



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년09월11일
(11) 등록번호 10-2021019
(24) 등록일자 2019년09월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 77/00 (2006.01) *C08J 3/22* (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01) *C08L 25/08* (2006.01)
C08L 53/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08L 77/00 (2013.01)
C08J 3/22 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7017666
- (22) 출원일자(국제) 2016년11월29일
 심사청구일자 2018년06월21일
- (85) 번역문제출일자 2018년06월21일
- (65) 공개번호 10-2018-0085772
- (43) 공개일자 2018년07월27일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2016/085453
- (87) 국제공개번호 WO 2017/094738
 국제공개일자 2017년06월08일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2015-235171 2015년12월01일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문현
 KR1020140105826 A*
 KR1020140106685 A
 JP2013147648 A
 KR1020150023819 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 김영국

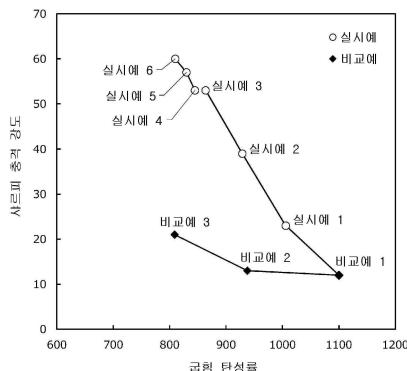
- (54) 발명의 명칭 개질제 및 그 사용 방법, 개질제의 제조 방법 및 첨가재용 담체

(57) 요 약

본 개질제는, 제 2 폴리올레핀 수지를 포함하는 연속상(A)과, 폴리아미드 수지 및 변성 엘라스토머를 포함하는 분산상(B)을 가지며, 분산상(B)은, 폴리아미드 수지와 반응성기를 가진 변성 엘라스토머와의 용융 혼련물로 이루어지고, 연속상(A)과 분산상(B)의 합계를 100질량%로 한 경우에, 분산상(B)이 80질량% 이하이다. 본 사용 방법

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



은, 제 1 폴리올레핀 수지를 100질량부로 한 경우에, 개질제를 0.5질량부 이상 70질량부 이하 혼합한다. 본 제조 방법은, 제 2 폴리올레핀 수지와, 폴리아미드 수지 및 상기 변성 엘라스토머의 용융 혼련물을, 용융 혼련하는 공정을 구비한다.

(52) CPC특허분류

C08L 23/16 (2013.01)

C08L 25/08 (2013.01)

C08L 53/00 (2013.01)

(72) 발명자

스즈키 도시히로

일본국 아이치켄 가리야시 도요타쵸 1-1, 도요다
보쇼꾸 가부시키가이샤 내

사코 미츠타카

일본국 아이치켄 가리야시 도요타쵸 1-1, 도요다
보쇼꾸 가부시키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

제 1 폴리올레핀 수지에 대한 첨가에 의해, 얻어지는 성형체의 내충격성을 향상시킬 수 있는 개질제로서,

제 2 폴리올레핀 수지를 포함하는 연속상(A)과, 상기 연속상(A) 중에 분산된 폴리아미드 수지 및 변성 엘라스토머를 포함하는 분산상(B)을 가지며,

상기 분산상(B)은, 상기 폴리아미드 수지와 상기 폴리아미드 수지에 대한 반응성기를 가진 상기 변성 엘라스토머와의 용융 혼련물로 이루어지고,

상기 연속상(A)과 상기 분산상(B)의 합계를 100질량%로 한 경우에, 상기 분산상(B)이 80질량% 이하이며,

상기 제 1 폴리올레핀 수지는, 에틸렌 블록의 분산상을 가지는 블록 공중합 폴리올레핀 수지인 것을 특징으로 하는 개질제.

청구항 2

제 1 폴리올레핀 수지에 대한 드라이 블렌드에 의한 배합에 의해, 얻어지는 성형체의 내충격성을 향상시킬 수 있는 개질제로서,

제 2 폴리올레핀 수지를 포함하는 연속상(A)과, 상기 연속상(A) 중에 분산된 폴리아미드 수지 및 변성 엘라스토머를 포함하는 분산상(B)을 가지며,

상기 분산상(B)은, 상기 폴리아미드 수지와 상기 폴리아미드 수지에 대한 반응성기를 가진 상기 변성 엘라스토머와의 용융 혼련물로 이루어지고,

상기 연속상(A)과 상기 분산상(B)의 합계를 100질량%로 한 경우에, 상기 분산상(B)이 37질량% 이상 80질량% 이하인 것을 특징으로 하는 개질제.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 변성 엘라스토머는, 에틸렌 또는 프로필렌과 탄소수 3~8의 α -올레핀의 공중합체를 골격으로 한 올레핀계 열가소성 엘라스토머, 또는, 스티렌 골격을 가지는 스티렌계 열가소성 엘라스토머인 개질제.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 폴리아미드 수지와 상기 변성 엘라스토머의 합계를 100질량%로 한 경우에, 상기 폴리아미드 수지는 10질량% 이상 80질량% 이하인 개질제.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 분산상(B)은, 상기 폴리아미드 수지를 포함하는 연속상(B_1)과, 상기 연속상(B_1) 중에 분산된 변성 엘라스토머를 포함하는 미분산상(B_2)을 가지는 개질제.

청구항 6

제 2 항에 있어서,

상기 제 1 폴리올레핀 수지는, 에틸렌 블록의 분산상을 가지는 블록 공중합 폴리올레핀 수지인 개질제.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 개질제의 사용 방법으로서,

상기 제 1 폴리올레핀 수지를 100질량부로 한 경우에, 상기 개질제를, 상기 제 1 폴리올레핀 수지에 대하여 0.5 질량부 이상 70질량부 이하 혼합하는 것을 특징으로 하는 개질제의 사용 방법.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 개질제의 제조 방법으로서,

상기 제 2 폴리올레핀 수지와, 상기 폴리아미드 수지 및 상기 변성 엘라스토머의 용융 혼련물을, 용융 혼련하는 용융 혼련 공정을 구비하는 것을 특징으로 하는 개질제의 제조 방법.

청구항 9

제 1 폴리올레핀 수지에 대하여, 첨가제를 첨가하기 위한 첨가제용 담체임과 함께, 상기 제 1 폴리올레핀 수지에 대한 드라이 블렌드에 의한 배합에 의해, 얻어지는 성형체의 내충격성을 향상시킬 수 있는 첨가제용 담체로서,

제 2 폴리올레핀 수지를 포함하는 연속상(A)과, 상기 연속상(A) 중에 분산된 폴리아미드 수지 및 변성 엘라스토머를 포함하는 분산상(B)을 가지며,

상기 분산상(B)은, 상기 폴리아미드 수지와 상기 폴리아미드 수지에 대한 반응성을 가진 상기 변성 엘라스토머와의 용융 혼련물로 이루어지고,

상기 연속상(A)과 상기 분산상(B)의 합계를 100질량%로 한 경우에, 상기 분산상(B)이 37질량% 이상 80질량% 이하인 것을 특징으로 하는 첨가제용 담체.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 첨가제가 난연제, 난연조제, 충전제, 착색제, 항균제, 대전방지제 및 발포제 중의 적어도 1종인 첨가제용 담체.

발명의 설명**기술 분야**

[0001]

본 발명은, 개질제 및 그 사용 방법, 개질제의 제조 방법 및 첨가제용 담체에 관한 것이다. 더 상세하게는, 본 발명은, 폴리올레핀 수지에 대한 첨가에 의해, 얻어지는 성형체의 내충격성을 향상시킬 수 있는 개질제 및 그 사용 방법, 개질제의 제조 방법 및 첨가제용 담체에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

종래, 이종(異種)의 수지를 혼합하여 각각의 수지가 단독으로 발휘할 수 있는 특성을 뛰어넘는 혼합 수지를 얻고자 하는 연구가 이루어지고 있고, 예를 들면, 폴리아미드 수지와 폴리올레핀 수지를 병용하여 혼합 수지에 있어서의 특성을 개량하고자 하는 기술이, 본 발명자들에 의한 하기 특허문헌 1-4에 있어서 알려져 있다.

선행기술문헌**특허문헌**

[0003]

(특허문헌 0001) 일본공개특허 특개2013-147645호 공보

(특허문헌 0002) 일본공개특허 특개2013-147646호 공보

(특허문헌 0003) 일본공개특허 특개2013-147647호 공보

(특허문헌 0004) 일본공개특허 특개2013-147648호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 상기 특허문헌 1에는, 상용화제(相容化劑)로서, 폴리아미드 수지와 반응할 수 있는 반응성기가 부여된 변성 엘라스토머를 이용함으로써 얻어진, 폴리아미드 수지와 폴리올레핀 수지의 폴리머 알로이(열가소성 수지 조성물)가 개시되어 있다.
- [0005] 상기 특허문헌 2에는, 폴리아미드 수지와 폴리올레핀 수지를 포함하는 폴리머 알로이에 있어서, 폴리아미드 수지로서, 식물 유래 폴리아미드 수지를 이용할 수 있는 것이 개시되어 있다.
- [0006] 상기 특허문헌 3에는, 폴리아미드 수지와 폴리올레핀 수지를 포함하는 폴리머 알로이에 있어서, 연속상과 그 연속상 내에 분산된 분산상과, 그 분산상 중에 추가로 분산된 미분산상(微分散相)을 가진 수지 상분리 구조를 가지는 폴리머 알로이가 개시되어 있다.
- [0007] 상기 특허문헌 4에는, 폴리아미드 수지와 상용화제를 먼저 용융 혼합한 후, 얻어진 혼합 수지와 폴리올레핀 수지를 추가로 용융 혼합함으로써, 내충격성이 우수한 폴리머 알로이가 얻어지는 것이 개시되어 있다.
- [0008] 그러나, 상기 특허문헌 1-4에는, 이러한 폴리머 알로이를 단독으로 제조 및 이용하는 것에 대해서는 검토되어 있지만, 이와 같은 폴리머 알로이를, 다른 수지에 대하여 이용하는 것에 관하여 검토되어 있지 않다.
- [0009] 본 발명은, 상기 실정을 감안하여 이루어진 것으로서, 폴리아미드 수지와 폴리올레핀 수지를 포함한 개질제이고, 폴리올레핀 수지에 배합함으로써, 우수한 내충격성을 구비한 성형체를 얻을 수 있는 개질제 및 그 사용 방법 및 개질제의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명은 이하와 같다.
- [0011] 본 발명의 개질제는, 제 1 폴리올레핀 수지에 대한 첨가에 의해, 얻어지는 성형체의 내충격성을 향상시킬 수 있는 개질제로서,
- [0012] 제 2 폴리올레핀 수지를 포함하는 연속상(A)과, 상기 연속상(A) 중에 분산된 폴리아미드 수지 및 변성 엘라스토머를 포함하는 분산상(B)을 가지며,
- [0013] 상기 분산상(B)은, 상기 폴리아미드 수지와 상기 폴리아미드 수지에 대한 반응성을 가진 상기 변성 엘라스토머와의 용융 혼련물로 이루어지고,
- [0014] 상기 연속상(A)과 상기 분산상(B)의 합계를 100질량%로 한 경우에, 상기 분산상(B)이 80질량% 이하인 것을 요지로 한다.
- [0015] 청구항 2에 기재된 개질제는, 청구항 1에 기재된 개질제에 있어서, 상기 변성 엘라스토머는, 에틸렌 또는 프로필렌과 탄소수 3~8의 α -올레핀의 공중합체를 골격으로 한 올레핀계 열가소성 엘라스토머, 또는, 스티렌 골격을 가지는 스티렌계 열가소성 엘라스토머인 것을 요지로 한다.
- [0016] 청구항 3에 기재된 개질제는, 청구항 1 또는 2에 기재된 개질제에 있어서, 상기 폴리아미드 수지와 상기 변성 엘라스토머의 합계를 100질량%로 한 경우에, 상기 폴리아미드 수지는 10질량% 이상 80질량% 이하인 것을 요지로 한다.
- [0017] 청구항 4에 기재된 개질제는, 청구항 1 내지 3 중 어느 하나에 기재된 개질제에 있어서, 상기 분산상(B)은, 상기 폴리아미드 수지를 포함하는 연속상(B_1)과, 상기 연속상(B_1) 중에 분산된 변성 엘라스토머를 포함하는 미분산상(B_2)을 가지는 것을 요지로 한다.
- [0018] 청구항 5에 기재된 개질제는, 청구항 1 내지 4 중 어느 하나에 기재된 개질제에 있어서, 상기 제 1 폴리올레핀 수지는, 에틸렌 블록의 분산상을 가지는 블록 공중합 폴리올레핀 수지인 것을 요지로 한다.

- [0019] 본 발명의 개질체의 사용 방법은, 청구항 1에 기재된 개질체의 사용 방법으로서,
- [0020] 상기 제 1 폴리올레핀 수지를 100질량부로 한 경우에, 상기 개질체를, 상기 제 1 폴리올레핀 수지에 대하여 0.5 질량부 이상 70질량부 이하 혼합하는 것을 요지로 한다.
- [0021] 본 발명의 개질체의 제조 방법은, 청구항 1에 기재된 개질체의 제조 방법으로서,
- [0022] 상기 제 2 폴리올레핀 수지와, 상기 폴리아미드 수지 및 상기 변성 엘라스토머의 용융 혼련물을, 용융 혼련하는 용융 혼련 공정을 구비하는 것을 요지로 한다.
- [0023] 본 발명의 첨가제용 담체는, 제 1 폴리올레핀 수지에 대하여, 첨가제를 첨가하기 위한 첨가제용 담체로서,
- [0024] 제 2 폴리올레핀 수지를 포함하는 연속상(A)과, 상기 연속상(A) 중에 분산된 폴리아미드 수지 및 변성 엘라스토머를 포함하는 분산상(B)을 가지며,
- [0025] 상기 분산상(B)은, 상기 폴리아미드 수지와 상기 폴리아미드 수지에 대한 반응성기를 가진 상기 변성 엘라스토머와의 용융 혼련물로 이루어지고,
- [0026] 상기 연속상(A)과 상기 분산상(B)의 합계를 100질량%로 한 경우에, 상기 분산상(B)이 80질량% 이하인 것을 요지로 한다.
- [0027] 청구항 9에 기재된 첨가제용 담체는, 청구항 8에 기재된 첨가제용 담체에 있어서, 상기 첨가제가 난연제, 난연조제, 충전제, 착색제, 항균제, 대전방지제 및 발포제 중의 적어도 1종인 것을 요지로 한다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명의 개질체에 의하면, 제 1 폴리올레핀 수지에 본 개질체를 배합함으로써, 우수한 내충격성을 구비한 열가소성 수지 조성물, 펠릿 혼합물, 게다가, 이들을 이용한 성형체를 얻을 수 있다.
- [0029] 변성 엘라스토머가, 에틸렌 또는 프로필렌과 탄소수 3~8의 α -올레핀의 공중합체를 골격으로 한 올레핀계 열가소성 엘라스토머, 또는, 스티렌 골격을 가지는 스티렌계 열가소성 엘라스토머인 경우에는, 특정한 상구조를 보다 확실하게 얻을 수 있기 때문에, 우수한 내충격성을 발휘할 수 있는 열가소성 수지 조성물, 펠릿 혼합물, 게다가, 이들을 이용한 성형체로 할 수 있다.
- [0030] 폴리아미드 수지와 변성 엘라스토머의 합계를 100질량%로 한 경우에, 폴리아미드 수지가 10질량% 이상 80질량% 이하인 경우에는, 특정한 상구조를 보다 안정적으로 얻을 수 있기 때문에, 우수한 내충격성을 발휘할 수 있는 열가소성 수지 조성물, 펠릿 혼합물, 게다가, 이들을 이용한 성형체로 할 수 있다.
- [0031] 분산상(B)이, 폴리아미드 수지를 포함하는 연속상(B₁)과, 연속상(B₁) 중에 분산된 변성 엘라스토머를 포함하는 미분산상(B₂)을 가지는 경우는, 다중의 상구조로 되어, 보다 우수한 내충격성을 가진 열가소성 수지 조성물, 펠릿 혼합물, 게다가, 이들을 이용한 성형체로 할 수 있다.
- [0032] 제 1 폴리올레핀 수지가, 에틸렌 블록의 분산상을 가지는 블록 공중합 폴리올레핀 수지인 경우는, 에틸렌 블록의 적어도 일부가, 연속상(A)과 분산상(B)의 계면에 응집된 다중의 상구조로 되어, 보다 우수한 내충격성을 가진 열가소성 수지 조성물, 펠릿 혼합물, 게다가, 이들을 이용한 성형체로 할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 개질체의 사용 방법 및 본 발명의 개질체의 제조 방법에 의하면, 제 1 폴리올레핀 수지를 개질하여, 우수한 내충격성을 구비한 열가소성 수지 조성물, 펠릿 혼합물, 게다가, 이들을 이용한 성형체를 얻을 수 있다. 또한, 내충격성을 부여하는 성분을 제 1 폴리올레핀 수지와는 따로 이용하므로, 제 1 폴리올레핀 수지에 대해서는, 성형 시의 1회만의 열부하에 의해, 성형체를 얻을 수 있기 때문에, 열 이력이 억제된 성형체를 얻을 수 있다.
- [0034] 본 발명의 첨가제용 담체에 의하면, 제 1 폴리올레핀 수지에 대하여, 정확한 비율로 첨가제를 배합할 수 있는 것에 더하여, 얻어지는 열가소성 수지 조성물 및 성형체의 내충격성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은, 실시예 1~3 및 비교예 1~3의 각 평가용 시험편에 있어서의 샤르피 충격 강도와 굽힘 탄성률의 상관을 나타내는 그래프이다.

도 2는, 실시예 3의 평가용 시험편으로부터 잘라낸 박편 시료를 투과형 전자 현미경에 의해 관찰하여 얻어진 화상이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 여기서 나타내어지는 사항은 예시적인 것 및 본 발명의 실시형태를 예시적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 원리와 개념적인 특징을 가장 유효하게 또한 용이하게 이해할 수 있는 설명이라고 생각되는 것을 제공할 목적으로 서술한 것이다. 이 점에서, 본 발명의 근본적인 이해를 위해 필요한 정도 이상으로 본 발명의 구조적인 상세를 나타내는 것을 의도하고 있지는 않고, 도면과 함께 설명에 의해 본 발명의 몇 가지의 형태가 실제로 어떻게 구체화되는지를 당업자에게 분명히 하는 것이다.
- [0037] 본 발명의 개질체는, 제 1 폴리올레핀 수지에 대한 첨가에 의해, 얻어지는 성형체의 내충격성을 향상시킬 수 있는 개질체로서,
- [0038] 제 2 폴리올레핀 수지를 포함하는 연속상(A)과, 상기 연속상(A) 중에 분산된 폴리아미드 수지 및 변성 엘라스토머를 포함하는 분산상(B)을 가지며,
- [0039] 상기 분산상(B)은, 상기 폴리아미드 수지와 상기 폴리아미드 수지에 대한 반응성기를 가진 상기 변성 엘라스토머와의 용융 혼련물로 이루어지고,
- [0040] 상기 연속상(A)과 상기 분산상(B)의 합계를 100질량%로 한 경우에, 상기 분산상(B)이 80질량% 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0041] 또한, 본 개질체는, 제 1 폴리올레핀 수지에 대하여 배합함으로써, 개질된 폴리올레핀 수지계 조성물인 열가소성 수지 조성물을 얻을 수 있다. 또한, 이 열가소성 수지 조성물을 성형함으로써 개질된 성형체를 얻을 수 있다. 또한, 본 개질체를 제 1 폴리올레핀 수지와 함께 이용하여(예를 들면, 펠릿의 드라이 블렌드물을) 성형함으로써, 개질된 성형체를 얻을 수 있다. 이와 같이, 어느 쪽이든 최종적으로는 얻어지는 성형체를 개질할 수 있다.
- [0042] 본 개질체를 이용하여 얻어지는 열가소성 수지 조성물 및 이를 이용한 성형체는, 제 1 폴리올레핀 수지 및 제 2 폴리올레핀 수지를 포함하는 연속상(A')과,
- [0043] 상기 연속상(A') 중에 분산된 폴리아미드 수지 및 변성 엘라스토머를 포함하는 분산상(B)을 가지고,
- [0044] 상기 분산상(B)은, 상기 폴리아미드 수지와 상기 폴리아미드 수지에 대한 반응성기를 가진 상기 변성 엘라스토머와의 용융 혼련물로 이루어지는, 열가소성 수지 조성물 및 성형체가 된다.
- [0045] [1] 개질체에 대하여
- [0046] (1) 제 2 폴리올레핀 수지에 대하여
- [0047] 상기 「제 2 폴리올레핀 수지」(이하, 간단히 「제 2 폴리올레핀」이라고도 함)는, 올레핀의 단독 중합체, 및/ 또는, 올레핀의 공중합체이다. 이 제 2 폴리올레핀 수지는, 본 개질체에서는, 연속상(A)에 포함되고, 연속상(A)을 형성하고 있는 성분이다. 또한, 본 개질체를 이용하여 얻어지는 열가소성 수지 조성물 및 성형체에 있어서는, 제 1 폴리올레핀 수지와 함께 연속상(A')에 포함되고, 연속상(A')을 형성하게 되는 성분이다.
- [0048] 제 2 폴리올레핀을 구성하는 올레핀은 특별히 한정되지 않지만, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 3-메틸-1-부텐, 1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥тен 등을 들 수 있다. 이들은 1종만을 이용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0049] 즉, 폴리올레핀 수지로서는, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리 1-부텐, 폴리 1-헥센, 폴리 4-메틸-1-펜텐 등을 들 수 있다. 이들 중합체는 1종만으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 즉, 폴리올레핀 수지는 상기 중합체의 혼합물이어야 된다.
- [0050] 상기 폴리에틸렌 수지로서는, 에틸렌 단독 중합체, 및, 에틸렌과 다른 올레핀의 공중합체를 들 수 있다. 후자로서는, 에틸렌·1-부텐 공중합체, 에틸렌·1-헥센 공중합체, 에틸렌·1-옥тен 공중합체, 에틸렌·4-메틸-1-펜텐 공중합체 등을 들 수 있다(단, 전체 구성 단위수 중의 50% 이상이 에틸렌에 유래하는 단위임).
- [0051] 또한, 폴리프로필렌 수지로서는, 프로필렌 단독 중합체, 및, 프로필렌과 다른 올레핀의 공중합체를 들 수 있다.
- [0052] 한편, 프로필렌과 다른 올레핀의 공중합체를 구성하기 위해서는, 다른 올레핀으로서는, 전술한 각종 올레핀(단,

프로필렌을 제외함)을 들 수 있다. 이 중, 에틸렌 및 1-부텐 등이 바람직하다. 즉, 프로필렌·에틸렌 공중합체, 프로필렌·1-부텐 공중합체가 바람직하다.

[0053] 또한, 프로필렌과 다른 올레핀의 공중합체는 랜덤 공중합체여도 되고, 블록 공중합체여도 된다. 이들 중에서는, 내충격성이 우수하다는 관점에서 블록 공중합체가 바람직하다. 특히, 다른 올레핀이 에틸렌인 프로필렌·에틸렌 블록 공중합체인 것이 바람직하다. 이 프로필렌·에틸렌 블록 공중합체는, 에틸렌 블록을 분산상으로서 가지는 블록 공중합 폴리프로필렌이다. 즉, 호모 폴리프로필렌을 연속상으로 하여, 이 연속상 내에 폴리에틸렌을 포함한 분산상이 존재하는 폴리프로필렌 수지이다. 이와 같은 에틸렌 블록을 분산상으로서 가지는 블록 공중합 폴리프로필렌은, 예를 들면, 임팩트 코폴리머, 폴리프로필렌 임팩트 코폴리머, 헤테로페이직 폴리프로필렌, 헤테로페이직 블록 폴리프로필렌 등이라고도 불린다. 이 블록 공중합 폴리프로필렌은, 내충격성이 우수하다는 관점에 있어서 바람직하다.

[0054] 또한, 프로필렌과 다른 올레핀의 공중합체는, 전체 구성 단위수 중의 50% 이상이 프로필렌에 유래하는 단위이다.

[0055] 제 2 폴리올레핀 수지의 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의한 중량 평균 분자량(폴리스티렌 환산)은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 10,000 이상 500,000 이하로 할 수 있고, 100,000 이상 450,000 이하가 바람직하며, 200,000 이상 400,000 이하가 보다 바람직하다.

[0056] 또한, 제 2 폴리올레핀 수지는, 후술하는 폴리아미드 수지에 대하여 친화성을 갖지 않는 폴리올레핀이고, 또한, 폴리아미드 수지에 대하여 반응할 수 있는 반응성기도 갖지 않는 폴리올레핀이다. 이 점에 있어서, 후술하는 변성 엘라스토머로서의 올레핀계 성분과는 상이하다.

[0057] (2) 폴리아미드 수지에 대하여

[0058] 상기 「폴리아미드 수지」는, 아미드 결합(-NH-CO-)을 통해 복수의 단량체가 중합되어 이루어지는 쇄상 꿀결을 가지는 중합체이다. 이 폴리아미드 수지는, 본 개질제에서는, 분산상(B)에 변성 엘라스토머와 함께 포함되는 성분이다. 또한, 본 개질제를 이용하여 얻어지는 열가소성 수지 조성물 및 성형체에 있어서는, 제 1 및 제 2의 양 폴리올레핀 수지가 포함된 연속상(A') 내에서 분산상(B)을 형성하게 된다.

[0059] 폴리아미드 수지를 구성하는 단량체로서는, 6-아미노카프론산, 11-아미노운데칸산, 12-아미노도데칸산, 파라아미노페틸벤조산 등의 아미노산, ϵ -카프로락탐, 운데칸락탐, ω -라우릴락탐 등의 락탐 등을 들 수 있다. 이들은 1종만을 이용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다.

[0060] 또한, 폴리아미드 수지는 디아민과 디카르본산의 공중합에 의해 얻을 수도 있다. 이 경우, 단량체로서의 디아민에는, 에틸렌디아민, 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 1,6-디아미노헥산, 1,7-디아미노헵탄, 1,8-디아미노옥탄, 1,9-디아미노노난, 1,10-디아미노데칸, 1,11-디아미노운데칸, 1,12-디아미노도데칸, 1,13-디아미노트리데칸, 1,14-디아미노테트라데칸, 1,15-디아미노펜타데칸, 1,16-디아미노헥사데칸, 1,17-디아미노헵타데칸, 1,18-디아미노옥타데칸, 1,19-디아미노노나데칸, 1,20-디아미노에이코산, 2-메틸-1,5-디아미노펜탄, 2-메틸-1,8-디아미노옥탄 등의 지방족 디아민, 시클로헥산디아민, 비스-(4-아미노시클로헥실)메탄 등의 지환식 디아민, 크실릴렌디아민(p-페닐렌디아민 및 m-페닐렌디아민 등) 등의 방향족 디아민 등을 들 수 있다. 이들은 1종만을 이용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다.

[0061] 또한, 단량체로서의 디카르본산에는, 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 운데칸 2산, 도데칸 2산, 브라실산, 테트라데칸 2산, 펜타데칸 2산, 옥타데칸 2산과 같은 지방족 디카르본산, 시클로헥산디카르본산과 같은 지환식 디카르본산, 프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌디카르본산과 같은 방향족 디카르본산 등을 들 수 있다. 이들은 1종만을 이용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다.

[0062] 즉, 폴리아미드 수지로서는, 폴리아미드 6, 폴리아미드 66, 폴리아미드 11, 폴리아미드 610, 폴리아미드 612, 폴리아미드 614, 폴리아미드 12, 폴리아미드 6T, 폴리아미드 6I, 폴리아미드 9T, 폴리아미드 M5T, 폴리아미드 1010, 폴리아미드 1012, 폴리아미드 10T, 폴리아미드 MXD6, 폴리아미드 6T/66, 폴리아미드 6T/6I, 폴리아미드 6T/6I/66, 폴리아미드 6T/2M-5T, 폴리아미드 9T/2M-8T 등을 들 수 있다. 이러한 폴리아미드는 1종만을 이용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다.

[0063] 또한, 본 발명에서는, 상술한 각종 폴리아미드 수지 중, 식물 유래 폴리아미드 수지를 이용할 수 있다. 식물 유래 폴리아미드 수지는, 식물유 등의 식물에 유래하는 성분으로부터 얻어진 단량체를 이용하는 수지이기 때문에

예, 환경 보호의 관점(특히 카본 뉴트럴의 관점)으로부터 바람직하다.

[0064] 식물 유래 폴리아미드 수지로서는, 폴리아미드 11(이하, 간단히 「PA11」이라고도 함), 폴리아미드 610(이하, 간단히 「PA610」이라고도 함), 폴리아미드 612(이하, 간단히 「PA612」라고도 함), 폴리아미드 614(이하, 간단히 「PA614」라고도 함), 폴리아미드 1010(이하, 간단히 「PA1010」이라고도 함), 폴리아미드 1012(이하, 간단히 「PA1012」라고도 함), 폴리아미드 10T(이하, 간단히 「PA10T」라고도 함) 등을 들 수 있다. 이들은 1종만을 이용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다.

[0065] 상기 중, PA11은, 탄소 원자수 11인 단량체가 아미드 결합을 통해 결합된 구조를 가진다. PA11에는, 단량체로서, 피마자유를 원료로 하는 아미노운데칸산을 이용할 수 있다. 탄소 원자수가 11인 단량체에 유래하는 구성 단위는, PA11 내에 있어서 전체 구성 단위 중의 50% 이상인 것이 바람직하고, 100%여도 된다.

[0066] PA610은, 탄소 원자수 6인 단량체와 탄소 원자수 10인 단량체가, 아미드 결합을 통해 결합된 구조를 가진다. PA610에는, 단량체로서, 피마자유를 원료로 하는 세바스산을 이용할 수 있다. 탄소 원자수 6인 단량체에 유래하는 구성 단위와 탄소 원자수 10인 단량체에 유래하는 구성 단위는, PA610 내에 있어서 그 합계가, 전체 구성 단위 중의 50% 이상인 것이 바람직하고, 100%여도 된다.

[0067] PA1010은, 탄소 원자수 10인 디아민과 탄소 원자수 10인 디카르본산이 공중합된 구조를 가진다. PA1010에는, 단량체로서, 피마자유를 원료로 하는 1,10-데칸디아민(데카메틸렌디아민) 및 세바스산을 이용할 수 있다. 이러한 탄소 원자수 10인 디아민에 유래하는 구성 단위와 탄소 원자수 10인 디카르본산에 유래하는 구성 단위는, PA1010 내에 있어서 그 합계가, 전체 구성 단위 중의 50% 이상인 것이 바람직하고, 100%여도 된다.

[0068] PA614는, 탄소 원자수 6인 단량체와 탄소 원자수 14인 단량체가, 아미드 결합을 통해 결합된 구조를 가진다. PA614에는, 단량체로서, 식물 유래이고 탄소 원자수 14의 디카르본산을 이용할 수 있다. 이러한 탄소 원자수 6인 단량체에 유래하는 구성 단위와 탄소 원자수 14인 단량체에 유래하는 구성 단위는, PA614 내에 있어서 그 합계가, 전체 구성 단위 중의 50% 이상인 것이 바람직하고, 100%여도 된다.

[0069] PA10T는, 탄소 원자수 10인 디아민과 테레프탈산이, 아미드 결합을 통해 결합된 구조를 가진다. PA10T에는, 단량체로서, 피마자유를 원료로 하는 1,10-데칸디아민(데카메틸렌디아민)을 이용할 수 있다. 이러한 탄소 원자수 10인 디아민에 유래하는 구성 단위와 테레프탈산에 유래하는 구성 단위는, PA10T 내에 있어서 그 합계가, 전체 구성 단위 중의 50% 이상인 것이 바람직하고, 100%여도 된다.

[0070] 상기 5종의 식물 유래 폴리아미드 수지 중에서도, PA11은, 다른 4종의 식물 유래 폴리아미드 수지에 대하여, 저흡수성, 저비중 및 높은 식물화도의 관점에 있어서 보다 우수하다.

[0071] 폴리아미드 610은, 흡수율, 내약품성, 및 충격 강도의 점에서는 PA11보다 뒤떨어지지만, 내열성(융점) 및 강성(강도)의 관점에 있어서 우수하다. 게다가, 폴리아미드 6이나 폴리아미드 66과 비교하여, 저흡수성이고 치수 안정성이 좋기 때문에, 폴리아미드 6이나 폴리아미드 66의 대체제로서 사용할 수 있다.

[0072] 폴리아미드 1010은, PA11에 비해, 내열성 및 강성의 관점에 있어서 우수하다. 게다가, 식물화도도 PA11과 동등하여, 보다 내구성이 필요한 부위에 사용할 수 있다.

[0073] 폴리아미드 10T는, 분자 골격에 방향환을 포함하기 때문에, 폴리아미드 1010에 비해, 보다 융점이 높고 고강성이다. 그 때문에, 과혹 환경하에서의 사용(내열 부위, 강도 입력 부위)이 가능하다.

[0074] (3) 변성 엘라스토머에 대하여

[0075] 상기 「변성 엘라스토머」는, 폴리아미드 수지에 대한 반응성을 가지는 엘라스토머이다. 이 변성 엘라스토머는, 본 개질제에서는, 분산상(B)에, 폴리아미드 수지와 함께 포함되는 성분이다. 또한, 본 개질제를 이용하여 얻어지는 열가소성 수지 조성물 및 성형체에 있어서는, 제 1 및 제 2의 양 폴리올레핀 수지가 포함된 연속상(A') 내에서 분산상(B)을 형성하게 된다.

[0076] 또한, 이 변성 엘라스토머는, 제 2 폴리올레핀 수지에 대하여 친화성을 가지는 성분인 것이 바람직하다. 즉, 폴리아미드 수지와 제 2 폴리올레핀 수지에 대한 상용화 작용을 가지는 성분인 것이 바람직하다. 추가로 확인하면, 폴리아미드 수지와 제 2 폴리올레핀 수지의 상용화제인 것이 바람직하다.

[0077] 이 반응성기로서는, 산무수물기(-CO-O-OC-), 카르복실기(-COOH) 및 에폭시기{-C₂O(2개의 탄소 원자와 1개의 산소 원자로 이루어지는 3원환(圓環) 구조)}, 옥사졸린기(-C₃H₄NO) 및 이소시아네이트기(-NCO) 등을 들 수 있다.

이들은 1종만을 이용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다.

[0078] 변성 엘라스토머의 변성량은 한정되지 않고, 변성 엘라스토머는 1분자 중에 1 이상의 반응성기를 가지면 된다. 또한, 변성 엘라스토머는 1분자 중에 1 이상 50 이하의 반응성기를 가지는 것이 바람직하고, 3 이상 30 이하가 보다 바람직하며, 5 이상 20 이하가 특히 바람직하다.

[0079] 변성 엘라스토머로서, 반응성기를 도입할 수 있는 각종 단량체를 이용한 중합체(반응성기를 도입할 수 있는 단량체를 이용한 중합으로 얻어진 변성 엘라스토머), 각종 중합체의 산화 분해물(산화 분해에 의해 반응성기가 형성된 변성 엘라스토머), 각종 중합체에 대한 유기산의 그래프트 중합물(유기산의 그래프트 중합에 의해 반응성기가 도입된 변성 엘라스토머) 등을 들 수 있다. 이들은 1종만을 이용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다. 이들은 1종만을 이용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다.

[0080] 반응성기를 도입할 수 있는 단량체로서는, 중합성 불포화 결합과 산무수물기를 가지는 단량체, 중합성 불포화 결합과 카르복실기를 가지는 단량체, 중합성 불포화 결합과 에폭시기를 가지는 단량체 등을 들 수 있다.

[0081] 구체적으로는, 무수 말레산, 무수 이타콘산, 무수 숙신산, 무수 글루타르산, 무수 아디프산, 무수 시트라콘산, 테트라하이드로 무수 프탈산, 부테닐 무수 숙신산 등의 산무수물, 및 말레산, 이타콘산, 푸마르산, 아크릴산, 메타크릴산 등의 카르본산을 들 수 있다. 이들은 1종만 이용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다. 이러한 화합물 중에서는 산무수물이 바람직하고, 무수 말레산 및 무수 이타콘산이 보다 바람직하며, 무수 말레산이 특히 바람직하다.

[0082] 또한, 변성 엘라스토머의 골격을 구성하는 수지(이하, 「골격 수지」라고 함.)의 종류는 특별히 한정되지 않고, 다양한 열가소성 수지를 이용할 수 있다. 이 골격 수지로서는, 폴리올레핀 수지로서 앞에 예시한 각종 수지의 1종 또는 2종 이상을 이용할 수 있다.

[0083] 게다가, 골격 수지로서는, 올레핀계 열가소성 엘라스토머 및 스티렌계 열가소성 엘라스토머를 이용할 수 있다. 이들은 1종만을 이용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다.

[0084] 이 중, 올레핀계 열가소성 엘라스토머로서는, 2종 이상의 올레핀을 공중합하여 이루어지는 것을 들 수 있다.

[0085] 올레핀으로서는, 에틸렌, 프로필렌 및 탄소수 4~8의 α -올레핀 등을 들 수 있다. 이 중 탄소수 4~8의 α -올레핀으로서는, 1-부텐, 3-메틸-1-부텐, 1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥тен 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 올레핀계 열가소성 엘라스토머로서는, 에틸렌과 탄소수 3~8의 α -올레핀의 공중합체, 및, 프로필렌과 탄소수 4~8의 α -올레핀의 공중합체가 바람직하다.

[0086] 즉, 에틸렌과 탄소수 3~8의 α -올레핀의 공중합체로서는, 에틸렌·프로필렌 공중합체(EPR), 에틸렌·1-부텐 공중합체(EBR), 에틸렌·1-펜텐 공중합체, 에틸렌·1-옥тен 공중합체(EOR)를 들 수 있다. 또한, 프로필렌과 탄소수 4~8의 α -올레핀의 공중합체로서는, 프로필렌·1-부텐 공중합체(PBR), 프로필렌·1-펜텐 공중합체, 프로필렌·1-옥тен 공중합체(POR) 등을 들 수 있다. 이들은 1종만을 이용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다.

[0087] 한편, 스티렌계 열가소성 엘라스토머로서는, 스티렌계 화합물과 공역 디엔 화합물의 블록 공중합체, 및 그 수첨체(水添體)를 들 수 있다.

[0088] 상기 스티렌계 화합물로서는, 예를 들면, 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-t-부틸스티렌 등의 알킬스티렌, p-메톡시스티렌, 비닐나프탈렌 등을 들 수 있다. 이들은 1종만을 이용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다.

[0089] 상기 공역 디엔 화합물로서는, 부타디엔, 이소프렌, 피페릴렌, 메틸펜타디엔, 폐닐부타디엔, 3,4-디메틸-1,3-헥사디엔, 4,5-디에틸-1,3-옥타디엔 등을 들 수 있다. 이들은 1종만을 이용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다.

[0090] 즉, 스티렌계 열가소성 엘라스토머로서는, 스티렌-부타디엔-스티렌 공중합체(SBS), 스티렌-이소프렌-스티렌 공중합체(SIS), 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 공중합체(SEBS), 스티렌-에틸렌/프로필렌-스티렌 공중합체(SEPS) 등을 들 수 있다. 이들은 1종만을 이용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다. 이들 중에서도 SEBS가 바람직하다.

[0091] 변성 엘라스토머의 문자량은 특별히 한정되지 않지만, 중량 평균 문자량이 10,000 이상 500,000 이하인 것이 바람직하고, 35,000 이상 500,000 이하인 것이 보다 바람직하며, 35,000 이상 300,000 이하인 것이 특히 바람직하다. 또한, 중량 평균 문자량은 GPC법(표준 폴리스티렌 환산)에 의해 측정된다.

[0092] (4) 개질제에 포함될 수 있는 다른 성분에 대하여

- [0093] 본 개질체에는, 제 2 폴리올레핀 수지, 폴리아미드 수지 및 변성 엘라스토머 이외에, 다른 열가소성 수지 등을 병용할 수 있다. 이들은 1종만을 이용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0094] 다른 열가소성 수지로서는, 폴리에스테르계 수지(폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리부틸렌숙시네이트, 폴리에틸렌숙시네이트, 폴리젖산) 등을 들 수 있다. 이들은 1종만을 이용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0095] (5) 개질체의 상구조에 대하여
- [0096] 본 개질체에서는, 제 2 폴리올레핀 수지가 연속상(A)을 형성하고 있다. 또한, 폴리아미드 수지 및 변성 엘라스토머가 분산상(B)을 형성하고 있다. 그리고, 분산상(B)은 연속상(A) 중에 분산되어 있다. 이 상구조는, 폴리아미드 수지 및 변성 엘라스토머의 용융 혼련물과, 제 2 폴리올레핀 수지를, 용융 혼련한 열가소성 수지로서 얻을 수 있다.
- [0097] 또한, 본 개질체에서는, 분산상(B)을 구성하고 있는 폴리아미드 수지 및 변성 엘라스토머 중, 폴리아미드 수지가, 분산상(B) 내에서 연속상(B_1)을 형성하고, 또한, 폴리아미드 수지 및 변성 엘라스토머 중 적어도 변성 엘라스토머가, 분산상(B) 내에서 미분산상(B_2)을 형성할 수 있다. 이와 같은 분산상(B) 내에, 또한, 미분산상(B_2)을 가지는 다중의 상구조를 가지는 경우에는, 보다 우수한 내충격성을 부여한 열가소성 수지 조성물 및 성형체를 얻을 수 있다.
- [0098] 또한, 본 개질체에서는, 제 2 폴리올레핀 수지가, 에틸렌 블록의 분산상을 가지는 블록 공중합 폴리올레핀 수지인 경우에는, 블록 공중합 폴리올레핀 수지를 구성하는 에틸렌 블록의 적어도 일부를, 연속상(A)과 분산상(B)의 계면에 응집시킬 수 있다. 이와 같은 상구조를 가지는 경우에도, 보다 우수한 내충격성을 부여한 열가소성 수지 조성물 및 성형체를 얻을 수 있다.
- [0099] 본 개질체의 연속상(A) 내에 포함된 분산상(B)의 크기는 특별히 한정되지 않지만, 그 평균 직경(평균 입자경)은 10000nm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50nm 이상 8000nm 이하, 더 바람직하게는 100nm 이상 4000nm 이하이다. 이 분산상(B)의 평균 직경은, 전자 현미경을 이용하여 얻어지는 화상에 있어서, 무작위로 선택된 50개의 분산상(B)의 최대 길이의 평균값(nm)이다.
- [0100] 본 개질체의 분산상(B) 내에 포함된 미분산상(B_2)의 크기는 특별히 한정되지 않지만, 그 평균 직경(평균 입자경)은 5nm 이상 1000nm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5nm 이상 600nm 이하, 더 바람직하게는 10nm 이상 400nm 이하, 특히 바람직하게는 15nm 이상 350nm 이하이다. 이 미분산상(B_2)의 평균 직경은, 전자 현미경을 이용하여 얻어지는 화상에 있어서, 무작위로 선택된 100개의 미분산상(B_2)의 최대 길이의 평균값(nm)이다.
- [0101] (6) 배합 비율에 대하여
- [0102] 본 개질체에 있어서, 연속상(A)과 분산상(B)의 합계를 100질량%로 한 경우에, 분산상(B)은 80질량% 이하이다. 즉, 통상, 제 2 폴리올레핀 수지를 W_A 라고 하고, 폴리아미드 수지와 변성 엘라스토머의 합계량을 W_B 라고 한 경우에, W_A 와 W_B 의 합계를 100질량%으로 하면, W_B 의 비율은 80질량% 이하(통상 0.5질량% 이상)이다. 이 범위에서는, 우수한 내충격성, 강성 및 성형성을 벨런스 좋게 얻을 수 있다. 이 비율은 5질량% 이상 78질량% 이하가 바람직하고, 10질량% 이상 77질량% 이하가 보다 바람직하며, 23질량% 이상 76질량% 이하가 더 바람직하고, 30질량% 이상 75질량% 이하가 보다 더 바람직하며, 33질량% 이상 72질량% 이하가 특히 바람직하고, 35질량% 이상 67질량% 이하가 특히 더 바람직하며, 37질량% 이상 63질량% 이하가 그 중에서도 바람직하다.
- [0103] 게다가, 폴리아미드 수지와 변성 엘라스토머의 합계를 100질량%로 한 경우에, 폴리아미드 수지의 함유 비율은, 10질량% 이상 80질량% 이하로 할 수 있다. 이 범위에서는, 제 2 폴리올레핀 수지를 연속상(A)으로 하고, 폴리아미드 수지를 분산상(B)으로 하는 상구조를 얻을 수 있다. 이에 의해, 우수한 내충격 특성과 함께, 우수한 강성을 가지는 열가소성 수지 조성물 및 성형체를 얻을 수 있다. 이 비율은 12질량% 이상 78질량% 이하가 바람직하고, 14질량% 이상 75질량% 이하가 보다 바람직하며, 25질량% 이상 73질량% 이하가 더 바람직하고, 30질량% 이상 71질량% 이하가 보다 더 바람직하며, 34질량% 이상 68질량% 이하가 특히 바람직하고, 40질량% 이상 64질량% 이하가 특히 더 바람직하다. 이 범위에서는, 연속상(A) 내에, 폴리아미드 수지 및 변성 엘라스토머를 분산상(B)으로 하여 보다 작게 분산시킬 수 있다. 또한, 비중이 큰 폴리아미드 수지의 사용량을 줄여 열가소성 수지 조성물 및 성형체의 비중을 저하시킬 수 있다. 이에 의해, 경량이면서, 우수한 내충격 특성 및 강성을 가지는

열가소성 수지 조성물 및 성형체를 얻을 수 있다.

[0104] 또한, 이와 같은 기계적 특성을 충분히 유지하면서, 폴리아미드 수지의 함유량을 줄일 수 있음으로써, 열가소성 수지 조성물 및 성형체의 표면의 광택을 억제하여 차분한 외관을 얻을 수 있다. 따라서, 직접 시인되는 외장재나 내장재로의 적용이 가능하여, 우수한 의장성을 발휘할 수 있다.

[0105] 또한, 폴리아미드 수지와 변성 엘라스토머의 합계를 100질량%로 한 경우에, 폴리아미드 수지의 함유 비율을 50 질량% 이상으로 한 고(高) 폴리아미드 수지 타입의 개질제로 한다는 관점에서는, 50질량% 이상 80질량% 이하로 할 수 있다.

[0106] 또한, 제 2 폴리올레핀 수지 및 폴리아미드 수지의 합계를 100질량%로 한 경우에 있어서의 폴리아미드 수지의 함유 비율은, 60질량% 이하(통상, 1질량% 이상)로 할 수 있다. 이 비율은 5질량% 이상 55질량% 이하가 바람직하고, 15질량% 이상 53질량% 이하가 보다 바람직하며, 19질량% 이상 50질량% 이하가 더 바람직하고, 21질량% 이상 48질량% 이하가 보다 더 바람직하며, 23질량% 이상 46질량% 이하가 특히 바람직하고, 25질량% 이상 44질량% 이하가 특히 더 바람직하며, 28질량% 이상 43질량% 이하가 그 중에서도 바람직하다.

[0107] 또한, 제 2 폴리올레핀 수지, 폴리아미드 수지 및 변성 엘라스토머의 합계를 100질량%로 한 경우에 있어서의 폴리아미드 수지의 함유량은, 1질량% 이상 60질량% 이하로 할 수 있다. 이 비율은 3질량% 이상 50질량% 이하가 바람직하고, 5질량% 이상 45질량% 이하가 보다 바람직하며, 7질량% 이상 40질량% 이하가 더 바람직하고, 9질량% 이상 35질량% 이하가 보다 더 바람직하며, 12질량% 이상 30질량% 이하가 특히 바람직하다.

[0108] 또한, 제 2 폴리올레핀 수지, 폴리아미드 수지 및 변성 엘라스토머의 합계를 100질량%로 한 경우에 있어서의 변성 엘라스토머의 함유량은, 1질량% 이상 70질량% 이하로 할 수 있다. 이 범위에서는, 우수한 내충격 특성과 함께, 우수한 강성을 가지는 열가소성 수지 조성물 및 성형체를 얻을 수 있다. 이 비율은 2질량% 이상 65질량% 이하가 바람직하고, 3질량% 이상 60질량% 이하가 보다 바람직하며, 5질량% 이상 55질량% 이하가 더 바람직하고, 7질량% 이상 50질량% 이하가 보다 더 바람직하며, 13질량% 이상 47질량% 이하가 특히 바람직하고, 17질량% 이상 45질량% 이하가 그 중에서도 바람직하다.

[0109] [2] 열가소성 수지 조성물 및 성형체에 대하여

[0110] 본 개질제는, 제 1 폴리올레핀 수지에 대하여 첨가하여 열가소성 수지 조성물 및 성형체를 얻을 수 있다. 그리고, 이와 같이 하여 얻어지는 열가소성 수지 조성물 및 성형체의 내충격성을 향상시킬 수 있다.

[0111] (1) 제 1 폴리올레핀 수지에 대하여

[0112] 상기 「제 1 폴리올레핀 수지」(이하, 간단히 「제 1 폴리올레핀」이라고도 함)는, 올레핀의 단독 중합체 및/또는 올레핀의 공중합체이다. 이 제 1 폴리올레핀 수지는, 본 개질제를 이용하여 얻어지는 열가소성 수지 조성물 및 성형체에 있어서, 제 2 폴리올레핀 수지와 함께 연속상(A')에 포함되고, 연속상(A')을 형성하는 성분이다.

[0113] 제 1 폴리올레핀을 구성하는 올레핀은 특별히 한정되지 않고, 제 2 폴리올레핀의 경우와 동일한 올레핀을 예시 할 수 있다.

[0114] 제 1 폴리올레핀 수지의 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의한 중량 평균 분자량(폴리스티렌 환산)은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 10,000 이상 500,000 이하로 할 수 있고, 100,000 이상 450,000 이하가 바람직하며, 200,000 이상 400,000 이하가 보다 바람직하다.

[0115] 또한, 제 1 폴리올레핀 수지는, 전술한 폴리아미드 수지에 대하여 친화성을 갖지 않는 폴리올레핀이고, 또한, 폴리아미드 수지에 대하여 반응할 수 있는 반응성기도 갖지 않는 폴리올레핀이다. 이 점에 있어서, 전술한 변성 엘라스토머로서의 올레핀계 성분과는 상이하다.

[0116] 또한, 제 1 폴리올레핀과 제 2 폴리올레핀은 동일한 수지여도 되고, 상이한 수지여도 된다.

[0117] 제 1 폴리올레핀과 제 2 폴리올레핀이 상이한 수지인 경우로서는, 예를 들면, 제 1 폴리올레핀 및 제 2 폴리올레핀 중의 어느 일방이, 에틸렌 블록의 분산상을 가지는 블록 공중합 폴리올레핀 수지(블록 공중합 폴리프로필렌 수지 등)이고, 타방이 비(非)블록 공중합 폴리올레핀 수지인 경우를 들 수 있다.

[0118] 이들 중에서는, 제 1 폴리올레핀이, 에틸렌 블록의 분산상을 가지는 블록 공중합 폴리프로필렌 수지이고, 제 2 폴리올레핀이 비블록 공중합 폴리올레핀 수지인 형태가, 내충격성의 관점에서 바람직하다. 또한, 비블록 공중합 폴리올레핀 수지로서는 호모 폴리프로필렌 수지가 바람직하다.

- [0119] 상술 중, 제 1 폴리올레핀이, 에틸렌 블록의 분산상을 가지는 블록 공중합 폴리프로필렌 수지이고, 제 2 폴리올레핀이 비블록 공중합 폴리프로필렌 수지인 형태를 이용한 경우, 본 개질체를 이용하여 얻어지는 열가소성 수지 조성물 및 성형체는, 제 1 폴리프로필렌 수지 및 제 2 폴리프로필렌 수지를 구성한 호모 폴리프로필렌에 의해 형성된 연속상(A')과, 이 연속상(A') 중에 분산된 폴리아미드 수지 및 변성 엘라스토머를 포함하는 분산상(B)과, 제 1 폴리프로필렌 수지를 구성한 에틸렌 블록으로 이루어지는 분산상(B')을 가지게 된다. 게다가, 에틸렌 블록의 적어도 일부는, 연속상(A')과 분산상(B)의 계면에 응집된다. 이에 의해, 특히 우수한 내충격성을 발휘시킬 수 있다.
- [0120] (2) 열가소성 수지 조성물 및 성형체에 포함될 수 있는 다른 성분에 대하여
- [0121] 본 개질체를 이용하여 얻어지는 열가소성 수지 조성물 및 성형체에는, 제 1 폴리올레핀 수지, 제 2 폴리올레핀 수지, 폴리아미드 수지 및 변성 엘라스토머 이외에, 다른 열가소성 수지, 난연제, 난연조제, 충전제, 착색제, 항균제, 대전방지제 등의 각종 첨가제를 배합할 수 있다. 이들은 1종만을 이용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0122] 다른 열가소성 수지로서는, 폴리에스테르계 수지(폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리부틸렌숙시네이트, 폴리에틸렌숙시네이트, 폴리젖산) 등을 들 수 있다. 이들은 1종만을 이용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0123] 난연제로서는, 할로겐계 난연제(할로겐화 방향족 화합물), 인계 난연제(질소 함유 인산염 화합물, 인산 에스테르 등), 질소계 난연제(구아니딘, 트리아진, 멜라민 및 이들의 유도체 등), 무기계 난연제(금속 수산화물 등), 봉소계 난연제, 실리콘계 난연제, 유황계 난연제, 적인계 난연제 등을 들 수 있다. 이들은 1종만을 이용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0124] 난연조제로서는, 각종 안티몬 화합물, 아연을 포함하는 금속 화합물, 비스무트를 포함하는 금속 화합물, 수산화마그네슘, 점토질 규산염 등을 들 수 있다. 이들은 1종만을 이용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0125] 충전제로서는, 유리 성분(유리 섬유, 유리 비즈, 유리 플레이크 등), 실리카, 무기 섬유(유리 섬유, 알루미나 섬유, 카본 섬유), 흑연, 규산 화합물(규산 칼슘, 규산 알루미늄, 카울린, 텔크, 클레이 등), 금속 산화물(산화철, 산화티탄, 산화아연, 산화안티몬, 알루미나 등), 칼슘, 마그네슘, 아연 등의 금속의 탄산염 및 황산염, 유기 섬유(방향족 폴리에스테르 섬유, 방향족 폴리아미드 섬유, 불소 수지 섬유, 폴리이미드 섬유, 석물성 섬유 등) 등을 들 수 있다. 이들은 1종만을 이용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0126] 착색제로서는 안료 및 염료 등을 들 수 있다. 이들은 1종만을 이용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0127] (3) 열가소성 수지 조성물 및 성형체의 상구조에 대하여
- [0128] 본 개질체를 이용하여 얻어지는 열가소성 수지 조성물 및 성형체에서는, 제 1 폴리올레핀 수지 및 제 2 폴리올레핀 수지가 연속상(A')을 형성한다. 즉, 개질체는, 제 2 폴리올레핀이 포함된 연속상(A)을 가지지만, 열가소성 수지 조성물 및 성형체에 있어서는, 제 1 폴리올레핀이 이 연속상(A)과 통합되어, 연속상(A')을 형성하게 된다.
- [0129] 한편, 폴리아미드 수지 및 변성 엘라스토머는, 통상, 개질체 내와 마찬가지로 분산상(B)을 형성하고 있다. 즉, 분산상(B)은 연속상(A') 중에 분산되어 있다. 이 상구조는, 본 개질체와 제 1 폴리올레핀 수지의 혼합물인 열가소성 수지를 성형함으로써 얻어진다.
- [0130] 또한, 본 개질체를 이용하여 얻어지는 열가소성 수지 조성물 및 성형체에서는, 분산상(B)을 구성하고 있는 폴리아미드 수지 및 변성 엘라스토머 중, 폴리아미드 수지가 분산상(B) 내에서 연속상(B₁)을 형성하고, 또한, 폴리아미드 수지 및 변성 엘라스토머 중 적어도 변성 엘라스토머가 분산상(B) 내에서 미분산상(B₂)을 형성할 수 있다. 이와 같은 분산상(B) 내에, 추가로, 미분산상(B₂)을 가지는 다중의 상구조를 가지는 경우에는, 보다 우수한 내충격성을 가진 열가소성 수지 조성물 및 성형체로 할 수 있다. 이 다중의 상구조는, 본 개질체 내에 있어서 이미 형성되어 있는 경우에는, 본 개질체를 이용하여 얻어지는 열가소성 수지 조성물 및 성형체 내에서도 기본적으로 유지된다.
- [0131] 또한, 본 개질체를 이용하여 얻어지는 열가소성 수지 조성물 및 성형체에서는, 제 1 폴리올레핀 수지가, 에틸렌 블록의 분산상을 가지는 블록 공중합 폴리올레핀 수지인 경우에, 블록 공중합 폴리올레핀 수지를 구성하는 에틸렌 블록의 적어도 일부를, 연속상(A')과 분산상(B)의 계면에 응집시킬 수 있다. 이와 같은 상구조를 가지는 경

우에도, 보다 우수한 내충격성을 가진 열가소성 수지 조성물 및 성형체로 할 수 있다.

[0132] 본 개질제를 이용하여 얻어지는 열가소성 수지 조성물 및 성형체의 연속상(A') 내에 포함된 분산상(B)의 크기는 특별히 한정되지 않지만, 통상, 전술한 개질제 내에 있어서의 분산상(B)의 경우와 동일하다.

[0133] 또한, 본 개질제를 이용하여 얻어지는 열가소성 수지 조성물 및 성형체의 분산상(B) 내에 미분산상(B₂)이 포함되는 경우, 그 크기는 특별히 한정되지 않지만, 통상, 전술한 개질제 내에 있어서의 미분산상(B₂)의 경우와 마찬가지이다.

[0134] (4) 배합 비율에 대하여

[0135] 본 개질제를 이용하여 얻어지는 열가소성 수지 조성물 및 성형체에 있어서, 연속상(A')과 분산상(B)의 합계를 100질량%로 한 경우에, 분산상(B)은 80질량% 이하이다. 즉, 통상, 제 1 폴리올레핀 수지와 제 2 폴리올레핀 수지의 합계량을 W_A라고 하고, 폴리아미드 수지와 변성 엘라스토머의 합계량을 W_B라고 한 경우에, W_A와 W_B의 합계를 100질량%으로 하면, W_B의 비율은 80질량% 이하(통상 0.5질량% 이상)이다. 이 범위에서는, 우수한 내충격성, 강성 및 성형성을 뱌런스 좋게 얻을 수 있다. 이 비율은 5질량% 이상 78질량% 이하가 바람직하고, 10질량% 이상 77질량% 이하가 보다 바람직하며, 23질량% 이상 76질량% 이하가 더 바람직하고, 30질량% 이상 75질량% 이하가 보다 더 바람직하며, 33질량% 이상 72질량% 이하가 특히 바람직하고, 35질량% 이상 67질량% 이하가 특히 더 바람직하며, 37질량% 이상 63질량% 이하가 그 중에서도 바람직하다.

[0136] 또한, 제 1 폴리올레핀 수지 및 제 2 폴리올레핀 수지의 합유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 제 1 폴리올레핀 수지와 제 2 폴리올레핀 수지의 합계를 100질량%로 한 경우에, 제 2 폴리올레핀 수지의 합유 비율이 40질량% 이하인 것이 바람직하다. 이 제 2 폴리올레핀 수지의 합유량은, 또한 1질량% 이상 30질량% 이하가 보다 바람직하고, 3질량% 이상 25질량% 이하가 특히 바람직하다.

[0137] 본 개질제를 이용하여 얻어지는 열가소성 수지 조성물 및 성형체의 비중은 특별히 한정되지 않지만, 통상 1.05 이하로 할 수 있다. 이 비중은, 열가소성 수지 조성물 및 성형체에 있어서의 폴리아미드 수지의 함유량이 1질량% 이상 40질량% 이하, 폴리프로필렌 수지의 함유량이 50질량% 이상 75질량% 이하, 또한, 무수 말레산 변성된 올레핀계 열가소성 엘라스토머의 함유량이 5질량% 이상 30질량% 이하인 경우에, 특히 0.89 이상 1.05 이하로 할 수 있고, 나아가서는 0.92 이상 0.98 이하로 할 수 있다. 즉, 열가소성 수지 조성물 및 성형체는, 폴리에틸렌 수지 및 폴리프로필렌 수지와 동등한 비중이라도, 이러한 수지보다 각별히 우수한 내충격성 및 강성을 얻을 수 있다.

[0138] (5) 성형체의 종류에 대하여

[0139] 본 성형체의 형상, 크기 및 두께 등도 특별히 한정되지 않고, 그 용도도 특별히 한정되지 않는다.

[0140] 본 성형체는, 자동차, 철도 차량(차량 전반), 항공기 기체(기체 전반), 선박 · 선체(선체 전반), 자전거(차체 전반) 등의 탈것에 이용되는 각종 용품 등으로서 이용된다.

[0141] 이 중 자동차 용품으로서는, 외장 부품, 내장 부품, 엔진 부품, 전장 부품 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 자동차용 외장 부품으로서는, 루프 레일, 웜더, 웜더 라이너, 가니시, 범퍼, 도어 패널, 루프 패널, 후드 패널, 트렁크 리드, 퓨얼 리드, 도어 미러 스테이, 스포일러, 후드 루버, 휠 커버, 휠 캡, 그릴 에이프런 커버 프레임, 램프 베젤, 도어 핸들(풀 핸들), 도어 몰딩, 리어 피니셔, 와이퍼, 엔진 언더 커버, 플로어 언더 커버, 로커 몰딩, 카울 루버, 카울(자동 이륜차), 자동차 부품용 필름 · 시트 등을 들 수 있다.

[0142] 자동차용 내장 부품으로서는, 도어 트림 기재(FR, RR, BACK), 포켓, 암 레스트, 스위치 베이스, 가식(加飾) 패널, 오너먼트 패널, EA재, 스피커 그릴, 쿼터 트림 기재 등의 트림계 부품; 필러 가니시; 카울 사이드 가니시(카울 사이드 트림); 실드, 백보드, 다이내믹 램프, 사이드 에어백 주변 부품 등의 시트계 부품; 천장; 카펫; 센터 클러스터, 레지스터, 센터 박스(도어), 글러브 도어, 컵홀더, 에어백 주변 부품 등의 인스트루먼트 패널계 부품; 센터 콘솔; 오버 헤드 콘솔; 선 바이저, 선 바이저 브래킷 등의 선 바이저계 부품; 테크 보드(러기지 보드), 언더 트레이; 패키지 트레이; 하이 마운트 스톰 램프 커버; CRS 커버; 시트 사이드 가니시; 스커프 플레이트; 룸 램프; 어시스트 그립; 안전 벨트 부품; 레지스터 블레이드; 워셔 레버; 윈도우 레귤레이터 핸들; 윈도우 레귤레이터 핸들의 노브; 패싱 라이트 레버 등을 들 수 있다.

[0143] 자동차용 엔진 부품으로서는, 얼터네이터 터미널, 얼터네이터 커넥터, IC 레귤레이터, 라이트 디미용 퍼텐ショ너 베이스, 배기 가스 밸브, 연료 파이프, 냉각 파이프, 브레이크 파이프, 와이퍼 파이프, 배기 파이프, 흡기

파이프, 호스, 투브, 에어 인테이크 노즐 스노클, 인테이크 매니폴드, 연료 펌프, 엔진 냉각수 조인트, 카뷰레터 메인 보디, 카뷰레터 스페이서, 배기 가스 센서, 냉각수 센서, 오일 온도 센서, 브레이크 패드 웨어 센서, 스로틀 포지션 센서, 크랭크 샤프트 포지션 센서, 에어 플로우 미터, 브레이크 패드 마모 센서, 브레이크 피스톤, 솔레노이드 보빈, 엔진 오일 필터, 점화 장치 케이스, 토크 컨트롤 레버 등을 들 수 있다.

[0144] 자동차용 전장 부품으로서는, 전지 주변 부품, 에어컨용 서모스탯, 난방 온풍 플로우 컨트롤 밸브, 라디에이터 모터용 브러시 홀더, 워터 펌프 인펠러, 터빈 베인, 와이퍼 모터 관계 부품, 디스트리뷰터, 스타터 스위치, 스타터 릴레이, 트랜스미션용 와이어 하니스, 윈도우 워셔 노즐, 에어컨 패널 스위치 기판, 연료 관계 전자기 밸브용 코일, 와이어 하니스 커넥터, SMJ 커넥터, PCB 커넥터, 도어 그로밋 커넥터, 퓨즈용 커넥터 등의 각종 커넥터, 호른 터미널, 전장 부품 절연판, 스텝 모터 로터, 램프 소켓, 램프 리플렉터, 램프 하우징, 클리너 케이스, 필터 케이스, 파워 트레인 등을 들 수 있다.

[0145] 또한, 본 성형체는, 상술한 탈것 이외의 비(非)탈것 용도에 있어서도 각종 용품 등으로서 이용된다. 즉, 예를 들면, 로프, 스펜 본드, 연마 브러시, 공업 브러시, 필터, 운반용 컨테이너, 트레이, 운반용 대차, 그 밖의 일반 자재 등의 공업·산업 자재;

[0146] 커넥터, 코일, 센서, LED 램프, 소켓, 저항기, 릴레이 케이스, 소형 스위치, 코일 보빈, 콘덴서, 바리콘 케이스, 광학업, 발진자, 각종 단자판, 변성기, 플러그, 프린트 기판, 투너, 스피커, 마이크로폰, 헤드폰, 소형 모터, 소형 변속 기어, 자기(磁氣) 헤드 베이스, 파워 모듈, 반도체, 액정, FDD 캐리지, FDD 셸시, 모터 브러시 홀더, 파라볼라 안테나, 컴퓨터 관련 부품 등의 전자 부품;

[0147] 발전기, 전동기, 변압기, 변류기, 전압 조정기, 정류기, 인버터, 계전기, 전력용 접점, 개폐기, 차단기, 나이프 스위치, 타극 로드, 전기 부품 캐비닛, 전기 기기용 필름 등의 전기 기기;

[0148] 산업용 로봇의 보디, 간호용 로봇의 보디, 드론(원격 조작에 의해 비행하는 비행 물체, 자율적으로 비행하는 비행 물체)의 보디,

[0149] VTR 부품, 텔레비전 부품, 다리미, 헤어 드라이어, 밥솥 부품, 전자레인지 부품, 음향 부품, 오디오·LD 부품, CD·DVD 부품, 조명 부품, 냉장고 부품, 세탁기 부품, 에어컨 부품, 타이프라이터·워드프로세서 부품, 오피스 컴퓨터 부품, PC, 게임기, 태블릿 단말, 휴대전화, 스마트폰, 전화기 및 관련 부품, 팩시밀리 부품, 복사기 부품, 청소·세정 기기, 모터 부품, 가전용 필름·시트 등의 가전·사무 제품;

[0150] 카메라, 시계, 현미경, 쌍안경, 망원경, 안경 등의 광학, 정밀 기기;

[0151] 식품 트레이, 수납 박스, 수납 트레이, 서류 가방, 슈트 케이스, 헬멧, 수통, 병 등의 수납 케이스, 세면 용구, 필기 용구, 문방구, 책꽂이, 스킨 케어 기구, 용구, 식기, 세탁 용구, 청소 용구, 의료(衣料) 행거, 생활잡화 용 필름·식품 용기, 개폐 덮개(유리병 등) 등의 일용품, 생활 용품;

[0152] 장난감 등의 오락품;

[0153] 벌초 기계의 보디, 커버, 전동 공구의 보디, 커버, 각종 클립 등의 공작·일반 기계·부품;

[0154] 테니스 라켓 스트링, 스키판·보드, 프로텍터(야구, 축구, 모터 스포츠), 슈즈, 슈즈 솔(sole)(구두창, 스포츠 슈즈용 솔), 아웃도어·등산 용구 등의 스포츠 용품;

[0155] 의상 케이스, 테이블, 의자(체어), 슈즈 박스, 부엌 용구, 화장실 용구, 입욕 용구, 커튼, 이불 커버, 담요 등의 가구 관계 용품;

[0156] 내외벽·지붕, 단열재, 도어·도어 관련 부품, 창문재 관련 부품, 바닥재 관련 부품, 면진(免震)·제진(制振) 부품, 덧문, 흄통, 상수·하수 관계 부품(라이프라인 관련), 주차 차고, 가스·전기 관계 부품(라이프라인 관련), 토목 관계 부품, 토목·주택용 필름·시트, 도로 표식, 과일론, 센터풀, 가드레일(가드 와이어), 공사용 기재(器材) 등의 주택, 토목관계 용품;

[0157] 마우스피스, 의료 기기, 의약품 용기, 의료용 필름 등의 의료 관계 용품;

[0158] 유니폼, 위킹 웨어, 스포츠 웨어, 셔츠, 속옷(양말 포함), 바지, 구두, 방한구 등의 의료 관계 용품,

[0159] 농업용 필름, 비닐 하우스, 어망, 부구(浮具), 농기구, 농경 용구, 화분(플랜터), 어구, 양식 관계 기구, 임업 구 등의 농업·임업·수산업 관계 용품; 등을 들 수 있다.

- [0160] 또한, 각종 웨이팅 형상으로 성형된 웨이팅도 들 수 있다.
- [0161] [3] 개질제의 제조 방법에 대하여
- [0162] 본 발명의 개질제의 제조 방법은, 제 2 폴리올레핀 수지와, 폴리아미드 수지 및 변성 엘라스토머의 용융 혼련물을, 용융 혼련하는 용융 혼련 공정을 구비하는 것을 특징으로 한다.
- [0163] 상기 「용융 혼련물」은, 폴리아미드 수지와 변성 엘라스토머의 용융 혼련에 의해 얻어지는 열가소성 수지 조성물이다. 이 때에 이용할 수 있는 폴리아미드 수지 및 변성 엘라스토머의 각각의 종류 등에 대해서는 전술한 바와 같다.
- [0164] 이 용융 혼련물은, 폴리아미드 수지와 변성 엘라스토머의 합계를 100질량%로 한 경우에, 폴리아미드 수지의 배합 비율이 10질량% 이상 80질량% 이하가 되도록, 양 수지를 용융 혼련하여 얻을 수 있다. 이에 의해, 용융 혼련물과 제 2 폴리올레핀 수지와 혼합했을 때에, 제 2 폴리올레핀 수지 중에 폴리아미드 수지를 분산시켜 개질제를 얻을 수 있다. 즉, 개질제 중에서, 제 2 폴리올레핀 수지를 포함하는 연속상(A)을 형성하고, 이 연속상(A) 중에 폴리아미드 수지 및 변성 엘라스토머를 포함하는 분산상(B)을 분산시킨 상구조를 얻을 수 있다. 게다가, 분산상(B)이, 폴리아미드 수지를 포함하는 연속상(B₁)과, 연속상(B₁) 중에 분산된 변성 엘라스토머를 포함하는 미분산상(B₂)을 가지는 다중의 상구조를 얻을 수 있다.
- [0165] 이 비율은, 이 비율은 12질량% 이상 78질량% 이하가 바람직하고, 14질량% 이상 75질량% 이하가 보다 바람직하며, 25질량% 이상 73질량% 이하가 더 바람직하고, 30질량% 이상 71질량% 이하가 보다 더 바람직하며, 34질량% 이상 68질량% 이하가 특히 바람직하고, 40질량% 이상 64질량% 이하가 특히 더 바람직하다. 이 범위에서는, 제 2 폴리올레핀 수지 중에 폴리아미드 수지를 보다 작게 분산시킨 개질제를 얻을 수 있다.
- [0166] 또한, 폴리아미드 수지와 변성 엘라스토머의 합계를 100질량%로 한 경우에, 폴리아미드 수지의 함유 비율을 50질량% 이상으로 한 고 폴리아미드 수지 타입의 개질제로 한다는 관점에서는, 50질량% 이상 80질량% 이하로 할 수 있다.
- [0167] 용융 혼련물을 얻을 때의 혼련 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 압출기(1축 스크루 압출기 및 2축 혼련 압출기 등), 니더 및 믹서(고속 유동식 믹서, 배들 믹서, 리본 믹서 등) 등의 혼련 장치를 이용하여 행할 수 있다. 이러한 장치는 1종만을 이용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다. 또한, 2종 이상을 이용하는 경우에는 연속적으로 운전해도 되고, 회분적으로(배치식으로) 운전해도 된다. 또한, 각 성분은 일괄하여 혼합해도 되고, 복수회로 나누어 첨가 투입(다단 배합)하여 혼합해도 된다.
- [0168] 또한, 용융 혼련물을 얻을 때의 혼련 온도는 특별히 한정되지 않고, 용융 혼련을 행할 수 있는 온도면 되고, 각 성분의 종류에 의해 적절히 조정할 수 있다. 특히, 모든 수지가 용융된 상태로 혼련되는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 이 혼련 온도는 190~350°C로 할 수 있고, 바람직하게는 200~330°C, 더 바람직하게는 205~310°C이다.
- [0169] 상기 「용융 혼련 공정」은, 제 2 폴리올레핀 수지와 용융 혼련물을 용융 혼련하는 공정이다. 이 때에 이용할 수 있는 제 2 폴리올레핀 수지의 종류 및 배합에 대해서는 전술한 바와 같다.
- [0170] 개질제를 얻을 때의 혼련 방법은 특별히 한정되지 않고, 전술한 용융 혼련물을 얻는 경우와 동일한 장치, 운전 방법, 혼련 온도를 들 수 있다.
- [0171] [4] 개질제의 사용 방법에 대하여
- [0172] 본 발명의 개질제의 사용 방법은, 제 1 폴리올레핀 수지를 100질량부로 한 경우에, 본 개질제를, 제 1 폴리올레핀 수지에 대하여 0.5질량부 이상 70질량부 이하 혼합하는 것을 특징으로 한다.
- [0173] 통상, 이와 같이, 제 1 폴리올레핀 수지와 본 개질제를 혼합한 성형체 원료는, 그 후, 성형하여 성형체로 된다. 이에 의해, 제 1 폴리올레핀 수지에 대한 열 이력의 부하를 억제하면서, 내충격성이 우수한 성형체를 얻을 수 있다. 상술한 제 1 폴리올레핀 수지에 대하여 배합하는 개질제의 비율은, 1질량부 이상 50질량부 이하로 하는 것이 바람직하고, 2질량부 이상 48질량부 이하로 하는 것이 보다 바람직하며, 3질량부 이상 43질량부 이하로 하는 것이 더 바람직하고, 4질량부 이상 40질량부 이하로 하는 것이 보다 더 바람직하며, 5질량부 이상 35질량부 이하로 하는 것이 특히 바람직하다.
- [0174] 상기 혼합 방법 및 그것을 위한 수단은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 블렌더를 이용하여, 드라이 블렌드

함으로써 성형체 원료를 얻을 수 있다.

[0175] 또한, 전술과 같이, 본 개질제를 이용하여 얻어지는 성형체에는, 제 1 폴리올레핀 수지, 제 2 폴리올레핀 수지, 폴리아미드 수지 및 변성 엘라스토머 이외에, 난연제, 난연조제, 충전제, 착색제, 항균제, 대전방지제 등의 각종 첨가제를 함유할 수 있다. 이러한 첨가제를 성형체에 첨가하는 경우, 이를 첨가제를 담지하는 담체로서 본 개질제를 이용할 수 있다. 또한, 발포제를 배합하기 위한 담체로서도 이용할 수 있다.

[0176] 또한, 성형체 원료의 성형 방법은 특별히 한정되지 않는다. 성형 방법으로서는, 사출 성형, 압출 성형(시트 압출, 이형 압출), T다이 성형, 블로우 성형, 사출 블로우 성형, 인플레이션 성형, 중공 성형, 진공 성형, 압축 성형, 프레스 성형, 스템핑 몰드 성형, 트랜스퍼 성형 등이 예시된다. 이들은 1종만을 이용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다.

[0177] 또한, 상술한 성형체 원료를 이용하여 성형을 행함으로써, 제 1 폴리올레핀 수지 및 제 2 폴리올레핀 수지를 포함하는 연속상(A')과, 상기 연속상(A) 중에 분산된 폴리아미드 수지 및 변성 엘라스토머를 포함하는 분산상(B)을 가지며, 상기 분산상(B)은, 상기 폴리아미드 수지와 상기 폴리아미드 수지에 대한 반응성기를 가진 상기 변성 엘라스토머와의 용융 혼련물로 이루어지고, 상기 연속상(A')과 상기 분산상(B)의 합계를 100질량%로 한 경우에, 상기 분산상(B)이 70질량% 이하이고, 상기 제 1 폴리올레핀 수지와 제 2 폴리올레핀 수지의 합계를 100질량%로 한 경우에, 상기 제 2 폴리올레핀 수지가 70질량% 이하이고, 상기 제 1 폴리올레핀 수지에 대한 열 이력이 상기 제 2 폴리올레핀 수지보다 낮은 것을 특징으로 하는 성형체를 얻을 수 있다. 즉, 상기 열가소성 수지가, 상기 제 2 폴리올레핀 수지, 상기 폴리아미드 수지 및 상기 변성 엘라스토머를 포함한 개질제와, 상기 제 1 폴리올레핀 수지와의 혼합물을 성형하여 이루어지는 성형체를 얻을 수 있다.

[0178] 이 성형체는, 상술한 사용 방법에 의해, 제 1 폴리올레핀이 원래 가지는 강성을 충분히 유지하면서, 내충격성에는 현저히 우수한 특성을 얻을 수 있다. 또한, 폴리올레핀의 일부를 제 1 폴리올레핀 수지로서 이용함으로써, 제 1 폴리올레핀 수지에 대한 열 이력이 억제된 성형체로 할 수 있다. 즉, 상기 열가소성 수지가, 상기 제 2 폴리올레핀 수지, 상기 폴리아미드 수지 및 상기 변성 엘라스토머를 포함한 개질제와, 상기 제 1 폴리올레핀 수지와의 혼합물을 성형하여 이루어지는 성형체를 얻을 수 있다.

[0179] 단, 본원 출원 시에 있어서, 제 1 폴리올레핀 수지에 대한 열 이력이, 제 2 폴리올레핀 수지에 대한 열 이력보다 작다는 특성을 직접 특정하는 것은 불가능하다. 또한, 만일 가능하다고 해도, 현재의 분석 기술을 가지고도, 특히 출원의 성질상, 신속성 등을 필요로 하는 것을 감안하여, 이와 같은 특성을 특정하는 작업을 행하는 것에 현저하게 과대한 경제적 지출이나 시간을 요하는 것이고, 비실제적 사정이 존재한다.

[0180] [5] 첨가제용 담체에 대하여

[0181] 본 발명의 첨가제용 담체는, 제 1 폴리올레핀 수지에 대하여, 첨가제를 첨가하기 위한 첨가제용 담체로서,

[0182] 제 2 폴리올레핀 수지를 포함하는 연속상(A)과, 상기 연속상(A) 중에 분산된 폴리아미드 수지 및 변성 엘라스토머를 포함하는 분산상(B)을 가지며,

[0183] 상기 분산상(B)은, 상기 폴리아미드 수지와 상기 폴리아미드 수지에 대한 반응성기를 가진 상기 변성 엘라스토머와의 용융 혼련물로 이루어지고,

[0184] 상기 연속상(A)과 상기 분산상(B)의 합계를 100질량%로 한 경우에, 상기 분산상(B)이 80질량% 이하인 것을 특징으로 한다.

[0185] 이 첨가제용 담체에 대해서는, 전술한 개질제에 있어서의 각각 성분 및 배합을 그대로 적용할 수 있다.

[0186] 성형체를 얻을 때에는, 베이스 수지(본 발명에서는, 제 1 폴리올레핀)에 대하여 각종 첨가제를 배합할 수 있다. 이 첨가제로서는, 예를 들면, 난연제, 난연조제, 충전제, 착색제, 항균제, 대전방지제 및 발포제 등을 들 수 있다. 이러한 첨가제의 상세에 대해서는, 개질제의 설명에 있어서의 기재를 그대로 적용할 수 있다.

[0187] 통상, 첨가제의 배합은, 베이스 수지보다 적은 양을 배합하기 때문에, 핸들링성을 향상시키거나, 첨가제의 배합량을 보다 정확하게 청량하는 등의 목적으로, 첨가제를 담체(첨가제용 담체)에 담지시켜, 담체와 함께 베이스 수지에 대하여 배합할 수 있다. 이 첨가제용 담체는, 베이스 수지가, 예를 들면, 폴리올레핀 수지인 경우에는, 폴리올레핀 수지와 상용 가능한 수지를 이용하는 것이 바람직하다. 본 발명의 첨가제용 담체는, 소량의 첨가제에 의해, 베이스 수지가 폴리올레핀 수지인 경우에는, 높은 내충격성 부여 효과를 얻을 수 있다.

[0188] 또한, 이용하는 첨가제의 종류나 형상에 따라 적당한 배합으로 담지시킬 수 있다.

[0189] (실시예)

[0190] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[0191] [1] 평가용 성형체의 제조

[0192] <1> 개질체

[0193] 얻어지는 개질체의 전체를 100질량%로 한 경우에, 제 2 폴리올레핀이 55질량%, 폴리아미드 수지가 25질량%, 변성 엘라스토머가 20질량%의 비율로 포함되는 개질체를 이하의 순서로 조제(調製)하였다.

[0194] (1) 용융 혼합물의 조제

[0195] 하기 폴리아미드 수지의 펠릿과 하기 변성 엘라스토머의 펠릿을 드라이 블렌드한 후, 2축 용융 혼련 압출기(주식회사 테크노밸제, 스크루 직경 15mm, L/D=59)에 투입하고, 혼련 온도 210°C, 압출 속도 2.0kg/시간, 스크루 회전수 200회전/분의 조건에서 용융 혼련을 행하고, 펠리타이저를 통해, 용융 혼련물의 펠릿을 얻었다.

[0196] · 폴리아미드 수지:나일론 11 수지, 아케마 주식회사제, 품명 「Rilsan BMN 0」, 중량 평균 분자량 18,000, 용점 190°C

[0197] · 변성 엘라스토머:무수 말레산 변성 에틸렌·부텐 공중합체(변성 EBR), 미츠이화학 주식회사제, 품명 「타프머 MH7020」, MFR(230°C)=1.5g/10분

[0198] (2) 개질체의 조제

[0199] 상기 (1)에서 얻어진 용융 혼합물의 펠릿과 하기 제 2 폴리올레핀 수지의 펠릿을 드라이 블렌드한 후, 2축 용융 혼련 압출기(주식회사 테크노밸제, 스크루 직경 15mm, L/D=59)에 투입하고, 혼련 온도 210°C, 압출 속도 2.0kg/시간, 스크루 회전수 200회전/분의 조건에서 혼합을 행하고, 펠리타이저를 통해, 개질체(펠릿 형상)를 얻었다.

[0200] · 제 2 폴리올레핀 수지:폴리프로필렌 수지, 호모폴리머, 일본폴리프로 주식회사제, 품명 「노바텍 MA1B」, 중량 평균 분자량 312,000, 용점 165°C

[0201] <2> 실시예 1-3의 성형체의 제작

[0202] 얻어지는 성형체의 전체를 100질량%로 한 경우에, 제 1 폴리올레핀이 90질량%, 개질체가 10질량%의 비율로 포함되는 성형체(실시예 1), 제 1 폴리올레핀이 80질량%, 개질체가 20질량%의 비율로 포함되는 성형체(실시예 2), 제 1 폴리올레핀이 60질량%, 개질체가 40질량%의 비율로 포함되는 성형체(실시예 3)를 각각 이하의 순서로 제작하였다.

[0203] 상기 [1](2)에서 얻어진 개질체와 하기 제 1 폴리올레핀 수지의 펠릿을 드라이 블렌드하여, 성형체 원료를 얻었다. 얻어진 성형체 원료를 사출 성형기(닛세이수지공업 주식회사제, 40톤 사출 성형기)의 호퍼에 투입하고, 설정 온도 210°C, 금형 온도 60°C의 사출 조건에서 물성 측정용 시험편을 사출 성형하였다.

[0204] · 제 1 폴리올레핀 수지(1):에틸렌 블록의 분산상을 가지는 블록 공중합 폴리올레핀 수지, 선알로머 주식회사제, 품명 「YS559N」, 용점 165°C

[0205] <3> 실시예 4-6의 성형체의 제작

[0206] 얻어지는 성형체의 전체를 100질량%로 한 경우에, 제 1 폴리올레핀이 80질량%, 개질체가 20질량%의 비율로 포함되는 성형체(실시예 4), 제 1 폴리올레핀이 60질량%, 개질체가 40질량%의 비율로 포함되는 성형체(실시예 5), 제 1 폴리올레핀이 40질량%, 개질체가 60질량%의 비율로 포함되는 성형체(실시예 6)를 각각 이하의 순서로 제작하였다.

[0207] 상기 [1](2)에서 얻어진 개질체와 하기 제 1 폴리올레핀 수지의 펠릿을 드라이 블렌드하여, 성형체 원료를 얻었다. 얻어진 성형체 원료를 사출 성형기(닛세이수지공업 주식회사제, 40톤 사출 성형기)의 호퍼에 투입하고, 설정 온도 210°C, 금형 온도 60°C의 사출 조건에서 물성 측정용 시험편을 사출 성형하였다.

[0208] · 제 1 폴리올레핀 수지(2):에틸렌 블록의 분산상을 가지는 블록 공중합 폴리올레핀 수지, SK chem사제, 품명 「BH3820」

[0209] <4> 비교예의 성형체의 제작

[0210] (1) 비교예 1의 성형체의 제작

- [0211] 하기 폴리올레핀 수지(실시예 1-3의 성형체에 있어서의 제 1 폴리올레핀 수지(1)와 동일)를 사출 성형기(닛세이 수지공업 주식회사제, 40톤 사출 성형기)의 호퍼에 투입하고, 설정 온도 210°C, 금형 온도 60°C의 사출 조건에서 물성 측정용 시험편을 사출 성형하였다.
- [0212] · 폴리올레핀 수지(1):에틸렌 블록의 분산상을 가지는 블록 공중합 폴리올레핀 수지, 선알로머 주식회사제, 품명 「YS559N」, 융점 165°C
- [0213] (2) 비교예 2-3의 성형체의 제작
- [0214] 종래부터 내충격성 부여를 목적으로 하여 이용되고 있는 하기 내충격성 부여제의 펠릿과 하기 폴리올레핀 수지의 펠릿을 드라이 블렌드하여 얻은 성형체 원료를 사출 성형기(닛세이 수지공업 주식회사제, 40톤 사출 성형기)의 호퍼에 투입하고, 설정 온도 210°C, 금형 온도 60°C의 사출 조건에서 물성 측정용 시험편을 사출 성형하였다.
- [0215] · 폴리올레핀 수지(1):에틸렌 블록의 분산상을 가지는 블록 공중합 폴리올레핀 수지, 선알로머 주식회사제, 품명 「YS559N」, 융점 165°C
- [0216] · 내충격 부여제:미츠이화학 주식회사제, 품명 「타프머 DF810」
- [0217] [2] 평가용 성형체의 평가
- [0218] (1) 샤르피 충격 강도의 측정
- [0219] 상기 [1]에서 얻어진 실시예 1~6 및 비교예 1~3의 각 평가용 시험편을 이용하여, JIS K7111-1에 준거하여 샤르피 충격 강도의 측정을 행하였다. 그 결과를 표 1 및 표 2에 나타낸다. 또한, 이 샤르피 충격 강도의 측정에서는, 노치(타입 A)를 가지는 시험편을 이용하여, 온도 23°C에 있어서, 에지와이즈 시험법에 의한 충격의 측정을 행하였다.
- [0220] (2) 모폴로지 관찰
- [0221] 상기 (1)의 샤르피 충격 강도 측정에 제공한 실시예 1~6 및 비교예 1~3의 각 시험편으로부터 잘라낸 시료를 수지 포매(包埋)하였다. 그 후, 다이아몬드 나이프 장착의 울트라 마이크로톰으로 트리밍·단면 제작을 행하고, 금속 산화물에 의한 증기 염색을 실시하였다. 얻어진 염색 후의 단면으로부터 채취한 초박(超薄) 절편 시료를 투과형 전자 현미경(TEM, 주식회사 히타치하이테크놀러지즈제, 형식 「HT7700」)을 이용하여 관찰함으로써, 상구조를 확인하였다. 그 결과를 표 1 및 표 2에 나타내었다.
- [0222] 또한, 실시예 3에 대해서는, 얻어진 화상을 도 2에 나타내었다. 이 도 2에는, 제 1 폴리올레핀 수지 및 제 2 폴리올레핀 수지를 포함하는 연속상(A), 연속상(A) 중에 분산된 폴리아미드 수지 및 변성 엘라스토머를 포함하는 분산상(B), 폴리아미드 수지를 포함하는 연속상(B₁), 연속상(B₁) 중에 분산된 변성 엘라스토머를 포함하는 미분산상(B₂), 제 1 폴리올레핀 수지가 가진 에틸렌 블록이 연속상(A)과 분산상(B)의 계면에 응집된 응집상(D)이 각각 확인되었다.
- [0223] 또한, 응집상(D)은, 제 1 폴리올레핀 수지 중의 에틸렌 블록뿐만 아니라 변성 엘라스토머를 포함한다.
- [0224] (3) 굽힘 탄성률의 측정
- [0225] 상기 [1]에서 얻어진 실시예 1~6 및 비교예 1~3의 각 평가용 시험편을 이용하여, JIS K7171에 준거하여 굽힘 탄성률의 측정을 행하였다. 그 결과를 표 1 및 표 2에 나타내었다. 또한, 이 굽힘 탄성률은, 각 시험편을 지점간 거리(L) 64mm로 한 2개의 지점(곡률 반경 5mm)에서 지지하면서, 지점간 중심에 배치한 작용점(곡률 반경 5mm)으로부터 속도 2mm/분으로 하중의 부하를 행하여 측정하였다.
- [0226] 또한, 도 1에 샤르피 충격 강도와 굽힘 탄성률의 상관을 그래프로 나타내었다.

표 1

		실시예			비교예		
		1	2	3	1	2	3
제 1 폴리올레핀(1)	PP(블록)	90	80	60	100	90	80
개질제	폴리아미드	PA11	2.5	5	10		
	변성 엘라스토머	무수 밀레산 변성 EBR	2	4	8		
	제 2 폴리올레핀	PP(호모)	5.5	11	22		
폴리올레핀 합계		95.5	91	82	100	90	80
종래의 내충격성 부여제		-		-		10	20
상구조	연속상(A) · 분산상(B)	유			무		
	연속상(B ₁) · 미분산상(B ₂)	유			무		
	EPR 계면 응집	유			무		
샤르피 충격 강도 (kJ/m ²)		23	39	53	12	13	21
굽힘 탄성률(MPa)		1006	929	864	1100	938	809

[0227]

표 2

		실시예		
		4	5	6
제 1 폴리올레핀(2)	PP(블록)	80	60	40
개질제	폴리아미드	PA11	5	10
	변성 엘라스토머	무수 밀레산 변성 EBR	4	8
	제 2 폴리올레핀	PP(호모)	11	22
폴리올레핀 합계		91	82	73
상구조	연속상(A) · 분산상(B)	유		
	연속상(B ₁) · 미분산상(B ₂)	유		
	EPR 계면 응집	유		
샤르피 충격 강도(kJ/m ²)		53	57	60
굽힘 탄성률(MPa)		845	830	810

[0228]

[3] 효과

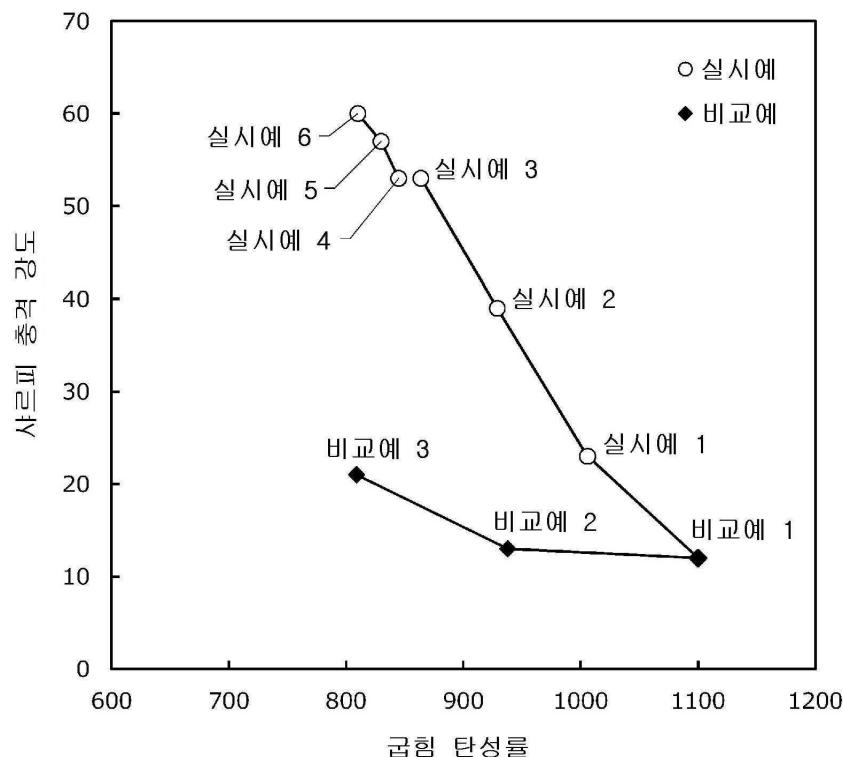
[0229]

표 1, 표 2 및 도 1의 결과로부터, 제 1 폴리올레핀(비교예 1)의 내충격성을 향상시키기 위하여, 종래부터 이용되어 온 내충격성 부여제를 이용한 경우에는, 10질량% 첨가(비교예 2)에서 샤르피 충격 강도는 8.3%의 향상인 것에 비하여, 본 개질제를 이용하여 얻어진 성형체에서는, 10질량%의 첨가(실시예 1)에서 샤르피 충격 강도는 91.6%의 향상이 되었다. 즉, 적은 배합에 의해 현저히 높은 내충격성 부여 효과가 얻어진 것을 알 수 있다. 게다가, 종래부터 이용되어 온 내충격성 부여제를 이용한 경우에는, 10질량% 첨가(비교예 2)에서 굽힘 탄성률이 15.6% 저하되어 있는 것에 비하여, 본 개질제를 이용하여 얻어진 성형체에서는, 10질량%의 첨가(실시예 1)에서 굽힘 탄성률은 8.5%의 저하로 억제되어 있다. 즉, 현저히 높은 내충격성을 얻으면서도, 강성의 저하는 극히 낮게 억제할 수 있는 것을 알 수 있다. 이 경향은, 실시예 1-3의 어느 것에 있어서도 일관하여 확인되었다. 또한, 실시예 4-6의 어느 것에 있어서도 일관하여 확인되었다. 이것으로부터, 제 1 폴리올레핀의 종류에 상관없이, 효과를 발휘할 수 있는 것을 알 수 있다.

- [0231] 또한, 도 2의 결과로부터, 본 개질체를 이용하여 얻어지는 성형체에서는, 연속상(A')과 분산상(B)이 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 또한, 분산상(B) 내에는 미분산상(B₂)이 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 게다가, 제 1 폴리올레핀 수지로서, 에틸렌 블록의 분산상을 가지는 블록 공중합 폴리올레핀 수지를 이용함으로써, 에틸렌 블록(EPR)의 적어도 일부가 연속상(A)과 분산상(B)의 계면에 응집되어 있는 것을 알 수 있다. 이와 같은 응집에 의해, 보다 우수한 내충격성이 얻어진 것이라고 생각할 수 있다.
- [0232] 또한, 본 발명에 있어서는, 상기의 구체적인 실시예에 기재된 것에 한정되지 않고, 목적, 용도에 따라 본 발명의 범위 내에서 다양하게 변경한 실시예로 할 수 있다.
- [0233] 즉, 예를 들면, 상술한 실시예에서는, 개질체의 펠릿과 제 1 폴리올레핀 수지의 펠릿을 드라이 블렌드하여 얻어진 성형체 원료를 성형하여 성형체를 얻고 있지만, 당연히 개질체의 펠릿과 제 1 폴리올레핀 수지의 펠릿을 용융 혼련하여 얻어진 펠릿을 성형체 원료로서 이용할 수 있다.
- [0234] 전술한 예는 단지 설명을 목적으로 하는 것에 불과하고, 본 발명을 한정하는 것으로 해석되는 것은 아니다. 본 발명을 전형적인 실시형태의 예를 들어 설명하였지만, 본 발명의 기술(記述) 및 도시에 있어서 사용된 문언은, 한정적인 문언이 아니라 설명적 및 예시적인 것이라고 이해된다. 여기서 상술한 바와 같이, 그 형태에 있어서 본 발명의 범위 또는 정신으로부터 일탈하지 않고, 첨부한 특허 청구의 범위 내에서 변경이 가능하다. 여기서는, 본 발명의 상술에 특정한 구조, 재료 및 실시예를 참조하였지만, 본 발명을 여기에 드는 개시 사항에 한정하는 것을 의도하는 것은 아니며, 오히려 본 발명은 첨부한 특허 청구의 범위 내에 있어서의, 기능적으로 동등한 구조, 방법, 사용의 전부에 미치는 것으로 한다.

도면

도면1



도면2

