(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.
C08F 8/42 (2006.01)
C08F 8/44 (2006.01)
C08F 4/00 (2006.01)
C08F 210/00 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0103320
(43) 공개일자 2006년09월28일

(21) 출원번호 10-2006-7007900
(22) 출원일자 2006년04월24일
번역문 제출일자 2006년04월24일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/015596
국제출원일자 2004년10월21일
(87) 국제공개번호 WO 2005/040236
국제공개일자 2005년05월06일

(30) 우선권주장 JP-P-2003-00364201 2003년10월24일 일본(JP)
JP-P-2004-00239327 2004년08월19일 일본(JP)

(71) 출원인 제이에스알 가부시끼가이샤
일본국 도오교오도 주오오구 츠키지 5죠오메 6반 10고오

(72) 발명자 가나에, 겐따로우
일본 1048410 도오교오도 주오오구 츠키지 5죠오메 6반 10고오제이에스알 가부시끼가이샤 내
아베, 유따까
일본 1048410 도오교오도 주오오구 츠키지 5죠오메 6반 10고오제이에스알 가부시끼가이샤 내
다나까, 미노루
일본 1048410 도오교오도 주오오구 츠키지 5죠오메 6반 10고오제이에스알 가부시끼가이샤 내
하야까와, 도시유끼
일본 1048410 도오교오도 주오오구 츠키지 5죠오메 6반 10고오제이에스알 가부시끼가이샤 내

(74) 대리인 주성민
위혜숙

심사청구 : 없음

(54) 이오노머, 그의 제조 방법 및 성형품

요약

본 발명은 평균 입경이 1 ㎛ 이하인 금속 화합물 입자와 관능기를 갖는 중합체를 열 처리함으로써 얻어지는 것을 특징으로 한다. 종래의 올레핀계 열가소성 엘라스토머와 동일한 고무 탄성, 유연성 및 성형 가공성을 가지고, 기계적 특성 및 내마모성이 양호하며, 특히 인장 파단 강도, 내흠집성 및 광택성이 우수한 이오노머 및 그의 제조 방법 및 그의 성형품을 제공한다.

대표도

도 1

색인어

이오노머, 열가소성 엘라스토머

명세서

기술분야

본 발명은 고무 탄성, 유연성, 인장 파단 강도 등의 기계적 물성, 내흠집성, 광택성, 내마모성, 성형 가공성, 내열성, 내후성이 우수하고, 열가소성 엘라스토머로서 바람직한 이오노머, 그의 제조 방법 및 성형품에 관한 것이다.

배경기술

종래, 올레핀계 열가소성 엘라스토머로서는 올레핀계 수지와 올레핀계 공중합체 고무를 혼합하여 이루어지는 것, 올레핀계 수지와 올레핀계 공중합체 고무를 가교제에 의해서 부분적으로 가교시켜 이루어지는 것 등이 알려져 있다. 이러한 올레핀계 열가소성 엘라스토머는 내열성, 내후성, 내한성 및 성형 가공성이 우수하고, 더구나 비교적 저가인 재료이기 때문에, 특히 자동차 부품 등의 분야에서 경량화를 주된 목적으로 한 금속 부품의 대체 재료, 부품 수명의 향상 및 비용 절감을 주된 목적으로 한 RIM 우레탄 부품의 대체 재료, 가공 공정의 간소화, 리사이클성 및 비용 절감을 주된 목적으로 한 가황 고무의 대체 재료, 또는 부품 수명의 향상 및 지구 환경 보전을 주된 목적으로 한 연질 폴리염화비닐의 대체 재료 등으로서 주목받고 있고, 상기 올레핀계 열가소성 엘라스토머의 수요도 해마다 증가하고 있다.

그런데, 종래의 올레핀계 열가소성 엘라스토머는 내표면 흠집성 (내흠집성)이 낮기 때문에, 내흠집성이 필요한 성형품, 예를 들면 내측 패널, 컨솔 박스 등의 표피재의 재료로는 적당하지 않다는 문제가 있었다.

또한, 최근에는 내흠집성이 우수한 올레핀계 열가소성 엘라스토머로서, 에틸렌, α-올레핀 및 관능기를 갖는 불포화 단량체가 공중합되어 이루어지는 올레핀계 랜덤 공중합체와, 이 올레핀계 랜덤 공중합체를 가교하는 금속 이온으로 이루어지는 것이 제안되어 있다 (예를 들면, 특허 문헌 1 참조). 이 올레핀계 열가소성 엘라스토머는, 예를 들면 상기 올레핀계 랜덤 공중합체와 금속 화합물을 동적 열 처리함으로써 얻어지는 것이다. 이 올레핀계 열가소성 엘라스토머는 종래의 올레핀계 열가소성 엘라스토머와 동일한 고무 탄성, 유연성 및 성형 가공성을 가지고, 더구나 기계적 특성 및 내마모성이 양호하며, 특히 내흠집성이 우수한 올레핀계 열가소성 엘라스토머이다.

그러나, 이와 같이 우수한 올레핀계 열가소성 엘라스토머라도 인장 파단 강도, 내흠집성 및 광택성에 대해서는 더욱 우수한 것이 요구되었다.

또한, 상기 특허 문헌 1에 기재된 올레핀계 열가소성 엘라스토머는 상술한 바와 같이 우수한 성질을 갖는 것이지만, 단량체로서 사용하는 「특정 관능기를 갖는 불포화 단량체」로부터 올레핀계 랜덤 공중합체를 제조할 때에 마스킹 및 탈마스킹을 행할 필요가 있기 때문에 그의 제조가 비교적 까다로운 것이었다.

특허 문헌 1: 일본 특허 공개 제2003-82023호 공보

발명의 상세한 설명

<발명의 개시>

본 발명은 상술한 종래 기술의 문제를 감안하여 이루어진 것이며, 그의 목적은 종래의 올레핀계 열가소성 엘라스토머와 동일한 고무 탄성, 유연성 및 성형 가공성을 가지고, 더구나 기계적 특성 및 내마모성이 양호하며, 특히 인장 파단 강도, 내흠집성 및 광택성이 우수한 이오노머, 그의 제조 방법 및 그의 성형품을 제공하는 것에 있다.

또한, 본 발명의 목적은 종래의 올레핀계 열가소성 엘라스토머와 동일한 고무 탄성, 유연성 및 성형 가공성을 가지고, 더구나 기계적 특성 및 내마모성이 양호하며, 특히 내흠집성이 우수한 올레핀계 열가소성 엘라스토머의 제조 방법이며, 중합에 사용되는 단량체로부터 올레핀계 랜덤 공중합체를 용이하게 제조할 수 있는 이오노머의 제조 방법, 및 상기 이오노머의 제조 방법에 의해 얻어진 이오노머를 제공하는 것에 있다.

상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명에 의해서 이하의 이오노머, 그의 제조 방법 및 성형품이 제공된다.

[1] 평균 입경이 1 ㎛ 이하인 금속 화합물 입자와 관능기를 갖는 중합체를 반응시킴으로써 얻어지는 이오노머 (본 발명의 이오노머의 제1 양태).

[2] 상기 금속 화합물 입자의 비율이 상기 관능기를 갖는 중합체 100 질량부에 대하여 0.01 내지 10 질량부인 [1]에 기재된 이오노머.

[3] 상기 금속 화합물 입자에 있어서의 금속 성분이 나트륨, 마그네슘, 칼슘, 지르코늄, 아연 및 알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 [1] 또는 [2]에 기재된 이오노머.

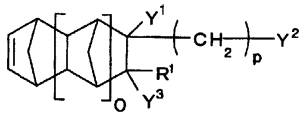
[4] 상기 금속 화합물 입자가 산화아연으로 이루어지는 [1] 또는 [2]에 기재된 이오노머.

[5] 상기 관능기를 갖는 중합체가 에틸렌, 탄소수가 3 내지 10인 α-올레핀, 관능기를 갖는 불포화 단량체, 및 필요에 따라서 비공액 디엔이 공중합되어 이루어지는 올레핀계 랜덤 공중합체인 [1] 내지 [4] 중 어느 한 항에 기재된 이오노머.

[6] 상기 관능기를 갖는 불포화 단량체에 있어서의 상기 관능기가 카르복실기, 수산기, 에폭시기 또는 술폰산기인 [5]에 기재된 이오노머.

[7] 상기 관능기를 갖는 불포화 단량체가 하기 화학식 1로 표시되는 관능성 환상 화합물인 [5]에 기재된 이오노머.

화학식 1



상기 식에서, R^1은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기를 나타내고, Y^1, Y^2 및 Y^3은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기 또는 -COOH를 나타내고, Y^1, Y^2 및 Y^3 중 하나 이상은 -COOH이고, 또한 Y^1, Y^2 및 Y^3 중 둘 이상이 -COOH인 경우에는 이들은 서로 연결되어 형성된 산무수물 (-CO-(O)-CO-)일 수도 있고, o는 0 내지 2의 정수이고, p는 0 내지 5의 정수이다.

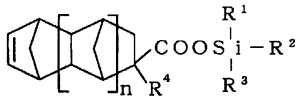
[8] 상기 올레핀계 랜덤 공중합체가 에틸렌 35 내지 94.99 몰%, 탄소수가 3 내지 10인 α-올레핀 5 내지 50 몰%, 상기 화학식 1로 표시되는 관능성 환상 화합물 0.01 내지 5 몰% 및 비공액 디엔 0 내지 10 몰%가 공중합되어 이루어지는 [5]에 기재된 이오노머.

[9] 평균 입경이 1 ㎛ 이하인 금속 화합물 입자의 존재하에 관능기를 갖는 중합체를 열 처리 또는 동적 열 처리하는 공정을 갖는 이오노머의 제조 방법 (본 발명의 이오노머의 제조 방법의 제1 양태).

[10] [1] 내지 [8] 중 어느 한 항에 기재된 이오노머를 함유하는 성형 재료가 사출 성형법, 압출 성형법, 진공 성형법, 파우더 슬러쉬 성형법, 캘린더 성형법, 트랜스퍼 성형법, 용제 캐스트 성형법 및 프레스 성형법으로부터 선택된 성형법에 의해서 성형되어 이루어지는 성형품.

[11] 에틸렌, 탄소수가 3 내지 10인 α-올레핀 및 하기 화학식 2로 표시되는 관능성 환상 화합물을 공중합하여 얻어진 올레핀계 랜덤 공중합체와 금속 화합물을 동적 열 처리하는 이오노머의 제조 방법 (본 발명의 이오노머의 제조 방법의 제2 양태).

화학식 2



상기 식에서, n은 0 또는 1이고, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다.

[12] 상기 화학식 2에 있어서 R^1, R^2 및 R^3이 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기인 [11]에 기재된 이오노머의 제조 방법.

[13] 상기 화학식 2에 있어서 R^1, R^2 및 R^3이 모두 에틸기이거나, 또는 R^1, R^2 및 R^3 중 하나가 t-부틸기이며 둘이 메틸기인 [11] 또는 [12]에 기재된 이오노머의 제조 방법.

[14] 상기 화학식 2에 있어서 R^4가 메틸기인 [11] 내지 [13] 중 어느 한 항에 기재된 이오노머의 제조 방법.

[15] 상기 올레핀계 랜덤 공중합체를, 상기 에틸렌 35 내지 94.99 몰%, 상기 탄소수가 3 내지 10인 α-올레핀 5 내지 50 몰% 및 상기 화학식 2로 표시되는 관능성 환상 화합물 0.01 내지 5 몰%를 공중합하여 생성시키고, 상기 올레핀계 랜덤 공중합체 100 질량부와 상기 금속 화합물 0.1 내지 20 질량부를 온도 120 내지 350 ℃, 전단 속도 10 내지 2000/초의 조건에서 동적 열 처리하는 [11] 내지 [14] 중 어느 한 항에 기재된 이오노머의 제조 방법.

[16] 상기 올레핀계 랜덤 공중합체를, 상기 에틸렌, 상기 α-올레핀 및 상기 화학식 2로 표시되는 관능성 환상 화합물에 부가적으로 비공액 디엔을 더 공중합하여 생성시키는 [11] 내지 [15] 중 어느 한 항에 기재된 이오노머의 제조 방법.

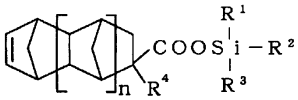
[17] 상기 올레핀계 랜덤 공중합체를, 상기 에틸렌, 상기 α-올레핀 및 상기 화학식 2로 표시되는 관능성 환상 화합물에 부가적으로 비공액 디엔 10 몰% 이하를 더 공중합하여 생성시키는 [16]에 기재된 이오노머의 제조 방법.

[18] 상기 금속 화합물이 금속 산화물 또는 금속 수산화물인 [11] 내지 [17] 중 어느 한 항에 기재된 이오노머의 제조 방법.

[19] [11] 내지 [18] 중 어느 한 항에 기재된 이오노머의 제조 방법에 의해 얻어진 이오노머 (본 발명의 이오노머의 제2 양태).

[20] 에틸렌 35 내지 94.99 몰%, 탄소수가 3 내지 10인 α-올레핀 5 내지 50 몰%, 하기 화학식 2로 표시되는 관능성 환상 화합물 0.01 내지 5 몰%, 및 비공액 디엔 0 내지 10 몰%를 공중합하여 얻어진 올레핀계 랜덤 공중합체 100 질량부와, 금속 화합물 0.1 내지 20 질량부와, 열가소성 수지 및 고무로부터 선택된 고분자 화합물 300 질량부 이하 및(또는) 연화제 100 질량부 이하를 온도 120 내지 350 ℃, 전단 속도 10 내지 2000/초의 조건에서 동적 열 처리하는 이오노머 조성물의 제조 방법.

<화학식 2>



상기 식에서, n은 0 또는 1이고, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다.

[21] [20]에 기재된 이오노머 조성물의 제조 방법에 의해 얻어진 이오노머 조성물.

본 발명의 이오노머의 제1 양태는 종래의 올레핀계 열가소성 엘라스토머와 동일한 고무 탄성, 유연성 및 성형 가공성을 가지고, 더구나 기계적 특성 및 내마모성이 양호하며, 특히 인장 파단 강도, 내흠집성 및 광택성이 우수한 것이며, 사출 성형법, 압출 성형법, 진공 성형법, 파우더 슬러쉬 성형법, 캘린더 성형법, 트랜스퍼 성형법, 용제 캐스트 성형법 및 프레스 성형법 등에 의한 가공이 용이하고, 열가소성 엘라스토머로서 우수한 성능을 갖는 것이며, 양호한 고무 탄성, 유연성 및 기계적 물성을 가지고, 특히 인장 파단 강도, 내흠집성 및 광택성이 우수한 성형품을 얻을 수 있다. 또한, 본 발명의 성형품은 통상의 올레핀계 가황 고무 성형품이나 올레핀계 열가소성 엘라스토머 성형품에 접합하거나 또는 다층화하여 사용할 수도 있다. 또한, 본 발명의 이오노머의 제조 방법의 제1 양태에 따르면 상기 이오노머의 제1 양태를 유리하게 제조할 수 있다.

본 발명의 이오노머의 제조 방법의 제2 양태에 따르면, 에틸렌, 탄소수가 3 내지 10인 α-올레핀 및 특정 관능성 환상 화합물을 공중합하여 얻어진 올레핀계 랜덤 공중합체와 금속 화합물을 동적 열 처리하기 때문에, 종래의 올레핀계 열가소성 엘라스토머와 동일한 고무 탄성, 유연성 및 성형 가공성을 가지면서 기계적 특성 및 내마모성이 양호하며, 특히 내흠집성이 우수한 이오노머를 얻을 수 있다. 또한, 상기 특정 관능성 환상 화합물로서 상기 화학식 2로 표시되는 관능성 환상 화합물을 사용하였기 때문에, 상기 관능성 환상 화합물로부터 올레핀계 랜덤 공중합체를 용이하게 제조할 수 있고, 제조 공정을 효율화할 수 있다. 또한, 본 발명의 이오노머의 제2 양태는 본 발명의 이오노머의 제조 방법의 제2 양태로 얻어진 이오노머이기 때문에, 종래의 올레핀계 열가소성 엘라스토머와 동일한 고무 탄성, 유연성 및 성형 가공성을 가지면서 기계적 특성 및 내마모성이 양호하며, 특히 내흠집성이 우수한 것이다.

도면의 간단한 설명

도 1은 실시예에서 얻어진 올레핀계 랜덤 공중합체 (F)의 적외 흡수 스펙트럼를 나타낸 도면이다.

<발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

이하, 본 발명을 실시하기 위한 최선의 형태 (이하, 「실시 형태」라고 함)를 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시 형태로 한정되지 않고, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서 당업자의 통상적인 지식에 기초하여 적절하게 설계의 변경, 개량 등이 가해지는 것이 이해되어야 한다.

이하, 본 발명의 이오노머의 제1 양태, 본 발명의 이오노머의 제조 방법의 제1 양태 및 본 발명의 성형품의 실시 형태에 대하여 설명한다. 본 발명의 이오노머의 제1 양태의 실시 형태는 평균 입경이 1 ㎛ 이하인 금속 화합물 입자 (이하, 「특정 금속 화합물 입자」라고 함)와 관능기를 갖는 중합체를 반응시킴으로써 얻어지는 것이다. 관능기를 갖는 중합체로서는 적어도 에틸렌, 탄소수가 3 내지 10인 α-올레핀 및 관능기를 갖는 화합물이 공중합되어 이루어지는 올레핀계 랜덤 공중합체 (이하, 「특정 관능기 함유 공중합체」라고 함)를 사용하는 것이 바람직하다.

[특정 관능기 함유 공중합체]

본 실시 형태의 이오노머를 얻기 위한 특정 관능기 함유 공중합체에 있어서는 단량체 성분으로서 에틸렌이 사용되는 것이 바람직하다. 에틸렌의 사용 비율은 단량체 성분 전체의 35 내지 94.99 몰%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 40 내지 89.99 몰%, 특히 바람직하게는 45 내지 84.99 몰%이다. 에틸렌의 사용 비율이 35 몰% 미만인 경우에는 후술하는 관능성 환상 화합물을 공중합하는 것이 곤란해지는 경우가 있다. 한편, 에틸렌의 사용 비율이 94.99 몰%를 초과하는 경우에는 열가소성 엘라스토머로서 필요한 고무 탄성을 얻는 것이 곤란해지는 경우가 있다.

또한, 특정 관능기 함유 공중합체에 있어서는 단량체 성분으로서 탄소수가 3 내지 10인 α-올레핀 (이하, 「특정 α-올레핀」이라고 함)이 사용되는 것이 바람직하다. 탄소수가 10 이하인 α-올레핀을 사용함으로써 상기 α-올레핀과 그 이외의 단량체와의 공중합성이 양호해진다. 특정 α-올레핀의 구체예로서는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-펜텐-1, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센 등을 들 수 있다. 이 중에서는 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐이 바람직하고, 프로필렌, 1-부텐이 더욱 바람직하다. 이들 화합물은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

특정 α-올레핀의 사용 비율은 단량체 성분 전체의 5 내지 50 몰%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 내지 45 몰%, 특히 바람직하게는 15 내지 40 몰%이다. 특정 α-올레핀의 사용 비율이 5 몰% 미만인 경우에는 열가소성 엘라스토머로서 필요한 고무 탄성을 얻는 것이 곤란해지는 경우가 있다. 한편, 특정 α-올레핀의 사용 비율이 50 몰%를 초과하는 경우에는 얻어지는 엘라스토머의 내구성이 낮게 되는 경우가 있다.

또한, 특정 관능기 함유 공중합체에 있어서는 단량체 성분으로서 이오노머를 형성할 수 있는 관능기를 갖는 불포화 단량체(이하, 「관능기 함유 불포화 단량체」라고 함)가 사용되는 것이 바람직하다. 이 관능기 함유 불포화 단량체는 관능기로서 카르복실기, 수산기, 에폭시기 또는 술폰산기를 갖는 것이 바람직하다. 이러한 관능기 함유 불포화 단량체로서는 상기 화학식 1로 표시되는 관능성 환상 화합물 (이하, 「특정 관능성 환상 화합물」이라고 함)을 사용하는 것이 바람직하다.

특정 관능성 환상 화합물을 나타내는 화학식 1에 있어서, R^1은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이며, Y^1, Y^2 및 Y^3은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기 또는 -COOH이고, Y^1, Y^2 및 Y^3 중 하나 이상은 -COOH이다. 또한 Y^1, Y^2 및 Y^3 중 둘 이상이 -COOH인 경우에는 이들은 서로 연결되어 형성된 산무수물 (-CO-(O)-CO-)일 수도 있다. 여기서, 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기의 구체예로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기를 들 수 있다. 또한, 반복수 o는 0 내지 2의 정수이다. 이 반복수 o가 3 이상인 경우에는 상기 환상 화합물을 다른 단량체와 공중합시키는 것이 곤란해지는 경우가 있다. 또한, 반복수 p는 0 내지 5의 정수이다.

이러한 특정 관능성 환상 화합물은 시클로펜타디엔과 관능기 함유 불포화 화합물을 디엘스-알더 반응에 의해서 축합시킴으로써 제조할 수 있다. 특정 관능성 환상 화합물의 구체예로서는,

5,6-디메틸-5,6-디카르복시-비시클로[2.2.1]-2-헵텐,

5,6-디에틸-5,6-디카르복시-비시클로[2.2.1]-2-헵텐,

5,6-디메틸-5,6-비스(카르복시메틸)-비시클로[2.2.1]-2-헵텐,

5,6-디에틸-5,6-비스(카르복시메틸)-비시클로[2.2.1]-2-헵텐,

5-메틸-5-카르복시-비시클로[2.2.1]-2-헵텐,

5-에틸-5-카르복시-비시클로[2.2.1]-2-헵텐,

5-카르복시-5-카르복시메틸-비시클로[2.2.1]-2-헵텐,

5-메틸-5-카르복시메틸-비시클로[2.2.1]-2-헵텐,

5-에틸-5-카르복시메틸-비시클로[2.2.1]-2-헵텐,

8,9-디메틸-8,9-디카르복시-테트라시클로[$4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}$]-3-도데센,

8,9-디에틸-8,9-디카르복시-테트라시클로[$4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}$]-3-도데센,

8-메틸-8-카르복시-테트라시클로[$4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}$]-3-도데센,

8-에틸-8-카르복시-테트라시클로[$4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}$]-3-도데센 등을 들 수 있다.

관능기 함유 불포화 단량체의 사용 비율은 단량체 성분 전체의 0.01 내지 5 몰%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.01 내지 4 몰%이다. 관능기 함유 불포화 단량체의 사용 비율이 0.01 몰% 미만인 경우에는, 얻어지는 이오노머는 가교 밀도가 낮고 기계적 강도 및 내열성이 낮은 것으로 되기 쉽다. 한편, 관능기 함유 불포화 단량체의 사용 비율이 5 몰%를 초과하는 경우에는, 얻어지는 이오노머는 가교 밀도가 너무 높고 경도가 너무 높아 취약한 것으로 되거나 하기 때문에 바람직하지 않다.

특정 관능기 함유 공중합체에 있어서는 상기 단량체 성분 이외에 임의의 단량체 성분으로서 비공액 디엔을 사용할 수 있다. 이 비공액 디엔의 구체예로서는 1,4-헥사디엔, 1,6-헥사디엔, 1,5-헥사디엔 등의 직쇄 비환상 디엔, 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 분지 연쇄 비환상 디엔, 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 등을 들 수 있다. 이들 화합물은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 상기 비공액 디엔 중 바람직한 것으로서는 1,4-헥사디엔, 디시클로펜타디엔, 5-에틸리덴-2-노르보르넨 등을 들 수 있다. 비공액 디엔의 사용 비율은 전체 단량체 성분의 0 내지 10 몰%인 것이 바람직하다. 이 비공액 디엔의 사용 비율이 10 몰%를 초과하는 경우에는 얻어지는 이오노머의 내구성이 낮게 되는 경우가 있다.

특정 관능기 함유 공중합체는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정되는 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량 Mw가 통상 1,000 내지 3,000,000, 바람직하게는 3,000 내지 1,000,000, 더욱 바람직하게는 5,000 내지 700,000이다. 또한, 특정 관능기 함유 공중합체는 온도가 230 ℃이며 하중이 10 kg인 조건에서 측정된 용융 유속(MFR)이 0.01 내지 100 g/10 분인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.05 내지 50 g/10 분이다. 또한, 특정 관능기 함유 공중합체는 유리 전이 온도가 -90 내지 50 ℃, 특히 -70 내지 10 ℃인 것이 바람직하다. 또한, 특정 관능기 함유 공중합체는 연화제가 중합시에 첨가된 유전(油展) 중합체일 수도 있다.

이러한 특정 관능기 함유 공중합체는 공지된 적절한 중합 방법에 의해 제조할 수 있고, 구체적인 제조 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 일본 특허 공개 제2001-247629호 공보에 기재된 방법을 바람직하게 사용할 수 있다.

[특정 금속 화합물 입자]

본 발명에 사용되는 특정 금속 화합물 입자는, 그 금속 성분이 특정 관능기 함유 공중합체에 있어서의 관능기에 대하여 이온 결합함으로써 상기 특정 관능기 함유 공중합체의 분자 사이에 가교 구조를 형성하는 것이다. 이 특정 금속 화합물 입자는 평균 입경이 1 ㎛ 이하이고, 바람직하게는 0.8 ㎛ 이하이다. 여기서, 평균 입경은 투과형 전자 현미경을 사용하여 촬영한 사진 화상으로부터 구한 일차 입경의 평균치이다. 평균 입경이 너무 큰 금속 화합물 입자를 사용하는 경우에는 기계적 강도 및 내흠집성이 낮은 것으로 되기 쉽다.

특정 금속 화합물 입자를 구성하는 금속 화합물로서는 금속 산화물, 금속 수산화물, 금속염 및 금속 착체 등을 사용할 수 있다. 이러한 금속 화합물에 있어서의 금속 성분의 구체예로서는 리튬, 칼륨, 나트륨, 알루미늄, 지르코늄, 마그네슘, 칼슘, 바륨, 세슘, 스트론튬, 루비듐, 티탄, 아연, 구리, 철, 주석, 납 등의 주기율표 제I 내지 VIII족의 금속을 들 수 있다. 이 중에서는, 나트륨, 마그네슘, 칼슘, 지르코늄, 아연, 알루미늄이 바람직하다.

특정 금속 화합물 입자를 구성하는 금속 산화물의 구체예로서는 CuO, MgO, BaO, ZnO, Al_2O_3, Fe_2O_3, SnO, CaO, TiO_2, ZrO_2 등을 들 수 있다. 또한, 특정 금속 화합물 입자를 구성하는 금속 수산화물의 구체예로서는 LiOH, NaOH, KOH, $Cu(OH)_2$, $Cu_2O(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $Mg_2O(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ 등을 들 수 있다. 이들 금속 화합물은 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 이들 금속 화합물로 이루어지는 특정 금속 화합물 입자는 특정 관능기 함유 공중합체에 대한 분산성을 높이기 위해서 실란 커플링제나 고급 지방산으로 처리된 것일 수도 있다.

특정 금속 화합물 입자의 사용 비율은 특정 관능기 함유 공중합체 100 질량부에 대하여 통상 0.01 내지 10 질량부, 바람직하게는 0.05 내지 9 질량부, 특히 바람직하게는 0.1 내지 8 질량부이다. 이 비율이 0.01 질량부 미만인 경우에는 얻어지는 이오노머는 가교 밀도가 낮고 기계적 강도 및 내흠집성이 낮은 것으로 되기 쉽다. 한편, 이 비율이 10 질량부를 초과하는 경우에는 얻어지는 이오노머는 가교 밀도가 너무 높고 경도가 너무 높아 취약한 것으로 되거나 하기 때문에 바람직하지 않다.

본 실시 형태의 이오노머에 있어서는, 특정 관능기 함유 공중합체에 대한 특정 금속 화합물 입자의 혼화성 및 얻어지는 이오노머의 내열성을 향상시키기 위해서, 특정 금속 화합물 입자 이외에, 활성제로서 카르복실산의 금속염을 첨가할 수 있다. 카르복실산의 금속염으로서는 1가의 카르복실산의 금속염을 사용하는 것이 바람직하고, 상기 카르복실산이 탄소수 3 내지 23의 것이 더욱 바람직하다. 이러한 카르복실산의 구체예로서는 프로피온산, 아크릴산, 부티르산, 메타크릴산, 발레르산, 헥산산, 옥탄산, 2-에틸헥산산, 데칸산, 팔미트산, 미리스트산, 라우르산, 스테아르산, 올레산, 베헨산, 나프텐산, 벤조산 등을 들 수 있다. 또한, 활성제로서 사용되는 금속염에 있어서의 금속 성분으로서는 특정 금속 화합물 입자에 있어서의 금속 성분으로서 예시한 것 중에서 적절하게 선택하여 사용할 수 있지만, 특정 금속 화합물 입자에 있어서의 금속 성분과 동종인 금속 성분에 의한 금속염을 사용하는 것이 바람직하다.

활성제로서 사용되는 금속염의 사용 비율은 특정 관능기 함유 공중합체 100 질량부에 대하여 통상 0.3 내지 20 질량부, 바람직하게는 1 내지 15 질량부이다. 이 비율이 0.3 질량부 미만인 경우에는 활성제를 사용하는 것에 의한 효과가 충분히 발휘되지 않고, 한편 이 비율이 20 질량부를 초과하는 경우에는 얻어지는 이오노머의 내유성(耐油性) 및 기계적 강도가 현저히 저하되는 경우가 있다.

[이오노머]

본 실시 형태의 이오노머는, 특정 금속 화합물 입자 및 필요에 따라서 사용되는 활성제의 존재하에 특정 관능기 함유 공중합체를 열 처리 또는 동적 열 처리, 바람직하게는 동적 열 처리함으로써 얻어진다. 여기서, 「동적 열 처리」란 전단력을 가하는 처리 및 가열 처리를 둘다 모두 행하는 처리를 말한다. 이러한 동적 열 처리는, 예를 들면 수지 또는 엘라스토머를 제조 또는 가공하기 위해서 일반적으로 사용되는 용융 혼련 장치를 사용하여 행할 수 있다. 이 용융 혼련 장치는 배치식의 것일 수도 연속식의 것일 수도 있다. 용융 혼련 장치의 구체예로서는 개방형의 믹싱 롤, 비개방형의 벤버리 믹서, 혼련기 등의 배치식 용융 혼련 장치, 일축 압출기, 같은 방향 회전형 연속식 이축 압출기, 다른 방향 회전형 연속식 이축 압출기 등의 연속식 용융 혼련 장치를 들 수 있다.

본 실시 형태의 이오노머를 제조하기 위한 동적 열 처리는, 미리 제조된 특정 관능기 함유 공중합체, 특정 금속 화합물 입자 및 필요에 따라서 사용되는 활성제를 함유하는 혼합물에 대하여 행하는 것이 바람직하고, 구체적인 방법으로서는 하기 (1) 및 (2)의 방법을 들 수 있다.

(1) 특정 관능기 함유 공중합체, 특정 금속 화합물 입자 및 필요에 따라서 사용되는 활성제를 함유하는 혼합물에 대하여, 이축 압출기에 의해서 연속적으로 전단 발열에 의한 동적 열 처리를 실시하는 방법.

(2) 특정 관능기 함유 공중합체, 특정 금속 화합물 입자 및 필요에 따라서 사용되는 활성제를 함유하는 혼합물에 대하여, 배치식 혼련기에 의해 전단 발열에 의한 동적 열 처리를 실시하는 방법.

동적 열 처리에 있어서의 처리 조건은 사용되는 특정 관능기 함유 공중합체의 융점, 특정 금속 화합물 입자의 종류, 용융 혼련 장치의 종류 등에 따라서 다르지만, 처리 온도는 80 내지 350 ℃, 바람직하게는 100 내지 300 ℃이고, 처리 시간은 20 초간 내지 320 분간, 바람직하게는 30 초간 내지 25 분간이다. 또한, 혼합물에 가해지는 전단력은 전단 속도로 10 내지 2000/초, 바람직하게는 100 내지 1000/초이다.

본 실시 형태에 있어서는, 이오노머를 얻기 위한 열 처리로서, 동적 열 처리 이외에, 적절한 용매 중에서 특정 금속 화합물 입자 및 필요에 따라서 사용되는 활성제의 존재하에 특정 관능기 함유 공중합체를 열 처리하는 방법을 사용할 수 있고, 구체적인 방법으로서 하기 (3)의 방법을 들 수 있다.

(3) 적절한 용매 중에 특정 관능기 함유 공중합체를 용해시킨 용액과, 적절한 용매 중에 특정 금속 화합물 입자 및 필요에 따라서 사용되는 활성제를 용해 또는 분산시킨 용액 또는 분산액을 가열하에서 혼합하고, 그 후 얻어진 혼합액으로부터 용매를 제거하는 방법.

상기 (3)의 방법에 사용되는 용매로서는 특별히 한정되지 않지만 특정 관능기 함유 공중합체가 용이하게 용해되는 점에서, 예를 들면 지방족 탄화수소류, 지환식 탄화수소류, 방향족 탄화수소류 및 이들의 할로겐화물을 사용하는 것이 바람직하고, 그의 구체예로서는 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 2-부탄, 2-메틸-2-부탄, 시클로펜탄, 메틸시클로펜탄, 시클로헥산, 이소옥탄, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 클로로벤젠, 디클로로메탄, 디클로로에탄 등을 들 수 있다. 또한, 사용되는 특정 금속 화합물 입자 및 활성제의 상기 용매에 대한 용해성이 낮은 경우에는, 특정 금속 화합물 입자 및 활성제를 용매 중에 현탁 상태로 분산시킨 분산액을 제조할 수도 있고, 또한 특정 금속 화합물 입자 및 활성제를 용해시키기 위해서 다른 용매나 첨가제를 부가할 수도 있다. 용액 중에서의 특정 관능기 함유 공중합체의 비율은 0.1 내지 60 질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.2 내지 50 질량%이다. 용액 또는 분산액 중에서의 특정 금속 화합물 입자 및 활성제의 비율은 양자의 합계로 0.01 내지 60 질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.05 내지 50 질량%이다. 용액 또는 분산액의 혼합은 일반적으로 사용되는 용액 교반 장치에 의해서 행할 수 있고, 혼합할 때의 온도는 20 ℃ 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30 ℃ 이상이다. 또한, 용액 또는 분산액을 혼합시킬 때는 금속 가교 반응을 촉진시키기 위해서 적절한 촉매를 첨가할 수도 있다. 이와 같이 하여 얻어지는 혼합액으로부터 가열, 감압, 수증기 증류 등의 주지 방법에 의해 용매를 제거함으로써 본 실시 형태의 이오노머가 얻어진다. 또한, 이 혼합액을 적절한 기재 상에 유연한 후, 용매를 제거함으로써 본 실시 형태의 이오노머를 필름으로서 얻을 수도 있다.

이와 같이 하여 얻어지는 본 발명의 이오노머의 제1 양태는, 온도가 230 ℃이며 하중이 10 kg인 조건에서 측정된 용융 유속(MFR)이 0.5 g/10 분 이상, 바람직하게는 1 g/10 분 이상이고, 영구 신도가 30 % 이하, 바람직하게는 20 % 이하이기 때문에, 종래의 이오노머와 동일한 고무 탄성 및 성형 가공성을 가짐과 동시에, 후술하는 실시예로부터 분명한 바와 같이, 양호한 유연성, 기계적 강도 및 내마모성을 가지고, 특히 인장 파단 강도가 높으며 내흠집성 및 광택성이 우수한 것이다.

[이오노머 조성물]

본 발명의 이오노머의 제1 양태는 특정 관능기 함유 공중합체 이외의 열가소성 수지 및 고무로부터 선택된 고분자 화합물(이하, 「다른 고분자 화합물」이라고 함)이나 연화제 등과 혼합됨으로써 이오노머 조성물로서 사용할 수 있다. 이오노머 조성물을 구성하는 다른 고분자 화합물로서는, 특정 관능기 함유 공중합체 이외의 것이면 특별히 한정되지 않으며 다양한 것을 사용할 수 있고, 그의 구체예로서는 폴리에틸렌 및 그의 무수 말레산 그래프트 중합체, 폴리이소부틸렌, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 에틸렌 아크릴레이트, 에틸렌 아크릴산 공중합체, 폴리프로필렌 및 그의 무수 말레산 그래프트 중합체, 폴리이소부틸렌, 염소화 폴리프로필렌, 4-메틸펜텐-1 수지, 폴리스티렌, ABS 수지, AS 수지, 아크릴 수지, 메타크릴 수지, 염화비닐 수지, 염화비닐리덴 수지, 폴리아미드 수지, 폴리카르보네이트, 에틸렌・α-올레핀 공중합체 고무 및 그의 무수 말레산 그래프트 중합체, 에틸렌・α-올레핀・비공액 디엔 공중합체 고무, 스티렌・부타디엔 고무 및 그의 수소 첨가물, 스티렌・부타디엔 고무의 수소 첨가물의 무수 말레산 그래프트 중합체, 부타디엔 고무 및 그의 수소 첨가물, 부타디엔 고무의 수소 첨가물의 무수 말레산 그래프트 중합체, 이소프렌 고무 및 그의 수소 첨가물, 이소프렌 고무의 수소 첨가물의 무수 말레산 그래프트 중합체, 스티렌・이소프렌 고무 및 그의 수소 첨가물, 스티렌・이소프렌 고무의 수소 첨가물의 무수 말레산 그래프트 중합체, 니트릴 고무 및 그의 수소 첨가물, 아크릴 고무, 실리콘 고무, 불소 고무, 부틸 고무, 천연 고무를 들 수 있고, 특히 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌이 바람직하다. 이들 고분자 화합물은 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 다른 고분자 화합물의 사용 비율은 이오노머를 구성하는 특정 관능기 함유 공중합체 100 질량부에 대하여 300 질량부 이하, 바람직하게는 1 내지 200 질량부이다.

이오노머 조성물을 구성하는 연화제는 이오노머를 구성하는 특정 관능기 함유 공중합체를 얻기 위한 단량체 용액 중에 첨가될 수도 있고, 또한 이오노머를 제조할 때에 또는 제조 후에 첨가될 수도 있다. 이오노머 조성물을 구성하는 연화제는 통상 사용되는 고무용 연화제이면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 파라핀계, 나프텐계, 방향족계의 광물 유계 탄화수소, 및 폴리부텐계, 폴리부타디엔계 등의 저분자량의 탄화수소 등을 들 수 있다. 이 중에서는, 광물 유계 탄화수소가 바람직하고, 또한 중량 평균 분자량으로 300 내지 2,000, 특히 500 내지 1,500의 분자량을 갖는 것이 바람직하다. 광물 유계 탄화수소를 포함하는 고무용 연화제는 일반적으로 방향족계 탄화수소, 나프텐계 탄화수소 및 파라핀계 탄화수소의 혼합물이며, 파라핀계 탄화수소의 탄소수가 전체 탄소수 중 50 % 이상을 차지하는 것이 파라핀계 오일, 나프텐계 탄화수소의 탄소수가 전체 탄소수 중 30 내지 45 %인 것이 나프텐계 오일, 방향족계 탄화수소의 탄소수가 전체 탄소수 중 30 % 이상인 것이 방향족계 오일로서 각각 분류되어 있다. 본 발명에 있어서는, 파라핀계인 것이 바람직하고, 특히 수소 첨가 파라핀계인 것이 바람직하다. 또한, 광물 유계 탄화수소는 40 ℃의 동점도가 20 내지 800 cSt, 특히 50 내지 600 cSt인 것이 바람직하고, 또한 유동점이 -40 내지 0 ℃, 특히 -30 내지 0 ℃인 것이 바람직하다. 연화제의 사용 비율은 이오노머를 구성하는 특정 관능기 함유 공중합체 100 질량부에 대하여 100 질량부 이하, 바람직하게는 1 내지 67 질량부이다.

이오노머 조성물은 상기 이오노머에 다른 고분자 화합물 및(또는) 상기 연화제를 첨가하여 가열 혼합함으로써 제조할 수도 있지만, 바람직한 제조 방법으로서 하기 (4) 및 (5)의 방법을 들 수 있다.

(4) 특정 관능기 함유 공중합체와, 특정 금속 화합물 입자와, 필요에 따라서 사용되는 활성제와, 다른 고분자 화합물 및(또는) 연화제를 혼합하여 얻어진 혼합물에 대하여 동적 열 처리를 실시하는 방법.

이 방법에 있어서의 동적 열 처리의 처리 조건은 특정 관능기 함유 공중합체의 융점, 특정 금속 화합물 입자의 종류, 다른 고분자 화합물의 융점, 용융 혼련 장치의 종류 등에 따라서 다르지만, 처리 온도는 80 내지 350 ℃, 바람직하게는 100 내지 300 ℃이고, 처리 시간은 20 초간 내지 320 분간, 바람직하게는 30 초간 내지 25 분간이다. 또한, 혼합물에 가해지는 전단력은 전단 속도로 10 내지 2000 s^{-1}, 바람직하게는 100 내지 1000 s^{-1}이다.

(5) 적절한 용매 중에 특정 관능기 함유 공중합체를 용해시킨 용액과, 적절한 용매 중에 특정 금속 화합물 입자 및 필요에 따라서 사용되는 활성제를 용해 또는 분산시킨 용액 또는 분산액과, 고분자 화합물 및(또는) 연화제를 용해 또는 분산시킨 용액 또는 분산액을 가열하에서 혼합하고, 그 후 얻어진 혼합액으로부터 용매를 제거하는 방법.

이 방법에 사용되는 용매로서는 특별히 한정되지 않지만, 특정 관능기 함유 공중합체가 용이하게 용해되는 점에서, 예를 들면 지방족 탄화수소류, 지환식 탄화수소류, 방향족 탄화수소류 및 이들의 할로겐화물을 사용하는 것이 바람직하고, 그의 구체예로서는, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 2-부탄, 2-메틸-2-부탄, 시클로펜탄, 메틸시클로펜탄, 시클로헥산, 이소옥탄, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 클로로벤젠, 디클로로메탄, 디클로로에탄 등을 들 수 있다. 또한, 사용되는 특정 금속 화합물 입자 및 활성제의 상기 용매에 대한 용해성이 낮은 경우에는 특정 금속 화합물 입자 및 활성제를 용매 중에 현탁 상태로 분산시킨 분산액을 제조할 수도 있고, 또한 특정 금속 화합물 입자 및 활성제를 용해시키기 위해서 다른 용매나 첨가제를 첨가할 수도 있다. 고분자 화합물 및 연화제의 상기 용매에 대한 용해성이 낮은 경우에는 용매 중에 현탁 상태로 분산시킬 수도 있고, 고분자 화합물 및 연화제를 용해시키기 위해서 다른 용매나 첨가제를 첨가할 수도 있으며, 또는 용매를 제거한 후에 고분자 화합물 및 연화제를 첨가하여 이것을 동적 열 처리할 수도 있다. 용액 또는 분산액의 혼합은 일반적으로 사용되는 용액 교반 장치에 의해서 행할 수 있고, 혼합할 때의 온도는 20 ℃ 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30 ℃ 이상이다. 또한, 용액 또는 분산액을 혼합할 때는 금속 가교 반응을 촉진시키기 위해서 적절한 촉매를 첨가할 수도 있다. 이와 같이 하여 얻어지는 혼합액으로부터 가열, 감압, 수증기 증류 등의 주지 방법에 의해 용매를 제거함으로써 이오노머 조성물이 얻어진다. 또한, 이 혼합액을 적절한 기재 상에 유연한 후, 용매를 제거함으로써 이오노머 조성물을 필름으로서 얻을 수도 있다.

이러한 이오노머 조성물에는, 필요에 따라서 각종 첨가제, 예를 들면 윤활제, 노화 방지제, 열 안정제, 내후제(耐候劑), 금속 불활성제, 자외선 흡수제, 광 안정제, 동해(銅害) 방지제 등의 안정제, 세균 방지제・곰팡이 방지제, 분산제, 가소제, 결정 핵제, 난연제, 점착 부여제, 발포 보조제, 산화티탄, 카본 블랙 등의 착색제, 페라이트 등의 금속 분말, 유리 섬유, 금속 섬유 등의 무기 섬유, 탄소 섬유, 아라미드 섬유 등의 유기 섬유, 복합 섬유, 티탄산칼륨 위스커 등의 무기 위스커, 유리 비드, 유리 벌룬, 유리 박편, 석면, 운모, 탄산칼슘, 활석, 실리카, 규산칼슘, 히드로탈사이트, 카올린, 규조토, 흑연, 경석, 에보나이트 분말, 면 프록, 코르크 분말, 황산바륨, 불소 수지, 중합체 비드 등의 충전제 또는 이들의 혼합물, 폴리올레핀 왁스, 셀룰로오스 파우더, 고무 분말, 목분 등의 충전제, 저분자량 중합체 등을 배합하여 사용할 수 있다.

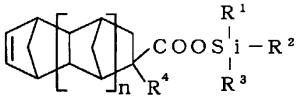
[성형품]

본 발명의 이오노머의 제1 양태 또는 이것을 함유하는 이오노머 조성물은, 사출 성형법, 압출 성형법, 진공 성형법, 파우더 슬러쉬 성형법, 캘린더 성형법, 트랜스퍼 성형법, 용제 캐스트 성형법 및 프레스 성형법 등의 성형법에 의한 가공이 용이하고, 양호한 고무 탄성, 유연성 및 기계적 물성이 우수하며, 특히 인장 파단 강도, 내흠집성 및 광택성이 우수한 다양한 성형품 (본 발명의 성형품)을 얻을 수 있다. 또한, 이러한 본 발명의 성형품은 통상의 올레핀계 가황 고무 성형품이나 이오노머 성형품에 접합하거나 또는 다층화하여 사용할 수도 있다. 본 발명의 성형품은 우수한 고무 탄성, 유연성, 성형 가공성, 내흠집성 및 내마모성을 갖기 때문에, 자동차의 범퍼, 외장용 몰, 바람 차폐용 가스켓, 문 차폐용 가스켓, 트렁크 차폐용 가스켓, 루프 사이드 레일, 엠블렘, 내측 패널, 도어 트림, 컨솔 박스 등의 내외장 표피재, 웨더 스트립 등, 내흠집성이 필요한 레이저 시트, 항공기・선박용 밀봉재 및 내외장 표피재 등, 토목・건축용 밀봉재, 내외장 표피재 또는 방수 시트재 등, 일반 기계・장치용 밀봉재 등, 약전 부품의 패킹, 표피 또는 하우징 등, 정보 기기용 롤, 클리닝 블레이드, 전자 부품용 필름, 밀봉재, 사진 등의 화상 보호막, 건재용 화장 필름, 의료용 기기 부품, 전선, 일용 잡화품, 스포츠용품 등의 일반 가공품, 반도체 연마용 CMP 패드, 전자 부품용 각종 필름 (보호 필름, 충격 흡수 필름, 편광 필름, 특정 파장 흡수 필름 등), 반도체 장치 및 액정 표시 장치 등의 플랫-패널 디스플레이(FPD)의 제조 공정에서 사용되는 보호 필름에 적용할 수 있다.

다음에, 본 발명의 이오노머의 제2 양태, 및 본 발명의 이오노머의 제조 방법의 제2 양태의 실시 형태에 대하여 설명한다. 본 발명의 이오노머의 제2 양태는 이하에 나타내는 본 발명의 이오노머의 제조 방법의 제2 양태에 의해 얻어지는 이오노머이다.

본 발명의 이오노머의 제조 방법의 제2 양태는 에틸렌, 탄소수가 3 내지 10인 α-올레핀 및 하기 화학식 2로 표시되는 관능성 환상 화합물을 공중합하여 얻어진 올레핀계 랜덤 공중합체와 금속 화합물을 동적 열 처리하는 것이다.

<화학식 2>



상기 식에서, n은 0 또는 1이고, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다.

[올레핀계 랜덤 공중합체]

본 실시 형태의 이오노머의 제조 방법에서 사용되는 올레핀계 랜덤 공중합체는 단량체로서 에틸렌을 사용한다. 에틸렌의 사용 비율은 단량체 전체의 35 내지 94.99 몰%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 40 내지 89.99 몰%, 특히 바람직하게는 45 내지 84.99 몰%이다. 에틸렌의 사용 비율이 35 몰% 미만인 경우에는 후술하는 관능성 환상 화합물을 공중합하는 것이 곤란해지는 경우가 있다. 한편, 에틸렌의 사용 비율이 94.99 몰%를 초과하는 경우에는 얻어지는 본 발명의 이오노머 (제2 양태)가 올레핀계 열가소성 엘라스토머로서 필요한 고무 탄성을 얻는 것이 곤란해지는 경우가 있다.

상기 올레핀계 랜덤 공중합체는 단량체로서 탄소수가 3 내지 10인 α-올레핀 (이하, 「특정 α-올레핀」이라고 하는 경우가 있음)을 사용한다. 탄소수가 10 이하인 α-올레핀을 사용함으로써, 상기 α-올레핀과 그 이외의 단량체와의 공중합성이 양호해진다. 특정 α-올레핀의 구체예로서는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-펜텐-1,1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센 등을 들 수 있다. 이 중에서는, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐이 바람직하고, 프로필렌, 1-부텐이 더욱 바람직하다. 이들 화합물은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

상기 특정 α-올레핀의 사용 비율은 단량체 전체의 5 내지 50 몰%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 내지 45 몰%, 특히 바람직하게는 15 내지 40 몰%이다. 특정 α-올레핀의 사용 비율이 5 몰% 미만인 경우에는 얻어지는 본 발명의 이오노머 (제2 양태)가 올레핀계 열가소성 엘라스토머로서 필요한 고무 탄성을 얻는 것이 곤란해지는 경우가 있다. 한편, 특정 α-올레핀의 사용 비율이 50 몰%를 초과하는 경우에는 얻어지는 이오노머는 내구성이 낮은 것으로 되는 경우가 있다.

상기 올레핀계 랜덤 공중합체는 단량체로서 상기 화학식 2로 표시되는 관능성 환상 화합물을 사용한다. 상기 화학식 2에 있어서, R^1 내지 R^3은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자 또는 1가의 유기기이고, 바람직하게는 수소 원자 또는 탄소수가 1 내지 20인 탄화수소기이다. 여기서, 탄소수가 1 내지 20인 탄화수소기의 구체예로서는 메틸기, 에틸기, 부틸기 등의 지방족 탄화수소기, 시클로헥실기 등의 지환식 탄화수소기, 벤질기 등의 방향족 탄화수소기를 들 수 있다. 이들 중에서도, R^1 내지 R^3이 모두 에틸기, 또는 1개가 tert-부틸기(t-부틸기)이며 2개가 메틸기인 것이 특히 바람직하다. 또한, R^4는 R^1 내지 R^3과는 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자 또는 1가의 유기기이고, 바람직하게는 탄소수가 1 내지 20인 탄화수소기, 보다 바람직하게는 메틸기이다. 또한, 반복수 n의 값은 0 또는 1이고, 바람직하게는 1이다.

관능성 환상 화합물의 구체예로서는,

2-메틸비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복실산 트리메틸실릴,

2-메틸비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복실산 트리에틸실릴,

2-메틸비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복실산 t-부틸디메틸실릴,

2-메틸비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복실산 트리-n-부틸실릴,

2-메틸비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복실산 n-부틸디메틸실릴,

2-메틸비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복실산 시클로헥실디메틸실릴,

2-메틸비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복실산 트리벤질실릴,

비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복실산 트리메틸실릴,

비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복실산 트리에틸실릴,

비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복실산 t-부틸디메틸실릴,

비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복실산 트리-n-부틸실릴,

비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복실산 n-부틸디메틸실릴,

비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복실산 시클로헥실디메틸실릴,

비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복실산 트리벤질실릴,

2-에틸비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복실산 트리메틸실릴,

2-에틸비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복실산 트리에틸실릴,

2-에틸비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복실산 t-부틸디메틸실릴,

2-에틸비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복실산 트리-n-부틸실릴,

2-에틸비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복실산 n-부틸디메틸실릴,

2-에틸비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복실산 시클로헥실디메틸실릴,

2-에틸비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복실산 트리벤질실릴,

4-메틸테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 트리메틸실릴,

4-메틸테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 트리에틸실릴,

4-메틸테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 t-부틸디메틸실릴,

4-메틸테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 n-부틸디메틸실릴,

4-메틸테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 시클로헥실디메틸실릴,

4-메틸테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 알릴디클로로실릴,

4-메틸테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 디알릴클로로실릴,

4-메틸테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 비닐디메틸실릴,

4-메틸테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 클로로메틸디메틸실릴,

4-메틸테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 t-부틸페닐클로로실릴,

4-메틸테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 트리벤질실릴,

4-메틸테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 디메틸실릴,

테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 트리메틸실릴,

테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 트리에틸실릴,

테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 t-부틸디메틸실릴,

테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 n-부틸디메틸실릴,

테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 시클로헥실디메틸실릴,

테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 알릴디클로로실릴

테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 디알릴클로로실릴

테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 비닐디메틸실릴,

테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 클로로메틸디메틸실릴,

테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 t-부틸페닐클로로실릴,

테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 트리벤질실릴,

테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 디메틸실릴,

4-에틸테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 트리메틸실릴,

4-에틸테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 t-부틸디메틸실릴,

4-클로로테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 트리메틸실릴,

4-클로로테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 t-부틸디메틸실릴,

4-메톡시테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 트리메틸실릴,

4-메톡시테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 t-부틸디메틸실릴

등을 들 수 있다. 이들 관능성 환상 화합물은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

이 중에서는, 관능성 환상 화합물의 중합성 및 얻어지는 이오노머의 안정성등의 관점에서,

2-메틸비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복실산 트리메틸실릴,

2-메틸비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복실산 트리에틸실릴,

2-메틸비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복실산 t-부틸디메틸실릴,

2-메틸비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복실산 트리-n-부틸실릴,

2-메틸비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복실산 n-부틸디메틸실릴,

2-메틸비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복실산 시클로헥실디메틸실릴,

2-메틸비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2-카르복실산 트리벤질실릴,

4-메틸테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 트리메틸실릴,

4-메틸테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 트리에틸실릴,

4-메틸테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 t-부틸디메틸실릴,

4-메틸테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 n-부틸디메틸실릴,

4-메틸테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 시클로헥실디메틸실릴,

4-메틸테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 트리벤질실릴이 바람직하고, 특히 바람직한 것으로서는,

4-메틸테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 트리메틸실릴,

4-메틸테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 트리에틸실릴,

4-메틸테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 t-부틸디메틸실릴,

4-메틸테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 n-부틸디메틸실릴,

4-메틸테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 시클로헥실디메틸실릴

을 들 수 있다.

상술한 관능성 환상 화합물은 카르복실기를 갖는 환상 화합물의 상기 카르복실기가 실릴화되어 얻어진 화합물이기 때문에, 마스킹 및 탈(脫)마스킹을 하지 않고 관능기 함유 올레핀계 랜덤 공중합체를 제조할 수 있으며, 얻어진 관능기 함유 올레핀계 랜덤 공중합체의 관능기 변환을 하지 않고 이오노머를 제조할 수 있다.

관능성 환상 화합물의 사용 비율은 단량체 전체의 0.01 내지 5 몰%인 것이 바람직하고, 0.01 내지 4 몰%인 것이 더욱 바람직하다. 관능성 환상 화합물의 사용 비율이 0.01 몰% 미만인 경우에는 얻어지는 이오노머는 가교 밀도가 낮고 기계적 강도 및 내열성이 낮은 것으로 되는 경우가 있다. 한편, 관능성 환상 화합물의 사용 비율이 5 몰%를 초과하는 경우에는 얻어지는 이오노머는 가교 밀도가 높아지고 경도가 높으며 취약한 것으로 되는 경우가 있다.

올레핀계 랜덤 공중합체에 있어서, 상기 단량체 이외에 임의의 단량체로서 비공액 디엔을 사용할 수 있다. 이 비공액 디엔의 구체예로서는 1,4-헥사디엔, 1,6-헥사디엔, 1,5-헥사디엔 등의 직쇄의 비환상 디엔, 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 분지 연쇄의 비환상 디엔, 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 등을 들 수 있다. 이들 화합물은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 상기 비공액 디엔 중 바람직한 것으로서는 1,4-헥사디엔, 디시클로펜타디엔, 5-에틸리덴-2-노르보르넨 등을 들 수 있다. 비공액 디엔의 사용 비율은 전체 단량체 성분의 0 내지 10 몰%인 것이 바람직하다. 이 공액 디엔의 사용 비율이 10 몰%를 초과하는 경우에는 얻어지는 이오노머는 내구성이 낮은 것으로 되는 경우가 있다.

본 실시 형태의 이오노머의 제조 방법에 있어서 사용되는 올레핀계 랜덤 공중합체는 상술한 에틸렌, 탄소수가 3 내지 10인 α-올레핀, 및 상기 화학식 2로 표시되는 관능성 환상 화합물을 부가 중합 처리함으로써 얻어진다. 부가 중합 처리는 질소 또는 아르곤 등의 불활성 분위기하에서 반응 용기 내에 에틸렌, 탄소수가 3 내지 10인 α-올레핀, 관능성 환상 화합물 및 필요에 따라서 사용되는 공액 디엔을 공급하고, 적절한 용매 또는 희석제의 존재하에 반응계의 온도가 0 내지 150 ℃가 되는 조건하에서 행하는 것이 바람직하다. 반응계의 온도는 10 내지 100 ℃인 것이 더욱 바람직하다.

부가 중합 처리를 행하기 위한 촉매로서는, 관능성 환상 화합물과, 에틸렌과, α-올레핀과, 필요에 따라서 사용되는 비공액 폴리엔과의 공중합 반응에 있어서, 각 단량체에서 유래하는 구조 단위가 비교적 랜덤하게 배열된 공중합체가 얻어지는 올레핀계 공중합 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 올레핀계 공중합 촉매로서는 전이 금속 화합물, 바람직하게는 주기율표 제4족 및 제5족으로부터 선택되는 금속 화합물과, 유기 알루미늄 화합물로 이루어지는 것을 사용하는 것이 바람직하고, 구체적인 촉매계로서는 이하의 것을 들 수 있다.

(1) 탄화수소 화합물에 가용인 바나듐 화합물과 유기 알루미늄 화합물을 포함하는 촉매계이며, 바나듐 화합물 및 유기 알루미늄 화합물 중 어느 하나 또는 둘다에 염소 원자를 1개 이상 포함하는 것을 들 수 있다. 여기서, 바나듐 화합물로서는 하기 화학식 3-1로 표시되는 화합물, VCl_4, $VO(acac)_2$, $V(acac)_3$ (여기서, 「acac」는 아세틸아세토네이트기를 나타냄), 하기 화학식 3-2로 표시되는 화합물 등을 사용할 수 있다.

<화학식 3-1>

$$O=VCl_k(OR^{11})_{3-k}$$

상기 식에서, R^{11}은 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헥실기 등의 탄화수소기를 나타내고, k는 0 내지 3의 정수를 나타낸다.

<화학식 3-2>

$$VCl_3 \cdot mZ$$

상기 식에서, Z는 테트라히드로푸란, 2-메틸-테트라히드로푸란, 2-메톡시메틸-테트라히드로푸란, 디메틸피리딘 등의 탄화수소 화합물에 가용인 착체를 형성할 수 있는 루이스 염기를 나타내고, m은 2 내지 3의 정수이다.

유기 알루미늄 화합물로서는, 하기 화학식 3-3으로 표시되는 트리알킬알루미늄 화합물, 하기 화학식 3-4 또는 하기 화학식 3-5로 표시되는 수소화 알킬알루미늄, 하기 화학식 3-6, 하기 화학식 3-7 또는 하기 화학식 3-8로 표시되는 염소화 알킬알루미늄, 하기 화학식 3-9 또는 하기 화학식 3-10으로 표시되는 알콕시 또는 페녹시 치환 유기 알루미늄, 물과 상기 트리알킬알루미늄 화합물과의 반응에 의해서 얻어지는 메틸알룸옥산(MAO), 에틸알룸옥산, 부틸알룸옥산 등을 사용할 수 있다.

<화학식 3-3>

$$AlR^{12}{}_3$$

<화학식 3-4>

$$HAlR^{12}{}_2$$

<화학식 3-5>

$$H_2AlR^{12}$$

<화학식 3-6>

$R^{12}AlCl_2$

<화학식 3-7>

$R^{12}{}_3Al_2Cl_3$

<화학식 3-8>

$R^{12}{}_2AlCl$

<화학식 3-9>

$R^{12}{}_2Al(OR^{13})$

<화학식 3-10>

$R^{12}Al(OR^{13})_2$

상기 식들에서, R^{12}는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헥실기 등의 탄화수소기를 나타내고, R^{13}은 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 옥틸기, 페닐기, 톨릴크실릴기, 2,6-디-t-부틸페닐기, 4-메틸-2,6-디-t-부틸페닐기 또는 2,6-디메틸페닐기, 4-메틸-2,6-디메틸페닐기를 나타낸다.

또한, 이 촉매계에서는, 상기 바나듐 화합물 및 유기 알루미늄 화합물에 유기산 또는 무기산의 에스테르, 에테르, 아민, 케톤, 알콕시실란 등의 산소 함유 또는 질소 함유 전자 공여체를 더 첨가할 수 있다.

(2) 실리카 또는 염화마그네슘으로 이루어지는 담체 상에 담지된 할로겐화 티타늄 또는 할로겐화 지르코늄과, 유기 알루미늄 화합물을 포함하는 촉매계를 들 수 있다. 여기서, 할로겐화 티타늄 또는 할로겐화 지르코늄으로서는 사염화티타늄, 사브롬화티타늄, 사염화지르코늄 등을 사용할 수 있다. 유기 알루미늄 화합물로서는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 메틸알룸옥산 등을 사용할 수 있다. 또한, 이 촉매계에서는 상기 화합물에 디옥틸프탈레이트, 테트라알콕시실란, 디페닐디메톡시실란 등을 더 첨가할 수 있다.

(3) 배위자로서, 수소, 알킬기 및 알릴기로부터 선택된 치환기를 갖는 시클로펜타디에닐기 또는 인데닐기를 1개 또는 2개 갖는, 티타늄, 지르코늄, 하프늄으로부터 선택된 전이 금속 화합물과, 메틸알룸옥산을 50 몰% 이상 함유하는 유기 알루미늄 화합물을 포함하는 촉매계를 들 수 있다.

상기 전이 금속 화합물의 구체예로서는 비스(시클로펜타디에닐)디메틸지르코늄, 비스(시클로펜타디에닐)디에틸지르코늄, 비스(시클로펜타디에닐)메틸지르코늄 모노클로라이드, 에틸렌비스(시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드, 에틸렌비스(시클로펜타디에닐)메틸지르코늄 모노클로라이드, 메틸렌비스(시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드, 에틸렌비스(인데닐)지르코늄 디클로라이드, 에틸렌비스(인데닐)디메틸지르코늄, 에틸렌비스(인데닐)디페닐지르코늄, 에틸렌비스(4,5,6,7-테트라히드로-1-인데닐)디메틸지르코늄, 에틸렌비스(4-메틸-1-인데닐)지르코늄 디클로라이드, 에틸렌비스(2,3-디메틸-1-인데닐)지르코늄 디클로라이드, 디메틸실릴비스(시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드, 디메틸실릴비스(인데닐)지르코늄 디클로라이드, 디메틸실릴비스(디메틸시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드, 디메틸메틸(플루오레닐) (시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드, 디페닐메틸(플루오레닐) (시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드, 디페닐실릴비스(인데닐)지르코늄 디클로라이드, 디메틸실릴비스(2-메틸-4-페닐-인데닐)지르코늄 디클로라이드, 비스(시클로펜타디에닐)디메틸티타늄, 비스(시클로펜타디에닐)메틸티타늄 모노클로라이드, 에틸렌비스(인데닐)티타늄 디클로라이드, 에틸렌비스(4,5,6,7-테트라히드로-1-인데닐)티타늄 디클로라이드, 메틸렌비스(시클로펜타디에닐)티타늄 디클로라이드, η1:η5-{[(tert-부틸-아미드)디메틸실릴](2,3,4,5-테트라메틸-1-시클로펜타디에닐)}티타늄 디클로라이드 등을 들 수 있다.

(4) 비스알킬 치환 또는 N-알킬 치환 살리실알도이민을 배위자로 하는 주기율표 제4족 전이 금속 착체와 메틸알룸옥산(MAO)을 포함하는 촉매계.

부가 중합 처리를 행하기 위한 용매 또는 희석제로서는, 예를 들면 지방족 탄화수소류, 지환식 탄화수소류, 방향족 탄화수소류 및 이들의 할로겐화물을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 2-부텐, 2-메틸-2-부텐, 시클로펜탄, 메틸시클로펜탄, 시클로헥산, 이소옥탄, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 클로로벤젠, 디클로로메탄, 디클로로에탄 등을 들 수 있다. 이들 용매 또는 희석제는 증류 처리 또는 흡착 처리에 의해서 수분 농도가 20 ppm 이하가 된 상태로 사용하는 것이 바람직하다.

이러한 부가 중합 처리에 있어서, 얻어지는 특정 부가 공중합체의 분자량의 조절은 분자량 조절제의 첨가, 중합 촉매량의 조정, 중합 온도의 제어, 중합체에의 첨가율의 조정 등의 방법에 의해서 행할 수 있다. 분자량 조절제로서는 수소, 디에틸아연, 수소화 디이소부틸알루미늄 등을 사용할 수 있다. 또한, 부가 중합 처리를 행하기 위한 반응기는 배치식 및 연속식 중 어느 것일 수도 있다. 연속식 반응기로서는 튜브형 반응기, 탑형 반응기, 조(槽)형 반응기 등을 사용할 수 있다.

올레핀계 랜덤 공중합체는 상기 부가 중합 처리 후의 중합 용액에 수증기를 불어 넣음으로써 용매의 제거 처리를 행한 후, 얻어지는 슬러리로부터 고형물을 분리하고, 또한 스크류 유형의 교축기, 압출기, 가열 롤 등을 사용하여 탈수·건조시킴으로써 얻어진다. 또는, 상기 중합 용액을 가열함으로써 농축하고, 그 후 벤트부 압출기를 사용하여 건조 처리함으로써 얻어진다. 또한, 필요에 따라서 상기 중합 용액에 대하여 중합 촉매 잔여물의 분리·제거 처리를 행할 수 있다. 이러한 분리·제거 처리의 구체적인 방법으로서는 실리카, 알루미나, 규조토 등이 충전된 흡착 칼럼에 통과시키는 방법, 중합 용액에 물, 알코올 등을 다량 첨가하여 세정하는 방법을 사용할 수 있다.

이와 같이 하여 얻어지는 올레핀계 랜덤 공중합체는, o-디클로로벤젠을 용매로 하는 겔 투과 크로마토그래피로 측정되는 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량이 1,000 내지 3,000,000인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3,000 내지 1,000,000, 특히 바람직하게는 5,000 내지 700,000이다. 또한, 올레핀계 랜덤 공중합체의 유리 전이 온도는 -90 내지 50 ℃, 특히 -70 내지 10 ℃인 것이 바람직하고, 이에 의해 충분한 탄성을 갖는 이오노머가 얻어진다. 여기서, 유리 전이 온도는 주사형 시차 열 분석계(DSC)에 의해 측정할 수 있다.

또한, 상기 올레핀계 랜덤 공중합체에는 산화 방지제, 자외선 흡수제 등의 각종 첨가제를 함유할 수 있다.

산화 방지제로서는 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀, 4,4'-티오비스-(6-t-부틸-3-메틸페놀), 1,1'-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산, 2,2'-메틸렌비스(4-에틸-6-t-부틸페놀), 2,5-디-t-부틸히드로퀴논, 펜타에리트리틸 테트라키스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 트리에틸렌글리콜-비스[3-(3-t-부틸-5-메틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 1,6-헥산디올-비스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 2,4-비스-(n-옥틸티오)-6-(4-히드록시-3,5-디-t-부틸아닐리노)-1,3,5-트리아진, 펜타에리트리틸-테트라키스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 2,2-티오-디에틸렌비스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 옥타데실-3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, N,N'-헥사메틸렌비스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시-히드로신남아미드, 3,5-t-부틸-4-히드록시-4-벤질포스포네이트-디에틸에스테르, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)벤젠 등의 페놀계 또는 히드로퀴논계 산화 방지제, 트리스(4-메톡시-3,5-디페닐)포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 트리스(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트 등의 인계 산화 방지제를 사용할 수 있다. 이들 산화 방지제를 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 첨가함으로써 올레핀계 랜덤 공중합체의 산화 안정성을 향상시킬 수 있다.

또한, 자외선 흡수제로서는 2,4-디히드록시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시벤조페논, 2,2'-메틸렌비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-6-[(2H-벤조트리아졸-2-일)페놀]], 힌더드 아민계 자외선 흡수제, 벤조에이트계 자외선 흡수제를 사용할 수 있다. 이들 자외선 흡수제를 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 첨가함으로써 올레핀계 랜덤 공중합체의 내광성을 향상시킬 수 있다.

또한, 그 밖의 첨가제로서는 윤활제를 사용할 수 있고, 이 윤활제를 첨가함으로써 올레핀계 랜덤 공중합체의 가공성을 향상시킬 수 있다.

본 발명의 이오노머의 제조 방법의 제2 양태에 있어서는, 상술한 바와 같이 하여 얻어진 올레핀계 랜덤 공중합체와 금속 화합물을 혼합하여 동적 열 처리함으로써 이오노머의 제2 양태를 얻을 수 있다.

[금속 화합물]

상기 금속 화합물로서는 금속 산화물, 금속 수산화물, 금속염 및 금속 착체 등을 사용할 수 있다. 금속 산화물의 구체예로서는 CuO, MgO, BaO, ZnO, Al_2O_3, Fe_2O_3, SnO, CaO, TiO_2 등을 들 수 있다. 또한, 금속 수산화물의 구체예로서는 LiOH, NaOH, KOH, $Cu(OH)_2$, $Cu_2O(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $Mg_2O(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ 등을 들 수 있다. 이들 금속 화합물은 올레핀계 랜덤 공중합체에 대한 분산성을 높이기 위해서, 실란 커플링제나 고급 지방산으로 처리된 것일 수도 있다. 이들 금속 화합물은 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

금속 화합물의 사용 비율은 올레핀계 랜덤 공중합체 100 질량부에 대하여 통상 0.01 내지 10 질량부, 바람직하게는 0.05 내지 9 질량부, 특히 바람직하게는 0.1 내지 8 질량부이다. 이 비율이 0.01 질량부 미만인 경우에는, 얻어지는 이오노머는 가교 밀도가 낮고 기계적 강도 및 내열성이 낮은 것으로 되는 경우가 있다. 한편, 이 비율이 10 질량부를 초과하는 경우에는, 얻어지는 이오노머는 가교 밀도가 높아지고 경도가 높아 취약한 것으로 되는 경우가 있다.

상기 금속 화합물은 올레핀계 랜덤 공중합체와 혼합되어 동적 열 처리됨으로써 금속 이온을 발생시켜 올레핀계 랜덤 공중합체를 가교하는 것이 된다. 여기서, 올레핀계 랜덤 공중합체를 가교하기 위한 금속 이온으로서는 리튬, 칼륨, 나트륨, 알루미늄, 마그네슘, 칼슘, 바륨, 세슘, 스트론튬, 루비듐, 티탄, 아연, 구리, 철, 주석, 납 등의 주기율표 제I 내지 VIII 족의 금속 이온을 들 수 있다. 이 중에서는, 칼륨, 나트륨, 알루미늄, 마그네슘, 바륨, 아연, 철, 칼슘, 티탄, 납의 금속 이온이 바람직하다. 따라서, 상술한 금속 화합물로서는 이들 금속 이온을 발생시킬 수 있다면 상술한 구체예로 한정되지 않는다.

또한, 올레핀계 랜덤 공중합체에 대한 금속 화합물의 혼화성 및 얻어지는 이오노머의 내열성을 향상시키기 위해서, 금속 화합물 이외에, 활성제로서 카르복실산의 금속염을 첨가할 수 있다. 카르복실산의 금속염으로서는 1가의 카르복실산의 금속염을 사용하는 것이 바람직하고, 상기 카르복실산이 탄소수가 3 내지 23인 것이 더욱 바람직하다. 이러한 카르복실산의 구체예로서는 프로피온산, 아크릴산, 부티르산, 메타크릴산, 발레르산, 헥산산, 옥탄산, 2-에틸헥산산, 데칸산, 팔미트산, 미리스트산, 라우르산, 스테아르산, 올레산, 베헨산, 나프텐산, 벤조산 등을 들 수 있다. 또한, 활성제로서 사용되는 금속염에 있어서의 금속 성분으로서는 상술한 올레핀계 랜덤 공중합체를 가교하는 금속 이온으로서 예시한 것으로부터 선택하여 사용할 수 있지만, 상기 금속 화합물이 갖는 금속과 동종인 금속 성분을 갖는 금속염을 사용하는 것이 바람직하다.

활성제로서 사용되는 금속염의 사용 비율은 올레핀계 랜덤 공중합체 100 질량부에 대하여 통상 0.3 내지 20 질량부, 바람직하게는 1 내지 15 질량부이다. 이 비율이 0.3 질량부 미만인 경우에는 활성제를 사용하는 것에 의한 효과가 충분히 발휘되지 않는 경우가 있고, 한편 이 비율이 20 질량부를 초과하는 경우에는 얻어지는 이오노머의 내유성 및 기계적 강도가 저하되는 경우가 있다.

[이오노머]

상기 금속 화합물, 올레핀계 랜덤 공중합체 및 필요에 따라서 사용되는 활성제를 혼합하는 방법으로서는 각 성분의 용액 또는 분산액을 제조하여 이들을 혼합하는 방법, 일반적으로 사용되는 용융 혼련 장치를 사용하는 방법 등, 다양한 방법을 사용할 수 있지만, 안정한 특성을 갖는 이오노머가 얻어지는 점에서 가열하에서 혼합하는 방법이 바람직하고, 구체적으로는 하기 (I)의 방법이 특히 바람직하다.

(I) 올레핀계 랜덤 공중합체와, 금속 화합물과, 필요에 따라서 사용되는 활성제를 혼합하여, 얻어진 혼합물에 대하여 동적 열 처리를 실시하는 방법.

상기 (I)의 방법에 있어서, 「동적 열 처리」란 전단력을 가하는 처리 및 가열 처리를 둘다 모두 행하는 처리를 말한다. 이러한 동적 열 처리는, 예를 들면 용융 혼련 장치를 사용하여 행할 수 있다. 이 용융 혼련 장치는 배치식의 것일 수도 있고, 연속식의 것일 수도 있다. 용융 혼련 장치의 구체예로서는 개방형 믹싱 롤, 비개방형 벤버리 믹서, 혼련기 등의 배치식 용융 혼련 장치, 일축 압출기, 같은 방향 회전형 연속식 이축 압출기, 다른 방향 회전형 연속식 이축 압출기 등의 연속식 용융 혼련 장치를 들 수 있다. 구체적인 방법으로서는, 하기의 (I-1) 및 (I-2)의 방법을 들 수 있다.

(I-1) 올레핀계 랜덤 공중합체와, 금속 화합물과, 필요에 따라서 사용되는 활성제를 함유하는 혼합물에 대하여, 이축 압출기에 의해서 연속적으로 전단 발열에 의한 동적 열 처리를 실시함으로써 본 실시 형태의 이오노머가 얻어진다.

(I-2) 올레핀계 랜덤 공중합체와, 금속 화합물과, 필요에 따라서 사용되는 활성제를 함유하는 혼합물에 대하여, 배치식 혼련기에 의해 전단 발열에 의한 동적 열 처리를 실시함으로써 본 실시 형태의 이오노머가 얻어진다.

동적 열 처리에 있어서의 처리 조건은 올레핀계 랜덤 공중합체의 융점, 금속 화합물의 종류, 용융 혼련 장치의 종류 등에 따라서 다르지만, 처리 온도는 바람직하게는 120 내지 350 ℃, 더욱 바람직하게는 150 내지 290 ℃이고, 처리 시간은 바람직하게는 20 초간 내지 320 분간, 더욱 바람직하게는 30 초간 내지 25 분간이다. 또한, 혼합물에 가해지는 전단력은 전단 속도로 바람직하게는 10 내지 2000/초, 더욱 바람직하게는 100 내지 1000/초이다.

이와 같이 하여, 본 발명의 이오노머의 제조 방법의 제2 양태에 의해 얻어진 본 발명의 이오노머의 제2 양태는, 온도가 230 ℃이며 하중이 10 kg인 조건에서 측정된 용융 유속(MFR)이 바람직하게는 0.5 g/10 분 이상, 더욱 바람직하게는 1 g/10 분 이상이고, 영구 신도가 바람직하게는 30 % 이하, 더욱 바람직하게는 20 % 이하이기 때문에, 종래의 올레핀계 열가소성 엘라스토머와 동일한 고무 탄성 및 성형 가공성을 가짐과 동시에, 양호한 유연성, 기계적 강도 및 내마모성을 가지고, 특히 내흠집성이 우수한 것이다.

또한, 상기 (I)의 방법 이외에도, 이하에 나타내는 (II)의 방법으로 본 실시 형태의 이오노머를 제조할 수 있다.

(II) 적절한 용매 중에 올레핀계 랜덤 공중합체를 용해시킨 용액과, 적절한 용매 중에 금속 화합물 및 필요에 따라서 사용되는 활성제를 용해 또는 분산시킨 용액 또는 분산액을 가열하에서 혼합하고, 그 후 얻어진 혼합액으로부터 용매를 제거하는 방법.

상기 (II)의 방법에 사용되는 용매로서는 특별히 한정되지 않지만, 올레핀계 랜덤 공중합체가 용이하게 용해되는 점에서, 예를 들면 지방족 탄화수소류, 지환식 탄화수소류, 방향족 탄화수소류 및 이들의 할로겐화물을 사용하는 것이 바람직하고, 그의 구체예로서는, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 2-부탄, 2-메틸-2-부탄, 시클로펜탄, 메틸시클로펜탄, 시클로헥산, 이소옥탄, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 클로로벤젠, 디클로로메탄, 디클로로에탄 등을 들 수 있다. 또한, 사용되는 금속 화합물 및 활성제의 상기 용매에 대한 용해성이 낮은 경우에는, 금속 화합물 및 활성제를 용매 중에 현탁 상태로 분산시킨 분산액을 제조할 수도 있고, 또한 금속 화합물 및 활성제를 용해시키기 위해서 다른 용매나 첨가제를 첨가할 수도 있다. 용액 중 올레핀계 랜덤 공중합체의 비율은 0.1 내지 60 질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.2 내지 50 질량%이다. 용액 또는 분산액 중에서의 금속 화합물 및 활성제의 비율은 양자의 합계로 0.01 내지 60 질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.05 내지 50 질량%이다. 용액 또는 분산액의 혼합은 일반적으로 사용되는 용액 교반 장치에 의해서 행할 수 있고, 혼합할 때의 온도는 20 ℃ 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30 ℃ 이상이다. 또한, 용액 또는 분산액을 혼합할 때는 금속 가교 반응을 촉진시키기 위해서 적절한 촉매를 첨가할 수도 있다. 이와 같이 하여 얻어지는 혼합액으로부터 가열, 감압, 수증기 증류 등의 주지 방법에 의해 용매를 제거함으로써 본 실시 형태의 이오노머가 얻어진다. 또한, 이 혼합액을 적절한 기재 상에 유연한 후, 용매를 제거함으로써 본 실시 형태의 이오노머를 필름으로서 얻을 수도 있다.

[이오노머 조성물]

다음에 본 발명의 이오노머 조성물의 제조 방법의 실시 형태에 대하여 설명한다. 상기 본 발명의 이오노머의 제2 양태와, 열가소성 수지 및 고무로부터 선택된 고분자 화합물 (이하, 「특정 고분자 화합물」이라고 하는 경우가 있음)을 혼합함으로써 본 실시 형태의 이오노머 조성물을 얻을 수 있다. 특정 고분자 화합물로서 사용되는 열가소성 수지 및 고무로서는, 상기 올레핀계 랜덤 공중합체 이외의 것이라면, 특별히 한정되지 않으며 다양한 것을 사용할 수 있고, 그의 구체예로서는 폴리에틸렌 및 그의 무수 말레산 그래프트 중합체, 폴리이소부틸렌, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 에틸렌 아크릴레이트, 에틸렌 아크릴산 공중합체, 폴리프로필렌 및 그의 무수 말레산 그래프트 중합체, 폴리이소부틸렌, 염소화 폴리프로필렌, 4-메틸펜텐-1 수지, 폴리스티렌, ABS 수지, AS 수지, 아크릴 수지, 메타크릴 수지, 염화비닐 수지, 염화비닐리덴 수지, 폴리아미드 수지, 폴리카르보네이트, 에틸렌・α-올레핀 공중합체 고무 및 그의 무수 말레산 그래프트 중합체, 에틸렌・α-올레핀・비공액 디엔 공중합체 고무, 스티렌・부타디엔 고무 및 그의 수소 첨가물, 스티렌・부타디엔 고무의 수소 첨가물의 무수 말레산 그래프트 중합체, 부타디엔 고무 및 그의 수소 첨가물, 부타디엔 고무의 수소 첨가물의 무수 말레산 그래프트 중합체, 이소프렌 고무 및 그의 수소 첨가물, 이소프렌 고무의 수소 첨가물의 무수 말레산 그래프트 중합체, 스티렌・이소프렌 고무 및 그의 수소 첨가물, 스티렌・이소프렌 고무의 수소 첨가물의 무수 말레산 그래프트 중합체, 니트릴 고무 및 그의 수소 첨가물, 아크릴 고무, 실리콘 고무, 불소 고무, 부틸 고무, 천연 고무를 들 수 있고, 특히 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌이 바람직하다. 이들 고분자 화합물은 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 특정 고분자 화합물로서 사용할 수 있다. 특정 고분자 화합물의 사용 비율은 이오노머를 구성하는 올레핀계 랜덤 공중합체 100 질량부에 대하여 300 질량부 이하, 바람직하게는 1 내지 200 질량부이다.

또한, 본 발명의 이오노머의 제2 양태에 특정 연화제를 첨가하여 이오노머 조성물로 할 수 있다. 상기 특정 연화제는 이오노머를 구성하는 올레핀계 랜덤 공중합체를 얻기 위한 단량체 용액 중에 첨가될 수도 있고, 또한 이오노머를 제조할 때에 또는 제조 후에 첨가될 수도 있다. 상기 특정 연화제는 통상 사용되는 고무용 연화제라면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들

면 파라핀계, 나프텐계, 방향족계의 광물 유계 탄화수소, 및 폴리부텐계, 폴리부타디엔계 등의 저분자량의 탄화수소 등을 들 수 있다. 이 중에서는, 광물 유계 탄화수소가 바람직하고, 또한 중량 평균 분자량으로 300 내지 2,000, 특히 500 내지 1,500의 분자량을 갖는 것이 바람직하다. 광물 유계 탄화수소를 포함하는 고무용 연화제는 일반적으로 방향족계 탄화수소, 나프텐계 탄화수소 및 파라핀계 탄화수소의 혼합물이며, 파라핀계 탄화수소의 탄소수가 전체 탄소수 중 50 % 이상을 차지하는 것이 파라핀계 오일, 나프텐계 탄화수소의 탄소수가 전체 탄소수 중 30 내지 45 %인 것이 나프텐계 오일, 방향족계 탄화수소의 탄소수가 전체 탄소수 중 30 % 이상인 것이 방향족계 오일로서 각각 분류되어 있다. 본 발명에 있어서는 파라핀계인 것이 바람직하고, 특히 수소 첨가 파라핀계인 것이 바람직하다. 또한, 광물 유계 탄화수소는 40 ℃의 동점도가 20 내지 800 cSt, 특히 50 내지 600 cSt인 것이 바람직하고, 또한 유동점이 -40 내지 0 ℃, 특히 -30 내지 0 ℃인 것이 바람직하다. 상기 특정 연화제의 사용 비율은 이오노머를 구성하는 올레핀계 랜덤 공중합체 100 질량부에 대하여 100 질량부 이하, 바람직하게는 1 내지 67 질량부이다.

본 발명의 이오노머 조성물은 상기 이오노머의 제2 양태에 특정 고분자 화합물 및(또는) 특정 연화제를 첨가하여 가열 혼합함으로써 제조할 수도 있지만, 하기 (III)의 방법으로 제조하는 것이 특히 바람직하다.

(III) 올레핀계 랜덤 공중합체와, 금속 화합물과, 필요에 따라서 사용되는 활성제와, 특정 고분자 화합물 및(또는) 특정 연화제를 혼합하여 얻어진 혼합물에 대하여 동적 열 처리를 실시하는 방법.

상기 (III)의 방법에 있어서의 동적 열 처리의 처리 조건은 올레핀계 랜덤 공중합체의 융점, 금속 화합물의 종류, 특정 고분자 화합물의 융점, 용융 혼련 장치의 종류 등에 따라서 다르지만, 처리 온도는 바람직하게는 120 내지 350 ℃, 더욱 바람직하게는 150 내지 290 ℃이고, 처리 시간은 바람직하게는 20 초간 내지 320 분간, 더욱 바람직하게는 30 초간 내지 25 분간이다. 또한, 혼합물에 가해지는 전단력은 전단 속도로 바람직하게는 10 내지 2000/초, 더욱 바람직하게는 100 내지 100O/초이다.

이와 같이 하여, 본 발명의 이오노머 조성물의 제조 방법에 의해 얻어지는 본 발명의 이오노머 조성물은 온도가 230 ℃이며 하중이 10 kg인 조건에서 측정된 용융 유속(MFR)이 바람직하게는 0.5 g/10 분 이상, 더욱 바람직하게는 1 g/10 분 이상이고, 영구 신도가 바람직하게는 30 % 이하, 더욱 바람직하게는 20 % 이하이며, 듀로미터 A 경도가 바람직하게는 96 이하, 더욱 바람직하게는 90 이하이다. 그 때문에, 본 발명의 이오노머 조성물의 제조 방법에 의해 얻어지는 본 발명의 이오노머 조성물은 종래의 올레핀계 열가소성 엘라스토머 조성물과 동일한 고무 탄성, 유연성 및 성형 가공성을 가짐과 동시에 양호한 기계적 강도 및 내마모성을 가지며 특히 내흠집성이 우수한 것이다.

또한, 상기 (III)의 방법 이외에도, 이하에 나타내는 (IV)의 방법으로 이오노머 조성물을 제조할 수 있다.

(IV) 적절한 용매 중에 올레핀계 랜덤 공중합체를 용해시킨 용액과, 적절한 용매 중에 금속 화합물 및 필요에 따라서 사용되는 활성제를 용해 또는 분산시킨 용액 또는 분산액과, 특정 고분자 화합물 및(또는) 특정 연화제를 용해 또는 분산시킨 용액 또는 분산액을 가열하에서 혼합하고, 그 후 얻어진 혼합액으로부터 용매를 제거하는 방법.

상기 (IV)의 방법에 사용되는 용매로서는 특별히 한정되지 않지만, 올레핀계 랜덤 공중합체가 용이하게 용해되는 점에서, 예를 들면 지방족 탄화수소류, 지환식 탄화수소류, 방향족 탄화수소류 및 이들의 할로겐화물을 사용하는 것이 바람직하고, 그의 구체예로서는, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 2-부탄, 2-메틸-2-부탄, 시클로펜탄, 메틸시클로펜탄, 시클로헥산, 이소옥탄, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 클로로벤젠, 디클로로메탄, 디클로로에탄 등을 들 수 있다. 또한, 사용되는 금속 화합물 및 활성제의 상기 용매에 대한 용해성이 낮은 경우에는 금속 화합물 및 활성제를 용매 중에 현탁 상태로 분산시킨 분산액을 제조할 수도 있고, 또한 금속 화합물 및 활성제를 용해시키기 위해서 다른 용매나 첨가제를 첨가할 수도 있다. 특정 고분자 화합물 및 특정 연화제의 상기 용매에 대한 용해성이 낮은 경우에는 용매 중에 현탁 상태로 분산시킬 수도 있고, 특정 고분자 화합물 및 특정 연화제를 용해시키기 위해서 다른 용매나 첨가제를 첨가할 수도 있으며, 또는 용매를 제거한 후에 특정 고분자 화합물 및 특정 연화제를 첨가하여 이것을 동적 열 처리할 수도 있다. 용액 또는 분산액의 혼합은 일반적으로 사용되는 용액 교반 장치에 의해서 행할 수 있고, 혼합할 때의 온도는 20 ℃ 이상인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 30 ℃ 이상이다. 또한, 용액 또는 분산액을 혼합할 때는, 금속 가교 반응을 촉진시키기 위해서 적절한 촉매를 첨가할 수도 있다. 이와 같이 하여 얻어지는 혼합액으로부터 가열, 감압, 수증기 증류 등의 주지 방법에 의해 용매를 제거함으로써 본 발명의 이오노머 조성물이 얻어진다. 또한, 이 혼합액을 적절한 기재 상에 유연한 후, 용매를 제거함으로써 본 발명의 이오노머 조성물을 필름으로서 얻을 수도 있다.

본 발명의 이오노머 조성물에는, 필요에 따라서 각종 첨가제, 예를 들면 윤활제, 노화 방지제, 열 안정제, 내후제, 금속 불활성제, 자외선 흡수제, 광 안정제, 동해 방지제 등의 안정제, 세균 방지제・곰팡이 방지제, 분산제, 가소제, 결정 핵제, 난연제, 점착 부여제, 발포 보조제, 산화티탄, 카본 블랙 등의 착색제, 페라이트 등의 금속 분말, 유리 섬유, 금속 섬유 등의 무기

섬유, 탄소 섬유, 아라미드 섬유 등의 유기 섬유, 복합 섬유, 티탄산칼륨 위스커 등의 무기 위스커, 유리 비드, 유리 벌룬, 유리 박편, 석면, 운모, 탄산칼슘, 활석, 실리카, 규산칼슘, 히드로탈사이트, 카올린, 규조토, 흑연, 경석, 에보나이트 분말, 면프록, 코르크 분말, 황산바륨, 불소 수지, 중합체 비드 등의 충전제 또는 이들의 혼합물, 폴리올레핀 왁스, 셀룰로오스 파우더, 고무 분말, 목분 등의 충전제, 저분자량 중합체 등을 배합하여 사용할 수 있다.

본 발명의 이오노머의 제2 양태 및 그의 조성물에 따르면, 올레핀계 랜덤 공중합체가 금속 이온에 의해서 가교되어 있기 때문에, 사출 성형, 압출 성형, 중공 성형, 압축 성형, 진공 성형, 적층 성형, 캘린더 성형 등의 용융 성형에 의한 가공이 용이하고, 고무 탄성, 유연성 및 기계적 물성이 우수한 이오노머 성형품을 얻을 수 있다. 또한, 본 발명의 이오노머의 제2 양태 및 그의 조성물로 이루어지는 성형품은 통상의 올레핀계 가황 고무 성형품이나 올레핀계 열가소성 엘라스토머 성형품에 접합하거나 또는 다층화하여 사용할 수도 있다. 본 발명의 이오노머의 제2 양태 및 그의 조성물은 우수한 고무 탄성, 유연성, 성형 가공성 및 내흠집성을 갖기 때문에, 종래의 올레핀계 열가소성 엘라스토머가 사용되고 있는 자동차의 범퍼, 외장용 몰, 바람 차폐용 가스켓, 문 차폐용 가스켓, 트렁크 차폐용 가스켓, 루프 사이드 레일, 엠블렘, 내측 패널, 도어 트림, 컨솔 박스 등의 내외장 표피재, 웨더 스트립 등, 내흠집성이 필요한 레이저 시트, 항공기・선박용 밀봉재 및 내외장 표피재 등, 토목・건축용 밀봉재, 내외장 표피재 또는 방수 시트재 등, 일반 기계・장치용 밀봉재 등, 약전 부품의 패킹, 표피 또는 하우징 등, 정보 기기용 롤, 클리닝 블레이드, 전자 부품용 필름, 밀봉재, 사진 등의 화상 보호막, 건재용 화장 필름, 의료용 기기 부품, 전선, 일용 잡화품, 스포츠용품 등의 일반 가공품에도 폭넓게 사용할 수 있다.

실시예

이하, 본 발명의 구체적인 실시예에 대하여 설명하지만, 본 발명은 이것으로 한정되지 않는다.

[본 발명의 이오노머의 제1 양태에 대한 실시예]

이하 실시예 및 비교예에 있어서 사용한 각종 성분은 이하와 같다.

(올레핀계 랜덤 공중합체)

(1) 특정 관능기 함유 공중합체 (A-1):

에틸렌에서 유래하는 구조 단위의 함량이 73.7 몰%, 프로필렌에서 유래하는 구조 단위의 함량이 24.6 몰%, 5-에틸리덴-2-노르보르넨에서 유래하는 구조 단위의 함량이 1.4 몰%, 8-메틸-8-카르복시-테트라시클로[4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$]-3-도데센에서 유래하는 구조 단위의 함량이 0.3 몰%이며, 중량 평균 분자량(Mw)이 15.6×10^4인 특정 관능기 함유 공중합체.

(2) 특정 관능기 함유 공중합체 (A-2):

에틸렌에서 유래하는 구조 단위의 함량이 73.5 몰%, 프로필렌에서 유래하는 구조 단위의 함량이 24.9 몰%, 5-에틸리덴-2-노르보르넨에서 유래하는 구조 단위의 함량이 1.4 몰%, 8-메틸-8-카르복시-테트라시클로[4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$]-3-도데센에서 유래하는 구조 단위의 함량이 0.2 몰%이며, 중량 평균 분자량(Mw)이 17.2×10^4인 특정 관능기 함유 공중합체.

(3) 특정 관능기 함유 공중합체 (A-3):

에틸렌에서 유래하는 구조 단위의 함량이 73.3 몰%, 프로필렌에서 유래하는 구조 단위의 함량이 25.2 몰%, 5-에틸리덴-2-노르보르넨에서 유래하는 구조 단위의 함량이 1.4 몰%, 8-메틸-8-카르복시-테트라시클로[4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$]-3-도데센에서 유래하는 구조 단위의 함량이 0.1 몰%이며, 중량 평균 분자량(Mw)이 17.4×10^4인 특정 관능기 함유 공중합체.

(특정 금속 화합물 입자)

(1) 금속 화합물 입자 (B-1)[본 발명용]:

고급 지방산에 의해서 표면 처리된, 평균 입경이 0.7 ㎛인 수산화마그네슘 입자 (교와 가가꾸사 제조, 품명「키스마 5N」).

(2) 금속 화합물 입자 (B-2)[본 발명용]:

평균 입경이 0.7 ㎛인 산화아연 입자 (사카이 가가꾸 고교사 제조, 품명 「산화아연 제1호」)

(3) 금속 화합물 입자 (B-3)[본 발명용]:

평균 입경이 0.29 ㎛인 산화아연 입자 (사카이 가가꾸 고교사 제조, 품명「미세 산화아연」).

(4) 금속 화합물 입자 (B-4)[본 발명용]:

평균 입경이 0.01 ㎛인 산화아연 입자 (사카이 가가꾸 고교사 제조, 품명「산화아연 나노파인 W-1」).

(5) 금속 화합물 입자 (B-5)[비교용]:

평균 입경이 6.1 ㎛인 수산화칼슘 입자 (이노우에 셋까이 고교사 제조, 품명「극미세 수산화칼슘 50」).

(다른 고분자 화합물)

(1) 고분자 화합물 (C-1):

MFR (온도 190 ℃, 하중 2.16 kg)이 20 g/10 분인 고밀도 폴리에틸렌 수지 (닛본 폴리켐사 제조, 품명「노바텍 HD HJ490」).

(2) 고분자 화합물 (C-2):

MFR (온도 230 ℃, 하중 2.16 kg)이 5 g/10 분인 폴리프로필렌 수지 (닛본 폴리켐사 제조, 품명「노바텍 PP MA4」).

(3) 고분자 화합물 (C-3):

수소 첨가 디엔 공중합체 (JSR사 제조, 품명「다이나론 6200P」).

(그 밖의 첨가제)

활성제 (D-1): 스테아르산마그네슘.

활성제 (D-2): 스테아르산아연.

활성제 (D-3): 스테아르산칼슘.

노화 방지제 (E-1): 2-[1-(2-히드록시-3,5-디-t-펜틸페닐)에틸]-4,6-디-t-펜틸페닐아크릴레이트 (스미토모 가가꾸 고교사 제조, 품명「Sumilizer GS」).

(실시예 1)

특정 관능기 함유 공중합체 (A-1) 100 질량부, 금속 화합물 입자 (B-1) 1 질량부, 활성제 (D-1) 4.5 질량부 및 노화 방지제 0.2 질량부를 각각 230 ℃로 가열한 10 L 이축형 가압 혼련기 (모리야마사 제조)에 투입하고, 40 rpm에서 20 분간 혼련하였다(전단 속도 200 s^{-1}). 그 후, 얻어진 용융 상태의 괴상의 혼합물을 180 ℃, 40 rpm로 설정한 피더 루더 (모리야마사 제조)에 의해서 펠릿화된 이오노머를 얻었다. 얻어진 이오노머의 펠릿을 전열 가압 프레스 성형기 (간사이 롤사 제조)에 의해서, 금형 온도가 180 ℃, 가압 가열 시간이 10 분간, 가압 냉각 시간이 5 분간인 조건에서 프레스 성형함으로써 12 cm×12 cm×0.2 cm의 성형 시트를 얻었다.

또한, 얻어진 이오노머 및 특정 관능기 함유 공중합체 (A-1)의 각각에 대하여, 호리바 세이사꾸쇼사 제조의 프리에 변환 적외 분광 광도계 「FT-720」을 사용하여 적외 분광 분석을 한 결과, 얻어진 이오노머에서는 특정 관능기 함유 공중합체 (A-1)에서 검출된 1700 cm^{-1}에서의 -COOH에 의한 피크가 소실되고, 1500 내지 1600 cm^{-1}에 있어서의 -COOMg에 의한 피크가 발현된 것이 확인되었다.

(이오노머의 평가)

얻어진 이오노머에 대하여, 유동성의 지표로서 온도 230 ℃, 하중 10 kg의 조건에서 용융 유속(MFR)을 측정하였다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

또한, 얻어진 이오노머의 성형 시트를 사용하여 유연성의 지표로서 듀로미터 A 경도, 고무 탄성의 지표로서 영구 신도, 기계적 강도로서 인장 파단 강도 및 인장 파단 신도, 광택성, 내마모성 및 비중을 하기 방법에 의해 측정함과 동시에, 하기의 내흠집성 시험 1 및 내흠집성 시험 2를 행하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

(1) 경도(듀로미터 A 경도): JIS-K6253에 준하여 측정하였다.

(2) 영구 신도: JIS-K6262에 준하여 측정하였다.

(3) 인장 파단 강도 및 인장 파단 신도: JIS-K6251에 준하여 측정하였다.

(4) 광택성: 무라카미 시끼사이 겡뀨쇼 제조의 광택계 「GM-26」을 사용하여 입사각 60 도의 조건에서 광택도를 측정하였다.

(5) 내마모성: JIS-K6264에 준하여 DIN 마모 시험을 행하고, 마모 용적 및 마모 저항 지수를 측정하였다.

(6) 비중: JIS-K7112에 준하여 측정하였다.

(7) 내흠집성 시험 1: 도요 세이끼 세이사꾸쇼사 제조의 테이버 스크래치 테스터를 사용하여, 10 g의 하중을 건 금속 갈고리를 성형 시트 표면 상에 주사(走査)시켰다. 이 조작을 하중을 10 g씩 증가시키면서 성형 시트의 표면에 흠집이 날 때까지 반복하고, 상기 성형 시트의 표면에 흠집이 났을 때의 하중의 값을 기록하였다. 이 시험에 있어서는, 기록된 하중의 값이 클수록 내흠집성이 우수한 것이 된다.

(8) 내흠집성 시험 2: 엄지 손가락의 손톱에 의해서 성형 시트의 표면을 문지르고, 상기 성형 시트의 표면을 육안으로 관찰하여 흠집이 나지 않은 것을 ○, 흠집이 난 것을 ×로서 평가하였다.

(비교예 1)

특정 관능기 함유 공중합체(A-1) 100 질량부 및 노화 방지제 0.2 질량부를 각각 230 ℃로 가열한 10 L 이축형 가압 혼련기 (모리야마사 제조)에 투입하고, 40 rpm에서 20 분간 혼련하였다(전단 속도 200 s^{-1}). 그 후, 얻어진 용융 상태의 괴상의 혼합물을 180 ℃, 40 rpm으로 설정한 피더 루더 (모리야마사 제조)에 의해서 펠릿화하였다. 펠릿화된 혼합물을 실시예 1과 동일하게 하여 프레스 성형함으로써 성형 시트를 제조하고, 그의 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

(실시예 2-7 및 비교예 2)

하기 표 1에 나타내는 배합 비율에 따라서, 각 성분을 230 ℃로 가열한 10 L 이축형 가압 혼련기 (모리야마사 제조)에 투입하고, 40 rpm에서 20 분간 혼련하였다. 그 후, 얻어진 용융 상태의 괴상의 혼합물을 180 ℃, 40 rpm으로 설정한 피더 루더 (모리야마사 제조)에 의해서 펠릿화된 이오노머 또는 이오노머 조성물을 얻었다. 얻어진 이오노머 또는 이오노머 조성물의 펠릿을 실시예 1과 동일하게 하여 프레스 성형함으로써 성형 시트를 제조하고, 그의 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

[표 1]

		실시예							비교예	
		1	2	3	4	5	6	7	1	2
성분의 배합 비율 (질량부)	특정 관능기 함유 공중합체 (A-1)	100	100	100	100	—	—	100	100	100
	특정 관능기 함유 공중합체 (A-2)	—	—	—	—	100	—	—	—	—
	특정 관능기 함유 공중합체 (A-3)	—	—	—	—	—	100	—	—	—
	금속 화합물 입자 (B-1)	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—
	금속 화합물 입자 (B-2)	—	1.4	—	—	—	—	—	—	—
	금속 화합물 입자 (B-3)	—	—	1.4	—	—	—	—	—	—
	금속 화합물 입자 (B-4)	—	—	—	1.4	1.4	1.4	3.5	—	—
	금속 화합물 입자 (B-5)	—	—	—	—	—	—	—	—	1.2
	고분자 화합물 (C-1)	—	—	—	—	—	—	25	—	—
	고분자 화합물 (C-2)	—	—	—	—	—	—	25	—	—
	고분자 화합물 (C-3)	—	—	—	—	—	—	100	—	—
	활성제 (D-1)	4.5	—	—	—	—	—	—	—	—
	활성제 (D-2)	—	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	10	—	—
	활성제 (D-3)	—	—	—	—	—	—	—	—	4.7
	노화 방지제 (E-1)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
평가 결과	MFR(230℃, 10kg) [g/10min]	11	17	19	13	18	15	35	57	2
	뉴로미터 A경도	58	65	65	61	58	57	75	55	65
	영구 신도 [%]	12	10	9	9	10	11	12	9	12
	인장 파단 강도 [MPa]	12	22	27	31	20	15	18	12	12
	인장 파단 신도 [%]	910	680	650	700	840	950	810	1470	860
	광택성	40	72	75	78	73	75	74	24	44
	내마모성 마모 용적 [cm^3]	0.048	0.0347	0.033	0.037	0.048	0.054	0.86	0.406	0.113
	내마모성 마모 저항 지수 [%]	67	29	28	52	67	75	119	343	95
	비중	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
	내흠집성 시험 1 [g]	330	270	380	440	220	180	210	30	50
	내흠집성 시험 2	○	○	○	○	○	○	○	×	×

표 1의 결과로부터 분명한 바와 같이, 실시예 1-7에 따른 이오노머 또는 그의 조성물은 기계적 강도, 내흠집성, 광택성, 고무 탄성 및 내마모성이 모두 우수한 것으로 이해된다. 이에 대하여, 비교예 1에 있어서는, 금속 이온에 의해 가교되지 않은 공중합체이기 때문에 기계적 강도, 고무 탄성, 내흠집성 및 내마모성이 낮은 것이었다. 또한, 비교예 2에 있어서는, 사용한 금속 화합물 입자의 평균 입경이 6.1 ㎛이기 때문에 내흠집성이 낮은 것이었다.

[본 발명의 이오노머의 제2 양태에 대한 실시예]

이하의 실시예 및 비교예에 있어서 사용한 각종 성분은 이하와 같다.

(올레핀계 랜덤 공중합체 (F))

충분히 질소 치환한 300 mL 3구 플라스크 내에 4-메틸테트라시클로[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]도데카-9-엔-4-카르복실산 32.8 g (150 mmol), 건조 테트라히드로푸란 200 mL 및 건조 피리딘 13.1 g (165 mmol)을 넣고, 이 반응계에, 온도 0 ℃에서 트리에틸클로로실란 24.9 g (165 mmol)을 천천히 적하하고, 적하 종료 후, 실온에서 5 시간 교반하였다. 이어서, 반응액을 여과하고, 여과액을 농축한 후, n-헥산 100 ml를 첨가하여 1 시간 교반하고, 그 후 이 용액을 여과하였다. 이어서, 여과액을 농축하고, 143 내지 147 ℃, 1.5 mmHg의 조건에서 감압 증류함으로써 4-메틸테트라시클로[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]도데카-9-엔-4-카르복실산 트리메틸실릴을 얻었다.

질소 치환한 2 L 세퍼러블 플라스크 내에, 용매로서 헥산 1000 mL와, 4-메틸테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 트리메틸실릴의 1.0 mol/L 헥산 용액 3.5 mL와, 5-에틸리덴-2-노르보르넨 2 ml를 넣고, 20 ℃에서 에틸렌 (공급량: 5.0 L/분)/프로필렌 (공급량: 4.5 L/분)/수소 (공급량: 0.6 L/분) 혼합 가스를 연속적으로 공급하며, 5 분 후에 2 L 세퍼러블 플라스크 내에 $VOCl_3$의 0.32 mol/L 헥산 용액 3.66 mL를 첨가하고, 5 분 후에 2 L 세퍼러블 플라스크 내에 $Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$의 0.41 mol/L 헥산 용액 20.7 mL를 더 첨가하여, 단량체의 부가 중합 처리를 개시하였다. 25 ℃에서 10 분간의 조건으로 부가 중합 처리를 행한 후, 반응계에 아세트산 4.8 mL를 첨가하여 중합 반응을 정지하였다.

얻어진 중합 용액을 물 500 mL로 세정한 후, 다량의 메탄올 중에 부어 공중합체를 석출시키고, 이것을 진공 건조시킴으로써 백색의 올레핀계 랜덤 공중합체 (F) 21.1 g을 얻었다.

이 올레핀계 랜덤 공중합체를 분석한 결과, 에틸렌에서 유래하는 구조 단위의 함유 비율이 73.18 몰%, 프로필렌에서 유래하는 구조 단위의 함유 비율이 25.50 몰%, 5-에틸리덴-2-노르보르넨에서 유래하는 구조 단위의 함유 비율이 0.94 몰%, 4-메틸테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 트리에틸실릴에서 유래하는 구조 단위의 함유 비율이 0.38 몰%였다. 또한, o-디클로로벤젠을 용매로 하는 겔 투과 크로마토그래피에서 측정한 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)은 25.5×10^{4}였다. 얻어진 올레핀계 랜덤 공중합체의 적외 흡수 스펙트럼을 도 1에 나타내었다.

(올레핀계 랜덤 공중합체 (G))

4-메틸테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 트리에틸실릴을, 4-메틸테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 tert-부틸디메틸실릴로 변경한 것 이외에는, 상기 올레핀계 랜덤 공중합체 (F)의 경우와 동일하게 하여 백색의 올레핀계 랜덤 공중합체 (G) 17.7 g을 얻었다.

이 올레핀계 랜덤 공중합체를 분석한 결과, 에틸렌에서 유래하는 구조 단위의 함유 비율이 74.36 몰%, 프로필렌에서 유래하는 구조 단위의 함유 비율이 22.95 몰%, 5-에틸리덴-2-노르보르넨에서 유래하는 구조 단위의 함유 비율이 2.30 몰%, 4-메틸테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산 tert-부틸디메틸실릴에서 유래하는 구조 단위의 함유 비율이 0.39 몰%였다. 또한, o-디클로로벤젠을 용매로 하는 겔 투과 크로마토그래피에서 측정한 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)은 22.2×10^{4}였다.

(금속 화합물)

금속 화합물: 산화아연(사카이 가가꾸 고교사 제조, 상품명「나노파인 W-1」, 평균 입경 0.01 ㎛)

(첨가제)

활성제: 스테아르산아연(사카이 가가꾸 고교사 제조, 상품명「SZ-2000」)

노화 방지제: 2-[1-(2-히드록시-3,5-디-t-펜틸페닐)에틸]-4,6-디-t-펜틸페닐아크릴레이트 (스미토모 가가꾸 고교사 제조, 상품명「Sumilizer GS」)

내후제: 힌더드 아민계 내후제 (아사히 덴카 고교사 제조, 상품명「아데카스타브 LA-502」)

안료: 카본 블랙 40 질량% 함유의 폴리에틸렌계 마스터배치 (다이닛본 잉크 가가꾸 고교사 제조, 상품명「페오니블랙 F-30940MM」)

(실시예 8)

올레핀계 랜덤 공중합체 (F) (중합체 (F)) 100 질량부, 금속 화합물 1.4 질량부, 활성제 4.8 질량부, 노화 방지제 0.2 질량부, 내후제 0.3 질량부 및 안료 1.25 질량부를 각각 230 ℃로 가열한 10 L 이축형 가압 혼련기 (모리야마사 제조)에 투입하고, 40 rpm에서 20 분간 혼련하였다(전단 속도 200 s^{-1}). 그 후, 얻어진 용융 상태의 괴상의 혼합물을 180 ℃, 40 rpm로

설정한 피더 루더 (모리야마사 제조)에 의해서 펠릿화된 이오노머를 얻었다. 얻어진 이오노머의 펠릿을 전열 가압 프레스 성형기 (간사이 롤사 제조)에 의해서, 금형 온도가 180 ℃, 가압 가열 시간이 10 분간, 가압 냉각 시간이 5 분간인 조건에서 프레스 성형함으로써 12 cm×12 cm×0.2 cm의 성형 시트를 얻었다.

(이오노머의 평가)

얻어진 이오노머에 대하여, 유동성의 지표로서 JIS K 7210에 준하여 온도 230 ℃, 하중 10 kg의 조건에서 용융 유속 (MFR)을 측정하였다. 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 또한, 얻어진 이오노머의 성형 시트를 사용하여 유연성의 지표로서 듀로미터 A 경도, 고무 탄성의 지표로서 영구 신도, 기계적 강도로서 인장 파단 강도 및 인장 파단 신도, 내마모성 및 비중을 하기 방법에 의해 측정함과 동시에, 하기의 내흠집성 시험 1 및 내흠집성 시험 2를 행하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.

(1) 경도(듀로미터 A 경도): JIS-K6253에 준하여 측정하였다.

(2) 영구 신도: JIS-K6262에 준하여 측정하였다.

(3) 인장 파단 강도 및 인장 파단 신도: JIS-K6251에 준하여 측정하였다.

(4) 내마모성: JIS-K6264에 준하여 DIN 마모 시험을 행하고, 마모 용적 및 마모 저항 지수를 측정하였다.

(5) 비중: JIS-K7112에 준하여 측정하였다.

(6) 내흠집성 시험 1: 도요 세이끼 세이사꾸쇼사 제조의 테이버 스크래치 테스터를 사용하여, 10 g의 하중을 건 금속 갈고리를 성형 시트 표면 상에 주사시켰다. 이 조작을 하중을 10 g씩 증가시키면서 성형 시트의 표면에 흠집이 날 때까지 반복하고, 상기 성형 시트의 표면에 흠집이 났을 때의 하중의 값을 기록하였다. 이 시험에 있어서는, 기록된 하중의 값이 클수록 내흠집성이 우수한 것이 된다.

(7) 내흠집성 시험 2: 엄지 손가락의 손톱에 의해서 성형 시트의 표면을 문지르고, 그의 흠집 정도를 하기 기준에 따라서 육안에 의해 판정하였다 (1 및 2가 합격 수준임).

1; 전혀 흠집이 나지 않음,

2; 약간 흠집이 나지만 즉시 복원되어 흠집이 없어짐,

3; 약간 흠집이 남,

4; 깊은 흠집이 남.

(실시예 9)

올레핀계 랜덤 공중합체 (F) 대신에 올레핀계 랜덤 공중합체 (G) (중합체 (G))를 사용한 것 이외에는, 실시예 8의 경우와 동일하게 하여 펠릿화된 이오노머를 제조하고 이오노머의 성형 시트를 제조하였다. 얻어진 이오노머 및 그의 성형 시트에 대하여 상기 이오노머의 평가를 행하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.

(비교예 3)

금속 화합물 및 활성제를 사용하지 않은 것 이외에는, 실시예 9의 경우와 동일하게 하여 펠릿화된 올레핀계 열가소성 엘라스토머를 제조하고 올레핀계 열가소성 엘라스토머의 성형 시트를 제조하였다. 얻어진 올레핀계 열가소성 엘라스토머 및 그의 성형 시트에 대하여 상기 이오노머의 평가를 행하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.

[표 2]

	실시예 8	실시예 9	비교예 3
중합체 (F)	100	-	-
중합체 (G)	-	100	100
금속 화합물	1.4	1.4	0
활성제	4.8	4.8	0
노화 방지제	0.2	0.2	0.2
내후제	0.3	0.3	0.3
안료	1.25	1.25	1.25
MFR(230℃、10kg) [g/10min]	21	14	30
경도(듀로미터 A경도)	61	64	61
인장 파단 강도 [MPa]	9.6	10.4	4.5
인장 파단 신도 [%]	780	650	1130
영구 신도 [%]	10	9	15
마모 용적 [cm^3]	0.048	0.03	0.186
마모 저항 지수 [%]	40	25	154
내흠집성 시험 1	500g이상	500g이상	60g
내흠집성 시험 2	1	1	4
비중	0.9	0.9	0.9

표 2로부터, 실시예 8, 9에 의한 이오노머는 모두, 고무 탄성, 유연성, 성형 가공성 (유동성), 기계적 특성, 내마모성 및 내흠집성이 우수한 것을 알 수 있었다. 한편, 비교예 3에 의한 올레핀계 열가소성 엘라스토머는 금속 화합물 및 활성제가 첨가되어 있지 않기 때문에, 특히 인장 파단 강도가 낮고 내마모성 및 내흠집성이 열악하다는 문제가 있는 것을 알 수 있었다.

산업상 이용 가능성

본 발명의 이오노머는 우수한 고무 탄성, 유연성, 성형 가공성, 내흠집성 및 내마모성을 갖는 이오노머를 함유하여 이루어지기 때문에, 자동차 부품 등의 각종성형품 분야에서, 금속 부품의 대체 재료, RIM 우레탄 부품의 대체 재료, 가황 고무의 대체 재료, 연질 폴리염화비닐의 대체 재료 등으로서 사용할 수 있다. 구체적으로는, 자동차의 범퍼, 외장용 몰, 바람 차폐용 가스켓, 문 차폐용 가스켓, 트렁크 차폐용 가스켓, 루프 사이드 레일, 엠블렘, 내측 패널, 도어 트림, 컨솔 박스 등의 내외장 표피재, 웨더 스트립 등, 내흠집성이 필요한 레이저 시트, 항공기・선박용 밀봉재 및 내외장 표피재 등, 토목・건축용 밀봉재, 내외장 표피재 또는 방수 시트재 등, 일반 기계・장치용 밀봉재 등, 약전 부품의 패킹, 표피 또는 하우징 등, 정보 기기용 롤, 클리닝 블레이드, 전자 부품용 필름, 밀봉재, 사진 등의 화상 보호막, 건재용 화장 필름, 의료용 기기 부품, 전선, 일용 잡화품, 스포츠용품 등의 일반 가공품, 반도체 연마용 CMP 패드, 전자 부품용 각종 필름 (보호 필름, 충격 흡수 필름, 편광 필름, 특정 파장 흡수 필름 등), 반도체 장치 및 액정 표시 장치 등의 플랫-패널 디스플레이(FPD)의 제조 공정에서 사용되는 보호 필름에 적용할 수 있다. 또한, 본 발명의 이오노머의 제조 방법은 상기 본 발명의 이오노머를 효율적으로 제조할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

평균 입경이 1 ㎛ 이하인 금속 화합물 입자와 관능기를 갖는 중합체를 반응시킴으로써 얻어지는 이오노머.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 금속 화합물 입자의 비율이 상기 관능기를 갖는 중합체 100 질량부에 대하여 0.01 내지 10 질량부인 이오노머.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 금속 화합물 입자에 있어서의 금속 성분이 나트륨, 마그네슘, 칼슘, 지르코늄, 아연 및 알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 이오노머.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 금속 화합물 입자가 산화아연으로 이루어지는 이오노머.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 관능기를 갖는 중합체가 에틸렌, 탄소수가 3 내지 10인 α-올레핀, 관능기를 갖는 불포화 단량체, 및 필요에 따라서 비공액 디엔이 공중합되어 이루어지는 올레핀계 랜덤 공중합체인 이오노머.

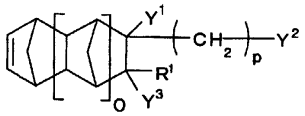
청구항 6.

제5항에 있어서, 상기 관능기를 갖는 불포화 단량체에 있어서의 상기 관능기가 카르복실기, 수산기, 에폭시기 또는 술폰산기인 이오노머.

청구항 7.

제5항에 있어서, 상기 관능기를 갖는 불포화 단량체가 하기 화학식 1로 표시되는 관능성 환상 화합물인 이오노머.

<화학식 1>



상기 식에서, R^1은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기를 나타내고, Y^1, Y^2 및 Y^3은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기 또는 -COOH를 나타내고, Y^1, Y^2 및 Y^3 중 하나 이상은 -COOH이고, 또한 Y^1, Y^2 및 Y^3 중 둘 이상이 -COOH인 경우에는 이들은 서로 연결되어 형성된 산무수물 (-CO-(O)-CO-)일 수도 있고, o는 0 내지 2의 정수이고, p는 0 내지 5의 정수이다.

청구항 8.

제5항에 있어서, 상기 올레핀계 랜덤 공중합체가 에틸렌 35 내지 94.99 몰%, 탄소수가 3 내지 10인 α-올레핀 5 내지 50 몰%, 상기 화학식 1로 표시되는 관능성 환상 화합물 0.01 내지 5 몰% 및 비공액 디엔 0 내지 10 몰%가 공중합되어 이루어지는 이오노머.

청구항 9.

평균 입경이 1 ㎛ 이하인 금속 화합물 입자의 존재하에 관능기를 갖는 중합체를 열 처리 또는 동적 열 처리하는 공정을 갖는 이오노머의 제조 방법.

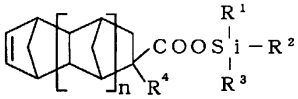
청구항 10.

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 이오노머를 함유하는 성형 재료가 사출 성형법, 압출 성형법, 진공 성형법, 파우더 슬러쉬 성형법, 캘린더 성형법, 트랜스퍼 성형법, 용제 캐스트 성형법 및 프레스 성형법으로부터 선택된 성형법에 의해서 성형되어 이루어지는 성형품.

청구항 11.

에틸렌, 탄소수가 3 내지 10인 α-올레핀 및 하기 화학식 2로 표시되는 관능성 환상 화합물을 공중합하여 얻어진 올레핀계 랜덤 공중합체와 금속 화합물을 동적 열 처리하는 이오노머의 제조 방법.

<화학식 2>



상기 식에서, n은 0 또는 1이고, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다.

청구항 12.

제11항에 있어서, 상기 화학식 2에 있어서 R^1, R^2 및 R^3이 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기인 이오노머의 제조 방법.

청구항 13.

제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 화학식 2에 있어서 R^1, R^2 및 R^3이 모두 에틸기이거나, 또는 R^1, R^2 및 R^3 중 하나가 t-부틸기이며 둘이 메틸기인 이오노머의 제조 방법.

청구항 14.

제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화학식 2에 있어서 R^4가 메틸기인 이오노머의 제조 방법.

청구항 15.

제11항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 올레핀계 랜덤 공중합체를, 상기 에틸렌 35 내지 94.99 몰%, 상기 탄소수가 3 내지 10인 α-올레핀 5 내지 50 몰% 및 상기 화학식 2로 표시되는 관능성 환상 화합물 0.01 내지 5 몰%를 공중합하여 생성시키고,

상기 올레핀계 랜덤 공중합체 100 질량부와 상기 금속 화합물 0.1 내지 20 질량부를 온도 120 내지 350 ℃, 전단 속도 10 내지 2000/초의 조건에서 동적 열 처리하는 이오노머의 제조 방법.

청구항 16.

제11항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 올레핀계 랜덤 공중합체를, 상기 에틸렌, 상기 α-올레핀 및 상기 화학식 2로 표시되는 관능성 환상 화합물에 부가적으로 비공액 디엔을 더 공중합하여 생성시키는 이오노머의 제조 방법.

청구항 17.

제16항에 있어서, 상기 올레핀계 랜덤 공중합체를, 상기 에틸렌, 상기 α-올레핀 및 상기 화학식 2로 표시되는 관능성 환상 화합물에 부가적으로 비공액 디엔 10 몰% 이하를 더 공중합하여 생성시키는 이오노머의 제조 방법.

청구항 18.

제11항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속 화합물이 금속 산화물 또는 금속 수산화물인 이오노머의 제조 방법.

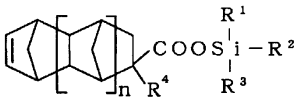
청구항 19.

제11항 내지 제18항 중 어느 한 항에 기재된 이오노머의 제조 방법에 의해 얻어진 이오노머.

청구항 20.

에틸렌 35 내지 94.99 몰%, 탄소수가 3 내지 10인 α-올레핀 5 내지 50 몰%, 하기 화학식 2로 표시되는 관능성 환상 화합물 0.01 내지 5 몰% 및 비공액 디엔 0 내지 10 몰%를 공중합하여 얻어진 올레핀계 랜덤 공중합체 100 질량부와, 금속 화합물 0.1 내지 20 질량부와, 열가소성 수지 및 고무로부터 선택된 고분자 화합물 300 질량부 이하 및(또는) 연화제 100 질량부 이하를 온도 120 내지 350 ℃, 전단 속도 10 내지 2000/초의 조건에서 동적 열 처리하는 이오노머 조성물의 제조 방법.

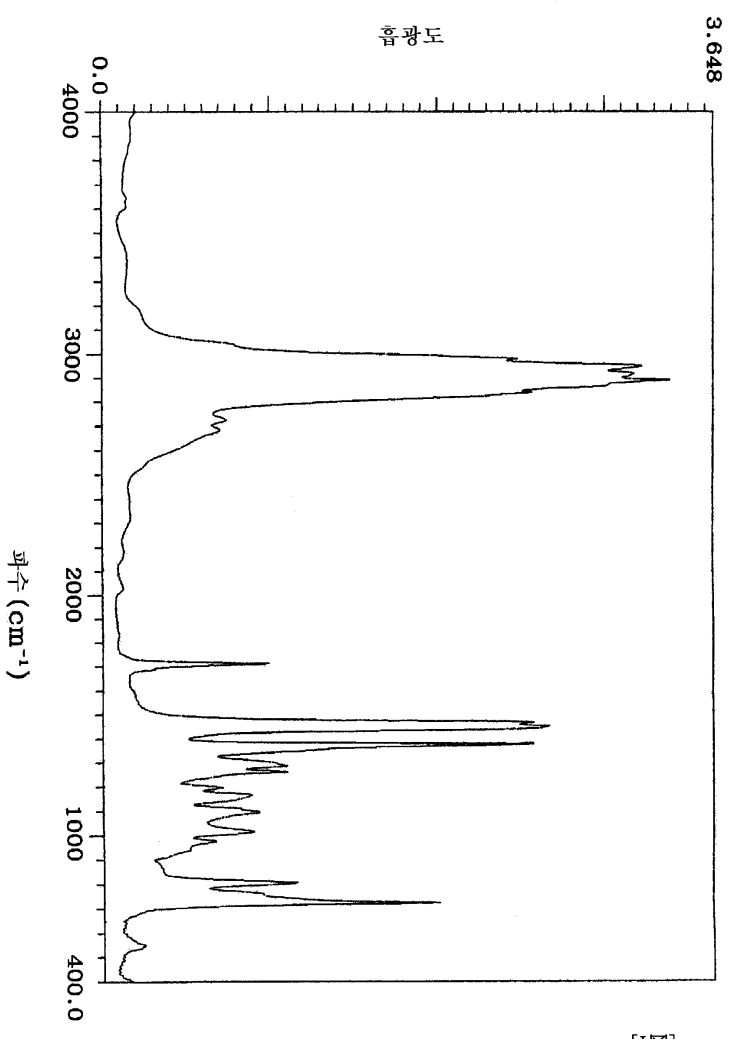
<화학식 2>



상기 식에서, n은 0 또는 1이고, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다.

청구항 21.

제20항에 기재된 이오노머 조성물의 제조 방법에 의해 얻어진 이오노머 조성물.

도면

도면1