを原料とするも

の、数平均分子量；２，０００）を６００質量部、ポリテトラメチレングリコール（数平均分子量；２，０００）を３３質量部、ポリプロピレントリオール（グリセリンとプロピレンオキサイドとの付加物、数平均分子量；６，０００）を１８１質量部、エチレングリコール）を８．４質量部、２，２－ジメチロールプロピオン酸を１５．８質量部、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネートを１５４質量部、及び、メチルエチルケトンを９９１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１．０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４９８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４８質量％水酸化カリウム水溶液を９．６質量部加えて前記ウレタン樹脂が有するカルボキシル基を中和し、更に水を２，４８０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；４５質量％、平均粒子径；０．７３μｍのウレタン樹脂（Ａ１）組成物を得た。

【００７４】

［調製例４］

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、ポリオキシテトラメチレングリコール（数平均分子量；２，０００）を８９５．３質量部、エチレングリコールを１８質量部、２，２’－ジメチロールプロピオン酸を２５．５質量部、ジフェニルメタンジイソシアネートを２２４質量部、及びメチルエチルケトンを４８７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２．９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１２５７質量部追加することでウレタンの有機溶剤溶液を得た。

次いで、前記アニオン性ポリウレタンの有機溶剤溶液に、中和剤としてトリエチルアミンを１９．２質量部加えて攪拌し、更に水を３６３８質量部加え撹拌することにより、アニオン性ポリウレタンの水分散体を得た。次いで、この水分散体を脱溶剤することにより、不揮発分；４０質量％、平均粒子径；０．２５μｍのウレタン樹脂（Ａ２）組成物を得た。

【００７５】

［実施例１］

＜ウレタン樹脂組成物の調製＞

調製例３で得られたウレタン樹脂（Ａ１）組成物１００質量部に、調製例２で得られた酸化チタン組成物分散液１質量部を配合することで、ウレタン樹脂組成物を得た。

【００７６】

＜手袋（薄手）の作製＞

以下の手順により、手袋を作製した。

（１）陶器製手形を１０質量％硝酸カルシウム水溶液に浸漬させ、引き上げる。

（２）（１）の手型を７０℃で２分間乾燥させる。

（３）（２）の手型を前記ウレタン樹脂組成物に５秒間浸漬させ、引き上げる。

（４）（３）の手型を水で洗浄する。

（５）（４）の手型を７０℃で２０分間、次いで１２０℃で３０分間乾燥させる。

（６）（５）の手型にベビーパウダーを付着させて、手型からウレタン樹脂皮膜を剥がす。

【００７７】

［実施例２］

調製例２で得られた酸化チタン組成物分散液の配合量を２０質量部に変更した以外は、実施例１と同様にしてウレタン樹脂組成物、及び、手袋を得た。

【００７８】

［実施例３］

調製例２で得られた酸化チタン組成物分散液の配合量を８０質量部に変更した以外は、

実施例１と同様にしてウレタン樹脂組成物、及び、手袋を得た。
【００７９】
［実施例４］
＜ウレタン樹脂組成物の調製＞
　調製例４で得られたウレタン樹脂（Ａ２）組成物１００質量部に、調製例２で得られた酸化チタン組成物分散液１質量部を配合することで、ウレタン樹脂組成物を得た。
【００８０】
＜手袋（厚手）の作製＞
　以下の手順により、手袋を作製した。
（１）アルミ製手型にナイロン繊維による編み手袋を装着し、５質量％硝酸カルシウム水溶液に１０秒間浸漬させ引き上げる。
（２）（１）の手型を前記ウレタン樹脂組成物に２秒間浸漬し、編み手袋表面にアニオン性ウレタン樹脂の凝固皮膜を形成後、引き上げる。
（３）（２）の手型を水に３０分間浸漬後引き上げる。
（４）（３）の手型を７０℃で２０分間、次いで１２０℃で３０分間乾燥させる。
（５）（４）の手型から凝固皮膜がコーティングされた手袋を剥がす。
【００８１】
［実施例５］
　調製例２で得られた酸化チタン組成物分散液の配合量を２０質量部に変更した以外は、実施例４と同様にしてウレタン樹脂組成物、及び、手袋を得た。
【００８２】
［実施例６］
　調製例２で得られた酸化チタン組成物分散液の配合量を８０質量部に変更した以外は、実施例４と同様にしてウレタン樹脂組成物、及び、手袋を得た。
【００８３】
［比較例１］
　調製例２で得られた酸化チタン組成物分散液の配合量を０質量部に変更した以外は、実施例１と同様にしてウレタン樹脂組成物、及び、手袋を得た。
【００８４】
［比較例２］
　調製例２で得られた酸化チタン組成物分散液の配合量を０質量部に変更した以外は、実施例４と同様にしてウレタン樹脂組成物、及び、手袋を得た。
【００８５】
［数平均分子量の測定方法］
　合成例で用いたポリオール等の数平均分子量は、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。
【００８６】
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。
【００８７】

（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」

【００８８】
［酸化チタンへの２価銅化合物の担持量の測定方法］
調製例１で得られた酸化チタン組成物を、フッ酸溶液で全溶解し、抽出液をＩＣＰ発光分光分析装置により分析して、酸化チタン（ａ）に対する２価銅化合物の担持量（２価銅化合物の担持量（質量部）／酸化チタン（ａ）（質量部））を定量した。

【００８９】
［抗ウイルス性の評価］
実施例及び比較例で得られた手袋に対し、抗ファージウイルス試験（ＪＩＳ　Ｒ１７５６：２０２０を参照）を実施した。

【００９０】
１）光照射条件は、白色蛍光灯の光をＮ１１３フィルターによって紫外線をカットし、照度５００ルクスとした。
２）実施例及び比較例で得られた手袋（薄手）の掌を５ｃｍ×５ｃｍに切り取り、５ｃｍ×５ｃｍのガラス板に乗せ、濃度既知の１００μＬのＱβファージ溶液を垂らした後、５ｃｍ×
５ｃｍのガラス板で挟んで評価用のサンプルとした。
３）実施例及び比較例で得られた手袋（厚手）の掌を５ｃｍ×５ｃｍに切り取り、ウレタン樹脂面上に濃度既知の１００μＬのＱβファージ溶液を垂らした後、４ｃｍ×４ｃｍの密着フィルムをかぶせ、評価用のサンプルとした。
４）８時間光照射したサンプルを、ＳＣＤＬＰ液で回収し、適度に希釈したものを大腸菌と感染させ、寒天培地に塗布し、培養後のコロニー数をカウントすることで評価した。抗ウイルス性はＱβファージの不活化度で評価し、不活化度－２～－５を抗ウイルス性有「〇」と評価した。

【００９１】
【表１】

表１	実施例１	実施例２	実施例３	実施例４
抗ウイルス性の評価	〇	〇	〇	〇

【００９２】

【表２】

表２	実施例５	実施例６	比較例１	比較例２
抗ウイルス性 の 評価	〇	〇	×	×

【００９３】
本発明の手袋である実施例１～６は、優れた抗ウイルス性を備えることが分かった。
【００９４】
一方、比較例１及び２は、可視光応答型光触媒（Ｂ）を用いない態様であるが、抗ウイルス性が不良であった。

フロントページの続き

愛知県小牧市大字下末字流１５１番地の１　ＤＩＣ株式会社 小牧工場内
(72)発明者　藤田 幸介
愛知県小牧市大字下末字流１５１番地の１　ＤＩＣ株式会社 小牧工場内

合議体
審判長　岩谷 一臣
審判官　長谷川 一郎
審判官　秋山 誠

(56)参考文献　特開２０１６－５６４７５（ＪＰ，Ａ）
特開２０１７－１５５３６８（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－２５４１７４（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－２１４８４３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
A41D19/00～19/04