

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-149928

(P2017-149928A)

(43) 公開日 平成29年8月31日(2017.8.31)

(51) Int.Cl.			F I	テーマコード (参考)
CO8L	13/02	(2006.01)	CO8L 13/02	4F205
CO8K	5/09	(2006.01)	CO8K 5/09	4J002
CO8K	5/05	(2006.01)	CO8K 5/05	
B29C	41/14	(2006.01)	B29C 41/14	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2016-193443 (P2016-193443)	(71) 出願人	000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
(22) 出願日	平成28年9月30日 (2016.9.30)	(74) 代理人	110000486 とこしえ特許業務法人
(31) 優先権主張番号	特願2016-34267 (P2016-34267)	(72) 発明者	北川 昌 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内
(32) 優先日	平成28年2月25日 (2016.2.25)	(72) 発明者	山本 実紗 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	Fターム(参考)	4F205 AA45 AC05 AG07 AH70 GA08 GB01 GC01 GF01 GN21 GN29

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ラテックス組成物および膜成形体

(57) 【要約】

【課題】即時型アレルギー (Type I) に加えて遅延型アレルギー (Type IV) の発生を抑制可能であり、しかも、引張強度および伸びに優れ、柔軟な風合いおよび高い応力保持率を備えるディップ成形体などの膜成形体を与えることのできるラテックス組成物を提供すること。

【解決手段】カルボキシル基含有共役ジエン系ゴム (A) のラテックスと、3価以上の金属を含む金属化合物 (B) と、アルコール性水酸基含有化合物 (C) と、を含有してなるラテックス組成物であって、前記カルボキシル基含有共役ジエン系ゴム (A) が、共役ジエン単量体単位と、エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位と、アミド基含有単量体単位およびエポキシ基含有単量体単位から選ばれる少なくとも1種の単量体単位と、を含有し、前記アルコール性水酸基含有化合物 (C) が、糖類 (c1)、糖アルコール (c2)、ヒドロキシ酸 (c3) およびヒドロキシ酸塩 (c4) から選択される少なくとも1種であり、前記カルボキシル基含有共役ジエン系ゴム (A) 100重量部に対する、前記金属化合物 (B) の含有割合が0.1~1.5重量部であり、前記金属化合物 (B) の含有量と、前記アルコール性水酸基含有化合物 (C) の含有量とが、「金属化合物 (B) : アルコール性水酸基含有化合物 (C)」の重量比で、1:0.1~1:50であるラテックス組成物を提供する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カルボキシル基含有共役ジエン系ゴム (A) のラテックスと、3 価以上の金属を含む金属化合物 (B) と、アルコール性水酸基含有化合物 (C) と、を含有してなるラテックス組成物であって、

前記カルボキシル基含有共役ジエン系ゴム (A) が、共役ジエン単量体単位と、エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位と、アミド基含有単量体単位およびエポキシ基含有単量体単位から選ばれる少なくとも 1 種の単量体単位と、を含有し、

前記アルコール性水酸基含有化合物 (C) が、糖類 (c 1)、糖アルコール (c 2)、ヒドロキシ酸 (c 3) およびヒドロキシ酸塩 (c 4) から選択される少なくとも 1 種であり、

前記カルボキシル基含有共役ジエン系ゴム (A) 1 0 0 重量部に対する、前記金属化合物 (B) の含有割合が 0 . 1 ~ 1 . 5 重量部であり、前記金属化合物 (B) の含有量と、前記アルコール性水酸基含有化合物 (C) の含有量とが、「金属化合物 (B) : アルコール性水酸基含有化合物 (C)」の重量比で、1 : 0 . 1 ~ 1 : 5 0 であるラテックス組成物。

【請求項 2】

前記アルコール性水酸基含有化合物 (C) が、糖アルコール (c 2) およびヒドロキシ酸塩 (c 4) から選択される少なくとも 1 種である請求項 1 に記載のラテックス組成物。

【請求項 3】

前記金属化合物 (B) が、アルミニウム化合物である請求項 1 または 2 に記載のラテックス組成物。

【請求項 4】

前記アミド基含有単量体単位およびエポキシ基含有単量体単位から選ばれる少なくとも 1 種の単量体単位を構成する単量体が、(メタ)アクリルアミドである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のラテックス組成物。

【請求項 5】

前記アミド基含有単量体単位およびエポキシ基含有単量体単位から選ばれる少なくとも 1 種の単量体単位を構成する単量体が、エポキシ基含有(メタ)アクリレートである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のラテックス組成物。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のラテックス組成物からなる膜成形体。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のラテックス組成物をディップ成形する工程を備えるディップ成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ラテックス組成物に関し、ラテックス組成物としての安定性に優れ、即時型アレルギー (Type I) に加えて遅延型アレルギー (Type IV) の発生を抑制可能であり、しかも、引張強度および伸びに優れ、柔軟な風合いおよび高い応力保持率を備えるディップ成形体などの膜成形体を与えることのできるラテックス組成物、ならびに、このようなラテックス組成物を用いて得られるディップ成形体などの膜成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、天然ゴムのラテックスに代表される天然ラテックスを含有するラテックス組成物をディップ成形して、乳首、風船、手袋、バルーン、サック等の人体と接触して使用されるディップ成形体が知られている。しかしながら、天然ゴムのラテックスは、人体に即時型アレルギー (Type I) の症状を引き起こすような蛋白質を含有するため、生体粘

10

20

30

40

50

膜又は臓器と直接接触するディップ成形体としては問題がある場合があった。そこで、合成のニトリルゴムなどの合成ゴムのラテックスを用いる検討がされている。

【0003】

たとえば、特許文献1には、アクリロニトリル、カルボン酸、およびブタジエンのカルボキシル化ニトリルブタジエンランダム三元重合体を含み、全固形分量が15～25重量%のエマルジョンに、酸化亜鉛、硫黄および加硫促進剤を配合してなるラテックス組成物が開示されている。しかしながら、この特許文献1の技術では、即時型アレルギー（Type I）の発生を防止できる一方で、ディップ成形体とした場合に、ディップ成形体に含まれる硫黄や加硫促進剤が原因で、人体に触れた際に、遅延型アレルギー（Type IV）のアレルギー症状を発生させることがあった。

10

【0004】

これに対し、たとえば、特許文献2では、アクリロニトリル残基25～30重量%、ブタジエン残基62～71重量%、および不飽和カルボン酸残基4～8重量%を含み、酸化亜鉛を含み、架橋剤である硫黄および加硫促進剤である硫黄化合物を含まないラテックス組成物が開示されている。この特許文献2の技術によれば、硫黄および加硫促進剤である硫黄化合物を含まないため、即時型アレルギー（Type I）だけでなく、遅延型アレルギー（Type IV）の発生をも抑制できるものであるが、得られるディップ成形体は、伸びが低く、さらには、風合いおよび触感性にも劣るものであった。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0005】

【特許文献1】特許第5697578号公報

【特許文献2】特許第5184720号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、ラテックス組成物としての安定性に優れ、即時型アレルギー（Type I）に加えて遅延型アレルギー（Type IV）の発生を抑制可能であり、しかも、引張強度および伸びに優れ、柔軟な風合いおよび高い応力保持率を備えるディップ成形体などの膜成形体を与えることのできるラテックス組成物、ならびに、このようなラテックス組成物を用いて得られるディップ成形体などの膜成形体を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、アミド基含有単量体単位およびエポキシ基含有単量体単位から選ばれる少なくとも1種の単量体単位を含むカルボキシル基含有共役ジエンゴムのラテックスに、3価以上の金属を含む金属化合物およびアルコール性水酸基含有化合物を所定量配合することにより得られるラテックス組成物によって、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0008】

すなわち、本発明によれば、カルボキシル基含有共役ジエン系ゴム（A）のラテックスと、3価以上の金属を含む金属化合物（B）と、アルコール性水酸基含有化合物（C）と、を含有してなるラテックス組成物であって、

40

前記カルボキシル基含有共役ジエン系ゴム（A）が、共役ジエン単量体単位と、エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位と、アミド基含有単量体単位およびエポキシ基含有単量体単位から選ばれる少なくとも1種の単量体単位と、を含有し、

前記アルコール性水酸基含有化合物（C）が、糖類（c1）、糖アルコール（c2）、ヒドロキシ酸（c3）およびヒドロキシ酸塩（c4）から選択される少なくとも1種であり、

前記カルボキシル基含有共役ジエン系ゴム（A）100重量部に対する、前記金属化合物（B）の含有割合が0.1～1.5重量部であり、前記金属化合物（B）の含有量と、

50

前記アルコール性水酸基含有化合物 (C) の含有量とが、「金属化合物 (B) : アルコール性水酸基含有化合物 (C)」の重量比で、1 : 0 . 1 ~ 1 : 5 0 であるラテックス組成物が提供される。

【 0 0 0 9 】

本発明において、前記アルコール性水酸基含有化合物 (C) が、糖アルコール (c 2) およびヒドロキシ酸塩 (c 4) から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

本発明において、前記金属化合物 (B) が、アルミニウム化合物であることが好ましい。

本発明において、前記アミド基含有単量体単位およびエポキシ基含有単量体単位から選ばれる少なくとも1種の単量体単位を構成する単量体が、(メタ)アクリルアミドであることが好ましい。

本発明において、前記アミド基含有単量体単位およびエポキシ基含有単量体単位から選ばれる少なくとも1種の単量体単位を構成する単量体が、エポキシ基含有(メタ)アクリレートであることが好ましい。

【 0 0 1 0 】

また、本発明によれば、上記本発明のラテックス組成物からなる膜成形体が提供される。

さらに、本発明によれば、上記本発明のラテックス組成物をディップ成形する工程を備えるディップ成形体の製造方法が提供される。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 1 】

本発明によれば、ラテックス組成物としての安定性に優れ、即時型アレルギー (T y p e I) に加えて遅延型アレルギー (T y p e I V) の発生を抑制可能であり、しかも、引張強度および伸びに優れ、柔軟な風合いおよび高い応力保持率を備えるディップ成形体などの膜成形体を与えることのできるラテックス組成物、ならびに、このようなラテックス組成物を用いて得られるディップ成形体および膜成形体を提供することができる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 2 】

本発明のラテックス組成物は、カルボキシル基含有共役ジエン系ゴム (A) のラテックスと、3価以上の金属を含む金属化合物 (B) と、アルコール性水酸基含有化合物 (C) と、を含有してなり、

前記カルボキシル基含有共役ジエン系ゴム (A) が、共役ジエン単量体単位と、エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位と、アミド基含有単量体単位およびエポキシ基含有単量体単位から選ばれる少なくとも1種の単量体単位と、を含有し、

前記アルコール性水酸基含有化合物 (C) が、糖類 (c 1)、糖アルコール (c 2)、ヒドロキシ酸 (c 3) およびヒドロキシ酸塩 (c 4) から選択される少なくとも1種であり、

前記カルボキシル基含有共役ジエン系ゴム (A) 1 0 0 重量部に対する、前記金属化合物 (B) の含有割合が 0 . 1 ~ 1 . 5 重量部であり、前記金属化合物 (B) の含有量と、前記アルコール性水酸基含有化合物 (C) の含有量とが、「金属化合物 (B) : アルコール性水酸基含有化合物 (C)」の重量比で、1 : 0 . 1 ~ 1 : 5 0 であるラテックス組成物である。

【 0 0 1 3 】

カルボキシル基含有共役ジエン系ゴム (A) のラテックス

本発明で用いるカルボキシル基含有共役ジエン系ゴム (A) のラテックスは、共役ジエン単量体、エチレン性不飽和カルボン酸単量体ならびにアミド基含有単量体およびエポキシ基含有単量体から選ばれる少なくとも1種の単量体を少なくとも含む単量体混合物を共重合して得られる共重合体のラテックスである。

【 0 0 1 4 】

本発明によれば、カルボキシル基含有共役ジエン系ゴム (A) のラテックスとして、共

役ジエン単量体、エチレン性不飽和カルボン酸単量体ならびにアミド基含有単量体およびエポキシ基含有単量体から選ばれる少なくとも1種の単量体を少なくとも含む単量体混合物を共重合して得られる共重合体のラテックスを用いることにより、得られるディップ成形体などの膜成形体を、引張強度に優れることに加え、高い応力保持率を備えるものとすることができるものである。

【0015】

具体的には、本発明においては、アミド基含有単量体に含まれるアミド基や、エポキシ基含有単量体に含まれるエポキシ基が、カルボキシル基含有共役ジエン系ゴム(A)に含まれるカルボキシル基と反応することにより、このカルボキシル基含有共役ジエン系ゴム(A)のラテックスを用いて得られるディップ成形体などの膜成形体を、引張強度に優れることに加え、高い応力保持率を備えるものとすることができるものである。

10

【0016】

本発明で用いるカルボキシル基含有共役ジエン系ゴム(A)のラテックスは、上述した単量体を含有してなる単量体混合物を共重合して得られる共重合体のラテックスであればよいが、カルボキシ基含有共役ジエンゴム(A)としては、カルボキシル基含有ニトリルゴム(a1)、カルボキシル基含有スチレン-ブタジエンゴム(a2)およびカルボキシル基含有共役ジエンゴム(a3)から選択される少なくとも1種が好ましい。

【0017】

カルボキシル基含有ニトリルゴム(a1)のラテックスは、共役ジエン単量体、エチレン性不飽和カルボン酸単量体ならびにアミド基含有単量体およびエポキシ基含有単量体から選ばれる少なくとも1種の単量体に加えて、エチレン性不飽和ニトリル単量体を共重合してなる共重合体のラテックスであり、これらに加えて、必要に応じて用いられる、これらと共重合可能な他のエチレン性不飽和単量体を共重合してなる共重合体のラテックスであってもよい。

20

【0018】

共役ジエン単量体としては、たとえば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンおよびクロロプレンなどが挙げられる。これらのなかでも、1,3-ブタジエンおよびイソプレンが好ましく、1,3-ブタジエンがより好ましい。これらの共役ジエン単量体は、単独で、または2種以上を組合せて用いることができる。カルボキシル基含有ニトリルゴム(a1)中における、共役ジエン単量体により形成される共役ジエン単量体単位の含有割合は、好ましくは56~78重量%であり、より好ましくは56~73重量%、さらに好ましくは56~68重量%である。共役ジエン単量体単位の含有量を上記範囲とすることにより、得られるディップ成形体などの膜成形体を、引張強度を十分なものとしながら、風合いおよび伸びにより優れたものとすることができる。

30

【0019】

エチレン性不飽和カルボン酸単量体としては、カルボキシル基を含有するエチレン性不飽和単量体であれば特に限定されないが、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸などのエチレン性不飽和モノカルボン酸単量体；イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等のエチレン性不飽和多価カルボン酸単量体；無水マレイン酸、無水シトラコン酸等のエチレン性不飽和多価カルボン酸無水物；フマル酸モノブチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノ-2-ヒドロキシプロピル等のエチレン性不飽和多価カルボン酸部分エステル単量体；などが挙げられる。これらのなかでも、エチレン性不飽和モノカルボン酸が好ましく、メタクリル酸が特に好ましい。これらのエチレン性不飽和カルボン酸単量体はアルカリ金属塩またはアンモニウム塩として用いることもできる。また、エチレン性不飽和カルボン酸単量体は単独で、または2種以上を組合せて用いることができる。カルボキシル基含有ニトリルゴム(a1)中における、エチレン性不飽和カルボン酸単量体により形成されるエチレン性不飽和カルボン酸単量体単位の含有割合は、好ましくは2~5重量%であり、より好ましくは2~4.5重量%、さらに好ましくは2.5~4.5重量%である。エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位の含有量を上記範囲とすることにより、得られるディップ

40

50

成形体などの膜成形体を、引張強度を十分なものとしながら、風合いおよび伸びにより優れたものとすることができる。

【0020】

アミド基含有単量体としては、1分子中に少なくとも1つのアミド基を有する単量体であれば特に限定されないが、たとえば、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-n-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-n-ブチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-プロポキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチロール(メタ)アクリルアミド、ダイアセトン(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリンなどが挙げられる。これらのなかでも、(メタ)アクリルアミドが好ましく、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチロール(メタ)アクリルアミドがより好ましく、N-メチロール(メタ)アクリルアミドが特に好ましい。これらのアミド基含有単量体は、単独で、または2種以上を組合せて用いることができる。

10

【0021】

カルボキシル基含有ニトリルゴム(a1)中における、アミド基含有単量体単位の含有割合は、好ましくは0.1~5.0重量%であり、より好ましくは0.25~4.5重量%、さらに好ましくは0.5~4.0重量%である。アミド基含有単量体単位の含有量を上記範囲とすることにより、得られるディップ成形体などの膜成形体について、引張強度をより向上させることができるとともに、より高い応力保持率を備えるものとすることができる。

20

【0022】

エポキシ基含有単量体としては、1分子中に少なくとも1つのエポキシ基を有する単量体であれば特に限定されないが、たとえば、グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシブチル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-メチル-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ペンテン、5,6-エポキシ-1-ヘキセン、1,2-ビニルシクロヘキセンモノエポキシド、スチレン-p-グリシジルエーテルなどが挙げられる。これらのなかでも、エポキシ基含有(メタ)アクリレートが好ましく、グリシジル(メタ)アクリレートが特に好ましい。これらのエポキシ基含有単量体は、単独で、または2種以上を組合せて用いることができる。

30

【0023】

カルボキシル基含有ニトリルゴム(a1)中における、エポキシ基含有単量体単位の含有割合は、好ましくは0.1~4.0重量%であり、より好ましくは0.25~3.5重量%、さらに好ましくは0.5~3.0重量%である。エポキシ基含有単量体単位の含有量を上記範囲とすることにより、得られるディップ成形体などの膜成形体について、引張強度をより向上させることができるとともに、より高い応力保持率を備えるものとすることができる。

40

【0024】

エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、ニトリル基を含有するエチレン性不飽和単量体であれば特に限定されないが、たとえば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、フマロニトリル、-クロロアクリロニトリル、-シアノエチルアクリロニトリルなどが挙げられる。なかでも、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルが好ましく、アクリロニトリルがより好ましい。これらのエチレン性不飽和ニトリル単量体は、単独で、ま

50

ニオン性乳化剤が好ましく、アルキルベンゼンスルホン酸塩がより好ましく、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウムおよびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムが特に好ましい。これらの乳化剤は、単独で、または2種以上を組合せて用いることができる。乳化剤の使用量は、単量体混合物100重量部に対して、好ましくは0.1~10重量部である。

【0030】

重合開始剤としては、特に限定されないが、たとえば、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過リン酸カリウム、過酸化水素等の無機過酸化物；ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジ-*n*-クミルパーオキシド、アセチルパーオキシド、イソブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2,4-ジメチルパレロニトリル、アゾビスイソ酪酸メチル等のアゾ化合物；などを挙げるができる。これらの重合開始剤は、それぞれ単独で、または2種類以上を組み合わせ使用することができる。重合開始剤の使用量は、単量体混合物100重量部に対して、好ましくは0.01~10重量部、より好ましくは0.01~2重量部である。

10

【0031】

また、過酸化物開始剤は還元剤との組み合わせで、レドックス系重合開始剤として使用することができる。この還元剤としては、特に限定されないが、硫酸第一鉄、ナフテン酸第一銅等の還元状態にある金属イオンを含有する化合物；メタンスルホン酸ナトリウム等のスルホン酸化合物；ジメチルアニリン等のアミン化合物；などが挙げられる。これらの還元剤は単独で、または2種以上を組合せて用いることができる。還元剤の使用量は、過酸化物100重量部に対して3~1000重量部であることが好ましい。

20

【0032】

乳化重合する際に使用する水の量は、使用する全単量体100重量部に対して、80~600重量部が好ましく、100~200重量部が特に好ましい。

【0033】

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

30

【0034】

さらに、必要に応じて、キレート剤、分散剤、pH調整剤、脱酸素剤、粒子径調整剤等の重合副資材を用いることができ、これらは種類、使用量とも特に限定されない。

【0035】

乳化重合を行う際の重合温度は、特に限定されないが、通常、3~95℃、好ましくは5~60℃である。重合時間は5~40時間程度である。

40

【0036】

以上のように単量体混合物を乳化重合し、所定の重合転化率に達した時点で、重合系を冷却したり、重合停止剤を添加したりして、重合反応を停止する。重合反応を停止する際の重合転化率は、好ましくは90重量%以上、より好ましくは93重量%以上である。

【0037】

重合停止剤としては、特に限定されないが、たとえば、ヒドロキシルアミン、ヒドロキシアミン硫酸塩、ジエチルヒドロキシルアミン、ヒドロキシアミンスルホン酸およびそのアルカリ金属塩、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ヒドロキノ誘導体、カテコール誘導体、ならびに、ヒドロキシジメチルベンゼンチオカルボン酸、ヒドロキシジエ

50

チルベンゼンジチオカルボン酸、ヒドロキシジブチルベンゼンジチオカルボン酸などの芳香族ヒドロキシジチオカルボン酸およびこれらのアルカリ金属塩などが挙げられる。重合停止剤の使用量は、単量体混合物100重量部に対して、好ましくは0.05~2重量部である。

【0038】

重合反応を停止した後、所望により、未反応の単量体を除去し、固形分濃度やpHを調整することで、カルボキシル基含有ニトリルゴム(a1)のラテックスを得ることができる。

【0039】

また、本発明で用いるカルボキシル基含有ニトリルゴム(a1)のラテックスには、必要に応じて、老化防止剤、防腐剤、抗菌剤、分散剤などを適宜添加してもよい。

10

【0040】

本発明で用いるカルボキシル基含有ニトリルゴム(a1)のラテックスの数平均粒子径は、好ましくは60~300nm、より好ましくは80~150nmである。粒子径は、乳化剤および重合開始剤の使用量を調節するなどの方法により、所望の値に調整することができる。

【0041】

また、本発明で用いるカルボキシル基含有スチレン-ブタジエンゴム(a2)のラテックスは、共役ジエン単量体としての1,3-ブタジエン、エチレン性不飽和カルボン酸単量体ならびにアミド基含有単量体およびエポキシ基含有単量体から選ばれる少なくとも1種の単量体に加えて、スチレンを共重合してなる共重合体のラテックスであり、これらに加えて、必要に応じて用いられる、これらと共重合可能な他のエチレン性不飽和単量体を共重合してなる共重合体のラテックスであってもよい。

20

【0042】

カルボキシル基含有スチレン-ブタジエンゴム(a2)中における、1,3-ブタジエンにより形成されるブタジエン単位の含有割合は、好ましくは56~78重量%であり、より好ましくは56~73重量%、さらに好ましくは56~68重量%である。ブタジエン単位の含有量を上記範囲とすることにより、得られるディップ成形体などの膜成形体を、引張強度を十分なものとしながら、風合いおよび伸びにより優れたものとすることができる。

30

【0043】

エチレン性不飽和カルボン酸単量体としては、カルボキシル基を含有するエチレン性不飽和単量体であれば特に限定されないが、たとえば、上述したカルボキシル基含有ニトリルゴム(a1)のラテックスと同様のものを用いることができる。カルボキシル基含有スチレン-ブタジエンゴム(a2)中における、エチレン性不飽和カルボン酸単量体により形成されるエチレン性不飽和カルボン酸単量体単位の含有割合は、好ましくは2~5重量%であり、より好ましくは2~4.5重量%、さらに好ましくは2.5~4.5重量%である。エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位の含有量を上記範囲とすることにより、得られるディップ成形体などの膜成形体を、引張強度を十分なものとしながら、風合いおよび伸びにより優れたものとするすることができる。

40

【0044】

アミド基含有単量体としては、1分子中に少なくとも1つのアミド基を有する単量体であれば特に限定されないが、たとえば、上述したカルボキシル基含有ニトリルゴム(a1)のラテックスと同様のものを用いることができる。カルボキシル基含有スチレン-ブタジエンゴム(a2)中における、アミド基含有単量体単位の含有割合は、好ましくは0.1~5.0重量%であり、より好ましくは0.25~4.5重量%、さらに好ましくは0.5~4.0重量%である。アミド基含有単量体単位の含有量を上記範囲とすることにより、得られるディップ成形体などの膜成形体について、引張強度をより向上させることができるとともに、より高い応力保持率を備えるものとするすることができる。

【0045】

50

エポキシ基含有単量体としては、1分子中に少なくとも1つのエポキシ基を有する単量体であれば特に限定されないが、たとえば、上述したカルボキシル基含有ニトリルゴム(a1)のラテックスと同様のものを用いることができる。カルボキシル基含有スチレン-ブタジエンゴム(a2)中における、エポキシ基含有単量体単位の含有割合は、好ましくは0.1~4.0重量%であり、より好ましくは0.25~3.5重量%、さらに好ましくは0.5~3.0重量%である。エポキシ基含有単量体単位の含有量を上記範囲とすることにより、得られるディップ成形体などの膜成形体について、引張強度をより向上させることができるとともに、より高い応力保持率を備えるものとすることができる。

【0046】

カルボキシル基含有スチレン-ブタジエンゴム(a2)中における、スチレンにより形成されるスチレン単位の含有割合は、好ましくは20~40重量%であり、より好ましくは25~40重量%、さらに好ましくは30~40重量%である。スチレン単位の含有量を上記範囲とすることにより、得られるディップ成形体などの膜成形体を、引張強度を十分なものとしながら、風合いおよび伸びにより優れたものとすることができる。

10

【0047】

共役ジエン単量体としての1,3-ブタジエン、エチレン性不飽和カルボン酸単量体、アミド基含有単量体およびエポキシ基含有単量体から選ばれる少なくとも1種の単量体ならびにスチレンと共重合可能なその他のエチレン性不飽和単量体としては、たとえば、上述したカルボキシル基含有ニトリルゴム(a1)のラテックスと同様のもの(ただし、スチレンを除く)の他、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンおよびクロロプレンなどの1,3-ブタジエン以外の共役ジエン単量体などが挙げられる。カルボキシル基含有スチレン-ブタジエンゴム(a2)中における、その他のエチレン性不飽和単量体により形成されるその他の単量体単位の含有割合は、好ましくは10重量%以下であり、より好ましくは5重量%以下、さらに好ましくは3重量%以下である。

20

【0048】

本発明で用いるカルボキシル基含有スチレン-ブタジエンゴム(a2)のラテックスは、上述した単量体を含有してなる単量体混合物を共重合することにより得られるが、乳化重合により共重合する方法が好ましい。乳化重合方法としては、カルボキシル基含有ニトリルゴム(a1)の場合と同様の重合副資材を用い、同様の方法にて重合を行えばよい。

30

【0049】

また、本発明で用いるカルボキシル基含有スチレン-ブタジエンゴム(a2)のラテックスには、必要に応じて、老化防止剤、防腐剤、抗菌剤、分散剤などを適宜添加してもよい。

【0050】

本発明で用いるカルボキシル基含有スチレン-ブタジエンゴム(a2)のラテックスの数平均粒子径は、好ましくは60~300nm、より好ましくは80~150nmである。粒子径は、乳化剤および重合開始剤の使用量を調節するなどの方法により、所望の値に調整することができる。

【0051】

また、本発明で用いるカルボキシル基含有共役ジエンゴム(a3)のラテックスは、共役ジエン単量体、エチレン性不飽和カルボン酸単量体ならびにアミド基含有単量体およびエポキシ基含有単量体から選ばれる少なくとも1種の単量体を共重合してなる共重合体のラテックスであり、これらに加えて、必要に応じて用いられる、これらと共重合可能な他のエチレン性不飽和単量体を共重合してなる共重合体のラテックスであってもよい。

40

【0052】

カルボキシル基含有共役ジエンゴム(a3)中における、共役ジエン単量体により形成される共役ジエン単量体単位の含有割合は、好ましくは80~98重量%であり、より好ましくは90~98重量%、さらに好ましくは95~97.5重量%である。共役ジエン単量体単位の含有量を上記範囲とすることにより、得られるディップ成形体などの膜成形

50

体を、引張強度を十分なものとしながら、風合いおよび伸びにより優れたものとする
ことができる。

【0053】

エチレン性不飽和カルボン酸単量体としては、カルボキシル基を含有するエチレン性不飽和単量体であれば特に限定されないが、たとえば、上述したカルボキシル基含有ニトリルゴム(a1)のラテックスと同様のものを用いることができる。カルボキシル基含有共役ジエンゴム(a3)中における、エチレン性不飽和カルボン酸単量体により形成されるエチレン性不飽和カルボン酸単量体単位の含有割合は、好ましくは2~10重量%であり、より好ましくは2~7.5重量%、さらに好ましくは2.5~5重量%である。エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位の含有量を上記範囲とすることにより、得られるディップ成形体などの膜成形体を、引張強度を十分なものとしながら、風合いおよび伸びにより優れたものとする
ことができる。

10

【0054】

共役ジエン単量体としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンおよびクロロプレンなどが挙げられ、共役ジエンとしてはこれらの何れかを単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

共役ジエン単量体およびエチレン性不飽和カルボン酸単量体と共重合可能なその他のエチレン性不飽和単量体としては、たとえば、上述したカルボキシル基含有ニトリルゴム(a1)のラテックスと同様のものが挙げられる。カルボキシル基含有共役ジエンゴム(a3)中における、その他のエチレン性不飽和単量体により形成されるその他の単量体単位の含有割合は、好ましくは10重量%以下であり、より好ましくは5重量%以下、さらに好ましくは3重量%以下である。

20

【0055】

アミド基含有単量体としては、1分子中に少なくとも1つのアミド基を有する単量体であれば特に限定されないが、たとえば、上述したカルボキシル基含有ニトリルゴム(a1)のラテックスと同様のものを用いることができる。カルボキシル基含有共役ジエンゴム(a3)中における、アミド基含有単量体単位の含有割合は、好ましくは0.1~5.0重量%であり、より好ましくは0.25~4.5重量%、さらに好ましくは0.5~4.0重量%である。アミド基含有単量体単位の含有量を上記範囲とすることにより、得られるディップ成形体などの膜成形体について、引張強度をより向上させることができるとともに、より高い応力保持率を備えるものとする
ことができる。

30

【0056】

エポキシ基含有単量体としては、1分子中に少なくとも1つのエポキシ基を有する単量体であれば特に限定されないが、たとえば、上述したカルボキシル基含有ニトリルゴム(a1)のラテックスと同様のものを用いることができる。カルボキシル基含有共役ジエンゴム(a3)中における、エポキシ基含有単量体単位の含有割合は、好ましくは0.1~4.0重量%であり、より好ましくは0.25~3.5重量%、さらに好ましくは0.5~3.0重量%である。エポキシ基含有単量体単位の含有量を上記範囲とすることにより、得られるディップ成形体などの膜成形体について、引張強度をより向上させることができるとともに、より高い応力保持率を備えるものとする
ことができる。

40

【0057】

本発明で用いるカルボキシル基含有共役ジエンゴム(a3)のラテックスは、上述した単量体を含有してなる単量体混合物を共重合することにより得られるが、乳化重合により共重合する方法が好ましい。乳化重合方法としては、カルボキシル基含有ニトリルゴム(a1)の場合と同様の重合副資材を用い、同様の方法にて重合を行えばよい。

【0058】

また、本発明で用いるカルボキシル基含有共役ジエンゴム(a3)のラテックスには、必要に応じて、老化防止剤、防腐剤、抗菌剤、分散剤などを適宜添加してもよい。

【0059】

50

本発明で用いるカルボキシル基含有共役ジエンゴム (a 3) のラテックスの数平均粒子径は、好ましくは 6 0 ~ 3 0 0 n m、より好ましくは 8 0 ~ 1 5 0 n m である。粒子径は、乳化剤および重合開始剤の使用量を調節するなどの方法により、所望の値に調整することができる。

【 0 0 6 0 】

3 価以上の金属を含む金属化合物 (B)

本発明のラテックス組成物は、上述したカルボキシル基含有共役ジエン系ゴム (A) のラテックスに加えて、3 価以上の金属を含む金属化合物 (B) を、ラテックス中に含まれるカルボキシル基含有共役ジエン系ゴム (A) 1 0 0 重量部に対して、0 . 1 ~ 1 . 5 重量部の範囲で含有する。本発明のラテックス組成物において、3 価以上の金属を含む金属化合物 (B) は、架橋剤として作用する。

10

【 0 0 6 1 】

本発明によれば、架橋剤として通常用いられる硫黄の代わりに、3 価以上の金属を含む金属化合物 (B) を架橋剤として用いるものであり、さらには、架橋に際しては、硫黄を含有する加硫促進剤をも必要としないものであるため、即時型アレルギー (T y p e I) に加えて、硫黄や、硫黄を含有する加硫促進剤に起因する、遅延型アレルギー (T y p e I V) の発生をも有効に抑制できるものである。

【 0 0 6 2 】

3 価以上の金属を含む金属化合物 (B) としては、3 価以上の金属を含む化合物であればよく、特に限定されないが、アルミニウム化合物、コバルト化合物、ジルコニウム化合物、チタン化合物などが挙げられるが、これらのなかでも、ラテックス中に含まれるカルボキシル基含有共役ジエン系ゴム (A) をより良好に架橋させることができるという点より、アルミニウム化合物が好ましい。

20

【 0 0 6 3 】

アルミニウム化合物としては、特に限定されないが、たとえば、酸化アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、アルミニウム金属、硫酸アルミニウムアンモニウム、臭化アルミニウム、フッ化アルミニウム、硫酸アルミニウム・カリウム、アルミニウム・イソプロポキシド、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、亜硫酸アルミニウムナトリウムなどが挙げられる。なお、これらアルミニウム化合物は、単独で、または2 種以上を組合せて用いることができる。これらの中でも、本発明の作用効果をより顕著なものとすることができるという点より、アルミン酸ナトリウムが好ましい。

30

【 0 0 6 4 】

本発明のラテックス組成物中における、3 価以上の金属を含む金属化合物 (B) の含有割合は、ラテックス中に含まれるカルボキシル基含有共役ジエン系ゴム (A) 1 0 0 重量部に対して、0 . 1 ~ 1 . 5 重量部であり、好ましくは 0 . 1 ~ 1 . 2 5 重量部、より好ましくは 0 . 1 ~ 1 . 0 重量部である。3 価以上の金属を含む金属化合物 (B) の含有割合が少なすぎると、架橋が不十分となり、得られるディップ成形体などの膜成形体は、引張強度および応力保持率に劣るものとなってしまう、一方、多すぎると、ラテックス組成物としての安定性に劣るものとなり、ラテックス組成物中に凝集物が多く発生してしまい、ディップ成形体などの膜成形体とした場合にも凝集物が多く含まれてしまい、これによりピンホールや凹凸が発生してしまう。

40

【 0 0 6 5 】

アルコール性水酸基含有化合物 (C)

本発明のラテックス組成物は、上述したカルボキシル基含有共役ジエン系ゴム (A) のラテックス、および3 価以上の金属を含む金属化合物 (B) に加えて、糖類 (c 1)、糖アルコール (c 2)、ヒドロキシ酸 (c 3) およびヒドロキシ酸塩 (c 4) から選択される少なくとも1 種のアルコール性水酸基含有化合物 (C) を含有するものである。

そして、本発明のラテックス組成物においては、上述した3 価以上の金属を含む金属化合物 (B) を、ラテックス中に含まれるカルボキシル基含有共役ジエン系ゴム (A) 1 0

50

0重量部に対して、0.1～1.5重量部の範囲で含有することに加え、アルコール性水酸基含有化合物(C)を、3価以上の金属を含む金属化合物(B)の含有量と、アルコール性水酸基含有化合物(C)の含有量とが、「3価以上の金属を含む金属化合物(B)：アルコール性水酸基含有化合物(C)」の重量比で、1：0.1～1：50の範囲となる割合にて含有するものである。

【0066】

本発明によれば、上述したカルボキシル基含有共役ジエン系ゴム(A)のラテックスに、3価以上の金属を含む金属化合物(B)と、アルコール性水酸基含有化合物(C)とを含有させ、かつ、3価以上の金属を含む金属化合物(B)およびアルコール性水酸基含有化合物(C)の含有量を上記特定量とすることにより、ラテックス組成物としての安定性を良好なものとすることができ、しかも、ディップ成形体などの膜成形体とした場合に、得られるディップ成形体などの膜成形体を、引張強度および伸びに優れることに加え、柔軟な風合いおよび高い応力保持率を備えるものとする事ができるものである。

10

【0067】

具体的には、本発明においては、架橋剤として3価以上の金属を含む金属化合物(B)を使用するに際し、このような3価以上の金属を含む金属化合物(B)に対し、アルコール性水酸基含有化合物(C)を特定の割合で配合することにより、ラテックス組成物における、3価以上の金属を含む金属化合物(B)の分散状態を良好なものとすることができ、これにより、ラテックス組成物としての安定性を良好なものとすることができるものであり、しかも、3価以上の金属を含む金属化合物(B)とアルコール性水酸基含有化合物(C)との作用により、得られるディップ成形体などの膜成形体を、引張強度および伸びに優れることに加え、柔軟な風合いおよび高い応力保持率を備えるものとする事ができるものである。

20

【0068】

特に、ディップ成形体などの膜成形体を手袋用途に用いる場合には、引張強度および伸びに優れていることに加え、これを装着し、作業を行った際における使用感が重要となってくるものである。具体的には、風合い(500%伸長時の応力)に加えて、装着してから時間経過とともに緩みやたるみが発生することを有効に防止できること(すなわち、ディップ成形体などの膜成形体を100%伸張した引張応力 $M_{100}(0)$ に対する、伸張を停止してから6分経過後の応力 $M_{100}(6)$ の百分率で示される応力保持率が高いこと)が望ましい。これに対し、本発明によれば、カルボキシル基含有共役ジエン系ゴム(A)のラテックスに対し、3価以上の金属を含む金属化合物(B)およびアルコール性水酸基含有化合物(C)を上記特定量含有させることにより、ラテックス組成物としての安定性を良好なものとしながら、得られるディップ成形体などの膜成形体を、引張強度および伸びに優れることに加え、500%伸長時の応力(風合い)に優れていることに加え、高い応力保持率を備えるものとする事ができるものである。また、本発明によれば、架橋剤として通常用いられる硫黄の代わりに、3価以上の金属を含む金属化合物(B)を架橋剤として用いるものであり、さらには、架橋に際しては、硫黄を含有する加硫促進剤をも必要としないものであるため、即時型アレルギー(Type I)に加えて、硫黄や、硫黄を含有する加硫促進剤に起因する、遅延型アレルギー(Type IV)の発生をも有効に抑制できるものである。

30

40

【0069】

本発明で用いるアルコール性水酸基含有化合物(C)は、糖類(c1)、糖アルコール(c2)、ヒドロキシ酸(c3)およびヒドロキシ酸塩(c4)から選択される少なくとも1種であり、これらの中でも、得られるディップ成形体などの膜成形体を、より柔軟な風合いを備えるとともに、より高い応力保持率を備えるものとする事ができるという観点より、糖アルコール(c2)およびヒドロキシ酸塩(c4)から選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。また、アルコール性水酸基含有化合物(C)として、2種以上を併用する場合には、糖類(c1)および糖アルコール(c2)から選択される少なくとも1種と、ヒドロキシ酸(c3)およびヒドロキシ酸塩(c4)から選択される少な

50

くとも1種とを組み合わせる用いることが好ましく、糖アルコール(c2)とヒドロキシ酸塩(c4)とを組み合わせる用いることがより好ましい。

【0070】

糖類(c1)としては、単糖類、あるいは、2以上の単糖がグリコシド結合によって結合した多糖類であればよく特に限定されないが、たとえば、エリスロース、スレオース、リボース、リキソース、キシロース、アラビノース、アロース、タロース、グロース、アルトロース、ガラクトース、イドース、エリスルロース、キシルロース、リブロース、ブシコース、フルクトース、ソルボース、タガトースなどの単糖類；トレハロース、マルトース、イソマルトース、セロピオース、ゲンチオピオース、メリピオース、ラクトース、スクロース、パラチノースなどの二糖類；マルトトリオース、イソマルトトリオース、パノース、セロトリオース、マンニトリオース、ソラトリオース、メレジトース、プランテオース、ゲンチアノース、ウンベリフェロース、ラクトスクロース、ラフィノースなどの三糖類；マルトテトラオース、イソマルトテトラオースなどのホモオリゴ糖；スタキオース、セロテトラオース、スコロドース、リキノース、パノースなどの四糖類；マルトペンタオース、イソマルトペンタオースなどの五糖類；マルトヘキサオース、イソマルトヘキサオースなどの六糖類；などが挙げられる。これらは1種単独で用いてもよいし、あるいは2種以上を組み合わせる用いてもよい。

10

【0071】

糖アルコール(c2)としては、単糖あるいは多糖類の糖アルコールであればよく、特に限定されないが、たとえば、グリセリンなどのトリトール；エリスリトール、D-スレイトール、L-スレイトールなどのテトリトール；D-アラビニトール、L-アラビニトール、キシリトール、リビトール、ペンタエリスリトールなどのペンチトール；ペンタエリスリトール；ソルビトール、D-イジトール、ガラクトチトール、D-グルシトール、マンニトールなどのヘキシトール；ボレミトール、ペルセイトールなどのヘプチトール；D-エリトロ-D-ガラクト-オクチトールなどのオクチトール；などが挙げられる。これらは1種単独で用いてもよいし、あるいは2種以上を組み合わせる用いてもよい。これらのなかでも、炭素数6の糖アルコールであるヘキシトールが好ましく、ソルビトールがより好ましい。

20

【0072】

ヒドロキシ酸(c3)としては、ヒドロキシ基を有するカルボン酸であればよく、特に限定されないが、たとえば、グリコール酸、乳酸、タルトロン酸、グリセリン酸、2-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸、 α -ヒドロキシ酪酸、リンゴ酸、3-メチリング酸、酒石酸、シトラマル酸、クエン酸、イソクエン酸、ロイシン酸、メバロン酸、パントイン酸、リシノール酸、リシネライジン酸、セレブロン酸、キナ酸、シキミ酸、セリンなどの脂肪族ヒドロキシ酸；サリチル酸、クレオソート酸(ホモサリチル酸、ヒドロキシ(メチル)安息香酸)、パニリン酸、シリング酸、ヒドロキシプロパン酸、ヒドロキシペンタン酸、ヒドロキシヘキサン酸、ヒドロキシヘプタン酸、ヒドロキシオクタン酸、ヒドロキシノナン酸、ヒドロキシデカン酸、ヒドロキシウンデカン酸、ヒドロキシドドデカン酸、ヒドロキシトリデカン酸、ヒドロキシテトラデカン酸、ヒドロキシペンタデカン酸、ヒドロキシヘプタデカン酸、ヒドロキシオクタデカン酸、ヒドロキシノナデカン酸、ヒドロキシイコサン酸、リシノール酸などのモノヒドロキシ安息香酸誘導体、ピロカテク酸、レスルシル酸、プロトカテク酸、ゲンチジン酸、オルセリン酸などのジヒドロキシ安息香酸誘導体、没食子酸などのトリヒドロキシ安息香酸誘導体、マンデル酸、ベンジル酸、アトロラクチン酸などのフェニル酢酸誘導体、メリロト酸、フロレット酸、クマル酸、ウンベル酸、コーヒー酸、フェルラ酸、シナピン酸等のケイヒ酸・ヒドロケイヒ酸誘導体などの芳香族ヒドロキシ酸；などが挙げられる。これらは1種単独で用いてもよいし、あるいは2種以上を組み合わせる用いてもよい。これらのなかでも、脂肪族ヒドロキシ酸が好ましく、脂肪族 α -ヒドロキシ酸がより好ましく、グリコール酸、乳酸、タルトロン酸、グリセリン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸がさらに好ましく、グリコール酸が特に好ましい。

30

40

【0073】

50

ヒドロキシ酸塩 (c 4) としては、ヒドロキシ酸の塩であればよく、特に限定されず、ヒドロキシ酸 (c 3) の具体例として例示したヒドロキシ酸の金属塩などが挙げられ、たとえば、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属の塩；カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属の塩が挙げられる。ヒドロキシ酸塩 (c 4) としては、1種単独で用いてもよいし、あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。ヒドロキシ酸塩 (c 4) としては、ヒドロキシ酸のアルカリ金属塩が好ましく、ヒドロキシ酸のナトリウム塩が好ましい。また、ヒドロキシ酸塩 (c 4) を構成するヒドロキシ酸としては、脂肪族ヒドロキシ酸が好ましく、脂肪族 - ヒドロキシ酸がより好ましく、グリコール酸、乳酸、タルトロン酸、グリセリン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸がさらに好ましく、グリコール酸が特に好ましい。すなわち、ヒドロキシ酸塩 (c 4) としては、グリコール酸ナトリウムが特に好適である。

10

20

30

40

50

【0074】

本発明のラテックス組成物における、アルコール性水酸基含有化合物 (C) の含有量は、3価以上の金属を含む金属化合物 (B) に対し、「3価以上の金属を含む金属化合物 (B) : アルコール性水酸基含有化合物 (C)」の重量比で、1 : 0.1 ~ 1 : 50 の範囲となる量であり、好ましくは1 : 0.2 ~ 1 : 45 の範囲となる量、より好ましくは1 : 0.3 ~ 1 : 30 の範囲となる量である。3価以上の金属を含む金属化合物 (B) に対する、アルコール性水酸基含有化合物 (C) の含有量が少なすぎると、ラテックス組成物としての安定性に劣るものとなり、ラテックス組成物中に凝集物が多く発生してしまい、ディップ成形体などの膜成形体とした場合にも凝集物が多く含まれてしまい、これによりピンホールや凹凸が発生してしまう。一方、3価以上の金属を含む金属化合物 (B) に対する、アルコール性水酸基含有化合物 (C) の含有量が多すぎると、得られるディップ成形体などの膜成形体が、引張強度および応力保持率に劣るものになってしまう。

【0075】

なお、アルコール性水酸基含有化合物 (C) の含有量は、3価以上の金属を含む金属化合物 (B) に対する含有量が上記範囲となる量とすればよいが、ラテックス中に含まれるカルボキシル基含有共役ジエン系ゴム (A) 100重量部に対する含有量としては、0.03 ~ 15重量部であることが好ましく、0.05 ~ 10重量部であることがより好ましい。

【0076】

また、本発明のラテックス組成物は、たとえば、カルボキシル基含有共役ジエン系ゴム (A) のラテックスに、3価以上の金属を含む金属化合物 (B) と、アルコール性水酸基含有化合物 (C) とを配合することにより得ることができる。カルボキシル基含有共役ジエン系ゴム (A) のラテックスに、3価以上の金属を含む金属化合物 (B) と、アルコール性水酸基含有化合物 (C) とを配合する方法としては、特に限定されないが、得られるラテックス組成物中に、3価以上の金属を含む金属化合物 (B) およびアルコール性水酸基含有化合物 (C) を良好に分散させることができるという点より、3価以上の金属を含む金属化合物 (B) およびアルコール性水酸基含有化合物 (C) を水またはアルコールに溶解し、水溶液またはアルコール溶液の状態に添加することが好ましい。

【0077】

また、本発明のラテックス組成物には、上述したカルボキシル基含有共役ジエン系ゴム (A) のラテックス、3価以上の金属を含む金属化合物 (B)、およびアルコール性水酸基含有化合物 (C) に加えて、所望により、充填剤、pH調整剤、増粘剤、老化防止剤、分散剤、顔料、充填剤、軟化剤等を配合してもよい。

【0078】

本発明のラテックス組成物の固形分濃度は、好ましくは10 ~ 40重量%、より好ましくは15 ~ 35重量%である。また、本発明のラテックス組成物のpHは、好ましくは8.0 ~ 12、より好ましくは8.5 ~ 11である。

【0079】

膜成形体

本発明の膜成形体は、本発明のラテックス組成物からなる膜状の成形体である。本発明の膜成形体の膜厚は、好ましくは0.03~0.50mm、より好ましくは0.05~0.40mm、特に好ましくは0.08~0.30mmである。

【0080】

本発明の膜成形体としては、特に限定されないが、本発明のラテックス組成物をディップ成形して得られるディップ成形体であることが好適である。ディップ成形は、ラテックス組成物に型を浸漬し、型の表面に当該組成物を沈着させ、次に型を当該組成物から引き上げ、その後、型の表面に沈着した当該組成物を乾燥させる方法である。なお、ラテックス組成物に浸漬される前の型は予熱しておいてもよい。また、型をラテックス組成物に浸漬する前、または、型をラテックス組成物から引き上げた後、必要に応じて凝固剤を使用できる。

10

【0081】

凝固剤の使用方法の具体例としては、ラテックス組成物に浸漬する前の型を凝固剤の溶液に浸漬して型に凝固剤を付着させる方法（アノード凝着浸漬法）、ラテックス組成物を沈着させた型を凝固剤溶液に浸漬する方法（ティーン凝着浸漬法）などがあるが、厚みムラの少ないディップ成形体を得られる点で、アノード凝着浸漬法が好ましい。

【0082】

凝固剤としては、たとえば、塩化バリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化アルミニウム等のハロゲン化金属；硝酸バリウム、硝酸カルシウム、硝酸亜鉛等の硝酸塩；酢酸バリウム、酢酸カルシウム、酢酸亜鉛等の酢酸塩；硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム等の硫酸塩；等が挙げられる。なかでも、塩化カルシウムおよび硝酸カルシウムが好ましい。

20

凝固剤は、通常、水、アルコール、またはそれらの混合物の溶液として使用する。凝固剤濃度は、通常、5~50重量%、好ましくは10~35重量%である。

【0083】

得られたディップ成形層は、通常、加熱処理を施し架橋する。加熱処理を施す前に、水、好ましくは30~70の温水に、1~60分程度浸漬し、水溶性不純物（たとえば、余剰の乳化剤や凝固剤等）を除去してもよい。水溶性不純物の除去操作は、ディップ成形層を加熱処理した後に行なってもよいが、より効率的に水溶性不純物を除去できる点から、加熱処理前に行なうことが好ましい。

30

【0084】

ディップ成形層の架橋は、通常、80~150の温度で、好ましくは10~130分の加熱処理を施すことにより行われる。加熱の方法としては、赤外線や加熱空気による外部加熱または高周波による内部加熱による方法が採用できる。なかでも、加熱空気による外部加熱が好ましい。

【0085】

そして、架橋したディップ成形層をディップ成形用型から脱着することによって、ディップ成形体が、膜状の膜成形体として得られる。脱着方法としては、手で成形用型から剥したり、水圧や圧縮空気の圧力により剥したりする方法を採用することができる。なお、脱着後、更に60~120の温度で、10~120分の加熱処理を行なってもよい。

40

なお、本発明の膜成形体は、上述した本発明のラテックス組成物を、ディップ成形する方法以外にも、上述した本発明のラテックス組成物を、膜状に成形できる方法（たとえば、塗布法等）であれば、いずれの方法で得られるものであってもよい。

【0086】

本発明のディップ成形体を含む本発明の膜成形体は、上述した本発明のラテックス組成物を用いて得られるものであるため、即時型アレルギー（Type I）に加えて遅延型アレルギー（Type IV）の発生をも抑制され、しかも、引張強度および伸びに優れ、柔軟な風合いおよび高い応力保持率を備えるものであり、そのため、手袋用途、とりわけ、手術用手袋に好適である。あるいは、本発明のディップ成形体は、手袋の他にも、哺乳瓶用乳首、スポイト、チューブ、水枕、バルーンサック、カテーテル、コンドームなど

50

の医療用品；風船、人形、ボールなどの玩具；加圧成形用バック、ガス貯蔵用バックなどの工業用品；指サックなどにも用いることができる。

【実施例】

【0087】

以下、本発明を、さらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。なお、以下において、「部」は、特に断りのない限り重量基準である。また、試験、評価は下記によった。

【0088】

引張強度、破断時伸び、500%伸長時の応力

実施例および比較例において得られたディップ成形体としてのゴム手袋から、ASTM D-412に準じてダンベル(Die-C:ダンベル社製)を用いて、ダンベル形状の試験片を作製した。次いで、得られた試験片を、引張速度500mm/分で引っ張り、破断時の引張強度、破断時の伸び、および500%伸長時の応力を測定した。引張強度および破断時伸びは高いほど好ましく、また、500%伸長時の応力が小さいほど、柔軟な風合いとなるため、好ましい。

10

【0089】

応力保持率

実施例および比較例において得られたディップ成形体としてのゴム手袋から、ASTM D-412に準じてダンベル(Die-C:ダンベル社製)を用いて、ダンベル形状の試験片を作製し、該試験片の両端に速度500mm/分にて引張応力をかけ、該試験片の標準区間20mmが2倍(100%)に伸張した時点で伸張を止めると共に引張応力 $M_{100}(0)$ を測定し、また、そのまま6分間経過した後の引張応力 $M_{100}(6)$ を測定した。そして、 $M_{100}(0)$ に対する $M_{100}(6)$ の百分率(すなわち、 $M_{100}(6)/M_{100}(0)$ の百分率)を応力保持率とした。応力保持率は大きいほど、手袋の使用に伴うへたり(緩みやたるみ)が起きにくいため好ましい。

20

【0090】

製造例1(カルボキシル基含有ニトリルゴム(a1-1)のラテックスの製造)

攪拌機付きの耐圧重合反応容器に、1,3-ブタジエン62.5部、アクリロニトリル34部、メタクリル酸3部、アミド基含有単量体としてのN-メチロールアクリルアミド0.5部、連鎖移動剤としてt-ドデシルメルカプタン0.25部、脱イオン水132部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム3部、 α -ナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム1部を仕込み、重合反応容器温度を5℃に保持した。その後、イオン交換水6部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.020部、硫酸第一鉄0.002部、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキレート0.003部を混合したものを重合反応容器に添加し、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド0.004部添加して重合を開始した。重合転化率が95%になるまで反応させ、その後、重合停止剤としてジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム0.1部を添加して重合反応を停止した。そして、得られた共重合体ラテックスから、未反応単量体を減圧にして留去した後、固形分濃度とpHを調整し、固形分濃度40重量%、pH8.0のカルボキシル基含有ニトリルゴム(a1-1)のラテックスを得た。得られたカルボキシル基含有ニトリルゴム(a1-1)の組成は、表1に示すものであった。

30

40

【0091】

製造例2(カルボキシル基含有ニトリルゴム(a1-2)のラテックスの製造)

アミド基含有単量体としてのN-メチロールアクリルアミドに代えて、エポキシ基含有単量体としてのグリシジルメタクリレート0.5部を用いたこと以外は、製造例1と同様にして、カルボキシル基含有ニトリルゴム(a1-2)のラテックスを得た。得られたカルボキシル基含有ニトリルゴム(a1-2)の組成は、表1に示すものであった。

【0092】

製造例3(カルボキシル基含有ニトリルゴム(a1-3)のラテックスの製造)

1,3-ブタジエンの使用量を61部に、アミド基含有単量体としてのN-メチロール

50

アクリルアミドの使用量を2.0部にそれぞれ変更した以外は、製造例1と同様にして、カルボキシル基含有ニトリルゴム(a1-3)のラテックスを得た。得られたカルボキシル基含有ニトリルゴム(a1-3)の組成は、表1に示すものであった。

【0093】

製造例4(カルボキシル基含有ニトリルゴム(a1-4)のラテックスの製造)

1,3-ブタジエンの使用量を6.1部に、エポキシ基含有単量体としてのグリシジルメタクリレートの使用量を2.0部にそれぞれ変更した以外は、製造例2と同様にして、カルボキシル基含有ニトリルゴム(a1-4)のラテックスを得た。得られたカルボキシル基含有ニトリルゴム(a1-4)の組成は、表1に示すものであった。

【0094】

製造例5(カルボキシル基含有スチレン-ブタジエンゴム(a2-1)のラテックスの製造)

攪拌機付き耐圧容器に、脱イオン交換水50部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.3部、連鎖移動剤としてt-ドデシルメルカプタン0.4部、1.3-ブタジエン62.5部、スチレン34部、メタクリル酸3部、アミド基含有単量体としてのN-メチロールアクリルアミド0.5部を仕込み、モノマーエマルジョンを得た。これとは別の攪拌機付きの耐圧重合反応容器に、脱イオン交換水40部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部、重炭酸ソーダ0.35部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.05部を仕込み、攪拌混合しながら70に昇温した。そして、これに過硫酸カリウム0.5部を添加した後、直ちに、上記にて得られたモノマーエマルジョンの添加を開始し、攪拌混合しながら5時間かけて連続添加した。モノマーエマルジョン添加終了後、過硫酸カリウム0.2部を3重量%水溶液にて添加し、重合転化率が90%になったときに、85に昇温して、さらに3時間反応を継続し重合転化率が95%の時点で重合停止剤としてジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム0.1部を添加して重合反応を停止した。そして、得られた共重合体のラテックスから、未反応単量体を減圧にして留去した後、固形分濃度とpHとを調整することで、固形分濃度40重量%、pH8.0のカルボキシル基含有スチレン-ブタジエンゴム(a2-1)のラテックスを得た。得られたカルボキシル基含有スチレン-ブタジエンゴム(a2-1)の組成は、表1に示すものであった。

【0095】

製造例6(カルボキシル基含有スチレン-ブタジエンゴム(a2-2)のラテックスの製造)

アミド基含有単量体としてのN-メチロールアクリルアミドに代えて、エポキシ基含有単量体としてのグリシジルメタクリレート0.5部を用いたこと以外は、製造例5と同様にして、カルボキシル基含有スチレン-ブタジエンゴム(a2-2)のラテックスを得た。得られたカルボキシル基含有スチレン-ブタジエンゴム(a2-2)の組成は、表1に示すものであった。

【0096】

製造例7(カルボキシル基含有ブタジエンゴム(a3-1)のラテックス)

攪拌機付きの耐圧重合反応容器に、1.3-ブタジエン96.5部、メタクリル酸3部、アミド基含有単量体としてのN-メチロールアクリルアミド0.5部、連鎖移動剤としてt-ドデシルメルカプタン0.8部、脱イオン水132部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム3部、ナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム1部、過硫酸カリウム0.3部、およびエチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.005部を仕込み、重合温度を37に保持して重合を開始した。そして、重合転化率が70%になった時点で、重合温度を43に昇温し、継続して重合転化率が95%になるまで反応させ、その後、重合停止剤としてジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム0.1部を添加して重合反応を停止した。そして、得られた共重合体のラテックスから、未反応単量体を減圧にして留去した後、固形分濃度とpHとを調整することで、固形分濃度40重量%、pH8.0のカルボキシル基含有ブタジエンゴム(a3-1)のラテックスを得た。得られたカルボキシル基含有ブタジエンゴム(a3-1)の組成は、表1に示すものであった。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 7 】

製造例 8 (カルボキシル基含有ブタジエンゴム (a 3 - 2) のラテックスの製造)

アミド基含有単量体としての N - メチロールアクリルアミドに代えて、エポキシ基含有単量体としてのグリシジルメタクリレート 0 . 5 部を用いたこと以外は、製造例 7 と同様にして、カルボキシル基含有ブタジエンゴム (a 3 - 2) のラテックスを得た。得られたカルボキシル基含有ブタジエンゴム (a 3 - 2) の組成は、表 1 に示すものであった。

【 0 0 9 8 】

製造例 9 (カルボキシル基含有ニトリルゴム (a 1 ' - 5) のラテックスの製造)

1 , 3 - ブタジエンの使用量を 6 3 部に変更し、アミド基含有単量体としての N - メチロールアクリルアミドを使用しなかった以外は、製造例 1 と同様にして、カルボキシル基含有ニトリルゴム (a 1 ' - 5) のラテックスを得た。得られたカルボキシル基含有ニトリルゴム (a 1 ' - 5) の組成は、表 1 に示すものであった。

【 0 0 9 9 】

実施例 1ラテックス組成物の調製

製造例 1 で得られたカルボキシル基含有ニトリルゴム (a 1 - 1) のラテックス 2 5 0 部 (カルボキシル基含有ニトリルゴム (a 1 - 1) 換算で 1 0 0 部) に、アルミン酸ナトリウム 0 . 2 部、ソルビトール 0 . 4 部、グリコール酸ナトリウム 0 . 4 部を水溶させた混合水溶液を加えた。そして、これに脱イオン水および 5 % 水酸化カリウム水溶液を加えて、固形分濃度 3 0 重量 %、p H 9 . 2 に調整することで、ラテックス組成物を得た。

【 0 1 0 0 】

ディップ成形体の製造

硝酸カルシウム 3 0 部、ノニオン性乳化剤であるポリエチレングリコールオクチルフェニルエーテル 0 . 0 5 部および水 7 0 部を混合することにより、凝固剤水溶液を調製した。次いで、この凝固剤水溶液に、予め 7 0 °C に加温したセラミック製手袋型を 5 秒間浸漬し、引上げた後、温度 7 0 °C、1 0 分間の条件で乾燥して、凝固剤を手袋型に付着させた。そして、凝固剤を付着させた手袋型を、上記にて得られたラテックス組成物に 1 0 秒間浸漬し、引上げた後、5 0 °C の温水に 9 0 秒間浸漬して、水溶性不純物を溶出させて、手袋型にディップ成形層を形成した。

次いで、ディップ成形層を形成した手袋型を、温度 1 2 5 °C、2 5 分間の条件で加熱処理してディップ成形層を架橋させ、架橋したディップ成形層を手袋型から剥し、ディップ成形体 (ゴム手袋) を得た。そして、得られたディップ成形体 (ゴム手袋) について、上記方法にしたがって、引張強度、破断時伸び、5 0 0 % 伸長時の応力、および応力保持率の各測定を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 1 】

実施例 2

ラテックス組成物を調製する際に、カルボキシル基含有ニトリルゴム (a 1 - 1) のラテックスに代えて、製造例 2 で得られたカルボキシル基含有ニトリルゴム (a 1 - 2) のラテックス 2 5 0 部 (カルボキシル基含有ニトリルゴム (a 1 - 2) 換算で 1 0 0 部) を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてラテックス組成物およびディップ成形体 (ゴム手袋) を製造し、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 2 】

実施例 3

ラテックス組成物を調製する際に、カルボキシル基含有ニトリルゴム (a 1 - 1) のラテックスに代えて、製造例 2 で得られたカルボキシル基含有ニトリルゴム (a 1 - 3) のラテックス 2 5 0 部 (カルボキシル基含有ニトリルゴム (a 1 - 3) 換算で 1 0 0 部) を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてラテックス組成物およびディップ成形体 (ゴム手袋) を製造し、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 3 】

実施例 4

ラテックス組成物を調製する際に、カルボキシル基含有ニトリルゴム (a 1 - 1) のラテックスに代えて、製造例 2 で得られたカルボキシル基含有ニトリルゴム (a 1 - 4) のラテックス 2 5 0 部 (カルボキシル基含有ニトリルゴム (a 1 - 4) 換算で 1 0 0 部) を使用した以外は、実施例 1 と同様にラテックス組成物およびディップ成形体 (ゴム手袋) を製造し、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 4 】

実施例 5

ラテックス組成物を調製する際に、カルボキシル基含有ニトリルゴム (a 1 - 1) のラテックスに代えて、製造例 5 で得られたカルボキシル基含有スチレン - ブタジエンゴム (a 2 - 1) のラテックス 2 5 0 部 (カルボキシル基含有スチレン - ブタジエンゴム (a 2 - 1) 換算で 1 0 0 部) を使用した以外は、実施例 1 と同様にラテックス組成物およびディップ成形体 (ゴム手袋) を製造し、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

10

【 0 1 0 5 】

実施例 6

ラテックス組成物を調製する際に、カルボキシル基含有ニトリルゴム (a 1 - 1) のラテックスに代えて、製造例 6 で得られたカルボキシル基含有スチレン - ブタジエンゴム (a 2 - 2) のラテックス 2 5 0 部 (カルボキシル基含有スチレン - ブタジエンゴム (a 2 - 2) 換算で 1 0 0 部) を使用した以外は、実施例 1 と同様にラテックス組成物およびディップ成形体 (ゴム手袋) を製造し、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

20

【 0 1 0 6 】

実施例 7

ラテックス組成物を調製する際に、カルボキシル基含有ニトリルゴム (a 1 - 1) のラテックスに代えて、製造例 7 で得られたカルボキシル基含有ブタジエンゴム (a 3 - 1) のラテックス 2 5 0 部 (カルボキシル基含有ブタジエンゴム (a 3 - 1) 換算で 1 0 0 部) を使用した以外は、実施例 1 と同様にラテックス組成物およびディップ成形体 (ゴム手袋) を製造し、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 7 】

実施例 8

ラテックス組成物を調製する際に、カルボキシル基含有ニトリルゴム (a 1 - 1) のラテックスに代えて、製造例 8 で得られたカルボキシル基含有ブタジエンゴム (a 3 - 2) のラテックス 2 5 0 部 (カルボキシル基含有ブタジエンゴム (a 3 - 2) 換算で 1 0 0 部) を使用した以外は、実施例 1 と同様にラテックス組成物およびディップ成形体 (ゴム手袋) を製造し、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

30

【 0 1 0 8 】

比較例 1

ラテックス組成物を調製する際に、カルボキシル基含有ニトリルゴム (a 1 - 1) のラテックスに代えて、製造例 9 で得られたカルボキシル基含有ニトリルゴム (a 1 ' - 5) のラテックス 2 5 0 部 (カルボキシル基含有ニトリルゴム (a 1 ' - 5) 換算で 1 0 0 部) を使用した以外は、実施例 1 と同様にラテックス組成物およびディップ成形体 (ゴム手袋) を製造し、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

40

【 0 1 0 9 】

比較例 2

ラテックス組成物を調製する際に、アルミン酸ナトリウム、ソルビトールおよびグリコール酸ナトリウムを配合しなかった以外は、実施例 1 と同様にラテックス組成物およびディップ成形体 (ゴム手袋) を製造し、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 0 】

比較例 3

ラテックス組成物を調製する際に、アルミン酸ナトリウム、ソルビトールおよびグリコール酸ナトリウムを配合しなかった以外は、実施例 2 と同様にラテックス組成物およびディップ成形体 (ゴム手袋) を製造し、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

50

【 0 1 1 1 】

【 表 1 】

表 1

	実施例1 (a1-1)	実施例2 (a1-2)	実施例3 (a1-3)	実施例4 (a1-4)	実施例5 (a2-1)	実施例6 (a2-2)	実施例7 (a3-1)	実施例8 (a3-2)	比較例1 (a1-5)	比較例2 (a1-1)	比較例3 (a1-2)
カルボキシシル基含有共役ジエン系ゴムの種類											
カルボキシシル基含有共役ジエン系ゴムの組成											
1,3-ブタジエン単位 (重量%)	62.5	62.5	61	61	62.5	62.5	96.5	96.5	63	62.5	62.5
アクリロニトリル単位 (重量%)	34	34	34	34					34	34	34
スチレン単位 (重量%)					34	34					
メタクリル酸単位 (重量%)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
N-メチロールアクリルアミド単位 (重量%)	0.5		2.0		0.5		0.5			0.5	
グリンジルメタクリレート単位 (重量%)		0.5		2.0		0.5		0.5			0.5
ラテックス組成物の配合											
カルボキシシル基含有ニトリルゴム (部)	100	100	100	100					100	100	100
カルボキシシル基含有スチレン-ブタジエンゴム (部)					100	100					
カルボキシシル基含有ブタジエンゴム (部)							100	100			
アルミン酸ナトリウム (部)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		
ソルビトール (部)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4		
グリコール酸ナトリウム (部)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4		
デンプン成形体の評価											
引張強度 (MPa)	20.3	20.5	22.0	22.0	12.9	12.5	11.8	11.9	22.3	7.5	8.5
破断時伸び (%)	830	800	660	650	710	700	830	800	800	900	880
500%伸長時応力 (MPa)	3.2	3.3	4.5	4.6	4.8	4.7	3.0	2.8	3.4	2.0	2.1
応力保持率 (%)	68	68	70	71	64	64	65	65	62	52	53

【 0 1 1 2 】

表 1 から、以下のことが確認できる。

10

20

30

40

50

すなわち、アミド基含有単量体単位またはエポキシ基含有単量体単位を含むカルボキシル基含有共役ジエン系ゴム（A）のラテックスに、3価以上の金属を含む金属化合物（B）およびアルコール性水酸基含有化合物（C）を特定量配合してなるラテックス組成物を用いて得られたディップ成形体（ゴム手袋）は、引張強度および伸びが大きく、柔軟な風合いであり（500%伸長時の応力が小さい）、高い応力保持率を備えるものであった（実施例1～8）。特に、アミド基含有単量体単位またはエポキシ基含有単量体単位の使用量を実施例1, 2より増加させた実施例3, 4では、得られるディップ成形体（ゴム手袋）は、引張強度および応力保持率がより優れるものであった。

【0113】

一方、アミド基含有単量体単位およびエポキシ基含有単量体単位をいずれも含まないカルボキシル基含有共役ジエン系ゴム（A）を用いた場合には、得られるディップ成形体（ゴム手袋）は、応力保持率に劣るものであった（比較例1）

また、3価以上の金属を含む金属化合物（B）およびアルコール性水酸基含有化合物（C）を含有しない場合は、得られるディップ成形体（ゴム手袋）は、引張強度および応力保持率に劣るものであった（比較例2, 3）。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AC101 DA096 DD036 DD076 DD086 DE096 DE146 DE186 DF036 DG046
EC057 EF037 EF057 EF067 EF097 EG027 EG037 EG057 EL087 FD146
FD317 GB01 GC00 GG01 HA07