(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0054324
(43) 공개일자 2014년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 210/02 (2006.01) *C08F 210/16* (2006.01)
C08F 210/18 (2006.01) *C08L 23/16* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7007507
(22) 출원일자(국제) 2012년10월12일
심사청구일자 2014년03월21일
(85) 번역문제출일자 2014년03월21일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/076442
(87) 국제공개번호 WO 2013/054882
국제공개일자 2013년04월18일
(30) 우선권주장
JP-P-2011-225677 2011년10월13일 일본(JP)
JP-P-2011-225678 2011년10월13일 일본(JP)

(71) 출원인
미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시심바시 1-5-2
(72) 발명자
에바타 히로키
일본 지바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤 내
기쿠치 요시하루
일본 지바켄 이치하라시 지구사카이간 3 미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **에틸렌계 공중합체, 당해 공중합체를 포함하는 조성물, 및 에틸렌계 공중합체 또는 조성물로 이루어지는 성형품 및 필름 또는 시트**

(57) 요 약

본 발명의 과제는, 비가교 하에서도 우수한 고무 탄성을 갖고, 현저한 고충전 배합에서도 충분한 성형 가공성을 유지하는 에틸렌계 공중합체를 얻는 것, 및 유연하고 높은 신장성을 갖는 필름 또는 시트를 생산성 좋게 얻는 방법이며, 본 발명은, 에틸렌[A], 탄소 원자수 3~20의 α-올레핀[B], 폴리엔 및/또는 환상 올레핀[C]인 성분[A], 성분[B] 및 성분[C]에서 유래하는 구조 단위를 포함하는 에틸렌계 공중합체(X)에서 유래하는 구조 단위를 포함하는 에틸렌계 공중합체(X)로서, (1) 에틸렌[A]에서 유래하는 구조 단위가 상기 공중합체(X)의 전체 구조 단위 100몰% 중 50~90몰%의 범위, (2) 적어도 1종의 폴리엔 및/또는 환상 올레핀[C]에서 유래하는 구조 단위가 상기 공중합체(X)의 전체 구조 단위 100몰% 중 1.0~5.0몰%의 범위, 및 (3) 에틸렌계 공중합체(X)의 135℃의 데칼린 용액 중에서 측정한 극한 점도[η]가 7.8~13.0dl/g의 범위인 것을 특징으로 하는 에틸렌계 공중합체, 및 당해 에틸렌계 공중합체(X)를 포함하는 조성물 및 용도이다.

(72) 발명자

이시이 유지

일본 지바켄 이치하라시 지구사카이간 3 미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤 내

마츠오 요시히사

일본 도쿄도 미나토쿠 히가시심바시 1쵸메 5반 2고 미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

에틸렌[A], 탄소 원자수 3~20의 α-올레핀[B], 폴리엔 및/또는 환상 올레핀[C]인 성분[A], 성분[B] 및 성분[C]에서 유래하는 구조 단위를 포함하는 에틸렌계 공중합체(X)로서,

(1) 에틸렌[A]에서 유래하는 구조 단위가 상기 공중합체(X)의 전체 구조 단위 100몰% 중 50~90몰%의 범위,

(2) 폴리엔 및/또는 환상 올레핀[C]에서 유래하는 구조 단위가 상기 공중합체(X)의 전체 구조 단위 100몰% 중 1.0~5.0몰%의 범위, 및

(3) 에틸렌계 공중합체(X)의 135℃의 데칼린 용액 중에서 측정한 극한 점도[η]가 7.8~13.0dl/g의 범위

인 것을 특징으로 하는 에틸렌계 공중합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

성분[C]이 폴리엔으로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 성분인 에틸렌계 공중합체.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

하기 (i), (ii)를 만족시키는 것을 특징으로 하는 에틸렌계 공중합체(X).

(i) ^{13}C-NMR 스펙트럼 및 하기의 식으로부터 구해지는 B값이 0.9~1.0이다.

B값 = $[P_{OE}]/(2\cdot[P_E]\cdot[P_O])$

(식 중, $[P_E]$는 해당 랜덤 공중합체 중의 (a) 에틸렌으로부터 유도되는 단위의 함유 몰분율이고, $[P_O]$는 랜덤 공중합체 중의 (b) α-올레핀으로부터 유도되는 단위의 함유 몰분율이고, $[P_{OE}]$는 랜덤 공중합체에서의 전체 다이아드(dyad) 연쇄수에 대한 α-올레핀·에틸렌 연쇄수의 비율이다)

(ii) -10℃, 1Hz에서 동적 점탄성 측정을 행하여 얻어지는 손실 정접 tanδ의 값이 0.1 이하이다.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

에틸렌계 공중합체(X)가, 135℃의 데칼린 용액 중에서 측정한 극한 점도[η]가 8.0~13.0dl/g의 범위인 것을 특징으로 하는 에틸렌계 공중합체.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

성분[C]이 5-에틸리덴-2-노보넨(ENB)인 것을 특징으로 하는 에틸렌계 공중합체.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

성분[B]이 프로필렌 또는 1-뷰텐인 에틸렌계 공중합체.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 에틸렌계 공중합체(X) 100질량부에 대하여 가소제(Y)를 100~1000질량부 포함하여 이루어지는 에틸렌계 공중합체 조성물.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

에틸렌계 공중합체 조성물이, 190℃에서의 0.01rad/sec의 손실 정접(tanδ)이 0.1~1.0인 것을 특징으로 하는 에틸렌계 공중합체 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 에틸렌계 공중합체 또는 제 7항 및 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 에틸렌계 공중합체 조성물을 가교하여 얻어지는 가교체.

청구항 10

제 9 항에 기재된 가교체로 이루어지는 고무 성형품.

청구항 11

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 성분[A], 성분[B] 및 성분[C]에서 유래하는 구조 단위를 포함하는 에틸렌계 공중합체(X)를 함유하는 것을 특징으로 하는 필름 또는 시트.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

성분[C]이 5-에틸리덴-2-노보넨(ENB)인 것을 특징으로 하는 필름 또는 시트.

청구항 13

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서,

에틸렌계 공중합체(X) 100질량부에 대하여 가소제(Y)를 100~1000질량부 포함하는 것을 특징으로 하는 필름 또는 시트.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

가소제(Y)가 석유계 가소제인 것을 특징으로 하는 필름 또는 시트.

청구항 15

제 11 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

JIS K 6253의 방법에 의해 측정되는 듀로미터 타입 A 경도가 10~80인 것을 특징으로 하는 필름 또는 시트.

청구항 16

제 11 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

에틸렌계 공중합체(X)의 적어도 일부가 전자선 가교되어 있는 것을 특징으로 하는 필름 또는 시트.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

조사 선량 10~200kGy로 전자선 가교되어 있는 것을 특징으로 하는 필름 또는 시트.

청구항 18

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 에틸렌계 공중합체(X) 또는 제 7 항 및 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 에틸렌계 공중합체 조성물을 이용하여 필름 또는 시트를 성형하는 방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

필름 또는 시트를 성형하는 방법이 캘린더 성형 장치를 이용하는 것을 특징으로 하는 필름 또는 시트의 성형 방법.

청구항 20

제 11 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 기재된 필름 또는 시트가 캘린더 성형에 의해 얻어진 것인 캘린더 성형체.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 비가교 하에서도 우수한 고무 탄성을 갖고, 또한 무기 충전제나 프로세스 오일 등의 가소제가 다량 배합되어도 성형 가공성이나 기계적 특성이 우수한 에틸렌계 공중합체, 당해 공중합체를 포함하는 조성물, 및 에틸렌계 공중합체 또는 조성물로 이루어지는 성형품 및 필름 또는 시트에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 에틸렌·α-올레핀 공중합체나 에틸렌·α-올레핀·비공액 다이엔 공중합체는, 주쇄에 불포화 결합을 가지지 않기 때문에, 다이엔계 고무와 비교하여 내후성, 내열성, 내오존성이 우수해서, 자동차 공업 부품, 공업용 고무 제품, 전기 절연재, 토목 건재 용품, 고무 인포(引布) 등의 고무 제품 등에 널리 이용되고 있다.

[0003] 특히, 에틸렌·α-올레핀·비공액 폴리엔 공중합체는, 비공액 폴리엔에서 유래하는 이중결합이 가교 반응에 관여할 수 있고, 가교 반응을 일으키는 것에 의해 고무 제품에 있어서 보다 우수한 강도와 고무 탄성을 달성할 수 있기 때문에, 널리 사용되고 있다.

[0004] 에틸렌·α-올레핀·비공액 다이엔 공중합체를 이용하여 고무 제품을 제조할 때에는, 통상 카본 블랙이나 탄산칼슘, 탈크 등의 무기 충전제와 프로세스 오일 등의 가소제가 다량으로 배합되고 있다.

[0005] 그러나, 카본 블랙이나 탄산칼슘, 탈크 등의 무기 충전제와 프로세스 오일 등의 가소제를 다량으로 배합하면, 롤 가공성이나 압출 가공성 등 성형 가공성이 현저히 저하되고, 또한 가교하여 얻어지는 고무 제품의 기계적 특성이나 고무 탄성이 현저히 악화된다.

[0006] 고충전성이 우수한 에틸렌·α-올레핀·비공액 다이엔 공중합체를 얻는 방법의 하나로서, 예컨대 135℃, 데칼린 용매 중에서 측정한 극한 점도〔η〕가 3.7~4.1dl/g인 에틸렌·α-올레핀·비공액 다이엔 공중합체를 이용하는 방법(특허문헌 1: 일본 특허공개 평6-1893호 공보), 폴리스타이렌 환산 질량평균분자량(Mw)이 45만~300만의 범위에 있는 에틸렌, 탄소수 6~12의 α-올레핀 및 환상 비공액 다이엔으로 이루어지는 공중합체(A) 또는 에틸렌, 프로필렌, 탄소수 6~12의 α-올레핀 및 환상 비공액 다이엔으로 이루어지는 공중합체(B)를 이용하는 방법(특허문헌 2: 일본 특허공개 평9-151283호 공보) 등, 고분자량의 에틸렌·α-올레핀·비공액 다이엔 공중합체를 이용하는 방법이 제안되어 있다.

[0007] 그러나, 특허문헌 1 또는 특허문헌 2에 개시되어 있는 에틸렌·α-올레핀·비공액 다이엔 공중합체(극한 점도〔η〕가 4dl/g 정도)를 이용해도, 비가교 하에서는 원하는 고무 탄성이 발현되지 않아, 현저한 고충전 배합의 적용은 어렵다.

[0008] 한편, 특허문헌 2에는 극한 점도〔η〕의 개시는 없지만, 비교예 3에 기재된 니혼합성고무(주)제의 상품명 EP98A〔에틸렌 함량: 75.9몰%, 프로필렌 함량: 22.6몰%, ENB 함량: 1.16몰%, Mw 117.9만, Mw/Mn4.4이고, 신전유(伸展油, extender oil)로서 파라핀계 프로세스 오일을 75질량부 함유하는 에틸렌/프로필렌/5-에틸리덴-2-노보넨 랜덤 공중합체〕를 입수하여, 신전유를 제거하고 랜덤 공중합체의 극한 점도〔η〕를 측정한 바, 4.45dl/g이었다.

[0009] 또한, 성형 가공 방법의 하나로 열가소성 중합체를 2본 이상의 롤 사이에서 압연하여, 일정한 두께를 갖는 필름이나 시트를 연속적으로 성형하는 방법(캘린더 성형법)이 있다.

[0010] 캘린더 성형법은 통상의 압출 성형법에 비해 생산 능력이 크기 때문에, 저렴하게 필름이나 시트를 제조할 수 있는 성형법이다. 종래, 캘린더 성형법에서는, 주로 각종 가소제를 함유하는 폴리염화바이닐이 사용되고, 레더(leather), 시트, 필름 등이 다량으로 제조되고 있었다. 최근, 폴리염화바이닐의 VOC 문제, 폐기물 소각 시의 가스 발생의 문제 등 때문에, 다른 재료로의 전환이 촉구되고 있다.

[0011] 올레핀계 중합체로 이루어지는 재료는 폴리염화바이닐의 대체재로서 유망하다고 여겨져 왔지만, 높은 결정성을 갖는 고밀도 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등은 유연성에 문제가 있고, 더욱이 용융되면 급격한 점도 변화가 일어나기 때문에, 캘린더 성형 가능한 적합한 범위가 좁고, 캘린더 롤로부터의 이형성이 나쁘며, 또한 캘린더 성형물의 표면 평활성이 나쁘고, 두께 불균일이 생기기 쉽다는 등의 문제가 있었다.

[0012] 한편, 결정성이 낮은 올레핀계 재료인 α-올레핀 공중합체에서는, 박리 불량이나 잠식 불량 등의 문제로 인해 캘린더 성형성이 현저히 나쁘다. 박리 불량이란, 수지가 롤로부터 떨어지지 않고 롤에 감겨 붙어 버리는 것이며, 잠식 불량이란, 수지가 롤 사이에 잠식되지 않고 뱅크(bank)가 계속 커져 버리는 것을 의미한다. 이들 문제점은 오일 등의 가소제를 첨가한 유연 처방에서는 더욱 악화되는 경향이 있다.

[0013] 상기 문제를 해결하기 위해서 수많은 제안이 이루어져 있다. 예컨대, 특허문헌 3에는, 캘린더 성형성에 적합한 재료로서, 넓은 분자량을 갖는 폴리프로필렌의 블렌드물이 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 4에는, 프로필렌과 에틸렌의 랜덤 공중합체 및 프로필렌과 에틸렌의 블록 공중합체의 조성물을 사용한 캘린더 성형법이 개시되어 있다. 또 특허문헌 5에는, 신디오택틱 프로필렌 중합체를 주성분으로 하고, 신디오택틱 구조 프로필렌·에틸렌 공중합체, 비결정성 α-올레핀계 공중합체, 에틸렌·α-올레핀계 공중합체, 및 아이소택틱 프로필렌 중합체를 포함하는 연질 신디오택틱 폴리프로필렌계 조성물이 제안되어 있다.

[0014] 다른 한편, 캘린더 롤로부터의 이형성을 개선하는 방법으로서, 특허문헌 6에서는, 폴리프로필렌 수지 조성물과 지방족 모노카복실산의 금속염으로 이루어지는 조성물이 개시되어 있지만, 충분한 성능을 갖는 필름은 얻어지고 있지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

[0015] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 평6-1893호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허공개 평9-151283호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특허공개 평8-67778호 공보

(특허문헌 0004) 일본 특허공개 소53-119946호 공보

(특허문헌 0005) 일본 특허공개 2001-172448호 공보

(특허문헌 0006) 일본 특허공개 평8-319382호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 비가교 하에서도 우수한 고무 탄성을 갖고, 현저한 고충전 배합에서도 충분한 성형 가공성을 유지하는 에틸렌계 공중합체를 얻는 것, 양호한 기계 물성을 갖는 가교체를 제공하는 것, 유연하고 높은 신장성을 갖는 필름 또는 시트를 제공하는 것, 및 유연하고 높은 신장성을 갖는 필름 또는 시트를 생산성 좋게 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0017] 본 발명은, 하기 (1)~(3)의 특징을 갖는, 에틸렌[A], 탄소 원자수 3~20의 α-올레핀[B], 폴리엔 및/또는 환상 올레핀[C]인 성분[A], 성분[B] 및 성분[C]에서 유래하는 구조 단위를 포함하는 에틸렌계 공중합체(X), 당해 공중합체(X)를 포함하는 에틸렌계 공중합체 조성물, 당해 공중합체(X)를 함유하는 필름 또는 시트, 및 당해 조성물로 이루어지는 필름 또는 시트이다.

[0018] (1) 에틸렌[A]에서 유래하는 구조 단위가 상기 공중합체(X)의 전체 구조 단위 100몰% 중 50~90몰%의 범위,

[0019] (2) 적어도 1종의 폴리엔 및/또는 환상 올레핀[C]에서 유래하는 구조 단위가 상기 공중합체(X)의 전체 구조 단위 100몰% 중 1.0~5.0몰%의 범위, 및

[0020] (3) 에틸렌계 공중합체(X)의 135℃의 데칼린 용액 중에서 측정한 극한 점도[η]가 7.8~13.0dl/g의 범위.

[0021] 상기 필름 또는 시트의 JIS K 6253의 방법에 의해 측정되는 듀로미터(durometer) 타입 A 경도가 10~80이면 유연성과 신장성의 점에서 바람직하다.

[0022] 또한, 상기 필름 또는 시트의 적어도 일부가 가교, 특히 전자선 가교되어 있으면 신장 후의 잔류 변형을 저감하는 점에서 바람직하다.

[0023] 성분[C]이 5-에틸리덴-2-노보넨(ENB)이면 가교 반응성의 점에서 바람직하다.

[0024] 성분[B]이 프로필렌 또는 1-뷰텐이면 역학 특성 및 성형 가공성의 점에서 바람직하다.

[0025] 또한 본 발명은, 상기 에틸렌계 공중합체(X) 100질량부에 대하여 가소제(Y)를 100~500질량부 포함하여 이루어지는 에틸렌계 공중합체 조성물이다.

[0026] 상기 에틸렌계 공중합체 조성물이, 190℃에서의 0.01rad/sec의 손실 정접(tanδ)이 0.1~1.0이면 비가교 하에서의 고무 탄성의 점에서 바람직하다.

발명의 효과

[0027] 본 발명의 에틸렌계 공중합체(X)는 가교의 유무에 관계없이 그 자체가 우수한 역학 특성을 갖고 있다. 또한, 본 발명의 에틸렌계 공중합체(X)는 에틸렌계 공중합체(X) 100질량부에 대하여 많은 가소제와 그 밖의 배합제를 포함할 수 있고, 배합부수의 합계가 700질량부를 초과하는 현저한 고충전 배합이어도 양호한 성형 가공성을 나타내며, 또한 가교의 유무에 관계없이 우수한 역학 특성과 고무 탄성을 발현할 수 있기 때문에, 신규 재료를 제공할 수 있다.

[0028] 또한, 본 발명의 에틸렌계 공중합체(X)를 이용하여 이루어지는 필름 또는 시트는 유연성 및 높은 신장성을 갖는다.

[0029] 특히, 전자선 가교하여 이루어지는 필름 또는 시트는 신장 후의 잔류 변형이 현저히 작은 필름 또는 시트가 된다.

[0030] 또, 본 발명의 에틸렌계 공중합체(X) 및 당해 에틸렌계 공중합체(X)를 포함하는 에틸렌계 공중합체 조성물은 캘린더 성형에 의해 필름 또는 시트를 제조할 수 있고, 또한 제조에 있어서의 성형성도 양호하다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 실시예에서 이용한 복합형 6본 캘린더 롤의 롤 구성도를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] [에틸렌계 공중합체(X)]

[0033] 본 발명의 에틸렌계 공중합체(X)는, 에틸렌[A], 탄소 원자수 3~20의 α-올레핀[B], 폴리엔 및/또는 환상 올레핀[C]인 성분[A], 성분[B] 및 성분[C]에서 유래하는 구조 단위를 포함하는 에틸렌계 공중합체(X)로서,

[0034] (1) 에틸렌[A]에서 유래하는 구조 단위가 상기 공중합체(X)의 전체 구조 단위 100몰% 중 50~90몰%, 바람직하게는 55~85몰%, 보다 바람직하게는 55~83몰%의 범위,

[0035] (2) 적어도 1종의 폴리엔 및/또는 환상 올레핀[C]에서 유래하는 구조 단위가 상기 공중합체(X)의 전체 구조 단위 100몰% 중 1.0~5.0몰%, 바람직하게는 1.0~4.0몰%, 보다 바람직하게는 1.0~3.5몰%의 범위, 및

[0036] (3) 에틸렌계 공중합체(X)의 135℃의 데칼린 용액 중에서 측정한 극한 점도[η]가 7.8~13.0dl/g, 바람직하게는 8.0~13.0dl/g, 보다 바람직하게는 8.0~12.0dl/g, 더 바람직하게는 8.5~12.0dl/g의 범위

[0037] 인 것을 특징으로 하는 에틸렌계 공중합체이다.

[0038] 이하, 상기 (1)~(3)에 대하여 상세히 설명한다.

[0039] <(1) [A] 에틸렌>

[0040] 에틸렌[A](이하, 간단히 「성분[A]」이라고도 한다)에서 유래하는 구조 단위는, 본 발명의 에틸렌계 공중합체(X)(이하, 간단히 「공중합체(X)」라고도 하는 경우가 있다)를 포함하는 에틸렌계 공중합체 조성물을 성형·가

교하여 얻어지는 고무 성형품에 내저온 충격성과 우수한 기계 강도를 부여한다.

[0041] 또한, 본 발명의 공중합체(X)의 전체 구조 단위 중의 에틸렌[A]에서 유래하는 구조 단위의 비율은 여러 가지의 공지된 방법에 의해 측정할 수 있고, 예컨대 ^{1}H-NMR 스펙트럼의 측정에 의해 상기 비율을 구할 수 있다.

[0042] <[B] 탄소수 3~20의 α-올레핀>

[0043] 탄소수 3~20의 α-올레핀[B](이하, 간단히 「성분[B]」이라고도 한다)에서 유래하는 구조 단위는, 본 발명의 에틸렌계 공중합체(X)에 유연성(저결정성)을 부여한다.

[0044] 성분[B]의 탄소수는, 원료 비용, 본 발명의 공중합체(X)의 기계적 성질, 및 후술하는 상기 공중합체를 포함하는 조성물로부터 얻어지는 성형품의 고무 탄성의 관점에서, 바람직하게는 탄소수 3~20, 바람직하게는 3~8의 α-올레핀, 보다 바람직하게는 프로필렌, 1-뷰텐이고, 특히 바람직하게는 프로필렌이다.

[0045] 이와 같은 성분[B]의 예로서는, 프로필렌, 1-뷰텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-에이코센 등을 들 수 있고, 이들 중에서도 프로필렌, 1-뷰텐, 1-헥센 및 1-옥텐이 바람직하며, 보다 바람직하게는 프로필렌, 1-뷰텐이고, 특히 바람직하게는 프로필렌이다.

[0046] 성분[B]은 1종 단독으로 이용해도 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.

[0047] 또한, 성분[B]에서 유래하는 구조 단위는, 본 발명의 공중합체(X)의 유연성과 본 발명의 고무 성형품의 내저온 충격성의 점에서, 본 발명의 공중합체(X)의 전체 구조 단위 100몰% 중 통상 9~49몰% 포함되고, 바람직하게는 14~44몰% 포함된다.

[0048] 본 발명의 공중합체 전체 구조 단위 중의 성분[B]에서 유래하는 구조 단위의 비율은 여러 가지의 공지된 방법에 의해 측정할 수 있고, 예컨대 ^{1}H-NMR 스펙트럼의 측정에 의해 상기 비율을 구할 수 있다.

[0049] <(2) [C] 적어도 1종의 폴리엔 및/또는 환상 올레핀>

[0050] 적어도 1종의 폴리엔 및/또는 환상 올레핀[C](이하, 간단히 「성분[C]」이라고도 한다)에서 유래하는 구조 단위는, 본 발명의 에틸렌계 공중합체(X)에 가교 반응성을 부여한다.

[0051] 본 발명에 따른 성분[C]의 하나인 적어도 1종의 폴리엔[C-1](이하, 간단히 「성분[C-1]」이라고도 한다)은, 이중결합을 2개 이상(통상 4개 이하) 갖고, 또한 그 이중결합끼리가 공액되어 있지 않으면 특별히 한정되지 않지만, 비용의 관점에서, 탄소수 5~20의 비공액 다이엔이 바람직하고, 탄소수 5~15의 비공액 다이엔이 보다 바람직하다.

[0052] 이와 같은 비공액 다이엔의 예로서는, 환상 비공액 다이엔으로서 5-에틸리덴-2-노보넨(ENB), 다이사이클로펜타다이엔, 5-바이닐-2-노보넨(VNB), 노보나다이엔 및 메틸테트라하이드로인덴을, 쇄상 비공액 다이엔으로서 1,4-헥사다이엔 및 7-메틸-1,6-옥타다이엔을 들 수 있다.

[0053] 이들 중에서도, 5-에틸리덴-2-노보넨(ENB), 다이사이클로펜타다이엔 및 5-바이닐-2-노보넨(VNB)이 바람직하게 이용되고, 5-에틸리덴-2-노보넨(ENB)이 특히 바람직하게 이용된다.

[0054] 본 발명에 따른 성분[C]의 하나인 환상 올레핀[C-2]은 불포화 단환식 탄화수소로서, 탄소-탄소 이중결합을 환내에 1개 가지는 것이다. 환상 올레핀으로서는, 구체적으로는, 예컨대 사이클로펜텐, 사이클로헵텐, 사이클로헥센, 노보넨, 5-메틸-2-노보넨, 테트라사이클로도데센, 2-메틸-1,4,5,8-다이메타노-1,2,3,4,4a,5,8,8a-옥타하이드로나프탈렌 등을 들 수 있다.

[0055] 본 발명에 따른 성분[C]은 1종 단독으로 이용해도 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.

[0056] 본 발명의 공중합체 전체 구조 단위 중의 적어도 1종의 폴리엔 및/또는 환상 올레핀[C]에서 유래하는 구조 단위의 비율은 여러 가지의 공지된 방법에 의해 측정할 수 있고, 예컨대 ^{1}H-NMR 스펙트럼의 측정에 의해 상기 비율을 구할 수 있다.

[0057] 본 발명의 에틸렌계 공중합체(X)로서는, 성분[C]으로서 비공액 폴리엔이 바람직하고, 그 중에서도 비공액 다이엔이 바람직하며, 특히 ENB가 바람직하다.

[0058] <(3) 극한 점도[η]>

[0059] 본 발명의 에틸렌계 공중합체(X)는, 135℃의 데칼린 용액 중에서 측정한 극한 점도[η]가 상기 범위에 있는 것

에 의해, 비가교 하에서도 우수한 고무 탄성을 발현한다.

[0060] 극한 점도[η]가 상기 범위 미만인 에틸렌계 공중합체는 가소제를 다량으로 포함하는 경우에 소성 변형되어 버릴 우려가 있는 한편, 극한 점도[η]가 상기 범위를 초과하는 에틸렌계 공중합체는 제조상의 문제를 일으킬 우려가 있다.

[0061] 본 발명의 에틸렌계 공중합체(X)는, 바람직하게는 (i) ^{13}C-NMR 스펙트럼 및 하기의 식으로부터 구해지는 B값이 0.9~1.0,

[0062] B값 = $[P_{OE}]/(2\cdot[P_E]\cdot[P_O])$

[0063] (식 중, $[P_E]$는 해당 랜덤 공중합체 중의 (a) 에틸렌으로부터 유도되는 단위의 함유 몰분율이고, $[P_O]$는 랜덤 공중합체 중의 (b) α-올레핀으로부터 유도되는 단위의 함유 몰분율이고, $[P_{OE}]$는 랜덤 공중합체에서의 전체 다이아드(dyad) 연쇄수에 대한 α-올레핀·에틸렌 연쇄수의 비율이다), 및

[0064] (ii) -10℃, 1Hz에서 동적 점탄성 측정을 행하여 얻어지는 손실 정접 tanδ의 값이 0.1 이하이다.

[0065] B값은 에틸렌계 공중합체(X) 중에서의 에틸렌과 α-올레핀의 분포 상태를 나타내는 지표이며, J. C. Randall(Macromolecules, 15, 353(1982)), J. Ray(Macromolecules, 10, 773(1977)) 등의 보고에 기초하여 구할 수 있다.

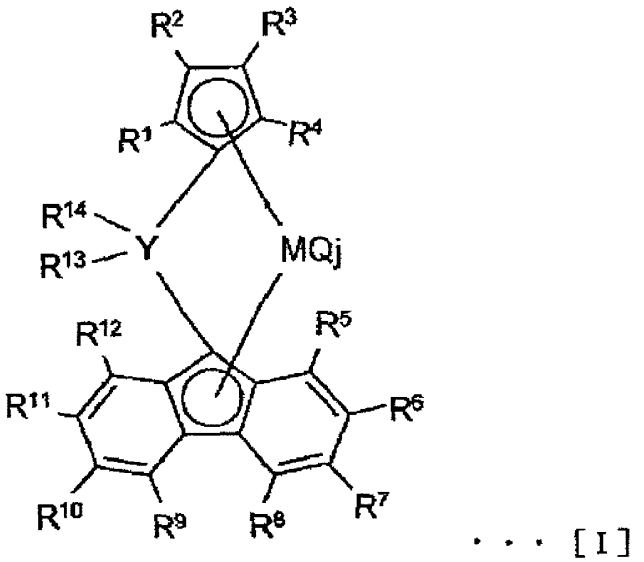
[0066] 상기 (i) 및 (ii)를 만족시키는 에틸렌계 공중합체는 저온 영역에서의 고무특성이 우수하다.

[0067] [에틸렌계 공중합체(X)의 제조 방법]

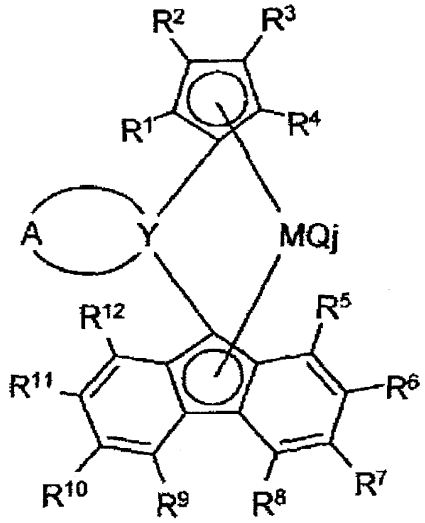
[0068] 본 발명의 에틸렌계 공중합체(X)는 메탈로센 촉매를 이용하여 제조할 수 있다. 구체적으로는, 이하의 방법으로 제조할 수 있다.

[0069] (촉매예 1)

[0070] 상기 메탈로센 촉매로서는, 하기 화학식[I] 또는 [II]로 표시되는 전이 금속 화합물을 들 수 있다.

[0071] 

· · · [I]



• • • [II]

[0072]

[0073] 화학식[I] 및 [II]에 있어서 Y는 규소 원자 또는 탄소 원자이다.

[0074] 또한 화학식[I] 및 [II]에 있어서 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}는 수소 원자, 할로젠 원자, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~20의 탄화수소기 및 규소 함유기로부터 선택되며, 각각 동일해도 상이해도 좋고, R^1부터 R^{14}까지의 인접한 치환기는 서로 결합하여 환을 형성해도 좋다.

[0075] 상기 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자를 들 수 있다.

[0076] 상기 탄소수 1~20의 탄화수소기로서는, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소 원자수 7~20의 아릴알킬기, 탄소 원자수 6~20의 아릴(aryl)기 및 치환 아릴(aryl)기 등을 들 수 있다.

[0077] 보다 구체적으로는, 예컨대 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, 알릴(allyl)기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, sec-뷰틸기, t-뷰틸기, 아밀기, n-펜틸기, 네오펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데칸일기, 3-메틸펜틸기, 1,1-다이에틸프로필기, 1,1-다이메틸뷰틸기, 1-메틸-1-프로필뷰틸기, 1,1-프로필뷰틸기, 1,1-다이메틸-2-메틸프로필기, 1-메틸-1-아이소프로필-2-메틸프로필기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 사이클로헵틸기, 사이클로옥틸기, 노보닐기, 아다만틸기, 페닐기, o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, 자일릴기, 아이소프로필페닐기, t-뷰틸페닐기, 나프틸기, 바이페닐기, 터페닐기, 페난트릴기, 안트라센일기, 벤질기 및 큐밀기를 들 수 있고, 메톡시기, 에톡시기 및 페녹시기 등의 산소 함유기, 나이트로기, 사이아노기, N-메틸아미노기, N,N-다이메틸아미노기 및 N-페닐아미노기 등의 질소 함유기, 보레인트라이일기 및 다이보란일기 등의 붕소 함유기, 설폰일기 및 설펜일기 등의 황 함유기를 포함하는 것도 상기 탄화수소기의 예로서 들 수 있다.

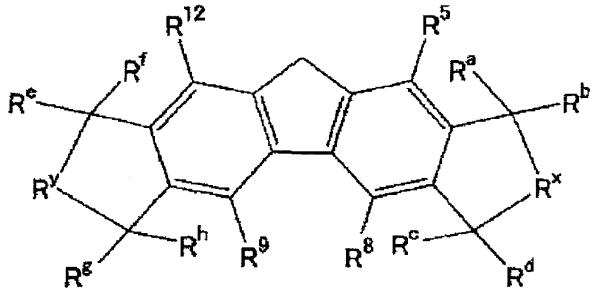
[0078] 상기 탄화수소기는 수소 원자가 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋고, 그와 같은 할로젠 치환 탄화수소기로서, 예컨대 트라이플루오로메틸기, 트라이플루오로메틸페닐기, 펜타플루오로페닐기 및 클로로페닐기 등을 들 수 있다.

[0079] 상기 규소 함유기로서는, 실릴기, 실록시기, 탄화수소 치환 실릴기 및 탄화수소 치환 실록시기 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 예컨대 메틸실릴기, 다이메틸실릴기, 트라이메틸실릴기, 에틸실릴기, 다이에틸실릴기, 트라이에틸실릴기, 다이페닐메틸실릴기, 트라이페닐실릴기, 다이메틸페닐실릴기, 다이메틸-t-뷰틸실릴기 및 다이메틸(펜타플루오로페닐)실릴기 등을 들 수 있다.

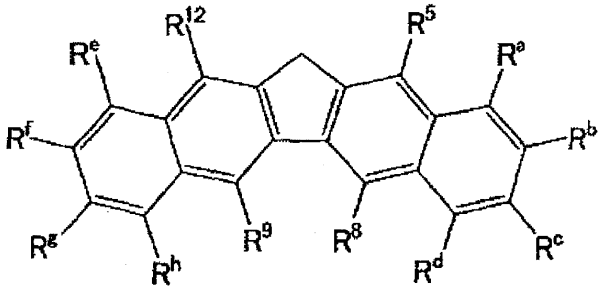
[0080] 상기 화학식[I] 및 [II]에 있어서의 R^1 내지 R^4를 갖는 사이클로펜타다이엔일기로서는, R^1 내지 R^4가 수소 원자인 무치환 사이클로펜타다이엔일기, 3-t-뷰틸사이클로펜타다이엔일기, 3-메틸사이클로펜타다이엔일기, 3-트라이메틸실릴사이클로펜타다이엔일기, 3-페닐사이클로펜타다이엔일기, 3-아다만틸사이클로펜타다이엔일기, 3-아밀사이클로펜타다이엔일기 및 3-사이클로헥실사이클로펜타다이엔일기 등의 3위치 1치환 사이클로펜타다이엔일기, 3-t-뷰틸-5-메틸사이클로펜타다이엔일기, 3-t-뷰틸-5-에틸사이클로펜타다이엔일기, 3-페닐-5-메틸사이클로펜타다이엔일기, 3,5-다이-t-뷰틸사이클로펜타다이엔일기, 3,5-다이메틸사이클로펜타다이엔일기, 3-페닐-5-메틸사이클로펜타다이엔일기 및 3-트라이메틸실릴-5-메틸사이클로펜타다이엔일기 등의 3,5위치 2치환 사이클로펜타다이엔일기 등을 들 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0081] 전이 금속 화합물의 합성의 용이함, 제조 비용 및 비공액 폴리엔[C]의 공중합능의 관점에서, 무치환(R^1~R^4가 수소 원자)인 사이클로펜타다이엔일기가 바람직하다.

[0082] 상기 화학식[I] 및 [II]에 있어서의 R^5 내지 R^{12}를 갖는 플루오렌일기로서는, R^5 내지 R^{12}가 수소 원자인 무치환 플루오렌일기, 2-메틸플루오렌일기, 2-t-뷰틸플루오렌일기 및 2-페닐플루오렌일기 등의 2위치 1치환 플루오렌일기, 4-메틸플루오렌일기, 4-t-뷰틸플루오렌일기 및 4-페닐플루오렌일기 등의 4위치 1치환 플루오렌일기, 또는 2,7-다이-t-뷰틸플루오렌일기 및 3,6-다이-t-뷰틸플루오렌일기 등의 2,7위치 또는 3,6위치 2치환 플루오렌일기, 2,7-다이메틸-3,6-다이-t-뷰틸플루오렌일기 및 2,7-다이페닐-3,6-다이-t-뷰틸플루오렌일기 등의 2,3,6,7위치 4치환 플루오렌일기, 또는 하기 화학식[V-I] 및 [V-II]로 표시되는 바와 같은, R^6과 R^7이 서로 결합하여 환을 형성하고, R^{10}과 R^{11}이 서로 결합하여 환을 형성하고 있는 2,3,6,7위치 4치환 플루오렌일기 등을 들 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0083] 

• • • [V—I]

[0084] 

• • • [V—II]

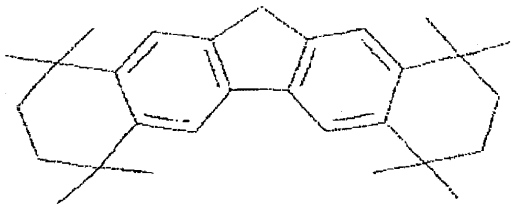
[0085] 화학식[V-I] 및 [V-II] 중, R^5, R^8, R^9, R^{12}는 상기 화학식[I] 또는 [II]에 있어서의 정의와 마찬가지이고,

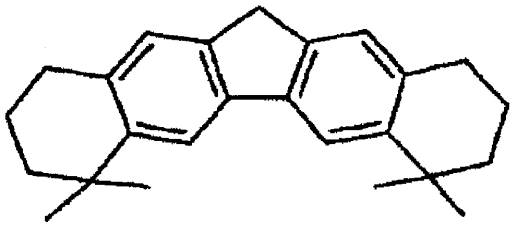
[0086] R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f, R^g 및 R^h는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~5의 알킬기이며, 인접한 치환기와 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 좋다.

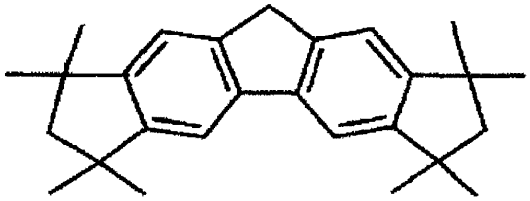
[0087] 상기 알킬기로서는, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, t-뷰틸기, 아밀기 및 n-펜틸기를 예시할 수 있다.

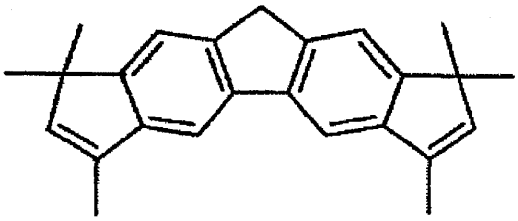
[0088] 또한, 화학식[V-I] 중, R^x 및 R^y는 각각 독립적으로 탄소수 1~3의 불포화 결합을 가져도 좋은 탄화수소기이며, R^x가, R^a 또는 R^c가 결합된 탄소와 공동으로 이중결합을 형성하고 있어도 좋고, R^y가, R^e 또는 R^g가 결합된 탄소와 공동으로 이중결합을 형성하고 있어도 좋고, R^x 및 R^y가 함께 탄소수 1 또는 2의 포화 또는 불포화 탄화수소기인 것이 바람직하다.

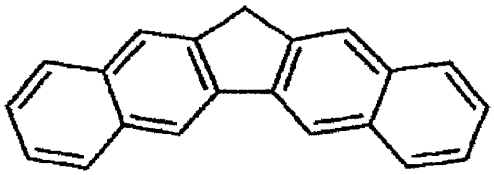
[0089] 상기 화학식[V-I] 또는 [V-II]로 표시되는 화합물로서, 구체적으로는 하기 식[V-III]으로 표시되는 옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일기, 하기 식[V-IV]으로 표시되는 테트라메틸도데카하이드로다이벤조플루오렌일기, 하기 식[V-V]으로 표시되는 옥타메틸테트라하이드로다이사이클로펜타플루오렌일기, 하기 식[V-VI]으로 표시되는 헥사메틸다이하이드로다이사이클로펜타플루오렌일기 및 하기 식[V-VII]으로 표시되는 b,h-다이벤조플루오렌일기를 들 수 있다.

[0090]  ··· [V-III]

[0091]  ··· [V-IV]

[0092]  ··· [V-V]

[0093]  ··· [V-VI]

[0094]  ··· [V-VII]

[0095] 이들 플루오렌일기를 포함하는 상기 화학식[I] 또는 [II]로 표시되는 전이 금속 화합물은 모두 적어도 1종의 폴리엔 및/또는 환상 올레핀[C]의 공중합능이 우수하지만, Y가 규소 원자인 경우, 2,7위치 2치환 플루오렌일기, 3,6위치 2치환 플루오렌일기, 2,3,6,7위치 4치환 플루오렌일기, 상기 화학식[V-I]으로 표시되는 2,3,6,7위치 4치환 플루오렌일기를 갖는 전이 금속 화합물이 특히 우수하다. Y가 탄소 원자인 경우, R^5 내지 R^{12}가 수소 원자인 무치환 플루오렌일기, 3,6위치 2치환 플루오렌일기, 2,3,6,7위치 4치환 플루오렌일기, 상기 화학식[V-I]으로 표시되는 2,3,6,7위치 4치환 플루오렌일기를 갖는 전이 금속 화합물이 특히 비공액 폴리엔[C]의 공중합능이 우수하다.

[0096] 중합 활성에 대해서는, Y가 규소 원자 및 탄소 원자 어느 것인 경우도, 2,7위치 2치환 플루오렌일기, 3,6위치 2치환 플루오렌일기, 2,3,6,7위치 4치환 플루오렌일기, 상기 화학식[V-I]으로 표시되는 2,3,6,7위치 4치환 플루오렌일기를 갖는 상기 화학식[I] 및 [II]로 표시되는 전이 금속 화합물이 특히 우수하다.

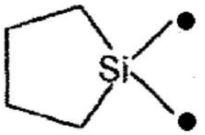
[0097] 상기 화학식[I]에 있어서 R^{13}, R^{14}는 서로 동일해도 상이해도 좋다. 전술한 바와 같이 R^{13}, R^{14}는 탄화수소기가 될 수 있지만, 그 탄화수소기 중에서도 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기,

t-뷰틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 사이클로헵틸기, 페닐기, m-톨릴기, p-톨릴기, 4-t-뷰틸페닐기, p-클로로페닐기, 4-바이페닐기, 2-나프틸기, 자일릴기, 벤질기 및 m-트라이플루오로메틸페닐기가 바람직하다.

[0098] 상기 화학식[II]으로 표시되는 전이 금속 화합물에 있어서, A는 방향환을 포함하고 있어도 좋은 탄소 원자수 2~20의 2가의 포화 또는 불포화 탄화수소기이고, Y는 이 A와 결합하여, 예컨대 하기 식[VI-I]으로 표시되는 사이클로헥실리덴기 등의 사이클로알킬리덴기, 하기 식[VI-II]으로 표시되는 사이클로테트라메틸렌실릴렌기(1-실라사이클로펜틸리덴기) 등의 사이클로메틸렌실릴렌기 등을 구성한다.



• • • [VI—I]



• • • [VI—II]

[0099]

[0100] (식[VI-I] 및 [VI-II]에 있어서, ●는 상기 화학식[II]에 있어서의 (치환) 사이클로펜타다이엔일기 및 (치환) 플루오렌일기와의 결합점을 나타낸다.)

[0101] 또한, 화학식[II]에 있어서 A는 Y와 함께 형성하는 환을 포함하여 2개 이상의 환 구조를 포함하고 있어도 좋다.

[0102] Y가 A와 결합하여 형성하는 환 구조로서는, 상기 식[VI-I]으로 표시되는 사이클로헥실리덴기 이외에, 구체적으로는 사이클로프로필리덴기, 사이클로뷰틸리덴기, 사이클로펜틸리덴기, 사이클로헵틸리덴기, 사이클로옥틸리덴기, 바이사이클로[3.3.1]노닐리덴기, 노보닐리덴기, 아다만틸리덴기, 테트라하이드로나프틸리덴기 및 다이하이드로인다닐리덴기 등을 들 수 있다.

[0103] 마찬가지로, Y가 A와 결합하여 형성하는 환 구조로서는, 상기 식[VI-II]으로 표시되는 사이클로테트라메틸렌실릴렌기(1-실라사이클로펜틸리덴기) 이외에, 구체적으로는 사이클로다이메틸렌실릴렌기, 사이클로트라이메틸렌실릴렌기, 사이클로펜타메틸렌실릴렌기, 사이클로헥사메틸렌실릴렌기 및 사이클로헵타메틸렌실릴렌기 등을 들 수 있다.

[0104] 상기 화학식[I] 및 [II]에 있어서 M은 타이타늄 원자, 지르코늄 원자 또는 하프늄 원자이고, 바람직하게는 타이타늄 원자 또는 하프늄 원자이다.

[0105] 화학식[I] 및 [II]에 있어서 Q는 할로젠 원자, 탄소수 1~10의 탄화수소기, 탄소수 10 이하의 중성, 공액 또는 비공액 다이엔, 음이온 배위자, 및 고립 전자쌍으로 배위 가능한 중성 배위자로부터 선택된다.

[0106] 상기 할로젠 원자의 구체예로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자를 들 수 있고, 바람직하게는 염소 원자이다.

[0107] 상기 탄소수 1~10의 탄화수소기의 구체예로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, 2-메틸프로필기, 1,1-다이메틸프로필기, 2,2-다이메틸프로필기, 1,1-다이에틸프로필기, 1-에틸-1-메틸프로필기, 1,1,2,2-테트라메틸프로필기, sec-뷰틸기, t-뷰틸기, 1,1-다이메틸뷰틸기, 1,1,3-트라이메틸뷰틸기, 네오펜틸기, 사이클로헥실메틸기, 사이클로헥실기, 1-메틸-1-사이클로헥실기 및 벤질기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 메틸기, 에틸기 및 벤질기이다.

[0108] 상기 탄소수 10 이하의 중성, 공액 또는 비공액 다이엔의 구체예로서는, s-시스- 또는 s-트랜스-η^4-1,3-뷰타다이엔, s-시스- 또는 s-트랜스-η^4-1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔, s-시스- 또는 s-트랜스-η^4-3-메틸-1,3-펜타다이엔, s-시스- 또는 s-트랜스-η^4-1,4-다이벤질-1,3-뷰타다이엔, s-시스- 또는 s-트랜스-η^4-2,4-헥사다이엔, s-시스- 또는 s-트랜스-η^4-1,3-펜타다이엔, s-시스- 또는 s-트랜스-η^4-1,4-다이톨릴-1,3-뷰타다이엔, 및 s-시스- 또는 s-트랜스-η^4-1,4-비스(트라이메틸실릴) -1,3-뷰타다이엔 등을 들 수 있다.

[0109] 상기 음이온 배위자의 구체예로서는, 메톡시, t-뷰톡시, 페녹시 등의 알콕시기, 아세테이트 및 벤조에이트 등의

카복실레이트기, 및 메실레이트 및 토실레이트 등의 설포네이트기 등을 들 수 있다.

[0110] 상기 고립 전자쌍으로 배위 가능한 중성 배위자의 구체예로서는, 트라이메틸포스핀, 트라이에틸포스핀, 트라이페닐포스핀 및 다이페닐메틸포스핀 등의 유기 인 화합물, 및 테트라하이드로퓨란, 다이에틸에테르, 다이옥세인 및 1,2-다이메톡시에테인 등의 에테르류를 들 수 있다.

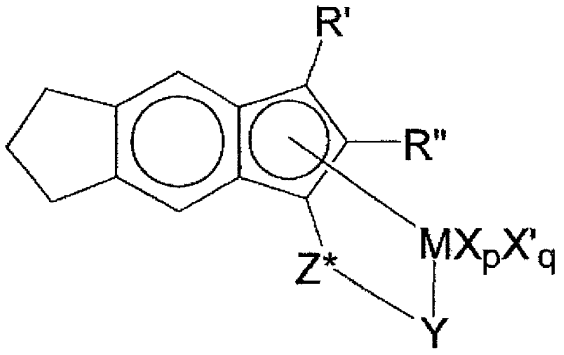
[0111] 마지막으로, 상기 화학식[I] 및 [II]에 있어서 j는 1~4의 정수이고, j가 2이상인 경우는, Q는 서로 동일해도 상이해도 좋다.

[0112] 이상 설명한 전이 금속 화합물의 예는 일본 특허공개 2011-1497호 공보에 열거되어 있다.

[0113] 상기 전이 금속 화합물은 공지된 방법에 의해서 제조 가능하며, 특별히 제조 방법이 한정되는 것은 아니다. 제조 방법으로서 예컨대, 문헌[J. Organomet. Chem., 63, 509(1996)], 본 출원인에 의한 출원에 관련된 공보인 WO 2006-123759호 공보, WO 01/27124호 공보, 일본 특허공개 2004-168744호 공보, 일본 특허공개 2004-175759호 공보 및 일본 특허공개 2000-212194호 공보 등에 기재된 방법을 들 수 있다.

[0114] (촉매예 2)

[0115] 또한, 본 발명의 에틸렌계 공중합체(X)의 제조에 사용 가능한 메탈로센 촉매로서, 하기 화학식(X)으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0116] 

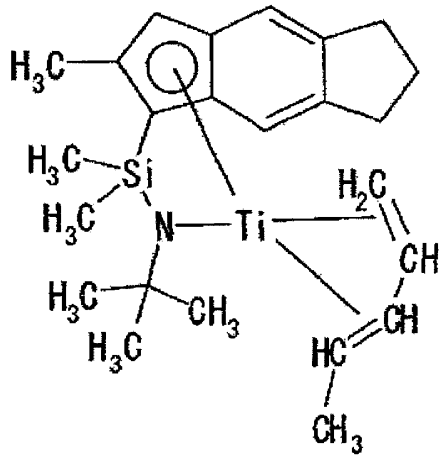
· · · (X)

[0117] 식(X) 중, R' 및 R"는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~20의 하이드로카빌기이고, M은 타이타늄이고, Y는 $-NR^*-$이고, Z^*는 $-SiR^*_2-$이며, 상기 2개의 R^*은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~20의 하이드로카빌기이고, p 및 q 중 한쪽은 0이며, 다른 쪽은 1이고,

[0118] p가 0이고 q가 1인 경우에는, M은 +2의 산화 상태이며, X'는 1,4-다이페닐-1,3-뷰타다이엔 또는 1,3-펜타다이엔이고,

[0119] p가 1이고 q가 0인 경우에는, M은 +3의 산화 상태이며, X는 2-(N,N-다이메틸아미노)벤질이다.

[0120] 상기 화학식(X)으로 표시되는 구조를 갖는 화합물로서는, 얻어지는 에틸렌계 공중합체의 초저분자량 성분에 의한 포깅(fogging) 및 끈적임이 억제된다는 관점에서, (t-뷰틸아미도)다이메틸(η^5-2-메틸-s-인다센-1-일)실레인타이타늄(II) 1,3-펜타다이엔(별명: (t-뷰틸아미도)다이메틸(η^5-2-메틸-s-인다센-1-일)실레인타이타늄(II) 1,3-펜타다이엔)(하기 식(XI)으로 표시되는 구조를 갖는 화합물)이 특히 바람직하다. 한편, 하기 식(XI)으로 표시되는 구조를 갖는 화합물은, 예컨대 일본 특허공표 2001-522398호 공보에 기재된 방법으로 얻을 수 있다.



[0121] ···(XI)

[0122] 상기 화학식(X)으로 표시되는 구조를 갖는 화합물은 적어도 1종의 폴리엔 및/또는 환상 올레핀[C]의 중합성이 우수하다. 또한, 이와 같은 메탈로센 촉매를 이용하여 합성되는 본 발명의 에틸렌계 공중합체(X)는 분자량 분포 및 조성 분포가 좁고, 균일한 분자 구조를 갖는 공중합체이다. 이 때문에, 본 발명의 공중합체(X)를 포함하는 공중합체 조성물, 해당 조성물로부터 얻어지는 성형품은 표면 외관이 우수한 경향이 있다.

[0123] (공촉매)

[0124] 본 발명의 에틸렌계 공중합체(X)는, 예컨대 이상에서 든 메탈로센 촉매를 주촉매로 하고, 붕소계 화합물 및/또는 트라이알킬알루미늄 등의 유기 알루미늄 화합물을 공촉매로서 이용하여 합성할 수 있다.

[0125] 상기 붕소계 화합물로서는, 예컨대 트라이틸 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트라이메틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 다이(수소화 탈로우 알킬)메틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트라이에틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트라이프로필암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트라이(n-뷰틸)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트라이(s-뷰틸)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-다이메틸아닐리늄 n-뷰틸 트리스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-다이메틸아닐리늄 벤질 트리스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(4-(t-뷰틸다이메틸실릴)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐)보레이트, N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(4-(트라이아이소프로필실릴)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐)보레이트, N,N-다이메틸아닐리늄 펜타플루오로페녹시 트리스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-다이에틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-다이메틸-2,4,6-트라이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트라이메틸암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 트라이에틸암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 트라이프로필암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, N,N-다이에틸아닐리늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트 및 N,N-다이메틸-2,4,6-트라이메틸아닐리늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트;

[0126] 다이(아이소프로필)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트라이(n-뷰틸)암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 다이메틸(t-뷰틸)암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트 및 다이사이클로헥실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등의 다이알킬암모늄염;

[0127] 트라이페닐포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트라이(o-톨릴)포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 및 트라이(2,6-다이메틸페닐)포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등의 3치환된 포스포늄염;

[0128] 다이페닐옥소늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 다이(o-톨릴)옥소늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 및 다이(2,6-다이메틸페닐)옥소늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등의 2치환된 옥소늄염;

[0129] 다이페닐설포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 다이(o-톨릴)설포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 및 비스(2,6-다이메틸페닐)설포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등의 2치환된 설포늄염을 들 수 있다.

[0130] 상기 유기 알루미늄 화합물로서는, 트라이메틸알루미늄, 트라이에틸알루미늄, 트라이아이소뷰틸알루미늄 및 트라이-n-옥틸알루미늄 등의 트라이알킬알루미늄, 트라이사이클로알킬알루미늄, 아이소뷰틸알루미늄 다이클로라이

드, 다이에틸알루미늄 클로라이드, 에틸알루미늄 다이클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 메틸알루미늄 다이클로라이드, 다이메틸알루미늄 클로라이드, 다이아이소뷰틸알루미늄 하이드라이드, $LiAl(C_2H_5)_4$, $LiAl(C_7H_{15})_4$, 또한 유기 알루미늄옥시 화합물을 들 수 있다.

[0131] 상기 유기 알루미늄옥시 화합물은, 종래 공지된 알루미녹세인이어도 좋고, 또한 일본 특허공개 평2-78687호 공보에 예시되어 있는 바와 같은 벤젠 불용성의 유기 알루미늄옥시 화합물이어도 좋다.

[0132] <중합 조건>

[0133] 본 발명의 에틸렌계 공중합체(X)를 합성할 때의 반응 온도는 통상 -20～200℃이고, 바람직하게는 0～150℃이다. 중합 압력은 통상 0MPa 초과 8MPa(게이지압) 이하, 바람직하게는 0MPa 초과 5MPa(게이지압) 이하의 범위이다.

[0134] 반응 시간(공중합이 연속법으로 실시되는 경우는 평균 체류 시간)은 촉매 농도 및 중합 온도 등의 조건에 따라 다르지만, 통상 0.5분간～5시간, 바람직하게는 10분간～3시간이다. 또, 수소 등의 분자량 조절제를 이용할 수도 있다.

[0135] 상기와 같은 메탈로센 촉매를 이용하여 올레핀의 중합을 행함에 있어서, 상기 화학식[I], [II] 및 [X]으로 나타낸 전이 금속 화합물은, 반응 용적 1리터당 통상 10^{-12}～10^{-2}몰, 바람직하게는 10^{-10}～10^{-8}몰이 되는 양으로 이용된다.

[0136] 상기 전이 금속 화합물과 함께 이용되는 상기 공촉매는, 공촉매와 전이 금속 화합물 중의 전체 전이 금속 원자(M)의 몰비 [공촉매/M] 가 통상 0.1/1～1000/1, 바람직하게는 1/1～500/1이 되는 양으로 이용된다.

[0137] 본 발명에 있어서, 에틸렌계 공중합체의 제조는 용액(용해) 중합, 현탁 중합 등의 액상 중합법 또는 기상 중합법의 어느 것에서도 실시 가능하고, 특별히 한정되지 않지만, 하기 중합 반응액을 얻는 공정을 갖는 것이 바람직하다.

[0138] 중합 반응액을 얻는 공정이란, 지방족 탄화수소를 중합 용매로서 이용하여, 전술한 메탈로센 촉매 및 공촉매의 존재 하에, 에틸렌[A], 상기 성분[B], 상기 적어도 1종의 폴리엔 및/또는 환상 올레핀[C] 및 임의로 그 밖의 모노머를 공중합하여, 에틸렌[A]·성분[B]·적어도 1종의 폴리엔 및/또는 환상 올레핀[C](·그 밖의 모노머) 공중합체의 중합 반응액을 얻는 공정이다.

[0139] 상기 중합 용매로서는, 예컨대 지방족 탄화수소 및 방향족 탄화수소 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 프로페인, 뷰테인, 펜테인, 헥세인, 헵테인, 옥테인, 데케인, 도데케인 및 등유 등의 지방족 탄화수소, 사이클로펜테인, 사이클로헥세인 및 메틸사이클로펜테인 등의 지환족 탄화수소, 벤젠, 톨루엔 및 자일렌 등의 방향족 탄화수소, 및 에틸렌 클로라이드, 클로로벤젠 및 다이클로로메테인 등의 할로젠화 탄화수소를 들 수 있다.

[0140] 이들은 1종 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 또한, 중합에 제공하는 α-올레핀 자신을 중합 용매로서 이용할 수도 있다.

[0141] 이상 설명한 중합 용매 중, 얻어지는 에틸렌계 공중합체와의 분리, 정제의 관점에서, 헥세인이 바람직하다.

[0142] 중합 반응은 회분식, 반연속식, 연속식의 어느 방법에서도 행할 수 있다. 또 중합을 반응 조건이 다른 2단 이상으로 나눠 행하는 것도 가능하다.

[0143] 예컨대 이상 설명한 바와 같이 하여 중합 반응을 실시하고, 반응계 내에 메탄올 등의 산성 알코올을 첨가하는 것에 의해서 중합 반응을 종료시킬 수 있다.

[0144] 중합 반응에 의해 얻어지는 에틸렌계 중합체의 분자량은, 중합계 내에 수소를 존재시키거나, 또는 중합 온도를 변화시키는 것에 의해서도 조절할 수 있다. 구체적으로는, 중합계 내에 수소를 적게 하는 것에 의해, 얻어지는 에틸렌계 공중합체의 분자량을 크게 할 수 있고, 그 결과, 본 발명에 있어서의 극한 점도 범위의 에틸렌계 공중합체를 얻을 수 있다. 또, 중합 온도를 그다지 높이지 않고, 촉매 활성을 높게 유지하는 것에 의해서, 얻어지는 에틸렌계 공중합체의 분자량을 현저히 늘리는 것이 가능하고, 그 결과, 상기 극한 점도 범위를 달성할 수 있다.

[0145] 또, 사용하는 공촉매의 양에 의해 상기 에틸렌계 공중합체의 분자량을 조절할 수도 있다.

[0146] [에틸렌계 공중합체 조성물]

[0147] 본 발명에 있어서 에틸렌계 공중합체 조성물이란, 상기 에틸렌계 공중합체(X)에 여러 가지 공지된 첨가제를 첨

가한 것을 말하지만, 상기 에틸렌계 공중합체(X) 100질량부에 대하여 가소제(Y)를 100～1000질량부 포함하는 조성물이 성형 가공성과 유연성의 점에서 바람직하다. 물론 가소제 이외에 여러 가지 공지된 첨가제를 포함하고 있어도 좋다.

[0148] 본 발명의 에틸렌계 공중합체 조성물은 상기 에틸렌계 공중합체(X) 100질량부에 대하여 가소제(Y)를 바람직하게는 130질량부 이상, 나아가서는 150질량부 이상, 보다 바람직하게는 180질량부 이상, 특히 바람직하게는 200질량부 이상, 가장 바람직하게는 250질량부 이상을 포함한다.

[0149] 한편, 가소제(Y)의 상한은 바람직하게는 700질량부 이하, 보다 바람직하게는 500질량부 이하, 특히 바람직하게는 400질량부 이하이고, 또한 가소제가 700질량부 이상, 바람직하게는 701질량부 이상인 것도 바람직한 태양의 하나이다.

[0150] 본 발명의 에틸렌계 공중합체 조성물은, 종래의 에틸렌계 공중합체 조성물에 비해, 가소제(Y)를 1000질량부 이하로 다량으로 포함해도 조성물로부터 가소제(Y)가 배어나올 우려가 적어, 고유전 영역에의 전개가 가능해진다.

[0151] 본 발명의 에틸렌계 공중합체 조성물은, 190℃에서의 0.01rad/sec의 손실 정접(tanδ)이 0.1～1.0인 것이 비가교 하에서의 고무 탄성의 점에서 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.3～1.0이다.

[0152] 본 발명의 에틸렌계 공중합체 조성물은 바람직하게는 하기 식[I]을 만족시킨다.

[0153] η+max > 10000×(η+@10s)^0.47 ‥ 식[I]

[0154] (식 중, η+max는 190℃, 0.01[1/s]에서 신장 점도를 측정한 경우의 최대 도달 점도이고, η+@10s는 측정 개시로부터 10초 후의 점도이다.)

[0155] 상기 식[I]을 만족시키는 에틸렌계 공중합체 조성물은, 용융 연신 시의 점도가 높기 때문에 캘린더 성형성이 우수하여, 얇고 평활한 필름의 성형이 가능하다.

[0156] 본 발명의 에틸렌계 공중합체 조성물의 일례로서는, 상기 에틸렌계 공중합체에 가교제를 배합하여 공중합체 조성물로 하고, 이것을 성형하고, 가교하는 것에 의해 원하는 고무 성형품을 얻을 수 있다.

[0157] 본 발명의 에틸렌계 공중합체 조성물은, 본 발명의 에틸렌계 공중합체를 단일로 사용하고, 그 밖의 중합체 성분을 실질적으로 포함하지 않는 것이 성형 가공성과 유연성의 점에서 바람직하지만, 그 밖의 중합체 성분을 특성을 손상시키지 않는 범위로 사용할 수도 있다.

[0158] 이상 설명한 여러 가지의 성분을 포함하는 본 발명의 에틸렌계 공중합체 조성물은 성형 가공성이 우수하기 때문에, 이것을 성형하는 것에 의해서 원하는 고무 성형품이 얻어진다. 이와 같은 본 발명의 고무 성형품을 가교하는 경우의 방법에 대해서는 후술한다.

[0159] 본 발명의 에틸렌계 공중합체 조성물은, 구체적으로는, 현저한 고충전 배합이어도 점착이나 버깅(bugging)됨이 없이 롤에서의 혼련 가공이 가능하며, 압출 성형이나 형(型) 성형 시의 취급성이 우수하고, 용이하게 성형 가공 가능하다.

[0160] 에틸렌계 공중합체 조성물의 무니 점도계(시마즈제작소사제 SMV202형)를 이용하여 JIS K 6300에 준거하여 125℃에서 측정한 무니 점도〔ML(1+4)125℃)〕는 통상 20～80이며, 바람직하게는 25～70이다.

[0161] 「중합체 성분」이란, 중합성의 작용기(예컨대 에틸렌성 불포화 결합, 카복실산기 및 아미노기의 조합)를 갖는 모노머를 반응시켜 얻어지는 화합물을 가리킨다.

[0162] 다음으로, 「실질적으로 포함하지 않는다」란, 본 발명의 에틸렌계 공중합체 조성물에 있어서의 본 발명의 에틸렌계 공중합체 이외의 중합체 성분의 함유량이 당해 조성물 100질량% 중 1질량% 이하인 것을 의미한다.

[0163] 상기 가교제의 예로서는, 가황제, 가황 촉진제 및 가황 조제를 들 수 있다.

[0164] <가황제>

[0165] 상기 가황제로서는, 예컨대 황계 화합물, 유기 과산화물, 페놀 수지 및 옥심 화합물 등을 들 수 있다.

[0166] 상기 황계 화합물로서는, 황, 염화황, 이염화황, 모폴린 다이설파이드, 알킬페놀 다이설파이드, 테트라메틸티우람 다이설파이드 및 다이싸이오카밤산 셀레늄 등이 바람직하고, 황 및 테트라메틸티우람 다이설파이드 등이 보다 바람직하다.

[0167] 황계 화합물의 배합량은 본 발명의 에틸렌계 공중합체(X) 100질량부에 대하여 통상 0.1~10질량부이다. 배합량이 상기 범위 내이면, 얻어지는 가교체의 기계 물성이 우수하기 때문에 적합하다.

[0168] 상기 유기 과산화물로서는, 다이큐밀 퍼옥사이드, 2,5-다이메틸-2,5-다이(t-뷰틸퍼옥시)헥세인, 2,5-다이메틸-2,5-다이(벤조일퍼옥시)헥세인, 2,5-다이메틸-2,5-다이(t-뷰틸퍼옥시)헥사인-3, 다이-t-뷰틸 퍼옥사이드, 다이-t-뷰틸퍼옥시-3,3,5-트라이메틸사이클로헥세인 및 t-다이뷰틸 하이드로퍼옥사이드 등이 바람직하고, 다이큐밀 퍼옥사이드, 다이-t-뷰틸 퍼옥사이드 및 다이-t-뷰틸퍼옥시-3,3,5-트라이메틸사이클로헥세인 등이 보다 바람직하다.

[0169] 유기 과산화물의 배합량은, 본 발명의 에틸렌계 공중합체(X) 100g에 대하여 통상 0.001~0.05몰이다. 유기 과산화물의 배합량이 상기 범위 내이면, 얻어지는 가교체의 기계 물성이 우수하기 때문에 적합하다.

[0170] 이상 설명한 가황제는 1종 단독으로 이용해도, 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.

[0171] <가황 촉진제>

[0172] 다음으로, 상기 가황제로서 황계 화합물을 이용하는 경우에는, 가황 촉진제를 병용하는 것이 바람직하다.

[0173] 상기 가황 촉진제로서는, N-사이클로헥실벤조싸이아졸-2-설펜아마이드(예: 「산셀러 CM」(상품명; 산신화학공업(주)제)), N-옥시다이에틸렌-2-벤조싸이아졸 설펜아마이드, N,N'-다이아이소프로필-2-벤조싸이아졸 설펜아마이드, 2-머캅토벤조싸이아졸(예: 「산셀러 M」(상품명; 산신화학공업(주)제)), 2-(4-모폴리노다이싸이오)벤조싸이아졸(예: 「녹셀러 MDB-P」(상품명; 산신화학공업(주)제)), 2-(2,4-다이나이트로페닐)머캅토벤조싸이아졸, 2-(2,6-다이에틸-4-모폴리노싸이오)벤조싸이아졸, 다이벤조싸이아질 다이설파이드, 2-머캅토벤조싸이아졸의 사이클로헥실아민염(예: 「산셀러 HM」(상품명; 산신화학공업(주)제)) 등의 싸이아졸계;

[0174] 다이페닐구아니딘, 트라이페닐구아니딘, 다이오쏘톨릴구아니딘 등의 구아니딘계; 아세트알데하이드-아닐린 축합물, 뷰틸알데하이드-아닐린 축합물 등의 알데하이드아민계; 2-머캅토이미다졸린 등의 이미다졸린계; 다이에틸싸이오유레아, 다이뷰틸싸이오유레아 등의 싸이오유레아계;

[0175] 테트라메틸티우람 모노설파이드(예: 「녹셀러 TS」(상품명; 오우치신흥화학공업(주)제)), 테트라메틸티우람 다이설파이드(예: 「산셀러 TT」(상품명; 산신화학공업(주)제)), 테트라에틸티우람 다이설파이드(예: 「산셀러 TET」(상품명; 산신화학공업(주)제)), 다이펜타메틸렌티우람 테트라설파이드(예: 「산셀러 TRA」(상품명; 산신화학공업(주)제)), 테트라키스(2-에틸헥실)티우람 다이설파이드(예: 「녹셀러 TOT」(상품명; 오우치신흥화학공업(주)제)) 등의 티우람계;

[0176] 다이메틸다이싸이오카밤산 아연(예: 「산셀러 PZ」(상품명; 산신화학공업(주)제)), 다이에틸다이싸이오카밤산 아연, 다이뷰틸다이싸이오카밤산 아연(예: 「산셀러 BZ」(상품명; 산신화학공업(주)제)), 다이에틸다이싸이오카밤산 텔루륨(예: 「산셀러 TE」(상품명; 산신화학공업(주)제)), 다이벤질다이싸이오카밤산 아연(예: 「녹셀러 ZTC」(상품명; 오우치신흥화학공업(주)제)) 등의 다이싸이오산염계;

[0177] 에틸렌싸이오요소(예: 「산셀러 22-C」(상품명; 산신화학공업(주)제)), N,N'-다이에틸싸이오요소(예: 「산셀러 BUR」(상품명; 산신화학공업(주)제)) 등의 싸이오유레아계; 다이뷰틸잔트겐산아연 등의 잔테이트계;

[0178] 그 밖에, 아연화(亞鉛華)(예컨대, META-Z102(상품명; 이노우에석회공업사제, 산화아연)) 등을 들 수 있다.

[0179] 가황 촉진제의 배합량은 본 발명의 에틸렌계 공중합체(X) 100질량부에 대하여 통상 0.1~20질량부이다. 가황 촉진제는 1종 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.

[0180] 이상 설명한 가황제 및 가황 촉진제의 배합량이 상기 범위에 있으면, 얻어지는 가교체의 기계 물성이 우수하기 때문에 바람직하다.

[0181] <가황 조제>

[0182] 상기 가교제의 예로서 든 가황 조제로서는, p-퀴논 다이옥심 등의 퀴논 다이옥심계 가황 조제; 에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트 및 트라이메틸올프로페인 트라이메타크릴레이트 등의 아크릴계 가황 조제; 다이알릴 프탈레이트 및 트라이알릴 아이소사이아누레이트(예컨대, M-60(상품명; 닛폰화성사제)) 등의 알릴계 가황 조제; 기타 말레이미드계 가황 조제; 다이바이닐벤젠; 산화아연, 산화마그네슘/아연화(예컨대, META-Z102(상품명; 이노우에석회공업사제) 등)을 들 수 있고, 그의 용도에 따라 적절히 선택할 수 있다.

[0183] 가황 조제는 1종 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.

[0184] 가황 조제의 배합량은 본 발명의 에틸렌계 공중합체(X) 100질량부에 대하여 통상 1~50질량부이다.

[0185] 본 발명의 에틸렌계 공중합체 조성물은, 본 발명의 공중합체(X) 및 상기의 가교제에 더하여, 필요에 따라 이들 이외의 그 밖의 성분을 함유해도 좋다.

[0186] <가소제(Y)>

[0187] 본 발명에 따른 가소제(Y)로서는, 프로세스 오일(예컨대, 다이아나 프로세스 오일 PW-380, 다이아나 프로세스 오일 PW-100(상품명; 이데미쓰고산(주)제), 다이아나 프로세스 오일 PS-430(상품명; 이데미쓰고산사제)), 윤활유, 파라핀유, 유동 파라핀, 석유 아스팔트 및 바셀린 등의 석유계 가소제; 콜타르 및 콜타르 피치 등의 콜타르계 가소제; 피마자유, 아마인유, 채종유, 대두유 및 야자유 등의 지방유계 가소제; 밀랍, 카나우바 왁스 및 라놀린 등의 왁스류; 리시놀레산, 팔미트산, 스테아르산, 스테아르산바륨, 스테아르산칼슘 및 라우르산아연 등의 지방산 또는 그의 염; 나프텐산, 파인유 및 로진 또는 그의 유도체; 터펜 수지, 석유 수지, 어택틱 폴리프로필렌 및 쿠마론 인덴 수지 등의 합성 고분자 물질; 다이옥틸 프탈레이트, 다이옥틸 아디페이트 및 다이옥틸 세바케이트 등의 에스터계 가소제; 그 밖에, 마이크로크리스탈린 왁스, 액상 폴리뷰타다이엔, 변성 액상 폴리뷰타다이엔, 액상 싸이오콜, 탄화수소계 합성 윤활유, 톨유 및 서브(팩티스(factice)) 등을 들 수 있다.

[0188] 이들 중에서도, 석유계 가소제가 특히 바람직하다. 본 발명에 따른 가소제(Y)는 1종 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상 조합하여 이용해도 좋다.

[0189] 한편, 본 발명의 에틸렌계 공중합체 조성물로부터 얻어지는 고무 성형품을 자동차 부품 용도에 이용하는 경우에는, 오일 추출을 피하기 위해, 상기 석유계 가소제의 사용은 최소한으로 억제하는 것이 바람직하다.

[0190] <그 밖의 성분>

[0191] 그 밖의 성분으로서는, 발포제, 발포 조제, 보강제, 무기 충전제, 노화 방지제(안정제), 가공 조제, 활성제 및 흡습제 등을 들 수 있고, 본 발명의 공중합체 조성물의 용도, 목적 등에 따라 상기 조성물 중에 배합된다.

[0192] 상기 발포제로서는, 예컨대 중탄산나트륨 및 탄산나트륨 등의 무기계 발포제; N,N'-다이나이트로소펜타메틸렌테트라민 및 N,N'-다이나이트로소테레프탈아마이드 등의 나이트로소 화합물; 아조다이카본아마이드 및 아조비스아이소뷰티로나이트릴 등의 아조 화합물; 벤젠설폰일 하이드라자이드 및 4,4'-옥시비스(벤젠설폰일하이드라자이드) 등의 하이드라자이드 화합물; 칼슘 아자이드 및 4,4'-다이페닐다이설폰일 아자이드 등의 아자이드 화합물 등의 유기 발포제를 들 수 있다.

[0193] 또한, 그들의 시판품으로서는, 예컨대 비니폴 AC-2F(상품명; 에이와화성공업사제), 비니폴 AC#LQ(상품명; 에이와화성공업사제, 아조다이카본아마이드(약호 ADCA)), 네오셀본 N#1000SW(상품명; 에이와화성공업사제, 4,4'-옥시비스(벤젠설폰일하이드라자이드)(약호 OBSH)) 및 셀룰라 D(상품명; 에이와화성공업사제, N,N'-다이나이트로소펜타메틸렌테트라민(약호 DPT)) 등을 들 수 있다.

[0194] 상기 발포제의 배합량은 본 발명의 에틸렌계 공중합체(X) 100질량부에 대하여 통상 1~70질량부이다.

[0195] 상기 발포 조제는 발포제의 분해 온도의 저하, 분해 촉진 또는 기포의 균일화 등의 작용을 나타낸다. 이와 같은 발포 조제로서는, 예컨대 살리실산, 프탈산, 스테아르산, 옥살산 및 시트르산 등의 유기산 또는 그의 염; 요소 또는 그의 유도체 등을 들 수 있다.

[0196] 이들의 시판품으로서는, 예컨대 셀페이스트 K5(상품명; 에이와화성공업사제, 요소) 및 FE-507(상품명; 에이와화성공업사제, 중조) 등을 들 수 있다.

[0197] 발포 조제의 배합량은 본 발명의 에틸렌계 공중합체(X) 100질량부에 대하여 통상 0.1~5질량부이다.

[0198] 본 발명의 에틸렌계 공중합체 조성물에는, 해당 조성물로부터 얻어지는 고무 성형품의 인장 강도, 인열 강도 및 내마모성 등의 기계적 성질을 향상시킬 목적으로, 보강제 또는 무기 충전제를 배합해도 좋다.

[0199] 상기 보강제로서는, 아사히 #55G, 아사히 #50HG 및 아사히 #60G(상품명; 아사히카본사제), 및 시스트(SRF, GPF, FEF, MAF, HAF, ISAF, SAF, FT 및 MT 등) 등의 카본 블랙(도카이카본사제); 이들 카본 블랙을 실레인 커플링제 등으로 표면 처리한 것; 실리카; 활성화 탄산칼슘; 미분 탈크 및 미분 규산 등을 들 수 있다.

[0200] 이들 중, 아사히 #55G, 아사히 #50HG, 아사히 #60G 및 시스트 FEF 등이 바람직하다.

[0201] 상기 무기 충전제로서는, 경질 탄산칼슘, 중질 탄산칼슘, 탈크 및 클레이 등을 들 수 있고, 그 중에서도 탈크가

바람직하다. 또한, 탈크로서는, 예컨대 시판되는 MISTRON VAPOR(니혼미스트론사제) 등을 이용할 수 있다.

[0202] 보강제 또는 무기 충전제의 배합량은 본 발명의 에틸렌계 공중합체(X) 100질량부에 대하여 통상 150~800질량부이다.

[0203] 보강제 또는 무기 충전제의 배합량이 상기 범위 내에 있으면, 본 발명의 에틸렌계 공중합체 조성물은 혼련 가공성이 우수하며, 얻어지는 고무 성형품(가교 성형체)은 강도 및 유연성 등의 기계적 성질, 및 압축 영구 변형이 우수하다.

[0204] 본 발명의 에틸렌계 공중합체 조성물은, 통상의 고무 조성물과 마찬가지로, 노화 방지제를 사용하는 것에 의해 그의 제품 수명을 길게 할 수 있다.

[0205] 상기 노화 방지제로서는, 아민계 노화 방지제, 페놀계 노화 방지제 및 황계 노화 방지제 등의 종래 공지된 노화 방지제를 들 수 있다. 구체적으로는, 페닐뷰틸아민 및 N,N'-다이-2-나프틸-p-페닐렌다이아민 등의 방향족 2급 아민계 노화 방지제; 다이뷰틸하이드록시톨루엔 및 테트라키스[메틸렌(3,5-다이-t-뷰틸-4-하이드록시)하이드로신나메이트]메테인 등의 페놀계 노화 방지제; 비스[2-메틸-4-(3-n-알킬싸이오프로피온일옥시)-5-t-뷰틸페닐]설파이드 등의 싸이오에테르계 노화 방지제; 다이뷰틸다이싸이오카밤산 니켈 등의 다이싸이오카밤산염계 노화 방지제; 2-머캅토벤조일이미다졸 및 2-머캅토벤즈이미다졸의 아연염; 다이라우릴 싸이오다이프로피오네이트 및 다이스테아릴 싸이오다이프로피오네이트 등의 황계 노화 방지제 등을 들 수 있다. 이들 노화 방지제는 1종 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상 조합하여 이용해도 좋다.

[0206] 노화 방지제의 배합량은 본 발명의 에틸렌계 공중합체(X) 100질량부에 대하여 통상 0.3~10질량부이다. 노화 방지제의 배합량이 상기 범위에 있으면, 얻어지는 에틸렌계 공중합체 조성물의 표면의 블룸(bloom)이 없고, 더욱이 가황 저해를 일으키지 않기 때문에 바람직하다.

[0207] 상기 가공 조제로서는, 일반적으로 가공 조제로서 고무에 배합되는 것을 널리 사용할 수 있다. 구체적으로는, 리시놀레산, 팔미트산, 라우르산, 스테아르산, 스테아르산에스터류, 스테아르산바륨, 스테아르산아연 및 스테아르산칼슘 등을 들 수 있다. 이들 중, 스테아르산이 바람직하다.

[0208] 가공 조제의 배합량은 본 발명의 에틸렌계 공중합체(X) 100질량부에 대하여 통상 10질량부 이하이다. 가공 조제의 배합량이 상기 범위에 있으면, 얻어지는 에틸렌계 공중합체 조성물의 표면의 블룸이 없고, 더욱이 가황 저해를 일으키지 않기 때문에 바람직하다.

[0209] 상기 활성제로서는, 다이-n-뷰틸아민, 다이사이클로헥실아민, 모노에탄올아민, 액팅 B(상품명; 요시토미제약사제) 및 액팅 SL(상품명; 요시토미제약사제) 등의 아민류;

[0210] 다이에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜(예컨대, PEG #4000(상품명; 라이온사제)), 레시틴, 트라이알릴레이트 멜리테이트, 및 지방족 및 방향족 카복실산의 아연 화합물(예컨대, Struktol activator 73, Struktol IB 531 및 Struktol FA 541(상품명; Scill & Seilacher사제)) 등의 활성제; ZEONET ZP(상품명; 닛폰제온사제) 등의 과산화아연 조제물; 옥타데실트라이메틸암모늄 브로마이드; 합성 하이드로탈사이트; 특수 4급 암모늄 화합물(예컨대, 아카드 2HT-F(상품명; 라이온·아크조사제)) 등을 들 수 있다.

[0211] 이들 중, 폴리에틸렌 글리콜(예컨대, PEG #4000(상품명; 라이온사제)) 및 아카드 2HT-F가 바람직하다.

[0212] 이들 활성제는 1종 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상 조합하여 이용해도 좋다.

[0213] 활성제의 배합량은 본 발명의 에틸렌계 공중합체(X) 100질량부에 대하여 통상 0.2~10질량부이다.

[0214] 상기 흡습제로서는, 산화칼슘(예컨대, VESTA-18(상품명; 이노우에석회공업사제), 실리카겔, 황산나트륨, 분자체(molecular sieve), 제올라이트 및 화이트 카본 등을 들 수 있다. 이 중, 산화칼슘이 바람직하다.

[0215] 상기 흡습제는 그의 용도에 따라 적절히 선택할 수 있고, 1종 단독 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 흡습제의 배합량은 본 발명의 에틸렌계 공중합체(X) 100질량부에 대하여 통상 0.5~15질량부이다.

[0216] <에틸렌계 공중합체 조성물의 제조 방법>

[0217] 본 발명의 에틸렌계 공중합체 조성물의 제조 방법은 특별히 한정되지 않고, 에틸렌계 중합체(X)와 첨가제를 혼합하는 여러 가지의 공지된 방법이 채용 가능하다.

[0218] 상기 제조 방법의 예로서는, 에틸렌계 공중합체 조성물에 포함되는 각 성분을, 예컨대 믹서, 니더, 롤 등의 종래 알려져 있는 혼련기, 나아가 이축 압출기와 같은 연속 혼련기 등을 이용하여 혼합하는 방법, 에틸렌계 공중

합체 조성물에 포함되는 각 성분이 용해 또는 분산된 용액을 조제하고, 용매를 제거하는 방법 등을 들 수 있다.

[0219] [가교 고무 성형품]

[0220] 이상 설명한 본 발명의 에틸렌계 공중합체 조성물을 성형함과 동시에 가교하는 것에 의해(제조법 1), 또는 성형을 한 후에 가교하는 것에 의해(제조법 2), 가교 고무 성형품을 얻을 수 있다.

[0221] 한편, 본 발명에 있어서는, 「성형품」이란, 두께가 1.5㎜ 이하인 필름 또는 시트를 제외한 성형물을 의미한다.

[0222] 상기 제조법 1의 예로서는, 본 발명의 에틸렌계 공중합체 조성물을, 압출 성형기, 프레스, 인젝션 성형기, 트랜스퍼 성형기, 열 공기, 유리 비드 유동상, UHF(극초단파 전자파), 스팀 또는 LCM(열 용융 염조(鹽槽)) 등의 가열 형태의 가열조 등을 사용한 여러 가지 성형법에 의해서 원하는 형상으로 예비성형하고, 예비성형과 동시에 가열하는 방법을 들 수 있다.

[0223] 이 방법에 있어서는, 전술한 가황제를 이용하고, 필요에 따라 가황 촉진제 및/또는 가황 조제도 병용한다. 또한, 상기 가열의 조건은 일반적으로 140~300℃, 바람직하게는 150~270℃에서 통상 0.5~30분간, 바람직하게는 0.5~20분간이다. 이와 같은 가열에 의해 가교 반응이 일어나, 본 발명의 에틸렌계 공중합체는 고차의 망상 구조를 형성하여, 높은 강도와 우수한 고무 탄성을 갖는 고무 성형품이 얻어진다.

[0224] 본 발명의 에틸렌계 공중합체 조성물을 성형 및 가교할 때는, 금형을 이용해도 좋고, 이용하지 않아도 좋다. 금형을 이용하지 않는 경우, 본 발명의 공중합체 조성물은 통상 연속적으로 성형 및 가교된다.

[0225] 상기 제조법 2의 예로서는, 상기 에틸렌계 공중합체 조성물을 상기 성형법에 의해서 예비성형하고, 성형물을 가황조 내에 도입하여 가열하는 방법, 및 성형물에 전자선을 조사하는 방법을 들 수 있다.

[0226] 가황조 내에 도입하여 가열하는 경우의 가열의 조건은, 상기의 예비성형과 동시에 가열하는 방법에 있어서의 조건과 동일하다.

[0227] 다음으로, 전자선을 조사하는 방법으로서는, 예비성형된 것에 0.1~10MeV의 전자선을, 흡수 선량이 예컨대 0.5~35Mrad, 바람직하게는 0.5~20Mrad으로 되도록 조사하는 것에 의해서 가교 반응이 일어나, 상기와 동일하게 본 발명의 에틸렌계 공중합체 조성물은 가교 고분자를 형성하여, 높은 강도를 갖는 고무 성형품이 얻어진다.

[0228] 예컨대 이상 설명한 방법에 의해 제조되는 고무 성형품은 다양한 분야에서 이용하는 것이 가능하다. 구체적으로는, 상기 성형품으로서, 자동차용 부품, 선박용 부품, 토목 건축용 부품, 의료용 부품, 전기·전자 기기용 부품, 수송기 및 레저용 부품, 호스(라디에이터 호스, 히터 호스 등), 방진(防振) 고무, 시트(sheet), 각종 벨트, 각종 패킹, 실링재, 포팅재 및 코팅재 등을 적합하게 형성할 수 있다.

[0229] 상기 자동차용 부품으로서는, 예컨대 글라스 런 채널(glass run channel), 웨더 스트립 스펀지(weather strip sponge), 도어 오프닝 트림, 시일 부재, 그로밋(grommet), 자동차 엔진의 개스킷, 전장(電裝) 부품 또는 오일 필터의 실링재; 이그나이터 HIC 또는 자동차용 하이브리드 IC의 포팅재; 자동차 바디, 자동차용 창유리, 엔진 컨트롤 기판의 코팅재; 오일 팬 또는 타이밍 벨트 커버 등의 개스킷, 몰(mole), 헤드 램프 렌즈, 선루프 시일, 미러용의 접착제 등을 들 수 있다.

[0230] 상기 웨더 스트립 스펀지로서는, 예컨대 도어 웨더 스트립, 트렁크 웨더 스트립, 러기지(luggage) 웨더 스트립, 루프 사이드 레일 웨더 스트립, 슬라이드 도어 웨더 스트립, 벤틸레이터 웨더 스트립, 슬라이딩 루프 웨더 스트립, 프론트 윈도우 웨더 스트립, 리어 윈도우 웨더 스트립, 쿼터 윈도우 웨더 스트립, 로크 필러(lock pillar) 웨더 스트립, 도어 글라스 아우터 웨더 스트립 및 도어 글라스 이너 웨더 스트립 등을 들 수 있다.

[0231] 상기 선박용 부품으로서는, 예컨대 배선 접속 분기 상자, 전기 계통 부품 또는 전선용의 실링재; 전선 또는 유리용의 접착제 등을 들 수 있다.

[0232] 상기 토목 건축용 부품으로서는, 예컨대 상업용 빌딩의 유리 스크린 공법의 맞대기(butt) 줄눈, 새시와의 사이의 유리 주위 줄눈, 화장실, 세면소 또는 쇼케이스 등에 있어서의 내장 줄눈, 배스터브 주위 줄눈, 조립 주택용의 외벽 신축 줄눈, 사이딩 보드용 줄눈에 사용되는 건재용 실런트; 복층 유리용 실링재; 도로의 보수에 이용되는 토목용 실런트; 금속, 유리, 석재, 슬레이트, 콘크리트 또는 기와용의 도료·접착제; 점착 시트, 방수 시트 또는 방진 시트 등을 들 수 있다.

[0233] 상기 의료용 부품으로서는, 예컨대 의약용 고무 마개, 시린지 개스킷 및 감압 혈관용 고무 마개 등을 들 수 있다.

[0234] 상기 전기·전자 기기용 부품으로서는, 예컨대 중전(重電) 부품, 약전(弱電) 부품, 전기·전자 기기의 회로나 기판의 실링재, 포팅재, 코팅재 또는 접착재; 전선 피복의 보수재; 전선 조인트 부품의 절연 시일재; OA 기기용 롤; 진동 흡수제; 그로밋; 또는 겔 또는 콘덴서의 봉입재 등을 들 수 있다.

[0235] 상기 수송기용 부품으로서는, 예컨대 자동차, 선박, 항공기 및 철도차량 등을 들 수 있다.

[0236] 상기 레저용 부품으로서는, 예컨대 스위밍 캡, 다이빙 마스크 및 귀마개 등의 스위밍 부재; 스포츠 슈즈 및 야구 글러브 등의 겔 완충 부재 등을 들 수 있다.

[0237] 상기 방진 고무로서는, 예컨대 자동차용 방진 고무(엔진 마운트, 액봉(液封) 엔진 마운트, 댐퍼 풀리, 체인 댐퍼, 카뷰레이터 마운트, 토셔널(torsional) 댐퍼, 스트러트(strut) 마운트, 러버 부시, 범퍼 고무, 헬퍼 고무, 스프링 시트(seat), 쇼크 업소버, 공기 스프링, 바디 마운트, 범퍼 가드, 머플러 서포트, 고무 커플링, 센터 베어링 서포트, 클러치용 고무, 데프(deaf) 마운트, 서스펜션 부시, 슬라이드 부시, 쿠션 스트러트 바, 스토퍼, 핸들 댐퍼, 라디에이터 서포터 또는 머플러 행거), 철도용 방진 고무(슬래브 매트, 밸러스트 매트 또는 궤도 매트) 및 산업 기계용 방진 고무(익스팬션 조인트, 가요성 조인트, 부시, 마운트) 등을 들 수 있다.

[0238] 상기 시트(sheet)로서는, 예컨대 루핑(roofing) 시트 및 지수(止水) 시트 등을 들 수 있다.

[0239] 상기 각종 벨트로서는, 전동 벨트(V 벨트, 평벨트, 톱니 부착 벨트, 타이밍 벨트) 및 반송용 벨트(경(輕)반송용 벨트, 원통형 벨트, 러프 톱(rough top) 벨트, 플랜지 부착 반송용 벨트, U형 가이드 부착 반송용 벨트, V형 가이드 부착 반송용 벨트) 등을 들 수 있다.

[0240] 상기 실링재는, 예컨대 냉장고, 냉동고, 세탁기, 가스 미터, 전자레인지, 스팀 다리미, 누전 브레이커용의 시일재로서 적합하게 이용된다. 한편, 실링재란, 시일(봉인, 밀봉)하는 재료를 말한다. 또한, 기계, 전기, 화학 등 각종 공업에 있어서, 접합부나 접촉부의 수밀(水密), 기밀(氣密)의 목적으로 사용되는 재료도 광의의 실링재이다.

[0241] 상기 포팅재는, 예컨대 트랜스 고압 회로, 프린트 기판, 가변 저항부 부착 고전압용 트랜스, 전기 절연 부품, 반(半)도전 부품, 도전 부품을 포팅하기 위해서 적합하게 이용된다.

[0242] 상기 코팅재는, 예컨대 고전압용 후막(厚膜) 저항기 또는 하이브리드 IC 등의 각종 회로 소자; HIC, 전기 절연 부품; 반도전 부품; 도전 부품; 모듈; 인쇄 회로; 세라믹 기판; 다이오드, 트랜지스터 또는 본딩 와이어 등의 버퍼재; 반도전체 소자; 또는 광통신용 광섬유를 코팅하기 위해서 적합하게 이용된다.

[0243] 상기 이외에도 본 발명의 고무 성형품으로서, 자동차용 컵·시일재(마스터 실린더 피스톤 컵, 휠 실린더 피스톤 컵, 등속 조인트 부츠, 핀 부츠, 더스트 커버, 피스톤 시일, 패킹, O링, 다이아프램, 댐 윈도우 실드(shield), 도어 미러용 브래킷, 시일 헤드 램프, 시일 카울 톱(cowl top)), 산업용 시일재(콘덴서 패킹, O링, 패킹), 발포체(호스 보호용 스펀지, 쿠션용 스펀지, 단열 스펀지, 인슐레이션 파이프), 피복 전선, 전선 조인트, 전기 절연 부품, 반도전 고무 부품, OA 기기 롤(대전 롤, 전사 롤, 현상 롤, 급지(給紙) 롤), 공업용 롤(제철용 롤, 제지용 롤, 인쇄용 전선 롤), 애노드 캡, 플러그 캡, 이그니션 케이블, 램프 소켓 커버, 단자 커버, 와이퍼 블레이드, 각종 튜브(진공 튜브, 타이어 튜브), 에어 스프링, 슈즈 솔(sole), 슈즈 힐(heel), 타이어 사이드 월, 패브릭 코팅 등의 용도의 성형품을 적합하게 형성할 수 있다.

[0244] [필름 또는 시트]

[0245] 본 발명의 에틸렌계 공중합체(X)를 함유하는 필름 또는 시트(이하, 합하여 필름으로 호칭하는 경우가 있다)는, 상기 에틸렌계 공중합체(X)를 주된 수지 성분으로 하는 필름이 바람직한 태양이다.

[0246] 본 발명의 필름에는 공중합체(X) 이외의 수지를 그의 성능을 손상시키지 않는 범위로 포함하고 있어도 좋고, 구체적으로는 LDPE나 LLDPE 등의 수지가 예시된다.

[0247] 본 발명의 필름의 두께는 용도에 따라 여러 가지로 정할 수 있지만, 통상 10~1500㎛, 바람직하게는 20~1500㎛의 범위에 있다.

[0248] 본 발명의 필름은 상기 에틸렌계 공중합체(X) 100질량부에 대하여 가소제(Y)를 100~1000질량부의 범위, 바람직하게는 130~700질량부, 더 바람직하게는 150~500질량부 포함하고 있어도 좋다.

[0249] 가소제(Y)를 상기 범위로 포함하는 것에 의해, 얻어지는 필름이 연화되어, 유연(저경도)하고 높은 신장성이 얻어지기 때문에 바람직하다. 또한, 후에 기술하는 캘린더 성형도 가능해진다.

[0250] 본 발명에 따른 가소제(Y)는 그의 용도에 따라 적절히 선택할 수 있으며, 1종 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상 혼합하여 이용해도 좋다. 가소제로서는, 예컨대 프로세스 오일(예: 「다이아나 프로세스 오일 PW-380」(상품명; 이데미쓰고산(주)제), 「다이아나 프로세스 오일 PW-100」(상품명; 이데미쓰고산(주)제), 「다이아나 프로세스 오일 PS-430」(상품명; 이데미쓰고산(주)제)), 윤활유, 파라핀유, 유동 파라핀, 석유 아스팔트, 바셀린 등의 석유계 가소제; 콜타르, 콜타르 피치 등의 콜타르계 가소제; 피마자유, 아마인유, 채종유, 대두유, 야자유 등의 지방유계 가소제; 밀랍, 카나우바 왁스, 라놀린 등의 왁스류; 리시놀레산, 팔미트산, 스테아르산, 스테아르산바륨, 스테아르산칼슘, 라우르산아연 등의 지방산 또는 그의 염; 나프텐산, 파인유, 로진 또는 그의 유도체; 터펜 수지, 석유 수지, 쿠마론 인덴 수지 등의 합성 고분자 물질; 다이옥틸 프탈레이트, 다이옥틸 아디페이트, 다이옥틸 세바케이트 등의 에스터계 가소제; 그 밖에, 마이크로크리스탈린 왁스, 액상 싸이오콜, 탄화수소계 합성 윤활유, 톨유, 서브(팩티스)를 들 수 있다. 이들 중에서도, 석유계 가소제가 바람직하고, 프로세스 오일이 특히 바람직하다.

[0251] 본 발명의 필름 또는 시트의 경도(JIS K 6253의 방법에 의해 측정되는 듀로미터 타입 A 경도)는 10~80이 유연성과 신장성의 점에서 바람직하고, 10~60의 범위가 보다 바람직하다.

[0252] 또한, 본 발명의 필름 또는 시트는 충분한 강도와 높은 신도를 갖는다.

[0253] 본 발명의 필름 또는 시트에 포함되는 에틸렌계 공중합체(X)는 일부 가교되어 있어도 좋고, 가교시키는 것에 의해 신장 후의 잔류 변형을 저감하는 효과가 얻어진다.

[0254] 가교 방법은 특별히 한정 없이 사용할 수 있지만, 예컨대 황이나 과산화물 등의 가교제를 이용하는 방법이나, 전자선을 조사하는 방법을 들 수 있다. 전자선으로서는, 에틸렌계 공중합체(X)가 가교되는 전자선이면 특별히 제한 없이 사용할 수 있다.

[0255] 가교는, 일반적으로는 필름으로 한 후에, 10~200kGy의 범위로 전자선 조사하여 가교시킨다. 전자선의 조사량은 필름의 용도에 따라 조정하지만, 일반적으로는 조사량이 증가함에 따라 가교의 정도가 증가하는 경향이 있다.

[0256] 극한 점도[η]가 7.8dl/g 미만인 에틸렌계 공중합체를 성형하여 이루어지는 필름은, 통상, 용융된 필름을 인취할 때에 인취 방향(MD)으로 배향되는 경향이 있기 때문에, 필름 또는 시트는 인취 방향(MD)의 강도가 그것과 직교하는 방향(TD)의 강도보다도 높아지는 경향이 있다.

[0257] 그에 비하여, 본 발명의 에틸렌계 공중합체(X)로 이루어지는 필름 또는 시트는, TD 방향의 강도가 MD 방향보다도 높아지는 경향이 있다.

[0258] 이 이유는 분명한 것은 아니지만, 본 발명의 에틸렌계 공중합체(X)로 이루어지는 필름 또는 시트의 강도 발현 기구는, 주로 중합체의 얽힘의 세기에서 유래하는 것으로 추측된다. 이 경우, 필름의 TD와 비교하여, MD는 중합체가 연신에 의해 풀어져 얽힘이 적어지는 것에 의한 강도 저하 효과가, 중합체가 연신 결정화되는 것에 의한 강도 상승 효과보다 커지는 것으로 생각되고, 그 결과, MD의 강도보다 TD의 강도가 높아진 것으로 추측된다.

[0259] 또한, 본 발명의 에틸렌계 중합체(X)는, 전술한 메탈로센 촉매를 이용하여 중합하는 것이 바람직한 태양의 하나이지만, 이와 같은 중합체는 종래의 지글러 촉매를 이용하여 중합한 중합체에 비해 B값이 낮아지는 경향이 있다. 이는, 그와 같은 중합체의 블록성이 높은 것을 나타내고 있다. 일반적으로, 중합체에 결정성이 없는 경우, 오일(특히 파라핀계 오일)과의 상용성은 B값이 낮은 것인 편이 양호하다고 생각되기 때문에, 지글러 촉매를 이용하여 중합한 중합체와 비교하여, 상기 메탈로센 촉매에 의해 중합한 중합체는 특히 TD의 얽힘이 균일하고, 이는 TD의 강도 향상에 효과가 있기 때문에, MD와 TD의 강도의 차가 보다 커진 것으로 추측된다.

[0260] 본 발명의 에틸렌계 공중합체(X)로 이루어지는 필름 또는 시트는, 바람직하게는, 후술하는 인장 시험(JIS K 6251)을 실시하여 구해지는 TD의 인장 파단 강도(STD)와 MD의 인장 파단 강도(SMD)의 비 STD/SMD가 1.1 이상, 바람직하게는 1.5 이상이고, 상한은 특별히 제한은 없지만 통상 3.0 이하이다.

[0261] 또한, 본 발명의 에틸렌계 공중합체(X)로 이루어지는 필름 또는 시트는 통상 두께 100㎛~1000㎛ 정도이고, 그의 미가교 상태에서의 강도는 통상 2MPa~15MPa, 가교한 경우의 강도는 통상 2MPa~15MPa이지만, 이 범위에 한정되는 것은 아니다.

[0262] 본 발명의 에틸렌계 공중합체(X)로 이루어지는 필름 또는 시트는, 특히 가로 방향의 연신성이 우수하기 때문에, 시공성이 우수하다. 예컨대, 필름 또는 시트의 폭보다 넓은 대상물을 포장하는 경우, 통상의 필름 또는 시트는 가로 방향으로 연신하면 파단되기 쉽기 때문에, 2회로 나눠 포장하는 경우가 많지만, 본 발명의 에틸렌계 공중

합체(X)로 이루어지는 필름 또는 시트에서는, 가로 방향으로 연신하면서 포장해도 절단이나 파열이 생기기 어렵기 때문에, 1회로 포장하는 것이 가능하다.

[0263] [필름의 제조 방법]

[0264] 본 발명의 필름은 여러 가지 공지된 제조 방법, 예컨대 용융 압출법(T 다이법, 인플레이션법), 용액법(용액 유연법(流延法), 습식 유연법), 캘린더법 등에 의해서 성형할 수 있다. 그 중에서도 생산성의 관점에서, 캘린더법에 의한 성형이 바람직하다.

[0265] [필름의 용도]

[0266] 본 발명의 필름은, 종래 염화바이닐 필름, 실리콘 필름 등의 필름이 사용되고 있던 용도에 사용 가능하다.

[0267] **실시예**

[0268] 다음으로, 본 발명에 대하여 실시예를 나타내어 더 상세히 설명하지만, 본 발명은 이들에 의해서 한정되는 것은 아니다.

[0269] 실시예 및 비교예에서 얻어진 에틸렌계 공중합체의 각 물성은 이하에 나타내는 방법에 따라 측정했다.

[0270] 〔에틸렌[A]에서 유래하는 구조 단위의 몰량〕

[0271] ^{1}H-NMR 스펙트럼 미터에 의한 강도 측정에 의해서 구했다.

[0272] 〔비공액 폴리엔[C]에서 유래하는 구조 단위의 몰량〕

[0273] ^{1}H-NMR 스펙트럼 미터에 의한 강도 측정에 의해서 구했다.

[0274] 〔극한 점도[η]: dl/g〕

[0275] 극한 점도[η]는 리고(離合)사제 전자동 극한 점도계를 이용하여 온도: 135℃, 측정 용매: 데칼린으로 측정했다.

[0276] 〔손실 정접(tanδ)〕

[0277] 손실 정접(tanδ)은 티·에이·인스트루먼트사제의 점탄성 시험기(형식 ARES)를 이용하여 측정했다. 구체적으로는, 시료로서, 190℃에서 프레스한 2mm 두께의 시트로부터 직경 25mm×2mm 두께의 원반 형상으로 성형한 것을 사용하여, 이하의 조건에서 측정을 행했다. 한편, 데이터 처리 소프트로서 RSI Orchestrator(티·에이·인스트루먼트사제)를 이용했다.

[0278] Geometry: 패럴렐(parallel) 플레이트,

[0279] 측정 온도: -10℃,

[0280] 주파수: 1Hz.

[0281] 〔실시예 1: 에틸렌계 공중합체-1〕

[0282] 교반 날개를 구비한 용적 300L의 중합기를 이용하여 연속적으로, 성분[A]: 에틸렌, 성분[B]: 프로필렌, 성분[C]: 5-에틸리덴-2-노보넨(ENB)으로 이루어지는 3원 공중합체의 중합 반응을 60℃에서 행했다.

[0283] 중합 용매로서는 헥세인(피드량 44Kg/h)을 이용하고, 에틸렌 피드량을 4.5Kg/h, 프로필렌 피드량을 2.9Kg/h, ENB 피드량을 0.55Kg/h, 수소를 0.4NL/h로 하여 중합기에 연속 공급했다. 중합 압력을 1.6MPa로 유지하면서 주촉매로서, 상기 식(VIII)로 표시되는 구조를 갖는 촉매인 (t-뷰틸아미도)-다이메틸(η^{5}-2-메틸-s-인다센-1-일)실레인타이타늄(II) 1,3-펜타다이엔을 이용하여, 0.04mmol/h로 되도록 중합기에 연속적으로 공급했다. 또한, 공촉매로서 트라이틸 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트[$(C_6H_5)_3CB(C_6F_5)_4$]를 0.21mmol/h, 유기 알루미늄 화합물로서 트라이아이소뷰틸알루미늄(이하 「TIBA」라고도 한다)을 13mmol/h로 되도록, 각각을 중합기에 연속적으로 공급했다.

[0284] 이렇게 하여, 에틸렌, 프로필렌 및 ENB로 이루어지는 공중합체를 2.1질량% 포함하는 중합액을 얻었다. 한편, 상기 주촉매는, 국제공개 WO 98/49212에 기재되어 있는 방법에 준하여 합성하여 얻었다. 중합기 하부로부터 추출한 중합액 중에 소량의 메탄올을 첨가하여 중합 반응을 정지시키고, 스팀 스트리핑 처리에 의해 중합체를 용

매로부터 분리한 후, 80℃에서 하루 동안 감압 건조했다. 얻어진 에틸렌계 공중합체-1의 물성을 표 1에 나타낸다.

[0285] 〔실시예 2: 에틸렌계 공중합체-2〕

[0286] 에틸렌, 프로필렌, ENB 및 수소의 피드량을 변경한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지의 조건에서 중합했다. 얻어진 에틸렌계 공중합체-2의 물성을 표 1에 나타낸다.

[0287] 〔실시예 3: 에틸렌계 공중합체-3〕

[0288] 에틸렌, 프로필렌, ENB 및 수소의 피드량을 변경한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지의 조건에서 중합했다. 얻어진 에틸렌계 공중합체-3의 물성을 표 1에 나타낸다.

[0289] 〔실시예 4: 에틸렌계 공중합체-4〕

[0290] 에틸렌, 프로필렌, ENB 및 수소의 피드량을 변경한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지의 조건에서 중합했다. 얻어진 에틸렌계 공중합체-4의 물성을 표 1에 나타낸다.

[0291] 〔비교예 1: 에틸렌계 공중합체-5〕

[0292] 에틸렌, 프로필렌, ENB 및 수소의 피드량을 변경한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지의 조건에서 중합했다. 얻어진 에틸렌계 공중합체-5의 물성을 표 1에 나타낸다.

[0293] 〔비교예 2: 에틸렌계 공중합체-6〕

[0294] 에틸렌, 프로필렌, ENB 및 수소의 피드량을 변경한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지의 조건에서 중합했다. 얻어진 에틸렌계 공중합체-6의 물성을 표 1에 나타낸다.

[0295] 〔비교예 3〕

[0296] EP98(상품명, JSR(주)제, 유전량 75질량부)을 비등 메틸 에틸 케톤(MEK)을 이용하여 속슬레 추출하여, 잔류물로서 에틸렌·프로필렌·5-에틸리덴-2-노보넨 3원 공중합체(3원 공중합체)를 얻었다. 얻어진 공중합체의 물성을 표 1에 나타낸다.

[0297] 〔비교예 4: 에틸렌계 공중합체-7〕

[0298] [에틸렌·프로필렌·5-에틸리덴-2-노보넨(ENB)의 제조예]

[0299] 교반 날개를 구비한 용량 15L의 중합기를 이용하여 연속적으로 에틸렌, 프로필렌, 5-에틸리덴-2-노보넨(ENB) 공중합 반응을 행했다. 중합기 상부로부터 중합 용매로서 헥세인을 매시간 5L의 속도로 연속적으로 공급하는 한편, 중합기 하부로부터 중합기 중의 중합액이 항상 5리터로 되도록 연속적으로 중합액을 추출했다. 촉매로서는, $VOCl_3$, $Al(C_2H_5)_{1.5}Cl_{1.5}$를 사용했다. 즉, $VOCl_3$는 중합기 중의 바나듐 원자 농도가 0.55mmol/L로 되도록, 또한 $Al(C_2H_5)_{1.5}Cl_{1.5}$는 중합기 중의 알루미늄 원자 농도가 3.3mmol/L로 되도록 중합기 중에 연속적으로 공급했다.

[0300] 모노머의 에틸렌은 200L/h 및 프로필렌은 60L/h의 속도로 연속 공급했다. 또한 ENB는 중합기 중의 농도가 4g/L로 되도록 연속 공급했다. 분자량 조정제로서는 수소를 사용하고, 이것을 중합기 가스상의 수소 농도가 5mol%로 되도록 공급했다. 공중합 반응은, 중합기 외부 재킷에 냉각수를 순환시키는 것에 의해 40℃의 온도에서 행했다.

[0301] 이상에서 기술한 바와 같은 조건에서 공중합 반응시켜, 에틸렌, 프로필렌, ENB 공중합체가 균일한 용액 상태로 얻어졌다. 중합기 하부로부터 추출한 중합액 중에 소량의 메탄올을 첨가하여 중합 반응을 정지시키고, 스팀 스트리핑 처리에 의해 중합체를 용매로부터 분리한 후, 80℃에서 하루 동안 감압 건조했다. 이상의 조작으로 에틸렌, 프로필렌, ENB 공중합체가 매시간 265g의 속도로 얻어졌다.

[0302] 얻어진 에틸렌계 공중합체-7의 에틸렌/프로필렌 mol비는 77/23, 극한 점도[η]는 4.5dl/g, ENB의 함유량은 1.3mol%였다. 얻어진 공중합체의 물성을 표 1에 나타낸다.

표 1

[0303]

	중합체의 물성					
		에틸렌	ENB	극한 점도[η]	B값	tan δ
		[몰%]	[몰%]	[dl/g]		(-10℃、1Hz)
실시예 1	에틸렌계 공중합체-1	78.5	1.17	8.6	—	—
실시예 2	에틸렌계 공중합체-2	79.2	1.19	9.7	—	—
실시예 3	에틸렌계 공중합체-3	69.5	1.09	11.3	—	—
실시예 4	에틸렌계 공중합체-4	79.7	1.3	9.43	1.0	0.09
비교예 1	에틸렌계 공중합체-5	73.1	1.22	7.45	—	—
비교예 2	에틸렌계 공중합체-6	76.5	1.23	4.15	—	—
비교예 3	3원 공중합체	75.9	1.16	4.45	—	—
비교예 4	에틸렌계 공중합체-7	76.4	1.3	4.5	1.1	0.08

[0304] 이하의 비교예 5 및 참고예 1에서 얻어진 에틸렌계 공중합체의 압축 영구 변형은 이하에 나타내는 방법에 따라 측정했다.

[0305] 〔압축 영구 변형〕

[0306] 압축 영구 변형을 측정하는 시료는 이하의 방법으로 준비했다.

[0307] 에틸렌계 공중합체 조성물 220질량부(에틸렌계 공중합체: 100질량부, 가소제: 120질량부)에 대하여 가황 조제로서 아연화 3호를 5질량부, 가공 조제로서 스테아르산을 1질량부, 활성제로서 「PEG #4000」(상품명; 폴리에틸렌글리콜, 라이온주식회사제)을 1질량부, 보강제로서 카본 블랙: 「아사히 #50G」(상품명; 아사히카본주식회사제)를 50질량부, 무기 충전제로서 중탄산칼슘: 「화이톤 SB」(상품명; 시라이시칼슘주식회사제)를 40질량부 및 표면 처리 탄산칼슘 「백염화(白艶華) CC」(상품명; 시라이시칼슘주식회사제)를 30질량부, 및 가소제로서 「다이아나 프로세스 오일 PW-380」(상품명; 이데미쓰고산주식회사제) 50질량부를 1.7L의 밴버리 믹서를 이용하여 혼련했다.

[0308] 얻어진 혼련물을 14인치 롤(전롤 온도/후롤 온도 = 50℃/50℃)에 공급하고, 가황 촉진제[「산셀러 BZ」 산신화학(주)제: 화합물명: 다이-n-뷰틸·다이싸이오카밤산 아연: 2.0중량부와, 「산셀러 M」 산신화학(주)제: 화합물명: 2-머캅토벤조싸이아졸: 1.0중량부와, 「산셀러 TT」 산신화학(주)제: 화합물명: 테트라메틸티우람 다이설파이드 0.5중량부와, 「산셀러 TRA」 산신화학(주)제: 화합물명: 다이펜타메틸렌티우람 테트라설파이드 0.5중량부], 황: 1.2중량부를 첨가하고 혼련하여 배합 고무(고무 조성물)를 얻었다.

[0309] 이어서, 상기 고무 조성물을 이용하여, JIS K 6250의 8.5의 요령으로 가황 샘플을 작성하고(170℃, 15분간 가황), JIS K 6262(1997)에 따라서, -10℃×22시간 처리 후의 압축 영구 변형을 측정했다.

[0310] 〔비교예 5〕

[0311] 에틸렌, 프로필렌, ENB 및 수소의 피드량을 변경한 것 이외는 비교예 4와 마찬가지의 조건에서 중합했다. 얻어진 에틸렌계 공중합체-7의 물성을 표 2에 나타낸다.

[0312] 〔참고예 1〕

[0313] 에틸렌, 프로필렌, ENB 및 수소의 피드량을 변경한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지의 조건에서 중합했다. 얻어진 에틸렌계 공중합체-r의 물성을 표 2에 나타낸다.

표 2

[0314]

	비교예 5	참고예 1
에틸렌계 공중합체	에틸렌계 공중합체-7	에틸렌계 공중합체-r
에틸렌	76.4몰%	75.9몰%
ENB	1.3몰%	1.24몰%
에틸렌/프로필렌 비	77/23	77/23
B값	1.1	1.0
tanδ (-10℃, 1Hz)	0.08	0.08
극한 점도 [η] dl/g	4.5	4.86
<압축 영구 변형>		
-10℃×22h(%)	60	52

[0315] [에틸렌계 공중합체 조성물]

[0316] 실시예 및 비교예에서 얻어진 에틸렌계 공중합체 조성물의 각 물성은 이하에 나타내는 방법에 따라 측정했다.

[0317] 〔손실 정접(tanδ)〕

[0318] 손실 정접(tanδ)은 티·에이·인스트루먼트사제의 점탄성 시험기(형식 ARES)를 이용하여 측정했다. 구체적으로는, 시료로서, 190℃에서 프레스한 2mm 두께의 시트로부터 직경 25mm×2mm 두께의 원반 형상으로 성형한 것을 사용하여, 이하의 조건에서 측정을 행했다. 한편, 데이터 처리 소프트로서 RSI Orchestrator(티·에이·인스트루먼트사제)를 이용했다.

[0319] Geometry: 패럴렐 플레이트,

[0320] 측정 온도: 190℃,

[0321] 주파수: 0.01rad/sec,

[0322] 변형률: 1.0%.

[0323] 〔영구 신도〕

[0324] 190℃에서 프레스한 2mm 두께의 시트를 피험 시료로 하여, 실온(23℃)에서 100% 신장한 상태로 24시간 유지한 후 개방하여, 1시간 후의 잔류 변형량을 측정 함으로써 구했다.

[0325] 〔실시예 11〕

[0326] 〈에틸렌계 공중합체 조성물의 제조〉

[0327] MS 가압식 니더(주식회사모리야마사제, DS3-10MWB-E형, 용적 3.0L)를 이용하여, 실시예 1에서 얻어진 에틸렌계 공중합체-1: 100질량부에 대하여 가소제로서 프로세스 오일 「PW-380」(상품명; 이데미쓰고산주식회사제)을 200 질량부 혼련했다.

[0328] 혼련 조건은, 로터 회전수가 50rpm, 플로팅 웨이트(floating weight) 압력이 3kg/cm^2, 혼련 시간이 20분간으로 행하고, 혼련 배출 온도는 150℃였다.

[0329] 얻어진 에틸렌계 공중합체 조성물의 물성을 표 3에 나타낸다.

[0330] 〔실시예 12〕

[0331] 실시예 11에서 이용한 에틸렌계 공중합체-1 대신에 실시예 2에서 얻어진 에틸렌계 공중합체-2를 이용하는 것 이외는, 실시예 11과 마찬가지로 행하여 에틸렌계 공중합체 조성물을 얻었다.

[0332] 얻어진 에틸렌계 공중합체 조성물의 물성을 표 3에 나타낸다.

[0333] 〔실시예 13〕

[0334] 실시예 11에서 이용한 에틸렌계 공중합체-1 대신에 실시예 3에서 얻어진 에틸렌계 공중합체-3을 이용하는 것 이외는, 실시예 11과 마찬가지로 행하여 에틸렌계 공중합체 조성물을 얻었다.

[0335] 얻어진 에틸렌계 공중합체 조성물의 물성을 표 3에 나타낸다.

[0336] 〔비교예 11〕

[0337] 실시예 11에서 이용한 에틸렌계 공중합체-1 대신에 비교예 1에서 얻어진 에틸렌계 공중합체-5를 이용하는 것 이외는, 실시예 11과 마찬가지로 행하여 에틸렌계 공중합체 조성물을 얻었다.

[0338] 얻어진 에틸렌계 공중합체 조성물의 물성을 표 3에 나타낸다.

[0339] 〔비교예 12〕

[0340] 실시예 11에서 이용한 에틸렌계 공중합체-1 대신에 비교예 2에서 얻어진 에틸렌계 공중합체-6을 이용하는 것 이외는, 실시예 11과 마찬가지로 행하여 에틸렌계 공중합체 조성물을 얻었다.

[0341] 얻어진 에틸렌계 공중합체 조성물의 물성을 표 3에 나타낸다.

[0342] 〔비교예 13〕

[0343] MS 가압식 니더(주식회사모리야마사제, DS3-10MWB-E형, 용적 3.0L)를 이용하여, 비교예 3에 나타낸 EP98: 175질량부(에틸렌계 공중합체: 100질량부 + 신전유: 75질량부)에 대하여 가소제로서 프로세스 오일: PW-380(상품명; 이데미쓰고산주식회사제)을 125질량부 혼련했다.

[0344] 혼련 조건은, 로터 회전수가 50rpm, 플로팅 웨이트 압력이 3kg/cm^2, 혼련 시간이 20분간으로 행하고, 혼련 배출 온도는 142℃였다. 얻어진 에틸렌계 공중합체 조성물의 물성을 표 3에 나타낸다.

표 3

[0345]

	공중합체+파라핀 오일(200phr) 조성물의 고무 물성	
	190℃에서의 tan δ (0.01rad/s)	23℃에서의 영구 신도 (신장률 100%) %
실시예 11	0.88	7.7
실시예 12	0.58	6.1
실시예 13	0.51	5.3
비교예 11	1.82	25.5
비교예 12	3.20	38.1
비교예 13	2.68	40.8

[0346] 이하의 실시예 및 비교예에서 얻어진 에틸렌계 공중합체 및 그 조성물의 각 물성은 상기 기재된 방법 및 이하에 나타내는 방법에 따라 측정했다.

[0347] 〔신장 점도〕

[0348] 신장 점도는, 일축 신장 지그(Sentmanat Extensional Rheometer)를 비치한 점탄성 장치(안톤파르사제의 점탄성 시험기(형식 MCR301))를 이용하여 측정했다.

[0349] 신장 점도 측정용 시료로서, 에틸렌계 공중합체 조성물을 210℃에서 프레스하여 얻은 두께 2mm의 시트를 폭 10mm, 길이 20mm로 절출했다. 이 샘플을 이용하여, 190℃, 변형 속도 0.01sec^{-1}에서 신장 점도 측정을 행하여, 최대 도달 점도와 측정 개시로부터 10초 후의 점도를 구했다.

[0350] 〔실시예 21〕

[0351] 〈에틸렌계 공중합체의 제조〉

[0352] 에틸렌, 프로필렌, ENB 및 수소의 피드량을 변경한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지의 조건에서 중합하여 에틸렌계 공중합체-21을 얻었다. 얻어진 에틸렌계 공중합체-21의 물성을 표 4에 나타낸다.

[0353] 〈에틸렌계 공중합체 조성물의 제조〉

[0354] MS 가압식 니더(주식회사모리야마사제, DS3-10MWB-E형, 용적 3.0L)를 이용하여, 실시예 21에서 얻어진 에틸렌계 공중합체-21: 100질량부에 대하여 가소제로서 프로세스 오일 「PW-380」(상품명; 이데미쓰고산주식회사제)을 150질량부 혼련했다.

[0355] 혼련 조건은, 로터 회전수가 50rpm, 플로팅 웨이트 압력이 3kg/cm^2, 혼련 시간이 20분간으로 행하고, 혼련 배출 온도는 150℃였다.

[0356] 얻어진 에틸렌계 공중합체 조성물의 신장 점도의 값을 표 4에 나타낸다.

[0357] 〔실시예 22〕

[0358] 〈에틸렌계 공중합체의 제조〉

[0359] 에틸렌, 프로필렌, ENB 및 수소의 피드량을 변경한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지의 조건에서 중합하여 에틸렌계 공중합체-22를 얻었다. 얻어진 에틸렌계 공중합체-22의 물성을 표 4에 나타낸다.

[0360] 〈에틸렌계 공중합체 조성물의 제조〉

[0361] MS 가압식 니더(주식회사모리야마사제, DS3-10MWB-E형, 용적 3.0L)를 이용하여, 실시예 22에서 얻어진 에틸렌계 공중합체-22: 100질량부에 대하여 가소제로서 프로세스 오일 「PW-380」(상품명; 이데미쓰고산주식회사제)을 150질량부 혼련했다.

[0362] 혼련 조건은, 로터 회전수가 50rpm, 플로팅 웨이트 압력이 3kg/cm^2, 혼련 시간이 20분간으로 행하고, 혼련 배출 온도는 150℃였다.

[0363] 얻어진 에틸렌계 공중합체 조성물의 신장 점도의 값을 표 4에 나타낸다.

[0364] 〔실시예 23〕

[0365] 〈에틸렌계 공중합체의 제조〉

[0366] 에틸렌, 프로필렌, ENB 및 수소의 피드량을 변경한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지의 조건에서 중합하여 에틸렌계 공중합체-23을 얻었다. 얻어진 에틸렌계 공중합체-23의 물성을 표 4에 나타낸다.

[0367] 〈에틸렌계 공중합체 조성물의 제조〉

[0368] MS 가압식 니더(주식회사모리야마사제, DS3-10MWB-E형, 용적 3.0L)를 이용하여, 실시예 23에서 얻어진 에틸렌계 공중합체-23: 100질량부에 대하여 가소제로서 프로세스 오일 「PW-380」(상품명; 이데미쓰고산주식회사제)을 150질량부 혼련했다.

[0369] 혼련 조건은, 로터 회전수가 50rpm, 플로팅 웨이트 압력이 3kg/cm^2, 혼련 시간이 20분간으로 행하고, 혼련 배출 온도는 150℃였다.

[0370] 얻어진 에틸렌계 공중합체 조성물의 신장 점도의 값을 표 4에 나타낸다.

[0371] 〔실시예 24〕

[0372] 〈에틸렌계 공중합체 조성물의 제조〉

[0373] MS 가압식 니더(주식회사모리야마사제, DS3-10MWB-E형, 용적 3.0L)를 이용하여, 실시예 21에서 얻어진 에틸렌계 공중합체-21: 100질량부에 대하여 가소제로서 프로세스 오일 「PW-380」(상품명; 이데미쓰고산주식회사제)을 250질량부 혼련했다.

[0374] 혼련 조건은, 로터 회전수가 50rpm, 플로팅 웨이트 압력이 3kg/cm^2, 혼련 시간이 20분간으로 행하고, 혼련 배출 온도는 150℃였다.

[0375] 얻어진 에틸렌계 공중합체 조성물의 신장 점도의 값을 표 4에 나타낸다.

[0376] [실시예 25]

[0377] <에틸렌계 공중합체 조성물의 제조>

[0378] MS 가압식 니더(주식회사모리야마사제, DS3-10MWB-E형, 용적 3.0L)를 이용하여, 실시예 23에서 얻어진 에틸렌계 공중합체-23: 100질량부에 대하여 가소제로서 프로세스 오일 「PW-380」(상품명; 이데미쓰고산주식회사제)을 250질량부 혼련했다.

[0379] 혼련 조건은, 로터 회전수가 50rpm, 플로팅 웨이트 압력이 3kg/cm^2, 혼련 시간이 20분간으로 행하고, 혼련 배출 온도는 150℃였다.

[0380] 얻어진 에틸렌계 공중합체 조성물의 신장 점도의 값을 표 4에 나타낸다.

[0381] [실시예 26]

[0382] <에틸렌계 공중합체 조성물의 제조>

[0383] MS 가압식 니더(주식회사모리야마사제, DS3-10MWB-E형, 용적 3.0L)를 이용하여, 실시예 23에서 얻어진 에틸렌계 공중합체-23: 100질량부에 대하여 가소제로서 프로세스 오일 「PW-380」(상품명; 이데미쓰고산주식회사제)을 400질량부 혼련했다.

[0384] 혼련 조건은, 로터 회전수가 50rpm, 플로팅 웨이트 압력이 3kg/cm^2, 혼련 시간이 20분간으로 행하고, 혼련 배출 온도는 150℃였다.

[0385] 얻어진 에틸렌계 공중합체 조성물의 신장 점도의 값을 표 4에 나타낸다.

[0386] [비교예 21]

[0387] <에틸렌계 공중합체의 제조>

[0388] 에틸렌, 프로필렌, ENB 및 수소의 피드량을 변경한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지의 조건에서 중합하여 에틸렌계 공중합체-24를 얻었다. 얻어진 에틸렌계 공중합체-24의 물성을 표 4에 나타낸다.

[0389] <에틸렌계 공중합체 조성물의 제조>

[0390] MS 가압식 니더(주식회사모리야마사제, DS3-10MWB-E형, 용적 3.0L)를 이용하여, 실시예 21에서 얻어진 에틸렌계 공중합체-24: 100질량부에 대하여 가소제로서 프로세스 오일 「PW-380」(상품명; 이데미쓰고산주식회사제)을 150질량부 혼련했다.

[0391] 혼련 조건은, 로터 회전수가 50rpm, 플로팅 웨이트 압력이 3kg/cm^2, 혼련 시간이 20분간으로 행하고, 혼련 배출 온도는 150℃였다.

[0392] 얻어진 에틸렌계 공중합체 조성물의 신장 점도의 값을 표 4에 나타낸다.

[0393] [비교예 22]

[0394] <에틸렌계 공중합체의 제조>

[0395] 에틸렌, 프로필렌, ENB 및 수소의 피드량을 변경한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지의 조건에서 중합하여 에틸렌계 공중합체-25를 얻었다. 얻어진 에틸렌계 공중합체-25의 물성을 표 4에 나타낸다.

[0396] <에틸렌계 공중합체 조성물의 제조>

[0397] MS 가압식 니더(주식회사모리야마사제, DS3-10MWB-E형, 용적 3.0L)를 이용하여, 실시예 21에서 얻어진 에틸렌계 공중합체-25: 100질량부에 대하여 가소제로서 프로세스 오일 「PW-380」(상품명; 이데미쓰고산주식회사제)을 150질량부 혼련했다.

[0398] 혼련 조건은, 로터 회전수가 50rpm, 플로팅 웨이트 압력이 3kg/cm^2, 혼련 시간이 20분간으로 행하고, 혼련 배출 온도는 150℃였다.

[0399] 얻어진 에틸렌계 공중합체 조성물의 신장 점도의 값을 표 4에 나타낸다.

표 4

		실시예 21	실시예 22	실시예 23	실시예 24	실시예 25	실시예 26	비교예 21	비교예 22
에틸렌계 공중합체		공중합체-21	공중합체-22	공중합체-23	공중합체-21	공중합체-23	공중합체-23	공중합체-24	공중합체-25
에틸렌 함량	몰%	74.8	77.8	78.3	74.8	78.3	78.3	76.7	76.4
ENB 함량	몰%	1.1	1.2	1.3	1.1	1.3	1.3	1.7	1.3
극한 점도[η]	dl/g	7.9	9.2	10.1	7.9	10.1	10.1	3.4	4.5
유전량	phr	150	150	150	250	250	400	150	150
η+(10s)	Pa·s	7.22E+05	1.89E+06	1.74E+06	2.67E+05	6.19E+05	1.41E+05	3.52E+04	1.88E+05
η+max	Pa·s	6.74E+06	1.13E+07	1.49E+07	3.68E+06	8.32E+06	4.91E+06	2.59E+05	1.93E+06
10000×(η+(10s))^0.47		5.67E+06	8.91E+06	8.56E+06	3.55E+06	5.27E+06	2.63E+06	1.37E+06	3.01E+06

[0400]

[0401] 이하의 실시예 및 비교예에서 얻어진 고무 조성물 및 가교체의 각 물성은 이하에 나타내는 방법에 따라 측정했다.

[0402] 〔고무 조성물의 물성: 최저 점도(Vm) 및 스코치(scorch) 시간(t5, min)〕

[0403] 고무 조성물의 물성 시험은 JIS K 6300에 준거하여 행했다. 구체적으로는, 무니 점도계((주)시마즈제작소제 SMV202형)를 이용하여 125℃에서 무니 점도의 변화를 측정하여, 측정 개시로부터 최저 점도(Vm)를 구하고, 추가로 그 최저 점도 Vm보다 5포인트 상승하기까지의 시간을 구하여, 이것을 스코치 시간(t5, min)으로 했다.

[0404] 〔컴파운드의 롤 가공성 평가〕

[0405] 롤 가공성의 평가로서, 우선 평가용의 시료(고무 조성물)를 이하의 순서에 따라 조제했다. MIXTRON BB MIXER(고베제강소사제, BB-4형, 용적 2.95L, 로터 4WH)를 이용하여, 에틸렌계 공중합체 조성물(실시예 4~6, 비교예 4~6의 조성물) 300질량부(에틸렌계 공중합체: 100질량부, 가소제: 200질량부)에 대하여 가황 조제로서 산화아

연: 「META-Z102」(상품명; 이노우에석회공업주식회사제)를 5질량부, 가공 조제로서 스테아르산을 1질량부, 활성제로서 「PEG #4000」(상품명; 폴리에틸렌 글리콜, 라이온주식회사제)을 2질량부, 보강제로서 카본 블랙: 「아사히 #60G」(상품명; 아사히카본주식회사제)를 415질량부, 무기 충전제로서 중탄산칼슘: 「화이톤 SB」(상품명; 시라이시칼슘주식회사제)를 30질량부 및 가소제로서 「다이아나 프로세스 오일 PW-380」(상품명; 이데미쓰고산주식회사제)을 150질량부 혼련했다. 혼련 조건은, 로터 회전수가 50rpm, 플로팅 웨이트 압력이 3kg/cm^2, 혼련 시간이 5분간으로 행하고, 혼련 배출 온도는 145℃였다.

[0406] 다음으로, 얻어진 고무 조성물을 6인치 오픈 롤에 둘러 감고, 롤 가공성을 평가했다. 롤 가공성은 이하의 기준에 따라 2단계로 평가했다.

[0407] ○: 롤에 대하여 양호한 감김성을 나타내고, 롤 가공을 적절히 행하는 것이 가능.

[0408] ×: 컴파운드가 처지거나 또는 점착되는 등으로 인해 롤 가공 처리가 곤란.

[0409] 〔경도 시험〕

[0410] 고무 성형품 경도(타입 A 듀로미터, HA)의 측정은, 평활한 표면을 가지고 있는 2㎜의 시트상 고무 성형품 6장을 이용하여, 평평한 부분을 겹쳐 쌓아 두께 약 12㎜로 하여 행했다. 단, 시험편에 이물이 혼입된 것, 기포가 있는 것 및 흠집이 있는 것은 이용하지 않았다. 또한, 시험편의 측정면의 치수는, 압침(押針) 선단이 시험편의 끝으로부터 12㎜ 이상 떨어진 위치에서 측정할 수 있는 크기로 했다.

[0411] 〔인장 시험〕

[0412] 고무 성형품(가교체)에 대하여, JIS K 6251에 따라 측정 온도 23℃, 인장 속도 500㎜/분의 조건에서 인장 시험을 행하여, 파단 강도(TB) 및 파단 신도(EB)를 측정했다.

[0413] 〔압축 영구 변형〕

[0414] JIS K 6250의 6.5의 요령으로 가황 성형체로부터 샘플을 발취하여, JIS K 6262(1997)에 따라서, 70℃×22시간 처리 후의 압축 영구 변형을 측정했다.

[0415] 〔실시예 31〕

[0416] 〈고무 조성물의 제조〉

[0417] 가교하기 전의 고무 조성물은, MIXTRON BB MIXER(고베제강소사제, BB-4형, 용적 2.95L, 로터 4WH)를 이용하여, 에틸렌계 공중합체 조성물(실시예 11의 에틸렌계 공중합체 조성물) 300질량부(에틸렌계 공중합체-1: 100질량부, 가소제: 200질량부)에 대하여 가황 조제로서 산화아연: 「META-Z102」(상품명; 이노우에석회공업주식회사제)를 5질량부, 가공 조제로서 스테아르산을 1질량부, 활성제로서 폴리에틸렌 글리콜 「PEG #4000」(상품명, 라이온주식회사제)을 2질량부, 보강제로서 카본 블랙 「아사히 #60G」(상품명; 아사히카본주식회사제)를 415질량부, 무기 충전제로서 중탄산칼슘: 「화이톤 SB」(상품명; 시라이시칼슘주식회사제)를 30질량부 및 가소제로서 「다이아나 프로세스 오일 PW-380」(상품명; 이데미쓰고산주식회사제)을 150질량부 혼련했다. 혼련 조건은, 로터 회전수가 50rpm, 플로팅 웨이트 압력이 3kg/cm^2, 혼련 시간이 5분간으로 행하고, 혼련 배출 온도는 145℃였다.

[0418] 이어서, 상기 배합물이 온도 40℃로 된 것을 확인한 후, 8인치 롤을 이용하여 상기 배합물에 가황 촉진제로서 「산셀러 M」(상품명; 산신화학공업주식회사제)을 1.0질량부, 가황 촉진제로서 「산셀러 TT」(상품명; 산신화학공업주식회사제)를 1.0질량부, 가황 촉진제로서 「산셀러 Bz」(상품명; 산신화학공업주식회사제)를 1.5질량부, 가황 촉진제로서 「산셀러 22」(상품명; 산신화학공업주식회사제)를 1.5질량부, 가황제로서 황을 1.5질량부, 및 흡습제로서 「베스타 18」(상품명; 이노우에석회공업주식회사)을 5질량부 혼련했다. 혼련 조건은, 롤 온도를 전롤/후롤 = 50℃/50℃, 롤 주속도를 전롤/후롤 = 18rpm/15rpm, 롤 간극을 3㎜로 하고 혼련 시간 8분간으로 분출(分出)했다.

[0419] 〈가교체의 제조〉

[0420] 상기 배합물을, 프레스 성형기를 이용하여 170℃에서 10분간 가황을 행하여, 두께 2㎜의 고무 시트로 이루어지는 가교체를 조제했다. 또한, 압축 영구 변형 시험용의 고무 블록은, 170℃에서 15분간 가황하여 조제했다.

[0421] 얻어진 고무 조성물 및 가교체의 물성을 표 5에 나타낸다.

[0422] 〔실시예 32〕

[0423] 실시예 31에서 이용한 에틸렌계 공중합체 조성물 대신에 실시예 12에서 얻어진 에틸렌계 공중합체 조성물을 이용하는 것 이외는, 실시예 31과 마찬가지로 행하여 고무 조성물 및 가교체를 얻었다.

[0424] 얻어진 고무 조성물 및 가교체의 물성을 표 5에 나타낸다.

[0425] 〔실시예 33〕

[0426] 실시예 31에서 이용한 에틸렌계 공중합체 조성물 대신에 실시예 13에서 얻어진 에틸렌계 공중합체 조성물을 이용하는 것 이외는, 실시예 31과 마찬가지로 행하여 고무 조성물 및 가교체를 얻었다.

[0427] 얻어진 고무 조성물 및 가교체의 물성을 표 5에 나타낸다.

[0428] 〔비교예 31〕

[0429] 실시예 31에서 이용한 에틸렌계 공중합체 조성물 대신에 비교예 11에서 얻어진 에틸렌계 공중합체 조성물을 이용하는 것 이외는, 실시예 31과 마찬가지로 행하여 고무 조성물 및 가교체를 얻었다.

[0430] 얻어진 고무 조성물 및 가교체의 물성을 표 5에 나타낸다.

[0431] 〔비교예 32〕

[0432] 실시예 31에서 이용한 에틸렌계 공중합체 조성물 대신에 비교예 12에서 얻어진 에틸렌계 공중합체 조성물을 이용하는 것 이외는, 실시예 31과 마찬가지로 행하여 고무 조성물 및 가교체를 얻었다.

[0433] 얻어진 고무 조성물 및 가교체의 물성을 표 5에 나타낸다.

[0434] 〔비교예 33〕

[0435] 실시예 31에서 이용한 에틸렌계 공중합체 조성물 대신에 비교예 13에서 얻어진 에틸렌계 공중합체 조성물을 이용하는 것 이외는, 실시예 31과 마찬가지로 행하여 고무 조성물 및 가교체를 얻었다.

[0436] 얻어진 고무 조성물 및 가교체의 물성을 표 5에 나타낸다.

표 5

[0437]

배합*	실시예			비교예		
	31	32	33	31	32	33
공중합체						
에틸렌계 공중합체-1	300					
에틸렌계 공중합체-2		300				
에틸렌계 공중합체-3			300			
에틸렌계 공중합체-5				300		
에틸렌계 공중합체-6					300	
3원 공중합체						300
롤 가공성 평가 결과	○	○	○	×	×(가공 불가)	×(가공 불가)
(1) 고무 조성물의 물성						
미가황 물성 Vm	29	33	36	16	-	-
미가황 물성 t5 (min)	10.5	11.8	10.1	11.1	-	-
(2) 가교체의 물성						
경도 (Shore-A)	65	67	67	61	-	-
파단 신도 (%)	300	350	330	190	-	-
파단 강도 (MPa)	7.2	8.5	8.9	3.4	-	-
압축 영구 변형 (%) (70℃, 22시간)	18	18	16	35	-	-

[0438] 실시예 및 비교예에 있어서의 에틸렌계 공중합체 조성물로 이루어지는 필름 또는 시트의 각 물성은 이하에 나타

내는 방법에 따라 측정했다.

[0439] 〔캘린더 성형 가공성〕

[0440] 2본 롤(닛포고키주식회사제 6인치 롤)을 이용하여, 롤 온도 100℃에서 가이드 폭 20cm, 롤 갭 0.7mm로 에틸렌계 공중합체 조성물 150g을 둘러 감고, 3분간 컷백(cutback, 切返)을 행하고, 그 후 롤 갭을 0.5mm로 하고, 5분간 방치한 후, 롤로부터 절출했다. 판정은 롤에서의 작업성, 혼련 중의 뱅크 형상, 및 성형 시트 표면결에 대하여 행했다. 판정 기준은 이하와 같다.

[0441] (1) 롤에서의 작업(가공)성

[0442] ○: 양호(컷백 작업이 가능하며, 롤로부터의 절출도 용이.)

[0443] △: 약간 곤란(롤로부터의 박리성에 어려움이 있고, 시트가 주저앉아 버린다.)

[0444] ×: 곤란(컷백이 곤란하며, 시트 형상으로의 절출이 불가능하다.)

[0445] (2) 뱅크 형상

[0446] ○: 흐트러지지 않고 균일한 뱅크 형상.

[0447] △: 때때로 흐트러짐이 발생한다.

[0448] ×: 상시 흐트러지고, 정상인 뱅크가 전혀 생기지 않는다.

[0449] (3) 성형품 표면결

[0450] ○: 우수하다.

[0451] △: 약간 뒤떨어진다.

[0452] ×: 뒤떨어진다(또는 시트 형상으로의 절출이 불가능하다).

[0453] 〔실시예 41〕

[0454] MS 가압식 니더(주식회사모리야마사제, DS3-10MWB-E형, 용적 3.0L)를 이용하여, 실시예 1에서 얻은 에틸렌계 공중합체-1: 100질량부에 대하여 가소제로서 프로세스 오일: PW-380(상품명; 이데미쓰고산주식회사제)을 200질량부 혼련했다.

[0455] 혼련 조건은, 로터 회전수가 50rpm, 플로팅 웨이트 압력이 3kg/cm^2, 혼련 시간이 20분간으로 행하고, 혼련 배출 온도는 150℃였다. 얻어진 에틸렌계 공중합체 조성물의 캘린더 성형 가공성을 표 6에 나타낸다.

[0456] 〔실시예 42〕

[0457] 실시예 41에서 이용한 에틸렌계 공중합체-1 대신에 실시예 2에서 얻은 에틸렌계 공중합체-2를 이용하는 것 이외는, 실시예 41과 마찬가지로 행했다. 얻어진 에틸렌계 공중합체 조성물의 캘린더 성형 가공성을 표 6에 나타낸다.

[0458] 〔실시예 43〕

[0459] 실시예 41에서 이용한 에틸렌계 공중합체-1 대신에 실시예 3에서 얻은 에틸렌계 공중합체-3을 이용하는 것 이외는, 실시예 41과 마찬가지로 행했다. 얻어진 에틸렌계 공중합체 조성물의 캘린더 성형 가공성을 표 6에 나타낸다.

[0460] 〔실시예 44〕

[0461] 실시예 41에서 이용한 에틸렌계 공중합체-1 대신에 실시예 4에서 얻은 에틸렌계 공중합체-4를 이용하는 것 이외는, 실시예 41과 마찬가지로 행했다. 얻어진 에틸렌계 공중합체 조성물의 캘린더 성형 가공성을 표 6에 나타낸다.

[0462] 〔비교예 41〕

[0463] 실시예 41에서 이용한 에틸렌계 공중합체-1 대신에 비교예 1에서 얻은 에틸렌계 공중합체-5를 이용하는 것 이외는, 실시예 41과 마찬가지로 행했다. 얻어진 에틸렌계 공중합체 조성물의 캘린더 성형 가공성을 표 6에 나타낸다.

[0464] 〔비교예 42〕

[0465] 실시예 41에서 이용한 에틸렌계 공중합체-1 대신에 비교예 2에서 얻은 에틸렌계 공중합체-6을 이용하는 것 이외는, 실시예 41과 마찬가지로 행했다. 얻어진 에틸렌계 공중합체 조성물의 캘린더 성형 가공성을 표 6에 나타낸다.

[0466] 〔비교예 43〕

[0467] MS 가압식 니더(주식회사모리야마사제, DS3-10MWB-E형, 용적 3.0L)를 이용하여, 비교예 3에 기재된 EP98: 175질량부(3원 공중합체: 100질량부 + 신전유: 75질량부)에 대하여 가소제로서 프로세스 오일: PW-380(상품명; 이데미쓰고산주식회사제)을 125질량부 혼련했다.

[0468] 혼련 조건은, 로터 회전수가 50rpm, 플로팅 웨이트 압력이 3kg/cm^2, 혼련 시간이 20분간으로 행하고, 혼련 배출 온도는 142℃였다. 얻어진 에틸렌계 공중합체 조성물의 캘린더 성형 가공성을 표 6에 나타낸다.

[0469] 〔비교예 44〕

[0470] 실시예 41에서 이용한 에틸렌계 공중합체-1 대신에 비교예 4에서 얻은 에틸렌계 공중합체-7을 이용하는 것 이외는, 실시예 41과 마찬가지로 행했다. 얻어진 에틸렌계 공중합체 조성물의 캘린더 성형 가공성을 표 6에 나타낸다.

표 6

	실시예 41	실시예 42	실시예 43	실시예 44	비교예 41	비교예 42	비교예 43	비교예 44
캘린더 성형 가공성								
(1) 롤 작업성	○	○	○	○	△	×	×	△
(2) 뱅크 형상	○	○	○	○	△	△	△	○
(3) 성형품 표면	○	○	○	○	×	×	×	×

[0471]

[0472] 실시예 및 비교예에서 얻어진 필름(시트)의 물성은 이하에 나타내는 방법에 따라 측정했다.

[0473] 〔유전량〕

[0474] 필름(시트)을 약 1㎜×1㎜×1㎜의 입방체 형상의 시료로 절단하고, 시료 1 g(W0)을 칭량하여 유리 필터(G3)에 넣는다. 플라스크에 메틸 에틸 케톤을 200ml 넣고, 히터로 가열한 후, 비등되었을 때, 시료를 넣은 유리 필터를 넣고, 2시간 추출한다. 추출 후, 시료를 105℃에서 1시간 건조하고, 시료의 중량(W1)을 측정하여, 하기의 식에 의해 유전량을 측정했다.

[0475] 유전량(phr) = (W0-W1)/W1×100

[0476] 〔경도 시험〕

[0477] 시트의 경도(타입 A 듀로미터, HA)의 측정은, 평활한 표면을 가지고 있는 1㎜의 시트상 고무 성형품 12장을 이용하여, 평평한 부분을 겹쳐 쌓아 두께 약 12㎜로 하여 행했다. 단, 시험편에 이물이 혼입된 것, 기포가 있는

것 및 흠집이 있는 것은 이용하지 않았다. 또한, 시험편의 측정면의 치수는, 압침 선단이 시험편의 끝으로부터 12mm 이상 떨어진 위치에서 측정할 수 있는 크기로 했다.

[0478] 〔인장 시험〕

[0479] JIS K 6251에 따라 측정 온도 23℃, 인장 속도 500mm/분의 조건에서 인장 시험을 행하여, 시트의 파단 강도(TB) 및 파단 신도(EB)를 측정했다.

[0480] 〔실시예 51〕

[0481] MS 가압식 니더(주식회사모리야마사제, DS3-10MWB-E형, 용적 3.0L)를 이용하여, 실시예 1에서 얻은 에틸렌계 공중합체-1: 100질량부에 대하여 가소제로서 프로세스 오일: 「PW-380」(상품명; 이데미쓰고산주식회사제)을 120질량부 혼련했다.

[0482] 혼련 조건은, 로터 회전수가 50rpm, 플로팅 웨이트 압력이 3kg/cm^2, 혼련 시간이 20분간으로 행하고, 혼련 배출 온도는 156℃였다.

[0483] 이어서 2본 롤(닛포고키주식회사제 6인치 롤)을 이용하여, 롤 온도 150℃에서 가이드 폭 30cm, 롤 갭 1mm로 공중합체 조성물 120g을 둘러 감고, 3분간 컷백을 행하고, 5분간 방치한 후에 롤로부터 절출하여, 두께 1mm의 시트를 얻었다.

[0484] 얻어진 시트의 물성을 표 7에 나타낸다.

[0485] 〔실시예 52〕

[0486] 실시예 51에서 이용한 가소제의 양을 200질량부로 하는 것 이외는, 실시예 51과 마찬가지로 행하여 시트를 얻었다.

[0487] 얻어진 시트의 물성을 표 7에 나타낸다.

[0488] 〔실시예 53〕

[0489] 실시예 52에서 이용한 에틸렌계 공중합체-1 대신에 실시예 2에서 얻은 에틸렌계 공중합체-2를 이용하는 것 이외는, 실시예 52와 마찬가지로 행하여 시트를 얻었다.

[0490] 얻어진 시트의 물성을 표 7에 나타낸다.

[0491] 〔실시예 54〕

[0492] 실시예 52에서 이용한 에틸렌계 공중합체-1 대신에 실시예 3에서 얻은 에틸렌계 공중합체-3을 이용하는 것 이외는, 실시예 52와 마찬가지로 행하여 시트를 얻었다.

[0493] 얻어진 시트의 물성을 표 7에 나타낸다.

[0494] 〔실시예 55〕

[0495] 실시예 52에서 얻은 시트에 조사량 60kGy로 전자선 조사를 행하여, 가교된 시트를 얻었다.

[0496] 얻어진 시트의 물성을 표 7에 나타낸다.

[0497] 〔비교예 51〕

[0498] 실시예 52에서 이용한 에틸렌계 공중합체-1 대신에 비교예 1에서 얻은 에틸렌계 공중합체-5를 이용하는 것 이외는, 실시예 52와 마찬가지로 하여 시트의 조제를 시도했지만, 공중합체 조성물의 끈적거림이 심해서 캘린더 성형이 곤란하고, 시트 성형품을 얻을 수 없었다.

표 7

[0499]

	실시예 51	실시예 52	실시예 53	실시예 54	실시예 55
전자선 조사 유·무	무	←	←	←	유
시트 성형품 물성					
(1) 경도(HA)	32	19	23	24	18
(2) 파단 경도(TB)/MPa	4.6	4.5	5.8	5.7	4.3
(3) 파단 신도(EB)/%	760	1060	980	900	860

[0500] 〔실시예 61〕

[0501] MS 가압식 니더(주식회사모리야마사제, DS3-10MWB-E형, 용적 3.0L)를 이용하여, 실시예 4에서 얻은 에틸렌계 공중합체-4: 100질량부에 대하여 가소제로서 프로세스 오일: PW-100(상품명; 이데미쓰고산주식회사제)을 250질량부 혼련했다.

[0502] 혼련 조건은, 로터 회전수가 50rpm, 플로팅 웨이트 압력이 3kg/cm^2, 혼련 시간이 20분간으로 행하고, 혼련 배출 온도는 150℃였다. 얻어진 에틸렌계 공중합체 조성물을 이용하여 상기 6본 캘린더 롤로 필름을 성형했다. 얻어진 결과를 표 8에 나타낸다.

[0503] 〔비교예 61〕

[0504] MS 가압식 니더(주식회사모리야마사제, DS3-10MWB-E형, 용적 3.0L)를 이용하여, 비교예 4에서 얻은 에틸렌계 공중합체-7: 100질량부에 대하여 가소제로서 프로세스 오일: PW-100(상품명; 이데미쓰고산주식회사제)을 120질량부 혼련했다.

[0505] 혼련 조건은, 로터 회전수가 50rpm, 플로팅 웨이트 압력이 3kg/cm^2, 혼련 시간이 20분간으로 행하고, 혼련 배출 온도는 150℃였다. 얻어진 에틸렌계 공중합체 조성물을 이용하여 상기 6본 캘린더 롤로 필름을 성형했다. 얻어진 결과를 표 8에 나타낸다.

[0506] 〔표면 평활성〕

[0507] 200ΦL×700mm 복합형 6본 캘린더 롤(닛폰롤제조사제)로 캘린더 성형을 행했다. 롤의 배열을 도 1에 나타낸다. 한편, 각 롤의 사이즈는 각각 직경 200mm, 폭700mm이고, 복합 6본 롤로 구성된다. 각 롤의 온도는 No.1/No.2/No.3/No.4/No.5/No.6 = 70/70/65/70/65/70℃로 하고, 제 5 롤과 제 6 롤의 간극은 0.45mm로 했다. 얻어진 필름을 이용하여 표면 상태의 평가를 행했다.

표 8

[0508]

	실시예 61	비교예 61
시료	에틸렌계 공중합체-4 (PW-100: 250질량부 유전)	에틸렌계 공중합체-7 (PW-100: 120질량부 유전)
필름 두께	400㎛	600㎛
<표면 평활성>		
표면 상태	○: 우수함	×: 뒤떨어짐
오목부 개수	0개	6개

[0509] 비교예 61의 시료는 다이 스웰링(die swelling)이 크기 때문에, 실시예 61보다도 필름 두께가 증가했다.

[0510] 오목부 개수: TD 방향 2cm 범위 내에서의 필름 두께×0.1 이상의 깊이를 갖는 오목부 개수

[0511] 〔실시예 71〕

[0512] 실시예 4에서 얻은 에틸렌계 공중합체-4를 이용하여 상기 6본 캘린더 롤로 필름을 성형했다. 한편, 그때, 제 5 롤과 제 6 롤의 간극을 0.31mm로 했다. 또한, 캘린더 성형으로 얻어진 필름에 조사량 60kGy로 전자선 조사를 행하여 가교 시트를 얻었다.

[0513] 얻어진 필름의 물성을 상기 기재된 방법으로 측정했다. 결과를 표 9에 나타낸다.

[0514] 〔비교예 71〕

[0515] 비교예 4에서 얻은 에틸렌계 공중합체-7을 이용하여 상기 6본 캘린더 롤로 필름을 성형했다. 한편, 그때, 제 5 롤과 제 6 롤의 간극을 0.31mm로 했다. 또한, 캘린더 성형으로 얻어진 필름에 조사량 60kGy로 전자선 조사를 행하여 가교 시트를 얻었다.

[0516] 얻어진 필름의 물성을 상기 기재된 방법으로 측정했다. 결과를 표 9에 나타낸다.

표 9

[0517]

		실시예 71				비교예 71	
시료		에틸렌계 공중합체-4 (PW-100: 250중량부 유전)				에틸렌계 공중합체-7 (PW-100: 120중량부 유전)	
[성형 조건]							
전자선 조사량	kGy	0		60		0	
필름 두께	μm	200		200		200	
[필름 물성]							
측정 방향		MD	TD	MD	TD	MD	TD
경도(HA)		22	20	20	21	-	-
파단 강도	MPa	5.7	9.3	3.2	7.6	1.7	1.4
파단 신도	%	550	940	510	910	1200	1200

[0518] MD: 필름 인취 방향, TD: 필름 인취 방향과 직교하는 방향

산업상 이용가능성

[0519] 본 발명의 필름은, 캘린더 성형성이 우수하고, 또한 유연성과 높은 신장성을 겸비하는 특징으로 인해, 염화바이닐이나 실리콘 고무 필름 등의 대체재로서 유망하고, 각종 레더, 시트, 필름, 적층 필름 등, 다양한 용도에 이용하는 것이 가능하다.

부호의 설명

[0520] 1~6: 캘린더 롤의 제 1 롤~제 6 롤

7: 필름

도면

도면1

