



등록특허 10-2644732



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년03월06일

(11) 등록번호 10-2644732

(24) 등록일자 2024년03월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 8/32 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)

C08F 210/02 (2006.01) C08F 210/06 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01) C08F 255/04 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01) C08L 23/26 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08F 8/32 (2013.01)

C08F 2/44 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0017016(분할)

(22) 출원일자 2022년02월09일

심사청구일자 2022년02월09일

(65) 공개번호 10-2023-0002030

(43) 공개일자 2023년01월05일

(62) 원출원 특허 10-2021-0084852

원출원일자 2021년06월29일

심사청구일자 2021년06월29일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020180018719 A*

Eur. Polym. J. 2011, 47,
2311-2320.(2011.09.19.)*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

(72) 발명자

홍성철

서울특별시 강남구 선릉로 120, 13동 301호

김수연

경기도 군포시 산본천로 119-9, 1107동 1302호

(74) 대리인

이수열

전체 청구항 수 : 총 9 항

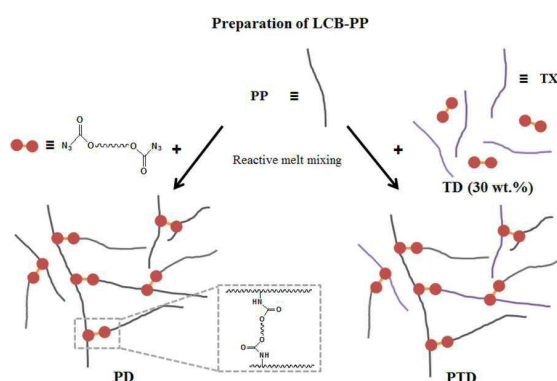
심사관 : 이현준

(54) 발명의 명칭 아지도 포르메이트의 무촉매 C-H 삽입 반응을 통해 제조된 긴 사슬 가지 달린 α -올레핀 중합체

(57) 요약

아지도 포르메이트의 무촉매 C-H 삽입 반응을 통해 제조된 긴 사슬 가지 달린 α -올레핀 중합체 및 그의 제조방법이 개시된다. 상세하게는 양 말단에 아지도 포르메이트(Azido formate)를 갖는 화합물을 이용함으로써 촉매를 사용하지 않고, 원치 않는 고분자 분해와 가교를 유발하지 않으며 긴 사슬 가지 달린 α -올레핀 중합체를 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 210/02 (2013.01)
C08F 210/06 (2013.01)
C08F 210/16 (2013.01)
C08F 255/04 (2013.01)
C08L 23/12 (2013.01)
C08L 23/26 (2013.01)
C08F 2500/09 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345331641
과제번호	2020R1A6A1A03043435
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명	하이브리드재료응용연구소
기 여 율	1/1
과제수행기관명	세종대학교
연구기간	2020.06.01 ~ 2022.02.28

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

제1 α -올레핀 중합체를 포함하는 주사슬(main chain);

제2 α -올레핀 중합체 및 α -올레핀 공중합체를 포함하는 긴 사슬 가지(long chain branch); 및

상기 주사슬과 상기 긴 사슬 가지를 공유결합으로 연결시켜주는 모이어티;를 포함하고,

상기 모이어티가 아래 구조식 1로 표시되고,

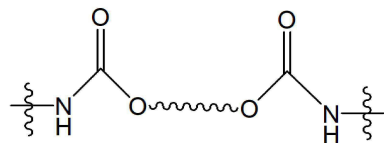
상기 모이어티의 질소 중 어느 하나가 상기 제1 α -올레핀 중합체의 C-H 결합의 수소와 치환되어 공유결합되고,

상기 모이어티의 질소 중 다른 하나가 상기 제2 α -올레핀 중합체 및 α -올레핀 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 C-H 결합의 수소와 치환되어 공유결합된 것이고,

상기 긴 사슬 가지가 상기 주사슬에 그래프팅되는 것인, 긴 사슬 가지 달린 α -올레핀 중합체이고,

상기 긴 사슬 가지 달린 α -올레핀 중합체가 상기 α -올레핀 공중합체 100 중량부를 기준으로 아지도 포르메이트기를 갖는 화합물로부터 유래한 구조식 1로 표시되는 카바메이트 연결기를 갖는 모이어티 0.01 내지 30 중량부를 포함하는 것인, 긴 사슬 가지 달린 α -올레핀 중합체:

[구조식 1]



청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 α -올레핀 중합체의 α -올레핀, 제2 α -올레핀 중합체의 α -올레핀 및 α -올레핀 공중합체의 α -올레핀은 동일한 종류인 것인, 긴 사슬 가지 달린 α -올레핀 중합체.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

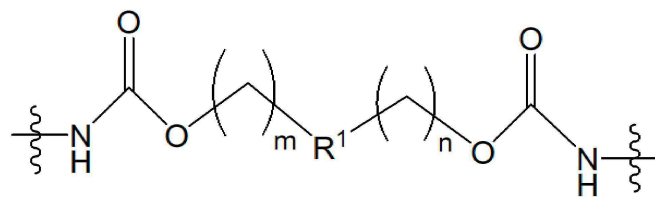
상기 긴 사슬 가지 달린 α -올레핀 중합체가 상기 α -올레핀 공중합체와 아지도 포르메이트기를 갖는 화합물로부터 유래한 구조식 1로 표시되는 카바메이트 연결기를 갖는 모이어티의 총합 100 중량부를 기준으로 상기 제1 α -올레핀 중합체와 제2 α -올레핀 중합체 총합 50 내지 10,000 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 긴 사슬 가지 달린 α -올레핀 중합체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 구조식 1이 아래 구조식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 긴 사슬 가지 달린 α -올레핀 중합체:

[구조식 2]



상기 구조식 2에서,

R^1 은 C1-C18 알킬렌, C2-C18 알케닐렌, C6-C20 아릴렌, C3-C20 헤테로아릴렌, C5-C20 시클로알킬렌, C3-C20 헤테로 시클로알킬렌, C6-C20 아르알킬렌, C6-C20 알크아릴렌 (alkarylene), C1-C18 알킬옥시렌, 산소원자, 황원자 또는 공유결합된 이들의 조합이고,

상기 R^1 은 치환 또는 비치환되고, 치환에 해당하는 기는 C1-C18 알킬, C2-C18 알케닐, C6-C20 아릴, C6-C20 헤테로아릴, C5-C20 시클로알킬, C3-C20 헤테로 시클로알킬, C6-C20 아르알킬렌, C6-C20 알크아릴 (alkaryl), C1-C18 알킬옥시 또는 공유결합된 이들의 조합이고,

m은 0 내지 50의 정수 중 어느 하나이고,

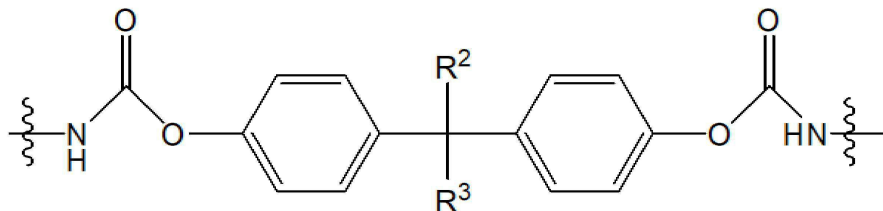
n은 0 내지 50의 정수 중 어느 하나이다.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 구조식 2로 표시되는 모이어티가 아래 구조식 3으로 표시된 것을 특징으로 하는 긴 사슬 가지 달린 α -올레핀 중합체:

[구조식 3]



상기 구조식 3에서,

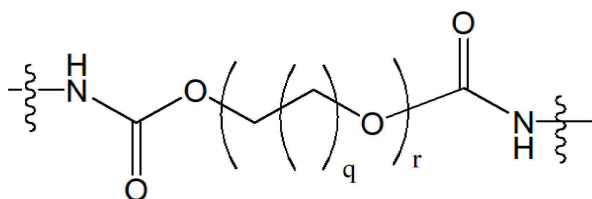
R^2 및 R^3 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 C1 내지 C5의 알킬기이다.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 구조식 2로 표시되는 모이어티가 아래 구조식 4로 표시된 것을 특징으로 하는 긴 사슬 가지 달린 α -올레핀 중합체:

[구조식 4]



상기 구조식 4에서,

q은 0 내지 50의 정수 중 어느 하나이고,

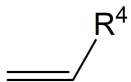
r은 1 내지 100의 정수 중 어느 하나이다.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제1 α -올레핀 중합체 또는 상기 제2 α -올레핀 중합체가 아래 구조식 5로 표시되는 α -올레핀 단량체가 중합된 것을 특징으로 하는 긴 사슬 가지 달린 α -올레핀 중합체:

[구조식 5]



상기 구조식 5에서,

R^4 는 수소원자, C1-C18 알킬, C2-C18 알케닐, C6-C20 아릴, C3-C20 헤테로아릴, C5-C20 시클로알킬, C3-C20 헤테로시클로알킬, C6-C20 아르알킬, C6-C20 알크아릴(alkaryl), 또는 공유 결합된 이들의 조합이다.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 제1 α -올레핀 중합체 또는 상기 제2 α -올레핀 중합체가 폴리프로필렌, 고밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자 폴리에틸렌, 폴리1-부텐, 폴리부타디엔, 폴리스티렌, 폴리이소프렌, 폴리이소부틸렌, 폴리클로로프렌, 폴리1-펜텐, 폴리이소펜텐, 폴리1-헥센, 폴리1-헵텐, 폴리이소헵텐, 폴리1-노넨, 폴리1-데켈, 폴리비닐시클로헥산, 폴리터부틸에틸렌 및 폴리다이엔으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 긴 사슬 가지 달린 α -올레핀 중합체.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 α -올레핀 공중합체가 프로필렌-1-부텐 공중합체, 프로필렌-1-펜텐 공중합체, 프로필렌-1-헥센 공중합체, 프로필렌-1-헵텐 공중합체, 프로필렌-1-옥텐 공중합체, 프로필렌-1-노넨 공중합체, 프로필렌-1-데켈 공중합체, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-1-부텐 공중합체, 에틸렌-1-펜텐 공중합체, 에틸렌-1-헥센 공중합체, 에틸렌-1-헵텐 공중합체, 에틸렌-1-옥텐 공중합체, 에틸렌-1-노넨 공중합체, 에틸렌-1-데켈 공중합체, 스티렌-에틸렌 공중합체, 스티렌-프로필렌 공중합체, 스티렌-1-부텐 공중합체, 스티렌-1-펜텐 공중합체, 스티렌-1-헥센 공중합체, 스티렌-1-헵텐 공중합체, 스티렌-1-옥텐 공중합체, 스티렌-1-노넨 공중합체, 스티렌-1-데켈 공중합체, 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체, 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 (SEBS) 블록 공중합체, 스티렌-이소프렌-스티렌 (SIS) 블록 공중합체, 스티렌-부타디엔 러버(styrene-butadiene rubber, SBR), 이소부틸렌-이소프렌 러버 (IIR), 에틸렌 프로필렌 러버(EPR), 에틸렌-프로필렌-디엔 러버(EPDM), 프로필렌-에틸렌-1-부텐 공중합체, 프로필렌-에틸렌-1-펜텐 공중합체, 프로필렌-에틸렌-1-헥센 공중합체, 프로필렌-에틸렌-1-헵텐 공중합체, 프로필렌-에틸렌-1-옥텐 공중합체, 프로필렌-1-노넨 공중합체, 프로필렌-에틸렌-1-데켈 공중합체, 이소프렌-스티렌 공중합체 및 스티렌-에틸렌-프로필렌-스티렌 블록 공중합체(SEPS)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 긴 사슬 가지 달린 α -올레핀 중합체.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 아지도 포르메이트의 무촉매 C-H 삽입 반응을 통해 제조된 긴 사슬 가지 달린 α -올레핀 중합체 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 아지도 포르메이트를 양 말단에 갖는 화합물을 이용하여 긴 사슬 가지 달린 α -올레핀 중합체를 제조함으로써 폴리올레핀을 개질시키는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리올레핀은 최근 세계 고분자 생산량의 55%를 차지할 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.

[0003] 폴리프로필렌의 대부분은 선형 사슬과 좁은 분자량분포를 가지고 있기 때문에, 상대적으로 약한 용융강도와 낮은 전단 박화(shear thinning) 특성을 가진다. 이러한 특성은 열, 발포, 중공 성형 및 재활용 등 가공 공정의 적용이 어려워, 더 넓은 응용 가능성에 한계를 가진다. 따라서 이를 극복하기 위한 여러 가지 방법이 제시되고 있으며, 그 중 긴 가지 도입은 고분자의 얽힘(entanglement)을 높여 용융 특성을 크게 향상시키는 것으로 알려져 있다.

[0004] 폴리프로필렌의 긴 가지 도입 방법으로 in-situ polymerization, 고 에너지 조사 및 중합 후 개질과 같은 방법들이 연구되었다. in-situ polymerization는 비용, 색상 및 환경 문제로 인해 바람직하지 않은 금속 배위 촉매를 주로 사용하며, 고 에너지 조사는 폴리프로필렌의 β -chain scission을 일으키는 라디칼을 생성한다. 중합 후 개질을 위한 유기과산화물(peroxide) 사용 또한 라디칼을 생성하여 원치 않는 고분자 분해와 가교를 유발하여 긴 가지 구조를 만드는데 제한적이다.

[0005] 따라서, 촉매를 사용하지 않으며 원치 않는 고분자 분해와 가교를 유발하지 않는 긴 사슬 가지 달린 폴리올레핀의 제조방법에 관한 연구가 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

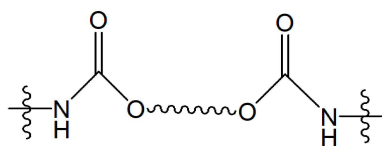
[0006] 본 발명의 목적은 상기 문제점들을 해결하기 위한 것으로, 개질 대상 고분자의 사슬 절단, 가교와 같은 부반응을 억제할 수 있고, 촉매를 사용하지 않는 폴리올레핀의 개질방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 측면에 따르면, 제1 α -올레핀 중합체를 포함하는 주사슬(main chain); 제2 α -올레핀 중합체 및 α -올레핀 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 긴 사슬 가지(long chain branch); 및 상기 주사슬과 상기 긴 사슬 가지를 공유결합으로 연결시켜주는 모이어티;를 포함하는 긴 사슬 가지 달린 α -올레핀 중합체가 제공된다.

[0008] 또한, 상기 모이어티가 아래 구조식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[0009] [구조식 1]

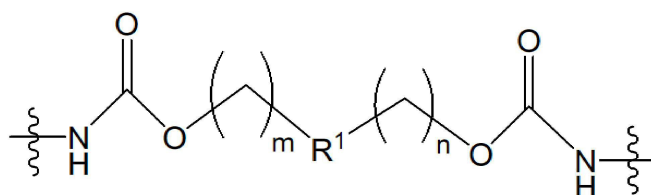


[0010]

[0011] 또한, 상기 모이어티의 질소 중 어느 하나가 상기 제1 α -올레핀 중합체의 C-H 결합의 수소와 치환되어 공유결합되고, 상기 모이어티의 질소 중 다른 하나가 상기 제2 α -올레핀 중합체 및 α -올레핀 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 C-H 결합의 수소와 치환되어 공유결합된 것일 수 있다.

[0012] 또한, 상기 구조식 1이 아래 구조식 2로 표시되는 것일 수 있다.

[0013] [구조식 2]



[0014]

[0015] 상기 구조식 2에서,

[0016] R^1 은 C1-C18 알킬렌, C2-C18 알케닐렌, C6-C20 아릴렌, C3-C20 헤테로아릴렌, C5-C20 시클로알킬렌, C3-C20 헤테로 시클로알킬렌, C6-C20 아르알킬렌, C6-C20 알크아릴렌 (alkarylene), C1-C18 알킬옥시렌, 산소원자, 황원자 또는 공유결합된 이들의 조합이고,

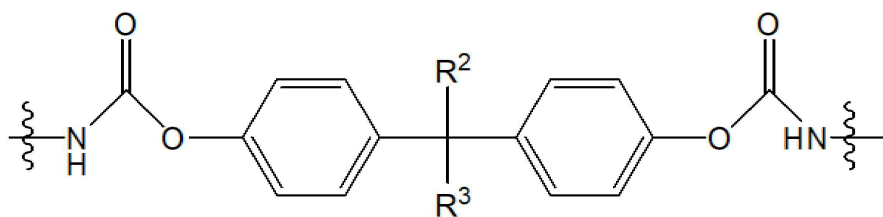
[0017] 상기 R^1 은 치환 또는 비치환되고, 치환에 해당하는 기는 C1-C18 알킬, C2-C18 알케닐, C6-C20 아릴, C6-C20 헤테로아릴, C5-C20 시클로알킬, C3-C20 헤테로 시클로알킬, C6-C20 아르알킬렌, C6-C20 알크아릴 (alkaryl), C1-C18 알킬옥시 또는 공유결합된 이들의 조합이고,

[0018] m은 0 내지 50의 정수 중 어느 하나이고,

[0019] n은 0 내지 50의 정수 중 어느 하나이다.

[0020] 또한, 상기 구조식 2로 표시되는 모이어티가 아래 구조식 3으로 표시된 것일 수 있다.

[0021] [구조식 3]



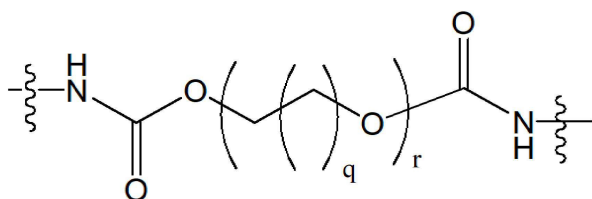
[0022]

[0023] 상기 구조식 3에서,

[0024] R^2 및 R^3 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 C1 내지 C5의 알킬기이다.

[0025] 또한, 상기 구조식 2로 표시되는 모이어티가 아래 구조식 4로 표시된 것일 수 있다.

[0026] [구조식 4]



[0027]

[0028] 상기 구조식 4에서,

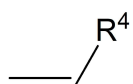
[0029] q은 0 내지 50의 정수 중 어느 하나이고,

[0030] r은 1 내지 100의 정수 중 어느 하나이다.

[0031] 또한, 상기 긴 사슬 가지가 상기 주사슬에 그래프팅됨으로써 상기 주사슬이 개질되는 것일 수 있다.

[0032] 또한, 상기 제1 α -올레핀 중합체 또는 상기 제2 α -올레핀 중합체가 아래 구조식 5로 표시되는 α -올레핀 단량체가 중합된 것일 수 있다.

[0033] [구조식 5]



[0034]

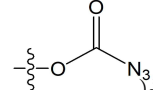
[0035] 상기 구조식 5에서,

[0036] R^4 는 수소원자, C1-C18 알킬, C2-C18 알케닐, C6-C20 아릴, C3-C20 헤테로아릴, C5-C20 시클로알킬, C3-C20 헤테로시클로알킬, C6-C20 아르알킬, C6-C20 알크아릴(alkaryl), 또는 공유 결합된 이들의 조합이다.

[0037] 또한, 상기 제1 α -올레핀 중합체 또는 상기 제2 α -올레핀 중합체가 폴리프로필렌, 고밀도 폴리에틸렌, 중밀도

폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자 폴리에틸렌, 폴리1-부텐, 폴리부타디엔, 폴리스티렌, 폴리이소프렌, 폴리이소부틸렌, 폴리클로로프렌, 폴리1-펜텐, 폴리이소펜텐, 폴리1-헥센, 폴리1-헵텐, 폴리이소헵텐, 폴리1-노넨, 폴리1-데켈, 폴리비닐시클로헥산, 폴리터부틸에틸렌 및 폴리다이엔으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

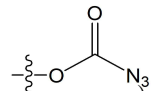
[0038] 또한, 상기 α -올레핀 공중합체가 프로필렌-1-부텐 공중합체, 프로필렌-1-펜텐 공중합체, 프로필렌-1-헥센 공중합체, 프로필렌-1-헵텐 공중합체, 프로필렌-1-옥텐 공중합체, 프로필렌-1-노넨 공중합체, 프로필렌-1-데켈 공중합체, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-1-부텐 공중합체, 에틸렌-1-펜텐 공중합체, 에틸렌-1-헥센 공중합체, 에틸렌-1-헵텐 공중합체, 에틸렌-1-옥텐 공중합체, 에틸렌-1-노넨 공중합체, 에틸렌-1-데켈 공중합체, 스티렌-에틸렌 공중합체, 스티렌-프로필렌 공중합체, 스티렌-1-부텐 공중합체, 스티렌-1-펜텐 공중합체, 스티렌-1-헥센 공중합체, 스티렌-1-헵텐 공중합체, 스티렌-1-옥텐 공중합체, 스티렌-1-노넨 공중합체, 스티렌-1-데켈 공중합체, 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체, 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 (SEBS) 블록 공중합체, 스티렌-이소프렌-스티렌(SIS) 블록 공중합체, 스티렌-부타디엔 러버(styrene-butadiene rubber, SBR), 이소부틸렌-이소프렌 러버(IIR), 에틸렌 프로필렌 러버(EPR), 에틸렌-프로필렌-디엔 러버(EPDM), 프로필렌-에틸렌-1-부텐 공중합체, 프로필렌-에틸렌-1-펜텐 공중합체, 프로필렌-에틸렌-1-헥센 공중합체, 프로필렌-에틸렌-1-헵텐 공중합체, 프로필렌-에틸렌-1-옥텐 공중합체, 프로필렌-1-노넨 공중합체, 프로필렌-에틸렌-1-데켈 공중합체, 이소프렌-스티렌 공중합체 및 스티렌-에틸렌-프로필렌-스티렌 블록 공중합체(SEPS)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0039] 본 발명의 다른 하나의 측면에 따르면, (1) 양 말단에 아지도 포르메이트기()를 갖는 화합물과 α -올레핀 중합체를 포함하는 혼합물을 반응시켜 긴 사슬 가지 달린 주사슬을 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 α -올레핀 중합체는 제1 α -올레핀 중합체 및 제2 α -올레핀 중합체를 포함하고, 상기 주사슬이 상기 제1 α -올레핀 중합체를 포함하고, 상기 긴 사슬 가지가 상기 제2 α -올레핀 중합체를 포함하는 것인, 긴 사슬 가지 달린 α -올레핀 중합체의 제조방법이 제공된다.

[0040] 또한, 상기 단계가 80 °C 이상부터 300 °C 미만의 온도에서 수행될 수 있다.

[0041] 또한, 상기 혼합물이 상기 α -올레핀 중합체 100 중량부를 기준으로 상기 양 말단에 아지도 포르메이트기를 갖는 화합물 0.01 내지 30 중량부를 포함할 수 있다.

[0042] 또한, 상기 혼합물이 산화방지제(antioxidant)를 추가로 포함할 수 있다.

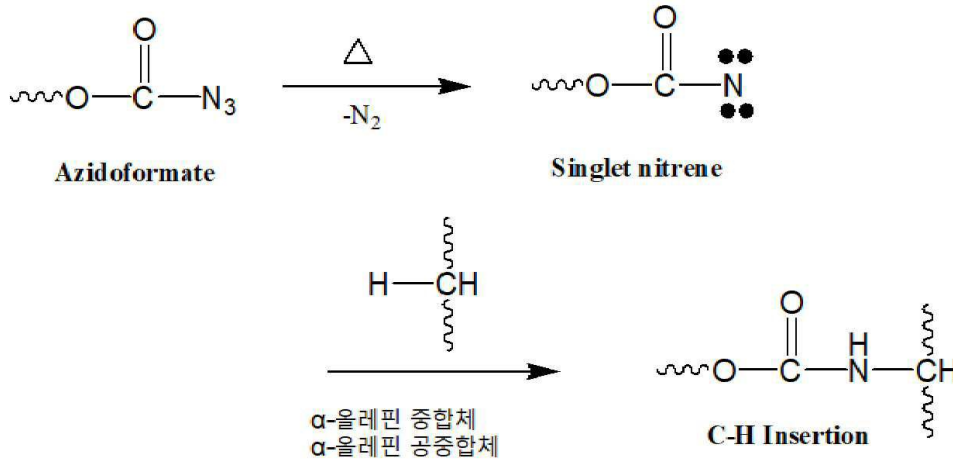
[0044] 본 발명의 또 다른 하나의 측면에 따르면, (a) 양 말단에 아지도 포르메이트기()를 갖는 화합물과 α -올레핀 공중합체를 혼합하고 교반하여 제1 혼합물을 제조하는 단계; 및 (b) 상기 제1 혼합물에 α -올레핀 중합체를 포함하는 제2 혼합물을 반응시켜 긴 사슬 가지 달린 주사슬을 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 α -올레핀 중합체는 제1 α -올레핀 중합체 및 제2 α -올레핀 중합체를 포함하고, 상기 주사슬이 상기 제1 α -올레핀 중합체를 포함하고, 상기 긴 사슬 가지가 상기 제2 α -올레핀 중합체 및 상기 α -올레핀 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 긴 사슬 가지 달린 α -올레핀 중합체의 제조방법이 제공된다.

[0045] 또한, 상기 단계 (a)가 50 °C 이상부터 130 °C 미만의 온도에서 수행될 수 있고, 상기 단계 (b)가 80 내지 300 °C의 온도에서 수행될 수 있다.

[0046] 또한, 상기 제1 혼합물이 상기 α -올레핀 공중합체 100 중량부를 기준으로 상기 양 말단에 아지도 포르메이트기를 갖는 화합물 0.1 내지 30 중량부를 포함할 수 있다.

[0047] 또한, 상기 단계 (b)의 반응이 C-H 삽입 반응으로 수행되고, 상기 C-H 삽입 반응이 하기 반응식 1과 같이 아지도포르메이트의 질소가 싱글릿의 나이트렌(singlet nitrene)이 되고, 상기 싱글릿 나이트렌이 α -올레핀 공중합체 및/또는 α -올레핀 중합체의 C-H 결합의 수소와 치환되어 공유결합되는 것일 수 있다.

[0048] [반응식 1]



[0049]

[0050] 또한, 상기 단계 (b)에서 제2 혼합물이 상기 제1 혼합물 100 중량부를 기준으로 상기 α -올레핀 중합체 50 내지 10,000 중량부를 포함할 수 있다.

[0051] 또한, 상기 단계 (b)에서, 상기 제2 혼합물이 산화방지제(antioxidant)를 추가로 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0052] 본 발명의 α -올레핀 중합체는 긴 사슬 가지가 달림으로써 용융 특성이 우수한 효과가 있다.

[0053] 본 발명은 양 말단에 아지도 포르메이트(Azido formate)를 갖는 화합물을 이용함으로써 촉매를 사용하지 않고, 원치 않는 고분자 분해와 가교를 유발하지 않으며 긴 사슬 가지가 달린 α -올레핀 중합체를 제조할 수 있다.

[0054] 본 발명은 양 말단에 아지도 포르메이트를 갖는 화합물과 α -올레핀 중합체를 반응시킴으로써 부분적으로 겔(gel)을 형성하지 않으며 긴 사슬 가지가 달린 α -올레핀 중합체를 제조할 수 있다.

[0055] 본 발명은 양 말단에 아지도 포르메이트를 갖는 화합물과 α -올레핀 공중합체를 먼저 혼합한 후 α -올레핀 중합체와 반응시킴으로써 부분적으로 겔(gel)을 형성하지 않으며 긴 사슬 가지가 달린 α -올레핀 중합체를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0056] 이 도면들은 본 발명의 예시적인 실시예를 설명하는데 참조하기 위함으므로, 본 발명의 기술적 사상을 첨부한 도면에 한정해서 해석하여서는 아니 된다.

도 1은 본 발명 하나의 실시예에 따라 긴 사슬 가지 달린 α -올레핀 중합체의 제조방법 개략도를 나타낸 것이다.

도 2a는 제조예 1에 따라 제조된 DAF의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 2b는 제조예 1에 따라 제조된 DAF의 ^1H -NMR 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 2c는 제조예 1에 따라 제조된 DAF의 Q-TOF MS 그래프를 나타낸 것이다.

도 3a는 제조예 2에 따라 제조된 GDAF의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 3b는 제조예 2에 따라 제조된 GDAF의 ^1H -NMR 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 3c는 제조예 2에 따라 제조된 GDAF의 Q-TOF MS 그래프를 나타낸 것이다.

도 4a는 제조예 1에 따라 제조된 DAF의 DSC 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 4b는 제조예 2에 따라 제조된 GDAF의 DSC 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 5a는 프로필렌 α -올레핀 공중합체(TX), 폴리프로필렌(PP) 및 비교예 1(PT)의 DSC heating 곡선을 나타낸 것이다.

도 5b는 프로필렌 α -올레핀 공중합체(TX), 폴리프로필렌(PP) 및 비교예 1(PT)의 DSC cooling 곡선을 나타낸 것이다.

도 6은 프로필렌 α -올레핀 공중합체(TX), 제조예 3(TD20) 및 실시예 3(PTD6)의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 7a는 비교예 1(PT) 및 실시예 3(PTD6)의 고온 GPC 곡선을 나타낸 것이다.

도 7b는 폴리프로필렌(PP), 비교예 1(PT), 실시예 1(PTD1) 및 실시예 3(PTD6)의 melt index값을 나타낸 것이다.

도 8a는 폴리프로필렌, 비교예 1(PT), 실시예 1 내지 3 및 실시예 5의 DSC heating 곡선을 나타낸 것이다.

도 8b는 폴리프로필렌, 비교예 1(PT), 실시예 1 내지 3 및 실시예 5의 DSC cooling 곡선을 나타낸 것이다.

도 9a는 폴리프로필렌, 비교예 1(PT), 실시예 1 내지 3, 실시예 5 및 실시예 8(PD1)의 각 주파수에 따른 복합점도(η^*) 거동을 나타낸 것이다.

도 9b는 비교예 1(PT), 실시예 1 내지 3 및 실시예 5의 zero shear viscosity를 나타낸 것이다.

도 9c는 폴리프로필렌(PP), 비교예 1(PT), 실시예 1 내지 3 및 실시예 5의 저장 모듈러스(G') 및 손실 모듈러스(G'')를 나타낸 것이다.

도 10a는 폴리프로필렌(PP), 비교예 1(PT), 실시예 1 내지 3 및 실시예 5의 손실 탄젠트 값을 나타낸 것이다.

도 10b는 폴리프로필렌(PP), 비교예 1(PT), 실시예 1 내지 3 및 실시예 5의 van Gurp-Palmen plot을 나타낸 것이다.

도 11은 실시예 1(PTD1) 및 실시예 7(PTGD1)의 각 주파수에 따른 복합점도(η^*) 거동을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

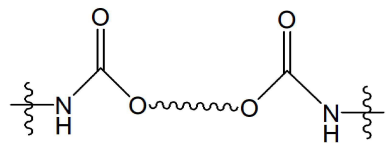
- [0057] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하도록 한다.
- [0058] 그러나, 이하의 설명은 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0059] 본원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 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.
- [0060] 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.
- [0061] 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.
- [0063] 이하, 본 발명의 아지도 포르메이트의 무촉매 C-H 삽입 반응을 통해 제조된 긴 사슬 가지 달린 α -올레핀 중합체 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.
- [0065] 본 발명은 제1 α -올레핀 중합체를 포함하는 주사슬(main chain); 제2 α -올레핀 중합체 및 α -올레핀 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 긴 사슬 가지(long chain branch); 및 상기 주사슬과 상기 긴 사슬 가지를 공유결합으로 연결시켜주는 모이어티;를 포함하는 긴 사슬 가지 달린 α -올레핀 중합체를 제공

한다.

[0066] 또한, 상기 모이어티가 아래 구조식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[0067] [구조식 1]

[0068]

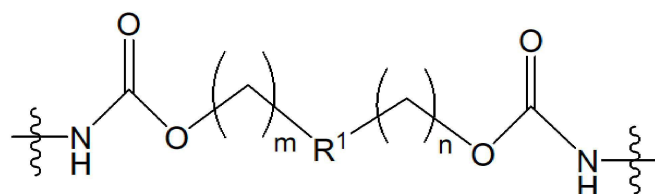


[0069] 또한, 상기 모이어티의 질소 중 어느 하나가 상기 제1 α -올레핀 중합체의 C-H 결합의 수소와 치환되어 공유결합되고, 상기 모이어티의 질소 중 다른 하나가 상기 제2 α -올레핀 중합체 및 α -올레핀 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 C-H 결합의 수소와 치환되어 공유결합된 것일 수 있다.

[0070] 또한, 상기 구조식 1이 아래 구조식 2로 표시되는 것일 수 있다.

[0071] [구조식 2]

[0072]



[0073] 상기 구조식 2에서,

[0074] R^1 은 C1-C18 알킬렌, C2-C18 알케닐렌, C6-C20 아릴렌, C3-C20 헤테로아릴렌, C5-C20 시클로알킬렌, C3-C20 헤테로 시클로알킬렌, C6-C20 아르알킬렌, C6-C20 알크아릴렌 (alkarylene), C1-C18 알킬옥시렌, 산소원자, 황원자 또는 공유결합된 이들의 조합이고,

[0075] 상기 R^1 은 치환 또는 비치환되고, 치환에 해당하는 기는 C1-C18 알킬, C2-C18 알케닐, C6-C20 아릴, C6-C20 헤테로아릴, C5-C20 시클로알킬, C3-C20 헤테로 시클로알킬, C6-C20 아르알킬렌, C6-C20 알크아릴(alkaryl), C1-C18 알킬옥시 또는 공유결합된 이들의 조합이고,

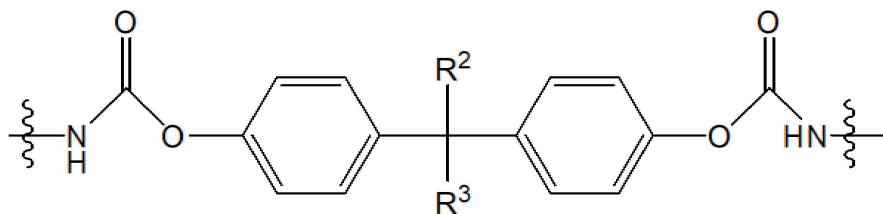
[0076] m 은 0 내지 50의 정수 중 어느 하나이고,

[0077] n 은 0 내지 50의 정수 중 어느 하나이다.

[0078] 또한, 상기 구조식 2로 표시되는 모이어티가 아래 구조식 3으로 표시된 것일 수 있다.

[0079] [구조식 3]

[0080]

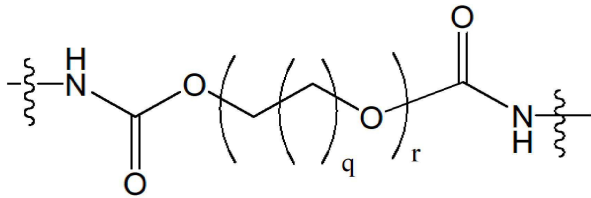


[0081] 상기 구조식 3에서,

[0082] R^2 및 R^3 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 C1 내지 C5의 알킬기이다.

[0083] 또한, 상기 구조식 2로 표시되는 모이어티가 아래 구조식 4로 표시된 것일 수 있다.

[0084] [구조식 4]



[0085]

[0086]

[0087]

[0088]

[0089]

[0090]

[0091]

상기 구조식 4에서,

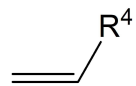
q은 0 내지 50의 정수 중 어느 하나이고,

r은 1 내지 100의 정수 중 어느 하나이다.

또한, 상기 긴 사슬 가지가 상기 주사슬에 그래프팅됨으로써 상기 주사슬이 개질되는 것일 수 있다.

또한, 상기 제1 α-올레핀 중합체 또는 상기 제2 α-올레핀 중합체가 아래 구조식 5로 표시되는 α-올레핀 단량체가 중합된 것일 수 있다.

[구조식 5]



[0092]

[0093]

[0094]

[0095]

[0096]

[0098]

[0099]

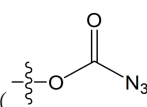
상기 구조식 5에서,

R⁴는 수소원자, C1-C18 알킬, C2-C18 알케닐, C6-C20 아릴, C3-C20 헤테로아릴, C5-C20 시클로알킬, C3-C20 헤테로시클로알킬, C6-C20 아르알킬, C6-C20 알크아릴(alkaryl), 또는 공유 결합된 이들의 조합이다.

또한, 상기 제1 α-올레핀 중합체 또는 상기 제2 α-올레핀 중합체가 폴리프로필렌, 고밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자 폴리에틸렌, 폴리1-부텐, 폴리부타디엔, 폴리스티렌, 폴리이소프렌, 폴리이소부틸렌, 폴리클로로프렌, 폴리1-펜텐, 폴리이소펜텐, 폴리1-헥센, 폴리1-헵텐, 폴리이소헵텐, 폴리1-노넨, 폴리1-데켄, 폴리비닐시클로헥산, 폴리터부틸에틸렌 및 폴리다이엔으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 폴리프로필렌을 포함할 수 있다.

또한, 상기 α-올레핀 공중합체가 프로필렌-1-부텐 공중합체, 프로필렌-1-펜텐 공중합체, 프로필렌-1-헥센 공중합체, 프로필렌-1-헵텐 공중합체, 프로필렌-1-옥텐 공중합체, 프로필렌-1-노넨 공중합체, 프로필렌-1-데켄 공중합체, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-1-부텐 공중합체, 에틸렌-1-펜텐 공중합체, 에틸렌-1-헥센 공중합체, 에틸렌-1-헵텐 공중합체, 에틸렌-1-옥텐 공중합체, 에틸렌-1-노넨 공중합체, 에틸렌-1-데켄 공중합체, 스티렌-에틸렌 공중합체, 스티렌-프로필렌 공중합체, 스티렌-1-부텐 공중합체, 스티렌-1-펜텐 공중합체, 스티렌-1-헥센 공중합체, 스티렌-1-헵텐 공중합체, 스티렌-1-옥텐 공중합체, 스티렌-1-노넨 공중합체, 스티렌-1-데켄 공중합체, 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체, 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 (SEBS) 블록 공중합체, 스티렌-이소프렌-스티렌(SIS) 블록 공중합체, 스티렌-부타디엔 러버(styrene-butadiene rubber, SBR), 이소부틸렌-이소프렌 러버(IIR), 에틸렌 프로필렌 러버(EPR), 에틸렌-프로필렌-디엔 러버(EPDM), 프로필렌-에틸렌-1-부텐 공중합체, 프로필렌-에틸렌-1-펜텐 공중합체, 프로필렌-에틸렌-1-헥센 공중합체, 프로필렌-에틸렌-1-헵텐 공중합체, 프로필렌-에틸렌-1-옥텐 공중합체, 프로필렌-1-노넨 공중합체, 프로필렌-에틸렌-1-데켄 공중합체, 이소프렌-스티렌 공중합체 및 스티렌-에틸렌-프로필렌-스티렌 블록 공중합체(SEPS)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

도 1은 본 발명 하나의 실시예에 따라 긴 사슬 가지 달린 α-올레핀 중합체의 제조방법 개략도를 나타낸 것이다.



도 1을 참고하면, 본 발명은 (1) 양 말단에 아지도 포르메이트기($\text{--}\text{O--C(=O)--N}_3$)를 갖는 화합물과 α-올레핀 중합체를 포함하는 혼합물을 반응시켜 긴 사슬 가지 달린 주사슬을 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 α-올레핀 중합체는 제1 α-올레핀 중합체 및 제2 α-올레핀 중합체를 포함하고, 상기 주사슬이 상기 제1 α-올레핀 중합체를 포함하고, 상기 긴 사슬 가지가 상기 제2 α-올레핀 중합체를 포함하는 것인, 긴 사슬 가지 달린 α-올레

핀 중합체의 제조방법을 제공한다.

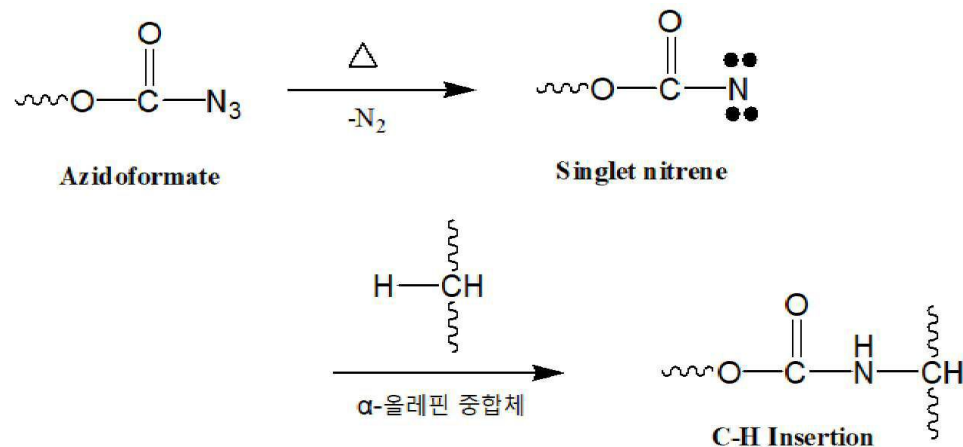
[0100] 또한, 상기 단계 (1)이 80 ℃ 이상부터 300 ℃ 미만의 온도에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 150 내지 200 ℃, 보다 바람직하게는 160 내지 190 ℃의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 단계가 80 ℃ 미만의 온도에서 수행될 경우 양 말단에 아지도 포르메이트기를 갖는 화합물의 아지도 포르메이트기가 분해하지 않아 C-H 삽입 반응이 일어나지 않아 긴 사슬 가지 달린 α-올레핀 중합체를 제조할 수 없으므로 바람직하지 않고, 300 ℃를 초과할 경우 α-올레핀 중합체가 산화반응으로 분해변성되거나 아지도 포르메이트기의 분해가 빠르게 일어나 니트렌-니트렌 반응을 일으켜 반응에 참여하는 반응기 수가 줄어 온도 상승에 따른 효과가 미미하여 바람직하지 않다.

[0101] 또한, 상기 혼합물이 상기 α-올레핀 중합체 100 중량부 기준으로 상기 양 말단에 아지도 포르메이트기를 갖는 화합물 0.01 내지 30 중량부를 포함할 수 있고, 바람직하게는 0.01 내지 20 중량부, 보다 바람직하게는 0.1 내지 10 중량부를 포함할 수 있다. 상기 양 말단에 아지도 포르메이트기를 갖는 화합물이 0.01 중량부 미만으로 포함될 경우 α-올레핀 중합체를 포함하는 주사슬에 긴 사슬 가지가 충분히 연결되지 않을 수 있어 바람직하지 않고, 30 중량부를 초과할 경우 긴 사슬 가지를 형성하는 것이 아니라 가교된(crosslinked) α-올레핀 중합체를 형성할 수 있으므로 바람직하지 않다.

[0102] 또한, 열이 가해졌을 때 사슬 절단이 일어날 수 있는 가능성이 있어 상기 혼합물이 산화방지제(antioxidant)를 추가로 포함할 수 있다.

[0103] 또한, 상기 반응이 C-H 삽입 반응으로 수행되고, 상기 C-H의 삽입 반응이 하기 반응식 2와 같이 아지도 포르메이트의 질소가 싱글렛의 나이트렌(singlet nitrene)이 되고, 상기 싱글렛 나이트렌이 α-올레핀 중합체의 C-H 결합의 수소와 치환되어 공유결합되는 것이다.

[반응식 2]



[0105]

[0107] 또 다른 방법으로는, 도 1을 참고하면, 본 발명은 (a) 양 말단에 아지도 포르메이트기()를 갖는 화합물과 α-올레핀 공중합체를 혼합하고 교반하여 제1 혼합물을 제조하는 단계; 및 (b) 상기 제1 혼합물에 α-올레핀 중합체를 포함하는 제2 혼합물을 반응시켜 긴 사슬 가지 달린 주사슬을 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 α-올레핀 중합체는 제1 α-올레핀 중합체 및 제2 α-올레핀 중합체를 포함하고, 상기 주사슬이 상기 제1 α-올레핀 중합체를 포함하고, 상기 긴 사슬 가지가 상기 제2 α-올레핀 중합체 및 상기 α-올레핀 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 긴 사슬 가지 달린 α-올레핀 중합체의 제조방법을 제공한다.

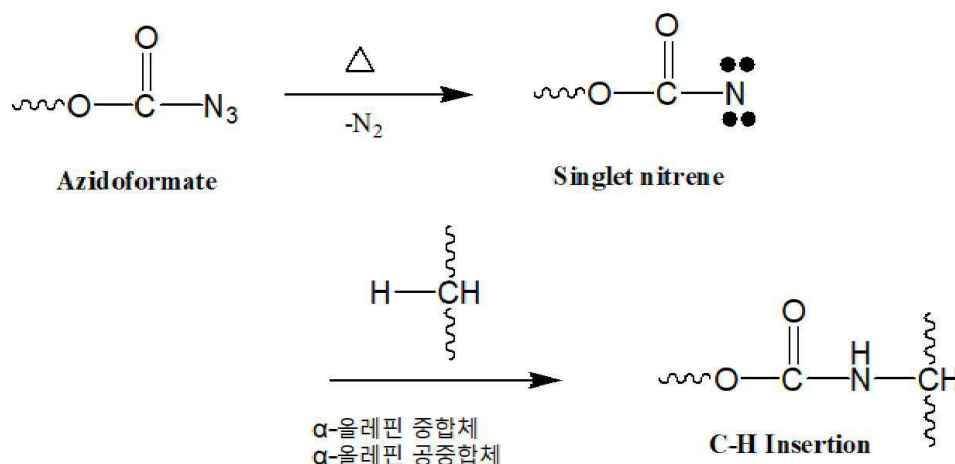
[0108] 또한, 상기 단계 (a)가 50 ℃ 이상부터 130 ℃ 미만의 온도에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 70 내지 110 ℃, 보다 바람직하게는 80 내지 100 ℃의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 단계 (a)가 50 ℃ 미만의 온도에서 수행될 경우 α-올레핀 공중합체와 양 말단에 아지도 포르메이트기를 갖는 화합물이 잘 혼합되지 않아 바람직하지 않고, 130 ℃ 이상일 경우 α-올레핀 공중합체만 존재하고 α-올레핀 중합체는 존재하지 않은 상황에서 양 말단에 아지도 포르메이트기를 갖는 화합물의 아지도 포르메이트기가 분해하여 긴 사슬 가지 달린 α-올레핀 중합체를 제조할 수 없으므로 바람직하지 않다.

[0109] 또한, 상기 단계 (b)가 80 내지 300 ℃의 온도에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 150 내지 190 ℃의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 단계 (b)가 80 ℃ 미만의 온도에서 수행될 경우 양 말단에 아지도 포르메이트기를 갖는 화합물의 아지도 포르메이트기가 분해하지 않아 C-H 삽입 반응이 일어나지 않아 긴 사슬 가지 달린 α-올레핀 중합체를 제조할 수 없으므로 바람직하지 않고, 300 ℃를 초과할 경우 α-올레핀 중합체 또는 α-올레핀 공중합체가 산화반응으로 분해변성되거나 아지도 포르메이트기의 분해가 빠르게 일어나 니트렌-니트렌 반응을 일으켜 반응에 참여하는 반응기 수가 줄어 온도 상승에 따른 효과가 미미하여 바람직하지 않다.

[0110] 또한, 상기 제1 혼합물이 상기 α-올레핀 공중합체 100 중량부를 기준으로 상기 양 말단에 아지도 포르메이트기를 갖는 화합물 0.1 내지 30 중량부를 포함할 수 있고, 바람직하게는 0.2 내지 20 중량부, 보다 바람직하게는 0.3 내지 10 중량부를 포함할 수 있다. 상기 양 말단에 아지도 포르메이트기를 갖는 화합물이 0.1 중량부 미만으로 포함될 경우 제1 α-올레핀 중합체를 포함하는 주사슬에 긴 사슬 가지가 그래프팅(grafting)되지 않아 긴 사슬 가지 달린 α-올레핀 중합체가 형성되지 않아 바람직하지 않고, 30 중량부를 초과할 경우 긴 사슬 가지를 형성하는 것이 아니라 가교된(crosslinked) α-올레핀 중합체를 형성할 수 있어 바람직하지 않다.

[0111] 또한, 상기 단계 (b)의 반응이 C-H 삽입 반응으로 수행되고, 상기 C-H 삽입 반응이 하기 반응식 1과 같이 아지도포르메이트의 질소가 싱글렛의 나이트렌(singlet nitrene)이 되고, 상기 싱글렛 나이트렌이 α-올레핀 공중합체 및/또는 α-올레핀 중합체의 C-H 결합의 수소와 치환되어 공유결합되는 것일 수 있다.

[0112] [반응식 1]



[0113]

[0114] 또한, 상기 단계 (b)에서 제2 혼합물이 상기 제1 혼합물 100 중량부를 기준으로 상기 α-올레핀 중합체 50 내지 10,000 중량부를 포함할 수 있고, 바람직하게는 100 내지 2,000 중량부, 보다 바람직하게는 200 내지 1,500 중량부를 포함할 수 있다. 상기 폴리프로필렌이 50 중량부 미만으로 포함될 경우 α-올레핀 공중합체가 과도해 α-올레핀 중합체와 잘 섞이지 않고, α-올레핀 중합체를 포함하는 주사슬이 형성되지 않아 바람직하지 않고, 10,000 중량부를 초과할 경우 α-올레핀 중합체의 양이 상대적으로 많아서 분산 효과가 떨어져 긴 사슬 가지가 잘 형성되지 않아 α-올레핀 중합체의 개질 효과를 볼 수 없으므로 바람직하지 않다.

[0115] 또한, 상기 단계 (b)에서, 열이 가해졌을 때 사슬 절단이 일어날 수 있는 가능성이 있어 상기 제2 혼합물이 산화방지제(antioxidant)를 추가로 포함할 수 있다.

[0117] [실시예]

[0118] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 설명하도록 한다. 그러나 이는 예시를 위한 것으로서 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

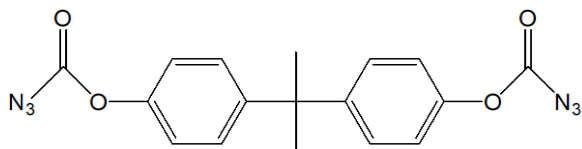
[0120] 양 말단에 아지도 포르메이트기를 갖는 화합물 제조

[0121] 제조예 1: 4,4'-isopropylidenediphenyl azidoformate (DAF) 제조

[0122] 0 ℃에서 deionized water 65.0 mL에 녹인 sodium azide (2.0 g, 0.031 mol) 용액을 acetone 120.0 mL에 녹인 2,2-bis(4-chloroformyloxyphenyl)propane (5.0 g, 0.014 mol) 용액에 첨가하였다. 반응은 저온에서 계속 교반되었다. 2시간 후, 생성된 혼합물을 얼음(300.0 g)에 부어 DAF를 결정화 시켰다. 생성물을 여과하고 deionized water로 세척한 후 진공오븐에 24 시간 동안 건조시켜서 백색분말의 DAF를 얻었다(4.7 g, 93.5 %).

[0123] 상기 제조예 1에 따라 제조된 DAF의 구조를 아래 구조식 6에 나타내었다.

[0124] [구조식 6]



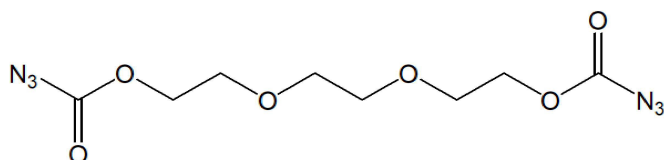
[0125]

[0127] 제조예 2: tri(ethylene glycol) diazidoformate (GDAF) 제조

[0128] deionized water 65.0 mL에 녹인 sodium azide (2.0 g, 0.031 mol) 용액을 acetone 120.0 mL에 녹인 tri(ethylene glycol) bis(chloroformate) (4.0 g, 0.015 mol) 용액에 첨가하였다. 제조예 1과 같이 ice-bath에서 2 시간 동안 반응을 진행하였다. 반응 혼합물을 DCM(100 mL × 2)으로 추출하고, 유기 층을 MgSO₄로 건조시켰다. MgSO₄를 여과한 후, 분해를 방지하기 위해 저온에서 진공 증류하여 용매를 증발시켰다. 얻은 노란색 오일 형태의 GDAF를 얻었다(3.5 g, 87.1 %).

[0129] 상기 제조예 2에 따라 제조된 GDAF의 구조를 아래 구조식 7에 나타내었다.

[0130] [구조식 7]



[0131]

[0133] 블렌드 제조

[0134] 제조예 3: TX와 DAF의 블렌드(TD5) 제조

[0135] 프로필렌 α-올레핀 공중합체(propylene α-olefin copolymer, TAFMER XM-5070, TX) 38 g과 제조예 1에 따라 제조된 DAF 0.190 g을 melt blending하여 TX와 DAF의 블렌드(TD5)를 제조하였다. 혼합 반응은 internal melt mixer(Brabender Plasticorder 50 EHT)를 이용하여 100 °C에서 10 분간 50 rpm의 속도로 수행되었다.

[0137] 제조예 4: TX와 DAF의 블렌드(TD10) 제조

[0138] 제조예 1에 따라 제조된 DAF를 0.190 g 사용한 것 대신에 0.380 g 사용한 것을 제외하고는 제조예 3과 동일한 방법으로 TX와 DAF 블렌드(TD10)를 제조하였다.

[0140] 제조예 5: TX와 DAF의 블렌드(TD20) 제조

[0141] 제조예 1에 따라 제조된 DAF를 0.190 g 사용한 것 대신에 0.760 g 사용한 것을 제외하고는 제조예 3과 동일한 방법으로 TX와 DAF 블렌드(TD20)를 제조하였다.

[0143] 제조예 6: TX와 DAF의 블렌드(TD40) 제조

[0144] 제조예 1에 따라 제조된 DAF를 0.190 g 사용한 것 대신에 1.520 g 사용한 것을 제외하고는 제조예 3과 동일한 방법으로 TX와 DAF 블렌드(TD40)를 제조하였다

[0146] 제조예 7: TX와 DAF의 블렌드(TD60) 제조

[0147] 제조예 1에 따라 제조된 DAF를 0.190 g 사용한 것 대신에 2.280 g 사용한 것을 제외하고는 제조예 3과 동일한 방법으로 TX와 DAF 블렌드(TD60)를 제조하였다

[0149] 제조예 8: TX와 DAF의 블렌드(TD80) 제조

[0150] 제조예 1에 따라 제조된 DAF를 0.190 g 사용한 것 대신에 3.040 g 사용한 것을 제외하고는 제조예 3과 동일한 방법으로 TX와 DAF 블렌드(TD80)를 제조하였다

[0152] 제조예 9: TX와 GDAF의 블렌드(TGD5) 제조

[0153] 제조예 1에 따라 제조된 DAF를 사용한 것 대신에 제조예 2에 따라 제조된 GDAF를 0.190 g 사용한 것을 제외하고

는 제조예 3과 동일한 방법으로 TX와 GDAF의 블렌드(TGD5)를 제조하였다.

[0155] 긴 사슬 가지 달린 폴리프로필렌 제조

[0156] 실시예 1(PTD1)

[0157] Brabender melt mixer를 사용하여 165 ℃에서 10 분간 50 rpm으로 상기 제조예 3에 따라 제조된 블렌드(TD5) 11.457 g, 폴리프로필렌 26.22 g 및 산화방지제(Ethanox®310) 0.38 g을 혼합 반응시켰다. 10 분 후, 반응물을 실온으로 냉각시켜 긴 사슬 가지를 갖는 폴리프로필렌을 제조하였다.

[0159] 실시예 2(PTD3)

[0160] 제조예 3에 따라 제조된 블렌드(TD5) 11.457 g을 사용한 것 대신에 제조예 4에 따라 제조된 블렌드(TD10) 11.514 g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 긴 사슬 가지를 갖는 폴리프로필렌을 제조하였다.

[0162] 실시예 3(PTD6)

[0163] 제조예 3에 따라 제조된 블렌드(TD5) 11.457 g을 사용한 것 대신에 제조예 5에 따라 제조된 블렌드(TD20) 11.628 g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 긴 사슬 가지를 갖는 폴리프로필렌을 제조하였다.

[0165] 실시예 4(PTD12)

[0166] 제조예 3에 따라 제조된 블렌드(TD5) 11.457 g을 사용한 것 대신에 제조예 6에 따라 제조된 블렌드(TD40) 11.856 g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 긴 사슬 가지를 갖는 폴리프로필렌을 제조하였다.

[0168] 실시예 5(PTD18)

[0169] 제조예 3에 따라 제조된 블렌드(TD5) 11.457 g을 사용한 것 대신에 제조예 7에 따라 제조된 블렌드(TD60) 12.084 g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 긴 사슬 가지를 갖는 폴리프로필렌을 제조하였다.

[0171] 실시예 6(PTD24)

[0172] 제조예 3에 따라 제조된 블렌드(TD5) 11.457 g을 사용한 것 대신에 제조예 8에 따라 제조된 블렌드(TD80) 12.312 g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 긴 사슬 가지를 갖는 폴리프로필렌을 제조하였다.

[0174] 실시예 7(PTGD1)

[0175] 제조예 3에 따라 제조된 블렌드(TD5) 11.457 g을 사용한 것 대신에 제조예 9에 따라 제조된 블렌드(TGD5) 11.457 g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 긴 사슬 가지를 갖는 폴리프로필렌을 제조하였다.

[0177] 실시예 8(PD1)

[0178] Brabender melt mixer를 사용하여 175 ℃에서 10 분간 50 rpm으로 제조예 1에 따라 제조된 DAF 0.057 g, 폴리프로필렌 37.57 g 및 산화방지제(Ethanox®310) 0.38 g을 혼합 반응시켰다. 10 분 후, 반응물을 실온으로 냉각시켜 폴리프로필렌을 제조하였다.

[0180] 비교예 1(PT)

[0181] Brabender melt mixer를 사용하여 165 ℃에서 10 분간 50 rpm으로 프로필렌 α-올레핀 공중합체(propylene α-olefin copolymer, TAFMER XM-5070, TX) 11.4 g, 폴리프로필렌 26.22 g 및 산화방지제(Ethanox®310) 0.38 g을 혼합 반응시켰다. 10 분 후, 반응물을 실온으로 냉각시켜 폴리프로필렌을 제조하였다.

[0183] 아래 표 1은 제조예 3 내지 9, 실시예 1 내지 8 및 비교예 1에 따른 긴 사슬 가지를 갖는 폴리프로필렌의 중량부 비율을 정리하여 나타낸 것이다.

표 1

[0184]

구분	PP (g)	TX (g)	DAF (g)	GDAF (g)	산화 방지제 (g)
제조예 3 (TD5)	-	38	0.190	-	-
제조예 4 (TD10)	-	38	0.380	-	-
제조예 5 (TD20)	-	38	0.760	-	-
제조예 6 (TD40)	-	38	1.520	-	-
제조예 7 (TD60)	-	38	2.280	-	-
제조예 8 (TD80)	-	38	3.040	-	-
제조예 9 (TGD5)	-	38	-	0.190	-
실시예 1 (PTD1)	26.22	11.4	0.057	-	0.38
실시예 2 (PTD3)	26.22	11.4	0.114	-	0.38
실시예 3 (PTD6)	26.22	11.4	0.228	-	0.38
실시예 4 (PTD12)	26.22	11.4	0.456	-	0.38
실시예 5 (PTD18)	26.22	11.4	0.684	-	0.38
실시예 6 (PTD24)	26.22	11.4	0.912	-	0.38
실시예 7 (PTGD1)	26.22	11.4	-	0.057	0.38
실시예 8 (PD1)	37.57	-	0.057	-	0.38
비교예 1 (PT)	26.22	11.4	-	-	0.38

[0186]

[시험예]

[0187]

시험예 1: DAF의 합성 확인

[0188]

도 2a는 제조예 1에 따라 제조된 DAF의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이고, 도 2b는 제조예 1에 따라 제조된 DAF의 ¹H-NMR 분석 결과를 나타낸 것이고, 도 2c는 제조예 1에 따라 제조된 DAF의 Q-TOF MS 그래프를 나타낸 것이다.

[0189]

도 2a를 참고하면, 2160 cm⁻¹에서 DAF의 N=N=N(azide)에 해당하는 신축진동이 나타났고, 1700 cm⁻¹에서 C=O(carbonyl)에 해당하는 강한 신축진동과, 1500 cm⁻¹에서 벤젠 고리의 C-C 신축진동을 관찰할 수 있다.

[0190]

도 2b를 참고하면, ¹H-NMR에서 chemical shift의 위치, proton peak의 적분 값, split pattern이 예상 화합물과 일치하는 것을 확인할 수 있다.

[0191]

도 2c를 참고하면, 제조예 1에 따라 제조된 DAF의 분자량이 366.107 g/mol인 것을 확인할 수 있다.

[0192]

따라서 도 2a 내지 2c로부터 제조예 1에 따라 DAF가 성공적으로 합성되었음을 알 수 있다.

[0194]

시험예 2: GDAF의 합성 확인

[0195]

도 3a는 제조예 2에 따라 제조된 GDAF의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이고, 도 3b는 제조예 2에 따라 제조된 GDAF의 ¹H-NMR 분석 결과를 나타낸 것이고, 도 3c는 제조예 2에 따라 제조된 GDAF의 Q-TOF MS 그래프를 나타낸 것이다.

[0196]

도 3a를 참고하면, 2160 cm⁻¹에서 DAF의 N=N=N(azide)에 해당하는 신축진동이 나타났고, 1700 cm⁻¹에서 C=O(carbonyl)에 해당하는 강한 신축진동을 관찰할 수 있다.

[0197]

도 3b를 참고하면, ¹H-NMR에서 chemical shift의 위치, proton peak의 적분 값, split pattern이 예상 화합물과 일치하는 것을 확인할 수 있다.

[0198]

도 3c를 참고하면, 제조예 2에 따라 제조된 GDAF의 분자량이 288.082 g/mol인 것을 확인할 수 있다.

[0199]

따라서 도 3a 내지 3c로부터 제조예 2에 따라 GDAF가 성공적으로 합성되었음을 알 수 있다.

[0201]

시험예 3: DAF와 GDAF의 DSC 분석

[0202]

도 4a는 제조예 1에 따라 제조된 DAF의 DSC 측정 결과를 나타낸 것이고, 도 4b는 제조예 2에 따라 제조된 GDAF의 DSC 측정 결과를 나타낸 것이다.

- [0203] 도 4a 및 4b를 참고하면, DAF와 GDAF 모두 110 내지 150 °C에서 뚜렷한 발열 피크로 아지드(Azide)의 분해가 확인되었으며, 도 4a에서 60 내지 70 °C에서 DAF의 용융 온도를 확인할 수 있다.
- [0204] 이에 따라, 실시예에서 DAF와 TX의 melt blending은 아지도 포르메이트의 과도한 분해를 피하면서 원활한 혼합을 위해 100 °C에서 수행되었으며, 이후, DAF/TX 블렌드는 폴리프로필렌과 165 °C에서 용융 혼합을 통해 열적으로 반응하며, 이는 C-H 삽입 반응을 매개하기 위한 아지도 포르메이트의 분해를 보장할 수 있는 충분히 높은 온도로 설정하였다.
- [0206] 시험예 4: TX, PP, 비교예 1(TX+PP)의 DSC 분석
- [0207] 도 5a는 프로필렌 α-올레핀 공중합체(TX), 폴리프로필렌(PP) 및 비교예 1(PT)의 DSC heating 곡선을 나타낸 것이고, 도 5b는 프로필렌 α-올레핀 공중합체(TX), 폴리프로필렌(PP) 및 비교예 1(PT)의 DSC cooling 곡선을 나타낸 것이다.
- [0208] 도 5a 및 5b를 참고하면, 프로필렌 α-올레핀 공중합체(TX)의 용융 곡선(~80 °C)은 프로필렌 α-올레핀 공중합체와 폴리프로필렌을 혼합한 비교예 1(PT)의 2nd heating curve에서 관찰되지 않았으며, 이는 프로필렌 α-올레핀 공중합체(TX)와 폴리프로필렌(PP)의 혼화성이 우수하여 성분 간 결정화 형성을 암시한다. 마찬가지로 비교예 1(PT)의 용융 결정 온도도 폴리프로필렌의 용융 결정온도와 동일하게 나타났다.
- [0210] 시험예 6: TX, 제조예 3 및 실시예 3의 FT-IR 분석
- [0211] 도 6은 프로필렌 α-올레핀 공중합체(TX), 제조예 3(TD20) 및 실시예 3(PTD6)의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다.
- [0212] 도 6을 참고하면, DAF의 특정 azide 및 carbonyl기를 통해 반응 진행을 성공적으로 확인하였다. 제조예 3(TD20)의 경우 2100 cm⁻¹의 azide기 신축진동과 1700 cm⁻¹의 carbonyl기 신축진동으로 DAF의 아지도 포르메이트기의 존재가 확인되고, 실시예 3(PTD6)에서 azide peak의 부재와 약한 carbonyl peak의 존재는 제조예 3(TD20)에서 아지도 포르메이트기의 열분해를 나타낸다.
- [0213] 즉, 제조예 3(TD20)에서 아지도 포르메이트기가 분해하지 않고 잘 섞여 있다가 실시예 3(PTD6)에서 반응이 일어나는 것을 확인할 수 있다.
- [0215] 시험예 7: 긴 사슬 가치를 갖는 폴리프로필렌 형성 확인
- [0216] 아래 표 2는 실시예 1 내지 6에 따른 긴 사슬 가치를 갖는 폴리프로필렌의 중량부 비율 및 자일렌 용해도를 정리하여 나타낸 것이다.

표 2

구분	PP (g)	TX (g)	DAF (g)	자일렌 용해도 (%)
실시예 1 (PTD1)	26.22	11.4	0.057	100
실시예 2 (PTD3)	26.22	11.4	0.114	100
실시예 3 (PTD6)	26.22	11.4	0.228	100
실시예 4 (PTD12)	26.22	11.4	0.456	100
실시예 5 (PTD18)	26.22	11.4	0.684	100
실시예 6 (PTD24)	26.22	11.4	0.912	crosslinking

- [0219] 양 말단에 아지도 포르메이트를 갖는 화합물에서, 양 끝의 아지도 포르메이트기가 폴리프로필렌과 과도하게 반응하면 긴 사슬 가지(long chain branched, LCB) 구조를 넘어 가교(crosslinking)가 된다.
- [0220] 상기 표 2를 참고하면, 실시예 1 내지 5는 137 °C의 xylene에 용해되어 가교된 폴리프로필렌이 아닌 긴 사슬 가치를 갖는 폴리프로필렌(LCBPP) 형성을 뒷받침하였다. 실시예 6(PTD24)의 경우 일부 불용성 반투명 입자를 나타냈고, 이는 지나치게 높은 농도의 DAF로 가교된 폴리프로필렌이 형성되었음을 시사한다.
- [0222] 시험예 8: 분자량 및 분자량 분포 확인
- [0223] 도 7a는 비교예 1(PT) 및 실시예 3(PTD6)의 고온 GPC 곡선을 나타낸 것이고, 도 7b는 폴리프로필렌(PP), 비교예 1(PT), 실시예 1(PTD1) 및 실시예 3(PTD6)의 melt index값을 나타낸 것이다.

[0224] 아래 표 3은 폴리프로필렌(PP), 프로필렌 α -올레핀 공중합체(TX), 비교예 1(PT) 및 실시예 3(PTD6)의 분자량, 분자량분포 및 melt index 값을 정리하여 나타낸 것이다.

표 3

구분	Mn	Mw	Mw/Mn	Melt index (g/10 min, 230 °C)
PP	15,000	288,000	18.3	17.9
TX	100,000	230,000	2.3	7.0
비교예 1(PT)	41,000	347,000	8.3	12.7
실시예 3(PTD6)	23,000	305,000	13.4	10.8

[0227] 도 7a 및 상기 표 3을 참고하면, 비교예 1(PT)의 Mw/Mn 값은 폴리프로필렌(PP)보다 상대적으로 낮았고, 실시예 3(PTD6)의 Mw/Mn 값은 비교예 1(PT)보다 상당히 높았다. 이러한 결과는 분지제 분자의 성공적인 생성에서 비롯된 것으로 보이며, 더 광범위한 분자 종을 제안할 수 있게 한다. 실시예 3(PTD6)의 Mw 값은 비교예 1(PT)의 Mw 값보다 높지 않았는데, 이는 GPC 상에서 분지 분자의 유체 역학적 부피가 선형 고분자 사슬의 부피보다 그리 크지 않기 때문일 가능성이 높다고 보인다.

[0228] 용융지수(melt index, MI) 값은 체인 이동성과 밀접한 관련이 있다. 도 7b 및 상기 표 3을 참고하면, 비교예 1(PT)의 MI 값은 12.7이었지만, 실시예 1(PTD1)의 MI 값은 12.2, 실시예 3(PTD6)은 10.8로 DAF의 양이 증가할수록 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 이는 가지 구조로 더 확장된 분자 모양에서 비롯된 것으로 보이며, 결과적으로 고분자 사슬의 이동성이 감소하였다.

[0230] 시험예 9: PP, 비교예 1, 실시예 1 내지 4의 DSC 분석

[0231] 도 8a는 폴리프로필렌, 비교예 1(PT), 실시예 1 내지 3, 실시예 5의 DSC heating 곡선을 나타낸 것이고, 도 8b는 폴리프로필렌, 비교예 1(PT), 실시예 1 내지 3, 실시예 5의 DSC cooling 곡선을 나타낸 것이다.

[0232] 도 8a 및 8b를 참고하면, DSC에서 폴리프로필렌(PP) 및 실시예(PTD) 용융 온도 값의 큰 차이는 관찰되지 않았다. 그러나, 폴리프로필렌(PP) 및 비교예 1(PT)에 비해 실시예(PTD)에서 고온 결정화 온도가 증가했으며, DAF의 함량이 높을수록 고온 결정화 온도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 분지 모양의 분자 구조가 heterogeneous nucleating 형성 부위로 작용하여 용융 상태에서 결정화 과정을 가속화할 수 있음을 나타낸다.

[0234] 시험예 10: 유연학적 거동 확인

[0235] 시험예 10-1: 점도(viscosity) 특성 확인

[0236] 도 9a는 폴리프로필렌, 비교예 1(PT), 실시예 1 내지 3, 실시예 5, 실시예 8(PD1)의 각 주파수에 따른 복합점도(η^*) 거동을 나타낸 것이고, 도 9b는 비교예 1(PT), 실시예 1 내지 3 및 실시예 5의 zero shear viscosity를 나타낸 것이다.

[0237] 도 9a를 참고하면, 낮은 frequency 영역에서 실시예(PD1 및 PTD들)의 η^* 값은 폴리프로필렌(PP) 및 비교예 1(PT)의 값보다 명백하게 높았으며, DAF의 함량이 증가할수록 지속적으로 증가하는 것이 관찰된다. 이러한 결과는 도 9b에서와 같이 더 높은 함량의 DAF를 포함하는 실시예(PD1 및 PTD들)가 더 높은 zero shear viscosity 값을 가지게 만들었다.

[0238] 반면, 높은 frequency 영역에서 실시예(PD1 및 PTD들)의 η^* 값은 비교예 1(PT)보다 낮았으며, 약 10 rad/s에서 명확하게 보이는 교차점과 LCB 사슬 구조 양식에서 비롯되는 shear thinning 거동을 나타낸다. 이는 특히 발포 공정에서의 비용 및 에너지 절약 측면에서 유리하게 작용된다.

[0239] 시험예 10-2: 탄성 특성 확인

[0240] 도 9c는 폴리프로필렌(PP), 비교예 1(PT), 실시예 1 내지 3, 실시예 5의 저장 모듈러스(G') 및 손실 모듈러스(G'')를 나타낸 것이다.

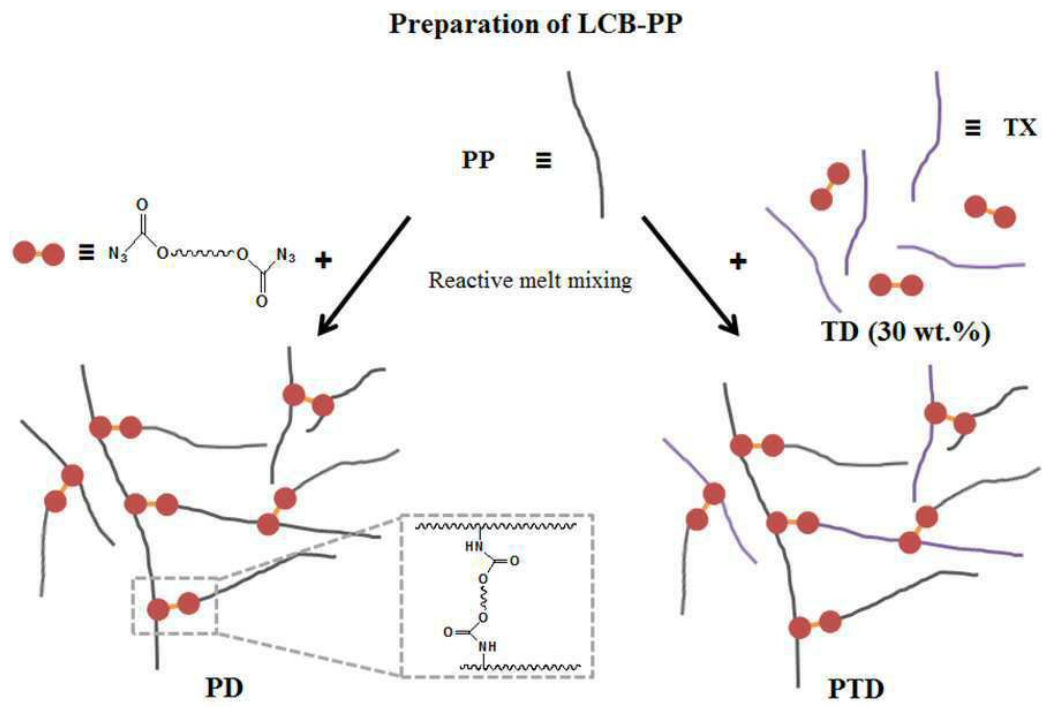
[0241] 저장 모듈러스(G')와 손실 모듈러스(G'') 값은 샘플의 탄성 특성에 대한 정보를 제공한다. 폴리프로필렌은 전형적인 선형 고분자의 말단 거동을 보이는 반면 더 많은 긴 사슬 가지(LCB) 구조의 도입은 선형 고분자보다 더 긴

이완 과정을 가져 용융상태에서 더 많은 탄성 특성이 부여된다.

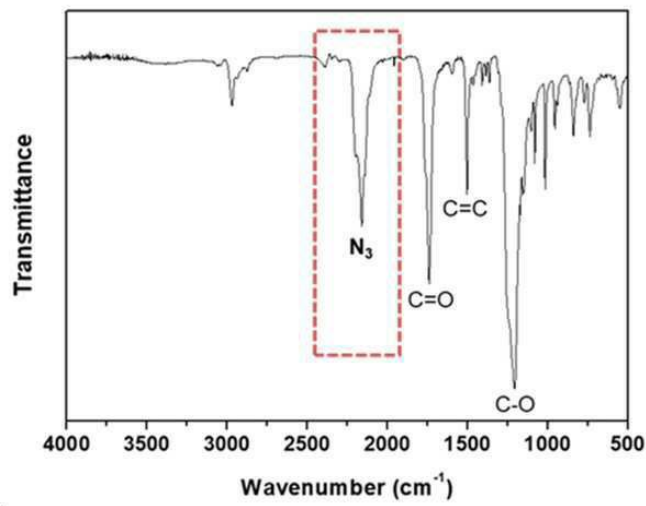
- [0242] 도 9c를 참고하면, DAF의 양이 많을수록 낮은 frequency에서 상대적으로 높은 저장 모듈러스(G')와 손실 모듈러스(G'') 값이 관찰되는 반면, 높은 frequency에서 상대적으로 낮은 저장 모듈러스(G')와 손실 모듈러스(G'') 값이 관찰된다. 선형 고분자 (PP와 PT)는 가파르게 떨어지는 반면, 긴 사슬 가지 구조(실시에, PTD들)는 사슬 얽힘(entanglement)으로 인해 더 긴 이완시간과 더 높은 용융 탄성을 가져 낮은 frequency에서 높은 저장 모듈러스(G') 값을 보인다.
- [0243] 시험예 10-3: 손실 탄젠트($\tan \delta$, G''/G') 확인
- [0244] 도 10a는 폴리프로필렌(PP), 비교예 1(PT), 실시예 1 내지 3, 실시예 5의 손실 탄젠트 값을 나타낸 것이다. 손실 탄젠트는 이완 과정을 반영하는 또 다른 사슬의 특성을 볼 수 있는 지표이다.
- [0245] 도 10a를 참고하면, 폴리프로필렌(PP)과 비교예 1(PT)의 경우, 낮은 frequency에서 $\tan \delta$ 값이 상대적으로 높고, 높은 frequency에서 $\tan \delta$ 값이 급격히 감소했다. 이러한 결과는 액체와 같은 플라스틱 재료에 대한 일반적인 말단 거동을 나타낸다. 대조적으로, 실시예들(PTD들)은 낮은 frequency에서 $\tan \delta$ 값이 DAF 양의 증가에 따라 낮아지며 frequency에 따라 더 평평한 곡선을 나타냈다. PTD들의 말단 이완 시간은 DAF 양과 함께 증가하였고, 가지 사슬 얽힘 현상이 점탄성 거동을 향상시킨 것으로 보인다.
- [0246] 시험예 10-4: van Gurp-Palmen(vGP) plot 이용해 가지 고분자 구조의 특징 확인
- [0247] 도 10b는 폴리프로필렌(PP), 비교예 1(PT), 실시예 1 내지 3, 실시예 5의 van Gurp-Palmen plot을 나타낸 것이다. 긴 사슬 가지(LCB) 구조는 가지 부분에서 사슬 이완을 가지고, 열유변학적으로 선형 고분자보다 더 복잡하기 때문에, 위상 각 (δ)을 사용하여 van Gurp-Palmen (vGP) plot을 통해 가지 고분자 구조의 특징도 설명할 수 있다.
- [0248] 도 10b를 참고하면, 폴리프로필렌(PP)과 비교예 1(PT)은 선형 고분자의 전형적인 δ 거동을 나타냈다. 실시예들(PTD들)은 낮은 complex modulus (G^*)에서 DAF 양이 증가할수록 위상 각 (δ) 값이 감소하여 용융 상태에서 더 많은 탄성 특성이 있었음을 보여준다.
- [0250] 시험예 12: 양 말단에 아지도 포르메이트기를 갖는 화합물 종류에 따른 복합점도 거동 확인
- [0251] 도 11은 실시예 1 및 실시예 7의 각 주파수에 따른 복합점도(η^*) 거동을 나타낸 것이다. 상세하게는 동일한 양에서 양 말단에 아지도 포르메이트기를 갖는 상이한 분자 (실시에 1(DAF) vs 실시예 7(GDAF))의 효과에 대해 조사한 것이다.
- [0252] 도 11을 참고하면, 실시예 7(PTGD1)은 낮은 frequency에서 실시예 1(PTD1)보다 높은 η^* 값을 보였고, 상대적으로 높은 frequency에서 η^* 값은 실시예 1(PTD1) 보다 낮아져 보다 우수한 shear thinning 거동을 나타냈다. 이러한 결과는 GDAF가 LCBPP를 생성하기 위한 C-H 삽입 반응을 매개하는 더 나은 분지제일 수 있음을 시사한다.
- [0254] 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

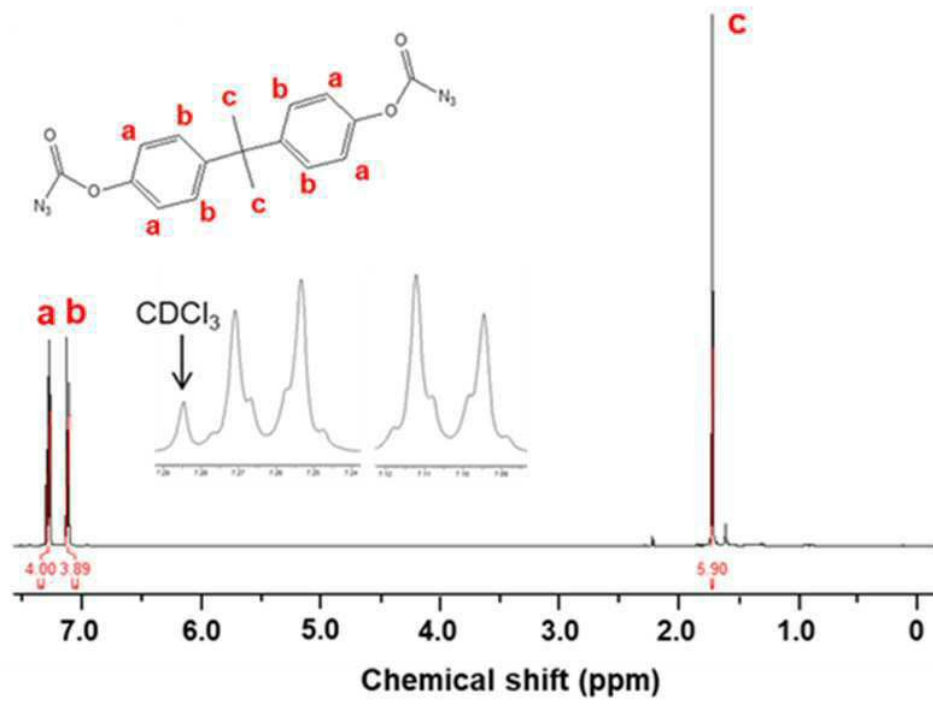
도면1



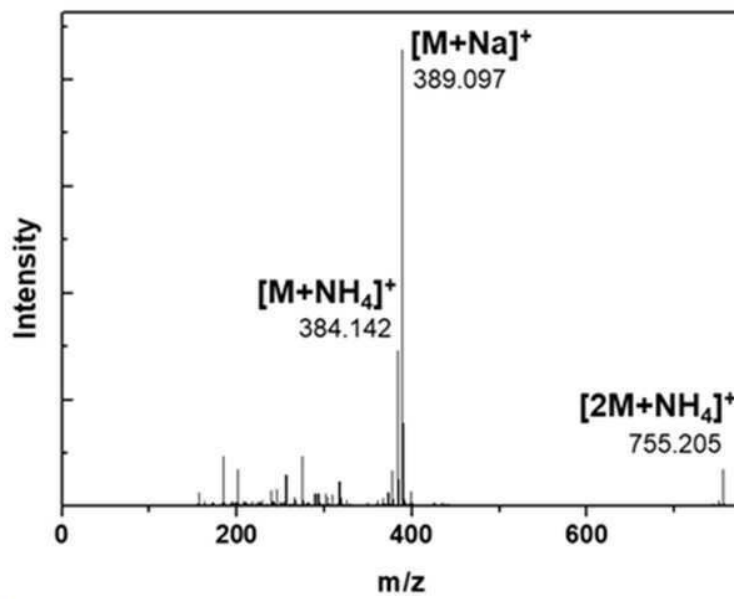
도면2a



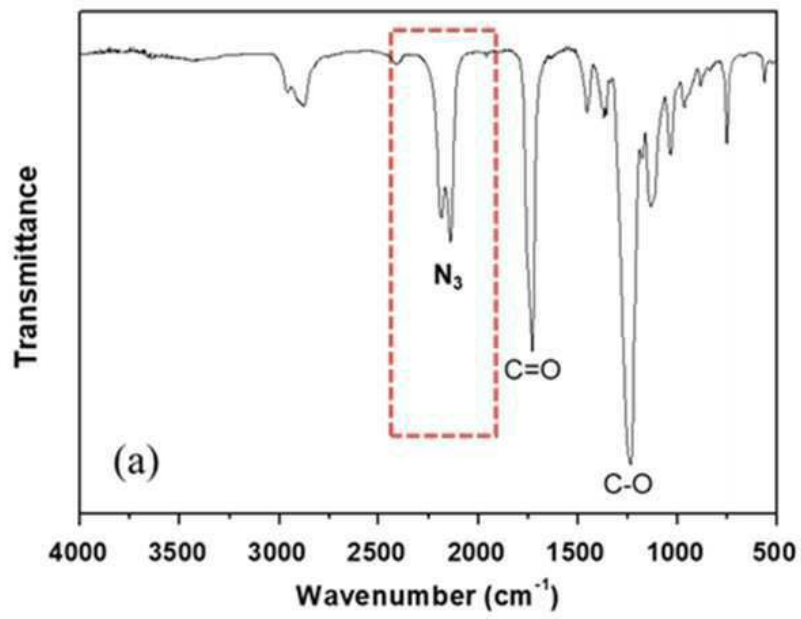
도면2b



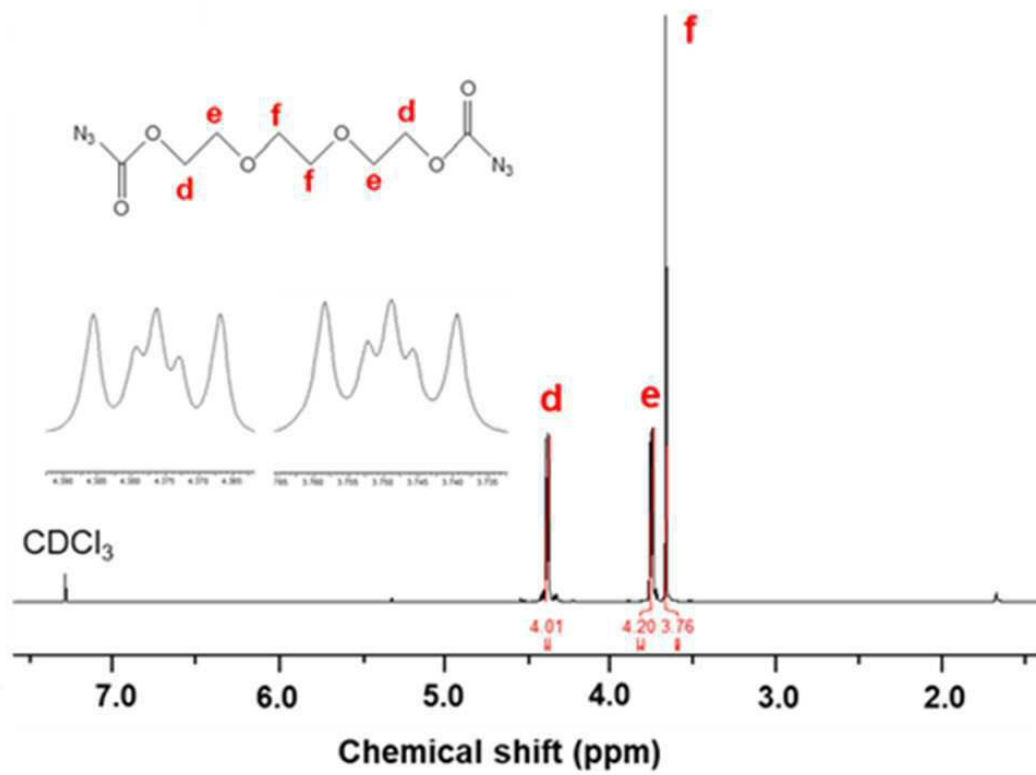
도면2c



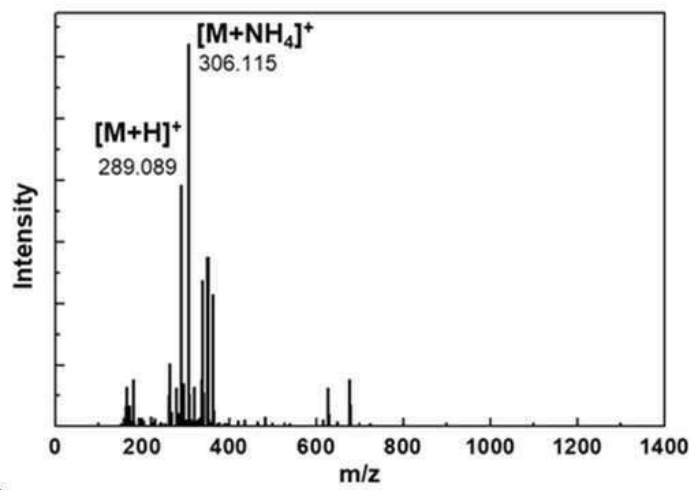
도면3a



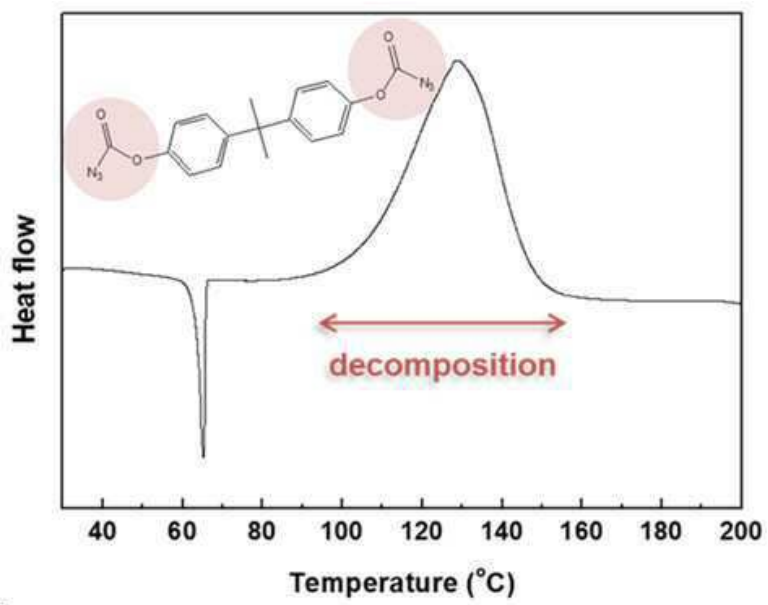
도면3b



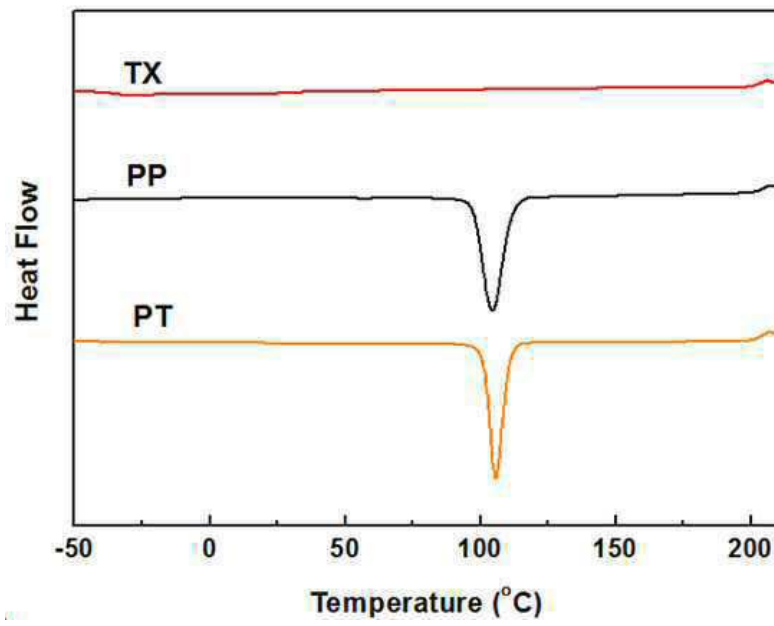
도면3c



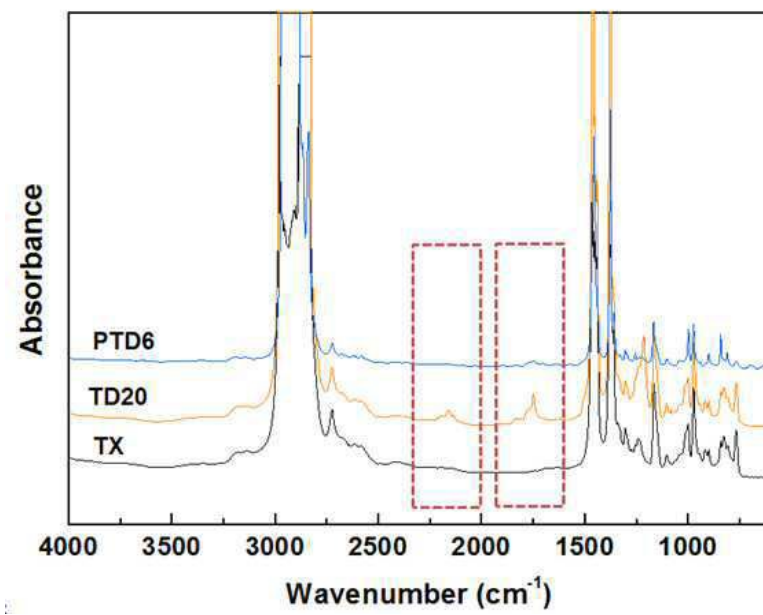
도면4a



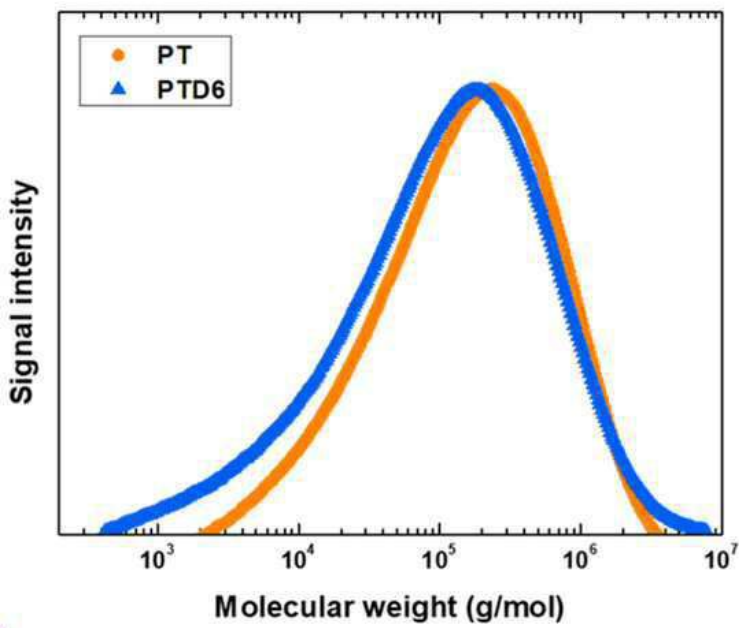
도면5b



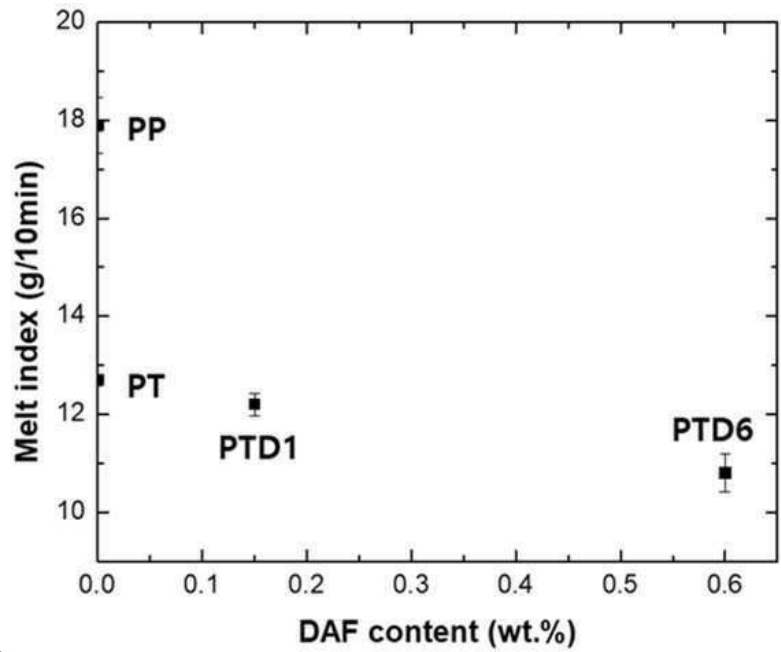
도면6



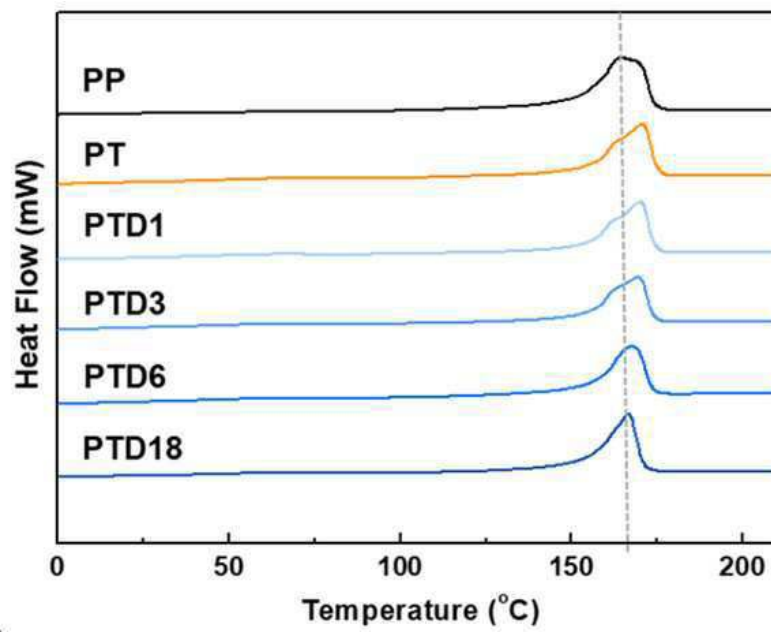
도면7a



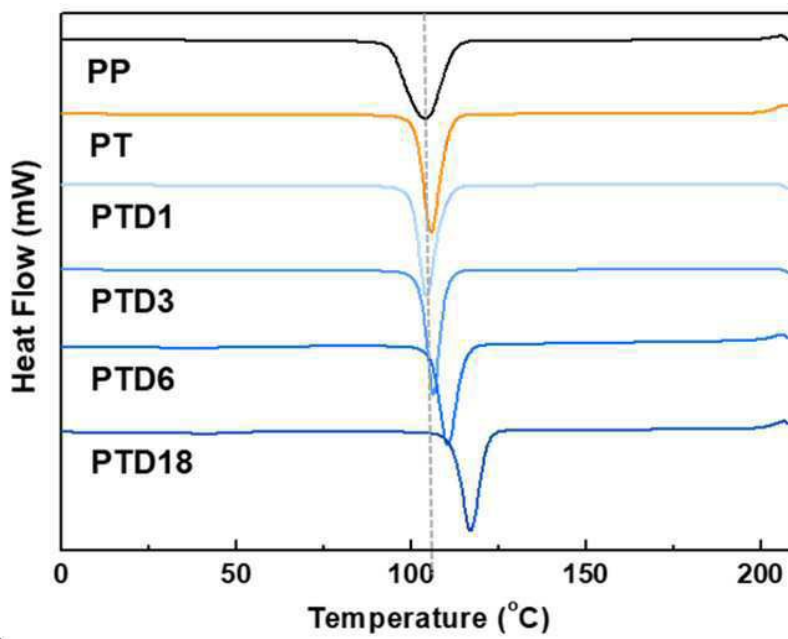
도면7b



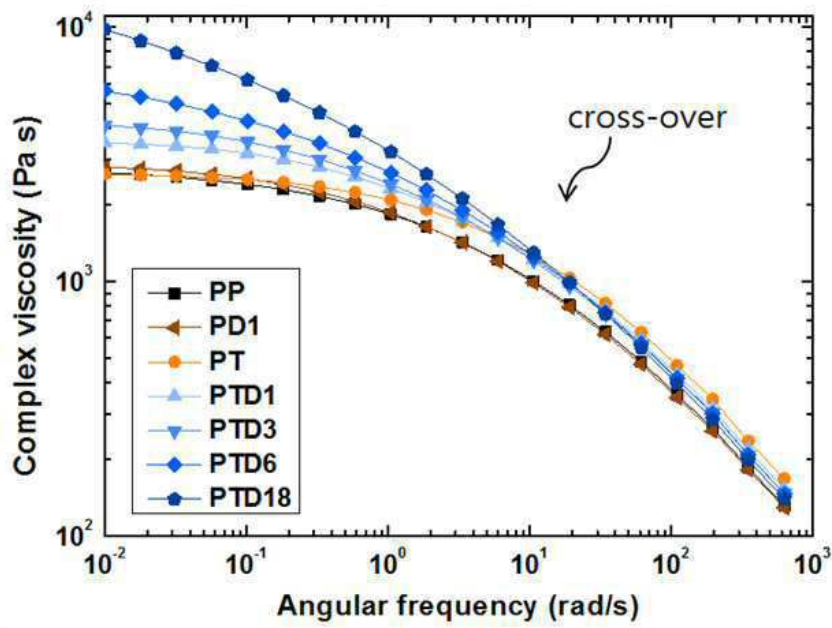
도면8a



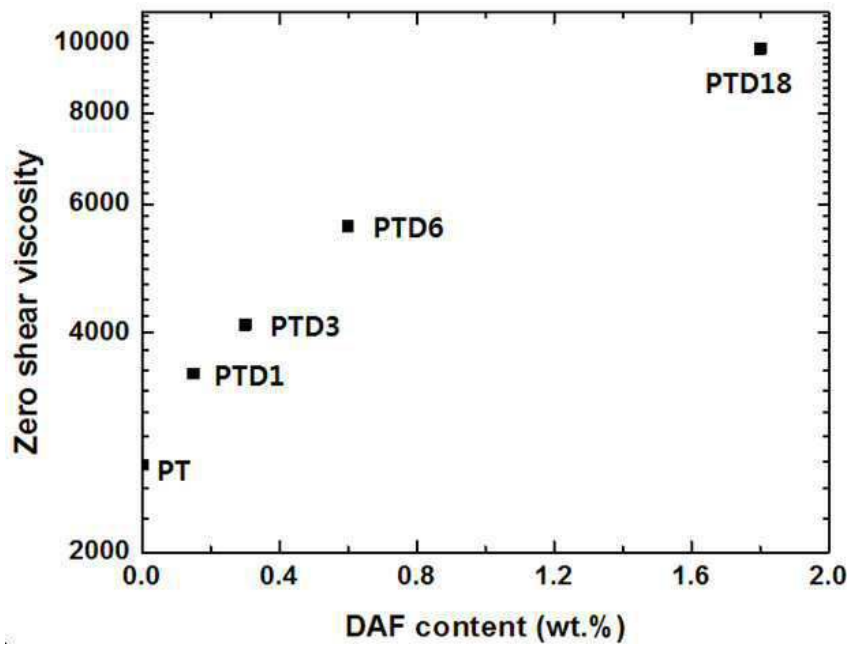
도면8b



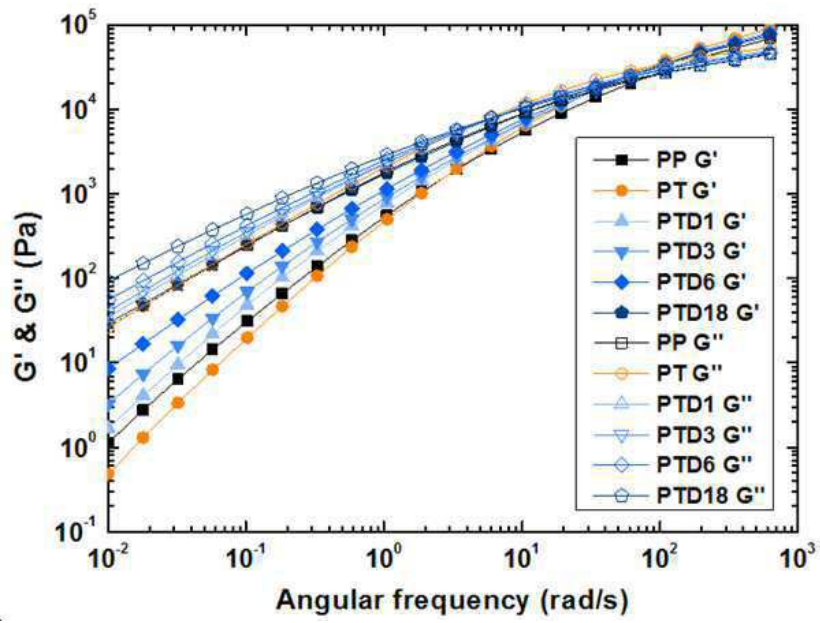
도면9a



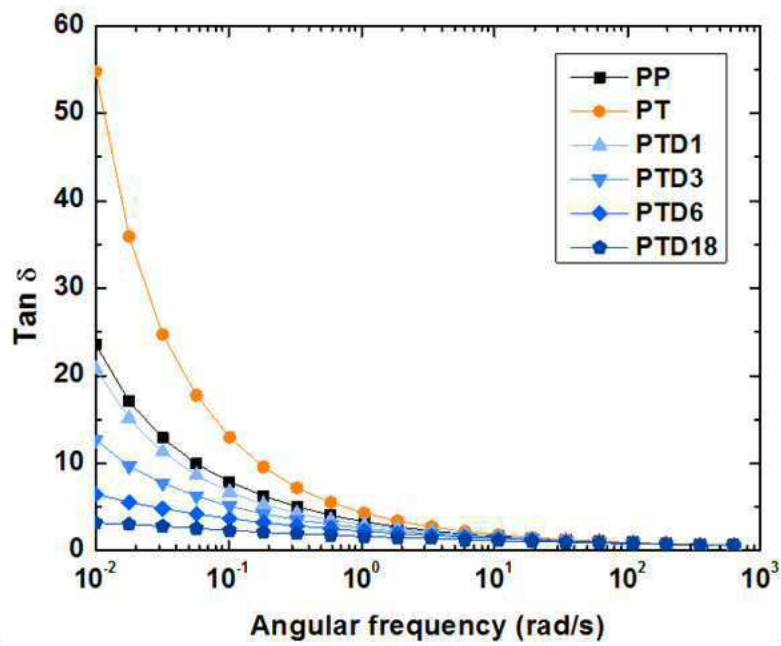
도면9b



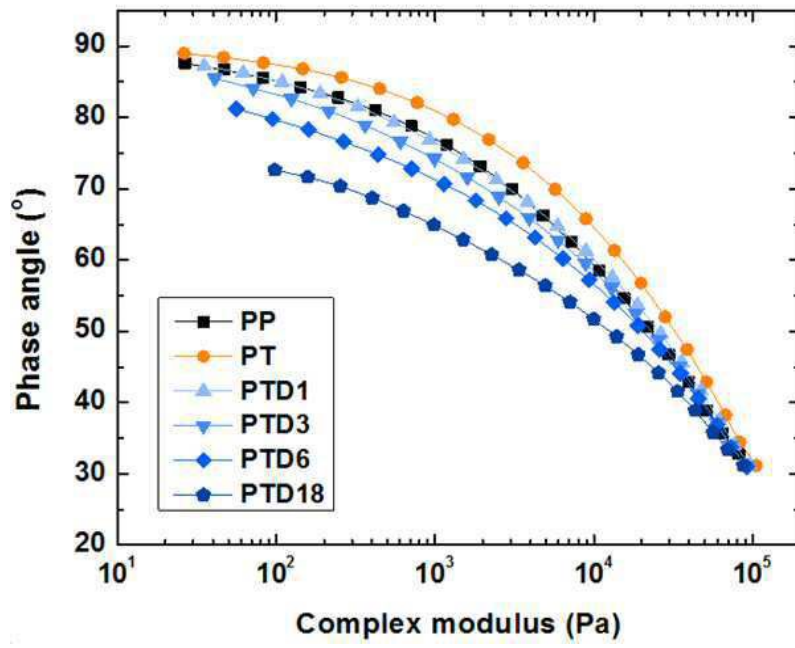
도면9c



도면10a



도면10b



도면11

