



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년09월30일
(11) 등록번호 10-1313274
(24) 등록일자 2013년09월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 53/02 (2006.01) C08L 23/00 (2006.01)
C08L 91/00 (2006.01) C08F 297/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7028321
(22) 출원일자(국제) 2007년04월20일
심사청구일자 2011년06월02일
(85) 번역문제출일자 2008년11월19일
(65) 공개번호 10-2009-0014353
(43) 공개일자 2009년02월10일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/003730
(87) 국제공개번호 WO 2007/122016
국제공개일자 2007년11월01일
(30) 우선권주장
06112872.4 2006년04월21일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
JP10053689 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
크레이튼 폴리머즈 유.에스. 엘엘씨
미국 텍사스 (우편번호 77084-5015) 휴스턴 파크
로우 16400
(72) 발명자
멀더먼스, 사비어, 다니엘, 도미니크, 진
벨기에, 몽트 세인트 길버트 비-1435, 루 에밀리
프랑케, 빌딩 비2층, 1, 아시스 파크, 브루셀즈
비즈니스 센트레
데 흐로트, 헨드릭
벨기에, 몽트 세인트 길버트 비-1435, 루 에밀리
프랑케, 빌딩 비2층, 1, 아시스 파크, 브루셀즈
비즈니스 센트레
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 박범용

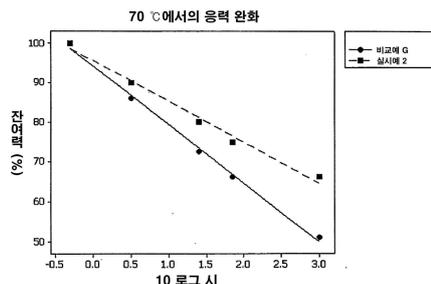
(54) 발명의 명칭 **향상된 열가소성 탄성체 조성물**

(57) 요약

본 발명은 이하를 포함하는 Shore A 30에서 90의 듀로미터 경도(ASTM D2240)를 갖는 열가소성 탄성체 조성물에 관한 것이다: a) 50 중량% 이상의 모노비닐 방향족 탄화수소 유닛을 포함하는 고분자의 적어도 2 개의 블록들(A), 및 50 중량% 이상의 컨쥬게이트된 다이엔 유닛을 포함하는 고분자의 적어도 하나의 선택적으로 수소첨가된 블록(B)(상기 모노비닐 방향족 탄화수소의 함량은 블록 공중합체의 총 중량에 대하여 10에서 50 중량% 범위이고, 최초 제조된 폴리(컨쥬게이트된 다이엔) 블록(B)에서 비닐의 함량은 30에서 80 %이고, 상기 수소첨가된 스티렌계 블록 공중합체는 블록(B) 내의 잔여 올레핀 불포화에 대하여 적어도 30 %이고, 상기 블록 공중합체는 선택적으로 하나의 폴리(모노비닐 방향족 탄화수소) 블록 및 하나의 폴리(컨쥬게이트된 다이엔) 블록을 갖는 다이블록 공중합체와 40 중량%의 양까지 혼합될 수 있다.)을 포함하는 100 중량부의 수소첨가된 스티렌계 블록 공중합체; b) 20에서 150 중량부의 폴리올레핀(II); 및 c) 50에서 300 중량부의 고무 연화제(III), 바람직하게는 파라핀 가공유; 및 선택적으로 d) 0에서 300 중량부의 충전제.

상기 조성물에서 (i) 수소첨가된 스티렌계 블록 공중합체(I)는 적어도 250 kg/mole (ASTM D-5296)의 피크 평균 겉보기분자량을 갖고, (ii) 폴리올레핀(II)은 190 °C/2.16 kg 조건에서 5에서 50 g/10 분의 용융유량(MFR)을 갖는 고밀도 폴리에틸렌(IIa) 및 230 °C/2.16 kg 조건에서 1에서 40 g/10분의 용융유량(ASTM D1238)을 갖는 폴리프로필렌(IIb)이 0.2에서 5의 중량 비율((IIa)/(IIb))로 혼합된 혼합물인 것이 특징이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

콜첸, 엠마누엘

프랑스, 피동, 에프-92190, 루 데 패리스, 105

사우스웍, 제프리, 지.

미합중국, 텍사스 77094, 휴스턴, 레인 파크 레인
19710

라이트, 캐슬린, 제이.

미합중국, 텍사스 77494, 캐티, 노블 그로브 레인
2826

코이그널, 엠마누엘르

벨기에, 몽트 세인트 길버트 비-1435, 루 에밀리
프랑케, 빌딩 비2층, 1, 아시스 파크, 브루셀즈 비
지니스 센트레

특허청구의 범위

청구항 1

a) 50 중량% 이상의 모노비닐 방향족 탄화수소 유닛을 포함하는 고분자의 적어도 2 개의 블록들(A), 및 50 중량% 이상의 컨쥬게이트된 다이엔 유닛을 포함하는 고분자의 적어도 하나의 수소첨가된 블록(B) (상기 모노비닐 방향족 탄화수소의 함량은 블록 공중합체의 총 중량에 대하여 10에서 50 중량% 범위이고, 최초 제조된 폴리(컨쥬게이트된 다이엔) 블록(B)에서 비닐의 함량은 상기 폴리(컨쥬게이트된 다이엔) 블록(B)에 대하여 30에서 80 중량%이고, 상기 수소첨가된 스티렌계 블록 공중합체는 블록(B) 내의 잔여 올레핀 불포화에 대하여 적어도 30 중량%이고, 상기 블록 공중합체는 하나의 폴리(모노비닐 방향족 탄화수소) 블록 및 하나의 폴리(컨쥬게이트된 다이엔) 블록을 갖는 다이블록 공중합체와 40 중량%의 양까지 혼합될 수 있다.)을 포함하는 100 중량부의 수소첨가된 스티렌계 블록 공중합체;

b) 20에서 150 중량부의 폴리올레핀(II); 및

c) 50에서 300 중량부의 고무 연화제(III);

를 포함하는 Shore A 30에서 90의 듀로미터 경도(ASTM D2240)를 갖는 열가소성 탄성체 조성물에 있어서,

(i) 수소첨가된 스티렌계 블록 공중합체(I)는 적어도 250 kg/mole (ASTM D-5296)의 피크 평균 겉보기분자량을 갖고, (ii) 폴리올레핀(II)은 190 °C/2.16 kg 조건에서 5에서 50 g/10 분의 용융유량(MFR)을 갖는 고밀도 폴리에틸렌(IIa) 및 230 °C/2.16 kg 조건에서 1에서 40 g/10분의 용융유량(ASTM D1238)을 갖는 폴리프로필렌(IIb)이 0.2에서 5의 중량 비율((IIa)/(IIb))로 혼합된 혼합물인 것을 특징으로 하는 열가소성 탄성체 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 수소첨가된 스티렌계 블록 공중합체(I)는 300에서 600 kg/mole의 피크 평균 겉보기분자량(ASTM D-5296)을 갖는 것을 특징으로 하는 열가소성 탄성체 조성물.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 고밀도 폴리에틸렌(IIa)은 190 °C/2.16 kg 조건에서 10에서 30 g/10 분 (ASTM D1238)의 용융유량을 갖는 것을 특징으로 하는 열가소성 탄성체 조성물.

청구항 4

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 폴리프로필렌(IIb)은 230 °C/2.16 kg 조건에서 3에서 20 g/10 분(ASTM D1238)의 용융유량을 갖는 것을 특징으로 하는 열가소성 탄성체 조성물.

청구항 5

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 폴리올레핀(II)은 고밀도 폴리에틸렌(IIa)와 폴리프로필렌(IIb)가 중량비((IIa)/(IIb))로 0.33에서 3로 혼합된 혼합물인 것을 특징으로 하는 열가소성 탄성체 조성물.

청구항 6

제 1항 또는 제 2항의 열가소성 탄성체 조성물로부터 사출성형 및/또는 압출성형에 의하여 제조되는 성형체.

청구항 7

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 폴리올레핀(II)은 고밀도 폴리에틸렌(IIa)와 폴리프로필렌(IIb)가 중량비((IIa)/(IIb))로 0.5에서 2로 혼합된 혼합물인 것을 특징으로 하는 열가소성 탄성체 조성물.

청구항 8

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 고무 연화제(III)는 파라핀 가공유인 것을 특징으로 하는 열가소성 탄성체

조성물.

청구항 9

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 열가소성 탄성체 조성물은 300 중량부 이하의 충전제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 탄성체 조성물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 특정 수소첨가된 스티렌계 블록 공중합체, 폴리올레핀 혼합물 및, 필요한 경우, 고무 연화제 및/또는 충전제를 포함하는 열가소성 탄성체 조성물; 이의 제조방법 및 상기 열가소성 탄성체 조성물을 포함하는 성형품에 관한 것이다. 본 발명에 따른 열가소성 탄성체(TPE) 조성물은 훌륭한 경도 및 압축 변형 특성의 조합을 갖는다. 이는 자동차 부품, 토목공학, 건설분야, 가전제품, 스포츠 상품, 잡화, 문방구, 다른 다양한 사출 성형품 및 압출 성형품 및 특히 듀로미터 경도(Shore A로 표현되는 ASTM D2240)가 30-90의 범위에서 요구되는 다른 다양한 범위의 응용품으로서 특히 적절하다.

배경 기술

[0002] 자동차 부품 등에서 사용되기 위한 열가소성 탄성체 조성물들이 알려졌다. 최근에는 고분자량 블록 공중합체에 기초한 TPE 조성물에 대한 관심이 많아지고 있다. 예를 들어, 고분자량 블록 공중합체에 기초한 조성물은 공개된 특허출원인 JP 2000103934(MITSUBISHI CHEM CORP)에서 개시되고 있다.

[0003] 상기 문헌은 실제로 (i), (ii) 및 (iii)의 3 가지 성분을 포함하는 열가소성 탄성체 조성물을 개시하고 있으며, 여기서 (i)은 200에서 450 kg/mole의 중량 평균 분자량을 갖는 블록 공중합체의 수소첨가된 산물이고, 상기 블록 공중합체 내에서 400 kg/mole 이상의 분자량을 갖는 고분자 함량이 5 중량% 이상이고, 상기 블록 공중합체 내에서 200 kg/mole 이하의 분자량을 갖는 고분자 함량이 20 중량%이하이며, 한편, 상기 블록 공중합체는 하기 일반식 (1) 또는 (2)로 표현된다:

[0004] (1) A-(B-A)_n 또는

[0005] (2) (A-B)_n

[0006] 상기 식에서 A는 모노비닐 방향족 탄화수소를 포함하는 고분자 블록이고, B는 컨쥬게이트된 다이엔 유닛을 포함하는 고분자 블록이며, n은 1에서 5 사이의 정수이다; (ii)는 고무를 위한 유화제이고, (iii)은 올레핀계 고분자이며, (i)/(ii)의 중량비는 20/80에서 80/20이고, (iii)의 함량은 100 중량부 (i) 및 (ii)의 총량에 기초할 때 1에서 300 중량부이다.

[0007] 특별히 중요한 특성이나 공지 문헌들에서는 최적화되지 않은 특성은 압축 변형(ISO-815) 또는 응력 완화(ISO-3384)로 표현되는 고온(70, 100 및 125 °C)에서 일정 시간동안 관찰되는 엘라스토머 특성이다.

[0008] 따라서, 약 40-60 ShA의 주어진 경도에서, 이상적인 조성물은 예를 들어 24 시간동안 측정된 이하와 같은 압축 변형(CS)값을 갖는다: 70 °C에서 50 % 미만 및 바람직하게는 40 % 미만, 100 °C에서 70 % 미만 및 바람직하게는 60 % 미만, 및 125 °C에서 80 % 미만 및 바람직하게는 70 % 미만.

[0009] 더욱이, 1000 시간 압축(25 %에서) 후 잔여력(remaining force)으로 표현되는(원력(original force)에 대한 %로 표현되는) 장기간의 탄성 특성은 700 °C에서 측정하였을 때 40 % 이상이어야 한다.

[0010] 본 발명의 발명자들은 적절한 열가소성 특성들을 가지면서도, 수요자들의 요구를 만족시키기 위하여 장기간에 걸쳐 측정된 경도, 응력 완화 및 압축 변형의 향상된 조합을 더 보여주는 열가소성 탄성체 조성물을 제조할 수 있다는 것을 알게되었다.

발명의 상세한 설명

[0011] 따라서, 본 발명은

[0012] a) 50 중량% 이상의 모노비닐 방향족 탄화수소 유닛을 포함하는 고분자의 적어도 2 개의 블록들(A), 및 50 중량% 이상의 컨쥬게이트된 다이엔 유닛을 포함하는 고분자의 적어도 하나의 선택적으로 수소첨가된 블록(B) (상기 모노비닐 방향족 탄화수소의 함량은 블록 공중합체의 총 중량에 대하여 10에서 50 중량% 범위이고, 최초 제조된 폴리(컨쥬게이트된 다이엔) 블록(B)에서 비닐의 함량은 30에서 80 %이고, 상기 수소첨가된 스티렌계 블록 공중합체는 블록(B) 내의 잔여 올레핀 불포화에 대하여 적어도 30 %이고, 상기 블록 공중합체는 선택적으로 하나의 폴리(모노비닐 방향족 탄화수소) 블록 및 하나의 폴리(컨쥬게이트된 다이엔) 블록을 갖는 다이블록 공중합체와 40 중량%의 양까지 혼합될 수 있다.)을 포함하는 100 중량부의 수소첨가된 스티렌계 블록 공중합체;

[0013] b) 20에서 150 중량부의 폴리올레핀(II); 및

[0014] c) 50에서 300 중량부의 고무 연화제(III), 바람직하게는 파라핀 가공유; 및 선택적으로

[0015] d) 0에서 300 중량부의 충전제

[0016] 를 포함하는 Shore A 30에서 90의 듀로미터 경도(ASTM D2240)를 갖는 열가소성 탄성체 조성물에 있어서, (i) 수소첨가된 스티렌계 블록 공중합체(I)는 적어도 250 kg/mole (ASTM D-5296)의 피크 평균 겔보기분자량을 갖고, (ii) 폴리올레핀(II)은 190 °C/2.16 kg 조건에서 5에서 50 g/10 분의 용융유량(MFR)을 갖는 고밀도 폴리에틸렌(IIa) 및 230 °C/2.16 kg 조건에서 1에서 40 g/10분의 용융유량(ASTM D1238)을 갖는 폴리프로필렌(IIb)이 0.2에서 5의 중량 비율((IIa)/(IIb))로 혼합된 혼합물인 것을 특징으로 하는 열가소성 탄성체 조성물에 관한 것이다.

[0017] "겔보기분자량"이라는 용어는 Liquid High Performance Permeation Size Exclusion Chromatography (LHPSEC)에 의하여 ASTM D-5296에 따른 방법을 사용하여 결정되는 분자량을 의미하고, 폴리스티렌 기준 고분자들로 환산되어 표현된다. 음이온 중합된 선형 고분자에 있어서, 상기 고분자는 필수적으로 단분산되고, 수 평균 분자량 또는 중량 평균 분자량보다는 좁은 분자량 분산의 피크 분자량으로 보고되는 것이 편리하고 적절하다. 상기 피크 분자량은 일반적으로 크로마토그래피에서 보여지는 주종의 분자량이다. GPC 컬럼에서 사용되는 물질들에 있어서, 스티렌-다이비닐 벤젠 겔 또는 실리카 겔이 일반적으로 사용되고, 가장 적절한 물질들이다. 테트라하이드로퓨란은 여기서 기술되는 종류의 고분자들을 위한 가장 적절한 용매이다. 사용되는 검출기는 자외선 및 굴절을 검출기가 바람직하다. 모든 분자량들은 약간의 분자량 증가를 초래하는 수소첨가 이전에 측정된다.

[0018] 수소첨가된 블록 공중합체(I)는 중합된 모노비닐 방향족 탄화수소로 제조되어 윤기가 나는 (수지질의) 모노비닐 방향족 세그먼트를 제공하는 적어도 2 개의 최종 블록(A), 및 중합된 컨쥬게이트된 다이엔 및 바람직하게는 비결정질 엘라스토머 세그먼트를 제공하는 폴리(뷰타다이엔)으로 구성되는 적어도 하나의 중심 블록(B)을 포함하는 블록 공중합체로부터 선택되는 것이 바람직하다. 상기 고분자는 일반식 A-B-A로 표현되는 선형일 수 있고, 또는, 일반식 (A-B)_x로 표현되는 방사상일 수 있고, 또는 이들의 혼합일 수 있다. 선형 (및 방사상) 블록 공중합체는 또한 복수의 교차하는 A 및 B 블록들을 포함할 수 있다.

[0019] A-B-A 트라이블록 공중합체는 순차적 중합 또는 초기에 제조된 리빙 블록 공중합체의 커플링에 의하여 제조될 수 있다.

- [0020] 순차적 중합에서, 모노비닐 방향족 단량체는 제 1 단계에서 모노비닐 방향족 탄화수소 블록을 형성하기 위하여 중합되고, 이후에 컨쥬게이트된 다이엔 배치의 첨가에 의하여 블록 공중합체 A-B-Z를 형성하기 위한 중합이 완성된다. 상기 Z는 모노비닐 방향족 탄화수소 단량체 배치가 첨가된 후 상기 중합이 완성될 때까지 계속되는 Li^+ 와 같은 활성 음이온 중합 자리이다. 얻어진 리빙 블록 공중합체는 양성자 공여제 및 바람직하게는 물 또는 알콜, 더욱 바람직하게는 메탄올의 첨가로 종결된다. A-B-A 블록 공중합체의 제조를 위한 순차적 중합 공정은 예를 들어, 참조문헌으로 포함된 US 3231635에 일반적으로 개시되어 있다.
- [0021] A-B-A 블록 공중합체 및 $(A-B)_nX$ 블록 공중합체는 초기에 제조된 리빙 블록 공중합체 A-B-Z를 커플링제와 커플링시킴으로써 제조될 수 있다. $(A-B)_nX$ 블록 공중합체의 커플링된 A-B-A 블록 공중합체의 제조는 일반적으로 참조문헌으로 포함된 US 5194530에 개시되어 있다.
- [0022] 모노비닐 방향족 탄화수소 단량체는 8에서 30 탄소 원자들을 포함할 수 있고, 단일 단량체 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 바람직한 단량체는 스티렌 및 *o*-메틸스티렌, *p*-메틸스티렌, 다이메틸스티렌, α -메틸스티렌, 다이페닐 에틸렌 등과 같은 치환된 스티렌이지만, 스티렌이 가장 바람직한 단량체이다.
- [0023] 컨쥬게이트된 다이엔은 4에서 8개의 탄소 원자를 가질 수 있고, 단일 단량체 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 바람직한 단량체는 1,3-뷰타다이엔 또는 이소프렌 또는 이들의 혼합물이다.
- [0024] 일반적으로, 본 발명에서 유용한 고분자들은 0 °C에서 100 °C 범위의 온도에서 적절한 용매 내에서 단량체 또는 단량체들을 유기 알칼리 금속 화합물과 접촉시킴으로써 제조될 수 있다. 특히 효과적인 중합 개시제는 RLi의 일반식을 갖는 유기 리튬 화합물이고, 상기 일반식에서 R은 1에서 20개의 탄소 원자를 가지며 세컨더리 뷰틸인 것이 바람직한 지방족, 고리지방족, 알킬-치환된 방향족 탄화수소 라디칼이다.
- [0025] 적절한 용매는 본 발명의 고분자에 대한 용액 중합에 유용한 용매를 포함하고, 지방족, 고리지방족, 알킬-치환된 고리지방족, 방향족 및 알킬-방향족 탄화수소를 포함한다. 적절한 용매는 뷰탄, 일반 펜탄 또는 가지친 펜탄, 헥산 및 헵탄, 사이클로펜탄, 사이클로헥산 및 사이클로헵탄과 같은 고리지방족 탄화수소, 톨루엔 및 자일렌과 같은 알킬 치환된 방향족 탄화수소를 포함한다.
- [0026] 뷰타다이엔과 같은 컨쥬게이트된 다이엔 단량체(들)의 중합 과정에서, 이들은 두가지 방법으로 성장하는 고분자 사슬에 통합될 수 있음이 이해될 것이다. 예를 들어, 뷰타다이엔은 1, 4-첨가 형태 또는 1, 2-첨가 형태로 삽입될 수 있으며, 후자의 경우 골격 고분자 사슬에 결합된 비닐기의 형성을 초래할 것이다. 1, 2-첨가로의 중합을 규율하는 것은 당업자에게 잘 알려져 있다. 대체로, 이는 예를 들어 참조문헌으로 포함된 US 3686366 ; US 3700748 및 US 5194535에서 알려진 바와 같이 에터 또는 아민의 사용에 의하여 규율될 수 있다. 비닐의 함량은 35에서 50 mole%의 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0027] 상기한 바와 같이, 본 발명에서 유용한 고분자는 커플링제에 의하여 제조될 수 있다. 적절한 커플링제는 주석 커플링제, 할로젠화 실리콘 커플링제, 알콕시실란 및 알킬알콕시실란, 비스페놀 A 또는 B의 다이글리시딜 에터와 같은 에폭시 화합물, 벤조익 에스터, 할로젠화 알케인 및 다이비닐 벤젠, CO₂ 및 유사한 다기능 화합물들을 포함한다.
- [0028] 적용된 커플링제의 커플링 효율에 따라 특정 양의 커플링되지 않고 종결된 다이블록 공중합체가 최종적으로 얻은 블록 공중합체에 존재할 수 있음이 이해될 것이다.

- [0029] 바람직하게는, 적어도 전체 블록 공중합체의 80 중량%가, 더욱 바람직하게는 90에서 100 중량%가 커플링된 트라이블록 또는 방사상 주 블록 공중합체(즉, 다이블록 함량이 0에서 20 중량%)에 의하여 형성될 것이다. 다이블록 함량이 0에서 5 중량%인 것이 더욱 바람직하다.
- [0030] B 블록(들)의 지방족 불포화 결합이 잔여 지방족 불포화 결합의 적어도 80 %를 위하여 제거되는 반면, 대부분의 A 블록들의 방향족 불포화 결합은 영향을 받지 않고 남겨두는 관점에서 본 발명에 따른 열가소성 탄성체는 선택적으로 수소첨가된다. 상기 지방족 불포화 결합은 부분적으로 또는 거의 완전히 수소첨가된다. 수소첨가 과정은 참조문헌으로 포함된 US 3113986 ; US 3634549 ; US 3670054 ; US 3700633 ; US 4226952 ; US re27145 및 US 5039755에서 알려졌다.
- [0031] 본 발명에 따른 블록 공중합체의 겔보기분자량은 일반적으로 적어도 250 kg/mole일 것이다. 선형 A-B-A 블록 공중합체에 있어서, 겔보기분자량은 일반적으로 250에서 700 kg/mole의 범위 내이다. 상기 상한은 점도 요인에 의하여 정해지고, 좋은 공정 가능성을 위하여 수용 가능한 범위에서 높아질 수 있다는 것은 당업자에게 이해될 수 있을 것이다. 선형 A-B-A 고분자의 분자량은 300에서 600 kg/mole인 것이 바람직하고, 400에서 500 kg/mole의 범위인 것이 더욱 바람직하다. 방사상 고분자에 있어서, 상기 고분자가 주어진 총 분자량에 대한 낮은 점도를 갖기 때문에 분자량이 훨씬 클 수 있다. 따라서, 방사상 고분자를 위한 분자량은 일반적으로 250에서 1,000 kg/mole의 범위일 수 있으며, 400에서 600 kg/mole의 범위인 것이 바람직하다.
- [0032] 상기 블록 공중합체의 겔보기분자량이 너무 낮은 경우, 경도와 압축 변형의 균형을 얻을 수 없다.
- [0033] 블록 공중합체의 총 모노비닐 방향족 성분(예를 들어, 블록 A) 함량은 일반적으로 10에서 50 중량% 범위 내이고, 20에서 35 중량% 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0034] 본 발명의 조성물에서 성분 a)로 사용될 수 있는 블록 공중합체는 상업적으로 구입이 가능하다. Kraton Polymers는 KratonG1651 , G1633, G1641 , MD6944 및 MD6917 그레이드를 판매하며, 이들은 모두 본 발명을 위하여 적절하다. Kuraray는 4055; 4077 및 4099 그레이드의 Septon™ 을 제공한다. Asahi는 N504 그레이드를 제공한다. TSRC는 Taipol™ 3151 그레이드를 제공한다. Dynasol은 Calprene™ H6170 및 H6171 그레이드를 제공하고, Polimeri Europa는 Europrene™ TH2315 그레이드를 제공한다. 분명히, 성분 a)를 위한 조건을 만족하는 경우, 블록 공중합체 그레이드들의 조합이 또한 사용될 수 있다.
- [0035] 폴리올레핀(II)은 고밀도 폴리에틸렌(IIa)과 폴리프로필렌(IIb)이 중량비((IIa)/(IIb))로 0.2에서 5, 바람직하게는 0.33에서 3, 더욱 바람직하게는 0.5에서 2의 범위로 혼합된 혼합물이다. 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)만이 사용되는 경우에는 탄성 특성(125 °C에서 압축 변형으로 측정된)이 불충분하다. 더욱이, 최종 성형품의 외형이 결정적으로 영향을 받는다. 폴리프로필렌(PP)만이 사용되는 경우에는 응력 완화력이 급속도로 감소한다. 이 또한 바람직하지 않다.
- [0036] 폴리올레핀은 특히 ISO 1133 기준을 충족하는 ASTM D1238 방법을 사용하는 이들의 용융질량흐름율(melt mass-flow) 또는 용융부피흐름율(melt volume-flow)의 방법으로 정의된다. 상기 방법은 특정 온도 및 특정 로드에서 정의된 치수의 오리피스를 통하여 수지의 압출율을 결정한다. HDPE는 190 °C/2.16 kg에서 5에서 50, 바람직하게는 10에서 30 g/10 분의 용융유량을 가져야 한다. 적절한 그레이드는 Ineos의 Rigidex™ HD5226E(25 g/10 분) 및 Dow의 Unipol™ DMDA8007(8 g/ 10 분)을 포함한다.

- [0037] 동일한 방법이지만 이번에는 230 °C/2.16 kg에서, 적절한 폴리프로필렌 고분자(PP, 또는 프로필렌 및 다른 올레핀의 공중합체)는 1에서 40, 바람직하게는 3에서 20 g/ 10 분의 용융유량을 갖는다. 적절한 그레이드는 Basell의 Moplen™ HP501L(25 g/ 10 분의 용융유량) 및 Adstiff™ HA722L(6 g/ 10 분의 용융유량) 또는 Huntsman의 H0500(5 g/ 10 분의 용융유량)을 포함한다.
- [0038] 성분(III)은 고무 연화제, 특히 가공유이다. 경도 조건을 충족시키기 위하여 50에서 300 중량부(블록 공중합체의 100 중량부에 대하여)가 충분할 것이다. 고무 연화제가 있음으로 인하여 최종 조성물을 위한 공정에서 도움이 되고, 응력 완화량을 감소시키는 것을 돕는다. 사용될 수 있는 오일은 엘라스토머 블록 공중합체의 엘라스토머 중간 블록 세그먼트와 호환되며, 심각한 정도로 방향족 최종 블록 부분으로 이동하지 않는 것들이다. 따라서, 가장 적절한 오일은 나프텐 부분보다 파라핀 부분을 더 많이 갖고 있다. 엘라스토머 조성물에서 사용될 수 있는 파라핀 오일은 분해되지 않고 다른 엘라스토머 조성물의 성분들과 함께 공정 중에 용융될 수 있어야 한다. 특히 중요한 것은 최종 조성물이 용융 압출성형될 수 있는 능력이다. 적절한 오일들은 Esso의 Primol™ 352, Penreco의 Drakeol™ 34, 또는 Shell의 Ondina™ 941로 명명되는 백무기 기름(white mineral oil)을 포함하는 것으로 확장된다. Ondina 941은 15 °C에서 0.868의 비중을 갖고, 400 °C에서 94 mm²의 동점도를 갖는다. 야채유 및 동물유 또는 이들의 유도체들 또한 사용될 수 있다.
- [0039] 성분(IV), 즉 충전제는 선택적 성분이다. 충전제는 특히 조성물의 전체 비용을 줄이기 위하여 사용되는 비활성 물질이고, 조성물의 특성들에 불이익한 영향을 많이 주지 않는다. 탄산칼슘 및 활석이 종종 사용되는 비활성 충전제이나, 다른 성분들도 또한 사용될 수 있다. 적절한 그레이드는 Omya의 Durcal™ 5 또는 Stochem의 Vicron™ 25-11을 포함한다.
- [0040] 구체적으로 언급되지는 않았으나, 청구항의 열가소성 탄성체 조성물에서 특정 양으로 선택적으로 더 포함될 수 있는 선택적 성분들은 항산화제, 안정제, 계면활성제, 왁스, 유동 프로모터, 용매, 공정보조제(processing aids), 안료, 염료 및 착색제, 금형 이형제(mold release agents) 등과 같은 일반적 성분들이다.
- [0041] 본 발명의 블록 공중합체 조성물은 다양한 공지의 블록 공중합체들과 비교하여, 고온 및 낮은 공정 점도에서 경도, 압축 변형, 인장 강도, 응력 완화의 물리적 특성의 매우 훌륭한 균형을 보여주는 것으로 밝혀졌다.
- [0042] 열가소성 엘라스토머 조성물은 성형체의 제조 및 특히, 자동차 산업, 봉합 및 건설 산업 및 특히 사출성형 및/또는 압출성형에 의하여 제조되는 의료 장비에 적용되는 제품들의 제조에서 사용될 수 있다. 따라서, 상기 제품들은 또한 본 발명에 의하여 제공된다.
- [0043] 또한, 본 발명은 이하의 실시예에 의하여 설명될 수 있다. 다만, 이로 인하여 본 발명의 범위가 제한되는 것은 아니다.

실시예

- [0045] 여기서 사용된 바와 같이, 블록 공중합체의 폴리스티렌 함량은 상기 블록 공중합체에서 폴리스티렌의 중량%를 의미한다. 이는 모든 폴리스티렌 블록의 분자량 합을 블록 공중합체의 총 분자량으로 나누어서 계산된다.
- [0046] 하기 실시예에서 사용된 블록 공중합체는 250 kg/mole 미만의 피크 분자량을 갖는 Kraton G1654 및 250

kg/mole 초과인 피크 분자량을 갖는 G1651, G1633 및 MD6944이고, 후자 2 개는 300 kg/mole 초과인 피크 분자량을 갖는다. HDPE 그레이드는 HD5226E 및 DMDA8007이다. 또한 비교의 목적으로 사용된 것은 Eastman의 폴리에틸렌인 Epolene™ C10이고, 이에 대하여 알려진 용융지수는 2250 g/10 분(190 °C/ 2.16 kg에서)이다. 실시예에서 사용된 PP 그레이드는 HP501L, HA722L 및 H0500이다. Primol 352 및 Drakeol 34가 오일로 사용되었다. 충전제로서 Durcal 5 또는 Vicron 25-11이 사용되었다.

[0047] 모든 조성물들(중량부로; "pbw")은 Werner & Pfleiderer의 25 mm L/D49인 2축 스크류 압출기로 제조되었다. 모든 성분들은 하기 순서를 사용하여 15 분 동안 고속 프리블렌더(Papenmeier)에 의하여 선혼합되었다: 프리블렌더에 블록 공중합체(들)를 넣고, 고속으로 프리블렌더를 작동시킨 후, 요구되는 양의 오일을 10 분동안 첨가한다. 프리블렌더 작동을 멈춘 후 고체 성분들을 첨가하고, 2 분동안 선혼합을 다시한다.

[0048] 그 후, 완성된 조성물은 6.0 mm의 두꺼운 샘플 플레이트(90×90×6 mm)로 사출 성형되었다. 경도는 상기 6.0 mm 두꺼운 플레이트 상에서 측정되었다. 상기 플레이트로부터 샘플들은 압축 변형 및 응력 완화 시험을 위하여 절단되었다.

[0049] 비교예 A-D

[0050] 4 가지 조성물들이 서로 다른 수소첨가된 스티렌계 블록 공중합체로 제조되었다. 상기 조성물들은 고온 환경에서 장기간의 탄성 특성에 대한 수소첨가된 블록 공중합체 분자량의 효과를 보여주기 위하여 포함된다. 비교예 A는 G1654로 제조되었고, 이의 성능은 만족스럽지 못하였다. 조성 및 결과들을 표 1에 나타내었다. G1651, G1633 및 MD6944를 포함하는 조성들이 나왔지만, 여전히 더욱 향상될 필요가 있었다.

표 1

[0051] HSBC의 분자량 효과

비교예	A	B	C	D
성 분				
G1654	100			
G1651		100		
G1633			100	
MD6944				100
HP501L (PP)	40	40	40	40
Primol 352 (오일)	150	150	150	150
CaCO ₃ (충진제)	60	60	60	60
결 과				
경도(Shore A)	53	53	54	54
압축 변형(%)				
70 °C/72 시간	58	42	36	36
100 °C/ 24 시간	90	63	46	47
125 °C/ 24 시간	100	75	60	60

[0052] 비교예 D-F, 실시예 1

[0053] 4 가지 조성물들이 이번에는 MD6944를 수소첨가된 스티렌계 블록 공중합체로서 포함하고, 다른 폴리올레핀을 포함하여 제조되었다.

[0054] 비교예 D는 표 1의 조성과 동일하다. 이는 40 중량부의 폴리프로필렌을 포함하고 폴리에틸렌을 포함하지 않는다

다. 따라서, 이는 본 발명의 범주 밖이다. 비교예 E는 폴리올레핀들의 혼합물을 포함하나, 폴리에틸렌은 본 발명의 요구 조건을 충족시키지 않는다. 따라서, 이는 본 발명의 범주 밖의 조성물이다. 비교예 F는 (적절한) 폴리에틸렌만을 갖는 조성이고, 마찬가지로 본 발명의 범주 밖이다.

[0055] 각 조성들의 경도는 서로 크게 다르다. 비교예 D 및 F의 조성물은 압축 변형 기준을 충족한다. 반면, 실시예 1은 장기간의 탄성 특성에 있어서 크고 놀라운 향상을 보여준다. 본 발명에 따른 조성물 1은 비교예의 조성물들 보다 훨씬 유리한 효과를 보여준다. 반면, 비교예 E와 같이 청구항 1의 요구 조건 외의 폴리에틸렌이 사용되는 경우, 상기의 향상은 얻어질 수 없다. 조성 및 결과를 표 2에 나타내었다.

[0056] (모든 조성물들이 충전제를 포함하는 것은 아니다. 반면, 충전제는 비활성이고, 경도 및 압축 변형에 거의 영향을 주지 않는다. 따라서, 상기 차이는 무시할 수 있다.)

표 2

[0057] 폴리올레핀 선택의 효과

예	D	1	E	F
성 분				
MD6944	100	100	100	100
HP501L (PP)	40			
HA722L (PP)		20	20	
HD5226E (HDPE)		20		40
CO10 (PE)			20	
Primol 352 (오일)	150	150	150	150
CaCO ₃ (충진제)	60			
결 과				
경도 (Shore A)	54	41	38	52
압축 변형 (%)				
70 °C/ 72 시간	36	28	40	25
100 °C/ 24 시간	47	35	75	33
125 °C/ 24 시간	60	40	100	75

[0058] 비교예 G, 실시예 2

[0059] 2 가지 조성물들이 동일한 정도로 제조되었다. 이것이 소비자들이 주로 제품을 평가하는 방법이고, 주어진 경도(여기서 60 ShA)에서 장기간의 탄성 특성에 있어서 분명한 향상을 보여준다. 따라서, 조성을 서로 약간 상이하다.

[0060] 비교예 G는 폴리프로필렌만을 포함하는 조성물이다. 이는 본 발명의 범주 밖이다. 반면, 실시예 2의 조성은 폴리올레핀의 혼합물을 포함하고, 이는 본 발명의 범주 내이다. 조성 및 결과를 표 3에 나타내었다. 압축 변형의 향상뿐만 아니라 응력 완화에 있어서도 큰 향상이 있음을 알 수 있다.

표 3

[0061] 경도 60 ShA에서 폴리올레핀 선택의 효과

예	G	2
성 분		

MD6944	100	100
HP501L (PP)	45	
HA722L (PP)		27
HD5226E (HDPE)		27
Primol 352 (오일)	150	150
CaCO ₃ (충진제)	60	60
결 과		
경도 (Shore A)	60	60
압축 변형 (%)		
70 °C / 72 시간	40	35
100 °C / 24 시간	50	40
125 °C / 24 시간	66	53
70 °C에서의 응력 완화 (1000 시간 후 %로 표현되는 잔여력)	50	65

[0062] 향상의 현저성은 첨부된 그래프의 형태에서 가장 잘 알 수 있다. 실시예 2의 응력 완화는 장시간이 경과 후에도 계속해서 비교예의 응력 완화를 앞서는 것을 알 수 있다.

[0063] 비교예 H&J, 실시예 3-4

[0064] 4 가지 조성물들이 서로 다른 성분들로 제조되었다. 실시예 4는 G1651에 기초한 본 발명에 따른 조성을 보여주는 조성물이다. 비교예 H-J 및 실시예 3은 MD6944에 기초한다. 결과를 표 4에 나타내었다.

[0065] 실시예 3은 분명히 비교예 H&J의 조성물보다 좋은 효과를 보여준다. 심지어는 G1651에 기초하는 실시예 4도 비교예보다 좋은 결과를 보여준다.

표 4

[0066] 폴리오레핀 선택의 효과

예	H	J	3	4
성 분				
G1651				100
MD6944	100	100	100	
H0500 (PP)	40		20	20
DMDA8007 (HDPE)		40	20	20
Drakeol 34 (오일)	150	150	150	150
CaCO ₃ (충진제)	60	60	60	60
결 과				
경도 (Shore A)	55	48	47	47
압축 변형 (%)				
70 °C / 72 시간	37	23	29	27
100 °C / 24 시간	57	59		
125 °C / 24 시간	65	87	50	70

[0067] 참조문헌

[0068] · JP 2000103934 (MITSUBISHI CHEM CORP)

- [0069] · US 3231635
- [0070] · US 3686366
- [0071] · US 3700748
- [0072] · US 5194535
- [0073] · US 3113986
- [0074] · US 3634549
- [0075] · US 3670054
- [0076] · US 3700633
- [0077] · US 4226952
- [0078] · US re27145
- [0079] · US 5039755

도면의 간단한 설명

[0044] 첨부된 도면은 본 발명에 따른 조성물(실시예 2)의 응력 완화의 향상을 시간의 함수로 표현한 것이다. x 축에는 시간(시)을 로그 스케일로 표현하였고, y 축에는 응력 완화(%)를 표현하였다.

도면

도면1

