

(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  
2018年8月30日(30.08.2018)



(10) 国際公開番号

**WO 2018/155243 A1**

(51) 国際特許分類:

*C08L 13/02* (2006.01) *C09J 7/20* (2018.01)  
*C08K 3/06* (2006.01) *C09J 11/02* (2006.01)  
*C08K 3/22* (2006.01) *C09J 109/10* (2006.01)  
*C08K 5/38* (2006.01) *C09J 113/02* (2006.01)

MW, MZ, NA, RW, 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, 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).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/004677

(22) 国際出願日: 2018年2月9日(09.02.2018)

(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 2017-030938 2017年2月22日(22.02.2017) JP

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(71) 出願人: 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 相原 俊仁 (AIHARA, Shunjin); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 小出村 順司 (KODEMURA, Junji); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: とこしえ特許業務法人 (TOKOSHIE PATENT FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿7丁目22番27号 西新宿KNビル 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) Title: LATEX COMPOSITION

(54) 発明の名称: ラテックス組成物

(57) Abstract: A latex composition is provided which contains: a latex of a carboxy modified conjugated diene polymer; a xanthogen compound; and a metal oxide.

(57) 要約: カルボキシ変性共役ジエン系重合体のラテックスと、キサントゲン化合物と、金属酸化物とを含有するラテックス組成物を提供する。



WO 2018/155243 A1

## 明 細 書

発明の名称：ラテックス組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、ラテックス組成物に関し、さらに詳しくは、ラテックス組成物としての安定性に優れ、即時型アレルギー（Type I）に加えて遅延型アレルギー（Type IV）の症状の発生を抑制可能であり、しかも、引張強度および伸びに優れたディップ成形体などの膜成形体を与えることができるラテックス組成物、および該ラテックス組成物を用いた接着剤層形成基材に関する。

### 背景技術

[0002] 従来、天然ゴムのラテックスを含有するラテックス組成物をディップ成形して、乳首、風船、手袋、バルーン、サック等の人体と接触して使用されるディップ成形体を得られることが知られている。しかしながら、天然ゴムのラテックスは、人体に即時型アレルギー（Type I）の症状を引き起こすような蛋白質を含有するため、生体粘膜又は臓器と直接接触するディップ成形体としては問題がある場合があった。そのため、天然ゴムのラテックスではなく、合成ゴムのラテックスを用いる検討がされてきている。

[0003] たとえば、特許文献1には、ディップ成形用組成物として、合成ゴムである合成ポリイソプレンのラテックスに、酸化亜鉛、硫黄および加硫促進剤を配合してなるラテックス組成物が開示されている。しかしながら、この特許文献1の技術では、天然ゴムに由来する蛋白質による即時型アレルギー（Type I）の発生を防止できる一方で、ディップ成形体とした場合に、ディップ成形体に含まれる加硫促進剤が原因で、人体に触れた際に、遅延型アレルギー（Type IV）のアレルギー症状を発生させることがあった。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2014／129547号

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、このような実状に鑑みてなされたものであり、ラテックス組成物としての安定性に優れ、即時型アレルギー（Type I）に加えて遅延型アレルギー（Type IV）の症状の発生を抑制可能であり、しかも、引張強度および伸びに優れたディップ成形体などの膜成形体を与えることができるラテックス組成物、および該ラテックス組成物を用いた接着剤層形成基材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

[0006] 本発明者等は、上記目的を達成するために鋭意検討を行った結果、カルボキシ変性共役ジエン系重合体のラテックスに、キサントゲン化合物および金属酸化物を配合したラテックス組成物により、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0007] すなわち、本発明によれば、カルボキシ変性共役ジエン系重合体のラテックスと、キサントゲン化合物と、金属酸化物とを含有するラテックス組成物が提供される。

[0008] 本発明においては、前記カルボキシ変性共役ジエン系重合体におけるカルボキシル基による変性率が、 $(\text{カルボキシル基の数} / \text{前記カルボキシ変性共役ジエン系重合体の総モノマー単位数}) \times 100$ で、0.01～10%であることが好ましい。

本発明においては、前記カルボキシ変性共役ジエン系重合体が、カルボキシ変性合成ポリイソプレンであることが好ましい。

本発明においては、前記カルボキシ変性共役ジエン系重合体100重量部に対する、前記キサントゲン化合物の含有割合が、0.01～10重量部であることが好ましい。

本発明においては、前記キサントゲン化合物が、イソプロピルキサントゲン酸塩および／またはブチルキサントゲン酸塩であることが好ましい。

本発明においては、硫黄系加硫剤をさらに含有することが好ましい。

[0009] また、本発明によれば、上記のラテックス組成物からなる膜成形体が提供される。

さらに、本発明によれば、上記のラテックス組成物からなる接着剤層が、基材表面に形成されてなる接着剤層形成基材が提供される。

### 発明の効果

[0010] 本発明によれば、ラテックス組成物としての安定性に優れ、即時型アレルギー（Type I）に加えて遅延型アレルギー（Type IV）の症状の発生を抑制可能であり、しかも、引張強度および伸びに優れたディップ成形体などの膜成形体を与えることができるラテックス組成物、および該ラテックス組成物を用いた接着剤層形成基材を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0011] 本発明のラテックス組成物は、カルボキシ変性共役ジエン系重合体のラテックスと、キサントゲン化合物と、金属酸化物とを含有する。

[0012] 本発明で用いるカルボキシ変性共役ジエン系重合体のラテックスは、共役ジエン系重合体を、カルボキシル基を有する単量体により変性して得られるカルボキシ変性共役ジエン系重合体のラテックスであるか、エチレン性不飽和カルボン酸単量体を共重合してなるカルボキシ変性共役ジエン系重合体のラテックスである。

#### [0013] 共役ジエン系重合体

共役ジエン系重合体としては、特に限定されないが、たとえば、合成ポリイソプレン、スチレンーイソプレンースチレンブロック共重合体（S I S）、天然ゴム、ニトリル基含有共役ジエン系共重合体などが挙げられる。これらのなかでも、合成ポリイソプレン、S I S、天然ゴムなどのイソプレン単位を含有するものが好ましく、合成ポリイソプレンが特に好ましい。

[0014] 共役ジエン系重合体として天然ゴムを用いる場合には、蛋白質を除去した天然ゴムを用いるのが好ましい。

[0015] 共役ジエン系重合体として合成ポリイソプレンを用いる場合には、合成ポリイソプレンは、イソプレンの単独重合体であってもよいし、イソプレンと

共重合可能な他のエチレン性不飽和単量体とを共重合したものであってもよい。合成ポリイソプレン中のイソプレン単位の含有量は、柔軟で、引張強度に優れるディップ成形体などの膜成形体を得られやすいことから、全単量体単位に対して、好ましくは70重量%以上、より好ましくは90重量%以上、さらに好ましくは95重量%以上、特に好ましくは100重量%（イソプレンの単独重合体）である。

[0016] イソプレンと共重合可能な他のエチレン性不飽和単量体としては、たとえば、ブタジエン、クロロプレン、1,3-ペンタジエン等のイソプレン以外の共役ジエン単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、フマロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル等のエチレン性不飽和ニトリル単量体；スチレン、アルキルスチレン等のビニル芳香族単量体；（メタ）アクリル酸メチル（「アクリル酸メチルおよび／またはメタクリル酸メチル」の意味であり、以下、（メタ）アクリル酸エチルなども同様。）、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸-2-エチルヘキシル等のエチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体；などが挙げられる。これらのイソプレンと共重合可能な他のエチレン性不飽和単量体は、1種単独でも、複数種を併用してもよい。

[0017] 合成ポリイソプレンは、従来公知の方法、たとえばトリアルキルアルミニウム-四塩化チタンからなるチーグラ-系重合触媒やn-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウムなどのアルキルリチウム重合触媒を用いて、不活性重合溶媒中で、イソプレンと、必要に応じて用いられる共重合可能な他のエチレン性不飽和単量体とを溶液重合して得ることができる。溶液重合により得られた合成ポリイソプレンの重合体溶液は、そのまま、合成ポリイソプレンラテックスの製造に用いてもよいが、該重合体溶液から固形の合成ポリイソプレンを取り出した後、有機溶媒に溶解して、合成ポリイソプレンラテックスの製造に用いることもできる。なお、合成ポリイソプレンラテックスは、後述するように、本発明で用いるカルボキシ変性共役ジエン系重合体のラテックスの製造に用いることができる。

上述した方法により合成ポリイソプレンの重合体溶液を得た場合には、重合体溶液中に残った重合触媒の残渣などの不純物を取り除いてもよい。また、重合中または重合後の溶液に、後述する老化防止剤を添加してもよい。また、市販の固形の合成ポリイソプレンを用いることもできる。

[0018] 合成ポリイソプレン中のイソプレン単位としては、イソプレンの結合状態により、シス結合単位、トランス結合単位、1, 2-ビニル結合単位、3, 4-ビニル結合単位の4種類が存在する。得られるディップ成形体などの膜成形体の引張強度向上の観点から、合成ポリイソプレンに含まれるイソプレン単位中のシス結合単位の含有割合は、全イソプレン単位に対して、好ましくは70重量%以上、より好ましくは90重量%以上、さらに好ましくは95重量%以上である。

[0019] 合成ポリイソプレンの重量平均分子量は、ゲル・パーミーエーション・クロマトグラフィー分析による標準ポリスチレン換算で、好ましくは10,000~5,000,000、より好ましくは500,000~5,000,000、さらに好ましくは800,000~3,000,000である。合成ポリイソプレンの重量平均分子量を上記範囲とすることにより、ディップ成形体などの膜成形体の引張強度が向上するとともに、合成ポリイソプレンラテックスが製造しやすくなる傾向がある。

[0020] また、合成ポリイソプレンのポリマー・ムーニー粘度 ( $ML_{1+4}$ 、100℃) は、好ましくは50~80、より好ましくは60~80、さらに好ましくは70~80である。

[0021] 合成ポリイソプレンラテックスを得るための方法としては、たとえば、(1) 有機溶媒に溶解または微分散した合成ポリイソプレンの溶液または微細懸濁液を、アニオン性界面活性剤の存在下に、水中で乳化し、必要により有機溶媒を除去して、合成ポリイソプレンラテックスを製造する方法、(2) イソプレン単独または、イソプレンとそれと共重合可能なエチレン性不飽和単量体との混合物を、アニオン性界面活性剤の存在下に、乳化重合もしくは懸濁重合して、直接、合成ポリイソプレンラテックスを製造する方法、が挙

げられるが、イソプレン単位中のシス結合単位の割合が高い合成ポリイソプレンを用いることができ、引張強度等の機械的特性に優れるディップ成形体などの膜成形体が得られやすい点から、上記（１）の製造方法が好ましい。

[0022] 上記（１）の製造方法で用いる有機溶媒としては、たとえば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒；シクロペンタン、シクロペンテン、シクロヘキサン、シクロヘキセン等の脂環族炭化水素溶媒；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、二塩化エチレン等のハロゲン化炭化水素溶媒；等を挙げることができる。これらのうち、脂環族炭化水素溶媒が好ましく、シクロヘキサンが特に好ましい。

[0023] なお、有機溶媒の使用量は、合成ポリイソプレン１００重量部に対して、好ましくは２，０００重量部以下、より好ましくは２０～１，５００重量部、更に好ましくは５００～１５００である。

[0024] 上記（１）の製造方法で用いるアニオン性界面活性剤としては、たとえば、ラウリン酸ナトリウム、ミリスチン酸カリウム、パルミチン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム、リノレン酸ナトリウム、ロジン酸ナトリウム等の脂肪酸塩；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、デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、デシルベンゼンスルホン酸カリウム、セチルベンゼンスルホン酸ナトリウム、セチルベンゼンスルホン酸カリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩；ジ（２－エチルヘキシル）スルホコハク酸ナトリウム、ジ（２－エチルヘキシル）スルホコハク酸カリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等のアルキルスルホコハク酸塩；ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸カリウム等のアルキル硫酸エステル塩；ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸カリウム等のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩；ラウリルリン酸ナトリウム、ラウリルリン酸カリウム等のモノアルキルリン酸塩；等が挙げられる。

[0025] これらアニオン性界面活性剤の中でも、脂肪酸塩、アルキルベンゼンスル

ホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキル硫酸エステル塩およびポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩が好ましく、脂肪酸塩およびアルキルベンゼンスルホン酸塩が特に好ましい。

[0026] また、合成ポリイソプレン由来の、微量に残留する重合触媒（特に、アルミニウムとチタニウム）をより効率的に除去でき、ラテックス組成物を製造する際における、凝集物の発生が抑制されることから、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキル硫酸エステル塩およびポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩からなる群から選ばれる少なくとも1種と、脂肪酸塩とを併用して用いることが好ましく、アルキルベンゼンスルホン酸塩と、脂肪酸塩とを併用して用いることが特に好ましい。ここで、脂肪酸塩としては、ロジン酸ナトリウムおよびロジン酸カリウムが好ましく、また、アルキルベンゼンスルホン酸塩としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムおよびドデシルベンゼンスルホン酸カリウムが好ましい。また、これらの界面活性剤は、1種単独でも2種以上を併用してもよい。

[0027] なお、上述したように、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキル硫酸エステル塩およびポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩からなる群から選ばれる少なくとも1種と、脂肪酸塩とを併用して用いることにより、得られるラテックスが、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキル硫酸エステル塩およびポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩の中から選ばれた少なくとも1種と、脂肪酸塩とを含有するものとなる。

[0028] また、上記（1）の製造方法においては、アニオン性界面活性剤以外の界面活性剤を併用してもよく、このようなアニオン性界面活性剤以外の界面活性剤としては、 $\alpha$ ， $\beta$ －不飽和カルボン酸のスルホエステル、 $\alpha$ ， $\beta$ －不飽和カルボン酸のサルフェートエステル、スルホアルキルアリールエーテル等の共重合性の界面活性剤が挙げられる。

[0029] さらに、ディップ成形する際に使用する凝固剤による凝固を阻害しない範

囲であれば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル等の非イオン性界面活性剤も併用してもよい。

[0030] 上記（１）の製造方法で用いるアニオン性界面活性剤の使用量は、合成ポリイソプレン１００重量部に対して、好ましくは０．１～５０重量部、より好ましくは０．５～３０重量部である。なお、２種類以上の界面活性剤を用いる場合においては、これらの合計の使用量を上記範囲とすることが好ましい。すなわち、たとえば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキル硫酸エステル塩およびポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩の中から選ばれた少なくとも１種と、脂肪酸塩とを併用する場合には、これらの使用量の合計を上記範囲とすることが好ましい。アニオン性界面活性剤の使用量が少なすぎると、乳化時に凝集物が多量に発生するおそれがあり、逆に多すぎると、発泡しやすくなり、得られるディップ成形体などの膜成形体にピンホールが発生する可能性がある。

[0031] また、アニオン性界面活性剤として、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキル硫酸エステル塩およびポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩の中から選ばれた少なくとも１種と、脂肪酸塩とを併用する場合には、これらの使用割合を、「脂肪酸塩」：「アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキル硫酸エステル塩およびポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩の中から選ばれた少なくとも１種の界面活性剤の合計」の重量比で、１：１～１０：１の範囲とすることが好ましく、１：１～７：１の範囲とすることがより好ましい。アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキル硫酸エステル塩およびポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩の中から選ばれた少なくとも１種の界面活性剤の使用割合が多すぎると、合成ポリイソプレンの取り扱い時に泡立ちが激しくなるおそれがあり、これにより、長時間の静置や、消泡剤の添加などの操作が必要になり、作業性

の悪化およびコストアップに繋がるおそれがある。

[0032] 上記（１）の製造方法で使用する水の量は、合成ポリイソプレンの有機溶媒溶液１００重量部に対して、好ましくは１０～１，０００重量部、より好ましくは３０～５００重量部、最も好ましくは５０～１００である。使用する水の種類としては、硬水、軟水、イオン交換水、蒸留水、ゼオライトウォーターなどが挙げられ、軟水、イオン交換水および蒸留水が好ましい。

[0033] 有機溶媒に溶解または微分散した合成ポリイソプレンの溶液または微細懸濁液を、アニオン性界面活性剤の存在下、水中で乳化する装置は、一般に乳化機または分散機として市販されているものであれば特に限定されず使用できる。合成ポリイソプレンの溶液または微細懸濁液に、アニオン性界面活性剤を添加する方法としては、特に限定されず、予め、水もしくは合成ポリイソプレンの溶液または微細懸濁液のいずれか、あるいは両方に添加してもよいし、乳化操作を行っている最中に、乳化液に添加してもよく、一括添加しても、分割添加してもよい。

[0034] 乳化装置としては、たとえば、商品名「ホモジナイザー」（ＩＫＡ社製）、商品名「ポリトロン」（キネマティカ社製）、商品名「ＴＫオートホモミキサー」（特殊機化工業社製）等のバッチ式乳化機；商品名「ＴＫパイプラインホモミキサー」（特殊機化工業社製）、商品名「コロイドミル」（神鋼パンテック社製）、商品名「スラッシャー」（日本コークス工業社製）、商品名「トリゴナル湿式微粉碎機」（三井三池化工機社製）、商品名「キャビトロン」（ユーロテック社製）、商品名「マイルダー」（太平洋機工社製）、商品名「ファインフローミル」（太平洋機工社製）等の連続式乳化機；商品名「マイクロフルイダイザー」（みずほ工業社製）、商品名「ナノマイザー」（ナノマイザー社製）、商品名「ＡＰＶガウリン」（ガウリン社製）等の高圧乳化機；商品名「膜乳化機」（冷化工業社製）等の膜乳化機；商品名「バイブロミキサー」（冷化工業社製）等の振動式乳化機；商品名「超音波ホモジナイザー」（ブランソン社製）等の超音波乳化機；等が挙げられる。なお、乳化装置による乳化操作の条件は、特に限定されず、所望の分散状態

になるように、処理温度、処理時間などを適宜選定すればよい。

[0035] 上記（１）の製造方法においては、乳化操作を経て得られた乳化物から、有機溶媒を除去することが望ましい。

乳化物から有機溶媒を除去する方法としては、得られる合成ポリイソプレンラテックス中における、有機溶媒（好ましくは脂環族炭化水素溶媒）の含有量を５００重量ｐｐｍ以下とすることのできる方法が好ましく、たとえば、減圧蒸留、常圧蒸留、水蒸気蒸留、遠心分離等の方法を採用することができる。

[0036] 上記（１）の方法においては、乳化操作を経て得られた乳化物から、有機溶媒を除去して、合成ポリイソプレンラテックスを得ることが望ましい。乳化物から有機溶媒を除去する方法は、得られる合成ポリイソプレンラテックス中における、有機溶媒としての脂環族炭化水素溶媒および芳香族炭化水素溶媒の合計含有量を５００重量ｐｐｍ以下とすることができるような方法であれば、特に限定されず、減圧蒸留、常圧蒸留、水蒸気蒸留、遠心分離等の方法を採用することができる。

[0037] また、有機溶媒を除去した後、必要に応じ、合成ポリイソプレンラテックスの固形分濃度を上げるために、減圧蒸留、常圧蒸留、遠心分離、膜濃縮等の方法で濃縮操作を施してもよく、特に、合成ポリイソプレンラテックスの固形分濃度を上げるとともに、合成ポリイソプレンラテックス中の界面活性剤の残留量を低減することができるという観点より、遠心分離を行うことが好ましい。

[0038] 遠心分離は、たとえば、連続遠心分離機を用いて、遠心力を、好ましくは１００～１０，０００Ｇ、遠心分離前の合成ポリイソプレンラテックスの固形分濃度を、好ましくは２～１５重量％、遠心分離機に送り込む流速を、好ましくは５００～１７００Ｋｇ／ｈｒ、遠心分離機の背圧（ゲージ圧）を、好ましくは０．０３～１．６ＭＰａの条件にて実施することが好ましく、遠心分離後の軽液として、合成ポリイソプレンラテックスを得ることができる。そして、これにより、合成ポリイソプレンラテックス中における、界面活性

剤の残留量を低減することができる。

[0039] 合成ポリイソプレンラテックスの固形分濃度は、好ましくは30～70重量%、より好ましくは40～70重量%である。固形分濃度が低すぎると、後述するラテックス組成物の固形分濃度が低くなるために、後述するディップ成形体の膜厚が薄くなり破れ易くなる。逆に固形分濃度が高すぎると、合成ポリイソプレンラテックスの粘度が高くなり、配管での移送や調合タンク内での攪拌が困難になる場合がある。

[0040] 合成ポリイソプレンラテックスの体積平均粒子径は、好ましくは0.1～10 $\mu$ m、より好ましくは0.5～3 $\mu$ m、さらに好ましくは0.5～2.0 $\mu$ mである。この体積平均粒子径を上記範囲とすることにより、ラテックス粘度が適度なものとなり取り扱いやすくなるとともに、合成ポリイソプレンラテックスを貯蔵した際に、ラテックス表面に皮膜が生成することを抑制できる。

[0041] また、合成ポリイソプレンラテックスには、ラテックスの分野で通常配合される、pH調整剤、消泡剤、防腐剤、架橋剤、キレート剤、酸素捕捉剤、分散剤、老化防止剤等の添加剤を配合してもよい。

pH調整剤としては、たとえば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩；炭酸水素ナトリウムなどのアルカリ金属の炭酸水素塩；アンモニア；トリメチルアミン、トリエタノールアミンなどの有機アミン化合物；等が挙げられるが、アルカリ金属の水酸化物またはアンモニアが好ましい。

[0042] また、共役ジエン系重合体としては、上述したように、スチレンーイソプレンスチレンブロック共重合体（S I S）を用いることもできる。なお、S I Sにおいては、「S」はスチレンブロック、「I」はイソプレレンブロックをそれぞれ表す。

[0043] S I Sは、従来公知の方法、たとえばn-ブチルリチウムなどの活性有機金属を開始剤として、不活性重合溶媒中で、イソプレンとスチレンとをブロ

ック共重合して得ることができる。そして、得られたS I Sの重合体溶液は、S I Sラテックスの製造にそのまま用いてもよいが、該重合体溶液から固形のS I Sを取り出した後、その固形のS I Sを有機溶媒に溶解して、S I Sラテックスの製造に用いることもできる。なお、S I Sラテックスは、後述するように、本発明で用いるカルボキシ変性共役ジエン系重合体のラテックスの製造に用いることができる。S I Sラテックスの製造方法としては、特に限定されないが、有機溶媒に溶解または微分散したS I Sの溶液または微細懸濁液を、界面活性剤の存在下に、水中で乳化し、必要により有機溶媒を除去して、S I Sラテックスを製造する方法が好ましい。

この際、合成した後に重合体溶液中に残った重合触媒の残渣などの不純物を取り除いてもよい。また、重合中または重合後の溶液に、後述する老化防止剤を添加してもよい。また、市販の固形のS I Sを用いることもできる。

[0044] 有機溶媒としては、上記合成ポリイソプレンの場合と同様のものを使用することができ、芳香族炭化水素溶媒および脂環族炭化水素溶媒が好ましく、シクロヘキサンおよびトルエンが特に好ましい。

なお、有機溶媒の使用量は、S I S 100重量部に対して、通常50～2,000、好ましくは80～1,000重量部、より好ましくは10～500重量部、さらに好ましくは150～300重量部である。

[0045] 界面活性剤としては、上記合成ポリイソプレンの場合と同様のものを例示することができ、アニオン性界面活性剤が好適であり、ロジン酸ナトリウムおよびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムが特に好ましい。

[0046] 界面活性剤の使用量は、S I S 100重量部に対して、好ましくは0.1～50重量部、より好ましくは0.5～30重量部である。この量が少なすぎると、ラテックスの安定性が劣る傾向にあり、逆に多すぎると、発泡しやすくなり、ディップ成形時に問題が起きる可能性がある。

[0047] 上述したS I Sラテックスの製造方法で使用する水の量は、S I Sの有機溶媒溶液100重量部に対して、好ましくは10～1,000重量部、より好ましくは30～500重量部、最も好ましくは50～100である。使用

する水の種類としては、硬水、軟水、イオン交換水、蒸留水、ゼオライトウォーターなどが挙げられる。また、メタノールなどのアルコールに代表される極性溶媒を水と併用してもよい。

[0048] 単量体の添加方法としては、上記合成ポリイソプレンの場合と同様のものを例示することができる。また、S I Sの有機溶媒溶液または微細懸濁液を、界面活性剤の存在下、水中で乳化する装置は、上記合成ポリイソプレンの場合と同様のものを例示することができる。そして、界面活性剤の添加方法は、特に限定されず、予め水もしくはS I Sの有機溶媒溶液または微細懸濁液のいずれか、あるいは両方に添加してもよいし、乳化操作を行っている最中に、乳化液に添加してもよく、一括添加しても、分割添加してもよい。

[0049] 上述したS I Sラテックスの製造方法においては、乳化操作を経て得られた乳化物から、有機溶媒を除去して、S I Sラテックスを得ることが好ましい。乳化物から有機溶媒を除去する方法は、特に限定されず、減圧蒸留、常圧蒸留、水蒸気蒸留、遠心分離等の方法を採用することができる。

[0050] また、有機溶媒を除去した後、必要に応じ、S I Sラテックスの固形分濃度を上げるために、減圧蒸留、常圧蒸留、遠心分離、膜濃縮等の方法で濃縮操作を施してもよい。

[0051] S I Sラテックスの固形分濃度は、好ましくは30～70重量%、より好ましくは50～70重量%である。固形分濃度が低すぎると、後述するラテックス組成物の固形分濃度が低くなるためディップ成形体の膜厚が薄くなり破れ易くなる。逆に固形分濃度が高すぎると、S I Sラテックスの粘度が高くなり、配管での移送や調合タンク内での攪拌が難しくなる。

[0052] また、S I Sラテックスには、ラテックスの分野で通常配合される、pH調整剤、消泡剤、防腐剤、架橋剤、キレート剤、酸素捕捉剤、分散剤、老化防止剤等の添加剤を配合しても良い。pH調整剤としては、上記合成ポリイソプレンの場合と同様のものを例示することができ、アルカリ金属の水酸化物またはアンモニアが好ましい。

[0053] このようにして得られるS I Sラテックスに含まれる、S I S中のスチレ

ンブロックにおけるスチレン単位の含有量は、全単量体単位に対して、好ましくは70～100重量%、より好ましくは90～100重量%、さらに好ましくは100重量%である。

また、S I S中のイソプレンブロックにおけるイソプレン単位の含有量は、全単量体単位に対して、好ましくは70～100重量%、より好ましくは90～100重量%、さらに好ましくは100重量%である。

なお、S I S中のスチレン単位とイソプレン単位の含有割合は、「スチレン単位：イソプレン単位」の重量比で、通常1：99～90：10、好ましくは3：97～70：30、より好ましくは5：95～50：50、さらに好ましくは10：90～30：70の範囲である。

[0054] S I Sの重量平均分子量は、ゲル・パーミーエーション・クロマトグラフィー分析による標準ポリスチレン換算で、好ましくは10,000～1,000,000、より好ましくは50,000～5,000,000、さらに好ましくは100,000～3,000,000である。S I Sの重量平均分子量を上記範囲とすることにより、ディップ成形体などの膜成形体の引張強度と柔軟性のバランスが向上するとともに、S I Sのラテックスが製造しやすくなる傾向がある。

[0055] S I Sラテックス中のラテックス粒子（S I S粒子）の体積平均粒子径は、好ましくは0.1～10  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.5～3  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは0.5～2.0  $\mu\text{m}$ である。ラテックス粒子の体積平均粒子径を上記範囲とすることにより、ラテックス粘度が適度なものとなり取り扱いやすくなるとともに、S I Sラテックスを貯蔵した際に、ラテックス表面に皮膜が生成することを抑制できる。

[0056] また、共役ジエン系重合体としては、天然ゴムを用いることもできる。天然ゴムの樹から得られたラテックスに含まれる天然ゴムおよび該ラテックスを処理したラテックスに含まれる天然ゴムを使用することができ、たとえば、天然ゴムの樹から採取されたフィールドラテックスに含まれる天然ゴムや、フィールドラテックスをアンモニア等で処理してなる市販の天然ゴムラテ

ックスに含まれる天然ゴムなどを使用することができる。

[0057] また、共役ジエン系重合体としては、上述したように、ニトリル基含有共役ジエン系共重合体を用いることもできる。

[0058] ニトリル基含有共役ジエン系共重合体は、共役ジエン単量体にエチレン性不飽和ニトリル単量体を共重合してなる共重合体であり、これらに加えて、必要に応じて用いられる、これらと共重合可能な他のエチレン性不飽和単量体を共重合してなる共重合体であってもよい。

[0059] 共役ジエン単量体としては、たとえば、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-エチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエンおよびクロロプレンなどが挙げられる。これらのなかでも、1, 3-ブタジエンおよびイソプレンが好ましく、1, 3-ブタジエンがより好ましい。これらの共役ジエン単量体は、単独で、または2種以上を組合せて用いることができる。ニトリル基含有共役ジエン系共重合体中における、共役ジエン単量体により形成される共役ジエン単量体単位の含有割合は、好ましくは56～78重量%であり、より好ましくは56～73重量%、さらに好ましくは56～68重量%である。共役ジエン単量体単位の含有量を上記範囲とすることにより、得られるディップ成形体などの膜成形体を、引張強度を十分なものとしながら、風合いおよび伸びにより優れたものとすることができる。

[0060] エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、ニトリル基を含有するエチレン性不飽和単量体であれば特に限定されないが、たとえば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、フマロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル、 $\alpha$ -シアノエチルアクリロニトリルなどが挙げられる。なかでも、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルが好ましく、アクリロニトリルがより好ましい。これらのエチレン性不飽和ニトリル単量体は、単独で、または2種以上を組合せて用いることができる。ニトリル基含有共役ジエン系共重合体中における、エチレン性不飽和ニトリル単量体により形成されるエチレン性不飽和ニトリル単量体単位の含有割合は、好ましくは20～40重量%であ

り、より好ましくは25～40重量%、さらに好ましくは30～40重量%である。エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の含有量を上記範囲とすることにより、得られるディップ成形体などの膜成形体を、引張強度を十分なものとしながら、風合いおよび伸びにより優れたものとすることができる。

[0061] 共役ジエン単量体およびエチレン性不飽和ニトリル単量体と共重合可能なその他のエチレン性不飽和単量体としては、たとえば、カルボキシル基を含有するエチレン性不飽和単量体であるエチレン性不飽和カルボン酸単量体；スチレン、アルキルスチレン、ビニルナフタレン等のビニル芳香族単量体；フルオロエチルビニルエーテル等のフルオロアルキルビニルエーテル；（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチロール（メタ）アクリルアミド、N-メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-プロポキシメチル（メタ）アクリルアミド等のエチレン性不飽和アミド単量体；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸-2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸トリフルオロエチル、（メタ）アクリル酸テトラフルオロプロピル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジブチル、マレイン酸ジエチル、（メタ）アクリル酸メトキシメチル、（メタ）アクリル酸エトキシエチル、（メタ）アクリル酸メトキシエトキシエチル、（メタ）アクリル酸シアノメチル、（メタ）アクリル酸-2-シアノエチル、（メタ）アクリル酸-1-シアノプロピル、（メタ）アクリル酸-2-エチル-6-シアノヘキシル、（メタ）アクリル酸-3-シアノプロピル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル、グリシジル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のエチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体；ジビニルベンゼン、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール（メタ）アクリレート等の架橋性単量体；などを挙げることができる。これらのエチレン性不飽和単量体は単独で、または2種以上を組み合わせ

使用することができる。

[0062] エチレン性不飽和カルボン酸単量体としては、カルボキシル基を含有するエチレン性不飽和単量体であれば特に限定されないが、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸などのエチレン性不飽和モノカルボン酸単量体；イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等のエチレン性不飽和多価カルボン酸単量体；無水マレイン酸、無水シトラコン酸等のエチレン性不飽和多価カルボン酸無水物；フマル酸モノブチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノー2-ヒドロキシプロピル等のエチレン性不飽和多価カルボン酸部分エステル単量体；などが挙げられる。これらのなかでも、エチレン性不飽和モノカルボン酸が好ましく、メタクリル酸が特に好ましい。これらのエチレン性不飽和カルボン酸単量体はアルカリ金属塩またはアンモニウム塩として用いることもできる。また、エチレン性不飽和カルボン酸単量体は単独で、または2種以上を組合せて用いることができる。ニトリル基含有共役ジエン系共重合体中における、エチレン性不飽和カルボン酸単量体により形成されるエチレン性不飽和カルボン酸単量体単位の含有割合は、好ましくは2～5重量%であり、より好ましくは2～4.5重量%、さらに好ましくは2.5～4.5重量%である。エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位の含有量を上記範囲とすることにより、得られるディップ成形体などの膜成形体を、引張強度を十分なものとしながら、風合いおよび伸びにより優れたものとすることができる。

[0063] ニトリル基含有共役ジエン系共重合体中における、その他のエチレン性不飽和単量体により形成されるその他の単量体単位の含有割合は、好ましくは10重量%以下であり、より好ましくは5重量%以下、さらに好ましくは3重量%以下である。

[0064] ニトリル基含有共役ジエン系共重合体は、上述した単量体を含有してなる単量体混合物を共重合することにより得られるが、乳化重合により共重合する方法が好ましい。乳化重合方法としては、従来公知の方法を採用することができる。

[0065] 上述した単量体を含有してなる単量体混合物を乳化重合する際には、通常

用いられる、乳化剤、重合開始剤、分子量調整剤等の重合副資材を使用することができる。これら重合副資材の添加方法は特に限定されず、初期一括添加法、分割添加法、連続添加法などいずれの方法でもよい。

[0066] 乳化剤としては、特に限定されないが、たとえば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル等の非イオン性乳化剤；ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルベンゼンスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルスルホコハク酸塩等のアニオン性乳化剤；アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ジアルキルアンモニウムクロライド、ベンジルアンモニウムクロライド等のカチオン性乳化剤； $\alpha$ ， $\beta$ －不飽和カルボン酸のスルホエステル、 $\alpha$ ， $\beta$ －不飽和カルボン酸のサルフェートエステル、スルホアルキルアリールエーテル等の共重合性乳化剤などを挙げることができる。なかでも、アニオン性乳化剤が好ましく、アルキルベンゼンスルホン酸塩がより好ましく、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウムおよびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムが特に好ましい。これらの乳化剤は、単独で、または2種以上を組合せて用いることができる。乳化剤の使用量は、単量体混合物100重量部に対して、好ましくは0.1～10重量部である。

[0067] 重合開始剤としては、特に限定されないが、たとえば、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過リン酸カリウム、過酸化水素等の無機過酸化物；ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、*t*－ブチルハイドロパーオキシド、1，1，3，3－テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、2，5－ジメチルヘキサノール2，5－ジハイドロパーオキシド、ジ－*t*－ブチルパーオキシド、ジ－ $\alpha$ －クミルパーオキシド、アセチルパーオキシド、イソブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス－2，4－ジメチルバレロニトリル、アゾビス

イソ酪酸メチル等のアゾ化合物；などを挙げることができる。これらの重合開始剤は、それぞれ単独で、または２種類以上を組み合わせで使用することができる。重合開始剤の使用量は、単量体混合物１００重量部に対して、好ましくは０．０１～１０重量部、より好ましくは０．０１～２重量部である。

[0068] また、過酸化物開始剤は還元剤との組み合わせで、レドックス系重合開始剤として使用することができる。この還元剤としては、特に限定されないが、硫酸第一鉄、ナフテン酸第一銅等の還元状態にある金属イオンを含有する化合物；メタンスルホン酸ナトリウム等のスルホン酸化合物；ジメチルアニリン等のアミン化合物；などが挙げられる。これらの還元剤は単独で、または２種以上を組合せて用いることができる。還元剤の使用量は、過酸化物１００重量部に対して３～１０００重量部であることが好ましい。

[0069] 乳化重合する際に使用する水の量は、使用する全単量体１００重量部に対して、８０～６００重量部が好ましく、１００～２００重量部が特に好ましい。

[0070] 単量体の添加方法としては、たとえば、反応容器に使用する単量体を一括して添加する方法、重合の進行に従って連続的または断続的に添加する方法、単量体の一部を添加して特定の転化率まで反応させ、その後、残りの単量体を連続的または断続的に添加して重合する方法等が挙げられ、いずれの方法を採用してもよい。単量体を混合して連続的または断続的に添加する場合、混合物の組成は、一定としても、あるいは変化させてもよい。また、各単量体は、使用する各種単量体を予め混合してから反応容器に添加しても、あるいは別々に反応容器に添加してもよい。

[0071] さらに、必要に応じて、キレート剤、分散剤、ｐＨ調整剤、脱酸素剤、粒子径調整剤等の重合副資材を用いることができ、これらは種類、使用量とも特に限定されない。

[0072] 乳化重合を行う際の重合温度は、特に限定されないが、通常、３～９５℃、好ましくは５～６０℃である。重合時間は５～４０時間程度である。

[0073] 以上のように単量体混合物を乳化重合し、所定の重合転化率に達した時点で、重合系を冷却したり、重合停止剤を添加したりして、重合反応を停止する。重合反応を停止する際の重合転化率は、好ましくは90重量%以上、より好ましくは93重量%以上である。

[0074] 重合停止剤としては、特に限定されないが、たとえば、ヒドロキシルアミン、ヒドロキシアミン硫酸塩、ジエチルヒドロキシルアミン、ヒドロキシアミンスルホン酸およびそのアルカリ金属塩、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ハイドロキノン誘導体、カテコール誘導体、ならびに、ヒドロキシジメチルベンゼンチオカルボン酸、ヒドロキシジエチルベンゼンジチオカルボン酸、ヒドロキシジブチルベンゼンジチオカルボン酸などの芳香族ヒドロキシジチオカルボン酸およびこれらのアルカリ金属塩などが挙げられる。重合停止剤の使用量は、単量体混合物100重量部に対して、好ましくは0.05～2重量部である。

[0075] 重合反応を停止した後、所望により、未反応の単量体を除去し、固形分濃度やpHを調整することで、ニトリル基含有共役ジエン系共重合体のラテックスを得ることができる。

[0076] また、ニトリル基含有共役ジエン系共重合体のラテックスには、必要に応じて、老化防止剤、防腐剤、抗菌剤、分散剤などを適宜添加してもよい。

[0077] ニトリル基含有共役ジエン系共重合体のラテックスの数平均粒子径は、好ましくは60～300nm、より好ましくは80～150nmである。粒子径は、乳化剤および重合開始剤の使用量を調節するなどの方法により、所望の値に調整することができる。

[0078] 本発明で用いるカルボキシ変性共役ジエン系重合体としては、上述したように、合成ポリイソプレン、スチレンーイソプレンスチレンブロック共重合体(SIS)、ニトリル基含有共役ジエン系共重合体などを用いることができるが、これらに限定されず、ブタジエン重合体、スチレンーブタジエン共重合体などを用いてもよい。

[0079] ブタジエン重合体は、共役ジエン単量体としての1,3-ブタジエンの単

独重合体であってもよい、共役ジエン単量体としての 1, 3-ブタジエンと共重合可能な他のエチレン性不飽和単量体とを共重合してなる共重合体であってもよい。

[0080] また、スチレン-ブタジエン共重合体は、共役ジエン単量体としての 1, 3-ブタジエンにスチレンを共重合してなる共重合体であり、これらに加えて、必要に応じて用いられる、これらと共重合可能な他のエチレン性不飽和単量体を共重合してなる共重合体であってもよい。

[0081] カルボキシ変性共役ジエン系重合体のラテックス

本発明で用いるカルボキシ変性共役ジエン系重合体のラテックスを構成するカルボキシ変性共役ジエン系重合体は、上述した共役ジエン系重合体を、カルボキシル基を有する単量体により変性することにより得ることができる。ただし、カルボキシ変性共役ジエン系重合体が、上記したエチレン性不飽和カルボン酸を共重合してなる共重合体である場合には、共役ジエン系重合体のカルボキシル基を有する単量体による変性は、必ずしも必要でない。

[0082] 本発明によれば、共役ジエン系重合体を、カルボキシル基を有する単量体により変性することにより、得られるカルボキシ変性共役ジエン系重合体のラテックスを用いたラテックス組成物について、凝集物の発生を抑制することができ、これにより、該ラテックス組成物を用いてディップ成形体などの膜成形体を製造する場合における、膜成形体の欠陥率を低減することができる。さらに、共役ジエン系重合体を、カルボキシル基を有する単量体により変性することにより、得られるカルボキシ変性共役ジエン系重合体のラテックスを用いたラテックス組成物は、ディップ成形体などの膜成形体とした場合に、引張強度を向上させることができる。

[0083] 共役ジエン系重合体を、カルボキシル基を有する単量体により変性する方法としては、特に限定されないが、たとえば、共役ジエン系重合体に、カルボキシル基を有する単量体を水相中でグラフト重合する方法が挙げられる。共役ジエン系重合体にカルボキシル基を有する単量体を水相中でグラフト重合する方法としては、特に限定されず、従来公知の方法を用いればよいが、

たとえば、共役ジエン系重合体のラテックスに、カルボキシル基を有する単量体と、有機過酸化物とを添加した後、水相中で、共役ジエン系重合体にカルボキシル基を有する単量体を反応させる方法が好ましい。

[0084] 有機過酸化物としては、特に限定されないが、たとえば、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等が挙げられるが、得られるディップ成形体の機械的強度向上の観点から、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイドが特に好ましい。これらの有機過酸化物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0085] 有機過酸化物の添加量は、特に限定されないが、共役ジエン系重合体のラテックスに含まれる共役ジエン系重合体100重量部に対して、好ましくは0.01～3重量部、より好ましくは0.1～1重量部である。

[0086] また、有機過酸化物は、還元剤との組み合わせで、レドックス系重合開始剤として使用することができる。還元剤としては、特に限定されないが、たとえば、硫酸第一鉄、ナフテン酸第一銅等の還元状態にある金属イオンを含有する化合物；ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウムなどのスルフィン酸塩；ジメチルアニリン等のアミン化合物；等が挙げられる。これらの還元剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0087] 還元剤の添加量は、特に限定されないが、有機過酸化物1重量部に対して0.01～1重量部であることが好ましい。

[0088] 有機過酸化物および還元剤の添加方法は、特に限定されず、それぞれ、一括添加、分割添加、連続添加等の公知の添加方法を用いることができる。

[0089] 共役ジエン系重合体にカルボキシル基を有する単量体を反応させる際の反応温度は、特に限定されないが、好ましくは15～80℃、より好ましくは30～50℃である。共役ジエン系重合体にカルボキシル基を有する単量体を反応させる際の反応時間は、上記反応温度に応じて適宜設定すればよいが

、好ましくは30～300分間、より好ましくは60～120分間である。

[0090] 共役ジエン系重合体にカルボキシル基を有する単量体を反応させる際における、共役ジエン系重合体のラテックスの固形分濃度は、特に限定されないが、好ましくは5～60重量%、より好ましくは10～40重量%である。

[0091] カルボキシル基を有する単量体としては、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸等のエチレン性不飽和モノカルボン酸単量体；イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、ブテントリカルボン酸等のエチレン性不飽和多価カルボン酸単量体；フマル酸モノブチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノ2-ヒドロキシプロピル等のエチレン性不飽和多価カルボン酸の部分エステル単量体；無水マレイン酸、無水シトラコン酸等の多価カルボン酸無水物；などを挙げることができるが、本発明の効果がより一層顕著になることから、エチレン性不飽和モノカルボン酸単量体が好ましく、アクリル酸およびメタクリル酸が特に好ましい。なお、これらの単量体は1種単独でも、2種以上を併用して用いても良い。

また、上記カルボキシル基は、アルカリ金属やアンモニア等との塩になっているものも含まれる。

[0092] カルボキシル基を有する単量体の使用量は、共役ジエン系重合体100重量部に対して、好ましくは0.01重量部～100重量部、より好ましくは0.01重量部～40重量部、さらに好ましくは0.5重量部～20重量部である。カルボキシル基を有する単量体の使用量を上記範囲とすることにより、得られるラテックス組成物の粘度がより適度なものとなり、移送しやすくなるとともに、得られるラテックス組成物を用いて形成されるディップ成形体などの膜成形体の引張強度がより向上する。

[0093] カルボキシル基を有する単量体を共役ジエン系重合体のラテックスに添加する方法としては、特に限定されず、一括添加、分割添加、連続添加等の公知の添加方法を採用することができる。

[0094] カルボキシ変性共役ジエン系重合体におけるカルボキシル基を有する単量体による変性率は、得られるラテックス組成物の使用目的に応じて適宜制御

すればよいが、好ましくは0.01～10%、より好ましくは0.5～5%である。なお、変性率は、下記式(i)で表される。

$$\text{変性率(モル\%)} = (X/Y) \times 100 \quad \cdots (i)$$

なお、上記式(i)においては、Xは、カルボキシ変性共役ジエン系重合体中におけるカルボキシル基の数を、Yは、カルボキシ変性共役ジエン系重合体の総モノマー単位数をそれぞれ表す。Xは、カルボキシ変性共役ジエン系重合体を<sup>1</sup>H-NMRで測定することにより求めることができる。また、Yは、(カルボキシ変性共役ジエン系重合体の重量平均分子量(M<sub>w</sub>))/ (カルボキシ変性共役ジエン系重合体を構成する各モノマー単位の含有割合に応じた平均分子量)を計算することにより求めることができる。

[0095] グラフト重合に用いる重合触媒(グラフト重合触媒)としては、特に限定されないが、たとえば、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過リン酸カリウム、過酸化水素等の無機過酸化物；ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、t-ブチルハイドロパーオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、イソブチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等の有機過酸化物；2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソ酪酸メチル等のアゾ化合物；等を挙げることができるが、得られるディップ成形体などの膜成形体の引張強度がより向上するという観点から、有機過酸化物が好ましく、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイドが特に好ましい。

[0096] 上記グラフト重合触媒は、それぞれ単独で、あるいは2種類以上を組み合わせ使用することができる。グラフト重合触媒の使用量は、その種類によって異なるが、共役ジエン系重合体100重量部に対して、好ましくは0.1～10重量部、より好ましくは0.2～5重量部である。また、グラフト重合触媒を添加する方法としては、特に限定されず、一括添加、分割添加、連続添加等の公知の添加方法を採用することができる。

- [0097] なお、グラフト重合の転化率は、好ましくは95重量%以上、より好ましくは97重量%以上である。グラフト重合の転化率を上記範囲とすることにより、得られるディップ成形体などの膜成形体の引張強度がより向上する。
- [0098] 本発明で用いるカルボキシ変性共役ジエン系重合体のラテックスには、ラテックスの分野で通常配合される、pH調整剤、消泡剤、防腐剤、キレート化剤、酸素捕捉剤、分散剤、老化防止剤等の添加剤を配合してもよい。
- [0099] pH調整剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩；炭酸水素ナトリウムなどのアルカリ金属の炭酸水素塩；アンモニア；トリメチルアミン、トリエタノールアミンなどの有機アミン化合物；等が挙げられるが、アルカリ金属の水酸化物またはアンモニアが好ましい。
- [0100] また、グラフト重合した後、必要に応じ、カルボキシ変性共役ジエン系重合体のラテックスの固形分濃度を上げるために、減圧蒸留、常圧蒸留、遠心分離、膜濃縮等の方法で濃縮操作を施してもよいが、カルボキシ変性共役ジエン系重合体のラテックス中のアニオン性界面活性剤の残留量を調整することができるという観点より、遠心分離を行うことが好ましい。
- [0101] グラフト重合後のカルボキシ変性共役ジエン系重合体のラテックスを遠心分離機にかける場合、ラテックスの機械的安定性の向上のため、予めpH調整剤を添加してラテックスのpHを7以上としておくことが好ましく、pHを9以上としておくことがより好ましい。なお、ラテックスのpHを調整した際に、変性により導入したカルボキシル基は、塩の状態になっていてもよい。
- [0102] 本発明のカルボキシ変性合成イソプレン重合体のラテックスの固形分濃度は、好ましくは30～70重量%、より好ましくは40～70重量%である。固形分濃度を上記範囲とすることにより、ラテックス中における凝集物の発生をより有効に抑制することができるとともに、ラテックスを貯蔵した際における重合体粒子の分離をより有効に抑制することができる。
- [0103] また、カルボキシ変性合成イソプレン重合体中のカルボキシル基を有する

単量体単位の含有割合は、全単量体単位に対して、好ましくは0.01～50重量%、より好ましくは0.5～40重量%、さらに好ましくは1～30重量%、特に好ましくは1～15重量%である。カルボキシル基を有する単量体単位の含有割合を上記範囲とすることにより、得られるラテックス組成物の機械的安定性がより向上し、さらに、得られるラテックス組成物を用いて形成されるディップ成形体の柔軟性および引張強度がより向上する。なお、本発明において、カルボキシル基を有する単量体単位の含有割合には、カルボキシル基を有する単量体がイソプレンと共重合して導入されるカルボキシル基を有する単量体単位の含有割合だけでなく、グラフト重合により共役ジエン系重合体鎖に導入されるグラフト鎖を構成するカルボキシル基を有する単量体の含有割合も含まれる。

[0104] キサントゲン化合物

本発明のラテックス組成物は、上述したカルボキシ変性共役ジエン系重合体のラテックスに加えて、キサントゲン化合物を含有する。

[0105] 本発明で用いるキサントゲン化合物は、硫黄系加硫剤と組み合わせて用いた場合に、加硫促進剤として作用することができる。すなわち、ラテックス組成物について、硫黄系加硫剤を配合し、ラテックス組成物中のカルボキシ変性共役ジエン系重合体を硫黄系加硫剤により加硫して、ディップ成形体などの膜成形体とする場合に、キサントゲン化合物は、加硫促進剤として作用する。また、キサントゲン化合物は、硫黄系加硫剤が配合されたラテックス組成物に対して、加硫促進剤として作用し、加硫が行われた後に、加硫時に加わる熱等により、アルコールおよび二硫化炭素等に分解されるものである。たとえば、キサントゲン化合物は、膜成形体を製造する際に加わる熱（カルボキシ変性共役ジエン系重合体を加硫させる際における100～130℃程度の熱）によって、アルコールおよび二硫化炭素等に分解され、さらに、分解により生成した成分（アルコールおよび二硫化炭素等）が揮発する。これにより、得られる膜成形体について、キサントゲン化合物の残留量を低減することができる。本発明によれば、従来、遅延型アレルギー（Type

ⅠⅤ)の症状の発生原因となっていた加硫促進剤(たとえば、ジチオカルバミン酸塩系加硫促進剤、チアゾール系加硫促進剤など)を使用することなく、キサントゲン化合物を加硫促進剤として使用し、これにより、得られるディップ成形体などの膜成形体におけるキサントゲン化合物の残留量を低減させることができるため、得られる膜成形体について、遅延型アレルギー(TypeⅠⅤ)の症状の発生を抑制することが可能となる。しかも、本発明のラテックス組成物においては、天然ゴムではなく、合成ゴムであるカルボキシ変性共役ジエン系重合体を使用しているため、得られる膜成形体について、天然ゴムに含まれる蛋白質に起因する即時型アレルギー(TypeⅠ)の症状の発生をも抑制することができる。

[0106] 本発明で用いるキサントゲン化合物としては、特に限定されないが、たとえば、キサントゲン酸、キサントゲン酸塩、キサントゲン二硫化物(2つのキサントゲン酸が硫黄原子等を介して結合された化合物)、キサントゲン多硫化物(3以上のキサントゲン酸が硫黄原子等を介して結合された化合物)などが挙げられる。

[0107] キサントゲン酸塩としては、キサントゲン酸構造を有するものであればよく、特に限定されないが、たとえば、一般式  $(R-OC(=S)S)_x-Z$  (ここで、Rは直鎖状または分岐状の炭化水素、Zは金属原子である。xはZの原子価と一致する数で、通常1~4、好ましくは2~4、特に好ましくは2である。)で表される化合物が挙げられる。

[0108] 上記一般式  $(R-OC(=S)S)_x-Z$  で表されるキサントゲン酸塩としては、特に限定されないが、たとえば、ジメチルキサントゲン酸亜鉛、ジエチルキサントゲン酸亜鉛、ジプロピルキサントゲン酸亜鉛、ジイソプロピルキサントゲン酸亜鉛、ジブチルキサントゲン酸亜鉛、ジペンチルキサントゲン酸亜鉛、ジヘキシルキサントゲン酸亜鉛、ジヘプチルキサントゲン酸亜鉛、ジオクチルキサントゲン酸亜鉛、ジ(2-エチルヘキシル)キサントゲン酸亜鉛、ジデシルキサントゲン酸亜鉛、ジドデシルキサントゲン酸亜鉛、ジメチルキサントゲン酸カリウム、エチルキサントゲン酸カリウム、プロピル

キサントゲン酸カリウム、イソプロピルキサントゲン酸カリウム、ブチルキサントゲン酸カリウム、ペンチルキサントゲン酸カリウム、ヘキシルキサントゲン酸カリウム、ヘプチルキサントゲン酸カリウム、オクチルキサントゲン酸カリウム、2-エチルヘキシルキサントゲン酸カリウム、デシルキサントゲン酸カリウム、ドデシルキサントゲン酸カリウム、メチルキサントゲン酸ナトリウム、エチルキサントゲン酸ナトリウム、プロピルキサントゲン酸ナトリウム、イソプロピルキサントゲン酸ナトリウム、ブチルキサントゲン酸ナトリウム、ペンチルキサントゲン酸ナトリウム、ヘキシルキサントゲン酸ナトリウム、ヘプチルキサントゲン酸ナトリウム、オクチルキサントゲン酸ナトリウム、2-エチルヘキシルキサントゲン酸ナトリウム、デシルキサントゲン酸ナトリウム、ドデシルキサントゲン酸ナトリウム等が挙げられる。これらのなかでも、イソプロピルキサントゲン酸塩類、ブチルキサントゲン酸塩類であってよく、上記一般式  $(ROC(=S)S)_x - Z$  における  $x$  が2以上であるキサントゲン酸塩が好ましく、ジイソプロピルキサントゲン酸塩類、ジブチルキサントゲン酸塩類がより好ましく、ジイソプロピルキサントゲン酸亜鉛、ジブチルキサントゲン酸亜鉛が特に好ましい。これらのキサントゲン酸塩は、1種単独でも、複数種を併用してもよい。

[0109] キサントゲン二硫化物は、2つのキサントゲン酸が硫黄原子等を介して結合された化合物であり、特に限定されないが、ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジエチルキサントゲンジスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィド、ジブチルキサントゲンジスルフィド、ジメチルキサントゲンポリスルフィド、ジエチルキサントゲンポリスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンポリスルフィド、ジブチルキサントゲンポリスルフィドなどが挙げられ、これらのなかでも、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィド、ジブチルキサントゲンジスルフィドが好ましい。

[0110] キサントゲン多硫化物は、3以上のキサントゲン酸が硫黄原子等を介して結合された化合物であり、3つのキサントゲン酸が硫黄を介して結合されたキサントゲン三硫化物、4つのキサントゲン酸が硫黄を介して結合されたキ

サントゲン四硫化物、5つのキサントゲン酸が硫黄を介して結合されたキサントゲン五硫化物などが挙げられる。

[0111] なお、これらのキサントゲン化合物は、本発明のラテックス組成物に、1種単独で含まれていてもよく、2種以上が含まれていてもよい。たとえば、ラテックス組成物にキサントゲン酸を配合した場合には、配合したキサントゲン酸の一部が、ラテックス組成物中に存在する金属酸化物の作用により、キサントゲン酸塩の形態で存在することで、結果として、ラテックス組成物に2種以上のキサントゲン化合物が含まれることになってもよい。あるいは、ラテックス組成物に硫黄系加硫剤等として硫黄が含まれる場合には、ラテックス組成物に配合したキサントゲン酸が、硫黄の作用により、キサントゲン二硫化物やキサントゲン多硫化物の形態で存在してもよい。同様に、ラテックス組成物にキサントゲン酸塩、キサントゲン二硫化物またはキサントゲン多硫化物を配合した場合においても、これらは、それぞれ、キサントゲン酸、キサントゲン酸塩、キサントゲン二硫化物、キサントゲン多硫化物のいずれかの形態で存在してもよい。

[0112] 本発明のラテックス組成物における、キサントゲン化合物の含有割合（ラテックス組成物中に複数のキサントゲン化合物が含まれる場合には、その合計の含有割合）は、ラテックスに含まれるカルボキシ変性共役ジエン系重合体100重量部に対して、好ましくは0.01～10重量部、より好ましくは0.1～7重量部、さらに好ましくは0.5～5重量部である。キサントゲン化合物の含有割合を上記範囲とすることにより、得られるディップ成形体などの膜成形体について、遅延型アレルギー（Type IV）の症状の発生を抑制しながら、引張強度をより向上させることができる。

[0113] なお、本発明においては、ラテックス組成物には、キサントゲン化合物以外に、加硫促進剤として従来使用されている化合物、具体的には、遅延型アレルギー（Type IV）の症状の発生原因となる硫黄を含有する加硫促進剤（たとえば、ジチオカルバミン酸塩系加硫促進剤、チアゾール系加硫促進剤など）であって、加硫促進剤として作用した後に、得られるディップ成

形体などの膜成形体に残留してしまう化合物が、実質的に含まれていないことが好ましい。

[0114] 本発明のラテックス組成物においては、キサントゲン化合物の配合方法は、最終的にカルボキシ変性共役ジエン系重合体のラテックスとキサントゲン化合物とが混合した状態となる方法であればよく、特に限定されないが、たとえば、上述したカルボキシ変性共役ジエン系重合体のラテックスを得た後、カルボキシ変性共役ジエン系重合体のラテックスにキサントゲン化合物を配合する方法、有機溶媒に溶解または微分散したカルボキシ変性共役ジエン系重合体の溶液または微細懸濁液に、予めキサントゲン化合物を配合した後、キサントゲン化合物が配合されたカルボキシ変性共役ジエン系重合体の溶液または微細懸濁液を、水中で乳化し、必要により有機溶媒を除去することで、キサントゲン化合物が配合されたカルボキシ変性共役ジエン系重合体のラテックスを得る方法などが挙げられる。これらのなかでも、キサントゲン化合物が溶解しやすく、キサントゲン化合物の配合がより容易であるという観点より、カルボキシ変性共役ジエン系重合体のラテックスを得た後、カルボキシ変性共役ジエン系重合体のラテックスにキサントゲン化合物を配合する方法が好ましい。

[0115] 金属酸化物

本発明のラテックス組成物は、上述したカルボキシ変性共役ジエン系重合体のラテックス、およびキサントゲン化合物に加えて、金属酸化物を含有する。

[0116] 本発明によれば、ラテックス組成物に金属酸化物を配合することにより、得られるラテックス組成物を用いて、ラテックス組成物中のカルボキシ変性共役ジエン系重合体を硫黄系加硫剤により加硫してディップ成形体などの膜成形体とする場合に、金属酸化物が、上述したキサントゲン化合物とともに加硫促進剤として作用し、しかも、金属酸化物自体がカルボキシ変性共役ジエン系重合体のカルボキシル基を架橋する架橋剤として作用し、これにより、得られるディップ成形体などの膜成形体の引張強度がより向上する。

[0117] 金属酸化物としては、特に限定されないが、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化カルシウム、鉛酸化物、酸化鉄、酸化銅、酸化錫、酸化ニッケル、酸化クロム、酸化コバルト、および酸化アルミニウムなどが挙げられる。これらのなかでも、得られるディップ成形体などの膜成形体の引張強度がより向上するという観点より、酸化亜鉛が好ましい。これらの金属酸化物は、1種単独でも、複数種を併用してもよい。

[0118] 本発明のラテックス組成物中における、金属酸化物の含有割合は、ラテックスに含まれるカルボキシ変性共役ジエン系重合体100重量部に対して、好ましくは0.01～30重量部、より好ましくは0.1～20重量部、さらに好ましくは0.5～15重量部である。金属酸化物の含有割合を上記範囲とすることにより、得られるディップ成形体などの膜成形体の引張強度をより向上させることができる。

[0119] 本発明のラテックス組成物においては、金属酸化物の配合方法は、最終的にカルボキシ変性共役ジエン系重合体のラテックスと金属酸化物とが混合した状態となる方法であればよく、特に限定されないが、たとえば、カルボキシ変性共役ジエン系重合体のラテックスを得た後、カルボキシ変性共役ジエン系重合体のラテックスに金属酸化物を配合する方法などが挙げられる。

[0120] ラテックス組成物

本発明のラテックス組成物は、上述したカルボキシ変性共役ジエン系重合体のラテックスと、キサントゲン化合物と、金属酸化物とを含有するものである。

[0121] 本発明のラテックス組成物は、カルボキシ変性共役ジエン系重合体のラテックス、キサントゲン化合物、および金属酸化物を含有するものであればよいが、さらに硫黄系加硫剤を含有することが好ましい。

硫黄系加硫剤としては、たとえば、粉末硫黄、硫黄華、沈降硫黄、コロイド硫黄、表面処理硫黄、不溶性硫黄等の硫黄；塩化硫黄、二塩化硫黄、モルホリン・ジスルフィド、アルキルフェノールジスルフィド、カプロラクタムジスルフィド（N，N'－ジチオービス（ヘキサヒドロ－2H－アゼピノン

ー２））、含りんポリスルフィド、高分子多硫化物、２－（４′－モルホリノジチオ）ベンゾチアゾール等の硫黄含有化合物が挙げられる。これらのなかでも、硫黄が好ましく使用できる。架橋剤は、１種単独で、あるいは２種以上を組み合わせる用いることができる。

[0122] 硫黄系加硫剤の含有量は、特に限定されないが、カルボキシ変性共役ジエン系重合体１００重量部に対して、好ましくは０．１～１０重量部、より好ましくは０．２～３重量部である。硫黄系加硫剤の含有量を上記範囲とすることにより、得られるディップ成形体などの膜成形体において、遅延型アレルギー（Ｔｙｐｅ Ⅴ）の症状の発生を抑制しながら、引張強度をより高めることができる。

[0123] また、本発明のラテックス組成物は、得られるディップ成形体などの膜成形体において、遅延型アレルギー（Ｔｙｐｅ Ⅴ）の症状の発生を抑制可能な範囲であれば、さらに架橋促進剤を含有してもよい。

架橋促進剤としては、ディップ成形において通常用いられるものが使用でき、たとえば、ジエチルジチオカルバミン酸、ジブチルジチオカルバミン酸、ジ－２－エチルヘキシルジチオカルバミン酸、ジシクロヘキシルジチオカルバミン酸、ジフェニルジチオカルバミン酸、ジベンジルジチオカルバミン酸などのジチオカルバミン酸類およびそれらの亜鉛塩；２－メルカプトベンゾチアゾール、２－メルカプトベンゾチアゾール亜鉛、２－メルカプトチアゾリン、ジベンゾチアジル・ジスルフィド、２－（２，４－ジニトロフェニルチオ）ベンゾチアゾール、２－（Ｎ，Ｎ－ジエチルチオ・カルバイルチオ）ベンゾチアゾール、２－（２，６－ジメチル－４－モルホリノチオ）ベンゾチアゾール、２－（４′－モルホリノ・ジチオ）ベンゾチアゾール、４－モルホニリル－２－ベンゾチアジル・ジスルフィド、１，３－ビス（２－ベンゾチアジル・メルカプトメチル）ユリアなどが挙げられるが、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、２ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、２－メルカプトベンゾチアゾール亜鉛が好ましい。架橋促進剤は、１種単独で、あるいは２種以上を組み合わせる用いることができる。

- [0124] 本発明のラテックス組成物には、さらに、老化防止剤；分散剤；カーボンブラック、シリカ、タルク等の補強剤；炭酸カルシウム、クレー等の充填剤；紫外線吸収剤；可塑剤；等の配合剤を必要に応じて配合することができる。
- [0125] 老化防止剤としては、2, 6-ジ-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール、ブチルヒドロキシアニソール、2, 6-ジ-*t*-ブチル- $\alpha$ -ジメチルアミノ-*p*-クレゾール、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、スチレン化フェノール、2, 2'-メチレンビス(6- $\alpha$ -メチル-ベンジル-*p*-クレゾール)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、アルキル化ビスフェノール、*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、などの硫黄原子を含有しないフェノール系老化防止剤；2, 2'-チオビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス-(6-*t*-ブチル-*o*-クレゾール)、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-(4, 6-ビス(オクチルチオ)-1, 3, 5-トリアジン-2-イルアミノ)フェノールなどのチオビスフェノール系老化防止剤；トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、テトラフェニルジプロピレングリコール・ジホスファイトなどの亜リン酸エステル系老化防止剤；チオジプロピオン酸ジラウリルなどの硫黄エステル系老化防止剤；フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン、フェニル- $\beta$ -ナフチルアミン、*p*-(*p*-トルエンスルホニルアミド)-ジフェニルアミン、4, 4'-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、*N*, *N*-ジフェニル-*p*-フェニレンジアミン、*N*-イソプロピル-*N'*-フェニル-*p*-フェニレンジアミン、ブチルアルデヒド-アニリン縮合物などのアミン系老化防止剤；6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンなどのキノリン系老化防止剤；2, 5-ジ-(*t*-アミル)ハイドロキノンなどのハイドロキノン系老化防止剤；などが挙げられる。これらの老化防止剤は

、１種単独で、または２種以上を併用することができる。

[0126] 老化防止剤の含有量は、カルボキシ変性共役ジエン系重合体１００重量部に対して、好ましくは０．０５～１０重量部、より好ましくは０．１～５重量部である。

[0127] 本発明のラテックス組成物に各種配合剤を混合する方法としては、特に限定されないが、たとえば、上述したようにしてカルボキシ変性共役ジエン系重合体のラテックス、キサントゲン化合物、および金属酸化物を含有するラテックス組成物を得た後、ボールミル、ニーダー、ディスパー等の分散機を用いて、ラテックス組成物に、必要に応じて配合される各種配合剤を混合する方法や、上記の分散機を用いて、カルボキシ変性共役ジエン系重合体のラテックス以外の配合成分の水性分散液を調製した後、該水性分散液を、カルボキシ変性共役ジエン系重合体のラテックスに混合する方法などが挙げられる。

[0128] なお、本発明のラテックス組成物の固形分濃度は、好ましくは１０～６０重量％、より好ましくは１０～５５重量％である。

[0129] 本発明のラテックス組成物は、硫黄系加硫剤を含有する場合には、得られるディップ成形体などの膜成形体の機械的特性をより高めるという観点より、ディップ成形に供する前に、熟成（前架橋）させることが好ましい。前架橋する時間は、特に限定されず、前架橋の温度にも依存するが、好ましくは１～１４日間であり、より好ましくは１～７日間である。なお、前架橋の温度は、好ましくは２０～４０℃である。

そして、前架橋した後、ディップ成形に供されるまで、好ましくは１０～３０℃の温度で貯蔵することが好ましい。高温のまま貯蔵すると、得られるディップ成形体などの膜成形体の引張強度が低下する場合がある。

[0130] 膜成形体

本発明の膜成形体は、本発明のラテックス組成物からなる膜状の成形体である。本発明の膜成形体の膜厚は、好ましくは０．０３～０．５０mm、より好ましくは０．０５～０．４０mm、特に好ましくは０．０８～０．３０

mmである。

[0131] 本発明の膜成形体としては、特に限定されないが、本発明のラテックス組成物をディップ成形して得られるディップ成形体であることが好適である。ディップ成形は、ラテックス組成物に型を浸漬し、型の表面に当該組成物を沈着させ、次に型を当該組成物から引き上げ、その後、型の表面に沈着した当該組成物を乾燥させる方法である。なお、ラテックス組成物に浸漬される前の型は予熱しておいてもよい。また、型をラテックス組成物に浸漬する前、または、型をラテックス組成物から引き上げた後、必要に応じて凝固剤を使用できる。

[0132] 凝固剤の使用方法の具体例としては、ラテックス組成物に浸漬する前の型を凝固剤の溶液に浸漬して型に凝固剤を付着させる方法（アノード凝着浸漬法）、ラテックス組成物を沈着させた型を凝固剤溶液に浸漬する方法（ティーン凝着浸漬法）などがあるが、厚みムラの少ないディップ成形体を得られる点で、アノード凝着浸漬法が好ましい。

[0133] 凝固剤の具体例としては、塩化バリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化アルミニウムなどのハロゲン化金属；硝酸バリウム、硝酸カルシウム、硝酸亜鉛などの硝酸塩；酢酸バリウム、酢酸カルシウム、酢酸亜鉛など酢酸塩；硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウムなどの硫酸塩；などの水溶性多価金属塩である。なかでも、カルシウム塩が好ましく、硝酸カルシウムがより好ましい。これらの水溶性多価金属塩は、1種単独で、または2種以上を併用することができる。

[0134] 凝固剤は、通常、水、アルコール、またはそれらの混合物の溶液として使用することができ、好ましくは水溶液の状態で使用する。この水溶液は、さらにメタノール、エタノールなどの水溶性有機溶媒やノニオン性界面活性剤を含有していてもよい。凝固剤の濃度は、水溶性多価金属塩の種類によっても異なるが、好ましくは5～50重量%、より好ましくは10～30重量%である。

[0135] 型をラテックス組成物から引き上げた後、通常、加熱して型上に形成され

た沈着物を乾燥させる。乾燥条件は適宜選択すればよい。

[0136] ラテックス組成物が架橋剤を含有する場合には、得られたディップ成形層に対し、通常、加熱処理を施し架橋する。加熱処理を施す前に、水、好ましくは30～70℃の温水に、1～60分程度浸漬し、水溶性不純物（たとえば、余剰の乳化剤や凝固剤等）を除去してもよい。水溶性不純物の除去操作は、ディップ成形層を加熱処理した後に行なってもよいが、より効率的に水溶性不純物を除去できる点から、加熱処理前に行なうことが好ましい。

[0137] ディップ成形層の架橋は、通常、80～150℃の温度で、好ましくは10～130分の加熱処理を施すことにより行われる。加熱の方法としては、赤外線や加熱空気による外部加熱または高周波による内部加熱による方法が採用できる。なかでも、加熱空気による外部加熱が好ましい。

[0138] そして、ディップ成形層をディップ成形用型から脱着することによって、ディップ成形体が、膜状の膜成形体として得られる。脱着方法としては、手で成形用型から剥したり、水圧や圧縮空気の圧力により剥したりする方法を採用することができる。なお、脱着後、更に60～120℃の温度で、10～120分の加熱処理を行なってもよい。

なお、本発明の膜成形体は、上述した本発明のラテックス組成物を、ディップ成形する方法以外にも、上述した本発明のラテックス組成物を、膜状に成形できる方法（たとえば、塗布法等）であれば、いずれの方法で得られるものであってもよい。

[0139] 本発明のディップ成形体を含む本発明の膜成形体は、上述した本発明のラテックス組成物を用いて得られるものであるため、柔軟性に優れ、しかも引裂強度にも優れるものであり、たとえば、手袋として特に好適に用いることができる。膜成形体を手袋である場合、膜成形体同士の接触面における密着を防止し、着脱の際の滑りをよくするために、タルク、炭酸カルシウムなどの無機微粒子または澱粉粒子などの有機微粒子を手袋表面に散布したり、微粒子を含有するエラストマー層を手袋表面に形成したり、手袋の表面層を塩素化したりしてもよい。

[0140] また、本発明のディップ成形体を含む本発明の膜成形体は、上記手袋の他にも、哺乳瓶用乳首、スポイト、チューブ、水枕、バルーンサック、カテーテル、コンドームなどの医療用品；風船、人形、ボールなどの玩具；加圧成形用バック、ガス貯蔵用バックなどの工業用品；指サックなどにも用いることができる。

[0141] 接着剤組成物

本発明においては、上述した本発明のラテックス組成物を、接着剤組成物として用いることができる。

[0142] 接着剤組成物中におけるラテックス組成物の含有量（固形分量）は、好ましくは5～60重量%、より好ましくは10～30重量%である。

[0143] 接着剤組成物は、本発明のラテックス組成物に加えて、接着剤樹脂を含有してなることが好ましい。接着剤樹脂としては、特に限定されないが、たとえば、レゾルシンーホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂及びイソシアネート樹脂を好適に使用することができ、これらのなかでも、レゾルシンーホルムアルデヒド樹脂が好ましい。レゾルシンーホルムアルデヒド樹脂は、公知のもの（例えば、特開昭55-142635号公報に開示のもの）が使用できる。レゾルシンとホルムアルデヒドとの反応比率は、「レゾルシン：ホルムアルデヒド」のモル比で、通常、1：1～1：5、好ましくは1：1～1：3である。

[0144] また、接着剤組成物の接着力をさらに高めるために、接着剤組成物には、従来から使用されている2，6-ビス（2，4-ジヒドロキシフェニルメチル）-4-クロロフェノール又は類似の化合物、イソシアネート、ブロックイソシアネート、エチレン尿素、ポリエポキシド、変性ポリ塩化ビニル樹脂等を含有させることができる。

[0145] さらに、接着剤組成物には、加硫助剤を含有させることができる。加硫助剤を含有させることにより、接着剤組成物を用いて得られる後述する複合体の機械的強度を向上させることができる。加硫助剤としては、p-キノンジオキシム等のキノンジオキシム；ラウリルメタクリレートやメチルメタクリ

レート等のメタクリル酸エステル；DAF（ジアリルフマレート）、DAP（ジアリルフタレート）、TAC（トリアリルシアヌレート）、TAIC（トリアリルイソシアヌレート）等のアリル化合物；ビスマレイミド、フェニルマレイミド、N，N－m－フェニレンジマレイミド等のマレイミド化合物；硫黄；等を挙げることができる。

[0146] 接着剤層形成基材

本発明の接着剤層形成基材は、本発明のラテックス組成物または接着剤組成物を用いて形成される接着剤層を、基材表面に形成して得られる。

[0147] 基材としては、特に限定されないが、たとえば繊維基材を用いることができる。繊維基材を構成する繊維の種類は、特に限定されず、たとえば、ビニロン繊維、ポリエステル繊維、ナイロン、アラミド（芳香族ポリアミド）等のポリアミド繊維、ガラス繊維、綿、レーヨン等が挙げられる。これらは、その用途に応じて、適宜選定することができる。繊維基材の形状は特に限定されず、たとえば、ステープル、フィラメント、コード状、ロープ状、織布（帆布等）等を挙げることができ、その用途に応じて適宜選定することができる。たとえば、接着剤層形成基材は、接着剤層を介して、ゴムと接着することにより、基材－ゴム複合体として用いることができる。基材－ゴム複合体としては、特に限定されないが、たとえば、繊維基材としてコード状のものを用いた芯線入りのゴム製歯付きベルト、帆布等の基布状の繊維基材を用いたゴム製歯付きベルト等が挙げられる。

[0148] 基材－ゴム複合体を得る方法としては、特に限定されないが、たとえば、浸漬処理等により接着剤組成物を基材に付着させて接着剤層形成基材を得て、接着剤層形成基材をゴム上に載置し、これを加熱および加圧する方法が挙げられる。加圧は、圧縮（プレス）成形機、金属ロール、射出成形機等を用いて行なうことができる。加圧の圧力は、好ましくは0.5～20MPa、より好ましくは2～10MPaである。加熱の温度は、好ましくは130～300℃、より好ましくは150～250℃である。加熱および加圧の処理時間は、好ましくは1～180分、より好ましくは5～120分である。加

熱および加圧する方法により、ゴムの成形、および接着剤層形成基材とゴムとの接着を、同時に行なうことができるようになる。なお、加圧に用いる圧縮機の型の内面やロールの表面には、目的とする基材－ゴム複合体のゴムに所望の表面形状を付与するための型を形成しておくことが好ましい。

[0149] また、基材－ゴム複合体の一態様として、基材－ゴム－基材複合体を挙げることができる。基材－ゴム－基材複合体は、たとえば、基材（２種以上の基材の複合体であってもよい。）と基材－ゴム複合体とを組み合わせ形成することができる。具体的には、基材としての芯線、ゴムおよび基材としての基布を重ね（このとき、芯線および基布には、接着剤組成物を適宜付着させて接着剤層形成基材としておく）、加熱しながら加圧することにより、基材－ゴム－基材複合体を得ることができる。

[0150] 本発明の接着剤層形成基材を用いて得られる基材－ゴム複合体は、機械的強度、耐摩耗性および耐水性に優れたものであり、そのため、平ベルト、Ｖベルト、Ｖリブドベルト、丸ベルト、角ベルト、歯付ベルト等のベルトとして好適に用いることができる。また、本発明の接着剤層形成基材を用いて得られる基材－ゴム複合体は、耐油性に優れ、油中ベルトとして好適に用いることができる。さらに、本発明の接着剤層形成基材を用いて得られる基材－ゴム複合体は、ホース、チューブ、ダイアフラム等にも好適に使用できる。ホースとしては、単管ゴムホース、多層ゴムホース、編上式補強ホース、布巻式補強ホース等が挙げられる。ダイアフラムとしては、平形ダイアフラム、転動形ダイアフラム等が挙げられる。

[0151] 本発明の接着剤層形成基材を用いて得られる基材－ゴム複合体は、上記の用途以外にも、シール、ゴムロール等の工業用製品として用いることができる。シールとしては、回転用、揺動用、往復動等の運動部位シールと固定部位シールが挙げられる。運動部位シールとしては、オイルシール、ピストンシール、メカニカルシール、ブーツ、ダストカバー、ダイアフラム、アキュムレータ等が挙げられる。固定部位シールとしては、Ｏリング、各種ガスケット等が挙げられる。ゴムロールとしては、印刷機器、コピー機器等のＯＡ

機器の部品であるロール；紡糸用延伸ロール、紡績用ドラフトロール等の繊維加工用ロール；ブライドルロール、スナバロール、ステアリングロール等の製鉄用ロール；等が挙げられる。

## 実施例

[0152] 以下、実施例により本発明が詳細に説明されるが、本発明はこれらの実施例に限定されない。なお、以下の「部」は、特に断りのない限り、重量基準である。なお、各種の物性は以下のように測定された。

### [0153] 固形分濃度

アルミ皿（重量：X 1）に試料 2 g を精秤し（重量：X 2）、これを 1 0 5℃の熱風乾燥器内で 2 時間乾燥させた。次いで、デシケーター内で冷却した後、アルミ皿ごと重量を測定し（重量：X 3）、下記の計算式にしたがって、固形分濃度を算出した。

$$\text{固形分濃度（重量％）} = (X 3 - X 1) \times 1 0 0 / X 2$$

### [0154] 凝集物含有割合

ラテックス組成物を 3 0℃で 7 日間静置した後、上記した方法に従って、ラテックス組成物の固形分濃度を測定し、そのラテックス組成物 1 0 0 g を精秤した後、重量既知の 2 0 0 メッシュの S U S 製金網でろ過し、金網上の凝集物を数回水洗して、ラテックス組成物を除去した。これを、1 0 5℃で 2 時間以上乾燥させた後、その乾燥重量を測定し、下記式に基づいて凝集物含有割合（単位：重量％）を求めた。

$$\text{凝集物含有割合（重量％）} = \{ (\alpha - \beta) / (\gamma \times \Delta) \} \times 1 0, 0 0 0$$

ここで、 $\alpha$  は乾燥後の金網及び乾燥凝集物の重量、 $\beta$  は金網の重量、 $\gamma$  はラテックス組成物の重量、 $\Delta$  はラテックス組成物の固形分濃度をそれぞれ示す。

### [0155] パッチテスト

膜厚が約 0. 2 mm のフィルム状のディップ成形体を、1 0 × 1 0 mm のサイズに切断して得た試験片を、被検者 1 0 人の腕にそれぞれ貼付した。その後、4 8 時間後に貼付部分を観察することで、遅延型アレルギー（T y p

e I V) のアレルギー症状の発生有無を確認し、以下の基準で評価した。

A : 全ての被検者について、アレルギー症状がみられなかった。

B : 一部の被検者については、アレルギー症状がみられた。

[0156] ディップ成形体の引張強度、引張伸び

A S T M D 4 1 2 に基づいて、膜厚が約 0.2 mm のフィルム状のディップ成形体を、ダンベル（商品名「スーパーダンベル（型式：S D M K - 1 0 0 C）」、ダンベル社製）で打ち抜き、引張強度測定用試験片を作製した。当該試験片をテンシロン万能試験機（商品名「R T G - 1 2 1 0」、オリエンテック社製）で引張速度 5 0 0 mm / m i n で引っ張り、破断直前の引張強度（単位：M P a）、および破断直前の伸び（単位：%）を測定した。

[0157] 製造例 1

カルボキシ変性合成ポリイソプレン（A-1）のラテックスの製造

重量平均分子量が 1,300,000 である合成ポリイソプレン（商品名「N I P O L I R 2 2 0 0 L」、日本ゼオン社製、イソプレンの単独重合体、シス結合単位量 98%）をシクロヘキサンと混合し、攪拌しながら温度を 60℃ に昇温して溶解し、B 形粘度計で測定した粘度が 12,000 m P a · s の合成ポリイソプレンのシクロヘキサン溶液（a）を調整した（固形分濃度 8 重量%）。

[0158] 一方、ロジン酸ナトリウム 20 部を水に添加し、温度を 60℃ に昇温して溶解し、濃度 1.5 重量%のアニオン性界面活性剤水溶液（b）を調整した。

[0159] 次に、上記シクロヘキサン溶液（a）と、上記アニオン性界面活性剤水溶液（b）とを、重量比で 1 : 1.5 となるように、ミキサー（商品名「マルチラインミキサー M S 2 6 - M M R - 5.5 L」、佐竹化学機械工業社製）を用いて混合し、続いて、乳化装置（商品名「マイルダー M D N 3 1 0」、太平洋機工社製）を用いて、回転数 4100 r p m で混合及び乳化して、乳化液（c）を得た。なお、その際、シクロヘキサン溶液（a）とアニオン性界面活性剤水溶液（b）の合計のフィード流速は 2,000 k g / h r、温度は

60℃、背圧（ゲージ圧）は0.5MPaとした。

- [0160] 次いで、乳化液（c）を、 $-0.01 \sim -0.09$ MPa（ゲージ圧）の減圧下で80℃に加温し、シクロヘキサンを留去し、合成ポリイソプレンの水分散液（d）を得た。その際、消泡剤（商品名「SM5515」、東レ・ダウコーニング社製）を、乳化液（c）中の合成ポリイソプレンに対して300重量ppmの量になるよう、噴霧しながら連続添加した。なお、シクロヘキサンを留去する際には、乳化液（c）がタンクの容積の70体積%以下になるように調整し、かつ、攪拌翼として3段の傾斜パドル翼を用い、60rpmでゆっくり攪拌を実施した。
- [0161] そして、シクロヘキサンの留去が完了した後、得られた合成ポリイソプレンの水分散液（d）を、連続遠心分離機（商品名「SRG510」、アルファバル社製）を用いて、4,000～5,000Gで遠心分離し、軽液としての固形分濃度56重量%の合成ポリイソプレンのラテックス（e）を得た。なお、遠心分離の条件は、遠心分離前の水分散液（d）の固形分濃度10重量%、連続遠心分離時の流速は1300kg/hr、遠心分離機の背圧（ゲージ圧）は1.5MPaとした。得られた合成ポリイソプレンのラテックス（e）は、固形分濃度が60重量%であった。
- [0162] 次いで、得られた合成ポリイソプレンのラテックス（e）中の合成ポリイソプレン100部に対して、蒸留水850部を添加して希釈した。この希釈したラテックスを窒素置換された攪拌機付き重合反応容器に仕込み、攪拌しながら温度を30℃にまで加温した。また、別の容器を用い、メタクリル酸2部と蒸留水16部を混合してメタクリル酸希釈液を調製した。このメタクリル酸希釈液を、30℃にまで加温した重合反応容器内に、30分間かけて添加した。
- [0163] さらに、別の容器を用い、蒸留水7部、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート（商品名「SFS」、三菱ガス化学社製）0.32部、硫酸第一鉄（商品名「フロストFe」、中部キレスト社製）0.01部からなる溶液（f）を調製した。この溶液（f）を重合反応容器内に添加した後、1，

1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド（商品名「パーオクタH」、日本油脂社製）0.5部を添加して30℃で1時間反応を行い、さらに70℃で2時間反応させることで、合成ポリイソプレンにメタクリル酸をグラフト重合させた。グラフト重合の転化率は、99重量%であった。

[0164] 次に、水酸化ナトリウムを添加してpHを10に調整した後、これを連続遠心分離機（商品名「SRG510」、アルファラバル社製）を用いて、4,000～5,000Gで遠心分離（流速は1700kg/hr、遠心分離機の背圧（ゲージ圧）は0.08MPa）を行い、固形分濃度が55重量%であるカルボキシ変性合成ポリイソプレン（A-1）のラテックスを得た。得られたラテックス中に含まれるカルボキシ変性合成ポリイソプレン（A-1）の組成は、イソプレン単位99.8重量%、メタクリル酸単位0.2重量%であった。

[0165] 製造例2

カルボキシ変性合成ポリイソプレン（A-2）のラテックスの製造

メタクリル酸の使用量を2部から5部に変更した以外は、製造例1と同様にして、固形分濃度55%のカルボキシ変性合成ポリイソプレン（A-2）のラテックスを得た。得られたラテックス中に含まれるカルボキシ変性合成ポリイソプレン（A-2）の組成は、イソプレン単位99重量%、メタクリル酸単位1重量%であった。

[0166] 製造例3

カルボキシ変性合成ポリイソプレン（A-3）のラテックスの製造

メタクリル酸の使用量を2部から10部に変更した以外は、製造例1と同様にして、固形分濃度55%のカルボキシ変性合成ポリイソプレン（A-3）のラテックスを得た。得られたラテックス中に含まれるカルボキシ変性合成ポリイソプレン（A-3）の組成は、イソプレン単位95重量%、メタクリル酸単位5重量%であった。

[0167] 実施例1

ラテックス組成物の調製

まず、スチレンーマレイン酸モノーsec-ブチルエステルーマレイン酸モノメチルエステル重合体（商品名「Scripset 550」、Hercules社製）を、水酸化ナトリウムを用い、重合体中のカルボキシル基を100%中和して、分散剤（g）としてのナトリウム塩水溶液（濃度10重量%）を調製した。そして、この分散剤（g）を、製造例1で得られたカルボキシ変性合成ポリイソプレン（A-1）のラテックスに、カルボキシ変性合成ポリイソプレン（A-1）100部に対して固形分換算で0.8部になるようにして添加し、混合物を得た。

[0168] そして、得られた混合物を攪拌しながら、混合物中のカルボキシ変性合成ポリイソプレン（A-1）100部に対して、キサントゲン化合物としてのジソプロピルキサントゲン酸亜鉛2部を添加した。

[0169] 次に、固形分換算で、金属酸化物としての酸化亜鉛1.5部、硫黄1.5部、老化防止剤（商品名「Wingstay L」、グッドイヤー社製）2部となるように、各配合剤の水分散液を添加して、ラテックス組成物を得た。そして、得られたラテックス組成物の一部について、上記方法にしたがって、凝集物含有割合を測定した。結果を表1に示す。一方、凝集物含有割合の測定を行わなかったラテックス組成物については、30℃に調整された恒温水槽で48時間熟成した。

[0170] ディップ成形体の製造

市販のセラミック製手型（シンコー社製）を洗浄し、70℃のオーブン内で予備加熱した後、18重量%の硝酸カルシウムおよび0.05重量%のポリオキシエチレンラウリルエーテル（商品名「エマルゲン109P」、花王社製）を含有する凝固剤水溶液に5秒間浸漬し、凝固剤水溶液から取り出した。次いで、手型を70℃のオーブン内で30分以上乾燥させることで、手型に凝固剤を付着させて、手型を凝固剤により被覆した。

[0171] その後、凝固剤で被覆された手型を、オーブンから取り出し、上述した熟成後のラテックス組成物に10秒間浸漬した。次いで、この手型を、室温で10分間風乾してから、60℃の温水中に5分間浸漬して水溶性不純物を溶

出させて、手型にディップ成形層を形成した。その後、手型に形成したディップ成形層を、オーブンにより温度 130℃、30 分間の条件で加熱することにより架橋させた後、室温まで冷却し、タルクを散布してから手型から剥離して、ディップ成形体（ゴム手袋）を得た。そして、得られたディップ成形体（ゴム手袋）について、上記方法にしたがって、パッチテスト、引張強度および引張伸びの各評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0172] 実施例 2

ラテックス組成物を調製する際に、製造例 1 で得られたカルボキシ変性合成ポリイソプレン（A-1）のラテックスに代えて、製造例 2 で得られたカルボキシ変性合成ポリイソプレン（A-2）のラテックス（カルボキシ変性合成ポリイソプレン（A-2）換算で 100 部）を使用した以外は、実施例 1 と同様にラテックス組成物およびディップ成形体（ゴム手袋）を製造し、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0173] 実施例 3

ラテックス組成物を調製する際に、製造例 1 で得られたカルボキシ変性合成ポリイソプレン（A-1）のラテックスに代えて、製造例 3 で得られたカルボキシ変性合成ポリイソプレン（A-3）のラテックス（カルボキシ変性合成ポリイソプレン（A-3）換算で 100 部）を使用した以外は、実施例 1 と同様にラテックス組成物およびディップ成形体（ゴム手袋）を製造し、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0174] 比較例 1

ラテックス組成物を調製する際に、製造例 1 で得られたカルボキシ変性合成ポリイソプレン（A-1）のラテックスに代えて、製造例 1 で得られた合成ポリイソプレンのラテックス（e）（合成ポリイソプレン換算で 100 部）をそのまま使用した以外は、実施例 1 と同様にラテックス組成物およびディップ成形体（ゴム手袋）を製造し、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0175] 比較例 2

ラテックス組成物を調製する際に、キサントゲン化合物としてのジイソプロピルキサントゲン酸亜鉛を添加しなかった以外は、実施例 2 と同様にラテックス組成物およびディップ成形体（ゴム手袋）を製造し、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0176] 比較例 3

ラテックス組成物を調製する際に、キサントゲン化合物としてのジイソプロピルキサントゲン酸亜鉛 2 部に代えて、ジチオカルバミン酸塩系加硫促進剤およびチアゾール系加硫促進剤を合計で 1.5 部（ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛 0.3 部、2 ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛 0.5 部、および 2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛 0.7 部）添加した以外は、実施例 2 と同様にラテックス組成物およびディップ成形体（ゴム手袋）を製造し、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0177]

[表1]

表 1

|                                       | 実 施 例 |       |      | 比 較 例 |       |      |
|---------------------------------------|-------|-------|------|-------|-------|------|
|                                       | 1     | 2     | 3    | 1     | 2     | 3    |
| カルボキシ変性合成ポリイソプレンの組成                   |       |       |      |       |       |      |
| イソプレン単位<br>(重量%)                      | 99.8  | 99    | 95   | 100   | 99    | 99   |
| メタクリル酸単位<br>(重量%)                     | 0.2   | 1     | 5    |       | 1     | 1    |
| 配合                                    |       |       |      |       |       |      |
| カルボキシ変性合成ポリイソプレン<br>(部)               | 100   | 100   | 100  |       | 100   | 100  |
| 合成ポリイソプレン<br>(部)                      |       |       |      | 100   |       |      |
| キサントゲン酸亜鉛<br>(部)                      | 2     | 2     | 2    | 2     |       |      |
| ジチオカルバミン酸塩系加硫促進剤およびチアゾール系加硫促進剤<br>(部) |       |       |      |       |       | 1.5  |
| 酸化亜鉛<br>(部)                           | 1.5   | 1.5   | 1.5  | 1.5   | 1.5   | 1.5  |
| 硫黄<br>(部)                             | 1.5   | 1.5   | 1.5  | 1.5   | 1.5   | 1.5  |
| 分散剤<br>(部)                            | 0.8   | 0.8   | 0.8  | 0.8   | 0.8   | 0.8  |
| 耐油中硬化性試験                              |       |       |      |       |       |      |
| ラテックス組成物の凝集物含有割合<br>(重量%)             | 0.02  | 0.015 | 0.01 | 0.3   | 0.015 | 0.02 |
| ディップ成形体のバッチテスト                        | A     | A     | A    | A     | A     | B    |
| ディップ成形体の引張強度<br>(MPa)                 | 21    | 30    | 32   | 13    | 10    | 32   |
| ディップ成形体の引張伸び<br>(%)                   | 1150  | 1000  | 750  | 1300  | 1000  | 1000 |

[0178] 表 1 より、カルボキシ変性共役ジエン系重合体のラテックスと、キサントゲン化合物と、金属酸化物とを含有するラテックス組成物は、凝集物の発生

が抑制されていることから安定性に優れるものであり、さらに、該ラテックス組成物を用いて製造されたディップ成形体は、パッチテストの結果が良好であることから遅延型アレルギー（Type Ⅳ）の症状の発生が抑制され、しかも、引張強度および引張伸びに優れたものであった（実施例 1～3）。

[0179] 一方、カルボキシ変性共役ジエン系重合体のラテックスに代えて、カルボキシ変性をしていない合成ポリイソプレンのラテックスを用いて得られたラテックス組成物は、凝集物の発生量が多く、安定性に劣るものであり、さらに、該ラテックス組成物を用いて製造されたディップ成形体は、引張強度に劣るものであった（比較例 1）。

また、キサントゲン化合物を配合しなかった場合には、得られるラテックス組成物を用いて製造されたディップ成形体は、引張強度に劣るものであった（比較例 2）。

また、キサントゲン化合物に代えて、ジチオカルバミン酸塩系加硫促進剤およびチアゾール系加硫促進剤を配合した場合には、得られるラテックス組成物を用いて製造されたディップ成形体は、パッチテストの結果が悪く、遅延型アレルギー（Type Ⅳ）の症状が発生してしまうものであった（比較例 3）。

### 請求の範囲

- [請求項1]           カルボキシ変性共役ジエン系重合体のラテックスと、キサントゲン化合物と、金属酸化物とを含有するラテックス組成物。
- [請求項2]           前記カルボキシ変性共役ジエン系重合体におけるカルボキシル基による変性率が、 $(\text{カルボキシル基の数} / \text{前記カルボキシ変性共役ジエン系重合体の総モノマー単位数}) \times 100$ で、0.01～10%である請求項1に記載のラテックス組成物。
- [請求項3]           前記カルボキシ変性共役ジエン系重合体が、カルボキシ変性合成ポリイソプレンである請求項1または2に記載のラテックス組成物。
- [請求項4]           前記カルボキシ変性共役ジエン系重合体100重量部に対する、前記キサントゲン化合物の含有割合が、0.01～10重量部である請求項1～3のいずれかに記載のラテックス組成物。
- [請求項5]           前記キサントゲン化合物が、イソプロピルキサントゲン酸塩および／またはブチルキサントゲン酸塩である請求項1～4のいずれかに記載のラテックス組成物。
- [請求項6]           硫黄系加硫剤をさらに含有する請求項1～5のいずれかに記載のラテックス組成物。
- [請求項7]           請求項1～6のいずれかに記載のラテックス組成物からなる膜成形体。
- [請求項8]           請求項1～6のいずれかに記載のラテックス組成物からなる接着剤層が、基材表面に形成されてなる接着剤層形成基材。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/004677

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L13/02 (2006.01) i, C08K3/06 (2006.01) i, C08K3/22 (2006.01) i, C08K5/38 (2006.01) i,  
C09J7/20 (2018.01) i, C09J11/02 (2006.01) i, C09J109/10 (2006.01) i,  
C09J113/02 (2006.01) i

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, C09J1/00-5/10, C09J9/00-201/10

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 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

CAplus/REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                     | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 50-074640 A (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 19 June 1975, claims, page 2, upper left column, line 7 to upper right column, line 2, page 3, upper right column, lines 9-20, page 3, lower left column, line 1 to page 5, upper left column, line 20, tables 1-5 (Family: none) | 1-8                   |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
16 March 2018 (16.03.2018)

Date of mailing of the international search report  
27 March 2018 (27.03.2018)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/004677

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                      | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 50-074642 A (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 19 June 1975, claims, page 2, upper left column, lines 10-16, page 2, lower right column, line 18 to page 5, upper left column, line 5, tables 1-3 (Family: none)                                                                                                                                  | 1-8                   |
| X         | JP 50-022047 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 08 March 1975, claims, page 3, lower left column, line 14 to page 4, upper right column, line 12, page 6, lower right column, line 8 to page 12, lower right column, line 1 & US 4141875 A, claims, column 2, line 61 to column 3, line 43, column 5, line 63 to column 12, line 2 & GB 1469993 A | 1-8                   |
| A         | JP 49-067985 A (PETRO-TEX CHEMICAL CORPORATION) 02 July 1974, entire text & US 3923763 A, entire text & GB 1438018 A                                                                                                                                                                                                                                    | 1-8                   |
| A         | JP 51-049241 A (PETRO-TEX CHEMICAL CORPORATION) 28 April 1976, entire text & US 4035446 A, entire text & GB 1507056 A                                                                                                                                                                                                                                   | 1-8                   |
| A         | JP 62-257917 A (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 10 November 1987, entire text (Family: none)                                                                                                                                                                                                                                                       | 1-8                   |
| A         | JP 62-257918 A (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 10 November 1987, entire text (Family: none)                                                                                                                                                                                                                                                       | 1-8                   |
| A         | JP 2008-133389 A (TOSOH CORP.) 12 June 2008, entire text & US 2008/0125572 A1, entire text                                                                                                                                                                                                                                                              | 1-8                   |
| A         | JP 2014-070214 A (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 21 April 2014, entire text (Family: none)                                                                                                                                                                                                                                                        | 1-8                   |
| A         | JP 2015-110687 A (TOSOH CORP.) 18 June 2015, entire text & US 2015/0284480 A1, entire text & WO 2014/077236 A1 & EP 2921505 A1                                                                                                                                                                                                                          | 1-8                   |
| A         | US 4121033 A (DENKA CHEMICAL CORPORATION) 17 October 1978, entire text (Family: none)                                                                                                                                                                                                                                                                   | 1-8                   |
| A         | JP 2015-218225 A (TOSOH CORP.) 07 December 2015, entire text (Family: none)                                                                                                                                                                                                                                                                             | 1-8                   |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L13/02(2006.01)i, C08K3/06(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K5/38(2006.01)i,  
C09J7/20(2018.01)i, C09J11/02(2006.01)i, C09J109/10(2006.01)i, C09J113/02(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08K3/00 - 13/08, C08L1/00 - 101/14, C09J1/00 - 5/10, C09J9/00 - 201/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2018年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2018年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2018年 |

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

CAplus/REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X               | JP 50-074640 A（電気化学工業株式会社）1975.06.19,<br>特許請求の範囲, 第2頁左上欄第7行-右上欄第2行,<br>第3頁右上欄第9行-第20行,<br>第3頁左下欄第1行-第5頁左上欄第20行, 第1表-第5表<br>（ファミリーなし） | 1-8            |

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

|                                                               |                                                                     |
|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの                                | 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの     |
| 「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                        | 「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                     |
| 「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） | 「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 |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                                     | 「&」 同一パテントファミリー文献                                                   |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願                                  |                                                                     |

国際調査を完了した日

16.03.2018

国際調査報告の発送日

27.03.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

松浦 裕介

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

5579

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                                             |                |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| X                     | JP 50-074642 A (電気化学工業株式会社) 1975. 06. 19,<br>特許請求の範囲, 第2頁左上欄第10行ー第16行,<br>第2頁右下欄第18行ー第5頁左上欄第5行, 第1表ー第3表<br>(ファミリーなし)                                                                                        | 1-8            |
| X                     | JP 50-022047 A (イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・アンド・<br>カンパニー) 1975. 03. 08, 特許請求の範囲,<br>第3頁左下欄第14行ー第4頁右上欄第12行,<br>第6頁右下欄第8行ー第12頁右下欄第1行<br>& US 4141875 A, 特許請求の範囲,<br>第2欄第61行ー第3欄第43行,<br>第5欄第63行ー第12欄第2行 & GB 1469993 A | 1-8            |
| A                     | JP 49-067985 A (ペトロ・テツクス・ケミカル・コーポレーション)<br>1974. 07. 02, 全文 & US 3923763 A, 全文 & GB 1438018 A                                                                                                               | 1-8            |
| A                     | JP 51-049241 A (ペトロ・テツクス・ケミカル・コーポレーション)<br>1976. 04. 28, 全文 & US 4035446 A, 全文 & GB 1507056 A                                                                                                               | 1-8            |
| A                     | JP 62-257917 A (電気化学工業株式会社) 1987. 11. 10, 全文<br>(ファミリーなし)                                                                                                                                                   | 1-8            |
| A                     | JP 62-257918 A (電気化学工業株式会社) 1987. 11. 10, 全文<br>(ファミリーなし)                                                                                                                                                   | 1-8            |
| A                     | JP 2008-133389 A (東ソー株式会社) 2008. 06. 12, 全文<br>& US 2008/0125572 A1, 全文                                                                                                                                     | 1-8            |
| A                     | JP 2014-070214 A (電気化学工業株式会社) 2014. 04. 21, 全文<br>(ファミリーなし)                                                                                                                                                 | 1-8            |
| A                     | JP 2015-110687 A (東ソー株式会社) 2015. 06. 18, 全文<br>& US 2015/0284480 A1, 全文 & WO 2014/077236 A1 & EP 2921505 A1                                                                                                 | 1-8            |
| A                     | US 4121033 A (DENKA CHEMICAL CORPORATION) 1978. 10. 17, 全文<br>(ファミリーなし)                                                                                                                                     | 1-8            |
| A                     | JP 2015-218225 A (東ソー株式会社) 2015. 12. 07, 全文<br>(ファミリーなし)                                                                                                                                                    | 1-8            |