

明 細 書

発明の名称： ディップ成形用組成物およびディップ成形体

技術分野

[0001] 本発明は、合成ポリイソプレンのラテックスを含むディップ成形用組成物、および該ディップ成形用組成物をディップ成形してなるディップ成形体に関する。

背景技術

[0002] 従来、天然ゴムのラテックスに代表される天然ラテックスを含有するディップ成形用組成物をディップ成形して、乳首、風船、手袋、バルーン、サック等の人体と接触して使用されるディップ成形体が知られている。しかしながら、天然ラテックスは、人体にアレルギー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。そこで、合成のアクリロニトリルブタジエン共重合体ゴムやポリイソプレンのラテックスを用いる検討がされている。

[0003] たとえば、特許文献1には、エチレン性不飽和酸単量体単位を含むアクリロニトリルブタジエン共重合体ゴムのラテックスに、硫黄、酸化亜鉛およびチアゾール化合物からなる加硫促進剤を配合したディップ成形用組成物をディップ成形して得られたディップ成形体が開示されている。特許文献1のディップ成形体は、人体にアレルギー症状を引き起こすような蛋白質を含んでいないものの、300%伸張時の応力が高く、柔軟性の点では満足いくものではない。

[0004] また、特許文献2には、合成ポリイソプレンのラテックスに、硫黄、酸化亜鉛、特定の加硫促進剤および分散剤を配合したディップ成形用組成物が開示されている。この特許文献2に開示されているディップ成形用組成物は、柔軟で、かつ引張強度にも優れるディップ成形体を与えることができるものであるが、この特許文献2は、分散剤として、カゼインのアルカリ土類金属塩を用いるものであり、カゼインは蛋白質の1種であり、人体にアレルギー

症状を引き起こす懸念がある。

[0005] ここで、合成ポリイソプレンのラテックスを含有するディップ成形用組成物は、得られるディップ成形体の引張強度を安定的に高く維持するよう、通常、適当な期間、熟成（前加硫といわれることもある。）された後、ディップ成形に供されることとなる。しかしながら、上記特許文献2の技術において、分散剤としてのカゼインのアルカリ土類金属塩を配合しない場合には、熟成する期間を長くしないと得られるディップ成形体の引張強度が劣るものになってしまうという問題や、合成ポリイソプレンのラテックスの分散安定性が低下してしまい、熟成している間に粗大な凝集物が生成してディップ成形に供することが困難になってしまうという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2003-246891号公報

特許文献2：特表2004-532752号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、熟成している間の粗大凝集物の生成を抑制しながら、しかも熟成温度を比較的低くし、かつ、熟成時間を比較的短くした場合でも引張強度および伸びに優れ、しかも、人体と接触して使用される場合にも優れた安全性を有するディップ成形体を与えることのできるディップ成形用組成物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

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、重量平均分子量が10,000～5,000,000である合成ポリイソプレンのラテックス、硫黄系加硫剤、および加硫促進剤を含有するディップ成形用の組成物に、ポリカルボン酸および／またはポリカルボン酸の塩を配合することにより、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。

[0009] すなわち、本発明によれば、重量平均分子量が10,000～5,000,000である合成ポリイソプレンのラテックスと、ポリカルボン酸および／またはポリカルボン酸の塩と、硫黄系加硫剤と、加硫促進剤とを含有してなるディップ成形用組成物が提供される。

好ましくは、前記ポリカルボン酸および／またはポリカルボン酸の塩が、油溶性重合開始剤を用いて重合された重合体またはその塩である。

好ましくは、前記ポリカルボン酸が、メタクリル酸の単独重合体であり、前記ポリカルボン酸の塩が、メタクリル酸の単独重合体の金属塩であり、前記金属塩が、ナトリウム塩である。

好ましくは、前記ポリカルボン酸および／またはポリカルボン酸の塩の重量平均分子量が1,000～300,000である。

好ましくは、前記ポリカルボン酸および／またはポリカルボン酸の塩の含有量が、前記合成ポリイソプレン100重量部に対して、0.01～20重量部である。

また本発明のディップ成形用組成物は、酸化亜鉛をさらに含有することが好ましい。

[0010] また、本発明によれば、上記ディップ成形用組成物を、ディップ成形してなるディップ成形体が提供される。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、熟成している間の粗大凝集物の生成を抑制しながら、しかも熟成温度を比較的低くし、かつ、熟成時間を比較的短くした場合でも引張強度および伸びに優れ、しかも、人体と接触して使用される場合にも優れた安全性を有するディップ成形体を与えることのできるディップ成形用組成物、および該ディップ成形用組成物をディップ成形してなり、引張強度および伸びに優れ、しかも、人体と接触して使用される場合にも優れた安全性を有するディップ成形体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明のディップ成形用組成物は、重量平均分子量が10,000～5,

000, 000である合成ポリイソプレンのラテックスと、ポリカルボン酸および／またはポリカルボン酸の塩と、硫黄系加硫剤と、加硫促進剤とを含有するものである。

[0013] 合成ポリイソプレンのラテックス

本発明で用いる合成ポリイソプレンラテックスは、イソプレンを重合して得られる、重量平均分子量が10,000～5,000,000である合成ポリイソプレンのラテックスである。

[0014] 合成ポリイソプレンは、イソプレンと共重合可能な他のエチレン性不飽和単量体を共重合したものであってもよい。合成ポリイソプレンのイソプレン単位の含有量は、柔軟で、引張強度に優れるディップ成形体を得られ易いことから、全単量体単位に対して、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、特に好ましくは100重量%（イソプレンの単独重合体）である。

[0015] イソプレンと共重合可能な他のエチレン性不飽和単量体としては、たとえば、ブタジエン、クロロプレン、1,3-ペンタジエン等のイソプレン以外の共役ジエン単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、フマロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル等のエチレン性不飽和ニトリル単量体；スチレン、アルキルスチレン等のビニル芳香族単量体；（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エステル単量体；などが挙げられる。なお、これらのイソプレンと共重合可能な他のエチレン性不飽和単量体は、1種単独でも、複数種を併用してもよい。

[0016] 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。本発明においては、得られるディップ成形体の引張強度をより向上させることができるという観点から、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9

0重量%以上、特に好ましくは95重量%以上である。

- [0017] また、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、10,000～5,000,000であり、好ましくは500,000～5,000,000、特に好ましくは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小さ過ぎると、得られるディップ成形体の引張強度が低下する傾向があり、逆に大き過ぎると、合成ポリイソプレンのラテックスが製造し難くなる傾向がある。
- [0018] 合成ポリイソプレンのポリマームーニー粘度〔ML₁₊₄、100℃〕は、好ましくは50～80、より好ましくは60～80、特に好ましくは70～80である。
- [0019] 本発明で用いる合成ポリイソプレンラテックスの製造方法としては、特に限定されないが、たとえば、(1)有機溶媒に溶解または微分散した合成ポリイソプレンの溶液または微細懸濁液を、界面活性剤の存在下に、水中で乳化し、必要により有機溶媒を除去して、合成ポリイソプレンのラテックスを製造する方法、(2)イソプレン単独または、イソプレンとそれと共重合可能なエチレン性不飽和単量体との混合物を、乳化重合もしくは懸濁重合して、直接、合成ポリイソプレンのラテックスを製造する方法が挙げられる。これらのなかでも、イソプレン単位中のシス結合単位の割合が高い合成ポリイソプレンを用いることができ、引張強度に優れるディップ成形体を得られ易いことから、(1)の製造方法が好ましい。
- [0020] たとえば、上記(1)の製造方法においては、たとえば、トリアルキルアルミニウム-四塩化チタンからなるチーグラ-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、不活性有機溶媒中で、イソプレンを溶液重合することで、合成ポリイソプレンの重合溶液を得ることができる。そして、このようにして得られた合成ポリイソプレンの重合溶液を、そのまま用いて、あるいは、重合溶液から固形の合成ポリイソプレンを取り出した後、固形の合成ポリイソプレンを有機溶

媒に溶解して用いて、界面活性剤の存在下に、水中で乳化し、必要により有機溶媒を除去して、合成ポリイソプレンのラテックスを得ることができる。なお、この際において、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。

[0021] 上記（１）の製造方法で用いる有機溶媒としては、たとえば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒；シクロペンタン、シクロペンテン、シクロヘキサン等の脂環族炭化水素溶媒；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、二塩化エチレン等のハロゲン化炭化水素溶媒；等を挙げることができる。これらのうち、芳香族炭化水素溶媒や脂環族炭化水素溶媒が好ましく、なかでも、脂環族炭化水素溶媒が好ましく、シクロヘキサンが特に好ましい。有機溶媒の使用量は、合成ポリイソプレン１００重量部に対して、好ましくは２，０００重量部以下、より好ましくは２０～１，５００重量部である。

[0022] 上記（１）の製造方法で用いる界面活性剤としては、たとえば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル等の非イオン性界面活性剤；ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、リノレン酸の如き脂肪酸の塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルベンゼンスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルスルホコハク酸塩等のアニオン性界面活性剤；アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ジアルキルアンモニウムクロライド、ベンジルアンモニウムクロライド等のカチオン性界面活性剤；が挙げられる。なお、 α ， β －不飽和カルボン酸のスルホエステル、 α ， β －不飽和カルボン酸のサルフェートエステル、スルホアルキルアリールエーテル等の共重合性の界面活性剤を用いることもできる。なかでも、アニオン性界面活性剤が好適である。これらの界面活性剤は、単独又は２種以上組み合わせて用いることができる。

[0023] 界面活性剤の使用量は、合成ポリイソプレン１００重量部に対して、好ま

しくは0.5～50重量部であり、より好ましくは0.5～40重量部、さらに好ましくは5～30重量部である。界面活性剤の使用量が少なすぎると、乳化時に凝集物が多量に発生するおそれがあり、逆に多すぎると、発泡しやすくなり、ディップ成形体にピンホールが発生する可能性がある。

[0024] 上記(1)の製造方法で使用する水の量は、合成ポリイソプレン100重量部に対して、好ましくは50～5000重量部、より好ましくは500～4000重量部である。使用する水の種類としては、硬水、軟水、イオン交換水、蒸留水、ゼオライトウォーターなどが挙げられ、軟水、イオン交換水および蒸留水が好ましい。

[0025] 有機溶媒に溶解または微分散した合成ポリイソプレンの溶液または微細懸濁液を、界面活性剤の存在下、水中で乳化する装置は、一般に乳化機または分散機として市販されているものであれば特に限定されず使用できる。そして、界面活性剤の添加方法は、特に限定されず、予め水および／または合成ポリイソプレンの溶液または微細懸濁液に添加しても、乳化操作を行っている最中に、乳化液に添加してもよく、一括添加しても、分割添加してもよい。

[0026] 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「マイルダー」(太平洋機工社製)、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。

[0027] 上記(1)の製造方法においては、乳化操作を経て得られた乳化物から、有機溶媒を除去することが望ましい。乳化物から有機溶媒を除去する方法としては、得られる合成ポリイソプレンのラテックス中における、有機溶媒(好ましくは脂環族炭化水素溶媒)の含有量を500重量ppm以下とすることが好ましく、減圧蒸留、常圧蒸留、水蒸気蒸留、遠心分離等の方法を採用することができる。

[0028] 本発明で用いる合成ポリイソプレンのラテックスの固形分濃度は、好ましくは30~70重量%、より好ましくは40~70重量%である。固形分濃度を上記範囲とすることにより、合成ポリイソプレン粒子同士が凝集して粗大凝集物が発生することを適切に抑制することができる。

[0029] また、本発明で用いる合成ポリイソプレンのラテックス中に含有される合成ポリイソプレン粒子の体積平均粒子径は、好ましくは0.05~3 μ m、より好ましくは0.2~2 μ mである。体積平均粒子径が小さすぎると、ラテックス粘度が高くなりすぎてしまい、取り扱い性が悪化してしまうおそれがあり、一方、体積平均粒子径が大きすぎると、合成ポリイソプレン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してしまい、取り扱い性が悪化してしまうおそれがある。

[0030] さらに、本発明で用いる合成ポリイソプレンのラテックスには、本発明の効果を損なわない範囲で、pH調整剤、消泡剤、防腐剤、架橋剤、キレート化剤、酸素捕捉剤、分散剤等の添加剤を配合してもよい。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;トリメチルアンモニウム、トリエタノールアミンなどの有機アミン化合物;などが挙げられる。

[0031] ポリカルボン酸および／またはポリカルボン酸の塩

本発明のディップ成形用組成物は、ポリカルボン酸および／またはポリカルボン酸の塩を含有する。ポリカルボン酸および／またはポリカルボン酸の塩は、本発明のディップ成形用組成物中において、分散剤として作用する。本発明においては、ポリカルボン酸および／またはポリカルボン酸の塩を配合することにより、熟成している間の粗大凝集物の生成を抑制することができ、しかも、熟成温度を比較的低くし、かつ、熟成時間を比較的短くした場合でも引張強度および伸びに優れたディップ成形体を得ることが可能となる。また、ポリカルボン酸および／またはポリカルボン酸の塩は、人体にアレルギー症状を引き起こすような蛋白質を含んでいないため、得られるディップ成形体を、人体と接触して使用される場合にも優れた安全性を示すものとすることができる。

[0032] 本発明で用いるポリカルボン酸は、たとえば、 α 、 β -不飽和カルボン酸系モノマーの単独重合体、または α 、 β -不飽和カルボン酸系モノマーとこれと共重合可能なエチレン系不飽和モノマーとの共重合体などが挙げられる。なお、上記（共）重合体（「単独重合体」および「共重合体」を表す。以下、同様）は、（共）重合体中の α 、 β -不飽和カルボン酸系モノマー単位が、酸無水物の形態になっているものも含まれる。

また、本発明で用いるポリカルボン酸の塩は、これらの（共）重合体中に存在するカルボキシル基または酸無水物基の少なくとも一部が塩を形成しているものである。なお、本発明で用いるポリカルボン酸の塩としては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩；マグネシウム塩；カルシウム、バリウム等のアルカリ土類金属塩；さらに、アンモニウム塩、アミン塩などが例示されるが、これらのなかでも、金属塩が好ましく、アルカリ金属塩がより好ましく、ナトリウム塩がさらに好ましい。金属塩にすることにより、揮発成分による臭気を低減することができる。

なお、ポリカルボン酸、および、ポリカルボン酸の塩の中でも、ポリカルボン酸の塩が好ましい。

[0033] α , β -不飽和カルボン酸系モノマーは、カルボキシル基または酸無水物基を有する不飽和カルボン酸またはその無水物であり、その具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などが挙げられる。

[0034] また、 α , β -不飽和カルボン酸系モノマーと共重合可能なエチレン系不飽和モノマーとしては、例えば、炭素数2～10のオレフィン、芳香族ビニル系モノマー、ビニルエーテル系モノマー、アクリル酸アルキルエステル系モノマー等が挙げられる。

[0035] 炭素数2～10のオレフィンの具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン、2-メチルブテン-1、2-メチルブテン-2、ヘキセン、オクテン、イソアミレン、ジイソブチレン、デセン、シクロペンテン、シクロヘキセン等が挙げられる。

芳香族ビニル系モノマーの具体例としては、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クマロン、インデン等が挙げられる。

ビニルエーテル系モノマーの具体例としては、メチルビニルエーテル等が挙げられる。

アクリル酸アルキルエステル系モノマーの具体例としては、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル等が挙げられる。

[0036] 本発明で用いるポリカルボン酸および／またはポリカルボン酸の塩における、 α , β -不飽和カルボン酸系モノマー単位の含有割合は、本発明の効果がより一層顕著になることから、全単量体単位中、好ましくは70～100重量%、より好ましくは90～100重量%、特に好ましくは100重量%（ α , β -不飽和カルボン酸系モノマーの単独重合体またはその塩）である。そして、 α , β -不飽和カルボン酸系モノマーとしては、アクリル酸およびメタクリル酸が好ましく、メタクリル酸が特に好ましい。すなわち、ポリカルボン酸および／またはポリカルボン酸の塩としては、メタクリル酸の単独重合体および／またはタクリル酸の単独重合体の塩が好ましい。

[0037] また、本発明で用いるポリカルボン酸および／またはポリカルボン酸の塩

の製造方法は特に限定されないが、 α 、 β -不飽和カルボン酸系モノマー、および、必要に応じて用いられる、これと共重合可能なエチレン系不飽和モノマーを、公知の重合法により重合する方法が挙げられる。また、ポリカルボン酸の塩とする場合には、重合により得られる（共）重合体を、塩基と反応させてカルボキシル基を中和することにより、塩構造へ変換すればよい。この場合に用いる、塩基としては、特に限定されないが、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；トリメチルアンモニウム、トリエタノールアミンなどの有機アミン化合物；などが挙げられる。

[0038] また、 α 、 β -不飽和カルボン酸系モノマー、および、必要に応じて用いられる、これと共重合可能なエチレン系不飽和モノマーを重合させる際の重合法としては、特に限定されないが、乳化重合法、微細懸濁重合法などが挙げられるが、これらのなかでも、微細懸濁重合法が好ましい。

[0039] なお、重合に用いる重合開始剤としては、油溶性重合開始剤、水溶性重合開始剤のいずれも用いることができるが、本発明の効果がより一層顕著になることから、油溶性重合開始剤を用いることが好ましい。このような油溶性重合開始剤としては、有機パーオキサイド、アゾ化合物などが挙げられる。

有機パーオキサイドとしては、たとえば、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイドなどのジアシルパーオキサイド；メチルエチルケトンパーオキサイドなどのケトンパーオキサイド；ベンゾイルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、p-サイメンヒドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、2, 5-ジメチルヘキサノ-2, 5-ジヒドロパーオキサイドなどのヒドロパーオキサイド；t-ブチルパーオキシピバレートなどのパーオキシエステル；ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート；などが挙げられる。アゾ化合物と

しては、2, 2-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)などが挙げられる。

また、水溶性重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどが挙げられる。

[0040] また、重合に際しては、還元剤を用いることが好ましく、還元剤としては、一般にパーオキサイド、好ましくは有機パーオキサイドと組合わせてレドックス触媒として用いられるものを好適に用いることができる。還元剤の具体例としてはナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート(SFS)、ハイドロサルファイト、ジメチルアミン、アスコルビン酸、ショ糖、硫酸第一鉄などが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を組合せて用いることができる。

[0041] 本発明で用いるポリカルボン酸および／またはポリカルボン酸の塩の重量平均分子量は、好ましくは1,000～300,000であり、より好ましくは50,000～300,000、さらに好ましくは100,000～300,000である。重量平均分子量を上記範囲とすることで、その作用効果をより顕著なものとすることができる。

[0042] また、本発明で用いるポリカルボン酸の塩における、カルボキシル基の中和率(塩構造への転化率)は、好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上であり、100%であることがより好ましい。

[0043] 本発明のディップ成形用組成物中における、ポリカルボン酸および／またはポリカルボン酸の塩の含有量は、特に限定されないが、合成ポリイソプレン100重量部に対して、好ましくは0.01～20重量部、より好ましくは0.1～10重量部、さらに好ましくは0.2～5重量部である。ポリカルボン酸および／またはポリカルボン酸の塩の配合量が少なすぎると、その添加効果が得難くなる場合があり、一方、多すぎると、ディップ成形用組成物の粘度が上昇するため、ディップ形成時に膜厚制御が難しくなる場合があ

る。

[0044] 硫黄系加硫剤

本発明で用いる硫黄系加硫剤としては、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、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；などが挙げられる。なかでも、硫黄が好ましく使用できる。これらの硫黄系加硫剤は、1種単独でも、2種以上を併用して用いることもできる。

[0045] 本発明のディップ成形用組成物中における、硫黄系加硫剤の含有量は、特に限定されないが、合成ポリイソプレン100重量部に対して、好ましくは0.1～10重量部、より好ましくは0.2～3重量部である。この量が上記範囲にある場合に、ディップ成形体の引張強度がより一層向上する。

[0046] 加硫促進剤

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加硫促進剤を制限なく用いることができる。加硫促進剤としては、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。これらのなかでも、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。これらの加硫促進剤は、1種単独でも、2種以上を併用して用いることもできる。

[0047] 本発明のディップ成形用組成物中における、加硫促進剤の含有量は、特に限定されないが、合成ポリイソプレン100重量部に対して、好ましくは0.05～5重量部であり、より好ましくは0.1～2重量部である。この量が少な過ぎるとディップ成形体の引張強度が低下する場合がある。また、この量が多過ぎると、ディップ成形体の伸び、および引張強度が低下する場合がある。

[0048] その他の配合剤

本発明のディップ成形用組成物は、さらに酸化亜鉛を含有することが好ましい。

本発明のディップ成形用組成物中における、酸化亜鉛の含有量は、特に限定されないが、合成ポリイソプレン100重量部に対して、好ましくは0.1～5重量部、より好ましくは0.2～2重量部である。この量が少な過ぎるとディップ成形体の引張強度が低下する傾向があり、逆に多過ぎると、ディップ成形用組成物中の合成ポリイソプレン粒子の安定性が低下し、粗大な凝集物が発生する場合がある。

[0049] また、本発明のディップ成形用組成物には、さらに、老化防止剤；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してもよい。

[0050] 老化防止剤としては、2,6-ジ-4-メチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール、ブチルヒドロキシアニソール、2,6-ジ-*t*-ブチル- α -ジメチルアミノ-*p*-クレゾール、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、スチレン化フェノール、2,2'-メチレンビス(6- α -メチル-ベンジル-*p*-クレゾール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-*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

）、アルキル化ビスフェノール、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、などの硫黄原子を含有しないフェノール系老化防止剤；2, 2'-チオビス-（4-メチル-6-t-ブチルフェノール）、4, 4'-チオビス-（6-t-ブチル-o-クレゾール）、2, 6-ジ-t-ブチル-4-（4, 6-ビス（オクチルチオ）-1, 3, 5-トリアジン-2-イルアミノ）フェノールなどのチオビスフェノール系老化防止剤；トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、テトラフェニルジプロピレングリコール・ジホスファイトなどの亜リン酸エステル系老化防止剤；チオジプロピオン酸ジラウリルなどの硫黄エステル系老化防止剤；フェニル- α -ナフチルアミン、フェニル- β -ナフチルアミン、p-（p-トルエンスルホニルアミド）-ジフェニルアミン、4, 4'-（ α , α -ジメチルベンジル）ジフェニルアミン、N, N-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、ブチルアルデヒド-アニリン縮合物などのアミン系老化防止剤；6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンなどのキノリン系老化防止剤；2, 5-ジ-（t-アミル）ハイドロキノノンなどのハイドロキノノン系老化防止剤；などが挙げられる。これらの老化防止剤は、1種単独で、または2種以上を併用することができる。

[0051] 本発明のディップ成形用組成物における、老化防止剤の含有量は、合成ポリイソプレン100重量部に対して、好ましくは0.05～10重量部、より好ましくは0.1～5重量部である。この量が少な過ぎると、合成ポリイソプレンが劣化する場合がある。また、この量が多過ぎると、ディップ成形体の引張強度が低下する場合がある。

[0052] ディップ成形用組成物の調製

本発明のディップ成形用組成物の調製方法は、特に限定されない。たとえば、ボールミル、ニーダー、ディスパー等の分散機を用いて、合成ポリイソプレンのラテックスに、硫黄系加硫剤、加硫促進剤、および必要に応じて配合される酸化亜鉛、老化防止剤などのその他の配合剤を混合する方法や、予

め上記の分散機を用いて、合成ポリイソプレンのラテックス以外の所望の配合成分の水性分散液を調製した後、該水性分散液を合成ポリイソプレンのラテックスに混合する方法などが挙げられる。

[0053] 本発明のディップ成形用組成物のpHは、ディップ成形用組成物の安定性の観点から、7以上であることが好ましく、pHが8～12の範囲であることがより好ましい。また、本発明のディップ成形用組成物の固形分濃度は、ディップ成形時の膜厚の制御が良好になることから、15～65重量%の範囲にあることが好ましい。

[0054] 本発明のディップ成形用組成物は、ディップ成形に供する前に、熟成（前加硫ともいう。）させることが好ましい。前加硫が行われることにより、引張強度に優れ、後述の型からの脱着が可能なディップ成形体を得られる。前加硫する時間は、特に限定されず、前加硫温度にも依存するが、好ましくは1～40時間であり、より好ましくは5～35時間、さらに好ましくは10～30時間である。また、前加硫温度は、好ましくは10～40℃、より好ましくは20～30℃である。本発明のディップ成形用組成物は、上記した各成分を含有してなるものであるため、上記のように熟成温度を比較的低くし、かつ、熟成時間を比較的短くした場合でも引張強度および伸びに優れたディップ成形体を与えることができる。

[0055] そして、前加硫した後、ディップ成形に供されるまで、好ましくは10～30℃の温度で貯蔵することが好ましい。高温のまま貯蔵すると、得られるディップ成形体の引張強度が低下する場合がある。

[0056] ディップ成形体

本発明のディップ成形体は、本発明のディップ成形用組成物をディップ成形して得られる。

ディップ成形は、ディップ成形用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、ディップ成形用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、型をディップ成形用組成

物に浸漬する前、または、型をディップ成形用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。

凝固剤の使用方法の具体例としては、ディップ成形用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）、ディップ成形用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を得られる点で、アノード凝着浸漬法が好ましい。

[0057] 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。

[0058] 凝固剤は、好ましくは水溶液の状態で使用する。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。

[0059] 型をディップ成形用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。

[0060] 次いで、加熱して、型上に形成された沈着物を加硫する。加硫時の加熱条件は、特に限定されないが、好ましくは60～150℃、より好ましくは100～130℃の加熱温度で、好ましくは10～120分の加熱時間である。加熱の方法は、特に限定されないが、オーブンの中で、温風で加熱する方法、赤外線を照射して加熱する方法などが挙げられる。

[0061] また、ディップ成形用組成物を沈着させた型を加熱する前あるいは加熱し

た後に、水溶性不純物（たとえば、余剰の界面活性剤や凝固剤）を除去するために、型を水または温水で洗浄することが好ましい。用いる温水としては好ましくは40℃～80℃であり、より好ましくは50℃～70℃である。

[0062] 加硫後のディップ成形体は、型から脱着される。脱着方法の具体例は、手で型から剥がす方法、水圧または圧縮空気圧力により剥がす方法、などがある。加硫途中のディップ成形体が脱着に対する十分な強度を有していれば、加硫途中で脱着し、引き続き、その後の加硫を継続してもよい。

[0063] 本発明のディップ成形体は、引張強度および伸びに優れているため、手袋に用いることが好ましい。ディップ成形体を手袋である場合、ディップ成形体同士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。

[0064] 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

[0065] 以下、本発明を、さらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。なお、以下において、「部」は、特に断りのない限り重量基準である。また、試験、評価は下記によった。

[0066] ポリイソプレンの重量平均分子量

ポリイソブレン0.1gを50gのテトラヒドロフランに溶解して、0.2重量%の測定溶液を調製した。次いで、測定溶液を孔径が0.45μmであるディスクフィルタでろ過し、HLC-8220GPC（東ソー社製）にて測定を行った。そして、得られた結果について、ポリスチレンを標準サンプルとして作製した検量線を用いて、ポリイソブレンの重量平均分子量を求めた。なお、GPCの測定は、以下の装置および条件にて測定を行った。

G P C システム : H L C - 8 2 2 0 G P C (東ソー社製)

ガードカラム : 商品名 「 T S K G U A R D C O L U M N S U P E R H Z - L 4.6×35 」 、東
ソー社製

測定カラム : 商品名 「 T S K - G E L S U P E R H M - H 6.0×150 」 、東ソー社製

カラム温度 : 4 0 ° C

溶媒 : テトラヒドロフラン

流速 : 0. 3 m L / m i n

検知器 : R I (極性 (+))

[0067] ポリメタクリル酸ナトリウム塩の重量平均分子量

ポリメタクリル酸ナトリウム塩 0. 1 g を 2 0 0 m M のリン酸ナトリウム緩衝液 (p H = 7) 5 m L に溶解することで、測定溶液を調製した。なお、2 0 0 m M のリン酸ナトリウム緩衝液としては、リン酸二水素ナトリウム (無水) 3 7. 0 2 g 、およびリン酸水素二ナトリウム (無水) 4 2. 6 0 g を 3 L の超純水に溶解したものを使用した。次いで、測定溶液を孔径が 0. 4 5 μ m であるディスクフィルタ (商品名 「 マイレクス L H 」 、ミリポア社製) でろ過し、その後、水系 G P C (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) にて測定を行った。そして、得られた結果について、商品名 「 T S K 標準ポリエチレンオキシド 」 (東ソー社製) 、ポリエチレングリコール (和光純薬社製) 、および、ポリエチレングリコール (関東化学社製) を標準サンプルとして作製した検量線を用いて、ポリメタクリル酸ナトリウム塩の重量平均分子量を求めた。なお、水系 G P C の測定は、以下の装置および条件にて測定を行った。

水系 G P C システム : 商品名 「 2 6 9 5 (S e p a r a t i o n M o d u l e) 」 、 W a t e r s 社製

ガードカラム : 商品名 「 S H O D E X O H p a c k S B - G 」 、昭和
電工社製

測定カラム : 商品名 「 T S K g e l G M P W 」 、東ソー社製を 2 本直
列に接続して使用

カラム温度：40℃

溶媒：200mMリン酸ナトリウム緩衝液（pH=7）

流速：0.5mL/min

検出器：商品名「2414（Refractive Index Detector）」、Waters社製

注入量：50μL

[0068] ディップ成形体の引張強度、伸び

ディップ成形体の引張強度、伸びは、ASTM D412に基づいて測定した。

フィルム状のディップ成形体を、ダンベル（商品名「スーパーダンベル（型式：SDMK-100C）」、株式会社ダンベル製）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」、（株）オリエンテック製）で引張速度500mm/minで引っ張り、破断直前の引張強度（単位：MPa）、破断直前の伸び（単位：%）を測定した。

[0069] ディップ成形用組成物中の凝集物量（200メッシュ濾過）

予め重量を測定した200メッシュステンレス製金網（重量：C）を用いてディップ成形用組成物（固形分濃度：D重量%、重量：E）を濾過した。この金網を105℃の乾燥機内で2時間以上乾燥させた後、乾燥後の金網の重量（重量：F）を測定した。次に、ディップ成形用組成物中の凝集物量（重量%）を下記の式にしたがって求めた。

$$\text{凝集物量} = [(F - C) / (D \times E)] \times 10000 \text{ (重量\%)}$$

[0070] 製造例1

（合成ポリイソプレンのラテックスの製造）

重量平均分子量が1,300,000の合成ポリイソプレン（商品名「NIPOL IR2200L」、日本ゼオン株式会社製、イソプレンの単独重合体、シス結合単位量98%）をシクロヘキサンと混合し、攪拌しながら温度を60℃に昇温して溶解し、B形粘度計で測定した粘度が12,000m

P a ・ s のポリイソプレンのシクロヘキサン溶液（a）を調製した（固形分濃度8重量％）。

[0071] 一方、上記とは別に、ロジン酸ナトリウム10部とドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5部を水と混合し、重量比で、ロジン酸ナトリウム／ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム＝2／1の混合物を含有してなる、温度60℃で濃度1.5重量％のアニオン性界面活性剤水溶液（b）を調製した。

[0072] 次に、上記シクロヘキサン溶液（a）と、上記アニオン性界面活性剤水溶液（b）とを、重量比で1：1.5となるように、商品名「マルチラインミキサーMS26-MMR-5.5L」（佐竹化学機械工業株式会社製）を用いて混合し、続いて、商品名「マイルダーMDN310」（太平洋機工株式会社製）を用い4100rpmで混合および乳化して、乳化液（c）を得た。なお、その際、シクロヘキサン溶液（a）とアニオン性界面活性剤水溶液（b）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。

[0073] 次いで、上記にて得られた乳化液（c）を、-0.01～-0.09MPa（ゲージ圧）の減圧下で80℃に加温し、シクロヘキサンを留去し、合成ポリイソプレンの水分散液（d）を得た。その際、消泡剤として、商品名「SM5515」（東レ・ダウコーニング社製）を用い、乳化液（c）中の合成ポリイソプレンに対して300重量ppmの量になるよう、噴霧しながら連続添加を行った。なお、シクロヘキサンを留去する際には、乳化液（c）がタンクの容積の70体積％以下になるように調整し、かつ、攪拌翼として3段の傾斜パドル翼を用い、60rpmでゆっくり攪拌を実施した。

[0074] そして、得られたシクロヘキサンの留去が完了した後、得られた水分散液（d）を、連続遠心分離機（商品名「SRG510」、アルファラバル社製）を用いて、4,000～5,000Gで遠心分離し、軽液としての固形分濃度56重量％の合成ポリイソプレンのラテックス（e）を得た。なお、遠心分離の際の条件は、遠心分離前の水分散液（d）の固形分濃度10重量％

、連続遠心分離時の流速は1300kg/h r、遠心分離機の背圧（ゲージ圧）は1.5MPaであった。

[0075] 得られた合成ポリイソプレンのラテックス（e）は、固形分濃度が56重量%、体積平均粒子径が1.0 μ m、pH=10、B形粘度計で測定した粘度が120mPa $\cdot$ s、アニオン性界面活性剤の合計含有量が合成ポリイソプレン100部あたり3.0部、シクロヘキサンの含有量が10ppmであった。また、ラテックス（e）中の凝集物は観察されなかった。

[0076] 製造例2

（ポリメタクリル酸ナトリウム塩の製造）

蒸留水110部とメタクリル酸5部を、窒素置換された攪拌機付き重合反応容器に仕込み、攪拌しながら温度を30℃にまで加温した。さらに、上記とは別の容器を用い、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）0.32部、硫酸第一鉄（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た。そして、この溶液を重合反応容器内に添加した後、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時間反応を行い、さらに70℃で2時間反応させた。そして、反応後、ロータリーエバポレーターで濃縮し、5%水酸化ナトリウムを添加してpHを10に調整することで、ポリメタクリル酸ナトリウム塩の水溶液を得た。得られたポリメタクリル酸ナトリウム塩の水溶液は、固形分濃度が11重量%、pHが10、B形粘度計で測定した粘度が13mPa $\cdot$ s、上記方法に従って測定したポリメタクリル酸ナトリウム塩の重量平均分子量は110,000であった。

[0077] 実施例1

（ディップ成形用組成物）

製造例1で得られた合成ポリイソプレンのラテックス（e）178.6部（合成ポリイソプレン換算で100部）を攪拌しながら、製造例2で得られたポリメタクリル酸ナトリウム塩の水溶液4.5部（ポリメタクリル酸ナト

リウム塩換算で0.5部)を添加した。次いで、混合物を攪拌しながら、混合物中の合成ポリイソプレン100部に対して、固形分換算で、硫黄1.5部、酸化亜鉛1.5部、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛0.5部、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛0.3部、および2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛0.7部となるように、各配合剤の水分散液を添加した後、水酸化カリウム水溶液を添加して、pHを10.5に調整したディップ成形用組成物(f)を得た。

その後、得られたディップ成形用組成物(f)を、25℃の恒温槽で24時間熟成した。そして、24時間熟成させたディップ成形用組成物(f)について、上述した方法にしたがって、凝集物量(重量%)の測定を行った。結果を表1に示す。

[0078] (ディップ成形体)

表面がすり加工されたガラス型(直径約5cm、すり部長さ約15cm)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」、花王株式会社製)からなる凝固剤水溶液に5秒間浸漬し、取り出した。

[0079] 次いで、凝固剤で被覆されたガラス型を70℃のオーブン内で乾燥した。その後、凝固剤で被覆されたガラス型をオーブンから取り出し、25℃に調整された上記ディップ成形用組成物(f)に10秒間浸漬してから取り出し、室温で60分間乾燥することで、フィルムで被覆されたガラス型を得た。そして、このフィルムで被覆されたガラス型を60℃の温水中に2分間浸漬した後、室温で30分間風乾した。その後、このフィルムで被覆されたガラス型を120℃のオーブン内に置き、20分間加硫を行った。加硫されたフィルムで被覆されたガラス型を室温まで冷却し、タルクを散布した後、当該フィルムをガラス型から剥離した。そして、得られたフィルム(ディップ成形体)について、引張強度および伸びの測定を行った。結果を表1に示す。

[0080] 実施例2

ディップ成形用組成物を調製する際に、製造例 2 で得られたポリメタクリル酸ナトリウム塩の水溶液の配合量を 4.5 部から、9 部（ポリメタクリル酸ナトリウム塩換算で 1 部）に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、ディップ成形用組成物およびフィルム（ディップ成形体）を得て、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0081] 実施例 3

ディップ成形用組成物を調製する際に、製造例 2 で得られたポリメタクリル酸ナトリウム塩の水溶液の配合量を 4.5 部から、18 部（ポリメタクリル酸ナトリウム塩換算で 2 部）に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、ディップ成形用組成物およびフィルム（ディップ成形体）を得て、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0082] 比較例 1

ディップ成形用組成物を調製する際に、製造例 2 で得られたポリメタクリル酸ナトリウム塩の水溶液を配合しなかった以外は、実施例 1 と同様にして、ディップ成形用組成物およびフィルム（ディップ成形体）を得て、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0083] 比較例 2

ディップ成形用組成物の熟成を行う際の温度を 35℃に変更した以外は、比較例 1 と同様にして、ディップ成形用組成物およびフィルム（ディップ成形体）を得て、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0084] 比較例 3

ディップ成形用組成物を調製する際に、製造例 2 で得られたポリメタクリル酸ナトリウム塩の水溶液に代えて、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 2 部を使用するとともに、ディップ成形用組成物の熟成を行う際の温度を 30℃に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、ディップ成形用組成物およびフィルム（ディップ成形体）を得て、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0085]

[表1]

表 1

	実 施 例			比 較 例		
	1	2	3	1	2	3
ディップ成形用組成物の組成						
合成ポリイソプレン	(部)	100	100	100	100	100
ポリメタクリル酸ナトリウム塩	(部)	0.5	1	2	-	-
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	(部)	-	-	-	-	2
硫黄	(部)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
酸化亜鉛	(部)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛	(部)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛	(部)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩	(部)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
前加硫条件						
前加硫温度	(°C)	25	25	25	35	30
前加硫時間	(h)	24	24	24	24	24
評価						
ディップ成形用組成物中の凝集物量	(重量%)	0.05	0.01	0.01	1.04	2.90
ディップ成形体の引張強度	(MPa)	10	13	15	脱型不能	9
ディップ成形体の伸び	(%)	1300	1200	1100	1200	脱型不能

[0086] 表 1 に示すように、重量平均分子量が 10,000~5,000,000 である合成ポリイソプレンのラテックスに、硫黄系加硫剤、加硫促進剤に加

えて、ポリカルボン酸ナトリウム塩を配合してなるディップ成形用組成物は、熟成（前加硫）後における凝集物の発生が低減されており、しかも、熟成条件を、25℃、24時間と比較的低温かつ短時間とした場合でも、引張強度および伸びに優れたディップ成形体を与えることが可能であった（実施例1～3）。

[0087] 一方、ポリカルボン酸ナトリウム塩を配合しなかった場合には、熟成（前加硫）後における凝集物の発生が多くなり、また、脱型可能な程度に十分な強度を有するディップ成形体を得るためには、熟成時の温度を35℃と高くする必要があり、生産性に劣るものであった（比較例1, 2）。

また、ポリカルボン酸ナトリウム塩の代わりに、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを使用した場合にも、熟成（前加硫）後における凝集物の発生が多くなり、また、熟成時の温度を30℃と高くしても、脱型可能な程度に十分な強度を有するディップ成形体を得ることができなかった（比較例3）。

請求の範囲

- [請求項1] 重量平均分子量が10,000～5,000,000である合成ポリイソプレンのラテックスと、ポリカルボン酸および／またはポリカルボン酸の塩と、硫黄系加硫剤と、加硫促進剤とを含有してなるディップ成形用組成物。
- [請求項2] 前記ポリカルボン酸および／またはポリカルボン酸の塩が、油性重合開始剤を用いて重合された重合体またはその塩である請求項1に記載のディップ成形用組成物。
- [請求項3] 前記ポリカルボン酸が、メタクリル酸の単独重合体であり、前記ポリカルボン酸の塩が、メタクリル酸の単独重合体の金属塩である請求項1または2に記載のディップ成形用組成物。
- [請求項4] 前記金属塩が、ナトリウム塩である請求項1～3のいずれか1項に記載のディップ成形用組成物。
- [請求項5] 前記ポリカルボン酸および／またはポリカルボン酸の塩の重量平均分子量が1,000～300,000である請求項1～4のいずれか1項に記載のディップ成形用組成物。
- [請求項6] 前記ポリカルボン酸および／またはポリカルボン酸の塩の含有量が、前記合成ポリイソプレン100重量部に対して、0.01～20重量部である請求項1～5のいずれか1項に記載のディップ成形用組成物。
- [請求項7] 酸化亜鉛をさらに含有する請求項1～6のいずれか1項に記載のディップ成形用組成物。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載のディップ成形用組成物を、ディップ成形してなるディップ成形体。