



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C08L 23/00 (2006.01)
C08L 15/00 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
C08L 15/00 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0017123
(43) 공개일자 2007년02월08일

(21) 출원번호 10-2006-7017735
(22) 출원일자 2006년09월01일
심사청구일자 없음
번역문 제출일자 2006년09월01일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/001989
국제출원일자 2005년02월03일

(87) 국제공개번호 WO 2005/075555
국제공개일자 2005년08월18일

(30) 우선권주장 JP-P-2004-00027238 2004년02월03일 일본(JP)
JP-P-2004-00056672 2004년03월01일 일본(JP)

(71) 출원인 제이에스알 가부시끼가이샤
일본국 도오쿄오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 10고오

(72) 발명자 가나에, 켄타로
일본 1048410 도오쿄오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 10고오제이에
스알 가부시끼가이샤 내
마에다, 미노루
일본 1048410 도오쿄오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 10고오제이에
스알 가부시끼가이샤 내
쯔쯔미, 마사미
일본 1048410 도오쿄오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 10고오제이에
스알 가부시끼가이샤 내
하세가와, 켄지
일본 1048410 도오쿄오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 10고오제이에
스알 가부시끼가이샤 내

(74) 대리인 주성민
위혜숙

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 열가소성 엘라스토머 조성물, 성형품 및 저 경도 밀봉재

(57) 요약

[A] 데카린 용매 중 135℃에서 측정한 극한 점도가 3.5dl/g 이상인 에틸렌· α -올레핀계 공중합체 5 내지 60질량%,
 [B] 폴리올레핀계 수지 1 내지 20질량%, 및 [C] 광물유계 연화제 30 내지 94질량%(단, [A], [B], 및 [C]의 합계는 100질량%이다.)의 합계 100질량부에 대해서, [D] 수첨 디엔계 중합체 0.1 내지 50질량부를 함유하고, 적어도 상기 [A] 에틸렌· α -올레핀계 공중합체 및 상기 [B] 폴리올레핀계 수지가 가교제의 존재 하에서 동적으로 열 처리되는 열가소성 엘라스토머 조성물, 혹은 이 열가소성 엘라스토머 조성물 중 [A] 성분을 [A1] 데카린 용매 중 135℃에서 측정한 극한 점도가 3.5dl/g 이상인 에틸렌· α -올레핀계 공중합체 20 내지 80질량%, 및 [C1] 광물유계 연화제 20 내지 80질량%(단, [A1] 및 [C1]의 합계는 100질량%이다.)를 포함하는 유전 고무로 치환한 열가소성 엘라스토머 조성물이다. 성형 가공성이 우수하고, 경도가 낮고, 광물유 등의 연화제가 블리드 아웃하지 않아 유연성이 있고, 고무 탄성(반발 탄성, 압축 영구 변형)이 우수하고, 리사이클성을 갖는다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

[A] 데카린 용매 중 135℃에서 측정한 극한 점도가 3.5dl/g 이상인 에틸렌· α -올레핀계 공중합체 5 내지 60질량%,

[B] 폴리올레핀계 수지 1 내지 20질량%, 및

[C] 광물유계 연화제 30 내지 94질량%(단, [A], [B] 및 [C]의 합계는 100질량%이다.)의 합계 100질량부에 대해서,

[D] 수첨 디엔계 중합체 0.1 내지 50질량부를 함유하고,

적어도 상기 [A] 에틸렌· α -올레핀계 공중합체 및 상기 [B] 폴리올레핀계 수지가 가교제의 존재하에서 동적으로 열 처리되는 열가소성 엘라스토머 조성물.

청구항 2.

[X] [A1] 데카린 용매 중 135℃에서 측정한 극한 점도가 3.5dl/g 이상인 에틸렌· α -올레핀계 공중합체 20 내지 80질량%, 및 [C1] 광물유계 연화제 20 내지 80질량%(단, [A1] 및 [C1]의 합계는 100질량%이다.)를 포함하는 유전 (oil-extended) 고무 5 내지 60질량%,

[B1] 폴리올레핀계 수지 1 내지 20질량%, 및

[C2] 광물유계 연화제 30 내지 94질량%(단, [X], [B1] 및 [C2]의 합계는 100질량%이다.)의 합계 100질량부에 대해서,

[D1] 수첨 디엔계 중합체 0.1 내지 50질량부를 함유하고,

적어도 상기 [A1] 에틸렌· α -올레핀계 공중합체 및 상기 [B1] 폴리올레핀계 수지가 가교제의 존재하에서 동적으로 열 처리되는 열가소성 엘라스토머 조성물.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수첨 디엔계 중합체 [D] 가, 공역(conjugated) 디엔 화합물의 단량체 단위를 포함하는 중합체의 수소첨가물, 및 공역 디엔 화합물의 단량체 단위 및 비닐 방향족 화합물의 단량체 단위를 포함하는 중합체의 수소첨가물로부터 선택되는 적어도 1종인 열가소성 엘라스토머 조성물.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, JIS K6253에 의한 듀로미터 E 경도가 80 이하인 열가소성 엘라스토머 조성물.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에틸렌· α -올레핀계 공중합체 [A] 및 [A1] 을 구성하는 에틸렌 단량체 단위의 함유량이, 에틸렌 단량체 단위 및 α -올레핀 화합물의 단량체 단위를 포함하는 전체 단량체 단위의 합계를 100몰%로 했을 경우 35 내지 95몰%인 열가소성 엘라스토머 조성물.

청구항 6.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 광물유계 연화제 [C] , [C1] 및 [C2] 가 파라핀계 광물유인 열가소성 엘라스토머 조성물.

청구항 7.

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가교제가, 1,3-비스(t-부틸페옥시)이소프로필벤젠, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸페옥시)헥신-3, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸페옥시)헥산, α,α -비스(t-부틸페옥시)디이소프로필벤젠, 디쿠밀페옥사이드 및 디-t-부틸페옥사이드로부터 선택되는 유기 과산화물인 열가소성 엘라스토머 조성물.

청구항 8.

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 열가소성 엘라스토머 조성물 중의 에틸렌· α -올레핀계 공중합체의 23°C에 있어서 시클로헥산 불용분이 60질량% 이상인 열가소성 엘라스토머 조성물.

청구항 9.

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항 기재의 열가소성 엘라스토머 조성물로부터 제조된 성형품.

청구항 10.

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항 기재의 열가소성 엘라스토머 조성물을 이용해서 형성된 저 경도 밀봉재.

청구항 11.

제10항에 있어서, JIS K6253에 준거한 듀로미터 A 경도가 40 이하인 저 경도 밀봉재.

청구항 12.

제10항 또는 제11항에 있어서, O-링상, 시트상 또는 막대상으로 형성된 저 경도 밀봉재.

청구항 13.

제10항 내지 제12항 중 어느 한 항 기재의 저 경도 밀봉재를 구성부품으로 하는 용기.

청구항 14.

제10항 내지 제12항 중 어느 한 항 기재의 저 경도 밀봉재로부터 제조된 밀봉부와 케이스부로 구성되는 복합체로부터 사출 성형에 의해 형성된 용기.

청구항 15.

제14항에 있어서, 상기 케이스부가 열가소성 수지 및(또는) 열가소성 엘라스토머 조성물로부터 제조되고, 리사이클 가능한 용기.

청구항 16.

제10항 내지 제12항 중 어느 한 항 기재의 저 경도 밀봉재를 구성부품으로 하는 토너 케이스.

명세서

기술분야

본 발명은 열가소성 엘라스토머 조성물 및 그것을 이용한 성형품, 저 경도의 밀봉재에 관한 것이며, 더욱 자세하게는, 성형 가공성이 뛰어나고, 경도가 낮고, 유연성이 있고, 고무 탄성(반발 탄성, 압축 영구 변형)이 뛰어나고, 광물유계 연화제의 블리드 아웃(bleed-out)이 없는 열가소성 엘라스토머 조성물 및 성형품, 및 열가소성 엘라스토머 조성물을 이용한 저 경도의 밀봉재에 관한 것이다.

배경기술

사무기기용, 자동차용, 건재용 등의 밀봉재 등에 이용되는 밀봉류는 매우 부드럽고, 가황 고무나 가황 발포 고무, 발포 폴리우레탄, 혹은 유연성 재료로서 유용한 열가소성 엘라스토머 조성물로부터의 개량 검토가 시도되고 있다(특허 문헌 1 내지 3을 참조). 열가소성 엘라스토머 조성물로서는 특허 문헌 1 등에 개시되어 있지만, 이 문헌의 조성물에서는, 유연성이 충분하지 않고, 광물유 등의 연화제 등을 첨가하면 성형품으로부터 연화제가 블리드 아웃하고, 고무 탄성이 저하하는 등의 문제가 있었다.

가황 고무나 가황 발포 고무, 발포 폴리우레탄은 유연성, 밀봉성 등의 특성은 만족시키지만, 최근 자원적인 관점에서 요청이 많은 리사이클성을 만족시키지 못한다고 하는 문제가 있다.

특허 문헌 1:특허 공개 2002-201313호 공보

특허 문헌 2:특허 공개 2002-251061호 공보

특허 문헌 3:특허 공개 평7-234579호 공보

<발명의 개시>

본 발명은, 성형 가공성이 뛰어나고, 경도가 낮고, 광물유 등의 연화제가 블리드 아웃하지 않아 유연성이 있고, 고무 탄성(반발 탄성, 압축 영구 변형)이 뛰어난 열가소 엘라스토머 조성물과 그 성형품 및 저 경도의 밀봉재를 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명에 의하면, 이하에 나타내는 열가소 엘라스토머 조성물과 그 성형품 및 저 경도의 밀봉재가 제공된다.

- (1) [A] 데카린 용매 중 135℃에서 측정한 극한 점도가 3.5dl/g 이상인 에틸렌· α -올레핀계 공중합체 5 내지 60질량%,
 [B] 폴리올레핀계 수지 1 내지 20질량%, 및
 [C] 광물유계 연화제 30 내지 94질량%(단, [A], [B] 및 [C]의 합계는 100질량%이다.)의 합계 100질량부에 대해서,
 [D] 수첨 디엔계 중합체 0.1 내지 50질량부를 함유하고,

적어도 상기 [A] 에틸렌· α -올레핀계 공중합체 및 상기 [B] 폴리올레핀계 수지가 가교제의 존재하에서 동적으로 열 처리되는 열가소성 엘라스토머 조성물.

- (2) [X] [A1] 데카린 용매 중 135℃에서 측정한 극한 점도가 3.5dl/g 이상인 에틸렌· α -올레핀계 공중합체 20 내지 80질량%, 및

[C1] 광물유계 연화제 20 내지 80질량%(단, [A1] 및 [C1]의 합계는 100질량%이다.)를 포함하는 유전(oil-extended) 고무 5 내지 60질량%,

[B1] 폴리올레핀계 수지 1 내지 20질량%, 및

[C2] 광물유계 연화제 30 내지 94질량%(단, [X], [B1] 및 [C2]의 합계는 100질량%이다.)의 합계 100질량부에 대해서,

[D1] 수첨 디엔계 중합체 0.1 내지 50질량부를 함유하고,

적어도 상기 [A1] 에틸렌· α -올레핀계 공중합체 및 상기 [B1] 폴리올레핀계 수지가 가교제의 존재하에서 동적으로 열 처리되는 열가소성 엘라스토머 조성물.

- (3) 상기 수첨 디엔계 중합체 [D]가, 공역(conjugated) 디엔 화합물의 단량체 단위를 포함하는 중합체의 수소첨가물, 및 공역 디엔 화합물의 단량체 단위 및 비닐 방향족 화합물의 단량체 단위를 포함하는 중합체의 수소첨가물로부터 선택되는 적어도 1종인 상기 (1) 또는 (2)에 기재된 열가소성 엘라스토머 조성물.

- (4) JIS K6253에 의한 듀로미터 E 경도가 80 이하인 상기 (1) 내지 (3)중 어느 한 항 기재의 열가소성 엘라스토머 조성물.

- (5) 상기 에틸렌· α -올레핀계 공중합체 [A] 및 [A1]을 구성하는 에틸렌 단량체 단위의 함유량이, 에틸렌 단량체 단위 및 α -올레핀 화합물의 단량체 단위를 포함하는 전체 단량체 단위의 합계를 100몰%로 했을 경우 35 내지 95몰%인 상기 (1) 내지 (4)중 어느 한 항 기재의 열가소성 엘라스토머 조성물.

- (6) 상기 광물유계 연화제 [C], [C1] 및 [C2]가 파라핀계 광물유인 상기 (1) 내지 (5)중 어느 한 항 기재의 열가소성 엘라스토머 조성물.

- (7) 상기 가교제가 1,3-비스(t-부틸페옥시)이소프로필벤젠, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸페옥시)헥신-3, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸페옥시)헥산, α,α -비스(t-부틸페옥시)디이소프로필벤젠, 디쿠틸페옥사이드 및 디-t-부틸페옥사이드로부터 선택되는 유기 과산화물인 상기 (1) 내지 (6)중 어느 한 항 기재의 열가소성 엘라스토머 조성물.

- (8) 본 열가소성 엘라스토머 조성물 중의 에틸렌· α -올레핀계 공중합체의 23℃에 있어서의 시클로헥산 불용분이 60질량% 이상인 상기 (1) 내지 (7)중 어느 한 항 기재의 열가소성 엘라스토머 조성물.

- (9) 상기 (1) 내지 (8)중 어느 한 항 기재의 열가소성 엘라스토머 조성물로부터 제조된 성형품.
- (10) 상기 (1) 내지 (8)중 어느 한 항 기재의 열가소성 엘라스토머 조성물을 이용해서 제조된 저 경도 밀봉재.
- (11) JIS K6253에 준거한 듀로미터 A 경도가 40 이하인 상기 (10)에 기재된 저 경도 밀봉재.
- (12) O-링상, 시트상 및 막대상으로부터 선택되는 어느 한 형상으로 형성된 상기 (10) 또는 (11)에 기재된 저 경도 밀봉재.
- (13) 상기 (10) 내지 (12)중 어느 한 항 기재의 저 경도 밀봉재를 구성부품으로 하는 용기.
- (14) 상기 (10) 내지 (12)중 어느 한 항 기재의 저 경도 밀봉재로부터 제조된 밀봉부와 케이스부로 구성되는 복합체로부터 사출 성형에 의해 성형된 용기.
- (15) 상기 케이스부가 열가소성 수지 및(또는) 열가소성 엘라스토머 조성물로부터 제조되고, 리사이클 가능한 상기 (14)에 기재된 용기.
- (16) 상기 (10) 내지 (12)중 어느 한 항 기재의 저 경도 밀봉재를 구성부품으로 하는 토너 케이스.

본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물은, [A] 데카린 용매 중 135℃에서 측정된 극한 점도가 3.5dl/g 이상인 에틸렌· α -올레핀계 공중합체 5 내지 60질량%, [B] 폴리올레핀계 수지 1 내지 20질량%, 및 [C] 광물유계 연화제 30 내지 94질량%(단, [A], [B] 및 [C]의 합계는 100질량%이다.)의 합계 100질량부에 대해서, [D] 수첨 디엔계 중합체 0.1 내지 50질량부를 함유하고, 적어도 상기 [A] 에틸렌· α -올레핀계 공중합체 및 상기 [B] 폴리올레핀계 수지가 가교제의 존재 하에서 동적으로 열 처리됨으로써, 사출 성형, 압출 성형, 중공 성형, 압축 성형, 진공 성형, 적층 성형, 캘린더 성형 등에 의한 성형 가공성이 뛰어나고, 경도가 낮고, 광물유계 연화제가 블리드 아웃하지 않아 유연성이 있고, 고무 탄성(반발 탄성, 압축 영구 변형)이 뛰어나다.

또 다른 본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물은, [X] [A1] 데카린 용매 중 135℃에서 측정된 극한 점도가 3.5dl/g 이상인 에틸렌· α -올레핀계 공중합체 20 내지 80질량% 및 [C1] 광물유계 연화제 20 내지 80질량%(단, [A1] 및 [C1]의 합계는 100질량%이다.)를 포함하는 유전 고무 5 내지 60질량%, [B1] 폴리올레핀계 수지 1 내지 20질량%, 및 [C2] 광물유계 연화제 30 내지 94질량%(단, [X], [B1] 및 [C2]의 합계는 100질량%이다.)의 합계 100질량부에 대해서, [D1] 수첨 디엔계 중합체 0.1 내지 50질량부를 함유하고, 적어도 상기 [A1] 에틸렌· α -올레핀계 공중합체 및 상기 [B1] 폴리올레핀계 수지가 가교제의 존재하에서 동적으로 열 처리됨으로써, 사출 성형, 압출 성형, 중공 성형, 압축 성형, 진공 성형, 적층 성형, 캘린더 성형 등에 의한 성형 가공성이 뛰어나고, 경도가 낮고, 광물유계 연화제가 블리드 아웃하지 않아 유연성이 있고, 고무 탄성(반발 탄성, 압축 영구 변형)이 뛰어나다.

상기 수첨 디엔계 중합체 [D]가, 공역 디엔 화합물의 단량체 단위를 포함하는 중합체의 수소첨가물, 및 공역 디엔 화합물의 단량체 단위 및 비닐 방향족 화합물의 단량체 단위를 포함하는 중합체의 수소첨가물로부터 선택되는 적어도 1종인 경우에는, JIS K6253으로 규정되는 듀로미터 경도를 80 이하로 할 수 있어, 부드러운 조성물로 할 수 있다.

또한, 본 열가소성 엘라스토머 조성물 중의 에틸렌· α -올레핀계 공중합체의 23℃에 있어서의 시클로헥산 불용분이 60질량% 이상인 경우에는, 고무 탄성 및 기계적 강도가 뛰어나다.

본 발명의 성형품은 경도가 낮고, 광물유계 연화제가 블리드 아웃하지 않아 유연성이 있고, 고무 탄성(반발 탄성, 압축 영구 변형)이 뛰어나다. 또한, 본 발명의 밀봉재는 열가소성 엘라스토머 조성물에 의해 구성되어 있기 때문에, 리사이클이 가능하게 되어, 자원 절약적으로 극히 뛰어난 것이다.

이 저 경도 밀봉재를 구성부품으로 이용하는 용기는, 이 밀봉재로부터 제조된 밀봉부와 케이스부를 사출 성형에 의해 단시간에 일체 성형할 수 있어, 노동 절약화되고 리사이클성이 뛰어난 용기를 제공할 수 있다.

발명의 상세한 설명

이하, 본 발명을 자세하게 설명한다.

본 발명의 제1 양태의 열가소성 엘라스토머 조성물은 [A] 데카린 용매 중 135℃에서 측정된 극한 점도가 3.5dl/g 이상인 에틸렌· α -올레핀계 공중합체 5 내지 60질량%, [B] 폴리올레핀계 수지 1 내지 20질량%, 및 [C] 광물유계 연화제 30 내지 94질량%(단, [A], [B] 및 [C]의 합계는 100질량%이다.)의 합계 100질량부에 대해서, [D] 수첨 디엔계 중합체 0.1 내지 50질량부를 함유하고, 적어도 상기 [A] 에틸렌· α -올레핀계 공중합체 및 상기 [B] 폴리올레핀계 수지가 가교제의 존재하에서 동적으로 열 처리되는 것이다.

본 발명의 제2 양태의 열가소성 엘라스토머 조성물은 [X] [A1] 데카린 용매 중 135℃에서 측정된 극한 점도가 3.5dl/g 이상인 에틸렌· α -올레핀계 공중합체 20 내지 80질량%, 및 [C1] 광물유계 연화제 20 내지 80질량%(단, [A1] 및 [C1]의 합계는 100질량%이다.)를 포함하는 유전 고무 5 내지 60질량%, [B1] 폴리올레핀계 수지 1 내지 20질량%, 및 [C2] 광물유계 연화제 30 내지 94질량%(단, [X], [B1] 및 [C2]의 합계는 100질량%이다.)의 합계 100질량부에 대해서, [D1] 수첨 디엔계 중합체 0.1 내지 50질량부를 함유하고, 적어도 상기 [A1] 에틸렌· α -올레핀계 공중합체 및 상기 [B1] 폴리올레핀계 수지가 가교제의 존재하에서 동적으로 열 처리되는 것이다.

이하, 각 구성요소에 대해서 더욱 구체적으로 설명한다.

1. 에틸렌· α -올레핀계 공중합체([A] 및 [A1])

이 에틸렌· α -올레핀계 공중합체(이하, 단순히 「EAO계 공중합체」라고도 한다.)는 에틸렌 단량체 단위(a1)와, 에틸렌을 제외한 탄소수가 3이상인 α -올레핀의 단량체 단위(a2)를 포함하는 공중합체이다.

상기 에틸렌 단량체 단위(a1)의 구성량은, EAO 공중합체를 구성하는 단량체 단위의 전량을 100몰%로 했을 경우, 바람직하게는 35 내지 95몰%, 보다 바람직하게는 40 내지 90몰%, 특히 바람직하게는 45 내지 85몰%이다. 에틸렌 단량체 단위(a1)의 구성량이 너무 많으면, 얻어지는 열가소성 엘라스토머 조성물의 유연성이 충분하지 않게 되는 경향이 있는 한편, 너무 적으면, 기계적 강도가 충분하지 않은 경우가 있다.

상기 단량체 단위(a2)를 형성하게 되는 α -올레핀으로서는, 탄소수가 3이상인 것이 바람직하고, 프로필렌, 1-부텐, 2-부텐, 이소부텐, 1-펜텐, 2-메틸-1-부텐, 2-메틸-2-부텐, 3-메틸부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센 등을 들 수 있다. 이것들은 1종 단독으로 혹은 2종 이상을 조합해서 이용할 수 있다. 이들 중, 탄소수가 3 내지 10의 것이 더욱 바람직하고, 이러한 α -올레핀을 이용함으로써, 상기 EAO 공중합체에 다른 단량체 단위를 포함하는 경우에 다른 단량체를 공중합시키기 쉽게 할 수 있다. 특히 바람직한 α -올레핀은, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐이며, 프로필렌 및 1-부텐이 보다 바람직하다.

상기 단량체 단위(a2)의 함유량은, EAO 공중합체를 구성하는 단량체 단위의 전량을 100몰%로 했을 경우, 바람직하게는 5 내지 65몰%, 보다 바람직하게는 10 내지 45몰%, 특히 바람직하게는 15 내지 40몰%이다. 단량체 단위(a2)의 구성량이 너무 적으면, 얻어지는 열가소성 엘라스토머 조성물이 원하는 고무 탄성을 나타내지 않는 경우가 있다. 한편, 너무 많으면, 얻어지는 조성물의 내구성이 저하하는 경우가 있다.

상기 EAO 공중합체는 상기 단량체 단위(a1) 및 (a2)로 구성되는 2원 공중합체여도 되고, 이들 단량체 단위(a1) 및 (a2)와 또 다른 단량체 단위(a3)로 구성되는 중합체(3원 공중합체, 4원 공중합체 등)여도 된다. 이 다른 단량체 단위로서는, 비공역 디엔 화합물의 단량체 단위 등을 들 수 있다.

비공역 디엔 화합물로서는, 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔, 1,6-헥사디엔 등의 직쇄 비환상 디엔 화합물, 5-메틸-1,4-헥사디엔, 3,7-디메틸-1,6-옥타디엔, 5,7-디메틸옥타-1,6-디엔, 3,7-디메틸-1,7-옥타디엔, 7-메틸옥타-1,6-디엔, 디히드로미르센 등의 분기 연쇄 비환상 디엔 화합물, 테트라히드로인덴, 메틸테트라히드로인덴, 디시클로펜타디엔, 비시클로 [2.2.1]-헵타-2,5-디엔, 5-메틸렌-2-노르보르넨, 5-에틸리덴-2-노르보르넨, 5-프로페닐-2-노르보르넨, 5-이소프로필리덴-2-노르보르넨, 5-시클로헥실리덴-2-노르보르넨, 5-비닐-2-노르보르넨 등의 지환식 디엔 화합물 등을 들 수 있다. 이것들은 1종 단독 혹은 2종 이상을 조합해서 이용할 수 있다. 이들 중, 1,4-헥사디엔, 디시클로펜타디엔, 5-에틸리덴-2-노르보르넨 등이 바람직하다.

상기 단량체 단위(a3)를 함유하는 EAO 공중합체를 이용하는 경우, 상기 단량체 단위(a3)의 구성량은, EAO 공중합체를 구성하는 단량체 단위의 전량을 100몰%로 했을 경우, 바람직하게는 10몰%이하, 보다 바람직하게는 1 내지 8몰%이다. 상기 단량체 단위(a3)의 구성량이 너무 많으면, 얻어지는 조성물의 내구성이 저하하는 경우가 있다.

상기 EAO계 공중합체의 극한 점도(테카린 용매 중, 135℃에서 측정)는 3.5dl/g 이상이며, 바람직하게는 3.8dl/g 이상, 보다 바람직하게는 4.0 내지 7.0dl/g이다. 이 극한 점도가 3.5dl/g 미만이면, 얻어지는 열가소성 엘라스토머 조성물로부터 광물유계 연화제가 블리드 아웃하거나 고무 탄성이 저하하는 경우가 있다.

상기 EAO계 공중합체로서는, 분자 중의 수소 원자의 일부가 염소 원자, 브롬 원자 등의 할로겐 원자에 치환된 할로겐화 공중합체를 이용할 수 있다. 또한, 이들 공중합체의 존재하에, 염화 비닐, 아세트산 비닐, (메타)아크릴산, (메타)아크릴산의 유도체 [(메타)아크릴산 메틸, (메타)아크릴산 글리시딜, (메타)아크릴아미드 등], 말레산, 말레산의 유도체(무수 말레산, 말레이미드, 말레산 디메틸 등), 공역 디엔 화합물(부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌 등) 등의 불포화 모노머를 중합해서 얻어지는 그라프트 중합체를 이용할 수도 있다.

상기 EAO계 공중합체는 1종 단독으로 혹은 2종 이상을 조합해서 이용할 수 있다.

본 발명의 제1 양태의 열가소성 엘라스토머 조성물에 함유되는 EAO계 공중합체 [A]의 함유량은, 이 EAO계 공중합체 [A], 폴리올레핀계 수지 [B] 및 광물유계 연화제 [C]의 합계를 100질량%로 했을 경우, 5 내지 60질량%이며, 바람직하게는 10 내지 58질량%, 보다 바람직하게는 15 내지 55질량%이다. 상기 EAO계 공중합체 [A]의 함유량이 너무 많으면, 얻어지는 열가소성 엘라스토머 조성물의 유연성이 충분하지 않게 되는 경우가 있는 한편, 너무 적으면, 광물유계 연화제 [C]가 블리드 아웃하는 경우가 있다.

본 발명의 제2 양태의 열가소성 엘라스토머 조성물로 하기 위한 유전 고무 [X]를 구성하는 에틸렌· α -올레핀계 공중합체 [A1]는, 상기 설명한 것을 그대로 이용할 수 있다. 이 유전 고무 [X]를 구성하는 EAO계 공중합체 [A1] 및 광물유계 연화제 [C1]의 비율은, 이들 합계를 100질량%로 했을 경우, 각각 20 내지 80 질량% 및 20 내지 80질량%이며, 바람직하게는 25 내지 75질량% 및 25 내지 75질량%, 보다 바람직하게는 30 내지 70질량% 및 30 내지 70질량%이다.

본 발명의 제2 양태의 열가소성 엘라스토머 조성물에 함유되는 유전 고무 [X]의 함유량은, 이 유전 고무 [X], 폴리올레핀계 수지 [B] 및 광물유계 연화제 [C2]의 합계를 100질량%로 했을 경우, 5 내지 60질량%이며, 바람직하게는 10 내지 58질량%, 보다 바람직하게는 15 내지 55질량%이다. 상기 유전 고무 [X]의 함유량이 너무 많으면, 얻어지는 열가소성 엘라스토머 조성물의 유연성이 충분하지 않게 되는 경우가 있는 한편, 너무 적으면, 광물유계 연화제 [C1] 및(또는) [C2]가 블리드 아웃하는 경우가 있다.

상기 EAO계 공중합체([A] 또는 [A1])는, 예를 들면, 지글러·나터(Ziegler-Natta) 촉매, 가용성 바나듐 화합물 및 유기 알루미늄 화합물을 포함하는 용매로 이루어진 촉매의 존재하에서, 에틸렌, α -올레핀 및 비공역 디엔을, 필요에 따라 분자량 조절제로서 수소를 공급하면서 중합하는 방법 등의, 중·저압법에 따른 중합 방법에 의해 얻을 수 있다. 그 중합은 기상법(유동상 또는 교반상), 액상법(슬러리법 또는 용액법)에 따라 행할 수 있다.

상기 가용성 바나듐 화합물로서는, 예를 들면, VOCl_3 및 VCl_4 중 적어도 한쪽과 알코올의 반응 생성물을 이용하는 것이 바람직하다. 알코올로서는, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, sec-부탄올, t-부탄올, n-헥산올, n-옥탄올, 2-에틸헥산올, n-데칸올 및 n-도데칸올 등을 이용할 수 있는데, 이들 중, 탄소수 3 내지 8의 알코올이 바람직하게 이용된다.

상기 유기 알루미늄 화합물로서는, 예를 들면, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 디에틸알루미늄모노클로리드, 디이소부틸알루미늄모노클로리드, 에틸알루미늄세스크클로리드, 부틸알루미늄세스크클로리드, 에틸알루미늄디클로리드, 부틸알루미늄디클로리드, 트리메틸알루미늄과 물의 반응 생성물인 메틸알루미늄옥산 등을 들 수 있다. 이들 중, 특히 에틸알루미늄세스크클로리드, 부틸알루미늄세스크클로리드, 에틸알루미늄세스크클로리드와 트리이소부틸알루미늄의 혼합물, 트리이소부틸알루미늄과 부틸알루미늄세스크클로리드의 혼합물이 바람직하게 이용된다. 또한, 상기 용매로서는, 탄화수소가 바람직하게 이용되고, 이들 중, 특히 n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, 이소옥탄, 시클로헥산이 바람직하게 이용된다. 이것들은 1종 단독으로 혹은 2종 이상을 병용할 수 있다.

비유전 에틸렌· α -올레핀계 공중합체 [A] 및 유전 고무 [X]인 유전 에틸렌· α -올레핀계 공중합체의 형태로서는, 베일, 크럼(crumb), 펠릿, 분체(베일 분쇄품을 포함한다) 중 어느 형태여도 된다. 비유전 에틸렌· α -올레핀계 공중합체 [A]와 유전 에틸렌· α -올레핀계 공중합체 [X]를 병용해도 된다.

2. 폴리올레핀계 수지([B] 및 [B1])

상기 폴리올레핀계 수지로서는, 1종 이상의 α -올레핀의 단량체 단위의 합계가 50몰%를 초과해서 포함되는 것이면, 단독 중합체여도 되고, 공중합체여도 된다. 공중합체의 경우는, α -올레핀끼리의 공중합체여도 되고, α -올레핀과, 이 α -올레핀과 공중합 가능한 다른 단량체와의 공중합체여도 된다. 이 폴리올레핀계 수지는 결정성 수지 및(또는) 비결정성 수지를 이용할 수 있다.

상기 폴리올레핀계 수지로서 결정성 폴리올레핀계 수지(B-a)를 이용하는 경우, 이 결정성은 X선 회절에 의한 결정화도로 50% 이상이며, 바람직하게는 53% 이상, 보다 바람직하게는 55% 이상이다. 이 결정화도는, 밀도와 밀접하게 관계되어 있고, 예를 들면, 폴리프로필렌의 경우, α 형 결정(단사정형)의 밀도는 0.936g/cm³, 스메티카형 미결정(의육방정형)의 밀도는 0.886g/cm³, 비정질(어택틱) 성분의 밀도는 0.850g/cm³이다. 폴리-1-부텐의 경우, 아이소택틱 결정 성분의 밀도는 0.91g/cm³, 비정질(어택틱) 성분의 밀도는 0.87g/cm³이다.

따라서, 상기 결정성 폴리올레핀계 수지(B-a)의 밀도는, 바람직하게는 0.89g/cm³ 이상, 보다 바람직하게는 0.90 내지 0.94g/cm³이며, 이 범위로 함으로써 결정화도를 50% 이상으로 할 수 있다. 상기 결정성 폴리올레핀계 수지(B-a)의 결정화도가 50% 미만이고 밀도가 0.89g/cm³ 미만이면, 얻어지는 열가소성 엘라스토머 조성물의 내열성, 강도 등이 저하하는 경향이 있다.

상기 결정성 폴리올레핀계 수지(B-a)를 형성하게 되는 바람직한 α -올레핀은 탄소수가 2 이상의 것이며, 보다 바람직하게는 탄소수가 2 내지 12의 것이다. 이들 중, 프로필렌 및 1-부텐이 바람직하다.

상기 결정성 폴리올레핀계 수지(B-a)를 구성하는 α -올레핀의 단량체 단위(b1)의 함유량은, 이 결정성 폴리올레핀계 수지(B-a)를 구성하는 단량체 단위의 전량을 100몰%로 했을 경우, 바람직하게는 80몰% 이상, 보다 바람직하게는 90 내지 100몰%이다.

상기 결정성 폴리올레핀계 수지(B-a)가 공중합체인 경우, 이 공중합체는 블록 공중합체 및 랜덤 공중합체 중 어느 것이어도 된다. 단, 상기의 결정화도의 블록 공중합체로 하기 위해서는, α -올레핀의 단량체 단위(b1)를 제외한 구성 단위의 합계량은, 블록 공중합체를 구성하는 단량체 단위의 전량을 100몰%로 했을 경우, 바람직하게는 40몰% 이하이며, 보다 바람직하게는 20몰% 이하이다. 상기 블록 공중합체는 지글러·나타 촉매를 이용하는 리빙 중합에 의해 얻을 수 있다.

상기의 결정화도의 랜덤 공중합체로 하기 위해서는, α -올레핀의 단량체 단위(b1)를 제외한 구성 단위의 합계량은, 랜덤 공중합체를 구성하는 단량체 단위의 전량을 100몰%로 했을 경우, 바람직하게는 15몰% 이하이며, 보다 바람직하게는 10 몰% 이하이다.

상기 랜덤 공중합체는, 예를 들면, 지글러·나타 촉매, 가용성 바나듐 화합물, 유기 알루미늄 화합물 및 용매를 포함하는 촉매 성분의 존재하에서, α -올레핀 등을 중합함으로써 얻을 수 있다. 중합 방법으로는, 중·저압법 등을 들 수 있고, 기상법(유동상 또는 교반상), 액상법(슬러리법 또는 용액법) 등으로 행할 수 있다. 중합시에는, 필요에 따라, 수소 가스등의 분자량 조절제를 이용해도 된다.

상기 가용성 바나듐 화합물로서는, VOCl₃, 및(또는) VCl₄와 알코올의 반응 생성물을 이용하는 것이 바람직하다. 알코올로서는, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, sec-부탄올, t-부탄올, n-헥산올, n-옥탄올, 2-에틸헥산올, n-데칸올, n-도데칸올 등을 들 수 있다. 이들 중, 탄소수 3 내지 8의 알코올이 바람직하다.

상기 유기 알루미늄 화합물로서는, 트리틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 디에틸알루미늄모노클로리드, 디이소부틸알루미늄모노클로리드, 에틸알루미늄세스크클로리드, 부틸알루미늄세스크클로리드, 에틸알루미늄디클로리드, 부틸알루미늄디클로리드, 트리메틸알루미늄과 물의 반응 생성물인 메틸알루미늄산 등을 들 수 있다. 이들 중, 에틸알루미늄세스크클로리드, 부틸알루미늄세스크클로리드, 에틸알루미늄세스크클로리드와 트리이소부틸알루미늄의 혼합물, 트리이소부틸알루미늄과 부틸알루미늄세스크클로리드의 혼합물이 바람직하다.

상기 용매로서는, 탄화수소가 바람직하고, 특히, n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, 이소옥탄, 시클로헥산이 바람직하다. 이것들은 1종 단독 혹은 2종 이상을 조합해서 이용할 수 있다.

상기 결정성 폴리올레핀계 수지(B-a)의 용점, 즉, 시차주사 열량 측정법에 따른 최대 피크 온도는, 바람직하게는 100℃ 이상, 보다 바람직하게는 120℃ 이상이다. 이 용점이 100℃ 미만에서는, 충분한 내열성 및 강도가 발휘되지 않는 경향이 있다.

상기 결정성 폴리올레핀계 수지(B-a)의 용유 흐름 속도(온도 230℃, 하중 2.16kg)(이하, 단순히 「MFR」 이라고 한다)는, 바람직하게는 0.1 내지 1,000g/10분, 보다 바람직하게는 0.5 내지 500g/10분, 더욱 바람직하게는 1 내지 100g/10분이다. 이 MFR이 0.1g/10분 미만에서는, 원료 조성물의 혼련 가공성, 압출 가공성 등이 불충분해지는 경향이 있다. 한편, 1,000g/10분을 넘으면, 얻어지는 열가소성 엘라스토머 조성물의 강도가 저하하는 경향이 있다.

따라서, 상기 결정성 폴리올레핀계 수지(B-a)로서는, 결정화도가 50% 이상, 밀도가 0.89g/cm³ 이상, 에틸렌 단량체 단위의 함유량이 20몰% 이하, 용점이 100℃ 이상, MFR이 0.1 내지 100g/10분인 것이 바람직하고, 특히, 용점이 140 내지 170℃ 인 폴리프로필렌 및(또는) 프로필렌과 에틸렌의 공중합체를 이용하는 것이 특히 바람직하다.

상기 결정성 폴리올레핀계 수지(B-a)는 1종 단독으로 혹은 2종 이상을 조합해서 이용할 수 있다.

상기 폴리올레핀계 수지로서 비결정성 폴리올레핀계 수지(B-b)(이하, 「비정질 폴리올레핀계 수지(B-b)」 라고도 한다.)를 이용하는 경우, 이 결정성은, X선 회절에 의한 결정화도로 50% 미만이며, 바람직하게는 30% 이하, 보다 바람직하게는 20% 이하이다. 밀도로부터 보았을 경우, 상기 비정질 폴리올레핀계 수지(B2)의 밀도는, 바람직하게는 0.85 내지 0.89g/cm³, 보다 바람직하게는 0.85 내지 0.88 g/cm³이다.

상기 비정질 폴리올레핀계 수지(B-b)를 형성하게 되는 바람직한 α -올레핀은, 탄소수가 3 이상인 것이며, 보다 바람직하게는 3 내지 12의 것이다.

상기 비정질 폴리올레핀계 수지(B-b)를 구성하는 α -올레핀의 단량체 단위(b2)의 함유량은, 이 비정질 폴리올레핀계 수지(B-b)를 구성하는 단량체 단위의 전량을 100몰%로 했을 경우, 바람직하게는 60몰% 이상이다.

상기 비정질 폴리올레핀계 수지(B-b)로서는, 어택틱 폴리프로필렌, 어택틱 폴리-1-부텐 등의 단독 중합체, 50몰%를 초과하는 프로필렌과 다른 α -올레핀(에틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센 등)의 공중합체, 50몰%를 초과하는 1-부텐과 다른 α -올레핀(에틸렌, 프로필렌, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센 등)의 공중합체 등을 들 수 있다.

어택틱 폴리프로필렌 및 어택틱 폴리-1-부텐은 지르코노센 화합물-메틸알루미늄옥산 촉매를 이용하는 중합에 의해 얻을 수 있다.

상기 어택틱 폴리프로필렌은, 상기 결정성 폴리올레핀계 중합체(B-a)로서 예시한 폴리프로필렌의 부생성물로서 얻을 수 있다.

상기 비정질 폴리올레핀계 수지(B-b)가 공중합체인 경우, 이 공중합체는 블록 공중합체 및 랜덤 공중합체 중 어느 것이어도 된다. 단, 블록 공중합체의 경우, 50몰%를 초과해서 구성되는 α -올레핀의 단량체 단위(b2)가 어택틱 구조로 결합되어 있을 필요가 있다. 이 블록 공중합체는 지글러-나타 촉매를 이용하는 리빙 중합에 의해 얻을 수 있다. 랜덤 공중합체는, 상기 결정성 폴리올레핀계 중합체(B-a)와 마찬가지로의 방법에 의해 얻을 수 있다.

상기 비정질 폴리올레핀계 수지(B-b)가 탄소수가 3 이상인 α -올레핀과 에틸렌의 공중합체인 경우, 이 비정질 폴리올레핀계 수지(B-b)를 구성하는 단량체 단위의 전량을 100몰%로 했을 경우, 상기 α -올레핀의 단량체 단위(b2)의 함유량은, 바람직하게는 60 내지 100몰%이다.

상기 비정질 폴리올레핀계 수지(B-b)로서는, 어택틱 폴리프로필렌, 50몰%를 초과하는 프로필렌 단량체 단위와 에틸렌 단량체 단위를 포함하는 공중합체, 프로필렌과 1-부텐의 공중합체가 특히 바람직하다.

상기 비정질 폴리올레핀계 수지(B-b)의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산 수 평균 분자량(Mn)은, 바람직하게는 1,000 내지 20,000, 보다 바람직하게는 1,500 내지 15,000이다.

상기 비정질 폴리올레핀계 수지(B-b)는 1종 단독으로 혹은 2종 이상을 조합해서 이용할 수 있다.

상기 폴리올레핀계 수지는, 상기 결정성 폴리올레핀계 수지(B-a) 및 비정질 폴리올레핀계 수지(B-b)를 각각 단독으로 이용해도 되고, 목적, 용도 등에 따라 조합해서 이용해도 된다.

본 발명의 제1 양태의 열가소성 엘라스토머 조성물에 함유되는 폴리올레핀계 수지 [B]의 함유량은, EAO계 공중합체 [A], 폴리올레핀계 수지 [B] 및 광물유계 연화제 [C]의 합계를 100질량%로 했을 경우, 1 내지 20질량%이며, 바람직하게는 3 내지 18질량%, 보다 바람직하게는 5 내지 15질량%이다. 상기 폴리올레핀계 수지 [B]의 함유량이 너무 많으면, 얻어지는 열가소성 엘라스토머 조성물의 유연성이 충분하지 않게 되는 경향이 있는 한편, 너무 적으면, 혼련 가공성이 저하하는 경향이 있다.

본 발명의 제2 양태의 열가소성 엘라스토머 조성물에 함유되는 폴리올레핀계 수지 [B1]의 함유량은, 유전 고무 [X], 폴리올레핀계 수지 [B1] 및 광물유계 연화제 [C2]의 합계를 100질량%로 했을 경우, 1 내지 20질량%이며, 바람직하게는 3 내지 18질량%, 보다 바람직하게는 5 내지 15질량%이다. 상기 폴리올레핀계 수지 [B1]의 함유량이 너무 많으면, 얻어지는 열가소성 엘라스토머 조성물의 유연성이 충분하지 않게 되는 경향이 있는 한편, 너무 적으면, 혼련 가공성이 저하하는 경향이 있다.

3. 광물유계 연화제 ([C], [C1] 및 [C2])

이 광물유계 연화제는, 종래부터 고무 제품 등에 이용되고 있는 것이면 특별히 한정되지 않고, 파라핀계, 나프텐계, 방향족계의 광물유를 들 수 있다.

광물유계 탄화수소로 이루어지는 고무용 연화제는, 일반적으로, 방향족환, 나프텐환 및 파라핀쇄의 삼자의 혼합물이다. 파라핀쇄의 탄소수가 전체 탄소수 중의 50% 이상을 차지하는 것이 파라핀계 광물유, 나프텐환의 탄소수가 전체 탄소수 중의 30 내지 45%인 것이 나프텐계 광물유, 방향족환의 탄소수가 전체 탄소수 중의 30% 이상인 것이 방향족계 광물유로 각각 분류되어 있다.

상기 파라핀계, 나프텐계, 방향족계의 광물유는 이것들을 조합해서 이용할 수 있고, 나아가서는, 각각을 1종 단독으로 혹은 2종 이상을 조합해서 이용할 수 있다. 이들 중, [C], [C1] 및 [C2] 중 어느 것에 있어서도, 파라핀계 광물유가 바람직하고, 특히 수소첨가 파라핀계 광물유가 바람직하다. 파라핀계 광물유로서는, 예를 들면, 이데미즈 홍산사제 「다이아나 프로세스 오일 PW90」, 「다이아나 프로세스 오일 PW380」 등을 들 수 있다.

상기 광물유계 연화제의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)은, 바람직하게는 300 내지 2,000, 보다 바람직하게는 500 내지 1,500이다. 40℃에 있어서의 동점도(kinetic viscosity)는, 바람직하게는 20 내지 800cSt, 보다 바람직하게는 50 내지 600cSt이다. 유동점은, 바람직하게는 -40 내지 0℃, 보다 바람직하게는 -30 내지 0℃이다.

상기 광물유계 연화제는 폴리부텐계, 폴리부타디엔계 등의 저 분자량 탄화수소 등과 병용할 수 있다.

본 발명의 제1 양태의 열가소성 엘라스토머 조성물에 함유되는 광물유계 연화제 [C]의 함유량은, EAO계 공중합체 [A], 폴리올레핀계 수지 [B] 및 광물유계 연화제 [C]의 합계를 100질량%로 했을 경우, 30 내지 94질량%이며, 바람직하게는 32 내지 87질량%, 보다 바람직하게는 35 내지 80질량%이다. 상기 광물유계 연화제 [C]의 함유량이 너무 많으면, 얻어지는 열가소성 엘라스토머 조성물의 강도가 충분하지 않게 되는 경향이 있고, 또한 광물유계 연화제 [C]가 블리드 아웃하는 경우가 있다. 한편, 너무 적으면, 얻어지는 열가소성 엘라스토머 조성물의 유연성이 충분하지 않게 되는 경향이 있다.

본 발명의 제2 양태의 열가소성 엘라스토머 조성에 함유되는 광물유계 연화제 [C2]는, 유전 고무 [X]를 구성하는 광물유계 연화제 [C1]과 동일한 것이어도 되고, 상이한 종류의 것이어도 된다. 이 광물유계 연화제 [C2]의 함유량은, 유전 고무 [X], 폴리올레핀계 수지 [B] 및 광물유계 연화제 [C2]의 합계를 100질량%로 했을 경우, 30 내지 94질량%이며, 바람직하게는 32 내지 87질량%, 보다 바람직하게는 35 내지 80질량%이다. 상기 광물유계 연화제 [C2]의 함유량이 너무 많으면, 얻어지는 열가소성 엘라스토머 조성물의 강도가 충분하지 않게 되는 경향이 있고, 또한 광물유계 연화제 [C2]가 블리드 아웃하는 경우가 있다. 한편, 너무 적으면, 얻어지는 열가소성 엘라스토머 조성물의 유연성이 충분하지 않게 되는 경향이 있다.

본 발명의 제2 양태의 열가소성 엘라스토머 조성물에 함유되는 광물유계 연화제의 전량은, 제1 양태의 열가소성 엘라스토머 조성물에 함유되는 광물유계 연화제의 전량에 비해 적다. 제2 양태에서는, 유전 고무 [X] 중에 이미 광물유계 연화제 [C1] 가 함유되어 있기 때문이다.

4. 수첨 디엔계 중합체([D] 및 [D1])

상기 수첨 디엔계 중합체로서는, 공역 디엔 화합물의 단량체 단위를 포함하는 디엔계 중합체의 수첨물이면 특별히 한정되지 않고, (I) 공역 디엔 화합물의 단량체 단위만을 포함하는 (공)중합체의 수첨물, (II) 공역 디엔 화합물의 단량체 단위 및 이 공역 디엔 화합물과 중합 가능한 화합물(예를 들면, 비닐 방향족 화합물 등)의 단량체 단위를 포함하는 중합체 등의 수첨물 등을 들 수 있다.

상기 수첨 디엔계 중합체는, 상기 (I), 상기 (II) 등에 대해서, 각각 1종 단독이어도 되고, 2종 이상의 조합이어도 된다. 또한, 상기 (I) 및 상기 (II)의 조합이어도 된다. 이 수첨 디엔계 중합체는, 본 열가소성 엘라스토머 조성물에서 가교되어 있어도 되고, 가교되어 있지 않아도 된다.

상기 (I)로서는, 수첨 부타디엔 블록 공중합체 등을 들 수 있다.

상기 (II)로서는, (i) 비닐 방향족 화합물의 중합체 블록과 공역 디엔 화합물의 중합체 블록을 포함하는 블록 공중합체(예를 들면, 수첨 스티렌·부타디엔 블록 공중합체, 수첨 스티렌·이소프렌 블록 공중합체, 수첨 스티렌·부타디엔·이소프렌 블록 공중합체 등), (ii) 비닐 방향족 화합물의 중합체 블록과 공역 디엔 화합물 및 비닐 방향족 화합물의 랜덤 공중합체 블록을 포함하는 블록 공중합체, (iii) 공역 디엔 화합물의 중합체 블록과 공역 디엔 화합물 및 비닐 방향족 화합물의 공중합체 블록을 포함하는 블록 공중합체, (iv) 공역 디엔 화합물의 중합체 블록과, 비닐 방향족 화합물의 단량체 단위가 점증하는, 비닐 방향족 화합물 및 공역 디엔 화합물의 테이퍼상 블록을 포함하는 블록 공중합체, (v) 공역 디엔 화합물 및 비닐 방향족 화합물의 랜덤 공중합체 블록과, 비닐 방향족 화합물의 단량체 단위가 점증하는, 비닐 방향족 화합물 및 공역 디엔 화합물의 테이퍼상 블록을 포함하는 블록 공중합체 등을 들 수 있다.

공역 디엔 화합물로서는, 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 2-메틸-1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔, 4,5-디에틸-1,3-옥타디엔, 3-부틸-1,3-옥타디엔, 클로로프렌 등을 들 수 있다. 이것들은 1종 단독으로 혹은 2종 이상을 조합해서 이용할 수 있다. 이들 중, 1,3-부타디엔, 이소프렌, 1,3-펜타디엔이 바람직하다.

비닐 방향족 화합물로서는, 스티렌, tert-부틸스티렌, α-메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-에틸스티렌, 디비닐벤젠, 1,1-디페닐스티렌, 비닐나프탈렌, 비닐안트라센, N,N-디에틸-p-아미노에틸스티렌, 비닐피리딘 등을 들 수 있다. 이것들은 1종 단독으로 혹은 2종 이상을 조합해서 이용할 수 있다. 이들 중, 스티렌이 바람직하다.

상기 수첨 디엔계 중합체는, 분자 중의 수소 원자의 일부가 염소 원자, 브롬 원자 등의 할로겐 원자에 치환된 할로겐화 수첨 디엔계 중합체를 이용할 수 있다.

또한, 이들 중합체의 존재하에, 염화 비닐, 아세트산 비닐, (메타)아크릴산, (메타)아크릴산의 유도체 [(메타)아크릴산메틸, (메타)아크릴산글리시딜, (메타)아크릴아미드 등], 말레산, 말레산의 유도체(무수 말레산, 말레이미드, 말레산디메틸 등), 공역 디엔 화합물(부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌 등) 등의 불포화 모노머를 중합해서 얻어지는 그래프트 중합체를 이용할 수도 있다.

상기 수첨 디엔계 중합체의 수소첨가율은, 바람직하게는 70% 이상이며, 보다 바람직하게는 90% 이상, 더욱 바람직하게는 95% 이상이다. 또한, 이 「수소첨가율」이란, 수첨 전의 디엔계 중합체를 구성하는 공역 디엔 단위의 측쇄 혹은 주쇄 중의 올레핀성 불포화 결합의 수에 대해서, 수소첨가된 측쇄 혹은 주쇄 중의 올레핀성 불포화 결합의 수의 비율을 나타내는 값이다.

상기 수첨 디엔계 중합체는 미가교 중합체를 이용해도 되고, 가교된 중합체를 이용해도 된다. 또한, 이것들을 조합해서 이용해도 된다. 가교된 수첨 디엔계 중합체는 후술하는 방법 등 종래부터 공지된 방법에 의해 얻을 수 있다.

상기 수첨 디엔계 중합체는, 5질량% 톨루엔 용액으로 했을 경우 30℃에 있어서의 용액 점도가, 바람직하게는 5mPa·s 이상이며, 보다 바람직하게는 10mPa·s 이상이다. 이 톨루엔 용액 점도는 분자량의 대용 지표이며, 5mPa·s 미만에서는, 얻어지는 열가소성 엘라스토머 조성물의 기계적 강도가 저하하는 경향이 있다.

상기 수첨 디엔계 중합체로서는, 수첨 스티렌·부타디엔 블록 공중합체, 수첨 스티렌·부타디엔·이소프렌 블록 공중합체가 바람직하다.

상기 수첨 디엔계 중합체는 공지의 방법에 따라 용이하게 제조할 수 있고, 예를 들면, 특허 공개 평2-36244호 공보에 개시된 방법, 즉, 공역 디엔 화합물 및 비닐 방향족 화합물을 리빙 음이온 중합하는 방법 등으로 수첨 전 중합체를 제조하고, 그 후, 이 수첨 전 중합체를 촉매의 존재하에서 수소첨가 하는 방법 등에 의하면 된다.

리빙 음이온 중합에 있어서, 통상, 유기 리튬 화합물, 유기 나트륨 화합물 등의 개시제가 이용된다. 이 유기 리튬 화합물로서는, n-부틸리튬, sec-부틸리튬, t-부틸리튬 등의 알킬리튬을 들 수 있고, 바람직하게 이용된다. 중합시에 이용하는 용매로서는, 헥산, 헵탄, 메틸시클로펜탄, 시클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 2-메틸부텐-1, 2-메틸부텐-2 등의 탄화수소계 용매가 이용된다. 리빙 음이온 중합의 방식은 배치식이어도 연속식이어도 되고, 중합 온도는 통상 0 내지 120℃의 범위이다.

리빙 음이온 중합에 있어서는, 에테르, 3급 아민, 알칼리 금속(나트륨, 칼륨 등)의 알콕시드, 페녹시드, 술폰산 염 등을 병용하고, 그 종류, 사용량 등을 적절히 선택함으로써, 얻어지는 수첨 블록 공중합체에 있어서의 측쇄에 올레핀성 불포화 결합을 가지는 공역 디엔 단위의 수의 전체 공역 디엔 단위의 수에 대한 비율을 용이하게 제어할 수 있다.

리빙 음이온 중합의 종료 직전에, 다관능의 커플링제 혹은 가교제를 첨가해서 커플링 반응 혹은 가교 시킴으로써, 중합체의 분자량을 크게 할 수도 있다.

커플링제로서는, 디비닐벤젠, 1,2,4-트리비닐벤젠, 에폭시화 1,2-폴리부타디엔, 에폭시화 대두유, 에폭시화 아미노유, 벤젠-1,2,4-트리아소시아네이트, 옥살산디에틸, 말론산디에틸, 아디프산디에틸, 아디프산디옥틸, 프탈산디메틸, 프탈산디에틸, 테레프탈산디에틸, 탄산디에틸, 1,1,2,2-테트라클로로에탄, 1,4-비스(트리클로로메틸)벤젠, 트리클로로실란, 메틸트리클로로실란, 부틸트리클로로실란, 테트라클로로실란, (디클로로메틸)트리클로로실란, 헥사클로로디실란, 테트라에톡시실란, 테트라클로로주석, 1,3-디클로로-2-프로판올 등을 들 수 있다. 이들 중, 디비닐벤젠, 에폭시화 1,2-폴리부타디엔, 트리클로로실란, 메틸트리클로로실란, 테트라클로로실란이 바람직하다.

가교제로서는 디비닐벤젠, 아디프산디에스테르, 에폭시화 액상 부타디엔, 에폭시화 대두유, 에폭시화 아미노유, 트릴렌다이소시아네이트, 디페닐메탄다이소시아네이트, 1,2,4-벤젠트리아소시아네이트 등을 들 수 있다.

상기와 같이 해서 얻어진 수첨 전 중합체를, 예를 들면, 탄화수소계 용매 중에서 수첨 촉매의 존재하에 수소압 1 내지 100 kg/cm², -10 내지 150℃ 범위의 온도로 반응시켜, 원하는 수첨 디엔계 중합체로 할 수 있다.

수첨 촉매로서는, Ti, V, Co, Ni, Zr, Ru, Rh, Pd, Hf, Re, Pt 등의 주기표 Ib, IVb, Vb, VIb, VIIb 및 VIII족 원소로부터 선택되는 금속 원소를 포함하는 화합물이 이용된다. 이 화합물로서는, Ti, Zr, Hf, Co, Ni, Pd, Pt, Ru, Rh, Re 등의 원소를 포함하는 메탈로센계 화합물, Pd, Ni, Pt, Rh, Ru 등의 금속을 카본, 실리카, 알루미늄, 규조토 등의 담체에 담지시킨 담지형 불균일계 촉매, Ni, Co 등의 원소의 유기염 또는 아세틸아세톤염과 유기 알루미늄 등의 환원제를 조합한 균일계 지글러형 촉매, Ru, Rh 등의 유기 금속 화합물 또는 착체, 수소를 흡장시킨 플러 렌, 카본 나노 튜브 등을 들 수 있다. 이들 수첨 촉매는 1종 단독 혹은 2종 이상을 조합해서 이용할 수 있다. 이들 중, 불활성 유기용매 중에서 균일계로 수첨 반응이 가능한, Ti, Zr, Hf, Co 및 Ni로부터 선택되는 원소를 포함하는 메탈로센 화합물이나, Ti, Zr 및 Hf로부터 선택되는 원소를 포함하는 메탈로센 화합물이 바람직하다. 또한, 티타노센 화합물과 알킬리튬을 반응시켜 얻어지는, 염가이고 공업적으로 유용한 수첨 촉매도 바람직하다.

수첨 후에는, 필요에 따라 촉매의 잔사를 제거함으로써, 혹은 페놀계 또는 아민계의 노화 방지제를 첨가함으로써, 반응 용액으로부터 생성한 수첨 디엔계 중합체를 단리한다. 수첨 디엔계 중합체의 단리는, 예를 들면, 반응 용액에 아세톤, 알코올 등을 가해 침전시키는 방법, 반응 용액을 교반 하의 열탕 안에 투입한 후 용매를 증류 제거하는 방법 등에 의해 행할 수 있다.

상기 수첨 디엔계 중합체로서는, 이하의 시판품을 이용할 수 있다. 예를 들면, 쿠라레이사제의 「세프톤」(수첨 스티렌·부타디엔·이소프렌 블록 공중합체로서 바람직한 그레이트는 4044, 4055, 4077 등이며, 수첨 스티렌·부타디엔 블록 공중합체로서는 8007, 8004, 8006 등이다.), 「하이블러」 등, 아사히가세이사제의 「터프 텍」(바람직한 그레이트는 H1052, H1031, H1041, H1051, H1062, H1943, H1913, H1043, H1075, JT-90P 등이다.) 등, JSR사제의 「다이론」(수첨

스티렌·부타디엔 블록 공중합체로서, 바람직한 그레이드는 8600, 8900 등이다.) 등, 크레이톤 폴리머즈사제의 「크레이톤」(수첨 스티렌·부타디엔 블록 공중합체로서, 바람직한 그레이드는 G1650, G1651, G1652, G1657 등이다.) 등을 이용할 수 있다.

본 발명의 제1 양태의 열가소성 엘라스토머 조성물에 함유되는 수첨 디엔계 중합체 [D]의 함유량은, EAO계 공중합체 [A], 폴리올레핀계 수지 [B] 및 광물유계 연화제 [C]의 합계를 100질량부로 했을 경우, 0.1 내지 50질량부이며, 바람직하게는 0.5 내지 45질량부, 더욱 바람직하게는 1 내지 40질량부이다. 상기 수첨 디엔계 중합체 [D]의 함유량이 너무 많으면, 얻어지는 열가소성 엘라스토머 조성물의 유동성이 악화되는 경우가 있다. 한편, 너무 적으면, 광물유계 연화제 [C]가 블리드 아웃하는 경우가 있다.

이 경우의 에틸렌· α -올레핀계 공중합체 [A], 폴리올레핀계 수지 [B] 및 광물유계 연화제 [C]의 함유량의 조합은, 이들 합계를 100질량%로 했을 경우, 각각 5 내지 60질량%, 1 내지 20질량% 및 30 내지 94질량%이며, 바람직하게는 10 내지 58질량%, 3 내지 18질량% 및 32 내지 87질량%, 더욱 바람직하게는 15 내지 55질량%, 5 내지 15질량% 및 35 내지 80질량%이다.

본 발명의 제2 양태의 열가소성 엘라스토머 조성물에 함유되는 수첨 디엔계 중합체 [D1]의 함유량은, 유전 고무 [X], 폴리올레핀계 수지 [B1] 및 광물유계 연화제 [C2]의 합계를 100질량부로 했을 경우, 0.1 내지 50질량부이며, 바람직하게는 0.5 내지 45질량부, 더욱 바람직하게는 1 내지 40질량부이다. 상기 수첨 디엔계 중합체 [D1]의 함유량이 너무 많으면, 얻어지는 열가소성 엘라스토머 조성물의 유동성이 악화되는 경우가 있다. 한편, 너무 적으면, 광물유계 연화제 [C2]가 블리드 아웃하는 경우가 있다.

본 발명의 제1 및 제2 양태의 열가소성 엘라스토머 조성물에는, 에틸렌· α -올레핀계 공중합체, 폴리올레핀계 수지 및 수첨 디엔계 중합체 이외에, 다른 중합체 성분이 함유되어 있어도 된다. 다른 중합체 성분으로는, 얻어지는 열가소성 엘라스토머 조성물의 기계적 강도, 유연성 등을 저해하지 않는 것이면 특별히 한정되지 않는다.

그러한 중합체 성분으로는, 아이오노머 수지, 아미노아크릴아미드 중합체, 폴리에틸렌 무수 말레산 그라프트 중합체, 폴리이소부틸렌, 에틸렌·염화 비닐 공중합체, 에틸렌·비닐알코올 공중합체, 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체, 폴리에틸렌옥사이드, 에틸렌·아크릴산 공중합체, 폴리프로필렌 무수 말레산 그라프트 중합체, 폴리이소부틸렌 및 그 무수 말레산 그라프트 중합체, 염소화 폴리프로필렌, 4-메틸펜텐-1 수지, 폴리스티렌, ABS 수지, ACS 수지, AS 수지, AES 수지, ASA 수지, MBS 수지, 아크릴 수지, 메타크릴 수지, 염화 비닐 수지, 염화 비닐리덴 수지, 폴리아미드 수지, 폴리카르보네이트, 비닐알코올 수지, 비닐아세탈 수지, 불소 수지, 폴리에테르 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 니트릴 고무 및 그 수소첨가물, 아크릴 고무, 실리콘 고무, 불소 고무, 부틸 고무, 천연 고무, 염소화 폴리에틸렌계 열가소성 엘라스토머, 신디오택틱 1,2-폴리부타디엔, 단순 블렌드형 올레핀계 열가소성 엘라스토머, 임플란트형 올레핀계 열가소성 엘라스토머, 폴리염화비닐계 열가소성 엘라스토머, 폴리우레탄계 열가소성 엘라스토머, 폴리에스테르계 열가소성 엘라스토머, 폴리아미드계 열가소성 엘라스토머, 불소계 열가소성 엘라스토머를 들 수 있다. 이들 중합체 성분은 1종 단독으로 혹은 2종 이상을 조합해서 이용할 수 있다.

5. 첨가제

본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물에는, 상기 성분 이외에, 산화 방지제, 대전 방지제, 블로킹제, 밀봉성 개량제, 윤활제, 노화 방지제, 열 안정제, 내후제, 금속 불활성제, 자외선 흡수제, 광 안정제, 동해방지제 등의 안정제, 방균·방 곰팡이제, 분산제, 가소제, 결정핵제, 난연제, 점착 부여제, 발포조제, 염료, 안료(산화 티탄 등), 카본 블랙 등의 착색제, 페라이트 등의 금속 분말, 유리 섬유, 금속 섬유 등의 무기 섬유, 탄소섬유, 아라미드 섬유 등의 유기 섬유, 복합섬유, 티탄산칼륨 위스커 등의 무기 위스커, 유리 비즈, 유리 벌룬, 유리 플레이크, 아스베스토, 마이카, 탄산 칼슘, 탈크, 습식 실리카, 건식 실리카, 알루미늄, 알루미늄실리카, 규산칼슘, 하이드로탈사이트, 카올린, 규조토, 그래파이트, 경석, 예보가루, 코튼 폴록, 코르크가루, 황산바륨, 불소 수지, 폴리머 비즈 등의 충전제 또는 이들의 혼합물, 폴리올레핀 왁스, 셀룰로오스 파우더, 고무가루, 목분 등의 충전제, 저 분자량 폴리머 등의 각종 첨가제가 함유되어 있어도 된다.

6. 열가소성 엘라스토머 조성물

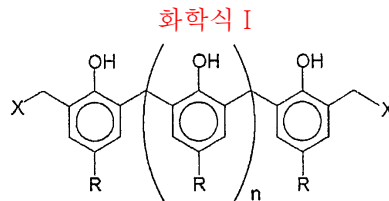
본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물은, 적어도 에틸렌· α -올레핀계 공중합체 및 폴리올레핀계 수지가 가교제의 존재하에서 동적으로 열 처리되는 것이다. 즉, 가교된 에틸렌· α -올레핀계 공중합체 및 가교된 폴리올레핀계 수지를 포함한다. 제조시에 이용되는 수첨 디엔계 중합체가 미가교물이었던 경우에는, 동적 열 처리에 의해 가교되어 있어도 된다. 또한, 「동적으로 열 처리한다」란, 전단력을 가하는 것 및 가열하는 것 양쪽 모두를 행하는 것을 말한다.

상기 가교제로서는 특별히 한정되지 않지만, 폴리올레핀계 수지의 용점 이상의 온도에서 동적 열 처리에 의해 EAO계 공중합체 및 폴리올레핀계 수지의 각각을 가교, 혹은 EAO계 공중합체 및 폴리올레핀계 수지의 양쪽 모두를 가교할 수 있는 화합물이 바람직하다.

상기 가교제로서는, 유기 과산화물, 페놀계 가교제, 유허, 유허 화합물, p-퀴논, p-퀴논디옥심의 유도체, 비스말레이미드 화합물, 에폭시 화합물, 실란 화합물, 아미노 수지, 폴리올 가교제, 폴리아민, 트리아진 화합물, 금속 비누 등을 들 수 있다. 이것들은 1종 단독으로 혹은 2종 이상을 조합해서 이용할 수 있다. 이들 중, 유기 과산화물 및 페놀 수지 가교제가 바람직하다.

유기 과산화물로서는, 1,3-비스(t-부틸퍼옥시이소프로필)벤젠, 2,5-디메틸-2,5-비스(t-부틸퍼옥시)헥신-3,2,5-디메틸-2,5-비스(트부틸퍼옥시)헥센-3,2,5-디메틸-2,5-비스(t-부틸퍼옥시)헥산, 2,2'-비스(t-부틸퍼옥시)-p-이소프로필벤젠, 디쿠밀퍼옥시드, 디-t-부틸퍼옥시드, t-부틸퍼옥시드, p-멘탄퍼옥시드, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 디라우로일퍼옥시드, 디아세틸퍼옥시드, t-부틸퍼옥시벤조에이트, 2,4-디클로로벤조일퍼옥시드, p-클로로벤조일퍼옥시드, 벤조일퍼옥시드, 디(t-부틸퍼옥시)퍼벤조에이트, n-부틸-4,4-비스(t-부틸퍼옥시)발레레이트, t-부틸퍼옥시이소프로필카르보네이트 등을 들 수 있다. 이것들은 1종 단독으로 혹은 2종 이상을 조합해서 이용할 수 있다. 이들 중, 1,3-비스(t-부틸퍼옥시이소프로필)벤젠, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥신-3,2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산 및 α,α-비스(t-부틸퍼옥시)디이소프로필벤젠, 디쿠밀퍼옥사이드, 디-t-부틸퍼옥사이드가 바람직하다.

페놀계 가교제로서는, 예를 들면, 하기 화학식 I로 나타내어지는 p-치환 페놀계 화합물, o-치환 페놀·알데히드 축합물, m-치환 페놀·알데히드 축합물, 브롬화 알킬페놀·알데히드 축합물 등을 들 수 있다. 이것들은 1종 단독으로 혹은 2종 이상을 조합해서 이용할 수 있다. 이들 중, p-치환 페놀계 화합물이 바람직하다.



상기 화학식 I에 있어서, X는 히드록실기, 할로겐화 알킬기 또는 할로겐 원자이며, R은 탄소수 1 내지 15의 포화 탄화 수소기, n는 0 내지 10의 정수이다.

p-치환 페놀계 화합물은, 알칼리 촉매의 존재 하에서 p-치환 페놀과 알데히드(바람직하게는 포름알데히드)의 축합반응에 의해 얻을 수 있다.

상기 가교제의 사용량은, 본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물의 제조에 이용하는 중합체 성분의 합계량 100질량부에 대해서, 바람직하게는 0.01 내지 20질량부, 보다 바람직하게는 0.1 내지 15질량부, 더욱 바람직하게는 1 내지 10질량부이다.

상기 가교제로서 유기 과산화물을 사용하는 경우에는, 바람직하게는 0.05 내지 10질량부, 보다 바람직하게는 0.1 내지 5질량부이다. 이 유기 과산화물의 사용량이 너무 많으면, 가교도가 과도하게 높아져, 성형 가공성이 악화되거나 기계적 물성이 저하하는 경향이 있다. 한편, 너무 적으면, 가교도가 부족하여, 얻어지는 열가소성 엘라스토머 조성물의 고무 탄성 및 기계적 강도가 저하하는 경우가 있다.

상기 가교제로서 페놀계 가교제를 사용하는 경우에는, 바람직하게는 0.2 내지 10질량부, 보다 바람직하게는 0.5 내지 5질량부이다. 이 페놀계 가교제의 사용량이 너무 많으면, 성형 가공성이 악화되는 경향이 있다. 한편, 너무 적으면, 가교도가 부족하여, 얻어지는 열가소성 엘라스토머 조성물의 고무 탄성 및 기계적 강도가 저하하는 경우가 있다.

상기 가교제는, 가교 조제 혹은 가교 촉진제와 병용함으로써 가교 반응을 차별하게 행할 수 있고, 특히 균일한 가교를 형성할 수 있다. 특히, 상기 가교제로서 유기 과산화물을 이용하는 경우에는, 유허, 유허 화합물(분말 유허, 콜로이드 유허, 침강 유허, 불용성 유허, 표면 처리 유허, 디펜타메틸렌티우람테트라술프드 등), 옥심 화합물(p-퀴논옥심, p,p'-디벤조일퀴논옥심 등), 다관능성 모노머류(에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리메틸

올프로판트리아크릴레이트, 디알릴프탈레이트, 테트라알릴옥시에탄, 트리알릴시아누레이트, N,N'-m-페닐렌비스말레이미드, N,N'-톨루일렌비스말레이미드, 무수 말레산, 디비닐벤젠, 디(메타)아크릴산아연 등) 등의 가교 조제를 이용하는 것이 바람직하다. 이것들은 1종 단독으로 혹은 2종 이상을 조합해서 이용할 수 있다. 이들 중, p,p'-디벤조일퀴논옥심, N,N'-m-페닐렌비스말레이미드, 디비닐벤젠이 바람직하다.

상기 가교 조제 중, N,N'-m-페닐렌비스말레이미드는, 가교제로서의 작용을 가지기 때문에, 가교제로서 사용할 수도 있다.

상기 가교제로서 유기 과산화물을 사용하는 경우의 가교 조제의 사용량은, 열가소성 엘라스토머 조성물의 제조에 이용하는 중합체 성분의 함계량 100질량부에 대해서, 바람직하게는 10질량부 이하, 보다 바람직하게는 0.2 내지 5질량부이다. 이 가교 조제의 사용량이 너무 많으면, 가교도가 과도하게 높아져, 성형 가공성이 저하하거나 기계적 물성이 저하하는 경향이 있다.

상기 가교제로서 페놀계 가교제를 이용하는 경우에는, 금속 할로겐화물(염화 제1주석, 염화 제2철 등), 유기 할로겐화물(염소화 폴리프로필렌, 브롬화 부틸 고무, 클로로프렌 고무 등) 등의 가교 촉진제를 병용하여 가교 속도를 조절할 수 있다. 또한, 가교 촉진제 외에, 산화 아연 등의 금속 산화물이나 스테아르산 등의 분산제를 병용하는 것이 보다 바람직하다.

본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물은 가교된 에틸렌· α -올레핀계 공중합체를 포함하지만, 가교된 에틸렌· α -올레핀계 공중합체의 함유량은 시클로hex산에 대한 불용분으로 평가할 수 있다. 즉, 본 열가소성 엘라스토머 조성물에 포함되는 에틸렌· α -올레핀계 공중합체의 23℃에 있어서 시클로hex산 불용분은, 바람직하게는 60질량% 이상, 보다 바람직하게는 65질량% 이상, 더욱 바람직하게는 70질량% 이상이다. 상기 시클로hex산 불용분이 60질량% 미만에서는, 고무 탄성 및 기계적 강도가 저하하는 경우가 있다. 상기 시클로hex산 불용분의 측정 방법은 하기와 같다.

<시클로hex산 불용분의 측정 방법>

열가소성 엘라스토머 조성물을 약 200mg 칭량하여, 잘게 절단한다. 그 후, 얻어진 세편을 밀폐 용기 안에서 100ml의 시클로hex산에 23℃에서 48시간 침지한다. 그 다음에, 이 시클로hex산 용액을 여과하고, 여과지 상의 잔사를 진공 건조기(105℃)에 의해 1시간 건조시킨다. 침지 전의 열가소성 엘라스토머 조성물의 질량으로부터, 건조 잔사의 질량 및 열가소성 엘라스토머 조성물 중의 이론 광물유계 연화제량을 뺀 값([A] , [A1] 중의 용해된 비가교 에틸렌· α -올레핀계 공중합체)을 「보정된 최종 질량(p)」 이라고 한다.

한편, 침지 전의 열가소성 엘라스토머 조성물의 질량으로부터 에틸렌· α -올레핀계 공중합체([A] , [A1] 의 함계량)의 질량을 구하고, 「보정된 초기 질량(q)」 이라고 한다.

여기에서, 시클로hex산 불용분은 (EAO 공중합체 내의 불용분/EAO 공중합체 전량)이고, 다음 식에 의해 구해진다.

$$\text{시클로hex산 불용분[질량\%]} = \left[\frac{\{\text{보정된 최종 질량(p)}\}}{\{\text{보정된 초기 질량(q)}\}} \right] \times 100$$

본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물의 듀로미터 E 경도(JIS K6253에 의한다)는, 바람직하게는 80 이하이며, 보다 바람직하게는 75 이하, 더욱 바람직하게는 70 이하이다.

7. 열가소성 엘라스토머 조성물의 제조 방법

본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물의 제조 방법은, 가교제의 존재하에서 동적으로 열 처리된 에틸렌· α -올레핀계 공중합체 및 폴리올레핀계 수지를 포함하는 방법이면 특별히 한정되지 않는다.

일반적인 방법으로서, 에틸렌· α -올레핀계 공중합체, 폴리올레핀계 수지, 광물유계 연화제, 수첨 디엔계 중합체 및 가교제를 포함하는 원료 조성물을 조제하고, 이 원료 조성물의 동적 열 처리를 행한다.

다른 방법으로서, (i) 에틸렌· α -올레핀계 공중합체(또는 유전 고무), 폴리올레핀계 수지 및 가교제를 포함하는 원료 조성물을 조제하고, 이 원료 조성물의 동적 열 처리를 행한 후, 다른 원료 성분을 첨가하는 방법, (ii) 에틸렌· α -올레핀계 공중합체(또는 유전 고무), 폴리올레핀계 수지, 수첨 디엔계 중합체 및 가교제를 포함하는 원료 조성물을 조제하고, 이 원료 조성물의 동적 열 처리를 행한 후, 다른 원료 성분을 첨가하는 방법 등으로 할 수 있다.

원료 조성물을 조제할 때에 이용하는 에틸렌· α -올레핀계 공중합체, 폴리올레핀계 수지 및 수첨 디엔계 중합체는 그대로 이용해도 되고, 각각 동일 또는 다른 첨가제를 포함하는 조성물로서 이용해도 된다. 에틸렌· α -올레핀계 공중합체를 사용할 때의 형상으로서, 베일, 크림, 펠렛, 분체(베이스 또는 크림의 분쇄품을 포함한다) 중 어느 것이어도 되고, 형상이 상이한 에틸렌· α -올레핀계 공중합체를 조합해서 이용해도 된다.

제1 양태의 열가소성 엘라스토머 조성물로 하기 위해서 이용되는 전체 원료 성분(I) 중 에틸렌· α -올레핀계 공중합체 [A], 폴리올레핀계 수지 [B] 및 광물유계 연화제 [C]의 함유량의 조합은, 이들 합계를 100질량%로 했을 경우, 각각 5 내지 60질량%, 1 내지 20질량% 및 30 내지 94질량%이며, 바람직하게는 10 내지 58질량%, 3 내지 18질량% 및 32 내지 87질량%, 더욱 바람직하게는 15 내지 55질량%, 5 내지 15질량% 및 35 내지 80질량%이다.

제2 양태의 열가소성 엘라스토머 조성물로 하기 위해서는, 에틸렌· α -올레핀계 공중합체 [A1]와 광물유계 연화제 [C1]로 이루어진 유전 고무 [X]를 미리 준비하고, 이 유전 고무 [X]를 가교제 등 다른 원료 성분과 함께 이용한다.

제1 양태의 열가소성 엘라스토머 조성물로 하기 위해서 이용되는 전체 원료 성분(II) 중 유전 고무 [X], 폴리올레핀계 수지 [B1] 및 광물유계 연화제 [C2]의 함유량의 조합은, 이들 합계를 100질량%로 했을 경우, 각각 5 내지 60질량%, 1 내지 20질량% 및 30 내지 94질량%이며, 바람직하게는 10 내지 58질량%, 3 내지 18질량% 및 32 내지 87질량%, 더욱 바람직하게는 15 내지 55질량%, 5 내지 15질량% 및 35 내지 80질량%이다.

열가소성 엘라스토머 조성물을 제조할 때 「동적으로 열 처리하기」 위해 이용하는 장치로서는, 용융혼련장치 등을 들 수 있다. 이 용융혼련장치에 의한 처리는 연속식이라도 좋고, 배치식이라도 좋다.

이 용융혼련장치로서는, 예를 들면, 개방형의 믹싱 롤, 비개방형의 뱀버리 믹서, 1축 압출기, 2축 압출기, 연속식 혼련기, 가압 니더 등을 들 수 있다. 이들 중, 경제성, 처리 효율 등의 관점에서, 1축 압출기, 2축 압출기, 연속식 혼련기 등의 연속식의 용융혼련장치를 이용하는 것이 바람직하다. 연속식의 용융혼련장치는, 동일 또는 상이한 장치를 2대 이상 조합해서 이용해도 된다.

상기 2축 압출기를 이용하는 경우에는, L/D(스크루 유효 길이(L)와 외경(D)의 비)가 30 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 36 내지 60이다. 이 2축 압출기로서는, 예를 들면, 2개의 스크루가 서로 맞물리는 것, 서로 맞물리지 않는 것 등의 임의의 2축 압출기를 사용할 수 있는데, 2개의 스크루의 회전 방향이 동일 방향이고 스크루가 서로 맞물리는 것이 보다 바람직하다.

이러한 2축 압출기로서는, 이케가이사제 「PCM」, 코베 제강소사제 「KTX」, 일본 제강소사제 「TEX」, 토시바 기계사제 「TEM」, 워너사제 「ZSK」 등을 들 수 있다.

상기 연속식 혼련기를 이용하는 경우에는, L/D(스크루 유효 길이(L)와 외경(D)의 비)가 5 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 L/D가 10이다.

이러한 연속식 혼련기로서는, 코베 제강소사제 「믹스트론 KTX·LCM·NCM」, 일본 제강소사제 「CIM·CMP」 등을 들 수 있다.

동적 열 처리시의 처리 온도는 통상 120 내지 350°C, 바람직하게는 150 내지 290°C이다. 처리 시간은, 통상 20초간 내지 320분간, 바람직하게는 30초간 내지 25분간이다. 혼합물에 가해지는 전단력은, 전단 속도로 10 내지 20,000/sec, 바람직하게는 100 내지 10,000/sec이다.

상기와 같이 해서 얻어진 열가소성 엘라스토머 조성물은, 경도, 특히 듀로미터 E, 듀로미터 A가 낮고, 유연성이 있고, 고무 탄성이 뛰어나다. 따라서, 목적, 용도에 따라 이 열가소성 엘라스토머 조성물만으로 이루어지는 성형품으로 했을 경우에도, 상기 뛰어난 성질을 살릴 수 있다. 본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물로 이루어지는 성형품의 제조 방법으로서, 예를 들면, 압출 성형법, 캘린더 성형법, 용제 캐스트법, 사출 성형법, 진공 성형법, 파우더 슬래시 성형법, 가열 프레스법 등을 들 수 있다.

8. 성형품

본 발명의 성형품은 상기 열가소성 엘라스토머 조성물로부터 형성되는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 성형품은, 다른 재료로부터 제조된 부품 등과 적층, 접합 등에 의해 복합화한 제품으로 할 수 있다.

다른 재료로서는, 예를 들면, 고무, 수지, 본 발명 이외의 열가소성 엘라스토머 조성물, 금속(합금), 유리, 직물, 목재 등을 들 수 있다.

고무 및 수지로서는, 본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물에 배합 가능한 다른 중합체 성분으로서 예시한 것을 이용할 수 있다.

금속(합금)으로서는, 스테인레스, 알루미늄, 철, 동, 니켈, 아연, 납, 주석이나, 자동차, 선박, 가전 제품 등에서 사용되고 있는 니켈·아연 합금, 철·아연 합금, 납·주석 합금 등을 들 수 있다.

9. 열가소성 엘라스토머 조성물로부터 제조된 밀봉재:

본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물 중에서도, JIS K6253에 준거한 듀로미터 A 경도가 40 이하, 바람직하게는 35 이하, 보다 바람직하게는 30 이하, 특히 바람직하게는 22 이하의 것을 밀봉재로서 이용하는 것이 바람직하다. 이 열가소성 엘라스토머 조성물은, JIS K6262에 준거한 압축 영구 변형(측정 조건: 70℃, 22시간)이, 바람직하게는 40% 이하, 보다 바람직하게는 38% 이하, 더욱 바람직하게는 35% 이하로 작다. 이러한 특성을 가지는 열가소성 엘라스토머 조성물을 이용해서 제조된 밀봉재는 밀봉성이 극히 우수함과 함께, 광물유계 연화제가 블리드 아웃하지 않고, 더욱이 열가소성 엘라스토머 조성물에 의해 구성되어 있기 때문에 리사이클이 가능한 동시에 용이해져서, 자원 절약적으로 극히 뛰어나다.

본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물로부터 제조된 밀봉재의 제조 방법으로서, 예를 들면, 압출 성형법, 캘린더 성형법, 용제 캐스트법, 사출 성형법, 진공 성형법, 파우더 슬래시 성형법, 가열 프레스법 등을 이용할 수 있다.

얻어지는 밀봉재의 형상은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 O-링상, 시트상, 또는 막대상 등을 들 수 있다. 밀봉재를 마감로서도 이용할 수 있다.

본 발명의 밀봉재는, 이것을 밀봉부에 형성하고, 다른 재료로부터 제조된 케이스부 등의 부품 등과 적층, 접합 등에 의해 복합화된, 예를 들면, 복사기용, 프린터용의 토너 케이스와 같은 용기 등의 제품으로 할 수 있다. 여기서, 다른 재료로서는, 예를 들면, 고무, 수지, 본 발명 이외의 열가소성 엘라스토머 조성물, 금속(합금), 유리, 직물, 목재 등을 들 수 있다.

용기 등의 제품으로 했을 경우, 케이스부는 상기한 것 같은 여러 가지 재료를 사용할 수 있지만, 리사이클 가능한 재료로 구성하는 것이 바람직하다. 그 중에서도, 케이스부가 열가소성 수지 및(또는) 열가소성 엘라스토머 조성물로부터 제조된 것이 리사이클이 가능한 동시에 용이하여 바람직하다.

리사이클 가능한 케이스부용의 열가소성 수지, 열가소성 엘라스토머, 열가소성 엘라스토머 조성물로서는, 열가소성 엘라스토머 조성물을 형성하기 위해서 이용되는 원료 조성물의 설명에 있어서, 다른 중합체 성분으로서 예시한 것 중에서 열가소성을 가지는 것이 아주 적합하게 이용된다. 예를 들면, 아이오노머 수지, 아미노아크릴아미드 중합체, 폴리에틸렌 및 그 무수 말레산 그래프트 중합체, 폴리이소부틸렌, 에틸렌·염화 비닐 공중합체, 에틸렌·비닐알코올 공중합체, 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체, 폴리에틸렌옥사이드, 에틸렌·아크릴산 공중합체, 폴리프로필렌 및 그 무수 말레산 그래프트 중합체, 폴리이소부틸렌 및 그 무수 말레산 그래프트 중합체, 염소화 폴리프로필렌, 4-메틸펜텐-1 수지, 폴리스티렌, ABS 수지, ACS 수지, AS 수지, AES 수지, ASA 수지, MBS 수지, 아크릴 수지, 메타크릴 수지, 염화 비닐 수지, 염화 비닐리텐 수지, 폴리아미드 수지, 폴리카르보네이트, 비닐알코올 수지, 비닐아세탈 수지, 불소 수지, 폴리에테르 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 염소화 폴리에틸렌계 열가소성 엘라스토머, 신디오택틱 1,2-폴리부타디엔, 단순 블렌드형 올레핀계 열가소성 엘라스토머, 임플란트형 올레핀계 열가소성 엘라스토머, 동적 가교형 올레핀계 열가소성 엘라스토머, 폴리염화비닐계 열가소성 엘라스토머, 폴리우레탄계 열가소성 엘라스토머, 폴리에스테르계 열가소성 엘라스토머, 폴리아미드계 열가소성 엘라스토머, 불소계 열가소성 엘라스토머를 들 수 있다. 이들 중합체 성분은 1종 단독으로 혹은 2종 이상을 조합해서 이용할 수 있다.

또한, 케이스층의 재료로서, 밀봉재와 호환성이 좋은 올레핀계 재료를 선정하면, 케이스부와 밀봉부가 열 용착된 용기를 얻을 수 있다. 한편, 케이스부의 재료로서 밀봉재와 호환성이 나쁜 재료(예를 들면, 관능기를 함유한 열가소성 수지)를 선정하면, 밀봉부와 케이스부가 용착되지 않고 복합화할 수 있다.

구체적으로 말하면, 밀봉재와 호환성이 좋은 케이스측의 재료로서 폴리프로필렌이나 폴리에틸렌을 들 수 있고, 밀봉재와 호환성이 나쁜 케이스측 재료로서 ABS 수지, 폴리카르보네이트, 폴리스티렌을 들 수 있다.

본 발명의 용기로서는, 열가소성 수지나 열가소성 엘라스토머 조성물 이외의 재료인 금속(합금), 유리, 직물, 목재 등도 이용할 수 있고, 예를 들면, 금속(합금)으로서는, 스테인레스, 알루미늄, 철, 동, 니켈, 아연, 납, 주석이나, 자동차, 선박, 가전 제품 등으로 사용되고 있는 니켈-아연 합금, 철-아연 합금, 납-주석 합금 등을 들 수 있다.

본 발명의 밀봉재는, 이것을 밀봉부에 형성하고, 바람직하게는, 케이스부와 함께 사출 성형에 의해 복합화됨으로써, 용기(밀봉부를 장착한 케이스부)로 형성될 수 있다. 그 용기에 있어서, 본 발명의 밀봉재로 이루어지는 밀봉부는 토너 등의 분체나 액체 등의 내용물을 수납함에 있어서, 극히 뛰어난 밀봉 성능을 발휘할 수 있다.

사출 성형에 의한 복합화 방법으로서, 코어 백법, 다이슬라이드법, 로터리법 등과 같은 2색 또는 2종류 이상의 수지를 각각 따로 따로의 사출 실린더로부터 금형 내부에 순차, 사출 충전해서 이종 재료 혹은 이색 재료의 성형품을 만드는 성형법을 들 수 있다. 복수 회 사출해서 다층 혹은 다색 성형품을 얻을 수도 있다.

로터리법이란, 제1 실린더로부터 1색(1재)재의 재료를 사출 성형하고, 한 번 형 열림을 하고, 1차 성형품을 코어 측에 부착시킨 채로 금형 회전판을 180°회전시켜 형을 닫고, 제2 실린더로부터 2색(2재)재의 재료를 사출 성형하고, 다시 형 열림을 행하고, 성형품을 금형으로부터 취출함으로써, 복합화된 사출 성형품을 제조하는 방법이다.

코어 백법이란, 1차 성형과 2차 성형으로 이루어지고, 1차 성형시에는, 캐비티의 일부를 이동 코어로 봉쇄해 두고, 비어 있는 캐비티에 용융 수지를 사출 충전해서 1차 반성형품을 성형하고, 2차 성형시에는 이동 코어를 퇴피시키고, 퇴피시킨 공간에 용융 수지를 사출시켜, 1차 반성형품과 일체화한 성형품을 얻는 방법이다.

본 발명의 밀봉재를 이용한 용기의 제조법으로서, 사출 성형 중에서도, 다이슬라이드법 [DSI(Die Slide Injection)] 을 바람직한 성형법으로서 들 수 있다. DSI법을 간단히 설명하면, 이하와 같다.

우선, 형을 닫은 상태에서, 1차 사출로 1차 성형품(중공품의 반 등분체)을 성형하고, 1차 성형품을 캐비티에 남긴 채로 금형을 연다. 금형은, 사출 성형기에 설치한 다이슬라이드 기구로 이동할 수 있는 구조로 되어 있다. 이 기구로 1차 성형품끼리가 마주보는 위치로 금형을 이동한다. 재차 형을 닫고, 1차 성형품을 맞댄 조인트 부분을 감싸도록, 머리띠 모양으로 수지를 2차 사출시켜 일체화한다. 상기의 중공품 성형법은, 예를 들면, 플라스틱 에이지 「DSI에 의한 중공 사출 성형 기술의 전개」(Aug. 2002), p74 내지 84나 특허 공개 소62-87315호 공보에 기재되어 있다.

실시예

이하, 본 발명에 대해서 실시예를 들어 구체적으로 설명한다. 본 발명은 이들 실시예에 하등 제약되지 않는다. 실시예 중의 「%」 및 「부」는, 특별히 단서가 없는 한 질량 기준이다.

실시예 1

1. 열가소성 엘라스토머 조성물의 제조

하기에 나타내는 에틸렌- α -올레핀계 공중합체와 광물유계 연화제(이데미즈 흥산사제 수소첨가 파라핀계 광물유, 상품명 「다이아나 프로세스 오일 PW380」)를 표 1에 나타내는 비율로 함유하는 유전 고무(I)를 조제했다. 그 후, 이 유전 고무(I), 하기에 나타내는 폴리올레핀계 수지, 상기 광물유계 연화제, 수첨 디엔계 중합체, 및 가교제 및 가교 조제를 제외한 각종 첨가제를 표 2의 배합 비율로 혼합하여, 원료 조성물을 얻었다. 이 원료 조성물을, 미리 150°C로 가열한 가압형 니더(용량 10리터, 모리야마사제)에 투입하고, 폴리올레핀계 수지가 용융되어 각 성분이 균일하게 분산할 때까지 40rpm(전단 속도 200/sec)으로 15분간 혼련한 후, 얻어진 용융 상태의 혼련물을 피더 루더(feeder ruder; 모리야마사제)에 의해 펠렛화했다.

그 다음에, 상기 펠렛, 가교제 및 가교 조제를 표 2에 나타내는 비율로 헨셸(Henschel) 믹서에 투입하고, 30초간 혼합했다. 그 후, 2축 압출기(동 방향 완전 맞물림형 스크루, 스크루 플라이트부의 길이(L)와 스크루 직경(D)의 비 L/D=33.5, 이케가이사제, PCM45 형)를 이용해서, 200°C, 체류 시간 1분 30초, 300rpm, 전단 속도 400/sec의 처리 시간으로 동적 열 처리를 행하면서 압출하여, 펠렛상의 열가소성 엘라스토머 조성물을 얻었다.

(1) 에틸렌· α -올레핀계 공중합체

(I) 에틸렌·프로필렌·5-에틸리덴-2-노르보르넨 3원 공중합체

에틸렌 단량체 단위량은 66몰%, 5-에틸리덴-2-노르보르넨 단량체 단위량은 4.5몰%이며, 데카린 용매 중 135℃에서 측정된 극한 점도는 5.5dl/g이다.

(II) 에틸렌·프로필렌·5-에틸리덴-2-노르보르넨 3원 공중합체

에틸렌 단량체 단위량은 66몰%, 5-에틸리덴-2-노르보르넨 단량체 단위량은 4.5몰%이며, 데카린 용매 중 135℃에서 측정된 극한 점도는 2.7dl/g이다.

(2) 폴리올레핀계 수지

(I) 결정성 폴리프로필렌

일본 폴리켄사제, 상품명 「노바텍 FL25R」(밀도; 0.90g/cm³, MFR(온도 230℃, 하중 2.16kg); 23g/10분)을 이용했다.

(II) 프로필렌·1-부텐 비정질 공중합체

우베 렉센사제, 상품명 「UBETAC APAO UT 2780」(프로필렌 단량체 단위량; 71몰%, 용융 점도; 8,000cPs, 밀도; 0.87g/cm³, X선 회절에 의한 결정화도; 0%, GPC에 의한 폴리스티렌 환산 수 평균 분자량(Mn); 6,500)을 이용했다.

(3) 수첨 디엔계 중합체

(I) 스티렌·부타디엔·이소프렌 수첨 디엔계 중합체

쿠라레이사제, 상품명 「세프톤 4077」(스티렌 단량체 단위량; 30몰%, 비중; 0.91, 수첨율; 98%, 톨루엔 용액 점도(30℃, 농도 5질량%); 300mPa·s, 용융 흐름 속도(230℃, 21.2N)는 유동하지 않아 측정 불능)을 이용했다.

(II) 스티렌·부타디엔 수첨 디엔계 중합체

쿠라레이사제, 상품명 「세프톤 8006」(스티렌 단량체 단위량; 30몰%, 비중; 0.91, 수첨율; 98%, 톨루엔 용액 점도(30℃, 농도 5질량%); 42mPa·s, 용융 흐름 속도(230℃, 21.2N)는 유동하지 않아 측정 불능)을 이용했다.

(III) 스티렌·부타디엔 수첨 디엔계 중합체

크레이톤 폴리머즈사제, 상품명 「G1651」(스티렌 단량체 단위량; 33몰%, 비중; 0.91, 수첨율; 99%, 톨루엔 용액 점도(30℃, 농도 5질량%); 50mPa·s, 용융 흐름 속도(230℃, 21.2N)는 유동하지 않아 측정 불능)을 이용했다.

(4) 첨가제

(i) 가교제

일본유지사제, 상품명 「퍼헥사 25B-40」(5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산)을 이용했다.

(ii) 가교 조제

신일철화학사제 디비닐벤젠(순도; 96%)을 이용했다.

(iii) 노화 방지제

시바 스페셜티 케미칼즈사제, 상품명 「이르가녹스 1010」 (테트라키스[메틸렌3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]메탄)을 이용했다.

[표 1]

			유전 고무	
			(I)	(II)
구성성분 (부)	에틸렌 · α-올레핀계 공중합체	크한 점도 (dl/g)		
		(I)	5.5	50
	(II)	2.7		60
	광물유계 연화제		50	40

2. 열가소성 엘라스토머 조성물의 평가

상기에서 얻은 열가소성 엘라스토머 조성물의 펠렛을 사출 성형기(일본 제강소제, 「N-100」형)에 의해 가공하여, 길이 120mm, 폭 120mm 및 두께 2mm의 시트(시험편)를 제작했다. 이 시트를 이용해서 각종 평가에 제공했다. 그 결과를 표 2에 병기했다.

(1) 용융 흐름 속도(MFR)

JIS K7210에 준해, 190℃, 하중 21N에서 측정했다.

(2) 시클로hex산 불용분

본문 중에 기재된 방법에 의해, 23℃에서 측정했다.

(3) 경도(듀로미터 E)

JIS K6253에 준거해서 측정 개시 5초 후의 경도를 측정하고, 유연성의 지표로 했다.

(4) 경도(듀로미터 A)

JIS K6253에 준거해서 듀로미터 A 경도에 있어서의 측정 개시 5초 후의 경도를 측정하고, 유연성의 지표로 했다.

(5) 인장 파단 강도 및 인장 파단 신도

JIS K6251에 준해 측정했다.

(6) 압축 영구 변형

JIS K6262에 준해, 70℃, 22시간의 조건으로 측정하고, 고무 탄성의 지표로 했다.

(7) 반발 탄성

JIS K6255에 준해, 류브케(Lubke)식 반발 탄성 시험기를 이용해서, 23℃에서 측정하고, 고무 탄성의 지표로 했다.

(8) 성형 외관(광물유계 연화제의 블리드 시험)

상기 시트로부터, 세로 40mm, 가로 30mm의 4각형 모양의 시험편을 펀칭하고, 시험편을 5℃의 항온조 안에서 168시간 정치 한 후, 외관을 목시 관찰하여, 하기 평가로 했다.

○; 광물유계 연화제의 블리드 없음

×; 광물유계 연화제의 블리드 있음

[표 2]

			실시예			비교예		
			1	2	3	1	2	3
원료 성분 (부)	유전 고무	(I)	47	47	35	47		47
		(II)					47	
	폴리올레핀계 수지	(I)	4	4	3	4	4	4
		(II)	4	4	3	4	4	4
	광물유계 연화제		45	45	59	45	45	45
	수첨 디엔계 중합체	(I)	5				5	
		(II)		5				
		(III)			25			
	가교제		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
	가교 조제		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
	노화방지제		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
조성물 중 광물유계 연화제의 합계량		68.5	68.5	76.5	44	68	68.5	
동적 가교의 유무		유	유	유	유	유	무	
물성	MFR(190℃, 21N)[g/10min]		8	10	8	16	5	1
	시클로헥산 불용분[%]		87	85	86	81	84	29
	경도(듀로미터 E)		55	54	55	53	59	53
	경도(듀로미터 A)		26	22	24	19	22	19
	인장 파단 강도[MPa]		2.1	2	2.7	1.9	1.4	0.8
	인장 파단 신도[%]		770	750	780	720	740	930
	압축 영구 변형[%]		29	33	19	37	37	90
	반발 탄성[%]		57	57	68	57	56	55
	성형 외관		○	○	○	×	×	×

실시예 2 내지 3 및 비교예 1 내지 2

각 원료 성분을 표 2의 배합 비율로 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 해서 각 열가소성 엘라스토머 조성물을 얻고, 그 평가를 행했다. 그 결과를 표 2에 병기했다.

비교예 2에 대해서는, 상기 실시예 1과 마찬가지로 해서, 표 1에 기재된 유전 고무(II)를 조제하고, 이 유전 고무(II)와 다른 원료 성분을 이용해서 표 2의 배합 비율로 혼합하여, 각 원료 조성물을 얻었다.

비교예 3

유전 고무(I)와 다른 원료 성분을 표 2의 배합 비율로 혼합하여, 원료 조성물을 얻었다. 이 원료 조성물을, 미리 150℃로 가열한 가압형 니더(용량 10리터, 모리야마사제)에 투입하고, 폴리올레핀계 수지가 용융되어 각 성분이 균일하게 분산할 때까지 40rpm(전단 속도 200/sec)로 15분간 혼련한 후, 얻어진 용융 상태의 혼련물을 피더 루더(모리야마사제)에 의해 펠렛화 하여 열가소성 엘라스토머 조성물을 얻고, 평가했다. 그 결과를 표 2에 병기했다.

표 2의 결과로부터, 비교예 1은 수첨 디엔계 중합체를 포함하지 않는 예이며, 성형품의 표면으로부터 광물유계 연화제가 블리드 아웃하고, 외관이 불량하였다. 비교예 2는 수첨 디엔계 중합체를 포함하지만, 에틸렌·α-올레핀계 공중합체의 극한 점도가 3.5dl/g 미만이기 때문에 광물유계 연화제가 블리드 아웃하고, 외관이 불량하였다. 비교예 3은 동적 가교하지 않는 예이며, 인장 특성이 뒤떨어지기 때문에 기계적 강도가 불충분하고, 압축 영구 변형이 크고, 광물유계 연화제가 블리드 아웃하고, 외관이 불량하였다.

한편, 실시예 1 내지 3의 열가소성 엘라스토머 조성물은, 경도(듀로미터 E)가 54 내지 55, 경도(듀로미터 A)가 22 내지 26으로 매우 저 경도이고, 유연성이 뛰어난 것을 알 수 있다. 또한, 압축 영구 변형은 29 내지 33%로 매우 작고, 반발 탄성도 57 내지 68%로 충분히 높고, 고무 탄성이 뛰어나다. 또한, 어느 것이나 블리드 아웃 현상이 인지되지 않고, 외관이 양호했다.

실시예 4 내지 5, 비교예 4 내지 5

1. 열가소성 엘라스토머 조성물의 조제

하기에 나타내는 유전 고무(X), 폴리올레핀계 수지, 광물유계 연화제, 수첨 디엔계 중합체 및 첨가제(가교제 및 가교 조제를 제외한다)를 표 3의 배합 비율로 혼합하여, 실시예 1과 마찬가지로 펠렛화했다.

그 다음에, 상기 펠렛, 가교제 및 가교 조제를 표 3에 나타내는 비율로 헨셀 믹서에 투입하고, 30초간 혼합한 후, 실시예 1과 마찬가지로, 2축 압출기를 이용해서 동적 열 처리를 행하면서 압출하여, 3종류(A, B, C)의 펠렛상 열가소성 엘라스토머 조성물을 얻었다.

(1) 유전 고무(X)

유전 공중합 고무 1: 에틸렌/프로필렌/5-에틸리덴-2-노르보르넨 3원 공중합체(에틸렌 함량 66몰%, 5-에틸리덴-2-노르보르넨 함량 4.5몰%, 극한 점도 5.5dl/g) 50질량%, 파라핀계 연화제 50질량%

(2) 폴리올레핀계 수지

(I) 결정성 폴리프로필렌

일본 폴리켄사제, 상품명 「노바텍 FL25R」(밀도; 0.90g/cm³, MFR(온도 230℃, 하중 2.16kg); 23g/10분)을 이용했다.

(II) 프로필렌·1-부텐 비정질 공중합체

우베 렉센사제, 상품명 「UBETAC APAO UT 2780」(프로필렌 단량체 단위량; 71몰%, 용융 점도; 8,000cPs, 밀도; 0.87g/cm³, X선 회절에 의한 결정화도; 0%, GPC에 의한 폴리스티렌 환산 수 평균 분자량(Mn); 6,500)을 이용했다.

(3) 광물유계 연화제

이데미츠 흥산사제, 상품명 「다이아나 프로세스 오일 PW90」(파라핀계 광물유)을 이용했다.

(4) 수첨 디엔계 중합체

(I) 스티렌·부타디엔·이소프렌 수첨 디엔계 중합체

쿠라레이사제, 상품명 「세프톤 4077」(스티렌 단량체 단위량; 30몰%, 비중; 0.91, 수첨율; 98%, 톨루엔 용액 점도(30℃, 농도 5질량%); 300mPa·s, 용융 흐름 속도(230℃, 21.2N)는 유동하지 않아 측정 불능)을 이용했다.

(5) 첨가제

(i) 가교제

일본유지사제, 상품명 「퍼헥사 25B-40」(5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산)을 이용했다.

(ii) 가교 조제

신일철화학사제 디비닐벤젠(순도; 96%)을 이용했다.

(iii) 노화 방지제

시바 스페셜티 케미컬즈사제, 상품명 「이르가녹스 1010」(테트라키스[메틸렌3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]메탄)을 이용했다.

[표 3]

			A	B	C
성 질 (부)	유전 고무	(I)	45	47	75
	폴리올레핀계 수지	(I)	5	4	6
		(II)	5	4	6
	광물유계 연화제		40	45	13
	수첨 디엔계 중합체	(I)	5		
	가교제		0.8	0.8	0.8
	가교 조제		0.6	0.6	0.6
노화 방지제		0.1	0.1	0.1	
성 질	시클로헥산 불용분	[%]	85	87	86
	MFR(190℃, 21N)	[g/10min]	6	22	
	MFR(230℃, 49N)	[g/10min]			41
	경도(듀로미터 A)		20	22	42
	인장 파단 강도	[MPa]	2.7	2.8	4.2
	인장 파단 신도	[%]	700	650	740
	압축 영구 변형	[%]	33	34	38
	오일 블리드성		○	○	○

2. 열가소성 엘라스토머 조성물의 평가

상기에서 얻은 3종류의 열가소성 엘라스토머 조성물의 펠렛을 사출 성형기(일본 제강소재, 「N-100」형)에 의해 가공하여, 길이 120mm, 폭 120mm 및 두께 2mm의 시트(시험편)를 제작했다. 이 시트를 이용해서 각종 평가에 제공했다. 그 결과를 표 3에 병기했다.

(1) 오일 블리드성

80℃, 72시간의 조건으로 방치한 후의 오일 블리드성을 육안으로 평가했다.

○; 광물유계 연화제의 블리드 없음

×; 광물유계 연화제의 블리드 있음

3. 밀봉부 부착 용기의 제작

밀봉부 부착 용기의 제작은, 일본 제강소사제 220 EII-P2M(2색 성형용 사출 성형기)를 이용해서 다이슬라이드 사출 성형법(M-DSI[®]법)에 의해, 케이스부측을 폴리스티렌(일본 폴리스티렌사제 그레이드 H230)으로부터 성형(실린더 온도 210℃, 금형 온도 50℃)한 후, 연속적으로 밀봉부측을 열가소성 엘라스토머 조성물로부터 성형(실린더 온도 210℃, 금형 온도 50℃)해서 밀봉부 부착 용기를 얻었다. 도 1은 얻어진 밀봉부 부착 용기(10)를 나타내고 있고, 도 2는 밀봉부 부착 용기(10)를 구성하는 본 발명의 저 경도 밀봉재로부터 제조된 밀봉부(1)와 케이스부(2)를 분리한 상태를 나타내는 사진이다.

4. 밀봉 성능 평가 방법

(시험 방법)

도 3에 나타난 바와 같이, 상기 3.에서 제작된 밀봉재 부착 용기(2색 성형품) (10)에 물(15)을 90% 충전했다. 다음에, 이 용기(10)에 뚜껑(11)을 씌워 단부를 더블 클립(고쿠요사제: 쿠리(kuri) 34, 입구 폭 25mm)(12)(8개)으로 고정했다. 14는 패킹을 나타낸다. 이 용기(10)를 1m의 높이로부터 골판지(13) 위에 떨어뜨려 용기(10) 내의 물의 누출을 확인했다. 1개의 샘플로 낙하 방향을 바꿔 5회 테스트(n=5)했다. 결과를 표 4에 나타낸다.

[표 4]

	실시에 4		실시에 5		비교예 4		비교예 5
열가소성 엘라스토머 조성물	A		B		C		밀봉재 없음
n	1	2	1	2	1	2	1
1	○	○	○	○	○	○	×
2	○	○	○	○	○	×	×
3	○	○	○	○	×	○	×
4	○	○	○	○	○	×	×
5	○	○	○	○	×	○	×
토너 누출율(%)	0		0		80		100

○: 누출 없음 ×: 누출 있음

(평가 결과)

표 4에 나타난 결과로부터 분명한 것처럼, 본 발명에 따른 저 경도 밀봉재(열가소성 엘라스토머 조성물=A, B)는 누수되지 않고, 밀봉성이 양호했다. 한편, 경도가 40을 초과하는 열가소성 엘라스토머 조성물을 이용한 밀봉재는 밀봉성이 나빴다.

산업상 이용 가능성

본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물은 유연성, 고무 탄성(반발 탄성, 압축 영구 변형)이 뛰어나므로, 자동차의 범퍼, 외장용 몰, 윈드 밀봉용 개스킷, 도어 밀봉용 개스킷, 트렁크 밀봉용 개스킷, 루프 사이드 레일, 엠블럼, 이너 패널, 도어 트림, 콘솔 박스 등의 내외장 표피재, 웨더 스트립 등, 내상처성이 요구되는 레저 시트, 항공기·선박용의 밀봉재 및 내외장 표피재 등, 토목·건축용의 밀봉재, 내외장 표피재 혹은 방수 시트재 등, 일반 기계·장치용의 밀봉재 등, 약전 부품·수도의 패킹, 연료 전지 스택 중의 밀봉재, 표피재 혹은 하우징 등, 철도용 레도 패드, 정보 기기용 롤, 클리닝 브레이드, 전자 부품용 필름, 반도체 및 액정표시 장치 등의 플랫 패널 디스플레이(FPD) 제조 공정의 보호 필름, 밀봉재, 사진 등의 화상 보호막, 건재용 화장 필름, 의료용 기기 부품, 전선, 일용 잡화품, 스포츠용품 등의 일반 가공품에 폭넓게 이용할 수 있다.

또한, 본 발명의 저 경도 밀봉재는 사출 성형, 압출 성형, 중공 성형, 압축 성형, 진공 성형, 적층 성형, 캘린더 성형 등에 의해 성형 가공할 수 있고, 극히 경도가 낮고, 밀봉성이 뛰어나고, 광물유계 연화제가 블리드 아웃하지 않고, 압축 영구 변형이 작다고 하는 제 특성이 뛰어나므로, 일반 기계나 장치용의 밀봉재로서 아주 적합하게 이용할 수 있다. 게다가, 이 밀봉재는 열가소성 엘라스토머 조성물에 의해 구성되어 있어 리사이클이 가능하여, 지구 환경적, 자원 절약적으로 극히 우수하다.

이 저 경도 밀봉재와 케이스를 2색 사출 성형에 의해 일체 성형한 용기는 각종의 내용물을 수납하고 누출을 확실히 없애서, 사용시, 운반시에 안심하고 이용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 저 경도 밀봉재를 구성부품으로 하는 밀봉부 부착 용기를 나타내는 사진이다.

도 2는 도 1의 밀봉부 부착 용기를 밀봉부와 케이스부로 분리한 상태를 나타내는 사진이다.

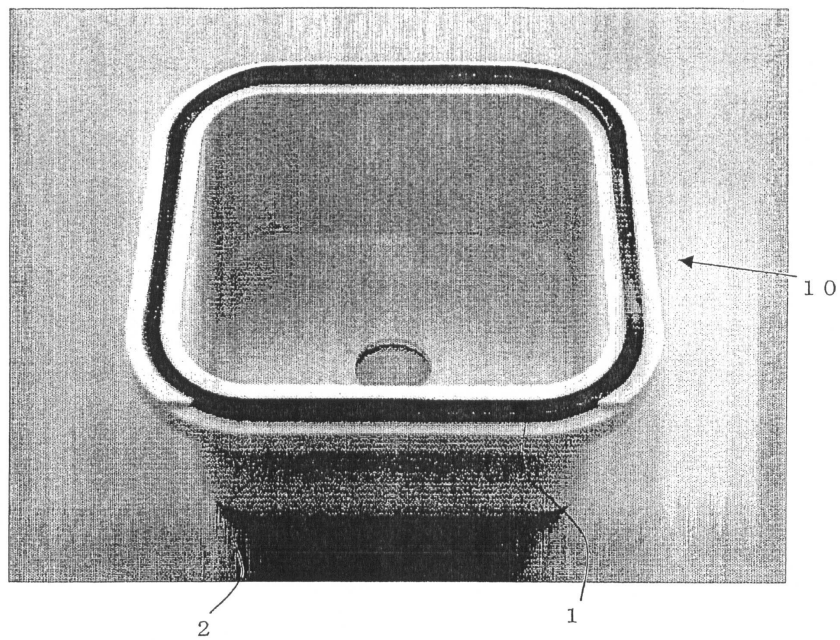
도 3은 누수 낙하 시험을 나타내는 설명도이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

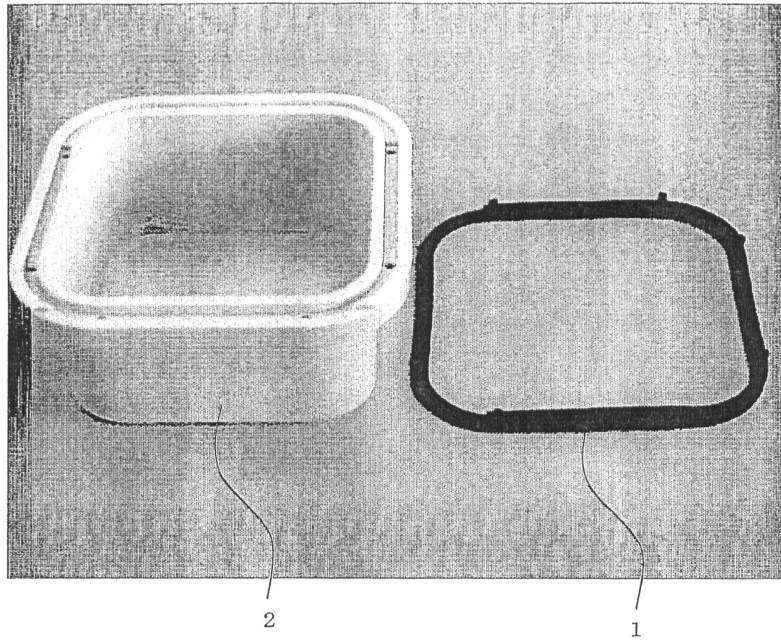
- 1: 밀봉부
- 2: 케이스부
- 10: 용기
- 11: 뚜껑
- 12: 더블 클립
- 13: 골판지
- 14: 패킹
- 15: 물

도면

도면1



도면2



도면3

