



(21)申請案號：105109895 (22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 29 日

(51)Int. Cl. : C08L53/02 (2006.01) C08F297/04 (2006.01)
C08K5/14 (2006.01) C08J3/20 (2006.01)

(30)優先權：2015/03/30 荷蘭 2014546

(71)申請人：科騰聚合物美國有限責任公司(美國) KRATON POLYMERS U. S. LLC (US)
美國

(72)發明人：瓦 德 沃爾 艾利 維連 VAN DER WAAL, ARIE WILLEM (NL)；史密特 喬
里斯 SMIT, JORIS (NL)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 20 頁

(54)名稱

可固化透明橡膠組合物，由其製得之固化透明橡膠組合物及其製法

A CURABLE TRANSPARENT RUBBER COMPOSITION, A CURED TRANSPARENT RUBBER COMPOSITION MADE THEREOF, AND MANUFACTURING PROCESS FOR THE SAME

(57)摘要

本發明係關於一種固體可固化透明橡膠組合物，其在固化後具有根據 ASTM D1003-13 所量測低於 30%之濁度及超過 80%之總光透射率，該組合物包含：組分(a)：76 至約 100wt%的具有 2 個或 2 個以上聚(乙烯基芳族物)嵌段及至少一個聚合共軛二烯嵌段之苯乙烯類嵌段共聚物，其中該苯乙烯類嵌段共聚物之重量平均分子量為 150,000 至 250,000，該聚(乙烯基芳族物)嵌段之重量平均分子量在 9,000 至 15,000 範圍內，且以該總苯乙烯類嵌段共聚物計，該苯乙烯類嵌段共聚物中聚(乙烯基芳族物)嵌段之含量在 8 至 13wt%範圍內；組分(b)及(c)：0.05 至 4.0wt%固化劑，視情況存在輔劑，及組分(d)：0.01 至 20wt%的不影響透明度之添加劑，其中所有量均係基於該總組合物以重量百分比表示。

本發明進一步係關於一種由其製得之固化透明橡膠組合物及該固化組合物之製法。本發明亦係關於一種包括該橡膠組合物之製品，特定言之，管、醫用膠塞、導管、牙用橡膠障及其他醫學應用及人造奶嘴。

The present disclosure relates to a solid curable transparent rubber composition that once cured has a haze of less than 30% and a total light transmission of more than 80%, both measured according to ASTM D1003-13, comprising: ●Component (a): from 76-about 100 wt% of a styrenic block copolymer having 2 or more poly(vinyl aromatic) blocks and at least one block of polymerized conjugated diene, wherein the styrenic block copolymer has a weight average molecular weight of 150,000 to 250,000, the poly(vinyl aromatic) blocks have a weight average molecular weight ranging from 9,000 to 15,000, and the content of poly(vinyl aromatic) blocks in the styrenic block copolymer ranges from 8 to 13 %wt, based on the total styrenic block copolymer; ●Components (b) and (c): from 0.05-4.0 wt% of a curing agent, optionally with a co-agent, and ●Component (d): from 0.01-20 wt% of additives that do not influence the transparency, wherein all amounts are in percentages by weight on the total composition.

The disclosure further relates to a cured transparent rubber composition made thereof, and a manufacturing process for the cured composition. The present disclosure also relates to an article including the rubber composition, in particular for tubes, medical stoppers, catheters, dental dams and other medical applications and artificial nipples.

發明摘要

※ 申請案號：105109895

※ 申請日：105.3.29

※IPC 分類：

C08L53/02(2006.01)
C08F297/04(2006.01)
C08K5/14(2006.01)
C08J3/20(2006.01)

【發明名稱】

可固化透明橡膠組合物，由其製得之固化透明橡膠組合物及其製法

A CURABLE TRANSPARENT RUBBER COMPOSITION, A CURED TRANSPARENT RUBBER COMPOSITION MADE THEREOF, AND MANUFACTURING PROCESS FOR THE SAME

【中文】

本發明係關於一種固體可固化透明橡膠組合物，其在固化後具有根據ASTM D1003-13所量測低於30%之濁度及超過80%之總光透射率，該組合物包含：

組分(a)：76至約100 wt%的具有2個或2個以上聚(乙烯基芳族物)嵌段及至少一個聚合共軛二烯嵌段之苯乙烯類嵌段共聚物，其中該苯乙烯類嵌段共聚物之重量平均分子量為150,000至250,000，該聚(乙烯基芳族物)嵌段之重量平均分子量在9,000至15,000範圍內，且以該總苯乙烯類嵌段共聚物計，該苯乙烯類嵌段共聚物中聚(乙烯基芳族物)嵌段之含量在8至13 wt%範圍內；

組分(b)及(c)：0.05至4.0 wt%固化劑，視情況存在輔劑，及

組分(d)：0.01至20 wt%的不影響透明度之添加劑，

其中所有量均係基於該總組合物以重量百分比表示。

本發明進一步係關於一種由其製得之固化透明橡膠組合物及該固化組合物之製法。本發明亦係關於一種包括該橡膠組合物之製品，

特定言之，管、醫用膠塞、導管、牙用橡膠障及其他醫學應用及人造奶嘴。

【英文】

The present disclosure relates to a solid curable transparent rubber composition that once cured has a haze of less than 30% and a total light transmission of more than 80%, both measured according to ASTM D1003-13, comprising:

- Component (a): from 76-about 100 wt% of a styrenic block copolymer having 2 or more poly(vinyl aromatic) blocks and at least one block of polymerized conjugated diene, wherein the styrenic block copolymer has a weight average molecular weight of 150,000 to 250,000, the poly(vinyl aromatic) blocks have a weight average molecular weight ranging from 9,000 to 15,000, and the content of poly(vinyl aromatic) blocks in the styrenic block copolymer ranges from 8 to 13 %wt, based on the total styrenic block copolymer;
- Components (b) and (c): from 0.05-4.0 wt% of a curing agent, optionally with a co-agent, and
- Component (d): from 0.01-20 wt% of additives that do not influence the transparency,

wherein all amounts are in percentages by weight on the total composition.

The disclosure further relates to a cured transparent rubber composition made thereof, and a manufacturing process for the cured composition. The present disclosure also relates to an article including the rubber composition, in particular for tubes, medical stoppers, catheters, dental dams and other medical applications and artificial nipples.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

可固化透明橡膠組合物，由其製得之固化透明橡膠組合物及其製法

A CURABLE TRANSPARENT RUBBER COMPOSITION, A CURED TRANSPARENT RUBBER COMPOSITION MADE THEREOF, AND MANUFACTURING PROCESS FOR THE SAME

【技術領域】

本發明係關於一種可固化透明橡膠組合物、由其製得之固化透明橡膠組合物及該固化組合物之製法。本發明亦係關於一種包括該橡膠組合物之製品，特定言之，管、醫用膠塞、導管、牙用橡膠障及其他醫學應用、衣服及內衣、遮罩、雨具、護目鏡、遮罩、玩具、減震材料、建築組件、用於配線之塗料、包裝材料、電腦保護部件、電腦周邊裝置、避孕裝置、性玩具、人造奶嘴、拋棄式尿布、文具、容器、食品盤、運動用球、球椅及保護膜、密封件、鑰匙套及其類似物。

【先前技術】

固化透明橡膠組合物為展現橡膠特性且可見光可穿過(此為許多應用所需之特性)的堅固材料。可以使用固化透明橡膠組合物之應用包括(但不限於)管、醫用膠塞、導管、牙用橡膠障及其他醫學應用、衣服及內衣、遮罩、雨具、護目鏡、玩具、減震材料、建築組件、用於配線之塗佈材料、包裝材料、電腦保護部件、電腦周邊裝置、避孕裝置、性玩具、人造奶嘴、拋棄式尿布、文具、容器、食品盤、運動用球、球椅、保護膜、密封件、鑰匙套及其類似應用。醫學應用及類似

應用特別值得關注，只要滿足關於透明度及機械特性之最低要求即可。

因此，透明製品應為澄清且透明的(亦即，總透射比超過80%，且濁度低於30%，兩者均根據ASTM D1003-13量測)，且同時亦應具有堅固機械特性，亦即，超過23 kNm之撕裂強度(根據ASTM D624)、超過13 MPa之拉伸強度及超過1000%之斷裂伸長率(均根據ISO 37:2005(>13))、良好UV穩定性及以未硫化混配物形式之優良保存期限。

自WO2013025440瞭解包含苯乙烯類嵌段共聚物及硫化劑之乳膠，以及特別適用於此類乳膠之苯乙烯類嵌段共聚物。

WO2004104095係關於彈性及熱塑性單亞乙基芳族物-共軛二烯嵌段共聚物之共混物，其形成透明彈性產品。

自EP2848650瞭解各物理特性具有良好平衡的適於各種類型包裝之嵌段共聚物組合物。

舉例而言，WO2014132718中已經描述優良的透明橡膠組合物。儘管在該申請案中已發現各橡膠特性，諸如一方面硬度及強度與另一方面透明度之間平衡之改善，但仍需要進一步改善。此機械特性之改善對於醫學應用及其類似應用特別重要。現已發現可以用於醫學應用及其他應用之新組合物。

【發明內容】

因此，提供一種固體可固化透明橡膠組合物，其在固化後具有根據ASTM D1003-13量測的低於30%之濁度及超過80%之總光透射率，該組合物包含：

- 組分(a)：76至約100 wt%的具有2個或2個以上聚(乙基芳族物)嵌段及至少一個聚合共軛二烯嵌段之苯乙烯類嵌段共聚物，其中該苯乙烯類嵌段共聚物之重量平均分子量為150,000至250,000，該聚(乙基芳族物)嵌段之重量平均分子量在9,000至15,000範圍內，且以

該總苯乙烯類嵌段共聚物計，該苯乙烯類嵌段共聚物中聚(乙烯基芳族物)嵌段之含量在8至13 wt%範圍內；

- 組分(b)及(c)：0.05至8.0 wt%固化劑，視情況存在輔劑，及
 - 組分(d)：0.01至20 wt%的不影響透明度之添加劑，
- 其中所有量均基於該總組合物以重量百分比表示。

本發明亦提供一種基於上文所提及之可固化組合物的透明固化橡膠組合物。本發明亦提供一種用於製造透明固化橡膠組合物之方法，其中該方法包含以下操作：

- 混合組分(a)及(d)以獲得其混合物；
- 向該混合物中添加固化劑(b)及輔劑(c)；及
- 均一地捏合該混合物。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

術語「濁度」意思指根據ASTM D1003-13，藉由使用2 mm厚之測試材料薄片量測的透明材料之模糊程度。濁度值係以藉由前向散射自入射光以0.044 rad或更高角度偏離的透射光之百分比測定。

術語「TT」表示「總光透射比」，意思指根據ASTM D1003-13量測的通過透明材料之光束之比率。總光透射比之值係以在測試製品上總透射光通量相對於平行入射光通量之比率測定。

術語「A型硬度計硬度」或「Hs」意思指根據ASTM D2240量測之橡膠組合物之硬度。在本說明書中，Hs值係由以下程序測定：在測試製品上不斷地推動柱塞且量測在推動之後0秒或30秒時被推動柱塞在該製品中之深度。

術語「撕裂強度」意思指根據ASTM D624量測的橡膠組合物之撕裂強度。在本說明書中，撕裂強度值係藉由使用2 mm厚之測試材

料薄片測定且轉換為N/mm單位。

術語「乙烯基含量」係指經由1,2-加成(針對丁二烯；就異戊二烯而言，其為3,4-加成)進行聚合的共軛二烯之量。儘管純「乙烯基」僅在1,3-丁二烯之1,2-加成聚合情況下形成，但異戊二烯之3,4-加成聚合(及其他共軛二烯之類似加成反應)對嵌段共聚物最終特性之影響將為類似的。以上加成反應之結果是，將在聚合物骨架上產生側接乙烯基。聚合物中之乙烯基含量可使用此項技術中之習知技術，諸如質子NMR來量測。

藉由改變分配劑之相對量將有效地控制乙烯基含量。應瞭解，分配劑用於兩個目的：其控制單烯基芳烴與共軛二烯之分配，以及控制共軛二烯之微觀結構。分配劑與鋰之適合比率揭示於美國專利第Re 27,145號中，其揭示內容以引用的方式併入。

術語「塑化劑油」、「塑化劑」及「軟化劑」意思指此項技術中已知作為添加劑用於改變材料特性之一種(基於油)化合物。塑化劑可以包括(但不限於)石蠟油、礦物油、酯油、基於烴之合成潤滑油、環烷烴油及植物油。

如本文中所示，除非另外說明，否則術語「分子量」係指聚合物或共聚物嵌段之真實分子量，以g/mol表示。本說明書及申請專利範圍中提及之分子量可使用聚苯乙烯校準標準物藉由凝膠滲透層析法(GPC)量測，諸如根據ASTM 3536進行。GPC為一種根據分子大小分離聚合物之方法，最大分子最先溶離。層析儀係使用市售聚苯乙烯分子量標準物校準。使用由此校準之GPC量測的聚合物之分子量係苯乙烯等效分子量，又稱為表觀分子量。當已知聚合物之苯乙烯含量及二烯區段之乙烯基含量時，苯乙烯等效分子量可轉換成真實分子量。所用偵測器較佳為組合紫外光及折射率偵測器。本文中所示之分子量係在GPC跡線之峰處量測，經轉換成真實分子量，且通常稱為「峰分子

量」。當以表觀分子量表示時，其係以類似方式測定，但不考慮嵌段共聚物之組成且隨後不轉換成真實分子量。

在本說明書中，除非另外說明，否則詞語「包含」、「包括」及「含有」意思指，一種製品或組分暗含或具有一或多個成分。該等詞之精神可同時包含內部及外部添加。

在一個值前加「約」、「大約」或「適當地」一詞的情況下，在本說明書中，該值可以包括至少 $\pm 10\%$ 之容差。

組分(a)

在本文中呈現之組合物中用作組分(a)之嵌段共聚物較佳具有簡單結構A-B-Y-(B-A)_n

其中

- 每個A獨立地為由至少90莫耳%之烯基芳族烴構成之聚合物嵌段；
- 以該聚合物(PSC)之總重量計，A之含量以重量計係在8至13%範圍內；
- Y為官能度大於2之偶合劑殘基；
- 分支度(DoB)為n+1，其中n為整數2至5，較佳為2至4；
- 每個B獨立地為由至少90莫耳%之一或多種共軛二烯構成之聚合物嵌段；
- 該苯乙烯類嵌段共聚物之偶合效率(CE)為至少90%；
- 每個A嵌段之重量平均分子量(MW A)獨立地在9,000至15,000範圍內，及
- 每個B嵌段之重量平均分子量(MW B)獨立地在75,000至150,000範圍內。

星形苯乙烯類嵌段共聚物可以包含少量未偶合之嵌段共聚物。未偶合之聚合物具有AB結構。如所指示，A嵌段為主要由聚合烯基芳

族烴構成之嵌段且B嵌段為主要由一或多種聚合共軛二烯構成之嵌段。出於本發明之目的，該表述主要指示，可能存在不超過10莫耳%，較佳低於5莫耳%之可共聚單體。

嵌段A之平均分子量較佳在約10,000與約12,000之間。嵌段B之平均分子量較佳在約80,000與約120,000之間。烯基芳族烴聚合物末端嵌段之平均分子量係藉由凝膠滲透層析法測定，而嵌段共聚物之烯基芳族烴聚合物含量係藉由最終嵌段聚合物之紅外光譜法量測。最終嵌段聚合物中A嵌段之重量百分比應在8 wt%與13 wt%之間，較佳在10 wt%與12 wt%之間。

組分(b)及(c)

固化劑(b)可以包括例如硫、含硫化合物、自由基固化劑及過氧化物。就低污染且因此最終產物具有較高透明度而言，固化劑較佳為過氧化物。用選自由以下組成之群之過氧化物已經獲得優良結果：2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己烷、過氧化二異丙苯、過氧化苯甲醯、1,1-雙(第三丁基過氧基)-3,5,5-三甲基環己烷、過氧化二異丁醯、過氧新癸酸異丙苯基酯、過氧二碳酸二正丙基酯、過氧二碳酸二異丙基酯、過氧二碳酸二第二丁基酯、過氧新癸酸1,1,3,3-四甲基丁基酯、過氧二碳酸二(4-第三丁基環己基)酯、過氧二碳酸二(2-乙基己基)酯、過氧新癸酸第三己基酯、過氧新癸酸第三丁基酯、過氧新庚酸第三丁基酯、過氧特戊酸第三己基酯、過氧特戊酸第三丁基酯、過氧化二(3,5,5-三甲基己醯)、過氧化二月桂醯、過氧-2-乙基己酸1,1,3,3-四甲基丁基酯、二丁二酸過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己醯基過氧基)己烷、過氧-2-乙基己酸第三己基酯、過氧化二(4-甲基苯甲醯)、過氧-2-乙基己酸第三丁基酯、過氧化二(3-甲基苯甲醯)、苯甲醯基(3-甲基-苯甲醯基)過氧化物、過氧化二苯甲醯、1,1-二(第三丁基過氧基)-2-甲基環己烷、1,1-二(第三己基過氧基)-3,3,5-三甲基環

己烷、1,1-二(第三己基過氧基)環己烷、1,1-二(第三丁基過氧基)環己烷、2,2-二(4,4-二(第三丁基過氧基)環己基)丙烷、過氧異丙基單碳酸第三己基酯、第三丁基過氧順丁烯二酸、過氧-3,5,5-三甲基己酸第三丁基酯、過氧月桂酸第三丁基酯、過氧異丙基單碳酸第三丁基酯、過氧-2-乙基己基單碳酸第三丁基酯、過氧苯甲酸第三己基酯、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲醯基過氧基)己烷、過氧乙酸第三丁基酯、2,2-二(第三丁基過氧基)丁烷、過氧苯甲酸第三丁基酯、4,4-二(第三丁基過氧基)戊酸正丁基酯、二(2-第三丁基過氧異丙基)苯、二第三己基過氧化物、過氧化第三丁基異丙苯、二第三丁基過氧化物、對薄荷烷氫過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己炔-3、二異丙基苯氫過氧化物、1,1,3,3-四甲基丁基氫過氧化物、異丙基苯氫過氧化物及第三丁基氫過氧化物。

為了抑制臭味及殘餘物量，更佳地，該過氧化物為2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己烷(例如，來自AKZO之Trigonox® 101或由NOF Corporation製造之Perhexa® 25B)，或1,1-二(第三丁基過氧基)環己烷(例如，由NOF Corporation製造之Perhexa® C、來自Arkema之Luperox® 331M80或來自AKZO之Trigonox 22)。為得到穩定性及易用性，2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己炔-3(例如，來自AKZO之Trigonox 145)亦為適合的。

固化劑(b)之量亦可以相對於每一百份可固化組分(此處為組分(a)、(b)及(d))之份數表示。較佳地，固化劑(b)之量在0.05至1.5 phr，更佳在0.1至1.0 phr間變化。

可以使用選自由以下組成之群之任一者或多者作為輔劑(c)：乙二醇甲基丙烯酸酯(EGDMA)、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)、異氰尿酸三烯丙酯、氰尿酸三烯丙酯、二乙二醇二丙烯酸酯及新苯二醇二丙烯酸酯。

輔劑(c)為視情況存在的。因此下限為零。另外，當與0.05 wt%之固化劑一起使用時，其量將不超過7.95 wt%。若利用極少量固化劑，例如在0.05至0.1 wt%範圍內之固化劑，則輔劑之相對量可能較高。舉例而言，在以上實例中，將7.95 wt%輔劑與0.05 wt%固化劑一起使用時，(b)與(c)之重量比為1:159。因此，該重量比可在100:1至1:100間變化。若利用少量固化劑，例如0.01至0.09 wt%固化劑，則重量比可在至多1:88內變化。若利用極少量固化劑，例如0.1至0.15 wt%固化劑，則重量比可在至多1:53內變化。在較高量固化劑存在下，固化劑及輔劑較佳係以1:2-10，更佳以1:3-7之(b)與(c)重量比使用。尤佳之組合係以2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己烷、1,1-二(第三丁基過氧基)環己烷或2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己炔-3作為組分(b)及以EGDMA或TMPTMA作為組分(c)。

添加劑(d)

本發明實施例之組合物可進一步包括其他組分，只要該(該等)組分(以所用量)不影響濁度及透明度即可。該其他組分可以包括(但不限於)著色劑、改質劑、加工劑(例如，月桂酸鋅)、抗氧化劑(例如，單酚、雙酚、多酚，基於硫、磷之化合物，諸如由BASF製造之Irganox® 1010、Irgafos® 168、Irganox® 1726及Irganox PS800)、還原劑、氧清除劑、光穩定劑、制酸劑、pH穩定劑、表面處理劑、熱穩定劑、著色劑、填充劑、界面活性劑、膠凝劑、殺生物劑、UV吸收劑(例如，水楊酸、二苯甲酮、苯并三唑、氰基丙烯酸酯及位阻胺)、防黏著劑(例如，聚烯烴諸如聚乙烯、二氧化矽、滑石、碳酸鈣粉末)、阻燃劑及聚磷酸。具體言之，應避免大量填充劑、防黏著劑及類似不透明添加劑，且其較佳保持在至多5 wt%，較佳至多2 wt%。較佳避免之常見添加劑為碳黑，較佳其最大量為1 wt%。較高量將迅速且不利地影響組合物之濁度及透明度。無機填充劑及其類似物存在

類似上限。較佳本發明組合物實質上不含油作為軟化劑以避免油滲出。

可使用著色劑以使得組合物具有透明或半透明的著色，諸如澄清藍色、澄清紅色及澄清綠色。著色劑可以包括此項技術中使用之任何習知著色劑，諸如彩色顏料、體質顏料、抗腐蝕顏料及功能性顏料(例如，酞花青綠、鈦、鐵藍、氧化鐵、次氧化鉛及硫化鋅)。

考慮到足夠透明度，本發明實施例之透明組合物較佳可具有低於30%之濁度，更佳具有25%或更低之濁度。若濁度為約30%或更高，則該組合物之透明度可能過低而無法滿足市場之實踐及美觀性需求。

本發明實施例之組合物在30秒時量測之A型硬度計硬度較佳可為20或更高，更佳為25至40，此為醫學應用及人造奶嘴及其類似應用之理想情況。

如根據ASTM D1003-13所量測，本發明組合物較佳具有80%或更高，較佳具有84%或更高之總光透射比。若總光透射比低於80%，則該組合物將缺乏足夠透明度。

如根據ASTM D624以2 mm厚薄片所量測(且轉換為N/mm單位)，該組合物之撕裂強度較佳為10 N/mm或更高，較佳為10 N/mm至50 N/mm，更佳為10 N/mm至40 N/mm。若撕裂強度低於10 N/mm，則該組合物可能缺乏耐久性。

混配程序

混配方法較佳包含以下操作：

- 混合組分(a)及(d)以獲得其混合物；
- 視情況向該混合物中添加輔劑(c)；及最後
- 添加固化劑(b)；

均一地捏合該混合物且使其熟化。

用於混合及用於熟化之條件取決於所用設備。混合可例如根據「輥磨機程序」進行。可以組分(a)為起始物質並將其引至在習知條件下操作之輥磨機上。輥速度一般在每分鐘17至20轉範圍內，而該等輥維持在約120°C。在步驟1中，將組分(d)與組分(a)組合。由於存在摩擦，溫度可能會升高。較佳該等組分之混合係在130°C或更低溫度下進行。可以使用更高溫度，例如當使溫度升高至150°C時，儘管會對組分(a)之顏色及穩定性具有負面影響，但只要組分(a)經歷高溫之時間較短即可。一旦完成混合，即自輥磨機移出混合物(「製成薄片取出(sheet off)」)。

在步驟(2)中，輥磨機係在約75°C下操作且此時添加組分(b)及(c)。較佳首先添加組分(c)(若存在)。該程序與步驟(1)之程序類似，藉此(顯然)應避免可能引起預固化之高溫。產物再次製成薄片取出。混合亦可用密閉混合器進行。舉例而言，使用以每分鐘64轉操作之密閉混合器，建議首先添加組分(a)。向其中添加組分(d)。較佳混合物之中心溫度低於135°C。在步驟(2)中，內部混合物設定成約50°C且添加第一組分(c)。接下來添加組分(b)。為避免預固化，混合物之中心溫度較佳應不超過90°C。

較佳在使用之前使混合物熟化。對於熟化，建議使混配物在約周圍溫度下維持至少2小時或更長時間，較佳維持6小時或更長時間，更佳維持10小時或更長時間。

射出模製程序

已知由固化橡膠組合物製造產品之各種方法。舉例而言，醫用膠塞、針罩、鞋類產品、減震材料、建築組件、性玩具、人造奶嘴、密封件、廚房用具及許多其他應用常常係藉由壓縮模製、射出模製及轉送模製來製造。可以使用以硫固化劑進行的射出模製，不過此類產品缺乏透明度。尚未知曉可藉由射出模製使用包含過氧化物固化劑之

混配物來製造透明產品。該產品將甚至勝過藉由任何其他方法且特定言之壓縮模製所製造之產品同樣係未知的且非常出人意料。在射出模製期間，在高溫下，過氧化物固化劑通常因該混配物中所包括之氧的存在而失活。在本發明之方法中，此係藉由選擇適當機器(其排除氣袋之存在且因此不存在氧)；選擇適當溫度(此處相對較低)及選擇適當混配物(此處在饋料區、過渡區、計量區及模具空腔中在低溫下具有相對較低黏度)來避免。因此，現可藉由射出模製而製造出機械特性改善之固化透明產品。此外，固化時間明顯縮短。

可固化橡膠組合物往往會發黏。此外，射出模製設備中之條件看起來會不利地影響產品之透明度。因此，現已意外地發現，在特別選擇混配物中之組分及特別選擇模製條件之情況下，射出模製不僅為可能的，而且產生的產品相較於自相同組合物藉由壓縮模製而製成之產品具有改善之特性。

用於橡膠射出模製之設備為已知的。已經開發出各種設計，自垂直射出模製機至水平射出模製機。為獲得透明度及改善之機械特性，應使用特定條件。舉例而言，該等條件係憑藉具有25 mm螺桿及350 ccm機筒之DESMA Hydro-Balance機說明。本發明不限於此機器。此外，關於其他機器推薦之固化時間及溫度可能略有不同。此外，採用具有適當饋料形式以及經調適之螺桿及機筒幾何形狀的機器確保在該方法期間捕捉極少或不捕捉空氣(氧)至關重要。

射出模製所需的固化時間比壓縮模製及其他方法短。射出模製時間可在3至8分鐘間變化，且較之壓縮模製類似製品所需之典型時間要短約2分鐘。同樣，射出模製溫度在130至180°C間變化，且較之壓縮模製所需之典型溫度要低約10°C。

可以使用同軸螺桿式垂直及水平射出模製機。為了處理本發明之方法中所使用的略帶黏性之混配物條帶，水平射出模製機較佳。

射出模製機可配備有指定的饋料構件。舉例而言，DESMA射出模製機裝備有應用先進先出(FiFo)原理之噴射單元。無論如何，混配物較佳係以呈各種長度之約40x5 mm小條帶或約40x5 mm之帶狀物形式饋送。較佳地，在工業環境中使用主動饋料輥，其對於饋送混配物，且特定言之，具有黏性之軟質IR混配物極為有效。

通用射出模製機具有分三個主要區段之螺桿。一般而言，每一區段具有其自身之幾何形狀及目的。饋料區為螺桿的自饋送系統之底部拾取材料且在傳送混配物時開始降低其黏度之部分。一般而言，螺紋深度(饋料深度)為恆定的。其後為壓縮區(又稱過渡區)，其中螺紋深度減小，使得混配物進一步降低黏度且消除氣袋。最後，存在計量區，其中螺紋深度最小但恆定，用以控制計量放入模具中之低黏度混配物之量。

如所指示，可將經熟化之混配物饋送至射出模製機中，該射出模製機配備有藉由連接至具有空腔之模具的同軸螺桿連接至機筒之主動饋料系統，其中饋料區溫度在30°C至60°C範圍內，過渡區溫度及計量區溫度各自在45°C至80°C範圍內且螺桿速度在80至130 RPM範圍內，且具有空腔之模具的溫度在140°C至190°C範圍內。饋料區中之溫度較佳在35°C至55°C範圍內。過渡區及計量區中之溫度較佳為50°C至76°C。模具空腔中之溫度較佳在150°C至180°C範圍內。

噴射速度較佳為5至20 ccm/s。很明顯，此亦取決於模具空腔及欲製造之製品的複雜度。噴射壓力較佳在35至100巴範圍內，但可在25至120巴間變化。夾持力明顯需要超過該範圍，且通常在約250巴或更高之範圍內。模具中之後壓力可在40至70巴間變化，較佳在50至60巴間變化。

如先前所提到的，當使用來自其他供應商之機器時，可發現條件略有不同，此亦取決於欲製造之產品之幾何形狀及所使用之螺桿的

幾何形狀。舉例而言，射出模製機可採用單螺桿、雙螺桿或甚至多個螺桿。螺桿之間距可變化，且饋料深度及計量深度亦可變化。

應用

本發明實施例之組合物可用於能利用其高透明度與高撕裂強度及其他機械特性之組合的任何工業領域。工業應用可以包括(但不限於)醫學應用、衣服及內衣、遮罩、雨具、保護玻璃及護目鏡、遮罩、玩具、減震材料、建築組件、用於配線之塗佈材料、包裝材料、電腦保護部件、電腦周邊裝置、避孕裝置、性玩具、人造奶嘴、拋棄式尿布、文具、容器、食品盤、運動用球、球椅及保護膜，及其類似應用。

本發明實施例之組合物較佳可用於製造無法藉由習知技術製造的具有高透明度及強度之醫學應用及人造奶嘴及其類似物。

應注意，前述應用僅僅為本發明實施例之實例。

實例

現將參照以下實例進一步說明本發明之實施例，但並非將其範疇限制於此等實施例。在實例中，使用了根據本發明之定義之以下聚合物，參見表1。

表1(氫化苯乙烯類嵌段共聚物)

	A
MW A	11.8
MW B	96.2
PSC (%)	11.5
DoB	2.7
CE (%)	94

表2

成分(phr)	1	2	3	4
(a) A	100	100	100	100
(b) Trigonox® 101	1	2		
(b) Trigonox® 145	-	-	1	2
(c) TMPTMA	5	5	5	5
(d) Irganox® 1726	0.5	0.5	0.5	0.5

實例1-4

在 $\pm 120^{\circ}\text{C}$ 溫度下，在開式輥中均一地捏合組分(a)及(d)。相對量示於表2中。在開式輥中，在 $\pm 90^{\circ}\text{C}$ 溫度(對於Trigonox 101)或在 $\pm 120^{\circ}\text{C}$ 溫度(對於Trigonox 145)下添加組分(b)，且再次均一地捏合混合物。將來自該輥的經捏合橡膠切割成厚度為2 mm至3 mm之薄片。在室溫下使該薄片熟化一天一夜。

藉由熱壓機(由Fontijne Grotnes BV製造)在 150°C 溫度(對於Trigonox 101)或 160°C 溫度(對於Trigonox 145)及15 MPa壓力下使經熟化之橡膠固化或硫化6分鐘，獲得測試樣本，使該測試樣本經歷前文論述之測試程序以量測物理及化學特性。結果列於表3中。

表3

方法	特性	單位	1	2	3	4
ISO 37:2005	拉伸強度	MPa	18.1	4.6	20.3	12.3
ISO 37:2005	在100%時之模數	MPa	0.73	0.77	0.66	0.71
ISO 37:2005	斷裂伸長率	%	1032	518	1168	901
ASTM D624	撕裂強度	kN/m	40.0	23.6	38.7	38.4
ASTM D2240	肖氏A硬度，30秒		34.3	35.7	32.2	32.7
ASTM D1003-13	濁度	%	22.7	21.2	22.4	22.1
ASTM D1003-13	總透射比	%	91	83.7	91.1	84.2

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種固體可固化透明橡膠組合物，其在固化後具有根據ASTM D1003-13所量測低於30%之濁度及超過80%之總光透射率，該組合物包含：

組分(a)：76至約100 wt%的具有2個或2個以上聚(乙烯基芳族物)嵌段及至少一個聚合共軛二烯嵌段之苯乙烯類嵌段共聚物，其中該苯乙烯類嵌段共聚物之重量平均分子量為150,000至250,000，該聚(乙烯基芳族物)嵌段之重量平均分子量在9,000至15,000範圍內，且以該總苯乙烯類嵌段共聚物計，該苯乙烯類嵌段共聚物中聚(乙烯基芳族物)嵌段之含量在8至13 wt%範圍內；

組分(b)及(c)：0.05至8.0 wt%固化劑，視情況存在輔劑，及

組分(d)：0.01至20 wt%的不影響透明度之添加劑，

其中所有量均係基於該總組合物以重量百分比表示。

2. 如請求項1之組合物，其中組分(a)係選自一或多種具有簡單結構A-B-Y-(B-A)_n之嵌段共聚物

其中

每個A獨立地為由至少90莫耳%之烯基芳族烴構成之聚合物嵌段；

以該聚合物(PSC)之總重量計，A之含量以重量計在8至13%範圍內；

Y為官能度大於2之偶合劑殘基；

分支度(DoB)為n+1，其中n為整數2至5，較佳為2至4；

每個B獨立地為由至少90莫耳%之一或多種共軛二烯構成之聚合物嵌段；

該苯乙烯類嵌段共聚物之偶合效率(CE)為至少90%；

每個A嵌段之重量平均分子量(MW A)獨立地在9,000至15,000範圍內，及

每個B嵌段之重量平均分子量(MW B)獨立地在75,000至150,000範圍內。

3. 如請求項2之組合物，其中組分(a)為嵌段共聚物，其嵌段A之平均分子量在約10,000與約12,000之間，且其嵌段B之平均分子量在約80,000與約120,000之間，並且其中該嵌段聚合物中該等A嵌段之重量百分比比較佳在10 wt%與12 wt%之間。
4. 如請求項1之組合物，其中組分(b)為過氧化物，較佳為2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己烷、1,1-二(第三丁基過氧基)環己烷或2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己烷。
5. 如請求項4之組合物，其中輔劑(c)係以1:2-10，較佳1:3-7之(b)與(c)之重量比使用。
6. 如請求項1之組合物，其具有以下特性中之至少一者：
根據ASTM D2240所量測25或更高之A型硬度計硬度(30秒)；及
根據ASTM D624所量測10 N/mm或更高之撕裂強度。
7. 一種由如請求項1之組合物製造透明固化橡膠組合物之方法，其中該方法包含以下步驟：
混合組分(a)及(d)以獲得其混合物；
添加固化劑(b)且視情況添加輔劑(c)；及
均一地捏合該混合物且使其固化。
8. 一種基於如請求項1至6中任一項之組合物或具有藉由如請求項7之方法製備之組合物的製品。
9. 如請求項8之製品，其中該製品係選自由以下組成之群：管、醫用膠塞、導管、牙用橡膠障及其他醫學應用、衣服及內衣、雨具、護目鏡、遮罩、玩具、減震材料、建築材料、用於配線之

塗佈材料、包裝材料、電腦保護部件、電腦周邊裝置、避孕裝置、性玩具、人造奶嘴、拋棄式尿布、文具、容器、食品盤、運動用球、球椅、保護膜、密封件及鑰匙套。