

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C08L 23/02

(45) 공고일자 1999년08월02일

(11) 등록번호 10-0213425

(24) 등록일자 1999년05월13일

(21) 출원번호	10-1992-0024019	(65) 공개번호	특 1993-0012936
(22) 출원일자	1992년12월11일	(43) 공개일자	1993년07월21일
(30) 우선권주장	91-355273 1991년12월19일 일본(JP)		
(73) 특허권자	스미토모 가가꾸 고오교오 가부시끼가이샤	고사이 야끼오	
	일본국 오사까후 오사까시 주오구 기따하마 4쵸메 5-33		
(72) 발명자	하마나카 다쓰스오		
	일본국 시바 299-01 이찌하라시 아오바다이 1-13-53		
	히까사 다다시		
	일본국 시바 299-02 소데가우라시 나가우래끼메 6-3-48		
	고미네 노보르		
	일본국 시바 260 시바시 미하마구 디카스 2-4-6-206		
	고지마 게이따로		
	일본국 시바 299-02 소데가우라구 다이주쿠 98		
(74) 대리인	문병암		

심사관 : 주영식

(54) 열가소성 엘라스토머 조성물의 제조방법

요약

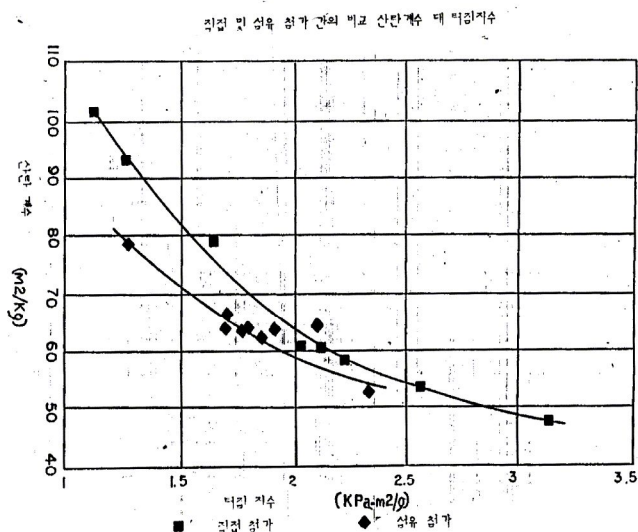
본 발명은 이하에 정의된 입자 형상지수 α 가 0.1-0.9를 갖는 입자상 올레핀계 공중합체(A)와 올레핀계 플라스틱을 연속 혼련 압출기에 직접 공급하여 용융 혼련을 실행한 후, 상기 압출기의 하류측에 유기 과산화물을 공급하여 동적 가교를 실행하는 것으로 이루어지고, 유연성, 기계적 특성 및 압출 성형성 등이 우수한 열가소성 엘라스토머 조성물의 제조방법을 제공한다.

$$\alpha = D_A / D_B$$

D_A : 입자상 올레핀계 공중합체 고무(A)의 부피밀도

D_B : 올레핀계 플라스틱 (B)의 부피밀도

대표도



명세서

[발명의 명칭]

열가소성 엘라스토머 조성물의 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 실시예에서 얻어진 조성물의 입자 구조를 나타낸 전자 현미경 사진도.

제2도는 비교예에서 얻어진 조성물의 입자 구조를 나타낸 전자 현미경 사진도.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 열가소성 엘라스토머 조성물의 제조방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 기계적 특성이 우수하고 가황고무의 대용으로 사용할 수 있는 올레핀계 열가소성 엘라스토머 조성물의 제조방법에 관한 것이다.

열가소성 엘라스토머(이하, TPE라고 함)는 가황 공정이 필요없고 통상의 열가소성 수지의 성형기로 가공이 가능하다는 특징을 이용하여 자동차 부품, 가전부품 및 잡화 등의 분야에서 용도가 개발되어 왔다. 이들 가운데 올레핀계 TPE 조성물은 예를 들어 일본 특허 고까이(kokai) 제 58-26838호에 공지되어 있다. 그러나, 이들 조성물은 가황 고무보다 유연성, 파단 인장강도, 파단 연신율 및 압축 영구비틀림성(Compression Set)이 열등하므로 가황 고무의 대용물로 사용하는데 제한을 받는다.

이러한 특성들을 개선하기 위하여 광물유(mineral oil)계 연화제 또는 과산화 비가교형 탄화수소계 고무 재료의 첨가로 유연성을 부여하고, 또는 가교조제를 사용하여 가교 정도를 증가시켜 압축 영구비틀림성을 개선시키는 다양한 시도가 행하여 왔다(예를들면, 일본 특허 고고쿠(kokoku) 제 56-15740호와 일본 특허 고까이 제 58-25340호, 제 58-152023호 및 제 59-58043호).

그러나, 이들 조성물의 압축 영구비틀림성이 가교 결합도를 증가시킴으로써 개선될지라도 유연성의 저하, 인장강도 시험에서 파단 강도와 파단 연신율의 감소 또는 조성물의 표면에 연화제 블리딩(bleeding)의 원인이 되므로 알맞은 균형의 특성을 갖는 올레핀 TPE 조성물 생산이 곤란하였다.

그러므로, 본 발명의 목적은 유연성과 기계적 특성, 특히 파단 인장강도, 파단 연신율 및 압축 영구비틀림성에 대한 가황고무 대용품으로 블로우(blow) 성형성, 압출 성형성 및 사출 성형성이 우수한 올레핀계 TPE 조성물의 제조방법을 제공하는데 있다.

본 발명자 등에 의해 실행된 집중적인 연구 결과로 특정한 입자형상 지수를 갖는 입자상 올레핀계 공중합체 올레핀계 플라스틱을 동적가교(dynamic crosslinking)하여 제조된 조성물은 유연성 및 기계적 특성이 우수하다는 것을 발견하여 본 발명을 달성하였다.

즉, 본 발명은 하기식의 입자 형상 지수 α 가 0.1~0.9를 갖는 입자상 올레핀계 공중합체 고무(A)와 올레핀계 플라스틱(B)를 연속 혼련압출기에 직접 공급하여 용융 혼련을 실행한 후 상기 압출기의 하류측에 유기 과산화물을 공급하여 동적 가교를 실행하는 것을 특징으로 하는 열가소성 엘라스토머 조성물의 제조방법에 관한 것이다.

$$\alpha = D_A / D_B$$

D_A : 입자상 올레핀계 공중합체 고무(A)의 부피(bulk)밀도

D_B : 올레핀계 플라스틱 (B)의 부피밀도

입자상 올레핀계 공중합체 고무(A)는 바람직하게 올레핀계 공중합체 고무 100중량부 당 광물유 연화제 20-150 중량부를 함유하는 입자상 유전(oil extended) 올레핀계 공중합체 고무이다.

더욱이, 동적 가교는 바람직하게 500/ sec 이상의 최대 전단속도로 실행된다.

본 발명에 사용된 입자상 올레핀계 공중합체 고무(A)를 구성하는 올레핀계 공중합체 고무는 에틸렌-프로필렌 공중합체 고무, 에틸렌-프로필렌-비공액 디엔계 고무, 에틸렌-부텐-1-비공액 디엔계 고무 및 프로필렌-부텐-1 공중합체 고무 등과 같은 주로 올레핀으로 구성된 무정형 랜덤(random) 탄성 공중합체이다. 이들중에 에틸렌-프로필렌-비공액 디엔계 고무(이하 EPDM이라 함)가 특히 바람직하다.

비공액 디엔은 예를들면 디사이클로펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 싸이클로옥타디엔, 메틸렌노르보넨 및 에틸리덴노르보넨 등이 있으며, 특히 에틸리덴노르보넨이 바람직하다.

더 구체적인 예는 프로필렌이 10-55 중량%, 바람직하게는 20-40 중량 %이고 에틸리덴노르보넨이 1-30 중량 %, 바람직하게는 3-20 중량 % 를 함유하는 에틸렌-프로필렌-에틸리덴노르보넨 공중합체 고무이다.

프로필렌 함유량이 10 중량 % 보다 적을 때는 유연성이 상실되고 55 중량 % 보다 많을 때는 기계적 특성이 저하된다. 에틸리덴노르보넨 함유량이 1 중량 % 보다 적을 때는 기계적 특성이 저하되고 30 중량 % 보다 많을 때는 사출 성형성이 감소한다.

올레핀계 공중합체 고무의 무늬점도(ML_{1+4} 100℃)는 바람직하게 30-350이다. 무늬점도가 30보다 작을 때는 기계적 특성이 저하되고 350보다 클 때는 성형품이 손상된다.

필요하다면 광물유계 연화제가 본 발명에 사용될 수 있다. 이것들은 압출기의 임의 부분으로부터 공급될 수 있거나 또는 미리 올레핀계 공중합체 고무에 혼합하여 유전 올레핀계 공중합체 고무로 사용될 수 있다.

상기 ML_{1+4} 100℃가 30-150인 경우에는 전자 방법이 사용되고, 80-350인 경우에는 바람직하게 후자 방법이 사용된다.

본 발명에서 얻어진 올레핀계 TPE 조성물의 물성면으로부터 ML_{1+4} 100℃가 80-350인 올레핀 공중합체 고무가 바람직하다. ML_{1+4} 100℃가 80-350인 올레핀계 공중합체 고무를 사용하여 파단 인장강도와 파단 연산율 등의 기계적 특성을 현저히 향상시키고, 또한 가교효율을 높여 압축 영구비틀림성을 향상시킨다. 물성면으로부터 ML_{1+4} 100℃는 더욱 바람직하게는 120-350, 특히 바람직하게는 140-300이다.

유전 올레핀계 공중합체 고무를 사용하는 경우, 상기 유전 올레핀계 공중합체 고무는 올레핀계 공중합체 고무 100중량부 당 광물유계 연화제를 20-150중량부, 바람직하게는 30-120중량부를 함유하여야 한다. 그 함유량이 20 중량부 보다 작을 때에는 올레핀계 TPE 조성물의 유통성이 감소하고 특히 압출 가공성 및 사출 성형성이 나빠진다. 150 중량부 보다 많을 때에는 가스성이 훨씬 증가하며 가공성 및 그외의 성질을 저하시키고 제품의 성능을 떨어뜨린다.

유전 올레핀계 공중합체 고무의 무늬점도(ML_{1+4} 100℃)는 바람직하게 30-150, 더 바람직하게는 40-100이다. 30 이하이면 기계적 특성이 저하되고 150 이상이면 성형이 더러워진다.

유전 올레핀계 공중합체 고무에 사용된 광물유계 연화제는 가공성과 기계적 특성 등을 개선하기 위해 첨가된 고 비등점을 갖는 석유 증류물로 예를들면 파라핀계, 나프텐계 및 방향족계 등이며 바람직하게는 파라핀계가 사용된다. 방향족 성분이 증가할 때에는 오염성이 증가하므로 투명제품 또는 밝은색 제품을 목적으로 하는 곳에서의 사용을 제한하기 때문에 바람직하지 못하다.

이제 EPDM을 예를들어 유전 올레핀 공중합체 고무(유전 EPDM)의 성질과 제조방법 등이 설명될 것이다.

광물유계 연화제를 ML_{1+4} 100℃가 80-350인 EPDM에 다량으로 첨가할 경우 유연성이 확보와 유동성의 향상에 따라 가공성 및 기계적 특성의 개선을 만족시키는 올레핀계 TPE 조성물을 얻는다.

광물유계 연화제가 일반적으로 올레핀계 TPE 조성물에 유동성 개선제로 사용되지만 본 발명자들의 연구에 따라 유전 EPDM을 사용하지 않을 때에는 EPDM 100 중량부 당 광물유계 연화제 40 중량부 이상을 첨가하던 TPE 조성물의 표면에 연화제의 블리딩이 원인이 되어 결과적으로 제품의 오염, 점착 등이 생겨 바람직하지 못하다.

그러나, ML_{1+4} 100℃가 80-350인 EPD, 100 중량부 당 광물유계 연화제 20-150 중량부를 함유하는 상기 유전 EPDM을 사용할 때에는 연화제의 블리딩이 없고, 오염과 점착 등이 없으며 파단 인장강도, 파단 연산율 및 압축 영구 비틀림성 등의 물성이 우수한 TPE 조성물을 얻을 수 있다. 다량의 연화제를 사용함에도 불구하고 연화제의 블리딩이 없는 이유는 비교적 높은 무늬점도의 EPDM을 사용하고 적당하게 첨가된 상기 연화제를 EPDM에 균일하게 분산할때 광물유연화제의 허용할 수 있는 유전량의 상한을 증가시키기 때문이다.

EPDM의 유전은 공지방법으로 사용되는데, 예를들면 롤(roll)과 반버리(Banbury)혼합기 등의 장치를 사용하여 EPDM과 광물유계 연화제를 기계적으로 혼련함으로써 실행된다. 교체적으로, EPDM 용액에 주어진 양의 광물유 연화제를 첨가하고 증기 증류 방법 등에 의해 용매를 제거한다. EPDM 용액을 사용하는 것이 바람직하고 중합에 의해 얻어진 EPDM 용액을 사용하는 것이 조작을 용이하게 하기 위해 바람직하다.

입자상 올레핀계 공중합체 고무(A)는 하기 방법에 의해 (유전) 올레핀계 공중합체 고무로부터 얻어질 수 있다.

1. 베일(bale)형 고무의 분쇄

(1) 고무에 대해 일반적으로 사용된 분쇄기를 사용하여 분쇄하는 방법

2. 압출기 등을 사용하여 과립하는 방법

3. 를 등을 사용하여 시트(sheet)화하고 펠릿타이저(pelletizer)를 사용하여 시트를 과립하는 방법

4. 중합후 탈용매하여 본질적으로 얻어진 크루미(crumy)상 중합체를 사용하는 방법

입자상 고무의 입자는 무정형 입자를 의미하며 구형, 원주형 입자 뿐만 아니라 직방체형, 플랫(flaky)형, 크루미상 입자를 포함하여 더욱이 발포 입자 등의 공간을 갖는 입자를 포함한다. 즉, 상기 입자들이 개별입자로서 판별될 수 있는 한 그것들의 형태는 한정되지 않는다.

더욱이 무기 충전제, 올레핀 플라스틱, 유기 윤활제 및 무기 윤활제 등의 분말과 실리콘유 등의 액상 물질의 소량은 서로에 입자의 부착을 금지하기 위해 입자상 고무 표면에 부착되거나 입자상 고무에 배합될 수 있다.

본 발명에 사용되는 올레핀계 플라스틱(B)는 폴리프로필렌 또는 프로필렌과 두개 이상의 탄소원자수를 갖는 α -올레핀의 공중합체이다. 두개 이상의 탄소원자수를 갖는 α -올레핀의 구체적인 예로서는 에틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 3-메틸-1-부텐, 1-헥센, 1-데센, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐 및 1-옥텐 등이 있다.

이들 중합체의 용융 흐름 속도는 0.1-100g/10분이고 바람직하게는 0.5-50g/10분이다. 용융 흐름속도가 0.1g/10분보다 작거나 또는 100g/10분보다 클 경우에는 가공성에 문제가 발생한다.

입자상 올레핀계 공중합체 고무(A)와 올레핀계 플라스틱(B)의 배합 중량비는 (A)(B)=20-95/80-50이고, 바람직하게는 35-90/65-15이고, 더 바람직하게는 35-85/65-15이다.

본 발명에서 입자 형상지수 α 는 상기 입자상 올레핀계 공중합체 고무(A)의 부피밀도 D_A 와 상기 올레핀계 플라스틱(B)의 부피밀도 D_B 의 비로서 다음식으로 표현된다.

$$\alpha = D_A / D_B$$

α 는 상기 성분(A)와 (B)를 압출기에 직접 공급하여 용융혼련을 실행하는 공정에 크게 영향을 주는 지수이다.

특히 ML_{1+4} 100℃가 큰 올레핀계 공중합체 고무를 사용하는 경우에 α 는 상기 공중합체 고무와 올레핀계 플라스틱의 조성물의 형태에 크게 영향을 끼친다.

결과적으로 형성하는 조성물의 분산성 등은 차후의 동적 가교공정을 통하여 얻어진 TPE 조성물의 물성과 가공성 등에 큰 영향을 미친다.

본 발명의 입자 형상지수 α 는 0.1~0.9 범위 내에 있다. α 가 0.1보다 작을 경우에는 연속 혼련 압출기의 고체 수송 부분에 있어 수송효율이 나빠지고 가끔 차폐현상(blockage)이 일어난다. 또한 혼련기의 혼련부에 혼련성을 저하시키며 수득 TPE 조성물에 만족스러운 형태를 형성시키는 것이 어렵다.

α 는 바람직하게는 0.3~0.8 범위 내에 있다.

입자상 올레핀계 공중합체 고무(A)와 올레핀계 플라스틱(B)로 이루어진 혼합물을 동적 가교 시킬 수 있는 유기 과산화물로서는 2, 5-디메틸-2, 5-디-(t-부틸퍼옥시)헥산, 2, 5-디메틸-2, 5-디-(t-부틸퍼옥시)헥산-3, 1, 3-비스(t-부틸퍼옥시)이소프로필 벤젠, 1, 1-디-(t-부틸퍼옥시)-3, 5, 5-트리메틸싸이클로헥산, 2, 5-디메틸-2, 5-디-(퍼옥시벤조일)헥산-3 및 디큐밀 퍼옥사이드 등이 있다. 이들 중에서 2, 5-디메틸-2, 5-디메틸-2, 5-디-(t-부틸퍼옥시) 헥산이 취기성 및 스코치성(scorch)에 있어서 바람직하다.

유기 과산화물의 첨가량은 올레핀계 공중합체 고무와 올레핀계 플라스틱의 총량 100 중량부에 대하여 0.005~2.0 중량부, 바람직하게는 0.01~0.6 중량부의 범위에서 선택할 수가 있다. 0.005 중량부보다 작을 경우에는 가교 반응의 효과가 작고 2.0 중량부보다 클 경우에는 반응의 제어가 어렵고 또 경제적으로도 유리하지 않다.

본 발명의 조성물을 제조하는데 있어서 유기 과산화물과 동적가교 형태에 첨가되는 가교 조제로서는 N, N'-m-페닐렌비스말레이미드, 홀루릴렌 비스말레이미드, P-퀴논 디옥심, 니트로벤젠, 디페닐구아니딘 및 트리메틸올 프로판 등과 같은 과산화 가교조제와 에틸렌 글리콜 디메타 아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디메타아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타아크릴레이트 및 알릴 메타아크릴레이트 등과 같은 다관능성 비닐 모노머들이 있다. 이와같은 화합물의 첨가로 균일하게 온화한 가교 반응과 올레핀계 공중합체 고무와 올레핀계 플라스틱과의 사이에서 반응이 일어나고, 기계적 특성을 향상시키는 것이 가능하다.

가교조제의 첨가량은 올레핀계 공중합체 고무와 올레핀계 플라스틱 총량 100 중량부에 대하여 0.01~4.0 중량부, 바람직하게는 0.05~2.0 중량부의 범위에서 선택할 수가 있다. 0.01 중량부보다 작을 경우에는 효과가 나타나기 어렵고 4 중량부보다 클 경우에는 경제적으로 유리하지 않다.

올레핀계 공중합체 고무와 올레핀계 플라스틱으로 이루어진 혼합물을 동적 가교하여 TPE 조성물을 제조하기 위한 구체적인 공정을 하기와 같이 서술한다.

첫째로, 입자상 올레핀계 공중합체 고무(A)와 올레핀계 플라스틱(B)는 특정한 비율로 연속 혼련 압출기에 직접 공급되어 그 안에서 용융이 혼련된다.

그 다음에 유기 과산화물을 압출기의 하류측에 구비된 공급 구멍에 공급하고 원하는 TPE 조성물을 얻기 위해 동적 가교를 실행한다.

연속 혼련 압출기로서는 혼련성 향상 기능을 갖기 위해 고안된 축(screw) 또는 로터(rotor)가 장착된 단축 연속 혼련 압출기, 이축 연속 혼련 압출기 및 3축 이상의 다축 연속 혼련 압출기 및 이들 압출기중의 재료가 용융상태에서 이동될 수 있도록 연결한 상기 압출기들의 결합체 등이 사용될 수 있다.

혼련성 향상 기능을 갖는 축과 로터는 단축형에 대해 덜메이지(Dulmage), 핀(pin) 및 다상플라이트(flight) 축을 포함하고 이축형에 대해 혼련 디스크(disk)와 로터를 포함한다.

본 발명에 있어서, 이축 연속 혼련 압출기가 바람직하게 사용된다. 회전은 이방향(異方向)형태, 동방향(同方向) 형태 중 어느형태로 사용할 수 있다.

이들 연속 혼련 압출기로서는 상업적으로 이용 가능한 다음 형태 중에서 예시될 수 있다. 즉, 단축 연속 혼련 압출기로서는 부스 코-니더(Buss Ko-Kneader)(Buss AG. 제)와 HM형(Mitsubishi Heavy Industries, Ltd 제)이 있고, 이축 연속 혼련 압출기로서는 ZSK형(Werner & Pfleiderer GmbH 제), TEX형(Japan Steel Works, Ltd 제), TEM형(Toshiba Machine Co., Ltd 제), KTX형(Kobe Steel, Ltd 제), 믹스트론(Mixtron) LCM형(Kobe Steel, Ltd 제) 등이 있다.

본 발명에 있어서, 동적 가교시의 최대 전단속도는 500/초 이상이 바람직하고 이것은 상기 연속 혼련 압출기를 사용할 경우에만 달성될 수 있으며 반버리 믹서와 흘 등의 종래 배치(batch)형 믹서로는 얻어질 수가 없다.

전단속도가 500/초보다 작을 경우에는 생산 효율이 저하되며 외관과 물성 등이 우수한 TPE 조성물이 거의 얻기가 힘들다.

제조방법의 구체적인 공정은 하기에 서술된다.

입자상 올레핀계 공중합체 고무(A)와 올레핀계 중합체(B)와의 용융 혼련 공정에 있어서, 성분(A)와 (B)를 압출기에 공급하기 위해 벨트(belt)형과 스크류(screw)형 원료 공급장치가 사용되며 또한 스크류형 압입장치가 사용 가능하다.

성분 (A)/(B)의 배합 중량비는 20-95/80-5가 바람직하고 (B)가 이 범위보다 작을 경우에는 동적 가교시에 물성이 저하되기 쉽고 전단에 의해 많은 열이 발생하는 경향이 있다.

연속 혼련 압출기의 설정온도는 재료, 특히 올레핀계 플라스틱의 용점과 유동성에 따라 변화하지만 100-250℃의 범위내가 바람직하다.

성분(A)와 (B)로 이루어진 조성물의 양호한 형태를 형성하기 위해서 혼련부에는 혼련성 향상 기능을 가진 축(screw) 또는 로터가 구비된다.

다음 동적 가교 공정에서는 유기과산화물이 액상 또는 분말상물질로 희석된 후 사용된다.

압출기의 도중에 구비된 공급 구멍에 과산화물의 공급은 액상의 경우에는 미터링 펌프(metering pump)에 의해 그것을 공급 구멍에 적하하거나 또는 그것을 실린더 내에 주입하고 분말상의 경우에는 정량 원료 공급장치에 의해 그것을 공급 구멍에 공급함으로써 실행된다.

희석제로서는 오일(oil), 유기용매 및 무기충전제(규토, 활성등)가 사용된다.

압출기의 동적 가교 부분의 설정온도는 사용되는 유기과산화물의 분해 온도에 의존할지라도 150℃가 바람직하다. 유기과산화물이 압출기의 출구에서 거의 완전히 소비되는 것이 중요하므로 150-300℃가 바람직하다.

동적 가교부는 혼련성 향상 기능을 갖는 장치, 예를들면 이축 혼련기의 경우에 로터와 니딩(Kneading) 디스크 등을 구비하는 것이 바람직하다.

동적 가교부의 최대 전단속도는 500/초 이상이 바람직하다. 그러나, 매우 높을 경우에는 전단 발열에 기인하여 분해, 열화, 착색을 초래하게 된다.

본 발명에 있어서, 압출기의 상류-하류중 어느 위치에 올레핀계 플라스틱을 추가 투입한다. 동적 가교 공정후 투입될 수 있다.

본 발명에 가교조제를 사용할 경우는 가교조제를 유기과산화물을 공급하기전 공급하거나 또는 유기과산화물과 동시에 공급하는 것이 바람직하다.

더욱이 필요하다면, 무기충전제, 산화방지제, 내후제(weathering agent), 대전방지제, 윤활제 및 착색안료 등을 사용할 수 있다. 이들은 압출기의 어떤 위치에 투입될 수 있다.

또한 광물유계 연화제를 압출기의 어떤 부분에 공급할 수 있다. 그러나, 다량으로 사용할 경우에는 다수의 공급 구멍으로 일부분 공급하는 것이 바람직하다. 광물유계 연화제가 필요한 경우에는 입자상 유전 올레핀계 공중합체 고무로서 사용하는 것이 더 바람직하다.

본 발명의 올레핀계 TPE 조성물의 가황고무 대체 용도로서는 자동차 부품 용도로 웨더스트립(weatherstrip), 천정재, 내장시트(sheet), 범퍼 몰딩(bumper molding), 사이드 몰딩(side molding), 에어 스포일러(air spoiler), 에어 덕트 호스(air duct hose), 각종 배킹(backing)류 등, 토목자재, 건재용도로 방수재, 모지재, 건축용 창틀 등, 스포츠 용도로 골프클럽, 테니스라켓의 그립(grip)등, 공업용 부품 용도로 호스튜브(hose tube), 가스켓(gasket) 등, 가전 용도로 호스, 배킹류 등이 있다.

본 발명은 이하 실시예들에 의해 구체적으로 설명될 것이다. 실시예 및 비교예에서 물성을 측정하기 위한 시험 방법은 다음과 같다.

(1) 무늬점도(ML_{1+4} 100℃)(이하 점도라고 함)

이것은 ASTM D-927-57T에 따라 측정되었다.

EPDM의 점도(ML_1)는 다음식으로 계산한다.

$$\log (ML_1/ML_2) = 0.0066 (\Delta \text{ PHR})$$

ML_1 : EPDM의 점도

ML_2 : 유전 EPDM의 점도

$\Delta \text{ PHR}$: EPDM 100 중량부 당 유전량

(2) 입자 형상지수(α)

입자상 올레핀계 공중합체의 부피밀도 D_A 는 1L 당 그것의 중량(kg/L)을 측정하여 측정한다.

(500 ml의 눈금실린더 사용)

유사방법으로 올레핀계 플라스틱의 부피밀도 D_B 를 측정한다.

입자형상지수 α 는 다음식으로 계산한다.

$$\alpha = D_A/D_B$$

(3) 경도 : ASTM D-2240에 따라 측정(A형, 순간치)

(4) 파단 인장강도 : JIS K-6301에 따라 측정(JIS No. 3 덤벨(dumbbell), 인장속도 200 mm/min).

(5) 파단 연신율 : 파단 인장강도와 동일하다.

(6) 압축 영구비틀림성 : JIS K-6301에 따라 측정(70℃, 22시간, 압축율 25%)

(7) 용융 흐름속도 (MFR) : JIS K-7210에 따라 측정(230℃)

(8) 압출 성형성 : 유니온 플라스틱 주식회사제 USV 25mmΦ 압출기를 사용하였다. 풀 플라이트(full flight)형 스크류(screw)와 T 다이를 사용하여 0.2mm 두께의 압출 시트(sheet)의 표면 바탕으로 성형성을 판정하였다. 판정등급은 다음과 같다.

○ : 우수함

× : 울퉁불퉁한 표면

(9) 사출성형성 : 니세이 플라스틱 인더스트리얼 코퍼레이션 리미티드(Nissei Plastic Industrial Co., Ltd.)제인 사출성형기 FS-75N을 사용하였다.

성형온도 220℃, 금형온도 50℃, 사출시간 10초, 냉각시간 30초, 사출압력은 금형내에 조성물을 완전하게 충전하기 위해 필요한 최저 충전압력 2.5 kg/cm², 금형형상 150 mm × 90 mm × 2 mm 보통 게이트(gate)를 사용하여 사출 성형품을 만들었다. 판정은 성형품의 표면 바탕으로 판정하였다. 판정 등급은 다음과 같다.

○ : 우수함

× : 울퉁불퉁한 표면

(10) 전자현미경 관찰 : 성형 시험편을 60℃에서 RuO₄ 1% 수용액의 수증기로 1시간 동안 처리하여 고무 부분의 염색을 실행하고 나서 상기 시험편을 -80℃에 냉각하고 마이크로톰(microtome)으로 절단하여 0.1 μ 정도의 초박절편(ultrathin slice)을 만든다. 상기 초박절편의모폴로지(morphology)를 투과형 전자현미경(히타찌리미티드(Hitachi Limited)제 H-8000형 투과형 전자현미경)으로 관찰하였다. 배율은 6000 배였다.

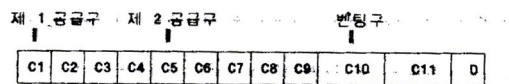
또한 이축 혼련기에 의한 제조 조건을 이하에 나타냈다.

사용된 이축 혼련기 : 저팬 스틸 워크스 리미티드(Japan Steel Works Ltd.)제 TEX 44HCT(L/D = 38.5, 실린더 블록수 = 11)

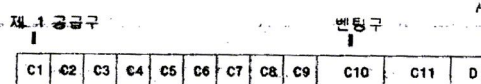
실린더의 구성은 실시예 1-4에 대해 하기(1)과 비교예 1-2에 대해 하기 (2)에 보여진다.

양쪽 모두는 C1-C11의 11개의 실린더 블록을 가지며, 제 1공급구를 C1에, 벤팅구(venting port)를 C10에 구비하였다. 하기(1)의 구성은 유기 과산화물을 공급하기 위해 제 2 공급구를 C5에 구비하였다. D는 다이 출구부를 표시한다. 하기 구성(1)에서 C1→C11의 방향은 압출기의 하류측을 표시한 것이다.

(1)



(2)



[실시예 1]

EPDM(에틸렌-프로필렌-에틸리덴 노보르덴 공중합체 고무, 점도 = 143, 프로필렌 = 30 중량 %, 요오드가 = 10)의 4 중량 % hexan 용액에 EPDM 100 중량부 당 광물유계 연화제(이데미쯔 고산 코퍼레이션(Idemitsu Kosan Co.)제 Diana Process oil PW 380) 40 중량부를 첨가한 후 수증기 스트리핑(stripping)으로 용매를 제거하고 상기 유전 EPDM(점도 = 78)을 분쇄기로 분쇄하여 부피밀도가 0.39 kg/L 인 입자상 유전고무(유전 EPDM-1)를 얻는다.

다음에 얻어진 입자상 유전 고무 100 중량부 MFR(230℃, 216kg 하중)이 2, 부피밀도가 0.55 kg/L인 결정성 프로필렌 43 중량부(PP-1) 및 N, N-m-페닐렌비스말레이미드(BM) 0.57 중량부를 수퍼믹서(super mixer)(가와다 세이사쿠소 코퍼레이션(Kawada Seisakusho Co.)제로 30초 동안 혼합하였다.

상기 혼합물($\alpha = 0.71$)을 상기 실린더 구성(1)을 갖는 이축 혼련기(저팬 스틸 워크스 리미티드 제 TEX44HCT, L/D = 38.5)의 제 1 공급구((1)에 30kg/hr로 공급하여 용융혼련을 실행하였다. 다음에 광물유(이데미쯔 고산 코퍼레이션제 파라핀 오일 디아나 프로세스 오일 PW90)로 10 중량부에 희석된 2, 5-디메틸-2, 5-디-(터셔리-부틸퍼옥시) 헥산 (PO-1)을 제 2 공급구(실린더 구성(1)의 C5)에 250 g/hr로 공급하여 동적 가교를 실행하여 제조물을 펠릿화하였다. 얻어진 펠릿으로 물성과 압출 성형성의 평가를 판정하였다. 동적 가교부의 최대 절단 속도는 약 1600/초였다.

경도, 인장강도, 압축 영구비틀림성의 물성 측정에는 압출 성형으로 얻은 1mm 두께의 시트를 사용하였다.

평가결과는 표 1에 나타내었다.

[실시에 2]

유전 EPDM 100 중량부, PP-1 43 중량부 및 N, N-m-페닐렌비스말레이미드(BM) 0.29 중량부의 혼합물을 제 1 공급구에, 규도와 활석으로 13.3 중량 %에 희석한 유기 과산화물 (P0-2)를 제 2 공급구에 180 g/hr로 공급하는 이외는 실시예 1과 동일한 조작을 실행하였다. 평가결과는 표 1에 나타내었다. 이 샘플(sample)을 투과 전자 현미경으로 관찰한 결과 제1도에 도시된 바와같이 최상의 분산이 얻어졌다는 것을 확인하였다. 즉, 제1도는 EPDM 도메인(domain)(회색)이 프로필렌 매트릭스(백색) 내에 3 μ m 정도 이하로 미세하게 분산된 결과를 보인 것이다.

[실시에 3]

P0-2를 90 g/hr로 공급하는 이외는 실시예 2와 동일한 조작을 실행하였다. 평가결과를 표 2에 나타내었다.

[비교예 1]

실린더 구성(2)을 갖는 이축 압출기를 사용하고 유전 EPDM-1 100 중량부, PP-1 43 중량부, N, N-m-페닐렌비스말레이미드 0.57 중량부 및 규도로 40 중량부에 희석한 유기 과산화물(P0-3) 0.15 중량부로 구성된 혼합물을 제 1공급구(실린더 구성(2)의 C1)로 공급하는 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 조성물을 얻었다.

표 1에 나타난 바와같이, 압출 시트의 표면은 매우 울퉁불퉁하였고 투과 전자 현미경으로 관찰한 결과 매우 불균일한 분산만이 얻어졌다는 것이 확인되었다(제2도 참조). 즉, 제2도는 EPDM 도메인(회색)이 프로필렌 매트릭스(백색) 내에 4-6 μ m 정도 이하로 대충 분산된 결과를 보인 것이다. 이것은 표1에 나타난 물성, 특히 인장강도, 압출 성형성 등의 불량 원인에 기인하는 것이라고 여겨진다.

[실시에 4]

EPDM(에틸렌-프로필렌-에틸렌노보르넨 공중합체 고무, 점도 = 242, 프로필렌 = 28 중량 %, 요오드가 = 12)의 4 중량 % 핵산용액내에 EPDM 100 중량부 당 광물유계 연화제(이데미쯔 고산 코포레이션 제 디아나 프로세스 오일 PW380) 100 중량부를 첨가하고 나서 수증기 스트리핑으로 용매를 제거하고 이 유전 EPDM(점도 = 53)을 분쇄기로 분쇄하여 부피밀도가 0.29 kg/L인 입자상 유전 고무(유전 EPDM-2)를 얻었다.

다음에, 얻어진 입자상 유전 고무 100 중량부, MFR(230℃, 2.16 kg 하중)이 10, 부피밀도가 0.60 kg/L인 결정성 프로필렌(PP-2) 15 중량부 및 N, N-m-페닐렌비스말레이미드(BM) 1.27 중량부를 수퍼믹서(가와다 세이사구소 코포레이션)로 30초 동안 혼합하였다.

이 혼합물($\alpha = 0.48$)을 실시예 1에서처럼 제 1공급구(실린더 구성(1)의 C1)에 30 kg/hr로 공급하였다. 다음에, 광물유(이데미쯔 고산 코포레이션 제 디아나 프로세스 오일 PW90)로 50 중량에 희석한 유기 과산화물(P0-4)을 제 2 공급구(실린더 구성(1)의 C5)에 480 g/hr로 공급하여 동적가교를 실행하고 제조물을 펠릿화 하였다. 얻어진 펠릿으로 물성과 압출 성형성을 평가하였다.

경도, 인장강도 및 압축 영구비틀림성의 물성 측정에는 압출성형으로 얻은 2 mm 두께의 시트를 사용하였다.

평가결과를 표 2에 나타내었다.

[비교예 2]

실린더 구성(2)을 갖는 이축 압출기를 사용하고 유전 EPDM-2 100 중량부, PP-2 15 중량부, N, N-m-페닐렌비스말레이미드(BM) 1.27 중량부 및 규도로 40 중량 %에 희석한 유기과산화물(P0-3) 0.92 중량부로 구성된 혼합물을 제 1 공급구(실린더 구성(2)의 C1)에 공급하는 이외는 실시예 4와 동일한 방법으로 조성물을 얻었다.

평가결과를 표 2에 나타내었다.

표 1-2의 주(注)-과 주(注)-2는 다음과 같다.

주-1 : EPDM-1 100 중량부 당 유기 과산화물의 배합량(중량부)

주-2 : EPDM-2 100 중량부 당 유기 과산화물의 배합량(중량부)

[표 1]

			실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
배합	제 1공급구 (30 kg/hr)	유전 EPDM-1 PP-1 6M PO-3 (주-1)	100 43 0.57 -	100 43 0.29 -	100 43 0.29 -	100 43 0.57 (0.06)
	제 2공급구	PO-1 (주-1) PO-2 (주-2)	240 g/hr (0.12) -	- 180 g/hr	- 90g/hr (0.06)	-
동적가교조건	동적가교부의 설정온도 °C		180 - 200	180 - 200	180 - 200	180 - 200
	다이출구에서 수지온도 °C		255	256	254	258
물성	MFR 230 °C 10 kg 하중 (g/10분)		6.8	10	9.7	13
	경도 (쇼어-A)		85	83	86	79
	파단 기계방향 인장강도 (kg/cm ²)		165	135	150	110
	파단 횡방향 인장강도 (kg/cm ²)		161	144	145	102
	파단 기계방향 연신율 (%)		800	790	790	700
	파단 횡방향 연신율 (%)		810	820	810	720
	압출 영구비틀림성 (%)		61	60	69	69
압출 성형성		○	○	○	×	

[표 2]

			실시예 4	비교예 2
배합	제 1공급구 (30 kg/hr)	유전 EPDM-1 PP-1 BM PO-3 (주-1)	100 15 1.27 -	100 15 1.27 0.92 (0.37)
	제 2공급구	PO-4 (주-2)	384 g/hr (0.64)	-
동적가교조건	동적가교부의 설정온도 °C		180-200	180-200
	다이출구에서 수지온도 °C		258	255
물성	MFR 230 °C 10 kg 하중 (g/10분)		24	53
	경도 (쇼어-A)		65	62
	파단 인장강도 (kg/cm ²)		50	47
	파단 연신율 (%)		430	420
	압축 영구비틀림성 (%)		33	32
	사출 성형성		○	×

본 발명은 올레핀계 TPE의 저경도 영역에서 인장강도, 파단연신율 및 압축 영구 비틀림성 등 기계적 성질이 개선되고 아울러 가공성과 성형품의 표면에 오일 블리딩(bleeding)이 개선된 가황고무 대체용 올레핀계 TPE 조성물의 제조방법을 제공한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

이하에 정의된 입자 형상지수 α 가 0.1-0.9를 갖는 입자상 올레핀계 공중합체 고무(A)와 올레핀계 플라스틱(B)을 연속 혼련 압출기에 직접 공급하여 용융 혼련을 실행한 후, 상기 압출기의 하류측에 유기 과산화물을 공급하여 동적가교를 실행하는 것으로 이루어지는 열가소성 엘라스토머 조성물의 제조방법.

$$\alpha = D_A / D_B$$

D_A : 입자상 올레핀계 공중합체 고무(A)의 부피밀도

D_B : 올레핀계 플라스틱(B)의 부피밀도

청구항 2

제1항에 있어서, 입자상 올레핀계 공중합체 고무를 구성하는 올레핀계 공중합체 고무와 무니점도 ML_{1+4} 100℃가 30-350을 갖는 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 입자상 올레핀계 공중합체 고무가 올레핀계 공중합체 고무 100 중량부에 대하여 광물유계 연화제 20-150 중량부를 함유하는 입자상 유전 올레핀계 고무인 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 올레핀계 공중합체 고무의 무니점도 ML_{1+4} 100℃가 80-350을 갖는 제조방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 입자상 유전 올레핀계 공중합체 고무의 무니점도 ML_{1+4} 100℃가 30-150을 갖는 제조방법.

청구항 6

제3항에 있어서, 광물유계 연화제가 파라핀계 연화제인 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 입자상 올레핀계 공중합체 고무(A)와 올레핀계 플라스틱(B)의 중량부 (A)/(B)가 20-95/80-5인 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 입자상 올레핀계 공중합체 고무(A)를 구성하는 올레핀계 공중합체 고무가 에틸렌-프로필렌-비공액 디엔 공중합체 고무인 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 에틸렌-프로필렌-비공액 디엔 공중합체 고무가 프로필렌 10-55 중량 %와 에틸리덴노르보넨 1-30 중량 %를 함유하는 에틸렌-프로필렌-에틸리덴노르보넨 공중합체 고무인 제조방법.

청구항 10

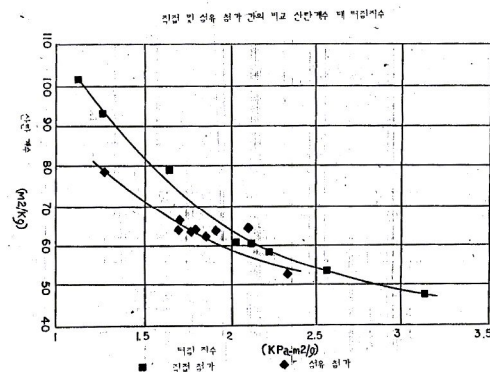
제1항에 있어서, 올레핀계 플라스틱(B)이 폴리프로필렌과 프로필렌- α -올레핀 공중합체 수지로 구성되는 그룹으로부터 선택된 적어도 1종인 제조방법.

청구항 11

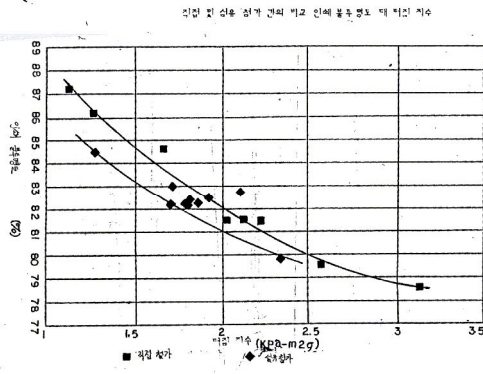
제1항에 있어서, 동적가교가 500/초 이상의 최대 전단속도로 실행되는 제조방법.

도면

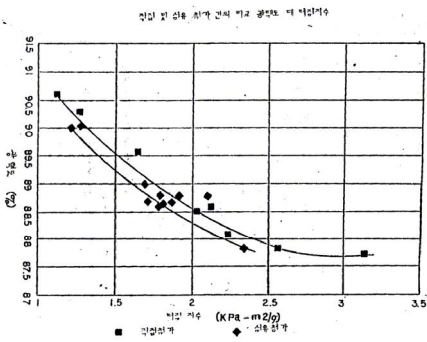
도면1



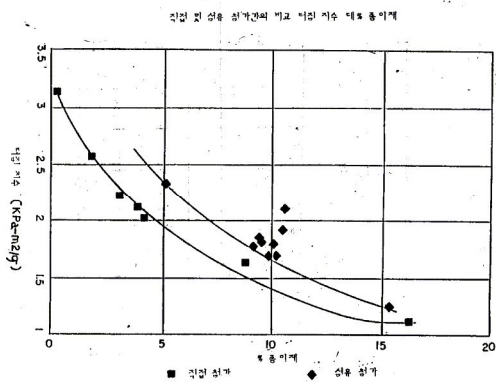
도면2



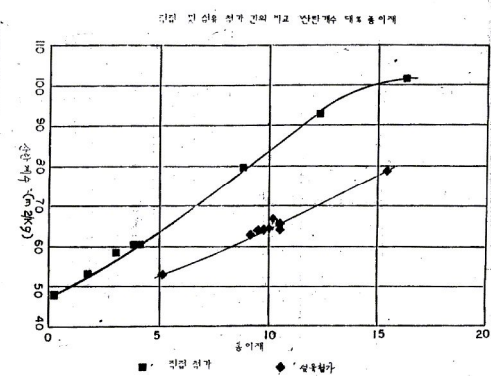
도면3



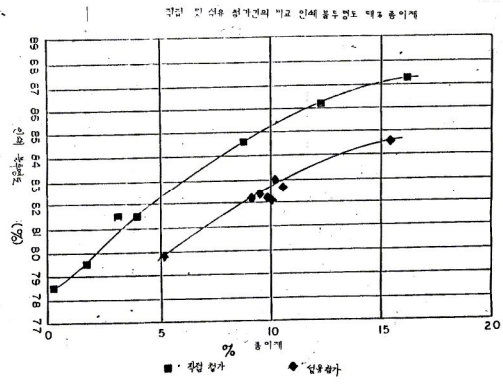
도면4



도면5



도면6



도면7

