

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7503129号
(P7503129)

(45)発行日 令和6年6月19日(2024.6.19)

(24)登録日 令和6年6月11日(2024.6.11)

(51)国際特許分類 F I
C 0 8 F 293/00 (2006.01) C 0 8 F 293/00
B 2 9 C 41/14 (2006.01) B 2 9 C 41/14

請求項の数 3 (全29頁)

(21)出願番号	特願2022-510498(P2022-510498)	(73)特許権者	000003296 デンカ株式会社 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号
(86)(22)出願日	令和3年3月22日(2021.3.22)	(74)代理人	110001139 S K弁理士法人
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/011779	(74)代理人	100130328 弁理士 奥野 彰彦
(87)国際公開番号	WO2021/193562	(74)代理人	100130672 弁理士 伊藤 寛之
(87)国際公開日	令和3年9月30日(2021.9.30)	(72)発明者	熊谷 雄志 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
審査請求日	令和5年5月25日(2023.5.25)	(72)発明者	西野 涉 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
(31)優先権主張番号	特願2020-56387(P2020-56387)		
(32)優先日	令和2年3月26日(2020.3.26)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 浸漬成形体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

単独重合時にガラス転移温度が80以上の重合体を得られる単量体由来の重合体ブロック(A)5~30質量%と、クロロpren単量体単位を含むクロロpren系重合体ブロック(B)70~95質量%を含むクロロpren系ブロック共重合体を含むラテックスを用いた浸漬成形体であり、

前記浸漬成形体を130で30分間熱処理した後にJIS K 6251に準拠して測定した切断時引張強さが17MPa以上である浸漬成形体。

【請求項2】

前記クロロpren系ブロック共重合体100質量%中に、前記重合体ブロック(A)5~15質量%と、前記クロロpren系重合体ブロック(B)を85~95質量%を含むクロロpren系ブロック共重合体を含むラテックスを用いた請求項1に記載の浸漬成形体。

【請求項3】

クロロpren系重合体ブロック(B)が、クロロpren単量体単位及び多官能性単量体単位を有するクロロpren系ブロック共重合体を含むラテックスを用いた請求項1又は2に記載の浸漬成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、浸漬成形体に関するものである。

10

20

【背景技術】

【0002】

ポリクロロブレンラテックスは、医療用手術手袋、検査手袋、工業手袋、風船、カテーテル、ゴム長靴などの浸漬成形品の材料として知られている。また、各種添加剤を配合することで塗料や粘着剤、接着剤として用いられている。

【0003】

浸漬成形製品用のポリクロロブレンに関する技術は種々提案されている。先行技術文献としては、クロロブレンと2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンとの共重合体ラテックス（例えば特許文献1参照）、クロロブレンとメタクリル酸を共重合させた変性ポリクロロブレンラテックス（例えば特許文献2参照）、加硫促進剤を含まないクロロブレン系重合体ラテックス（例えば特許文献3参照）、無機塩と酸化亜鉛を含む複合亜鉛華を含有するポリクロロブレンラテックス（例えば特許文献4参照）が知られている。

10

【0004】

また、クロロブレン系ブロック共重合体に関する技術としては、アゾ基を含有するポリスチレンを開始剤としてクロロブレンを重合して得られる共重合体（例えば特許文献5参照）や、ジチオカルバメート化したポリクロロブレンに芳香族ビニル単量体を重合させた共重合体（例えば特許文献6参照）、クロロブレン系ポリマーに親水性オリゴマー又は親水性ポリマーを連結させた共重合体（例えば特許文献7参照）、芳香族ビニル化合物重合体のブロックとクロロブレン系重合体のブロックを有し全体の数平均分子量とクロロブレン系重合体のブロックの数平均分子量を特定した共重合体（例えば特許文献8参照）、アクリル酸エステル重合体のブロックとクロロブレン系重合体のブロックを有する共重合体（例えば特許文献9参照）、さらに、加硫を用いずに、分子間を化学結合する方法として、特許文献10記載の技術がある

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】国際公開2019/009038号

【文献】特開2014-114342号公報

【文献】国際公開第2016/166998号

【文献】国際公開第2013/015043号

【文献】特開平3-207710号公報

【文献】特開平3-212414号公報

【文献】特開2007-297502号公報

【文献】国際公開第2018/181801号

【文献】国際公開第2019/026914号

【文献】特開2014-221901号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従来、ポリクロロブレン系ゴム組成物は目的とする機械的強度を得るために、硫黄、酸化亜鉛、酸化マグネシウム等の加硫剤、及びチウラム系、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の使用が不可欠であった。加硫促進剤は皮膚炎等の皮膚疾患を発症させるIⅤ型アレルギーの原因物質であることから、加硫促進剤の削減や不使用化が重要なテーマとなっている。また、加硫促進剤の不使用化は、アレルギーの低減だけではなくコストダウンにも繋がることから、加硫促進剤を使用せずに十分な機械的強度を発現するゴム組成物が望まれている。

40

【0007】

そこで本発明は、加硫剤や加硫促進剤を使用しなくても、柔軟性、引張特性、及び耐熱老化性に優れ、また浸漬成形性良好なクロロブレン系ブロック共重合体ラテックスを用いた浸漬成形体を提供することを課題とする。

50

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、以下を要旨とするものである。

(1) 単独重合時にガラス転移温度が80以上の重合体を得られる単量体由来の重合体ブロック(A)5~30質量%と、クロロプレン単量体単位を含むクロロプレン系重合体ブロック(B)70~95質量%を含むクロロプレン系ブロック共重合体を含むラテックスを用いた浸漬成形体であり、

前記浸漬成形体を130で30分間熱処理した後にJIS K 6251に準拠して測定した切断時引張強さが17MPa以上である浸漬成形体。

【0009】

(2) 前記クロロプレン系ブロック共重合体100質量%中に、前記重合体ブロック(A)5~15質量%と、前記クロロプレン系重合体ブロック(B)を85~95質量%を含むクロロプレン系ブロック共重合体を含むラテックスを用いた(1)に記載の浸漬成形体。

【0010】

(3) クロロプレン系重合体ブロック(B)が、クロロプレン単量体単位及び多官能性単量体単位を有するクロロプレン系ブロック共重合体を含むラテックスを用いた(1)又は(2)に記載の浸漬成形体。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、加硫剤や加硫促進剤を使用しなくても、柔軟性、引張特性、及び耐熱老化性に優れ、また浸漬成形性良好なクロロプレン系ブロック共重合体ラテックスを用いた浸漬成形体が提供される。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。なお、本明細書及び特許請求の範囲において、「A~B」という記載は、A以上でありB以下であるという意味である。

【0013】

<クロロプレン系ブロック共重合体ラテックス>

クロロプレン系ブロック共重合体ラテックスは、重合体ブロック(A)5~30質量%と、クロロプレン単量体単位を含むクロロプレン系重合体ブロック(B)70~95質量%を含むクロロプレン系ブロック共重合体を含むものである。

【0014】

[重合体ブロック(A)]

重合体ブロック(A)は、単独重合時にガラス転移温度が80以上の重合体を得られる単量体由来の重合体ブロックである。このような単量体を用いることで、得られる浸漬成形被膜の切断時引張強さ、耐熱老化性が向上する。好ましくはガラス転移温度が85以上の重合体を得られる単量体を用いるとよい。浸漬成形性の観点からは、ガラス転移温度が150以下の重合体を得られる単量体であれば好ましく、特に好ましくは120以下の重合体を得られる単量体である。ガラス転移温度は、例えば、80、85、90、95、100、105、110、120、130、140、150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。なお、本明細書においてガラス転移温度とは、JIS K 7121に準拠して測定した補外ガラス転移終了温度(T_{eg})である。重合体ブロック(A)が、単量体(A)を重合することで得られる重合体ブロックである場合、単量体(A)は、単量体Aを単独重合して、数平均分子量10000~30000のホモポリマー(A)としたとき、該ホモポリマー(A)が、上記ガラス転移温度を有する単量体であることが好ましい。

【0015】

重合体ブロック(A)を構成する単量体単位としては、芳香族ビニル単量体単位、メタクリル酸メチル単量体単位、アクリロニトリル単量体単位が挙げられる。好ましくは芳香族ビニル単量体由来する単位が用いられ、スチレン単位が好適に用いられる。重合体ブ

10

20

30

40

50

ロック(A)は、本発明の目的を損なわない範囲において、これら単量体同士の共重合により得られる重合体ブロック、またはこれら単量体と共重合可能な単量体由来する単位からなる重合体ブロックであっても構わない。

【0016】

重合体ブロック(A)の数平均分子量は、得られる浸漬成形被膜の引張特性、耐熱老化性、成形性の観点から、10,000以上であることが好ましい。重合体ブロック(A)の数平均分子量は、例えば、10000、15000、20000、25000、30000とすることができ、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。なお、本明細書において、数平均分子量及び重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)にて測定されるポリスチレン換算の値であり、以下記載の測定条件における測定値である。

装置名：HLC-8320(東ソー社製)

カラム：TSKgel GMHHR-Hを3本直列 温度：40

検出：示差屈折率

溶媒：テトラヒドロフラン

検量線：標準ポリスチレン(PS)を用いて作製した。

【0017】

重合体ブロック(A)の分子量分布は、成形性の観点から、2.0以下であることが好ましい。重合体ブロック(A)の分子量分布は、例えば、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0とすることができ、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。

【0018】

[クロロプレン系重合体ブロック(B)]

クロロプレン系重合体ブロック(B)は、クロロプレン単量体(2-クロロ-1,3-ブタジエン)単位を含み、クロロプレン単量体単位を主体とする。クロロプレン系重合体ブロック(B)は多官能性単量体単位を含んでいても構わない。なお、本発明の目的を損なわない範囲において、クロロプレン系重合体ブロック(B)は、クロロプレン単量体単位と、多官能性単量体単位と、これらと共重合可能な単量体由来する単位からなる重合体ブロックであっても構わない。クロロプレン系重合体ブロック(B)は、クロロプレン系重合体ブロック(B)を100質量%としたとき、クロロプレン単量体由来の構造単位を90質量%以上含むことが好ましい。

【0019】

クロロプレン系重合体ブロック(B)中の各構造単位の含有量は、特に限定するものではないが、好ましくはクロロプレン単量体単位90~99.95質量%、多官能性単量体単位0.05~10質量%である。クロロプレン系重合体ブロック(B)中の多官能性単量体単位の含有量は、例えば、0.05、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00、7.00、8.00、9.00、10.00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】

[多官能性単量体]

多官能性単量体は、得られる浸漬成形被膜の引張特性や耐熱老化性を向上させるために用いるものである。多官能性単量体は、分子中にラジカル性重合基を2個以上有する化合物である。得られる浸漬成形被膜の柔軟性、及び切断時引張強さ、及び浸漬成形性の観点から、化学式(1)で表される単量体、芳香族ポリエン単量体が好適に用いられる。化学式(1)で表される単量体としては、1.9-ノナンジオールジメタクリレート、1.9-ノナンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1.6-ヘキサジオールジメタクリレート、1.6-ヘキサジオールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリ

10

20

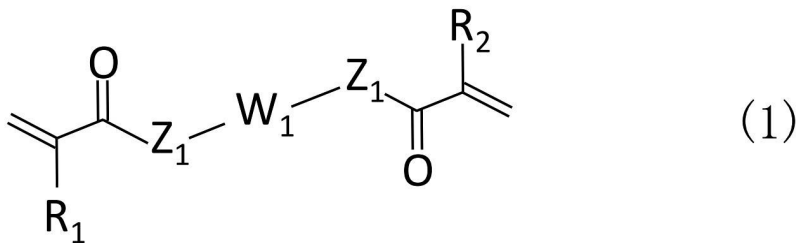
30

40

50

コールドジアクリレートが特に好適に用いられる。芳香族ポリエン単量体としては、10以上30以下の炭素数を持ち、複数の二重結合（ビニル基）と単数又は複数の芳香族基を有した芳香族ポリエンであり、例えば、o-ジビニルベンゼン、p-ジビニルベンゼン、m-ジビニルベンゼン、1,4-ジビニルナフタレン、3,4-ジビニルナフタレン、2,6-ジビニルナフタレン、1,2-ジビニル-3,4-ジメチルベンゼン、1,3-ジビニル-4,5,8-トリブチルナフタレン等、芳香族ポリエン単量体に由来する単位が挙げられ、好ましくはオルトジビニルベンゼン単位、パラジビニルベンゼン単位及びメタジビニルベンゼン単位のいずれか1種又は2種以上の混合物が好適に用いられる。

【化1】



(式中、R₁及びR₂は水素、塩素、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、メルカプト基又は置換もしくは無置換のヘテロシクリル基を表す。W₁は飽和もしくは不飽和炭化水素基、又は飽和もしくは不飽和環状炭化水素基、又はヘテロ原子を含む飽和もしくは不飽和炭化水素基、又はヘテロ原子を含む飽和、もしくは不飽和炭化水素基、をそれぞれ1つ以上含む構造を表す。Z₁は酸素、窒素、硫黄を表す。)

【0021】

クロロプレン系ブロック共重合体の各構造単位の含有量は、重合体ブロック(A)5~30質量%、クロロプレン系重合体ブロック(B)70~95質量%であり、好ましくは重合体ブロック(A)5~15質量%、クロロプレン系重合体ブロック(B)85~95質量%である。重合体ブロック(A)が5質量%以上である場合に、得られる浸漬成形被膜の切断時引張強さ、耐熱老化性、及び浸漬成形性が向上する。重合体ブロック(A)が30質量%以下である場合に、得られる浸漬成形被膜の柔軟性が向上する。重合体ブロック(A)は好ましくは15質量%以下である。クロロプレン系重合体ブロック(B)が70質量%以上である場合に、得られる浸漬成形被膜の柔軟性が向上する。クロロプレン系重合体ブロック(B)は、好ましくは85質量%以上である。クロロプレン系重合体ブロック(B)が95質量%以下である場合に、得られる浸漬成形被膜の切断時引張強さ、及び浸漬成形性が向上する。クロロプレン系ブロック共重合体を100質量%としたとき、クロロプレン系ブロック共重合体に含まれる重合体ブロック(A)の含有率は、例えば、5、10、15、20、25、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。

本発明の一実施形態に係るクロロプレン系ブロック共重合体は、重合体ブロック(A)及び重合体ブロック(B)からなるものとすることができ、他の重合体ブロックを含まないものとすることができる。クロロプレン系ブロック共重合体は、重合体ブロック(A)-重合体ブロック(B)のジブロック共重合体とすることができる。

【0022】

クロロプレン系ブロック共重合体の重量平均分子量は、特に制限はないが、浸漬成形性の観点から、好ましくは5~60万であり、特に好ましくは10~50万である。

【0023】

[浸漬成形体]

本実施形態の浸漬成形体は、前述したクロロプレン系ブロック共重合体ラテックスを浸漬成形したものであり、モジュラスが低く柔軟かつ切断時引張強さや切断時伸びなどの機械的特性に優れ、また耐熱老化性や浸漬成形性にも優れている。当該浸漬成形体として

10

20

30

40

50

は、手袋、風船、及びカテーテルが好適である。本発明の一実施形態に係る浸漬成形体は、上記したクロロプレン系ブロック共重合体ラテックスを含む、クロロプレン系ブロック共重合体ラテックス組成物を成形することによって得ることもできる。なお、本発明の一実施形態に係る浸漬成形体は、一例として、実施例に記載の方法で得ることができる。

【0024】

本実施形態の浸漬成形体を製造する際の成型方法としては、例えば凝固液浸漬法が挙げられるが、これに限定されるものではなく、常法に従って成形すれば良い。

【0025】

本実施形態の浸漬成形体は、130 で30分間熱処理した後にJIS K 6251に準拠して測定した切断時引張強さが17MPa以上であり、加硫剤及び加硫促進剤を含まない未加硫浸漬成形体を与えうる。当該未加硫浸漬成形体は、柔軟性を備え、加硫剤及び加硫促進剤を含まずとも十分な機械的強度を発揮する。切断時引張強さは、18MPa以上であることがより好ましく、19MPa以上であることがさらにより好ましく、20MPa以上であることがさらにより好ましい。上限は特に制限されないが、例えば、30MPa以下である。本実施形態の浸漬成形体は、30 で30分間熱処理した後、さらに、100 、22時間の条件で熱老化試験を行った後にJIS K 6251に準拠して測定した切断時引張強さが、17MPa以上であることが好ましく、18MPa以上であることがより好ましく、19MPa以上であることがさらにより好ましく、20MPa以上であることがさらにより好ましい。上限は特に制限されないが、例えば、30MPa以下である。

【0026】

また、本実施形態の浸漬成形体は、130 で30分間熱処理した後にJIS K 6251に準拠して測定した切断時伸びが900%以上であることが好ましく、905%以上であることがより好ましく、910%以上であることがさらにより好ましい。上限は特に制限されないが、例えば、1300%以下である。本実施形態の浸漬成形体は、30 で30分間熱処理した後、さらに、100 、22時間の条件で熱老化試験を行った後にJIS K 6251に準拠して測定した切断時伸びが900%以上であることが好ましく、905%以上であることがより好ましく、910%以上であることがさらにより好ましい。上限は特に制限されないが、例えば、1300%以下である。

【0027】

本実施形態の浸漬成形体は、130 で30分間熱処理した後にJIS K 6251に準拠して測定した500%伸長時モジュラスが、3.0MPa以下であることが好ましく、2.9MPa以下であることがより好ましく、2.8MPa以下であることがさらにより好ましい。下限は特に制限されないが、例えば、1.0MPa以上である。本実施形態の浸漬成形体は、30 で30分間熱処理した後、さらに、100 、22時間の条件で熱老化試験を行った後に、JIS K 6251に準拠して測定した500%伸長時モジュラスが3.0MPa以下であることが好ましく、2.9MPa以下であることがより好ましく、2.8MPa以下であることがさらにより好ましい。下限は特に制限されないが、例えば、1.0MPa以上である。

なお、上記浸漬成形体は、実施例に記載の方法で得ることができ、浸漬成形体は、成形に際し、加硫剤及び加硫促進剤を用いないものとする。

【0028】

浸漬成形体の切断時引張強さ、切断時伸び、500%伸長時モジュラスを調整するには、クロロプレン系重合体ブロック(B)に含める多官能性単量体単位の含有量を調整したり、クロロプレン系ブロック共重合体中の当該クロロプレン系重合体ブロック(B)の含有量を調整したり、後述のRAFT剤の存在下で重合することにより導入される官能基の種類や量を調整したりすればよい。

【0029】

本実施形態の浸漬成形体は、加硫剤又は加硫促進剤を含んでもよい。本発明の一実施形態に係る浸漬成形体が加硫剤及び/又は加硫促進剤を含む場合、該浸漬成形体を100質

10

20

30

40

50

量%としたとき、加硫剤及び加硫促進剤の合計含有率を5質量%以下とすることができ、1質量%以下とすることがより好ましく、0.1質量%とすることがより好ましい。しかしながら、上記未加硫浸漬成形体は、加硫剤及び加硫促進剤を含まずとも、十分な機械的強度を有しているため、アレルギーの低減及びコストダウンの観点から、加硫剤及び加硫促進剤を含まないものが好ましい。

【0030】

加硫剤としては、例えば、硫黄、酸化亜鉛、酸化マグネシウム等が挙げられる。

【0031】

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。

10

【0032】

クロロプレン系共重合体ラテックスの加硫に一般的に用いられる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、これらは単独で又は必要に応じ2種以上組み合わせて用いられる。

【0033】

本実施形態の浸漬成形体は、加硫剤及び加硫促進剤の有無を問わず優れた機械的特性を発揮するが、アレルギー低減及びコストダウンの観点からは、加硫剤及び加硫促進剤を含まないものが好ましい。

20

【0034】

本実施形態の浸漬成形体に添加する老化防止剤として、通常のコム用途に使用されている、ラジカルを捕捉して自動酸化を防止する一次老化防止剤と、ハイドロパーオキシドを無害化する二次老化防止剤を添加することができる。それらの老化防止剤はラテックス組成物中のコム成分100質量部に対して、それぞれ0.1質量部以上10質量部以下の割合で添加することができ、好ましくは2質量部以上5質量部以下の範囲である。これらの老化防止剤は単独使用のみならず2種以上を併用することも可能である。なお、一次老化防止剤の例としては、フェノール系老化防止剤、アミン系老化防止剤、アクリレート系老化防止剤、イミダゾール系老化防止剤、カルバミン酸金属塩、ワックスを挙げることができる。また、二次老化防止剤として、リン系老化防止剤、硫黄系老化防止剤、イミダゾール系老化防止剤などを挙げることができる。老化防止剤の例として特に限定するものではないが、N-フェニル-1-ナフチルアミン、アルキル化ジフェニルアミン、オクチル化ジフェニルアミン、4,4'-ビス(, -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、p-(p-トルエンスルホニルアミド)ジフェニルアミン、N,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-(1,3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)-p-フェニレンジアミン、1,1,3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ブタン、4,4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2-チオビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、7-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)プロピオネート、テトラキス-[メチレン-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、ペンタエリスリトール-テトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,4-ビス(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、トリス-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、2,2-チオ-ジエチレンビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル

30

40

50

）プロピオネート]、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ)-ヒドロシナアミド、2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-o-クレゾール、3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル-ホスホネート-ジエチルエステル、テトラキス[メチレン(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメイト)]メタン、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸エステル及び3, 9-ビス[2-{3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、トリス(ノニル・フェニル)フォスファイト、トリス(混合モノ-及びジ-ノニルフェニル)フォスファイト、ジフェニル・モノ(2-エチルヘキシル)フォスファイト、ジフェニル・モノトリデシル・フォスファイト、ジフェニル・イソデシル・フォスファイト、ジフェニル・イソオクチル・フォスファイト、ジフェニル・ノニルフェニル・フォスファイト、トリフェニルフォスファイト、トリス(トリデシル)フォスファイト、トリイソデシルフォスファイト、トリス(2-エチルヘキシル)フォスファイト、トリス(2, 4-ジ-t-ブチルフェニル)フォスファイト、テトラフェニルジプロピレングリコール・ジフォスファイト、テトラフェニルテトラ(トリデシル)ペンタエリスリトールテトラフォスファイト、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ジ-トリデシルフォスファイト-5-t-ブチルフェニル)ブタン、4, 4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-t-ブチル-ジ-トリデシルフォスファイト)、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ-t-ブチルフェノール)フルオロフォスファイト、4, 4'-イソプロピリデン-ジフェノールアルキル(C12~C15)フォスファイト、環状ネオペンタンテトライルビス(2, 4-ジ-t-ブチルフェニルフォスファイト)、環状ネオペンタンテトライルビス(2, 6-ジ-t-ブチル-4-フェニルフォスファイト)、環状ネオペンタンテトライルビス(ノニルフェニルフォスファイト)、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジフォスファイト、ジブチルハイドロゲンフォスファイト、ジステアрилペンタエリスリトール・ジフォスファイト及び水添ビスフェノールAペンタエリスリトールフォスファイトポリマー、2-メルカプトベンゾイミダゾール、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などが挙げられる。

【0035】

[クロロpren系ブロック共重合体ラテックスの製造方法]

本発明に係るクロロpren系ブロック共重合体ラテックスの製造方法について説明する。製造方法は、所望のクロロpren系ブロック共重合体ラテックスが得られれば特に限定されないが、重合体ブロック(A)を合成する重合工程1の後に、クロロpren系重合体ブロック(B)を合成する重合工程2からなる二段階の重合工程を経てクロロpren系ブロック共重合体ラテックスを得る製造方法により得ることが可能である。

【0036】

(重合工程1)

重合工程1について具体的に説明する。重合工程1では、重合体ブロック(A)を構成する単量体をリビングラジカル重合して重合体ブロック(A)を合成する。上記したように、ここで得られる重合体ブロック(A)は、上記したガラス転移温度を有することが好ましい。重合で用いる乳化剤としては、特に限定されるものではないが、安定性の観点からアニオン系又はノニオン系の乳化剤が好ましい。特に得られるクロロpren系ブロック共重合体ラテックスを用いた浸漬成形体に適度な強度を持たせて過度の収縮及び破損を防ぐことができるという理由から、ロジン酸アルカリ金属塩を使用することが好ましい。乳化剤の濃度は、重合反応を効率的に行う観点から、重合体ブロック(A)を構成する単量体100質量%に対して、5~50質量%であることが好ましい。ラジカル重合開始剤としては、公知のラジカル重合開始剤を用いることができ、例えば過硫酸カリウム、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、アゾ系化合物などを用いることができる。純水の添加量は、重合体ブロック(A)を構成する単量体100質量%に対して、100~300質量%が好ましい。純水の添加量が300質量%以下である場合に、得られる浸漬成形被膜の切断時引張強さが向上する。重合温度は、単量体の種類に応じて適宜決定すればよいが、10~

10

20

30

40

50

100 が好ましく、20～80 が特に好ましい。

【0037】

(重合工程2)

重合工程2では、上記重合工程1のリビングラジカル重合で得られた重合体ブロック(A)を含むラテックスに対して、純水、乳化剤、クロロプレン単量体、及び多官能性単量体を添加して重合することでクロロプレン系ブロック共重合体ラテックスを得る。クロロプレン単量体は、一括添加でも分添でも構わない。重合工程2の重合温度は、重合制御のしやすさの観点から10～50であることが好ましい。重合反応は重合停止剤を加えることにより停止させる。重合停止剤としては、例えばチオジフェニルアミン、4-第3ブチルカテコール、2,2'-メチレンビス-4-メチル-6-第3-ブチルフェノール等がある。重合終了後の未反応単量体は、常法の減圧蒸留等の方法で除去することができる。

10

【0038】

重合工程2で得られたクロロプレン系ブロック共重合体ラテックスには、本発明の目的を損なわない範囲で、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。

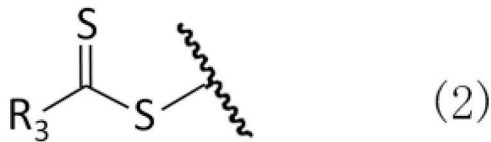
【0039】

クロロプレン系ブロック共重合体は、下記化学式(2)又は化学式(3)で表される構造の官能基を有することが好ましい。

【0040】

【化2】

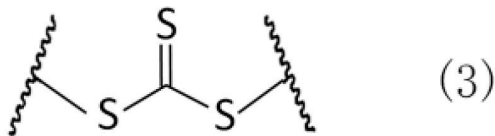
20



(化学式(2)中、R3は水素、塩素、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、メルカプト基又は置換もしくは無置換のヘテロシクリル基を表す。)

30

【化3】



40

【0041】

上記化学式(2)、又は化学式(3)で表される末端構造は、公知のRAFT剤の存在下で重合を行うことで、ブロック共重合体に導入される。上記化学式(2)で表される構造を導く化合物は特に限定されるものではなく一般的な化合物を使用することができ、例えばジチオカルバメート類、ジチオエステル類が挙げられる。具体的にはベンジル1-ピロールカルボジチオエート(慣用名:ベンジル1-ピロールジチオカルバメート)、ベンジルフェニルカルボジチオエート、1-ベンジル-N,Nジメチル-4-アミノジチオベンゾエート、1-ベンジル-4-メトキシジチオベンゾエート、1-フェニルエチルイミダゾールカルボジチオエート(慣用名:1-フェニルエチルイミダゾールジチオカルバメート)、ベンジル-1-(2-ピロリジノン)カルボジチオエート(慣用名:ベンジル

50

- 1 - (2 - ピロリジノン) ジチオカルバメート)、ベンジルフタルイミジルカルボジチオエート、(慣用名: ベンジルフタルイミジルジチオカルバメート)、2 - シアノプロブ - 2 - イル - 1 - ピロールカルボジチオエート、(慣用名: 2 - シアノプロブ - 2 - イル - 1 - ピロールジチオカルバメート)、2 - シアノプト - 2 - イル - 1 - ピロールカルボジチオエート、(慣用名: 2 - シアノプト - 2 - イル - 1 - ピロールジチオカルバメート)、ベンジル - 1 - イミダゾールカルボジチオエート、(慣用名: ベンジル - 1 - イミダゾールジチオカルバメート)、2 - シアノプロブ - 2 - イル - N, N - ジメチルジチオカルバメート、ベンジル - N, N - ジエチルジチオカルバメート、シアノメチル - 1 - (2 - ピロリドン) ジチオカルバメート、2 - (エトキシカルボニルベンジル) プロブ - 2 - イル - N, N - ジエチルジチオカルバメート、1 - フェニルエチルジチオベンゾエート、2 - フェニルプロブ - 2 - イルジチオベンゾエート、1 - 酢酸 - 1 - イル - エチルジチオベンゾエート、1 - (4 - メトキシフェニル) エチルジチオベンゾエート、ベンジルジチオアセテート、エトキシカルボニルメチルジチオアセテート、2 - (エトキシカルボニル) プロブ - 2 - イルジチオベンゾエート、2 - シアノプロブ - 2 - イルジチオベンゾエート、tert - ブチルジチオベンゾエート、2, 4, 4 - トリメチルペンタ - 2 - イルジチオベンゾエート、2 - (4 - クロロフェニル) - プロブ - 2 - イルジチオベンゾエート、3 - ビニルベンジルジチオベンゾエート、4 - ビニルベンジルジチオベンゾエート、ベンジルジエトキシホスフィニルジチオフォルマート、tert - ブチルトリチオペルベンゾエート、2 - フェニルプロブ - 2 - イル - 4 - クロロジチオベンゾエート、ナフタレン - 1 - カルボン酸 - 1 - メチル - 1 - フェニル - エチルエステル、4 - シアノ - 4 - メチル - 4 - チオベンジルスルファニル酪酸、ジベンジルテトラチオテレフタラート、カルボキシメチルジチオベンゾエート、ジチオベンゾエート末端基を持つポリ(酸化エチレン)、4 - シアノ - 4 - メチル - 4 - チオベンジルスルファニル酪酸末端基を持つポリ(酸化エチレン)、2 - [(2 - フェニルエタンチオイル) スルファニル] プロパン酸、2 - [(2 - フェニルエタンチオイル) スルファニル] コハク酸、3, 5 - ジメチル - 1 H - ピラゾール - 1 - カルボジチオエートカリウム、シアノメチル - 3, 5 - ジメチル - 1 H - ピラゾール - 1 - カルボジチオエート、シアノメチルメチル - (フェニル) ジチオカルバメート、ベンジル - 4 - クロロジチオベンゾエート、フェニルメチル - 4 - クロロジチオベンゾエート、4 - ニトロベンジル - 4 - クロロジチオベンゾエート、フェニルプロブ - 2 - イル - 4 - クロロジチオベンゾエート、1 - シアノ - 1 - メチルエチル - 4 - クロロジチオベンゾエート、3 - クロロ - 2 - ブテニル - 4 - クロロジチオベンゾエート、2 - クロロ - 2 - ブテニルジチオベンゾエート、ベンジルジチオアセテート、3 - クロロ - 2 - ブテニル - 1 H - ピロール - 1 - ジチオカルボン酸、2 - シアノブタン - 2 - イル 4 - クロロ - 3, 5 - ジメチル - 1 H - ピラゾール - 1 - カルボジチオエート、シアノメチルメチル(フェニル) カルバモジチオエートが挙げられる。これらのなかでも特に好ましくは、ベンジル 1 - ピロールカルボジチオエート、ベンジルフェニルカルボジチオエートが用いられる。上記化学式(3) で表される構造を導く化合物は、特に限定されるものではなく一般的な化合物を使用することができ、例えば、2 - シアノ - 2 - プロピルドデシルトリチオカルボナート、ジベンジルトリチオカルボナート、ブチルベンジルトリチオカルボナート、2 - [[(ブチルチオ) チオキソメチル] チオ] プロピオン酸、2 - [[(ドデシルチオ) チオキソメチル] チオ] プロピオン酸、2 - [[(ブチルチオ) チオキソメチル] チオ] コハク酸、2 - [[(ドデシルチオ) チオキソメチル] チオ] コハク酸、2 - [[(ドデシルチオ) チオキソメチル] チオ] - 2 - メチルプロピオン酸、2, 2 - [カルボノチオイルビス(チオ)] ビス[2 - メチルプロピオン酸]、2 - アミノ - 1 - メチル - 2 - オキソエチルブチルトリチオカルボナート、ベンジル 2 - [(2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 1 - メチル - 2 - オキソエチルトリチオカルボナート、3 - [[[(tert - ブチル) チオ] チオキソメチル] チオ] プロピオン酸、シアノメチルドデシルトリチオカルボナート、ジエチルアミノベンジルトリチオカルボナート、ジブチルアミノベンジルトリチオカルボナートなどのトリチオカルボナート類が挙げられる。これらのなかでも特に好ましくは、ジベンジルトリチオカルボナート、ブチルベンジルトリチオカルボナ

10

20

30

40

50

ートが用いられる。

【実施例】

【0042】

以下、実施例及び比較例をあげて本発明を説明するが、これらは何れも例示的なものであって本発明の内容を限定するものではない。

【0043】

(実施例1)

(重合工程1)重合体ブロック(A-1)の合成

容量10L、攪拌機及び加熱冷却用ジャケット付のオートクレーブを用いて重合を行った。純水4666g、不均化ロジン酸カリウム(ハリマ化成社製)224g、水酸化カリウム36.4g、 α -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(花王社製、商品名:デモールN)18.7g、スチレン単量体350g、ブチルベンジルトリチオカルボナート6.07gを仕込み、内温80℃にし窒素気流下にて200rpmで攪拌した。重合開始剤として2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]2塩化水素(富士フィルム和光純薬社製、商品名:VA-044)3.82gを添加して重合を開始した。物性測定のために、得られたラテックスを20mlサンプリングし、残りのラテックスは重合工程2に使用した。

10

【0044】

サンプリングしたラテックスは、多量のメタノールに混合することで樹脂分を析出させ、濾過、乾燥して重合体ブロック(A-1)のサンプルを得た。得られたサンプルより重合体ブロック(A)の数平均分子量、分子量分布、及びガラス転移温度を分析により求めた。分析結果を表1に示す。なお、「数平均分子量」、「分子量分布」、「ガラス転移温度」の測定方法については後述する。

20

【0045】

(重合工程2)クロロプレン系重合体ブロック(B-1)の合成

重合工程1の後、内温が45℃まで下がったところで、クロロプレン単量体4480g、及び1.9-ノナンジオールジメタクリレート91.4gを2時間かけてゆっくり添加し重合を行った。クロロプレン単量体の重合率80%となった時点で重合停止剤であるN,N-ジエチルヒドロキシルアミンの10重量%水溶液を添加することで重合を停止させ、減圧蒸留により未反応のクロロプレン単量体を除去した。物性測定のために、得られたラテックスを20mlサンプリングし、残りのラテックスを用いて評価用のフィルム作製を行った。

30

【0046】

サンプリングしたラテックスは、多量のメタノールに混合することで樹脂分を析出させ、濾過、乾燥してクロロプレン系ブロック共重合体のサンプルを得た。得られたサンプルよりクロロプレン系ブロック共重合体の重合体ブロック(A-1)とクロロプレン系重合体ブロック(B-1)の含有量(質量%)を分析により求めた。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。

【0047】

(実施例2)

(重合工程1)重合体ブロック(A-2)の合成

容量10L、攪拌機及び加熱冷却用ジャケット付のオートクレーブを用いて重合を行った。純水3333g、不均化ロジン酸カリウム(ハリマ化成社製)160g、水酸化カリウム26.0g、 α -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(花王社製、商品名:デモールN)13.3g、スチレン単量体250g、ブチルベンジルトリチオカルボナート4.33gを仕込み、内温80℃にし窒素気流下にて200rpmで攪拌した。重合開始剤として2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]2塩化水素(富士フィルム和光純薬社製、商品名:VA-044)2.73g添加して重合を開始した。物性測定のために、得られたラテックスを20mlサンプリングし、残りのラテックスは重合工程2に使用した。重合体ブロック(A-2)の数平均分子量、分

40

50

子量分布、及びガラス転移温度を実施例 1 と同様に分析により求めた。分析結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 8 】

(重合工程 2) クロロブレン系重合体ブロック (B - 2) の合成

重合工程 1 の後、内温が 45 まで下がったところで、クロロブレン単量体 5 5 8 4 g、及び 1 . 9 - ノナンジオールジメタクリレート 1 1 4 . 0 g を 2 時間かけてゆっくり添加し重合を行った。クロロブレン単量体の重合率 8 0 % となった時点で重合停止剤である N , N - ジエチルヒドロキシルアミンの 1 0 重量 % 水溶液を添加することで重合を停止させ、減圧蒸留により未反応のクロロブレン単量体を除去した。物性測定のために、得られたラテックスを 2 0 m l サンプルングし、残りのラテックスを用いて評価用のフィルム作製を行った。クロロブレン系ブロック共重合体の重合体ブロック (A - 2) とクロロブレン系重合体ブロック (B - 2) の含有量 (質量 %) を実施例 1 と同様に分析により求めた。分析結果を表 1 に示す。

10

【 0 0 4 9 】

(実施例 3)

(重合工程 1) 重合体ブロック (A - 3) の合成

容量 1 0 L、攪拌機及び加熱冷却用ジャケット付のオートクレーブを用いて重合を行った。純水 5 7 3 3 g、不均化ロジン酸カリウム (ハリマ化成社製) 2 7 5 g、水酸化カリウム 4 4 . 7 g、 - 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 (花王社製、商品名: デモール N) 2 2 . 9 g、スチレン単量体 4 3 0 g、ブチルベンジルトリチオカルボナート 7 . 4 5 g を仕込み、内温 8 0 にし窒素気流下にて 2 0 0 r p m で攪拌した。重合開始剤として 2 , 2' - アゾビス [2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル) プロパン] 2 塩化水素 (富士フィルム和光純薬社製、商品名: V A - 0 4 4) 4 . 6 9 g 添加して重合を開始した。物性測定のために、得られたラテックスを 2 0 m l サンプルングし、残りのラテックスは重合工程 2 に使用した。重合体ブロック (A - 3) の数平均分子量、分子量分布、及びガラス転移温度を実施例 1 と同様に分析により求めた。分析結果を表 1 に示す。

20

【 0 0 5 0 】

(重合工程 2) クロロブレン系重合体ブロック (B - 3) の合成

重合工程 1 の後、内温が 4 5 まで下がったところで、クロロブレン単量体 3 0 9 4 g、及び 1 . 9 - ノナンジオールジメタクリレート 6 3 . 1 g を 2 時間かけてゆっくり添加し重合を行った。クロロブレン単量体の重合率 8 0 % となった時点で重合停止剤である N , N - ジエチルヒドロキシルアミンの 1 0 重量 % 水溶液を添加することで重合を停止させ、減圧蒸留により未反応のクロロブレン単量体を除去した。物性測定のために、得られたラテックスを 2 0 m l サンプルングし、残りのラテックスを用いて評価用のフィルム作製を行った。クロロブレン系ブロック共重合体の重合体ブロック (A - 3) とクロロブレン系重合体ブロック (B - 3) の含有量 (質量 %) を実施例 1 と同様に分析により求めた。分析結果を表 1 に示す。

30

【 0 0 5 1 】

(実施例 4)

(重合工程 1) 重合体ブロック (A - 4) の合成

容量 1 0 L、攪拌機及び加熱冷却用ジャケット付のオートクレーブを用いて重合を行った。純水 4 6 6 6 g、不均化ロジン酸カリウム (ハリマ化成社製) 2 2 4 g、水酸化カリウム 3 6 . 4 g、 - 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 (花王社製、商品名: デモール N) 1 8 . 7 g、スチレン単量体 3 5 0 g、ブチルベンジルトリチオカルボナート 6 . 0 7 g を仕込み、内温 8 0 にし窒素気流下にて 2 0 0 r p m で攪拌した。重合開始剤として 2 , 2' - アゾビス [2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル) プロパン] 2 塩化水素 (富士フィルム和光純薬社製、商品名: V A - 0 4 4) 3 . 8 2 g 添加して重合を開始した。物性測定のために、得られたラテックスを 2 0 m l サンプルングし、残りのラテックスは重合工程 2 に使用した。重合体ブロック (A - 4) の数平均分子量、分

40

50

子量分布、及びガラス転移温度を実施例 1 と同様に分析により求めた。分析結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 2 】

(重合工程 2) クロロブレン系重合体ブロック (B - 4) の合成

重合工程 1 の後、内温が 45 まで下がったところで、クロロブレン単量体 4 4 8 0 g、及び 1 . 9 - ノナンジオールジアクリレート 9 1 . 4 g を 2 時間かけてゆっくり添加し重合を行った。クロロブレン単量体の重合率 8 0 % となった時点で重合停止剤である N , N - ジエチルヒドロキシルアミンの 1 0 重量 % 水溶液を添加することで重合を停止させ、減圧蒸留により未反応のクロロブレン単量体を除去した。物性測定のために、得られたラテックスを 2 0 m l サンプルングし、残りのラテックスを用いて評価用のフィルム作製を行った。クロロブレン系ブロック共重合体の重合体ブロック (A - 4) とクロロブレン系重合体ブロック (B - 4) の含有量 (質量 %) を実施例 1 と同様に分析により求めた。分析結果を表 1 に示す。

10

【 0 0 5 3 】

(実施例 5)

(重合工程 1) 重合体ブロック (A - 5) の合成

容量 1 0 L、攪拌機及び加熱冷却用ジャケット付のオートクレーブを用いて重合を行った。純水 4 6 6 6 g、不均化ロジン酸カリウム (ハリマ化成社製) 2 2 4 g、水酸化カリウム 3 6 . 4 g、 - 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 (花王社製、商品名 : デモール N) 1 8 . 7 g、スチレン単量体 3 5 0 g、ブチルベンジルトリチオカルボナート 6 . 0 7 g を仕込み、内温 8 0 にし窒素気流下にて 2 0 0 r p m で攪拌した。重合開始剤として 2 , 2' - アゾビス [2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル) プロパン] 2 塩化水素 (富士フィルム和光純薬社製、商品名 : V A - 0 4 4) 3 . 8 2 g 添加して重合を開始した。物性測定のために、得られたラテックスを 2 0 m l サンプルングし、残りのラテックスは重合工程 2 に使用した。重合体ブロック (A - 5) の数平均分子量、分子量分布、及びガラス転移温度を実施例 1 と同様に分析により求めた。分析結果を表 1 に示す。

20

【 0 0 5 4 】

(重合工程 2) クロロブレン系重合体ブロック (B - 5) の合成

重合工程 1 の後、内温が 45 まで下がったところで、クロロブレン単量体 4 4 8 0 g、及びエチレングリコールジアクリレートであるライトエステル E G (共栄社化学社製) 9 1 . 4 g を 2 時間かけてゆっくり添加し重合を行った。クロロブレン単量体の重合率 8 0 % となった時点で重合停止剤である N , N - ジエチルヒドロキシルアミンの 1 0 重量 % 水溶液を添加することで重合を停止させ、減圧蒸留により未反応のクロロブレン単量体を除去した。物性測定のために、得られたラテックスを 2 0 m l サンプルングし、残りのラテックスを用いて評価用のフィルム作製を行った。クロロブレン系ブロック共重合体の重合体ブロック (A - 5) とクロロブレン系重合体ブロック (B - 5) の含有量 (質量 %) を実施例 1 と同様に分析により求めた。分析結果を表 1 に示す。

30

【 0 0 5 5 】

(実施例 6)

(重合工程 1) 重合体ブロック (A - 6) の合成

容量 1 0 L、攪拌機及び加熱冷却用ジャケット付のオートクレーブを用いて重合を行った。純水 4 6 6 6 g、不均化ロジン酸カリウム (ハリマ化成社製) 2 2 4 g、水酸化カリウム 3 6 . 4 g、 - 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 (花王社製、商品名 : デモール N) 1 8 . 7 g、スチレン単量体 3 5 0 g、ブチルベンジルトリチオカルボナート 6 . 0 7 g を仕込み、内温 8 0 にし窒素気流下にて 2 0 0 r p m で攪拌した。重合開始剤として 2 , 2' - アゾビス [2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル) プロパン] 2 塩化水素 (富士フィルム和光純薬社製、商品名 : V A - 0 4 4) 3 . 8 2 g 添加して重合を開始した。物性測定のために、得られたラテックスを 2 0 m l サンプルングし、残りのラテックスは重合工程 2 に使用した。重合体ブロック (A - 6) の数平均分子量、分

40

50

子量分布、及びガラス転移温度を実施例 1 と同様に分析により求めた。分析結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 6 】

(重合工程 2) クロロブレン系重合体ブロック (B - 6) の合成

重合工程 1 の後、内温が 4 5 まで下がったところで、クロロブレン単量体 4 4 8 0 g、及びジビニルベンゼン 9 3 . 3 g を 2 時間かけてゆっくり添加し重合を行った。クロロブレン単量体の重合率 8 0 % となった時点で重合停止剤である N , N - ジエチルヒドロキシルアミンの 1 0 重量 % 水溶液を添加することで重合を停止させ、減圧蒸留により未反応のクロロブレン単量体を除去した。物性測定のために、得られたラテックスを 2 0 m l サンプルングし、残りのラテックスを用いて評価用のフィルム作製を行った。クロロブレン系ブロック共重合体の重合体ブロック (A - 6) とクロロブレン系重合体ブロック (B - 6) の含有量 (質量 %) を実施例 1 と同様に分析により求めた。分析結果を表 1 に示す。

10

【 0 0 5 7 】

(実施例 7)

(重合工程 1) 重合体ブロック (A - 7) の合成

容量 1 0 L、攪拌機及び加熱冷却用ジャケット付のオートクレーブを用いて重合を行った。純水 5 4 5 0 g、不均化ロジン酸カリウム (ハリマ化成社製) 2 6 2 g、水酸化カリウム 4 2 . 5 g、 - 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 (花王社製、商品名 : デモール N) 2 1 . 8 g、スチレン単量体 2 5 0 0 g、プチルベンジルトリチオカルボナート 4 3 . 3 g を仕込み、内温 8 0 にし窒素気流下にて 2 0 0 r p m で攪拌した。重合開始剤として 2 , 2 ' - アゾビス [2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル) プロパン] 2 塩化水素 (富士フィルム和光純薬社製、商品名 : V A - 0 4 4) 2 7 . 3 g 添加して重合を開始した。物性測定のために、得られたラテックスを 2 0 m l サンプルングし、残りのラテックスは重合工程 2 に使用した。重合体ブロック (A - 7) の数平均分子量、分子量分布、及びガラス転移温度を実施例 1 と同様に分析により求めた。分析結果を表 1 に示す。

20

【 0 0 5 8 】

(重合工程 2) クロロブレン系重合体ブロック (B - 7) の合成

容量 1 0 L、攪拌機及び加熱冷却用ジャケット付のオートクレーブを用いて重合を行った。純水 2 7 3 2 g、不均化ロジン酸カリウム (ハリマ化成社製) 1 3 1 g、水酸化カリウム 2 1 . 3 g、 - 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 (花王社製、商品名 : デモール N) 1 0 . 9 g、重合工程 1 で作製した重合体ブロック (A - 2) を含むラテックス 7 8 3 g を仕込み、内温 4 5 にし窒素気流下にて 2 0 0 r p m で攪拌した。その後クロロブレン単量体 3 0 0 0 g を 2 時間かけてゆっくり添加し重合を行った。クロロブレン単量体の重合率 8 0 % となった時点で重合停止剤である N , N - ジエチルヒドロキシルアミンの 1 0 重量 % 水溶液を添加することで重合を停止させ、減圧蒸留により未反応のクロロブレン単量体を除去した。物性測定のために、得られたラテックスを 2 0 m l サンプルングし、残りのラテックスを用いて評価用のフィルム作製を行った。クロロブレン系ブロック共重合体の重合体ブロック (A - 7) とクロロブレン系重合体ブロック (B - 7) の含有量 (質量 %) を実施例 1 と同様に分析により求めた。分析結果を表 1 に示す。

30

【 0 0 5 9 】

(実施例 8)

(重合工程 1) 重合体ブロック (A - 8) の合成

容量 1 0 L、攪拌機及び加熱冷却用ジャケット付のオートクレーブを用いて重合を行った。純水 4 6 6 6 g、不均化ロジン酸カリウム (ハリマ化成社製) 2 2 4 g、水酸化カリウム 3 6 . 4 g、 - 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 (花王社製、商品名 : デモール N) 1 8 . 7 g、スチレン単量体 3 5 0 g、プチルベンジルトリチオカルボナート 6 . 0 7 g を仕込み、内温 8 0 にし窒素気流下にて 2 0 0 r p m で攪拌した。重合開始剤として 2 , 2 ' - アゾビス [2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル) プロパン]

50

〕 2 塩化水素（富士フィルム和光純薬社製、商品名：VA - 044）3.82 g 添加して重合を開始した。物性測定のために、得られたラテックスを 20 ml サンプルングし、残りのラテックスは重合工程 2 に使用した。重合体ブロック（A - 8）の数平均分子量、分子量分布、及びガラス転移温度を実施例 1 と同様に分析により求めた。分析結果を表 1 に示す。

【0060】

（重合工程 2）クロロプレン系重合体ブロック（B - 8）の合成

重合工程 1 の後、内温が 45 まで下がったところで、クロロプレン単量体 4480 g、及びトリアリルイソシアヌレート 91.4 g を 2 時間かけてゆっくり添加し重合を行った。クロロプレン単量体の重合率 80% となった時点で重合停止剤である N, N - ジエチルヒドロキシルアミンの 10 重量% 水溶液を添加することで重合を停止させ、減圧蒸留により未反応のクロロプレン単量体を除去した。物性測定のために、得られたラテックスを 20 ml サンプルングし、残りのラテックスを用いて評価用のフィルム作製を行った。クロロプレン系ブロック共重合体の重合体ブロック（A - 8）とクロロプレン系重合体ブロック（B - 8）の含有量（質量%）を実施例 1 と同様に分析により求めた。分析結果を表 1 に示す。

10

【0061】

（実施例 9）

（重合工程 1）重合体ブロック（A - 9）の合成

容量 10 L、攪拌機及び加熱冷却用ジャケット付のオートクレーブを用いて重合を行った。純水 4666 g、不均化ロジン酸カリウム（ハリマ化成社製）224 g、水酸化カリウム 36.4 g、 α -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（花王社製、商品名：デモール N）18.7 g、スチレン単量体 350 g、ブチルベンジルトリチオカルボナート 6.07 g を仕込み、内温 80 にし窒素気流下にて 200 rpm で攪拌した。重合開始剤として 2, 2' - アゾビス[2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル)プロパン] 2 塩化水素（富士フィルム和光純薬社製、商品名：VA - 044）3.82 g 添加して重合を開始した。物性測定のために、得られたラテックスを 20 ml サンプルングし、残りのラテックスは重合工程 2 に使用した。重合体ブロック（A - 9）の数平均分子量、分子量分布、及びガラス転移温度を実施例 1 と同様に分析により求めた。分析結果を表 1 に示す。

20

30

【0062】

（重合工程 2）クロロプレン系重合体ブロック（B - 9）の合成

重合工程 1 の後、内温が 45 まで下がったところで、クロロプレン単量体 4480 g、及びヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールアクリル酸付加物（共栄社化学社製）91.4 g を 2 時間かけてゆっくり添加し重合を行った。クロロプレン単量体の重合率 80% となった時点で重合停止剤である N, N - ジエチルヒドロキシルアミンの 10 重量% 水溶液を添加することで重合を停止させ、減圧蒸留により未反応のクロロプレン単量体を除去した。物性測定のために、得られたラテックスを 20 ml サンプルングし、残りのラテックスを用いて評価用のフィルム作製を行った。クロロプレン系ブロック共重合体の重合体ブロック（A - 9）とクロロプレン系重合体ブロック（B - 9）の含有量（質量%）を実施例 1 と同様に分析により求めた。分析結果を表 1 に示す。

40

（実施例 10）

（重合工程 1）重合体ブロック（A - 10）の合成

容量 10 L、攪拌機及び加熱冷却用ジャケット付のオートクレーブを用いて重合を行った。純水 4666 g、不均化ロジン酸カリウム（ハリマ化成社製）224 g、水酸化カリウム 36.4 g、 α -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（花王社製、商品名：デモール N）18.7 g、スチレン単量体 350 g、ブチルベンジルトリチオカルボナート 6.07 g を仕込み、内温 80 にし窒素気流下にて 200 rpm で攪拌した。重合開始剤として 2, 2' - アゾビス[2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル)プロパン] 2 塩化水素（富士フィルム和光純薬社製、商品名：VA - 044）3.82 g 添加して

50

重合を開始した。物性測定のために、得られたラテックスを20mlサンプリングし、残りのラテックスは重合工程2に使用した。重合体ブロック(A-10)の数平均分子量、分子量分布、及びガラス転移温度を実施例1と同様に分析により求めた。分析結果を表1に示す。

【0063】

(重合工程2)クロロプレン系重合体ブロック(B-10)の合成

重合工程1の後、内温が45℃まで下がったところで、クロロプレン単量体4480g、及びトリメチロールプロパントリアクリレート(共栄社化学社製)91.4gを2時間かけてゆっくり添加し重合を行った。クロロプレン単量体の重合率80%となった時点で重合停止剤であるN,N-ジエチルヒドロキシルアミンの10重量%水溶液を添加することで重合を停止させ、減圧蒸留により未反応のクロロプレン単量体を除去した。物性測定のために、得られたラテックスを20mlサンプリングし、残りのラテックスを用いて評価用のフィルム作製を行った。クロロプレン系ブロック共重合体の重合体ブロック(A-10)とクロロプレン系重合体ブロック(B-10)の含有量(質量%)を実施例1と同様に分析により求めた。分析結果を表1に示す。

10

【0064】

(実施例11)

(重合工程1)重合体ブロック(A-11)の合成

容量10L、攪拌機及び加熱冷却用ジャケット付のオートクレーブを用いて重合を行った。純水6667g、不均化ロジン酸カリウム(ハリマ化成社製)320g、水酸化カリウム52.0g、*m*-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(花王社製、商品名:デモールN)26.7g、スチレン単量体500g、ブチルベンジルトリチオカルボナート6.50gを仕込み、内温80℃にし窒素気流下にて200rpmで攪拌した。重合開始剤として2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]2塩化水素(富士フィルム和光純薬社製、商品名:VA-044)4.09g添加して重合を開始した。物性測定のために、得られたラテックスを20mlサンプリングし、残りのラテックスは重合工程2に使用した。重合体ブロック(A-11)の数平均分子量、分子量分布、及びガラス転移温度を実施例1と同様に分析により求めた。分析結果を表1に示す。

20

【0065】

(重合工程2)クロロプレン系重合体ブロック(B-11)の合成

重合工程1の後、内温が45℃まで下がったところで、クロロプレン単量体1607g、及び1.9-ノナンジオールジメタクリレート32.8gを2時間かけてゆっくり添加し重合を行った。クロロプレン単量体の重合率80%となった時点で重合停止剤であるN,N-ジエチルヒドロキシルアミンの10重量%水溶液を添加することで重合を停止させ、減圧蒸留により未反応のクロロプレン単量体を除去した。物性測定のために、得られたラテックスを20mlサンプリングし、残りのラテックスを用いて評価用のフィルム作製を行った。クロロプレン系ブロック共重合体の重合体ブロック(A-11)とクロロプレン系重合体ブロック(B-11)の含有量(質量%)を実施例1と同様に分析により求めた。分析結果を表1に示す。

30

40

【0066】

(実施例12)

(重合工程1)重合体ブロック(A-12)の合成

容量10L、攪拌機及び加熱冷却用ジャケット付のオートクレーブを用いて重合を行った。純水5450g、不均化ロジン酸カリウム(ハリマ化成社製)262g、水酸化カリウム42.5g、*m*-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(花王社製、商品名:デモールN)21.8g、スチレン単量体2500g、ブチルベンジルトリチオカルボナート32.5gを仕込み、内温80℃にし窒素気流下にて200rpmで攪拌した。重合開始剤として2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]2塩化水素(富士フィルム和光純薬社製、商品名:VA-044)20.5g添加し

50

て重合を開始した。物性測定のために、得られたラテックスを20mlサンプリングし、残りのラテックスは重合工程2に使用した。重合体ブロック(A-12)の数平均分子量、分子量分布、及びガラス転移温度を実施例1と同様に分析により求めた。分析結果を表1に示す。

(重合工程2)クロロプレン系重合体ブロック(B-12)の合成

容量10L、攪拌機及び加熱冷却用ジャケット付のオートクレーブを用いて重合を行った。純水1188g、不均化ロジン酸カリウム(ハリマ化成社製)57g、水酸化カリウム9.3g、 α -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(花王社製、商品名:デモールN)4.8g、重合工程1で作製した重合体ブロック(A-12)を含むラテックス3147gを仕込み、内温45℃にし窒素気流下にて200rpmで攪拌した。その後クロロプレン単量体3000gを2時間かけてゆっくり添加し重合を行った。クロロプレン単量体の重合率80%となった時点で重合停止剤であるN,N-ジエチルヒドロキシルアミンの10重量%水溶液を添加することで重合を停止させ、減圧蒸留により未反応のクロロプレン単量体を除去した。物性測定のために、得られたラテックスを20mlサンプリングし、残りのラテックスを用いて評価用のフィルム作製を行った。クロロプレン系ブロック共重合体の重合体ブロック(A-12)とクロロプレン系重合体ブロック(B-12)の含有量(質量%)を実施例1と同様に分析により求めた。分析結果を表1に示す。

【0067】

(実施例13)

(重合工程1)重合体ブロック(A-13)の合成

容量10L、攪拌機及び加熱冷却用ジャケット付のオートクレーブを用いて重合を行った。純水4666g、不均化ロジン酸カリウム(ハリマ化成社製)224g、水酸化カリウム36.4g、 α -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(花王社製、商品名:デモールN)18.7g、メチルメタクリレート単量体350g、ブチル-2-シアノイソプロピルトリチオカルボネート4.14gを仕込み、内温80℃にし窒素気流下にて200rpmで攪拌した。重合開始剤として2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]2塩化水素(富士フィルム和光純薬社製、商品名:VA-044)2.87g添加して重合を開始した。物性測定のために、得られたラテックスを20mlサンプリングし、残りのラテックスは重合工程2に使用した。重合体ブロック(A-13)の数平均分子量、分子量分布、及びガラス転移温度を実施例1と同様に分析により求めた。分析結果を表1に示す。

【0068】

(重合工程2)クロロプレン系重合体ブロック(B-13)の合成

重合工程1の後、内温が45℃まで下がったところで、クロロプレン単量体4424g、及び1.9-ノナンジオールジメタクリレート90.3gを2時間かけてゆっくり添加し重合を行った。クロロプレン単量体の重合率80%となった時点で重合停止剤であるN,N-ジエチルヒドロキシルアミンの10重量%水溶液を添加することで重合を停止させ、減圧蒸留により未反応のクロロプレン単量体を除去した。物性測定のために、得られたラテックスを20mlサンプリングし、残りのラテックスを用いて評価用のフィルム作製を行った。クロロプレン系ブロック共重合体の重合体ブロック(A-13)とクロロプレン系重合体ブロック(B-13)の含有量(質量%)を実施例1と同様に分析により求めた。分析結果を表1に示す。

【0069】

(比較例1)

(重合工程1)重合体ブロック(A-14)の合成

容量10L、攪拌機及び加熱冷却用ジャケット付のオートクレーブを用いて重合を行った。純水3067g、不均化ロジン酸カリウム(ハリマ化成社製)147g、水酸化カリウム23.9g、 α -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(花王社製、商品名:デモールN)12.3g、スチレン単量体230g、ブチルベンジルトリチオ

10

20

30

40

50

カルボナート 3.99 g を仕込み、内温 80 にし窒素気流下にて 200 rpm で攪拌した。重合開始剤として 2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン] 2 塩化水素(富士フィルム和光純薬社製、商品名:VA-044) 2.51 g 添加して重合を開始した。物性測定のために、得られたラテックスを 20 ml サンプルングし、残りのラテックスは重合工程 2 に使用した。重合体ブロック(A-14)の数平均分子量、分子量分布、及びガラス転移温度を実施例 1 と同様に分析により求めた。分析結果を表 1 に示す。

【0070】

(重合工程 2) クロロプレン系重合体ブロック(B-14)の合成

重合工程 1 の後、内温が 45 まで下がったところで、クロロプレン単量体 7278 g、及び 1.9-ノナンジオールジメタクリレート 148.5 g を 2 時間かけてゆっくり添加し重合を行った。クロロプレン単量体の重合率 80% となった時点で重合停止剤である N,N-ジエチルヒドロキシルアミンの 10 重量%水溶液を添加することで重合を停止させ、減圧蒸留により未反応のクロロプレン単量体を除去した。物性測定のために、得られたラテックスを 20 ml サンプルングし、残りのラテックスを用いて評価用のフィルム作製を行った。クロロプレン系ブロック共重合体の重合体ブロック(A-14)とクロロプレン系重合体ブロック(B-14)の含有量(質量%)を実施例 1 と同様に分析により求めた。分析結果を表 1 に示す。

10

【0071】

(比較例 2)

(重合工程 1) 重合体ブロック(A-15)の合成

容量 10 L、攪拌機及び加熱冷却用ジャケット付のオートクレーブを用いて重合を行った。純水 6667 g、不均化ロジン酸カリウム(ハリマ化成社製) 320 g、水酸化カリウム 52.0 g、 α -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(花王社製、商品名:デモールN) 26.7 g、スチレン単量体 500 g、ブチルベンジルトリオカルボナート 4.27 g を仕込み、内温 80 にし窒素気流下にて 200 rpm で攪拌した。重合開始剤として 2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン] 2 塩化水素(富士フィルム和光純薬社製、商品名:VA-044) 2.69 g 添加して重合を開始した。物性測定のために、得られたラテックスを 20 ml サンプルングし、残りのラテックスは重合工程 2 に使用した。重合体ブロック(A-15)の数平均分子量、分子量分布、及びガラス転移温度を実施例 1 と同様に分析により求めた。分析結果を表 1 に示す。

20

30

【0072】

(重合工程 2) クロロプレン系重合体ブロック(B-15)の合成

重合工程 1 の後、内温が 45 まで下がったところで、クロロプレン単量体 1607 g、及び 1.9-ノナンジオールジメタクリレート 32.8 g を 2 時間かけてゆっくり添加し重合を行った。クロロプレン単量体の重合率 80% となった時点で重合停止剤である N,N-ジエチルヒドロキシルアミンの 10 重量%水溶液を添加することで重合を停止させ、減圧蒸留により未反応のクロロプレン単量体を除去した。物性測定のために、得られたラテックスを 20 ml サンプルングし、残りのラテックスを用いて評価用のフィルム作製を行った。クロロプレン系ブロック共重合体の重合体ブロック(A-15)とクロロプレン系重合体ブロック(B-15)の含有量(質量%)を実施例 1 と同様に分析により求めた。分析結果を表 1 に示す。

40

【0073】

(比較例 3)

クロロプレン系重合体ブロック(B-16)のみの共重合体の合成

容量 10 L、攪拌機及び加熱冷却用ジャケット付のオートクレーブを用いて重合を行った。純水 3600 g、不均化ロジン酸カリウム(ハリマ化成社製) 175 g、水酸化カリウム 28.4 g、 α -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(花王社製、商品名:デモールN) 16.0 g、クロロプレン単量体 4000 g、1.9-ノナンジ

50

オールジメタクリレート 81.6 g、ブチルベンジルトリチオカルボナート 4.72 g を仕込み、内温 45 にし窒素気流下にて 200 rpm で攪拌した。重合開始剤として 2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン] 2 塩化水素(富士フィルム和光純薬社製、商品名:VA-044) 2.96 g 添加して重合を開始した。クロロブレン単量体の重合率 80% となった時点で重合停止剤である N, N-ジエチルヒドロキシルアミンの 10 重量% 水溶液を添加することで重合を停止させ、減圧蒸留により未反応のクロロブレン単量体を除去した。物性測定のために、得られたラテックスを 20 ml サンプルングし、残りのラテックスを用いて評価用のフィルム作製を行った。

【0074】

(比較例 4)

(重合工程 1) 重合体ブロック (A-17) の合成

容量 10 L、攪拌機及び加熱冷却用ジャケット付のオートクレーブを用いて重合を行った。純水 4616 g、不均化ロジン酸カリウム(ハリマ化成社製) 206 g、水酸化カリウム 2.3 g、-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(花王社製、商品名:デモール N) 46.2 g、スチレン単量体 462 g、ブチルベンジルトリチオカルボナート 9.2 g を仕込み、内温 80 にし窒素気流下にて 200 rpm で攪拌した。重合開始剤として 2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン] 2 塩化水素(富士フィルム和光純薬社製、商品名:VA-044) 6.0 g 添加して重合を開始した。物性測定のために、得られたラテックスを 20 ml サンプルングし、残りのラテックスは重合工程 2 に使用した。重合体ブロック (A-17) の数平均分子量、分子量分布、及びガラス転移温度を実施例 1 と同様に分析により求めた。分析結果を表 1 に示す。

【0075】

(重合工程 2) クロロブレン系重合体ブロック (B-17) の合成

重合工程 1 の後、内温が 45 まで下がったところで、クロロブレン単量体 4154 g を 2 時間かけてゆっくり添加し重合を行った。クロロブレン単量体の重合率 80% となった時点で重合停止剤である N, N-ジエチルヒドロキシルアミンの 10 重量% 水溶液を添加することで重合を停止させ、減圧蒸留により未反応のクロロブレン単量体を除去した。物性測定のために、得られたラテックスを 20 ml サンプルングし、残りのラテックスを用いて評価用のフィルム作製を行った。クロロブレン系ブロック共重合体の重合体ブロック (A-18) とクロロブレン系重合体ブロック (B-17) の含有量(質量%)を実施例 1 と同様に分析により求めた。分析結果を表 1 に示す。

【0076】

(比較例 5)

(重合工程 1) 重合体ブロック (A-18) の合成

容量 10 L、攪拌機及び加熱冷却用ジャケット付のオートクレーブを用いて重合を行った。純水 4616 g、不均化ロジン酸カリウム(ハリマ化成社製) 206 g、水酸化カリウム 2.3 g、-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(花王社製、商品名:デモール N) 46.2 g、スチレン単量体 692 g、ブチルベンジルトリチオカルボナート 9.2 g を仕込み、内温 80 にし窒素気流下にて 200 rpm で攪拌した。重合開始剤として 2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン] 2 塩化水素(富士フィルム和光純薬社製、商品名:VA-044) 6.0 g 添加して重合を開始した。物性測定のために、得られたラテックスを 20 ml サンプルングし、残りのラテックスは重合工程 2 に使用した。重合体ブロック (A-19) の数平均分子量、分子量分布、及びガラス転移温度を実施例 1 と同様に分析により求めた。分析結果を表 1 に示す。

【0077】

(重合工程 2) クロロブレン系重合体ブロック (B-18) の合成

重合工程 1 の後、内温が 45 まで下がったところで、クロロブレン単量体 3924 g を 2 時間かけてゆっくり添加し重合を行った。クロロブレン単量体の重合率 80% となった時点で重合停止剤である N, N-ジエチルヒドロキシルアミンの 10 重量% 水溶液を添加することで重合を停止させ、減圧蒸留により未反応のクロロブレン単量体を除去した。

10

20

30

40

50

物性測定のために、得られたラテックスを20mlサンプリングし、残りのラテックスを用いて評価用のフィルム作製を行った。クロロpren系ブロック共重合体の重合体ブロック(A-18)とクロロpren系重合体ブロック(B-18)の含有量(質量%)を実施例1と同様に分析により求めた。分析結果を表1に示す。

【0078】

(比較例6)

トリブロック共重合体の合成

(第1ブロックの合成)

容量10L、攪拌機及び加熱冷却用ジャケット付のオートクレーブを用いて重合を行った。純水4613g、不均化ロジン酸カリウム(ハリマ化成社製)204.4g、水酸化カリウム2.3g、 α -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(花王社製、商品名:デモールN)46.1g、スチレン単量体230g、ベンジル1-ピロールカルボジチオエート9.2gを仕込み、内温80℃にし窒素気流下にて200rpmで攪拌した。重合開始剤として2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]2塩化水素(富士フィルム和光純薬社製、商品名:VA-044)6.0g添加して重合を開始した。物性測定のために、得られたラテックスを20mlサンプリングし、残りのラテックスは次の重合工程に使用した。第1ブロックの数平均分子量、分子量分布、及びガラス転移温度を実施例1と同様に分析により求めた。分析結果を表2に示す。

10

(第2ブロックの合成)

第1ブロックの合成の後、内温が45℃まで下がったところで、クロロpren単量体4424gを添加し重合を行った。クロロpren単量体の重合率80%となった時点で重合停止剤であるN,N-ジエチルヒドロキシルアミンの10重量%水溶液を添加することで重合を停止させ、減圧蒸留により未反応のクロロpren単量体を除去した。得られたラテックスを用いて次の重合工程に使用した。

20

(第3ブロックの合成)

第2ブロックの合成の後、内温を80℃まで昇温にし、スチレン単量体230gを仕込み、重合開始剤として2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]2塩化水素(富士フィルム和光純薬社製、商品名:VA-044)6.0g添加して重合を開始した。重合を行った後、25℃まで冷却し重合を停止した。物性測定のために、得られたラテックスを20mlサンプリングし、残りのラテックスを用いて評価用のフィルム作製を行った。合成したトリブロック共重合体の第1ブロックと第3ブロックであるスチレンブロックと、第2ブロックであるクロロprenブロックの含有量(質量%)を実施例1と同様に分析により求めた。分析結果を表2に示す。

30

【0079】

(比較例7)

重合体ブロック(A)の単独重合体とクロロpren系重合体ブロック(B)の単独重合体の混合物の作製

(重合体ブロック(A)の単独重合体の合成)

容量10L、攪拌機及び加熱冷却用ジャケット付のオートクレーブを用いて重合を行った。純水4666g、不均化ロジン酸カリウム(ハリマ化成社製)224g、水酸化カリウム36.4g、 α -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(花王社製、商品名:デモールN)18.7g、スチレン単量体350g、ブチルベンジルトリチオカルボナート6.07gを仕込み、内温80℃にし窒素気流下にて200rpmで攪拌した。重合開始剤として2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]2塩化水素(富士フィルム和光純薬社製、商品名:VA-044)3.82gを添加して重合を開始した。スチレン単量体の重合率95%となった時点で重合停止剤であるN,N-ジエチルヒドロキシルアミンの10重量%水溶液を添加することで重合を停止させた。物性測定のために、得られたラテックスを20mlサンプリングした。重合体ブロック(A)の単独重合体の数平均分子量、分子量分布、及びガラス転移温度を実施例1と同様に分析により求めた。分析結果を表3に示す。

40

50

【 0 0 8 0 】

(クロロブレン系重合体ブロック (B) の単独重合体の合成)

容量 1 0 L、攪拌機及び加熱冷却用ジャケット付のオートクレーブを用いて重合を行った。純水 3 9 6 0 g、不均化ロジン酸カリウム (ハリマ化成社製) 1 9 3 g、水酸化カリウム 3 1 . 2 g、 α -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 (花王社製、商品名: デモール N) 1 7 . 6 g、クロロブレン単量体 4 4 0 0 g、1 . 9 - ノナンジオールジメタクリレート 8 9 . 8 g、ブチルベンジルトリチオカルボナート 5 . 1 9 g を仕込み、内温 4 5 ℃ に窒素気流下にて 2 0 0 r p m で攪拌した。重合開始剤として 2 , 2 ' - アゾビス [2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル) プロパン] 2 塩化水素 (富士フィルム和光純薬社製、商品名: V A - 0 4 4) 3 . 2 6 g 添加して重合を開始した。クロロブレン単量体の重合率 8 0 % となった時点で重合停止剤である N , N - ジエチルヒドロキシルアミンの 1 0 重量% 水溶液を添加することで重合を停止させ、減圧蒸留により未反応のクロロブレン単量体を除去した。

10

【 0 0 8 1 】

(重合体ブロック (A) の単独重合体ラテックスとクロロブレン系重合体ブロック (B) の単独重合体ラテックスの混合)

得られた重合体ブロック (A) の単独重合体ラテックス 4 0 0 0 g とクロロブレン系重合体ブロック (B) の単独重合体のラテックス 4 0 0 0 g を容量 1 0 L、攪拌機及び加熱冷却用ジャケット付のオートクレーブに仕込み、内温 4 5 ℃ にして 2 0 0 r p m で攪拌した。物性測定のために、得られたラテックスを 2 0 m l サンプルングし、残りのラテックスを用いて評価用のフィルム作製を行った。混合して得られるポリマー中の重合体ブロック (A) の単独重合体とクロロブレン系重合体ブロック (B) の単独重合体の含有量 (質量%) を実施例 1 と同様に分析により求めた。分析結果を表 3 に示す。

20

【 0 0 8 2 】

(比較例 8)

容量 1 0 L、攪拌機及び加熱冷却用ジャケット付のオートクレーブを用いて重合を行った。純水 3 1 5 0 g、トール生ロジン (ハリマ化成社製) 1 6 8 g、水酸化カリウム 5 2 . 5 g、 α -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 (花王社製、商品名: デモール N) 1 7 . 5 g、クロロブレン単量体 3 3 2 5 g、2 , 3 - ジクロロ - 1 , 3 - ブタジエン単量体 1 7 5 g、ドデシルメルカプタン 1 . 0 5 g を仕込み、内温 1 0 ℃ に窒素気流下にて 2 0 0 r p m で攪拌した。重合開始剤として過硫酸カリウム 3 . 5 g を添加して重合を開始した。重合転化率 8 9 % となった時点で重合停止剤である N , N - ジエチルヒドロキシルアミンの 1 0 重量% 水溶液を添加することで重合を停止させ、減圧蒸留により未反応のクロロブレン単量体を除去した。得られたラテックスを用いて評価用のフィルム作製を行った。

30

【 0 0 8 3 】

[分析]

(重合体ブロック (A) の数平均分子量及び分子量分布測定)

数平均分子量及び分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) にて測定されるポリスチレン換算の値であり、下記記載の測定条件における測定値である。

40

装置名: H L C - 8 3 2 0 (東ソー社製)

カラム: T S K g e l G M H H R - H を 3 本直列

温度: 4 0

検出: 示差屈折率

溶媒: テトラヒドロフラン

検量線: 標準ポリスチレン (P S) を用いて作製した。

【 0 0 8 4 】

(重合体ブロック (A) のガラス転移温度)

ガラス転移温度は、J I S K 7 1 2 1 に準拠して示差走査熱量計を用い、以下の方法で測定した。

50

装置名：DSC1 (Mettler Toledo社製)

手順：50 ml/minの窒素気流下で、昇温速度10 /minで120 まで昇温して、10分間120 に保った後、-60 まで冷却し、昇温速度10 /minで120 まで昇温して得られたDSC曲線から、高温側のベースラインを低温側に延長した直線と、ピークの高温側の曲線にこう配が最大になるような点で引いた接線との交点の温度をガラス転移温度とした。

【0085】

(クロロpren系ブロック共重合体の重合体ブロック(A)とクロロpren系重合体ブロック(B)の含有量測定)

熱分解ガスクロマトグラムと¹H-NMRを用い、以下の方法で測定した。

10

熱分解ガスクロマトグラム 装置名：HP5890-II

カラム：DB-5 0.25 mm × 30 m (膜厚1.0 μm)

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

注入口温度：250

検出器温度：280

検出器：FID

¹H-NMR 装置名：JNM-ECX-400 (日本電子社製)

手順：重合体ブロック(A)と多官能性単量体単位を含まないクロロpren系重合体ブロック(B)からなるクロロpren系ブロック共重合体を熱分解ガスクロマトグラムで測定し、重合体ブロック(A)由来のピークとクロロpren系重合体ブロック(B)由来のピークの面積比と、¹H-NMRを測定して得られたクロロpren系ブロック共重合体中の重合体ブロック(A)とクロロpren系重合体ブロック(B)の含有量から検量線を作成した。サンプリングしたラテックスをメタノールに混合して析出したクロロpren系ブロック共重合体のサンプルを熱分解ガスクロマトグラムで測定し、重合体ブロック(A)由来のピークとクロロpren系重合体ブロック(B)由来のピークの面積比から、上記で作成した検量線を用いてクロロpren系ブロック共重合体中の重合体ブロック(A)とクロロpren系重合体ブロック(B)の含有量を求めた。

20

【0086】

[引張試験用サンプルの作製]

30

(クロロpren系ブロック共重合体を含むラテックスの調製)

重合工程2で得られたラテックス中のクロロpren系ブロック共重合体100質量部(固形分換算)に対して、老化防止剤としてp-クレソ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、ラウリル硫酸ナトリウム(商品名「エマル10」、花王株式会社製)0.3質量部、及び水を加えて配合物の固形分濃度が30質量%になるように調製し、陶器製ボールミルを用いて、20 で16時間混合し、調製した。

(フィルムの作製)

外径50 mmの陶器製の筒を、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。4分間乾燥させた後、上記で調製したラテックスに2分間浸した。その後45 の流水で1分間洗浄し、130 で30分間加熱して水分を除去し、引張試験用のフィルム(140 × 150 mm、厚み：0.2 mm)を作製した。

40

【0087】

[引張特性の評価]

作製したフィルムを、130 で30分間熱処理した後にJIS K 6251に準拠して500%伸長時モジュラス、切断時引張強さ破断強度及び切断時伸びを測定した。なお、500%伸長時モジュラスは3.0 MPa以下、切断時引張強さは17 MPa以上、切断時伸びは900%以上を合格レベルとした。

【0088】

50

[熱老化特性の評価]

作製した浸漬成形被膜を強制循環型熱老化試験機内で100、22時間の条件で熱老化試験を行った後、JIS K 6251に準拠して500%伸長時モジュラス、切断時引張強さ及び切断時伸びを測定した。500%伸長時モジュラスは3.0MPa以下、切断時引張強さは17MPa以上、切断時伸びは900%以上を合格とした。

【0089】

[浸漬成形性の評価]

上記フィルムの作製と同様の方法でフィルムを作製し、外径50mmの陶器製の筒からフィルムを剥がす際の、剥がしやすさと剥がしたフィルムの外観から、以下の基準で浸漬成形性を評価した。

3：陶器製の筒からフィルムを剥がしやすく、またフィルムの外観が良好である。

2：陶器製の筒からフィルムを剥がしやすく、フィルムにやや皺がある。

1：陶器製の筒からフィルムを剥がしにくく、フィルムにやや皺がある。

なお、2以上を合格レベルとした。

【0090】

10

20

30

40

50

【表 1】

		実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
重合体ブロック(A)	単量体単位	スチレン	スチレン	スチレン	スチレン	スチレン	スチレン	スチレン	スチレン	スチレン
	数平均分子量	15,144	15,231	15,072	15,122	15,131	15,129	15,157	15,157	15,143
	分子量分布	1.18	1.20	1.17	1.21	1.18	1.17	1.18	1.21	1.18
	ガラス転移温度	90	92	90	92	90	91	90	90	89
クロロブレン系重合体ブロック(B)	多官能性単量体単位	1,9-ノナンジオールジメタクリレート	1,9-ノナンジオールジメタクリレート	1,9-ノナンジオールジメタクリレート	1,9-ノナンジオールジメタクリレート	エチレンジアミンジメタクリレート	ジビニルベンゼン	なし	トリアリルイソシアヌレート	ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルジアクリル酸付加物
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
引張特性	重合体ブロック(A)の質量%	8.9	5.3	14.8	9.1	8.8	8.9	8.9	9.0	9.2
	クロロブレン系重合体ブロック(B)の組成	91.1	94.7	85.2	90.9	91.2	91.1	91.1	91.0	90.8
	500%伸長時モジュラス	2.0	1.6	2.4	2.0	1.9	2.2	1.3	2.8	2.5
	切断時引張強さ	20	18	24	21	20	21	18	22	21
	切断時伸び	1065	1230	1016	1074	1071	1026	965	931	976
熱老化試験後の引張特性	500%伸長時モジュラス	1.8	1.5	2.2	1.9	1.7	2.0	0.8	2.6	2.4
	切断時引張強さ	20	18	23	19	18	21	17	21	21
	切断時伸び	1067	1227	1013	1070	1070	1028	971	933	980
浸漬成形性		-	3	3	3	3	3	3	2	2

表1-1

10

20

30

40

50

表 1-2

	単量体単位	実施例					比較例				
		10	11	12	13	1	2	3	4	5	
重合体ブロック(A)	-	スチレン	スチレン	スチレン	メチル メタクリ レート	スチレン	スチレン	-	スチレン	スチレン	
	数平均分子量	15,138	19,852	19,622	20,315	15,011	29,876	-	14,104	19,003	
	分子量分布	1.18	1.22	1.16	1.24	1.17	1.26	-	1.26	1.24	
クロロブレン系重合体ブロック(B)	ガラス転移温度	91	96	96	107	89	103	-	90	95	
	多官能性単量体単位	トリメチ ロールプロ パントリア クリレート	1,9-ノナン ジオールジ メタクリ レート	なし	1,9-ノナン ジオールジ メタクリ レート	1,9-ノナン ジオールジ メタクリ レート	1,9-ノナン ジオールジ メタクリ レート	1,9-ノナン ジオールジ メタクリ レート	なし	なし	
	重合体ブロック(A) クロロブレン系重合体 ブロック(B)の組成	質量% 91.2	28.2 71.8	28.2 71.8	8.9 91.1	3.8 96.2	32.3 67.7	-	12.2 87.8	18.0 82.0	
引張特性	500%伸長時 モジュラス	MPa 2.7	3.0	2.7	2.8	1.4	3.3	0.5	1.4	2.0	
	切断時 引張強さ	MPa 23	28	25	27	13	27	5	11	13	
	切断時 伸び	% 918	908	904	923	1261	889	1254	1221	1152	
	500%伸長時 モジュラス	MPa 2.5	2.9	2.5	2.7	1.2	3.1	0.7	1.4	1.9	
熱老化試験後の引張特性	切断時 引張強さ	MPa 22	28	23	26	13	25	6	10	13	
	切断時 伸び	% 914	910	906	920	1265	888	1008	1182	1095	
	浸漬成形性	-	2	3	2	2	3	1	1	1	

【 0 0 9 1 】

10

20

30

40

50

【表 2】

表2

			比較例6
第1ブロック	単量体単位	-	スチレン
	数平均分子量	g/mol	7,449
	分子量分布	-	1.17
	ガラス転移温度	°C	88
トリブロック共重合体中の第1、第3ブロック(スチレンブロック)と第2ブロック(クロロレンブロック)の組成	第1、第3ブロック (スチレンブロック)	質量%	12.2
	第2ブロック (クロロレンブロック)	質量%	87.8
引張特性	500%伸長時モジュラス	MPa	2.4
	切断時引張強さ	MPa	15
	切断時伸び	%	1024
熱老化試験後の引張特性	500%伸長時モジュラス	MPa	2.2
	切断時引張強さ	MPa	15
	切断時伸び	%	1020
浸漬成形性			3

【 0 0 9 2 】

10

20

30

40

50

【表 3】

表3

			比較例7
重合体ブロック(A)の 単独重合体	単量体単位	-	スチレン
	数平均分子量	g/mol	14,821
	分子量分布	-	1.18
	ガラス転移温度	°C	89
混合して得られるポリマー中の重合体ブ ロック(A)の単独重合体とクロロプレン系 重合体ブロック(B)の単独重合体の組成	重合体ブロック(A)の 単独重合体	質量%	9.1
	クロロプレン系重合体 ブロック(B)の 単独重合体	質量%	90.9
引張特性	500%伸長時モジュラス	MPa	1.4
	切断時引張強さ	MPa	14
	切断時伸び	%	1145
熱老化試験後の引張特性	500%伸長時モジュラス	MPa	2.2
	切断時引張強さ	MPa	13
	切断時伸び	%	940
浸漬成形性		-	1

【 0 0 9 3 】

10

20

30

40

50

【表 4】

表4

			比較例8
引張特性	500%伸長時モジュラス	MPa	1.1
	切断時引張強さ	MPa	21
	切断時伸び	%	1190
熱老化試験後の引張特性	500%伸長時モジュラス	MPa	3.4
	切断時引張強さ	MPa	23
	切断時伸び	%	875
浸漬成形性		-	2

10

20

【0094】

実施例1～13については、いずれも加硫剤や加硫促進剤を使用しなくても、500%伸長時モジュラス3.0MPa以下で柔軟性に優れ、切断時引張強さ17MPa以上、切断時伸び900%以上であり、引張特性に優れていた。また、熱老化試験後の500%伸長時モジュラス3.0MPa以下で柔軟性に優れ、切断時引張強さ17MPa以上、切断時伸び900%以上であり、耐熱老化性にも優れ、また浸漬成形性にも優れていた。一方、比較例1～8については、柔軟性、引張特性、耐熱老化性、及び浸漬成形性のうちいずれかの物性において劣るものであった。

【産業上の利用可能性】

【0095】

本発明のクロロブレン系ブロック共重合体ラテックスから得られる浸漬成形体は、柔軟性、引張特性、耐熱老化性、浸漬成形性に優れており、手術用手袋、手袋、風船、カテーテルなどに好適に用いることができる。

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 齋藤 豊
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
- (72)発明者 小林 直紀
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
- 審査官 内田 靖恵
- (56)参考文献 特開2010-001458(JP,A)
国際公開第2007/007681(WO,A1)
国際公開第2018/181801(WO,A1)
国際公開第2019/026914(WO,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08F 293/00
C08L 53/00
B29C 41/14
B29C 41/36
CAplus/REGISTRY(STN)