



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118946622 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 12

(21) 申请号 202380028565.8

(22) 申请日 2023.02.02

(30) 优先权数据

2022-059370 2022.03.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/003349 2023.02.02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/188801 JA 2023.10.05

(71) 申请人 电化株式会社

地址 日本

(72) 发明人 熊谷雄志 西野涉 伊藤实沙树

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李恩华

(51) Int.Cl.

C08L 11/00 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

C08F 279/02 (2006.01)

权利要求书1页 说明书25页

(54) 发明名称

氯丁二烯系聚合物组合物的制造方法

(57) 摘要

本发明旨在提供一种氯丁二烯系聚合物组合物的制造方法,其可获得从聚合容器的回收率高,100%伸长时模量低,且具有优异断裂拉伸强度的浸渍成型物。根据本发明,提供一种氯丁二烯系聚合物组合物的制造方法,其中,前述氯丁二烯系聚合物组合物包含二烯系聚合物A以及氯丁二烯系聚合物B,前述二烯系聚合物A与前述氯丁二烯系聚合物B具有不同的重均分子量,前述氯丁二烯系聚合物组合物的制造方法包括通过在前述二烯系聚合物A的存在下进行聚合而获得前述氯丁二烯系聚合物B的聚合步骤。

1. 一种氯丁二烯系聚合物组合物的制造方法,其中,
所述氯丁二烯系聚合物组合物包含二烯系聚合物A以及氯丁二烯系聚合物B,
所述二烯系聚合物A与所述氯丁二烯系聚合物B具有不同的重均分子量,
所述氯丁二烯系聚合物组合物的制造方法包括通过在所述二烯系聚合物A的存在下进行聚合而获得所述氯丁二烯系聚合物B的聚合步骤。
2. 根据权利要求1所述的氯丁二烯系聚合物组合物的制造方法,其中,
所述二烯系聚合物A的重均分子量与所述氯丁二烯系聚合物B的重均分子量之差为100,000以上。
3. 根据权利要求1或2所述的氯丁二烯系聚合物组合物的制造方法,其中,
所述二烯系聚合物A的重均分子量为5,000~80,000。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的氯丁二烯系聚合物组合物的制造方法,其中,
聚合所述氯丁二烯系聚合物B的聚合步骤中,将氯丁二烯单体或原料单体的加入量设为100质量份时,所述二烯系聚合物A的加入量为5.0~60.0质量份。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的氯丁二烯系聚合物组合物的制造方法,其中,
所述二烯系聚合物A为选自天然橡胶、异戊二烯系聚合物、丁二烯系聚合物、苯乙烯丁二烯系聚合物、氯丁二烯系聚合物、丙烯腈丁二烯系聚合物中的至少一种。

氯丁二烯系聚合物组合物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种氯丁二烯系聚合物组合物的制造方法。

背景技术

[0002] 氯丁二烯系聚合物作为医用手术手套、医用检查手套、工业用手套、气球、导管、橡胶靴等浸渍成型物形成的浸渍成型产品的材料而被人们所知。

[0003] 就关于氯丁二烯系聚合物柔软性改良的浸渍成型产品用氯丁二烯系聚合物胶乳、以及氯丁二烯系聚合物的浸渍成型物,提出了各种技术。专利文献1中,就浸渍成型产品用途而言,记载了一种聚氯丁二烯胶乳,其含有使氯丁二烯与甲基丙烯酸共聚所得的改性聚氯丁二烯100质量份、水90~150质量份、乳化剂1~5质量份、以及钾离子0.5~2.5质量份,且pH为7~14。专利文献2中,就浸渍成型产品用途而言,记载了一种硫醇改性聚氯丁二烯胶乳,其是使氯丁二烯与2,3-二氯-1,3-丁二烯共聚,在聚氯丁二烯的¹³C-固体NMR光谱中,126.2~127.6ppm的峰面积(A)、122.0~126.2ppm的峰面积(B)、129.9~130.3ppm的峰面积(C)为下列通式(I)所示的范围。专利文献3中,就浸渍成型产品用途而言,记载了一种氯丁二烯系聚合物胶乳,其通过含有高分子聚物与低分子聚物,在利用浸渍成型制备的硫化橡胶中,可兼顾优异的柔软性与力学物性。专利文献4中记载了一种氯丁二烯系聚合物胶乳,其通过使氯丁二烯单体与作为异戊二烯橡胶的原料的异戊二烯单体共聚,具有优异的柔软性,且即使在温和的硫化条件下也会展现出机械物性。专利文献5中记载了一种异戊二烯/氯丁二烯系聚合物的浸渍成型物,其通过混合异戊二烯系聚合物胶乳与氯丁二烯系聚合物胶乳,即使不含作为硫化促进剂的二苯基胍系试剂,也会展现出优异的柔软性。专利文献6中记载了一种浸渍成型物,其通过以氯丁二烯系聚合物胶乳为基底混合腈-丁二烯系聚合物(NBR)胶乳、异戊二烯系聚合物胶乳,展现出优异的机械特性。

[0004] [数1]

$$[0005] \quad \frac{4.0}{100} \leq \frac{A}{B-C} \leq \frac{5.8}{100} \quad \cdots (I)$$

[0006] [现有技术文件]

[0007] [专利文献]

[0008] [专利文献1]日本特开2014-114342号公报

[0009] [专利文献2]国际公开第2019/009038号

[0010] [专利文献3]日本特开2019-143002号公报

[0011] [专利文献4]国际公开第2021-132460号

[0012] [专利文献5]日本特表2017-508840号公报

[0013] [专利文献6]日本特开2020-189963号公报

发明内容

[0014] 发明要解决的问题

[0015] 含有氯丁二烯系聚合物的氯丁二烯系聚合物组合物已广泛使用于手套、气球、靴子、导管等用途。另外,尤其医用橡胶手套用途中,倾向于寻求一种氯丁二烯系聚合物组合物,其可获得与使用天然橡胶、聚异戊二烯所得的浸渍成型物同样地具有优异的柔软性,且具有优异的断裂拉伸强度的浸渍成型物。另外,例如调整氯丁二烯系聚合物的制造条件以获得100%伸长时模量低的浸渍成型物时,会有聚合后获得的氯丁二烯系聚合物组合物发粘并附着在聚合容器上,从而回收率降低的情况。

[0016] 本发明是鉴于上述情况而完成的,旨在提供一种氯丁二烯系聚合物组合物的制造方法,其可获得从聚合容器的回收率高,100%伸长时模量低,且具有优异断裂拉伸强度的浸渍成型物。

[0017] 用于解决问题的方案

[0018] 根据本发明,提供一种氯丁二烯系聚合物组合物的制造方法,其中,前述氯丁二烯系聚合物组合物包含二烯系聚合物A以及氯丁二烯系聚合物B,前述二烯系聚合物A与前述氯丁二烯系聚合物B具有不同的重均分子量,前述氯丁二烯系聚合物组合物的制造方法包括通过在前述二烯系聚合物A的存在下进行聚合而获得前述氯丁二烯系聚合物B的聚合步骤。

[0019] 本发明人进行努力研究的结果,发现通过特定的制造方法制造含有重均分子量不同的二烯系聚合物A以及氯丁二烯系聚合物B的氯丁二烯系聚合物组合物,会制成可获得从聚合容器的回收率高,100%伸长时模量低,且具有优异断裂拉伸强度的浸渍成型物的氯丁二烯系聚合物组合物,从而完成本发明;该特定的制造方法包括通过在前述二烯系聚合物A的存在下进行聚合而获得氯丁二烯系聚合物B的聚合步骤。

[0020] 以下,例示本发明的各种实施方式。以下所示的实施方式可相互组合。

[0021] 优选地,前述记载的氯丁二烯系聚合物组合物的制造方法中,前述二烯系聚合物A的重均分子量与前述氯丁二烯系聚合物B的重均分子量之差为100,000以上。

[0022] 优选地,前述记载的氯丁二烯系聚合物组合物的制造方法中,前述二烯系聚合物A的重均分子量为5,000~80,000。

[0023] 优选地,前述记载的氯丁二烯系聚合物组合物的制造方法中,前述聚合氯丁二烯系聚合物B的聚合步骤中,将氯丁二烯单体或原料单体的加入量设为100质量份时,前述二烯系聚合物A的加入量为5.0~60.0质量份。

[0024] 优选地,前述记载的氯丁二烯系聚合物组合物的制造方法中,前述二烯系聚合物A为选自天然橡胶、异戊二烯系聚合物、丁二烯系聚合物、苯乙烯丁二烯系聚合物、氯丁二烯系聚合物、丙烯腈丁二烯系聚合物中的至少一种。

[0025] 发明的效果

[0026] 根据本发明的氯丁二烯系聚合物,可制成能获得从聚合容器的回收率高,100%伸长时模量低,且具有优异断裂拉伸强度的浸渍成型物的氯丁二烯系聚合物组合物。

具体实施方式

[0027] 以下,例示本发明的实施方式来详细地说明本发明。本发明不受这些记载的任何限制。以下所示的本发明的实施方式的各特征事项可相互组合。此外,针对各特征事项,发明独立地成立。

[0028] 1. 氯丁二烯系聚合物组合物的制造方法

[0029] 本发明的氯丁二烯系聚合物组合物的制造方法包括通过在二烯系聚合物A的存在下进行聚合而获得氯丁二烯系聚合物B的聚合步骤。另外,本发明的氯丁二烯系聚合物组合物包含二烯系聚合物A以及氯丁二烯系聚合物B,二烯系聚合物A与氯丁二烯系聚合物B具有不同的重均分子量。

[0030] 以下,首先针对本发明的二烯系聚合物A、氯丁二烯系聚合物B进行说明。

[0031] 1.1 二烯系聚合物A

[0032] 本发明中,二烯系聚合物A是指含有来自二烯系单体的二烯系单体单元的聚合物。在不损及本发明的目的的范围内,二烯系聚合物A也可含有来自除二烯系单体以外的单体等的单体单元。

[0033] 本发明的一实施方式的二烯系聚合物A,将二烯系聚合物A设为100质量%时,可含有50~100质量%的来自二烯系单体的单体单元,优选含有70~100质量%。来自二烯系单体的单体单元的含量例如为50、55、60、65、70、75、80、85、90、91、92、93、94、95、96、97、98、99、100质量%,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0034] 二烯系单体可为碳数4~6的共轭二烯单体,具体而言,可列举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、2,3-二氯-1,3-丁二烯、1-氯-1,3-丁二烯。二烯系聚合物A优选含有氯丁二烯单体单元。

[0035] 本发明的一实施方式的二烯系聚合物A优选含有选自天然橡胶、异戊二烯系聚合物、丁二烯系聚合物、苯乙烯丁二烯系聚合物、氯丁二烯系聚合物、丙烯腈丁二烯系聚合物中的至少一种。

[0036] 本发明的一实施方式的二烯系聚合物A优选含有来自氯丁二烯的单体单元,更优选含有来自2,3-二氯-1,3-丁二烯的单体单元。本发明的一实施方式的二烯系聚合物A可不含硫,本发明的一实施方式的二烯系聚合物A也可为主链中不具有源自硫的-S-S-结构的聚合物。

[0037] 本发明的一实施方式的二烯系聚合物A,将二烯系聚合物A设为100质量%时,可含有50~100质量%的来自氯丁二烯的单体单元,优选含有70~100质量%。来自氯丁二烯的单体单元的含量例如为50、55、60、65、70、75、80、85、90、91、92、93、94、95、96、97、98、99、100质量%,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0038] 本发明的一实施方式的二烯系聚合物A,将二烯系聚合物A设为100质量%时,可含有0~30质量%的来自2,3-二氯-1,3-丁二烯的单体单元。来自2,3-二氯-1,3-丁二烯的单体单元的含量例如为0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30质量%,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0039] 本发明的二烯系聚合物A与氯丁二烯系聚合物B具有不同的重均分子量。本发明的一实施方式的二烯系聚合物A的重均分子量与后述氯丁二烯系聚合物B的重均分子量之差优选为100,000以上,更优选为400,000以上。二烯系聚合物A的重均分子量与后述氯丁二烯系聚合物B的重均分子量之差例如为100,000、200,000、300,000、400,000、500,000、600,000、700,000、800,000、900,000、1,000,000、1,200,000、1,300,000、1,400,000、1,500,000,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0040] 作为一例,二烯系聚合物A的重均分子量可小于氯丁二烯系聚合物B的分子量。二

烯系聚合物A的重均分子量可为5,000~80,000。二烯系聚合物A的重均分子量例如为5,000、6,000、7,000、8,000、9,000、10,000、11,000、12,000、13,000、14,000、15,000、16,000、17,000、18,000、19,000、20,000、21,000、22,000、23,000、24,000、25,000、26,000、27,000、28,000、29,000、30,000、35,000、40,000、5,0000、60,000、70,000、80,000,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0041] 此外,作为另一例,二烯系聚合物A的重均分子量可大于氯丁二烯系聚合物B的分子量。二烯系聚合物A的重均分子量可为200,000~1,500,000。二烯系聚合物A的重均分子量例如为200,000、300,000、400,000、500,000、600,000、700,000、800,000、900,000、1,000,000、1,100,000、1,200,000、1,300,000、1,400,000、1,500,000,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0042] 二烯系聚合物A的重均分子量可通过利用凝胶渗透色谱法(GPC)对将含有二烯系聚合物A的聚合溶液(例如胶乳)与大量的甲醇混合使其析出,进行过滤、干燥而得的二烯系聚合物A溶解在四氢呋喃中得到的样品进行分析来求出。GPC的测定条件可如实施例所记载。二烯系聚合物A的重均分子量可通过调整二烯系聚合物A的聚合中的聚合配方、链转移剂的种类及量等配方、聚合温度、聚合时间、聚合转化率等来控制,尤其可通过调整链转移剂的种类及量来控制。

[0043] 1.2二烯系聚合物A的制造方法

[0044] 本发明的二烯系聚合物A的制造方法没有特别限定。作为一例,本发明的一实施方式的二烯系聚合物A的制造方法可包括使含有二烯系单体的原料单体聚合而获得二烯系聚合物的二烯系聚合物A聚合步骤。

[0045] 聚合步骤中,原料单体包含1种或多种二烯系单体,也可包含可与二烯系单体共聚的其他单体。作为二烯系单体,可列举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、2,3-二氯-1,3-丁二烯、1-氯-1,3-丁二烯,作为可与二烯系单体共聚的其他单体,可列举苯乙烯、甲基丙烯酸、丙烯腈、硫等。

[0046] 优选调整各单体的种类及加入量,以使获得的二烯系聚合物A中各单体单元的含有率落在上述数值范围内。作为一例,二烯系聚合物A含有氯丁二烯单体单元与2,3-二氯-1,3-丁二烯单体单元,且相对于氯丁二烯单体与2,3-二氯-1,3-丁二烯的合计100质量%,含有0~30质量%的2,3-二氯-1,3-丁二烯单体单元时,2,3-二氯-1,3-丁二烯的加入量优选相对于氯丁二烯单体与2,3-二氯-1,3-丁二烯单体的合计100质量份为0~30质量份的范围。

[0047] 制造二烯系聚合物A时,利用乳化聚合、溶液聚合、悬浮聚合、块状聚合等聚合方法将原料单体进行聚合。这些聚合方法中,优选为乳化聚合,其具有容易控制,容易从聚合结束溶液中取出聚合物,聚合速度较快等各种优点。

[0048] 二烯系聚合物A的聚合步骤中,可将原料单体与聚合引发剂、链转移剂、以及溶剂等必要的试剂一起投入聚合容器中进行聚合。作为一例,当利用乳化聚合来聚合二烯系聚合物A时,可将原料单体与链转移剂、水、碱(例如,氢氧化钾、氢氧化钠等金属氢氧化物)、乳化剂(分散剂)、还原剂(例如亚硫酸氢钠)、聚合引发剂等一起投入反应罐中进行聚合。

[0049] 聚合引发剂没有特别限制,可使用二烯系聚合物的聚合中常用的公知聚合引发剂。作为聚合引发剂,可列举过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠、过氧化氢、叔丁基过氧化氢等

有机过氧化物等。

[0050] 乳化聚合时使用的链转移剂的种类没有特别限定,例如可使用正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇等长链烷基硫醇类、二异丙基黄原二硫化物、二乙基黄原二硫化物等二烷基黄原二硫化物类、碘仿等二烯系聚合物的聚合中常用的公知链转移剂。链转移剂优选为长链烷基硫醇类,更优选为正十二烷基硫醇。

[0051] 通过调整链转移剂的种类及量,可调整获得的二烯系聚合物A的重均分子量。

[0052] 作为一例,为了得到重均分子量5,000~80,000的二烯系聚合物A,乳化聚合开始前的链转移剂的加入量优选相对于单体100质量份为0.5~10.0质量份。此时,加入量例如为0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0质量份,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0053] 另外,作为一例,为了得到重均分子量200,000以上、优选重均分子量500,000~1,500,000的二烯系聚合物A,链转移剂的加入量优选相对于单体100质量份为0质量以上且低于0.40质量份。链转移剂的加入量更优选为0.02~0.05质量份,例如为0、0.005、0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.10、0.20、0.30质量份、低于0.40质量份,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。尤其试图获得重均分子量200,000以上的二烯系聚合物A时,也可不使用链转移剂。

[0054] 乳化聚合的情况下,水性乳化液的pH优选为10.5~13.5。水性乳化液是指在乳化聚合即将开始之前的链转移剂、单体的混合液,也包括通过稍后添加或分次添加各成分来改变组成的情况。乳化聚合开始时的水性乳化液的pH为10.5以上的话,可更稳定地控制聚合反应。pH为13.5以下的话,可抑制聚合期间粘度的过度增加,并可更稳定地控制聚合反应。

[0055] 聚合步骤中,单体可包含氯丁二烯与2,3-二氯-1,3-丁二烯,也可包含可与氯丁二烯及2,3-二氯-1,3-丁二烯共聚的其他单体。其他单体如上述氯丁二烯系聚合物可含有的单体单元所述。

[0056] 另外,优选调整各单体的种类及加入量,以使获得的氯丁二烯系聚合物中各单体单元的含有率落在上述数值范围内。

[0057] 乳化剂优选含有松香酸及/或松香酸盐。作为松香酸盐,可列举钠盐、钾盐等碱金属盐等。松香酸及松香酸盐的添加量相对于所使用的原料单体100质量份,可为3.0~7.0质量份。松香酸及松香酸盐的添加量例如为3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、6.5、7.0质量份,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0058] 乳化剂也可含有除松香酸及松香酸盐以外的乳化剂、分散剂,作为除松香酸及松香酸盐以外的乳化剂、分散剂,可使用阳离子系、阴离子系、非离子系乳化剂、分散剂。本发明的一实施方式中,作为乳化聚合步骤中使用的乳化剂,可包含松香酸及/或松香酸盐、以及阴离子系乳化剂、分散剂。作为阴离子系乳化剂、分散剂,从pH调节剂添加时使氯丁二烯系聚合物胶乳稳定化的观点出发,优选并用硫酸盐系、磷酸盐系阴离子系乳化剂、分散剂。具体而言,可列举碳数为8~20的烷基磺酸酯、烷基芳基磺酸酯、 β -萘磺酸钠与甲醛的缩合物、烷基二苯醚二磺酸钠。阴离子系乳化剂、分散剂的添加量相对于原料单体100质量份可为0.05~5质量份。阴离子系乳化剂、分散剂的添加量相对于原料单体100质量份例如为0.05、0.1、0.2、0.3、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0质量份,也可为此处所例

示的任意2个数值之间的范围内。

[0059] 聚合温度优选为5~55℃的范围内。为5℃以上的话,乳化液不会冻结,为55℃以下的话,二烯系单体不会蒸发或沸腾,而较优选。

[0060] 聚合转化率优选为50~95%的范围。通过添加聚合终止剂来终止聚合反应。当达到期望的聚合转化率时,可通过添加使聚合反应停止的聚合终止剂来终止聚合,或通过停止聚合引发剂的添加,来调整聚合转化率。

[0061] 作为聚合终止剂,例如有二乙基羟胺、硫代二苯胺、4-叔丁基邻苯二酚、2,2'-亚甲基双-4-甲基-6-叔丁基苯酚等。本发明的一实施方式的二烯系聚合物A的聚合步骤中也可不使用聚合终止剂。聚合结束后未反应的单体可利用减压蒸馏等常规方法除去。

[0062] 此外,含有通过本发明的一实施方式的制造方法获得的二烯系聚合物A的组合物(例如胶乳)中,在不损及本发明效果的范围内,可在聚合后任意添加冷冻稳定剂、乳化稳定剂、粘度调节剂、抗氧化剂、防腐剂等。

[0063] 二烯系聚合物A的聚合步骤中,可在聚合开始前将聚合步骤中使用的所有原料单体与试剂加入到聚合容器中之后开始聚合,也可在聚合开始前将聚合步骤中使用的原料单体及/或试剂的至少一部分加入到聚合容器中,聚合开始后再添加剩余部分。

[0064] 在聚合开始前将原料单体与试剂的至少一部分加入到聚合容器中,聚合开始后再添加剩余的原料单体及/或试剂时,剩余的原料单体及/或试剂可1次添加或分多次添加,也可以一定的流量连续添加。本发明的一实施方式中,原料单体的至少一部分可在聚合开始后分次添加。作为一例,使用氯丁二烯与2,3-二氯-1,3-丁二烯作为原料单体的情况下,氯丁二烯的一部分可在聚合开始后分次添加。

[0065] 作为一例,剩余的原料单体及/或试剂的分次添加可在聚合开始前所加入的原料单体的聚合率达到50~95%时开始。分次添加开始聚合率例如可为50、55、60、65、70、75、80、85、90、95%,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0066] 聚合开始后添加原料单体的至少一部分的情况下,可在聚合开始后添加聚合步骤中使用的全部原料单体100质量份中的50质量份以下。此时,聚合开始后添加的原料单体的量例如可为0、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50质量份,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。作为一例,原料单体例如氯丁二烯的分次添加可在30~300分钟内连续地进行。

[0067] 1.3氯丁二烯系聚合物B

[0068] 本发明中,氯丁二烯系聚合物是指含有来自2-氯-1,3-丁二烯(以下,也称为氯丁二烯)的单体单元的聚合物。另外,本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物也可含氯丁二烯和可与氯丁二烯共聚的其他单体的共聚物,作为其他单体,可列举1-氯-1,3-丁二烯、2,3-二氯-1,3-丁二烯、异戊二烯、苯乙烯、甲基丙烯酸、丙烯腈、硫等,其他单体也可并用它们中的2种以上。本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物B优选含有来自2,3-二氯-1,3-丁二烯的单体单元。本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物B可不含硫,本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物B也可含在主链中不具有源自硫的-S-S-结构的聚合物。

[0069] 本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物B,将氯丁二烯系聚合物B设为100质量%时,可含有50~100质量%的来自氯丁二烯的单体单元,优选含有70~100质量%。来自氯丁二烯的单体单元的含量例如为50、55、60、65、70、75、80、85、90、91、92、93、94、95、96、

97、98、99、100质量%，也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0070] 本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物B，将氯丁二烯系聚合物B设为100质量%时，可含有0~30质量%的来自2,3-二氯-1,3-丁二烯的单体单元。来自2,3-二氯-1,3-丁二烯的单体单元的含量例如为0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30质量%，也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0071] 本发明的氯丁二烯系聚合物B具有与二烯系聚合物A不同的重均分子量。如上所述，本发明的一实施方式的二烯系聚合物A的重均分子量与后述氯丁二烯系聚合物B的重均分子量之差优选为100,000以上，更优选为400,000以上。

[0072] 作为一例，氯丁二烯系聚合物B的重均分子量可大于二烯系聚合物A。氯丁二烯系聚合物B的重均分子量可为200,000~1,500,000。氯丁二烯系聚合物B的重均分子量例如为200,000、300,000、400,000、500,000、600,000、700,000、800,000、900,000、1,000,000、1,100,000、1,200,000、1,300,000、1,400,000、1,500,000，也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0073] 此外，作为另一例，氯丁二烯系聚合物B的重均分子量可小于二烯系聚合物A的分子量。氯丁二烯系聚合物B的重均分子量可为5,000~80,000。氯丁二烯系聚合物B的重均分子量例如为5,000、6,000、7,000、8,000、9,000、10,000、11,000、12,000、13,000、14,000、15,000、16,000、17,000、18,000、19,000、20,000、21,000、22,000、23,000、24,000、25,000、26,000、27,000、28,000、29,000、30,000、35,000、40,000、50,000、60,000、70,000、80,000，也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0074] 氯丁二烯系聚合物B的重均分子量可通过利用凝胶渗透色谱法(GPC)对将含有氯丁二烯系聚合物B的聚合溶液(例如，氯丁二烯系聚合物组合物(胶乳))与大量的甲醇混合使其析出，进行过滤、干燥而得的氯丁二烯系聚合物B溶解在四氢呋喃中得到的样品进行分析来求出。GPC的测定条件可如实施例所记载。氯丁二烯系聚合物B的重均分子量可通过调整氯丁二烯系聚合物B的聚合中的聚合配方、链转移剂的种类及量等配方、聚合温度、聚合时间、聚合转化率等来控制，尤其可通过调整链转移剂的种类及量来控制。

[0075] 1.4氯丁二烯系聚合物B的聚合方法

[0076] 本发明的氯丁二烯系聚合物组合物的制造方法包括通过在二烯系聚合物A的存在下进行聚合而获得氯丁二烯系聚合物B的聚合步骤。

[0077] 根据本发明，通过在二烯系聚合物A的存在下进行聚合而获得氯丁二烯系聚合物B，可制成能获得从聚合容器的回收率高，100%伸长时模量低，且具有优异断裂拉伸强度的浸渍成型物的氯丁二烯系聚合物组合物。

[0078] 通过在二烯系聚合物A的存在下进行聚合而获得氯丁二烯系聚合物B，可制成能获得从聚合容器的回收率高，100%伸长时模量低，且具有优异断裂拉伸强度的浸渍成型物的氯丁二烯系聚合物组合物的机理仍不明确，但推测通过在二烯系聚合物A的存在下进行聚合而获得氯丁二烯系聚合物B所获得的氯丁二烯系聚合物组合物，和分别聚合二烯系聚合物A与氯丁二烯系聚合物B，并在聚合后混合而得的氯丁二烯系聚合物组合物相比，氯丁二烯系聚合物组合物中二烯系聚合物A与氯丁二烯系聚合物B高度均匀地混合，因此获得的氯丁二烯系聚合物组合物以及获得的浸渍成型物的物性优异。

[0079] 二烯系聚合物A可以任何形式添加到聚合溶液中,例如,可直接使用聚合二烯系聚合物A后的聚合溶液。作为一例,通过乳化聚合来聚合二烯系聚合物A时,可将含有二烯系聚合物A的胶乳添加到氯丁二烯系聚合物B的聚合溶液中。另外,例如也可使二烯系聚合物A从聚合二烯系聚合物A后的聚合溶液析出,并将析出的二烯系聚合物A添加到氯丁二烯系聚合物B的聚合溶液中。作为一例,通过乳化聚合来聚合二烯系聚合物A时,可利用甲醇使二烯系聚合物A从含有二烯系聚合物A的胶乳析出,并添加到氯丁二烯系聚合物B的聚合溶液中,也可将含有二烯系聚合物A的胶乳冷冻干燥所得的二烯系聚合物A添加到氯丁二烯系聚合物B的聚合溶液中。

[0080] 在聚合氯丁二烯系聚合物B的聚合步骤中,当将氯丁二烯单体(或原料单体)的加入量设为100质量份时,二烯系聚合物A的加入量可为5.0~60.0质量份、或40.0~95.0质量份。

[0081] 本发明的一实施方式中,二烯系聚合物A的重均分子量小于氯丁二烯系聚合物B的重均分子量时,例如二烯系聚合物A的重均分子量为5,000~80,000时,相对于氯丁二烯单体(或原料单体)的加入量100质量份,二烯系聚合物A的加入量可为5.0~60.0质量份,二烯系聚合物A的分子量大于氯丁二烯系聚合物B的分子量时,例如二烯系聚合物A的重均分子量为200,000~1,500,000时,相对于氯丁二烯单体(或原料单体)的加入量100质量份,二烯系聚合物A的加入量可为40.0~95.0质量份。

[0082] 二烯系聚合物A的重均分子量小于氯丁二烯系聚合物B的重均分子量时,相对于氯丁二烯单体(或原料单体)的加入量100质量份,二烯系聚合物A的加入量例如为5.0、10.0、15.0、20.0、25.0、30.0、35.0、40.0、50.0、60.0质量份,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。二烯系聚合物A的分子量大于氯丁二烯系聚合物B的分子量时,相对于氯丁二烯单体(或原料单体)的加入量100质量份,二烯系聚合物A的加入量例如为40.0、50.0、60.0、65.0、70.0、75.0、80.0、85.0、90.0、95.0质量份,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0083] 聚合步骤中,原料单体含有氯丁二烯,也可含有可与氯丁二烯共聚的其他单体。作为其他单体,可列举1-氯-1,3-丁二烯、2,3-二氯-1,3-丁二烯、1,3-丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、苯乙烯、甲基丙烯酸、丙烯腈、硫等。

[0084] 优选调整各单体的种类及加入量,以使获得的氯丁二烯系聚合物B中各单体单元的含有率落在上述数值范围内。

[0085] 制造氯丁二烯系聚合物B时,利用乳化聚合、溶液聚合、悬浮聚合、块状聚合等聚合方法将原料单体进行聚合。这些聚合方法中,优选为乳化聚合,其具有容易控制,容易从聚合结束溶液中取出聚合物,聚合速度较快等各种优点。

[0086] 氯丁二烯系聚合物B的聚合步骤中,可将原料单体与聚合引发剂、链转移剂、以及溶剂等必要的试剂一起投入聚合容器中进行聚合。作为一例,当利用乳化聚合来聚合氯丁二烯系聚合物B时,可将原料单体与链转移剂、水、碱(例如,氢氧化钾、氢氧化钠等金属氢氧化物)、乳化剂(分散剂)、还原剂(例如亚硫酸氢钠)、聚合引发剂等一起投入反应罐中进行聚合。

[0087] 聚合引发剂没有特别限制,可使用氯丁二烯系聚合物的聚合中常用的公知聚合引发剂。作为聚合引发剂,可列举过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠、过氧化氢、叔丁基过氧化氢

等有机过氧化物等。

[0088] 乳化聚合时使用的链转移剂的种类没有特别限定,例如可使用正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇等长链烷基硫醇类、二异丙基黄原二硫化物、二乙基黄原二硫化物等二烷基黄原二硫化物类、碘仿等氯丁二烯的聚合中常用的公知链转移剂。链转移剂优选为长链烷基硫醇类,更优选为正十二烷基硫醇。

[0089] 通过调整链转移剂的种类及量,可调整获得的氯丁二烯系聚合物B的重均分子量。

[0090] 作为一例,为了得到重均分子量200,000以上、优选重均分子量500,000~1,500,000的氯丁二烯系聚合物B,链转移剂的加入量优选相对于单体100质量份为0~低于0.40质量份。链转移剂的加入量更优选为0~0.05质量份,例如为0.005、0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.10、0.20、0.30质量份、低于0.40质量份,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。此外,尤其试图获得重均分子量200,000以上的氯丁二烯系聚合物B时,也可不使用链转移剂。

[0091] 另外,作为一例,为了得到重均分子量5,000~80,000的氯丁二烯系聚合物B,乳化聚合开始前的链转移剂的加入量优选相对于单体100质量份为0.5~10.0质量份。此时,加入量例如为0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0质量份,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0092] 将二烯系聚合物A以及氯丁二烯系聚合物B的重均分子量调整为上述数值范围内,并将相对于氯丁二烯单体的加入量100质量份的二烯系聚合物A的加入量调整为上述数值范围内,由此可制成能提供100%伸长时模量低、且具有优异断裂拉伸强度的浸渍成型物的氯丁二烯系聚合物组合物。

[0093] 乳化聚合的情况下,水性乳化液的pH优选为10.5~13.5。水性乳化液是指在乳化聚合即将开始之前的链转移剂、单体的混合液,也包括通过稍后添加或分次添加各成分来改变组成的情况。乳化聚合开始时的水性乳化液的pH为10.5以上的话,可更稳定地控制聚合反应。pH为13.5以下的话,可抑制聚合期间粘度的过度增加,并可更稳定地控制聚合反应。

[0094] 聚合步骤中,单体可包含氯丁二烯与2,3-二氯-1,3-丁二烯,也可包含可与氯丁二烯及2,3-二氯-1,3-丁二烯共聚的其他单体。其他单体如上述氯丁二烯系聚合物可含有的单体单元所述。

[0095] 另外,优选调整各单体的种类及加入量,以使获得的氯丁二烯系聚合物中各单体单元的含有率落在上述数值范围内。

[0096] 乳化剂优选含有松香酸及/或松香酸盐。作为松香酸盐,可列举钠盐、钾盐等碱金属盐等。松香酸及松香酸盐的添加量相对于所使用的原料单体100质量份,可为3.0~7.0质量份。松香酸及松香酸盐的添加量例如为3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、6.5、7.0质量份,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0097] 乳化剂也可含有除松香酸及松香酸盐以外的乳化剂、分散剂,作为除松香酸及松香酸盐以外的乳化剂、分散剂,可使用阳离子系、阴离子系、非离子系乳化剂、分散剂。本发明的一实施方式中,作为乳化聚合步骤中使用的乳化剂,可包含松香酸及/或松香酸盐、以及阴离子系乳化剂、分散剂。作为阴离子系乳化剂、分散剂,从pH调节剂添加时使氯丁二烯系聚合物胶乳稳定化的观点出发,优选并用硫酸盐系、磷酸盐系阴离子系乳化剂、分散剂。

具体而言,可列举碳数为8~20的烷基磺酸酯、烷基芳基硫酸酯、 β -萘磺酸钠与甲醛的缩合物、烷基二苯醚二磺酸钠。阴离子系乳化剂、分散剂的添加量相对于原料单体100质量份可为0.05~5质量份。阴离子系乳化剂、分散剂的添加量相对于原料单体100质量份例如为0.05、0.1、0.2、0.3、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0质量份,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0098] 聚合温度优选为5~55℃的范围内。为5℃以上的话,乳化液不会冻结,为55℃以下的话,氯丁二烯单体不会蒸发或沸腾,而较优选。

[0099] 聚合转化率优选为50~95%的范围。通过添加聚合终止剂来终止聚合反应。当达到期望的聚合转化率时,可通过添加使聚合反应停止的聚合终止剂来终止聚合。

[0100] 作为聚合终止剂,例如有二乙基羟胺、硫代二苯胺、4-叔丁基邻苯二酚、2,2'-亚甲基双-4-甲基-6-叔丁基苯酚等。聚合结束后未反应的单体可利用减压蒸馏等常规方法除去。

[0101] 此外,含有通过本发明的一实施方式的制造方法获得的二烯系聚合物A以及氯丁二烯系聚合物B的氯丁二烯系聚合物组合物(例如胶乳)中,在不损及本发明效果的范围内,可在聚合后任意添加冷冻稳定剂、乳化稳定剂、粘度调节剂、抗氧化剂、防腐剂等。

[0102] 氯丁二烯系聚合物B的聚合步骤中,可在聚合开始前将聚合步骤中使用的所有原料单体与试剂加入到聚合容器中之后开始聚合,也可在聚合开始前将聚合步骤中使用的原料单体及/或试剂的至少一部分加入到聚合容器中,聚合开始后再添加剩余部分。

[0103] 在聚合开始前将原料单体与试剂的至少一部分加入到聚合容器中,聚合开始后再添加剩余的原料单体及/或试剂时,剩余的原料单体及/或试剂可1次添加或分多次添加,也可以一定的流量连续添加。本发明的一实施方式中,原料单体及/或试剂的至少一部分可在聚合开始后分次添加。作为一例,聚合引发剂的一部分可在聚合开始后分次添加。

[0104] 1.5氯丁二烯系聚合物组合物

[0105] 本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物组合物包含二烯系聚合物A以及氯丁二烯系聚合物B,二烯系聚合物A与氯丁二烯系聚合物B具有不同的重均分子量。

[0106] 本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物组合物,优选在利用凝胶渗透色谱法测定将氯丁二烯系聚合物组合物与大量的甲醇混合使其析出,进行过滤、干燥而得的聚合物溶解在四氢呋喃中得到的样品时获得的分子量分布中,检测到重均分子量为5,000~80,000的峰以及重均分子量为200,000~1,500,000的峰,更优选检测到重均分子量为5,000~50,000的峰以及重均分子量为300,000~1,500,000的峰,进一步优选检测到重均分子量为8,000~30,000的峰以及重均分子量为500,000~1,500,000的峰。另外,本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物组合物优选含有重均分子量为5,000~80,000的二烯系聚合物A以及重均分子量为200,000~1,500,000的氯丁二烯系聚合物B、或重均分子量为5,000~80,000的氯丁二烯系聚合物B以及重均分子量为200,000~1,500,000的二烯系聚合物A,更优选含有重均分子量为5,000~50,000的二烯系聚合物A以及重均分子量为300,000~1,500,000的氯丁二烯系聚合物B、或重均分子量为5,000~50,000的氯丁二烯系聚合物B以及重均分子量为300,000~1,500,000的二烯系聚合物A,进一步优选含有重均分子量为8,000~30,000的二烯系聚合物A以及重均分子量为500,000~1,500,000的氯丁二烯系聚合物B、或重均分子量为8,000~30,000的氯丁二烯系聚合物B以及重均分子量为500,000~1,500,

000的二烯系聚合物A。

[0107] 本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物组合物,将氯丁二烯系聚合物组合物中所含的聚合物设为100质量%时,优选含有5~40质量%的重均分子量为5,000~80,000的聚合物。重均分子量为5,000~80,000的聚合物的含有率例如可为5、10、15、20、25、30、35、40质量%,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0108] 本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物组合物,将氯丁二烯系聚合物组合物中所含的聚合物设为100质量%时,优选含有60~95质量%的重均分子量为200,000~1,500,000的聚合物。重均分子量为200,000~1,500,000的聚合物的含有率例如为60、65、70、75、80、85、90、95质量%,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0109] 就本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物组合物,氯丁二烯系聚合物B的聚合步骤中氯丁二烯系聚合物组合物的回收率优选为95.0质量%以上。回收率例如为95.0、95.5、96.0、96.5、97.0、97.5、98.0、98.5、99.0、99.5、100.0质量%,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0110] 本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物组合物,通过在二烯系聚合物A的存在下进行聚合而获得氯丁二烯系聚合物B,氯丁二烯系聚合物组合物对聚合容器的附着减少,回收率提高。此外,氯丁二烯系聚合物B的聚合步骤中氯丁二烯系聚合物组合物的回收率可利用实施例记载的方法求出。

[0111] 就本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物组合物,使用氯丁二烯系聚合物组合物所得的浸渍成型物基于JIS K 6251测得的断裂拉伸强度优选为18.0MPa以上,更优选为19.0MPa以上。断裂拉伸强度例如为18.0、19.0、20.0、21.0、22.0、23.0、24.0、25.0、26.0、27.0、28.0、29.0、30.0、31.0、32.0、33.0、34.0、35.0、36.0、37.0、38.0、39.0、40.0MPa,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0112] 就本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物组合物,使用氯丁二烯系聚合物组合物所得的浸渍成型物基于JIS K 6251测得的100%伸长时模量优选为0.65MPa以下,更优选为0.60MPa以下。100%伸长时模量例如为0.30、0.35、0.40、0.45、0.50、0.55、0.60、0.65MPa,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0113] 此外,使用氯丁二烯系聚合物组合物所得的浸渍成型物可经由浸渍成型步骤、以及干燥步骤而获得,浸渍成型步骤中,将含有氯丁二烯系聚合物组合物的浸渍成型体形成用组合物进行浸渍成型,而获得浸渍成型体,干燥步骤中,将前述浸渍成型体在140℃下加热干燥1小时,而获得浸渍成型物。浸渍成型体形成用组合物含有氯丁二烯系聚合物组合物,还可含有金属氧化物、抗氧化剂等必要的试剂,具体可为实施例的调配。浸渍成型物可含有二烯系聚合物A以及氯丁二烯系聚合物B作为基础聚合物,将该浸渍成型物设为100质量%时,可含有70质量%以上的二烯系聚合物A以及氯丁二烯系聚合物B,优选含有80质量%以上,更优选含有90质量%以上。将浸渍成型物设为100质量%时,浸渍成型物中的二烯系聚合物A以及氯丁二烯系聚合物B的含有率例如为70、75、80、85、90、95、96、97、98、99、100质量%,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0114] 含有氯丁二烯系聚合物组合物的浸渍成型物的断裂拉伸强度以及100%伸长时模量,可通过调整浸渍成型物中所含的二烯系聚合物A以及氯丁二烯系聚合物B的重均分子量、所含单体单元的种类及含有率等、各聚合物的聚合条件、调配比率等来控制。此外,断裂

拉伸强度以及100%伸长时模量的测定方法可如实施例所记载。

[0115] 2.浸渍成型物的制造方法

[0116] 本发明的一实施方式的浸渍成型物的制造方法可包括：

[0117] 浸渍成型步骤，将含有上述记载的氯丁二烯系聚合物组合物的浸渍成型体形成用组合物进行浸渍成型，而获得浸渍成型体；以及

[0118] 干燥步骤，将前述浸渍成型体进行加热干燥，而获得浸渍成型物。

[0119] 2.1浸渍成型体形成用组合物

[0120] 本发明的一实施方式的浸渍成型体形成用组合物含有上述记载的氯丁二烯系聚合物组合物。本发明的一实施方式的浸渍成型体形成用组合物，除氯丁二烯系聚合物组合物以外，还可含有金属氧化物、抗氧化剂、其他必要的试剂。本发明的一实施方式的浸渍成型体形成用组合物可不含硫化剂及硫化促进剂，也可不含硫以及秋兰姆系、二硫代氨基甲酸盐系、硫脲系、胍系、黄原酸盐系、噻唑系等硫化促进剂。

[0121] 2.1.1金属氧化物

[0122] 本发明的一实施方式的浸渍成型体形成用组合物可含有金属氧化物。

[0123] 金属氧化物没有特别限制，可列举氧化锌、氧化铅、四氧化三铅、氧化镁、氧化铝、氧化铁、氧化铍、氧化钛等。金属氧化物优选含有氧化锌。氧化锌通常被认为作为氯丁二烯系聚合物的脱氯原子的补充剂而发挥功能。另外，这些金属氧化物可单独使用1种，也可将2种以上混合使用。

[0124] 相对于浸渍成型体形成用组合物中所含的氯丁二烯系聚合物组合物的固体成分100质量份，金属氧化物的添加量优选为0.5~15.0质量份。金属氧化物的添加量为0.5质量份以上的话，由于聚合物之间的交联效果，可预见断裂拉伸强度的提高。金属氧化物的添加量为15.0质量份以下的话，可获得柔软性优异的浸渍成型物。另外，从获得的浸渍成型物的柔软性与断裂拉伸强度的物性平衡的观点出发，金属氧化物的添加量更优选为0.5~5.0质量份。

[0125] 2.1.2抗氧化剂

[0126] 本发明的一实施方式的浸渍成型体形成用组合物也可含有抗氧化剂。抗氧化剂没有特别限制，可使用酚系抗氧化剂、胺系抗氧化剂、耐热抗氧化(老化)剂、耐臭氧抗氧化剂等。获得的浸渍成型物用于医用手套用途时，从浸渍成型物的色调、质感、卫生性的观点出发，可使用酚系抗氧化剂。尤其受阻酚系抗氧化剂的上述效果较强。作为受阻酚系抗氧化剂，例如可列举2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-亚丁基(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、对甲酚与二环戊二烯的丁基化反应产物、2,5'-二-叔丁基对苯二酚、2,5'-二-叔戊基对苯二酚。其中，通常从可分散于水系材料的观点出发，优选为对甲酚与二环戊二烯的丁基化反应产物。另外，这些化合物可单独使用1种，也可将2种以上混合使用。

[0127] 相对于浸渍成型体形成用组合物中所含的氯丁二烯系聚合物组合物的固体成分100质量份，抗氧化剂的添加量优选为0.5~10.0质量份。抗氧化剂的添加量例如为1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0质量份，也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。抗氧化剂的添加量为0.5质量份以上的话，可获得抑制浸渍成型物的色调变化的效果。抗氧化剂的添加量为10.0质量份以下的话，可确保浸渍成型体形成用组合物的稳定

性。另外,从获得的浸渍成型物的柔软性与断裂拉伸强度的物性平衡的观点出发,抗氧化剂的添加量更优选为0.5~5.0质量份。

[0128] 2.1.3硫化剂及硫化促进剂

[0129] 本发明的一实施方式的浸渍成型体形成用组合物也可含有硫化剂及/或硫化促进剂。另外,本发明的一实施方式的浸渍成型体形成用组合物也可不含硫以及上述秋兰姆系、二硫代氨基甲酸盐系、硫脲系、胍系、黄原酸盐系、噻唑系等硫化促进剂。即,浸渍成型体形成用组合物包括含有硫化剂但不含硫化促进剂者、不含硫化剂但含有硫化促进剂者、含有硫化剂及硫化促进剂者、不含硫化剂及硫化促进剂者。是否调配硫化剂及硫化促进剂可根据预期的浸渍成型物来决定。

[0130] 作为硫化剂,例如可列举硫等,但不限于此。相对于浸渍成型体形成用组合物中所含的氯丁二烯系聚合物组合物的固体成分100质量份,硫化剂的添加量可为0~10.0质量份。硫化剂的添加量例如为0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10质量份,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0131] 硫化促进剂是指在原料橡胶的硫化时,以与硫化剂作用而增大硫化速度,并缩短硫化时间、降低硫化温度、减少硫化剂、改善硫化橡胶物性为目的而添加的试剂,通常是指促进硫磺硫化反应的试剂。

[0132] 作为硫化促进剂,可列举秋兰姆系、二硫代氨基甲酸盐系、硫脲系、胍系、黄原酸盐系、噻唑系等,但不限于此。这些可单独使用,也可视需要将2种以上组合使用。

[0133] 作为秋兰姆系硫化促进剂,可列举二硫化四甲基秋兰姆、二硫化四乙基秋兰姆、二硫化四丁基秋兰姆、二硫化四(2-乙基己基)秋兰姆、一硫化四甲基秋兰姆、四硫化二(五亚甲基)秋兰姆等。

[0134] 作为二硫代氨基甲酸盐系硫化促进剂,可列举二丁基二硫代氨基甲酸钠、二甲基二硫代氨基甲酸锌、二乙基二硫代氨基甲酸锌、N-乙基-N-苯基二硫代氨基甲酸锌、N-五亚甲基二硫代氨基甲酸锌、二甲基二硫代氨基甲酸铜、二甲基二硫代氨基甲酸铁(III)、二乙基二硫代氨基甲酸碲等,特别优选使用二丁基二硫代氨基甲酸锌。

[0135] 作为硫脲系硫化促进剂,可列举亚乙基硫脲、N,N'-二乙基硫脲、三甲基硫脲、N,N'-二苯基硫脲等。

[0136] 作为胍系硫化促进剂,可列举1,3-二苯基胍、1,3-二邻甲苯基胍、1-邻甲苯基双胍、二邻苯二酚硼酸盐的二邻甲苯基胍盐等。

[0137] 作为黄原酸盐系硫化促进剂,可列举丁基黄原酸锌、异丙基黄原酸锌等。

[0138] 作为噻唑系硫化促进剂,可列举2-巯基苯并噻唑、二硫化二-2-苯并噻唑、2-巯基苯并噻唑锌盐、2-巯基苯并噻唑的环己基胺盐、2-(4'-吗啉基二硫代)苯并噻唑等。

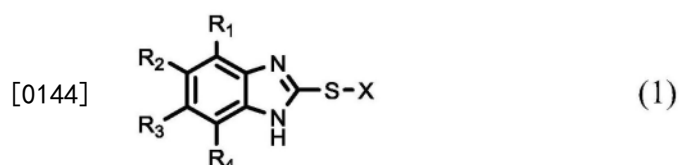
[0139] 相对于浸渍成型体形成用组合物中所含的氯丁二烯系聚合物组合物的固体成分100质量份,硫化促进剂的添加量可为0~5.0质量份。硫化促进剂的添加量例如为0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0140] 2.1.4其他试剂(芳香杂环系化合物)

[0141] 本发明的一实施方式的浸渍成型体形成用组合物,可在氯丁二烯系聚合物中含有芳香杂环系化合物。

[0142] 用于获得本发明的一实施方式的浸渍成型物的浸渍成型体形成用组合物中所含的芳香杂环系化合物可由化学式(1)表示,具有苯并咪唑结构。此外,具有该结构的化合物有时在橡胶组合物的调配中主要用作次级抗老化剂。

[0143] [化1]



[0145] 化学式(1)中,巯基的X表示氢原子或金属原子。可以是X为氢原子并具有硫醇基的基团。另外,X也可金属原子,金属原子可列举锌、钠、铜、镍、碲,其中,优选为锌。

[0146] 化学式(1)中的 $R_1 \sim R_4$ 各自表示氢原子、也可具有取代基的烷基、也可具有取代基的醚基、硝基、氨基、羧基。 $R_1 \sim R_4$ 各自可相同也可不同。另外,芳香杂环系化合物可单独使用1种,也可将2种以上混合使用。

[0147] 作为芳香杂环系化合物,例如可列举2-巯基苯并咪唑、5-甲基-2-巯基苯并咪唑、4-甲基-2-巯基苯并咪唑、5-甲氧基-2-巯基苯并咪唑、4-甲氧基-2-巯基苯并咪唑、5-硝基-2-巯基苯并咪唑、5-氨基-2-巯基苯并咪唑、5-羧基-2-巯基苯并咪唑、或2-巯基苯并咪唑的锌盐等。其中,优选为2-巯基苯并咪唑、5-甲基-2-巯基苯并咪唑、4-甲基-2-巯基苯并咪唑、5-甲氧基-2-巯基苯并咪唑、4-甲氧基-2-巯基苯并咪唑、2-巯基苯并咪唑的锌盐。

[0148] 相对于浸渍成型体形成用组合物中所含的氯丁二烯系聚合物组合物的固体成分100质量份,芳香杂环系化合物的添加量优选为0.2~10.0质量份。芳香杂环系化合物的添加量例如为0.2、0.3、0.4、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0质量份,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。添加量为0.2质量份以上的话,使用该组合物而得的浸渍成型物可展现非常高的断裂强度。添加量为10.0质量份以下的话,可确保浸渍成型体形成用组合物的稳定性。另外,从获得的浸渍成型物的柔软性与断裂强度的物性平衡的观点出发,添加量更优选为0.3~5.0质量份。

[0149] 本发明的一实施方式的浸渍成型体形成用组合物的制造方法可包括将含有氯丁二烯系聚合物组合物、金属氧化物、抗氧化剂、其他必要试剂的原料进行混合的原料混合步骤。

[0150] 混合步骤中,也可预先制备含有金属氧化物、抗氧化剂及其他必要试剂的水分散液,再将氯丁二烯系聚合物组合物与水分散液混合。

[0151] 混合步骤可利用球磨机等公知的混合装置进行。

[0152] 2.2浸渍成型步骤

[0153] 本发明的一实施方式的浸渍成型物的制造方法可包括将含有利用前述记载的氯丁二烯系聚合物组合物的制造方法得到的氯丁二烯系聚合物组合物的浸渍成型体形成用组合物进行浸渍成型,而获得浸渍成型体的浸渍成型步骤。

[0154] 作为本发明的一实施方式的浸渍成型的方法,例如可列举浸渍凝固法、单纯浸渍法、热敏浸渍法、电沉积法等。从容易制造、以及容易获得一定厚度的浸渍成型体的观点出发,可使用浸渍凝固法。具体而言,将涂覆有钙系凝固液的陶瓷成型模具浸渍在浸渍成型体形成用组合物中,并使浸渍成型体形成用组合物凝固。然后,通过浸出除去水溶性杂质后将

其干燥,进而通过加热并硫化形成浸渍成型膜(橡胶覆膜),之后将浸渍成型膜进行脱模。由此,可得到膜状的浸渍成型体。

[0155] 2.3干燥步骤

[0156] 本发明的一实施方式的浸渍成型物的制造方法可包括将前述浸渍成型体进行加热干燥,而获得浸渍成型物的干燥步骤。

[0157] 热干燥温度根据氯丁二烯系聚合物组合物的组成适当设定即可,可为120~180℃。加热温度优选为120~150℃。加热温度例如为120、130、140、150、160、170、180、190、200、210、220℃,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。加热时间根据氯丁二烯系聚合物组合物的组成、未硫化成型体的形状等适当设定即可,可为10~300分钟。加热时间例如为10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、110、120、130、140、150、160、170、180、190、200、210、220、230、240、250、260、270、280、290、300分钟,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。作为一例,本发明的一实施方式的浸渍成型物可在140℃下进行加热干燥处理1小时。

[0158] 3.浸渍成型物(浸渍成型膜·薄膜)

[0159] 本发明的一实施方式的浸渍成型物是使用上述氯丁二烯系聚合物组合物而得到的。浸渍成型体可将前述浸渍成型体形成用组合物单独或与其他浸渍成型体形成用组合物掺配后进行浸渍成型而得到,本发明的浸渍成型物可为通过将浸渍成型体形成用组合物利用浸渍凝固法进行浸渍成型而得的浸渍成型体在140℃下加热干燥处理1小时而得到的浸渍成型物。本发明的浸渍成型物,其断裂拉伸强度高,100%伸长时模量低。另外,该浸渍成型物从聚合容器的回收率高,因此能以良好效率生产。本发明的一实施方式的浸渍成型物可适合作工业/一般家用手套、医用手套、气球、导管以及靴子。

[0160] 本发明的浸渍成型物可具有上述浸渍成型体形成用组合物中所含的成分。另外,浸渍成型物可含有二烯系聚合物A以及氯丁二烯系聚合物B作为基础聚合物,将该浸渍成型物设为100质量%时,可含有70质量%以上的二烯系聚合物A以及氯丁二烯系聚合物B,优选含有80质量%以上,更优选含有90质量%以上。将浸渍成型物设为100质量%时,浸渍成型物中二烯系聚合物A以及氯丁二烯系聚合物B的含有率例如为70、75、80、85、90、95、96、97、98、99、100质量%,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0161] 含有本发明的氯丁二烯系聚合物的浸渍成型物,无论是否添加硫化剂及硫化促进剂,其断裂拉伸强度高,100%伸长时模量低。另外,本发明的一实施方式的浸渍成型物可不含硫化剂及硫化促进剂,也可不含硫以及秋兰姆系、二硫代氨基甲酸盐系、硫脲系、胍系、黄原酸盐系、噻唑系等硫化促进剂。

[0162] 3.1浸渍成型物的特性

[0163] 本发明的一实施方式的浸渍成型物,优选在利用凝胶渗透色谱法测定将浸渍成型物溶解在四氢呋喃中而得的可溶分所获得的分子量分布中,检测到重均分子量为5,000~80,000的峰以及重均分子量为200,000~1,500,000的峰,更优选检测到重均分子量为5,000~50,000的峰以及重均分子量为300,000~1,500,000的峰,进一步优选检测到重均分子量为8,000~30,000的峰以及重均分子量为500,000~1,500,000的峰。低分子量成分与高分子量成分的重均分子量以及调配比率等可如上所述。

[0164] 本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物组合物,优选含有氯丁二烯系聚合物组

合物的浸渍成型物基于JIS K6251测得的断裂拉伸强度为18.0MPa以上,更优选为19.0MPa以上。断裂拉伸强度例如为18.0、19.0、20.0、21.0、22.0、23.0、24.0、25.0、26.0、27.0、28.0、29.0、30.0、31.0、32.0、33.0、34.0、35.0、36.0、37.0、38.0、39.0、40.0MPa,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0165] 本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物组合物,优选含有氯丁二烯系聚合物的浸渍成型物基于JIS K6251测得的100%伸长时模量为0.65MPa以下,更优选为0.60MPa以下。100%伸长时模量例如为0.30、0.35、0.40、0.45、0.50、0.55、0.60、0.65MPa,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0166] 该浸渍成型物含有氯丁二烯系聚合物,可进一步含有抗氧化剂、金属氧化物。另外,上述浸渍成型物也可含有硫化剂、硫化促进剂以及抗老化剂。浸渍成型物的制造方法、断裂拉伸强度、100%伸长时模量的测定方法可如实施例所记载。

[0167] 另外,浸渍成型物的断裂拉伸强度、100%伸长时模量可通过调整聚合二烯系聚合物A以及氯丁二烯系聚合物B时所调配原料的种类及量、所使用试剂的种类及量、以及聚合条件来控制。

[0168] 3.2浸渍成型物的形状

[0169] 浸渍成型物的厚度(例如最小厚度)可为0.01~0.50mm。浸渍成型物的厚度例如为0.01、0.05、0.10、0.20、0.30、0.40、0.50mm,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。浸渍成型物的厚度可通过将成型模具浸渍在浸渍成型体形成用组合物中的时间、浸渍成型体形成用组合物的固体成分浓度等来调整。欲减小浸渍成型物的厚度时,可缩短浸渍时间、或降低浸渍成型体形成用组合物的固体成分浓度。

[0170] 浸渍成型物也可含有硫或硫化促进剂。但是,上述浸渍成型物即使不含硫及硫化促进剂,也具有与由含有以往的氯丁二烯系聚合物的浸渍成型体形成用组合物获得的硫化浸渍成型物同等或更好的机械特性。因此,本发明的氯丁二烯系聚合物组合物适合用作本实施方式的氯丁二烯系聚合物的浸渍成型物(浸渍成型体)的原料。

[0171] 另外,制造本发明的一实施方式的浸渍成型物的方法可具有将获得的浸渍成型体进行加热干燥处理,并对未硫化的浸渍成型体进行硫化的步骤。

[0172] [实施例]

[0173] 以下,基于实施例对本发明进行更详细地说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0174] <氯丁二烯系聚合物A的制备>

[0175] (合成例A-1)

[0176] 在内容积30L的聚合罐中,添加氯丁二烯(单体)64质量份、2,3-二氯-1,3-丁二烯9质量份、纯水77质量份、脂松香系歧化松香水溶液(商品名“RONDIS K-25”、固体成分25质量%、荒川化学工业(股)公司制)17.6质量份、正十二烷基硫醇3.4质量份、氢氧化钾0.8质量份、 β -萘磺酸福尔马林缩合物的钠盐(商品名“DEMOL N”、花王(股)公司制)0.5质量份、以及亚硫酸氢钠0.5质量份。在聚合温度35℃、氮气气流下,连续添加0.35重量%的过硫酸钾水溶液作为聚合引发剂并进行聚合。在所加入的单体的聚合率达到80%的时点历时100分钟连续地添加丁二烯(单体)27质量份。当初始加入的单体与连续添加的单体的聚合率达到91%的时点,停止过硫酸钾水溶液的添加以终止聚合,从而获得聚合液。将聚合液进行减压蒸馏除去未反应的单体,通过浓缩操作得到固体成分浓度60重量%的氯丁二烯系聚合物A-

1的胶乳。将得到的胶乳用于实施例7的氯丁二烯系聚合物B的制备。另外,得到的胶乳的一部分利用后述方法使氯丁二烯系聚合物A-1析出,用于分析以及实施例1~3的氯丁二烯系聚合物B的制备。

[0177] (利用甲醇使氯丁二烯系聚合物A析出)

[0178] 将得到的氯丁二烯系聚合物A-1的胶乳与大量的甲醇混合,以使橡胶成分(氯丁二烯系聚合物A-1)析出,进行过滤、干燥,得到氯丁二烯系聚合物A-1的样品。对得到的样品进行氯丁二烯系聚合物的重均分子量测定。另外,用于后述实施例1~3的氯丁二烯系聚合物B的制备。分析结果如表1所示。此外,测定方法如后述。

[0179] (合成例A-2)

[0180] 将合成例A-1的正十二烷基硫醇变更为5.3质量份,除此以外,以与合成例A-1同样的程序进行聚合。将得到的聚合液进行减压蒸馏除去未反应的单体,通过浓缩操作得到固体成分浓度60重量%的氯丁二烯系聚合物A-2的胶乳。得到的胶乳以与合成例A-1同样的程序使氯丁二烯系聚合物A-2析出,并用于氯丁二烯系聚合物B的制备。另外,与合成例A-1同样地进行氯丁二烯系聚合物A-2的重均分子量测定。分析结果如表1所示。

[0181] (合成例A-3)

[0182] 将合成例A-1的正十二烷基硫醇变更为2.4质量份,除此以外,以与合成例A-1同样的程序进行聚合。将得到的聚合液进行减压蒸馏除去未反应的单体,通过浓缩操作得到固体成分浓度60重量%的氯丁二烯系聚合物A-3的胶乳。得到的胶乳以与合成例A-1同样的程序使氯丁二烯系聚合物A-3析出,并用于氯丁二烯系聚合物B的制备。另外,与合成例A-1同样地进行氯丁二烯系聚合物A-3的重均分子量测定。分析结果如表1所示。

[0183] (合成例A-4)

[0184] 将合成例A-1的正十二烷基硫醇变更为1.5质量份,除此以外,以与合成例A-1同样的程序进行聚合。将得到的聚合液进行减压蒸馏除去未反应的单体,通过浓缩操作得到固体成分浓度60重量%的氯丁二烯系聚合物A-4的胶乳。得到的胶乳以与合成例A-1同样的程序使氯丁二烯系聚合物A-4析出,并用于氯丁二烯系聚合物B的制备。另外,与合成例A-1同样地进行氯丁二烯系聚合物A-4的重均分子量测定。分析结果如表1所示。

[0185] (合成例A-5)

[0186] 在内容积30L的聚合罐中,以使加入的液体总量成为18L的方式,添加氯丁二烯(单体)64质量份、2,3-二氯-1,3-丁二烯9质量份、纯水351质量份、脂松香系歧化松香水溶液(商品名“RONDIS K-25”、固体成分25质量%、荒川化学工业(股)公司制)92质量份、正十二烷基硫醇3.4质量份、氢氧化钾4质量份、 β -萘磺酸福尔马林缩合物的钠盐(商品名“DEMOL N”、花王(股)公司制)2质量份、以及亚硫酸氢钠0.5质量份。在聚合温度35℃、氮气气流下,连续添加0.35重量%的过硫酸钾水溶液作为聚合引发剂并进行聚合。在所加入的单体的聚合率达到80%的时点历时100分钟连续地添加丁二烯(单体)27质量份。当初始加入的单体与连续添加的单体的聚合率达到91%的时点,停止过硫酸钾水溶液的添加以终止聚合,从而获得聚合液。得到的氯丁二烯系聚合物A-5的胶乳(固体成分浓度21.8质量%)用于实施例8。另外,以与合成例A-1同样的程序使氯丁二烯系聚合物A-5析出,并进行氯丁二烯系聚合物A-5的重均分子量测定。分析结果如表1所示。

[0187] (合成例A-6)

[0188] 在内容积30L的聚合罐中,以使加入的液体总量成为25L的方式,添加氯丁二烯(单体)91质量份、2,3-二氯-1,3-丁二烯9质量份、纯水100质量份、脂松香系歧化松香水溶液(商品名“RONDIS K-25”、固体成分25质量%、荒川化学工业(股)公司制)17.6质量份、正十二烷基硫醇0.03质量份、氢氧化钾0.8质量份、 β -萘磺酸福尔马林缩合物的钠盐(商品名“DEMOL N”、花王(股)公司制)0.5质量份、亚硫酸氢钠0.5质量份、以及二氧化硫脲0.04质量份。在聚合温度13℃、氮气气流下,连续添加0.35重量%的过硫酸钾水溶液作为聚合引发剂并进行聚合。在聚合率达到85%的时点,停止过硫酸钾水溶液的添加以终止聚合,从而获得聚合液。得到的氯丁二烯系聚合物A-6的胶乳(固体成分浓度41.7质量%)用于实施例9。另外,以与合成例A-1同样的程序使氯丁二烯系聚合物A-6析出,并进行氯丁二烯系聚合物A-6的重均分子量测定。分析结果如表1所示。

[0189] [表1]

[0190]

表1	二烯系聚合物A	氯丁二烯系聚合物A的重均分子量	g/mol	合成例A-1	合成例A-2	合成例A-3	合成例A-4	合成例A-5	合成例A-6
				氯丁二烯系 聚合物A-1	氯丁二烯系 聚合物A-2	氯丁二烯系 聚合物A-3	氯丁二烯系 聚合物A-4	氯丁二烯系 聚合物A-5	氯丁二烯系 聚合物A-6
				18,512	8,765	29,754	44,639	17,854	634,639

[0191] <氯丁二烯系聚合物B的制备>

[0192] (实施例1)

[0193] 在内容积30L的聚合罐中,添加合成例A-1中制备并析出的氯丁二烯系聚合物A-1 21.3质量份、氯丁二烯(单体) 91质量份、2,3-二氯-1,3-丁二烯9质量份、纯水87质量份、脂松香系歧化松香水溶液(商品名“RONDIS K-25”、固体成分25质量%、荒川化学工业(股)公司制) 17.6质量份、氢氧化钾0.8质量份、 β -萘磺酸福尔马林缩合物的钠盐(商品名“DEMOL N”、花王(股)公司制) 0.5质量份、亚硫酸氢钠0.5质量份、以及二氧化硫脲0.03质量份。在聚合温度13℃、氮气气流下,连续添加0.35重量%的过硫酸钾水溶液作为聚合引发剂并进行聚合。在聚合率达到85%的时点,加入作为聚合终止剂的二乙基羟胺0.1质量份来终止聚合,从而获得聚合液。将聚合液进行减压蒸馏除去未反应的单体,通过浓缩操作得到固体成分浓度60重量%的氯丁二烯系聚合物B-1的胶乳(即,氯丁二烯系聚合物组合物)。将得到的氯丁二烯系聚合物组合物全部从聚合罐中取出,测定聚合后的氯丁二烯系聚合物组合物的实际重量。由测得的聚合后的氯丁二烯系聚合物组合物的实际重量算出氯丁二烯系聚合物B聚合时氯丁二烯系聚合物组合物的回收率。计算结果如表2所示。此外,计算方法如后述。

[0194] 测定聚合后的氯丁二烯系聚合物组合物的实际重量后,取样50ml氯丁二烯系聚合物组合物,并使用剩余的氯丁二烯系聚合物组合物制备评价用浸渍成型物。

[0195] 通过将所取样的氯丁二烯系聚合物组合物与大量的甲醇混合,使橡胶成分析出,并进行过滤、干燥,获得氯丁二烯系聚合物B-1的样品。对得到的样品进行氯丁二烯系聚合物B-1的重均分子量测定。分析结果如表2所示。此外,测定方法如后述。

[0196] (实施例2、实施例3)

[0197] 以与实施例1同样的程序,分别以表2所示的原料加入量与聚合条件进行聚合。将得到的聚合液进行减压蒸馏除去未反应的单体,通过浓缩操作得到固体成分浓度60重量%的氯丁二烯系聚合物B的胶乳(即,氯丁二烯系聚合物组合物)。将得到的氯丁二烯系聚合物组合物全部从聚合罐中取出,以与实施例1同样的程序计算求出氯丁二烯系聚合物B聚合时氯丁二烯系聚合物组合物的回收率。计算结果如表2所示。

[0198] 测定聚合后的氯丁二烯系聚合物组合物的实际重量后,取样50ml氯丁二烯系聚合物组合物,并使用剩余的氯丁二烯系聚合物组合物制备评价用浸渍成型物。

[0199] 通过将所取样的氯丁二烯系聚合物组合物与大量的甲醇混合,使橡胶成分析出,并进行过滤、干燥,获得氯丁二烯系聚合物B的样品。对得到的样品进行氯丁二烯系聚合物B的重均分子量测定。分析结果如表2所示。

[0200] (实施例4)

[0201] 在内容积30L的聚合罐中,添加合成例A-2中制备的氯丁二烯系聚合物A-2的橡胶成分21.3质量份、氯丁二烯(单体) 91质量份、2,3-二氯-1,3-丁二烯9质量份、纯水87质量份、脂松香系歧化松香水溶液(商品名“RONDIS K-25”、固体成分25质量%、荒川化学工业(股)公司制) 17.6质量份、氢氧化钾0.8质量份、 β -萘磺酸福尔马林缩合物的钠盐(商品名“DEMOL N”、花王(股)公司制) 0.5质量份、亚硫酸氢钠0.5质量份、以及二氧化硫脲0.03质量份。在聚合温度13℃、氮气气流下,连续添加0.35重量%的过硫酸钾水溶液作为聚合引发剂并进行聚合。在聚合率达到85%的时点,加入作为聚合终止剂的二乙基羟胺0.1质量份来终止聚合,从而获得聚合液。将聚合液进行减压蒸馏除去未反应的单体,通过浓缩操作得到固体成分浓度60重量%的氯丁二烯系聚合物B-4的胶乳(即,氯丁二烯系聚合物组合物)。将得到的氯丁二烯系聚合物组合物全部从聚合罐中取出,以与实施例1同样的程序计算求出氯

丁二烯系聚合物B聚合时氯丁二烯系聚合物组合物的回收率。计算结果如表2所示。

[0202] 测定聚合后的氯丁二烯系聚合物组合物的实际重量后,取样50ml氯丁二烯系聚合物组合物,并使用剩余的氯丁二烯系聚合物组合物制备评价用浸渍成型物。

[0203] 通过将所取样的氯丁二烯系聚合物组合物与大量的甲醇混合,使橡胶成分析出,并进行过滤、干燥,获得氯丁二烯系聚合物B-4的样品。对得到的样品进行氯丁二烯系聚合物B-4的重均分子量测定。分析结果如表2所示。

[0204] (实施例5)

[0205] 在内容积30L的聚合罐中,添加合成例A-3中制备的氯丁二烯系聚合物A-3的橡胶成分21.3质量份、氯丁二烯(单体)91质量份、2,3-二氯-1,3-丁二烯9质量份、纯水87质量份、脂松香系歧化松香水溶液(商品名“RONDIS K-25”、固体成分25质量%、荒川化学工业(股)公司制)17.6质量份、氢氧化钾0.8质量份、 β -萘磺酸福尔马林缩合物的钠盐(商品名“DEMOL N”、花王(股)公司制)0.5质量份、亚硫酸氢钠0.5质量份、以及二氧化硫脲0.03质量份。在聚合温度13℃、氮气气流下,连续添加0.35重量%的过硫酸钾水溶液作为聚合引发剂并进行聚合。在聚合率达到85%的时点,加入作为聚合终止剂的二乙基羟胺0.1质量份来终止聚合,从而获得聚合液。将聚合液进行减压蒸馏除去未反应的单体,通过浓缩操作得到固体成分浓度60重量%的氯丁二烯系聚合物B-5的胶乳(即,氯丁二烯系聚合物组合物)。将得到的氯丁二烯系聚合物组合物全部从聚合罐中取出,以与实施例1同样的程序计算求出氯丁二烯系聚合物B聚合时氯丁二烯系聚合物组合物的回收率。计算结果如表2所示。

[0206] 测定聚合后的氯丁二烯系聚合物组合物的实际重量后,取样50ml氯丁二烯系聚合物组合物,并使用剩余的氯丁二烯系聚合物组合物制备评价用浸渍成型物。

[0207] 通过将所取样的氯丁二烯系聚合物组合物与大量的甲醇混合,使橡胶成分析出,并进行过滤、干燥,获得氯丁二烯系聚合物B-5的样品。对得到的样品进行氯丁二烯系聚合物B-5的重均分子量测定。分析结果如表2所示。

[0208] (实施例6)

[0209] 在内容积30L的聚合罐中,添加合成例A-4中制备的氯丁二烯系聚合物A-4的橡胶成分21.3质量份、氯丁二烯(单体)91质量份、2,3-二氯-1,3-丁二烯9质量份、纯水87质量份、脂松香系歧化松香水溶液(商品名“RONDIS K-25”、固体成分25质量%、荒川化学工业(股)公司制)17.6质量份、氢氧化钾0.8质量份、 β -萘磺酸福尔马林缩合物的钠盐(商品名“DEMOL N”、花王(股)公司制)0.5质量份、亚硫酸氢钠0.5质量份、以及二氧化硫脲0.03质量份。在聚合温度13℃、氮气气流下,连续添加0.35重量%的过硫酸钾水溶液作为聚合引发剂并进行聚合。在聚合率达到85%的时点,加入作为聚合终止剂的二乙基羟胺0.1质量份来终止聚合,从而获得聚合液。将聚合液进行减压蒸馏除去未反应的单体,通过浓缩操作得到固体成分浓度60重量%的氯丁二烯系聚合物B-6的胶乳(即,氯丁二烯系聚合物组合物)。将得到的氯丁二烯系聚合物组合物全部从聚合罐中取出,以与实施例1同样的程序计算求出含有氯丁二烯系聚合物B的氯丁二烯系聚合物组合物的回收率。计算结果如表2所示。

[0210] 测定聚合后的氯丁二烯系聚合物组合物的实际重量后,取样50ml氯丁二烯系聚合物组合物,并使用剩余的氯丁二烯系聚合物组合物制备评价用浸渍成型物。

[0211] 通过将所取样的氯丁二烯系聚合物组合物与大量的甲醇混合,使橡胶成分析出,并进行过滤、干燥,获得氯丁二烯系聚合物B-6的样品。对得到的样品进行氯丁二烯系聚合

物B-6的重均分子量测定。分析结果如表2所示。

[0212] (实施例7)

[0213] 在内容积30L的聚合罐中,添加合成例A-1中制备的氯丁二烯系聚合物A-1的胶乳39质量份、氯丁二烯(单体)91质量份、2,3-二氯-1,3-丁二烯9质量份、纯水74质量份、脂松香系歧化松香水溶液(商品名“RONDIS K-25”、固体成分25质量%、荒川化学工业(股)公司制)13.6质量份、氢氧化钾0.6质量份、 β -萘磺酸福尔马林缩合物的钠盐(商品名“DEMOL N”、花王(股)公司制)0.4质量份、亚硫酸氢钠0.4质量份、以及二氧化硫脲0.03质量份。在聚合温度13℃、氮气气流下,连续添加0.35重量%的过硫酸钾水溶液作为聚合引发剂并进行聚合。在聚合率达到85%的时点,加入作为聚合终止剂的二乙基羟胺0.1质量份来终止聚合,从而获得聚合液。将聚合液进行减压蒸馏除去未反应的单体,通过浓缩操作得到固体成分浓度60重量%的氯丁二烯系聚合物B-7的胶乳(即,氯丁二烯系聚合物组合物)。将得到的氯丁二烯系聚合物组合物全部从聚合罐中取出,以与实施例1同样的程序计算求出含有氯丁二烯系聚合物B的氯丁二烯系聚合物组合物的回收率。计算结果如表2所示。

[0214] 测定聚合后的胶乳的实际重量后,取样50ml氯丁二烯系聚合物组合物,并使用剩余的氯丁二烯系聚合物组合物制备评价用浸渍成型物。

[0215] 通过将所取样的氯丁二烯系聚合物组合物与大量的甲醇混合,使橡胶成分析出,并进行过滤、干燥,获得氯丁二烯系聚合物B-7的样品。对得到的样品进行氯丁二烯系聚合物B-7的重均分子量测定。分析结果如表2所示。

[0216] (实施例8)

[0217] 在内容积30L的聚合罐中,添加合成例A-5中制备的氯丁二烯系聚合物A-5的胶乳130.8质量份、氯丁二烯(单体)91质量份、2,3-二氯-1,3-丁二烯9质量份、亚硫酸氢钠0.5质量份、以及二氧化硫脲0.03质量份。在聚合温度13℃、氮气气流下,连续添加0.35重量%的过硫酸钾水溶液作为聚合引发剂并进行聚合。在聚合率达到85%的时点,加入作为聚合终止剂的二乙基羟胺0.1质量份来终止聚合,从而获得聚合液。将聚合液进行减压蒸馏除去未反应的单体,通过浓缩操作得到固体成分浓度60重量%的氯丁二烯系聚合物B-8的胶乳(即,氯丁二烯系聚合物组合物)。将得到的氯丁二烯系聚合物组合物全部从聚合罐中取出,以与实施例1同样的程序计算求出氯丁二烯系聚合物B聚合时氯丁二烯系聚合物组合物的回收率。计算结果如表2所示。

[0218] 测定聚合后的氯丁二烯系聚合物组合物的实际重量后,取样50ml氯丁二烯系聚合物组合物,并使用剩余的氯丁二烯系聚合物组合物制备评价用浸渍成型物。

[0219] 通过将所取样的氯丁二烯系聚合物组合物与大量的甲醇混合,使橡胶成分析出,并进行过滤、干燥,获得氯丁二烯系聚合物B-8的样品。对得到的样品进行氯丁二烯系聚合物B-8的重均分子量测定。分析结果如表2所示。

[0220] (实施例9)

[0221] 在内容积30L的聚合罐中,添加合成例A-6中制备的氯丁二烯系聚合物A-6的胶乳1000质量份、氯丁二烯(单体)74质量份、2,3-二氯-1,3-丁二烯7质量份、正十二烷基硫醇2.7质量份、亚硫酸氢钠0.4质量份、以及二氧化硫脲0.03质量份。在聚合温度13℃、氮气气流下,连续添加0.35重量%的过硫酸钾水溶液作为聚合引发剂并进行聚合。在聚合率达到85%的时点,加入作为聚合终止剂的二乙基羟胺0.1质量份来终止聚合,从而获得聚合液。

将聚合液进行减压蒸馏除去未反应的单体,通过浓缩操作得到固体成分浓度60重量%的氯丁二烯系聚合物B-9的胶乳(即,氯丁二烯系聚合物组合物)。将得到的氯丁二烯系聚合物组合物全部从聚合罐中取出,以与实施例1同样的程序计算求出含有氯丁二烯系聚合物B的氯丁二烯系聚合物组合物的回收率。计算结果如表2所示。

[0222] 测定聚合后的氯丁二烯系聚合物组合物的实际重量后,取样50ml氯丁二烯系聚合物组合物,并使用剩余的氯丁二烯系聚合物组合物制备评价用浸渍成型物。

[0223] 通过将所取样的氯丁二烯系聚合物组合物与大量的甲醇混合,使橡胶成分析出,并进行过滤、干燥,获得氯丁二烯系聚合物B-9的样品。对得到的样品进行氯丁二烯系聚合物B-9的重均分子量测定。分析结果如表2所示。

[0224] (比较例1)

[0225] 在内容积30L的聚合罐中,添加氯丁二烯(单体)91质量份、2,3-二氯-1,3-丁二烯9质量份、纯水77质量份、脂松香系歧化松香水溶液(商品名“RONDIS K-25”、固体成分25质量%、荒川化学工业(股)公司制)17.6质量份、正十二烷基硫醇0.02质量份、氢氧化钾0.8质量份、 β -萘磺酸福尔马林缩合物的钠盐(商品名“DEMOL N”、花王(股)公司制)0.5质量份、亚硫酸氢钠0.5质量份、以及二氧化硫脲0.04质量份。在聚合温度13℃、氮气气流下,连续添加0.35重量%的过硫酸钾水溶液作为聚合引发剂并进行聚合。在聚合率达到85%的时点,加入作为聚合终止剂的二乙基羟胺0.1质量份来终止聚合,从而获得聚合液。将聚合液进行减压蒸馏除去未反应的单体,通过浓缩操作得到固体成分浓度60重量%的氯丁二烯系聚合物C的胶乳(即,氯丁二烯系聚合物组合物)。将得到的氯丁二烯系聚合物组合物全部从聚合罐中取出,以与实施例1同样的程序计算求出氯丁二烯系聚合物C的氯丁二烯系聚合物组合物的回收率。计算结果如表3所示。另外,使用得到的氯丁二烯系聚合物组合物制备评价用浸渍成型物。另外,得到的氯丁二烯系聚合物组合物的一部分用于比较例2。

[0226] (比较例2)

[0227] 以与合成例A-1同样的程序进行聚合。将得到的聚合液进行减压蒸馏除去未反应的单体,通过浓缩操作得到固体成分浓度60重量%的氯丁二烯系聚合物D的胶乳(即,氯丁二烯系聚合物组合物)。将得到的氯丁二烯系聚合物组合物全部从聚合罐中取出,以与实施例1同样的程序计算求出氯丁二烯系聚合物的氯丁二烯系聚合物组合物的回收率。计算结果如表3所示。

[0228] 通过将比较例1中获得的氯丁二烯系聚合物C的氯丁二烯系聚合物组合物与氯丁二烯系聚合物D的氯丁二烯系聚合物组合物以C/D=80/20的重量比进行混合,得到氯丁二烯系聚合物E的氯丁二烯系聚合物组合物。使用得到的氯丁二烯系聚合物组合物制备评价用浸渍成型物。

[0229] 利用下列方法进行氯丁二烯系聚合物A及B的分析。

[0230] <氯丁二烯系聚合物A及B的重均分子量测定>

[0231] 如上所述,重均分子量是将氯丁二烯系聚合物A的胶乳、以及含有氯丁二烯系聚合物的胶乳(即,氯丁二烯系聚合物组合物)分别用甲醇使其析出,进行过滤、干燥而得到聚合物,使用将该聚合物溶解于四氢呋喃20ml中获得的试样,利用凝胶渗透色谱法(GPC)依下列记载的测定条件进行测定。

[0232] 装置名:HLC-8320(东曹公司制)

[0233] 色谱柱:串联3根TSKgel GMHHR-H

[0234] 温度:40℃

[0235] 检测:差示折射率

[0236] 溶剂:四氢呋喃

[0237] 校准曲线:使用标准聚苯乙烯(PS)制作。

[0238] 利用下列方法评价氯丁二烯系聚合物组合物的回收率。

[0239] <氯丁二烯系聚合物组合物的回收率>

[0240] 由将各实施例、比较例中得到的氯丁二烯系聚合物组合物从聚合罐下部的配管取出时的聚合后的氯丁二烯系聚合物组合物的实际重量与氯丁二烯系聚合物组合物聚合时的加入量,根据下式算出氯丁二烯系聚合物组合物的回收率。从聚合罐下部的配管取出氯丁二烯系聚合物组合物时,氯丁二烯系聚合物组合物的粘性越大,附着于聚合罐壁的氯丁二烯系聚合物组合物越多,回收量越少。此外,理论重量是从加入量减去通过未反应单体的减压蒸馏除去操作及浓缩操作从体系内除去的量来求得的,其表示即将从聚合罐进行回收操作前存在于聚合罐内的氯丁二烯系聚合物组合物的量。

[0241] (氯丁二烯系聚合物组合物的回收率) = (氯丁二烯系聚合物组合物的实际重量) / (氯丁二烯系聚合物组合物的理论重量) × 100

[0242] 利用以下方法制备上述胶乳、即含有氯丁二烯系聚合物组合物的浸渍成型体形成用组合物,将其浸渍成型而得到浸渍成型体,进一步对浸渍成型体进行加热干燥处理,制作浸渍成型物并进行评价。

[0243] <浸渍成型物的制作>

[0244] 将含有各氯丁二烯系聚合物的氯丁二烯系聚合物组合物的固体成分100质量份与水分散液7.1质量份混合,加入水,将调配物的总固体成分浓度调整为30质量%,制备浸渍成型体形成用组合物。上述水分散液是将2型氧化锌2质量份、对甲酚与二环戊二烯的丁基化反应产物(商品名“Nocrac PBK”、大内新兴化学工业(股)公司制)2质量份、作为芳香杂环系化合物的2-巯基苯并咪唑(商品名“Nocrac MB”、大内新兴化学工业(股)公司制)0.7质量份、β-萘磺酸福尔马林缩合物的钠盐(商品名“DEMOL N”、花王(股)公司制)0.1质量份、以及水10.7质量份使用陶瓷球磨机在20℃下混合16小时来制备。得到的浸渍成型体形成用组合物,相对于氯丁二烯系聚合物组合物的固体成分100质量份,含有2型氧化锌2质量份、对甲酚与二环戊二烯的丁基化反应产物(商品名“Nocrac PBK”、大内新兴化学工业(股)公司制)2质量份、作为芳香杂环系化合物的2-巯基苯并咪唑(商品名“Nocrac MB”、大内新兴化学工业(股)公司制)0.7质量份、β-萘磺酸福尔马林缩合物的钠盐(商品名“DEMOL N”、花王(股)公司制)0.1质量份、以及水10.7质量份。

[0245] 将外径50mm的陶瓷制圆筒(Shinko Co.,Ltd.制)在混合水62质量份、硝酸钾四水合物35质量份、以及碳酸钙3质量份而成的凝固液中浸渍1秒后取出。干燥3分钟后,在依上述程序制备的浸渍成型体形成用组合物中浸渍2分钟。然后,利用45℃的流水清洗1分钟,在140℃下干燥1小时,制作评价用浸渍成型膜。

[0246] (膜厚)

[0247] 使用试验片厚度器(高分子计器(股)公司制、商品名:ASKER SDA-12)测定拉伸特性评价用浸渍成型膜中央部3处的厚度(膜厚),获得最小的厚度作为评价用浸渍成型膜的

厚度。结果如表2及表3所示。

[0248] (拉伸特性的测定)

[0249] 使用拉伸特性评价用浸渍成型膜,依据JIS K 6251测定100%伸长时模量以及断裂拉伸强度。结果如表2及3所示。

[0250] [表2]

[0251]

表2		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9
所使用的二烯系聚合物A	二烯系聚合物A	氯丁二烯系 聚合物A-1	氯丁二烯系 聚合物A-1	氯丁二烯系 聚合物A-1	氯丁二烯系 聚合物A-2	氯丁二烯系 聚合物A-3	氯丁二烯系 聚合物A-4	氯丁二烯系 聚合物A-1	氯丁二烯系 聚合物A-5	氯丁二烯系 聚合物A-6
	-	21.3	15.0	28.3	21.3	21.3	21.3	0.0	0.0	0.0
	二烯系聚合物A的胶乳	0	0	0	0	0	0	39.0	130.8	1000
	氯丁二烯	91	91	91	91	91	91	91	91	74
	2,3-二氯-1,3-丁二烯	9	9	9	9	9	9	9	9	7
	纯水	87	87	87	87	87	87	74	0	0
	正十二烷基硫酸	0	0	0	0	0	0	0	0	2.7
	脂肪香系统烷基松香水溶液	17.6	17.6	17.6	17.6	17.6	17.6	13.56	0	0
	氢氧化钾	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.62	0	0
	β-萘磺酸福尔马林缩合物的钠盐	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.41	0	0
所使用的原料的 加入量	亚硫酸氢钠	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.39	0.5	0.4
	二硫化硫脲	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02
	聚合温度	13	13	13	13	13	13	13	13	13
	聚合率	85	85	85	85	85	85	85	85	85
聚合条件										
氯丁二烯系聚合 物B	氯丁二烯系聚合物B的重均分子 量	773,482	752,453	708,972	723,211	745,669	789,685	765,923	787,932	20,453
氯丁二烯系聚合 物B聚合时的聚合 物组合物	回收率	98.8	98.9	98.5	98.6	98.8	98.9	98.5	98.7	97.5
浸渍成型膜的拉 伸特性	膜厚	0.20	0.21	0.20	0.19	0.19	0.20	0.21	0.18	0.20
	100%伸长时模量	0.53	0.59	0.49	0.5	0.56	0.64	0.52	0.54	0.53
	断裂拉伸强度	20.2	21.1	19.9	19.1	20.8	21.3	20.4	20.3	18.8

[0252] [表3]

[0253]

表3			比较例1	比较例2
氯丁二烯系聚合物聚合时的聚合物组合物	回收率	质量%	94.9	94.9
浸渍成型膜的拉伸特性	膜厚	mm	0.19	0.21
	100%伸长时模量	MPa	0.89	0.47
	断裂拉伸强度	MPa	21.9	14.8