

明 細 書

発明の名称：変性共役ジエン系重合体ラテックスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、変性共役ジエン系重合体ラテックスの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、天然ゴムの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を得られることが知られている。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、生体粘膜また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。そのため、天然ゴムのラテックスではなく、合成ゴムのラテックスを用いる検討がされてきている。

[0003] たとえば、特許文献1には、共役ジエン系重合体を、酸基含有化合物で変性してなる酸変性共役ジエン系重合体を含有するラテックスであって、酸変性共役ジエン系重合体100重量部中における、酸基含有化合物由来の構造単位の含有量が0.2～0.7重量部であり、ラテックス中における水溶性重合体の含有量が、酸変性共役ジエン系重合体100重量部に対して、2重量部以下であり、固形分濃度を50重量%とした場合における粘度、および固形分濃度を60重量%とした場合における粘度を特定の範囲とされた酸変性共役ジエン系重合体のラテックスが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2019/171981号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上記特許文献1の技術では、共役ジエン系重合体を有機溶媒に溶解させることで、共役ジエン系重合体の溶液を得て、溶液の状態にて

、共役ジエン系重合体を、酸基含有化合物で変性するものであるため、有機溶媒に溶解する工程や有機溶媒を除去する工程が必要であり、生産性の向上という観点より、改善が望まれていた。また、上記特許文献1の技術では、固形分濃度を50重量%とした場合における粘度、および固形分濃度を60重量%とした場合における粘度を特定の範囲まで低減することができるものであるが、ラテックスとしての取り扱い性をより向上させるという観点より、さらなる低粘度化が望まれていた。

本発明は、このような実状に鑑みてなされたものであり、生産性および取り扱い性に優れ、かつ、引張強度および引裂強度の高いディップ成形体などの膜成形体を与えることのできる変性共役ジエン系重合体のラテックスの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、有機溶媒および水の合計の使用量を特定量以下とした条件において、共役ジエン系重合体と、ラジカル発生剤とを接触させることで変性共役ジエン系重合体を得た後、得られた変性共役ジエン系重合体を、水中で乳化するという方法を採用することにより、上記課題を解決できることを見出し、このような知見に基づき、本発明を完成させるに至った。

[0007] すなわち、本発明によれば、共役ジエン系重合体と、ラジカル発生剤とを接触させることで、変性共役ジエン系重合体を得る変性工程と、

前記変性共役ジエン系重合体を、水中で乳化する乳化工程とを備える変性共役ジエン系重合体のラテックスの製造方法であって、

前記変性工程が、前記共役ジエン系重合体100重量部に対する、有機溶媒および水の合計の使用量を20重量部以下とした条件において、前記共役ジエン系重合体の変性を行う工程である変性共役ジエン系重合体のラテックスの製造方法が提供される。

[0008] 本発明の変性共役ジエン系重合体のラテックスの製造方法において、前記変性工程は、前記共役ジエン系重合体に対し、前記ラジカル発生剤を添加し

、混練することにより、前記共役ジエン系共重合体と前記ラジカル発生剤とを接触させることを含むことが好ましい。

本発明の変性共役ジエン系重合体のラテックスの製造方法において、前記変性工程は、固形の前記共役ジエン系共重合体と、前記ラジカル発生剤とを接触させることを含む請求項 1 または 2 に記載の変性共役ジエン系重合体のラテックスの製造方法。

本発明の変性共役ジエン系重合体のラテックスの製造方法において、前記乳化工程において、前記変性共役ジエン系重合体を、水中で乳化する際に、アルカリ性の水を用いて乳化を行うことが好ましい。

本発明の変性共役ジエン系重合体のラテックスの製造方法において、前記乳化工程において、前記変性共役ジエン系重合体を、水中で乳化する際に、前記変性共役ジエン系重合体 100 重量部に対し、界面活性剤を 0.01 ～ 5 重量部の量にて用いて乳化を行うことが好ましい。

本発明の変性共役ジエン系重合体のラテックスの製造方法において、前記変性工程が、酸基含有化合物および／または酸無水物の存在下で、共役ジエン系重合体と、ラジカル発生剤とを接触させることで、前記変性共役ジエン系重合体を得る工程であることが好ましい。

本発明の変性共役ジエン系重合体のラテックスの製造方法において、前記変性工程は、前記酸基含有化合物および／または前記酸無水物の使用量を、前記共役ジエン系重合体 100 重量部に対し、0.5 ～ 15 重量部とすることを含むことが好ましい。

本発明の変性共役ジエン系重合体のラテックスの製造方法において、前記共役ジエン系重合体が、合成ポリイソプレンであることが好ましい。

[0009] また、本発明によれば、上記の方法により、変性共役ジエン系重合体のラテックスを得る工程と、前記変性共役ジエン系重合体のラテックスに、硫黄系加硫剤を配合する工程と、を備えるラテックス組成物の製造方法が提供される。

さらに、本発明によれば、上記の方法により、ラテックス組成物を得る工

程と、前記ラテックス組成物をディップ成形する工程と、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

- [0010] 本発明によれば、生産性および取り扱い性に優れ、かつ、引張強度および引裂強度の高いディップ成形体などの膜成形体を与えることのできる変性共役ジエン系重合体のラテックスの製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

- [0011] 本発明の変性共役ジエン系重合体のラテックスの製造方法は、
共役ジエン系重合体と、ラジカル発生剤とを接触させることで、変性共役ジエン系重合体を得る変性工程と、
前記変性共役ジエン系重合体を、水中で乳化する乳化工程とを備え、
前記変性工程が、前記共役ジエン系重合体 100 重量部に対する、有機溶媒および水の合計の使用量を 20 重量部以下とした条件において、前記共役ジエン系重合体の変性を行う工程であるものである。

- [0012] <共役ジエン系重合体>

まず、本発明で用いる共役ジエン系重合体について、説明する。

共役ジエン系重合体としては、特に限定されず、たとえば、合成ポリイソプレン、スチレンーイソプレンースチレンブロック共重合体（S I S）、天然ゴム（蛋白質を除去した天然ゴムを含む）などが挙げられる。共役ジエン系重合体としては、合成ポリイソプレン、スチレンーイソプレンースチレンブロック共重合体（S I S）または天然ゴム（蛋白質を除去した天然ゴムを含む）が好ましく、合成ポリイソプレン、スチレンーイソプレンースチレンブロック共重合体（S I S）または蛋白質を除去した天然ゴムがより好ましく、合成ポリイソプレンまたはスチレンーイソプレンースチレンブロック共重合体（S I S）がさらに好ましく、合成ポリイソプレンが特に好ましい。

- [0013] 合成ポリイソプレンは、従来公知の方法、たとえばトリアルキルアルミニウムー四塩化チタンからなるチーグラール系重合触媒や n -ブチルリチウム、 sec -ブチルリチウムなどのアルキルリチウム重合触媒を用いて、不活性

重合溶媒中で、イソプレンと、必要に応じて用いられる共重合可能な他のエチレン性不飽和単量体とを溶液重合して得ることができる。そして、溶液重合により得られた合成ポリイソプレンの重合体溶液について、凝固操作などを行うことにより、固形の合成ポリイソプレンを得ることができる。上述した方法により合成ポリイソプレンの重合体溶液を得た場合には、重合体溶液中に残った重合触媒の残渣などの不純物を取り除いてもよい。また、市販の固形の合成ポリイソプレンを用いることもできる。

[0014] 合成ポリイソプレン中のイソプレン単位としては、イソプレンの結合状態により、シス結合単位、トランス結合単位、1, 2-ビニル結合単位、3, 4-ビニル結合単位の4種類が存在する。得られるディップ成形体などの膜成形体の引張強度向上の観点から、合成ポリイソプレンに含まれるイソプレン単位中のシス結合単位の含有割合は、全イソプレン単位に対して、好ましくは70重量%以上、より好ましくは90重量%以上、さらに好ましくは95重量%以上である。

[0015] 合成ポリイソプレンの重量平均分子量は、ゲル・パーミーエーション・クロマトグラフィー分析による標準ポリスチレン換算で、好ましくは10,000~5,000,000、より好ましくは500,000~5,000,000、さらに好ましくは800,000~3,000,000である。合成ポリイソプレンの重量平均分子量が上記範囲であることにより、得られるディップ成形体などの膜成形体を高温で保存した場合における機械的強度の低下がより抑制されたものとすることができるとともに、合成ポリイソプレンのラテックスが製造しやすくなる傾向がある。

[0016] 合成ポリイソプレンのポリマー・ムーニー粘度 (ML 1+4、100℃) は、好ましくは50~85、より好ましくは60~85、さらに好ましくは70~85である。

[0017] また、共役ジエン系重合体としては、上述したように、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体 (SIS) を用いることもできる。なお、SISにおいては、「S」はスチレンブロック、「I」はイソプレンブロッ

クをそれぞれ表す。

- [0018] S I Sは、従来公知の方法、たとえばn-ブチルリチウムなどの活性有機金属を開始剤として、不活性重合溶媒中で、イソプレンとスチレンとをブロック共重合して得ることができる。そして、溶液重合により得られたS I Sの重合体溶液について、凝固操作などを行うことにより、固形の溶液重合によりを得ることができる。上述した方法によりS I Sの重合体溶液を得た場合には、重合体溶液中に残った重合触媒の残渣などの不純物を取り除いてもよい。また、市販の固形の合成ポリイソプレンを用いることもできる。
- [0019] S I Sラテックスに含まれる、S I S中のスチレンブロックにおけるスチレン単位の含有量は、全単量体単位に対して、好ましくは70～100重量%、より好ましくは90～100重量%、さらに好ましくは100重量%である。また、S I S中のイソプレンブロックにおけるイソプレン単位の含有量は、全単量体単位に対して、好ましくは70～100重量%、より好ましくは90～100重量%、さらに好ましくは100重量%である。
- [0020] なお、S I S中のスチレン単位とイソプレン単位の含有割合は、「スチレン単位：イソプレン単位」の重量比で、通常1：99～90：10、好ましくは3：97～70：30、より好ましくは5：95～50：50、さらに好ましくは10：90～30：70の範囲である。
- [0021] S I Sの重量平均分子量は、ゲル・パーミーエーション・クロマトグラフィー分析による標準ポリスチレン換算で、好ましくは10,000～1,000,000、より好ましくは50,000～500,000、さらに好ましくは100,000～300,000である。S I Sの重量平均分子量が上記範囲であることにより、S I Sのラテックスが製造しやすくなる傾向がある。
- [0022] S I Sのポリマー・ムーニー粘度（ML 1+4、100℃）は、好ましくは50～85、より好ましくは60～85、さらに好ましくは70～85である。
- [0023] また、共役ジエン系重合体としては、上述したように、天然ゴムを用いる

こともでき、さらには、蛋白質を除去した天然ゴムを用いることもできる。
さらには、共役ジエン系重合体としては、ニトリル基含有共役ジエン系共重合体、ブタジエン重合体、スチレン-ブタジエン共重合体などを用いてもよい。

[0024] <変性工程>

本発明の製造方法の変性工程は、上記した共役ジエン系重合体と、ラジカル発生剤とを接触させることで、変性共役ジエン系重合体を得る工程である。

また、本発明の製造方法の変性工程においては、有機溶媒および水の合計の使用量を、共役ジエン系重合体 100 重量部に対し、20 重量部以下とした条件において、共役ジエン系重合体の変性を行うものであり、より具体的には、固形の共役ジエン系重合体と、ラジカル発生剤とを接触させることで、共役ジエン系重合体の変性を行うものである。

[0025] 変性工程においては、共役ジエン系重合体と、ラジカル発生剤とを接触させることで、共役ジエン系重合体に含まれる炭素-炭素二重結合に対し、ラジカル発生剤を作用させ、これにより、共役ジエン系重合体に変性基を導入し、これにより、変性共役ジエン系重合体を得るものである。具体的には、共役ジエン系重合体に含まれる炭素-炭素二重結合に対し、ラジカル発生剤を作用させることにより、ラジカル発生剤の作用により、カルボキシル基などの親水基を導入することにより、親水基により変性された共役ジエン系重合体を得ることができるものである。

[0026] 変性工程においては、有機溶媒および水の合計の使用量を、共役ジエン系重合体 100 重量部に対し、20 重量部以下として、共役ジエン系重合体と、ラジカル発生剤とを接触させるものであり、好ましくは 5 重量部以下、より好ましくは 1 重量部以下、特に好ましくは、有機溶媒および水を実質的に含有しない状態、あるいは、有機溶媒および水を積極的に添加していない状態において、共役ジエン系重合体と、ラジカル発生剤との接触を行うものである。すなわち、揮発成分が実質的に含まれていない状態にて、固形の共役

ジエン系重合体と、ラジカル発生剤との接触を行うものである。

[0027] 本発明によれば、有機溶媒および水の合計の使用量を上記範囲とし、固形の共役ジエン系重合体と、ラジカル発生剤とを接触させることで、共役ジエン系重合体を、親水基により変性されたものとするものであり、さらには、このような変性基を高い導入率にて導入することができるものであり、このような変性基の導入により、得られる変性共役ジエン系重合体を、後述する乳化工程において、水中に分散させ、変性共役ジエン系重合体のラテックスを得る際における、界面活性剤の量を低減することができるものである。そして、その結果として、得られる変性共役ジエン系重合体のラテックスの粘度を低減することができ、取り扱い性を高めることができるものである。加えて、本発明によれば、変性工程により得られる変性共役ジエン系重合体は、有機溶媒に溶解する工程を経ることなく、後述する乳化工程において、水中に分散させることができるため、有機溶媒に溶解する工程および有機溶媒を除去する工程が不要となるため、優れた生産性を実現できるものであり、さらには、このような有機溶媒への溶解および除去工程を経ずとも、引張強度および引裂強度の高いディップ成形体などの膜成形体を得ることができるものである。

[0028] 共役ジエン系重合体と、ラジカル発生剤とを接触させる方法としては、特に限定されないが、共役ジエン系重合体に対し、ラジカル発生剤を添加し、混練を行う方法が好ましく、このような方法によれば、混練による発熱により、ラジカル発生剤によるラジカルの発生を促進することができるため、好適である。共役ジエン系重合体と、ラジカル発生剤とを接触させる際の接触温度は、好ましくは50～260℃、より好ましくは80～200℃であり、接触時間は、好ましくは20分～2時間、より好ましくは30分～1時間である。

[0029] ラジカル発生剤として、特に限定されないが、熱によりラジカルを発生する化合物が好ましく、たとえば、有機過酸化物、アゾ化合物等が挙げられる。熱によりラジカルを発生する化合物としては、1分間半減期温度としては

50～260℃が好ましく、より好ましくは100～230℃であり、さらに好ましくは120～200℃である。ラジカル発生剤は、1種単独で、または2種以上を組合せて用いることができる。

[0030] 有機過酸化物としては、たとえば、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルアセトアセテートパーオキシド、アセチルアセテートパーオキシド、1, 1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロデカン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、2, 2-ビス(4, 4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、p-メンタンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、t-ヘキシルハイドロパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルクミルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、イソブチリルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、スクシン酸パーオキシド、m-トルオイルベンゾイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシヘキシルパーオキシ

ジカーボネート、ジ-3-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ-
s-ブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)
パーオキシジカーボネート、 α , α' -ビス(ネオデカノイルパーオキシ)
ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、1, 1,
3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロ
ヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパ
ーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-
ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシピバレート、1, 1,
3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2,
5-ジメチル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキ
サノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチ
ルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、
t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキ
シイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、
t-ブチルパーオキシマレート、t-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリ
メチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパー
オキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ-2-エチル
ヘキシルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチル
パージエチルアセテート、t-ブチルパーオキシ-m-トルイルベンゾエ
ート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ビス(t-ブチルパーオキシ)イ
ソフタレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(m-トルイルパーオキシ)
ヘキサン、t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2,
5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシアリ
ルモノカーボネート、t-ブチルトリメチルシリルパーオキサイド、3, 3'
, 4, 4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン
、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン等が挙げられる。

これらの中でも、t-ブチルパージエチルアセテート、ジクミルパーオキ
サイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイドが好

ましく、ジクミルパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイドがより好ましい。

[0031] また、アゾ化合物としては、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、1-[(1-シアノ-1-メチルエチル)アゾ]ホルムアミド、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-フェニルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス[N-(4-クロロフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス[N-(4-ヒドロフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(フェニルメチル)プロピオンアミジン]ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-プロペニル)プロピオンアミジン]ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス[N-(2-ヒドロキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス[2-(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1H-1, 3-ジアゼピン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス[2-(3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス[2-(5-ヒドロキシ-3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2, 2'-アゾビス{2-メチル

－N－〔1，1－ビス（ヒドロキシメチル）－2－ヒドロキシエチル〕プロピオンアミド}、2，2’－アゾビス〔2－メチル－N－〔1，1－ビス（ヒドロキシメチル）エチル〕プロピオンアミド}、2，2’－アゾビス〔2－メチル－N－（2－ヒドロキシエチル）プロピオンアミド〕、2，2’－アゾビス（2－メチルプロピオンアミド）、2，2’－アゾビス（2，4，4－トリメチルペンタン）、2，2’－アゾビス（2－メチルプロパン）、ジメチル－2，2－アゾビス（2－メチルプロピオネート）、4，4’－アゾビス（4－シアノペンタン酸）、2，2’－アゾビス〔2－（ヒドロキシメチル）プロピオニトリル〕等が挙げられる。

これらの中でも、2，2’－アゾビスイソブチロニトリルが好ましい。

[0032] 変性工程における、ラジカル発生剤の使用量は、共役ジエン系重合体100重量部に対し、好ましくは0.02～5重量部であり、より好ましくは0.5～3重量部であり、さらに好ましくは0.5～1重量部である。ラジカル発生剤の使用量を上記範囲とすることにより、共役ジエン系重合体の変性反応を十分に進行させることができ、これにより、得られる変性共役ジエン系重合体を水中に分散させ、変性共役ジエン系重合体のラテックスを得る際における、界面活性剤の量をより低減することができ、これにより、得られる変性共役ジエン系重合体のラテックスの粘度をより低く抑えることができ、取り扱い性をより高めることができる。

[0033] また、変性工程においては、共役ジエン系重合体と、ラジカル発生剤との接触を、酸基含有化合物および／または酸無水物の存在下で行うことが好ましく、これらの存在下で行うことで、共役ジエン系重合体に、酸基含有化合物および／または酸無水物をグラフト反応あるいはグラフト重合させることができる。そして、その結果として、得られる変性共役ジエン系重合体を水中に分散させ、変性共役ジエン系重合体のラテックスを得る際における、界面活性剤の量をより低減することができ、これにより、得られる変性共役ジエン系重合体のラテックスの粘度をより低く抑えることができ、取り扱い性をより高めることができる。

[0034] 酸基含有化合物としては、特に限定されないが、カルボキシル基含有化合物、スルホン酸基含有化合物、リン酸基含有化合物などが挙げられるが、得られるディップ成形体などの膜成形体の引張強度および引裂強度をより高めることができるという点より、カルボキシル基含有化合物が好ましい。カルボキシル基含有化合物の具体例としては、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；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；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、マレイン酸モノー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；などが挙げられる。

また、酸無水物としては、カルボン酸無水物が好ましく、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；などが挙げられる。

これら酸基含有化合物、酸無水物の中でも、エチレン性不飽和モノカルボン酸、エチレン性不飽和多価カルボン酸無水物が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸が好ましく、メタクリル酸、無水マレイン酸が特に好ましい。

[0035] 酸基含有化合物および／または酸無水物の使用量は、共役ジエン系重合体 100 重量部に対し、好ましくは 0.5～15 重量部であり、より好ましくは 5～10 重量部である。酸基含有化合物および／または酸無水物の使用量を上記範囲とすることにより、得られる変性共役ジエン系重合体を水中に分散させ、変性共役ジエン系重合体のラテックスを得る際における、界面活性剤の量をより低減することができ、これにより、得られる変性共役ジエン系重合体のラテックスの粘度をより低く抑えることができ、取り扱い性をより高めることができる。

[0036] また、変性工程においては、酸基含有化合物および／または酸無水物に加えて、これらと反応可能な他のエチレン性不飽和化合物をさらに用いてもよい。エチレン性不飽和化合物としては、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、2-メチル-3-エチル-1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、1, 3-シクロヘキサジエン等の共役ジエン；スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの α , β -不飽和ニトリル；メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチルなどの不飽和カルボン酸エステル；1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 7-オクタジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネンなどの非共役ジエン；などが挙げられる。

[0037] 他のエチレン性不飽和化合物の使用量は、共役ジエン系重合体100重量部に対し、好ましくは0.1～10重量部であり、より好ましくは2～5重量部である。

[0038] さらに、変性工程においては、共役ジエン系重合体と、ラジカル発生剤とを接触させる際に、消泡剤、防腐剤、キレート剤、酸素捕捉剤、分散剤、無機粒子等を配合してもよい。

[0039] <乳化工程>

本発明の製造方法の乳化工程は、上記した変性工程で得られた変性共役ジエン系重合体を、水中で乳化することで、変性共役ジエン系重合体のラテックスを得る工程である。

[0040] 乳化工程においては、乳化装置を用いることで、変性工程で得られた変性共役ジエン系重合体を、水中で乳化すればよいが、生産効率をより高めるという観点より、変性工程で得られた変性共役ジエン系重合体について、水中で、粉碎する粉碎処理を予め行い、粉碎された変性共役ジエン系重合体を含むスラリーを、乳化装置に供給することで、変性共役ジエン系重合体のラテックスを得る方法を採用することが好ましい。

[0041] 粉碎処理に用いる粉碎装置としては、特に限定されず、粉碎により得られ

る変性共役ジエン系重合体を含むスラリー中に含まれる、粉碎後の変性共役ジエン系重合体の平均粒径を、好ましくは0.1～1mm程度となるまで粉碎できるような装置であればよい。このような粉碎装置としては、ミキサーポンプ、クラッシャーポンプ、破砕ポンプなどを用いることができるが、クラッシャーポンプ、破砕ポンプが好ましく、クラッシャーポンプがより好ましい。破砕装置としては、たとえば、商品名「ハイシアーインラインミキサー」（シルバーソン社製）、商品名「ディスインテグレータ」（ハスクバーナ・ゼノア社製）、商品名「インクラッシャー」（相川鉄工社製）、商品名「マイルダー」、太平洋機工社製）等が挙げられる。なお、粉碎装置による粉碎処理の条件は、特に限定されず、所望の粉碎状態になるように、処理温度、処理時間などを適宜選定すればよい。なお、粉碎処理を行う前に、予め、変性共役ジエン系重合体を、粉碎に適した所定のサイズに切断し、切断された変性共役ジエン系重合体を用いてもよい。

[0042] また、変性工程で得られた変性共役ジエン系重合体について、水中で、粉碎を行う際には、アルカリ性の水を用いることが好ましく、アルカリ性の水を用いることで、変性共役ジエン系重合体に含まれる、カルボキシル基などの親水基の親水性を高めることができ、これにより、乳化工程における、変性共役ジエン系重合体のラテックスの調製をより適切に行うことができる。なお、この際の変性共役ジエン系重合体と接触する前の水相のpHは、好ましくは8～13の範囲であり、より好ましくは10～12の範囲である。pH調整剤としては、たとえば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩；炭酸水素ナトリウムなどのアルカリ金属の炭酸水素塩；アンモニア；トリメチルアミン、トリエタノールアミンなどの有機アミン化合物；等が挙げられるが、アルカリ金属の水酸化物またはアンモニアが好ましい。

[0043] また、変性工程で得られた変性共役ジエン系重合体について、水中で、粉碎を行う際には、界面活性剤を用いてもよく、界面活性剤の使用量は、変性共役ジエン系重合体100重量部に対し、好ましくは0.01～5重量部で

あり、より好ましくは0.1～3重量部、さらに好ましくは0.5～1重量部である。本発明の製造方法によれば、変性共役ジエン系重合体は、上記変性工程において、共役ジエン系重合体と、ラジカル発生剤とを接触させることで調製されたものであるため、界面活性剤の使用量を上記のように比較的少ないものとした場合でも、粉碎処理に続く乳化を適切に行うことができるものである。

[0044] 界面活性剤としては、イオン性界面活性剤を用いることが好ましく、中でも、アニオン性界面活性剤を用いることがより好ましい。アニオン性界面活性剤としては、たとえば、ラウリン酸ナトリウム、ミリスチン酸カリウム、パルミチン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム、リノレン酸ナトリウム、ロジン酸ナトリウム、ロジン酸カリウム等の脂肪酸塩；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、デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、デシルベンゼンスルホン酸カリウム、セチルベンゼンスルホン酸ナトリウム、セチルベンゼンスルホン酸カリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩；ジ（2－エチルヘキシル）スルホコハク酸ナトリウム、ジ（2－エチルヘキシル）スルホコハク酸カリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等のアルキルスルホコハク酸塩；ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸カリウム等のアルキル硫酸エステル塩；ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸カリウム等のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩；ラウリルリン酸ナトリウム、ラウリルリン酸カリウム等のモノアルキルリン酸塩；等が挙げられる。

[0045] これらアニオン性界面活性剤の中でも、脂肪酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキル硫酸エステル塩およびポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩が好ましく、脂肪酸塩およびアルキル硫酸エステル塩がより好ましく、脂肪酸塩と、アルキル硫酸エステル塩とを併用することが特に好ましい。なお、脂肪酸塩としては、ロジン酸ナトリウムが好ましく、アルキル硫酸エステル塩としては、ラウリル硫酸

ナトリウムが好ましい。なお、脂肪酸塩と、アルキル硫酸エステル塩とを併用する場合における、これらの使用割合は、「脂肪酸塩」：「アルキル硫酸エステル塩」の重量比で、 $1 : 1 \sim 10 : 1$ の範囲とすることが好ましく、 $1.5 : 1 \sim 4 : 1$ の範囲とすることがより好ましい。

[0046] また、変性工程で得られた変性共役ジエン系重合体について、水中で、粉碎を行う際における、水の使用量は、変性共役ジエン系重合体100重量部に対し、好ましくは60～2000重量部であり、より好ましくは70～800重量部、さらに好ましくは70～700重量部である。

[0047] そして、乳化工程においては、このような破碎処理を経て得られた変性共役ジエン系重合体を含むスラリーを、乳化装置に供給することで、変性共役ジエン系重合体のラテックスを得ることができる。変性共役ジエン系重合体を含むスラリーは、破碎処理を経たものを、乳化装置にそのまま供給してもよく、この場合には、乳化に用いる水のpH、界面活性剤の種類および量、ならびに、水の量は、破碎処理と同様となる。また、変性共役ジエン系重合体を含むスラリーについて、さらに、pHの調整を行ったり、界面活性剤や水を追加添加した後に、乳化装置に供給してもよいが、この場合には、これらの条件は、上述した破碎処理における好適な範囲と同様とすればよい。すなわち、乳化工程において、pHは、好ましくは8～13の範囲であり、より好ましくは10～12の範囲であり、界面活性剤の使用量は、変性共役ジエン系重合体100重量部に対し、好ましくは0.01～5重量部であり、より好ましくは0.1～3重量部である。また、水の使用量は、変性共役ジエン系重合体100重量部に対し、好ましくは60～2000重量部であり、より好ましくは70～800重量部、さらに好ましくは70～700重量部である。

[0048] 乳化装置としては、たとえば、商品名「ホモジナイザー」（IKA社製）、商品名「ポリトロン」（キネマティカ社製）、商品名「TKオートホモミキサー」（特殊機化工業社製）等のバッチ式乳化機；商品名「TKパイプラインホモミキサー」（特殊機化工業社製）、商品名「コロイドミル」（神鋼

パンテック社製)、商品名「スラッシャー」(日本コークス工業社製)、商品名「トリゴナル湿式微粉碎機」(三井三池化工機社製)、商品名「キャビトロン」(ユーロテック社製)、商品名「ファインフローミル」(太平洋機工社製)等の連続式乳化機;商品名「マイクロフルイダイザー」(みずほ工業社製)、商品名「ナノマイザー」(ナノマイザー社製)、商品名「APVガウリン」(ガウリン社製)等の高圧乳化機;商品名「膜乳化機」(冷化工業社製)等の膜乳化機;商品名「バイブロミキサー」(冷化工業社製)等の振動式乳化機;商品名「超音波ホモジナイザー」(ブランソン社製)等の超音波乳化機;等が挙げられる。なお、乳化装置による乳化操作の条件は、特に限定されず、所望の分散状態になるように、処理温度、処理時間などを適宜選定すればよい。

[0049] そして、本発明の製造方法においては、乳化工程を経て得られた、変性共役ジエン系重合体のラテックスについて、必要に応じ、変性共役ジエン系重合体のラテックスの固形分濃度を上げるために、減圧蒸留、常圧蒸留、遠心分離、膜濃縮等の方法で濃縮操作を行ってもよく、これらの中でも、遠心分離により濃縮操作を行うことが好ましい。

[0050] 遠心分離は、たとえば、連続遠心分離機を用いて、遠心力を、好ましくは100～10,000G、遠心分離前の変性共役ジエン系重合体のラテックスの固形分濃度を、好ましくは2～15重量%、遠心分離機に送り込む流速を、好ましくは500～1700Kg/hr、遠心分離機の背圧(ゲージ圧)を、好ましくは0.03～1.6MPaの条件にて実施することが好ましく、遠心分離後の軽液として、変性共役ジエン系重合体のラテックスを得ることができる。

[0051] 変性共役ジエン系重合体のラテックスの固形分濃度は、好ましくは45～70重量%、より好ましくは50～70重量%である。本発明の製造方法によれば、変性共役ジエン系重合体のラテックス中に含まれる、界面活性剤の量を低減することができるため、固形分濃度を上記範囲のように比較的高くした場合でも、粘度を低く抑えることができるため、配管での移送などを行

った場合における、取り扱い性に優れたものとすることができるものである。

[0052] 変性共役ジエン系重合体のラテックスの体積平均粒子径は、好ましくは0.1～10 μm 、より好ましくは0.5～3 μm 、さらに好ましくは0.5～2.0 μm である。この体積平均粒子径が上記範囲であることにより、ラテックス粘度を適切なものとしながら、変性共役ジエン系重合体のラテックスを貯蔵した際に、ラテックス表面に皮膜が生成することを抑制できる。体積平均粒子径は、レーザ回析式粒度分布測定装置を用いて測定できる。

[0053] また、変性共役ジエン系重合体のラテックスには、ラテックスの分野で通常配合される、消泡剤、防腐剤、キレート剤、酸素捕捉剤、分散剤等の添加剤を配合してもよい。

[0054] <ラテックス組成物>

本発明のラテックス組成物は、上記した本発明の製造方法により得られた変性共役ジエン系重合体のラテックスと、硫黄系加硫剤とを含有する。

[0055] 硫黄系加硫剤としては、特に限定されないが、たとえば、粉末硫黄、硫黄華、沈降硫黄、コロイド硫黄、表面処理硫黄、不溶性硫黄等の硫黄；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、カプロラクタムジスルフィド（N，N'－ジチオービス（ヘキサヒドロ－2H－アゼピノン－2））、含りんポリスルフィド、高分子多硫化物、2－（4'－モルホリノジチオ）ベンゾチアゾール等の硫黄含有化合物が挙げられる。これらのなかでも、硫黄が好ましく使用できる。硫黄系加硫剤は、1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0056] ラテックス組成物中における硫黄系加硫剤の含有量は、特に限定されないが、ラテックス組成物に含まれる変性共役ジエン系重合体100重量部に対して、通常0.1～10重量部、好ましくは0.01～3重量部、より好ましくは0.2～2重量部、さらに好ましくは0.3～1重量部である。硫黄系加硫剤の含有量が上記範囲であることにより、得られるディップ成形体などの膜成形体において、遅延型アレルギー（Type IV）の症状の発生

を抑制しながら、引張強度および引裂強度を高めることができる。

[0057] 本発明のラテックス組成物は、加硫促進剤をさらに含有することが好ましい。加硫促進剤としては、得られるディップ成形体などの膜成形体を、遅延型アレルギー（Type IV）の症状の発生が好適に抑制されたものとするという観点より、キサントゲン化合物を用いることが好ましい。

[0058] キサントゲン化合物としては、特に限定されないが、たとえば、キサントゲン酸、キサントゲン酸塩、キサントゲン二硫化物（2つのキサントゲン酸が硫黄原子等を介して結合された化合物）、キサントゲン多硫化物（3以上のキサントゲン酸が硫黄原子等を介して結合された化合物）などが挙げられる。

[0059] キサントゲン酸塩としては、キサントゲン酸構造を有するものであればよく、特に限定されないが、たとえば、一般式 $(R O C (=S) S)_x - Z$ （ここで、Rは直鎖状または分岐状の炭化水素、Zは金属原子である。xはZの原子価と一致する数で、通常1～4、好ましくは2～4、特に好ましくは2である。）で表される化合物が挙げられる。

[0060] 上記一般式 $(R O C (=S) S)_x - Z$ で表されるキサントゲン酸塩としては、特に限定されないが、たとえば、ジメチルキサントゲン酸亜鉛、ジエチルキサントゲン酸亜鉛、ジプロピルキサントゲン酸亜鉛、ジイソプロピルキサントゲン酸亜鉛、ジブチルキサントゲン酸亜鉛、ジペンチルキサントゲン酸亜鉛、ジヘキシルキサントゲン酸亜鉛、ジヘプチルキサントゲン酸亜鉛、ジオクチルキサントゲン酸亜鉛、ジ（2-エチルヘキシル）キサントゲン酸亜鉛、ジデシルキサントゲン酸亜鉛、ジドデシルキサントゲン酸亜鉛、ジメチルキサントゲン酸カリウム、エチルキサントゲン酸カリウム、プロピルキサントゲン酸カリウム、イソプロピルキサントゲン酸カリウム、ブチルキサントゲン酸カリウム、ペンチルキサントゲン酸カリウム、ヘキシルキサントゲン酸カリウム、ヘプチルキサントゲン酸カリウム、オクチルキサントゲン酸カリウム、2-エチルヘキシルキサントゲン酸カリウム、デシルキサントゲン酸カリウム、ドデシルキサントゲン酸カリウム、メチルキサントゲン

酸ナトリウム、エチルキサントゲン酸ナトリウム、プロピルキサントゲン酸ナトリウム、イソプロピルキサントゲン酸ナトリウム、ブチルキサントゲン酸ナトリウム、ペンチルキサントゲン酸ナトリウム、ヘキシルキサントゲン酸ナトリウム、ヘプチルキサントゲン酸ナトリウム、オクチルキサントゲン酸ナトリウム、2-エチルヘキシルキサントゲン酸ナトリウム、デシルキサントゲン酸ナトリウム、ドデシルキサントゲン酸ナトリウム等が挙げられる。これらのなかでも、上記一般式 $(\text{ROC}(=\text{S})\text{S})_x-\text{Z}$ における x が2以上であるキサントゲン酸塩が好ましく、イソプロピルキサントゲン酸塩類、ブチルキサントゲン酸塩類がより好ましく、ジイソプロピルキサントゲン酸亜鉛、ジブチルキサントゲン酸亜鉛が特に好ましい。これらのキサントゲン酸塩は、1種単独でも、複数種を併用してもよい。

[0061] キサントゲン二硫化物は、2つのキサントゲン酸が硫黄原子等を介して結合された化合物であり、特に限定されないが、ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジエチルキサントゲンジスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィド、ジブチルキサントゲンジスルフィド、ジメチルキサントゲンポリスルフィド、ジエチルキサントゲンポリスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンポリスルフィド、ジブチルキサントゲンポリスルフィドなどが挙げられ、これらのなかでも、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィド、ジブチルキサントゲンジスルフィドが好ましい。

[0062] キサントゲン多硫化物は、3以上のキサントゲン酸が硫黄原子等を介して結合された化合物であり、3つのキサントゲン酸が硫黄を介して結合されたキサントゲン三硫化物、4つのキサントゲン酸が硫黄を介して結合されたキサントゲン四硫化物、5つのキサントゲン酸が硫黄を介して結合されたキサントゲン五硫化物などが挙げられる。

[0063] なお、これらのキサントゲン化合物は、ラテックス組成物に、1種単独で含まれていてもよいが、2種以上が含まれていることが好ましい。たとえば、ラテックス組成物にキサントゲン酸を配合した場合には、配合したキサントゲン酸の一部が、キサントゲン酸塩の形態で存在することで、結果として

、ラテックス組成物に2種以上のキサントゲン化合物が含まれることになってもよい。あるいは、ラテックス組成物に配合したキサントゲン酸の一部が、ラテックス組成物中の硫黄系加硫剤の作用により、キサントゲン二硫化物やキサントゲン多硫化物の形態で存在してもよい。同様に、ラテックス組成物にキサントゲン酸塩、キサントゲン二硫化物またはキサントゲン多硫化物を配合した場合においても、これらは、それぞれ、キサントゲン酸、キサントゲン酸塩、キサントゲン二硫化物、キサントゲン多硫化物のいずれかの形態で存在してもよい。

[0064] また、本発明においては、加硫促進剤として、キサントゲン化合物に代えて、あるいは、キサントゲン化合物とともに、キサントゲン化合物以外の加硫促進剤を用いてもよい。

[0065] このようなキサントゲン化合物以外の加硫促進剤としては、ディップ成形などの膜成形において通常用いられるものが使用でき、たとえば、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-モルホリノチオ)ベンゾチアゾール、2-(4'-モルホリノ・ジチオ)ベンゾチアゾール、4-モルホニル-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。加硫促進剤は、1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0066] ラテックス組成物における加硫促進剤の含有量（複数の加硫促進剤が含まれることとなる場合には、その合計の含有量）は、ラテックス組成物に含まれる変性共役ジエン系重合体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0.1～7重量部、さらに好ましくは0.5～5重量部である。加硫促進剤の含有量が上記範囲であることにより、ディップ成形体などの膜成形体の引張強度および引裂強度をより向上させることができる。

[0067] また、本発明のラテックス組成物が、加硫促進剤としてキサントゲン化合物を含有する場合、本発明のラテックス組成物は、さらに、活性化剤を含有してもよい。

[0068] 活性化剤を含有するラテックス組成物から得られるディップ成形体などの膜成形体を架橋する場合には、活性化剤が、上述したキサントゲン化合物とともに加硫促進剤として作用し、これにより、ディップ成形体などの膜成形体の引裂強度をより高めることができる。

[0069] 活性化剤としては、特に限定されないが、ディップ成形体などの膜成形体の引裂強度がより向上するという観点より、金属化合物を用いることが好ましい。金属化合物としては、特に限定されないが、たとえば、金属酸化物、炭素原子を少なくとも1つ含有する金属化合物などが挙げられる。金属化合物を構成する金属としては、特に限定されないが、典型金属（第1族元素、第2族元素、第12族元素、第13族元素、第14族元素、第15族元素、第16族元素、第17族元素、および第18族元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素）が好ましく、第2族元素、第12族元素、第13族元素、第14族元素がより好ましく、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、鉛がさらに好ましく、亜鉛、マグネシウム、カルシウムが特に好ましく、亜鉛が最も好ましい。これらの金属化合物は、1種単独でも、複数種を併用してもよい。

[0070] 金属酸化物としては、特に限定されないが、得られるディップ成形体などの膜成形体の引裂強度がより向上するという観点より、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化カルシウム、鉛酸化物、酸化鉄、酸化銅、酸化錫、酸化ニッケル、酸化クロム、酸化コバルト、および酸化アルミニウムが好ましく、酸化亜鉛がより好ましい。

- [0071] 炭素原子を少なくとも1つ含有する金属化合物としては、得られるディップ成形体などの膜成形体の引裂強度がより向上するという観点より、炭酸塩、炭酸水素塩、水酸化物、有機金属化合物が好ましく、炭酸塩、炭酸水素塩、有機金属化合物がより好ましい。これらのなかでも、化合物自体の安定性に優れ、入手容易性にも優れるという観点より、炭酸塩、炭酸水素塩などの無機塩が特に好ましい。
- [0072] ラテックス組成物中における活性化剤の含有量は、ラテックス組成物に含まれる変性共役ジエン系重合体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0.1～5重量部、さらに好ましくは1～3重量部である。
- [0073] また、ラテックス組成物には、さらに、老化防止剤；分散剤；活性化剤；カーボンブラック、シリカ、タルク等の補強剤；炭酸カルシウム、クレー等の充填剤；紫外線吸収剤；可塑剤；等の配合剤を必要に応じて配合することができる。
- [0074] ラテックス組成物に各種配合剤を混合する方法としては、特に限定されないが、たとえば、変性共役ジエン系重合体のラテックス、硫黄系加硫剤、および加硫促進剤を含有する組成物を得た後、ボールミル、ニーダー、ディスパー等の分散機を用いて、得られた組成物に、必要に応じて配合される各種配合剤を混合する方法などが挙げられる。また、各種配合剤のうち少なくとも一部については、後述する熟成の後に配合してもよい。
- [0075] また、本発明のラテックス組成物としては、得られるディップ成形体などの膜成形体の機械的特性を十分なものとするという観点より、成形に供する前に熟成（前加硫）を行ったものが好ましい。熟成（前加硫）時間は、特に限定されないが、好ましくは8～120時間、より好ましくは24～72時間である。熟成（前加硫）の温度は、特に限定されないが、好ましくは20～40℃である。また、上述したラテックス組成物を使用する際には、熟成（前加硫）を所定時間行った後、熟成（前加硫）条件を保ったまま（熟成（前加硫）を継続したまま）、ディップ成形等の成形を連続的に行ってもよく

、この場合における熟成（前加硫）時間および熟成（前加硫）温度は、上記範囲とすればよい。

[0076] <ディップ成形体>

本発明のディップ成形体は、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ことにより得られる膜状の成形体である。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。

[0077] 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（ティーグ凝着浸漬法）などがあるが、厚みムラの少ないディップ成形体が得られる点で、アノード凝着浸漬法が好ましい。

[0078] 凝固剤の具体例としては、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、塩化アルミニウムなどのハロゲン化金属；硝酸バリウム、硝酸カルシウム、硝酸亜鉛などの硝酸塩；酢酸バリウム、酢酸カルシウム、酢酸亜鉛など酢酸塩；硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウムなどの硫酸塩；などの水溶性多価金属塩である。なかでも、カルシウム塩が好ましく、硝酸カルシウムがより好ましい。これらの水溶性多価金属塩は、1種単独で、または2種以上を併用することができる。

[0079] 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ことができ、好ましくは水溶液の状態を使用する。この水溶液は、さらにメタノール、エタノールなどの水溶性有機溶媒やノニオン性界面活性剤を含有していてもよい。凝固剤の濃度は、水溶性多価金属塩の種類によっても異なるが、好ましくは5～50重量%、より好ましくは10～30重量%である。

- [0080] 型をラテックス組成物から引き上げた後、通常、加熱して型上に形成された沈着物を乾燥させる。乾燥条件は適宜選択すればよい。
- [0081] 次いで、加熱して、型上に形成されたディップ成形層を架橋させる。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うことができる。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。なお、加熱処理を施す前に、ディップ成形層を、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。
- [0082] そして、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。
- [0083] ディップ成形体の膜厚は、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。
- [0084] 本発明のディップ成形体は、上記した本発明の製造方法で得られる変性共役ジエン系重合体のラテックスを含有するラテックス組成物を用いて得られるものであるため、高い引張強度および引裂強度を備えるものであり、たとえば、手袋として特に好適に用いることができる。ディップ成形体を手袋である場合、ディップ成形体同士との接触面における密着を防止し、着脱の際の滑りをよくするために、タルク、炭酸カルシウムなどの無機微粒子または澱粉粒子などの有機微粒子を手袋表面に散布したり、微粒子を含有するエラストマー層を手袋表面に形成したり、手袋の表面層を塩素化したりしてもよ

い。

- [0085] また、本発明のディップ成形体は、上記手袋の他にも、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

- [0086] 以下、実施例により本発明が詳細に説明されるが、本発明はこれらの実施例に限定されない。なお、以下の「部」は、特に断りのない限り、重量基準である。なお、各種の物性は以下のように測定した。

- [0087] <固形分濃度>

アルミ皿（重量：X 1）に試料 2 g を精秤し（重量：X 2）、これを 105℃の熱風乾燥器内で 2 時間乾燥させた。次いで、デシケーター内で冷却した後、アルミ皿ごと重量を測定し（重量：X 3）、下記の計算式にしたがって、固形分濃度を算出した。

$$\text{固形分濃度（重量％）} = (X 3 - X 1) \times 100 / X 2$$

- [0088] <体積平均粒子径>

ラテックスを構成する重合体粒子の体積平均粒子径を、レーザ回析式粒度分布測定装置（商品名「SALD 2200」、島津製作所社製）を用いて測定した。

- [0089] <固形分濃度 55 重量％、57 重量％における粘度>

変性共役ジエン系重合体のラテックスの固形分濃度 55 重量％における粘度、および固形分 50 重量％における粘度を、B 型粘度計（ブルックフィールド粘度計、型式 BL、東京計器社製）を用いて 25℃の条件にて測定した。固形分 55 重量％における粘度を測定する際には、変性共役ジエン系重合体のラテックスに水を添加して、固形分 55 重量％に希釈した状態として測定を行った。

- [0090] <スウェルインデックス（S I）>

変性合成ポリイソプレンのラテックスに対し、水酸化カリウムを添加し、

pH=8.2に調整した。そして、表面がすり加工されたセラミック製の成型型を準備し、これを洗浄し、70℃のオーブン内で60分間予備加熱した後、18重量%の硝酸カルシウムおよび0.05重量%のポリオキシエチレンラウリルエーテル（商品名「エマルゲン109P」、花王社製）を含有する凝固剤水溶液に、予備加熱したセラミック製の成型型を5秒間浸漬させた。そして、凝固剤水溶液から、セラミック製の成型型を取り出し、凝固剤で被覆されたセラミック製の成型型を70℃のオーブン内で20分間乾燥した。次いで、凝固剤で被覆されたセラミック製の成型型をオーブンから取り出し、取り出したセラミック製の成型型を、pH=8.2に調整した変性合成ポリイソプレンのラテックス中に、25℃、10秒間の条件にて浸漬させた後取り出し、変性合成ポリイソプレンのラテックスで被覆されたセラミック製の成型型を60℃の温水中に2分間浸漬した後、室温で6時間乾燥することで、測定用のフィルムで被覆されたセラミック製の成型型を得た。そして、これにタルクを散布した後、得られたフィルムを、セラミック製の成型型から剥離することで、厚み0.2mmのディップフィルムを得た。そして、得られたディップフィルムから、直径25mmの試験用フィルムを切り出し、得られた試験用フィルムを、25℃のトルエン中に、1時間浸漬させ、トルエン浸漬前後の試験片の幅を測定し、下記式にしたがって、スウェルインデックス（S I）を算出した。

$$\text{スウェルインデックス (S I) } [\%] = \left[\left\{ (\text{トルエン浸漬後のフィルムの幅}) - (\text{トルエン浸漬前のフィルムの幅}) \right\} / (\text{トルエン浸漬前のフィルムの幅}) \right] \times 100$$

スウェルインデックスが120～140%の範囲にあれば、変性合成ポリイソプレンのゲル化が適切に抑制されており、好適である。

[0091] <ディップ成形体の引張強度>

ASTM D412に基づいて、ディップ成形体を、ダンベル（商品名「スーパーダンベル（型式：SDMK-100C）」、ダンベル社製）で打ち抜き、引張強度測定用試験片を作製した。当該試験片をテンシロン万能試験

機（商品名「RTG-1210」、オリエンテック社製）で引張速度500 mm/minで引っ張り、破断直前の引張強度（単位：MPa）を測定した。

[0092] ＜ディップ成形体の引裂強度＞

ASTM D624-00に基づいて、ディップ成形体を、ダンベル（商品名「Die C」、ダンベル社製）で打ち抜き、引裂強度測定用の試験片を作製した。当該試験片をテンシロン万能試験機（商品名「RTG-1210」、A&D社製）で引張速度500 mm/minで引っ張り、引裂強度（単位：N/mm）を測定した。引裂強度が高いほど、機械的強度に優れたディップ成形体であると判断できる。

[0093] ＜実施例1＞

（変性合成ポリイソプレンのラテックス（A-1）の製造）

50℃に設定した密閉型バンバリーに、合成ポリイソプレン（商品名「NIPOL IR2200L」、日本ゼオン社製）100部、スチレン5部、無水マレイン酸5部、およびアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）0.5部を投入し、混練しながら5分間窒素置換した。これに引き続き、混練しながら温度を100℃まで上昇させ30分間混練した。そして、得られた混合物を冷却し、密閉型バンバリーから取り出すことで、固形状の変性合成ポリイソプレンを得た。

[0094] 次いで、得られた固形状の変性合成ポリイソプレンを、約1cm角に切断し、容量10LのSUS製タンクに、切断した変性合成ポリイソプレン525部、および1重量%水酸化ナトリウム水溶液3500部を投入し、攪拌しながらクラッシャーポンプ（商品名「マイルダー」、太平洋機工社製）に移送することで、粉碎処理を行うことにより、変性合成ポリイソプレンのスラリーを得た。なお、得られた変性合成ポリイソプレンのスラリーの水相のpHは12であった。

[0095] 次いで、得られた変性合成ポリイソプレン（A-1）のスラリーを、乳化装置（商品名「キャビトロン」、ユーロテック社製）に投入し、回転数41

00rpmで乳化することで、変性合成ポリイソプレンの水分散液を得た。
なお、この際、変性合成ポリイソプレンのスラリーのフィード流速は2,000kg/h、温度は60℃、背圧（ゲージ圧）は0.5MPaとした。

[0096] そして、得られた変性合成ポリイソプレンの水分散液を、連続遠心分離機（製品名「SRG510」、アルファラバル社製）を用いて、8,000～9,000Gで遠心分離することで濃縮し、軽液としての固形分濃度57重量%の合成ポリイソプレンのラテックス（A-1）を得た。なお、遠心分離の条件は、遠心分離前の水分散液の固形分濃度13重量%、連続遠心分離時の流速は1300kg/h、遠心分離機の背圧（ゲージ圧）は0.1MPaとした。

[0097] 得られた合成ポリイソプレンのラテックス（A-1）について、固形分濃度55重量%、57重量%における粘度、およびスウェルインデックス（S1）を測定したところ、表1に示す通りであった。

[0098] （硫黄の水分散液の調製）

硫黄0.5部、アニオン系界面活性剤としてのβ-ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩（商品名「デモールT-45」、花王社製）0.03部（硫黄100部に対し6.0部）、5%水酸化カリウム水溶液0.004部、および水0.42部を、ボールミル（商品名「磁製ボールミル」、日陶科学社製）により混合することで解砕処理を行うことで、硫黄の水分散液を得た。なお、ボールミルによる、混合条件としては、φ10mm～φ35mmのセラミック磁製ボール（φ10mm、φ15mm、φ20mm、φ25mm、φ30mmおよびφ35mmのセラミック磁製ボールを混合したもの）を使用し、50rpmで72時間とした。

[0099] （キサントゲン化合物の水分散液の調製）

キサントゲン化合物としてのジイソプロピルキサントゲン酸亜鉛（商品名「ノクセラーZ1X」、大内新興化学工業株式会社製、体積平均粒子径：14μm、95%体積累積径（D95）：55μm）2.5部、ノニオン系界面活性剤としてのポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル（商品

名「エマルゲンA-60」、花王社製）0.45部（ジイソプロピルキサントゲン酸亜鉛100部に対し18.0部）、および水2.05部を、ボールミル（商品名「磁製ボールミル」、日陶科学社製）により混合することで粉碎処理を行うことで、キサントゲン化合物の水分散液を得た。なお、ボールミルによる、混合条件としては、 $\phi 10\text{ mm}$ ～ $\phi 35\text{ mm}$ のセラミック磁製ボール（ $\phi 10\text{ mm}$ 、 $\phi 15\text{ mm}$ 、 $\phi 20\text{ mm}$ 、 $\phi 25\text{ mm}$ 、 $\phi 30\text{ mm}$ および $\phi 35\text{ mm}$ のセラミック磁製ボールを混合したもの）を使用し、50rpmで72時間とした。

[0100]（ラテックス組成物の調製）

上記にて得られた変性合成ポリイソプレンのラテックス（A-1）を攪拌しながら、イオン交換水を注入して固形分濃度を40重量%とした。次いで、固形分濃度を調整した変性合成ポリイソプレンのラテックス（A-1）中の変性合成ポリイソプレン100部に対して、上記にて調製した硫黄の水分散液を、硫黄換算で0.5部となる量、およびキサントゲン化合物の水分散液を、ジイソプロピルキサントゲン酸亜鉛換算で2.5部となる量添加した。

[0101] そして、得られた混合物を攪拌しながら、混合物中の変性合成ポリイソプレン100部に対して、それぞれ固形分換算で、活性化剤としての酸化亜鉛1.5部、老化防止剤（商品名「Wingstay L」、中京油脂社製）2部となるように、各配合剤の水分散液を添加し、次いで、25℃に調整された恒温水槽で48時間熟成（前加硫）を行い、ラテックス組成物を得た。

[0102]（ディップ成形体の製造）

市販のセラミック製手型（シンコー社製）を洗浄し、70℃のオーブン内で予備加熱した後、18重量%の硝酸カルシウムおよび0.05重量%のポリオキシエチレンラウリルエーテル（商品名「エマルゲン109P」、花王社製）を含有する凝固剤水溶液に5秒間浸漬し、凝固剤水溶液から取り出した。次いで、手型を70℃のオーブン内で30分以上乾燥させることで、手型に凝固剤を付着させて、手型を凝固剤により被覆した。

[0103] その後、凝固剤で被覆された手型を、オープンから取り出し、上記にて得られた48時間熟成ラテックス組成物に10秒間浸漬した。次いで、この手型を、室温で10分間風乾してから、60℃の温水中に5分間浸漬して水溶性不純物を溶出させて、手型にディップ成形層を形成した。その後、手型に形成したディップ成形層を、オープンにより温度130℃、30分間の条件で加熱することにより加硫させた後、室温まで冷却し、タルクを散布してから手型から剥離して、手袋形状のディップ成形体を得た。そして、得られたディップ成形体を用いて、上記方法にしたがって、引張強度および引裂強度の測定を行った。結果を表1に示す。

[0104] <実施例2>

(変性合成ポリイソプレンのラテックス(A-2)の製造)

スチレンおよび無水マレイン酸に代えて、メタクリル酸10部を使用したこと、アゾビスイソブチロニトリルに代えて、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド(商品名「パーオクタH」、日本油脂社製)0.5部を使用したこと以外は、実施例1と同様にして、変性合成ポリイソプレンを得た。そして、1重量%水酸化ナトリウム水溶液に代えて、ロジン酸ナトリウムおよびラウリル硫酸ナトリウムを溶解してなる水溶液3500部を使用し、変性合成ポリイソプレンのスラリーに含まれるロジン酸ナトリウムおよびラウリル硫酸ナトリウムの量を、変性合成ポリイソプレン100部に対してそれぞれ0.6部および0.3部となるように調整した以外は、実施例1と同様にして、粉碎処理、乳化および遠心分離を行うことで、固形分濃度57重量%の変性合成ポリイソプレンのラテックス(A-2)を製造し、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0105] (ラテックス組成物の調製、ディップ成形体の製造)

そして、上記にて得られた変性合成ポリイソプレンのラテックス(A-2)を使用した以外は、実施例1と同様にして、ラテックス組成物の調製、およびディップ成形体の製造を行い、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0106] <実施例 3>

(変性合成ポリイソプレンのラテックス (A-3) の製造)

スチレンを使用せず、無水マレイン酸の使用量を 7 部に変更したこと、アゾビスイソブチロニトリルに代えて、ジクミルパーオキサイド 0.7 部を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にして、変性合成ポリイソプレンを得た。そして、1 重量%水酸化ナトリウム水溶液に代えて、ロジン酸ナトリウムおよびラウリル硫酸ナトリウムを溶解してなる水溶液 3500 部を使用し、変性合成ポリイソプレンのスラリーに含まれるロジン酸ナトリウムおよびラウリル硫酸ナトリウムの量を、変性合成ポリイソプレン 100 部に対してそれぞれ 0.6 部および 0.3 部となるように調整した以外は、実施例 1 と同様にして、粉碎処理、乳化および遠心分離を行うことで、固形分濃度 57 重量%の変性合成ポリイソプレンのラテックス (A-3) を製造し、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0107] (ラテックス組成物の調製、ディップ成形体の製造)

そして、上記にて得られた変性合成ポリイソプレンのラテックス (A-2) を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、ラテックス組成物の調製、およびディップ成形体の製造を行い、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0108] <比較例 1>

(変性合成ポリイソプレンのラテックス (A-4) の製造)

合成ポリイソプレン (商品名「NIPOL IR2200L」、日本ゼオン社製) を n-ヘキサン (沸点: 69℃) と混合し、攪拌しながら温度を 60℃に昇温して溶解し、合成ポリイソプレン濃度 15 重量%である、合成ポリイソプレンの n-ヘキサン溶液を調製した。合成ポリイソプレンの n-ヘキサン溶液を反応容器内に移した後、スチレン 5 部、無水マレイン酸 5 部、およびアゾビスイソブチロニトリル 0.5 部を添加して、攪拌しながら温度を 75℃に昇温し、75℃で、1 時間反応させ、変性合成ポリイソプレンの n-ヘキサン溶液を得た。

- [0109] 一方、ラウリル硫酸ナトリウムを水に添加し、温度を60℃に昇温して溶解し、濃度1.5重量%の界面活性剤水溶液を調製した。
- [0110] 次に、上記にて得られた変性合成ポリイソプレンのn-ヘキサン溶液と、上記にて調製した界面活性剤水溶液とを、変性合成ポリイソプレンのn-ヘキサン溶液中の変性合成ポリイソプレン100部に対して、界面活性剤水溶液中のラウリル硫酸ナトリウムの量が10部となるように、ミキサー（製品名「マルチラインミキサーMS26-MMR-5.5L」、佐竹化学機械工業社製）を用いて混合し、続いて、乳化装置（製品名「マイルダーMDN310」、太平洋機工社製）を用いて、回転数4100rpmで混合および乳化することで、乳化分散液を得た。なお、この際、変性合成ポリイソプレンのn-ヘキサン溶液と界面活性剤水溶液との合計のフィード流速は2,000kg/hr、温度は60℃、背圧（ゲージ圧）は0.5MPaとした。なお、比較例1においては、界面活性剤としてのラウリル硫酸ナトリウムの量を変性合成ポリイソプレン100部に対して、10部としたが、ラウリル硫酸ナトリウムの量を減らした場合には、乳化が適切に進行しなかったため、その使用量を10部とした（後述の比較例2, 3においても、同様の理由で、界面活性剤の使用量を決定した。）。
- [0111] 次に、得られた乳化分散液を、-0.01~-0.09MPa（ゲージ圧）の減圧下で80℃に加温し、n-ヘキサンを留去し、変性合成ポリイソプレンの水分散液を得た。なお、この際において、最大発泡時には、液面が、減圧留去開始時の液面に対して、体積基準で、2倍超の高さとなる液面高さまで上昇した。
- [0112] そして、n-ヘキサンの留去が完了した後、得られた変性合成ポリイソプレンの水分散液を、連続遠心分離機（製品名「SRG510」、アルファラバル社製）を用いて、8,000~9,000Gで遠心分離することで濃縮し、軽液としての固形分濃度57重量%の変性合成ポリイソプレンのラテックス（A-4）を得た。なお、遠心分離の条件は、遠心分離前の水分散液の固形分濃度8重量%、連続遠心分離時の流速は1300kg/hr、遠心分

離機の背圧（ゲージ圧）は0.1 MPaとした。

[0113] 得られた変性合成ポリイソプレンのラテックス（A-4）について、固形分濃度55重量%、57重量%における粘度、およびスウェルインデックス（S1）を測定したところ、表1に示す通りであった。

[0114] （ラテックス組成物の調製、ディップ成形体の製造）

そして、上記にて得られた変性合成ポリイソプレンのラテックス（A-4）を使用した以外は、実施例1と同様にして、ラテックス組成物の調製、およびディップ成形体の製造を行い、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0115] <比較例2>

（変性合成ポリイソプレンのラテックス（A-5）の製造）

合成ポリイソプレン（商品名「NIPOL IR2200L」、日本ゼオン社製）をn-ヘキサン（沸点：69℃）と混合し、攪拌しながら温度を60℃に昇温して溶解し、合成ポリイソプレン濃度15重量%である、合成ポリイソプレンのn-ヘキサン溶液を調製した。

[0116] 一方、ロジン酸ナトリウムおよびラウリル硫酸ナトリウムを水に添加し、温度を60℃に昇温して溶解し、ロジン酸ナトリウム1.5重量%およびラウリル硫酸ナトリウム0.75重量%の乳化剤水溶液を調製した。

[0117] 次に、上記にて得られた合成ポリイソプレンのn-ヘキサン溶液と、上記にて調製した界面活性剤水溶液とを、合成ポリイソプレンのn-ヘキサン溶液中の合成ポリイソプレン100部に対して、界面活性剤水溶液中のロジン酸ナトリウムの量が10部、ラウリル硫酸ナトリウムの量が5部となるように、ミキサー（製品名「マルチラインミキサーMS26-MMR-5.5L」、佐竹化学機械工業社製）を用いて混合し、続いて、乳化装置（製品名「マイルダーMDN310」、太平洋機工社製）を用いて、回転数4100rpmで混合および乳化することで、乳化分散液を得た。なお、この際、合成ポリイソプレンのn-ヘキサン溶液と界面活性剤水溶液との合計のフィード流速は2,000kg/hr、温度は60℃、背圧（ゲージ圧）は0.5MPa

Paとした。

[0118] 次いで、得られた乳化分散液を、 $-0.01 \sim -0.09$ MPa（ゲージ圧）の減圧下で 80°C に加温し、*n*-ヘキサンを留去し、合成ポリイソプレンの水分散液を得た。なお、この際において、最大発泡時には、液面が、減圧留去開始時の液面に対して、体積基準で、1.9倍の高さとなる液面高さまで上昇した。

[0119] そして、*n*-ヘキサンの留去が完了した後、得られた合成ポリイソプレンの水分散液を、連続遠心分離機（製品名「SRG510」、アルファラバル社製）を用いて、 $8,000 \sim 9,000$ Gで遠心分離することで濃縮し、軽液としての固形分濃度57重量%の合成ポリイソプレンのラテックスを得た。なお、遠心分離の条件は、遠心分離前の水分散液の固形分濃度8重量%、連続遠心分離時の流速は 1300 kg/hr 、遠心分離機の背圧（ゲージ圧）は 0.1 MPa とした。

[0120] 次いで、得られた合成ポリイソプレンのラテックス中の合成ポリイソプレン100部に対して、蒸留水130部を添加して希釈した。そして、合成ポリイソプレンのラテックスに、合成ポリイソプレン100部に対して、分散剤としての β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩（商品名「デモールT-45」、花王社製）0.8部を合成ポリイソプレン100部に対し4部の蒸留水で希釈したものを5分間かけて添加した。次いで、分散剤を添加した合成ポリイソプレンのラテックスを、窒素置換された攪拌機付き反応容器に仕込み、攪拌しながら温度を 30°C にまで加温した。また、別の容器を用い、カルボキシル基含有化合物としてのメタクリル酸3部と蒸留水16部とを混合してメタクリル酸希釈液を調製した。このメタクリル酸希釈液を、温度 20°C に保った反応容器内に、30分間かけて添加した。

[0121] さらに、別の容器を用い、蒸留水7部、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート（商品名「SFS」、三菱ガス化学社製）0.30部、エチレンジアミン四酢酸鉄ナトリウム錯体（商品名「フロストFe」、中部キレスト社製）0.01部からなる溶液を調製し、この溶液を反応容器内に移した。

後、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド（商品名「パーオクタH」、日本油脂社製）0.5部を添加して30℃で1時間反応させ、変性反応後のラテックスを得た。得られた変性反応後のラテックスに対し、さらに、40℃で1時間反応させた後、遠心分離機にて濃縮することで、固形分濃度が57重量%である変性合成ポリイソプレンのラテックス（A-5）を得た。

[0122] 得られた変性合成ポリイソプレンのラテックス（A-5）について、固形分濃度55重量%、57重量%における粘度、およびスウェルインデックス（S1）を測定したところ、表1に示す通りであった。

[0123] （ラテックス組成物の調製、ディップ成形体の製造）

そして、上記にて得られた変性合成ポリイソプレンのラテックス（A-5）を使用した以外は、実施例1と同様にして、ラテックス組成物の調製、およびディップ成形体の製造を行い、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0124] <比較例3>

（変性合成ポリイソプレンのラテックス（A-6）の製造）

メタクリル酸（メタクリル酸希釈液）を使用しなかったこと、および、ラジカル発生剤として、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシドに代えて、t-ブチルパーオキシジエチルアセテート（商品名「トリゴノックス27」、化薬ヌーリオン社製）0.8部を使用したこと以外は、比較例2と同様にして、固形分濃度57重量%の変性合成ポリイソプレンのラテックス（A-6）を製造し、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0125] （ラテックス組成物の調製、ディップ成形体の製造）

そして、上記にて得られた変性合成ポリイソプレンのラテックス（A-6）を使用した以外は、実施例1と同様にして、ラテックス組成物の調製、およびディップ成形体の製造を行い、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0127] 表 1 に示すように、変性共役ジエン系重合体を得る際に、固形の共役ジエン系重合体に、ラジカル発生剤を接触させた場合には、有機溶媒に溶解する工程および有機溶媒を除去する工程が不要となり、生産性に優れるものであり、また、水中に分散させ、変性共役ジエン系重合体のラテックスを得る際における、界面活性剤の量を低減することができ、これにより、得られる変性共役ジエン系重合体のラテックスの粘度を低減することができ、取り扱い性に優れ、また、得られるディップ成形体は、高い引張強度および引裂強度を備えるものであった（実施例 1 ～ 3）。

一方、変性共役ジエン系重合体を得る際に、有機溶媒に溶解した状態で変性反応を行った場合や、ラテックスの状態で変性反応を行った場合には、有機溶媒に溶解する工程および有機溶媒を除去する工程が必要となり、また、乳化工程で使用する界面活性剤の量を比較的多くする必要があり、得られる変性共役ジエン系重合体のラテックスの粘度も高くなる結果であった（比較例 1 ～ 3）。

請求の範囲

- [請求項1] 共役ジエン系重合体と、ラジカル発生剤とを接触させることで、変性共役ジエン系重合体を得る変性工程と、
前記変性共役ジエン系重合体を、水中で乳化する乳化工程とを備える変性共役ジエン系重合体のラテックスの製造方法であって、
前記変性工程が、前記共役ジエン系重合体 100 重量部に対する、有機溶媒および水の合計の使用量を 20 重量部以下とした条件において、前記共役ジエン系重合体の変性を行う工程である変性共役ジエン系重合体のラテックスの製造方法。
- [請求項2] 前記変性工程は、前記共役ジエン系重合体に対し、前記ラジカル発生剤を添加し、混練することにより、前記共役ジエン系重合体と前記ラジカル発生剤とを接触させることを含む請求項 1 に記載の変性共役ジエン系重合体のラテックスの製造方法。
- [請求項3] 前記変性工程は、固形の前記共役ジエン系重合体と、前記ラジカル発生剤とを接触させることを含む請求項 1 または 2 に記載の変性共役ジエン系重合体のラテックスの製造方法。
- [請求項4] 前記乳化工程において、前記変性共役ジエン系重合体を、水中で乳化する際に、アルカリ性の水を用いて乳化を行う請求項 1～3 のいずれかに記載の変性共役ジエン系重合体のラテックスの製造方法。
- [請求項5] 前記乳化工程において、前記変性共役ジエン系重合体を、水中で乳化する際に、前記変性共役ジエン系重合体 100 重量部に対し、界面活性剤を 0.01～5 重量部の量にて用いて乳化を行う請求項 1～4 のいずれかに記載の変性共役ジエン系重合体のラテックスの製造方法。
- [請求項6] 前記変性工程が、酸基含有化合物および／または酸無水物の存在下で、前記共役ジエン系重合体と、前記ラジカル発生剤とを接触させることで、前記変性共役ジエン系重合体を得る工程である請求項 1～5 のいずれかに記載の変性共役ジエン系重合体のラテックスの製造方法。

。

- [請求項7] 前記変性工程は、前記酸基含有化合物および／または前記酸無水物の使用量を、前記共役ジエン系重合体100重量部に対し、0.5～15重量部とすることを含む請求項6に記載の変性共役ジエン系重合体のラテックスの製造方法。
- [請求項8] 前記共役ジエン系重合体が、合成ポリイソプレンである請求項1～7のいずれかに記載の変性共役ジエン系重合体のラテックスの製造方法。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれかに記載の方法により、変性共役ジエン系重合体のラテックスを得る工程と、
前記変性共役ジエン系重合体のラテックスに、硫黄系加硫剤を配合する工程と、を備えるラテックス組成物の製造方法。
- [請求項10] 請求項9に記載の方法により、ラテックス組成物を得る工程と、
前記ラテックス組成物をディップ成形する工程と、を備えるディップ成形体の製造方法。