

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 11 月 23 日 (23.11.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/123743 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 9/10 (2006.01) C08K 5/14 (2006.01)
B29C 41/14 (2006.01)

(74) 代理人: 前田 均, 外(MAEDA, Hitoshi et al.); 〒1010051 東京都千代田区神田神保町 1 丁目 1 番 1 7 号 東京堂神保町第 3 ビル 2 階 前田・西出国際特許事務所 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/309940

(22) 国際出願日: 2006 年 5 月 18 日 (18.05.2006)

(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2005-148549 2005 年 5 月 20 日 (20.05.2005) JP
特願2005-148552 2005 年 5 月 20 日 (20.05.2005) JP

(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]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 児玉 和美 (KODAMA, Kazumi) [JP/JP]; 〒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). 加藤 慎二 (KATO, Shinji) [JP/JP]; 〒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).

(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

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: LATEX COMPOSITION FOR DIP FORMING AND PRODUCTS OF DIP FORMING

(54) 発明の名称: ディップ成形用ラテックス組成物およびディップ成形品

(57) Abstract: A latex composition for dip forming which comprises a conjugated diene rubber latex and an organic peroxide, wherein the residual effective activity of organic peroxide as defined by the ratio of organic peroxide retaining reactivity to the whole organic peroxide contained in the composition is 35% or above. The invention provides products of dip forming which have good hand and excellent tensile strength and flexural fatigue resistance, particularly rubber gloves which little discolor in themselves even when used in long-time continuous operation in a worn state and which are little lowered in the close adhesion to hands and the ability to follow the contours of hands in wearing; and a latex composition for dip forming which can give such products.

(57) 要約: 共役ジエンゴムラテックスと、有機過酸化物と、を含むディップ成形用ラテックス組成物であって、前記ラテックス組成物中に配合された有機過酸化物全量に対する、反応活性を保持している有機過酸化物の残存割合で定義される有機過酸化物の残存有効活性が、35%以上であるディップ成形用ラテックス組成物。本発明によれば、風合いが良好で、引張強度および耐屈曲疲労性に優れ、特に、成形品をゴム手袋とした場合に、長時間着用して、作業を継続しても成形品自体の着色が発生し難く、さらに装着した際に、手に対する密着性および追従性の低下が起り難いディップ成形品およびこのような成形品を与えることができるディップ成形用ラテックス組成物を提供することができる。

WO 2006/123743 A1

明 細 書

ディップ成形用ラテックス組成物およびディップ成形品

技術分野

- [0001] 本発明は、ディップ成形用ラテックス組成物およびディップ成形品に係り、特に、引張強度および耐屈曲疲労性に優れた成形品を与えることのできるディップ成形用ラテックス組成物、およびこのラテックス組成物をディップ成形して得られるディップ成形品に関する。

背景技術

- [0002] ゴム手袋は、家事、食品関連産業、精密工業、医療など幅広い用途で使用されている。従来、引張強度が高く、耐油性に優れるゴム手袋として、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に、硫黄および加硫促進剤を配合したラテックス組成物を、ディップ成形することにより得られる成形体が多用されている。
- [0003] たとえば、特許文献1には、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に、酸化亜鉛、硫黄および加硫促進剤を配合したラテックス組成物をディップ成形して得られるゴム手袋(ディップ成形品)が開示されている。この文献に記載されたゴム手袋は、風合いは優れているものの、応力保持率が低く、装着していると手や指への密着性が低下し、手の甲や指に対する手袋の追随性が悪化してしまい、細かな作業が困難となるという問題があった。
- [0004] また、特許文献2には、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、硫黄および加硫促進剤を含有するラテックス組成物を、酸化亜鉛を含有させないでディップ成形して得られるゴム手袋(ディップ成形品)が開示されている。この文献記載のゴム手袋は、風合いは良いものの、引張り強度が著しく低下してしまうという問題があった。
- [0005] 特許文献3には、特定量のカルボキシル基を含有するアクリロニトリルブタジエン共重合体ラテックス、少量の酸化亜鉛、比較的多量の硫黄および加硫促進剤を含有するラテックス組成物をディップ成形して得られるゴム手袋(ディップ成形品)が開示されている。この文献によると、100%伸張6分後の手袋の残留応力が50%~70%と

なるという旨が記載されている。しかしながら、この文献においては、上記特性(残留応力が50～70%)を達成するためには、加硫剤をラテックスに配合した後に、16時間以上という長い時間の攪拌熟成を行うことが必須となる。そのため、生産性が悪化してしまうという課題があった。

[0006] さらに、上記特許文献1～3のように、硫黄および加硫促進剤を必須成分として配合したゴム手袋は、長時間着用し、作業を継続した場合、硫黄による臭気の発生が原因となり、不快感を与えてしまうという問題や、手袋自体が着色し、その商品価値が著しく低下してしまうという問題もあった。

[0007] 一方で、硫黄や加硫促進剤を用いずにディップ成形品を得る方法として、有機過酸化物を架橋剤として用いることが検討されている。たとえば、特許文献4では、ラテックスに、ジクミルパーオキサイドやジ-*t*-ブチルパーオキサイドなどの有機過酸化物を配合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品が開示されている。なお、この文献においては、ディップ成形品を得る際には、溶融塩などの化学的に不活性な溶媒中で架橋反応を行う必要があり、極めて高い温度に調整された溶融塩バス中で架橋反応を行っている。そのため、この文献に開示されたディップ成形品をゴム手袋に応用した場合には、製造時に高温に曝されることとなるため着色してしまうという問題があった。さらに、耐屈曲疲労性に劣るため、たとえば、2～3時間程度着用しただけで、指の股部分に微小亀裂が発生してしまうという問題もあった。

特許文献1: 米国特許第5, 014, 362号明細書

特許文献2: 国際公開第97/48765号パンフレット

特許文献3: 国際公開第00/21451号パンフレット

特許文献4: 国際公開第01/77210号パンフレット

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、このような実状に鑑みてなされ、風合いが良好で、引張強度および耐屈曲疲労性に優れ、特に、成形品をゴム手袋とした場合に、長時間着用して、作業を継続しても成形品自体の着色が発生し難く、さらに装着した際に、手に対する密着性および追随性の低下が起り難い成形品を与えることができるディップ成形用ラテッ

クス組成物、およびこのようなディップ成形用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品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

- [0009] 上記目的を達成するために、本発明の第1の観点によれば、
共役ジエンゴムラテックスと、有機過酸化物と、を含むディップ成形用ラテックス組成物中の、前記有機過酸化物全量に対する、反応活性を保持している有機過酸化物の残存割合で定義される有機過酸化物の残存有効活性が、35%以上であるディップ成形用ラテックス組成物が提供される。
- [0010] 第1の観点において、前記ラテックス組成物のpHが、9以下であることが好ましい。
第1の観点において、前記有機過酸化物の10時間半減期温度が、150℃以下であることが好ましい。
第1の観点において、前記配合された有機過酸化物の含有量が、前記共役ジエンゴムラテックスの固形分100重量部に対して、0.01～5重量部であることが好ましい。
第1の観点において、前記共役ジエンゴムラテックスが、カルボキシ変性ニトリルゴムラテックスであることが好ましい。
また、本発明の第1の観点によれば、上記いずれかのディップ成形用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品が提供される。
- [0011] あるいは、本発明の第2の観点によれば、
カルボキシ変性ニトリルゴムラテックスと、有機過酸化物と、を含むディップ成形用ラテックス組成物を、ディップ成形してなり、
100%伸張させ、その後、伸張した状態に6分間保った場合における、伸張した時点の引張応力M100(0)と、伸張後、6分間経過した後の引張応力M100(6)と、の比 $[(M100(6)/M100(0)) \times 100]$ で定義される応力保持率(%)が、50%以上であるディップ成形品が提供される。
- [0012] 第2の観点において、前記ディップ成形用ラテックス組成物に含有される前記カルボキシ変性ニトリルゴムラテックス中のラテックス粒子が、粒子内で架橋していることが好ましい。

第2の観点において、前記ディップ成形用ラテックス組成物に含有される前記カルボキシ変性ニトリルゴムラテックス中のラテックス粒子が、50～90重量%のメチルエチルケトン不溶解分を含むことが好ましい。

第2の観点において、前記ディップ成形用ラテックス組成物に含有される前記有機過酸化物の含有量が、前記カルボキシ変性ニトリルゴムラテックスの固形分100重量部に対して、0.01～5重量部であることが好ましい。

第2の観点において、前記ディップ成形用ラテックス組成物に含有される前記有機過酸化物に関し、前記有機過酸化物全量に対する、反応活性を保持している有機過酸化物の残存割合で定義される有機過酸化物の残存有効活性が、35%以上であることが好ましい。

発明の効果

- [0013] 本発明の第1の観点に係るディップ成形用ラテックス組成物においては、共役ジエンゴムラテックスと、有機過酸化物と、を含有し、しかも、有機過酸化物の残存有効活性を上記所定の範囲に制御している。そのため、第1の観点に係るディップ成形用ラテックス組成物によれば、風合いが良好で、引張強度および耐屈曲疲労性に優れ、長時間使用した場合においても着色および臭気が発生し難く、しかも高弾性を有し、フィット性に優れたディップ成形品を提供することができる。
- [0014] また、本発明の第2の観点に係るディップ成形品は、カルボキシ変性ニトリルゴムラテックスと、有機過酸化物と、を含むディップ成形用ラテックス組成物を、ディップ成形することにより得られ、しかも、応力保持率が50%以上であるという特性を有している。そのため、風合いが良好で、引張強度および耐屈曲疲労性に優れ、さらに、長時間使用した場合においても着色および臭気が発生し難いという特徴を有する。高弾性であり、特に成形品を手袋とした場合において、手や指先へのフィット性に優れており、さらに、長時間装着した場合におけるフィット性の低下を有効に防止することができる。
- [0015] したがって、本発明の第1の観点および第2の観点に係るディップ成形品は、ゴム手袋用途として好適に用いられ、特に、半導体産業、医薬品産業などのクリーンルーム内など、長時間にわたる精密な作業が必要とされる分野において用いられるゴム

手袋用途として適している。

- [0016] さらに、本発明においては、上記に加えて、架橋剤として有機過酸化物を使用するため、長時間に渡る熟成処理を行うことなく、所望の特性を達成することができる。そのため、ディップ成形品、特に、この成形品を得るためのディップ成形用ラテックス組成物の製造時間を短縮することができ、結果として、製造機器の削減や、生産性の向上が可能となる。

発明を実施するための最良の形態

[0017] 第1実施形態

以下、本発明の第1の観点に係るディップ成形用ラテックス組成物、およびこのラテックス組成物をディップ成形して得られるディップ成形品について、説明する。

[0018] ディップ成形用ラテックス組成物

本発明の第1の観点に係るディップ成形用ラテックス組成物は、少なくとも、共役ジエンゴムラテックスと、有機過酸化物と、を含有する。

[0019] 共役ジエンゴムラテックス

第1の観点で用いる共役ジエンゴムラテックスとしては、特に制限されず、合成ゴムラテックスおよび天然ゴムラテックスが挙げられ、ディップ成形後の成形品の諸特性を随意調整できるという点からは、合成ゴムラテックスが好ましい。

- [0020] 合成ゴムラテックスとしては、共役ジエン単量体と、エチレン性不飽和酸単量体と、必要に応じて添加されるこれらと共重合可能な他の単量体と、からなる単量体混合物を乳化重合して得られる共役ジエンゴムラテックスが好ましい。エチレン性不飽和酸単量体を用いることにより、ディップ成形後の成形品の引張強度を、より向上させることができる。

- [0021] 共役ジエン単量体としては、特に限定されないが、共役ジエンを含有する炭素数4～12の化合物が好ましい。このような共役ジエン単量体としては、たとえば、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-エチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエンおよびクロロプレンなどが挙げられる。なかでも、1, 3-ブタジエンおよびイソプレンが好ましく、特に、1, 3-ブタジエンを用いることが好ましい。これらの共役ジエン単量体は単独でまたは2種以上を組み合わせて用いること

ができる。得られる合成ゴムラテックス中における共役ジエン単量体単位の含有量は、好ましくは30～88重量%、より好ましくは50～84重量%、特に好ましくは55～81重量%である。この量が少なすぎると風合いに劣る傾向にあり、一方、多すぎると引張強度に劣る傾向にある。

[0022] エチレン性不飽和酸単量体としては、特に限定されないが、たとえば、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体、スルホン酸基含有エチレン性不飽和単量体、リン酸基含有エチレン性不飽和単量体などが挙げられる。

[0023] カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体としては、カルボキシル基を含有する炭素数3～18のエチレン性不飽和化合物が挙げられる。このようなカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等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、無水マレイン酸、無水イタコン酸等のエチレン性不飽和多価カルボン酸およびその無水物；マレイン酸メチル、イタコン酸メチ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化物；などが挙げられる。

スルホン酸基含有エチレン性不飽和単量体としては、たとえば、ビニルスルホン酸、メチルビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、(メタ)アクリル酸-2-スルホン酸エチル、2-アクリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸などが挙げられる。

リン酸基含有エチレン性不飽和単量体としては、たとえば、(メタ)アクリル酸-3-クロロ-2-リン酸プロピル、(メタ)アクリル酸-2-リン酸エチル、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンリン酸などが挙げられる。

[0024] これらのエチレン性不飽和酸単量体は、アルカリ金属塩またはアンモニウム塩として用いることもでき、また、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることもできる。上記のエチレン性不飽和酸単量体のなかでも、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体が好ましく、エチレン性不飽和モノカルボン酸がより好ましく、メタクリル酸が特に好ましく用いることができる。

[0025] 得られる合成ゴムラテックス中におけるエチレン性不飽和酸単量体単位の含有量は、好ましくは0.5～10重量%、より好ましくは1～9重量%、特に好ましくは2～8重

量%である。この量が少なすぎると引張強度に劣る傾向にあり、一方、多すぎると風合いに劣る傾向にある。

- [0026] 必要に応じて添加される共役ジエン単量体およびエチレン性不飽和酸単量体と共重合可能な単量体(以下、「他の単量体」と記すことがある。)としては、特に制限されるものではないが、たとえば、以下の単量体が挙げられる。

すなわち、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、2-クロロプロペンニトリル、2-ブテン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、 α -メチルスチレン、モノクロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、モノメチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、ヒドロキシメチルスチレン等の芳香族ビニル単量体;アクリルアミド、メタクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロール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)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等のエチレン性不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体;酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バーサチック酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル単量体;塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニル単量体;エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等のオレフィン単量体;メチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル等のビニルエーテル単量体;酢酸アリル、酢酸メタリル、塩化アリル、塩化メタリル等の(メタ)アリル化合物;ビニルトリメトキシシラン等のビニルシリル化合物;ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン;などを挙げることができる。これらは、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

- [0027] これらのなかでも、ディップ成形後の成形品の引張強度をより高めることができるという点で、芳香族ビニル単量体およびエチレン性不飽和ニトリル単量体が好ましく、さらに成形品の耐油性を向上させることができるという点より、エチレン性不飽和ニトリル単量体がより好ましい。得られる合成ゴムラテックス中における上記他の単量体単位の含有量は、好ましくは2~69.5重量%以下、より好ましくは7~49重量%、特に好ましくは11~43重量%である。使用量が上記範囲内であれば、引張強度、耐油性および風合いを良好に維持できる。

[0028] 本発明の第1の観点においては、共役ジエンゴムラテックスを構成する単量体として、共役ジエン単量体と、カルボキシ基含有エチレン性不飽和単量体と、エチレン性不飽和ニトリル単量体と、を用い、共役ジエンゴムラテックスを、カルボキシ変性ニトリルゴムラテックスとすることが好ましい。ディップ成形用ラテックス組成物を構成する共役ジエンゴムラテックスとして、このような構成を有するカルボキシ変性ニトリルゴムラテックスを用いることにより、柔軟で、かつ耐油性および機械的強度に優れ、十分に大きな引張強度および破断伸びを有するディップ成形品を得ることができる。

[0029] 次に、本発明で用いる共役ジエンゴムラテックスの製造方法を説明する。

本発明で用いる共役ジエンゴムラテックスは、上記の各単量体の混合物を、乳化重合することにより製造することができる。乳化重合方法としては、従来公知の乳化重合法を採用すれば良い。また、乳化重合するに際しては、乳化剤、重合開始剤、分子量調整剤等の通常用いられる重合副資材を使用することができる。これら重合副資材の添加方法は特に限定されず、初期一括添加法、分割添加法、連続添加法などいずれの方法でも採用することができる。

[0030] 乳化剤としては、特に限定されないが、たとえば、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤が挙げられる。これらのなかでも、アルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪族スルホン酸塩、高級アルコールの硫酸エステル塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤が好ましく使用できる。乳化剤の使用量は、全単量体100重量部に対して、好ましくは0.5～10重量部、より好ましくは1～8重量部である。

[0031] 重合開始剤としては、特に限定されないが、ラジカル開始剤が好ましく使用できる。このようなラジカル開始剤としては、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；*t*-ブチルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、*p*-メンタンハイドロパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチル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、オクタノイルパーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート等の有機過酸化物；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、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、アゾビスイソ酪酸メチル等のアゾ化合物;などを挙げることができる。これらの重合開始剤は、単独でまたは2種類以上を組み合わせ使用することができる。これらラジカル開始剤のなかでも、無機または有機の過酸化物が好ましく、無機過酸化物がより好ましく、過硫酸塩が特に好ましく使用できる。重合開始剤の使用量は、全単量体100重量部に対して、好ましくは0.01~2重量部、より好ましくは0.05~1.5重量部である。

[0032] 分子量調整剤としては、特に限定されないが、たとえば、 α -メチルスチレンダイマー;t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、オクチルメルカプタン等のメルカプタン類;四塩化炭素、塩化メチレン、臭化メチレン等のハロゲン化炭化水素;テトラエチルチウラムダイサルファイド、ジペンタメチレンチウラムダイサルファイド、ジイソプロピルキサントゲンダイサルファイド等の含硫黄化合物;などが挙げられる。これらは単独でまたは2種類以上を組み合わせ使用することができる。なかでも、メルカプタン類が好ましく、t-ドデシルメルカプタンがより好ましく使用できる。分子量調整剤の使用量は、その種類によって異なるが、全単量体100重量部に対して、好ましくは0.1~0.8重量部、より好ましくは0.2~0.7重量部である。

[0033] 本発明においては、さらに必要に応じて、上記以外の重合副資材を用いてもよい。このような重合副資材としては、キレート剤、分散剤、pH調整剤、脱酸素剤、粒子径調整剤等が挙げられ、これらの種類、使用量とも特に限定されない。

[0034] 乳化重合は、上記各単量体および各重合副資材を用い、通常、水中で行われる。重合温度は特に限定されないが、通常、0~95℃、好ましくは5~70℃とする。重合反応を停止した後、所望により、未反応の単量体を除去し、固形分濃度やpHを調整することにより共役ジェンゴムラテックスを得ることができる。

[0035] 本発明の第1の観点においては、共役ジェンゴムラテックスのpHを9以下とすることが好ましく、7~9の範囲に調整することがより好ましく、さらに好ましくは7.5~8.7の範囲とする。共役ジェンゴムラテックスのpHを、上記範囲とすることにより、共役ジェンゴムラテックスに、有機過酸化物を添加して、ディップ成形用ラテックス組成物とした際に、有機過酸化物の分解による失活を有効に防止することができる。そのため、このように、有機過酸化物を添加する前の共役ジェンゴムラテックスのpHを上記範

囲とする方法は、後に説明する有機過酸化物の残存有効活性を制御するための一手段として、有効な方法である。

[0036] 有機過酸化物

本発明で用いる有機過酸化物としては、常圧、30℃で固体の性状を示し、10時間半減期温度が、好ましくは、150℃以下、より好ましくは130℃以下、特に40℃以上、120℃以下であることが好ましい。なお、10時間半減期温度とは、当該有機過酸化物を、その温度で10時間加熱した場合において、活性を保持している有機過酸化物の量が、半分になる温度を意味する。すなわち、たとえば、10時間半減期温度が100℃である有機過酸化物は、100℃、10時間の条件で加熱した場合に、活性を保持している有機過酸化物の量が半分になる性質を有する。

[0037] このような有機過酸化物としては、たとえば、ジベンゾイルパーオキシド、ベンゾイル(3-メチルベンゾイル)パーオキシド、ジ(4-メチルベンゾイル)パーオキシド、ジラウロイルパーオキシド、ジステアロイルパーオキシド、ジー α-ークミルパーオキシド、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロデカン、サクシニクアシッドパーオキシド、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシマレイックアシッドなどが挙げられる。これらは単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。これらのなかでも、ジベンゾイルパーオキシドおよびジラウロイルパーオキシドが好ましく使用でき、これらを用いることにより、物性のバランスに優れたディップ成形品を得ることができる。

[0038] 有機過酸化物の含有量は、共役ジエンゴムラテックス中の固形分100重量部に対して、好ましくは0.01～5重量部、より好ましくは0.05～3重量部、特に好ましくは0.1～2重量部である。有機過酸化物の含有量が少なすぎると、耐屈曲疲労性に劣る傾向にあり、多すぎると、風合いおよび引張強度に劣る傾向にある。

[0039] 本発明の第1の観点においては、ディップ成形用ラテックス組成物中に配合した有機過酸化物の全量に対する、実際に反応活性を保持している有機過酸化物の残存割合で定義される有機過酸化物の残存有効活性が、35%以上、好ましくは40%以上、より好ましくは45%以上である。本発明の第1の観点では、有機過酸化物の残存有効活性を、上記範囲に制御する点に最大の特徴を有しており、このようにすること

により、ディップ成形後の成形品の応力保持率、耐屈曲疲労性およびフィット性を向上させることができる。

[0040] 有機過酸化物の残存有効活性の測定方法としては、特に限定されないが、たとえば、反応活性を保持している有機過酸化物の量を、ヨウ素滴定などにより測定する方法が挙げられる。この方法においては、実際に配合した有機過酸化物の全量に対する、反応活性を保持している有機過酸化物の量を、重量比で求めることにより、残存有効活性を求めることができる。

[0041] なお、添加した有機過酸化物のうち、分解により失活した化合物は、主に酸になっていると考えられる。このような失活した化合物の量は、たとえば、HPLCなどで測定することができる。このように失活した化合物の量が、多くなりすぎると、ラテックス組成物のpHを低下させ、結果これにより作製されるディップ成形物の引張り強度を低下させる場合がある。

[0042] ディップ成形用ラテックス組成物の調製方法

本発明の第1の観点に係るディップ成形用ラテックス組成物は、上述した共役ジェンラテックスに、上述した有機過酸化物を添加することにより調製することができる。

[0043] 有機過酸化物を、共役ジェンラテックスに添加する方法としては、特に制限されないが、本発明の第1の観点においては、予め有機過酸化物を、界面活性剤および高分子保護コロイドの存在下で、水媒体中に分散させた有機過酸化物の水分散液を調製し、有機過酸化物の水分散液として、共役ジェンラテックスに添加することが好ましい。このように、有機過酸化物を、水分散液とすることにより、有機過酸化物の分離、沈殿してしまうことを有効に防止することができる。

[0044] 有機過酸化物の水分散液の調整方法としては、たとえば、有機過酸化物を、界面活性剤および／または高分子保護コロイドが溶解している水媒体中で激しく攪拌して分散させる方法などが挙げられる。また、この際には、予め有機過酸化物を溶解可能な有機溶媒に溶解させ、溶液の状態として、界面活性剤および／または高分子保護コロイドが溶解している水媒体中に添加する方法を採用しても良い。

[0045] 界面活性剤としては、一般的な界面活性剤であるアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤または両性界面活性剤であれば特に限定さ

れない。また、高分子保護コロイドとしては、分子量10,000以上の高分子の分散安定剤であれば限定されず、たとえば、ゼラチン；ポリビニルアルコール；メチルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、ヒドロキシプロポキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、微結晶セルロースなどの繊維素誘導体；などが使用できる。

[0046] 共役ジェンゴムラテックスに、上記にて調製した有機過酸化物分散液および必要に応じて配合される任意成分を添加し、混合する。第1の観点においては、これらを添加、混合した後、熟成することが好ましい。熟成とは、好ましくは10～50℃、より好ましくは15～35℃、特に好ましくは20～30℃の温度で、好ましくは1時間以上、より好ましくは1時間～2週間、特に好ましくは1時間～1週間の時間をかけて攪拌することである。熟成が不十分であると、共役ジェンゴムラテックスから有機過酸化物が分離し、沈殿してしまう場合があり、このように沈殿した有機過酸化物は、架橋剤として機能し難くなる。また、有機過酸化物を添加する前の共役ジェンラテックスは、pHを7～9の範囲に調整しておくことが好ましい。

[0047] 本発明においては、架橋剤として、上述の有機過酸化物を使用するため、熟成時間を上記のように比較的短くした場合においても、所望の特性を有するディップ成形品を得ることができる。そのため、たとえば、架橋剤として硫黄を使用した場合と比較して、短時間で熟成処理を行うことができ、生産性の向上を図ることができる。

[0048] 本発明においては、ディップ成形用ラテックス組成物の固形分濃度は、好ましくは20～40重量%、より好ましくは25～35重量%となるように調製する。固形分濃度を、上記範囲とすることにより、均一な膜厚を有するディップ成形品を容易に製造することができる。また、有機過酸化物を添加した後のpHは、好ましくは9以下、より好ましくは7～8.7の範囲とする。pHを上記範囲としておくことにより、有機過酸化物の分解の抑制をより有効に行うことができる。一方、pHが高すぎると、有機過酸化物が分解し易くなる傾向にあり、長時間の保存が困難となり、保存安定性に劣る傾向にある。

[0049] なお、第1の観点に係るディップ成形用ラテックス組成物は、架橋剤として、有機過酸化物を含有するため、通常使用される硫黄や加硫促進剤を多く配合すると、ディップ成形後における成形品の物性バランスが悪化する傾向にある。そのため、硫黄、および加硫促進剤の配合量は少ない方が好ましく、ディップ成形後の成形品の物性

バランスを考慮すると、硫黄および加硫促進剤は、配合しないことが最も好ましい。また、上記共役ジエンゴムラテックスがカルボキシル基を含有している場合には、カルボキシル基間をイオン架橋するために、本発明の効果を損なわない範囲内で酸化亜鉛を配合しても良い。

[0050] ディップ成形品

本発明の第1の観点に係るディップ成形品は、上述した第1の観点に係るディップ成形用ラテックス組成物をディップ成形することにより得ることができる。ディップ成形方法としては、従来公知の方法を採用することができ、たとえば、直接浸漬法、アノード凝着浸漬法、ティーグ凝着浸漬法などが挙げられる。なかでも、均一な厚みを有するディップ成形品が得やすいという点で、アノード凝着浸漬法が好ましい。以下、一実施形態としてのアノード凝着浸漬法によるディップ成形方法を説明する。

[0051] まず、ディップ成形型を凝固剤溶液に浸漬して、ディップ成形型の表面に凝固剤を付着させる。ディップ成形型としては、材質は磁器製、ガラス製、金属製、プラスチック製など種々のものを使用できる。型の形状は最終製品であるディップ成形品の形状に合わせたものとすれば良い。たとえば、ディップ成形品が手袋の場合、ディップ成形型の形状は、手首から指先までの形状のもの、肘から指先までの形状のもの等、種々の形状のものをを用いることができる。また、ディップ成形型は、その表面には、光沢加工、半光沢加工、非光沢加工、織り柄模様加工などの表面加工が、その表面全体または一部分に施されていてもよい。

[0052] 凝固剤溶液は、塩析剤などの凝固剤を、水やアルコールまたはそれらの混合物に溶解させた溶液である。塩析剤としては、ハロゲン化金属、硝酸塩、硫酸塩などが挙げられる。

[0053] 次いで、凝固剤を付着させたディップ成形型を、上述した本発明のディップ成形用ラテックス組成物に浸漬し、その後、ディップ成形型を引き上げ、ディップ成形型にディップ成形層を形成する。

[0054] 本発明においては、ディップ成形層に加熱処理を施す前に、ディップ成形層を、20～80℃の温水に0.5～60分程度浸漬して、水溶性不純物（乳化剤、水溶性高分子、凝固剤など）を除去しておくことが好ましい。

- [0055] 次いで、ディップ成形型に形成されたディップ成形層を加熱し、共役ジエンゴムを架橋させる。加熱時の温度は、好ましくは60～160℃、より好ましくは80～150℃とする。温度が低すぎると、架橋反応に長時間要するため生産性が低下するおそれがある。一方、高すぎると、共役ジエンゴムの酸化劣化が促進されて成形品の物性が低下する可能性がある。加熱処理の時間は、加熱処理温度に応じて適宜選択すれば良いが、通常、5分以上、2時間以内である。
- [0056] 次いで、加熱処理により架橋したディップ成形層を、ディップ成形型から脱型し、ディップ成形品を得る。脱型方法は、手で成形型から剥がす方法や、水圧や圧縮空気の圧力により剥がす方法などが採用できる。
- [0057] 脱型後、さらに60～120℃の温度で、10～120分の加熱処理(後架橋工程)を行ってもよい。さらに、ディップ成形品の内側および／または外側の表面に、塩素化処理やコーティング処理などによる表面処理層を形成してもよい。
- [0058] また、本発明のディップ成形品としては、上述のディップ成形型の代わりに、(ディップ成形される)被覆対象物を使用し、被覆対象物をも含むものとしても良い。なお、この場合には、上述の脱型工程は不要である。
- [0059] 本発明のディップ成形品は、上述した本発明のディップ成形用ラテックス組成物を使用するため、厚みを好ましくは約0.05～約3ミリ、より好ましくは0.05～0.3ミリと薄層化を実現でき、風合いが良好で引張強度および耐屈曲疲労性に優れ、着色が生じにくく、臭気が抑えられ、しかも応力保持率が高く、フィット性に優れている。そのため、本発明のディップ成形品は、たとえば、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動具;加圧成形用バッグ、ガス貯蔵用バッグなどの工業用品;手術用、家庭用、農業用、漁業用および工業用の手袋;指サック;などに好適に用いることができる。特に、本発明のディップ成形品は、フィット性に優れるという特性を有するため、薄手の手術用手袋に好適に用いることができる。なお、成形品を手袋とする場合には、サポート型であっても、アンサポート型であってもよい。
- [0060] 第2実施形態
- 次いで、本発明の第2の観点に係るディップ成形用ラテックス組成物、およびこのラ

テックス組成物をディップ成形して得られるディップ成形品について、説明する。

[0061] ディップ成形用ラテックス組成物

本発明の第2の観点に係るディップ成形用ラテックス組成物は、少なくとも、カルボキシ変性ニトリルゴムラテックスと、有機過酸化化物と、を含有する。

[0062] カルボキシ変性ニトリルゴムラテックス

カルボキシ変性ニトリルゴムラテックスは、共役ジエン単量体と、エチレン性不飽和ニトリル単量体と、カルボキシ基含有エチレン性不飽和単量体と、を共重合してなるニトリルゴムのラテックスである。このようなラテックスを使用することにより、柔軟で、かつ耐油性および機械的強度に優れ、十分に大きな引張強度および破断伸びを有するディップ成形品が得られる。

[0063] 共役ジエン単量体としては、炭素数4～12の脂肪族共役ジエン化合物が使用される。このような化合物としては、たとえば、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、ハロゲン置換ブタジエンなどが挙げられる。これらは、1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。上記のなかでも、1, 3-ブタジエンが好ましく使用できる。

[0064] 共役ジエン単量体の使用量は、全単量体100重量%に対して、好ましくは30～88重量%、より好ましくは50～84重量%、特に好ましくは55～81重量%である。共役ジエン単量体の使用量が少なすぎると、風合いに劣る傾向にある。一方、多すぎると引張強度に劣る傾向にある。

[0065] カルボキシ基含有エチレン性不飽和単量体としては、カルボキシル基を含有する炭素数3～18のエチレン性不飽和化合物が使用される。このようなカルボキシ基含有エチレン性不飽和単量体としては、たとえば、上述した第1の観点と同様のものを挙げることができる。カルボキシ基含有エチレン性不飽和単量体は、アルカリ金属塩またはアンモニウム塩として用いることもでき、また、単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることもできる。

[0066] カルボキシ基含有エチレン性不飽和単量体の使用量は、全単量体100重量%に対して、好ましくは0. 5～10重量%、より好ましくは1～9重量%、特に好ましくは2～8重量%である。カルボキシ基含有エチレン性不飽和単量体の使用量が少なすぎる

と、引張強度に劣る傾向にある。一方、多すぎると、風合いに劣る傾向にある。

[0067] エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、ニトリル基を有する炭素数3～18のエチレン性不飽和化合物が使用される。このような化合物としては、たとえば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ハロゲン置換アクリロニトリルなどが挙げられる。これらは、1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。上記のなかでも、アクリロニトリルが好ましく使用できる。

[0068] エチレン性不飽和ニトリル単量体の使用量は、全単量体100重量%に対して、好ましくは2～69.5重量%、より好ましくは7～49重量%、特に好ましくは11～43重量%である。エチレン性不飽和ニトリル単量体の使用量が少なすぎると、耐油性に劣る傾向にある。一方、多すぎると風合い硬くなる傾向にある。

[0069] 本発明の第2の観点に係るディップ成形用ラテックス組成物には、必要に応じて上記各単量体と共重合可能な単量体を使用しても良い。このような単量体としては、非共役ジエン、 α -オレフィン、芳香族ビニル、エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル、フルオロオレフィン、エチレン性不飽和カルボン酸アミドなどが挙げられる。

[0070] 次に、第2の観点に係るカルボキシ変性ニトリルゴムラテックスの製造方法を説明する。

第2の観点に係るカルボキシ変性ニトリルゴムラテックスは、上述した第1の観点に係る共役ジエンゴムラテックスと同様に、上記の各単量体の混合物を、乳化重合することにより製造することができる。乳化重合方法としては、従来公知の乳化重合法を採用すれば良い。

[0071] 乳化重合する際には、上述した第1の観点と同様に、乳化剤、重合開始剤、分子量調整剤等の通常用いられる重合副資材を使用することができる。これらの重合副資材は、上述した第1の観点と同様のものを使用すれば良い。なお、第2の観点においては、後に説明するラテックスのメチルエチルケトン不溶解分の量を所定範囲とするために、分子量調整剤の使用量を、特に0.2～0.7重量部と比較的に少なくすることが好ましい。

[0072] 乳化重合は、上記各単量体および各重合副資材を用い、通常、水中で行われる。乳化重合の条件としては、上述の第1の観点と同様とすれば良い。

[0073] 本発明の第2の観点においては、ディップ成形用ラテックス組成物に含有されることとなるカルボキシ変性ニトリルゴムラテックスは、ラテックス中のラテックス粒子が粒子内で架橋していることが好ましく、特にこの架橋は、三次元架橋であることが好ましい。具体的には、カルボキシ変性ニトリルゴムラテックスは、ラテックス粒子(ゴム成分)におけるメチルエチルケトン不溶解分(MEK不溶解分)が、ラテックス粒子中の全ゴム成分100重量%に対して、好ましくは50重量%～90重量%、さらに好ましくは60重量%～90重量%、特に70重量%～85重量%であることが好ましい。カルボキシ変性ニトリルゴムラテックスを、粒子内で架橋している構成、より具体的には、MEK不溶解分を上記範囲とすることにより、ディップ成形により得られる成形品の応力保持率を、本発明の所定の範囲とすることができ、フィット性の向上が可能となる。MEK不溶解分が低すぎると、応力保持率が低くなってしまう傾向にあり、一方、高すぎると、成膜性が悪化してしまう。

[0074] なお、MEK不溶解分は、たとえば、カルボキシ変性ニトリルゴムラテックスを、温度20℃としたメチルエチルケトン(MEK)に浸漬させ、浸漬前後における重量を比較することにより測定することができる。この際の浸漬時間としては、MEKに可溶な部分が十分に溶解する時間とすれば良く、特に限定されないが、たとえば、48時間程度とすれば良い。また、ラテックス粒子内における架橋を調整し、MEK不溶解分を上記範囲とする方法としては、たとえば、分子量調整剤の使用量を調整する方法や、重合条件(重合温度、重合時間)を調整する方法などが挙げられる。

[0075] また、本発明の第2の観点においても、上述した第1の観点と同様に、カルボキシ変性ニトリルゴムラテックスのpHを9以下とすることが好ましく、7～9の範囲に調整することがより好ましく、さらに好ましくは7.5～8.7の範囲とする。pHをこのような範囲とすることにより、有機過酸化物を添加して、ディップ成形用ラテックス組成物とした際に、有機過酸化物の分解による失活を有効に防止することができる。

[0076] 有機過酸化物

第2の観点においては、上述した第1の観点と同様の有機過酸化物を用いることができる。また、その使用量も第1の観点と同様とすれば良い。

[0077] また、本発明の第2の観点においても、上述の第1の観点と同様に、ディップ成形

用ラテックス組成物中に配合した有機過酸化物の全量に対する、実際に反応活性を保持している有機過酸化物の残存割合で定義される有機過酸化物の残存有効活性が、35%以上であることが好ましく、より好ましくは40%以上、さらに好ましくは45%以上である。有機過酸化物の残存有効活性を、上記範囲に制御する点に最大の特徴を有しており、このようにすることにより、ディップ成形後の成形品の応力保持率、耐屈曲疲労性およびフィット性を向上させることができる。

[0078] ディップ成形用ラテックス組成物の調製方法

第2の観点に係るディップ成形用ラテックス組成物は、上述したカルボキシ変性ニトリルゴムラテックスに、上述した有機過酸化物を添加することにより調製することができる。

[0079] 第2の観点において、有機過酸化物を、カルボキシ変性ニトリルゴムラテックスに添加する方法としては、特に制限されないが、たとえば、粉末状または液状の有機過酸化物をラテックスに直接、添加しても良いし、また、各種有機溶剤に溶かした状態や、有機溶剤に溶かした後、乳化剤を用いて、水中で乳化して乳化物として、乳化物の状態で添加しても良い。

[0080] 第2の観点においては、有機過酸化物を直接、あるいは、有機溶剤溶液または乳化物として、カルボキシ変性ニトリルゴムラテックスに添加、混合した後に、熟成することが好ましい。熟成の条件は、上述した第1の観点と同様とすれば良い。また、同様の理由により、第2の観点においても、熟成時間を比較的短くした場合においても、所望の特性を有するディップ成形品を得ることができる。

[0081] ディップ成形用ラテックス組成物の固形分濃度は、上述した第1の観点と同様とすれば良い。また、第1の観点と同様に、硫黄、加硫促進剤、酸化亜鉛を配合しても良いが、ディップ成形後の成形品の物性バランスを考慮すると、これらを配合しない方が好ましい。

[0082] ディップ成形品

本発明の第2の観点に係るディップ成形品は、上述したディップ成形用ラテックス組成物をディップ成形することにより得ることができ、その応力保持率が50%以上、好ましくは50~80%、より好ましくは55~75%である。第2の観点に係るディップ成形

品は、応力保持率が上記範囲に制御されているため、特に成形品を手袋とした場合において、手や指先へのフィット性に優れ、しかも、長時間装着した場合におけるフィット性の低下を有効に防止することができる。

[0083] なお、応力保持率(%)とは、ディップ成形品を、100%伸張させ、その後、ディップ成形品を伸張した状態に6分間保った場合における、伸張した時点の引張応力M100(0)と、伸張後、6分間経過した後の引張応力M100(6)と、の比 $[(M100(6)/M100(0)) \times 100]$ で定義される。

[0084] 本発明の第2の観点に係るディップ成形品を得るためのディップ成形方法としては、従来公知の方法を採用することができ、たとえば、上述した第1の観点と同様とすれば良い。

[0085] 本発明の第2の観点に係るディップ成形品は、上述したディップ成形用ラテックス組成物を使用するため、厚みを好ましくは約0.05～約3ミリ、より好ましくは0.05～0.3ミリと薄層化を実現でき、風合いが良好で引張強度および耐屈曲疲労性に優れ、着色および臭気が生じ難く、その上、応力保持率が上記所定範囲に制御されているため、優れたフィット性を有する。そして、このような第2の観点に係るディップ成形品は、上述した第1の観点と同様の用途に用いることができる。

実施例

[0086] 以下に実施例、比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。これらの例中の[部]および[%]は、特に断わりのない限り重量基準である。ただし本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、ディップ成形用ラテックス組成物、およびディップ成形品の評価は、下記の方法により行った。

[0087] 架橋剤の沈殿量

架橋剤の沈殿量は、ディップ成形用ラテックス組成物を、325メッシュの金網でろ過し、金網上に残存した架橋剤の重量を測定し、実際に添加した架橋剤の量に対する、残存した架橋剤の比を、100分率で算出することにより評価した。架橋剤の沈殿量は、少ない方が好ましい。なお、本評価は、実施例1～7、比較例1～3について行った。

[0088] 有機過酸化物の残存有効活性

有機過酸化物の残存有効活性は、反応活性を保持している有機過酸化物によって生成したヨウ素分子を、ヨウ素滴定により、定量することにより測定することにより求めた。具体的には、まず、ディップ成形用ラテックス組成物を固形分で2gとなるように、三角フラスコに計り採り、次いで、メチルエチルケトン・エタノール混合溶液(9:1)40gを加え、ディップ成形用ラテックス組成物を分散／溶解させた。次いで、この溶液に、50%ヨウ化カリウム水溶液を1～2ml加え十分に攪拌し、その後、冷暗所に10分間放置した。そして、放置後の溶液を、0.01規定のチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、ヨウ素による茶褐色の消失を滴定の終点とし、反応活性を保持している有機過酸化物の量を求めた。なお、測定に使用したメチルエチルケトン・エタノール混合溶液についてもヨウ素滴定を行い、その数値をブランクとして用いた。

[0089] そして、実際に添加した有機過酸化物の量に対する、上記滴定により求めた反応活性を保持している有機過酸化物の量の重量比を100分率で求めて、これを有機過酸化物の残存有効活性(単位は、%)とした。なお、本評価は、全ての実施例、比較例について行った。

[0090] 300%引張応力、引張強度、伸び

得られたゴム手袋(ディップ成形品)から、ASTM D-412に準じてダンベル(Die-C)を用いて、ダンベル形状の試験片を作製した。次いで、この試験片を、引張速度500mm/分で引っ張り、伸び率が300%の時の引張応力(MPa)、破断時の引張強度(MPa)および破断時の伸び(%)を測定した。300%引張応力が小さいほど、風合いに優れている。なお、本評価は、全ての実施例、比較例について行った。

[0091] 応力保持率

ASTM D412-92に従い、前記のように作成したダンベル形状の試験片の両端に速度500mm/分にて引張応力をかけた。そして、試験片の標準区間20mmを40mmに伸張した時点(100%伸張時)で伸張を止め、伸張時の引張応力M100(0)を測定し、また、そのまま6分間経過した後の引張応力M100(6)を測定した。M100(0)に対するM100(6)の比を、百分率で算出し、応力保持率とした。応力保持率が好ましくは50%以上であると、フィット性に優れる。なお、本評価は、全ての実施例、比較例について行った。

[0092] 耐屈曲疲労性

得られたゴム手袋(ディップ成形品)を被験者10人が着用し、キーボード入力操作の軽作業を行なった。作業を開始して30分経過する毎に、ゴム手袋の指の股部分を観察し、微小亀裂の発生の有無を確認した。各試験においてゴム手袋に微小亀裂が発生するまでの時間を測定した後、最短および最長の時間を除いた8つのデータ(8人のデータ)を算術平均した値で示す。なお、この着用試験は、最大6時間まで行なった。この時間が長い程、耐屈曲疲労性に優れることを示す。なお、本評価は、全ての実施例、比較例について行った。

[0093] フィット性(密着性および追従性)

得られたゴム手袋(ディップ成形品)を被験者10人が着用し、キーボード入力操作の軽作業を1時間行ない、1時間の作業後にゴム手袋がフィットしていないと感じた人の人数をカウントし、以下の基準により評価した。

○:フィットしていないと感じた人数が10人中0~2人

△:フィットしていないと感じた人数が10人中3~7人

×:フィットしていないと感じた人数が10人中8~10人

なお、本評価は、全ての実施例、比較例について行った。

[0094] カルボキシ変性ニトリルゴムラテックスのMEK不溶解分

まず、カルボキシ変性ニトリルゴムラテックスを枠付きガラス板に流延し、その後、25℃で4日間静置してフィルムとした。次いで、得られたフィルムから、一定量を精秤して(重量 W_0)、80メッシュの金網のカゴに入れて、温度20℃としたメチルエチルケトン(MEK)に48時間浸漬した。そして、浸漬させたカゴを引き上げ、25℃、2日間の条件で真空乾燥した後、MEKに溶解せずにカゴ内に残存しているラテックスのフィルムの量を精秤した(重量 W_1)。最後に、得られた重量 W_0 、 W_1 から、下記式(1)に従い、MEK不溶解分を求めた。

$$\text{MEK不溶解分(重量\%)} = (W_1 / W_0) \times 100 \quad (1)$$

[0095] 色調(銅イオン変色性)

得られたゴム手袋(ディップ成形品)を3%硫酸銅水溶液に30秒間浸漬し、1時間後のゴム手袋の変色度合いを目視にて判定し、以下のように示す。

○:ゴム手袋は変色していない

△:淡黄色に変色

×:黄色に変色

上記試験で変色が認められるゴム手袋は、それを長時間にわたり着用した際に、ゴム手袋自体が着色し易いと判断される。なお、本評価は実施例8～12、比較例4～6について行った。

[0096] 臭気

得られたゴム手袋(ディップ成形品)を被験者10人が着用し、キーボード入力操作の軽作業を1時間行ない、1時間の作業後に臭気による不快感を感じた人の人数をカウントし、以下の基準により評価した。

○:不快感を感じた人数が10人中0～2人

△:不快感を感じた人数が10人中3～7人

×:不快感を感じた人数が10人中8～10人

なお、本評価は実施例8～12、比較例4～6について行った。

[0097] 製造例1

重合反応器に、アクリロニトリル22部、1, 3-ブタジエン73部、メタクリル酸5部、t-ブチルメルカプタン0. 3部、イオン交換水132部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム3部、 β -ナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩0. 5部、過硫酸カリウム0. 3部およびエチレンジアミン四酢酸ナトリウム塩0. 05部を仕込み、重合温度を37℃に保持して重合を開始した。重合転化率が60%になった時点で、t-ブチルメルカプタン0. 15部を添加して、重合温度を40℃に昇温し、重合転化率が94%に達するまで反応させた。その後、重合停止剤としてジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム0. 1部を添加して重合反応を停止した。

[0098] 得られた共重合体ラテックスから未反応単量体を除去した後、共重合体ラテックスのpHおよび固形分濃度を調整して、固形分濃度40%、pH8のカルボキシ変性ニトリルゴムラテックスAを得た。このラテックスのMEK不溶分は82%であった。

[0099] 製造例2～4

アクリロニトリル、1, 3-ブタジエン、およびメタクリル酸の配合量を、表1に示す量と

した以外は、製造例1と同様にして、製造例2～4のカルボキシ変性ニトリルゴムラテックスB～Dを得た。なお、これらのラテックスB～Dにおいては、製造例1と同様に、固形分濃度40%、pH8とし、また、MEK不溶分は、それぞれ表1に示す値となった。

[0100] [表1]

表 1

	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4
	A	B	C	D
1, 3-ブタジエン (重量部)	73	72	63	62
アクリロニトリル (重量部)	22	22	32	32
メタクリル酸 (重量部)	5	6	5	6
MEK不溶解分 (重量%)	82	82	84	82

[0101] 実施例1

ディップ成形用ラテックス組成物

まず、ジベンゾイルパーオキサイド(水分吸着量25%、以下、BPOとする)24部、アニオン性界面活性剤としての直鎖アルキル硫酸ナトリウム0.6部、およびヒドロキシプロピルセルロース9部を、水に加えて、ホモミキサーで回転数7000rpm、30分の条件で、激しく攪拌してBPO濃度が30%のBPO分散液を調製した。

[0102] 次いで、製造例1で得られたカルボキシ変性ニトリルゴムラテックスA (MEK不溶解分82重量%)に、5%水酸化カリウム水溶液を添加して、pHを7.0に調整するとともに、45℃に加温した。そして、加温した状態のラテックスAに、上記にて調製したBPOの分散液(乳化物)を添加し、次いで、イオン交換水をさらに添加して固形分濃度を30%に調整した後に、温度20℃、4時間の条件で攪拌(熟成)してBPOを均一に分散させ、ディップ成形用ラテックス組成物を調製した。なお、本実施例においては、ラテックス中の固形分100部に対して、BPOが1.0部となるよう添加した。

[0103] そして、上記にて得られたディップ成形用ラテックス組成物を、温度30℃の条件下に、1日間保存した。保存後のディップ成形用ラテックス組成物について、上記方法により、架橋剤の沈殿量、および有機過酸化物の残存有効活性の各評価を行った。結果を表2に示す。また、保存後のディップ成形用ラテックス組成物の熟成後のpHを

測定したところpH=7であった。

[0104] ゴム手袋(ディップ成形品)

次いで、上記にて得られた保存後のディップ成形用ラテックス組成物を、ディップ成形する直前に、pHを9.2に調整して用いて、ゴム手袋(ディップ成形品)を、以下の方法により製造した。

まず、硝酸カルシウム20部、ノニオン性乳化剤であるポリエチレングリコールオクチルフェニルエーテル0.05部および水80部を混合することにより、凝固剤水溶液を準備した。次いで、この凝固剤水溶液に、手袋型を5秒間浸漬し、引上げた後、温度50℃、10分間の条件で乾燥して、凝固剤を手袋型に付着させた。そして、凝固剤を付着させた手袋型を、上記にて得られたディップ成形用ラテックス組成物に6秒間浸漬し、引上げた後、温度50℃、10分間の条件で乾燥し、その後、40℃の温水に3分間浸漬して、水溶性不純物を溶出させて、手袋型にディップ成形層を形成した。

[0105] 次いで、ディップ成形層を形成した手袋型を、温度70℃、10分間の条件で乾燥し、引続いて、温度120℃、20分間の条件で加熱処理してディップ成形層を架橋させ、架橋したディップ成形層を手袋型から剥し、厚みが0.1mmのゴム手袋(ディップ成形品)を得た。得られたゴム手袋(ディップ成形品)について、上記方法により、300%引張応力、引張強度、伸び、応力保持率、耐屈曲疲労性およびフィット性の各評価を行った。結果を表2に示す。

[0106] 実施例2, 3

架橋剤を添加する前の酸変性ニトリルラテックスのpHを、それぞれ8.0(実施例2)、9.0(実施例3)に調整した以外は実施例1と同様にして、ディップ成形用ラテックス組成物、およびゴム手袋(ディップ成形品)を製造した。

[0107] 実施例4

有機過酸化化物溶液を添加した後の熟成時間を10時間に変更した以外は、実施例1と同様にして、ディップ成形用ラテックス組成物およびゴム手袋を製造した。

[0108] 実施例5

ディップ成形用ラテックス組成物を調製した後の保存時間を1日から6ヶ月に変更した以外は、実施例2と同様にして、ディップ成形用ラテックス組成物およびゴム手袋を

製造した。

[0109] 実施例6, 7

架橋剤であるBPOの添加量を、それぞれ2重量部(実施例6)、6重量部(実施例7)に変更した以外は、実施例2と同様にして、ディップ成形用ラテックス組成物およびゴム手袋を製造した。

[0110] 比較例1

架橋剤を添加する前のラテックスのpHを10に調整するとともに、ディップ成形用ラテックス組成物を調製した後の保存時間を1日から6ヶ月に変更した以外は、実施例1と同様にして、ディップ成形用ラテックス組成物およびゴム手袋を製造した。

[0111] 比較例2

架橋剤を添加する前のラテックスのpHを6に調整した以外は実施例1と同様にして、ディップ成形用ラテックス組成物およびゴム手袋を製造した。

[0112] 比較例3

架橋剤を添加する前のラテックスのpHを9.5に調整するとともに、有機過酸化化物溶液を添加した後の熟成時間を2時間とした以外は、実施例1と同様にして、ディップ成形用ラテックス組成物およびゴム手袋を製造した。

[0113] [表2]

表2より、以下のことが確認できる。

架橋剤添加前のpHを10、保存時間を6ヶ月とした比較例1、架橋剤添加前のpHを9.5、熟成時間を2時間とした比較例3は、有機過酸化物の残存有効活性が、それぞれ10% (比較例1)、25% (比較例3) となり、耐屈曲疲労性およびフィット性に劣る結果となった。

架橋剤添加前のpHを6とした比較例2は、架橋剤配合後、1時間でラテックスが凝固してしまい、各測定を行うための組成物および成形品を得ることができなかった。

[0115] これに対して、架橋剤添加前のpHを7～9の範囲とし、有機過酸化物の残存有効活性を本願規定の範囲に制御した実施例1～7は、300%引張応力、引張強度、伸び、応力保持率、耐屈曲疲労性およびフィット性の各特性に優れる結果となった。なかでも、架橋剤の添加量を本発明の好ましい範囲とした実施例1～6は、特に優れる結果となった。また、保存時間を6ヶ月とした実施例5の結果より、本発明のディップ成形用ラテックス組成物は、保存安定性にも優れていることが確認できた。

[0116] 実施例8

ディップ成形用ラテックス組成物

まず、トルエン10部にジベンゾイルパーオキサイド(水分吸着量25重量%、以下、BPOとする)5部を添加して、45℃で溶解し、得られた溶液を攪拌した状態とし、1.7%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液(乳化剤)15部を添加して、BPOの乳化物を得た。

[0117] 次いで、製造例1で得られたカルボキシ変性ニトリルゴムラテックスA (MEK不溶解分82重量%)に、5%水酸化カリウム水溶液を添加して、pHを9.2に調整するとともに、45℃に加温した。そして、加温した状態のラテックスAに、上記にて調製したBPOの乳化物を添加し、次いで、イオン交換水をさらに添加して固形分濃度を30%に調整した後に、温度20℃、4時間の条件で攪拌(熟成)してBPOを均一に分散させ、ディップ成形用ラテックス組成物を調製した。なお、本実施例においては、ラテックス中の固形分100部に対して、BPOが1.0部となるようにディップ成形用ラテックス組成物の調製を行った。

[0118] そして、上記にて得られたディップ成形用ラテックス組成物を、温度30℃の条件下

に、1日間保存した。保存後のディップ成形用ラテックス組成物について、上記方法により、有機過酸化物の残存有効活性の評価を行った。その結果、有機過酸化物の残存有効活性は、75%であった。

[0119] ゴム手袋(ディップ成形品)

次いで、上記にて調整したディップ成形用ラテックス組成物を用いた以外は、上述の実施例1と同様にして、厚み0.1mmのゴム手袋(ディップ成形品)を得た。得られたゴム手袋(ディップ成形品)について、上記方法により、300%引張応力、引張強度、伸び、応力保持率、耐屈曲疲労性、色調(銅イオン変色性)、臭気およびフィット性の各評価を行った。結果を表3に示す。

[0120] 実施例9～11

ラテックスAの代わりに、それぞれ、製造例2で得られたラテックスB(実施例9:MEK不溶解分82重量%)、製造例3で得られたラテックスC(実施例10:MEK不溶解分84重量%)、製造例4で得られたラテックスD(実施例11:MEK不溶解分82重量%)を使用した以外は、実施例8と同様にして、ディップ成形用ラテックス組成物およびゴム手袋(ディップ成形品)を製造した。なお、実施例8と同様にして、各実施例におけるディップ成形用ラテックス組成物について、有機過酸化物の残存有効活性の評価を行ったところ、実施例9:77%、実施例10:77%、実施例11:76%であった。

[0121] 実施例12

BPOを均一に分散させるための攪拌(熟成)の時間を28時間に変更した以外は、実施例8と同様にして、ディップ成形用ラテックス組成物およびゴム手袋(ディップ成形品)を製造した。なお、実施例8と同様にして、実施例12におけるディップ成形用ラテックス組成物について、有機過酸化物の残存有効活性の評価を行ったところ、48%であった。

[0122] 比較例4

架橋剤としてのBPOを使用しなかったこと、および架橋剤を均一に分散させるための攪拌(熟成)を行わなかったこと以外は、実施例8と同様にして、ディップ成形用組成物およびゴム手袋(ディップ成形品)を製造した。

[0123] 比較例5, 6

上述のBPOの乳化物の代わりに、硫黄と、加硫促進剤であるジブチルジチオカルバミン酸亜鉛と、亜鉛華と、を含有する硫黄分散液を使用し、硫黄分散液を添加した後の攪拌(熟成)時間をそれぞれ4時間(比較例5)、28時間(比較例6)とした以外は、実施例8と同様にして、ディップ成形用組成物およびゴム手袋(ディップ成形品)を製造した。なお、比較例5, 6においては、ラテックス中の固形分100部に対して、それぞれ、硫黄2部、加硫促進剤であるジブチルジチオカルバミン酸亜鉛1部、酸化亜鉛1部とした。

[0124] [表3]

表 3

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例4	比較例5	比較例6
ディップ成型用ラテックス組成物								
ラテックスの種類	A	B	C	D	B	A	A	A
ラテックスのMEK不溶解分(重量%)	82	82	84	82	82	82	82	82
ラテックスのpH	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2
架橋剤の種類	BPO	BPO	BPO	BPO	BPO	-	*硫黄	*硫黄
架橋剤の添加量 (phr)	1	1	1	1	1	0	2	2
熟成時間 (hr)	4	4	4	4	28	0	4	28
ディップ成型品								
応力保持率 (%)	61	63	61	56	62	43	45	55
300%引張応力 (MPa)	1.6	2.0	2.3	3.3	2.1	1.2	2	2.5
引張強度 (MPa)	17	16	24	38	19	14	12	20
伸び (%)	710	690	630	570	650	690	750	650
耐屈曲疲労性	> 6Hr	> 6Hr	> 6Hr	> 6Hr	> 6Hr	1Hr	3Hr	> 6Hr
色調	○	○	○	○	○	○	×	×
臭気	○	○	○	○	○	○	×	×
フィット性	○	○	○	○	○	×	×	○

*表3中、比較例5、6においては、架橋剤としての硫黄の他に、架橋促進剤および酸化亜鉛を添加している。

[0125] 評価2

表3より、以下のことが確認できる。

有機過酸化物を含まず、応力保持率が本発明規定の範囲を外れた比較例4は、耐屈曲疲労性に劣るとともに、フィット性にも劣る結果となった。

さらに、有機過酸化物を含まず、架橋剤として、硫黄を使用した比較例5, 6は、いずれも色調および臭気にも劣る結果となった。特に、熟成時間を4時間とした比較例5では、耐屈曲疲労性に劣り、しかも、フィット性にも劣る結果となった。一方、熟成時間を28時間と長くした比較例6では、耐屈曲疲労性およびフィット性については、良好な結果となった。よって、これら比較例5, 6の結果より、架橋剤として硫黄を使用した場合には、耐屈曲疲労性およびフィット性を向上させるためには、非常に長い熟成時間を要することが確認できる。

[0126] これに対して、応力保持率を本発明所定の範囲とした実施例8～12は、いずれも、300%引張応力、引張強度、伸び、耐屈曲疲労性、色調および臭気に優れ、しかも、フィット性に優れる結果となった。特に、実施例8～11の結果より、有機過酸化物を添加した後の熟成時間を4時間と短くした場合においても、上記各特性を満足できることが確認できた。

請求の範囲

- [1] 共役ジエンゴムラテックスと、有機過酸化物と、を含むディップ成形用ラテックス組成物中の、前記有機過酸化物全量に対する、反応活性を保持している有機過酸化物の残存割合で定義される有機過酸化物の残存有効活性が、35%以上であるディップ成形用ラテックス組成物。
- [2] 前記ラテックス組成物のpHが、9以下である請求項1に記載のディップ成形用ラテックス組成物。
- [3] 前記有機過酸化物の10時間半減期温度が、150℃以下である請求項1または2に記載のディップ成形用ラテックス組成物。
- [4] 前記配合された有機過酸化物の含有量が、前記共役ジエンゴムラテックスの固形分100重量部に対して、0.01～5重量部である請求項1～3のいずれかに記載のディップ成形用ラテックス組成物。
- [5] 前記共役ジエンゴムラテックスが、カルボキシ変性ニトリルゴムラテックスである請求項1～4のいずれかに記載のディップ成形用ラテックス組成物。
- [6] 請求項1～5のいずれかに記載のディップ成形用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品。
- [7] 請求項5に記載のディップ成形用ラテックス組成物を、ディップ成形してなり、
100%伸張させ、その後、伸張した状態に6分間保った場合における、伸張した時点の引張応力M100(0)と、伸張後、6分間経過した後の引張応力M100(6)と、の比 $[(M100(6)/M100(0)) \times 100]$ で定義される応力保持率(%)が、50%以上であるディップ成形品。
- [8] 前記ディップ成形用ラテックス組成物に含有される前記カルボキシ変性ニトリルゴムラテックス中のラテックス粒子が、粒子内で架橋している請求項7に記載のディップ成形品。
- [9] 前記ディップ成形用ラテックス組成物に含有される前記カルボキシ変性ニトリルゴムラテックス中のラテックス粒子が、50～90重量%のメチルエチルケトン不溶解分を含む請求項7または8に記載のディップ成形品。
- [10] カルボキシ変性ニトリルゴムラテックスと、有機過酸化物と、を含むディップ成形用ラ

テックス組成物を、ディップ成形してなり、

100%伸張させ、その後、伸張した状態に6分間保った場合における、伸張した時点の引張応力M100(0)と、伸張後、6分間経過した後の引張応力M100(6)と、の比 $[(M100(6)/M100(0)) \times 100]$ で定義される応力保持率(%)が、50%以上であるディップ成形品。

- [11] 前記ディップ成形用ラテックス組成物に含有される前記カルボキシ変性ニトリルゴムラテックス中のラテックス粒子が、粒子内で架橋している請求項10に記載のディップ成形品。
- [12] 前記ディップ成形用ラテックス組成物に含有される前記カルボキシ変性ニトリルゴムラテックス中のラテックス粒子が、50～90重量%のメチルエチルケトン不溶解分を含む請求項10または11に記載のディップ成形品。
- [13] 前記ディップ成形用ラテックス組成物に含有される前記有機過酸化物の含有量が、前記カルボキシ変性ニトリルゴムラテックスの固形分100重量部に対して、0.01～5重量部である請求項10～12のいずれかに記載のディップ成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/309940

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L9/10 (2006.01), **B29C41/14** (2006.01), **C08K5/14** (2006.01)

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)

C08L7/00-21/02, B29C41/14, C08K5/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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.
P, X	WO 2005/49725 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 02 June, 2005 (02.06.05), Claims (Family: none)	1, 3-6
X	JP 2003-530255 A (Apex Medical Technologies, Inc.), 14 October, 2003 (14.10.03), Claims; Par. No. [0022] & WO 2001/77210 A1 & EP 1276792 A2 & US 2003/141633 A1	1-4, 6
X	JP 2003-528229 A (Apex Medical Technologies, Inc.), 24 September, 2003 (24.09.03), Claims; Par. No. [0022]; examples & WO 2001/72158 A1 & EP 1296576 A1	1-4, 6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
11 July, 2006 (11.07.06)

Date of mailing of the international search report
18 July, 2006 (18.07.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/309940

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-95963 A (Mitsuboshi Belting Ltd.), 14 April, 1998 (14.04.98), Claims (Family: none)	1-13
A	JP 2002-527632 A (LRC Products Ltd.), 27 August, 2002 (27.08.02), Claims & WO 2000/2145 A1 & EP 1128776 A1 & US 6566435 B1	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L9/10(2006.01), B29C41/14(2006.01), C08K5/14(2006.01)

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（I P C））

Int.Cl. C08L7/00-21/02, B29C41/14, C08K5/14

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 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
PX	WO 2005/49725 A1（日本ゼオン株式会社）2005.06.02, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1, 3-6
X	JP 2003-530255 A（アペックス メディカル テクノロジーズ、インコーポレイテッド）2003.10.14, 特許請求の範囲、【0022】 & WO 2001/77210 A1 & EP 1276792 A2 & US 2003/141633 A1	1-4, 6

☒ 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

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

1 1 . 0 7 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 7 . 2 0 0 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

宮本 純

4 J

3 0 4 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 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 2003-528229 A (アペックス メディカル テクノロジーズ、インコーポレイテッド) 2003.09.24, 特許請求の範囲、【0022】、実施例 & WO 2001/72158 A1 & EP 1296576 A1	1-4, 6
A	JP 10-95963 A (三ツ星ベルト株式会社) 1998.04.14, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2002-527632 A (エル・アール・シー・プロダクツ・リミテッド) 2002.08.27, 特許請求の範囲 & WO 2000/2145 A1 & EP 1128776 A1 & US 6566435 B1	1-13