



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 114929796 B

(45) 授权公告日 2024. 09. 10

(21) 申请号 202180008102.6

(22) 申请日 2021.01.05

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114929796 A

(43) 申请公布日 2022.08.19

(30) 优先权数据
2020-000208 2020.01.06 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.07.04

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/000052 2021.01.05

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/141011 JA 2021.07.15

(73) 专利权人 株式会社力森诺科
地址 日本东京都

(72) 发明人 寒河江一郎 尾川展子

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
专利代理师 马妮楠 段承恩

(51) Int.Cl.
C08L 11/02 (2006.01)
C08K 5/37 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2013177504 A, 2013.09.09
NAKAMURE et al..Evaluation of 2-R-4,
6-DITHIOL-s-triazine for neoprene
vulcanization.《Rubber Chemistry and
Technology》.1976,49(4),1031-1039.

审查员 郭杰

权利要求书1页 说明书13页

(54) 发明名称

胶乳组合物、成型体及成型体的制造方法

(57) 摘要

本发明涉及胶乳组合物、成型体、和成型体的制造方法,该胶乳组合物包含氯丁二烯聚合物(A)、和1分子中具有2个以上巯基的硫醇化合物(B)。

1. 一种氯丁二烯聚合物胶乳组合物,其包含氯丁二烯聚合物(A)、和1分子中具有2个以上巯基的硫醇化合物(B),所述硫醇化合物(B)在1分子中具有2个以上 $\text{CH}_3(\text{SH})\text{CHCH}_2\text{COOCH}_2-$ 所示的部分结构,所述硫醇化合物(B)的分子量为3000以下,所述氯丁二烯聚合物(A)的含量为40质量%以上。

2. 根据权利要求1所述的氯丁二烯聚合物胶乳组合物,所述氯丁二烯聚合物(A)为选自氯丁二烯的均聚物、和氯丁二烯与能够与所述氯丁二烯共聚的其它单体的共聚物中的至少1种。

3. 根据权利要求2所述的氯丁二烯聚合物胶乳组合物,为了形成所述氯丁二烯聚合物(A)而使用的单体中的所述其它单体的比例为30质量%以下。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的氯丁二烯聚合物胶乳组合物,所述硫醇化合物(B)在1分子中具有2~10个巯基。

5. 根据权利要求1~3中任一项所述的氯丁二烯聚合物胶乳组合物,所述硫醇化合物(B)为选自1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷、1,3,5-三(2-(3-巯基丁酰氧基)乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)、和三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯)中的至少1种。

6. 根据权利要求1~3中任一项所述的氯丁二烯聚合物胶乳组合物,其进一步包含金属氧化物。

7. 根据权利要求6所述的氯丁二烯聚合物胶乳组合物,所述金属氧化物为氧化锌。

8. 根据权利要求1~3中任一项所述的氯丁二烯聚合物胶乳组合物,在将氯丁二烯聚合物(A)的含量设为100质量份时,所述硫醇化合物(B)的含量为0.05~20质量份。

9. 一种成型体,其是使用权利要求1~8中任一项所述的氯丁二烯聚合物胶乳组合物而形成的。

10. 一种成型体的制造方法,将权利要求1~8中任一项所述的氯丁二烯聚合物胶乳组合物加热。

胶乳组合物、成型体及成型体的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及胶乳组合物、成型体以及成型体的制造方法。

背景技术

[0002] 氯丁二烯聚合物胶乳由于一般的橡胶物性、耐候性、耐热性、耐化学品性等特性良好,因此在各种用途中被使用。氯丁二烯聚合物胶乳例如在手套等浸渍制品用途、粘着剂用途、粘接剂用途、弹性沥青(改性沥青)和弹性水泥等土木/建筑用途等中被广泛使用。特别是如果使用氯丁二烯聚合物胶乳制造手术用手套等医疗用一次性手套,则往往与使用了天然橡胶的手套同样地贴合使用者的手而使用者感到适合感(舒适性),并且能够对使用者的指尖的细微动作响应。

[0003] 作为相关技术,提出了用于制造具有柔软性的成型体的氯丁二烯共聚物胶乳(例如专利文献1)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2019-143002号公报

发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 为了由氯丁二烯聚合物胶乳制造成型体而进行交联处理,但在交联处理时,往往使用交联促进剂。进一步,作为交联促进剂,往往使用1,3-二苯基-2-硫脲和亚乙基硫脲等。然而,在氯丁二烯聚合物的交联处理时,期望使用环境负荷更小的物质。

[0009] 本发明的目的是提供能够使用环境负荷相对小的物质进行氯丁二烯聚合物的交联处理的胶乳组合物。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现通过代替环境负荷高的交联促进剂,将1分子中具有2个以上巯基的硫醇化合物(B)添加于胶乳组合物可以解决上述课题,从而完成了本发明。即本发明涉及例如以下的[1]~[12]。

[0012] [1]一种胶乳组合物,其包含氯丁二烯聚合物(A)、和1分子中具有2个以上巯基的硫醇化合物(B)。

[0013] [2]根据[1]所述的胶乳组合物,上述氯丁二烯聚合物(A)为选自氯丁二烯的均聚物、和氯丁二烯与能够与上述氯丁二烯共聚的其它单体的共聚物中的至少1种。

[0014] [3]根据[2]所述的胶乳组合物,为了形成上述氯丁二烯聚合物(A)而使用的单体中的上述其它单体的比例为30质量%以下。

[0015] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的胶乳组合物,上述硫醇化合物(B)具有伯巯基或仲巯基。

[0016] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的胶乳组合物,上述硫醇化合物(B)在1分子中具

有2~10个巯基。

[0017] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的胶乳组合物,上述硫醇化合物(B)在1分子中具有2个以上 $\text{CH}_3(\text{SH})\text{CHCH}_2\text{COOCH}_2$ -所示的部分结构。

[0018] [7]根据[1]~[6]中任一项所述的胶乳组合物,上述硫醇化合物(B)为选自1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷、1,3,5-三(2-(3-巯基丁酰氧基)乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)、和三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯)中的至少1种。

[0019] [8]根据[1]~[7]中任一项所述的胶乳组合物,其进一步包含金属氧化物。

[0020] [9]根据[8]所述的胶乳组合物,上述金属氧化物为氧化锌。

[0021] [10]根据[1]~[9]中任一项所述的胶乳组合物,在将氯丁二烯聚合物(A)的含量设为100质量份时,上述硫醇化合物(B)的含量为0.05~20质量份。

[0022] [11]一种成型体,其是使用[1]~[10]中任一项所述的胶乳组合物而形成的。

[0023] [12]一种成型体的制造方法,将[1]~[10]中任一项所述的胶乳组合物加热。

[0024] 发明的效果

[0025] 根据本发明,可以提供能够使用环境负荷相对小的物质进行氯丁二烯聚合物的交联处理的胶乳组合物。

具体实施方式

[0026] 以下,详细地说明本发明的实施方式,但本发明不限于下述实施方式的构成。以下说明的各成分可以分别使用1种或2种以上。

[0027] [胶乳组合物]

[0028] 本发明涉及的胶乳组合物的一实施方式(以下,也称为“本实施方式的组合物”)包含氯丁二烯聚合物(A)、和1分子中具有2个以上巯基的硫醇化合物(B)(以下,也简称为“硫醇化合物(B)”)。胶乳组合物能够通过将氯丁二烯聚合物(A)的微粒、和硫醇化合物(B)能够分散于水等分散介质中的任意的调制法来调制。例如,胶乳组合物能够由氯丁二烯聚合物(A)的微粒和硫醇化合物(B)调制,此外,能够通过将氯丁二烯聚合物胶乳与硫醇化合物(B)混合来调制。这里,所谓氯丁二烯聚合物胶乳,是使氯丁二烯聚合物(A)的微粒分散于水等分散介质中而得的胶乳。

[0029] 需要说明的是,胶乳组合物也可以包含除氯丁二烯聚合物(A)和硫醇化合物(B)以外的成分。例如,胶乳组合物能够在不损害本发明的目的的范围包含乳化剂、链转移剂、稳定剂等添加剂。

[0030] 《氯丁二烯聚合物(A)》

[0031] 氯丁二烯聚合物(A)可以为2-氯-1,3-丁二烯(氯丁二烯)单体的均聚物,此外,也可以为能够与氯丁二烯共聚的其它单体与氯丁二烯的共聚物(以下,也称为“氯丁二烯共聚物”)。氯丁二烯均聚物不具有来源于除氯丁二烯以外的单体的结构单元。另一方面,氯丁二烯共聚物具有来源于氯丁二烯单体的结构单元和来源于共聚单体的结构单元。这里,共聚单体为能够与氯丁二烯共聚的其它单体。

[0032] 作为共聚单体,可举出例如,丁二烯、除氯丁二烯以外的丁二烯衍生物、苯乙烯、丙烯腈、丙烯酸、丙烯酸衍生物、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸衍生物。作为丁二烯衍生物,可举出例如,烷基化1,3-丁二烯、氯化1,3-丁二烯。作为烷基化1,3-丁二烯,可举出例如,异戊二

烯。作为氯化1,3-丁二烯,可举出例如,2,3-二氯-1,3-丁二烯、1-氯-1,3-丁二烯等。作为丙烯酸衍生物,可举出例如,丙烯酸的酯类。作为甲基丙烯酸衍生物,可举出甲基丙烯酸的酯类。

[0033] 为了形成氯丁二烯聚合物(A)而使用的单体中的共聚单体的比例优选为30质量%以下,更优选为5质量%以下,进一步优选为0质量%。如果共聚单体的比例为了形成氯丁二烯聚合物(A)而使用的单体的30质量%以下,则可以良好地进行交联处理。

[0034] 在氯丁二烯聚合物(A)为氯丁二烯的均聚物的情况下,与氯丁二烯聚合物(A)为氯丁二烯共聚物的情况相比交联速度快。因此,为了使交联时间短,优选使用氯丁二烯均聚物。

[0035] 需要说明的是,氯丁二烯聚合物(A)也可以为任意的改性氯丁二烯橡胶。氯丁二烯聚合物(A)能够例如硫改性氯丁二烯橡胶、硫醇改性氯丁二烯橡胶、羧基改性氯丁二烯橡胶、黄原酸基改性氯丁二烯橡胶、或它们的1种以上的混合物。

[0036] 胶乳组合物所包含的氯丁二烯聚合物(A)的z平均粒径优选为100nm以上,更优选为250nm以上。氯丁二烯聚合物(A)的z平均粒径优选为500nm以下,更优选为450nm以下。如果氯丁二烯聚合物(A)的z平均粒径为100nm以上且500nm以下,则可以形成稳定的粒子因此是优选的。氯丁二烯聚合物(A)的z平均粒径例如通过将氯丁二烯聚合物胶乳或胶乳组合物用纯水稀释而调制的试样用动态光散射光度计测定来获得。

[0037] <氯丁二烯聚合物(A)的制造方法和制造所使用的化合物>

[0038] 制造氯丁二烯聚合物(A)时的聚合方法是任意的,但优选水性乳液聚合。氯丁二烯聚合物(A)的制造时的聚合温度优选为30℃以上,更优选为33℃以上,特别优选为35℃以上。氯丁二烯聚合物(A)的聚合温度优选为55℃以下,更优选为50℃以下,特别优选为45℃以下。如果聚合温度为30℃以上,则氯丁二烯聚合物(A)的生产性良好,并且所得的胶乳的粘着力成为所希望的范围因此是优选的。如果聚合温度为55℃以下,则氯丁二烯的蒸气压变低,因此聚合操作非常容易,所得的聚合物的抗拉强度等机械特性良好。

[0039] 在氯丁二烯聚合物(A)的制造时,除了聚合所使用的单体以外,还可以使用乳化剂、聚合引发剂、链转移剂、聚合终止剂等。

[0040] 乳化剂可以为了乳液聚合而添加。作为乳化剂,优选阴离子系表面活性剂。作为阴离子系表面活性剂,可举出例如,松香酸皂、萘磺酸缩合物的钠盐、十二烷基苯磺酸的钠盐、十二烷基硫酸的钠盐等。如果使用松香酸皂则凝固操作简便,因此优选使用松香酸皂作为乳化剂。

[0041] 以下,对将为了形成氯丁二烯聚合物(A)而使用的单体的总量设为100质量份时,松香酸皂的使用量的例子和除松香酸皂以外的阴离子系表面活性剂的使用量的例子进行说明。松香酸皂的使用量以换算为松香酸时的量计,优选为1.5质量份以上,更优选为1.6质量份以上,进一步优选为1.7质量份以上。此外,松香酸皂的使用量以换算为松香酸时的量计优选为4.0质量份以下,更优选为3.7质量份以下,进一步优选为3.5质量份以下。除松香酸皂以外的其它阴离子系表面活性剂的使用量优选为0.01质量份以上,更优选为0.02质量份以上,进一步优选为0.05质量份以上。除松香酸皂以外的其它阴离子系表面活性剂的使用量优选为8.0质量份以下,更优选为7.0质量份以下,进一步优选为6.0质量份以下。

[0042] 如果乳化剂的使用量为上述下限值以上,则不易发生乳化不良,可以控制由聚合

引起的放热,并且不产生凝集物的生成、制品外观不良等问题。进一步,如果乳化剂的使用量为上述上限值以下,则由于乳化剂在氯丁二烯共聚物中不残留因此氯丁二烯共聚物不易发生粘着。其结果,如果乳化剂的使用量为上述上限值以下,则不产生由氯丁二烯共聚物胶乳组合体成型时向模(模型)的粘着、成型体的使用时的粘着等引起的加工性、操作性的问题,不生成成型体的色调的恶化。

[0043] 通过阴离子系表面活性剂的使用量,能够调整氯丁二烯聚合物(A)的粒径。例如,氯丁二烯聚合物(A)的粒径可以通过相对于聚合时的单体质量份的松香酸量和各种乳化剂量来控制。例如,有乳化剂的量越多则氯丁二烯聚合物(A)的粒径越小的倾向,有乳化剂的量越少则氯丁二烯聚合物(A)的粒径越大的倾向。

[0044] 聚合引发剂可以从一般的自由基聚合引发剂中选择,没有特别限定。例如,在通过乳液聚合而制造氯丁二烯聚合物(A)的情况下,作为聚合引发剂,可以使用过氧化物、偶氮化合物等。过氧化物可以为有机的过氧化物和无机的过氧化物中的任一者。作为可以使用的过氧化物,可举出例如,过氧化苯甲酰、过硫酸钾、过硫酸铵等。作为可以使用的偶氮化合物,可举出例如,偶氮二异丁腈等。作为聚合引发剂,也可以使用2种以上自由基聚合引发剂的组合。

[0045] 聚合引发剂的使用量相对于聚合所使用的单体100质量份,优选为0.01质量份以上,更优选为0.1质量份以上,进一步优选为0.2质量份以上。聚合引发剂的使用量相对于聚合所使用的单体100质量份,优选为10质量份以下,更优选为5质量份以下,进一步优选为3质量份以下。

[0046] 在聚合时,除了聚合引发剂以外可以并用1种以上助催化剂。作为助催化剂,可举出例如,蒽醌磺酸盐、亚硫酸钾、亚硫酸钠等。

[0047] 链转移剂可以从一般的链转移剂中选择,没有特别限定。作为链转移剂,可举出例如正十二烷基硫醇等烷基硫醇。链转移剂的使用量相对于聚合所使用的单体100质量份,优选为0.01质量份以上,更优选为0.05质量份以上,进一步优选为0.1质量份以上。链转移剂的使用量相对于聚合所使用的单体100质量份,优选为10质量份以下,更优选为5质量份以下,进一步优选为3质量份以下。

[0048] 聚合终止剂可以从一般的聚合终止剂中选择,没有特别限定。聚合终止剂在达到规定的聚合转化率的时刻被添加于体系。作为聚合终止剂,可举出例如,吩噻嗪、对叔丁基儿茶酚、氢醌、氢醌单甲基醚、二乙基羟基胺等。聚合终止剂的添加量可以为能够终止聚合反应的任意的量。

[0049] <氯丁二烯聚合物胶乳(A1)的pH和固体成分的量>

[0050] 规定量的氯丁二烯聚合物胶乳(A1)所包含的氯丁二烯聚合物(A)的量例如可以由将规定量的氯丁二烯聚合物胶乳(A1)在规定的温度下干燥了规定的期间时获得的干燥固化物的量求出。在该情况下,氯丁二烯聚合物(A)的量为从通过氯丁二烯聚合物胶乳(A1)的干燥处理而获得的干燥固化物的质量减去在用于获得干燥固化物的干燥条件下不蒸发的除氯丁二烯聚合物(A)以外的物质的质量而得的值。在本实施方式中,将用于获得干燥固化物的干燥条件设为将规定量的氯丁二烯聚合物胶乳(A1)在141℃的烘箱中静置30分钟。

[0051] 氯丁二烯聚合物胶乳(A1)中的氯丁二烯聚合物(A)的比例优选为40质量%以上,更优选为45质量%以上,进一步优选为55质量%以上。此外,氯丁二烯聚合物胶乳(A1)中的

氯丁二烯聚合物(A)的比例优选为70质量%以下,更优选为65质量%以下,进一步优选为62质量%以下。如果使氯丁二烯聚合物胶乳(A1)中的氯丁二烯聚合物(A)的比例为40质量%以上,则可以减少干燥时间,因此可以减轻干燥装置的负荷。此外,通过使氯丁二烯聚合物胶乳(A1)中的氯丁二烯聚合物(A)的比例为70质量%以下,从而可以使氯丁二烯聚合物胶乳(A1)的流动性为所希望的范围。

[0052] 氯丁二烯聚合物胶乳(A1)的25℃下的pH优选为11以上,更优选为11.5以上,进一步优选为13以上。此外,氯丁二烯聚合物胶乳(A1)的25℃下的pH优选为14以下。

[0053] 氯丁二烯聚合物胶乳的布鲁克菲尔德粘度优选为5.0mPa·s以上,更优选为10.0mPa·s以上,进一步优选为20.0mPa·s以上。氯丁二烯聚合物胶乳的布鲁克菲尔德粘度优选为500.0mPa·s以下,更优选为100.0mPa·s以下,进一步优选为50.0mPa·s以下。如果氯丁二烯聚合物胶乳的布鲁克菲尔德粘度为500.0mPa·s以下,则为所希望的粘度,操作变得容易,因此是优选的。如果氯丁二烯聚合物胶乳的布鲁克菲尔德粘度为5.0mPa·s以上则混配添加剂(交联剂、交联促进剂、防腐剂等)向胶乳内的扩散速度快,熟化时间短即可,因此是优选的。需要说明的是,氯丁二烯聚合物胶乳的布鲁克菲尔德粘度可以通过后述实施例中采用的方法来测定。

[0054] 《硫醇化合物(B)》

[0055] 本实施方式的组合物所包含的硫醇化合物(B)在1分子中具有2个以上巯基。本说明书的记载不是打算被特定的理论束缚,但推测硫醇化合物(B)如果被加热至适于交联处理的温度(交联温度),则与氯丁二烯聚合物所包含的双键和氯基反应,而与氯丁二烯聚合物形成交联结构。换言之,硫醇化合物(B)如果被加热至交联温度,则作为帮助由氯丁二烯聚合物胶乳形成成型体时的成膜的成膜助剂起作用。

[0056] 硫醇化合物(B)只要是1分子中具有2个以上巯基的化合物,就没有特别限定。硫醇化合物(B)的巯基的数目优选在1分子中为2~10,更优选为2~8,进一步优选为2~6。硫醇化合物(B)的分子量优选为3000以下,更优选为2500以下,进一步优选为2000以下。此外,硫醇化合物(B)的分子量优选为100以上,更优选为150以上,进一步优选为200以上。硫醇化合物(B)可以为脂肪族醇与进行了巯基置换的羧酸的反应物,此外,也可以为进行了巯基置换的醇与羧酸的反应物。这里,羧酸可以为脂肪族羧酸和芳香族羧酸中的任一者。

[0057] 作为1分子中具有2个伯巯基的硫醇化合物,可举出例如,丁二醇双(2-巯基乙酸酯)、己二醇双(2-巯基乙酸酯)、乙烷二醇双(2-巯基乙酸酯)、2,2'-(亚乙基二硫代)二乙烷硫醇、乙二醇双(3-巯基-2-甲基丙酸酯)、丙二醇双(3-巯基-2-甲基丙酸酯)、二甘醇双(3-巯基-2-甲基丙酸酯)、丁二醇双(3-巯基-2-甲基丙酸酯)、辛二醇双(3-巯基-2-甲基丙酸酯)、双(3-巯基-2-甲基丙基)邻苯二甲酸酯等。

[0058] 作为1分子中具有2个仲巯基的硫醇化合物,可举出例如,1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷、双(1-巯基乙基)邻苯二甲酸酯、双(2-巯基丙基)邻苯二甲酸酯、双(3-巯基丁基)邻苯二甲酸酯、乙二醇双(3-巯基丁酸酯)、丙二醇双(3-巯基丁酸酯)、二甘醇双(3-巯基丁酸酯)、丁二醇双(3-巯基丁酸酯)、辛二醇双(3-巯基丁酸酯)、乙二醇双(2-巯基丙酸酯)、丙二醇双(2-巯基丙酸酯)、二甘醇双(2-巯基丙酸酯)、丁二醇双(2-巯基丙酸酯)、辛二醇双(2-巯基丙酸酯)、乙二醇双(4-巯基戊酸酯)、丙二醇双(4-巯基异戊酸酯)、二甘醇双(4-巯基戊酸酯)、丁二醇双(4-巯基戊酸酯)、辛二醇双(4-巯基戊酸酯)、乙二醇双(3-巯基戊酸酯)等。

酯)、丙二醇双(3-巯基戊酸酯)、二甘醇双(3-巯基戊酸酯)、丁二醇双(3-巯基戊酸酯)、辛二醇双(3-巯基戊酸酯)等。

[0059] 作为1分子中具有2个叔巯基的硫醇化合物的例子,可举出乙二醇双(2-巯基异丁酸酯)、丙二醇双(2-巯基异丁酸酯)、二甘醇双(2-巯基异丁酸酯)、丁二醇双(2-巯基异丁酸酯)、辛二醇双(2-巯基异丁酸酯)等。

[0060] 作为1分子中具有3个伯巯基的硫醇化合物的例子,可举出三羟甲基丙烷三(2-巯基乙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基-2-甲基丙酸酯)等。

[0061] 作为1分子中具有3个仲巯基的硫醇化合物的例子,可举出三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯)、三羟甲基丙烷三(2-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(4-巯基戊酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基戊酸酯)、1,3,5-三(3-巯基丁基氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(2-(3-巯基丁酰氧基)乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮等。

[0062] 作为1分子中具有3个叔巯基的硫醇化合物的例子,可举出三羟甲基丙烷三(2-巯基异丁酸酯)等。

[0063] 作为1分子中具有4个伯巯基的硫醇化合物的例子,可举出季戊四醇四(2-巯基乙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)等。

[0064] 作为1分子中具有4个仲巯基的硫醇化合物的例子,可举出季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)、季戊四醇四(2-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基-2-丙酸酯)、季戊四醇四(4-巯基戊酸酯)、季戊四醇四(3-巯基戊酸酯)等。

[0065] 作为1分子中具有4个叔巯基的硫醇化合物的例子,可举出季戊四醇四(2-巯基异丁酸酯)等。

[0066] 作为1分子中具有6个伯巯基的硫醇化合物的例子,可举出二季戊四醇六(3-巯基-2-甲基丙酸酯)等。

[0067] 作为1分子中具有6个仲巯基的硫醇化合物的例子,可举出二季戊四醇六(3-巯基丁酸酯)、二季戊四醇六(2-巯基丙酸酯)、二季戊四醇六(4-巯基戊酸酯)、二季戊四醇六(3-巯基戊酸酯)等。

[0068] 作为1分子中具有6个叔巯基的硫醇化合物的例子,可举出二季戊四醇六(2-巯基异丁酸酯)等。

[0069] 硫醇化合物(B)所包含的巯基可以为伯巯基、仲巯基、叔巯基的任一者,但优选为伯巯基或仲巯基,更优选为仲巯基。在伯巯基或仲巯基的情况下,与叔巯基相比立体位阻小,因此可以认为与叔巯基相比反应性良好。硫醇化合物(B)所具有的多个巯基可以为相同级数的巯基,此外,也可以为不同级数的巯基。例如,硫醇化合物(B)可以具有伯巯基和仲巯基。

[0070] 巯基可以作为分子中的任意的部分结构而被包含,但优选作为 $\text{CH}_3(\text{SH})\text{CHCH}_2\text{COOCH}_2$ -所示的部分结构而被包含在分子中。作为具有 $\text{CH}_3(\text{SH})\text{CHCH}_2\text{COOCH}_2$ -所示的部分结构的适合的硫醇的例子,可举出1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷(作为具体的商品例,有昭和电工株式会社制カレンズMT(注册商标)BD1)、1,3,5-三(2-(3-巯基丁酰氧基)乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮(作为具体的商品例,有昭和电工株式会社制カレンズMT(注册商标)NR1)、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)(作为具体的商品例,有昭和电工株式会社制カレンズMT(注册商标)PE1)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯)(作为具体的商品例,有昭和电工株

式会社制カレンズMT(注册商标)TPMB)等。

[0071] 在为了调制本实施方式的组合物而使用了以上描述的硫醇化合物(B)的情况下,即使不使用亚乙基硫脲和1,3-二苯基硫脲等硫脲系化合物,也可以制造与使用了硫脲系化合物的情况具有同等以上的性能的成型体。这里,亚乙基硫脲显示生殖毒性,因此包含于REACH(化学品的注册、评估、许可和限制,Registration,Evaluation,Authorization and Restriction of Chemicals)指令的高关注物质(Substances of Very High Concern)清单中。1,3-二苯基硫脲也与亚乙基硫脲同样地为硫脲系的化合物,因此环境负荷高,期望控制使用。因此,本实施方式的组合物具有即使不使用环境负荷高的硫脲系化合物,也能够制造与使用了硫脲系化合物时具有同等以上的性能的成型体这样的优点。

[0072] 组合物中的硫醇化合物(B)的量相对于氯丁二烯聚合物(A)100质量份,优选为0.05质量份以上,更优选为0.25质量份以上,进一步优选为2质量份以上。如果组合物中的硫醇化合物(B)的量为上述下限值以上,则通过交联处理而在成型体中获得交联结构,从而成型体的弹性变高,并且成型体的断裂强度变高,因此是优选的。组合物中的硫醇化合物(B)的量相对于氯丁二烯聚合物(A)100质量份,优选为20质量份以下,更优选为15质量份以下,进一步优选为11质量份以下。如果组合物中的硫醇化合物(B)的量为上述上限值以下,则硫醇化合物(B)向氯丁二烯聚合物(A)的分散良好,因此在成型体中交联结构易于均匀地形成,可以防止成型体的断裂强度的降低、和成型体的断裂伸长率的降低,因此是优选的。

[0073] 《能够包含于组合物中的其它成分》

[0074] 本实施方式的组合物可以为了交联处理而进一步包含金属氧化物和交联促进剂(硫化促进剂)的1种以上。

[0075] 金属氧化物可以为了促进氯丁二烯聚合物(A)的交联而使用,能够作为交联剂、交联促进剂、交联助剂的1个以上而起作用。作为金属氧化物,可以使用例如,氧化锌。金属氧化物除了氧化锌以外还可以为例如氧化铅、四氧化三铅等,但如果考虑对环境造成的负荷,则优选氧化锌。金属氧化物也可以为氧化镁、氧化钙等。

[0076] 本实施方式的组合物中的金属氧化物的量在将氯丁二烯聚合物(A)的量设为100质量份的情况下,优选为0.1质量份以上,更优选为0.5质量份以上,进一步优选为1质量份以上。此外,组合物中的金属氧化物的量在将氯丁二烯聚合物(A)的量设为100质量份的情况下,优选为15质量份以下,更优选为12质量份以下,进一步优选为10质量份以下。在该情况下,可获得适度的交联速度,不易发生交联不足,并且不易发生焦烧。

[0077] 交联促进剂(硫化促进剂)可以从氯丁二烯系聚合物的交联所一般使用的交联促进剂中选择。作为交联促进剂,可举出例如,二硫代氨基甲酸盐系交联促进剂、噻唑系交联促进剂、秋兰姆系交联促进剂、胍系交联促进剂、黄原酸盐系交联促进剂。

[0078] 作为二硫代氨基甲酸盐系交联促进剂,可举出二丁基二硫代氨基甲酸钠、二丁基二硫代氨基甲酸锌、二乙基二硫代氨基甲酸锌等。作为噻唑系交联促进剂,可举出二-2-苯并噻唑基二硫化物等。作为秋兰姆系的交联促进剂,可举出二硫化四乙基秋兰姆、二硫化四丁基秋兰姆等。作为胍系的交联促进剂,可举出二苯基胍、二邻甲苯基胍等。需要说明的是,从对环境负荷的观点考虑,本实施方式的组合物优选不包含交联促进剂。

[0079] 在本实施方式的组合物中,可以进一步混配其它添加剂。作为可以被混配的添加剂,可举出例如,pH调节剂、颜料、着色剂、抗氧化剂等。作为抗氧化剂的例子,可举出低聚物

型受阻酚。低聚物型受阻酚为二环戊二烯与对甲酚的丁基化反应物。

[0080] [成型体]

[0081] 通过进行对本实施方式的组合物的交联处理,可以形成成型体。作为成型体的例子,可举出例如,手套、气球、橡胶丝、长筒靴子等。此外,通过对组合物的交联处理而获得的手套的种类是任意的,可以为例如,家庭用手套、产业用手套、检查用手套、健康诊断用手套、手术用手套等的1种以上。

[0082] 成型体例如通过使本实施方式的组合物干燥后升温到交联温度来形成。例如,对于浸渍加工法,通过在本实施方式的组合物中浸渍模,使氯丁二烯聚合物(A)与硫醇化合物(B)的混合物在模的表面凝固后,进行干燥处理、交联处理,从而获得膜状的成型体。需要说明的是,干燥处理可以包含例如在避免鼓泡、针孔等目的下,在交联处理之前在较低温下进行的粗干燥。

[0083] 对于交联处理,干燥处理后的氯丁二烯聚合物(A)与硫醇化合物(B)的混合物被加热到所希望的交联温度历经所希望的交联时间。氯丁二烯聚合物的交联温度优选为110℃以上,更优选为115℃以上,进一步优选为120℃以上。氯丁二烯聚合物的交联温度优选为160℃以下,更优选为150℃以下,进一步优选为140℃以下。氯丁二烯聚合物的交联时间优选为10分钟以上,更优选为20分钟以上。氯丁二烯聚合物的交联时间可以为60分钟以下,更优选可以为30分钟以下。

[0084] 实施例

[0085] 以下,基于实施例进一步具体地说明本发明,但本发明不限于这些实施例。在以下实施例等的记载中,只要没有特别提及,“份”就表示“质量份”。首先,对在实施例和比较例中使用的物性的测定方法和计算方法进行了说明后,对各个实施例进行描述。

[0086] [氯丁二烯聚合物胶乳(A1)和成型体的物性的测定方法]

[0087] <氯丁二烯聚合物(A)的聚合转化率>

[0088] 采取氯丁二烯聚合物(A)的聚合开始后的乳化物,在141℃的烘箱中静置30分钟从而使其干燥而获得了干燥固化物。在通过干燥处理而获得的干燥固化物中,包含聚合物和除聚合物以外的固体成分。因此,由聚合原料加入量算出乳液聚合所使用的各种成分中的在141℃下不挥发的成分,设为除聚合物以外的固体成分的质量。此外,将从通过聚合后的乳化物的干燥而获得的干燥固化物的质量减去除聚合物以外的固体成分的质量而得的值设为“聚合物生成量”,通过式(1)算出聚合转化率。

[0089] 聚合转化率[质量%]

[0090]
$$= [(\text{聚合物生成量} / \text{全部单体加入量})] \times 100 \cdots (1)$$

[0091] 需要说明的是,式(1)的“全部单体加入质量”为为了获得干燥固化物而采取的量乳化物所包含的氯丁二烯的加入量、与共聚单体的加入量的合计。

[0092] <氯丁二烯聚合物胶乳(A1)的固体成分率>

[0093] 采集规定量的氯丁二烯聚合物胶乳(A1),称量采取的氯丁二烯共聚物胶乳(A1)的质量。然后,将称量的氯丁二烯共聚物胶乳(A1)在141℃的烘箱中静置30分钟从而使其干燥而获得了干燥固化物。由干燥前的胶乳的质量与干燥后获得的固体成分的质量,按照式(2)求出固体成分率。

[0094] 固体成分率(质量%)

[0095] $= [(\text{干燥后的固体成分质量}) / (\text{干燥前的胶乳质量})] \times 100$

[0096] • • • (2)

[0097] <氯丁二烯聚合物(A)的z平均粒径>

[0098] 将氯丁二烯聚合物胶乳(A1)用纯水稀释直到氯丁二烯聚合物(A)的比例成为0.01~0.1质量%为止,设为测定用试样。将所得的测定用试样用动态光散射光度计(Malvern Panalytical Ltd制ZETASIZER(注册商标)Nano-S)进行测定,从而求出氯丁二烯聚合物胶乳(A1)中的氯丁二烯聚合物(A)的z平均粒径。

[0099] <粘度>

[0100] 将成为试验体的氯丁二烯聚合物胶乳(A1)加入到300mL的聚丙烯制烧杯中,制成内部的气泡完全没有的状态。使用JIS K7117-1:1999所示的B型粘度计,将在连续的测定中测定值成为5%以内的结果的第2次的粘度设为记录粘度。

[0101] 设备: BROOKFIELD社粘度计DV-E LVDVE115,

[0102] 转子: No.1转子,

[0103] 转速: 60rpm,

[0104] 温度: 25°C。

[0105] <通过交联处理而获得的成型体的物性的评价>

[0106] 按照JIS-K6251-2017,将交联后的膜以成为6号哑铃的方式切断,获得了试验片。关于膜试验片,通过按照JIS-K6251-2017的方法进行拉伸试验,从而测定了23°C下的伸长100%时的模量(M100)、抗拉强度(T_B)、和切断时伸长率(E_B)。

[0107] [氯丁二烯聚合物胶乳(A1-1)的制造例]

[0108] 在内容积5升的反应器中加入2-氯-1,3-丁二烯(东京化成工业株式会社制)2.0kg、纯水1.04kg、松香酸(荒川化学工业株式会社制,R-300)40g、正十二烷基硫醇(东京化成工业株式会社制)2g、20质量%氢氧化钾水溶液(和光纯药株式会社制特级品)100g、 β -萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王株式会社制)12.8g、十二烷基苯磺酸钠(花王株式会社制,ネオペレックス(注册商标)G-15)的15质量%水溶液6.7g。需要说明的是,关于各物质的加入量,如果将2-氯-1,3-丁二烯设为100份,则纯水为52份,松香酸为2份,正十二烷基硫醇为0.1份,氢氧化钾为1份, β -萘磺酸甲醛缩合物的钠盐为0.64份,十二烷基苯磺酸钠为0.05份。

[0109] 使加入反应器的起始物质乳化,将松香酸制成松香皂。然后,使用过硫酸钾(和光纯药株式会社制一级品)0.3份作为聚合引发剂,在氮气气氛下,在温度40°C下进行了5小时聚合。在确认到聚合转化率为94质量%以上时停止聚合。需要说明的是,聚合转化率按照式(1)计算。

[0110] 将未反应的单体利用水蒸气蒸馏而除去,获得了氯丁二烯聚合物胶乳(A1-1)。氯丁二烯聚合物胶乳(A1-1)中的固体成分率为58质量%。固体成分率使用式(2)而求出。氯丁二烯聚合物胶乳(A1-1)的pH为13.0。进一步,在制造例中获得的氯丁二烯聚合物胶乳(A1-1)所包含的氯丁二烯聚合物的z平均粒径为20 μm 。在制造例中获得的氯丁二烯聚合物胶乳(A1-1)的粘度为40mPa·s。

[0111] [实施例1]

[0112] 将氯丁二烯聚合物胶乳(A1-1)设为100份(将氯丁二烯聚合物设为约58份),将其

与氧化锌(大崎工业株式会社制,AZ-SW)5份、二丁基二硫代氨基甲酸锌(II)(大内新兴化学工业株式会社制,ノクセラー(注册商标)BZ)2份、低聚物型受阻酚抗氧化剂(中京油脂株式会社制,セロゾール(注册商标)K-840)1份、1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷(昭和电工株式会社制カレンズMT(注册商标)BD1)3份加入到带有スリーワンモーター的搅拌槽中。将被静置于搅拌槽的各物质的量示于表1中的实施例1的列中。将搅拌槽的内容物通过スリーワンモーター以300rpm搅拌5分钟,从而制成氯丁二烯聚合物胶乳组合物。然后,将氯丁二烯聚合物胶乳组合物在室温(20℃)下静置24小时使其熟化。

[0113] [实施例2~11、比较例1、2]

[0114] 使调制所使用的各物质的组成如表1所示那样,除此以外,通过与在实施例1中说明的处理同样的处理,调制出氯丁二烯聚合物胶乳组合物。需要说明的是,在比较例1、2中,代替硫醇化合物(B)而使用了1,3-二苯基-2-硫脲。

[0115] [表1]

[0116] 表1

[0117]

	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	实施例10	实施例11	比较例1	比较例2
氯丁二烯聚合物胶乳(整体)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
氯丁二烯聚合物	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58
氧化锌	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
二丁基二硫代氨基甲酸锌(II)	2	2	2	2	-	-	-	-	-	-	-	2	-
低聚物型受阻酚	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1,3-二苯基-2-硫脲	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1
1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷	3	6	-	-	1	3	6	-	-	-	-	-	-
1,3,5-三(2-(3-巯基丁酰氧基)乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮	-	-	6	-	-	-	-	1	6	-	-	-	-
季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)	-	-	-	6	-	-	-	-	-	1	6	-	-
合计	111	114	114	114	107	109	112	107	112	107	112	109	107
将氯丁二烯聚合物设为100份时的硫醇化合物的量	5	10	10	10	2	5	10	2	10	2	10		

[0118] (数值为质量份)

[0119] [评价]

[0120] <成型体的形成>

[0121] 将纵200mm、横100mm、厚5mm的陶瓷制的板设为浸渍膜的模。在使作为凝固剂的硝酸钙附着于浸渍膜的模的表面的目的下,在以90:10:5(质量比)包含30质量%硝酸钙水溶液/甲醇/粘土各自的凝固液中浸渍浸渍膜的模。此时,作为粘土,使用了硅酸铝(サザンクレー社制,クラウンクレー)。将浸渍膜的模从凝固液拿出后,在40℃的烘箱中使其干燥5分钟。

[0122] 将干燥了的模在实施例1中获得的氯丁二烯聚合物胶乳组合物中浸渍,使氯丁二烯聚合物胶乳组合物的固体成分堆积在模的表面。经过规定的期间的浸渍后提拉,在70℃的烘箱中静置使其干燥30分钟。

[0123] 干燥后,将固体成分堆积在表面的模放入烘箱中,在交联温度130℃下进行了交联处理。交联时间设为10分钟、20分钟、30分钟这3种。在交联处理后,将通过交联处理得到的表面形成有膜的模在大气下放冷。在放冷后,从模的表面切出膜,从而获得了作为交联处理后的成型体的膜。

[0124] 关于在实施例2~11、和比较例1、2各自中调制的组合物各自,也通过与在实施例1中调制的组合物同样的步骤而形成了成型体。使用在实施例1~11和比较例1~2中调制的组合物的任一者而获得的膜的厚度都为0.15~0.25mm左右。

[0125] 关于使用在实施例1~11、和比较例1、2各自中调制的组合物而形成的交联处理后的膜,求出23℃下的伸长100%时的模量(M100)抗拉强度(T_B)、和切断时伸长率(E_B)。将所得的结果示于表2中。

[0126] [表2]

[0127]

表 2	130℃×30 分钟														
	常态特性 JIS6 号哑铃 23℃ 50RH% CHS:200mm/分钟	M100[MPa]	1.39	1.33	1.18	1.27	0.83	0.76	0.72	0.81	0.74	0.81	比较例 1	比较例 2	
		T _B [MPa]	15.33	16.89	17.29	13.37	16.87	12.73	13.67	18.10	13.42	15.36	12.35	16.93	19.29
		E _B [%]	650	700	830	700	1190	1150	1190	1160	1085	1210	1045	700	965
130℃×20 分钟												比较例 1	比较例 2		
常态特性 JIS6 号哑铃 23℃ 50RH% CHS:200mm/分钟	M100[MPa]	1.21	1.18	1.15	1.18	0.84	0.79	0.71	0.87	0.87	0.76	0.78	1.16	0.81	
	T _B [MPa]	17.81	18.57	17.03	18.19	18.12	16.02	13.98	20.40	15.53	17.18	16.05	18.73	17.98	
	E _B [%]	750	750	830	750	1195	1230	1280	1150	1105	1240	1150	780	1065	
130℃×10 分钟												比较例 1	比较例 2		
常态特性 JIS6 号哑铃 23℃ 50RH% CHS:200mm/分钟	M100[MPa]	-	-	-	-	0.84	0.80	0.78	0.86	0.87	0.83	0.80	-	0.85	
	T _B [MPa]	-	-	-	-	16.88	13.84	12.16	17.10	12.00	15.42	7.74	-	18.08	
	E _B [%]	-	-	-	-	1255	1250	1270	1230	1150	1240	1025	-	1135	

[0128] 由在实施例1~4各自和比较例1中获得的组合物形成的成型体的物性未见大倾向的不同。由此可以说,对于包含二丁基二硫代氨基甲酸锌的体系,在使用了硫醇化合物(B)的情况下,能够形成与使用了环境负荷较高的交联促进剂(1,3-二苯基-2-硫脲等)的情况具有同等或同等以上的物性的膜。

[0129] 由在实施例5~11各自和比较例2中获得的组合物形成的成型体的物性未见大倾向的不同。由此可以说,在不包含二丁基二硫代氨基甲酸锌的体系中,通过代替环境负荷较高的交联促进剂(1,3-二苯基-2-硫脲等)而使用硫醇化合物(B),也能够形成与使用了环境负荷较高的交联促进剂的情况具有同等或同等以上的物性的膜。