



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0108984
(43) 공개일자 2017년09월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 23/00 (2006.01) B29B 7/02 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01) C08K 5/14 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01) C08L 91/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08L 23/00 (2013.01)
B29B 7/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7023334
(22) 출원일자(국제) 2016년03월23일
심사청구일자 2017년08월22일
(85) 번역문제출일자 2017년08월22일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2016/059206
(87) 국제공개번호 WO 2016/158612
국제공개일자 2016년10월06일

(30) 우선권주장
JP-P-2015-069154 2015년03월30일 일본(JP)

(71) 출원인
미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시십바시 1-5-2

(72) 발명자
구리타 하야토
일본 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤 내
가네코 가즈요시
일본 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-271 선알로이 가부시키키가이샤 내
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 열가소성 엘라스토머 조성물 및 그의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은, 에틸렌· α -올레핀·비공액 폴리엔 공중합체(A)와, 폴리올레핀 수지(B)와, 상기 공중합체(A)와 수지(B)의 합계 100질량부당 1~200질량부의 연화제(C)와, 가교제(D)를, 배치식 믹서를 이용하여, 하기 조건(1)~(4)를 만족시키는 조건하에서 동적 가교해서 얻어지는 열가소성 엘라스토머 조성물이다. (1) $50 \leq P1 \leq 300$ (여기에서, P1은 하기 식(i)로 정의된다. $P1 = \bar{v} \text{ave.} \times \text{Log}(t1)$ (i) (식(i) 중, t1은 가교제(D) 투입 후의 체류 시간(sec)이고, $\bar{v} \text{ave.}$ 는 전단 속도 $\dot{\gamma}$ 의 t1에서의 평균 속도(sec^{-1})이다.)), (2) $900 \leq P2 \leq 1450$ (여기에서, P2는 하기 식(ii)로 정의된다. $P2 = (T\text{ave.} + 273) \times \text{Log}(t1)$ (ii) (식(ii) 중, Tave.는 가교제(D) 투입 후의 평균 수지 온도($^{\circ}\text{C}$)이고, t1은 가교제(D) 투입 후의 체류 시간(sec)이다.)), (3) $-2.5 \leq P3 \leq 1.5$ (여기에서, P3은 하기 식(iii)으로 정의된다. $P3 = \text{Log}(t1/t2)$ (iii) (식(iii) 중, t1은 가교제(D) 투입 후의 체류 시간(sec)이고, t2는 가교제(D) 투입 후의 평균 수지 온도 Tave.에서 가교제(D)의 잔존량이 투입량의 1ppm 이하가 되기 위해서 필요한 시간(sec)이다.)), (4) 배치식 믹서에, 에틸렌· α -올레핀·비공액 폴리엔 공중합체(A), 폴리올레핀 수지(B) 및 연화제(C)를 투입한 후에 가교제(D)를 투입한다. 본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물에 의하면, 우수한 고무 탄성 등의 기계 물성 및 외관을 갖는 성형체를 제조할 수 있고, 또한 용융 밀도 및 압출량을 높일 수 있어 생산성의 향상을 도모할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08J 3/24 (2013.01)
C08K 5/14 (2013.01)
C08L 23/08 (2013.01)
C08L 91/00 (2013.01)

(72) 발명자

엔나 마사히로

일본 지바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쓰이
가가쿠 가부시키키가이샤 내

에노모토 다쓰야

일본 지바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쓰이
가가쿠 가부시키키가이샤 내

모치즈키 히데키

일본 도쿄도 미나토쿠 히가시심바시 1초메 5반 2고
미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

에틸렌· α -올레핀·비공액 폴리엔 공중합체(A)와,

폴리올레핀 수지(B)와,

상기 공중합체(A)와 수지(B)의 합계 100질량부당 1~200질량부의 연화제(C)와,

가교제(D)를,

배치식 믹서를 이용하여, 하기 조건(1)~(4)를 만족시키는 조건하에서 동적 가교해서 얻어지는 열가소성 엘라스토머 조성물.

(1) $50 \leq P1 \leq 300$

(여기에서, P1은 하기 식(i)로 정의된다.

$$P1 = \gamma \text{ ave.} \times \text{Log}(t1) \quad (i)$$

(식(i)에서, 가교제(D) 투입 후의 체류 시간(sec)을 t1 sec로 하고, 전단 속도 γ 의 t1에서의 평균 속도(sec^{-1})를 $\gamma \text{ ave. sec}^{-1}$ 로 한다.))

(2) $900 \leq P2 \leq 1450$

(여기에서, P2는 하기 식(ii)로 정의된다.

$$P2 = (T_{\text{ave.}} + 273) \times \text{Log}(t1) \quad (ii)$$

(식(ii)에서, 가교제(D) 투입 후의 평균 수지 온도($^{\circ}\text{C}$)를 $T_{\text{ave.}}$ $^{\circ}\text{C}$ 로 하고, 가교제(D) 투입 후의 체류 시간(sec)을 t1 sec로 한다.))

(3) $-2.5 \leq P3 \leq 1.5$

(여기에서, P3은 하기 식(iii)으로 정의된다.

$$P3 = \text{Log}(t1/t2) \quad (iii)$$

(식(iii)에서, 가교제(D) 투입 후의 체류 시간(sec)을 t1 sec로 하고, 가교제(D) 투입 후의 평균 수지 온도 $T_{\text{ave.}}$ 에서 가교제(D)의 잔존량이 투입량의 1ppm 이하가 되는 데 필요한 시간(sec)을 t2 sec로 한다.))

(4) 배치식 믹서에, 에틸렌· α -올레핀·비공액 폴리엔 공중합체(A), 폴리올레핀 수지(B) 및 연화제(C)를 투입한 후에 가교제(D)를 투입한다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 에틸렌· α -올레핀·비공액 폴리엔 공중합체(A)와 폴리올레핀 수지(B)를 90/10~10/90의 질량비((A)/(B))로 포함하는 것을 특징으로 하는, 열가소성 엘라스토머 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 가교제(D)가 유기 과산화물이고, 또한 상기 가교제(D)의 배합량이 상기 공중합체(A)와 수지(B)의 합계 100질량부당 0.01~3.0질량부인 것을 특징으로 하는, 열가소성 엘라스토머 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 배치식 믹서가 Intermeshing Mixer인 것을 특징으로 하는, 열가소성 엘라스토머 조성물.

청구항 5

에틸렌 · α-올레핀 · 비공액 폴리엔 공중합체(A)와,

폴리올레핀 수지(B)와,

상기 공중합체(A)와 수지(B)의 합계 100질량부당 1~200질량부의 연화제(C)와,

가교제(D)를,

배치식 믹서를 이용하여, 하기 조건(1)~(4)를 만족시키는 조건하에서 동적 가교하는 것을 특징으로 하는, 열가소성 엘라스토머 조성물의 제조 방법.

(1) $50 \leq P1 \leq 300$

(여기에서, P1은 하기 식(i)로 정의된다.

$$P1 = \gamma_{ave.} \times \text{Log}(t1) \quad (i)$$

(식(i)에서, 가교제(D) 투입 후의 체류 시간(sec)을 t1 sec로 하고, 전단 속도 γ 의 t1에서의 평균 속도(sec^{-1})를 $\gamma_{ave.} \text{sec}^{-1}$ 로 한다.))

(2) $900 \leq P2 \leq 1450$

(여기에서, P2는 하기 식(ii)로 정의된다.

$$P2 = (Tave. + 273) \times \text{Log}(t1) \quad (ii)$$

(식(ii)에서, 가교제(D) 투입 후의 평균 수지 온도(°C)를 Tave. °C로 하고, 가교제(D) 투입 후의 체류 시간(sec)을 t1 sec로 한다.))

(3) $-2.5 \leq P3 \leq 1.5$

(여기에서, P3은 하기 식(iii)으로 정의된다.

$$P3 = \text{Log}(t1/t2) \quad (iii)$$

(식(iii)에서, 가교제(D) 투입 후의 체류 시간(sec)을 t1 sec로 하고, 가교제(D) 투입 후의 평균 수지 온도 Tave.에서 가교제(D)의 잔존량이 투입량의 1ppm 이하가 되는 데 필요한 시간(sec)을 t2 sec로 한다.))

(4) 배치식 믹서에, 에틸렌 · α-올레핀 · 비공액 폴리엔 공중합체(A), 폴리올레핀 수지(B) 및 연화제(C)를 투입한 후에 가교제(D)를 투입한다.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 에틸렌 · α-올레핀 · 비공액 폴리엔 공중합체(A)와 폴리올레핀 수지(B)의 질량비((A)/(B))가 90/10~10/90인 것을 특징으로 하는, 열가소성 엘라스토머 조성물의 제조 방법.

청구항 7

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 가교제(D)가 유기 과산화물이고, 또한 상기 가교제(D)의 배합량이 상기 공중합체(A)와 수지(B)의 합계 100질량부당 0.01~3.0질량부인 것을 특징으로 하는, 열가소성 엘라스토머 조성물의 제조 방법.

청구항 8

제 5 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 배치식 믹서가 Intermeshing Mixer인 것을 특징으로 하는, 열가소성 엘라스토머 조성물의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 열가소성 엘라스토머 조성물 및 그의 제조 방법에 관한 것으로, 더 상세하게는, 고무 탄성 등의 기계 물성 및 외관이 우수한 성형체를 효율 좋게 제조할 수 있는 열가소성 엘라스토머 조성물 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고무와 폴리올레핀계 수지를 가교제의 존재하에서 동적으로 열처리하는 것에 의해 얻어지는 열가소성 엘라스토머 조성물은, 일반적으로, 고무 성분이 유연성을 부여하는 소프트 세그먼트(연질상)를 구성하고, 폴리올레핀계 수지가 의사 가교 구조를 제공하는 하드 세그먼트(경질상)를 구성하며, 소프트 세그먼트로 이루어지는 상(이하, 도상(島相)이라고 한다)이 하드 세그먼트로 이루어지는 상(이하, 해상(海相)이라고 한다) 중에 분산되는 구조를 갖고 있다. 열가소성 엘라스토머 조성물은 이와 같은 구조를 갖는 것에 의해, 우수한, 고무 탄성, 인장 강도 등의 기계 물성을 발현할 수 있다.

[0003] 열가소성 엘라스토머 조성물은 주로 이축 압출기를 이용하여 제조된다. 그러나, 이축 압출기를 이용한 경우, 도상의 분산화가 반드시 충분하지는 않았으므로, 우수한 기계 물성 및 외관을 갖는 조성물은 얻어지지 않는 경우가 많았다. 예를 들면, 특허문헌 1~4에는, 이축 압출기를 이용한 열가소성 엘라스토머 조성물의 제조 방법이 개시되어 있지만, 얻어진 열가소성 엘라스토머 조성물에 있어서 도상의 분산성은 반드시 만족할 수 있는 것은 아니고, 도상의 분산성의 더한층의 향상을 실현하여 보다 우수한 기계 물성 및 외관을 갖는 성형체를 제조할 수 있는 열가소성 엘라스토머 조성물이 얻어지는 제조 방법의 개발이 요망되고 있었다. 또한, 통상, 성형체는 압출 성형에 의해 제조되는데, 생산 효율의 관점에서, 압출량이 보다 높아질 것이 요망되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2009-191138호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허공개 2009-173927호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허공개 2003-147133호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허공개 2002-201313호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 우수한 고무 탄성 등의 기계 물성 및 우수한 외관을 갖는 성형체를 효율 좋게 제조할 수 있는 열가소성 엘라스토머 조성물, 및 그와 같은 열가소성 엘라스토머 조성물을 얻을 수 있는 열가소성 엘라스토머 조성물의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명자는 배치(batch)형 믹서를 이용하여 특정 조건하에서 성분을 혼련하는 것에 의해 상기 과제를 해결할 수 있다는 것을 발견하여, 본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물 및 그의 제조 방법을 완성시키기에 이르렀다.

[0007] 즉, 본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물은,

[0008] 에틸렌 · α-올레핀 · 비공액 폴리엔 공중합체(A)와,

[0009] 폴리올레핀 수지(B)와,

[0010] 상기 공중합체(A)와 수지(B)의 합계 100질량부당 1~200질량부의 연화제(C)와,

- [0011] 가교제(D)를,
- [0012] 배치식 믹서를 이용하여, 하기 조건(1)~(4)를 만족시키는 조건하에서 동적 가교해서 얻어진다.
- [0013] (1) $50 \leq P1 \leq 300$
- [0014] (여기에서, P1은 하기 식(i)로 정의된다.
- [0015] $P1 = \gamma \text{ ave.} \times \text{Log}(t1)$ (i)
- [0016] (식(i)에서, 가교제(D) 투입 후의 체류 시간(sec)을 t1 sec로 하고, 전단 속도 γ 의 t1에서의 평균 속도(sec^{-1})를 $\gamma \text{ ave. sec}^{-1}$ 로 한다.)
- [0017] (2) $900 \leq P2 \leq 1450$
- [0018] (여기에서, P2는 하기 식(ii)로 정의된다.
- [0019] $P2 = (\text{Tave.} + 273) \times \text{Log}(t1)$ (ii)
- [0020] (식(ii)에서, 가교제(D) 투입 후의 평균 수지 온도(°C)를 Tave. °C로 하고, 가교제(D) 투입 후의 체류 시간(sec)을 t1 sec로 한다.)
- [0021] (3) $-2.5 \leq P3 \leq 1.5$
- [0022] (여기에서, P3은 하기 식(iii)으로 정의된다.
- [0023] $P3 = \text{Log}(t1/t2)$ (iii)
- [0024] (식(iii)에서, 가교제(D) 투입 후의 체류 시간(sec)을 t1 sec로 하고, 가교제(D) 투입 후의 평균 수지 온도 Tave.에서 가교제(D)의 잔존량이 투입량의 1ppm 이하가 되는 데 필요한 시간(sec)을 t2 sec로 한다.)
- [0025] (4) 배치식 믹서에, 에틸렌· α -올레핀·비공액 폴리엔 공중합체(A), 폴리올레핀 수지(B) 및 연화제(C)를 투입한 후에 가교제(D)를 투입한다.
- [0026] 상기 열가소성 엘라스토머 조성물에 있어서, 상기 에틸렌· α -올레핀·비공액 폴리엔 공중합체(A)와 폴리올레핀 수지(B)를 90/10~10/90의 질량비((A)/(B))로 포함하는 것이 바람직하다.
- [0027] 상기 열가소성 엘라스토머 조성물에 있어서, 상기 가교제(D)가 유기 과산화물이고, 또한 상기 가교제(D)의 배합량이 상기 공중합체(A)와 수지(B)의 합계 100질량부당 0.01~3.0질량부인 것이 바람직하다.
- [0028] 상기 열가소성 엘라스토머 조성물에 있어서, 상기 배치식 믹서가 Intermeshing Mixer인 것이 바람직하다.
- [0029] 본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물의 제조 방법은,
- [0030] 에틸렌· α -올레핀·비공액 폴리엔 공중합체(A)와,
- [0031] 폴리올레핀 수지(B)와,
- [0032] 상기 공중합체(A)와 수지(B)의 합계 100질량부당 1~200질량부의 연화제(C)와,
- [0033] 가교제(D)를,
- [0034] 배치식 믹서를 이용하여, 하기 조건(1)~(4)를 만족시키는 조건하에서 동적 가교한다.
- [0035] (1) $50 \leq P1 \leq 300$
- [0036] (여기에서, P1은 하기 식(i)로 정의된다.
- [0037] $P1 = \gamma \text{ ave.} \times \text{Log}(t1)$ (i)
- [0038] (식(i)에서, 가교제(D) 투입 후의 체류 시간(sec)을 t1 sec로 하고, 전단 속도 γ 의 t1에서의 평균 속도(sec^{-1})를 $\gamma \text{ ave. sec}^{-1}$ 로 한다.)
- [0039] (2) $900 \leq P2 \leq 1450$
- [0040] (여기에서, P2는 하기 식(ii)로 정의된다.

- [0041] $P2=(Tave.+273)\times\text{Log}(t1)$ (ii)
- [0042] (식(ii)에서, 가교제(D) 투입 후의 평균 수지 온도(°C)를 Tave. °C로 하고, 가교제(D) 투입 후의 체류 시간(sec)을 t1 sec로 한다.)
- [0043] (3) $-2.5\leq P3\leq 1.5$
- [0044] (여기에서, P3은 하기 식(iii)으로 정의된다.
- [0045] $P3=\text{Log}(t1/t2)$ (iii)
- [0046] (식(iii)에서, 가교제(D) 투입 후의 체류 시간(sec)을 t1 sec로 하고, 가교제(D) 투입 후의 평균 수지 온도 Tave.에서 가교제(D)의 잔존량이 투입량의 1ppm 이하가 되는 데 필요한 시간(sec)을 t2 sec로 한다.)
- [0047] (4) 배치식 믹서에, 에틸렌· α -올레핀·비공액 폴리엔 공중합체(A), 폴리올레핀 수지(B) 및 연화제(C)를 투입한 후에 가교제(D)를 투입한다.
- [0048] 상기 열가소성 엘라스토머 조성물의 제조 방법에 있어서, 상기 에틸렌· α -올레핀·비공액 폴리엔 공중합체(A)와 폴리올레핀 수지(B)를 90/10~10/90의 질량비((A)/(B))로 포함하는 것이 바람직하다.
- [0049] 상기 열가소성 엘라스토머 조성물의 제조 방법에 있어서, 상기 가교제(D)가 유기 과산화물이고, 또한 상기 가교제(D)의 배합량이 상기 공중합체(A)와 수지(B)의 합계 100질량부당 0.01~3.0질량부인 것이 바람직하다.
- [0050] 상기 열가소성 엘라스토머 조성물의 제조 방법에 있어서, 상기 배치식 믹서가 Intermeshing Mixer인 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0051] 본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물에 의하면, 우수한 고무 탄성 등의 기계 물성 및 우수한 외관을 갖는 성형체를 제조할 수 있고, 또한 용융 밀도 및 압출량을 높일 수 있으므로 생산성의 향상을 도모할 수 있다. 본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물의 제조 방법은 상기 열가소성 엘라스토머 조성물을 효율적으로 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0052] <열가소성 엘라스토머 조성물>
- [0053] 본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물은,
- [0054] 에틸렌· α -올레핀·비공액 폴리엔 공중합체(A)와,
- [0055] 폴리올레핀 수지(B)와,
- [0056] 상기 공중합체(A)와 수지(B)의 합계 100질량부당 1~200질량부의 연화제(C)와,
- [0057] 가교제(D)를,
- [0058] 배치식 믹서를 이용하여, 하기 조건(1)~(4)를 만족시키는 조건하에서 동적 가교해서 얻어진다.
- [0059] 배치식 믹서에 대해서는 특별히 제한은 없고, 배치식이면 어떠한 형식의 믹서여도 된다. 그 중에서도 맞물림식 로터를 갖는 배치식 믹서가 바람직하다.
- [0060] 맞물림식 로터란, 2축 로터가 서로 맞물리는 구조를 갖고, 로터와 챔버 벽면 사이뿐만 아니라 로터와 로터 사이에서 혼련을 행하는 로터이며, 로터의 클리어런스가 작고, 강한 전단이 가능하다는 특징을 갖는다. 맞물림식 로터를 갖는 믹서는 일반적으로 Intermeshing Mixer(인터메싱 믹서)라고 불린다.
- [0061] 맞물림식 로터를 갖는 배치식 믹서를 이용하면, 혼련 및 동적 가교의 제어를 행하면서, 도상의 분산화를 충분히 행하는 것이 가능해지고, 결상 물질의 발생을 억제하는 것 등에 의해, 보다 양호한 외관을 갖고, 보다 우수한 기계 물성을 갖는 열가소성 엘라스토머 조성물의 제조가 실현된다.
- [0062] 상기 맞물림식 로터를 갖는 배치식 믹서는 밀폐식의 혼련 장치인 것이 바람직하다.
- [0063] 이와 같은 맞물림식 로터를 갖는 배치형 밀폐식 혼련 장치로서는, 예를 들어, Harburg-Freudenberger Maschinenbau GmbH사제의 Intermeshing Mixer(인터메싱 믹서)를 들 수 있다.

- [0064] 이하, 조건(1)~(4)에 대해 설명한다.
- [0065] 조건(1) $50 \leq P1 \leq 300$
- [0066] 여기에서, P1은 하기 식(i)로 정의된다.
- [0067]
$$P1 = \bar{v} \text{ ave.} \times \text{Log}(t1) \quad (i)$$
- [0068] 식(i)에서, 가교제(D) 투입 후의 체류 시간(sec)을 t1 sec로 한다. 즉, 가교제(D)가 배치식 믹서에 투입된 시점으로부터, 상기 성분이 배치식 믹서 내에서 혼련되고 있는 동안의 시간(sec)이 t1 sec이다.
- [0069] 식(i)에서, 전단 속도 \bar{v} 의 t1에서의 평균 속도(sec⁻¹)를 $\bar{v} \text{ ave. sec}^{-1}$ 로 한다. 즉, 가교제(D)가 배치식 믹서에 투입된 시점으로부터, 상기 성분이 배치식 믹서 내에서 혼련되고 있는 동안의 평균 전단 속도(sec⁻¹)가 $\bar{v} \text{ ave. sec}^{-1}$ 이다.
- [0070] 전단 속도 \bar{v} 는 하기 식(iv)로 구해진다.
- [0071]
$$\bar{v} = \pi \times D \times N / h \quad (iv)$$
- [0072] 식(iv) 중, D는 로터의 평균 외경(mm)이고, N은 로터의 회전수(rps)이며, h는 틱 클리어런스(mm)이다.
- [0073] P1이 50보다 작은 경우에는, 혼련 부족 때문에 도상의 분산 상태가 나빠, 성형체의 외관이 악화된다. P1이 300보다 큰 경우에는, 수지의 열화에 의해 열가소성 엘라스토머 조성물의 기계 물성의 저하 및 색상의 악화가 생긴다.
- [0074] 본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물에 있어서는, $60 \leq P1 \leq 275$ 의 조건이 만족되는 것이 보다 바람직하고, $70 \leq P1 \leq 250$ 의 조건이 만족되는 것이 더 바람직하다.
- [0075] 조건(2) $900 \leq P2 \leq 1450$
- [0076] 여기에서, P2는 하기 식(ii)로 정의된다.
- [0077]
$$P2 = (\text{Tave.} + 273) \times \text{Log}(t1) \quad (ii)$$
- [0078] 식(ii)에서, t1은 식(i)에서의 t1과 동일한 의미이다.
- [0079] 식(ii)에서, 가교제(D) 투입 후의 평균 수지 온도(°C)를 Tave. °C로 한다. 즉 t1에서의 수지의 온도(°C)의 평균값이 Tave. °C이다.
- [0080] P2가 900보다 작은 경우에는, 혼련 부족 때문에 도상의 분산 상태가 나빠, 성형체의 외관이 악화된다. 또한, 가교 반응의 진행이 불충분해져, 열가소성 엘라스토머 조성물의 고무 탄성이 악화된다. P2가 1450보다 큰 경우에는, 수지의 열화에 의해 열가소성 엘라스토머 조성물의 기계 물성의 저하 및 색상의 악화가 생긴다.
- [0081] 본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물에 있어서는, $950 \leq P2 \leq 1400$ 의 조건이 만족되는 것이 보다 바람직하고, $1000 \leq P2 \leq 1300$ 의 조건이 만족되는 것이 더 바람직하다.
- [0082] 조건(3) $-2.5 \leq P3 \leq 1.5$
- [0083] 여기에서, P3은 하기 식(iii)으로 정의된다.
- [0084]
$$P3 = \text{Log}(t1/t2) \quad (iii)$$
- [0085] 식(iii)에서, t1은 식(i)에서의 t1과 동일한 의미이다.
- [0086] 식(iii)에서, 가교제(D) 투입 후의 평균 수지 온도 Tave.에서 가교제(D)의 잔존량이 투입량의 1ppm 이하가 되는 데 필요한 시간(sec)을 t2 sec로 한다. 즉, 가교제(D)의 투입량을 V₀, 평균 수지 온도 Tave.에서 t2 경과한 시점의 가교제(D)의 잔존량을 V_{t2}로 하면, $V_{t2}/V_0 = 1/1000000$ 의 관계가 성립한다. 가교제(D)가 유기 과산화물인 경우, t2는 가교제(D)의 반감기나 활성화 에너지의 데이터로부터 용이하게 계산에 의해 구할 수 있다.
- [0087] 가교제 잔존량은 하기 식(v)로 구해진다.
- [0088]
$$\text{가교제 잔존량}(\%) = \exp(-kd \times t2/3600) \times 100 \quad (v)$$

- [0089] 식(v) 중, kd는 속도 상수이고, 하기 식(vi)으로 주어진다.
- [0090]
$$kd = A \exp(-\Delta E/RT) \quad (vi)$$
- [0091] 식(vi) 중, A는 빈도 인자(hr^{-1})이다. A는 가교제에 관한 고유의 수치이다. ΔE 는 활성화 에너지(J/mol)이다. ΔE 는 가교제에 관한 고유의 수치이다. R은 기체 상수(8.314J/mol·K), T는 절대 온도(°K)이다.
- [0092] P3이 -2.5보다 작은 경우에는, 가교 반응의 진행이 불충분해져, 열가소성 엘라스토머 조성물의 고무 탄성이 약화된다. P3이 1.5보다 큰 경우에는, 수지의 열화에 의해 열가소성 엘라스토머 조성물의 기계 물성의 저하 및 색상의 악화가 생긴다.
- [0093] 본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물에 있어서는, $-2.2 \leq P3 \leq 1.2$ 의 조건이 만족되는 것이 보다 바람직하고, $-2.0 \leq P3 \leq 1.0$ 의 조건이 만족되는 것이 더 바람직하다.
- [0094] 조건(4) 배치식 믹서에, 에틸렌· α -올레핀·비공액 폴리엔 공중합체(A), 폴리올레핀 수지(B) 및 연화제(C)를 투입한 후에 가교제(D)를 투입한다.
- [0095] 즉, 연화제(C)를 가교제(D)보다 먼저 투입하여, 연화제(C)와 에틸렌· α -올레핀·비공액 폴리엔 공중합체(A) 및 폴리올레핀 수지(B)를 혼련해 두고, 그 후 가교제(D)를 투입하여, 동적 가교를 행한다.
- [0096] 조건(4)가 만족되는 것에 의해, 도상의 분산화를 충분히 행하는 것이 가능해진다.
- [0097] 에틸렌· α -올레핀·비공액 폴리엔 공중합체(A), 폴리올레핀 수지(B) 및 연화제(C)의 투입으로부터 가교제(D) 투입까지의 간격으로서는, 특별히 제한은 없고, 연화제(C)의 투입 후, 신속하게 가교제(D)를 투입하는 것이 바람직하다. 즉, 연화제(C)의 투입에 의해 배치식 믹서 내의 혼련물의 온도가 저하된 후, 온도가 낮은 동안에 가교제(C)가 투입되는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 배치식 믹서 내에서 에틸렌· α -올레핀·비공액 폴리엔 공중합체(A) 및 폴리올레핀 수지(B)의 혼련이 175°C 정도에서 행해지고, 연화제(C)의 첨가에 의해 혼련물의 온도가 160°C 이하, 바람직하게는 150°C 이하, 더 바람직하게는 140°C 이하가 된 시점에서 가교제(D)의 투입이 행해진다.
- [0098] 이하, 본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물에 포함되는 성분에 대해 설명한다.
- [0099] 상기 에틸렌· α -올레핀·비공액 폴리엔 공중합체(A)는 본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물에 있어서 도상을 형성한다.
- [0100] 에틸렌· α -올레핀·비공액 폴리엔 공중합체(A)로서, 공지의 각종 올레핀계 공중합체 고무를 이용할 수 있다. 여기에서, 에틸렌· α -올레핀·비공액 폴리엔 공중합체 고무는, 에틸렌과 탄소수 3~20의 α -올레핀과 비공액 폴리엔으로 이루어지는 무정형이고 랜덤인 탄성 공중합체가 바람직하며, 피옥사이드와 혼합하고 가열하에서 혼련하는 것에 의해 가교되어 유동성이 저하되거나 또는 유동하지 않게 되는 올레핀계 공중합체 고무가 바람직하다.
- [0101] 이와 같은 올레핀계 공중합체 고무로서는, 구체적으로는, 에틸렌· α -올레핀·비공액 다이엔 공중합체 고무(에틸렌/ α -올레핀(몰비): 약 90/10~50/50) 등을 들 수 있다.
- [0102] 상기 비공액 다이엔으로서, 구체적으로는, 다이사이클로펜타다이엔, 1,4-헥사다이엔, 사이클로옥타다이엔, 메틸렌 노보넨, 에틸리텐 노보넨 등의 비공액 다이엔 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 에틸렌·프로필렌·비공액 다이엔 공중합체 고무, 에틸렌·1-뷰텐·비공액 다이엔 공중합체 고무가 바람직하고, 에틸렌·프로필렌·비공액 다이엔 공중합체 고무가 더 바람직하며, 그 중에서도 에틸렌·프로필렌·에틸리텐 노보넨 공중합체 고무가 특히 바람직하다.
- [0103] 또한, 비공액 다이엔 이외의 비공액 폴리엔으로서, 구체적으로는, 6,10-다이메틸-1,5,9-운데카트라이엔, 5,9-다이메틸-1,4,8-데카트라이엔, 6,9-다이메틸-1,5,8-데카트라이엔, 6,8,9-트라이메틸-1,5,8-데카트라이엔, 6-에틸-10-메틸-1,5,9-운데카트라이엔, 4-에틸리텐-1,6-옥타다이엔, 7-메틸-4-에틸리텐-1,6-옥타다이엔, 7-메틸-4-에틸리텐-1,6-노나다이엔, 7-에틸-4-에틸리텐-1,6-노나다이엔, 6,7-다이메틸-4-에틸리텐-1,6-옥타다이엔, 6,7-다이메틸-4-에틸리텐-1,6-노나다이엔, 4-에틸리텐-1,6-데카다이엔, 7-메틸-4-에틸리텐-1,6-데카다이엔, 7-메틸-6-프로필-4-에틸리텐-1,6-옥타다이엔, 4-에틸리텐-1,7-노나다이엔, 8-메틸-4-에틸리텐-1,7-노나다이엔, 4-에틸리텐-1,7-운데카다이엔 등의 비공액 트라이엔 등을 들 수 있다.
- [0104] 에틸렌· α -올레핀·비공액 폴리엔 공중합체(A)의 무니 점도($ML_{1+t}(100^\circ\text{C})$)는 10~250이 바람직하고, 특히 50~

200의 범위 내에 있는 것이 바람직하다.

- [0105] 또한, 에틸렌· α -올레핀·비공액 폴리엔 공중합체(A)의 아이오딘가는 25 이하인 것이 바람직하다. 에틸렌· α -올레핀·비공액 폴리엔 공중합체(A)의 아이오딘가가 이와 같은 범위에 있으면, 부분적으로 밸런스 좋게 가교된 열가소성 엘라스토머 조성물이 얻어진다.
- [0106] 상기 에틸렌· α -올레핀·비공액 폴리엔 공중합체(A)와 에틸렌· α -올레핀·비공액 폴리엔 공중합체(A) 이외의 고무를 조합하여 이용할 수도 있다. 이와 같은 에틸렌· α -올레핀·비공액 폴리엔 공중합체(A) 이외의 고무로서는, 예를 들어 스타이렌·뷰타다이엔 고무(SBR), 나이트릴 고무(NBR), 천연 고무(NR) 등의 다이엔계 고무, 실리콘 고무 등을 들 수 있다.
- [0107] 폴리올레핀 수지(B)는 본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물에 있어서 해상을 형성한다.
- [0108] 폴리올레핀 수지(B)로서는, α -올레핀을 주성분으로 하는 모노머로부터 합성된 폴리올레핀 수지가 바람직하게 이용된다. α -올레핀으로서, 탄소수 3 이상의 α -올레핀이 바람직하고, 상기 공중합 고무(A)에 있어서 나타낸 α -올레핀과 마찬가지로의 α -올레핀이 보다 바람직하며, 그 중에서도 탄소수 3~12의 α -올레핀이 더 바람직하다. 또한, 폴리올레핀 수지(B)의 구조 단위 전체를 100몰%로 한 경우에, α -올레핀으로부터 유도되는 구조 단위를 바람직하게는 80몰% 이상, 보다 바람직하게는 90몰% 이상 함유한다. 폴리올레핀 수지(B)는 α -올레핀의 단독중합체여도, 2종 이상의 α -올레핀의 공중합체여도, α -올레핀과 α -올레핀이 아닌 단량체의 공중합체여도 된다. 또한, 이들 상이한 2종 이상의 중합체의 혼합물, 공중합체의 혼합물 또는 중합체와 공중합체의 혼합물이어도 된다. 상기의 폴리올레핀 수지(B)는 시판되는 것을 이용해도 되고, 또한 지글러·나타 촉매나 메탈로센 촉매를 이용하여 공지의 방법으로 제조할 수도 있다.
- [0109] 폴리올레핀 수지(B)의 시차 주사 열량 측정법에 의한 최대 피크 온도, 즉 용점(이하, 간단히 「Tm」이라고도 한다)은 바람직하게는 100℃ 이상, 보다 바람직하게는 120℃ 이상이다. Tm이 100℃ 미만이면 충분한 내열성 및 강도가 발휘되지 않는 경우가 있다. 또한, 펠트 플로 레이프(온도 230℃, 하중 2.16kg에서의)(이하, 간단히 「MFR」이라고 한다)는 바람직하게는 0.1~100g/10분, 보다 바람직하게는 0.5~80g/10분이다. MFR이 0.1g/10분 미만이면 엘라스토머 조성물의 혼련 가공성, 압출 가공성 등이 불충분해지는 경우가 있다. 한편, 100g/10분을 초과하면 강도가 저하되는 경우가 있다.
- [0110] 본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물은 에틸렌· α -올레핀·비공액 폴리엔 공중합체(A)와 폴리올레핀 수지(B)를, (A)/(B)의 질량비로서 90/10~10/90으로 포함하는 것이 바람직하고, 85/15~30/70으로 포함하는 것이 보다 바람직하고, 80/20~40/60으로 포함하는 것이 더 바람직하다. 상기 질량비가 상기 범위 내이면, 고무 탄성과 기계 물성의 밸런스가 양호해지는 경향이 있다.
- [0111] 연화제(C)는 에틸렌· α -올레핀·비공액 폴리엔 공중합체(A)에 미리 분산된 연화제로서의 태양(c1)과, 폴리올레핀 수지(B)와 함께 이용되는 연화제로서의 태양(c2)의 2개 태양으로 이용할 수 있다.
- [0112] 본 발명에서 이용되는 연화제(C)로서는, 상기 (c1) 및 (c2) 중 어느 태양에서 이용되는 연화제에 대해서도, 통상 고무에 사용되는 연화제를 이용할 수 있다. 구체적으로는, 프로세스 오일, 윤활유, 파라핀, 유동 파라핀, 석유 아스팔트, 바셀린 등의 석유계 물질; 콜타르, 콜타르 피치 등의 콜타르류; 피마자유, 아마인유, 유채씨유, 대두유, 야자유 등의 지방유; 톨유, 밀랍, 카르나우바납, 라놀린 등의 납유; 리시놀레산, 팔미트산, 스테아르산, 스테아르산 바륨, 스테아르산 칼슘 등의 지방산 또는 그의 금속염; 석유 수지, 쿠마론 인텐 수지, 어택틱 폴리프로필렌 등의 합성 고분자 물질; 다이옥틸 프탈레이트, 다이옥틸 아디페이트, 다이옥틸 세바케이트 등의 에스터계 가소제; 기타 마이크로크리스탈린 왁스, 서브(팩티스), 액상 폴리뷰타다이엔, 변성 액상 폴리뷰타다이엔, 액상 싸이오콜 등을 들 수 있고, 이들 중에서, 에틸렌· α -올레핀·비공액 폴리엔 공중합체 고무와의 친화성의 점에서 프로세스 오일, 윤활유, 파라핀, 유동 파라핀, 석유 아스팔트, 바셀린 등이 바람직하다.
- [0113] 연화제(C)의 양((c1)의 태양에서 이용되는 연화제와 (c2)의 태양에서 이용되는 연화제의 총합)은 에틸렌· α -올레핀·비공액 폴리엔 공중합체(A)와 폴리올레핀 수지(B)의 합계 100질량부에 대해 1~200질량부이고, 바람직하게는 30~100질량부이다. 상기와 같은 비율로 연화제를 이용하면, 성형체의 실링 성능을 저하시킴이 없이 열가소성 엘라스토머 조성물의 유동성을 충분히 개선할 수 있다. 연화제는 (c2)로서의 태양만으로 이용할 수도, (c1)로서의 태양만으로 이용할 수도, (c1)로서의 태양과 (c2)로서의 태양 양쪽의 태양으로 이용할 수도 있다.
- [0114] 가교제(D)로서는, 유기 과산화물, 황, 황 화합물, 페놀 수지 등의 페놀계 가황제 등을 들 수 있다. 이들 중에서는 유기 과산화물이 바람직하다.

- [0115] 유기 과산화물의 구체예로서는, 다이큐밀 퍼옥사이드, 다이-tert-부틸 퍼옥사이드, 2,5-다이메틸-2,5-다이-(tert-부틸퍼옥시)헥세인, 2,5-다이메틸-2,5-다이-(tert-부틸퍼옥시)-3-헥신, 1,3-비스(tert-부틸퍼옥시아이소프로필)벤젠, 1,1-비스(tert-부틸퍼옥시)-3,3,5-트라이메틸사이클로헥세인, n-부틸-4,4-비스(tert-부틸퍼옥시)발레레이트, 벤조일 퍼옥사이드, p-클로로벤조일 퍼옥사이드, 2,4-다이클로로벤조일 퍼옥사이드, tert-부틸퍼옥시 벤조에이트, tert-부틸 퍼벤조에이트, tert-부틸퍼옥시 아이소프로필 카보네이트, 다이아세틸 퍼옥사이드, 라우로일 퍼옥사이드, tert-부틸 큐밀 퍼옥사이드 등을 들 수 있다.
- [0116] 이들 중에서는, 취기성, 스코치 안정성의 점에서, 2,5-다이메틸-2,5-다이-(tert-부틸퍼옥시)헥세인, 2,5-다이메틸-2,5-다이-(tert-부틸퍼옥시)-3-헥신, 1,3-비스(tert-부틸퍼옥시아이소프로필)벤젠, 1,1-비스(tert-부틸퍼옥시)-3,3,5-트라이메틸사이클로헥세인, n-부틸-4,4-비스(tert-부틸퍼옥시)발레레이트가 바람직하고, 그 중에서도 1,3-비스(tert-부틸퍼옥시아이소프로필)벤젠이 가장 바람직하다.
- [0117] 가교제(D)는, 에틸렌 · α -올레핀 · 비공액 폴리엔 공중합체(A)의 가교도를 높일 목적으로, 에틸렌 · α -올레핀 · 비공액 폴리엔 공중합체(A)와 폴리올레핀 수지(B)의 합계량 100질량부에 대해서, 바람직하게는 0.01~3.0질량부, 보다 바람직하게는 0.03~2.0질량부, 더 바람직하게는 0.05~1.5질량부의 비율로 이용된다.
- [0118] 본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물은 가교 조제(E)를 함유해도 된다.
- [0119] 가교 조제(E)로서, 구체적으로는, 황, p-퀴논다이옥심, p,p'-다이벤조일 퀴논다이옥심, N-메틸-N,4-다이아이트로소아닐린, 나이트로소벤젠, 다이페닐구아니딘, 비스말레이미드, 트라이메틸올프로페인-N,N'-m-페닐렌다이말레이미드와 같은 퍼옥시 가교용 조제; 또는 다이바이닐벤젠, 트라이알릴 사이아누레이트, 에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 다이에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 트라이메틸올프로페인 트라이메타크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트와 같은 다작용성 메타크릴레이트 모노머; 바이닐 뷰티레이트, 바이닐 스테아레이트와 같은 다작용성 바이닐 모노머 등을 들 수 있다.
- [0120] 이와 같은 가교 조제를 이용하는 것에 의해, 균일하고도 온화한 가교 반응을 기대할 수 있다. 이들 가교 조제 중에서는, 트라이알릴 사이아누레이트, 에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 다이바이닐벤젠, 비스말레이미드가 바람직하다. 이들은 취급이 용이하고, 피가교 처리물의 주성분인 에틸렌 · α -올레핀 · 비공액 폴리엔 공중합체(A) 및 폴리올레핀 수지(B)와의 상용성이 양호하며, 또한 유기 과산화물을 가용화하는 작용을 갖고, 유기 과산화물의 분산제로서 기능하기 때문에, 열처리에 의한 가교 효과가 균질하고, 유동성과 물성의 밸런스가 잡힌 올레핀계 열가소성 엘라스토머 조성물이 얻어진다.
- [0121] 가교 조제(E)는, 에틸렌 · α -올레핀 · 비공액 폴리엔 공중합체(A)의 가교도를 높일 목적으로, 에틸렌 · α -올레핀 · 비공액 폴리엔 공중합체(A)와 폴리올레핀 수지(B)의 합계량 100질량부에 대해서 0.1~3.0질량부의 비율로 이용하는 것이 바람직하다. 가교 조제의 배합량이 상기 범위에 있으면, 얻어지는 열가소성 엘라스토머 조성물은 가교 조제가 엘라스토머 중에 미반응 모노머로서 잔존하는 경우가 없기 때문에, 가공 성형 시에 열이력에 의한 물성의 변화가 생기는 경우가 없고, 게다가 유동성이 우수하다.
- [0122] 본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물은, 종래 공지의 내열안정제, 내후안정제, 노화방지제, 대전방지제, 충전제, 착색제 등의 첨가제를, 본 발명의 목적을 해치지 않는 범위에서 추가로 함유할 수 있다.
- [0123] 본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물은, 상기 (A)~(D) 성분을 전술한 배치식 믹서를 이용해서 혼련하여 동적 가교해서 얻어진다. 이 동적 가교가, 상기 조건(1)~(4)가 충족되는 조건하에서 행해진다.
- [0124] 혼련 온도는 통상 125~280℃, 바람직하게는 145~240℃이고, 혼련 시간은 가교제(D)를 투입한 시점으로부터 통상 1~30분간, 바람직하게는 1~20분간이다. 이 혼련에 있어서, 산화방지제를 첨가하는 것이 바람직하다. 혼련 시에 가해지는 전단력은, 통상, 전단 속도로 $1 \sim 10^4 \text{ sec}^{-1}$ 이고, 바람직하게는 $10 \sim 10^4 \text{ sec}^{-1}$ 의 범위 내이다.
- [0125] 전술한 대로, 혼련에 있어서는, 가교제(D)를 투입하기 전에, 연화제(C)와 에틸렌 · α -올레핀 · 비공액 폴리엔 공중합체(A)를 혼련해 둔다. 여기에서, 에틸렌 · α -올레핀 · 비공액 폴리엔 공중합체(A)에 사전에 연화제(C)가 반죽되어 있어도 된다. 또한, 에틸렌 · α -올레핀 · 비공액 폴리엔 공중합체(A)에 연화제(C)가 반죽된 에틸렌 · α -올레핀 · 비공액 폴리엔 공중합체(A)'를 병용해도 된다.
- [0126] 본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물은 폴리올레핀 수지(B)로 이루어지는 해상에 에틸렌 · α -올레핀 · 비공액 폴리엔 공중합체(A)가 도상으로서 미분산화된 것이다. 배치식 믹서를 이용하여 상기 조건(1)~(4)를 만족시키는 조건하에서 동적 가교를 행하면, 전술한 대로, 도상의 분산화를 충분히 행하는 것이 가능하므로, 본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물은 겔상 물질의 발생이 적어, 양호한 외관을 갖고, 우수한 기계 물성을 갖는다. 압

출량도 많게 할 수 있다.

[0127] 본 발명에 있어서는, 배치식의 믹서를 이용하는 것에 의해 정밀도 좋게, 전술한 조건(1)~(3)에 나타난 각 혼련 파라미터를 제어하는 것이 가능하다. 더욱이 연화제 투입에 의해 조성물의 온도를 저하시키고 나서 가교시킴으로써, 도상이 종래품보다 양호하게 미분산화된 조성물이 얻어진다. 이 조성물은 종래품보다도 고점도이므로, 성형체의 외관이 우수하고, 압출량도 많아진다.

[0128] 본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물에 있어서는, 전자 현미경(EM)을 이용한 관찰 사진의 화상 해석에 의해 얻어진 도상의 원 상당의 평균 입자경 dn이 5 μ m 이하이고, 또한 도상의 입경 분포 dv/dn(dv는 도상의 원 상당의 체적 평균 입자경)이 1.5 이하인 것이 바람직하다. dn은 바람직하게는 4 μ m 이하, 더 바람직하게는 2 μ m 이하이다. dn이 이 범위이면, 고무 탄성 향상이라는 점에서 바람직하다. 또한, 고무 도상의 입경 분포 dv/dn은 바람직하게는 1.45 이하, 더 바람직하게는 1.4 이하이다. dv/dn이 이 범위이면, 고무 탄성 향상이라는 점에서 바람직하다.

[0129] 본 발명의 열가소성 엘라스토머로부터, 공지의 성형 방법, 예를 들어 압출 성형, 프레스 성형, 사출 성형, 캘린더 성형, 블로 성형 등의 각종 성형 방법에 의해 성형체를 제조할 수 있다. 성형체는 자동차 부품, 공업 기계 부품, 전기 전자 부품, 토목 건축 부품, 의료 부품 등의 용도에 제공되고, 유연성, 기계적 강도, 형상 회복성, 반발 탄성 등이 요구되는 것에 이용할 수 있으며, 특히 표피재에 적합하게 이용할 수 있다.

[0130] 또한, 본 발명의 제조 방법에 의해 제조된 열가소성 엘라스토머는 공지의 발포 방법을 이용하여 발포체로 할 수도 있다.

[0131] **실시예**

[0132] 이하의 실시예 및 비교예에 있어서, 이하의 방법에 의해 열가소성 엘라스토머 조성물의 물성 측정 및 성형체의 외관 평가를 행했다.

[0133] [물성 측정]

[0134] [멜트 플로 레이트(MFR)]

[0135] 멜트 플로 레이트는 ASTM D1238에 준거하여 230 $^{\circ}$ C, 10kg 하중하에서 측정했다.

[0136] [인장 강도(TB), 신도(EB)]

[0137] 열가소성 엘라스토머 조성물을 210 $^{\circ}$ C에서 프레스 성형하여 세로 200mm, 가로 200mm, 두께 2mm의 프레스 시트를 제작하고, 이 프레스 시트를 타발하여 덤벨 형상(JIS-3호) 시험편을 제작했다. JIS K6251(2010)에 준거하여, 이 시험편을 이용하여 인장 속도 500mm/min으로 인장 강도(TB) 및 신도(EB)를 측정했다.

[0138] [압축 영구 변형(CS)]

[0139] 열가소성 엘라스토머 조성물로부터 프레스 성형기에 의해 제작한 프레스 성형 시트를, JIS K6262에 준거하여, 스페이서를 이용하여 25% 압축하고, 70 $^{\circ}$ C에서 24시간 열처리를 행하고, 처리 후 23 $^{\circ}$ C의 항온실에서 30분 방치한 후, 두께를 측정하여, 하기 식으로부터 압축 영구 변형(CS)을 구했다.

[0140] $CS = [(t_0 - t_1) / (t_0 - t_2)] \times 100$

[0141] CS: 압축 영구 변형률(%)

[0142] t0: 프레스 성형 시트의 원래 두께(mm)

[0143] t1: 30분 방치한 후의 프레스 성형 시트의 두께(mm)

[0144] t2: 압축 변형을 가한 상태에서의 프레스 성형 시트의 두께(mm)

[0145] [Δ 용융 밀도]

[0146] 열가소성 엘라스토머 조성물을, JIS K6262에 준거하여, 200 $^{\circ}$ C에서 용융 밀도를 측정하고, 23 $^{\circ}$ C에서의 밀도를 이용하여, 이하의 식으로 Δ 용융 밀도(200 $^{\circ}$ C)를 산출했다.

[0147] Δ 용융 밀도(200 $^{\circ}$ C)(%) = 용융 밀도(200 $^{\circ}$ C) / 밀도(23 $^{\circ}$ C) \times 100

[0148] [압출량]

- [0149] 열가소성 엘라스토머 조성물을, 개구부에 25mm×1mm의 다이를 설치한, 스크루 지름이 50mm, L/D가 31, 압축비가 3.1인 풀 플라이트형 스크루를 갖는 1축 압출기에 공급하고, 상기 압출기의 도입부로부터 다이 출구까지의 설정 온도를 160℃~200℃로 해서 열가소성 엘라스토머를 36초간 압출하고, 압출된 조성물의 중량으로부터 1시간당의 압출량을 계산했다.
- [0150] [성형체의 외관 평가]
- [0151] 상기 압출량의 시험에 있어서 압출기로부터 압출된 평판 벨트의 성형품 표면에 나타난 직경 0.8mm 이상의 돌기의 수를 성형품의 길이 1m당으로 계측하여, 그 개수로 성형체의 외관을 평가했다.
- [0152] [실시에 1]
- [0153] 에틸렌· α -올레핀·비공액 폴리엔 공중합체 고무(EPDM)(상품명: 미쓰이 EPT 3072EPM(미쓰이화학(주)제)) 78질량부, 결정성 폴리올레핀계 수지(PP-1)(상품명: EL-Pro P740J(SCG Chemicals제)) 22질량부 및 결정성 폴리올레핀계 수지(PP-2)(상품명: 폴리프로필렌 수지 B241(프라임폴리머(주)제)) 15질량부를 인터메싱 믹서(harburg-Freudenberg Maschinenbau GmbH사제, INTERMIX(등록상표) GK45E)에 투입하고, 혼련하면서 실온으로부터 175℃까지 승온하여, 수지·고무 조성물을 조제했다.
- [0154] 이어서 페놀계 산화방지제(상품명: Irganox 1010(BASF사제)) 0.2질량부, 연화제(상품명: 다이아나 프로세스 오일 PW-100(이데미쓰(주)제)) 32질량부를 인터메싱 믹서에 투입하고, 혼련하면서 135℃까지 강온했다.
- [0155] 그 후, 유기 과산화물계 가교제(상품명: 퍼헥사 25B(니치유(주)제)) 0.40질량부 및 다이바이닐벤젠계 가교 조제(상품명: DVB-810(NS스티렌모노머(주)제)) 0.16질량부를 인터메싱 믹서에 투입하고, 혼련함으로써, 열가소성 엘라스토머 조성물을 얻었다.
- [0156] 가교제 투입 후에는 상기 조건(1)에 있어서의 P1이 104.9, 평균 수지 온도가 162℃가 되도록 회전수, 혼련 시간 및 혼련 온도 패턴을 결정해서 가교 반응을 행하여, 열가소성 엘라스토머 조성물을 얻었다. 가교제 투입 후의 혼련 시간(체류 시간)은 540초이고, 상기 조건(2)에 있어서의 P2는 1189, 상기 조건(3)에 있어서의 P3은 -1.1이었다.
- [0157] 상기 조작에 있어서, 인터메싱 믹서의 용량은 49L이고, 1배치당 36kg 투입했다(충전율 85%).
- [0158] 얻어진 열가소성 엘라스토머 조성물의 상기 물성 측정 및 성형체의 외관 평가의 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0159] [실시에 2]
- [0160] 유기 과산화물계 가교제로서 퍼헥사 25B 대신에 퍼헥신 25B(상품명, 니치유(주)제)를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로의 조건에서 열가소성 엘라스토머 조성물을 얻었다. 이때의 P3은 -1.6이었다.
- [0161] [비교예 1]
- [0162] 실시예 1과 마찬가지로 수지·고무 조성물을 조제했다.
- [0163] 이어서 페놀계 산화방지제(상품명: Irganox 1010(BASF사제)) 0.2질량부를 인터메싱 믹서에 투입하고, 혼련하면서 135℃까지 강온했다.
- [0164] 그 후, 유기 과산화물계 가교제(상품명: 퍼헥사 25B(니치유(주)제)) 0.40질량부 및 다이바이닐벤젠계 가교 조제(상품명: DVB-810(NS스티렌모노머(주)제)) 0.16질량부를 인터메싱 믹서에 투입하고, 혼련했다.
- [0165] 그 후, 연화제(상품명: 다이아나 프로세스 오일 PW-100(이데미쓰(주)제)) 32질량부를 인터메싱 믹서에 투입하고, 혼련함으로써 열가소성 엘라스토머 조성물을 얻었다.
- [0166] 가교제 투입 후에는 상기 조건(1)에 있어서의 P1이 106.3, 평균 수지 온도가 161℃가 되도록 회전수, 혼련 시간 및 혼련 온도 패턴을 결정해서 가교 반응을 행하여, 열가소성 엘라스토머 조성물을 얻었다. 가교제 투입 후의 혼련 시간(체류 시간)은 555초이고, 상기 조건(2)에 있어서의 P2는 1191, 상기 조건(3)에 있어서의 P3은 -1.1이었다.
- [0167] 상기 조작에 있어서, 인터메싱 믹서의 용량은 49L이고, 1배치당 36kg 투입했다(충전율 85%).
- [0168] 얻어진 열가소성 엘라스토머 조성물의 상기 물성 측정 및 성형체의 외관 평가의 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0169] [비교예 2~7]

[0170] 파라미터 P1, P2, P3이 표 1에 나타난 수치가 되도록 혼련 조건을 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 배합, 조건에서 열가소성 엘라스토머를 얻었다.

[0171] 얻어진 각 열가소성 엘라스토머 조성물의 상기 물성 측정 및 성형체의 외관 평가의 결과를 표 1에 나타냈다.

표 1

연화제(C) 투입의 타이밍 (가교제 투입에 대해서)	실시예 1		실시예 2		비교예 1		비교예 2		비교예 3		비교예 4		비교예 5		비교예 6		비교예 7		
	전	후	전	후	전	후	전	후	전	후	전	후	전	후	전	후	전	후	
P1	104.9	105.4	106.3	105.3	107.7	107.7	308.6	104.7	103.5	41.1									
P2	1189	1195	1191	1408	1503	1266	1003	875	1249										
P3	-1.1	-1.6	-1.1	1.7	1.4	0.2	-2.8	-2.0	-0.9										
평균 수지 온도 Tave(°C)	162	163	161	238	220	195	128	155	162										
가교제 투입 후의 혼련 시간 t(sec)	540	549	555	570	1110	510	316	111	740										
TB(MPa)	4.8	5.1	4.7	4.0	4.0	4.0	4.1	4.4	4.4	4.9									
EB(%)	500	520	500	380	400	390	480	470	510										
CS(%)	42	39	41	40	40	41	56	53	39										
MFR	31	33	79	82	81	78	28	21	20										
Δ용융 밀도(%)	90.2	90.2	86.8	90.2	90.2	90.2	90.2	90.2	90.2										
안출량(Kg/h)	13.1	13.2	11.5	13	13.1	13.1	13.1	13	12.8										
성형 외관(돌기수)	29	24	37	110	38	28	35	98	120										

표 1

[0172]