

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ☒有 ☐無主張優先權

1999.6.28	特願平 11-181165
1999.7.29	特願平 11-215284
1999.6.28	特願平 11-182428

有關微生物已寄存於： 寄存日期： 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明()

【發明領域】

本發明係有關一種浸漬模製物及浸漬模製用乳膠，更詳言之，係有關一種不會引起蛋白過敏、質感柔軟、且機械強度優異的浸漬模製物以及為製得該浸漬模製物之浸漬模製用乳膠。

【先前技術】

以往，橡膠手套係使用在天然橡膠乳膠中配合有加硫劑之硫等的組成物予以浸漬模製者。然而，最近由於天然橡膠乳膠中所含的天然蛋白質於接近人體之皮膚時，會引起過敏反應且會引起發疹、發癢等情形。

另外，亦有進行由在丙烯酸-丙烯腈-丁二烯共聚物乳膠等羧酸改性的腈系共聚物乳膠中配合有交聯劑之氧化鋅的組成物予以浸漬模製。如此所得的浸漬模製物由於具有優異的耐油性、高機械強度，雖適合於使用有機溶劑之作業場所，惟有質感硬的缺點。

此處，為改善此點之方法，提案有使天然橡膠乳膠與羧酸改性的腈系共聚物乳膠交互重疊予以浸漬模製的方法、或使用混合羧酸改性的腈系共聚物乳膠與羧酸改性的合成順式-1,4-聚異戊二烯橡膠乳膠的方法(日本特開昭53-101036號公報)等。然而，以前者之方法時由於使用天然橡膠乳膠、會有蛋白過敏的問題，而以後者的方法時由於使用不同種的乳膠致使工程複雜化、會有降低生產性的問題。

【發明解決之課題】

五、發明說明()

有鑑於上述之課題，本發明目的係提供一種不會引起蛋白過敏、質感柔軟、機械強度優異的浸漬模製物以及為製得該浸漬模製物之浸漬模製用乳膠。

【為解決課題之手段】

本發明人等為達成本發明目的，再三深入研究的結果，發現構成乳膠之共聚物表面的酸基量與該共聚物乳膠之水相中酸基量會影響浸漬模製物之質感，基於該見解遂而完成本發明。

如此，本發明係提供一種浸漬模製用乳膠，其係於使由 10 ~ 90 重量%共軛二烯單體、0.1 ~ 20 重量%乙烯性不飽和酸單體、及 10 ~ 89.9 重量%可與此等共聚合之其他乙烯性不飽和單體所成的單體予以聚合製得的共聚物之乳膠中，其特徵為在構成乳膠之共聚物表面上結合或吸附的酸基量與該共聚物乳膠於水相中酸基量之合計以鹽酸當量換算為 1g 共聚物中具 0.1 ~ 2 毫當量。

而且，本發明亦提供使上述之浸漬模製用乳膠予以浸漬模製所成的浸漬模製物。

【發明之實施形態】

於下述中詳細地說明本發明。

本發明之浸漬模製用乳膠可藉由使由 10 ~ 90 重量%共軛二烯單體、0.1 ~ 20 重量%乙烯性不飽和酸單體、及 10 ~ 89.9 重量%可與此等共聚合之其他乙烯性不飽和單體所成的單體聚合製得。

五、發明說明()

所使用的共軛二烯單體沒有特別的限制，具體例如 1,3-丁二烯、異戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-乙基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯及氯化戊二烯等。此等之共軛二烯單體可單獨使用，亦可二種以上組合使用。於上述中，以 1,3-丁二烯或異戊二烯較佳。該單體之使用量為全部單體之 10 ~ 90 重量%、較佳者為 20 ~ 80 重量%、更佳者為 25 ~ 75 重量%。若少於 10 重量%時無法得到做為手套用之質感，而若多於 90 重量%時會降低拉伸強度及斷裂強度、且無法得到做為手套用之保形性。

共軛二烯單體之使用量係視與其併用的其他乙烯性不飽和單體之種類而定，在上述範圍內適當地選擇，惟使用乙烯性不飽和腈單體做為其他乙烯性不飽和單體時，較佳者為單體之 30 ~ 90 重量%、更佳者為 35 ~ 80 重量%。而且，使用芳香族乙烯單體做為其他乙烯性不飽和單體時，為單體之 10 ~ 90 重量%、較佳者為 20 ~ 80 重量%。為上述任一種時，若共軛二烯單體之量過少時會使浸漬模製物之質感變硬，反之若過多時會使拉伸強度及斷裂強度降低。

乙烯性不飽和酸單體為含有羧基、磺酸基、酸酐基等酸性基之乙烯性不飽和單體即可，沒有特別的限制。其具體例為丙烯酸、甲基丙烯酸等之乙烯性不飽和單羧酸單體；衣康酸、馬來酸、富馬酸、戊烯三羧酸等之乙烯性不飽和多元羧酸單體；富馬酸-丁酯、馬來酸-丁酯、馬來酸-2-羟基丙酯等之乙烯性不飽和多元羧酸之部分酯單體；馬來酸酐、檸

五、發明說明()

康酸酐等之多元羧酸酐；苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸、甲基乙烯基磺酸、(甲基)烯丙基磺酸、(甲基)丙烯酸-2-磺酸乙酯、2-丙烯醯胺-2-羥基丙烷磺酸等之乙烯性不飽和磺酸單體；(甲基)丙烯酸-3-氯-2-磷酸丙酯、(甲基)丙烯酸-2-磷酸乙酯、3-芳氧基-2-羥基丙烷磷酸等之乙烯性不飽和磷酸單體；等。此等之單體亦可使用做為鹼金屬鹽或銨鹽。而且，此等之單體可單獨使用，亦可二種以上組合使用。於上述之單體中，就浸漬模製物之質感與拉伸強度之平衡點而言以乙烯性不飽和單羧酸單體較佳，更佳者為甲基丙烯酸。

乙烯性不飽和酸單體之使用量係為全部單體之0.1~20重量%、較佳者為1~15重量%、更佳者為2~10重量%。若少於0.1重量%時會降低浸漬模製物之拉伸強度，反之若大於20重量%時會降低浸漬模製物之斷裂強度且會使質感變硬。

其他乙烯性不飽和單體可使用乙烯性不飽和腈單體、芳香族乙烯單體、乙烯性不飽和酸衍生物系單體、交聯性單體等。此等單體之種類及使用量，就考慮目的之浸漬模製物所要求的質感、耐油性、機械強度等各種特性予以適當地決定，惟其中就具優異耐油性而言以乙烯性不飽和腈單體較佳。

對於乙烯性不飽和腈單體沒有特別的限制。其具體例如丙烯腈、甲基丙烯腈、富馬腈、 α -氯丙烯腈、 α -氰基乙基丙烯腈等，其中以丙烯腈較佳。乙烯性不飽和腈單體之使用

五、發明說明()

量視目的之浸漬模製物要求的特性而定，較佳者為全部單體之 9 ~ 50 重量%、更佳者為 20 ~ 45 重量%。若少於該量時浸漬模製物之耐油性不佳，而若過多時會使浸漬模製物之質感變硬。

芳香族乙烯單體之具體例如有苯乙烯、甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、氯化苯乙烯、羥基甲基苯乙烯等，其中以苯乙烯較佳。芳香族乙烯單體之使用量係視目的之手套要求的特性予以決定，惟通常為全部單體之 10 ~ 89.9 重量%、較佳者為 20 ~ 80 重量%。若少於該量時浸漬模製物之質感過軟，而若過多時會使浸漬模製物之質感變硬。

乙烯性不飽和酸衍生物系單體之具體例，如乙烯性不飽和酸酯單體、乙烯性不飽和酸醯胺單體等。乙烯性不飽和酸酯單體係為乙烯性多元不飽和酸與具有鹵素等取代基之各種醇類的酯類。此等之具體例如（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸丙酯、（甲基）丙烯酸丁酯、（甲基）丙烯酸-2-乙基己酯、（甲基）丙烯酸三氟乙酯、（甲基）丙烯酸四氟丙酯、（甲基）丙烯酸甲氧基甲酯、（甲基）丙烯酸乙氧基乙酯、（甲基）丙烯酸甲氧基乙氧基乙酯、（甲基）丙烯酸氰基甲酯、（甲基）丙烯酸2-氰基乙酯、（甲基）丙烯酸1-氰基丙酯、（甲基）丙烯酸2-乙基-6-氰基己酯、（甲基）丙烯酸3-氰基丙酯、（甲基）丙烯酸羥基乙酯、（甲基）丙烯酸羥基丙酯、（甲基）丙烯酸環氧丙酯、（甲基）丙烯酸-N,N-二甲基胺基

五、發明說明()

乙酯等之(甲基)丙烯酸酯;馬來酸二丁酯、富馬酸二丁酯、馬來酸二乙酯等之多元羧酸酯;等。

乙烯性不飽和酸醯胺單體之具體例,如(甲基)丙烯酸醯胺、N-羥甲基(甲基)丙烯酸醯胺、N,N-二羥甲基(甲基)丙烯酸醯胺、N-甲氧基甲基(甲基)丙烯酸醯胺、N-丙氧基甲基(甲基)丙烯酸醯胺等之(甲基)丙烯酸醯胺系單體等。

交聯性單體例如有二乙烯苯等之共軛二乙烯化合物;聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇(甲基)丙烯酸酯等聚(甲基)丙烯酸酯化合物等。

本發明之浸漬模製用乳膠係在構成乳膠之共聚物表面上結合或吸附的酸基量(以下稱為「表面酸基量」)與該共聚物乳膠於水相中酸基量(以下稱為「水相酸基量」)之合計(以下稱為「總酸基量」),以鹽酸當量換算為1g共聚物中具0.1~2毫當量、較佳者為0.15~1.8毫當量。若總酸基量少於0.1毫當量時做為手套時交聯性不充分而使斷裂強度變弱、且乳膠之膠體安定性不足,故於配合交聯劑時會產生凝固物。而若多於2毫當量時,親水成分過多、在手套浸漬於水中時容易使強度降低。

為使乳膠之總酸基量控制於上述範圍內的方法沒有特別的限制,通常藉由調整聚合時所使用的乙烯性不飽和酸單體之種類、量或對聚合反應系之添加時期等予以進行。此外,

五、發明說明()

亦可併用調整乳化劑或聚合啓始劑之種類或量、聚合系之 pH 質等方法。

本發明之浸漬模製用乳膠係爲以下述式(1)所定義的具化學安定性指數 CS 質，

$$1.5\% \leq \text{CS2 值} \cdot \text{CS1 值} \leq 3.0\% \quad (1)$$

CS1 值：在 100ml 燒杯中各加入 30ml 之 0.1 重量%濃度不同的 NaCl 溶液，於其中滴入 1 滴(約 0.2 cm^3)固成分濃度爲 5 重量%之乳膠時乳膠凝固之最小濃度。

CS2 值：在 100ml 燒杯中各加入 30ml 之 0.1 重量%、濃度不同的 NaCl 溶液，於其中滴入 1 滴(約 0.2 cm^3)固成分濃度爲 45 重量%之乳膠時乳膠凝固之最小濃度。

CS2 值變小時，乳膠之化學安定性降低、於配合氧化鋅、硫分散液等時易產生凝固物，且浸漬模製性不佳致使膜厚不均勻。而且，CS1 值變大時，化學安定性變高、膜之生成性不佳、於浸漬後模具上升時配合液不會凝固而垂下、致使膜厚不均勻。

控制乳膠之化學安定性的方法沒有特別的限制，例如可控制單體混合物中之乙烯性不飽和酸單體、單體混合物聚合時之乳化劑量及所得的共聚物乳膠之 pH 等。

本發明浸漬模製用乳膠，通常以常法之聚合乳化法製造。乳化聚合之溫度通常爲 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ ，惟在 45°C 以下進行時可容易地製得機械強度、質感優異的浸漬模製物。而且，單體混合物之添加方法沒有特別的限制，可採用一起將單

五、發明說明()

體混合物加入聚合反應器中的方法、連續將單體混合物供應聚合反應器的方法、將部分單體混合物加入聚合反應器中、再將殘餘的單體連續供應給聚合反應器之方法等。

聚合時所使用的聚合啓始劑沒有特別的限制。具體例如過硫酸鈉、過硫酸鉀、過硫酸銨、過磷酸鉀、過氧化氫等之無機過氧化物；二異丙苯氫化過氧化物、異丙苯氫化過氧化物、第3-丁基氫化過氧化物、1,1,3,3-四甲基丁基氫化過氧化物、2,5-二甲基己烷-2,5-二氫化過氧化物、二-第3-丁基過氧化物、二- α -異丙苯過氧化物、乙醯基過氧化物、異丁醯基過氧化物、苯醯基過氧化物等之有機過氧化物；偶氮雙異丁睛、偶氮雙-2,4-二甲基戊睛、偶氮雙異丁酸甲酯等。此等之聚合啓始劑可各單獨使用或二種以上併用。過氧化物啓始劑可使乳膠安定、製造，而且，可得機械强度高、質感柔軟之浸漬模製物係為企求。啓始劑之使用量視其種類稍有不同，對單體混合物而言以0.01~0.6重量%較佳。

此外，可組合過氧化物啓始劑與還原劑做為氧化還原系聚合啓始劑使用。還原劑之具體例例如有氧化鐵、萘酸銅等之還原狀態之含金屬離子之化合物；甲烷磺酸鈉等之磺酸化合物；二甲基睛等之胺化合物；等。還原劑之使用量視其種類而有所不同，對1重量份過氧化物而言以0.03~10重量份較佳。

於此等啓始劑之中以組合過氧化物啓始劑與還原劑之氧化還原系聚合啓始劑更佳。

五、發明說明 ()

聚合所使用的乳化劑沒有特別的限制，例如聚氧化乙烯烷醚、聚氧化乙烯烷基苯醚、聚氧化乙烯烷酯、聚氧化乙烯山梨糖醇烷醚等之非離子性乳化劑；肉豆蔻酸、棕櫚酸、油酸、亞油酸之脂肪酸及其鹽、高級醇硫酸酯、烷基磺基琥珀酸、烷基苯磺酸鹽、脂肪族磺酸鹽等之陰離子性乳化劑；三甲基銨氯化物、二烷基銨氯化物等之銨氯化物或苯甲銨鹽及四級銨鹽等之陽離子性乳化劑； α ， β -不飽和羧酸之磺酸酯、 α ， β -不飽和羧酸之硫酸酯、磺基烷基芳香酯等之共聚性乳化劑等。尤以使用陰離子性乳化劑或非離子性乳化劑為宜。此等之乳化劑可單獨或二種以上組合使用，其使用量通常對單體混合物而言為 0.1 ~ 9 重量%。

而且於聚合時，視其所需可使用分子量調整劑、粒徑調整劑、抗老化劑、螯合劑、氧捕捉劑等之聚合副資材。

聚合通常在轉化率 90%以上、較佳者為 95%以上、更佳者為 99%以上進行。所得的乳膠之粒徑通常為 0.07 ~ 0.3 μm 、較佳者為 0.08 ~ 0.2 μm 。若粒徑過小時，乳膠之黏度過高、不易處理，且會使配合安定性降低。反之，過高時浸漬模製物之成膜性不佳。

本發明之浸漬模製用乳膠係以含有具游離基連鎖禁止作用之苯酚系化合物做為抗老化劑較佳。苯酚系化合物對浸漬模製物而言為非污染性、臭味小、且即使於後工程中使浸漬模製物氯化處理時仍不會引起變粉紅色的問題(耐變粉紅色性優異)。而且，該氯化處理係為解決使如手套之浸漬模製

五、發明說明()

物內部表面間密接，不易互相剝離問題的方法之一。

除苯酚系化合物外亦可使用芳香族胺化合物，對浸漬模製物而言具污染性、且易引起臭味問題。此外，抗老化劑亦可使用具過氧化物分解作用之化合物，惟會因熱、紫外線而產生變黃色情形、且其單獨之抗老化效果小。

苯酚系化合物有單苯酚系化合物、雙、參、聚苯酚化合物、硫代雙苯酚化合物等。其具體例係單苯酚化合物有 2,6-二-第 3-丁基苯酚、2,6-二-第 3-丁基-4-甲基苯酚、2,4-二辛基苯酚、丁基羥基苯酚、2,6-二-第 3-丁基- α -二甲基胺基-對-甲酚、丁基化辛基化苯酚等；雙、參、聚苯酚化合物有 2,2'-亞甲基-雙-(6- α -甲基-苯甲基-對-甲酚)、4,4'-次丁基雙(3-甲基-6-第 3-丁基苯酚)、2,2'-亞甲基-雙-(4-甲基-6-第 3-丁基苯酚)、對-甲酚與二環戊二烯之丁基化反應生成物、1,3,5-三甲基-2,4,6-參(3,5-二-第 3-丁基-4-羥基苯甲基)苯、改性的聚烷基亞磷酸氯化多元苯酚等，硫代雙苯酚化合物有 4,4'-硫代雙-(6-第 3-丁基-3-甲基苯酚)、4,4'-硫代雙-(6-第 3-丁基-鄰-甲酚)等。

於苯酚系化合物中以在常溫下為固體、且其熔點比製造浸漬模製物時之最高溫度較低者較佳。通常，浸漬模製物之最高溫度為約 120℃。抗老化劑在常溫下為液狀時會有臭味，熔點較 120℃為高時、於浸漬模製時抗老化劑不會熔解、浸漬模製物無法均勻地浸透。就考慮上述之點時，以使用 2,6-二-第 3-丁基-4-甲基苯酚、對-甲酚與二環戊二烯之丁基化

五、發明說明()

反應生成物等較佳。

抗老化劑之使用量視其目的之浸漬模製物要求的特性而定，對 100 重量份浸漬固成分而言以 0.1 ~ 3 重量份較佳、更佳者為 0.3 ~ 1 重量份。若該使用量過少時，易引起熱變性、紫外線變色性、強度降低之問題；而若過多時，會降低耐熱變色性、耐光變色性、強度維持之添加效果。

於乳膠中添加抗老化劑之方法，沒有特別限制，就考慮與乳膠之混合容易性時，通常以乳液或分散液之液狀分散物添加。此等之分散物一般藉由乳液法或粉碎法予以調製。

乳液法係使視其所需藉由加熱成液狀之抗老化劑、乳化劑及溫水充分高速攪拌而成乳液之方法。由於以水做為介質，可使用的抗老化劑之熔點通常為水之沸點的 100℃ 以下、較佳者為 90℃ 以下。

粉碎法係為使無法使用乳液法之熔點高的固體予以機械細粒化、且使其成分散物的方法。粉碎法使用葉輪式磨機、噴射磨機等之乾式粉碎，與使用膠體磨機等之濕式粉碎法。就藉由粉碎之到達粒徑小且粉碎時之發熱情形少而言以濕式粉碎法較佳，其中，介質式濕式粉碎法較佳。介質式濕式粉碎法係使用球磨機、高速珠磨機等，其中以藉由高速珠磨機之粉碎較佳。

高速珠磨機法係在圓筒狀容器中填充球狀介質，且使用攪拌器旋轉軸予以高速回轉、在使介質運動中藉由將抗老化劑供應給幫浦等予以分段式或連續式粉碎的方法。介質通常

五、發明說明()

係使用直徑為 0.5mm 以上、較佳者為 0.5 ~ 10mm、更佳者為 0.5 ~ 3mm 之小粒徑珠。珠之密度通常為 2g/cm^3 以上。珠之材質係使用鋯等之高硬度陶瓷、鋼等之高硬度金屬。珠之較佳填充量就考慮粉碎效率而言以 60 ~ 95% 較佳、更佳者為 70 ~ 85%。

本發明之浸漬模製物係使上述浸漬模製用乳膠藉由常法予以浸漬模製而得者。通常，浸漬模製係使模具浸漬於浸漬模製用配合液中，且使乳膠沉澱於模具表面後，使模具自浸漬模製用配合液拉出、乾燥與予以進行。浸漬模製法之具體例如直接浸漬法、陽極凝固浸漬法、梯古凝固浸漬法等。

浸漬模製用配合液中除浸漬模製用乳膠外，通常可配合加硫劑(交聯劑)、為使乳膠金屬離子交聯之加硫助劑、加硫促進劑、做為 pH 值調整劑之鹼等。而且視其所需可配合抗老化劑、填充劑、增黏劑等。本發明之浸漬模製用乳膠可單獨或二種以上組合使用，在不損及本發明目的之範圍內亦可併用其他的乳膠。

於本發明中可使用做為交聯劑之硫或硫化合物。其使用量對 100 重量份乳膠固成分而言通常為 0.3 ~ 5 重量份、較佳者為 0.5 ~ 3 重量份。此外，為更為提高機械強度時，以加入氧化鋅、氧化鎂、氧化鉛等之金屬氧化物較佳、更佳者為氧化鋅。其使用量對 100 重量份乳膠固成分而言通常為 0.1 ~ 5 重量份、較佳者為 0.5 ~ 3 重量份。若該使用量過少時強度變小，反之，若過多時由於影響強度等之添加效果飽

五、發明說明()

和、故不經濟。亦可僅以此等之金屬氧化物交聯，惟僅以金屬交聯時容易使質感變硬，故以併用硫與金屬氧化物以使硫交聯與金屬交聯共存較佳。

於浸漬模製中使模具於浸漬配合液之前拉出或使模具自配合液中拉出後，必須以凝固劑處理。處理方法係有使浸漬前之模具浸漬於凝固劑之溶液中以附著於模具的方法，於沉澱有乳膠之模具中使凝固劑之溶液振動的方法等。凝固劑例如有硝酸鈣、氯化鈣等之多價金屬鹽。

自浸漬模製用配合液中拉出後，進行溫水處理或熱處理。藉由進行溫水處理或熱處理，除去多餘的單體及配合助劑、且促進共聚物之交聯反應。溫水處理或熱處理之方法沒有特別的限制，例如使沉澱有乳膠之模具浸漬於溫水中的方法、於烤箱等之中在沉澱有乳膠之模具上吹予溫風的方法、在沉澱有乳膠之模具中照射紅外線的方法等。

本發明係以如此製得浸漬模製物。模製物之形狀沒有特別的限制，具體例如橡皮手套、薄物手套、中厚手套、支援手套、奶嘴、帶橡皮囊吸液體玻璃管、水枕、導尿管、氣球、娃娃等。其中，以本發明之浸漬模製用乳膠之厚度為0.1～0.3mm之薄物手套用極為有用，使用該乳膠予以模製之薄物手套，由於不會引起蛋白過敏、且質感柔軟、機械強度優異，故可適合於手術用及診斷用。另外，浸漬模製物視其所需使其表面塗覆滑石、碳酸鈣等之無機粒子；澱粉粒子、聚苯乙烯粒子等之有機粒子；矽油等。

五、發明說明()

【實施例】

於下述中以實施例更詳細地說明本發明，惟本發明不受此等所限制。而且，沒有特別限制時，實施例及比較例中之份及%皆以重量為基準，乳膠之重量係以固成分換算。此外，實施例中各種測定值係藉由下述之方法製得。

(1 g 共聚物乳膠之總酸基量)

在 150ml 乙蒸餾水洗淨的玻璃容器中加入 50g 固成分濃度調整為 2 重量%之共聚物乳膠，固定於溶液導電率計(京都電子工業公司：CM-117、使用晶胞型：K-121)予以攪拌。然後，持續攪拌至鹽酸添加終了。為使共聚物乳膠之導電率為 2.5 ~ 3.0(mS)，在共聚物乳膠中添加 0.1 規定的氫氧化鈉(合光純藥公司製：試藥特級)後，經過 6 分鐘後測定導電度。以該值做為測定開始時之導電度。在該共聚物乳膠中添加 0.5ml 之 0.1 規定的鹽酸(和光純藥公司製：試藥特級)，於 30 秒後測定導電度。再添加 0.5ml 之 0.1 規定的鹽酸，於 30 秒後測定導電度。以 30 秒之間隔重複該操作直至共聚物乳膠之導電度在測定開始時之導電度以上。

使所得導電度數據以縱軸：導電度(mS)、橫軸：所添加鹽酸之累計量(微莫耳)之圖表上標示時，可得如第 1 圖之具 3 個彎曲點之鹽酸量-導電度曲線。使 3 個彎曲點之 X 座標及鹽酸添加終了時的 X 座標為數值由小至大之順序各為 P1、P2、P3 及 P4，以 X 座標為零至 P1、P1 至 P2、P2 至 P3 及 P3 至 P4 之 4 區份內的數據各藉由最小二乘法求取近似直線

五、發明說明 ()

L1、L2、L3及L4。L1與L2之交點的X座標為A1(微莫耳)、L2與L3之交點的X座標為A2(微莫耳)、L3與L4之交點的X座標為A3(微莫耳)。

1g共聚物之表面酸基量及1g共聚物之水相酸基量係各由式(a)及式(b)以鹽酸換算的微當量供應。因此，1g共聚物乳膠之酸基量以式(c)表示時係為此等式(a)及式(b)之合計。

$$(a) 1g \text{ 聚合物之表面酸基量} = A2 - A1$$

$$(b) 1g \text{ 聚合物之水相中酸基量} = A3 - A2$$

$$(c) 1g \text{ 聚合物乳膠之總酸基量} = (a) + (b)$$

(質感)

使浸漬模製物以啞鈴變形2號穿孔以製作試驗片，以拉伸速度500mm/分拉伸、測定拉伸率為300%時之拉伸強度。數值愈小者質感愈柔軟。

(拉伸強度)

使上述之試驗片以拉伸速度為500mm/分拉伸，測定斷裂前之拉伸強度。

(水浸漬後強度)

使上述之試驗片浸漬於水中3小時，且擦拭多餘的水分後，以拉伸速度為500mm/分拉伸，測定直至斷裂之拉伸速度。

(CS值)

在100ml之燒杯中各加入30ml之0.1%濃度不同的NaCl溶

五、發明說明()

液，於其中滴入 1 滴(約 0.2 cm^3)乳膠，且測定乳膠凝固時之濃度。使其各為乳膠固成分濃度 5%、45%，此時之測定值各為 CS1 值、CS2 值。固成分濃度為 5%之乳膠係在固成分濃度 45%之乳膠中加入軟水予以調製。

(成膜性)

使形成於手套型表面之固體皮膜物，以目視觀察自其剝落所得的浸漬模製物之成膜狀態，以下述之基準評估。

評估標準 ○：形成全部沒有斑點之連續膜

△：形成部份有斑點之連續膜

×：形成有龜裂、穴等之不連續膜

(膜厚及其單分散性比)

測定 20 個拉出有浸漬模製物之線部分的膜厚，求取其平均值級標準偏差。膜厚以平均值表示，且膜厚之單分散性比係以平均值除以標準偏差、以百分率表示。數值愈小者可得均勻的成膜性。

(耐油性)

使浸漬模製物穿孔成直徑 20mm 之圓形試驗片，在 25℃ 下浸漬於所定的試驗油中 48 小時後，測定試驗片之面積、求取使試驗由中浸漬前與浸漬後之面積變化除以浸漬前之面積之值(面積膨脹率)，做為耐油性之指標。數值愈小者耐油性愈高。

(耐熱變色性)

五、發明說明()

將浸漬模製物之試驗片置於烤箱中，在大氣氣氛中、 160°C 下加熱10分鐘後，以色差計(史卡(譯音)試驗機股份有限公司)來測定黃色指數(黃色度：以下稱為「Y.I.」)。數值愈小者耐熱變色性愈優異。

(耐光變色性)

使浸漬模製物之試驗片使用耐光試驗機(史卡(譯音)試驗機股份有限公司：長效型)，在大氣氣氛中、 63°C 下紫外線照射16小時後，以色差計測定Y.I.。數值愈小者耐光變色性愈優異。

(耐變粉紅色性)

在混合有99份5%次氯酸鈉水溶液與1份濃鹽酸所調整的游離氯溶液中，使浸漬模製物浸漬48小時，取出後以2%鉍水溶液充分洗淨，另予以水洗後於 50°C 之轉鼓機乾燥。以色差計測定該浸漬模製物之 a^* 值(紅色度)。數值愈小者耐變粉紅色性愈優異。

(實施例1)

在經氮氣取代的聚合反應器中加入34份丙烯晴、59份1,3-丁二烯、7份甲基丙烯酸、0.5份分子量調整劑(TDM：第3-十二基硫醇)、150份軟水、2.5份乳化劑(十二苯磺酸鈉)、0.2份啓始劑(過硫酸鉀)及0.1份還原劑(乙二胺四醋酸)，使聚合溫度保持於 30°C 、使其反應20小時後，添加反應停止劑以使聚合終了。

自所得的乳膠中除去未反應單體後，調整共聚物乳膠之

五、發明說明()

pH 值及濃度，製得固成分濃度 45%、pH 值為 8.3 之共聚物乳膠 A。所得乳膠之物性如表 1 所示。

使 7 份混合有 1.0 份硫、1.0 份氧化鋅、1.0 份氧化鈦及 0.03 份氫氧化鉀、3.2 份水所調製的固成分濃度 50% 之加硫劑分散溶液中混合於 220 份固成分濃度 45% 之乳膠 A 中，以製得浸漬模製用配合液。另外，將手套型浸漬於混合 20 份硝酸銀、0.05 份非離子性乳化劑(耶麻魯肯 810：花王公司製品)及 80 份水所調製的固成分濃度為 20% 之凝固劑溶液 1 小時後，拉出後在 50℃ 下乾燥 3 分鐘，使凝固劑附著於手套型上。然後，使附著有凝固劑之手套型浸漬於浸漬模製用配合液中 6 分鐘，拉出後使該手套型在 20℃ 下乾燥 3 分鐘。再使該手套型在 80℃ 下乾燥機中乾燥 20 分鐘，再昇溫至 120℃，且熱處理 25 分鐘、在手套型表面上製得固體皮膜物。最後，使該固體皮膜物自手套型剝離且製得手套形狀之浸漬模製物。該浸漬模製物之評估結果如表 1 所示。

(實施例 2 ~ 4、比較例 1 ~ 3)

除改變單體組成外，與實施例 1 相同製得固成分濃度 45%、pH 8.3 之共聚物乳膠 B ~ G。所得乳膠之物性如表 1 所示。

除各使用乳膠 B ~ G 來取代乳膠 A 外，與實施例 1 相同製得浸漬模製物。此等浸漬模製物之評估結果如表 1 所示。

由表 1 之浸漬模製物的評估結果可知，使用本發明之共聚物乳膠的實施例 1 ~ 4 之浸漬模製物，質感柔軟、拉伸強度

五、發明說明()

及水浸漬後強度高。對此而言，使用總酸基量小的乳膠 E 時，質感雖柔軟、惟其拉伸強度及水浸漬後之強度低（比較例 1）。而且，總酸基量大的乳膠 F 或乳膠 G 時，拉伸強度雖高、惟質感硬且於水浸漬後之強度變低（比較例 2、比較例 3）。

（實施例 5 ~ 10）

除使用表 2 所示之單體混合物外，與實施例 1 相同地製得乳膠 H ~ M。惟乳膠 M 於調製後乳膠之 pH 值為 5.6。

乳膠 H ~ M 之總酸基量係對 1 g 共聚物而言在 0.15 ~ 1.8 毫當量之範圍內。測定乳膠 H ~ M 之 CS1 值及 CS2 值，結果如表 2 所示。

除使用使 7 份混合有 1.0 份硫、1.5 份氧化鋅、0.7 份氧化鈦及 0.03 份氫氧化鉀、3.2 份水所調製的固成分濃度 50% 之加硫劑，且使用乳膠 H ~ M 來取代乳膠 A 外，與實施例 1 相同製得模製物。此等浸漬模製物之評估結果如表 2 所示。

實施例 5 ~ 10 之浸漬模製物之質感柔軟且拉伸強度高，在例示之範圍內其耐油性沒有很大的差別。而且，水浸漬後之強度亦高。

由表 2 之結果可知，使用 CS1 值及 CS2 值為 1.5% ~ 3.0% 之乳膠 H ~ J 所得的實施例 5 ~ 7 之浸漬模製物，具有優異的均勻成膜性。使用 CS2 值小於 1.5% 之乳膠 K 及 M 時，成膜性不充分且必須比製作沒有斑點之膜使用較為多量的乳膠（

五、發明說明()

實施例 8、實施例 10)。而若使用 CS1 值大於 3.0%之乳膠 L 時，成膜性稍微不充分、且必須比製作沒有斑點之膜使用較為多量的乳膠(實施例 9)。

(實施例 11 ~ 16)

除使用表 3 所示之單體混合物外，與實施例 1 相同地製得乳膠 N ~ T，對 100 份各乳膠之固成分而言添加 0.5 份抗老化劑。除使用含有此等抗老化劑之乳膠外，予實施例 1 相同地製得浸漬模製物。

而且，藉由珠磨機之分散方法係採用設有幾魯克尼亞(譯音)製之直徑 0.5mm 之珠(裝入量：混練容量之 80%)之連接混練分散機(RG-100：荒木鐵工製(股))，藉由乳液法之分散方法係採用在 55℃之條件下使用 TK 均混機(4D 型：特殊機化工業製)，各調製固成分濃度 50%之分散液。

此等之浸漬模製物的評估結果如表 3 所示。而且，皆具有均勻成膜性、質感柔軟、拉伸強度及水浸漬後之强度高。

由表 3 可知，添加苯酚系化合物時，所得的浸漬模製物具有優異的耐熱變色性及耐光變色性及耐變粉紅色性(實施例 11 ~ 13)。對此而言，添加芳香族胺化合物時，耐熱變色性及耐光變色性雖佳，惟耐變粉紅色性稍不佳(實施例 14 及 15)。此外，添加具過氧化物分解作用之二硫胺基甲酸鹽時，與苯酚系化合物相比其耐熱變色性、耐光變色性、耐變粉紅色性皆不佳(實施例 16)。

【發明效果】

五、發明說明()

如此藉由本發明可製得不會引起蛋白過敏、質感柔軟、機械強度優異的浸漬模製物以及為製得該物之浸漬模製用乳膠。

【圖面之簡單說明】

【第 1 圖】

第 1 圖係表示以共聚物之表面酸基量及共聚物乳膠之水相酸基量的測定方法，於共聚物乳膠中添加鹽酸時共聚物乳膠之導電度的變化。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明()

表 1

	實施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
(單體)							
丙烯腈(份)	34		45			20	25
苯乙烯(份)		20		50	50		
1,3-丁二烯(份)	59	65	50	48	50	50	60
甲基丙烯酸(份)	7	15				30	5
丙烯酸(份)			5				10
乳膠	A	B	C	D	E	F	G
(乳膠物性)							
總酸基量 (微當量)	1.07	1.51	1.02	0.46	0.02	3.25	2.44
(浸漬模製 物之物性)							
質感 (kg/cm ²)	46	38	52	30	10	100	82
拉伸強度 (kg/cm ²)	360	310	370	250	60	540	480
水浸漬後強 度(kg/cm ²)	250	200	260	240	51	90	120

五、發明說明 ()

表 2

	實施例					
	5	6	7	8	9	10
(單體)						
丙烯腈(份)	35	45	35	40	20	30
1,3-丁二烯 (份)	50	50	63	57	70	60
甲基丙烯酸 (份)	15	5	2	3	10	10
乳膠	H	I	J	K	L	M
(乳膠物性)						
CS1 值(%)	2.7	2.3	2.2	1.4	3.3	1.9
CS2 值(%)	2.2	1.7	1.5	0.6	2.5	1.2
(浸漬模製物 之物性)						
成膜性	○	○	○	×	△	×
膜厚(mm)	0.2	0.26	0.29	0.45	0.18	0.32
膜厚單分散 性比(%)	6	4.5	3.8	2.8	12.2	3.5
質感(kg/cm ²)	60	44	38	40	54	57
拉伸強度 (kg/cm ²)	420	340	300	310	390	400
耐油性 (%)JIS #3	2	0	2	2	3	2
烏賊油	11	4	12	12	12	11
汽油	23	12	22	21	26	23

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 ()

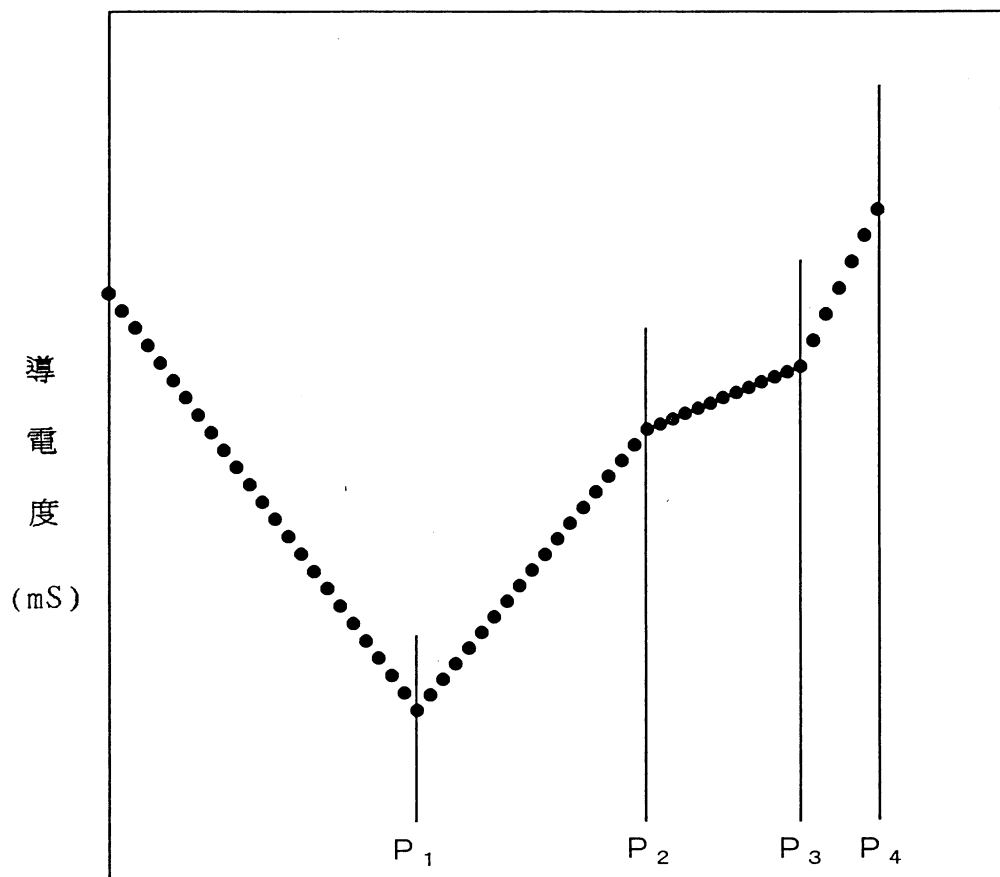
表 3

	實施例					
	11	12	13	14	15	16
(單體)						
丙烯腈(份)	23		45		34	20
苯乙烯(份)		44		42		
1,3-丁二烯(份)	65	50	53	56	59	68
甲基丙烯酸(份)	12	6	2	2	7	12
乳膠	N	P	Q	R	S	T
抗老化劑	2,5-二-第三-基氫醌	對-甲酚與二環丁二烯之丁基化反應生成物	丁基化壬基化苯酚	N-苯基-N'-(1,3-二甲基丁基)-對-苯二胺	N,N'-二-2-萘基-對-苯二胺	二硫代氨基甲酸鎳
熔點(℃)	172	115	< 30	44	225	85
分散方法	珠混練機	珠混練機	乳化	乳化	珠混練機	珠混練機
(浸漬模製物之物性)						
耐熱變色性	56.8	55.2	55.7	55.4	55.9	65.3
耐光變色性	52.7	50.9	51.2	50.3	51.5	60.2
耐變粉紅色性	0.18	0.10	0.12	3.21	3.12	2.10

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

第 1 圖



所添加的鹽酸之累計量 (Millimol)

公告本

申請日期	89.6.23
案 號	89 112443
類 別	C08F 36/04, 3/22, B29C 41/14, C08J 5/00, C08L 9/04

TP14043	修正
91年11月15日	補充
A4	
C4	

520379

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	浸漬模型用乳膠及浸漬模型物 (91年12月15日修正)
	英 文	Dip Forming Latex and Dip-formed Article
二、發明 創作人	姓 名	1. 萩原勝男 2. 太田久紀
	國 籍	1. ~ 2. 日本
	住、居所	1. ~ 2. 神奈川縣川崎市川崎區夜光一丁目2番1號
三、申請人	姓 名 (名稱)	日本傑恩股份有限公司 (日本ゼオン株式會社)
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	東京都千代田區丸の内二丁目6番1號
	代 表 人 姓 名	中野克彥

裝 訂 線

修正
補充

四、中文發明摘要(發明之名稱: 浸漬模型用乳膠及浸漬模型物)

本發明係有關一種不會引起蛋白過敏、質感柔軟、機械強度優異的浸漬模製物以及為製得該浸漬模製物之浸漬模製用乳膠。

本發明藉由使用由 10 ~ 90 重量%共軛二烯單體、0.1 ~ 20 重量%乙烯性不飽和酸單體、及 10 ~ 89.9 重量%可與此等共聚合之其他乙烯性不飽和單體所成的單體聚合而得的共聚物之乳膠中，使具有在構成乳膠之共聚物表面上結合或吸附的酸基量與該共聚物乳膠於水相中酸基量之合計以鹽酸當量換算為 1g 共聚物中具 0.1 ~ 2 毫當量之乳膠浸漬模製，以製得具有優異性能之浸漬模製物。

英文發明摘要(發明之名稱:)

Dip Forming Latex and Dip-formed Article

Provided is a dip-formed article and a latex for dip forming said article which will not cause protein allergy, has soft feeling and is excellent in mechanical strength.

In a copolymer latex obtained by polymerizing 10 to 90 wt% of a conjugated diene monomer, 0.1 to 20 wt% of an ethylenically unsaturated monomer, and 10 to 89.9 wt% of other ethylenically unsaturated monomers which can be copolymerized with these monomers, the total amount of the acid groups bound or adhered to the surface of the copolymer constituting the latex and the acid groups presented in the aqueous phase of said copolymer, converted and calculated as hydrochloric acid equivalent, is 0.1 to 2 meq of latex per gram of the copolymer, whereby a dip formed article having excellent property is obtained.

六、申請專利範圍

第 89112443 號「浸漬模型用乳膠及浸漬模型物」專利案

(91 年 12 月 15 日修正)

六、申請專利範圍：

1. 一種浸漬模製用乳膠，其係將 48～70 重量%之由 1,3-丁二烯、異戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-乙基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯及氯化戊二烯中選出之至少一種的共軛二烯單體、2～15 重量%之由丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、馬來酸、富馬酸、丁烯三羧酸、富馬酸單丁酯、馬來酸單丁酯、馬來酸-2-羥基丙酯、馬來酸酐、檸康酸酐、苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸、甲基乙烯基磺酸、(甲基)烯丙基磺酸、(甲基)丙烯酸-2-磺酸乙酯、2-丙烯醯胺-2-羥基丙烷磺酸、(甲基)丙烯酸-3-氯-2-磷酸丙酯、(甲基)丙烯酸-2-磷酸乙酯、及 3-芳氧基-2-羥基丙烷磷酸中選出之至少一種的乙烯性不飽和酸單體、及 20～50 重量%的含有可與此等共聚合之其他乙烯性不飽和腈單體及/或芳香族乙烯單體予以聚合所得的共聚物之乳膠，其特徵為在構成乳膠之共聚物表面上結合或吸附的酸基量與該共聚物乳膠於水相中酸基量之合計，以鹽酸當量換算為 1 克共聚物中具 0.1～2 微當量。

2. 如申請專利範圍第 1 項之浸漬模製用乳膠，其中乙烯

六、申請專利範圍

性不飽和腈單體係為自丙烯腈、甲基丙烯腈、富馬腈、 α -氯丙烯腈、及 α -氰基乙基丙烯腈中選出之至少一種。

3. 如申請專利範圍第 1 項之浸漬模製用乳膠，其中芳香族乙烯單體係自苯乙烯、甲基苯乙烯、乙基基甲苯、氯化苯乙烯、及羥基甲基苯乙烯中選出之至少一種。

4. 如申請專利範圍第 1 項之浸漬模製用乳膠，其中共聚物之乳膠係具有下述式(1)所定義的化學安定性指數 CS 值。

$$1.5\% \leq \text{CS2 值}、\text{CS1 值} \leq 3.0\%$$

5. 如申請專利範圍第 1 項之浸漬模製用乳膠，其中對 100 重量份乳膠固成分而言含有 0.1~3 重量份抗氧化劑所成。

6. 如申請專利範圍第 5 項之浸漬模製用乳膠，其中抗氧化劑係為苯酚系抗氧化劑。

7. 如申請專利範圍第 5 項之浸漬模製用乳膠，其中抗氧化劑在常溫下為固體，且其熔點比製造浸漬模製物所使用的最高溫度較低者。

8. 如申請專利範圍第 5 項之浸漬模製用乳膠，其中抗氧化劑係為藉由高速珠混練機予以粉碎者。

9. 一種浸漬模製物，其特徵為使如申請專利範圍第 1 項之浸漬模製用乳膠浸漬模製而成。

10. 如申請專利範圍第 9 項之浸漬模製物，其係薄物手

六、申請專利範圍

套。

11. 如申請專利範圍第 1 項之浸製模製用乳膠，其中在構成乳膠之共聚物表面上結合或吸附的酸基量與該共聚物乳膠於水相中酸基量之合計，以鹽酸當量換算為 1 克共聚物中具 0.46~1.51 毫當量。
12. 如申請專利範圍第 1 項之浸製模製用乳膠，其中乙烯性不飽和酸單體係為丙烯酸或甲基丙烯酸。
13. 如申請專利範圍第 1 項之浸製模製用乳膠，其中乙烯性不飽和腈單體係為丙烯腈。
14. 如申請專利範圍第 1 項之浸製模製用乳膠，其中芳香族乙烯單體係為苯乙烯。
15. 如申請專利範圍第 1 項之浸製模製用乳膠，其中共聚物之乳膠係將由 48~70 重量%之 1,3-丁二烯、2~15 重量%之丙烯酸或甲基丙烯酸、及 20~50 重量%之丙烯腈或苯乙烯所構成之單體予以聚合而得。
16. 如申請專利範圍第 1 項之浸製模製用乳膠，其中共聚物之乳膠係將由 50~70 重量%之 1,3-丁二烯、2~15 重量%之甲基丙烯酸、及 20~45 重量%之丙烯腈所構成之單體予以聚合而得。