



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118922485 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 08

(21) 申请号 202380026717.0

(22) 申请日 2023.03.02

(30) 优先权数据

2022-046956 2022.03.23 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/007890 2023.03.02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/181837 JA 2023.09.28

(71) 申请人 日本瑞翁株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 佐藤吉隆

(74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事

务所(普通合伙) 11413

专利代理师 杨卫萍 刘继富

(51) Int.Cl.

C08L 9/10 (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

C08J 5/02 (2006.01)

C08L 33/02 (2006.01)

权利要求书1页 说明书26页

(54) 发明名称

胶乳组合物以及浸渍成型体

(57) 摘要

本发明提供一种胶乳组合物,其含有共轭二烯系聚合物(A)的胶乳和碱溶性聚合物(B),上述碱溶性聚合物(B)以20~80重量%的比例包含 α , β -烯属不饱和单羧酸单体(b-i)的单元、以20~80重量%的比例包含能够与上述 α , β -烯属不饱和单羧酸单体(b-i)共聚的其它 α , β -烯属不饱和单体(b-ii)的单元。

1. 一种胶乳组合物,其含有共轭二烯系聚合物(A)的胶乳和碱溶性聚合物(B),
所述碱溶性聚合物(B)以20~80重量%的比例包含 α,β -烯属不饱和单羧酸单体(b-i)的单元、以20~80重量%的比例包含能够与所述 α,β -烯属不饱和单羧酸单体(b-i)共聚的其它 α,β -烯属不饱和单体(b-ii)的单元。
2. 根据权利要求1所述的胶乳组合物,其中,所述碱溶性聚合物(B)在浓度为3重量%且pH=8的水溶液或水性分散液的状态下显示小于0.3的吸光度。
3. 根据权利要求1或2所述的胶乳组合物,其中,所述碱溶性聚合物(B)包含甲基丙烯酸酯单体单元或丙烯酸酯单体单元作为能够与所述 α,β -烯属不饱和单羧酸单体(b-i)共聚的其它 α,β -烯属不饱和单体(b-ii)的单元。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的胶乳组合物,其中,所述碱溶性聚合物(B)的含量相对于胶乳组合物所包含的100重量份的所述共轭二烯系聚合物(A)为0.1~3.0重量份。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的胶乳组合物,其中,所述共轭二烯系聚合物(A)为含有异戊二烯单元的聚合物。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的胶乳组合物,其中,所述共轭二烯系聚合物(A)为酸改性的共轭二烯系聚合物。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的胶乳组合物,其中,所述胶乳组合物还含有硫系硫化剂。
8. 根据权利要求1~7中任一项所述的胶乳组合物,其中,所述胶乳组合物还含有硫化促进剂。
9. 一种浸渍成型体,其是将权利要求1~8中任一项所述的胶乳组合物浸渍成型而得到的。

胶乳组合物以及浸渍成型体

技术领域

[0001] 本发明涉及一种胶乳组合物以及浸渍成型体。

背景技术

[0002] 以往,已知将含有天然橡胶的胶乳的胶乳组合物浸渍成型可得到奶嘴、气球、手套、气囊、袋等与人体接触使用的浸渍成型体。然而,天然橡胶的胶乳含有在人体中引起速发型过敏(I型)的症状的蛋白质,因此作为与生物体黏膜或脏器直接接触的浸渍成型体有时存在问题。因此,进行了不使用天然橡胶的胶乳而使用合成橡胶的胶乳的研究。

[0003] 例如,专利文献1中公开了一种浸渍成型用组合物,其特征在于含有合成聚异戊二烯胶乳、硫系硫化剂、氧化锌、硫化促进剂和分散剂,该分散剂是重均分子量为1000~150000的烯烃化合物-烯属不饱和二羧酸聚合物的盐和重均分子量为1000~150000的烯烃化合物-烯属不饱和二羧酸单酯聚合物的盐中的至少一者。在该专利文献1的浸渍成型用的胶乳组合物的技术中,从能够稳定地高度维持得到的浸渍成型体等膜成型体的机械强度的观点出发,在添加硫系硫化剂等交联剂之后,通常进行熟成(预硫化)。虽然根据专利文献1的技术能够得到拉伸强度优异的浸渍成型体,但从提高生产率的观点出发,期望进一步缩短熟成时间。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开第2010/098008号。

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 本发明是鉴于这样的实际情况而完成的,其目的在于提供一种胶乳组合物,其分散稳定性优异且能够以比较短的熟成时间成型为具有优异的柔软性和撕裂强度的浸渍成型体。

[0009] 用于解决问题的方案

[0010] 本发明人为了解决上述问题进行了深入研究,结果发现,通过含有共轭二烯系聚合物(A)的胶乳、以及以20~80重量%的比例包含 α,β -烯属不饱和单羧酸单体(b-i)的单元的碱溶性聚合物(B)的胶乳组合物,能够解决上述问题,基于这样的见解完成了本发明。

[0011] 即,根据本发明,可提供一种胶乳组合物,其含有共轭二烯系聚合物(A)的胶乳和碱溶性聚合物(B),上述碱溶性聚合物(B)以20~80重量%的比例包含 α,β -烯属不饱和单羧酸单体(b-i)的单元、以20~80重量%的比例包含能够与上述 α,β -烯属不饱和单羧酸单体(b-i)共聚的其它 α,β -烯属不饱和单体(b-ii)的单元。

[0012] 在本发明的胶乳组合物中,优选上述碱溶性聚合物(B)在浓度为3重量%且pH=8的水溶液或水性分散液的状态下显示小于0.3的吸光度。

[0013] 在本发明的胶乳组合物中,优选上述碱溶性聚合物(B)包含甲基丙烯酸酯单体单

元或丙烯酸酯单体单元作为能够与上述 α,β -烯属不饱和单羧酸单体(b-i)共聚的其它 α,β -烯属不饱和单体(b-ii)的单元。

[0014] 在本发明的胶乳组合物中,优选上述碱溶性聚合物(B)的含量相对于胶乳组合物所包含的100重量份的上述共轭二烯聚合物(A)为0.1~3.0重量份。

[0015] 在本发明的胶乳组合物中,优选上述共轭二烯系聚合物(A)为含有异戊二烯单元的聚合物。

[0016] 在本发明的胶乳组合物中,优选上述共轭二烯系聚合物(A)为酸改性的共轭二烯系聚合物。

[0017] 本发明的胶乳组合物优选还含有硫系硫化剂。

[0018] 本发明的胶乳组合物优选还含有硫化促进剂。

[0019] 此外,根据本发明,可提供一种将上述的胶乳组合物浸渍成型而得到的浸渍成型体。

[0020] 发明效果

[0021] 根据本发明,能够提供一种胶乳组合物,其分散稳定性优异,能够以比较短的熟成时间成型为具有优异的柔软性和撕裂强度的浸渍成型体。

具体实施方式

[0022] 本发明的胶乳组合物含有共轭二烯系聚合物(A)的胶乳和碱溶性聚合物(B),上述碱溶性聚合物(B)以20~80重量%的比例包含 α,β -烯属不饱和单羧酸单体(b-i)的单元、以20~80重量%的比例包含能够与上述 α,β -烯属不饱和单羧酸单体(b-i)共聚的其它 α,β -烯属不饱和单体(b-ii)的单元。

[0023] <共轭二烯系聚合物(A)的胶乳>

[0024] 本发明的胶乳组合物含有共轭二烯系聚合物(A)的胶乳。

[0025] 作为共轭二烯系聚合物(A)的胶乳,没有特别限定,可举出例如合成聚异戊二烯的胶乳、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)的胶乳、除去蛋白质之后的天然橡胶(脱蛋白质天然橡胶)的胶乳、含腈基共轭二烯系共聚物的胶乳、聚丁二烯的胶乳、苯乙烯-丁二烯共聚物的胶乳等。在这些之中,优选合成聚异戊二烯的胶乳、SIS的胶乳、脱蛋白质天然橡胶的胶乳等含有异戊二烯单元的聚合物的胶乳,特别优选合成聚异戊二烯的胶乳。

[0026] 在使用合成聚异戊二烯的胶乳作为共轭二烯系聚合物(A)的胶乳的情况下,合成聚异戊二烯的胶乳所包含的合成聚异戊二烯可以为异戊二烯的均聚物,也可以为将异戊二烯与能够与其共聚的其它烯属不饱和单体共聚的共聚物。从能够以更高水平兼顾得到的浸渍成型体的柔软性与撕裂强度、断裂伸长率等机械强度的观点出发,合成聚异戊二烯中的异戊二烯单元的含量相对于全部单体单元优选为70重量%以上,更优选为90重量%以上,进一步优选为95重量%以上,特别优选实质上为100重量%(异戊二烯的均聚物)。

[0027] 作为能够与异戊二烯共聚的其它烯属不饱和单体,可举出例如:丁二烯、氯丁二烯、1,3-戊二烯等除异戊二烯以外的共轭二烯单体;丙烯腈、甲基丙烯腈、富马酸腈、 α -氯丙烯腈等烯属不饱和腈单体;苯乙烯、烷基苯乙烯等乙烯基芳香族单体;(甲基)丙烯酸甲酯(是指“丙烯酸甲酯和/或甲基丙烯酸甲酯”,以下(甲基)丙烯酸乙酯等也相同)、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯等烯属不饱和羧酸酯单体等。这些

能够与异戊二烯共聚的其它烯属不饱和单体可以单独使用一种,也可以并用多种。合成聚异戊二烯中的、能够与异戊二烯共聚的其它烯属不饱和单体单元的含量相对于全部单体单元优选为30重量%以下,更优选为10重量%以下,进一步优选为5重量%以下,特别优选实质上为0重量%(异戊二烯的均聚物)。

[0028] 合成聚异戊二烯能够使用以往公知的方法得到,例如使用由三烷基铝-四氯化钛构成的齐格勒系聚合催化剂、正丁基锂、仲丁基锂等烷基锂聚合催化剂在非活性聚合溶剂中,将异戊二烯与根据需要使用能够共聚的其它烯属不饱和单体进行溶液聚合而得到。由溶液聚合得到的合成聚异戊二烯的聚合物溶液可以直接用于制造合成聚异戊二烯胶乳,也能够从该聚合物溶液中取出固态的合成聚异戊二烯之后,溶解于有机溶剂,用于制造合成聚异戊二烯胶乳。

[0029] 在通过上述方法得到合成聚异戊二烯的聚合物溶液的情况下,可以除去残留在聚合物溶液中的聚合催化剂的残渣等杂质。此外,也可以在聚合中或聚合后的溶液中添加所述的防老剂。此外,也能够使用市售的固态的合成聚异戊二烯。

[0030] 作为合成聚异戊二烯中的异戊二烯单元,根据异戊二烯的键合状态,存在顺式键合单元、反式键合单元、1,2-乙烯基键合单元、3,4-乙烯基键合单元这四种。从能够进一步提高得到的浸渍成型体的撕裂强度、断裂伸长率等机械强度的观点出发,合成聚异戊二烯所包含的异戊二烯单元中的顺式键合单元的含有比例相对于全部异戊二烯单元优选为70重量%以上,更优选为90重量%以上,进一步优选为95重量%以上。

[0031] 合成聚异戊二烯的重均分子量以利用凝胶渗透色谱分析的标准聚苯乙烯换算计优选为10000~5000000,更优选为500000~5000000,进一步优选为800000~3000000。通过使合成聚异戊二烯的重均分子量在上述范围,有能够进一步提高得到的浸渍成型体的撕裂强度、断裂伸长率等机械强度,同时容易制造合成聚异戊二烯胶乳的倾向。

[0032] 此外,合成聚异戊二烯的聚合物门尼黏度(ML_{1+4} , 100°C)优选为50~80,更优选为60~80,进一步优选为70~80。

[0033] 作为用于得到合成聚异戊二烯胶乳的方法,可举出例如如下方法:(1)将在有机溶剂中溶解或微分散的合成聚异戊二烯的溶液或微悬浊液在乳化剂的存在下在水中乳化,根据需要除去有机溶剂,制造合成聚异戊二烯胶乳;(2)将异戊二烯单独或者将异戊二烯与能够与其共聚的烯属不饱和单体的混合物在乳化剂的存在下进行乳液聚合或悬浮聚合,直接制造合成聚异戊二烯胶乳;从能够使用异戊二烯单元中的顺式键合单元的比例高的合成聚异戊二烯、容易得到撕裂强度、断裂伸长率等机械强度优异的浸渍成型体的方面出发,优选上述(1)的制造方法。

[0034] 作为上述(1)的制造方法中使用的有机溶剂,能够举出例如:苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃溶剂;环戊烷、环戊烯、环己烷、环己烯等脂环族烃溶剂;戊烷、己烷、庚烷等脂肪族烃溶剂;二氯甲烷、氯仿、二氯乙烷等卤代烃溶剂等。在这些之中,优选脂环族烃溶剂、脂肪族烃溶剂,更优选戊烷、环己烷、正己烷,特别优选正己烷。

[0035] 另外,有机溶剂的使用量相对于100重量份的合成聚异戊二烯优选为2000重量份以下,更优选为20~1500重量份,进一步优选为500~1500重量份。

[0036] 作为上述(1)的制造方法中使用的乳化剂,优选使用离子乳化剂,其中,更优选使用阴离子乳化剂。作为阴离子乳化剂,可举出例如:月桂酸钠、肉豆蔻酸钾、棕榈酸钠、油酸

钾、亚麻酸钠、松香酸钠、松香酸钾等脂肪酸盐；十二烷基苯磺酸钠、十二烷基苯磺酸钾、癸基苯磺酸钠、癸基苯磺酸钾、十六烷基苯磺酸钠、十六烷基苯磺酸钾等烷基苯磺酸盐；二(2-乙基己基)磺基琥珀酸钠、二(2-乙基己基)磺基琥珀酸钾、二辛基磺基琥珀酸钠等烷基磺基琥珀酸盐；月桂基硫酸钠、月桂基硫酸钾等烷基硫酸酯盐；聚氧乙烯月桂醚硫酸钠、聚氧乙烯月桂醚硫酸钾等聚氧乙烯烷基醚硫酸酯盐；月桂基磷酸钠、月桂基磷酸钾等单烷基磷酸盐等。

[0037] 在这些阴离子乳化剂之中,优选脂肪酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基磺基琥珀酸盐、烷基硫酸酯盐和聚氧乙烯烷基醚硫酸酯盐,特别优选脂肪酸盐和烷基苯磺酸盐。

[0038] 此外,从能够更有效地除去来自合成聚异戊二烯的微量残留的聚合催化剂(特别是铝和钛)、抑制制造胶乳组合时产生凝聚物的方面出发,优选将选自烷基苯磺酸盐、烷基磺基琥珀酸盐、烷基硫酸酯盐和聚氧乙烯烷基醚硫酸酯盐中的至少一种与脂肪酸盐并用,特别优选将烷基苯磺酸盐与脂肪酸盐并用。在此,作为脂肪酸盐,优选松香酸钠和松香酸钾,此外,作为烷基苯磺酸盐,优选十二烷基苯磺酸钠和十二烷基苯磺酸钾。此外,这些乳化剂可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0039] 另外,如上所述,通过将选自烷基苯磺酸盐、烷基磺基琥珀酸盐、烷基硫酸酯盐和聚氧乙烯烷基醚硫酸酯盐中的至少一种与脂肪酸盐并用,得到的胶乳会含有选自烷基苯磺酸盐、烷基磺基琥珀酸盐、烷基硫酸酯盐和聚氧乙烯烷基醚硫酸酯盐中的至少一种和脂肪酸盐。

[0040] 此外,作为除阴离子乳化剂以外的离子乳化剂,可举出 α,β -不饱和羧酸的磺基酯、 α,β -不饱和羧酸的硫酸酯、磺基烷基芳基醚等共聚性的乳化剂。

[0041] 进而,只要在不阻碍由进行浸渍成型等膜成型时使用的凝固剂引起的凝固的范围,则可以并用聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基酚醚、聚氧乙烯烷基酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐烷基酯等非离子乳化剂。

[0042] 上述(1)的制造方法中使用的乳化剂的使用量相对于100重量份的合成聚异戊二烯优选为0.1~50重量份,更优选为0.5~30重量份。另外,在使用两种以上的乳化剂的情况下,优选使它们的合计使用量在上述范围。即,例如在将选自烷基苯磺酸盐、烷基磺基琥珀酸盐、烷基硫酸酯盐和聚氧乙烯烷基醚硫酸酯盐中的至少一种与脂肪酸盐并用的情况下,优选使它们的使用量的合计在上述范围。通过使乳化剂的使用量在上述范围,能够进一步抑制乳化时产生凝聚物。

[0043] 此外,作为阴离子乳化剂,在将选自烷基苯磺酸盐、烷基磺基琥珀酸盐、烷基硫酸酯盐和聚氧乙烯烷基醚硫酸酯盐中的至少一种与脂肪酸盐并用的情况下,优选使它们的使用比例以“脂肪酸盐”:“选自烷基苯磺酸盐、烷基磺基琥珀酸盐、烷基硫酸酯盐和聚氧乙烯烷基醚硫酸酯盐中的至少一种乳化剂的合计”的重量比计在1:1~10:1的范围,更优选在1:1~7:1的范围。通过使选自烷基苯磺酸盐、烷基磺基琥珀酸盐、烷基硫酸酯盐和聚氧乙烯烷基醚硫酸酯盐中的至少一种乳化剂的使用比例在上述范围,能够抑制处理合成聚异戊二烯时发生的起泡,由此不需要长时间的静置、消泡剂的添加等操作,有助于改善操作性和降低成本。

[0044] 上述(1)的制造方法中使用的水的量相对于100重量份的合成聚异戊二烯的有机溶剂溶液优选为10~1000重量份,更优选为30~500重量份,最优选为50~100重量份。作为

使用的水的种类,可举出硬水、软水、离子交换水、蒸馏水、沸石水等,优选软水、离子交换水和蒸馏水。

[0045] 将在有机溶剂中溶解或微分散的合成聚异戊二烯的溶液或微悬浊液在乳化剂的存在下在水中乳化的装置只要是通常作为乳化机或分散机市售的装置,则能够没有特别限定地使用。作为在合成聚异戊二烯的溶液或微悬浊液中添加乳化剂的方法,没有特别限定,可以预先添加到水或者合成聚异戊二烯的溶液或微悬浊液中的任一者或两者中,也可以在进行乳化操作的过程中添加到乳化液中,可以一次性添加,也可以分批添加。

[0046] 作为乳化装置,可举出例如:商品名“均质器”(艾卡公司制)、商品名“Polytron”(凯恩麦特阁公司制)、商品名“TK自动均质混合器”(特殊机化工业株式会社制)等分批式乳化机;商品名“TK管线均质混合器”(特殊机化工业株式会社制)、商品名“胶体磨机”(神钢Pantec株式会社制)、商品名“Thrasher”(日本焦化工业株式会社制)、商品名“Trigonal湿式微粉碎机”(三井三池化工机株式会社制)、商品名“Cavitron”(Eurotec公司制)、商品名“Milder”(太平洋机工株式会社制)、商品名“Fine Flow Mill”(太平洋机工株式会社制)等连续式乳化机;商品名“Microfluidizer”(美之贺工业株式会社制)、商品名“Nanomizer”(Nanomizer公司制)、商品名“APV Gaulin”(Gaulin公司制)等高压乳化机;商品名“膜乳化机”(冷化工业株式会社制)等膜乳化机;商品名“振动混合机”(冷化工业株式会社制)等振动式乳化机;商品名“超声波均质器”(必能信公司制)等超声波乳化机等。另外,利用乳化装置进行乳化操作的条件没有特别限定,以成为期望的分散状态的方式适当选择处理温度、处理时间等即可。

[0047] 在上述(1)的制造方法中,期望从经由乳化操作得到的乳化物中除去有机溶剂。作为从乳化物中除去有机溶剂的方法,优选能够使得到的合成聚异戊二烯胶乳中的有机溶剂(优选脂环族烃溶剂或脂肪族烃溶剂)的含量成为500重量ppm以下的方法,能够采用例如减压蒸馏、常压蒸馏、水蒸气蒸馏、离心分离等方法。

[0048] 进而,在除去有机溶剂之后,根据需要,也可以为了提高合成聚异戊二烯胶乳的固体成分浓度,通过减压蒸馏、常压蒸馏、离心分离、膜浓缩等方法实施浓缩操作,特别是,从能够提高合成聚异戊二烯胶乳的固体成分浓度、同时减少合成聚异戊二烯胶乳中的乳化剂的残留量的观点出发,优选进行离心分离。

[0049] 离心分离能够例如使用连续离心分离机优选在以下的条件下实施,上述条件是优选将离心力设为100~10000G,优选将离心分离前的合成聚异戊二烯胶乳的固体成分浓度设为2~15重量%,优选将流入离心分离机的流速设为500~1700Kg/小时,优选将离心分离机的背压(表压)设为0.03~1.6MPa,能够以离心分离后的轻液的形式得到合成聚异戊二烯胶乳。而且,由此能够减少合成聚异戊二烯胶乳中的乳化剂的残留量。

[0050] 此外,作为共轭二烯系聚合物(A)的胶乳,如上所述,也能够使用苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)的胶乳。另外,在SIS中,“S”表示苯乙烯嵌段,“I”表示异戊二烯嵌段。

[0051] SIS的胶乳所包含的SIS能够通过以往公知的方法来得到,例如将正丁基锂等活性有机金属作为引发剂,在非活性聚合溶剂中将异戊二烯与苯乙烯嵌段共聚而得到。然后,得到的SIS的聚合物溶液可以直接用于制造SIS的胶乳,也能够从该聚合物溶液中取出固态的SIS之后,将该固态的SIS溶解于有机溶剂,用于制造SIS的胶乳。作为SIS的胶乳的制造方

法,没有特别限定,优选如下方法:将在有机溶剂中溶解或微分散的SIS的溶液或微悬浊液在乳化剂的存在下在水中乳化,根据需要除去有机溶剂来制造SIS的胶乳。

[0052] 此时,可以除去在合成之后残留在聚合物溶液中的聚合催化剂的残渣等杂质。此外,也可以在聚合中或聚合后的溶液中添加后述的防老剂。此外,也能够使用市售的固态的SIS。

[0053] 作为有机溶剂,能够使用与上述合成聚异戊二烯的情况相同的有机溶剂,优选芳香族烃溶剂和脂环族烃溶剂,特别优选环己烷和甲苯。另外,有机溶剂的使用量相对于100重量份的SIS通常为50~2000重量份,优选为80~1000重量份,更优选为100~500重量份,进一步优选为150~300重量份。

[0054] 作为乳化剂,能够示例与上述合成聚异戊二烯的情况相同的乳化剂,优选阴离子乳化剂,特别优选松香酸钾和十二烷基苯磺酸钠。

[0055] 乳化剂的使用量相对于100重量份的SIS优选为0.1~50重量份,更优选为0.5~30重量份。通过使乳化剂的使用量在上述范围,能够提高得到的胶乳的稳定性。

[0056] 上述SIS的胶乳的制造方法中使用的水的量相对于100重量份的SIS的有机溶剂溶液优选为10~1000重量份,更优选为30~500重量份,最优选为50~100重量份。作为使用的水的种类,可举出硬水、软水、离子交换水、蒸馏水、沸石水等。此外,也可以将以甲醇等醇为代表的极性溶剂与水并用。

[0057] 将SIS的有机溶剂溶液或微悬浊液在乳化剂的存在下在水中乳化的装置能够示例与上述合成聚异戊二烯的情况相同的装置。而且,乳化剂的添加方法没有特别限定,可以预先添加到水或者SIS的有机溶剂溶液或微悬浊液中的任一者或两者中,也可以在进行乳化操作的过程中添加到乳化液中,可以一次性添加,也可以分批添加。

[0058] 在上述SIS的胶乳的制造方法中,优选从经由乳化操作得到的乳化物中除去有机溶剂,得到SIS的胶乳。从乳化物中除去有机溶剂的方法没有特别限定,能够采用减压蒸馏、常压蒸馏、水蒸气蒸馏、离心分离等方法。

[0059] 此外,在除去有机溶剂之后,根据需要,也可以为了提高SIS的胶乳的固体成分浓度,通过减压蒸馏、常压蒸馏、离心分离、膜浓缩等方法实施浓缩操作。

[0060] 这样得到的SIS胶乳所包含的SIS中的苯乙烯嵌段中的苯乙烯单元的含量相对于全部单体单元优选为70~100重量%,更优选为90~100重量%,进一步优选为100重量%。此外,SIS中的异戊二烯嵌段中的异戊二烯单元的含量相对于全部单体单元优选为70~100重量%,更优选为90~100重量%,进一步优选为100重量%。另外,SIS中的苯乙烯单元和异戊二烯单元的含有比例以“苯乙烯单元:异戊二烯单元”的重量比计通常在1:99~90:10、优选在3:97~70:30、更优选在5:95~50:50、进一步优选在10:90~30:70的范围。

[0061] SIS的重均分子量以利用凝胶渗透色谱分析的标准聚苯乙烯换算计优选为10000~1000000,更优选为50000~500000,进一步优选为100000~300000。通过使SIS的重均分子量在上述范围,能够以更高水平兼顾得到的浸渍成型体的柔软性与撕裂强度、断裂伸长率等机械强度,同时有容易制造SIS的胶乳的倾向。

[0062] 此外,作为共轭二烯系聚合物(A)的胶乳,也能够使用除去蛋白质之后的天然橡胶(脱蛋白质天然橡胶)的胶乳。作为脱蛋白质天然橡胶的胶乳,能够使用作为所谓的“脱蛋白质天然橡胶胶乳”已知的脱蛋白质天然橡胶的胶乳,上述脱蛋白质天然橡胶胶乳是通过如

下方法等公知的蛋白质除去法而得到的:将天然橡胶胶乳中的蛋白质通过例如蛋白质分解酶、表面活性剂等进行分解、并进行清洗、离心分离等来除去。

[0063] 此外,本发明中使用的共轭二烯系聚合物(A)可以通过具有酸性基团的单体进行改性而得到的酸改性的共轭二烯系聚合物(A),也可以是羧基改性的共轭二烯系聚合物(A)。羧基改性的共轭二烯系聚合物(A)能够通过利用具有羧基的单体将上述共轭二烯系聚合物(A)改性而得到。

[0064] 作为利用具有羧基的单体将共轭二烯系聚合物(A)改性的方法,没有特别限定,可举出例如在共轭二烯系聚合物(A)中将具有羧基的单体在水相中接枝聚合的方法。作为将具有羧基的单体在水相中接枝聚合的方法,没有特别限定,使用以往公知的方法即可,优选例如如下方法:在向共轭二烯系聚合物(A)的胶乳中添加具有羧基的单体和接枝聚合催化剂之后,在水相中使具有羧基的单体与共轭二烯系聚合物(A)反应。

[0065] 作为接枝聚合催化剂,没有特别限定,能够举出例如:过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸铵、过磷酸钾、过氧化氢等无机过氧化物;过氧化氢二异丙苯、氢过氧化枯烯、叔丁基过氧化氢、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢、二叔丁基过氧化物、过氧化异丁酰、过氧化苯甲酰等有机过氧化物;2,2'-偶氮二异丁腈、偶氮二-2,4-二甲基戊腈、偶氮二异丁酸甲酯等偶氮化合物等;从能够进一步提高得到的浸渍成型体的撕裂强度、断裂伸长率等机械强度的观点出发,优选有机过氧化物,特别优选1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢。这些接枝聚合催化剂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0066] 上述接枝聚合催化剂能够分别单独使用或者组合使用两种以上。接枝聚合催化剂的使用量根据其种类而不同,相对于100重量份的共轭二烯系聚合物(A)优选为0.1~10重量份,更优选为0.2~5重量份。此外,作为添加接枝聚合催化剂的方法,没有特别限定,能够采用一次性添加、分批添加、连续添加等公知的添加方法。

[0067] 此外,有机过氧化物能够以与还原剂的组合的方式用作氧化还原系聚合引发剂。作为还原剂,没有特别限定,可举出例如甲醛次硫酸氢钠(SFS)、亚硫酸氢盐、二甲胺、抗坏血酸、蔗糖、硫酸亚铁等。这些还原剂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0068] 还原剂的添加量没有特别限定,优选相对于1重量份的有机过氧化物为0.01~1重量份。

[0069] 有机过氧化物和还原剂的添加方法没有特别限定,能够分别使用一次性添加、分批添加、连续添加等公知的添加方法。

[0070] 使具有羧基的单体与共轭二烯系聚合物(A)反应时的反应温度没有特别限定,优选为15~80℃,更优选为30~50℃。使具有羧基的单体与共轭二烯系聚合物(A)反应时的反应时间根据上述反应温度来适当设定即可,优选为30~300分钟,更优选为60~120分钟。

[0071] 使具有羧基的单体与共轭二烯系聚合物(A)反应时的共轭二烯系聚合物(A)的胶乳的固体成分浓度没有特别限定,优选为5~60重量%,更优选为10~40重量%。

[0072] 作为具有羧基的单体,能够举出例如:丙烯酸、甲基丙烯酸等 α,β -烯属不饱和单羧酸单体;衣康酸、马来酸、富马酸、丁烯三羧酸等 α,β -烯属不饱和多元羧酸单体;富马酸单丁酯、马来酸单丁酯、马来酸单2-羟基丙酯等 α,β -烯属不饱和多元羧酸的偏酯单体;马来酸酐、柠康酸酐等多元羧酸酐等;从使由羧基改性带来的效果变得更显著的方面出发,优选 α,β -烯属不饱和单羧酸单体,更优选丙烯酸和甲基丙烯酸,进一步优选甲基丙烯酸。另外,这

些单体可以单独使用一种,也可以并用两种以上。此外,上述羧基也包含与碱金属、氨等形成盐的羧基。

[0073] 具有羧基的单体的使用量相对于100重量份的共轭二烯系聚合物(A)优选为0.01~100重量份,更优选为0.01~40重量份,进一步优选为0.5~20重量份,更进一步优选为2~5重量份。

[0074] 作为将具有羧基的单体添加到共轭二烯系聚合物(A)的胶乳中的方法,没有特别限定,能够采用一次性添加、分批添加、连续添加等公知的添加方法。

[0075] 羧基改性的共轭二烯系聚合物(A)中的基于具有羧基的单体的改性率,根据得到的浸渍成型体等膜成型体的使用目的来适当控制即可,优选为0.01~10重量%,更优选为0.05~5重量%,进一步优选为0.10~3重量%,特别优选为0.15~2重量%,最优选为0.2~1重量%。通过使改性率在上述范围,胶乳组合物的黏度会变得更适当,变得容易输送,同时进一步提高胶乳组合物的分散稳定性,进而能够使胶乳组合物以更短的熟成时间成型为以更高的水平兼顾柔软性与撕裂强度、断裂伸长率等机械强度的浸渍成型体。另外,改性率由下式表示。

[0076] 改性率(重量%) = $(X/Y) \times 100$

[0077] 另外,在上述式中,X表示羧基改性的共轭二烯系聚合物(A)中的具有羧基的单体的单元的重量,Y表示羧基改性的共轭二烯系聚合物(A)的重量。X能够通过如下方法来求出:对羧基改性的共轭二烯系聚合物(A)进行 $^1\text{H-NMR}$ 测定,根据 $^1\text{H-NMR}$ 测定的结果算出的方法;或者通过中和滴定求出酸量,根据求出的酸量算出的方法。

[0078] 在本发明中使用的共轭二烯系聚合物(A)(包含酸改性的共轭二烯系聚合物(A))的胶乳中,可以配合胶乳的领域中通常配合的pH调节剂、消泡剂、防腐剂、螯合剂、除氧剂、分散剂、防老剂等添加剂。

[0079] 作为pH调节剂,可举出例如:氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属的氢氧化物;碳酸钠、碳酸钾等碱金属的碳酸盐;碳酸氢钠等碱金属的碳酸氢盐;氨;三甲基胺、三乙醇胺等有机胺化合物等,优选碱金属的氢氧化物或氨。

[0080] 共轭二烯系聚合物(A)(包含酸改性的共轭二烯系聚合物(A))的胶乳的pH没有特别限定,如后述那样在使用共轭二烯系聚合物(A)(包含酸改性的共轭二烯系聚合物(A))的胶乳等而制成胶乳组合物、并以规定的条件使该胶乳组合物熟成时,熟成前的胶乳组合物的pH优选为10以上。

[0081] 共轭二烯系聚合物(A)(包含酸改性的共轭二烯系聚合物(A))的胶乳优选为在pH=8的状态下共轭二烯系聚合物(A)(包含酸改性的共轭二烯系聚合物(A))的颗粒以分散的状态包含在作为介质的水中而成的胶乳,优选为在浓度为3重量%且pH=8时吸光度显示0.3以上的值的胶乳。共轭二烯系聚合物(A)(包含酸改性的共轭二烯系聚合物(A))的胶乳的浓度为3重量%且pH=8时的吸光度优选为0.3以上,更优选为1.0以上,进一步优选为1.2以上,特别优选为1.4以上,最优选为1.6以上。

[0082] 此外,共轭二烯系聚合物(A)(包含酸改性的共轭二烯系聚合物(A))的胶乳期望是不仅在pH=8的状态下,在宽至pH=2~14的pH范围内,共轭二烯系聚合物(A)(包含酸改性的共轭二烯系聚合物(A))的颗粒也以分散的状态包含在作为介质的水中而成的胶乳,由此,期望是在宽至pH=2~14的pH范围内,浓度为3重量%时的吸光度显示0.3以上的值的胶

乳。共轭二烯系聚合物(A) (包含酸改性的共轭二烯系聚合物(A))的胶乳在浓度为3重量%时的吸光度在宽至pH=2~14的pH范围内优选为0.3以上,更优选为1.0以上,进一步优选为1.2以上,特别优选为1.4以上,最优选为1.6以上。

[0083] 共轭二烯系聚合物(A) (包含酸改性的共轭二烯系聚合物(A))的胶乳在浓度为3重量%且pH=8时的吸光度能够例如对共轭二烯系聚合物(A) (包含酸改性的共轭二烯系聚合物(A))的胶乳添加硫酸、硝酸、氢氧化钠、氢氧化钾等pH调节剂和水,以将pH设为8、将固体成分浓度设为3重量%的状态在温度25°C通过分光光度计,作为波长为500nm时的吸光度进行测定。

[0084] 构成共轭二烯系聚合物(A) (包含酸改性的共轭二烯系聚合物(A))的胶乳的共轭二烯系聚合物(A) (包含酸改性的共轭二烯系聚合物(A))的颗粒的体积平均粒径优选为0.05~15 μm ,更优选为0.1~10 μm ,进一步优选为0.1~5 μm ,特别优选为0.5~3 μm ,最优选为0.5~2.0 μm 。共轭二烯系聚合物(A) (包含酸改性的共轭二烯系聚合物(A))的胶乳优选:在pH=8的状态下,此外,优选在不仅pH=8的状态下,也在宽至pH=2~14的pH范围内不显示水溶性,或者为水难溶性,由此在pH=8的状态下,进而在这样宽的pH范围内具有上述体积平均粒径。体积平均粒径能够使用激光折射式粒度分布测定装置进行测定。

[0085] 本发明中使用的共轭二烯系聚合物(A) (包含酸改性的共轭二烯系聚合物(A))的胶乳的固体成分浓度优选为30~70重量%,更优选为40~70重量%,进一步优选为50~70重量%。通过使固体成分浓度在上述范围,能够更有效地抑制在胶乳中产生凝聚物,同时能够更有效地抑制储存胶乳时的聚合物颗粒的分离,其结果,能够进一步提高胶乳组合物的分散稳定性。

[0086] <碱溶性聚合物(B)>

[0087] 本发明的胶乳组合物除含有上述共轭二烯系聚合物(A)的胶乳之外,还含有以20~80重量%的比例包含 α,β -烯属不饱和单羧酸单体(b-i)的单元的碱溶性聚合物(B)。

[0088] 碱溶性聚合物(B)是如下的聚合物:以20~80重量%的比例包含 α,β -烯属不饱和单羧酸单体(b-i)的单元、以20~80重量%的比例包含能够与上述 α,β -烯属不饱和单羧酸单体(b-i)共聚的其它 α,β -烯属不饱和单体(b-ii) (以下适当作为“其它 α,β -烯属不饱和单体(b-ii)”)的单元,并且对于碱性的水溶液显示溶解性或亲和性。

[0089] 在本发明中,“ α,β -烯属不饱和单羧酸单体(b-i)”是指仅具有一个羧基或由羧基形成羧酸盐而成的基团且不具有酯基的物质。例如,在本发明中, α,β -烯属不饱和二羧酸单酯不属于“ α,β -烯属不饱和单羧酸单体”。

[0090] 作为 α,β -烯属不饱和单羧酸单体(b-i),可举出例如丙烯酸、甲基丙烯酸、2-乙基丙烯酸、巴豆酸、肉桂酸等。在这些之中,从能够以更高水平兼顾得到的浸渍成型体的柔软性与撕裂强度、断裂伸长率等机械强度的观点出发,优选丙烯酸和甲基丙烯酸,更优选甲基丙烯酸。另外,这些单体可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0091] 碱溶性聚合物(B)以20~80重量%的比例包含 α,β -烯属不饱和单羧酸单体(b-i)的单元。如果 α,β -烯属不饱和单羧酸单体(b-i)的单元的含有比例过少,则难以以比较短的熟成时间成型为具有优异的柔软性和撕裂强度的浸渍成型体。

[0092] 碱溶性聚合物(B)中的 α,β -烯属不饱和单羧酸单体(b-i)的单元的含有比例在100重量%的全部单体单元中为20~80重量%即可,没有特别限定,优选为25~65重量%,更优

选为30~55重量%,进一步优选为35~45重量%。通过使 α,β -烯属不饱和单羧酸单体(b-i)的单元的含有比例在上述范围内,能够进一步提高分散稳定性,能够以更短的熟成时间成型为以更高的水平兼顾柔软性与撕裂强度、断裂伸长率等机械强度的浸渍成型体。

[0093] 碱溶性聚合物(B)除包含 α,β -烯属不饱和单羧酸单体(b-i)的单元之外,还包含其它 α,β -烯属不饱和单体(b-ii)的单元。

[0094] 作为其它 α,β -烯属不饱和单体(b-ii),没有特别限定,可举出例如:丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯、1,3-戊二烯等共轭二烯单体;丙烯腈、甲基丙烯腈、富马酸腈、 α -氯丙烯腈等 α,β -烯属不饱和腈单体;苯乙烯、烷基苯乙烯等乙烯基芳香族单体; α,β -烯属不饱和单羧酸酯单体; α,β -烯属不饱和多元羧酸单体; α,β -烯属不饱和多元羧酸的偏酯单体;乙酸乙烯酯等羧酸的乙烯酯单体;氟乙基乙烯基醚等氟烷基乙烯基醚;(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-甲氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-丙氧基甲基(甲基)丙烯酰胺等烯属不饱和酰胺单体;二乙烯基苯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇(甲基)丙烯酸酯等交联性单体等。其它 α,β -烯属不饱和单体(b-ii)可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0095] 作为 α,β -烯属不饱和单羧酸酯单体,没有特别限定,可举出例如: α,β -烯属不饱和单羧酸烷基酯单体; α,β -烯属不饱和单羧酸烷氧基烷基酯单体; α,β -烯属不饱和单羧酸氨基烷基酯单体; α,β -烯属不饱和单羧酸羟基烷基酯单体; α,β -烯属不饱和单羧酸氟烷基酯单体等。

[0096] 作为形成 α,β -烯属不饱和单羧酸酯单体的 α,β -烯属不饱和单羧酸,可举出丙烯酸、甲基丙烯酸、2-乙基丙烯酸、巴豆酸、肉桂酸等,尤其优选丙烯酸和甲基丙烯酸。

[0097] 作为 α,β -烯属不饱和单羧酸烷基酯单体,可举出:丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸正十二烷基酯等丙烯酸烷基酯单体;丙烯酸环戊酯、丙烯酸环己酯等丙烯酸环烷基酯单体;丙烯酸甲基环戊酯、丙烯酸乙基环戊酯、丙烯酸甲基环己酯等丙烯酸烷基环烷基酯单体;甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正戊酯、甲基丙烯酸正辛酯等甲基丙烯酸烷基酯单体;甲基丙烯酸环戊酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸环戊酯等甲基丙烯酸环烷基酯单体;甲基丙烯酸甲基环戊酯、甲基丙烯酸乙基环戊酯、甲基丙烯酸甲基环己酯等甲基丙烯酸烷基环烷基酯单体;巴豆酸丙酯、巴豆酸正丁酯、巴豆酸2-乙基己酯等巴豆酸烷基酯单体;巴豆酸环戊酯、巴豆酸环己酯、巴豆酸环辛酯等巴豆酸环烷基酯单体;巴豆酸甲基环戊酯、巴豆酸甲基环己酯等巴豆酸烷基环烷基酯单体等。

[0098] 作为 α,β -烯属不饱和单羧酸烷氧基烷基酯单体,可举出:丙烯酸甲氧基甲酯、丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酸甲氧基丁酯、丙烯酸乙氧基甲酯、丙烯酸乙氧基乙酯、丙烯酸乙氧基丙酯、丙烯酸乙氧基十二烷基酯、丙烯酸正丙氧基乙酯、丙烯酸异丙氧基乙酯、丙烯酸正丁氧基乙酯、丙烯酸异丁氧基乙酯、丙烯酸叔丁氧基乙酯、丙烯酸甲氧基丙酯、丙烯酸甲氧基丁酯等丙烯酸烷氧基烷基酯单体;甲基丙烯酸甲氧基甲酯、甲基丙烯酸甲氧基乙酯、甲基丙烯酸甲氧基丁酯、甲基丙烯酸乙氧基甲酯、甲基丙烯酸乙氧基乙酯、甲基丙烯酸乙氧基戊酯、甲基丙烯酸正丙氧基乙酯、甲基丙烯酸异丙氧基乙酯、甲基丙烯酸正丁氧基乙酯、甲基丙烯酸异丁氧基乙酯、甲基丙烯酸叔丁氧基乙酯、甲基丙烯酸甲氧基丙酯、甲基丙烯酸甲氧基丁酯等甲基丙烯酸烷氧基烷基酯单体等。

[0099] 在这些之中,作为 α,β -烯属不饱和单羧酸酯单体,从能够进一步提高分散稳定性、能够以更短的熟成时间成型为以更高的水平兼顾柔软性与撕裂强度、断裂伸长率等机械强度的浸渍成型体的观点出发,优选甲基丙烯酸酯单体和丙烯酸酯单体,更优选甲基丙烯酸烷基酯单体和丙烯酸烷基酯单体,进一步优选丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸丙酯,特别优选丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸乙酯,最优选丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯。

[0100] 作为 α,β -烯属不饱和多元羧酸单体,可举出:富马酸、马来酸等丁烯二酸;衣康酸、柠康酸、中康酸、戊烯二酸、烯丙基丙二酸、芸康酸等。此外,马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐等多元羧酸酐也会在共聚后使酸酐基团断裂而形成羧基,因此能够用作用于形成 α,β -烯属不饱和多元羧酸单体的单元的单体。

[0101] 作为形成 α,β -烯属不饱和多元羧酸的偏酯单体的 α,β -烯属不饱和多元羧酸,可举出与上述 α,β -烯属不饱和多元羧酸单体相同的 α,β -烯属不饱和多元羧酸。

[0102] 作为 α,β -烯属不饱和多元羧酸的偏酯单体,可举出:马来酸单甲酯、马来酸单乙酯、马来酸单丙酯、马来酸单正丁酯等马来酸单烷基酯;马来酸单环戊酯、马来酸单环己酯、马来酸单环庚酯等马来酸单环烷基酯;马来酸单甲基环戊酯、马来酸单乙基环己酯等马来酸单烷基环烷基酯;富马酸单甲酯、富马酸单乙酯、富马酸单丙酯、富马酸单正丁酯等富马酸单烷基酯;富马酸单环戊酯、富马酸单环己酯、富马酸单环庚酯等富马酸单环烷基酯;富马酸单甲基环戊酯、富马酸单乙基环己酯等富马酸单烷基环烷基酯;柠康酸单甲酯、柠康酸单乙酯、柠康酸单丙酯、柠康酸单正丁酯等柠康酸单烷基酯;柠康酸单环戊酯、柠康酸单环己酯、柠康酸单环庚酯等柠康酸单环烷基酯;柠康酸单甲基环戊酯、柠康酸单乙基环己酯等柠康酸单烷基环烷基酯;衣康酸单甲酯、衣康酸单乙酯、衣康酸单丙酯、衣康酸单正丁酯等衣康酸单烷基酯;衣康酸单环戊酯、衣康酸单环己酯、衣康酸单环庚酯等衣康酸单环烷基酯;衣康酸单甲基环戊酯、衣康酸单乙基环己酯等衣康酸单烷基环烷基酯等。

[0103] 碱溶性聚合物(B)中的、作为其它 α,β -烯属不饱和单体(b-ii)的单元的、具有羧基的单体(除 α,β -烯属不饱和单羧酸单体(b-i)以外的、具有羧基或羧基形成羧酸盐而成的基团的单体)的单元的含有比例在100重量%的全部单体单元中优选为5重量%以下,更优选为2重量%以下,进一步优选为1重量%以下。

[0104] 碱溶性聚合物(B)中的、作为其它 α,β -烯属不饱和单体(b-ii)的单元的具有羧基的单体的单元的含有比例相对于 α,β -烯属不饱和单羧酸单体(b-i)的单元的含有比例的重量比率优选为10/100以下,更优选为5/100以下,进一步优选为2/100以下。

[0105] 碱溶性聚合物(B)中的、作为其它 α,β -烯属不饱和单体(b-ii)的单元的、具有酸性基团的单体(除 α,β -烯属不饱和单羧酸单体(b-i)以外的、具有酸性基团或酸性基团形成盐而成的基团的单体)的单元的含有比例在100重量%的全部单体单元中优选为5重量%以下,更优选为2重量%以下,进一步优选为1重量%以下。

[0106] 碱溶性聚合物(B)中的、作为其它 α,β -烯属不饱和单体(b-ii)的单元的具有酸性基团的单体的单元的含有比例相对于 α,β -烯属不饱和单羧酸单体(b-i)的单元的含有比例的重量比率优选为10/100以下,更优选为5/100以下,进一步优选为2/100以下。

[0107] 碱溶性聚合物(B)优选包含不具有羧基的单体的单元、更优选包含不具有酸性基团的单体的单元作为其它 α,β -烯属不饱和单体(b-ii)的单元。具体而言,碱溶性聚合物(B)

更优选包含选自共轭二烯单体、乙烯基芳香族单体、 α,β -烯属不饱和单羧酸酯单体和羧酸的乙烯酯单体中的至少一种单体的单元、进一步优选包含 α,β -烯属不饱和单羧酸酯单体的单元作为其它 α,β -烯属不饱和单体 (b-ii) 的单元。通过使用包含上述的单体的单元的聚合物作为碱性聚合物 (B), 能够进一步提高分散稳定性, 能够以更短的熟成时间成型为以更高水平兼顾柔软性与撕裂强度、断裂伸长率等机械强度的浸渍成型体。

[0108] 此外, 碱性聚合物 (B) 优选包含两种以上的单体的单元作为其它 α,β -烯属不饱和单体 (b-ii) 的单元。当举出一个例子时, 碱性聚合物 (B) 优选除包含 α,β -烯属不饱和单羧酸单体 (b-i) 的单元之外, 还包含选自共轭二烯单体、乙烯基芳香族单体、 α,β -烯属不饱和单羧酸酯单体和羧酸的乙烯酯单体中的至少两种单体的单元作为其它 α,β -烯属不饱和单体 (b-ii) 的单元, 更优选除包含 α,β -烯属不饱和单羧酸单体 (b-i) 的单元之外, 还包含选自共轭二烯单体、乙烯基芳香族单体和羧酸的乙烯酯单体中的至少一种单体的单元、以及 α,β -烯属不饱和单羧酸酯单体的单元, 进一步优选除包含 α,β -烯属不饱和单羧酸单体 (b-i) 的单元之外, 还包含选自乙烯基芳香族单体和羧酸的乙烯酯单体中的至少一种单体的单元、以及 α,β -烯属不饱和单羧酸酯单体的单元, 特别优选除包含 α,β -烯属不饱和单羧酸单体 (b-i) 的单元之外, 还包含乙烯基芳香族单体的单元和 α,β -烯属不饱和单羧酸酯单体的单元。通过使用包含上述的单体的单元的聚合物作为碱性聚合物 (B), 能够进一步提高分散稳定性, 能够以更短的熟成时间成型为以更高水平兼顾柔软性与撕裂强度、断裂伸长率等机械强度的浸渍成型体。

[0109] 碱性聚合物 (B) 中的其它 α,β -烯属不饱和单体 (b-ii) 的单元的含有比例 (在包含两种以上的单体的单元作为其它 α,β -烯属不饱和单体 (b-ii) 的单元的情况下, 为其它 α,β -烯属不饱和单体 (b-ii) 的单元的合计的含有比例) 在100重量%的全部单体单元中为20~80重量%即可, 没有特别限定, 优选为35~75重量%, 更优选为45~70重量%, 进一步优选为55~65重量%。通过使其它 α,β -烯属不饱和单体 (b-ii) 的单元的含有比例在上述范围内, 能够进一步提高分散稳定性, 能够以更短的熟成时间成型为以更高水平兼顾柔软性与撕裂强度、断裂伸长率等机械强度的浸渍成型体。

[0110] 在碱性聚合物 (B) 包含 α,β -烯属不饱和单羧酸酯单体的单元的情况下, α,β -烯属不饱和单羧酸酯单体的单元的含有比例没有特别限定, 在100重量%的全部单体单元中优选为10~70重量%, 更优选为15~60重量%, 进一步优选为20~50重量%, 特别优选为25~40重量%。通过使 α,β -烯属不饱和单羧酸酯单体的单元的含有比例在上述范围内, 能够进一步提高分散稳定性, 或者能够以更高水平兼顾得到的浸渍成型体的柔软性与撕裂强度、断裂伸长率等机械强度。

[0111] 在碱性聚合物 (B) 包含 α,β -烯属不饱和单羧酸酯单体的单元的情况下, 碱性聚合物 (B) 中的 α,β -烯属不饱和单羧酸单体 (b-i) 的单元的含有比例与 α,β -烯属不饱和单羧酸酯单体的单元的含有比例的比率以“ α,β -烯属不饱和单羧酸单体 (b-i) 的单元的含有比例: α,β -烯属不饱和单羧酸酯单体的单元的含有比例”所表示的重量比计优选为100:10~100:400, 更优选为100:25~100:300, 进一步优选为100:40~100:200, 特别优选为100:50~100:100。

[0112] 碱性聚合物 (B) 中的共轭二烯单体的单元的含有比例没有特别限定, 在100重量%的全部单体单元中优选为40重量%以下, 更优选为30重量%以下, 进一步优选小于20

重量%，特别优选小于10重量%。通过使共轭二烯单体的单元的含有比例在上述范围内，能够进一步提高分散稳定性，或者能够以更高水平兼顾得到的浸渍成型体的柔软性与撕裂强度、断裂伸长率等机械强度。在碱性聚合物(B)包含共轭二烯单体的单元的情况下，共轭二烯单体的单元的含有比例的下限值没有特别限定，可以为例如1重量%以上。另一方面，在本发明的一个方式中，碱性聚合物(B)也可以实质上不包含共轭二烯单体的单元(具体而言，共轭二烯单体的单元的含有比例可以小于1重量%)。

[0113] 在碱性聚合物(B)包含共轭二烯单体的单元的情况下，碱性聚合物(B)中的、 α,β -烯属不饱和单羧酸单体(b-i)的单元的含有比例与共轭二烯单体的单元的含有比例的比率以“ α,β -烯属不饱和单羧酸单体(b-i)的单元的含有比例:共轭二烯单体的单元的含有比例”所表示的重量比计优选为100:1~100:200,更优选为100:5~100:150,进一步优选为100:10~100:100。

[0114] 在碱性聚合物(B)包含乙烯基芳香族单体的单元的情况下，乙烯基芳香族单体的单元的含有比例没有特别限定，在100重量%的全部单体单元中优选为10~50重量%，更优选为20~40重量%，进一步优选为25~35重量%。通过使乙烯基芳香族单体的单元的含有比例在上述范围内，能够进一步提高分散稳定性，或者能够以更高水平兼顾得到的浸渍成型体的柔软性与撕裂强度、断裂伸长率等机械强度。

[0115] 在碱性聚合物(B)包含乙烯基芳香族单体的单元的情况下，碱性聚合物(B)中的、 α,β -烯属不饱和单羧酸单体(b-i)的单元的含有比例与乙烯基芳香族单体的单元的含有比例的比率以“ α,β -烯属不饱和单羧酸单体(b-i)的单元的含有比例:乙烯基芳香族单体的单元的含有比例”所表示的重量比计优选为100:10~100:150,更优选为100:20~100:120,进一步优选为100:30~100:90,特别优选为100:50~100:70。

[0116] 在碱性聚合物(B)包含羧酸的乙烯酯单体的单元的情况下，羧酸的乙烯酯单体的单元的含有比例没有特别限定，在100重量%的全部单体单元中优选为5~40重量%，更优选为10~30重量%，进一步优选为15~25重量%。通过使羧酸的乙烯酯单体的单元的含有比例在上述范围内，能够进一步提高分散稳定性，或者能够以更高水平兼顾得到的浸渍成型体的柔软性与撕裂强度、断裂伸长率等机械强度。

[0117] 在碱性聚合物(B)包含羧酸的乙烯酯单体的单元的情况下，碱性聚合物(B)中的、 α,β -烯属不饱和单羧酸单体(b-i)的单元的含有比例与羧酸的乙烯酯单体的单元的含有比例的比率以“ α,β -烯属不饱和单羧酸单体(b-i)的单元的含有比例:羧酸的乙烯酯单体的单元的含有比例”所表示的重量比计优选为100:10~100:300,更优选为100:20~100:250,进一步优选为100:30~100:200,特别优选为100:50~100:150。

[0118] 碱性聚合物(B)对于碱性的水溶液显示溶解性或亲和性。具体而言，碱性聚合物(B)在浓度为3重量%且pH=8的水溶液或水性分散液的状态下优选显示小于0.3的吸光度。

[0119] 浓度为3重量%且pH=8的水溶液或水性分散液状态下的吸光度能够在温度25°C通过分光光度计作为波长为500nm时的吸光度进行测定。吸光度测定用的样品能够通过例如如下方式制备:以使碱性聚合物(B)的浓度成为3重量%的方式使碱性聚合物(B)溶解或分散在水中,并且以使pH成为8的方式添加硫酸、硝酸、氢氧化钠、氢氧化钾等pH调节剂。此外,在碱性聚合物(B)为水溶液或水性分散液(例如胶乳)状态的情况下,吸光度测

定用的样品能够通过例如如下方式制备:以使碱溶性聚合物(B)的浓度成为3重量%的方式稀释或浓缩碱溶性聚合物(B)的水溶液或水性分散液,并且以使pH成为8的方式适当添加pH调节剂。

[0120] 碱溶性聚合物(B)在浓度为3重量%且pH=8的水溶液或水性分散液的状态下优选显示小于0.3的吸光度,更优选显示0.15以下的吸光度,进一步优选显示0.1以下的吸光度,特别优选显示0.05以下的吸光度,最优选显示0.02以下的吸光度。期望对于pH=8以上的碱性的水溶液显示溶解性或亲和性。通过使用显示上述范围内的吸光度的聚合物作为碱溶性聚合物(B),能够进一步提高分散稳定性,或者能够以更高水平兼顾得到的浸渍成型体的柔软性与撕裂强度、断裂伸长率等机械强度。

[0121] 另一方面,碱溶性聚合物(B)优选在pH=6以下的酸性的pH范围内,对于水不显示溶解性或者不显示亲和性。

[0122] 碱溶性聚合物(B)的重均分子量以利用凝胶渗透色谱分析的标准聚苯乙烯换算计优选为20000~1000000,更优选为150000~600000,进一步优选为200000~350000。通过使碱溶性聚合物(B)的重均分子量在上述范围内,能够进一步提高分散稳定性,或者能够以更高水平兼顾得到的浸渍成型体的柔软性与撕裂强度、断裂伸长率等机械强度。

[0123] 本发明的胶乳组合物中的碱溶性聚合物(B)的含量相对于本发明的胶乳组合物所包含的100重量份的共轭二烯系聚合物(A)优选为0.1~3.0重量份,更优选为0.2~2.0重量份,进一步优选为0.3~1.5重量份。通过使碱溶性聚合物(B)的含量在上述范围,能够进一步提高分散稳定性,进而能够以更短的熟成时间成型为以更高水平兼顾柔软性与撕裂强度、断裂伸长率等机械强度的浸渍成型体。

[0124] 碱溶性聚合物(B)能够通过将包含 α,β -烯属不饱和单羧酸单体(b-i)和其它 α,β -烯属不饱和单体(b-ii)的单体混合物共聚来得到。聚合方法没有特别限定,优选乳液聚合方法。作为乳液聚合方法,能够采用以往公知的方法。

[0125] 在将包含 α,β -烯属不饱和单羧酸单体(b-i)和其它 α,β -烯属不饱和单体(b-ii)的单体混合物乳液聚合时,能够使用通常使用的乳化剂、聚合引发剂、分子量调节剂等聚合辅助材料。这些聚合辅助材料的添加方法没有特别限定,可以为初始阶段一次性添加法、分批添加法、连续添加法等中的任一种方法。

[0126] 作为乳化剂,没有特别限定,能够举出例如:聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯酚醚、聚氧乙烯烷基酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐烷基酯等非离子乳化剂;十二烷基苯磺酸钾、十二烷基苯磺酸钠等烷基苯磺酸盐、高级醇硫酸酯盐、烷基磺基琥珀酸盐等阴离子乳化剂;烷基三甲基氯化铵、二烷基氯化铵、苄基氯化铵等阳离子乳化剂; α,β -不饱和羧酸的磺基酯、 α,β -不饱和羧酸的硫酸酯、磺基烷基芳基醚等共聚性乳化剂等。其中,优选阴离子乳化剂,更优选烷基苯磺酸盐,特别优选十二烷基苯磺酸钾和十二烷基苯磺酸钠。这些乳化剂能够单独使用或者组合使用两种以上。乳化剂的使用量相对于100重量份的单体混合物优选为0.1~10重量份。

[0127] 作为聚合引发剂,没有特别限定,能够举出例如:过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸铵、过磷酸钾、过氧化氢等无机过氧化物;过氧化氢二异丙苯、氢过氧化枯烯、叔丁基过氧化氢、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢、2,5-二甲基己烷-2,5-二过氧化氢、二叔丁基过氧化物、过氧化二- α -异丙苯、过氧化乙酰、过氧化异丁酰、过氧化苯甲酰等有机过氧化物;偶氮二异丁

腈、偶氮二-2,4-二甲基戊腈、偶氮二异丁酸甲酯等偶氮化合物等。这些聚合引发剂能够分别单独使用或者组合使用两种以上。聚合引发剂的使用量相对于100重量份的单体混合物优选为0.01~10重量份,更优选为0.01~2重量份。

[0128] 此外,过氧化物引发剂能够以与还原剂的组合的方式用作氧化还原系聚合引发剂。作为该还原剂,没有特别限定,可举出:硫酸亚铁、环烷酸亚铜等含有处于还原状态的金属离子的化合物;甲磺酸钠等磺酸化合物;二甲基苯胺等胺化合物等。这些还原剂能够单独使用或者组合使用两种以上。还原剂的使用量相对于100重量份的过氧化物优选为3~1000重量份。

[0129] 进行乳液聚合时使用的的水的量相对于100重量份的使用的全部单体优选为80~600重量份,特别优选为100~200重量份。

[0130] 作为单体的添加方法,可举出例如:在反应容器中一次性添加使用的单体的方法;随着聚合的进行连续或间断地添加的方法;添加一部分单体使其反应至特定的转化率,之后连续或间断地添加剩余的单体而进行聚合的方法等;可以采用任一种方法。在将单体混合并连续或间断地添加的情况下,混合物的组成可以固定,或者也可以变化。此外,对于各单体,可以将使用的各种单体预先混合之后添加到反应容器中,或者也可以分别添加到反应容器中。进而,从稳定地进行乳液聚合的观点、能够以胶乳状态得到碱溶性聚合物(B)的观点出发,乳液聚合优选在pH=7以下的条件下进行,更优选在pH=2~5的条件下进行。

[0131] 进而,根据需要,也能够使用螯合剂、分散剂、pH调节剂、脱氧剂、粒径调节剂等聚合辅助材料,它们的种类、使用量均没有特别限定。

[0132] 进行乳液聚合时的聚合温度没有特别限定,通常为3~95℃,优选为5~60℃。聚合时间为5~40小时左右。

[0133] 如以上那样将单体混合物乳液聚合,在达到规定的聚合转化率的时刻将聚合体系冷却、或者添加聚合终止剂,终止聚合反应。终止聚合反应时的聚合转化率优选为90重量%以上,更优选为93重量%以上。

[0134] 作为聚合终止剂,没有特别限定,可举出例如羟基胺、羟基胺硫酸盐、二乙基羟基胺、羟基胺磺酸及其碱金属盐、二甲基二硫代氨基甲酸钠、氢醌衍生物、儿茶酚衍生物、以及羟基二甲基苯基硫代羧酸、羟基二乙基苯基二硫代羧酸、羟基二丁基苯基二硫代羧酸等芳香族羟基二硫代羧酸和它们的碱金属盐等。聚合终止剂的使用量相对于100重量份的单体混合物优选为0.05~2重量份。

[0135] 在终止聚合反应后,根据期望除去未反应的单体,调节固体成分浓度、pH,由此能够以胶乳状态得到碱溶性聚合物(B)。可以在这样得到的碱溶性聚合物(B)的胶乳中根据需要适当添加防老剂、防腐剂、抗菌剂、分散剂等。

[0136] <其它配合剂>

[0137] 此外,本发明的胶乳组合物优选进一步含有硫系硫化剂。作为硫系硫化剂,没有特别限定,可举出例如:粉末硫、升华硫、沉淀硫、胶体硫、表面处理硫、不溶性硫等硫;氯化硫、二氯化硫、二硫化吗啉、二硫化烷基酚、二硫化二己内酰胺(N,N'-二硫代-双(六氢-2H-氮杂卓-2-酮))、含磷多硫化物、高分子多硫化物、2-(4'-吗啉代二硫代)苯并噻唑等含硫化合物。在这些之中,能够优选使用硫。硫系硫化剂能够单独使用一种或者组合使用两种以上。

[0138] 硫系硫化剂的使用量没有特别限定,相对于胶乳组合物所包含的100重量份的共

轭二烯系聚合物(A)优选为0.1~10重量份,更优选为0.2~3重量份。通过使硫系硫化剂的含量在上述范围,能够以更高水平兼顾得到的浸渍成型体的柔软性与撕裂强度、断裂伸长率等机械强度。

[0139] 此外,也可以向胶乳组合物进一步添加硫化促进剂。作为硫化促进剂,能够使用在浸渍成型中通常使用的硫化促进剂,可举出例如:黄原酸、黄原酸盐、黄原酸二硫化物(两个黄原酸经由硫原子等而键合的化合物)、黄原酸多硫化物(三个以上的黄原酸经由硫原子等而键合的化合物)等黄原酸化合物;二乙基二硫代氨基甲酸、二丁基二硫代氨基甲酸、二-2-乙基己基二硫代氨基甲酸、二环己基二硫代氨基甲酸、二苯基二硫代氨基甲酸、二苄基二硫代氨基甲酸等二硫代氨基甲酸类和它们的锌盐;2-巯基苯并噻唑、2-巯基苯并噻唑锌、2-巯基噻唑啉、二硫化二苯并噻唑、2-(2,4-二硝基苯基硫代)苯并噻唑、2-(N,N-二乙基硫代氨基甲酰基硫代)苯并噻唑、2-(2,6-二甲基-4-吗啉代硫代)苯并噻唑、2-(4'-吗啉代二硫代)苯并噻唑、二硫化4-吗啉基-2-苯并噻唑、1,3-双(2-苯并噻唑基巯基甲基)脲等,从抑制产生迟发型过敏(IV型)的症状的观点出发,优选黄原酸化合物,更优选二异丙基黄原酸锌、二丁基黄原酸锌,特别优选二异丙基黄原酸锌。硫化促进剂能够单独使用一种或者组合使用两种以上。

[0140] 硫化促进剂的使用量相对于胶乳组合物所包含的100重量份的共轭二烯系聚合物(A)优选为0.05~5重量份,更优选为1~3重量份。通过使硫化促进剂的使用量在上述范围,能够以更高水平兼顾得到的浸渍成型体的柔软性与撕裂强度、断裂伸长率等机械强度。

[0141] 此外,可以在胶乳组合物中进一步添加氧化锌。氧化锌的使用量相对于胶乳组合物所包含的100重量份的共轭二烯系聚合物(A)优选为0.05~5重量份,更优选为1~3重量份。

[0142] 进而,能够在胶乳组合物中进一步根据需要配合:防老剂;分散剂;活化剂;炭黑,二氧化硅,滑石等补强剂;碳酸钙、黏土等填充剂;紫外线吸收剂;增塑剂等配合剂。

[0143] 作为本发明的胶乳组合物的制备方法,没有特别限定,可举出使用例如球磨机、捏合机、分散器等分散机来混合共轭二烯系聚合物(A)的胶乳、碱溶性聚合物(B)和根据需要使用的硫系硫化剂、硫化促进剂等配合剂的方法等。

[0144] 本发明的胶乳组合物优选是将共轭二烯系聚合物(A)的胶乳、碱溶性聚合物(B)的水溶液或水性分散液(例如胶乳)、根据需要使用的配合剂混合而成的胶乳组合物,更优选是将共轭二烯系聚合物(A)的胶乳、碱溶性聚合物(B)的水溶液、根据需要使用的配合剂混合而成的乳组合物。碱溶性聚合物(B)的水溶液或水性分散液的浓度优选为20~80重量%,更优选为30~75重量%,进一步优选为40~70重量%。此外,在使用碱溶性聚合物(B)的胶乳的情况下,碱溶性聚合物(B)的胶乳优选是在pH=6以下、体积平均粒径优选在60~200nm的范围内的碱溶性聚合物(B)的颗粒以分散的状态包含在作为介质的水中而构成的胶乳,优选是在pH=6以下的酸性的pH范围内、体积平均粒径在60~200nm的范围内的碱溶性聚合物(B)的颗粒以分散的状态包含在作为介质的水中而构成的胶乳。即,碱溶性聚合物(B)的胶乳优选:在pH=6以下、碱溶性聚合物(B)的颗粒以分散的状态包含在作为介质的水中,由此维持了胶乳状态,另一方面,在设为pH=8以上的情况下,碱溶性聚合物(B)的颗粒溶解于成为介质的水中或与成为介质的水水合,由此呈现水溶液的性质。另外,碱溶性聚合物(B)的胶乳的颗粒的体积平均粒径优选为60~130nm,更优选为60~100nm。

[0145] 此外,将上述各材料混合时,也可以以预先使用上述的分散机制成水性分散液的状态使用硫系硫化剂、硫化促进剂等配合剂。

[0146] 另外,在将胶乳组合物的pH设为6以下的情况下,碱溶性聚合物(B)优选在保持颗粒状态的状态下分散在作为介质的水中。另一方面,在将胶乳组合物的pH设为8以上的情况下,碱溶性聚合物(B)优选溶解于成为介质的水中或与成为介质的水水合。

[0147] 本发明的胶乳组合物的固体成分浓度没有特别限定,由于能够进一步提高分散稳定性,进而使浸渍成型时的膜厚的控制变良好,所以优选在15~50重量%的范围,更优选在35~45重量%的范围。

[0148] 本发明的胶乳组合物为了使得到的浸渍成型体的撕裂强度、断裂伸长率等机械强度充分,优选在供于浸渍成型之前进行熟成(也称为预硫化)。本发明的胶乳组合物除含有共轭二烯系聚合物(A)的胶乳之外,还含有以20~80重量%的比例包含 α,β -烯属不饱和单羧酸单体(b-i)的单元的碱溶性聚合物(B),因此即使在使熟成温度优选为15~35℃、更优选为20~27℃这样的比较低的温度,使熟成时间优选为8~72小时、更优选为8~48小时的情况下,也能够得到撕裂强度优异的浸渍成型体。另外,从即使通过较低温度且较短时间的熟成也能够更适当地得到撕裂强度、断裂伸长率等机械强度优异的浸渍成型体的观点出发,熟成优选以将胶乳组合物的pH设为8以上状态、即碱溶性聚合物(B)溶解于成为介质的水中或与成为介质的水水合的状态进行。

[0149] <浸渍成型体>

[0150] 本发明的浸渍成型体是通过将上述本发明的胶乳组合物进行浸渍成型而得到的膜状的成型体。浸渍成型是将模具浸渍在胶乳组合物中,使该组合物沉积于模具的表面,接着将模具从该组合物中提起,然后使沉积于模具的表面的该组合物干燥的方法。另外,浸渍于胶乳组合物之前的模具可以进行预热。此外,在将模具浸渍于胶乳组合物之前或者将模具从胶乳组合物中提起之后,能够根据需要使用凝固剂。

[0151] 作为凝固剂的使用方法的具体例,包括如下方法:将浸渍于胶乳组合物之前的模具浸渍于凝固剂的溶液并使凝固剂附着于模具的方法(阳极凝结浸渍法);将沉积有胶乳组合物的模具浸渍于凝固剂溶液的方法(迪克(Teague)凝结浸渍法)等;从可得到厚度不均少的浸渍成型体的方面出发,优选阳极凝结浸渍法。

[0152] 作为凝固剂的具体例,可举出:氯化钡、氯化钙、氯化镁、氯化锌、氯化铝等卤化金属;硝酸钡、硝酸钙、硝酸锌等硝酸盐;乙酸钡、乙酸钙、乙酸锌等乙酸盐;硫酸钙、硫酸镁、硫酸铝等硫酸盐;等水溶性多价金属盐。其中,优选钙盐,更优选硝酸钙。这些水溶性多价金属盐能够单独使用一种或者并用两种以上。

[0153] 凝固剂通常能够以水、醇或它们的混合物的溶液的形式使用,优选以水溶液的状态使用。该水溶液还可以含有甲醇、乙醇等水溶性有机溶剂、非离子表面活性剂。凝固剂的浓度根据水溶性多价金属盐的种类而不同,优选为5~50重量%,更优选为10~30重量%。

[0154] 在将模具从胶乳组合物中提起之后,通常进行加热使形成在模具上的沉积物干燥。干燥条件适当选择即可。

[0155] 接着,进行加热,使形成在模具上的浸渍成型层交联。浸渍成型层的交联通常能够通过80~150℃的温度实施优选为10~130分钟的加热处理来进行。作为加热的方法,能够采用利用红外线、加热空气的外部加热或者利用高频波的内部加热的方法。尤其优选利

用加热空气的外部加热。另外,可以在实施加热处理之前,将浸渍成型层浸渍于水、优选为30~70℃的温水中浸渍1~60分钟左右,除去水溶性杂质(例如剩余的乳化剂、凝固剂等)。水溶性杂质的除去操作可以在加热处理浸渍成型层之后进行,从能够更有效地除去水溶性杂质的方面出发,优选在加热处理之前进行。

[0156] 然后,通过使浸渍成型层从浸渍成型用模具脱离,可得到浸渍成型体。作为脱离方法,能够采用用手从成型用模具剥离,或者通过水压、压缩空气的压力进行剥离的方法。另外,可以在脱离后进一步在60~120℃的温度进行10~120分钟的加热处理。

[0157] 浸渍成型体的膜厚优选为0.03~0.50mm,更优选为0.05~0.40mm,特别优选为0.08~0.30mm。

[0158] 本发明的浸渍成型体是使用上述本发明的胶乳组合而得到的,因此具有优异的柔软性和撕裂强度,例如能够特别适合用作手套。在浸渍成型体为手套的情况下,为了防止浸渍成型体彼此的接触面处的密合,使穿脱时的滑动良好,可以将滑石、碳酸钙等无机微粒或淀粉颗粒等有机微粒散布在手套表面,也可以在手套表面形成含有微粒的弹性体层,还可以将手套的表面层氯化。

[0159] 此外,本发明的浸渍成型体除了能够用于上述手套以外,还能够用于:奶瓶用奶嘴、玻璃吸管、管、冷水垫、充气气囊、医用导管、避孕套等医疗用品;气球、人偶、球等玩具;加压成型用袋、气体储存用袋等工业用品;指套等。

[0160] 实施例

[0161] 以下,通过实施例对本发明进行详细说明,但本发明并不限于这些实施例。另外,只要没有特别说明,以下的“份”为重量基准。另外,各种物性如以下那样进行测定。

[0162] <固体成分浓度>

[0163] 在铝盘(重量:X1)中精确称量2g的试样(重量:X2),使其在105℃的热风干燥器内干燥2小时。接着,在干燥器内冷却之后,连同铝盘一起测定重量(重量:X3),按照下述计算式算出固体成分浓度。

[0164] 固体成分浓度(重量%) = $(X3 - X1) \times 100 / X2$

[0165] <体积平均粒径>

[0166] 使用激光折射式粒度分布测定装置(商品名“SALD2200”,株式会社岛津制作所制)来测定构成胶乳的聚合物颗粒的体积平均粒径。

[0167] <浓度为3重量%且pH=8时的吸光度>

[0168] 各合成例中合成的各聚合物在浓度为3重量%且pH=8的水溶液或水性分散液的状态下的吸光度通过以下的方法进行测定。即,分别对各合成例中合成的各聚合物的胶乳、水溶液或水性分散液添加水和作为pH调节剂的氢氧化钾水溶液,调节聚合物的浓度和pH,得到浓度为3重量%且pH=8的测定用样品。在温度25℃通过分光光度计对得到的测定用样品测定波长为500nm时的吸光度。

[0169] <熟成后的凝聚物量>

[0170] 在25℃、48小时的条件下对胶乳组合进行熟成,使用预先测定了重量的200目不锈钢制金属网(重量:C)来过滤熟成后的胶乳组合(固体成分浓度:D重量%,重量:E)。在105℃的干燥机内使该金属网干燥2小时以上之后,测定干燥后的金属网的重量(重量:F)。接着,按照下式求出凝聚物量(重量%)。另外,在表2中,关于熟成后的凝聚物量,“<0.1”是

指凝聚物量小于0.1重量%。熟成后的凝聚物量越少,则能够判断胶乳组合物分散稳定性越优异。

[0171] 凝聚物量 = $[(F-C)/(D \times E)] \times 10000$ (重量%)

[0172] <达到最大强度的熟成时间>

[0173] 在25℃对胶乳组合物进行熟成,测定熟成时间与得到的浸渍成型体的拉伸强度成为最大的时间的关系,由此求出达到最大强度的熟成时间。具体而言,在熟成开始后,每隔24小时进行采样,由此得到使熟成时间变化的熟成后的胶乳组合物。分别使用使熟成时间变化的熟成后的胶乳组合物,与后述的实施例1同样地制造浸渍成型体。通过下述方法对得到的浸渍成型体进行拉伸强度的测定,由此求出拉伸强度成为最大所需的熟成时间,将其作为达到最大强度的熟成时间。达到最大强度的熟成时间越短,则能够判断生产率越优异。

[0174] 拉伸强度的具体的测定方法如下所示。即,首先,基于ASTM D412,用哑铃裁刀(商品名“Super Dumbbell (型号:SDMK-100C)”,DUMBBELL CO., LTD.制)冲裁浸渍成型体,制作拉伸强度测定用试验片。用TENSILON万能试验机(商品名“RTG-1210”,株式会社Orientec制)以拉伸速度500mm/分钟拉伸该试验片,测定即将断裂之前的拉伸强度(单位:MPa)。

[0175] <500%模量、撕裂强度和断裂伸长率>

[0176] 基于ASTM D624-00,将浸渍成型体放置在23℃、相对湿度50%的恒温恒湿室内24小时以上之后,用哑铃裁刀(商品名“Die C”,DUMBBELL CO., LTD.制)冲裁,制作试验片。用TENSILON万能试验机(商品名“RTG-1210”,株式会社A&D制)以拉伸速度500mm/分钟拉伸该试验片,测定500%模量(单位:MPa)、撕裂强度(单位:N/mm)和断裂伸长率(单位:%)。500%模量越小,则能够判断柔软性越优异,撕裂强度越高并且断裂伸长率越大,则能够判断机械强度越优异。

[0177] <合成例1>

[0178] (共轭二烯系聚合物(合成聚异戊二烯)(A-1)的胶乳的制造)

[0179] 将合成聚异戊二烯(商品名“NIPOL IR2200L”,日本瑞翁株式会社制)与正己烷(沸点:69℃)混合,一边搅拌一边将温度升温至60℃进行溶解,制备合成聚异戊二烯浓度为15重量%的合成聚异戊二烯的正己烷溶液(a)。

[0180] 另一方面,将松香酸钾添加到水中,将温度升温至60℃进行溶解,制备浓度为1.5重量%的乳化剂水溶液(b)。

[0181] 接着,使用混合机(产品名“Multi Line Mixer MS26-MMR-5.5L”,佐竹化学机械工业株式会社制)混合上述得到的合成聚异戊二烯的正己烷溶液(a)、乳化剂水溶液(b)、十二烷基苯磺酸钠。混合比率设为相对于合成聚异戊二烯的正己烷溶液(a)中的100份的合成聚异戊二烯,乳化剂水溶液(b)中的松香酸钾为10份、十二烷基苯磺酸钠为5份的比率。接着,使用乳化装置(产品名“Cavitron CD1020”,太平洋机工株式会社制)以转速6000rpm进行混合和乳化,由此得到乳化分散液(c)。另外,此时,合成聚异戊二烯的正己烷溶液(a)与乳化剂水溶液(b)的合计的进料流速设为2000kg/小时,温度设为60℃,背压(表压)设为0.5MPa。

[0182] 接着,使得到的乳化分散液(c)在-0.01 ~ -0.09MPa(表压)的减压下升温至80℃,蒸馏除去正己烷,得到合成聚异戊二烯的水分散液(d)。此时,以使消泡剂(商品名“SM5515”,道康宁东丽株式会社制)相对于乳化分散液(c)中的合成聚异戊二烯成为300重量ppm的量的方式一边喷雾一边连续添加。另外,在蒸馏除去正己烷时,以乳化分散液(c)成

为罐的容积的70体积%以下的方式进行调节,并且使用三级的倾斜桨叶片作为搅拌叶片,以60rpm缓慢地实施搅拌。

[0183] 然后,在正己烷的蒸馏除去完成之后,使用连续离心分离机(产品名“SRG610”,阿法拉伐公司制)以8000~9000G将得到的合成聚异戊二烯的水分散液(d)进行离心分离,由此进行浓缩,得到作为轻液的固体成分浓度为60重量%的共轭二烯系聚合物(合成聚异戊二烯)(A-1)的胶乳(pH=10.0)。另外,离心分离的条件是离心分离前的水分散液(d)的固体成分浓度设为8重量%,连续离心分离时的流速设为1300kg/小时,离心分离机的背压(表压)设为0.1MPa。对于得到的共轭二烯系聚合物(合成聚异戊二烯)(A-1),按照上述方法进行测定,结果是浓度为3重量%且pH=8时的吸光度为1.699,体积平均粒径为980nm。

[0184] <合成例2>

[0185] (共轭二烯系聚合物(酸改性聚异戊二烯)(A-2)的胶乳的制造)

[0186] 将相对于上述合成例1中得到的共轭二烯系聚合物(合成聚异戊二烯)(A-1)的胶乳中的100份的合成聚异戊二烯为0.8份的作为分散剂的 β -萘磺酸甲醛缩合物的钠盐(商品名“Demol T-45”,花王株式会社制)用相对于100份的共轭二烯系聚合物(合成聚异戊二烯)(A-1)为4份的蒸馏水进行稀释,历时5分钟将得到的产物添加到氮置换后的带搅拌机的反应容器中。接着,将3份的作为含羧基化合物的甲基丙烯酸与16份的蒸馏水混合来制备甲基丙烯酸稀溶液,历时30分钟添加到反应容器内。接着,在将相对于共轭二烯系聚合物(合成聚异戊二烯)(A-1)的胶乳中的100份的合成聚异戊二烯为130份的蒸馏水添加到反应容器内之后,将共轭二烯系聚合物(合成聚异戊二烯)(A-1)的胶乳加入反应容器内,一边搅拌一边将温度升温至30℃。

[0187] 进而,使用另一容器制备由7份的蒸馏水、0.32份的甲醛次硫酸氢钠(商品名“SFS”,三菱瓦斯化学株式会社制)、0.01份的乙二胺四乙酸Fe/Na盐(商品名“Chelest Fe”,中部Chelest株式会社制)构成的溶液(e)。在将0.5份的1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢(商品名“PEROCTA H”,日本油脂株式会社制)添加到反应容器内之后,将溶液(e)添加到反应容器内,在30℃使其反应1小时,进一步继续搅拌1小时。对得到的反应液进一步添加5重量%的氢氧化钾水溶液,调节为pH=8.2后,通过离心分离机进行浓缩,由此得到固体成分浓度为57.0重量%的共轭二烯系聚合物(酸改性聚异戊二烯)(A-2)的胶乳(pH=8.1)。对于得到的共轭二烯系聚合物(酸改性聚异戊二烯)(A-2)的胶乳,按照上述方法进行测定,结果是改性率(接枝率)为0.3重量%,浓度为3重量%且pH=8时的吸光度为1.523,体积平均粒径为100nm。

[0188] <合成例3>

[0189] (碱溶性聚合物(甲基丙烯酸/丙烯酸乙酯/苯乙烯共聚物)(B-1)的水溶液的制造)

[0190] 在29.0份的去离子水中混合由40份的甲基丙烯酸、30份的丙烯酸乙酯、28份的苯乙烯构成的单体混合物、以及0.4份的十二烷基苯磺酸钠(花王株式会社制:NEOPELEX G15)和0.5份的聚氧乙烯月桂醚(花王株式会社制:EMULGEN 120),并进行搅拌,得到单体混合物。

[0191] 接着,在上述之外准备具有回流冷却器、滴加漏斗、温度计、氮吹入口和搅拌机的玻璃制反应容器,在该玻璃制反应容器中加入43.0份的去离子水和0.04份的十二烷基苯磺酸钠(花王株式会社制:NEOPELEX G15)、以及0.06份的聚氧乙烯月桂醚(花王株式会社制:

EMULGEN 120),一边搅拌一边将温度升温至80℃。然后在维持80℃的状态下添加溶解于5.7份的去离子水中的0.3份的过硫酸铵,接着,历时4小时慢慢添加上述得到的单体混合物。在添加结束后,进一步继续搅拌4小时之后,进行冷却而终止反应,添加氢氧化钾水溶液,由此得到固体成分浓度为55重量%、pH=8的碱溶性聚合物(甲基丙烯酸/丙烯酸乙酯/苯乙烯共聚物)(B-1)的水溶液。对于得到的碱溶性聚合物(甲基丙烯酸/丙烯酸乙酯/苯乙烯共聚物)(B-1)的水溶液,按照上述方法进行测定,结果浓度为3重量%且pH=8时的吸光度如表1所示。得到的碱溶性聚合物(甲基丙烯酸/丙烯酸乙酯/苯乙烯共聚物)(B-1)的各单体单元量可以说与进料量大致相同。

[0192] <合成例4>

[0193] (碱溶性聚合物(甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸/乙酸乙烯酯共聚物)(B-2)的水溶液的制造)

[0194] 作为单体混合物,使用由60份的甲基丙烯酸甲酯、20份的甲基丙烯酸和20份的乙酸乙烯酯构成的单体混合物,除此以外,与合成例3同样地进行,得到固体成分浓度为55重量%、pH=8的碱溶性聚合物(甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸/乙酸乙烯酯共聚物)(B-2)的水溶液。对于得到的碱溶性聚合物(甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸/乙酸乙烯酯共聚物)(B-2)的水溶液,按照上述方法进行测定,结果浓度为3重量%且pH=8时的吸光度如表1所示。

[0195] <合成例5>

[0196] (碱溶性聚合物(甲基丙烯酸/苯乙烯/丙烯酸乙酯共聚物)(B-3)的水溶液的制造)

[0197] 作为单体混合物,使用由40份的甲基丙烯酸、30份的苯乙烯和28份的丙烯酸乙酯构成的单体混合物,除此以外,与合成例3同样地进行,得到固体成分浓度为55重量%、pH=8的碱溶性聚合物(甲基丙烯酸/苯乙烯/丙烯酸乙酯共聚物)(B-3)的水溶液。对于得到的碱溶性聚合物(甲基丙烯酸/苯乙烯/丙烯酸乙酯共聚物)(B-3)的水溶液,按照上述方法进行测定,结果浓度为3重量%且pH=8时的吸光度如表1所示。

[0198] <合成例6>

[0199] (碱溶性聚合物(甲基丙烯酸/异戊二烯/甲基丙烯酸甲酯共聚物)(B-4)的水溶液的制造)

[0200] 使用具有搅拌装置的耐压容器作为单体混合物制备容器,作为单体混合物,使用由40份的甲基丙烯酸、30份的异戊二烯、28份的甲基丙烯酸甲酯构成的单体混合物,使用具有搅拌装置的耐压反应器作为反应容器,除此以外,与合成例3同样地进行,得到固体成分浓度为55重量%、pH=8的碱溶性聚合物(甲基丙烯酸/异戊二烯/甲基丙烯酸甲酯共聚物)(B-4)的水溶液。对于碱溶性聚合物(甲基丙烯酸/异戊二烯/甲基丙烯酸甲酯共聚物)(B-4)的水溶液,按照上述方法进行测定,结果浓度为3重量%且pH=8时的吸光度如表1所示。

[0201] <合成例7>

[0202] (共轭二烯系聚合物(异戊二烯/甲基丙烯酸共聚物)(A-3)的胶乳的制造)

[0203] 不使用甲基丙烯酸甲酯,将甲基丙烯酸的使用量从40份变更为5份,将异戊二烯的使用量从30份变更为95份,除此以外,与合成例6同样地进行,得到固体成分浓度为55重量%、pH=8的共轭二烯系聚合物(异戊二烯/甲基丙烯酸共聚物)(A-3)的胶乳。对于共轭二烯系聚合物(异戊二烯/甲基丙烯酸共聚物)(A-3)的胶乳,按照上述方法进行测定,结果是浓度为3重量%且pH=8时的吸光度为1.523。

[0204] [表1]

[0205]

表1

碱性聚合物 (B)	单体组成 (重量%)					浓度为3重量%且pH=8时的吸光度
	MAA	ST	EA	VAc	IP	MMA
(B-1)	40.8	28.6	30.6	0	0	0
(B-2)	20	0	0	20	0	60
(B-3)	40.8	30.6	28.6	0	0	0
(B-4)	40.8	0	0	0	30.6	28.6

MAA: 甲基丙烯酸
ST: 苯乙烯
EA: 丙烯酸乙酯
VAc: 乙酸乙酯
IP: 异戊二烯
MMA: 甲基丙烯酸甲酯

[0206] <实施例1>

[0207] (胶乳组合物的制备)

[0208] 对合成例2中得到的共轭二烯系聚合物(酸改性聚异戊二烯) (A-2) 的胶乳添加合成例3中得到的碱性聚合物(甲基丙烯酸/丙烯酸乙酯/苯乙烯共聚物) (B-1) 的水溶液。其添加量设为,相对于共轭二烯系聚合物(酸改性聚异戊二烯) (A-2) 的胶乳中的100份的共轭二烯系聚合物(酸改性聚异戊二烯) (A-2) ,碱性聚合物(甲基丙烯酸/丙烯酸乙酯/苯乙烯共聚物) (B-1) 的水溶液中的碱性聚合物(甲基丙烯酸/丙烯酸乙酯/苯乙烯共聚物) (B-1) 成为0.8份的量。然后,一边搅拌得到的混合物,一边添加相对于混合物中的100份的共轭二烯系聚合物(酸改性聚异戊二烯) (A-2) 以固体成分换算计为1.5份的氧化锌、1.0份的硫、2份的防老剂(商品名“Wingstay L”,中京油脂株式会社制) 和2.5份的二异丙基黄原酸锌(交

联促进剂),由此得到 $\text{pH}=8.3$ 的胶乳组合物。使用得到的胶乳组合物来测定熟成后的凝聚物量和达到最大强度的熟成时间。

[0209] (胶乳组合物的熟成)

[0210] 然后,将得到的胶乳组合物加入到 25°C 的恒温槽中,使其熟成48小时。

[0211] (浸渍成型体的制造)

[0212] 清洗市售的陶瓷制手形模具(神钢株式会社制),在 70°C 的烘箱内进行预加热之后,在含有18重量%的硝酸钙和0.05重量%的聚氧乙烯月桂醚(商品名“EMULGEN 109P”,花王株式会社制)的凝固剂水溶液中浸渍5秒,从凝固剂水溶液中取出。接着,将手形模具在 70°C 的烘箱内干燥30分钟以上,由此使凝固剂附着于手形模具,通过凝固剂被覆手形模具。之后,从烘箱中取出被凝固剂被覆的手形模具,在上述得到的熟成后的胶乳组合物中浸渍10秒。接着,将该手形模具在室温风干10分钟之后,浸渍在 60°C 的温水中5分钟,使水溶性杂质溶出,在手形模具形成浸渍成型层。之后,通过烘箱在温度 120°C 、30分钟的条件加热形成于手形模具的浸渍成型层,由此使其硫化后,冷却至室温,在散布滑石之后从手形模具剥离,得到手套形状的浸渍成型体。然后,对于得到的浸渍成型体,按照上述方法测定500%模量、撕裂强度和断裂伸长率。结果示于表2中。

[0213] <实施例2~5>

[0214] 如表1所示那样变更碱溶性聚合物(B)的种类和配合量,除此以外,与实施例1同样地制备胶乳组合物。使用得到的胶乳组合物与实施例1同样地进行测定。进而,使用得到的胶乳组合物,除此以外,与实施例1同样地进行熟成和浸渍成型,同样地进行测定。结果示于表2中。

[0215] <实施例6>

[0216] 将共轭二烯聚合物(A)的胶乳的种类设为如表1所示,将胶乳组合物的制备中使用的硫化促进剂变更为0.3份的二乙基二硫代氨基甲酸锌、0.5份的二丁基二硫代氨基甲酸锌、0.7份的2-巯基苯并噻唑锌盐,除此以外,与实施例1同样地制备胶乳组合物。使用得到的胶乳组合物与实施例1同样地进行测定。进而,使用得到的胶乳组合物,除此以外,与实施例1同样地进行熟成和浸渍成型,同样地进行测定。结果示于表2中。

[0217] <比较例1~3>

[0218] (分散剂的水性分散液的制备)

[0219] 对苯乙烯-马来酸单仲丁酯-马来酸单甲酯聚合物(商品名“Scripset 550”,Hercules公司制)使用氢氧化钠,将聚合物中的羧基100%中和,制备包含上述聚合物的钠盐作为分散剂的分散剂的水性分散液(浓度10重量%)。另外,对于分散剂的水性分散液,按照上述方法测定,结果是浓度为3重量%且 $\text{pH}=8$ 时的吸光度为0.88。

[0220] 将共轭二烯聚合物(A)的胶乳的种类设为如表1所示,并且以分散剂量相对于100份的共轭二烯聚合物(A)成为表1所示的量的方式使用上述制备的分散剂的水性分散液来代替碱溶性聚合物(甲基丙烯酸/丙烯酸乙酯/苯乙烯共聚物)(B-1)的水溶液,除此以外,与实施例1同样地制备胶乳组合物。使用得到的胶乳组合物与实施例1同样地进行测定。进而,使用得到的胶乳组合物,除此以外,与实施例1同样地进行熟成和浸渍成型,同样地进行测定。结果示于表2中。

[0221] <比较例4>

[0222] 未使用碱溶性聚合物(甲基丙烯酸/丙烯酸乙酯/苯乙烯共聚物)(B-1)的水溶液,除此以外,与实施例1同样地制备胶乳组合物,进行熟成和浸渍成型,与实施例1同样地进行测定。结果示于表2中。

[0223] <比较例5>

[0224] 将共轭二烯聚合物(A)的胶乳的种类设为如表1所示,除此以外,与比较例4同样地制备胶乳组合物。使用得到的胶乳组合物与实施例1同样地进行测定。进而,使用得到的胶乳组合物,除此以外,与实施例1同样地进行熟成和浸渍成型,结果是在从手形模具剥离硫化后的浸渍成型层时,硫化后的浸渍成型层破裂,未能得到手套形状的浸渍成型体。

[0225] <比较例6>

[0226] 一边搅拌碱溶性聚合物(甲基丙烯酸/异戊二烯/甲基丙烯酸甲酯共聚物)(B-4)的水溶液,一边添加相对于100份的水溶液中的碱溶性聚合物(甲基丙烯酸/异戊二烯/甲基丙烯酸甲酯共聚物)(B-4)以固体成分换算计为1.5份的氧化锌、1.5份的硫、2份的防老剂(商品名“WingstayL”,中京油脂株式会社制)和2份的二异丙基黄原酸锌(交联促进剂),适量添加作为pH调节剂的氢氧化钾水溶液,由此得到pH=10.1的组合物。使用上述得到的组合物来代替胶乳组合物,除此以外,与实施例1同样地测定熟成后的凝聚物量。结果示于表2中。

[0227] 此外,使用上述得到的组合物来代替胶乳组合物,除此以外,与实施例1同样地进行熟成和浸渍成型,结果是在从手形模具剥离硫化后的浸渍成型层时,硫化后的浸渍成型层破裂,未能得到手套形状的浸渍成型体。

[0228] <比较例7>

[0229] 使用共轭二烯系聚合物(合成聚异戊二烯)(A-1)的胶乳来代替共轭二烯系聚合物(酸改性聚异戊二烯)(A-2)的胶乳,使用共轭二烯系聚合物(异戊二烯/甲基丙烯酸共聚物)(A-3)的胶乳来代替碱溶性聚合物(甲基丙烯酸/丙烯酸乙酯/苯乙烯共聚物)(B-1)的水溶液,并且将胶的组合物的制备中使用的硫化促进剂变更为0.3份的二乙基二硫代氨基甲酸锌、0.5份的二丁基二硫代氨基甲酸锌、0.7份的2-巯基苯并噻唑锌盐,除此以外,与实施例1同样地制备胶乳组合物。使用得到的胶乳组合物与实施例1同样地进行测定。进而,使用得到的胶乳组合物,除此以外,与实施例1同样地进行熟成和浸渍成型,同样地进行测定。结果示于表2中。

[0230] [表2]

[0231]

表2

	胶乳组合物				分散剂等		胶乳组合物		浸渍成型体的评价	
	共轭二烯系聚合物(A)的胶乳		碱性聚合物(B)		种类	配合量 份	种类	配合量 份	熟成后的 凝聚物量 重量%	达到最大强度 的熟成时间 小时
	聚合物的种类	配合量 份	种类	配合量 份						
实施例1	(A-2)	100	(B-1)	0.8	-	0	-	0	<0.1	24
实施例2	(A-2)	100	(B-1)	0.4	-	0	-	0	<0.1	24
实施例3	(A-2)	100	(B-2)	0.8	-	0	-	0	<0.1	24
实施例4	(A-2)	100	(B-3)	0.8	-	0	-	0	<0.1	24
实施例5	(A-2)	100	(B-4)	0.8	-	0	-	0	<0.1	24
实施例6	(A-1)	100	(B-1)	0.8	-	0	-	0	<0.1	48
比较例1	(A-2)	100	-	0	分散剂*	0.8	-	0	<0.1	24
比较例2	(A-2)	100	-	0	分散剂*	0.4	-	0	<0.1	72
比较例3	(A-1)	100	-	0	分散剂*	0.8	-	0	<0.1	168
比较例4	(A-2)	100	-	0	-	0	-	0	2.6	48
比较例5	(A-3)	100	-	0	-	0	-	0	<0.1	不能测定
比较例6	-	0	(B-4)	100	-	0	-	0	<0.1	不能测定
比较例7	(A-1)	100	-	0	共轭二烯系聚合物(A-3)	0.8	-	0	<0.1	<24
									1.1	12.4
										1110

表中，“分散剂*”表示苯乙烯-马来酸单仲丁酯-马来酸单甲酯聚合物的钠盐。

[0232] 如表2所示,对于含有共轭二烯系聚合物(A)的胶乳、以及以20~80重量%的比例包含 α,β -烯属不饱和单羧酸单体(b-i)的单元的碱性聚合物(B)的胶乳组合物,其熟成后

的凝聚物量少,分散稳定性优异,并且达到最大强度的熟成时间短,因此即使通过比较短的熟成时间的熟成也能够显现充分的机械强度。进而,得到的浸渍成型体具有优异的柔软性和撕裂强度(实施例1~6)。

[0233] 另一方面,在使用不具有碱溶性的聚合物(苯乙烯-马来酸单仲丁酯-马来酸单甲酯聚合物或共轭二烯系聚合物(异戊二烯/甲基丙烯酸共聚物)(A-3))来代替碱溶性共轭二烯系聚合物(B)的情况下,结果是得到的浸渍成型体的柔软性变差(比较例1、2),或者达到最大强度的熟成时间变长(比较例2、3),或者通过比较短的熟成时间的熟成不能显现充分的机械强度(比较例3、7)。

[0234] 此外,在仅使用共轭二烯系聚合物(A)作为聚合物成分而不使用碱溶性共轭二烯系聚合物(B)的情况下,结果是熟成后的凝聚物量多,分散稳定性差(比较例4),不能形成浸渍成型层(比较例5)。

[0235] 进而,在仅使用碱溶性共轭二烯系聚合物(B)作为聚合物成分而不使用共轭二烯系聚合物(A)的情况下,结果是不能形成浸渍成型层(比较例6)。