

(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
2023年2月23日(23.02.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/021946 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 21/02 (2006.01) C08K 5/42 (2006.01)
A41D 19/00 (2006.01) C08L 9/04 (2006.01)
A41D 19/015 (2006.01)

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, 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/JP2022/028816

(22) 国際出願日: 2022年7月26日(26.07.2022)

(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 2021-132643 2021年8月17日(17.08.2021) JP

(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: 谷山 友哉 (TANIYAMA, Tomoya); 〒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: 弁理士法人とこしえ特許事務所 (TOKOSHIE PATENT FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿7丁目2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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,

(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))

(54) Title: LATEX COMPOSITION FOR DIP MOLDING AND DIP-MOLDED ARTICLE

(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体

(57) Abstract: Provided is a latex composition which is for dip molding and from which it is possible to provide a dip-molded article that has excellent drug solution permeation resistance and that has an excellent balance between flexibility and wet-grip ability. Provided is a latex composition for dip molding, containing an anionic surfactant and a latex which is a polymer. The anionic surfactant contains: a compound (a) having an aromatic ring and one anionic group; and a compound (b1) having a benzene ring and having at least two anionic groups or a compound (b2) not having an aromatic ring but having one anionic group.

(57) 要約: 優れた耐薬液透過性を備え、ウェットグリップ性および柔軟性にバランス良く優れたディップ成形体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。重合体のラテックスとアニオン性界面活性剤とを含有するディップ成形用ラテックス組成物であって、前記アニオン性界面活性剤が、アニオン性基を1個有し芳香環を有する化合物(a)と、アニオン性基を2個以上有しベンゼン環を有する化合物(b1)またはアニオン性基を1個有し芳香環を有さない化合物(b2)と、を含有するディップ成形用ラテックス組成物を提供する。

WO 2023/021946 A1

明 細 書

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体

技術分野

[0001] 本発明は、ディップ成形用ラテックス組成物に関し、さらに詳しくは、優れた耐薬液透過性を備え、ウェットグリップ性および柔軟性にバランス良く優れたディップ成形体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に関する。

背景技術

[0002] 従来、工場での製造作業、軽作業、工事作業、農作業等の様々な用途で、繊維製手袋をゴムや樹脂等により被覆することで、耐溶剤性、グリップ性、耐摩耗性等を向上させた保護手袋が用いられている。

[0003] このような保護手袋は、耐摩耗性などの機械的強度や耐久性に優れていることに加え、柔軟性に優れていることが求められている。また、保護手袋は、オイル等の薬液に濡れた状態で用いられることも多いため、薬液付着時のウェットグリップ性や、耐薬液透過性に優れていることも求められている。

[0004] たとえば、特許文献1には、1，3-ブタジエン50～80重量%、アクリロニトリル15～50重量%、エチレン性不飽和カルボン酸系単量体0～10重量%、およびこれらと共重合可能なエチレン性不飽和単量体0～35重量%からなる単量体を乳化重合して得られる共重合体ラテックスであって、共重合体ラテックスの固形分30重量%におけるPH=9とPH=3の表面張力の差が6mN/m以上あり、かつメチルエチルケトン（MEK）不溶分が50%以上であるディップ成形用共重合体ラテックスが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2005-336273号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1の技術では、得られるディップ成形体のウェットグリップ性が十分ではなかった。優れた耐薬液透過性を備え、ウェットグリップ性および柔軟性にバランス良く優れたディップ成形体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が求められた。

[0007] 本発明は、このような実状に鑑みてなされたものであり、優れた耐薬液透過性を備え、ウェットグリップ性および柔軟性にバランス良く優れたディップ成形体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を目的とする。また、本発明は、優れた耐薬液透過性を備え、ウェットグリップ性および柔軟性にバランス良く優れたディップ成形体を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、特定のアニオン性界面活性剤を組み合わせる使用することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0009] すなわち、本発明によれば、重合体のラテックスとアニオン性界面活性剤とを含有するディップ成形用ラテックス組成物であって、前記アニオン性界面活性剤が、アニオン性基を1個有し芳香環を有する化合物(a)と、アニオン性基を2個以上有しベンゼン環を有する化合物(b1)またはアニオン性基を1個有し芳香環を有さない化合物(b2)と、を含有するディップ成形用ラテックス組成物が提供される。

[0010] 本発明のディップ成形用ラテックス組成物において、前記化合物(b1)が、アニオン性基を2個有しベンゼン環を有する化合物であることが好ましく、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩であることがより好ましい。

本発明のディップ成形用ラテックス組成物において、前記化合物(b2)が、アルキル硫酸エステル塩であることが好ましい。

本発明のディップ成形用ラテックス組成物において、前記化合物(a)が

、スルホン酸塩または硫酸エステル塩であり、かつ、前記化合物（b 1）または前記化合物（b 2）の少なくとも一方が、スルホン酸塩または硫酸エステル塩であることが好ましい。

本発明のディップ成形用ラテックス組成物において、化合物（a）の含有量が、ディップ成形用ラテックス組成物中に含まれる重合体成分100重量部に対して、0.1～5.0重量部であることが好ましい。

本発明のディップ成形用ラテックス組成物において、化合物（b 1）の含有量と化合物（b 2）の含有量の合計が、ディップ成形用ラテックス組成物中に含まれる重合体成分100重量部に対して、0.1～10.0重量部であることが好ましい。

本発明のディップ成形用ラテックス組成物において、化合物（a）の含有量と、化合物（b 1）および化合物（b 2）の合計の含有量の重量比〔化合物（a）の重量：化合物（b 1）および化合物（b 2）の合計の重量〕が、5：95～95：5であることが好ましい。

本発明のディップ成形用ラテックス組成物において、前記化合物（a）が、アルキルベンゼンスルホン酸塩であることが好ましい。

本発明のディップ成形用ラテックス組成物において、前記重合体のラテックスが、ニトリル基含有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。

[0011] また、本発明によれば、上記のディップ成形用ラテックス組成物を用いてなるディップ成形体が提供される。

本発明のディップ成形体は、手袋であることが好ましい。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、優れた耐薬液透過性を備え、ウェットグリップ性および柔軟性にバランス良く優れたディップ成形体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。また、本発明によれば、優れた耐薬液透過性を備え、ウェットグリップ性および柔軟性にバランス良く優れたディップ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

[0013] 本発明のディップ成形用ラテックス組成物は、重合体のラテックスとアニオン性界面活性剤とを含有するディップ成形用ラテックス組成物であって、前記アニオン性界面活性剤が、アニオン性基を1個有し芳香環を有する化合物(a)と、アニオン性基を2個以上有しベンゼン環を有する化合物(b1)またはアニオン性基を1個有し芳香環を有さない化合物(b2)と、を含有するディップ成形用ラテックス組成物である。

[0014] <重合体のラテックス>

本発明のディップ成形用ラテックス組成物は、重合体のラテックスを含有する。

[0015] 重合体のラテックスを構成する重合体としては、特に限定されないが、たとえば、ニトリルゴム(NBR)、天然ゴム(NR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、合成ポリイソプレンゴム(IR)、ポリブタジエンゴム(BR)、スチレン-イソプレン共重合ゴム、スチレン-イソプレン-スチレン共重合ゴム等の共役ジエン系重合体、ポリブチルアクリレート、ブチルゴム(IIR)などが挙げられる。これらのなかでも、本発明の効果がより顕著になるという観点から、合成ゴムが好ましく、ニトリルゴム(NBR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、合成ポリイソプレンゴム(IR)、ポリブチルアクリレートがより好ましく、NBRなどのニトリル基を含有する共役ジエン系重合体(以下、適宜、「ニトリル基含有共役ジエン系重合体」とする。)がさらに好ましい。なお、これらの共役ジエン系重合体は、カルボキシル基を含有する共役ジエン系重合体(以下、適宜、「カルボキシル基含有共役ジエン系重合体」とする。)であってもよい。

[0016] ニトリル基含有共役ジエン系重合体としては、特に限定されないが、たとえば、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体、および共役ジエン単量体、ならびに、必要に応じて用いられる共重合可能なその他のエチレン性不飽和酸単量体を共重合したものをを用いることができる。

[0017] α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、特に限定されないが

、ニトリル基を有し、炭素数が、好ましくは3～18であるエチレン性不飽和化合物を用いることができる。このような α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、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、これらの中でも、アクリロニトリルが特に好ましい。なお、これらの α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体は、1種単独用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0018] ニトリル基含有共役ジエン系重合体における α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の含有割合は、得られるディップ成形体の柔軟性および耐溶剤性の観点から、全単量体単位に対して、好ましくは10～45重量%であり、より好ましくは15～40重量%であり、さらに好ましくは20～40重量%である。

[0019] 共役ジエン単量体としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、クロロプレンなどの炭素数4～6の共役ジエン単量体が好ましく、1,3-ブタジエンおよびイソプレンがより好ましく、1,3-ブタジエンが特に好ましい。なお、これらの共役ジエン単量体は、1種単独用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0020] ニトリル基含有共役ジエン系重合体における共役ジエン単量体単位の含有割合は、得られるディップ成形体の柔軟性の観点から、全単量体単位に対して、好ましくは40～89.9重量%、より好ましくは50～84重量%であり、さらに好ましくは52～78重量%であり、特に好ましくは55～75重量%である。

[0021] また、ニトリル基含有共役ジエン系重合体は、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位を形成する単量体、および共役ジエン単量体単位を形成する単量体と、共重合可能なその他のエチレン性不飽和酸単量体とを共重合したものであってもよい。

[0022] このような共重合可能なその他の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、スチレン、アルキルスチレン、ビニルナフタレン等のビニル芳香族単量体、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体、モノカルボン酸エステル基含有エチレン性不飽和単量体、ジカルボン酸ジエステ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、これらの中でも、ニトリル基含有共役ジエン系重合体を、カルボキシル基を含有するものとすることができ、その結果、得られるディップ成形体を、機械的特性に優れたものとすることができるという観点より、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体が好ましい。重合体のラテックスを構成する重合体は、たとえば、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位、ニトリル基含有共役ジエン系重合体における共役ジエン単量体単位およびカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体のみからなる重合体であってよい。

[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、特に限定されないが、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。ニトリル基含有共役ジエン系重合体に、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体の単位を含有させる場合における、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体の単位の含有割合は、全単量体単位に対して、好ましくは0.1～15重量%であり、より好ましくは1～10重量%、さらに好ましくは2～8重量%である。

[0024] モノカルボン酸エステル基含有エチレン性不飽和単量体としては、特に限定されないが、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル等のアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル等のメタクリル酸エステル；クロトン酸メチル等のクロトン酸エステル；などが挙げられる。なかでも、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルが好ましく、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチルが

より好ましい。

- [0025] ジカルボン酸ジエステル基含有エチレン性不飽和単量体としては、特に限定されないが、マレイン酸ジメチル等のマレイン酸ジエステル；イタコン酸メチル等のイタコン酸ジエステル；などが挙げられる。
- [0026] スルホン酸基含有エチレン性不飽和単量体としては、特に限定されないが、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。
- [0027] リン酸基含有エチレン性不飽和単量体としては、特に限定されないが、（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。
- [0028] これらの共重合可能なその他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、1種単独を用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。上記の共重合可能なその他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、アクリル酸、メタクリル酸がさらに好ましく、メタクリル酸が特に好ましい。
- [0029] ニトリル基含有共役ジエン系重合体に、共重合可能なその他のエチレン性不飽和酸単量体の単位を含有させる場合における、共重合可能なその他のエチレン性不飽和酸単量体の単位の含有割合（2種以上のエチレン性不飽和酸単量体を用いる場合には、その含有割合の合計）は、全単量体単位に対して、好ましくは0.1～45重量%であり、より好ましくは1～40重量%、さらに好ましくは2～38重量%である。
- [0030] 重合体のラテックスは、たとえば、上記の単量体を含有してなる単量体混合物を乳化重合することにより得ることができる。乳化重合に際しては、乳化剤、重合開始剤、分子量調整剤等の重合副資材を使用することができる。

[0031] 乳化重合に用いる乳化剤としては、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、および両性界面活性剤などが挙げられるが、アニオン性界面活性剤が好ましい。

[0032] 乳化重合に用いるアニオン性界面活性剤の具体例としては、後述するアニオン性基を1個有し芳香環を有する化合物(a)、アニオン性基を2個以上有しベンゼン環を有する化合物(b1)、アニオン性基を1個有し芳香環を有さない化合物(b2)等が挙げられる。乳化重合に用いる乳化剤として、これらの化合物を用いることにより、これらの化合物を含有する重合体のラテックスを得ることができる。

[0033] 乳化重合に用いる乳化剤の使用量は、使用する全単量体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。

[0034] 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い。ラジカル開始剤としては、特に限定されないが、たとえば、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過リン酸カリウム、過酸化水素等の無機過酸化物；*t*-ブチルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、*p*-メンタンヒドロパーオキシド、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、イソブチリルパーオキシド、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；などが挙げられ、これらの中でも、無機過酸化物または有機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い。これらの重合開始剤は、1種単独用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

重合開始剤の使用量は、使用する全単量体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。

[0035] 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、これらの中でも、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い。これらの分子量調整剤は、1種単独用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

分子量調整剤の使用量は、その種類によって異なるが、使用する全単量体100重量部に対して、好ましくは0.1~1.5重量部、より好ましくは0.2~1.0重量部である。

[0036] 乳化重合は、通常、水中で行なわれる。水の使用量は、使用する全単量体100重量部に対して、好ましくは80~500重量部、より好ましくは100~200重量部である。

[0037] 乳化重合に際し、必要に応じて、上記以外の重合副資材をさらに用いてもよい。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。

[0038] 単量体の添加方法としては、たとえば、反応容器に使用する単量体を一括して添加する方法、重合の進行に従って連続的または断続的に添加する方法、単量体の一部を添加して特定の転化率まで反応させ、その後、残りの単量体を連続的または断続的に添加して重合する方法等が挙げられ、いずれの方法を採用してもよい。単量体を混合して連続的または断続的に添加する場合、混合物の組成は、一定としても、あるいは変化させてもよい。

また、各単量体は、使用する各種単量体を予め混合してから反応容器に添加しても、あるいは別々に反応容器に添加してもよい。

[0039] 乳化重合する際の重合温度は、特に限定されないが、通常、0~95℃であり、好ましくは5~70℃である。重合時間は、特に限定されないが、通

常、5～40時間程度である。

[0040] 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を調整してもよい。

[0041] 重合体のラテックスを構成する重合体のガラス転移温度は、本発明の効果がより顕著になるという観点から、好ましくは10℃以下であり、より好ましくは-55℃～5℃であり、さらに好ましくは-45～0℃であり、特に好ましくは-40～-10℃である。重合体のガラス転移温度を上記範囲とする方法としては、特に限定されないが、たとえば、重合体を構成する各単量体の単位の含有割合を上述した範囲とする方法などが挙げられる。

[0042] また、重合体のラテックスを構成する重合体の粒子の体積平均粒子径は、本発明の効果がより顕著になるという観点から、好ましくは30～1000nm、より好ましくは50～500nm、さらに好ましくは70～200nmである。重合体のラテックスを構成する重合体の粒子の体積平均粒子径は、たとえば、光散乱回折粒子測定装置を用いて測定することができる。

[0043] 重合体のラテックスの25℃における表面張力は、本発明の効果がより顕著になるという観点から、好ましくは20～70mN/m、より好ましくは25～60mN/m、さらに好ましくは30～50mN/mである。

[0044] 重合体のラテックスの25℃における表面張力とアニオン性界面活性剤の25℃における表面張力との差は、本発明の効果がより顕著になるという観点から、好ましくは-10～15mN/m、より好ましくは-5～10mN/m、さらに好ましくは0～8mN/mである。

[0045] 重合体のラテックスの25℃における表面張力、および、重合体のラテックスの25℃における表面張力とアニオン性界面活性剤の25℃における表面張力との差は、具体的には、実施例に記載の方法により測定する。

[0046] <アニオン性界面活性剤>

本発明のディップ成形用ラテックス組成物は、重合体のラテックスに加えて、アニオン性界面活性剤を含有する。

[0047] 本発明において用いるアニオン性界面活性剤は、アニオン性基を1個有し

芳香環を有する化合物 (a) と、アニオン性基を 2 個以上有しベンゼン環を有する化合物 (b 1) および／またはアニオン性基を 1 個有し芳香環を有さない化合物 (b 2) と、を含有する。

[0048] アニオン性基を 1 個有し芳香環を有する化合物 (a) (以下、適宜、「化合物 (a)」とする。) は、アニオン性基を 1 個のみ有し、かつ、芳香環を有する化合物である。

[0049] 化合物 (a) が有するアニオン性基としては、カルボン酸基 ($-\text{COOH}$)、カルボン酸塩基 ($-\text{COOX}$)、スルホン酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$)、スルホン酸塩基 ($-\text{SO}_3\text{X}$)、硫酸エステル基 ($-\text{OSO}_3\text{H}$)、硫酸エステル塩基 ($-\text{OSO}_3\text{X}$)、リン酸基 ($-\text{OP}(=\text{O})(\text{OH})_2$)、リン酸塩基 ($-\text{OP}(=\text{O})(\text{OH})(\text{OX})$) または $-\text{OP}(=\text{O})(\text{OX})_2$) 等が挙げられる。なお、式中、X は、カチオンを構成する原子または分子である。X としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム等の金属原子、アンモニウム等が挙げられ、ナトリウム、カリウム、アンモニウムが好ましく、ナトリウムがより好ましい。化合物 (a) が有するアニオン性基としては、スルホン酸塩基または硫酸エステル塩基が好ましく、スルホン酸塩基がより好ましく、スルホン酸ナトリウム基 ($-\text{SO}_3\text{Na}$) がさらに好ましい。すなわち、化合物 (a) は、スルホン酸塩または硫酸エステル塩であることが好ましく、スルホン酸塩であることがより好ましく、スルホン酸ナトリウム塩であることがさらに好ましい。

[0050] 化合物 (a) が有する芳香環としては、芳香族性を有する環であればよく、特に限定されないが、ベンゼン環等の非縮合芳香環、ナフタレン環等の縮合芳香環等が挙げられる。化合物 (a) は、非縮合芳香環を有することが好ましく、化合物 (a) における非縮合芳香環の数としては、特に限定されないが、1 個が好ましい。化合物 (a) が有する非縮合芳香環としては、ベンゼン環が好ましく、化合物 (a) におけるベンゼン環の数としては、特に限定されないが、1 個が好ましい。

[0051] 化合物 (a) は、アルキル基を有することが好ましい。化合物 (a) がア

ルキル基を有する場合、化合物（a）におけるアルキル基の炭素数は、8～16であることが好ましく、10～14であることが好ましい。

[0052] 化合物（a）としては、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、ウンデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ウンデシルベンゼンスルホン酸カリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム、トリデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、トリデシルベンゼンスルホン酸カリウム、テトラデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、テトラデシ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が挙げられ、なかでも、本発明の効果がより顕著になるという観点から、アルキルベンゼンスルホン酸塩が好ましく、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムが好ましく、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムが好ましい。化合物（a）は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0053] 化合物（a）の分子量としては、本発明の効果がより顕著になるという観点から、100～600が好ましく、200～500がより好ましく、300～400がさらに好ましい。

[0054] 本発明のディップ成形用ラテックス組成物は、化合物（a）に加えて、アニオン性基を2個以上有しベンゼン環を有する化合物（b1）および／またはアニオン性基を1個有し芳香環を有さない化合物（b2）を含有する。すなわち、本発明で用いるラテックス組成物は、化合物（a）に加えて、化合物（b1）または化合物（b2）のうち少なくとも一方を含むものであり、化合物（a）に加えて、化合物（b1）および化合物（b2）の両方を含んでもよい。本発明のディップ成形用ラテックス組成物は、本発明の効果がより顕著になるという観点から、化合物（a）に加えて、少なくとも化合物（b1）を含むことがより好ましい。

[0055] アニオン性基を2個以上有しベンゼン環を有する化合物（b1）（以下、適宜、「化合物（b1）」とする。）における、アニオン性基の数は、2個以上であればよく、特に限定されないが、2個であることが好ましい。

[0056] 化合物 (b 1) が有するアニオン性基としては、カルボン酸基 ($-\text{COOH}$)、カルボン酸塩基 ($-\text{COOX}$)、スルホン酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$)、スルホン酸塩基 ($-\text{SO}_3\text{X}$)、硫酸エステル基 ($-\text{OSO}_3\text{H}$)、硫酸エステル塩基 ($-\text{OSO}_3\text{X}$)、リン酸基 ($-\text{OP}(=\text{O})(\text{OH})_2$)、リン酸塩基 ($-\text{OP}(=\text{O})(\text{OH})(\text{OX})$) または $-\text{OP}(=\text{O})(\text{OX})_2$) 等が挙げられる。なお、式中、Xは、カチオンを構成する原子または分子である。Xとしては、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム等の金属原子、アンモニウム等が挙げられ、ナトリウム、カリウム、アンモニウムが好ましく、ナトリウムがより好ましい。化合物 (b 1) が有するアニオン性基としては、スルホン酸塩基または硫酸エステル塩基が好ましく、スルホン酸塩基がより好ましく、スルホン酸ナトリウム基 ($-\text{SO}_3\text{Na}$) がさらに好ましい。すなわち、化合物 (b 1) は、スルホン酸塩または硫酸エステル塩であることが好ましく、スルホン酸塩であることがより好ましく、スルホン酸ナトリウム塩であることがさらに好ましい。化合物 (b 1) が有する2個以上のアニオン性基は、同一であってもよく、異なってもよいが、同一であることが好ましい。

[0057] 化合物 (b 1) は、ベンゼン環を有する。化合物 (b 1) におけるベンゼン環の数としては、特に限定されないが、2個以上が好ましく、2個がより好ましい。化合物 (b 1) は、ベンゼン環以外の芳香環を有してもよい。ベンゼン環以外の芳香環としては、ヘテロ原子を含有する非縮合芳香環、ナフタレン環等の縮合芳香環等が挙げられる。化合物 (b 1) における、ベンゼン環以外の芳香環の数としては、2個以下が好ましく、1個以下がより好ましく、0個がさらに好ましい。すなわち、化合物 (b 1) は、ベンゼン環以外の芳香環を有さないことが好ましい。

[0058] 化合物 (b 1) は、エーテル結合を有することが好ましく、ジフェニルエーテル構造を有することがより好ましい。

[0059] 化合物 (b 1) は、アルキル基を有することが好ましい。化合物 (b 1) がアルキル基を有する場合、化合物 (b 1) におけるアルキル基の炭素数は

、8～16であることが好ましく、10～14であることが好ましい。

[0060] 化合物(b1)としては、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸二ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸二カリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸二アンモニウム等のアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩が挙げられ、なかでも、本発明の効果がより顕著になるという観点から、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸二ナトリウムが好ましく、アルキル基の炭素数が8～16であるアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸二ナトリウムがより好ましく、アルキル基の炭素数が10～14であるアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸二ナトリウムがより好ましい。化合物(b1)は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0061] 化合物(b1)の分子量としては、本発明の効果がより顕著になるという観点から、100～1000が好ましく、200～850がより好ましく、300～750がさらに好ましく、400～650が特に好ましい。

[0062] アニオン性基を1個有し芳香環を有さない化合物(b2)(以下、適宜、「化合物(b2)」とする。)は、アニオン性基を1個のみ有し、かつ、芳香環を有さない化合物である。

[0063] 化合物(b2)が有するアニオン性基としては、カルボン酸基($-COOH$)、カルボン酸塩基($-COOX$)、スルホン酸基($-SO_3H$)、スルホン酸塩基($-SO_3X$)、硫酸エステル基($-OSO_3H$)、硫酸エステル塩基($-OSO_3X$)、リン酸基($-OP(=O)(OH)_2$)、リン酸塩基($-OP(=O)(OH)(OX)$ または $-OP(=O)(OX)_2$)等が挙げられる。なお、式中、Xは、カチオンを構成する原子または分子である。Xとしては、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム等の金属原子、アンモニウム等が挙げられ、ナトリウム、カリウム、アンモニウムが好ましく、ナトリウムがより好ましい。化合物(b2)が有するアニオン性基としては、スルホン酸塩基または硫酸エステル塩基が好ましく、硫酸エステル塩基がより好ましく、硫酸エステルナトリウム基

($-OSO_3Na$) がさらに好ましい。すなわち、化合物 (b2) は、スルホン酸塩または硫酸エステル塩であることが好ましく、硫酸エステル塩であることがより好ましく、硫酸エステルナトリウム塩であることがさらに好ましい。

[0064] 化合物 (b2) は、アルキル基を有することが好ましい。化合物 (b2) がアルキル基を有する場合、化合物 (b2) におけるアルキル基の炭素数は、8~16であることが好ましく、10~14であることが好ましい。

[0065] 化合物 (b2) としては、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；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；オクチル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸カリウム、デシル硫酸ナトリウム、デシル硫酸カリウム、ウンデシル硫酸ナトリウム、ウンデシル硫酸カリウム、ドデシル硫酸ナトリウム(ラウリル硫酸ナトリウム)、ドデシル硫酸カリウム(ラウリル硫酸カリウム)、テトラデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸カリウム、ヘキサデシル硫酸ナトリウム、ヘキサデシ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、なかでも、本発明の効果がより顕著になるという観点から、アルキル硫酸エステル塩が好ましく、アルキル硫酸ナトリウムが好ましく、ラウリル硫酸ナトリウムがより好ましい。

[0066] 化合物 (b2) の分子量としては、本発明の効果がより顕著になるという観点から、100~600が好ましく、200~450がより好ましく、250~350がさらに好ましい。

[0067] 本発明で用いるアニオン性界面活性剤において、本発明の効果がより顕著

になるという観点から、化合物（a）が、スルホン酸塩または硫酸エステル塩であり、かつ、化合物（b1）または化合物（b2）の少なくとも一方が、スルホン酸塩または硫酸エステル塩であることが好ましい。

[0068] 本発明のディップ成形用ラテックス組成物における、化合物（a）の含有量としては、本発明の効果がより顕著になるという観点から、ディップ成形用ラテックス組成物中に含まれる重合体成分100重量部に対して、0.1～5.0重量部が好ましく、0.5～3.0重量部がより好ましく、0.8～2.4重量部がさらに好ましく、1.0～2.0重量部が特に好ましい。

[0069] 本発明のディップ成形用ラテックス組成物が、化合物（b1）を含有する場合、本発明のディップ成形用ラテックス組成物における、化合物（b1）の含有量としては、本発明の効果がより顕著になるという観点から、ディップ成形用ラテックス組成物中に含まれる重合体成分100重量部に対して、0.1～10.0重量部が好ましく、0.5～7.0重量部がより好ましく、1.0～5.0重量部がさらに好ましく、1.2～4.5重量部が特に好ましい。

[0070] 本発明のディップ成形用ラテックス組成物が、化合物（b2）を含有する場合、本発明のディップ成形用ラテックス組成物における、化合物（b2）の含有量としては、本発明の効果がより顕著になるという観点から、ディップ成形用ラテックス組成物中に含まれる重合体成分100重量部に対して、0.1～10.0重量部が好ましく、0.5～7.0重量部がより好ましく、1.0～5.0重量部がさらに好ましく、1.2～4.5重量部が特に好ましい。

[0071] 本発明のディップ成形用ラテックス組成物における、化合物（b1）の含有量と化合物（b2）の含有量の合計としては、本発明の効果がより顕著になるという観点から、ディップ成形用ラテックス組成物中に含まれる重合体成分100重量部に対して、0.1～10.0重量部が好ましく、0.5～7.0重量部がより好ましく、1.0～5.0重量部がさらに好ましく、1.2～4.5重量部が特に好ましい。

- [0072] 本発明のディップ成形用ラテックス組成物における、化合物（a）の含有量と、化合物（b 1）および化合物（b 2）の合計の含有量の重量比（化合物（a）の重量：化合物（b 1）および化合物（b 2）の合計の重量）は、本発明の効果がより顕著になるという観点から、5：95～95：5であることが好ましく、10：90～90：10であることがより好ましく、15：85～80：20であることがさらに好ましく、20：80～70：30であることが特に好ましい。
- [0073] 本発明のディップ成形用ラテックス組成物は、ガラス転移温度が10℃以下である重合体（A）のラテックスを含有することが好ましく、ガラス転移温度が10℃以下である重合体（A）のラテックスに加えて、ガラス転移温度が10℃超である重合体（B）のラテックスを含有することがより好ましい。
- [0074] ガラス転移温度が10℃以下である重合体（A）のラテックス（以下、適宜、「重合体（A）のラテックス」とする。）を構成する、ガラス転移温度が10℃以下である重合体（A）（以下、適宜、「重合体（A）」とする。）としては、特に限定されないが、たとえば、ニトリルゴム（NBR）、天然ゴム（NR）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、合成ポリイソプレンゴム（IR）、ポリブタジエンゴム（BR）、スチレン-イソプレン共重合ゴム、スチレン-イソプレン-スチレン共重合ゴム等の共役ジエン系重合体、ポリブチルアクリレート、ブチルゴム（IIR）などが挙げられる。これらのなかでも、本発明の効果がより顕著になるという観点から、合成ゴムが好ましく、ニトリルゴム（NBR）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、合成ポリイソプレンゴム（IR）、ポリブチルアクリレートがより好ましく、ニトリル基含有共役ジエン系重合体がさらに好ましい。なお、これらの共役ジエン系重合体は、カルボキシル基含有共役ジエン系重合体であってもよい。ガラス転移温度が10℃以下である重合体（A）としては、本発明で用いる重合体のラテックスを構成する重合体として上述したもののうち、ガラス転移温度が10℃以下であるものが好適である。また、ガラス転移温

度が10℃以下である重合体（A）としては、本発明で用いる重合体のラテックスを構成し得るニトリル基含有共役ジエン系重合体として上述したものが好適である。

[0075] 重合体（A）のラテックスを構成する重合体の粒子の体積平均粒子径は、好ましくは30～1000nm、より好ましくは50～500nm、さらに好ましくは70～200nmである。重合体（A）の粒子の体積平均粒子径を上記範囲とすることにより、得られるディップ成形体中において、重合体（A）中に、重合体（B）をより良好に微分散させることができ、これにより、本発明の効果がより顕著になるとともに、得られるディップ成形体の機械的特性を高めることができる。

[0076] ガラス転移温度が10℃超である重合体（B）のラテックス（以下、適宜、「重合体（B）のラテックス」とする。）を構成する、ガラス転移温度が10℃超である重合体（B）（以下、適宜、「重合体（B）」とする。）としては、特に限定されないが、たとえば、アクリル樹脂、PTFE樹脂、アクリロニトリルースチレン（AS）樹脂、ポリウレタン、塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂などを挙げることができ、これらのなかでも、アクリル樹脂が好ましい。これらの重合体は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0077] アクリル樹脂は、たとえば、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリル酸、またはメタクリル酸の単独重合体、アクリル酸エステルとアクリル酸との共重合体、アクリル酸エステルとメタクリル酸との共重合体、メタクリル酸エステルとアクリル酸との共重合体、メタクリル酸エステルとメタクリル酸との共重合体、アクリル酸エステルとメタクリル酸エステルとアクリル酸との共重合体、アクリル酸エステルとメタクリル酸エステルとメタクリル酸との共重合体、および、アクリル酸エステルとメタクリル酸エステルとアクリル酸とメタクリル酸との共重合体が挙げられる。これらのうち、本発明の効果がより顕著になるという観点から、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリル酸、またはメタクリル酸の単独重合体を用い

ることが好ましく、メタクリル酸エステルの単独重合体を用いることが好ましい。なお、アクリル酸エステルの単独重合体には、同一のアクリル酸エステルの単独重合体のみならず、2種以上のアクリル酸エステル（たとえば、アクリル酸エチルとアクリル酸ブチル）の共重合体も含まれる。同様に、メタクリル酸エステルの単独重合体には、同一のメタクリル酸エステルの単独重合体のみならず、2種以上のメタクリル酸エステルの共重合体も含まれる。アクリル樹脂における、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリル酸、およびメタクリル酸の単位の含有割合の合計は、全単量体単位に対して、好ましくは40～100重量%であり、より好ましくは70～100重量%である。

[0078] アクリル樹脂を形成するために使用されるアクリル酸エステルとしては、たとえば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*sec*-ブチル、アクリル酸*tert*-ブチル、アクリル酸*n*-ペンチル、アクリル酸*sec*-ペンチル、アクリル酸イソペンチル、アクリル酸ネオペンチル、アクリル酸*n*-ヘキシル、アクリル酸イソヘキシル、アクリル酸ネオヘキシル、アクリル酸*sec*-ヘキシル、およびアクリル酸*tert*-ヘキシル等が挙げられ、なかでも、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸イソプロピル、およびアクリル酸*n*-ブチルが好ましく、アクリル酸メチルがより好ましい。

[0079] アクリル樹脂を形成するために使用されるメタクリル酸エステルとしては、たとえば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*sec*-ブチル、メタクリル酸*tert*-ブチル、メタクリル酸*n*-ペンチル、メタクリル酸*sec*-ペンチル、メタクリル酸イソペンチル、メタクリル酸ネオペンチル、メタクリル酸*n*-ヘキシル、メタクリル酸イソヘキシル、メタクリル酸ネオヘキシル、メタクリル酸*sec*-ヘキシル、およびメタクリル酸*tert*-ヘキシル等が挙げられ、

なかでも、メタクリル酸メチル、メタクリル酸 *n*-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、およびメタクリル酸 *n*-ブチルが好ましく、メタクリル酸メチルがより好ましい。アクリル樹脂としては、メタクリル酸メチルの単独重合体（ポリメタクリル酸メチル）が特に好ましい。

[0080] また、アクリル樹脂としては、アクリル酸エステル単量体、メタクリル酸エステル単量体、アクリル酸単量体、またはメタクリル酸単量体と共重合可能なその他の単量体を共重合したものであってもよい。

[0081] 共重合可能なその他の単量体としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの α -オレフィン単量体；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルピリジンなどの芳香族系単量体；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの α , β -エチレン性不飽和多価カルボン酸；マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、イタコン酸モノエチルなどの α , β -エチレン性不飽和多価カルボン酸モノエステル；マレイン酸ジメチル、フマル酸ジ-*n*-ブチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジ-2-エチルヘキシルなどの α , β -エチレン性不飽和多価カルボン酸多価エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル単量体；アクリルアミド、メタクリルアミドなどの α , β -エチレン性不飽和モノカルボン酸アミド；N-置換マレイミド類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルセチルエーテルなどのビニルエーテル単量体；塩化ビニリデンなどのビニリデン化合物；などが挙げられる。これらの中でも、芳香族系単量体が好ましく、スチレンがより好ましい。共重合可能なその他の単量体の単位の含有割合は、全単量体単位に対して、好ましくは0~60重量%であり、より好ましくは0~30重量%である。

[0082] 重合体（B）としてのアクリル樹脂のラテックスの製造方法としては、上記単量体を重合可能な方法であればよく、特に限定されないが、ラジカル重合による公知の乳化重合、播種乳化重合、微細懸濁重合による方法などが挙げられる。

[0083] また、重合体（B）は、重合開始剤として、過硫酸ナトリウム、過硫酸カ

リウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩を用いて得られたものであることが好ましく、重合開始剤として、過硫酸塩を用いることで、重合体（B）を、重合開始剤の残基として、硫酸基を重合体鎖末端に有するものとすることができ、これにより、重合体（B）のラテックスを、化学的安定性により優れたものとするすることができる。

[0084] 重合体（B）としてのアクリル樹脂の重量平均分子量（Mw）は、特に限定されないが、好ましくは10,000～10,000,000であり、より好ましくは10,000～5,000,000である。

[0085] 重合体（B）のガラス転移温度は、10℃超であり、本発明の効果がより顕著になるという観点から、好ましくは30℃以上であり、より好ましくは70℃以上であり、さらに好ましくは95℃以上であり、特に好ましくは105℃以上である。また、重合体（B）のガラス転移温度の上限は、特に限定されないが、好ましくは200℃以下であり、より好ましくは150℃以下である。重合体（B）のガラス転移温度を上記範囲とする方法としては、特に限定されないが、重合体を構成する各単量体の単位の含有割合を調整する方法などが挙げられる。

[0086] 本発明のディップ成形用ラテックス組成物は、本発明の効果がより顕著になるという観点から、ガラス転移温度が10℃以下である重合体（A）のラテックスと、ガラス転移温度が10℃超である重合体（B）のラテックスとを、ラテックス状態で混合することにより得られるディップ成形用ラテックス組成物であることが好ましい。

[0087] 特に、重合体（A）のラテックスと、重合体（B）のラテックスとを、ラテックス状態で混合することにより、ディップ成形用ラテックス組成物中において、重合体（A）の粒子と、重合体（B）の粒子とを均一に微分散させることができる。そして、ディップ成形によりディップ成形体とした際に、得られるディップ成形体中において、重合体（A）のマトリックス中に、重合体（B）が微分散させた状態で、これらを共析出させることができる。このため、微分散した重合体（B）の作用により、得られるディップ成形体を

、より一層ウェットグリップ性に優れたものとすることができる。

[0088] 得られるディップ成形体のウェットグリップ性をより高めることができるという観点より、重合体（B）のラテックスを構成する重合体（B）の粒子の体積平均粒子径は、重合体（A）のラテックスを構成する重合体（A）の粒子の体積平均粒子径よりも、小さいことが好ましい。

[0089] 重合体（B）のラテックスを構成する重合体（B）の粒子の体積平均粒子径は、好ましくは1～200nm、より好ましくは5～160nm、さらに好ましくは5～120nm、よりさらに好ましくは10～100nm、特に好ましくは20～80nmである。重合体（B）の粒子の体積平均粒子径を上記範囲とすることにより、得られるディップ成形体中において、重合体（A）中に、重合体（B）をより良好に微分散させることができ、これにより、本発明の効果がより顕著になるとともに、得られるディップ成形体の機械的特性を高めることができる。

[0090] 本発明のディップ成形用ラテックス組成物が、重合体（A）のラテックスおよび重合体（B）のラテックスを含有する場合における、本発明のディップ成形用ラテックス組成物中の重合体（A）の含有量および重合体（B）の含有量は、特に限定されないが、ディップ成形用ラテックス組成物中に含まれる重合体成分100重量%中における、重合体（A）の含有量は、75～100重量%であることが好ましく、80～99重量%であることがより好ましく、85～95重量%であることがさらに好ましい。また、ディップ成形用ラテックス組成物中に含まれる重合体成分100重量%に対する、重合体（B）の含有量は、0～25重量%であることが好ましく、1～20重量%であることがより好ましく、5～15重量%であることがさらに好ましい。さらに、本発明のディップ成形用ラテックス組成物中における、重合体（A）と、重合体（B）との重量比率（重合体（A）の重量：重合体（B）の重量）は、本発明の効果がより顕著になることから、好ましくは75：25～100：0、より好ましくは80：20～99：1、さらに好ましくは85：15～95：5である。

- [0091] 本発明のディップ成形用ラテックス組成物は、重合体のラテックスと、上記のアニオン性界面活性剤に加えて、硫黄系架橋剤をさらに含有することが好ましい。
- [0092] 硫黄系架橋剤としては、特に限定されないが、粉末硫黄、硫黄華、沈降性硫黄、コロイド硫黄、表面処理硫黄、不溶性硫黄などの硫黄；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、ジベンゾチアジルジスルフィド、カプロラクタムジスルフィド、含リンポリスルフィド、高分子多硫化物などの含硫黄化合物；テトラメチルチウラムジスルフィド、ジメチルジチオカルバミン酸セレン、2-(4'-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾールなどの硫黄供与性化合物；などが挙げられる。これらの硫黄系架橋剤は、1種単独用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0093] 硫黄系架橋剤の含有量は、ディップ成形用ラテックス組成物中に含まれる重合体成分100重量部に対し、好ましくは0.01~5重量部、より好ましくは0.05~3重量部、さらに好ましくは0.1~2重量部である。
- [0094] また、本発明のディップ成形用ラテックス組成物は、硫黄系架橋剤に加えて、架橋促進剤（加硫促進剤）や、酸化亜鉛をさらに含有することが好ましい。
- [0095] 架橋促進剤（加硫促進剤）としては、特に限定されないが、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・カルバモイルチオ)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-モルホリニル-

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、これらの中でも、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛が好ましい。これらの架橋促進剤は、1種単独用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0096] 架橋促進剤の含有量は、ディップ成形用ラテックス組成物中に含まれる重合体成分100重量部に対し、好ましくは0.1~10重量部、より好ましくは0.5~5重量部である。また、酸化亜鉛の含有量は、ディップ成形用ラテックス組成物中に含まれる重合体成分100重量部に対し、好ましくは0.1~10重量部、より好ましくは0.5~5重量部である。

[0097] また、本発明のディップ成形用ラテックス組成物は、水溶性ポリマーをさらに含有していてもよい。

[0098] 水溶性ポリマーとしては、たとえば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等のビニル系化合物；ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体およびその塩；ポリアクリル酸等のポリカルボン酸系化合物およびそのナトリウム塩；ポリエチレングリコールエーテル等のポリオキシエチレン誘導体；等が挙げられる。水溶性ポリマーとしては、セルロース誘導体およびその塩が好ましく、カルボキシメチルセルロースおよびそのナトリウム塩がより好ましい。水溶性ポリマーの含有量は、ディップ成形用ラテックス組成物中に含まれる重合体成分100重量部に対し、好ましくは0.01~10重量部、より好ましくは0.1~5重量部である。

[0099] 水溶性ポリマーを、4重量%水溶液とした場合の粘度は、特に限定されないが、1mPa・s以上が好ましく、10mPa・s以上がより好ましく、20,000mPa・s以下が好ましく、10,000mPa・s以下がより好ましい。水溶性ポリマーを、1重量%水溶液とした場合の粘度は、特に限定されないが、1mPa・s以上が好ましく、10mPa・s以上がより

好ましく、20,000 mPa・s以下が好ましく、10,000 mPa・s以下がより好ましい。水溶性ポリマー水溶液の粘度は、たとえば、B型粘度計を用いて、25℃、回転数6 rpmの条件で測定することができる。

[0100] 水溶性ポリマーは、水に可溶であるものであればよく、水溶性ポリマーの水に対する溶解度は、特に限定されないが、温度25℃の水100gに対し、好ましくは1g以上であり、より好ましくは7g以上であり、特に好ましくは10g以上である。水溶性ポリマーの水に対する溶解度の上限は、特に限定されないが、通常、1000000g以下である。

[0101] 水溶性ポリマーの重量平均分子量(Mw)は、特に限定されないが、100以上が好ましく、1,000以上がより好ましく、5,000,000以下が好ましく、3,000,000以下がより好ましい。

[0102] 水溶性ポリマーの配合量は、本発明のディップ成形用ラテックス組成物に含まれる重合体成分100重量部に対し、好ましくは0.01~10重量部、より好ましくは0.1~5重量部であり、さらに好ましくは0.15~4.5重量部である。水溶性ポリマーの配合量が上記範囲内であると、得られるディップ成形体がウェットグリップ性により一層優れたものとなる。

[0103] また、本発明のディップ成形用ラテックス組成物には、カーボンブラック、シリカ、炭酸カルシウム、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、酸化マグネシウム、(メタ)アクリル酸亜鉛、(メタ)アクリル酸マグネシウム、酸化チタンなどの充填剤を添加してもよい。充填剤の配合量は、本発明のディップ成形用ラテックス組成物に含まれる重合体成分100重量部に対し、好ましくは0.5~30重量部、より好ましくは1~10重量部であり、さらに好ましくは2~5重量部である。充填剤の配合量が上記範囲内であると、得られるディップ成形体がウェットグリップ性により一層優れたものとなる。また、本発明のディップ成形用ラテックス組成物には、必要に応じて、上記水溶性塩や充填剤以外の添加剤、たとえば、老化防止剤、酸化防止剤、防腐剤、抗菌剤、湿潤剤、分散剤、顔料、染料、補強剤、pH調整剤などの各種添加剤を所定量添加することもできる。

- [0104] 本発明のディップ成形用ラテックス組成物における、重合体粒子の体積平均粒子径は、好ましくは30～250nmであり、より好ましくは30～200nmであり、さらに好ましくは50～180nmである。ディップ成形用ラテックス組成物における重合体粒子の体積平均粒子径を上記範囲とすることにより、得られるディップ成形用ラテックス組成物を、貯蔵安定性に優れたものとすることができ、かつ、得られるディップ成形体を、ウェットグリップ性により一層優れたものとすることができる。なお、本発明のディップ成形用ラテックス組成物中の重合体粒子の体積平均粒子径は、たとえば、光散乱回折粒子測定装置を用いて測定することができる。
- [0105] 本発明の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20～65重量%であり、より好ましくは30～60重量%、さらに好ましくは35～55重量%である。ディップ成形用ラテックス組成物の固形分濃度を上記範囲にすることにより、ディップ成形用ラテックス組成物の輸送効率を向上させることができ、かつ、ディップ成形用ラテックス組成物の粘度が適度なものとなってディップ成形用ラテックス組成物の取扱性が向上する。
- [0106] 本発明のディップ成形用ラテックス組成物の固形分濃度を上述した範囲とする方法としては、たとえば、重合体のラテックスなどの各成分の固形分濃度を調整する方法や、後述する濃縮処理または希釈処理により調整する方法が挙げられる。これらの中でも、濃縮処理により調整する方法が、生産性の観点より好ましい。
- [0107] 本発明のディップ成形用ラテックス組成物のpHは、好ましくは5～13であり、より好ましくは7～10、さらに好ましくは7.5～9である。ディップ成形用ラテックス組成物のpHを上記範囲にすることにより、機械的安定性が向上してディップ成形用ラテックス組成物の移送時における粗大凝集物の発生を抑制することができ、かつ、ディップ成形用ラテックス組成物の粘度が適度なものとなってディップ成形用ラテックス組成物の取扱性が向上する。
- [0108] <ディップ成形用ラテックス組成物の製造方法>

本発明のディップ成形用ラテックス組成物の製造方法としては、重合体のラテックスと、化合物（a）と、化合物（b 1）および／または化合物（b 2）とを含有するディップ成形用ラテックス組成物が得られる製造方法であればよく、特に限定されない。本発明のディップ成形用ラテックス組成物の製造方法としては、重合体のラテックスを2種以上準備して、ラテックス状態で混合する方法が好ましい。以下に、本発明のディップ成形用ラテックス組成物の製造方法として、重合体のラテックスを2種以上準備して、ラテックス状態で混合する方法を例示する。

- [0109] 本発明のディップ成形用ラテックス組成物は、たとえば、ガラス転移温度が10℃以下である第1の重合体（A₁）と化合物（a）とを含むラテックス（A₁-a）、ならびに、ガラス転移温度が10℃以下である第2の重合体（A₂）と化合物（b 1）および／または化合物（b 2）とを含むラテックス（A₂-b）を、ラテックス状態で混合する製造方法により、得ることができる。以下、適宜、「重合体（A₁）」「ラテックス（A₁-a）」「重合体（A₂）」「ラテックス（A₂-b）」という略称を用いる。
- [0110] 本発明のディップ成形用ラテックス組成物の製造方法としては、ラテックス（A₁-a）とラテックス（A₂-b）とをラテックス状態で混合する方法が好ましく、この方法により得られる本発明のディップ成形用ラテックス組成物は、得られるディップ成形体の優れた耐薬液透過性を実現しながら、柔軟性およびウェットグリップ性のバランスをより一層向上させることができるものとなる。その理由は定かではないが、ラテックス（A₁-a）とラテックス（A₂-b）とをラテックス状態で混合することにより、適度な大きさの凝集体が発生し、得られるディップ成形体の表面に、適度な凹凸構造が形成されるためであると推測される。
- [0111] 重合体（A₁）の組成と、重合体（A₂）の組成は、同一であっても、異なってもよい。たとえば、重合体（A₁）がニトリル基含有共役ジエン系重合体である場合、重合体（A₂）は、重合体（A₁）と同一または異なる組成のニトリル基含有共役ジエン系重合体であってよいし、ニトリル基含有共役

ジエン系重合体以外の重合体（たとえば、ポリブチルアクリレート）であってもよい。また、重合体（ A_2 ）がニトリル基含有共役ジエン系重合体である場合、重合体（ A_1 ）は、重合体（ A_2 ）と同一または異なる組成のニトリル基含有共役ジエン系重合体であってよいし、ニトリル基含有共役ジエン系重合体以外の重合体（たとえば、ポリブチルアクリレート）であってもよい。

[0112] 重合体（ A_1 ）のガラス転移温度と、重合体（ A_2 ）のガラス転移温度の差が、 30°C 以下であることが好ましく、 20°C 以下であることがより好ましく、 15°C 以下であることがさらに好ましく、 10°C 以下であることが特に好ましく、 5°C 以下であることが最も好ましい。

[0113] また、本発明のディップ成形用ラテックス組成物は、たとえば、ガラス転移温度が 10°C 以下である重合体（A）と化合物（a）とを含むラテックス（A-a）、ならびに、ガラス転移温度が 10°C 超である重合体（B）と化合物（b1）および／または化合物（b2）とを含むラテックス（B-b）を、ラテックス状態で混合する製造方法により得てもよい。以下、適宜、「ラテックス（A-a）」「ラテックス（B-b）」という略称を用いる。

[0114] また、本発明のディップ成形用ラテックス組成物は、たとえば、ガラス転移温度が 10°C 以下である重合体（A）と、化合物（b1）および／または化合物（b2）とを含むラテックス（A-b）、ならびに、ガラス転移温度が 10°C 超である重合体（B）と化合物（a）とを含むラテックス（B-a）を、ラテックス状態で混合する製造方法により得てもよい。以下、適宜、「ラテックス（A-b）」「ラテックス（B-a）」という略称を用いる。

[0115] 上記に例示した各製造方法において、重合体と化合物（a）を含むラテックス（ラテックス（ A_1 -a）、ラテックス（A-a）、ラテックス（B-a））に、化合物（a）を含有させる方法は特に限定されず、たとえば、化合物（a）の存在下に重合を行うことで、重合体と化合物（a）とを含むラテックスを得る方法や、重合体を含むラテックスを調製した後に、化合物（a）を添加する方法が挙げられる。なかでも、化合物（a）の存在下に重合を行う方法が好ましい。また、重合体と化合物（a）とを含むラテックスは、

さらに化合物 (b 1) および／または化合物 (b 2) を含んでもよい。この場合において、化合物 (b 1) および／または化合物 (b 2) を含有させる方法は特に限定されず、たとえば、化合物 (b 1) および／または化合物 (b 2) の存在下に重合を行うことで、重合体と化合物 (b 1) および／または化合物 (b 2) とを含むラテックスを得る方法や、重合体を含むラテックスを調製した後に、化合物 (b 1) および／または化合物 (b 2) を添加する方法が挙げられる。なかでも、化合物 (b 1) および／または化合物 (b 2) の存在下に重合を行う方法が好ましい。

[0116] 上記に例示した各製造方法において、重合体と化合物 (b 1) および／または化合物 (b 2) とを含むラテックス (ラテックス (A₂-b)、ラテックス (B-b)、ラテックス (A-b)) に、化合物 (b 1) および／または化合物 (b 2) を含有させる方法は特に限定されず、たとえば、化合物 (b 1) および／または化合物 (b 2) の存在下に重合を行うことで、重合体と化合物 (b 1) および／または化合物 (b 2) とを含むラテックスを得る方法や、重合体を含むラテックスを調製した後に、化合物 (b 1) および／または化合物 (b 2) を添加する方法が挙げられる。なかでも、化合物 (b 1) および／または化合物 (b 2) の存在下に重合を行う方法が好ましい。また、重合体と化合物 (b 1) および／または化合物 (b 2) とを含むラテックスは、さらに化合物 (a) を含んでもよい。この場合において、化合物 (a) を含有させる方法は特に限定されず、たとえば、化合物 (a) の存在下に重合を行うことで、重合体と化合物 (a) とを含むラテックスを得る方法や、重合体を含むラテックスを調製した後に、化合物 (a) を添加する方法が挙げられる。なかでも、化合物 (a) の存在下に重合を行う方法が好ましい。

[0117] 上記の、2種のラテックスをラテックス状態で混合する方法を適宜組み合わせることにより、3種以上のラテックスをラテックス状態で混合してもよい。たとえば、ラテックス (A₁-a) と、ラテックス (A₂-b) と、ラテックス (B-a) および／またはラテックス (B-b) とをラテックス状態

で混合してもよい。

[0118] 本発明のディップ成形用ラテックス組成物は、濃縮処理または希釈処理を経て得られるものであってよい。本発明のディップ成形用ラテックス組成物は、濃縮処理を経て得られるものであることが好ましい。濃縮処理方法としては、特に限定されないが、たとえば、減圧蒸留、常圧蒸留、遠心分離、膜濃縮等の方法が挙げられる。これらのなかでも、加熱を伴う濃縮方法が好ましく、加熱を伴う減圧蒸留がより好ましい。加熱を伴う濃縮方法を採用することにより、臭気の原因となる菌を減少させる、あるいは、臭気の原因となる菌の増殖を抑制することができ、ディップ成形用ラテックス組成物を低臭気性に優れたものとすることができる。

[0119] 加熱を伴う濃縮方法において、加熱温度は50℃～100℃が好ましい。また、減圧蒸留において、圧力は20kPa～90kPaが好ましい。

[0120] 濃縮処理は、ディップ成形用ラテックス組成物に配合する成分の一部を含む混合物に対して施してもよく、または、ディップ成形用ラテックス組成物に配合する成分のすべてを含む混合物に対して施してもよい。

[0121] 上記の製造方法により得られる、重合体のラテックスと、化合物(a)と、化合物(b1)および/または化合物(b2)とを含有する組成物に対して、必要に応じて配合される各成分を添加してもよい。

[0122] <ディップ成形体>

本発明のディップ成形体は、上述した本発明のディップ成形用ラテックス組成物を用いて得られる成形体であり、通常は、上述した本発明のディップ成形用ラテックス組成物を用いて、ディップ成形することにより得られる。本発明のディップ成形体は、上述した本発明のディップ成形用ラテックス組成物を用いて得られるものであるため、優れた耐薬液透過性を備え、ウェットグリップ性および柔軟性にバランス良く優れる。

[0123] ディップ成形用ラテックス組成物として、2種以上の重合体を含有するものを用いる場合には、本発明のディップ成形体は、当該2種以上の重合体を含有し、ディップ成形体における各重合体の含有比率は、通常、ディップ成

形用ラテックス組成物における各重合体の含有比率と同等である。

[0124] 本発明のディップ成形体は、基材と、本発明のディップ成形用ラテックス組成物を用いて基材上に形成された重合体層とを有する積層体であることが好ましい。積層体としては、たとえば、本発明のディップ成形用ラテックス組成物に基材を浸漬することで得られる、基材と、ディップ成形用ラテックス組成物からなる重合体層との積層体であってもよい。なお、本発明のディップ成形体は、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することで得られる、ディップ成形用ラテックス組成物からなる膜成形体であってもよい。以下においては、本発明のディップ成形体が、基材と、本発明のディップ成形用ラテックス組成物からなる重合体層との積層体である場合を例示して説明するが、本発明はこのような態様に限定されるものではない。

[0125] 基材としては特に限定されないが、本発明のディップ成形体を保護手袋として用いる場合には、繊維基材を好適に用いることができる。繊維基材としては特に限定されないが、たとえば、繊維として単繊維の撚糸を使用し、この撚糸を織ることで手袋形状としたものを用いることができる。繊維基材の平均厚みは、好ましくは50～3,000 μ m、より好ましくは100～2,000 μ mである。

[0126] 本発明のディップ成形体は、たとえば、基材を、ディップ成形用ラテックス組成物に浸漬させることにより、基材上に、ディップ成形用ラテックス組成物からなる重合体層を形成することで製造することができる。この際には、予め基材を所望の形状の成形用型に被せた状態で、基材をディップ成形用ラテックス組成物に浸漬させることが好ましい。

[0127] 基材を被せる成形用型としては、特に限定されないが、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用いることができる。成形用型の形状は、最終製品の形状に合わせて、所望の形状とすればよい。たとえば、本発明のディップ成形体を保護手袋として使用する場合には、基材を被せる成形用型として、手首から指先までの形状を有する成形用型など、

各種の手袋用の成形用型を用いることが好ましい。

[0128] また、基材をディップ成形用ラテックス組成物に浸漬させる前には、予め基材を凝固剤溶液に浸漬させ、基材に凝固剤溶液を付着させることが好ましい。この際には、予め基材を所望の形状の成形用型に被せた状態で、基材を凝固剤溶液に浸漬させることが好ましい。所望の形状の成形用型としては、上述したものが挙げられる。また、凝固剤溶液を基材に付着させ、基材に凝固剤溶液を付着させた後には、乾燥を行うことで、凝固剤溶液に含まれている溶媒を除去することが好ましい。この際の乾燥温度は、特に限定されず、用いる溶媒に応じて選択すればよいが、好ましくは10～80℃、より好ましくは15～70℃である。また、乾燥時間は、特に限定されないが、好ましくは600～1秒間、より好ましくは300～5秒間である。

[0129] 次に、凝固剤溶液を付着させた基材を、所望の形状の成形用型に被せた状態のまま、ディップ成形用ラテックス組成物に浸漬させることで、ディップ成形用ラテックス組成物を凝固させて、基材上に、ディップ成形用ラテックス組成物からなる重合体層を付着させる。

[0130] そして、基材を、ディップ成形用ラテックス組成物に浸漬させた後には、乾燥を行うことが好ましい。この際における乾燥温度は、特に限定されないが、好ましくは10～80℃、より好ましくは15～80℃である。また、乾燥時間は、特に限定されないが、好ましくは120分間～5秒間、より好ましくは60分間～10秒間である。

[0131] なお、ディップ成形用ラテックス組成物として、硫黄系架橋剤を含有するものを用いる場合には、ディップ成形用ラテックス組成物として、予め熟成（前加硫ともいう。）させたものを用いてもよい。

[0132] 熟成させる際の温度条件は、特に限定されないが、好ましくは20～50℃である。また、熟成させる際の時間は、基材と重合体層との剥離を防止する観点、重合体層の機械的特性を向上させる観点から、好ましくは4時間以上120時間以下、より好ましくは24時間以上72時間以下である。

[0133] 次に、基材に付着させたディップ成形用ラテックス組成物を加熱するこ

とにより、ディップ成形用ラテックス組成物に含まれる重合体成分を架橋させることが好ましい。

[0134] 架橋のための加熱温度は、好ましくは60～160℃、より好ましくは80～150℃である。加熱温度を上記範囲にすることにより、架橋反応に要する時間を短くしてディップ成形体の生産性を向上させることができるとともに、過剰な加熱による重合体成分の酸化劣化を抑制して、得られるディップ成形体の物性を向上させることができる。架橋のための加熱時間は、加熱温度に応じて適宜選択すればよいが、通常、5～120分である。

[0135] なお、このようにして得られるディップ成形体に対し、必要に応じて、基材上に形成される重合体層を20～80℃の温水に0.5～60分程度浸漬することにより、重合体層から水溶性不純物（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。

[0136] 温水に浸漬させた後には、さらに乾燥を行ってもよい。この際における乾燥温度、乾燥時間は、特に限定されないが、上述した、ディップ成形用ラテックス組成物に浸漬させた後の乾燥工程における乾燥温度、乾燥時間と同様とすることができる。

[0137] そして、以上のように基材を成形用型に被せた状態で基材上に、重合体層を形成した後、成形用型から脱着（あるいは脱型）することによって、ディップ成形体を得ることができる。脱着方法としては、手で成形用型から剥がしたり、水圧や圧縮空気の圧力により剥がしたりする方法を採用することができる。

[0138] ディップ成形体を成形用型から脱着する前、または脱着した後には、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。また、ディップ成形体を成形用型から脱着した後には、ディップ成形体の内側および／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。

[0139] なお、ディップ成形体を得る方法としては、本発明のディップ成形用ラテックス組成物以外のディップ成形用ラテックス組成物を発泡させて、ディッ

プ成形する方法が考えられる。しかしながら、このような方法では、得られるディップ成形体の重合体層の表面の算術平均粗さ R_a が小さくなりすぎる傾向があり、ウェットグリップ性に劣ったり、柔軟性に劣ったりするおそれがある。

[0140] また、ディップ成形体を得る方法としては、本発明のディップ成形用ラテックス組成物以外のディップ成形用ラテックス組成物を用いてディップ層を形成した後、ディップ層の表面に水溶性の金属塩を付着させて、さらに必要に応じて乾燥、架橋等を行った後、表面に付着させた水溶性の金属塩を洗い流す方法も考えられる。しかしながら、このような方法では、得られるディップ成形体の重合体層の表面の最大高さ粗さ R_z や、算術平均粗さ R_a が大きくなりすぎる傾向があり、柔軟性に劣ったり、耐薬液透過性に劣ったりするおそれがある。また、ディップ成形体の表面に水溶性の金属塩由来の成分（たとえば、金属成分）が残留するおそれもある。

[0141] 加えて、これらの方法では、発泡工程や、水溶性の金属塩を付着させる工程および水溶性の金属塩を洗い流す工程が必要となるため、ディップ成形体の生産効率が低下するおそれがある。

[0142] 本発明のディップ成形用ラテックス組成物を用いることにより、発泡工程や、水溶性の金属塩を付着させる工程および水溶性の金属塩を洗い流す工程を経なくても、優れた耐薬液透過性を備え、ウェットグリップ性および柔軟性にバランス良く優れる本発明のディップ成形体を得ることができる。そのため、本発明のディップ成形用ラテックス組成物を用いることにより、本発明のディップ成形体の表面における水溶性の金属塩由来の成分（たとえば、金属成分）を低減しながら、高い生産効率でディップ成形体を製造することも可能となる。

[0143] 本発明のディップ成形体における、本発明のディップ成形用ラテックス組成物からなる重合体層の膜厚は、好ましくは $0.05 \sim 1.0 \text{ mm}$ 、より好ましくは $0.06 \sim 0.8 \text{ mm}$ 、さらに好ましくは $0.07 \sim 0.7 \text{ mm}$ である。

- [0144] さらに、本発明のディップ成形体が、基材と重合体層とを含む場合、基材と重合体層とを含む積層体の厚みは、好ましくは0.1～10mmであり、より好ましくは0.4～2.0mmであり、さらに好ましくは0.5～1.1mmである。
- [0145] 本発明のディップ成形体における、本発明のディップ成形用ラテックス組成物からなる重合体層の100%引張応力は、好ましくは1.1MPa以下であり、より好ましくは0.1～0.9MPaであり、さらに好ましくは0.2～0.75MPaであり、特に好ましくは0.3～0.7MPaである。本発明のディップ成形用ラテックス組成物を用いることにより、重合体層の100%引張応力が上記範囲内であり、ウェットグリップ性および柔軟性にバランス良く優れるとともに、優れた耐薬液透過性を備えるディップ成形体を容易に得ることができる。重合体層の100%引張応力は、たとえば、使用する重合体のラテックスの種類、使用するアニオン性界面活性剤等の界面活性剤の種類や量などを調整することにより、制御すればよい。重合体のラテックスを2種以上使用する場合には、各重合体のラテックスの種類および比率を調整することにより、重合体層の100%引張応力を制御することができる。
- [0146] 本発明のディップ成形体における、本発明のディップ成形用ラテックス組成物からなる重合体層の100%引張応力の測定は、以下の方法により行う。まず、ディップ成形用ラテックス組成物を構成する重合体のラテックスと、化合物(a)と、化合物(b1)および/または化合物(b2)とを、ディップ成形用ラテックス組成物中の含有割合と同じ割合で含む測定用ラテックスを調製する。調製した測定用ラテックスをガラス基材上に塗布し、乾燥させることで、フィルム成形体を得る。得られたフィルム成形体の100%引張応力を測定し、得られた値を、重合体層の100%引張応力の値とする。たとえば、ディップ成形用ラテックス組成物が、重合体のラテックスと、化合物(a)と、化合物(b1)および/または化合物(b2)とを含有するラテックス混合物に対して、必要に応じて用いられる硫黄系架橋剤、架橋

促進剤、酸化亜鉛、水溶性ポリマー、充填剤等の添加剤を添加することにより得られるものである場合には、該ラテックス混合物（添加剤を添加する前のラテックス混合物）を、測定用ラテックスとして用いる。重合体層の100%引張応力は、具体的には、実施例に記載の方法により測定する。

[0147] 本発明のディップ成形体における、本発明のディップ成形用ラテックス組成物からなる重合体層の表面の最大高さ粗さ R_z は、好ましくは135~350 μm であり、より好ましくは155~320 μm であり、さらに好ましくは180~310 μm であり、特に好ましくは230~300 μm であり、最も好ましくは260~295 μm である。

[0148] 本発明のディップ成形体における、本発明のディップ成形用ラテックス組成物からなる重合体層の表面の算術平均粗さ R_a は、好ましくは20~72 μm であり、より好ましくは25~65 μm であり、さらに好ましくは30~60 μm であり、特に好ましくは35~55 μm である。

[0149] 本発明のディップ成形体における、本発明のディップ成形用ラテックス組成物からなる重合体層の表面の、50%高さにおける負荷面積率は、好ましくは20~80%であり、より好ましくは30~70%であり、さらに好ましくは35~60%であり、特に好ましくは40~52%である。ここで、50%高さは、測定エリアにおける最大高さ（100%高さ）と最小高さ（0%高さ）の平均の高さであり、50%高さにおける負荷面積率は、測定エリアにおける、高さが50%高さよりも高い部分の投影面積率である。

[0150] 重合体層の表面の粗さ（最大高さ粗さ R_z 、算術平均粗さ R_a 、50%高さにおける負荷面積率）は、レーザ顕微鏡を用いて得られる、重合体層の表面の高さデータから求める。最大高さ粗さ R_z および算術平均粗さ R_a は、JIS B 0601:2013に従い求める。また、50%高さにおける負荷面積率は、得られた高さデータから、50%高さ（最大高さ（100%高さ）と最小高さ（0%高さ）の平均の高さ）を算出した後、測定エリアにおける、高さが50%高さよりも高い部分の投影面積率を算出することにより求める。具体的には、実施例に記載の方法で求める。

[0151] 本発明のディップ成形体は、優れた耐薬液透過性を備え、ウェットグリップ性および柔軟性にバランス良く優れるものであり、たとえば、手袋用途、特に保護手袋用途に好適に用いることができるものである。なお、上記においては、本発明のディップ成形体が、基材と、本発明のディップ成形用ラテックス組成物からなる重合体層との積層体である場合を例示して説明したが、上述したように、本発明はこのような態様に何ら限定されるものではなく、ディップ成形型を、ディップ成形用ラテックス組成物に浸漬することで得られる、ディップ成形用ラテックス組成物からなる膜成形体とすることも、もちろん可能である。

[0152] なお、基材を介在させない、重合体層のみからなる手袋は、厚みが薄いため、ウェットグリップ性が問題となることは少ない。一方、基材と、ディップ成形用ラテックス組成物からなる重合体層との積層体である手袋は、手袋の厚み（基材と重合体層との積層体全体の厚み）が厚くなりやすく、ウェットグリップ性が不足しやすいという特有の課題があった。本発明のディップ成形用ラテックス組成物を用いることにより、基材と、本発明のディップ成形用ラテックス組成物からなる重合体層との積層体である手袋を、優れた耐薬液透過性を備え、ウェットグリップ性および柔軟性にバランス良く優れるものとすることができる。

実施例

[0153] 以下に、実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、「部」および「%」は、特に断りのない限り重量基準である。

各種の測定については、以下の方法に従って行った。

[0154] <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。

$$\text{固形分濃度 (重量\%)} = (X3 - X1) \times 100 / X2$$

[0155] <体積平均粒子径>

光散乱回折粒子測定装置（コールター社製、商品名「LS-230」）を用いて、重合体のラテックスを構成する重合体の粒子の体積平均粒子径を測定した。

[0156] <重合体のラテックスの表面張力>

表面張力計（DY-300、協和界面化学社製）を使用して、重合体のラテックスの表面張力を測定した。測定値は単位をmN/mとして示した。測定は25℃で実施した。

[0157] <重合体のラテックスの表面張力とアニオン性界面活性剤の表面張力との差>

上記の方法で、重合体のラテックスの表面張力を測定した。また、各製造例で用いたアニオン性界面活性剤（化合物（a）、化合物（b1）、化合物（b2））の5.0重量%水溶液を調製し、表面張力計（DY-300、協和界面化学社製）を使用して、表面張力（界面活性剤の表面張力）を測定した。測定は25℃で実施した。なお、2種以上のアニオン性界面活性剤を用いた場合には、各界面活性剤の使用量の比率に応じて界面活性剤を混合した後、水量を調整して、界面活性剤の濃度の合計が5.0重量%である水溶液を調製した。そして、下式から、重合体のラテックスの表面張力と界面活性剤の表面張力との差を求めた。

$$\text{重合体のラテックスの表面張力と界面活性剤の表面張力との差} = \text{重合体のラテックスの表面張力} - \text{界面活性剤の表面張力}$$

[0158] <ディップ成形用ラテックス組成物における界面活性剤の含有量>

ディップ成形用ラテックス組成物における界面活性剤の含有量は、各製造例で使用した界面活性剤量、各製造例における重合転化率、および各実施例における配合比率から算出した。

[0159] <フィルム成形体の100%引張応力（重合体層の100%引張応力）>

各実施例および比較例で得た測定用ラテックスをガラス基材上に塗布し、

25℃で120時間乾燥させることで、厚み0.4mmのフィルム成形体を得た。得られたフィルム成形体を、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、試験片を得た。テンシロン万能試験機（商品名「RTG-1210」、オリエンテック社製）を用いて、引張速度500mm/minの条件で、試験片の100%引張応力を測定し、得られた値をフィルム成形体の100%引張応力（重合体層の100%引張応力）とした。

[0160] <保護手袋の重合体層の表面の粗さ>

保護手袋の重合体層の表面の粗さ（最大高さ粗さ R_z 、算術平均粗さ R_a 、50%高さにおける負荷面積率）は、レーザ顕微鏡（株式会社キーエンス製 VK-X100）を下記測定条件で用いて、保護手袋の重合体層の表面の高さデータを得た。そして、解析ソフトウェア（（株）キーエンス社製VK形状解析アプリケーションVK-H1XJの「表面粗さ」計測機能）を用いて、得られた高さデータから、JIS B 0601:2013に従い、最大高さ粗さ R_z および算術平均粗さ R_a を求めた。また、得られた高さデータから、50%高さ（最大高さ（100%高さ）と最小高さ（0%高さ）の平均の高さ）を算出した後、50%高さにおける負荷面積率（高さが50%高さよりも高い部分の投影面積率）を求めた。

<測定条件>

- ・測定モード：表面形状
- ・測定品質：高精細
- ・測定倍率：200倍
- ・測定エリア面積：1000 μm ×1000 μm

[0161] <保護手袋のウェットグリップ性>

重さ0.5kg～15.0kgまでの、0.5kg刻みで重さの異なる金属モールドを用意した。そして、3人の作業者に保護手袋を装着してもらい、乾燥状態の金属モールドを、重さの軽い方から順番に持ち上げてもらい、持ち上げることができた最大重量（ $W1$ （kg））を、3人それぞれについ

て求めた。次に、金属モールドに試験油 I R M 9 0 3 を付着させた。そして、3人の作業者に保護手袋を装着してもらい、試験油 I R M 9 0 3 を付着させた金属モールドを、重さの軽い方から順番に持ち上げてもらい、持ち上げることができた最大重量 (W_2 (k g)) を、3人それぞれについて求めた。そして、下記式によりそれぞれ算出した3人の点数を、算術平均することにより、平均点数を算出して、評価した。点数が高いほど、持ち上げることができた最大重量が大きく、ウェットグリップ性に優れると判断できる。

$$(\text{点数}) = 100 \times W_2 \text{ (k g)} / W_1 \text{ (k g)}$$

[0162] <保護手袋の耐薬液透過性>

以下の手順により保護手袋のオイル透過量を測定した。

- (1) 保護手袋 (積層体) の人差指部分を切り出し、指の形の試験片を得た。
- (2) アルミカップに試験油 I R M 9 0 3 を入れた。
- (3) 試験片の内側にろ紙 (重量: W_1) を入れ、試験片のうち、指の腹に対応する部分 (面積約 $2 \sim 5 \text{ cm}^2$ 程度の部分) の内表面をろ紙と密着させた。
- (4) 試験油 I R M 9 0 3 を入れたアルミカップ内に、ろ紙を入れた試験片を置き、指の腹に対応する部分 ((3) においてろ紙を密着させた部分) の外表面を、試験油 I R M 9 0 3 と接触させた。
- (5) 24時間静置した後、試験片からろ紙を取り出し、試験後のろ紙の重量 (W_2) を測定した。
- (6) 試験油 I R M 9 0 3 が試験片を透過した量 ($W_2 - W_1$) を計算した。
- (7) 保護手袋 (積層体) の中指部分、薬指部分および小指部分をそれぞれ切り出し、試験片をさらに3つ得た。得られた試験片について、それぞれ、上記と同様に、試験油 I R M 9 0 3 が試験片を透過した量を求めた。
- (8) 合計4つの試験片についての、試験油 I R M 9 0 3 が試験片を透過した量の平均値を求め、保護手袋のオイル透過量とした。

オイル透過量が少ないほど、耐オイル透過性に優れ、耐薬液透過性に優れると判断できる。

[0163] <保護手袋の柔軟性>

保護手袋の柔軟性は、官能試験により評価した。具体的には、対照用サンプルとして、下記の市販の保護手袋A、保護手袋Bを用意し、以下の手順で評価を行った。

保護手袋A：基材と重合体層とを有するディップ成形体（積層体）であって、重合体層を発泡させる工程や、ディップ層を成形した後の表面加工工程を経ずに得られたものである。保護手袋Aは、柔軟性に非常に優れるものの、ウェットグリップ性を全く備えないものである。

保護手袋B：基材と重合体層とを有するディップ成形体（積層体）であって、ディップ層を成形した後の表面加工工程を経て得られたものである。保護手袋Bは、ウェットグリップ性が比較的高いものである。

同一の被験者に、実施例および比較例で得られた保護手袋と、保護手袋Aと、保護手袋Bとを使用させ、実施例および比較例で得られた保護手袋の柔軟性が、保護手袋A、保護手袋Bの柔軟性と比較して優れているか、同等であるか、劣っているかを判断させることで、以下の基準で柔軟性を評価した。

- 5 保護手袋Aよりも優れた柔軟性を有する
- 4 保護手袋Aと同程度の柔軟性を有する
- 3 保護手袋Aの柔軟性と保護手袋Bの柔軟性の中間の柔軟性を有する
- 2 保護手袋Bと同程度の柔軟性を有する
- 1 保護手袋Bよりも劣る柔軟性を有する

数値が大きいほど、柔軟性に優れると判断できる。

[0164] <製造例1>

(ポリブチルアクリレート (A-1) のラテックスの製造)

攪拌機付き5MPa耐圧容器に、 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体としてn-ブチルアクリレート100部、化合物(b1)としてアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム(ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムを主成分とするもの)6.7部、t

ードデシルメルカプタン0.4部、溶媒としてイオン交換水150部、および、重合開始剤として過硫酸カリウム1.33部を投入し、十分に攪拌した後、温度80℃に加温して重合を開始した。モノマー消費量が96.0%になった時点で冷却し、反応を停止した。得られたポリブチルアクリレートを含む水分散体に、5%水酸化ナトリウム水溶液を添加して、pHを7に調整した。その後、加熱減圧蒸留によって未反応単量体の除去を行い、温度30℃以下まで冷却し、ポリブチルアクリレート(A-1)のラテックスを得た。得られたポリブチルアクリレート(A-1)のラテックス中に含まれる、ポリブチルアクリレート(A-1)のガラス転移温度(T_g)は-50℃であった。ポリブチルアクリレート(A-1)のラテックスを用いて、上記の方法に従い、体積平均粒子径、重合体のラテックスにおける界面活性剤の含有量、重合体のラテックスの表面張力、および、重合体のラテックスの表面張力と界面活性剤の表面張力との差の測定を行った。結果を表1に示す。

[0165] <製造例2>

(カルボキシル基含有ニトリルゴム(A-2)のラテックスの製造)

重合反応器に、共役ジエン単量体として1,3-ブタジエン67.5部、 α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体としてアクリロニトリル27部、エチレン性不飽和モノカルボン酸単量体としてメタクリル酸5.5部、ードデシルメルカプタン0.7部、イオン交換水132部、化合物(b1)としてアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム6.7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30~40℃に保持して重合を行い、重合転化率が94%に達するまで反応させることで、共重合体のラテックスを得た。そして、得られた共重合体のラテックスから未反応単量体を除去した後、共重合体のラテックスのpHおよび固形分濃度を調整することで、固形分濃度40重量%、pH=8のカルボキシル基含有ニトリルゴム(A-2)のラテックスを得た。得られたカルボキシル基含有ニトリルゴム(A-2)のラテックス中に含ま

れる、カルボキシル基含有ニトリルゴム（A-2）のガラス転移温度（ T_g ）は -24°C であり、カルボキシル基含有ニトリルゴム（A-2）の単量体組成は、仕込み割合とほぼ同じ割合であった。カルボキシル基含有ニトリルゴム（A-2）のラテックスを用いて、製造例1と同様に測定を行った。結果を表1に示す。

[0166] <製造例3>

（メタクリル酸メチル単位を含むカルボキシル基含有ニトリルゴム（A-3）のラテックスの製造）

1, 3-ブタジエンを47.3部に、アクリロニトリルを18.8部に、メタクリル酸を3.9部に、それぞれ変更し、さらに、これらの単量体とともに、 α , β -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル単量体としてメタクリル酸メチル30部を重合反応器に仕込んだ以外は、製造例2と同様に、固形分濃度40重量%、 $\text{pH}=8$ のメタクリル酸メチル単位を含むカルボキシル基含有ニトリルゴム（A-3）のラテックスを得た。得られたメタクリル酸メチル単位を含むカルボキシル基含有ニトリルゴム（A-3）のラテックス中に含まれる、メタクリル酸メチル単位を含むカルボキシル基含有ニトリルゴム（A-3）のガラス転移温度（ T_g ）は -14°C であり、メタクリル酸メチル単位を含むカルボキシル基含有ニトリルゴム（A-3）の単量体組成は、仕込み割合とほぼ同じ割合であった。メタクリル酸メチル単位を含むカルボキシル基含有ニトリルゴム（A-3）のラテックスを用いて、製造例1と同様に測定を行った。結果を表1に示す。

[0167] <製造例4>

（カルボキシル基含有ニトリルゴム（A-4）のラテックスの製造）

アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム6.7部に代えて、化合物（b1）としてラウリル硫酸ナトリウム6.7部を使用した以外は、製造例2と同様に、固形分濃度40重量%、 $\text{pH}=8$ のカルボキシル基含有ニトリルゴム（A-4）のラテックスを得た。得られたカルボキシル基含有ニトリルゴム（A-4）のラテックス中に含まれる、カルボキシル基含

有ニトリルゴム（A-4）のガラス転移温度（T_g）は-24℃であり、カルボキシル基含有ニトリルゴム（A-4）の単量体組成は、仕込み割合とほぼ同じ割合であった。カルボキシル基含有ニトリルゴム（A-4）のラテックスを用いて、製造例1と同様に測定を行った。結果を表1に示す。

[0168] <製造例5>

（カルボキシル基含有ニトリルゴム（A-5）のラテックスの製造）

アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの使用量を、6.7部から3.0部に変更した以外は、製造例2と同様にして、固形分濃度40重量%、pH=8のカルボキシル基含有ニトリルゴム（A-5）のラテックスを得た。得られたカルボキシル基含有ニトリルゴム（A-5）のラテックス中に含まれる、カルボキシル基含有ニトリルゴム（A-5）のガラス転移温度（T_g）は-24℃であり、カルボキシル基含有ニトリルゴム（A-5）の単量体組成は、仕込み割合とほぼ同じ割合であった。カルボキシル基含有ニトリルゴム（A-5）のラテックスを用いて、製造例1と同様に測定を行った。結果を表1に示す。

[0169] <製造例6>

（カルボキシル基含有ニトリルゴム（A-6）のラテックスの製造）

アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム6.7部に代えて、化合物（a）としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム3.0部を使用した以外は、製造例2と同様にして、固形分濃度40重量%、pH=8のカルボキシル基含有ニトリルゴム（A-6）のラテックスを得た。得られたカルボキシル基含有ニトリルゴム（A-6）のラテックス中に含まれる、カルボキシル基含有ニトリルゴム（A-6）のガラス転移温度（T_g）は-24℃であり、カルボキシル基含有ニトリルゴム（A-6）の単量体組成は、仕込み割合とほぼ同じ割合であった。カルボキシル基含有ニトリルゴム（A-6）のラテックスを用いて、製造例1と同様に測定を行った。結果を表1に示す。

[0170] <製造例7>

(カルボキシル基含有ニトリルゴム (A-7) のラテックスの製造)

製造例6で得られたカルボキシル基含有ニトリルゴム (A-6) のラテックスに、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムを、カルボキシル基含有ニトリルゴム (A-6) のラテックス中に含まれる、カルボキシル基含有ニトリルゴム (A-6) 100部に対して3.0部となるよう添加し、カルボキシル基含有ニトリルゴム (A-7) のラテックスを得た。カルボキシル基含有ニトリルゴム (A-7) のラテックスを用いて、製造例1と同様に測定を行った。結果を表1に示す。

[0171] <製造例8>

(ポリメタクリル酸メチル樹脂 (B) のラテックスの製造)

重合反応器に、メタクリル酸メチル100部、化合物 (b1) としてアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム6.7部、t-ドデシルメルカプタン0.4部、イオン交換水200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0.1部を仕込み、重合温度を30~70℃に保持して重合を行い、重合転化率が95%に達するまで反応させることで、重合体のラテックスを得た。そして、重合体のラテックスのpHおよび固形分濃度を調整することで、固形分濃度30重量%、pH=8.5のポリメタクリル酸メチル樹脂 (B) のラテックスを得た。得られたポリメタクリル酸メチル樹脂 (B) のラテックス中に含まれる、ポリメタクリル酸メチル樹脂 (B) のガラス転移温度 (Tg) は120℃であった。ポリメタクリル酸メチル樹脂 (B) のラテックスを用いて、製造例1と同様に測定を行った。結果を表1に示す。

[0172]

[表1]

表 1

	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7	製造例8
重合に使用した材料								
n-ブチルアクリレート	(部)	100						
1,3-ブタジエン	(部)	67.5	47.3	67.5	67.5	67.5	67.5	
アクリロニトリル	(部)	27	18.8	27	27	27	27	
メタクリル酸	(部)	5.5	3.9	5.5	5.5	5.5	5.5	
メタクリル酸メチル	(部)		30					100
セドテニルメカブタン	(部)	0.4	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.4
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (化合物(a))	(部)					3	3	
アルキルフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム (化合物(b1))	(部)	6.7	6.7	6.7	3			6.7
ラウリル硫酸ナトリウム (化合物(b2))	(部)			6.7				
過硫酸カリウム	(部)	1.33	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
重合後に添加した界面活性剤の量 (重合体100部あたりの量)								
アルキルフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム (化合物(b1))	(部)							3
重合体のフレッグスの評価								
重合体の種類	(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-4)	(A-5)	(A-6)	(A-7)	(B)
ガス転移温度 (T _g)	(°C)	-50	-24	-14	-24	-24	-24	120
体積平均粒子径	(μm)	0.072	0.096	0.104	0.094	0.111	0.122	0.118
表面張力	(mN/m)	41.6	37.8	36.0	32.3	40.6	32.9	39.9
重合体のフレッグスの表面張力と界面活性剤の表面張力との差	(mN/m)	7.8	4.0	2.2	6.2	6.8	0.9	6.1

[0173] <実施例 1～8 および比較例 1 >

(コロイド硫黄の水分散液の調製)

コロイド硫黄（細井化学工業社製） 1. 0部、分散剤（花王社製、商品名「デモールN」） 0. 5部、5重量%水酸化カリウム水溶液（和光純薬工業社製） 0. 0015部、および水 1. 0部を、ボールミル中で48時間粉碎攪拌することで、固形分濃度50重量%のコロイド硫黄の水分散液を調製した。

[0174] (ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛の水分散液、酸化亜鉛の水分散液、酸化チタンの水分散液の調製)

コロイド硫黄に代えて、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛（大内新興化学工業社製）、酸化亜鉛（正同化学工業社製）、および酸化チタンをそれぞれ使用した以外は、上記と同様にして、固形分濃度50重量%のジブチルジチオカルバミン酸亜鉛の水分散液、固形分濃度50重量%の酸化亜鉛の水分散液、および固形分濃度50重量%の酸化チタンの水分散液をそれぞれ調製した。

[0175] (ディップ成形用ラテックス組成物の調製)

各製造例で得られた各重合体のラテックスを、各重合体のラテックス中の重合体成分の比率が表2で示す比率となるように混合し、ラテックス混合物を得た。得られたラテックス混合物の一部を、測定用ラテックスとして用いることで、フィルム成形体の100%引張応力（重合体層の100%引張応力）を測定、評価した。結果を表2に示す。

[0176] 得られたラテックス混合物中の重合体成分100部に対して、それぞれ固形分換算で、コロイド硫黄 1. 0部、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛 1. 0部、酸化亜鉛 1. 5部、および酸化チタン 3. 0部となるように、上記にて調製した各配合剤の水分散液をラテックス混合物に添加した。なお、各配合剤の水分散液を添加する際には、ラテックス混合物を攪拌した状態で、所定の量をゆっくり添加した。そして、各配合剤が均一に混合された後に、水溶性ポリマーとして、カルボキシメチルセルロース（ダイセル社製、商品名「

Daicel 2200」、重量平均分子量：550,000)を、粘度が3000cpsになるまで添加し、固形分濃度40重量%のディップ成形用ラテックス組成物を得た。得られたディップ成形用ラテックス組成物を用いて、ディップ成形用ラテックス組成物における界面活性剤の含有量を求めた。結果を表2に示す。

[0177] (凝固剤溶液の調製)

凝固剤としての硝酸カルシウムを、2.0重量%の割合でメタノールに溶解させることで、凝固剤溶液を調製した。

[0178] (保護手袋の製造)

まず、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℃、48時間の条件にて、熟成(前加硫ともいう。)させた。次いで、手袋形状の繊維基材(材質:ナイロン、線密度:300デニール、ゲージ数:13ゲージ、厚み:0.8mm)を被せたセラミックス製手袋型を、上記にて調製した凝固剤溶液に5秒間浸漬し、凝固剤溶液から引き上げた後、温度30℃、1分間の条件で乾燥させた。その後、セラミックス製手袋型を、熟成後のディップ成形用ラテックス組成物に5秒間浸漬し、熟成後のディップ成形用ラテックス組成物から引き上げた後、温度25℃、20分間の条件で乾燥させることで、繊維基材上に、ディップ層を形成した。そして、ディップ層を形成したセラミックス製手袋型を、温度110℃、30分間の条件で熱処理を行い、ディップ層中の重合体に架橋処理を施すことで、重合体層とした。次いで、重合体層が形成された繊維基材をセラミックス製手袋型から剥がすことで、保護手袋(ディップ成形体)を得た。得られた保護手袋における、重合体層の厚みは0.15mmであり、保護手袋の厚み(基材と重合体層とを含む積層体全体の厚み)は1.0mmであった。得られた保護手袋を用いて、重合体層の表面の粗さ(最大高さ粗さRz、算術平均粗さRa、50%高さにおける負荷面積率)、保護手袋のウェットグリップ性、保護手袋の耐薬液透過性および保護手袋の柔軟性の評価を行った。結果を表2に示す。なお、実施例1~8においては、ラテックス組成物の発泡工程や、ディップ

層を成形した後の表面加工工程（ディップ層の表面に水溶性の金属塩を付着させて、さらに必要に応じて乾燥、架橋等を行った後、表面に付着させた水溶性の金属塩を洗い流す工程等）を経ずに、優れた耐薬液透過性を備え、ウェットグリップ性および柔軟性にバランス良く優れたディップ成形体を得ることができた。

[0179]

[表2]

表2

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1
ティップ成形用テックス組成物における重合体の配合比率									
ポリマリアクリレート(A-1)	50								
カルボキシル基含有ニトリコ [®] ム(A-2)		30	40						
メタクリル酸がカル単位を含むカルボキシル基含有ニトリコ [®] ム(A-3)				30	40				
カルボキシル基含有ニトリコ [®] ム(A-4)						30			
カルボキシル基含有ニトリコ [®] ム(A-5)							30		
カルボキシル基含有ニトリコ [®] ム(A-6)	50	70	50	70	50	70	70	70	100
カルボキシル基含有ニトリコ [®] ム(A-7)								30	
ポリメタクリル酸メチル樹脂(B)			10						
ティップ成形用テックス組成物における界面活性剤の含有量(重合体100部あたりの量)									
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(化合物(a))	1.60	2.23	1.60	2.23	1.60	2.23	2.23	3.19	3.19
アルキルフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム(化合物(b1))	3.49	2.14	3.56	2.14	3.56	0	0.96	0.90	0
テトラアルキル硫酸ナトリウム(化合物(b2))	0	0	0	0	0	2.14	0	0	0
評価									
フィルム成形体の100%引張応力 (重合体層の100%引張応力)	(MPa)	0.336	0.563	0.630	0.649	0.740	0.605	0.610	0.601
保護手袋の重合体層の表面の粗さ									
最大高さ粗さRz	(μm)	298.2	195.3	277.4	168.2	291.1	297.7	174.1	126.3
算術平均粗さRa	(μm)	47.8	26.4	42.9	22.7	44.6	45.2	30.8	19.2
50%高さにおける負荷面積率	(%)	44.8	65.2	47.1	42.4	57.1	52.5	47.8	42.2
保護手袋のクエイクリップ性	(点)	17	18	33	22	42	12	6	0
保護手袋の耐薬液透過性	(mg)	0	0	0	0	0	0	0	0
保護手袋の柔軟性		5	4	3	3	2	4	4	4

[0180] 表2に示すように、重合体のラテックスとアニオン性界面活性剤とを含有するディップ成形用ラテックス組成物であって、前記アニオン性界面活性剤が、アニオン性基を1個有し芳香環を有する化合物(a)と、アニオン性基を2個以上有しベンゼン環を有する化合物(b1)またはアニオン性基を1個有し芳香環を有さない化合物(b2)と、を含有するディップ成形用ラテックス組成物によれば、得られるディップ成形体は、優れた耐薬液透過性を備え、ウェットグリップ性および柔軟性にバランス良く優れるものとなった(実施例1~8)。

[0181] 一方、前記アニオン性界面活性剤が、アニオン性基を1個有し芳香環を有する化合物(a)のみを含有する場合には、得られるディップ成形体は、ウェットグリップ性に劣るものとなった(比較例1)。

請求の範囲

- [請求項1] 重合体のラテックスとアニオン性界面活性剤とを含有するディップ成形用ラテックス組成物であって、
- 前記アニオン性界面活性剤が、アニオン性基を1個有し芳香環を有する化合物(a)と、アニオン性基を2個以上有しベンゼン環を有する化合物(b1)またはアニオン性基を1個有し芳香環を有さない化合物(b2)と、を含有するディップ成形用ラテックス組成物。
- [請求項2] 前記化合物(b1)が、アニオン性基を2個有しベンゼン環を有する化合物である請求項1に記載のディップ成形用ラテックス組成物。
- [請求項3] 前記化合物(b1)が、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩である請求項1または2に記載のディップ成形用ラテックス組成物。
- [請求項4] 前記化合物(b2)が、アルキル硫酸エステル塩である請求項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。
- [請求項5] 前記化合物(a)が、スルホン酸塩または硫酸エステル塩であり、かつ、前記化合物(b1)または前記化合物(b2)の少なくとも一方が、スルホン酸塩または硫酸エステル塩である請求項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。
- [請求項6] 前記化合物(a)が、アルキルベンゼンスルホン酸塩である請求項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。
- [請求項7] 化合物(a)の含有量が、ディップ成形用ラテックス組成物中に含まれる重合体成分100重量部に対して、0.1～5.0重量部である請求項1～6のいずれかに記載のディップ成形用ラテックス組成物。
- [請求項8] 化合物(b1)の含有量と化合物(b2)の含有量の合計が、ディップ成形用ラテックス組成物中に含まれる重合体成分100重量部に対して、0.1～10.0重量部である請求項1～7のいずれかに記載のディップ成形用ラテックス組成物。

- [請求項9] 化合物（a）の含有量と、化合物（b1）および化合物（b2）の合計の含有量の重量比〔化合物（a）の重量：化合物（b1）および化合物（b2）の合計の重量〕が、5：95～95：5である請求項1～8のいずれかに記載のディップ成形用ラテックス組成物。
- [請求項10] 前記重合体のラテックスが、ニトリル基含有共役ジエン系重合体のラテックスである請求項1～9のいずれかに記載のディップ成形用ラテックス組成物。
- [請求項11] 請求項1～10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用いてなるディップ成形体。
- [請求項12] 手袋である請求項11に記載のディップ成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/028816

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08L 21/02</i> (2006.01)i; <i>A41D 19/00</i> (2006.01)i; <i>A41D 19/015</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/42</i> (2006.01)i; <i>C08L 9/04</i> (2006.01)i FI: C08L21/02; C08K5/42; C08L9/04; A41D19/015 210Z; A41D19/00 A		
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) C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14; A41D19/00-19/04		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-161925 A (NIPPON A & L KK) 28 June 2007 (2007-06-28) claims, examples 1-3, comparative example 3	1-12
X	JP 2005-187544 A (NIPPON A & L KK) 14 July 2005 (2005-07-14) claims, paragraph [0016], examples 2, 4-5, 7	1-12
X	US 2012/0149859 A1 (YANG, Seung-Hun) 14 June 2012 (2012-06-14) claims, examples 1-5	1-12
A	JP 2004-091965 A (NIPPON A & L KK) 25 March 2004 (2004-03-25) entire text	1-12
A	JP 10-007706 A (SUMIKA A B S LATEX KK) 13 January 1998 (1998-01-13) entire text	1-12
A	JP 2002-241412 A (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LTD) 28 August 2002 (2002-08-28) entire text	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 01 September 2022		Date of mailing of the international search report 13 September 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/028816

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-331756 A (KURARAY CO LTD) 25 November 2004 (2004-11-25) entire text	1-12
A	JP 2005-336388 A (NIPPON ZEON CO LTD) 08 December 2005 (2005-12-08) entire text	1-12
A	US 2011/0229646 A1 (LG CHEM, LTD.) 22 September 2011 (2011-09-22) entire text	1-12
A	KHORASSANI, M. et al. The Role of Auxiliary Monomers and Emulsifiers on Wet Scrub Resistance of Various Latex Paints at Different Pigment Volume Concentrations. Journal of Applied Polymer Science. 2009, vol. 113, pp. 3264-3268 pp. 3264-3268	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/028816

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2007-161925 A	28 June 2007	(Family: none)	
JP 2005-187544 A	14 July 2005	(Family: none)	
US 2012/0149859 A1	14 June 2012	WO 2010/143912 A2 KR 10-2010-0133638 A CN 102459370 A	
JP 2004-091965 A	25 March 2004	(Family: none)	
JP 10-007706 A	13 January 1998	(Family: none)	
JP 2002-241412 A	28 August 2002	US 2002/0111431 A1 entire text EP 1215236 A2 CN 1358808 A	
JP 2004-331756 A	25 November 2004	US 2004/0147668 A1 entire text EP 1440997 A1 KR 10-2004-0068016 A CN 1517400 A	
JP 2005-336388 A	08 December 2005	(Family: none)	
US 2011/0229646 A1	22 September 2011	WO 2010/035955 A2 KR 10-2010-0035191 A CN 102159604 A	

<p>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; A41D 19/00(2006.01)i; A41D 19/015(2006.01)i; C08K 5/42(2006.01)i; C08L 9/04(2006.01)i FI: C08L21/02; C08K5/42; C08L9/04; A41D19/015 210Z; A41D19/00 A</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14; A41D19/00-19/04</p>										
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年									
<p>国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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	JP 2007-161925 A（日本エイアンドエル株式会社）28.06.2007（2007 - 06 - 28） 特許請求の範囲、実施例1～3、比較例3	1-12								
X	JP 2005-187544 A（日本エイアンドエル株式会社）14.07.2005（2005 - 07 - 14） 特許請求の範囲、[0016]、実施例2、4～5、7	1-12								
X	US 2012/0149859 A1（YANG, Seung Hun）14.06.2012（2012 - 06 - 14） 特許請求の範囲、実施例1～5	1-12								
A	JP 2004-091965 A（日本エイアンドエル株式会社）25.03.2004（2004 - 03 - 25） 全文	1-12								
A	JP 10-007706 A（住化エイビーエス・ラテックス株式会社）13.01.1998（1998 - 01 - 13） 全文	1-12								
A	JP 2002-241412 A（武田薬品工業株式会社）28.08.2002（2002 - 08 - 28） 全文	1-12								
<p><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。</p>										
<p>* 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</p>										
国際調査を完了した日	01.09.2022	国際調査報告の発送日 13.09.2022								
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） 吉田 早希 4J 1589 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
A	JP 2004-331756 A (株式会社クラレ) 25.11.2004 (2004 - 11 - 25) 全文	1-12
A	JP 2005-336388 A (日本ゼオン株式会社) 08.12.2005 (2005 - 12 - 08) 全文	1-12
A	US 2011/0229646 A1 (LG CHEM, LTD.) 22.09.2011 (2011 - 09 - 22) 全文	1-12
A	M. Khorassani et al., The Role of Auxiliary Monomers and Emulsifiers on Wet Scrub Resistance of Various Latex Paints at Different Pigment Volume Concentrations, Journal of Applied Polymer Science, 2009, Vol.113, p.3264-3268 p.3264-3268	1-12

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/JP2022/028816

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2007-161925 A	28.06.2007	(ファミリーなし)	
JP 2005-187544 A	14.07.2005	(ファミリーなし)	
US 2012/0149859 A1	14.06.2012	WO 2010/143912 A2 KR 10-2010-0133638 A CN 102459370 A	
JP 2004-091965 A	25.03.2004	(ファミリーなし)	
JP 10-007706 A	13.01.1998	(ファミリーなし)	
JP 2002-241412 A	28.08.2002	US 2002/0111431 A1 全文 EP 1215236 A2 CN 1358808 A	
JP 2004-331756 A	25.11.2004	US 2004/0147668 A1 全文 EP 1440997 A1 KR 10-2004-0068016 A CN 1517400 A	
JP 2005-336388 A	08.12.2005	(ファミリーなし)	
US 2011/0229646 A1	22.09.2011	WO 2010/035955 A2 KR 10-2010-0035191 A CN 102159604 A	