

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C08L 53/00

(11) 공개번호 특1998-0009376
(43) 공개일자 1998년04월30일

(21) 출원번호	특1997-0035574
(22) 출원일자	1997년07월28일
(30) 우선권 주장	60/022, 834 1996년07월31일 미국(US)
(71) 출원인	셸 인터내셔널 리써치 마차피즈 비.브이. 지스트라텐 알베르투스 빌헬름스 요안느 네덜란드 엔엘-2596 에이치알 더 하귀 카렐 반 빌란트틀란 30
(72) 발명자	하임즈 글렌 로이 미합중국 텍사스 77070 휴스턴 노르몬트 드라이브 11615 모덕 마이클 존 미합중국 텍사스 77077 휴스턴 #425 폴즈뷰 레인 13131 세이퍼 데이비드 리 미합중국 텍사스 77083 휴스턴 델 바튼 14807
(74) 대리인	박해선, 조영원

심사청구 : 없음

(54) 비닐 함량이 높은 경화성의 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체를 함유하는 오일 젤 배합물

요약

본 발명은 다음; (a) 전체 중량 평균 분자량이 30,000 내지 300,000, 비닐 방향족 탄화수소 블록 중량 평균 분자량이 4000내지 35,000, 그리고 부타디엔 블록의 비닐 함량이 적어도 45중량%인 경화성 비닐 방향족 탄화수소-부타디엔-비닐 방향족 탄화수소 블록 공중합체 100 중량부, 그리고 (b) 오일, 또는 오일과 폴리올레핀 옥스의 혼합물 및/또는 연장제 액체 900내지 4900중량부를 함유하는 박리가 가능한, 높은 사용 온도 오일 젤 조성물에 관한 것이다.

본 발명의 또 하나의 면은 상기한 블록 공중합체에 관한 것이기도 하다.

명세서

[발명의 명칭]

비닐 함량이 높은 경화성의 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체를 함유하는 오일 젤 배합물

본 내용은 요부공개 건이므로 전문내용을 수록하지 않았음.

[발명의 상세한 설명]

[발명이 이루고자 하는 기술적 과제]

본 발명은 와이어 및 케이블에 적용되는 충전재 화합물로서 사용하기 위한 오일 젤 조성물에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 새로운 고(高)비닐 함량의 경화성 비닐 방향족 탄화수소-부타디엔-비닐 방향족 탄화수소 블록 공중합체를 함유하는 상기 조성물과 그 중합체 자체에 관한 것이다.

케이블용 오일 젤의 배합에는 적어도 세 가지의 주요한 기준이 있다. 오일 젤은 높은 사용 온도에서 어느 정도의 내(耐)슬럼프성을 가져야 한다. 게다가, 이 젤은 설치공이나 수리공이 현장에서 전기 접착을 용이하게 할 수 있도록 떼어내기 쉬운 것일 필요가 있다. 또한, 이 오일 젤은 케이블 속으로 용이하게 주입될 수가 있도록 용해시 유동 점성도가 양호한 것이어야 한다.

전기통신 케이블 속으로 물이 들어가는 것을 막기 위해 사용되는 충전재 화합물들은 뽁뽁하게 채워진 절연 도선들 사이의 틈을 침투, 채울 수 있는 가공 특성을 갖는 것이어야 한다. 적용 점성도는 결정적으로 중요하며 온도에 의해 점성도를 조정할 수 있는 능력은 구리 도선상의 절연에 대한 잠재적 피해 때문에 제한되어 있다. 일단 케이블이 충전되면, 그 충전재 화합물은 80℃ 까지의 온도에서 흘러 나오지 않아야 하고, 상당한 수두(水頭)에 잘 견뎌야 하고, 기술적으로 다루기가 좋아야 하고, 접착 고정제 등의 케이블 시스템의 다른 성분들과 혼화성이 있어야 하며, 케이블의 딱딱함을 상당히 증진시키는 것이 아니어야 한다.

스티렌과 경화성 부타디엔 블록을 함유하는 보다 낮은 분자량의 중합체들, 이를 테면 KRATON® G1650, G1726, 및 G1652 중합체 등이 케이블 충전재 산업에 사용된다. KRATON® G1650과 G1652 중합체가(오일 젤 파단 강도에 의해 측정되는 바와 같이) 양호한 박리성 이점을 갖고 있으며, 케이블 속으로 주입하여 케이블 내의 와이어 다발들 사이의 모든 틈을 채우기에 충분할 정도로 점성도가 낮다. KRATON® G1650과 G1652 중합체의 주된 문제점은 오일 젤 배합물 내의 이들 중합체가 높은 사용 온도에서는 성능이 좋지 않

다는 것이다. 이는 폴리스티렌 말단블록의 비교적 낮은 분자량에 기인한다.

KRATON[®] G1651 및 G1654 중합체 등과 같은 보다 높은 분자량의 중합체들은 우수한 사용 온도 성능을 보일 가망이 있다. 큰 스티렌 말단블록이 흐름(및 탄성의 상실)에 훨씬 더 저항적이며, 따라서 높은 사용 온도 성능을 준다. 큰 말단블록은 또한, 어떤 조건하에서는, 떼어내기가 어려울 수가 있는(높은 인열(引裂) 저항성), 그리고 사용 온도에서의 흐름을 막아주는 오일 젤의 제조에 도움을 주는 것이기도 하다. 불행하게도, KRATON[®] G1651 및 G1654 중합체를 주성분으로 한 오일 젤들은 접착성이 뒤떨어지며 그것들의 점성도는 적용 온도에서는 너무 높아서 젤이 케이블 내의 와이어 다발들 사이에 적절히 흐르게 할 수가 없다. 그러므로, KRATON[®] G1651 및 G1654 중합체 들은 케이블 충전재 응용에 광범위하게 사용되는 것은 아니다.

본 발명은 저분자량 중합체와 보다 높은 분자량 중합체의 불리한 점들을 최소화하면서 이들 중합체 둘다의 이점을 제공한 것이다. 본 발명의 고(高)비닐 함량 중합체를 오일 젤 응용에 사용하면 오일 젤 배합제는 박리성의 주입가능한 형의 높은 사용 온도 특성을 가진 젤의 제조를 가능케 한다. 본 발명분야의 현재의 지식은 높은 사용 온도와 적용 점성도 감소는 오일 젤에 대하여 상호 배타적일 수 있음을 시사하고 있다. 본 발명은 이들 특성을 둘 다 나타내는 조성물을 제공한다. 위에서 논의된 저(底)비닐 함량 중합체 등과는 전혀 다르게 보다 높은 비닐 함량의 중합체들을 사용하면 중합체의 점성도/농도 관계가 강화된다. 즉, 점성도가 보다 낮아지고 그 밖의 다른 특성들은 거의 그대로 유지된다.

[발명의 구성 및 작용]

그러므로, 본 발명은 다음; (a) 전체 중량 평균 분자량이 30,000 내지 300,000, 비닐 방향족 탄화수소 블록 중량 평균 분자량이 4000 내지 35,000, 그리고 부타디엔 블록의 비닐 함량이 적어도 45중량%인 경화성 비닐 방향족 탄화수소-부타디엔-비닐 방향족 탄화수소 블록 공중합체 100 중량부, 그리고 (b) 오일, 또는 오일과 폴리올레핀 옥스의 혼합물 및/또는 연장제 액체 900 내지 4900 중량부를 함유하는 박리성의, 높은 사용 온도 오일 젤 조성물에 관한 것이다.

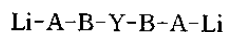
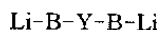
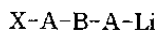
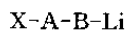
또 다른 면에 따르면, 본 발명은 전체 중량 평균 분자량이 30,000 내지 300,000 비닐 방향족 탄화수소 블록 중량 평균 분자량이 4000 내지 35,000 그리고 부타디엔 블록의 비닐 함량이 적어도 45중량%인 고비닐 함량의 경화성 비닐 방향족 탄화수소-부타디엔-비닐 방향족 탄화수소 블록 공중합체에 관한 것이기도 하다.

따라서, 본 발명은 전체 중량 평균 분자량이 30,000 내지 300,000(바람직하게는 40,000 내지 220,000 그리고 가장 바람직하게는 60,000 내지 220,000), 비닐 방향족 탄화수소 블록 중량 평균 분자량이 4,000 내지 35,000(바람직하게는 6000 내지 33,000, 더 바람직하게는 9000 내지 33,000, 가장 바람직하게는 15,000 내지 33,000), 그리고 비닐 함량이 적어도 45중량%(wt), 바람직하게는 45 내지 90중량%인 경화성 비닐 방향족 탄화수소-부타디엔-비닐 방향족 탄화수소 블록 공중합체와 오일 그리고, 경우에 따라서는, 폴리올레핀옥스, 실리카 젤, 발연(發煙) 실리카, 지방산 비누 등의 농후제 및 폴리(알파-올레핀들)등의 연장제 액체등을 함유하는 오일 젤 조성물을 제공한다. 공중합체 매 100중량부에 대하여, 오일 또는 오일과 폴리올레핀 옥스의 혼합물 및/또는 연장제 액체 적어도 900 부는 존재하여야 한다.

이들 새로운 블록 공중합체의 비닐 방향족 탄화수소 말단블록은 바람직하게는 스티렌의 중합체 블록인 것이 좋다. 알파메틸 스티렌, 각종 알킬-치환형 스티렌들, 알콕시-치환형 스티렌들, 비닐 나프탈렌, 및 비린 톨루엔 등을 포함하는, 그 밖의 다른 비닐 방향족 탄화수소들도 스티렌을 대신할 수가 있으며 명백히 본 발명에 포함되는 것이기도 하다. 알킬-치환형 또는 알콕시-치환형 스티렌들의 알킬 및 알콕시기는 각각, 1내지 6개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소원자를 함유할 수 있다.

여기에 사용되는 부타디엔은 고비닐 함량의 중합체 블록을 내놓아야 한다. 바꾸어 말해서, 부타디엔의 1,2부가의 백분율이 적어도 45wt, 바람직하게는 45 내지 90%, 더 바람직하게는 60 내지 90%, 그리고 가장 바람직하게는 65 내지 80%여야 한다. 45wt 이하에서는, 중합체 점성도가 종래의 중합체와 비슷하며 어떠한 이점도 없다. 90% 이상에서는 점성도 감소가 플레토에 도달하게 되며 1,2 함량이 더 많아져도 더 이상 떨어지지 않는다; 그러므로, 더 이상의 이점은 없다.

리튬 개시제에 의한 공액 디엔 탄화수소의 음이온 중합은 미국 특허 제4,039,593호와 재발행공보 제 27,145호에 기술된 바와 같이 잘 알려져 있다. 중합반응은 각각의 리튬 부위에서 미가공 상태 그대로의 (living) 중합체 골격을 만드는 모노리튬, 디리튬, 또는 폴리리튬 개시제로 시작된다. 중합된 공액 디엔 탄화수소를 함유하는 전형적인 미가공 상태 그대로의 중합체 구조들은 :



(여기서 B는 부타디엔 또는 이소프렌 등의 하나 또는 그 이상의 공액 디엔 탄화수소들의 중합 단위들을 나타내고, A는 스티렌 등의 하나 또는 그 이상의 비닐 방향족 화합물들을 나타내고, X는 s-부틸리튬등의 모노리튬 개시제의 잔기이며, 그리고 Y는 s-부틸리튬과 m-디이소프로페닐벤젠의 이(二)부가물 등의 디리튬 개시제의 잔기임)이다. 폴리리튬 개시제들에 속하는 것들 또는 스티렌과 공액 디엔의 랜덤 단위들을 포함하는, 어떤 구조들은 본 발명분야에 잘 알려진 것이라 해도 실용성을 제한되어 있는 것이 일반적이다.

공액 디엔 탄화수소의 음이온 중합은 디엔틸에테르 또는 에틸 글림(1, 2-디에톡시에탄)등의 구조 변형제로 조절하여 원하는 양의 1,2-부가를 얻는 것이 전형적이다. Re 27, 145에 기술되어 있는 바와 같이, 부

타디엔 중합체 또는 공중합체의 1,2-부가의 수준은 수소첨가 후의 탄성에 크게 영향을 미칠 수가 있다. 부타디엔 중합체의 1,2-부가는 상기한 바의 중합체에 의미심장할 정도로 놀랄게도 영향을 미친다. 약 6체적%의 디에틸테데르 또는 약 200 ppm의 에틸 글림의 최종용액으로 50℃에서 중합반응시 약 40%의 1,2-부가가 달성된다. 약 250ppm의 오르소-디메톡시벤젠(ODMB)의 최종 용액의 존재하의 중합반응시(본 발명의 범위 내의) 약 47%의 1,2-부가가 달성된다. 약 300PPM의 1,2-디에톡시프로판(DEP)의 최종 용액의 존재하의 중합반응시(본 발명의 범위 내의) 78%의 1,2-부가가 달성된다.

본 명세서에서 정의된 바의 비닐 함량이 높은 중합체들의 이점들의 하나는 그와 같은 중합체를 함유하는 오일 젤의 투명도가 개선된다는 것이다. 이는 화장품 용도로 배합되는 오일 젤에 특히 가치가 있는 특성이 된다. 이러한 개선은 부타디엔이 1,4(머리-꼬리) 방향으로 반복적으로 중합, 수소첨가되어 폴리에틸렌으로 될 때 형성되는 결정질 폴리에틸렌의 농도의 감소에서 나온 것이다. 폴리에틸렌 결정의 농도는 1,2 부가(즉, 비닐 함량)가 증가함에 따라 감소되며 약 55% 이상의 비닐 함량으로 제로까지 간다.

일반적으로, 본 발명에 유용한 중합체는 단량체 또는 단량체들과 유기알칼리 금속 화합물을 적당한 용매에서 -150℃ 내지 300℃ 범위 내의 온도에서, 바람직하게는 0℃ 내지 100℃범위 내의 온도에서 접촉시킴으로써 제조될 수 있다. 특히 효과적인 중합 개시제는 일반 화학식:

RLi

(여기서 R은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 지방족, 시클로지방족, 알킬-치환형 시클로지방족, 방향족 또는 알킬-치환형 방향족 탄화수소 라디칼임)을 갖는 유기리튬 화합물이다.

적당한 용매에는 중합체의 용액 중합에 유용한 것들 등이 있으며 지방족, 시클로지방족, 알킬-치환형시클로지방족, 방향족 및 알킬-치환형 방향족 탄화수소들, 에테르들 및 그것들의 혼합물들 등이 있다. 이때 적당한 용매로는 부탄, 펜탄, 헥산, 및 헵탄 등의 지방족 탄화수소들, 시클로헥산, 및 시클로헵탄 등의 시클로지방족 탄화수소들, 메틸시클로헥산, 및 메틸시클로헵탄 등의 알킬-치환형 시클로지방족 탄화수소들, 벤젠 등의 방향족 탄화수소들과 톨루엔, 및 크실렌 등의 알킬-치환형 방향족 탄화수소들 그리고 데트리히드로푸란, 디에틸테데르, 및 디-n-부틸 에테르 등의 에테르들 등이 있다.

상기 중합체들의 수소첨가는 레이니 니켈, 귀금속들 이를 테면 폴리티늄과 팔라듐 등 그리고 용해성 전이 금속 촉매와 같은 촉매의 존재하의 수소첨가 등을 포함하는 잘 확립된 각종 방법들에 의해 수행될 수 있다. 사용될 수가 있는 적당한 수소첨가법에는 디엔-항유 중합체 또는 공중합체를 시클로헥산 등의 비활성 탄화수소 희석제에 용해시키고 용해성 수소첨가 촉매의 존재하에 수소와의 반응에 의해 수소첨가시키는 방법 등이 있다. 상기 방법들은 미국 특허 제3,113,986호와 재발행 공보 제27,145호에 명시되어 있다. 중합체들은 폴리디엔 블록 중의 잔류 불포화도 함량이 수소첨가 이전의 원래의 불포화도 함량의 10% 미만, 바람직하게는 5% 미만, 더욱 바람직하게는 1% 미만 그리고 훨씬 더욱 바람직하게는 가능한한 0%에 가까운 경화성 중합체가 제조되도록 하는 방식으로 수소첨가된다. 미국 특허 제5,039,755호에 명시되어 있는 것과 같은 티타늄 촉매도 또한 수소첨가법에 사용될 수 있다.

선형 중합체들 또는 모노-, 디-, 트리블록 등의 조립되지 않은 중합체의 성형 세그먼트들, 또는 커플링 전의 스타(star) 중합체들의 암(arm)들의 분자량은 젤투과 크로마토그래피(GPC)(여기서 GPC 시스템을 적절히 보정하였음) 의해 측정되는 것이 편리하다. 음이온-중합 선형 중합체의 경우, 이 중합체는 본질상 단분산성(單分散性)이며(중량 평균 분자량/수 평균 분자량 비는 1에 가까움), 관측된 좁은 분자량 분포의 "피크" 분자량을 보고하는 것이 편리하면서도 적절한 기술하는 것이 된다. 보통, 피크값은 수 평균과 중량 평균의 사이가 된다. 피크 분자량은 크로마토그래프상에 나타난 주요한 종의 분자량이 된다. 다(多)분산성 중합체의 경우에 중량 평균 분자량은 크로마토그래프로부터 계산하여 사용하여야 한다. GPC의 칼럼에 사용되는 물질은 스티렌-디비닐 벤젠 젤들 또는 실리카 젤들이다. 용매는 데드리히드로푸란이며 검출기는 굴절지수 검출기다.

본 발명은 따라서 폴리알킬렌 블록이 에틸렌/부틸렌 단위를 함유하는 스티렌-알킬렌-스티렌 블록 공중합체와 오일을 함유하는 오일 젤 조성물을 제공하며, 경우에 따라서는 폴리올레핀 왁스 및/또는 연장제액체(이 액체는 폴리(알파-올레핀)이 전형적이며 공중합체의 폴리부타디엔 블록을 연장 및 연하시킴)등을 함유할 수 있다. 공중합체 매 100중량부(pbw)에 대하여, 오일 및/또한 연장제 액체를 더한 총 폴리올레핀 왁스 적어도 900pbw는 존재하여야 오일 젤 응용에 요구되는 낮은 점성도 및 경제성을 얻을 수 있으며 어떤 응용에는 300pbw 정도도 낮은 것도 가능하기는 하다. 중합체 100부당 4900pbw 이하의 왁스/오일/연장제 액체를 사용하지 않으면 그 중합체는 조성물을 적절하게 농후화하지 못할 것이며 사용시 오일 방출을 막기에 충분한 오일 웰을 유지하지 못할 것이다. 더욱 바람직하게는, 이 양은 1400 내지 4850pbw이고 가장 바람직하게는, 그것은 1600 내지 2500이다. 사용될 수가 있는 오일에는, 예를 들면, 파라핀 오일들, (화이트) 미네랄 오일들, 아트랄렌 오일들, 그리고 상표명이 SHELLFLEX??D인 셸오일사(Shell Oil Company)에서 얻을 수 있는 것들, Witco에서 제조한 Kaydol 오일(상표명), 및 Fina Chemicals의 상표명 Vestan A360B등이 있다. Penreco의 Drakeol 34 오일(상표명)과 Witco의 Witco 380PO오일(상표명)도 또한 사용될 수가 있다.

연장제 액체를 사용하는 경우, 그것은 일반적으로 총 오일/연장제 액체 부분의 적어도 5중량%를 구성하겠지만 50중량%를 넘지 않는 것이 전형적인데, 그 이유는 제한된 혼화성 때문에 보다 많은 비율을 유지할 수 없기 때문이다.

오일 젤의 폴리올레핀 왁스 성분은, 사용되는 경우, 단순 시행 착오에 의해 얻을 수 있는 것들에서 선택될 수 있고, 저분자량 폴리에틸렌인 것이 일반적이다. 적당한 등급의 예로는 A-C상표의 알라이드사(Allied), Petrothene(상표명)의 퀀텀케미칼사(Quantum Chemical), 그리고 Epolene(상표명)의 이스트만 케미칼프로덕츠사(Eastman Chemical Products)에 의해 제조된 것 등이 있다. 폴리에틸렌 왁스의 함량은 총 조성물의 3내지 10%인 것이 보통이다. 10% 이상은 조성물의 오일 보유 능력을 감소시킬 수 있으며 3% 미만은 비용상 효율적이지 않은 것이 보통이다.

블록 공중합체를 함유하는 본 발명의 조성물에 유용한 폴리(알파-올레핀)연장제 액체는 단순 시행 착오에 의해 얻을 수 있는 것들에서 선택될 수 있다. 예로는 상표명 "Ethylflo"의 에틸 코포레이션사(Ethyl

Corporation)에서 얻을 수 있는 것들 등이 있다. 연장제는 최소 비등점이 블록 공중합체의 연화점(軟化店)보다 더 높은 것이 좋다. 상업적으로 입수가능한 등급에는 "Ethylflo 164", "Ethylflo 166", "Ethylflo 168", 및 "Ethylflo 170"등이 있다.

상기 조성물들은 오일과 중합체를 함께 어떤 종류의 기계적 혼합보조기를 사용하여 그리고 경우에 따라서는 휘발성 용매를 써서 혼합함으로써 제조되는 것이 일반적이다. 연장제 액체를 사용하는 경우, 그것을 공중합체의 폴리스티렌 블록의 유리 전이 온도보다 더 낮지 않은 온도에서 상기 성분들과 혼합하는 것이 보통이다.

안정화제, 항산화제, 및 정착부여제 등의 각종 첨가제를 사용하는 것이 유용할 수 있다.

[실시예들]

PP5181은 고비닐 함량의 SEBS 블록 공중합체다. 그것의 분자 특성들은 아래의 표 1의 중합체 A의 것들과 비교되어 있다. 그것들은 비닐 함량을 제외하고는 매우 유사함을 볼 수가 있다. 그 밖의 다른 중합체들은 다른 특성들을 갖는다.

아래에 나타나 있는, PP5828은 그것의 고무 블록의 78%가 1,2미세구조에 있는 것을 제외하고는 (중합체 B의 38%와 비교됨) 중합체 B와 유사하다. PP5828의 유동성은 용액 점성도(차수 둘 만큼 더 낮음)와 훨씬 더 높은 용융 유동 지수로 표시되는 바와 같이 중합체 B보다 현저하게 더 좋다. 마찬가지로, PP5823(78% 1,2부가)은, 38% 1,2부가를 갖는, 중합체 C보다 훨씬 더 좋은 유동성을 나타낸다. PP5819는 중간 수준의 1,2구조(47%)를 갖지만, 여전히 중합체 C보다 유동성이 뚜렷하게 더 좋다. 높은 유동 특성은 고비닐 중합체로부터 만들어진 오일 젤 배합물의 주입성이 종래의 블록 중합체보다 훨씬 우수한 것임을 의미한다.

높은 1,2중합체들의 보다 높은 유리 전이 온도(표 2를 보라)는 높은 1,2구조의 자연스러운 결과다. 그것들은 케이블 충전재 화합물의 근사적인 저온 사용 요구조건인 -10℃보다 여전히 훨씬 아래에 있다.

[표 1]

중 합 체	중 합 체 MW	블록 MW들, (×1000) g/mol	부타디엔 블록의 비닐 함량	전체 중합체의 스티렌 함량
PP5181	205,800	27.5-144.6-33.5	75.2%	26.3%
중합체 A	181,000	29.0-123-20.0	38%	32%
PP5828	56,000	10-39-10	78%	29.6%
중합체 B	67,000	10-47-10	38%	29.9%
PP5823	35,000	6-23-6	78%	29.3%
PP5819	38,000	6-26-6	47%	29.5%
중합체 C	50,000	7.5-35-7.5	38%	30%
중합체 D	126,000	19-89-19	38%	30%

[표 2]

중 합 체	솔루언 용액 점성도 25℃, cps (10 ⁻³ kg/m.s)	용융유동지수, g/10분		유리전이온도℃ 고무 블록
		200℃, 5kg	230℃, 5kg	
PP5181	70(10% 고형물들)	-	-	-38
중합체 A	1850(10% 고형물들)	<1	<1	-58
PP5828	99(25% 고형물들)	9.7	48.4	-32
중합체 B	9610 "	<1	<1	-58
PP5823	37 "	359	>400	-32
PP5819	389 "	19.9	83	-52
중합체 C	1670 "	<1	5.7	-58

섭씨 100도에서 Silverson(상표명) 혼합기에서 Kaydol(상표명) 미네랄 오일에 중합체 6중량%를 첨가하여 배합물 #1(아래)의 오일 젤 샘플들을 제조하였다. 샘플들을 혼합하여 완전히 용해시켰으며 박리 접촉형 용기에 부어 넣어 두께가 대략 0.5cm(0.2인치)가 되게 하였다. 중합체의 양호한 혼입을 방해하는 문제점들이 혼합시에 존재하면, 균일한 혼합물이 얻어질 때까지 혼합기의 온도를 올려 주었다. 그후에 샘플들을 잘라 내어 ASTM법 D624에 따라 인열 저항성을 시험하였다.

섭씨 100도에서 Silverson 혼합기에서 Kaydol 미네랄 오일에 중합체 6중량%를 첨가하여 배합물 #2의 오일 젤 샘플들을 제조하였다. 추가로, AC9 폴리에틸렌 왁스 6중량%를 그 배합물에 첨가하였다. 샘플들을 혼합하여 완전히 용해시켰으며 박리 접촉형 용기에 부어 넣어 두께가 대략 0.5cm(0.2인치)가 되게 하였다. 오

일에서의 중합체의 양호한 혼입을 방해하는 문제점들이 혼합시에 존재하면, 균일한 혼합물이 얻어질 때까지 혼합기의 온도를 올려 주었다. 그후에 샘플들을 잘라 내어 ASTM법 D624에 따라 인열 저항을 시험하였다. 용융 점성도는 선택된 질상에서 분석되었다. 또한, 젤이(탄성을 상실)벗겨져 떨어지기 시작하는 온도를 결정하기 위해 DMA 온도 곡선도 분석되었다.

[표 3]

중 합 체	인열 강도 배합물 #1 (lb/in) N/m	인열 강도 배합물 #2 (lb/in) N/m	176.7°C(350°F)에서 의 용융 점성도 배합물 #2	탄성 상실의 근사 온도 배합물 #2
중합체 A	(1.937) 339.0 (1.637) 286.5	(5.204) 910.7	15,000	90-95°C
중합체 D	(1.435) 251.1	(3.441) 602.2	200	85-90°C
중합체 B	-	(1.017) 178.0	23	75-80°C
중합체 C	(0.136) 24.2	(0.967) 169.2	20	60-70°C
PP-5181	(0.189) 33.1	(0.884) 154.7	1200	90-95°C

주;

1. 인열 강도는, 0.5cm(0.2인치) 두께의 오일 젤을 사용하여, ASTM법 D624에 의해서 결정됨. 상기 각각의 값은 4-8차례 시험의 평균이다.
2. 배합물 1은 6% 중합체, 그리고 94% Kaydol(상표명) 오일을 함유한 것이다.
3. 배합물 2는 6% 중합체, 6% PE 왁스(얼라이드사 제조의 AC-9), 그리고 88% Kaydol(상표명) 오일을 함유한 것이다.
4. 탄성 상실의 근사 온도는 (DMA에 의해 측정되는 바의) 오일 젤의 탄성률이 하강하는 온도에서 결정된다.

보다 높은 분자량 중합체들(A와 D)을 갖는 배합물들이 높은 인열 강도-그것들이 케이블 충전재 용도에 유용한 것이기에는 너무 높음-를 나타냄을 표 3에서 분명 볼 수가 있다. 그것들은, 그러나, 탄성 상실의 높은 온도를 가지며 따라서 원하는 높은 사용 온도를 나타냄에 틀림없다. 보다 낮은 분자량 중합체(B와 C) 배합물들은 양호한 박리성을 나타내는 인열 강도를 가지나 그것들의 사용 온도가 부적당할 정도로 낮다. 중합체 PP5181을 사용한 본 발명의 배합물은 양호한 박리성에 적합한 인열 강도와(높은 분자량 중합체, A의 것 만큼이나 높은)높은 사용 온도를 가지면서도 만족스러운 점성도를 여전히 유지하고 있다.

[발명의 효과]

본 발명의 고비닐 함량 중합체를 오일 젤 용도에 사용하면 박리성의 주입가능한 형의 높은 사용 온도 특성을 가진 오일 젤 배합물의 제조가 가능해진다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

다음을 함유하는 박리가능한, 높은 사용 온도 오일 젤 조성물; (a) 전체 중량 평균 분자량이 30,000 내지 300,000, 비닐 방향족 탄화수소 블록 중량 평균 분자량이 4000내지 35,000, 그리고 부타디엔 블록의 비닐 함량이 적어도 45중량%인 경화성 비닐 방향족 탄화수소-부타디엔-비닐 방향족 탄화수소 블록 공중합체 100 중량부, 그리고 (b) 오일, 또는 오일과 폴리올레핀 옥스의 혼합물 및/또는 연장제 액체.

청구항 2

제1항에 있어서, 비닐 방향족 탄화수소가 스티렌인 오일 젤 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 비닐 함량이 45에서 90중량%까지인 오일 젤 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 비닐 함량이 적어도 60중량%인 오일 젤 조성물.

청구항 5

전체 중량 평균 분자량이 30,000 내지 300,000, 비닐 방향족 탄화수소 블록 중량 평균 분자량이 4000내지 35,000, 그리고 부타디엔 블록의 비닐 함량이 적어도 45중량%인 고비닐 함량의 경화성 비닐 방향족 탄화수소-부타디엔-비닐 방향족 탄화수소 블록 공중합체.

청구항 6

제5항에 있어서, 비닐 방향족 탄화수소가 스티렌인 블록 공중합체.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, 비닐 함량이 45에서 90중량%까지의 범위에 있는 블록 공중합체.

청구항 8

제7항에 있어서, 비닐 함량이 적어도 60중량%인 블록 공중합체.

※ 참고사항 : 최초출원 내용에 의하여 공개하는 것임.