

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6964578号

(P6964578)

(45) 発行日 令和3年11月10日 (2021. 11. 10)

(24) 登録日 令和3年10月21日 (2021. 10. 21)

(51) Int. Cl. F I
CO8F 297/04 (2006.01) CO8F 297/04
CO8L 53/02 (2006.01) CO8L 53/02
CO8L 101/00 (2006.01) CO8L 101/00
CO8K 5/00 (2006.01) CO8K 5/00
CO8F 8/04 (2006.01) CO8F 8/04

請求項の数 17 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2018-502261 (P2018-502261)	(73) 特許権者	518012205
(86) (22) 出願日	平成28年7月21日 (2016. 7. 21)		ダイナソル・エラストメロス・エセ・ア
(65) 公表番号	特表2018-520254 (P2018-520254A)		DYNASOL ELASTOMEROS
(43) 公表日	平成30年7月26日 (2018. 7. 26)		S. A.
(86) 国際出願番号	PCT/EP2016/067409		スペイン 28045 マドリッド カジ
(87) 国際公開番号	W02017/016975		エ・メンデス・アルヴァロ 44
(87) 国際公開日	平成29年2月2日 (2017. 2. 2)		CALLE MENDEZ ALVARO
審査請求日	令和1年7月4日 (2019. 7. 4)		44, 28045 MADRID,
(31) 優先権主張番号	15382385.1		SPAIN
(32) 優先日	平成27年7月24日 (2015. 7. 24)	(74) 代理人	110001818
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		特許業務法人R&C
		(72) 発明者	クルス・テヘドール, マリア・アンヘラ
			スペイン 28045 マドリッド カジ
			エ・メンデス・アルヴァロ 44

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 TPE組成物における改善された性能を有する水素化ゴム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分枝鎖状であり、Mpeakとして表される分子量が300,000g/mol~600,000g/molであり、ビニル含有率が60%~80%であり、スチレン含有量が25%~40%であり、5重量%のトルエン溶液のブルックフィールド粘度が12cps以上50cps未満であり、かつ、一般式[A-B]_nXを有し、

Aは、8個~20個の炭素原子を有するスチレン誘導体である芳香族ビニルモノマーに基づくブロックであり、

Bは、4個~10個の炭素原子を有する共役ジエンモノマーに基づくブロックであり、
n>2であり、

Xはカップリング剤残基であることを特徴とする水素化スチレン系ブロック共重合体。

【請求項 2】

Mpeakとして表される分子量が400,000~450,000であることを特徴とする請求項1に記載の水素化スチレン系ブロック共重合体。

【請求項 3】

前記水素化スチレン系ブロック共重合体がスチレン-エチレン/ブチレン-スチレン共重合体であることを特徴とする請求項1または2に記載の水素化スチレン系ブロック共重合体。

【請求項 4】

前記カップリング剤は、四塩化ケイ素である請求項1に記載の水素化スチレン系ブロッ

ク共重合体。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかにおいて定義される水素化スチレン系ブロック共重合体を調製するためのプロセスであって、

a) 芳香族ビニルモノマーブロックと、共役ジエンモノマーブロックと、を含むブロック共重合体を、要求されるビニル含有率を達成するために十分な量の極性改質剤の存在下でアニオン重合する工程、

b) 重合された前記ブロック共重合体をカップリング剤によりカップリングする工程、および、

c) 工程 b) で得られる生成物を水素化する工程、を含むプロセス。

10

【請求項 6】

工程 a) が、極性改質剤としてのジテトラヒドロフリルプロパンを、溶媒の初期体積に対して 225 ppm ~ 500 ppm の濃度で用いて行われる請求項 5 に記載のプロセス。

【請求項 7】

前記溶媒は、シクロヘキサンである請求項 6 に記載のプロセス。

【請求項 8】

工程 a) が、前記カップリング剤：重合開始剤モル比が 0.1 ~ 0.8 である濃度の重合開始剤の存在下で行われる請求項 6 または 7 に記載のプロセス。

【請求項 9】

20

a) 請求項 1 ~ 4 のいずれかにおいて定義される少なくとも一つの水素化スチレン系ブロック共重合体、

b) 少なくとも熱可塑性樹脂、および、

c) 少なくとも可塑剤、

を含むことを特徴とする TPE-S 組成物。

【請求項 10】

可塑剤 / 水素化スチレン系ブロック共重合体重量比が 0.5 以下であることを特徴とする請求項 9 に記載の TPE-S 組成物。

【請求項 11】

熱可塑性樹脂の量が 10 phr ~ 100 phr である（ただし、「phr」は、100 部の水素化スチレン系ブロック成分あたりの重量部を意味する）ことを特徴とする請求項 9 または 10 に記載の TPE-S 組成物。

30

【請求項 12】

メルトフローレートが 230 / 5 kg において 1 ~ 25 g / 10 分であることを特徴とする請求項 9 ~ 11 のいずれかに記載の TPE-S 組成物。

【請求項 13】

メルトフローレートが 230 / 5 kg において 5 ~ 15 g / 10 分であることを特徴とする請求項 9 ~ 12 のいずれかに記載の TPE-S 組成物。

【請求項 14】

硬度が、ショア A 20 ~ 60 であり、

40

22 時間の圧縮の後において室温で測定される圧縮永久ひずみが、5%未満であり、

メルトフローレートが 230 / 5 kg において 5 ~ 25 g / 10 分であり、かつ、

O₂ 透過性が 30,000 ~ 80,000 cc - mil / m² / 日 / atm である請求項 9 ~ 12 のいずれかに記載の TPE-S 組成物。

【請求項 15】

請求項 9 ~ 14 のいずれかにおいて定義される TPE-S 組成物を、射出成形、押出成形、または、圧縮成形、することを含むことを特徴とする物品を製造するための方法。

【請求項 16】

請求項 9 ~ 14 のいずれかにおいて定義される TPE-S 組成物を含むことを特徴とする物品。

50

【請求項 17】

医療用機器、栓、閉鎖具、プラグ、ボトル用キャップ/シール材、バイアルシール材、および、貫通可能なセプタム、からなる群から選択されることを特徴とする請求項 16 に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱可塑性エラストマー組成物（TPE 組成物）における改善された性能を有する、すなわち、加工性、再シール性、透過性、硬度、耐化学薬品性、耐滅菌性、オイルブリード性、および、耐穿刺性、の点での改善された性能を有する新規な水素化スチレン系ブロック共重合体（具体的にはスチレン - エチレン / ブチレン - スチレン共重合体（SEBS 共重合体））、水素化スチレン系ブロック共重合体を調製するためのプロセス、水素化スチレン系ブロック共重合体から作製される再加工可能な TPE - S 組成物、再加工可能な TPE - S 組成物から物品を製造するための方法、および、再加工可能な TPE - S 組成物から作製される物品（具体的には、医療用途のために好適であるそのような物品）、に関連する。

10

【背景技術】

【0002】

TPE がおよそ 40 年前に現れて以降、TPE は、弾性および柔軟性を有するポリマーの一群として広く知られている。TPE は、エラストマーに似た物理的特性を示すが、リサイクルが可能であり、かつ、加工がより容易である。

20

【0003】

TPE は、非共有結合性の結合（二次的相互作用）によって架橋されるので、エラストマーよりも加工が容易である。室温において、TPE は架橋エラストマーのように挙動する。しかし、高温では、TPE は熱可塑性ポリマーとして挙動する。したがって、TPE はエラストマーとは異なり、様々な可逆的性質を有する。このような可逆的架橋により、TPE 組成物によって成形された物品は溶融し、再加工することができる。

【0004】

様々な TPE 組成物が、典型的には、ブロック共重合体、熱可塑性樹脂、および、可塑剤、から作製されている。ブロック共重合体の場合、物理的な架橋を提供するガラス質 / 結晶質モノマーとして、スチレンがしばしば使用されている。スチレンを含有するブロック共重合体はスチレン系ブロック共重合体（SBC）として知られている。SBC の例には、SBS ブロック共重合体（スチレン - ブタジエン - スチレン）、SIS ブロック共重合体（スチレン - イソプレン - スチレン）および SI / BS ブロック共重合体（スチレン - イソプレン / ブタジエン - スチレン）が含まれる。SBS、SIS、および、SI / BS、の各ブロック共重合体は、これらが水素化されたスチレン系ブロック共重合体（HSBC）、たとえば、SEBS（スチレン - エチレン / ブチレン - スチレン）、SEPS（スチレン - エチレン / プロピレン - スチレン）、および、SEEPS（スチレン - エチレン - エチレン / プロピレン - スチレン）、などを得るために水素化することができる。

30

【0005】

次第に厳しくなる市場要求（コスト削減、品質向上、安全性、および、環境要件）のために、従来加硫ゴムまたはシリコン系ゴムを用いてきた用途において、様々な TPE が広範囲に使用されている。これは、加硫ゴムおよびシリコン系ゴムは、再加工ができず、リサイクルができず、または、費用がかかりすぎるからである。

40

【0006】

特に医療・健康産業において、TPE 組成物製の物品（たとえば、医薬用シール材および医療用栓、あるいは、貫通可能なセプタムなど）は、「従来」の材料（たとえば、天然ゴム、ブチルゴムもしくはハロブチルゴム、または、シリコン系ゴムなど）を使用する組成物から作製される物品を上回る重要な利点を示す。

【0007】

50

医療用途向けに用いられるときにＴＰＥが満たさなければならない重要な要件が、再加
工性、加硫物に匹敵するサイクル時間の低減、弾性挙動（これは、耐破壊性および再シ
ール性の向上に転じる）、従来の加硫プロセスにおいて生じる毒性溶媒を含まないこと、お
よび、天然ゴムと比較して非アレルギー性であること、である。

【０００８】

ＴＰＥを医療用途において使用することを検討するときに考慮に入れなければならない
さらなる重要な特性が、低硬度、耐圧縮性、耐化学薬品性、低酸素透過性、耐滅菌性、高
メルトフローレート、再シール性、低オイルブリード性、および、耐穿刺性、である。

【０００９】

先行技術のスチレン系ブロック共重合体は、所望されるようにバランスのとれた特性を
有するＴＰＥ組成物を提供することができないこと、すなわち、加工性、再シール性、透
過性、硬度、耐化学薬品性、耐滅菌性、オイルブリード性、および、耐穿刺性、の所望さ
れるバランスを有するＴＰＥ組成物を提供することができないことが見出された。したが
って、そのような制限を克服しうるスチレン系ブロック共重合体を提供することができれ
ば望ましいと思われる。

【００１０】

米国特許第４６６４２７５号明細書（特許文献１、テルモ株式会社）には、医療用容器
の開口部を密封するための栓が開示される。良好な流動性を付与するために、当該組成物
は熱可塑性樹脂を含有する。当該組成物は、３０重量％～８０重量％の部分架橋ブチルゴ
ム、１０重量％～４０重量％の熱可塑性樹脂、および、５重量％～５０重量％の無機板状
粉末（これは酸素透過性を低下させるが、望ましくない結果として、硬度を増大させる）
を含む。開示された前記栓材料は部分的に加硫されるので、焼却処分されることなく、再
び射出成形のために回収し、再利用することができる。しかし、これにより、予想される
よりも高い圧縮永久ひずみ値がもたらされる。

【００１１】

英国特許第２４４５４８３号明細書（特許文献２、Ｂｅｓｐａｋ　ＰＬＣ）には、医薬
用分注機器で使用されるバルブのためのシール材に用いられる熱可塑性アロイであって、
（ａ）エラストマー成分、（ｂ）熱可塑性成分、および、（ｃ）増感剤、を含む熱可塑性
アロイが開示される。アロイ化されたブレンド材料を使用することの利点には、弾性およ
び低硬度が含まれる。開示された前記熱可塑性アロイは加硫されているので、再加工がで
きない。

【００１２】

米国特許第８８７７８５５号明細書（特許文献３、Ｗｅｓｔ　Ｐｈａｒｍａ）には、医
療用ボトルのための貫通可能なセプタムおよびキャップなどの物品の製造において適用可
能である、少なくとも一つのフィラーを含むＴＰＥ組成物が開示される。具体的には、特
許文献３はその実施例２において、数平均分子量が少なくとも約２００，０００ダルトン
であり、かつ、市販されている高分子量の直鎖状ＳＥＢＳブロック共重合体（Ｋｒａｔ
ｏｎ（登録商標）Ｇ１６３３）を含むＴＰＥ組成物（Ｅ群：フィラー非含有組成物、および
、Ｆ群：フィラー含有組成物）を開示する。使用される直鎖状ＳＥＢＳの粘度が大きいこ
とにより、加工可能なＴＰＥを提供し、かつ、硬度を低下させるためには、高い比率のオ
イルが要求される。しかし、フィラーを含まないサンプルは、特許文献３において表３に
報告されるように、再シール性特性を満たしていない。

【００１３】

国際公開第２０１１／４０５８６号（特許文献４、株式会社クラレ）には、芳香族ピニ
ル化合物に由来する単位構造を含有するポリマーブロック（Ａ）と、イソプレン、または
、イソプレンおよびブタジエンの混合物、に由来する単位構造を含有し、３，４－結合単
位および１，２－結合単位の含有量の合計が４５％以上であるポリマーブロック（Ｂ）と
、を含有するブロック共重合体の水素化生成物であり、かつ、ゲル浸透クロマトグラフィー
によって得られるポリスチレン標準物換算でのピークトップ分子量（Ｍ_p）が２５０，
０００～５００，０００である水素化ブロック共重合体（ａ）１００質量部、軟化剤（ｂ

10

20

30

40

50

）１０質量部～３００質量部、および、ポリオレフィン樹脂（ｃ）５質量部～２００質量部、を含む熱可塑性エラストマー組成物が開示される。この組成物は非常に高い粘度を示すため、加工可能なＴＰＥ組成物を提供するためには、高い比率のオイル（軟化剤）を必要とする（およそ１．５～１．６の〔オイル／ＳＢＣ〕比）。

【００１４】

欧州特許第２４８９６８８号明細書（特許文献５、Ｄｙｎａｓｏｌ）には、少なくとも二つの芳香族ビニルモノマーブロックと、一つの共役ジエンモノマーブロックと、を含むブロック共重合体のアニオン重合、その後の水素化によって得られる、直鎖状構造または分枝鎖状構造である高分子量の水素化スチレン－ブタジエンブロック共重合体であって、ビニル含有率が６０％未満であり、分子量が２００，０００～６００，０００であり、かつ、粘度が３００ｃｐｓ未満である、ことを特徴とする高分子量の水素化スチレン－ブタジエンブロック共重合体が開示される。具体的には、特許文献５は、ＳＥＢＳ－１、すなわち、分子量（Ｍｐｅａｋ　ＳＥＢＳ）が４２０，０００～５７５，０００であり、ＳｉＣ１_４によりカップリングされ、ビニル含有率が４５％未満である、高分子量の水素化された分枝鎖状スチレン－ブタジエンブロック共重合体を開示する。当該ポリマーは組成物に混合され、該組成物はその後、より高い温度における耐圧縮性を改善するために加硫される。特許文献５は許容可能な製造物を提供するが、改善されたバランスの特性を有するポリマー、たとえば、より低いオイル含有量およびより低い酸素透過性ととも、ＴＰＥ組成物のためのより低い粘度などを有する未加硫のＴＰＥを提供することができる改善されたポリマーが依然として求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１５】

【特許文献１】米国特許第４６６４２７５号明細書

【特許文献２】英国特許第２４４５４８３号明細書

【特許文献３】米国特許第８８７７８５５号明細書

【特許文献４】国際公開第２０１１／４０５８６号

【特許文献５】欧州特許第２４８９６８８号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１６】

したがって、改善された特性またはより容易な製造手順を提供することができる改善されたポリマーが求められている。

【課題を解決するための手段】

【００１７】

本発明は、ＴＰＥ組成物における改善された性能を有する新規な水素化されたスチレン系ブロック共重合体を提供する。

【００１８】

具体的には、本発明の目的は、十分な硬度、寸法安定性、耐化学薬品性、および、耐滅菌性、を維持しながら、改善された加工性、再シール性、低酸素透過性、最小限に抑えられたオイルブリード性、を有する、未加硫ＴＰＥ組成物または加硫ＴＰＥ組成物のための新規な水素化されたスチレン系ブロック共重合体を提供することである。本発明の共重合体は、重要な特性（たとえば、メルトフローレートおよび酸素透過性など）の良好なバランスを有するＴＰＥを提供する。

【００１９】

提供される解決策は、分枝鎖状構造を有し、ビニル含有率が少なくとも６０％であり、かつ、Ｍｐｅａｋとして表される分子量が３００，０００ｇ／ｍｏｌ～６００，０００ｇ／ｍｏｌである、水素化されたスチレン系ブロック共重合体が、先行技術のものと比較したときには驚くほどに低い粘度を有し、その結果として、加工性の点でＴＰＥ組成物における改善された性能を有することを本発明者らが確認したに基づいている。

【 0 0 2 0 】

したがって、本発明の第一の態様は、分枝鎖状であり、M p e a kとして表される分子量が300,000 g/mol ~ 600,000 g/molであり、ビニル含有率が少なくとも60%（すなわち60%以上）であり、かつ、5重量%のトルエン溶液のブルックフィールド粘度が100 c p s未満である、ことを特徴とする水素化されたスチレン系ブロック共重合体（本発明の水素化スチレン系ブロック共重合体）に関連する。

【 0 0 2 1 】

本発明の第二の態様は、本発明による水素化スチレン系ブロック共重合体を調製するためのプロセスであって、

a) 芳香族ビニルモノマーブロックと、共役ジエンモノマーブロックと、を含むブロック共重合体を、要求されるビニル含有率を達成するために十分な量の極性改質剤の存在下でアニオン重合する工程、

b) 重合されたブロック共重合体をカップリング剤によりカップリングする工程、および、

c) 工程b)で得られる生成物を水素化する工程、を含むプロセスに関連する。

【 0 0 2 2 】

上記プロセスによって得ることができる水素化スチレン系ブロック共重合体は、先行技術（たとえば特許文献5）に対して明確に改善された特性を有している。上記プロセスによって得ることができる水素化スチレン系ブロック共重合体もまた、本発明の一部である。

【 0 0 2 3 】

本発明の第三の態様は、

a) 本発明の少なくとも一つの水素化スチレン系ブロック共重合体、

b) 少なくとも熱可塑性樹脂、および、

c) 少なくとも可塑剤、

を含むことを特徴とする熱可塑性エラストマー（T P E - S）組成物（本発明の熱可塑性エラストマー組成物）に関連する。

【 0 0 2 4 】

本発明の第四の態様は、本発明の熱可塑性エラストマー組成物を、射出成形、押出成形、または、圧縮成形、することを含むことを特徴とする物品の製造方法に関連する。

【 0 0 2 5 】

本発明の第五の態様は、本発明の熱可塑性エラストマー組成物を含むことを特徴とする物品に関連する。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 6 】

本発明の共重合体は、改善された特性（たとえば、改善された酸素バリア性および低減された毒性など）を有するとともに、加硫を必要としないT P E組成物を構成することができ、一方で必要な場合には、架橋剤および架橋助剤を用いて再加工可能に動的加硫されたT P S - V Dとして加硫することができる。

【 0 0 2 7 】

本発明の水素化スチレン系ブロック共重合体の利点は、本質的にはその粘度に起因するものであり、この場合、その粘度は最新技術における公知ポリマーの粘度よりも著しく低い。本発明による水素化スチレン系ブロック共重合体のこの低い粘度により、十分な硬度、寸法安定性、耐化学薬品性ならびに耐滅菌性、および、低減された毒性、を維持しながら、改善された特性（たとえば、改善された加工性、良好な再シール性、低酸素透過性、最小限に抑えられたオイルブリード性、など）を有する再加工可能なT P E - S組成物が提供される。

【 0 0 2 8 】

熱可塑性エラストマーでは硬化剤（たとえば、硫黄または亜鉛など）が何ら用いられな

10

20

30

40

50

いので、反応性残基が製造後に残っておらず、したがって、完成した部品は使用前の洗浄を必要としない。

【発明を実施するための形態】

【0029】

〔定義〕

本発明の下記の詳細な実施形態を議論する前に、本発明の主な態様に関連づけられる特定の用語の定義が提供される。

【0030】

本発明において、分子量 (M_{peak}) が、内部標準の分枝鎖状スチレン - ブタジエン - スチレンブロック共重合体の定数 (マーク・ホーウィングの $k = 0.000257$ および $\alpha = 0.717$) を使用し、かつ、ポリスチレン標準物により較正される GPC (ゲル浸透クロマトグラフィー) によって求められるような、分枝鎖状スチレン - エチレン / ブチレン - スチレンブロック共重合体のピーク分子量として表される。15 mg のサンプルを溶媒としての THF 10 ml に溶解し、30 ~ 35 において 1 ml / 分の速度で注入する。GPC カラムは PL - Gel Mixed PL 1110 - 6500 を使用する。検出器は、IR モデル 2414 および UV / 可視モデル 2489 である。アームの数が、 $n = (M_{peak} / M_{arm})$ として報告され、結合効率が比率 (M_{peak} 領域 / 非結合アーム) として報告される。

10

【0031】

熱可塑性樹脂は、周囲温度において可塑性または変形可能であり、加熱されたときには熔融し、かつ、十分に冷却されたときにはガラス状態で固化するポリマーを意味することが理解される。ほとんどの熱可塑性樹脂が高分子量のポリマーであり、この場合、その分子鎖が、弱いファンデルワールス力、強い双極子 - 双極子相互作用、および、水素結合、によって、または、それどころか、芳香族環のスタッキングによってさえ結び付けられる。

20

【0032】

エラストマーは、周囲温度においてその元の長さの少なくとも二倍に延伸し得る物質を意味することが理解される。延伸力が失われると、前記化合物は、短期間でほぼその元の長さに戻ることができる。

【0033】

ブルックフィールド粘度は、室温においてブルックフィールド粘度計 (ポリマーのトルエン溶液中でスピンドルを一定の速度で回転させるために要するトルクを測定する) によって求められるセンチポアズ (cps) 単位での見かけ粘度である。本発明において使用される測定方法は、米国材料試験協会の ASTM 2196 に規定された方法に基づいており、オイルの粘度を低い温度で測定するために使用される。VB 報告値の VB 5% および VB 10% は、5 重量% および 10 重量% のポリマー溶液を示す。

30

【0034】

材料の回復能を求めるために選択される方法が、ASTM D395 規格 (方法 B: 一定たわみのもとでの圧縮永久ひずみ) に従った圧縮永久ひずみ法である。圧縮永久ひずみは、圧縮応力の長期に及ぶ作用の後で弾性特性を維持するゴム化合物の能力を見積もるために用いられる。現在の圧縮試験では、規定された偏差、既知の力または迅速かつ反復したたわみを絶えず加えること、および、断続的な圧縮力の得られる回復を維持すること、が含まれる。

40

【0035】

〔発明の詳細な説明〕

本発明の様々な実施形態が、例としてのみではあるが、下記において記載される。

【0036】

本発明は、低い硬度、寸法安定性、耐化学薬品性、および、耐滅菌性、を保ちながら、加工性、再シール性、低酸素透過性、低オイルブリード性、の点での TPE 組成物における改善された性能を有する新規な水素化されたスチレン系ブロック共重合体に関連する。

50

【 0 0 3 7 】

本発明の水素化スチレン系ブロック共重合体の利点は主として、高いビニル含有率と組み合わせられるその分枝鎖状構造に起因する。これら二つの特徴により、最新技術において知られているポリマーの粘度より著しく低い粘度がもたらされる。この驚くべきほど著しく低下した粘度は、T P E 組成物の、また、T P E 組成物を用いて製造される製造物の、改善された加工性をもたらす。

【 0 0 3 8 】

そのうえ、本発明による再加工可能なT P E - S 組成物は、低下した可塑剤 / 水素化スチレン系ブロック共重合体比率とともに、低い硬度および高メルトフローレートを示すという利点を有する。このことは、所望されるならば、上記組成物におけるオイル含有量を小さくし、それにより、オイルブリードの恐れを除き、その一方で、許容可能な硬度を維持し、かつ、室温における耐圧縮性を改善することを可能にする。さらに、得られたT P E の酸素透過性が低減される。

【 0 0 3 9 】

本発明の再加工可能なT P E - S 組成物は、医療用物品を製造するために、たとえば、医療用栓および医薬用シール材など（たとえば、バイアルシール材、貫通可能なセプタム、ボトル用のキャップ、および、栓、など）を製造するために、本発明の実施形態に従ってとりわけ適用可能である。そのような組成物から製造される物品は、良好な再シール特性、耐化学薬品性ならびに耐滅菌性（耐オートクレーブ性および耐放射線性）、および、低酸素透過性、を示す。

【 0 0 4 0 】

〔水素化スチレン系ブロック共重合体〕

本発明による水素化スチレン系ブロック共重合体は、好ましくは水素化度が97%以上である。

【 0 0 4 1 】

本発明の水素化スチレン系ブロック共重合体は二つ以上のアームを含み、この場合、それぞれのアームが、主に芳香族ビニルモノマー（たとえば、スチレン、p - メチルスチレン、または、tert - ブチルスチレン、など、好ましくはスチレン）に基づく少なくとも一つのブロックAと、主に共役ジエン（好ましくはブタジエン）に基づく少なくとも一つのブロックBと、を含む。これらの水素化ブロック共重合体の例が、一般式 [A - B]_n X の共重合体（式中、n > 2、かつ、X はカップリング剤残基であり、A は前記スチレン系成分を表し、B は前記ジエン成分を表す）である。

【 0 0 4 2 】

本発明のために有用である芳香族ビニルモノマーには、好ましくは、炭素原子および水素原子からなり、かつ、スチレン骨格 (H₂C = C (H) - P h) を含む、8 個 ~ 2 0 個の炭素原子を有するスチレン誘導体が、より好ましくは8 個 ~ 1 2 個の炭素原子を有するスチレン誘導体が、含まれる。非限定的な例として、スチレン、p - メチルスチレン、および、p - tert - ブチルスチレン、が挙げられ、スチレンが最も好ましい。上記芳香族ビニルモノマーは単独で使用される場合があり、または、組み合わされて使用される場合がある。

【 0 0 4 3 】

本発明のために有用である共役ジエンモノマーは、好ましくは、炭素原子および水素原子からなる4 個 ~ 1 0 個の炭素原子を有するジエンである。非限定的な例として、1 , 3 - ブタジエン、イソプレン、1 , 3 - ペンタジエン、および、2 , 3 - ジメチル - 1 , 3 - ブタジエン、が挙げられ、1 , 3 - ブタジエンが最も好ましい。上記共役ジエンモノマーは単独で使用される場合があり、または、組み合わされて使用される場合がある。

【 0 0 4 4 】

本発明の好ましい実施形態において、水素化スチレン系ブロック共重合体はスチレン - エチレン / ブチレン - スチレン共重合体 (S E B S 共重合体) である。

【 0 0 4 5 】

〔分子量 (M p e a k)〕

本発明の好ましい実施形態において、水素化スチレン系ブロック共重合体は、M p e a kとして表される分子量が350,000 g/mol ~ 600,000 g/molである。

【0046】

本発明の別の好ましい実施形態において、水素化スチレン系ブロック共重合体は、M p e a kとして表される分子量が350,000 ~ 475,000であり、より好ましくは400,000 ~ 475,000であり、さらに好ましくは400,000 ~ 450,000であり、特に好ましくは400,000 ~ 425,000である。

【0047】

水素化スチレン系ブロック共重合体はまた、M p e a kとして表される分子量が350,000 ~ 475,000である場合があり、好ましくは400,000超 ~ 475,000である場合があり、より好ましくは400,000超 ~ 450,000である場合があり、特に好ましくは400,000超 ~ 425,000である場合がある。

【0048】

〔ビニル含有率〕

本発明のさらなる実施形態によれば、ビニル含有率が、好ましくは60% ~ 80%であり、より好ましくは60% ~ 75%であり、さらに好ましくは60% ~ 68%である。

【0049】

ビニル含有率は、¹H-NMR分析によって求められる。かかる実験は、内部測定条件のもと、Bruker AVII-HD500を用いて行った。非水素化共重合体を重水素化クロロホルムCDCl₃に溶解し(10mg/0.5ml)、1,2結合の重量百分率を総ブタジエン画分によって除した値として、ビニル含有率が得られた。

【0050】

〔本発明の共重合体の他の特徴〕

本発明の別の好ましい実施形態において、水素化スチレン系ブロック共重合体はスチレン含有量が25% ~ 40%であり、より好ましくは約32%である。

【0051】

本発明のさらに別の好ましい実施形態において、水素化スチレン系ブロック共重合体は、5重量%のトルエン溶液のブルックフィールド粘度(BV)が150 cps未満であり、より好ましくは100 cps未満であり、さらに好ましくは80 cps未満であり、特に好ましくは50 cps未満である。本発明の典型的な共重合体は、5重量%のトルエン溶液のブルックフィールド粘度(BV)が40 cps未満である。

【0052】

〔調製〕

本発明の水素化スチレン系ブロック共重合体は、以前に開示された方法(たとえば、特許文献5に記載される方法など)と類似する方法によって調製することができる。前記方法は典型的には、最初に上記ブロックを調製することを必要とし、このことが、モノマー(スチレン系モノマーまたはスチレン系モノマー/ジエン混合物)を、アニオン(たとえば、n-ブチルリチウム)を生成することができる開始剤と、極性改質剤(たとえば、1,2-ジエトキシプロパン(DEP)またはジテトラヒドロフリルプロパン(DTHFP)、溶媒の初期体積に対して225 ppm ~ 500 ppmでの濃度)と、の存在下で導入することによって行われる。上記第一のブロックが調製された後、第二のブロックを得るために、第二のモノマーが加えられ、類似する様式で重合される。より多くのブロックを、当該プロセスを繰り返すことによって逐次的に加えることができる。その後、カップリング剤(たとえば、SiCl₄)が、分枝鎖状共重合体を得るために導入される。好ましい実施形態によれば、上記カップリング剤はSiCl₄である。要求されるときには、活性鎖を、プロトン供与体(たとえば、2,6-ジ-ter-ブチル-4-メチルフェノール、BHT)を組み入れることによって末端処理することができる。水素化プロセスが、対応する水素化ブロック共重合体を得るために、当該技術分野において知られている圧力

10

20

30

40

50

のもと、たとえば、チタンメタロセン触媒（たとえば、特許文献５に開示されるチタンメタロセン触媒）をテトラヒドロフラン中で使用することによって完了する。

【００５３】

〔熱可塑性エラストマー組成物（ＴＰＥ）〕

本発明のＴＰＥ－Ｓ組成物を製造する際には、当該ＴＰＥ－Ｓ組成物のための成分が、どのような方法であれ、既知の方法によって混合される場合がある。最初に、上記水素化スチレン系ブロック共重合体を可塑剤と物理的に混合することができる。続いて、熱可塑性樹脂を加えることができる。必要に応じて、安定剤、フィラー、着色剤、架橋剤（存在する場合）、および、他の好適な添加剤、もまた、加えられる場合がある。

【００５４】

〔本発明による水素化スチレン系ブロック成分〕

本発明の好ましい実施形態において、ＴＰＥ－Ｓ組成物は、本発明による水素化スチレン系ブロック成分の少なくとも一つを当該ＴＰＥ－Ｓ組成物の総重量に対して６０重量％未満含む。本発明の別の好ましい実施形態において、上記水素化スチレン系ブロック共重合体はスチレン－エチレン／ブチレン－スチレン共重合体（ＳＥＢＳ共重合体）である。

【００５５】

〔熱可塑性樹脂〕

ＴＰＥ－Ｓにおいて使用される熱可塑性樹脂は、完成した製造物の外観を改善し、その一方で、当該製造物の硬度および寸法安定性もまた調節する。

【００５６】

好ましくは、上記熱可塑性樹脂は、ポリプロピレン（ホモポリマー、ランダム型、ブロック型、または、ラヘコ（*raheco*）型）、より好ましくは、メルトフローが２３０／２．１６ｋｇにおいて１ｇ／１０分よりも大きいポリプロピレンホモポリマーであり、たとえば、*Repso1*によって供給され市販されている*ISPLEN PP-070*などである。

【００５７】

本発明の好ましい実施形態において、ＴＰＥ－Ｓ組成物における熱可塑性樹脂の量は当該ＴＰＥ－Ｓ組成物の総重量に対して２０重量％未満である。さらなる実施形態によれば、熱可塑性樹脂の量は１０ｐｈｒ～１００ｐｈｒである。なお、「ｐｈｒ」は「１００部のゴムあたり」を意味し、前記ゴムは上記水素化スチレン系ブロック成分（たとえば、ＳＥＢＳ）である。さらなる実施形態において、熱可塑性樹脂の量は１５ｐｈｒ～４５ｐｈｒである。

【００５８】

〔可塑剤〕

ＴＰＥ－Ｓ組成物はさらに、軟化剤として可塑剤を含む。前記可塑剤は、加工性および硬度のパラメーターを調節しながら、加工を容易にする。前記可塑剤は、所望される再シール性を提供することを助ける。多くの可塑剤が当業者にとって入手可能であり、そのため、当業者は、それぞれの場合において適合しうる可塑剤を選ぶことができ、また、要求されるならば、当該可塑剤は、特定の使用のために、たとえば、医薬用または化粧用の使用、あるいは、食品接触用途などのために許容されうる。

【００５９】

好ましくは、前記可塑剤は、ＳＥＢＳ中間ブロックとの適合性を有するパラフィン系オイルであり、典型的にはホワイトミネラルオイル、たとえば、*Kkristol M70*、または、高分子量のパラフィン系オイル、などであり、ただし、これらは粘度が４０において１００ｃｐｓであり、動粘性率が４０において２０ｃＳｔ～５０，０００ｃＳｔ、１００において５ｃＳｔ～１，５００ｃＳｔ（*ASTM D445*）であり、流動点が－２０～１５（*ASTM D97*）であり、かつ、引火点が１７０～３００（*ASTM D92*）である。さらなる実施形態によれば、前記ホワイトミネラルオイルは、動粘性率が４０において６０ｃＳｔ～１００ｃＳｔ（*ASTM D445*）であり、かつ、引火点が２４０～３００（*ASTM D92*）である。さらなる実施形態に

10

20

30

40

50

よれば、前記ホワイトミネラルオイルは、動粘性率が40で60cSt～100cSt (ASTM D445)である(たとえば、市販品、たとえば、Primol 352、Pioneer 2071、または、RLESAホワイトミネラルオイルM70、など)。

【0060】

それぞれの場合における可塑剤の量は、その場合のTPE-S組成物のために所望される特性に依存する。可塑剤は加工性を改善するかもしれないが、前記可塑剤はまた、他の性質にとって有害である可能性がある。本発明のさらに別の好ましい実施形態において、本発明によるTPE-S組成物における可塑剤/水素化スチレン系ブロック共重合体比率は1.5未満であり、好ましくは1.0未満であり、最も好ましくは0.5以下である。

【0061】

〔さらなる成分〕

本発明のTPE-S組成物はさらに、当業者には一般的である様々な添加剤、たとえば、熱安定剤、酸化防止剤、フィラー、TPS-VD(動的に加硫されたスチレン系熱可塑性エラストマー組成物)のための架橋剤ならびに架橋助剤、着色剤、および、他の添加剤を少量で、当該TPE-S組成物の総重量に対して典型的には10重量%までの少量で、好ましくは5重量%未満の少量で、含む場合がある。

【0062】

典型的に使用される酸化防止剤がヒンダードフェノールである。例示的な酸化防止剤には、Ciba Specialty Chemicalsから得られるIRGANOX(登録商標)1010、IRGANOX(登録商標)1076、および、IRGANOX(登録商標)1330、として商業的に知られている酸化防止剤が含まれる。これらの酸化防止剤は、酸素存在下で加熱したときに生じるフリーラジカルを捕らえ、当該TPE組成物の変色または当該TPE組成物の機械的特性の変化を防止する。

【0063】

要求されるならば、本発明によるTPE-S組成物は、架橋剤および架橋助剤を使用して、再加工可能に動的に加硫されたTPS-VDとして加硫することができる。典型的に使用される架橋剤は、架橋性の過酸化物であり、たとえば、ジクミルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、または、ビスマレイミド系化合物、などである。典型的に使用される架橋助剤が、TAC(トリアリルイソシアヌレート)(trialil isocyanurato)、または、TAIC(トリアリルイソシアヌレート)(trialil isocyanurato)である。

【0064】

TPE-S組成物との適合性を有する着色剤を含むこともまた、本発明の範囲内である。前記着色剤は、TPE-S組成物またはTPE-S組成物から作製される物品に所望される全体的な外観に基づいて選択される場合がある。組成物に含まれる着色剤の量はカラーコンセントレートに依存しており、事例毎に決定される場合がある。

【0065】

本発明の一実施形態によれば、本発明のTPE-S組成物は、100phrの水素化スチレン系ブロック成分、10phr～100phrの熱可塑性樹脂(好ましくは15phr～45phr)、10phr～250phrの可塑剤(好ましくは20phr～90phr)、0phr～300phrのフィラー、および、0phr～25phrの他の添加剤、を含む。ただし、この場合、「phr」は「100部のゴムあたり」を意味し、前記ゴムは前記水素化スチレン系ブロック成分(たとえば、SEBS)である。

【0066】

〔TPE-Sの調製〕

本発明のTPE-S組成物を製造する際には、当該TPE-S組成物のための成分が、どのような方法であれ、既知の方法によって混合される場合がある。均一なTPE組成物を得るために、上述の成分が、熔融混練に先立って、ミキサー(たとえば、ヘンシェルミキサー、タンブラー、または、リボンブレンダー、など)を使用して乾式混合され、その後、従来の混練機(たとえば、混合ロール、混練機、パンバリーミキサー、または、押出

10

20

30

40

50

機、など)を使用して溶融混練される場合がある。

【0067】

様々な物品を本発明のTPE-S組成物から構成するために使用可能である成形方法の例には、射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、および、回転成形、などが含まれる。医療用機器、セプタム、閉鎖具、プラグ、ボトル用キャップなど(これらに限定されない)を含めて広範囲の様々な物品を本発明のTPE-S組成物から製造することは、本発明の範囲内である。しかし、本発明によるTPE-S組成物は、オートクレーブ滅菌、電子線滅菌と、穿刺と、の両方に供されるであろう物品(たとえば、医療用ボトルのための貫通可能なセプタムおよびキャップなど)を製造することに対して具体的な適用性を有する。

10

【0068】

様々な物品を本発明によるTPE組成物から製造するために使用可能である成形方法の例には、射出成形、押出成形、圧縮成形、が、とりわけ含まれる。本発明のTPE組成物が、TPE混合物のための165 ~ 190 の温度プロファイル、および、150rpm ~ 200rpmのスクリュウ回転数、の条件で、Euro lab押出し機(L/D = 25)で押出成形された。

【0069】

本発明のTPE-S組成物は、下記においてさらに詳しく議論されるような改善された特性を有する。

【0070】

20

〔特性〕

本発明の好ましい実施形態において、再加工可能なTPE-S組成物は硬度がショアA 20 ~ 100であり、好ましくはショアA 20 ~ 80であり、より好ましくはショアA 20 ~ 60である。

【0071】

本発明の別の好ましい実施形態において、再加工可能なTPE-S組成物は、22時間の圧縮の後において室温で測定される耐圧縮性(圧縮永久ひずみ)が20%未満であり、より好ましくは10%未満であり、さらに好ましくは5%未満である。

【0072】

本発明の別の好ましい実施形態において、再加工可能なTPE-S組成物はメルトフローレートが230 / 5kgにおいて1 ~ 25g / 10分であり、より好ましくは3 ~ 20g / 10分であり、最も好ましくは5 ~ 15g / 10分である。

30

【0073】

化学薬品曝露および滅菌に対する良好な耐性、同様にまた、良好な再シール性および低いオイルブリード性を示すが、本発明のTPE-S組成物は依然として、高い酸素バリア性および良好な耐圧縮性を示す。本発明の一実施形態によれば、本発明のTPE-S組成物は、フィラーを伴わない場合のO₂透過性(cc - mil / m² / 日 / atm)が120,000未満であり、好ましくは70,000未満であり、より好ましくは60,000未満である。本発明のさらなる実施形態によれば、本発明のTPE-S組成物はO₂透過性(cc - mil / m² / 日 / atm)が30,000 ~ 120,000にあり、好ましくは35,000 ~ 80,000にあり、より好ましくは35,000 ~ 44,000である。フィラーを伴うTPE-S組成物は依然として、35,000未満の低酸素透過性を示すであろう。

40

【実施例】

【0074】

本発明が、本発明者らにより実施された様々な評価によって下記において例示されるであろう。なお、これらの評価により、本発明の当該製造物の特殊性および有効性が実証されている。本発明のビニル含有率および分子量の範囲のウィンドウ領域を包含するため、より多くの実施例が完了した。

【0075】

50

〔実施例 1：水素化スチレン系ブロック共重合体を調製するための一般的プロセス〕

本発明の水素化スチレン系ブロック共重合体を、モノマーを溶解することができ、かつ、反応に対して不活性である適切な溶媒（典型的にはシクロヘキサン）における当該共重合体の異なるブロックの逐次アニオン重合によって合成した。前記反応では、アニオン性開始剤（これはまた、重合開始剤として示される）（たとえば、*n*-ブチルリチウム）、および、ブタジエン画分におけるビニル含有率を制御するためのエーテル型物質（これは「極性改質剤」として知られている）（たとえば、DEPまたはDTHFPなど）、が要求される。異なるモノマーが逐次的に取り込まれ、上記スチレン-ブタジエンブロック共重合体が合成されると、当該ブロック共重合体は、通常はSiCl₄を用いて70 / 20分でカップリングされる。活性鎖は、プロトン供与体（たとえば、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、BHT）を組み入れることによって末端処理される。当該末端処理工程が完了すると、水素化が、当該水素化の期間中における温度、圧力、および、水素消費流量、を制御して、水素化触媒（たとえば、チタンメタロセン触媒）の存在下で行われる。

10

【0076】

本発明の目的のために適切である極性改質剤は、たとえば、1,2-ジエトキシプロパン（DEP）またはジテトラヒドロフリルプロパン（DTHFP）であり、好ましくはDTHFPである。本発明の一実施形態によれば、極性改質剤の濃度は、溶媒（好ましくはシクロヘキサン）の初期体積に対して225 ppm ~ 500 ppmで含まれる。

【0077】

20

本発明の一実施形態によれば、カップリング剤：重合開始剤モル比は0.1 ~ 0.8であり、好ましくは0.2 ~ 0.6であり、最も好ましくは0.25 ~ 0.40である。

【0078】

前記反応の温度は典型的には20 ~ 150 であり、好ましくは40 ~ 100 である。本発明の一実施形態において、前記反応は50 の温度で開始される。

【0079】

《実施例 1.1：SEBS-1、SEBS-2、SEBS-3、SEBS-4およびSEBS-5-高分子量かつ高ビニル含有率の分枝鎖状スチレン-エチレンブチレン-スチレン共重合体（SEBS共重合体）》

【0080】

30

SEBS-1を調製するために、溶媒としてのシクロヘキサン（6,509 g）、モノマーとしてのスチレン（25重量%溶液、1,344 g）（固形分9%）、開始剤としての*n*-ブチルリチウム（30 ml、*n*-ブチルリチウム溶液（2.4重量%））、および、目標とするビニルレベルを達成するための十分な濃度（225 ppm超）での極性改質剤（DTHFP）、を攪拌反応器（CST）に導入した。当該重合は50 の開始温度で行うことができ、ただし、スチレンの重合に伴う温度ピークを制御して、当該工程の総時間は30分を決して超えない。スチレンの重合が完了すると、ブタジエン（682 g）が反応器に加えられ、ブタジエンの重合を、最高温度ピークの後の10分として決定された時間にわたって行うことができる。ブタジエンの重合が完了すると、カップリング剤（四塩化ケイ素）が活性リチウムに対して0.35のモル比で加えられ、70 ~ 90 の温度範囲で20分間にわたってカップリング反応を行うことができる。続いて、活性鎖が、プロトン供与体物質（BHT）を当該反応媒体に組み込むことによって末端処理される。当該末端処理工程が完了すると、水素化が、当該水素化の期間中における温度（90）、圧力（10 kg / cm²）、および、水素消費流量を制御して、チタンメタロセン触媒（mmol触媒 / 100 gブタジエン比：0.45）の存在下で行われる。

40

【0081】

SEBS-2、SEBS-3、SEBS-4、および、SEBS-5、の合成は、*n*-ブチルリチウム濃度、スチレンモノマー装入量、および、極性改質剤濃度（DTHFP）、を除いてSEBS-1の合成と類似していた。それぞれの場合におけるそれらの値は、下記の通りであった：

50

【 0 0 8 2 】

S E B S - 2 : n - ブチルリチウム溶液 (2 . 4 重量 %) 2 7 m l 、 スチレンモノマー (2 5 重量 % 溶液) 1 , 0 1 8 g 、 ブタジエンモノマー 7 6 3 g 、 極性改質剤濃度 2 5 0 p p m。

【 0 0 8 3 】

S E B S - 3 : n - ブチルリチウム溶液 (2 . 4 重量 %) 3 3 m l 、 スチレンモノマー (2 5 重量 % 溶液) 1 , 5 8 8 g 、 ブタジエンモノマー 6 2 1 g 、 極性改質剤濃度 3 0 0 p p m。

【 0 0 8 4 】

S E B S - 4 : n - ブチルリチウム溶液 (2 . 4 重量 %) 2 7 m l 、 スチレンモノマー (2 5 重量 % 溶液) 1 , 3 0 3 g 、 ブタジエンモノマー 6 9 2 g 、 極性改質剤濃度 2 2 5 p p m。

【 0 0 8 5 】

S E B S - 5 : n - ブチルリチウム溶液 (2 . 4 重量 %) 1 8 . 6 m l 、 スチレンモノマー (2 5 重量 % 溶液) 1 , 0 5 9 g 、 ブタジエンモノマー 7 5 3 g 、 極性改質剤濃度 2 2 5 p p m。

【 0 0 8 6 】

上記のように調製された水素化スチレン系ブロック共重合体は、分子量 (M p e a k) が 3 6 0 , 0 0 0 g / m o l ~ 5 1 1 , 0 0 0 g / m o l であり、好ましくは 4 0 0 , 0 0 0 ~ 4 2 5 , 0 0 0 であり、多分散性指数が約 2 . 0 であり、平均カップリング度数が 3 . 0 ~ 3 . 5 であり、カップリング率が 6 0 % よりも大きく、スチレン含有量が 2 5 % ~ 4 0 % であり、好ましくは約 3 2 % であり、当該ブロックにおけるスチレン含有量が約 9 5 % であり、ビニル含有率が 6 0 % を超え、ほとんど完全に水素化された場合には約 9 8 % を超える S E B S ブロック共重合体であった。下記の表 1 には、得られた S E B S の特性をまとめる。

【 0 0 8 7 】

合成された S E B S ブロック共重合体の特性のまとめ。

【 表 1 】

サンプル	SEBS-1	SEBS-2	SEBS-3	SEBS-4	SEBS-5
スチレン %	32	25	39	32	26
ビニル含有率 %	60	66	69	60	62
水素化率 %	99	99	99	99	99
Mpeak	400,000	443,000	360,000	440,000	511,000
カップリング率 %	70%	67%	66%	65%	67%
平均カップリング度数	3.4	3.0	3.5	3.4	3.4
BV-5% cps	15	18	12	32	34
BV-10% cps	140	176	132	572	624

【 0 0 8 8 】

《 比較用の S E B S 共重合体 》

比較例 1 : 特許文献 5 に開示される S E B S - 1 に対応する。

比較例 2 : 比較例 1 と同様の生成物を調製したが、この場合には、スチレンおよび p - メチルスチレンの混合物を使用した (p - メチルスチレンの最終含有量が 9 % であり、スチレン含有量が 2 1 % であった) 。

比較例 3：市販品である K R A T O N（登録商標）G 1 6 3 3、すなわち、高分子量の直鎖状 S E B S である。

【 0 0 8 9 】

〔実施例 2：構造的特性およびブルックフィールド粘度〕

本発明による S E B S - 1 および S E B S - 2 の構造的特性、および、比較例 1、比較例 2、ならびに、比較例 3、の構造的特性を、下記の表 2 に要約する。なお、表 2 にはまた、S y n c h r o - l e c t r i c M o d . D V I I ブルックフィールド粘度計を使用した場合の室温における 5 重量 % および 1 0 重量 % のトルエン溶液のブルックフィールド粘度が含まれる。

【 0 0 9 0 】

直鎖状および分枝鎖状の高分子量 S E B S 品種の構造的特性およびブルックフィールド粘度（B V）。なお、比較例 1、比較例 2、および、比較例 3、は前述の通りである（比較用 S E B S を参照のこと）。

【表 2】

サンプル	比較例1 SEBS 分枝鎖状	比較例2 SEBS 分枝鎖状	比較例3 SEBS 直鎖状	SEBS-1 分枝鎖状	SEBS-2 分枝鎖状
スチレン %	32	21	32	32	25
ビニル %	38	38	40	60	66
水素化率 %	99	99	99	99	99
Mpeak	428,000	405,000	310,000	400,000	443,000
カップリング率 %	>60%	>60%	データなし	>60%	>60%
平均カップリング度数	3.4	3.0	データなし	3.5	3.5
p-メチルスチレン 含有率 %	データなし	9	データなし	データなし	データなし
BV-5% cps	175	130	440	15	18
BV-10% cps	7775	6585	データなし	140	176

【 0 0 9 1 】

表 2 は、本発明に従って高いビニル含有率および高分子量を有する分枝鎖状 S E B S 共重合体が、当該技術分野において報告される溶液中の粘度よりも著しく低い溶液中の粘度を示すこと、具体的には、5 % でのブルックフィールド粘度が、いずれの実施例においても 5 0 c p s 未満であることを明らかにする。

【 0 0 9 2 】

〔実施例 3：再加工可能な T P E - S 組成物〕

《実施例 3 . 1：T P E - S 1》

新規な水素化スチレン系ブロック共重合体の、硬度および耐圧縮性に対する影響を明らかにするために、S E B S - 1 を含む T P E 組成物（T P E - S 1）を調製し、S E B S - 1 と同じ割合のスチレン / ブタジエンを伴う異なる S E B S 共重合体（分枝鎖状および直鎖状）を含むいくつかの T P E 組成物比較例と比較した。

【 0 0 9 3 】

すべての組成物が、同じタイプおよび量のポリプロピレン（P P I S P L E N 0 7 0）およびパラフィン系ホワイトミネラルオイル（M 7 0）を含んでいた。

【 0 0 9 4 】

異なる S E B S 共重合体を含む T P E 組成物についての硬度および耐圧縮性（圧縮永久ひずみ）。なお、比較例 1、比較例 2 および比較例 3 は前述の通りである（比較例を参照のこと）。

【表 3】

TPE組成物	SEBS %	PP- 070 %	M70 (ホワイト オイル) %	硬度 (ショアA)	圧縮永久 ひずみ (室温) %	メルトフロー レート (MFR) (230°C/5 kg)
TPE-S1 (SEBS-1)	45	10	45	20	4	25
比較例1 分枝鎖状SEBS比較品 を用いたTPE	45	10	45	46	11	2.8
比較例2 分枝鎖状SEBS比較品 を用いたTPE	45	10	45	39	17,5	1.8
比較例3 直鎖状SEBS比較品 を用いたTPE	45	10	45	40	19	1.2

10

【0095】

表 3 から理解されうるように、本発明による分枝鎖状の高分子量かつ高ビニル含有率の S E B S 共重合体（S E B S - 1）を含む T P E - S 組成物（T P E - S 1）の硬度は著しく低下している。そのうえ、室温において、耐圧縮性は、それ以外の組成物比較例と比較して著しくより低い。より高い温度では、圧縮永久ひずみは、商用使用のための許容され得る値を有する。

20

【0096】

さらに、T P E - S 組成物のメルトフローレートが、新規な S E B S - 1 共重合体を使用されるときには著しく改善されることを認めることができる。

【0097】

《実施例 3 . 2 : T P E - S 0》

この新規な S E B S - 1 共重合体を伴う T P E - S 1 組成物の低い硬度と、高メルトフローレートと、を考慮して、S E B S - 1 共重合体と、はるかにより少ない量のオイルと、を含む第二の T P E - S 組成物を調製した（T P E - S 0）（表 4 を参照のこと）。

【0098】

新規な分枝鎖状かつ高ビニル含有率の水素化スチレン系ブロック共重合体を含む T P E - S 組成物。

30

【表 4】

TPE-S組成物	SEBS %	PP- 070 %	M70 (ホワイト オイル) %	オイル / SEBS比	硬度 (ショアA)	圧縮永久 ひずみ (室温) %	メルトフロー レート (MFR) (230°C/5 kg) g/10 分
TPE-S 1	45	10	45	1	20	4	25
TPE-S 0	57	14	29	0.5	55	3	6.5

40

【0099】

表 4 は、本発明の T P E 組成物（T P E - S 1 および T P E - P 0）が、許容されうる硬度および良好な耐圧縮性を、とりわけ室温において維持し、酸素に対するバリア特性を改善し、かつ、良好な寸法安定性を保ちながら、はるかにより少ない量のオイルを用いて調製されうることを示す。

【0100】

〔実施例 4 : 本発明の T P E - S 組成物の特性〕

50

本発明によるTPE-S組成物(TPE-S1およびTPE-S0)はまた、分枝鎖状または直鎖状のSEBS共重合体比較例に基づくTPE組成物から製造される他の組成物と比較した場合、良好な耐化学薬品性ならびに耐滅菌性、低酸素透過性、および、良好な再シール性、を示す。

【0101】

これらの特性を評価するために行われた評価の結果を下記の表5にまとめる。

【0102】

本発明による再加工可能なTPE-S組成物の性質、および、分枝鎖状SEBSならびに直鎖状SEBSに基づく組成物比較例の性質のまとめ。なお、比較例1、比較例2および比較例3は前述の通りである(比較例を参照のこと)。

【表5】

	TPE組成物	TPE-S0	TPE-S1	比較例1	比較例2	比較例3
硬度	ショアA	55	20	46	39	40
圧縮永久ひずみ%	室温/ 22時間	3	4	11	17	19
耐化学薬品性	沸騰水 20%エタノール および 3%酢酸	合格	合格	合格	合格	合格
平均O ₂ 透過率	cc- mil/m ² /日/atm	43,500-	96,000	85,000	92,000-	99,000
耐滅菌性	オートクレーブ	合格	合格	合格	合格	合格
	電子線	合格	合格	合格	合格	合格
再シール性		合格	合格	合格	合格	合格
オイルブリード性	50°C, 10日間	合格	合格	合格	合格	合格
オイル含有量	%	29	45	45	45	45

【0103】

《耐化学薬品性評価》

商用の栓に関して、製造された材料の耐化学薬品性を、沸騰水、エタノール(20%)、および、酢酸(3%)、を用いて試験した。硬度、重量、および、寸法、の有意な変化は、何ら認められなかった。

【0104】

《O₂透過性評価およびオートクレーブ滅菌評価》

O₂透過性を、酸素透過率(OTR)試験システムOX-TRAN(登録商標)モデル2/21を室温マスクとともに使用して、H₂Oスチームを加圧下で用いるオートクレーブでの滅菌の前後で試験した。上記サンプルを2mm厚の平板に圧縮成形し、120、2.8bar、および、約30分のサイクル、でのオートクレーブ(StერიფლოwモデルBarrinquant)における滅菌の前後で試験した。

【0105】

新規なSEBS共重合体に基づいた、オイル含有量のおよそ半量を有する平板(TPE-S0組成物)は、より低い透過性値(43,000~44,000cc-mil/m²/日/atm)、すなわち、TPE-S1組成物に基づく平板について報告される透過性のおよそ半分の値を示した。

【 0 1 0 6 】

《電離放射線による滅菌に対する耐性》

電子線を 7 5 k G y の最大線量で使用した。当該手順を I S O 1 1 1 3 7 に従って行った。

【 0 1 0 7 】

滅菌後、機械的特性および光学的特性を評価した。

【 0 1 0 8 】

T P E - S 1 および T P E - S 0 に基づくサンプルは、2 5 k G y の電子線照射を 3 サイクル行った後の、延伸されたとき、および、1 0 0 % のとき、の耐破損性が、いずれも初期値の 9 0 % を超える値を保持しており、良好な耐滅菌性を示したといえる。より少ないオイル含有量を含むサンプル (T P E - S 0 組成物) は、より大きい弾性率を示した。

10

【 0 1 0 9 】

光学的特性 (たとえば、色の変化など) を試験するために、純粋なポリプロピレンホモポリマーのサンプルのディスクが評価に含まれた。2 5 k G y の電子線照射を 3 サイクル行った後、このポリプロピレンディスクは、明黄色の着色を示した。この着色は、本発明による T P E - S 組成物に基づくディスクについては顕著でなかった。

【 0 1 1 0 】

結論として、本発明による T P E - S 組成物に基づく物品は、電離放射線による滅菌に対する良好な耐性を有している。

【 0 1 1 1 】

20

《メルトフローレート》

メルトフローレートを、C E A S T 1 7 1 1 1 システムにおいて、U N E - E N I S O 1 1 3 3 の重量法 (2 3 0 / 5 k g) に従って、もみ殻状 (c h a f f) の S E B S / ポリプロピレン / オイルについて求めた。

【 0 1 1 2 】

表 3 から認められ得るように、新規な S E B S - 1 共重合体に基づく組成物 T P E - S 1 は、それ以外の T P E 組成物と比較した場合、有意により高メルトフローレート (2 5 g / 1 0 分) を有する。上記のように、この高いメルトフローレートにより、オイル含有量の低減が可能となり (T P E - S 0)、したがって、メルトフローレートを、(表 4 において報告されるような) 商用の医療用栓と同等の値にまで調節することが可能となった。それにもかかわらず、T P E - S 0 組成物は、商用カタログに見出されるシール材のメルトフローレートと比較すると、非常に良好なメルトフローレートを有している。

30

【 0 1 1 3 】

《再シール性》

厚さが 2 m m、直径が 2 6 m m である栓を有する 5 0 0 m l のボトルをセプタムとして使用した。脱イオン水が使用され、評価が室温で行われた。T P E - S 1 および T P E - S 0 が試験され、いずれも良好な再シール性を示した。

【 0 1 1 4 】

前記セプタムを 1 . 2 6 m m の断面の針により貫き、前記ボトルを反転した上でホルダーに入れたままにし、その結果、水圧が栓に及ぶようにする。2 4 時間後、漏れは何ら観察されなかった。

40

【 0 1 1 5 】

前記セプタムはその後、3 回の貫通が行われた。この場合でもまた、2 4 時間後、漏れは何ら観察されなかった。このことは、参照されたセプタムの良好な再シール性を示す事実である。

【 0 1 1 6 】

《オイルブリード性》

組成物 T P E - S 1 および組成物 T P E - S 0 に基づくディスクを製造した。前記ディスクを、オープン内に 5 0 で 1 0 日間、吸い取り紙の上に置いたままにし、その結果、それらの重量差 (ディスクを当該実験の前後で重量測定した)、および、吸い取り紙の目

50

視評価、により、オイルブリードの明確な徴候が得られるようにした。

【 0 1 1 7 】

T P E - S 1 および T P E - S 0 を用いて評価される場合のいずれにおいても、オイルブリードが生じなかった。

【 0 1 1 8 】

従って、本発明の共重合体は、軽減されたオイルブリードを有し（オイル含有量の減少を可能にさえし）、その一方で、T P E の他の特性を維持する、または、T P E の他の特性（たとえば、酸素透過性）を改善さえする T P E 組成物において使用することができる。

フロントページの続き

- (72)発明者 フラガ・トリリョ, ルイサ・マリア
スペイン 28045 マドリード カジェ・メンデス・アルヴァロ 44
- (72)発明者 アロンソ・サピライン, イネス
スペイン 28045 マドリード カジェ・メンデス・アルヴァロ 44

審査官 中村 英司

- (56)参考文献 特開平03-072512(JP, A)
特表2013-507515(JP, A)
特表2007-526388(JP, A)
特開平07-118335(JP, A)
特開平08-231659(JP, A)
特表2011-508027(JP, A)
特開平05-155917(JP, A)
米国特許出願公開第2007/0232747(US, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 297/04
C08L 53/02
C08L 101/00
C08K 5/00