

## 明 細 書

発明の名称：

ラテックス、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、ラテックスおよびディップ成形用組成物に係り、さらに詳しくは、凝集物の発生および泡立ちの発生が抑制されており、かつ、強度に優れたディップ成形体を与えることができるラテックスおよびディップ成形用組成物に関する。

### 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、生体粘膜又は臓器と直接接触するディップ成形体としては問題がある場合があった。そのため、天然ゴムのラテックスではなく、合成ポリイソプレンゴムやスチレンーイソプレンースチレンブロック共重合体のラテックスを用いる検討がされてきている。

[0003] 例えば、特許文献１には、合成ポリイソプレンのラテックスを密閉ディスク型連続遠心分離機で濃縮する技術が開示されている。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。さらに、特許文献３には、特定の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。

[0004] しかしながら、近年、ディップ成形体を手袋等にした場合の要求特性が厳しくなり、更なる強度の改善が求められていた。特に、特許文献１が開示された技術では、輸送時や配合時における攪拌による泡立ちが激しいという問題があり、このような泡立ちが激しいラテックスはピンホールなどの欠陥が

多くなるため、手袋やバルーン等、ピンホールが重要な管理項目となっている用途では使用が難しいという問題があった。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2009-179680号公報

特許文献2：特開2009-209229号公報

特許文献3：特開2011-219543号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、凝集物の発生および泡立ちの発生が抑制されており、かつ、強度に優れたディップ成形体を与えることができるラテックスを提供することを目的とする。また、本発明は、このようなラテックスを用いて得られるディップ成形用組成物およびディップ成形体を提供することも目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、特定の重量平均分子量、体積平均粒子径を有し、かつ、脂環族炭化水素溶媒および芳香族炭化水素溶媒の合計含有量が特定量以下の合成ポリイソプレンおよび／またはスチレン-イソプレンスチレンブロック共重合体のラテックスにより、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。

[0008] すなわち、本発明によれば、

重量平均分子量が10,000～5,000、体積平均粒子径が0.5～10 $\mu$ mであり、かつ、脂環族炭化水素溶媒および芳香族炭化水素溶媒の合計含有量が500重量ppm以下である、合成ポリイソプレンおよび／またはスチレン-イソプレンスチレンブロック共重合体のラテックスが提供される。

[0009] 本発明においては、前記ラテックス中における、界面活性剤の残留量が、前記合成ポリイソプレンおよびスチレン-イソプレンスチレンブロック共

重合体の合計 100 重量部に対して、2.5 重量部以下であることが好ましい。

本発明においては、前記ラテックスが、合成ポリイソプレンのラテックスであることが好ましい。

本発明においては、前記合成ポリイソプレンのラテックスが、有機溶媒中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、脂肪酸のナトリウム塩またはカリウム塩と、アルキルベンゼンスルホン酸塩の存在下に、水中で乳化重合し、有機溶媒を除去して得られたものであることが好ましい。なお、該有機溶媒は、脂環族炭化水素溶媒および／または芳香族炭化水素溶媒であることが好ましい。

本発明においては、前記脂環族炭化水素溶媒がシクロヘキサンであり、前記芳香族炭化水素溶媒がトルエンであることが好ましい。

本発明においては、前記脂肪酸のナトリウム塩またはカリウム塩がロジン酸ナトリウムであり、前記アルキルベンゼンスルホン酸塩がドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムであることが好ましい。

[0010] また、本発明によれば、上記のラテックスと、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。そして、該ディップ成形用組成物が、酸化亜鉛を含有していることが好ましい。

さらに、本発明によれば、上記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が提供される。

## 発明の効果

[0011] 本発明によれば、凝集物の発生および泡立ちの発生が抑制されており、かつ、強度に優れたディップ成形体を与えることができるラテックス、該ラテックスを用いて得られ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成形してな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] 本発明のラテックスは、重量平均分子量が 10,000～5,000,000、体積平均粒子径が 0.5～10  $\mu\text{m}$  であり、かつ、脂環族炭化水素溶

媒および芳香族炭化水素溶媒の合計含有量が500重量ppm以下である、合成ポリイソプレンおよび／またはスチレンーイソプレンスチレンブロック共重合体のラテックスである。

[0013] 合成ポリイソプレンラテックス

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合成ポリイソプレンのラテックスである。

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。

[0014] 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、例えば、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、 $\alpha$ -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、アルキルスチレンなど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-エチルヘキシルなどのエチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体；ジビニルベンゼン、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール（メタ）アクリレート等の架橋性単量体；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。

[0015] 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。

そして、ディップ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、特に好ましくは95重量%以上である。

[0016] 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、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、テIPP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。

また、合成ポリイソプレンのポリマームーニー粘度 [ $ML_{1+4}$ , 100°C] 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。

[0017] 合成ポリイソプレンのラテックス中のラテックス粒子 (合成ポリイソプレ粒子) の体積平均粒子径は、0.5～10 $\mu$ m、好ましくは0.5～3 $\mu$ m、より好ましくは0.5～2 $\mu$ mである。この体積平均粒子径が小さ過ぎると、ラテックス粘度が高くなりすぎて取り扱い難くなる場合があり、逆に大き過ぎると、合成ポリイソプレンのラテックスを貯蔵した際に、ラテックス表面に皮膜が生成する場合がある。

[0018] 合成ポリイソプレンのラテックスの電導度は、好ましくは0.1mS/cm～2.0mS/cmであり、より好ましくは0.2mS/cm以上、1.0mS/cm未満とすることによる電導度を、0.2mS/cm以上、1.0mS/cm未満とすることにより、得られるテIPP成形品の強度をより高めることができるため、特に好ましい。電導度が0.1mS/cm未満の場合は乳化時や濃縮時に凝集物が多量に発生する場合がある。また、電導度が2.0mS/cmを超える場合には、脱溶剤時に発泡が激しくなり、テIPP成形用組成物を移送する際に、脱溶剤時に泡立ちが激しく、手袋にピンホールなどの欠陥を残す場合がある。

なお、電導度は、METTLER TOLEDO社製導電率計（商品名：SG78-FK2）を使用し、測定温度25℃で測定した値である。

[0019] また、合成ポリイソプレンラテックスの脂環族炭化水素溶媒および芳香族炭化水素溶媒の合計含有量は500重量ppm以下であり、好ましくは300重量ppm以下、より好ましくは100重量ppm以下である。また、脂環族炭化水素溶媒としてはシクロヘキサンが好ましく、芳香族炭化水素溶媒としてはトルエンが好ましい。脂環族炭化水素溶媒および芳香族炭化水素溶媒の合計含有量、特にシクロヘキサンおよびトルエンの合計含有量が多すぎると、ディップ成形用組成物の臭気がきつくなる傾向がある。なお、脂環族炭化水素溶媒および芳香族炭化水素溶媒の合計含有量の下限は、特に限定されないが、通常、1重量ppm程度である。

ここで、上記脂環族炭化水素溶媒および芳香族炭化水素溶媒は、合成ポリイソプレンラテックスを製造する際に、後述する、合成ポリイソプレンを溶解または微分散するための有機溶媒である。

なお、脂環族炭化水素溶媒および芳香族炭化水素溶媒の合計含有量の測定は、ガスクロマトグラフィー法など、一般的に使用可能な測定方法で測定することができる。

[0020] 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、例えば、（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ラテックスを製造する方法、が挙げられるが、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、引張強度に優れたディップ成形体を得られる点から、上記（１）の製造方法が好ましい。

[0021] 合成ポリイソプレンは、従来公知の方法、例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、s

e c ー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、イソプレンを溶液重合して得ることができる。そして、得られた合成ポリイソプレンの重合体溶液を、そのまま用いてもよいが、該重合体溶液から固形の合成ポリイソプレンを取り出した後、その固形の合成ポリイソプレンを有機溶媒に溶解して用いることもできる。

この際、ポリイソプレンを合成した後に、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、重合中または重合後の溶液に、後述する老化防止剤を添加してもよい。

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。

[0022] 上記（１）の製造方法で用いる有機溶媒としては、例えば、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、シクロヘキセ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および脂環族炭化水素溶媒が好ましく、シクロヘキサンおよびトルエンが特に好ましい。

なお、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。

[0023] 上記（１）の製造方法で用いる界面活性剤としては、例えば、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；ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、リノレン酸、ロジン酸の如き脂肪酸のナトリウムまたはカリウム塩、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、ジアルキルジメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジル

ジメチルアンモニウムクロライド等のカチオン性界面活性剤； $\alpha$ ， $\beta$ －不飽和カルボン酸のスルホエステル、 $\alpha$ ， $\beta$ －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；等が挙げられるが、アニオン性界面活性剤が好適であり、脂肪酸のナトリウム塩またはカリウム塩や、アルキルベンゼンスルホン酸塩がより好ましく、特に、合成ポリイソプレン由来の、微量に残留する重合触媒がより効率的に除去できることから、脂肪酸のナトリウム塩またはカリウム塩と、アルキルベンゼンスルホン酸塩とを併用して用いることが好ましい。なお、脂肪酸のナトリウム塩またはカリウム塩としては、ロジン酸ナトリウムが好ましく、また、アルキルベンゼンスルホン酸塩としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムが好ましい。なお、これらの界面活性剤は、1種単独でも2種以上を併用しても良い。

[0024] 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0.5～30重量部、さらに好ましくは5～25重量部である。なお、2種類以上の界面活性剤を用いる場合においては、これらの合計の使用量を上記範囲とすることが好ましい。すなわち、たとえば、脂肪酸のナトリウム塩またはカリウム塩と、アルキルベンゼンスルホン酸塩とを併用する場合には、これらの使用量の合計を上記範囲とすることが好ましい。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、ディップ成形時に問題が起きる可能性がある。

[0025] また、界面活性剤として、脂肪酸のナトリウム塩またはカリウム塩と、アルキルベンゼンスルホン酸塩とを併用する場合には、これらの使用割合を、「脂肪酸のナトリウム塩またはカリウム塩」：「アルキルベンゼンスルホン酸塩」の重量比で、1：1～10：1の範囲とすることが好ましく、1：1～7：1の範囲とすることがより好ましい。アルキルベンゼンスルホン酸塩の使用量が多すぎると、合成ポリイソプレンの取り扱い時に泡立ちが激しくなるおそれがあり、これにより、長時間の静置や、消泡剤の添加などの操作

が必要になり、作業性の悪化およびコストアップに繋がるおそれがある。一方、アルキルベンゼンスルホン酸塩の使用量が少なすぎると、乳化時に多量の凝集物が発生し正常なエマルジョンが得られなくなるおそれがある。

[0026] 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５０～５，０００重量部、より好ましくは１００～３，０００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れる。また、メタノールなどのアルコールに代表される極性溶媒を水と併用してもよい。

[0027] 合成ポリイソプレンの有機溶媒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、一般に乳化機又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有機溶媒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。

[0028] 乳化装置としては、例えば、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；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。

[0029] 上記（１）の方法においては、乳化操作を経て得られた乳化物から、有機溶媒を除去して、合成ポリイソプレンラテックスを得ることが望ましい。乳化物から有機溶媒を除去する方法は、得られる合成ポリイソプレンラテックス中における、有機溶媒としての脂環族炭化水素溶媒および芳香族炭化水素溶媒の合計含有量を５００重量ｐｐｍ以下とすることができるような方法であれば、特に限定されず、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。

[0030] また、有機溶媒を除去した後、必要に応じ、合成ポリイソプレン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施してもよく、特に、合成ポリイソプレンラテックスの固形分濃度を上げるとともに、合成ポリイソプレンラテックス中の界面活性剤の残留量を低減することができるという観点より、遠心分離を行うことが好ましい。

[0031] 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４，０００～５，０００Ｇ、遠心分離前の合成ポリイソプレン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、合成ポリイソプレンラテックスを得ることができる。そして、これにより、合成ポリイソプレンラテックス中における、界面活性剤の残留量を低減することができる。

[0032] ここで、本発明においては、遠心分離は、上記条件で行えばよいが、より好ましい遠心分離条件の一例として、遠心力を４，０００～５，０００Ｇ、遠心分離前の合成ポリイソプレンラテックスの固形分濃度を３～１２重量％、遠心分離機に送り込む流速を８００～１７００Ｋｇ／ｈｒ、遠心分離機の背圧（ゲージ圧）を０．０６～１．４ＭＰａとすることが好ましい。このよう

なより好ましい遠心分離条件により遠心分離を行うことにより、得られる合成ポリイソプレンラテックス中における界面活性剤の残留量を、合成ポリイソプレン100重量部に対して、好ましくは2.5重量部以下、より好ましくは0.1～2重量部、特に好ましくは0.5～2重量部とすることができ、これにより、得られる合成ポリイソプレンラテックスの泡立ちの発生の抑制効果をより高めることが可能となるとともに、得られるディップ成形体の引張強度が向上する。なお、遠心分離後の軽液として得られる合成ポリイソプレンラテックスの固形分濃度は、通常、30～70重量%である。

[0033] なお、上記したより好ましい遠心分離条件は、界面活性剤の残留量を、合成ポリイソプレン100重量部に対して、好ましくは2.5重量部以下とすることができる条件の一例であり、特にこれに限定されるものではない。特に、本発明者等の知見によれば、合成ポリイソプレンラテックス中における、界面活性剤の残留量は、遠心分離を行う際における条件に依存するものであり、遠心分離を行う際における条件を適宜設定することにより、界面活性剤の残留量を制御することが可能である。すなわち、たとえば、遠心力を強くするほど、界面活性剤の残留量を低減することが可能となる。同様に、遠心分離前の合成ポリイソプレンラテックスの固形分濃度を下げるほど、あるいは、遠心分離機に送り込む流速を低流速にするほど、さらには、遠心分離機の背圧を下げるほど、界面活性剤の残留量を低減することが可能となる。そのため、本発明においては、これらの条件を適宜バランスさせることにより、合成ポリイソプレンラテックス中における、界面活性剤の残留量を、合成ポリイソプレン100重量部に対して、好ましくは2.5重量部以下、より好ましくは0.5～2重量部とすることができる。あるいは、本発明においては、遠心分離以外の方法を用いることにより、界面活性剤の残留量を上記範囲としてももちろんよく、この場合においても、同様の効果を奏することができる。

[0034] なお、界面活性剤の残留量が多すぎると、合成ポリイソプレンラテックスを輸送する際や、配合の攪拌を行う際に、泡立ちが激しくなり、長時間の静

置や消泡剤の添加などの操作が必要になるおそれがある。特に、消泡剤は、ディップ成形品とした際にハジキやピンホールの原因にも繋がるため極力添加しない方がよい。ため、泡立ちが発生した場合の対処としては、長時間の静置が一般的であるため、この場合には、生産性が非常に低下してしまうという不具合がある。

[0035] 本発明で用いる合成ポリイソプレン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。固形分濃度が低すぎると、合成ポリイソプレンラテックスを貯蔵した際に、合成ポリイソプレン粒子が分離する懸念があり、逆に高すぎると、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場合がある。

[0036] また、合成ポリイソプレンラテックスには、ラテックスの分野で通常配合される、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、老化防止剤等の添加剤を配合してもよい。

pH調整剤としては、例えば、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。

[0037] S I Sラテックス

本発明で用いるS I Sラテックスは、スチレンとイソプレンのブロック共重合体（S I S）のラテックスである（「S」はスチレンブロック、「I」はイソプレنبロックをそれぞれ表す。）。

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、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%である。

また、S I S中のイソプレنبロックにおけるイソプレン単位の含有量は、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%である。

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、好ましくは1：99～95：5、より好ましくは5：95～90：10、特に好ましくは10：90～80：20の範囲である。

[0038] 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、10,000～5,000,000、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。S I Sの重量平均分子量が小さ過ぎると、ディップ成形体の引張強度が低下する傾向があり、逆に大き過ぎると、S I Sのラテックスが製造し難くなる傾向がある。

[0039] S I Sラテックス中のラテックス粒子（S I S粒子）の体積平均粒子径は、0.5～10  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.5～3  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.5～2  $\mu\text{m}$ である。この体積平均粒子径が小さ過ぎると、ラテックス粘度が高くなりすぎて取り扱い難くなる場合があり、逆に大き過ぎると、S I S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場合がある。

[0040] S I Sラテックスの電導度は、好ましくは0.1 mS/cm～2.0 mS/cmであり、より好ましくは0.2 mS/cm以上、1.0 mS/cm未満である。本発明においては、S I Sラテックスの電導度を、0.2 mS/cm以上、1.0 mS/cm未満とすることにより、得られるディップ成形品の強度をより高めることができるため、特に好ましい。電導度が0.1 mS/cm未満の場合は乳化時や濃縮時に凝集物が多量に発生する場合がある。また、電導度が2.0 mS/cmを超える場合には、脱溶剤時に発泡が激しくなったり、ディップ成形用組成物を移送する際や配合時に泡立ちが激しく、手袋にピンホールなどの欠陥を残す場合がある。

なお、電導度は、METTLER TOLEDO社製導電率計（商品名：SG78-FK2）を使用し、測定温度25℃で測定した値である。

[0041] S I Sラテックスの脂環族炭化水素溶媒および芳香族炭化水素溶媒の合計含有量は500重量ppm以下であり、好ましくは300重量ppm以下、

より好ましくは100重量ppm以下である。また、脂環族炭化水素溶媒とシクロヘキサンが好ましく、芳香族炭化水素溶媒としてはトルエンが好ましい。脂環族炭化水素溶媒および芳香族炭化水素溶媒の合計含有量、特にシクロヘキサンおよびトルエンの合計含有量が多すぎると、アイソプレノ形成組成物の臭気がきつくなる傾向がある。なお、脂環族炭化水素溶媒および芳香族炭化水素溶媒の合計含有量の下限は、特に限定されないが、通常、1重量ppm程度である。

ここで、上記脂環族炭化水素溶媒および芳香族炭化水素溶媒は、SISラックスを製造する際に、後述する、SISを溶解または微分散するための有機溶媒である。

なお、脂環族炭化水素溶媒および芳香族炭化水素溶媒の合計含有量の測定は、ガスクロマトグラフィー法など、一般的に使用可能な測定方法で測定することができる。

[0042] 本発明で用いるSISラックスの製造方法としては、合成ポリイソプレノラックスと同様であり、(3)有機溶媒に溶解または微分散したSIS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、SISラックスを製造する方法、が好ましい。

[0043] SISは、従来公知の方法、例えばノー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、イソプレノとスチレンとをブロック重合して得ることができる。そして、得られたSISの重合体溶液を、そのまま用いても良いが、該重合体溶液から固形のSISを取り出した後、その固形のSISを有機溶媒に溶解して用いることもできる。

この際、SISを合成した後に、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、重合中または重合後の溶液に、後述する老化防止剤を添加してもよい。

また、市販の固形のSISを用いることもできる。

[0044] 上記(3)の製造方法で用いる有機溶媒としては、上記合成ポリイソプレノの場合と同様のものを使用することができ、芳香族炭化水素溶媒および脂

環族炭化水素溶媒が好ましく、シクロヘキサンおよびトルエンが特に好ましい。

なお、有機溶媒の使用量は、S I S 1 0 0 重量部に対して、好ましくは2, 0 0 0 重量部以下、より好ましくは2 0 ~ 1, 5 0 0 重量部である。

[0045] 上記(3)の製造方法で用いる界面活性剤としては、上記合成ポリイソプレンの場合と同様のものを例示することができ、アニオン性界面活性剤が好適であり、脂肪酸のナトリウム塩またはカリウム塩や、アルキルベンゼンスルホン酸塩がより好ましい。特に、S I S 由来の、微量に残留する有機金属がより効率的に除去できることから、脂肪酸のナトリウム塩またはカリウム塩と、アルキルベンゼンスルホン酸塩とを併用して用いることが好ましい。また、脂肪酸のナトリウム塩またはカリウム塩としては、ロジン酸ナトリウムが好ましく、また、アルキルベンゼンスルホン酸塩としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムが好ましい。

[0046] 界面活性剤の使用量は、S I S 1 0 0 重量部に対して、好ましくは0. 5 ~ 5 0 重量部であり、より好ましくは0. 5 ~ 3 0 重量部、さらに好ましくは5 ~ 2 5 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、ディップ成形時に問題が起きる可能性がある。

[0047] 上記(3)の製造方法で使用する水の量は、S I S 1 0 0 重量部に対して、好ましくは5 0 ~ 5, 0 0 0 重量部、より好ましくは1 0 0 ~ 3, 0 0 0 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れる。また、メタノールなどのアルコールに代表される極性溶媒を水と併用してもよい。

[0048] S I S の有機溶媒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、上記合成ポリイソプレンの場合と同様のものを例示することができる。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S I S の有機溶媒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。

[0049] 上記（３）の方法においては、乳化操作を経て得られた乳化物から、有機溶媒を除去して、ＳＩＳラテックスを得ることが好ましい。乳化物から有機溶媒を除去する方法は、特に限定されず、得られるＳＩＳラテックス中における、有機溶媒としての脂環族炭化水素溶媒および芳香族炭化水素溶媒の合計含有量を５００重量ｐｐｍ以下とすることができるとような方法であれば、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。

[0050] また、有機溶媒を除去した後、必要に応じ、ＳＩＳ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施してもよく、特に、ＳＩＳラテックスの固形分濃度を上げるとともに、ＳＩＳラテックス中の界面活性剤の残留量を低減することができるという観点より、遠心分離を行うことが好ましい。なお、遠心分離の条件としては、上述した合成ポリイソプレンの場合と同様とすることができる。また、ＳＩＳラテックスにおいても、ＳＩＳラテックス中における界面活性剤の残留量が、合成ポリイソプレン１００重量部に対して、好ましくは２．５重量部以下、より好ましくは０．１～２重量部、特に好ましくは０．５～２重量部と低減されていることが好ましい。

[0051] 本発明で用いるＳＩＳ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。固形分濃度が低すぎると、ＳＩＳラテックスを貯蔵した際に、ＳＩＳ粒子が分離する懸念があり、逆に高すぎると、ＳＩＳ粒子同士が凝集して粗大凝集物が発生する場合がある。

[0052] また、ＳＩＳラテックスには、ラテックスの分野で通常配合される、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、老化防止剤等の添加剤を配合してもよい。ｐＨ調整剤としては、上記合成ポリイソプレンの場合と同様のものを例示することができ、アルカリ金属の水酸

化物またはアンモニアが好ましい。

[0053] ディップ成形用組成物

本発明のディップ成形用組成物は、上記本発明のラテックスに加えて、硫黄系加硫剤および加硫促進剤を含有してなる。

[0054] 硫黄系加硫剤としては、例えば、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。

[0055] 硫黄系加硫剤の使用量は、特に限定されないが、合成ポリイソプレンおよびSISの合計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。この量が少なすぎても、多すぎても、ディップ成形体の引張強度が低下する傾向がある。

[0056] 加硫促進剤としては、ディップ成形において通常用いられるものが使用でき、例えば、ジエチルジチオカルバミン酸、ジブチルジチオカルバミン酸、ジ－2－エチルヘキシルジチオカルバミン酸、ジシクロヘキシルジチオカルバミン酸、ジフェニルジチオカルバミン酸、ジベンジルジチオカルバミン酸などのジチオカルバミン酸類およびそれらの亜鉛塩；2－メルカプトベンゾチアゾール、2－メルカプトベンゾチアゾール亜鉛、2－メルカプトチアゾリン、ジベンゾチアジル・ジスルフィド、2－（2，4－ジニトロフェニルチオ）ベンゾチアゾール、2－（N，N－ジエチルチオ・カルバイルチオ）ベンゾチアゾール、2－（2，6－ジメチル－4－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－モルホニリル－2－ベンゾチアジル・ジスルフィド、1，3－ビス（2－ベンゾチアジル・メルカプトメチル）ユリアなどが挙げられるが、ジエチルジチ

オカルバミン酸亜鉛、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。

[0057] 加硫促進剤の使用量は、合成ポリイソプレンおよびSISの合計100重量部に対して、好ましくは0.05～5重量部であり、更に好ましくは0.1～2重量部である。この量が少ない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、この量が過大であると、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。

[0058] 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。

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およびSISの合計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。この量が少なす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、逆に多すぎると、ディップ成形用組成物中の合成ポリイソプレン粒子やSIS粒子の安定性が低下して粗大な凝集物が発生する場合がある。

[0059] 本発明のディップ成形用組成物は、分散剤として、重量平均分子量が1,000～150,000である不飽和結合含有非極性化合物-エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル重合体の塩を含有していることが好ましい。

[0060] 不飽和結合含有非極性化合物-エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル重合体を形成する不飽和結合含有非極性化合物は、炭素-炭素不飽和結合を有する炭化水素化合物であれば特に限定されないが、例えば、エチレン；プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセンなどの $\alpha$ -オレフィン；シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセンなどのシクロモノオレフィン；1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、シクロペンタジエンなどの共役ジエン；スチレン、メチルスチレン、エチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどの芳香族ビニル炭化水素；などが挙げられる。中でも、分散安定化効果により優れる点から、芳香族ビニル炭化水素が好ま

しく、スチレンがより好ましい。これらの不飽和結合含有非極性化合物は、1種単独で、または2種以上を併用してもよい。

[0061] 不飽和結合含有非極性化合物ーエチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル重合体を形成するエチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステルとしては、例えば、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノプロピル、フマル酸モノブチル、フマル酸モノペンチル、フマル酸モノシクロヘキシル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノプロピル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノペンチル、マレイン酸モノシクロヘキシル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノプロピル、イタコン酸モノブチル、イタコン酸モノシクロヘキシル、シトラコン酸モノメチル、シトラコン酸モノエチル、シトラコン酸モノプロピル、シトラコン酸モノブチル、シトラコン酸モノシクロヘキシルなどを挙げることができるが、マレイン酸モノメチルおよびマレイン酸モノブチルが好ましい。なお、エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステルは、予め塩基を用いて中和し、塩構造の状態で用いることもできる。

また、これらのエチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステルは、1種単独で、または2種以上を併用して用いてもよい。

[0062] 不飽和結合含有非極性化合物ーエチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル重合体は、従来公知の重合方法により製造することができる。

例えば、上述の不飽和結合含有非極性化合物とエチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステルを所望の割合で混合し、ベンゾイルパーオキサイド、キュメンハイドロパーオキサイドなどの有機過酸化物やアゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物を重合開始剤として用いて、重合することにより製造できる。

また、重合体の分子量は、重合開始剤の濃度や重合温度を調節したり、分子量調整剤として機能するチオール化合物やアルコール化合物を適量添加することにより、調整することができる。

[0063] なお、不飽和結合含有非極性化合物とエチレン性不飽和ジカルボン酸無水

物との重合体を形成した後、重合体中のジカルボン酸無水物基に、対応するメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコールを反応させて、ジカルボン酸のモノエステル構造に変換することもできる。

これらの不飽和結合含有非極性化合物－エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル重合体は、1種単独で、または2種以上を併用して用いてもよい。

[0064] 不飽和結合含有非極性化合物－エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル重合体において、不飽和結合含有非極性化合物に由来する単位とエチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステルに由来する単位とのモル比は、好ましくは30：70～80：20、より好ましくは40：60～75：25である。この範囲にあると、分散安定化効果が向上する傾向がある。

[0065] 不飽和結合含有非極性化合物－エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル重合体の重量平均分子量は、好ましくは1,000～150,000、より好ましくは3,000～120,000、特に好ましくは3,000～100,000である。重量平均分子量が上記範囲にある場合に、得られるディップ成形用組成物の貯蔵安定性が向上する傾向がある。

[0066] 不飽和結合含有非極性化合物－エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル重合体の塩は、塩構造のエチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステルを用いない場合には、得られた重合体を塩基と反応させて重合体中のカルボキシル基を中和することにより、塩構造へ変換して製造することができる。

[0067] 中和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；が挙げられ、水酸化ナトリウムが好適に使用される。

中和反応の反応率（重合体中の全カルボキシル基のうち、塩基によって中和された割合）は、好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上であ

り、重合体中のカルボキシル基を全て中和させることが特に好ましい。

[0068] なお、不飽和結合含有非極性化合物－エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル重合体およびその塩は、市販品を用いることもできる。

[0069] 不飽和結合含有非極性化合物－エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル重合体の塩の使用量は、合成ポリイソプレンおよびS I Sの合計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0.3～3重量部である。この量が少ないとディップ成形用組成物の貯蔵安定性が低下する傾向があり、逆に量が過大であると、ディップ成形用組成物が泡立ち易くなり、ディップ成形体にピンホールが形成される不具合が起きる場合がある。

[0070] 不飽和結合含有非極性化合物－エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル重合体の塩は、塩構造を形成しているため、水に溶解し易く、水溶液の状態で取り扱うことができる。その濃度は、特に限定されないが、5～45重量%が好ましい。

[0071] 本発明のディップ成形用組成物は、ジチオカルバミン酸類の一価の塩（上述の「加硫促進剤」に該当するものは除く）を含有することが好ましい。

ジチオカルバミン酸類の一価の塩の含有量は、合成ポリイソプレンおよびS I Sの合計100重量部に対して、好ましくは0.1～1重量部、より好ましくは0.1～0.6重量部、特に好ましくは0.2～0.5重量部である。

ジチオカルバミン酸類の一価の塩の含有量が少ないと、加硫時間が長くなる傾向があり、逆に多いと、ディップ成形用組成物の保存期間を長くした場合に、得られるディップ成形体にクラックが発生してその商品価値が著しく低下する。

[0072] ジチオカルバミン酸類の一価の塩を形成するジチオカルバミン酸類としては、ジメチルジチオカルバミン酸、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、N－ペンタメチレン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な

どが挙げられる。

また、ジチオカルバミン酸類の一価の塩を形成する塩基としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物；アンモニア；トリメチルアミン、トリエタノールアミン、ピペリジンなどの有機アミン；が挙げられる。

[0073] ジチオカルバミン酸類の一価の塩の具体例としては、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジブチルジチオカルバミン酸ナトリウム、N-ペンタメチレン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カリウム、ジエチルジチオカルバミン酸カリウム、ジブチルジチオカルバミン酸カリウム、N-ペンタメチレンジチオカルバミン酸カリウムなどのジチオカルバミン酸類のアルカリ金属塩；ジメチルジチオカルバミン酸アンモニウム、ジエチルジチオカルバミン酸アンモニウム、ジブチルジチオカルバミン酸アンモニウム、N-ペンタメチレンジチオカルバミン酸アンモニウムなどのジチオカルバミン酸類のアンモニウム塩；ジメチルジチオカルバミン酸ピペリジン塩、ジエチルジチオカルバミン酸ピペリジン塩、ジブチルジチオカルバミン酸ピペリジン塩、N-ペンタメチレンジチオカルバミン酸ピペリジン塩などのジチオカルバミン酸類のピペリジン塩；などが挙げられるが、加硫時間を短縮することが可能で、また加硫時間を長くした場合でもディップ成形体におけるクラックの発生を抑制でき易いことから、ジブチルジチオカルバミン酸ナトリウムおよびN-ペンタメチレンジチオカルバミン酸ピペリジン塩が好ましい。

これらのジチオカルバミン酸類の一価の塩は、1種単独で、または2種以上を併用して用いてもよい。

[0074] ジチオカルバミン酸類の一価の塩が水溶性であれば、水溶液の状態で添加することができる。ジチオカルバミン酸類の一価の塩を水溶液の状態で取り扱う場合、その濃度は、特に限定されないが、通常、2～30質量%である。あまりに高濃度の水溶液の状態で、合成ポリイソプレンラテックスおよび／またはSISのラテックスに添加すると、添加時に粗大凝集物を発生する

場合がある。

- [0075] 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することができる。
- [0076] 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- $\alpha$ -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- $\alpha$ -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- $\alpha$ -ナフチルアミン、フェニル- $\beta$ -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'-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -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。

[0077] 老化防止剤の使用量は、合成ポリイソプレンおよびＳＩＳの合計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。

この量が少ないと、合成ポリイソプレンまたはＳＩＳが劣化する場合がある。また、この量が過大であると、ディップ成形体の引張強度が低下する場合がある。

[0078] ディップ成形用組成物の調製方法は、特に限定されない。当該調整方法としては、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および／またはＳＩＳのラテックスに、硫黄系加硫剤、加硫促進剤、酸化亜鉛、上記の分散剤およびジアルキルジチオカルバミン酸類の一価の塩、並びに必要に応じて配合される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およびＳＩＳ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および／またはＳＩＳのラテックスに混合する方法などが挙げられる。また、合成ポリイソプレンおよび／またはＳＩＳのラテックスに前記の分散剤およびジアルキルジチオカルバミン酸の一価の塩を予め混合した後、硫黄系加硫剤、加硫促進剤、および老化防止剤などのその他の配合剤、を添加することもできる。

[0079] ディップ成形用組成物のｐＨは、７以上であることが好ましく、ｐＨ８～１２の範囲であることがより好ましい。

また、ディップ成形用組成物の固形分濃度は、１５～６５重量％の範囲にあることが好ましい。

[0080] 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１～１４日間であり、更に好ましくは１～７日間である。この時間が短すぎても長すぎても得られるディップ成形体の引張強さが低下する傾向にあ

る。

また、前加硫温度は、好ましくは23～40℃である。

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さが低下する傾向にある。

[0081] 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。

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。

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。

[0082] 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。

[0083] 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

チルアルコール、エチルアルコ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。

[0084] 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。

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ある。

[0085] 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（例えば、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。

[0086] 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、水压又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。

[0087] ディップ成形体が手袋である場合、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。

## 実施例

[0088] 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「%」および「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された。

[0089] 重量平均分子量

合成ポリイソブレンラテックスまたはS I Sラテックスを固形分濃度で0.1重量%となるように、テトラヒドロフランに溶解した。この溶液をゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー分析し、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量として算出した。

シス結合単位量

合成ポリイソブレンラテックスにメタノールを添加し、凝固した。得られた凝固物を乾燥した後、 $^1\text{H}$ -NMR分析して、合成ポリイソブレン中の全イソブレン単位に対するシス結合単位の割合を示した。

体積平均粒子径

光散乱回折粒子測定装置（コールター社製：商品名「LS-230」）を用いて、ラテックス粒子の体積平均粒子径を求めた。

[0090] 界面活性剤の残留量

合成ポリイソブレンのラテックス0.15gを精秤して超純水2mlに添加した後、アセトニトリルを添加することで、溶液を10mlに調整した。次いで、上澄み液を0.2 $\mu\text{m}$ のディスクフィルターでろ過した後、逆相高速液体クロマトグラフィー（HPLC）を用いて下記の条件にて測定を行うことで、合成ポリイソブレン（固形分）100重量部当たりの界面活性剤の残留量を求めた。

カラム：商品名「ZORBOX XDB-C18 1.8 $\mu$ 」（アジレント・テクノロジー社製）

カラム温度：40 $^{\circ}\text{C}$

流速：0.75 ml/min.

検出器：DAD（ダイオードアレイ検出器）

注入量：2 $\mu\text{L}$

[0091] 泡立ち試験

クラクソン式機械的安定度試験機（（株）上島製作所製）を用いて、所定

の容器（内径 58 mm、高さ 126 mm）内で、合成ポリイソプレンラテックスの攪拌を行い、泡立ちにより、所定の容器からオーバーフローするまでの時間で評価した。なお、本来、クラクソン式機械的安定度試験機は機械的安定性を評価する試験機であるが、本実施形態では、泡立ち易さを比較するために用いた。

具体的な試験法としては、まず、合成ポリイソプレンラテックスの固形分を 50 重量％に調整した後、これを所定の容器（内径 58 mm、高さ 126 mm）に 50 g 採り、直径 36 mm、厚み 1.8 mm の円板にて 14000 rpm の高速で攪拌し、泡が所定の容器をオーバーフローするまでの時間を測定した。この時間が長いほど泡立ち難いと判断できる。

[0092] ディップ成形体の引張強さ

ディップ成形体の引張強さは、ASTM D412 に基づいて測定した。

ディップ成形フィルムをダンベル（Die-C）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「RTC-1225A」、（株）オリエンテック製）で引張速度 500 mm/min で引っ張り、300% 伸長時の引張応力（単位：MPa）、破断直前の引張強さ（単位：MPa）、破断直前の伸び（単位：%）を測定した。

なお、下記の実施例においては、合成ポリイソプレンを用いた例を示すが、SIS や SI（スチレン-イソプレンブロック共重合体）を用いても、同様に実施することができる。

[0093] 実施例 1

（合成ポリイソプレンラテックス）

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）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 型粘度計で測定した粘度が 12000 mPa・s のポリイソプレンのシクロヘキサン溶液（a）を調整した（固形分濃度 8 重量％）。

一方、ロジン酸ナトリウムとドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを水と混合し、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%の乳化剤水溶液（b）を調整した。

次に、上記シクロヘキサン溶液（a）と、上記乳化剤水溶液（b）とを、重量比で1：1.2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で混合及び乳化して、乳化液（c）を得た。なお、その際、シクロヘキサン溶液（a）と乳化剤水溶液（b）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。

[0094] 次いで、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。

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57重量%の合成ポリイソプレンラテックス（e）と、重液としての残液（f）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/hr、遠心分離機の背圧（ゲージ圧）は1.5MPaであった。

[0095] 得られた合成ポリイソプレンラテックス（e）は、重量平均分子量が1,600,000、体積平均粒子径が1.2μm、電導度（25℃、METT

LER T O L E D O 社製導電率計（商品名：S G 7 8 - F K 2））を使用して測定）が $1.2 \text{ mS/cm}$ 、 $\text{pH}=10$ 、表面張力が $32 \text{ mN/m}$ 、B型粘度計で測定した粘度が $100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、シクロヘキサン含有量が50重量ppm、乳化剤含有量が合成ポリイソプレン100部あたり3部であった。また、ラテックス（e）中の凝集物は観察されなかった。なお、ラテックス（e）中の合成ポリイソプレンのシス結合単位の割合は、98重量%であった。

[0096] また、重液としての残液（f）を、ろ過機（商品名：S S D F、寿工業社製）でろ過し、乳化剤と水からなる「ろ液」を、上記乳化剤水溶液（b）の一部として再使用を行った。

[0097] （ディップ成形用組成物）

上記で得た合成ポリイソプレンラテックス（e）を攪拌しながら、5重量%ジブチルジチオカルバミン酸ナトリウム水溶液を添加した（添加量は、合成ポリイソプレン100部に対して、ジブチルジチオカルバミン酸ナトリウム0.4部）。

次に、スチレン-マレイン酸モノ-sec-ブチルエステル-マレイン酸モノメチルエステル重合体（商品名：S c r i p s e t 5 5 0、H e r c u l e s 社製）を、水酸化ナトリウムを用い、重合体中のカルボキシル基を100%中和して、分散剤（g）としてのナトリウム塩水溶液（濃度10重量%）を調整した。そして、この分散剤（g）を、合成ポリイソプレン100部に対して、固形分換算で0.6部になるようにして添加した。

そして、得られた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、酸化亜鉛1.5部、硫黄1.5部、老化防止剤（商品名：W i n g s t a y L、グッドイヤー社製）2部、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛0.35部、メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩0.3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、 $\text{pH}$ を10.5に調整したディップ成形用組成物（h）を得た。

その後、得られたディップ成形用組成物（h）を、25℃で96時間熟成した。

[0098] （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、16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）製）からなる凝固剤水溶液に5秒間浸漬し、取り出した。

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℃の上記ディップ成形用組成物（h）に10秒間浸漬してから取り出し、室温で60分間乾燥した。フィルムで被覆されたガラス型をオーブン内に置き、25分間で50℃から60℃まで昇温して予備乾燥し、70℃のオーブン内に10分間置いて更に乾燥した。そして、ガラス型を60℃の温水中に2分間浸漬した後、室温で10分間風乾した。その後、フィルム状の合成ポリイソプレンで被覆されたガラス型をオーブン内に置き、100℃で60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。得られたフィルム状の合成ポリイソプレン（ディップ成形体）の引張応力、引張強さ、および伸びの測定結果を表1に示す。

[0099] 実施例2

乳化液（c）を調製する際に、シクロヘキサン溶液（a）と、乳化剤水溶液（b）との配合割合を、重量比で1：0.8とするとともに、遠心分離を行う際における条件を、遠心力5000G、遠心分離前の水分散液（d）の固形分濃度6重量%、連続遠心分離時の流速900kg/hr、遠心分離機の背圧（ゲージ圧）0.08MPaとした以外は、実施例1と同様にして、合成ポリイソプレンラテックス、ディップ成形用組成物、およびディップ成形体を製造し、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

なお、遠心分離後のラテックス中の凝集物は観察されなかった。

[0100] 実施例 3

乳化剤水溶液（b）として、ロジン酸ナトリウムとドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムとの重量比を、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＝6.5／1とした水溶液を用いた以外は、実施例2と同様にして、合成ポリイソプレンラテックス、ディップ成形用組成物、およびディップ成形体を製造し、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

なお、遠心分離後のラテックス中の凝集物は観察されなかった。

[0101] 実施例 4

乳化剤水溶液（b）として、ロジン酸ナトリウムとドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムとの重量比を、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＝1.6／1とした水溶液を用い、かつ、シクロヘキサン溶液（a）と、乳化剤水溶液（b）との配合割合を、重量比で1：0.69とした以外は、実施例2と同様にして、合成ポリイソプレンラテックス、ディップ成形用組成物、およびディップ成形体を製造し、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

なお、遠心分離後のラテックス中の凝集物は観察されなかった。

[0102] 比較例 1

乳化剤水溶液（b）として、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムのみを1.5重量％の濃度で含有する水溶液を用い、かつ、シクロヘキサンが1000重量ppmになるまでシクロヘキサンを除去した。更に、遠心分離を行う際における条件を、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1700kg/hr、遠心分離機の背圧を2.0MPaとした以外は、実施例2と同様にして、合成ポリイソプレンラテックス、ディップ成形用組成物、およびディップ成形体を製造し、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0103]

[表1]

|            |                                       | 実施例1      | 実施例2      | 実施例3      | 実施例4      | 比較例1      |
|------------|---------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| ラテックスの製造条件 | 合成ポリイソプレンの配合量(部)                      | 100       | 100       | 100       | 100       | 100       |
|            | 合成ポリイソプレンのシクロヘキサン溶液濃度(重量%)            | 8         | 8         | 8         | 8         | 8         |
|            | ロジン酸ナトリウムの配合量(部)                      | 15        | 10        | 13        | 8         | 0         |
|            | ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの配合量(部)             | 7.5       | 5         | 2         | 5         | 15        |
|            | 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(重量比)     | 2/1       | 2/1       | 6.5/1     | 1.6/1     | -         |
|            | 遠心分離前の水分散液の固形分濃度(重量%)                 | 10        | 6         | 6         | 6         | 10        |
|            | 連続遠心分離時の流速(kg/hr)                     | 1300      | 900       | 900       | 900       | 1700      |
|            | 連続遠心分離時の背圧(MPa)                       | 1.5       | 0.08      | 0.08      | 0.08      | 2.0       |
| ラテックス      | 重量平均分子量                               | 1,600,000 | 1,600,000 | 1,600,000 | 1,600,000 | 1,600,000 |
|            | 体積平均粒子径( $\mu\text{m}$ )              | 1.2       | 1.2       | 1.2       | 1.0       | 0.8       |
|            | 電導度(mS/cm)                            | 1.2       | 0.6       | 0.7       | 0.6       | 4.4       |
|            | シクロヘキサン含有量(重量ppm)                     | 50        | 50        | 50        | 50        | 1000      |
|            | 合成ポリイソプレン100部に対する界面活性剤残留量(部)          | 3         | 1.4       | 1.7       | 1.2       | 10.1      |
|            | pH                                    | 10        | 10        | 10        | 10        | 10        |
|            | 表面張力(mN/m)                            | 32        | 32        | 33        | 32        | 30        |
|            | 粘度(mPa·s)                             | 100       | 65        | 95        | 48        | 1200      |
|            | 泡立ち試験(秒)                              | 120       | 330       | 210       | 180       | 20        |
|            | 固形分濃度(重量%)                            | 57        | 56        | 56        | 56        | 56        |
| ディップ組成物    | 合成ポリイソプレンの配合量(部)                      | 100       | 100       | 100       | 100       | 100       |
|            | ジブチルジチオカルバミン酸ナトリウムの配合量(部)             | 0.4       | 0.4       | 0.4       | 0.4       | 0.4       |
|            | 分散剤(「Scripset550」(ナトリウム塩にしたもの)の配合量(部) | 0.6       | 0.6       | 0.6       | 0.6       | 0.6       |
|            | 酸化亜鉛の配合量(部)                           | 1.5       | 1.5       | 1.5       | 1.5       | 1.5       |
|            | 硫黄の配合量(部)                             | 1.5       | 1.5       | 1.5       | 1.5       | 1.5       |
|            | 老化防止剤(「Wingstay LJ」)の配合量(部)           | 2         | 2         | 2         | 2         | 2         |
|            | ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛の配合量(部)                | 0.35      | 0.35      | 0.35      | 0.35      | 0.35      |
|            | メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩の配合量(部)               | 0.3       | 0.3       | 0.3       | 0.3       | 0.3       |
|            | ディップ成形用組成物のpH                         | 10.5      | 10.5      | 10.5      | 10.5      | 10.5      |
| ディップ成形体    | 300%引張応力(MPa)                         | 1.7       | 1.7       | 1.6       | 1.7       | 0.8       |
|            | 引張強度(MPa)                             | 19.0      | 26.0      | 24.0      | 28.0      | 6.0       |
|            | 伸び(%)                                 | 900       | 900       | 800       | 900       | 500       |

表 1

[0104] 実施例 1 ～ 4 の連続遠心分離によって得られた合成ポリイソプレブラテックスは、いずれも凝集物が観察されず、ろ過等の凝集物の除去工程が不要であり、操作性に優れるものであり、しかも、泡立ちも有効に抑制されたものであった。加えて、これら実施例 1 ～ 4 で得られた合成ポリイソプレラテックスを用いて得られたディップ成形体は、いずれも 300%引張応力、引張強度および伸びに優れるものであった。

一方、シクロヘキサン含有量が 1000 重量 ppm と多いために本発明の要件を満たさない比較例 1 においては、得られるディップ成形体の引張応力

、引張強度、および、伸びが劣っていた。

### 産業上の利用可能性

[0105] 本発明のディップ成形用組成物をディップ成形してなる成形体は、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；手術用、診察用、家庭用、農業用、漁業用および工業用の手袋；指サックなどに好適である。

## 請求の範囲

- [請求項1] 重量平均分子量が10,000～5,000,000、体積平均粒子径が0.5～10 $\mu$ mであり、かつ、脂環族炭化水素溶媒および芳香族炭化水素溶媒の合計含有量が500重量ppm以下である、合成ポリイソプレンおよび／またはスチレンーイソプレンスチレンブロック共重合体のラテックス。
- [請求項2] 前記ラテックス中における、界面活性剤の残留量が、前記合成ポリイソプレンおよびスチレンーイソプレンスチレンブロック共重合体の合計100重量部に対して、2.5重量部以下である請求項1に記載のラテックス。
- [請求項3] 合成ポリイソプレンのラテックスである請求項1または2に記載のラテックス。
- [請求項4] 有機溶媒中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、脂肪酸のナトリウム塩またはカリウム塩と、アルキルベンゼンスルホン酸塩の存在下に、水中で乳化重合し、有機溶媒を除去して得られたものである請求項3に記載のラテックス。
- [請求項5] 前記有機溶媒が、脂環族炭化水素溶媒および／または芳香族炭化水素溶媒である請求項4に記載のラテックス。
- [請求項6] 前記脂環族炭化水素溶媒がシクロヘキサンであり、前記芳香族炭化水素溶媒がトルエンである請求項5に記載のラテックス。
- [請求項7] 前記脂肪酸のナトリウム塩またはカリウム塩がロジン酸ナトリウムであり、前記アルキルベンゼンスルホン酸塩がドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムである請求項4～6のいずれかに記載のラテックス。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれかに記載のラテックスと、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9] 酸化亜鉛をさらに含有してなる請求項8に記載のディップ成形用組成物。

[請求項10]       請求項8または9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。