(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5934794号
(P5934794)

(45)発行日　平成28年6月15日(2016.6.15)　(24)登録日　平成28年5月13日(2016.5.13)

(51)Int.Cl.		F I		
C08L 53/02	(2006.01)	C08L	53/02	
C08K 3/06	(2006.01)	C08K	3/06	
C08K 5/36	(2006.01)	C08K	5/36	
C08F 297/04	(2006.01)	C08F	297/04	
C08J 5/18	(2006.01)	C08J	5/18	CER

請求項の数 12　(全 13 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2014-525141 (P2014-525141)
(86)(22)出願日　平成24年8月9日 (2012.8.9)
(65)公表番号　特表2014-524490 (P2014-524490A)
(43)公表日　平成26年9月22日 (2014.9.22)
(86)国際出願番号　PCT/US2012/050142
(87)国際公開番号　WO2013/025440
(87)国際公開日　平成25年2月21日 (2013.2.21)
審査請求日　平成26年4月4日 (2014.4.4)
(31)優先権主張番号　2007262
(32)優先日　平成23年8月12日 (2011.8.12)
(33)優先権主張国　オランダ(NL)

前置審査

(73)特許権者　510145211
クレイトン・ポリマーズ・ユー・エス・エル・エル・シー
アメリカ合衆国、テキサス・７７０８４、ヒューストン、パーク・ロウ・１６４００
(74)代理人　110001173
特許業務法人川口國際特許事務所
(72)発明者　デ・ヨング，ワウター
オランダ国、エン・エル－１３２６・ハー・エス・アルメール、ダ・ヘール・アールベッセンストラート・２７

審査官　渡辺　陽子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】水とスチレン系ブロックコポリマーを含むラテックスおよび該ラテックスからの物品の作製方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

水およびスチレン系ブロックコポリマー並びに加硫剤を含むラテックスであって、スチレン系ブロックコポリマーが２個以上のポリ（ビニル芳香族）ブロックおよび少なくとも１個の重合共役ジエンブロックを含むものであり、スチレン系ブロックコポリマーが１７０，０００から２２０，０００の重量平均分子量を有するものであり、ポリ（ビニル芳香族）ブロックが９，０００から１４，０００までの範囲の重量平均分子量を有するものであり、およびスチレン系ブロックコポリマー中のポリ（ビニル芳香族）ブロックの含有量がスチレン系ブロックコポリマー全体に対して９から１４％ｗｔまでの範囲であり、前記加硫剤がイオウ化合物および場合により１種類以上の促進剤を含み、該イオウ化合物の量が、水およびスチレン系ブロックコポリマーを合わせたもの１００重量部に対して０．２から４重量部の範囲である、ラテックス。

【請求項２】

１種類以上の促進剤が使用され、スルフェンアミド化合物、チアゾール化合物、チウラム化合物、ジチオカルバメート、キサンテートおよびグアニジンからなる群より選択される、請求項１に記載のラテックス。

【請求項３】

イオウ化合物が、イオウ、チウラムスルフィド、ジチオジモルホリン、カプロラクタムジスルフィド、ジアルキルチオホスホリルジスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンポリスルフィド、およびこの混合物からなる群より選択されたものである、請求項１に記載

のラテックス。
【請求項４】
スチレン系ブロックコポリマーが一般式Ａ－Ｂ－Ａのものであり、式中、各ブロックＡは、独立してポリ（ビニル芳香族）ブロックであり、およびブロックＢは重合共役ジエンブロックであり、各ブロックは独立して、ホモポリマーブロックまたはコポリマーブロックであり、および場合によりブロックＢは一部水素化されている、請求項１に記載のラテックス。
【請求項５】
各ポリ（ビニル芳香族）ブロックが独立してポリスチレンブロックであり、含まれる共重合性モノマーがポリ（ビニル芳香族）ブロックの重量に対して５ｗｔ％未満である、請求項１に記載のラテックス。
【請求項６】
各重合共役ジエンブロックがポリイソプレンブロックであり、含まれる共重合性モノマーがブロック重合共役ジエンの重量に対して５ｗｔ％未満である、請求項１に記載のラテックス。
【請求項７】
スチレン系ブロックコポリマーが、スチレン系ブロックコポリマーの重量に対して９から１４ｗｔ％のポリ（ビニル芳香族）含有量を有するものである、および／または
スチレン系ブロックコポリマーが１７０，０００から２２０，０００の重量平均分子量を有するものである、および／または
スチレン系ブロックコポリマーの各ポリ（ビニル芳香族）ブロックが９，０００から１４，０００の重量平均分子量を有するものである、
請求項１に記載のラテックス。
【請求項８】
スチレン系ブロックコポリマーが、
（ｉ）ビニル芳香族モノマー、または少なくとも９５ｗｔ％のビニル芳香族モノマーおよび最大で５ｗｔ％の共重合性モノマーで構成された混合物（ａ）（重量は混合物（ａ）に対するもの）、
（ｉｉ）共役ジエン、または少なくとも９５ｗｔ％の共役ジエンおよび最大で５ｗｔ％の共重合性モノマーで構成された混合物（ｂ）（重量は混合物（ｂ）に対するもの）、並びに
（ｉｉｉ）ビニル芳香族モノマー、または少なくとも９５ｗｔ％のビニル芳香族モノマーおよび最大で５ｗｔ％の共重合性モノマーで構成された混合物（ｃ）（重量は混合物（ｃ）に対するもの）
の逐次重合によって調製されるものである、請求項１に記載のラテックス。
【請求項９】
ラテックスが、水およびスチレン系ブロックコポリマーを合わせたものの重量に対して２０から８０重量％、好ましくは３０から７０重量％のスチレン系ブロックコポリマーを含むものである、請求項１に記載のラテックス。
【請求項１０】
表面をラテックスで被覆し、被膜を得ることを含む、請求項１に記載のラテックスからの物品の作製方法。
【請求項１１】
２個以上のポリ（ビニル芳香族）ブロックおよび少なくとも１個の重合共役ジエンブロックを含むスチレン系ブロックコポリマーであって、スチレン系ブロックコポリマーが１７０，０００から２２０，０００の重量平均分子量を有するものであり、および該ポリ（ビニル芳香族）ブロックが９，０００から１４，０００までの範囲の重量平均分子量を有するものであり、およびスチレン系ブロックコポリマー中のポリ（ビニル芳香族）ブロックの含有量がスチレン系ブロックコポリマー全体に対して９から１４％ｗｔの範囲である、スチレン系ブロックコポリマー。

【請求項１２】
請求項１に記載のラテックスから作製され、好ましくは手袋、カテーテルまたはコンドームの形態である物品。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、水とスチレン系ブロックコポリマーを含むラテックスおよび該ラテックスからの物品の作製方法に関する。特に、本発明は、特定のスチレン系ブロックコポリマーを含むラテックスからの物品の作製方法であって、表面が該ラテックスで被覆して被膜を得、これにより改善された引張強度と向上した快適性を併せ持つ薄い物品が得られ得る方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
天然ゴムラテックス濃縮物は、ゴム浸漬成形物品、接着剤、ゴム糸、気泡ゴムなどの製造に使用されている。天然ゴムラテックスは、特に、浸漬成形物品、例えば：家庭用手袋、検査用手袋、産業用手袋、手術用手袋、カテーテル、哺乳瓶の乳首およびおしゃぶり、ブリーザバッグ、チューブ、風船ならびにコンドームの製造に使用される。このような物品を浸漬成形によって作製する場合、これは、表面または鋳型をラテックス中に浸漬させ、これにより該表面上または鋳型上にゴム被覆を得ることを意味する。
【０００３】
イソプレンゴムをベースとした合成ラテックスは、天然ゴムに見られる種々のアレルゲンの欠点をもたないため、非常に簡便な天然ゴムの代替品である。他方で、高品質のイソプレンゴムおよびこのラテックスの調製は容易でない。従って、依然として、調製が比較的容易であり、アレルゲンがなく、浸漬成形物品ならびに手袋、カテーテルおよびコンドームの作製に使用され得、特に、特性のバランスが改善された合成ラテックスを見出すことは重要である。
【０００４】
例えば、ＵＳ３３６０５９９により、Ａ－Ｂ－Ａ型ブロックコポリマーのラテックスのアニーリングによって作製される高い引張強度の被膜の作製が知られている。このブロックコポリマーにおいて、Ａは、例えば、低級オレフィンまたはモノビニルアレーンの非エラストマー系ポリマーブロックを表し、Ｂは、例えば、共役ジエンのエラストマー系ポリマーブロックである。この参考文献によるブロックコポリマーは、「自己硬化性」と称される特性を示す。これは、該ブロックコポリマーが、含硫化合物などの通常の加硫剤を用いて硬化させたエラストマーに通常見られる特性を示すことを意味する。かかるポリマー中に加硫剤が存在しないことは、多くの目的で、例えば、成型品、被膜、被覆もしくは含浸型物品の形成、またはラテックス、塗料もしくは接着剤の作製に非常に有用である。
【０００５】
さらに以前のＵＳ３２３８１７３により、Ａ－Ｂ－Ａ型の合成ゴムは自己加硫性ゴムであることが知られていた。かかるゴムを含有するラテックスは、例えば、浸漬成形商品の作製に有用であることがわかった。
【０００６】
上記の２つの参考文献により、浸漬成形物品の作製では、Ａ－Ｂ－Ａ型ブロックコポリマーが、典型的には、加硫パッケージなしで使用されることが明白に示される。
【０００７】
さらに、合成ゴム製の物品は充分に高い強度を有することが重要である。例えば、ＷＯ２００７／０１７３６８には、例えば、手袋の分野における難題の１つが高い引張強度を有する薄いエラストマー系物品の作製であることが記載されている。ＷＯ２００７／０１７３６８に示された解決策は、イソプレンゴムから満足のいく引張強度を有する浸漬成形物品が確実に得られ得る特定の加硫パッケージの使用であった。この参考文献で使用された合成ゴムは、Ａ－Ｂ－Ａ型の自己硬化型ポリマーでない。

【０００８】
これは、天然ゴムおよび合成ゴムのラテックスから浸漬成形した未老化の手術用手袋の要件がＡＳＴＭ　Ｄ３５７７に指定されているため、大きな改善であった。機械的要件は、引張強度、極限伸びおよび５００％伸長時応力（５００％時の弾性率とも称される。）（ＡＳＴＭ　Ｄ４１２に従って測定）。これらの要件を以下の表１に示す。
【０００９】
【表１】

表1:手術用手袋の要件

型	引張強度 最低値	極限伸びの最低値	500%伸長時の応力 最大値
I(天然ｺﾞﾑ)	24MPa	750%	5.5MPa
II(合成ｺﾞﾑ)	17MPa	650%	7.0MPa

【００１０】
ビニル芳香族モノマーと共役ジエンのブロックコポリマーの水性分散体で作製される高強度の被膜は、ＵＳ５５６３２０４により知られている。これには、式Ａ－Ｂ－Ｘｍ－（Ｂ－Ａ）ｎ（式中、各Ａポリマーブロックは本質的にモノビニリデン芳香族モノマー（スチレンなど）からなり、各Ｂブロックは共役ジエン（イソプレンなど）からなる。）の１種類以上のブロックコポリマーを含む水性分散体が記載されている。ブロックＡは８，０００から１５，０００の重量平均分子量を有し、各ブロックＢは３０，０００から２００，０００の重量平均分子量を有し、該ブロックコポリマー中の平均Ａブロック含有量は５から２５％ｗｔであり得る。このような分散体では、自立型で密着性のエラストマー系固体被膜が形成され得、これは、８０℃で３０分間の乾燥およびアニーリング後、約１１．０ＭＰａ以上の引張強度を示す。このような分散体は、手術用手袋、コンドーム、カテーテル、風船および他の薄いエラストマー系物品の製造における使用に適していると記載されている。
【００１１】
しかしながら、高強度が唯一の課題ではない。手袋、コンドームおよびカテーテルの製造において重要な別の要素は快適性である。ユーザーに不快感がもたらされる場合、引張強度を上げるだけでは充分でない。本発明の根底にある課題は、少なくとも快適性を維持しながら強度を上げることである。
【００１２】
ＡＳＴＭ　Ｄ３５７７による手術用手袋の要件において、５００％伸長時応力を用いて剛性と柔軟性が示される。しかしながら、実際に手袋を使用時、低伸長率では、このような快適性に関する特性はほとんど予測され得ない。柔軟性および軟性度を示すためのずっとより良好なパラメータは、非常に低い値の伸長時の応力の測定値、例えば、ゼロパーセント伸長時の弾性率であるヤング率である。別の要素は被膜の厚さであり、これも使用時の快適性の感覚に影響を及ぼす。明らかに、被膜厚は、ラテックス中のゴムの濃度または適用方法、例えば、物品を浸漬させる回数および／または各浸漬時間によって影響され得る。明らかに、工業的方法が適用される場合、より薄い被膜が、該方法に対して不必要な修正なく作製され得ると好都合であり得る。ここに、ブロックコポリマーのラテックスからの浸漬成形商品の作製における５０年間の慣用法に反して、ビニル芳香族モノマーと共役ジエンの特定のブロックコポリマーのラテックスを加硫に供した場合、改善された引張強度を有し、さらには良好なまたはさらに向上した快適性に関する特性を有する物品が得られることがわかった。かかるラテックスから、より薄い被膜が得られると考えられる。
【先行技術文献】
【特許文献】
【００１３】
【特許文献１】米国特許第３３６０５９９号明細書
【特許文献２】米国特許第３２３８１７３号明細書

【特許文献３】国際公開第２００７／０１７３６８号
【特許文献４】米国特許第５５６３２０４号明細書
【発明の概要】
【課題を解決するための手段】
【００１４】
従って、本発明は、水、スチレン系ブロックコポリマーおよび加硫剤を含むラテックスであって、該スチレン系ブロックコポリマーが２個以上のポリ（ビニル芳香族）ブロックと少なくとも１個の重合共役ジエンブロックを含むものであり、該スチレン系ブロックコポリマーが１５０，０００から２５０，０００の重量平均分子量を有するものであり、該ポリ（ビニル芳香族）ブロックが９，０００から１５，０００までの範囲の重量平均分子量を有するものであり、該スチレン系ブロックコポリマー中のポリ（ビニル芳香族）ブロックの含有量が、スチレン系ブロックコポリマー全体に対して８から１５％ｗｔまでの範囲であるラテックスを提供する。
【００１５】
さらに、本発明は、表面を該ラテックスで被覆し、被膜を得ることを含む、かかるラテックスからの物品の作製方法を提供する。好適には、かくして得られる被膜を加硫させる。
【発明を実施するための形態】
【００１６】
天然ゴムおよびポリイソプレンの加硫は、どちらも硬化が必要とされ、当該技術分野でよく知られている。本発明による加硫は、天然および合成のポリジエンゴムの加硫と共通の成分および条件を用いて行なわれ得る。従って、Ｂブロックのゴム鎖内の不飽和結合間の架橋の作出にはイオウ化合物が使用され得る。例えばＷＯ２００７／０１７３６８で知られているように、促進剤として一般的に知られている１種類以上の他の添加剤を使用することも可能である。従って、本発明の方法では、イオウ化合物および場合により１種類以上の促進剤を使用することが好ましい。イオウ化合物は、任意の適切なイオウ供与化合物であり得、好適には、イオウ、チウラムスルフィド、例えば、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、テトラベンジルチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムヘキサスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド、ジチオジモルホリン、カプロラクタムジスルフィド、ジアルキルチオホスホリルジスルフィドおよびこの混合物からなる群より選択される。簡便という理由で、イオウが好都合に使用される。好適な加硫条件としては、約４０から約２００℃の温度に１から６０分間の範囲の期間の曝露が挙げられる。
【００１７】
加硫時間を短くする、または加硫速度を増大させる目的で、加硫過程に促進剤を含めることは非常に適切である。加硫工程に使用される促進剤は、手袋およびコンドームなどをイソプレンゴムラテックスから作製するために典型的に使用される慣用的な促進剤である。このような硬化剤は、手術用手袋における使用、食品との接触およびコンドームにおける使用などのための厳しい要件を既に満たしたものである。このような促進剤は、好適には、スルフェンアミド化合物、チアゾール化合物、チウラム化合物、ジチオカルバメート、キサンテートおよびグアニジンからなる群より選択される。このような化合物の例としては、Ｎ－シクロヘキシル－２－ベンゾチアジルスルフェンアミド、ｎ－ブチルアルデヒドとアニリンの縮合生成物、亜鉛－２－メルカプトベンゾチアゾール、ジイソプロピルキサントゲンポリスルフィド、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛およびジ－イソノニルジチオカルバミン酸亜鉛が挙げられる。さらなる適切な促進剤は、ジフェニルグアニジンである（ＷＯ２００７／０１７３６８に開示）。
【００１８】
また、他の添加剤を反応混合物に添加してもよい。かかる添加剤としては、酸化防止剤、例えば、ヒンダードフェノール系化合物、例えば、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（Ｗｉｎｇｓｔａｙ　Ｌとして入手可能）、ブチル化フェノー

ルおよびオクチル化フェノール、充填剤、活性化剤、例えば、アルカリ土類金属酸化物または酸化亜鉛、分散安定剤、例えば、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のカゼイン酸塩、ラウリル硫酸ナトリウムおよびソルビタン脂肪酸エステルならびに界面活性剤または界面活性剤の組合せが挙げられる。

【００１９】

イオウ化合物の量は種々であり得る。典型的には、イオウ化合物の重量基準の量は、水とスチレン系ブロックコポリマーを合わせたもの１００重量部に対して０．２から４重量部（「ｐｈｒ」）である。促進剤の重量基準の量は、好適には、水とスチレン系ブロックコポリマーを合わせたもの１００部に対して０．１から１．０部までで異なり得る。驚くべきことに、本発明の方法は、比較的少ない量のイオウ化合物で効率的に行なうことができる。従って、加硫におけるイオウの量は、好都合には０．２から１ｐｈｒの範囲である。イオウおよび促進剤の量が少ないことは、量が少ないほど有意なアレルギー反応が見られる尤度が低くなるため、好都合であることは明白である。

【００２０】

加硫は、一般的には、イオウ化合物を含むラテックスを加熱に供することにより行なわれ得る。これにより、イオウをスチレン系ブロックコポリマーのポリマー鎖内の不飽和と反応させ、これにより架橋を作出する。また、ラテックスおよびイオウ化合物および場合により他の添加剤を含む組成物を、加熱した表面上に存在させ、加硫反応を行なわせることも簡便である。

【００２１】

スチレン系ブロックコポリマーは既知であり、例えば、Ｋｒａｔｏｎ　Ｐｏｌｙｍｅｒｓ　ＬＬＣおよび他の会社から市販されている。本発明では、１種類のスチレン系ブロックコポリマーを使用してもよく、スチレン系ブロックコポリマーの組合せを使用してもよい。本発明の方法において、スチレン系ブロックコポリマーは、好ましくは一般式Ａ－Ｂ－Ａのものであり、式中、各ブロックＡは、独立してポリ（ビニル芳香族）ブロックであり、および、ブロックＢは重合共役ジエンブロックであり、各ブロック独立して、ホモポリマーブロックであってもコポリマーブロックであってもよく、ブロックＢは一部水素化されていてもよい。好適には、ブロックＢは水素化されていない；これは、好適には、最初に少なくとも９０％の不飽和を含むものである。

【００２２】

好ましくは、各ポリ（ビニル芳香族）ブロックは独立して、主に、重合されたビニル芳香族モノマーで構成されたブロックである。ポリ（ビニル芳香族）ブロックに共重合性モノマーが含まれていてもよいが、好ましくはポリ（ビニル芳香族）ブロックの重量に対して５重量％未満の量である。ポリ（ビニル芳香族）ブロックには、例えば、５ｗｔ％未満の共役ジエン、例えば、ブタジエンまたはイソプレンが含まれたものであり得る。ビニル芳香族モノマーは好ましくはスチレンである。従って、各ポリ（ビニル芳香族）ブロックは、独立して好ましくはポリスチレンブロックであり、含まれる共重合性モノマーがポリ（ビニル芳香族）ブロックの重量に対して５ｗｔ％未満である。

【００２３】

好ましくは、各ポリジエンブロックＢは、主に重合共役ジエンで構成されたブロックである。これには、カップリング剤の残留物が含有されていることがあり得る。ポリジエンブロックは、一部が、例えば最初の不飽和の８０％までが水素化されていてもよい。該ブロックは、共重合された共役ジエンの混合物を含むものであってもよい。また、該ブロックに共役ジエン以外の共重合された共重合性モノマーが含有されていてもよいが、好ましくは該ブロックの重量に対して５重量％未満の量である。ポリジエンブロックＢは、例えば、５ｗｔ％までのビニル芳香族モノマー、例えばスチレンが含まれたものであり得る。好ましくは、共役ジエンブロックの調製に使用される共役ジエンは、ブタジエンまたはイソプレンまたはブタジエンとイソプレンの混合物、より好ましくはイソプレンである。従って、各重合共役ジエンブロックは、好ましくはポリイソプレンブロックであり、含まれる共重合性モノマーが重合共役ジエンブロックの重量に対して５ｗｔ％未満である。

【００２４】
スチレン系ブロックコポリマーは、当該技術分野で知られた任意の様式で調製され得る。考えられ得る調製方法の１つは、ポリ（ビニル芳香族）ブロックＡの作製およびこのブロックに対する重合共役ジエンＢブロックの付加を含むものである。得られたジブロックＡ－Ｂは、続いて、二官能性カップリング剤の使用によりトリブロックにカップリングされ得るか、または多官能性カップリング剤、例えば、ポリ（ジビニルベンゼン）コアもしくはケイ素化合物（$SiCl_4$など）の使用により星型形状のブロックコポリマーにカップリングされ得る。別の調製方法は、まずブロックＡを重合させ、続いて、得られたブロックＡにブロックＢを重合させ、次いで再度ブロックＡを重合させることなどによる逐次重合を含むものである。
【００２５】
発明の説明
本発明の方法において、好ましいスチレン系ブロックコポリマーは一般式Ａ－Ｂ－Ａを有するものであり、式中、各Ａはポリスチレンブロックを表し、Ｂはポリイソプレンブロックを表す。より好ましくは、スチレン系ブロックコポリマーは逐次ＳＩＳブロックコポリマーであり、ここで、Ｓはポリスチレンブロックを表し、Ｉはポリイソプレンブロックを表す。逐次ブロックコポリマーは、ブロックＡ、Ｂ、次いでＡを含むブロックコポリマーを逐次調製することにより作製され、従って、ブロックＡ、１／２Ｂを含むジブロックコポリマーを逐次調製し、次いで該ジブロックコポリマーをカップリングさせることにより作製されるカップリングされたブロックコポリマーとは異なる。
【００２６】
スチレン系ブロックコポリマーは、スチレン系ブロック（ｃｌｏｃｋ）コポリマーの重量に対して８から１５ｗｔ％、好ましくは９から１４ｗｔ％のポリ（ビニル芳香族）含有量を有するものである。さらに、スチレン系ブロックコポリマーは、１５０，０００から２５０，０００、好ましくは１７０，０００から２２０，０００の重量平均分子量（ＧＰＣによって測定）を有するものである。スチレン系ブロックコポリマーの各ポリ（ビニル芳香族）ブロックは、８，０００から１５，０００、好ましくは９，０００から１４，０００の重量平均分子量を有するものである。
【００２７】
スチレン系ブロックコポリマーは、当該技術分野で知られ方法によって、有機リチウム化合物を開始剤として使用し、モノマーであるスチレン、イソプレンおよびスチレンのそれぞれの溶媒中での逐次重合により調製され得る。Ａ－Ｂ－Ａブロックコポリマーは、例えばＵＳ３２６５７６５に記載されている。逐次重合は、例えばＴｈｅｒｍｏｐｌａｓｔｉｃ Ｅｌａｓｔｏｍｅｒｓの第３章，Ａ ｃｏｍｐｒｅｈｅｎｓｉｖｅ ｒｅｖｉｅｗ（Ｎ．Ｒ．Ｌｅｇｇｅ，Ｇ．ＨｏｌｄｅｎおよびＨ．Ｅ．Ｓｃｈｒｏｅｄｅｒ編）（ＩＳＢＮ ３－４４６－１４８２７－２ Ｃａｒｌ Ｈａｎｓｅｒ Ｖｅｒｌａｇ，Ｍｕｎｉｃｈ，Ｖｉｅｎｎａ，Ｎｅｗ Ｙｏｒｋ １９８７）に記載されている。
【００２８】
好適には、本発明による方法に使用されるスチレン系ブロックコポリマーは、
（ｉ）ビニル芳香族モノマー、または少なくとも９５ｗｔ％のビニル芳香族モノマーおよび、最大で５ｗｔ％の共重合性モノマーで構成された混合物（ａ）（重量は混合物（ａ）に対するもの）、
（ｉｉ）共役ジエン、または少なくとも９５ｗｔ％の共役ジエンおよび最大で５ｗｔ％（混合物（ｂ）に対して）の共重合性モノマーで構成された混合物（ｂ）、並びに
（ｉｉｉ）ビニル芳香族モノマー、または少なくとも９５ｗｔ％のビニル芳香族モノマーおよび最大で５ｗｔ％（混合物（ｃ）に対して）の共重合性モノマーで構成された混合物（ｃ）
の逐次重合によって調製されるものである。
【００２９】
合成ラテックスの調製には、アニオン性、カチオン性もしくは非イオン性の界面活性剤

またはこの組合せが使用され得る。界面活性剤は、スチレン系ブロックコポリマー（またはブロックコポリマーの組合せを使用する場合は複数種のコポリマー）が乳化するのに充分な量で存在させる。合成ラテックスを作製するためには、通常、有機溶媒中の溶液の形態にするスチレン系ブロックコポリマー（セメントとも称される。）を水中に、適切な界面活性剤または界面活性剤の組合せを用いて分散させ、該有機溶媒を除去する。適切な手順は、例えばＵＳ３２３８１７３に開示されている。

【００３０】

薄肉ゴム物品の作製には、好ましくは２０から８０％、より好ましくは３０から７０重量％の固形分を有する合成ラテックスが使用される。最も好ましくは、合成ラテックスは３５から６５重量％の固形分を有するものである。

【００３１】

ラテックスから薄肉ゴム物品、例えば被膜を作製するためには、適切な表面をラテックスで被覆し、この後、水分を蒸発によって除去する。第２の層またはさらなる層を同じ様式で設け、より厚い被膜を得てもよい。前述の手順によって得られた被膜を、所望により任意の適切な手法によって乾燥および加硫させる。加熱が典型的に使用され、乾燥および加硫のための好ましい温度は２５から１３０℃までで異なる。

【００３２】

浸漬成形物品を作製するためには、同様の方法が使用され、この場合、鋳型をラテックス中に浸漬させる。薄肉物品の作製方法の好ましい実施形態では、鋳型をラテックス中に浸漬させる。次いで、浸漬被覆された鋳型をラテックス中から取り出し、乾燥させる。鋳型を同じラテックス中で１回より多く浸漬被覆してもよい。択一的な方法では、鋳型を第１ラテックス中で浸漬被覆した後、（風乾）乾燥させ、第２ラテックス中で浸漬被覆する、などである。この様式で風船およびコンドームが作製され得る。異なる実施形態では、鋳型が凝固剤の分散体中に浸漬され得、鋳型の表面上の凝固剤が乾燥され得、続いて、この鋳型をゴムラテックス中に浸漬させる。後者の様式は、特に、手袋の製造に使用される。

【００３３】

上記に記載した加硫剤およびあってもよい他の添加剤に加えて、ラテックスに種々の他の添加剤、例えば、油、共溶媒、ワックス、着色料、粘着付与剤、充填剤、離型剤、ブロッキング防止剤および他の慣用的な添加剤を含めてもよい。

【００３４】

上記のように、本発明はまた、水、およびスチレン系ブロックコポリマー並びに加硫剤を含むラテックスであって、スチレン系ブロックコポリマーが２個以上のポリ（ビニル芳香族）ブロックおよび少なくとも１個の重合共役ジエンブロックを含むものであり、スチレン系ブロックコポリマーが１５０，０００から２５０，０００の重量平均分子量を有するものであり、ポリ（ビニル芳香族）ブロックが９，０００から１５，０００までの範囲の重量平均分子量を有するものであり、およびスチレン系ブロックコポリマー中のポリ（ビニル芳香族）ブロックの含有量がスチレン系ブロックコポリマー全体に対して８から１５％ｗｔまでの範囲であるラテックスも提供する。

【００３５】

上記のように、加硫剤は、好ましくはイオウ化合物および場合により促進剤を含むものである。イオウ化合物は、好適には上記の化合物から選択され得る。同じことが、促進剤およびラテックス中の成分の量にも適用される。

【００３６】

本発明のさらなる態様は、２個以上のポリ（ビニル芳香族）ブロックと少なくとも１個の重合共役ジエンブロックを含むスチレン系ブロックコポリマーであって、該スチレン系ブロックコポリマーが１５０，０００から２５０，０００の重量平均分子量を有するものであり、該ポリ（ビニル芳香族）ブロックが９，０００から１５，０００までの範囲の重量平均分子量を有するものであり、該スチレン系ブロックコポリマー中のポリ（ビニル芳香族）ブロックの含有量がスチレン系ブロックコポリマー全体に対して８から１５％ｗｔ

までの範囲であるスチレン系ブロックコポリマーに関する。

【００３７】

また、本発明により、具体的には、上記のラテックスから物品を作製するための該方法によって得られた物品が提供される。かかる物品は、好適には、手袋、カテーテルまたはコンドームである。従って、本発明はまた、手袋、カテーテルまたはコンドームなどの任意の物品の使用を提供する。

【実施例】

【００３８】

本発明のさらなる特徴および利点を以下の実施例に記載する。

【００３９】

試験方法：

分子量は、ＧＰＣ（ゲル浸透クロマトグラフィー）により、単分散ポリスチレン標準に基づいた較正曲線を用いて、例えばＡＳＴＭ　３５３６に従って行なわれるようにして測定した。このようにして較正したＧＰＣを用いて測定されるポリマーの分子量はスチレン換算分子量である。スチレン換算分子量は、ポリマーのスチレン含有量とジエンセグメントのビニル含有量がわかっている場合、真の分子量に変換され得る。使用される検出器は、好ましくは、コンビネーション型紫外線／屈折率検出器である。

【００４０】

物性の試験は、ＡＳＴＭ　Ｄ４１２（９２），ダイＣを用いて行なった。試験はすべて、Ｉｎｓｔｒｏｎ　４４６５引張試験機で実施した。本実験で得られた非常に軟質で柔軟性の物質のヤング率（０％伸長時）は測定が非常に困難であると思われたため、低伸長（５から１５％）時の合成ラテックスの弾性率を測定し、結果を「１０％ヤング率」と称した。実施例１の値は、被膜において７日間測定した平均値を表す。

【００４１】

［実施例１］

一連のラテックスを、イソプレンゴム、ポリスチレン－ポリイソプレンゴムおよびポリスチレン－ポリイソプレン－ポリスチレンブロックコポリマーにより形成した。試験片は、まずステンレス鋼板を凝固剤溶液に浸漬させ、乾燥後、ポリマーラテックス中に浸漬させることにより作製した。目的は、該板上に沈降させながらラテックスの均一な層を形成することであった。ラテックスが付着した形態物を、次いで室温で風乾させて薄いエラストマー層から水分を蒸発させ、乾燥被膜を得た。次いで、被膜を炉内で１１０－１３０℃にて１５分間加硫させた。

【００４２】

本実験では、２種類の異なる加硫パッケージを使用し、この組成を以下の表２に示す。

【００４３】

【表２】

表 2. 加硫ﾊﾟｯｹｰｼﾞ；量の単位は水とｺﾞﾑ 100 部に対する部

化合物	ﾊﾟｯｹｰｼﾞ A	ﾊﾟｯｹｰｼﾞ B
ｲｵｳ	0.63	1.25
ｶｾﾞｲﾝ酸ﾅﾄﾘｳﾑ	0.75	0.75
ｼﾞｴﾁﾙｼﾞﾁｵｶﾙﾊﾞﾐﾝ酸亜鉛	0.5	0.5
ｼﾞﾌｪﾆﾙｸﾞｱﾆｼﾞﾝ	0.5	1.0
Wingstay L	2.0	2.0

【００４４】

（ａ）比較試験片をＣａｒｉｆｌｅｘ（登録商標）ＩＲ　４０１ポリイソプレンラテックスを用いて作製した。このＩＲ　４０１は、２，５００，０００の重量平均分子量を有し、シス含有量が高いイソプレンゴムである。これは、ＷＯ２００７／０７３６８における好ましいポリイソプレン（ｐｏｌｙｓｉｏｐｒｅｎｅ）ゴムである。加硫パッケージＢを含むこの合成ラテックスでは、２１．３ＭＰａの引張強度、３５．４Ｎ／ｍｍの引裂強度

および０．１８ＭＰａの「１０％ヤング率」を得ることが可能であった。
【００４５】
（ｂ）実施例１（ａ）の実験を、加硫パッケージＡをラテックスに含めるという違いだけを伴って繰り返した。１７．６ＭＰａの引張強度および０．１７ＭＰａの「１０％ヤング率」が得られた。
【００４６】
（ｃ）実施例１（ａ）の実験を、５００，０００の重量平均分子量を有するポリイソプレンゴムを使用するという違いを伴って繰り返すと、引張強度は１５．４ＭＰａまで劇的に低下し、０．１４ＭＰａの「１０％ヤング率」が得られた。
【００４７】
（ｄ）ポリイソプレンブロックと単一のスチレンブロック（ポリスチレン含有量は２．５％）を含むブロックコポリマーを使用すると、軽微な改善が見られる。（ｃ）を、分子量４７０，０００のポリイソプレンブロックと分子量１２，０００のポリスチレンブロックを有する高シスの２ブロックゴムで繰り返すと、引張強度は１７．４ＭＰａであり、「１０％ヤング率」は０．１７ＭＰａであることがわかった。
【００４８】
（ｅ）比較試験片をＫｒａｔｏｎ（登録商標）Ｄ１１６０を用いて作製した。Ｄ１１６０は１１７，０００の分子量を有するＳＩＳ型ブロックコポリマーであり、各ポリスチレンブロックの分子量は１１，０００である。ポリスチレン含有量は１９ｗｔ％である。加硫パッケージＢを適用した。この合成ラテックスでは、２２．６ＭＰａの引張強度を得ることが可能であったが、「１０％ヤング率」は、ＩＲ　４０１のものより２倍高い０．３７ＭＰａであった。これは、このラテックスから作製される浸漬成形物品の快適性に悪影響を及ぼす。
【００４９】
（ｆ）実施例１（ｅ）の実験を、加硫パッケージＡをラテックスに含めるという違いを伴って繰り返した。２６．０ＭＰａの引張強度および０．３８ＭＰａの「１０％ヤング率」が得られた。
【００５０】
（ｇ）実施例１（ｅ）の実験を繰り返したが、加硫パッケージを添加しなかった。２２．２ＭＰａの引張強度および０．３３ＭＰａの「１０％ヤング率」が得られた。
【００５１】
（ｈ）実施例Ｉ（ｅ）実験を、スチレン系ブロックコポリマーの重量平均分子量が１８２，０００であり、各ポリスチレンブロックの分子量が１２，０００であるＳＩＳ型ブロックコポリマーを用いて繰り返した。ポリスチレン含有量は１４ｗｔ％である。加硫パッケージＡを使用した。この合成ラテックスでは、２７．２ＭＰａの引張強度でわずか０．２５ＭＰａの「１０％ヤング率」を得ることが可能であった。
【００５２】
（ｉ）実施例Ｉ（ｈ）の実験を繰り返したが、加硫パッケージを添加しなかった。２２．３ＭＰａの引張強度および０．２４ＭＰａの「１０％ヤング率」が得られた。
【００５３】
（ｊ）実施例Ｉ（ｈ）の実験を、スチレン系ブロックコポリマーの重量平均分子量が１９３，０００であり、各ポリスチレンブロックの分子量が１１，０００であるＳＩＳ型ブロックコポリマーを用いて繰り返した。ポリスチレン含有量は１２ｗｔ％である。加硫パッケージＡを使用した。この合成ラテックスでは、３３．９ＭＰａの引張強度でわずか０．２５ＭＰａの「１０％ヤング率」を得ることが可能であった。
【００５４】
（ｋ）実施例Ｉ（ｊ）の実験を繰り返したが、加硫パッケージを添加しなかった。２１．０ＭＰａの引張強度および０．２５ＭＰａの「１０％ヤング率」が得られた。
【００５５】
（ｌ）実施例Ｉ（ｈ）の実験を、スチレン系ブロックコポリマーの重量平均分子量が２

０６，０００であり、各ポリスチレンブロックの分子量が１１，０００であるＳＩＳ型ブロックコポリマーを用いて繰り返した。ポリスチレン含有量は１１ｗｔ％である。加硫パッケージＡを使用した。この合成ラテックスでは、２９．４ＭＰａの引張強度でわずか０．２２ＭＰａの「１０％ヤング率」を得ることが可能であった。

【００５６】

（ｍ）実施例Ｉ（ｌ）の実験を繰り返したが、加硫パッケージを添加しなかった。２２．０ＭＰａの引張強度および０．２１ＭＰａの「１０％ヤング率」が得られた。

【００５７】

（ｎ）実施例Ｉ（ｈ）の実験を、スチレン系ブロックコポリマーの重量平均分子量が２１０，０００であり、各ポリスチレンブロックの分子量が１０，０００である　ＳＩＳ型ブロックコポリマーを用いて繰り返した。ポリスチレン含有量は１０ｗｔ％である。加硫パッケージＡを使用した。この合成ラテックスでは、２３．９ＭＰａの引張強度でわずか０．２４ＭＰａの「１０％ヤング率」を得ることが可能であった。

【００５８】

（ｏ）実施例Ｉ（ｌ）の実験を繰り返したが、加硫パッケージを添加しなかった。２１．０ＭＰａの引張強度および０．２２ＭＰａの「１０％ヤング率」が得られた。

【００５９】

結果を以下の表３にまとめる。

【００６０】

【表３】

表3:実験の結果(I=ﾎﾟﾘｲｿﾌﾟﾚﾝ;S=ﾎﾟﾘｽﾁﾚﾝ;Mw S=ｽﾁﾚﾝﾌﾞﾛｯｸの分子量、PSC=ﾎﾟﾘｽﾁﾚﾝ含有量;T.S.=引張強度、10%Ym=「10%ﾔﾝｸﾞ率」)

実験	ﾎﾟﾘﾏｰ	Mw	Mw S	PSC,%wt	加硫ﾊﾟｯｹｰｼﾞ	T.S.,MPa	10%Ym,MPa
(a)	I	2,500,000	-	-	B	21.3	0.18
(b)	I	2,500,000	-	-	A	17.6	0.17
(c)	I	500,000	-	-	B	15.4	0.14
(d)	SI	482,000	12,000	2.5	B	17.4	0.17
(e)	SIS	117,000	11,000	19	A	22.6	0.37
(f)	SIS	117,000	11,000	19	B	26.0	0.38
(g)	SIS	117,000	11,000	19	-	22.2	0.33
(h)	SIS	182,000	12,000	14	A	27.2	0.25
(i)	SIS	182,000	12,000	14	-	22.3	0.24
(j)	SIS	193,000	11,000	12	B	33.9	0.25
(k)	SIS	193,000	11,000	12	-	21.0	0.25
(l)	SIS	206,000	11,000	11	A	29.4	0.22
(m)	SIS	206,000	11,000	11	-	22.0	0.21
(n)	SIS	210,000	10,000	10	A	23.9	0.24
(o)	SIS	210,000	10,000	10	-	21.0	0.22

【００６１】

実験（ｈ）、（ｊ）、（ｌ）および（ｎ）は、本発明による実験である。結果は、スチレン系ブロックコポリマーを使用し、分子量、スチレン含有量およびスチレン分子量を本発明の範囲内にした場合、ならびに加硫剤をラテックスに添加した場合、高い引張強度を有する物品が得られるが、この低伸長時の応力は低く、加硫に影響されないことを明白に示す。さらに、引張強度は加硫なしで作製した物品と比べて有意に高い。従って、このようなラテックスから、驚くほど改善された引張強度が快適特性の向上とともに得られる。

【００６２】

実験（ｅ）、（ｆ）および（ｇ）は、ポリスチレン含有量が特許請求の範囲に記載の範囲外である場合、強度の改善は中程度であるが、１０％ヤング率の増大は有意であり、本

発明による実験よりもかなり大きくなることを示す。

【００６３】

［実施例２］

被膜厚に対する加硫の効果を示すため、実験１（ｈ）と１（ｉ）、および１（ｎ）と１（ｏ）のラテックスを、同一の浸漬条件を用いて試験した。ステンレス鋼板を浸漬させるラテックスは、４０％ｗｔのスチレン系ブロックコポリマーを含むものとした。板は、１回３０秒間浸漬させた。加硫は実施例１のようにして行なった。被膜厚は加硫の直後に測定した。ラテックスに加硫剤を含めなかった場合では、被膜厚をアニーリング後に測定した。

【００６４】

結果を以下の表４に示す。

【００６５】

【表４】

表 4. 被膜厚

実験ﾗﾃｯｸｽ	被膜厚, mm
1(h)	0.183
1(i)	0.248
1(n)	0.196
1(o)	0.261

【００６６】

この結果は、加硫によっても同等の条件で、より薄い被膜がもたらされることを明白に示す。

【００６７】

［実施例３］

本発明によるラテックスの加硫後の高強度の効果を示すため、薄い被膜を実施例（ａ）と（ｌ）のラテックスからの浸漬成形により得た。薄い被膜を得るため、ガラス成形体を使用した。ガラス成形体は凝固剤で被覆せず、ラテックス中に直接、２回または３回浸漬させた。各層を炉内で１２０℃にて５分間硬化させ、最後の層を適用した後、被膜を１２０℃で１０分間硬化させた。被膜厚と引張強度を測定した。

【００６８】

結果を以下の表５に示す。

【００６９】

【表５】

表 5. 被膜厚および引張強度

実験ﾗﾃｯｸｽ	浸漬回数	被膜厚 (mm)	引張強度 (MPa)
1(a)	2	0.053	18.5
	3	0.087	20.0
1(l)	2	0.031	21.0
	3	0.046	26.7

【００７０】

この結果は、本発明によるラテックスに浸漬させた被膜の方が、合成ポリイソプレンラテックスに浸漬させた被膜と比べて薄く、より高い強度を有することを明白に示す。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI		
A61L	***29/00***	***(2006.01)***	A61L	29/00	D
A41D	***19/00***	***(2006.01)***	A41D	19/00	P
A61F	***6/04***	***(2006.01)***	A61F	6/04	

(56)参考文献 特表平０８－５０５４２６（ＪＰ，Ａ）
特表２０１１－５１８２３３（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２００９／０２３４０６４（ＵＳ，Ａ１）
米国特許第０５５６３２０４（ＵＳ，Ａ）
特開２００３－１９２８６９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｌ、Ｃ０８Ｆ２５１－２８１、２９１－２９７