



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110891781 A

(43)申请公布日 2020.03.17

(21)申请号 201880047413.1

(22)申请日 2018.07.24

(30)优先权数据

2017-145394 2017.07.27 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.01.16

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2018/027767 2018.07.24

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/022091 JA 2019.01.31

(71)申请人 日本瑞翁株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 早坂健太郎 赤羽彻也 牧野邦彦

(74)专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事务所(普通合伙) 11413

代理人 杨卫萍 刘继富

(51)Int.Cl.

B32B 25/10(2006.01)

A41D 19/00(2006.01)

A41D 19/04(2006.01)

B29C 41/14(2006.01)

C08J 5/02(2006.01)

C08J 5/04(2006.01)

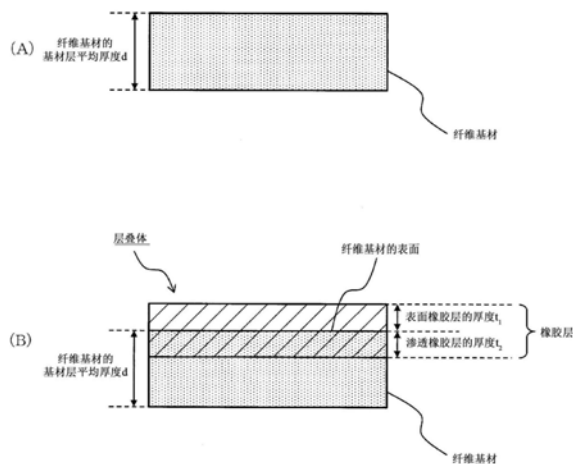
权利要求书1页 说明书15页 附图1页

(54)发明名称

层叠体的制造方法

(57)摘要

本发明提供一种层叠体的制造方法,上述层叠体具有基材和橡胶层,上述橡胶层自上述基材表面起的厚度为200 μm以上,上述制造方法通过使上述基材以加热状态与25℃时的粘度为2000~100000mPa·s的聚合物胶乳接触来使接触的上述聚合物凝固,由此形成上述橡胶层。



1. 一种层叠体的制造方法,所述层叠体具有基材和橡胶层,所述橡胶层自所述基材表面起的厚度为200 μm 以上,

所述制造方法通过使所述基材以加热状态与25 $^{\circ}\text{C}$ 时粘度为2000~100000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的聚合物胶乳接触来使接触的聚合物胶乳凝固,由此形成所述橡胶层。

2. 根据权利要求1所述的层叠体的制造方法,其中,使所述基材以加热至30 $^{\circ}\text{C}$ 以上的状态与所述聚合物胶乳接触。

3. 根据权利要求1或2所述的层叠体的制造方法,其中,使所述基材以加热至50 $^{\circ}\text{C}$ 以上的状态与所述聚合物胶乳接触。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的层叠体的制造方法,其中,所述基材的厚度为0.01~3000 mm ,所述橡胶层向所述基材中渗透的厚度为1 μm 以上且小于所述基材的厚度。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的层叠体的制造方法,其中,构成所述聚合物胶乳的聚合物为腈橡胶。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的层叠体的制造方法,其中,所述聚合物胶乳含有非离子性表面活性剂。

7. 一种保护手套的制造方法,使用通过权利要求1~6中任一项所述的制造方法得到的层叠体。

层叠体的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及具有基材和由聚合物胶乳形成的橡胶层的层叠体。此外,本发明涉及使用上述层叠体的保护手套的制造方法。

背景技术

[0002] 一直以来,在工厂的制造作业、轻工作业、施工作业、农业作业等各种用途中,使用通过用橡胶、树脂等包覆纤维制手套来使耐溶剂性、抓握性、耐磨耗性等提高的保护手套。

[0003] 这样的保护手套通常在使用时与人体接触,因此,除了要求耐磨耗性等机械强度、耐久性优异之外,还要求柔软性优异。

[0004] 例如,专利文献1中公开了一种如下的保护手套的制造方法,即,使纤维制手套浸渍凝固剂溶液后,将浸渍了凝固剂溶液的纤维制手套浸入包含腈橡胶胶乳的胶乳组合物中,形成表面橡胶层。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2012/070576号。

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 另一方面,在保护手套中,从提高对溶剂的防护性的观点出发,期望在纤维制手套表面所形成的表面橡胶层的厚膜化。对此,在如专利文献1的制造方法那样使用凝固剂溶液的方法中,为了加厚在保护手套表面所形成的表面橡胶层的厚度,需要将作为基材的纤维制手套多次浸渍于胶乳组合物中。然而,当使用这样的方法时,存在制造工序增多的问题,还存在以下问题:由于得到的表面橡胶层通过多次浸渍成型而形成,因此在表面橡胶层内会形成界面,这样的界面导致容易发生剥离,因此穿戴耐久性差。此外,还考虑了通过使用粘度比较高的胶乳组合物作为用于浸渍成型的胶乳组合物来加厚表面橡胶层的厚度的方法。然而,当使用这样的方法时,存在以下问题:在表面橡胶层的形成过程中,凝固不均匀地进行,由此在表面橡胶层的形成过程中会产生裂纹,由于这样的裂纹而导致穿戴耐久性差。

[0010] 本发明是鉴于这样的实际情况而完成的,目的在于提供一种用于制造下述层叠体的制造方法,该层叠体不易产生表面橡胶层的剥离和裂纹、对溶剂的防护性高、穿戴性、柔软性及耐磨耗性优异。此外,本发明的目的还在于提供一种使用通过这样的制造方法得到的层叠体的保护手套的制造方法。

[0011] 用于解决问题的方案

[0012] 本发明人等为了实现上述目的进行了深入研究,结果发现,通过使加热状态的基材与25℃时粘度为2000~100000mPa·s的聚合物胶乳接触来使接触的聚合物胶乳凝固,能够在基材表面形成自基材表面起的厚度为200μm以上的橡胶层,这样的在基材上形成了橡胶层的层叠体可以有效地防止表面橡胶层的剥离、裂纹的产生,对溶剂的防护性高,穿戴

性、柔软性及耐磨耗性优异,从而完成了本发明。

[0013] 即,根据本发明,可以提供一种层叠体的制造方法,其是制造具有基材和橡胶层且上述橡胶层自上述基材表面起的厚度为200 μm 以上的层叠体的方法,该制造方法使上述基材以加热状态与25 $^{\circ}\text{C}$ 时粘度为2000~100000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的聚合物胶乳接触来使接触的聚合物胶乳凝固,由此形成上述橡胶层。

[0014] 在本发明的制造方法中,优选使上述基材以加热至30 $^{\circ}\text{C}$ 以上的状态与上述聚合物胶乳接触。

[0015] 在本发明的制造方法中,优选使上述基材以加热至50 $^{\circ}\text{C}$ 以上的状态与上述聚合物胶乳接触。

[0016] 在本发明的制造方法中,优选上述基材的厚度为0.01~3000 mm ,上述橡胶层向上述基材中渗透的厚度为1 μm 以上且小于上述基材的厚度。

[0017] 在本发明的制造方法中,优选构成上述聚合物胶乳的聚合物为腈橡胶。

[0018] 在本发明的制造方法中,优选上述聚合物胶乳含有非离子性表面活性剂。

[0019] 此外,根据本发明可以提供使用通过上述的制造方法得到的层叠体的保护手套的制造方法。

[0020] 发明效果

[0021] 根据本发明能够提供一种用于制造下述层叠体的制造方法,该层叠体不易产生表面橡胶层的剥离和裂纹,对溶剂的防护性高,穿戴性、柔软性、及耐磨耗性优异。此外,根据本发明,能够提供一种使用通过这样的制造方法得到的层叠体的保护手套的制造方法。

附图说明

[0022] 图1(A)为形成橡胶层前的纤维基材的剖面图,图1(B)为在图1(A)所示的纤维基材上层叠橡胶层而形成的层叠体的剖面图。

具体实施方式

[0023] 本发明的层叠体的制造方法为制造具有基材和橡胶层且上述橡胶层自上述基材表面起的厚度为200 μm 以上的层叠体的方法,

[0024] 该制造方法使上述基材以加热状态与25 $^{\circ}\text{C}$ 时粘度为2000~100000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的聚合物胶乳接触来使接触的聚合物胶乳凝固,由此形成上述橡胶层。

[0025] 通过本发明的制造方法得到的层叠体具有基材和自基材表面起的厚度为200 μm 以上的橡胶层。通过本发明的制造方法得到的层叠体能够用于需要柔软性的用途,没有特别限定,例如,优选使用纤维基材作为基材、用作具有纤维基材和橡胶层的层叠体,特别优选用作操作手套,特别是家庭用、农业用、渔业用以及工业用等的保护手套等与人体接触而使用的材料。

[0026] 作为纤维基材,只要是纤维制的基材即可,没有特别限定,能够将棉、毛、麻、羊毛等天然纤维、聚酯、聚氨酯、腈纶、尼龙等合成纤维等用作素材,在这些中,优选使用尼龙。此外,纤维基材可以是编织的基材,也可以是缝制的基材,可以是织物,也可以是无纺布。

[0027] 纤维基材的厚度(后述的纤维基材的基材层平均厚度 d)没有特别限定,优选为0.01~3.00 mm ,更优选为0.02~2.00 mm ,进一步优选为0.03~1.5 mm 。纤维基材的线密度没

有特别限定,优选为50~500旦尼尔。纤维基材的针数没有特别限定,优选为7~18针。在此,针数是指在1英寸间的针织机的针的数目。

[0028] 在本发明的制造方法中,通过一边使基材处于加热状态一边使其与25℃时粘度为2000~100000mPa·s的聚合物胶乳接触来通过基材的热量使接触的聚合物胶乳凝固的方法、即通过热敏凝固法(热敏浸渍法)形成橡胶层,由此制造具有基材和自基材表面起的厚度为200μm以上的橡胶层的层叠体。

[0029] 具体而言,在制造层叠体的情况下,使基材以加热状态浸渍于聚合物胶乳中,由此使聚合物胶乳附着于基材的表面,附着于基材表面的聚合物胶乳与加热了的基材接触,由此进行附着于基材表面的聚合物胶乳的凝胶化和凝固,形成橡胶层。另外,在使基材以加热的状态浸渍于聚合物胶乳中时,可以使基材以包覆与该基材的形状对应的模具的状态浸渍,此时,不仅可以加热基材,也可以加热手套模具。例如,在层叠体为保护手套的情况下,在使手套形状的纤维基材以加热状态浸渍于聚合物胶乳中时,可以使手套形状的纤维基材以包覆手套模具的状态浸渍,此时,不仅可以加热纤维基材,也可以加热手套模具。

[0030] 特别地,根据这样的热敏凝固法,能够通过使加热的基材浸渍于聚合物胶乳中,使聚合物胶乳附着于基材表面,利用基材的热的作用,使附着于基材表面的聚合物胶乳以比较高的均匀性适当地凝胶化和凝固。因此,根据本发明的制造方法,即使在使用具有25℃时粘度为2000~100000mPa·s的较高粘度的胶乳用作聚合物胶乳、由此使附着于基材表面的聚合物胶乳的厚度较厚的情况下,也能够使聚合物胶乳的凝胶化和凝固以比较高的均匀性适当地进行。而且,即使由此在基材上所形成的橡胶层的自基材表面起的厚度为比较厚的200μm以上的情况下,也能够有效地防止剥离、裂纹的发生,结果能够使得到的层叠体对溶剂的防护性高,穿戴性、柔软性、和耐磨耗性优异。

[0031] 另外,在层叠体为保护手套的情况等使用纤维基材等作为基材的情况下,在使加热的基材浸渍于聚合物胶乳中时,优选为聚合物胶乳中的一部分浸渍于基材内部的方式,由此能够使所形成的橡胶层自基材表面起的厚度为200μm以上,且其一部分渗透至基材内部。由此能够使得到的层叠体的耐磨耗性更优异,而且对溶剂的防护性更优异。

[0032] 在此,参考图1(A)和图1(B),对作为通过本发明的制造方法所得到的层叠体的一个实施方式,即,具有纤维基材和橡胶层的层叠体进行说明。另外,图1(A)为形成橡胶层前的纤维基材的剖面图,图1(B)为在图1(A)所示的纤维基材上层叠橡胶层而形成的层叠体的剖面图。在图1(B)中,示出了橡胶层以其一部分渗透至构成纤维基材的纤维之间的状态覆盖纤维基材而形成的例子。而且,在该图1(B)中,在构成层叠体的橡胶层中,将从纤维基材的表面渗透至纤维间隙的部分示为渗透橡胶层,此外将橡胶层中的从纤维基材的表面覆盖纤维基材的部分示为表面橡胶层。另外,在本发明中,将橡胶层适当地作为由渗透橡胶层和表面橡胶层构成的层进行说明,但通常这些渗透橡胶层和表面橡胶层形成为一体。以下,适当地参考图1(A)、图1(B)进行说明。

[0033] 在通过本发明的制造方法所得到的层叠体中,在基材上所形成的橡胶层的自基材表面起的厚度(图1(B)所示的表面橡胶层的厚度 t_1)为200μm以上,从进一步适当地提高对溶剂的防护性的观点出发,优选为200~5000μm,更优选为200~3000μm,进一步优选为200~2000μm,特别优选为210~2000μm。当基材上所形成的橡胶层的自基材表面起的厚度(表面橡胶层的厚度 t_1)小于200μm时,得到的层叠体对溶剂的防护性变差,不适合用于要求对

溶剂的防护性的用途,例如,要求对溶剂的防护性的保护手套用途。

[0034] 此外,在通过本发明的制造方法所得到的层叠体中,在基材上所形成的橡胶层的渗透至基材内部的部分的厚度(图1(B)所示的渗透橡胶层的厚度 t_2)优选为 $1\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $5\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $10\mu\text{m}$ 以上。通过使渗透至基材内部的部分的厚度(图1(B)所示的渗透橡胶层的厚度 t_2)为上述范围,能够进一步提高由于形成了渗透至基材内部的部分(图1(B)所示的渗透橡胶层)而带来的效果、即能够进一步提高耐磨耗性的提高效果和对溶剂的防护性的提高效果。另外,作为在基材上所形成的橡胶层的渗透至基材内部的部分的厚度(图1(B)所示的渗透橡胶层的厚度 t_2)的上限,没有特别限定,从防止橡胶层到达基材的背面而穿透的观点出发,优选小于基材的厚度(图1(B)所示的纤维基材的基材层平均厚度 d),从柔软性的观点出发,更优选为 $3000\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $2000\mu\text{m}$ 以下。另外,当发生橡胶层到达基材的背面而穿透的情况时,有时穿戴性降低,层叠体的生产率降低(例如,在基材以安装于规定的模具的状态使聚合物胶乳附着于基材由此形成橡胶层的情况下,由于穿透导致聚合物胶乳附着于模具,得到的层叠体难以从模具脱离,因而生产率降低)。

[0035] 进而,从使穿戴性、柔软性及耐磨耗性高度平衡的观点出发,基材上所形成的橡胶层的渗透至基材内部的部分的厚度(图1(B)所示的渗透橡胶层的厚度 t_2)相对于基材上所形成的橡胶层的自基材表面起的厚度(图1(B)所示的表面橡胶层的厚度 t_1)的比(t_2/t_1)优选为 $0.001\sim 15$,更优选为 $0.005\sim 10$,进一步优选为 $0.01\sim 5$ 。

[0036] 此外,从使通过本发明的制造方法得到的层叠体的穿戴性、柔软性及耐磨耗性高度平衡的观点出发,基材上形成的橡胶层的自基材表面起的厚度(图1(B)所示的表面橡胶层的厚度 t_1)相对于基材的厚度(图1(B)所示的纤维基材的基材层平均厚度 d)的比值(t_1/d)优选为 $0.1\sim 300$,更优选为 $0.15\sim 30$,进一步优选为 $0.2\sim 15$ 。此外,层叠体的总厚度(图1(B)所示的表面橡胶层的厚度 t_1 和纤维基材的基材层平均厚度 d 的合计)优选为 $0.2\sim 8\text{mm}$,更优选为 $0.2\sim 4.5\text{mm}$ 。另外,纤维基材在其微观结构中,有时存在纤维的重叠度密集的部分和纤维的重叠度稀疏的部分因此其厚度会有所不同,图1(B)所示的纤维基材的基材层平均厚度 d 以如下方式求出:对于纤维基材,求出纤维的重叠度密集的部分的厚度的平均值,将其作为纤维基材的厚度。

[0037] 此外,作为本发明的制造方法中使用的构成聚合物胶乳的聚合物,该聚合物的种类没有特别限定,可举出:天然橡胶;将丁二烯、异戊二烯等共轭二烯进行聚合或共聚而形成的共轭二烯系橡胶等。在这些之中,优选共轭二烯系橡胶。作为共轭二烯系橡胶,可举出将含腈基单体进行共聚而形成的所谓腈橡胶、异戊二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、氯丁二烯橡胶等,在这些之中,特别优选腈橡胶。

[0038] 作为腈橡胶,没有特别限定,能够使用将 α,β -烯属不饱和腈单体和根据需要所使用的能够共聚的其它单体进行共聚的橡胶。

[0039] 作为 α,β -烯属不饱和腈单体,没有特别限定,能够使用具有腈基、碳原子数优选为 $3\sim 18$ 的烯属不饱和化合物。作为这样的 α,β -烯属不饱和腈单体,可举出例如丙烯腈、甲基丙烯腈、卤取代丙烯腈等,在这些之中,特别优选丙烯腈。另外,这些 α,β -烯属不饱和腈单体可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0040] 腈橡胶中的 α,β -烯属不饱和腈单体单元的含有比例相对于全部单体单元优选为 $10\sim 45$ 重量%,更优选为 $20\sim 40$ 重量%,进一步优选为 $30\sim 40$ 重量%。通过使 α,β -烯属不饱

和腈单体单元的含有比例为上述范围,能够使得到的层叠体的耐溶剂性优异。进而,通过使 α,β -烯属不饱和腈单体单元的含有比例为上述范围,在使用包含这样的腈橡胶的聚合物胶乳通过热敏凝固法来形成橡胶层的情况下,能够使腈橡胶更良好地凝胶化和凝固,更良好地形成橡胶层,由此,在将得到的层叠体作为保护手套等穿戴在手上使用时,能够进一步降低手的不适的感触,能够使穿戴时的舒适性进一步提高。

[0041] 此外,作为腈橡胶,从赋予橡胶弹性的观点出发,优选含有共轭二烯单体单元的腈橡胶。作为形成共轭二烯单体单元的共轭二烯单体,优选1,3-丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、氯丁二烯等碳原子数为4~6的共轭二烯单体,更优选1,3-丁二烯和异戊二烯,特别优选1,3-丁二烯。另外,这些共轭二烯单体可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0042] 共轭二烯单体单元的含有比例相对于构成腈橡胶的全部单体单元优选为40~80重量%,更优选为52~78重量%。通过使共轭二烯单体单元的含有比例为上述范围,能够使得到的层叠体的柔软性更优异。

[0043] 此外,腈橡胶也可以包含能够与形成 α,β -烯属不饱和腈单体单元的单体和形成共轭二烯单体单元的单体共聚的其它烯属不饱和酸单体。

[0044] 作为这样的能够共聚的其它烯属不饱和酸单体,没有特别限定,可举出例如含羧基烯属不饱和单体、含磺酸基烯属不饱和单体、含磷酸基烯属不饱和单体等。

[0045] 作为含羧基烯属不饱和单体,没有特别限定,可举出丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸等烯属不饱和单羧酸;富马酸、马来酸、衣康酸、马来酸酐、衣康酸酐等烯属不饱和多元羧酸及其酸酐;马来酸甲酯、衣康酸甲酯等烯属不饱和多元羧酸的部分酯化合物等。

[0046] 作为含磺酸基烯属不饱和单体,没有特别限定,可举出乙烯基磺酸、甲基乙烯基磺酸、苯乙烯磺酸、(甲基)烯丙基磺酸、(甲基)丙烯酸-2-磺酸乙酯、2-丙烯酰胺基-2-羟基丙磺酸等。

[0047] 作为含磷酸基烯属不饱和单体,没有特别限定,可举出(甲基)丙烯酸-3-氯-2-磷酸丙酯、(甲基)丙烯酸-2-磷酸乙酯、3-烯丙氧基-2-羟丙烷磷酸等。

[0048] 这些能够共聚的其它烯属不饱和酸单体也能够制成碱金属盐或铵盐使用,此外,可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。在上述的能够共聚的其它烯属不饱和酸单体之中,优选含羧基烯属不饱和单体,更优选烯属不饱和单羧酸,特别优选甲基丙烯酸。

[0049] 聚合物胶乳能够通过例如将含有上述的单体而形成的单体混合物进行乳液聚合来得到。在进行乳液聚合时,能够使用通常所使用的乳化剂、聚合引发剂、分子量调节剂等聚合辅助材料。

[0050] 作为用于乳液聚合的乳化剂,没有特别限定,可举出例如阴离子性表面活性剂、非离子性表面活性剂、阳离子性表面活性剂和两性表面活性剂等,从使热敏凝固更适当地进行的观点出发,优选非离子性表面活性剂。特别在为使用了包含硝酸钙等凝固剂的凝固剂溶液的凝结浸渍法的情况下,从高效地进行盐凝固的观点出发,作为用于乳液聚合的乳化剂,优选使用阴离子性表面活性剂,但在本发明中,从更适当地进行热敏凝固的观点出发,优选非离子性表面活性剂,优选浊点为常温以上且100℃以下的水溶性的非离子性高分子。作为非离子性表面活性剂的具体例子,可举出聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基酚醚、聚氧乙烯烷基酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐烷基酯等。

[0051] 用于乳液聚合的乳化剂的使用量相对于100重量份的使用的全部单体优选为0.5~10重量份,更优选为1~8重量份。

[0052] 作为聚合引发剂没有特别限定,优选自由基引发剂。作为自由基引发剂,没有特别限定,可举出例如:过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸铵、过磷酸钾、过氧化氢等无机过氧化物;叔丁基过氧化物、氢过氧化枯烯、对萘烷过氧化氢、二叔丁基过氧化物、过氧化叔丁基异丙苯、乙过氧化酰、过氧化异丁酰、过氧化辛酰、过氧化二苯甲酰、3,5,5-三甲基己酰基过氧化物、过氧化异丁酸叔丁酯等有机过氧化物;偶氮双异丁腈、偶氮双-2,4-二甲基戊腈、偶氮双环己烷甲腈、偶氮双异丁酸甲酯等偶氮化合物等,在这些之中,优选无机过氧化物或有机过氧化物,更优选无机过氧化物,特别优选过硫酸盐。这些聚合引发剂可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0053] 聚合引发剂的使用量相对于100重量份的使用的全部单体,优选为0.01~2重量份,更优选为0.05~1.5重量份。

[0054] 作为分子量调节剂没有特别限定,可举出例如: α -甲基苯乙烯二聚物;叔十二烷基硫醇、正十二烷基硫醇、辛基硫醇等硫醇类;四氯化碳、二氯甲烷、二溴甲烷等卤代烃;二硫化四乙基秋兰姆、二硫化双五亚甲基秋兰姆、二硫化二异丙基黄原酸酯等含硫化合物等,在这些之中,优选硫醇类,更优选叔十二烷基硫醇。这些分子量调节剂可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0055] 分子量调节剂的使用量根据其种类而不同,相对于100重量份的使用的全部单体优选为0.1~1.5重量份,更优选为0.2~1.0重量份。

[0056] 乳液聚合通常在水中进行。水的使用量相对于100重量份的使用的全部单体优选为80~500重量份,更优选为100~200重量份。

[0057] 在乳液聚合时,可以根据需要进一步使用除上述之外的聚合辅助材料。作为聚合辅助材料,可举出螯合剂、分散剂、pH调节剂、脱氧剂、粒径调节剂等,这些的种类、使用量也没有特别限定。

[0058] 作为单体的添加方法,可举出例如:在反应容器中一次性添加使用的单体的方法;随着聚合的进行连续或间断地添加的方法;添加一部分单体使其反应至特定的转化率,然后将剩余的单体连续或间断地添加而进行聚合的方法等,可以采用任一种方法。在将单体进行混合而连续或间断地添加的情况下,混合物的组成可以一定,或者也可以使其变化。

[0059] 此外,就各单体而言,可以预先混合使用的各种单体后添加至反应容器中,或者也可以分别添加至反应容器中。

[0060] 进行乳液聚合时的聚合温度没有特别限定,通常为0~95℃,优选为5~70℃。聚合时间没有特别限定,通常为5~40小时左右。

[0061] 聚合终止剂只要是通常在乳液聚合中使用的聚合终止剂则没有特别限定,作为其具体例子,可举出:羟胺、羟胺硫酸盐、二乙基羟胺、羟胺磺酸及其碱金属盐等羟胺化合物;二甲基二硫代氨基甲酸钠;氢醌衍生物;邻苯二酚衍生物;羟基二甲基苯硫代羧酸、羟基二乙基苯二硫代羧酸、羟基二丁基苯二硫代羧酸等芳香族羟基二硫代羧酸以及它们的碱金属盐等芳香族羟基二硫代羧酸化合物等。

[0062] 聚合终止剂的使用量没有特别限定,相对于100重量份的使用的全部单体,通常为0.05~2重量份。

[0063] 可以在终止聚合反应后,根据期望除去未反应的单体,调节固体成分浓度、pH。

[0064] 构成聚合物胶乳的聚合物颗粒的重均粒径通常为30~1000nm,优选为50~500nm,更优选为70~200nm。通过使聚合物颗粒的重均粒径为上述范围,聚合物胶乳的粘度变得适当,聚合物胶乳的处理性进一步提高,并且成型橡胶层时的成型性提高,可得到具有更均匀的橡胶层的层叠体。

[0065] 聚合物胶乳的固体成分浓度通常为20~65重量%,优选为30~60重量%,更优选为35~55重量%。通过使该聚合物胶乳的固体成分浓度为上述范围,能够使胶乳的输送效率提高,并且使聚合物胶乳的粘度变得适当,聚合物胶乳的处理性提高。

[0066] 聚合物胶乳的pH通常为5~13,优选为7~10,更优选为7.5~9。通过使聚合物胶乳的pH为上述范围,能够提高机械稳定性、抑制在运送聚合物胶乳时产生粗大凝聚物,并且聚合物胶乳的粘度变得适当,聚合物胶乳的处理性提高。

[0067] 本发明的制造方法中使用的聚合物胶乳在25℃时的粘度为2000~100000mPa·s,优选为2500~50000mPa·s,更优选为3000~20000mPa·s,进一步优选为4000~20000mPa·s,特别优选为5000~20000mPa·s。通过使用25℃时的粘度在上述范围的胶乳作为聚合物胶乳,能够通过热敏凝固法以基材上所形成的橡胶层自基材表面起的厚度为200μm以上的厚度来形成橡胶层,且即使在以这样的厚度形成橡胶层的情况下,也能够使得到的层叠体的穿戴性、柔软性及耐磨耗性优异。另外,能够使用例如B型粘度计,在25℃、转速6rpm的条件下,测定聚合物胶乳在25℃时的粘度。此外,关于聚合物胶乳在25℃时的粘度的调节方法,可举出例如:调节聚合物胶乳中的聚合物浓度的方法;对聚合物胶乳调节具有增稠作用的化合物的方法(在此情况下,可作为胶乳组合物来使用)等。

[0068] 此外,作为聚合物胶乳,优选使用配合了交联剂、热敏凝固剂等配合剂的胶乳。即,优选作为胶乳的组合物来使用。另外,在将聚合物胶乳如上述那样作为胶乳组合物来使用的情况下,使用在含有上述的交联剂、热敏凝固剂等配合剂、及下述的乳化剂、增稠剂等配合剂的状态下的25℃时的粘度为2000~100000mPa·s的范围的胶乳组合物。

[0069] 作为交联剂优选使用硫系交联剂。作为硫系交联剂,没有特别限定,可举出:粉末硫、升华硫、沉淀硫、胶体硫、表面处理硫、不溶性硫等硫;氯化硫、二氯化硫、二硫化吗啉、二硫化烷基酚、二硫化二苯并噻唑、二硫化己内酰胺、含磷多硫化物、高分子多硫化物等含硫化合物;二硫化四甲基秋兰姆、二甲基二硫代氨基甲酸硒、2-(4'-吗啉代二硫代)苯并噻唑等供硫性化合物等。这些交联剂可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0070] 在聚合物胶乳中配合交联剂的情况下的交联剂的配合量相对于100重量份的聚合物胶乳中所包含的聚合物,优选为0.01~5重量份,更优选为0.05~3重量份,进一步优选为0.1~2重量份。

[0071] 此外,在将硫用作交联剂的情况下,优选并用交联促进剂(硫化促进剂)、氧化锌。

[0072] 作为交联促进剂(硫化促进剂),没有特别限定,可举出例如:二乙基二硫代氨基甲酸、二丁基二硫代氨基甲酸、二-2-乙基己基二硫代氨基甲酸、二环己基二硫代氨基甲酸、二苯基二硫代氨基甲酸、二苄基二硫代氨基甲酸等二硫代氨基甲酸类及它们的锌盐;2-巯基苯并噻唑、2-巯基苯并噻唑锌、2-巯基噻唑啉、二硫化二苯并噻唑、2-(2,4-二硝基苯基硫代)苯并噻唑、2-(N,N-二乙基硫代氨基甲酰基硫代)苯并噻唑、2-(2,6-二甲基-4-吗啉代硫代)苯并噻唑、2-(4'-吗啉代二硫代)苯并噻唑、4-吗啉基-2-苯并噻唑基二硫化物、1,3-双

(2-苯并噻唑基巯基甲基)脲等,在这些之中,优选二乙基二硫代氨基甲酸锌、二丁基二硫代氨基甲酸锌、2-巯基苯并噻唑、2-巯基苯并噻唑锌。这些交联促进剂可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0073] 作为热敏凝固剂,只要是显现通过加热使聚合物胶乳凝固的作用的化合物即可,没有特别限定,可举出:环氧改性硅油、烷基改性硅油、烷基芳烷基改性硅油、氨基改性硅油、羧基改性硅油、醇基改性硅油、氟改性硅油、聚醚改性硅油等硅油;二甲基聚硅氧烷、甲基苯基聚硅氧烷、聚甲基氢硅氧烷和二有机聚硅氧烷二醇等聚硅氧烷;1,1-二氢全氟辛基丙烯酸酯聚合物、全氟烷基乙基丙烯酸酯-烷基丙烯酸酯共聚物等氟烷基酯系聚合物等。通过在聚合物胶乳中配合热敏凝固剂,能够使聚合物胶乳的热敏凝固更适当地进行。

[0074] 在聚合物胶乳中配合热敏凝固剂的情况下,热敏凝固剂的配合量相对于100重量份的聚合物胶乳中所包含的聚合物优选为0.1~10重量份,更优选为0.1~8重量份,进一步优选为0.1~5重量份。通过使热敏凝固剂的配合量在上述范围,能够使聚合物胶乳的热敏凝固更适当地进行。另外,在本发明中,热敏凝固剂除显现通过加热使聚合物胶乳凝固的作用之外,还具有用于使聚合物胶乳增稠的作为增稠剂的作用。因此,从将聚合物胶乳调节至上述的规定的粘度的观点出发,也优选将热敏凝固剂的配合量设为上述范围。

[0075] 此外,从进一步提高聚合物胶乳的稳定性的观点出发,也可以在聚合物胶乳中进一步配合乳化剂。作为乳化剂,与乳液聚合时同样地优选非离子性表面活性剂,优选浊点为30℃以上且100℃以下的水溶性的非离子性高分子,更优选浊点为45℃以上且90℃以下的水溶性的非离子性高分子。

[0076] 在聚合物胶乳中进一步配合乳化剂的情况下,聚合物胶乳中配合的乳化剂的含有比例(也包含聚合物胶乳的乳液聚合中使用的乳化剂的含有比例)优选为20~0.01重量%,更优选为15~0.02重量%,进一步优选为10~0.05重量%。通过使乳化剂的含有比例在上述范围,可以进一步提高聚合物胶乳的稳定性,并且在利用热敏凝固法形成橡胶层时,可以进一步适当地进行橡胶层的形成。

[0077] 此外,除上述的热敏凝固剂之外,也可以在聚合物胶乳中适当地配合除热敏凝固剂之外的增稠剂。作为这样的增稠剂,没有特别限定,可举出例如:聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮等乙烯基系化合物;羟基乙基纤维素、羟基丙基纤维素、羧基甲基纤维素盐等纤维素衍生物;聚羧酸系酸化合物及其钠盐;聚乙二醇醚等聚氧乙烯衍生物等。

[0078] 在制造本发明的层叠体的方法中,如上所述,使基材以加热状态与聚合物胶乳接触,由此使聚合物胶乳附着于基材的表面,通过附着于基材表面的聚合物胶乳与被加热的基材接触,从而进行附着于基材表面的聚合物胶乳的凝胶化和凝固,由此形成了自基材表面起的厚度为200μm以上的橡胶层。作为使基材与聚合物胶乳接触的方法,没有特别限定,可举出使基材浸渍于聚合物胶乳中的方法等。此外,在使基材浸渍于聚合物胶乳中时,可以通过安装等方式在期望形状的浸渍用模具上支承基材,以该状态浸渍于聚合物胶乳中,此时,可以不仅加热基材,也加热模具。另外,在将添加了交联剂的胶乳用作聚合物胶乳的情况下,可以使用预先熟成(也称为预硫化)了的胶乳作为聚合物胶乳。

[0079] 作为支承基材的浸渍用模具,没有特别限定,能够使用材质为瓷器制、玻璃制、金属制、塑料制等各种材质的模具。浸渍用模具的形状只要配合最终产品的形状设为所期望的形状即可。例如,在具有橡胶层的层叠体为保护手套的情况下,作为基材即纤维基材包覆

的浸渍用模具,优选使用具有从手腕到指尖的形状的浸渍用模具等各种手套用的浸渍用模具。

[0080] 在使基材与聚合物胶乳接触时,预先加热基材(也称为预热),使浸渍用模具上所支承的纤维基材以加热状态与聚合物胶乳接触。在与聚合物胶乳接触时的基材的温度(也称为预热温度)优选为30~100℃,更优选为40~95℃,进一步优选为45~90℃,特别优选为50~90℃,最优选为55~90℃。通过使基材的预热温度在上述范围,能够使即将与聚合物胶乳接触前的基材的温度在以下的优选范围。即将与聚合物胶乳接触前的基材的温度优选为25~100℃,更优选为35~95℃,进一步优选为40~90℃,特别优选为45~90℃,最优选为50~90℃。通过使基材的温度在上述范围,在使用聚合物胶乳利用热敏凝固法形成橡胶层时,能够更适当地形成橡胶层。

[0081] 此外,优选在基材与聚合物胶乳接触之后,使附着于基材上的聚合物胶乳干燥。此时的干燥温度没有特别限定,优选为10~80℃,更优选为15~80℃。此外,干燥时间也没有特别限定,优选为5秒~120分钟,更优选为10秒~60分钟。

[0082] 此外,在聚合物胶乳中配合了交联剂的情况下,也可以根据需要进行加热而使其交联。

[0083] 进而,在通过浸渍用模具使基材以支承的状态形成橡胶层的情况下,能够通过将形成了橡胶层的基材从浸渍用模具脱离来得到层叠体。作为脱离方法,能够采用用手从浸渍用模具剥离,或通过水压、压缩空气的压力进行剥离的方法。

[0084] 实施例

[0085] 以下,举出实施例对本发明进行更具体地说明,但本发明并不限于该实施例。在下述中,只要没有另外说明,“份”为重量基准。物性和特性的试验或评价方法如下所述。

[0086] 胶乳组合物的粘度

[0087] 使用B型粘度计,在温度25℃,使用转子M3以转速6rpm的条件测定胶乳组合物的粘度直至粘度为20000mPa·s。20000mPa·s以上则使用转子M4,在转速6rpm的条件下测定。

[0088] 表面橡胶层的厚度 t_1 和渗透橡胶层的厚度 t_2

[0089] 对于保护手套(层叠体),使用光学显微镜(产品名“VHX-200”,KEYENCE CORPORATION制)观察自中指指尖起12cm的手掌部分的层叠有橡胶层的剖面,由此测定表面橡胶层的厚度 t_1 和渗透橡胶层的厚度 t_2 。当参照图1说明具体的测定方法时,表面橡胶层的厚度 t_1 通过测定10处从纤维基材的表面至橡胶层的表面的距离,算出测定结果的数平均值来求出。此外,渗透橡胶层的厚度 t_2 通过测定10处从纤维基材的表面至渗透了橡胶的最深部分的距离,算出测定结果的数平均值而求出。

[0090] 表面橡胶层的裂纹

[0091] 对保护手套(层叠体)的表面橡胶层进行目视观察,评价有无裂纹。

[0092] 表面橡胶层的界面的剥离

[0093] 对保护手套(层叠体)的从中指前端至手掌部遍及12cm部分的层叠有橡胶层的剖面进行目视观察,评价表面橡胶层的界面有无剥离。

[0094] 穿透

[0095] 对于保护手套(层叠体),目视确认从纤维基材的一面渗透了的橡胶层的至少一部分是否贯穿纤维基材而到达另一面,由此评价有无穿透。

[0096] 穿戴性

[0097] 实际在手上穿戴保护手套(层叠体),进行清扫、搬运等简单的作业后,对手感受到的疲劳感进行调查,由此进行穿戴性的评价。以10人作为对象实施,统计穿戴时感到疲劳的人数,按照以下的基准评价穿戴时疲劳感。

[0098] 良好:感到疲劳的人数小于3人

[0099] 合格:感到疲劳的人数为3人以上且小于6人

[0100] 不良:感到疲劳的人数为6人以上

[0101] 柔软性

[0102] 请10个人分别穿戴保护手套(层叠体),请他们按照下述的3级的评价分数评价其柔软性,求出评价分数的平均值,将与评价分数的平均值最接近的评价分数作为各实施例的评价分数(例如,在平均值为2.8的情况下设为“3:柔软”等)。

[0103] 3:柔软

[0104] 2:稍硬

[0105] 1:硬

[0106] 耐磨耗性

[0107] 根据EN388所记载的方法,使用马丁代尔式磨耗试验机(产品名“STM633”,SATRA CORPORATION制)实施磨耗试验,并进行评价。具体而言,对保护手套(层叠体)一边施加规定的重量一边反复摩擦,得到直至破损为止的摩擦次数。根据直至破损为止的摩擦次数,分为LEVEL 0至LEVEL 4的级别,级别越高则耐磨耗性越优异。

[0108] LEVEL 4:转速为8000转以上

[0109] LEVEL 3:转速为2000转以上且小于8000转

[0110] LEVEL 2:转速为500转以上且小于2000转

[0111] LEVEL 1:转速为100转以上且小于500转

[0112] LEVEL 0:转速小于100转

[0113] 耐甲醇透过性

[0114] 根据EN374-3所记载的方法进行甲醇的透过试验。以保护手套(层叠体)的表面橡胶层形成面与甲醇接触的状态进行试验,分为LEVEL 0至LEVEL 4的级别。级别越高则耐甲醇透过性越优异,因此也可以说对溶剂的防护性越高。

[0115] LEVEL 4:透过时间为120分钟以上

[0116] LEVEL 3:透过时间为60分钟以上且小于120分钟

[0117] LEVEL 2:透过时间为30分钟以上且小于60分钟

[0118] LEVEL 1:透过时间为10分钟以上且小于30分钟

[0119] LEVEL 0:透过时间小于10分钟

[0120] 实施例1

[0121] 浸渍成型用胶乳组合物的制备

[0122] 准备丙烯腈单元的含有比例为35重量%的腈橡胶(a)的胶乳(商品名“Nipol LX511A”,ZEON CORPORATION制,乳化剂:非离子性表面活性剂)作为聚合物胶乳,并以如下方式制备各配合剂的水分散液,即,相对于100份的胶乳中的腈橡胶(a),分别以固体成分换算计:作为乳化剂的聚氧乙烯烷基醚(商品名“EMULGEN 709”,非离子性表面活性剂,浊点56

℃,Kao Corporation制)为2.50份、作为热敏凝固剂的聚醚改性硅油(商品名“TPA 4380”, Toshiba Silicones Ltd.制)为0.45份、消泡剂(商品名“SM 5512”,Dow Corning Toray Co.,Ltd.制)为0.01份、胶体硫(Hosoi Chemical Industry Co.,Ltd.制)为1.00份、二丁基二硫代氨基甲酸锌(OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO.,LTD.制)为0.50份、氧化锌为1.50份以及二氧化钛为3.00份,在聚合物胶乳中添加制备的水分散液,得到胶乳组合物。另外,在添加各配合剂的水分散液时,在搅拌胶乳的状态下,缓慢地添加规定量的各配合剂的水分散液。然后,将胶乳组合物的固体成分浓度调节至45重量%,接着,在温度30℃、48小时的条件下,实施熟成(也称为预硫化。),由此得到浸渍成型用胶乳组合物。得到的浸渍成型用胶乳组合物的25℃时的粘度为6000mPa·s。

[0123] 保护手套(层叠体)的制造

[0124] 使用得到的浸渍成型用胶乳组合物,通过热敏凝固法,对包覆金属制手套模具的手套形状的纤维基材(材质:尼龙,纤维基材的基材层平均厚度d:0.70mm,13针)形成橡胶层。具体而言,将包覆金属制手套模具的纤维基材预热至67℃之后,使其在上述的浸渍成型用胶乳组合物中浸渍2秒,从浸渍成型用胶乳组合物中取出。另外,即将浸渍前的纤维基材的温度为67℃。然后,在温度80℃、30分钟的条件下,使附着于纤维基材的浸渍成型用胶乳组合物干燥,由此形成橡胶层。接着,在温度100℃、60分钟的条件下进行热处理,由此对橡胶层中的腈橡胶实施交联处理,形成橡胶层。然后,将形成了橡胶层的纤维基材从金属制手套模具剥离,由此得到保护手套(层叠体)。对于得到的保护手套(层叠体),按照上述的方法,测定渗透橡胶层的厚度 t_1 ,测定表面橡胶层的厚度 t_2 ,分别进行表面橡胶层的裂纹、表面橡胶层的界面的剥离、穿透、穿戴性、柔软性、耐磨耗性以及耐甲醇透过性的各评价。结果示于表1。

[0125] 实施例2

[0126] 将作为热敏凝固剂的聚醚改性硅油的配合量从0.45份变更为0.60份,除此之外,与实施例1同样地进行,得到浸渍成型用胶乳组合物。得到的浸渍成型用胶乳组合物的25℃时的粘度为11000mPa·s。

[0127] 然后,使用上述得到的浸渍成型用胶乳组合物,并使包覆金属制手套模具的纤维基材的温度(预热温度)为66℃,除此之外,与实施例1同样地进行,制造保护手套(层叠体),同样地进行评价。另外,即将浸渍前的纤维基材的温度为66℃。结果示于表1。

[0128] 实施例3

[0129] 将作为热敏凝固剂的聚醚改性硅油的配合量从0.45份变更为0.70份,除此之外,与实施例1同样地进行,得到浸渍成型用胶乳组合物。得到的浸渍成型用胶乳组合物的25℃时的粘度为13000mPa·s。

[0130] 然后,使用上述得到的浸渍成型用胶乳组合物,并使包覆金属制手套模具的纤维基材的温度(预热温度)为65℃,除此之外,与实施例1同样地进行,制造保护手套(层叠体),同样地进行评价。另外,即将浸渍前的纤维基材的温度为65℃。结果示于表1。

[0131] 比较例1

[0132] 浸渍成型用胶乳组合物的制备

[0133] 准备丙烯腈单元的含有比例为27重量%的腈橡胶(b)(商品名“Nipol LX550L”, ZEON CORPORATION制)作为聚合物胶乳,并以如下方式制备各配合剂的水分散液,即,相对

于100份的胶乳中的腈橡胶(b),分别以固体成分换算计:消泡剂(商品名“SM 5512”,Dow Corning Toray Co.,Ltd.制)为0.01份、胶体硫(Hosoi Chemical Industry Co.,Ltd.制)为1.00份、二丁基二硫代氨基甲酸锌(OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO.,LTD.制)为0.50份、氧化锌为1.50份、以及二氧化钛为3.00份,在聚合物胶乳中添加制备的水分散液,得到胶乳组合物。另外,在添加各配合剂的水分散液时,在搅拌胶乳的状态下,缓慢地添加规定量的各配合剂的水分散液。接着,在温度30℃、48小时的条件下,实施熟成(也称为预硫化)。然后,对熟成后的胶乳组合物以0.2重量份的比例进一步添加作为增稠剂的聚丙烯酸钠(商品名“ARON A-7100”,TOAGOSEI CO.,LTD.制),由此得到浸渍成型用胶乳组合物。得到的浸渍成型用胶乳组合物的25℃时的粘度为1500mPa·s。

[0134] 保护手套(层叠体)的制造

[0135] 接下来,通过凝结浸渍法对手套形状的纤维基材(材质:尼龙,纤维基材的基材层平均厚度d:0.70mm,13针)形成橡胶层。具体而言,将包覆金属制手套模具的手套形状的纤维基材以加热至46℃的状态,在作为凝固剂溶液的硝酸钙的甲醇溶液(硝酸钙浓度:2.0重量%)中浸渍5秒,从凝固剂溶液中取出后,在温度30℃、60秒的条件下使其干燥。然后,将包覆金属制手套模具的纤维基材在上述的浸渍成型用胶乳组合物中浸渍3秒,从浸渍成型用胶乳组合物中取出后,在温度30℃、30分钟的条件下使其干燥,形成橡胶层。另外,即将浸渍前的纤维基材的温度为22℃。接着,在温度100℃、60分钟的条件下进行热处理,由此对橡胶层中的腈橡胶实施交联处理,形成橡胶层。然后,将形成了橡胶层的纤维基材从金属制手套模具剥离,由此得到保护手套(层叠体)。与实施例1同样地对得到的保护手套(层叠体)进行了评价。结果示于表1。

[0136] 另外,对于比较例1的保护手套,通过上述的方法测定的渗透橡胶层的厚度 t_2 比纤维基材的基材层平均厚度d(0.70mm)厚,部分发生了穿透。

[0137] 比较例2

[0138] 将作为增稠剂的聚丙烯酸钠的配合量从0.2份变更为0.3份,除此之外,与比较例1同样地进行,得到浸渍成型用胶乳组合物。得到的浸渍成型用胶乳组合物的25℃时的粘度为3000mPa·s。

[0139] 然后,使用上述得到的浸渍成型用胶乳组合物,并使包覆金属制手套模具的纤维基材的温度为47℃,除此之外,与比较例1同样地进行,制造保护手套(层叠体),同样地进行评价。另外,即将浸渍前的纤维基材的温度为23℃。结果示于表1。

[0140] 比较例3

[0141] 将作为增稠剂的聚丙烯酸钠的配合量从0.2份变更为0.4份,除此之外,与比较例1同样地进行,得到浸渍成型用胶乳组合物。得到的浸渍成型用胶乳组合物的25℃时的粘度为6000mPa·s。

[0142] 然后,使用上述得到的浸渍成型用胶乳组合物,并使包覆金属制手套模具的纤维基材的温度为45℃,除此之外,与比较例1同样地进行,制造保护手套(层叠体),同样地进行评价。另外,即将浸渍前的纤维基材的温度为21℃。结果示于表1。

[0143] 比较例4

[0144] 将作为增稠剂的聚丙烯酸钠的配合量从0.2份变更为0.6份,除此之外,与比较例1同样地进行,得到浸渍成型用胶乳组合物。得到的浸渍成型用胶乳组合物的25℃时的粘度

为10000mPa·s。

[0145] 然后,使用上述得到的浸渍成型用胶乳组合物,除此之外,与比较例1同样地进行,制造保护手套(层叠体),同样地进行评价。另外,即将浸渍前的纤维基材的温度为22℃。结果示于表1。

[0146] 比较例5

[0147] 在制造保护手套(层叠体)时,使包覆金属制手套模具的手套形状的纤维基材浸渍于浸渍成型用胶乳组合物中,进行干燥后,进而在同样的条件下,再次使其浸渍于浸渍成型用胶乳组合物,干燥而形成橡胶层(即,使浸渍次数为2次),并使包覆金属制手套模具的纤维基材的温度为45℃,除此之外,与比较例2同样地进行,制造保护手套(层叠体),同样地进行评价。另外,即将浸渍前的纤维基材的温度为21℃。结果示于表1。

[0148] 比较例6

[0149] 代替使用100份的腈橡胶(b)而使用100份的腈橡胶(a)作为聚合物胶乳,除此之外,与比较例2同样地进行,得到浸渍成型用胶乳组合物。得到的浸渍成型用胶乳组合物的25℃时的粘度为3000mPa·s。

[0150] 然后,使用上述得到的浸渍成型用胶乳组合物,除此之外,与比较例1同样地进行,制造保护手套(层叠体),同样地进行评价。另外,即将浸渍前的纤维基材表面温度为22℃。结果示于表1。

[0151] [表1]

[0152]

表 1

	实施例			比较例					
	1	2	3	1	2	3	4	5	6
胶乳组合物的配合									
腊橡胶(a)(丙烯腈单元: 35重量%) (重量份)	100	100	100						
腊橡胶(b)(丙烯腈单元: 27重量%) (重量份)				100	100	100	100	100	100
热敏凝固剂 (重量份)	0.45	0.60	0.70						
增稠剂 (重量份)				0.2	0.3	0.4	0.6	0.3	0.3
胶乳组合物的粘度 (mPa·s)	6,000	11,000	13,000	1,500	3,000	6,000	10,000	3,000	3,000
层叠体的制造方法									
凝固方法	热敏凝固法	热敏凝固法	热敏凝固法	热敏凝固法	热敏凝固法	热敏凝固法	热敏凝固法	热敏凝固法	热敏凝固法
向凝固剂溶液浸渍时的纤维基材的温度 (°C)	-	-	-	46	47	45	46	45	46
纤维基材的预热温度 (°C)	67	66	65	-	-	-	-	-	-
即将浸渍前的纤维基材表面温度 (°C)	67	66	65	22	23	21	22	21	22
浸渍次数 (次)	1	1	1	1	1	1	1	2	1
保护手套									
层叠体整体的厚度 (mm)	1.24	1.45	1.50	0.85	0.89	1.20	1.50	1.35	0.90
基材层平均厚度d (mm)	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
橡胶层整体的厚度 (mm)	1.17	1.25	1.27	0.86	0.44	0.70	0.95	0.90	0.50
表面橡胶层的厚度 t_1 (mm)	0.54	0.75	0.80	0.15	0.19	0.51	0.80	0.65	0.20
渗透橡胶层的厚度 t_2 (mm)	0.63	0.50	0.47	0.71	0.25	0.19	0.15	0.25	0.30
t_2/t_1	1.17	0.67	0.59	4.73	1.32	0.37	0.19	0.38	1.50
t_1/d	0.77	1.07	1.14	0.21	0.27	0.73	1.14	0.93	0.29
评价									
表面橡胶层有无裂纹	无	无	无	无	无	有	有	无	无
表面橡胶层有无剥离	无	无	无	无	无	无	无	有	无
有无穿透	无	无	无	有	无	无	无	无	无
穿戴性 (穿戴时疲劳度)	良好	良好	良好	良好	良好	合格	不良	不良	合格
柔软性	3	3	3	2	3	2	1	2	2
耐磨耗性									
转速 (rpm)	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	5,000	1,500	8,000	5,000
LEVEL	LEVEL 4	LEVEL 4	LEVEL 4	LEVEL 4	LEVEL 4	LEVEL 3	LEVEL 2	LEVEL 4	LEVEL 3
耐甲醇透过性	LEVEL 3	LEVEL 4	LEVEL 4	LEVEL 0	LEVEL 0	LEVEL 3	LEVEL 4	LEVEL 4	LEVEL 1

[0153] 如表1所示,在使用25°C时的粘度为2000~10000mPa·s的胶乳作为浸渍成型用胶乳组合物(聚合物胶乳)、通过热敏凝固法在纤维基材上形成橡胶层的情况下,得到的层叠体可以有效地抑制表面橡胶层的裂纹和剥离的产生,穿戴性、柔软性、耐磨耗性及耐甲醇透过性(对溶剂的防护性)优异(实施例1~3)。

[0154] 另一方面,在通过使用了凝固剂溶液的凝结浸渍法在纤维基材上形成橡胶层的情况下,在使用25℃时的粘度为比较低的1500~3000mPa·s的胶乳作为浸渍成型用胶乳组合物的情况下,表面橡胶层的厚度小于200μm,耐甲醇透过性(对溶剂的防护性)差(比较例1、2)。

[0155] 此外,在通过使用了凝固剂溶液的凝结浸渍法在纤维基材上形成橡胶层的情况下,在使用25℃时的粘度为比较高的6000~10000mPa·s的胶乳作为浸渍成型用胶乳组合物的情况下,虽然表面橡胶层的厚度为200μm以上,但表面橡胶层产生了裂纹,耐磨耗性、穿戴性及柔软性差(比较例3、4)。

[0156] 进而,在通过使用了凝固剂溶液的凝结浸渍法在纤维基材上形成橡胶层时使浸渍次数为2次的情况下,虽然表面橡胶层的厚度为200μm以上,但表面橡胶层产生了剥离,穿戴性和柔软性差(比较例5)。

[0157] 此外,在使用25℃时的粘度为2000~100000mPa·s的胶乳作为浸渍成型用胶乳组合物(聚合物胶乳)、通过使用了凝固剂溶液的凝结浸渍法在纤维基材上形成橡胶层的情况下,穿戴性、柔软性、耐磨耗性及耐甲醇透过性(对溶剂的防护性)差(比较例6)。

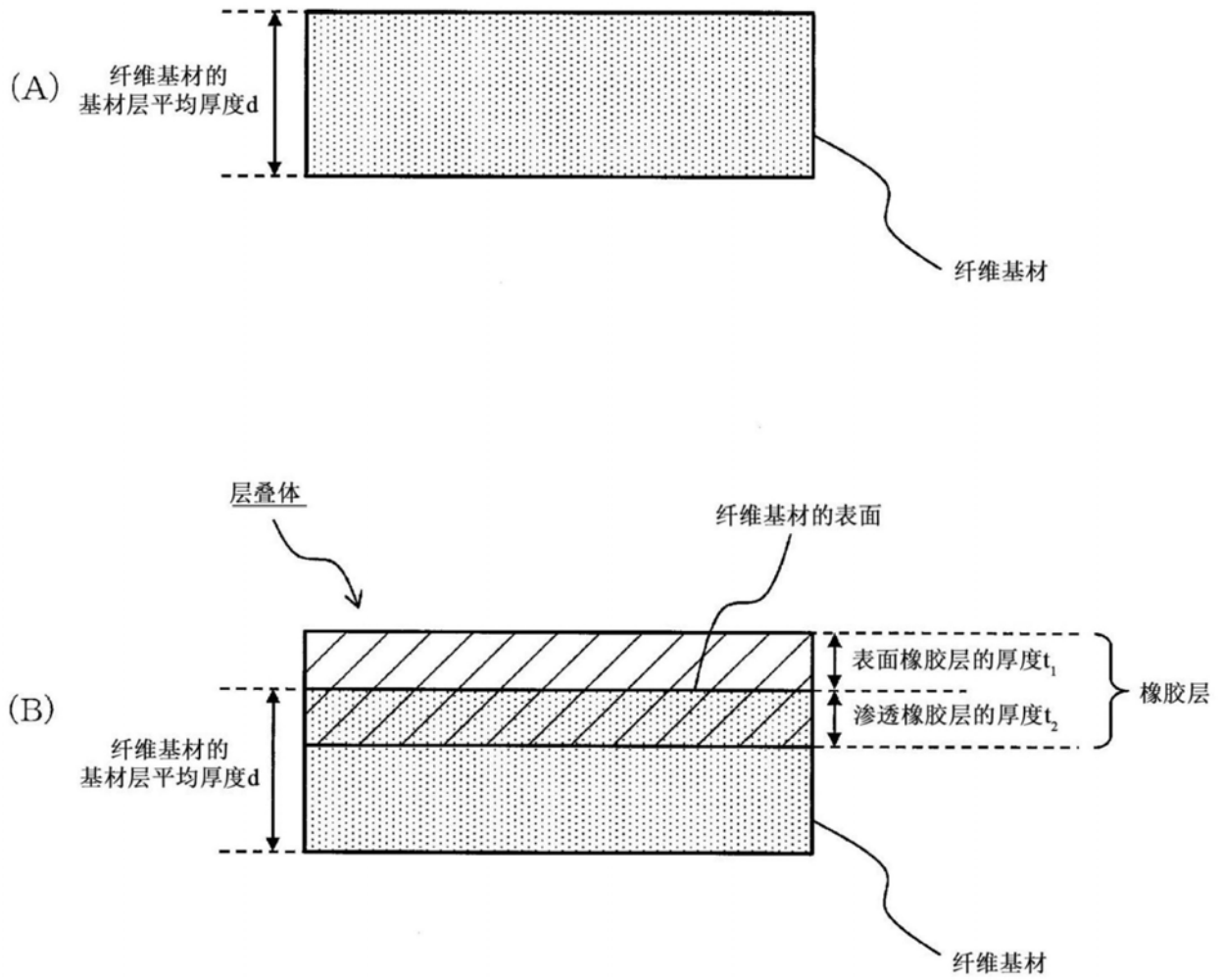


图1