

(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
2022年2月3日(03.02.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/024672 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 21/02 (2006.01) *C08L 7/02* (2006.01)
C08K 5/13 (2006.01) *C08L 9/10* (2006.01)
C08K 5/3495 (2006.01) *C08L 13/02* (2006.01)
C08K 5/38 (2006.01)

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/025192

(22) 国際出願日: 2021年7月2日(02.07.2021)

(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 2020-128533 2020年7月29日(29.07.2020) JP

(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, 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).

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: 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, IT, 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,

(54) Title: FILM MOLDED BODY

(54) 発明の名称: 膜成形体

(57) Abstract: The present invention provides a film molded body which is obtained using a latex composition that contains a latex of a conjugated diene polymer, a sulfur-based vulcanizing agent, a vulcanization accelerator and an anti-aging agent, and which has a thickness of from 20 μm to 300 μm , wherein: the anti-aging agent is composed of at least one agent that is selected from among phenolic anti-aging agents and quinoline-based anti-aging agents; and the molecular weight of the anti-aging agent is from 300 to 600.

(57) 要約: 共役ジエン系重合体のラテックスと、硫黄系加硫剤と、加硫促進剤と、老化防止剤と、を含有するラテックス組成物を用いて得られる、厚み20~300 μm の膜成形体であって、前記老化防止剤が、フェノール系老化防止剤およびキノリン系老化防止剤から選択される少なくとも1種であり、前記老化防止剤の分子量が300~600である膜成形体を提供する。



WO 2022/024672 A1

明 細 書

発明の名称：膜成形体

技術分野

[0001] 本発明は、膜成形体に関する。

背景技術

[0002] 従来、ゴムラテックスを含有するディップ成形用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などの膜成形体が得られることが知られている。ディップ成形体などの膜成形体は、これらの用途に好適に用いることができるという観点から、引張強度に優れていることが求められている。

[0003] たとえば、特許文献1には、合成ポリイソプレンラテックス、硫黄系加硫剤、酸化亜鉛、加硫促進剤、特定の分散剤、及び、特定量のジチオカルバミン酸類の一価の塩を含有するディップ成形用組成物をディップ成形して得られるディップ成形体が開示されている。特許文献1の技術により、引張強度に優れたディップ成形体を得ることができる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2011-219543号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 一方で、近年、ディップ成形体などの膜成形体への要求特性が厳しくなっており、高温（たとえば、70℃程度）で保存した場合における機械的強度の低下が抑制されたディップ成形体などの膜成形体が求められている。本発明は、このような実状に鑑みてなされたものであり、高温で保存した場合における機械的強度の低下が抑制された膜成形体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] 本発明者は、上記目的を達成するために鋭意研究した結果、共役ジエン系重合体のラテックスと、架橋剤と、架橋促進剤と、特定の構造および分子量を有する老化防止剤とを含有するラテックス組成物を用いて得られる膜成形体により、高温で保存した場合における機械的強度の低下を抑制することが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、共役ジエン系重合体のラテックスと、硫黄系加硫剤と、加硫促進剤と、老化防止剤と、を含有するラテックス組成物を用いて得られる、厚み20～300 μ mの膜成形体であって、前記老化防止剤が、フェノール系老化防止剤およびキノリン系老化防止剤から選択される少なくとも1種であり、前記老化防止剤の分子量が300～600である膜成形体が提供される。

[0008] 本発明の膜成形体において、前記老化防止剤が、フェノール性水酸基を2個以上有する芳香族化合物(a)を少なくとも含むことが好ましい。

本発明の膜成形体において、前記老化防止剤が、ヒンダードフェノール構造を2個以上有する芳香族化合物(a-1)を少なくとも含むことが好ましい。

本発明の膜成形体において、前記老化防止剤が、ヒンダードフェノール構造を2個以上有する、ジフェニルメタン骨格を備える芳香族化合物(a-2)を少なくとも含むことが好ましい。

本発明の膜成形体において、前記老化防止剤が、フェノール性水酸基を2個以上有する芳香族化合物(a)と、フェノール性水酸基を1個有し、かつ、-NH-結合を1個以上有する芳香族化合物(b-1)とを含むことが好ましい。

本発明の膜成形体において、前記共役ジエン系重合体のラテックスが、合成ポリイソプレンのラテックス、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体のラテックス、または、天然ゴムのラテックスであることが好ましい。

本発明の膜成形体において、前記共役ジエン系重合体のラテックスが、カ

ルポキシ変性共役ジエン系重合体のラテックスであることが好ましい。

本発明の膜成形体において、前記共役ジエン系重合体のスウェルインデックスが(SI)が105～300%であることが好ましい。

本発明の膜成形体において、前記ラテックス組成物中における前記硫黄系加硫剤の含有量が、前記ラテックス組成物中の共役ジエン系重合体100重量部に対して、0.1～1.2重量部であることが好ましい。

本発明の膜成形体において、前記架橋促進剤が、キサントゲン化合物であることが好ましい。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、高温で保存した場合における機械的強度の低下が抑制された膜成形体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の膜成形体は、共役ジエン系重合体のラテックスと、硫黄系加硫剤と、加硫促進剤と、特定の構造および分子量を有する老化防止剤と、を含有するラテックス組成物を用いて得られる。

[0011] 本発明者らが検討を行ったところ、常温における引張強度や引裂強度等の機械的特性が優れた膜成形体であっても、膜厚が20～300 μ mと薄い場合には、膜成形体を高温（たとえば、70℃程度）で保存した場合における機械的強度が大幅に低下するという課題があることが見出された。そして、膜厚が20～300 μ mと薄い膜成形体の、高温（たとえば、70℃程度）で保存した場合における機械的強度の低下を抑制するために、本発明者らが鋭意研究した結果、共役ジエン系重合体のラテックスと、架橋剤と、架橋促進剤と、特定の構造および分子量を有する老化防止剤とを含有するラテックス組成物を用いて得られる膜成形体により、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。

[0012] <ラテックス組成物>

本発明で用いるラテックス組成物は、共役ジエン系重合体のラテックスを含有する。

- [0013] 共役ジエン系重合体のラテックスを構成する共役ジエン系重合体としては、特に限定されず、たとえば、合成ポリイソプレン、スチレン-イソプレンスチレンブロック共重合体（S | S）、天然ゴム（蛋白質を除去した天然ゴムを含む）などが挙げられる。共役ジエン系重合体としては、合成ポリイソプレン、スチレン-イソプレンスチレンブロック共重合体（S | S）または天然ゴム（蛋白質を除去した天然ゴムを含む）が好ましく、合成ポリイソプレン、スチレン-イソプレンスチレンブロック共重合体（S | S）または蛋白質を除去した天然ゴムがより好ましく、合成ポリイソプレンまたはスチレン-イソプレンスチレンブロック共重合体（S | S）がさらに好ましく、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、イソペ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。合成ポリイソペン中のイソペン単位の含有量は、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。合成ポリイソペン中のイソペン単位の含有量が上記範囲であることにより、本発明の膜成形体を高温で保存した場合における機械的強度の低下をより抑制することができる。
- [0015] イソペ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、クロロペン、1,3-ペンタジエン等のイソペ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、 α -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。

[0016] 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のラテックスとしてもよいが、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のラテックスとしてもよい。また、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。

[0017] 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。

[0018] 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が上記範囲であることにより、本発明の膜成形体を高温で保存した場合における機械的強度の低下をより抑制するこ

とができるとともに、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。

[0019] 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50～85、より好ましくは60～85、さらに好ましくは70～85である。

[0020] 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、本発明の膜成形体を高温で保存した場合における機械的強度の低下をより抑制することができることから、上記（1）の製造方法が好ましい。

[0021] 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。

[0022] 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。

[0023] 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。

[0024] 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。

[0025] 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、共役ジエン系重合体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。

- [0026] 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。
- [0027] 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、 α 、 β -不飽和カルボン酸のスルホエステル、 α 、 β -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アルエーテル等の共重合性の界面活性剤が挙げられる。
- [0028] 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が上記範囲であることが好ましい。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が上記範囲であることが好ましい。
- [0029] 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。

[0030] 上記(1)の製造方法で使用する水の量は、合成ポリ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重量部である。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。

[0031] 有機溶媒に溶解または微分散した合成ポリ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。

[0032] 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「キャピトロン」(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。

[0033] 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以下とすることが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。

[0034] 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。

[0035] 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。

[0036] 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。固形分濃度が上記範囲であることにより、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。

[0037] 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 μ m、より好ましくは0.5~3 μ m、さらに好ましくは0.5~2.0 μ mである。この体積平均粒子径が上記範囲であることにより、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。

[0038] 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。

[0039] 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-イソプレンスチレンブロック共重合体（S | S）を用いることもできる。なお、S | Sにおいては、「S」はスチレンブロック、「I」はイソプレブロックをそれぞれ表す。

[0040] S | 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 | Sの重合体溶液は、S | 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 | Sを取り出した後、その固形のS | Sを有機溶媒に溶解して、S | Sラテックスの製造に用いることもできる。S | 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 | 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 | 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 | Sを用いることもできる。

[0041] 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重量部、好ましくは80～1,000重量部、より好ましくは100～500重量部、さらに好ましくは150～300重量部である。

[0042] 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。

[0043] 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。

[0044] 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。

[0045] 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。

[0046] 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。

[0047] 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。

[0048] 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。固形分濃度が上記範囲であることにより、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。

[0049] 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よい。pH調整剤としては、上記合成ポリ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。

[0050] 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中のイソプレブロックにおけるイソペン単位の含有量は、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。

[0051] なお、S I S中のスチレン単位とイソペン単位の含有割合は、「スチレン単位：イソペン単位」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。

[0052] 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50,000～500,000、さらに好ましくは100,000～300,000である。S I Sの重量平均分子量が上記範囲であることにより、S I Sのラテックスが製造しやすくなる傾向がある。

[0053] 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 μ m、より好ましくは0.5～3 μ m、さらに好ましくは0.5～2.0 μ mである。ラテックス粒子の体積平均粒子径が上記範囲であることにより、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、SIS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。

[0054] また、共役ジエン系重合体としては、上述したように、天然ゴムを用いることもできる。天然ゴムのラテックスとしては、天然ゴムの樹から得られたラテックスおよび該ラテックスを処理したラテックス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等を使用することができる。

[0055] また、共役ジエン系重合体としては、蛋白質を除去した天然ゴムを用いることもできる。蛋白質を除去した天然ゴムは、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が除去されているため、得られる膜成形体を、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用途に好適に用いることができる。蛋白質を除去した天然ゴムのラテックスを得る方法としては、特に限定されないが、天然ゴムラテックスについて、界面活性剤の存在下で、尿素化合物を反応させることにより、天然ゴム中に含まれる蛋白質を変性させた後、このような変性蛋白質を含有する天然ゴムラテックスに対し、遠心分離、ゴム分の凝固、限外ろ過等の処理を施すことにより、天然ゴムと変性蛋白質とを分離し、この変性蛋白質を除去することにより、蛋白質を除去した天然ゴムのラテックスを得ることができる。

[0056] また、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-イソプレン-スチレンブロック共重合体（SIS）、天然ゴム（蛋白質を除去した天然ゴムを含む）などを用いることができるが、これらに限定されず、ニトリル基含有共役ジエン系共重合体、ブタジエン重合体、スチレン-ブタジエン共重合体などを用いてもよい。

[0057] また、共役ジエン系重合体は、本発明の膜成形体を高温で保存した場合に

おける機械的強度の低下をより抑制することができることから、カルボキシ変性されたカルボキシ変性共役ジエン系重合体であることが好ましい。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。

[0058] 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。

[0059] 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ヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、イソブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等が挙げられるが、得られる膜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ヒドロパーオキシドが特に好ましい。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。

[0060] 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。

[0061] 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。

[0062] 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。

[0063] 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。

[0064] 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。

[0065] 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。

[0066] 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、カルボキシ変性による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よい。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。

[0067] 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。

[0068] 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。

[0069] 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、得られる共役ジエン系重合体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重量%、より好ましくは0.2~5重量%であり、さらに好ましくは0.3~3重量%、特に好ましくは0.4~2重量%である。カルボキシル基を有する単量体による変性率が上記範囲であることにより、得られる共役ジエン系重合体のラテックス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、本発明の膜成形体を高温で保存した場合における機械的強度の低下をより抑制することができる。なお、変性率は、下記式で表される。

$$\text{変性率 (重量\%)} = (X / Y) \times 100$$

なお、上記式においては、Xは、カルボキシ変性共役ジエン系重合体中における、カルボキシル基を有する単量体の単位の重量を、Yは、カルボキシ変性共役ジエン系重合体の重量をそれぞれ表す。Xは、カルボキシ変性共役ジエン系重合体について、¹H-NMR測定を行い、¹H-NMR測定の結果から算出する方法、あるいは、中和滴定により酸量を求め、求めた酸量から算出する方法などにより求めることができる。

[0070] 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ヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、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；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、有機過酸化

物が好ましく、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシドが特に好ましい。

[0071] 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て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。

[0072] 本発明で用いる共役ジエン系重合体（カルボキシ変性された共役ジエン系重合体を含む）のスウェルインデックス（S1）は、好ましくは105~300%であり、より好ましくは110~250%であり、さらに好ましくは120~200%である。スウェルインデックス（S1）が上記範囲であることにより、本発明の膜成形体を高温で保存した場合における機械的強度の低下をより抑制することができ、さらに、本発明の膜成形体の常温における引張強度および引裂強度を向上させることもできる。

[0073] スウェルインデックス（S1）は、共役ジエン系重合体のラテックスをフィルム化し、得られた共役ジエン系重合体のフィルムを、25℃のトルエン中に、1時間浸漬させ、トルエン浸漬前後のフィルムの幅を測定し、線膨潤率を測定することにより求めることができる。具体的には、スウェルインデックス（S1）は、下記式にしたがって求めることができる。

$$\text{スウェルインデックス (S1) [\%]} = \left[\frac{\{ (\text{トルエン浸漬後のフィルムの幅}) - (\text{トルエン浸漬前のフィルムの幅}) \}}{(\text{トルエン浸漬前のフィルムの幅})} \right] \times 100$$

[0074] なお、共役ジエン系重合体のラテックスのスウェルインデックス（S1）を測定するための測定用のフィルムの作製方法としては、たとえば、以下のディップ法を採用することができる。

すなわち、ディップ法においては、まず、共役ジエン系重合体のラテックスに対し、酸またはアルカリを添加し、pH=8.2に調整する。そして、

表面がすり加工されたセラミック製の成形型を準備し、これを洗浄し、70℃のオーブン内で30分間予備加熱した後、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、予備加熱したセラミック製の成形型を5秒間浸漬する。そして、凝固剤水溶液から、セラミック製の成形型を取り出し、凝固剤で被覆されたセラミック製の成形型を70℃のオーブン内で20分間乾燥する。次いで、凝固剤で被覆されたセラミック製の成形型をオーブンから取り出し、取り出したセラミック製の成形型を、 $\text{pH}=8.2$ に調整した共役ジエン系重合体のラテックス中に、25℃、10秒間の条件にて浸漬させた後取り出し、共役ジエン系重合体のラテックスで被覆されたセラミック製の成形型を60℃の温水中に2分間浸漬した後、室温で6時間乾燥することで、測定用のフィルムで被覆されたセラミック製の成形型を得る。そして、これにタルクを散布した後、測定用のフィルムを、セラミック製の成形型から剥離することで、測定用のフィルムを得ることができる。なお、測定用のフィルムの厚みは、特に限定されないが、0.2mm程度とすることが好ましい。

[0075] なお、共役ジエン系重合体のラテックスのスウェルインデックス（S1）を上記範囲に調整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の種類および組成を調整する方法が挙げられる。なかでも、共役ジエン系重合体として、カルボキシ変性された共役ジエン系重合体を用いる場合には、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（変性反応温度）や反応時間（変性反応時間）を調整する方法、反応後のラテックスに対して後加熱の有無を選択する方法、反応後のラテックスに対して後加熱を行う際にける後加熱温度および後加熱時間を調整する方法、変性反応に用いる、カルボキシル基を有する単量体の種類および使用量を調整する方法、さらには、変性反応において、有機過酸化物と組み合わせて用いる還元剤の種類および使用量を調整する方法などが挙げられ、これらを適宜組み合わせて調整することが望ましい。

- [0076] 本発明で用いる共役ジエン系重合体（カルボキシ変性された共役ジエン系重合体を含む）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、分散剤等の添加剤を配合してもよい。
- [0077] 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。
- [0078] 本発明で用いる共役ジエン系重合体（カルボキシ変性された共役ジエン系重合体を含む）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。固形分濃度が上記範囲であることにより、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。
- [0079] 本発明で用いるラテックス組成物は、硫黄系加硫剤を含有する。
- [0080] 硫黄系加硫剤としては、特に限定されないが、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-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。硫黄系加硫剤は、1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。
- [0081] ラテックス組成物中における硫黄系加硫剤の含有量は、特に限定されないが、ラテックス組成物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0.1～1.2重量部、

さらに好ましくは0.1～0.8重量部、さらにより好ましくは0.1～0.6重量部、特に好ましくは0.2～0.6重量部である。硫黄系加硫剤の含有量が上記範囲であることにより、得られるディップ成形体において、遅延型アレルギー（Type IV）の症状の発生を抑制しながら、常温における引張強度および引裂強度を高めることができる。

[0082] 本発明で用いるラテックス組成物は、加硫促進剤を含有する。加硫促進剤としては、得られるディップ成形体を、遅延型アレルギー（Type IV）の症状の発生が好適に抑制されたものとするという観点より、キサントゲン化合物を用いることが好ましい。

[0083] 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。

[0084] 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 $(ROC(=S)S)_x-Z$ （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。

[0085] 上記一般式 $(ROC(=S)S)_x-Z$ 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、ジオクタシ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、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、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。

[0086] 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。

[0087] 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。

[0088] なお、これらのキサントゲン化合物は、ラテックス組成物に、1種単独で含まれていてもよいが、2種以上が含まれていることが好ましい。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、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配合したキサントゲン酸の一部が、ラテックス組成物中の硫黄系加硫剤の作用により、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。

[0089] また、本発明においては、加硫促進剤として、キサントゲン化合物に代えて、あるいは、キサントゲン化合物とともに、キサントゲン化合物以外の加硫促進剤を用いてもよい。

[0090] このようなキサントゲン化合物以外の加硫促進剤としては、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。加硫促進剤は、1種単独で、あるいは2種以上を組

み合わせて用いることができる。

[0091] ラテックス組成物中における加硫促進剤の含有量（複数の加硫促進剤が含まれることとなる場合には、その合計の含有量）は、ラテックス組成物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0.01～10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。加硫促進剤の含有量が上記範囲であることにより、本発明の膜成形体を高温で保存した場合における機械的強度の低下をより抑制することができ、かつ、本発明の膜成形体の常温における引張強度および引裂強度も向上させることができる。

[0092] また、本発明で用いるラテックス組成物が、加硫促進剤としてキサントゲン化合物を含有する場合、本発明で用いるラテックス組成物は、さらに、活性化剤を含有してもよい。

[0093] 活性化剤を含有するラテックス組成物から得られる膜成形体を架橋する場合には、活性化剤が、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、これにより、架橋物後の膜成形体を高温で保存した場合における引裂強度の低下をより抑制することができ、架橋物後の膜成形体の常温における引裂強度も向上させることができる。

[0094] 活性化剤としては、特に限定されないが、膜成形体の引裂強度がより向上するという観点より、金属化合物を用いることが好ましい。金属化合物としては、特に限定されないが、たとえば、金属酸化物、炭素原子を少なくとも1つ含有する金属化合物などが挙げられる。金属化合物を構成する金属としては、特に限定されないが、典型金属（第1族元素、第2族元素、第12族元素、第13族元素、第14族元素、第15族元素、第16族元素、第17族元素、および第18族元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素）が好ましく、第2族元素、第12族元素、第13族元素、第14族元素がより好ましく、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、鉛がさらに好ましく、亜鉛、マグネシウム、カルシウムが特に好ましく、亜鉛が最も好ましい。これらの金属化合物は、1種単独でも、複数種を併用してもよい。

- 。
- [0095] 金属酸化物としては、特に限定されないが、得られるディップ成形体の引裂強度がより向上するという観点より、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が好ましく、酸化亜鉛がより好ましい。
- [0096] 炭素原子を少なくとも1つ含有する金属化合物としては、得られるディップ成形体の引裂強度がより向上するという観点より、炭酸塩、炭酸水素塩、水酸化物、有機金属化合物が好ましく、炭酸塩、炭酸水素塩、有機金属化合物がより好ましい。これらのなかでも、化合物自体の安定性に優れ、入手容易性にも優れるという観点より、炭酸塩、炭酸水素塩などの無機塩が特に好ましい。
- [0097] ラテックス組成物中における活性化剤の含有量は、ラテックス組成物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0.01~10重量部、より好ましくは0.1~5重量部、さらに好ましくは1~3重量部である。活性化剤の含有量が上記範囲であることにより、本発明の膜成形体を高温で保存した場合における引裂強度の低下をより抑制することができ、かつ、本発明の膜成形体の常温における引裂強度も向上させることができる。
- [0098] 活性化剤の配合方法は、最終的に共役ジエン系重合体のラテックスと活性化剤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。
- [0099] 本発明で用いるラテックス組成物は、老化防止剤として、フェノール系老化防止剤およびキノリン系老化防止剤から選択される少なくとも1種であって、分子量が300~600である老化防止剤（以下、「特定老化防止剤」と表すことがある）を含有する。
- [0100] 本明細書において、フェノール系老化防止剤は、フェノール性水酸基（芳香族化合物中のベンゼン環構造に直接結合した水酸基）を1個以上有する芳香族化合物である。

[0101] 特定老化防止剤としてのフェノール系老化防止剤としては、ヒンダードフェノール構造を有する芳香族化合物が好ましい。なお、本明細書において、ヒンダードフェノール構造とは、フェノール性水酸基の2つのオルト位のうち、一方が炭素数4以上の炭化水素基により置換され、かつ、他方が、水素原子以外の置換基により置換された構造を意味する。なお、フェノール性水酸基の一方のオルト位に位置することとなる上記の炭素数4以上の炭化水素基は、置換基を有していてもよい。ヒンダードフェノール構造を有する芳香族化合物としては、フェノール性水酸基の2つのオルト位のうち、一方が *tert*-ブチル基により置換され、かつ、他方が、水素原子以外の置換基により置換された構造を有する芳香族化合物が好ましい。

[0102] 特定老化防止剤としてのフェノール系老化防止剤としては、フェノール性水酸基を少なくとも1つ有し、かつ、分子量が300~600の範囲にあるものであればよいが、たとえば、本発明においては、フェノール性水酸基を2個以上有する芳香族化合物 (a) と、フェノール性水酸基を1個有する芳香族化合物 (b) とに分類することができる。なお、本明細書において、「フェノール性水酸基を2個以上有する化合物」には、2個以上のフェノール性水酸基が結合したベンゼン環構造を1個以上有する化合物、および、1個以上のフェノール性水酸基が結合したベンゼン環構造を2個以上有する化合物が含まれる。すなわち、フェノール性水酸基を2個以上有する芳香族化合物 (a) 中に2個以上存在するフェノール性水酸基は、同じベンゼン環に結合したものであってもよいし、異なるベンゼン環に結合したものであってもよい。

[0103] フェノール性水酸基を2個以上有する芳香族化合物 (a) としては、たとえば、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、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(6- α -メチル-ベンジル-p-クレゾール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)

、4, 4'-チオビス(6-tert-ブチル-o-クレゾール)、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(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、ビス[3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオン酸][エチレンビス(オキシエチレン)]等が挙げられる。フェノール性水酸基を2個以上有する芳香族化合物(a)の分子量としては、310~590が好ましく、320~540がより好ましく、330~440がさらに好ましい。

[0104] フェノール性水酸基を2個以上有する芳香族化合物(a)としては、得られる膜成形体を、高温で保存した場合における機械的強度の低下がより抑制されたものとすることができることから、ヒンダードフェノール構造を2個以上有する芳香族化合物(a-1)が好ましい。ヒンダードフェノール構造を2個以上有する芳香族化合物(a-1)としては、たとえば、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、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(6- α -メチル-ベンジル-p-クレゾール)、4, 4'-チオビス(6-tert-ブチル-o-クレゾール)、2, 2'-チオビス-(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、ビス[3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオン酸][エチレンビス(オキシエチレン)]等が挙げられる。

[0105] ヒンダードフェノール構造を2個以上有する芳香族化合物(a-1)としては、分子量が300~600であり、ヒンダードフェノール構造を2個以上有する、ジフェニルメタン骨格を備える芳香族化合物(a-2)がより好ましい。ヒンダードフェノール構造を2個以上有する、ジフェニルメタン骨格を備える芳香族化合物(a-2)としては、たとえば、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、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(

6- α -メチル-ベンジル-p-クレゾール)等が挙げられる。ヒンダードフェノール構造を2個以上有する、ジフェニルメタン骨格を備える芳香族化合物(a-2)の中でも、ジフェニルメタン骨格を構成する2つのベンゼン環のそれぞれに、ヒンダードフェノール構造を有する芳香族化合物(a-3)が好ましく、中でも、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)または2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)がより好ましく、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)がさらに好ましい。

[0106] フェノール性水酸基を1個有する芳香族化合物(b)としては、たとえば、2,6-ジ-tert-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、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸オクタデシル、オクチル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロクエイ皮酸、4,6-ビス[(ドデシルチオ)メチル]-6-メチルフェノール等が挙げられる。フェノール性水酸基を1個有する芳香族化合物(b)の分子量としては、350~600が好ましく、400~600がより好ましく、450~600がさらに好ましい。

[0107] フェノール性水酸基を1個有する芳香族化合物(b)としては、フェノール性水酸基を1個有し、かつ、-NH-結合を1個以上有する芳香族化合物(b-1)が好ましい。フェノール性水酸基を1個有し、かつ、-NH-結合を1個以上有する芳香族化合物(b-1)は、得られる膜成形体を、耐オゾン劣化性に優れたものとすることができる。フェノール性水酸基を1個有し、かつ、-NH-結合を1個以上有する芳香族化合物(b-1)としては、2,6-ジ-tert-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)フェノールが好ましい。

[0108] キノリン系老化防止剤は、キノリン構造を1個以上有する複素環式芳香族化合物(置換基を有していてもよいキノリン)であり、かつ、分子量が30

0～600の範囲にあるものであればよい。キノリン系老化防止剤としては、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン重合体が挙げられる。

[0109] 本発明で用いる特定老化防止剤としては、フェノール系老化防止剤を少なくとも含むものが好ましく、フェノール性水酸基を2個以上有する芳香族化合物(a)を少なくとも含むものがより好ましく、フェノール性水酸基を2個以上有する芳香族化合物(a)と、フェノール性水酸基を1個有する芳香族化合物(b)とを含むものがさらに好ましく、フェノール性水酸基を2個以上有する芳香族化合物(a)と、フェノール性水酸基を1個有し、かつ、-NH-結合を1個以上有する芳香族化合物(b-1)とを含むものが殊更に好ましく、ヒンダードフェノール構造を2個以上有する芳香族化合物(a-1)と、フェノール性水酸基を1個有し、かつ、-NH-結合を1個以上有する芳香族化合物(b-1)とを含むものが特に好ましく、ヒンダードフェノール構造を2個以上有する、ジフェニルメタン骨格を備える芳香族化合物(a-2)と、フェノール性水酸基を1個有し、かつ、-NH-結合を1個以上有する芳香族化合物(b-1)とを含むものが最も好ましい。

[0110] 本発明で用いる特定老化防止剤が、フェノール性水酸基を2個以上有する芳香族化合物(a)と、フェノール性水酸基を1個有する芳香族化合物(b)とを含む場合における、フェノール性水酸基を2個以上有する芳香族化合物(a)と、フェノール性水酸基を1個有する芳香族化合物(b)との重量基準の含有比率(フェノール性水酸基を2個以上有する芳香族化合物(a):フェノール性水酸基を1個有する芳香族化合物(b))としては、1:99~99:1が好ましく、10:90~98:2がより好ましく、25:75~95:5がより好ましく、55:45~90:10が特に好ましい。

[0111] 本発明で用いる特定老化防止剤の分子量としては、300~600であればよく、特に限定されない。また、特定老化防止剤として2種以上の特定老化防止剤を併用してもよく、ラテックス組成物が、2種以上の特定老化防止剤を含有する場合には、特定老化防止剤の分子量としては、当該2種以上の特定老化防止剤の重量平均分子量を採用する。すなわち、本発明において、

ラテックス組成物が含有する特定老化防止剤の重量平均分子量は、300～600である。本発明で用いる特定老化防止剤の分子量としては、本発明の膜成形体を高温で保存した場合における機械的強度の低下をより抑制することができることから、310～590が好ましく、320～540がより好ましく、330～440がさらに好ましい。

[0112] ラテックス組成物中における特定老化防止剤の含有量は、ラテックス組成物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0.05～10重量部、より好ましくは0.1～5重量部、さらに好ましくは0.5重量部～3重量部である。

[0113] 本発明で用いるラテックス組成物は、さらに、上述した特定老化防止剤以外の老化防止剤を含有してもよいが、上述した特定老化防止剤以外の老化防止剤を含有しないことが好ましい。

[0114] ラテックス組成物は、さらに、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；等の各種配合剤を必要に応じて含有することができる。

[0115] 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、共役ジエン系重合体のラテックス、硫黄系加硫剤、加硫促進剤および上述した特定老化防止剤を含有する組成物を得た後、ボールミル、ニーダー、ディスパー等の分散機を用いて、得られた組成物に、必要に応じて配合される各種配合剤を混合する方法などが挙げられる。また、各種配合剤のうち少なくとも一部については、後述する熟成の後に配合してもよい。

[0116] 本発明で用いるラテックス組成物の固形分濃度は、好ましくは1～40重量%、より好ましくは3～35重量%、さらに好ましくは5～30重量%、特に好ましくは10～20重量%である。ラテックス組成物の固形分濃度が上記範囲であることにより、ラテックスの凝集安定性を高度に保ちつつ、得られる膜成形体を、厚みが20～300 μm と薄いものとした場合でも、膜成形体を高温で保存した場合における機械的強度の低下をより抑制すること

ができ、かつ、常温における引張強度および引裂強度にも優れるものとする
ことができる。

[0117] また、本発明で用いるラテックス組成物としては、得られる膜成形体の機械的特性を十分なものとするという観点より、成形に供する前に熟成（前加硫）を行ったものが好ましい。熟成（前加硫）時間は、特に限定されないが、好ましくは8～120時間、より好ましくは24～72時間である。熟成（前加硫）の温度は、特に限定されないが、好ましくは20～40℃である。また、上述したラテックス組成物を使用する際には、熟成（前加硫）を所定時間行った後、熟成（前加硫）条件を保ったまま（熟成（前加硫）を継続したまま）、ディップ成形等の成形を連続的に行ってもよく、この場合における熟成（前加硫）時間および熟成（前加硫）温度は、上記範囲とすればよい。

[0118] <膜成形体>

本発明の膜成形体は、上述したラテックス組成物を用いて得られる、厚み20～300μmの膜成形体である。

[0119] 本発明の膜成形体の厚みは、20～300μmであればよく、特に限定されないが、好ましくは50～280μm、より好ましくは100～260μm、特に好ましくは140～250μmである。膜成形体の厚みは、たとえば、膜成形体から測定箇所を5点選択し、選択した5点の厚みを測定し、その算術平均を算出することで求めることができる。

[0120] 本発明の膜成形体としては、特に限定されないが、上述した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。

- [0121] 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（ティープ凝着浸漬法）などがあるが、厚みムラの少ないディップ成形体が得られる点で、アノード凝着浸漬法が好ましい。
- [0122] 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。
- [0123] 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を使用する。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。
- [0124] 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。
- [0125] 得られたディップ成形層に対し、加熱処理を施して架橋することが好ましい。
- [0126] 加熱処理を施す前に、得られたディップ成形層を、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。
- [0127] ディップ成形層の架橋は、通常、80～150℃の温度で、好ましくは1

0～130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。

[0128] 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。

[0129] 本発明の膜成形体は、高温で保存した場合における機械的強度の低下が抑制されたものである。よって、本発明の膜成形体は、引張強度や引裂強度等の機械的特性が求められ、かつ、70℃程度以下の高温で保存され得る物品や、常温で長期間保存され得る物品として好適に用いることができる。たとえば、本発明の膜成形体は、手袋として特に好適に用いることができる。膜成形体が手袋である場合、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。

[0130] また、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。

実施例

[0131] 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した。

[0132] <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 105℃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。

$$\text{固形分濃度（重量％）} = (X 3 - X 1) \times 100 / X 2$$

[0133] <カルボキシ変性合成ポリイソプレンの変性率>

カルボキシ変性合成ポリイソプレンのラテックスを構成するカルボキシ変性合成ポリイソプレンについて、水酸化ナトリウム水溶液を用いた中和滴定により、カルボキシ変性合成ポリイソプレン中におけるカルボキシル基の数を求めた。次いで、求めたカルボキシル基の数に基づいて、下記式にしたがって、カルボキシル基を有する単量体による変性率を求めた。

$$\text{変性率（重量％）} = (X / Y) \times 100$$

なお、上記式においては、X は、カルボキシ変性合成ポリイソプレン中における、カルボキシル基を有する単量体の単位の重量を、Y は、カルボキシ変性合成ポリイソプレンの重量をそれぞれ表す。

[0134] <スウェルインデックス（S I）>

カルボキシ基変性合成ポリイソプレンのラテックスに対し、水酸化カリウムを添加し、pH = 8.2 に調整した。そして、表面がすり加工されたセラミック製の成形型を準備し、これを洗浄し、70℃のオーブン内で 60 分間予備加熱した後、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 109 P」、花王社製）を含有する凝固剤水溶液に、予備加熱したセラミック製の成形型を 5 秒間浸漬させた。そして、凝固剤水溶液から、セラミック製の成形型を取り出し、凝固剤で被覆されたセラミック製の成形型を 70℃のオーブン内で 20 分間乾燥した。次いで、凝固剤で被覆されたセラミック製の成形型をオーブ

ンから取り出し、取り出したセラミック製の成形型を、 $pH = 8.2$ に調整したカルボキシ基変性合成ポリイソプレンのラテックス中に、 $25^{\circ}C$ 、 10 秒間の条件にて浸漬させた後取り出し、カルボキシ基変性合成ポリイソプレンのラテックスで被覆されたセラミック製の成形型を $60^{\circ}C$ の温水中に 2 分間浸漬した後、室温で 6 時間乾燥することで、測定用のフィルムで被覆されたセラミック製の成形型を得た。そして、これにタルクを散布した後、得られたフィルムを、セラミック製の成形型から剥離することで、厚み 0.2 mmのディップフィルムを得た。そして、得られたディップフィルムから、直径 25 mmの試験用フィルムを切り出し、得られた試験用フィルムを、 $25^{\circ}C$ のトルエン中に、 1 時間浸漬させ、トルエン浸漬前後の試験片の幅を測定し、下記式にしたがって、スウェルインデックス (S I) を算出した。

スウェルインデックス (S I) [%] = [{ (トルエン浸漬後のフィルムの幅) - (トルエン浸漬前のフィルムの幅) } / (トルエン浸漬前のフィルムの幅)] × 100

[0135] <ディップ成形体の厚み>

ガラス型を凝固剤溶液に浸漬させた際における、凝固剤溶液との接触時間が最も長い箇所（ガラス型の先端）に対応する、ディップ成形体の箇所から、 3 cm以内で測定箇所を 5 点選択した。そして、選択した 5 点の厚みを測定し、測定した 5 点の厚みの算術平均を求め、得られた値（単位：mm）をディップ成形体の厚みとした。

[0136] <ディップ成形体の引張強度>

ディップ成形体（エージング前のディップ成形体）を、 $70^{\circ}C$ で 7 日間加熱することにより、エージング後のディップ成形体を得た。ASTM D412に基づいて、エージング前のディップ成形体およびエージング後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：SDMK-100C）」、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「RTG-1210」、オリエンテック社製）で引張速度 500 mm/minで引っ張り、破断直前の引

張強度（単位：MPa）を測定した。

[0137] <ディップ成形体の引裂強度>

ディップ成形体（エージング前のディップ成形体）を、70℃で7日間加熱することにより、エージング後のディップ成形体を得た。ASTM D624-00に基づいて、エージング前のディップ成形体およびエージング後のディップ成形体を、23℃、相対湿度50%の恒温恒湿室で24時間以上放置した後、ダンベル（商品名「Die C」、ダンベル社製）で打ち抜き、引裂強度測定用の試験片を作製した。当該試験片をテンシロン万能試験機（商品名「RTG-1210」、A&D社製）で引張速度500mm/minで引っ張り、引裂強度（単位：N/mm）を測定した。

[0138] <製造例1>

（カルボキシ変性合成ポリイソプレンのラテックス（A-1）の製造）

合成ポリイソプレン（商品名「NIPOL IR2200L」、日本ゼオン社製）をn-ヘキサン（沸点：69℃）と混合し、攪拌しながら温度を60℃に昇温して溶解し、合成ポリイソプレン濃度15重量%である、合成ポリイソプレンのn-ヘキサン溶液（a）を調製した。

[0139] 一方、ロジン酸カリウムを水に添加し、温度を60℃に昇温して溶解し、濃度1.5重量%の乳化剤水溶液（b）を調製した。

[0140] 次に、上記にて得られた合成ポリイソプレンのn-ヘキサン溶液（a）と、乳化剤水溶液（b）とを、合成ポリイソプレンのn-ヘキサン溶液（a）中の合成ポリイソプレン100部に対して、乳化剤水溶液（b）中のロジン酸カリウムが10部となるように、ミキサー（製品名「マルチラインミキサーMS26-MMR-5.5L」、佐竹化学機械工業社製）を用いて混合し、続いて、乳化装置（製品名「マイルダーMDN310」、太平洋機工社製）を用いて、回転数4100rpmで混合および乳化することで、乳化分散液（c）を得た。なお、この際、合成ポリイソプレンのn-ヘキサン溶液（a）と乳化剤水溶液（b）との合計のフィード流速は2,000kg/hr、温度は60℃、背圧（ゲージ圧）は0.5MPaとした。

- [0141] 次いで、得られた乳化分散液 (c) を、 $-0.01 \sim -0.09$ MPa (ゲージ圧) の減圧下で 80°C に加温し、*n*-ヘキサンを留去し、合成ポリ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、乳化分散液 (c) 中の合成ポリソプレンに対して 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、*n*-ヘキサンを留去する際には、乳化分散液 (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、 60 rpm でゆっくり攪拌を実施した。
- [0142] そして、*n*-ヘキサンの留去が完了した後、得られた合成ポリソプレンの水分散液 (d) を、連続遠心分離機 (製品名「SRG510」、アルファラバル社製) を用いて、 $8,000 \sim 9,000$ G で遠心分離することで濃縮し、軽液としての固形分濃度 60 重量%の合成ポリ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 8 重量%、連続遠心分離時の流速は 1300 kg/h r、遠心分離機の背圧 (ゲージ圧) は 0.1 MPa とした。
- [0143] 次いで、得られた合成ポリソプレンのラテックス (e) 中の合成ポリソプレン 100 部に対して、蒸留水 130 部を添加して希釈した。そして、合成ポリソプレンのラテックス (e) に、合成ポリソプレン 100 部に対して、分散剤としての β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩 (商品名「デモールT-45」、花王社製) 0.8 部を合成ポリソプレン 100 部に対し 4 部の蒸留水で希釈したものを 5 分間かけて添加した。次いで、分散剤を添加した合成ポリソプレンのラテックス (e) を、窒素置換された攪拌機付き反応容器に仕込み、攪拌しながら温度を 30°C にまで加温した。また、別の容器を用い、カルボキシル基含有化合物としてのメタクリル酸 3 部と蒸留水 16 部と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、温度 20°C に保った反応容器内に、 30 分間かけて添加した。
- [0144] 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）0.30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）を反応容器内に移した後、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド（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時間反応させ、変性反応後のラテックスを得た。得られた変性反応後のラテックスに対し、さらに、40℃で1時間反応させた後、遠心分離機にて濃縮することで、固形分濃度が60重量%であるカルボキシ変性合成ポリイソプレンのラテックス（A-1）を得た。得られたカルボキシ変性合成ポリイソプレンのラテックス（A-1）について、上記方法にしたがって変性率を測定したところ、変性率は0.5モル%であった。得られたカルボキシ変性合成ポリイソプレンのラテックス（A-1）を用いて、上記方法にしたがってスウェルインデックス（S1）の測定を行った。カルボキシ変性合成ポリイソプレンのラテックス（A-1）中のカルボキシ変性合成ポリイソプレンのスウェルインデックス（S1）は、125%であった。結果を、実施例1～3, 5および比較例1～4の結果として表1に示す。

[0145] <製造例2>

（カルボキシ変性合成ポリイソプレンのラテックス（A-2）の製造）

製造例1と同様にして、合成ポリイソプレンのラテックス（e）を得た後、メタクリル酸による変性反応を行う際に、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド（商品名「パーオクタH」、日本油脂社製）の使用量を0.5部から0.3部に変更して、変性反応後のラテックスを得た。得られた変性反応後のラテックスに対し、さらに、40℃で1時間反応させた後、遠心分離機にて濃縮することで、固形分濃度が60重量%であるカルボキシ変性合成ポリイソプレンのラテックス（A-2）を得た。得られたカルボキシ変性合成ポリイソプレンのラテックス（A-2）について、上記方法にしたがって変性率を測定したところ、変性率は0.5モル%であった。得られたカルボキシ変性合成ポリイソプレンのラテックス（A-2）を

用いて、上記方法にしたがってスウェルインデックス（S I）の測定を行った。カルボキシ変性合成ポリイソプレンのラテックス（A-2）中のカルボキシ変性合成ポリイソプレンのスウェルインデックス（S I）は、180%であった。結果を、実施例4の結果として表1に示す。

[0146] <実施例1>

（硫黄の水分散液の調製）

硫黄0.5部、アニオン系界面活性剤としてのβ-ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩（商品名「デモールT-45」、花王社製）0.03部（硫黄100部に対し6.0部）、5%水酸化カリウム水溶液0.004部、および水0.42部を、ボールミル（商品名「磁製ボールミル」、日陶科学社製）により混合することで解砕処理を行うことで、硫黄の水分散液を得た。なお、ボールミルによる、混合条件としては、φ10mm～φ35mmのセラミック磁製ボール（φ10mm、φ15mm、φ20mm、φ25mm、φ30mmおよびφ35mmのセラミック磁製ボールを混合したもの）を使用し、50rpmで72時間とした。

[0147] （キサントゲン化合物の水分散液の調製）

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（商品名「ノクセラ-ZIX」、大内新興化学工業株式会社製、体積平均粒子径：14μm、95%体積累積径（D95）：55μm）2.5部、ノニオン系界面活性剤としてのポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル（商品名「エマルゲンA-60」、花王社製）0.45部（ジイソプロピルキサントゲン酸亜鉛100部に対し18.0部）、および水2.05部を、ボールミル（商品名「磁製ボールミル」、日陶科学社製）により混合することで解砕処理を行うことで、キサントゲン化合物の水分散液を得た。なお、ボールミルによる、混合条件としては、φ10mm～φ35mmのセラミック磁製ボール（φ10mm、φ15mm、φ20mm、φ25mm、φ30mmおよびφ35mmのセラミック磁製ボールを混合したもの）を使用し、50rpmで72時間とした。

[0148] (ラテックス組成物の調製)

上記にて得られたカルボキシ変性合成ポリイソプレンのラテックス (A-1) を攪拌しながら、イオン交換水を注入して固形分濃度を40重量%とした。次いで、固形分濃度を調整したカルボキシ変性合成ポリイソプレンのラテックス (A-1) 中のカルボキシ変性合成ポリイソプレン100部に対して、上記にて調製した硫黄の水分散液を、硫黄換算で0.5部となる量、およびキサントゲン化合物の水分散液を、ジイソプロピルキサントゲン酸亜鉛換算で2.5部となる量添加した。

[0149] 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100部に対して、それぞれ固形分換算で、活性化剤としての酸化亜鉛1.5部、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール) (商品名「ノクラック NS-6」、大内新興化学工業社製、分子量340、ジフェニルメタン骨格を構成する2つのベンゼン環のそれぞれに、ヒンダードフェノール構造を有する芳香族化合物 (a-3) である老化防止剤) 1.5部、6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-2,4-ビス(オクチルチオ)-1,3,5-トリアジン (商品名「イルガノックス 565」、BASF社製、分子量589、フェノール性水酸基を1個有し、かつ、-NH-結合を1個以上有する芳香族化合物 (b-1) である老化防止剤) 0.5部となるように、各配合剤の水分散液を添加し、次いで、25℃に調整された恒温水槽で48時間熟成 (前加硫) を行い、ラテックス組成物を得た。

[0150] (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。

[0151] 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、上記にて得られた48時間熟成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加硫させた後、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、手袋形状のディップ成形体を得た。そして、得られたディップ成形体を用いて、上記方法にしたがって、ディップ成形体の厚み、引張強度および引裂強度の測定を行った。結果を表1に示す。

[0152] <実施例2>

6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-2,4-ビス(オクチルチオ)-1,3,5-トリアジンの水分散液を添加せず、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)の水分散液の添加量を、固形分換算で1.5部から2.0部に変更した以外は、実施例1と同様にして、ディップ成形体を得た。得られたディップ成形体を用いて、上記方法にしたがって、ディップ成形体の厚み、引張強度および引裂強度の測定を行った。結果を表1に示す。

[0153] <実施例3>

2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)の水分散液および6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-2,4-ビス(オクチルチオ)-1,3,5-トリアジンの水分散液を添加せず、代わりに、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)(商品名「Ethanox 702」、エチル社製、分子量425、ジフェニルメタン骨格を構成する2つのベンゼン環のそれぞれに、ヒンダードフェノール構造を有する芳香族化合物(a-3)である老化防止剤)の水分散液を、混合物中のカルボキシ変性合成ポリイソプレン100部に対して、固形分換算で2.0部となるように添加した以外は、実施例1と同様にして、ディップ成形体を得た。得られたディップ成形体を

用いて、上記方法にしたがって、ディップ成形体の厚み、引張強度および引裂強度の測定を行った。結果を表1に示す。

[0154] <実施例4>

カルボキシ変性合成ポリイソプレンのラテックス (A-1) に代えて、カルボキシ変性合成ポリイソプレンのラテックス (A-2) を用いた以外は、実施例3と同様にして、ディップ成形体を得た。得られたディップ成形体を用いて、上記方法にしたがって、ディップ成形体の厚み、引張強度および引裂強度の測定を行った。結果を表1に示す。

[0155] <実施例5>

カルボキシ変性合成ポリイソプレンのラテックス (A-1) の固形分濃度を、40重量%から30重量%に変更した以外は、実施例3と同様にして、ディップ成形体を得た。得られたディップ成形体を用いて、上記方法にしたがって、ディップ成形体の厚み、引張強度および引裂強度の測定を行った。結果を表1に示す。

[0156] <比較例1>

2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)の水分散液および6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-2, 4-ビス(オクチルチオ)-1, 3, 5-トリアジンの水分散液を添加せず、代わりに、p-クレゾールとジシクロペンタジエンのブチル化反応生成物(商品名「Wingstay L」、グッドイヤー社製、分子量650、融点115℃)の水分散液を、混合物中のカルボキシ変性合成ポリイソプレン100部に対して、固形分換算で2.0部となるように添加した以外は、実施例1と同様にして、ディップ成形体を得た。得られたディップ成形体を用いて、上記方法にしたがって、ディップ成形体の厚み、引張強度および引裂強度の測定を行った。結果を表1に示す。

[0157] <比較例2>

カルボキシ変性合成ポリイソプレンのラテックス (A-1) の固形分濃度を、40重量%から50重量%に変更した以外は、比較例1と同様にして、

ディップ成形体を得た。得られたディップ成形体を用いて、上記方法にしたがって、ディップ成形体の厚み、引張強度および引裂強度の測定を行った。結果を表1に示す。

[0158] <比較例3>

2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)の水分散液および6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-2, 4-ビス(オクチルチオ)-1, 3, 5-トリアジンの水分散液を添加せず、代わりに、ペンタエリトリールテトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート](商品名「イルガノックス 1010、BASF社製、分子量1120)の水分散液を、混合物中のカルボキシ変性合成ポリイソプレン100部に対して、固形分換算で2.0部となるように添加した以外は、実施例1と同様にして、ディップ成形体を得た。得られたディップ成形体を用いて、上記方法にしたがって、ディップ成形体の厚み、引張強度および引裂強度の測定を行った。結果を表1に示す。

[0159] <比較例4>

2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)の水分散液および6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-2, 4-ビス(オクチルチオ)-1, 3, 5-トリアジンの水分散液を添加せず、代わりに、ジブチルヒドロキシルエン(分子量220)の水分散液を、混合物中のカルボキシ変性合成ポリイソプレン100部に対して、固形分換算で2.0部となるように添加した以外は、実施例1と同様にして、ディップ成形体を得た。得られたディップ成形体を用いて、上記方法にしたがって、ディップ成形体の厚み、引張強度および引裂強度の測定を行った。結果を表1に示す。

[0160]

[表1]

表1

	ラテックス組成物				膜成形体						
	共役ジエン系重合体		老化防止剤		膜厚 (μm)	引張強度(※)		引裂強度(※)			
	種類	SI (%)	配合量 (部)	種類		分子量	配合量 (部)	BA (MPa)	AA (MPa)	BA (N/mm)	AA (N/mm)
	(-)			(-)	(-)	(部)	(μm)	(MPa)	(MPa)	(N/mm)	(N/mm)
実施例1	カルボキシ変性合成ポリイソプレン	125	100	2,2'-(メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)) 6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリン)-2,4-ビス(オクチルチオ)-1,3,5-トリアジン	340	1.5	230	28.5	26.1	48.8	44.9
実施例2	カルボキシ変性合成ポリイソプレン	125	100	2,2'-(メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール))	340	2.0	230	29.2	26.2	47.7	43.3
実施例3	カルボキシ変性合成ポリイソプレン	125	100	4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)	425	2.0	230	28.7	25.6	47.3	42.0
実施例4	カルボキシ変性合成ポリイソプレン	180	100	4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)	425	2.0	230	24.4	21.0	43.0	37.3
実施例5	カルボキシ変性合成ポリイソプレン	125	100	4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)	425	2.0	170	24.2	20.2	30.3	24.4
比較例1	カルボキシ変性合成ポリイソプレン	125	100	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	650	2.0	230	27.7	22.6	47.3	22.4
比較例2	カルボキシ変性合成ポリイソプレン	125	100	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	650	2.0	320	27.2	26.6	44.4	28.1
比較例3	カルボキシ変性合成ポリイソプレン	125	100	ペンタエリトリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート]	1120	2.0	230	26.2	19.1	44.4	20.1
比較例4	カルボキシ変性合成ポリイソプレン	125	100	ジブチルビドロキソトルエン	220	2.0	230	25.8	21.0	41.1	19.2

(※) 引張強度、引裂強度の「BA」はBefore Agingを、「AA」は70°C x 7日のAfter Agingを、それぞれ意味する。

[0161] 表1に示すように、共役ジエン系重合体のラテックスと、硫黄系加硫剤と、加硫促進剤と、老化防止剤と、を含有するラテックス組成物を用いて得られる、厚み20~300 μm の膜成形体であって、老化防止剤が、フェノー

ル系老化防止剤およびキノリン系老化防止剤から選択される少なくとも1種であり、老化防止剤の分子量が300～600である膜成形体は、70℃で保存した場合における機械的強度の低下が抑制されたものであった（実施例1～5）。

[0162] 一方、分子量が300未満または600超である老化防止剤を用いて得られた膜成形体は、70℃で保存した場合における機械的強度の低下が大きいものであった（比較例1, 3, 4）。なお、分子量が600超である老化防止剤を用いて得られた膜成形体は、厚みが300mm超である場合であっても、70℃で保存した場合における機械的強度の低下が大きいものであった（比較例2）。

請求の範囲

- [請求項1] 共役ジエン系重合体のラテックスと、硫黄系加硫剤と、加硫促進剤と、老化防止剤と、を含有するラテックス組成物を用いて得られる、厚み20～300 μ mの膜成形体であって、
前記老化防止剤が、フェノール系老化防止剤およびキノリン系老化防止剤から選択される少なくとも1種であり、前記老化防止剤の分子量が300～600である膜成形体。
- [請求項2] 前記老化防止剤が、フェノール性水酸基を2個以上有する芳香族化合物(a)を少なくとも含む請求項1に記載の膜成形体。
- [請求項3] 前記老化防止剤が、ヒンダードフェノール構造を2個以上有する芳香族化合物(a-1)を少なくとも含む請求項1または2に記載の膜成形体。
- [請求項4] 前記老化防止剤が、ヒンダードフェノール構造を2個以上有する、ジフェニルメタン骨格を備える芳香族化合物(a-2)を少なくとも含む請求項1～3のいずれかに記載の膜成形体。
- [請求項5] 前記老化防止剤が、フェノール性水酸基を2個以上有する芳香族化合物(a)と、フェノール性水酸基を1個有し、かつ、-NH-結合を1個以上有する芳香族化合物(b-1)とを含む請求項1～4のいずれかに記載の膜成形体。
- [請求項6] 前記共役ジエン系重合体のラテックスが、合成ポリイソプレンのラテックス、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体のラテックス、または、天然ゴムのラテックスである請求項1～5のいずれかに記載の膜成形体。
- [請求項7] 前記共役ジエン系重合体のラテックスが、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請求項1～6のいずれかに記載の膜成形体。
- [請求項8] 前記共役ジエン系重合体のスウェルインデックス(SI)が105～300%である請求項1～7のいずれかに記載の膜成形体。

- [請求項9] 前記ラテックス組成物中における前記硫黄系加硫剤の含有量が、前記ラテックス組成物中の共役ジエン系重合体100重量部に対して、0.1～1.2重量部である請求項1～8のいずれかに記載の膜成形体。
- [請求項10] 前記架橋促進剤が、キサントゲン化合物である請求項1～9のいずれかに記載の膜成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/025192

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08L21/02 (2006.01) i, C08K5/13 (2006.01) i, C08K5/3495 (2006.01) i, C08K5/38 (2006.01) i, C08L7/02 (2006.01) i, C08L9/10 (2006.01) i, C08L13/02 (2006.01) i
 FI: C08L21/02, C08K5/13, C08K5/3495, C08L7/02, C08L13/02, C08K5/38, C08L9/10

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. C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08

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 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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 Y A	JP 2003-041410 A (MICROFLEX CORP.) 13 February 2003 (2003-02-13), claim 1, paragraphs [0002]-[0004], [0009]-[0014], table 1	1-4, 6-7 10 5, 8-9
X A	JP 2002-125985 A (OKAMOTO INDUSTRIES INC.) 08 May 2002 (2002-05-08), paragraphs [0021], [0022], table 1, comparative example 3	1-4, 6 5, 7-10
X Y A	WO 2008/117620 A1 (NIPPON ZEON CO., LTD.) 02 October 2008 (2008-10-02), claims 1, 10-11, paragraphs [0013], [0021], [0026]-[0039], [0045], [0060], [0061], [0070], [0073], [0077], table 1, examples 1, 3	1-7, 9 10 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
06.09.2021

Date of mailing of the international search report
14.09.2021

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/JP2021/025192

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2020-100738 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 02 July	10
A	2020 (2020-07-02), claims 1, 4-5, paragraphs [0002], [0078]	1-9
A	JP 2017-214593 A (ALLEGIANCE CORP.) 07 December 2017 (2017-12-07), entire text	1-10
A	JP 2001-040141 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 13 February 2001 (2001-02-13), entire text	1-10
A	JP 2007-084591 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 05 April 2007 (2007-04-05), entire text	1-10
A	JP 06-228375 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 16 August 1994 (1994-08-16), entire text	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/025192

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2003-041410 A	13.02.2003	US 6451893 B1 EP 1260549 A1 claim 1, paragraphs [0001]-[0003], [0008]-[0012] US 2002/0193488 A1 US 2004/0176512 A1 EP 1352616 A1 EP 1555287 A1	
JP 2002-125985 A	08.05.2002	(Family: none)	
WO 2008/117620 A1	02.10.2008	US 2010/0204397 A1 claims 1, 10-11, paragraphs [0038]-[0040], [0058], [0072]-[0094], [0108], [0109], [0135]-[0137], [0151]-[0161], [0165]-[0172], table 1, examples 1, 3 TW 200900470 A	
JP 2020-100738 A	02.07.2020	(Family: none)	
JP 2017-214593 A	07.12.2017	JP 2013-534555 A US 2012/0021155 A1 entire text JP 2016-821 A US 2015/0210880 A1 US 2016/0137868 A1 US 2017/0145185 A1 WO 2011/163662 A1 EP 2585289 A1 CN 103025514 A KR 10-2013-0141429 A CN 107028664 A CN 107043474 A	
JP 2001-040141 A	13.02.2001	US 6844385 B1 entire text WO 2001/000726 A1 EP 1209192 A1 TW 520379 B	
JP 2007-084591 A	05.04.2007	(Family: none)	
JP 06-228375 A	16.08.1994	US 6310144 B1 entire text EP 610070 A1 CN 1093724 A KR 10-1994-0019784 A CA 2113743 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 21/02(2006.01)i; C08K 5/13(2006.01)i; C08K 5/3495(2006.01)i; C08K 5/38(2006.01)i; C08L 7/02(2006.01)i; C08L 9/10(2006.01)i; C08L 13/02(2006.01)i FI: C08L21/02; C08K5/13; C08K5/3495; C08L7/02; C08L13/02; C08K5/38; C08L9/10		
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）） C08L1/00-101/14; C08K3/00-13/08 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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 請求項の番号
X Y A	JP 2003-041410 A (マイクロフレックス コーポレーション) 13.02.2003 (2003 - 02 - 13) [請求項 1]、[0002]~[0004]、[0009]~[0014]、[表 1]	1-4, 6-7 10 5, 8-9
X A	JP 2002-125985 A (オカモト株式会社) 08.05.2002 (2002 - 05 - 08) [0021]~[0022]、[表 1]、比較例 3	1-4, 6 5, 7-10
X Y A	WO 2008/117620 A1 (日本ゼオン株式会社) 02.10.2008 (2008 - 10 - 02) [請求項 1]、[請求項 10]~[請求項 11]、[0013]、[0021]、[0026]~[0039]、[0045]、[0060]~[0061]、[0070]、[0073]、[0077]、[表 1]、実施例 1、実施例 3	1-7, 9 10 8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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の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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “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 06.09.2021	国際調査報告の発送日 14.09.2021	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号	権限のある職員（特許庁審査官） 藤井 明子 4J 5813 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

C. 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 請求項の番号
Y A	JP 2020-100738 A (日本ゼオン株式会社) 02.07.2020 (2020 - 07 - 02) [請求項 1]、[請求項 4]~[請求項 5]、[0002]、[0078]	10 1-9
A	JP 2017-214593 A (アレジアンズ、コーポレイション) 07.12.2017 (2017 - 12 - 07) 全文	1-10
A	JP 2001-040141 A (日本ゼオン株式会社) 13.02.2001 (2001 - 02 - 13) 全文	1-10
A	JP 2007-084591 A (日本ゼオン株式会社) 05.04.2007 (2007 - 04 - 05) 全文	1-10
A	JP 06-228375 A (住友化学工業株式会社) 16.08.1994 (1994 - 08 - 16) 全文	1-10

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/025192

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2003-041410 A	13.02.2003	US 6451893 B1 EP 1260549 A1 [請求項1]、[0001]~ [0003]、[0008]~ [0012] US 2002/0193488 A1 US 2004/0176512 A1 EP 1352616 A1 EP 1555287 A1	
JP 2002-125985 A	08.05.2002	(ファミリーなし)	
WO 2008/117620 A1	02.10.2008	US 2010/0204397 A1 [請求項1]、[請求項10] ~[請求項11]、[003 8]~[0040]、[005 8]、[0072]~[009 4]、[0108]~[010 9]、[0135]~[013 7]、[0151]~[016 1]、[0165]~[017 2]、[表1]、実施例1、実 施例3 TW 200900470 A	
JP 2020-100738 A	02.07.2020	(ファミリーなし)	
JP 2017-214593 A	07.12.2017	JP 2013-534555 A US 2012/0021155 A1 全文 JP 2016-821 A US 2015/0210880 A1 US 2016/0137868 A1 US 2017/0145185 A1 WO 2011/163662 A1 EP 2585289 A1 CN 103025514 A KR 10-2013-0141429 A CN 107028664 A CN 107043474 A	
JP 2001-040141 A	13.02.2001	US 6844385 B1 全文 WO 2001/000726 A1 EP 1209192 A1 TW 520379 B	
JP 2007-084591 A	05.04.2007	(ファミリーなし)	
JP 06-228375 A	16.08.1994	US 6310144 B1 全文 EP 610070 A1 CN 1093724 A KR 10-1994-0019784 A CA 2113743 A1	