



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2009-0019803  
 (43) 공개일자 2009년02월25일

(51) Int. Cl.  
*C08F 297/04* (2006.01) *C08L 53/02* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2008-7028583  
 (22) 출원일자 2008년11월21일  
 심사청구일자 없음  
 번역문제출일자 2008년11월21일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2007/003727  
 국제출원일자 2007년04월20일  
 (87) 국제공개번호 WO 2007/122014  
 국제공개일자 2007년11월01일  
 (30) 우선권주장  
 06112872.4 2006년04월21일  
 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인  
**크레이튼 폴리머즈 유.에스. 엘엘씨**  
 미국 텍사스 77082 휴스턴 하이웨이 6 사우스  
 3333 웨스트할로우 테크놀로지 센터  
 (72) 발명자  
**덜더먼스, 사비어, 다니엘, 도미니크, 진**  
 벨기에, 몽트 세인트 길버트 비-1435, 루 에밀리  
 프랑케, 빌딩 비2층, 1, 아시스 파크, 브루셀즈  
 비즈니스 센트레  
**코이그널, 엠마누엘르**  
 벨기에, 몽트 세인트 길버트 비-1435, 루 에밀리  
 프랑케, 빌딩 비2층, 1, 아시스 파크, 브루셀즈  
 비즈니스 센트레  
**메이니즈, 캐서린, 지니, 소랜지**  
 벨기에, 몽트 세인트 길버트 비-1435, 루 에밀리  
 프랑케, 빌딩 비2층, 1, 아시스 파크, 브루셀즈  
 비즈니스 센트레  
 (74) 대리인  
**이원희**

전체 청구항 수 : 총 10 항

**(54) 고분자량 커플링된 블록 공중합체 조성물**

**(57) 요약**

본 발명은 (a) 일반식 (A-B)로 표현되고, 피크 겉보기 분자량이 200,000에서 300,000의 범위를 갖는 선형 다이블록 공중합체(I), (b) 일반식 (A-B)<sub>2</sub>X로 표현되는 선형 다이암드(di-armed) 블록 공중합체(II), (c) 일반식 (A-B)<sub>3</sub>X으로 표현되는 트라이암드(tri-armed) 블록 공중합체(III), (d) 일반식 (A-B)<sub>n>3</sub>X로 표현되는 트라이암드를 초과하는 블록 공중합체(IV), (e) 피크 겉보기 분자량이 선형 다이블록 공중합체(I) 미만이고, A는 폴리(모노비닐 방향족 탄화수소)가 우세한 블록을 나타내고 상기 폴리(모노비닐 방향족 탄화수소) 함량은 20에서 35 중량%이며; B는 폴리(컨쥬게이트된 다이엔)이 우세한 블록을 나타내고; X는 삼작용성 및/또는 사작용성 커플링제의 잔기이고; 상기 블록 공중합체 조성물은 450,000에서 800,000 범위의 중량 평균 분자량(M<sub>w</sub>)을 갖고, 총 블록 공중합체 조성물의 중량에 대하여 블록 공중합체의 상대량은 I이 5에서 15 중량%, II 및 III은 모두 70에서 90 중량%이고, III은 10 중량% 초과이고; 각각 IV는 10 중량% 미만, 곁고분자구조(SPS)는 10 중량% 미만인 곁고분자구조(side polymeric structures)를 포함하고 각 성분들의 합이 100 %인 고분자량 커플링된 블록 공중합체 조성물에 관한 것이다.

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

- (a) 일반식 (A-B)로 표현되고 피크 겹보기 분자량이 200,000에서 300,000의 범위를 갖는 선형 다이블록 공중합체(I),
- (b) 일반식 (A-B)<sub>2</sub>X로 표현되는 선형 다이아드(di-armed) 블록 공중합체(II),
- (c) 일반식 (A-B)<sub>3</sub>X로 표현되는 트리아드(tri-armed) 블록 공중합체(III),
- (d) 일반식 (A-B)<sub>n>3</sub>X로 표현되는 트리아드 초과 블록 공중합체(IV),
- (e) 피크 겹보기 분자량이 선형 다이블록 공중합체(I) 미만이고, A는 폴리(모노비닐 방향족 탄화수소)가 우세한 블록을 나타내고 상기 폴리(모노비닐 방향족 탄화수소) 함량은 20에서 35 중량%이며; B는 폴리(컨쥬게이트된 다이엔)이 우세한 블록을 나타내고; X는 삼작용성 및/또는 사작용성 커플링제의 잔기이고; 상기 블록 공중합체 조성물은 450,000에서 800,000 범위의 중량 평균 분자량(M<sub>w</sub>)을 갖고, 총 블록 공중합체 조성물의 중량에 대하여 블록 공중합체의 상대량은 I이 5에서 15 중량%, II 및 III은 모두 70에서 90 중량%이고, III은 10 중량% 초과이고; 각각 IV는 10 중량% 미만, 곁고분자구조(SPS)는 10 중량% 미만이고, 각각의 성분 합이 100 %인 곁고분자구조(side polymeric structures)(SPS)

를 포함하는 고분자량 커플링된 블록 공중합체 조성물.

**청구항 2**

제 1항에 있어서, 폴리(모노비닐 방향족 탄화수소) 함량은 28에서 32 중량% 범위인 반면, 중량 평균 분자량이 450,000에서 600,000 범위인 것을 특징으로 하는 고분자량 커플링된 블록 공중합체 조성물.

**청구항 3**

제 1항 또는 제 2항에 있어서, (a) 일반식 (A-B)로 표현되고, 피크 겹보기 분자량은 200,000에서 275,000 범위이며, (II), (III) 및 (IV)의 피크 겹보기 분자량은 각각 상기 (A-B)의 피크 겹보기 분자량의 2 배, 3 배, 3 배 초과인 선형 다이블록 공중합체(I)를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자량 커플링된 블록 공중합체 조성물.

**청구항 4**

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 모노비닐 방향족 탄화수소는 순수한 스티렌이고, 상기 컨쥬게이트된 다이엔은 부타다이엔, 이소프렌 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 고분자량 커플링된 블록 공중합체 조성물.

**청구항 5**

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리(컨쥬게이트된 다이엔) 블록은 초기 에틸렌 불포화 결합에 대하여 적어도 80 %까지, 더욱 바람직하게는 적어도 95 %까지 수소첨가된 것을 특징으로 하는 고분자량 커플링된 블록 공중합체 조성물.

**청구항 6**

제 5항에 있어서, 상기 수소첨가된 폴리(컨쥬게이트된 다이엔) 블록의 에틸렌 함량은 폴리(컨쥬게이트된 다이엔)에 기초하여 50에서 65 중량% 범위인 것을 특징으로 하는 고분자량 커플링된 블록 공중합체 조성물.

**청구항 7**

제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고분자 블록 A는 실제 분자량이 30,000에서 70,000 범위인 것을 특징으로 하는 고분자량 커플링된 블록 공중합체 조성물.

**청구항 8**

피크 겹보기 분자량이 200,000에서 300,000 범위인 선형 다이블록 공중합체(I)를 준비하는 단계; 및

상기 리빙 다이블록 공중합체를 사작용성 및/또는 삼작용성 실란 커플링제와 커플링시키는 단계(상기 커플링제는 커플링된 초기 블록 공중합체에서 활성 말단을 나타내는 Si:Li의 균등비가 2:1에서 1:1 범위에서 사용됨)

를 포함하는 제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항의 고분자량 커플링된 블록 공중합체 조성물의 제조방법.

**청구항 9**

제 9항 또는 제 10항에 있어서, 상기 적용된 커플링제는 메틸 트라이(메톡시)실란인 것을 특징으로 하는 고분자량 커플링된 블록 공중합체 조성물의 제조방법.

**청구항 10**

신전유(extender oils), 폴리(올레핀), 폴리(모노비닐 방향족) 수지, 탄화수소 용매, 또는 이들의 혼합물과 혼합된 제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항의 고분자량 커플링된 블록 공중합체 조성물로부터 유도된 성형체 및 겔.

**명세서**

**기술분야**

<1> 본 발명은 고분자량 커플링된 블록 공중합체 조성물에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 적어도 하나의 폴리(모노비닐 방향족 탄화수소) 블록 및 적어도 하나의 선택적으로 수소첨가된 폴리(컨쥬게이트된 다이엔) 블록을 갖는 블록 공중합체를 포함하는 블록 공중합체 조성물에 관한 것이다. 또한 본 발명은 상기 조성물의 제조방법 및 이를 성형체 및 오일 겔의 제조에의 사용에 관한 것이다.

**배경기술**

<2> 고분자량 블록 공중합체는 예를 들어 공개된 특허출원인 JP-2000-103934 (Mitsubishi Chemicals Corp.)로 부터 알려졌다. 상기 문헌은 실제로 (i), (ii) 및 (iii)의 3 가지 성분을 포함하는 열가소성 탄성체 조성물을 개시 하고 있으며, 여기서 (i)은 200,000에서 450,000 g/mole의 중량 평균 분자량을 갖는 블록 공중합체의 수소첨가 된 산물이고, 상기 블록 공중합체 내에서 400,000 g/mole 이상의 분자량을 갖는 고분자 함량이 5 중량% 이상이고, 상기 블록 공중합체 내에서 200,000 g/mole 이하의 분자량을 갖는 고분자 함량이 20 중량%이하이며, 한편, 상기 블록 공중합체는 하기 일반식 (1) 또는 (2)로 표현된다:

<3> (1) A-(B-A)<sub>n</sub> 또는

<4> (2) (A-B)<sub>n</sub>

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

<6> 분자량이 400,000 이상인 블록 공중합체의 함량은 10 중량% 이상이고, 분자량이 200,000 이하인 블록 공중합체 의 함량은 15 중량% 이하인 것이 바람직하다. 그러나, 450,000을 초과하는 최대 분자량을 나타내는 어떠한 블 록 공중합체 성분들도 실질적으로 개시되지 않았다. 블록 공중합체 내의 B 블록의 수소화도는 최초 에틸렌 불 포화 결합의 80 % 이상이었다.

<7> US2005/0154144 A1에서, 블록 공중합체 조성물은 폴리(비닐 방향족) 블록 및 폴리(컨쥬게이트된 다이엔) 블록을 포함하는 초기에 제조된 리빙 다이블록 공중합체 PLi와 실리콘 함유 커플링제를 실리콘/리튬 비율을 0.35에서 0.7 moles/moles로 커플링하여 제조되는 것으로 개시되었다. 상기 블록 공중합체 조성물은 최종적으로 종결된 커플링되지 않는 시작 블록 P(I), 다이아드 커플링된 블록 공중합체 (P)<sub>2</sub>X, 트라이아드 커플링된 블록 공중합체 (P)<sub>3</sub>X, 및 테트라아드 커플링된 블록 공중합체 (P)<sub>4</sub>X를 포함하였으며, X는 실리콘 함유 커플링제의 잔기를 나타 내고, 다이아드 블록 공중합체 (P)<sub>2</sub>X의 비율이 상대적으로 높았다. 그러나, 모든 실질적으로 제조된 블록 공 중합체 조성물들은 실시예들에 따른 200,000 이상까지, 특히 35,000에서 140,000의 범위의 겔보기 분자량을 갖 는 시작 블록 P-Li로부터 유도되었다. 더욱이, 상기 구체화된 각 커플링된 블록 공중합체 성분들의 분자량 범 위로부터, 시작 블록 P의 분자량이 200,000을 초과할 수 없음이 이해될 수 있다. 따라서, 상기 US

2005/0154144 A1은 실질적으로 증가된 중량 평균 분자량을 보여주는 커플링된 블록 공중합체 조성물의 제조를 위한 어떠한 방법도 제공하지 않았다.

- <8> 상대적으로 높은 분자량을 갖는 고분자 조성물은 이들의 고온 특성 및 이들의 오일에 대한 높은 흡수력의 관점에서 매력적이라는 점이 이해될 것이다. 반면, JP2000-103934에 따르면, 450,000을 초과하는 분자량을 갖는 고분자 조성물들은 공정과정이 매우 까다롭다는 사실도 분명하다. 더욱이, 분자량이 450,000을 초과하는 고분자 조성물들은 용액 상태에서 블록 공중합체의 높은 점도때문에 공정과정이 매우 까다롭다는 심각한 문제가 있다. 상기 조성물들은 중합과정에서의 종결이 증가하여 제품 신뢰도가 떨어진다는 심각한 문제가 있다.
- <9> 본 발명의 목적은 상기한 문헌들의 블록 공중합체들 보다 우수하고, 화합물 및 오일 겔 등에서 사용될 경우 다른 제품 특성들과 함께 훌륭한 온도 특성 및 오일 흡수 특성을 가지고, 상기한 가공도의 불이익 또는 제품상의 불이익을 갖지 않는 블록 공중합체 조성물을 제공하는데 있다.
- <10> 본 발명의 다른 목적은 상기 블록 공중합체 조성물의 제조를 위한 특정 제조 공정을 제공하는데 있다.
- <11> 본 발명의 또 다른 목적은 상기 블록 공중합체로부터 제조되고 향상된 물리적 특성들을 갖는 최종 생성물을 제공하는데 있다.

**발명의 상세한 설명**

- <12> 많은 연구와 실험의 결과로 목적인 상기 블록 공중합체가 제조되었다.
- <13> 따라서, 본 발명은 이하를 포함하는 블록 공중합체 조성물에 관한 것이다:
- <14> (a) 일반식 (A-B)로 표현되고 피크 겔보기 분자량이 200,000에서 300,000의 범위를 갖는 선형 다이블록 공중합체(I),
- <15> (b) 일반식 (A-B)<sub>2</sub>X로 표현되는 선형 다이아드 블록 공중합체(II),
- <16> (c) 일반식 (A-B)<sub>3</sub>X로 표현되는 트라이아드 블록 공중합체(III),
- <17> (d) 일반식 (A-B)<sub>n>3</sub>X로 표현되는 트라이아드 초과 블록 공중합체(IV),
- <18> (e) 피크 겔보기 분자량이 선형 다이블록 공중합체(I) 미만이고, A는 폴리(모노비닐 방향족 탄화수소)가 우세한 블록을 나타내고 상기 폴리(모노비닐 방향족 탄화수소) 함량은 20에서 35 중량%이며; B는 폴리(컨쥬게이트된 다이엔)이 우세한 블록을 나타내고; X는 삼작용성 및/또는 사작용성 커플링제의 잔기이고; 상기 블록 공중합체 조성물은 450,000에서 800,000 범위의 중량 평균 분자량(M<sub>w</sub>)을 갖고, 총 블록 공중합체 조성물의 중량에 대하여 블록 공중합체의 상대량은 I이 5에서 15 중량%, II 및 III은 모두 70에서 90 중량%이고, III은 10 중량% 초과이고; 각각 IV는 10 중량% 미만, 곁고분자구조(SPS)는 10 중량% 미만이고, 각각의 성분 합이 100 %인 곁고분자구조(side polymeric structures)(SPS)
- <19> 본 발명은 또한 여기서 정의된 블록 공중합체 조성물의 제조방법 및 상기 블록 공중합체 조성물로부터 유도된 최종 생성물에 관한 것임이 이해될 것이다.
- <20> 본 명세서 전체에 걸쳐서 모든 분자량들은 달리 기술되지 않은 이상 g/mole로 표현되었다. 분자량은 겔보기 분자량으로 표현되고, Liquid High Performance Size Exclusion chromatography (LHSEC)를 이용하여 ASTM D-5926-97에 따라 결정된다. "겔보기"라는 표현은 분자량이 폴리스티렌 기준을 사용하여 결정되는 것을 의미한다. 여기서 사용된 Mn, Mw 및 M<sub>z</sub>의 표현은 이하의 기준 공식들에 따라서 계산되는 평균 겔보기 분자량(g/mol)을 의미한다:
  - <21>  $M_n = \sum(W_i) / \sum(W_i/M_i)$
  - <22>  $M_w = \sum(W_i * M_i) / \sum(W_i)$
  - <23>  $M_z = \sum(W_i * M_i * M_i) / \sum(W_i * M_i)$ .
- <24> "폴리(모노비닐 방향족 탄화수소)가 우세한" 및 "폴리(컨쥬게이트된 다이엔)이 우세한"에서 사용되는 "우세한"의 의미는 초기 주 단량체가 구조적으로 상이한 단량체들의 미량(<10 중량%)과 혼합될 수 있음을 의미한다.

- <25> 모노비닐 방향족 탄화수소는 알파-메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, o-메틸 스티렌, p-터트.뷰틸 스티렌, 다이메틸 스티렌 및 비닐 나프탈렌과 같은 20 개까지의 탄소 원자를 갖는 스티렌 및 구조적으로 관련된 단량체들로 부터 선택될 수 있다. 스티렌은 바람직한 모노비닐 방향족 탄화수소 원자이다.
- <26> 상기 컨쥬게이트된 다이엔은 8 개까지의 탄소 원자들을 갖는 부타다이엔 및/또는 이소프렌 또는 구조적으로 관련된 단량체들로 부터 선택될 수 있다. 바람직한 컨쥬게이트된 다이엔은 부타다이엔, 이소피렌 및 부타다이엔 및 이소프렌의 혼합물이다.
- <27> 본 발명에 따른 바람직한 블록 공중합체 조성물은 중량비가 8에서 13 중량%, 75에서 85 중량% 및 3에서 8 중량% 인 상기 구체화된 블록 공중합체 성분들 I, II+III 및 IV를 포함한다. 상기 블록 공중합체 조성물이 중량 평균 분자량이 450,000에서 600,000의 범위를 갖고, 폴리(모노비닐 방향족 탄화수소) 함량이 28에게 32 중량% 범위인 것이 더욱 바람직하다.
- <28> 더욱 바람직한 고분자량 커플링된 블록 공중합체 조성물은 이하를 포함한다:
- <29> (a) 일반식 (A-B)로 표현되고, 피크 겉보기 분자량이 200,000에서 275,000의 범위를 가지며, (II), (III) 및 (IV)가 각각 본 바람직한 범위의 2 배, 3 배, 3 배 초과와 범위를 갖는 선형 다이블록 공중합체(I). 상기 선형 다이블록 공중합체(A-B)가 피크 겉보기 분자량을 230,000에서 275,000의 범위에서 갖는 것이 더욱 바람직하다.
- <30> 본 발명에 따른 고분자량 커플링된 블록 공중합체 조성물은  $M_w$ 가 475,000에서 550,000 범위를 나타내고,  $M_z$ 가 500,000에서 600,000 범위를 나타내며, 약 -55 °C의 고무 Tg를 나타내는 것이 더욱 바람직하다.
- <31> 상기 구체화된 조성물의 바람직한 블록 공중합체 성분들은 초기 에틸렌 불포화 결합의 적어도 80 %까지, 더욱 바람직하게는 적어도 95 %까지 선택적으로 수소첨가된 폴리(컨쥬게이트된 다이엔) 블록을 갖는다.
- <32> 바람직하게는, 수소첨가된 폴리(컨쥬게이트된 다이엔) 블록(1,4-첨가의 수소화의 결과물)의 에틸렌 함량이 30에서 65 중량% 범위이고, 더욱 바람직하게는 50에서 65 중량%(수소첨가된 폴리(컨쥬게이트된 다이엔) 블록에 기초하여) 범위이다.
- <33> 고분자 블록 A는 30,000에서 70,000 범위의 실제 분자량을 갖는 것이 바람직하고, 40,000에서 50,000 범위인 것이 더욱 바람직하다.
- <34> 일반적으로, 본 발명에서 유용한 고분자들은 -150 °C에서 300 °C, 바람직하게는 0 °C에서 100 °C의 온도 범위에서 적절한 용매 내에서 단량체 또는 단량체들과 유기알칼리 금속 화합물과 접촉시킴에 의하여 제조될 수 있다. 특히 효율적인 중합 개시제는 일반식 RLi로 표현되고, R은 세크. 뷰틸이 바람직한 1에서 20 개의 탄소 원자들을 갖는 지방족, 고리지방족, 알킬 치환 고리지방족, 방향족 또는 알킬 치환 방향족 탄화수소 라디칼인 유기리튬 화합물이다.
- <35> 적절한 용매는 고분자의 용액 중합에서 유용한 용매가 포함되고, 지방족, 고리지방족, 알킬 치환 고리지방족, 방향족 및 알킬 치환 방향족 탄화수소, 에터 및 이들의 혼합물을 포함한다. 적절한 용매는 또한 뷰탄, 펜탄, 헥산 및 헵탄과 같은 지방족 탄화수소, 싸이클로헵탄, 싸이클로헥산 및 싸이클로헵탄과 같은 고리지방족 탄화수소, 메틸 싸이클로 헥산 및 메틸 싸이클로 헵탄과 같은 알킬 치환 고리지방족 탄화수소, 벤젠과 같은 방향족 탄화수소, 톨루엔 및 자일렌과 같은 알킬 치환 탄화수소, 테트라하이드로퓨란, 다이에틸에터 및 다이-n-뷰틸 에터와 같은 에터를 포함한다. 바람직한 용매는 싸이클로 펜탄 또는 싸이클로 헥산이다.
- <36> 컨쥬게이트된 다이엔 탄화수소의 음이온 중합은 주로 바람직한 향의 1,2-첨가를 얻기 위하여 다이에틸 에터 또는 에틸 글라임(glyme)(1,2-다이에톡시메탄)과 같은 구조 변경제(structure modifiers)에 의하여 조절된다. 참조문헌으로 포함된 Re 27,145에 기술된 바와 같이, 부타다이엔 고분자 또는 공중합체의 1,2-첨가도는 수소화 이후 탄성체적 특성에 크게 영향을 줄 수 있다.
- <37> 본 발명의 블록 공중합체 조성물은 초기에 음이온 중합에 의하여 제조된 리빙 다이블록 공중합체의 커플링을 포함하는 공정에 의하여 제조될 수 있다. 사용되는 커플링제는 다작용성이고, 바람직하게는 삼작용성 및/또는 사작용성 커플링제이다. 적절한 커플링제 및 조건들의 선택에 의하여, 상기 구체화된 블록 공중합체들 (A-B)<sub>4</sub>X, (A-B)<sub>3</sub>X, (A-B)<sub>2</sub>X 및 (A-B)<sub>1</sub>이 여기서 특정된 중량비로 제조될 수 있다.
- <38> 일반적으로 상기 커플링 반응 단계는 예를 들어, 미국특허 제 3,231,635; 3,251,905; 3,390,207; 3,598,887 및 4,219,627 및 유럽 특허출원 제 413294; 387671 ; 636654 및 WO 94/22931에서 알려졌다. 반면, 본 발명의 장

점을 갖는 블록 공중합체 조성물에 대하여는 상기 문헌들에 어떠한 개시 또는 제안도 없다.

- <39> 상기 커플링제는 알콕시군이 1에서 6 개의 탄소 원자들을 갖는 테트라(알콕시)실란 및/또는 알킬 트라이(알콕시)실란과 같은 커플링제를 포함하는 다양한 삼작용성 및/또는 사작용성 실리콘들로 부터 선택될 수 있다. 펜옥시군 또는 알킬 치환 펜옥시군을 포함하는 유사한 커플링제들이 사용될 수 있다. 상기 적절한 커플링제들의 예는 테트라(메톡시)실란, 메틸 트라이(메톡시)실란 등을 포함한다. 또한, 메틸 트라이(클로로)실란; 메틸 트라이(브로모)실란; 테트라(클로로)실란, 또는 테트라(브로모)실란과 같은 트라이(할로)실란 및/또는 테트라(할로)실란 또한 적절하다. 다른 종류의 적절한 커플링제는 감마-글리시독시프로필 트라이메톡시실란 (gamma-glycidoxypopyl trimethoxysilane)과 같은 다작용성 커플링제를 포함한다. 본 발명에 따른 조성물의 제조에서 사용되는 바람직한 커플링제는 비할로젠 포함 커플링제이다. 바람직한 커플링제는 메틸 트라이(메톡시)실란 및/또는 테트라(메톡시)실란이고, 메틸 트라이(메톡시)실란이 가장 바람직하다.
- <40> 더욱 바람직한 구체예에 따르면, 실란 기초 커플링제를 사용하여, 당량(커플링제는 3 또는 4의 당량을 갖고, 리빙 블록 공중합체는 1의 당량을 갖는 경우)에 기초한 비율은 2:1에서 1:1의 범위이고, 바람직하게는 1.6:1에서 1.3:1이고, 가장 바람직하게는 약 1.5:1이다. 커플링 과정에서의 온도는 20에서 60 °C의 범위가 바람직하다.
- <41> 바람직하게는 커플링된 블록 공중합체 조성물은 수소화 이전에 알콜, 특히 메탄올, 에탄올 또는 2-에틸헥산올과 접촉하고, 바람직한 용매인 2-에틸헥산올과 Li의 몰 비율이 Li 1 몰당 0.05 몰의 2-에틸헥산올 비율이다.
- <42> 상기한 바와 같이, 바람직한 블록 공중합체 조성물은 수소첨가된 블록 공중합체를 포함한다. 최종적으로 적용된 블록 공중합체 조성물에서 키크제이트된 다이엔이 부타다이엔인 경우, 실제로 폴리(에틸렌/부틸렌) 블록 (EB 블록)으로 고려될 수 있는 수소첨가된 B 블록은 선택적으로 적어도 95 %까지 수소첨가되는 반면, 폴리(스티렌) 블록은 수소첨가되지 않거나, 많아도 5 %까지만 수소첨가됨이 이해될 것이다.
- <43> 3 가지 고분자들의 수소화는 Raney Nickel, 백금 및 팔라듐과 같은 귀금속 및 가용성 전이금속 촉매와 같은 촉매하 수소화를 포함하는 잘 알려진 다양한 공정들에 의하여 수행될 수 있다. 사용 가능한 적절한 수소화 공정은 다이엔 함유 고분자 또는 공중합체체를 사이클로헥산과 같은 비활성 탄화수소 희석액에 용해시키고, 가용성 수소화 촉매의 존재 하에서 수소와 반응시켜 수소첨가시키는 것이다. 상기 공정은 여기에 참조문헌으로 포함된 미국 특허 제 3,113,986호, 제 4,226,952호 및 제공고 제 27,145호에서 개시되고 있다. 상기 고분자들은 수소화 이전에 이들의 원래의 불포화 함량에 대하여 5 중량% 미만, 바람직하게는 1 중량% 미만 및 더욱 바람직하게는 0 중량%에 가까운 폴리다이엔 블록 내의 잔여 불포화 함량을 갖는 수소첨가된 고분자를 생산하는 방법으로 수소첨가된다. 여기서 참조문헌으로 포함된 미국 특허 제 5,039,755호에서 개시되는 티타늄 촉매 또한 수소화 공정에서 사용될 수 있다.
- <44> 본 발명에 따른 블록 공중합체 조성물은 톨루엔, 싸이클로헥산 및 싸이클로펜탄, 또는 이들의 혼합물과 같은 산업적 용매에 용해될 경우, 매우 낮은 점도를 보여주어, 상기 블록 공중합체 조성물의 고분자량에도 불구하고, 블록 공중합체 공장에서 유리한 대량의 처리량이 가능하다는 것을 알게되었다.
- <45> 이는 JP-2000-103934에 의할 경우 당업자들에 의하여 분명하게 예기될 수 없는 매우 매력적인 장점이다.
- <46> 본 발명에 따른 블록 공중합체 조성물은 강력한 희석된 오일겔(oil gels)을 형성하기 위하여, 신전유(extender oils) 및 바람직하게는 무기 파라핀유 또는 식물유 또는 동물유, 폴리(올레핀), 폴리(모노비닐 방향족) 수지 또는 이들의 혼합물을 효율적으로 더 포함할 수 있고, 또는 등유, 디젤유, 나프타 등과 같은 탄화수소 용매를 포함할 수 있다.
- <47> 본 발명에 따른 블록 공중합체 조성물이 오일 및/또는 폴리올레핀 및/또는 폴리(모노비닐 방향족) 수지와 조합될 경우, 공지의 고분자량 블록 공중합체와 비교하여, 최종 혼합물은 고온 및 낮은 공정 점도에서 내유성(oil resistance), 압축 변형(compression set), 고온 저항도, 인장 강도, 경도, 낮은 이력(low hysteresis), 낮은 응력 완화와 같은 매우 매력적인 기계적 특성들을 보여줌을 알게 되었다.
- <48> 성형체의 제조에 사용될 목적이고, 특히 자동차 공업, 토목 및 건설 산업에 적용되고, 또한 특히 의료 장비에 적용될 목적이며, 본 발명에 따른 블록 공중합체 조성물, 폴리(올레핀), 폴리(모노비닐 방향족) 수지, 신전유 등을 포함하는 탄성체 조성물이 부가적으로 항산화제, 염료 등과 같은 충전제 및 보조제를 포함할 수 있음이 이해될 것이다.
- <49> 본 발명은 하기 실시예들에 의하여 보다 더 설명될 것이다. 그러나, 본 발명의 범위가 하기 실시예들에 의하여 한정되는 것은 아니다.

**실시예**

<50> **물질들에 대한 설명**

<51> **HSBC 고분자에 대한 설명**

<52> "HSBC"라는 표현은 선택적으로 수소첨가된 블록 공중합체의 조성물을 위하여 사용된다. 여기서 기술된 모든 HSBC는 완전히 수소첨가된 폴리(퀸주게이트된 다이엔) 블록에 의하여 링크된 외부의 수소첨가되지 않은 폴리스티렌("PS") 블록으로 주로 구성되는 블록 공중합체를 포함하는 조성물이다. 상기 조성물은 순수한 PS의 형태로 미량의 부물질들을 포함할 수 있다(이하 그러한 부물질들은 SPS라고 한다).

<53> 실시예들에서 사용된 5 가지의 HSBC를 하기 표 1에 나타내었다. 이들은 겔보기 중량 평균 분자량이 증가하는 순으로 정렬되었다. 모든 HSBC는 풀 그레이트(full grade)로 29에서 32 중량% 범위의 동일한 폴리스티렌 함량을 보이고, 고무체인(rubber chains)에서 57 중량%에서 63 중량% 범위의 동일한 에틸렌 함량을 보인다.

**표 1**

<54>

HSBC 이름	HSBC 분자량		HSBC 화학 조성	
	중량 평균 분자량 (Mw)		PS 함량(PSC)	러버 세그먼트 내의 에틸렌 함량
	kg/mol		중량%	러버에 대한 중량%
HSBC 1	270		32	60
HSBC 2	400		30	58
HSBC 3	435		30	62
HSBC 4	490		30	62
HSBC 5	490		30	62

<55> HSBC1은 Kraton Polymers에서 KratonG1651로 구입 가능한 상업적 제품이다. HSBC2는 선형 수소첨가된 블록 공중합체를 포함하는 실험적 산물이다. HSBC3 및 HSBC5는 Kuraray에서 Septon™ 4077 및 4099으로 구입 가능한 선형 수소첨가된 블록 공중합체를 포함하는 상업적 제품이다. 상기 조성물들은 비교의 목적으로 사용된다.

<56> 일관성 유지를 위하여, HSBC4는 2 회 제조되었다(HSBC4a 및 HSBC4b). 상기 조성물들은 Si:Li의 당량비가 1.35:1(즉, 0.45:1의 Si:Li 몰비)이 되도록 메틸트라이메톡시실란을 커플링제로서 사용하여 제조되었다. 상기 조성물들은 표 2 및 3에 나타난 바와 같이, 거의 동일하였다. 이하에서, 상기 조성물들은 HSBC4로 표현된다. 표 4에서 모든 그레이트들에 대한 개요가 표시되었다.

**표 2**

<57> HSBC4 a

	피크 분자량	고분자 분획	풀그레이트(Full grade) M <sub>n</sub> , M <sub>w</sub> , M <sub>z</sub> :
	g/mol	중량%	
SPS*	150000	4	M <sub>n</sub> = 360807 g/mol
선형 다이블록	242100	9	M <sub>w</sub> = 496112 g/mol
선형 다이암(di-arm) 입자	471700	63	M <sub>z</sub> = 555204 g/mol
3각(three arms) 입자	673400	19	
3각 초과 입자	945200	5	

<58> \*는 45,060 g/mol의 피크 분자량을 갖는 PS를 포함한다.

**표 3**

<59> HSBC4b

	피크 분자량	고분자 분획	플그레이드
	g/mol	중량%	$M_n, M_w, M_z$ :
SPS*	152300	5	$M_n = 323650 \text{ g/mol}$
선형 다이블록	246300	11	$M_w = 484542 \text{ g/mol}$
선형 다이암 입자	488300	63	$M_z = 543666 \text{ g/mol}$
3각 입자	685400	17	
3각 초과 입자	917300	3	

<60> \*는 45,090 g/mol의 피크 분자량을 갖는 PS를 포함한다.

**표 4**

<61>

HSBC	PS 블록/함량 PS 블록 MW kg/mol	LHPSEC 수치 (PS 기준)					
		PSC %	$M_w$	$M_z$	주 피크 Mm	2차 주피크 (10 중량% 초과 경우)	400 kg/mol을 초과하는 고분자 분획
	kg/mol	중량%	kg/mol	kg/mol	kg/mol	kg/mol	중량%
HSBC1	28	32	270	280	270	/	<10
HSBC2	44	30	400	427	444	/	>40
HSBC3	43	30	435	443	436	/	>85
HSBC4	45	30	490	550	480	680	>70
HSBC5	48	30	490	542	563	/	약 87

<62> 실시예들에서 사용된 다른 물질들은 표 5에 나타내었다.

**표 5**

<63>

오일-1	백무기 파라핀유 : ExxonMobil의 Primol™ 352
오일-2	무기 파라핀유 : Idemitsu의 PW90
PP-1	Montell의 호모 폴리프로필렌 PM6100; MFR(230 °C/2.16 kg) = 5.5 g/600 s; Vicat 연화점 온도(9.8 N) = 153 °C
PP-2	Basell의 호모 폴리프로필렌 HP501L; MFR(230 °C/2.16 kg) = 6 g/600 s; Vicat 연화점 온도(9.8 N) = 154 °C
PP-3	Allomer의 호모 폴리프로필렌 PM600A; MFR(230 °C/2.16 kg) = 7.5 g/600 s
PP-4	Basell의 호모 폴리프로필렌 Moplen™; MFR(230 °C/2.16 kg) = 35 g/600 s; Vicat 연화점 온도(9.8 N) = 154 °C
PP-5	Basell의 호모 폴리프로필렌 Adstif™; MFR(230 °C/2.16 kg) = 3.5 g/600 s; Vicat 연화점 온도(9.8 N) = 159 °C
TPE-E-1	Dupont의 코폴리에스터 TPE Hytrel™ 4056; MFR(190 °C/2.16 kg) = 5.3 g/600 s; Vicat 연화점 온도(9.8 N) = 108 °C; 용융점 = 150 °C
PE-1	BP Solvay의 Rigidex™ HD5226EA; MFR(190 °C/2.16 kg) = 26 g/600 s; Vicat 연화점 온도(9.8 N) = 123 °C
로노머 (Ionomer)	DuPont의 Surlyn™ PC100; MFR(190 °C/2.16 kg) = 0.9 g/600 s; 용융점 = 88 °C

충진제-1	Omya의 Durcal™ 5
충진제-2	Nitto Funka의 0.3 마이크론 입자 사이즈의 CaCO <sub>3</sub>
DCP	유기 과산화물 : Arkema의 다이큐밀퍼옥사이드 Luperox™
TAC	조경화제(co-curing agent) : Aldrich의 2,4,6 트라이알릴옥시-1,3,5-트라이진
수지-1	Hexion의 Epon™ 1004
AO-1	Ciba의 Irganox™ 1010 (페놀 항산화제)
AO-2	Ciba의 Irgafos™ 168 (2차 항산화제)
AO-3	Ciba의 Irganox™ 1076 (페놀 항산화제)
AO-4	Ciba의 Irganox™ PS800 (2차 항산화제)

<64> 실시예 1, 보다 쉬운 HSBC의 제조: 다른 높은 M<sub>w</sub>의 HSBC보다 낮은 용액 점도

<65> 표 6에 나타난 바와 같이, 400 kg/mol을 초과하는 M<sub>w</sub>를 보이는 높은 M<sub>w</sub> HSBC 중 가장 높은 M<sub>w</sub>의 HSBC4가 가장 낮은 용액 점도를 갖는다는 것은 매우 놀라운 사실이다. 이것은 중합 및 수소화 단계들이 용매 내에서 수행되는 점을 고려하면 상기 HSBC의 생산에 있어서 매우 큰 장점이다.

표 6

HSBC	M <sub>w</sub> HSBC 중량 평균 M <sub>w</sub> kg/mol	용매 내 점도	
		용매 내 점도 25 °C; 톨루엔에서 5 중량%	용매 내 점도 30 °C; 톨루엔에서 5 중량%
		mPa.s	mPa.s
HSBC1	270	50	n.m.
HSBC2	430	550	420
HSBC3	490	475	385
HSBC4	490	930	700

<67> 실시예 2, 오일겔에의 적용

<68> 높은 M<sub>w</sub>의 HSBC는 예를 들어 파라핀유와 같은 다양한 종류의 액체 탄화수소들을 함유하는 겔을 제조하기 위하여 사용된다. 이러한 'HSBC 겔'은 200 °C에서의 높은 유동성, 고온 뿐만 아니라 상온에서의 겔 특성의 균형을 보여주어야 한다(적하점(drop point)은 상기 겔이 액화되기 시작하기 직전의 온도를 측정한다). 상업적으로 유용한 용액이기 위하여, 상기 겔은 혼합되기 쉬워야하고, 최소한의 HSBC를 함유하여야 한다. 상기 겔은 또한 가능한 많은 오일을 유지하여 심각한 양의 오일 누출이 방지되어야 한다.

<69> 본 실시예에서, 3 가지 서로 다른 '오일 겔들'이 3 가지 서로 다른 HSBC(HSBC1, HSBC2, HSBC3) 4 중량%를 고온 Oil-1(1800 °C)에 첨가하여 제조되었다. 상기 혼합물들은 그 후, 180 °C에서 낮은 전단력 혼합기로 2 시간동안 더 혼합되고 균질화되었다. 표 7에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 HSBC는 액체 탄화수소와 조합되는 경우, 특히 고온에서 매우 향상된 기계적 성능을 보여주었다.

표 7

HSBC	오일 겔 : 오일 내의 4 중량% HSBC		
	180 °C에서 낮은 전단력 혼합 균질도	적하점 5 °C/min (°C)	종이에 오일이 스며드는 정도 관찰되는 정도
HSBC1	+++	154	중간
HSBC2	-	183	낮음
HSBC4	+	185	낮음

<71> 가장 낮은  $M_w$ 를 갖는 HSBC1은 가장 혼합하기 용이하나, 이는 154 °C에서 녹기 시작하므로 요구되는 고온 성능에 도달할 수 없다. 또한, 상기 HSBC1로는 종이와 접촉하는 경우 매우 스며드는 정도가 심한 '오일 겔'이 제조된다. 높은  $M_w$ 인 HSBC2 및 HSBC4 모두는 고온 성능(적화점 = 183에서 185 °C)을 보여주지만, HSBC4가 180 °C에서 혼합되는 경우 훨씬 우수한 균질도(시각적으로 평가)를 나타낸다.

<72> **실시예 3, 화합물예의 적용**

<73> 이후 및 표 9에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 HSBC는 액체 탄화수소 및 다른 고분자 물질들과 조합되는 경우, 특히 고온에서 매우 향상된 기계적 특성을 보여준다.

<74> 5 가지 서로 다른 HSBC들이 100 중량부 HSBC, 150 중량부 오일, 40 중량부 호모-폴리프로필렌, 60 중량부 탄산칼슘 충전제 및 미량의 첨가물들을 포함하는 혼합물 내에서 비교되었다. 이하의 데이터는 각각의 경우 균등하나 동일하지는 않은 물질들을 포함하는 3 회의 서로 다른 화합물 세션들로부터 얻었다. 이하의 표 8은 각 화합물 세션에서 사용된 정확한 성분들에 대한 보다 상세한 정보를 제공한다.

**표 8**

화합물 세션	오일	호모-폴리프로필렌	CaCO <sub>3</sub> 충전제	첨가물
A	Oil-2	PP-3	충진제-2	0.6p 수지-1 + 0.2p AO-1 + 0.2p AO-2
B	Oil-1	PP-2	충진제-1	0.6p 수지-1 + 0.2p AO-1 + 0.2p AO-4
C	Oil-1	PP-2	충진제-1	0.6p 수지-1 + 0.2p AO-1 + 0.2p AO-4

<76> 화합물들의 측정된 특성들은 표 9에 나타내었다.

**표 9**

화합물 : 100 중량부 HSBC; 150 중량부 오일; 40 중량부 PP; 60 중량부 CaCO <sub>3</sub> 및 미량의 첨가물												
HSBC	경도 (3 초)			압축 변형 (70 °C에서 72 시간)			압축 변형 (100 °C에서 24 시간)			인장 강도 (MD&PMD 평균)		
	Shore A			%			%			MPa		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
HSBC1		51			41			62			7.6	
HSBC2	55	51	54	38	38	35	46	50	46	6.9	7.7	8.6
HSBC3		51			40			53			8.2	
HSBC4			54			37			46			9.4
HSBC5	55			40			45			7.6		

<78> 성분들의 서로 다른 출처 및 화합물 및 측정된 샘플들을 제조하기 위하여 사용된 서로 다른 트윈 스크류 압출기 및 주입기때문에 약간의 편차가 관찰되었다. 예를 들어, 유사한 성분들의 동일한 비율에 대하여 경도가 51에서 55의 범위값을 가졌다. 이에도 불구하고, 다른 HSBC들과 비교하여 HSBC1은 고온 성능이 매우 열등함을 분명하게 알 수 있었다. 또한, HSBC4가 압축 변형(100 °C에서 24 시간)에 있어서 HSBC3보다 우수함을 알 수 있었다. 2 mm 주입된 주형의 주형 방향과 주형 방향에 수직 방향으로 측정된 인장 강도들의 평균으로 계산된 균열점에서의 인장강도에 있어서는 모든 HSBC 기초 화합물들 중 HSBC4가 가장 높은 인장 강도를 보여준다.

<79> **실시예 4, 동적 가황(dynamic vulcanization)과 함께 및 동적 가황 없이 화합물예의 적용**

<80> 본 실시예에서, 본 발명에 따른 HSBC는 동적 가황과 함께 및 동적 가황 없이 액체 탄화수소 및 다른 고분자 폴리올레핀 물질들과 조합되는 경우 특히 고온에서 매우 향상된 기계적 성능을 보여준다.

<81> 이하의 실시예는 HSBC2 기초 화합물과 비교하여 HSBC4 기초 화합물에서 측정된 고온에서의 훌륭한 탄성뿐만 아니라 HSBC4 화합물의 우수한 용매 저항성을 보여준다. HSBC4 기초 화합물은 복잡한 동적 경화 공정 후 균등한 화합물에서 측정된 고온 성능에 추가적인 동적 경화 단계 없이 도달한다. 복잡한 동적 경화 기술의 사용은 많은 부작용들이 발생할 수 있음이 이해될 수 있다(예를 들어, 약취 발생, 변색 발생, 화합물 가공도 감소, 경화

화학과 높은 먼찰 혼합(shear mixing)을 동시에 정확하게 조절하기가 힘들기 때문에 발생하는 제품 신뢰도의 감소 등).

<82> HSBC4가 비경화된 조성(100 중량부 HSBC + 100 중량부 오일-1 + 50 중량부 PP-2 + 0.4 중량부 AO-3 + 0.4 중량부 AO-2)에서 및 동적으로 가황된 화합물(100 중량부 HSBC + 100 중량부 오일-1 + 50 중량부 PP-2 + 0.4 중량부 AO-3 + 0.4 중량부 AO-2 + 5 중량부 TAC + 10 중량부 DCP 과산화수소)에서 HSBC2와 비교된다. 이와 관련하여 표 10을 참조할 수 있다:

**표 10**

<83>

기초 화합물 : 100 중량부 HSBC + 100 중량부 오일 + 50 중량부 PP + 첨가물					
비경화/경화		비경화된 조성		동적으로 가황된 조성	
HSBC		HSBC4	HSBC2	HSBC2	HSBC4
추출된 HSBC	중량%	12.5	35	0*	0*
경도 (3 초)	Shore A	69	68	67	66
CS (100 °C, 24시간)	%	46	55	47	45

<84> \* 적절히 경화된 경우 동적으로 가황된 화합물들은 좋은 용매 저항성을 보여준다.

<85> 비경화된 화합물에서, HSBC4에 기초한 화합물은 100 °C에서 보다 나은 탄성 회복을 보여준다(더 낮은 압축 변형 측정에 의하여 측정). 또한, HSBC가 톨루엔에서 추출된 경우 HSBC4 기초 화합물들이 HSBC2보다 우수한 특성을 보여줌이 분명하다.

<86> 동적으로 가황된 화합물을 고려할 때, 두가지 경화된 화합물들 모두가 비경화된 HSBC4 화합물에서 측정된 데이터와 동일한 CS 데이터에 도달하기 때문에 상기 경화 단계가 고온 성능을 향상시키지 않는다는 것을 알게 되었다. 단지, 부가적인 화학적 경화 기술의 장점은 톨루엔 추출에서 향상된 저항임이 관찰되었다.

<87> **실시예 5, 화합물에서의 적용**

<88> 이후의 표 11에서 보여지는 바와 같이, 본 발명에 따른 HSBC는 또한 액체 탄화수소, 다른 고분자 물질들과 함께 프로필렌 기초 고분자들과 조합되는 경우, 특히 고온에서 매우 향상된 기계적 특성 및 내유성을 보여준다.

**표 11**

<89>

HSBC		100 중량부 HSBC1	100 중량부 HSBC4	100 중량부 HSBC4		
오일-1		150 중량부	150 중량부	150 중량부		
PP		40 중량부 PP-2	40 중량부 PP-2	20 중량부 PP-5		
다른 플라스틱		/	/	20 중량부 PE-1	25 중량부 로노머	25 중량부 TPE-E-1
충진제-1		60 중량부	60 중량부	/		
첨가물		0.2 중량부 AO-1 + 0.2 중량부 AO-4				
경도 0 초	Shore A	56	59	47	50	42
CS 72 시간 70 °C	%	41	37	28	43	31
CS 24 시간 100 °C	%	62	46	35	36	39
CS 24 시간 125 °C	%	75	59	36	43	52
CS 24 시간 150 °C	%	미측정	82	58	67	75

계수 100 % 평균	MPa	1.45	1.70	1.25	1.50	1.10
계수 300 % 평균	MPa	2.17	2.50	1.90	2.20	1.80
인장 강도 평균	MPa	7.70	9.20	5.60	4.60	5.10
균열점까지 늘어나는 정도 (%) 평균	%	912	850	690	730	710
70 °C 24 시간 후 중량 증가 ASTM 오일#2	%	미측정	20	25	25	30
70 °C 24시간 후 T.S. 유지 ASTM 오일#2	%	미측정	76	87	100	87

<90> 상기 실시예는 HSBC4를 폴리프로필렌 및 다른 플라스틱들과 조합하는 경우 훌륭한 화합물 특성이 얻어짐을 보여 준다. 다시, HSBC1은 분명히 70 °C에서 특히 CS에 있어서 열등하다. 상대적으로 낮은 중량 증가 및 70 °C ASTM #2 오일에 24 시간 담근 후 측정하여 알게된 효율적인 인장 강도 유지는 HSBC4 기초 화합물에 대하여 측정된 다른 매우 매력적인 새로운 특성들이다.

<91> 실시예 6, 공정 수행의 평가

<92> 본 실시예 및 표 12에 나타난 바에서, 수 개의 화합물들에 대한 공정 수행력이 용융유량(Melt Flow Rate)(화합물이 특정 공정 온도에서 낮은 압력 하에서의 유동 용이도)에 기초하여 평가되었다.

표 12

	화합물1	화합물2	화합물3	화합물4
HSBC	100 중량부	100 중량부	100 중량부	100 중량부
오일	200 중량부 오일-1	150 중량부 오일-2	150 중량부 오일-1	150 중량부 오일-1
플라스틱	80 중량부 PP-4	40 중량부 PP-3	40 중량부 PP-2	40 중량부 PP-2
충진제	/	60 중량부 충진제-2	60 중량부 충진제-1	60 중량부 충진제-1
첨가물	0.2 중량부 A0-2 + 0.2 중량부 A0-4	0.6 중량부 수지-1 + 0.2 중량부 A0-1 + 0.2 중량부 A0-2	0.6 중량부 수지-1 + 0.2 중량부 A0-1 + 0.2 중량부 A0-4	

<94> 80 %~ 100 %는 분명히 63 %보다 높기 때문에 유사한  $M_w$  값을 갖는 HSBC5와 비교하여 HSBC4 기초 화합물이 높은 MFR 및 따라서 높은 유동성을 갖는다는 것을 알게되었다.

<95> 80 % ~ 100 %는 실질적으로 100 % 및 105 %와 상이하지 않으므로 HSBC4는 높은  $M_w$ 에도 불구하고 HSBC2 및 HSBC3 과 비교하여 화합물 내에서 균등한 MFR을 보여준다.

<96> 125 % ~ 310 %는 80 % ~ 100 %보다 높기때문에 가장 낮은  $M_w$  값을 갖는 HSBC1은 분명히 높은 유동성을 보여준다.

표 13

<97>

HSBC 화합물 유동성					
화합물 조성		화합물 1	화합물 2	화합물 3	화합물 4
MFR 테스트 조건		180 ℃; 2.16 kg	230 ℃; 5 kg	200 ℃; 5 kg	230 ℃; 5 kg
MFR(HSBC2)	g/600s	23	55	17	21
MFR(HSBC2) /MFR(HSBC2)	%	100	100	100	100
MFR(HSBC1) /MFR(HSBC2)	%	310		125	
MFR(HSBC3) /MFR(HSBC2)	%			105	
MFR(HSBC4) /MFR(HSBC2)	%	100			80
MFR(HSBC5) /MFR(HSBC2)	%		63		