

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7704879号  
(P7704879)

(45)発行日 令和7年7月8日(2025.7.8)

(24)登録日 令和7年6月30日(2025.6.30)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 8 L	11/02 (2006.01)	C 0 8 L	11/02
C 0 8 K	3/22 (2006.01)	C 0 8 K	3/22
C 0 8 K	5/378(2006.01)	C 0 8 K	5/378
C 0 8 F	36/18 (2006.01)	C 0 8 F	36/18
B 2 9 C	41/14 (2006.01)	B 2 9 C	41/14

請求項の数 8 (全29頁)

(21)出願番号	特願2023-552829(P2023-552829)	(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4年9月28日(2022.9.28)	(74)代理人	110001139 S K弁理士法人
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/036220	(74)代理人	100130328 弁理士 奥野 彰彦
(87)国際公開番号	WO2023/058526	(74)代理人	100130672 弁理士 伊藤 寛之
(87)国際公開日	令和5年4月13日(2023.4.13)	(72)発明者	伊藤 実沙樹 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6年2月5日(2024.2.5)	(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
(31)優先権主張番号	特願2021-164319(P2021-164319)		
(32)優先日	令和3年10月5日(2021.10.5)		
(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】 クロロpren系重合体ラテックス組成物及びその浸漬成形体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

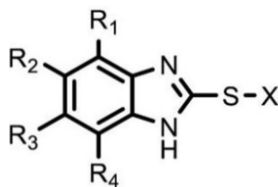
クロロpren系重合体ラテックス、金属酸化物、及び複素芳香環系化合物を含むクロロpren系重合体ラテックス組成物であって、

前記クロロpren系重合体ラテックス組成物は、前記クロロpren系重合体ラテックスの固形分100質量部に対し、前記金属酸化物を0.5~15.0質量部、前記複素芳香環系化合物を0.1~10.0質量部含有し、

前記クロロpren系重合体ラテックス組成物は、前記クロロpren系重合体ラテックスの固形分100質量部に対するアルキルメルカプタン類化合物の含有量が0.34質量部以下であり、

前記複素芳香環系化合物は、化学式(1)で表される、クロロpren系重合体ラテックス組成物。

【化1】



(1)

(化学式(1)中のXは水素原子又は金属原子を示す。またR1~R4はそれぞれ水素原

子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいエーテル基、ニトロ基、アミノ基、又はカルボキシル基を示す。R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>はそれぞれ同一のものでよく、異なるものでよい。)

【請求項2】

前記クロロレン系重合体ラテックスの固形分100質量部に対して、酸化防止剤0.5～10.0質量部を含有する、請求項1に記載のクロロレン系重合体ラテックス組成物。

【請求項3】

前記クロロレン系重合体ラテックスは、クロロレンの単独重合体及びクロロレンと2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンとの共重合体のうち少なくとも一種を含有し、前記クロロレン系重合体ラテックス中のテトラヒドロフランに可溶なゾル分が、ゲル浸透クロマトグラフィー測定することにより得られる分子量分布において、重量平均分子量が500,000以上である第一ピークと、重量平均分子量が7,000～80,000である第二ピークを有する、請求項1又は請求項2に記載のクロロレン系重合体ラテックス組成物。

10

【請求項4】

前記クロロレン系重合体ラテックスを凍結乾燥させて得たクロロレン系重合体ゴムのトルエン不溶分が50～85質量%である、請求項1又は請求項2に記載のクロロレン系重合体ラテックス組成物。

【請求項5】

前記クロロレン系重合体ラテックスを凍結乾燥させて得たクロロレン系重合体ゴムを裁断しコンデンサー付属のフラスコに入れ、JIS K 6229で規定されるエタノール/トルエン共沸混合物で抽出し、該抽出物をガスクロマトグラフにより測定した成分中においてデヒドロアピエチン酸、ピマール酸、イソピマール酸、ジヒドロアピエチン酸及びこれらの塩の合計量aに対するアピエチン酸、ネオアピエチン酸、パラストリン酸、レボピマール酸及びこれらの塩の合計量bの質量比b/aが0.10以上である請求項1又は請求項2に記載のクロロレン系重合体ラテックス組成物。

20

【請求項6】

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、及び、チアゾール系の加硫促進剤、並びに硫黄を含まない、請求項1又は請求項2に記載のクロロレン系重合体ラテックス組成物。

30

【請求項7】

請求項1又は請求項2に記載のクロロレン系重合体ラテックス組成物を用いて得られた浸漬成形体。

【請求項8】

工業・一般家庭用手袋、医療用手袋、風船、カテーテル又は長靴である、請求項7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、クロロレン系重合体ラテックス組成物及びその浸漬成形体に関する。より詳しくは、クロロレンを含むクロロレン系重合体ラテックス組成物とその組成物を用いて得られた浸漬成形体に関する。

40

【背景技術】

【0002】

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

【0003】

クロロレン系重合体の柔軟性改良や浸漬成形製品用のクロロレン系重合体に関する技術は種々提案されている。特許文献1には、防振ゴム用途に関し、数平均分子量500～50,000範囲の低分子量クロロレン重合体を混合させることで、減衰性能が向上

50

することが記載されている。特許文献 2 には、浸漬成形製品用途に関し、クロロブレンとメタクリル酸を共重合させて得られる変性ポリクロロブレン 100 質量部と、水 90 ~ 150 質量部と、乳化剤 1 ~ 5 質量部と、カリウムイオン 0.5 ~ 2.5 質量部を含有する、pH 7 ~ 14 のポリクロロブレンラテックスが記載されている。特許文献 3 には、浸漬成形製品用途に関し、クロロブレンと 2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンを共重合させ、ポリクロロブレンの 13C-固体 NMR スペクトルにおいて、126.2 ~ 127.6 ppm のピーク面積 (A)、122.0 ~ 126.2 ppm のピーク面積 (B)、129.9 ~ 130.3 ppm のピーク面積 (C) が下記一般式 (I) で示される範囲であるメルカプタン変性ポリクロロブレンラテックスが記載されている。特許文献 4 には、浸漬成形製品用途に関し、高分子量体と低分子量体を含むことにより、浸漬成形により作製された加硫ゴムにおいて優れた柔軟性と力学物性を両立できるクロロブレン重合体ラテックスが記載されている。

10

【0004】

【数 1】

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

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0005】

【文献】特開平 7 - 292165 号

【文献】特開 2014 - 114342 号公報

【文献】国際公開第 2019 / 009038 号

【文献】特開 2019 - 143002 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

クロロブレン系重合体の浸漬成形体においては、天然ゴムやポリイソブレンを用いて得られた浸漬成形体と同様に高い柔軟性が求められる傾向があり、装着感や被膜の風合いに直結する柔軟性に関する物性を改善したクロロブレン系重合体ラテックス組成物が望まれている。また、機械的強度を向上させる上で好まれるチウラム系、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は IV 型アレルギー原因物質に該当し、衛生性の観点からこれらの化合物の使用量を低減させても、さらには、これらの化合物を使用せずとも優れた機械的特性が発揮されるクロロブレン系重合体ラテックス組成物及びその浸漬成形体が求められている。また、衛生性の観点及び臭気を抑える観点から、重合の連鎖移動剤として使用されるメルカプタン類の残分が低い方が望ましい。

30

【0007】

そこで、本発明は、衛生性に対する懸念が残るメルカプタン類の残分が低く、かつ、加硫促進剤や硫黄の添加量を低減させても、又は、用いずとも非常に優れた柔軟性を有しつつ高い破断強度を有するクロロブレン系重合体浸漬成形体を得ることができるクロロブレン系重合体ラテックス組成物を提供することを主目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

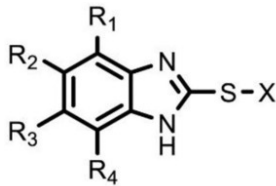
すなわち、本発明は、クロロブレン系重合体ラテックス、金属酸化物、及び複素芳香環系化合物を含むクロロブレン系重合体ラテックス組成物であって、前記クロロブレン系重合体ラテックス組成物は、前記クロロブレン系重合体ラテックスの固形分 100 質量部に対し、前記金属酸化物を 0.5 ~ 15.0 質量部、前記複素芳香環系化合物を 0.1 ~ 10.0 質量部含有し、前記クロロブレン系重合体ラテックス組成物は、前記クロロブレン

50

系重合体ラテックスの固形分 100 質量部に対するアルキルメルカプタン類化合物の含有量が 0.34 質量部以下であり、前記複素芳香環系化合物は、化学式(1)で表される、クロロプレン系重合体ラテックス組成物である。

【0009】

【化1】



(1)

10

(化学式(1)中のXは水素原子又金属原子を示す。またR<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>はそれぞれ水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいエーテル基、ニトロ基、アミノ基、又はカルボキシル基を示す。R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>はそれぞれ同一のものでよく、異なるものでもよい)

本発明の別の観点によれば、前記記載のクロロプレン系重合体ラテックス組成物を用いて得られた浸漬成形体が提供される。

【0010】

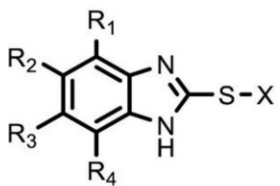
以下、本発明の種々の実施形態を例示する。以下に示す実施形態は互いに組み合わせ可能である。

20

[1] クロロプレン系重合体ラテックス、金属酸化物、及び複素芳香環系化合物を含むクロロプレン系重合体ラテックス組成物であって、前記クロロプレン系重合体ラテックス組成物は、前記クロロプレン系重合体ラテックスの固形分100質量部に対し、前記金属酸化物を0.5~15.0質量部、前記複素芳香環系化合物を0.1~10.0質量部含有し、前記クロロプレン系重合体ラテックス組成物は、前記クロロプレン系重合体ラテックスの固形分100質量部に対するアルキルメルカプタン類化合物の含有量が0.34質量部以下であり、前記複素芳香環系化合物は、化学式(1)で表される、クロロプレン系重合体ラテックス組成物。

【0011】

【化1】



(1)

30

(化学式(1)中のXは水素原子又は金属原子を示す。またR<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>はそれぞれ水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいエーテル基、ニトロ基、アミノ基、又はカルボキシル基を示す。R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>はそれぞれ同一のものでよく、異なるものでもよい。)

40

[2] 前記クロロプレン系重合体ラテックスの固形分100質量部に対して、酸化防止剤0.5~10.0質量部を含有する、[1]に記載のクロロプレン系重合体ラテックス組成物。

[3] 前記クロロプレン系重合体ラテックスは、クロロプレンの単独重合体及びクロロプレンと2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンとの共重合体のうち少なくとも一種を含有し、前記クロロプレン系重合体ラテックス中のテトラヒドロフランに可溶なゾル分が、ゲル浸透クロマトグラフィー測定することにより得られる分子量分布において、重量平均分子量が500,000以上である第一ピークと、重量平均分子量が7,000~80,000である第二ピークを有する、[1]又は[2]に記載のクロロプレン系重合体ラテックス組成物。

50

[ 4 ] 前記クロロプレン系重合体ラテックスを凍結乾燥させて得たクロロプレン系重合体ゴムのトルエン不溶分が 50 ~ 85 質量%である、[ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれかに記載のクロロプレン系重合体ラテックス組成物。

[ 5 ] 前記クロロプレン系重合体ラテックスを凍結乾燥させて得たクロロプレン系重合体ゴムを裁断しコンデンサー付属のフラスコに入れ、J I S K 6 2 2 9 で規定されるエタノール/トルエン共沸混合物で抽出し、該抽出物をガスクロマトグラフにより測定した成分中においてデヒドロアビエチン酸、ピマール酸、イソピマール酸、ジヒドロアビエチン酸及びこれらの塩の合計量 a に対するアビエチン酸、ネオアビエチン酸、パラストリン酸、レボピマール酸及びこれらの塩の合計量 b の質量比  $b / a$  が 0 . 1 0 以上である [ 1 ] ~ [ 4 ] のいずれかに記載のクロロプレン系重合体ラテックス組成物。

10

[ 6 ] 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、及び、チアゾール系の加硫促進剤、並びに硫黄を含まない、[ 1 ] ~ [ 5 ] のいずれかに記載のクロロプレン系重合体ラテックス組成物。

[ 7 ] [ 1 ] ~ [ 6 ] のいずれかに記載のクロロプレン系重合体ラテックス組成物を用いて得られた浸漬成形体。

[ 8 ] 工業・一般家庭用手袋、医療用手袋、風船、カテーテル又は長靴である、[ 7 ] に記載の浸漬成形体。

好ましくは、工業・一般家庭用手袋、医療用手袋、風船、カテーテル又は長靴である。

【 0 0 1 2 】

なお、本発明において「J I S」とは、日本工業規格 ( J a p a n e s e I n d u s t r i a l S t a n d a r d s ) を意味する。

20

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

本発明によれば、クロロプレン系重合体ラテックス組成物におけるアルキルメルカプタン類化合物の含有量が特定量以下であり、かつ、クロロプレン系重合体ラテックス組成物に、複素芳香環系化合物及び金属化合物を特定の量配合することにより、衛生性に対する懸念があるアルキルメルカプタン類化合物の含有量が少なく、かつ、加硫促進剤や硫黄の添加量を低減させても、又は用いずとも非常に優れた柔軟性を有しつつ高い破断強度を有するクロロプレン系重合体の浸漬成形体を得ることができるクロロプレン系重合体ラテックス組成物が提供される。

30

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 4 】

以下、本発明を実施するための形態について、詳細に説明する。なお、本発明は、以下に説明する実施形態に限定されるものではない。

【 0 0 1 5 】

1 . クロロプレン系重合体ラテックス組成物

まず、本発明の第一の実施形態に係るクロロプレン系重合体ラテックス組成物について説明する。

【 0 0 1 6 】

1 . 1 クロロプレン系重合体

40

本実施形態に記載されているクロロプレン系重合体は、2 - クロロ - 1 , 3 - ブタジエン ( 以下、クロロプレンとも称する ) に由来する単量体単位を含む重合体のことである。また、本発明の一実施形態に係るクロロプレン系重合体は、クロロプレンと、クロロプレンと共重合可能な他の単量体との共重合体とすることもでき、他の単量体としては、1 - クロロ - 1 , 3 - ブタジエン、2 , 3 - ジクロロ - 1 , 3 - ブタジエン、イソプレン、スチレン、メタクリル酸、アクリロニトリル、硫黄などを挙げることができ、他の単量体として、これらを2種類以上併用してもよい。本発明の一実施形態に係るクロロプレン系重合体は硫黄を含まないものとするのもでき、本発明の一実施形態に係るクロロプレン系重合体は、主鎖中に硫黄に起因する - S - S - 構造を有しないものとするのもできる。

【 0 0 1 7 】

50

本発明の一実施形態に係るクロロpren系重合体は、2種類以上の異なるクロロpren系重合体を混合させることで得てもよい。クロロpren系重合体は、クロロpren（2-クロロ-1,3-ブタジエン）の単独重合体、クロロprenと1-クロロ-1,3-ブタジエンとの共重合体、クロロprenと2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンとの共重合体、及びクロロprenと1-クロロ-1,3-ブタジエンと2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンとの共重合体からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有することが好ましく、クロロprenの単独重合体及びクロロprenと2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンとの共重合体のうち少なくとも一種を含有することがより好ましい。

#### 【0018】

本発明の一実施形態に係るクロロpren系重合体は、クロロpren系重合体ラテックス組成物に含まれるクロロpren系重合体を100質量%としたとき、クロロprenに由来する単量体単位を50~100質量%含むものとでき、90~100質量%含むことが好ましい。クロロprenに由来する単量体単位の含有量は、例えば、50、55、60、65、70、75、80、85、90、91、92、93、94、95、96、97、98、99、100質量%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

10

#### 【0019】

本発明の一実施形態に係るクロロpren系重合体は、クロロpren系重合体ラテックス組成物に含まれるクロロpren系重合体を100質量%としたとき、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンに由来する単量体単位を0~30質量%含むものとできる。2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンに由来する単量体単位の含有量は、例えば、0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30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。

20

#### 【0020】

本発明の一実施形態に係るクロロpren系重合体は、クロロprenに由来する単量体単位及び2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンに由来する単量体単位を含むものとする。この場合、クロロpren系重合体は、クロロpren系重合体に含まれるクロロprenに由来する単量体単位と2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンに由来する単量体単位の合計を100質量%としたとき、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンに由来する単量体単位を0~30質量%含むことが好ましく、5~25質量%含むことがより好ましい。

30

#### 【0021】

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

#### 【0022】

本発明の一実施形態に係るクロロpren系重合体は、クロロpren系重合体ラテックス組成物に含まれるクロロpren系重合体を100質量%としたとき、クロロpren系重合体ラテックス組成物に含まれる硫黄変性クロロpren系重合体の含有量が、20質量%以下であることが好ましい。硫黄変性クロロpren系重合体の含有量は、例えば、0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20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pren系重合体は、硫黄変性クロロpren系重合体を含まないこともできる。

40

#### 【0023】

##### 1.2 クロロpren系重合体ラテックス

本発明の一実施形態に係るクロロpren系重合体ラテックスは、クロロpren系重合体が、水中に分散しているものとでき、クロロprenの単独重合体、クロロprenと1-クロロ-1,3-ブタジエンとの共重合体、クロロprenと2,3-ジクロロ-1,3-ブ

50

タジエンとの共重合体、及び、クロロプレンと1-クロロ-1,3-ブタジエンと2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンとの共重合体からなる群から選択される少なくとも1種が水中に分散しているものとして、クロロプレンの単独重合体、又は、クロロプレンと2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンとの共重合体が水中に分散しているものであってよい。

#### 【0024】

1.2.1 クロロプレン系重合体ラテックス組成物に含まれるアルキルメルカプタン類化合物

本発明に係るクロロプレン系重合体ラテックス組成物は、前記クロロプレン系重合体ラテックスの固形分100質量部に対するアルキルメルカプタン類化合物の含有量が0.34質量部以下である。アルキルメルカプタン類化合物の含有量は、例えば、0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.10、0.11、0.12、0.13、0.14、0.15、0.16、0.17、0.18、0.19、0.20、0.21、0.22、0.23、0.24、0.25、0.26、0.27、0.28、0.29、0.30、0.31、0.32、0.33、0.34質量部であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

10

#### 【0025】

クロロプレン系重合体ラテックス組成物中のアルキルメルカプタン類化合物の含有量は、ガスクロマトグラフィーを用いて測定することができる。分析対象はクロロプレン系重合体ラテックスまたは組成物とすることができ、このとき、クロロプレン系重合体ラテックスまたは組成物の固形分濃度が高く成分測定の妨げになる場合は、THFなどの溶媒による希釈や標準添加法を適用してもよい。ガスクロマトグラフィーの測定条件は実施例に示すとおりとすることができる。

20

#### 【0026】

アルキルメルカプタン類化合物は、特に限定されるものではないが、例えばn-ドデシルメルカプタンやtert-ドデシルメルカプタン等の長鎖アルキルメルカプタン類などが挙げられる。アルキルメルカプタン類化合物の含有量を0.34質量部以下とすることにより、得られる浸漬成形体の臭気を抑え、衛生性を向上させることができる。

#### 【0027】

アルキルメルカプタン類化合物は、通常、クロロプレン系重合体ラテックス組成物中に含まれるクロロプレン系重合体を得るために連鎖移動剤として用いる。クロロプレン系重合体ラテックス組成物中に含まれるアルキルメルカプタン類化合物の含有量は、クロロプレン系重合体及びクロロプレン系重合体ラテックスを得る重合工程における連鎖移動剤としての仕込み量及び重合転化率を調整することによって制御することができる。また、必要に応じてクロロプレン単量体や2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンに代表される単量体を重合反応途中で分割添加することによって、連鎖移動剤の仕込み量等を調整することもできる。

30

#### 【0028】

1.2.2 クロロプレン系重合体ラテックスの重量平均分子量

本発明の一実施形態に係るクロロプレン系重合体ラテックスは、クロロプレン系重合体ラテックス中のテトラヒドロフランに可溶なゾル分が、ゲル浸透クロマトグラフィー測定することにより得られる分子量分布において、重量平均分子量が400,000以上である第一ピークを有することができる。第一ピークは、重量平均分子量が500,000以上であることが好ましい。

40

#### 【0029】

上記分子量分布における第一ピークの重量平均分子量が上記下限以上であると、得られる浸漬成形体は、より優れた破断強度を得ることができる。上記分子量分布における第一ピークの重量平均分子量は、優れた破断強度を得やすい観点から、500,000以上とでき、又は、600,000以上とあってよい。第一ピークの重量平均分子量は、例えば、400,000、450,000、500,000、550,000、600,000

50

0、650、000、700、000、750、000、800、000、850、000、900、000、950、000、1、000、000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。

【0030】

本発明の一実施形態に係るクロロレン系重合体ラテックスは、上記分子量分布において、重量平均分子量が7、000～120、000である第二ピークを有することができ、第二ピークは、重量平均分子量が7、000～80、000であることが好ましい。

【0031】

上記分子量分布において、第二ピークの重量平均分子量が上記下限以上であると、より優れた破断強度を得ることができる。第二ピークの重量平均分子量は、浸漬成形体をより良好に得やすい観点から、10、000以上、又は、15、000以上であってよい。

10

【0032】

上記分子量分布において、第二ピークの重量平均分子量が上記上限以下であると、より優れた柔軟性を得ることができる。クロロレン系重合体の第二ピークの重量平均分子量は、さらにより優れた柔軟性を得やすい観点から、80、000以下、70、000以下、50、000以下、又は、30、000以下であってよい。

【0033】

第2ピークの重量平均分子量は、例えば、7、000、8、000、9、000、10、000、11、000、12、000、13、000、14、000、15、000、16、000、17、000、18、000、19、000、20、000、21、000、22、000、23、000、24、000、25、000、26、000、27、000、28、000、29、000、30、000、35、000、40、000、50、000、60、000、70、000、80、000、100、000、120、000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。

20

【0034】

本発明の一実施形態に係るクロロレン系重合体ラテックスは、上記分子量分布において、第一のピーク及び第二のピークを有することが好ましい。

【0035】

本発明の一実施形態に係るクロロレン系重合体ラテックスによれば、上記分子量分布を有することより、さらに優れた柔軟性及び破断強度を有する浸漬成形体を得ることができる。

30

【0036】

クロロレン系重合体ラテックス中のテトラヒドロフランに可溶なゾル分の分子量分布は、ゲル浸透クロマトグラフィーによる重量平均分子量測定で得ることができる。クロロレン系重合体ラテックスを、テトラヒドロフランに溶解させ、溶出分(ゾル分)をゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で分析する。GPCの測定条件は、実施例に記載のとおりとすることができる。

なお、分析対象をクロロレン系重合体ラテックス組成物とし、クロロレン系重合体ラテックス組成物をテトラヒドロフランに溶解させ、同様の方法で分析を行うことにより、クロロレン系重合体ラテックス組成物に含まれるクロロレン系重合体ラテックス中のテトラヒドロフランに可溶なゾル分の分子量分布を求めることもできる。

40

【0037】

2種類以上の重量平均分子量が異なるクロロレン系重合体ラテックスを混合させることで、分子量分布において、第一ピーク及び第二ピークが検出されるクロロレン系重合体ラテックスを得てもよい。2種類以上のクロロレン系重合体ラテックスを混合する場合、各クロロレン系重合体ラテックスの重量平均分子量は、各クロロレン系重合体ラテックスの重合において、連鎖移動剤の種類及び量等の処方、重合温度、重合時間、重合転化率等を調整することで制御することができる。2種類以上のクロロレン系重合体ラテックスを用いる場合、2種類以上のクロロレン系重合体ラテックスをパドル翼用いて100rpmで1分間攪拌混合させることで、クロロレン系重合体ラテックスを得ても

50

よい。

【0038】

1.2.3 クロロプレン系重合体ラテックスのトルエン不溶分

本発明の一実施形態に係るクロロプレン系重合体ラテックスのトルエン不溶分（ゲル分）は、クロロプレン系重合体100質量%に対して、50～85質量%でとでき、60～85質量%がより好ましい。トルエン不溶分は、例えば、50、55、60、65、70、75、80、85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。トルエン不溶分を上記数値範囲内とすることにより、より優れた破断強度が発現する。本数値範囲は、トルエン不溶分の異なるクロロプレン系重合体ラテックスを2種類以上準備し、これらの混合比率を調整することによって調整できる。

10

【0039】

「トルエン不溶分」は、クロロプレン系重合体ラテックスを凍結乾燥させて得たクロロプレン系重合体ゴムを1gを2mm角に裁断し、トルエンで16時間溶解し、遠心分離の後に200メッシュ金網を用いて不溶分を分離し乾燥させた重量を測定することで求められる。トルエン不溶分は以下の計算式から求めることができる。

$$\left( \text{ゲル分を分離し乾燥させて得られた固体の質量} \right) / \left( \text{クロロプレン系重合体を含むラテックスを凍結乾燥させて得られた固体の質量} \right) \times 100$$

なお、分析対象をクロロプレン系重合体ラテックス組成物とし、クロロプレン系重合体ラテックス組成物を凍結させて得た乾燥物について、同様の方法で分析を行うことにより、クロロプレン系重合体ラテックス組成物中に含まれるクロロプレン系重合体ラテックス中のトルエン不溶分を求めることもできる。

20

【0040】

1.2.4 クロロプレン系重合体ラテックスに含まれる樹脂酸成分量（質量比  $b/a$ ）

本発明の一実施形態に係るクロロプレン系重合体ラテックスは、クロロプレン系重合体ラテックスを凍結乾燥させて得たクロロプレン系重合体ゴムを裁断しコンデンサー付属のフラスコに入れ、JIS K 6229で規定されるエタノール/トルエン共沸混合物で抽出し、該抽出物をガスクロマトグラフにより測定した成分中においてデヒドロアピエチン酸、ピマール酸、イソピマール酸、ジヒドロアピエチン酸及びこれらの塩の合計量  $a$  に対するアピエチン酸、ネオアピエチン酸、パラストリン酸、レボピマール酸及びこれらの塩の合計量  $b$  の質量比  $b/a$  が0.10以上であることが好ましい。上記  $b/a$  は、例えば、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2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。質量比  $b/a$  が、0.10以上であればより高い破断強度が発揮され、より好ましくは質量比  $b/a$  を0.3～1.2の範囲とすると、高い破断強度かつより優れた柔軟性を有する浸漬成形体が得られる。

30

【0041】

上記質量比  $b/a$  算出においては、クロロプレン系重合体ラテックスを凍結乾燥させて得られる乾燥物であるクロロプレン系重合体ゴムを裁断した後にコンデンサー付属のフラスコに入れ、JIS K 6229で規定されるエタノール/トルエン共沸混合物で抽出し、塩酸処理を施した後、ガスクロマトグラフ質量分析の測定を実施することができる。なお、ガスクロマトグラフ質量分析の測定条件は実施例に記載のとおりとすることができる。各樹脂酸成分に対応するピークのピーク面積値をガスクロマトグラフ質量分析で検出される総ピーク面積値で除した値を含有量とみなすことができる。また、各樹脂酸のピーク面積から、合計量  $a$  及び合計量  $b$  並びに質量比  $b/a$  を求めることができる。

40

なお、分析対象をクロロプレン系重合体ラテックス組成物とし、クロロプレン系重合体ラテックス組成物を凍結させて得た乾燥物について、同様の方法で分析を行うことにより、クロロプレン系重合体ラテックス組成物中に含まれるクロロプレン系重合体ラテックス中の質量比  $b/a$  を求めることもできる。

【0042】

質量比  $b/a$  の値は、乳化剤として添加するロジン酸及びロジン酸塩の種類並びにこれ

50

らの配合比を調整することで制御することができる。

【0043】

1.2.5 クロロレン系重合体ラテックスの製造方法

次に、本発明のクロロレン系重合体ラテックス組成物中に含まれるクロロレン系重合体ラテックスの製造方法について説明する。

【0044】

本発明の一実施形態に係るクロロレン系重合体ラテックスの製造方法は、クロロレンを含む単量体を重合させてクロロレン系重合体ラテックスを得る重合工程を含むもの  
とできる。また、本発明の一実施形態に係るクロロレン系重合体ラテックスの製造方法は、異なる重量平均分子量を有する2種類以上のクロロレン系重合体ラテックスを混合  
する混合工程をさらに有するもの  
とできる。

10

【0045】

重合工程において、単量体は、クロロレンを含み、クロロレンと共重合可能な他の  
単量体を含むこともできる。クロロレンと共重合可能な他の単量体としては、1 - クロ  
ロ - 1, 3 - ブタジエン、2, 3 - ジクロロ - 1, 3 - ブタジエン、イソプレン、スチレ  
ン、メタクリル酸、アクリロニトリル、硫黄などを挙げることができる。単量体は、クロ  
ロレンと2, 3 - ジクロロ - 1, 3 - ブタジエンを含むもの  
とすることもできる。

【0046】

各単量体の種類及び仕込み量は、得られる重合体中の各単量体が上記した数値範囲内と  
なるように調整することが好ましい。一例として、クロロレン系重合体ラテックスに含  
まれるクロロレン系重合体の2, 3 - ジクロロ - 1, 3 - ブタジエンの共重合量は、ク  
ロロレン系重合体に含まれるクロロレン単量体と2, 3 - ジクロロ - 1, 3 - ブタジ  
エンとの合計100質量%に対して0 ~ 30質量%の範囲とすることもでき、この場合、  
乳化重合開始前の2, 3 - ジクロロ - 1, 3 - ブタジエンの仕込み量を、クロロレン単  
量体と2, 3 - ジクロロ - 1, 3 - ブタジエン単量体との合計100質量部に対して0 ~  
30質量部の範囲とすることが好ましい。重合制御の観点から、クロロレン単量体と2  
、3 - ジクロロ - 1, 3 - ブタジエン単量体との合計100質量部に対して、2, 3 - ジ  
クロロ - 1, 3 - ブタジエンの仕込み量を、5 ~ 25質量部とすることがより好ましい。

20

【0047】

クロロレン系重合体を製造する際は、乳化重合、溶液重合、懸濁重合、塊状重合等の  
重合方法により原料単量体を重合する。これらの重合方法の中でも、制御しやすく、重合  
終了液からのポリマーを取り出しやすく、重合速度が比較的速い等、種々の利点がある乳  
化重合が好適である。

30

【0048】

乳化重合は、ラジカル重合の一種であり、原料単量体を、連鎖移動剤、水、アルカリ（  
例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の金属水酸化物）、乳化剤（分散剤）、還  
元剤（例えば亜硫酸水素ナトリウム）、重合開始剤などと共に反応缶中に投入して重合さ  
せる方法である。

【0049】

乳化重合に際して用いる連鎖移動剤の種類は、特に限定されるものではなく、例えばn  
 - ドデシルメルカプタンやtert - ドデシルメルカプタン等の長鎖アルキルメルカプタ  
ン類、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィドやジエチルキサントゲンジスルフィド等  
のジアルキルキサントゲンジスルフィド類、ヨードホルム等のように、クロロレンの乳  
化重合に一般的に使用されている公知の連鎖移動剤を使用することができる。連鎖移動剤  
としては、長鎖アルキルメルカプタン類が好ましく、n - ドデシルメルカプタンがより好  
ましい。

40

【0050】

連鎖移動剤の種類及び量を調整することで、得られるクロロレン系重合体ラテックス  
の重量平均分子量を調整することができる。

【0051】

50

一例として、分子量分布において、重量平均分子量500,000以上を示す第一ピークが検出されるクロロプレン系重合体ラテックスを得るためには、乳化重合開始前の連鎖移動剤の仕込み量を、単量体100質量部（例えば、クロロプレンと2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンとの合計100質量部）に対して0.01質量部以上とすることが好ましい。重量平均分子量500,000以上を示す第一ピークが検出されるクロロプレン系重合体ラテックス得るという観点では、連鎖移動剤の仕込み量は、より好ましくは0.02~0.05質量部であり、例えば、0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09質量部、0.10質量部未満であり、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。連鎖移動剤、特に、長鎖アルキルメルカプタン類の仕込み量を0.01質量部以上とすると、ラテックスの貯蔵安定性がさらに向上し、仕込み量を0.10質量部未満、特に、0.05質量部未満とすると、トルエン不溶分がより多くなり、得られたクロロプレン系重合体ラテックスを含む浸漬成形体の破断強度はより高くなる。

10

#### 【0052】

また、分子量分布において、重量平均分子量7,000~80,000を示す第二ピークが検出されるクロロプレン系重合体ラテックスを得るためには、乳化重合開始前の連鎖移動剤の仕込み量を、単量体100質量部に対して1.0~10.0質量部とすることが好ましい。この場合、仕込み量は、例えば、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0質量部であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

20

#### 【0053】

乳化剤としては、アニオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤等が挙げられる。アニオン性乳化剤としては、牛脂脂肪酸カリウム、部分水添牛脂脂肪酸カリウム、オレイン酸カリウム、オレイン酸ナトリウム等の脂肪酸塩；ロジン酸カリウム、ロジン酸ナトリウム、水添ロジン酸カリウム、水添ロジン酸ナトリウム等の樹脂酸塩；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩； $\alpha$ -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などが挙げられる。ノニオン性乳化剤としては、ポリエチレングリコールエステル型乳化剤、ポリビニルアルコール等が挙げられる。これらの中でも、アニオン性乳化剤が好ましく、樹脂酸塩が好ましく、ロジン酸及びロジン酸塩であるロジン酸類が好ましく、ロジン酸カリウム及びロジン酸ナトリウムからなる群より選ばれる少なくとも一種がより好ましい。これらの乳化剤は、1種単独又は2種以上を組み合わせ用いることができる。乳化剤の使用量は、単量体100質量部に対し、好ましくは1.0~6.5質量部である。

30

#### 【0054】

特に乳化重合に用いる乳化剤は樹脂酸塩、特にロジン酸類が好適であり、ロジン酸中にアピエチン酸、ネオアピエチン酸、パラストリン酸、及びレボピマール酸等の共役二重結合構造を有する成分が含まれるロジン酸並びにこれらの金属塩を用いることが好ましい。これらの樹脂酸を含むロジン酸類を用いることにより、破断強度をより向上させることができる。また、ロジン酸類は、クロロプレン系重合体ラテックスに含まれるデヒドロアピエチン酸、ピマール酸、イソピマール酸、ジヒドロアピエチン酸及びこれらの塩の合計量aに対するアピエチン酸、ネオアピエチン酸、パラストリン酸、レボピマール酸及びこれらの塩の合計量bの質量比 $b/a$ が0.10以上となるよう、種類を選択し、配合量を調整することが好ましい。また、ロジン酸類を用いることでベースラテックスとブレンドしたときにゴム固形分の凝集やpH変動を防ぐことができる。

40

#### 【0055】

また、一般的に用いられるその他の乳化剤や脂肪酸類を併用することもできる。その他の乳化剤としては、例えば、芳香族スルフィン酸ホルマリン縮合物の金属塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸カリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホン酸ナトリウム、ポリオキシプロピ

50

レンアルキルエーテルスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホン酸カリウム、ポリオキシプロピレンアルキルエーテルスルホン酸カリウム等がある。

【0056】

ロジン酸を除くアニオン界面活性剤の含有量は、クロロブレン系重合体ラテックスに含まれるクロロブレン系重合体100質量%に対して0.2~1.0質量%が好ましい。このため、乳化重合開始前のロジン酸を除く陰イオン界面活性剤の仕込み量を、単量体（例えば、クロロブレンと2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンとの合計）100質量部に対して0.2~0.9質量部の範囲内とすることが好ましい。

【0057】

乳化重合開始時の水性乳化液のpHは10.5~13.5であることが好ましい。水性乳化液とは、乳化重合開始直前の連鎖移動剤、単量体（クロロブレン、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン等）の混合液を指すが、各成分を後添加したり、分割添加したりすることにより、その組成が変わる場合も包含される。乳化重合開始時の水性乳化液のpHが10.5以上であると、より安定的に重合反応を制御することができる。pHが13.5以下であると、重合中の過度な粘度上昇が抑制されて、より安定的に重合反応を制御することができる。

【0058】

乳化重合の重合温度は、5~55の範囲内とすることが好ましい。5以上だと乳化液が凍結せず、55以下だとクロロブレンモノマーの蒸散や沸騰がない点から好ましい。

【0059】

重合開始剤としては、通常のラジカル重合で用いられる過硫酸カリウム、過酸化ベンゾイル、過硫酸アンモニウム及び過酸化水素等を用いることができる。

【0060】

重合転化率は50~95%の範囲とすることが好ましい。重合反応は、重合停止剤を加えることにより停止させる。重合転化率が50%以上であると、トルエン不溶分は増加しやすく、得られる浸漬成形被膜の強度が高くなりやすい。また生産コストの観点で有利である。重合転化率が95%未満であれば、未反応の単量体の減少による重合反応性の低下を回避し、生産性の低下を避けることができる。

【0061】

重合停止剤としては、例えばジエチルヒドロキシアミン、チオジフェニルアミン、4-tert-ブチルカテコール、2,2'-メチレンビス-4-メチル-6-tert-ブチルフェノール等がある。乳化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。

【0062】

また、本発明の一実施形態の製造方法により得られるクロロブレン系重合体ラテックスには、本発明の効果を阻害しない範囲で、重合後に凍結安定剤、乳化安定剤、粘度調整剤、酸化防止剤、防腐剤などを任意に添加することができる。

【0063】

本発明の一実施形態に係るクロロブレン系重合体ラテックスの製造方法は、上記重合工程の後に、異なる重量平均分子量を有する2種類以上のクロロブレン系重合体ラテックスを混合する混合工程をさらに有するものとできる。混合工程では、2種類以上のクロロブレン系重合体ラテックスを公知の方法で混合することができる。混合工程では、例えば、パドル翼用いて30~300rpmで20秒~3分間、一例としては、100rpmで1分間攪拌混合させることで、クロロブレン系重合体ラテックスを得てもよい。

【0064】

1.3 金属酸化物

本発明に係るクロロブレン系重合体ラテックス組成物は、金属酸化物を含む。

クロロブレン系重合体ラテックス組成物中に含まれる金属酸化物は特に制限はなく、酸化亜鉛、酸化鉛、四酸化三鉛、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム酸化鉄、酸化ベリリ

10

20

30

40

50

ウム、酸化チタンなどが挙げられる。金属酸化物は、酸化亜鉛を含むことが好ましい。酸化亜鉛は、一般的にクロロプレン系重合体の脱塩素原子の補足剤として機能するとされる。また、これらの金属酸化物は1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

【0065】

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

10

【0066】

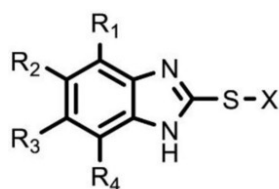
1.4 複素芳香環系化合物

本発明に係るクロロプレン系重合体ラテックス組成物は、複素芳香環系化合物を含む。

クロロプレン系重合体ラテックス組成物に含まれる複素芳香環系化合物は、化学式(1)で表すことができ、ベンゾイミダゾール構造を有する。なお、本構造を有する化合物は、主にゴム組成物の配合においては二次老化防止剤として採用される場合がある。

【0067】

【化1】



(1)

20

【0068】

化学式(1)において、メルカプト基のXは、水素原子、又は金属原子を表す。Xを水素原子とし、チオール基を有するものとすることもできる。また、Xは金属原子とすることもでき、金属原子としては、亜鉛、ナトリウム、銅、ニッケル、テルルを挙げることができ、この中でも亜鉛が好ましい。

30

化学式(1)中のR1～R4はそれぞれ水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいエーテル基、ニトロ基、アミノ基、又はカルボキシ基を示す。R1～R4はそれぞれ同一のものでよく、異なるのものでよい。また、複素芳香環系化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

【0069】

複素芳香環系化合物としては、例えば2-メルカプトベンゾイミダゾール、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾール、4-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾール、5-メトキシ-2-メルカプトベンゾイミダゾール、4-メトキシ-2-メルカプトベンゾイミダゾール、5-ニトロ-2-メルカプトベンゾイミダゾール、5-アミノ-2-メルカプトベンゾイミダゾール、5-カルボキシ-2-メルカプトベンゾイミダゾール、または2-メルカプトベンゾイミダゾールの亜鉛塩などが挙げられる。この中でも、2-メルカプトベンゾイミダゾール、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾール、4-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾール、5-メトキシ-2-メルカプトベンゾイミダゾール、4-メトキシ-2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾールの亜鉛塩が好ましい。

40

【0070】

複素芳香環系化合物の添加量は、クロロプレン系重合体ラテックス組成物に含まれるクロロプレン系重合体ラテックスの固形分100質量部に対し、0.2～10.0質量部であることが好ましい。複素芳香環系化合物の添加量は、例えば、0.2、0.3、0.4

50

、 0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0 質量部であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。添加量を0.2質量部以上とすると、本組成物を用いて得られた浸漬成形体は非常に高い破断強度が発揮される。添加量を10.0質量部以下とするとクロロプレン系重合体ラテックス組成物の安定性が担保される。また、得られた浸漬成形体の柔軟性及び破断強度との物性バランスの観点からは、添加量は、0.3～5.0質量部がより好ましい。

#### 【0071】

##### 1.5 酸化防止剤

本発明に係るクロロプレン系重合体ラテックス組成物は、酸化防止剤を含むこともできる。

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

#### 【0072】

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

#### 【0073】

##### 1.6 加硫剤及び加硫促進剤

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

#### 【0074】

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

#### 【0075】

10

20

30

40

50

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。

【0076】

クロロプレン系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るが、これに限定されるものではない。これらは単独で又は必要に応じ2種以上組み合わせて用いられる。

【0077】

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

10

【0078】

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

【0079】

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

20

【0080】

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

【0081】

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

【0082】

チアゾール系の加硫促進剤としては、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド、2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩、2-メルカプトベンゾチアゾールのシクロヘキシルアミン塩、2-(4'-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾール等が挙げられる。

30

【0083】

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

40

【0084】

本発明の一実施形態に係るクロロプレン系重合体ラテックス組成物成形体は、加硫剤及び加硫促進剤の添加の有無を問わず優れた機械的特性を発揮する。アレルギーリスクの低減及びコストダウンの観点からは、本発明の一実施形態に係るクロロプレン系重合体ラテックス組成物は、クロロプレン系重合体ラテックス組成物に含まれる、クロロプレン系重合体ラテックスの固形分100質量部に対し、加硫剤の含有量が1質量部以下であり、加硫促進剤の含有量が0.5質量部以下とすることができる。また、本発明の一実施形態に係るクロロプレン系重合体ラテックス組成物は、加硫剤及び加硫促進剤を含まないものとする事もでき、硫黄並びにチウラム系、ジチオカルバミン酸塩系、チオウレア系、グアニジン系、キサントゲン酸塩系、チアゾール系等の加硫促進剤を含まないものとする事ができる。

50

## 【 0 0 8 5 】

## 1.6 クロロプレン系重合体ラテックス組成物の特性

本発明の一実施形態に係るクロロプレン系重合体ラテックス組成物は、クロロプレン系重合体ラテックス組成物を含む浸漬成形体を130、4時間で加熱して得られた加熱後の浸漬成形体のJIS K6251に基づき測定した破断強度が17MPa以上であることが好ましく、20MPa以上であることがより好ましい。破断強度は、例えば、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40MPa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。

## 【 0 0 8 6 】

本発明の一実施形態に係るクロロプレン系重合体ラテックス組成物は、クロロプレン系重合体ラテックス組成物を含む浸漬成形体を130、4時間で加熱して得られた加熱後の浸漬成形体のJIS K6251に基づき測定した破断伸びが1000%以上であることが好ましい。破断伸びは、例えば、1000、1050、1100、1150、1200、1250、1300、1350、1400%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。

## 【 0 0 8 7 】

本発明の一実施形態に係るクロロプレン系重合体ラテックス組成物は、クロロプレン系重合体ラテックス組成物を含む浸漬成形体を130、4時間で加熱して得られた加熱後の浸漬成形体のJIS K6251に基づき測定した100%伸長時モジュラスが、0.75MPa以上であることが好ましく、0.70MPa以下であることがより好ましい。100%伸長時モジュラスは、例えば、0.3、0.35、0.4、0.45、0.5、0.55、0.6、0.65、0.7、0.75MPa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。

## 【 0 0 8 8 】

上記の浸漬成形体は、クロロプレン系重合体ラテックス、金属酸化物、及び複素芳香環系化合物を含み、さらに酸化防止剤を含むものとできる。また、上記の浸漬成形体は、加硫剤及び加硫促進剤を含まないものとできる。浸漬成形体の製造方法、並びに破断伸び、破断強度、及び100%モジュラスの測定方法は実施例に記載のとおりとすることができる。

また、上述のように、クロロプレン系重合体ラテックス組成物を含む浸漬成形体の破断伸び、破断強度、及び100%伸長時モジュラスは、クロロプレン系重合体ラテックス組成物の配合の種類、及び量、並びに用いるクロロプレン系重合体ラテックスの重合処方・条件、重量平均分子量、トルエン不溶分等を調整することによって、制御することができる。

## 【 0 0 8 9 】

本発明の一実施形態に係るクロロプレン系重合体ラテックス組成物は、クロロプレン系重合体ラテックス組成物を含む浸漬成形体を130、4時間で加熱して得られた加熱後の浸漬成形体のJIS K6251に基づき測定した100%伸長時モジュラスを0.75MPa以下かつ破断強度17MPa以上とできる。特に、手術用手袋用途におけるASTM規格「D3577」においては、破断強度は17MPa以上と規定されており、20MPaであればさらに十分な機械的特性を示すといえる。また、100%伸長時モジュラスが0.75MPa以下であれば十分な柔軟性を有するといえ、0.70MPa以下であればさらにより十分な柔軟性を有するといえる。本発明の一実施形態に係るクロロプレン系重合体ラテックス組成物を含む浸漬成形体フィルムは、柔軟性を備え、硫黄や衛生性に対する懸念が残る加硫促進剤を含まずとも十分な機械的強度を有するものとできる。

## 【 0 0 9 0 】

## 2. クロロプレン系重合体ラテックス組成物の製造方法

本発明の一実施形態に係るクロロプレン系重合体ラテックス組成物の製造方法は、クロロプレン系重合体ラテックスと、金属酸化物と、複素芳香環系化合物と、その他必要とさ

10

20

30

40

50

れる薬剤を含む原料を混合する原料混合工程を含むものとできる。

混合工程においては、予め、金属酸化物と、複素芳香環系化合物と、その他必要とされる薬剤を含む水分散液を調製し、クロロプレン系重合体ラテックスと、水分散液を混合することもできる。

混合工程は、ボールミル等の公知の混合装置で行うことができる。

【0091】

### 3. 浸漬成形体（浸漬成形被膜・フィルム）

次に、本発明の第二の実施形態に係る浸漬成形体について説明する。本発明の一実施形態に係る浸漬成形体は、上記のクロロプレン系重合体ラテックス組成物を用いて得られる。本実施形態の浸漬成形体は、前述した第一の実施形態のクロロプレン系重合体ラテックス組成物を、単独あるいは他クロロプレン系重合体ラテックス組成物とブレンドしたものに浸漬成形したものであり、100%伸長時のモジュラスの値が低く柔軟で且つ強度や伸びなどの機械的特性に優れている。当該浸漬成形体は、工業・一般家庭用手袋、医療用手袋、風船、カテーテル及び長靴として好適に用いることができる。

10

【0092】

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

20

【0093】

#### 3.1 浸漬成形体の製造方法

本発明の一実施形態の浸漬成形体を製造する際の成形法としては、特に限定されず、常法に従って成形すればよい。成形法としては、例えば、凝固液浸漬法、単純浸漬法、感熱浸漬法、電着法等が挙げられる。製造しやすい観点、及び、一定の厚さの浸漬成形体を得られやすい観点から、凝固液浸漬法を用いることができる。具体的には、凝固液をコーティングした成型型をクロロプレン系重合体ラテックス組成物に浸漬し、クロロプレン系重合体ラテックス組成物を凝固させる。そして、浸出により水溶性不純物を除去した後に乾燥させ、さらに、加熱し加硫することにより浸漬成形膜（ゴム被膜）を形成した後に浸漬成形膜を離型する。これにより、フィルム状の浸漬成形体を得ることができる。

30

また、本発明の一実施形態の浸漬成形体を製造する方法は、得られた浸漬成形体を加熱し、重合体ラテックス組成物及び未加硫の浸漬成形体を加硫する工程を有するものとできる。加硫温度は、クロロプレン系重合体ラテックス組成物の組成に合わせて適宜設定すればよく、100~220、又は、110~190であってよい。加硫時間は、クロロプレン系重合体ラテックス組成物の組成、未加硫成形体の形状等によって適宜設定すればよく、10~300分であってよい。

【0094】

#### 3.2 浸漬成形体（フィルム）の機械的特性

本発明の一実施形態に係る浸漬成形体は、JIS K 6251に準拠して測定した100%伸長時モジュラスが0.75MPa以下かつ破断強度17MPa以上成形体とできる。

【0095】

本発明の一実施形態に係る浸漬成形体は、JIS K 6251に基づき測定した破断強度が、例えば、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40MPa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。

40

また、本発明の一実施形態に係る浸漬成形体は、JIS K 6251に基づき測定した破断伸びが、例えば、1000、1050、1100、1150、1200、1250、1300、1350、1400%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内

50

であってもよい。

本発明の一実施形態に係る浸漬成形体は、JIS K 6251に基づき測定した100%伸長時モジュラスが、例えば、0.3、0.35、0.4、0.45、0.5、0.55、0.6、0.65、0.7、0.75 MPa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、浸漬成形体の製造方法、並びに破断伸び、破断強度、及び100%モジュラスの測定方法は実施例に記載のとおりとすることができる。

【0096】

上述のように、本発明の一実施形態に係る浸漬成形体は、柔軟性を備え、硫黄や衛生性に対する懸念が残る加硫促進剤を含まずとも十分な機械的強度を有するものとできる。

10

従来のクロロプレンゴムは、目的とする機械的強度を持った加硫ゴムを得るために、硫黄及び加硫促進剤の使用が不可欠であった。それに伴い柔軟性も悪化してしまい、高い破断強度と優れた柔軟性を両立されるのは困難であった。また、ジチオカルバミン酸またはチオウレア系などに代表されるクロロプレンゴムにとって汎用の加硫促進剤及び硫黄の不使用化は、アレルギーリスクの低減だけではなくコストダウンにも繋がることから、硫黄及び汎用加硫促進剤を使用せずに優れた柔軟性を有しつつ十分な機械的強度を発現する浸漬成型品を得ることが可能なクロロプレン系重合体ラテックス組成物が望まれている。

【0097】

本実施形態のクロロプレン系重合体ラテックス組成物から得られる浸漬成形体は、硫黄又は加硫促進剤を含んでもよい。しかしながら、上記浸漬成形体は、硫黄及び加硫促進剤を含まずとも従来のクロロプレン系重合体ラテックスから得られる加硫浸漬成形体と同等かそれ以上の機械的特性を備える。このため、本実施形態のクロロプレン系重合体ラテックス組成物は浸漬成形体（浸漬成形被膜）の原料として好適に用いられる。

20

【実施例】

【0098】

以下に、実施例及び比較例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下のクロロプレン系重合体ラテックスの合成に係る実施例においては、特に断りがない限り、「質量部」は乳化重合開始前のクロロプレン単量体と2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン単量体の合計100質量部に対する量である。また「質量%」はクロロプレン系重合体ラテックスに含まれるクロロプレン系重合体100質量%に対する量である。

30

【0099】

[合成例A1]

<クロロプレン系重合体ラテックスの作製>

内容積40リットルの重合缶に、クロロプレン単量体91質量部、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン単量体9質量部、n-ドデシルメルカプタン0.02質量部、純水90質量部、ロジン酸X（（各成分合計量b）/（各成分合計量a）=0.80）4.5質量部、水酸化カリウム1.50質量部、 $\alpha$ -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩（商品名「デモールN」、花王株式会社製）0.50質量部を添加した。重合開始前の水性乳化液のpHは13.2であった。重合開始剤として過硫酸カリウム0.1質量部を添加し、重合温度25にて窒素気流下で重合を行った。重合転化率（重合率）82%となった時点で重合停止剤であるジエチルヒドロキシアミンを0.01質量部加えて重合を停止させ、ラテックスを得た。

40

【0100】

上記ラテックスを減圧蒸留して未反応の単量体と一部の水分を除去することで、固形分60%のクロロプレン系重合体ラテックスを得た。

【0101】

[合成例A2～A5]

2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン及び連鎖移動剤であるn-ドデシルメルカプタンの仕込み量、ロジン酸の種類及び量、重合温度、並びに、重合転化率を下記表1に示し

50

たようにした以外は、合成例 A 1 と同様の手順で合成例 A 2 ~ A 5 のクロロpren系重合体ラテックスサンプルを作製した。

【 0 1 0 2 】

[ 合成例 B 1 ]

< クロロpren系重合体ラテックスの作製 >

内容積 40 リットルの重合缶に、全クロロpren単量体 92 質量部の内 60 質量部、2, 3 - ジクロロ - 1, 3 - ブタジエン単量体 8 質量部、n - ドデシルメルカプタン 3.0 質量部、純水 90 質量部、ロジン酸 X ( ( 各成分合計量 b ) / ( 各成分合計量 a ) = 0.80 ) 4.5 質量部、水酸化カリウム 1.50 質量部、 $\alpha$ -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩 ( 商品名「デモールN」、花王株式会社製 ) 0.50 質量部を初期仕込み量として添加した。重合開始前の水性乳化液の pH は 13.0 であった。重合開始剤として過硫酸カリウム 0.1 質量部を添加し、重合温度 40 にて窒素気流下で重合を行った。その後、初期仕込みモノマー量換算で重合転化率 65% の段階で残りのクロロpren単量体 32 質量部添加した。重合転化率 88% となった時点で重合停止剤であるジエチルヒドロキシアミンを 0.01 質量部加えて重合を停止させ、ラテックスを得た。

10

【 0 1 0 3 】

上記ラテックスを減圧蒸留して未反応の単量体を除去することで、固形分 60% のクロロpren系重合体ラテックスを得た。

【 0 1 0 4 】

[ 合成例 B 2 ~ B 5 ]

2, 3 - ジクロロ - 1, 3 - ブタジエン及び連鎖移動剤である n - ドデシルメルカプタンの仕込み量、ロジン酸の種類及び量、重合温度、並びに、重合転化率を下記表 1 に示したようにした以外は、合成例 B 1 と同様の手順で合成例合成例 B 2 ~ B 5 のクロロpren系重合体ラテックスサンプルを作製した。

20

【 0 1 0 5 】

[ 合成例 C ]

< クロロpren系重合体ラテックスの作製 >

内容積 40 リットルの重合缶に、クロロpren単量体 93 質量部、2, 3 - ジクロロ - 1, 3 - ブタジエン単量体 7 質量部、n - ドデシルメルカプタン 5.0 質量部、純水 90 質量部、ロジン酸 X ( ( 各成分合計量 b ) / ( 各成分合計量 a ) = 0.80 ) 4.5 質量部、水酸化カリウム 1.50 質量部、 $\alpha$ -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩 ( 商品名「デモールN」、花王株式会社製 ) 0.50 質量部を添加した。重合開始前の水性乳化液の pH は 13.1 であった。重合開始剤として過硫酸カリウム 0.1 質量部を添加し、重合温度 35 にて窒素気流下で重合を行った。重合転化率 85% となった時点で重合停止剤であるジエチルヒドロキシアミンを 0.01 質量部加えて重合を停止させ、ラテックスを得た。

30

【 0 1 0 6 】

上記ラテックスを減圧蒸留して未反応の単量体を除去することで、固形分 60% のクロロpren系重合体ラテックスを得た。

【 0 1 0 7 】

< ロジン酸 X 及び Y に含まれる各樹脂酸成分量の測定 >

使用したロジン酸 X に含まれる各樹脂酸成分量を、エタノール/トルエン ( E T A 溶液 ) に溶解させ 1.5% 溶液とし塩酸処理を施した後、ガスクロマトグラフ質量分析を用いて測定した。

40

【 0 1 0 8 】

[ ガスクロマトグラフ質量分析の測定条件 ]

ガスクロマトグラフ質量分析は、以下の測定条件で実施した。

- ・使用カラム：FFAP 0.32 mm x 2.5 m ( 膜厚 0.3  $\mu$ m )
- ・カラム温度：200 250
- ・昇温速度：10 / min

50

- ・注入口温度：270
- ・注入量：1 μL
- ・インターフェイス温度：270
- ・イオン源温度：270
- ・イオン化電流：50 μA
- ・イオン化電圧：70 eV
- ・検出器電圧：-1000 V
- ・検出器電圧：E I 法

## 【0109】

デヒドロアビエチン酸、ピマール酸、イソピマール酸、ジヒドロアビエチン酸及びこれらの塩に対応するピークのピーク面積、並びにこれらの合計ピーク面積（合計量 a）、並びに、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、パラストリン酸、レボピマール酸及びこれらの塩に対応するピークのピーク面積、並びに、これらの合計ピーク面積（合計量 b）を求めた。また、ガスクロマトグラフ質量分析で検出される総ピーク面積値に対するこれらの各ピーク面積値の割合を含有量とみなした。

10

## 【0110】

ロジン酸 X を測定したところ、共役樹脂酸成分の内、アビエチン酸は 31.2%、ネオアビエチン酸は 0.8%、パラストリン酸は 4.0%、レボピマール酸は 2.7% 検出され、共役樹脂酸成分の総面積（b）は 38.7% であった。非共役樹脂酸成分の内、デヒドロアビエチン酸は 35.3%、ピマール酸は 7.5%、イソピマール酸は 3.2%、ジヒドロアビエチン酸は 2.4% 検出され、非共役樹脂酸成分の総面積（a）は 48.4% であった。よって、ロジン酸 X の（共役樹脂酸成分の含有量）÷（非共役樹脂酸成分の含有量）の値（ $b/a$ ）は  $38.7 \div 48.4 = 0.80$  となった。同様の方法で、ロジン酸 Y を分析した。ロジン酸 Y は、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、パラストリン酸、レボピマール酸及びこれらの塩が検出されず、 $b/a = 0$  であった。

20

## 【0111】

<クロロプレン系重合体ラテックスのトルエン不溶分の測定>

クロロプレン系重合体ラテックスを凍結乾燥させたクロロプレン系重合体ゴム 1 g を 2 mm 角に裁断し、コニカルピーカーに入れてトルエンで 16 時間溶解した。その後、遠心分離し、200 メッシュ金網を用いてゲル分を分離し乾燥させた重量を測定した。トルエン不溶分は以下の計算式から求めた。

30

$(\text{ゲル分を分離し乾燥させて得られた固体の質量}) / (\text{クロロプレン系ブロック共重合体を含むラテックスを凍結乾燥させて得られた固体の質量}) \times 100$

## 【0112】

<クロロプレン系重合体ラテックスの重量平均分子量測定>

得られたクロロプレン系重合体ラテックスを THF（テトラヒドロフラン）に溶解させ、溶出分（ゾル分）の重量平均分子量をゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）で測定した。第一ピーク及び第二ピークは、ポリスチレン換算の重量平均分子量として得ることができ、下記記載の条件で測定した。

## 【0113】

40

<ゲル浸透クロマトグラフィーによる重量平均分子量測定>

下記の条件で GPC 測定を行った。重量平均分子量はポリスチレン換算で求めた。

- ・ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）測定装置：東ソー社製ゲル浸透クロマトグラフ（HLC-8320）
- ・カラム：東ソー社製 TSK gel ALPHA-M
- ・溶離液：テトラヒドロフラン（関東化学製）
- ・溶離液流量：1.0 ml/min
- ・カラム温度：40
- ・検出方法：示差屈折率（RI）計
- ・検量線：標準ポリスチレンを用いて作成

50

【 0 1 1 4 】

【 表 1 】

表1	単位	合成例									
		A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	B5	C
重合 処方	クロロレン	91	91	90	91	92	95	100	92	95	93
	2,3-ジクロロ- 1,3-ブタジエン	9	9	10	9	8	5	-	8	5	7
	n-ドデシルメルカプタン	0.02	0.05	0.02	0.08	3.0	9.0	9.0	13.0	0.8	5.0
	ロジン酸X (b/a=0.80)	4.5	4.5	-	4.5	4.5	4.3	-	4.5	4.5	4.5
	ロジン酸Y (b/a=0)	-	-	4.3	-	-	-	4.3	-	-	-
重合 条件	重合温度	25	25	15	25	40	20	20	15	45	35
	重合率	82	90	86	90	88	95	95	88	88	85
ラテックス 物性	トルエン不溶分	81	80	88	80	4	2	5	3	12	4
	重量平均分子量 (Mw)	800,000	570,000	800,000	450,000	20,200	7,700	7,500	4,200	120,000	14,000

10

20

30

40

【 0 1 1 5 】

[ 実施例 1 ]

合成例 A 1 のクロロレン系重合体ラテックスと合成例 B 1 のクロロレン系重合体ラテックスとの合計を 100 質量部とした際に、合成例 A 1 サンプルを 75 質量部及び合成例 B 1 サンプルを 25 質量部の比率で攪拌混合させることで、混合クロロレン系重合体ラテックスを得た。

【 0 1 1 6 】

<クロロレン系重合体ラテックスの固形分に対するアルキルメルカプタン類化合物の含

50

## 有量測定 &gt;

混合し得られたクロロプレン系重合体ラテックスをテトラヒドロフラン（THF）で100倍希釈し、ガスクロマトグラフィーを用いて測定した。本実施例においてはn-ドデシルメルカプタンを連鎖移動剤として使用しており、クロロプレン系重合体ラテックスの固形分100質量部に対する本化合物含有量は0.08質量部であった。ガスクロマトグラフィーの測定条件を以下に示す。

- ・使用カラム：DB-5 0.25 mm × 30 m（膜厚1.0 μm）
- ・カラム温度：50 280
- ・昇温速度：10 / min
- ・注入口温度：280
- ・注入量：1 μL
- ・キャリア：He 1.0 ml/min（Split 1:30）

10

## 【0117】

## &lt;クロロプレン系重合体ラテックスの重量平均分子量測定&gt;

混合し得られたクロロプレン系重合体ラテックスのTHF可溶分のゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）測定を行った結果、重量平均分子量（Mw）が800,000である第一ピーク、及び、重量平均分子量（Mw）が20,200である第二ピークが確認された。なお、GPC測定の条件は上記の各合成例における重量平均分子量測定と同様とした。

## 【0118】

## &lt;クロロプレン系重合体ラテックスに含まれる樹脂酸成分量の測定&gt;

混合したクロロプレン系重合体ラテックスを凍結乾燥させたクロロプレン系重合体ゴム3gを2mm角に裁断し、コンデンサー付属のナス形フラスコに入れ、前述の通りエタノール/トルエン（ETA溶液）に溶解させ1.5%溶液とし塩酸処理を施した後、ガスクロマトグラフ質量分析を用いて測定した。デヒドロアピエチン酸、ピマール酸、イソピマール酸、ジヒドロアピエチン酸及びこれらの塩に対応するピークのピーク面積並びにこれらの合計ピーク面積（合計量a）、アピエチン酸、ネオアピエチン酸、パラストリン酸、レボピマール酸及びこれらの塩に対応するピークのピーク面積並びにこれらの合計ピーク面積（合計量b）を求めた。また、ガスクロマトグラフ質量分析で検出される総ピーク面積値に対するこれらの各ピーク面積値を含有量とみなした。（合計量b）÷（合計量a）の値は0.80であった。

20

## 【0119】

## &lt;クロロプレン系重合体ラテックスのトルエン不溶分の測定&gt;

混合したクロロプレン系重合体ラテックスを凍結乾燥させて得たクロロプレン系重合体ゴム1gを2mm角に裁断し、コニカルビーカーに入れてトルエンで16時間溶解した。その後、遠心分離し、200メッシュ金網を用いてゲル分を分離し乾燥させた重量を測定した。トルエン不溶分は以下の計算式から求めた。

（ゲル分を分離し乾燥させて得られた固体の質量） / （クロロプレン系ブロック共重合体を含むラテックスを凍結乾燥させて得られた固体の質量） × 100

クロロプレン系重合体ラテックスのトルエン不溶分は67質量%であった。

30

## 【0120】

## &lt;評価サンプル（浸漬成形体フィルム）の作製&gt;

## （クロロプレン系重合体ラテックス組成物の作製）

クロロプレン系重合体ラテックスの固形分100質量部に、水分散液5.1質量部を混合し、水を加えて配合物の全体の固形分濃度を30質量%に調整して、クロロプレン系重合体ラテックス組成物を作製した。上記水分散液は、酸化亜鉛2種2質量部、p-クレゾールとジシクロペンタジエンのブチル化反応生成物（商品名「ノクラックPBK」、大内新興化学工業株式会社製）2質量部、化学式（2）記載の2-メルカプトベンゾイミダゾール（商品名「ノクラックMB」、大内新興化学工業株式会社製）、-ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩（商品名「デモールN」、花王株式会社製）0.1質量部、及び水13質量部を、陶器製ボールミルを用いて、20 で16時間混合し、

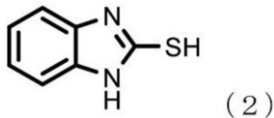
40

50

調製した。得られたクロロプレン系重合体ラテックスは、クロロプレン系重合体ラテックスの固形分100質量部に対し、酸化亜鉛2種2質量部、p-クレゾールとジシクロペンタジエンのブチル化反応生成物（商品名「ノクラックPBK」、大内新興化学工業株式会社製）2質量部、化学式（2）記載の2-メルカプトベンゾイミダゾール（商品名「ノクラックMB」、大内新興化学工業株式会社製）、-ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩（商品名「デモールN」、花王株式会社製）0.1質量部、及び水13質量部を含む。また、上記浸漬成形体は硫黄、並びにチウラム系、ジチオカルバミン酸塩系、チオウレア系、グアニジン系、キサントゲン酸塩系、及び、チアゾール系等の加硫促進剤を含まない。

【0121】

【化2】



【0122】

（浸漬成形体フィルムの作製）

外径50mmのセラミック製の筒（株式会社シンコー製）を、水62質量部、硝酸カリウム四水和物35質量部、及び炭酸カルシウム3質量部を混合した凝固液に1秒間浸して取り出した。3分間乾燥させた後、上述の手順により作製した硫黄及び加硫促進剤を含まないクロロプレン系重合体ラテックス組成物に10秒間浸した。その後45の流水で1分間洗浄し、130で4時間乾燥して、評価用の浸漬成形体フィルム（浸漬成形被膜）を作製した。

【0123】

<浸漬成形体の評価>

（100%伸長時モジュラス、破断強度及び破断伸び）

上記の硫黄並びにチウラム系、ジチオカルバミン酸塩系、チオウレア系、グアニジン系、キサントゲン酸塩系、及びチアゾール系等の加硫促進剤を含まない浸漬成形体フィルムのそれぞれについて、JIS K 6251に準拠して100%伸長時モジュラス、破断強度及び破断伸びを測定した。結果を表1に示す。

【0124】

（フィルム厚み）

試験片測厚器（高分子計器株式会社製、商品名：ASKER SDA-12）を用いて評価用フィルムの中央部の3か所の厚さ（フィルム厚）を測定し、最小の厚さを評価用フィルムの厚さとして得た。

【0125】

[実施例2～15、比較例1～6]

クロロプレン系重合体ラテックスの配合処方を下記表2、3、4に示した条件とした以外は実施例1と同様に浸漬成形体を作製し、硫黄、並びにチウラム系、ジチオカルバミン酸塩系、チオウレア系、グアニジン系、キサントゲン酸塩系、及び、チアゾール系等の加硫促進剤を含まない浸漬成形体フィルムサンプルを製造し、評価した。実施例2～5及び11と比較例1～4において、クロロプレン系重合体ラテックス組成物に含まれる金属酸化物の酸化亜鉛、複素芳香環系化合物の2-メルカプトベンゾイミダゾール、及び、酸化防止剤のノクラックPBKの添加量を変更した。実施例6、7、12～15と比較例5において、合成したポリクロロプレン系重合体ラテックスの種類や混合比率を変更し、アルキルメルカプタン類化合物の含有量や重量平均分子量ピークの検出値を変更した。実施例8～10及び比較例6において、複素芳香環系化合物を下記化学式（3）～（6）で表される化合物へ変更した。

【0126】

10

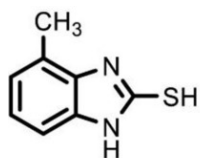
20

30

40

50

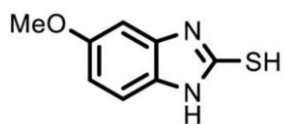
【化 3】



(3)

【 0 1 2 7 】

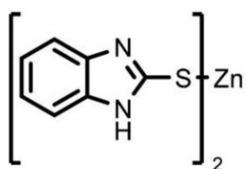
【化 4】



(4)

【 0 1 2 8 】

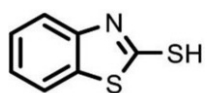
【化 5】



(5)

【 0 1 2 9 】

【化 6】



(6)

【 0 1 3 0 】

10

20

30

40

50

【 表 2 】

表2	単位	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6		実施例7		実施例8		
		A1	B1	A1	B1	A1	B1	A1	B1	A1	B1	A2	B2	A1	B3	A1	B1	
クロロレン系 重合体 (ラテックス)	各ラテックス 混合比	75	25	75	25	75	25	75	25	75	25	75	25	75	25	75	25	
	第一ピークのMw	800,000	800,000	800,000	800,000	800,000	800,000	800,000	800,000	800,000	800,000	570,000	800,000	800,000	800,000	800,000	800,000	
	第二ピークのMw	20,200	20,200	20,200	20,200	20,200	20,200	20,200	20,200	20,200	20,200	7,700	20,200	7,500	20,200	20,200	20,200	
	n-ドデシルメルカプタン 含有量	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.28	0.08	0.22	0.08	0.08	0.08	
	トルエン不溶分	67	67	67	67	67	67	67	67	67	67	60	67	64	67	67	67	
	ラテックス中に 含まれる 各樹脂成分の 合計量b/合計量a	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.6	0.8	0.8	0.8	
	クロロレン系 重合体ラテックス の固形分	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	配合処方	ZnO (酸化亜鉛2種)	2.0	12.0	0.5	2.0	0.5	2.0	0.5	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		酸化防止剤 (/ケラックPBK)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		複素芳香環系 化合物	化学式 (2)	化学式 (2)	化学式 (2)	化学式 (2)	化学式 (2)	化学式 (2)	化学式 (2)	化学式 (2)	化学式 (2)	化学式 (2)	化学式 (2)	化学式 (2)	化学式 (2)	化学式 (2)	化学式 (3)	化学式
浸漬成形体 機械的物性 (130℃ ×4時間)	質量部	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.3	7.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	フィルム厚	mm	0.20	0.18	0.20	0.20	0.20	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.20	0.20	0.20	0.21	
	100%伸長時 モジュラス	Mpa	0.63	0.68	0.58	0.55	0.58	0.55	0.69	0.69	0.69	0.60	0.60	0.64	0.64	0.61	0.61	
	破断強度	MPa	22.3	22.9	20.4	20.8	20.4	20.8	23.8	23.8	20.5	20.5	21.1	21.1	21.7	21.7	21.7	21.7
破断伸び	%	1078	1092	1078	1150	1078	1150	1100	1100	1128	1078	1128	1078	1078	1082	1082	1082	

【 0 1 3 1 】

10

20

30

40

50

【 表 3 】

表3	単位	実施例9		実施例10		実施例11		実施例12		実施例13		実施例14		実施例15	
		合成例	合成例	合成例	合成例	合成例	合成例	合成例	合成例	合成例	合成例	合成例	合成例	合成例	合成例
各ラテックス 混合比	質量%	A1	B1	A1	B1	A1	B1	A3	-	A4	B1	A1	B4	A1	B5
		75	25	75	25	75	25	100	-	75	25	75	25	75	25
第一ピークのMw		800,000		800,000		800,000		800,000		450,000		800,000		800,000	
第二ピークのMw		20,200		20,200		20,200		-		20,200		42,000		120,000	
n-ドデシルメルカプタン 含有量	質量部	0.08		0.08		0.08		0.02		0.12		0.30		0.03	
トルエン不溶分	質量%	67		67		67		88		58		61		71	
ラテックス中に 含まれる 各樹脂成分の 合計量b/合計量a		0.8		0.8		0.8		0.0		0.8		0.8		0.8	
クロアレン系 重合体 (ラテックス)	質量部	100		100		100		100		100		100		100	
配合処方	質量部	2.0		2.0		2.0		2.0		2.0		2.0		2.0	
	質量部	2.0		2.0		0.1		2.0		2.0		2.0		2.0	
浸漬成形体 機械的物性 (130°C × 4時間)	構造	化学式 (4)		化学式 (5)		化学式 (2)		化学式 (2)		化学式 (2)		化学式 (2)		化学式 (2)	
	質量部	1.0		1.0		1.0		1.0		1.0		1.0		1.0	
フィルム厚	mm	0.20		0.18		0.20		0.20		0.20		0.20		0.20	
100%伸長時 モジュラス	Mpa	0.63		0.63		0.47		0.74		0.62		0.50		0.73	
破断強度	MPa	22.2		22.9		17.1		23.5		18.8		17.3		23.5	
破断伸び	%	1100		1052		1078		1190		1260		1260		1078	

【 0 1 3 2 】

10

20

30

40

50

【表 4】

表4	単位	比較例1		比較例2		比較例3		比較例4		比較例5		比較例6	
		A1	B1	A1	B1	A1	B1	A1	B1	A1	C	A1	B1
各ラテックス 混合比	質量%	75	25	75	25	75	25	75	25	75	25	75	25
		800,000		800,000		800,000		800,000		800,000		800,000	
第一ピークのMw		20,200		20,200		20,200		20,200		16,000		20,200	
第二ピークのMw		0.08		0.08		0.08		0.08		0.47		0.08	
n-ドデシルメルカプタン含有量	質量部	67		67		67		67		63		67	
トルエン不溶分	質量%	0.8		0.8		0.8		0.8		0.8		0.8	
ラテックス中に含まれる各樹脂成分の合計量 <sup>b</sup> /合計量 <sup>a</sup>		100		100		100		100		100		100	
クロロレン系重合体ラテックスの固形分	質量部	2.0		-		18.0		2.0		2.0		2.0	
ZnO	質量部	2.0		2.0		1.0		1.0		1.0		1.0	
(酸化亜鉛2種)	質量部	-		化学式		化学式		化学式		化学式		化学式	
酸化防止剤	構造	-		(2)		(2)		(2)		(2)		(6)	
(ノラックPBK)	質量部	-		1.0		1.0		12.0		1.0		1.0	
複素芳香環系化合物	配合液不安定	0.20		0.19		0.22		配合液不安定		0.21		0.21	
フィルム厚	mm	0.54		0.52		0.78		作成不可		0.79		0.45	
100%伸長時モジュラス	Mpa	15.9		16.2		22.9		-		22.1		16.9	
破断強度	MPa	1145		1100		1050		-		1080		1185	
破断伸び	%												

10

20

30

40

## 【0133】

上記表2、3から明らかのように、実施例1～15より本発明のクロロレン系重合体ラテックス組成物を用いて得られた浸漬成形体（浸漬成形被膜）は、破断強度が高く100%伸長時モジュラスの値が低い、つまり非常に優れた柔軟性を有しつつ破断強度や破断伸びなどの機械的特性に優れていた。

## 【0134】

比較例1は、クロロレン系重合体ラテックス組成物中に当該複素芳香環系化合物が含まれていないため、破断強度が劣ってしまった。

## 【0135】

50

比較例 2 は、クロロプレン系重合体ラテックス組成物中の金属酸化物（酸化亜鉛）が含まれていないため、クロロプレン系重合体同士の架橋効果が表れず、破断強度が劣ってしまった。

【0136】

比較例 3 は、クロロプレン系重合体ラテックス組成物中の金属酸化物（酸化亜鉛）の量が多いため、クロロプレン系重合体同士の架橋効果が表れすぎてしまい、モジュラス 100 値が高く柔軟性が低下してしまった。

【0137】

比較例 4 は、クロロプレン系重合体ラテックス組成物中の複素芳香環系化合物の量が多いため、クロロプレン系重合体ラテックス組成物の配合安定性が非常に悪く、浸漬成形体を得ることができなかった。

10

【0138】

比較例 5 は、クロロプレン系重合体ラテックス組成物中のクロロプレン系重合体の固形分に対するアルキルメルカプタン類化合物である n - ドデシルメルカプタンの含有量が多いため、モジュラス 100 値が高く柔軟性が低下してしまった。また、n - ドデシルメルカプタンに関する衛生性の懸念が残り、メルカプタン由来の臭気が酷くなってしまった。

【0139】

比較例 6 は、クロロプレン系重合体ラテックス組成物中の複素芳香環系化合物の構造が化学式 (1) に該当しない先述化学式 (6) に記載の 2 - メルカプトベンゾチアゾール（商品名「ノクセラー M」、大内新興化学工業株式会社製）を使用したため、破断強度が劣ってしまった。

20

【0140】

また、合成例 A 3 のみを用いた実施例 1 2 及び第二ピークの重量平均分子量の値が高い実施例 1 5 においても、得られた浸漬成形体フィルムは十分に優れた破断強度が発揮される。更に実施例 1 ~ 1 1 及び 1 3 ~ 1 5 のように、高分子量クロロプレン系重合体が含まれる合成例 A と低分子量クロロプレン系重合体が含まれる合成例 B を混合させ、クロロプレン系重合体ラテックス中に重量平均分子量が 500, 000 以上である第一ピークと、重量平均分子量が 7, 000 ~ 80, 000 である第二ピークを有する場合、低分子量ポリマーによる可塑効果が発揮され、高い破断強度を有するとともにさらにより柔軟性にも優れる浸漬成形体フィルムが得られることが確認された。

30

40

50

---

フロントページの続き

- (72)発明者 加藤 真洋  
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 西山 義之
- (56)参考文献 国際公開第2020/230746(WO, A1)  
国際公開第2020/189516(WO, A1)  
特開平08-188676(JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C08L 1/00 - 101/14  
C08K 3/00 - 13/08  
CAplus/REGISTRY(STN)