



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I701268 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：108105091

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 02 月 15 日

(51)Int. Cl. : C08F236/12 (2006.01)

C08F220/28 (2006.01)

C08J5/24 (2006.01)

(30)優先權：2018/03/08 南韓

10-2018-0027279

(71)申請人：南韓商 L G 化學股份有限公司 (南韓) LG CHEM, LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：金廷垠 KIM, JUNG EUN (KR)；余承旭 YEU, SEUNG UK (KR)；辛相鎮 SHIN, SANG JIN (KR)；權元相 KWON, WON SANG (KR)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201529671A

審查人員：黃晟峰

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 44 頁

(54)名稱

羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物、製備彼之方法、包含彼之浸漬模製用乳膠組成物及由彼模製之物件

(57)摘要

提供了羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物、製備彼之方法、包括彼之浸漬模製用乳膠組成物、及由彼模製之物件，羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物包括：羧酸改質腈系共聚物，其中羧酸改質腈系共聚物包括含量為多於 0.1 wt% 至少於 12 wt% 之自甲基丙烯酸 2-羥乙酯單體衍生的重複單元，及在羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物中之凝結物具有的量為少於 1 wt%。

Provided are a carboxylic acid-modified nitrile-based copolymer latex composition, a preparation method thereof, a latex composition for dip-molding including the same, and an article molded by the same, the carboxylic acid-modified nitrile-based copolymer latex composition including: a carboxylic acid-modified nitrile-based copolymer, wherein the carboxylic acid-modified nitrile-based copolymer includes a 2-hydroxyethyl methacrylate monomer-derived repeating unit in an amount of more than 0.1 wt% to less than 12 wt%, and a coagulum in the carboxylic acid-modified nitrile-based copolymer latex composition has an amount of less than 1 wt%.



I701268

【發明摘要】

【中文發明名稱】

羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物、製備彼之方法、包含彼之浸漬模製用乳膠組成物及由彼模製之物件

【英文發明名稱】

CARBOXYLIC ACID-MODIFIED NITRILE-BASED COPOLYMER LATEX COMPOSITION, PREPARATION METHOD THEREOF, LATEX COMPOSITION FOR DIP-MOLDING COMPRISING THE SAME, AND ARTICLE MOLDED BY THE SAME

【中文】

提供了羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物、製備彼之方法、包括彼之浸漬模製用乳膠組成物、及由彼模製之物件，羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物包括：羧酸改質腈系共聚物，其中羧酸改質腈系共聚物包括含量為多於 0.1 wt% 至少於 12 wt% 之自甲基丙烯酸 2-羥乙酯單體衍生的重複單元，及在羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物中之凝結物具有的量為少於 1 wt%。

【 英文 】

Provided are a carboxylic acid-modified nitrile-based copolymer latex composition, a preparation method thereof, a latex composition for dip-molding including the same, and an article molded by the same, the carboxylic acid-modified nitrile-based copolymer latex composition including: a carboxylic acid-modified nitrile-based copolymer, wherein the carboxylic acid-modified nitrile-based copolymer includes a 2-hydroxyethyl methacrylate monomer-derived repeating unit in an amount of more than 0.1 wt% to less than 12 wt%, and a coagulum in the carboxylic acid-modified nitrile-based copolymer latex composition has an amount of less than 1 wt%.

【指定代表圖】無
【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物、製備彼之方法、包含彼之浸漬模製用乳膠組成物及由彼模製之物件

【英文發明名稱】

CARBOXYLIC ACID-MODIFIED NITRILE-BASED COPOLYMER LATEX COMPOSITION, PREPARATION METHOD THEREOF, LATEX COMPOSITION FOR DIP-MOLDING COMPRISING THE SAME, AND ARTICLE MOLDED BY THE SAME

【技術領域】

[相關申請案的交叉申請]

【0001】此申請案主張2018年3月18日向韓國智慧財產局提出申請之韓國專利申請案第10-2018-0027279號之優先權權益，茲將該案之發明藉由引用其整體而併入本文中。

【0002】本發明係關於羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物(carboxylic acid-modified nitrile-based copolymer latex composition)，及更特別地關於羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物、製備彼之方法、包括彼之浸漬模製(dip-molding)用乳膠組成物、及由彼模製之物件。

【先前技術】

【0003】傳統上，天然橡膠主要用作工業、醫療和食品手套的原料，以及需要彈性的產品(諸如氣球和保險套等)。然近年來，因為天然橡膠在一些使用者中具有造成對蛋白質產生嚴重的過敏反應的副作用，天然橡膠已被腈系(nitrile-based)橡膠所取代。腈系橡膠具有高耐油性，因此腈系橡膠廣泛用於特別是處理有機溶劑的使用者所使用的工作手套或是用於醫療手套和食品手套。另外，與由天然橡膠所製造的產品相比，由腈系橡膠所製造的產品具有產品不易被注射針等刺穿的特性，因此具有如下優點：由腈系橡膠所製造的產品適用於在醫療領域中持取鋒利手術刀、注射針等的人。

【0004】此外，最近，由於天然橡膠供應不穩定，許多手套製造商已將天然橡膠手套生產線轉移到腈系橡膠手套生產線，且隨著安全意識的提高，使用由腈系橡膠所製造的拋棄式手套正在穩步增加。

【0005】根據這種趨勢，手套製造商的目的是製造薄的、良好防撕裂手套以提高手套的生產率，並且為此目的，需要能夠製造具有高抗拉強度的手套的浸漬模製用乳膠。於手套製造中影響抗拉強度之最大因素中的一者可包括在甲基丙烯酸(甲基丙烯酸是用於製造浸漬模製用乳膠之單體中的一者)與添加到浸漬模製用乳膠組成物中的氧化鋅的鋅離子之間產生的離子鍵。手套的抗拉強度是根據有多少離子鍵形成來決定。然而，在浸漬模製用乳膠經製造以增加手套抗拉強度的情況下，存在的問題是當甲基丙

烯酸單體的量增加時，浸漬模製用乳膠組成物的黏度過量增加，以及當添加的氧化鋅的量增加時，浸漬模製用乳膠組成物的安定性降低，從而導致有缺陷的手套。因此，難以增加添加的甲基丙烯酸單體的和氧化鋅的量，且特別是在使用食品手套的情況下，要洗脫的氧化鋅的量受到法規等的限制，並因此浸漬模製用乳膠組成物中添加的氧化鋅的量也受到限制。此外，當製造手套時凝膠含量增加或甲基丙烯酸與氧化鋅之間的離子鍵量增加以提高手套的抗拉強度時，存在手套的穿戴感由於增加的300%模數值(其導致戴上手套時手套僵硬)而降低的問題。

【0006】另外，當戴上手套時，由於使用者的汗液、待處理的溶液等，手套在使用期間可能會撕裂。為了防止手套撕裂，要求手套具有預定水平或更高的耐久性。特別地，在工業領域中使用的手套的情況下，手套在暴露於酸、鹼、有機溶劑等的環境中使用，因此手套需要具有耐化學性以保護使用者的身體。然而，隨著手套變薄，手套的耐久性和耐化學性降低。因此，持續需要具有高抗拉強度和低300%模數，同時具有更好的耐久性和耐化學性的手套。

【0007】同時，為了改善諸如抗拉強度、耐久性、耐化學性等手套的物理性質，需要提高製造手套時的成膜程序的速度。當成膜程序的速度增加時，存在製造手套的可工作性降低的問題。特別地，脫水收縮(syneresis)(這是以可工作性表現之物理性質中的一者)是水從乳膠中粒子的

聚集(agglomeration)逸出的現象。當製造手套時的成膜速度增加時，此脫水收縮的速度也很快。如果脫水收縮的速度過高，則浸漬模製用乳膠組成物的乳膠安定性降低，導致形成聚集物(agglomerate)，這可能導致有缺陷的手套。

【0008】此外，近年來，對環境、安全等的需求增加，並且對手套中殘留物的興趣也增加。與此相關，當用於製造手套的乳膠中殘餘單體的量高時，手套中殘餘單體的量會增加，這在使用手套時引起令人不快的氣味。特別是，當殘留具有高沸點的單體時，單體很可能未在乳膠的除臭程序和手套製造程序中被除去而殘留在最終產品中。因此，在製備乳膠時，在具有高沸點的單體的情況下，應考慮共聚物的聚合效率，以便不殘留未反應的單體。

【發明內容】

[技術問題]

【0009】本發明的一個目的是提供一種藉由浸漬模製製造的浸漬模製物件，其中改善了抗拉強度，藉由降低300%模量改善了穿戴感，同時改善了浸漬模製物件的耐久性、耐化學性和可工作性，及殘餘單體的量減少。

【0010】換句話說，本發明的目的是提供一種用於製備浸漬模製物件之羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物，一種製備彼之方法，一種包括彼之浸漬模製用乳膠組成物，以及一種由彼模製之浸漬模製物件，其中在使用該浸漬模製用乳膠組成物製造諸如手套等的浸漬模製物件時改善了可

工作性；因為300%模數低手套具有優異的穿戴感；且即使手套很薄，由於高抗拉強度手套也不會容易撕裂，因此得到耐久性；耐化學性優異；以及殘餘單體量低。

[技術解決方法]

【0011】在一個一般性面向中，一種羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物包括：羧酸改質腈系共聚物，其中該羧酸改質腈系共聚物包括含量為多於0.1 wt%至少於12 wt%之自甲基丙烯酸2-羥乙酯單體衍生的重複單元，及在該羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物中之凝結物具有的量為少於1 wt%。

【0012】在另一個一般性面向中，一種羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物之製備方法包括：聚合單體混合物以製備包括羧酸改質腈系共聚物之羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物，該單體混合物包括，相對於單體混合物的總量，多於0.1 wt%至少於12 wt%的甲基丙烯酸2-羥乙酯單體(S10)，其中，在步驟(S10)的聚合反應開始前，添加單體混合物中所包括的全部量的甲基丙烯酸2-羥乙酯單體；在聚合反應開始前添加一部分的甲基丙烯酸2-羥乙酯單體，並在聚合轉化率為20%至60%時添加其餘量的甲基丙烯酸2-羥乙酯單體；或者，在聚合轉化率為20%至60%時添加全部量的甲基丙烯酸2-羥乙酯單體。

【0013】在又另一個一般性面向中，提供了一種浸漬模製用乳膠組成物，其包括：如上所述之羧酸改質腈系共

聚物組成物；及交聯劑組成物。

【0014】在又另一個一般性面向中，提供了一種物件，其包括：自如上所述之浸漬模製用乳膠組成物衍生的層。

[有利功效]

【0015】當諸如手套等的浸漬模製物件是藉由使用包括根據本發明的羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物的浸漬模製用乳膠組成物所製造時，改善了所製造浸漬模製物件的抗拉強度，藉由減少300%模數改善了穿戴感，且同時改善了浸漬模製物件的耐久性、耐化學性和可工作性，並減少了殘餘單體的量。

【實施方式】

[最佳模式]

【0016】本案說明書和申請專利範圍中使用的術語和用字不應以一般或字典的意義解構，而是基於發明人可適切地界定術語的概念以茲用最佳模式描述他們自己的發明，術語和用字應以符合本發明的技術想法的意義和概念解構。

【0017】下文中，將更詳細地描述本發明以助於瞭解本發明。

【0018】本文使用的術語“自...衍生的重複單元”可以指由任何材料產生的組分、結構或材料本身，並且作為具

體實例，術語“...衍生的重複單元”可以指當待添加單體參與聚合反應形成聚合物時，於聚合物中所形成的重複單元。

【0019】本文使用的術語“乳膠”可以表示藉由聚合反應聚合的聚合物或共聚物以分散在水中的形式存在。具體地，乳膠可以表示藉由乳液聚合反應聚合的橡膠狀聚合物的細粒子或橡膠狀共聚物的細顆子以細粒子分散在水中之膠體狀態存在。

【0020】本文使用的術語“凝結物(coagulum)”可以指分散在乳膠中的共聚物等凝結和/或聚集之平均粒徑為74 μm 或更大的粒子，並且作為具體實例，可以指具有平均粒徑為74 μm 或更大，並被篩通過具有200目尺寸的篩子的粒子。

【0021】本文使用的術語“衍生的層”可以指由聚合物或共聚物所形成的層。作為具體實例，衍生的層可以表示在製造浸漬模製物件時藉由在浸漬模製框架上附著、固定和/或聚合聚合物或共聚物而由聚合物或共聚物所形成的層。

【0022】本文使用的術語“自交聯劑衍生的交聯部分”可以是由化合物產生的組分、結構或材料本身，並且可以是藉由交聯劑組成物的作用和反應所形成之在聚合物中或聚合物之間發揮交聯功能的交聯部分。

【0023】根據本發明的羧酸改質脲系共聚物乳膠組成物的特徵在於，在包括羧酸改質脲系共聚物的乳膠組成物

中，羧酸改質腈系共聚物可包括含量為多於 0.1 wt% 至少於 12 wt% 之自甲基丙烯酸 2-羥乙酯單體衍生的重複單元，及在羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物中之凝結物可具有的量為少於 1 wt%。

【0024】根據本發明一實施方案，自甲基丙烯酸 2-羥乙酯單體衍生的重複單元可與用於形成羧酸改質腈系共聚物的單體或自各自的單體衍生的重複單元一起形成羧酸改質腈系共聚物。藉由在羧酸改質腈系共聚物中包括自甲基丙烯酸 2-羥乙酯單體衍生的重複單元，由包括羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物(其包括羧酸改質腈系共聚物)的浸漬模製用乳膠組成物所製造的模製物件具有改善的拉伸性質諸如抗拉強度等，改善的穿戴感(藉由降低 300% 模數)，以及優異的耐久性和耐化學性。

【0025】作為類似於根據本發明的甲基丙烯酸 2-羥乙酯的單體，使用(甲基)丙烯酸羥烷酯單體諸如甲基丙烯酸 2-羥丙酯、甲基丙烯酸 3-羥丙酯、甲基丙烯酸 2-羥丁酯、甲基丙烯酸 3-羥丁酯、甲基丙烯酸 4-羥丁酯、丙烯酸 2-羥乙酯、丙烯酸 2-羥丙酯、丙烯酸 3-羥丙酯、丙烯酸 2-羥丁酯、丙烯酸 3-羥丁酯、丙烯酸 4-羥丁酯等作為製備羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物的單體。然而，在諸如甲基丙烯酸羥丁酯等的甲基丙烯酸羥烷酯單體中，形成在自各單體衍生的重複單元的外部(即側鏈)的羥烷基的烷基鏈為長，因此增加了由自各自的單體衍生的重複單元所形成之主鏈之間的距離，並因此由交聯劑組成物所形成的自交聯

劑衍生的交聯部分的交聯能力劣化。另外，與在製備根據本發明的羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物中與共軛二烯系單體和烯類不飽和腈系單體共聚時的甲基丙烯酸2-羥乙酯相比，在諸如甲基丙烯酸羥丁酯等的甲基丙烯酸羥烷酯單體中，形成共聚物的效率降低了50%或更多。因此，未聚合的殘餘單體存在於乳膠組成物中，並且即使在除臭程序之後，由於高沸點也不容易除去這些殘餘單體，這導致模製物件的殘餘單體的量增加。

【0026】此外，當使用諸如丙烯酸羥丙酯等單體(包括丙烯酸2-羥乙酯)來製備根據本發明的羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物時，聚合反應時的乳膠安定性會降低，並因此在模製物件以及乳膠中的凝結物的量增加，並且所預期該等由單體衍生的重複單元的功能不能得到適當的展現，從而耐久性和耐化學性的改善以及脫水收縮是不充分的。

【0027】因此，當根據本發明的羧酸改質腈系共聚物中包括有特定量的自甲基丙烯酸2-羥乙酯單體衍生的重複單元時是最佳的，此乃因為由該羧酸改質腈系共聚物模製的模製物件具有改善的拉伸性質，改善的穿戴感(藉由減少300%模數)，改善的耐久性和耐化學性，減少的殘餘單體量，以及改善的可工作性。

【0028】此外，根據本發明一實施方案，羧酸改質腈系共聚物可包括含量為多於0.1 wt%至少於12 wt%、0.5 wt%至10 wt%、1 wt%至8 wt%、或1.5 wt%至6 wt%之自甲

基丙烯酸 2-羥乙酯單體衍生的重複單元。在此範圍內，改善了由交聯劑組成物所形成的自交聯劑衍生的交聯部分的交聯能力，因此由包括羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物(其包括羧酸改質腈系共聚物)的浸漬模製用乳膠組成物所製造的模製物件具有改善的拉伸性質諸如抗拉強度等，具有減少的 300% 模數以改善穿戴感，並具有優異的耐久性和耐化學性，乳膠組成物之優異的可工作性和優異的長期儲存安定性。上面藉由“wt%”描述之自甲基丙烯酸 2-羥乙酯單體衍生的重複單元的量可以是基於羧酸改質腈系共聚物的總量計的量。

【0029】根據本發明一實施方案，與自甲基丙烯酸 2-羥乙酯單體衍生的重複單元一起，羧酸改質腈系共聚物可包括自共軛二烯系單體衍生的重複單元、自烯類不飽和腈系單體衍生的重複單元、及自烯類不飽和酸單體衍生的重複單元。也就是說，根據本發明一實施方案的羧酸改質腈系共聚物可包括自共軛二烯系單體衍生的重複單元、自烯類不飽和腈系單體衍生的重複單元、自烯類不飽和酸單體衍生的重複單元、及自甲基丙烯酸 2-羥乙酯單體衍生的重複單元。作為具體實例，羧酸改質腈系共聚物可包括含量為 40 wt% 至 80 wt% 之自共軛二烯系單體衍生的重複單元，含量為 10 wt% 至 50 wt% 之自烯類不飽和腈系單體衍生的重複單元，含量為 0.1 wt% 至 10 wt% 之自烯類不飽和酸單體衍生的重複單元，及含量為多於 0.1 wt% 至少於 12 wt% 之自甲基丙烯酸 2-羥乙酯單體衍生的重複單元。

【0030】根據本發明一實施方案，形成自共軛二烯系單體衍生的重複單元之共軛二烯系單體可以是選自1,3-丁二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-乙基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯和異戊二烯所組成群組中的至少一者。具體地，共軛二烯系單體可以是1,3-丁二烯或異戊二烯，及更具體地1,3-丁二烯。羧酸改質腈系共聚物可包括含量為40 wt%至80 wt%、45 wt%至80 wt%、或45 wt%至70 wt%之自共軛二烯系單體衍生的重複單元。在此範圍內，由包括羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物(其包括羧酸改質腈系共聚物)的浸漬模製用乳膠組成物模製之浸漬模製物件為可撓且具有優異的穿戴感，同時具有優異的耐油性和優異的抗拉強度。上面藉由“wt%”描述之自共軛二烯系單體衍生的重複單元的量可以是基於羧酸改質腈系共聚物的總量計的量。

【0031】此外，根據本發明一實施方案，形成自烯類不飽和腈系單體衍生的重複單元的烯類不飽和腈系單體可以是選自丙烯腈、甲基丙烯腈、富馬酸腈、 α -氯腈及 α -氰乙基丙烯腈所組成群組的至少一者。具體地，烯類不飽和腈系單體可以是丙烯腈和甲基丙烯腈，更具體地，可以是丙烯腈。此外，羧酸改質腈系共聚物可包括含量為10 wt%至50 wt%、15 wt%至50 wt%、或15 wt%至45 wt%之自烯類不飽和腈系單體衍生的重複單元。在此範圍內，由包括羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物(其包括羧酸改質腈系共聚物)的浸漬模製用乳膠組成物模製之浸漬模製物件為可撓且具有優異的穿戴感，同時具有優異的耐油性和優異的抗

拉強度。上面藉由“wt%”描述之自烯類不飽和腈系單體衍生的重複單元的量可以是基於羧酸改質腈系共聚物的總量計的量。

【0032】此外，根據本發明一實施方案，形成自烯類不飽和酸單體衍生的重複單元之烯類不飽和酸單體可以是含有酸基(諸如羧基)、磺酸基或酸酐基之烯類不飽和單體。烯類不飽和酸單體的具體實例可包括選自烯類不飽和羧酸單體(諸如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、馬來酸、富馬酸等)；多元羧酸酐(諸如馬來酸酐、檸康酐等)；烯類不飽和磺酸單體(諸如苯乙烯磺酸)；及烯類不飽和多元羧酸偏酯單體(諸如富馬酸單丁酯、馬來酸單丁酯、馬來酸單-2-羥丙酯等)所組成群組中的至少一者。更具體地，烯類不飽和酸單體可以是選自丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、馬來酸和富馬酸所組成群組中的至少一者，更佳為甲基丙烯酸。烯類不飽和酸單體在聚合反應時可以以鹽的形式使用，例如鹼金屬鹽、銨鹽等。此外，羧酸改質腈系共聚物可包括含量為0.1 wt%至10 wt%、0.5 wt%至9 wt%、或2 wt%至8 wt%之自烯類不飽和酸單體衍生的重複單元。在此範圍內，由包括羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物(其包括羧酸改質腈系共聚物)的浸漬模製用乳膠組成物模製之浸漬模製物件為可撓且具有優異的穿戴感，同時具有優異的耐油性和優異的抗拉強度。上面藉由“wt%”描述之自烯類不飽和酸單體衍生的重複單元的量可以是基於羧酸改質腈系共聚物的總量計的量。

【0033】此外，根據本發明一實施方案，在羧酸改質脲系共聚物乳膠組成物中，在羧酸改質脲系共聚物乳膠組成物中之凝結物可具有的量為少於1 wt%、少於0.9 wt%、少於0.1 wt%、或少於0.01 wt%。在此範圍內，羧酸改質脲系共聚物乳膠組成物具有優異的聚合安定性和乳膠安定性，並防止由於物件中的凝結物引起的物理性質的劣化。凝結物可以是羧酸改質脲系共聚物乳膠組成物中存在之具有之平均粒徑為74 μm 或更大的粒子。根據單體的種類和添加時點，產生量可以減少或增加。作為具體實例，凝結物可以是具有之平均粒徑為74 μm 或更大的粒子，其被篩通過具有200目尺寸的篩子。此外，凝結物在羧酸改質脲系共聚物乳膠組成物中的量可以是基於羧酸改質脲系共聚物乳膠組成物的總量計的量。

【0034】此外，根據本發明一實施方案，羧酸改質脲系共聚物乳膠組成物可具有之固體含量(濃度)為10 wt%至80 wt%、30 wt%至60 wt%、或35 wt% 55 wt%，pH為7至12、7至10、或8至9.5。在此範圍內，乳膠安定性和儲存安定性優異，且易於製備浸漬模製用乳膠組成物。

【0035】此外，根據本發明，提供了用於製備羧酸改質脲系共聚物乳膠組成物之羧酸改質脲系共聚物乳膠組成物之製備方法。羧酸改質脲系共聚物乳膠組成物之製備方法可包括：聚合單體混合物以製備包括羧酸改質脲系共聚物之羧酸改質脲系共聚物乳膠組成物，該單體混合物包括，相對於單體混合物的總量，多於0.1 wt%至少於12

wt%的甲基丙烯酸2-羥乙酯單體(S10)，其中，在步驟(S10)的聚合反應開始前，添加該單體混合物中所包括的全部量的甲基丙烯酸2-羥乙酯單體；在該聚合反應開始前添加一部分的甲基丙烯酸2-羥乙酯單體，並在聚合轉化率為20%至60%時添加其餘量的甲基丙烯酸2-羥乙酯單體；或者，在聚合轉化率為20%至60%時添加全部量的甲基丙烯酸2-羥乙酯單體。

【0036】根據本發明一實施方案，單體混合物可包括共軛二烯系單體、烯類不飽和腈系單體、烯類不飽和酸單體、及甲基丙烯酸2-羥乙酯單體。

【0037】根據本發明一實施方案，聚合可以藉由乳液聚合進行。聚合可以藉由單體混合物的聚合反應進行，並且單體混合物中所包括的各單體可以參考上述單體的種類和量添加，並且可以分批或連續地添加。

【0038】同時，在聚合時，單體混合物中所包括的甲基丙烯酸2-羥乙酯單體可以在聚合反應的任何階段製作，並且可以在聚合步驟中分開兩次或更多次添加。作為具體實例，在聚合前，可以在聚合反應開始前將全部量的甲基丙烯酸2-羥乙酯單體添加到聚合反應器中，同時添加各單體；或者可以在聚合反應開始前先添加一部分的甲基丙烯酸2-羥乙酯單體到聚合反應器中，並且可以在聚合反應開始後添加其餘量的甲基丙烯酸2-羥乙酯單體；或者可以在聚合反應開始前不添加而是在聚合反應開始後添加全部量的甲基丙烯酸2-羥乙酯單體。

【0039】作為更具體的實例，可以在步驟(S10)的聚合反應開始前，添加該單體混合物中所包括的全部量的甲基丙烯酸2-羥乙酯單體，其中具有聚合安定性優異的效果；可以在聚合反應開始前添加一部分的甲基丙烯酸2-羥乙酯單體，並且可以在聚合轉化率為20%至60%、20%至50%、或20%至40%時添加其餘量的甲基丙烯酸2-羥乙酯單體，其中具有自甲基丙烯酸2-羥乙酯單體衍生的重複單元會均勻分佈在羧酸改質腈系共聚物中以進一步改善拉伸性質(諸如抗拉強度等)的效果；或者，可以在聚合轉化率為20%至60%、20%至50%、或20%至40%時添加全部量的甲基丙烯酸2-羥乙酯單體的甲基丙烯酸2-羥乙酯單體，其中具有減少未反應單體的量的效果。特別是，在諸如分批添加、分次添加等的所有情況下，較佳地在聚合轉化率為低於60%、低於50%、或低於40%時添加全部量的甲基丙烯酸2-羥乙酯單體的甲基丙烯酸2-羥乙酯單體。在這種情況下，具有改善甲基丙烯酸2-羥乙酯單體的共聚物形成效率的效果，從而改善物件的耐久性和耐化學性，並改善可工作性。

【0040】根據本發明一實施方案，在以預定時間間隔從反應中的組成物收集預定量的樣品並測量樣品中固體含量的量之後，可以藉由下面的等式1計算聚合轉化率：

[等式1]

$$\text{聚合轉化率(\%)} = (\text{Ms} - \text{Mo}) / (\text{Mp} - \text{M'o})$$

【0041】在上面的等式1中，Ms是乾燥之共聚物重

量， M_o 是乳化劑重量和聚合引發劑重量的總和， M_p 是100%聚合之共聚物的重量， $M'o$ 乳化劑重量和聚合引發劑重量的總和。

【0042】此外，根據本發明一實施方案，聚合可在乳化劑、聚合引發劑、分子量修飾劑等存在下進行。

【0043】當藉由包括乳化劑進行聚合反應時，乳化劑可以是選自陰離子界面活性劑、非離子界面活性劑、陽離子界面活性劑、和正界面活性劑所組成群組中之至少一者。乳化劑的具體實例可包括至少一種選自烷基苯磺酸鹽、脂族磺酸鹽、高碳醇的硫酸酯鹽、 α -烯烴磺酸鹽和烷基醚硫酸酯鹽所組成群組之陰離子界面活性劑。此外，基於100重量份單體混合物的總量計，乳化劑的添加量可以是0.3至10重量份、0.8至8重量份、或1.5至6重量份。在此範圍內，聚合安定性優異並且氣泡產生量小，因此促進製造該物件。

【0044】此外，當藉由包括聚合引發劑進行聚合反應時，聚合引發劑可以是例如自由基引發劑。作為具體實例，聚合引發劑可以是選自無機過氧化物(諸如過硫酸鈉、過硫酸鉀、過硫酸銨、過磷酸鉀、過氧化氫等)；有機過氧化物(諸如過氧化第三丁基、氫過氧化異丙苯、氫過氧化對薄荷烷、過氧化二-第三丁基、過氧化第三丁異丙苯基、過氧化乙醯基、過氧化異丁基、過氧化辛醯基、過氧化二苯甲醯基、過氧化3,5,5,-三甲基己醇、過氧化異丁酸第三丁酯等)；及含氮化合物(諸如偶氮二異丁腈、偶

氮二-2,4-二甲基戊腈、偶氮二環己腈、偶氮二異丁酸(丁酸)甲酯等)所組成群組中的至少一者。作為具體實例，聚合引發劑可以是無機過氧化物，更具體地，是過硫酸鹽。此外，基於100重量份單體混合物的總量計，聚合引發劑的添加量可以是0.01至2重量份、或0.02至1.5重量份。在此範圍內，聚合速率可以保持在適當的水平。

【0045】此外，當藉由包括分子量修飾劑進行聚合反應時，分子量修飾劑可以是例如選自 α -甲基苯乙烯二聚物；硫醇諸如三級十二基硫醇、正十二基硫醇、辛基硫醇等；鹵化烴諸如四氯化碳、二氯甲烷、二溴甲烷等；和含硫的化合物諸如四乙基秋蘭姆二硫化物、二(五甲基)秋蘭姆二硫化物、二異丙基黃原素二硫化物(diisopropylxanthogene disulfide)等所組成群組中的至少一者，以及更具體地，為三級十二基硫醇。此外，基於100重量份單體混合物的總量計，分子量修飾劑的添加量可以是0.1至2.0重量份、0.2至1.5重量份、或0.3至1.0重量份。在此範圍內，聚合安定性優異，並且在聚合後製造物件時，物件的物理性質優異。

【0046】此外，根據本發明一實施方案，可藉由包括活化劑進行聚合反應，且活化劑可以是例如選自甲醛次硫酸鈉、乙二胺四乙酸鈉、硫酸亞鐵、右旋糖、焦磷酸鈉、和亞硫酸鈉所組成群組中的至少一者。此外，基於100重量份單體混合物的總量計，活化劑的添加量可以是0.001至5重量份。

【0047】此外，根據本發明一實施方案，可在作為介質之水(具體地，去離子水)中進行聚合反應。為了確保聚合反應的容易性，如果有必要可以藉由另外包括添加劑(諸如螯合劑、分散劑、pH調節劑、脫氧劑、粒度調節劑、抗氧化劑、氧清除劑等)來進行聚合反應。根據本發明一實施方案，乳化劑、聚合引發劑、分子量調節劑、添加劑等可以一次或分開地添加到聚合反應器中，並且與單體混合物的添加相同，可以在每次添加時連續添加。

【0048】此外，根據本發明一實施方案，聚合反應可在10℃至90℃、20℃至80℃、或25℃至75℃的聚合溫度下進行。在此範圍內，乳膠安定性優異。

【0049】此外，根據本發明一實施方案，羧酸改質腈系共聚物乳膠的製造方法可包括藉由終止聚合反應獲得羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物。聚合反應可以在聚合轉化率為90%或更高、或95%或更高時終止。此外，羧酸改質腈系共聚物乳膠的製造方法可另外包括，在反應終止後，藉由除臭程序除去未反應的單體。

【0050】此外，根據本發明，提供了包括羧酸改質腈系共聚物乳膠之浸漬模製用乳膠組成物。浸漬模製用乳膠組成物可包括羧酸改質腈系共聚物及交聯劑組成物。根據本發明一實施方案，交聯劑組成物可經提供以用於通過相對於羧酸改質腈系共聚物的交聯反應形成自交聯劑衍生的交聯部分。

【0051】根據本發明一實施方案，交聯劑組成物可包

括硫化劑及硫化促進劑，且更具體地，可包括硫化劑、硫化促進劑、及氧化鋅。

【0052】根據本發明一實施方案，硫化劑經提供以用於硫化浸漬模製用乳膠組成物，並且可以是硫。硫化劑的具體實例可包括硫，諸如粉末硫、沉澱硫、膠體硫、經表面處理的硫、不溶性硫等。基於100重量份(以固體含量計)在浸漬模製用乳膠組成物中羧酸改質脲系共聚物的總量計，硫化劑可以具有的量為0.1重量份至10重量份或1重量份至5重量份。在此範圍內，硫的交聯能力優異。

【0053】另外，根據本發明一實施方案，硫化促進劑可以是選自2-巯基苯並噻唑(MBT)、2,2-二硫代雙苯並噻唑-2-亞磺醯胺(MBTS)、N-環己基苯並噻唑-2-亞磺醯胺(CBS)、2-N-嗎啉基硫代苯並噻唑(MBS)、四甲基秋蘭姆單硫化物(TMTM)、四甲基秋蘭姆二硫化物(TMTD)、二乙基二硫代胺基甲酸鋅(ZDEC)、二正丁基二硫代胺基甲酸鋅(ZDBC)、二苯胍(DPG)和二鄰甲苯基胍所組成群組中的至少一者。基於100重量份(以固體含量計)浸漬模製用乳膠組成物中羧酸改質脲系共聚物的總量計，硫化促進劑可以具有的量為0.1重量份至10重量份或0.5重量份至5重量份。在此範圍內，硫化的交聯能力優異。

【0054】此外，根據本發明一實施方案，氧化鋅可以用於通過羧酸改質脲系共聚物中的離子鍵或羧酸改質脲系共聚物間藉由與在浸漬模製用乳膠組成物中羧酸改質脲系共聚物的羧基形成離子鍵等來形成交聯部分的交聯劑。

基於 100 重量份 (以固體含量計) 在浸漬模製用乳膠組成物中羧酸改質脲系共聚物的總量計，氧化鋅可以具有的量為 0.1 重量份至 5 重量份或 0.5 重量份至 4 重量份。在此範圍內，交聯能力優異，乳膠安定性優異，所製造的浸漬模製物件的抗拉強度和可撓性優異。

【0055】此外，根據本發明一實施方案，交聯劑組成物可包括多價金屬陽離子化合物。根據本發明一實施方案，多價金屬陽離子化合物可以是包括鋁離子和用於使鋁離子緩慢洗脫的配體的化合物。多價金屬陽離子化合物的具體實例可包括選自乙醇酸鋁、乙醯丙酮鋁、乳酸鋁及酒石酸鋁所組成群組中的至少一者。此處，用於使鋁離子緩慢洗脫的配體的量可以是 1 至 3 當量的所用鋁量。當鋁陽離子化合物用作如上所述的離子鍵或共價鍵的交聯劑時，可以防止於酸性溶液中的鍵弱化，從而防止浸漬模製物件的強度降低。此外，在這種情況下，可以在不添加硫化促進劑下製造浸漬模製物件，並且可以藉由硫化促進劑防止使用者的副作用。

【0056】另外，根據本發明一實施方案，基於 100 重量份 (以固體含量計) 羧酸改質脲系共聚物乳膠組成物計，多價金屬陽離子化合物的量可以是 0.1 重量份至 5 重量份、0.5 重量份至 5 重量份、或 0.5 重量份至 3 重量份。在此範圍內，可以防止於酸性溶液中的鍵弱化，從而防止浸漬模製物件的強度降低。

【0057】另外，根據本發明一實施方案，浸漬模製用

乳膠組成物可具有的固體含量(濃度)為 5 wt%至 40 wt%、8 wt%至 35 wt%、或 10 wt%至 30 wt%。在此範圍內，通過防止乳膠黏度的增加，輸送乳膠的效率優異，並且儲存安定性優異。

【0058】作為另一實例，浸漬模製用乳膠組成物可具有的 pH 為 9 至 12、9 至 11.5、或 9.5 至 11。在此範圍內，加工性和生產率在製造浸漬模製物件時是優異的。可以藉由添加上述 pH 調節劑來調節浸漬模製用乳膠組成物的 pH。pH 調節劑可以是，例如，具有之濃度為 1 wt%至 5 wt%的氫氧化鉀水溶液，或具有之濃度為 1 wt%至 5 wt%的氨水。

【0059】另外，根據本發明一實施方案，有需要時，浸漬模製用乳膠組成物可另外包括添加劑，諸如顏料(諸如二氧化鈦等)、填料(諸如二氧化矽)、增稠劑、pH 調節劑等。

【0060】根據本發明，提供了一種物件，其包括：自如上所述的浸漬模製用乳膠組成物衍生的層。該物件可以是藉由浸漬模製浸漬模製用乳膠組成物所製造的浸漬模製物件，和包括下列者的物件：藉由浸漬模製而由浸漬模製用乳膠組成物形成的自浸漬模製用乳膠組成物衍生的層。用於模製物件的浸漬模製物件的製造方法可包括藉由直接浸漬法、陽極黏著浸漬法、蒂格(Teague)黏著浸漬法等浸入浸漬模製用乳膠組成物。作為具體實例，浸漬模製物件的製造方法可以藉由陽極黏著浸漬法進行，在這種情況下，具有獲得具有均勻厚度的浸漬模製物件的優點。

【0061】作為具體實例，浸漬模製物件的製造方法可以包括將凝結劑附著到浸漬模製框架(S100)；將具有凝結劑附著於其上的浸漬模製框架浸入浸漬模製用乳膠組成物中，以形成自浸漬模製用乳膠組成物衍生的層，即浸漬模製層(S200)；以及加熱浸漬模製層以交聯浸漬模製用乳膠組成物(S300)。

【0062】根據本發明一實施方案，步驟(S100)是藉由將浸漬模製框架浸入凝結劑溶液中以將凝結劑附著到浸漬模製框架的表面，從而在浸漬模製框架中形成凝結劑，其中凝結劑溶液是凝結劑溶解在水、醇或其混合物中的溶液，並且基於凝結劑溶液的總量，凝結劑溶液中凝結劑的量可以是5 wt%至75 wt%、或10 wt%至65 wt%、或15 wt%至55 wt%。凝結劑可以是，例如，選自金屬鹵化物(諸如氯化鋇、氯化鈣、氯化鎂、氯化鋅、氯化鋁等)；硝酸鹽(諸硝酸鋇、硝酸鈣、硝酸鋅等)；乙酸鹽(諸乙酸鋇、乙酸鈣、乙酸鋅等)；及硫酸鹽(諸硫酸鈣、硫酸鎂、硫酸鋁等)所組成群組中的至少一者。具體地，凝結劑可以是氯化鈣或硝酸鈣。此外，根據本發明一實施方案，步驟(S100)可以另外包括將浸漬模製框架浸入凝結劑溶液中1分鐘或更久；取出浸漬模製框架；以及在70°C至150°C乾燥浸漬模製框架，以將凝結劑附著到浸漬模製框架上。

【0063】根據本發明一實施方案，可以進行步驟(S200)，以形成浸漬模製層，此乃藉由將具有凝結劑附著於其上的浸漬模製框架浸入根據本發明的浸漬模製用乳膠

組成物中；取出浸漬模製框架；以及在浸漬模製框架中形成浸漬模製層。此外，根據本發明一實施方案，在步驟(S200)中，浸漬期間可以進行浸漬1分鐘或久，以在浸漬模製框架中形成浸漬模製層。

【0064】根據本發明一實施方案，可以進行步驟(S300)，以獲得浸漬模製物件，此乃藉由加熱該形成在浸漬模製框架中的浸漬模製層以蒸發液體組分；以及交聯浸漬模製用乳膠組成物而進行固化。此處，當使用根據本發明的浸漬模製用乳膠組成物時，可以進行藉由硫化和/或包括在浸漬模製用乳膠組成物中的交聯劑組成物的離子鍵的交聯。此外，根據本發明一實施方案，加熱可藉由在70℃至150℃一次加熱1分鐘至10分鐘，以及在100℃至180℃二次加熱5分鐘至30分鐘進行。

【0065】根據本發明一實施方案，該物件可以是手套(諸如手術手套、檢查手套、工業手套、家用手套等)、保險套、導管或保健產品。

【0066】在下文中，提供以下本發明的實施例以更詳細地解釋本發明。然而，對於本技術領域中具有通常知識者顯而易見的是，以下實施例是對本發明的例示說明，並且可以在本發明的範圍和精神內進行各種變化和修飾，因此本發明的範圍不限於此。

實施例

實施例 1

<羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物的製備>

【0067】向10 L高壓反應器中填充氮氣，反應器配備有以便能夠連續添加單體、乳化劑和聚合引發劑的入口、攪拌器、溫度計、冷卻器、氮氣入口，然後添加100重量份的單體混合物(其包括32 wt%的丙烯腈，59 wt%的1,3-丁二烯，6 wt%的甲基丙烯酸和3 wt%的甲基丙烯酸2-羥乙酯)，3重量份的烷基苯磺酸鈉，0.6重量份三級十二烷基硫醇和140重量份的離子交換水，並將混合物加熱至38℃。加熱結束後，添加0.3重量份作為聚合引發劑的過硫酸鉀來進行聚合。當聚合轉化率達到95%時，添加0.1重量份二甲基二硫代胺基甲酸鈉以終止聚合。隨後，通過除臭程序除去未反應的單體，並添加氨水、抗氧化劑和消泡劑，而得到具有之固體含量濃度為45 wt%和pH為8.5的羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物。

<浸漬模製用乳膠組成物的製備>

【0068】向100重量份(以固體含量計)於上所得的羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物，添加1重量份的硫、0.7重量份的二正丁基二硫代胺基甲酸鋅(ZDBC)、1.5重量份的氧化鋅、1重量份的氧化鈦、氫氧化鉀溶液、和二次蒸餾水，而得到具有之固體濃度為16 wt%和pH為10的浸漬模製用乳膠組成物。

<浸漬模製物件的製造>

【0069】將 13 wt%的硝酸鈣、86.5 wt%的水、和 0.5 wt%的潤濕劑(Teric 320, Huntsman Corporation, Australia)混合以製備凝結劑溶液。將手形陶瓷模具浸入所製備的凝結劑溶液中 1分鐘，然後取出，並在 80℃ 乾燥 3分鐘，以將凝結劑塗覆到手形模具上。

【0070】然後，將塗有凝結劑的手形模具浸入所得的浸漬模製用乳膠組成物中 1分鐘，取出，在 80℃ 乾燥 1分鐘，並浸入水中 3分鐘。再次，將模具在 80℃ 乾燥 3分鐘，然後在 125℃ 交聯 20分鐘。然後，將交聯的浸漬模製層從手形模具上剝離，而得到手套狀的浸漬模製物件。

實施例 2

【0071】實施例 2以與實施例 1相同的方式進行，但在製備羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物時，將 100重量份的單體混合物(其包括 30 wt%的丙烯腈，58 wt%的 1,3-丁二烯，6 wt%的甲基丙烯酸和 6 wt%的甲基丙烯酸 2-羥乙酯)作為單體混合物添加到相同反應器中。此處，所得羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物具有的固體含量濃度為 45 wt%及 pH 為 8.5。

實施例 3

【0072】實施例 3以與實施例 1相同的方式進行，但在製備羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物時，將 100重量份的單體混合物(其包括 32 wt%的丙烯腈，60.5 wt%的 1,3-丁二

烯，6 wt%的甲基丙烯酸和1.5 wt%的甲基丙烯酸2-羥乙酯)作為單體混合物添加到相同反應器中。此處，所得羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物具有的固體含量濃度為45 wt%及pH為8.5。

實施例4

【0073】實施例4以與實施例1相同的方式進行，但在製備羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物時，將100重量份的單體混合物(其包括30 wt%的丙烯腈，58 wt%的1,3-丁二烯，6 wt%的甲基丙烯酸和6 wt%的甲基丙烯酸2-羥乙酯)作為單體混合物添加到相同反應器中，限制條件為，在聚合反應開始前添加3 wt%的甲基丙烯酸2-羥乙酯，並以分開添加的方式，在聚合轉化率為30%時添加3 wt%的甲基丙烯酸2-羥乙酯。此處，所得羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物具有的固體含量濃度為45 wt%及pH為8.5。

實施例5

<羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物的製備>

【0074】向10 L高壓反應器中填充氮氣，反應器配備有以便能夠連續添加單體、乳化劑和聚合引發劑的入口、攪拌器、溫度計、冷卻器、氮氣入口，然後添加100重量份的單體混合物(其包括32 wt%的丙烯腈，59 wt%的1,3-丁二烯，6 wt%的甲基丙烯酸和3 wt%的甲基丙烯酸2-羥乙酯)，3重量份的烷基苯磺酸鈉，0.6重量份三級十二烷基硫

醇和 140 重量份的離子交換水，並將混合物加熱至 38℃。加熱結束後，添加 0.3 重量份作為聚合引發劑的過硫酸鉀來進行聚合。當聚合轉化率達到 95% 時，添加 0.1 重量份二甲基二硫代胺基甲酸鈉以終止聚合。隨後，通過除臭程序除去未反應的單體，並添加氨水、抗氧化劑和消泡劑，而得到具有之固體含量濃度為 45 wt% 和 pH 為 8.5 的羧酸改質脲系共聚物乳膠組成物。

<浸漬模製用乳膠組成物的製備>

【0075】向 100 重量份(以固體含量計)於上所得的羧酸改質脲系共聚物乳膠組成物，添加 2 重量份的乙醯丙酮鋁、1 重量份的氧化鈦、氫氧化鉀溶液、和二次蒸餾水，而得到具有之固體濃度為 16 wt% 和 pH 為 10 的浸漬模製用乳膠組成物。

<浸漬模製物件的製造>

【0076】將 13 wt% 的硝酸鈣、86.5 wt% 的水、和 0.5 wt% 的潤濕劑(Teric 320, Huntsman Corporation, Australia)混合以製備凝結劑溶液。將手形陶瓷模具浸入所製備的凝結劑溶液中 1 分鐘，然後取出，並在 80℃ 乾燥 3 分鐘，以將凝結劑塗覆到手形模具上。

【0077】然後，將塗有凝結劑的手形模具浸入所得的浸漬模製用乳膠組成物中 1 分鐘，取出，在 80℃ 乾燥 1 分鐘，並浸入水中 3 分鐘。再次，將模具在 80℃ 乾燥 3 分鐘，

然後在 125℃ 交聯 20 分鐘。然後，將交聯的浸漬模製層從手形模具上剝離，而得到手套狀的浸漬模製物件。

實施例 6

<羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物的製備>

【0078】向 10 L 高壓反應器中填充氮氣，反應器配備有以便能夠連續添加單體、乳化劑和聚合引發劑的入口、攪拌器、溫度計、冷卻器、氮氣入口，然後添加 100 重量份的單體混合物(其包括 30 wt% 的丙烯腈，58 wt% 的 1,3-丁二烯，6 wt% 的甲基丙烯酸和 6 wt% 的甲基丙烯酸 2-羥乙酯)，3 重量份的烷基苯磺酸鈉，0.6 重量份三級十二烷基硫酸醇和 140 重量份的離子交換水，並將混合物加熱至 38℃。加熱結束後，添加 0.3 重量份作為聚合引發劑的過硫酸鉀來進行聚合。當聚合轉化率達到 95% 時，添加 0.1 重量份二甲基二硫代胺基甲酸鈉以終止聚合。隨後，通過除臭程序除去未反應的單體，並添加氨水、抗氧化劑和消泡劑，而得到具有之固體含量濃度為 45 wt% 和 pH 為 8.5 的羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物。

<浸漬模製用乳膠組成物的製備>

【0079】向 100 重量份(以固體含量計)於上所得的羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物，添加 2 重量份的乙醇酸鋁、1 重量份的氧化鈦、氫氧化鉀溶液、和二次蒸餾水，而得到具有之固體濃度為 16 wt% 和 pH 為 10 的浸漬模製用乳

膠組成物。

<浸漬模製物件的製造>

【0080】將 13 wt%的硝酸鈣、86.5 wt%的水、和 0.5 wt%的潤濕劑(Teric 320, Huntsman Corporation, Australia)混合以製備凝結劑溶液。將手形陶瓷模具浸入所製備的凝結劑溶液中 1分鐘，然後取出，並在 80℃乾燥 3分鐘，以將凝結劑塗覆到手形模具上。

【0081】然後，將塗有凝結劑的手形模具浸入所得的浸漬模製用乳膠組成物中 1分鐘，取出，在 80℃乾燥 1分鐘，並浸入水中 3分鐘。再次，將模具在 80℃乾燥 3分鐘，然後在 125℃交聯 20分鐘。然後，將交聯的浸漬模製層從手形模具上剝離，而得到手套狀的浸漬模製物件。

比較例 1

【0082】比較例 1以與實施例 1相同的方式進行，但在製備羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物時，將 100重量份的單體混合物(其包括 32 wt%的丙烯腈，62 wt%的 1,3-丁二烯，和 6 wt%的甲基丙烯酸)作為單體混合物添加到相同反應器中。此處，所得羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物具有的固體含量濃度為 45 wt%及 pH為 8.5。

比較例 2

【0083】比較例 2以與實施例 1相同的方式進行，但在

製備羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物時，將100重量份的單體混合物(其包括27 wt%的丙烯腈，56.5 wt%的1,3-丁二烯，和4.5 wt%的甲基丙烯酸，和12 wt%的甲基丙烯酸2-羥乙酯)作為單體混合物添加到相同反應器中。此處，所得羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物具有的固體含量濃度為45 wt%及pH為8.5。

比較例3

【0084】比較例3以與實施例1相同的方式進行，但在製備羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物時，將100重量份的單體混合物(其包括32 wt%的丙烯腈，61.9 wt%的1,3-丁二烯，和6 wt%的甲基丙烯酸，和0.1 wt%的甲基丙烯酸2-羥乙酯)作為單體混合物添加到相同反應器中。此處，所得羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物具有的固體含量濃度為45 wt%及pH為8.5。

比較例4

【0085】比較例4以與實施例1相同的方式進行，但在製備羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物時，將100重量份的單體混合物(其包括30 wt%的丙烯腈，58 wt%的1,3-丁二烯，和6 wt%的甲基丙烯酸，和6 wt%的甲基丙烯酸2-羥乙酯)作為單體混合物添加到相同反應器中，限制條件為，在聚合反應開始前未添加甲基丙烯酸2-羥乙酯，且在聚合轉化率為70%時添加全部量(6 wt%)的甲基丙烯酸2-羥乙

酯。此處，所得羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物具有的固體含量濃度為45 wt%及pH為8.5。

比較例 5

【0086】比較例5以與實施例1相同的方式進行，但在製備羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物時，將100重量份的單體混合物(其包括32 wt%的丙烯腈，59 wt%的1,3-丁二烯，和6 wt%的甲基丙烯酸，和3 wt%的丙烯酸2-羥乙酯)作為單體混合物添加到相同反應器中。此處，所得羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物具有的固體含量濃度為45 wt%及pH為8.5。

比較例 6

【0087】比較例6以與實施例1相同的方式進行，但在製備羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物時，將100重量份的單體混合物(其包括32 wt%的丙烯腈，59 wt%的1,3-丁二烯，和6 wt%的甲基丙烯酸，和3 wt%的甲基丙烯酸2-羥丙酯)作為單體混合物添加到相同反應器中。此處，所得羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物具有的固體含量濃度為45 wt%及pH為8.5。

比較例 7

【0088】比較例7以與實施例1相同的方式進行，但在製備羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物時，將100重量份的

單體混合物(其包括 32 wt%的丙烯酸，59 wt%的 1,3-丁二烯，和 6 wt%的甲基丙烯酸，和 3 wt%的丙烯酸 4-羥丁酯)作為單體混合物添加到相同反應器中。此處，所得羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物具有的固體含量濃度為 45 wt%及 pH 為 8.5。

比較例 8

【0089】比較例 8 以與實施例 1 相同的方式進行，但在製備羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物時，將 100 重量份的單體混合物(其包括 32 wt%的丙烯酸，59 wt%的 1,3-丁二烯，和 6 wt%的甲基丙烯酸，和 3 wt%的甲基丙烯酸 4-羥丁酯)作為單體混合物添加到相同反應器中。此處，所得羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物具有的固體含量濃度為 45 wt%及 pH 為 8.5。

實驗例

【0090】實施例 1 至 6 和比較例 1 至 8 中製備的各個羧酸改質腈系共聚物組成物的聚合安定性和長期儲存安定性，以及浸漬模製物件之拉伸性質(抗拉強度、伸長率和 300%模數)、耐化學性、耐久性、脫水收縮、和總揮發性有機化合物(TVOC)的量係與各個羧酸改質腈系共聚物的單體組成(wt%，單體混合物)和添加時點(%，聚合轉化率)，以及交聯劑組成物的種類和量(重量份，基於 100 重量份羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物的固體含量計)一起示於下表 1

和 2 中。

【0091】*拉伸性質(抗拉強度、伸長率和 300%模數)：根據 ASTM D-412，使用實施例和比較例各者中所得浸漬模製物件製造啞鈴形試驗片。使用通用試驗機(UTM)以 500 mm/min 的拉伸速度拉伸試驗片，測量斷裂抗拉強度和伸長率，以及伸長率為 300% 的應力(300%模數)。隨著抗拉強度和伸長率越高，隨著拉伸性質越好，而 300%模數越低，穿戴感越好。

【0092】*耐久性(小時)：磨損手套(在實施例和比較例各者中所得浸漬模製物件)，並且測量及顯示手套撕裂所花費的時間。當手套即使在磨損手套後經過 4 小時或更久後也沒有撕裂，則耐久性被認為是足夠的。因此，在測量耐久性時，測量時間為基於 4 小時。

【0093】*耐化學性(min)：根據 EN374-3：2003，使用實施例和比較例各者中所得浸漬模製物件製造用於測量耐化學性的試驗片。將此試驗片與含在直徑 51 mm 且深度 35 mm 的試驗容器中的己烷(為待測化學物質)接觸，以及測量並顯示己烷以 $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ 的速率穿通過試驗片所需的時間。

【0094】*脫水收縮(min)：將手形陶瓷模具浸入製造浸漬模製物件時使用的凝結劑溶液中 1 分鐘，然後取出，並在 80℃ 乾燥 3 分鐘以將凝結劑塗覆到手形模具上。然後，將塗有凝結劑的手形模具浸入實施例和比較例各者中浸漬模製用乳膠組成物中 1 分鐘，然後取出，然後測量液

滴從手形模具滴落所花費的時間。在5分鐘內液滴沒有滴落的情況用X標記。

【0095】*浸漬模製物件(手套)的總揮發性有機化合物(TVOC)的量(ppm)的測定：將實施例和比較例各者中所得浸漬模製物件放入Tedlar袋中，填充1 L空氣成分空氣，並在60℃放置24小時。24小時後，將Tedlar袋中的空氣收集在tenax管中，並使用氣相色譜-質譜儀(GC/MS)測量並顯示所收集空氣中的揮發性有機化合物(VOC)的量。

【0096】*聚合安定性(wt%)：將實施例和比較例各者中製備的羧酸改質脲系共聚物乳膠組成物篩通過具有200目尺寸的篩子，以分離以74 μm或更大的平均粒徑固化的粒子，測量乳膠組成物中所形成的凝結物的重量，並計算及顯示相對於乳膠組成物的總重量的wt%。

【0097】*長期儲存安定性：完成在實施例和比較例各者中的羧酸改質脲系共聚物乳膠組成物的聚合，各羧酸改質脲系共聚物乳膠組成物在40%濕度和25℃的條件下儲存3個月，然後觀察乳膠組成物的情況。乳膠組成物未聚集的情況用◎標記；基於固體含量計產生約2 wt%或更少量聚集物的情況用○標記；產生多於2 wt%至少於10 wt%量聚集物的情況用△標記；以及產生10 wt%或更多量聚集物的情況用X標記。

[表 1]

分類			實施例						
			1	2	3	4		5	6
單體組成及添加時點	AN ²⁾	組成 (wt%)	32	30	32	30		32	30
	BD ³⁾	組成 (wt%)	59	58	60.5	58		59	58
	MA ⁴⁾	組成 (wt%)	6	6	6	6		6	6
	2-HEMA ⁵⁾	組成 (wt%)	3	6	1.5	3	3	3	6
		添加時點 (% ¹⁾)	0	0	0	0	30	0	0
	總計	組成 (wt%)	100	100	100	100		100	100
交聯劑組成物	硫	(重量份)	1	1	1	1		-	-
	ZDBC ¹⁰⁾	(重量份)	0.7	0.7	0.7	0.7		-	-
	氧化鋅	(重量份)	1.5	1.5	1.5	1.5		-	-
	乙醯丙酮鋁	(重量份)	-	-	-	-		2	-
	乙醇酸鋁	(重量份)	-	-	-	-		-	2
拉伸性質	抗拉強度	(MPa)	36.2	38.1	35.5	37.5		36.3	38.6
	伸長率	(%)	555	504	572	566		630	564
	300% 模數	(MPa)	6.5	7.9	5.3	6.0		4.9	5.9
耐久性		(小時)	>4	>4	>4	>4		>4	>4
耐化學性		(min)	>480	>480	>480	>480		>480	>480
脫水收縮		(min)	X	X	3	X		2.5	4
浸漬模製物件的TVOC		(ppm)	0.27	0.36	0.2	0.45		0.11	0.14
聚合安定性		(wt%)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01	<0.01
長期儲存安定性			◎	○	◎	◎		◎	◎
1) %表示聚合轉化率，0%表示在聚合反應開始前進行添加。									
2) AN： 丙烯腈									
3) BD： 1,3-丁二烯									
4) MA： 甲基丙烯酸									
5) 2-HEMA： 甲基丙烯酸2-羥乙酯									
10) ZDBC： 二正丁基二硫代胺基甲酸鋅 (硫化促進劑)									

[表 2]

分類			比較例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
單體組成及添加時點	AN ²⁾	組成 (wt%)	32	27	32	30	32	32	32	32
	BD ³⁾	組成 (wt%)	62	56.5	61.9	58	59	59	59	59
	MA ⁴⁾	組成 (wt%)	6	4.5	6	6	6	6	6	6
	2-HEMA ⁵⁾	組成 (wt%)	-	12	0.1	6	-	-	-	-
		添加時點 (% ¹⁾)	-	0	0	70	-	-	-	-
	2-HEA ⁶⁾	組成 (wt%)	-	-	-	-	3	-	-	-
		添加時點 (% ¹⁾)	-	-	-	-	0	-	-	-
	2-HPMA ⁷⁾	組成 (wt%)	-	-	-	-	-	3	-	-
		添加時點 (% ¹⁾)	-	-	-	-	-	0	-	-
	4-HBA ⁸⁾	組成 (wt%)	-	-	-	-	-	-	3	-
		添加時點 (% ¹⁾)	-	-	-	-	-	-	0	-
	4-HBMA ⁹⁾	組成 (wt%)	-	-	-	-	-	-	-	3
		添加時點 (% ¹⁾)	-	-	-	-	-	-	-	0
總計	(wt%)	100	100	100	100	100	100	100	100	
交聯劑組成物	硫	(重量份)	1	1	1	1	1	1	1	1
	ZDBC ¹⁰⁾	(重量份)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	氧化鋅	(重量份)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	乙醯丙酮鋁	(重量份)	-	-	-	-	-	-	-	-
	乙醇酸鋁	(重量份)	-	-	-	-	-	-	-	-
拉伸性質	抗拉強度	(MPa)	36	30	36.1	35.7	33.7	34.8	33.0	33.5
	伸長率	(%)	548	453	550	546	568	526	561	548
	300% 模數	(MPa)	6.1	9.6	6.2	6.3	5.5	6.4	5.0	5.1
耐久性		(小時)	2	>4	2	3	2	3	2	2
耐化學性		(min)	40	>480	40	150	142	180	100	90
脫水收縮		(min)	1	X	1	4	1	1	3	3
浸漬模製物件的TVOC		(ppm)	0.31	0.4	0.28	0.98	0.64	0.76	0.68	0.71
聚合安定性		(wt%)	<0.01	<0.01	<0.01	1	2	0.9	1.5	1.7
長期儲存安定性			◎	X	◎	X	○	○	△	△
1) %表示聚合轉化率，0%表示在聚合反應開始前進行添加。 2) AN： 丙烯腈 3) BD： 1,3-丁二烯 4) MA： 甲基丙烯酸 5) 2-HEMA： 甲基丙烯酸2-羥乙酯 6) 2-HEA： 丙烯酸2-羥乙酯 7) 2-HPA： 丙烯酸2-羥丙酯 8) 4-HBA： 丙烯酸4-羥丁酯 9) 4-HBMA： 甲基丙烯酸4-羥丁酯 10) ZDBC： 二正丁基二硫代胺基甲酸鋅 (硫化促進劑)										

【0098】如表1和2所示，與僅使用丙烯腈、1,3-丁二烯、和甲基丙烯酸作為單體製備的比較例1相比，可以確認的是，在根據本發明製備的實施例1至6中抗拉強度、伸

長率和300%模數等於或大於比較例1所具者，同時耐久性和耐化學性非常優異，不產生脫水收縮而獲得優異的可工作性，因此可以減少製造浸漬模製物件時的缺陷率，另外殘餘單體的量小，並且在羧酸改質脲系共聚物乳膠組成物中之凝結物的量為少於0.01 wt%，因此聚合安定性優異，且長期儲存安定性優異。

【0099】另一方面，在使用過量的甲基丙烯酸2-羥乙酯單體的比較例2中，可以確認的是，拉伸性質由於其他單體量的減少而降低，而且由於過量添加甲基丙烯酸2-羥乙酯單體，長期儲存安定性非常差。在使用小量甲基丙烯酸2-羥乙酯單體的比較例3中，對耐久性、耐化學性和脫水收縮的改善效果極小。

【0100】另外，在全部量的甲基丙烯酸2-羥乙酯單體係在聚合轉化率為70%時(為聚合的後面階段)添加之比較例4中，可以確認的是，即使添加與實施例2和4相同量的甲基丙烯酸2-羥乙酯單體，對耐久性和耐化學性的改善效果小，而聚合安定性、長期儲存安定性及脫水收縮降低，並且浸漬模製物件的TVOC增加。特別是，即使添加適量的甲基丙烯酸2-羥乙酯單體，當全部量是在聚合轉化率為70%時(為聚合的後面階段)添加時，可以確認的是，在羧酸改質脲系共聚物乳膠組成物中之凝結物的量為1 wt%，因此聚合安定性差，這意味著取決於甲基丙烯酸2-羥乙酯單體添加時點的不同，有聚合安定性差異，此乃因與其他共聚單體相比，甲基丙烯酸2-羥乙酯單體的反應性低所

致，故全部量的甲基丙烯酸2-羥乙酯單體直到聚合反應完成前都不參與聚合反應，而是作為殘餘單體存在於乳膠組成物中。

【0101】同時，在使用丙烯酸2-羥乙酯的比較例5、使用丙烯酸2-羥丙酯的比較例6、使用丙烯酸4-羥丁酯的比較例7、使用甲基丙烯酸4-羥丁酯的比較例8中(其等為使用(甲基)丙烯酸羥烷酯系單體，但未使用甲基丙烯酸2-羥乙酯單體的情況)，可以確認的是，在所有情況下對耐久性、耐化學性和脫水收縮的改善效果小或反而降低，聚合安定性差，並且浸漬模製物件的TVOC增加。特別地，在烷基中的碳原子數高的比較例7和8中，可以確認的是，與其它共聚單體形成共聚物的效率差，並因此殘餘單體存在於乳膠組成物中；另外，即使在除臭程序之後，由於高沸點，殘餘單體也不易降低，從而降低了聚合安定性；浸漬模製物件的TVOC增加，並且長期儲存安定性差。

【0102】根據以上結果，本案發明人證實，當藉由使用包括根據本發明的羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物的浸漬模製用乳膠組成物來製造諸如手套等之浸漬模製物件時，改善了所製造浸漬模製物件的抗拉強度，藉由減少300%模數改善了穿戴感，同時，改善了浸漬模製物件的耐久性、耐化學性和可工作性，以及減少了殘餘單體的量。

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】

一種浸漬模製用羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物，其包含：

羧酸改質腈系共聚物，

其中該羧酸改質腈系共聚物包含自共軛二烯系單體衍生的重複單元、自烯類不飽和腈系單體衍生的重複單元、自烯類不飽和酸單體衍生的重複單元、及自甲基丙烯酸 2-羥乙酯單體衍生的重複單元，

其中該羧酸改質腈系共聚物包括含量為多於 0.1 wt% 至少於 12 wt% 之該自甲基丙烯酸 2-羥乙酯單體衍生的重複單元，及

在該浸漬模製用羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物中之凝結物為具有平均粒徑 $74\mu\text{m}$ 或更大且含量少於 1 wt% 的粒子。

【第 2 項】

如請求項 1 之浸漬模製用羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物，其中該羧酸改質腈系共聚物包括含量為 1.5 wt% 至 6 wt% 之該自甲基丙烯酸 2-羥乙酯單體衍生的重複單元。

【第 3 項】

如請求項 1 之浸漬模製用羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物，其中該羧酸改質腈系共聚物包括自共軛二烯系單體衍生的重複單元、自烯類不飽和腈系單體衍生的重複單元、自烯類不飽和酸單體衍生的重複單元、及自甲基丙烯

酸 2-羥乙酯單體衍生的重複單元。

【第 4 項】

如請求項 1 之浸漬模製用羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物，其中該羧酸改質腈系共聚物包括含量為 40 wt% 至 80 wt% 之自共軛二烯系單體衍生的重複單元、含量為 10 wt% 至 50 wt% 之自烯類不飽和腈系單體衍生的重複單元、含量為 0.1 wt% 至 10 wt% 之自烯類不飽和酸單體衍生的重複單元、及含量為多於 0.1 wt% 至少於 12 wt% 之自甲基丙烯酸 2-羥乙酯單體衍生的重複單元。

【第 5 項】

如請求項 1 之浸漬模製用羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物，其中在該羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物中之凝結物具有的量為少於 0.01 wt%。

【第 6 項】

一種浸漬模製用羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物之製備方法，其包含：

聚合單體混合物以製備包括羧酸改質腈系共聚物之羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物，該單體混合物包括，相對於該單體混合物的總量，多於 0.1 wt% 至少於 12 wt% 的甲基丙烯酸 2-羥乙酯單體 (S10)，

其中，在步驟 (S10) 的聚合反應開始前，添加該單體混合物中所包含的全部量的甲基丙烯酸 2-羥乙酯單體；在該聚合反應開始前添加一部分的該甲基丙烯酸 2-羥乙酯單體，並在聚合轉化率為 20% 至 60% 時添加其餘量的該甲基

丙烯酸 2-羥乙酯單體；或者，在聚合轉化率為 20%至 60% 時添加全部量的該甲基丙烯酸 2-羥乙酯單體。

【第 7 項】

如請求項 6 之製備方法，其中該單體混合物包括共軛二烯系單體、烯類不飽和腈系單體、烯類不飽和酸單體、及甲基丙烯酸 2-羥乙酯單體。

【第 8 項】

一種浸漬模製用乳膠組成物，其包含：

如請求項 1 至 5 中任一項之浸漬模製用羧酸改質腈系共聚物乳膠組成物；及交聯劑組成物。

【第 9 項】

如請求項 8 之浸漬模製用乳膠組成物，其中該交聯劑組成物包括硫化劑及硫化促進劑。

【第 10 項】

如請求項 8 之浸漬模製用乳膠組成物，其中該交聯劑組成物包括多價金屬陽離子化合物。

【第 11 項】

如請求項 10 之浸漬模製用乳膠組成物，其中該多價金屬陽離子化合物為選自乙醇酸鋁、乙醯丙酮鋁、乳酸鋁、及酒石酸鋁所組成群組中之至少一者。

【第 12 項】

一種浸漬模製物件，其包含：

自如請求項 8 之浸漬模製用乳膠組成物衍生的層。