(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 4 月 5 日(05.04.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/043893 A1

(51) 国際特許分類:
A41D 19/00 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)
A41D 19/04 (2006.01) *C08L 9/02* (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) *C08L 33/20* (2006.01)
C08F 236/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/073270

(22) 国際出願日: 2011 年 9 月 30 日(30.09.2011)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2010-221263 2010 年 9 月 30 日(30.09.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コッサン エスディーエヌ ビーエイチディー(**KOSSAN SDN BHD**) [MY/MY]; 41000 クラン、ジャラン・プラサン、82F Klang (MY). ミドリ安全株式会社 (**MIDORI ANZEN CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1508955 東京都渋谷区広尾五丁目 4 番 3 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): クー、シオン・フィ(**KHOO Siong Hui**) [MY/MY]; 26030 クアンタン、マラン、カンポン・スリ・ジャヤ、A14 Kuantan (MY). リン、ローレンス・シュー・ティアン(**LIN Lawrence Siau Tian**) [MY/MY]; 41050 クラン、スンガイ・ペナン、64C/KU3、ジャラン・セントサ、5 Kulang (MY). リー、シーク・ピング(**LEE Seek Ping**) [MY/MY]; 47800 プタリン・ジャヤ、バンダー・ウタマ、1/1A、ジャラン・BU、28 Petaling Jaya (MY). オング、エング・ロング(**ONG Eng Long**) [MY/MY]; 47410 プタリン・ジャヤ、トロピカーナ・リゾート、ジャラン・9/5、7 Petaling Jaya (MY). 榎本 憲秀(**ENOMOTO Norihide**) [JP/JP]; 〒1508955 東京都渋谷区広尾五丁目 4 番 3 号 ミドリ安全株式会社内 Tokyo (JP).

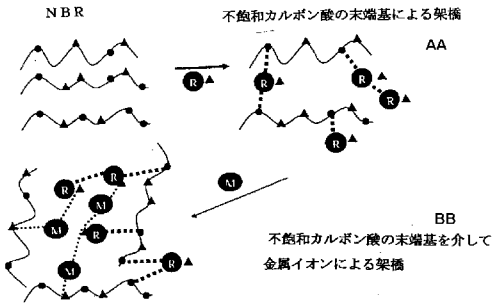
(74) 代理人: 田中 宏, 外(**TANAKA Hiroshi** et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目 19 番 14 号 邦楽ビル 7 階 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) **Title**: VULCANIZATION ACCELERATOR- AND SULFUR-FREE ELASTOMER RUBBER GLOVE FOR CLEAN ROOMS

(54) 発明の名称 : 加硫促進剤及び硫黄を用いないクリーンルーム用エラストマーゴム手袋

［図１］



AA Crosslinking by terminal unsaturated carboxylic acid group
BB Crosslinking by metal ion via terminal unsaturated carboxylic acid group

(57) **Abstract**: Provided is a glove comprising 25-30 wt% acrylonitrile, 62-71 wt% butadiene, and 4-8 wt% unsaturated carboxylic acid (100 wt% in total) and formed from an elastomer cross-linked by a bond comprising at least some substituent groups containing unsaturated carboxylic acid, with the remainder of the at least some substituent groups containing unsaturated carboxylic acid cross-linked by a bivalent metal. The glove does not contain sulfur, which is a crosslinking agent, or a sulfur compound, which is a vulcanization accelerator. The Mooney viscosity ($ML_{(1+4)}$(100°C)) of the elastomer cross-linked by a bond comprising at least some substituent groups containing unsaturated carboxylic acid is 100-220. The glove is characterized by: the thin-film elastomer glove not containing sulfur as a crosslinking agent or a sulfur compound as a vulcanization accelerator and having a thickness of 0.05-0.15 mm; the glove swelling ratio being 240-320 when the glove is formed; the tensile stress being 22-35 MPa; the elongation at break being 480-620%; the tensile stress at elongation of 500% being 15-35 MPa; the surface of the glove that comes in contact with a user being free of adhesiveness while the surface that comes in contact with substances during work being smooth; metal and metal salt impurities being eluted; and the amount of metal, metal salt, and anions contained therein being reduced.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/043893 A1

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

アクリロニトリル２５～３０重量%、ブタジエン６２～７１重量%及び不飽和カルボン酸４～８重量%（全体１００重量%）からなり、不飽和カルボン酸を有する少なくとも一部の置換基による結合により架橋され、不飽和カルボン酸を有する少なくとも一部の置換基の残余の置換基は２価金属により架橋されている、ムーニー粘度（ＭＬ（１＋４）（１００℃））が１００～２２０であるエラストマーから形成される手袋である。手袋は、架橋剤として硫黄及び加硫促進剤としての硫黄化合物を含まず、厚さが０．０５～０．１５ｍｍであり、手袋形成時の手袋膨潤比率は２４０から３２０であり、引張応力が２２～３５ＭＰａ、破断時の伸びは４８０～６２０%であり、伸び５００%における引張り応力は１５～３５ＭＰａであり、手袋の使用者の手と接する面は、粘着性をなくした状態とされ、作業時に物質と接触する面は平滑であり、不純物として含まれる金属または金属塩は溶出処理され、含まれる金属、金属塩または陰イオンの含有量は減少されている。

明細書

［発明の名称］加硫促進剤及び硫黄を用いないクリーンルーム用エラストマーゴム手袋

［技術分野］

［０００１］

本発明は、不飽和カルボン酸を添加し、又は添加することなくアクリロニトリルブタジエンに、さらに不飽和カルボン酸を添加することにより、アクリロニトリルブタジエンに不飽和カルボン酸を付加されている状態とした後に、第一段階の架橋および第二段階の架橋を行って得られる組成物を、モールド又はフォーマの表面にフィルム状に付着させ、架橋、硬化することにより得られる薄いフィルムの手袋であり、架橋剤である硫黄および加硫促進剤である硫黄化合物を含まないので、手袋の使用者はＩＶ型過敏症になることもなく、良好な衛生状態で使用でき、従来の架橋剤である硫黄および加硫促進剤である硫黄化合物を含んでいないにもかかわらず、強度や引張力のある状態で使用でき、発塵が少なく、ナトリウム、カルシウムなどの手袋に含まれる金属類や塩素が作業を通して製品に移動して製品不良をおこすことがないクリーンルーム用エラストマーゴム手袋に関する発明である。

［背景技術］

［０００２］

電子機器や精密加工分野の製品製造などの作業は、塵や埃を極端に低減させた状態に管理されているクリーンルーム内で行われる。クリーンルーム内で作業する作業者が使用するゴム手袋は、架橋剤として硫黄、または酸化亜鉛と架橋促進剤である硫黄化合物の存在下に材料を形成してきた。同時に硫黄化合物を含む加硫促進剤を用いることもある。ゴム手袋に架橋剤である硫黄及び加硫促進剤を含む手袋を作業者が使用すると、作業者の皮膚とゴム手袋が接触することによりＩＶ型過敏症の発症を引き起

こす場合があり、健康上の被害が問題となる。残念ながら、現在まで架橋剤及び加硫促進剤である硫黄及び硫黄化合物を用いないゴムによる手袋の実現は困難であるとされてきた。

このような手袋を用いると、使用者がＩＶ型過敏症の被害に悩まされてきた。半導体をはじめ精密作業の分野では塵や不純物が製品に触れ、蓄積され、製品の性能に悪影響を及ぼすことは好ましくないとされた。クリーンルーム用手袋は、伸びやすく又破断しにくいことなどの物理的な特性も要求されてきた。使用後の手袋はリサイクルすることが必要とされ、リサイクルが容易な材料により手袋は形成されていることが必要となる。

［０００３］

米国特許第５，０１４，３６２号（特許文献１）は、酸化亜鉛及び硫黄を用いることによるカルボキシル化ニトリルゴムの架橋方法である。典型的なカルボキシル化ニトリルゴムは種々な割合により形成されるアクリロニトリル、ブタジエン及び有機酸からなるセグメントから成り立っている。硫黄及び加硫促進剤を用いることによりブタジエンのサブセグメント中に共有結合による架橋を形成することができる。また、カルボキシル化アクリロニトリル（有機酸）の部分には酸化亜鉛などの金属酸化物及び他の金属塩など用いることにより、イオン結合が生じさせることができる。亜鉛イオンによるイオン性の架橋を行うとともに、硫黄による架橋を採用する。また、酸化亜鉛などの架橋剤としてＮＢＲの手袋を製造する方法として、米国特許第６６７３８７１号明細書（特許文献１）では、手袋などのエラストマー製品に関し、硫黄を含む架橋剤や加硫促進剤を使用せずに、酸化亜鉛などからなる金属酸化物を架橋剤としている。しかしながら、酸化亜鉛のみでは十分でないとされる。

米国特許第７００５４７８号明細書（特許文献２）では、エラストマーからなる製品を得るに際し、カルボキシル基を有するエラストマーを、（ａ）カルボン酸またはその誘導体、（ｂ）二価もしくは三価の金属を含む化合物及び（ｃ）アミンもしくは

アミノ化合物、（ｄ）前記ベースポリマー中のカルボン酸基の少なくとも一部を中和する中和剤を含む状態で反応させることを述べている。この際に、加硫促進剤である、チウラム、及びカルバメートを使用しない。ベースとなるポリマーには、天然ラテックスゴムおよび合成ラテックスポリマー（アクリロニトリルなど）、合成ブタジエンゴムおよびカルボキシル化ブタジエンゴムなどのブタジエンゴムなどを例示するがＭＭＡなどを含有しない。またカルボキシル化されたアクリロニトリルを用いるものでもない。この方法では前記（ｃ）アミンもしくはアミノ化合物を必須成分とする。アミン基又はアミノ基とカルボン酸誘導体と反応し、２価もしくは３価の金属と錯形成する。錯形成反応を利用する点で安定化することが困難となり、結果として安定した製品を得にくいことが指摘されている。

［０００４］

非特許文献１（Ａｎｄｒｅｗ Ｋｅｌｌｓ ａｎｄ Ｂｏｂ Ｇｒｏｂｅｓ「Ｃｒｏｓｓ－ｌｉｎｋｉｎｇ ｉｎ ｃａｒｂｏｘｙｌａｔｅｄ ｎｉｔｒｉｌｅ ｒｕｂｂｅｒ ｄｉｐｐｅｄ ｆｉｌｍｓ」ＬＡＴＥＸ２４－２５，Ｊａｎｕａｒｙ２００６，フランクフルト、ドイツ）には、僅かな量の硫黄と共に、硫黄含有加硫促進剤であるテトラメチルチウラム（ＴＭＴＤ）、２、２’－ジチオ－ビス（ベンゾチアゾール）（ＭＢＴＳ）、Ｎ－シクロヘキシルベンゾチアゾールースルフィンアミド（ＣＢＳ）及び亜鉛ジエチルチオカルバメート（ＺＤＥＣ）及び必要とされる酸化亜鉛からなる添加物を用いて、引張り強度の向上したラテックスを得たことが示されている。このことは逆に硫黄及び硫黄をベースとした加硫促進剤を用いることなく耐久性があるカルボキシル化ニトリルラテックス手袋を得ることは困難であることを示す。

自己架橋性の物質から手袋を製造する方法が試みられている一方、意図する手袋を製造するために必要な方法である自己架橋性の作用については、報文中には技術的な説明がなされていない。自己架橋性ラテックスの技術説明については十分な成果が得られていないことが分かる。

［０００５］

非特許文献２（Ｄｒ．ＳｏｒｅｎＢｕｚｓ「Ｔａｉｌｏｒｅｄ ｓｙｎｔｈｅｔｉｃ ｄｉｐｐｉｎｇ ｌａｔｉｃｅｓ：Ｎｅｗ ａｐｐｒｏａｃｈ ｆｏｒ ｔｈｉｎ ｓｏｆｔ ａｎｄ ｓｔｒｏｎｇ ｇｌｏｖｅｓ ａｎｄ ｆｏｒ ａｃｃｅｌｅｒａｔｏｒ－ｆｒｅｅ ｄｉｐｐｉｎｇ」ＬＡＴＥＸ２３－２４，Ｊａｎｕａｒｙ２００８，Ｍａｄｒｉｄ，Ｓｐａｉｎ）には、ＮＢＲラテックスを従来の硫黄架橋に替わる機能反応性基（Ｒ）による直接架橋方法及びＮＢＲラテックスのカルボキシル基間に酸化亜鉛により形成されるイオン結合による架橋方法の二つの方法から成り立っている。そして今後の技術の方向として、この方法は有望な方法であることを示している。不幸にして、共有結合において作用する機能性の基について具体的な説明はなされていない。その具体的に形成方法を提案して明確にするアプローチには成功していない。

またこの問題点に対しては本出願人が本出願と同日付で出願を行っている。

［０００６］

本発明者は加硫促進剤及び硫黄を用いないエラストマーゴム及びエラストマーゴム製品として、以下の発明を完成させた（「加硫促進剤及び硫黄を用いないエラストマーゴム及びエラストマーゴム製品」出願）。

「アクリロニトリル２５～３０重量％、ブタジエン６２～７１重量％及び不飽和カルボン酸４～８重量％（全体１００重量％）からなり、前記不飽和カルボン酸が有する少なくとも一部の置換基による結合により架橋が形成され、前記不飽和カルボン酸が有する少なくとも一部の置換基の残余の置換基はフリーな状態であるエマルジョンであり、架橋生成物のムーニー粘度（$ML_{(1+4)}$（１００℃））は１００～２２０であり、フィルム重量膨潤率は２００～４００％であることを特徴とするエラストマー組成物。」

「アクリロニトリル２５～３０重量％、ブタジエン６２～７１重量％及び不飽和カ

ルボン酸４～８重量％（全体１００重量％）からなり、前記不飽和カルボン酸が有する少なくとも一部の置換基による結合により共有結合が形成され、また前記不飽和カルボン酸が有する少なくとも一部の置換基の残余の置換基は２価金属イオンを介してイオン結合が形成されることにより架橋され、架橋生成物のフィルム重量膨潤率は２００～４００％であるエマルジョンであることを特徴とするエラストマー組成物。」を完成させて、これを用いて、「アクリロニトリル２５～３０重量％、ブタジエン６２～７１重量％及び不飽和カルボン酸４～８重量％（全体１００重量％）からなり、前記不飽和カルボン酸を有する少なくとも一部の置換基による結合により架橋され、不飽和カルボン酸を有する少なくとも一部の置換基の残余の置換基は２価金属により架橋されているエラストマーから形成される手袋であり、架橋剤である硫黄および加硫促進剤である硫黄化合物を含まず、前記不飽和カルボン酸を有する少なくとも一部の置換基による結合により架橋されたエラストマーのムーニー粘度（$ML_{(1+4)}$（１００℃））は１００～２２０であり、手袋の特性として、エラストマーの薄いフィルムの手袋は、架橋剤として硫黄及び加硫促進剤としての硫黄化合物を含まず、厚さが０．０５～０．１５ｍｍであり、手袋形成時の手袋膨潤比率は２４０から３２０であり、引張応力が２２～３５ＭＰａ、破断時の伸びは４８０～６２０％であり、伸び５００％における引張り応力は１５～３５ＭＰａであることを特徴とするエラストマーからなる手袋。」の発明を完成させた。

手袋中には微量であっても架橋手段である硫黄及硫黄化合物を含まない結果、従来から問題とされてきたＩＶ型過敏症を引き起こすことがない架橋手段を完成させることに成功した。同時に「厚さが０．０５～０．１５ｍｍであり、手袋形成時の手袋膨潤比率は２４０から３２０であり、引張応力が２２～３５ＭＰａ、破断時の伸びは４８０～６２０％であり、伸び５００％における引張り応力は１５～３５ＭＰａである。」

［０００７］

その結果、一般的な作業をするのに十分な性能を有する手袋を完成させた。この新規な手袋に対してクリーンルーム内において作業をする際に手袋に含まれる金属イオンなどが精密部品や精密部材に移行しない点の開発が必要とされた。

［０００８］

その結果、作業者は手袋をしていても、手袋をしていない状態と同じような状態で手に無理な力が作用せずに無理なく作業を進めることが必要とされる。又、これらの作業では、手袋の中に手を入れるときに手袋に粘着性があるときには、手は滑りにくくなり、手を差し込み難いことがある。指や手を曲げて伸ばしたときに手袋と手が密着して離れ難いことが起こることがある。このようなことは極力避けることができる特性が要求される。

クリーンルーム内に入るに当たり塵や埃を持ち込まない状態とする。クリーンルーム内での作業では人体から発生する汗や油等は製造物に付着しないように厳しく管理される。クリーンルーム内の作業で持ち込まれる生産品に対して塵や埃が付着することがないように細心の注意をすることが要求される。

作業者がクリーンルーム内で使用するクリーンルーム用手袋は、直接物品に触ることがある。仮に手袋に少量の不純物が含まれている場合には、手袋を介して不純物は製品に移行することとなり、移行した不純物が製品に対して直接影響を及ぼす結果となることが起ることが考えられる。手袋を介して製品に触れた場合には、手袋から半導体製造時において問題とされる不純物金属又は陰イオン（Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｆｅ、Ｐ、Cl^-、SO_4^{2-}、Ｚｎ、Ｐｂ、Ｃｒ、Ｃｄなど）が移行しないようにしなければならない。このようにするには、手袋内に含まれる量を減少させること、及び含まれる金属が移行しないようにすることなどの対策が必要となる。実際の測定に際しては、上記の金属の水への溶出量を測定して金属の移行する状態を測定し、この溶出量が個々に極めて少ないことが要求され、また洗浄後の手袋について汚染粒子が少なく発塵性が低いことも要求される。

［０００９］

クリーンルーム用手袋の発展の経緯を概観することにより、クリーンルーム用手袋についての問題点を明らかにする。

塵や金属が移行することを防止するには、（１）塵や金属の移行防止するために手袋に膜などを設けるもの及び（２）手袋を水洗するなどの手段を用いるものが知られている。塵や金属が変更され、量が増加した状況下では新たな方法が必要となる。

（１）塵や金属の移行防止膜を設けるものについては以下の通りである。

材料の選択及び塵の発生防止するものであることについては以下の通りである。無孔性透湿ウレタンフォームを用いて手袋を形成する方法（特許文献３　特開平５－１９５３０３号公報）、多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレン樹脂膜を用いて手袋を形成する方法（特許文献４　特開平７－２１６６１０号公報）、保護フィルム層により無塵状態であるヒートシール性フィルム層からなる手袋を作製し、保護フィルムを剥離することで手袋を得る方法（特許文献５　特開平９－１３７３１０号公報）等が挙げられる。これらは高度の材料を用いるものであり、製造に手間を要し、場合によっては、孔が存在するためにナトリウムイオン等の金属を少量ではあるが透過させることが行われてきた。良好な特性を有するゴム材料に対して対抗することができない。塩化ビニル樹脂はクリーンルーム用作業手袋として重金属の移行を阻止する条件を満たすことができるとされる（特許文献６　特開平１１－１２８２３号公報、特許文献７　特開平６－７９７３７号公報）。しかしながら、塩化ビニル樹脂を用いた場合にリサイクル行うときに塩素を発生する問題があり、この点では積極的な利用が難しい。

［００１０］

（２）手袋を水洗するなどの手段を利用する発明がある。新たな不純物金属や金属イオンが加わることや、量が増加した状況下では水洗だけでは処理できず、これを併用して新たな方法が必要となる。ゴム材料に含まれる金属が触れた対象物に移行する

ことを防止するために水による処理を行って、金属が含まれる量をできるだけ減少させ、使用時に金属の放出をなくそうとするものである。具体的には以下の通りである。

ゴム手袋からゴム手袋の触れた対象物への金属ナトリウムの移行量が２００ｐｐｂ以下とする発明（特許文献８　特開平１１－３０２９１１号公報）がある。具体的には、ナトリウムの含有量が少ないゴムラテックスは、上記の原料を用いて公知の重合方法で重合する。具体的には、重合に用いる反応缶や攪拌翼は、重合前にイオン交換水等で洗浄しておくこと。ナトリウムの含有量が少ないゴムラテックスは、化学式中にナトリウムを含まない原料からなるゴムラテックスを限外濾過したものを用いる。イオン除去のための後処理は、一般に、４０℃程度の流温水中に７２時間程度浸漬する。超純水中で振動を生じさせ、純水中に配置した手袋を超音波洗浄する。単に浸漬した場合に比べて、極めて短時間でゴム製手袋からのイオン除去が行う発明（特許文献９　特開平１０－２５６０７号公報）がある。全体のシステムとしては複雑すぎて工業化が困難である。

精密電子部品製造や半導体部品製造においては、ゴム手袋表面に付着した微粒子や該ゴム手袋に含有する金属イオンが、半製品や製品に悪影響を与えるため、予め純水や超純水で洗浄したゴム手袋が用いられている。「その表面抵抗率が低く、さらに超純水で洗浄した後においても、従来のものより表面抵抗率が低いディップ成形品」とし、カルボキシル基を有する単量体を共重合して成るアクリロニトリル－ブタジエンゴムラテックスに予め特定の両性界面活性剤を配合することにより、該ゴムが凝固することなく安定分散して成るラテックス組成物を用いる（特許文献１０　特開２００４－３００３８６号公報）。

水洗浄は得られたゴム手袋について含まれる金属イオンなどを除去するためには有効な手段である。しかしながら、用いる原料物質によっては金属イオンの含有する量も多い場合があり、水洗浄のみにより金属イオンによる金属の移動を排除しようとすることには無理がある。

［００１１］

クリーンルーム用手袋は、伸び及び破断などの物理的な特性が良好であることが要求される。手作業において十分に伸びが可能となり、作業者が意図する作業を完全に行うことができるようになる。このような作業では手と手袋の間が密着して離れにくくなることが多い。着脱が容易にできる手段には以下の方法がある。（１）手袋の内側表面にタルク等の粉体を散布すること。（２）手袋の内側に層を設けることにより手と手袋の間が密着することを防ぐこと。（３）塩素処理により手袋の内側表面に凸凹を設けること。（４）柔軟な材料を選択すること。

［００１２］

（１）手袋の内側表面にタルク等の粉体を散布することについては、以下の通りである。

粉体を散布する方法で得た手袋では、着脱時や装着している間に手袋から粉体が脱落するため、これを医療用手袋（手術用手袋）として用いた場合は、脱落した粉体によりトラブルが生ずる場合がある。この点で適当でない。

［００１３］

（２）手袋の内側に層を設けることにより手と手袋の間が密着することを防ぐ。具体的に以下の方法がある。

「樹脂粒子とラテックスとを含有する被覆剤から形成される内面被覆層を有するゴム手袋であって、該内面被覆層の表面の単位面積に観察される樹脂粒子のうち、その最大径が２～２０μｍであり、投影面積の合計の、単位面積に対する比率（投影面積率）が５～５０％であるゴム手袋。」（特許文献１１　特開２００２－８８５４１号）

「前もって形成した液体層に塩のような離散粒子の層を包埋し、層をゲル化または硬化パウダーフリー凝固剤の第一表面と、装着を容易にする改質酢酸ビニルポリマーが、シリコーン改質された第二表面を有するパウダーフリーの医療用手袋。」（特許文献１２　特表２００７－５２５３３６号公報）

「テクスチャード加工またはテクスチャード加工発泡表面を残すように離散粒子を溶解することにより製造したテクスチャード加工表面またはテクスチャード発泡被覆を有する手袋。」（特許文献１３　特表２００７－５２４７７２号公報）」

「支持本体と支持本体の内側表面上に存在する被覆とを含む弾性物品であり、支持本体は、弾性物質で作られた層を含み、内側表面と外側表面とを画成し、該被覆は、該物品の使用者と接する表面を画成し、その内部に使用者に対して利便を与えることのできる活性薬剤が保持されている架橋されたヒドロゲル網状構造を有し、該被覆が水性環境と接触したときに、該網状構造から該活性薬剤を放出できる手袋。」（特許文献１４　特表２００７－５１５５６５号公報）

米国特許第６７０９７２５号明細書（特許文献１５）では、「非粘着性かつ良好な滑り特性の手袋を提供するために、通常は７マイクロメートル以下の、低い摩擦係数を有する合成ポリマー薄層で手袋の表面を積層する。手袋のラテックスバリア層は、一般用界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム、一般用凝固剤である硝酸カルシウム等の皮膚刺激物、又は加硫促進剤及びラテックス蛋白等のアレルゲン、皮膚刺激やアレルギー反応を生じさせる他のゴム処理化学薬品を、ほとんど又は全く含んではならない状態にするために積層するものであり、ナトリウム及びカルシウムを含んではいけないことを述べており、これらが漏出しないようにするためにエラストマー層を積層する。」

［００１４］

（３）塩素処理により手袋の内側表面に滑りやすい平面を完成させると共に、わずかな凸凹を設けることを利用する。形成された手袋を塩素処理することができる。塩素処理は、通常は、形成された物品を塩素含有溶液か又は塩素含有ガスに接触させるステップを含む。プロセス中のこのステップの間に、形成された物品の外側表面と塩素が反応する。具体的には、塩素処理は、手袋の粘着性を減少するために用いられる（特許文献１６　特表２００４－５２６０６３号公報）。

塩素処理する部位を特定する方法としては以下の発明がある。

グリップ性と着脱性の双方に優れた特性を発揮する、クリーンルーム用や医療用として好適に使用できるＮＢＲ製作業用手袋では、その内面は塩素処理により滑り加工が施される。これにより、手袋本体の外面側（使用者が手袋本体を装着した状態で物などを掴む側）においては前述のグリップ特性を発揮しながら、手袋本体の内面側（使用者の手や手首に密着する側）においては所定の滑り性を発揮する手袋について述べている（特許文献１７　特開２００４－１３１８８５号公報）。

特表２０１０－５２０９２７号公報（特許文献１８）では、塩素化は、エラストマー物品から粉末を取り除き、着用を改善するように内面を改良し、外面での掌握力を弱くもすると述べる。

［００１５］

（４）ゴム手袋を形成する材料のべたつき（粘着性）をなくし、柔軟性を与えるための手段。

ＮＢＲ製手袋は、天然ゴムやポリ塩化ビニル製の手袋に比べて耐油性、耐磨耗性などに優れると共に、発塵性が低い、静電気の発生量が少ないなどの特性を有しているものの、ＮＢＲを素材とする手袋は、ＮＲに比べると非常に反発弾性が劣り柔軟性を欠き、物を掴んだときに手袋表面で滑り易いと言う欠点が指摘され、作業の安全性の点から問題視される。アルキルアクリレート－アクリロニトリル－アクリル酸またはメタクリル酸共重合ラテックスをＮＢＲラテックスにブレンドするとその皮膜は柔軟性に富み、水漏れ時にも滑りがほとんどないこと、またロジン系樹脂ラテックスとテルペン系樹脂ラテックスの一方もしくは両方をＮＢＲラテックス固形分に対して１～１０重量部添加すると強度低下が緩和され、実用性の基準とした２００ｋｇ／ｃｍ^{2}以上の引張強度を維持できる（特許文献１９　特開２０００－２９０８１６号公報）。

手袋本体をＮＢＲラテックス９４～９６ｗｔ％に少なくとも硫黄１～２ｗｔ％、加硫促進剤０．５～１ｗｔ％を配合した組成のＮＢＲラテックス材料により厚さ０．０

５～０．１５ｍｍの極薄状に成形し、手被覆部１は使用者の手を密着状に覆うよう形成し、手首被覆部２は手首とほぼ同寸又は裾部に向けてやや幅広となるよう形成し、手袋本体の内面を滑り加工処理した（特許文献２０　特開２００４－１３１８８５号公報）。これは製造加工の工程が複雑になるという問題点がある。手袋本体の内面には塩素処理することが好ましいと述べる。

［００１６］

以上の手袋の使用材料としては、皮膚と接触することを通じて遅延して現われるＩＶ型過敏症の発症を引き出すことのない健康上問題がない材料を必要としている。リサイクルすることが容易であることも必要とされる。その手袋の材料の特性は、クリーンルーム内の作業を行うに当たり、伸び及び破断などの物理的な特性が良好であることにより、使用者が意図するように手を動かして破断することなく、十分に伸ばすことが可能であり作業者が意図する作業を完全に行うことができること、このような作業では、手袋の中に手を入れにくく、又べとつきがある、そして、手と手袋の間が密着して離れないということがなく、快適に作業を進めることができる手袋が必要とされる。そして、クリーンルーム用手袋の品質は製品に直接影響を及ぼす。手袋が触れた物質に、半導体製造時において問題と去れる不純物金属及び陰イオン（Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｆｅ、Ｐ、Cl^-、SO_4^{2-}、Ｚｎ、Ｐｂ、Ｃｒ、Ｃｄなど）が手袋から移行せず、又、手袋の内側を、内面処理剤で処理を行った場合には、発塵性がないことである。上記の金属の水への溶出量で移行性を計ったとき、この溶出量が個々に極めて少ないこと、また洗浄後の手袋について汚染粒子数が少なく発塵性が低いことなどが要求される。

［先行技術文献］

［特許文献］

［００１７］

［特許文献１］米国特許第６６７３８７１号明細書、特開２００４－５２６０６

3号公報

[特許文献2] 米国特許第７００５４７８号明細書

[特許文献3] 特開平５－１９５３０３号公報

[特許文献4] 特開平７－２１６６１０号公報

[特許文献5] 特開平９－１３７３１０号公報

[特許文献6] 特開平１１－１２８２３号公報

[特許文献7] 特開平６－７９７３７号公報

[特許文献8] 特開平１１－３０２９１１号公報

[特許文献9] 特開平１０－２５６０７号公報

[特許文献１０] 特開２００４－３００３８６号公報

[特許文献１１] 特開２００２－８８５４１号公報

[特許文献１２] 特表２００７－５２５３３６号公報

[特許文献１３] 特表２００７－５２４７７２号公報

[特許文献１４] 特表２００７－５１５５６５号公報

[特許文献１５] 米国特許第６７０９７２５号明細書

[特許文献１６] 特表２００４－５２６０６３号公報

[特許文献１７] 特開２００４－１３１８８５号公報

[特許文献１８] 特表２０１０－５２０９２７号公報

[特許文献１９] 特開２０００－２９０８１６号公報

[特許文献２０] 特開２００４－１３１８８５号公報

[非特許文献]

[非特許文献1] Ａｎｄｒｅｗ Ｋｅｌｌｓ ａｎｄ Ｂｏｂ Ｇｒｏｂｅｓ「Ｃｒｏｓｓ－ｌｉｎｋｉｎｇ ｉｎ ｃａｒｂｏｘｙｌａｔｅｄ ｎｉｔｒｉｌｅ ｒｕｂｂｅｒ ｄｉｐｐｅｄ ｆｉｌｍｓ」ＬＡＴＥＸ２４－２５，Ｊａｎｕａｒｙ２００６，フランクフルト、ドイツ

［非特許文献２］Ｄｒ．ＳｏｒｅｎＢｕｚｓ「Ｔａｉｌｏｒｅｄ ｓｙｎｔｈｅｔｉｃ ｄｉｐｐｉｎｇ ｌａｔｉｃｅｓ：Ｎｅｗ ａｐｐｒｏａｃｈ ｆｏｒ ｔｈｉｎ ｓｏｆｔ ａｎｄ ｓｔｒｏｎｇ ｇｌｏｖｅｓ ａｎｄ ｆｏｒ ａｃｃｅｌｅｒａｔｏｒ－ｆｒｅｅ ｄｉｐｐｉｎｇ」ＬＡＴＥＸ２３－２４，Ｊａｎｕａｒｙ２００８，Ｍａｄｒｉｄ，Ｓｐａｉｎ

［発明の概要］

［発明が解決しようとする課題］

［００１８］

本発明が解決しようとする課題は、第一には、皮膚と接触することを通じて遅延して現われるＩＶ型過敏症の発症を引き出さない材料で形成されており、又その材料はリサイクルすることが容易である材料で形成されている新規なエラストマー手袋を提供することである。具体的には、その課題は、架橋剤である硫黄、硫黄と亜鉛などの金属酸化物の組み合わせ、亜鉛などの金属酸化物とすること、これに加硫促進剤である硫黄含有化合物を用いてエラストマーを架橋してきたことに替えて、これらを用いない新たな架橋剤を用いて新たな構造であるエラストマーを架橋することによる手袋を提供することである。

その課題の第二は、伸びやすく又破断しにくいことなどの物理的な特性を有しており、手袋をしていない状態と同じ状態で無理なく作業を進めることができる手袋を提供することである。

その課題の第三は、手袋の中に手をいれる場合にも手が滑りやすく手袋内に送り込まれ、手袋に手を差し込みしやすくし、指や手を曲げて伸ばしたときに手袋と手が密着することがない特性の手袋を得ることができるようにし、同時に、新たな架橋剤を使用したことによりエラストマー中に含まれる不純物金属及び陰イオンも変化し、これらの量が増えることが予想されるので、これら不純物金属及び陰イオンをできるだけ除去して、不純物金属及び陰イオンが作業している物品に移行しない程度の量とす

るクリーンルーム内で使用する手袋を提供することである。

［課題を解決するための手段］

［００１９］

本発明者らは前記課題について研究し、以下のことを見出して、課題を解決したゴム手袋を発明した。

（１）「アクリロニトリル２５～３０重量％、ブタジエン６２～７１重量％及び不飽和カルボン酸４～８重量％（全体１００重量％）からなり、前記不飽和カルボン酸が有する少なくとも一部の置換基による結合により架橋が形成され、前記不飽和カルボン酸が有する少なくとも一部の置換基の残余の置換基はフリーな状態であるエマルジョンであり、架橋生成物のムーニー粘度（$ML_{(1+4)}$（１００℃））は１００～２２０であり、フィルム重量膨潤率は２００～４００％であることを特徴とするエラストマー組成物。」

「アクリロニトリル２５～３０重量％、ブタジエン６２～７１重量％及び不飽和カルボン酸４～８重量％（全体１００重量％）からなり、前記不飽和カルボン酸が有する少なくとも一部の置換基による結合により共有結合が形成され、また前記不飽和カルボン酸が有する少なくとも一部の置換基の残余の置換基は２価金属イオンを介してイオン結合が形成されることにより架橋され、架橋生成物のフィルム重量膨潤率は２００～４００％であるエマルジョンであることを特徴とするエラストマー組成物。」を完成させて、これを用いて、「アクリロニトリル２５～３０重量％、ブタジエン６２～７１重量％及び不飽和カルボン酸４～８重量％（全体１００重量％）からなり、前記不飽和カルボン酸を有する少なくとも一部の置換基による結合により架橋され、不飽和カルボン酸を有する少なくとも一部の置換基の残余の置換基は２価金属により架橋されているエラストマーから形成される手袋であり、架橋剤である硫黄および加硫促進剤である硫黄化合物を含まず、前記不飽和カルボン酸を有する少なくとも一部の置換基による結合により架橋されたエラストマーのムーニー粘度（$ML_{(1+4)}$（１００℃））は１００～２２０であり、手袋の特性として、

エラストマーの薄いフィルムの手袋は、架橋剤として硫黄及び加硫促進剤としての硫黄化合物を含まず、厚さが０．０５～０．１５ｍｍであり、手袋形成時の手袋膨潤比率は２４０から３２０であり、引張応力が２２～３５ＭＰａ、破断時の伸びは４８０～６２０％であり、伸び５００％における引張り応力は１５～３５ＭＰａであることを特徴とするエラストマーからなる手袋。」の発明を完成させた。

その結果、本発明者らは、「アクリロニトリル２５～３０重量％、ブタジエン６２～７１重量％及び不飽和カルボン酸４～８重量％（全体１００重量％）からなり、前記不飽和カルボン酸を有する少なくとも一部の置換基による結合により架橋され、不飽和カルボン酸を有する少なくとも一部の置換基の残余の置換基は２価金属により架橋されているエラストマーから形成される手袋であり、架橋剤である硫黄および加硫促進剤である硫黄化合物を含まず、前記不飽和カルボン酸を有する少なくとも一部の置換基による結合により架橋されたエラストマーのムーニー粘度（$ML_{(1+4)}$（１００℃））は１００～２２０であり、手袋の特性として、エラストマーの薄いフィルムの手袋は、架橋剤として硫黄及び加硫促進剤としての硫黄化合物を含まず、厚さが０．０５～０．１５ｍｍであり、手袋形成時の手袋膨潤比率は２４０から３２０であり、引張応力が２２～３５ＭＰａ、破断時の伸びは４８０～６２０％であり、伸び５００％における引張り応力は１５～３５ＭＰａであることを特徴とするエラストマーからなる手袋。」の発明を完成させて、第一の課題を解決した。

（２）新たな架橋剤を用いて第一の課題を解決した手袋を得たのち、工程の一部に処理する手段を新しく設置して第二の課題を解決できることを見出した。

新しく設置した工程は以下のとおりである。

（ｃ）工程：凝固剤が付着されたモールド又はフォーマを５０～７０℃で乾燥させて、表面又は部分的に乾燥する工程

（ｈ）工程：モールド又はフォーマの表面にエラストマーを製造する組成物を付着させた状態たで、１２０～１５０℃、２０～３０分間処理して、架橋して硬化

させる工程

（３）第三の課題を解決した手袋を得たのち、工程の一部に処理する手段を新しく設置して課題を解決できることを見出した。

新しく設置した工程は以下のとおりである。

（ｊ）前記（ｉ）工程の、ポストリーチングをした後、乾燥した工程を経たエラストマーのフィルムの表面を、塩素処理して、エラストマーフィルムの表面のべたつき（粘着性）を除いた後、中和処理する工程

（ｋ）前記（ｊ）で得た表面を塩素処理したモールド又はフォーマ上のエラストマーのフィルムを水洗し、乾燥させる工程

（ｌ）モールド又はフォーマ上の塩素処理されたエラストマーのフィルムをはずして、裏側にする工程

（ｍ）裏返した手袋を塩素処理する工程（オフライン塩素処理)。

（ｎ）前記（ｍ）工程で手袋外側を塩素化した手袋を純水洗浄して乾燥する工程

（４）　手袋を製造する工程の全体は以下のとおりである。

モールド又はフォーマを用いてエラストマーの薄いフィルム状とした後、エラストマーの薄いフィルムからなる手袋を製造する一連の工程である。

（ａ）モールド又はフォーマを、洗浄液で洗浄して汚れを除去して、冷水で洗浄して乾燥する工程

乾燥しているモールド又はフォーマを直接ディッピング法又は凝集剤ディッピング法のいずかによる方法により行う。これらの使い分けは製品に応じて定まる。直接ディッピング法は本発明の処方により準備される混合物中に直接製品の乾燥したモールド又はフォーマにディッピングする。

（ｂ）モールド又はフォーマをＣａ２＋イオンを８～１７重量％含む凝固剤溶液中に浸す工程

凝固剤は、硝酸カルシウムを水中に添加してＣａ２＋イオンは、カルシウムを

８～１７重量％、好ましくは８．０～１７．０重量％含む水溶液として調製されている。この中にモールド又はフォーマを浸漬する。その結果、モールド又はフォーマの表面に凝固剤を付着させる。時間は適宜定めることができる。一般には１０～２０秒間である。湿潤剤及び抗粘着剤を展化することもできる。具体的にはステアリン酸亜鉛及びステアリン酸カルシウムである。

（ｃ）凝固剤が付着されたモールド又はフォーマを５０～７０℃で乾燥させて、表面又は部分的に乾燥する工程

凝固剤が付着されたモールド又はフォーマを５０～７０℃で乾燥させて、表面又は部分的に乾燥する。

（ｄ）前記（ｃ）工程で得た凝固剤が付着されたモールド又はフォーマを、エラストマーを製造する組成物中に１～２０秒間、２５～３５℃の温度条件下に浸す工程

凝固剤が付着されたモールド又はフォーマを、エラストマーを製造する組成物中に１～２０秒間、２５℃～３５℃の温度条件下に浸すことにより、エラストマーを製造する組成物を付着させる。浸す工程は数回にわたり行う。通常２回以上複数回行う。

（ｅ）水洗して薬剤を取り除く（リーチング）工程

部分的に乾燥されたラテックスによりコートされたモールド又はフォーマは、熱水（３０～７０℃）中で９０～１４０秒の間、リーチングタンク中でリーチングされる。

（ｆ）ビーディング（袖巻加工）工程

リーチング工程が終了した後、ビーディング（袖巻加工）を行う。

（ｇ）炉内乾燥工程

手袋フォーマは８０～１２０℃で２５０～３００秒の間乾燥される。

（ｈ）モールド又はフォーマの表面にエラストマーを製造する組成物を付着さ

せた状態たで、１２０～１５０℃、２０～３０分間処理して、架橋して硬化させる工程

（ｉ）前記（ｈ）工程で得たモールド又はフォーマの表面の２価金属を架橋剤として含むエラストマーのフィルムの表面をポストリーチング（水洗して含まれる薬剤を除去する）した後、乾燥する工程

ポストリーチングは３０～８０℃、６０秒から８０秒間である。

（ｊ）前記（ｉ）工程の、ポストリーチングをした後、乾燥した工程を経たエラストマーのフィルムの表面を、塩素処理して、エラストマーフィルムの表面のべたつき（粘着性）を除いた後、中和処理する工程

塩素処理は、モールド又はフォーマ上で乾燥した状態の架橋されているエラストマーフィルムを処理槽中の塩素濃度５０ｐｐｍ～２００ｐｐｍの水溶液に浸す。その結果、エラストマーの手袋の形態をしたフィルムの表面が反応して表面の厚さが僅かに減少する。

（ｋ）前記（ｊ）で得た表面を塩素処理したモールド又はフォーマ上のエラストマーのフィルムを水洗し、乾燥させる。この段階で表面のべたつき（粘着性）を除去されている。

（ｌ）モールド又はフォーマ上の塩素処理されたエラストマーのフィルムをはずして、裏側にする工程

モールド又はフォーマ上の塩素処理されたエラストマーのフィルムを、モールド又はフォーマからはずして、処理された面が裏面となるように裏返し行う。この段階までがオンラインの工程である。手袋の中で手と触れる部分を滑らかにして、手が手袋の中で滑りやすい状態となった手袋を得る。

（ｍ）裏返した手袋を塩素処理装置に入れ、塩素水を加えて手袋を浸し、塩素処理を行う工程（オフライン塩素処理）。

手袋を塩素処理装置に入れ、塩素水を加えて手袋を浸し、かくはんしながらオフ

ライン塩素処理を行う。塩素処理条件は以下のとおり。

手袋を塩素処理装置に入れ、塩素水を加えて手袋を浸し、オフライン塩素処理を行う。塩素処理装置は、横向きにした円筒状のカゴを備えており、カゴの中に手袋を入れて回転させることにより、かくはんしながら処理を行った。塩素処理条件は以下のとおり。

プレ洗浄：　７～１３分間

塩素濃度：　５０～７０ｐｐｍ

塩素水温度：　２５～３０°Ｃ

塩素処理時間：　７～１３分間

中和処理時間：　５～１０分間

リンシング１：　１０分間

リンシング２：　１０分間

リンシング３：　１０分間

プレ乾燥：　室温１３～１８分間

乾燥温度：　７０℃±１５℃

乾燥時間：　１６０～２００分間(タンブラードライヤー使用)

冷却時間：　２０～４０分間

（ｎ）前記（ｍ）工程で手袋外側を塩素化した手袋を純水洗浄し乾燥する工程

引き続いて純水洗浄をおこなった。

数量：　手袋５０００枚（３０Ｋｇ）

水量：　５００～６００Ｌ（１回目、２回目）

純水条件：　抵抗率１８ＭΩ・ｃｍ以上のイオン交換水

水温：　２０～３０℃

洗浄時間：　１０～２０分間(１回目、２回目とも)

洗浄手順：　洗浄(１回目)後、排水、洗浄、洗浄、遠心分離脱水、乾燥の各工程

[洗浄１回目と２回目の間に脱水工程なし]

乾燥温度： ６５℃±１５℃

乾燥時間： １時間

なお、（ａ）から（ｌ）までは、オンライン処理で行うことができる。これに続く（ｍ）から（ｏ）までは、オフラインで処理できる。

[発明の効果]

[００２０]

本発明によれば、架橋剤である硫黄および加硫促進剤である硫黄化合物を用いないので、ＩＶ型過敏症の発症を抑えることができ、衛生上好ましいこと、伸びやすく又破断しにくい特性を有しており、作業をする際に余計な束縛を受けないので、使用しやすいこと、手袋の中に手をいれる場合にも手が滑りやすく手袋内に送り込まれ、手袋に手を差し込みしやすく作業しやすいこと、指や手を曲げて伸ばしたときに手袋と手が密着することがないこと、エラストマー中に含まれる不純物金属及び陰イオンも変化し、これらの量が増えることがあり得るので、不純物金属及び陰イオンをできるだけ除去して、不純物金属及び陰イオンが作業している物品に移行しない程度の量とすることができ、クリーンルーム内で作業をする際に金属などが多に移行することを防止し、良好な精密機械を製造できる。

[図面の簡単な説明]

[００２１]

[図１] 本発明の原料組成物を架橋する状態を示す図である。

[図２] 本発明の架橋を行う状態と従来の架橋を行う状態を説明する図である。

[図３] 本発明と従来品に含まれる揮発性の未反応ＭＭＡモノマー量を示す図ある。図３の下図（本発明の場合）は７４６ＳＸＬの揮発性の未反応ＭＭＡモノマー量を示す。図３の上図（従来品の場合）は揮発性の未反応ＭＭＡモノマー量を示す図ある。

［図４］　図４の上図は、本発明の７４６ＳＸＬのラテックス粒子径の測定結果である。図４の下図は、従来品の６３２２のラテックス粒子径の測定結果である。

［図５］本発明の手袋の試料（エマルジョン水溶液をキャステイングし、40℃で 72時間減圧乾燥したエマルジョンフィルムを使用した）により、動的粘弾性物性である貯蔵モジュラス貯蔵弾性率Ｅ’、損失モジュラスＥ’’、損失正接ｔａｎδを引張りモードで計測した結果から動的粘弾性のマスターカーブ計算した結果を示す図である。

［図６］従来品ＶＥＲＴＥ７１０の試料により（図５と同様）、動的粘弾性物性である貯蔵モジュラス貯蔵弾性率Ｅ’、損失モジュラスＥ’’、損失正接ｔａｎδを引張りモードで計測した結果から動的粘弾性のマスターカーブを計算した結果を示す図である。

［図７］ＳＸＬ（本発明品、ガラス転位温度―１０．１℃）、６３２２（ガラス転位温度―１２．２℃）、ナイポール５５０について、損失正接ｔａｎδを比較した図である。

［図８］ＣＨＭ系原料エマルジョン（本発明の原料エマルジョン）と製品手袋の損失正接ｔａｎδを比較した図である。

［図９］硫黄加硫系原料エマルジョンと製品手袋の損失正接ｔａｎδを比較した図である。

［図１０］ＣＨＭ系原料エマルジョン（本発明の原料エマルジョン）と硫黄加硫系原料エマルジョンと損失正接ｔａｎδを比較した図である。

［図１１］手袋製品について未加硫ゴム量と重量膨潤比率の関係を調査した図である。

［図１２］手袋の表面抵抗率の測定装置を示した図である。

［図１３］手袋装着時抵抗値の測定装置を示した図である。

［図１４］手袋の電荷減衰の測定装置を示した図である。

［図１５］Ａは本発明の薬指外側表面を示す図及び本発明の手袋の薬指外側表面の

元素の存在を示す図である。Ｂは従来品の薬指外側表面を示す図及び従来品の手袋の薬指外側表面の元素の存在を示す図である。

[図１６]本発明の手袋と従来の硫黄／亜鉛架橋手袋の表面の電子顕微鏡写真である。

[発明を実施するための形態]

[００２２]

本発明は、アクリロニトリルブタジエン、又はアクリロニトリルブタジエン不飽和カルボン酸に不飽和カルボン酸を付加させて得られるアクリロニトリルブタジエン不飽和カルボン酸について、（１）第一段階の架橋が形成されたアクリロニトリルブタジエン不飽和カルボン酸のエマルジョンのエラストマー組成物、（２）第一段階の架橋が形成され後に、第二段階の架橋が形成されたアクリロニトリルブタジエン不飽和カルボン酸のエマルジョンのエラストマー組成物を得る。（３）得られた前記（２）の、第二段階の架橋が形成されたアクリロニトリルブタジエン不飽和カルボン酸のエマルジョンのエラストマー組成物を用いて、新しい特性の手袋を得る。前記（１）から（３）で得られる生成物は特有の物性を有するものである。

[００２３]

（１）第一段階の架橋が形成されたアクリロニトリルブタジエン不飽和カルボン酸のエマルジョンのエラストマー組成物は以下のとおりである。

アクリロニトリルブタジエン、又はアクリロニトリルブタジエン不飽和カルボン酸に不飽和カルボン酸を付加させて得られるアクリロニトリルブタジエン不飽和カルボン酸に付加させた不飽和カルボン酸の末端基と、他のアクリロニトリルブタジエン、又はアクリロニトリルブタジエン不飽和カルボン酸にカルボン酸を付加させて得られるアクリロニトリルブタジエン不飽和カルボン酸の付加させた不飽和カルボン酸の末端基を反応させることにより結合させることにより、第一段階の架橋を形成した、ア

クリロニトリルブタジエン、又はアクリロニトリルブタジエン不飽和カルボン酸に不飽和カルボン酸を付加させて得られるアクリロニトリルブタジエン不飽和カルボン酸エラストマーからなるエマルジョンである。

生成物のアクリロニトリルブタジエン不飽和カルボン酸は、アクリロニトリル２５～３０重量%、ブタジエン６２～７１重量%及び不飽和カルボン酸４～８重量%（全体１００重量%）からなり、各成分の量比により特定される。架橋が形成されると考えられる部分はブタジエン６２～７１重量%と多い量により形成されている。架橋に用いられる不飽和カルボン酸はである３成分のなかでは最も少ない。

［００２４］

第一段階の架橋を形成した、アクリロニトリルブタジエン、又はアクリロニトリルブタジエン不飽和カルボン酸に不飽和カルボン酸を付加させて得られるアクリロニトリルブタジエン不飽和カルボン酸エラストマーからなるエマルジョンの特性は、以下のとおりである。

アクリロニトリル２５～３０重量%、ブタジエン６２～７１重量%及び不飽和カルボン酸４～８重量%（全体１００重量%）からなり、前記不飽和カルボン酸が有する少なくとも一部の置換基による結合により架橋が形成され、前記不飽和カルボン酸が有する少なくとも一部の置換基の残余の置換基はフリーな状態であるエマルジョンであり、架橋生成物はムーニー粘度（$ML_{(1+4)}$（１００℃））は１００～２２０であり、フィルム重量膨潤率は２００～４００%であることを特徴とするエラストマー組成物。

［００２５］

アクリロニトリル２５～３０重量%、ブタジエン６２～７１重量%及び不飽和カルボン酸４～８重量%（全体１００重量%）からなる原料組成物は組成物を分散剤の存在下に原料組成物を混合して得ることができる。

アクリロニトリルブタジエンに不飽和メタクリル酸を付加している混合物は以下の

混合物を購入して用いることができる。

カルボキシル化アクリロニトリルポリブタジエンラテックス（シントマー社製ＳＸＬ－ＸＮＲＲ、シントマー社７４６ＳＸＬ）を用いることができる。また、Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｌａｔｅｘ社のＰｕｒｅ ＰｒｏｔｅｃｔやＳｈｉｎ Ｆｏｏｎｇ Ｃｏｍｐａｎｙ社のＰｏｌｙａｃ５６０から選んで使用することができる。

アクリロニトリルブタジエンに不飽和メタクリル酸を付加している不飽和カルボン酸には末端基が形成されているものの、他のアクリロニトリルブタジエンに不飽和メタクリル酸を付加している不飽和カルボン酸には末端基の間で結合は形成されていないものであると考えられる。

［００２６］

架橋に用いられる不飽和カルボン酸の末端基は、他の不飽和カルボン酸の末端基と結合を形成できるものであれば、適宜採用できる。結合に用いられる不飽和カルボン酸の末端基は、カルボキシル基、メチロールアミド基、カルボキシル基とジアミンの反応生成物、及びカルボキシル基とアルキルジアミンとの反応生成物、及びカルボキシル基とアルキルアルコールとの反応生成物から選ばれる結合である。これらの末端基は、不飽和カルボン酸に直截導入することができるし、置換などの手段などにより適宜導入することができる。

架橋は４０℃程度の加熱により行う。水の存在下に界面活性剤の存在下に行う。

［００２７］

架橋の形成反応は、以下のとおりである。

アクリロニトリルブタジエン、又はアクリロニトリルブタジエン不飽和カルボン酸に不飽和カルボン酸を付加させて得られるアクリロニトリルブタジエン不飽和カルボン酸に付加させた不飽和カルボン酸の末端基と、他のアクリロニトリルブタジエン、又はアクリロニトリルブタジエン不飽和カルボン酸にカルボン酸を付加させて得られるアクリロニトリルブタジエン不飽和カルボン酸の付加させた不飽和カルボン酸の末端基を反応させることにより結合させることにより、第一段階の架橋を形成した、ア

クリロニトリルブタジエン、又はアクリロニトリルブタジエン不飽和カルボン酸に不飽和カルボン酸を付加させて得られるアクリロニトリルブタジエン不飽和カルボン酸エラストマーを製造する。これは以下の反応方法と同義である。

最初に不飽和カルボン酸（又はメタクリル酸）を添加し、又は添加することなくアクリロニトリルブタジエンに、不飽和カルボン酸（又はメタクリル酸）を添加することにより、不飽和カルボン酸（又はメタクリル酸）を、アクリロニトリルブタジエンエラストマーを形成した後、またはアクリロニトリルブタジエン重合体に対して、不飽和カルボン酸（又はメタクリル酸）を添加することにより、不飽和カルボン酸（又はメタクリル酸）にアクリロニトリルブタジエンのアクリロニトリルブタジエン部分の間、又はアクリロニトリルブタジエン間に不飽和カルボン酸（又はメタクリル酸）重合体を付加している不飽和カルボン酸（又はメタクリル酸）にアクリロニトリルブタジエン又はアクリロニトリルブタジエン不飽和カルボン酸（又はメタクリル酸）を付加したエラストマーである。

［００２８］

前記の態様としては、アクリロニトリルとブタジエンを乳化重合させて、アクリロニトリルとブタジエン重合体を調製する。最初に不飽和カルボン酸（又はメタクリル酸）を添加することにより、不飽和カルボン酸（又はメタクリル酸）とアクリロニトリルブタジエンの共重合体を得る（ケース１）。他の場合である、最初に不飽和カルボン酸（又は又は、メタクリル酸）を添加しない場合は、アクリロニトリルとブタジエン重合体そのものを用いる（ケース２）。

以上が最初に不飽和カルボン酸（又はメタクリル酸）を添加し、又は添加することなくアクリロニトリルブタジエンの意味である。ケース１の場合の不飽和カルボン酸（メタクリル酸）量は、わずかな量を添加することを意味する。

最初に不飽和カルボン酸（又はメタクリル酸）を添加して、不飽和カルボン酸、メ

タクリル酸とアクリロニトリルブタジエンの重合体を得たものに対して、更に不飽和カルボン酸（又はメタクリル酸）を添加して、前記同一又は異なる重合体のブタジエン部分の間に不飽和カルボン酸（又はメタクリル酸）を存在させている不飽和カルボン酸（又はメタクリル酸）とアクリロニトリルブタジエン重合体を得る（ケース３）。

最初に不飽和カルボン酸（又はメタクリル酸）を添加しない、アクリロニトリルとブタジエン重合体に、不飽和カルボン酸（又はメタクリル酸）を添加して、前記同一又は異なる重合体のブタジエン部分の間に不飽和カルボン酸（又はメタクリル酸）を存在させている不飽和カルボン酸（メタクリル酸）とアクリロニトリルブタジエン重合体を得る（ケース４）。

［００２９］

ケース３及びケース４において生起する反応は以下の通りである。

アクリロニトリルブタジエンのブタジエン部分は活性である。これらの部分にはアクリロニトリルブタジエンに不飽和カルボン酸（又はメタクリル酸）が付加されて、分枝ができたり、又はグラフト重合したりして延長されたりすることが起こる。

場合によっては、前記不飽和カルボン酸（又はメタクリル酸）が付加されて隣接するもう一方のブタジエン部分は活性性の部分との間で分枝が生じたり、又はグラフト重合したりする状態を介して存在する。

［００３０］

以上の一部の末端基を介して他のアクリロニトリルブタジエンエラストマー不飽和カルボン酸の末端基と結合しており、残余の少なくとも他の一部は結合していない状態として残された状態となっているエラストマー組成物が第一段階の架橋である。

［００３１］

第一段階の架橋により得られるアクリロニトリルブタジエン不飽和カルボン酸エラストマーの特性は、実測により以下の状態であることを確認した。

ムーニー粘度（$ML_{(1+4)}$（１００℃））の範囲は、１００～２２０未満である。

２２０を超える場合には分子量が高く、加工性がよくない結果となる。１００未満の場合には強度を保って、フィルムを形成すること自体が困難となる。類似品でムーニー粘度を比較してみると、シントマー社７４６ＳＸＬは１２８程度、従来品である６３２２が１２２、ナイポールが９４程度である。また、一般にＮＢＲのムーニー粘度は３０～１３０である。

この段階の架橋ではムーニー粘度を用いることにより、従来品に比較して高分子量（重量平均）であることがわかる。

架橋により製造されるエマルジョン組成物を製造する際に少量の硫黄であっても含有していないし、また加硫促進剤も用いていないので、加硫促進剤が含まれる場合に引き起こされる遅延型のＩＶ型過敏症の心配はない。

［００３２］

第一段階の架橋により得られたがエマルジョン組成物を４０℃程度の温度でフィルム状に加工し、フィルム重量膨潤率を測定することができる。その結果、フィルム重量膨潤率は２００～４００％である特性を示していることがわかった。

フィルム重量膨潤率は、以下のように定義される。

フィルム重量膨潤率（％）

＝膨潤後の重量（ｇ）×１００/膨潤前の重量（ｇ）－１００

フィルム重量膨潤率が２００～４００％である特性は、４０℃の乾燥処理のみで、架橋処理をしなくてもある程度架橋されたフィルムが得られることを示す。これは、第一段階の架橋によるもので、このため本発明においては硫黄架橋を行わなくても十分な物性（引張強度、破断強度など）の手袋を得られると考えられる。

また、フィルム重量膨潤率が２００～４００％である特性とは、特性として柔軟性にあることを示している。

第一段階の架橋により得られたエマルジョン組成物は、前記固有のムーニー粘度の範囲とフィルム重量膨潤率の範囲の組み合わせた結果が第一段階の架橋が終了した段

階での特性である。その結果、比較的高分子量にも関わらず、柔軟性のあるという良好な特性を有していることが明らかとなった。

実測結果のうち、後で述べるように、ムーニー粘度１５１、フィルム重量膨潤率２８７％およびムーニー粘度１８０、フィルム重量膨潤率３３６％の結果を得たものである。

［００３３］

（２）第一段階および第二段階の架橋されたエマルジョンエラストマー組成物は以下のとおりである。

アクリロニトリル２５～３０重量％、ブタジエン６２～７１重量％及び不飽和カルボン酸４～８重量％（全体１００重量％）からなり、前記不飽和カルボン酸が有する少なくとも一部の置換基による結合により共有結合が形成され、また前記不飽和カルボン酸が有する少なくとも一部の置換基の残余の置換基は２価金属イオンを介してイオン結合が形成されることにより架橋され、フィルム重量膨潤率は２００～４００％であるエマルジョンであるエラストマー組成物である。ムーニー粘度は、２価金属イオンによる架橋のため測定することができなかった。

［００３４］

第二段階の架橋を行う場合には、前記第一段階の架橋後のエラストマー組成物に金属イオンをよるイオン結合による架橋を行う。

エラストマー組成物１００ｐｈｒ、２価金属酸化物からなる架橋剤０．５～４．０ｐｈｒを含み、ｐＨを９～１０にするためのｐＨ調整剤０．１～２．０ｐｈｒ、分散剤０．５～２．０ｐｈｒ及び水からなり、水量はこれらを混合したときに生ずる全固相物質（ＴＳＣ）の濃度を１８～３０重量％となるように添加しエマルジョン組成物を製造する。

前記のエラストマー組成物は、第一段階で生成したエマルジョンエラストマーである。具体的には、アクリロニトリル２５～３０重量％、ブタジエン６２～７１重量％

及び不飽和カルボン酸４～８重量％（全体１００重量％）からなり、前記不飽和カルボン酸が有する少なくとも一部の置換基による結合により架橋が形成され、前記不飽和カルボン酸が有する少なくとも一部の置換基の残余の置換基はフリーな状態であるエマルジョンであり、架橋生成物はムーニー粘度（$ML_{(1+4)}$（１００℃））は１００～２２０であり、フィルム重量膨潤率は２００～４００％であるエマルジョンエラストマー組成物である。

前記アクリロニトリル２５～３０重量％、ブタジエン６２～７１重量％及び不飽和カルボン酸４～８重量％（全体１００重量％）は、不飽和カルボン酸を有し、又は有していないアクリロニトリルブタジエンに、不飽和カルボン酸を付加させて得られる。

前記不飽和カルボン酸が有する少なくとも一部の置換基による結合に用いられる不飽和カルボン酸の末端基は、カルボキシル基、メチロールアミド基、カルボキシル基とジアミンの反応生成物、及びカルボキシル基とアルキルジアミンとの反応生成物、及びカルボキシル基とアルキルアルコールとの反応生成物から選ばれる結合を形成しており、これらの一部の末端基を介して他のアクリロニトリルブタジエンエラストマー不飽和カルボン酸の末端基と結合しており、少なくとも他の一部は結合していない状態であるエラストマー組成物である。

［００３５］

この処理により、アクリロニトリルブタジエンカルボン酸に付加させた不飽和カルボン酸の末端基であり、フリーの状態の末端基については、同じく、アクリロニトリルブタジエン不飽和カルボン酸に付加させた不飽和カルボン酸の末端基であり、フリーの状態の末端基について、２価金属イオン、具体的には、亜鉛金属イオンによるイオン結合を形成し、２価金属イオンによる架橋を行うことができる。

［００３６］

末端基を形成する反応により分枝が形成され、又はグラフト重合したのち、不飽和カルボン酸（又はメタクリル酸）による反応によりカルボキシル化されている部分と、

一方のブタジエン部分又はさらに他のブタジエン部分に同様に反応して不飽和カルボン酸モノマー（又はメタクリル酸）とが２価金属イオンにより結合されることとなる）図１の左下の図及び図２の右側の図である。

単に前記反応により分枝が形成され、又はグラフト重合したのちに、その段階で停止した状態に留まるものもある。この部分間に対して２価金属イオンが結合して、イオン結合が形成されることもある。

［００３７］

上記の架橋処理はカルボキシル化されたアクリロニトリルブタジエンに対して以下の反応を生起しているものと考えられる。考えられる架橋反応は以下の通りである。

（ア）メタクリル酸モノマーが、カルボキシル化されたアクリロニトリルブタジエンのブタジエン部分の二重結合炭素にグラフト重合する。メタクリル酸のカルボキシル基がカルボキシル化されたアクリロニトリルブタジエンのカルボキシル基と亜鉛イオンを介してイオン結合することにより架橋を形成する。

（イ）二量体以上のメタクリル酸重合体が、カルボキシル化されたアクリロニトリルブタジエンのブタジエン部分の二重結合炭素にグラフト重合する。メタクリル酸のカルボキシル基が、カルボキシル化されたアクリロニトリルブタジエンのカルボキシル基と亜鉛イオンを介してイオン結合することにより、架橋を形成する。

（ウ）メタクリル酸モノマーが、カルボキシル化されたアクリロニトリルブタジエンのブタジエン部分の二重結合炭素間を架橋する。メタクリル酸のカルボキシル基は、カルボキシル化されたアクリロニトリルブタジエンのカルボキシル基と亜鉛イオンを介してイオン結合する。

（エ）二量体以上のメタクリル酸重合体が、カルボキシル化されたアクリロニトリルブタジエンのブタジエン部分の二重結合炭素間を架橋する。メタクリル酸のカルボキシル基は、カルボキシル化されたアクリロニトリルブタジエンのカルボキシル基と亜鉛イオンを介してイオン結合する。

[００３８]

従来の硫黄による加硫反応及び金属イオンによるイオン架橋を用いてきた場合（図２の左側）と本発明の反応性ビニル化合物による事前架橋及び金属によるイオン架橋（図２の右側）を比較して見ると、前者は硫黄を介してアルキル基が異なる重合体のブタジエン部分の間に存在して、単純な構造で架橋が形成されているのに対して、後者は、分枝ができたり、又はグラフト重合したりしている状態を介して、又はこれらの状態を介することなく、不飽和カルボン酸（又はメタクリル酸）による内部架橋及びカルボキシル基が酸化亜鉛を介してイオン結合により架橋により、より複雑で多岐にわたる架橋反応を利用している。後者の場合は架橋に際して架橋しやすい状態を作り出して利用しているということができる。

後者の場合には不飽和カルボン酸（又はメタクリル酸）が、前記アクリロニトリルブタジエンに不飽和カルボン酸（又はメタクリル酸）を付加している重合体中に、未反応物として残存することが見られることが理解できる。

実際にＧＣＭＡＳを用いて測定した結果（図３）では、後者（本発明の場合図３の下図）には、不飽和カルボン酸（又はメタクリル酸）モノマーのピーク１が観測される。硫黄及び硫黄化合物を用いて架橋したエラストマーを用いる図３に示される上図の場合には、不飽和カルボン酸モノマーのピーク１は観測されない。

[００３９]

この架橋形成ではエマルジョンの状態で進めるために、分散剤を用いて行われる。良好に分散状態とするために、アニオン界面活性剤であるアルキルベンゼンスルホン酸塩などの界面活性剤の使用が不可欠となる。このアルキルベンゼンスルホン酸については、架橋剤及び加硫促進剤ではなく、分散剤である。第二段階の架橋が終了したエマルジョン中には分散剤であるアニオン界面活性剤であるアルキルベンゼンスルホン酸塩を含んだ状態となる。この物質を含むことにより硫黄は測定可能である。架橋剤としての硫黄及び硫黄化物は存在しない。この硫黄化合物が存在することによる加

硫促進剤はアレルギー性の症状である接触皮膚炎である遅延型のＩＶ型過敏症を発症させることはない。

［００４０］

ｐＨ調整剤として、水酸化カリウムを用いる。これは、架橋する条件としてｐＨを９～１０に調整するために用いるものであり、その使用量は混合物１００ｐｈｒに対して０．１～２．０ｐｈｒである。０．１未満の場合及び２．０ｐｈｒを超える場合には前記ｐＨを維持するためには十分でない。

［００４１］

分散剤として、アニオン界面活性剤を用いる。具体的には、分散剤として、ナフタレンスルホン酸多凝縮体のナトリウム塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩などを用いることができる。これらは硫黄化合物であるものの、分散剤として用いるものであり、分析に際しては検出される。これは架橋剤または加硫促進剤として用いるものではなく、アレルギーを引き起こすこともない。

市販品を購入して使用することができる。例えば、ＴａｍｏｌＮＮ９１０４などを用いることができる。その使用量は０．５～２．０ｐｈｒである。この分散剤は界面重合を行うことに役立つ。また、温度条件下に処理することにより十分に排出することができる。

［００４２］

酸化チタニウムを白色化剤又は色増進剤として添加する。必要であれば、混合物に色材を添加することができる。色材には有機染料を用いることができる。

［００４３］

酸化防止剤として、具体的には、ポリマー性ヒンダードフェノール性の非汚染性タイプのもの、例えば、ＷｉｎｇｓｔａｙＬを用いることができる。

［００４４］

前記エラストマーを製造する組成物を用いる場合には、各成分を混合したときに生ず

る全固相物質（ＴＳＣ）の濃度を１８～３０重量％となるようにするために水量により調整が行われる。

［００４５］

第一段階架橋に引き続き第二段階架橋されたアクリロニトリルブタジエン不飽和カルボン酸の特性について、動的粘弾性挙動を調べ、その結果,以下の点を確認した。

本件発明では第一段階では架橋剤及び加硫促進剤として硫黄及び硫黄含有物質を使用していない。従来の架橋生成物に見られるような硫黄及び硫黄含有物質を含んでいない状態であり、本発明は遅延型のＩＶ型過敏症を引き起こすことのない架橋を形成できる（分散剤としてアニオン界面活性剤を用いる場合には、量としても少なく、遅延型のＩＶ型過敏症を引き起こすことはない)。

［００４６］

以下に記載する動的粘弾性物性の結果より本発明の製品は、前記第一段階の架橋および第二段階架橋により架橋したことによる架橋の効果を上げることができた。特に亜鉛を用いた効果は以下のとおりである。

（１）Ｔａｎδで示される損失正接（貯蔵弾性率／損失弾性率の比）の極大値を示す温度は、ゴムが低温度の凍結状態からミクロブラウン運動を開始する転移温度領域でのガラス転位温度（Ｔｇ）に相当し、ガラス転位温度は、基本分子運動が抑制（動きにくい）される、例えば剛直な分子鎖や架橋密度が大きくなるほど、高くなる（図７)。

本発明のアクリロニトリルブタジエン不飽和カルボン酸（ＳＸＬと表示）では－１０．１℃であると測定されました。従来品である６３２２ではガラス転位温度は、－１２．２℃であり、ナイポール５５０では－１１．６℃であると測定された。

本発明のアクリロニトリルブタジエン不飽和カルボン酸（ＳＸＬと表示）の他の場合と比較して高い結果を得ている。その絡み合い、おそらくは自己架橋による架橋密度は高い可能性が推察される。また、ナイポール５５０が極端に短いことが観測され

る。

（２）ガラス転位温度以降の高い温度領域である平坦なゴム状領域の貯蔵弾性率は、絡み合いによる架橋密度が高くなるほど、また架橋鎖間の分子量（Ｍｃ）が短くなるほど、その弾性率は大きくなる傾向にある。ゴム状領域の平坦部の長さ（温度領域）は、１分子あたりの絡み合い数と相関性を示すことが知られている。

図７によれば、亜鉛添加加硫によるアクリロニトリルブタジエン不飽和カルボン酸系手袋のゴム状領域平坦部における弾性率の増大は、硫黄系加硫品よりも大きく、亜鉛添加による弾性率の増加幅は大きく、これは亜鉛添加による架橋密度の増大を反映しているものによる。

図８によれば、アクリロニトリルブタジエン不飽和カルボン酸系手袋のＴｇ温度（－１１．０～１．５℃）は、硫黄系加硫ゴム（－１４．５～－１５．９℃）よりも高く、これは亜鉛添加による架橋密度の増大によりガラス転位温度が高温度側にシフトすると共に、そのために弾性率の低下も高温度側にずらされ、転位温度領域の幅が広がって、その貯蔵弾性率はゆっくりと低下し、平坦部の弾性率が高くなるものによる。

本発明の場合は図７や図８より検討すると添加効果を確認できる。

第一段階の架橋の処理を行った後の第二段階の架橋の処理を行う処方を表１に示す。

[００４７]

[表１]

薬剤名	ｐｈｒ
第一段階の架橋処理を行ったアクリロニトリル、ブタジエン及び不飽和カルボン酸からなるエラストマーエマルジョン	１００
ＫＯＨ（アルカリ物質）	０．１～２．０
酸化亜鉛（架橋剤）	０．５～４．０
酸化チタン（白色）	０．２～３
分散剤	０．５～２．０
抗酸化剤	０．１～１．５
着色剤	適宜
固相を１８重量％～３０重量％にするために添加する水	適宜

[００４８]

以下の工程を含む工程を経て、形成されることを特徴とするエラストマーの薄いフィルムからなる手袋。

以下の工程を含む工程を経て、形成されることを特徴とする、アクリロニトリル２５～３０重量％、ブタジエン６２～７１重量％及び不飽和カルボン酸４～８重量％（全体１００重量％）からなり、前記不飽和カルボン酸を有する少なくとも一部の置換基による結合により架橋され、不飽和カルボン酸を有する少なくとも一部の置換基の残余の置換基は２価金属により架橋されているエラストマーから形成される手袋であり、架橋剤である硫黄および加硫促進剤である硫黄化合物を含まず、前記不飽和カルボン酸を有する少なくとも一部の置換基による結合により架橋されたエラストマーのムーニー粘度（$ML_{(1+4)}$（１００℃））は１００～２２０であり、手袋の特性と

して、エラストマーの薄いフィルムの手袋は、架橋剤として硫黄及び加硫促進剤としての硫黄化合物を含まず、厚さが０．０５～０．１５ｍｍであり、手袋形成時の手袋膨潤比率は２４０から３２０であり、引張応力が２２～３５ＭＰａ、破断時の伸びは４８０～６２０％であり、伸び５００％における引張り応力は１５～３５ＭＰａであることを特徴とするエラストマーからなる手袋。

（ａ）モールド又はフォーマを、洗浄液で洗浄して汚れを除去して、冷水で洗浄して乾燥する工程

乾燥しているモールド又はフォーマを直接ディッピング法又は凝集剤ディッピング法のいずかによる方法により行う。これらの使い分けは製品に応じて定まる。直接ディッピング法は本発明の処方により準備される混合物中に直接製品の乾燥したモールド又はフォーマにディッピングする。

（ｂ）モールド又はフォーマをＣａ２＋イオンを８～１７重量％含む凝固剤溶液中に浸す工程

凝固剤は、硝酸カルシウムを水中に添加してＣａ２＋イオンは、カルシウムを８～１７重量％、好ましくは８．０～１７．０重量％含む水溶液として調整されている。この中にモールド又はフォーマを浸漬する。その結果、モールド又はフォーマの表面に凝固剤を付着させる。時間は適宜定めることができる。一般には１０～２０秒間である。湿潤剤及び抗粘着剤を展化することもできる。具体的にはステアリン酸亜鉛及びステアリン酸カルシウムである。

（ｃ）凝固剤が付着されたモールド又はフォーマを５０～７０℃で乾燥させて、表面又は部分的に乾燥する工程

凝固剤が付着されたモールド又はフォーマを５０～７０℃で乾燥させて、表面又は部分的に乾燥する。

（ｄ）前記（ｃ）工程で得た凝固剤が付着されたモールド又はフォーマを、エラストマーを製造する組成物中に１～２０秒間、２５～３５℃の温度条件下に浸す工程

凝固剤が付着されたモールド又はフォーマを、エラストマーを製造する組成物中に１～２０秒間、２５℃～３５℃の温度条件下に浸すことにより、エラストマーを製造する組成物を付着させる。浸す工程は数回にわたり行う。通常２回以上複数回行う。

（ｅ）水洗して薬剤を取り除く（リーチング）工程

部分的に乾燥されたラテックスによりコートされたモールド又はフォーマは、熱水（３０～７０℃）中で９０～１４０秒の間、リーチングタンク中でリーチングされる。

（ｆ）ビーディング（袖巻加工）工程

リーチング工程が終了した後、ビーディング（袖巻加工）を行う。

（ｇ）炉内乾燥

手袋フォーマは８０～１２０℃で２５０～３００秒の間乾燥される。

（ｈ）前記（ｇ）工程で得たモールド又はフォーマを１２０～１５０℃、２０～３０分間処理して、架橋して硬化させる工程

モールド又はフォーマの表面にエラストマーを製造する組成物を付着させた状態で、１２０～１５０℃、２０～３０分間処理して、架橋して硬化させる。

（ｉ）前記（ｈ）工程で得たモールド又はフォーマの表面の２価金属を架橋剤として含むエラストマーのフィルムの表面をポストリーチング（水洗して含まれる薬剤を除去する）した後、乾燥する工程、

ポストリーチングは３０～８０℃、６０秒から８０秒間である。

（ｊ）前記（ｉ）工程の、ポストリーチングをした後、乾燥した工程を経たエラストマーのフィルムの表面を、オンライン塩素処理して、エラストマーフィルムの表面のべたつき（粘着性）を除いた後、中和処理する工程

塩素処理は、モールド又はフォーマ上で乾燥した状態で架橋されているエラストマーフィルムを処理槽中の塩素濃度５０ｐｐｍ～２００ｐｐｍの水溶液に浸す。その結果、エラストマーの手袋の形態をしたフィルムの表面が反応して表面の厚さが僅かに減少する。

（ｋ）前記（ｊ）工程で得た表面を塩素処理したモールド又はフォーマ上のエラストマ

ーのフィルムを水洗し、乾燥させる。この段階で表面のべたつき（粘着性）が除去されている。

モールドまたはフォーマから手袋を裏返しながら取り外し、塩素化された側が着用時の内側となり、手袋の内側はべたつきのない面とすることができた。

（l）モールド又はフォーマ上の塩素処理されたエラストマーのフィルムをはずして、裏側にする工程

モールド又はフォーマ上の塩素処理されたエラストマーのフィルムを、モールド又はフォーマからはずして、処理された面が裏面となるように裏返し行う。この段階までがオンラインの工程である。手袋の中で手と触れる部分を滑らかにして、手が手袋の中で滑りやすい状態となった手袋を得る。

（m）手袋を塩素処理装置に入れ、手袋外側を塩素化する工程

手袋を塩素処理装置に入れ、塩素水を加えて手袋を浸し、オフライン塩素処理を行う。塩素処理装置は、横向きにした円筒状のカゴを備えており、カゴの中に手袋を入れて回転させることにより、かくはんしながら処理を行った。塩素処理条件は以下のとおり。

プレ洗浄：　７～１３分間

塩素濃度：　５０～７０ｐｐｍ

塩素水温度：　２５～３０°Ｃ

塩素処理時間：　７～１３分間

中和処理時間：　５～１０分間

リンシング１：　１０分間

リンシング２：　１０分間

リンシング３：　１０分間

プレ乾燥：　室温１３～１８分間

乾燥温度：　７０℃±１５℃

乾燥時間：　１６０～２００分間(タンブラードライヤー使用)

冷却時間：　　２０～４０分間

（ｎ）前記（ｍ）工程で手袋外側を塩素化した手袋を純水洗浄する工程

引き続いて純水洗浄をおこなった。

数量：　　手袋５０００枚（３０Ｋｇ）

水量：　　５００～６００ｌ（１回目、２回目）

純水条件：　抵抗率１８ＭΩ・ｃｍ以上のイオン交換水

水温：　　２０～３０℃

洗浄時間：　１０～２０分間(１回目、２回目とも)

洗浄手順：　洗浄(1回目)後、排水、洗浄、洗浄、遠心分離脱水、乾燥の各工程

［洗浄１回目と２回目の間に脱水工程なし］

乾燥温度：　　６５℃±１５℃

乾燥時間：　　１時間

［００４９］

塩素処理について

表面のべたつき（粘着性）を除去する工程の塩素処理は、乾燥した状態の加硫されているエラストマーの手袋の形態をしたフィルムを表面に有しているモールド又はフォーマを処理槽中の塩素溶液に浸す。

その結果、エラストマーの手袋の形態をしたフィルムの表面が反応して表面の厚さが減少する。操作終了後水洗いをして、乾燥する。この状態は手袋の内側のための操作であり、操作が終了後、モールド又はフォーマより取り外して、裏返しを行い、それまでの裏面を表面に出す。次に、モールド又はフォーマ上に裏返した手袋を塩素濃度３０ｐｐｍ～１８０ｐｐｍ、好ましくは５０～１００ｐｐｍの水溶液中に５分から２５分の間浸す。その結果、エラストマー表面に含まれる不純物金属は塩化物となり溶解度が増し、純水洗浄で除去されやすくなる。塩素濃度が低すぎるとこの効果が小

さくなって溶出金属が多くなり、高すぎるとブタジエンの二重結合に付加して手袋が硬くなったり、表面を傷つけたりする。

前記工程で得た金属イオン除去したエラストマーのフィルムの手袋を水洗して乾燥させた工程。処理後、エラストマーのフィルムの手袋を取り出した。

その結果、手袋の表面が反応する結果、手袋の粘着性を減少させる。この手袋は使用時には裏返して使用するので、使用時に滑らかに手を入れることができる結果となる。

［００５０］

前記工程中の主な工程は以下の通りである。

（ａ）モールド又はフォーマをCa^{2+}イオンを８～１７重量％含む凝固剤溶液中に浸す工程、

（ｂ）凝固剤が付着したモールド又はフォーマを５０～７０℃で乾燥させて、表面全体又はその部分を乾燥する工程、

（ｃ）前記（ｂ）工程で得た凝固剤が付着したモールド又はフォーマを、本発明のエラストマーを製造する組成物中に１～２０秒間、３０℃の温度条件下に浸す工程、

（ｄ）前記（ｃ）工程で得たモールド又はフォーマを８０～１２０℃で乾燥させる工程、

（ｅ）前記（ｄ）工程で得たモールド又はフォーマの表面のエラストマーを、１２０～１５０℃、２０～３０分間処理して、架橋して硬化させる工程。

（ｆ）フォーマ上のエラストマーを塩素処理し、中和洗浄後乾燥する工程（オンライン洗浄工程）

（ｇ）フォーマから手袋を裏返してとりはずし、塩素処理する工程（オフライン洗浄工程）

（ｈ）オフライン塩素化処理した手袋を、純水で洗浄する工程。

［００５１］

本発明で得られる手袋の性状は以下のとおりである。

本件手袋は、硫黄及び硫黄を含む架橋材及び硫黄を含む加硫促進剤を含まないことは実施例で示したとおりである。

ゴム手袋の試験片の成分分析（１１の成分：Ｃ，Ｈ，Ｎ，Ｏ，Ｓ，Ｚｎ，Ｃａ，Ｃｌ，Ｎａ，Ｋ及びＴｉ）を行った。ＩＣＰ発光分析装置を用いて定量分析を行った結果では、硫黄は０．３１重量％検出された。この硫黄は、分散剤として使用された陰イオン性界面活性剤のスルホ基に由来するものと考えられる。全体の結果については実施例４の表５および実施例５の表６に示されている。

本発明の特性についてムーニー粘度、手袋膨潤比率、Ｚｎ、破断時伸び、伸び５００％における引張り応力の関係を示すと、表２の通りである。

［００５２］

［表２］

ムーニ粘度 $ML_{(1+4)}$ (100℃)	手袋膨潤比率(%)	ICP分析結果	破断時伸び(%)	伸び500%における引張り応力(Mpa)
		Zn		
110	290	0.8	560	24
110	280	0.9	580	28
140	280	0.8	540	26
140	240	1.0	520	31
180	300	0.8	530	25
180	270	0.9	510	32
220	320	0.7	600	17
220	270	0.9	530	24

他の手袋との比較を示すと表３のとおりである。

［００５３］

［表３］

試料名	746ＳＸＬ	6322	ハイポール550
(1) 固形成分量（ｗｔ％）	45.1	45.6	44.9
（2）溶剤可溶成分量（ｗｔ％）			
①アセトン可溶成分量（ｗｔ％）	30.0	30.1	50.6
②THF可溶成分量（ｗｔ％）	33.1	32.0	98.6
(2) 固形成分の元素分析			
Ｃ（ｗｔ％）	78.2	78.8	79.0
Ｈ（ｗｔ％）	9.8	10.0	9.9
Ｎ（ｗｔ％）	7.53、7.48	7.5、7.52	6.51、6.62
Ｓ（ｗｔ％）	0.3	0.5	0.5
その他（ｗｔ％）			
(3) 固形成分の水分量（ｗｔ％）	－	－	－
(4) アクリロニトリル量（ｗｔ％）	28	28	25
(7) エマルジョンフィルム中揮発成分量			
MMA量（ppm）	370	13	188
(8) カルボン酸量（ｗｔ％）測定結果	4.07	4.01	3.76
	4.15	4.36	3.73
平均値	4.1	4.2	3.7
(8) ムーニ粘度ML(1+4)100℃	151	122	94
ML(1+4)140℃	－	－	－
(9) 溶液粘度（ｍＰａ・ｓ）	26.6	－	－
(9) 粒径分布			
①平均粒子径（nm）	176	178	141
②標準偏差（nm）	19	30	24
①平均粒子径（nm）			
②標準偏差（nm）			
(10) 動的粘弾性分析結果			
ガラス転移（Ｔｇ）温度、℃	-10.1	-12.2	-11.6
ゴム状領域の長さ（℃）	Ｔｇ～150	Ｔｇ～150	Ｔｇ～50
ゴム状領域の弾性率（ＭＰａ）at 150℃	0.52	0.44	0.09
	固形分：45.6%		

［００５４］

実施例７では、皮膚感受性のテスト結果を示した（表１２）。本発明品ではＩＶ型過敏症の発症を引き起こす場合はなく、健康上の被害が問題はないことがわかった。従来品と比較してＺｎ，Ｃａ，Ｎａ，Ｋいずれも低い結果となっている。

［００５５］

本発明のエラストマーの薄いフィルムの手袋の厚さの測定結果は部位により相違があるが、０．０５～０．１５ｍである。本発明のエラストマーの薄いフィルム手袋の引張応力（強度）の測定結果は、２２～３５ＭＰａ及び破壊時の伸びは４８０～６２０％である。

本発明のエラストマーの薄いフィルムの手袋は、１０～１５ＭＰａの間のモジュラス係数が５００％である。これらは実施例６に示した。結果は表７に示した。これらのデータは硫黄及び硫黄含有物を用いた従来品（表８）と比較して、遜色ないことを示している。

［実施例１］

［００５６］

前記最初にメタクリル酸を添加し、又は添加することなくアクリロニトリルブタジエンに、さらにメタクリル酸を添加することにより、アクリロニトリルブタジエンにメタクリル酸を付加している混合物である（Ｓｙｎｔｈｏｍｅｒ社製による製品名Ｓｙｎｔｈｏｍｅｒ７４６－ＳＸＬ）を、水酸化カリウム、酸化亜鉛、酸化チタン、分散剤、抗酸化剤、着色剤及び水からなり、表２に示される濃度の組成物として混合した。

この組成のものを用いて架橋剤としての硫黄及び加硫促進剤を含まないエラストマーの薄いフィルムを製造する。

［００５７］

［表４］

薬剤名	ｐｈｒ
第一段階の架橋処理を行ったシントマー社７４６ＳＸＬエラストマーエマルジョン	１００
ＫＯＨ	１．３５
酸化亜鉛	１．２
酸化チタン	０．７５
分散剤	１．５
抗酸化剤	０．２５
着色剤	０．０５
固相を２０～２１重量％にするために添加する水	適宜

［実施例２］

［００５８］

表４にしたがって得られた混合物からなる組成物を用いて、以下に示されるディッピング法によりエラストマーの薄いフィルムからなる手袋を製造した。

（ａ）モールド又はフォーマを、洗浄液で洗浄して汚れを除去して、冷水で洗浄して乾燥する工程

乾燥しているモールド又はフォーマを直接ディッピング法又は凝集剤ディッピング法のいずかによる方法により行う。これらの使い分けは製品に応じて定まる。直接ディッピング法は本発明の処方により準備される混合物中に直接製品の乾燥したモールド又はフォーマにディッピングする。

（ｂ）モールド又はフォーマをCa^{2+}イオンを８～１７重量％含む凝固剤溶液中に１５秒間浸す工程

凝固剤は、硝酸カルシウムを水中に添加してCa^{2+}イオンは、カルシウムを１０重量％含む水溶液として調整されている。この中にモールド又はフォーマを浸漬する。

その結果、モールド又はフォーマの表面に凝固剤を付着させる。時間は１０～２０秒間である。湿潤剤及び抗粘着剤を添加することもできる。具体的にはステアリン酸亜鉛及びステアリン酸カルシウムである。

（ｃ）凝固剤が付着したモールド又はフォーマを６０℃で乾燥させて、表面又は部分的に乾燥する工程

（ｄ）前記（ｃ）工程で得た凝固剤を付着させ、乾燥させたモールド又はフォーマを、本発明のエラストマーを製造する組成物中に１～２０秒間、３０℃の温度条件下に浸す工程

凝固剤が付着したモールド又はフォーマを、エラストマーを製造する組成物中に１５秒間、３０℃の温度条件下に浸すことにより、エラストマーを製造する組成物を付着させる。浸す工程は数回にわたり行う。通常２回以上複数回行う。

（ｅ）前記（ｄ）工程で得たモールド又はフォーマを水で処理して、薬剤を分離する（リーチング）工程

部分的に乾燥されたラテックスによりコートされたフォーマを、熱水（３０～７０℃）中で９０～１４０秒の間、リーチングタンク中でリーチングされる。

（ｆ）前記（ｅ）工程で得たモールド又はフォーマをビーディング（袖巻き加工）する工程

リーチング工程が終了した後、ビーディング（袖巻き加工）を行う。

（ｇ）前記（ｆ）工程で得たモールド又はフォーマを炉内乾燥する工程

手袋フォーマを８０～１２０℃で２５０～３００秒の間乾燥する。

（ｈ）前記（ｇ）工程で得たモールド又はフォーマを架橋する工程

乾燥されたラテックスでコートされた手袋フォーマは１２０～１５０℃、２０～３０秒の条件下に架橋する。

（ｉ）前記（ｈ）工程で得たモールド又はフォーマの表面の架橋されたエラストマーのフィルムの表面をポストリーチング（水洗して含まれる薬剤を除去する）した後、

乾燥する工程

ポストリーチングは３０～８０℃、６０～８０秒間である。２回に分けて行う。

（ｊ）所望工程として手袋の表面を塩素処理する。

以上で一連の工程を経てエラストマーの薄いフィルムからなる手袋を製造することができる。

［実施例３］

［００５９］

併せて比較例も示す。

前記最初にメタクリル酸を添加し、又は添加することなくアクリロニトリルブタジエンに、さらにメタクリル酸を添加することにより、アクリロニトリルブタジエンにメタクリル酸を付加している混合物ラテックス（製品名ＳｙｎｔｈｏｍｅｒＣｏ.，のＳｙｎｔｈｏｍｅｒ　ＳＣＬ－ＸＮＢＲ７４６ＳＸＬ）を用いて表２の処方にしたがって、手袋を製造した。

比較例では、通常用いられているカルボキシル化アクリロニトリルブタジエンラテックス（製品名ＳｙｎｔｈｏｍｅｒＣｏ.，のＳｙｎｔｈｏｍｅｒ６３２２）にＺｎＯ（１．５重量％）及び硫黄（１．０重量％）を含む組成物を用いて手袋を製造し、両者の手袋を比較した。酸化亜鉛、分散剤、ｐＨ調整剤及び抗酸化剤及びこれらの含有量については実施例に示された場合と同様である。固相の重量は３０重量％であった。実施例２に示した工程にしたがって手袋の製品（製品名，ベルテ７１０Ｎ）を前記組成物より製造した。

［実施例４］

［００６０］

本発明による製品と比較例の製品（ベルテ７１０Ｎ）による成分分析の対比結果を表５に示した。

ゴム手袋中の試験片の成分分析（１１の成分：Ｃ，Ｈ，Ｎ，Ｏ，Ｓ，Ｚｎ，Ｃａ，

Ｃｌ，Ｎａ，Ｋ及びＴｉ）についてＣＨＮＯ分析機（ＣＥ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ のＥＡ１１１０）及びＩＣＰ－ＡＥＳシステムを用いて行った。

元素状硫黄の定量法は以下による。

ＺｎとＣａの定量分析は、各蒸発残留物試料の約０．１ｇを精秤後、白金坩堝に入れ、混合融剤（Na_2CO_3：$Na_2B_4O_7$＝２：１）２ｇで溶融し、塩酸（ＨＣｌ：H_2O＝１：１）　３０ｍｌにより抽出した後、１００ｍｌに希釈し、吸光分析装置を用いて定量分析を行った。Ｃｌは、各蒸発残留物試料の約１ｇを精秤後、白金坩堝に入れ、エシェカ合剤で融解後、純水１００ｍｌで抽出した水溶液を、吸光度分析装置を用いて定量分析した。一方、硫黄は、同水溶液を、ＩＣＰ発光分析装置を用いて定量分析を行った。

硫黄の含有量

本発明によれば、硫黄の含有量は０．３１重量％であった。

ベルテ７１０Ｎでは１．１０重量％であった。

亜鉛の含有量

本発明によれば、亜鉛の含有量は０．７６重量％であり少量であった。従来品では１．１５重量％であった。本発明品では、亜鉛の含有量は従来品と比較して少ない。

［００６１］

[表５]

成分	C	H	N	O	S	Zn
本発明品	７７．９	９．８	７．１	３．０	０．３１	０．７６
従来品	７３．１	９．２	６．６	４．９	１．１	１．１５
成分	Ｃａ	Ｃｌ	Ｎａ	Ｋ	Ｔｉ	
本発明品	０．７６	０．１９	０．０１	０．０１	０．３６	
従来品	０．６２	０．１６	０．０２	０．０２	１．１	

（単位：重量%）

[実施例５]

[００６２]

アセトン可溶成分の比較

ゴム手袋製品中の軽質成分（未反応率、未加硫ＮＢＲ）量：ＪＩＳＫ６２９９（ゴム溶剤抽出物の定量方法に準拠し、アセトン溶媒で２４時間ソックスレー抽出して算出した。アセトン抽出物の定性分析は赤外線吸収（ＦＴ－ＩＲ）分光分析装置を用いて行った。

ＦＴ－ＩＲの測定装置は、島津製作所製ＩＲＰ　Ｐｒｅｓｔａｇｅ－２１／ＦＴＩＲ－８４００Ｓ型を用いた。測定方法は透過法（ダイヤモンドセルを使用）、積算回数は４０回であった。

ゴム手袋から得た試料の膨潤試験は、トルエン溶媒中に浸漬し、常温で７２時間後ゴム試料の重量増加（一般に加硫状態を簡便に評価する方法として、加硫ゴムの良溶媒中に浸漬すると、加硫ゴムのような架橋ポリマーではこれが網目の弾力で抑えられて膨潤平衡に達し、加硫ゴムの加硫密度が良溶媒中の平衡膨潤比率と逆比例の関係にある）を測定し、各前記試料の重量膨潤比率（膨潤後の試料重量×１００／膨潤前の試料重量、単位：%）を算出し、加硫ゴムの架橋密度とした。

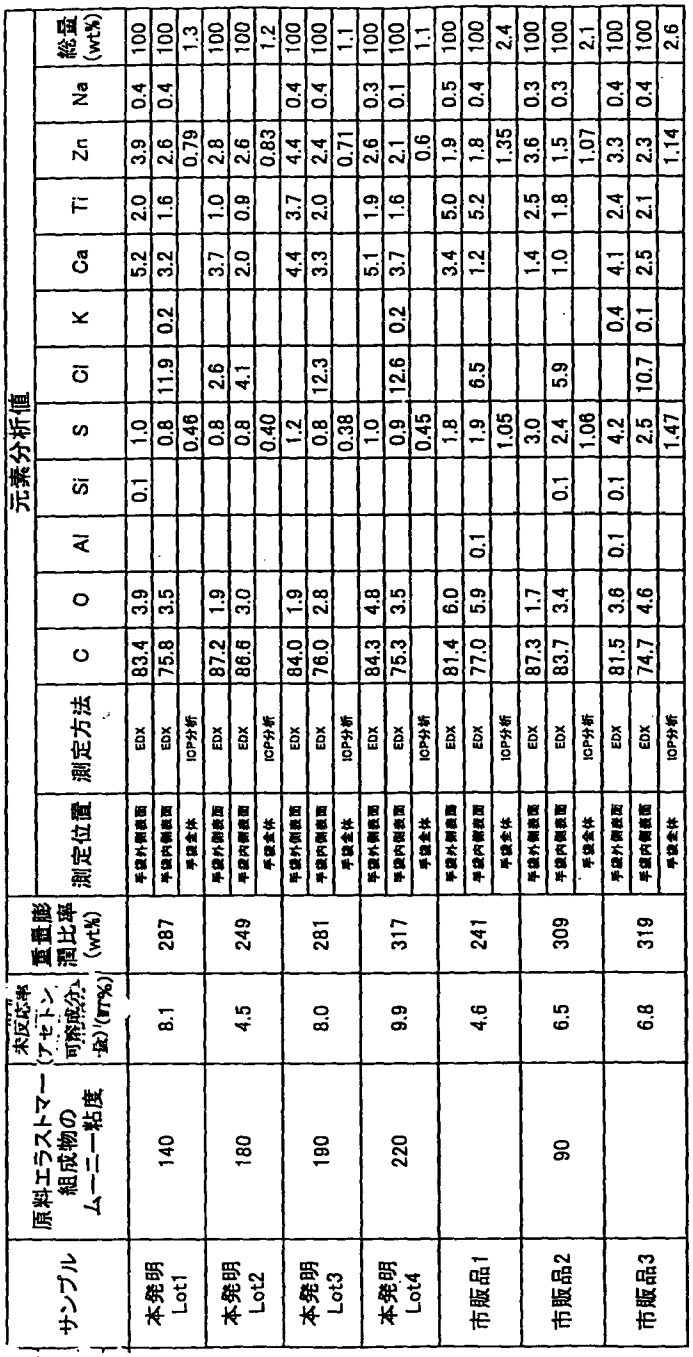
本発明のアセトン可溶成分１１．３重量％、１２．０重量％、１０．５～１５重量％であり、従来品のベルテ７１０Ｎのアセトン可溶成分は７．７重量％であった。本発明の重量膨潤比率は３４０％、従来品のベルテ７１０Ｎ（ＫＬＴ－Ｃ）の重量膨潤比率は３７４％であった（表６）。

アセトン可溶成分の赤外線分析結果は、未反応のニトリルブタジエンが見られた。本発明の場合には、１７００ｃｍ$^{-1}$付近にカルボン酸基の吸収ピークがあった。

表４には手袋の薬指の表面及び裏面の金属の元素分析値を合わせて記載してある。

［００６３］

［表６］



サンプル	原料エラストマー組成物のムーニー粘度	未反応率（アセトン可溶成分量）(wt%)	重量膨潤比率 (wt%)	測定位置	測定方法	元素分析値 C	O	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Zn	Na	総量 (wt%)
本発明 Lot1	140	8.1	287	手袋外側表面	EDX	83.4	3.9		0.1	1.0			5.2	2.0	3.9	0.4	100
				手袋内側表面	EDX	75.8	3.5			0.8	11.9	0.2	3.2	1.6	2.6	0.4	100
				手袋全体	ICP分析					0.46					0.79		1.3
本発明 Lot2	180	4.5	249	手袋外側表面	EDX	87.2	1.9			0.8	2.6		3.7	1.0	2.8		100
				手袋内側表面	EDX	86.6	3.0			0.8	4.1		2.0	0.9	2.6		100
				手袋全体	ICP分析					0.40					0.83		1.2
本発明 Lot3	190	8.0	281	手袋外側表面	EDX	84.0	1.9			1.2			4.4	3.7	4.4	0.4	100
				手袋内側表面	EDX	76.0	2.8			0.8	12.3		3.3	2.0	2.4	0.4	100
				手袋全体	ICP分析					0.38					0.71		1.1
本発明 Lot4	220	9.9	317	手袋外側表面	EDX	84.3	4.8			1.0			5.1	1.9	2.6	0.3	100
				手袋内側表面	EDX	75.3	3.5			0.9	12.6	0.2	3.7	1.6	2.1	0.1	100
				手袋全体	ICP分析					0.45					0.6		1.1
市販品1		4.6	241	手袋外側表面	EDX	81.4	6.0			1.8			3.4	5.0	1.9	0.5	100
				手袋内側表面	EDX	77.0	5.9	0.1		1.9	6.5		1.2	5.2	1.8	0.4	100
				手袋全体	ICP分析					1.05					1.35		2.4
市販品2	90	6.5	309	手袋外側表面	EDX	87.3	1.7			3.0			1.4	2.5	3.6	0.3	100
				手袋内側表面	EDX	83.7	3.4		0.1	2.4	5.9		1.0	1.8	1.5	0.3	100
				手袋全体	ICP分析					1.06					1.07		2.1
市販品3		6.8	319	手袋外側表面	EDX	81.5	3.6	0.1	0.1	4.2		0.4	4.1	2.4	3.3	0.4	100
				手袋内側表面	EDX	74.7	4.6			2.5	10.7	0.1	2.5	2.1	2.3	0.4	100
				手袋全体	ICP分析					1.47					1.14		2.6

［実施例６］

［００６４］

本発明の前記最初にメタクリル酸を添加し、又は添加することなくアクリロニトリルブタジエンに、さらにメタクリル酸を添加することにより、アクリロニトリルブタジエンにメタクリル酸を付加している混合物のラテックス手袋及び従来品の従来の硫黄及び促進剤を用いた架橋方法により製造した手袋カルボキシル化ニトリルラテックスの引張試験をＡＳＴＭ－６３１９－００試験法により測定した。

各々は１５０℃で硬化させた。次に試料となる手袋を２４時間、湿度５０％及び温度２３℃の条件下に熟成保持した。手袋については７０℃の条件下に７日間熟成保持した。

本発明の手袋で硬化させた手袋及び熟成させた手袋の物理的試験の結果を表７に示した。同じく従来品の手袋について各々は１５０℃で硬化させた。次に試料となる手袋を２４時間、湿度５０％及び温度２３℃の条件下に熟成保持した。手袋については７０℃の条件下に７日間熟成保持した手袋の物理的試験の結果を表８に示した。

［００６５］

［表７］

本発明の手袋の物理的特性

硬化温度	１５０℃	１５０℃ 熟成７０℃７日間
張力（ＭＰａ）	２６	３４
伸び（％）	６２０	５９０
弾性率５００％（ＭＰａ）	９．８	１２．６

［００６６］

［表８］

従来品の手袋の物理的特性

硬化温度	１５０℃	１５０℃ 熟成７０℃７日間
張力（ＭＰａ）	２６	２６
伸び（％）	６００	６２０
弾性率５００％（ＭＰａ）	１２．３	１０．６

［００６７］

本発明により製造された手袋の張力は、従来のＺｎＯ（１．５重量％）及び硫黄（１．０重量％）を用いた架橋方法による手袋の張力に匹敵する。本発明により製造された手袋の伸びは、従来品の手袋の伸びよりも高い。

全体としては、本発明により製造された手袋は、従来の方法により製造した手袋に比較して熟成を行ったときの特性は良好である。

［００６８］

次にラテックスの組成について再び説明する。

最初にメタクリル酸を添加し、又は添加することなくアクリロニトリルブタジエンに、さらにメタクリル酸を添加することにより、アクリロニトリルブタジエンにメタクリル酸を付加している混合物のラテックス組成物について，ｐＨを９から１０に調整し，固体相の含有量が１８重量％から３０重量％になるように水により調整する。

表１の組成物の処方を用いて前記の工程にしたがって製造した手袋は以下の点で良好である。

有利な点１：瞬時に起こるＩ型過敏症に対する防御の点

本発明にしたがって製造された製造品は、ラテックス中の蛋白質の存在によって引き起こされるＩ型過敏症を引き起こすことに対応する天然ゴムを使用しない点である。

有利な点２：遅延して起こるＩＶ型過敏症に対する防御の点

ＩＶ型過敏症は、手袋を製造する際にチウラム、ジチオカルバメート及びメルカプトベンゾチアゾールを含む加硫促進剤を用いることにより引き起こされる。本発明では、利用後に遅延して起こるＩＶ型過敏症を発症する加硫促進剤を用いない。

有利な点３：物理的及び化学的特性の点で良好である点

表１にしたがったラテックスの処方は、良好なフィルム特性を有するラテックスのシステムを供給している。そのことにより、大変に薄いフィルム及び優れたバリア特性を可能にしている。手袋の寸法は以下に示される。製造された手袋は従来あった手袋に比較して薄いことが明らかである（表９）。

物理的特性は以下の表１０に示される。本発明の手袋の破断時の張力及び伸びは従来の手袋の張力及び伸びと同等又は高い結果となっている。

［００６９］

［表９］

単位	厚さ(一層の壁)mm			手袋の長 Mm
	親指	手のひら	袖口	
４．５ｇｍ	０．１２ ～０．１３	０．０８ ～０．０９	０．０６ ～０．０７	２４５ ～２５０
３．５ｇｍ	０．１０ ～０．１１	０．０７ ～０．０８	０．０５ ～０．０６	２４５ ～２５０

[００７０]

[表１０]

手袋の質量		４．５ｇｍ	３．５ｇｍ
張力（ＭＰａ）	製造直後	２０～３５	２０～３５
	製造後３週間	２１～３５	２１～３５
伸び（％）	製造直後	５８５～６２０	５８０～６２０
	製造後３週間	５８５～６２０	５８０～６２０
破壊時の力	製造直後	９．１～１０．０	６．０～６．５
	製造後３週間	９．０～９．８	５．８～６．２

[実施例７]

[００７１]

実施例１では架橋剤に硫黄及び促進剤を用いていないけれども、本発明の製品が皮膚と接触したときに遅延型のＩＶ型過敏症に対する免疫応答性を引き出さないことに対する潜在能力を評価する、ダーマール感受性テストを行った。遅延型のＩＶ型過敏症は、従来の架橋方法で用いられる促進剤などの化学物質により主として引き起こされる。この試験に採用された方法では，ＣＦＲタイトル２１中、５０、５６及び３１２による。

この試験の目的は、繰り返し試行して人の肌におきるパッチテストの状態より手袋に対する変化及び／又は感受性を決定することである。男性３５人及び女性１８５人、合計２２０人による結果である。

試験は二つのフェーズにより行われた。導入時のテストフェーズについて、およそ１インチ四方の手袋のフィルムを３Ｍ社製の閉塞性医療用テープの表面に置いた。パッチを肩甲と腰の間に背にして配置した。試験は各月曜日、水曜日及び金曜日に９項目の試験を行われるまで行われた。試行後、２４時間経過後にパッチは取り除かれた。

２４時間の休息が火曜日及び木曜日に与えられ、土曜日に取り除かれた後では、４８時間の休息が与えられた。次回のパッチテストの前には、訓練を受けたテストを行う者により、設備及び場所に返された項目が記録された。

導入時のテストが終了時、テストに用いた物品をとりはずし、その後２週間は試験を行わなかった。再チャレンジテストは、この休息の後に始めた。再チャレンジテストは新しい試験部位に対して行った。取り除いた時の試験の適用後、部位は２４時間及び７２時間に記録された。再チャレンジテストの最終の読み取りが終了した段階で起こったこと遅延して肌に起こったことについて、すべての項目を報告するように指示された。

以下の記録基準にしたがって、肌に対する状態が記録された（表１２）。

［００７２］

［表１１］

記録	所見
0	影響を受けた証拠はない。
＋	かろうじて見られること（最小、わずか、不均一、点状の紅はん）
1	穏やか（ﾋﾟﾝｸ、接触している部位の大部分を覆う不均一な紅はん）
2	中位（接触している部位の全部にわたる不均一なﾋﾟﾝｸから赤の紅はん）
3	顕著（ｐｅｔｅｃｈｉａｃ又は丘疹を伴い又は伴わずに輝く赤の紅はん）
4	重症（ｖｅｓｉｃｕｌａｔｉｏｎ又は水状物の流出を伴う深赤の紅はん）

［００７３］

表１２は２２０人の被験者より導き出された試験の結果を集約したものである。

いずれの項目についても病気を意味するものはない。いくつかの項目（合計６項目）について試験の終了までは連続したものはない。実施例１にしたがって製造した手袋では医療上の問題となる皮膚疾患又は人との接触により引き起こされるアレルギ

一性の疾患を示す証拠はない。これらはＦＤＡの低い皮膚疾患を示す潜在的な注意のクレームに合致している結果である。

［００７４］

［表１２］

最終得点	誘導段階評価数									終了段階評価数	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	24hr	72hr
0	220	220	220	220	220	218	216	216	216	214	214
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

［実施例８］

［００７５］

皮膚感作性試験（Ｍａｘｉｍｉｚａｔｉｏｎ　ｔｅｓｔ）の実施

試験は、「医療用具の製造（輸入）承認申請に必要な生物学的安全性試験の基本的考え方について」（平成１５年２月１３日、医薬審発第０２１３００１号）および「生物学的安全性試験の基本的考え方に関する参考資料について」（平成１５年３月１９日、医療機器審査医療機器審査Ｎｏ．３６）に準拠して、財団法人食品薬品安全センター（神奈川県秦野市）が行った。

１．被験物質

被験物質であるベルテキマックスセブンスセンス（略称：７ｔｈ　Ｓｅｎｓｅ、材

質：ニトリルゴム、ロット番号：ＰＢ３００６１１１４１０３０２２）は、ブルーの手袋形状で、ミドリ安全株式会社より提供され、使用時まで、直射日光や高温の場所を避け、室温下で保管した。

２．比較対照物質

比較対照物質であるベルテ７１０Ｎ（略称：７１０Ｎ、材質：ニトリルゴム、ロット番号：０１０４１７０）は、ブルーの手袋形状で、ミドリ安全株式会社より提供され、使用時まで、直射日光や高温の場所を避け、１０℃～４０℃の室内で保管した。

３．実験の内容

ベルテキマックスセブンスセンスのメタノール抽出液を用いて本発明の手袋を生物学的安全性評価の情報を得ること、およびベルテ７１０Ｎとの比較を目的として、ベルテキマックスセブンスセンスのメタノール抽出液を用いてモルモットにおける皮膚感作性試験（Ｍａｘｉｍｉｚａｔｉｏｎ ｔｅｓｔ）を実施した。

投与検体の調製では、ベルテキマックスセブンスセンスのメタノール抽出物（以下、７ｔｈ Ｓｅｎｓｅ－Ｍと記す）またはベルテ７１０Ｎのメタノール抽出物（以下、７１０Ｎ－Ｍと記す）を、抽出に用いた被験物質１ｇから得られた抽出物に対して１ｍＬの割合でエタノールに懸濁し、これを１００ｖ／ｖ％ ７ｔｈ Ｓｅｎｓｅ－Ｍエタノール懸濁液または１００ｖ／ｖ％ ７１０Ｎ－Ｍエタノール懸濁液とした。また、メタノールのみから得られた陰性対照物（ＢＬＡＮＫ）を、７ｔｈ Ｓｅｎｓｅ－Ｍまたは７１０Ｎ－Ｍを懸濁した量と同量のエタノールに溶解した液を１００ ｖ／ｖ％相当量ＢＬＡＮＫエタノール溶液とし、陰性対照とした。一次感作では１０ ｖ／ｖ％ ７ｔｈ Ｓｅｎｓｅ－Ｍエタノール懸濁液または１０ ｖ／ｖ％ ７１０Ｎ－Ｍエタノール懸濁液を等量のオリブ油に置き換えて、１０ ｖ／ｖ％ ７ｔｈ Ｓｅｎｓｅ－Ｍオリブ油懸濁液または 10 v/v% 710N-M オリブ油懸濁液を調製して用いた。二次感作では 100 v/v% 7th Sense-M エタノール懸濁液または１００ ｖ／ｖ％ ７１０Ｎ－Ｍエタノール懸濁液を等量のオリブ油に置き換えて、１００ ｖ／

ｖ％　７ｔｈ　Ｓｅｎｓｅ－Ｍオリブ油懸濁液または１００　ｖ／ｖ％　７１０Ｎ－Ｍオリブ油懸濁液を調製して用いた。惹起では、１００　ｖ／ｖ％　７ｔｈ　Ｓｅｎｓｅ－Ｍエタノール懸濁液または１００　ｖ／ｖ％　７１０Ｎ－Ｍエタノール懸濁液はエタノールを用いて段階希釈して調製した。また、１００　ｖ／ｖ％相当量ＢＬＡＮＫエタノール溶液はそのまま用いた。

一次感作（処置第１日）では、１０　ｖ／ｖ％　７ｔｈ　Ｓｅｎｓｅ－Ｍオリブ油懸濁液または１０　ｖ／ｖ％　７１０Ｎ－Ｍオリブ油懸濁液と’Ｆｒｅｕｎｄ‘ｓ　ｃｏｍｐｌｅｔｅ　ａｄｊｕｖａｎｔをモルモットの肩甲骨上部に皮内投与した。処置第７日に、皮内投与部位を含む領域に、１０　ｗ／ｗ％ラウリル硫酸ナトリウムを開放塗布しておき、翌日（処置第８日）、同部位に、二次感作として１００　ｖ／ｖ％　７ｔｈ　Ｓｅｎｓｅ－Ｍオリブ油懸濁液または１００　ｖ／ｖ％　７１０Ｎ－Ｍオリブ油懸濁液を 48 時間閉塞貼付した。惹起（処置第 22 日）では７ｔｈ　Ｓｅｎｓｅ－Ｍまたは７１０Ｎ－Ｍの１００、２０、４、０．８、０．１６　ｖ／ｖ％エタノール懸濁液および１００　ｖ／ｖ％相当量ＢＬＡＮＫエタノール溶液を２４時間閉塞貼付した。

実験の結論

判定は、貼付物除去後２４時間および４８時間にＤｒａｉｚｅ法の判定基準に準拠して行った。その結果、７ｔｈ　Ｓｅｎｓｅ－Ｍ投与群の１００および２０　ｖ／ｖ％および７１０Ｎ－Ｍ投与群の１００、２０、４および０．８　ｖ／ｖ％の濃度に陽性反応（紅斑）が認められた。

以上の結果より、７ｔｈ　Ｓｅｎｓｅ－Ｍおよび７１０Ｎ－Ｍは陽性反応を示したことから、この試験条件下では、ベルテキマックスセブンスセンスおよびベルテ７１０Ｎは、モルモットに対して皮膚感作性を示し、最低惹起濃度は抽出液としてベルテキマックスセブンスセンスは２０　ｖ／ｖ％およびベルテ７１０Ｎは０．８　ｖ／ｖ％を結論した。

本発明の手袋ではてベルテキマックスセブンスセンスは２０　ｖ／ｖ％の高濃度になって陽性反応がおきること、

ベルテ７１０Ｎは０．８　ｖ／ｖ％の結果となった。生物学的安全性評価の情報を得ることおよびベルテ７１０Ｎとの比較を目的として、ベルテキマックスセブンスセンスのメタノール抽出液を用いてモルモットにおける皮膚感作性試験（Ｍａｘｉｍｉｚａｔｉｏｎ　ｔｅｓｔ）を実施した。

結果を表に示した。

個体別体重による結果

［００７６］

[表１３]

群	動物番号	予備試験開始日	処置第1日（一次感作日）	処置第8日（二次感作開始日）	処置第15日	処置第22日（惹起開始日）	処置第25日（貼付物除去後48時間判定日）
	Ⅰ-1	348	392	428	481	515	513
	Ⅰ-2	350	386	392	437	490	492
	Ⅰ-3	361	401	459	499	534	535
	Ⅰ-4	342	377	429	471	503	514
Ⅰ	Ⅰ-5	383	446	502	555	601	595
7th Sense-M	Ⅰ-6	355	401	449	510	541	554
	Ⅰ-7	332	367	402	448	462	466
	Ⅰ-8	350	393	449	504	537	552
	Ⅰ-9	348	378	435	461	498	518
	Ⅰ-10	339	377	399	426	447	439
	平均値	351	392	434	479	513	518
	標準偏差	±14	±22	±33	±39	±44	±45
	Ⅱ-1	372	403	438	470	500	485
	Ⅱ-2	323	361	393	442	469	464
	Ⅱ-3	343	374	419	464	498	485
	Ⅱ-4	343	380	409	435	473	482
Ⅱ	Ⅱ-5	359	391	439	448	499	493
比較対照	Ⅱ-6	342	362	388	415	432	436
(710N-M)	Ⅱ-7	350	402	462	489	535	534
	Ⅱ-8	360	405	430	468	513	501
	Ⅱ-9	343	396	436	454	482	492
	Ⅱ-10	334	377	428	447	487	486
	平均値	347	385	424	453	489	486
	標準偏差	±14	±17	±23	±21	±28	±25
	Ⅲ-1	363	415	473	503	555	560
Ⅲ	Ⅲ-2	345	387	425	456	498	495
陰性対照	Ⅲ-3	382	443	472	495	539	529
(BLANK)	Ⅲ-4	354	401	442	481	525	541
	Ⅲ-5	333	368	390	407	443	438
	平均値	355	403	440	468	512	513
	標準偏差	±19	±28	±35	±39	±44	±48
	Ⅳ-1	356	430	472	521	572	590
Ⅳ	Ⅳ-2	333	375	420	426	485	481
陽性対照	Ⅳ-3	354	396	444	470	521	533
(DNCB)	Ⅳ-4	359	416	453	496	536	544
	Ⅳ-5	344	395	440	485	529	541
	平均値	349	402	446	480	529	538
	標準偏差	±11	±21	±19	±35	±31	±39

DNCB: 1-chloro-2,4-dinitrobenzene

群別結果

[００７７]

[表１４]

群識別	感作物質 適用物質	濃度(v/v %) 一次	二次	惹起物質 適用物質	濃度 (v/v %)	貼布物除去後 24時間判定 陽性率	平均評価点	48時間判定 陽性率	平均評価点
I 7th Sense-M	7th Sense-M	10	100	7th Sense-M	100	100	1.7	90	1.6
					20	80	0.9	80	0.9
					4	0	0.0	0	0.0
					0.8	0	0.0	0	0.0
					0.16	0	0.0	0	0.0
				BLANK	0*	0	0.0	0	0.0
II 比較対照 (710N)	710N-M	10	100	710N-M	100	100	1.6	100	1.7
					20	100	1.4	90	1.4
					4	50	0.5	50	0.5
					0.8	20	0.2	20	0.2
					0.16	0	0.0	0	0.0
				BLANK	0*	0	0.0	0	0.0
III 陰性対照 (BLANK)	BLANK	10	100	7th Sense-M	100	40	0.4	40	0.4
					20	0	0.0	0	0.0
					4	0	0.0	0	0.0
				BLANK	0*	0	0.0	0	0.0
				710N-M	100	60	0.6	60	0.6
					20	0	0.0	0	0.0
					4	0	0.0	0	0.0
IV 陽性対照 (DNCB)	DNCB (w/v %)	0.1	0.1	DNCB (w/v %)	0.1	100	4.8	100	5.2
					0.01	100	3.8	100	4.0
					-	0	0.0	0	0.0

陽性率:(群の陽性動物数/群の動物数)×100
平均評価点:群の評価点の総計／群の動物数
DNCB: 1-chloro-2,4-dinitrobenzene
媒体(感作物質):オリブ油(7th Sense-M、710N-M、BLANK、DNCB)
媒体(惹起物質):エタノール(7th Sense-M、710N-M、BLANK、DNCB)
*:100 v/v% 相当量 BLANK エタノール溶液

貼り付物除去後の結果

[００７８]

[表１５]

群	判定時間	動物番号	惹起物質											
			7th Sense-M										BLANK	
			100 v/v%		20 v/v%		4 v/v%		0.8 v/v%		0.16 v/v%		100 v/v%	
			紅斑	浮腫	紅斑	浮腫	紅斑	浮腫	紅斑	浮腫	紅斑	浮腫	紅斑	浮腫
I 7th Sense-M	24時間	I-1	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		I-2	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		I-3	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		I-4	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		I-5	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		I-6	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		I-7	2	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		I-8	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		I-9	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		I-10	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		陽性率	100		80		0		0		0		0	
		平均評価点	1.7		0.9		0.0		0.0		0.0		0.0	
	48時間	I-1	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		I-2	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		I-3	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		I-4	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		I-5	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		I-6	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		I-7	2	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		I-8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		I-9	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		I-10	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		陽性率	90		80		0		0		0		0	
		平均評価点	1.6		0.9		0.0		0.0		0.0		0.0	

判定基準

紅斑および痂皮の形成(紅斑) 評価点

紅斑なし ---------- 0
非常に軽度な紅斑(かろうじて識別できる) ---------- 1
はっきりした紅斑 ---------- 2
中等度ないし高度紅斑 ---------- 3
高度紅斑からわずかな痂皮の形成(深部損傷まで) ---------- 4

浮腫の形成 (浮腫) 評価点

浮腫なし ---------- 0
非常に軽度な浮腫(かろうじて識別できる) ---------- 1
軽度浮腫(はっきりした膨隆による明確な縁が識別できる) ---------- 2
中等度浮腫(約1mmの膨隆) ---------- 3
高度浮腫(1mm以上の膨隆と暴露範囲を超えた広がり) ---------- 4

陽性率:(群の陽性動物数／群の動物数)×100
平均評価点:群の評価点の総計／群の動物数

貼り付物除去後の固体別評価

[００７９]

[表１６]

群	判定時間	動物番号	惹起物質											
			710N-M										BLANK	
			100 v/v%		20 v/v%		4 v/v%		0.8 v/v%		0.16 v/v%		100 v/v%	
			紅斑	浮腫	紅斑	浮腫	紅斑	浮腫	紅斑	浮腫	紅斑	浮腫	紅斑	浮腫
Ⅱ 比較対照 (710N-M)	24時間	Ⅱ-1	2	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		Ⅱ-2	1	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0
		Ⅱ-3	2	0	1	0	1	0	1	0	0	0	0	0
		Ⅱ-4	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		Ⅱ-5	2	0	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0
		Ⅱ-6	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		Ⅱ-7	2	0	2	0	1	0	1	0	0	0	0	0
		Ⅱ-8	2	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0
		Ⅱ-9	2	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		Ⅱ-10	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		陽性率	100		100		50		20		0		0	
		平均評価点	1.6		1.4		0.5		0.2		0.0		0.0	
	48時間	Ⅱ-1	2	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		Ⅱ-2	1	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0
		Ⅱ-3	2	0	2	0	1	0	1	0	0	0	0	0
		Ⅱ-4	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		Ⅱ-5	2	0	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0
		Ⅱ-6	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		Ⅱ-7	2	0	2	0	1	0	1	0	0	0	0	0
		Ⅱ-8	2	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0
		Ⅱ-9	2	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		Ⅱ-10	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		陽性率	100		90		50		20		0		0	
		平均評価点	1.7		1.4		0.5		0.2		0.0		0.0	

貼り付物除去後の固体別評価（２）

［００８０］

［表１７］

群	判定時間	動物番号	惹起物質											
			7th Sense-M						BLANK		710N-M			
			100 v/v%		20 v/v%		4 v/v%		100 v/v%		100 v/v%		20 v/v%		4 v/v%	
			紅斑	浮腫	紅斑	浮腫	紅斑	浮腫	紅斑	浮腫	紅斑	浮腫	紅斑	浮腫	紅斑	浮腫
Ⅲ 陰性対照 (BLANK)	24時間	Ⅲ-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		Ⅲ-2	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
		Ⅲ-3	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
		Ⅲ-4	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		Ⅲ-5	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
		陽性率	40		0		0		0		60		0		0	
		平均評価点	0.4		0.0		0.0		0.0		0.6		0.0		0.0	
	48時間	Ⅲ-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		Ⅲ-2	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
		Ⅲ-3	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
		Ⅲ-4	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		Ⅲ-5	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
		陽性率	40		0		0		0		60		0		0	
		平均評価点	0.4		0.0		0.0		0.0		0.6		0.0		0.0	

貼り付物除去後の固体別評価（３）

［００８１］

［表１８］

群	判定時間	動物番号	惹起物質					
			0.1 w/v% DNCB		0.01 w/v% DNCB		エタノール	
			紅斑	浮腫	紅斑	浮腫	紅斑	浮腫
Ⅳ 陽性対照 (DNCB)	24時間	Ⅳ-1	4	1	3	0	0	0
		Ⅳ-2	3	1	3	1	0	0
		Ⅳ-3	4	1	3	1	0	0
		Ⅳ-4	4	1	3	0	0	0
		Ⅳ-5	4	1	4	1	0	0
		陽性率	100		100		0	
		平均評価点	4.8		3.8		0.0	
	48時間	Ⅳ-1	4	2	3	0	0	0
		Ⅳ-2	4	1	4	1	0	0
		Ⅳ-3	4	1	3	1	0	0
		Ⅳ-4	4	1	3	0	0	0
		Ⅳ-5	4	1	4	1	0	0
		陽性率	100		100		0	
		平均評価点	5.2		4.0		0.0	

［実施例９］

［００８２］

粘弾性物性計測試験装置を用いて、本発明の手袋の試料及び従来品ＶＥＲＴＥ７１０の試料により動的粘弾性物性である貯蔵モジュラス貯蔵弾性率Ｅ‘、損失モジュラスＥ’‘、損失正接ｔａｎδを引張りモードで計測し、結果を表１１に示した。その結果から動的粘弾性のマスターカーブをもとめて示した（図５、図６）。

従来品のデータと比較しても本発明の場合には良好な結果となっている。

［００８３］

粘弾性物性計測試験装置を用いて、本発明の手袋の試料及び従来品ＶＥＲＴＥ７１０の試料により動的粘弾性物性である貯蔵モジュラス貯蔵弾性率Ｅ‘、損失モジュラスＥ’‘、損失正接ｔａｎδを引張りモードで計測した結果から動的粘弾性のマスターカーブをもとめて示した（図５）。本発明の手袋の試料の結果を示している。図６は、従来品ＶＥＲＴＥ７１０の結果を示している。本発明の場合には、動的粘弾性物性である貯蔵モジュラス貯蔵弾性率Ｅ’、損失モジュラスＥ’’、損失正接ｔａｎδを引張りモードで計測した結果は良好であった。

［実施例１０］

［００８４］

原料エマルジョンの分析結果

原料エマルジョンについて本発明の７４６ＳＸＬ、従来品６３２２、従来品ナイポール５５０の分析結果を、減圧下８０℃で８時間加熱乾燥し、樹脂状残留物を精秤し、ラテックス中の固形分量を算出した。

（１）減圧下、８０℃で水分を除去したときの各ラテックス試料中のＮＢＲゴム固形分は、いずれの場合も、４５～４６％前後にあった。

（２）各ラテックス試料中の固形分の元素分析値（Ｃ，Ｈ）は、ほぼ同じ（Ｃ７８～７９％、Ｈ９．８～１０．０重量％）にあった。ナイポール５５０の窒素量（ア

クリロニトリル由来）は、他試料よりもアクリロニトリル基準で３％程度相対的に低い状態にあった。いずれもニトリル（ＡＮ量２５～３０％）の範囲になっている。一方、界面活性剤由来のＳ量は０．３～０．５重量％であった。

（３）６３２２の揮発性の未反応ＭＭＡモノマー量は１３ｐｐｍであった（図３の上図は従来品の揮発性の未反応ＭＭＡモノマー量を示す図である。）。

本発明の７４６ＳＸＬの揮発性の未反応ＭＭＡモノマー量は３７０ｐｐｍであった（図３の下図は本発明の揮発性の未反応ＭＭＡモノマー量を示す図である。）。

［実施例１１］

［００８５］

ムーニー粘度の測定法

前記最初にメタクリル酸を添加し、又は添加することなくアクリロニトリルブタジエンに、さらにメタクリル酸を添加することにより、アクリロニトリルブタジエンにメタクリル酸を付加し第一段階が終了したエラストマーのムーニー粘度（$ML_{(1+4)}$（１００℃））は、１００～２２０である。

ムーニー粘度の測定はＪＩＳＫ６３００、ＡＳＴＭ　Ｄ１６４６に規定されている。

ムーニー可塑度計（粘度計）によって測定された未加硫ゴムの粘度であり、メーターの目盛はムーニー単位で刻まれており、直接ムーニー粘度を示すようになっている。一般に、１００℃でラージロータを用い、予熱１分でローター始動後、４分の値を読み、$ML_{(1+4)}$（１００℃））で表示する。

（ａ）ムーニー粘度の測定に際しては、硝酸カルシウムと炭酸カルシウム混合飽和水溶液２００ｍｌに対して、アクリロニトリルブタジエンにメタクリル酸を添加する。不飽和カルボン酸（又はメタクリル酸）を、アクリロニトリルブタジエンのブタジエン部分及び他のアクリロニトリルブタジエンのブタジエン部分に反応させる。ブタジエン部分には分岐が多い状態に不飽和カルボン酸（又はメタクリル酸）が付加されている状態又は不飽和カルボン酸（又はメタクリル酸）の一部はグラフト重合の形で付

加されている状態を形成しているラテックスを、ピペットにより滴下し、１０分間攪拌し（２３℃、攪拌速度９００ｒｐｍ)、滴下後に固形ゴムの析出を確認した。

得られた固形ゴムを取り出し、イオン交換水約１０００ｍｌで攪拌洗浄（温度２３℃、攪拌速度５００ｒｐｍ）を１０回繰り返した。

洗浄後の固形ゴムを搾って脱水し、更に６０℃で７２時間真空乾燥を行った。

この状態は、後で述べる手袋フォーマを凝集剤中に浸し、コートし、５０～７０℃の範囲の温度で乾燥又は部分的に乾燥し、この発明の処方により混合されたラテックス中に浸漬する。手袋フォーマは特定の時間の間にわたり、浸して手袋フォーマに確実にコートして、乾燥させる状態であり、まだ架橋されていない状態のムーニー粘度を測定しようとしているものである。

手袋フォーマの厚さが厚くなりすぎないようにする。手袋フォーマのラテックス中の浸漬時間は混合されたラテックスの全固相物質（ＴＳＣ）の含有量及び必要とされるコーティングの厚さによって決まる。この時間は１から２０秒、好ましくは１２から１７秒である。

以上の条件下の最初にメタクリル酸を添加し、又は添加することなくアクリロニトリルブタジエンに、さらにメタクリル酸を添加することにより、アクリロニトリルブタジエンにメタクリル酸を付加している混合物からなる重合体であって、架橋されていない状態で測定されたムーニー粘度である。

（ｂ）ＪＩＳ　Ｋ６３００－１：２００１（未加硫ゴム－物理特性－第一部：ムーニー粘度計による粘度及びスコーチタイムの求め方）に準拠し、各ラテックスから回収した乾燥固形ゴム分を、ロール間隙１．００ｍｍの８インチロールに１０回通したものを試験に供した。

（ｃ）本発明の７４６ＳＸＬのムーニー粘度（$ML_{(1+4)}$（１００℃））は１５１で、従来品の６３２２のムーニー粘度は１２２であった。前の測定では各々、１８０、１２８であった。

一般的にＮＢＲ（アクリロニロリルブタジエン）ラテックスは、一部メタクリル酸のような不飽和カルボン酸を共重合した高分子重合体である。

この重合度は、様々な方法で測定できるが、有機溶媒に溶けない場合には、ムーニー粘度が有効な指標になる。本発明に使用されるＮＢＲ（アクリロニロリルブタジエン）ラテックスは、硫黄によりブタジエンによる２箇所の２重結合部と共有結合することができるため、ＮＢＲ（アクリロニロリルブタジエン）ラテックスが高次に架橋されたゴム弾性体になる。また亜鉛は２価の金属イオンとして、２つの不飽和カルボン酸を架橋することにより、架橋構造はより強固なものになる。ところが当該発明では、硫黄による架橋構造がないため、ＮＢＲラテックスの分子量（重合度）を高め、ＮＢＲラテックスどうしの絡み合いや相互侵入により、ゴム弾性体の強度発現を補助している。従って従来のＮＢＲラテックスのムーニー粘度は３０から８０程度にあるに対して、本発明に供されるＮＢＲラテックスは、１００から220であり、従来品よりも高分子（高重合度）である。

そのため、より高分子であるＮＢＲラテックス同士が絡み合い、相互侵入すれば、強度に大きく寄与する。また絡み合った、あるいは相互侵入したＮＢＲラテックス間で、一部共重合した不飽和カルボン酸が２価の金属イオンである亜鉛で架橋すれば、その強度はより強固なものになる。

ムーニー粘度は１００未満のＮＢＲラテックスでは、その絡み合いや相互侵入の効果は分子鎖が小さいため、小さい。またムーニー粘度が２２０以上となると、ＮＢＲラテックス自身で絡み合い、別のＮＢＲラテックスの絡み合いが小さくなり、ＮＢＲラテックスどうしの相互侵入の程度も小さくなる。

また亜鉛により架橋も、同一ＮＢＲラテックス高分子内の不飽和カルボン酸で起こる確率が高くなり、複数のＮＢＲラテックスを亜鉛により架橋するといった現象が極端に小さくなるため、強度が低下し、切断しやすくなる。

発明者の様々な実験では、この最適値は、１００から２２０の範囲である。

［実施例１２］

［００８６］

ラテックスの粒径分布測定法

各ラテックス液をイオン交換水で０．００２％前後に希釈し、超音波分散を１分程度実施した後、下記のサブミクロン粒子径測定装置で粒径分布測定を行った。

（粒径測定条件）

測定機器：ＣＯＵＬＴＥＲ　Ｎ４　ＰＬＵＳ

Ｌｉｑｕｉｄ　ｖｉｓｃｏｓｉｔｙ：０．９３３３ｃｐ

Ｔｅｍｐ．２３℃

Ａｕｔｏｍａｔｉｃ　ＳＤＰ：１０ｎｍ－１０００ｍ

Ａｎｇｌｅ　ｓｅｌｅｃｔｅｄ：９０°

前回測定した本発明の７４６ＳＸＬのラテックス粒子径は、平均粒子径＝１６８ｎｍ、標準偏差２８．９ｎｍであった。（図４の上図）

今回測定した本発明の７４６ＳＸＬのラテックス粒子径は、平均粒子径＝１７０ｎｍ、標準偏差１６ｎｍであった。

前回測定した従来品の６３２２のラテックス粒子径は、６３２２（平均粒子系＝１７８、標準偏差３０．０ｎｍであった（図４の下図）。今回の測定した従来品の６３２２のラテックス粒子径は、平均粒子径＝１８４ｎｍ、標準偏差５３ｎｍであった。

今回測定した従来品のナイポールの粒度分布は平均粒子径１４１ｎｍ、標準偏差２４ｎｍであった。

［実施例１３］

［００８７］

ラテックス原料の反応性評価分析

（ａ）ＺｎＯ添加系の試験法

各ラテックス中の固形分量に酸化亜鉛（ＺｎＯ）スラリー液を酸化固形分換算で１．

２重量部となるように添加後、密閉容器中室温で２４時間攪拌した後、平坦な底面を有するガラス製容器に移し（液面高さ２ｍｍ）、４０℃で乾燥してフィルム化した後、所定温度（１５０℃）で１時間加熱処理をした。

（ｂ）ＺｎＯ未添加系の試作試験法

各ラテックスを直接平坦な底面を有するガラス容器に移し（液面高さ２ｍｍ）、４０℃で乾燥後、所定温度（１５０℃）で１時間加熱処理した。

（ｃ）カルボン酸の定量方法

各温度で乾燥処理したラテックス固形分（樹脂フィルム）は、赤外線スペクトルを用いて、ＭＭＡ由来のカルボン酸基とアクリロニトリル基由来の吸収ピーク強度比１６９９ｃｍ－１のＣＯＯＨ基のピーク強度／２２３５ｃｍ－１のＣＮ基のピーク強度）を測定し、検量線（７４６ＳＸＬラテックスに、固形分基準で１～３ｗｔ％ノポリアクリル酸（ＰＡＡ）を添加した樹脂フィルムから作成した検量線）を用いて固形分中の未反応カルボン酸量ＰＡＡ換算値）を算出した。

（ｄ）軽質成分（未反応ＮＢＲ）の分析

ラテックス原料フィルム中の軽質成分（未反応率、未加硫ＮＢＲ）量：ＪＩＳ　Ｋ６２２９（ゴム－溶剤抽出物の定量方法）に準拠し、アセトン溶媒で２４時間ソックスレー抽出して求めた。

（ｅ）重量膨潤率の測定方法

ラテックス原料フィルムの膨潤試験は、フィルムをトルエン溶媒中に浸漬し、常温で２７時間後の重量増加量（一般に、加硫ゴムの加硫状態を簡便に評価する方法として、加硫ゴムを良溶媒中に浸漬すると、良溶媒はポリマー鎖を溶かして広げようとするが、加硫ゴムのような架橋ポリマーでは、これが網目の弾力で抑えられて膨潤平衡に達し、加硫密度が良溶媒中の平衡膨潤率と逆比例の関係にある）を計測し、各ラテックス原料フィルム資料の重量膨潤率を算出し、加硫ゴムの架橋状態の目安とした。

本発明品のような架橋ポリマーでは、膨潤が網目の弾力で抑えられて膨潤平衡に達

するので、架橋密度は良溶媒中の平衡膨潤率と逆比例の関係にある。

以上の分析結果を、４０℃乾燥品について表１９に、１５０℃１時間加熱処理品について表２０に示した。

[００８８]

[表１９]

試料名（40℃乾燥品）		746SXL		6322		ナイポール550	
		746SXL	746SXL+ZnO	6322	6322+ZnO	550	550+ZnO
カルボン酸量（重量%）	Lot 1	4.07	-	4.01	-	3.76	-
	Lot 2	4.15	-	4.36	-	3.73	-
	平均値	4.1	-	4.2	-	3.7	-
アセトン可溶成分量（重量%）	Lot 1	33.7	32.4	32.8	31.8	89.9	98.7
	Lot 2	27.4	-	33.2	-	-	-
重量膨潤率(%)	Lot 1	287	275	293	281	501	529
	Lot 2	336	-	345	-	-	-

ZnO添加量;固形分として、1.2重量部

[００８９]

[表２０]

試料名（150℃1時間加熱品）		746SXL		6322		ナイポール550	
		746SXL	746SXL+ZnO	6322	6322+ZnO	550	550+ZnO
カルボン酸量（重量%）	Lot 1	5.07	0.41	4.17	0.24	3.29	0.0
	Lot 2	4.54	0.32	4.33	0.19	3.01	0.0
	平均値	4.8	0.4	4.3	0.2	3.2	0.0
アセトン可溶成分量（重量%）	Lot 1	26.9	14.2	22.8	7.6	52.1	47.7
	Lot 2	-	13.4	-	13.8	-	-
重量膨潤率(%)	Lot 1	256	222	251	232	562	539
	Lot 2	-	261	-	270	-	-
反応率(%)	Lot 1	0.0(-17%)	92	0.0(-2%)	95	14	100
	Lot 2	0.0	93	8	84	-	-

1)ZnO添加量;固形分として、1.2重量部

2)反応率(%)＝100x[40℃乾燥品 カルボン酸量(wt%)-150℃-1hr加熱処理品 カルボン酸量(wt%)]/40℃乾燥品 カルボン酸量(wt%)

[００９０]

本発明の７４６ＳＸＬ及び従来品の６３２２は、基本的にＺｎＯ非存在下では、加熱乾燥によりカルボン酸基量の減少が観察されなかった。ナイポール５５０では１～２割程度のカルボン酸基量の減少が観測された。

次に、本発明の７４６ＳＸＬ及び従来品の６３２２の両者ともＺｎＯを添加すると、１５０℃加熱処理によりカルボン酸量が顕著に減少することが観測され、その減少傾向（反応率の増加）は、７４６ＳＸＬにおいて顕著である。架橋が促進されていることによるものと判断する。

７４６ＳＸＬのアセトン可溶成分（未反応ＮＢＲゴム）量は、ＺｎＯ未添加系で、２ロットの測定結果は３３．７重量％および２７．４重量％であり、ロット１では１５０℃１時間加熱処理により２６．９％に減少した。これに対してＺｎＯ添加系では、１５０℃１時間加熱により３２．４％から１４．２％に著しく減少し、亜鉛による架橋効果が認められた。

ＺｎＯ未添加系７４６ＳＸＬの４０℃乾燥品の重量膨潤率は、２ロットの測定で２８７％と３３６％で、架橋密度が比較的高いことが示された。ＺｎＯ添加品もほぼ同じだった。

６３２２のアセトン可溶成分量と重量膨潤率は、全般に７４６ＳＸＬと同じレベルに位置した。

一方、ナイポール５５０の場合、上記試料とは異なり、４０℃乾燥品で重量膨潤率がＺｎＯ未添加系で５０１％、添加系で５２９％と大きく、１５０℃１時間処理ではＺｎＯを添加してもむしろ増大した。これは、ナイポール５５０では架橋処理することなく架橋密度の高いフィルムを得ることができず、ＺｎＯ添加でも架橋密度を高められないことを示している。このことは、７４６ＳＸＬのムーニー粘度（ＭＬ（１＋４）１００℃））が２ロットの測定で１５１および１８０と大きいのに対してナイポール５５０では９４と小さいことにより、ナイポール５５０では、絡み合いや相互侵

入の効果が、分子鎖が小さいため小さくなっていると考えられる。

［実施例１４］

［００９１］

本発明の手袋について、電気特性の測定を行った。

（ａ）表面抵抗率

測定方法は以下のとおりである。測定装置は図１２に示した。

ＩＥＣ規格６１３４０－２－１ Ａ．５．４に準拠

測定環境：２０℃、４０％ＲＨ

試験機器：表面抵抗計ＭＯＤＥＬ１５２（トレック製）

印加電圧：１００Ｖ

測定結果は、２．６５×１０^{12}Ω／ｓｑであった。

（ｂ）手袋装着時抵抗値

測定方法は以下のとおりである。測定装置は図１３に示した。

ＩＥＣ規格６１３４０－２－１ Ａ．５．４に準拠

測定環境：２０℃、４０％ＲＨ

使用機器：表面抵抗計ＭＯＤＥＬ１５２（トレック社製）

印加電圧：１００Ｖ

規格値：７．５×１０^{5}≦Ｒｇ≦１×１０^{12}

測定結果は、１．２２×１０^{8}Ωであった。

（ｃ）電荷減衰測定

測定方法は以下のとおりである。測定装置は図１４に示した。

ＩＥＣ規格６１３４０－２－１ 付属書Ａ Ａ２．２に準拠

測定環境：２０℃、４０％ＲＨ

使用機器： 帯電プレートモニターＭＯＤＥＬ１５８チャージ（トレック社製）

規格値： ２秒未満

±１０００Ｖに帯電させたプレートにリストストラップにて設置された被験者の手袋を着用した手を乗せ、プレートが±１００Ｖまで減衰する時間を測定する。

測定の結果、１０００Ｖから１００Ｖへの減衰にかかる時間は、極性－で０．４８秒、極性＋で０．３５秒であった。

以上のように、本発明の手袋は、良好な電気特性を示した。

［実施例１５］

［００９２］

各ゴム手袋外表面のＳＥＭ／ＥＤＸ分析の結果については、以下のとおりである。

各ゴム手袋試料の薬指所の外側表面の粒状付着物の形態分析は電子顕微鏡（ＥＳ－ＳＥＭ、３０～５０００倍）を用いて行い、更にその成分分析は電子顕微鏡に装着したエネルギー分散型特性Ｘ線（ＥＤＸ）分析装置を用いて行った。

ＦＥ－ＳＥＭ／ＥＤＸの測定条件

装置：日立製Ｓ－４１００型

測定条件：加速電圧１５ＫＶ、Ｐｔ～Ｐｄ蒸着処理３０秒

ＥＤＸ測定条件：ＫＥＶＥＸ社製Ｑｕａｎｔｕｍ検出器（測定元素Ｂ～Ｕ、分解能１４３ｅＶ）

図６のＡは本発明の薬指外側表面を示す図及び本発明の手袋の薬指外側表面の元素の存在を示す図である。Ｂは従来品の薬指外側表面を示す図及び従来品の手袋の薬指外側表面の元素の存在を示す図である。

本発明の手袋は塩素処理により元素が減少していることがわかる。

製品の測定結果は以下のとおりである。

本発明の薬指表面の粉体につき、外側及び内側をＥＤＸにより分析した結果、

本発明の薬指表面につき、外側及び内側をＥＤＸにより分析した結果、

本発明と従来品の薬指表面のＥＤＸの結果について粉体につき手袋の外側及び

内側と分析した結果

従来品の薬指表面のＥＤＸの結果について手袋の外側及び内側と分析した結果を前記実施例５中の表４に示した。アセトン可溶成分量及び重量膨潤比率を併せて示した。

［実施例１６］

［００９３］

製品の測定結果は以下のとおりである。手袋外側の塩素化は、５０～１５０ｐｐｍの塩素濃度で行った。本発明品は粒子径の平均値も少なく、引張強度及び溶出金属と塩素量も少ないことがわかる。良好な製品であるということができる。得られた塩素処理して金属イオンを除去したゴム手袋に対して、水中に１時間静置し、ゴム手袋の主要コンタミ成分（Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、Ｚｎ、Ｃｌ）を抽出した（袖口から５ｃｍは分析対象外）。

クリーンルーム内で抽出液を取り出し、クリーンルーム内に設置したＩＣＰ－ＭＳ及びイオンクロマトグラフィ（ＩＣ）装置を用いて分析する結果である（表１２）。

併せて０．３μｍ以上の粒子径の数は、本発明で平均は２個である。他は３個以上である。結果を表２１に示す。

[００９４]

表２１

サンプル	塩素処理条件		粒子数	引張強度	伸び	溶出量[μg]				
	濃度 [ppm]	時間 [分]	(φ0.3μm≧) 平均値	[MPa]	[%]	ナトリウム	カリウム	カルシウム	亜鉛	塩素
本発明1	150	10	11	31	530	1.2	1.7	33	1.6	3.0
本発明2	70	15	3	28	550	1.3	2.6	26	1.6	4.6
本発明3	50	20	0	28	550	1.1	2.1	3.4	7.7	4.3
本発明4	150	10	2	31	500	0.4	0.8	17	0.4	6.3
市販1			3	20	510	4.1	1.2	21	15	3
市販2			3	25	631	4.1	0.3	550	0.8	10
市販3			28	24	454	2.7	3.4	14	1.5	3.7
市販4			12	18	555	0.6	0.7	9.9	5.6	4.8
市販5			177	22	528	9.4	7.9	13	7.6	31
市販6			208	15	569	4.8	7.3	5.1	7.3	16
市販7			250	15	598	4.8	11	6.5	7.3	15
市販8			52	30	538	5.3	6.6	9.6	2.9	46
市販9			22.6	25	602	2.7	1.2	6	7	1未満

［実施例１７］

本発明の手袋と、従来の硫黄／亜鉛架橋のＮＢＲ手袋の表面を電顕撮影し、比較した。結果を図１６に示した。本発明の手袋の表面は、従来品に比べて平滑であり、このことが汚染粒子や金属イオンを手袋から除去しやすい要因になっていると考えられる。

［産業上の利用可能性］

［００９５］

本発明によれば、遅延型のＩＶ型過敏症を発症しないエラストマーを提供できる。これを各種製品に利用できる。また、この発明で示されている架橋方法の利用が考えられる。

請求の範囲

［請求項１］

アクリロニトリル２５～３０重量%、ブタジエン６２～７１重量%及び不飽和カルボン酸４～８重量%（全体１００重量%）からなり、前記不飽和カルボン酸を有する少なくとも一部の置換基による結合により架橋され、不飽和カルボン酸を有する少なくとも一部の置換基の残余の置換基は２価金属により架橋されているエラストマーから形成される手袋であり、架橋剤である硫黄および加硫促進剤である硫黄化合物を含まず、前記不飽和カルボン酸を有する少なくとも一部の置換基による結合により架橋されたエラストマーのムーニー粘度（$ML_{(1+4)}$（１００℃））は１００～２２０であり、手袋の特性として、エラストマーの薄いフィルムの手袋は、架橋剤として硫黄及び加硫促進剤としての硫黄化合物を含まず、厚さが０．０５～０．１５ｍｍであり、手袋形成時の手袋膨潤比率は２４０から３２０%であり、引張応力が２２～３５ＭＰａ、破断時の伸びは４８０～６２０%であり、伸び５００%における引張り応力は１５～３５ＭＰａであり、手袋の使用者の手と接する面は、粘着性をなくした状態とされ、一方作業時に物質と接触する面は平滑であり、不純物として含まれる金属または金属塩は溶出処理され、含まれる金属、金属塩または陰イオンの含有量は減少されていることを特徴とする手袋。

［請求項２］

前記不純物として含まれる金属または金属塩はＮａ、Ｋ、ＣａまたはＺｎであることを特徴とする請求項１記載の手袋。

［請求項３］

前記陰イオンは塩素イオンであることを特徴とする請求項１記載の手袋。

［請求項４］

以下の工程を含む工程を経て、形成されることを特徴とする、アクリロニトリル２５～３０重量%、ブタジエン６２～７１重量%及び不飽和カルボン酸４～８重量%

（全体１００重量％）からなり、前記不飽和カルボン酸を有する少なくとも一部の置換基による結合により架橋され、不飽和カルボン酸を有する少なくとも一部の置換基の残余の置換基は２価金属により架橋されているエラストマーから形成される手袋であり、架橋剤である硫黄および加硫促進剤である硫黄化合物を含まず、前記不飽和カルボン酸を有する少なくとも一部の置換基による結合により架橋されたエラストマーのムーニー粘度（$ML_{(1+4)}$（１００℃））は１００～２２０であり、手袋の特性として、エラストマーの薄いフィルムの手袋は、架橋剤として硫黄及び加硫促進剤としての硫黄化合物を含まず、厚さが０．０５～０．１５ｍｍであり、手袋形成時の手袋膨潤比率は２４０から３２０であり、引張応力が２２～３５ＭＰａ、破断時の伸びは４８０～６２０％であり、伸び５００％における引張り応力は１５～３５ＭＰａであり、手袋の使用者の手と接する面は、塩素化により粘着性をなくした状態とされ、一方作業時に物質と接触する面は塩素化容器中で塩素処理されて平滑な面とされ、不純物として含まれる金属または金属塩は溶出処理されて、含まれる金属、金属塩または陰イオンの含有量は減少されていることを特徴とする手袋。

（ａ）モールド又はフォーマを、洗浄して乾燥する工程

（ｂ）モールド又はフォーマをＣａ２＋イオンを８～１７重量％含む凝固剤溶液中に浸す工程

（ｃ）凝固剤が付着したモールド又はフォーマを５０～７０℃で乾燥する工程

（ｄ）前記（ｃ）工程で得た凝固剤が付着されたモールド又はフォーマを、エラストマーを製造する組成物中に１～２０秒間、２５～３５℃の温度条件下に浸す工程

（ｅ）水洗して薬剤を取り除く（リーチング）工程

（ｆ）ビーディング（袖巻加工）工程

（ｇ）手袋フォーマは８０～１２０℃で２５０～３００秒間乾燥する工程

（ｈ）モールド又はフォーマの表面にエラストマーを製造する組成物を付着させ

た状態で、１２０～１５０℃、２０～３０分間処理して、架橋して硬化させる工程

（ｉ）前記（ｈ）工程で得たモールド又はフォーマをポストリーチングした後、乾燥する工程

（ｊ）前記（ｉ）工程を経たエラストマーのフィルムの表面を、塩素処理した後、中和処理する工程

（ｋ）前記（ｊ）で得たエラストマーのフィルムを水洗し、乾燥させる工程

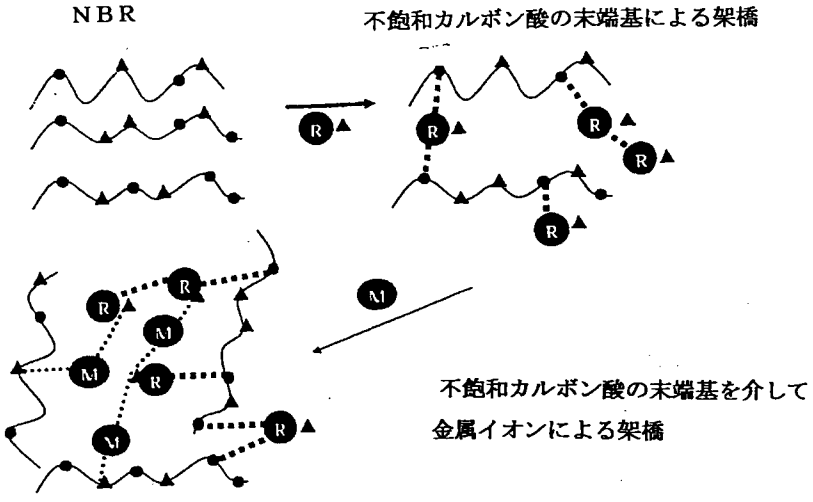
（ｌ）モールド又はフォーマ上の塩素処理されたエラストマーのフィルムをはずして、裏側にする工程

（ｍ）裏返した手袋を塩素処理する工程

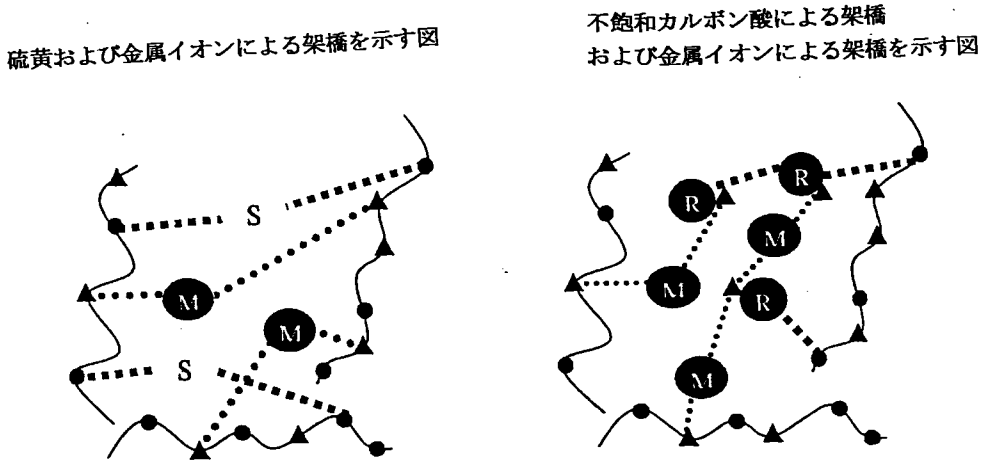
（ｎ）前記（ｍ）工程で手袋外側を塩素化した手袋を純水洗浄し乾燥する工程

図面

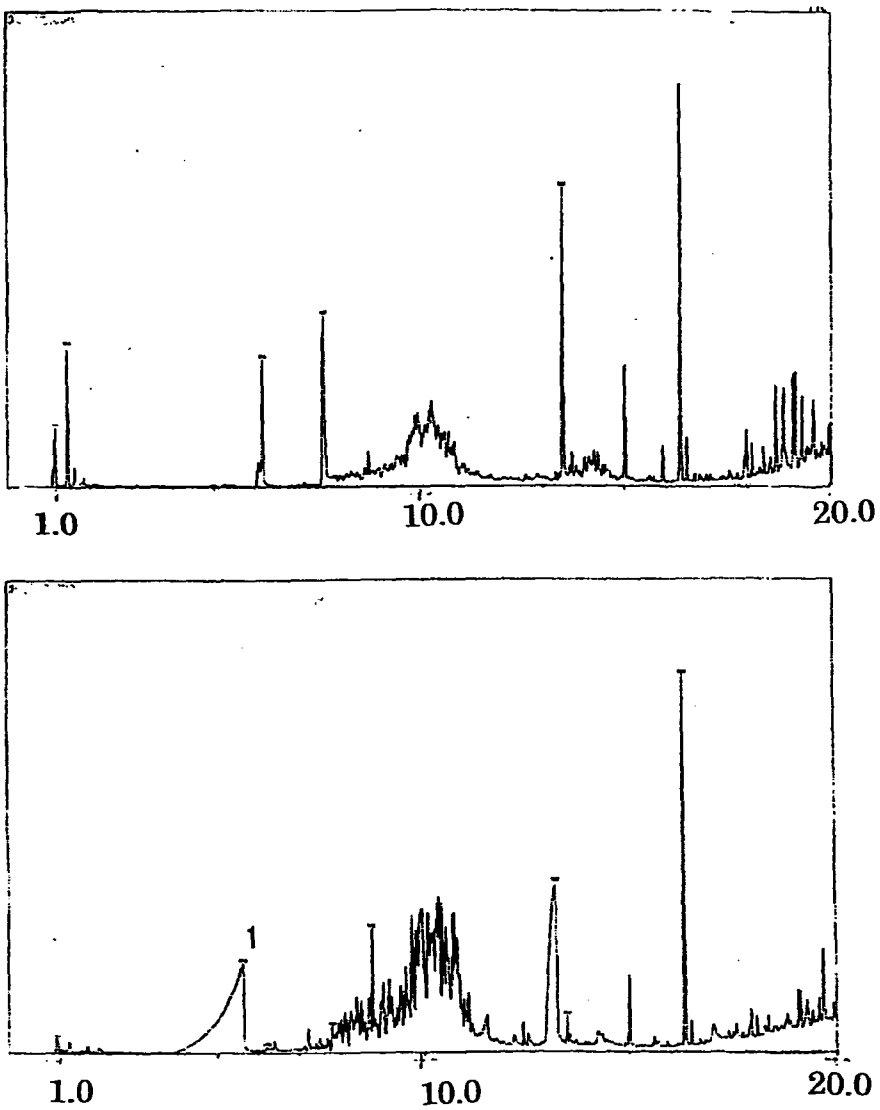
[図1]


NBR
不飽和カルボン酸の末端基による架橋
R
M
不飽和カルボン酸の末端基を介して
金属イオンによる架橋

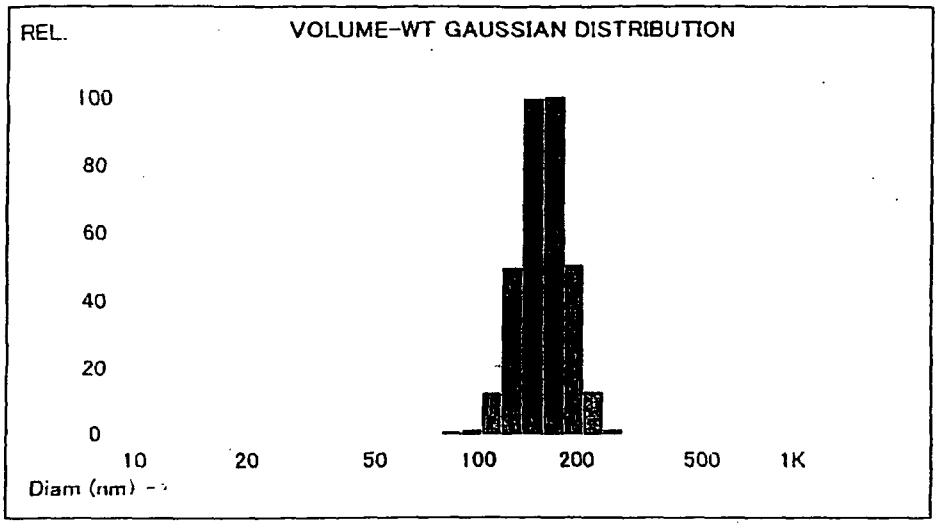
[図2]

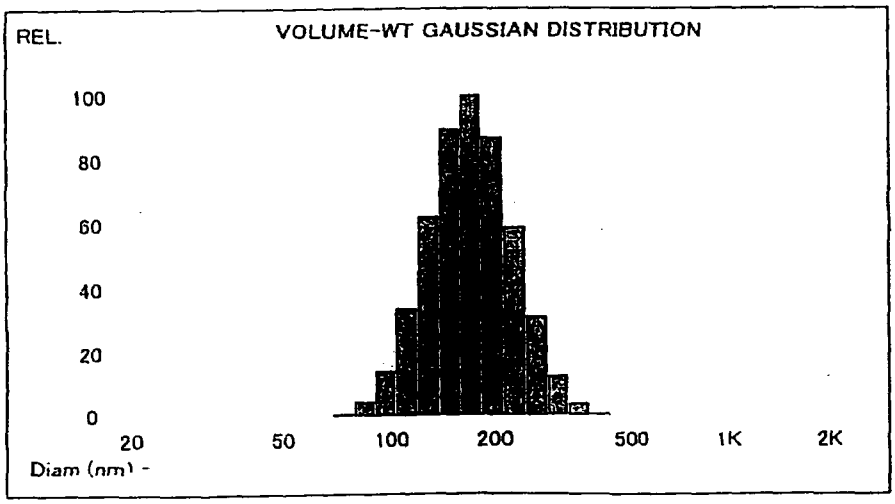

硫黄および金属イオンによる架橋を示す図
S
M
不飽和カルボン酸による架橋
および金属イオンによる架橋を示す図
R
M

[図3]

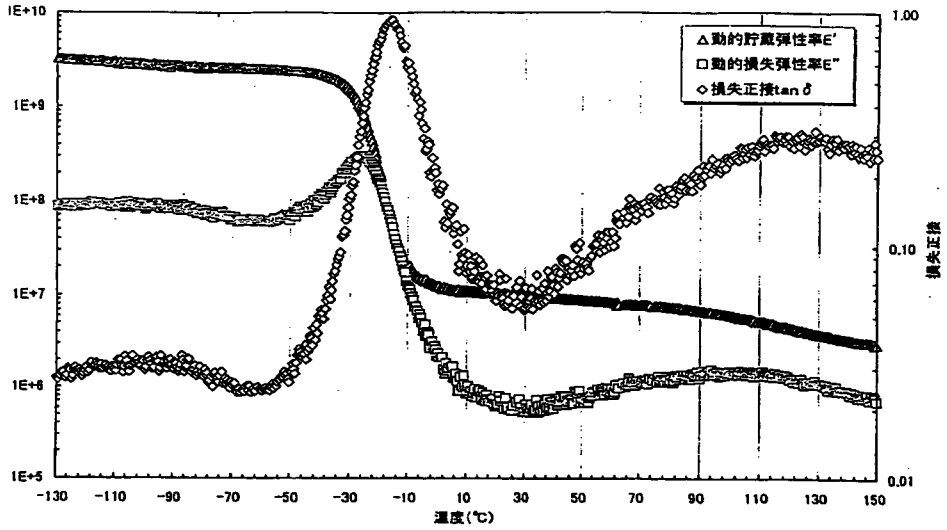


[図４]

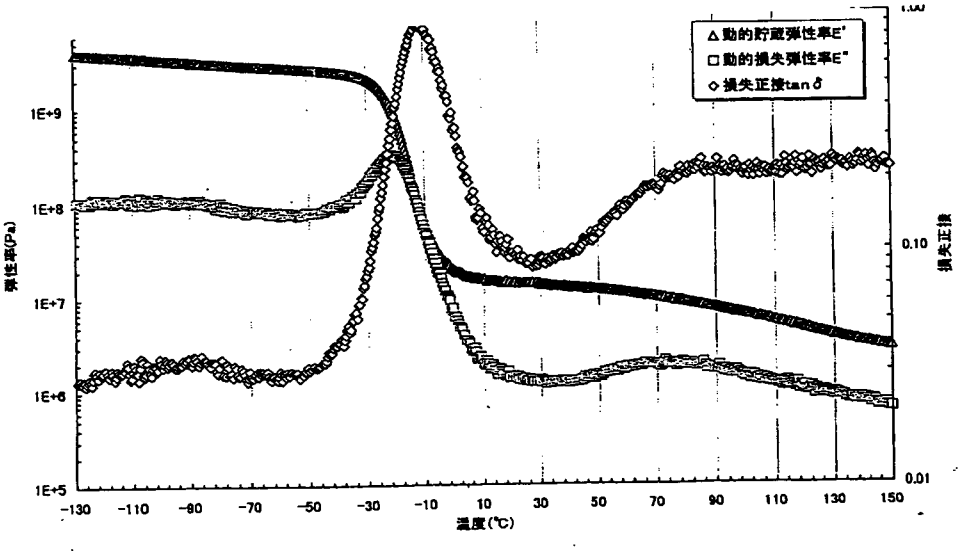

REL.
VOLUME-WT GAUSSIAN DISTRIBUTION
100
80
60
40
20
0
10
20
50
100
200
500
1K
Diam (nm)


REL.
VOLUME-WT GAUSSIAN DISTRIBUTION
100
80
60
40
20
0
20
50
100
200
500
1K
2K
Diam (nm)

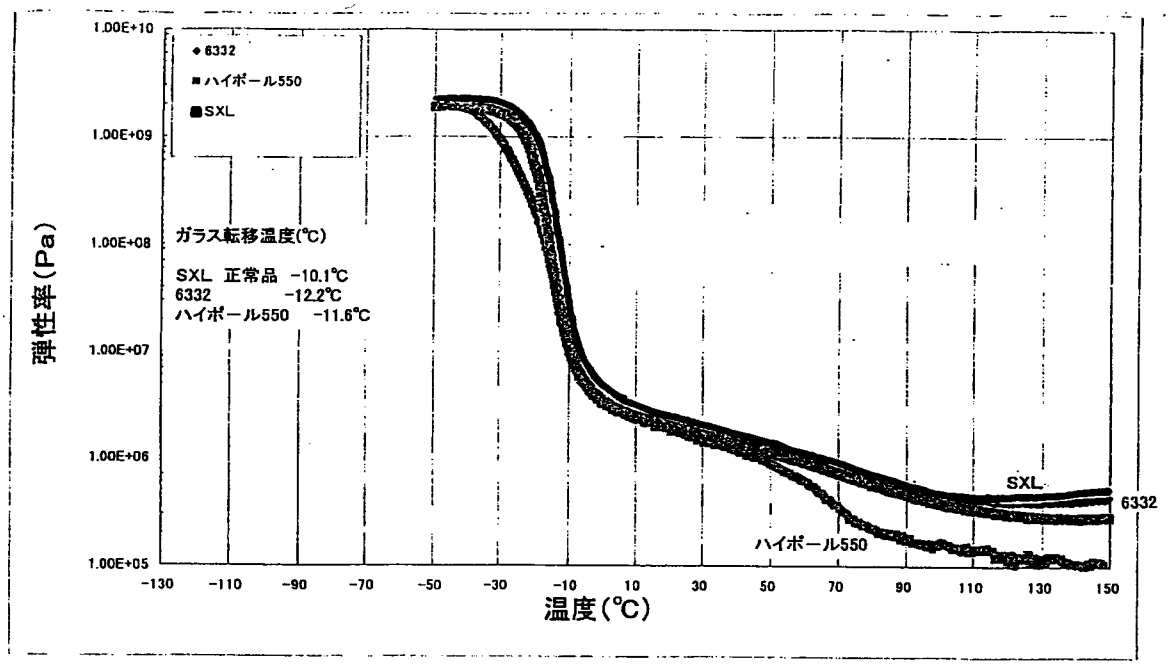
[図５]


△動的貯蔵弾性率E'
□動的損失弾性率E"
◇損失正接tanδ
1E+10
1E+9
1E+8
1E+7
1E+6
1E+5
1.00
0.10
0.01
損失正接
-130 -110 -90 -70 -50 -30 -10 10 30 50 70 90 110 130 150
温度(℃)

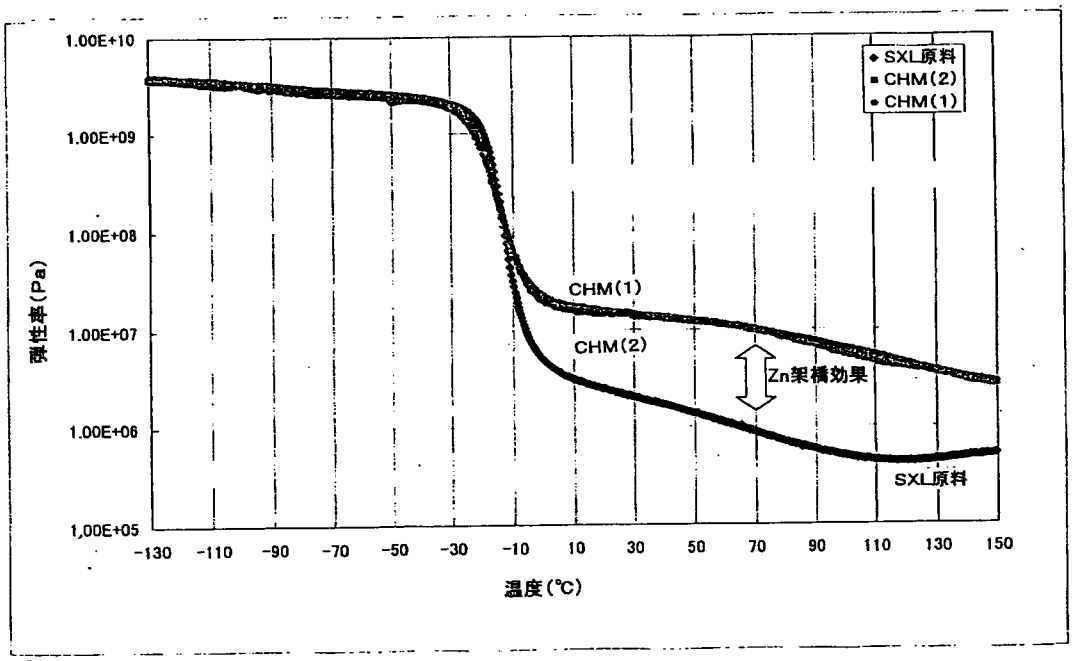
[図６]


△動的貯蔵弾性率E'
□動的損失弾性率E"
◇損失正接tanδ
弾性率(Pa)
1E+9
1E+8
1E+7
1E+6
1E+5
0.10
0.01
損失正接
-130 -110 -90 -70 -50 -30 -10 10 30 50 70 90 110 130 150
温度(℃)

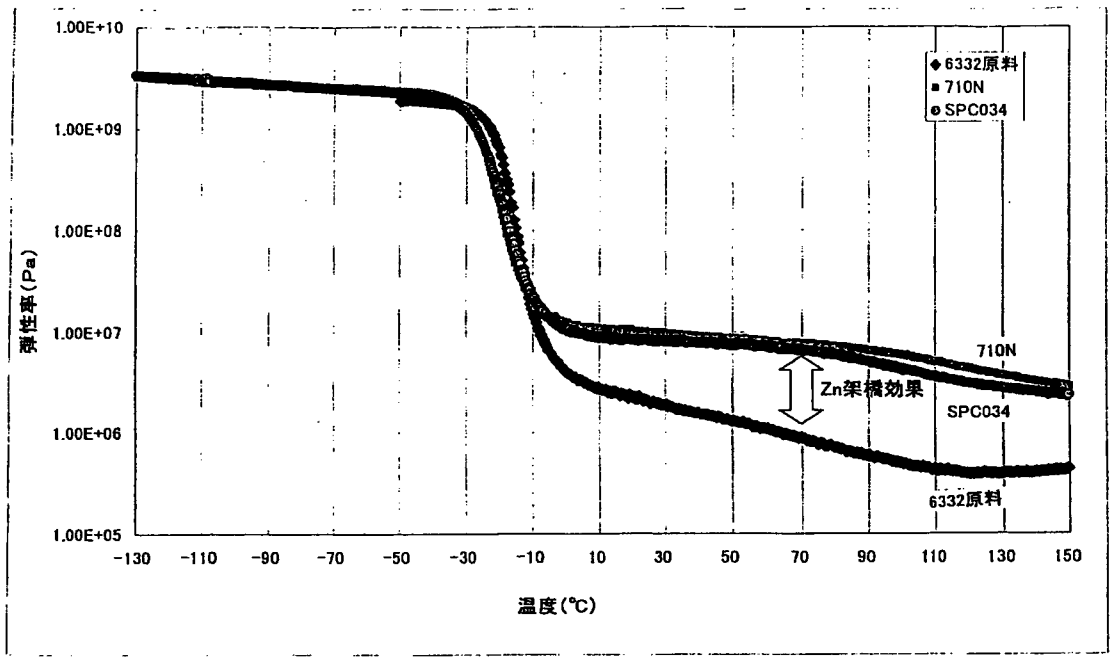
[図７]


◆6332
■ハイポール550
●SXL
ガラス転移温度(℃)
SXL 正常品 -10.1℃
6332 -12.2℃
ハイポール550 -11.6℃
弾性率(Pa)
温度(℃)
SXL
6332
ハイポール550

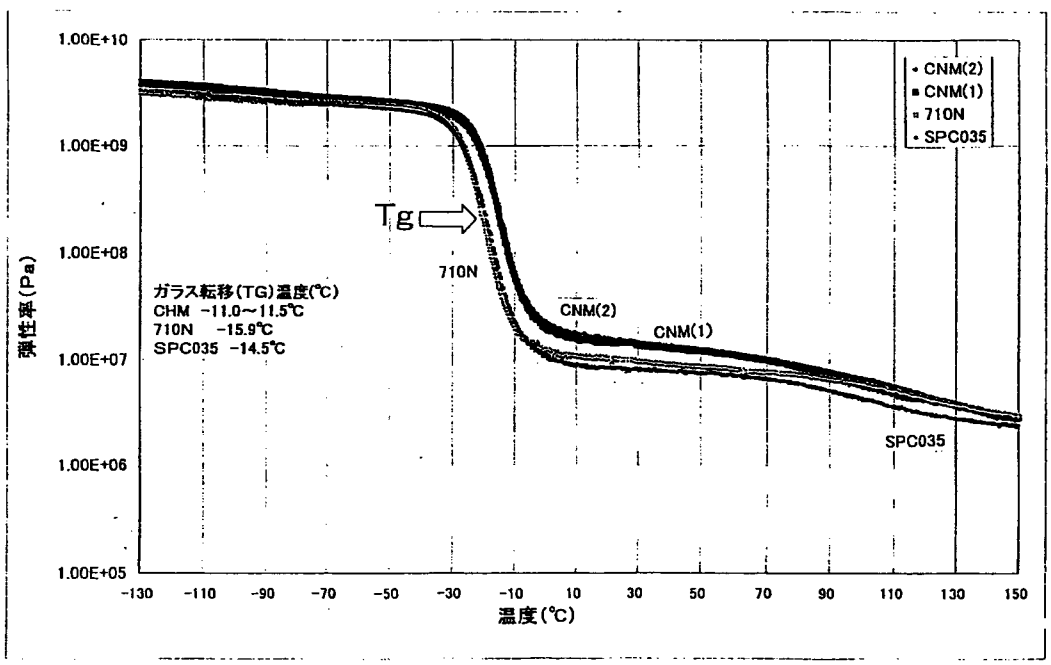
[図８]


◆SXL原料
■CHM(2)
●CHM(1)
弾性率(Pa)
温度(℃)
CHM(1)
CHM(2)
Zn架橋効果
SXL原料

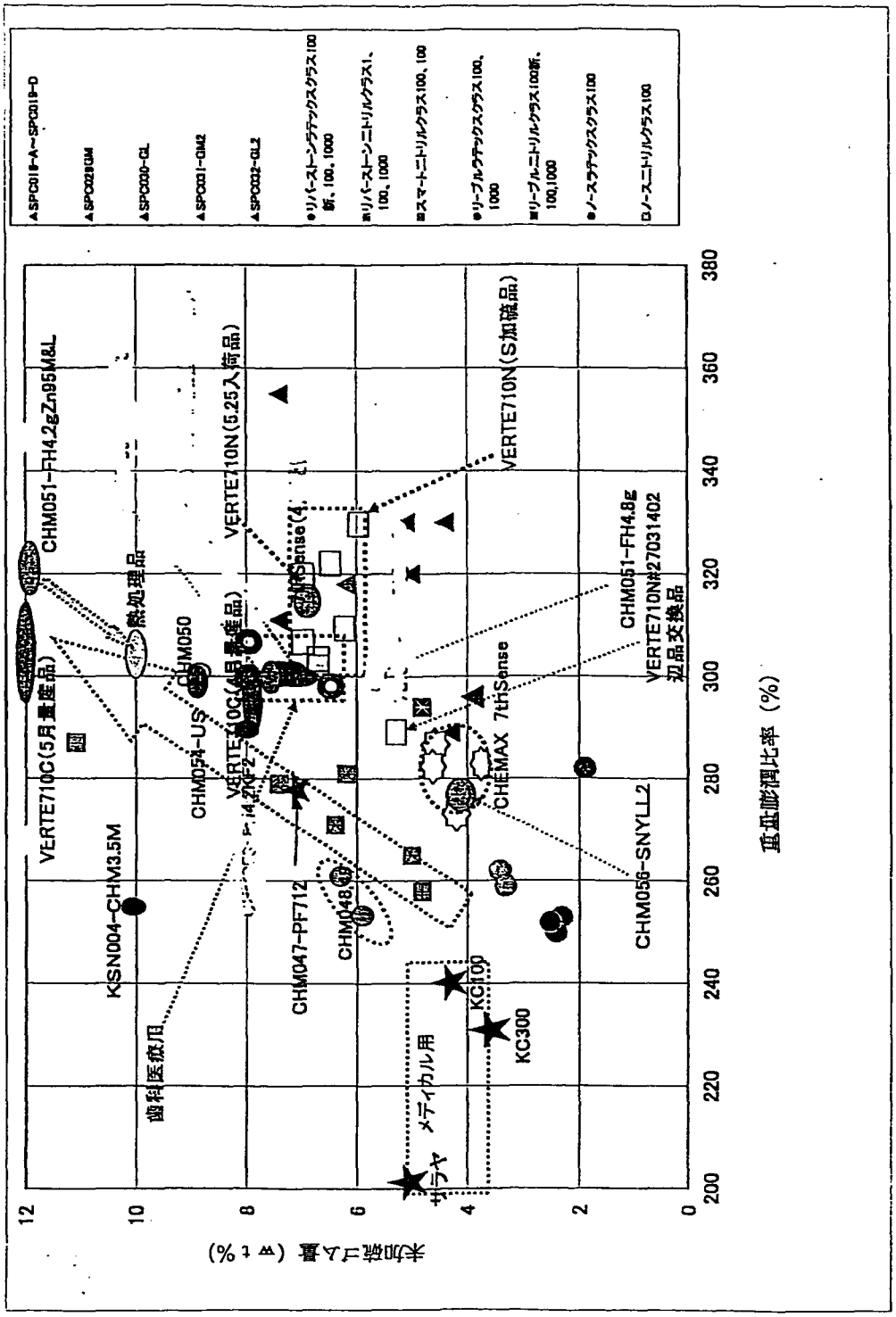
[図９]


1.00E+10
1.00E+09
1.00E+08
1.00E+07
1.00E+06
1.00E+05
弾性率(Pa)
-130 -110 -90 -70 -50 -30 -10 10 30 50 70 90 110 130 150
温度(℃)
◆6332原料
■710N
●SPC034
710N
Zn架橋効果
SPC034
6332原料

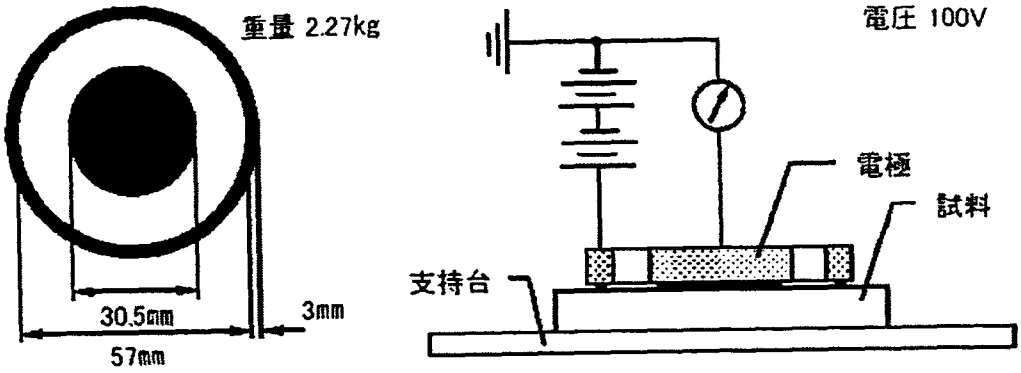
[図１０]


1.00E+10
1.00E+09
1.00E+08
1.00E+07
1.00E+06
1.00E+05
弾性率(Pa)
-130 -110 -90 -70 -50 -30 -10 10 30 50 70 90 110 130 150
温度(℃)
・CNM(2)
■CNM(1)
▫710N
・SPC035
Tg
710N
CNM(2)
CNM(1)
SPC035
ガラス転移(TG)温度(℃)
CHM -11.0～11.5℃
710N -15.9℃
SPC035 -14.5℃

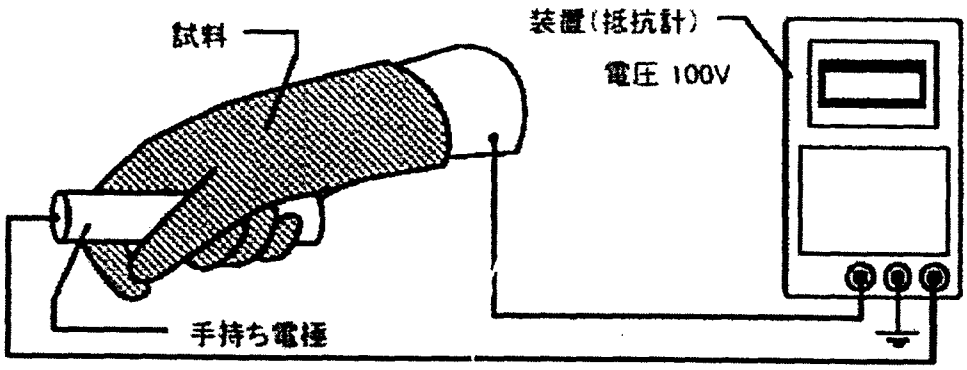
[図１１]


▲SPC018-A～SPC018-D
▲SPC028GM
▲SPC030-GL
▲SPC031-GM2
▲SPC032-GL2
●リバーストーンテクテックスクラス100新、100、1000
■リバーストーンニトリルクラス1、100、1000
■スマートニトリルクラス100、100
●リーブルクテックスクラス100、1000
■リーブルニトリルクラス100新、100,1000
●ノースクテックスクラス100
□ノースニトリルクラス100
CHM051-FH4.2gZn95M&L
VERTE710C(5月量産品)
熱処理品
CHM050
CHM054-US
VERTE710N(5.25入荷品)
VERTE710N(S加硫品)
CHM051-FH4.8g
VERTE710N#27031402
辺品交換品
CHM056-SNYLL2
CHEMAX 7thSense
CHM047-PF712
CHM048
KSN004-CHM3.5M
歯科医療用
メディカル用
KC100
KC300
未加硫ゴム量（wt%）
重量膨潤比率（%）
0
2
4
6
8
10
12
200
220
240
260
280
300
320
340
360
380

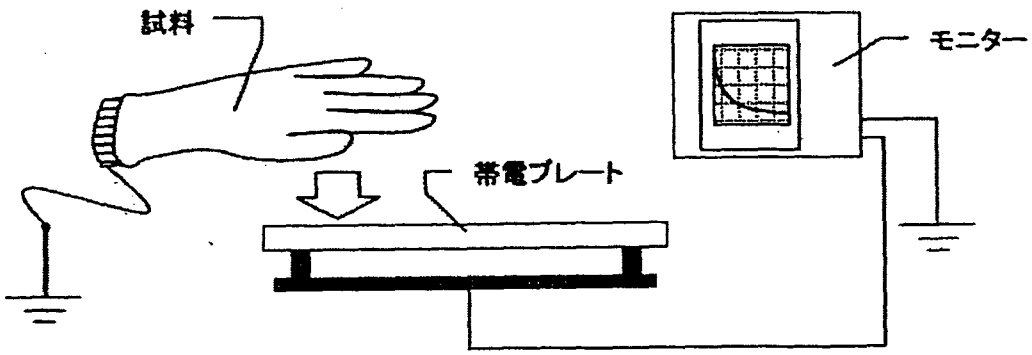
[図１２]


重量 2.27kg
30.5mm
57mm
3mm
電圧 100V
電極
試料
支持台

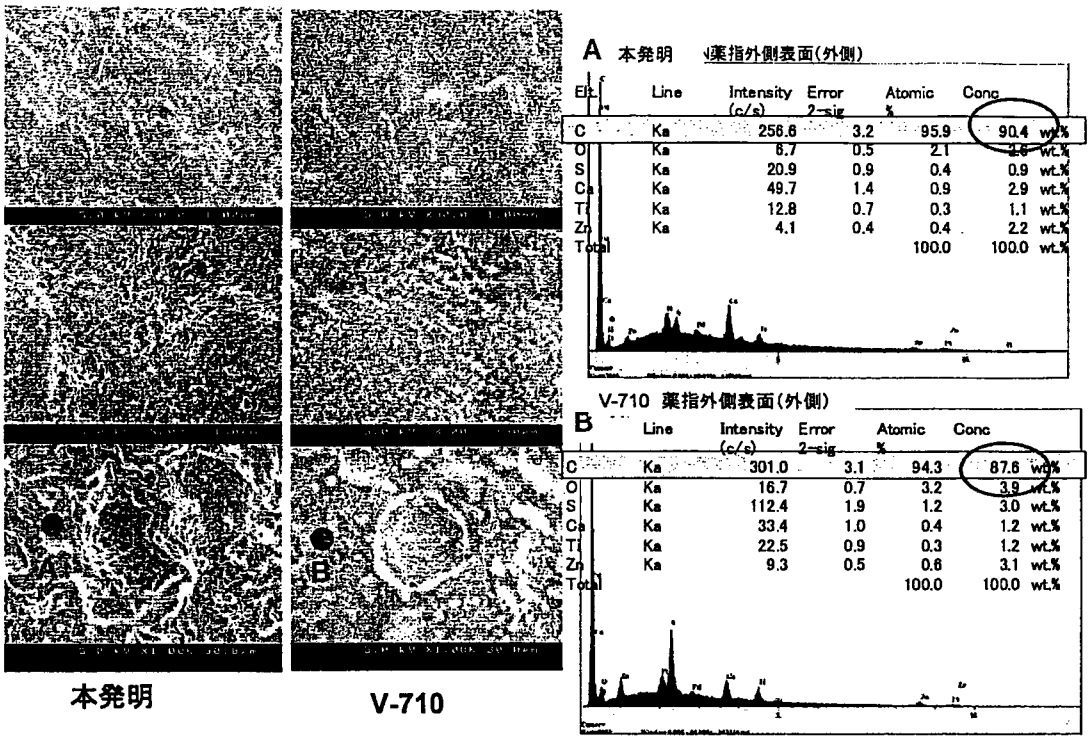
[図１３]


試料
装置(抵抗計)
電圧 100V
手持ち電極

[図１４]

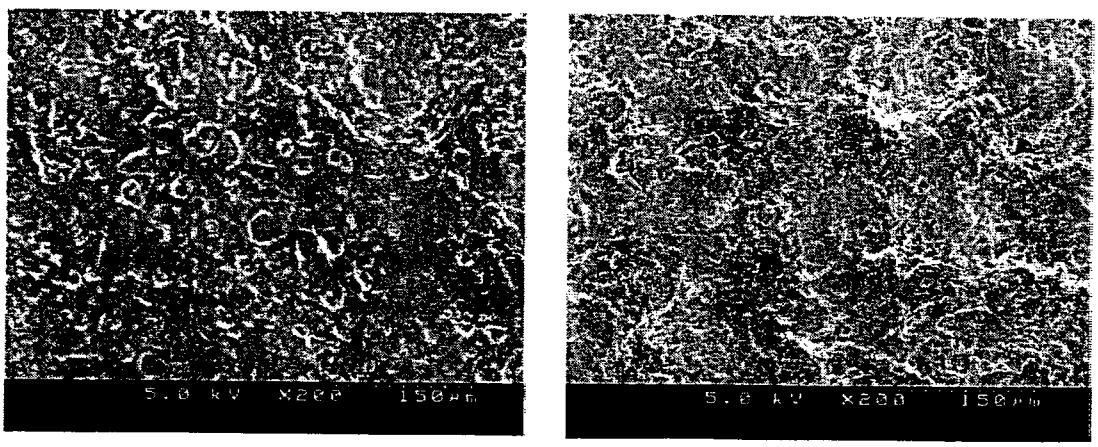

試料
モニター
帯電プレート

[図１５]



[図１６]

材料特性:走査型電子顕微鏡による表面観察



従来のNBR手袋

本発明の手袋

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/073270

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
A41D19/00(2006.01)i, *A41D19/04*(2006.01)i, *C08F2/44*(2006.01)i, *C08F236/06*(2006.01)i, *C08K3/22*(2006.01)i, *C08L9/02*(2006.01)i, *C08L33/20*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
A41D19/00, A41D19/04, C08F2/44, C08F236/06, C08K3/22, C08L9/02, C08L33/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-527092 A (Reichhold Chemicals, Inc.), 25 December 2001 (25.12.2001), claims & US 5910533 A & EP 1002011 A1 & WO 1999/006481 A1 & CN 1261905 A	1-4
A	JP 2004-526063 A (Kimberly-Clark Worldwide, Inc.), 26 August 2004 (26.08.2004), claims; paragraph [0017] & US 6673871 B2 & EP 1358257 A2 & WO 2002/050177 A2	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
26 December, 2011 (26.12.11)	10 January, 2012 (10.01.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/073270

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-545814 A (Kimberly-Clark Worldwide, Inc.), 18 December 2008 (18.12.2008), claims & US 2006/0253956 A1 & EP 1885792 A1 & WO 2006/124265 A1 & CN 101175809 A & KR 10-2008-0007352 A	1-4
A	JP 2007-153948 A (Nippon A & L Inc.), 21 June 2007 (21.06.2007), claims; paragraphs [0001], [0043] (Family: none)	1-4
A	JP 2009-501833 A (Diptech Pte Ltd.), 22 January 2009 (22.01.2009), claims 15, 24 to 28 & US 2008/0139723 A1 & US 2010/0175164 A1 & EP 1904569 A1 & WO 2007/011309 A1 & CN 101268135 A	1-4
A	JP 2002-528659 A (Allegiance Corp.), 03 September 2002 (03.09.2002), claims 19 to 33; paragraphs [0001], [0047] to [0065] & US 6347408 B1 & EP 1047461 A1 & WO 2000/025840 A1 & CN 1287497 A	1-4
A	JP 7-506642 A (Baxster International, Inc.), 20 July 1995 (20.07.1995), claims 10, 14; page 5, lower left column to page 6, lower left column & EP 643743 A1 & EP 849325 A2 & WO 1994/020574 A2	1-4

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０７３２７０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　A41D19/00(2006.01)i, A41D19/04(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F236/06(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08L9/02(2006.01)i, C08L33/20(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　A41D19/00, A41D19/04, C08F2/44, C08F236/06, C08K3/22, C08L9/02, C08L33/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2001-527092 A (ライクホールド・ケミカルズ, インコーポレイテッド) 2001.12.25, 特許請求の範囲 & US 5910533 A & EP 1002011 A1 & WO 1999/006481 A1 & CN 1261905 A	1-4
A	JP 2004-526063 A (キンバリー　クラーク　ワールドワイド　インコーポレイテッド) 2004.08.26, 特許請求の範囲, 段落[0017] & US 6673871 B2 & EP 1358257 A2 & WO 2002/050177 A2	1-4

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２６．１２．２０１１	国際調査報告の発送日 １０．０１．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　３Ｂ　３９３８ 中尾　奈穂子 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３３２０

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2008-545814 A（キンバリー　クラーク　ワールドワイド　インコーポレイテッド）2008.12.18, 特許請求の範囲 & US 2006/0253956 A1 & EP 1885792 A1 & WO 2006/124265 A1 & CN 101175809 A & KR 10-2008-0007352 A	1-4
A	JP 2007-153948 A（日本エイアンドエル株式会社）2007.06.21, 特許請求の範囲, 段落[0001],[0043]（ファミリーなし）	1-4
A	JP 2009-501833 A（ディプテク・ピーティーイー.・リミテッド）2009.01.22, 請求項15,24-28 & US 2008/0139723 A1 & US 2010/0175164 A1 & EP 1904569 A1 & WO 2007/011309 A1 & CN 101268135 A	1-4
A	JP 2002-528659 A（アリージャンス　コーポレイション）2002.09.03, 請求項19-33, 段落[0001],[0047]-[0065] & US 6347408 B1 & EP 1047461 A1 & WO 2000/025840 A1 & CN 1287497 A	1-4
A	JP 7-506642 A（バクスター、インターナショナル、インコーポレイテッド）1995.07.20, 請求項10,14, 第５頁左下欄-第６頁左下欄 & EP 643743 A1 & EP 849325 A2 & WO 1994/020574 A2	1-4