



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108602991 B

(45) 授权公告日 2020.12.29

- (21) 申请号 201780011194.7
(22) 申请日 2017.02.24
(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108602991 A
(43) 申请公布日 2018.09.28
(30) 优先权数据
2016-034267 2016.02.25 JP
2016-193430 2016.09.30 JP
2016-193434 2016.09.30 JP
2016-193439 2016.09.30 JP
2016-193443 2016.09.30 JP
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.08.13
(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2017/007225 2017.02.24
(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/146238 JA 2017.08.31
(73) 专利权人 日本瑞翁株式会社
地址 日本东京
(72) 发明人 伊贺利直广 山本实纱 北川昌
加藤慎二
(74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事
务所(普通合伙) 11413
代理人 邵秋雨 赵曦
(51) Int.Cl.
C08L 13/02 (2006.01)
A41D 19/04 (2006.01)
C08F 2/22 (2006.01)
C08K 3/105 (2018.01)
C08K 3/24 (2006.01)
C08K 5/04 (2006.01)
(56) 对比文件
CN 1980960 A, 2007.06.13
CN 106471050 A, 2017.03.01
WO 2013003728 A1, 2013.01.03
CN 103096742 A, 2013.05.08
CN 1364180 A, 2002.08.14
CN 101331183 A, 2008.12.24
审查员 李晓帆

权利要求书2页 说明书31页

(54) 发明名称

胶乳组合物及膜成型体

(57) 摘要

本发明涉及一种胶乳组合物,其含有含羧基共轭二烯系橡胶(A)的胶乳和包含3价以上金属的金属化合物,上述金属化合物的含有比例相对于100重量份的上述含羧基共轭二烯系橡胶(A)为0.1~1.5重量份。

1. 一种胶乳组合物, 含有含羧基共轭二烯系橡胶A的胶乳、铝化合物B以及含醇性羟基化合物C,

所述含醇性羟基化合物C选自糖类c1、糖醇c2、羧酸c3以及羧酸盐c4中的至少1种, 所述羧酸盐c4为羧酸的碱金属盐或羧酸的碱土金属盐,

所述铝化合物的含有比例相对于100重量份的所述含羧基共轭二烯系橡胶A为0.1~1.5重量份。

2. 根据权利要求1所述的胶乳组合物, 其中, 所述铝化合物B的含量和所述含醇性羟基化合物C的含量以“铝化合物B: 含醇性羟基化合物C”的重量比计为1:0.1~1:50。

3. 根据权利要求1或2所述的胶乳组合物, 其中, 所述含醇性羟基化合物C为选自糖醇c2和羧酸盐c4中的至少1种。

4. 根据权利要求1或2所述的胶乳组合物, 其中, 所述含羧基共轭二烯系橡胶A为含有56~78重量%的共轭二烯单体单元、20~40重量%的烯属不饱和腈单体单元以及2~6.5重量%的烯属不饱和羧酸单体单元的含羧基腈橡胶a1。

5. 根据权利要求1或2所述的胶乳组合物, 其中, 所述含羧基共轭二烯系橡胶A含有共轭二烯单体单元、烯属不饱和羧酸单体单元以及选自含酰胺基单体单元和含环氧基单体单元中的至少1种的单体单元。

6. 根据权利要求5所述的胶乳组合物, 其中, 构成所述选自含酰胺基单体单元和含环氧基单体单元中的至少1种的单体单元的单体为(甲基)丙烯酰胺。

7. 根据权利要求5所述的胶乳组合物, 其中, 构成所述选自含酰胺基单体单元和含环氧基单体单元中的至少1种的单体单元的单体为含环氧基(甲基)丙烯酸酯。

8. 一种胶乳组合物的制造方法, 是制造含有含羧基共轭二烯系橡胶A的胶乳、铝化合物B以及含醇性羟基化合物C的胶乳组合物的方法,

所述含醇性羟基化合物C选自糖类c1、糖醇c2、羧酸c3以及羧酸盐c4中的至少1种, 所述羧酸盐c4为羧酸的碱金属盐或羧酸的碱土金属盐,

所述制造方法具有以下工序:

第1工序, 将至少包含共轭二烯单体和烯属不饱和羧酸单体的单体混合物在0~25℃进行乳液聚合, 从而得到所述含羧基共轭二烯系橡胶A的胶乳, 以及

第2工序, 在所述含羧基共轭二烯系橡胶A的胶乳中配合所述铝化合物B和所述含醇性羟基化合物C。

9. 一种胶乳组合物的制造方法, 是制造含有含羧基共轭二烯系橡胶A的胶乳、铝化合物B以及含醇性羟基化合物C的胶乳组合物的方法,

所述含醇性羟基化合物C选自糖类c1、糖醇c2、羧酸c3以及羧酸盐c4中的至少1种, 所述羧酸盐c4为羧酸的碱金属盐或羧酸的碱土金属盐,

所述制造方法具有以下工序:

第1工序, 将至少包含共轭二烯单体和烯属不饱和羧酸单体的单体混合物在相对于100重量份的所述单体混合物为0.15~0.95重量份的链转移剂的存在下进行乳液聚合, 从而得到所述含羧基共轭二烯系橡胶A的胶乳, 以及

第2工序, 在所述含羧基共轭二烯系橡胶A的胶乳中配合所述铝化合物B和所述含醇性羟基化合物C。

10. 一种浸渍成型体的制造方法,具有将权利要求1~7中任一项所述的胶乳组合物或通过权利要求8或9所述的制造方法而得到的胶乳组合物浸渍成型的工序。
11. 一种膜成型体,由权利要求1~7中任一项所述的胶乳组合物形成。

胶乳组合物及膜成型体

技术领域

[0001] 本发明涉及胶乳组合物,涉及能够形成除了能够抑制速发型过敏(Type I)的发生以外还能够抑制迟发型过敏(Type IV)的发生、且拉伸强度高、伸长率大、具有柔软的手感的浸渍成型体等膜成型体的胶乳组合物,及这样的胶乳组合物的制造方法以及使用这样的胶乳组合物而得到的浸渍成型体和膜成型体。

背景技术

[0002] 一直以来,将含有以天然橡胶的胶乳为代表的天然胶乳的胶乳组合物浸渍成型而得到奶嘴、气球、手套、气囊(balloon)、套等与人体接触使用的浸渍成型体广为人知。然而,由于天然橡胶的胶乳含有引起人体过敏症状的蛋白质、含有引起人体速发型过敏(Type I)症状的蛋白质,因此有时在作为与生物体粘膜或脏器直接接触的浸渍成型体时会产生问题。因此目前正在研究使用合成的腈橡胶的胶乳。

[0003] 例如,专利文献1中公开了如下胶乳组合物:在包含丙烯腈、羧酸以及丁二烯的羧基化腈基丁二烯无规三元聚合物、且全部固体成分量为15~25重量%的乳液中配合氧化锌、硫以及硫化促进剂而成的胶乳组合物。然而,在该专利文献1的技术中,虽然能够防止速发型过敏(Type I)的发生,但在作为浸渍成型体的情况下,由于浸渍成型体中包含的硫、硫化促进剂,因此在与人体接触时,有时会发生迟发型(Type IV)过敏症状。

[0004] 相对于此,例如专利文献2中,公开了如下胶乳组合物:包含25~30重量%的丙烯腈残基、62~71重量%的丁二烯残基以及4~8重量%的不饱和羧酸残基,包含氧化锌,不包含作为交联剂的硫和作为硫化促进剂的硫化合物。根据该专利文献2的技术,由于不包含硫和作为硫化促进剂的硫化合物,因此不仅能够抑制速发型过敏(Type I)的发生还能够抑制迟发型过敏(Type IV)的发生,但所得到的浸渍成型体的伸长率低,进而手感和触感也差。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特许第5697578号公报;

[0008] 专利文献2:日本特许第5184720号公报。

发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 本发明的目的在于提供一种能够形成除了能够抑制速发型过敏(Type I)的发生以外还能够抑制迟发型过敏(Type IV)的发生、且拉伸强度高、伸长率大、具有柔软的手感的浸渍成型体等膜成型体的胶乳组合物,及这样的胶乳组合物的制造方法以及使用这样的胶乳组合物而得到的浸渍成型体和膜成型体。

[0011] 用于解决问题的方案

[0012] 本发明人等为了解决上述问题进行了深入研究,结果发现,通过在含羧基共轭二烯系橡胶(A)的胶乳中配合规定量的包含3价以上金属的金属化合物而得到的胶乳组合物,

从而能够实现上述目的,以至完成了本发明。

[0013] 即,根据本发明,可提供一种胶乳组合物,其含有含羧基共轭二烯系橡胶(A)的胶乳和包含3价以上金属的金属化合物(B),上述金属化合物的含有比例相对于100重量份的上述含羧基共轭二烯系橡胶(A)为0.1~1.5重量份。

[0014] 优选上述金属化合物(B)为铝化合物。

[0015] 本发明的胶乳组合物优选还含有选自糖类(c1)、糖醇(c2)、羟基酸(c3)以及羟基酸盐(c4)中的至少1种的含醇性羟基化合物(C)。

[0016] 优选上述金属化合物(B)的含量和上述含醇性羟基化合物(C)的含量以“金属化合物(B):含醇性羟基化合物(C)”的重量比计为1:0.1~1:50。

[0017] 优选上述含醇性羟基化合物(C)为选自糖醇(c2)和羟基酸盐(c4)中的至少1种。

[0018] 优选上述含羧基共轭二烯系橡胶(A)为含有56~78重量%的共轭二烯单体单元、20~40重量%的烯属不饱和腈单体单元以及2~6.5重量%的烯属不饱和羧酸单体单元的含羧基腈橡胶(a1)。

[0019] 优选上述含羧基共轭二烯系橡胶(A)含有共轭二烯单体单元、烯属不饱和羧酸单体单元以及选自含酰胺基单体单元和含环氧基单体单元中的至少1种的单体单元。

[0020] 优选构成上述选自含酰胺基单体单元和含环氧基单体单元中的至少1种的单体单元的单体为(甲基)丙烯酰胺。

[0021] 优选构成上述选自含酰胺基单体单元和含环氧基单体单元中的至少1种的单体单元的单体为含环氧基(甲基)丙烯酸酯。

[0022] 此外,根据本发明,可提供一种胶乳组合物的制造方法,是制造含有含羧基共轭二烯系橡胶(A)的胶乳和包含3价以上金属的金属化合物(B)的胶乳组合物的方法,具有以下工序:

[0023] 第1工序,将至少包含共轭二烯单体和烯属不饱和羧酸单体的单体混合物在0~25℃进行乳液聚合,从而得到上述含羧基共轭二烯系橡胶(A)的胶乳,以及

[0024] 第2工序,在上述含羧基共轭二烯系橡胶(A)的胶乳中配合上述金属化合物(B)。

[0025] 或者,根据本发明,可提供一种胶乳组合物的制造方法,是制造含有含羧基共轭二烯系橡胶(A)的胶乳和包含3价以上金属的金属化合物(B)的胶乳组合物的方法,具有以下工序:

[0026] 第1工序,将至少包含共轭二烯单体和烯属不饱和羧酸单体的单体混合物在相对于100重量份的上述单体混合物为0.15~0.95重量份的链转移剂的存在下进行乳液聚合,从而得到上述含羧基共轭二烯系橡胶(A)的胶乳,以及

[0027] 第2工序,在上述含羧基共轭二烯系橡胶(A)的胶乳中配合上述金属化合物(B)。

[0028] 在上述胶乳组合物的制造方法中,优选在上述第2工序中,在上述含羧基共轭二烯系橡胶(A)的胶乳中,除了配合上述金属化合物(B)以外,还配合选自糖类(c1)、糖醇(c2)、羟基酸(c3)以及羟基酸盐(c4)中的至少1种的含醇性羟基化合物(C)。

[0029] 此外,根据本发明,可提供一种浸渍成型体的制造方法,具有将上述本发明的胶乳组合物或通过上述本发明的制造方法而得到的胶乳组合物浸渍成型的工序。

[0030] 进而,根据本发明,可提供由上述本发明的胶乳组合物形成的膜成型体。

[0031] 发明效果

[0032] 根据本发明,可提供能够形成除了能够抑制速发型过敏(Type I)的发生以外还能够抑制迟发型过敏(Type IV)的发生、且拉伸强度高、伸长率大、具有柔软的手感的浸渍成型体等膜成型体的胶乳组合物,及这样的胶的组合物的制造方法以及使用这样的胶乳组合物而得到的浸渍成型体和膜成型体。

具体实施方式

[0033] 本发明的胶乳组合物含有含羧基共轭二烯系橡胶(A)的胶乳和包含3价以上金属的金属化合物,上述金属化合物的含有比例相对于100重量份的上述含羧基共轭二烯系橡胶(A)为0.1~1.5重量份。

[0034] 含羧基共轭二烯系橡胶(A)的胶乳

[0035] 本发明所使用的含羧基共轭二烯系橡胶(A)的胶乳是将至少包含共轭二烯单体和烯属不饱和羧酸单体的单体混合物共聚而得到的共聚物的胶乳,作为含羧基共轭二烯系橡胶(A),优选选自含羧基腈橡胶(a1)、含羧基苯乙烯-丁二烯橡胶(a2)以及含羧基共轭二烯橡胶(a3)中的至少1种。

[0036] 含羧基腈橡胶(a1)的胶乳是除了将共轭二烯单体和烯属不饱和羧酸单体共聚以外还将烯属不饱和腈单体共聚而成的共聚物的胶乳,也可以是除了将它们共聚以外还将根据需要而使用的能够与它们共聚的其它烯属不饱和单体共聚而成的共聚物的胶乳。

[0037] 作为共轭二烯单体,可举出例如:1,3-丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-乙基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯以及氯丁二烯等。在这些中,优选1,3-丁二烯和异戊二烯,更优选1,3-丁二烯。这些共轭二烯单体能够单独使用,或组合使用2种以上。含羧基腈橡胶(a1)中的由共轭二烯单体而形成的共轭二烯单体单元的含有比例优选为56~78重量%,更优选为56~73重量%,进一步优选为56~70重量%。通过将共轭二烯单体单元的含量设为上述范围,从而能够使得到的浸渍成型体等膜成型体具有充分的拉伸强度并且具有优异的手感且伸长率大。

[0038] 作为烯属不饱和羧酸单体,只要是含有羧基的烯属不饱和单体则没有特别限定,可举出例如:丙烯酸、甲基丙烯酸等烯属不饱和单羧酸单体;衣康酸、马来酸、富马酸等烯属不饱和多元羧酸单体;马来酸酐、柠康酸酐等烯属不饱和多元羧酸酐;富马酸单丁酯、马来酸单丁酯、马来酸单-2-羟基丙酯等烯属不饱和多元羧酸部分酯单体等。在这些中,优选烯属不饱和单羧酸,特别优选甲基丙烯酸。这些烯属不饱和羧酸单体也能够作为碱金属盐或铵盐而使用。此外,烯属不饱和羧酸单体能够单独使用,或组合使用2种以上。含羧基腈橡胶(a1)中的由烯属不饱和羧酸单体而形成的烯属不饱和羧酸单体单元的含有比例优选为2~6.5重量%,更优选为2~6重量%,进一步优选为2~5重量%,更进一步优选为2~4.5重量%,特别优选为2.5~4.5重量%。通过将烯属不饱和羧酸单体单元的含量设为上述范围,从而能够使得到的浸渍成型体等膜成型体具有充分的拉伸强度并且具有更优异的手感且伸长率更大。

[0039] 作为烯属不饱和腈单体,只要是含有腈基的烯属不饱和单体则没有特别限定,可举出例如:丙烯腈、甲基丙烯腈、富马腈、 α -氯丙烯腈、 α -氰基乙基丙烯腈等。其中,优选丙烯腈和甲基丙烯腈,更优选丙烯腈。这些烯属不饱和腈单体能够单独使用,或组合使用2种以上。含羧基腈橡胶(a1)中的由烯属不饱和腈单体而形成的烯属不饱和腈单体单元的含有比

例优选为20~40重量%，更优选为25~40重量%，进一步优选为30~40重量%。通过将烯属不饱和腈单体单元的含量设为上述范围，从而能够使得到的浸渍成型体等膜成型体具有充分的拉伸强度并且具有更优异的手感且伸长率更大。

[0040] 此外，作为能够与共轭二烯单体、烯属不饱和羧酸单体以及烯属不饱和腈单体共聚的其它烯属不饱和单体，没有特别限定，从能够使得到的浸渍成型体等膜成型体的拉伸强度进一步提高且能够使其具有高的应力保持率的观点出发，可优选举出选自含酰胺基单体和含环氧基单体中的至少1种的单体。

[0041] 作为含酰胺基单体，只要是1分子中具有至少1个酰胺基的单体则没有特别限定，可举出例如：(甲基)丙烯酸酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酸酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酸酰胺、N-正丙基(甲基)丙烯酸酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酸酰胺、N-正丁基(甲基)丙烯酸酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酸酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酸酰胺、N-甲氧基甲基(甲基)丙烯酸酰胺、N-乙氧基甲基(甲基)丙烯酸酰胺、N-丙氧基甲基(甲基)丙烯酸酰胺、N-丁氧基甲基(甲基)丙烯酸酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酸酰胺、N,N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酸酰胺、N,N-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酰胺、N,N-二羟甲基(甲基)丙烯酸酰胺、双丙酮(甲基)丙烯酸酰胺、(甲基)丙烯酸基吗啉等。在这些中，优选(甲基)丙烯酸酰胺，更优选N-羟甲基(甲基)丙烯酸酰胺、N,N-二羟甲基(甲基)丙烯酸酰胺，特别优选N-羟甲基(甲基)丙烯酸酰胺。这些含酰胺基单体能够单独使用，或组合使用2种以上。

[0042] 含羧基腈橡胶(a1)中的含酰胺基单体单元的含有比例优选为0.1~5.0重量%，更优选为0.25~4.5重量%，进一步优选为0.5~4.0重量%。通过将含酰胺基单体单元的含量设为上述范围，从而能够使得到的浸渍成型体等膜成型体的拉伸强度进一步提高并且能够使其具有高的应力保持率。

[0043] 作为含环氧基单体，只要是1分子中具有至少1个环氧基的单体则没有特别限定，可举出例如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸-3,4-环氧基丁酯、(甲基)丙烯酸-3,4-环氧基环己酯、乙烯基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、2-甲基烯丙基缩水甘油醚、3,4-环氧基-1-丁烯、3,4-环氧基-1-甲基-1-丁烯、3,4-环氧基-1-戊烯、3,4-环氧基-3-甲基-1-戊烯、5,6-环氧基-1-己烯、1,2-乙烯基环己烯单环氧化物、苯乙烯对缩水甘油醚等。在这些中，优选含环氧基(甲基)丙烯酸酯，特别优选(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。这些含环氧基单体能够单独使用，或组合使用2种以上。

[0044] 含羧基腈橡胶(a1)中的含环氧基单体单元的含有比例优选为0.1~4.0重量%，更优选为0.25~3.5重量%，进一步优选为0.5~3.0重量%。通过将含环氧基单体单元的含量设为上述范围，从而能够使得到的浸渍成型体等膜成型体的拉伸强度进一步提高并且能够使其具有高的应力保持率。

[0045] 此外，含羧基腈橡胶(a1)也可以是将除选自含酰胺基单体和含环氧基单体中的至少1种的单体以外的能够共聚的其它烯属不饱和单体共聚而成的，作为这样的能够共聚的其它烯属不饱和单体，能够举出例如：苯乙烯、烷基苯乙烯、乙烯基萘等乙烯基芳香族单体；氟乙基乙烯基醚等氟烷基乙烯基醚；(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸三氟乙酯、(甲基)丙烯酸四氟丙酯、马来酸二丁酯、富马酸二丁酯、马来酸二乙酯、(甲基)丙烯酸甲氧基甲酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸氰基甲酯、(甲基)丙烯酸-2-氰基乙酯、

(甲基)丙烯酸-1-氰基丙酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基-6-氰基己酯、(甲基)丙烯酸-3-氰基丙酯、(甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯、二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯等烯属不饱和羧酸酯单体;二乙烯基苯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇(甲基)丙烯酸酯等交联性单体等。这些烯属不饱和单体能够单独使用,或组合使用2种以上。

[0046] 含羧基腈橡胶(a1)中的由其它烯属不饱和单体而形成的其它单体单元的含有比例优选为10重量%以下,更优选为5重量%以下,进一步优选为3重量%以下。

[0047] 本发明所使用的含羧基腈橡胶(a1)的胶乳通过将含有上述单体的单体混合物共聚而得到,优选通过乳液聚合而进行共聚的方法。关于乳液聚合,将在后面陈述。

[0048] 此外,本发明所使用的含羧基苯乙烯-丁二烯橡胶(a2)的胶乳是除了将作为共轭二烯单体的1,3-丁二烯和烯属不饱和羧酸单体共聚以外还将苯乙烯共聚而成的共聚物的胶乳,也可以是除了将它们共聚以外还将根据需要而使用的能够与它们共聚的其它烯属不饱和单体共聚而成的共聚物的胶乳。

[0049] 含羧基苯乙烯-丁二烯橡胶(a2)中的由1,3-丁二烯而形成的丁二烯单元的含有比例优选为56~78重量%,更优选为56~73重量%,进一步优选为56~70重量%。通过将丁二烯单元的含量设为上述范围,从而能够使得到的浸渍成型体等膜成型体具有充分的拉伸强度并且具有更优异的手感且伸长率更大。

[0050] 作为烯属不饱和羧酸单体,只要是含有羧基的烯属不饱和单体则没有特别限定,能够使用例如与上述的含羧基腈橡胶(a1)的胶乳同样的烯属不饱和羧酸单体。含羧基苯乙烯-丁二烯橡胶(a2)中的由烯属不饱和羧酸单体而形成的烯属不饱和羧酸单体单元的含有比例优选为2~6.5重量%,更优选为2~6重量%,进一步优选为2~5重量%,更进一步优选为2~4.5重量%,特别优选为2.5~4.5重量%。通过将烯属不饱和羧酸单体单元的含量设为上述范围,从而能够使得到的浸渍成型体等膜成型体具有充分的拉伸强度并且具有更优异的手感且伸长率更大。

[0051] 含羧基苯乙烯-丁二烯橡胶(a2)中的由苯乙烯而形成的苯乙烯单元的含有比例优选为20~40重量%,更优选为25~40重量%,进一步优选为30~40重量%。通过将苯乙烯单元的含量设为上述范围,从而能够使得到的浸渍成型体等膜成型体具有充分的拉伸强度并且具有更优异的手感且伸长率更大。

[0052] 此外,作为能够与作为共轭二烯单体的1,3-丁二烯、烯属不饱和羧酸单体以及苯乙烯共聚的其它烯属不饱和单体,没有特别限定,从能够使得到的浸渍成型体等膜成型体的拉伸强度进一步提高且能够使其具有高的应力保持率的观点出发,可优选举出选自含酰胺基单体和含环氧基单体中的至少1种的单体。

[0053] 作为含酰胺基单体,只要是1分子中具有至少1个酰胺基的的单体则没有特别限定,能够使用例如与上述的含羧基腈橡胶(a1)的胶乳同样的含酰胺基单体。含羧基苯乙烯-丁二烯橡胶(a2)中的含酰胺基单体单元的含有比例优选为0.1~5.0重量%,更优选为0.25~4.5重量%,进一步优选为0.5~4.0重量%。通过将含酰胺基单体单元的含量设为上述范围,从而能够使得到的浸渍成型体等膜成型体的拉伸强度进一步提高并且能够使其具有高的应力保持率。

[0054] 作为含环氧基单体,只要是1分子中具有至少1个环氧基的的单体则没有特别限

定,能够使用例如与上述的含羧基腈橡胶(a1)的胶乳同样的含环氧基单体。含羧基苯乙烯-丁二烯橡胶(a2)中的含环氧基单体单元的含有比例优选为0.1~4.0重量%,更优选为0.25~3.5重量%,进一步优选为0.5~3.0重量%。通过将含环氧基单体单元的含量设为上述范围,从而能够使得到的浸渍成型体等膜成型体的拉伸强度进一步提高并且能够使其具有高的应力保持率。

[0055] 此外,含羧基苯乙烯-丁二烯橡胶(a2)也可以是将除选自含酰胺基单体和含环氧基单体中的至少1种的单体以外的能够共聚的其它烯属不饱和单体共聚而成的,作为这样的能够共聚的其它烯属不饱和单体,可举出例如与上述的含羧基腈橡胶(a1)的胶乳同样的其它烯属不饱和单体(但苯乙烯除外),除此以外,还可举出异戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-乙基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯和氯丁二烯等除1,3-丁二烯以外的共轭二烯单体等。含羧基苯乙烯-丁二烯橡胶(a2)中的由其它烯属不饱和单体而形成的其它单体单元的含有比例优选为10重量%以下,更优选为5重量%以下,进一步优选为3重量%以下。

[0056] 本发明所使用的含羧基苯乙烯-丁二烯橡胶(a2)的胶乳通过将含有上述单体的单体混合物共聚而得到,优选通过乳液聚合而进行共聚的方法。关于乳液聚合,将在后面陈述。

[0057] 此外,本发明所使用的含羧基共轭二烯橡胶(a3)的胶乳是将共轭二烯单体和烯属不饱和羧酸单体共聚而成的共聚物的胶乳,也可以是除了将它们共聚以外还将根据需要而使用的能够与它们共聚的其它烯属不饱和单体共聚而成的共聚物的胶乳。

[0058] 含羧基共轭二烯橡胶(a3)中的由共轭二烯单体而形成的共轭二烯单体单元的含有比例优选为80~98重量%,更优选为90~98重量%,进一步优选为95~97.5重量%。通过将共轭二烯单体单元的含量设为上述范围,从而能够使得到的浸渍成型体等膜成型体具有充分的拉伸强度并且具有更优异的手感且伸长率更大。

[0059] 作为烯属不饱和羧酸单体,只要是含有羧基的烯属不饱和单体则没有特别限定,能够使用例如与上述的含羧基腈橡胶(a1)的胶乳同样的烯属不饱和羧酸单体。含羧基共轭二烯橡胶(a3)中的由烯属不饱和羧酸单体而形成的烯属不饱和羧酸单体单元的含有比例优选为2~10重量%,更优选为2~7.5重量%,进一步优选为2~6.5重量%,更进一步优选为2~6重量%,特别优选为2~5重量%,最优选为2.5~5重量%。通过将烯属不饱和羧酸单体单元的含量设为上述范围,从而能够使得到的浸渍成型体等膜成型体具有充分的拉伸强度并且具有更优异的手感且伸长率更大。

[0060] 作为共轭二烯单体,可举出1,3-丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-乙基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯以及氯丁二烯等,作为共轭二烯单体,可以单独使用它们中的任一种,也可以组合使用2种以上。

[0061] 此外,作为能够与共轭二烯单体和烯属不饱和羧酸单体共聚的其它烯属不饱和单体,没有特别限定,从能够使得到的浸渍成型体等膜成型体的拉伸强度进一步提高且能够使其具有高的应力保持率的观点出发,可优选举出选自含酰胺基单体和含环氧基单体中的至少1种的单体。

[0062] 作为含酰胺基单体,只要是1分子中具有至少1个酰胺基的的单体则没有特别限定,能够使用例如与上述的含羧基腈橡胶(a1)的胶乳同样的含酰胺基单体。含羧基共轭二烯橡胶(a3)中的含酰胺基单体单元的含有比例优选为0.1~5.0重量%,更优选为0.25~

4.5重量%，进一步优选为0.5~4.0重量%。通过将含酰胺基单体单元的含量设为上述范围，从而能够使得到的浸渍成型体等膜成型体的拉伸强度进一步提高并且能够使其具有高的应力保持率。

[0063] 作为含环氧基单体，只要是1分子中具有至少1个环氧基的单体则没有特别限定，能够使用例如与上述的含羧基腈橡胶(a1)的胶乳同样的含环氧基单体。含羧基共轭二烯橡胶(a3)中的含环氧基单体单元的含有比例优选为0.1~4.0重量%，更优选为0.25~3.5重量%，进一步优选为0.5~3.0重量%。通过将含环氧基单体单元的含量设为上述范围，从而能够使得到的浸渍成型体等膜成型体的拉伸强度进一步提高并且能够使其具有高的应力保持率。

[0064] 此外，含羧基共轭二烯橡胶(a3)也可以是将除选自含酰胺基单体和含环氧基单体中的至少1种的单体以外的能够共聚的其它烯属不饱和单体共聚而成的，作为这样的能够共聚的其它烯属不饱和单体，可举出例如与上述的含羧基腈橡胶(a1)的胶乳同样的其它烯属不饱和单体(但苯乙烯除外)。含羧基共轭二烯橡胶(a3)中的由其它烯属不饱和单体而形成的其它单体单元的含有比例优选为10重量%以下，更优选为5重量%以下，进一步优选为3重量%以下。

[0065] 本发明所使用的含羧基共轭二烯橡胶(a3)的胶乳通过将含有上述单体的单体混合物共聚而得到，优选通过乳液聚合而进行共聚的方法。关于乳液聚合，将在后面陈述。

[0066] 接着，对于用于得到上述的含羧基共轭二烯系橡胶(A)的胶乳(包含上述的含羧基腈橡胶(a1)的胶乳、含羧基苯乙烯-丁二烯橡胶(a2)的胶乳、含羧基共轭二烯橡胶(a3)的胶乳)的乳液聚合方法进行说明。

[0067] 上述的含羧基共轭二烯系橡胶(A)的胶乳能够通过将含有上述单体的单体混合物利用现有公知的乳液聚合方法进行乳液聚合而制造。

[0068] 进行乳液聚合时的聚合温度没有特别限定，只要在例如0~75℃的范围、优选在0~50℃的范围选择即可，但从使得到的浸渍成型体等膜成型体的拉伸强度进一步提高的观点出发，优选将乳液聚合的温度控制在0~25℃，通过将乳液聚合的温度控制在0~25℃，从而能够使得到的浸渍成型体等膜成型体的伸长率大、手感优异并且能够使其拉伸强度进一步提高。由此，乳液聚合的温度优选为0~75℃，更优选为0~50℃，进一步优选为0~25℃，更进一步优选为5~20℃，特别优选为5~15℃。

[0069] 作为具体的乳液聚合方法，只要是通过将聚合温度控制在上述范围而进行聚合的方法则没有特别限定，能够使用含有上述单体的单体混合物利用现有公知的方法而进行聚合。

[0070] 此外，从使得到的浸渍成型体等膜成型体的拉伸强度、伸长率以及手感平衡良好地优异的观点出发，优选在对单体混合物进行乳液聚合时，在相对于100重量份的聚合所使用的单体混合物为0.15~0.95重量份的链转移剂的存在下进行乳液聚合。链转移剂的使用量相对于100重量份的聚合所使用的单体混合物，优选为0.15~0.95重量份，更优选为0.20~0.70重量份，进一步优选为0.20~0.50重量份。

[0071] 此外，在对单体混合物进行乳液聚合时，通过在相对于100重量份的聚合所使用的单体混合物为0.15~0.95重量份的链转移剂的存在下进行乳液聚合，从而能够适当地调节含羧基共轭二烯系橡胶(A)的分子量，由此能够使得到的含羧基共轭二烯系橡胶(A)的甲乙

酮不溶解分量以及在甲乙酮中的溶胀度为期望的范围,由此能够使得到的浸渍成型体等膜成型体的拉伸强度、伸长率以及500%伸长时应力进一步高度地平衡。

[0072] 具体而言,能够将含羧基共轭二烯系橡胶(A)的甲乙酮不溶解分量优选设为50~90重量%,更优选设为55~85重量%。进而,能够将含羧基共轭二烯系橡胶(A)在甲乙酮中的溶胀度优选设为10~150倍,更优选设为10~100倍。

[0073] 另外,甲乙酮不溶解分量和在甲乙酮中的溶胀度能够按照例如如下的方法进行测定。即,首先,得到含羧基共轭二烯系橡胶(A)的膜,测定浸渍于甲乙酮前的干燥膜的重量(W1),以将浸渍前的膜放入80目的筐状金属网的状态,在室温使其浸渍于甲乙酮中24小时。然后,测定残留于筐状金属网的浸渍后的溶胀膜的重量(W2),接着,将浸渍后的膜在105°C干燥而除去甲乙酮,由此得到干燥膜,测定浸渍后的干燥膜的重量(W3)。然后,能够基于得到的测定结果,按照下述式(1)、(2)算出。

[0074] 甲乙酮不溶解分量(单位:重量%) = (浸渍后的干燥膜的重量(W3)/浸渍前的干燥膜的重量(W1)) × 100 (1)

[0075] 在甲乙酮中的溶胀度(单位:倍) = (溶胀膜的重量(W2)/浸渍后的干燥膜的重量(W3)) (2)

[0076] 此外,作为在乳液聚合中使用的链转移剂,只要是能够适当调节得到的含羧基共轭二烯系橡胶(A)的分子量则没有特别限定,可举出例如:正丁基硫醇、叔十二烷基硫醇等硫醇类;硫化四乙基秋兰姆、六硫化双五亚甲基秋兰姆等硫化物类; α -甲基苯乙烯2聚体、四氯化碳等。其中,优选硫醇类,更优选叔十二烷基硫醇。这些可以单独使用1种,或也可以组合使用2种以上。

[0077] 此外,在进行乳液聚合时,除了上述的链转移剂以外,还能够使用通常可使用的乳化剂、聚合引发剂等聚合辅助材料。这些聚合辅助材料的添加方法没有特别限定,可以为初期一次添加法、分批添加法、连续添加法等任一种方法。

[0078] 作为乳化剂没有特别限定,能够举出例如:聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基酚基醚、聚氧乙烯烷基酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐烷基酯等非离子性乳化剂;十二烷基苯磺酸钾、十二烷基苯磺酸钠等烷基苯磺酸盐;高级醇硫酸酯盐、烷基磺基琥珀酸盐等阴离子性乳化剂;烷基三甲基氯化铵、二烷基氯化铵、苄基氯化铵等阳离子性乳化剂; α , β -不饱和羧酸的磺基酯、 α , β -不饱和羧酸的硫酸酯、磺基烷基芳基醚等共聚性乳化剂等。其中,优选阴离子性乳化剂,更优选烷基苯磺酸盐,特别优选十二烷基苯磺酸钾和十二烷基苯磺酸钠。这些乳化剂能够单独使用,或组合使用2种以上。乳化剂的使用量相对于100重量份的单体混合物优选为0.1~10重量份。

[0079] 作为聚合引发剂没有特别限定,能够举出例如:过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸铵、过磷酸钾、过氧化氢等无机过氧化物;氢过氧化二异丙苯、氢过氧化枯烯、叔丁基氢过氧化物、1,1,3,3-四甲基丁基氢过氧化物、2,5-二甲基己烷-2,5-二氢过氧化物、二叔丁基过氧化物、二- α -枯基过氧化物、过氧化乙酰、过氧化异丁酰、过氧化苯甲酰等有机过氧化物;偶氮二异丁腈、偶氮二-2,4-二甲基戊腈、偶氮二异丁酸甲酯等偶氮化合物等。这些聚合引发剂能够各自单独使用,或组合使用2种以上。聚合引发剂的使用量相对于100重量份的单体混合物优选为0.01~10重量份,更优选为0.01~2重量份。

[0080] 此外,过氧化物引发剂能够与还原剂组合作为氧化还原系聚合引发剂而使用。作

为该还原剂没有特别限定,可举出硫酸亚铁、环烷酸亚铜等含有处于还原状态的金属离子的化合物;甲磺酸钠等磺酸化合物;二甲基苯胺等胺化合物等。这些还原剂能够单独使用,或组合使用2种以上。还原剂的使用量相对于100重量份的过氧化物优选为3~1000重量份。

[0081] 在进行乳液聚合时所使用的水的量相对于100重量份的所使用的全部单体优选为80~600重量份,特别优选为100~200重量份。

[0082] 作为单体的添加方法,可举出例如:在反应容器内一次添加使用的单体的方法;随着聚合的进行连续地或分批地添加的方法;添加单体的一部分而使其反应直到特定的转化率、然后连续地或分批地添加剩余的单体而进行聚合的方法等,可以采用任一种的方法。在将单体混合后连续地或分批地添加的情况下,混合物的组成可以设为固定,或者,也可以使其变化。此外,各单体可以预先混合使用的各种单体后添加到反应容器,或者,也可以分别添加到反应容器。

[0083] 进而,能够根据需要使用螯合剂、分散剂、pH调节剂、脱氧剂、粒径调节剂等聚合辅助材料,它们的种类、使用量都没有特别限定。

[0084] 进行乳液聚合时的聚合时间没有特别限定,通常为5~40小时左右。

[0085] 在如上述那样对单体混合物进行乳液聚合而达到规定的聚合转化率的时刻,或者通过冷却聚合体系、或者通过添加聚合终止剂而终止聚合反应。终止聚合反应时的聚合转化率优选为90重量%以上,更优选为93重量%以上。

[0086] 作为聚合终止剂,没有特别限定,可举出例如:羟基胺、羟基胺硫酸盐、二乙基羟基胺、羟基胺磺酸及其碱金属盐、二甲基二硫代氨基甲酸钠、对苯二酚衍生物、邻苯二酚衍生物、以及羟基二甲基苯基硫代羧酸、羟基二乙基苯基二硫代羧酸、羟基二丁基苯基二硫代羧酸等芳香族羟基二硫代羧酸及它们的碱金属盐等。聚合终止剂的使用量相对于100重量份的单体混合物优选为0.05~2重量份。

[0087] 终止聚合反应后,能够根据期望除去未反应的单体,调节固体成分浓度、pH,由此得到含羧基共轭二烯系橡胶(A)的胶乳(包含上述的含羧基腈橡胶(a1)的胶乳、含羧基苯乙烯-丁二烯橡胶(a2)的胶乳、含羧基共轭二烯橡胶(a3)的胶乳)。

[0088] 此外,在本发明所使用的含羧基共轭二烯系橡胶(A)的胶乳中,也可以根据需要适当地添加抗老化剂、防腐剂、抗菌剂、分散剂等。

[0089] 本发明所使用的含羧基共轭二烯系橡胶(A)的胶乳的数均粒径优选为60~300nm,更优选为80~150nm。粒径能够通过调节乳化剂和聚合引发剂的使用量等方法而调节为期望的值。

[0090] 包含3价以上金属的金属化合物(B)

[0091] 本发明的胶乳组合物除了含有上述的含羧基共轭二烯系橡胶(A)的胶乳以外,还含有包含3价以上金属的金属化合物(B),包含3价以上金属的金属化合物(B)的含有比例相对于胶乳中所包含的含羧基共轭二烯系橡胶(A)100重量份为0.1~1.5重量份的范围。在本发明的胶乳组合物中,包含3价以上金属的金属化合物(B)作为交联剂发挥作用。

[0092] 根据本发明,代替作为交联剂通常使用的硫,而使用包含3价以上金属的金属化合物(B)作为交联剂,进而在交联时也不需要含有硫的硫化促进剂,因此,除了能够有效地抑制速发型过敏(Type I)的发生以外,还能够有效地抑制起因于硫、含有硫的硫化促进剂的迟发型过敏(Type IV)的发生。

[0093] 除此以外,根据本发明,通过在上述的含羧基共轭二烯系橡胶(A)的胶乳中含有上述特定量的包含3价以上金属的金属化合物(B),从而在制成浸渍成型体等膜成型体的情况下,能够使得到的浸渍成型体等膜成型体的拉伸强度高、伸长率大,除此以外,还能够使其具有柔软的手感。特别是在将浸渍成型体等膜成型体用于手套用途的情况下,除了拉伸强度高、伸长率大以外,穿戴它进行操作时的使用感也尤为重要。然后,本发明人等对这样的使用感进行了研究,结果发现,手感(500%伸长时的应力低)也优异。

[0094] 作为包含3价以上金属的金属化合物(B),只要是包含3价以上的金属的化合物则没有特别限定,可举出铝化合物、钴化合物、锆化合物、钛化合物等,在这些中,从能够使胶乳中所包含的含羧基共轭二烯系橡胶(A)更良好地交联的方面出发,优选铝化合物。

[0095] 作为铝化合物,没有特别限定,可举出例如:氧化铝、氯化铝、氢氧化铝、硝酸铝、硫酸铝、铝金属、硫酸铝铵、溴化铝、氟化铝、硫酸铝·钾、异丙醇铝、铝酸钠、铝酸钾、亚硫酸钠铝等。另外,这些铝化合物能够单独使用,或组合使用2种以上。在这些中,从能够使本发明的作用效果更加显著的方面出发,优选铝酸钠。

[0096] 本发明的胶乳组合物中的包含3价以上金属的金属化合物(B)的含有比例相对于胶乳中所包含的含羧基共轭二烯系橡胶(A)100重量份为0.1~1.5重量份,优选为0.1~1.25重量份,更优选为0.1~1重量份,进一步优选为0.1~0.8重量份,特别优选为0.1~0.6重量份。当包含3价以上金属的金属化合物的含有比例过少时,交联变得不充分,得到的浸渍成型体等膜成型体的拉伸强度差,另一方面,当过多时,在制成浸渍成型体等膜成型体的情况下,得到的浸渍成型体等膜成型体的伸长率小、手感差。

[0097] 含醇性羟基化合物(C)

[0098] 此外,本发明的胶乳组合物优选除了含有上述的含羧基共轭二烯系橡胶(A)的胶乳和包含3价以上金属的金属化合物(B)以外,还含有选自糖类(c1)、糖醇(c2)、羧基酸(c3)以及羧基酸盐(c4)中的至少1种的含醇性羟基化合物(C)。

[0099] 通过还含有含醇性羟基化合物(C),从而能够进一步提高作为胶乳组合物的稳定性,而且在制成浸渍成型体等膜成型体的情况下,除了能够使得到的浸渍成型体等膜成型体的拉伸强度高、伸长率大、具有柔软的手感以外,还能够使其具有高的应力保持率。

[0100] 特别是在使用包含3价以上金属的金属化合物(B)作为交联剂时,通过对这样的包含3价以上金属的金属化合物(B)配合含醇性羟基化合物(C),从而能够使胶乳组合物中的包含3价以上金属的金属化合物(B)的分散状态更加良好,由此能够使作为胶乳组合物的稳定性更加良好,而且,通过包含3价以上金属的金属化合物(B)和含醇性羟基化合物(C)的作用,除了能够使得到的浸渍成型体等膜成型体的拉伸强度高、伸长率大、具有柔软的手感以外,还能够使其具有高的应力保持率。

[0101] 特别是在将浸渍成型体等膜成型体用于手套用途的情况下,如上所述从穿戴它进行操作时的使用感的观点出发,除了拉伸强度高、伸长率大以外,具有柔软的手感也尤为重要,从进一步提高使用感的观点出发,更优选能够有效地防止穿戴后随时间产生松动、松弛(即,由自停止延伸起经过6分钟后的应力 $M_{100}(6)$ 与将浸渍成型体等膜成型体延伸100%时的拉伸应力 $M_{100}(0)$ 的百分比所表示的应力保持率高)。因此,从这样的观点出发,优选除了配合上述的含羧基共轭二烯系橡胶(A)的胶乳和包含3价以上金属的金属化合物(B)以外,还配合含醇性羟基化合物(C),由此能够使作为胶乳组合物的稳定性良好,并且能够使得到

的浸渍成型体等膜成型体的拉伸强度高、伸长率大、500%伸长时的应力(手感)优异,除此以外,还能够使其具有高的应力保持率。

[0102] 本发明所使用的含醇性羟基化合物(C)为选自糖类(c1)、糖醇(c2)、羟基酸(c3)以及羟基酸盐(c4)中的至少1种,在这些中,从能够使得到的浸渍成型体等膜成型体具有更柔软的手感并且具有更高的应力保持率的观点出发,优选使用选自糖醇(c2)和羟基酸盐(c4)中的至少1种。此外,在并用2种以上作为含醇性羟基化合物(C)的情况下,优选组合使用选自糖类(c1)和糖醇(c2)中的至少1种和选自羟基酸(c3)和羟基酸盐(c4)中的至少1种,更优选组合使用糖醇(c2)和羟基酸盐(c4)。

[0103] 作为糖类(c1),只要是单糖类或2个以上的单糖通过糖苷键而结合的多糖类则没有特别限定,可举出例如:赤藓糖、苏糖、核糖、来苏糖、木糖、阿拉伯糖、阿洛糖、塔罗糖、古洛糖、阿卓糖、半乳糖、艾杜糖、赤藓酮糖、木酮糖、核酮糖、阿洛酮糖、果糖、山梨糖、塔格糖等单糖类;海藻糖、麦芽糖、异麦芽糖、纤维二糖、龙胆二糖、蜜二糖、乳糖、蔗糖、帕拉金糖等二糖类;麦芽三糖、异麦芽三糖、潘糖、纤维三糖、甘露糖三糖、茄三糖、松三糖、植物糖、龙胆糖、伞形糖、乳糖、棉子糖等三糖类;麦芽四糖、异麦芽四糖等同质寡糖;水苏糖、纤维四糖、大蒜糖、剪秋罗糖等四糖类;麦芽五糖、异麦芽五糖等五糖类;麦芽六糖、异麦芽六糖等六糖类等。这些可以单独使用1种,或也可以组合使用2种以上。

[0104] 作为糖醇(c2),只要是单糖或多糖类的糖醇则没有特别限定,可举出例如:甘油等三糖醇;赤藓糖醇、D-苏糖醇、L-苏糖醇等四糖醇;D-阿拉伯糖醇、L-阿拉伯糖醇、木糖醇、核糖醇、季戊四醇等五糖醇;季戊四醇;山梨糖醇、D-艾杜糖醇,半乳糖醇,D-葡萄糖醇,甘露醇等六糖醇;庚七醇、鳄梨糖醇等七糖醇;D-赤-D-半乳糖-八糖醇等八糖醇等。这些可以单独使用1种,或也可以组合使用2种以上。在这些中,优选作为碳原子数为6的糖醇的六糖醇,更优选山梨糖醇。

[0105] 作为羟基酸(c3),只要是具有羟基的羧酸即可,没有特别限定,可举出例如:乙醇酸、乳酸、丙醇二酸、甘油酸、2-羟基丁酸、3-羟基丁酸、 γ -羟基丁酸、苹果酸、3-甲基苹果酸、酒石酸、柠草酸、柠檬酸、异柠檬酸、亮氨酸、甲羟戊酸、泛解酸、蓖麻油酸、反蓖麻油酸、脑酮酸、奎尼酸、莽草酸、丝氨酸等脂肪族羟基酸;水杨酸、杂酚酸(高水杨酸、羟基(甲基)安息香酸)、香草酸、西里酸、羟基丙酸、羟基戊酸、羟基己酸、羟基庚酸、羟基辛酸、羟基壬酸、羟基癸酸、羟基十一烷酸、羟基十二烷酸、羟基十三烷酸、羟基十四烷酸、羟基十五烷酸、羟基十七烷酸、羟基十八烷酸、羟基十九烷酸、羟基二十烷酸、蓖麻油酸等单羟基安息香酸衍生物;焦儿茶酸、二羟基苯甲酸、原儿茶酸、龙胆酸、苷色酸等二羟基安息香酸衍生物;没食子酸等三羟基安息香酸衍生物;扁桃酸、苜蓿酸、阿卓乳酸(Atrrola ctic Acid)等苯醋酸衍生物;草木犀酸、根皮酸、香豆酸、伞形酸、咖啡酸、阿魏酸、芥子酸等肉桂酸·氢化肉桂酸衍生物等芳香族羟基酸等。这些可以单独使用1种,或也可以组合使用2种以上。在这些中,优选脂肪族羟基酸,更优选脂肪族 α -羟基酸,进一步优选乙醇酸、乳酸、丙醇二酸、甘油酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸,特别优选乙醇酸。

[0106] 作为羟基酸盐(c4),只要是羟基酸的盐即可,没有特别限定,可举出作为羟基酸(c3)的具体例子所例示的羟基酸的金属盐等,可举出例如钠、钾等碱金属的盐;钙、镁等碱土金属的盐。作为羟基酸盐(c4),可以单独使用1种,或也可以组合使用2种以上。作为羟基酸盐(c4),优选羟基酸的碱金属盐,更优选羟基酸的钠盐。此外,作为构成羟基酸盐(c4)的

羧基酸,优选脂肪族羧基酸,更优选脂肪族 α -羧基酸,进一步优选乙醇酸、乳酸、丙醇二酸、甘油酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸,特别优选乙醇酸。即,作为羧基酸盐(c4),特别优选乙醇酸钠。

[0107] 本发明的胶乳组合物中的含醇性羧基化合物(C)的含量相对于包含3价以上金属的金属化合物(B)以“包含3价以上金属的金属化合物(B):含醇性羧基化合物(C)”的重量比计优选为1:0.1~1:50的范围的量,更优选为1:0.2~1:45的范围的量,进一步优选为1:0.3~1:30的范围的量。通过将含醇性羧基化合物(C)相对于包含3价以上金属的金属化合物(B)的含量设为上述范围,从而能够进一步提高含醇性羧基化合物(C)的添加效果。

[0108] 另外,就含醇性羧基化合物(C)的含量而言,相对于包含3价以上金属的金属化合物(B)的含量只要为上述范围的量即可,但作为相对于胶乳中所包含的含羧基共轭二烯系橡胶(A)的含量100重量份,优选为0.03~15重量份,更优选为0.05~10重量份。

[0109] 本发明的胶乳组合物能够通过例如在含羧基共轭二烯系橡胶(A)的胶乳中配合包含3价以上金属的金属化合物(B)和根据需要而使用的含醇性羧基化合物(C)而得到。作为在含羧基共轭二烯系橡胶(A)的胶乳中配合包含3价以上金属的金属化合物(B)和根据需要而使用的含醇性羧基化合物(C)的方法,没有特别限定,从能够使包含3价以上金属的金属化合物(B)和根据需要而使用的含醇性羧基化合物(C)良好地分散于所得到的胶乳组合物中的观点出发,优选将包含3价以上金属的金属化合物(B)和根据需要而使用的含醇性羧基化合物(C)溶解于水或醇、在水溶液或醇溶液的状态进行添加。此外,为了在使其溶解时对溶液给予稳定性,优选加入螯合剂、缓冲剂等这样的稳定剂。

[0110] 此外,在本发明的胶乳组合物中,除了加入上述的含羧基共轭二烯系橡胶(A)的胶乳、包含3价以上金属的金属化合物(B)以及根据需要而使用的含醇性羧基化合物(C)以外,也可以根据期望配合填充剂、pH调节剂、增粘剂、抗老化剂、分散剂、颜料、填充剂、软化剂等。

[0111] 本发明的胶乳组合物的固体成分浓度优选为10~40重量%,更优选为15~35重量%。此外,本发明的胶乳组合物的pH优选为7.5~12.0,更优选为7.5~11.0,进一步优选为7.5~9.4,特别优选为7.5~9.2。

[0112] 浸渍成型体

[0113] 本发明的浸渍成型体可通过将上述的本发明的胶乳组合物浸渍成型而得到。

[0114] 作为浸渍成型法,只要采用通常的方法即可,可举出例如直接浸渍法、阳极凝结浸渍法、迪克(Teague)凝结浸渍法等。其中,从易于得到具有均匀厚度的浸渍成型体的方面出发,优选阳极凝结浸渍法。

[0115] 在阳极凝结浸渍法的情况下,例如在将浸渍成型用模浸渍于凝固剂溶液而使凝固剂附着于该模表面后,将其浸渍于胶乳组合物,从而在该模表面形成浸渍成型层。

[0116] 作为凝固剂,可举出例如氯化钡、氯化钙、氯化镁、氯化锌、氯化铝等卤化金属;硝酸钡、硝酸钙、硝酸锌等硝酸盐;醋酸钡、醋酸钙、醋酸锌等醋酸盐;硫酸钙、硫酸镁、硫酸铝等硫酸盐等。其中,优选氯化钙和硝酸钙。

[0117] 凝固剂通常以水、醇或它们的混合物的溶液的形式来使用。凝固剂浓度通常为5~50重量%,优选为10~35重量%。

[0118] 得到的浸渍成型层通常实施加热处理而进行交联。在实施加热处理前,可以在水、

优选在30~70℃的温水中浸渍1~60分钟左右,除去水溶性杂质(例如,剩余的乳化剂、凝固剂等)。除去水溶性杂质的操作可以在对浸渍成型层进行加热处理后进行,从能够更有效地除去水溶性杂质的方面出发,优选在加热处理前进行。

[0119] 浸渍成型层的交联通常通过在80~150℃的温度、实施优选10~130分钟的加热处理来进行。作为加热的方法,能够采用利用红外线、加热空气的外部加热或利用高频的内部加热的方法。其中,优选利用加热空气的外部加热。

[0120] 然后,通过从浸渍成型用模脱离交联了的浸渍成型层,从而以膜状的模成型体的形式得到浸渍成型体。作为脱离方法,能够采用用手从成型用模剥离、利用水压、压缩空气的压力剥离的方法。另外,在脱离后,可以进一步在60~120℃的温度进行10~120分钟的加热处理。

[0121] 膜成型体的膜厚优选为0.03~0.50mm,更优选为0.05~0.40mm,特别优选为0.08~0.30mm。另外,本发明的膜成型体除了使用将上述的本发明的胶乳组合物浸渍成型的方法以外,只要是能够将上述的本发明的胶乳组合物成型成膜状的方法(例如,涂敷法等)则可以使用任一种的方法而得到。

[0122] 包含本发明的浸渍成型体的本发明的膜成型体由于是使用上述的本发明的胶乳组合物而得到的,因此除了能够抑制速发型过敏(Type I)的发生以外还能够抑制迟发型过敏(Type IV)的发生,而且拉伸强度高、伸长率大,具有柔软的手感,因此优选用于手套用途尤其是手术用手套。或者,包含本发明的浸渍成型体的本发明的膜成型体除了能够用于手套以外,还能够用于奶瓶用奶嘴、吸管、管、水枕、气囊套(balloon sack)、导尿管、避孕套等医疗用品;气球、木偶、球等玩具;加压成型用袋、气体贮藏用袋等工业用品;指套等。

[0123] 实施例

[0124] 以下,基于详细的实施例进一步对本发明进行说明,但是本发明并不限于这些实施例。另外,在以下中,只要没有特别限定,“份”为重量基准。此外,试验、评价如下所述。

[0125] 拉伸强度、断裂时伸长率、500%伸长时的应力

[0126] 由作为实施例和比较例中得到的浸渍成型体的橡胶手套根据ASTM D-412使用哑铃(Die-C:哑铃公司制造)制作哑铃形状的试验片。接着,将得到的试验片以500mm/分钟的拉伸速度拉伸,测定断裂时的拉伸强度、断裂时的伸长率以及500%伸长时的应力。此外,拉伸强度和断裂时伸长率越高越好。此外,500%伸长时的应力越小,越具有柔软的手感,因此优选。

[0127] 应力保持率

[0128] 由作为实施例和比较例中得到的浸渍成型体的橡胶手套根据ASTM D-412使用哑铃(Die-C:哑铃公司制造)制作哑铃形状的试验片,以500mm/分钟的速度对该试验片的两端施加拉伸应力,在该试验片的标准区间20mm延伸至2倍(100%)的时刻,停止延伸,并且测定拉伸应力 $M_{100}(0)$,此外,测定保持该状态6分钟后的拉伸应力 $M_{100}(6)$ 。然后,将 $M_{100}(6)$ 与 $M_{100}(0)$ 的百分比(即, $M_{100}(6)/M_{100}(0)$ 的百分比)作为应力保持率。应力保持率越大,越难引起伴随着手套的使用的疲劳(松动、松弛),因此优选。另外,对实施例2-1~2-9、3-1~3-9、4-1~4-8、比较例2-1~2-3、4-1、4-2进行了应力保持率的测定。

[0129] 制造例1

[0130] 含羧基腈橡胶(a1-1)的胶乳的制造

[0131] 在聚合反应器中,加入34份的丙烯腈、62.5份的1,3-丁二烯、3.5份的甲基丙烯酸、0.4份的叔十二烷基硫醇、132份的离子交换水、3份的十二烷基苯磺酸钠、0.5份的 β -萘磺酸福尔马林缩合物钠盐、0.3份的过硫酸钾、及0.05份的乙二胺四醋酸钠,将聚合温度保持在37℃引发聚合。然后,在聚合转化率达到70%的时刻,将聚合温度升温到44℃,继续使其反应直到聚合转化率达到95%,然后,添加0.1份的二甲基二硫代氨基甲酸钠作为聚合终止剂而终止聚合反应。然后,从得到的共聚物胶乳中减压蒸馏出未反应单体后,调节固体成分浓度和pH,得到固体成分浓度为40%、pH为7.5的含羧基腈橡胶(a1-1)的胶乳。得到的胶乳中所包含的含羧基腈橡胶(a1-1)的组成为:丙烯腈单元34.0重量%、1,3-丁二烯单元62.5重量%、甲基丙烯酸单元3.5重量%。

[0132] 制造例2

[0133] 含羧基腈橡胶(a1-2)的胶乳的制造

[0134] 将丙烯腈的使用量由34份变更为36份,将1,3-丁二烯的使用量由62.5份变更为61份,将甲基丙烯酸的使用量由3.5份变更为3份,除此以外,与制造例1同样地进行,得到固体成分浓度为40%、pH为7.5的含羧基腈橡胶(a1-2)的胶乳。得到的胶乳中所包含的含羧基腈橡胶(a1-2)的组成为:丙烯腈单元36.0重量%、1,3-丁二烯单元61.0重量%、甲基丙烯酸单元3.0重量%。

[0135] 制造例3

[0136] 含羧基腈橡胶(a1-3)的胶乳的制造

[0137] 将丙烯腈的使用量由34份变更为28.0份,将1,3-丁二烯的使用量由62.5份变更为68.5份,除此以外,与制造例1同样地进行,得到固体成分浓度为40%、pH为7.5的含羧基腈橡胶(a1-3)的胶乳。得到的胶乳中所包含的含羧基腈橡胶(a1-3)的组成为:丙烯腈单元28.0重量%、1,3-丁二烯单元68.5重量%、甲基丙烯酸单元3.5重量%。

[0138] 制造例4

[0139] 含羧基腈橡胶(a1-4)的胶乳的制造

[0140] 将丙烯腈的使用量由34份变更为30.5份,将1,3-丁二烯的使用量由62.5份变更为63.5份,将甲基丙烯酸的使用量由3.5份变更为6份,并且将从得到的共聚物胶乳中减压蒸馏出未反应单体后的pH由7.5变更为7.0,除此以外,与制造例1同样地进行,得到固体成分浓度为40%、pH为7.0的含羧基腈橡胶(a1-4)的胶乳。得到的胶乳中所包含的含羧基腈橡胶(a1-4)的组成为:丙烯腈单元30.5重量%、1,3-丁二烯单元63.5重量%、甲基丙烯酸单元6.0重量%。

[0141] 制造例5

[0142] 含羧基腈橡胶(a1-5)的胶乳的制造

[0143] 在装有搅拌机的耐压聚合反应容器中,加入63份的1,3-丁二烯、34份的丙烯腈、3份的甲基丙烯酸、0.25份的叔十二烷基硫醇作为链转移剂、132份的去离子水、3份的十二烷基苯磺酸钠、1份的 β -萘磺酸福尔马林缩合物钠、0.3份的过硫酸钾、及0.005份的乙二胺四醋酸钠,将聚合温度保持在37℃引发聚合。然后,在聚合转化率达到70%的时刻,将聚合温度升温到43℃,继续使其反应直到聚合转化率达到95%,然后,添加0.1份的二甲基二硫代氨基甲酸钠作为聚合终止剂而终止聚合反应。然后,从得到的共聚物胶乳中减压蒸馏出未反应单体后,调节固体成分浓度和pH,由此得到固体成分浓度为40%、pH为8.0的含羧基腈

橡胶(a1-5)的胶乳。得到的含羧基腈橡胶(a1-5)的组成为:1,3-丁二烯单元63重量%、丙烯腈单元34重量%、甲基丙烯酸单元3重量%。

[0144] 制造例6

[0145] 含羧基苯乙烯-丁二烯橡胶(a2-1)的胶乳的制造

[0146] 在装有搅拌机的耐压容器中,加入50份的去离子交换水、0.3份的十二烷基苯磺酸钠、0.4份的叔十二烷基硫醇、63份的1,3-丁二烯、34份的苯乙烯、以及3份的甲基丙烯酸,得到单体乳液。在与其不同的另外的装有搅拌机的耐压聚合反应容器中,加入40份的去离子交换水、0.2份的十二烷基苯磺酸钠、0.35份的碳酸氢钠、0.05份的乙二胺四醋酸钠,边搅拌混合边升温到70℃。然后,向其中添加0.5份的过硫酸钾后,立刻开始添加上述得到的单体乳液,边搅拌混合边历经5小时连续添加。添加单体乳液结束后,以3重量%水溶液的形式添加0.2份的过硫酸钾,在聚合转化率达到90%时,升温到85℃,进而继续反应3小时,在聚合转化率为95%的时刻添加0.1份的二甲基二硫代氨基甲酸钠作为聚合终止剂而终止聚合反应。然后,从得到的共聚物的胶乳中减压蒸馏出未反应单体后,调节固体成分浓度和pH,由此得到固体成分浓度为40重量%、pH为8.0的含羧基苯乙烯-丁二烯橡胶(a2-1)的胶乳。得到的含羧基苯乙烯-丁二烯橡胶(a2-1)的组成为:1,3-丁二烯单元63重量%、苯乙烯单元34重量%、甲基丙烯酸单元3重量%。

[0147] 制造例7

[0148] 含羧基丁二烯橡胶(a3-1)的胶乳

[0149] 在装有搅拌机的耐压聚合反应容器中,加入97份的1,3-丁二烯、3份的甲基丙烯酸、0.8份的叔十二烷基硫醇作为链转移剂、132份的去离子水、3份的十二烷基苯磺酸钠、1份的β-萘磺酸福尔马林缩合物钠、0.3份的过硫酸钾、及0.005份的乙二胺四醋酸钠,将聚合温度保持在37℃,引发聚合。然后,在聚合转化率达到70%的时刻,将聚合温度升温到43℃,继续使其反应直到聚合转化率达到95%,然后,添加0.1份的二甲基二硫代氨基甲酸钠作为聚合终止剂而终止聚合反应。然后,从得到的共聚物的胶乳中减压蒸馏出未反应单体后,调节固体成分浓度和pH,由此得到固体成分浓度为40重量%、pH为8.0的含羧基丁二烯橡胶(a3-1)的胶乳。得到的含羧基丁二烯橡胶(a3-1)的组成为:1,3-丁二烯单元97重量%、甲基丙烯酸单元3重量%。

[0150] 制造例8

[0151] 含羧基腈橡胶(a1-6)的胶乳的制造

[0152] 在装有搅拌机的耐压聚合反应容器中,加入63份的1,3-丁二烯、34份的丙烯腈、3份的甲基丙烯酸、0.25份的叔十二烷基硫醇作为链转移剂、132份的去离子水、3份的十二烷基苯磺酸钠、1份的β-萘磺酸福尔马林缩合物钠、0.01份的连二亚硫酸钠,将聚合反应容器温度保持在5℃。然后,将混合了6份的离子交换水、0.020份的乙二胺四醋酸钠、0.002份的硫酸亚铁、0.003份的甲醛次硫酸钠而成的产物添加到聚合反应容器中,添加0.004份的1,1,3,3-四甲基丁基氢过氧化物并保持在温度5℃,引发聚合。然后,使其反应直到聚合转化率达到95%,然后,添加0.1份的二甲基二硫代氨基甲酸钠作为聚合终止剂而终止聚合反应。另外,聚合反应中的反应体系的温度保持在5~10℃的范围。然后,从得到的共聚物的胶乳中减压蒸馏出未反应单体后,调节固体成分浓度和pH,由此得到固体成分浓度为40重量%、pH为8.0的含羧基腈橡胶(a1-6)的胶乳。对得到的胶乳中所包含的含羧基腈橡胶(a1-

6) 的甲乙酮不溶解分量以及在甲乙酮中的溶胀度进行测定, 结果为: 甲乙酮不溶解分量为80重量%、在甲乙酮中的溶胀度为45倍。得到的含羧基腈橡胶(a1-6)的组成为: 1,3-丁二烯单元63重量%、丙烯腈单元34重量%、甲基丙烯酸单元3重量%。

[0153] 制造例9

[0154] 含羧基苯乙烯-丁二烯橡胶(a2-1)的胶乳的制造

[0155] 在装有搅拌机的耐压聚合反应容器中, 加入63份的1,3-丁二烯、34份的苯乙烯、3份的甲基丙烯酸、0.4份的叔十二烷基硫醇作为链转移剂、132份的去离子水、1.5份的十二烷基苯磺酸钠、1份的 β -萘磺酸福尔马林缩合物钠、以及0.01份的连二亚硫酸钠, 将聚合反应容器温度保持在10℃。然后, 将混合了6份的离子交换水、0.05份的乙二胺四醋酸钠、0.006份的硫酸亚铁、0.05份的甲醛次硫酸钠而成的产物添加到聚合反应容器中, 添加0.15份的二异丙基苯氢过氧化物并保持在温度10℃, 引发聚合。在聚合转化率为50%、70%的时刻, 分别向聚合反应容器中添加1.2份的去离子交换水、0.5份的十二烷基苯磺酸钠。然后, 使其反应直到聚合转化率达到95%, 然后, 添加0.1份的二甲基二硫代氨基甲酸钠作为聚合终止剂而终止聚合反应。另外, 聚合反应中的反应体系的温度保持在10~15℃的范围。然后, 从得到的共聚物的胶乳中减压蒸馏出未反应单体后, 调节固体成分浓度和pH, 由此得到固体成分浓度为40重量%、pH为8.0的含羧基苯乙烯-丁二烯橡胶(a2-2)的胶乳。对得到的胶乳中所包含的含羧基苯乙烯-丁二烯橡胶(a2-2)的甲乙酮不溶解分量以及在甲乙酮中的溶胀度进行测定, 结果为: 甲乙酮不溶解分量为70重量%、在甲乙酮中的溶胀度为60倍。得到的含羧基苯乙烯-丁二烯橡胶(a2-2)的组成为: 1,3-丁二烯单元63重量%、苯乙烯单元34重量%、甲基丙烯酸单元3重量%。

[0156] 制造例10

[0157] 含羧基丁二烯橡胶(a3-2)的胶乳

[0158] 在装有搅拌机的耐压聚合反应容器中, 加入97份的1,3-丁二烯、3份的甲基丙烯酸、0.4份的叔十二烷基硫醇作为链转移剂、135份的去离子水、1.5份的十二烷基苯磺酸钠、1份的 β -萘磺酸福尔马林缩合物钠、0.01份的连二亚硫酸钠, 将聚合反应容器温度保持在10℃。然后, 将混合了6份的离子交换水、0.02份的乙二胺四醋酸钠、0.008份的硫酸亚铁、0.05份的甲醛次硫酸钠而成的产物添加到聚合反应容器中, 添加0.05份的二异丙基苯氢过氧化物并保持在温度10℃, 引发聚合。在聚合转化率为60%、80%的时刻, 分别向聚合反应容器中添加1.2份的去离子交换水、0.5份的十二烷基苯磺酸钠。此外, 在聚合转化率达到60%的时刻, 添加0.01份的二异丙基苯氢过氧化物。然后, 使其反应直到聚合转化率达到95%, 然后, 添加0.1份的二甲基二硫代氨基甲酸钠作为聚合终止剂而终止聚合反应。另外, 聚合反应中的反应体系的温度保持在10~15℃的范围。然后, 从得到的共聚物的胶乳中减压蒸馏出未反应单体后, 调节固体成分浓度和pH, 由此得到固体成分浓度为40重量%、pH为8.0的含羧基丁二烯橡胶(a3-2)的胶乳。对得到的胶乳中所包含的含羧基丁二烯橡胶(a3-2)的甲乙酮不溶解分量以及在甲乙酮中的溶胀度进行测定, 结果为: 甲乙酮不溶解分量为65重量%、在甲乙酮中的溶胀度为80倍。得到的含羧基丁二烯橡胶(a3-2)的组成为: 1,3-丁二烯单元97重量%、甲基丙烯酸单元3重量%。

[0159] 制造例11

[0160] 含羧基腈橡胶(a1-7)的胶乳的制造

[0161] 将作为链转移剂的叔十二烷基硫醇的使用量变更为0.50份,除此以外,与制造例5同样地进行,得到含羧基腈橡胶(a1-7)的胶乳。对得到的胶乳中所包含的含羧基腈橡胶(a1-7)的甲乙酮不溶解分量以及在甲乙酮中的溶胀度进行测定,结果为:甲乙酮不溶解分量为75重量%、在甲乙酮中的溶胀度为30倍。此外,得到的含羧基腈橡胶(a1-7)的组成为:1,3-丁二烯单元63重量%、丙烯腈单元34重量%、甲基丙烯酸单元3重量%。

[0162] 制造例12

[0163] 含羧基腈橡胶(a1-8)的胶乳的制造

[0164] 将作为链转移剂的叔十二烷基硫醇的使用量变更为0.80份,除此以外,与制造例5同样地进行,得到含羧基腈橡胶(a1-8)的胶乳。对得到的胶乳中所包含的含羧基腈橡胶(a1-8)的甲乙酮不溶解分量以及在甲乙酮中的溶胀度进行测定,结果为:甲乙酮不溶解分量为55重量%、在甲乙酮中的溶胀度为60倍。此外,得到的含羧基腈橡胶(a1-8)的组成为:1,3-丁二烯单元63重量%、丙烯腈单元34重量%、甲基丙烯酸单元3重量%。

[0165] 制造例13

[0166] 含羧基腈橡胶(a1-9)的胶乳的制造

[0167] 在装有搅拌机的耐压聚合反应容器中,加入62.5份的1,3-丁二烯、34份的丙烯腈、3份的甲基丙烯酸、0.5份的作为含酰胺基单体的N-羟甲基丙烯酰胺、0.25份的叔十二烷基硫醇作为链转移剂、132份的去离子水、3份的十二烷基苯磺酸钠、1份的β-萘磺酸福尔马林缩合物钠,将聚合反应容器温度保持在5℃。然后,将混合了6份的离子交换水、0.020份的乙二胺四醋酸钠、0.002份的硫酸亚铁、0.003份的甲醛次硫酸钠而成的产物添加到聚合反应容器中,添加0.004份的1,1,3,3-四甲基丁基氢过氧化物,引发聚合。使其反应直到聚合转化率达到95%,然后,添加0.1份的二甲基二硫代氨基甲酸钠作为聚合终止剂而终止聚合反应。然后,从得到的共聚物的胶乳中减压蒸馏出未反应单体后,调节固体成分浓度和pH,得到固体成分浓度为40重量%、pH为8.0的含羧基腈橡胶(a1-9)的胶乳。得到的含羧基腈橡胶(a1-9)的组成为:1,3-丁二烯单元62.5重量%、丙烯腈单元34重量%、甲基丙烯酸单元3重量%、N-羟甲基丙烯酰胺单元0.5重量%。

[0168] 制造例14

[0169] 含羧基腈橡胶(a1-10)的胶乳的制造

[0170] 代替作为含酰胺基单体的N-羟甲基丙烯酰胺,使用0.5份的作为含环氧基单体的甲基丙烯酸缩水甘油酯,除此以外,与制造例13同样地进行,得到含羧基腈橡胶(a1-10)的胶乳。得到的含羧基腈橡胶(a1-10)的组成为:1,3-丁二烯单元62.5重量%、丙烯腈单元34重量%、甲基丙烯酸单元3重量%、甲基丙烯酸缩水甘油酯单元0.5重量%。

[0171] 制造例15

[0172] 含羧基腈橡胶(a1-11)的胶乳的制造

[0173] 将1,3-丁二烯的使用量变更为61份,将作为含酰胺基单体的N-羟甲基丙烯酰胺的使用量变更为2.0份,除此以外,与制造例13同样地进行,得到含羧基腈橡胶(a1-11)的胶乳。得到的含羧基腈橡胶(a1-11)的组成为:1,3-丁二烯单元61重量%、丙烯腈单元34重量%、甲基丙烯酸单元3重量%、N-羟甲基丙烯酰胺单元2.0重量%。

[0174] 制造例16

[0175] 含羧基腈橡胶(a1-12)的胶乳的制造

[0176] 将1,3-丁二烯的使用量变更为61份,将作为含环氧基单体的甲基丙烯酸缩水甘油酯的使用量变更为2.0份,除此以外,与制造例14同样地进行,得到含羧基腈橡胶(a1-12)的胶乳。得到的含羧基腈橡胶(a1-12)的组成为:1,3-丁二烯单元61重量%、丙烯腈单元34重量%、甲基丙烯酸单元3重量%、甲基丙烯酸缩水甘油酯单元2.0重量%。

[0177] 制造例17

[0178] 含羧基苯乙烯-丁二烯橡胶(a2-3)的胶乳的制造

[0179] 在装有搅拌机的耐压容器中,加入50份的去离子交换水、0.3份的十二烷基苯磺酸钠、0.4份的叔十二烷基硫醇作为链转移剂、62.5份的1,3-丁二烯、34份的苯乙烯、3份的甲基丙烯酸、0.5份的作为含酰胺基单体的N-羟甲基丙烯酰胺,得到单体乳液。在与其不同的另外的装有搅拌机的耐压聚合反应容器中,加入40份的去离子交换水、0.2份的十二烷基苯磺酸钠、0.35份的碳酸氢钠、0.05份的乙二胺四醋酸钠,边搅拌混合边升温到70℃。然后,向其中添加0.5份的过硫酸钾后,立刻开始添加上述得到的单体乳液,边搅拌混合边历经5小时连续添加。添加单体乳液结束后,以3重量%水溶液的形式添加0.2份的过硫酸钾,在聚合转化率达到90%时,升温到85℃,进而继续反应3小时,在聚合转化率为95%的时刻添加0.1份的二甲基二硫代氨基甲酸钠作为聚合终止剂而终止聚合反应。然后,从得到的共聚物的胶乳中减压蒸馏出未反应单体后,调节固体成分浓度和pH,由此得到固体成分浓度为40重量%、pH为8.0的含羧基苯乙烯-丁二烯橡胶(a2-3)的胶乳。得到的含羧基苯乙烯-丁二烯橡胶(a2-3)的组成为:1,3-丁二烯单元62.5重量%、苯乙烯单元34重量%、甲基丙烯酸单元3重量%、N-羟甲基丙烯酰胺单元0.5重量%。

[0180] 制造例18

[0181] 含羧基苯乙烯-丁二烯橡胶(a2-4)的胶乳的制造

[0182] 代替作为含酰胺基单体的N-羟甲基丙烯酰胺,使用0.5份的作为含环氧基单体的甲基丙烯酸缩水甘油酯,除此以外,与制造例17同样地进行,得到含羧基苯乙烯-丁二烯橡胶(a2-4)的胶乳。得到的含羧基苯乙烯-丁二烯橡胶(a2-4)的组成为:1,3-丁二烯单元62.5重量%、苯乙烯单元34重量%、甲基丙烯酸单元3重量%、甲基丙烯酸缩水甘油酯单元0.5重量%。

[0183] 制造例19

[0184] 含羧基丁二烯橡胶(a3-3)的胶乳

[0185] 在装有搅拌机的耐压聚合反应容器中,加入96.5份的1,3-丁二烯、3份的甲基丙烯酸、0.5份的作为含酰胺基单体的N-羟甲基丙烯酰胺、0.8份的叔十二烷基硫醇作为链转移剂、132份的去离子水、3份的十二烷基苯磺酸钠、1份的β-萘磺酸福尔马林缩合物钠、0.3份的过硫酸钾、及0.005份的乙二胺四醋酸钠,将聚合温度保持在37℃,引发聚合。然后,在聚合转化率达到70%的时刻,将聚合温度升温到43℃,继续使其反应直到聚合转化率达到95%,然后,添加0.1份的二甲基二硫代氨基甲酸钠作为聚合终止剂而终止聚合反应。然后,从得到的共聚物的胶乳中减压蒸馏出未反应单体后,调节固体成分浓度和pH,由此得到固体成分浓度为40重量%、pH为8.0的含羧基丁二烯橡胶(a3-3)的胶乳。得到的含羧基丁二烯橡胶(a3-3)的组成为:1,3-丁二烯单元96.5重量%、甲基丙烯酸单元3重量%、N-羟甲基丙烯酰胺单元0.5重量%。

[0186] 制造例20

[0187] 含羧基丁二烯橡胶(a3-4)的胶乳

[0188] 代替作为含酰胺基单体的N-羟甲基丙烯酰胺,使用0.5份的作为含环氧基单体的甲基丙烯酸缩水甘油酯,除此以外,与制造例19同样地进行,得到含羧基丁二烯橡胶(a3-4)的胶乳。得到的含羧基丁二烯橡胶(a3-4)的组成为:1,3-丁二烯单元96.5重量%、甲基丙烯酸单元3重量%、甲基丙烯酸缩水甘油酯单元0.5重量%。

[0189] 实施例1-1

[0190] 胶乳组合物的制备

[0191] 在250份的制造例1中得到的含羧基腈橡胶(a1-1)的胶乳(以含羧基腈橡胶(a1-1)换算为100份)中,加入去离子水而将固体成分浓度调节为35重量%,接着,加入以铝酸钠换算为0.4份的铝酸钠水溶液。然后,使用氢氧化钾将上述组合物的pH调节为8.3后,进一步加入去离子水而将固体成分浓度调节为30重量%,由此得到胶乳组合物。另外,对得到的胶乳组合物根据需要进行通过过滤而除去胶乳组合物中的凝聚物等的操作(在后述的实施例1-2~1-5、比较例1-1~1-4中,也根据需要同样地进行除去凝聚物等的操作。)

[0192] 浸渍成型体的制造

[0193] 将13份的硝酸钙、0.05份的作为非离子性乳化剂的聚乙二醇辛基苯醚及87份的水混合,由此制备凝固剂水溶液。接着,将预先加热到70℃的陶瓷制手套模具在该凝固剂水溶液中浸渍5秒,提拉出后,在温度70℃、10分钟条件下干燥,使凝固剂附着于手套模具。然后,将附着有凝固剂的手套模具浸渍在上述得到的胶乳组合物中10秒,提拉出后,在50℃的温水中浸渍90秒,使水溶性杂质溶出,将浸渍成型层形成于手套模具。

[0194] 接着,将形成了浸渍成型层的手套模具在温度125℃、25分钟条件下进行加热处理,使浸渍成型层交联,从手套模具剥离经交联的浸渍成型层,得到浸渍成型体(橡胶手套)。然后,对得到的浸渍成型体(橡胶手套)进行拉伸强度、断裂时伸长率以及500%伸长时的应力的各种测定。结果示于表1。

[0195] 实施例1-2

[0196] 在制备胶乳组合物时,将铝酸钠水溶液的添加量变更为以铝酸钠换算为0.2份,将组合物的pH调节为8.5,除此以外,与实施例1-1同样地进行,制造胶乳组合物和浸渍成型体(橡胶手套),同样地进行评价。结果示于表1。

[0197] 实施例1-3

[0198] 在制备胶乳组合物时,代替制造例1中得到的含羧基腈橡胶(a1-1)的胶乳,使用制造例2中得到的含羧基腈橡胶(a1-2)的胶乳(以含羧基腈橡胶(a1-2)换算为100份),并且将铝酸钠水溶液的添加量调节到以铝酸钠换算为0.3份,将组合物的pH调节为8.5,除此以外,与实施例1-1同样地进行,制造胶乳组合物和浸渍成型体(橡胶手套),同样地进行评价。结果示于表1。

[0199] 实施例1-4

[0200] 在制备胶乳组合物时,代替制造例1中得到的含羧基腈橡胶(a1-1)的胶乳,使用制造例3中得到的含羧基腈橡胶(a1-3)的胶乳(以含羧基腈橡胶(a1-3)换算为100份),将组合物的pH调节为8.3,除此以外,与实施例1-2同样地进行,制造胶乳组合物和浸渍成型体(橡胶手套),同样地进行评价。结果示于表1。

[0201] 实施例1-5

[0202] 在制备胶乳组合物时,代替制造例1中得到的含羧基腈橡胶(a1-1)的胶乳,使用制造例4中得到的含羧基腈橡胶(a1-4)的胶乳(以含羧基腈橡胶(a1-4)换算为100份),并且将组合物的pH调节为7.5,除此以外,与实施例1-2同样地进行,制造胶乳组合物和浸渍成型体(橡胶手套),同样地进行评价。结果示于表1。

[0203] 比较例1-1

[0204] 在制备胶乳组合物时,不添加铝酸钠水溶液,将pH调节为8.4,除此以外,与实施例1-1同样地进行,制造胶乳组合物和浸渍成型体(橡胶手套),同样地进行评价。结果示于表1。

[0205] 比较例1-2

[0206] 在制备胶乳组合物时,代替铝酸钠水溶液,使用1份的硫(交联剂)、0.5份的二丁基二硫代氨基甲酸锌(硫化促进剂)、以及1.2份的氧化锌,将pH调节为8.5,除此以外,与实施例1-1同样地进行,制造胶乳组合物和浸渍成型体(橡胶手套),同样地进行评价。结果示于表1。

[0207] 比较例1-3

[0208] 在制备胶乳组合物时,代替铝酸钠水溶液,使用1.5份的氧化锌,除此以外,与实施例1-1同样地进行,制造胶乳组合物和浸渍成型体(橡胶手套),同样地进行评价。结果示于表1。

[0209] 比较例1-4

[0210] 在制备胶乳组合物时,将铝酸钠水溶液的添加量变更为以铝酸钠换算为2.0份,除此以外,与实施例1-1同样地进行,制造胶乳组合物和浸渍成型体(橡胶手套),同样地进行评价。结果示于表1。

[0211] [表1]

[0212]

表 1

	实施例					比较例				
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5
含羧基共轭二烯系橡胶的种类	(a1-1)	(a1-1)	(a1-2)	(a1-3)	(a1-4)	(a1-1)	(a1-1)	(a1-1)	(a1-1)	(a1-1)
含羧基共轭二烯系橡胶的组成										
1,3-丁二烯单元 (重量%)	62.5	62.5	61.0	68.5	63.5	62.5	62.5	62.5	62.5	62.5
丙烯腈单元 (重量%)	34.0	34.0	36.0	28.0	30.5	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0
甲基丙烯酸单元 (重量%)	3.5	3.5	3.0	3.5	6.0	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
含羧基共轭二烯系橡胶的制造条件										
乳液聚合温度 (°C)	37-45	37-45	37-45	37-45	37-45	37-45	37-45	37-45	37-45	37-45
链转移剂相对于100份的单体混合物的使用量 (份)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
胶乳组合物的配合										
含羧基橡胶 (份)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
铝酸钠 (份)	0.4	0.2	0.3	0.2	0.2	-	-	-	-	2.0
硫 (份)	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-
二丁基二硫代氨基甲酸锌 (份)	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-
氧化锌 (份)	-	-	-	-	-	-	-	1.2	1.5	-
浸渍成型体的评价										
浸渍成型体的拉伸强度 (MPa)	20.5	19.6	21.6	14.0	22.8	8.3	28.3	24.2	26.4	26.4
浸渍成型体的断裂时伸长率 (%)	730	760	730	710	650	980	610	630	640	640
浸渍成型体的500%伸长时的应力 (MPa)	3.1	2.8	3.0	2.3	5.3	1.8	15.7	13.8	7.5	7.5

[0213] 实施例1-1~1-5、比较例1-1~1-4的评价

[0214] 如表1所示,使用含有含羧基共轭二烯系橡胶(A)的胶乳以及包含3价以上金属的金属化合物(B)、且包含3价以上金属的金属化合物(B)的含有比例相对于100重量份的含羧基共轭二烯系橡胶(A)为0.1~1.5重量份的胶乳组合物而得到的浸渍成型体(橡胶手套),其拉伸强度和伸长率大,具有柔软的手感(500%伸长时的应力小)(实施例1-1~1-5)。

[0215] 另一方面,在未配合包含3价以上金属的金属化合物(B)的情况下,浸渍成型体(橡胶手套)的拉伸强度差(比较例1-1)。

[0216] 在代替包含3价以上金属的金属化合物(B)而将硫与硫化促进剂及氧化锌组合使

用的情况下,伸长率小,500%伸长时的应力差(比较例1-2)。另外认为,在比较例1-2中,由于包含硫和硫化促进剂,所以也无法抑制迟发型过敏(Type IV)的产生。

[0217] 此外,在代替包含3价以上金属的金属化合物(B)而单独使用氧化锌的情况下,伸长率小,500%伸长时的应力差(比较例1-3)。

[0218] 进而,在包含3价以上金属的金属化合物(B)的配合量过多的情况下,伸长率小,500%伸长时的应力差(比较例1-4)。

[0219] 实施例2-1

[0220] 胶乳组合物的制备

[0221] 在250份的制造例5中得到的含羧基腈橡胶(a1-5)的胶乳(以含羧基腈橡胶(a1-5)换算为100份)中,加入使0.5份的铝酸钠、0.75份的山梨糖醇、0.75份的乙醇酸钠水溶了的混合水溶液。然后,向其中加入去离子水,将固体成分浓度调节为30重量%,由此得到胶乳组合物。

[0222] 浸渍成型体的制造

[0223] 将30份的硝酸钙、0.05份的作为非离子性乳化剂的聚乙二醇辛基苯醚及70份的水混合,由此制备凝固剂水溶液。接着,将预先加热到70℃的陶瓷制手套模具在该凝固剂水溶液中浸渍5秒,提拉出后,在温度70℃、10分钟的条件干燥,使凝固剂附着于手套模具。然后,将附着有凝固剂的手套模具浸渍在上述得到的胶乳组合物中10秒,提拉出后,在50℃的温水中浸渍90秒,使水溶性杂质溶出,将浸渍成型层形成于手套模具。

[0224] 接着,将形成了浸渍成型层的手套模具在温度125℃、25分钟的条件下进行加热处理,使浸渍成型层交联,从手套模具剥离经交联的浸渍成型层,得到浸渍成型体(橡胶手套)。然后,按照上述方法,对得到的浸渍成型体(橡胶手套)进行拉伸强度、断裂时伸长率、500%伸长时的应力以及应力保持率的各种测定。结果示于表2。

[0225] 实施例2-2

[0226] 在制备胶乳组合物时,代替含羧基腈橡胶(a1-5)的胶乳,使用250份的制造例6中得到的含羧基苯乙烯-丁二烯橡胶(a2-1)的胶乳(以含羧基苯乙烯-丁二烯橡胶(a2-1)换算为100份),除此以外,与实施例2-1同样地进行,制造固体成分浓度为30重量%的胶乳组合物和浸渍成型体(橡胶手套),同样地进行评价。结果示于表2。

[0227] 实施例2-3

[0228] 在制备胶乳组合物时,代替含羧基腈橡胶(a1-5)的胶乳,使用250份的制造例7中得到的含羧基丁二烯橡胶(a3-1)的胶乳(以含羧基丁二烯橡胶(a3-1)换算为100份),除此以外,与实施例2-1同样地进行,制造固体成分浓度为30重量%的胶乳组合物和浸渍成型体(橡胶手套),同样地进行评价。结果示于表2。

[0229] 实施例2-4

[0230] 在制备胶乳组合物时,将山梨糖醇的配合量变更为1.5份,并且不配合乙醇酸钠,除此以外,与实施例2-1同样地进行,制造固体成分浓度为30重量%的胶乳组合物和浸渍成型体(橡胶手套),同样地进行评价。结果示于表2。

[0231] 实施例2-5

[0232] 在制备胶乳组合物时,将乙醇酸钠的配合量变更为1.5份,并且不配合山梨糖醇,除此以外,与实施例2-1同样地进行,制造固体成分浓度为30重量%的胶乳组合物和浸渍成

型体(橡胶手套),同样地进行评价。结果示于表2。

[0233] 实施例2-6

[0234] 在制备胶乳组合物时,将铝酸钠的配合量变更为0.1份,将山梨糖醇的配合量变更为0.015份,将乙醇酸钠的配合量变更为0.015份,除此以外,与实施例2-1同样地进行,制造固体成分浓度为30重量%的胶乳组合物和浸渍成型体(橡胶手套),同样地进行评价。结果示于表2。

[0235] 实施例2-7

[0236] 在制备胶乳组合物时,将铝酸钠的配合量变更为0.1份,将山梨糖醇的配合量变更为0.5份,将乙醇酸钠的配合量变更为0.5份,除此以外,与实施例2-1同样地进行,制造固体成分浓度为30重量%的胶乳组合物和浸渍成型体(橡胶手套),同样地进行评价。结果示于表2。

[0237] 实施例2-8

[0238] 在制备胶乳组合物时,将铝酸钠的配合量变更为1份,将山梨糖醇的配合量变更为0.15份,将乙醇酸钠的配合量变更为0.15份,除此以外,与实施例2-1同样地进行,制造固体成分浓度为30重量%的胶乳组合物和浸渍成型体(橡胶手套),同样地进行评价。结果示于表2。

[0239] 实施例2-9

[0240] 在制备胶乳组合物时,将铝酸钠的配合量变更为1份,将山梨糖醇的配合量变更为5份,将乙醇酸钠的配合量变更为5份,除此以外,与实施例2-1同样地进行,制造固体成分浓度为30重量%的胶乳组合物和浸渍成型体(橡胶手套),同样地进行评价。结果示于表2。

[0241] 比较例2-1

[0242] 在制备胶乳组合物时,不配合铝酸钠、山梨糖醇以及乙醇酸钠,除此以外,与实施例2-1同样地进行,制造固体成分浓度为30重量%的胶乳组合物和浸渍成型体(橡胶手套),同样地进行评价。结果示于表2。

[0243] 比较例2-2

[0244] 在制备胶乳组合物时,不配合铝酸钠、山梨糖醇以及乙醇酸钠,除此以外,与实施例2-2同样地进行,制造固体成分浓度为30重量%的胶乳组合物和浸渍成型体(橡胶手套),同样地进行评价。结果示于表2。

[0245] 比较例2-3

[0246] 在制备胶乳组合物时,不配合铝酸钠、山梨糖醇以及乙醇酸钠,除此以外,与实施例2-3同样地进行,制造固体成分浓度为30重量%的胶乳组合物和浸渍成型体(橡胶手套),同样地进行评价。结果示于表2。

[0247] [表2]

[0248]

表 2

	实施例									比较例		
	2-1 (a1-5)	2-2 (a2-1)	2-3 (a3-1)	2-4 (a1-5)	2-5 (a1-5)	2-6 (a1-5)	2-7 (a1-5)	2-8 (a1-5)	2-9 (a1-5)	2-1 (a1-5)	2-2 (a2-1)	2-3 (a3-1)
含羧基共轭二烯系橡胶的种类												
含羧基共轭二烯系橡胶的组成												
1,3-丁二烯单元 (重量%)	63.0	63.0	97.0	63.0	63.0	63.0	63.0	63.0	63.0	63.0	63.0	97.0
丙烯酸单元 (重量%)	34.0	-	-	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0	-	-
苯乙烯单元 (重量%)	-	34.0	-	-	-	-	-	-	-	-	34.0	-
甲基丙烯酸单元 (重量%)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
含羧基共轭二烯系橡胶的制造条件												
乳液聚合温度 (°C)	37-43	70	37-43	37-43	37-43	37-43	37-43	37-43	37-43	37-43	70	37-43
链转移剂相对于100份的单体混合物的使用量 (份)	0.25	0.4	0.8	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.4	0.8
胶乳组合物的配合												
含羧基橡胶	100	-	-	100	100	100	100	100	100	100	-	-
含羧基苯乙烯-丁二烯橡胶	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-
含羧基丁二烯橡胶	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	100
铝酸钠	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.1	0.1	1	1	-	-	-
山梨糖醇	0.75	0.75	0.75	1.5	-	0.015	0.5	0.15	5	-	-	-
乙醇酸钠	0.75	0.75	0.75	-	1.5	0.015	0.5	0.15	5	-	-	-
浸渍成型体的评价												
浸渍成型体的拉伸强度 (MPa)	18.0	15.4	14.2	18.3	18.4	11.2	11.0	14.8	14.1	7.7	10.9	5.1
浸渍成型体的断裂时伸长率 (%)	720	650	800	710	710	970	960	500	480	920	880	1100
浸渍成型体的500%伸长时的应力 (MPa)	5.7	5.4	3.6	5.7	5.8	1.8	1.7	11.2	11.1	1.5	2.8	1.2
浸渍成型体的应力保持率 (%)	70	61	58	70	70	60	60	75	75	45	50	40

[0249] 实施例2-1~2-9、比较例2-1~2-3的评价

[0250] 根据表2,能够确认以下情况。

[0251] 即,对含羧基共轭二烯系橡胶(A)的胶乳加入包含3价以上金属的金属化合物(B)、并配合含醇性羟基化合物(C)而成的胶乳组合物,其作为胶乳组合物的稳定性优异,使用这样的胶乳组合物而得到的浸渍成型体(橡胶手套)的拉伸强度和伸长率大、实现了柔软的手

感(500%伸长时的应力小)、并且也具有高的应力保持率(实施例2-1~2-9)。

[0252] 另一方面,在不含有包含3价以上金属的金属化合物(B)和含醇性羟基化合物(C)的情况下,在得到的胶乳组合物制成浸渍成型体(橡胶手套)时,结果为拉伸强度变低(比较例2-1~2-3)。

[0253] 实施例3-1

[0254] 胶乳组合物的制备

[0255] 在250份的制造例8中得到的含羧基腈橡胶(a1-6)的胶乳(以含羧基腈橡胶(a1-6)换算为100份)中,加入使0.2份的铝酸钠、0.4份的山梨糖醇、0.4份的乙醇酸钠水溶了的混合水溶液。然后,向其中加入去离子水和5重量%氢氧化钾水溶液,将固体成分浓度调节为30重量%,将pH调节为9.2,由此得到胶乳组合物。

[0256] 浸渍成型体的制造

[0257] 将30份的硝酸钙、0.05份的作为非离子性乳化剂的聚乙二醇辛基苯醚及70份的水混合,由此制备凝固剂水溶液。接着,将预先加热到70℃的陶瓷制手套模具在该凝固剂水溶液中浸渍5秒,提拉出后,在温度70℃、10分钟的条件干燥,使凝固剂附着于手套模具。然后,将附着有凝固剂的手套模具浸渍在上述得到的胶乳组合物中10秒,提拉出后,在50℃的温水中浸渍90秒,使水溶性杂质溶出,将浸渍成型层形成于手套模具。

[0258] 接着,将形成了浸渍成型层的手套模具在温度125℃、25分钟的条件下进行加热处理,使浸渍成型层交联,从手套模具剥离经交联的浸渍成型层,得到浸渍成型体(橡胶手套)。然后,按照上述方法,对得到的浸渍成型体(橡胶手套)进行拉伸强度、断裂时伸长率、500%伸长时的应力以及应力保持率。结果示于表3。

[0259] 实施例3-2

[0260] 在制备胶乳组合物时,代替含羧基腈橡胶(a1-6)的胶乳,使用250份的制造例9中得到的含羧基苯乙烯-丁二烯橡胶(a2-2)的胶乳(以含羧基苯乙烯-丁二烯橡胶(a2-2)换算为100份),除此以外,与实施例3-1同样地进行,制造固体成分浓度为30重量%的胶乳组合物和浸渍成型体(橡胶手套),同样地进行评价。结果示于表3。

[0261] 实施例3-3

[0262] 在制备胶乳组合物时,代替含羧基腈橡胶(a1-6)的胶乳,使用250份的制造例10中得到的含羧基丁二烯橡胶(a3-2)的胶乳(以含羧基丁二烯橡胶(a3-2)换算为100份),除此以外,与实施例3-1同样地进行,制造固体成分浓度为30重量%的胶乳组合物和浸渍成型体(橡胶手套),同样地进行评价。结果示于表3。

[0263] 实施例3-4

[0264] 将铝酸钠的配合量由0.2份变更为0.5份,将山梨糖醇的配合量由0.4份变更为0.75份,将乙醇酸钠的配合量由0.4份变更为0.75份,除此以外,与实施例3-1同样地进行,制造固体成分浓度为30重量%的胶乳组合物和浸渍成型体(橡胶手套),同样地进行评价。结果示于表3。

[0265] 实施例3-5

[0266] 在制备胶乳组合物时,代替含羧基腈橡胶(a1-6)的胶乳,使用250份的制造例5中得到的含羧基腈橡胶(a1-5)的胶乳(以含羧基腈橡胶(a1-5)换算为100份),除此以外,与实施例3-1同样地进行,制造固体成分浓度为30重量%的胶乳组合物和浸渍成型体(橡胶手

套),同样地进行评价。结果示于表3。

[0267] 实施例3-6

[0268] 在制备胶乳组合物时,代替含羧基腈橡胶(a1-6)的胶乳,使用250份的制造例6中得到的含羧基苯乙烯-丁二烯橡胶(a2-1)的胶乳(以含羧基苯乙烯-丁二烯橡胶(a2-1)换算为100份),除此以外,与实施例3-1同样地进行,制造固体成分浓度为30重量%的胶乳组合物和浸渍成型体(橡胶手套),同样地进行评价。结果示于表3。

[0269] 实施例3-7

[0270] 在制备胶乳组合物时,代替含羧基腈橡胶(a1-6)的胶乳,使用250份的制造例7中得到的含羧基丁二烯橡胶(a3-1)的胶乳(以含羧基丁二烯橡胶(a3-1)换算为100份),除此以外,与实施例3-1同样地进行,制造固体成分浓度为30重量%的胶乳组合物和浸渍成型体(橡胶手套),同样地进行评价。结果示于表3。

[0271] 实施例3-8

[0272] 在制备胶乳组合物时,代替含羧基腈橡胶(a1-6)的胶乳,使用250份的制造例11中得到的含羧基腈橡胶(a1-7)的胶乳(以含羧基腈橡胶(a1-7)换算为100份),除此以外,与实施例3-1同样地进行,制造固体成分浓度为30重量%的胶乳组合物和浸渍成型体(橡胶手套),同样地进行评价。结果示于表3。

[0273] 实施例3-9

[0274] 在制备胶乳组合物时,代替含羧基腈橡胶(a1-6)的胶乳,使用250份的制造例12中得到的含羧基腈橡胶(a1-8)的胶乳(以含羧基腈橡胶(a1-8)换算为100份),除此以外,与实施例3-1同样地进行,制造固体成分浓度为30重量%的胶乳组合物和浸渍成型体(橡胶手套),同样地进行评价。结果示于表3。

[0275] [表3]

[0276]

表 3

	实施例								
	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8	3-9
含羧基共轭二烯系橡胶的种类	(a1-6)	(a2-2)	(a3-2)	(a1-6)	(a1-5)	(a2-1)	(a3-1)	(a1-7)	(a1-8)
含羧基共轭二烯系橡胶的组成									
1,3-丁二烯单元 (重量%)	63.0	63.0	97.0	63.0	63.0	63.0	97.0	63.0	63.0
丙烯腈单元 (重量%)	34.0	-	-	34.0	34.0	-	-	34.0	34.0
苯乙烯单元 (重量%)	-	34.0	-	-	-	34.0	-	-	-
甲基丙烯酸单元 (重量%)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
含羧基共轭二烯系橡胶的制造条件									
乳液聚合温度 (°C)	5	10	10	5	37-43	70	37-43	37-43	37-43
链转移剂相对于100份的单体混合物的使用量 (份)	0.25	0.4	0.4	0.25	0.25	0.4	0.8	0.5	0.8
胶乳组合物的配合									
含羧基橡胶 (份)	100	-	-	100	100	-	-	100	100
含羧基苯乙烯-丁二烯橡胶 (份)	-	100	-	-	-	100	-	-	-
含羧基丁二烯橡胶 (份)	-	-	100	-	-	-	100	-	-
铝酸钠 (份)	0.2	0.2	0.2	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
山梨糖醇 (份)	0.4	0.4	0.4	0.75	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
乙醇酸钠 (份)	0.4	0.4	0.4	0.75	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
浸渍成型体的评价									
浸渍成型体的拉伸强度 (MPa)	22.3	17.2	16.2	24.5	17.0	13.5	12.5	16.4	12.3
浸渍成型体的断裂时伸长率 (%)	800	770	900	750	780	740	850	940	1020
浸渍成型体的500%伸长时的应力 (MPa)	3.4	4.5	2.8	5.3	3.6	4.8	3.0	2.9	2.7
浸渍成型体的应力保持率 (%)	62	59	57	70	62	58	56	56	50

[0277] 实施例3-1~3-9的评价

[0278] 根据表3,能够确认以下情况。

[0279] 即,通过比较实施例3-1~3-4和实施例3-5~3-7从而能够确认,与使用通过在37°C~70°C进行乳液聚合而得到的含羧基共轭二烯系橡胶(A)的情况相比较,使用通过在0~25°C进行乳液聚合而得到的含羧基共轭二烯系橡胶(A)的情况能够进一步提高拉伸强度。

特别是根据表3的结果能够确认,使用通过在0~25℃进行乳液聚合而得到的含羧基共轭二烯系橡胶(A),从而能够使伸长率大,保持柔软的手感(500%伸长时的应力小),并且能够进一步提高拉伸强度。

[0280] 此外,通过比较实施例3-5、3-8、3-9可知,通过使链转移剂的使用量在相对于100重量份的单体混合物为0.15~0.95重量份的范围变动,从而能够在合适的范围适当地调节拉伸强度、伸长率以及柔软的手感(500%伸长时的应力小)。

[0281] 实施例4-1

[0282] 胶乳组合物的制备

[0283] 在250份的制造例13中得到的含羧基腈橡胶(a1-9)的胶乳(以含羧基腈橡胶(a1-9)换算为100份)中,加入使0.2份的铝酸钠、0.4份的山梨糖醇、0.4份的乙醇酸钠水溶了的混合水溶液。然后,向其中加入去离子水和5%氢氧化钾水溶液,将固体成分浓度调节为30重量%,将pH调节为9.2,由此得到胶乳组合物。

[0284] 浸渍成型体的制造

[0285] 将30份的硝酸钙、0.05份的作为非离子性乳化剂的聚乙二醇辛基苯醚及70份的水混合,由此制备凝固剂水溶液。接着,将预先加热到70℃的陶瓷制手套模具在该凝固剂水溶液中浸渍5秒,提拉出后,在温度70℃、10分钟的条件干燥,使凝固剂附着于手套模具。然后,将附着有凝固剂的手套模具浸渍在上述得到的胶乳组合物中10秒,提拉出后,在50℃的温水中浸渍90秒,使水溶性杂质溶出,将浸渍成型层形成于手套模具。

[0286] 接着,将形成了浸渍成型层的手套模具在温度125℃、25分钟的条件下进行加热处理,使浸渍成型层交联,从手套模具剥离经交联的浸渍成型层,得到浸渍成型体(橡胶手套)。然后,按照上述方法,对得到的浸渍成型体(橡胶手套)进行拉伸强度、断裂时伸长率、500%伸长时的应力以及应力保持率的各种测定。结果示于表4。

[0287] 实施例4-2

[0288] 在制备胶乳组合物时,代替含羧基腈橡胶(a1-9)的胶乳,使用250份的制造例14中得到的含羧基腈橡胶(a1-10)的胶乳(以含羧基腈橡胶(a1-10)换算为100份),除此以外,与实施例4-1同样地进行,制造胶乳组合物和浸渍成型体(橡胶手套),同样地进行评价。结果示于表4。

[0289] 实施例4-3

[0290] 在制备胶乳组合物时,代替含羧基腈橡胶(a1-9)的胶乳,使用250份的制造例15中得到的含羧基腈橡胶(a1-11)的胶乳(以含羧基腈橡胶(a1-11)换算为100份),除此以外,与实施例4-1同样地进行,制造胶乳组合物和浸渍成型体(橡胶手套),同样地进行评价。结果示于表4。

[0291] 实施例4-4

[0292] 在制备胶乳组合物时,代替含羧基腈橡胶(a1-9)的胶乳,使用250份的制造例16中得到的含羧基腈橡胶(a1-12)的胶乳(以含羧基腈橡胶(a1-12)换算为100份),除此以外,与实施例4-1同样地进行,制造胶乳组合物和浸渍成型体(橡胶手套),同样地进行评价。结果示于表4。

[0293] 实施例4-5

[0294] 在制备胶乳组合物时,代替含羧基腈橡胶(a1-9)的胶乳,使用250份的制造例17中

得到的含羧基苯乙烯-丁二烯橡胶 (a2-3) 的胶乳 (以含羧基苯乙烯-丁二烯橡胶 (a2-3) 换算为100份),除此以外,与实施例4-1同样地进行,制造胶乳组合物和浸渍成型体(橡胶手套),同样地进行评价。结果示于表4。

[0295] 实施例4-6

[0296] 在制备胶乳组合物时,代替含羧基腈橡胶 (a1-9) 的胶乳,使用250份的制造例18中得到的含羧基苯乙烯-丁二烯橡胶 (a2-4) 的胶乳 (以含羧基苯乙烯-丁二烯橡胶 (a2-4) 换算为100份),除此以外,与实施例4-1同样地进行,制造胶乳组合物和浸渍成型体(橡胶手套),同样地进行评价。结果示于表4。

[0297] 实施例4-7

[0298] 在制备胶乳组合物时,代替含羧基腈橡胶 (a1-9) 的胶乳,使用250份的制造例19中得到的含羧基丁二烯橡胶 (a3-3) 的胶乳 (以含羧基丁二烯橡胶 (a3-3) 换算为100份),除此以外,与实施例4-1同样地进行,制造胶乳组合物和浸渍成型体(橡胶手套),同样地进行评价。结果示于表4。

[0299] 实施例4-8

[0300] 在制备胶乳组合物时,代替含羧基腈橡胶 (a1-9) 的胶乳,使用250份的制造例20中得到的含羧基丁二烯橡胶 (a3-4) 的胶乳 (以含羧基丁二烯橡胶 (a3-4) 换算为100份),除此以外,与实施例4-1同样地进行,制造胶乳组合物和浸渍成型体(橡胶手套),同样地进行评价。结果示于表4。

[0301] 比较例4-1

[0302] 在制备胶乳组合物时,不配合铝酸钠、山梨糖醇以及乙醇酸钠,除此以外,与实施例4-1同样地进行,制造胶乳组合物和浸渍成型体(橡胶手套),同样地进行评价。结果示于表4。

[0303] 比较例4-2

[0304] 在制备胶乳组合物时,不配合铝酸钠、山梨糖醇以及乙醇酸钠,除此以外,与实施例4-2同样地进行,制造胶乳组合物和浸渍成型体(橡胶手套),同样地进行评价。结果示于表4。

[0305] [表4]

[0306]

表 4

	实施例										比较例	
	4-1 (a1-9)	4-2 (a1-10)	4-3 (a1-11)	4-4 (a1-12)	4-5 (a2-3)	4-6 (a2-4)	4-7 (a3-3)	4-8 (a3-4)	4-1 (a1-9)	4-2 (a1-10)		
含羧基共轭二烯系橡胶的种类												
含羧基共轭二烯系橡胶的组成												
1,3-丁二烯单元 (重量%)	62.5	62.5	61	61	62.5	62.5	96.5	96.5	62.5	62.5	62.5	62.5
丙烯腈单元 (重量%)	34	34	34	34	-	-	-	-	34	34	34	34
苯乙烯单元 (重量%)	-	-	-	-	34	34	-	-	-	-	-	-
甲基丙烯酸单元 (重量%)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
N-羟甲基丙烯酰胺单元 (重量%)	0.5	-	2.0	-	0.5	-	0.5	-	0.5	-	0.5	-
甲基丙烯酸缩水甘油酯单元 (重量%)	-	0.5	-	2.0	-	0.5	-	0.5	-	-	-	0.5
含羧基共轭二烯系橡胶的制造条件												
乳液聚合温度 (°C)	5	5	5	5	70	70	37-43	37-43	5	5	5	5
链转移剂相对于100份的单体混合物的使用量 (份)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.4	0.4	0.8	0.8	0.25	0.25	0.25	0.25
胶乳组合物的配合												
含羧基腈橡胶 (份)	100	100	100	100	-	-	-	-	100	100	100	100
含羧基苯乙烯-丁二烯橡胶 (份)	-	-	-	-	100	100	-	-	-	-	-	-
含羧基丁二烯橡胶 (份)	-	-	-	-	-	-	100	100	-	-	-	-
铝酸钠 (份)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	-	-	-	-
山梨糖醇 (份)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	-	-	-	-
乙醇酸钠 (份)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	-	-	-	-
浸渍成型体的评价												
浸渍成型体的拉伸强度 (MPa)	20.3	20.5	22.0	22.0	12.9	12.5	11.8	11.9	7.5	7.5	8.5	8.5
浸渍成型体的断裂时伸长率 (%)	830	800	660	650	710	700	830	800	900	900	880	880
浸渍成型体的500%伸长时的应力 (MPa)	3.2	3.3	4.5	4.6	4.8	4.7	3.0	2.8	2.0	2.0	2.1	2.1
浸渍成型体的应力保持率 (%)	68	68	70	71	64	64	65	65	52	52	53	53

[0307] 实施例4-1~4-8、比较例4-1、4-2的评价

[0308] 根据表4,能够确认以下情况。

[0309] 即,在使用包含含酰胺基单体单元或含环氧基单体单元的含羧基共轭二烯系橡胶作为构成含羧基共轭二烯系橡胶(A)的胶乳的含羧基共轭二烯系橡胶(A)的情况下,能够进一步提高得到的浸渍成型体(橡胶手套)的应力保持率(实施例4-1~4-8)。特别是根据表4的结果能确认,在使用包含含酰胺基单体单元或含环氧基单体单元的含羧基共轭二烯系橡胶作为含羧基共轭二烯系橡胶(A)的情况下,拉伸强度高、伸长率大、能够保持柔软的手感(500%伸长时的应力小),并且能够进一步提高应力保持率。

[0310] 另一方面,即使使用包含含酰胺基单体单元或含环氧基单体单元的含羧基共轭二烯系橡胶作为含羧基共轭二烯系橡胶(A),如果不含有包含3价以上金属的金属化合物(B)和含醇性羟基化合物(C),则得到的浸渍成型体(橡胶手套)的拉伸强度和应力保持率也差(比较例4-1、4-2)。