(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116194007 A
(43)申请公布日 2023.05.30

(21)申请号 202180063611.9
(22)申请日 2021.08.26
(30)优先权数据
2020-181318 2020.10.29 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.03.16
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/031296 2021.08.26
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/091547 JA 2022.05.05
(71)申请人 DIC株式会社
地址 日本国东京都板桥区坂下三丁目35番58号
(72)发明人 田中宽树 河中俊介 藤田幸介
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
专利代理师 朱丹
(51)Int.Cl.
A41D 19/015(2006.01)

权利要求书1页 说明书11页

(54)发明名称

手套

(57)摘要

本发明要解决的课题在于提供使用含有水的氨基甲酸酯树脂并具备抗病毒性的手套。本发明提供一种手套，其特征在于，具有由含有氨基甲酸酯树脂(A)、可见光响应型光催化剂(B)和水(C)的氨基甲酸酯树脂组合物形成的被膜。上述可见光响应型光催化剂优选在氧化钛(a)上担载有金属化合物。上述氧化钛(a)优选包含金红石型氧化钛(a1)。上述金属化合物优选为2价铜化合物。本发明的手套能够适合用作在化学工业领域、食品领域、医疗领域等各种领域中使用的产业用手套，特别是能够适合用作医疗用手套。

CN 116194007 A

1.一种手套,其特征在于,具有由含有氨基甲酸酯树脂(A)、可见光响应型光催化剂(B)和水(C)的氨基甲酸酯树脂组合物形成的被膜。

2.根据权利要求1所述的手套,其中,所述可见光响应型光催化剂(B)是金属化合物担载于氧化钛(a)而成的。

3.根据权利要求2所述的手套,其中,所述氧化钛(a)包含金红石型氧化钛(a1)。

4.根据权利要求2或3所述的手套,其中,所述金属化合物为2价铜化合物。

手套

技术领域

[0001] 本发明涉及具有由含有可见光响应型光催化剂的氨基甲酸酯树脂组合物形成的被膜的手套。

背景技术

[0002] 作为通常用作具有橡胶弹性的材料的橡胶，利用天然橡胶、异戊二烯橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶等。在将它们用于手套的情况下，有时由天然橡胶中所含的蛋白质引起的过敏、由这些橡胶整体使用的硫化剂、硫化促进剂引起的过敏成为问题。

[0003] 因此，作为这些橡胶的替代材料，有希望利用不含上述物质的具有橡胶弹性的氨基甲酸酯树脂。迄今为止，在手套加工中广泛利用橡胶胶乳，其中特别有希望替代为能够在相同的制造设备中使用的氨基甲酸酯分散液(氨基甲酸酯树脂在水中分散等而成的物质。)。

[0004] 另一方面，最近由于冠状病毒的大流行，对于手套的抗病毒性的关注度也提高了，要求抑制过敏并且进一步提高穿戴手套所带来的抗病毒性。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特表2005-526889号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 本发明要解决的课题在于提供使用含有水的氨基甲酸酯树脂并具备抗病毒性的手套。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 本发明提供一种手套，其特征在于，具有由含有氨基甲酸酯树脂(A)、可见光响应型光催化剂(B)和水(C)的氨基甲酸酯树脂组合物形成的被膜。

[0012] 发明效果

[0013] 本发明的手套的抗病毒性优异。另外，由于使用含有水的氨基甲酸酯树脂组合物，所以制造手套时的环境负荷也小。因此，本发明的手套能够适合用作在化学工业领域、食品领域、医疗领域等各种领域中使用的产业用手套，特别是能够适合用作医疗用手套。

具体实施方式

[0014] 本发明的手套具有由含有氨基甲酸酯树脂(A)、可见光响应型光催化剂(B)和水(C)的氨基甲酸酯树脂组合物形成的被膜。

[0015] 上述氨基甲酸酯树脂(A)可在后述的水(B)中分散等，例如可以使用具有阴离子性基团、阳离子性基团、非离子性基团等亲水性基团的氨基甲酸酯树脂;利用乳化剂强制地分散于水(B)中的氨基甲酸酯树脂等。这些氨基甲酸酯树脂(A)可以单独使用，也可以并用2种

以上。这些之中，从乳化的容易性的方面出发，优选使用具有亲水性基团的氨基甲酸酯树脂，从手套加工的容易性出发，更优选使用具有阴离子性基团的氨基甲酸酯树脂。

[0016] 作为得到上述具有阴离子性基团的氨基甲酸酯树脂的方法，例如可举出使用选自具有羧基的化合物和具有磺酰基的化合物中的1种以上的化合物作为原料的方法。

[0017] 作为上述具有羧基的化合物，例如可以使用2,2-二羟甲基丙酸、2,2-二羟甲基丁酸、2,2-二羟甲基酪酸、2,2-戊酸等。这些化合物可以单独使用，也可以并用2种以上。

[0018] 作为上述具有磺酰基的化合物，例如可以使用3,4-二氨基丁磺酸、3,6-二氨基-2-甲苯磺酸、2,6-二氨基苯磺酸、N-(2-氨基乙基)-2-氨基磺酸、N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙基磺酸、N-2-氨基乙烷-2-氨基磺酸、N-(2-氨基乙基)-β-丙氨酸;这些的盐。这些化合物可以单独使用，也可以并用2种以上。

[0019] 上述羧基和磺酰基在氨基甲酸酯树脂组合物中可以一部分或全部被碱性化合物中和。作为上述碱性化合物，例如可以使用氨、三乙胺、吡啶、吗啉等有机胺;单乙醇胺、二甲基乙醇胺等烷醇胺;包含钠、钾、锂、钙等的金属碱化合物等。

[0020] 作为得到上述具有阳离子性基团的氨基甲酸酯树脂的方法，例如可举出使用具有氨基的化合物的1种或2种以上作为原料的方法。

[0021] 作为上述具有氨基的化合物，例如可以使用三亚乙基四胺、二亚乙基三胺等具有伯氨基和仲氨基的化合物;N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺等N-烷基二烷醇胺、N-甲基二氨基乙基胺、N-乙基二氨基乙基胺等N-烷基二氨基烷基胺等具有叔氨基的化合物等。这些化合物可以单独使用，也可以并用2种以上。

[0022] 作为得到上述具有非离子性基团的氨基甲酸酯树脂的方法，例如可举出使用具有氧亚乙基结构的化合物的1种或2种以上作为原料的方法。

[0023] 作为上述具有氧亚乙基结构的化合物，例如可以使用聚氧乙烯二醇、聚氧乙烯聚氧丙烯二醇、聚氧乙烯聚氧四亚甲基二醇等具有氧亚乙基结构的聚醚多元醇。这些化合物可以单独使用，也可以并用2种以上。

[0024] 作为在得到上述强制地分散于水(B)中的水性氨基甲酸酯树脂时可使用的乳化剂，例如可以使用聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯苯乙烯基苯基醚、聚氧乙烯山梨糖醇四油酸酯、聚氧乙烯-聚氧丙烯共聚物等非离子系乳化剂;油酸钠等脂肪酸盐、烷基硫酸酯盐、烷基苯磺酸盐、烷基磺基琥珀酸盐、萘磺酸盐、聚氧乙烯烷基硫酸盐、烷烃磺酸酯钠盐、烷基二苯基醚磺酸钠盐等阴离子系乳化剂;烷基胺盐、烷基三甲基铵盐、烷基二甲基苄基铵盐等阳离子系乳化剂等。这些乳化剂可以单独使用，也可以并用2种以上。

[0025] 作为上述氨基甲酸酯树脂(A)，例如可以使用多元醇(a1)、多异氰酸酯(a2)、扩链剂(a3)和根据需要用于制造上述具有亲水性基团的氨基甲酸酯树脂的原料的反应产物。

[0026] 作为上述多元醇(a1)，例如可以使用聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚丙烯酸多元醇等。这些多元醇可以单独使用，也可以并用2种以上。这些之中，从得到更进一步提高了的耐化学药品性和柔软性的方面出发，优选聚碳酸酯多元醇和/或聚醚多元醇，更优选聚碳酸酯多元醇和/或聚四亚甲基二醇。

[0027] 作为上述多元醇(a1)的数均分子量，从得到更进一步优异的柔软性和耐化学药品性的方面出发，优选为500～10,000的范围，更优选为1,000～5,000的范围。需要说明的是，上述多元醇(a1)的数均分子量表示通过凝胶渗透色谱(GPC)法测定的值。

[0028] 作为上述多异氰酸酯(a2),例如可以使用亚苯基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、多亚甲基多苯基多异氰酸酯、碳二亚胺化二苯基甲烷多异氰酸酯等芳香族多异氰酸酯;六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、环己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯、二聚酸二异氰酸酯、降冰片烯二异氰酸酯等脂肪族或脂环式多异氰酸酯等。这些多异氰酸酯可以单独使用,也可以并用2种以上。这些之中,从得到更进一步优异的耐化学药品性的方面出发,优选芳香族多异氰酸酯,更优选二苯基甲烷二异氰酸酯。

[0029] 作为上述扩链剂(a3),例如可以使用乙二胺、1,2-丙二胺、1,6-六亚甲基二胺、哌嗪、2,5-二甲基哌嗪、异佛尔酮二胺、1,2-环己烷二胺、1,3-环己烷二胺、1,4-环己烷二胺、4,4'-二环己基甲烷二胺、3,3'-二甲基-4,4'-二环己基甲烷二胺、肼、二亚乙基三胺等具有氨基的扩链剂;乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、六亚甲基二醇、蔗糖、亚甲基二醇、甘油、山梨糖醇、双酚A、4,4'-二羟基联苯、4,4'-二羟基二苯基醚、三羟甲基丙烷等具有羟基的扩链剂;2-甲基-1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、2-异丙基-1,4-丁二醇、2,4-二甲基-1,5-戊二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2-乙基-1,6-己二醇、3,5-庚二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、三羟甲基丙烷等具有支链结构的扩链剂等。这些扩链剂可以单独使用,也可以并用2种以上。这些之中,从得到更进一步优异的耐化学药品性的方面出发,优选使用不具有支链结构的扩链剂,更优选具有羟基的扩链剂,特别优选乙二醇。

[0030] 作为上述氨基甲酸酯树脂(A)的制造方法,例如可举出:在无溶剂下或有机溶剂的存在下,将上述多元醇(a1)、上述多异氰酸酯(a2)、上述扩链剂(a3)以及用于制造上述具有亲水性基团的氨基甲酸酯树脂的原料混合,在50～100℃的范围内使其反应3～20小时,由此进行制造的方法;在无溶剂下或有机溶剂的存在下,将上述多元醇(a1)、上述多异氰酸酯(a2)以及用于制造上述具有亲水性基团的氨基甲酸酯树脂的原料混合,在50～100℃的范围内使其反应3～15小时,从而得到具有异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物,接下来,使该氨基甲酸酯预聚物与上述扩链剂(a3)反应,由此进行制造的方法等。需要说明的是,当在上述反应中使用有机溶剂时,优选最终被蒸馏除去。

[0031] 作为可以在制造上述氨基甲酸酯树脂(A)时使用的上述有机溶剂,例如可以使用丙酮、甲乙酮等酮溶剂;四氢呋喃、二噁烷等醚溶剂;乙酸乙酯、乙酸丁酯等乙酸酯溶剂;乙腈等腈溶剂;二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮等酰胺溶剂等。上述有机溶剂可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0032] 作为上述氨基甲酸酯树脂(A)的平均粒径,从得到更进一步优异的分散稳定性和较高浓度的氨基甲酸酯树脂的方面出发,优选为0.05～1μm的范围,更优选为0.10～0.7μm的范围。需要说明的是,上述氨基甲酸酯树脂(A)的平均粒径的测定方法中,对于含有氨基甲酸酯树脂(A)的氨基甲酸酯树脂组合物,使用激光衍射/散射式粒度分布测定装置(日机装株式会社制"Microtrac UPA-EX150"),使用水作为分散液,设为溶剂折射率＝1.33、粒子折射率＝1.51,平均粒径表示测定体积平均直径而得的值。

[0033] 作为上述氨基甲酸酯树脂(A)的含量,从能够提高保存性和作业性的方面出发,在上述氨基甲酸酯树脂组合物中优选为10～95质量%,更优选为20～80质量%。

[0034] 上述可见光响应型光催化剂(B)在得到优异的抗病毒性方面是必需的成分，例如可举出包含氧化钛(a)的组合物，从得到更进一步优异的抗病毒性的方面出发，可优选举出在氧化钛(a)上担载有金属化合物的物质。

[0035] 作为上述氧化钛(a)，例如可以使用金红石型氧化钛(a1)、锐钛矿型氧化钛、板钛矿型氧化钛等。这些氧化钛可以单独使用，也可以并用2种以上。这些之中，从具有优异的可见光区域中的光催化活性的方面出发，优选包含金红石型氧化钛(a1)。

[0036] 作为上述金红石型氧化钛(a1)的含有率(金红石化率)，从得到更进一步优异的明处和暗处的抗病毒性、明处的有机化合物分解性、及可见光响应性的方面出发，优选为15摩尔％以上，更优选为50摩尔％以上，进一步优选为90摩尔％以上。

[0037] 作为上述氧化钛(a)的制造方法，通常已知有液相法和气相法。上述液相法是指将由溶解有钛铁矿等原料矿石的液体得到的硫酸氧钛进行水解或中和而得到氧化钛的方法。另外，气相法是指通过将金红石矿等原料矿石氯化而得到的四氯化钛与氧的气相反应来得到氧化钛的方法。需要说明的是，作为区分由两种方法制造的氧化钛的方法，可举出对其杂质进行分析。由上述液相法制造的氧化钛在其产物中包含来自于钛铁矿石中的杂质的锆、铌等。与此相对，在气相法中具有对四氯化钛进行精制而除去杂质的工序，因此在氧化钛中几乎不包含这些杂质。

[0038] 认为由上述气相法制造的氧化钛虽然有能够生成均匀粒径的优点，但不易生成2次聚集体，因而表观比表面积变高，由此反应工序时的混合液的粘度变高。与此相对，认为由液相法制造的氧化钛(a)在烧成工序中生成宽大的2次聚集体，相对于起因于1次粒子的比表面积(BET值)，聚集力少，能够抑制混合液的粘度。根据以上理由，作为上述氧化钛(a)，从能够更进一步提高可见光响应型光催化剂(B)的生产率、手套的耐磨损性、耐弯曲性、柔软性、耐久性和耐化学药品性的方面出发，优选由液相法制造的氧化钛。

[0039] 作为上述氧化钛(a)的BET比表面积，从得到更进一步优异的抗病毒性和可见光响应性的方面出发，优选为1～200m^2/g的范围，更优选为3～100m^2/g的范围，更优选为4～70m^2/g的范围，进一步优选为8～50m^2/g的范围，从能够更进一步提高可见光响应型光催化剂(B)的生产率的方面出发，优选为7.5～9.5m^2/g的范围。需要说明的是，上述金红石型氧化钛(a1)的BET比表面积的测定方法在后述实施例中记载。

[0040] 作为上述氧化钛(a)的1次粒径，从得到更进一步优异的抗病毒性和可见光响应性的方面出发，优选为0.01～0.5μm的范围，更优选为0.06～0.35μm的范围。需要说明的是，上述氧化钛(a)的1次粒径的测定方法中，使用透射型电子显微镜(TEM)，示出通过由电子显微镜照片直接测量一次粒子的大小的方法而测定的值。具体而言，测量各个氧化钛的1次粒子的短轴径和长轴径，将平均作为该1次粒子的粒径，接着，对于100个以上的氧化钛粒子，与所求出的粒径的立方体近似地求出各个粒子的体积(重量)，将体积平均粒径作为平均1次粒径。

[0041] 另外，作为上述可见光响应型光催化剂，从更进一步提高可见光区域中的光催化活性、在实用的室内光之下易于表现出能够分解污垢成分的适度活性的方面出发，优选使用在氧化钛(a)上担载有金属化合物的物质。

[0042] 作为上述金属化合物，例如可以使用铜化合物、铁化合物、钨化合物等。这些之中，从得到更进一步优异的抗菌性和抗病毒性的方面出发，优选铜化合物，更优选2价铜化合

物。作为金属化合物向上述氧化钛(a)的担载方法,可以使用公知的方法。

[0043] 接下来,对作为最优选的方式的、在氧化钛(a)上担载2价铜化合物的方法进行说明。

[0044] 作为在上述氧化钛(a)上担载2价铜化合物的方法,例如可举出具有包含金红石型氧化钛(a1)的氧化钛(a)、2价铜化合物原料(b)、水(c)和碱性物质(d)的混合工序(i)的方法。

[0045] 作为上述混合工序(i)中的上述氧化钛(a)的浓度,优选为3～40质量%的范围。需要说明的是,在本发明中,在使用由液相法制造的氧化钛(a)的情况下,即使提高氧化钛(a)的浓度也能够进行操作良好的混合工序,具体而言,即使上述氧化钛(a)的浓度为超过25质量%且40质量%以下的范围,也能够良好地进行混合工序。

[0046] 作为上述2价铜化合物原料(b),例如可以使用2价铜无机化合物、2价铜有机化合物等。

[0047] 作为上述2价铜无机化合物,例如可以使用硫酸铜、硝酸铜、碘酸铜、高氯酸铜、草酸铜、四硼酸铜、硫酸铵铜、酰胺硫酸铜、氯化铵铜、焦磷酸铜、碳酸铜等2价铜的无机酸盐;氯化铜、氟化铜、溴化铜等2价铜的卤化物;氧化铜、硫化铜、蓝铜矿、孔雀石、叠氮化铜等。这些化合物可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0048] 作为上述2价铜有机化合物,例如可以使用甲酸铜、乙酸铜、丙酸铜、丁酸铜、戊酸铜、己酸铜、庚酸铜、辛酸铜、壬酸铜、癸酸铜、肉豆蔻酸铜、棕榈酸铜、十七烷酸铜、硬脂酸铜、油酸铜、乳酸铜、苹果酸铜、柠檬酸铜、苯甲酸铜、邻苯二甲酸铜、间苯二甲酸铜、对苯二甲酸铜、水杨酸铜、苯六甲酸铜、草酸铜、丙二酸铜、琥珀酸铜、戊二酸铜、己二酸铜、富马酸铜、乙醇酸铜、甘油酸铜、葡糖酸铜、酒石酸铜、乙酰丙酮铜、乙基乙酰乙酸铜、异戊酸铜、β-雷琐酸铜、二乙酰乙酸铜、甲酰基琥珀酸铜、氨基水杨酸铜、双(2-乙基己酸)铜、癸二酸铜、环烷酸铜、喹啉铜(日文:オキシン銅)、乙酰丙酮铜、乙基乙酰乙酸铜、三氟甲磺酸铜、酞菁铜、乙醇铜、异丙醇铜、甲醇铜、二甲基二硫代氨基甲酸铜等。这些化合物可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0049] 作为上述2价铜化合物原料(b),在上述物质中,优选使用下述通式(1)所示的物质。

[0050] CuX_2 (1)

[0051] (式(1)中,X表示卤素原子、CH_3COO、NO_3或$(SO_4)_{1/2}$。)

[0052] 作为上述式(1)中的X,更优选为卤素原子,进一步优选氯原子。

[0053] 作为上述混合工序(i)中的上述2价铜化合物原料(b)的使用量,相对于上述氧化钛(a)100质量份,优选为0.01～20质量份的范围,更优选为0.1～15质量份的范围,进一步优选为0.3～10质量份的范围。

[0054] 上述水(c)为混合工序(i)中的溶剂,优选单独的水,但也可以根据需要包含其他溶剂。作为上述其他溶剂,例如可以使用甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇等醇溶剂;甲乙酮、甲基异丁基酮等酮溶剂;二甲基甲酰胺、四氢呋喃等。这些溶剂可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0055] 作为上述碱性物质(d),例如可以使用氢氧化钠、氢氧化钾、四甲基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、三乙胺、三甲胺、氨、碱性表面活性剂等,优选使用氢氧化钠。

[0056] 从易于控制反应的观点出发，上述碱性物质(d)优选以溶液的形式添加，作为添加的碱溶液的浓度，优选为0.1～5mol/L的范围，更优选为0.3～4mol/L的范围，进一步优选为0.5～3mol/L的范围。

[0057] 上述混合工序(i)只要将上述氧化钛(a)、2价铜化合物原料(b)、水(c)和碱性物质(d)混合即可，例如可举出如下方法：首先在水(c)中混合氧化钛(a)并根据需要进行搅拌，接下来，混合2价铜化合物原料(b)并进行搅拌，然后，添加碱性物质(d)并进行搅拌。通过该混合工序(i)，来自于上述2价铜化合物原料(b)的2价铜化合物担载于上述氧化钛(a)。

[0058] 作为上述混合工序(i)中的整体搅拌时间，例如可举出5～120分钟，优选为10～60分钟。作为混合工序(i)时的温度，例如可举出室温～70℃的范围。

[0059] 从2价铜化合物向氧化钛(a)的担载为良好的方面出发，作为将上述氧化钛(a)、2价铜化合物原料(b)和水(c)混合、搅拌，然后将碱性物质(d)混合、搅拌后的混合物的pH，优选为8～11的范围，更优选为9.0～10.5的范围。

[0060] 在上述混合工序(i)结束后，可以将混合液以固体成分的形式分离。作为进行上述分离的方法，例如可举出过滤、沉降分离、离心分离、蒸发干燥等，优选过滤。分离而得的固体成分之后可以根据需要进行水洗、破碎、分级等。

[0061] 在得到上述固体成分后，从能够将担载于上述氧化钛(a)上的来自于上述2价铜化合物原料(b)的2价铜化合物更牢固地结合的方面出发，优选对固体成分进行热处理。作为热处理温度，优选为150～600℃的范围，更优选为250～450℃的范围。另外，热处理时间优选为1～10小时，更优选为2～5小时。

[0062] 通过以上的方法，可得到含有在氧化钛(a)上担载有2价铜化合物的氧化钛的氧化钛组合物。作为担载于上述氧化钛(a)上的2价铜化合物的担载量，从包括抗病毒性在内的光催化活性的方面出发，相对于氧化钛(a)100质量份优选为0.01～20质量份的范围。上述2价铜化合物的担载量可以通过上述混合工序(i)中的上述2价铜化合物原料(b)的使用量来调整。

[0063] 作为上述可见光响应型光催化剂(B)的含量，从能够提高抗病毒性和手套的各物性的方面出发，在上述水性氨基甲酸酯树脂组合物中优选为0.1～60质量％，更优选为0.3～60质量％，进一步优选为1～40质量％，特别优选为1～20质量％。

[0064] 作为上述水(C)，例如可以使用蒸馏水、离子交换水等。这些水可以单独使用，也可以并用2种以上。

[0065] 作为上述水(C)的含量，从能够提高保存性和作业性的方面出发，在上述水性氨基甲酸酯树脂组合物中优选为20～85质量％，更优选为30～75质量％。

[0066] 本发明中使用的氨基甲酸酯树脂组合物含有上述氨基甲酸酯树脂(A)、上述可见光响应型光催化剂(B)和上述水(C)作为必需成分，但也可以根据需要含有其它添加剂。

[0067] 作为上述其他添加剂，例如可以使用增稠剂、消泡剂、氨基甲酸酯化催化剂、硅烷偶联剂、填充剂、触变性赋予剂、增粘剂、蜡、热稳定剂、耐光稳定剂、荧光增白剂、发泡剂、泡稳定剂、颜料、染料、导电性赋予剂、防静电剂、透湿性赋予剂、拒水剂、拒油剂、抗粘连剂、防水解剂等。这些添加剂可以单独使用，也可以并用2种以上。

[0068] 本发明中使用的氨基甲酸酯树脂组合物根据使用用途而需要不同的耐久性、柔软性，因此可以含有例如苯乙烯-丁二烯共聚物(SBR)、丁二烯共聚物(BR)、异戊二烯共聚物

(IR)、乙烯-丙烯-二烯共聚物(EPDM)、氯丁二烯聚合物(CR)、丙烯腈-丁二烯共聚物(NBR)、丁基聚合物(IIR)、天然橡胶(NR)等。

[0069] 本发明中使用的上述氨基甲酸酯树脂组合物除了手套以外,还可以用于导管的管等医疗用管、避孕器具等。

[0070] 作为制造具有由上述氨基甲酸酯树脂组合物形成的被膜的手套的方法,例如可举出如下方法:首先将手模、管模等浸渍于后述的凝固剂中后,根据需要进行干燥,由此使上述凝固剂中的金属盐等附着于上述手模等的表面,接下来,使上述手模等浸渍于上述氨基甲酸酯树脂组合物中,接着用水清洗其表面并进行干燥,由此制造在上述手模等的表面具有凝固了的被膜的手套。此时,上述氨基甲酸酯树脂组合物可以用蒸馏水、离子交换水等进一步稀释。

[0071] 作为上述凝固剂,例如可以使用硝酸钙、氯化钙、硝酸锌、氯化锌、乙酸镁、硫酸铝、氯化钠等金属盐溶液;甲酸、乙酸等酸溶液等。作为能够溶解上述金属盐、酸的溶剂,例如可以使用水、甲醇、乙醇、异丙醇等。上述凝固剂中所含的金属盐相对于上述凝固剂的总量优选以1～50质量%的范围含有。另外,在上述凝固剂中浸渍上述涂布物的时间可举出1～10分钟。另外,上述凝固剂可以在5～60℃的温度下使用。

[0072] 上述手模、管模在浸渍于凝固剂中时,可以为常温,也可以加热至30～70℃。

[0073] 另外,也可以在上述手模、管模上预先穿戴由尼龙纤维等的编织物形成的手套状物、管状物。具体而言,首先,将穿戴有由上述编织物形成的手套状物等的手模等浸渍于上述凝固剂中后,根据需要进行干燥,由此使上述凝固剂浸渗于上述手套状物等。接下来,将上述手模等浸渍于上述氨基甲酸酯树脂组合物中后,用水清洗其表面并进行干燥,由此在上述手套状物等的表面形成由凝固了的被膜形成的手套等,通过将上述手套等从上述手模和手套状物等剥离,从而可以得到由设为与上述手模等相应的形状的凝固被膜形成的手套等。在制造上述管的情况下,除了使用上述管模和由尼龙纤维等的编织物形成的管状物以外,也可以利用与上述同样的方法来制造。

[0074] 作为上述编织物,不限于上述尼龙纤维,例如可以使用由聚酯纤维、芳族聚酰胺纤维、聚乙烯纤维、棉等构成的编织物。另外,也可以使用由上述纤维形成的织物来代替上述编织物。另外,也可以使用由氯乙烯、天然橡胶、合成橡胶等树脂材料形成的手套状物、管状物来代替上述编织物。

[0075] 以上,本发明的手套具有优异的抗病毒性。另外,由于使用含有水的氨基甲酸酯树脂组合物,所以制造手套时的环境负荷也小。因此,本发明的手套能够适合用作在化学工业领域、食品领域、医疗领域等各种领域中使用的产业用手套,特别是能够适合用作医疗用手套。

[0076] 实施例

[0077] 以下,使用实施例更详细地说明本发明。

[0078] [制备例1]

[0079] (1)氧化钛

[0080] a)结晶性金红石型氧化钛

[0081] b)制法:液相法(硫酸法)

[0082] c)物性值

[0083] • BET比表面积:9.0m^2/g

[0084] • 金红石化率:95.4%

[0085] • 1次粒径:0.18μm

[0086] (2)制造工序

[0087] a)混合工序(反应工序)

[0088] 将上述氧化钛600质量份、氯化铜(ii)二水合物8质量份、水900质量份在不锈钢容器中混合。接下来,用搅拌机(特殊机化工业株式会社制"ROBOMIX")搅拌混合物,滴加1mol/L的氢氧化钠水溶液直至混合液的pH成为10。

[0089] b)脱水工序

[0090] 通过定性滤纸(5C)进行减压过滤,从混合液中分离固体成分,进一步用离子交换水实施清洗。接下来,将清洗后的固体物质在120℃干燥12小时,除去水分。干燥后,用研磨机(Iwatani产业株式会社制"MILLSER")得到粉状的氧化钛组合物。

[0091] c)热处理工序

[0092] 使用精密恒温器(Yamato Scientific株式会社制"DH650")在氧存在下以450℃进行3小时热处理,得到含有担载有2价铜化合物的氧化钛的氧化钛组合物。

[0093] 需要说明的是,担载有上述2价铜化合物的氧化钛中的2价铜化合物的担载量相对于氧化钛为0.5质量%。

[0094] [制备例2]

[0095] 将制备例1中得到的氧化钛组合物25份、水75份和分散剂(SAN NOPCO株式会社制"SN Dispersant 5023")1份混合搅拌,加入1.0mmΦ陶瓷珠100份后,用砂磨机磨碎4小时。磨碎结束后,将上述珠与分散液分离,得到氧化钛组合物分散液。

[0096] [制备例3]

[0097] 在具备温度计、氮气导入管和搅拌机的经氮置换的容器中,在聚碳酸酯多元醇(以1,5-戊二醇和1,6-己二醇为原料,数均分子量:2,000)600质量份、聚四亚甲基二醇(数均分子量:2,000)33质量份、聚亚丙基三醇(甘油与环氧丙烷的加成物,数均分子量:6,000)181质量份、乙二醇8.4质量份、2,2-二羟甲基丙酸15.8质量份、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯154质量份以及甲乙酮991质量份的存在下,在70℃进行反应。

[0098] 在反应产物达到规定粘度的时刻加入甲醇1.0质量份并搅拌1小时,结束反应,进一步追加作为稀释溶剂的甲乙酮498质量份,由此得到氨基甲酸酯树脂的有机溶剂溶液。

[0099] 接下来,在上述氨基甲酸酯树脂的有机溶剂溶液中,加入作为中和剂的48质量%氢氧化钾水溶液9.6质量份而将上述氨基甲酸酯树脂所具有的羧基中和,进一步加入水2,480质量份并进行搅拌,由此得到氨基甲酸酯树脂的水分散体。接下来,对上述氨基甲酸酯树脂的水分散体进行脱溶剂,由此得到不挥发成分:45质量%、平均粒径:0.73μm的氨基甲酸酯树脂(A1)组合物。

[0100] [制备例4]

[0101] 在具备温度计、氮气导入管和搅拌机的经氮置换的容器中,在聚氧四亚甲基二醇(数均分子量:2,000)895.3质量份、乙二醇18质量份、2,2'-二羟甲基丙酸25.5质量份、二苯基甲烷二异氰酸酯224质量份以及甲乙酮487质量份的存在下,在70℃进行反应。

[0102] 在反应产物达到规定粘度的时刻加入甲醇2.9质量份并搅拌1小时,结束反应,进

一步追加作为稀释溶剂的甲乙酮1257质量份，由此得到氨基甲酸酯的有机溶剂溶液。

[0103] 接下来，在上述阴离子性聚氨酯的有机溶剂溶液中，加入作为中和剂的三乙胺19.2质量份并进行搅拌，进一步加入水3638质量份并进行搅拌，由此得到阴离子性聚氨酯的水分散体。接下来，对该水分散体进行脱溶剂，由此得到不挥发成分：40质量％、平均粒径：0.25μm的氨基甲酸酯树脂(A2)组合物。

[0104] [实施例1]

[0105] ＜氨基甲酸酯树脂组合物的制备＞

[0106] 在制备例3中得到的氨基甲酸酯树脂(A1)组合物100质量份中，配合制备例2中得到的氧化钛组合物分散液1质量份，由此得到氨基甲酸酯树脂组合物。

[0107] ＜手套(薄)的制作＞

[0108] 通过以下的步骤制作手套。

[0109] (1)使陶器制手模浸渍于10质量％硝酸钙水溶液中，提拉。

[0110] (2)使(1)的手模在70℃干燥2分钟。

[0111] (3)使(2)的手模在上述氨基甲酸酯树脂组合物中浸渍5秒钟，提拉。

[0112] (4)用水清洗(3)的手模。

[0113] (5)使(4)的手模在70℃干燥20分钟，接着在120℃干燥30分钟。

[0114] (6)使婴儿爽身粉附着于(5)的手模，从手模剥离氨基甲酸酯树脂被膜。

[0115] [实施例2]

[0116] 将制备例2中得到的氧化钛组合物分散液的配合量变更为20质量份，除此以外，与实施例1同样地操作，得到氨基甲酸酯树脂组合物和手套。

[0117] [实施例3]

[0118] 将制备例2中得到的氧化钛组合物分散液的配合量变更为80质量份，除此以外，与实施例1同样地操作，得到氨基甲酸酯树脂组合物和手套。

[0119] [实施例4]

[0120] ＜氨基甲酸酯树脂组合物的制备＞

[0121] 在制备例4中得到的氨基甲酸酯树脂(A2)组合物100质量份中，配合制备例2中得到的氧化钛组合物分散液1质量份，得到氨基甲酸酯树脂组合物。

[0122] ＜手套(厚)的制作＞

[0123] 通过以下的步骤制作手套。

[0124] (1)在铝制手模上穿戴由尼龙纤维形成的编织手套，在5质量％硝酸钙水溶液中浸渍10秒并提拉。

[0125] (2)将(1)的手模在上述氨基甲酸酯树脂组合物中浸渍2秒钟，在编织手套表面形成阴离子性氨基甲酸酯树脂的凝固被膜后，提拉。

[0126] (3)使(2)的手模在水中浸渍30分钟后提拉。

[0127] (4)使(3)的手模在70℃干燥20分钟，接着在120℃干燥30分钟。

[0128] (5)从(4)的手模剥离涂布有凝固被膜的手套。

[0129] [实施例5]

[0130] 将制备例2中得到的氧化钛组合物分散液的配合量变更为20质量份，除此以外，与实施例4同样地操作，得到氨基甲酸酯树脂组合物和手套。

[0131] [实施例6]

[0132] 将制备例2中得到的氧化钛组合物分散液的配合量变更为80质量份,除此以外,与实施例4同样地操作,得到氨基甲酸酯树脂组合物和手套。

[0133] [比较例1]

[0134] 将制备例2中得到的氧化钛组合物分散液的配合量变更为0质量份,除此以外,与实施例1同样地操作,得到氨基甲酸酯树脂组合物和手套。

[0135] [比较例2]

[0136] 将制备例2中得到的氧化钛组合物分散液的配合量变更为0质量份,除此以外,与实施例4同样地操作,得到氨基甲酸酯树脂组合物和手套。

[0137] [数均分子量的测定方法]

[0138] 合成例中使用的多元醇等的数均分子量表示通过凝胶渗透色谱(GPC)法在下述条件下测定的值。

[0139] 测定装置:高速GPC装置(东曹株式会社制"HLC-8220GPC")

[0140] 柱:将东曹株式会社制的下述柱串联连接而使用。

[0141] "TSKgel G5000"(7.8mmI.D.×30cm)×1根

[0142] "TSKgel G4000"(7.8mmI.D.×30cm)×1根

[0143] "TSKgel G3000"(7.8mmI.D.×30cm)×1根

[0144] "TSKgel G2000"(7.8mmI.D.×30cm)×1根

[0145] 检测器:RI(差示折射计)

[0146] 柱温:40℃

[0147] 洗脱液:四氢呋喃(THF)

[0148] 流速:1.0mL/分钟

[0149] 注入量:100μL(试样浓度0.4质量%的四氢呋喃溶液)

[0150] 标准试样:使用下述标准聚苯乙烯制作校准曲线。

[0151] (标准聚苯乙烯)

[0152] 东曹株式会社制"TSKgel标准聚苯乙烯A-500"

[0153] 东曹株式会社制"TSKgel标准聚苯乙烯A-1000"

[0154] 东曹株式会社制"TSKgel标准聚苯乙烯A-2500"

[0155] 东曹株式会社制"TSKgel标准聚苯乙烯A-5000"

[0156] 东曹株式会社制"TSKgel标准聚苯乙烯F-1"

[0157] 东曹株式会社制"TSKgel标准聚苯乙烯F-2"

[0158] 东曹株式会社制"TSKgel标准聚苯乙烯F-4"

[0159] 东曹株式会社制"TSKgel标准聚苯乙烯F-10"

[0160] 东曹株式会社制"TSKgel标准聚苯乙烯F-20"

[0161] 东曹株式会社制"TSKgel标准聚苯乙烯F-40"

[0162] 东曹株式会社制"TSKgel标准聚苯乙烯F-80"

[0163] 东曹株式会社制"TSKgel标准聚苯乙烯F-128"

[0164] 东曹株式会社制"TSKgel标准聚苯乙烯F-288"

[0165] 东曹株式会社制"TSKgel标准聚苯乙烯F-550"

[0166] [2价铜化合物向氧化钛的担载量的测定方法]

[0167] 将制备例1中得到的氧化钛组合物用氢氟酸溶液完全溶解,利用ICP发光分光分析装置分析提取液,对2价铜化合物的担载量相对于氧化钛(a)(2价铜化合物的担载量(质量份)/氧化钛(a)(质量份))进行定量。

[0168] [抗病毒性的评价]

[0169] 针对实施例和比较例中得到的手套,实施抗噬菌体病毒试验(参照JIS R1756:2020)。

[0170] 1)光照射条件:对于白色荧光灯的光,利用N113过滤器将紫外线截掉,设为照度500勒克斯。

[0171] 2)将实施例和比较例中得到的手套(薄)的手掌切成5cm×5cm,放置在5cm×5cm的玻璃板上,滴下浓度已知的100μL的Qβ噬菌体溶液后,用5cm×5cm的玻璃板夹持而作为评价用的样品。

[0172] 3)将实施例和比较例中得到的手套(厚)的手掌切成5cm×5cm,在氨基甲酸酯树脂面上滴下浓度已知的100μL的Qβ噬菌体溶液后,盖上4cm×4cm的密合膜,作为评价用的样品。

[0173] 4)将光照射了8小时的样品用SCDLP液回收,使经适度稀释的样品感染大肠杆菌,涂布于琼脂培养基,对培养后的菌落数进行计数,由此进行评价。抗病毒性用Qβ噬菌体的失活度进行评价,将失活度-2～-5评价为有抗病毒性“○”。

[0174] [表1]

[0175]

表1	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4
抗病毒性的评价	○	○	○	○

[0176] [表2]

[0177]

表2	实施例5	实施例6	比较例1	比较例2
抗病毒性的评价	○	○	×	×

[0178] 可知作为本发明的手套的实施例1～6具备优异的抗病毒性。

[0179] 另一方面,比较例1和2是不使用可见光响应型光催化剂(B)的方式,抗病毒性不良。