



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년08월11일

(11) 등록번호 10-2432154

(24) 등록일자 2022년08월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 53/02 (2006.01) *C08K 5/14* (2006.01)
C08L 7/00 (2006.01) *C08L 9/00* (2006.01)
C08L 9/06 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08L 53/02 (2013.01)
C08K 5/14 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7031048

(22) 출원일자(국제) 2016년03월29일

심사청구일자 2020년11월02일

(85) 번역문제출일자 2017년10월26일

(65) 공개번호 10-2017-0133417

(43) 공개일자 2017년12월05일

(86) 국제출원번호 PCT/US2016/024684

(87) 국제공개번호 WO 2016/160787

국제공개일자 2016년10월06일

(30) 우선권주장
 2014549 2015년03월30일 네덜란드(NL)

(56) 선행기술조사문헌
 US20060205874 A1

JP2014167080 A

KR1020140050708 A

KR100336228 B1

(73) 특허권자

카리플렉스 피티이 리미티드

싱가포르 068809, 6 웬톤 웨이 #25-11 오우 다운타운

(72) 발명자

판 데르 발, 아원

네덜란드 암머스틀 2865 데헤어 카펠레란 44아

스밋, 요리스

네덜란드 히어후고바르트 1703케이티 메르웨드 54

(74) 대리인

특허법인 신우

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 나수연

(54) 발명의 명칭 경화성 투명 고무 조성물, 이것으로 제조된 경화된 투명 고무 조성물 및 제조방법

(57) 요약

본 발명은 하나 이상의 합성 이소프렌 중합체, 스티렌계 블록 공중합체, 경화제 및 최종 조성물의 투명도에 영향을 미치지 않는 첨가제를 함유하는 경화성 투명 고무 조성물에 관한 것이다. 경화된 즉시, 경화성 투명 고무 조성물은 30% 미만의 헤이즈 및 80% 초과와 총 광투과율을 나타낸다. 또한, 본 발명은 이것으로 제조된 경화된 투명 고무 조성물 및 이 경화된 조성물의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 고무 조성물을 포함하는 물품, 구체적으로 튜브, 의료용 마개, 카테터, 치과용 댐(dam) 및 다른 의료용 용품 및 인공 젖꼭지를 포함하는 물품에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08L 7/00 (2013.01)

C08L 9/00 (2013.01)

C08L 9/06 (2013.01)

C08L 2201/10 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

경화된 즉시 헤이즈가 30% 미만이고 총 광투과율이 80% 초과(둘 다 ASTM D1003-13에 따라 측정됨)이고,

- 성분 (a): 23℃에서 굴절률이 1.500 내지 1.525 사이인 하나 이상의 합성 이소프렌 중합체 15 내지 80wt%;
- 성분 (b): 2 이상의 폴리(비닐 방향족) 블록과 적어도 하나의 중합된 공액 디엔 블록을 보유하는 스티렌계 블록 공중합체 15 내지 80wt%(여기서, 스티렌계 블록 공중합체의 중량평균분자량은 150,000 내지 250,000이고, 폴리(비닐 방향족) 블록의 중량평균분자량은 9,000 내지 15,000 범위이며, 스티렌계 블록 공중합체 내 폴리(비닐 방향족) 블록의 함량은 총 스티렌계 블록 공중합체를 기준으로 8 내지 13wt% 범위이고, 성분 (a)와 (b)의 굴절률 차이는 0.100 이하이다);
- 성분 (c) 및 (d): 경화제 및 보조제(co-agent) 0.05 내지 8.0wt%, 및
- 성분 (e): 투명도에 영향을 미치지 않는 첨가제 0.01 내지 20 wt%(모든 양들은 전체 조성물에 대한 중량 기준의 퍼센트이다)를 함유하는 고체 경화성 투명 고무 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 성분 (a)가 이소프렌의 단독중합체인 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 성분 (a)가 음이온 중합에 의해 제조된 이소프렌의 단독중합체인 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 성분 (a)가 20 내지 75wt%의 양으로 존재하는 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 성분 (a) 및 (b)의 굴절률 차이가 0.050 이하인 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 성분 (b)와 다른 성분의 혼합 처리 온도가 최대 150℃인 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 성분 (b)가 간단한 구조식 $A-B-Y-(B-A)_n$ 을 가진 하나 이상의 블록 공중합체 중에서 선택되고, 이때

- 각 A는 독립적으로 적어도 90 mol%의 알케닐 방향족 탄화수소로 구성된 중합체 블록이고;
- 중합체(PSC)의 총 중량을 기준으로 A의 함량이 8 내지 13 중량% 범위이고;
- Y가 2 초과와 작용기가(functionality)를 가진 커플링제의 나머지이고;
- 분지화도(DoB)는 $n+1$ (여기서, n 은 2 내지 5의 정수이다)이고;
- 각 B는 독립적으로 적어도 90mol%의 하나 이상의 공액 디엔으로 구성된 중합체 블록이고;
- 스티렌계 블록 공중합체는 커플링 효율(CE)이 적어도 90%이고;
- 각 A 블록은 독립적으로 중량평균분자량(MW A)이 9,000 내지 15,000 범위이고,
- 각 B 블록은 독립적으로 중량평균분자량(MW B)이 75,000 내지 150,000 범위인, 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 성분 (b)가 중량평균분자량이 10,000 내지 12,000 사이인 블록 A와 중량평균분자량이 80,000 내지 120,000 사이인 블록 B로 이루어진 블록 공중합체이고, 이 블록 중합체에 존재하는 A 블록의 중량%는 10 내지 12중량% 사이인 것인, 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 성분 (b)가 20 내지 75wt%의 양으로 존재하는 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 성분 (c)가 피옥사이드인 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 보조제(d)가 (c) 대 (d)의 중량비 1:2 내지 10의 비로 사용되는 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 다음과 같은 성질 중 적어도 하나의 성질을 갖는 조성물:

- ASTM D2240에 따라 측정된 A형 경도계 경도(30sec) 25 이상;
- ASTM D624에 따라 측정된 인열강도 10 N/mm 이상.

청구항 13

제1항에 기재된 조성물로부터 투명 경화된 고무 조성물을 제조하는 방법으로써,

- 성분 (a) 및 (b)를 혼합하여 혼합물을 수득하는 단계;
- 경화제 (c) 및 보조제 (d)를 첨가하는 단계; 및

이 혼합물을 균일하게 반죽하고, 이를 경화시키는 단계를 함유하는 방법.

청구항 14

제1항에 기재된 조성물을 기반으로 하거나 또는 제13항에 기재된 방법에 의해 제조된 조성물을 가진 물품.

청구항 15

제14항에 있어서, 튜브, 의료용 마개, 카테터, 치과용 댐(dam), 의류, 속옷, 우의, 안경류, 마스크, 장난감, 충격완화재, 건축 부품, 배선용 피복 재료, 포장 재료, 컴퓨터 보호 부재, 컴퓨터 주변장치, 피임용 기구, 성인용 장난감, 인공 젖꼭지, 일회용 기저귀, 문구류, 용기, 식품 트레이, 스포츠용 공, 짐볼, 보호 필름, 밀봉재, 및 열쇠커버로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 물품.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 경화성 투명 고무 조성물, 이것으로 제조된 경화된 투명 고무 조성물 및 이 경화된 조성물의 제조방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 고무 조성물을 포함하는 물품, 구체적으로 튜브, 의료용 마개, 카테터, 치과용 댐(dam) 및 여타 의료 용도, 의류 및 속옷, 마스크, 우의, 안경류, 마스크, 장난감, 충격완화재, 건축 부품, 배선용 피복재, 포장재, 컴퓨터 보호 부재, 컴퓨터 주변장치, 피임 장치, 성인용 장난감, 인공 젖꼭지, 일회용 기저귀, 문구류, 용기, 식품 트레이, 스포츠용 공, 짐볼 및 보호 필름, 밀봉재, 열쇠커버 등을 포함한다.

배경 기술

[0002]

경화된 투명 고무 조성물은 많은 용도들에 바람직한 성질인, 인성(tough)이면서 고무 거동을 나타내고 가시광이 통과하는 물질이다. 경화된 투명 고무 조성물이 사용될 수 있는 용도로는 튜브, 의료용 마개, 카테터, 치과용 댐(dam) 및 여타 의료 용도, 의류 및 속옷, 마스크, 우의, 안경류, 장난감, 충격완화재, 건축 부품, 배선용 피

복재, 포장재, 컴퓨터 보호 부재, 컴퓨터 주변장치, 피임 장치, 성인용 장난감, 인공 젖꼭지, 일회용 기저귀, 문구류, 용기, 식품 트레이, 스포츠용 공, 짐볼 및 보호 필름, 밀봉재, 열쇠커버 등을 포함한다. 의료용 용도 및 유사 용도들이 특히 유익한데, 단 투명도 및 기계적 성질에 대한 최소 요건들이 충족되어야 한다.

[0003] 따라서, 투명 물품은 깨끗하고 투명(즉, 총 투과율 80% 초과, 헤이즈 30% 이하, 둘 다 ASTM D1003-13에 따름)해야 하고, 동시에 강한 기계적 성질, 즉 23 kNm 초과의 인열강도(ASTM D624에 따름), 13 MPa 초과의 인장강도 및 1000% 초과의 파단연신율(둘 다 ISO 37:2005(>13))에 따름), 양호한 UV 안정성 및 미가화된 화합물로써 우수한 저장수명도 있어야 한다.

[0004] W02013025440에 따르면, 스티렌계 블록 공중합체 및 가황제를 함유하는 라텍스, 뿐만 아니라 이러한 라텍스에 사용하기에 특히 적합한 스티렌계 블록 공중합체가 공지되어 있다.

[0005] US2005256265는 고분자량 테트라블록 공중합체로부터 제조된 물품, 및 이러한 블록 공중합체와 다른 중합체와의 블렌드에 관한 것이다.

[0006] W02004104095는 투명한 탄성중합체성 제품을 형성하는 탄성중합체성 및 열가소성 모노비닐리덴 방향족-공액 디엔 블록 공중합체의 블렌드에 관한 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 우수한 투명 고무 조성물은 예컨대 W02014132718에 기술되어 있다. 이 출원에서는 한편으로 경도(hardness) 및 강도, 다른 한편으로는 투명도와 같은 고무 성질 사이에 향상된 균형이 발견되었지만, 더 나은 향상이 여전히 필요하다. 이러한 향상된 기계적 성질은 특히 의료 용도 등에 중요하다. 현재, 의료 용도 및 다른 용도에 사용될 수 있는 신규 조성물이 발견되었다.

과제의 해결 수단

[0008] 따라서, 경화된 즉시 헤이즈가 30% 미만이고 총 광투과율이 80% 초과(둘 다 ASTM D1003-13에 따라 측정됨)이고 다음과 같은 성분들을 함유하는 고체 경화성 투명 고무 조성물이 제공된다:

- [0009] · 성분 (a): 23℃에서 굴절률이 1.500 내지 1.525 사이인 하나 이상의 합성 이소프렌 중합체 9 내지 90wt%;
- [0010] · 성분 (b): 2 이상의 폴리(비닐 방향족) 블록과 적어도 하나의 중합된 공액 디엔 블록을 보유하는 스티렌계 블록 공중합체 9 내지 90wt%(여기서, 스티렌계 블록 공중합체의 중량평균분자량은 150,000 내지 250,000이고, 폴리(비닐 방향족) 블록의 중량평균분자량은 9,000 내지 15,000 범위이며, 스티렌계 블록 공중합체 내 폴리(비닐 방향족) 블록의 함량은 총 스티렌계 블록 공중합체를 기준으로 8 내지 13wt% 범위이고, 성분 (a)와 (b)의 굴절률 차이는 0.100 이하이다);
- [0011] · 성분 (c) 및 (d): 경화제, 경우에 따라 보조제(co-agent)와 함께, 0.05 내지 8.0wt%, 및
- [0012] · 성분 (e): 투명도에 영향을 미치지 않는 첨가제 0.01 내지 20 wt%(모든 양들은 전체 조성물에 대한 중량 기준의 퍼센트이다).
- [0013] 또한, 본 발명은 전술한 경화성 조성물을 기반으로 하는 투명 경화된 고무 조성물을 제공한다. 또한, 본 발명은 투명 경화된 고무 조성물을 제조하는 방법도 제공하며, 이 방법은
- [0014] · 성분 (a), (b) 및 (e)를 혼합하여 혼합물을 수득하는 단계;
- [0015] · 이 혼합물에 경화제(c) 및 보조제(d)를 첨가하는 단계; 및
- [0016] · 이 혼합물을 균일하게 반죽하는 단계를 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] "헤이즈"란 용어는 시험 물질의 2mm 두께 시트를 사용하여 ASTM D1003-13에 따라 측정된 투명 물질의 흐릿함(dimness)의 정도를 의미한다. 헤이즈 값은 입사광으로부터 전방 산란에 의해 0.044 rad 이상의 각도로 벗어나는 투과광의 퍼센트로써 측정된다.

[0018] "총 시감 투과율"을 나타내는 "TT"란 용어는 ASTM D1003-13에 따라 측정된 투명 물질을 통과한 광선의 비율을

의미한다. 총 시감 투과율의 값은 시험 물품에서의 평행 입사 광속에 대한 총 투과 광속의 비율로써 결정된다.

- [0019] "A형 경도계(Type A Durometer) 경도" 또는 "Hs"란 용어는 ASTM D2240에 따라 측정된 고무 조성물의 경도를 의미한다. Hs의 값은 본 명세서에서 플런저를 시험 물품 위로 일정하게 누르고, 누른 후 0초 또는 30초째 물품에 눌린 플런저의 깊이를 측정하는 절차로부터 측정한다.
- [0020] "인열 강도"란 용어는 ASTM D624에 따라 측정된 고무 조성물의 인열 강도를 의미한다. 인열 강도 값은, 본 명세서에서 시험 물질의 2mm 두께 시트를 사용하여 측정하고 N/mm 단위로 변환시킨다.
- [0021] "비닐 함량"이란 용어는 1,2-첨가를 통해 중합되는 공액 디엔의 양(부타디엔의 경우)을 의미한다(이소프렌의 경우에는 3,4-첨가일 수 있다). 1,3-부타디엔의 1,2-첨가 중합의 경우에만 순수 "비닐"기가 형성되지만, 블록 공중합체의 최종 성질에 미치는 이소프렌의 3,4-첨가 중합(및 다른 공액 디엔의 유사 첨가)의 효과는 유사할 것이다. 상기 첨가의 결과로써, 중합체 골격에는 분지형 비닐기가 생성될 것이다. 중합체 중의 비닐 함량은 양성자 NMR과 같은 당업계의 통상적인 기술을 사용하여 측정할 수 있다.
- [0022] 비닐 함량은 분포제(distributing agent)의 상대적 양을 변경시킴으로써 효과적으로 조절된다. 알 수 있듯이, 분포제는 2가지 목적을 수행한다. 즉 모노 알케닐 아렌과 공액 디엔의 조절된 분포를 창조하고, 또한 공액 디엔의 미세구조(microstructure)를 조절한다. 분포제 대 리튬의 적당한 비는 본원에 참고 인용된 미국 특허 Re 27,145에 개시되어 있다.
- [0023] "가소화제 오일", "가소화제" 및 "연화제"란 용어는 당업계에서 물질의 성질을 변환시키는 첨가제로써 알려진(오일계) 화합물을 의미한다. 가소화제는 비제한적으로 파라핀 오일, 광유, 에스테르 오일, 탄화수소계 합성 윤활유, 나프텐계 오일 및 식물성 오일을 포함할 수 있다.
- [0024] 본원에 사용된 바와 같이, 다른 표시가 없는 한 "분자량(들)"이란 용어는 중합체 또는 공중합체 블록의 참분자량(true molecular weight)(g/mol)을 의미한다. 본 명세서와 청구범위에 언급된 분자량은 ASTM 3536에 따라 수행되는 것처럼, 폴리스티렌 조정 표준물질을 사용하여 겔투과크로마토그래피(GPC)로 측정할 수 있다. GPC는 중합체가 분자 크기에 따라 분리되고, 가장 큰 분자가 가장 먼저 용출되는 공지된 방법이다. 크로마토그래프는 시중에서 입수가능한 폴리스티렌 분자량 표준물질을 사용하여 조정한다. 이와 같이 조정된 GPC를 이용하여 측정된 중합체의 분자량은 겔보기 분자량이라고도 알려진 스티렌 등가 분자량이다. 스티렌 등가 분자량은 중합체의 스티렌 함량과 디엔 분절의 비닐 함량을 알면 참 분자량으로 변환시킬 수 있다. 사용된 검출기는 복합 자외선 및 굴절률 검출기인 것이 바람직하다. 본원에 표현된 분자량은 GPC 트레이스(trace)의 피크에서 측정하고, 참분자량으로 변환시켜, 일반적으로 "피크 분자량"이라 지칭된다. 겔보기 분자량으로 표현된 경우, 겔보기 분자량은 블록 공중합체 조성의 고찰 및 이어서 참분자량으로의 변환이 수행되지 않는 것을 제외하고는 유사하게 결정된다.
- [0025] 본 명세서에서 "함유하는", "포함하는" 및 "보유하는"이란 용어들은 다른 표시가 없는 한 물품 또는 성분이 하나의 요소(들)를 내포하거나 갖고 있다는 것을 의미한다. 이 용어들의 취지는 내적 첨가 및 외적 첨가를 모두 아우를 수 있다.
- [0026] 본 명세서에서 하나의 값 앞에 "약", "대략" 또는 "대략적으로"란 용어가 사용된 경우, 이 값은 적어도 $\pm 10\%$ 의 허용오차를 포함할 수 있다.
- [0027] 성분 (a)
- [0028] 합성 이소프렌 중합체는 공지되어 있다. 이 정의는 이소프렌의 단독중합체 및 중합체 주쇄의 적어도 50mol%가 이소프렌을 기반으로 하는 이소프렌의 공중합체를 포함한다. 단독중합체는 종종 이소프렌 고무, 또는 IR이라 지칭된다. 이소프렌 중합체는 음이온 생산된 IR, 지글러-나타 촉매작용에 의해 생산된 IR, 또는 네오디뮴 촉매로 생산된 IR일 수 있다. 천연 고무(NR)는 마찬가지로 이소프렌의 단독중합체이다. 하지만, NR은 적당하지 않다. NR은 합성 이소프렌 중합체가 아니다. 일반적으로, NR은 충분한 투명도가 부족하고, 일반적으로 지나치게 황색이거나 심지어 갈색이다. 공중합체는 중합체 주쇄에 이소프렌과 다른 공액 디엔 및/또는 올레핀계 불포화 단량체를 함유하는 중합체를 포함한다. 그 예로는 부타디엔과 이소프렌의 공중합체, 이소프렌과 스티렌의 공중합체 등을 포함한다. 공중합체는 랜덤, 점감형, 블록 또는 다른 구조일 수 있다. 이소프렌 중합체는 선형 또는 분지형일 수 있다. 또한, 이들은 작용기화될 수 있다.
- [0029] 우수한 인열 강도를 얻기 위해, 이소프렌 중합체는 분자량이 250,000 초과, 더욱 바람직하게는 500,000 초과인 것이 바람직하다. 게다가, 이소프렌 단독중합체의 용어에서, 이 단독중합체는 시스 함량이 80% 초과인 것이 바

람직하다. 높은 시스 함량은 조성물의 유연성에 유익한 것으로 생각된다. 또한, 시스 함량은 유연성에 영향을 미치는 유일한 인자는 아니며, 80% 이하의 유연성을 가진 이소프렌 단독중합체가 유용할 수도 있다.

[0030] 성분 (a)로써 사용되는 하나의 이소프렌 중합체 또는 이소프렌 중합체 혼합물은 굴절률이 23℃에서 1.500 내지 1.525인 것이 중요하다. 최상의 결과는 음이온 생산된 IR, 예컨대 Cariflex® IR0307 및 Cariflex IR0310(Kraton Polymers 제품)에 의해 달성되었다. 따라서, 음이온 생산된 IR이 바람직하다. 투명도/헤이즈 및 황색도 지수 측면에서, 그 다음 최상의 결과는 네오디움 촉매에 의해 생산된 IR, 그 다음 지글러-나타 촉매작용에 의해 생산된 IR에 의해 달성되었다.

[0031] 성분 (a)는 15 내지 80wt%의 양, 더욱 바람직하게는 20 내지 75wt%의 양으로 존재하는 것이 바람직하다.

[0032] 성분 (b)

[0033] 성분 (b)로 사용된 중합체(들)는 굴절률이 성분 (a)와 매우 유사한 것이다. 따라서, 성분 (a)와 (b) 사이의 굴절률 차이는 0.100 이하, 바람직하게는 0.050 이하, 더욱 바람직하게는 0.020 이하이다.

[0034] 본 발명의 조성물에서 성분 (b)로써 사용되는 블록 공중합체는 단순 구조가 A-B-Y-(B-A)_n인 것이 바람직하다:

[0035] 여기서, - 각 A는 독립적으로 적어도 90 mol%의 알케닐 방향족 탄화수소로 구성된 중합체 블록이고;

[0036] - 중합체(PSC)의 총 중량을 기준으로 A의 함량이 8 내지 13 중량% 범위이고;

[0037] - Y가 2 초과와 작용기가(functionality)를 가진 커플링제의 나머지고;

[0038] - 분지화도(DoB)는 n+1(여기서, n은 2 내지 5, 바람직하게는 2 내지 4의 정수이다)이고;

[0039] - 각 B는 독립적으로 적어도 90mol%의 하나 이상의 공액 디엔으로 구성된 중합체 블록이고;

[0040] - 스티렌계 블록 공중합체는 커플링 효율(CE)이 적어도 90%이고;

[0041] - 각 A 블록은 독립적으로 중량평균분자량(MW A)이 9,000 내지 15,000 범위이고,

[0042] - 각 B 블록은 독립적으로 중량평균분자량(MW B)이 75,000 내지 150,000 범위이다.

[0043] 방사형 스티렌계 블록 공중합체는 소량의 미커플링된(uncoupled) 블록 공중합체를 함유할 수 있다. 미커플링된 중합체는 AB 구조를 갖는다. 제시된 바처럼, A 블록은 주로 중합된 알케닐 방향족 탄화수소로 구성된 블록이고, B 블록은 주로 중합된 공액 디엔 또는 디엔들로 구성된 블록이다. 본 발명의 목적에서, 이 표현은 주로 공중합성 단량체가 10 mol% 이하, 바람직하게는 5 mol% 미만이 존재할 수 있다는 것을 나타낸다.

[0044] 블록 A는 평균분자량이 약 10,000 내지 약 12,000 사이인 것이 바람직하다. 블록 B는 평균분자량이 약 80,000 내지 약 120,000 사이인 것이 바람직하다. 알케닐 방향족 탄화수소 중합체 말단 블록의 평균분자량은 겔투과크로마토그래피에 의해 결정되는 반면, 블록 공중합체의 알케닐 방향족 탄화수소 중합체 함량은 최종 블록 중합체의 적외선 분광분석으로 측정한다. 최종 블록 중합체에 존재하는 A 블록의 중량 퍼센트는 8 내지 13 중량% 사이, 바람직하게는 10 내지 12 중량% 사이이어야 한다.

[0045] 성분 (b)는 15 내지 80 wt%의 양, 더욱 바람직하게는 20 내지 75wt%의 양으로 존재하는 것이 바람직하다.

[0046] 성분 (c) 및 (d)

[0047] 경화제 (c)는 낮은 오염 및 이에 따라 최종 산물에서 높은 투명도의 측면에서 피옥사이드인 것이 바람직하다. 2,5-디메틸-2,5-디-(t-부틸퍼옥시)헥산, 디쿠밀 피옥사이드, 벤조일 피옥사이드, 1,1-비스-(t-부틸퍼옥시)-3,5,5-트리메틸사이클로헥산, 디이소부틸릴 퍼옥사이드, 쿠밀퍼옥시 네오데카노에이트, 디-n-프로필퍼옥시 디카보네이트, 디-이소프로필 퍼옥시 디카보네이트, 디-sec-부틸퍼옥시 디카보네이트, 1,1,3,3-테트라메틸-부틸퍼옥시 네오데카노에이트, 디-(4-t-부틸사이클로헥실)퍼옥시 디카보네이트, 디(2-에틸헥실)퍼옥시 디카보네이트, t-헥실퍼옥시 네오데카노에이트, t-부틸퍼옥시 네오데카노에이트, t-부틸퍼옥시 네오헥타노에이트, t-헥실퍼옥시 피발레이트, t-부틸퍼옥시 피발레이트, 디(3,5,5-트리메틸-헥사노일) 퍼옥사이드, 디라우로일 퍼옥사이드, 1,1,3,3-테트라메틸-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 디석신산 퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(2-에틸헥사노일퍼옥시)헥산, t-헥실퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 디(4-메틸-벤조일)퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 디(3-메틸벤조일)퍼옥사이드, 벤조일(3-메틸-벤조일) 퍼옥사이드, 디벤조일 퍼옥사이드, 1,1-디(t-부틸퍼옥시)-2-메틸-사이클로헥산, 1,1-디(t-헥실퍼옥시)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산, 1,1-디(t-헥실퍼옥시)사이클로헥산, 1,1-디(t-부틸퍼옥시)사이클로헥산, 2,2-디(4,4-디(t-부틸퍼옥시)사이클로헥실)프로판, t-헥실퍼옥시이소

프로필 모노카보네이트, t-부틸퍼옥시 말레산, t-부틸퍼옥시-3,5,5-트리메틸 헥사노에이트, t-부틸퍼옥시 라우레이트, t-부틸퍼옥시이소프로필 모노카보네이트, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥실 모노카보네이트, t-헥실퍼옥시 벤조에이트, 2,5-디메틸-2,5-디(벤조일퍼옥시)헥산, t-부틸퍼옥시 아세테이트, 2,2-디-(t-부틸퍼옥시)부탄, t-부틸퍼옥시 벤조에이트, n-부틸-4,4-디-(t-부틸퍼옥시)발러레이트, 디(2-t-부틸퍼옥시이소프로필)벤젠, 디-t-헥실퍼옥사이드, t-부틸쿠밀 퍼옥사이드, 디-t-부틸 퍼옥사이드, p-텐탄 하이드로퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥신-3, 디이소프로필벤젠 하이드로퍼옥사이드, 1,1,3,3-테트라메틸-부틸 하이드로퍼옥사이드, 쿠멘 하이드로퍼옥사이드 및 t-부틸 하이드로퍼옥사이드로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 퍼옥사이드에 의해 우수한 결과가 달성되었다.

[0048] 더욱 바람직하게는, 약취 및 잔류물 양을 억제하기 위해 퍼옥사이드는 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산(예, AKZO의 Trigonox® 101, 또는 NOF Corporation의 Perhexa® 25B) 또는 1,1-디(tert-부틸퍼옥시)사이클로헥산(예, Perhexa® C(NOF Corporation 제품), Luperox® 331M80(Arkema 제품) 또는 Trigonox 22(AKZO 제품))인 것이 좋다. 또한, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥신-3(예, AKZO의 Trigonox 145)은 안정성 및 사용 용이성을 제공하여 적당하다.

[0049] 경화제 (c)의 양은 또한 경화성 성분(여기서, 성분 (a), (b) 및 (d)) 100부 당 부(parts)로 나타낼 수 있다. 바람직하게는, 경화제 (c)의 양은 0.05 내지 1.5 phr, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 1.0 phr 사이이다.

[0050] 보조제(co-agent) (d)로써, 에틸렌 글리콜 메타크릴레이트(EGDMA), 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트(TMPTMA), 트리알릴 이소시아누레이트, 트리알릴 시아누레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 네오펜렌 글리콜 디아크릴레이트로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 임의의 하나 이상의 성분이 사용될 수 있다.

[0051] 보조제(d)는 선택적이다. 따라서, 하한선은 0이다. 또한, 이 양은 0.05wt%의 경화제와 함께 사용될 때, 7.95wt% 이하일 것이다. 경화제의 양이 미량인 경우, 예컨대 0.05 내지 0.1wt%의 경화제 범위이면, 보조제의 상대적 양은 높을 수 있다. 예를 들어, 0.05wt% 경화제와 함께 7.95wt% 보조제가 사용되는 상기 실시예에서 중량비 (c) 대 (d)는 1:159이다. 따라서, 중량비는 100:1 내지 1:100에서 다양할 수 있다. 경화제가 소량, 예컨대 0.01 내지 0.09wt% 경화제인 경우, 중량비는 1:88 이하일 수 있다. 경화제가 부성분(minor) 양, 예컨대 0.1 내지 0.15wt% 경화제인 경우, 중량비는 1:53 이하일 수 있다. 경화제가 더 높은 양인 경우, 경화제와 보조제는 바람직하게는 1:2 내지 10, 더욱 바람직하게는 1: 3 내지 7의 (c):(d)의 중량비로 사용되는 것이 좋다. 특히 바람직한 조합은 성분 (c)로써 (2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산, 1,1-디(tert-부틸퍼옥시)사이클로헥산 또는 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥신-3)과 성분 (d)로써 EGDMA 또는 TMPTMA이다.

[0052] 첨가제 (e)

[0053] 당해 양태들의 조성물은 또한 성분(들)이 사용된 양에서 헤이즈 및 투명도에 영향을 미치지 않는 한, 추가 성분을 포함할 수 있다. 추가 성분은 비제한적으로 착색제, 변형제, 마무리제(예, 라우르산아연), 산화방지제(예, 모노페놀, 비스페놀, 폴리페놀, 황, 인계 화합물, 예컨대 Irganox® 1010, Irgafos® 168, Irganox® 1726 및 Irganox PS800(BASF 제품)), 환원제, 산소 스캐빈저, 광 안정제, 제산제, pH 안정제, 표면처리제, 열안정제, 착색제, 충전제, 계면활성제, 겔화제, 살생물제, UV 흡수제(예, 살리실산, 벤조페논, 벤조트리아졸, 시아노아크릴레이트 및 힌더드 아민), 더스팅제(dusting agent)(예, 폴리에틸렌과 같은 폴리올레핀, 실리카, 탈크, 탄산칼슘 분말), 난연제 및 폴리인산을 포함할 수 있다. 특히, 다량의 충전제, 더스팅제, 및 유사한 비-투명 첨가제는 피해야 하고, 바람직하게는 최대 5wt%, 바람직하게는 최대 2wt%여야 한다. 피하는 것이 바람직하고 바람직한 최대량이 1wt%인 일반적인 첨가제는 카본블랙이다. 이보다 더 많은 양은 조성물의 헤이즈 및 투명도에 좋지 않은 영향을 빠르게 미칠 것이다. 무기 충전제 등에도 이와 유사한 상한선이 존재한다.

[0054] 바람직하게는, 본 발명의 조성물은 오일 블리딩을 피하기 위해 연화제로써 오일이 실질적으로 없는 것이 좋다.

[0055] 착색제는 조성물이 투명 청색, 투명 적색 및 투명 녹색과 같이 투명하거나 반투명한 색을 갖도록 사용될 수 있다. 착색제는 당업계에 사용되는 임의의 통상적인 착색제, 예컨대 색 안료, 증량제 안료, 내식성 안료 및 기능성 안료(예, 프탈로시아닌 그린, 티타늄, 아이언 블루, 산화철, 아산화납 및 황화아연)를 포함할 수 있다.

[0056] 본 발명의 양태들의 투명 조성물은 충분한 투명도 측면에서 헤이즈가 30% 미만, 더욱 바람직하게는 20% 이하인 것이 바람직할 수 있다. 헤이즈가 25% 이상이면, 조성물의 투명도는 너무 낮아서 시장의 실제적이고 심미적인 요구를 충족시키지 못할 것이다.

[0057] 본 발명의 양태들의 조성물은 30초째 측정된 A형 경도계(Durometer) 경도가 20 이상인 것이 바람직하고, 더욱

바람직하게는 25 내지 40일 수 있고, 이는 의료 용품, 및 인공 젖꼭지 등에 이상적인 것이다.

[0058] 바람직하게는, 본 발명의 조성물은 ASTM D1003-13에 따라 측정 시, 총 시감투과율이 80% 이상, 바람직하게는 84% 이상이다. 총 시감 투과율이 80% 미만이면, 조성물은 충분한 투명도가 부족할 것이다.

[0059] 바람직하게는, 조성물은 ASTM D624에 따라 2mm 두께 시트에 측정된(그리고 N/mm 단위로 변환된) 인열 강도가 10N/mm 이상, 바람직하게는 10N/mm 내지 50N/mm, 더욱 바람직하게는 10N/mm 내지 40N/mm인 것이 좋다. 인열 강도가 10N/mm 미만이면, 조성물은 내구성이 부족할 수 있다.

[0060] 제조 절차

[0061] 또한, 본 발명은 다음과 같은 단계들을 함유하는, 투명한 경화된 고무 조성물을 제조하는 방법을 제공한다:

[0062] · 성분 (a), (b) 및 (e)를 혼합하여 혼합물을 획득하는 단계;

[0063] · 이 혼합물에 경화제 (c) 및 보조제 (d)를 첨가하는 단계; 및

[0064] 혼합물을 균일하게 반죽하고 경화시키는 단계.

[0065] 혼합 및 경화 조건은 당업자에게 잘 알려져 있고, 사용된 장치에 따라 달라진다. 혼합은 예컨대 "롤러 밀 절차"에 따라 수행할 수 있다. 이 절차는 통상적인 조건에서 작동하는 롤러 밀을 사용하여 합성 폴리이소프렌을 반죽하는 것으로 시작할 것이다. 롤러 속도는 일반적으로 분당 17 내지 20회 범위일 것이고, 한편 롤러는 약 55℃에서 유지된다. 단계 1에서, 성분 (b)(e) 및 (f)는 반죽된 합성 폴리이소프렌과 배합된다. 성분 (b)로 시작해서 이를 롤러 밀 위로 도입시킨다. 롤러 밀은 약 120℃에서 작동할 수 있다. 다음 성분 (a), 반죽된 합성 고무, 성분 (e) 및/또는 성분 (f)가 첨가될 수 있다. 이 순서는 산물이 잘 혼합되고 산물이 투명하고 기본적으로 무색을 유지하는 한, 중요하지 않다. 마찰로 인해 온도는 상승할 수 있다. 성분들의 혼합은 130℃ 이하에서 수행되는 것이 바람직하다. 이보다 높은 온도가 사용될 수 있으며, 예컨대 성분 (a)의 안정성 및 색에 좋지 않은 효과에도 불구하고 온도를 150℃까지 상승시키는 경우는, 성분 (a)가 승온으로 처리되는 시간이 짧게 유지되어야 한다. 일단 혼합이 끝나면, 혼합물은 롤러 밀로부터 제거한다("박리(sheet off)").

[0066] 단계 (2)에서, 롤러 밀은 약 75℃에서 작동되고, 이제 성분 (c)와 (d)를 첨가한다. 성분 (d)가 존재한다면, 먼저 첨가하는 것이 바람직하다. 이 절차는 단계 (1)과 유사하여, 사전경화를 유발할 수 있는 승온은 (확실히) 피해야 한다. 산물은 다시 박리시킨다. 혼합은 또한 내부 혼합기로 수행할 수 있다. 예컨대, 분당 64회의 회전으로 작동하는 내부 혼합기를 사용하는 경우, 먼저 합성 폴리이소프렌을 반죽할 것을 권장한다. 여기에, 성분 (b), (e) 및 (c) 및 (d)를 첨가한다. 혼합물의 중심(core) 온도는 135℃ 이하인 것이 바람직하다. 단계 (2)에서 내부 혼합물은 약 50℃로 설정되고, 먼저 성분 (d)가 첨가된다. 다음, 성분 (c)가 첨가된다. 사전경화를 피하기 위해, 혼합물의 중심 온도는 바람직하게는 90℃를 초과하지 않아야 한다.

[0067] 바람직하게는, 혼합물은 사용전에 숙성시킨다. 숙성은 약 주위 온도에서 적어도 2시간 이상 동안, 바람직하게는 6시간 이상, 더욱 바람직하게는 10시간 이상 동안 화합물이 숙성되도록 유지할 것을 권장한다.

[0068] 그 다음, 조성물은 압축 성형, 압출 성형, 사출 성형 등에 의해 최종 산물을 제조하는데 사용될 수 있다. 경화에는 온도 130 내지 180℃ 및 경화 시간 8 내지 3분을 사용할 것이 권장된다.

[0069] 용도

[0070] 본 발명의 조성물은 높은 인열 강도 및 여타 기계적 성질과 함께 높은 투명도를 이용할 수 있는 임의의 산업적 분야에 사용될 수 있다. 산업적 용도로는 비제한적으로 의료 용품, 의류 및 속옷, 마스크, 우의, 보호용 안경 및 고글, 장난감, 충격완화재, 건축 부품, 배선용 피복 재료, 포장 재료, 컴퓨터 보호 부재, 컴퓨터 주변장치, 피임용 기구, 성인용 장난감, 인공 젖꼭지, 일회용 기저귀, 문구류, 용기, 식품 트레이, 스포츠용 공, 짐볼 및 보호 필름 등을 포함할 수 있다.

[0071] 본 발명의 조성물은 통상의 기술에 의해 생산될 수 없는 높은 투명도 및 강도를 가진 의료용 용품 및 인공 젖꼭지 등을 제조하는데 바람직하게 사용될 수 있다.

[0072] 진술한 용도들은 단지 본 발명의 실시예일 뿐이다.

[0073] 실시예

[0074] 이제 본 발명의 양태들은 이하 실시예들을 참고로 하여 상세히 설명될 것이나, 이 양태들에 의해 범위가 제한되지는 않는다. 실시예들에서, 시판 폴리이소프렌이 사용되었다(Cariflex® IR307). 또한, 본 발명에 따르는 중합

체 및 본 발명이 아닌 중합체가 사용되었다. 표 1 참조.

표 1

표 1			
(수소화된 스티렌계 블록 공중합체)			
	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	선형	3.6
CE (%)	94	f.s.	71

표 2

표 2							
성분		1 (C)	2	3	4	5 (C)	6(C)
(a)	Cariflex® 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)	Trigonox® 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)	Irganox® 1726	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47

실시예 1(비교예)

성분 (a), (d) 및 (e)는 ±120℃ 온도의 개방 롤러에서 균일하게 반죽되었다. 상대적 양은 표 2에 예시했다. 성분 (c)는 ±75℃ 온도의 개방 롤러에 첨가하고, 다시 이 혼합물을 균일하게 반죽했다. 반죽된 고무는 롤러로부터 2mm 내지 3mm 두께의 시트로 절단했다. 시트는 실온에서 1일 동안 숙성시켰다.

숙성된 고무는 온도 150℃ 및 압력 15MPa의 가열 압축기(Fontijne Grotnes BV 제품)로 6분 동안 가열해서 경화 또는 가황시켜 시험 샘플을 수득하고, 이를 전술한 시험 절차로 처리하여 물리적 및 화학적 성질을 측정했다. 결과는 표 3에 나열했다.

실시예 2 내지 4

실시예 1을 반복하되, 성분 (b)는 나열된 양들을 첨가했다. 결과는 마찬가지로 표 3에 나열했다.

실시예 5 및 6

실시예 1을 반복하되, 성분 (b)는 본 발명이 아닌 최종 블록 중합체에 존재하는 A 블록의 중량%로 사용했다. 결과는 표 3에 나열했다.

표 3

표 3

방법	성질	단위	1 (C)	2	3	4	5 (C)	6 (C)
ISO 37:2005	인장 강도	MPa	11.3	17.4	13.9	15.5	14.9	18.8
ISO 37:2005	100% 탄성률	MPa	0.44	0.67	0.53	0.56	0.54	1.05
ISO 37:2005	파단 연신율	%	1013	1005	1016	1088	1024	1072
ASTM D624	인열 강도	kN/m	18.2	33.0	23.9	27.9	27.2	30.0
ASTM D2240	쇼어 A 경도, 30 sec.		25	31	25	31	28	45
ASTM D1003-13	헤이즈	%	4	17.3	4.6	14.2	93	56
ASTM D1003-13	총 투과율	%	91	83.7	91.1	84.2	64	78

[0084]