

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 5 月 25 日 (25.05.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/36553 A1

(51) 国際特許分類: **C09D 201/00**, 201/06, 7/12,
A41D 19/00, B32B 25/08 // A61B 19/04

(NAKAMURA, Misao) [JP/JP]. 井上利洋 (INOUE, Toshihiro) [JP/JP]; 〒210-9507 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内 Kanagawa (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/08164

(22) 国際出願日: 2000 年 11 月 20 日 (20.11.2000)

(74) 代理人: 和田靖郎 (WADA, Yasuro); 〒100-8323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): JP, US.

(30) 優先権データ:
特願平 11/327825
1999 年 11 月 18 日 (18.11.1999) JP

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-8323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中村みさを

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COATING MATERIAL AND MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: コーティング剤及び成形品

(57) Abstract: A coating material comprising a polymer latex in which the dispersed polymer particles have been stabilized with a water-soluble high-molecular compound having alcoholic hydroxyl groups is applied to a dip-formed object to thereby give a molded article excellent in detachability, powder-releasing properties, and blocking resistance.

(57) 要約:

アルコール性水酸基を含有する水溶性高分子化合物で分散安定化された重合体ラテックスを含有するコーティング剤をディップ成形物にコーティングすることにより、着脱性、粉落ち性及び耐ブロッキング性に優れた成形品が提供される。



WO 01/36553 A1

明細書

コーティング剤及び成形品

技術分野

本発明は、コーティング剤および成形品に関し、さらに詳しくは、手袋等のディップ成形物に被覆して、着脱性、粉落ち性及び耐ブロッキング性を向上させることができるコーティング剤及び該コーティング剤をディップ成形物にコーティングしてなる成形品に関する。

背景技術

天然ゴムまたは合成ゴムラテックスから作られるディップ成形物は、ゴム手袋、指サックなどとして使用されている。一般にゴム手袋の内側表面は、粘着性を有しているために滑り性が小さく、着脱しにくい傾向にあり、そのため、着脱が容易にできるように様々な工夫が施されている。即ち、一般的には、粘着性を防止するために、手袋の内面にタルク等のパウダーを散布する方法や、塩素化処理することにより手袋の内表面に凸凹を設ける方法が施されている。しかし、パウダーを散布する方法では、着脱時や装着中に粉体が手袋から脱落するため、この種のゴム手袋を医療用手袋（手術用手袋）に用いた場合は、脱落した粉体により手術部分が汚染されて術後感染を招くおそれがある。また、塩素化処理は、製造コストが高い上に、着脱性の改善も十分ではなく、且つ塩素を使用するので環境への負荷が大きいという問題がある。

これらの方法に代えて、微粒子を含有するエラストマー層や樹脂層を手袋の内側に形成することによって、手袋の着脱性を高める工夫がなされている。例えば、特公昭60-6655号公報（米国特許4070713号）には、カルボキシル化されたスチレン-ブタジエンラテックスに澱粉を分散させたものを主成分とする層が形成された医療用手袋が提案されている。また、特開平11-61527号公報には、手袋本体に含まれる凝固剤により凝固しない合成ゴムラテックス及

び有機充填剤を含む水性分散液により形成された滑性樹脂層を設けたゴム製手袋が提案されている。これらの公報に記載された方法では、着脱性はある程度改善されはするものの、滑剤となる微粒子の表面にラテックスで覆われている部分が残るために、その改善の度合いは未だ不十分であり、且つ手袋内側が互いに貼りついて剥離し難いという問題がある。

また、特開平8-294930号公報には、熱可塑性樹脂微粒子、ゴムラテックスおよびブロックイソシアネートを主成分とする樹脂被覆層を形成したゴム製手袋が提案されている。この方法では、ブロックイソシアネートを使用することによって樹脂微粒子とエラストマー層（ゴムラテックスがフィルムになることによって生成する）との密着性は向上するが、着脱性の改善の度合いは未だ不十分であり、エラストマー層と手袋本体との密着性が不十分であるため、樹脂被覆層自体が脱離する、ブロックイソシアネートによって架橋せしめたエラストマー層が、手袋本体の柔軟性を損なうといった問題がある。

発明の開示

本発明の目的は、上記事情に鑑み、例えば、手袋に使用した場合、着脱が容易であり、着脱時や装着中に微粒子の脱落やエラストマー成分の脱離が起りにくく、耐ブロッキング性に優れるディップ成形品及び該成形品を形成するのに好適なコーティング剤を提供することにある。

本発明者らは、この目的を達成すべく鋭意研究を行った結果、特定の分散安定剤を使用した重合体ラテックスからなるコーティング剤を使用することで、上記目的が達成されることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

かくして、本発明によれば、アルコール性水酸基を含有する水溶性高分子化合物で分散安定化された重合体ラテックス、好ましくは該重合体ラテックスと微粒子とを含有するコーティング剤が提供される。また、該コーティング剤をディップ成形物にコーティングしてなる成形品が提供される。

発明を実施するための最良の形態

本発明のコーティング剤に用いることのできるラテックスは、アルコール性水酸基を含有する水溶性高分子化合物（以下、単に水酸基含有水溶性ポリマーということがある。）で分散安定化された重合体ラテックスである。

水酸基含有水溶性ポリマーとしては、例えば、ポリビニルアルコール及びその各種変性物などのビニルアルコール重合体；アルコール性水酸基を含有するアルカリ可溶性重合体；アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、アルキルヒドロキシアルキルセルロース、カルボキシルメチルセルロースなどのセルロース誘導体；アルキル澱粉、カルボキシルメチル澱粉、酸化澱粉などの澱粉誘導体；アラビアゴム、トラガントゴム；ポリアルキレングリコールなどを挙げることができる。なかでも、工業的に品質が安定したものを入手しやすい点から、ビニルアルコール重合体およびアルコール性水酸基を含有するアルカリ可溶性重合体が好ましく、コーティング層の耐水性により優れる点から、ビニルアルコール重合体がより好ましい。

水酸基含有水溶性ポリマーの分子量（重量平均分子量）は、好ましくは2,000以上であり、分子量が2,000未満では、分散安定化効果が小さくなる。

前記ビニルアルコール重合体は、ビニルアルコール単位を有し、実質的に水溶性であって、重合時に使用した際に安定なラテックスが得られるものであればよく、例えば、ビニルエステル単量体を主体とするビニル単量体を従来公知の方法で重合して得たビニルエステル重合体（すなわち、ビニルエステル単量体の単体重合体、2種以上のビニルエステル単量体の共重合体、及びビニルエステル単量体と他のエチレン性不飽和単量体との共重合体）を常法によりけん化することによって容易に得られる。また、この重合体分子の側鎖又は末端にメルカプト基などの変性基を導入したものも使用できる。

ビニルエステル単量体はラジカル重合可能なものであればいずれも使用でき、その具体例としては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酢酸イソプロペニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、パーサティック酸ビニル、ピバリン酸ビニルなどを挙げることができる。なかでも工業的に製造され安価な酢酸ビニルが好まし

い。

また、ビニルエステル単量体と共重合可能な単量体としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテンなどのオレフィン類；アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメット酸又は無水イタコン酸などの不飽和カルボン酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシルなどのアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシルなどのメタクリル酸エステル類；フマル酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、イタコン酸ジイソプロピルなどの不飽和カルボン酸エステル；メチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化ビニル類；酢酸アリル、塩化アリルなどのアリル化合物；エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などのスルホン酸基含有化合物；ビニルトリメトキシシランなどのビニルシラン化合物；及び3-アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、3-メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライドなどの第4級アンモニウム基を有する単量体などを挙げることができる。

ビニルエステル重合体のけん化度は、変性基の有無及びその種類や量に依存して変るが、得られるビニルアルコール重合体の水溶性などの観点から、40～99.99モル%であることが好ましく、50～99.9モル%がより好ましく、60～99.5モル%がさらに好ましく、80～95モル%が特に好ましい。け

ん化度が過度に低いと重合体粒子の分散安定性が低下する。このビニルアルコール重合体の水酸基価は、約350～1270 (KOHmg/g)、好ましくは約550～1200 (KOHmg/g) に相当する。

ビニルエステル重合体の粘度平均重合度は、好ましくは50～8,000、より好ましくは100～6,000、とくに好ましくは500～3,000である。この重合度が過度に低いと、重合安定性が不十分であり、逆に、過度に高いとラテックスの粘度が非常に高くなり、ラテックス製造時の除熱が困難になるなどの問題がある。

前記のアルコール性水酸基を含有するアルカリ可溶性重合体（以下、水酸基含有アルカリ可溶性重合体ともいう。）は、好ましくは水酸基価200～450 (KOHmg/g)、より好ましくは300～440 (KOHmg/g)、特に好ましくは400～430 (KOHmg/g) であり、かつ、好ましくは酸価50～300 (KOHmg/g)、より好ましくは60～200 (KOHmg/g)、特に好ましくは70～150 (KOHmg/g) の重合体を塩基で中和したものである。水酸基価および酸価が過度に低いと、単量体の重合時における安定性が低下し、逆に、過度に高いとコーティング層の耐水性や乾燥性が低下するなど実用性に劣る。

水酸基含有アルカリ可溶性重合体の重量平均分子量は、好ましくは2,000～100,000、より好ましくは2,000～50,000、特に好ましくは2,000～20,000であり、重量平均分子量が低くなるにつれて、単量体の重合時における安定性が低下し、逆に高くなるとラテックスの粘度が非常に高くなり、ラテックス製造時の除熱が困難になるなどの問題がある。

該水酸基含有アルカリ可溶性重合体は、例えば、アルコール性水酸基含有エチレン性不飽和単量体およびエチレン性不飽和酸単量体を共重合したのち、塩基で中和して得られる。

アルコール性水酸基含有エチレン性不飽和単量体は、1分子中に少なくとも1個のアルコール性水酸基を有する重合性単量体であり、例えば、エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体、エチレン性不飽和多価カルボン酸エステル単

量体、エチレン性不飽和モノカルボン酸アミド単量体、ビニルエーテル単量体、ビニルケトン単量体、芳香族ビニル単量体などが挙げられる。具体的には、(メタ)アクリル酸ヒドロキシメチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシヘキシル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシオクチルなどのエチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体；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-2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリルアミド、N-3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリルアミドなどのエチレン性不飽和モノカルボン酸アミド単量体；ジ- (エチレングリコール) イタコネート、ジ- (プロピレングリコール) イタコネート、ビス(2-ヒドロキシプロピル) イタコネート、ビス(2-ヒドロキシエチル) イタコネート、ビス(2-ヒドロキシエチル) フマレート、ビス(2-ヒドロキシエチル) マレートなどのエチレン性不飽和多価カルボン酸エステル単量体；2-ヒドロキシエチルビニルエーテルなどのビニルエーテル単量体；ヒドロキシメチルビニルケトンなどのビニルケトン単量体；ヒドロキシメチルスチレンなどの芳香族ビニル単量体；アリルアルコールなどが例示される。これらの中でも、エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体およびエチレン性不飽和モノカルボン酸アミド単量体が好ましく、アクリル酸2-ヒドロキシエチルおよびメタアクリル酸2-ヒドロキシエチルなどのエチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体がより好ましい。

これらのアルコール性水酸基含有エチレン性不飽和単量体は、単独で、又は2種類以上を組み合わせ用いることができる。この使用量は、所望の水酸基価となるように調整すればよい。

エチレン性不飽和酸単量体は、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等の酸基を含有するエチレン性不飽和酸単量体であれば特に限定されない。これらの

エチレン性不飽和酸単量体の具体例としては、例えば、エチレン性不飽和カルボン酸単量体、エチレン性不飽和スルホン酸単量体、リン含有エチレン性不飽和酸単量体等が挙げられる。

エチレン性不飽和カルボン酸単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのエチレン性不飽和モノカルボン酸；フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ブテントリカルボン酸などのエチレン性不飽和多価カルボン酸；マレイン酸モノエチル、イタコン酸モノメチルなどのエチレン性不飽和多価カルボン酸の部分エステル化物が挙げられる。

エチレン性不飽和スルホン酸単量体としては、例えば、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸等のエチレン性不飽和スルホン酸；2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、3-スルホプロパン(メタ)アクリル酸エステル、ビス(3-スルホプロピル)イタコン酸エステル等が挙げられる。

リン含有エチレン性不飽和酸単量体としては、例えば、ビニルホスホン酸、ビニルホスフェート、ビス(メタクリロキシエチル)ホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、ジブチル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、ジオクチル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート等が挙げられる。

これらのエチレン性不飽和酸単量体はアルカリ金属塩又はアンモニウム塩として用いることができる。

エチレン性不飽和酸単量体は、単独で、又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。これらエチレン性不飽和酸単量体の中でも、エチレン性不飽和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などのエチレン性不飽和モノカルボン酸、特にアクリル酸がより好ましい。エチレン性不飽和酸単量体の使用量は、所望の酸価となるように調整すればよい。

アルコール性水酸基含有エチレン性不飽和単量体およびエチレン性不飽和酸単量体以外に、本発明の効果を損なわない範囲において、これらの単量体と共重合可能なその他の単量体を使用してもよい。その他の単量体としては、例えば、ス

チレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン等の芳香族ビニル単量体；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（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、（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）アクリル酸グリシジル等のエチレン性不飽和モノカルボン酸エステル；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等のエチレン性不飽和多価カルボン酸エステル；（メタ）アクリルアミド、N-メトキシメチル（メタ）アクリルアミド等のエチレン性不飽和カルボン酸アミド単量体；（メタ）アクリロニトリル、フマロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -シアノエチル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などが挙げられる。

本発明に用いる水酸基含有アルカリ可溶性重合体の製造法は、特に限定されない。例えば、アルコール性水酸基含有エチレン性不飽和単量体並びにエチレン性不飽和酸単量体、および、所望により、これらと共重合可能なその他の単量体の混合物を、常法に従って、水性媒体（水又は水と所望により併用するアルコールなどの水溶性有機溶媒との混合物をいう。）中で共重合させ、次いで、得られた共重合体中の酸基を塩基で、完全または部分的に中和することにより得られる。

水酸基含有アルカリ可溶性重合体の製造のための重合開始剤としては、例えば、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-ジメチルヘキサン-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- α -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

アゾ化合物等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、あるいは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、その種類によって若干異なるが、単量体100重量部に対して、0.1～20重量部、好ましくは0.2～10重量部であり、反応開始時に一括添加あるいは分割添加してもよい。

また、これらの重合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も使用できる。レドックス系重合開始剤の還元剤としては、例えば、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；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又は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、還元剤によって若干異なるが、重合開始剤1重量部に対して0.03～10重量部であることが好ましい。

水酸基含有アルカリ可溶性重合体の製造にあたり、特に必要とはしないが、乳化剤を使用することができる。乳化剤としては、分子中に1個以上の重合可能な炭素－炭素不飽和結合を有する界面活性剤である重合性乳化剤、又はノニオン性、アニオン性、カチオン性並びに両性界面活性剤などの通常使用される乳化剤が挙げられる。なかでも重合性乳化剤が好ましい。

重合性乳化剤の具体例として、プロペニル－2－エチルヘキシルベンゼンスルホコハク酸エステルナトリウム、(メタ)アクリル酸ポリオキシエチレンの硫酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルプロペニルエーテル硫酸アンモニウム塩、(メタ)アクリル酸ポリオキシエチレンの磷酸エステル等のアニオン性重合性乳化剤；ポリオキシエチレンアルキルベンゼンエーテル(メタ)アクリル酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル(メタ)アクリル酸エステル等のノニオン性重合性乳化剤が挙げられる。

アニオン性界面活性剤の例としては、高級アルコールの硫酸エステル、アルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪族スルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリールスルホン酸塩、ポリリン酸塩などが、ノニオン性界面活性剤の例としては、ポリエチレングリコールのアルキルエステル型、アルキルフェニルエーテル型又

はアルキルエーテル型のものなどが、カチオン性界面活性剤の例としては、脂肪族アミン塩及びその4級アンモニウム塩、芳香族4級アンモニウム塩、複素環4級アンモニウム塩などが、両性界面活性剤の例としては、カルボキシベタイン、スルホベタイン、アミノカルボン酸塩、イミダゾリン誘導体などが挙げられる。

これらの乳化剤は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの乳化剤を使用する場合の使用量は、単量体100重量部に対して、通常、0.01～2重量部である。

水酸基含有アルカリ可溶性重合体の製造にあたり、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、例えば、*n*-ヘキシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、*t*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-ステアシルメルカプタンなどのメルカプタン、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、2-エチルヘキシルチオグリコレートなどのメルカプト基を有する化合物；ジメチルキサントゲンジサルファイド、ジイソプロピルキサントゲンジサルファイドなどのキサントゲン化合物； α -メチルスチレンダイマー、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン、2,4-ジフェニル-4-メチル-2-ペンテン、1,1,3-トリメチル-3-フェニルインダンなどの α -メチルスチレンダイマー類；ターピノレン；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、テトラメチルチウラムモノスルフィドなどのチウラム化合物；2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、スチレン化フェノールなどのフェノール化合物；アリルアルコール、アクロレイン、メタクロレインなどのアリル化合物；ジクロルメタン、ジブロモメタン、四塩化炭素、四臭化炭素などのハロゲン化炭化水素化合物； α -ベンジルオキシスチレン、 α -ベンジルオキシアクリロニトリル、 α -ベンジルオキシアクリルアミドなどのビニルエーテル；トリフェニルエタン、ペンタフェニルエタン；などを挙げることができる。

これらの中では、連鎖移動の効率の点でメルカプト基を有する化合物が好ましい。メルカプト基を有する化合物としては、炭素数50以下の化合物が好ましく、炭素数20以下の化合物がより好ましく、具体的には、*n*-オクチルメルカプタ

ン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタンなどのアルキルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、3-メルカプトプロピオン酸などが挙げられる。

連鎖移動剤の添加量は、単量体100重量部に対して、通常、0.01～10重量部であり、所望の分子量となるように、連鎖移動剤の種類と添加量を適宜調整すればよい。連鎖移動剤の添加方法は、特に限定されず、一括添加しても、断続的に又は連続的に重合系に添加してもよい。

重合条件は、通常、重合温度0～100℃、好ましくは30～90℃、重合時間10分～5時間程度である。

中和に使用できる塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物；水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属の水酸化物；アンモニア；メチルアミン、エチルアミン、イソプロピルアミン、ジメチルアミン、*N,N*-ジメチルエタノールアミン、ジイソプロピルアミン、トリメチルアミン、トリエタノールアミン等のアミン類；等が使用される。この中でも、アミン類が好ましく、アンモニアがより好ましい。これらの塩基で水溶性のものは、水溶液として用いてもよい。重合体中の酸基を部分的に中和する場合には、中和度が好ましくは70モル%以上、より好ましくは90モル以上となるようにする。

本発明において使用する重合体ラテックスを構成する重合体の組成は、特に限定されず、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、(メタ)アクリル酸誘導体の重合体等を使用することができる。しかしながら、コーティング層の耐光劣化性を要求される場合には、共役ジエン単位を含有しない重合体が好ましい。

これらの重合体を製造するための単量体としては、例えば、共役ジエン単量体、エチレン性不飽和カルボン酸単量体、芳香族ビニル単量体、エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体、エチレン性不飽和カルボン酸アミド単量体、エチレン性不飽和ニトリル単量体等を挙げることができる。なかでも、エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体を主成分とすることが好ましい。

共役ジエン単量体としては、例えば、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、1, 3-ペンタジエン、クロロプレン等が挙げられる。この中でも、1, 3-ブタジエンが好ましい。共役ジエン単量体は、全単量体に対して、通常、0～90重量%、好ましくは0～80重量%の範囲で使用される。この量が過度に多くなると、成形品の着脱性及び耐ブロッキング性が悪くなる。

エチレン性不飽和カルボン酸単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのエチレン性不飽和モノカルボン酸；フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ブテントリカルボン酸などのエチレン性不飽和多価カルボン酸；マレイン酸モノエチル、イタコン酸モノメチルなどのエチレン性不飽和多価カルボン酸の部分エステル化物等が挙げられる。この単量体は、全単量体に対して、通常、0～20重量%、好ましくは0～10重量%の範囲で使用される。この量が過度に多くなると、成形品の粉落ち性及び耐水性が悪くなる。

芳香族ビニル単量体は、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、ヒドロキシメチルスチレン等を挙げることができる。この使用量は、全単量体に対して、通常、0～80重量%、好ましくは0～75重量%である。この量が過度に多くなると、成形品の粉落ち性が悪くなる。

エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体は、エチレン性不飽和モノカルボン酸又はエチレン性不飽和多価カルボン酸の、ハロゲン等の置換基を有していてもよい各種アルコールとのエステルである。エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(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、(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2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸グリシジル等が挙げられ、エチレン性不飽和多価カルボン酸エステルとしては、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等

が挙げられる。この単量体の使用量には、特に制限が無く、これらの組み合わせのみで、重合体を構成することができる。

エチレン性不飽和カルボン酸アミド単量体としては、例えば、(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)アクリルアミド等が挙げられる。この単量体は、全単量体に対して、通常、0~10重量%、好ましくは0~5重量%の範囲で使用される。この量が過度に多くなると、成形品の粉落ち性が悪くなる。

エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、例えば、(メタ)アクリロニトリル、フマロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -シアノエチルアクリロニトリル等が挙げられる。この単量体は、全単量体に対して、通常、0~50重量%、好ましくは0~40重量%の範囲で使用される。この量が過度に多くなると、成形品に着色が生じ、また、粉落ち性も悪くなる。

本発明で使用する重合体ラテックスの平均粒子径は、好ましくは10~5000nm、より好ましくは30~2000nm、特に好ましくは50~1000nmである。平均粒子径が小さくなると、重合中に増粘しやすくなり、取り扱いが困難になる。逆に平均粒子径が大きくなると均一なコーティング層が得られ難くなる。

重合体ラテックスを構成する重合体のガラス転移温度は、通常、-50~100℃である。ガラス転移温度が過度に低いと、成形品のコーティング層にベタツキが生じ、着脱性ならびに耐ブロッキング性が低下し、逆に過度に高いと、コーティングした成形品を伸張した際にコーティング層にひび割れを生じ、コーティング層がディップ成形物からはがれ落ちる等の望ましくない現象が起こる。

重合体ラテックスを製造するにあたり、重合開始剤は、水酸基含有アルカリ可溶性重合体の製造において例示したものを使用できる。中でも水溶性過酸化物が好適であり、過硫酸塩が特に好適である。重合開始剤の使用量は、単量体100重量部に対して、通常、0.05~3重量部、好ましくは0.1~2重量部である。重合開始剤の添加方法には特に制限はないが、重合開始前の重合容器に全量

を投入する方法や、重合開始前の重合容器に一部を投入して重合を開始した後、残部をある特定の時期に追加添加する方法、重合開始前に重合容器に一部を投入して重合を開始した後、残部を連続的又は断続的に重合系に添加する方法などを採り得る。

連鎖移動剤は、所望により、水酸基含有アルカリ可溶性重合体の製造において例示したものを、所望量使用できる。

乳化剤は、分散安定化剤として水酸基含有アルカリ可溶性重合体を使用する場合は必須ではないが、本発明の効果を本質的に損なわない範囲で使用してもかまわない。この場合、水酸基含有アルカリ可溶性重合体の製造において例示したものを、所望量使用できる。

重合に使用する水性媒体 100 重量部に対する単量体の量は、好ましくは 10 ～ 80 重量部、より好ましくは 20 ～ 70 重量部である。重合温度は、通常、0 ～ 100℃、好ましくは 30 ～ 90℃、重合時間は、通常、1 ～ 20 時間である。

重合反応開始後、所望の重合転化率に到達した時点で重合を停止する。重合の停止は、重合停止剤を添加するか又は単に重合系を冷却することによって行うことができる。また、重合終了後に、所望により、未反応の単量体を除去することができる。

上記以外の重合条件や重合方法には特に制限はなく、各種の従来公知の乳化重合方法を採用することができる。

本発明で使用する重合体ラテックスには、必要に応じて、キレート剤、分散剤、pH調整剤、防腐剤、可塑剤、消泡剤などの助剤を重合時又は重合後に添加してもよい。

本発明において、水酸基含有水溶性ポリマーで重合体を分散安定化する方法は、水酸基含有水溶性ポリマーの存在下で重合する方法、界面活性剤を用いた乳化重合法又は後乳化法によって得られたラテックスに該水溶性ポリマーを後添加する方法、及び乳化重合以外の方法で得られた重合体を水に後乳化分散させる時に分散剤として該水溶性ポリマーを用いる方法等が挙げられる。これらのなかでも、重合体を形成する単量体を該水溶性ポリマーの存在下で重合する方法が、特に水

性媒体中で重合する方法が好ましい。

重合体ラテックス中の水酸基含有水溶性ポリマーの量は、重合体100重量部に対して、好ましくは0.5～100重量部、より好ましくは1～60重量部、特に好ましくは2～20重量部である。

重合体を形成する単量体を水酸基含有水溶性ポリマーの存在下で重合する場合、該水溶性ポリマーの使用量は、単量体100重量部当たり、好ましくは0.5～100重量部、より好ましくは1～60重量部、さらに好ましくは2～20重量部であり、特に好ましくは3～10重量部である。この量が過度に少ないと、重合時の安定性が悪く凝集物が多量に発生する、得られるラテックスの機械的安定性及び化学的安定性が低下するなどの問題があり、逆に過度に多いと、重合系の粘度上昇による反応熱除去が困難になる、得られるラテックスの粘度が高くなりすぎ、取り扱いが困難となる、コーティング層の耐水性が低下するといった問題が起きる。

水酸基含有水溶性ポリマーの添加方法は、全量を重合する際に添加してもよく、一部を重合時に添加して、重合後に残りを添加してもよい。また、単量体の添加方法としては、例えば、(1) 反応器へ一括添加して、水酸基含有水溶性ポリマーで乳化した後、重合する方法、(2) 予め水酸基含有水溶性ポリマーと単量体とを水性媒体中で乳化して得られた乳化物を、分割又は連続的に反応器に添加して重合する方法、または、(3) 水酸基含有水溶性ポリマーを含む反応器に、単量体を分割又は連続的に添加して重合する方法などが採用できる。

水酸基含有水溶性ポリマーとしてビニルアルコール重合体を使用する場合は、ビニルアルコール重合体と単量体とを水性媒体中で乳化して、得られた乳化物を連続的に反応器に添加しながら重合させることが好ましい。また、水酸基含有アルカリ可溶性重合体を使用する場合は、その全量を反応器に添加後、単量体を連続的に反応器に添加しながら重合させることが好ましく、水酸基含有アルカリ可溶性重合体の製造に引き続き、この重合を行うのが、生産性に優れる点で好ましい。

単量体を連続添加しながら重合する場合、その添加速度は、反応器に添加済の

単量体に対する重合転化率が10～95重量%、好ましくは20～93重量%、より好ましくは30～90重量%を保つように制御するのが好ましい。この重合転化率が低すぎると、粗大粒子が発生しやすくなり、逆に高すぎると、重合系の粘度が上昇しやすくなる。

水酸基含有水溶性ポリマーの存在下で単量体を重合すると、生成する重合体が水酸基含有水溶性ポリマーにグラフト結合することがある。本発明においては、消費された単量体量（生成した重合体量に相当する。）に対するグラフト結合している水酸基含有水溶性ポリマーの量の比率（以下、グラフト率という。）が、好ましくは0.5～80重量%、より好ましくは1～70重量%、特に好ましくは2～60重量%である。このグラフト率が過度に低いと、得られる成形品の着脱性及び耐ブロッキング性が悪くなるおそれがあり、逆に過度に高いと、ラテックス粘度が上昇する為、重合濃度を低くする必要が生じる。

なお、グラフト結合していない遊離の水酸基含有水溶性ポリマーは、例えば、遠心分離によって分離することができる。すなわち、遠心分離により、遊離の水酸基含有水溶性ポリマーは水層中に残り、その他のものは沈降する。この遊離の水酸基含有水溶性ポリマー量を測定し、この量と仕込みの水酸基含有水溶性ポリマー量および単量体量と重合転化率とからグラフト率を求めることができる。

水酸基含有水溶性ポリマーとしてビニルアルコール重合体を使用する場合には、重合体の凝集を防ぐ上で、重合反応をアルコールの存在下に行うことが好ましい。重合開始時にアルコールを系中に存在させるためには、重合開始剤添加前に反応容器にアルコールを添加しておく、アルコールを重合開始剤の溶媒又はその一部として重合系に添加する等の方法を採用することができる。使用するアルコールは、1価及び多価のいずれでもよいが、水溶性のものが好ましい。具体例としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロールなどを挙げることができ、なかでもエタノールが好ましい。アルコールの使用量は単量体100重量部に対して、好ましくは1～50重量部、より好ましくは3～20重量部である。

本発明のコーティング剤は、前記の重合体ラテックスに、無機または有機の微

粒子を配合することが好ましい。これらの微粒子を含まずに、コーティング剤を調製する場合は、重合体ラテックスのガラス転移温度が、好ましくは $50\sim 90^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ の範囲になるようにすると、脱着性、粉落ち性及び耐ブロッキング性に優れる成形品が得られる。

無機微粒子としては、例えば、シリカ、酸化マグネシウム、二酸化チタン等を挙げることができ、有機微粒子としては、例えば、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、オレフィン系樹脂、ホルムアルデヒド系樹脂、塩化ビニル系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、ナイロン系樹脂、セルロース系樹脂、澱粉系及びそれらの架橋物等の微粒子を挙げることができる。これらの微粒子は単独で、または組み合わせて用いてもよい。重合体ラテックスとの接着の点を考慮すると、有機微粒子が好ましく、アクリル樹脂またはアクリルースチレン樹脂がより好ましい。また、ディップ成形物を製造する工程で加わる熱により半熔融するようなガラス転移温度を持つ有機微粒子であることが好ましく、そのガラス転移温度は、好ましくは $40\sim 110^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $50\sim 90^{\circ}\text{C}$ である。

微粒子の体積平均粒径は、良好な着脱性を得るには、 $1\sim 50\mu\text{m}$ が好ましく、 $3\sim 30\mu\text{m}$ がより好ましい。体積平均粒径が $1\mu\text{m}$ より小さいと表面の凹凸が小さくなり、成形品の着脱性に劣る傾向があり、他方、 $50\mu\text{m}$ を超えると表面の凸凹が大きいために、装着時にざらつき感が生じる。微粒子の形状は、特に限定されないが、着脱性の点で真球状が好ましい。

微粒子の配合量は、ラテックスの固形分 100 重量部に対し、好ましくは $10\sim 250$ 重量部であり、より好ましくは $30\sim 200$ 重量部である。添加量が 10 重量部より少ないと、着脱性の効果が乏しく、他方、 250 重量部を超えると耐ブロッキング性は向上するが、コーティング層の塗膜の伸びが低く、ディップ成形物の伸びに追従することができず、粉落ち性が不十分となる傾向がある。微粒子の配合量が、ラテックスの固形分 100 重量部に対し、 70 重量部を超える場合、重合体ラテックスのガラス転移温度が、好ましくは $-40\sim 20^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $-30\sim 10^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $-20\sim 0^{\circ}\text{C}$ の範囲になるように調整すると、脱着性、粉落ち性及び耐ブロッキング性に優れる成形品が得られる。

この場合、微粒子の配合量は、ラテックスの固形分100重量部に対し、好ましくは80～200重量部、より好ましくは80～180重量部である。

本発明のコーティング剤は、前記の重合体ラテックスと、所望により、微粒子の粉体、またはその水分散体とを混合して得られる。得られるコーティング剤の固形分濃度は、特に限定されないが、好ましくは1～15重量%、より好ましくは5～10重量%である。微粒子の他にも、増粘剤、湿潤剤、消泡剤、pH調整剤、老化防止剤等を必要に応じて添加することができる。また、アルコール類、セルソルブ類、グリコール類、グリセリンなどの水親和性溶媒を、乾燥性の向上や成膜性の向上などの使用目的に応じて適宜添加してもよい。

本発明の成形品は、上記コーティング剤をディップ成形物にコーティングしてなる。コーティング量は、特に限定されないが、好ましくは0.1～2 g/m²、より好ましくは0.15～1.5 g/m²である。

ディップ成形物の具体例としては、常法の直接浸漬法、凝着浸漬法、感熱浸漬法等により得られる手袋、指サック、観測用気球等が挙げられる。また、ディップ成形物は、特に限定されないが、天然ゴムラテックスや合成ゴムラテックスからなるものが使用できる。合成ゴムラテックスとしては、例えば、スチレンーブタジエン共重合体ラテックス、アクリロニトリルーブタジエン共重合体ラテックス、カルボキシ変性アクリロニトリルーブタジエン共重合体ラテックスなどが挙げられる。

コーティング剤をディップ成形物にコーティングする方法としては、通常、ディップ成形物をコーティング剤に浸漬する方法、ディップ成形物にコーティング剤を塗布する方法等が用いられる。

コーティングの操作は、成形品の製造工程中でディップ成形に引き続いて行ってもよく、また、できあがったディップ成形物に対して、後から行ってもよい。いずれの場合も、コーティングした後に乾燥して成形品が得られる。また、コーティングは、ディップ成形物の片面だけに行っても、両面に行ってもよく、全面に行っても、部分的に行ってもよい。

かくして得られる本発明の成形品は、着脱性、粉落ち性及び耐ブロッキング性

に優れているので、哺乳瓶用乳首、スポイト、導管、水枕などの医療用品；風船、人形、ボールなどの玩具や運道具；加圧用バック、ガス貯蔵用バックなどの工業用品；手術用、家庭用、農業用および工業用の手袋；指サックなどとして有用であり、特に、厚みが0.1～0.3 mmの薄手の手袋、なかでも医療用手袋として好適である。

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、実施例に限定されるものでない。なお、実施例中の「%」及び「部」は特に断りのない限り、それぞれ「重量%」及び「重量部」を示す。

実施例および比較例における各種物性の測定方法は、次の通りである。

(水酸基含有アルカリ可溶性重合体の物性)

(1) 酸価 (KOH mg / g) および水酸基価 (KOH mg / g)

塩基で中和する前の水酸基含有アルカリ可溶性重合体を採取し、60℃で12時間真空乾燥した後、JIS K 0070に準じて測定した。

(2) 重量平均分子量

塩基で中和する前の水酸基含有アルカリ可溶性重合体を採取し、60℃で12時間真空乾燥した後、溶離液としてテトラヒドロフランを用い、標準ポリスチレンを検量線とするGPC測定により求めた。

(重合体ラテックスの物性値)

(3) 体積平均粒子径 (μm)

コールターLS230 (コールター社製粒子径測定機) で測定した。

(4) ガラス転移温度 (℃)

ラテックスを枠付きガラス板に流延し、温度20℃、相対湿度65%の恒温恒湿室に48時間放置してフィルムを得、このフィルムについて示差走査熱量計(セイコー電子工業(株)社製: SSC5200)を用いて、開始温度-100℃、昇温速度5℃/分の条件で測定して得られる値である。

(5) グラフト率 (%)

重合体ラテックスの固形分濃度を10%に調整して、その60 gを試料とする。試料を5℃×13,000 rpm×60分の条件で遠心分離し、上澄み液を40

g 回収する。遠心分離器としては、国産遠心機社製 H-2000A を使用した。沈降層 (20 g) に蒸留水 40 g を添加して均一にした後、同一条件で再度遠心分離して、上澄み液 40 g を回収し、沈降層について再度同一操作を繰り返す。3 回の遠心分離で得られた上澄み液合計 120 g の固形分を測定し、上澄み液中の固形分量を計算する。これが、重合体にグラフトしていない遊離の水酸基含有水溶性ポリマー量 (A) である。製造時における水酸基含有水溶性ポリマー量、単量体仕込み量および重合転化率から、試料中の全水酸基含有水溶性ポリマー量 (B) と生成重合体量 (C) を求め、下記式に従いグラフト率を計算する。

$$\text{グラフト率} = [(B - A) / C] \times 100 (\%)$$

(手袋物性)

(6) 着脱性

内面が乾燥した状態で、手袋を装着し、その後脱着する時の難易度 (着脱性 1) と手袋内部を水で満たした後、それを排出して水に濡れた状態で、同様の操作をした時の難易度 (着脱性 2) を、手袋に以下の基準で評価した。

評価基準 A : スムーズに装着・脱着ができる。

B : 装着・脱着にやや困難である。

C : 装着・脱着が困難である。

(7) 粉落ち性

クリーンルーム内で、手袋のコーティングしていない面だけを水洗いし、40℃のオーブンで乾燥させた後、手袋を裏返してコーティング面を外側にしてサンプルとした。次に、清浄なポリエチレン製バッグに上記サンプルを入れて 20 回激しく揉み、クリーンルーム内の空気を入れて口を閉めた。これを 10 回振った後、このバッグ内の手袋より落ちた粒子数を、粒子数測定器 (リオン製 KM-08) で測定した。

(8) 耐ブロッキング性

コーティング層が内側になるようにした手袋に、外側から 9.8 KPa の荷重をかけて重ね合わせた。恒温恒湿オーブンにて温度 40℃×湿度 95%×24 時間放置後、手袋を取り出して、重ね合わされた部分を両手で剥離した際の剥離性

を以下の基準で評価した。

- 評価基準 A：無理なく剥離できる。
 B：剥離に力を要する。
 C：剥離できない。

(実施例 1)

攪拌機付きの耐圧容器に、脱イオン水 90 部、アクリル酸ブチル 55 部、メタクリル酸メチル 44 部、メタクリル酸 1 部、及びポリビニルアルコール（PVA-224E、クラレ社製、重合度 2400、けん化度 88 モル%）5 部を添加し、攪拌して、単量体乳化物を得た。

別途、攪拌機付きの耐圧反応容器に、脱イオン水 57 部及びエタノール 8 部を装入して温度を 80℃に昇温し、80℃を維持した状態で、過硫酸アンモニウム 0.5 部を脱イオン水 10 部に溶解した開始剤溶液を添加した。2 分後に反応容器に前記単量体乳化物の添加を開始し、4 時間かけて添加を終了した。添加終了後、さらに 2 時間攪拌を継続した後、冷却して反応を終了させた。この時の重合転化率は 97%であった。未反応単量体を除去した後、ラテックスを調整して、固形分濃度 40%、B 型粘度が 80 mPa・s のラテックスを得た。得られた重合体ラテックスの体積平均粒子径、ガラス転移温度、およびグラフト率を測定し、結果を表 1 に示す。

さらに、このラテックスに有機微粒子 A として、体積平均粒子径 7 ミクロンのスチレン/アクリル樹脂（スチレン/アクリル酸ブチル=95%/5%共重合体、ガラス転移温度 85℃）を表 1 に示す割合（重合体ラテックス固形分 100 部に対する配合量で示す。）で混合し、全体の固形分濃度を脱イオン水により 5%に調整してコーティング剤組成物（a）を得た。

一方、硫黄 10 部、酸化亜鉛 15 部、酸化チタン 7 部及び水酸化カリウム 0.3 部、水 32 部の割合で混合して調製した固形分濃度 50%の加硫剤溶液 7 部を、固形分濃度 45%のディップ成形用ラテックス（メタクリル酸 5 部、アクリロニトリル 28 部及び 1,3-ブタジエン 67 部を乳化重合して得られたカルボキシ変性アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテックス）220 部に混合してデ

ディップ成形用配合液を得た。硝酸カルシウム 20 部、非イオン性乳化剤のポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル 0.05 部及び脱イオン水 80 部の割合で混合して調製した固形分濃度 20 % の凝固剤溶液に手袋型を 1 分間浸漬し、引き上げた後 3 分間 50 °C で乾燥して、凝固剤を手袋型に付着させた。次に、凝固剤の付着した手袋型をディップ成形用配合液に 10 秒間浸漬し、引き上げた後、その手袋型を 60 °C で 5 分間、乾燥した。

次いで、その手袋型を実施例 1 で得たコーティング剤 (a) に 10 秒間浸漬し、引き上げた後、70 °C で 10 分間乾燥機で乾燥し、引続き 120 °C 迄昇温し、25 分間熱処理して、手袋型の表面に固形皮膜物を得た。最後に、この固形皮膜物を、反転させながら、型から剥し、内面にコーティング層を有する手袋形状の成形品を得た。この手袋の厚みは、約 0.2 mm で、コーティング量は、約 1 g / m² であった。(以下の実験においても同等である。) この手袋の特性を評価し、その結果を表 1 に示す。

(実施例 2 ~ 8)

エタノール量、単量体組成、脱イオン水量、分散安定剤の種類及び量を表 1 に示すように変える他は、実施例 1 と同様にして、重合体ラテックスを得た。なお、PVA-205 は、クラレ社製、重合度 550、けん化度 88 モル% の、PVA 220E は、クラレ社製、重合度 2000、けん化度 88 モル% のポリビニルアルコールである。これらのラテックスの特性を実施例 1 と同様に測定した。その結果を表 1 に示す。

さらに、このラテックスに有機樹脂微粒子 A を表 1 に示す割合で混合し、全体の固形分濃度を脱イオン水により 5 % に調整してディップ成形用コーティング剤 (b) ~ (h) を得た。コーティング剤 (a) に代えて、これらのものを使用した以外は、実施例 1 と同様に手袋形状の成形品を得た。これらの手袋の評価結果を表 1 に示す。

(実施例 9)

エタノール量、単量体組成、脱イオン水量、分散安定剤の種類及び量を表 1 に示すように変える他は、実施例 1 と同様にして、重合体ラテックスを得た。

さらに、このラテックスに、有機樹脂微粒子Bとして、体積平均粒子径5ミクロンのスチレン/アクリル樹脂（スチレン/アクリル酸ブチル=55%/45%共重合体、ガラス転移温度55℃）を表1に示す割合で混合し、全体の固形分濃度を脱イオン水により5%に調整してディップ成形用コーティング剤（i）を得た。コーティング剤（a）に代えて、これを使用した以外は、実施例1と同様に手袋形状の成形品を得た。この手袋の評価結果を表1に示す。

（実施例10）

エタノール量、単量体組成、脱イオン水量、分散安定剤の種類及び量を表1に示すように変える他は、実施例1と同様にして、重合体ラテックスを得た。この固形分濃度を、脱イオン水により、5%に調整してディップ成形用コーティング剤（j）を得た。コーティング剤（a）に代えて、これを使用した以外は、実施例1と同様に手袋形状の成形品を得た。この手袋の評価結果を表1に示す。

（比較例1および2）

それぞれ、エタノールを添加せずに、表1に示す乳化剤を使用して単量体乳化物を調製した以外は、実施例1と同様にしてラテックスを得た。このラテックスに有機微粒子Aを表1に示す割合で混合し、全体の固形分濃度を脱イオン水により5%に調整してディップ成形用コーティング剤（k）および（m）を得た。コーティング剤（a）に代えて、これらのものを使用した以外は、実施例1と同様に手袋形状の成形品を得た。これらの手袋の評価結果を表1に示す。

表1の評価結果から、以下のことがわかる。

分散安定剤として通常の低分子乳化剤を使用した比較例1及び2の手袋は、粉落ち性及び耐ブロッキング性に劣る。

これに対して、本発明のコーティング剤を用いた実施例1～10の手袋は、着脱性、粉落ち性及び耐ブロッキング性に優れている。また、有機微粒子を配合しないコーティング剤を使用しても、重合体ラテックスのガラス転移温度を調整することにより、着脱性、粉落ち性及び耐ブロッキング性に優れた手袋が得られる。

一、

[illegible]

(実施例 1 1)

攪拌機付きの反応器に、脱イオン水 160 部、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル 6 部、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 1 部およびアクリル酸 1 部を仕込み、80℃に昇温した後、過硫酸アンモニウム 0.5 部を脱イオン水 10 部に溶解した開始剤溶液を添加し、重合を開始した。1 時間反応後、重合転化率は 99%であった。この重合体の 1 部を採取して、その物性を測定した。水酸基価が 410 (KOHmg/g)、酸価が 100 (KOHmg/g)、重量平均分子量が 23000 であった。次いで、反応器に、28%アンモニア水溶液を、仕込みのアクリル酸と当量に相当するアンモニア量となるように、添加して中和し、水酸基含有アルカリ可溶性重合体の水溶液を得た。

次いで、メタクリル酸メチル 35 部およびアクリル酸ブチル 65 部の単量体混合液を、重合温度 80℃を保ちながら、4 時間で連続添加した。添加終了後、さらに 85℃に昇温し、2 時間反応を行った。重合転化率は 98%であった。未反応単量体を除去した後、ラテックスを調整して、固形分濃度 40%、B 型粘度が 100 mPa・s のラテックスを得た。得られた重合体ラテックスの体積平均粒子径は 250 nm、ガラス転移温度は -4℃、およびグラフト率は 2.5%であった。

さらに、このラテックスに有機微粒子 A を、重合体ラテックス固形分 100 重量部に対して、60 重量部混合し、全体の固形分濃度を脱イオン水により 5%に調整してコーティング剤組成物 (n) を得た。

コーティング剤 (a) に代えて、これを使用した以外は、実施例 1 と同様に手袋形状の成形品を得た。この手袋の評価結果を表 2 に示す。

(実施例 1 2)

有機微粒子 A に代えて、有機微粒子 B を、重合体ラテックス固形分 100 重量部に対して、120 重量部混合する以外は、実施例 1 と同様にして、コーティング剤組成物 (p) を得た。

コーティング剤 (a) に代えて、これを使用した以外は、実施例 1 と同様に手袋形状の成形品を得た。この手袋の評価結果を表 2 に示す。

(実施例 1 3)

単量体混合液を、メタクリル酸メチル 8 2 部およびアクリル酸ブチル 1 8 部に変更する以外は、実施例 1 1 と同様に行い重合体ラテックスを得た。このラテックスは、固形分濃度 4 0 %、B 型粘度が 1 2 0 m P a ・ s、体積平均粒子径は 2 2 0 n m、ガラス転移温度は 6 5 ℃、およびグラフト率は 3 . 4 % であった。このラテックスを、脱イオン水により、固形分濃度 5 % に調整してディップ成形用コーティング剤 (q) を得た。コーティング剤 (a) に代えて、これを使用した以外は、実施例 1 と同様に手袋形状の成形品を得た。この手袋の評価結果を表 2 に示す。

表 2

実施例	1 1	1 2	1 3
手袋物性			
着脱性 1	A	A	A
着脱性 2	A	A	A
粉落ち性	4 0 0	3 0 0	6 0 0
耐ブロッキング性	A	A	A

表 2 の評価結果から、アルコール性水酸基を含有する水溶性高分子化合物として、アルコール性水酸基を含有するアルカリ可溶性重合体を用いて分散安定化した重合体ラテックスからなるコーティング剤を用いた手袋は、着脱性、粉落ち性及び耐ブロッキング性に優れている。

産業上の利用可能性

本発明によれば、アルコール性水酸基を有する水溶性高分子化合物で分散安定化された重合体ラテックスを含有するコーティング剤を使用し、ディップ成形物をコーティングすることにより、着脱性、粉落ち性及び耐ブロッキング性に優れた成形品が提供される。

請求の範囲

1. アルコール性水酸基を含有する水溶性高分子化合物で分散安定化された重合体ラテックスを含有するコーティング剤。
2. 水溶性高分子化合物がビニルアルコール重合体、アルカリ可溶性重合体、セルロース誘導体、および澱粉誘導体から選ばれる少なくとも1種のものである請求の範囲1記載のコーティング剤。
3. 重合体ラテックスが、重合体100重量部に対して、水溶性高分子化合物0.5～100重量で分散安定化されているものである請求の範囲1または2記載のコーティング剤。
4. 重合体ラテックスが、水溶性高分子化合物の存在下に単量体を重合して得られるものである請求の範囲1～3のいずれかに記載のコーティング剤。
5. さらに有機または無機の微粒子を含有する請求の範囲1～4のいずれかに記載のコーティング剤。
6. 微粒子の配合量が、重合体ラテックスの固形分100重量部に対して、10～250重量部である請求の範囲5記載のコーティング剤。
7. 微粒子が有機微粒子である請求の範囲6または7記載のコーティング剤。
8. ディップ成形物のコーティング剤である請求の範囲1～7のいずれかに記載のコーティング剤。
9. 請求の範囲1～8のいずれかに記載のコーティング剤をディップ成形物にコーティングしてなる成形品。
10. ディップ成形物が手袋である請求の範囲9記載の成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08164

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09D 201/00, 201/06, 7/12, A41D 19/00,
B32B 25/08 // A61B 19/04

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.Cl⁷ C09D 201/00-201/10, 7/12, A41D 19/00-19/04,
B32B 25/08, A61B 19/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

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	EP, 561651, A1 (JOHNSON & JOHNSON ORTHOPAEDICS, INC.), 22 September, 1993 (22.09.93), Claims, Example 1-9 & CA, 2091970, A1 & JP, 6-17301, A & US, 5438709, A & DE, 69314076, T2 & ES, 2107620, T3	1-3, 5-6, 8-10
X	JP, 7-145293, A (Honny Chem. Ind. Co., Ltd. et al.), 06 June, 1995 (06.06.95), Claims (Family: none)	1-3, 5-6, 8-10
X	JP, 7-166075, A (Honny Chem. Ind. Co., Ltd. et al.), 27 June, 1995 (27.06.95), Claims (Family: none)	1-3, 5-6, 8-10
X	JP, 7-188571, A (Honny Chem. Ind. Co., Ltd. et al.), 25 July, 1995 (25.07.95), Claims (Family: none)	1-3, 5-6, 8-10
X	JP, 7-26176, A (Nippon Carbide Industries Co., Ltd.), 27 January, 1995 (27.01.95), Claims; Par. Nos. [0002], [0016], [0025] (Family: none)	1-10

☒ 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 document 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
09 February, 2001 (09.02.01)

Date of mailing of the international search report
27 February, 2001 (27.02.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08164

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, 7-126572, A (Nippon Carbide Industries Co., Ltd.), 16 May, 1995 (16.05.95), Claims; Par. Nos. [0002], [0035]; Par. Nos. [0058] to [0059] (Family: none)	1-10
X	JP, 10-110399, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 28 April, 1998 (28.04.98), Claims; Par. Nos. [0027] to [0029] (Family: none)	1-3,5-7
X	EP, 407059, A2 (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD.), 09 January, 1991 (09.01.91), Claims & JP, 3-109450, A & JP, 3-109451, A & JP, 3-109470, A & JP, 3-166201, A & JP, 3-166202, A & JP, 3-227303, A & JP, 9-118841, A & DE, 69013995, T2 & US, 5444118, A & US, 5637644, A & US, 5786100, A & KR, 9608305, B1	1-3,5-6
X	JP, 8-89096, A (Nishikawa Rubber Co., Ltd.), 09 April, 1996 (09.04.96), Claims; Par. No. [0014] (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ⁷ C09D 201/00, 201/06, 7/12, A41D 19/00, B32B 25/08 // A61B 19/04		
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 ⁷ C09D 201/00-201/10, 7/12, A41D 19/00-19/04, B32B 25/08, A61B 19/04		
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 1971-2001年 日本国登録実用新案公報 1994-2001年 日本国実用新案登録公報 1996-2001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)		
C. 関連すると認められる文献		
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 請求の範囲の番号
X	EP, 561651, A1 (JOHNSON & JOHNSON ORTHOPAEDICS, INC.), 22. 9月. 1993 (22. 09. 93), Claims, Example 1-9 &CA, 2091970, A1 &JP, 6-17301, A &US, 5438709, A &DE, 69314076, T2 &ES, 2107620, T3	1-3, 5-6, 8-10
☒ 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 「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 「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) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「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 「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 「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 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 09. 02. 01	国際調査報告の発送日 27.02.01	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 山本 昌広 印	4V 9280
電話番号 03-3581-1101 内線 3483		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
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 請求の範囲の番号
X	JP, 7-145293, A (ハニー化成株式会社 外1名), 6. 6月. 1995 (06. 06. 95), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3, 5-6, 8-10
X	JP, 7-166075, A (ハニー化成株式会社 外1名), 27. 6月. 1995 (27. 06. 95), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3, 5-6, 8-10
X	JP, 7-188571, A (ハニー化成株式会社 外1名), 25. 7月. 1995 (25. 07. 95), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3, 5-6, 8-10
X	JP, 7-26176, A (日本カーバイド工業株式会社), 27. 1月. 1995 (27. 01. 95), 特許請求の範囲, 【0002】, 【0016】, 【0025】 (ファミリーなし)	1-10
X	JP, 7-126572, A (日本カーバイド工業株式会社), 16. 5月. 1995 (16. 05. 95), 特許請求の範囲, 【0002】, 【0035】, 【0058】-【0059】 (ファミリーなし)	1-10
X	JP, 10-110399, A (旭化成工業株式会社), 28. 4月. 1998 (28. 04. 98), 特許請求の範囲, 【0027】-【0029】 (ファミリーなし)	1-3, 5-7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 請求の範囲の番号
X	EP, 4 0 7 0 5 9, A 2 (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD.), 9. 1月. 1991 (09. 01. 91), Claims & JP, 3-109450, A & JP, 3-109451, A & JP, 3-109470, A & JP, 3-166201, A & JP, 3-166202, A & JP, 3-227303, A & JP, 9-118841, A & DE, 69013995, T2 & US, 5444118, A & US, 5637644, A & US, 5786100, A & KR, 9608305, B1	1-3, 5-6
X	JP, 8-89096, A (西川ゴム工業株式会社), 9. 4月. 1996 (09. 04. 96), 特許請求の範囲, 【0014】 (ファミリーなし)	1-3