

(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
2023年10月5日(05.10.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/190143 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 11/02 (2006.01) C08F 236/18 (2006.01)
C08F 36/18 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/011784

(22) 国際出願日: 2023年3月24日(24.03.2023)

(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 2022-059373 2022年3月31日(31.03.2022) JP

(71) 出願人: デンカ株式会社 (DENKA COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 伊藤 実沙樹(ITO, Misaki); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 熊谷 雄志(KUMAGAI, Yushi); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: S K 弁理士法人, 外(SK INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM et al.); 〒1500012 東京都渋谷区広尾3-12-40 広尾ビル4階 Tokyo (JP).

(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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,

KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: DIP-MOLDED ARTICLE, CHLOROPRENE-BASED POLYMER, AND METHOD FOR PRODUCING DIP-MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: 浸漬成形物、クロロプレン系重合体及び浸漬成形物の製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a dip-molded article including a chloroprene-based polymer, the dip-molded article having sufficient tensile strength at break and excellent texture of a dip-molded object (film), and exhibiting excellent feeling of wearing when made into a glove. The present invention provides a dip-molded article including a chloroprene-based polymer, the dip-molded article having a storage modulus E' of 3.2 MPa or less and a loss modulus E'' of 0.37 MPa or less in the 10 Hz frequency region, as obtained from tension-type dynamic viscoelasticity measurement based on a non-resonant forced vibration method under the conditions of static tension of 5 gf, temperature of 25°C, strain of 0.75%, and amplitude of 0.15 mm.

(57) 要約: 十分な破断時引張強さを有しつつ、浸漬成形物体(フィルム)の風合いや手袋状にした際に装着感に優れる、クロロプレン系重合体を含む浸漬成形物を提供することを目的とする。本発明によれば、クロロプレン系重合体を含む浸漬成形物であり、静的張力5gf、温度25°C、歪み0.75%、振幅0.15mmの条件下で、非共振強制振動法に則った引張型の動的粘弾性測定をした際に得られる、前記浸漬成形物の周波数10Hz領域の貯蔵弾性率E'が3.2MPa以下、かつ、損失弾性率E''が0.37MPa以下である、浸漬成形物が提供される。



WO 2023/190143 A1

明 細 書

発明の名称：

浸漬成形物、クロロレン系重合体及び浸漬成形物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、クロロレン系重合体の浸漬成形物、クロロレン系重合体及び浸漬成形物の製造方法に関する。より詳しくは、クロロレン系重合体を含むクロロレン系重合体ラテックス組成物を用いて得られた浸漬成形物に関する。

背景技術

[0002] クロロレン系重合体は、医療用手術手袋、医療用検査手袋、工業用手袋、風船、カテーテル、ゴム長靴などの浸漬成形物による浸漬成形製品の材料として知られている。

[0003] クロロレン系重合体の柔軟性改良に関する浸漬成形製品用途のクロロレン系重合体ラテックスやクロロレン系重合体の浸漬成形物に関する技術は種々提案されている。特許文献1には、浸漬成形製品用途に関し、クロロレンとメタクリル酸を共重合させて得られる変性ポリクロロレン100質量部と、水90～150質量部と、乳化剤1～5質量部と、カリウムイオン0.5～2.5質量部を含有する、pH7～14のポリクロロレンラテックスが記載されている。特許文献2には、浸漬成形製品用途に関し、クロロレンと2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンを共重合させ、ポリクロロレンの ^{13}C -固体NMRスペクトルにおいて、126.2～127.6ppmのピーク面積(A)、122.0～126.2ppmのピーク面積(B)、129.9～130.3ppmのピーク面積(C)が下記一般式(1)で示される範囲であるメルカプタン変性ポリクロロレンラテックスが記載されている。特許文献3には、浸漬成形製品用途に関し、高分子量体と低分子量体を含むことにより、浸漬成形により作製された加硫ゴムにおいて優れた柔軟性と力学物性を両立できるクロロレン重合体ラテックスが記載

されている。特許文献4には、クロロプレンモノマーとイソプレンゴムの原料であるイソプレンモノマーを共重合させることで、優れた柔軟性かつ温和な加硫条件でも機械的物性が発揮されるクロロプレン系重合体ラテックスが記載されている。特許文献5には、イソプレン系重合体ラテックスとクロロプレン系重合体ラテックスを混合させることで、加硫促進剤であるジフェニルグアニジン系試薬を含まなくとも優れた柔軟性が発揮されるイソプレン／クロロプレン系重合体の浸漬成形物が記載されている。特許文献6には、クロロプレン系重合体ラテックスをベースにニトリルーブタジエン系重合体（NBR）ラテックスやイソプレン系重合体ラテックスを混合させることで、優れた機械的特性が発揮される浸漬成形物が記載されている。

[0004] [数1]

$$\frac{4.0}{100} \leq \frac{A}{B-C} \leq \frac{5.8}{100} \quad \dots (1)$$

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2014-114342号公報
特許文献2：国際公開第2019/009038号
特許文献3：特開2019-143002号公報
特許文献4：国際公開第2021-132460号
特許文献5：特表2017-508840号公報
特許文献6：特開2020-189963号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 浸漬成形製品としてクロロプレン系重合体を含む浸漬成形物は、手袋、風船、長靴、カテーテル等の用途でこれまで広く用いられてきた。一方で、特に医療用ゴム手袋用途においては天然ゴムやポリイソプレンを用いて得られた浸漬成形物と同様に優れた機械的特性が求められる傾向があり、さらに、

浸漬成形物（浸漬成形物フィルム）の風合いや手袋状にした際の装着感（フィット感）を改善したクロロpren系重合体を含む浸漬成形物の開発が望まれている。

[0007] そこで、本発明は、十分な破断時引張強さを有しつつ、浸漬成形物（フィルム）の風合い手袋状にした際に装着感に優れる、クロロpren系重合体を含む浸漬成形物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] すなわち本発明によれば、クロロpren系重合体を含む浸漬成形物であり、静的張力5 g f、温度25℃、歪み0.75%、振幅0.15 mmの条件下で、非共振強制振動法に則った引張型の動的粘弾性測定をした際に得られる、前記浸漬成形物の周波数10 Hz領域の貯蔵弾性率E'が3.2 MPa以下、かつ、損失弾性率E''が0.37 MPa以下である、浸漬成形物が提供される。

[0009] 以下、本発明の種々の実施形態を例示する。以下に示す実施形態は互いに組み合わせ可能である。

好ましくは、当該クロロpren系重合体は、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンに由来する単量体単位を含有する。

好ましくは、当該浸漬成形物をテトラヒドロフランに溶解させ、可溶分をゲル浸透クロマトグラフィー測定した際に、重量平均分子量3,000~80,000のピークが少なくとも検出される。

好ましくは、前記浸漬成形物が、金属酸化物を少なくとも含む。

好ましくは、前記浸漬成形物は、工業・一般家庭用手袋、医療用手袋、風船、カテーテル又は長靴である。

[0010] 本発明の別の観点によれば、クロロpren系重合体であって、

静的張力5 g f、温度25℃、歪み0.75%、振幅0.15 mmの条件下で、非共振強制振動法に則った引張型の動的粘弾性測定した際に得られる、前記クロロpren系重合体浸漬成形物の周波数10 Hz領域の貯蔵弾性率E'が3.2 MPa以下、かつ、損失弾性率E''が0.37 MPa以下であ

って、

前記浸漬成形物は、前記クロロpren系重合体を含むクロロpren系重合体ラテックス組成物を、浸漬凝固法により成形し、150℃で、60分間熱乾燥処理して得た浸漬成形物である、クロロpren系重合体が提供される。

[0011] 本発明の別の観点によれば、クロロpren系重合体を含む浸漬成形物の製造方法であって、クロロpren系重合体を含むクロロpren系重合体ラテックス組成物を、浸漬凝固法によりカルシウム系凝固液を用いて成形し、浸漬成形体を得る成形工程、及び得られた浸漬成形体に熱乾燥処理を施して浸漬成形物を得る乾燥工程を含む、浸漬成形物の製造方法が提供される。

[0012] なお、本発明において「JIS」とは、日本産業規格（Japanese Industrial Standards）を意味する。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、十分な破断時引張強さを有しつつ、浸漬成形物（フィルム）の風合いや手袋状にした際に装着感に優れる、クロロpren系重合体を含む浸漬成形物が提供される。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明を実施するための形態について、詳細に説明する。なお、本発明は、以下に説明する実施形態に限定されるものではない。

[0015] 1. クロロpren系重合体

まず、本発明の一実施形態に係るクロロpren系重合体について説明する。

[0016] 本実施形態に記載されているクロロpren系重合体は、2-クロロ-1,3-ブタジエン（以下、クロロprenとも称する）に由来する単量体単位を含む重合体のことである。また、本発明の一実施形態に係るクロロpren系重合体は、クロロprenと、クロロprenと共重合可能な他の単量体との共重合体とすることもでき、他の単量体としては、1-クロロ-1,3-ブタジエン、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン、イソpren、スチレン、メタクリル酸、アクリロニトリル、硫黄などを挙げることができ、他の単量

体として、これらを2種類以上併用してもよい。本発明の一実施形態に係るクロロプレン系重合体は、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンに由来する単量体単位を含むことが好ましい。本発明の一実施形態に係るクロロプレン系重合体は硫黄を含まないものとすることもでき、本発明の一実施形態に係るクロロプレン系重合体は、主鎖中に硫黄に起因する-S-S-構造を有しないものとすることもできる。

[0017] 本発明の一実施形態に係るクロロプレン系重合体は、2種類以上の異なるクロロプレン系重合体を混合させることで得てもよい。クロロプレン系重合体は、クロロプレン(2-クロロ-1,3-ブタジエン)の単独重合体、クロロプレンと1-クロロ-1,3-ブタジエンとの共重合体、クロロプレンと2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンとの共重合体、及びクロロプレンと1-クロロ-1,3-ブタジエンと2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンとの共重合体からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有することが好ましく、クロロプレンの単独重合体及びクロロプレンと2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンとの共重合体のうち少なくとも一種を含有することがより好ましい。

[0018] 本発明の一実施形態に係るクロロプレン系重合体は、クロロプレン系重合体ラテックス組成物に含まれるクロロプレン系重合体を100質量%としたとき、クロロプレンに由来する単量体単位を50~100質量%含むものことができ、70~100質量%含むことが好ましい。クロロプレンに由来する単量体単位の含有量は、例えば、50、55、60、65、70、75、80、85、90、91、92、93、94、95、96、97、98、99、100質量%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0019] 本発明の一実施形態に係るクロロプレン系重合体は、クロロプレン系重合体ラテックス組成物に含まれるクロロプレン系重合体を100質量%としたとき、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンに由来する単量体単位を0~30質量%含むものとする。2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンに由

来する単量体単位の含有量は、例えば、0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30質量%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0020] 本発明の一実施形態に係るクロロpren系重合体は、クロロprenに由来する単量体単位及び2，3-ジクロロ-1，3-ブタジエンに由来する単量体単位を含むものとすることもできる。この場合、クロロpren系重合体は、クロロpren系重合体に含まれるクロロprenに由来する単量体単位と2，3-ジクロロ-1，3-ブタジエンに由来する単量体単位の合計を100質量%としたとき、2，3-ジクロロ-1，3-ブタジエンに由来する単量体単位を0～30質量%含むことが好ましく、5～25質量%含むことがより好ましい。

[0021] なお、クロロpren系重合体が、2種類以上の異なるクロロpren系重合体の混合物である場合、各単量体単位の含有量とは、クロロpren系重合体ラテックス組成物に含まれるすべてのクロロpren系重合体中の各単量体単位の合計を意味する。

[0022] 本発明の一実施形態に係るクロロpren系重合体は、クロロpren系重合体ラテックス組成物に含まれるクロロpren系重合体を100質量%としたとき、クロロpren系重合体ラテックス組成物に含まれる硫黄変性クロロpren系重合体の含有量が、20質量%以下であることが好ましい。硫黄変性クロロpren系重合体の含有量は、例えば、0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20質量%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。本発明の一実施形態に係るクロロpren系重合体は、硫黄変性クロロpren系重合体を含まないこともできる。

[0023] 本発明の一実施形態に係るクロロpren系重合体は、クロロpren系重合体のテトラヒドロフランに可溶性ゾル分を、ゲル浸透クロマトグラフィー測定した際得られる分子量分布において、重量平均分子量が3,000～80

、 000であるピークが検出されることが好ましい。重量平均分子量が3,000~80,000の範囲で検出されるピークのピーク位置は、例えば、3,000、4,000、5,000、6,000、7,000、8,000、9,000、10,000、11,000、12,000、13,000、14,000、15,000、16,000、17,000、18,000、19,000、20,000、21,000、22,000、23,000、24,000、25,000、26,000、27,000、28,000、29,000、30,000、35,000、40,000、50,000、60,000、70,000、80,000であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

本発明の一実施形態に係るクロロレン系重合体は、2種類以上の異なるクロロレン系重合体の混合物とでき、重量平均分子量が、3,000~80,000であるクロロレン系重合体を含むことが好ましい。

[0024] 本発明の一実施形態に係るクロロレン系重合体は、さらに重量平均分子量が、500,000~1,500,000であるクロロレン系重合体を含むことができる。すなわち、本発明の一実施形態に係るクロロレン系重合体は、クロロレン系重合体のテトラヒドロフランに可溶なゾル分を、ゲル浸透クロマトグラフィー測定した際得られる分子量分布において、重量平均分子量が500,000~1,500,000であるピークが検出されてもよい。重量平均分子量が500,000~1,500,000の範囲で検出されるピークのピーク位置は、例えば、500,000、600,000、700,000、800,000、900,000、1,000,000、1,200,000、1,300,000、1,500,000であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0025] クロロレン系重合体のテトラヒドロフランに可溶なゾル分の分子量分布は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）による重量平均分子量測定で得ることができる。GPCの測定条件は、実施例に記載のとおりとすることができる。クロロレン系重合体の重量平均分子量は、各クロロレン系重合

体の重合において、連鎖移動剤の種類及び量等の処方、重合温度、重合時間、重合転化率等を調整することで制御することができる。また、後述のように、クロロpren系重合体の重量平均分子量や、異なる重量平均分子量を有するクロロpren系重合体の配合比を調整することで、貯蔵弾性率 E' 及び損失弾性率 E'' 並びに破断時引張強さを調整することができる。

[0026] 本発明の一実施形態に係るクロロpren系重合体は、クロロpren系重合体のテトラヒドロフランに可溶なゾル分を、ゲル浸透クロマトグラフィー測定した際得られる分子量分布において、重量平均分子量が3,000~80,000であるピーク及び重量平均分子量が500,000~1,000,000であるピークが検出されることが好ましい。すなわち、本発明の一実施形態に係るクロロpren系重合体は、重量平均分子量が、3,000~80,000であるクロロpren系重合体及び重量平均分子量が500,000~1,500,000であるクロロpren系重合体を含むことが好ましい。

[0027] 本発明の一実施形態に係るクロロpren系重合体は、クロロpren系重合体を100質量%としたとき、重量平均分子量が、3,000~80,000であるクロロpren系重合体を、5~40質量%含むことが好ましい。本発明の一実施形態に係るクロロpren系重合体は、クロロpren系重合体を100質量%としたとき、重量平均分子量が、5,000~50,000であるクロロpren系重合体を、例えば、5、10、15、20、25、30、35、40質量%含むことができ、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0028] 本発明の一実施形態に係るクロロpren系重合体は、クロロpren系重合体を100質量%としたとき、重量平均分子量が、500,000~1,500,000であるクロロpren系重合体を、60~95質量%含むことが好ましい。本発明の一実施形態に係るクロロpren系重合体は、クロロpren系重合体を100質量%としたとき、重量平均分子量が、500,000~1,500,000であるクロロpren系重合体を、例えば、60、65

、70、75、80、85、90、95質量%含むことができ、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0029] 異なる重量平均分子量を有するクロロプレン系重合体の含有率を上記数値範囲内に調整することで、貯蔵弾性率及び損失弾性率をより適切に調整することができる。

[0030] 本発明の一実施形態に係るクロロプレン系重合体は、静的張力5 gf、温度25℃、歪み0.75%、振幅0.15mmの条件下で、非共振強制振動法に則った引張型の動的粘弾性測定した際に得られる、前記クロロプレン系重合体を含む浸漬成形物の周波数10Hz領域の貯蔵弾性率 E' が3.2MPa以下、かつ、損失弾性率 E'' が0.37MPa以下である。

[0031] ここで、前記浸漬成形物は、前記クロロプレン系重合体を含むクロロプレン系重合体ラテックス組成物を、浸漬凝固法により成形し、150℃で、60分間熱乾燥処理して得た浸漬成形物である。すなわち、クロロプレン系重合体を含む浸漬成形物は、クロロプレン系重合体を含むクロロプレン系重合体ラテックスを含むクロロプレン系重合体ラテックス組成物を浸漬凝固法により浸漬成形して得られる浸漬成形物を150℃で、60分間熱乾燥処理して得た浸漬成形物とできる。また、浸漬成形物は、クロロプレン系重合体をベースポリマーとして含むものとでき、該浸漬成形物を100質量%としたとき、クロロプレン系重合体を70質量%以上含むものとでき、80質量%以上含むことが好ましく、90質量%以上含むことがより好ましい。浸漬成形物を100質量%としたときの、浸漬成形物中のクロロプレン系重合体の含有率は、例えば、70、75、80、85、90、95、96、97、98、99、100質量%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0032] クロロプレン系重合体を含む浸漬成形物の貯蔵弾性率 E' は、3.2MPa以下であり、3.0以下であることがより好ましい。貯蔵弾性率 E' は、例えば、3.2、3.1、3.0、2.9、2.8、2.7、2.6、2.5、2.4、2.3、2.2、2.1、2.0、1.9、1.8、1.7、

1. 6、1. 5 MP aであり、ここで例示した数値の何れかの範囲内であってもよい。

[0033] クロロプレン系重合体を含む浸漬成形物の損失弾性率 E'' が0. 37 MP a以下であり、0. 35以下であることがより好ましい。損失弾性率 E'' は、例えば、0. 37、0. 35、0. 33、0. 32、0. 31、0. 30、0. 29、0. 28、0. 27、0. 26、0. 25、0. 24、0. 23、0. 22、0. 21、0. 20、0. 19、0. 18 MP aであり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0034] クロロプレン系重合体を含む浸漬成形物の貯蔵弾性率 E' 及び損失弾性率 E'' は、浸漬成形物に含まれるクロロプレン系重合体の種類（重量平均分子量及び含まれる単量体単位の種類と含有率等）及び量等を調整することによって制御することができる。また、浸漬成形物の貯蔵弾性率 E' 及び損失弾性率 E'' の測定方法は後述のとおりであり、実施例等に記載の方法で測定できる。

[0035] 本発明の一実施形態に係るクロロプレン系重合体は、クロロプレン系重合体を含む浸漬成形物のJ I S K 6 2 5 1に基づき測定した破断時引張強さが、例えば、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40 MP aであり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0036] クロロプレン系重合体を含む浸漬成形物の破断時引張強さは、浸漬成形物に含まれるクロロプレン系重合体の種類（重量平均分子量及び含まれる単量体単位の種類と含有率等）及び量等を調整することによって制御することができる。なお、破断時引張強さの測定方法は実施例に記載のとおりとすることができる。

[0037] 2. クロロプレン系重合体ラテックス

本発明の一実施形態に係るクロロプレン系重合体ラテックスは、本発明に係るクロロプレン系重合体を含む。また、本発明の一実施形態に係る浸漬成

形物はクロロプレン系重合体ラテックスを含むクロロプレン系重合体ラテックス組成物を用いて得られる。クロロプレン系重合体ラテックスはクロロプレン系重合体が、水中に分散しているものとして、クロロプレンの単独重合体、クロロプレンと1-クロロ-1,3-ブタジエンとの共重合体、クロロプレンと2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンとの共重合体、及び、クロロプレンと1-クロロ-1,3-ブタジエンと2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンとの共重合体からなる群から選択される少なくとも1種が水中に分散しているものとして、クロロプレンの単独重合体、又は、クロロプレンと2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンとの共重合体が水中に分散しているものであってよい。

[0038] 3. クロロプレン系重合体ラテックスの製造方法

次に、本発明のクロロプレン系重合体の浸漬成形物を得るために用いるクロロプレン系重合体ラテックス組成物中に含まれるクロロプレン系重合体ラテックスの製造方法について説明する。

[0039] クロロプレン系重合体ラテックスの製造方法は、クロロプレンを含む単量体を重合させてクロロプレン系重合体ラテックスを得る重合工程を含むものとしてできる。また、クロロプレン系重合体ラテックスの製造方法は、異なる重量平均分子量を有する2種類以上のクロロプレン系重合体ラテックスを混合する混合工程をさらに有するものとしてできる。

[0040] 重合工程において、単量体は、クロロプレンを含み、クロロプレンと共重合可能な他の単量体を含むこともできる。クロロプレンと共重合可能な他の単量体としては、1-クロロ-1,3-ブタジエン、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン、イソプレン、スチレン、メタクリル酸、アクリロニトリル、硫黄などを挙げることができる。単量体は、クロロプレンと2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンを含むものとすることもできる。

[0041] 各単量体の種類及び仕込み量は、得られるクロロプレン系重合体中の各単量体単位の含有率が上記した数値範囲内となるように調整することが好ましい。一例として、クロロプレン系重合体ラテックスに含まれるクロロプレン

系重合体の2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエンの共重合量は、クロロプレン系重合体に含まれるクロロプレン単量体と2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエンとの合計100質量%に対して0~30質量%の範囲とすることもでき、この場合、乳化重合開始前の2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエンの仕込み量を、クロロプレン単量体と2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン単量体との合計100質量部に対して0~30質量部の範囲とすることが好ましい。重合制御の観点から、クロロプレン単量体と2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン単量体との合計100質量部に対して、2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエンの仕込み量を、5~25質量部とすることがより好ましい。

- [0042] クロロプレン系重合体を製造する際は、乳化重合、溶液重合、懸濁重合、塊状重合等の重合方法により原料単量体を重合する。これらの重合方法の中でも、制御しやすく、重合終了液からのポリマーを取り出しやすく、重合速度が比較的速い等、種々の利点がある乳化重合が好適である。
- [0043] 乳化重合は、ラジカル重合の一種であり、原料単量体を、連鎖移動剤、水、アルカリ（例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の金属水酸化物）、乳化剤（分散剤）、還元剤（例えば亜硫酸水素ナトリウム）、重合開始剤などと共に反応缶中に投入して重合させる方法である。
- [0044] 乳化重合に際して用いる連鎖移動剤の種類は、特に限定されるものではなく、例えばn-ドデシルメルカプタンやtert-ドデシルメルカプタン等の長鎖アルキルメルカプタン類、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィドやジエチルキサントゲンジスルフィド等のジアルキルキサントゲンジスルフィド類、ヨードホルム等のように、クロロプレンの乳化重合に一般的に使用されている公知の連鎖移動剤を使用することができる。連鎖移動剤としては、長鎖アルキルメルカプタン類が好ましく、n-ドデシルメルカプタンがより好ましい。
- [0045] 連鎖移動剤の種類及び量を調整することで、得られるクロロプレン系重合体ラテックスの重量平均分子量を調整することができる。

[0046] 一例として、重量平均分子量500,000以上のクロロレン系重合体を含むラテックスを得るには、すなわち、分子量分布において、重量平均分子量500,000以上を示すピークが検出されるクロロレン系重合体ラテックスを得るためには、乳化重合開始前の連鎖移動剤の仕込み量を、単量体100質量部（例えば、クロロレンと2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンとの合計100質量部）に対して0.01質量部以上とすることが好ましい。重量平均分子量500,000以上を示すピークが検出されるクロロレン系重合体ラテックスを得るという観点では、連鎖移動剤の仕込み量は、より好ましくは0.02~0.05質量部であり、例えば、0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09質量部、0.10質量部未満であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。連鎖移動剤、特に、長鎖アルキルメルカプタン類の仕込み量を0.01質量部以上とすると、ラテックスの貯蔵安定性がさらに向上し、仕込み量を0.10質量部未満、特に、0.05質量部未満とすると、トルエン不溶分がより多くなり、得られたクロロレン系重合体ラテックスを含む浸漬成形物の破断強度はより高くなる。

[0047] また、重量平均分子量3,000~80,000のクロロレン系重合体を含むラテックスを得るには、すなわち、分子量分布において、重量平均分子量3,000~80,000を示すピークが検出されるクロロレン系重合体ラテックスを得るためには、乳化重合開始前の連鎖移動剤の仕込み量を、単量体100質量部に対して0.5~10.0質量部とすることが好ましい。この場合、仕込み量は、例えば、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0質量部であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0048] 乳化剤としては、アニオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤等が挙げられる。アニオン性乳化剤としては、牛脂脂肪酸カリウム、部分水添牛脂脂肪酸カリウム、オレイン酸カリウム、オレイン酸ナトリウム等の脂肪酸塩；ロジン酸カリウム、ロジン酸ナトリウム、水添ロジン酸カリウム、水添ロジン酸ナト

リウム等の樹脂酸塩；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩； β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩などが挙げられる。ノニオン性乳化剤としては、ポリエチレングリコールエステル型乳化剤、ポリビニルアルコール等が挙げられる。これらの中でも、アニオン性乳化剤が好ましく、樹脂酸塩が好ましく、ロジン酸及びロジン酸塩であるロジン酸類が好ましく、ロジン酸カリウム及びロジン酸ナトリウムからなる群より選ばれる少なくとも一種がより好ましい。これらの乳化剤は、1種類単独又は2種類以上を組み合わせ用いることができる。乳化剤の使用量は、単量体100質量部に対し、好ましくは1.0~6.5質量部である。

[0049] 特に乳化重合に用いる乳化剤は、アニオン性乳化剤を含むことが好ましく、樹脂酸塩、特にロジン酸類を含むことさらに好適であり、ロジン酸類を用いることでベースクロロプレン系重合体ラテックスとブレンドしたときにゴム固形分の凝集やpH変動を防ぐことができる。ロジン酸類は、不均化ロジン酸、共役樹脂酸、不均化ロジン酸のアルカリ金属塩、共役樹脂酸のアルカリ金属塩等を含む。

[0050] また、本発明の一実施形態に係るクロロプレン系重合体ラテックスの製造方法では、ロジン酸類に加え、一般的に用いられるその他の乳化剤や脂肪酸類を併用することもできる。その他の乳化剤としては、例えば、アニオン性乳化剤を含むことが好ましく、上記したアニオン性乳化剤に加え、芳香族スルフィン酸ホルマリン縮合物の金属塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸カリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホン酸ナトリウム、ポリオキシプロピレンアルキルエーテルスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホン酸カリウム、ポリオキシプロピレンアルキルエーテルスルホン酸カリウム等がある。

[0051] ロジン酸を除くアニオン性乳化剤の含有量は、クロロプレン系重合体ラテ

ックスに含まれるクロロpren系重合体100質量%に対して0.2~1.0質量%が好ましい。このため、乳化重合開始前のロジン酸を除くアニオン性乳化剤の仕込み量を、単量体（例えば、クロロprenと2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンとの合計）100質量部に対して0.2~0.9質量部の範囲内とすることが好ましい。

[0052] 乳化重合開始時の水性乳化液のpHは10.5~13.5であることが好ましい。水性乳化液とは、乳化重合開始直前の連鎖移動剤、単量体（クロロpren、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン等）の混合液を指すが、各成分を後添加したり、分割添加したりすることにより、その組成が変わる場合も包含される。乳化重合開始時の水性乳化液のpHが10.5以上であると、より安定的に重合反応を制御することができる。pHが13.5以下であると、重合中の過度な粘度上昇が抑制されて、より安定的に重合反応を制御することができる。

[0053] 乳化重合の重合温度は、5~55℃の範囲内とすることが好ましい。5℃以上だと乳化液が凍結せず、55℃以下だとクロロprenモノマーの蒸散や沸騰がない点から好ましい。

[0054] 重合開始剤としては、通常ラジカル重合で用いられる過硫酸カリウム、過酸化ベンゾイル、過硫酸アンモニウム及び過酸化水素等を用いることができる。

[0055] 重合転化率は50~95%の範囲とすることが好ましい。重合反応は、重合停止剤を加えることにより停止させる。重合転化率が50%以上であると、トルエン不溶分は増加しやすく、得られる浸漬成形物被膜の強度が高くなりやすい。また生産コストの観点で有利である。重合転化率が95%未満であれば、未反応の単量体の減少による重合反応性の低下を回避し、生産性の低下を避けることができる。

[0056] 重合停止剤としては、例えばジエチルヒドロキシアミン、チオジフェニルアミン、4-tert-ブチルカテコール、2,2'-メチレンビス-4-メチル-6-tert-ブチルフェノール等がある。乳化重合終了後の未反応

単量体は、常法の減圧蒸留等の方法で除去することができる。

[0057] また、本発明の一実施形態の製造方法により得られるクロロpren系重合体ラテックスには、本発明の効果を阻害しない範囲で、重合後に凍結安定剤、乳化安定剤、粘度調整剤、酸化防止剤、防腐剤などを任意に添加することができる。

[0058] 本発明の一実施形態に係るクロロpren系重合体ラテックスの製造方法は、上記重合工程の後に、異なる重量平均分子量を有する2種類以上のクロロpren系重合体ラテックスを混合する混合工程をさらに有するものとする。混合工程では、2種類以上のクロロpren系重合体ラテックスを公知の方法で混合することができる。混合工程では、例えば、パドル翼を用いて30～300rpmで20秒～3分間、一例としては、100rpmで2分間攪拌混合させることで、クロロpren系重合体ラテックスを得てもよい。

[0059] 4. クロロpren系重合体ラテックス組成物

本発明の一実施形態に係るクロロpren系重合体ラテックス組成物は、本発明に係るクロロpren系重合体を含むクロロpren系重合体ラテックスを含む。本発明の一実施形態に係るクロロpren系重合体ラテックス組成物は、クロロpren系重合体ラテックスの他、金属酸化物と、酸化防止剤と、その他必要とされる薬剤を含みうる。クロロpren系重合体ラテックス組成物が含み得る金属酸化物と、酸化防止剤と、その他必要とされる薬剤の種類及び配合量等については、浸漬成形物が含み得る成分として、後述する。

[0060] 5. クロロpren系重合体ラテックス組成物の製造方法

クロロpren系重合体ラテックス組成物の製造方法は、クロロpren系重合体ラテックスと、金属酸化物と、酸化防止剤と、その他必要とされる薬剤を含む原料を混合する原料混合工程を含むものとする。

混合工程においては、予め、金属酸化物と、酸化防止剤と、その他必要とされる薬剤を含む水分散液を調製し、クロロpren系重合体ラテックスと、水分散液を混合することもできる。

混合工程は、ボールミル等の公知の混合装置で行うことができる。

[0061] 6. 浸漬成形物（浸漬成形物被膜・フィルム）

本発明の一実施形態に係る浸漬成形物は、上記のクロロpren系重合体ラテックスを含むクロロpren系重合体ラテックス組成物を用いて得られる。本実施形態の浸漬成形物は、前述したクロロpren系重合体ラテックス組成物を、単独あるいは他クロロpren系重合体ラテックス組成物とブレンドしたのちに浸漬成形したものとでき、本発明に係る浸漬成形物は、クロロpren系重合体を含むクロロpren系重合体ラテックスを含むクロロpren系重合体ラテックス組成物を浸漬凝固法により浸漬成形して得られる浸漬成形物を150℃で、60分間熱乾燥処理して得た浸漬成形物とできる。本発明に係る浸漬成形物は、貯蔵弾性率や損失弾性率の値が低く、且つ破断時引張強さなどの機械的特性に優れている。当該浸漬成形物は、工業・一般家庭用手袋、医療用手袋、風船、カテーテル及び長靴として好適に用いることができる。

[0062] 本発明に係る浸漬成形物は、上記のクロロpren系重合体ラテックスに含まれる成分を有し得る。また、浸漬成形物は、クロロpren系重合体をベースポリマーとして含むものとでき、該浸漬成形物を100質量%としたとき、クロロpren系重合体を70質量%以上含むものとでき、80質量%以上含むことが好ましく、90質量%以上含むことがより好ましい。浸漬成形物を100質量%としたときの、浸漬成形物中のクロロpren系重合体の含有率は、例えば、70、75、80、85、90、95、96、97、98、99、100質量%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0063] 本発明に係るクロロpren系重合体を含む浸漬成形物は、加硫剤及び加硫促進剤の添加の有無を問わず優れた風合いを有し、手袋状にした際優れた装着感を発揮する。また、本発明の一実施形態に係るクロロpren系重合体ラテックス組成物は、加硫剤及び加硫促進剤を含まないものとするともでき、硫黄並びにチウラム系、ジチオカルバミン酸塩系、チオウレア系、グアニジン系、キサントゲン酸塩系、チアゾール系等の加硫促進剤を含まなくとも

よい。以下、本発明に係る浸漬成形物が含み得る成分について詳述する。

[0064] 6. 1 金属酸化物

本発明に係るクロロpren系重合体の浸漬成形物は、金属酸化物を含むことができる。

当該浸漬成形物を得るために用いるクロロpren系重合体ラテックス組成物に含まれる金属酸化物は特に制限はなく、酸化亜鉛、酸化鉛、四酸化三鉛、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム酸化鉄、酸化ベリリウム、酸化チタンなどが挙げられる。金属酸化物は、酸化亜鉛を含むことが好ましい。酸化亜鉛は、一般的にクロロpren系重合体の脱塩素原子の補足剤として機能するとされる。また、これらの金属酸化物は1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を混合して使用してもよい。

[0065] 金属酸化物の添加量は、当該浸漬成形物を得るために用いるクロロpren系重合体ラテックス組成物に含まれるクロロpren系重合体ラテックスの固形分100質量部に対し、0.5～15.0質量部であることが好ましい。金属酸化物の添加量を0.5質量部以上とすると、ポリマー同士の架橋効果により破断強度の向上が見込まれる。金属酸化物の添加量を15.0質量部以下とすると、柔軟性に優れた浸漬成形物を得ることができる。また、得られた浸漬成形物の柔軟性及び破断強度との物性バランスの観点から、金属酸化物の添加量は、0.5～5.0質量部がより好ましい。

[0066] 6. 2 酸化防止剤

本発明に係るクロロpren系重合体の浸漬成形物は、酸化防止剤を含むこともできる。

酸化防止剤は、特に制限はなく、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤耐熱酸化（老化）防止剤、耐オゾン酸化防止剤等を用いることができる。得られる浸漬成形物を医療用手袋用途として用いる場合、浸漬成形物の色調や質感、衛生性の観点からフェノール系酸化防止剤を採用することができる。特に、ヒンダートフェノール系酸化防止剤が上記の効果が強い。ヒンダートフェノール系酸化防止剤として、例えば、2, 2'-メチレンビス（4

ーエチルー6ー t ーブチルフェノール)、2, 2'ーメチレンビス(4ーメチルー6ー t ーブチルフェノール)、4, 4'ーブチリデン(3ーメチルー6ー t ーブチルフェノール)、4, 4'ーチオビス(3ーメチルー6ー t ーブチルフェノール)、 p ークレゾールとジシクロペンタジエンのブチル化反応生成物、2, 5'ージー t ーブチルヒドロキノン、2, 5'ージー t ーアミルヒドロキノンが挙げられる。この中でも、一般的に水系材料に分散可能である観点から、 p ークレゾールとジシクロペンタジエンのブチル化反応生成物が望ましい。また、これらの化合物は1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を混合して使用してもよい。

[0067] 酸化防止剤の添加量は、当該浸漬成形物を得るために用いるクロロpren系重合体ラテックス組成物に含まれる、クロロpren系重合体ラテックスの固形分100質量部に対し、0.5~10.0質量部であることが好ましい。酸化防止剤の添加量は、例えば、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0質量部であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。酸化防止剤の添加量を、0.5質量部以上とすると、浸漬成形物の色調変化の抑制効果を得ることができる。酸化防止剤の添加量を10.0質量部以下とすると、クロロpren系重合体ラテックス組成物の安定性が担保される。また、得られた浸漬成形物の柔軟性及び破断強度との物性バランスの観点から、酸化防止剤の添加量は、0.5~5.0質量部がより好ましい。

[0068] 6.3 加硫剤及び加硫促進剤

本発明の一実施形態に係るクロロpren系重合体の浸漬成形物は、加硫剤及び／又は加硫促進剤を含むこともできる。また、当該浸漬成形物を得るために用いるクロロpren系重合体ラテックス組成物は、硫黄及び先述のチウラム系、ジチオカルバミン酸塩系、チオウレア系、グアニジン系、キサントゲン酸塩系、チアゾール系等の加硫促進剤を含まないものであってもよい。すなわち、クロロpren系重合体ラテックス組成物は、加硫剤を含み加硫促進剤を含まないもの、加硫剤を含まず加硫促進剤を含むもの、加硫剤及び加

硫促進剤を含むもの、加硫剤及び加硫促進剤を含まないものを包含する。加硫剤及び加硫促進剤を配合するか否かは、目的とする浸漬成形物に応じて決定すればよい。

[0069] 加硫剤としては、例えば、硫黄等が挙げられるが、これに限定されるものではない。加硫剤の添加量は、クロロプレン系重合体ラテックス組成物に含まれる、クロロプレン系重合体ラテックスの固形分100質量部に対し、0～10.0質量部とできる。加硫剤の添加量は、例えば、0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10質量部であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0070] 加硫促進剤は、原料ゴムの加硫に際して、加硫剤と作用して加硫速度を増大させ加硫時間の短縮、加硫温度の低下、加硫剤の減量、加硫ゴムの物性向上を目的として添加する薬剤であり、通常は硫黄加硫反応を促進する薬剤を指す。

[0071] クロロプレン系重合体ラテックスの加硫に一般的に用いられる加硫促進剤としては、チウラム系、ジチオカルバミン酸塩系、チオウレア系、グアニジン系、キサントゲン酸塩系、チアゾール系等が挙げられるが、これに限定されるものではない。これらは1種類を単独で又は必要に応じて2種類以上組み合わせ用いられる。

[0072] チウラム系の加硫促進剤としては、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、テトラキス(2-エチルヘキシル)チウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド等が挙げられる。

[0073] ジチオカルバミン酸塩系の加硫促進剤としては、ジブチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、N-エチル-N-フェニルジチオカルバミン酸亜鉛、N-ペンタメチレンジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸銅、ジメチルジチオカルバミン酸第二鉄、ジエチルジチオカルバミン酸テルル等が挙

げられ、特にジブチルジチオカルバミン酸亜鉛が好適に用いられる。

[0074] チオウレア系の加硫促進剤としては、エチレンチオウレア、N，N′-ジエチルチオウレア、トリメチルチオウレア、N，N′-ジフェニルチオウレア等が挙げられる。

[0075] グアニジン系の加硫促進剤としては、1，3-ジフェニルグアニジン、1，3-ジ-*o*-トリルグアニジン、1-*o*-トリルビグアニド、ジカテコールボレートのジ-*o*-トリルグアニジン塩等が挙げられる。

[0076] キサントゲン酸塩系の加硫促進剤としては、ブチルキサントゲン酸亜鉛、イソプロピルキサントゲン酸亜鉛等が挙げられる。

[0077] チアゾール系の加硫促進剤としては、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド、2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩、2-メルカプトベンゾチアゾールのシクロヘキシルアミン塩、2-(4′-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾール等が挙げられる。

[0078] 加硫促進剤の添加量は、クロロプレン系重合体ラテックス組成物に含まれる、クロロプレン系重合体ラテックスの固形分100質量部に対し、0～5.0質量部とできる。加硫促進剤の添加量は、例えば、0.0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

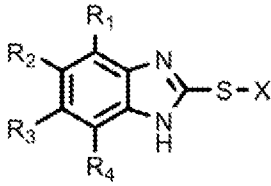
[0079] 6.4 その他薬剤（複素芳香環系化合物）

本発明に係るクロロプレン系重合体の浸漬成形物は、クロロプレン系重合体において複素芳香環系化合物を含むことができる。

当該浸漬成形物を得るために用いるクロロプレン系重合体ラテックス組成物に含まれる複素芳香環系化合物は、化学式（1）で表すことができ、ベンゾイミダゾール構造を有する。なお、本構造を有する化合物は、主にゴム組成物の配合においては二次老化防止剤として採用される場合がある。

[0080]

[化1]



(1)

[0081] 化学式(1)において、メルカプト基のXは、水素原子、又は金属原子を表す。Xを水素原子とし、チオール基を有するものとすることもできる。また、Xは金属原子とすることもでき、金属原子としては、亜鉛、ナトリウム、銅、ニッケル、テルルを挙げることができ、この中でも亜鉛が好ましい。

化学式(1)中のR₁~R₄はそれぞれ水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいエーテル基、ニトロ基、アミノ基、カルボキシル基を示す。R₁~R₄はそれぞれ同一のものでよく、異なるものでもよい。また、複素芳香環系化合物は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を混合して使用してもよい。

[0082] 複素芳香環系化合物としては、例えば2-メルカプトベンゾイミダゾール、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾール、4-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾール、5-メトキシ-2-メルカプトベンゾイミダゾール、4-メトキシ-2-メルカプトベンゾイミダゾール、5-ニトロ-2-メルカプトベンゾイミダゾール、5-アミノ-2-メルカプトベンゾイミダゾール、5-カルボキシ-2-メルカプトベンゾイミダゾール、または2-メルカプトベンゾイミダゾールの亜鉛塩などが挙げられる。この中でも、2-メルカプトベンゾイミダゾール、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾール、4-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾール、5-メトキシ-2-メルカプトベンゾイミダゾール、4-メトキシ-2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾールの亜鉛塩が好ましい。

[0083] 複素芳香環系化合物の添加量は、クロロプレン系重合体ラテックス組成物に含まれるクロロプレン系重合体ラテックスの固形分100質量部に対し、0.2~10.0質量部であることが好ましい。複素芳香環系化合物の添加

量は、例えば、0.2、0.3、0.4、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0質量部であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。添加量を0.2質量部以上とすると、本組成物を用いて得られた浸漬成形物は非常に高い破断強度が発揮される。添加量を10.0質量部以下とするとクロロプレン系重合体ラテックス組成物の安定性が担保される。また、得られた浸漬成形物の柔軟性及び破断強度との物性バランスの観点からは、添加量は、0.3～5.0質量部がより好ましい。

[0084] 6.5 浸漬成形物の特性

本発明の一実施形態に係る浸漬成形物は、浸漬成形物を短冊状の試験片（幅：4.5mm、長さ：30mm）とし、静的張力5gf、温度25℃、歪み0.75%（振幅：0.15mm）で、非共振強制振動法に則った引張型の動的粘弾性測定（チャック間：20mm）した際の、周波数10Hz領域の貯蔵弾性率 E' が3.2MPa以下であり、3.0MPa以下であることがより好ましい。貯蔵弾性率は、例えば、3.2、3.1、3.0、2.9、2.8、2.7、2.6、2.5、2.4、2.3、2.2、2.1、2.0、1.9、1.8、1.7、1.6、1.5MPaであり、ここで例示した数値の何れかの範囲内であってもよい。

[0085] 本発明に係る浸漬成形物は、浸漬成形物を短冊状の試験片（幅：4.5mm、長さ：30mm）とし、静的張力5gf、温度25℃、歪み0.75%（振幅：0.15mm）で、非共振強制振動法に則った引張型の動的粘弾性測定（チャック間：20mm）した際の、周波数10Hz領域の損失弾性率 E'' が0.37MPa以下であり、0.35MPa以下であることがより好ましい。損失弾性率 E'' は、例えば、0.37、0.35、0.33、0.32、0.31、0.30、0.29、0.28、0.27、0.26、0.25、0.24、0.23、0.22、0.21、0.20、0.19、0.18MPaであり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0086] 貯蔵弾性率 E' 及び損失弾性率 E'' の両物性は当該浸漬成形物の主用途である手袋用途における風合いや装着感に影響を及ぼし、貯蔵弾性率 E' を上記上限以下とし、かつ、損失弾性率 E'' を上記上限以下とすることによって、風合いに優れ、手袋状に成形した際の装着感に優れる浸漬成形物となる。

[0087] 本発明に係る浸漬成形物のJIS K 6251に基づき測定した破断強度は、17MPa以上であるのが望ましい。特に、手術用手袋用途におけるASTM規格「D3577」においては、破断強度は17MPa以上と規定されており、20MPaであればさらに十分な機械的特性を示すといえる。以上より、本発明の一実施形態に係るクロロレン系重合体の浸漬成形物は、十分な破断時引張強さを有しつつ浸漬成形物（フィルム）の風合いや手袋状にした際に装着感に優れるものとする。

[0088] 当該浸漬成形物は、クロロレン系重合体を含み、さらに酸化防止剤や金属酸化物を含むものとする。また、上記の浸漬成形物は、加硫剤、加硫促進剤及びその他薬剤を含んでもよい。浸漬成形物の製造方法、並びに貯蔵弾性率 E' 、損失弾性率 E'' 、破断強度の測定方法は実施例に記載のとおりとすることができる。

また、上述のように、クロロレン系重合体ラテックス組成物を含む浸漬成形物の貯蔵弾性率 E' 、損失弾性率 E'' 、破断強度は、クロロレン系重合体ラテックス組成物の配合の種類、及び量、並びに用いるクロロレン系重合体ラテックスの重合処方・条件浸漬成形物作製における熱乾燥処理条件等を調整し、重量平均分子量や架橋度を調整することによって、制御することができる。

[0089] 6.6 浸漬成形物の重量平均分子量

本発明の一実施形態に係る浸漬成形物は、浸漬成形物中のテトラヒドロフランに可溶性ゾル分を、ゲル浸透クロマトグラフィー測定することにより得られる分子量分布において、重量平均分子量が3,000～80,000であるピークを有することができ、ピークは、重量平均分子量が5,000～50,000であることが好ましい。

- [0090] 上記分子量分布において、ピークの重量平均分子量が上記下限以上であると、より優れた破断強度を得ることができる。ピークの重量平均分子量は、浸漬成形体をより良好に得やすい観点から、10,000以上、又は、15,000以上であってよい。
- [0091] 上記分子量分布において、ピークの重量平均分子量が上記上限以下であると、より優れた柔軟性を得ることができる。クロロpren系重合体の浸漬成形物のピークの重量平均分子量は、さらにより優れた柔軟性を得やすい観点から、80,000以下、70,000以下、50,000以下、又は、30,000以下であってよい。
- [0092] ピークの重量平均分子量は、例えば、3,000、4,000、5,000、6,000、7,000、8,000、9,000、10,000、11,000、12,000、13,000、14,000、15,000、16,000、17,000、18,000、19,000、20,000、21,000、22,000、23,000、24,000、25,000、26,000、27,000、28,000、29,000、30,000、35,000、40,000、50,000、60,000、70,000、80,000であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。
- [0093] 本発明の一実施形態に係るクロロpren系重合体の浸漬成形物は、上記分子量分布において、当該範囲のピークを有することが好ましい。
- [0094] 本発明の一実施形態に係るクロロpren系重合体の浸漬成形物によれば、上記分子量分布を有することより、動的粘弾性測定における貯蔵弾性率 E' 及び損失弾性率 E'' の値が低くなり、風合いや装着感が優れる浸漬成形物を得ることができる。
- [0095] 本発明の一実施形態に係る浸漬成形物は、浸漬成形物のテトラヒドロフランに可溶なゾル分を、ゲル浸透クロマトグラフィー測定することにより得られる分子量分布において、さらに重量平均分子量が、500,000~1,500,000であるピークを有することができる。重量平均分子量が50

0,000~1,500,000の範囲で検出されるピークのピーク位置は、例えば、500,000、600,000、700,000、800,000、900,000、1,000,000、1,200,000、1,300,000、1,400,000、1,500,000であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0096] 本発明の一実施形態に係る浸漬成形物は、浸漬成形物のテトラヒドロフランに可溶性ゾル分を、ゲル浸透クロマトグラフィー測定することにより得られる分子量分布において、重量平均分子量が3,000~80,000であるピーク及び重量平均分子量が500,000~1,500,000であるピークが検出されることが好ましい。

[0097] 本発明の一実施形態に係る浸漬成形物は、浸漬成形物に含まれるクロロプレン系重合体を100質量%としたとき、重量平均分子量が、3,000~80,000であるクロロプレン系重合体を、5~40質量%含むことが好ましい。本発明の一実施形態に係る浸漬成形物は、クロロプレン系重合体を100質量%としたとき、重量平均分子量が、5,000~50,000であるクロロプレン系重合体を、例えば、5、10、15、20、25、30、35、40質量%含むことができ、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0098] 本発明の一実施形態に係る浸漬成形物は、浸漬成形物に含まれるクロロプレン系重合体を100質量%としたとき、重量平均分子量が、500,000~1,500,000であるクロロプレン系重合体を、60~95質量%含むことが好ましい。本発明の一実施形態に係る浸漬成形物は、浸漬成形物に含まれるクロロプレン系重合体を100質量%としたとき、重量平均分子量が、500,000~1,500,000であるクロロプレン系重合体を、例えば、60、65、70、75、80、85、90、95質量%含むことができ、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0099] 本発明に係る浸漬成形物のテトラヒドロフランに可溶性ゾル分の分子量分布は、浸漬成形物を、例えば特定の大きさに切断し、25℃のテトラヒドロ

フランに24時間浸漬し、0.1%テトラヒドロフラン溶液とし、該溶液についてゲル浸透クロマトグラフィーによる重量平均分子量測定を行うことによって得ることができる。GPCの測定条件は、実施例に記載のとおりとすることができる。

なお、分析対象をクロロレン系重合体ラテックス又はクロロレン系重合体ラテックス組成物とし、クロロレン系重合体ラテックス又はクロロレン系重合体ラテックス組成物をテトラヒドロフランに溶解させ、同様の方法で分析を行うことにより、クロロレン系重合体ラテックス又はクロロレン系重合体ラテックス組成物に含まれるクロロレン系重合体ラテックス中のテトラヒドロフランに可溶性ゾル分の分子量分布を求めることもできる。

[0100] 本発明に係る浸漬成形物の製造に用いるクロロレン系重合体ラテックス組成物は、前述の通り2種類以上の重量平均分子量が異なるクロロレン系重合体ラテックスを混合させて得ることができる。2種類以上の重量平均分子量が異なるクロロレン系重合体ラテックスを用いることによって、分子量分布において、上記のピークが検出されるクロロレン系重合体ラテックスを得てもよい。2種類以上のクロロレン系重合体ラテックスを混合する場合、各クロロレン系重合体ラテックスの重量平均分子量は、各クロロレン系重合体ラテックスの重合において、連鎖移動剤の種類及び量等の処方、重合温度、重合時間、重合転化率等を調整することで制御することができる。

[0101] 6.5 浸漬成形物の形状

浸漬成形物の厚さ（例えば最小の厚さ）は、0.01~0.50mmであってよい。浸漬成形物の厚さは、例えば、0.01、0.05、0.10、0.20、0.30、0.40、0.50mmであり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。浸漬成形物の厚さは、成型型を重合体ラテックス組成物に浸漬する時間、クロロレン系重合体ラテックス組成物の固形分濃度等によって調整することができる。浸漬成形物の厚さを

薄くしたい場合、浸漬時間を短縮し、又は、クロロpren系重合体ラテックス組成物の固形分濃度を低くすればよい。

[0102] 上述のように、本発明の一実施形態に係る浸漬成形物は、優れた風合い装着感を備え、加硫剤や加硫促進剤、架橋剤の添加に問わず十分な破断時引張強さを有するものとする。

従来のクロロprenゴムを含むラテックスは、手袋、風船、長靴、カテーテル等の浸漬成形物被膜におけるゴムラテックス原料として用いられてきた。一方で、特に医療用ゴム手袋用途においては天然ゴムやポリイソprenを用いて得られた浸漬成形物と同様に高い柔軟性が求められる傾向があり、浸漬成形物（フィルム）の風合いや手袋状にした際の装着感（フィット感）を改善したクロロpren系重合体の浸漬成形物が望まれており、本発明に係る浸漬成形物は、従来のクロロpren系重合体を含む浸漬成形物と同等の機械的特性を備えつつ、優れた風合い及び手袋状にした際の優れた装着感を有する。

[0103] クロロpren系重合体ラテックス組成物から得られる浸漬成形物は、硫黄又は加硫促進剤を含んでもよい。しかしながら、上記浸漬成形物は、硫黄及び加硫促進剤を含まずとも従来のクロロpren系重合体ラテックスから得られる加硫浸漬成形物と同等かそれ以上の機械的特性を備える。このため、当該クロロpren系重合体ラテックス組成物は本実施形態のクロロpren系重合体の浸漬成形物（浸漬成形体）の原料として好適に用いられる。

[0104] 7. 浸漬成形物の製造方法

本発明に係るクロロpren系重合体を含む浸漬成形物の製造方法は、

上記のクロロpren系重合体を含むクロロpren系重合体ラテックス組成物を、浸漬凝固法によりカルシウム系凝固液を用いて成形し、浸漬成形体を得る成形工程、及び

得られた浸漬成形体に熱乾燥処理を施して浸漬成形物を得る乾燥工程を含むことができる。

[0105] 本発明の一実施形態の浸漬成形体を製造する際の成形法としては、特に限

定されず、常法に従って成形すればよい。成形法としては、例えば、浸漬凝固法、単純浸漬法、感熱浸漬法、電着法等が挙げられる。製造しやすい観点、及び、一定の厚さの浸漬成形体を得られやすい観点から、浸漬凝固法を用いることができる。具体的には、カルシウム系凝固液をコーティングしたセラミックス製の成形型をクロロpren系重合体ラテックス組成物に浸漬し、クロロpren系重合体ラテックス組成物を凝固させる。そして、浸出により水溶性不純物を除去した後に乾燥させ、さらに、加熱し加硫することにより浸漬成形膜（ゴム被膜）を形成した後に浸漬成形膜を離型する。これにより、フィルム状の浸漬成形体を得ることができる。

[0106] また、本発明の一実施形態の浸漬成形物を製造する方法は、得られた浸漬成形体に熱乾燥処理を施し、未加硫の浸漬成形体を加硫する工程を有するものとする。熱乾燥温度は、クロロpren系重合体ラテックス組成物の組成に合わせて適宜設定すればよく、100～220℃、又は、120～180℃であってよい。熱乾燥温度は、例えば、100、110、120、130、140、150、160、170、180、190、200、210、220℃であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。熱乾燥時間は、クロロpren系重合体ラテックス組成物の組成、未加硫成形体の形状等によって適宜設定すればよく、10～300分であってよい。熱乾燥時間は、例えば、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、110、120、130、140、150、160、170、180、190、200、210、220、230、240、250、260、270、280、290、300分であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。一例として、本発明の一実施形態に係る浸漬成形物は、150℃で60分間熱乾燥処理を施したものである。

実施例

[0107] 以下に、実施例及び比較例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下のクロロpren

ン系重合体ラテックスの合成に係る実施例においては、特に断りがない限り、「質量部」は乳化重合開始前のクロロプレン単量体と2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン単量体の合計100質量部に対する量である。また「質量%」はクロロプレン系重合体ラテックスに含まれるクロロプレン系重合体100質量%に対する量である。

[0108] [合成例A1]

<クロロプレン系重合体ラテックスの作製>

内容積40リットルの重合缶に、クロロプレン単量体91質量部、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン単量体9質量部、n-ドデシルメルカプタン0.02質量部、純水76.5質量部、ガムロジン系不均化ロジン酸カリウム（水溶液、固形分25%）（荒川化学工業株式会社製、商品名：ロンズK-25）18質量部、水酸化カリウム0.80質量部、 β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩（商品名「デモールN」、花王株式会社製）0.50質量部を添加した。重合開始前の水性乳化液のpHは13.2であった。重合開始剤として過硫酸カリウム0.1質量部を添加し、重合温度15℃にて窒素気流下で重合を行った。重合転化率83%となった時点で重合停止剤であるジエチルヒドロキシアミンを0.01質量部加えて重合を停止させ、ラテックスを得た。

[0109] 上記ラテックスを減圧蒸留して未反応の単量体と一部の水分を除去することで、固形分60%のクロロプレン系重合体ラテックスを得た。

[0110] [合成例A2~A4]

2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン及び連鎖移動剤であるn-ドデシルメルカプタンの仕込み量、重合温度、並びに、重合転化率を下記表1に示したようにした以外は、合成例A1と同様の手順で合成例A2~A4のクロロプレン系重合体ラテックスサンプルを作製した。

[0111] [合成例B1]

<クロロプレン系重合体ラテックスの作製>

内容積40リットルの重合缶に、クロロプレン単量体91質量部、2,3

ージクロロ-1, 3-ブタジエン単量体9質量部、n-ドデシルメルカプタン3.0質量部、純水76.5質量部、ガムロジン系不均化ロジン酸カリウム（水溶液）（荒川化学工業株式会社製、商品名：ロンヂスK-25）18質量部、水酸化カリウム0.80質量部、 β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩（商品名「デモールN」、花王株式会社製）0.50質量部を添加した。重合開始前の水性乳化液のpHは13.1であった。重合開始剤として過硫酸カリウム0.1質量部を添加し、重合温度30℃にて窒素気流下で重合を行った。重合転化率83%となった時点で重合停止剤であるジエチルヒドロキシアミンを0.01質量部加えて重合を停止させ、ラテックスを得た。

[0112] 上記ラテックスを減圧蒸留して未反応の単量体を除去することで、固形分60%のクロロプレン系重合体ラテックスを得た。

[0113] [合成例B2～B8]

2, 3-ージクロロ-1, 3-ブタジエン及び連鎖移動剤であるn-ドデシルメルカプタンの仕込み量、重合温度、並びに、重合転化率を下記表1に示したようにした以外は、合成例B1と同様の手順で合成例B2～B8のクロロプレン系重合体ラテックスサンプルを作製した。

[0114] 得られたクロロプレン系重合体を含むクロロプレン系重合体ラテックスを用いて、以下の分析を行った。

<各クロロプレン系重合体ラテックスの重量平均分子量測定>

得られたクロロプレン系重合体を含むラテックスからメタノールを用いて析出した重合体をテトラヒドロフランに溶解し、0.1%THF（テトラヒドロフラン）溶液とし、溶出分（ゾル分）の重量平均分子量をゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）で測定した。検出されたピークは、ポリスチレン換算の重量平均分子量として得ることができ、下記記載の条件で測定した。

[0115] <ゲル浸透クロマトグラフィーによる重量平均分子量測定>

下記の条件でGPC測定を行った。重量平均分子量はポリスチレン換算で求めた。

- ・ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）測定装置：東ソー社製ゲル浸透クロマトグラフ（HLC-8320）
- ・カラム：東ソー社製TSK gel ALPHA-M
- ・溶離液：テトラヒドロフラン（関東化学製）
- ・溶離液流量：1.0 ml/min
- ・カラム温度：40℃
- ・検出方法：示差屈折率（RI）計
- ・検量線：標準ポリスチレンを用いて作成

[0116] <2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエンの共重合量測定>

得られたクロロプレン系重合体ラテックスを凍結乾燥させて得られるクロロプレン系重合体のゴムサンプルを0.05 mgの試験片に裁断し、熱分解ガスクロマトグラフにて測定し、クロロプレン由来のピークと2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン由来のピークの面積比を求めた。クロロプレン由来のピークと2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン由来のピークの面積比と2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン含有量との検量線を用いて、クロロプレン系重合体中の2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエンの含有量（質量%）を求めた。

[0117] <熱分解ガスクロマトグラフの測定>

熱分解ガスクロマトグラフの測定条件を以下に示す。

装置名：HP5890-11

カラム：DB-5 0.25 mm ϕ \times 30 m（膜厚1.0 μ m）

カラム温度：50℃（5 min） \rightarrow 10℃/min \rightarrow 150℃ \rightarrow 25℃/min \rightarrow 300℃

注入口温度：250℃

検出器温度：280℃

検出器：FID

[0118]

[表1]

表1		合成例											
		A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
重合 処方	クロロブレン 質量部	91	100	90	100	91	91	91	100	91	91	90	100
	2,3-ジクロロ- 1,3-ブタジエン 質量部	9	0	10	0	9	9	9	0	9	9	10	0
	n-ドデシル メルカプタン 質量部	0.02	0.02	0.07	0.05	3.00	2.00	8.00	2.80	13.00	0.80	0.31	0.25
重合 条件	重合温度 °C	15	35	40	40	30	40	20	20	35	40	40	40
	重合率 %	83	90	90	90	83	88	86	85	78	90	90	90
クロロブレン系 重合体	重量 平均分子量	800,000	810,000	※	※	22,715	33,628	8,680	19,632	4,150	68,560	380,000	290,000
	2,3-ジクロロ- 1,3-ブタジエン 質量%	9.5	-	10.2	-	9.6	9.3	9.4	-	10.1	9.3	10.3	-
	共重合量												

※ゲル浸透クロマトグラフィー測定により得られる分子量分布において、重量平均分子量が3,000~80,000であるピークが観測されなかった

[0119] [実施例 1]

合成例 A 1 のクロロプレン系重合体ラテックスと合成例 B 1 のクロロプレン系重合体ラテックスとの合計を 100 質量部とした際に、合成例 A 1 サンプルを 80 質量部及び合成例 B 1 サンプルを 20 質量部の比率でパドル翼を用いて 100 rpm で 2 分間攪拌混合させることで、実施例 1 のクロロプレン系重合体ラテックスを得た。

[0120] <クロロプレン系重合体ラテックスの重量平均分子量測定>

混合し得られたクロロプレン系重合体を含むラテックスからメタノールを用いて析出した重合体をテトラヒドロフランに溶解させ 0.1% THF (テトラヒドロフラン) 溶液としてテトラヒドロフラン可溶分のゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 測定を行った結果、重量平均分子量 (Mw) が 22,715 であるピークが確認された。なお、GPC 測定の条件は上記の各合成例における重量平均分子量測定と同様とした。

[0121] <クロロプレン系重合体ラテックスに含まれるクロロプレン系重合体の 2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンの共重合量>

混合したクロロプレン系重合体ラテックスを凍結乾燥させたクロロプレン系重合体ゴムの 2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンの共重合量の測定を行った結果、9.5 質量%であった。本分析値より、クロロプレン系重合体中の 2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン共重合量は、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンの配合量 (仕込み量) と概ね相関を示すことが確認された。なお、本測定の条件は上記の各合成例における熱分解ガスクロマトグラフィー測定と同様とした。

[0122] <浸漬成形体 (浸漬成形体フィルムサンプル) の作製>

(クロロプレン系重合体ラテックス組成物の作製)

クロロプレン系重合体ラテックスの固形分 100 質量部に、水分散液を混合し、水を加えて配合物の全体の固形分濃度を 30 質量%に調整して、クロロプレン系重合体ラテックス組成物を作製した。上記水分散液は、酸化亜鉛 2 種 2 質量部、p-クレゾールとジシクロペンタジエンのブチル化反応生成

物（商品名「ノクラックPBK」、大内新興化学工業株式会社製）2質量部、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛塩（商品名「ノクセラーBZ」、大内新興化学工業株式会社製）2質量部、硫黄1質量部、 β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩（商品名「デモールN」、花王株式会社製）0.1質量部、及び水10.7質量部を、陶器製ボールミルを用いて、20℃で16時間混合し、調製した。得られたクロロプレン系重合体ラテックス組成物は、クロロプレン系重合体ラテックスの固形分100質量部に対し、酸化亜鉛2種2質量部、p-クレゾールとジシクロペンタジエンのブチル化反応生成物（商品名「ノクラックPBK」、大内新興化学工業株式会社製）2質量部、ジブチルジチオカルバミン酸（商品名「ノクセラーBZ」、大内新興化学工業株式会社製）2質量部、硫黄1質量部、 β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩（商品名「デモールN」、花王株式会社製）0.1質量部、及び水を含む。

[0123]（クロロプレン系重合体の浸漬成形物フィルムの作製）

セラミックス製で、手のひら周り7.5インチの手術用手袋型（株式会社シンコー製）を、水62質量部、硝酸カルシウム四水和物35質量部、及び炭酸カルシウム3質量部を混合した凝固液に1秒間浸して取り出した。3分間乾燥させた後、上述の手順により作製したクロロプレン系重合体ラテックス組成物に2分間浸した。その後45℃の流水で1分間洗浄し、150℃で60分間乾燥して、評価用の浸漬成形物（手袋状フィルム）を作製した。

[0124] <浸漬成形物の評価>

（フィルム厚み）

試験片測厚器（高分子計器株式会社製、商品名：ASKER SDA-12）を用いて評価用フィルムの中央部の3か所の厚さ（フィルム厚）を測定し、最小の厚さを評価用フィルムの厚さとして得た。

[0125]（貯蔵弾性率 E' 及び損失弾性率 E'' ）

浸漬成形物フィルムサンプルを切り出し、短冊状の試験片（幅：4.5 mm、長さ：30 mm）を作製した。得られた短冊状の試験片を用いて、非共

振強制振動法に則った引張型の動的粘弾性測定（チャック間：20mm）を行った。測定条件は、静的張力5gf、温度25℃、歪み0.75%（振幅：0.15mm）とし、周波数10Hz領域の貯蔵弾性率E'及び損失弾性率E''を測定した。測定装置としては、株式会社オリエンテック製DDV-25FPを用いた。結果を表2及び表3に示す。なお、試験片の厚みは表2及び表3に記載の通り、0.18～0.21mmとできる。

[0126]（破断時引張強さ）

浸漬成形物フィルムを用いて、JIS K 6251に準拠して破断時引張強さを測定した。結果を表2及び表3に示す。

[0127] <浸漬成形物の重量平均分子量測定>

当該クロロプレン系重合体を含む浸漬成形物を2mm角に裁断し、テトラヒドロフラン20mlに0.1%溶液となるよう裁断した浸漬成形物を入れ、24時間溶解した。その後、得られたテトラヒドロフラン可溶分のゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）測定を行った。その結果、重量平均分子量（Mw）が22,715であるピークが確認された。なお、GPC測定の条件は上記の各合成例における重量平均分子量測定と同様とした。結果を表2及び表3に示す。

[0128] <手袋状の浸漬成形物の風合い評価>

得られた浸漬成形物（手袋状フィルム）を5人の被験者に触ってもらい、表面状態を触り伸ばし折り曲げることで浸漬成形物の風合いに関する評価を求めた。評価は以下の基準で行い、各被験者の評価の平均を四捨五入した値で表した。

[0129]（風合い評価基準）

3：極めてソフトで触り心地もよく、風合いに優れていた

2：ソフトであり、触り心地は実用上問題がなく、風合いは良好であった

1：ソフトさはあまり感じず、触り心地は多少硬さを感じ、風合いがよくなかった

[0130] <手袋状の浸漬成形物の装着感評価>

得られた手袋状の浸漬成形物を5人の被験者に実際に装着してもらい、手への密着性（フィット感）や剥がした後の変形具合に着目することで、装着性に関する評価を求めた。評価は以下の基準で行い、各被験者の評価の平均を四捨五入した値で表した。

[0131]（装着感評価基準）

3：装着時のフィット感に優れ作業性もよく、着脱後、直ぐ（5分以内）にも元通りの形状に戻ることから、装着感に優れていた

2：フィット感がある程度有し、着脱後、時間を要する（5分以上）が元通りの形状に戻り実用上問題がなく、装着感は良好であった

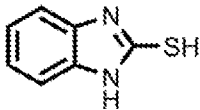
1：フィット感を感じず着脱後の浸漬成形物も変形してしまい、装着感はよくなかった

[0132] [実施例2～11、比較例1～6]

クロロプレン系重合体ラテックス組成物の配合処方を下記表2、3に示した条件とした以外は実施例1と同様に浸漬成形物を作製し、それぞれの浸漬成形物フィルムサンプルを製造し、評価した。実施例2～3及び9、10、比較例1～3、6は、重量平均分子量3,000～80,000である低分子量クロロプレン系重合体を含まないか、又は、浸漬成形物に含まれる重量平均分子量3,000～80,000である低分子量クロロプレン系重合体の種類を変更したか、又は浸漬成形物が低分子量クロロプレン系重合体のみを含む。実施例4、5及び比較例4、5において、浸漬成形物に含まれる各クロロプレン系重合体ラテックスの種類及び混合比を変更した。実施例6において、実施例1～5等のクロロプレン系重合体ラテックス組成物に含まれる加硫促進剤であるジブチルジチオカルバミン酸及び加硫剤である硫黄を用いず、浸漬成形物を得た。実施例7において、加硫促進剤及び硫黄を用いず、その他薬剤として下記化学式(2)で表される複素芳香環系化合物(2-メルカプトベンゾイミダゾール、商品名「ノクラックMB」、大内新興化学工業株式会社製)をクロロプレン系重合体100質量部に対し、1質量部添加した。実施例8及び比較例2においては、加硫促進剤及び硫黄を用いず、

組成物中に含まれるクロロプレン系重合体として、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンが共重合していないクロロプレン系重合体を用いた。実施例11において、架橋効果を有する酸化亜鉛の添加量を変更した。

[0133] [化2]



(2)

[0134]

[表2]

表2		実施例																					
		1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11	
		A1	B1	A1	B1	A1	B1	A1	B1	A1	B1	A1	B1	A1	B1	A1	B1	A1	B1	A1	B1	A1	B1
クロロブレン系 重合体 ラテックス	各ラテックス混合比	質量%	質量%																				
	重量平均分子量 3,000~80,000のピーク	g/mol	g/mol																				
	2,3-ジクロロ- 1,3-ブタジエン 共重合量	質量%	質量%																				
クロロブレン系 重合体 組成物 配合処方	クロロブレン系重合体	質量部	質量部																				
	金属酸化物	質量部	質量部																				
	酸化亜鉛2種	質量部	質量部																				
	老化防止剤	質量部	質量部																				
	ノクラックPBK	質量部	質量部																				
	加硫剤	質量部	質量部																				
	加硫促進剤	質量部	質量部																				
浸漬成形物 (手袋状 フィルム)	複素芳香環系 化合物	質量部	質量部																				
	フィルム厚	mm	mm																				
	重量平均分子量 3,000~80,000のピーク	g/mol	g/mol																				
動的粘弾性	貯蔵弾性率E'	MPa	MPa																				
	損失弾性率E''	MPa	MPa																				
	機械的物性	MPa	MPa																				
浸漬成形物 (手袋状 フィルム)	破断時引張強さ	MPa	MPa																				
	風合い	風合い	風合い																				
浸漬成形物 (手袋状 フィルム)	装着感	装着感	装着感																				
	装着感	装着感	装着感																				

[0135]

[表3]

表3		比較例																	
		1		2		3		4		5		6							
合成例		A1	A2	A1	A2	A1	A2	A3	A4	A3	A4	A3	A4	A3	A4	A3	A4		
各ラテックス 混合比		質量%		質量%		質量%		質量%		質量%		質量%		質量%		質量%			
クロロレン系 重合体 ラテックス	重量平均分子量 3,000~80,000のピーク	※	※	22,715	※	22,715	※	※	※	22,715	※	※	※	22,715	※	22,715	※		
	2,3-ジクロロ- 1,3-ブタジエン 共重合量	9.5	-	9.6	-	10.2	-	-	-	9.6	-	-	-	9.6	-	9.6	-		
クロロレン系 重合体 ラテックス 組成物 配合処方	クロロレン系重合体	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
	金属酸化物	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0		
	老化防止剤	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0		
	加硫剤	1.0	-	1.0	-	1.0	-	1.0	-	1.0	-	1.0	-	1.0	-	1.0	-		
	加硫促進剤	2.0	-	2.0	-	2.0	-	2.0	-	2.0	-	2.0	-	2.0	-	2.0	-		
	複素芳香環系 化合物	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	フィルム厚	0.20	0.18	0.19	0.18	0.21	0.18	0.21	0.18	0.21	0.18	0.21	0.18	0.21	0.18	0.21	0.18		
浸漬成形物	重量平均分子量 3,000~80,000のピーク	※	※	22,715	※	22,715	※	※	※	22,715	※	※	※	22,715	※	22,715	※		
	動的粘弾性	3.47	3.72	2.45	3.40	3.63	3.40	3.40	3.40	3.40	3.40	3.40	3.40	3.40	3.40	3.40	3.40		
	貯蔵弾性率E'	0.28	0.31	0.40	0.35	0.26	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35		
	損失弾性率E''	24.5	28.9	13.2	22.8	19.1	22.8	22.8	22.8	22.8	22.8	22.8	22.8	22.8	22.8	22.8	22.8		
浸漬成形物 (手袋状 フィルム)	機械的物性 破断時引張強さ	1	1	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
	風合い	3	3	1	3	3	1	3	2	3	2	3	2	3	2	3	2		
	装着感																		

※は、ゲル浸透クロマトグラフィー測定により得られる分子量分布において、重量平均分子量が3,000~80,000であるピークが観測されなかった

[0136] 上記表2、3から明らかのように、実施例1~11に係る本発明のクロロレン系重合体の浸漬成形物（浸漬成形物フィルム）は、引張型の動的粘弾性測定において貯蔵弾性率E'及び損失弾性率E''の値が低く、十分な破断時引張強さを有しつつ、浸漬成形物（浸漬成形物フィルム）の風合いや手袋

状にした際に装着感に優れていた。

- [0137] 比較例 1 の浸漬成形物は、低分子量のピークを有さず、架橋度の影響が強いため、貯蔵弾性率が高くなると考えられる。結果、浸漬成形物フィルムの風合いが劣った。
- [0138] 比較例 2 の浸漬成形物は低分子量のピークを有さず、かつ、2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエンが共重合されておらず、加硫促進剤及び硫黄を添加せずともクロロプレン系重合体の架橋度や結晶性の影響が強いため、貯蔵弾性率が高くなったと考えられる。結果、浸漬成形物フィルムの風合いが劣った。
- [0139] 比較例 3 の浸漬成形物は、低分子量のピークを有するクロロプレン系重合体の比率が高く、粘性項の影響が強いため、損失弾性率が高くなったと考えられる。その結果、装着感が悪化した。
- [0140] 比較例 4 の浸漬成形物は低分子量のピークを有さず、架橋度の影響が強く、貯蔵弾性率が高くなったと考えられる。結果、浸漬成形物フィルムの風合いが劣った。
- [0141] 比較例 5 の浸漬成形物は低分子量ピークを有さず、かつ、比較的分子量のクロロプレン系重合体が含まれるラテックスの比率が高く、架橋度の影響が強いため貯蔵弾性率が高く、かつ、粘性項の影響が強いため損失弾性率が高くなったと考えられる。結果、風合い及び装着感が悪化してしまった。
- [0142] 比較例 6 は、浸漬成形物を得るために用いるクロロプレン系重合体ラテックス組成物中のクロロプレン系重合体が低分子量のクロロプレン系重合体のみであるため、浸漬成形物が脆く、各物性を評価するのに十分な強度を有する浸漬成形物を得ることができなかった。
- [0143] また、合成例 B 2 ~ B 3 及び B 5、B 6 を用いた実施例 2 ~ 3 及び実施例 9、10 から、低分子量領域の重量平均分子量の値が、貯蔵弾性率の値に影響を及ぼし、重量平均分子量が大きいほど貯蔵弾性率の値は高くなる傾向があることがわかる。また、実施例 6 の通り、加硫促進剤や硫黄を含まない場合、例えば、実施例 1 に比べると貯蔵弾性率及び損失弾性率の値は若干低く

なるが、十分な強度を有し、風合いや装着感に優れた浸漬成形物が得られることが分かる。以上より、本発明のクロロプレン系重合体の浸漬成形物は、加硫剤及び加硫促進剤の添加の有無を問わず優れた風合いを有し、手袋状にした際に優れた装着感を発揮することが確認された。

請求の範囲

- [請求項1] クロロプレン系重合体を含む浸漬成形物であり、
静的張力5 gf、温度25℃、歪み0.75%、振幅0.15mmの条件下で、非共振強制振動法に則った引張型の動的粘弾性測定をした際に得られる、前記浸漬成形物の周波数10Hz領域の貯蔵弾性率E'が3.2MPa以下、かつ、損失弾性率E''が0.37MPa以下である、浸漬成形物。
- [請求項2] 前記クロロプレン系重合体は、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンに由来する単量体単位を含む、請求項1に記載の浸漬成形物。
- [請求項3] 前記浸漬成形物をテトラヒドロフランに溶解させ、可溶分をゲル浸透クロマトグラフィー測定した際に、重量平均分子量3,000~80,000のピークが少なくとも検出される、請求項1又は請求項2に記載の浸漬成形物。
- [請求項4] 前記浸漬成形物が、金属酸化物を含む、請求項1~請求項3のいずれか一項に記載の浸漬成形物。
- [請求項5] 工業・一般家庭用手袋、医療用手袋、風船、カテーテル又は長靴である、請求項1~請求項4のいずれか一項に記載の浸漬成形物。
- [請求項6] クロロプレン系重合体であって、
静的張力5 gf、温度25℃、歪み0.75%、振幅0.15mmの条件下で、非共振強制振動法に則った引張型の動的粘弾性測定した際に得られる、前記クロロプレン系重合体を含む浸漬成形物の周波数10Hz領域の貯蔵弾性率E'が3.2MPa以下、かつ、損失弾性率E''が0.37MPa以下であって、
前記浸漬成形物は、前記クロロプレン系重合体を含むクロロプレン系重合体ラテックス組成物を、浸漬凝固法により成形し、150℃で、60分間熱乾燥処理して得た浸漬成形物である、クロロプレン系重合体。
- [請求項7] クロロプレン系重合体を含む浸漬成形物の製造方法であって、

請求項6に記載のクロロプレン系重合体を含むクロロプレン系重合体ラテックス組成物を、浸漬凝固法によりカルシウム系凝固液を用いて成形し、浸漬成形体を得る成形工程、及び

得られた浸漬成形体に熱乾燥処理を施して浸漬成形物を得る乾燥工程を含む、浸漬成形物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/011784

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08L 11/02</i> (2006.01)i; <i>C08F 36/18</i> (2006.01)i; <i>C08F 236/18</i> (2006.01)i; <i>C08K 3/22</i> (2006.01)i FI: C08L11/02; C08F236/18; C08K3/22; C08F36/18		
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) C08L11/02; C08F36/18; C08F236/18; C08K3/22		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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.
X	JP 2019-143002 A (TOSOH CORP) 29 August 2019 (2019-08-29) tables 1-2, examples, comparative examples, etc.	1-7
A	JP 7-292165 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 07 November 1995 (1995-11-07)	1-7
A	WO 2014/017216 A1 (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 30 January 2014 (2014-01-30)	1-7
P, X	WO 2022/202254 A1 (DENKA COMPANY LTD) 29 September 2022 (2022-09-29) tables 1-3, examples 5-7, comparative examples 1, 3, 5, etc.	1-7
P, X	WO 2022/202556 A1 (DENKA COMPANY LTD) 29 September 2022 (2022-09-29) tables 2-3, example 7, comparative example 5, etc.	1-7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 01 May 2023		Date of mailing of the international search report 16 May 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/011784

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2019-143002 A	29 August 2019	(Family: none)	
JP 7-292165 A	07 November 1995	US 5523355 A EP 679683 A1	
WO 2014/017216 A1	30 January 2014	US 2015/0183900 A1 EP 2878605 A1 CN 104470958 A	
WO 2022/202254 A1	29 September 2022	(Family: none)	
WO 2022/202556 A1	29 September 2022	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 11/02(2006.01)i; C08F 36/18(2006.01)i; C08F 236/18(2006.01)i; C08K 3/22(2006.01)i FI: C08L11/02; C08F236/18; C08K3/22; C08F36/18</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08L11/02; C08F36/18; C08F236/18; C08K3/22</p>										
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年									
<p>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）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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								
X	JP 2019-143002 A（東ソー株式会社）29.08.2019（2019 - 08 - 29） 表1 - 2、実施例、比較例等	1-7								
A	JP 7-292165 A（電気化学工業株式会社）07.11.1995（1995 - 11 - 07）	1-7								
A	WO 2014/017216 A1（電気化学工業株式会社）30.01.2014（2014 - 01 - 30）	1-7								
P, X	WO 2022/202254 A1（デンカ株式会社）29.09.2022（2022 - 09 - 29） 表1 - 3、実施例5 - 7、比較例1、3、5等	1-7								
P, X	WO 2022/202556 A1（デンカ株式会社）29.09.2022（2022 - 09 - 29） 表2 - 3、実施例7、比較例5等	1-7								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>										
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日									
01.05.2023	16.05.2023									
名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）									
日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	中落 臣諭 4J 1202									
	電話番号 03-3581-1101 内線 3457									

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/011784

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-143002 A	29.08.2019	(ファミリーなし)	
JP 7-292165 A	07.11.1995	US 5523355 A EP 679683 A1	
WO 2014/017216 A1	30.01.2014	US 2015/0183900 A1 EP 2878605 A1 CN 104470958 A	
WO 2022/202254 A1	29.09.2022	(ファミリーなし)	
WO 2022/202556 A1	29.09.2022	(ファミリーなし)	