



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년03월11일
(11) 등록번호 10-2374081
(24) 등록일자 2022년03월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 4/04 (2006.01) C08F 2/38 (2006.01)
C08F 220/00 (2006.01) C08F 255/00 (2006.01)
C08F 4/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 4/04 (2013.01)
C08F 2/38 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0093862
(22) 출원일자 2020년07월28일
심사청구일자 2020년07월28일
(65) 공개번호 10-2022-0014149
(43) 공개일자 2022년02월04일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020170128403 A
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
홍성철
서울특별시 강남구 선릉로 120, 13동 301호
안찬우
서울특별시 광진구 면목로1길 26
김희주
경기도 안양시 만안구 박달로 453, 109동 2502호
(74) 대리인
이수열

전체 청구항 수 : 총 20 항

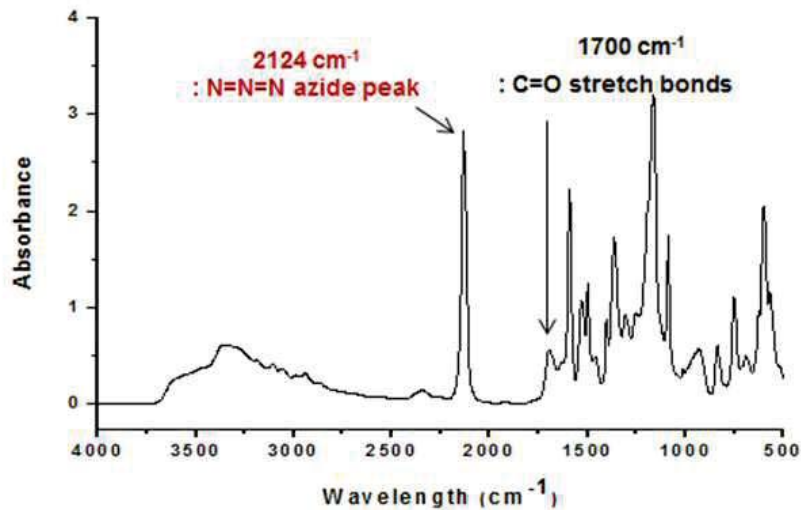
심사관 : 김수경

(54) 발명의 명칭 술폰닐 아자이드기를 포함하는 개시제, 그를 이용해 제조된 폴리올레핀 그래프트 공중합체 및 그의 제조방법

(57) 요약

술폰닐 아자이드기를 포함하는 개시제, 그를 이용해 제조된 폴리올레핀 그래프트 공중합체 및 그의 제조방법이 개시된다. 상기 술폰닐 아자이드기를 포함하는 개시제를 이용하여 극성 고분자를 제조하고, 상기 극성 고분자를 이용해 폴리올레핀 그래프트 공중합체를 제조함으로써 비극성 고분자를 개질시킬 수 있다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

C08F 220/00 (2013.01)

C08F 255/00 (2013.01)

C08F 4/027 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020150108880 A

W01985003505 A2

US3652599 A

Der Pharma Chemica, 2018, 10(12):1-15

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711111457

과제번호 2019R1A2C1003735

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)

연구과제명 무축매 C-H 결합 삽입을 통한 고분자 “중합 후 개질” 의 새로운 플랫폼 방법론 연

구

기 여 율 1/2

과제수행기관명 세종대학교

연구기간 2019.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345321143

과제번호 2020R1A6A1A03043435

부처명 교육부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 이공학학술연구기반구축(R&D)

연구과제명 하이브리드재료응용연구소

기 여 율 1/2

과제수행기관명 세종대학교

연구기간 2020.06.01 ~ 2021.02.28

공지예외적용 : 있음

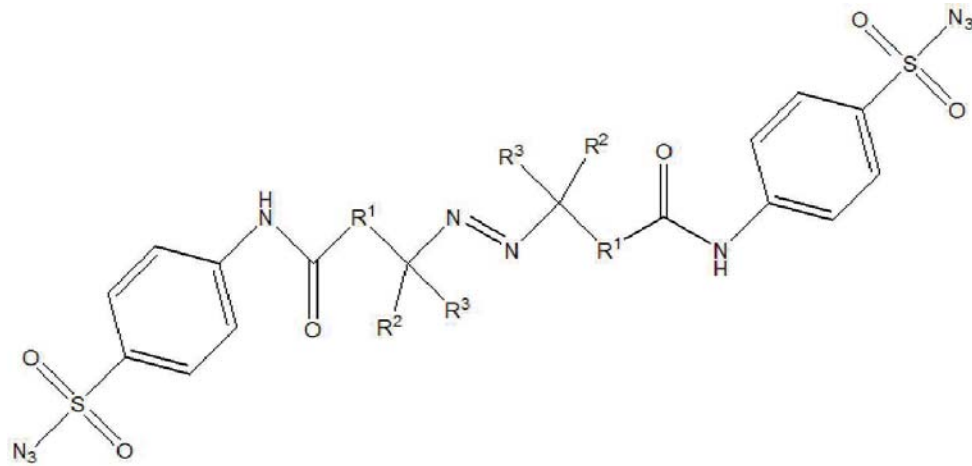
명세서

청구범위

청구항 1

구조식 1로 표시되는 개시제:

[구조식 1]



상기 구조식 1에서,

R^1 은 C1 내지 C3의 알킬렌기이고,

R^2 는 $\text{---C}\equiv\text{N}$ 이고,

R^3 는 C1 내지 C3의 알킬기이다.

청구항 2

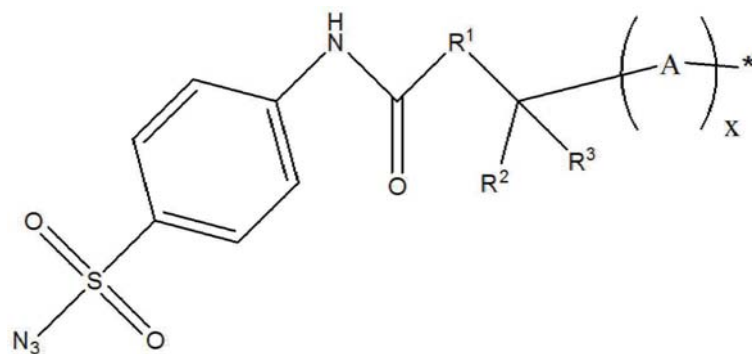
제1항에 따른 개시제와 극성 단량체를 반응시켜 제조되고, 술폰일 아자이드(sulfonyl azide)기를 말단으로 갖는 극성 고분자.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 극성 고분자가 아래 구조식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 상기 극성 고분자:

[구조식 2]



상기 구조식 2에서,

R^1 은 C1 내지 C3의 알킬렌기이고,

R^2 는  이고,

R^3 는 C1 내지 C3의 알킬기이고,

A는 극성 단량체이고,

x는 각각 독립적으로 반복단위의 반복수이다.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 극성 단량체가 라디칼 중합성 단량체를 포함하는 것을 특징으로 하는 극성 고분자.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 라디칼 중합성 단량체가 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 메타크릴산 및 그 염, 벤질 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 메타크릴로니트릴, 알파-메틸스티렌, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 아크릴산 및 그 염, 벤질 아크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 스티렌, 글리시딜 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트, 히드록시부틸 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 메타크릴레이트, 이타콘산 무수물, 이타콘산 및 그 염, 글리시딜 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 히드록시부틸 아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 아크릴레이트, 메타크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N-tert-부틸메타크릴아미드, N-n-부틸메타크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드, N-에틸올메타크릴아미드, N-tert-부틸아크릴아미드, N-n-부틸아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N-에틸올아크릴아미드, 비닐 벤조산, 디에틸아미노스티렌, 알파-메틸비닐 벤조산, 디에틸아미노 알파-메틸스티렌, p-비닐벤젠 술폰산, p-비닐벤젠술폰산 나트륨염, 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리에톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리부톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디메톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디에톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디부톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디이소프로폭시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디에톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디부톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디이소프로폭시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리메톡시실릴프로필 아크릴레이트, 트리에톡시실릴프로필 아크릴레이트, 트리부톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디메톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디에톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디부톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디이소프로폭시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디메톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디에톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디부톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디이소프로폭시실릴프로필 아크릴레이트, 비닐 아세테이트, 비닐 부티레이트, 비닐 벤조에이트, 비닐 클로라이드, 비닐 플루오라이드, 비닐 브로마이드, 말레산 무수물, N-페닐 말레이미드, N-부틸말레이미드, N-비닐피롤리돈, N-비닐카르바졸 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 극성 고분자.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 극성 고분자의 수평균 분자량이 500 내지 5,000,000 g/mol인 것을 특징으로 하는 극성 고분자.

청구항 7

제2항에 있어서,

상기 극성 고분자가 비극성 고분자에 그래프팅되어 비극성 고분자를 개질시키는 것을 특징으로 하는 극성 고분자.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 비극성 고분자가 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리 α -올레핀, 폴리부타디엔, 에틸렌- α -올레핀 공중합체, 에틸렌-프로필렌 공중합체(EPR), 에틸렌-프로필렌-디엔 러버(EPDM), 스티렌 부타디엔 스티렌 공중합체(SBS), 스티렌 부타디엔 러버(SBR, styrene butadiene rubber), 입체규칙성 스티렌 부타디엔 러버(stereospecific SBR, stereospecific styrene butadiene rubber), 스티렌 부타디엔 스티렌 공중합체, 폴리클로로프렌 러버(CR, polychloroprene rubber), 시스-클로로부타디엔 러버(cis-chlorobutadiene rubber), 아크릴로니트릴 부타디엔 러버(NBR, acrylonitrile butadiene rubber), 부타디엔 러버(BR, butadiene rubber), 이소프렌 러버(IR, isoprene rubber), 이소부틸렌 이소프렌 러버(IIR, isobutylene isoprene rubber, butyl rubber) 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 극성 고분자.

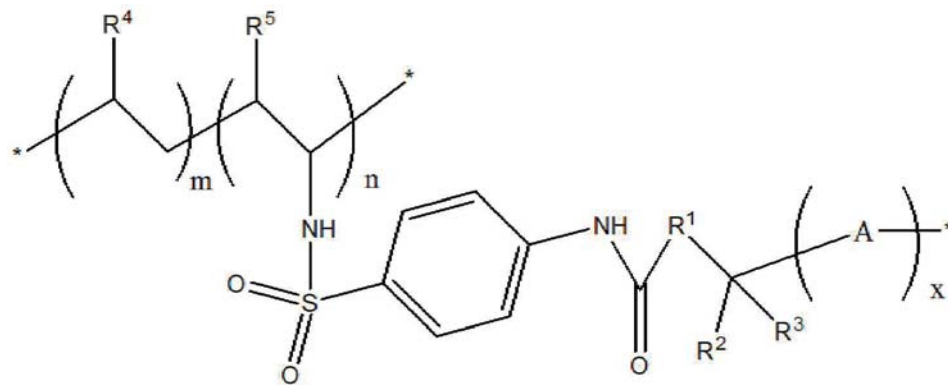
청구항 9

폴리올레핀계 주사슬; 및

상기 폴리올레핀계 주사슬에 그래프팅되고, 제1항에 따른 개시제와 극성 단량체를 반응시켜 제조된 극성 고분자를 포함하는 그래프트 사슬;을

포함하는 구조식 3으로 표시되는 폴리올레핀 그래프트 공중합체:

[구조식 3]



상기 구조식 3에서,

R^1 은 C1 내지 C3의 알킬렌기이고,

R^2 는 $\text{---C}\equiv\text{N}$ 이고,

R^3 는 C1 내지 C3의 알킬기이고,

A는 극성 단량체이고,

R^4 및 R^5 는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자 또는 C1 내지 C6알킬기이고,

m, n 및 x는 각각 독립적으로 반복단위의 반복수이다.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 극성 단량체가 라디칼 중합성 단량체를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 그래프트 공중합체.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 폴리올레핀계 주사슬이 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리 α -올레핀, 폴리부타디엔, 에틸렌- α -올레핀 공중합체, 에틸렌-프로필렌 공중합체(EPR), 에틸렌-프로필렌-디엔 러버(EPDM), 스티렌 부타디엔 스티렌 공중합체(SBS), 스티렌 부타디엔 러버(SBR, styrene butadiene rubber), 입체규칙성 스티렌 부타디엔 러버(stereospecific SBR, stereospecific styrene butadiene rubber), 스티렌 부타디엔 스티렌 공중합체, 폴리클로로프렌 러버(CR, polychloroprene rubber), 시스-클로로부타디엔 러버(cis-chlorobutadiene rubber), 아크릴로니트릴 부타디엔 러버(NBR, acrylonitrile butadiene rubber), 부타디엔 러버(BR, butadiene rubber), 이소프렌 러버(IR, isoprene rubber), 이소부틸렌 이소프렌 러버(IIR, isobutylene isoprene rubber, butyl rubber) 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 그래프트 공중합체.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 폴리올레핀 그래프트 공중합체가 상용화제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 그래프트 공중합체.

청구항 13

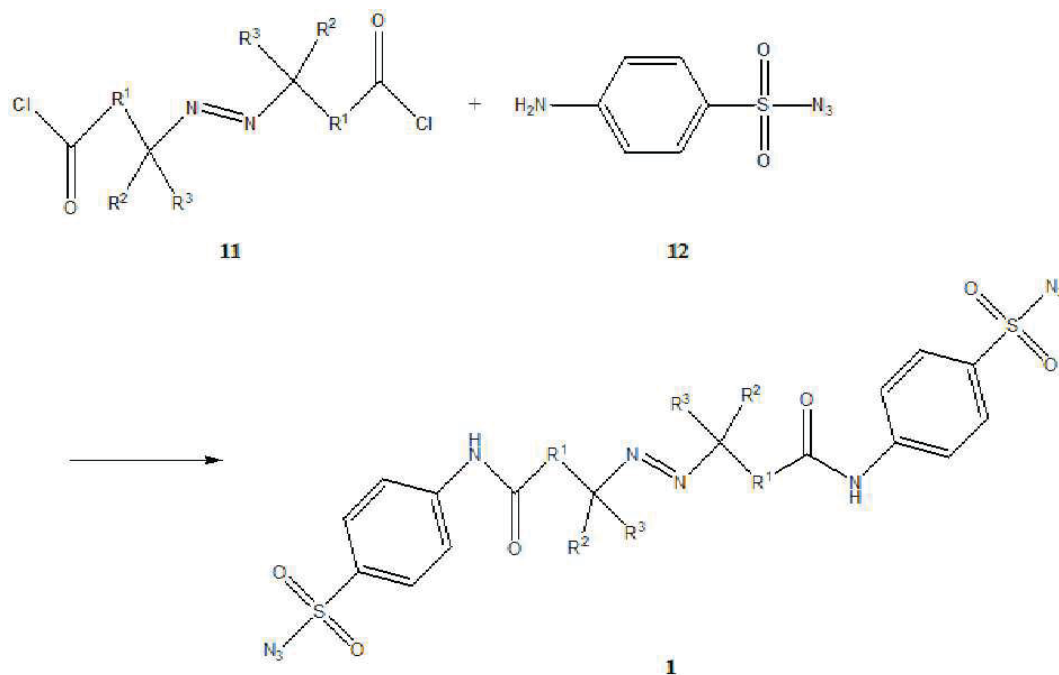
제12항에 있어서,

상기 상용화제가 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SEBS), 스티렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SBS), 무수말레산화 스티렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SEBS-g-Mah) 및 에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 그래프트 공중합체.

청구항 14

반응식 1에 따라 구조식 11로 표시되는 화합물 11과 구조식 12로 표시되는 화합물 12를 반응시켜 구조식 1로 표시되는 화합물을 제조하는 단계;를 포함하는 개시제의 제조방법:

[반응식 1]



상기 반응식 1에서,

R^1 은 C1 내지 C3의 알킬렌기이고,

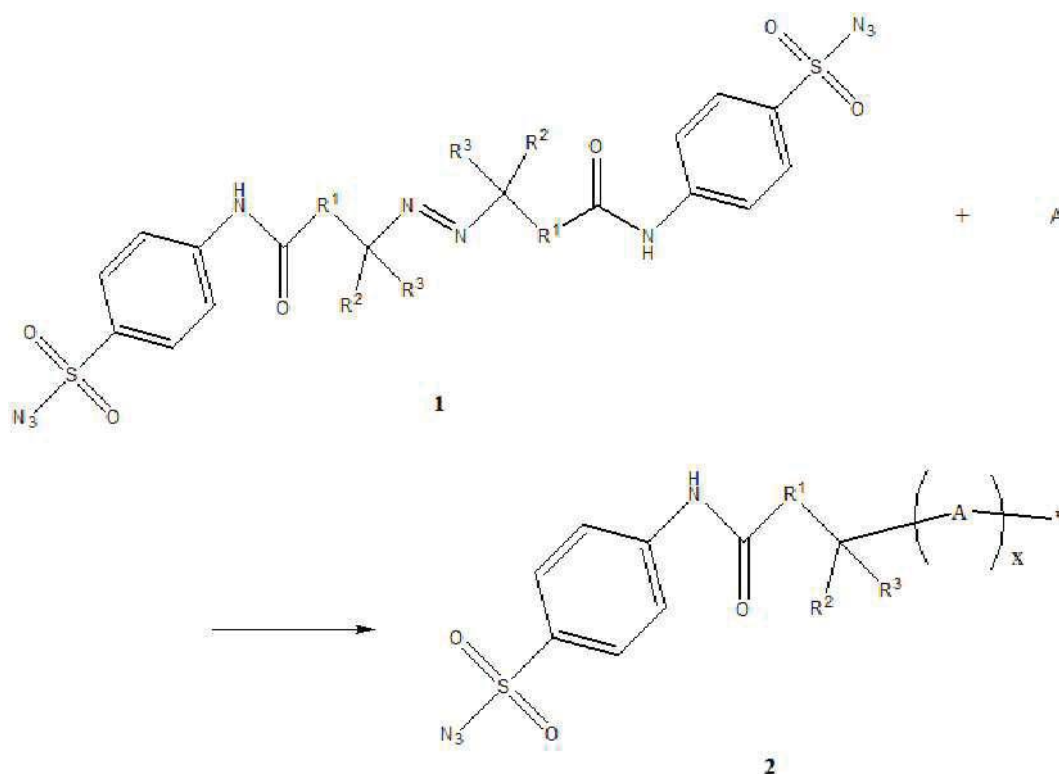
R^2 는  이고,

R^3 는 C1 내지 C3의 알킬기이다.

청구항 15

반응식 2에 따라 구조식 1로 표시되는 개시제를 A로 표시되는 극성 단량체와 반응시켜 구조식 2로 표시되는 술폰일 아자이드(sulfonyl azide)기를 말단으로 갖는 극성 고분자를 제조하는 단계;를 포함하는 극성 고분자의 제조방법:

[반응식 2]



상기 반응식 2에서,

R^1 은 C1 내지 C3의 알킬렌기이고,

R^2 는  이고,

R^3 는 C1 내지 C3의 알킬기이고,

A는 극성 단량체이고,

x는 각각 독립적으로 반복단위의 반복수이다.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 반응이 -20 내지 250 °C의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 극성 고분자의 제조방법.

청구항 17

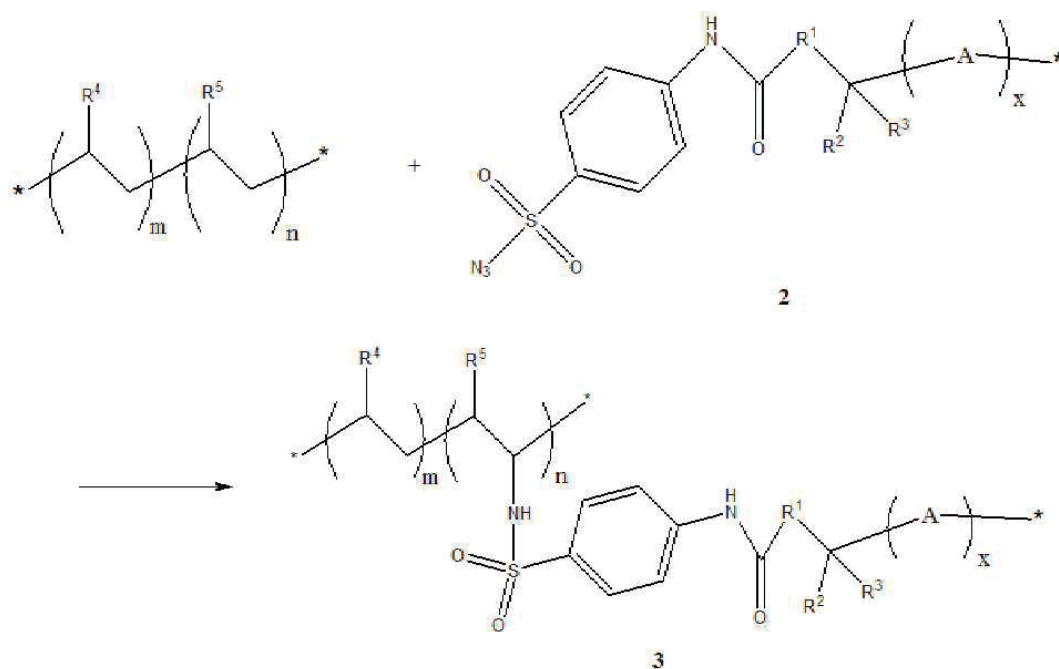
제15항에 있어서,

상기 극성 단량체가 라디칼 중합성 단량체를 포함하는 것을 특징으로 하는 극성 고분자의 제조방법.

청구항 18

폴리올레핀계 주사슬을 갖는 고분자와 구조식 2로 표시되는 극성 고분자를 반응시켜 구조식 3으로 표시되는 폴리올레핀 그래프트 공중합체를 제조하는 단계;를 포함하는 폴리올레핀 그래프트 공중합체의 제조방법:

[반응식 3]



상기 반응식 3에서,

R^1 은 C1 내지 C3의 알킬렌기이고,

R^2 는 $\text{---C}\equiv\text{N}$ 이고,

R^3 는 C1 내지 C3의 알킬기이고,

A는 극성 단량체이고,

R^4 및 R^5 는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자 또는 C1 내지 C6알킬기이고,

m, n 및 x는 각각 독립적으로 반복단위의 반복수이다.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 반응이 25 내지 300 °C의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 그래프트 공중합체의 제조방법.

청구항 20

제18항에 있어서,

상기 폴리올레핀계 주사슬을 갖는 고분자가 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리 α -올레핀, 폴리부타디엔, 에틸렌-

α -올레핀 공중합체, 에틸렌-프로필렌 공중합체(EPR), 에틸렌-프로필렌-디엔 러버(EPDM), 스티렌 부타디엔 스티렌 공중합체(SBS), 스티렌 부타디엔 러버(SBR, styrene butadiene rubber), 입체규칙성 스티렌 부타디엔 러버(stereospecific SBR, stereospecific styrene butadiene rubber), 스티렌 부타디엔 스티렌 공중합체, 폴리클로로프렌 러버(CR, polychloroprene rubber), 시스-클로로부타디엔 러버(cis-chlorobutadiene rubber), 아크릴로니트릴 부타디엔 러버(NBR, acrylonitrile butadiene rubber), 부타디엔 러버(BR, butadiene rubber), 이소프렌 러버(IR, isoprene rubber), 이소부틸렌 이소프렌 러버(IIR, isobutylene isoprene rubber, butyl rubber) 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 그라프트 공중합체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 술폰일 아자이드기를 포함하는 개시제, 그를 이용해 제조된 폴리올레핀 그라프트 공중합체 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 술폰일 아자이드기를 포함하는 개시제를 이용하여 극성 고분자를 제조하고, 상기 극성 고분자를 이용해 폴리올레핀 그라프트 공중합체를 제조함으로써 비극성 고분자를 개질시키는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리올레핀은 최근 세계 고분자 생산량의 55%를 차지 할 정도로 넓은 범위에서 사용되는 상업적 고분자로서 대표적으로 polyethylene(PE), polypropylene(PP), ethylene-propylene elastomer(EPR) 및 ethylene-propylene-diene rubber(EPDM)등을 예로 들 수 있다. 폴리올레핀의 뛰어난 화학적 안정성과 넓은 범위의 기계적 물성, 낮은 단가는 가공 또는 재활용을 용이하게 하여 타이어, 컨테이너, 호스, 범퍼 등에 사용되고 있다. 그러나 폴리올레핀은 사슬이 탄화수소로 이루어진 대표적 비극성 고분자로서, 상용화제, 접착제 등 다른 물질과의 상호작용이 중요한 분야에서의 사용이 제한된다. 이에 따라, 극성 사슬 또는 기능성기를 폴리올레핀에 도입하여 소재의 특성을 유지함과 동시에 새롭고 가치 있는 특성을 부여하는 개질 기술은 오랜 기간 활발히 연구되어 왔다.

[0003] 폴리올레핀 개질 방법은 크게 두 가지로 나눌 수 있으며, 그 중 첫 번째 방법은 올레핀 단량체와 극성 단량체간의 직접 공중합(direct copolymerization)이다. 이 방법의 경우, 지글러-나타 촉매 등을 이용한 배위 중합을 통해 폴리올레핀을 제조할 때에는 극성기들이 중심금속의 배위위치를 방해하게 되어 공중합이 쉽지 않으며, 라디칼 중합을 통해 폴리올레핀을 제조할 때에는 생성된 중합체가 가지형 분자구조를 함유하여 상대적으로 낮은 용융온도 및 낮은 결정성을 가진다는 한계점을 갖는다.

[0004] 두 번째 방법은 기 합성된 폴리올레핀을 개질 대상으로 하여 기능성기를 부여하는 중합후 개질방법이다. 이는 기능화된 폴리올레핀의 상업적 합성을 위해 최근 가장 많이 활용되는 방법으로, 벌크상태에서 개질이 가능하다는 점과 도입될 기능성기의 양과 종류를 용이하게 조절할 수 있다는 장점을 가진다. 중합 후 개질방법에서 가장 많이 이용되는 접근법 중 하나는 자유 라디칼과 고분자 주사슬의 C-H bond와의 반응이다. 자유 라디칼은 주로 peroxide의 개시반응으로 H abstraction이 일어나면서 형성되며 대부분의 경우 maleic anhydride가 첨가되어 anhydride 기능화된 고분자 사슬을 생성한다. 하지만 이 방법은 crosslinking이나 degradation과 같은 의도치 않은 부반응을 동반한다는 부작용을 가진다.

[0005] 따라서, 개질 대상 고분자의 사슬 절단, 가교와 같은 부반응을 억제할 수 있고, 촉매를 사용하지 않는 폴리올레핀 개질에 관한 연구가 필요하다.

발명의 내용

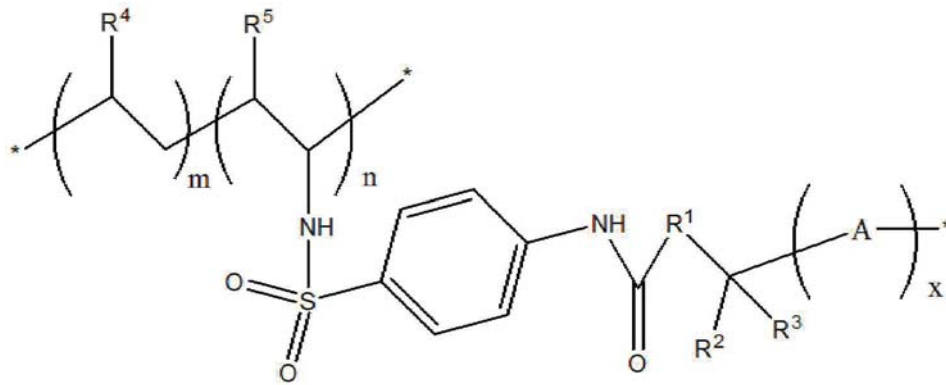
해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 상기 문제점들을 해결하기 위한 것으로, 개질 대상 고분자의 사슬 절단, 가교와 같은 부반응을 억제할 수 있고, 촉매를 사용하지 않는 폴리올레핀의 개질방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0025] 또한, 상기 라디칼 중합성 단량체가 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 메타크릴산 및 그 염, 벤질 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 메타크릴로니트릴, 알파-메틸스티렌, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 아크릴산 및 그 염, 벤질 아크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 스티렌, 글리시딜 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트, 히드록시부틸 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 메타크릴레이트, 이타콘산 무수물, 이타콘산 및 그 염, 글리시딜 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 히드록시부틸 아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 아크릴레이트, 메타크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N-tert-부틸메타크릴아미드, N-n-부틸메타크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드, N-에틸올메타크릴아미드, N-tert-부틸아크릴아미드, N-n-부틸아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N-에틸올아크릴아미드, 비닐 벤조산, 디에틸아미노스티렌, 알파-메틸비닐 벤조산, 디에틸아미노 알파-메틸스티렌, p-비닐벤젠 술폰산, p-비닐벤젠술폰산 나트륨염, 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리에톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리부톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디메톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디에톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디부톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디이소프로폭시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디에톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디부톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디이소프로폭시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리메톡시실릴프로필 아크릴레이트, 트리에톡시실릴프로필 아크릴레이트, 트리부톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디메톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디에톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디부톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디이소프로폭시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디메톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디에톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디부톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디이소프로폭시실릴프로필 아크릴레이트, 비닐 아세테이트, 비닐 부티레이트, 비닐 벤조에이트, 비닐 클로라이드, 비닐 플루오라이드, 비닐 브로마이드, 말레산 무수물, N-페닐말레이미드, N-부틸말레이미드, N-비닐피롤리돈, N-비닐카르바졸 등의 스티렌류, 아크릴레이트류, 메타크릴레이트류, 아크릴아마이드류, 비닐아세테이트류, 무수물류, 아크릴산류 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0026] 또한, 상기 극성 고분자의 수평균 분자량이 500 내지 5,000,000 g/mol일 수 있다.
- [0027] 또한, 상기 극성 고분자가 비극성 고분자에 그래프팅되어 비극성 고분자를 개질시킬 수 있다.
- [0028] 또한, 상기 비극성 고분자가 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리 α -올레핀, 폴리부타디엔, 에틸렌- α -올레핀 공중합체, 에틸렌-프로필렌 공중합체(EPR), 에틸렌-프로필렌-디엔 러버(EPDM), 스티렌 부타디엔 스티렌 공중합체(SBS), 스티렌 부타디엔 러버(SBR, styrene butadiene rubber), 입체규칙성 스티렌 부타디엔 러버(stereospecific SBR, stereospecific styrene butadiene rubber), 스티렌 부타디엔 스티렌 공중합체, 폴리클로로프렌 러버(CR, polychloroprene rubber), 시스-클로로부타디엔 러버(cis-chlorobutadiene rubber), 아크릴로니트릴 부타디엔 러버(NBR, acrylonitrile butadiene rubber), 부타디엔 러버(BR, butadiene rubber), 이소프렌 러버(IR, isoprene rubber), 이소부틸렌 이소프렌 러버(IIR, isobutylene isoprene rubber, butyl rubber) 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0029] 본 발명의 또 다른 하나의 측면에 따르면, 폴리올레핀계 주사슬; 및 상기 폴리올레핀계 주사슬에 그래프팅되고, 상기 개시제와 극성 단량체를 반응시켜 제조된 극성 고분자를 포함하는 그래프트 사슬;을 포함하는 구조식 3으로 표시되는 폴리올레핀 그래프트 공중합체가 제공된다.

[0030] [구조식 3]



[0031]

[0032] 상기 구조식 3에서,

[0033] R^1 은 C1 내지 C3의 알킬렌기이고,

[0034] R^2 는 $\text{---C}\equiv\text{N}$ 이고,

[0035] R^3 는 C1 내지 C3의 알킬기이고,

[0036] A는 극성 단량체이고,

[0037] R^4 및 R^5 는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자 또는 C1 내지 C6의 알킬기이고,

[0038] m, n 및 x는 각각 독립적으로 반복단위의 반복수이다.

[0039] 또한, 상기 극성 단량체가 라디칼 중합성 단량체를 포함할 수 있다.

[0040] 또한, 상기 라디칼 중합성 단량체가 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 메타크릴산 및 그 염, 벤질 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 메타크릴로니트릴, 알파-메틸스티렌, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 아크릴산 및 그 염, 벤질 아크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 스티렌, 글리시딜 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트, 히드록시부틸 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 메타크릴레이트, 이타콘산 무수물, 이타콘산 및 그 염, 글리시딜 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 히드록시부틸 아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 아크릴레이트, 메타크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N-tert-부틸메타크릴아미드, N-n-부틸메타크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드, N-에틸올메타크릴아미드, N-tert-부틸아크릴아미드, N-n-부틸아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N-에틸올아크릴아미드, 비닐 벤조산, 디에틸아미노스티렌, 알파-메틸비닐 벤조산, 디에틸아미노 알파-메틸스티렌, p-비닐벤젠 술폰산, p-비닐벤젠술폰산 나트륨염, 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리에톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리부톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디메톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디에톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디부톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디이소프로폭시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디에톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디부톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디이소프로폭시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리메톡시실릴프로필 아크릴레이트, 트리에톡시실릴프로필 아크릴레이트, 트리부톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디메톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디에톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디부톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디이소프로폭시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디메톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디에톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디부톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디이소프로폭시실릴프로필 아크릴레이트, 비닐 아세테이트, 비닐 부티레이트, 비닐 벤조에이트, 비닐 클로라이드, 비닐 플루오라이드, 비닐 브로마이드, 말레산 무수물, N-페닐말레이미드, N-부틸말레이미드, N-비닐피롤리돈, N-비닐카르바졸 등의 스티렌류, 아크릴레이트류, 메타크릴레이트류, 아크릴아마이드류, 비닐아세테이트류, 무수물류, 아크릴산류 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터

터 선택된 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하나 이에 한정되는 것은 아니다.

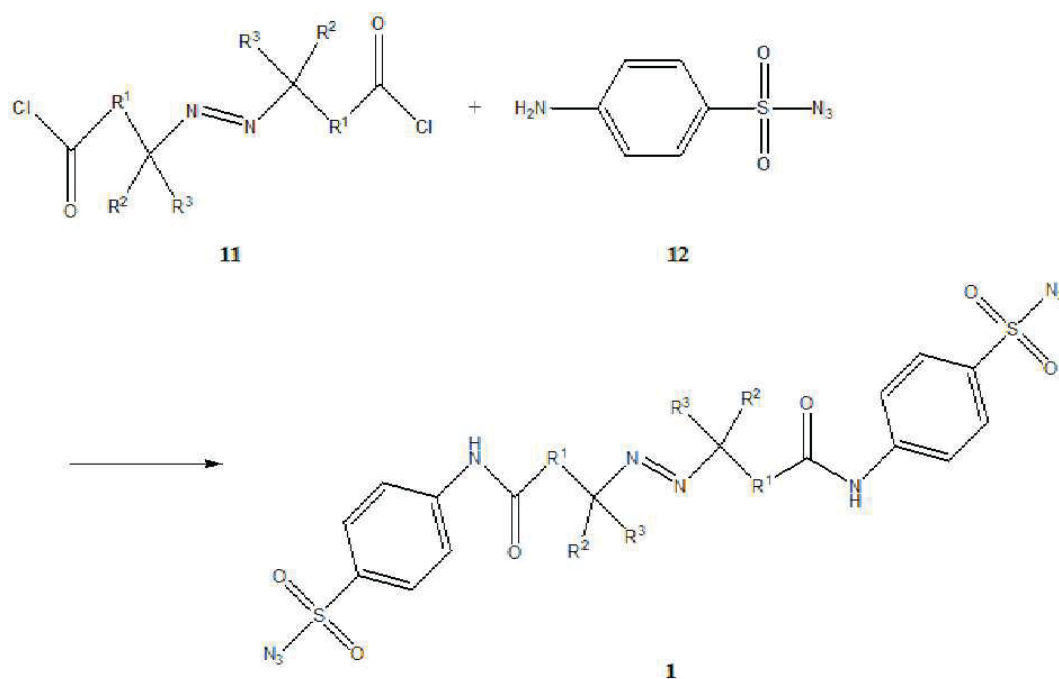
[0041] 또한, 상기 폴리올레핀계 주사슬이 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리 α -올레핀, 폴리부타디엔, 에틸렌- α -올레핀 공중합체, 에틸렌-프로필렌 공중합체(EPR), 에틸렌-프로필렌-디엔 러버(EPDM), 스티렌 부타디엔 스티렌 공중합체(SBS), 스티렌 부타디엔 러버(SBR, styrene butadiene rubber), 입체규칙성 스티렌 부타디엔 러버(stereospecific SBR, stereospecific styrene butadiene rubber), 스티렌 부타디엔 스티렌 공중합체, 폴리클로로프렌 러버(CR, polychloroprene rubber), 시스-클로로부타디엔 러버(cis-chlorobutadiene rubber), 아크릴로니트릴 부타디엔 러버(NBR, acrylonitrile butadiene rubber), 부타디엔 러버(BR, butadiene rubber), 이소프렌 러버(IR, isoprene rubber), 이소부틸렌 이소프렌 러버(IIR, isobutylene isoprene rubber, butyl rubber) 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0042] 또한, 상기 폴리올레핀 그래프트 공중합체가 상용화제를 추가로 포함할 수 있다.

[0043] 또한, 상기 상용화제가 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SEBS), 스티렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SBS), 무수말레산화 스티렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SEBS-g-Mah), 에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0044] 본 발명의 또 다른 하나의 측면에 따르면, 반응식 1에 따라 구조식 11로 표시되는 화합물 11과 구조식 12로 표시되는 화합물 12를 반응시켜 구조식 1로 표시되는 화합물을 제조하는 단계;를 포함하는 개시제의 제조방법이 제공된다.

[0045] [반응식 1]



[0046]

[0047] 상기 반응식 1에서,

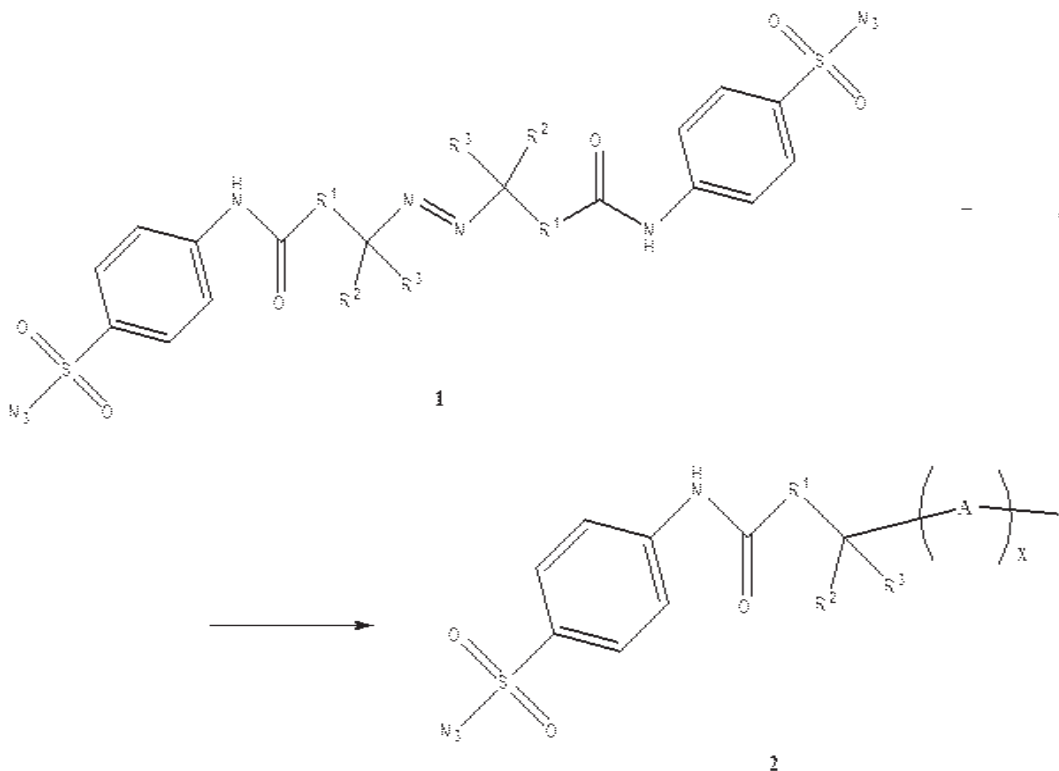
[0048] R^1 은 C1 내지 C3의 알킬렌기이고,

[0049] R^2 는 $\text{---C}\equiv\text{N}$ 이고,

[0050] R^3 는 C1 내지 C3의 알킬기이다.

[0051] 본 발명의 또 다른 하나의 측면에 따르면, 반응식 2에 따라 구조식 1로 표시되는 개시제를 A로 표시되는 극성 단량체와 반응시켜 구조식 2로 표시되는 술폰일 아자이드(sulfonyl azide)기를 말단으로 갖는 고분자를 제조하는 단계;를 포함하는 극성 고분자의 제조방법이 제공된다.

[0052] [반응식 2]



[0053]

[0054] 상기 반응식 2에서,

[0055] R^1 은 C1 내지 C3의 알킬렌기이고,

[0056] R^2 는 $\text{---C}\equiv\text{N}$ 이고,

[0057] R^3 는 C1 내지 C3의 알킬기이고,

[0058] A는 극성 단량체이고,

[0059] x는 각각 독립적으로 반복단위의 반복수이다.

[0060] 또한, 상기 반응이 -20 내지 250 °C의 온도에서 수행될 수 있다.

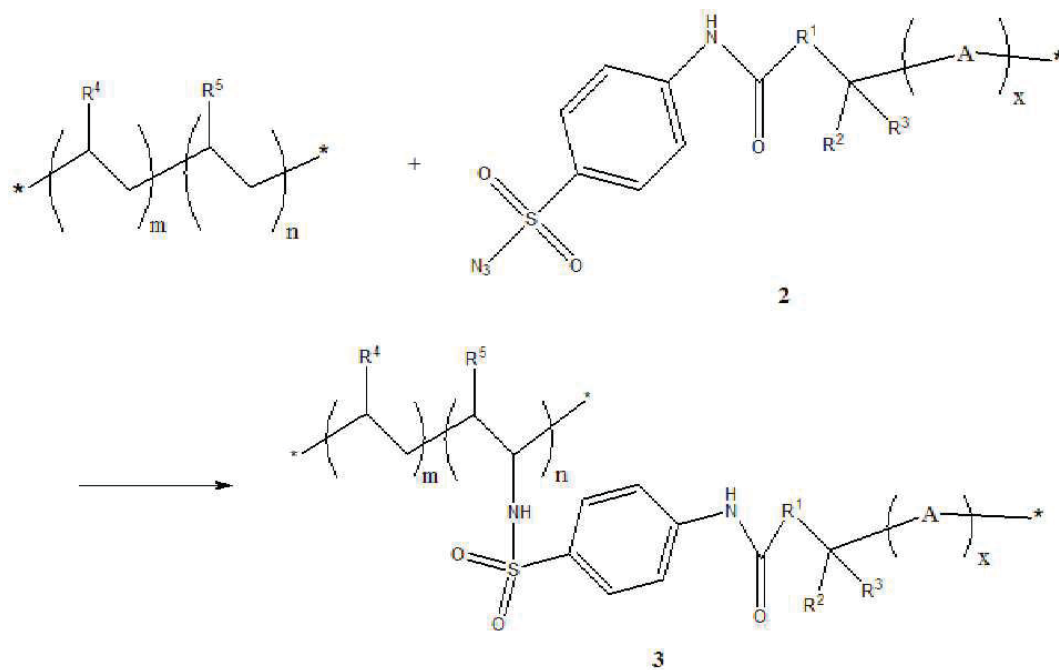
[0061] 또한, 상기 극성 단량체가 라디칼 중합성 단량체를 포함할 수 있다.

[0062] 또한, 상기 라디칼 중합성 단량체가 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 메타크릴산 및 그 염, 벤질 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 메타크릴로니트릴, 알파-메틸스티렌, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 아크릴산 및 그 염, 벤질 아크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 스티렌, 글리시딜 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트, 히드록시부틸 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 메타크릴레이트, 이타콘산 무수물, 이타콘산 및 그 염, 글리시딜 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 히드록시부틸 아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 아크릴레이트, 메타크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N-tert-부틸메타크릴아미드, N-n-부틸메타크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드, N-에틸올메타크릴아미드, N-tert-부틸아크릴아미드, N-n-부틸아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N-에틸올아크릴아미드, 비닐 벤조산, 디에틸아미노스티렌, 알파-메틸비닐 벤조산, 디에틸아미노 알파-메틸스티렌, p-비닐벤젠 술폰산, p-비닐벤젠술폰산 나트륨염, 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리에톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리부톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디메톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디에톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디부톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트

트, 디이소프로폭시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디에톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디부톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디이소프로폭시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리메톡시실릴프로필 아크릴레이트, 트리에톡시실릴프로필 아크릴레이트, 트리부톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디메톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디에톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디부톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디이소프로폭시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디메톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디에톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디부톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디이소프로폭시실릴프로필 아크릴레이트, 비닐 아세테이트, 비닐 부티레이트, 비닐 벤조에이트, 비닐 클로라이드, 비닐 플루오라이드, 비닐 브로마이드, 말레산 무수물, N-페닐말레이미드, N-부틸말레이미드, N-비닐피롤리돈, N-비닐카르바졸 등의 스티렌류, 아크릴레이트류, 메타크릴레이트류, 아크릴아마이드류, 비닐아세테이트류, 무수물류, 아크릴산류 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0063] 본 발명의 또 다른 하나의 측면에 따르면, 폴리올레핀계 주사슬을 갖는 고분자와 구조식 2로 표시되는 극성 고분자를 반응시켜 구조식 3으로 표시되는 폴리올레핀 그래프트 공중합체를 제조하는 단계;를 포함하는 폴리올레핀 그래프트 공중합체의 제조방법이 제공된다.

[0064] [반응식 3]



[0065]

[0066] 상기 반응식 3에서,

[0067] R^1 은 C1 내지 C3의 알킬렌기이고,

[0068] R^2 는 $\text{---C}\equiv\text{N}$ 이고,

[0069] R^3 는 C1 내지 C3의 알킬기이고,

[0070] A는 극성 단량체이고,

[0071] R^4 및 R^5 는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자 또는 C1 내지 C6알킬기이고,

[0072] m, n 및 x는 각각 독립적으로 반복단위의 반복수이다.

[0073] 또한, 상기 반응이 25 내지 300 °C의 온도에서 수행될 수 있다.

[0074] 또한, 상기 폴리올레핀계 주사슬을 갖는 고분자가 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리 α -올레핀, 폴리부타디엔, 에틸렌- α -올레핀 공중합체, 에틸렌-프로필렌 공중합체(EPR), 에틸렌-프로필렌-디엔 러버(EPDM), 스티렌 부타디엔 스티렌 공중합체(SBS), 스티렌 부타디엔 러버(SBR, styrene butadiene rubber), 입체규칙성 스티렌 부타디

엔 러버(stereospecific SBR, stereospecific styrene butadiene rubber), 스티렌 부타디엔 스티렌 공중합체, 폴리클로로프렌 러버(CR, polychloroprene rubber), 시스-클로로부타디엔 러버(cis-chlorobutadiene rubber), 아크릴로니트릴 부타디엔 러버(NBR, acrylonitrile butadiene rubber), 부타디엔 러버(BR, butadiene rubber), 이소프렌 러버(IR, isoprene rubber), 이소부틸렌 이소프렌 러버(IIR, isobutylene isoprene rubber, butyl rubber) 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하나 이에 한정되는 것은 아니다.

발명의 효과

[0075] 본 발명의 개시체는 70 내지 110 °C에서 azo group의 분해를 통해 극성 단량체를 중합하여 sulfonyl azide기를 말단으로 갖는 극성 고분자를 제조한 후, 140 내지 190 °C에서 sulfonyl azide기의 분해를 통해 비극성 고분자의 C-H 결합과 반응함으로써 비극성 고분자를 개질시켜 극성 물질과 혼합을 용이하게 할 수 있다.

[0076] 본 발명의 개시체의 자유 라디칼(free radical) 중합법을 통해 합성한 극성 고분자는 sulfonyl azide기를 말단으로 포함함으로써 말단의 sulfonyl azide기가 광화학적 또는 열적 에너지에 의해 분해되어 질소 기체가 빠져나가면서 nitrene을 형성하고, 형성된 nitrene이 고분자 주사슬의 C-H 결합과 반응하여 효율적으로 그래프팅될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0077] 이 도면들은 본 발명의 예시적인 실시예를 설명하는데 참조하기 위함이므로, 본 발명의 기술적 사상을 첨부한 도면에 한정해서 해석하여서는 아니 된다.

도 1a는 실시예 1(IN_{azide})의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 1b는 실시예 1(IN_{azide})의 ¹H-NMR 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 1c는 실시예 1(IN_{azide})의 HR-MS 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 1d는 실시예 1(IN_{azide})의 DSC 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 2는 실시예 2(PSIN) 및 비교예 2(PSAIBN)의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 3은 4-acetamidobenzenesulfonyl azide(ACBSA)와 비교예 2(PSAIBN)의 몰비에 따른 FT-IR calibration curve를 나타낸 것이다.

도 4a는 실시예 2(PSIN)의 DSC 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 4b는 실시예 2(PSIN)의 온도에 따른 azide의 분해 비율을 나타낸 것이다.

도 5a는 HDPE, 실시예 4(HDPE/PSIN) 및 비교예 3(HDPE/PSAIBN)의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 5b는 고밀도 폴리에틸렌에 그래프팅된 실시예 2(PSIN)의 양(wt%)에 따른 FT-IR calibration curve를 나타낸 것이다.

도 6a는 HDPE, 실시예 4(HDPE/PSIN), 실시예 6(HDPE/SEBS/PSIN), 비교예 4(HDPE/PS) 및 비교예 5(HDPE/SEBS/PS)의 응력·변형 곡선을 나타낸 것이다.

도 6b는 HDPE, 실시예 4(HDPE/PSIN), 실시예 6(HDPE/SEBS/PSIN), 비교예 4(HDPE/PS) 및 비교예 5(HDPE/SEBS/PS)의 연신율을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0078] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하도록 한다.

[0079] 그러나, 이하의 설명은 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0080] 본원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

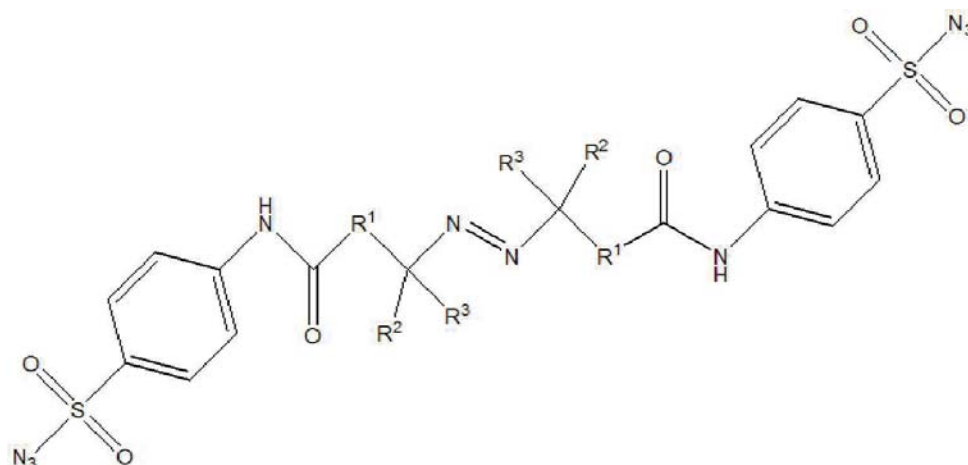
[0081] 또한, 이하에서 사용될 제1, 제2 등과 같이 서수를 포함하는 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되지는 않는다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

[0082] 또한, 어떤 구성요소가 다른 구성요소 상에 "형성되어" 있다거나 "적층되어" 있다고 언급된 때에는, 그 다른 구성요소의 표면 상의 전면 또는 일면에 직접 부착되어 형성되어 있거나 적층되어 있을 수도 있지만, 중간에 다른 구성요소가 더 존재할 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.

[0084] 이하, 본 발명의 술포닐 아자이드기를 포함하는 개시제, 그를 이용해 제조된 폴리올레핀 그래프트 공중합체 및 그의 제조방법에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0086] 본 발명은 구조식 1로 표시되는 개시제를 제공한다.

[0087] [구조식 1]



[0088]

[0089] 상기 구조식 1에서,

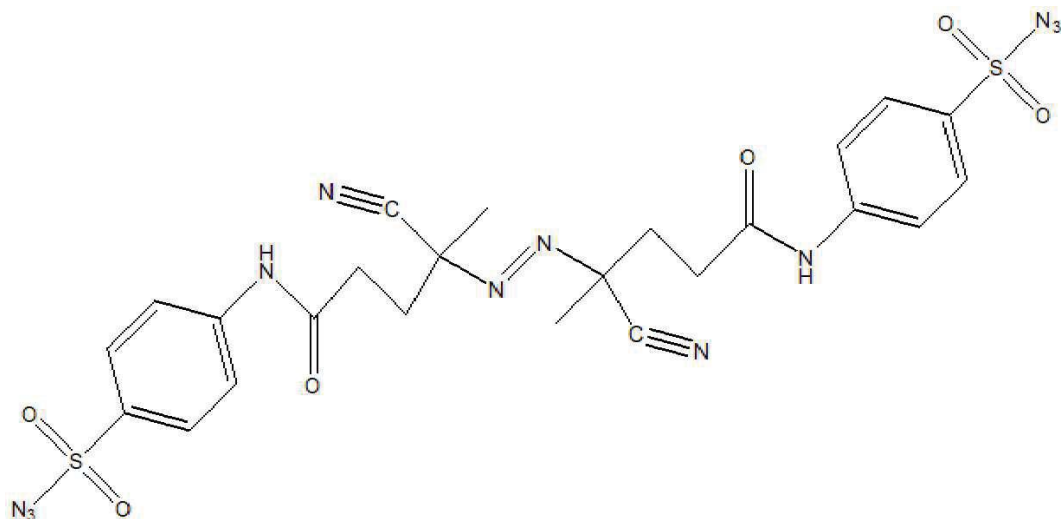
[0090] R^1 은 C1 내지 C3의 알킬렌기이고,

[0091] R^2 는 $\text{---C}\equiv\text{N}$ 이고,

[0092] R^3 는 C1 내지 C3의 알킬기이다.

[0093] 상기 개시제는 sulfonyl azide를 양말단에 포함하는 azo계 개시제로서, 바람직하게는 아래 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0094] [화학식 1]

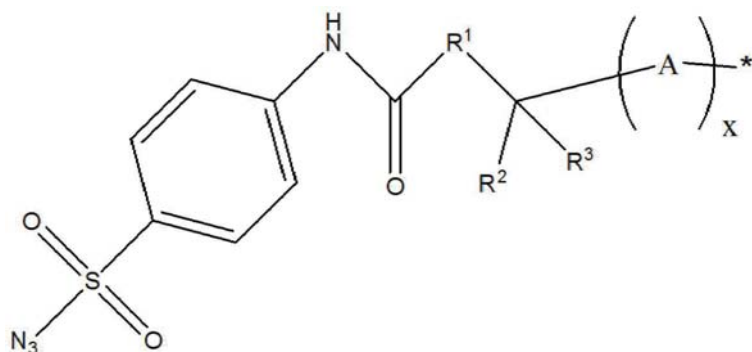


[0095]

[0097] 본 발명은 상기 개시제와 극성 단량체를 반응시켜 제조되고, 술폰일 아자이드(sulfonyl azide)기를 말단으로 갖는 극성 고분자를 제공한다.

[0098] 또한, 상기 극성 고분자가 아래 구조식 2로 표시될 수 있다.

[0099] [구조식 2]



[0100]

[0101] 상기 구조식 2에서,

[0102] R^1 은 C1 내지 C3의 알킬렌기이고,

[0103] R^2 는 $\text{---C}\equiv\text{N}$ 이고,

[0104] R^3 는 C1 내지 C3의 알킬기이고,

[0105] A는 극성 단량체이고,

[0106] x는 각각 독립적으로 반복단위의 반복수이다.

[0107] 상기 구조식 2에서 극성 고분자의 오른쪽 말단(*)은 수소원자, C1 내지 C6의 알킬기 또는 C1 내지 C6의 알콕시기가 공유 결합될 수 있다.

[0108] 또한, 상기 극성 단량체가 라디칼 중합성 단량체를 포함할 수 있다.

[0109] 상기 라디칼 중합성 단량체는 라디칼로 축합 가능한 단량체를 의미한다.

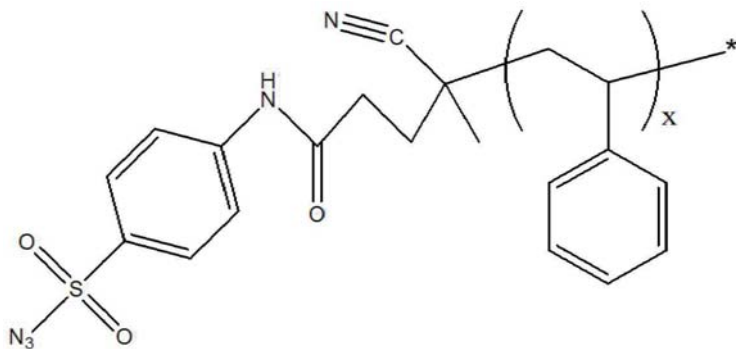
[0110] 또한, 상기 라디칼 중합성 단량체가 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 메타크릴산 및 그 염, 벤질 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 메타크릴로니트릴, 알파-메틸스티렌, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프

로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 아크릴산 및 그 염, 벤질 아크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 스티렌, 글리시딜 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트, 히드록시부틸 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 메타크릴레이트, 이타콘산 무수물, 이타콘산 및 그 염, 글리시딜 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 히드록시부틸 아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 아크릴레이트, 메타크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N-tert-부틸메타크릴아미드, N-n-부틸메타크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드, N-에틸올메타크릴아미드, N-tert-부틸아크릴아미드, N-n-부틸아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N-에틸올아크릴아미드, 비닐 벤조산, 디에틸아미노스티렌, 알파-메틸비닐 벤조산, 디에틸아미노 알파-메틸스티렌, p-비닐벤젠 술폰산, p-비닐벤젠술폰산 나트륨염, 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리에톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리부톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디메톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디에톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디부톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디이소프로폭시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디에톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디부톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디이소프로폭시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리메톡시실릴프로필 아크릴레이트, 트리에톡시실릴프로필 아크릴레이트, 트리부톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디메톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디에톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디부톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디이소프로폭시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디메톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디에톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디부톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디이소프로폭시실릴프로필 아크릴레이트, 비닐 아세테이트, 비닐 부티레이트, 비닐 벤조에이트, 비닐 클로라이드, 비닐 플루오라이드, 비닐 브로마이드, 말레산 무수물, N-페닐말레이미드, N-부틸말레이미드, N-비닐피롤리돈, N-비닐카르바졸 등의 스티렌류, 아크릴레이트류, 메타크릴레이트류, 아크릴아마이드류, 비닐아세테이트류, 무수물류, 아크릴산류 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0111] 바람직하게는, 상기 라디칼 중합성 단량체가 스티렌 및 메틸 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0112] 바람직하게는, 상기 극성 고분자가 상기 개시제와 스티렌 단량체를 반응시켜 제조되고, 아래 구조식 2-1로 표시될 수 있다.

[0113] [구조식 2-1]



[0114]

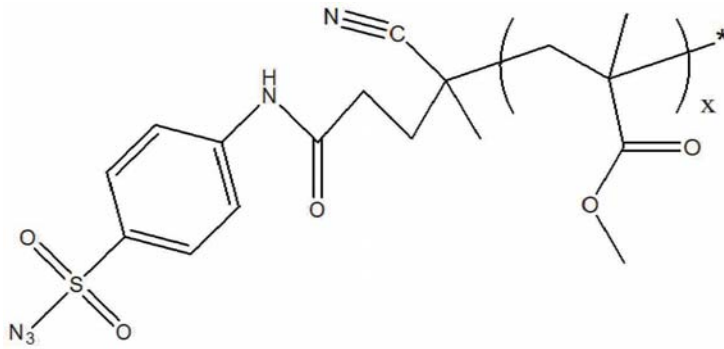
[0115] 상기 구조식 2-1에서,

[0116] x는 반복단위의 반복수이다.

[0117] 상기 구조식 2-1에서, 극성 고분자의 오른쪽 말단(*)은 수소원자, C1 내지 C6의 알킬기 또는 C1 내지 C6의 알콕시기가 공유 결합될 수 있다.

[0118] 바람직하게는, 상기 극성 고분자가 상기 개시제와 메틸 메타크릴레이트 단량체를 반응시켜 제조되고, 아래 구조식 2-2로 표시될 수 있다.

[0119] [구조식 2-2]



[0120]

[0121] 상기 구조식 2-2에서,

[0122] x는 반복단위의 반복수이다.

[0123] 상기 구조식 2-2에서, 극성 고분자의 오른쪽 말단(*)은 수소원자, C1 내지 C6의 알킬기 또는 C1 내지 C6의 알콕시기가 공유 결합될 수 있다.

[0124] 또한, 상기 극성 고분자의 수평균 분자량이 500 내지 5,000,000 g/mol일 수 있고, 바람직하게는 1,000 내지 100,000 g/mol, 보다 바람직하게는 2,000 내지 30,000 g/mol일 수 있다.

[0125] 또한, 상기 극성 고분자가 비극성 고분자에 그래프팅되어 비극성 고분자를 개질시킬 수 있다.

[0126] 상세하게는, 상기 극성 고분자 말단의 sulfonyl azide기가 광화학적 또는 열적 에너지에 의해 분해되어 질소 기체가 빠져나가면서 nitrene을 형성하고, 형성된 nitrenen이 비극성 고분자 주사슬의 C-H bond와 반응하여 효율적으로 그래프팅함으로써 비극성 고분자를 개질시킬 수 있다.

[0127] 또한, 상기 비극성 고분자가 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리 α -올레핀, 폴리부타디엔, 에틸렌- α -올레핀 공중합체, 에틸렌-프로필렌 공중합체(EPR), 에틸렌-프로필렌-디엔 러버(EPDM), 스티렌 부타디엔 스티렌 공중합체(SBS), 스티렌 부타디엔 러버(SBR, styrene butadiene rubber), 입체규칙성 스티렌 부타디엔 러버(stereospecific SBR, stereospecific styrene butadiene rubber), 스티렌 부타디엔 스티렌 공중합체, 폴리클로로프렌 러버(CR, polychloroprene rubber), 시스-클로로부타디엔 러버(cis-chlorobutadiene rubber), 아크릴로니트릴 부타디엔 러버(NBR, acrylonitrile butadiene rubber), 부타디엔 러버(BR, butadiene rubber), 이소프렌 러버(IR, isoprene rubber), 이소부틸렌 이소프렌 러버(IIR, isobutylene isoprene rubber, butyl rubber) 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하나 이에 한정되는 것은 아니다.

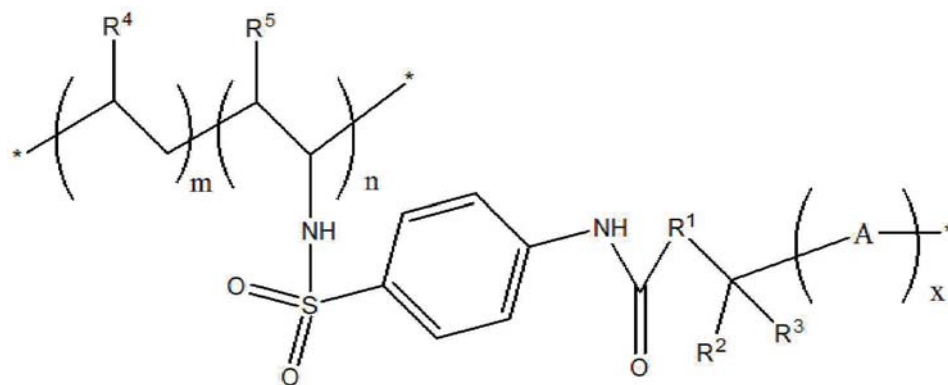
[0128] 바람직하게는, 상기 비극성 고분자가 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0129] 상기 폴리에틸렌은 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 중밀도 폴리에틸렌(MDPE) 및 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)을 포함할 수 있다.

[0130] 상기 폴리프로필렌은 어택틱 폴리프로필렌(atactic polypropylene), 신디오택틱 폴리프로필렌(syndiotactic polypropylene) 및 이소택틱 폴리프로필렌(isotactic polypropylene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 이소택틱 폴리프로필렌(isotactic polypropylene)을 포함할 수 있다.

[0132] 본 발명은 폴리올레핀계 주사슬; 및 상기 폴리올레핀계 주사슬에 그래프팅되고, 상기 개시제와 극성 단량체를 반응시켜 제조된 극성 고분자를 포함하는 그래프트 사슬;을 포함하는 구조식 3으로 표시되는 폴리올레핀 그래프트 공중합체를 제공한다.

[0133] [구조식 3]



[0134]

[0135] 상기 구조식 3에서,

[0136] R^1 은 C1 내지 C3의 알킬렌기이고,

[0137] R^2 는 $\text{---C}\equiv\text{N}$ 이고,

[0138] R^3 는 C1 내지 C3의 알킬기이고,

[0139] A는 극성 단량체이고,

[0140] R^4 및 R^5 는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자 또는 C1 내지 C6알킬기이고,

[0141] m, n 및 x는 각각 독립적으로 반복단위의 반복수이다.

[0142] 상기 구조식 3에서, 폴리올레핀 주사슬의 양 말단(*) 및 그라프트 사슬에 포함된 극성 고분자의 오른쪽 말단(*)은 각각 독립적으로 수소원자, C1 내지 C6의 알킬기 또는 C1 내지 C6의 알콕시기가 공유 결합될 수 있다.

[0143] 상기 m, n 및 x는 원하는 물성에 따라 조절할 수 있다.

[0144] 또한, 상기 극성 단량체가 라디칼 중합성 단량체를 포함할 수 있다.

[0145] 상기 라디칼 중합성 단량체는 라디칼로 중합 가능한 단량체를 의미한다.

[0146] 또한, 상기 라디칼 중합성 단량체가 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 메타크릴산 및 그 염, 벤질 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 메타크릴로니트릴, 알파-메틸스티렌, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 아크릴산 및 그 염, 벤질 아크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 스티렌, 글리시딜 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트, 히드록시부틸 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 메타크릴레이트, 이타콘산 무수물, 이타콘산 및 그 염, 글리시딜 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 히드록시부틸 아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 아크릴레이트, 메타크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N-tert-부틸메타크릴아미드, N-n-부틸메타크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드, N-에틸올메타크릴아미드, N-tert-부틸아크릴아미드, N-n-부틸아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N-에틸올아크릴아미드, 비닐 벤조산, 디에틸아미노스티렌, 알파-메틸비닐 벤조산, 디에틸아미노 알파-메틸스티렌, p-비닐벤젠 술폰산, p-비닐벤젠술폰산 나트륨염, 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리에톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리부톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디메톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디에톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디부톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디이소프로폭시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디에톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디부톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디이소프로폭시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리에톡시실릴프로필 아크릴레이트, 트리에톡시실릴프로필 아크릴레이트, 트리부톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디메톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디에톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디부톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디

이소프로폭시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디메톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디에톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디부톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디이소프로폭시실릴프로필 아크릴레이트, 비닐 아세테이트, 비닐 부티레이트, 비닐 벤조에이트, 비닐 클로라이드, 비닐 플루오라이드, 비닐 브로마이드, 말레산 무수물, N-페닐말레이미드, N-부틸말레이미드, N-비닐피롤리돈, N-비닐카르바졸 등의 스티렌류, 아크릴레이트류, 메타크릴레이트류, 아크릴아마이드류, 비닐아세테이트류, 무수물류, 아크릴산류 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0147] 보다 바람직하게는, 상기 라디칼 중합성 단량체가 스티렌 및 메틸 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0148] 또한, 상기 폴리올레핀계 주사슬이 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리 α -올레핀, 폴리부타디엔, 에틸렌- α -올레핀 공중합체, 에틸렌-프로필렌 공중합체(EPR), 에틸렌-프로필렌-디엔 러버(EPDM), 스티렌 부타디엔 스티렌 공중합체(SBS), 스티렌 부타디엔 러버(SBR, styrene butadiene rubber), 입체규칙성 스티렌 부타디엔 러버(stereospecific SBR, stereospecific styrene butadiene rubber), 스티렌 부타디엔 스티렌 공중합체, 폴리클로로프렌 러버(CR, polychloroprene rubber), 시스-클로로부타디엔 러버(cis-chlorobutadiene rubber), 아크릴로니트릴 부타디엔 러버(NBR, acrylonitrile butadiene rubber), 부타디엔 러버(BR, butadiene rubber), 이소프렌 러버(IR, isoprene rubber), 이소부틸렌 이소프렌 러버(IIR, isobutylene isoprene rubber, butyl rubber) 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0149] 보다 바람직하게는, 상기 폴리올레핀계 주사슬이 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0150] 상기 폴리에틸렌은 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 중밀도 폴리에틸렌(MDPE) 및 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)을 포함할 수 있다.

[0151] 상기 폴리프로필렌은 어택틱 폴리프로필렌(atactic polypropylene), 신디오택틱 폴리프로필렌(syndiotactic polypropylene) 및 이소택틱 폴리프로필렌(isotactic polypropylene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 이소택틱 폴리프로필렌(isotactic polypropylene)을 포함할 수 있다.

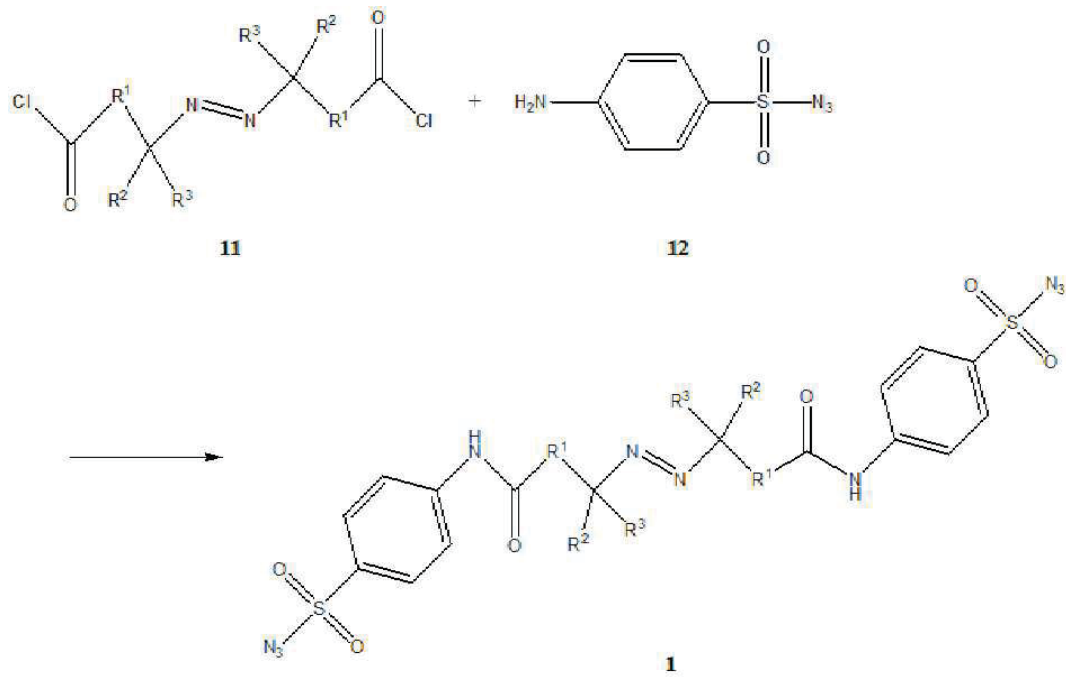
[0152] 또한, 상기 폴리올레핀 그래프트 공중합체가 상용화제를 추가로 포함할 수 있다.

[0153] 또한, 상기 상용화제가 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SEBS), 스티렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SBS), 무수말레산화 스티렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SEBS-g-Mah), 에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0154] 보다 바람직하게는, 상기 상용화제가 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SEBS)를 포함할 수 있다.

[0156] 본 발명은 반응식 1에 따라 구조식 11로 표시되는 화합물 11과 구조식 12로 표시되는 화합물 12를 반응시켜 구조식 1로 표시되는 화합물을 제조하는 단계;를 포함하는 개시제의 제조방법을 제공한다.

[0157] [반응식 1]



[0158]

[0159] 상기 반응식 1에서,

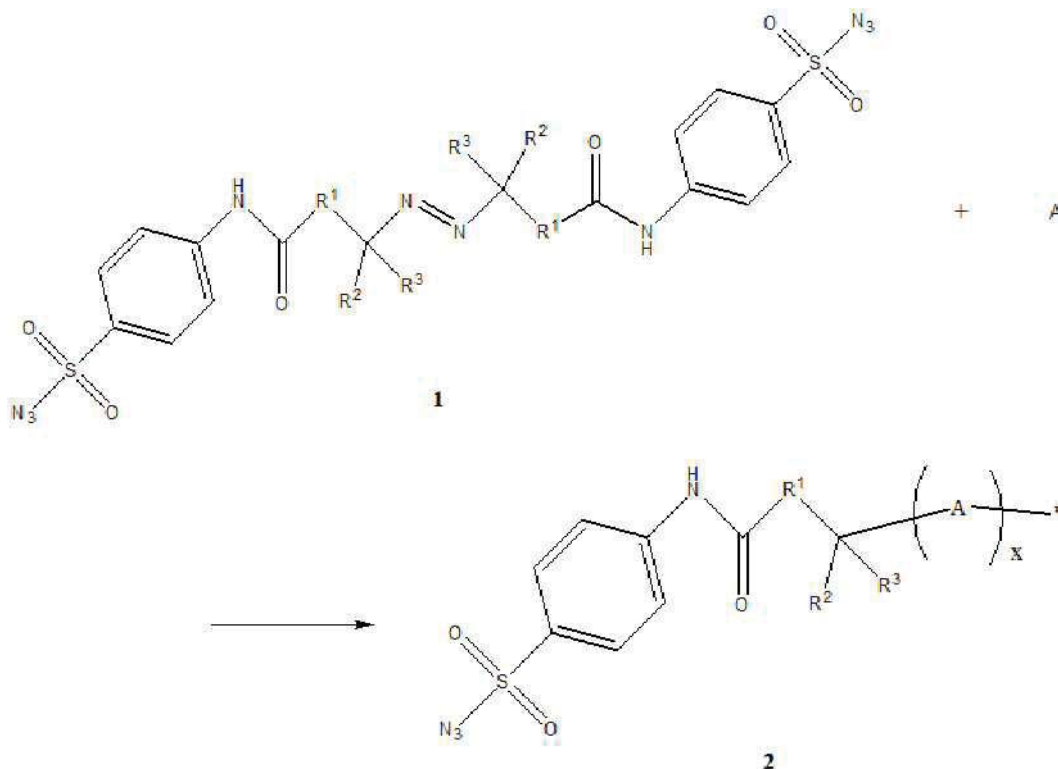
[0160] R¹은 C1 내지 C3의 알킬렌기이고,

[0161] R²는  이고,

[0162] R³는 C1 내지 C3의 알킬기이다.

[0164] 본 발명은 반응식 2에 따라 구조식 1로 표시되는 개시제를 A로 표시되는 극성 단량체와 반응시켜 구조식 2로 표시되는 술폰일 아자이드(sulfonyl azide)기를 말단으로 갖는 극성 고분자를 제조하는 단계;를 포함하는 극성 고분자의 제조방법을 제공한다.

[0165] [반응식 2]



[0166]

[0167] 상기 반응식 2에서,

[0168] R^1 은 C1 내지 C3의 알킬렌기이고,

[0169] R^2 는 $\text{---C}\equiv\text{N}$ 이고,

[0170] R^3 는 C1 내지 C3의 알킬기이고,

[0171] A는 극성 단량체이고,

[0172] x는 각각 독립적으로 반복단위의 반복수이다.

[0173] 상기 반응식 2에서, 극성 고분자의 오른쪽 말단(*)은 각각 독립적으로 수소원자, C1 내지 C6의 알킬기 또는 C1 내지 C6의 알콕시기가 공유 결합될 수 있다.

[0174] 상세하게는, 개시제가 70 내지 110 °C의 온도에서 azo group의 분해로 인한 라디칼(radical)을 생성하고, 상기 극성 고분자가 자유 라디칼 중합(free radical polymerization)에 의해 제조될 수 있다.

[0175] 또한, 상기 반응이 -20 내지 250 °C의 온도에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 25 내지 150 °C, 보다 바람직하게는 40 내지 120 °C의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 반응이 -20 °C 미만의 온도에서 수행될 경우 상기 개시제의 azo group이 분해되지 않아 극성 고분자를 제조할 수 없으므로 바람직하지 않고, 장시간 동안 중합 반응계의 온도가 250 °C를 초과할 경우 상기 개시제의 sulfonyl azide기가 분해되어 부반응을 일으킬 수 있어 바람직하지 않다.

[0176] 또한, 상기 극성 단량체가 라디칼 중합성 단량체를 포함할 수 있다.

[0177] 상기 라디칼 중합성 단량체는 라디칼로 중합 가능한 단량체를 의미한다.

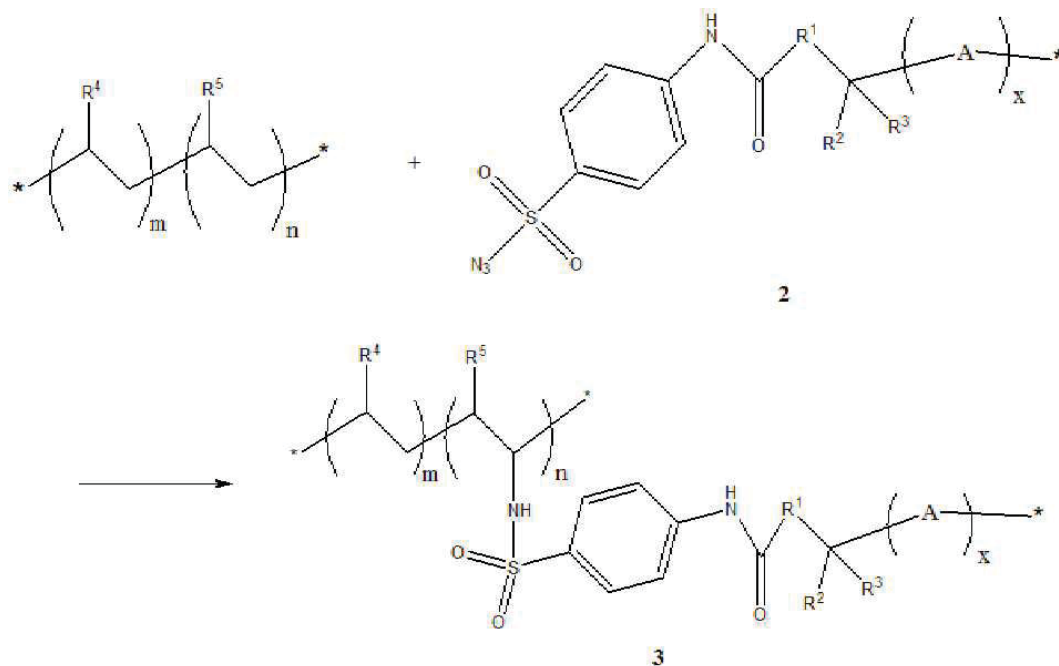
[0178] 또한, 상기 라디칼 중합성 단량체가 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 메타크릴산 및 그 염, 벤질 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 메타크릴로니트릴, 알파-메틸스티렌, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 아크릴산 및 그

염, 벤질 아크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 스티렌, 글리시딜 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트, 히드록시부틸 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 메타크릴레이트, 이타콘산 무수물, 이타콘산 및 그 염, 글리시딜 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 히드록시부틸 아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 아크릴레이트, 메타크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N-tert-부틸메타크릴아미드, N-n-부틸메타크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드, N-에틸올메타크릴아미드, N-tert-부틸아크릴아미드, N-n-부틸아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N-에틸올아크릴아미드, 비닐 벤조산, 디에틸아미노스티렌, 알파-메틸비닐 벤조산, 디에틸아미노 알파-메틸스티렌, p-비닐벤젠 술폰산, p-비닐벤젠술폰산 나트륨염, 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리에톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리부톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디메톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디에톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디부톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디이소프로폭시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디에톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디부톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디이소프로폭시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리메톡시실릴프로필 아크릴레이트, 트리에톡시실릴프로필 아크릴레이트, 트리부톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디메톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디에톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디부톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디이소프로폭시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디메톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디에톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디부톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디이소프로폭시실릴프로필 아크릴레이트, 비닐 아세테이트, 비닐 부티레이트, 비닐 벤조에이트, 비닐 클로라이드, 비닐 플루오라이드, 비닐 브로마이드, 말레산 무수물, N-페닐말레이미드, N-부틸말레이미드, N-비닐피롤리돈, N-비닐카르바졸 등의 스티렌류, 아크릴레이트류, 메타크릴레이트류, 아크릴아마이드류, 비닐아세테이트류, 무수물류, 아크릴산류 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0179] 보다 바람직하게는, 상기 라디칼 중합성 단량체가 스티렌(styrene) 및 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0181] 본 발명은 폴리올레핀계 주사슬을 갖는 고분자와 구조식 2로 표시되는 극성 고분자를 반응시켜 구조식 3으로 표시되는 폴리올레핀 그라프트 공중합체를 제조하는 단계;를 포함하는 폴리올레핀 그라프트 공중합체의 제조방법을 제공한다.

[0182] [반응식 3]



[0183]

[0184] 상기 반응식 3에서,

[0185] R^1 은 C1 내지 C3의 알킬렌기이고,

- [0186] R^2 는  이고,
- [0187] R^3 는 C1 내지 C3의 알킬기이고,
- [0188] A는 극성 단량체이고,
- [0189] R^4 및 R^5 는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자 또는 C1 내지 C6알킬기이고,
- [0190] m, n 및 x는 각각 독립적으로 반복단위의 반복수이다.
- [0191] 상기 반응식 3에서, 폴리올레핀계 주사슬을 갖는 고분자의 양 말단(*), 구조식 2의 극성 고분자의 오른쪽 말단(*), 구조식 3의 폴리올레핀 주사슬의 양 말단(*) 및 그래프트 사슬에 포함된 극성 고분자의 오른쪽 말단(*)은 각각 독립적으로 수소원자, C1 내지 C6의 알킬기 또는 C1 내지 C6의 알콕시기가 공유 결합될 수 있다.
- [0192] 상기 m, n 및 x는 원하는 물성에 따라 조절할 수 있다.
- [0193] 상제하계는, 극성 고분자가 140 내지 190℃에서 sulfonyl azide의 분해로 nitrene을 형성하고, 형성된 nitrenen이 비극성 고분자 주사슬의 C-H bond와 탄소-수소 결합 삽입 반응(C-H insertion reaction)함으로써 폴리올레핀 그래프트 공중합체가 제조될 수 있다.
- [0194] 또한, 상기 반응이 25 내지 300 ℃의 온도에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 100 내지 200 ℃, 보다 바람직하게는 140 내지 190 ℃의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 반응이 25 ℃ 미만의 온도에서 수행될 경우, 비극성 고분자인 폴리올레핀의 종류에 따라 충분히 용융되지 않아 반응이 어려워질 수 있고, 300 ℃ 초과 온도에서 수행될 경우, 상기 극성 고분자가 폴리올레핀 내에 충분히 분산되지 않은 상태에서 상기 극성 고분자의 말단 sulfonyl azide가 과도하게 신속하게 분해되어 폴리올레핀과의 반응이 어려워질 수 있어 바람직하지 않다.
- [0195] 또한, 상기 폴리올레핀계 주사슬을 갖는 고분자가 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리 α-올레핀, 폴리부타디엔, 에틸렌-α-올레핀 공중합체, 에틸렌-프로필렌 공중합체(EPR), 에틸렌-프로필렌-디엔 러버(EPDM), 스티렌 부타디엔 스티렌 공중합체(SBS), 스티렌 부타디엔 러버(SBR, styrene butadiene rubber), 입체규칙성 스티렌 부타디엔 러버(stereospecific SBR, stereospecific styrene butadiene rubber), 스티렌 부타디엔 스티렌 공중합체, 폴리클로로프로펜 러버(CR, polychloroprene rubber), 시스-클로로부타디엔 러버(cis-chlorobutadiene rubber), 아크릴로니트릴 부타디엔 러버(NBR, acrylonitrile butadiene rubber), 부타디엔 러버(BR, butadiene rubber), 이소프렌 러버(IR, isoprene rubber), 이소부틸렌 이소프렌 러버(IIR, isobutylene isoprene rubber, butyl rubber) 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0196] 보다 바람직하게는, 상기 폴리올레핀계 주사슬을 갖는 고분자가 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0197] 상기 폴리에틸렌은 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 중밀도 폴리에틸렌(MDPE) 및 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)을 포함할 수 있다.
- [0198] 상기 폴리프로필렌은 어택틱 폴리프로필렌(atactic polypropylene), 신디오택틱 폴리프로필렌(syndiotactic polypropylene) 및 이소택틱 폴리프로필렌(isotactic polypropylene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 이소택틱 폴리프로필렌(isotactic polypropylene)을 포함할 수 있다.
- [0200] [실시예]
- [0201] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 설명하도록 한다. 그러나 이는 예시를 위한 것으로서 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.
- [0203] 실시예 1: 개시제(IN_{azide}) 제조
- [0204] 4,4'-azobis(4-cyanovaleric acid) 3.778 g과 PCl₅ 11.683 g, 톨루엔 60 mL를 two neck flask에 넣고 0 ℃에서 30분, 상온에서 6 시간 동안 질소 분위기에서 자석 교반기를 이용해 반응시켰다. 이후 rotary evaporator를 사용해 톨루엔을 증발시키고, diethyl ether와 hexane 1:3 혼합용액으로 액체 부반응물인 phosphorus(V)

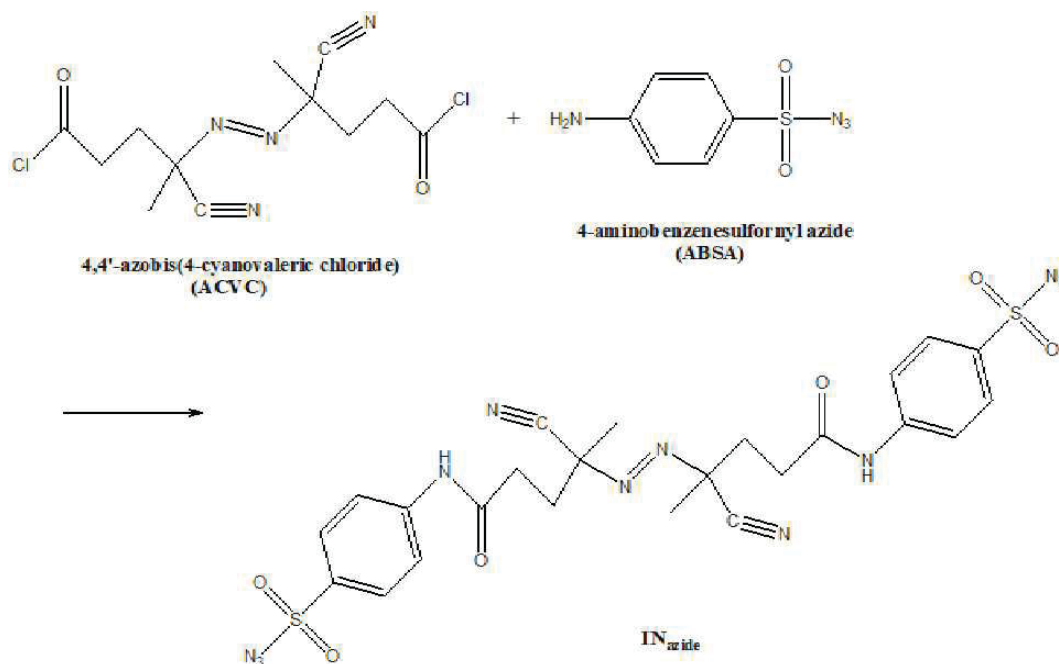
oxychloride(POCl_3)를 제거하였다. 마찬가지로 rotary evaporator를 이용해 diethyl ether와 hexane을 증발시켜 흰색 가루 형태의 4,4'-azobis(4-cyanovaleric chloride)(ACVC)를 수득하였다.

[0205]

4-acetamidobenzenesulfonyl azide 12 g과 HCl 50 mL를 two neck flask에 넣은 후 oil bath를 이용해 온도를 75°C 까지 서서히 올려 90 분 동안 자석 교반기를 이용해 반응시켰다. 반응 후 sodium hydrogen carbonate 50 g과 deionized water로 pH가 7에 도달할 때까지 중화반응을 진행하였다. 얻어지는 생성물을 diethyl ether로 추출한 후 MgSO_4 로 수분을 제거하고, rotary evaporator로 diethyl ether를 증발시켜 밝은 갈색 액체의 4-aminobenzenesulfonyl azide(ABSA)를 수득하였다.

[0206]

둥근 플라스크에 상기 ABSA, triethylamine 12 mL, 테트라히드로퓨란(THF) 40 mL를 넣고 dropping funnel에 상기 ACVC와 테트라히드로퓨란(THF) 40 mL를 준비하였다. Ice bath에 준비된 상기 둥근 플라스크에 ACVC 용액을 천천히 떨어뜨리면서 30 분 동안 자석 교반기를 이용하여 반응을 진행하였다. 이후 Ice bath를 제거하고, 상온에서 12 시간 동안 추가로 반응시켰다. 반응 후 얻어진 반응물에 테트라히드로퓨란(THF)을 더하여 triethylamine hydrochloride salt를 걸러내고, THF를 rotary evaporator로 증발시켰다. 부반응물인 HCl 과 acyl chloride(COCl)의 제거를 위해 생산물에 deionized water와 sodium hydrogen carbonate를 넣어준 뒤 ethyl acetate로 추출하였고, MgSO_4 로 수분을 제거하였다. Rotary evaporator로 ethyl acetate를 증발시킨 후, 액체 생성물을 dichloromethane과 hexane 5:1 혼합용액에 석출하여 주황색 가루 형태의 sulfonyl azide기를 포함한 azo계 개시제(IN_{azide})를 수득하였다.



[0207]

[0209]

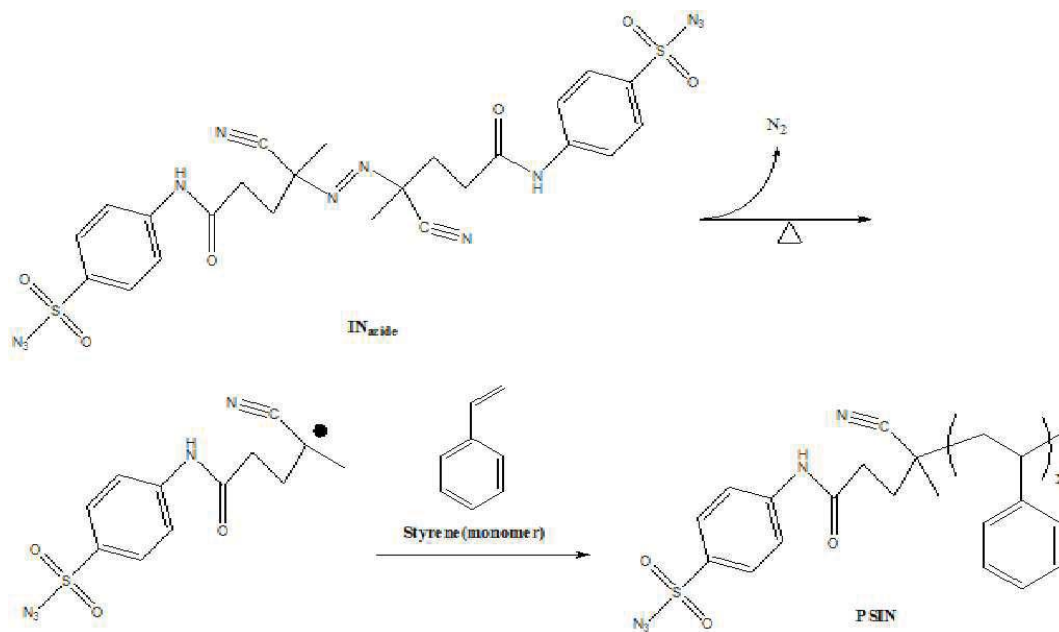
실시예 2: 말단에 sulfonyl azide기를 가지는 극성 고분자(P SIN) 제조

[0210]

말단에 sulfonyl azide기를 가지는 극성 고분자는 자유 라디칼 중합법으로 합성하였다. 상세하게는 스티렌 (Styrene) 30 g, 실시예 1에 따라 제조된 개시제(IN_{azide}) 3.7 g 및 DMSO(Dimethyl sulfoxide) 40 mL를 250 mL 둥근 플라스크에 넣은 후 질소 bubbling을 30 분간 진행하였다. 75°C 로 가열된 oil bath에서 11 시간 동안 자석 교반기를 사용하여 반응을 진행하였다. 반응물을 테트라히드로퓨란(THF)로 희석한 뒤 methanol에 침전시켜 미반응물을 제거하여 말단에 sulfonyl azide기를 갖는 극성 고분자(P SIN)을 제조하였다.

[0211]

GPC 측정을 통해 실시예 2에 따라 제조된 극성 고분자(P SIN)가 $15,500(\pm 1,300)$ g/mol의 수평균 분자량을 가지는 것을 확인하였다.



[0212]

[0214]

실시예 3: 말단에 sulfonyl azide기를 가지는 극성 고분자(PMMAIN) 제조

[0215]

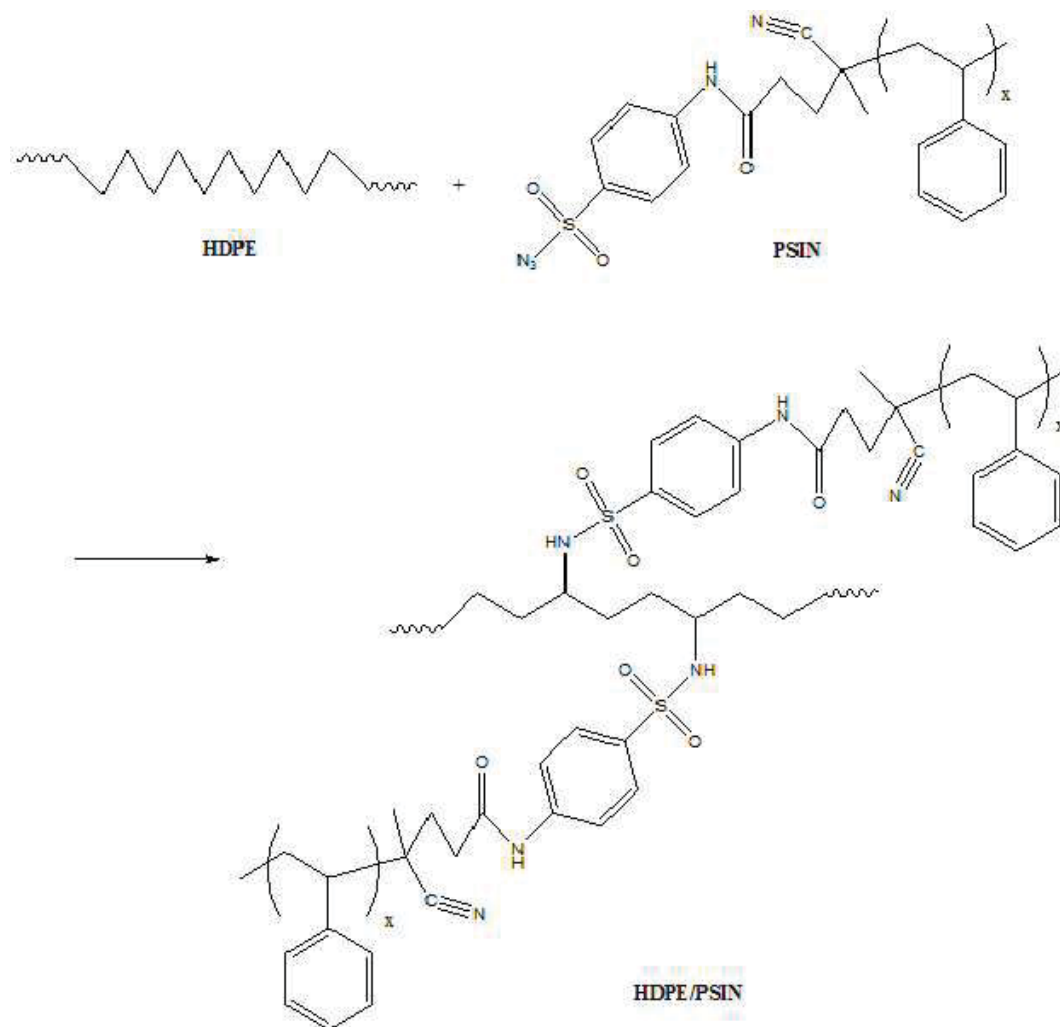
스티렌(Styrene) 30 g을 사용한 것과 동일하게 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate) 30 g을 사용하고, 중합 용매를 DMF 40 mL를 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 말단에 sulfonyl azide기를 가지는 극성 고분자(PMMAIN)를 제조하였다.

[0217]

실시예 4: 고밀도 폴리에틸렌 그래프트 공중합체(HDPE/PSIN) 제조

[0218]

용융상에서의 C-H 결합 삽입 반응을 통해 폴리올레핀 그래프트 공중합체를 제조하였으며, 상기 반응은 internal mixer(Brabender Plasticorder 50 EHT)에서 수행되었다. 상세하게는, Internal mixer를 170 °C로 예열한 후 rotor의 속도를 50 rpm으로 설정하였다. 예열된 internal mixer에 상용 결정성 고밀도 폴리에틸렌(high density polyethylene, HDPE) 30 g을 넣고 용융되었을 때 상기 실시예 2에 따라 제조된 PSIN 3.33 g과 산화방지제인 ethanox310 0.303 g을 넣고 총 18 분간 반응을 진행하여 고밀도 폴리에틸렌 그래프트 공중합체(HDPE/PSIN)를 제조하였다.



[0219]

[0221] 실시예 5: 이소택틱 폴리프로필렌 그래프트 공중합체(i-PP/PSIN) 제조

[0222] 고밀도 폴리에틸렌(high density polyethylene, HDPE) 30 g을 사용한 것 대신에 이소택틱 폴리프로필렌(isotactic polypropylene, i-PP) 30 g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 이소택틱 폴리프로필렌 그래프트 공중합체(i-PP/PSIN)을 제조하였다.

[0224] 실시예 6: 상용화제를 포함하는 고밀도 폴리에틸렌 그래프트 공중합체(HDPE/SEBS/PSIN) 제조

[0225] 실시예 3에 따라 제조된 폴리올레핀 그래프트 공중합체(HDPE/PSIN)에 상용화제로 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SEBS)를 3.33 g 혼합하여 상용화제를 포함하는 폴리올레핀 그래프트(HDPE/SEBS/PSIN)를 제조하였다.

[0227] 비교예 1: 개시제(AIBN)

[0228] 실시예 1에 따라 제조된 개시제(IN_{azide})와 비교를 위해 sulfonyl azide기를 포함하지 않는 2,2'-azobis-isobutyronitrile(AIBN)을 비교예 1로 사용하였다.

[0230] 비교예 2: 폴리스티렌(PSAIBN) 제조

[0231] 말단에 sulfonyl azide기를 가지지 않는 극성 고분자는 자유 라디칼 중합법으로 합성하였다. 상세하게는 스티렌(Styrene) 30 g, 비교예 1인 AIBN 0.95 g 및 DMSO(Dimethyl sulfoxide) 40 mL를 250 mL 둥근 플라스크에 넣은 후 질소 bubbling을 30 분간 진행하였다. 75 ℃로 가열된 oil bath에서 8 시간 동안 자석 교반기를 사용하여 반응을 진행하였다. 반응물을 테트라히드로퓨란(THF)로 희석한 뒤 methanol에 침전시켜 미반응물을 제거하여 폴리스티렌(PSAIBN)을 제조하였다.

[0233] 비교예 3: 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)과 폴리스티렌(PSAIBN)의 blend(HDPE/PSAIBN) 제조

[0234] 실시예 2에 따라 제조된 PSIN 3.33 g을 사용한 것 대신에 비교예 2에 따라 제조된 PSAIBN 3.33 g을 사용한 것을

제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)과 폴리스티렌(PSAIBN)의 blend(HDPE/PSAIBN)를 제조하였다.

[0236] 비교예 4: 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)과 폴리스티렌(PS)의 blend(HDPE/PS) 제조

[0237] 실시예 2에 따라 제조된 PSIN 3.33 g을 사용한 것 대신에 상용 폴리스티렌(PS)를 3.33 g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)과 폴리스티렌(PS)의 blend(HDPE/PS)를 제조하였다.

[0239] 비교예 5: 상용화제를 포함하는 blend(HDPE/SEBS/PS) 제조

[0240] 실시예 3에 따라 제조된 HDPE/PSIN을 사용한 것 대신에 비교예 4에 따라 제조된 HDPE/PS를 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 상용화제를 포함하는 blend(HDPE/SEBS/PS)를 제조하였다.

[0242] [시험예]

[0243] 시험예 1: 개시제(IN_{azide}) 특성 분석

[0244] 시험예 1-1: 개시제(IN_{azide}) 합성 확인

[0245] 도 1a는 실시예 1에 따라 제조된 개시제(IN_{azide})의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이고, 도 1b는 실시예 1에 따라 제조된 개시제(IN_{azide})의 ¹H-NMR 분석 결과를 나타낸 것이고, 도 1c는 실시예 1에 따라 제조된 개시제(IN_{azide})의 HR-MS 분석 결과를 나타낸 것이다.

[0246] 도 1a를 참고하면, 2124 cm⁻¹에서 N=N=N(azide)에 해당하는 peak와 1700 cm⁻¹에서 C=O stretch bond에 해당하는 peak들을 확인할 수 있어 IN_{azide}의 특성 peak이 모두 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0247] 도 1b를 참고하면, chemical shift의 위치 및 proton peak의 적분값, split pattern이 예상 화합물의 것과 일치하는 것을 확인할 수 있다.

[0248] 도 1c를 참고하면, [M+H]⁺에 해당하는 peak와 [M+Na]⁺에 해당하는 peak를 확인함으로써 개시제(IN_{azide})의 이론적 분자량 640.15 g/mol과 일치하는 실험값을 얻을 수 있다.

[0249] 따라서, 실시예 1에 따라 개시제(IN_{azide})가 성공적으로 합성된 것을 확인할 수 있다.

[0251] 시험예 1-2: 개시제(IN_{azide})의 열적 거동 확인

[0252] 도 1d는 실시예 1에 따라 제조된 개시제(IN_{azide})의 DSC 분석 결과를 나타낸 것이다.

[0253] 도 1d를 참고하면, 실시예 1에 따라 제조된 개시제(IN_{azide})는 70 내지 110 °C에서 azo group의 분해에 해당하는 peak와 140 내지 190 °C에서 sulfonyl azide의 azide기 분해에 해당하는 peak으로 두 개의 흡열 peak를 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0255] 시험예 2: 극성 고분자(PSIN)에서 말단의 sulfonyl azide기 확인

[0256] 시험예 2-1: 말단의 sulfonyl azide기 확인

[0257] 도 2는 실시예 2(PSIN) 및 비교예 2(PSAIBN)의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다.

[0258] 도 2를 참고하면, 비교예 2(PSAIBN)와 달리 실시예 2(PSIN)의 IR spectrum에서 N=N=N(azide) peak를 2124 cm⁻¹ 부근에서 확인할 수 있다. 이를 통해 술포닐 아자이드(sulfonyl azide) 작용기를 말단으로 하는 구조의 폴리스티렌(polystyrene)이 성공적으로 합성되었음을 확인할 수 있다.

[0260] 시험예 2-2: 말단의 sulfonyl azide기의 함유량 확인

[0261] 합성한 PSIN이 말단으로 술포닐 아자이드(sulfonyl azide)를 얼마나 함유하고 있는지 확인하기 위해 말단 기능화도를 계산하였다. PSIN의 styrene unit 몰수 대비 말단 sulfonyl azide기의 몰수 비율에 대한 calibration curve를 제작하기 위해 PSAIBN과 sulfonyl azide의 말단기와 유사한 구조를 가진 4-acetamidobenzenesulfonyl azide(ACBSA)를 표준물질로 사용하였으며, 아래 표 1에 나타난 조성으로 혼합하여 FT-IR을 측정하였다.

표 1

[0262]

ACBSA Moles	PSAIBN Moles	$N_{ACBSA}:N_{PSAIBN}=1:X$	FT-IR H_{2124}/H_{1601}
1.69×10^{-5}	0.002428	144.02	0.278
1.57×10^{-5}	0.002433	155.05	0.253
1.43×10^{-5}	0.002425	169.87	0.253
1.23×10^{-5}	0.002422	197.26	0.248
1.1×10^{-5}	0.00242	220.22	0.213

[0264]

도 3은 sulfonyl azide의 말단기와 유사한 구조를 가진 4-acetamidobenzenesulfonyl azide(ACBSA)와 비교예 2의 PSAIBN의 몰비에 따른 FT-IR calibration curve를 나타낸 것이다.

[0265]

상세하게는, sulfonyl azide의 특성픽 2124 cm^{-1} 와 styrene unit의 특성픽 1601 cm^{-1} 을 사용하여 두 물질의 함량에 따른 FT-IR peak의 크기비를 계산하여 calibration curve를 제작한 것이다.

[0266]

도 3 및 표 1을 참고하면, 이론적으로 chain-end functionality가 100 %일 때의 X값 (calibration curve의 x축, 모든 고분자 사슬이 말단기를 가진다고 가정했을 때의 말단 1개당 붙어 있어야 하는 styrene unit 몰수)과 실제 실험값 X'(합성한 PSIN이 실제 가지고 있는 말단 1개당 붙어있는 styrene unit 몰수)를 비교하여 계산한 결과 합성한 PSIN(실시예 2)은 평균 $71.46(\pm 11.03)\%$ 의 chain-end functionality를 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0268]

시험예 3: 극성 고분자(PSIN)의 열적 거동 분석

[0269]

도 4a는 실시예 2에 따라 제조된 극성 고분자(PSIN)의 DSC 분석 결과를 나타낸 것이다.

[0270]

도 4a를 참고하면, 실시예 1에 따라 제조된 개시제(IN_{azide})의 DSC 측정 결과와 유사한 범위인 140 내지 190 °C에서 sulfonyl azide의 분해에 해당하는 흡열 peak를 확인할 수 있다.

[0271]

도 4b는 실시예 2에 따라 제조된 극성 고분자(PSIN)의 온도에 따른 azide의 분해 비율을 나타낸 것이다. 상세하게는, 도 4b는 140 내지 190 °C의 온도 범위에서 시간별 sulfonyl azide의 열적 거동을 더욱 정밀히 분석하기 위해 소량의 PSIN을 각 온도에서 시간별로 소성시켜 측정된 FT-IR을 기반으로 azide peak의 크기 변화를 통해 분해된 정도를 계산하여 나타낸 것이다.

[0272]

도 4b를 참고하면, 140 및 150 °C에서는 40분 기준으로 각각 약 45% 및 60%의 azide가 분해되었고, 160 °C에서는 30분, 170 °C에서는 15분, 180 °C 및 190 °C에서는 10 분 내에 azide가 100% 분해되는 것을 확인할 수 있다. 이에 따라, 용융상 공정으로 C-H 결합 삽입 반응의 온도 및 시간 조건은 170 °C 및 18 분 정도가 바람직한 것으로 나타난다.

[0274]

시험예 4: 고밀도 폴리에틸렌 그래프트 공중합체(HDPE/PSIN)의 특성 분석

[0275]

시험예 4-1: 고밀도 폴리에틸렌 그래프트 공중합체(HDPE/PSIN)의 합성 확인

[0276]

도 5a는 HDPE, 실시예 4에 따라 제조된 HDPE/PSIN 및 비교예 3에 따라 제조된 HDPE/PSAIBN의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다. 상세하게는 Internal mixer로부터 제조된 HDPE/PSIN(실시예 4)과 HDPE/PSAIBN(비교예 3)을 각각 120 °C의 xylene에 녹인 후 acetone과 THF 혼합용액에 침전시켜 grafting 반응이 일어나지 않은 polystyrene을 제거한 후 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다.

[0277]

도 5a를 참고하면, 비교예 3(HDPE/PSAIBN)의 경우, polystyrene을 구성하는 C=C 결합 peak가 나타나지 않으므로 보아 grafting 반응이 진행되지 않았음을 알 수 있다. 실시예 4(HDPE/PSIN)의 샘플에서는 1600 cm^{-1} 부근에서의 C=C peak를 확인함으로써 PSIN이 HDPE에 성공적으로 C-H 결합 삽입되었음을 확인할 수 있다.

[0279]

시험예 4-2: 그래프트 효율(grafting efficiency, GE) 확인

[0280]

도 5b는 고밀도 폴리에틸렌에 그래프트된 실시예 2(PSIN)의 양(wt%)에 따른 FT-IR calibration curve를 나타낸 것이다. 상세하게는, 상기 FT-IR calibration curve는 비교예 2에 따라 제조된 PSAIBN과 HDPE를 물리적으로 혼

합한 후 PSAIBN의 함량에 따른 FT-IR peak의 크기 비를 계산하여 작성한 것으로, PSAIBN의 FT-IR 특성 peak으로는 1601 cm^{-1} 의 C=C stretching을, HDPE의 특성 peak으로는 719 cm^{-1} 의 C-H rocking을 선정하였다.

[0281] 또한 반응시간을 달리하여 HDPE와 PSIN의 grafting을 시도하였으며, 그에 따른 분석은 아래 표 2에 나타내었다.

표 2

Sample	Reaction Time (min)	H ₁₆₀₁ /H ₇₁₉	Grafted PSIN (g)	Grafting efficiency (%)
HDPE/PSIN-t1	8	0.056	1.41	42.58
HDPE/PSIN-t2	13	0.059	1.52	45.83
HDPE/PSIN-t3	18	0.055	1.41	42.48
HDPE/PSIN-t4	23	0.067	1.77	53.15
HDPE/PSIN-t5	33	0.093	2.6	78.10

[0284] FT-IR로 분석한 HDPE에 graft된 PSIN의 양 (g)과 grafting efficiency (GE, %)를 아래 식 1을 통해 계산하였다.

[0285] [식 1]

[0286]
$$GE (\%) = \frac{\text{HDPE에 graft된 polystyrene의 양(g)}}{\text{반응에 사용된 polystyrene의 양(g)}} \times 100$$

[0288] 위 식에서 반응에 사용된 polystyrene(PSIN)의 양(g)은 실험에 사용된 3.33 g(10 wt%)이고, HDPE에 graft된 polystyrene의 양은 FT-IR 분석 결과와 calibration curve에 의해 계산되었다.

[0289] 도 5b 및 표 2를 참고하면, internal mixer에서의 반응시간이 증가할수록 GE 값이 증가하는 경향을 보였고, 충분한 반응시간을 가진 HDPE/PSIN-t5의 경우 78%의 최대 GE 값을 확인할 수 있다. 이 값은 PSIN의 평균적인 chain-end functionality 값인 71.46%와 비교하였을 때 sulfonyl azide를 말단으로 가지고 있는 polystyrene의 경우 90% 이상의 매우 높은 그래프팅 효율을 가짐을 뜻한다.

[0291] 시험예 5: 고밀도 폴리에틸렌 그래프트 공중합체(HDPE/PSIN)의 인장물성 분석

[0292] 도 6a는 HDPE, 실시예 4(HDPE/PSIN), 실시예 6(HDPE/SEBS/PSIN), 비교예 4(HDPE/PS) 및 비교예 5(HDPE/SEBS/PS)의 응력·변형 곡선을 나타낸 것이고, 도 6b는 HDPE, 실시예 4(HDPE/PSIN), 실시예 6(HDPE/SEBS/PSIN), 비교예 4(HDPE/PS) 및 비교예 5(HDPE/SEBS/PS)의 연신율을 나타낸 것이다.

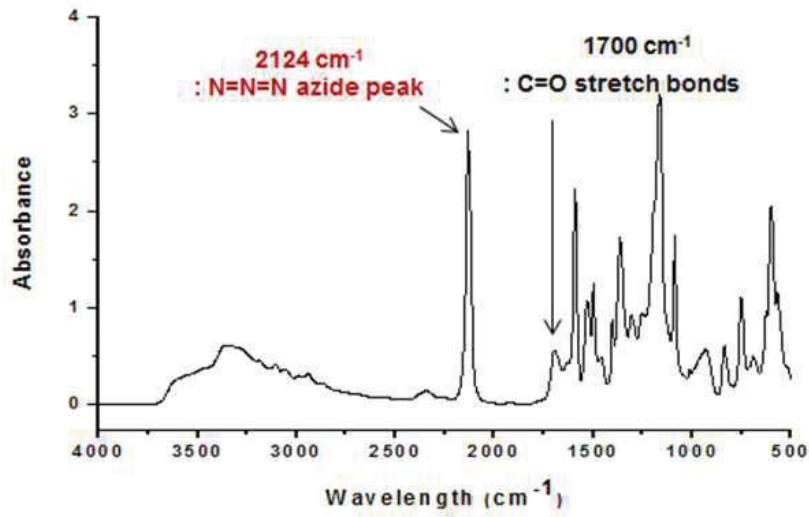
[0293] 도 6a 및 6b를 참고하면, 비교예 4(HDPE/PS)의 연신율은 44%이고, 실시예 4(HDPE/PSIN)의 연신율은 45%로 큰 차이가 없는 것으로 보인다. 또한 연신율 634%의 상용 HDPE에 비해 연신율의 저하가 크게 눈에 띄는 것을 확인할 수 있다.

[0294] 하지만 상용화제인 SEBS를 넣은 실시예 6(HDPE/SEBS/PSIN)은 836%의 연신율을 가지며, 이는 698%의 연신율을 가지는 대조군인 비교예 5(HDPE/SEBS/PS)의 인장물성에 비해 우수한 것으로 나타났다.

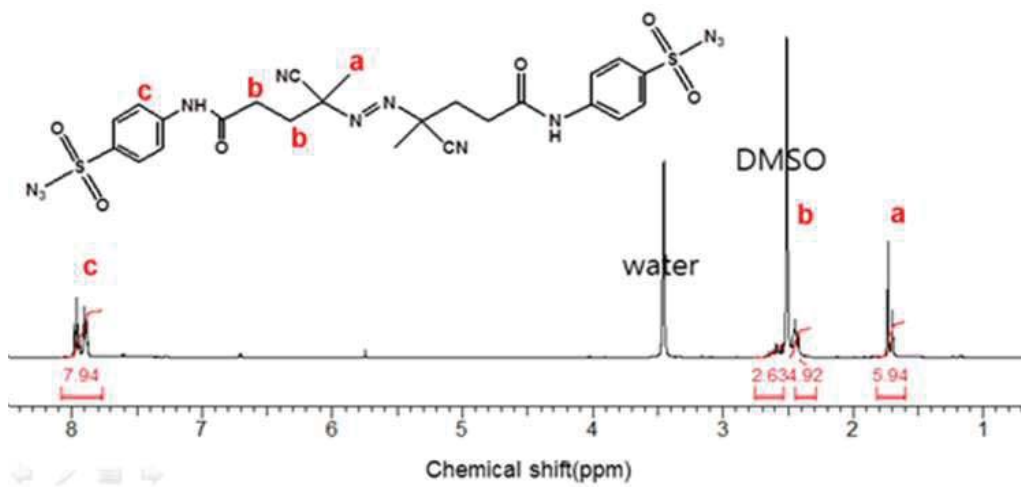
[0296] 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

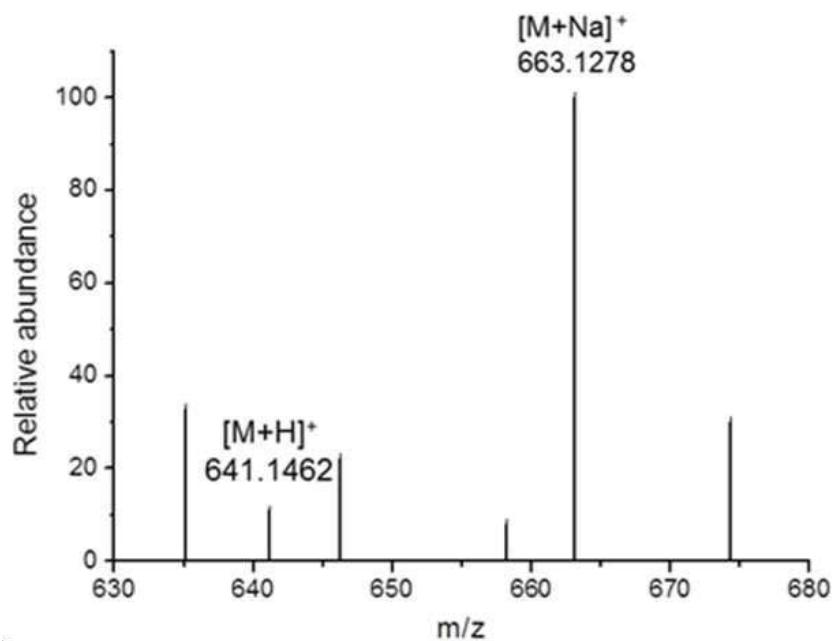
도면1a



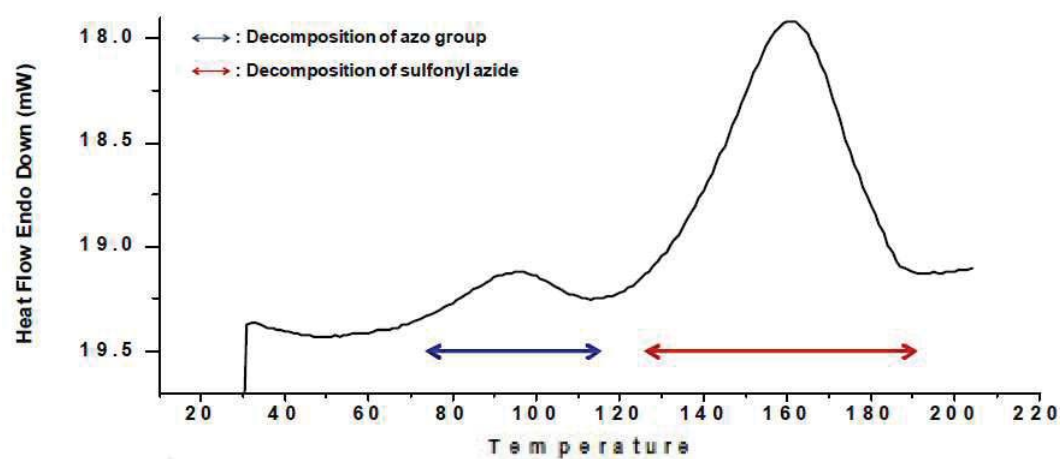
도면1b



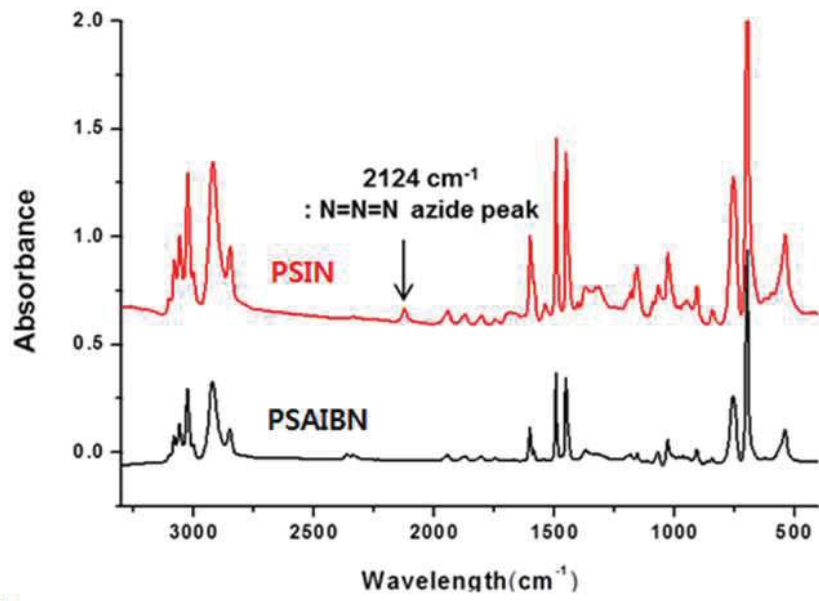
도면1c



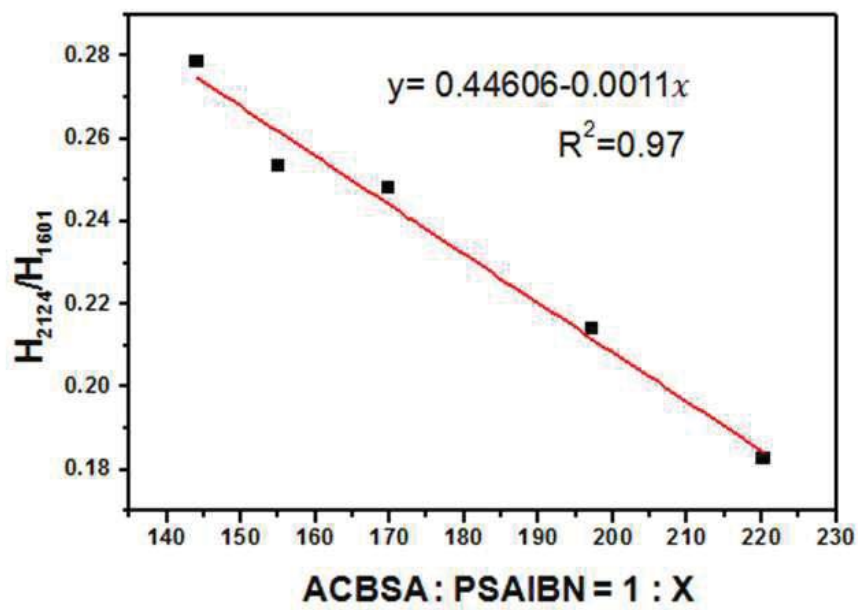
도면1d



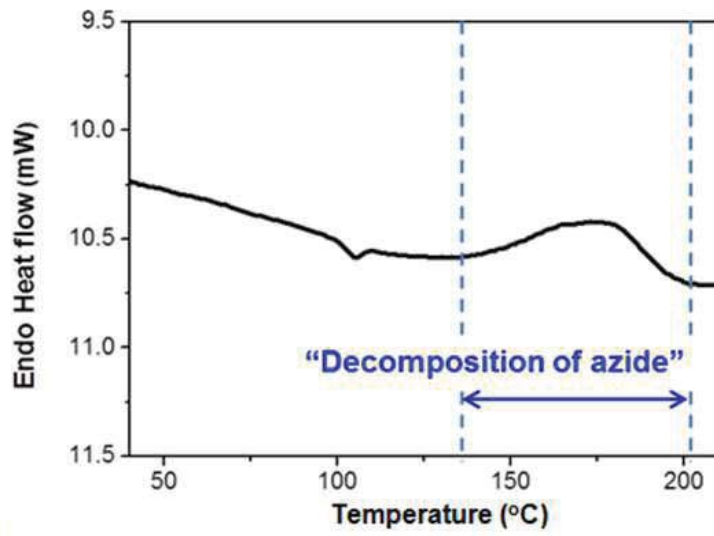
도면2



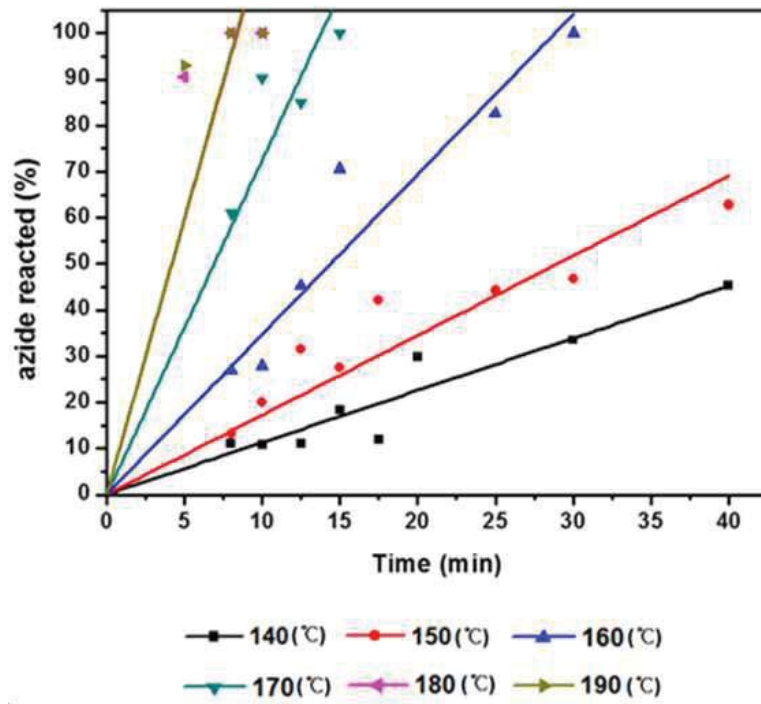
도면3



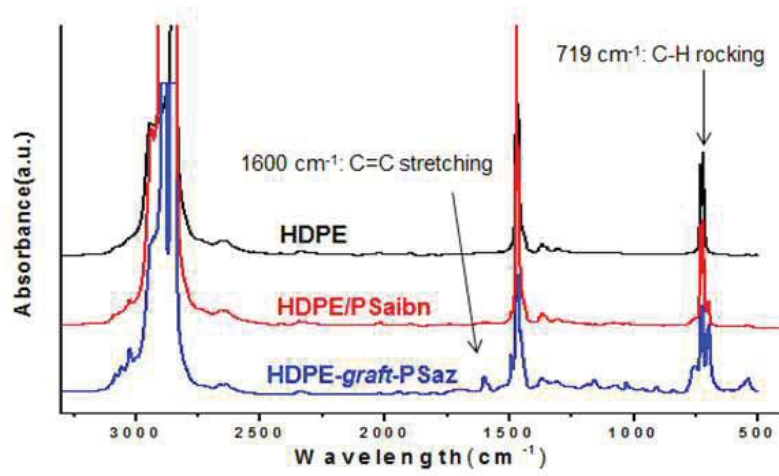
도면4a



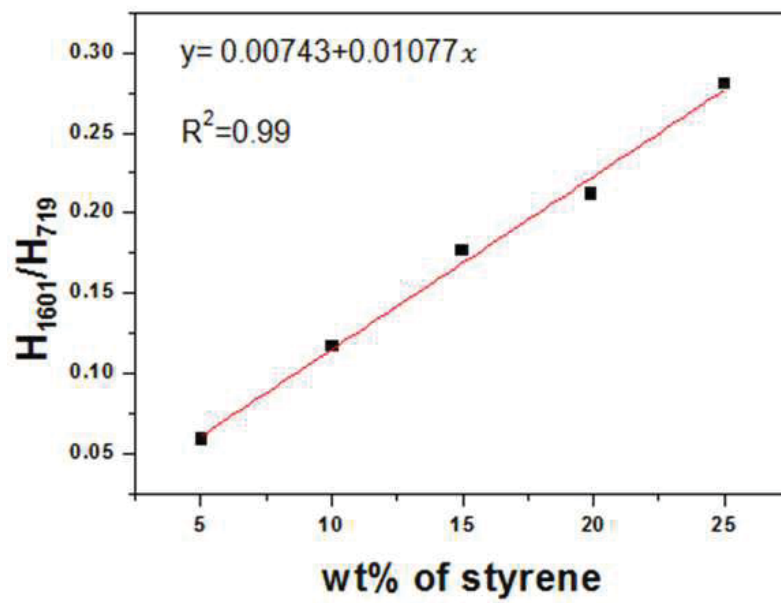
도면4b



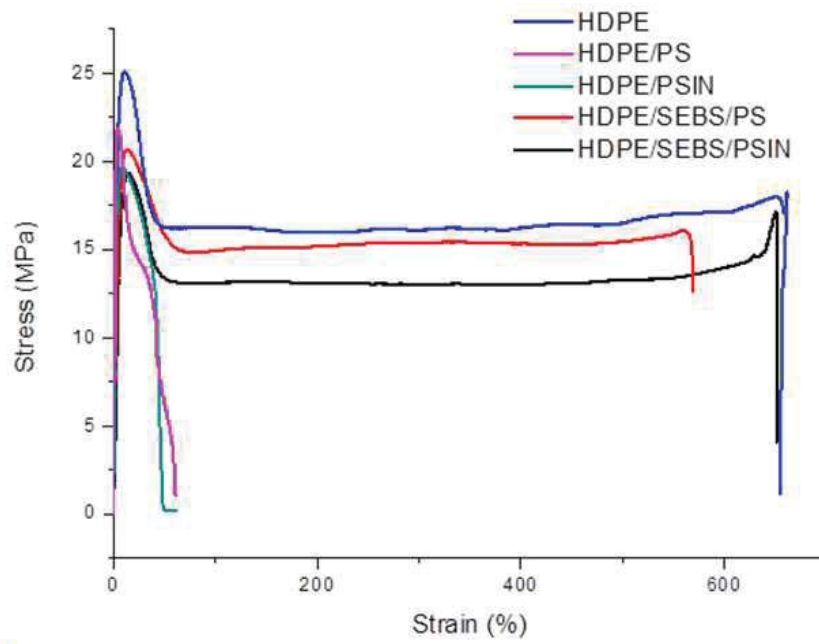
도면5a



도면5b



도면6a



도면6b

