

(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
2017年1月19日(19.01.2017)

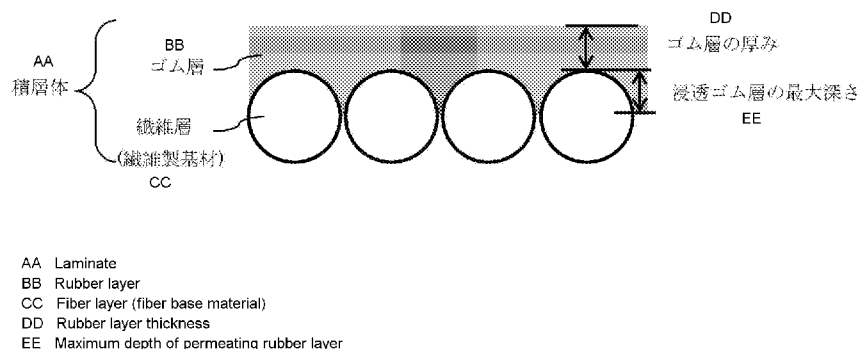


(10) 国際公開番号
WO 2017/010297 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 25/10 (2006.01) *A41D 19/015* (2006.01)
A41D 19/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/069389
- (22) 国際出願日: 2016年6月30日(30.06.2016)
- (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 2015-142098 2015年7月16日(16.07.2015) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社(ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 伊賀利 直広(IGARI Naohiro); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 加藤 慎二(KATO Shinji); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 赤羽 徹也(AKABANE Tetsuya); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 谷山 友哉(TANIYAMA Tomoya); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 藤本 芳洋(FUJIMOTO Yoshihiro); 〒1070062 東京都港区南青山1丁目14番7号 ヴェルディ乃木坂2階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: DIP-MOLDED ARTICLE AND PROTECTIVE GLOVE

(54) 発明の名称: ディップ成形品および保護手袋



(57) Abstract: Provided is a dip-molded article having a laminate in which a rubber layer is laminated to a fiber base material, wherein the thickness of the rubber layer is 0.2-0.8 mm, the rubber that makes up the rubber layer permeates into the fiber base material, the maximum depth of permeation of the rubber into the fiber base material being 0.1-0.3 mm, and the maximum stress when the laminate is at 50% elongation is 20 N or less.

(57) 要約: 繊維製基材にゴム層が積層された積層体を有するディップ成形品であって、前記ゴム層の厚みは、0.2～0.8 mmであって、前記繊維製基材に前記ゴム層を構成するゴムが浸透し、前記繊維製基材に浸透した前記ゴムの最大深さは0.1～0.3 mmであって、前記積層体の50%伸長時の最大応力が20 N以下である。



WO 2017/010297 A1

明 細 書

発明の名称：ディップ成形品および保護手袋

技術分野

[0001] 本発明は、ディップ成形品に関するものである。さらに詳しくは、保護手袋等の用途に好適なディップ成形品に関するものである。また、本発明は、上記ディップ成形品を用いてなる保護手袋に関するものである。

背景技術

[0002] 従来から、工場での製造作業、軽作業、工事作業、農作業等の様々な用途で、繊維製手袋をゴムや樹脂等により被覆した保護手袋が作業用手袋として用いられている。このような作業用手袋は、例えば、防水性、耐薬品性、作業性等が求められ、特許文献1においては、繊維製手袋を複数層の被膜により被覆することにより、硫酸に対して優れた耐透過性を有する作業用手袋が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2014-88643号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、このような作業用手袋を溶剤に触れる環境で使用する場合には、繊維製手袋から被膜が剥離しないこと、作業時の疲労を抑制すること、さらに着用時の溶剤ガスの透過に対するリスクを抑制する必要がある。

[0005] 本発明の目的は、繊維製基材からゴム層の剥離を抑制することができ、作業時の疲労を抑制することができ、さらに着用時の溶剤ガスの透過に対するリスクを抑制することができるディップ成形品、およびこのディップ成形品を用いてなる保護手袋を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は鋭意検討の結果、繊維製基材に浸透したゴムの深さを所定値と

することにより、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。

[0007] 即ち、本発明によれば、

(1) 繊維製基材にゴム層が積層された積層体を有するディップ成形品であって、前記ゴム層の厚みは、0.2～0.8mmであって、前記繊維製基材に前記ゴム層を構成するゴムが浸透し、前記繊維製基材に浸透した前記ゴムの最大深さは0.1～0.3mmであって、前記積層体の50%伸長時の最大応力が20N以下であるディップ成形品、

(2) 前記ゴム層にはクラックがない(1)記載のディップ成形品、

(3) 前記ゴム層は、ニトリルゴムを有する(1)または(2)記載のディップ成形品、

(4) (1)～(3)の何れかに記載のディップ成形品を用いた保護手袋が提供される。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、繊維製基材からゴム層の剥離を抑制することができ、作業時の疲労を抑制することができ、さらに着用時の溶剤ガスの透過に対するリスクを抑制することができるディップ成形品、およびこのディップ成形品を用いてなる保護手袋が提供される。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]ゴム層の厚み及び繊維製基材に浸透したゴムの最大深さの測定方法を示す略図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明のディップ成形品について説明する。本発明のディップ成形品は、繊維製基材にゴム層が積層された積層体を有するディップ成形品であって、前記ゴム層の厚みは、0.2～0.8mmであって、前記繊維製基材に前記ゴム層を構成するゴムが浸透し、前記繊維製基材に浸透した前記ゴムの最大深さは0.1～0.3mmであって、前記積層体の50%伸長時の最大応力が20N以下である。

[0011] (積層体)

本発明のディップ成形品は、繊維製基材にゴム層が積層された積層体を有する。なお、積層体は、ディップ成形品の一部に形成されていても、全体に形成されていても良い。

[0012] (繊維製基材)

本発明のディップ成形品に用いる繊維製基材は、繊維製のものであれば、特に限定はされない。繊維の素材としては、綿、毛、麻、羊毛などの天然繊維、ポリエステル、ポリウレタン、アクリル、ナイロンなどの合成繊維を用いることができる。これらの中でも、ナイロンを用いることが好ましい。また、繊維製基材は、編まれたものであっても、縫製されたものであってもよいし、織布であっても、不織布であってもよい。

[0013] 繊維製基材の厚みは、特に限定されないが、好ましくは0.1～2.0 mmである。繊維製基材の線密度は、特に限定されないが、好ましくは50～500デニールである。繊維製基材のゲージ数は、特に限定されないが、好ましくは7～18ゲージである。ここで、ゲージ数は、1インチの間にある編機の針の数をいう。

[0014] (ゴム層)

ゴム層は、繊維製基材に積層してなる。ゴム層を構成するゴムとしては特に限定されないが、天然ゴム、ニトリルゴム、クロロプレングム、スチレンーブタジエンゴム等を用いることができる。これらの中でもニトリルゴムを用いることが好ましい。

[0015] ニトリルゴムは、 α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体及び必要に応じて用いられる共重合可能なその他の単量体を共重合することにより得られるゴムである。

[0016] α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、ニトリル基を有する炭素数3～18のエチレン性不飽和化合物が使用される。このような化合物としては、たとえば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ハロゲン置換アクリロニトリルなどが挙げられる。これらは、1種単独で、あるいは2

種以上を組み合わせ使用することができる。上記のなかでも、アクリロニトリルが好ましく使用できる。

[0017] α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の含有割合は、全単量体単位に対して、好ましくは10～45重量%、より好ましくは20～40重量%である。 α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の含有割合を上限以下にすることにより、ディップ成形品の溶剤耐性を向上させることができる。 α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の含有割合を下限以上にすることにより、ディップ成形品の風合いを向上させることができる。

[0018] また、本発明に用いるニトリルゴムは、得られるゴム層がゴム弾性を有するものとするために、共役ジエン単量体単位を含有することが好ましい。

[0019] 共役ジエン単量体単位を形成する共役ジエン単量体としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、クロロプレンなどの炭素数4～6の共役ジエン単量体が好ましく、1,3-ブタジエン及びイソプレンがより好ましく、1,3-ブタジエンが特に好ましい。共役ジエン単量体は一種単独で用いてもよく、複数種を併用してもよい。

[0020] 共役ジエン単量体単位の含有割合は、全単量体単位に対して、好ましくは40～80重量%、より好ましくは52～78重量%である。共役ジエン単量体単位の含有割合を下限以上にすることにより、ディップ成形品の風合いを向上させることができ、また、上限以下にすることにより、ディップ成形品の溶剤耐性を向上させることができる。

[0021] また、ニトリルゴムは、 α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位、共役ジエン単量体単位を形成する単量体と共重合可能なエチレン性不飽和酸単量体を含んでいてもよい。

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

[0023] カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体としては、たとえば、アクリ

ル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のエチレン性不飽和モノカルボン酸；フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等のエチレン性不飽和多価カルボン酸およびその無水物；マレイン酸メチル、イタコン酸メチル等のエチレン性不飽和多価カルボン酸の部分エステル化物；などが挙げられる。

[0024] スルホン酸基含有エチレン性不飽和単量体としては、たとえば、ビニルスルホン酸、メチルビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、(メタ)アクリル酸-2-スルホン酸エチル、2-アクリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸などが挙げられる。

[0025] リン酸基含有エチレン性不飽和単量体としては、たとえば、(メタ)アクリル酸-3-クロロ-2-リン酸プロピル、(メタ)アクリル酸-2-リン酸エチル、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンリン酸などが挙げられる。

[0026] これらのエチレン性不飽和酸単量体は、アルカリ金属塩またはアンモニウム塩として用いることもでき、また、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることもできる。上記のエチレン性不飽和酸単量体のなかでも、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体が好ましく、エチレン性不飽和モノカルボン酸がより好ましく、メタクリル酸が特に好ましく用いることができる。

[0027] ラテックスを構成する共重合体中のエチレン性不飽和酸単量体単位の含有量は、該共重合体の全単量体単位に対して、好ましくは2~8重量%である。エチレン性不飽和酸単量体単位の含有量を下限以上にするにより、ディップ成形品の成形性を向上させることができ、また、上限以下にするにより、ディップ成形品の風合いを向上させることができる。

[0028] ラテックスを構成する共重合体は、エチレン性不飽和ニトリル単量体単位、共役ジエン単量体単位、およびエチレン性不飽和酸単量体単位以外の単量体単位である、他の単量体単位を含有していてもよい。

[0029] 他の単量体単位を形成する他の単量体としては、共役ジエン単量体、エチレン性不飽和ニトリル単量体単位およびエチレン性不飽和酸単量体と共重合

可能な単量体であれば特に限定されず、例えば、以下の単量体が挙げられる。

[0030] すなわち、スチレン、 α -メチルスチレン、モノクロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、モノメチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、ヒドロキシメチルスチレン等の芳香族ビニル単量体；アクリルアミド、メタクリルアミド、N，N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等のエチレン性不飽和カルボン酸アミド単量体；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル等のエチレン性不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バーサチック酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル単量体；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニル単量体；エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等のオレフィン単量体；メチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル等のビニルエーテル単量体；酢酸アリル、酢酸メタリル、塩化アリル、塩化メタリル等の（メタ）アリル化合物；ビニルトリメトキシシラン等のビニルシリル化合物；ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン；などを挙げることができる。これらは、単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0031] これらのなかでも、ディップ成形品の強度をより高めることができるという点で、芳香族ビニル単量体が好ましい。ラテックスを構成する共重合体中の他の単量体単位の含有量は、繊維製基材からゴム層の剥離を抑制する観点、手袋としたときの作業時の疲労を抑制する観点、さらに着用時の溶剤ガスの透過に対するリスクを抑制する観点から、該共重合体の全単量体単位に対して、好ましくは26重量%以下、より好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは7重量%以下、特に好ましくは5重量%以下である。

[0032] ニトリルゴムの製造方法は、特に限定されないが、乳化剤を用いた乳化重合により上述の単量体を共重合して共重合体ゴムのラテックスを調製する方

法が好ましい。本発明においては、このラテックスをディップ成形用ラテックスとして用いることができる。

[0033] (ディップ成形用ラテックスの製造方法)

本発明に用いるディップ成形用ラテックスは、特に限定されないが、前記した各単量体の混合物を乳化重合することにより簡便に製造することができる。乳化重合に用いる単量体混合物の組成を調節することにより、得られる共重合体の組成を容易に調節できる。乳化重合法としては、従来公知の乳化重合法を採用すれば良い。また、乳化重合するに際しては、乳化剤、重合開始剤、分子量調整剤等の通常用いられる重合副資材を使用することができる。

[0034] 乳化剤としては、特に限定されないが、たとえば、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤が挙げられる。これらのなかでも、アルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪族スルホン酸塩、高級アルコールの硫酸エステル塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤が好ましく使用できる。乳化剤の使用量は、全単量体100重量部に対して、好ましくは0.5～10重量部、より好ましくは1～8重量部である。

[0035] 重合開始剤としては、特に限定されないが、ラジカル開始剤が好ましく使用できる。このようなラジカル開始剤としては、たとえば、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過リン酸カリウム、過酸化水素等の無機過酸化物；*t*-ブチルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、*p*-メンタンハイドロパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、アセチルパーオキシド、イソブチリルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、アゾビスイソ酪酸メチル等のアゾ化合物；などを挙げるこ

ができる。これらの重合開始剤は、単独でまたは２種類以上を組み合わせで使用することができる。これらラジカル開始剤のなかでも、無機または有機の過酸化物が好ましく、無機過酸化物がより好ましく、過硫酸塩が特に好ましく使用できる。重合開始剤の使用量は、全単量体１００重量部に対して、好ましくは０．０１～２重量部、より好ましくは０．０５～１．５重量部である。

[0036] 分子量調整剤としては、特に限定されないが、たとえば、 α -メチルスチレンダイマー；*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、オクチルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、塩化メチレン、臭化メチレン等のハロゲン化炭化水素；テトラエチルチウラムダイサルファイド、ジペンタメチレンチウラムダイサルファイド、ジイソプロピルキサントゲンダイサルファイド等の含硫黄化合物；などが挙げられる。これらは単独でまたは２種類以上を組み合わせで使用することができる。なかでも、メルカプタン類が好ましく、*t*-ドデシルメルカプタンがより好ましく使用できる。分子量調整剤の使用量は、その種類によって異なるが、全単量体１００重量部に対して、好ましくは０．１～１．５重量部、より好ましくは０．２～１．０重量部である。

[0037] 乳化重合は、通常、水中で行なわれる。水の使用量は、全単量体１００重量部に対して、好ましくは８０～５００重量部、より好ましくは１００～２００重量部である。

[0038] 乳化重合に際し、さらに必要に応じて、上記以外の重合副資材を用いてもよい。このような重合副資材としては、キレート剤、分散剤、*pH*調整剤、脱酸素剤、粒子径調整剤等が挙げられ、これらの種類、使用量とも特に限定されない。

[0039] 重合温度は特に限定されないが、通常、０～９５℃、好ましくは５～７０℃である。重合禁止剤を添加して、重合反応を停止した後、所望により、未反応の単量体を除去し、固形分濃度や*pH*を調整することにより、本発明に用いるディップ成形用ラテックスを得ることができる。重合反応を停止する

際の重合転化率は、通常、80重量%以上、好ましくは90重量%以上である。

[0040] 本発明に用いるディップ成形用ラテックスを構成する共重合体粒子の重量平均粒子径は、通常、30～1000nm、好ましくは50～500nm、より好ましくは70～200nmである。この粒子径を下限以上により、ラテックス粘度が高くなりすぎて取り扱いにくくなる、という現象を抑制することができ、また、上限以下により、ディップ成形時の成膜性が低下して均質な膜厚を有するディップ成形品を得にくくなる、という現象を抑制することができる。

[0041] 本発明に用いるディップ成形用ラテックスの全固形分濃度は、通常、20～65重量%、好ましくは30～60重量%、より好ましくは35～55重量%である。この濃度を下限以上により、ラテックスの輸送効率を向上させることができ、また、上限以下により、その製造が困難になると共に、ラテックス粘度が高くなりすぎて取り扱いにくくなる、という現象を抑制することができる。

[0042] 本発明に用いるディップ成形用ラテックスのpHは、通常、5～13、好ましくは7～10、より好ましくは7.5～9である。ラテックスpHを下限以上により、機械的安定性が低下してラテックスの移送時に粗大凝集物が発生しやすくなる不具合を抑制することができ、また、上限以下により、ラテックス粘度が高くなりすぎて取り扱いにくくなる、という現象を抑制することができる。

[0043] 本発明に用いるディップ成形用ラテックスには、所望により、ラテックスに通常添加される、老化防止剤、酸化防止剤、防腐剤、抗菌剤、増粘剤、分散剤、顔料、染料などの各種添加剤を所定量添加することもできる。

[0044] (ディップ成形用ラテックス組成物)

本発明のディップ成形体は、上記ディップ成形用ラテックスを含むディップ成形用ラテックス組成物及び繊維製基材を用いてディップ成形を行うことにより得られる。ここで、ディップ成形用ラテックス組成物は、上記ディッ

プ成形用ラテックスに、架橋剤、架橋促進剤、酸化亜鉛、粘度調整剤等を添加してなるものである。架橋剤を含有させることにより、ディップ成形可能な組成物を得ることができる。

[0045] 架橋剤としては、硫黄系架橋剤を用いることが好ましい。硫黄系架橋剤としては、粉末硫黄、硫黄華、沈降性硫黄、コロイド硫黄、表面処理硫黄、不溶性硫黄などの硫黄；塩化硫黄、二塩化硫黄、モルホリンジスルフィド、アルキルフェノールジスルフィド、ジベンゾチアジルジスルフィド、N, N'-ジチオービス（ヘキサヒドロ-2H-アゼノピン-2）、含リンポリスルフィド、高分子多硫化物などの含硫黄化合物；テトラメチルチウラムジスルフィド、ジメチルジチオカルバミン酸セレン、2-（4'-モルホリノジチオ）ベンゾチアゾールなどの硫黄供与性化合物；などが挙げられる。これらは一種を単独で用いてもよいし、複数種を併用してもよい。

[0046] 硫黄系架橋剤の添加量は、ディップ成形用ラテックス中の全固形分100重量部に対して、好ましくは0.01～5重量部、より好ましくは0.05～3重量部、特に好ましくは0.1～2重量部である。硫黄系架橋剤の添加量を上限以下にすることにより、ディップ成形品の風合いを向上させることができる。また、硫黄系架橋剤の添加量を下限以上にすることにより、ディップ成形品の溶剤耐性を向上させることができる。

[0047] 硫黄系架橋剤は、硫黄系架橋剤を水に分散させた水分散液として添加することが好ましい。水分散液として添加することにより、ゴム層におけるき裂、ピンホールや凝集物の付着等の欠陥が少ない保護手袋等のディップ成形品が得られる。

[0048] 硫黄系架橋剤の分散液の調製方法としては、特に制限はないが、硫黄系架橋剤に溶媒を添加し、ボールミルやビーズミルなどの湿式粉碎機で粉碎攪拌する方法が好ましい。

[0049] 硫黄系架橋剤として硫黄を使用する場合には、架橋促進剤（加硫促進剤）や、酸化亜鉛を配合することが好ましい。

[0050] 架橋促進剤（加硫促進剤）としては、ディップ成形において通常用いられ

るものが使用できる。例えば、ジエチルジチオカルバミン酸、ジブチルジチオカルバミン酸、ジ-2-エチルヘキシルジチオカルバミン酸、ジシクロヘキシルジチオカルバミン酸、ジフェニルジチオカルバミン酸、ジベンジルジチオカルバミン酸などのジチオカルバミン酸類およびそれらの亜鉛塩；2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛、2-メルカプトチアゾリン、ジベンゾチアジル・ジスルフィド、2-(2,4-ジニトロフェニルチオ)ベンゾチアゾール、2-(N,N-ジエチルチオ・カルバイルチオ)ベンゾチアゾール、2-(2,6-ジメチル-4-ホルリノチオ)ベンゾチアゾール、2-(4'-ホルリノ・ジチオ)ベンゾチアゾール、4-ホルリニル-2-ベンゾチアジル・ジスルフィド、1,3-ビス(2-ベンゾチアジル・メルカプトメチル)ユリアなどが挙げられるが、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛が好ましい。これらの架橋促進剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。架橋促進剤の使用量は、ディップ成形用ラテックス中の全固形分100重量部に対して、0.1~10重量部、好ましくは0.5~5重量部である。

[0051] また、酸化亜鉛の使用量は、ディップ成形用ラテックス中の全固形分100重量部に対して、5重量部以下、好ましくは0.1~3重量部、より好ましくは0.5~2重量部である。

[0052] また、ディップ成形用ラテックス組成物の粘度を所望の範囲とするために、粘度調整剤を含むことが好ましい。粘度調整剤としては、カルボキシメチルセルロース系増粘剤、ポリカルボン酸系増粘剤および多糖類系増粘剤などが挙げられる。また、ディップ成形用ラテックス組成物の粘度を、500~8,000 mPa・sとすることが好ましく、2,500~7,000 mPa・sとすることがより好ましい。

[0053] ディップ成形用ラテックス組成物には、必要に応じて、老化防止剤、酸化防止剤、防腐剤、抗菌剤、湿潤剤、分散剤、顔料、染料、充填材、補強材、

pH調整剤などの各種添加剤を所定量添加することもできる。

[0054] ディップ成形用ラテックス組成物の固形分濃度は、好ましくは5～40重量%、より好ましくは10～25重量%である。また、ディップ成形用ラテックス組成物の表面張力は、好ましくは25～40mN/mである。

[0055] (熟成)

本発明においては、ディップ成形用ラテックス組成物をディップ成形に供する前に、熟成（前加硫ともいう。）させる。熟成させる際の温度条件としては、好ましくは20～50℃である。また、熟成させる際の時間は、繊維製基材とゴム層との剥離がなく、溶剤ガスの透過性を抑制する観点から、好ましくは4時間以上120時間以下、より好ましくは24時間以上72時間以下である。熟成時間が上記範囲であると、得られるディップ成形品においてゴム層を形成するゴムの繊維製基材への浸透が不十分となる、という現象を抑制することができ、また、ゴムが繊維製基材に対して浸透しすぎたりする、という現象を抑制することができる。また、熟成時間が上記範囲であると、得られるディップ成形品が溶剤ガスを透過させやすくなる結果、ディップ成形品としての保護手袋着用時の溶剤ガスの透過に対するリスクを抑制することが困難となる、という現象を抑制することができる。

[0056] (ディップ成形品)

本発明のディップ成形品は、上記のディップ成形用ラテックス組成物をディップ成形して得られる。ディップ成形法としては、従来公知の方法を採用することができ、例えば、直接浸漬法、アノード凝着浸漬法、ティーグ凝着浸漬法などが挙げられる。なかでも、均一な厚みを有するディップ成形品が得やすいという点で、アノード凝着浸漬法が好ましい。以下、一実施形態としてのアノード凝着浸漬法によるディップ成形法を説明する。

まず、繊維製基材を被せたディップ成形型を凝固剤溶液に浸漬して、ディップ成形型の表面に凝固剤を付着させる。

[0057] ディップ成形型としては、材質は磁器製、ガラス製、金属製、プラスチック製など種々のものを使用できる。型の形状は最終製品であるディップ成形

品の形状に合わせたものとすれば良い。たとえば、ディップ成形品が手袋の場合、ディップ成形型の形状は、手首から指先までの形状のもの、肘から指先までの形状のもの等、種々の形状のものをを用いることができる。また、ディップ成形型は、その表面の全体または一部分に、光沢加工、半光沢加工、非光沢加工、織り柄模様加工などの表面加工が施されているものであってもよい。

[0058] 凝固剤溶液は、ラテックス粒子を凝固し得る凝固剤を、水やアルコールまたはそれらの混合物に溶解させた溶液である。凝固剤としては、ハロゲン化金属塩、硝酸塩、硫酸塩などが挙げられる。

[0059] 次いで、凝固剤を付着させたディップ成形型を、上記のディップ成形用ラテックス組成物に浸漬し、その後、ディップ成形型を引き上げ、繊維製基材の表面にディップ成形層としてのゴム層を形成する。また、ディップ成形型をディップ成形用ラテックス組成物に浸漬する時間は、好ましくは1～120秒間である。

次いで、ディップ成形型に形成されたディップ成形層としてのゴム層を加熱し、ディップ成形層を構成している共重合体の架橋を行う。

[0060] 架橋のための加熱温度は、好ましくは60～160℃、より好ましくは80～150℃とする。加熱温度を下限以上にするることにより、架橋反応に要する時間が所定時間であるため生産性を向上させることができる。また、加熱温度を上限以下にすることにより、共重合体の酸化劣化が抑制されるため、成形品の物性を向上させることができる。加熱処理の時間は、加熱処理温度に応じて適宜選択すれば良いが、通常、5～120分である。

[0061] 本発明においては、ディップ成形層に加熱処理を施す前に、ディップ成形層を、20～80℃の温水に0.5～60分程度浸漬して、水溶性不純物（乳化剤、水溶性高分子、凝固剤など）を除去しておくことが好ましい。

次いで、加熱処理により架橋したディップ成形層を含む繊維製基材を、ディップ成形型から剥がし、ディップ成形品を得る。

[0062] ディップ成形品をディップ成形型から剥がした後、さらに60～120℃

の温度で、10～120分の加熱処理（後架橋工程）を行ってもよい。さらに、ディップ成形品の内側および／または外側の表面に、塩素化処理やコーティング処理などによる表面処理層を形成してもよい。

[0063] 本発明のディップ成形品におけるゴム層の厚みは、0.2～0.8mm、好ましくは0.2～0.4mmである。

[0064] また、本発明のディップ成形品は、繊維製基材に前記ゴム層に含まれるゴムが浸透し、繊維製基材に浸透したゴムの最大深さは0.1～0.3mmである。この最大深さが大きすぎると、ゴム層を積層させたディップ成形品の応力が上がり、手袋として用いた場合の作業性の疲労を抑制することが困難となる。また、この最大深さが小さすぎると、繊維製基材とゴム層とが剥離する虞がある。

[0065] また、本発明のディップ成形品におけるゴム層にはクラックがないことが好ましい。ここで、「クラックがない」とは、JIS K6259の「附属書1（規定）き裂の評価方法」に記載された方法により評価した場合の、き裂の大きさ、深さ及びランク付けが1（肉眼では見えないが10倍の拡大鏡では確認できるもの）となるものをいう。なお、肉眼でも10倍の拡大鏡でも確認できないき裂が存在する場合も、本発明の「クラックがない」に含まれるものとする。

[0066] また、本発明のディップ成形品は、積層体の50%伸長時の最大応力が20N以下である。この最大応力が大きすぎると、手袋として用いた場合に作業時の疲労を抑制することが困難となる。なお、この最大応力の下限は特に限定されないが、通常1.0N程度である。

[0067] 本発明のディップ成形品は、繊維製基材からゴム層の剥離を抑制することができ、作業時の疲労を抑制することができ、さらに着用時の溶剤ガスの透過に対するリスクを抑制することができる。したがって、本発明のディップ成形品は、作業用手袋、特に家庭用、農業用、漁業用および工業用等の保護手袋に好適に用いることができる。

実施例

[0068] 以下に実施例、比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。これらの例中の「部」および「%」は、特に断りのない限り重量基準である。ただし本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

実施例及び比較例における評価は以下に示すように行った。

[0069] <ディップ成形用ラテックス組成物の粘度の測定方法>

実施例及び比較例で調製したディップ成形用ラテックス組成物の粘度は、B型粘度計（ブルックフィールド社製）にて、ローターNo. 3を用い、温度25℃、回転数6rpmの条件で測定した。

[0070] <ゴム層厚み及び、繊維製基材に浸透したゴムの最大深さ測定方法>

実施例及び比較例で製造した保護手袋について、ゴム層の厚み及び、繊維製基材に浸透したゴムの最大深さを光学顕微鏡にて測定した。

[0071] 具体的には、試料サンプルとしての保護手袋の中指の先から12cmの掌部分のゴム層が積層された断面を、光学顕微鏡（キーエンス社製VHX-200）を用いて観察した。

[0072] 図1に示すように、ゴム層の厚みは、積層体を構成する繊維製基材における最高部から積層したゴム層の上面までの距離を10カ所で測定し、数平均値を算出することにより求めた。また、浸透したゴムの最大深さは、繊維製基材における最高部から浸透したゴムの最深部までの距離を10カ所で測定し、数平均値を算出することにより求めた。測定結果を表1に示す。

[0073] <ゴム層を積層させた部分のき裂>

ゴム層を積層させた部分のき裂の評価は、JIS K 6259の「附属書1（規定）き裂の評価方法」の表1（き裂の状態）に記載の「き裂の大きさ、深さ及びランク付け」における評価基準に従って行った。即ち、実施例及び比較例で製造した保護手袋表面のき裂の状態をランク付けした。結果を表1に示す。

[0074] <積層体の50%伸長時の応力>

積層体の50%伸長時の応力の測定は、以下の手順により行った。まず、実施例及び比較例で製造した保護手袋をASTM D-412に準じて、ダ

ンベル（D i e－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、この試験片を、万能試験機（3343：INSTRON社製）を用いて、引張速度500mm／minで引っ張り、50％伸長時の応力を測定した。結果を表1に示す。

[0075] ＜溶剤ガス透過性＞

溶剤ガス透過性は、J I S Z 0208に記載のカップ法を参考にして以下の手順により測定した。

（1）実施例及び比較例で製造した保護手袋を適当な円形の大きさに切り取り、サンプルとした。

（2）アルミカップとサンプルの重量（W1）を測定した。

（3）n－ヘキサン50mLをアルミカップに入れた。

（4）n－ヘキサンが入ったアルミカップの上に、サンプル（ディップ成形品）のゴム層が接液するように置いた。

（5）固定具を用いてアルミカップとサンプルとをしっかりと密着させた。

（6）アルミカップ全体の重量（W2）を測定した。

（7）n－ヘキサンがサンプルに触れるようにするため、アルミカップをひっくり返し、室温でドラフト内に放置した。

（8）72時間放置後、アルミカップ全体の重量（W3）を測定した。

（9）n－ヘキサンがサンプルを透過して蒸発した割合（溶剤ガス透過率）を以下の式で計算した。

$$\text{溶剤ガス透過率（\%）} = 100 - \left((W3 - W1) \div (W2 - W1) \times 100 \right)$$

結果を表1に示す。溶剤ガス透過率の値が小さいほど、溶剤ガスを透過させにくく、着用時の溶剤ガスの透過に対するリスクを抑制することができることを示す。

[0076] ＜ゴム層の剥離＞

ゴム層の剥離の評価は、実施例及び比較例で製造した保護手袋のゴム層の端をつまみ、繊維製基材から引きはがした際に、ゴム層のみが剥離するか否

かを判定することにより行った。結果を表 1 に示す。

[0077] <着用時疲労度>

着用時疲労度の評価は、実施例及び比較例において製造した保護手袋を、実際に手に着用して清掃や運搬等の簡易的な作業した後、手に感じる疲労感をアンケートすることにより行った。10 人を対象として実施し、着用時に疲労を感じた人数を集計した。結果を表 1 に示す。

[0078] (実施例 1)

(配合分散液の調製)

コロイド硫黄(細井化学(株)製) 1.0 部、分散剤(花王(株)製デモール N) 0.5 部、5%水酸化カリウム(和光純薬(株)製) 0.0015 部、水 1.0 部をボールミル中で 48 時間粉碎攪拌し、固形分濃度 50 重量%の硫黄分散液を得た。

[0079] コロイド硫黄に代えて、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛(大内神興化学工業(株)製、以下、「ZnDBC」ということがある。)、および酸化亜鉛(正同化学工業(株)製)を用いた水分散液についても、それぞれ同様に調製した。

[0080] (ディップ成形用ラテックス組成物の調製)

ディップ成形用ラテックス(Nipol LX560(日本ゼオン(株)))に、10%アンモニア水溶液を添加して、pH を 9.5 に調整するとともに、ディップ成形用ラテックス中の共重合体 100 部に対して、それぞれ固形分換算で、コロイド硫黄 1.0 部(上記硫黄分散液として添加)、ZnDBC 0.5 部、酸化亜鉛 2.0 部となるように、各配合剤の水分散液を添加した。なお、添加の際には、ラテックスを攪拌した状態で、各配合剤の水分散液を所定の量ゆっくり添加した。添加物が均一に混合された後に、粘度調整剤としてアロン(東亜合成(株)製)を添加して組成物の粘度を 4,000 mPa・s に調整し、ディップ成形用ラテックス組成物を得た。

[0081] また、ディップ成形用ラテックス組成物はディップ成形に供する前に、熟成(前加硫ともいう。)を施して使用した。熟成させる際の温度条件を 30

℃とした。また、熟成させる時間を48時間とした。

[0082] (ディップ成形品(保護手袋)の製造)

上記のディップ成形用ラテックス組成物を使用して、ディップ成形品(保護手袋)を、以下の方法により製造した。

[0083] まず、繊維製手袋(材質:ナイロン、線密度:300デニール、ゲージ数:13ゲージ、厚み:0.8mm)を被せたセラミックス手袋型を、硝酸カルシウム5%のメタノール溶液からなる凝固剤溶液に10秒間浸漬し、引き上げた後に30℃で1分の条件で乾燥させて凝固剤を繊維製手袋に付着させた。その後、凝固剤を付着させた手袋型を、上記のディップ成形用ラテックス組成物に20秒間浸漬し、引き上げた後に30℃で10分間乾燥し、次いで70℃で10分間乾燥させた。その後、60℃の温水に90秒浸漬して水溶性の不純物を溶出させた後、再度30℃で10分乾燥させた。さらに125℃で30分間の熱処理を行う事でディップ成形層に架橋処理を施した。

次いで、架橋したディップ成形品を手袋型から剥し、繊維製手袋に積層されたゴム手袋を得た。

[0084] (実施例2)

ディップ成形用ラテックス組成物を熟成する時間を72時間に変更した以外は、実施例1と同様にディップ成形品(保護手袋)の製造を行った。

[0085] (比較例1)

ディップ成形用ラテックス組成物を熟成する時間を2時間に変更したこと以外は、実施例1と同様にディップ成形品(保護手袋)の製造を行った。

[0086] (比較例2)

組成物の粘度を10,000mPa・sに調整したこと、ディップ成形用ラテックス組成物の浸漬時間を20秒間から10秒間に変更したこと以外は、実施例1と同様にディップ成形品(保護手袋)の製造を行った。

[0087] (比較例3)

ディップ成形用ラテックス組成物を熟成する時間を130時間に変更したこと以外は、実施例1と同様にディップ成形品(保護手袋)の製造を行った。

。

[0088] [表1]

	単位	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
保護手袋	ゴム層の厚み	0.223	0.336	0.638	0.832	0.236
	繊維製基材に浸透したゴムの最大深さ	0.212	0.184	0.389	0.205	0.032
	ゴム層を積層させた部分のき裂	1	1	1	2	1
	積層体の50%伸長時応力	10.3	14.7	32	38	9.8
評価項目	溶剤ガス透過性	2.4	2.1	1.2	8.2	5.8
	ゴム層の剥離	剥離しない	剥離しない	剥離しない	剥離しない	剥離
	着用時疲労度(着用時に疲労を感じた人数)	0	1	5	7	0
	備考	—	—	繊維製基材に浸み込みすぎて応力が上がり、破れる	ゴム層が厚く、き裂が発生し、溶剤ガス透過性が悪くなる。	最大深さが小さく、剥離してしまう。さらに、溶剤ガス透過性も悪い

[0089] 表1に示すように、ゴム層の厚みが0.2～0.8mmであって、繊維製基材に浸透したゴムの最大深さは0.1～0.3mmであって、ゴム層にはクラックがなく、積層体の50%伸長時の最大応力が20N以下である保護手袋は、繊維製基材からゴム層の剥離を抑制することができ、作業時の疲労

を抑制することができ、さらに着用時の溶剤ガスの透過に対するリスクを抑制することができることが分かった（実施例 1 及び 2）。

[0090] 一方、繊維製基材に浸透したゴムの最大深さが大きい場合には、作業時の疲労を抑制することができなかった（比較例 1）。

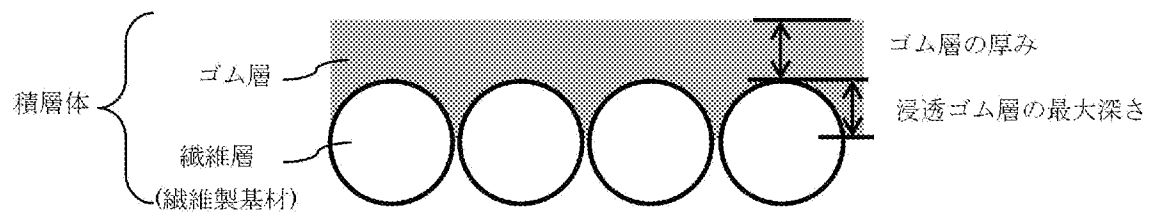
[0091] また、ゴム層の厚みが大きく、ゴム層にクラックも存在し、さらに積層体の 50%伸長時の最大応力が 20N より大きい保護手袋は、着用時の溶剤ガスの透過に対するリスクを抑制することができず、さらに作業時の疲労を抑制することができなかった（比較例 2）。

[0092] また、繊維製基材に浸透したゴムの最大深さが小さい場合には、繊維製基材からゴム層の剥離を抑制することができず、さらに着用時の溶剤ガスの透過に対するリスクを抑制することができないことが分かった（比較例 3）。

請求の範囲

- [請求項1] 繊維製基材にゴム層が積層された積層体を有するディップ成形品であって、
- 前記ゴム層の厚みは、0.2～0.8 mmであって、
- 前記繊維製基材に前記ゴム層を構成するゴムが浸透し、前記繊維製基材に浸透した前記ゴムの最大深さは0.1～0.3 mmであって、
- 前記積層体の50%伸長時の最大応力が20 N以下であるディップ成形品。
- [請求項2] 前記ゴム層にはクラックがない請求項1記載のディップ成形品。
- [請求項3] 前記ゴム層は、ニトリルゴムを有する請求項1または2記載のディップ成形品。
- [請求項4] 請求項1～3の何れかに記載のディップ成形品を用いた保護手袋。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/069389

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B25/10(2006.01)i, A41D19/00(2006.01)i, A41D19/015(2006.01)i

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)

B32B1/00-43/00, A41D19/00-19/04

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
Y	JP 11-302911 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 02 November 1999 (02.11.1999), paragraphs [0015], [0035], [0036]; examples; table 1 (Family: none)	1-4
Y	JP 11-279818 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 12 October 1999 (12.10.1999), paragraphs [0007], [0008], [0015], [0020]; examples (Family: none)	1-4
Y	JP 61-275406 A (Towa Glove Co., Ltd.), 05 December 1986 (05.12.1986), page 1, lower right column to page 2, upper left column & JP 02-242968 A	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 September 2016 (12.09.16)

Date of mailing of the international search report
27 September 2016 (27.09.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/069389

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-268612 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 25 September 2003 (25.09.2003), claims; paragraphs [0001], [0005], [0008], [0010]; examples; table 1 (Family: none)	1-4
Y	JP 2004-162222 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 10 June 2004 (10.06.2004), claims; paragraphs [0001], [0006], [0014] (Family: none)	1-4
Y	JP 2011-045707 A (Mizuno Inc.), 10 March 2011 (10.03.2011), paragraphs [0005], [0045]; fig. 13 (Family: none)	1-4
Y	JP 09-324311 A (North Kasei Industry Co., Ltd.), 16 December 1997 (16.12.1997), paragraphs [0003], [0008] (Family: none)	1-4
Y	JP 2014-088643 A (Showa Glove Co.), 15 May 2014 (15.05.2014), claim 1; paragraphs [0001], [0006], [0022], [0030], [0031] (Family: none)	2
A	WO 2005/095508 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 13 October 2005 (13.10.2005), entire text & US 2007/0149693 A1 & EP 1731562 A1 & CN 1938373 A	1-4
A	JP 2004-238765 A (Marugo Sangyo Kabushiki Kaisha), 26 August 2004 (26.08.2004), paragraph [0025] (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B32B25/10(2006.01)i, A41D19/00(2006.01)i, A41D19/015(2006.01)i

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））

Int.Cl. B32B1/00-43/00, A41D19/00-19/04

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
Y	JP 11-302911 A（日本ゼオン株式会社）1999.11.02 [0015], [0035], [0036], 実施例, 表 1 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 11-279818 A（日本ゼオン株式会社）1999.10.12 [0007], [0008], [0015], [0020], 実施例 (ファミリーなし)	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.09.2016

国際調査報告の発送日

27.09.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

岸 進

4 S

3549

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 61-275406 A (東和グローブ株式会社) 1986. 12. 05 第 1 頁右下欄-第 2 頁左上欄 & JP 02-242968 A	1-4
Y	JP 2003-268612 A (住友ゴム工業株式会社) 2003. 09. 25 特許請求の範囲, [0001], [0005], [0008], [0010], 実施例, 表 1 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 2004-162222 A (住友ゴム工業株式会社) 2004. 06. 10 特許請求の範囲, [0001], [0006], [0014] (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 2011-045707 A (美津濃株式会社) 2011. 03. 10 [0005], [0045], 図 13 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 09-324311 A (ノース化成工業株式会社) 1997. 12. 16 [0003], [0008] (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 2014-088643 A (ショーワグローブ株式会社) 2014. 05. 15 請求項 1, [0001], [0006], [0022], [0030], [0031] (ファミリーなし)	2
A	WO 2005/095508 A1 (日本ゼオン株式会社) 2005. 10. 13 全文 & US 2007/0149693 A1 & EP 1731562 A1 & CN 1938373 A	1-4
A	JP 2004-238765 A (丸五産業株式会社) 2004. 08. 26 [0025] (ファミリーなし)	1-4