

(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
2024年8月8日(08.08.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/162143 A1

- (51) 国際特許分類: *C08F 236/18* (2006.01) *C08J 5/02* (2006.01) 17号 ヒューリック代官山ビル3階
301号室 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/002092 (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, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (22) 国際出願日: 2024年1月24日(24.01.2024)
- (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 2023-012469 2023年1月31日(31.01.2023) JP
- (71) 出願人: デンカ株式会社 (DENKA COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 熊谷 雄志 (KUMAGAI, Yushi); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 上野 夢実 (UENO, Yumemi); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: S K 弁理士法人, 外(SK INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM et al.); 〒1500021 東京都渋谷区恵比寿西二丁目20番 (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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

(54) Title: CHLOROPRENE-BASED POLYMER, CHLOROPRENE-BASED POLYMER LATEX, AND DIP-MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: クロロプレン系重合体、クロロプレン系重合体ラテックス及び浸漬成形物

(57) Abstract: Provided is a chloroprene-based polymer capable of yielding a dip-molded article that has adequate tensile strength at break and flexibility and that can maintain flexibility even after long-term storage. Provided according to the present invention is a chloroprene-based polymer containing a chloroprene monomer unit and a 2,3-dichloro-1,3-butadiene monomer unit, wherein the chloroprene-based polymer contains 12-30 mass% of 2,3-dichloro-1,3-butadiene monomer units relative to a total of 100 mass% of chloroprene monomer units and 2,3-dichloro-1,3-butadiene monomer units. The low-temperature hardness change $\Delta H1$ of a dip-molded article for testing, obtained by molding by dip coagulation a chloroprene-based polymer latex composition for testing containing a chloroprene-based polymer having a toluene-insoluble fraction of 60-87 mass% and heating and drying for 30 minutes at 130°C, is 29 or less. The low-temperature hardness change $\Delta H1$ is represented by $HB1 - HA1$, where $HA1$ represents the Shore hardness measured in a 23°C environment using a Durometer type A, taking the stacked thickness of the dip-molded articles for testing as 6.00 ± 0.20 mm, after heating the dip-molded articles for testing for 30 minutes at 70°C, and $HB1$ represents the Shore hardness measured in a -10°C environment using a Durometer type A, taking the stacked thickness of the dip-molded articles for testing as 6.00 ± 0.20 mm, after heating the dip-molded articles for testing for 30 minutes at 70°C and storing the dip-molded articles for testing for 168 hours at -10°C. The ratio RB/RA of the total RB of the peak areas of abiatic acid, neoabiatic acid, palustric acid, levopimaric acid, and salts thereof to the total RA of the peak areas of dehydroabiatic acid, pimaric acid, isopimaric acid, dehydroabiatic acid, and salts thereof, obtained from gas chromatographic analysis of an extract extracted from the dip-molded articles for testing by an ethanol/toluene azeotropic mixture stipulated in JIS K 6229, is 0.10-0.70 inclusive.

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：十分な切断時引張強さ及び柔軟性を有し、かつ、長期保管後にも柔軟性を維持可能な浸漬成形物を得ることができるクロロプレン系重合体を提供する。本発明によれば、クロロプレン単量体単位及び2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン単量体単位を含むクロロプレン系重合体であって、前記クロロプレン系重合体は、クロロプレン単量体単位及び2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン単量体単位の合計100質量%に対して、2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン単量体単位を12~30質量%含有し、前記クロロプレン系重合体は、トルエン不溶分が60~87質量%であって、前記クロロプレン系重合体を含む試験用クロロプレン系重合体ラテックス組成物を、浸漬凝固法により成形し、130℃、30分間加熱乾燥処理して得られる試験用浸漬成形物の低温硬度変化 ΔH_1 が29以下であり、前記低温硬度変化 ΔH_1 は、HB1-HA1で表され、HA1は、前記試験用浸漬成形物を70℃、30分の条件で加熱処理した後、前記試験用浸漬成形物を重ねて厚み 6.00 ± 0.20 mmとし、デュロメータタイプAを用いて23℃の環境下で測定したショア硬度を表し、HB1は、前記試験用浸漬成形物を70℃、30分の条件で加熱処理し、さらに、前記試験用浸漬成形物を-10℃で168時間保管した後、前記試験用浸漬成形物を重ねて厚み 6.00 ± 0.20 mmとし、デュロメータタイプAを用いて-10℃の環境下で測定したショア硬度を表し、前記試験用浸漬成形物から、JIS K 6229で規定されるエタノール/トルエン共沸混合物で抽出される抽出物のガスクロマトグラフィー分析から得られる、デヒドロアビエチン酸、ピマール酸、イソピマール酸、ジヒドロアビエチン酸及びこれらの塩のピーク面積の合計量RAに対するアビエチン酸、ネオアビエチン酸、パラストリン酸、レボピマール酸及びこれらの塩のピーク面積の合計量RBの比RB/RAが0.10以上0.70以下である、クロロプレン系重合体を提供される。

明 細 書

発明の名称：

クロロプレン系重合体、クロロプレン系重合体ラテックス及び浸漬成形物

技術分野

[0001] 本発明はクロロプレン系重合体、クロロプレン系重合体ラテックス及び浸漬成形物に関する。

背景技術

[0002] クロロプレン系重合体は、医療用手術手袋、医療用検査手袋、工業用手袋、風船、カテーテル、ゴム長靴などの浸漬成形物による浸漬成形製品の材料として知られている。

[0003] 浸漬成形製品用のクロロプレン系重合体ラテックスやクロロプレン系重合体の浸漬成形物に関する技術は種々提案されている。特許文献1には、浸漬成形製品用途に関し、クロロプレンとメタクリル酸を共重合させて得られる変性ポリクロロプレン100質量部と、水90～150質量部と、乳化剤1～5質量部と、カリウムイオン0.5～2.5質量部を含有する、pH7～14のポリクロロプレンラテックスが記載されている。特許文献2には、浸漬成形製品用途に関し、クロロプレンと2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンを共重合させ、ポリクロロプレンの ^{13}C -固体NMRスペクトルにおいて、126.2～127.6ppmのピーク面積(A)、122.0～126.2ppmのピーク面積(B)、129.9～130.3ppmのピーク面積(C)が下記一般式(1)で示される範囲であるメルカプタン変性ポリクロロプレンラテックスが記載されている。特許文献3には、浸漬成形製品用途に関し、高分子量体と低分子量体を含むことにより、浸漬成形により作製された加硫ゴムにおいて優れた柔軟性と力学物性を両立できるクロロプレン重合体ラテックスが記載されている。特許文献4には、クロロプレンモノマーとイソプレンゴムの原料であるイソプレンモノマーを共重合させることで、優れた柔軟性かつ温和な加硫条件でも機械的特性が発揮されるクロロ

プレン系重合体ラテックスが記載されている。特許文献5には、イソプレン系重合体ラテックスとクロロプレン系重合体ラテックスを混合させることで、加硫促進剤であるジフェニルグアニジン系試薬を含まなくとも優れた柔軟性が発揮されるイソプレン／クロロプレン系重合体の浸漬成形物が記載されている。特許文献6には、クロロプレン系重合体ラテックスをベースにニトリルブタジエン系重合体（NBR）ラテックスやイソプレン系重合体ラテックスを混合させることで、優れた機械的特性が発揮される浸漬成形物が記載されている。

[0004] [数1]

$$\frac{4.0}{100} \leq \frac{A}{B-C} \leq \frac{5.8}{100} \quad \dots (1)$$

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2014-114342号公報
特許文献2：国際公開第2019/009038号
特許文献3：特開2019-143002号公報
特許文献4：国際公開第2021-132460号
特許文献5：特表2017-508840号公報
特許文献6：特開2020-189963号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかし、従来のクロロプレン系重合体によれば、十分な切断時引張強さ及び柔軟性を有し、かつ、長期保管後にも柔軟性を維持可能な浸漬成形物を得ることができなかった。
- [0007] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、十分な切断時引張強さ及び柔軟性を有し、かつ、長期保管後にも柔軟性を維持可能な浸漬成形物を得ることができるクロロプレン系重合体を提供するものである。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明によれば、クロロpren単量体単位及び2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン単量体単位を含むクロロpren系重合体であって、
- 前記クロロpren系重合体は、クロロpren単量体単位及び2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン単量体単位の合計100質量%に対して、2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン単量体単位を12~30質量%含有し、
- 前記クロロpren系重合体は、トルエン不溶分が60~87質量%であって、
- 前記クロロpren系重合体を含む試験用クロロpren系重合体ラテックス組成物を、浸漬凝固法により成形し、130℃、30分間加熱乾燥処理して得られる試験用浸漬成形物の低温硬度変化 $\Delta H1$ が29以下であり、
- 前記低温硬度変化 $\Delta H1$ は、HB1-HA1で表され、
- HA1は、前記試験用浸漬成形物を70℃、30分の条件で加熱処理した後、前記試験用浸漬成形物を重ねて厚み 6.00 ± 0.20 mmとし、デュロメータタイプAを用いて23℃の環境下で測定したショア硬度を表し、
- HB1は、前記試験用浸漬成形物を70℃、30分の条件で加熱処理し、さらに、前記試験用浸漬成形物を-10℃で168時間保管した後、前記試験用浸漬成形物を重ねて厚み 6.00 ± 0.20 mmとし、デュロメータタイプAを用いて-10℃の環境下で測定したショア硬度を表し、
- 前記試験用浸漬成形物から、JIS K 6229で規定されるエタノール/トルエン共沸混合物で抽出される抽出物のガスクロマトグラフィー分析から得られる、デヒドロアビエチン酸、ピマール酸、イソピマール酸、ジヒドロアビエチン酸及びこれらの塩のピーク面積の合計量RAに対するアビエチン酸、ネオアビエチン酸、パラストリン酸、レボピマール酸及びこれらの塩のピーク面積の合計量RBの比RB/RAが0.10以上0.70以下である、クロロpren系重合体を提供される。
- [0009] 本発明者は、鋭意検討を行ったところ、クロロpren系重合体において、2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン単量体単位の含有率、トルエン不溶

分、並びに、該クロロpren系重合体から得られる試験用浸漬成形物の低温硬度変化及びデヒドロアビエチン酸、ピマール酸、イソピマール酸、ジヒドロアビエチン酸及びこれらの塩のピーク面積の合計量 R A に対するアビエチン酸、ネオアビエチン酸、パラストリン酸、レボピマール酸及びこれらの塩のピーク面積の合計量 R B の比 $R B / R A$ を特定の数値範囲とすることで、十分な切断時引張強さ及び柔軟性を有し、かつ、長期保管後にも柔軟性を維持可能な浸漬成形物を得ることができるクロロpren系重合体となることを見出し、本発明の完成に至った。

[0010] 以下、本発明の種々の実施形態を例示する。以下に示す実施形態は互いに組み合わせ可能である。

[1] クロロpren単量体単位及び2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン単量体単位を含むクロロpren系重合体であって、前記クロロpren系重合体は、クロロpren単量体単位及び2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン単量体単位の合計100質量%に対して、2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン単量体単位を12~30質量%含有し、前記クロロpren系重合体は、トルエン不溶分が60~87質量%であって、前記クロロpren系重合体を含む試験用クロロpren系重合体ラテックス組成物を、浸漬凝固法により成形し、130℃、30分間加熱乾燥処理して得られる試験用浸漬成形物の低温硬度変化 $\Delta H 1$ が29以下であり、前記低温硬度変化 $\Delta H 1$ は、 $H B 1 - H A 1$ で表され、 $H A 1$ は、前記試験用浸漬成形物を70℃、30分の条件で加熱処理した後、前記試験用浸漬成形物を重ねて厚み 6.00 ± 0.20 mmとし、デュロメータタイプAを用いて23℃の環境下で測定したショア硬度を表し、 $H B 1$ は、前記試験用浸漬成形物を70℃、30分の条件で加熱処理し、さらに、前記試験用浸漬成形物を-10℃で168時間保管した後、前記試験用浸漬成形物を重ねて厚み 6.00 ± 0.20 mmとし、デュロメータタイプAを用いて-10℃の環境下で測定したショア硬度を表し、前記試験用浸漬成形物から、JIS K 6229で規定されるエタノール/トルエン共沸混合物で抽出される抽出物のガスクロマトグラフィー分析から

得られる、デヒドロアビエチン酸、ピマール酸、イソピマール酸、ジヒドロアビエチン酸及びこれらの塩のピーク面積の合計量 R_A に対するアビエチン酸、ネオアビエチン酸、パラストリン酸、レボピマール酸及びこれらの塩のピーク面積の合計量 R_B の比 R_B/R_A が 0.10 以上 0.70 以下である、クロロプレン系重合体。

[2] 前記クロロプレン系重合体の ^{13}C -固体 NMR スペクトルにおいて、126.2~127.6 ppm のピーク面積を P_A 、122.0~126.2 ppm のピーク面積を P_B 、129.9~130.3 ppm のピーク面積を P_C としたとき、式 (1) が満たされる、[1] に記載のクロロプレン系重合体。

$$\text{式 (1)} : 4.4 \leq P_A / (P_B - P_C) \times 100 \leq 5.0$$

[3] [1] 又は 2 に記載のクロロプレン系重合体及び水を含む、クロロプレン系重合体ラテックス。

[4] [3] に記載のクロロプレン系重合体ラテックスを含む、クロロプレン系重合体ラテックス組成物の浸漬成形物。

[5] 工業用手袋、一般家庭用手袋、医療用手袋、風船、カテーテル又は長靴である、[4] に記載の浸漬成形物。

[6] [4] 又は [5] に記載の浸漬成形物であって、低温硬度変化 ΔH_2 が 2.9 以下であり、前記低温硬度変化 ΔH_2 は、 $H_{B2} - H_{A2}$ で表され、 H_{A2} は、前記浸漬成形物を 70℃、30 分の条件で加熱処理した後、前記浸漬成形物を重ねて厚み 6.00 ± 0.20 mm とし、デュロメータタイプ A を用いて 23℃ の環境下で測定したショア硬度を表し、 H_{B2} は、前記浸漬成形物を 70℃、30 分の条件で加熱処理し、さらに、前記浸漬成形物を -10℃ で 168 時間保管した後、前記浸漬成形物を重ねて厚み 6.00 ± 0.20 mm とし、デュロメータタイプ A を用いて -10℃ の環境下で測定したショア硬度を表す、浸漬成形物。

[7] クロロプレン系重合体を含むクロロプレン系重合体ラテックス組成物の浸漬成形物であって、前記浸漬成形物は、低温硬度変化 ΔH_2 が 2.9 以下

であり、前記低温硬度変化 $\Delta H 2$ は、 $HB 2 - HA 2$ で表され、 $HA 2$ は、前記浸漬成形物を 70°C 、 30 分の条件で加熱処理した後、前記浸漬成形物を重ねて厚み $6.00 \pm 0.20\text{mm}$ とし、デュロメータタイプAを用いて 23°C の環境下で測定したショア硬度を表し、 $HB 2$ は、前記浸漬成形物を 70°C 、 30 分の条件で加熱処理し、さらに、前記浸漬成形物を -10°C で 168 時間保管した後、前記浸漬成形物を重ねて厚み $6.00 \pm 0.20\text{mm}$ とし、デュロメータタイプAを用いて -10°C の環境下で測定したショア硬度を表し、前記浸漬成形物は、 $JIS K 6251$ に基づき測定される切断時引張強さが 20.0MPa 以上であり、 500% 伸長時モジュラスが 2.00MPa 以下である、浸漬成形物。

発明の効果

[0011] 本発明に係るクロロプレン系重合体によれば、十分な切断時引張強さ及び柔軟性を有し、かつ、長期保管後にも柔軟性を維持可能な浸漬成形物を得ることができる。具体的には、優れた切断時引張強さを有し、 500% 伸長時モジュラスが十分に低く、 23°C で 6 ヶ月保管後の 500% 伸長時モジュラスが十分に低い浸漬成形物を得ることができる。さらに、得られた浸漬成形物は、その特性を活かし、優れた切断時引張強さ及び柔軟性、並びに、長期保管後の柔軟性等が必要とされる様々な部材として用いることができる。具体的には、工業用手袋、一般家庭用手袋、医療用手袋、風船、カテーテル又は長靴として利用することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施形態を例示して本発明について詳細な説明をする。本発明は、これらの記載によりなんら限定されるものではない。以下に示す本発明の実施形態の各特徴事項は、互いに組み合わせ可能である。また、各特徴事項について独立して発明が成立する。

[0013] 1. クロロプレン系重合体

本発明に係るクロロプレン系重合体は、 2 -クロロ- $1, 3$ -ブタジエン(以下、クロロプレンとも称する)に由来する単量体単位を含む重合体を意

味する。また、本発明に係るクロロpren系重合体は、クロロpren単量体単位及び2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン単量体単位を含む。本発明の一実施形態に係るクロロpren系重合体は、クロロpren単量体単位、2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン単量体単位、及びこれらと共重合可能な他の単量体単位を含むこともできる。他の単量体としては、1-クロロ-1, 3-ブタジエン、イソpren、スチレン、メタクリル酸、アクリロニトリル、硫黄などを挙げることができる。他の単量体として、これらのうちの1種類を含んでもよく、2種類以上含んでもよい。

[0014] 本発明に係るクロロpren系重合体は、クロロpren単量体単位及び2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン単量体単位の合計100質量%に対して、2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン単量体単位を12~30質量%含有し、好ましくは14~27質量%含有する。2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン単量体単位の含有率は、例えば、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30質量%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン単量体単位の含有率を上記数値範囲内にすることにより、クロロpren系重合体から得られる浸漬成形物は、優れた柔軟性、及び長期保管後の柔軟性を有するものとなる。

[0015] 本発明の一実施形態に係るクロロpren系重合体は、クロロpren系重合体を100質量%としたとき、クロロpren単量体単位及び2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン単量体単位以外の他の単量体単位を0~30質量%含むことができる。他の単量体単位の含有率は、例えば、0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。本発明の一実施形態に係るクロロpren系重合体は、クロロpren単量体単位及び2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン単量体単位からな

るものとすることもできる。

[0016] なお、クロロpren系重合体が、2種類以上の異なるクロロpren系重合体の混合物である場合、各単量体単位の含有量とは、クロロpren系重合体ラテックス組成物に含まれるすべてのクロロpren系重合体中の各単量体単位の合計を意味する。

[0017] クロロpren系重合体中の2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン単量体単位の含有率は、クロロpren系重合体を含むラテックスを凍結乾燥させて得られるクロロpren系重合体の試験片を、熱分解ガスクロマトグラフィーにて測定し、クロロpren由来のピークと2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン由来のピークの面積比を求め、2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン含有量との検量線を用いることにより算出することができる。具体的には、実施例の方法で測定することができる。

[0018] クロロpren系重合体中の2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン単量体単位の含有率は、クロロpren系重合体の製造条件、例えば、原料の配合の種類及び量等を調整することで制御することができる。

[0019] 本発明の一実施形態に係るクロロpren系重合体は、トルエン不溶分が60～87質量%であり、75～87質量%であることが好ましい。トルエン不溶分は、例えば、60、61、62、63、64、65、66、67、68、69、70、71、72、73、74、75、76、77、78、79、80、81、82、83、84、85、86、87質量%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0020] トルエン不溶分は、クロロpren系重合体を含むラテックスを凍結乾燥させて得られるクロロpren系重合体をトルエンに16時間浸漬し、凍結乾燥後のクロロpren系重合体をA g、トルエンで溶解した混合物から分離したゲル分（不溶分）をB gとしたとき、以下の式で求めることができ、具体的には実施例に記載の方法で求めることができる。

$$\text{トルエン不溶分（ゲル分）} = B / A \times 100 (\%)$$

[0021] トルエン不溶分は、クロロpren系重合体の製造条件、具体的には、重合

処方、連鎖移動剤の種類及び量等の処方、重合温度、重合時間、重合転化率等を調整することで制御することができる。トルエン不溶分を上記数値範囲内にすることにより、クロロプレン系重合体から得られる浸漬成形物は、優れた切断時引張強さ及び柔軟性を有するものとなる。

[0022] 本発明の一実施形態に係るクロロプレン系ゴム組成物は、 ^{13}C -固体NMRスペクトルにおいて、 $126.2\sim 127.6\text{ ppm}$ のピーク面積をPA、 $122.0\sim 126.2\text{ ppm}$ のピーク面積をPB、 $129.9\sim 130.3\text{ ppm}$ のピーク面積をPCとしたとき、式(1)が満たされる。

$$\text{式(1)} : 4.4 \leq PA / (PB - PC) \times 100 \leq 5.0$$

[0023] ^{13}C -固体NMRスペクトルは、重合体のマイクロ構造解析に用いられ、クロロプレン系重合体のマイクロ構造、 $1,4\text{-trans}$ 結合、 $1,4\text{-cis}$ 結合、 $1,2$ -結合、異性化 $1,2$ -結合、 $3,4$ -結合及び異性化 $3,4$ -結合の各マイクロ構造のモル比は、 ^{13}C -固体NMRスペクトルにおける各ピークの面積と対応する。

$126.2\sim 127.6\text{ ppm}$ におけるピークは、クロロプレン単量体同士の結合単位 $1,4\text{-cis}$ 結合の $-\text{CH}=\text{}$ の炭素に起因するシグナルと考えられる。また、 $122.0\sim 126.2\text{ ppm}$ におけるピークは、クロロプレン単量体単位同士の結合単位 $1,4\text{-trans}$ 結合の $-\text{CH}=\text{}$ の炭素に起因するシグナルが大部分を占めるが、クロロプレン単量体単位と $2,3$ -ジクロロ- $1,3$ -ブタジエン単量体単位の $-\text{CH}=\text{}$ の炭素に起因するシグナル($123.6\sim 123.9\text{ ppm}$)も含まれると考えられる。 $129.9\sim 130.3\text{ ppm}$ におけるピークは、クロロプレン単量体単位と $2,3$ -ジクロロ- $1,3$ -ブタジエン単量体単位の $-\text{CCl}=\text{}$ の炭素に起因するシグナルと考えられる。

したがって、 $122.0\sim 126.2\text{ ppm}$ のピーク面積PBから、 $129.9\sim 130.3\text{ ppm}$ のピーク面積PCを引くことでクロロプレン単量体同士の結合単位 $1,4\text{-trans}$ 結合の $-\text{CH}=\text{}$ の炭素に起因するシグナルの成分のみが得られる。よって、 $126.2\sim 127.6\text{ ppm}$ のピーク

ク面積PA、122.0~126.2 ppmのピーク面積PB、129.9~130.3 ppmのピーク面積PCで示される関係式 $PA / (PB - PC)$ は、1,4-cis結合/1,4-trans結合のモル比を示すものである。

[0024] $PA / (PB - PC) \times 100$ の値は、例えば、4.4、4.5、4.6、4.7、4.8、4.9、5.0であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。13C-固体NMRスペクトルの測定は、クロロプレン系重合体ラテックスを凍結乾燥させて得たクロロプレン系重合体に対して行い、測定データは13C-固体NMRスペクトルにおいて最大のピーク強度を示す1,4-trans結合の-CCI=の炭素に起因するシグナル135.0 ppmを基準とする。具体的には、実施例に記載の方法で測定することができる。なお、13C-固体NMRスペクトルの分解能が低い場合、ピーク面積の測定誤差が大きくなることがある。しかしながら、測定するピークの立ち上がりはNMRスペクトルチャートのベースラインよりも高い位置にある場合には、そのベースラインとピークの立ち上がりの範囲内の面積を、測定したピーク面積から差し引くことで、ピーク面積の測定誤差を小さくすることができる。 $PA / (PB - PC) \times 100$ の値は、クロロプレン系重合体の重合条件、特に重合温度を調整することで制御することができる。

[0025] $PA / (PB - PC) \times 100$ の値上記数値範囲内にすることにより、クロロプレン系重合体から得られる浸漬成形物は、より優れた切断時引張強さを有するものとなる。

[0026] 本発明に係るクロロプレン系重合体は、クロロプレン系重合体を含む試験用クロロプレン系重合体ラテックス組成物を、浸漬凝固法により成形し、130℃、30分間加熱乾燥処理して得られる試験用浸漬成形物の低温硬度変化 $\Delta H1$ が29以下である。

[0027] 低温硬度変化 $\Delta H1$ は、例えば、0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20

、21、22、23、24、25、26、27、28、29であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0028] 低温硬度変化 $\Delta H1$ は、 $HB1 - HA1$ で表される。低温硬度変化 $\Delta H1$ は、試験用浸漬成形物を -10°C で168時間保管し、低温保管後の硬度から、低温保管前の硬度を減ずることにより求めることができる。具体的には、 $HA1$ は、(-10°C で168時間保管する前に)、試験用浸漬成形物を 70°C 、30分の条件で加熱処理した後、試験用浸漬成形物を重ねて厚み $6.00 \pm 0.20\text{mm}$ とし、デュロメータタイプAを用いて 23°C の環境下で測定したショア硬度を表す。また、 $HB1$ は、(-10°C で168時間保管する前に)、試験用浸漬成形物を 70°C 、30分の条件で加熱処理し、さらに、試験用浸漬成形物を -10°C で168時間保管した後、試験用浸漬成形物を重ねて厚み $6.00 \pm 0.20\text{mm}$ とし、デュロメータタイプAを用いて -10°C の環境下で測定したショア硬度を表す。低温硬度変化 $\Delta H1$ は、実施例に記載の方法で測定することができる。なお、 70°C 、30分の条件での加熱処理は、 -10°C で168時間保管する前に試験用浸漬成形物に含まれる結晶構造を溶融することを目的とするものであり、 70°C 、30分の条件での加熱処理を行うことにより、結晶構造が溶融すると考えられる。低温硬度変化 $\Delta H1$ は、クロロプレン系重合体の製造条件を調整することにより制御することができる。

[0029] 低温硬度変化 $\Delta H1$ を上記数値範囲内にすることにより、クロロプレン系重合体から得られる浸漬成形物は、優れた長期保管後の柔軟性を有するものとなる。

[0030] 本発明に係るクロロプレン系重合体は、試験用浸漬成形物からJIS K 6229で規定されるエタノール／トルエン共沸混合物で抽出される抽出物のガスクロマトグラフィー分析から得られる、デヒドロアビエチン酸、ピマール酸、イソピマール酸、ジヒドロアビエチン酸及びこれらの塩のピーク面積の合計量RAに対するアビエチン酸、ネオアビエチン酸、パラストリン酸、レボピマール酸及びこれらの塩のピーク面積の合計量RBの比RB/R

Aが0.10以上0.70以下である。RB/RAは、0.15~0.50であることが好ましい。RB/RAは、例えば、0.10、0.20、0.30、0.40、0.50、0.60、0.70であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0031] RB/RAは、試験用浸漬成形物を、JIS K 6229で規定されるエタノール/トルエン共沸混合物（ETA溶液）で抽出し塩酸処理を施した抽出物をガスクロマトグラフィーで分析し、デヒドロアビエチン酸、ピマール酸、イソピマール酸、ジヒドロアビエチン酸及びこれらの塩のピーク面積の合計量RAに対するアビエチン酸、ネオアビエチン酸、パラストリン酸、レボピマール酸及びこれらの塩のピーク面積の合計量RBの含比RB/RA（（共役樹脂酸成分b）/（非共役樹脂酸成分a））を算出することで求めることができ、具体的には実施例に記載の方法で求めることができる。

[0032] RB/RAは、クロロプレン系重合体に含まれる重合体の乳化重合時に用いる乳化剤（特にはロジン酸及び/又はロジン酸塩）の種類及び量を調整することで制御することができる。RB/RAを上記数値範囲内にすることにより、クロロプレン系重合体から得られる浸漬成形物は、優れた切断時引張強さを有するものとなる。

[0033] 本発明の一実施形態に係るクロロプレン系重合体は、試験用クロロプレン系重合体ラテックス組成物で作製した試験用浸漬成形物のJIS K 6251に基づき測定した切断時引張強さが、20.0MPa以上であることが好ましく、23.0MPa以上であることがより好ましい。切断時引張強さは、例えば、20.0、21.0、22.0、23.0、24.0、25.0、26.0、27.0、28.0、29.0、30.0、31.0、32.0、33.0、34.0、35.0、36.0、37.0、38.0、39.0、40.0MPaであり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0034] 本発明の一実施形態に係るクロロプレン系重合体は、試験用クロロプレン系重合体ラテックス組成物で作製した試験用浸漬成形物のJIS K 62

51に基づき測定した500%伸長時モジュラスが、2.00MPa以下であることが好ましく、1.80MPa以下であることがより好ましい。500%伸長時モジュラスは、例えば、1.00、1.10、1.20、1.30、1.40、1.50、1.60、1.70、1.80、1.90、2.00MPaであり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0035] 本発明の一実施形態に係るクロロpren系重合体は、試験用クロロpren系重合体ラテックス組成物で作製した試験用浸漬成形物を、23℃で6ヶ月保管した後の、JIS K 6251に基づき測定した500%伸長時モジュラスが、2.50MPa以下であることが好ましい。500%伸長時モジュラスは、例えば、1.00、1.10、1.20、1.30、1.40、1.50、1.60、1.70、1.80、1.90、2.00、2.10、2.20、2.30、2.40、2.50MPaであり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0036] 切断時引張強さ、500%伸長時モジュラス、及び、23℃で6ヶ月保管した後の、JIS K 6251に基づき測定した500%伸長時モジュラスは実施例に記載の方法で測定することができる。

[0037] 試験用浸漬成形物は、クロロpren系重合体の固形分100質量部に対して、酸化亜鉛2質量部、p-クレゾールとジシクロペンタジエンのブチル化反応生成物2質量部、β-ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩0.1質量部、及び水を含むように調製した固形分濃度30質量%の試験用クロロpren系重合体ラテックス組成物を、浸漬凝固法により成形し、130℃、30分間加熱乾燥処理して得るものとする。

[0038] 2. クロロpren系重合体の製造方法

本発明の一実施形態に係るクロロpren系重合体の製造方法は特に限定されない。本発明の一実施形態に係るクロロpren系重合体の製造方法は、クロロpren及び2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンを含む原料単量体を重合させて、クロロpren系重合体を得る重合工程を含むものとする。

[0039] クロロプレン系重合体を製造する際は、乳化重合、溶液重合、懸濁重合、塊状重合等の重合方法により原料単量体を重合する。これらの重合方法の中でも、制御しやすく、重合終了液からのポリマーを取り出しやすく、重合速度が比較的速い等、種々の利点がある乳化重合が好適である。本発明の一実施形態に係る製造方法は、クロロプレン及び2，3-ジクロロ-1，3-ブタジエンを含む原料単量体を乳化剤の存在下で重合させて、クロロプレン系重合体を含むクロロプレン系重合体ラテックスを得る乳化重合工程を含むものとする。乳化重合工程では、クロロプレン及び2，3-ジクロロ-1，3-ブタジエンを含む原料単量体乳化剤や分散剤や重合開始剤や連鎖移動剤、還元剤等を適宜に用いて乳化重合させ、目的とする重合率に達した際に重合停止剤を添加してクロロプレン系重合体ラテックスを得ることができる。また、減圧蒸留等の濃縮法等によって、未反応の単量体を除去しても良い。

[0040] (原料単量体)

重合工程において、単量体は、クロロプレン及び2，3-ジクロロ-1，3-ブタジエンを含み、クロロプレン及び2，3-ジクロロ-1，3-ブタジエンと共重合可能な他の単量体を含むこともできる。他の単量体としては、クロロプレン系重合体が含まれる単量体単位として上記した通りである。また、各単量体の種類及び仕込み量は、得られるクロロプレン系重合体中の各単量体単位の含有率が上記した数値範囲内となるように調整することが好ましい。

[0041] (乳化剤)

乳化剤は、ロジン酸及び／又はロジン酸塩を含むことが好ましい。ロジン酸塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩などが挙げられる。ロジン酸及びロジン酸塩の添加量は、用いる原料単量体100質量部に対して、3.0～10.0質量部とすることができる。ロジン酸及びロジン酸塩の添加量は、例えば、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、6.5、7.0、7.5、8.0、8.5、9.0、10.0質量部であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であっても

よい。

[0042] ロジン酸及び／又はロジン酸塩は、共役樹脂酸成分及び非共役樹脂酸成分を含むものとできる。共役樹脂酸成分としては、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、パラストリン酸、レボピマール酸、これらの塩等が挙げられる。非共役樹脂酸成分としては、デヒドロアビエチン酸、ピマール酸、イソピマール酸、ジヒドロピマール酸、ジヒドロアビエチン酸、これらの塩等が挙げられる。

[0043] 乳化重合工程で用いるロジン酸及びロジン酸塩は、J I S K 6 2 2 9で規定されるエタノール／トルエン共沸混合物で抽出される抽出物のガスクロマトグラフィー分析から得られる、デヒドロアビエチン酸、ピマール酸、イソピマール酸、ジヒドロアビエチン酸及びこれらの塩のピーク面積の合計量 R A に対するアビエチン酸、ネオアビエチン酸、パラストリン酸、レボピマール酸及びこれらの塩のピーク面積の合計量 R B の比 $R B / R A$ が 0. 1 0 以上 0. 7 0 以下であるものとできる。ロジン酸及びロジン酸塩の $R B / R A$ は、例えば、0. 1 0、0. 2 0、0. 3 0、0. 4 0、0. 5 0、0. 6 0、0. 7 0 であり、ここで例示した数値の何れか 2 つの間の範囲内であってもよい。ロジン酸及び／又はロジン酸塩の種類及び量を調整することで、得られるクロロプレン系重合体の試験用浸漬成形物の $R B / R A$ を調整することができる。

[0044] 乳化剤は、ロジン酸及びロジン酸塩以外の乳化剤や分散剤も含むことができ、ロジン酸及びロジン酸塩以外の乳化剤や分散剤としては、カチオン系、アニオン系、ノニオン系の乳化剤や分散剤を用いることができる。本発明の一実施形態では、乳化重合工程で用いる乳化剤として、ロジン酸及び／又はロジン酸塩と、アニオン系の乳化剤や分散剤を含むことができる。アニオン系の乳化剤や分散剤としては、p H 調節剤添加時にクロロプレン系重合体ラテックスを安定化させる観点から、硫酸塩系やスルホン酸塩系のアニオン系乳化剤や分散剤を併用することが好ましい。具体的には、炭素数が 8 ~ 2 0 個のアルキルスルホネート、アルキルアリアルサルフェート、 β -ナフタレ

ンスルホン酸ナトリウムとホルムアルデヒドの縮合物、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムが挙げられる。アニオン系の乳化剤や分散剤の添加量は、原料単量体100質量部に対して、0.05~5.0質量部とすることができる。アニオン系の乳化剤や分散剤の添加量は、原料単量体100質量部に対して、例えば、0.05、0.1、0.2、0.3、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0質量部であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0045] (連鎖移動剤)

乳化重合工程では、クロロプレン系重合体の分子量や分子量分布、トルエン不溶分を調整するために連鎖移動剤を添加することが好ましい。連鎖移動剤は、重合初期に添加してもよく、重合途中に添加しても良い。連鎖移動剤としては、n-ドデシルメルカプタンやt-ドデシルメルカプタン等の長鎖アルキルメルカプタン類、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィドやジエチルキサントゲンジスルフィド等のジアルキルキサントゲンジスルフィド類が好ましい。分子量やトルエン不溶分がコントロールしやすいため、長鎖アルキルメルカプタン類を用いた方がより好ましい。連鎖移動剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。乳化重合時に添加する連鎖移動剤の合計添加量は、クロロプレン単量体及びクロロプレン単量体と共重合可能な単量体100質量部に対して0.005~0.12質量部が好ましい。連鎖移動剤の合計添加量は、例えば、0.005、0.01、0.05、0.10、0.11、0.12質量部であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0046] (開始剤)

重合用の開始剤としては、通常ラジカル重合開始剤を使用することができる。具体的には、過酸化ベンゾイル、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の有機あるいは無機の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物が使用される。またアントラキノンスルホン酸塩や亜硫酸カリウム、

亜硫酸ナトリウムなどの助触媒を適宜併用しても良い。

[0047] (水酸化カリウム及び水酸化ナトリウム)

乳化重合工程では、水酸化ナトリウム及び／又は水酸化カリウムを用いることができる。水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムは、原料単量体100質量部に対して、0.01～2.0質量部とすることができる。

[0048] (還元剤)

乳化重合工程では、還元剤を添加することができる。還元剤としては、ピロ亜硫酸カリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸水素カリウム、リン酸カリウム、リン酸水素カリウム、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸ナトリウム、二酸化チオ尿素等を挙げることができる。還元剤の添加量は、重合工程で使用する原料単量体100質量部に対して、0.005～3.0質量部とすることができる。

[0049] (重合転化率)

クロロプレン系重合体等の乳化重合時における原料単量体の重合転化率は、50質量%以上90質量%未満であることが好ましい。重合転化率(質量%)は $[(\text{重合体質量} / \text{単量体質量の総和}) \times 100]$ により求められる。以下、重合転化率を単に重合率と称することもある。

[0050] (重合温度)

クロロプレン系重合体は、例えば、0～45℃の範囲で重合することができ、特に5～20℃の低温で重合することが好ましい。重合温度は、例えば、0、5、10、15、20、25、30、35、40、45℃であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。重合温度を調整することにより、クロロプレン系重合体中のマイクロ構造を調整することができ、特に、 $PA / (PB - PC) \times 100$ の値を制御することができ、例えば、重合温度を下げることで、 $PA / (PB - PC) \times 100$ の値を小さくすることができる。

[0051] (重合停止剤)

一般に、クロロプレン系重合体の製造では、所望の分子量及び分布の重合

体を得る目的で、所定の重合率に到達した時点で、重合停止剤を添加し、反応を停止させる。重合停止剤としては特に制限はないが、フェノチアジン、*p*-*t*-ブチルカテコール、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ジエチルヒドロキシルアミン等を用いることができる。

[0052] (固形分濃度)

本発明の一実施形態に係るクロロpren系重合体ラテックスの製造方法は、減圧蒸留等の濃縮法等によって、未反応の単量体を除去する工程を有することができる。クロロpren系重合体ラテックスの固形分濃度は、特に限定されないが、40～65質量%に調整できる。クロロpren系重合体ラテックスの固形分濃度は、クロロpren系重合体の乳化重合時の水等の溶媒を含む配合比の調整や、減圧蒸留等の濃縮工程により制御が可能である。

[0053] また、本発明の一実施形態の製造方法により得られるクロロpren系重合体を含む組成物（例えばラテックス）には、本発明の効果を阻害しない範囲で、重合後に凍結安定剤、乳化安定剤、粘度調整剤、酸化防止剤、防腐剤などを任意に添加することができる。

[0054] クロロpren系重合体の重合工程では、重合開始までに重合工程に使用する原料単量体及び薬剤のすべてを重合容器に仕込んでから重合を開始することもできるし、重合開始までに重合工程に使用する原料単量体及び／又は薬剤のうち、少なくとも一部を重合容器に仕込み、重合開始後に残りを分添することもできる。

[0055] 重合開始までに原料単量体及び薬剤の少なくとも一部を重合容器に仕込み、重合開始後に残りの原料単量体及び／又は薬剤を添加する場合、残りの原料単量体及び／又は薬剤は、1回又は複数回に分けて分割添加することもでき、一定の流量で連続添加することもできる。本発明の一実施形態では、原料単量体の少なくとも一部を重合開始後に分割添加することができる。一例として、原料単量体として、クロロpren及び2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンを用いる場合、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンの一部を、重合開始後に分割添加することができる。

[0056] 3. クロロpren系重合体ラテックス

本発明の一実施形態に係るクロロpren系重合体ラテックスは、クロロpren系重合体及び水を含むものとできる。クロロpren系重合体重合後に得られる、クロロpren重合体を含むクロロpren系重合体を含むラテックスを、クロロpren系重合体ラテックスと称することができる。本発明に係るクロロpren系重合体に含まれる重合体を乳化重合により得た場合、クロロpren系重合体ラテックスは、さらに乳化剤等乳化重合工程で使用した原料を含むことができる。

[0057] 4. 浸漬成形物（浸漬成形物被膜・フィルム）

本発明の一実施形態に係る浸漬成形物は、クロロpren系重合体ラテックスを含むクロロpren系重合体ラテックス組成物の浸漬成形物とできる。

[0058] 本発明の一実施形態に係る浸漬成形物は、後述するクロロpren系重合体ラテックス組成物を浸漬凝固法により浸漬成形して得られる浸漬成形体を130℃で、30分間加熱乾燥処理して得た浸漬成形物とできる。本発明に係る浸漬成形物は、切断時引張強さが高く、500%伸長時モジュラスが低く、長期保管後の500%伸長時モジュラスが低い。本発明の一実施形態に係る浸漬成形物は、工業用手袋、一般家庭用手袋、医療用手袋、風船、カテーテル又は長靴として好適に用いることができる。

[0059] 本発明に係る浸漬成形物は、後述のクロロpren系重合体ラテックス組成物に含まれる成分を有し得る。また、浸漬成形物は、クロロpren系重合体をベースポリマーとして含むものとでき、該浸漬成形物を100質量%としたとき、クロロpren系重合体を70質量%以上含むものとでき、80質量%以上含むことが好ましく、90質量%以上含むことがより好ましい。浸漬成形物を100質量%としたときの、浸漬成形物中のクロロpren系重合体の含有率は、例えば、70、75、80、85、90、95、96、97、98、99、100質量%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0060] 本発明に係るクロロpren系重合体を含む浸漬成形物は、加硫剤及び加硫

促進剤の添加の有無を問わず、切断時引張強さが高く、500%伸長時モジュラスが低く、長期保管後の500%伸長時モジュラスが低い。また、本発明の一実施形態に係る浸漬成形物は、加硫剤及び加硫促進剤を含まないもの
とでき、硫黄並びにチウラム系、ジチオカルバミン酸塩系、チオウレア系、
グアニジン系、キサントゲン酸塩系、チアゾール系等の加硫促進剤を含まな
くともよい。

[0061] 4. 1 浸漬成形物の特性

本発明の一実施形態に係る浸漬成形物は、低温硬度変化 ΔH_2 が29以下
であることが好ましい。低温硬度変化 ΔH_2 は、例えば、0、1、2、3、
4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28
、29であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよ
い。低温硬度変化 ΔH_2 は、 $HB_2 - HA_2$ で表され、 HA_2 は、前記浸漬
成形物を70℃、30分の条件で加熱処理した後、前記浸漬成形物を重ねて
厚み 6.00 ± 0.20 mmとし、デュロメータタイプAを用いて23℃の環
境下で測定したショア硬度を表し、 HB_2 は、前記浸漬成形物を70℃、3
0分の条件で加熱処理し、さらに、前記浸漬成形物を-10℃で168時間
保管した後、前記浸漬成形物を重ねて厚み 6.00 ± 0.20 mmとし、デュ
ロメータタイプAを用いて-10℃の環境下で測定したショア硬度を表す。

[0062] 本発明の一実施形態に係る浸漬成形物は、JIS K 6229で規定さ
れるエタノール／トルエン共沸混合物で抽出される抽出物のガスクロマトグ
ラフィー分析から得られる、デヒドロアビエチン酸、ピマール酸、イソピマ
ール酸、ジヒドロアビエチン酸及びこれらの塩のピーク面積の合計量RAに
対するアビエチン酸、ネオアビエチン酸、パラストリン酸、レボピマール酸
及びこれらの塩のピーク面積の合計量RBの比 RB/RA が0.10以上0
.70以下であることが好ましい。 RB/RA は、例えば、0.10、0.
20、0.30、0.40、0.50、0.60、0.70であり、ここで
例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0063] 本発明の一実施形態に係る浸漬成形物は、クロロレン単量体単位及び2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン単量体単位の合計100質量%に対して、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン単量体単位を12~30質量%含有するものとして、好ましくは14~27質量%含有する。2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン単量体単位の含有率は、例えば、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30質量%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0064] 本発明の一実施形態に係る浸漬成形物は、JIS K 6251に基づき測定した切断時引張強さが、20.0MPa以上であることが好ましく、23.0MPa以上であることがより好ましい。切断時引張強さは、例えば、20.0、21.0、22.0、23.0、24.0、25.0、26.0、27.0、28.0、29.0、30.0、31.0、32.0、33.0、34.0、35.0、36.0、37.0、38.0、39.0、40.0MPaであり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0065] 本発明の一実施形態に係る浸漬成形物は、JIS K 6251に基づき測定した500%伸長時モジュラスが、2.0MPa以下であることが好ましく、1.8MPa以下であることがより好ましい。500%伸長時モジュラスは、例えば、1.00、1.10、1.20、1.30、1.40、1.50、1.60、1.70、1.80、1.90、2.0MPaであり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0066] 本発明の一実施形態に係る浸漬成形物は、23℃で6ヶ月保管した後の、JIS K 6251に基づき測定した500%伸長時モジュラスが、2.5MPa以下であることが好ましい。500%伸長時モジュラスは、例えば、1.00、1.10、1.20、1.30、1.40、1.50、1.60、1.70、1.80、1.90、2.00、2.10、2.20、2.30、2.40、2.5MPaであり、ここで例示した数値の何れか2つ

の間の範囲内であってもよい。

[0067] 浸漬成形物の低温硬度変化 $\Delta H 2$ 、 $RB/R A$ 、切断時引張強さ、500%伸長時モジュラス、23℃で6ヶ月保管した後の500%伸長時モジュラスの測定方法は、クロロプレン系重合体の項で上記したとおりである。

[0068] 本発明の一実施形態に係る浸漬成形物は、低温硬度変化 $\Delta H 2$ が29以下であり、JIS K 6251に基づき測定される切断時引張強さが20.0MPa以上であり、かつ、500%モジュラスが2.0MPa以下とできる。また、本発明の一実施形態に係る浸漬成形物は、浸漬成形物の低温硬度変化 $\Delta H 2$ 、 $RB/R A$ 、切断時引張強さ、500%伸長時モジュラス、23℃で6ヶ月保管した後の500%伸長時モジュラスのうち、いずれか3つ以上、4つ以上、又は全てが上記要件を満たすものとしてできる。

[0069] 本発明の一実施形態に係る浸漬成形物は、クロロプレン系重合体を含み、さらに酸化防止剤や金属酸化物を含むものとしてできる。また、上記の浸漬成形物は、加硫剤、加硫促進剤及び架橋剤を含んでもよい。浸漬成形物の製造方法は実施例に記載のとおりとできる。

[0070] また、浸漬成形物の低温硬度変化 $\Delta H 2$ 、 $RB/R A$ 、切断時引張強さ、500%伸長時モジュラス、23℃で6ヶ月保管した後の500%伸長時モジュラスは、クロロプレン系重合体の製造方法、一例としては、原料の配合の種類及び量、用いる薬剤の種類及び量、並びに重合条件を調整することによって、制御することができる。

[0071] 4. 2 浸漬成形物の形状

浸漬成形物の厚さ（例えば最小の厚さ）は、0.01～0.50mmであってもよい。浸漬成形物の厚さは、例えば、0.01、0.05、0.10、0.20、0.30、0.40、0.50mmであり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。浸漬成形物の厚さは、成型型をクロロプレン系重合体ラテックス組成物に浸漬する時間、クロロプレン系重合体ラテックス組成物の固形分濃度等によって調整することができる。浸漬成形物の厚さを薄くしたい場合、浸漬時間を短縮し、又は、クロロプレン系

重合体ラテックス組成物の固形分濃度を低くすればよい。

[0072] 浸漬成形物は、硫黄又は加硫促進剤を含んでもよい。しかしながら、本発明の一実施形態に係る浸漬成形物は、硫黄及び加硫促進剤を含まずとも従来のクロロプレン系重合体を含むクロロプレン系重合体ラテックス組成物から得られる加硫浸漬成形物と同等かそれ以上の機械的特性を備えることができる。このため、本発明に係るクロロプレン系重合体は本実施形態のクロロプレン系重合体の浸漬成形物（浸漬成形体）の原料として好適に用いられる。

[0073] 5. 浸漬成形物の製造方法

本発明の一実施形態に係る浸漬成形物の製造方法は、

上記に記載のクロロプレン系重合体を含むクロロプレン系重合体ラテックス組成物を浸漬成形し、浸漬成形体を得る浸漬成形工程、及び

前記浸漬成形体を加熱乾燥して浸漬成形物を得る乾燥工程を含むものことができる。

[0074] 5. 1 クロロプレン系重合体ラテックス組成物

本発明の一実施形態に係るクロロプレン系重合体ラテックス組成物は、上記に記載のクロロプレン系重合体を含む。本発明の一実施形態に係るクロロプレン系重合体ラテックス組成物は、クロロプレン系重合体の他、金属酸化物と、酸化防止剤と、その他必要とされる薬剤を含み得る。本発明の一実施形態に係るクロロプレン系重合体ラテックス組成物は、加硫剤及び加硫促進剤を含まなくともよく、硫黄並びにチウラム系、ジチオカルバミン酸塩系、チオウレア系、グアニジン系、キサントゲン酸塩系、チアゾール系等の加硫促進剤を含まなくともよい。

[0075] 5. 1. 1 金属酸化物

本発明の一実施形態に係るクロロプレン系重合体ラテックス組成物は、金属酸化物を含むことができる。

金属酸化物は特に制限はなく、酸化亜鉛、酸化鉛、四酸化三鉛、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム酸化鉄、酸化ベリリウム、酸化チタンなどが挙げられる。金属酸化物は、酸化亜鉛を含むことが好ましい。酸化亜鉛は、一

一般的にクロロpren系重合体の脱塩素原子の補足剤として機能するとされる。また、これらの金属酸化物は1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

[0076] 金属酸化物の添加量は、クロロpren系重合体ラテックス組成物に含まれるクロロpren系重合体の固形分100質量部に対し、0.5~15.0質量部であることが好ましい。金属酸化物の添加量を0.5質量部以上とすると、ポリマー同士の架橋効果により切断時引張強さの向上が見込まれる。金属酸化物の添加量を15.0質量部以下とすると、柔軟性に優れた浸漬成形物を得ることができる。また、得られた浸漬成形物の柔軟性及び切断時引張強さとの物性バランスの観点から、金属酸化物の添加量は、0.5~5.0質量部がより好ましい。

[0077] 5.1.2 酸化防止剤

本発明の一実施形態に係るクロロpren系重合体ラテックス組成物は、酸化防止剤を含むこともできる。酸化防止剤は、特に制限はなく、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤耐熱酸化（老化）防止剤、耐オゾン酸化防止剤等を用いることができる。得られる浸漬成形物を医療用手袋用途として用いる場合、浸漬成形物の色調や質感、衛生性の観点からフェノール系酸化防止剤を採用することができる。特に、ヒンダートフェノール系酸化防止剤が上記の効果が強い。ヒンダートフェノール系酸化防止剤として、例えば、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデン(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、p-クレゾールとジシクロペンタジエンのブチル化反応生成物、2, 5'-ジ-t-ブチルヒドロキノン、2, 5'-ジ-t-アミルヒドロキノンが挙げられる。この中でも、一般的に水系材料に分散可能である観点から、p-クレゾールとジシクロペンタジエンのブチル化反応生成物が望ましい。また、これらの化合物は1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

[0078] 酸化防止剤の添加量は、クロロプレン系重合体ラテックス組成物に含まれるクロロプレン系重合体の固形分100質量部に対し、0.5～10.0質量部であることが好ましい。酸化防止剤の添加量は、例えば、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0質量部であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。酸化防止剤の添加量を、0.5質量部以上とすると、浸漬成形物の色調変化の抑制効果を得ることができる。酸化防止剤の添加量を10.0質量部以下とすると、クロロプレン系重合体ラテックス組成物の安定性が担保される。また、得られた浸漬成形物の柔軟性及び切断時引張強さとの物性バランスの観点から、酸化防止剤の添加量は、0.5～5.0質量部がより好ましい。

[0079] 5. 1. 3 加硫剤及び加硫促進剤

本発明の一実施形態に係るクロロプレン系重合体ラテックス組成物は、加硫剤及び／又は加硫促進剤を含むこともできる。また、本発明の一実施形態に係るクロロプレン系重合体ラテックス組成物は、硫黄及び先述のチウラム系、ジチオカルバミン酸塩系、チオウレア系、グアニジン系、キサントゲン酸塩系、チアゾール系等の加硫促進剤を含まなくともよい。すなわち、クロロプレン系重合体ラテックス組成物は、加硫剤を含み加硫促進剤を含まないもの、加硫剤を含まず加硫促進剤を含むもの、加硫剤及び加硫促進剤を含むもの、加硫剤及び加硫促進剤を含まないものを包含する。加硫剤及び加硫促進剤を配合するか否かは、目的とする浸漬成形物に応じて決定すればよい。

[0080] 加硫剤としては、例えば、硫黄等が挙げられるが、これに限定されるものではない。加硫剤の添加量は、クロロプレン系重合体ラテックス組成物に含まれるクロロプレン系重合体の固形分100質量部に対し、0～10.0質量部とできる。加硫剤の添加量は、例えば、0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10質量部であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0081] 加硫促進剤は、原料ゴムの加硫に際して、加硫剤と作用して加硫速度を増

大きさせ加硫時間の短縮、加硫温度の低下、加硫剤の減量、加硫ゴムの物性向上を目的として添加する薬剤であり、通常は硫黄加硫反応を促進する薬剤を指す。

[0082] 加硫促進剤としては、チウラム系、ジチオカルバミン酸塩系、チオウレア系、グアニジン系、キサントゲン酸塩系、チアゾール系等が挙げられるが、これに限定されるものではない。これらは単独で又は必要に応じ2種以上組み合わせられて用いられる。

[0083] チウラム系の加硫促進剤としては、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、テトラキス(2-エチルヘキシル)チウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド等が挙げられる。

[0084] ジチオカルバミン酸塩系の加硫促進剤としては、ジブチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、N-エチル-N-フェニルジチオカルバミン酸亜鉛、N-ペンタメチレンジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸銅、ジメチルジチオカルバミン酸第二鉄、ジエチルジチオカルバミン酸テルル等が挙げられ、特にジブチルジチオカルバミン酸亜鉛が好適に用いられる。

[0085] チオウレア系の加硫促進剤としては、エチレンチオウレア、N, N'-ジエチルチオウレア、トリメチルチオウレア、N, N'-ジフェニルチオウレア等が挙げられる。

[0086] グアニジン系の加硫促進剤としては、1, 3-ジフェニルグアニジン、1, 3-ジ-*o*-トリルグアニジン、1-*o*-トリルビグアニド、ジカテコールボレートのジ-*o*-トリルグアニジン塩等が挙げられる。

[0087] キサントゲン酸塩系の加硫促進剤としては、ブチルキサントゲン酸亜鉛、イソプロピルキサントゲン酸亜鉛等が挙げられる。

[0088] チアゾール系の加硫促進剤としては、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド、2-メルカプトベンゾチアゾール

亜鉛塩、2-メルカプトベンゾチアゾールのシクロヘキシルアミン塩、2-(4'-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾール等が挙げられる。

[0089] 加硫促進剤の添加量は、クロロプレン系重合体ラテックス組成物に含まれるクロロプレン系重合体の固形分100質量部に対し、0~5.0質量部とできる。加硫促進剤の添加量は、例えば、0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0090] 本発明の一実施形態に係るクロロプレン系重合体ラテックス組成物の製造方法は、クロロプレン系重合体と、金属酸化物と、酸化防止剤と、その他必要とされる薬剤を含む原料を混合する原料混合工程を含むものとできる。

混合工程においては、予め、金属酸化物と、酸化防止剤と、その他必要とされる薬剤を含む水分散液を調製し、クロロプレン系重合体と、水分散液を混合することもできる。

混合工程は、ボールミル等の公知の混合装置で行うことができる。

[0091] 5.2 浸漬成形工程

本発明の一実施形態に係る浸漬成形物の製造方法は、前記記載のクロロプレン系重合体の製造方法で得たクロロプレン系重合体を含むクロロプレン系重合体ラテックス組成物を浸漬成形し、浸漬成形体を得る浸漬成形工程を含むものとできる。

[0092] 本発明の一実施形態の浸漬成形の方法としては、例えば、浸漬凝固法、単純浸漬法、感熱浸漬法、電着法等が挙げられる。製造しやすい観点、及び、一定の厚さの浸漬成形体を得られやすい観点から、浸漬凝固法を用いることができる。具体的には、カルシウム系凝固液をコーティングしたセラミックス製の成形型をクロロプレン系重合体ラテックス組成物に浸漬し、クロロプレン系重合体ラテックス組成物を凝固させる。そして、浸出により水溶性不純物を除去した後に乾燥させ、さらに、加熱し加硫することにより浸漬成形膜（ゴム被膜）を形成した後に浸漬成形膜を離型する。これにより、フィルム状の浸漬成形体を得ることができる。

[0093] 5. 3 乾燥工程

本発明の一実施形態に係る浸漬成形物の製造方法は、前記浸漬成形体を加熱乾燥して浸漬成形物を得る乾燥工程を含むものとしてできる。

[0094] 加熱温度は、クロロプレン系重合体の組成に合わせて適宜設定すればよく、120～180℃であってよい。加熱温度は120～150℃であることが好ましい。加熱温度は、例えば、120、130、140、150、160、170、180、190、200、210、220℃であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。加熱時間は、クロロプレン系重合体の組成、未加硫成形体の形状等によって適宜設定すればよく、10～300分であってよい。加熱時間は、例えば、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、110、120、130、140、150、160、170、180、190、200、210、220、230、240、250、260、270、280、290、300分であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。一例として、本発明の一実施形態に係る浸漬成形物は、130℃で30分間加熱乾燥処理を施したものとできる。

実施例

[0095] 以下、実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定して解釈されるものではない。

[0096] (実施例1)

内容積30Lの重合缶に、クロロプレン(単量体)80質量部、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン20質量部、純水90質量部、共役樹脂酸系ロジン酸(商品名「ハートールR-WW」、ハリマ化成株式会社製)4.6質量部、n-ドデシルメルカプタン0.03質量部、水酸化カリウム1.6質量部、 β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩(商品名「デモールN」、花王株式会社製)0.5質量部、亜硫酸水素ナトリウム0.5質量部、及び二酸化チオ尿素0.03質量部を添加した。重合温度15℃にて窒素気流下で、重合開始剤として0.35質量%の過硫酸カリウム

水溶液を連続的に添加して重合を行った。重合率83%となった時点で、重合停止剤であるジエチルヒドロキシルアミン0.1質量部を加えて重合を停止させることにより重合液を得た。重合液を減圧蒸留して未反応の単量体を除去、及び濃縮操作により固形分濃度60質量%のクロロpren系重合体ラテックスを得た。

[0097] 物性測定のために、得られたクロロpren系重合体ラテックスを200 mLサンプリングし、残りのラテックスを用いて試験用浸漬成形物の作製を行った。

[0098] サンプリングしたクロロpren系重合体ラテックスを用いて、クロロpren系重合体の2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン含有量の測定を行った。また、クロロpren系重合体のトルエン不溶分の測定を行った。また、クロロpren系重合体の核磁気共鳴分析(13C-固体NMR)スペクトルの測定を行った。分析結果を表1に示す。なお測定方法については後述する。

[0099] (実施例2)

実施例1において、クロロpren(単量体)を85質量部、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンを15質量部としたこと以外は、実施例1と同様の手順で重合を行った。得られた重合液を減圧蒸留して未反応の単量体を除去、及び濃縮操作により固形分濃度60質量%のクロロpren系重合体ラテックスを得た。得られたラテックスで、実施例1と同様に試験用浸漬成形物の作製を行った。また、実施例1と同様にクロロpren系重合体の2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン含有量の測定、トルエン不溶分の測定、及び核磁気共鳴分析(13C-固体NMR)スペクトルの測定を行った。分析結果を表1に示す。

[0100] (実施例3)

内容積30Lの重合缶に、クロロpren(単量体)87質量部、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン7質量部、純水90質量部、共役樹脂酸系ロジン酸(商品名「ハートールR-WW」、ハリマ化成株式会社製)4.6質量部、n-ドデシルメルカプタン0.03質量部、水酸化カリウム1.6質

量部、 β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩（商品名「デモールN」、花王株式会社製）0.5質量部、亜硫酸水素ナトリウム0.5質量部、及び二酸化チオ尿素0.03質量部を添加した。重合温度15℃にて窒素気流下で、重合開始剤として0.35質量%の過硫酸カリウム水溶液を連続的に添加して重合を行った。仕込んだ単量体の重合率が15%となった時点で、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン6質量部を120分かけて連続的に添加した。初期に仕込んだ単量体と連続的に添加した単量体の重合率が83%となった時点で、重合停止剤であるジエチルヒドロキシルアミン0.1質量部を加えて重合を停止させることにより重合液を得た。重合液を減圧蒸留して未反応の単量体を除去、及び濃縮操作により固形分濃度60質量%のクロロプレン系重合体ラテックスを得た。得られたラテックスで、実施例1と同様に試験用浸漬成形物の作製を行った。また、実施例1と同様にクロロプレン系重合体の2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン含有量の測定、トルエン不溶分の測定、及び核磁気共鳴分析（ ^{13}C -固体NMR）スペクトルの測定を行った。分析結果を表1に示す。

[0101]（実施例4）

実施例1において、重合率70%で重合を停止させた以外は、実施例1と同様の手順で重合を行った。得られた重合液を減圧蒸留して未反応の単量体を除去し、さらに濃縮操作により固形分濃度60質量%のクロロプレン系重合体ラテックスを得た。得られたラテックスで、実施例1と同様に試験用浸漬成形物の作製を行った。また、実施例1と同様にクロロプレン系重合体の2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン含有量の測定、トルエン不溶分の測定、及び核磁気共鳴分析（ ^{13}C -固体NMR）スペクトルの測定を行った。分析結果を表1に示す。

[0102]（実施例5）

実施例1において、重合率64%で重合を停止した以外は、実施例1と同様の手順で重合を行った。得られた重合液を減圧蒸留して未反応の単量体を除去、及び濃縮操作により固形分濃度60質量%のクロロプレン系重合体ラ

テックスを得た。得られたラテックスは実施例 1 と同様に試験用浸漬成形物の作製を行った。また、実施例 1 と同様にクロロpren系重合体の 2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン含有量の測定、トルエン不溶分の測定、及び核磁気共鳴分析 (13C-固体NMR) スペクトルの測定を行った。分析結果を表 1 に示す。

[0103] (実施例 6)

内容積 30 L の重合缶に、クロロpren (単量体) 80 質量部、2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン 20 質量部、純水 90 質量部、共役樹脂酸系ロジン酸 (商品名「ハートール R-WW」、ハリマ化成株式会社製) 2. 2 質量部、ガムロジン系不均化ロジン酸カリウム (水溶液) (商品名「ロンヂス K-25」、荒川化学工業株式会社製) 9. 6 質量部、n-ドデシルメルカプタン 0. 03 質量部、水酸化カリウム 1. 6 質量部、 β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩 (商品名「デモール N」、花王株式会社製) 0. 5 質量部、亜硫酸水素ナトリウム 0. 5 質量部、及び二酸化チオ尿素 0. 03 質量部を添加した。重合温度 15°C にて窒素気流下で、重合開始剤として 0. 35 質量% の過硫酸カリウム水溶液を連続的に添加して重合を行った。重合率 83% となった時点で、重合停止剤であるジエチルヒドロキシルアミン 0. 1 質量部を加えて重合を停止させることにより重合液を得た。重合液を減圧蒸留して未反応の単量体を除去、及び濃縮操作により固形分濃度 60 質量% のクロロpren系重合体ラテックスを得た。得られた重合液を減圧蒸留して未反応の単量体を除去、及び濃縮操作により固形分濃度 60 質量% のクロロpren系重合体ラテックスを得た。得られたラテックスは実施例 1 と同様に試験用浸漬成形物の作製を行った。また、実施例 1 と同様にクロロpren系重合体の 2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン含有量の測定、トルエン不溶分の測定、及び核磁気共鳴分析 (13C-固体NMR) スペクトルの測定を行った。分析結果を表 1 に示す。

[0104] (実施例 7)

実施例 1 の共役樹脂酸系ロジン酸を 9 質量部としたこと以外は、実施例 1

と同様の手順で重合を行った。得られた重合液を減圧蒸留して未反応の単量体を除去、及び濃縮操作により固形分濃度60質量%のクロロpren系重合体ラテックスを得た。得られたラテックスは実施例1と同様に試験用浸漬成形物の作製を行った。また、実施例1と同様にクロロpren系重合体の2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン含有量の測定、トルエン不溶分の測定、及び核磁気共鳴分析(13C-固体NMR)スペクトルの測定を行った。分析結果を表1に示す。

[0105] (実施例8)

内容積30Lの重合缶に、クロロpren(単量体)90質量部、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン10質量部、純水90質量部、共役樹脂酸系ロジン酸(商品名「ハートールR-WW」、ハリマ化成株式会社製)4.6質量部、n-ドデシルメルカプタン0.03質量部、水酸化カリウム1.6質量部、β-ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩(商品名「デモールN」、花王株式会社製)0.5質量部、及び亜硫酸水素ナトリウム0.5質量部を添加した。重合温度40℃にて窒素気流下で、重合開始剤として0.35質量%の過硫酸カリウム水溶液を連続的に添加して重合を行った。重合率70%となった時点で、重合停止剤であるジエチルヒドロキシルアミン0.1質量部を加えて重合を停止させることにより重合液を得た。重合液を減圧蒸留して未反応の単量体を除去、及び濃縮操作により固形分濃度60質量%のクロロpren系重合体ラテックスを得た。得られた重合液を減圧蒸留して未反応の単量体を除去、及び濃縮操作により固形分濃度60質量%のクロロpren系重合体ラテックスを得た。得られたラテックスは実施例1と同様に試験用浸漬成形物の作製を行った。また、実施例1と同様にクロロpren系重合体の2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン含有量の測定、トルエン不溶分の測定、及び核磁気共鳴分析(13C-固体NMR)スペクトルの測定を行った。分析結果を表1に示す。

[0106] (実施例9)

内容積30Lの重合缶に、クロロpren(単量体)85質量部、2,3-

ジクロロ-1, 3-ブタジエン 15 質量部、純水 90 質量部、共役樹脂酸系ロジン酸（商品名「ハートールR-WW」、ハリマ化成株式会社製） 4.3 質量部、ガムロジン系不均化ロジン酸カリウム水溶液（商品名「ロンヂスK-25」、荒川化学工業株式会社製）固形分換算で 0.5 質量部、n-ドデシルメルカプタン 0.03 質量部、水酸化カリウム 1.5 質量部、及びβ-ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩（商品名「デモールN」、花王株式会社製） 0.5 質量部を添加した。重合温度 20℃にて窒素気流下で、重合開始剤として 0.35 質量%の過硫酸カリウム水溶液を連続的に添加して重合を行った。重合率 83%となった時点で、重合停止剤であるジエチルヒドロキシルアミン 0.1 質量部を加えて重合を停止させることにより重合液を得た。重合液を減圧蒸留して未反応の単量体を除去、及び濃縮操作により固形分濃度 60 質量%のクロロpren系重合体ラテックスを得た。得られたラテックスは実施例 1 と同様に試験用浸漬成形物の作製を行った。また、実施例 1 と同様にクロロpren系重合体の 2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン含有量の測定、トルエン不溶分の測定、及び核磁気共鳴分析（¹³C-固体NMR）スペクトルの測定を行った。分析結果を表 1 に示す。

[0107]（比較例 1）

実施例 1 において、クロロpren（単量体）を 90 質量部、2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエンを 10 質量部としたこと以外は、実施例 1 と同様の手順で重合を行った。得られた重合液を減圧蒸留して未反応の単量体を除去、及び濃縮操作により固形分濃度 60 質量%のクロロpren系重合体ラテックスを得た。得られたラテックスは実施例 1 と同様に試験用浸漬成形物の作製を行った。また、実施例 1 と同様にクロロpren系重合体の 2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン含有量の測定、トルエン不溶分の測定、及び核磁気共鳴分析（¹³C-固体NMR）スペクトルの測定を行った。分析結果を表 2 に示す。

[0108]（比較例 2）

実施例1において、クロロプレン（単量体）を93質量部、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンを7質量部としたこと以外は、実施例1と同様の手順で重合を行った。得られた重合液を減圧蒸留して未反応の単量体を除去、及び濃縮操作により固形分濃度60質量%のクロロプレン系重合体ラテックスを得た。得られたラテックスは実施例1と同様に試験用浸漬成形物の作製を行った。また、実施例1と同様にクロロプレン系重合体の2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン含有量の測定、トルエン不溶分の測定、及び核磁気共鳴分析（ ^{13}C -固体NMR）スペクトルの測定を行った。分析結果を表2に示す。

[0109]（比較例3）

実施例1において、共役樹脂酸系ロジン酸を11質量部としたこと以外は、実施例1と同様の手順で重合を行った。得られた重合液を減圧蒸留して未反応の単量体を除去、及び濃縮操作により固形分濃度60質量%のクロロプレン系重合体ラテックスを得た。得られたラテックスは実施例1と同様に試験用浸漬成形物の作製を行った。また、実施例1と同様にクロロプレン系重合体の2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン含有量の測定、トルエン不溶分の測定、及び核磁気共鳴分析（ ^{13}C -固体NMR）スペクトルの測定を行った。分析結果を表2に示す。

[0110]（比較例4）

内容積30Lの重合缶に、クロロプレン（単量体）80質量部、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン20質量部、純水90質量部、ガムロジン系不均化ロジン酸カリウム（水溶液）（商品名「ロンヂスK-25」、荒川化学工業株式会社製）18.4質量部、*n*-ドデシルメルカプタン0.03質量部、水酸化カリウム0.8質量部、 β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩（商品名「デモールN」、花王株式会社製）0.5質量部、亜硫酸水素ナトリウム0.5質量部、及び二酸化チオ尿素0.03質量部を添加した。重合温度15℃にて窒素気流下で、重合開始剤として0.35質量%の過硫酸カリウム水溶液を連続的に添加して重合を行った。重合

率83%となった時点で、重合停止剤であるジエチルヒドロキシルアミン0.1質量部を加えて重合を停止させることにより重合液を得た。重合液を減圧蒸留して未反応の単量体を除去、及び濃縮操作により固形分濃度60質量%のクロロプレン系重合体ラテックスを得た。得られた重合液を減圧蒸留して未反応の単量体を除去、及び濃縮操作により固形分濃度60質量%のクロロプレン系重合体ラテックスを得た。得られたラテックスは実施例1と同様に試験用浸漬成形物の作製を行った。また、実施例1と同様にクロロプレン系重合体の2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン含有量の測定、トルエン不溶分の測定、及び核磁気共鳴分析(13C-固体NMR)スペクトルの測定を行った。分析結果を表2に示す。

[0111] (比較例5)

実施例1の重合を停止させる重合率を50%とした以外は、実施例1と同様の手順で重合を行った。得られた重合液を減圧蒸留して未反応の単量体を除去、及び濃縮操作により固形分濃度60質量%のクロロプレン系重合体ラテックスを得た。得られたラテックスは実施例1と同様に試験用浸漬成形物の作製を行った。また、実施例1と同様にクロロプレン系重合体の2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン含有量の測定、トルエン不溶分の測定、及び核磁気共鳴分析(13C-固体NMR)スペクトルの測定を行った。分析結果を表2に示す。

[0112] (比較例6)

内容積30Lの重合缶に、クロロプレン(単量体)80質量部、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン20質量部、純水90質量部、共役樹脂酸系ロジン酸(商品名「ハートールR-WW」、ハリマ化成株式会社製)4.8質量部、n-ドデシルメルカプタン0.03質量部、水酸化カリウム1.5質量部、及びβ-ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩(商品名「デモールN」、花王株式会社製)0.5質量部を添加した。重合温度10℃にて窒素気流下で、重合開始剤として0.35質量%の過硫酸カリウム水溶液を連続的に添加して重合を行った。重合率89%となった時点で

、重合停止剤であるジエチルヒドロキシルアミン0.1質量部を加えて重合を停止させることにより重合液を得た。重合液を減圧蒸留して未反応の単量体を除去、及び濃縮操作により固形分濃度60質量%のクロロプレン系重合体ラテックスを得た。得られたラテックスは実施例1と同様に試験用浸漬成形物の作製を行った。また、実施例1と同様にクロロプレン系重合体の2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン含有量の測定、トルエン不溶分の測定、及び核磁気共鳴分析(13C-固体NMR)スペクトルの測定を行った。分析結果を表2に示す。

[0113] (比較例7)

比較例6の重合温度を17℃、重合を停止させる重合率を87%とした以外は、比較例1と同様の手順で重合を行った。得られた重合液を減圧蒸留して未反応の単量体を除去、及び濃縮操作により固形分濃度60質量%のクロロプレン系重合体ラテックスを得た。得られたラテックスは実施例1と同様に試験用浸漬成形物の作製を行った。また、実施例1と同様にクロロプレン系重合体の2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン含有量の測定、トルエン不溶分の測定、及び核磁気共鳴分析(13C-固体NMR)スペクトルの測定を行った。分析結果を表2に示す。

[0114] (比較例8)

内容積30Lの重合缶に、クロロプレン(単量体)85質量部、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン15質量部、純水100質量部、共役樹脂酸系ロジン酸(商品名「ハートールR-WW」、ハリマ化成株式会社製)4.8質量部、水酸化カリウム1.5質量部、及びβ-ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩(商品名「デモールN」、花王株式会社製)0.4質量部を添加した。重合温度15℃にて窒素気流下で、重合開始剤として0.35質量%の過硫酸カリウム水溶液を連続的に添加して重合を行った。重合率67%となった時点で、重合停止剤であるジエチルヒドロキシルアミン0.1質量部を加えて重合を停止させることにより重合液を得た。重合液を減圧蒸留して未反応の単量体を除去、及び濃縮操作により固形分濃度

60質量%のクロロプレン系重合体ラテックスを得た。得られたラテックスは実施例1と同様に試験用浸漬成形物の作製を行った。また、実施例1と同様にクロロプレン系重合体の2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン含有量の測定、トルエン不溶分の測定、及び核磁気共鳴分析(13C-固体NMR)スペクトルの測定を行った。分析結果を表2に示す。

[0115] <クロロプレン系重合体の2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン含有量の測定>

クロロプレン系重合体ラテックスを凍結乾燥させて得られるクロロプレン系重合体を0.05mgの試験片に裁断し、熱分解ガスクロマトグラフィーにて測定し、クロロプレン由来のピークと2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン由来のピークの面積比を求めた。クロロプレン由来のピークと2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン由来のピークの間面積比と2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン含有量との検量線を用いて、クロロプレン単量体単位及び2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン単量体単位の合計100質量%に対する、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン単量体単位の含有量(質量%)を求めた。結果を表1及び表2に示す。

[0116] [熱分解ガスクロマトグラフィー測定条件]

装置名: HP5890-11

カラム: DB-5 0.25mmφ×30m (膜厚1.0μm)

カラム温度: 50°C (5min) → 10°C/min → 150°C → 25°C/min → 300°C

注入口温度: 250°C

検出器温度: 280°C

検出器: FID

[0117] <トルエン不溶分>

クロロプレン系重合体ラテックスを凍結乾燥させて得られるクロロプレン系重合体を2mm角に裁断することにより試験片を得た。コニカルビーカーにこの試験片を入れた後、トルエン80gで試験片を16時間かけて溶解し

た。続いて、遠心分離を行った後、200メッシュ金網を用いてゲル分（不溶分）を分離した。その後、ゲル分を乾燥させた後に乾燥物の質量を測定した。クロロプレン系重合体におけるトルエン不溶分は、凍結乾燥後のクロロプレン系重合体をA g、トルエンで溶解した混合物から分離したゲル分（不溶分）をB gとしたとき、以下の式で求めた。結果を表1及び表2に示す。

$$\text{トルエン不溶分（ゲル分）} = B / A \times 100 (\%)$$

[0118] <核磁気共鳴分析（ ^{13}C -固体NMR）スペクトルの測定に基づくPA / (PB - PC) × 100の算出>

クロロプレン系重合体ラテックスを凍結乾燥して得られるクロロプレン系重合体を、日本電子株式会社製JNM-ECX-400（400MHz、FT型）を用いて分析した。得られた ^{13}C -固体NMRスペクトルにおいて、最大のピーク強度を示す1,4-trans結合の-CCl=の炭素に起因するシグナル135.0 ppmを基準とし、126.2~127.6 ppmにあるピーク面積PA、122.0~126.2 ppmのピーク面積PB及び、129.9~130.3 ppmのピーク面積PCを求めた。なお、ピーク面積PAとピーク面積PCは、122.0~126.2 ppmのピーク面積PBを100としたときのピーク面積を求めて、PA / (PB - PC) × 100を算出した。結果を表1及び表2に示す。

[0119] <核磁気共鳴分析（ ^{13}C -固体NMR）の測定条件>

核磁気共鳴分析（ ^{13}C -固体NMR）は以下の測定条件で実施した。

- ・測定モード：マジックアングルスピニング
- ・フリップアングル：90度
- ・待ち時間：5.0秒
- ・サンプル回転数：15 Hz
- ・ウィンドウ処理：指数関数
- ・積算回数：10000

[0120] 以下の方法で、上記のクロロプレン系重合体を含むラテックスを含む試験用クロロプレン系重合体ラテックス組成物を調製し、これを浸漬成形し浸漬

成形体を得、さらに浸漬成形体を加熱乾燥処理し試験用浸漬成形物を作製して評価を行った。

[0121] <浸漬成形物の作製>

各クロロプレン系重合体の固形分100質量部に、水分散液を混合し、さらに水を加えて配合物の全体の固形分濃度を30質量%に調整して、試験用クロロプレン系重合体ラテックス組成物を作製した。上記水分散液は、酸化亜鉛2種2質量部、p-クレゾールとジシクロペンタジエンのブチル化反応生成物（商品名「ノクラックPBK」、大内新興化学工業株式会社製）2質量部、β-ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩（商品名「デモールN」、花王株式会社製）0.1質量部、及び水11質量部を、陶器製ボールミルを用いて、20℃で16時間混合し、調製した。得られた試験用クロロプレン系重合体ラテックス組成物は、クロロプレン系重合体の固形分100質量部に対し、酸化亜鉛2種2質量部、p-クレゾールとジシクロペンタジエンのブチル化反応生成物（商品名「ノクラックPBK」、大内新興化学工業株式会社製）2質量部、β-ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩（商品名「デモールN」、花王株式会社製）0.1質量部、及び水を含む。

[0122] セラミックス製の外径50mmの円筒型（株式会社シンコー製）を、水62質量部、硝酸カリウム四水和物35質量部、及び炭酸カルシウム3質量部を混合した凝固液に1秒間浸して取り出した。3分間乾燥させた後、上述の手順により作製した試験用クロロプレン系重合体ラテックス組成物に2分間浸した。その後45℃の流水で1分間洗浄し、130℃で30分間乾燥して試験用浸漬成形物フィルムを作製した。

[0123] （フィルム厚み）

試験片測厚器（高分子計器株式会社製、商品名：ASKER SDA-12）を用いて試験用引張特性評価用の浸漬成形物フィルムの中央部の3か所の厚さ（フィルム厚）を測定し、最小の厚さを試験用浸漬成形物の厚さとして得た。結果を表1及び表2に示す。

[0124] (引張特性の測定)

試験用引張特性評価用の浸漬成形物フィルムを用いて、JIS K 6251に準拠して500%伸長時モジュラス及び切断時引張強さを測定した。また、各実施例及び比較例の試験用クロロレン系重合体ラテックス組成物を、23℃で6ヶ月間保管し、JIS K 6251に準拠して500%伸長時モジュラスを測定した。結果を表1及び表2に示す。

[0125] (低温硬度変化)

試験用浸漬成形物を-10℃で168時間保管し、保管前後の試験用浸漬成形物の硬度から、低温硬度変化を求めた。結果を表1に示す。

$$\text{式(2)} : \Delta H = HB - HA$$

式(2)において、HAは、-10℃で168時間保管する前の試験用浸漬成形物を70℃、30分の条件で除晶のための加熱処理を実施した後、試験用浸漬成形物を重ねて厚み 6.00 ± 0.20 mmとし、デュロメータタイプAを用いて23℃の環境下で測定したショア硬度を表し、HBは、-10℃で168時間保管する前の試験用浸漬成形物を70℃、30分の条件で除晶のための加熱処理をし、さらに、試験用浸漬成形物を-10℃で168時間保管した後、試験用浸漬成形物を重ねて厚み 6.00 ± 0.20 mmとし、デュロメータタイプAを用いて-10℃の環境下で測定したショア硬度を表す。

[0126] (デヒドロアビエチン酸、ピマール酸、イソピマール酸、ジヒドロアビエチン酸及びこれらの塩のピーク面積の合計量RAに対するアビエチン酸、ネオアビエチン酸、パラストリン酸、レボピマール酸及びこれらの塩のピーク面積の合計量RBの比RB/RA)

上述の試験用浸漬成形物3gを2mm角に裁断することにより試験片を得た。コンデンサー付属のナス型フラスコにこの試験片を入れた後、JIS K 6229で規定されるエタノール/トルエン共沸混合物(ETA溶液)で抽出し塩酸処理を施すことにより得られた抽出物を用いて、下記の条件でガスクロマトグラフィーを行った。ガスクロマトグラフィーの測定結果より

、デヒドロアビエチン酸、ピマール酸、イソピマール酸、ジヒドロアビエチン酸及びこれらの塩のピーク面積の合計量 R A を求めた。また、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、パラストリン酸、レボピマール酸及びこれらの塩のピーク面積の合計量 R B を求め、試験用浸漬成形物におけるデヒドロアビエチン酸、ピマール酸、イソピマール酸、ジヒドロアビエチン酸及びこれらの塩のピーク面積の合計量 R A に対するアビエチン酸、ネオアビエチン酸、パラストリン酸、レボピマール酸及びこれらの塩のピーク面積の合計量 R B の比 $R B / R A$ ((共役樹脂酸成分 b) / (非共役樹脂酸成分 a)) を算出した。

[0127] [ガスクロマトグラフィーの測定条件]

使用カラム：FFAP 0.32mmφ×25m (膜厚0.3μm)

検出器：FID

カラム温度：200℃ (90min保持) →250℃

昇温速度：10℃/min

注入口温度：270℃

検出器温度：270℃

注入量：2μL

[0128]

[表1]

表1		実施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	
クロロブレン系 重合体の 分析結果	2,3-ジクロロ- 1,3-ブタジエン 含有量	質量%	24.1	18.0	15.6	26.6	29.3	23.5	23.8	13.4	15.9
	トルエン不溶分	質量%	85.1	83.9	82.1	76.1	64.2	84.6	82.2	84.8	85.0
	¹³ C-固体NMR 測定結果 PA/(PB-PC)×100	-	4.7	4.6	4.7	4.6	4.6	4.8	4.7	4.7	6.8
浸漬成形物 の測定結果	低温硬度変化	-	12	13	14	13	15	12	16	10	12
	RB/RA	-	0.28	0.27	0.27	0.30	0.34	0.14	0.64	0.29	0.34
	フィルム厚み	mm	0.20	0.21	0.20	0.20	0.19	0.22	0.20	0.20	0.19
浸漬成形物 の引張特性	500%伸長時 モジュラス	MPa	1.72	1.69	1.57	1.50	1.20	1.30	2.00	1.54	1.72
	切断時引張強さ	MPa	24.8	25.7	24.1	23.1	22.2	22.6	25.8	20.0	20.1
	23°C×6カ月間 保管後の 500%伸長時 モジュラス	MPa	1.83	1.75	1.62	1.54	1.26	1.35	2.30	1.60	1.81

[0129]

[表2]

表2		比較例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	
クロロブレン系 重合体の 分析結果	2, 3-ジクロロ- 1, 3-ブタジエン 含有量	質量%	11.3	8.3	24.0	24.3	33.5	19.2	18.9	18.4
	トルエン不溶分	質量%	84.5	83.1	70.0	84.9	56.0	87.0	89.0	86.0
	13C-固体NMR 測定結果 PA/(PB-PC) × 100	-	4.7	4.6	4.7	4.7	4.8	4.2	4.9	4.6
浸漬成形物 の測定結果	低硬度変化	-	32	36	18	16	15	30	20	31
	RB/RA	-	0.27	0.28	0.74	0.00	0.30	0.31	0.27	0.33
	フィルム厚み	mm	0.19	0.20	0.22	0.21	0.20	0.20	0.19	0.20
浸漬成形物 の引張特性	500%伸長時 モジュラス	MPa	1.65	2.11	2.10	1.51	1.62	1.82	2.10	1.51
	切断時引張強さ	MPa	23.7	26.2	25.6	16.7	18.9	24.9	26.3	17.9
	23°C × 6カ月間 保管後の 500%伸長時 モジュラス	MPa	2.98	3.54	2.21	1.60	1.70	3.21	2.43	2.97

請求の範囲

[請求項1]

クロロレン単量体単位及び2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン単量体単位を含むクロロレン系重合体であって、

前記クロロレン系重合体は、クロロレン単量体単位及び2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン単量体単位の合計100質量%に対して、2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン単量体単位を12~30質量%含有し、

前記クロロレン系重合体は、トルエン不溶分が60~87質量%であって、

前記クロロレン系重合体を含む試験用クロロレン系重合体ラテックス組成物を、浸漬凝固法により成形し、130℃、30分間加熱乾燥処理して得られる試験用浸漬成形物の低温硬度変化 $\Delta H1$ が29以下であり、

前記低温硬度変化 $\Delta H1$ は、 $HB1 - HA1$ で表され、

$HA1$ は、前記試験用浸漬成形物を70℃、30分の条件で加熱処理した後、前記試験用浸漬成形物を重ねて厚み 6.00 ± 0.20 mmとし、デュロメータタイプAを用いて23℃の環境下で測定したショア硬度を表し、

$HB1$ は、前記試験用浸漬成形物を70℃、30分の条件で加熱処理をし、さらに、前記試験用浸漬成形物を-10℃で168時間保管した後、前記試験用浸漬成形物を重ねて厚み 6.00 ± 0.20 mmとし、デュロメータタイプAを用いて-10℃の環境下で測定したショア硬度を表し、

前記試験用浸漬成形物から、JIS K 6229で規定されるエタノール/トルエン共沸混合物で抽出される抽出物のガスクロマトグラフィー分析から得られる、デヒドロアビエチン酸、ピマール酸、イソピマール酸、ジヒドロアビエチン酸及びこれらの塩のピーク面積の合計量RAに対するアビエチン酸、ネオアビエチン酸、パラストリン

酸、レボピマール酸及びこれらの塩のピーク面積の合計量 R_B の比 R_B / R_A が 0.10 以上 0.70 以下である、クロロプレン系重合体。

[請求項2] 前記クロロプレン系重合体の ^{13}C -固体 NMR スペクトルにおいて、126.2~127.6 ppm のピーク面積を P_A 、122.0~126.2 ppm のピーク面積を P_B 、129.9~130.3 ppm のピーク面積を P_C としたとき、式 (1) が満たされる、請求項 1 に記載のクロロプレン系重合体。

$$\text{式 (1)} : 4.4 \leq P_A / (P_B - P_C) \times 100 \leq 5.0$$

[請求項3] 請求項 1 又は 2 に記載のクロロプレン系重合体及び水を含む、クロロプレン系重合体ラテックス。

[請求項4] 請求項 3 に記載のクロロプレン系重合体ラテックスを含む、クロロプレン系重合体ラテックス組成物の、浸漬成形物。

[請求項5] 工業用手袋、一般家庭用手袋、医療用手袋、風船、カテーテル又は長靴である、請求項 4 に記載の浸漬成形物。

[請求項6] 請求項 4 に記載の浸漬成形物であって、低温硬度変化 ΔH_2 が 2.9 以下であり、

前記低温硬度変化 ΔH_2 は、 $H_{B2} - H_{A2}$ で表され、

H_{A2} は、前記浸漬成形物を 70°C、30 分の条件で加熱処理した後、前記浸漬成形物を重ねて厚み 6.00 ± 0.20 mm とし、デュロメータタイプ A を用いて 23°C の環境下で測定したショア硬度を表し、

H_{B2} は、前記浸漬成形物を 70°C、30 分の条件で加熱処理をし、さらに、前記浸漬成形物を -10°C で 168 時間保管した後、前記浸漬成形物を重ねて厚み 6.00 ± 0.20 mm とし、デュロメータタイプ A を用いて -10°C の環境下で測定したショア硬度を表す、浸漬成形物。

[請求項7] クロロプレン系重合体を含むクロロプレン系重合体ラテックス組成

物の浸漬成形物であって、

前記浸漬成形物は、低温硬度変化 ΔH_2 が29以下であり、

前記低温硬度変化 ΔH_2 は、 $HB_2 - HA_2$ で表され、

HA_2 は、前記浸漬成形物を70℃、30分の条件で加熱処理をした後、前記浸漬成形物を重ねて厚み 6.00 ± 0.20 mmとし、デュロメータタイプAを用いて23℃の環境下で測定したショア硬度を表し、

HB_2 は、前記浸漬成形物を70℃、30分の条件で加熱処理をし、さらに前記浸漬成形物を-10℃で168時間保管した後、前記浸漬成形物を重ねて厚み 6.00 ± 0.20 mmとし、デュロメータタイプAを用いて-10℃の環境下で測定したショア硬度を表し、

前記浸漬成形物は、JIS K 6251に基づき測定される切断時引張強さが20.0MPa以上であり、500%伸長時モジュラスが2.00MPa以下である、浸漬成形物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/002092

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08F 236/18</i> (2006.01)i; <i>C08J 5/02</i> (2006.01)i FI: C08F236/18; C08J5/02 CEQ 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) C08F236/18; C08J5/02		
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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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.
A	WO 2022/202254 A1 (DENKA COMPANY LIMITED) 29 September 2022 (2022-09-29)	1-7
A	WO 2019/009038 A1 (DENKA COMPANY LIMITED) 10 January 2019 (2019-01-10)	1-7
A	WO 2022/130702 A1 (DENKA COMPANY LIMITED) 23 June 2022 (2022-06-23)	1-7
P, A	WO 2023/190143 A1 (DENKA COMPANY LIMITED) 05 October 2023 (2023-10-05)	1-7
P, A	WO 2023/190144 A1 (DENKA COMPANY LIMITED) 05 October 2023 (2023-10-05)	1-7
P, A	WO 2023/058526 A1 (DENKA COMPANY LIMITED) 13 April 2023 (2023-04-13)	1-7
<input 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 19 March 2024		Date of mailing of the international search report 02 April 2024
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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/002092

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2022/202254	A1	29 September 2022	EP	4241955	A1	
				CN	116264828	A	

WO	2019/009038	A1	10 January 2019	US	2021/0292525	A1	
				EP	3650478	A1	
				CN	110945042	A	

WO	2022/130702	A1	23 June 2022	EP	4227325	A1	
				CN	116234833	A	
				KR	10-2023-0095065	A	
				TW	202231666	A	

WO	2023/190143	A1	05 October 2023	(Family: none)			

WO	2023/190144	A1	05 October 2023	(Family: none)			

WO	2023/058526	A1	13 April 2023	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 236/18(2006.01)i; C08J 5/02(2006.01)i FI: C08F236/18; C08J5/02 CEQ		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F236/18; C08J5/02 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2022/202254 A1 (デンカ株式会社) 29.09.2022 (2022 - 09 - 29)	1-7
A	WO 2019/009038 A1 (デンカ株式会社) 10.01.2019 (2019 - 01 - 10)	1-7
A	WO 2022/130702 A1 (デンカ株式会社) 23.06.2022 (2022 - 06 - 23)	1-7
P, A	WO 2023/190143 A1 (デンカ株式会社) 05.10.2023 (2023 - 10 - 05)	1-7
P, A	WO 2023/190144 A1 (デンカ株式会社) 05.10.2023 (2023 - 10 - 05)	1-7
P, A	WO 2023/058526 A1 (デンカ株式会社) 13.04.2023 (2023 - 04 - 13)	1-7
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 19. 03. 2024	国際調査報告の発送日 02. 04. 2024	
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） 横山 法緒 4J 6191 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

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/JP2024/002092

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2022/202254	A1	29.09.2022	EP	4241955	A1	
				CN	116264828	A	

WO	2019/009038	A1	10.01.2019	US	2021/0292525	A1	
				EP	3650478	A1	
				CN	110945042	A	

WO	2022/130702	A1	23.06.2022	EP	4227325	A1	
				CN	116234833	A	
				KR	10-2023-0095065	A	
				TW	202231666	A	

WO	2023/190143	A1	05.10.2023	(ファミリーなし)			

WO	2023/190144	A1	05.10.2023	(ファミリーなし)			

WO	2023/058526	A1	13.04.2023	(ファミリーなし)			
