



(10) 申请公布号 CN 115605523 A

(43) 申请公布日 2023.01.13

(21) 申请号 202180024554.3

(22) 申请日 2021.03.22

(30) 优先权数据

2020-056387 2020.03.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.09.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/011779 2021.03.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/193562 JA 2021.09.30

(71) 申请人 电化株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 熊谷雄志 西野涉 斋藤丰

小林直纪

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.

C08F 293/00 (2006.01)

B29C 41/14 (2006.01)

B29C 41/36 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

权利要求书1页 说明书24页

(54) 发明名称

浸渍成型体

(57) 摘要

本发明提供一种浸渍成型体,其即使不使用硫化剂和硫化促进剂,柔软性、拉伸特性和耐热老化性也优异,并且使用了浸渍成型性良好的氯丁二烯系嵌段共聚物乳胶的。一种浸渍成型体,其使用了含氯丁二烯系嵌段共聚物的乳胶,该氯丁二烯系嵌段共聚物含有来源于均聚时得到玻璃化转变温度为80℃以上的聚合物的单体的聚合物嵌段(A)5~30质量%、含氯丁二烯单体单元的氯丁二烯系聚合物嵌段(B)70~95质量%,将所述浸渍成型体在130℃热处理30分钟后依据JIS K 6251测得的断裂拉伸强度为17MPa以上。

1. 一种浸渍成型体,其使用了含有氯丁二烯系嵌段共聚物的乳胶,所述氯丁二烯系嵌段共聚物含有:

来源于均聚时得到玻璃化转变温度为80°C以上的聚合物的单体的聚合物嵌段(A) 5~30质量%;以及

含氯丁二烯单体单元的氯丁二烯系聚合物嵌段(B) 70~95质量%,

将所述浸渍成型体在130°C热处理30分钟后依据JIS K 6251测得的断裂拉伸强度为17MPa以上。

2. 根据权利要求1所述的浸渍成型体,其使用了含有氯丁二烯系嵌段共聚物的乳胶,

所述氯丁二烯系嵌段共聚物100质量%中含有所述聚合物嵌段(A) 5~15质量%和所述氯丁二烯系聚合物嵌段(B) 85~95质量%。

3. 根据权利要求1或2所述的浸渍成型体,其使用了含有氯丁二烯系嵌段共聚物的乳胶,

所述氯丁二烯系嵌段共聚物中的氯丁二烯系聚合物嵌段(B) 具有氯丁二烯单体单元和多官能性单体单元。

浸渍成型体

技术领域

[0001] 本发明涉及浸渍成型体。

背景技术

[0002] 已知聚氯乙烯二烯橡胶被用作医疗用手术手套、检查手套、工业手套、气球、导管、橡胶长靴等浸渍成型品的材料。另外,通过混合各种添加剂而用作涂料、粘合剂、粘结剂。

[0003] 目前已提出多种与用于浸渍成型制品的聚氯乙烯二烯相关的技术。作为现有技术文献,已知有氯丁二烯与2,3-二氯-1,3-丁二烯的共聚物乳胶(例如参照专利文献1)、使氯丁二烯与甲基丙烯酸共聚而成的改性聚氯乙烯二烯橡胶(例如参照专利文献2)、不含硫化促进剂的氯丁二烯系聚合物乳胶(例如参照专利文献3)、以及含有含无机盐和氧化锌的复合氧化锌的聚氯乙烯二烯橡胶(例如参照专利文献4)。

[0004] 另外,作为与氯丁二烯系嵌段共聚物相关的技术,使用含偶氮基的聚苯乙烯作为引发剂将氯丁二烯聚合得到的共聚物(例如参照专利文献5)将经二硫代氨基甲酸酯化的聚氯乙烯二烯与芳香族乙烯基单体聚合得到的共聚物(例如参照专利文献6);将氯丁二烯系聚合物与亲水性寡聚物或亲水性聚合物连接而成的共聚物(例如参照专利文献7);具有芳香族乙烯基化合物聚合物的嵌段和氯丁二烯系聚合物的嵌段且确定了整体数均分子量和氯丁二烯系聚合物的嵌段的数均分子量的共聚物(例如参照专利文献8);具有丙烯酸酯聚合物的嵌段和氯丁二烯系聚合物的嵌段的共聚物(例如参照专利文献9);此外,作为不使用硫化而使分子间发生化学键合的方法,有专利文献10记载的技术。

[0005] 【现有技术文献】

[0006] 【专利文献】

[0007] 专利文献1:国际公开2019/009038号

[0008] 专利文献2:日本特开2014-114342号公报

[0009] 专利文献3:国际公开第2016/166998号

[0010] 专利文献4:国际公开第2013/015043号

[0011] 专利文献5:日本特开平3-207710号公报

[0012] 专利文献6:日本特开平3-212414号公报

[0013] 专利文献7:日本特开2007-297502号公报

[0014] 专利文献8:国际公开第2018/181801号

[0015] 专利文献9:国际公开第2019/026914号

[0016] 专利文献10:日本特开2014-221901号公报

发明内容

[0017] 发明要解决的问题

[0018] 以往,为了获得所需机械强度,聚氯乙烯二烯系橡胶组合物中不可避免地要使用到硫、氧化锌、氧化镁等硫化剂;以及秋兰姆系、二硫代氨基甲酸酯系、硫脲系、胍系、黄原酸盐

系、噻唑系等硫化促进剂。硫化促进剂是引发皮肤炎等皮肤疾病的IV型过敏原物质,因此减少或不使用硫化促进剂成为了重要课题。另外,不使用硫化促进剂不仅能够减少过敏,还能够降低成本,因此期望能开发出在不使用硫化促进剂的情况下表现出足够机械强度的橡胶组合物。

[0019] 因此,本发明的课题在于提供一种浸渍成型体,其即使不使用硫化剂和硫化促进剂,柔软性、拉伸特性以及耐热老化性也优异,且使用了浸渍成型性良好的氯丁二烯系嵌段共聚物乳胶。

[0020] 用于解决问题的方案

[0021] 本发明要旨如下。

[0022] (1) 一种浸渍成型体,其使用了含有氯丁二烯系嵌段共聚物的乳胶,所述氯丁二烯系嵌段共聚物含有来源于均聚时得到玻璃化转变温度为80℃以上的聚合物的单体的聚合物嵌段(A) 5~30质量%;以及含氯丁二烯单体单元的氯丁二烯系聚合物嵌段(B) 70~95质量%,

[0023] 将所述浸渍成型体在130℃热处理30分钟后依据JIS K 6251测得的断裂拉伸强度为17MPa以上。

[0024] (2) 如(1)所述的浸渍成型体,其使用了含有氯丁二烯系嵌段共聚物的乳胶,所述氯丁二烯系嵌段共聚物100质量%中含有所述聚合物嵌段(A) 5~15质量%和所述氯丁二烯系聚合物嵌段(B) 85~95质量%。

[0025] (3) 如(1)或(2)所述的浸渍成型体,其使用了含有氯丁二烯系嵌段共聚物的乳胶,所述氯丁二烯系嵌段共聚物中的氯丁二烯系聚合物嵌段(B)具有氯丁二烯单体单元和多官能性单体单元。

[0026] 发明的效果

[0027] 根据本发明,提供一种浸渍成型体,其在不使用硫化剂和硫化促进剂的情况下柔软性、拉伸特性以及耐热老化性也优异,并且使用了浸渍成型性良好的氯丁二烯系嵌段共聚物乳胶。

具体实施方式

[0028] 以下,对本发明的实施方式进行详细说明。应予说明,本说明书和权利要求书中,“A~B”是指A以上且B以下。

[0029] <氯丁二烯系嵌段共聚物乳胶>

[0030] 氯丁二烯系嵌段共聚物乳胶含有氯丁二烯系嵌段共聚物,该氯丁二烯系嵌段共聚物含有聚合物嵌段(A) 5~30质量%以及含氯丁二烯单体单元的氯丁二烯系聚合物嵌段(B) 70~95质量%。

[0031] [聚合物嵌段(A)]

[0032] 聚合物嵌段(A)是来自于均聚时可获得玻璃化转变温度为80℃以上的聚合物的单体的聚合物嵌段。通过使用这样的单体,可提高所得浸渍成型被膜的断裂拉伸强度和耐热老化性。优选使用可得到玻璃化转变温度为85℃以上的聚合物的单体。从浸渍成型性的观点考虑,优选可得到玻璃化转变温度为150℃以下的聚合物的单体,特别优选为可获得120℃以下的聚合物的单体。玻璃化转变温度例如为80、85、90、95、100、105、110、120、130、140、

150℃,也可以是这里例示的任意2个数值之间的范围内。应予说明,本说明书中,玻璃化转变温度是根据JIS K 7121测定的外推玻璃化转变结束温度(Teg)。在聚合物嵌段(A)是将单体(A)聚合得到的聚合物嵌段的情况下,将单体A均聚而形成数均分子量10000~30000的均聚物(A)时,该均聚物(A)优选具有上述玻璃化转变温度。

[0033] 作为构成聚合物嵌段(A)的单体单元,可举出芳香族乙烯基单体单元、甲基丙烯酸甲酯单体单元、丙烯腈单体单元。优选使用来自于芳香族乙烯基单体的单元,适宜使用苯乙烯单元。在不损害本发明目的的范围内,聚合物嵌段(A)也可以是这些单体彼此共聚得到的聚合物嵌段或者由源自这些单体和可共聚单体单元的单元构成的聚合物嵌段。

[0034] 聚合物嵌段(A)的数均分子量从所得浸渍成型被膜的拉伸特性、耐热老化性、成型性的观点考虑优选为10,000以上。聚合物嵌段(A)的数均分子量例如可以为10000、15000、20000、25000、30000,也可以是这里例示的任意2个数值之间的范围内。应予说明,本说明书中,数均分子量和重均分子量是采用凝胶渗透色谱(GPC)测定的聚苯乙烯换算的值,是在下述测定条件下的测定值。

[0035] 装置名:HLC-8320(东曹公司制)

[0036] 柱:3根TSKgel GMHHR-H串联

[0037] 温度:40℃

[0038] 检测:示差折射率

[0039] 溶剂:四氢呋喃

[0040] 标准曲线:使用标准聚苯乙烯(PS)绘制。

[0041] 聚合物嵌段(A)的分子量分布从成型性的观点考虑优选为2.0以下。聚合物嵌段(A)的分子量分布例如可以为1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0,也可以是这里例示的任意2个数值之间的范围内。

[0042] [氯丁二烯系聚合物嵌段(B)]

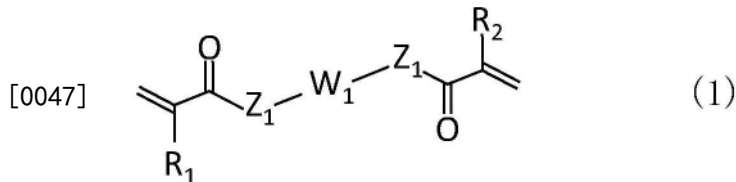
[0043] 氯丁二烯系聚合物嵌段(B)含有氯丁二烯单体(2-氯-1,3-丁二烯)单元并以氯丁二烯单体单元为主体。氯丁二烯系聚合物嵌段(B)也可以含有多官能性单体单元。应予说明,在不损害本发明目的的范围内,氯丁二烯系聚合物嵌段(B)也可以为由氯丁二烯单体单元、多官能性单体单元以及源自能与他们共聚的单体单元构成的聚合物嵌段。以氯丁二烯系聚合物嵌段(B)为100质量%时,氯丁二烯系聚合物嵌段(B)优选含有源自氯丁二烯单体的结构单元90质量%以上。

[0044] 氯丁二烯系聚合物嵌段(B)中各结构单元的含量没有特别限定,优选为氯丁二烯单体单元90~99.95质量%、多官能性单体单元0.05~10质量%。氯丁二烯系聚合物嵌段(B)中多官能性单体单元的含量例如为0.05、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00、7.00、8.00、9.00、10.00质量%,也可以是这里例示的任意2个数值之间的范围内。

[0045] [多官能性单体]

[0046] 多官能性单体用于提高所得浸渍成型被膜的拉伸特性和耐热老化性。多官能性单体是分子中具有2个以上自由基性聚合基的化合物。从所得的浸渍成型被膜的柔软性、断裂拉伸强度以及浸渍成型性的观点考虑,适宜使用化学式(1)表示的单体、芳香族多烯单体。作为化学式(1)表示的单体,特别适宜使用1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己

二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯。作为芳香族多烯单体,为具有10以上且30以下的碳原子数且具有多个双键(乙烯基)和单个或多个芳香族基团的芳香族多烯,例如可举出源自邻二乙烯基苯、对二乙烯基苯、间二乙烯基苯、1,4-二乙烯基萘、3,4-二乙烯基萘、2,6-二乙烯基萘、1,2-二乙烯基-3,4-二甲基苯、1,3-二乙烯基-4,5,8-三丁基萘等芳香族多烯单体的单元,优选使用邻二乙烯基苯单元、对二乙烯基苯单元和间二乙烯基苯单元中的任1种或2种以上的混合物。



[0048] (式中, R_1 和 R_2 表示氢、氯、取代或非取代的烷基、取代或非取代的烯基、取代或非取代的芳基、取代或非取代的巯基或者取代或非取代的杂环基。 W_1 表示含有饱和或不饱和烃基、饱和或不饱和环状烃基、含杂原子的饱和或不饱和烃基或者含杂原子的饱和或不饱和环状烃基中的至少一者的结构。 Z_1 表示氧、氮、硫。)

[0049] 氯丁二烯系嵌段共聚物各结构单元的含量为聚合物嵌段(A) 5~30质量%、氯丁二烯系聚合物嵌段(B) 70~95质量%,优选为聚合物嵌段(A) 5~15质量%、氯丁二烯系聚合物嵌段(B) 85~95质量%。聚合物嵌段(A)为5质量%以上时,所得浸渍成型被膜的断裂拉伸强度、耐热老化性和浸渍成型性提高。聚合物嵌段(A)为30质量%以下时,所得浸渍成型被膜的柔软性提高。聚合物嵌段(A)优选为15质量%以下。氯丁二烯系聚合物嵌段(B)为70质量%以上时,所得浸渍成型被膜的柔软性提高。氯丁二烯系聚合物嵌段(B)优选为85质量%以上。氯丁二烯系聚合物嵌段(B)为95质量%以下时,所得浸渍成型被膜的断裂拉伸强度和浸渍成型性提高。将氯丁二烯系嵌段共聚物设为100质量%时,氯丁二烯系嵌段共聚物中含有的聚合物嵌段(A)的含有率例如为5、10、15、20、25、30质量%,也可以是这里例示的任意2个数值之间的范围内。

[0050] 本发明的一个实施方式所涉及的氯丁二烯系嵌段共聚物可以由聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B)构成,可以不含其它聚合物嵌段。氯丁二烯系嵌段共聚物可以为聚合物嵌段(A)-聚合物嵌段(B)的二嵌段共聚物。

[0051] 氯丁二烯系嵌段共聚物的重均分子量没有特别限制,从浸渍成型性的观点考虑优选为5~60万,特别优选10~50万。

[0052] [浸渍成型体]

[0053] 本实施方式的浸渍成型体是将上述氯丁二烯系嵌段共聚物乳胶浸渍成型而获得的,其模量低、柔软且断裂拉伸强度和断裂伸长率等机械特性优异,另外耐热老化性和浸渍成型性也优异。作为该浸渍成型体,适合用于手套、气球和导管。本发明的一个实施方式所涉及的浸渍成型体也可通过将含有上述氯丁二烯系嵌段共聚物乳胶的氯丁二烯系嵌段共聚物乳胶组合物成型来获得。应予说明,本发明的一个实施方式所涉及的浸渍成型体作为一例示可采用实施例中记载的方法来获得。

[0054] 作为制造本实施方式的浸渍成型体时的成型方法,例如可举出凝固液浸渍法,但并不限于此,采用行规方法成型即可。

[0055] 本实施方式的浸渍成型体在130℃热处理30分钟后依据JIS K 6251测得的断裂拉伸强度为17MPa以上,可提供不含硫化剂和硫化促进剂的未硫化浸渍成型体。该未硫化浸渍成型体具备柔软性,即使不含硫化剂和硫化促进剂也可发挥充分的机械强度。断裂拉伸强度优选为18MPa以上,更优选为19MPa以上,进一步优选为20MPa以上。上限没有特别限制,例如为30MPa以下。本实施方式的浸渍成型体在30℃热处理30分钟热处理后进一步在100℃、22小时的条件下进行热老化试验后依据JIS K 6251测得的断裂拉伸强度优选为17MPa以上,更优选为18MPa以上,进一步优选为19MPa以上,更进一步优选为20MPa以上。上限没有特别限制,例如为30MPa以下。

[0056] 另外,本实施方式的浸渍成型体在130℃热处理30分钟后依据JIS K 6251测得的断裂伸长率优选为900%以上,更优选为905%以上,进一步优选为910%以上。上限没有特别限制,例如为1300%以下。本实施方式的浸渍成型体在30℃热处理30分钟热处理后进一步在100℃、22小时的条件下进行热老化试验后依据JIS K 6251测得的断裂伸长率优选为900%以上,更优选为905%以上,进一步优选为910%以上。上限没有特别限制,例如为1300%以下。

[0057] 本实施方式的浸渍成型体在130℃热处理30分钟后依据JIS K 6251测得的500%伸长模量优选为3.0MPa以下,更优选为2.9MPa以下,进一步优选为2.8MPa以下。下限没有特别限制,例如为1.0MPa以上。本实施方式的浸渍成型体在30℃热处理30分钟进一步在100℃、22小时的条件下进行热老化试验后依据JIS K 6251测得的500%伸长模量优选为3.0MPa以下,更优选为2.9MPa以下,进一步优选为2.8MPa以下。下限没有特别限制,例如为1.0MPa以上。

[0058] 应予说明,上述浸渍成型体可采用实施例中记载的方法获得,浸渍成型体在成型时可不使用硫化剂和硫化促进剂。

[0059] 为了调整浸渍成型体的断裂拉伸强度、断裂伸长率、500%伸长模量,可以调整氯丁二烯系聚合物嵌段(B)中含有的多官能性单体单元的含量;调整氯丁二烯系嵌段共聚物中该氯丁二烯系聚合物嵌段(B)的含量;或者调整通过在后述的RAFT剂的存在下进行聚合而导入的官能团的种类和量。

[0060] 本实施方式的浸渍成型体也可以含有硫化剂或硫化促进剂。本发明的一个实施方式所涉及的浸渍成型体含有硫化剂和/或硫化促进剂时,将该浸渍成型体设为100质量%时,可以使硫化剂与硫化促进剂的合计含有率为5质量%以下,优选为1质量%以下,更优选为0.1质量%。然而,上述未硫化浸渍成型体即使不含硫化剂和硫化促进剂也具有充分的机械强度,因此从减少过敏反应和减小成本的观点考虑,优选不含硫化剂和硫化促进剂。

[0061] 作为硫化剂,例如可举出硫、氧化锌、氧化镁等。

[0062] 硫化促进剂是在对原料橡胶进行硫化时出于与硫化剂相互作用而提高硫化速度、缩短硫化时间、降低硫化温度、减少硫化剂量、提高硫化橡胶物性的目的而添加的添加剂,通常是指促进硫磺硫化反应的添加剂。

[0063] 作为通常用于氯丁二烯系共聚物乳胶硫化的硫化促进剂,可举出秋兰姆系、二硫代氨基甲酸酯系、硫脲系、胍系、黄原酸盐系、噻唑系等,这些可单独使用也可以根据需要组合2种以上使用。

[0064] 本实施方式的浸渍成型体无论是否添加硫化剂和硫化促进剂均可发挥优异的机

械特性,但从减少过敏反应和减小成本的观点考虑,优选不含硫化剂和硫化促进剂。

[0065] 作为添加于本实施方式的浸渍成型体的抗老化剂,可添加在通常的橡胶用途中使用的通过捕捉自由基来防止自氧化的一级抗老化剂和使氢过氧化物无害化的二级抗老化剂。这些抗老化剂相对于乳胶组合物中的橡胶成分100质量份可以分别以0.1质量份以上且10质量份以下的比例添加,优选为2质量份以上且5质量份以下的范围。这些抗老化剂课单独使用也可以将2种以上并用。应予说明,作为一级抗老化剂,可举出酚系抗老化剂、胺系抗老化剂、丙烯酸酯系抗老化剂、咪唑系抗老化剂、氨基甲酸金属盐、蜡。另外,作为二级抗老化剂,可举出磷系抗老化剂、硫系抗老化剂、咪唑系抗老化剂等。作为抗老化剂的例子,没有特别限定,可举出N-苯基-1-萘胺、烷基化二苯胺、辛基化二苯胺、4,4'-双(α,α-二甲苄基)二苯胺、对(对甲苯磺酰胺)二苯胺、N,N'-二-2-萘基-对苯二胺、N,N'-二苯基-对苯二胺、N-苯基-N'-异丙基-对苯二胺、N-苯基-N'(1,3-二甲基丁基)-对苯二胺、N-苯基-N'(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙基)-对苯二胺、1,1,3-三-(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苄基)丁烷、4,4'-亚丁基双-(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2-硫代双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、7-十八烷基-3-(4'-羟基-3',5'-二-叔丁基苄基)丙酸酯、四-[亚甲基-3-(3',5'-二-叔丁基-4'-羟基苄基)丙酸酯]甲烷、季戊四醇-四[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯]、三乙二醇-双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苄基)丙酸酯]、1,6-己二醇-双[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯]、2,4-双(n-辛基硫代)-6-(4-羟基-3,5-二-叔丁基苄基氨基)-1,3,5-三嗪、三-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)-异氰脲酸酯、2,2-硫代-二亚乙基双[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯]、N,N'-六亚甲基双(3,5-二-叔丁基-4-羟基)-氢化肉桂酰胺、2,4-双[(辛基硫代)甲基]-邻甲酚、3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基-膦酸酯-二乙基酯、四[亚甲基(3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)]甲烷、十八烷基-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯和3,9-双[2-{3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)丙酰氧基}-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、三(壬基·苄基)亚磷酸酯、三(混合单-和二-壬基苄基)亚磷酸酯、二苄基·单(2-乙基己基)亚磷酸酯、二苄基·单十三烷基·亚磷酸酯、二苄基·异癸基·亚磷酸酯、二苄基·异辛基·亚磷酸酯、二苄基·壬基苄基·亚磷酸酯、三苄基亚磷酸酯、三(十三烷基)亚磷酸酯、三异癸基亚磷酸酯、三(2-乙基己基)亚磷酸酯、三(2,4-二-叔丁基苄基)亚磷酸酯、四苄基二丙二醇·二亚磷酸酯、四苄基四(十三烷基)季戊四醇四亚磷酸酯、1,1,3-三(2-甲基-4-二-十三烷基亚磷酸酯-5-叔丁基苄基)丁烷、4,4'-亚丁基双-(3-甲基-6-叔丁基-二-十三烷基亚磷酸酯)、2,2'-亚乙基双(4,6-二-叔丁基苯酚)氟亚磷酸酯、4,4'-异亚丙基-二苯酚烷基(C12~C15)亚磷酸酯、环状新戊烷四基双(2,4-二-叔丁基苄基亚磷酸酯)、环状新戊烷四基双(2,6-二-叔丁基-4-苄基亚磷酸酯)、环状新戊烷四基双(壬基苄基亚磷酸酯)、双(壬基苄基)季戊四醇二亚磷酸酯、二丁基氢亚磷酸酯、二硬脂基季戊四醇·二亚磷酸酯和氢化双酚A季戊四醇亚磷酸酯聚合物、2-巯基苯并咪唑、对甲酚与双环戊二烯的丁基化反应产物等。

[0066] [氯丁二烯系嵌段共聚物乳胶的制造方法]

[0067] 对本发明所涉及的氯丁二烯系嵌段共聚物乳胶的制造方法进行说明。只要能够获得所期望的氯丁二烯系嵌段共聚物乳胶,制造方法就没有特别限定,可采用如下制造方法来获得:经过由合成聚合物嵌段(A)的聚合工序1之后合成氯丁二烯系聚合物嵌段(B)的聚合工序2构成的二级聚合工序来获得氯丁二烯系嵌段共聚物乳胶。

[0068] (聚合工序1)

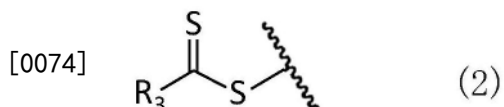
[0069] 对聚合工序1进行具体说明。聚合工序1中,将构成聚合物嵌段(A)的单体进行活性自由基聚合合成聚合物嵌段(A)。如上所述,这里得到的聚合物嵌段(A)优选具有上述玻璃化转变温度。作为聚合中使用的乳化剂,没有特别限定,从安定性的观点考虑,优选阴离子系或非离子系的乳化剂。特别是出于使使用了氯丁二烯系嵌段共聚物乳胶的浸渍成型体具有适当强度而防止过度收缩和破损的理由,优选使用松香酸碱金属盐。从有效进行聚合反应的观点考虑,乳化剂的浓度相对于构成聚合物嵌段(A)的单体100质量%优选为5~50质量%。作为自由基聚合引发剂,可使用公知的自由基聚合引发剂,例如可使用过硫酸钾、过氧化苯甲酰、过氧化氢、偶氮系化合物等。纯水的添加量相对于构成聚合物嵌段(A)的单体100质量%优选为100~300质量%。纯水的添加量为300质量%以下时,所得浸渍成型被膜的断裂拉伸强度提高。聚合温度根据单体种类适当决定即可,优选为10~100℃,特别优选为20~80℃。

[0070] (聚合工序2)

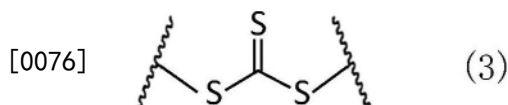
[0071] 在聚合工序2中,对含有上述聚合工序1中通过活性自由基聚合得到的聚合物嵌段(A)的乳胶添加纯水、乳化剂、氯丁二烯单体和多官能性单体进行聚合,可得到氯丁二烯系嵌段共聚物乳胶。氯丁二烯单体可以一次性添加也可以分批添加。从容易聚合的观点考虑,聚合工序2的聚合温度优选为10~50℃。聚合反应可通过添加聚合终止剂来终止。作为聚合终止剂,例如有硫代二苯胺、4-叔丁基邻苯二酚、2,2'-亚甲基双-4-甲基-6-叔丁基苯酚等。聚合结束后未反应单体可通过常规减压蒸馏等方法去除。

[0072] 在不损害本发明目的的范围内,聚合工序2中得到的氯丁二烯系嵌段共聚物乳胶中可以在聚合后任意添加冷冻稳定剂、乳化稳定剂、粘度调整剂、抗氧化剂、防腐剂等。

[0073] 氯丁二烯系嵌段共聚物优选具有下述化学式(2)或化学式(3)表示的结构的官能团。



[0075] (化学式(2)中、R₃表示氢、氯、取代或非取代的烷基、取代或非取代的烯基、取代或非取代的芳基、取代或非取代的巯基或者取代或非取代的杂环基。)



[0077] 上述化学式(2)或化学式(3)表示的末端结构通过在公知RAFT剂的存在下进行聚合而导入到嵌段共聚物中。导入上述化学式(2)表示的结构的化合物没有特别限定,可使用通常的化合物,例如可举出二硫代氨基甲酸酯类、二硫酯类。具体而言可使用苄基-1-吡咯二硫代甲酸酯(惯用名:苄基-1-吡咯二硫代氨基甲酸酯)、苄基苯基二硫代甲酸酯、1-苄基-N,N-二甲基-4-氨基二硫代苯甲酸酯、1-苄基-4-甲氧基二硫代苯甲酸酯、1-苯基乙基咪唑二硫代甲酸酯(惯用名:1-苯基乙基咪唑二硫代氨基甲酸酯)、苄基-1-(2-吡咯烷酮)二硫代甲酸酯(惯用名:苄基-1-(2-吡咯烷酮)二硫代氨基甲酸酯)、苄基邻苯二甲酰亚胺基二硫代甲酸酯(惯用名:苄基邻苯二甲酰亚胺基二硫代氨基甲酸酯)、2-氰基丙-2-基-1-吡咯二硫代甲酸酯(惯用名:2-氰基丙-2-基-1-吡咯二硫代氨基甲酸酯)、2-氰基丁-2-基-1-吡咯二

硫代甲酸酯(惯用名:2-氰基丁-2-基-1-吡咯二硫代氨基甲酸酯)、苄基-1-咪唑二硫代甲酸酯(惯用名:苄基-1-咪唑二硫代氨基甲酸酯)、2-氰基丙-2-基-N,N-二甲基二硫代氨基甲酸酯、苄基-N,N-二乙基二硫代氨基甲酸酯、氰基甲基-1-(2-吡咯烷酮)二硫代氨基甲酸酯、2-(乙氧基羰基苄基)丙-2-基-N,N-二乙基二硫代氨基甲酸酯、1-苄基乙基二硫代苯甲酸酯、2-苄基丙-2-基二硫代苯甲酸酯、1-乙酸-1-基-乙基二硫代苯甲酸酯、1-(4-甲氧基苄基)乙基二硫代苯甲酸酯、苄基二硫代乙酸酯、乙氧基羰基甲基二硫代乙酸酯、2-(乙氧基羰基)丙-2-基二硫代苯甲酸酯、2-氰基丙-2-基二硫代苯甲酸酯、叔丁基二硫代苯甲酸酯、2,4,4-三甲基戊-2-基二硫代苯甲酸酯、2-(4-氯苄基)-丙-2-基二硫代苯甲酸酯、3-乙烯基苄基二硫代苯甲酸酯、4-乙烯基苄基二硫代苯甲酸酯、苄基二乙氧基氧磷基二硫代甲酸酯、叔丁基三硫代过苯甲酸酯、2-苄基丙-2-基-4-氯二硫代苯甲酸酯、萘-1-羧酸-1-甲基-1-苄基-乙基酯、4-氰基-4-甲基-4-硫代苄基巯基丁酸、二苄基四硫代对苯二甲酸酯、羧甲基二硫代苯甲酸酯、具有二硫代苯甲酸酯末端基的聚(环氧乙烷)、具有4-氰基-4-甲基-4-硫代苄基巯基丁酸末端基的聚(环氧乙烷)、2-[(2-苄基乙烷硫酰基)巯基]丙酸、2-[(2-苄基乙烷硫酰基)巯基]琥珀酸、3,5-二甲基-1H-吡唑-1-二硫代甲酸酯、氰基甲基-3,5-二甲基-1H-吡唑-1-二硫代甲酸酯、氰基甲基甲基-(苄基)二硫代氨基甲酸酯、苄基-4-氯二硫代苯甲酸酯、苄基甲基-4-氯二硫代苯甲酸酯、4-硝基苄基-4-氯二硫代苯甲酸酯、苄基丙-2-基-4-氯二硫代苯甲酸酯、1-氰基-1-甲基乙基-4-氯二硫代苯甲酸酯、3-氯-2-丁烯基-4-氯二硫代苯甲酸酯、2-氯-2-丁烯基二硫代苯甲酸酯、苄基二硫代乙酸酯、3-氯-2-丁烯基-1H-吡咯-1-二硫代羧酸、2-氰基丁烷-2-基-4-氯-3,5-二甲基-1H-吡唑-1-二硫代甲酸酯、氰基甲基甲基(苄基)氨基二硫代甲酸酯。其中特别优选使用苄基-1-吡咯二硫代甲酸酯、苄基苄基二硫代甲酸酯。导出上述化学式(3)表示的结构的化合物没有特别限定,可使用一般的化合物,例如可举出2-氰基-2-丙基十二烷基三硫代碳酸酯、二苄基三硫代碳酸酯、丁基苄基三硫代碳酸酯、2-[[[(丁基硫代)硫氧甲基]硫代]丙酸、2-[[[(十二烷基硫代)硫氧甲基]硫代]丙酸、2-[[[(丁基硫代)硫氧甲基]硫代]琥珀酸、2-[[[(十二烷基硫代)硫氧甲基]硫代]琥珀酸、2-[[[(十二烷基硫代)硫氧甲基]硫代]-2-甲基丙酸、2,2'-[羰基硫酰基双(硫代)]双[2-甲基丙酸]、2-氨基-1-甲基-2-氧乙基丁基三硫代碳酸酯、苄基2-[(2-羟基乙基)氨基]-1-甲基-2-氧乙基三硫代碳酸酯、3-[[[(叔丁基)硫代]硫氧甲基]硫代]丙酸、氰基甲基十二烷基三硫代碳酸酯、二乙基氨基苄基三硫代碳酸酯、二丁基氨基苄基三硫代碳酸酯等三硫代碳酸酯类。其中特别优选使用二苄基三硫代碳酸酯、丁基苄基三硫代碳酸酯。

[0078] 【实施例】

[0079] 以下举出实施例和比较例说明本发明,但这些仅为例示,并不限定本发明的内容。

[0080] (实施例1)

[0081] (聚合工序1) 聚合物嵌段(A-1)的合成

[0082] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水4666g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals公司制)224g、氢氧化钾36.4g、β-萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王公司制、商品名:Demol N)18.7g、苯乙烯单体350g、丁基苄基三硫代碳酸酯6.07g,使内温为80℃,在氮气流下以200rpm搅拌。添加2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药公司制、商品名:VA-044)3.82g作为聚合引发剂引发聚合。从所得乳胶中取样20ml测定物性,剩余乳胶用于聚合工序2。

[0083] 将取样的乳胶混合于大量甲醇中析出树脂成分,经过滤、干燥得到聚合物嵌段(A-1)的样品。通过分析所得样品求出聚合物嵌段(A)的数均分子量、分子量分布和玻璃化转变温度。将分析结果示于表1。应予说明,“数均分子量”、“分子量分布”、“玻璃化转变温度”的测定方法将在下文叙述。

[0084] (聚合工序2) 氯丁二烯系聚合物嵌段(B-1)的合成

[0085] 聚合工序1之后,当内温降至45℃时历时2小时缓慢添加氯丁二烯单体4480g和1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯91.4g进行聚合。在氯丁二烯单体的聚合率达到80%的时刻添加聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量%水溶液终止聚合,通过减压蒸馏去除未反应的氯丁二烯单体。从所得乳胶中取样20ml测定物性,使用剩余乳胶制备评价用膜。

[0086] 将取样的乳胶混合于大量甲醇中析出树脂成分,经过滤、干燥得到氯丁二烯系嵌段共聚物的样品。通过分析所得样品求出氯丁二烯系嵌段共聚物的聚合物嵌段(A-1)和氯丁二烯系聚合物嵌段(B-1)的含量(质量%)。将分析结果示于表1。应予说明,测定方法将在下文叙述。

[0087] (实施例2)

[0088] (聚合工序1) 聚合物嵌段(A-2)的合成

[0089] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水3333g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals公司制)160g、氢氧化钾26.0g、β-萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王公司制、商品名:Demol N)13.3g、苯乙烯单体250g、丁基苄基三硫代碳酸酯4.33g,使内温为80℃,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药公司制、商品名:VA-044)2.73g引发聚合。从所得乳胶中取样20ml测定物性,剩余乳胶用于聚合工序2。与实施例1同样地通过分析求出聚合物嵌段(A-2)的数均分子量、分子量分布以及玻璃化转变温度。将分析结果示于表1。

[0090] (聚合工序2) 氯丁二烯系聚合物嵌段(B-2)的合成

[0091] 聚合工序1之后,当内温降至45℃时历时2小时缓慢添加氯丁二烯单体5584g和1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯114.0g进行聚合。在氯丁二烯单体的聚合率达到80%的时刻添加聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量%水溶液终止聚合,通过减压蒸馏去除未反应的氯丁二烯单体。从所得乳胶中取样20ml测定物性,使用剩余乳胶制备评价用膜。与实施例1同样地通过分析求出氯丁二烯系嵌段共聚物的聚合物嵌段(A-2)和氯丁二烯系聚合物嵌段(B-2)的含量(质量%)。将分析结果示于表1。

[0092] (实施例3)

[0093] (聚合工序1) 聚合物嵌段(A-3)的合成

[0094] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水5733g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals公司制)275g、氢氧化钾44.7g、β-萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王公司制、商品名:Demol N)22.9g、苯乙烯单体430g、丁基苄基三硫代碳酸酯7.45g,使内温为80℃,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药公司制、商品名:VA-044)4.69g引发聚合。从所得乳胶中取样20ml测定物性,剩余乳胶用于聚合工序2。与实施例1同样地通过分析求出聚合物嵌段(A-3)的数均分子量、分子量分布以及玻璃化转变温度。将分析结果示于表1。

[0095] (聚合工序2) 氯丁二烯系聚合物嵌段(B-3)的合成

[0096] 聚合工序1之后,当内温降至45℃时历时2小时缓慢添加氯丁二烯单体3094g和1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯63.1g进行聚合。在氯丁二烯单体的聚合率达到80%的时刻添加聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量%水溶液终止聚合,通过减压蒸馏去除未反应的氯丁二烯单体。从所得乳胶中取样20ml测定物性,使用剩余乳胶制备评价用膜。与实施例1同样地通过分析求出氯丁二烯系嵌段共聚物的聚合物嵌段(A-3)和氯丁二烯系聚合物嵌段(B-3)的含量(质量%)。将分析结果示于表1。

[0097] (实施例4)

[0098] (聚合工序1) 聚合物嵌段(A-4)的合成

[0099] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水4666g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals公司制)224g、氢氧化钾36.4g、β-萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王公司制、商品名:Demol N)18.7g、苯乙烯单体350g、丁基苄基三硫代碳酸酯6.07g,使内温为80℃,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药公司制、商品名:VA-044)3.82g引发聚合。从所得乳胶中取样20ml测定物性,剩余乳胶用于聚合工序2。与实施例1同样地通过分析求出聚合物嵌段(A-4)的数均分子量、分子量分布以及玻璃化转变温度。将分析结果示于表1。

[0100] (聚合工序2) 氯丁二烯系聚合物嵌段(B-4)的合成

[0101] 聚合工序1之后,当内温降至45℃时历时2小时缓慢添加氯丁二烯单体4480g和1,9-壬二醇二丙烯酸酯91.4g进行聚合。在氯丁二烯单体的聚合率达到80%的时刻添加聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量%水溶液终止聚合,通过减压蒸馏去除未反应的氯丁二烯单体。从所得乳胶中取样20ml测定物性,使用剩余乳胶制备评价用膜。与实施例1同样地通过分析求出氯丁二烯系嵌段共聚物的聚合物嵌段(A-4)和氯丁二烯系聚合物嵌段(B-4)的含量(质量%)。将分析结果示于表1。

[0102] (实施例5)

[0103] (聚合工序1) 聚合物嵌段(A-5)的合成

[0104] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水4666g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals公司制)224g、氢氧化钾36.4g、β-萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王公司制、商品名:Demol N)18.7g、苯乙烯单体350g、丁基苄基三硫代碳酸酯6.07g,使内温为80℃,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药公司制、商品名:VA-044)3.82g引发聚合。从所得乳胶中取样20ml测定物性,剩余乳胶用于聚合工序2。与实施例1同样地通过分析求出聚合物嵌段(A-5)的数均分子量、分子量分布以及玻璃化转变温度。将分析结果示于表1。

[0105] (聚合工序2) 氯丁二烯系聚合物嵌段(B-5)的合成

[0106] 聚合工序1之后,当内温降至45℃时历时2小时缓慢添加氯丁二烯单体4480g以及作为乙二醇二丙烯酸酯的Light Ester EG(共荣社化学公司制)91.4g进行聚合。在氯丁二烯单体的聚合率达到80%的时刻添加聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量%水溶液终止聚合,通过减压蒸馏去除未反应的氯丁二烯单体。从所得乳胶中取样20ml测定物性,使用剩余乳胶制备评价用膜。与实施例1同样地通过分析求出氯丁二烯系嵌段共聚物的聚合物嵌段(A-5)和氯丁二烯系聚合物嵌段(B-5)的含量(质量%)。将分析结果示于表1。

[0107] (实施例6)

[0108] (聚合工序1) 聚合物嵌段(A-6)的合成

[0109] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水4666g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals公司制)224g、氢氧化钾36.4g、β-萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王公司制、商品名:Demol N)18.7g、苯乙烯单体350g、丁基苄基三硫代碳酸酯6.07g,使内温为80℃,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药公司制、商品名:VA-044)3.82g引发聚合。从所得乳胶中取样20ml测定物性,剩余乳胶用于聚合工序2。与实施例1同样地通过分析求出聚合物嵌段(A-6)的数均分子量、分子量分布以及玻璃化转变温度。将分析结果示于表1。

[0110] (聚合工序2) 氯丁二烯系聚合物嵌段(B-6)的合成

[0111] 聚合工序1之后,当内温降至45℃时历时2小时缓慢添加氯丁二烯单体4480g以及二乙烯基苯93.3g进行聚合。在氯丁二烯单体的聚合率达到80%的时刻添加聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量%水溶液终止聚合,通过减压蒸馏去除未反应的氯丁二烯单体。从所得乳胶中取样20ml测定物性,使用剩余乳胶制备评价用膜。与实施例1同样地通过分析求出氯丁二烯系嵌段共聚物的聚合物嵌段(A-6)和氯丁二烯系聚合物嵌段(B-6)的含量(质量%)。将分析结果示于表1。

[0112] (实施例7)

[0113] (聚合工序1) 聚合物嵌段(A-7)的合成

[0114] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水5450g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals公司制)262g、氢氧化钾42.5g、β-萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王公司制、商品名:Demol N)21.8g、苯乙烯单体2500g、丁基苄基三硫代碳酸酯43.3g,使内温为80℃,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药公司制、商品名:VA-044)27.3g引发聚合。从所得乳胶中取样20ml测定物性,剩余乳胶用于聚合工序2。与实施例1同样地通过分析求出聚合物嵌段(A-7)的数均分子量、分子量分布以及玻璃化转变温度。将分析结果示于表1。

[0115] (聚合工序2) 氯丁二烯系聚合物嵌段(B-7)的合成

[0116] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水2732g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals公司制)131g、氢氧化钾21.3g、β-萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王公司制、商品名:Demol N)10.9g、含有聚合工序1中制得的聚合物嵌段(A-7)的乳胶783g,使内温为45℃,在氮气流下以200rpm搅拌。其后历时2小时缓慢添加氯丁二烯单体3000g进行聚合。在氯丁二烯单体的聚合率达到80%的时刻添加聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量%水溶液终止聚合,通过减压蒸馏去除未反应的氯丁二烯单体。从所得乳胶中取样20ml测定物性,使用剩余乳胶制备评价用膜。与实施例1同样地通过分析求出氯丁二烯系嵌段共聚物的聚合物嵌段(A-7)和氯丁二烯系聚合物嵌段(B-7)的含量(质量%)。将分析结果示于表1。

[0117] (实施例8)

[0118] (聚合工序1) 聚合物嵌段(A-8)的合成

[0119] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水4666g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals公司制)224g、氢氧化钾36.4g、β-萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王公司制、商品名:Demol N)18.7g、苯乙烯单体350g、丁基苄基三硫代碳酸酯6.07g,

使内温为80℃,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药公司制、商品名:VA-044)3.82g引发聚合。从所得乳胶中取样20ml测定物性,剩余乳胶用于聚合工序2。与实施例1同样地通过分析求出聚合物嵌段(A-8)的数均分子量、分子量分布以及玻璃化转变温度。将分析结果示于表1。

[0120] (聚合工序2) 氯丁二烯系聚合物嵌段(B-8)的合成

[0121] 聚合工序1之后,当内温降至45℃时历时2小时缓慢添加氯丁二烯单体4480g和三烯丙基异氰脲酸酯91.4g进行聚合。在氯丁二烯单体的聚合率达到80%的时刻添加聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量%水溶液终止聚合,通过减压蒸馏去除未反应的氯丁二烯单体。从所得乳胶中取样20ml测定物性,使用剩余乳胶制备评价用膜。与实施例1同样地通过分析求出氯丁二烯系嵌段共聚物的聚合物嵌段(A-8)和氯丁二烯系聚合物嵌段(B-8)的含量(质量%)。将分析结果示于表1。

[0122] (实施例9)

[0123] (聚合工序1) 聚合物嵌段(A-9)的合成

[0124] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水4666g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals公司制)224g、氢氧化钾36.4g、β-萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王公司制、商品名:Demol N)18.7g、苯乙烯单体350g、丁基苄基三硫代碳酸酯6.07g,使内温为80℃,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药公司制、商品名:VA-044)3.82g引发聚合。从所得乳胶中取样20ml测定物性,剩余乳胶用于聚合工序2。与实施例1同样地通过分析求出聚合物嵌段(A-9)的数均分子量、分子量分布以及玻璃化转变温度。将分析结果示于表1。

[0125] (聚合工序2) 氯丁二烯系聚合物嵌段(B-9)的合成

[0126] 聚合工序1之后,当内温降至45℃时历时2小时缓慢添加氯丁二烯单体4480g和羟基特戊酸新戊二醇酯丙烯酸加成物(Hydroxyppyvalypivlate diacrylate)(共荣社化学公司制)91.4g进行聚合。在氯丁二烯单体的聚合率达到80%的时刻添加聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量%水溶液终止聚合,通过减压蒸馏去除未反应的氯丁二烯单体。从所得乳胶中取样20ml测定物性,使用剩余乳胶制备评价用膜。与实施例1同样地通过分析求出氯丁二烯系嵌段共聚物的聚合物嵌段(A-9)和氯丁二烯系聚合物嵌段(B-9)的含量(质量%)。将分析结果示于表1。

[0127] (实施例10)

[0128] (聚合工序1) 聚合物嵌段(A-10)的合成

[0129] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水4666g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals公司制)224g、氢氧化钾36.4g、β-萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王公司制、商品名:Demol N)18.7g、苯乙烯单体350g、丁基苄基三硫代碳酸酯6.07g,使内温为80℃,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药公司制、商品名:VA-044)3.82g引发聚合。从所得乳胶中取样20ml测定物性,剩余乳胶用于聚合工序2。与实施例1同样地通过分析求出聚合物嵌段(A-10)的数均分子量、分子量分布以及玻璃化转变温度。将分析结果示于表1。

[0130] (聚合工序2) 氯丁二烯系聚合物嵌段(B-10)的合成

[0131] 聚合工序1之后,当内温降至45℃时历时2小时缓慢添加氯丁二烯单体4480g和三

羟甲基丙烷三丙烯酸酯(共荣社化学公司制) 91.4g进行聚合。在氯丁二烯单体的聚合率达到80%的时刻添加聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量%水溶液终止聚合,通过减压蒸馏去除未反应的氯丁二烯单体。从所得乳胶中取样20ml测定物性,使用剩余乳胶制备评价用膜。与实施例1同样地通过分析求出氯丁二烯系嵌段共聚物的聚合物嵌段(A-10)和氯丁二烯系聚合物嵌段(B-10)的含量(质量%)。将分析结果示于表1。

[0132] (实施例11)

[0133] (聚合工序1) 聚合物嵌段(A-11)的合成

[0134] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水6667g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals公司制) 320g、氢氧化钾52.0g、 β -萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王公司制、商品名:Demol N) 26.7g、苯乙烯单体500g、丁基苄基三硫代碳酸酯6.50g,使内温为80℃,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药公司制、商品名:VA-044) 4.09g引发聚合。从所得乳胶中取样20ml测定物性,与实施例1同样地通过分析求出剩余乳胶用于聚合工序2。聚合物嵌段(A-11)的数均分子量、分子量分布以及玻璃化转变温度。将分析结果示于表1。

[0135] (聚合工序2) 氯丁二烯系聚合物嵌段(B-11)的合成

[0136] 聚合工序1之后,当内温降至45℃时历时2小时缓慢添加氯丁二烯单体1607g和1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯32.8g进行聚合。在氯丁二烯单体的聚合率达到80%的时刻添加聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量%水溶液终止聚合,通过减压蒸馏去除未反应的氯丁二烯单体。从所得乳胶中取样20ml测定物性,使用剩余乳胶制备评价用膜。与实施例1同样地通过分析求出氯丁二烯系嵌段共聚物的聚合物嵌段(A-11)和氯丁二烯系聚合物嵌段(B-11)的含量(质量%)。将分析结果示于表1。

[0137] (实施例12)

[0138] (聚合工序1) 聚合物嵌段(A-12)的合成

[0139] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水5450g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals公司制) 262g、氢氧化钾42.5g、 β -萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王公司制、商品名:Demol N) 21.8g、苯乙烯单体2500g、丁基苄基三硫代碳酸酯32.5g,使内温为80℃,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药公司制、商品名:VA-044) 20.5g引发聚合。从所得乳胶中取样20ml测定物性,剩余乳胶用于聚合工序2。与实施例1同样地通过分析求出聚合物嵌段(A-12)的数均分子量、分子量分布以及玻璃化转变温度。将分析结果示于表1。

[0140] (聚合工序2) 氯丁二烯系聚合物嵌段(B-12)的合成

[0141] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水1188g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals公司制) 57g、氢氧化钾9.3g、 β -萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王公司制、商品名:Demol N) 4.8g、含有聚合工序1中制得的聚合物嵌段(A-12)的乳胶3147g,使内温为45℃,在氮气流下以200rpm搅拌。其后历时2小时缓慢添加氯丁二烯单体3000g进行聚合。在氯丁二烯单体的聚合率达到80%的时刻添加聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量%水溶液终止聚合,通过减压蒸馏去除未反应的氯丁二烯单体。从所得乳胶中取样20ml测定物性,使用剩余乳胶制备评价用膜。与实施例1同样地通过分析求出氯丁二烯系嵌段共聚物的聚合物嵌段(A-12)和氯丁二烯系聚合物嵌段(B-12)的含量(质量%)。将分

析结果示于表1。

[0142] (实施例13)

[0143] (聚合工序1) 聚合物嵌段(A-13)的合成

[0144] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水4666g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals公司制)224g、氢氧化钾36.4g、 β -萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王公司制、商品名:Demol N)18.7g、甲基丙烯酸甲酯单体350g、丁基-2-氰基异丙基三硫代碳酸酯4.14g,使内温为80℃,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药公司制、商品名:VA-044)2.87g引发聚合。从所得乳胶中取样20ml测定物性,剩余乳胶用于聚合工序2。与实施例1同样地通过分析求出聚合物嵌段(A-13)的数均分子量、分子量分布以及玻璃化转变温度。将分析结果示于表1。

[0145] (聚合工序2) 氯丁二烯系聚合物嵌段(B-13)的合成

[0146] 聚合工序1之后,当内温降至45℃时氯丁二烯单体4424g和1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯90.3g历时2小时缓慢添加进行聚合。在氯丁二烯单体的聚合率达到80%的时刻添加聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量%水溶液终止聚合,通过减压蒸馏去除未反应的氯丁二烯单体。从所得乳胶中取样20ml测定物性,使用剩余乳胶制备评价用膜。与实施例1同样地通过分析求出氯丁二烯系嵌段共聚物的聚合物嵌段(A-13)和氯丁二烯系聚合物嵌段(B-13)的含量(质量%)。将分析结果示于表1。

[0147] (比较例1)

[0148] (聚合工序1) 聚合物嵌段(A-14)的合成

[0149] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水3067g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals公司制)147g、氢氧化钾23.9g、 β -萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王公司制、商品名:Demol N)12.3g、苯乙烯单体230g、丁基苄基三硫代碳酸酯3.99g,使内温为80℃,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药公司制、商品名:VA-044)2.51g引发聚合。从所得乳胶中取样20ml测定物性,剩余乳胶用于聚合工序2。与实施例1同样地通过分析求出聚合物嵌段(A-14)的数均分子量、分子量分布以及玻璃化转变温度。将分析结果示于表1。

[0150] (聚合工序2) 氯丁二烯系聚合物嵌段(B-14)的合成

[0151] 聚合工序1之后,当内温降至45℃时历时2小时缓慢添加氯丁二烯单体7278g和1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯148.5g进行聚合。在氯丁二烯单体的聚合率达到80%的时刻添加聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量%水溶液终止聚合,通过减压蒸馏去除未反应的氯丁二烯单体。从所得乳胶中取样20ml测定物性,使用剩余乳胶制备评价用膜。与实施例1同样地通过分析求出氯丁二烯系嵌段共聚物的聚合物嵌段(A-14)和氯丁二烯系聚合物嵌段(B-14)的含量(质量%)。将分析结果示于表1。

[0152] (比较例2)

[0153] (聚合工序1) 聚合物嵌段(A-15)的合成

[0154] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水6667g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals公司制)320g、氢氧化钾52.0g、 β -萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王公司制、商品名:Demol N)26.7g、苯乙烯单体500g、丁基苄基三硫代碳酸酯4.27g,

使内温为80℃,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药公司制、商品名:VA-044)2.69g引发聚合。从所得乳胶中取样20ml测定物性,剩余乳胶用于聚合工序2。与实施例1同样地通过分析求出聚合物嵌段(A-15)的数均分子量、分子量分布以及玻璃化转变温度。将分析结果示于表1。

[0155] (聚合工序2) 氯丁二烯系聚合物嵌段(B-15)的合成

[0156] 聚合工序1之后,当内温降至45℃时历时2小时缓慢添加氯丁二烯单体1607g和1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯32.8g进行聚合。在氯丁二烯单体的聚合率达到80%的时刻添加聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量%水溶液终止聚合,通过减压蒸馏去除未反应的氯丁二烯单体。从所得乳胶中取样20ml测定物性,使用剩余乳胶制备评价用膜。与实施例1同样地通过分析求出氯丁二烯系嵌段共聚物的聚合物嵌段(A-15)和氯丁二烯系聚合物嵌段(B-15)的含量(质量%)。将分析结果示于表1。

[0157] (比较例3)

[0158] 仅氯丁二烯系聚合物嵌段(B-16)的共聚物的合成

[0159] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水3600g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals公司制)175g、氢氧化钾28.4g、β-萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王公司制、商品名:Demol N)16.0g、氯丁二烯单体4000g、1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯81.6g、丁基苄基三硫代碳酸酯4.72g,使内温为45℃,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药公司制、商品名:VA-044)2.96g引发聚合。在氯丁二烯单体的聚合率达到80%的时刻添加聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量%水溶液终止聚合,通过减压蒸馏去除未反应的氯丁二烯单体。从所得乳胶中取样20ml测定物性,使用剩余乳胶制备评价用膜。

[0160] (比较例4)

[0161] (聚合工序1) 聚合物嵌段(A-17)的合成

[0162] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水4616g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals公司制)206g、氢氧化钾2.3g、β-萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王公司制、商品名:Demol N)46.2g、苯乙烯单体462g、丁基苄基三硫代碳酸酯9.2g,使内温为80℃,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药公司制、商品名:VA-044)6.0g引发聚合。从所得乳胶中取样20ml测定物性,剩余乳胶用于聚合工序2。与实施例1同样地通过分析求出聚合物嵌段(A-17)的数均分子量、分子量分布以及玻璃化转变温度。将分析结果示于表1。

[0163] (聚合工序2) 氯丁二烯系聚合物嵌段(B-17)的合成

[0164] 聚合工序1之后,当内温降至45℃时历时2小时缓慢添加氯丁二烯单体4154g进行聚合。在氯丁二烯单体的聚合率达到80%的时刻添加聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量%水溶液终止聚合,通过减压蒸馏去除未反应的氯丁二烯单体。从所得乳胶中取样20ml测定物性,使用剩余乳胶制备评价用膜。与实施例1同样地通过分析求出氯丁二烯系嵌段共聚物的聚合物嵌段(A-17)和氯丁二烯系聚合物嵌段(B-17)的含量(质量%)。将分析结果示于表1。

[0165] (比较例5)

[0166] (聚合工序1) 聚合物嵌段(A-18)的合成

[0167] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水4616g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals公司制)206g、氢氧化钾2.3g、β-萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王公司制、商品名:Demol N)46.2g、苯乙烯单体692g、丁基苄基三硫代碳酸酯9.2g,使内温为80℃,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药公司制、商品名:VA-044)6.0g引发聚合。从所得乳胶中取样20ml测定物性,剩余乳胶用于聚合工序2。与实施例1同样地通过分析求出聚合物嵌段(A-18)的数均分子量、分子量分布以及玻璃化转变温度。将分析结果示于表1。

[0168] (聚合工序2)氯丁二烯系聚合物嵌段(B-18)的合成

[0169] 聚合工序1之后,当内温降至45℃时氯丁二烯单体3924g历时2小时缓慢添加进行聚合。在氯丁二烯单体的聚合率达到80%的时刻添加聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量%水溶液终止聚合,通过减压蒸馏去除未反应的氯丁二烯单体。从所得乳胶中取样20ml测定物性,使用剩余乳胶制备评价用膜。与实施例1同样地通过分析求出氯丁二烯系嵌段共聚物的聚合物嵌段(A-18)和氯丁二烯系聚合物嵌段(B-18)的含量(质量%)。将分析结果示于表1。

[0170] (比较例6)

[0171] 三嵌段共聚物的合成

[0172] (第1嵌段的合成)

[0173] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水4613g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals公司制)204.4g、氢氧化钾2.3g、β-萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王公司制、商品名:Demol N)46.1g、苯乙烯单体230g、苄基-1-吡咯二硫代甲酸酯9.2g,使内温为80℃,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药公司制、商品名:VA-044)6.0g引发聚合。从所得乳胶中取样20ml测定物性,剩余乳胶用于后续聚合工序。与实施例1同样地通过分析求出第1嵌段的数均分子量、分子量分布以及玻璃化转变温度。将分析结果示于表2。

[0174] (第2嵌段的合成)

[0175] 第1嵌段的合成之后,当内温降至45℃时添加氯丁二烯单体4424g进行聚合。在氯丁二烯单体的聚合率达到80%的时刻添加聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量%水溶液终止聚合,通过减压蒸馏去除未反应的氯丁二烯单体。所得乳胶用于后续聚合工序。

[0176] (第3嵌段的合成)

[0177] 第2嵌段的合成之后,将内温升温至80℃,投入苯乙烯单体230g,添加作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药公司制、商品名:VA-044)6.0g引发聚合。进行聚合后,冷却至25℃终止聚合。从所得乳胶中取样20ml测定物性,使用剩余乳胶制备评价用膜。与实施例1同样地通过分析求出所合成的三嵌段共聚物中作为第1嵌段和第3嵌段的苯乙烯嵌段以及作为第2嵌段的氯丁二烯嵌段的含量(质量%)。将分析结果示于表2。

[0178] (比较例7)

[0179] 聚合物嵌段(A)的均聚物与氯丁二烯系聚合物嵌段(B)的均聚物的混合物的制造

[0180] (聚合物嵌段(A)的均聚物的合成)

[0181] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水4666g、

歧化松香酸钾 (Harima Chemicals公司制) 224g、氢氧化钾36.4g、 β -萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王公司制、商品名:Demol N) 18.7g、苯乙烯单体350g、丁基苄基三硫代碳酸酯6.07g,使内温为80°C,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药公司制、商品名:VA-044) 3.82g引发聚合。在苯乙烯单体的聚合率达到95%的时刻添加聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量%水溶液终止聚合。从所得乳胶中取样20ml测定物性。与实施例1同样地通过分析求出聚合物嵌段(A)的均聚物的数均分子量、分子量分布以及玻璃化转变温度。将分析结果示于表3。

[0182] (氯丁二烯系聚合物嵌段(B)的均聚物的合成)

[0183] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水3960g、歧化松香酸钾(Harima Chemicals公司制) 193g、氢氧化钾31.2g、 β -萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王公司制、商品名:Demol N) 17.6g、氯丁二烯单体4400g、1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯89.8g、丁基苄基三硫代碳酸酯5.19g,使内温为45°C,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]2氯化氢(富士胶片和光纯药公司制、商品名:VA-044) 3.26g引发聚合。在氯丁二烯单体的聚合率达到80%的时刻添加聚合终止剂N,N-二乙基羟胺的10重量%水溶液终止聚合,通过减压蒸馏去除未反应的氯丁二烯单体。

[0184] (聚合物嵌段(A)的均聚物乳胶与氯丁二烯系聚合物嵌段(B)的均聚物乳胶的混合)

[0185] 将所得聚合物嵌段(A)的均聚物乳胶4000g和氯丁二烯系聚合物嵌段(B)的均聚物的乳胶4000g投入容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜中,使内温为45°C,以200rpm搅拌。从所得乳胶中取样20ml测定物性,使用剩余乳胶制备评价用膜。与实施例1同样地通过分析求出混合得到的聚合物中聚合物嵌段(A)的均聚物和氯丁二烯系聚合物嵌段(B)的均聚物的含量(质量%)。将分析结果示于表3。

[0186] (比较例8)

[0187] 使用容量10L带有搅拌机和加热冷却用夹套的高压釜进行聚合。投入纯水3150g、松油生松脂(Harima Chemicals公司制) 168g、氢氧化钾52.5g、 β -萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(花王公司制、商品名:Demol N) 17.5g、氯丁二烯单体3325g、2,3-二氯-1,3-丁二烯单体175g、十二烷基硫酸醇1.05g,使内温为10°C,在氮气流下以200rpm搅拌。添加作为聚合引发剂的过硫酸钾3.5g引发聚合。在聚合转化率达到89%的时刻添加作为聚合终止剂的N,N-二乙基羟基胺的10重量%水溶液停止聚合,通过减压蒸馏去除未反应的氯丁二烯单体。使用得到的乳胶制作评价用膜。

[0188] [分析]

[0189] (聚合物嵌段(A)的数均分子量和分子量分布测定)

[0190] 数均分子量的分子量分布是采用凝胶渗透色谱(GPC)测定的聚苯乙烯换算的值,是在下述测定条件下的测定值。

[0191] 装置名:HLC-8320(东曹公司制)

[0192] 柱:3根TSKgel GMHHR-H串联

[0193] 温度:40°C

[0194] 检测:示差折射率

- [0195] 溶剂:四氢呋喃
- [0196] 标准曲线:使用标准聚苯乙烯(PS)绘制。
- [0197] (聚合物嵌段(A)的玻璃化转变温度)
- [0198] 玻璃化转变温度根据JIS K 7121使用差示扫描量热仪采用以下方法测定。
- [0199] 装置名:DSC1(Mettler Toledo公司制)
- [0200] 步骤:50ml/min的氮气流下以升温速度10°C/min升温至120°C,保持10分钟120°C之后冷却至-60°C,再以升温速度10°C/min升温至120°C,根据得到的DSC曲线,将高温侧基线延长至低温侧的直线与从峰值高温侧的曲线上梯度最大的点引出的切线的交点的温度作为玻璃化转变温度。
- [0201] (氯丁二烯系嵌段共聚物的聚合物嵌段(A)和氯丁二烯系聚合物嵌段(B)的含量测定)
- [0202] 使用热解气相色谱和¹H-NMR按以下方法测定。
- [0203] 热解气相色谱装置名:HP5890-II
- [0204] 柱:DB-5 0.25mm φ × 30m(膜厚1.0μm)
- [0205] 柱温度:50°C(5min) → 10°C/min → 150°C → 25°C/min → 300°C
- [0206] 注入口温度:250°C
- [0207] 检测器温度:280°C
- [0208] 检测器:FID
- [0209] ¹H-NMR装置名:JNM-ECX-400(日本电子公司制)
- [0210] 步骤:采用热解气相色谱测定由聚合物嵌段(A)和不含多官能性单体单元的氯丁二烯系聚合物嵌段(B)构成的氯丁二烯系嵌段共聚物,根据聚合物嵌段(A)来源的峰与氯丁二烯系聚合物嵌段(B)来源的峰的面积比以及测定¹H-NMR得到的氯丁二烯系嵌段共聚物中的聚合物嵌段(A)和氯丁二烯系聚合物嵌段(B)的含量绘制标准曲线。将取样的乳胶混合于甲醇中用热解气相色谱测定析出的氯丁二烯系嵌段共聚物的样品,根据聚合物嵌段(A)来源的峰与氯丁二烯系聚合物嵌段(B)来源的峰的面积比,使用上述绘制的标准曲线求出氯丁二烯系嵌段共聚物中聚合物嵌段(A)和氯丁二烯系聚合物嵌段(B)的含量。
- [0211] [拉伸试验用样品的制作]
- [0212] (含有氯丁二烯系嵌段共聚物的乳胶的制备)
- [0213] 相对于聚合工序2中得到的乳胶中氯丁二烯系嵌段共聚物100质量份(固体成分换算),加入作为抗老化剂的对甲酚与双环戊二烯的丁基化反应产物(商品名“NOCRAC PBK”、大内新兴化学工业株式会社制)2质量份、月桂基硫酸钠(商品名“EMAR 10”、花王株式会社制)0.3质量份和水,制备成配合物固体成分浓度为30质量%,使用陶器制球磨机在20°C混合16小时进行制备。
- [0214] (膜的制作)
- [0215] 外径50mm的陶器制筒在混合有水62质量份、四水硝酸钾35质量份和碳酸钙3质量份的凝固液中浸渍1秒后取出。干燥4分钟后在上述制备的乳胶中浸渍2分钟。其后用45°C流水清洗1分钟,在130°C加热30分钟去除水分,制作拉伸试验用膜(140 × 150mm、厚度:0.2mm)。
- [0216] [拉伸特性的评价]

[0217] 将制作的膜在130℃热处理30分钟后,根据JIS K 6251测定500%伸长模量、断裂拉伸强度和断裂伸长率。应予说明,将500%伸长模量3.0MPa以下、断裂拉伸强度17MPa以上、断裂伸长率900%以上视为合格水平。

[0218] [热老化特性的评价]

[0219] 将制成的浸渍成型被膜在强制循环型热老化试验机内在100℃、22小时的条件下进行热老化试验后,根据JIS K 6251测得500%伸长模量、断裂拉伸强度和断裂伸长率。将500%伸长模量为3.0MPa以下、断裂拉伸强度为17MPa以上、断裂伸长率为900%以上视为合格。

[0220] [浸渍成型性的评价]

[0221] 采用与上述膜的作制相同的方法制作膜,根据从外径50mm的陶器制筒剥离膜时的易剥离性和剥离下来的膜的外观按照以下基准评价浸渍成型性。

[0222] 3:容易从陶器制筒剥离膜,并且膜外观良好。

[0223] 2:容易从陶器制筒剥离膜,膜略有皱褶。

[0224] 1:难以从陶器制筒剥离膜,膜略有皱褶。

[0225] 应予说明,将2以上视为合格水平。

[0226] 【表1】

[0227]

表 1-1

		实施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
聚合物嵌段 (A)	单体单元	苯乙烯	苯乙烯	苯乙烯	苯乙烯	苯乙烯	苯乙烯	苯乙烯	苯乙烯	苯乙烯
	数均分子量	15,144	15,231	15,072	15,122	15,131	15,129	15,157	15,157	15,143
	分子量分布	1.18	1.20	1.17	1.21	1.18	1.17	1.18	1.21	1.18
	玻璃化转变温度	90	92	90	92	90	91	90	90	89
氯丁二烯系 聚合物嵌段 (B)	多官能性 单体单元	1,9-壬二 醇二甲基 丙烯酸酯	1,9-壬二 醇二甲基 丙烯酸酯	1,9-壬二 醇二甲基 丙烯酸酯	1,9-壬二 醇二甲基 丙烯酸酯	乙二醇 二甲基 丙烯酸酯	二乙基 苯基	无	三烯丙基 异氰脲酸 酯	羟基特戊 酸新戊二 醇酯丙烯 酸加成物
	聚合物嵌段 (A)	8.9	5.3	14.8	9.1	8.8	8.9	8.9	9.0	9.2
氯丁二烯系嵌段共聚物中 聚合物嵌段 (A) 与 氯丁二烯系聚合物嵌段 (B) 的 组成	质量%	91.1	94.7	85.2	90.9	91.2	91.1	91.1	91.0	90.8
	500%伸长 模量	2.0	1.6	2.4	2.0	1.9	2.2	1.3	2.8	2.5
	断裂拉伸强度	20	18	24	21	20	21	18	22	21
	断裂伸长率	1065	1230	1016	1074	1071	1026	965	931	976
热老化试验后的 拉伸特性	500%伸长 模量	1.8	1.5	2.2	1.9	1.7	2.0	0.8	2.6	2.4
	断裂拉伸强度	20	18	23	19	18	21	17	21	21
	断裂伸长率	1067	1227	1013	1070	1070	1028	971	933	980
	浸渍成型性	3	3	3	3	3	3	3	2	2

[0228]

表1-2

单体单元	实施例						比较例				
	10	11	12	13	1	2	3	4	5		
聚合物嵌段 (A)	苯乙烯	苯乙烯	苯乙烯	甲基丙烯 酸甲酯	苯乙烯	苯乙烯	苯乙烯	苯乙烯	苯乙烯		
数均分子量	15,138	19,852	19,622	20,315	15,011	29,876	-	14,104	19,003		
分子量分布	1.18	1.22	1.16	1.24	1.17	1.26	-	1.26	1.24		
玻璃化转变温度	91	96	96	107	89	103	-	90	95		
多官能性 单体单元	三羟甲基 丙烷 三丙烯酸 酯	1,9-壬二 醇二甲基 丙烯酸酯	无	1,9-壬二 醇二甲基 丙烯酸酯	1,9-壬二 醇二甲基 丙烯酸酯	1,9-壬二 醇二甲基 丙烯酸酯	1,9-壬二 醇二甲基 丙烯酸酯	无	无		
聚合物嵌段 (A)	质量%	28.2	28.2	8.9	3.8	32.3	-	12.2	18.0		
氟丁二烯系聚合物嵌段 (A) 与 氟丁二烯系聚合物嵌段 (B) 的 组成	质量%	91.2	71.8	91.1	96.2	67.7	-	87.8	82.0		
拉伸特性	500%伸长 模量	2.7	3.0	2.7	2.8	3.3	0.5	1.4	2.0		
热老化试验后的 拉伸特性	断裂拉伸强度	23	28	25	27	27	5	11	13		
	断裂伸长率	918	908	904	923	1261	889	1221	1152		
浸渍成型性	500%伸长 模量	2.5	2.9	2.5	2.7	3.1	0.7	1.4	1.9		
	断裂拉伸强度	22	28	23	26	13	25	10	13		
	断裂伸长率	914	910	906	920	1265	888	1182	1095		
	-	2	3	3	2	2	3	1	1		

[0229]

【表2】表2

[0230]

			比较例 6
第 1 嵌段	单体单元	-	苯乙烯
	数均分子量	g/mol	7,449
	分子量分布	-	1.17
	玻璃化转变温度	°C	88
三嵌段共聚物中第 1、第 3 嵌段 (苯乙烯嵌段) 和第 2 嵌段 (氯丁二烯嵌段) 的组成	第 1、第 3 嵌段 (苯乙烯嵌段)	质量%	12.2
	第 2 嵌段 (氯丁二烯嵌段)	质量%	87.8
拉伸特性	500%伸长模量	MPa	2.4
	断裂拉伸强度	MPa	15
	断裂伸长率	%	1024
热老化试验后的拉伸特性	500%伸长模量	MPa	2.2
	断裂拉伸强度	MPa	15
	断裂伸长率	%	1020
浸渍成型性		-	3

[0231] 【表3】

[0232] 表3

			比较例 7
[0233] 聚合物嵌段 (A) 的均聚物	单体单元	-	苯乙烯
	数均分子量	g/mol	14,821
	分子量分布	-	1.18
	玻璃化转变温度	°C	89
混合得到的聚合物中聚合物嵌段 (A) 的均聚物与氯丁二烯系聚合物嵌段 (B) 的均聚物的组成	聚合物嵌段 (A) 的均聚物	质量%	9.1
	氯丁二烯系聚合物嵌段 (B) 的均聚物	质量%	90.9
拉伸特性	500%伸长模量	MPa	1.4
	断裂拉伸强度	MPa	14
	断裂伸长率	%	1145
热老化试验后的拉伸特性	500%伸长模量	MPa	2.2
	断裂拉伸强度	MPa	13
	断裂伸长率	%	940
浸渍成型性		-	1

[0234] 【表4】

[0235] 表4

			比较例 8
[0236] 拉伸特性	500%伸长模量	MPa	1.1
	断裂拉伸强度	MPa	21
	断裂伸长率	%	1190
热老化试验后的拉伸特性	500%伸长模量	MPa	3.4
	断裂拉伸强度	MPa	23
	断裂伸长率	%	875
浸渍成型性		-	2

[0237] 实施例1~13中均未使用硫化剂和硫化促进剂,但500%伸长模量为3.0MPa以下,柔软性优异,断裂拉伸强度为17MPa以上,断裂伸长率为900%以上,拉伸特性优异。另外,热老化试验后的500%伸长模量为3.0MPa以下,柔软性优异,断裂拉伸强度为17MPa以上,断裂伸长率为900%以上,耐热老化性也优异,另外浸渍成型性也优异。另一方面,比较例1~8中,柔软性、拉伸特性、耐热老化性以及浸渍成型性中的任何物性均不佳。

[0238] 产业上的可利用性

[0239] 由本发明的氯丁二烯系嵌段共聚物乳胶获得的浸渍成型体的柔软性、拉伸特性、耐热老化性、浸渍成型性优异,可适用于手术用手套、手套、气球、导管等。