

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-510251

(P2018-510251A)

(43) 公表日 平成30年4月12日(2018.4.12)

(51) Int.Cl.

CO8L 9/00	(2006.01)
CO8L 53/02	(2006.01)
CO8K 5/14	(2006.01)

F 1

CO8L	9/00
CO8L	53/02
CO8K	5/14

テーマコード(参考)

4 J 002

(43) 公表日 平成30年4月12日(2018.4.12)

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2017-551200 (P2017-551200)
(86) (22) 出願日	平成28年3月29日 (2016.3.29)
(85) 翻訳文提出日	平成29年11月28日 (2017.11.28)
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/024684
(87) 国際公開番号	W02016/160787
(87) 国際公開日	平成28年10月6日 (2016.10.6)
(31) 優先権主張番号	2014549
(32) 優先日	平成27年3月30日 (2015.3.30)
(33) 優先権主張国	オランダ (NL)

(71) 出願人	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	ファン・デル・ワール, アーウィン オランダ国、2865・アンメルストル、 デ・ヘル・カペッレラーン・44・アースミット, ヨリス オランダ国、1703・カー・ティー・ヘルフゴバールト、メルウェーデ・54
(72) 発明者	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】硬化性透明ゴム組成物、これから製造した硬化透明ゴム組成物およびこれの製造方法

(57) 【要約】

本開示は、1以上の合成イソプレンポリマー、スチレンプロックコポリマー、硬化剤および最終組成物の透明性に影響しない添加剤を含有する硬化性透明ゴム組成物に関する。該硬化性透明ゴム組成物は、いったん硬化すると、30%未満のヘーズおよび80%を超える全光線透過率を有する。本開示は、該硬化性透明ゴム組成物から成る硬化透明ゴム組成物および硬化組成物の製造方法にも関する。本開示は、特にチューブ、医療用ストッパー、カテーテル、歯科用ダムおよび他の医療用途ならびに人工乳首のための該ゴム組成物を含む物品にも関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

いったん硬化すると、30%未満のヘーズおよび80%を超える全光線透過率（いずれもASTM D1003-13に従って測定）を有する、固体硬化性透明ゴム組成物であって、

- 構成成分（a）：15～80重量%の、23で1.500から1.525の屈折率を有する1以上の合成イソブレンポリマー、

- 構成成分（b）：15～80重量%の、2以上ポリ（ビニル芳香族）ブロックおよび少なくとも1つの重合共役ジエンブロックを有するスチレンブロックコポリマーであって、前記スチレン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し、前記ポリ（ビニル芳香族）ブロックが9,000から15,000の範囲の重量平均分子量を有し、前記スチレン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全スチレンブロックコポリマーに対して8から13重量%の範囲であり、構成成分（a）および（b）の屈折率の差が0.100以下である、スチレンブロックコポリマー、

- 構成成分（c）および（d）：0.05～8.0重量%の硬化剤、場合により助剤を含む、ならびに

- 構成成分（e）：0.01～2.0重量%の、透明性に影響しない添加剤を含み、

すべての量が全組成物に対する重量パーセンテージで表される、
固体硬化性透明ゴム組成物。

【請求項 2】

構成成分（a）がイソブレンのホモポリマーである、請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】

構成成分（a）がアニオン重合により製造されたイソブレンのホモポリマーである、請求項1に記載の組成物。

【請求項 4】

構成成分（a）が20～75重量%の量で存在する、請求項1に記載の組成物。

【請求項 5】

構成成分（a）と構成成分（b）の屈折率の差が0.050以下であり、より好ましくは0.020以下である、請求項1に記載の組成物。

【請求項 6】

構成成分（b）が、最高150、好ましくは最高135、より好ましくは最高130の混合処理温度を有する、請求項5に記載の組成物。

【請求項 7】

構成成分（b）が、単純な構造A-B-Y-(B-A)_nを有する1以上のブロックコポリマーから選択され、前記構造中、

- 各Aが独立して、少なくとも90モル%のアルケニル芳香族炭化水素で構成されるポリマーブロックであり、

- ポリマー（PSC）の総重量に対するAの重量含有量が、8～13%の範囲であり、

- Yは、2を超える官能価を有するカップリング剤の残余であり、

- 分岐度（DOB）がn+1（nは、2から5、好ましくは2から4の整数である）であり、

- 各Bが独立して、少なくとも90モル%の1以上の共役ジエンで構成されるポリマーブロックであり、

- 前記スチレンブロックコポリマーが、少なくとも90%のカップリング効率（CE）を有し、

- 各Aブロックが独立して、9,000から15,000の範囲の重量平均分子量（M_W A）を有し、そして

- 各Bブロックが独立して、75,000から150,000の範囲の重量平均分子量

10

20

30

40

50

(M W B) を有する、
請求項 6 に記載の組成物。

【請求項 8】

構成成分 (b) が、ブロック A が約 10,000 から約 12,000 の平均分子量を有し、ブロック B が約 80,000 から約 120,000 の平均分子量を有するブロックコポリマーであり、好ましくは、前記ブロックポリマー中の前記 A ブロックの重量パーセンテージが 10 から 12 重量 % である、請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 9】

構成成分 (b) が 20 ~ 75 重量 % の量で存在する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 10】

構成成分 (c) が、過酸化物、好ましくは 2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、1,1-ジ(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサンまたは 2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルペルオキシ)ヘキサンである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 11】

助剤 (d) が、1:2 ~ 10、好ましくは 1:3 ~ 7 の重量比 (c):(d) で使用される、請求項 10 に記載の組成物。

【請求項 12】

以下の特性：

- ・ ASTM D 2240 に従って測定した、25 以上の A 型硬度計硬度 (30 秒)、
 - ・ ASTM D 624 に従って測定した、10 N/mm 以上の引裂強さ
- の少なくとも 1 つを有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 13】

請求項 1 に記載の組成物から透明硬化ゴム組成物を製造する方法であって、
・ 構成成分 (a) および (b) を混合してこれの混合物を得るステップ、
・ 硬化剤 (c) および場合により助剤 (d) を添加するステップ、ならびに
前記混合物を均一に混練してこれを硬化させるステップ

を含む、方法。

【請求項 14】

請求項 1 に記載の組成物を主成分とする、または請求項 13 に記載の方法によって調製した組成物を有する、物品。

【請求項 15】

チューブ、医療用ストッパ、カテーテル、歯科用ダムおよび他の医療用途、衣服および下着、雨具、アイウェア、マスク、玩具、ダンピング材、建築材、配線用コーティング材、包装材、コンピュータ用保護部材、コンピュータ周辺機器、避妊具、成人向け玩具、人工乳首、使い捨ておむつ、文房具、容器、食品トレイ、スポーツ用ボール、ボールチェア、保護フィルム、シールならびにキーカバーから成る群から選択される、請求項 14 に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、硬化性透明ゴム組成物、これから製造した硬化透明ゴム組成物および硬化組成物の製造方法に関する。本開示は、ゴム組成物を含む物品、特にチューブ、医療用ストッパ、カテーテル、歯科用ダムおよび他の医療用途、衣服および下着、マスク、雨具、アイウェア、マスク、玩具、ダンピング材、建築部品、配線用コーティング、包装材、コンピュータ用保護部材、コンピュータ周辺機器、避妊具、成人向け玩具、人工乳首、使い捨ておむつ、文房具、容器、食品トレイ、スポーツ用ボール、ボールチェアならびに保護フィルム、シール、キーカバーなどにも関する。

【背景技術】

【0002】

10

20

30

40

50

硬化透明なゴム組成物は、韌性であり、同時にゴムの挙動を示し、多くの用途にとって望ましい特性である、可視光が通過する材料である。硬化透明ゴム組成物が使用され得る用途は、チューブ、医療用ストッパー、カテーテル、歯科用ダムおよび他の医療用途、衣服および下着、マスク、雨具、アイウェア、玩具、ダンピング材、建築部品、配線用被覆材、包装材、コンピュータ用保護部材、コンピュータ周辺機器、避妊具、成人向け玩具、人工乳首、使い捨ておむつ、文房具、容器、食品トレイ、スポーツ用ボール、ボールチェア、保護フィルム、シール、キーカバーなどが挙げられるが、これに限定されない。透明性および機械的特性に関する最低要件が満足されれば、医療用途および同様の用途は特に興味深い。

【0003】

10

このため、透明物品は、無色および透明（即ち、30%を下回るヘーズと共に、80%を超える全透過率、どちらもASTM D1003-13に従う。）であり、同時に機械的特性、即ち、ASTM D624に従う、23kNmを超える引裂強さ、どちらもISO 37:2005に従う、13MPaを超える引張強さおよび1000%を超える破断時伸び（>13）、良好なUV安定性ならびに未加硫化合物としての優れた貯蔵寿命も有する必要がある。

【0004】

WO2013025440から、スチレンブロックコポリマーおよび加硫剤を含むラテックス、ならびにこのようなラテックスでの使用に特に好適なスチレンブロックコポリマーが既知である。

20

【0005】

US2005256265は、高分子量のテトラブロックコポリマーから作製した物品、およびこのようなブロックコポリマーと他のポリマーとのブレンドに関する。

【0006】

WO2004104095は、透明エラストマー性製品を形成する、エラストマー性および熱可塑性のモノビニリデン芳香族共役ジエンブロックコポリマーのブレンドに関する。

【0007】

優れた透明ゴム組成物が、例えばWO2014132718に記載されている。この用途では、一方では硬度および強度などのゴム特性と他方では透明性との間でバランスの改善が見出されているが、さらなる改善が必要である。これらの改善された機械的特性は、医療用途などにとって特に重要である。現在、医療用途および他の用途に使用可能である、新たな組成物が見出されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】国際公開第2013/025440号

【特許文献2】米国特許出願公開第2005/256265号明細書

【特許文献3】国際公開第2004/104095号

【特許文献4】国際公開第2014/132718号

40

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0009】

従って、いったん硬化すると、30%未満のヘーズおよび80%を超える全光線透過率（いずれもASTM D1003-13に従って測定）を有する、固体硬化性透明ゴム組成物であって、

・構成成分（a）：9～90重量%の、23で1.500から1.525の屈折率を有する1以上の合成イソブレンポリマー、

・構成成分（b）：9～90重量%の、2以上ポリ（ビニル芳香族）ブロックおよび少なくとも1つの重合共役ジエンブロックを有するスチレンブロックコポリマーであって、

50

該スチレン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し、該ポリ(ビニル芳香族)ブロックが 9,000 から 15,000 の範囲の重量平均分子量を有し、該スチレン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全スチレンブロックコポリマーに対して 8 から 13 重量% の範囲であり、構成成分(a)と(b)の屈折率の差が 0.100 以下である、スチレンブロックコポリマー、

・構成成分(c)および(d)：0.05～8.0 重量% の硬化剤、場合により助剤を含む、ならびに

・構成成分(e)：0.01～2.0 重量% の、透明性に影響しない添加剤を含み、

すべての量が全組成物に対する重量パーセンテージで表される、固体硬化性透明ゴム組成物が提供される。

10

【0010】

本開示は、上記硬化性組成物に基づく透明硬化ゴム組成物も提供する。本開示は、透明硬化ゴム組成物を製造する方法であって、

- ・構成成分(a)、(b)および(e)を混合してこれの混合物を得ること、
- ・硬化剤(c)および助剤(d)を該混合物に添加すること、ならびに
- ・該混合物を均一に混練することを含む、方法も提供する。

【発明を実施するための形態】

【0011】

「ヘーズ」の用語は、厚さ 2 mm の被験材料シートを使用することによって、ASTM D 1003-13 に従って測定した透明材料のぼやけ度を意味する。ヘーズの値は、前方散乱によって 0.044 rad 以上の角度で入射光から逸脱する透過光のパーセントとして求める。

20

【0012】

「全光線透過率」を意味する「TT」という用語は、ASTM D 1003-13 に従って測定した、透明材料を通過する光線の比を示す。全光線透過率の値は、被験物上の平行な入射光束に対する全透過光束の比として求める。

【0013】

「A型硬度計硬度」または「Hs」という用語は、ASTM D 2240 に従って測定した、ゴム組成物の硬度を意味する。Hs の値は、本明細書において、以下の手順、即ち、被験物にプランジャーを絶えず押当て、押当ててから 0 秒または 30 秒後に被験物に押込まれたプランジャーの深さを測定することから求める。

30

【0014】

「引裂強さ」という用語は、ASTM D 624 に従って測定した、ゴム組成物の引裂強さを意味する。引裂強さの値は、本明細書において、厚さ 2 mm の被験材料シートを用いて求め、N/mm 単位に換算する。

【0015】

「ビニル含有量」という用語は、1,2 付加(ブタジエンの場合 - イソブレンでは 3,4 付加となる。)を介して重合される共役ジエンの量を示す。純粋な「ビニル」基は 1,3-ブタジエンの 1,2 付加重合の場合にのみ形成されるが、ブロックコポリマーの最終特性に対するイソブレンの 3,4 付加重合(および他の共役ジエンへの同様の付加)の効果は、同様となる。上記の付加の結果、ポリマー骨格上にペンダントビニル基が生成される。ポリマー中のビニル含有量は、プロトン NMR などの当分野における従来技術を用いて測定され得る。

40

【0016】

ビニル含有量は、分配剤の相対量を変化させることによって効果的に制御される。認識されるように、分配剤は 2 つの目的を果たす。分配剤は、モノアルケニルアレーンおよび共役ジエンの制御分布を生成し、共役ジエンの微細構造も制御する。分配剤のリチウムに対する好適な比は、開示が参照により組み入れられている、U.S. Pat. No. RE 27,145 に記載されている。

【0017】

50

「可塑剤油」、「可塑剤」および「軟化剤」という用語は、当分野における材料の特性を変化させる添加剤として既知の（油性）化合物を意味する。可塑剤としては、パラフィン油、鉱油、エステル油、炭化水素系合成潤滑油、ナフテン油および植物油が挙げられるが、これに限定されない。

【0018】

本明細書で使用する場合、別途記載しない限り、「分子量」という用語は、コポリマーのポリマーまたはブロックの真の分子量（g／モル）を示す。本明細書および特許請求の範囲で示す分子量は、ASTM 3536に従って行われるように、ポリスチレン較正標準を使用してゲル透過クロマトグラフィー（GPC）によって測定することができる。GPCは、ポリマーが分子サイズに従って分離される周知の方法であり、最大分子が最初に溶離する。クロマトグラフは、市販のポリスチレン分子量標準を使用して較正する。このように較正されたGPCを使用して測定したポリマーの分子量は、見掛け分子量としても既知の、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およびジエンセグメントのビニル含有量が既知である場合、真の分子量に換算され得る。使用される検出器は、好ましくは複合紫外線および屈折率検出器である。本明細書で表す分子量は、真の分子量に換算されたGPCトレースのピークにて測定され、一般に「ピーク分子量」と呼ばれる。見掛け分子量として表す場合、これらの分子量は、ブロックコポリマー組成を考慮せず、後続の真の分子量への変換を行わないことを除いて、同様に求められる。

10

【0019】

本明細書において、「含む（comprising）」、「含む（including）」、および「含有する」という用語は、別途記載しない限り、物品または構成成分が要素を伴うまたは含むことを意味する。これらの用語の趣旨は、内的付加および外的付加の両方を含む。

20

【0020】

本明細書において、「約」、「およそ」、または「適切に」という用語が値の前に付けられている場合、この値は少なくとも±10パーセントの許容誤差を含むことができる。

【0021】

構成成分（a）

合成イソブレンポリマーは既知である。この定義には、イソブレンのホモポリマーおよびコポリマーが含まれ、ポリマー骨格の少なくとも50モル%がイソブレンを主構成成分とする。ホモポリマーは、イソブレンゴムまたはIRと呼ばれることが多い。イソブレンポリマーは、アニオン的に生成されたIRであってよく、IRはチーグラー・ナッタ触媒作用によって、またはネオジム触媒を用いて生成される。天然ゴム（NR）も同様にイソブレンのホモポリマーである。しかしNRは好適ではない。NRは合成イソブレンポリマーではない。一般に、NRは十分な透明性を欠き、通例は過度に黄色であるか、または褐色でさえである。コポリマーは、イソブレンおよび他の共役ジエンおよび／またはオレフィン性不飽和モノマーをポリマー骨格中に含むポリマーを含む。例としては、ブタジエンとイソブレンのコポリマーまたはイソブレンとスチレンとのコポリマーなどが挙げられる。コポリマーはランダム、テーパ、ブロックまたは他の構造であってもよい。イソブレンポリマーは、直鎖状であっても分岐状であってもよい。さらに、イソブレンポリマーは官能化されてよい。

30

【0022】

より良好な引裂強さを実現するために、イソブレンポリマーは、好ましくは250,000超、より好ましくは500,000超の分子量を有する。さらに、イソブレンホモポリマーに関しては、80%を超えるシス含有量を有することが好ましい。高いシス含有量は、組成物の可撓性に有益であると考えられる。ここでまた、シス含有量は可撓性に影響を及ぼす唯一の要因ではなく、可撓性が80%を下回るイソブレンホモポリマーもなお有用であり得る。

40

【0023】

50

重要なのは、構成成分(a)として使用されるイソプレンポリマーの 1 種または混合物が 23 で 1.500 から 1.525 の屈折率を有することである。カリフレックス(R) I R 0307 およびカリフレックス I R 0310 (クレイトンポリマーズ製) などのアニオン生成 I R を用いると、最良の結果が得られた。従って、アニオン生成 I R が好ましい。透明性 / ヘーズおよび黄色度指数に関しては、次の最良の結果は、ネオジム触媒を用いて製造した I R 、次いでチーグラー・ナッタ触媒によって生成した I R を用いて得られた。

【 0024 】

構成成分(a)は、好ましくは 15 ~ 80 重量 % 、より好ましくは 20 ~ 75 重量 % の量で存在する。

10

【 0025 】

構成成分(b)

構成成分(b)として使用されるポリマーは、構成成分(a)の屈折率ときわめて同等の屈折率を有する。従って、構成成分(a)と構成成分(b)の屈折率の差は、0.100 以下、好ましくは 0.050 以下、より好ましくは 0.020 以下である。

【 0026 】

本開示の組成物中の構成成分(b)として使用されるブロックコポリマーは、好ましくは、単純な構造 A - B - Y - (B - A)_n を有し、構造中、

- ・各 A は独立して、少なくとも 90 モル % のアルケニル芳香族炭化水素で構成されるポリマーブロックであり、

- ・前記ポリマー(P S C)の総重量に対する A の重量含有量は、8 ~ 13 % の範囲であり、

20

- ・ Y は、2 を超える官能価を有するカップリング剤の残余であり、

- ・分岐度(D o B)は n + 1 (n は、2 から 5 、好ましくは 2 から 4 の整数である) であり、

- ・各 B は独立して、少なくとも 90 モル % の 1 以上の共役ジエンで構成されるポリマーブロックであり、

- ・該スチレンブロックコポリマーは、少なくとも 90 % のカップリング効率(C E)を有し、

- ・各 A ブロックは独立して、9,000 から 15,000 の範囲の重量平均分子量(M_W A)を有し、そして

30

- ・各 B ブロックは独立して、75,000 から 150,000 の範囲の重量平均分子量(M_W B)を有する。

【 0027 】

ラジアルスチレンブロックコポリマーは、少量の非カップリングブロックコポリマーを含み得る。非カップリングポリマーは A B 構造を有する。示したように、A ブロックは、重合アルケニル芳香族炭化水素で主に構成されたブロックであり、B ブロックは、1 種または複数の重合共役ジエンから主に構成されたブロックである。本開示の目的のために、該表現は、主として、10 モル % 以下、好ましくは 5 モル % 未満の共重合性モノマーが存在し得ることを示す。

40

【 0028 】

ブロック A は、好ましくは約 10,000 から約 12,000 の間の平均分子量を有する。ブロック B は、好ましくは約 80,000 から約 120,000 の間の平均分子量を有する。アルケニル芳香族炭化水素ポリマー末端ブロックの平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフィーによって求めるのに対して、ブロックコポリマーのアルケニル芳香族炭化水素ポリマー含有量は、最終ブロックポリマーの赤外分光法によって測定する。最終ブロックポリマー中の A ブロックの重量パーセントは、8 から 13 重量 % 、好ましくは 10 から 12 重量 % であるべきである。

【 0029 】

構成成分(b)は、好ましくは 15 から 80 重量 % 、より好ましくは 20 ~ 75 重量 %

50

の量で存在する。

【0030】

構成成分(c)および(d)

硬化剤(c)は、汚染が少なく、従って最終製品の透明性が高いという観点から、過酸化物であることが好ましい。優れた結果は、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、ジクミルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、1,1-ビス-(t-ブチルペルオキシ)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、ジイソブチルペルオキシド、クミルペルオキシネオデカノエート、ジ-n-プロピルペルオキシジカーボネート、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルペルオキシジカーボネート、1,1,3,3-テトラメチル-ブチルペルオキシネオデカノエート、ジ-(4-t-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシル)ペルオキシジカーボネート、t-ヘキシルペルオキシネオデカノエート、t-ブチルペルオキシネオデカノエート、t-ブチルペルオキシネオヘプタノエート、t-ヘキシルペルオキシビラート、t-ブチルペルオキシビラート、ジ(3,5,5-トリメチルヘキサノイル)ペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、1,1,3,3-テトラメチル-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジコハク酸ペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)ヘキサン、t-ヘキシルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ(4-メチル-ベンゾイル)ペルオキシド、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ(3-メチル-ベンゾイル)ペルオキシド、ベンゾイル(3-メチル-ベンゾイル)ペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、1,1-ジ(t-ブチルペルオキシ)-2-メチルシクロヘキサン、1,1-ジ(t-ヘキシルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ジ(t-ヘキシルペルオキシ)シクロヘキサン、1,1-ジ(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、2,2-ジ(4,4-ジ(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキシル)プロパン、t-ヘキシルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルペルオキシマレイン酸、t-ブチルペルオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシラウレート、t-ブチルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-ヘキシルペルオキシベンゾエート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン、t-ブチルペルオキシアセテート、2,2-ジ-(t-ブチルペルオキシ)ブタン、t-ブチルペルオキベンゾエート、n-ブチル-4,4-ジ-(t-ブチルペルオキシ)バレート、ジ(2-t-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、ジ-t-ヘキシルペルオキシド、t-ブチルクミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、p-メンタンヒドロペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、1,1,3,3-テトラメチル-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシドおよびt-ブチルヒドロペルオキシドから成る群から選択される過酸化物によって実現されている。

【0031】

より好ましくは、過酸化物は、悪臭および残留物量を抑制するために、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン(例えばアクゾ製トリゴノックス(R)101または日油株式会社製パーへキサ(R)25B)または1,1-ジ(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン(例えば日油株式会社製パーへキサ(R)C、アルケマ製のルペロックス(R)331M80、またはアクゾ製のトリゴノックス22)である。2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3(例えばアクゾ製のトリゴノックス145)も、この安定性および使い易さを考慮すると好適である。

【0032】

硬化剤(c)の量は、硬化性構成成分、ここでは構成成分(a)、(b)および(d)の100部に対する部で表してもよい。好ましくは、硬化剤(c)の量は、0.05から1.5phr、より好ましくは0.1から1.0phrで変化する。

【0033】

10

20

30

40

50

助剤 (d) としては、エチレングリコールメタクリレート (EGDMA) 、トリメチロールプロパントリメタクリレート (TMPTMA) 、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、ジエチレングリコールジアクリレートおよびネオフェニレングリコールジアクリレートから成る群から選択されるいずれか 1 以上が使用され得る。

【0034】

助剤 (d) は必須ではない。従って下限はゼロである。ここでまた、0.05 重量 % の硬化剤と共に使用する場合、助剤の量は 7.95 重量 % を超えない。微量の硬化剤、例えば 0.05 ~ 0.1 重量 % の範囲の硬化剤では、助剤の相対量は高くなり得る。例えば 7.95 重量 % の助剤を 0.05 重量 % の硬化剤と共に使用する、上記実施例における重量比 (c) 対 (d) は、1:159 である。従って、重量比は、100:1 から 1:100 まで変化し得る。微量の硬化剤、例えば 0.01 ~ 0.09 重量 % の硬化剤を用いると、重量比は 1:88 まで変化し得て、少量の硬化剤、例えば 0.1 ~ 0.15 重量 % の硬化剤を用いると、重量比は 1:53 まで変化し得る。より多量の硬化剤において、硬化剤および助剤は、好ましくは 1:2 ~ 10 、より好ましくは 1:3 ~ 7 の重量比 (c) : (d) で使用される。特に好ましいのは、構成成分 (c) としての (2,5-ジメチル-2,5-ジ (t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、1,1-ジ (tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサンまたは 2,5-ジメチル-2,5-ジ (t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3 と構成成分 (d) としての EGDMA または TMPTMA との組合せである。

【0035】

添加剤 (e)

本実施形態の組成物は、追加の構成成分が (使用量において) ヘーズおよび透明性に影響を及ぼさない限り、該構成成分をさらに含み得る。追加の構成成分としては、着色剤、改質剤、仕上げ剤 (例えば、ラウリン酸亜鉛) 、酸化防止剤 (例えばモノフェノール、ビスフェノール、ポリフェノール、硫黄、BASF 製のイルガノックス (R) 1010 、イルガフォス (R) 168 、イルガノックス (R) 1726 およびイルガノックス PS 800 などのリン系化合物) 、還元剤、酸素捕捉剤、光安定剤、制酸剤、pH 安定剤、表面処理剤、熱安定剤、着色剤、フィラー、界面活性剤、ゲル化剤、殺生物剤、UV 吸収剤 (例えばサリチル酸、ベンゾフェノン、ベンゾトリニアゾール、シアノアクリレートおよびヒンダードアミン) 、散布剤 (例えばポリエチレンなどのポリオレフィン、シリカ、タルク、炭酸カルシウム粉末) 、難燃剤ならびにポリリン酸が挙げられるが、これに限定されない。特に、大量のフィラー、散布剤および同様の不透明な添加剤を回避すべきであり、好ましくは最高 5 重量 % 、好ましくは最高 2 重量 % に維持する。好ましい最大 1 重量 % の、好ましくは回避される一般的な添加剤は、カーボンブラックである。量がより多いと、組成物のヘーズおよび透明度に急速におよび不利に影響を及ぼす。無機フィラーなどについても同様の上限が存在する。

【0036】

好ましくは、本組成物は、油のにじみを回避する軟化剤として、実質的に油を含まない。

【0037】

着色剤は、組成物が透明青色、透明赤色および透明緑などの透明または半透明の着色を有するように使用され得る。着色剤は、着色顔料、体质顔料、耐腐食性顔料および機能性顔料 (例えば、フタロシアニングリーン、チタン、鉄青、酸化鉄、亜酸化鉛および硫化亜鉛) などの従来の任意の着色剤を含み得る。

【0038】

本実施形態の透明組成物は、十分な透明性の観点から、好ましくは 30 % 未満のヘーズ、より好ましくは 20 % 以下のヘーズを有し得る。ヘーズが 25 % 以上であると、組成物の透明性が低すぎて市場の実用的および審美的要求を満たすことができない。

【0039】

本実施形態の組成物は、30 秒で測定した A 型硬度計硬度が好ましくは 20 以上であり、より好ましくは 25 から 40 であり、これは医療用途および人工乳首などに理想的であ

10

20

30

40

50

る。

【0040】

好ましくは、本組成物は、80%以上、好ましくは84%以上の全光線透過率（ASTM D1003-13に従って測定）を有する。全光線透過率が80%未満である場合、組成物は十分な透明性を有さない。

【0041】

好ましくは、組成物は、ASTM D624に従って厚さ2mmのシートによって測定した（およびN/mm単位に換算した）、10N/mm以上、好ましくは10N/mmから50N/mm、より好ましくは10N/mmから40N/mmの引裂強さを有する。引裂強さが10N/mm未満であると、組成物の耐久性を欠いている。

10

【0042】

製造手順

本開示は、透明硬化ゴム組成物を製造する方法であって、

- ・構成成分（a）、（b）および（e）を混合してこれの混合物を得ること、
- ・硬化剤（c）および助剤（d）を該混合物に添加すること、ならびに
- ・該混合物を均一に混練して硬化させることを含む、方法も提供する。

【0043】

混合および硬化条件は、当業者に周知であり、使用する装置によって変わる。混合は、例えば、「ローラーミル手順」に従って実施され得る。ローラーミル手順は、従来の条件で作動しているローラーミルを用いて合成ポリイソブレンを素練りすることから始まる。ローラ速度は、一般に1分間に17から20回転の範囲内となるが、ローラは約55に維持される。ステップ1において、構成成分（b）（e）および（a）を素練り合成ポリイソブレンと合せる。構成成分（b）から開始して、これをローラーミルに導入してよい。ローラーミルは、約120で動作させてよい。次の構成成分（a）、素練り合成ゴム、構成成分（e）および/または構成成分（f）を添加してよい。生成物が十分に混合され、生成物が透明で基本的に無色である限り、順序は重要ではない。摩擦により温度が上昇し得る。好ましくは、構成成分の混合は、130以下で行う。構成成分（a）が高温に供される時間を短く維持するならば、構成成分（a）の色および安定性に対する悪影響にもかかわらず、温度を150まで上昇させる場合など、より高温を使用してよい。混合がいったん完了したら、混合物をローラーミルから取り出す（「シートオフ」）。

20

【0044】

ステップ（2）において、ローラーミルを約75で動作させ、ここで構成成分（c）および（d）を添加する。好ましくは、構成成分（d）がある場合は、構成成分（d）を最初に添加する。該手順は、ステップ（1）の手順と同様であり、これにより、予備硬化を引き起こし得る高温が（明らかに）回避される。製品は再びシートオフする。混合は、内部ミキサーを用いて行ってもよい。例えば、毎分64回転で動作する内部ミキサーを使用して、合成ポリイソブレンを最初に素練りすることが推奨される。これに構成成分（b）、（e）および（c）ならびに（d）を添加する。好ましくは、混合物のコア温度は135を下回る。ステップ（2）では、内部混合物を約50に設定し、第1の構成成分（d）を添加する。次の構成成分（c）を添加する。予備硬化を回避するために、混合物のコア温度は90を超えないことが好ましい。

30

【0045】

好ましくは、使用前に混合物を熟成させる。熟成のためには、化合物を約周囲温度に少なくとも2時間以上、好ましくは6時間以上、より好ましくは10時間以上、維持することが推奨される。

40

【0046】

次いで、組成物を使用して、圧縮成形、押出成形、射出成形などによって最終製品を成形することができる。硬化には、130から180の温度を8から3分間の硬化時間で使用することが推奨される。

【0047】

50

用途

本実施形態の組成物は、高い引裂強さおよび他の機械的特性と組合せて、これの高い透明性を利用できる任意の産業分野で使用され得る。産業用途としては、医療用途、衣服および下着、マスク、雨具、保護眼鏡およびゴーグル、マスク、玩具、ダンピング材、建築部品、配線用コーティング材、包装材、コンピュータ用保護部材、コンピュータ周辺機器、避妊具、成人向け玩具、人工乳首、使い捨ておむつ、文房具、容器、食品トレイ、スポーツ用ボール、ボールチェアならびに保護フィルムなどが挙げられるが、これに限定されない。

【0048】

本実施形態の組成物は、従来技法によって製造できない、高い透明性および強さを有する医療用途や人工乳首等などの製造に、好適に使用され得る。 10

【0049】

上記の用途は、本実施形態の一例に過ぎないことに留意されたい。

【実施例】

【0050】

本開示の実施形態を、以下の実施例を参照してさらに説明するが、これの範囲をこれらの実施形態に限定するものではない。実施例では、市販タイプのポリイソプレンを使用した（カリフレックス（R）IR307）。さらに、本開示によるおよび本開示以外のポリマーを使用した。表1を参照されたい。

【0051】

【表1】

20

表1 (水素添加スチレン性ブロックコポリマー)			
	A	B	C
MW A	11.8	11	15
MW B	96.2	49	59
PSC (%)	11.5	18.5	30.0
DoB	2.7	直鎖	3.6
CE (%)	94	f.s.	71

30

【0052】

【表2】

成分		1 (C)	2	3	4	5 (C)	6(C)
(a)	カリフレックス (R) IR307	93.9	23.5	70.4	47.0	47.0	47.0
(b)	A	-	70.4	23.5	47.0	-	-
(b)	B	-	-	-	-	47.0	-
(b)	C	-	-	-	-	-	47.0
(c)	トリゴノックス (R) 101	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94
(d)	TMPTMA	4.70	4.70	4.70	4.70	4.70	4.70
(e)	イルガノックス (R) 1726	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47

10

20

30

【0053】

実施例1(比較)

構成成分(a)、(d)および(e)を、±120の温度のオープンローラ内で均一に混練した。相対量を表2に示す。±75の温度のオープンローラに構成成分(c)を加え、混合物を再度均一に混練した。混練したゴムをローラから切り離して、厚さの2mmから3mmのシートとした。シートを室温で一昼夜熟成させた。

【0054】

熟成したゴムを150の温度および15MPaの圧力下で加熱プレス機(Fontijnne Grootnes BV製)で6分間加熱することにより硬化または加硫して被験試料を得て、これを上で論じた試験手順に供し、物理的および化学的特性を測定した。結果を表3に示す。

【0055】

実施例2-4

実施例1を反復したが、ここでは記載した量で構成成分(b)を添加した。結果を同様に表3に示す。

【0056】

実施例5-6

実施例1を反復したが、ここで構成成分(b)は、本開示以外の、最終ブロックポリマー中のAブロックのパーセンテージを有していた。結果を表3に示す。

【0057】

40

【表3】

表3

方法	特性	単位	1 (C)	2	3	4	5 (C)	6 (C)
ISO 37:2005	引張強さ	MPa	11.3	17.4	13.9	15.5	14.9	18.8
ISO 37:2005	100%における 弾性率	MPa	0.44	0.67	0.53	0.56	0.54	1.05
ISO 37:2005	破断時伸び	%	1013	1005	1016	1088	1024	1072
ASTM D624	引裂強さ	kN/m	18.2	33.0	23.9	27.9	27.2	30.0
ASTM D2240	ショアA硬度、 30秒		25	31	25	31	28	45
ASTM D1003-13	ヘーズ	%	4	17.3	4.6	14.2	93	56
ASTM D1003-13	全透過率	%	91	83.7	91.1	84.2	64	78

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 16/24684
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - C08F 36/00; C08F 10/00 (2016.01) CPC - C08C 19/44; C08L 15/00; C08L 19/006 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED <small>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)</small> IPC(8) C08F 36/00; C08F 10/00 (2016.01) CPC-C08C 19/44; C08L 15/00; C08L 19/006		
<small>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</small> USPC-525/331.9,333.8		
<small>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</small> PatBase, Google Patents, Google Scholar (without Patents) <small>Keywords; solid durable transparent rubber composition light transmission synthetic isoprene polymers refractive index poly(vinyl aromatic) blocks diene styrenic block copolymer weight average molecular weight refractive indices</small>		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006/0205874 A1 (Uzee et al.) 14 September 2006 (14.09.2006) Abstract; para [0043], para [0066], para [0019], para [0022], para [0079], para [0017], para [0028], para [0020], para [0058], Table 1 and entire document	1-15
Y	US 2006/0155044 A1 (Joly et al.) 13 July 2006 (13.07.2006) Abstract; para [0008]-[0010]	1-15
Y	US 2014/0187704 A1 (Kwon et al.) 03 July 2014 (03.07.2014) Abstract; para [0011]-[0028]	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
** later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 May 2016 (25.05.2016)	Date of mailing of the international search report 01 JUL 2016	
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300	Authorized officer: Lee W. Young <small>PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774</small>	

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

F ターム(参考) 4J002 AC06W BP01X EH077 EK006 EK036 EK066 FD146 FD156 FD157 GC00
GG00 GL00 GQ00