



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년04월13일
(11) 등록번호 10-2386830
(24) 등록일자 2022년04월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B29C 45/00 (2006.01) *B29C 45/18* (2006.01)
B29C 45/73 (2006.01) *B29C 45/77* (2006.01)
B29C 45/78 (2006.01) *C08K 3/00* (2018.01)
C08L 53/00 (2006.01) *C08L 7/00* (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B29C 45/0001 (2013.01)
B29C 45/18 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7031047
- (22) 출원일자(국제) 2016년03월29일
 심사청구일자 2020년11월02일
- (85) 번역문제출일자 2017년10월26일
- (65) 공개번호 10-2017-0132261
- (43) 공개일자 2017년12월01일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2016/024677
- (87) 국제공개번호 WO 2016/160785
 국제공개일자 2016년10월06일
- (30) 우선권주장
 2014548 2015년03월30일 네덜란드(NL)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP2014167080 A
 JP2006528273 A
 JP2002307504 A
 JP2013087257 A

- (73) 특허권자
 카리플렉스 피티이 리미티드
 싱가포르 068809, 6 쉐튼 웨이 #25-11 오우 다운
 타운
- (72) 발명자
 판 데르 발, 아원
 네덜란드 암머스틀 2865 데헤어 카펠레란 44아
 그레거, 마르쿠스 유르겐
 네덜란드 1051 제이지 암스테르담 반 보세스트라
 아트 30-3
- (74) 대리인
 특허법인 신우

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 조준배

(54) 발명의 명칭 **경화된 투명 고무 물품, 및 이의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 합성 이소프렌 중합체(들), 투명한 중합체(들), 경화제 및 첨가제를 함유하는 경화된 투명 고무 조성물을 제조하는 방법을 제공한다. 이 방법은 성분들을 50 내지 130℃ 범위의 온도에서 혼합하고, 이 화합물을 퍼옥사이드로 경화시키고, 이 화합물을 숙성시키는 것을 포함한다. 전술한 방법에 의해 제조된 경화된 투명 고무 조성물은 30% 미만의 헤이즈 및 80% 초과 of 총 광 투과율을 나타낸다. 또한, 본 발명은 경화된 투명 고무 조성물을 포함하는 물품, 특히 의료용 용도 및 인공 젖꼭지를 제공한다.

(52) CPC특허분류

B29C 45/73 (2013.01)

B29C 45/77 (2013.01)

B29C 45/78 (2013.01)

C08K 3/011 (2018.01)

C08L 53/00 (2013.01)

C08L 7/00 (2013.01)

C08L 9/00 (2013.01)

B29C 2045/1875 (2013.01)

B29K 2995/0026 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

헤이즈가 30% 미만이고 총 광투과율이 80% 초과(둘 다 ASTM D1003-13에 따라 측정됨)인 경화된 투명 고무 조성물을 제조하는 방법으로써,

(a) 다음과 같은 성분들을 함유하는 고체 경화성 고무 조성물로부터 화합물을 제조하는 단계;

- 성분 (a): 23℃에서 굴절률이 1.500 내지 1.525 사이인 하나 이상의 합성 이소프렌 중합체 24 내지 85wt%;
- 성분 (b): 상기 이소프렌 중합체와 다른 하나 이상의 투명 중합체로, 성분 (a)와 (b)의 굴절률간 차이가 0.100 이하인 중합체 14 내지 75wt%;
- 성분 (c) 및 (d): 경화제, 경우에 따라 보조제(co-agent)와 함께, 0.05 내지 8.0wt%, 및
- 성분 (e): 투명도에 영향을 미치지 않는 첨가제 0.01 내지 20 wt%,

(b) 화합물을 경화시키는 단계를 함유하고,

- 이때, 화합물은 50 내지 130℃ 범위의 온도에서 성분 (a) 내지 (e)의 혼합물을 균일하게 반죽하여 제조하고;
- 경화제는 피옥사이드이며,
- 화합물은 숙성되고,
- 숙성된 화합물은 공동이 있는 주형에 인라인 스크류가 연결되어 있는 배럴(barrel)에 공급기(feeder)가 경우에 따라 연결되어 있고 공급구역의 온도가 30 내지 60℃이고 전이구역 온도 및 계량구역 온도가 각각 45 내지 80℃ 범위이며 스크류 속도가 80 내지 130RPM 범위인 공급기, 및 공동 온도가 130 내지 190℃ 범위인 주형이 구비되어 있는 사출성형기로 공급되는 것을 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 성분 (a)가 이소프렌의 단독중합체인 방법.

청구항 3

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

청구항 4

삭제

청구항 5

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

청구항 6

제5항에 있어서, 성분 (b)가 혼합 처리 온도가 최대 150℃인 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 성분 (b)가 부타디엔 중합체, C₄ 내지 C₂₀ 올레핀으로 제조된 중합체, 열가소성 탄성중합체 (TPE), 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 에틸렌-프로필렌 고무(EPM), 에틸렌-프로필렌-디엔 고무(EPDM), 우레탄 고무를 함유하는 그룹 중 하나 이상으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 성분 (b)가 신디오택틱 1,2-폴리부타디엔 고무인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 성분 (b)가 간단한 구조식 A-B-Y-(B-A)_n을 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 나머지고;
- 분지화도(DoB)는 n+1(여기서, n은 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, 방법.

청구항 10

제9항에 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, 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 성분 (b)가 14 내지 70wt%의 양으로 존재하는 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 성분 (c)의 피옥사이드가 1,1-디(tert-부틸피옥시)사이클로hexan, 또는 2,5-디메틸-2,5-디-(t-부틸피옥시)hexan인 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 보조제(d)가 (c) 대 (d)의 중량비 1:2 내지 10의 비로 사용되는 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 화합물이 적어도 12시간 동안 숙성되는 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 숙성된 화합물이 공동을 가진 주형에 인라인 스크류가 연결되어 있는 배럴에 호퍼(hopper)가 연결되어 있고 공급 구역의 온도가 35 내지 55℃ 범위이고, 전이 구역 온도 및 계량 구역 온도가 각각 50 내지 78℃ 범위이고 스크류 속도가 90 내지 120RPM 범위인 호퍼, 및 공동 온도가 140 내지 170℃ 범위인 주형을 구비하는 사출성형기로 공급되는 방법.

청구항 16

제1항에 기재된 방법에 의해 제조된 물품.

청구항 17

제16항에 있어서, 튜브, 의료용 마개, 카테터, 치과용 댐(dam) 및 여타 의료 용품, 신발류 제품, 타이어, 의류 및 속옷, 마스크, 우의, 안경류, 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, 밀봉재, 및 열쇠커버로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 물품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 경화된 투명 고무 물품, 및 이 경화된 조성물의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 우수한 경화성 투명 고무 조성물은 W02014132718에 기술되어 있다. 이 출원에서는 한편으로 경도(hardness) 및 강도, 다른 한편으로는 투명도와 같이 고무 성질 사이에 향상된 균형이 발견되었지만, 더 나은 향상이 여전히 필요하다. 게다가, 이 문헌은 경화된 투명 고무 물품을 제조하는 방법에 대해서는 어떠한 설명도 없다.

[0003] JP2005002225는 100 pts.wt. 고무계 중합체와 이 100pts.wt. 고무계 중합체를 기준으로 5 내지 150 pst.wt.의 습윤 실리카를 함유하는 고무 조성물을 제공한다. 고무계 중합체는 23℃에서 굴절률이 1.535 내지 1.600인 고무계 중합체 (A) 성분 5 내지 80wt% 및 23℃에서 굴절률이 1.400 내지 1.530인 고무계 중합체 (B) 성분 20 내지 95wt%로 이루어진다. 이 조성물이 사용되어야 하는 방식에 대해서는 개시된 바가 없다.

[0004] JPH05140379는 내열성, 강성(rigidity) 및 기계적 특성이 우수하고 자동차 렌즈에 유용한, 특정 비율의 특정 말레이미드 공중합체와 탄성중합체를 함유하는 조성물을 제공한다. 이 조성물은 (A) 0.5 내지 99.5 pts.wt.의 말레이미드 공중합체 및 (B) 99.5 내지 0.5 pts.wt.의 천연고무와 같은 탄성중합체를 함유하고, 상기 성분 A와 탄성중합체의 굴절률은 파장 589nm에서 0.01 이하, 바람직하게는 0.005 이하의 차이가 있다. 다양한 성형 방법이 개시되어 있다. 이 문헌은 피옥사이드 경화제의 사용에 대한 정보는 전혀 제공하지 않는다. 투명도 및 헤이즈에 대해서는 개선의 여지가 여전히 있다.

[0005] 고무 물품은 다양한 성형 방법으로 제조할 수 있다. 성형 방법의 종류에는 블로우 성형, 압축 성형, 압출 성형, 사출 성형, 회전 성형, 열성형 등을 포함한다. 사출 성형은 예컨대 물질을 주형 공동(cavity) 내로 주입하고 여기서 공동의 형태로 냉각 및 경화시켜 부품을 생산하는 제조 방법이다. 열경화성 중합체인 경우, 사출 성형은 사출성형기의 축에 화학적 가교결합의 위험이 있어서 최우선 선택이 아니다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명자들은 향상된 기계적 성질, 특히 향상된 인열 강도를 가진 경화된 투명 고무 물품을 제조하기 위해 연구를 시작했다. 놀랍게도, 특정 조건에서 물품을 제조하는 특별한 방법이 다른 생산 방법에 비해 뛰어나다는 것을 발견했다. 구두창 및 유사 용도에 유익한 투명도(즉, 30% 이하의 헤이즈와 함께 80% 초과와 총 투과율, 둘 다 ASTM D1003-13에 따름), 내마모성(ISO 4649, 방법 A, 200mm² 미만)과 같은 바람직한 성질들이 유지된다.

[0007] 따라서, 향상된 기계적 성질을 가진 경화된 투명 고무 물품을 생산할 수 있게 하는 신규 방법이 발견되었다.

과제의 해결 수단

[0008] 이에, 헤이즈가 30% 미만이고 총 광투과율이 80% 초과(둘 다 ASTM D1003-13에 따라 측정됨)인 경화된 투명 고무 조성물을 제조하는 방법으로써,

[0009] (a) 다음과 같은 성분을 함유하는 고체 경화성 고무 조성물로부터 화합물을 제조하는 단계;

[0010] · 성분 (a): 23℃에서 굴절률이 1.500 내지 1.525 사이인 하나 이상의 합성 이소프렌 중합체 24 내지 85wt%;

[0011] · 성분 (b): 상기 이소프렌 중합체와 다른 하나 이상의 투명 중합체로, 성분 (a)와 (b)의 굴절률간 차이가 0.100 이하인 중합체 14 내지 75wt%;

[0012] · 성분 (c) 및 (d): 경화제, 경우에 따라 보조제(co-agent)와 함께, 0.05 내지 8.0wt%, 및

[0013] · 성분 (e): 투명도에 영향을 미치지 않는 첨가제 0.01 내지 20 wt%,

[0014] (b) 화합물을 경화시키는 단계를 함유하고,

[0015] · 이때, 화합물은 50 내지 130℃ 범위의 온도에서 성분 (a) 내지 (e)의 혼합물을 균일하게 반죽하여 제조하고;

- [0016] · 경화제는 퍼옥사이드이며,
- [0017] · 화합물은 숙성되고,
- [0018] · 숙성된 화합물은 공동(cavity)이 있는 주형에 인라인 스크류(inline screw)가 연결되어 있는 배럴(barrel)에 연결되어 있는 공급기(feeder)가 경우에 따라 제공되어 있는 사출성형기로 공급되고, 공급구역의 온도가 30 내지 60℃이고, 전이구역 온도 및 계량구역 온도가 각각 45 내지 80℃ 범위이며 스크류(screw) 속도가 80 내지 130RPM 범위이며, 주형의 공동 온도는 130 내지 190℃ 범위인 방법을 제공한다.
- [0019] 또한, 본 발명은 전술한 경화성 조성물을 기반으로 하는 투명한 경화된 고무 조성물을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 사출 성형은 용융된 또는 점성이 낮은 물질(여기서, 화합물)을 주형에 주입하여 부품을 제조하는 기술이다. 성형기의 주요 구성요소는 출발 물질을 담고 있는 호퍼(hopper) 또는 능동 공급 시스템과 같은 공급기이다. 선택적인 공급기는 스크류를 구비한 배럴에 물질을 공급한다. 공급기는 필수적인 것은 아니고, 배럴에 직접 공급하는 방법도 있다. 물질의 점도는 배럴에서 감소하고, 스크류(피스톤)의 도움을 받아 주형 내로 주입된다. 열경화 물질 또는 열경화제를 함유하는 물질인 경우, 그 다음 주형 내에서 물질을 경화시킨다. 그 다음, 주형을 열고, 부품, 즉 경화된 산물을 주형에서 꺼낸다.
- [0021] "헤이즈"란 용어는 ASTM D1003-13에 따라 측정된 투명 물질의 흐릿함의 정도를 의미한다. 헤이즈 값은 입사광으로부터 전방 산란에 의해 0.044 rad 이상의 각도로 벗어나는 투과광의 퍼센트로써 측정된다.
- [0022] "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.
- [0023] "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 결정한다.
- [0024] "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.
- [0025] "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 경우에는 순수 "비닐" 기반이 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.
- [0026] 비닐 함량은 분포제(distributing agent)의 상대적 양을 변경시킴으로써 효과적으로 조절된다. 분명히 알고 있듯이, 분포제는 2가지 목적으로 작용한다. 즉 모노 알케닐 아렌과 공액 디엔의 조절된 분포를 생성하고, 또한 공액 디엔의 미세구조(microstructure)를 조절한다. 분포제 대 리튬의 적당한 비는 본원에 참고 인용된 미국 특허 RE 27,145에 교시 및 개시되어 있다.
- [0027] "가소화제 오일", "가소화제" 및 "연화제"란 용어는 당업계에서 물질의 성질을 변화시키는 첨가제로써 알려진 (오일계) 화합물을 의미한다. 가소화제는 비제한적으로 파라핀 오일, 광유, 에스테르 오일, 탄화수소계 합성 윤활유, 나프텐계 오일 및 식물성 오일을 포함할 수 있다.
- [0028] 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 입수용이한 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 변환되며, 일반적으로 "피크 분자량"이라 지칭된다. 겔보기 분자량으로 표현된 경우, 겔보기 분자량은 블록 공중합체 조성의 고찰 및 이어서 참분자량으로의 변환이 수행되지 않는 것을 제외하고는 유사하게 결정된

다.

- [0029] 본 명세서에서 "함유하는", "포함하는" 및 "보유하는"이란 용어들은 다른 표시가 없는 한 물질 또는 성분이 하나의 요소(들)를 내포하거나 갖고 있다는 것을 의미한다. 이 용어들의 취지는 내적 첨가 및 외적 첨가를 모두 아우를 수 있다.
- [0030] 본 명세서에서 하나의 값 앞에 "약", "대략" 또는 "대략적으로"란 용어가 사용된 경우, 이 값은 적어도 +/- 10%의 허용오차를 포함할 수 있다.
- [0031] 성분 (a)
- [0032] 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. NR은 일반적으로 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.
- [0033] 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 바람직하다. 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.
- [0034] 성분 (a)으로써 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 네오디뮴 촉매에 의해 생산된 IR, 그 다음 지글러-나타 촉매작용에 의해 생산된 IR에 의해 달성되었다.
- [0035] 성분 (a)는 24 내지 84wt%의 양, 더욱 바람직하게는 45 내지 84wt%의 양으로 존재하는 것이 바람직하다.
- [0036] 성분 (b)
- [0037] 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.
- [0038] 성분 (b)는 성분 (a)와 함께 처리되므로, 이의 혼합 처리 온도는 비교적 낮아야 한다. 혼합 처리 온도가 150℃ 이상인 중합체는 일반적으로 장기적인 혼합 절차 동안 성분 (a)에 좋지 않은 영향(변색 및 분해)을 미칠 수 있는 승온을 필요로 할 수 있어 적합하지 않다. 성분 (b)의 혼합 처리 온도는 최대 135℃, 더욱 바람직하게는 최대 130℃인 것이 바람직하다.
- [0039] 성분 (b)는 바람직하게는 부타디엔 중합체, 더욱 바람직하게는 폴리부타디엔인 것이 좋다. 단, 투명하고, 굴절률 및 혼합 처리 온도와 관련된 요건들이 충족되지만 한다면, 다른 중합체들이 부타디엔 중합체 대신에 또는 부타디엔 중합체와 함께 사용될 수 있다. 이러한 중합체로는 C₄ 내지 C₂₀ 올레핀으로 제조된 중합체; 열가소성 탄성중합체(TPE), 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 에틸렌-프로필렌 고무(EPM), 에틸렌-프로필렌-디엔 고무(EPDM), 우레탄 고무, 및 종래 기술에서 고무라 지칭되는 임의의 다른 중합체를 포함한다. 성분 (b)는 투명한 것이 바람직하다.
- [0040] 특히, JSR에서 제공하는 신디오택틱 1,2-폴리부타디엔, 예컨대 등급 RB810, RB820, RB830 또는 RB840이 적당하다.
- [0041] 대안적으로, 성분 (b)는 블록 공중합체일 수 있다. 본 발명의 조성물에서 성분 (b)으로써 바람직하게 사용되는 블록 공중합체는 단순 구조가 A-B-Y-(B-A)_n인 것이 바람직하다:
- [0042] 여기서, - 각 A는 독립적으로 적어도 90 mol%의 알케닐 방향족 탄화수소로 구성된 중합체 블록이고;

- [0043] - 중합체(PSC)의 총 중량을 기준으로 A의 함량은 8 내지 13중량% 범위이고;
 - [0044] - Y가 2 초과와 작용기(functionality)를 가진 커플링제의 나머지고;
 - [0045] - 분지화도(DoB)는 $n+1$ (여기서, n은 2 내지 5, 바람직하게는 2 내지 4의 정수이다)이고;
 - [0046] - 각 B는 독립적으로 적어도 90mol%의 하나 이상의 공액 디엔으로 구성된 중합체 블록이고;
 - [0047] - 스티렌계 블록 공중합체는 커플링 효율(CE)이 적어도 90%이고;
 - [0048] - 각 A 블록은 독립적으로 중량평균분자량(MW A)이 9,000 내지 15,000 범위이고,
 - [0049] - 각 B 블록은 독립적으로 중량평균분자량(MW B)이 75,000 내지 150,000 범위이다.
- [0050] 방사형 스티렌계 블록 공중합체는 소량의 미커플링된(uncoupled) 블록 공중합체를 함유할 수 있다. 미커플링된 중합체는 AB 구조를 갖는다. 여기서, 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% 미만 존재할 수 있다는 것을 나타낸다.
- [0051] 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 겔투과크로마토그래피로 측정하는 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.
- [0052] 성분 (b)는 14 내지 70 wt%의 양으로 존재하는 것이 바람직하다.
- [0053] 성분 (c) 및 (d)
- [0054] 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, 디소부틸 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 네오헵타노에이트, t-헥실퍼옥시 피발레이트, t-부틸퍼옥시 피발레이트, 디(3,5,5-트리메틸-헥사노일) 퍼옥사이드, 디라우로일 퍼옥사이드, 1,1,3,3-테트라메틸-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 디석신산 피옥사이드, 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-헥실퍼옥시이소프로필 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-멘탄 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 피옥사이드에 의해 우수한 결과가 달성되었다.
- [0055] 더욱 바람직하게는, 약취 및 잔류물 양을 억제하기 위해 피옥사이드는 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 용이성이 있다면 적당하다.
- [0056] 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.

- [0057] 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.
- [0058] 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 범위일 때, 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 최대 1:53일 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)헥산-3)와 성분 (d)로써 EGDMA 또는 TMPTMA이다.
- [0059] 첨가제 (e)
- [0060] 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, 개질제, 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.
- [0061] 바람직하게는, 본 발명의 조성물은 오일 블리딩을 피하기 위해 연화제로써 오일이 실질적으로 없는 것이 좋다.
- [0062] 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.
- [0063] 본 발명의 양태들의 투명 조성물은 충분한 투명도에 비추어 헤이즈가 30% 미만, 더욱 바람직하게는 25% 이하인 것이 바람직할 수 있다. 헤이즈가 35% 이상이면, 조성물의 투명도는 너무 낮아서 시장의 실제적이고 심미적인 요구를 충족시키지 못할 것이다.
- [0064] 본 발명의 양태들의 조성물은 30초째 측정된 A형 경도계(Durometer) 경도가 25 이상인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 30 내지 40인 것일 수 있고, 이는 의료 용도, 및 인공 젖꼭지 등에 이상적이다.
- [0065] 바람직하게는, 본 발명의 조성물은 ASTM D1003-13에 따라 측정 시, 총 시감투과율이 80% 이상, 바람직하게는 84% 이상인 것이다. 총 시감 투과율이 80% 미만이면, 조성물은 충분한 투명도가 부족할 것이다.
- [0066] 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.
- [0067] 배합 절차
- [0068] 배합 공정은 다음과 같은 단계들을 함유하는 것이 바람직하다:
- [0069] 성분 (a), (b) 및 (e)를 혼합하여 혼합물을 수득하는 단계;
- [0070] 경우에 따라, 혼합물에 보조제(d)를 첨가하는 단계; 및
- [0071] 마지막으로 경화제 (c)를 첨가하는 단계,
- [0072] 혼합물을 균일하게 반죽하고, 숙성시키는 단계.
- [0073] 혼합 및 숙성 조건은 당업자에게 잘 알려져 있고, 사용된 장치에 따라 달라진다. 혼합은 예컨대 "롤러 밀 절

차"에 따라 수행할 수 있다. 이 절차는 통상적인 조건에서 작동하는 롤러 밀을 사용하여 합성 폴리이소프렌을 반죽하는 것으로 시작될 것이다. 롤러 속도는 일반적으로 분당 17 내지 20회 범위이고, 한편 롤러는 약 55℃에서 유지된다. 단계 1에서, 성분 (b)(e) 및 (a)는 반죽된 합성 폴리이소프렌과 배합된다. 성분 (b)로 시작해서 이를 롤러 밀 위에 도입시킬 수 있다. 롤러 밀은 약 120℃에서 작동할 수 있다. 다음 성분 (a), 반죽된 합성 고무, 성분 (e) 및/또는 성분 (d)가 첨가될 수 있다. 산물이 잘 혼합되고 산물이 투명하고 기본적으로 무색을 유지하는 한, 순서는 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)").

[0074] 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), (f) 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.

[0075] 바람직하게는, 혼합물은 사용전에 숙성시킨다. 숙성은 약 주위 온도에서 적어도 2시간 이상 동안, 바람직하게는 6시간 이상, 더욱 바람직하게는 10시간 이상 동안 화합물이 유지되도록 숙성할 것을 권장한다.

[0076] 사출성형 절차

[0077] 경화된 고무 조성물로부터 산물을 제조하는 다양한 방법은 공지되어 있다. 예컨대, 의료용 마개, 주사바늘 보호재, 신발류 제품, 충격완화재, 건축 부품, 성인용 장난감, 인공 젓꼭지, 밀봉재, 주방용품 및 기타 많은 용도들은 압축성형, 사출성형, 및 전사성형에 의해 흔히 제조된다. 황 경화제를 이용하는 사출성형은 공지되어 있지만, 이러한 제품은 투명성이 부족하다. 투명 제품이 피옥사이드 경화제를 함유하는 화합물을 이용한 사출성형에 의해 제조될 수 있다는 것은 알려져 있지 않다. 특히 이 제품이 임의의 다른 방법, 특히 압축성형에 의해 제조된 것보다 뛰어난 수 있다는 것은 역시 알려져 있지 않으며 매우 놀라웠다. 사출성형동안 피옥사이드 경화제는 일반적으로 승온에서 이 화합물에 포함된 산소의 존재에 의해 불활성화된다. 이것은 본 발명의 방법에서 적당한 기계를 선택하고(에어 포켓 및 이에 따른 산소의 존재를 배제시키는 것); 적당한 온도(여기서, 비교적 낮은 온도)를 선택하고, 적당한 화합물(공급 구역, 전이 구역, 계량 구역 및 주형 공동 내에서 저온에서 비교적 낮은 점도인 것)을 선택함으로써 피할 수 있다. 따라서, 현재 경화된 투명 제품은 향상된 기계적 성질로 사출성형에 의해 제조될 수 있다. 게다가, 경화 시간은 유의적으로 감소된다.

[0078] 경화성 고무 조성물은 점착성인 경향이 있다. 게다가, 사출성형 장치에서의 조건은 제품의 투명도에 좋지 않은 영향을 미치는 것으로 보인다. 따라서, 놀랍게도, 사출성형은 화합물 성분들의 특정한 선택 및 성형 조건의 특정한 선택에 의해 가능할 뿐만 아니라 동일 조성물의 압축성형으로부터 제조된 제품에 비해 향상된 성질을 가진 제품을 산출하는 것으로 발견되었다.

[0079] 고무 사출성형을 위한 장치는 공지되어 있다. 수직 사출성형기부터 수평 사출성형기까지 다양한 디자인이 개발되어 있다. 투명도 및 향상된 기계적 성질을 위해 특정 조건이 이용되어야 한다. 이 조건은 예컨대 25mm 스크류 및 350ccm 배럴을 가진 DESMA Hydro-Balance기를 이용하는 실시예에 의해 예시된다. 본 발명은 이 기계에 한정되지는 않는다. 또한, 다른 기계들에 대해 권장된 경화 시간 및 온도는 약간 다를 수 있다. 또한, 공정 동안 공기(산소)가 거의 또는 전혀 포획되지 않도록 하는 스크류 및 배럴의 개조된 기하형태와 적당한 공급 형태를 가진 기계를 이용하는 것이 더욱 중요하다.

[0080] 사출성형에 의하면, 압축성형 및 여타 방법보다 더 짧은 경화시간이 요구된다. 사출성형 시간은 3 내지 8분일 수 있고, 유사 물품의 압축성형에 필요한 전형적인 시간에 비해 약 2분 더 적다. 이와 마찬가지로, 사출성형 온도는 130 내지 180℃이고, 이는 압축성형에 필요한 전형적인 온도에 비해 약 10℃ 낮다.

[0081] 수직 및 수평 스크류 인라인 사출성형기가 사용될 수 있다. 본 발명의 방법에 사용된 화합물의 약간 점착성 스트립은 취급상의 이유로, 수평사출성형기가 바람직하다.

[0082] 사출성형기는 전용 공급수단이 장착될 수 있다. 예를 들어, DESMA 사출성형기는 FiFo(First-in-First-out) 원칙을 따르는 사출단위가 구비되어 있다. 여하튼, 화합물은 다양한 길이에서 약 40x5 mm의 작은 스트립 또는 약

40x5 mm의 리본 형태로 공급되는 것이 바람직하다. 산업적 환경에서, 화합물, 특히 연질의 점착성 IR 화합물을 공급하는데 매우 효과적인 능동 공급 롤러가 사용되는 것이 바람직하다.

[0083] 범용 사출성형기는 3개의 주요 구역을 가진 스크류를 보유한다. 일반적으로, 각 구역은 자체 기하형태와 용도를 갖고 있다. 공급 구역은 공급 시스템의 바닥으로부터 물질을 채집하는 스크류의 일부이고 운반된 화합물을 점도를 감소시키기 시작한다. 일반적으로, 비행 깊이(공급 깊이)는 일정하다. 그 다음, 비행 깊이는 감소하고 화합물의 점도를 더욱 감소시키고 공기 포켓을 제거하는 압축 구역(전이 구역이라고도 함)이 존재한다. 마지막으로, 비행 깊이는 최소이지만 일정하여 주형 내로 계량되는 낮은 점도 화합물의 양을 조절하는 계량 구역이 존재한다.

[0084] 제시된 바와 같이, 숙성된 화합물은 공동이 있는 주형에 인라인 스크류가 연결되어 있는 배럴에 능동 공급 시스템이 연결되어 있고, 공급 구역의 온도가 30 내지 60℃ 범위이고, 전이 구역의 온도와 계량 구역의 온도가 각각 45 내지 80℃이며 스크류 속도가 80 내지 130RPM 범위이며 공동 온도가 140 내지 190℃ 범위인 주형이 구비된 사출성형기에 공급될 수 있다. 공급 구역의 온도는 35 내지 55℃인 것이 바람직하다. 전이 구역 및 계량 구역의 온도는 50 내지 76℃인 것이 바람직하다. 주형 공동 내의 바람직한 온도는 150 내지 180℃ 범위이다.

[0085] 바람직하게는, 주입 속도는 5 내지 20 ccm/s이다. 자명하듯이, 주입 속도는 주형 공동 및 생산될 물품의 복잡성에 따라 달라진다. 주입 압력은 35 내지 100bar 범위인 것이 바람직하나, 25 내지 120bar 범위일 수 있다. 조임(clamping)력은 분명히 이를 초과해야 하지만, 약 250bar 이상인 것이 일반적이다. 주형의 후압력은 40 내지 70bar, 바람직하게는 50 내지 60bar 범위일 수 있다.

[0086] 전술한 바와 같이, 다른 공급업체의 기계를 사용할 때에는 또한 제조될 제품의 기하형태 및 사용되는 스크류의 기하형태에 따라 약간 다른 조건이 확인될 수 있다. 예를 들어, 사출성형기는 단일 스크류, 이중 스크류 및 특히 다중 스크류를 이용할 수 있다. 스크류의 피치(pitch)는 공급 깊이 및 계량 깊이에 따라 달라질 수 있다.

[0087] 용도

[0088] 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 튜브, 의료용 마개, 카테터, 치과용 댐(dam) 및 여타 의료 용품, 신발류 제품, 타이어, 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, 밀봉재, 열쇠커버 등을 포함할 수 있다.

[0089] 본 발명의 조성물은 압축성형 및 유사 방법에 의해 생산될 수 없는 높은 투명도 및 인열 강도를 가진 의료용 용품 및 인공 젖꼭지 등을 제조하는데 바람직하게 사용될 수 있다.

[0090] 전술한 용도들은 단지 본 발명의 실시예일 뿐이다.

[0091] 실시예

[0092] 이제 본 발명의 양태들은 이하 실시예들을 참고로 하여 상세히 설명될 것이나, 이 양태들에 의해 범위가 제한되지는 않는다.

표 1

성분		1	2	3
(a)	Cariflex® IR307	47.0	-	84.0
(a)	네오디움 IR	-	47.0	-
(b)	JSR RB 810/820	47.0	47.0	14.9
(c)	Trigonox® 101	0.94	0.94	0.44
(d)	EGDMA	4.69	4.69	-
(e)	Irganox® 1726	0.47	0.47	0.5

[0093]

[0094] 실시예 1 내지 3(배합)

[0095] 성분 (a), (b) 및 (e)는 ±120℃ 온도의 개방 롤러에서 균일하게 반죽되었다. 성분 (c) 및 (d)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.

[0096] 실시예 1 내지 3, 압축성형(C)

[0097] 숙성된 고무는 온도 150℃ 및 압력 15MPa의 가열 압축기(Fontijne Grotnes BV 제품)로 6분 동안 가열하여 경화 또는 가황시켜 시험 샘플을 수득하고, 이를 전술한 시험 절차로 처리하여 물리적 및 화학적 성질을 측정했다. 실시예 2 내지 3(C)은 실시예1(C)의 반복이다. 이 실험들의 결과는 표 2에 나열했다.

[0098] 실시예 1 내지 3, 사출성형(I)

[0099] 숙성된 고무는 공급구역의 온도 50℃, 전이구역 및 계량구역의 온도 76℃ 및 공동 온도 140℃에서 작동하는 능동 공급기 시스템으로 DESMA 사출성형기에 공급하여 경화 또는 가황시켰다. 스크류 속도는 110RPM이고, 샷부피 104.5ccm, 주입속도 8ccm/s, 주입압력 40 내지 45bar이었다. 실시예 2 내지 3(I)은 실시예 1(I)의 반복이지만, 약간 높은 공급구역의 온도(55℃), 약간 높은 스크류 속도(120RPM) 및 약간 낮은 주입속도(7ccm/s)를 사용했다. 경화 시간은 실시예 1(I) 및 2(I)에 대해 3분이고, 실시예 3(I)에 대해 7분이며, 이는 압축성형 제품에 대한 경화시간 보다 상당히 빠른 것이다. 마찬가지로 결과는 표 2에 나열했다.

표 2

방법	성질	단위	Ex. 1 (C)	Ex. 1 (I)	Ex. 2 (C)	Ex. 2 (I)	Ex. 3 (C)	Ex. 3 (I)
ISO 37:2005	인장 강도	MPa	9.62	9.11	10.37	7.81	6.17	5.75
ISO 37:2005	100% 탄성률	MPa	4.46	2.99	4.12	2.89	0.49	0.52
ISO 37:2005	파단 연신율	%	148	265	167	255	1404	1214
ASTM D624	인열 강도	kN/m	20.35	26.2	16.9	26.2	11.9	16.1
ASTM D2240	쇼어 A 경도, 30 sec.		65	66	62	65	26	22.4
ISO 4649, method A	마모	mm ³	75	51	141	51	n.a	n.a.
ASTM D1003-13	헤이즈	%	4	4.3	23	13	4	7.1
ASTM D1003-13	총 투과율	%	91	90	87	87	91	89
ASTM E313	황색도 지수		0.6	n.a	3.41	5.16	n.a.	1.2

[0100]