



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0036285
 (43) 공개일자 2017년04월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 10/02 (2006.01) *C08J 5/00* (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
C08F 10/02 (2013.01)
C08J 5/00 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-0135251
 (22) 출원일자 2015년09월24일
 심사청구일자 2015년09월24일

(71) 출원인
롯데케미칼 주식회사
 서울특별시 동작구 보라매로5길 51 (신대방동)
 (72) 발명자
구본환
 대전광역시 유성구 대덕대로590번길 12-13, 506호
 (도룡동, 가운데지던스)
이동훈
 대전광역시 유성구 신성남로115번길 15, 302호 (신성동)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
박상훈

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **높은 내환경응력균열저항성 및 강성을 갖는 중공성형용 폴리에틸렌 수지**

(57) 요약

중공성형용 폴리에틸렌 수지에 있어 특히 10~30 ℓ의 중형 용기에 적용 시 우수한 ESCR성, 성형성 뿐만 아니라, 우수한 강성을 갖도록 하는 최적 물성 조건의 중공성형용 폴리에틸렌 수지가 개시된다. 본 발명은 지글러-나타 촉매 및 두 개 이상의 반응기를 사용하는 멀티모달 공정으로 제조된 중공성형용 폴리에틸렌 수지로서, 상기 폴리에틸렌 수지는 중량평균분자량이 350,000~400,000g/mol이고, 분자량 분포가 12~25인 것을 특징으로 하는 중공성형용 폴리에틸렌 수지를 제공한다.

(52) CPC특허분류

C08L 23/06 (2013.01)

C08L 2314/02 (2013.01)

(72) 발명자

김송호

대전광역시 유성구 노은로 416, 501동 604호 (하기동, 송림마을아파트)

배송이

경기도 화성시 동탄대로시범길 192, 1010동 702호 (금성백조예미지)

윤정주

대전광역시 유성구 가정로 65, 109동 402호 (신성동, 대림두레아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

지글러-나타 촉매 및 두 개 이상의 반응기를 사용하는 멀티모달 공정으로 제조된 중공성형용 폴리에틸렌 수지로
서,

상기 폴리에틸렌 수지는 중량평균분자량이 350,000~400,000g/mol이고, 분자량 분포가 12~25인 것을 특징으로 하
는 중공성형용 폴리에틸렌 수지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리에틸렌 수지는 밀도가 0.954~0.960g/cm³인 것을 특징으로 하는 중공성형용 폴리에틸렌 수지.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 폴리에틸렌 수지는 용융지수(ASTM D1238, 190℃, 2.16kgf)가 0.10~0.16g/10min인 것을 특징으로 하는 중
공성형용 폴리에틸렌 수지.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리에틸렌 수지는 인장강도(ASTM D638)가 250kgf/cm² 이상이고, 굴곡탄성율(ASTM D790)이 10,000kgf/cm²
이상이고, 아이조드 충격강도(ASTM D256, 23℃)가 20kgf·cm/cm 이상이고, 내환경응력균열저항성(ESCR)이 400시
간 이상인 것을 특징으로 하는 중공성형용 폴리에틸렌 수지.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 폴리에틸렌 수지는 체적 10~30ℓ의 중형 용기 제조에 사용되는 것을 특징으로 하는 중공성형용 폴리에틸렌
수지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 중공성형용 폴리에틸렌 수지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 높은 내환경응력균열저항성 및 강성을
갖는 중공성형용 폴리에틸렌 수지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 중공성형 용기는 식품, 의약품, 세제, 화공약품 등의 액체용 용기로서 널리 이용되고 있다. 외부환경 요인에 의
한 장기 내구성 부분으로 적재강도, 압축강도, 내환경응력균열저항성(ESCR) 등의 물성이 지속적으로 강조되고
있으며, 이를 해결하기 위한 수지 조성물 개발 및 금형 디자인 개선 등 다양한 연구들이 진행되고 있다.

[0003] 한편, 중공성형용 폴리에틸렌 수지를 이용한 체적 20ℓ의 중형 용기를 제조할 경우 우수한 내환경응력균열저항
성, 성형성 뿐 아니라 우수한 강성 등은 상반되는 물성 특성으로 모두 만족시키기는 쉽지 않으며, 아직까지 최
종 제조되는 중형 용기에서 요구되는 물성을 만족시킬 수 있는 최적의 폴리에틸렌 수지의 물성에 대해서는 알려
지지 않고 있다.

[0004] 한국공개특허 제2012-0123675호는 분자량이 다른 각각의 중합물을 기계적으로 혼합하거나 연속 반응에 의한 중
합으로 제조된 트리모달 분자량 분포를 가진 고밀도 폴리에틸렌에 관해 개시하고 있으나, 0.945~0.965g/cc 범위
의 밀도, 0.05~25g/10min 범위의 용융지수 등 넓은 물성 범위의 특성으로 중공 제품보다는 사출 성형에 더 적합

하며, 특히 10~30 ℓ의 중형 용기의 성형 시 저분자 함량이 많아 핀치 오프(pinch off) 부위가 얇고, 강도 저하 등의 문제가 발생할 수 있다.

[0005] 한국공개특허 제2010-0016232호는 고강성과 ESCR이 향상된 폴리에틸렌 제조에 관한 것으로, HLMI가 4~10dg/분, 밀도는 0.955~0.959g/cc 범위로 낮은 수치를 갖는다. 낮은 MI 특성으로 상대적으로 분자량이 높기 때문에 충격 강도, ESCR성 등의 물성이 향상되었지만, 용기 성형 시 높은 분자량으로 인한 압출 부하, 흐름성 저하 등이 발생할 수 있다. 적용 분야로 중소형 용기 보다는 40 ℓ 이상의 대형 용기에 적합할 것으로 보여진다.

[0006] 한국공개특허 제2014-0040665호는 지글러-나타 촉매와 멀티모달 공정을 사용하여 우수한 ESCR성 및 용융장력(melt tension)을 가지고, 굴곡강도 및 충격강도 등의 기계적 물성도 유지하는 폴리에틸렌 수지 조성물을 개시하고 있으나, 0.940~0.959g/cc의 넓은 밀도 범위로, 10~30 ℓ의 중형 용기에 적용 시 ESCR성은 우수하나, 강도가 저하될 수 있는 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 중공성형용 폴리에틸렌 수지에 있어 특히 10~30 ℓ의 중형 용기에 적용 시 우수한 ESCR성, 성형성 뿐만 아니라, 우수한 강성을 갖도록 하는 최적 물성 조건의 중공성형용 폴리에틸렌 수지를 제시하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명은, 지글러-나타 촉매 및 두 개 이상의 반응기를 사용하는 멀티모달 공정으로 제조된 중공성형용 폴리에틸렌 수지로서, 상기 폴리에틸렌 수지는 평균중량분자량이 350,000~400,000g/mol 이고, 분자량 분포가 12~25인 것을 특징으로 하는 중공성형용 폴리에틸렌 수지를 제공한다.

[0009] 또한 상기 폴리에틸렌 수지는 밀도가 0.954~0.960g/cm³인 것을 특징으로 하는 중공성형용 폴리에틸렌 수지를 제공한다.

[0010] 또한 상기 폴리에틸렌 수지는 용융지수(ASTM D1238, 190℃, 2.16kgf)가 0.10~0.16g/10min인 것을 특징으로 하는 중공성형용 폴리에틸렌 수지를 제공한다.

[0011] 또한 상기 폴리에틸렌 수지는 인장강도(ASTM D638)가 250kgf/cm² 이상이고, 굴곡탄성율(ASTM D790)이 10,000kgf/cm² 이상이고, 아이조드 충격강도(ASTM D256, 23℃)가 20kgf·cm/cm 이상이고, 내환경응력균열저항성(ESCR)이 400시간 이상인 것을 특징으로 하는 중공성형용 폴리에틸렌 수지를 제공한다.

[0012] 또한 상기 폴리에틸렌 수지는 체적 10~30 ℓ의 중형 용기 제조에 사용되는 것을 특징으로 하는 중공성형용 폴리에틸렌 수지를 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따르면, 지글러-나타 촉매 및 두 개 이상의 반응기를 사용하는 멀티모달 공정으로 제조된 중공성형용 폴리에틸렌 수지로서, 최적의 분자량, 밀도 및 용융지수 관련 물성을 제시하여, 특히 10~30 ℓ의 중형 용기에 적용 시 높은 내환경응력균열저항성(ESCR) 뿐만 아니라 우수한 압축강도, 적재강도 등 우수한 기계적 물성을 갖는 중공성형용 폴리에틸렌 수지를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 상세하게 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐리게 할 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략하기로 한다. 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한, 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.

[0015] 본 발명자들은 중공성형용 폴리에틸렌 수지를 이용한 용기 제조에 있어 특히 체적 20 ℓ 수준의 중형 용기를 제조할 경우에는 내환경응력균열저항성, 성형성 및 강성 면에서 모두 우수한 물성을 갖도록 하는 것이 용이하지 않은 사실에 직시하고 예의 연구를 거듭한 결과, 특정 공정으로 제조된 폴리에틸렌 수지로서 상기 요구되는 물성을 만족시키는 최적의 분자량 특성 범위를 비롯하여, 밀도 및 용융지수 범위가 있음을 발견하고 본 발명에 이

르게 되었다.

- [0016] 이에, 본 발명은 지글러-나타 촉매 및 두 개 이상의 반응기를 사용하는 멀티모달 공정으로 제조된 중공성형용 폴리에틸렌 수지로서, 상기 폴리에틸렌 수지는 평균중량분자량이 350,000~400,000g/mol이고, 분자량 분포가 12~25인 것을 특징으로 하는 중공성형용 폴리에틸렌 수지를 개시한다.
- [0017] 본 발명에서 중공성형용 폴리에틸렌 수지는 지글러-나타 촉매를 사용하여 두 개 이상의 반응기를 사용하는 멀티모달 공정에서 제조된다.
- [0018] 예컨대, 두 개 이상의 연속 교반 탱크 반응기(CSTR)에서 지글러-나타 촉매 시스템의 존재 하에서 폴리에틸렌을 제조하는 방법이 사용될 수 있으며, 구체적으로 수소 및 지글러-나타 중합 촉매의 존재 하에서 에틸렌으로부터의 제1 폴리에틸렌 생성물을 제1 반응기에서 중합하고, 제2 폴리에틸렌 생성물을 제2 반응기에서 호모중합 내지 약 0~5중량%의, 3~8의 탄소 원자를 갖는 α -올레핀 공단량체를 공중합하되, 상기의 제1 반응기와는 상이한 중합 조건으로 중합될 수 있다. 또한, 제1 반응기에서 중합된 폴리에틸렌 생성물은 일렬로 연결된 제2 반응기에 흘러 보내 제2 폴리에틸렌 생성물과 중합되는 단계를 통해 원하는 물성을 갖는 폴리에틸렌 수지를 제조할 수 있다.
- [0019] 상기 지글러-나타 촉매는 전이금속 화합물이 주성분인 주촉매, 유기금속 화합물인 조촉매, 그리고 전자공여체의 조합으로 이루어지는 촉매계를 말하며, 예컨대 티타늄, 마그네슘, 할로젠을 중심으로 한 고체 촉매 성분과 유기 알루미늄 화합물 시스템으로 이루어진 공지의 촉매계가 사용될 수 있다.
- [0020] 상기 공정을 거쳐 제조되는 본 발명에 따른 중공성형용 폴리에틸렌 수지는 350,000~400,000g/mol의 평균중량분자량 및 12~25의 분자량 분포(MWD)를 갖는다. 상기 폴리에틸렌 수지가 상기 분자량 특성을 가짐으로써 ESCR 및 강도 등의 물성을 향상시키게 되고, 중공 성형 뿐 아니라 압출 등의 성형 방법에 의해 제조되는 용기의 물성도 향상되는 효과를 나타낼 수 있다. 특히 10~30 l의 중형 용기에 적용 시 높은 내환경응력균열저항성(ESCR) 뿐만 아니라 우수한 압축강도, 적재강도 등 우수한 기계적 물성을 갖도록 하게 된다.
- [0021] 상기 평균중량분자량이 350,000g/mol 미만일 경우에는 강도가 저하되고, 400,000g/mol을 초과할 경우에는 물리적 성질은 향상되나, 중형용기 성형 시 압출 부하, 성형 온도 상승, 사이클 타임(Cycle time) 감소 등의 성형성 및 생산량 감소 등의 문제가 발생한다.
- [0022] 상기 분자량 분포의 경우 일반적으로 넓을수록 ESCR성이 향상된다. 본 발명에서는 폴리에틸렌 수지의 분자량 분포가 12 미만일 경우에는 ESCR성이 낮아 적합하지 않으며, 분자량 분포가 25를 초과하여 너무 넓으면 용기 성형 시 용기 금형이 맞는 펀치 오프(pinch-off) 부위가 얇게 성형되는 문제가 발생한다.
- [0023] 본 발명에 따른 중공성형용 폴리에틸렌 수지는 상기 분자량 특성에 더하여 밀도가 0.954~0.960g/cm³인 것이 바람직하다.
- [0024] 밀도는 단위체적당 수지의 중량을 의미하며, 폴리에틸렌에서 용융지수와 함께 기본적인 물성으로 물성과 가공 조건에 큰 영향을 미친다. 폴리에틸렌 수지의 밀도는 특히, 강도와 내환경응력균열저항성(ESCR)에 영향을 주며, 일반적으로 밀도가 낮을수록 ESCR성은 높아지나, 강도는 약해진다. 본 발명에서 폴리에틸렌 수지의 밀도가 0.954g/cm³ 미만일 경우에는 ESCR은 향상되나 강도가 약해질 수 있고, 밀도가 0.960g/cm³을 초과할 경우에는 ESCR이 현저히 떨어져 ESCR 특성이 요구되는 용기에 적합하지 않을 수 있다.
- [0025] 본 발명에 따른 중공성형용 폴리에틸렌 수지는 상기 분자량 특성 및 밀도 특성에 더하여 용융지수(ASTM D1238, 190°C, 2.16kgf)가 0.10~0.16g/10min인 것이 바람직하다.
- [0026] 폴리에틸렌 수지가 상기 용융지수의 범위와 같이 낮은 용융지수를 가짐으로써 특히 10~30 l의 중형 용기에 적용 시 높은 내환경응력균열저항성(ESCR) 뿐만 아니라 우수한 압축강도 및 적재강도를 갖도록 하게 된다.
- [0027] 본 발명에 따른 폴리에틸렌 수지가 상술한 최적의 분자량 특성, 밀도 및 용융지수 특성을 가질 경우, 인장강도(ASTM D638)가 250kgf/cm² 이상, 굴곡탄성율(ASTM D790)이 10,000kgf/cm² 이상, 아이조드 충격강도(ASTM D256, 23°C)가 20kgf·cm/cm 이상 및 내환경응력균열저항성(ESCR)이 400시간 이상으로서, 특히 10~30 l의 중형 용기에서 요구되는 물성을 만족시킬 수 있게 된다. 이때, 상기 ESCR의 경우 용기의 장기내구성에 대한 물성의 한 척도로 활용되고 있으며, 세제 및 화공약품 등의 용기의 주요 물성으로 여겨진다. ESCR성은 사용되는 계면활성제의 농도 및 종류에 따라 다를 수 있으며, 특히 온도가 많이 상승되는 여름철에 영향을 많이 받는다.
- [0028] 이하, 제조예, 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0029] **제조예: 지글러-나타 촉매의 제조**

[0030] 교반기와 오일 순환 히터가 장착된 300ml 크기의 내압용 유리반응기를 질소로 충분히 환기시키고, 질소 분위기 하에서 반응기 내에 핵산 110ml를 채웠다. 반응기에 무수 이염화마그네슘 5.71g을 투입하고 상온에서 교반하였다. 에탄올 21ml를 1시간에 걸쳐 서서히 투입하고 무수 이염화마그네슘과 에탄올이 충분히 반응하도록 300rpm의 회전 속도로 1시간 이상 교반하였다. 이후, 디에틸알루미늄 클로라이드 20ml에 핵산 20ml를 혼합하여 50%로 희석한 알킬알루미늄 화합물을 상기 무수 이염화마그네슘과 에탄올의 혼합물에, 25℃에서 400rpm의 회전 속도로 교반하면서, 4시간에 걸쳐 서서히 투입하였다. 투입이 완료된 후에는 교반 속도를 500rpm으로 올려 2시간 동안 반응시켰다. 이후, 생성된 불균일 혼합액에 사염화티탄 20ml를 25℃에서 서서히 투입하고, 30분간 유지해 준 뒤 서서히 가열하였다. 73℃에서 내부 전자공여체로 에틸벤조에이트 0.26ml를 주입한 후 3시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료되면 온도를 50℃로 낮추어 교반을 멈추고, 만들어진 촉매를 침전시켜 상층액을 제거하고 핵산 200ml를 넣은 다음 충분히 행구어 냈다. 이 과정을 6회 이상 반복하여 폴리에틸렌 합성용 촉매를 제조하였다.

[0031] **실시에 및 비교예**

[0032] 두 개 이상의 연속 교반 탱크 반응기(CSTR)에서 지글러-나타 촉매 시스템의 존재 하에 폴리에틸렌을 제조하는 방법을 사용하였다. 상기 합성된 지글러-나타 촉매 및 수소의 존재 하에, 에틸렌으로부터의 제1 폴리에틸렌 생성물을 제1 반응기에서 중합하고, 제2 폴리에틸렌 생성물을 제1 반응기와 직렬로 연결된 제2 반응기에 투입하고, 지글러-나타 촉매 및 수소의 존재 하에 하기 표 1의 물성을 갖는 폴리에틸렌 수지를 각각 제조하였다. 물성 측정 방법은 다음과 같다.

[0033] [물성 측정 방법]

[0034] - 용융지수(MI, 2.16kg) : ASTM D1238을 기준으로 190℃에서 측정하였다.

[0035] - 분자량 분포(MWD) 및 평균중량분자량(Mw) : Polymer Laboratories사의 GPC로 측정하였다.

[0036] - 밀도(density) : ASTM D1505을 기준으로 측정하였다.

표 1

| 구분 | 단위 | 실시예1 | 실시예2 | 실시예3 | 비교예1 | 비교예2 | 비교예3 |
|-------------|-------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 용융지수 | g/10min | 0.13 | 0.10 | 0.11 | 0.18 | 0.20 | 0.06 |
| 분자량분포(MWD) | - | 14.1 | 20.4 | 17.1 | 12.3 | 12.3 | 20.0 |
| 평균중량분자량(Mw) | g/mol | 365,500 | 352,200 | 387,400 | 323,700 | 324,700 | 457,500 |
| 밀도 | g/cm ³ | 0.958 | 0.955 | 0.958 | 0.961 | 0.958 | 0.950 |

[0037]

[0038] **시험예**

[0039] 상기 실시예 및 비교예에 따라 제조된 폴리에틸렌 수지로부터 얻어진 시험 평가용 압출 시편에 대해 하기와 같은 방법으로 물성을 평가하고 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 또한 동일한 성형 조건(직압식 블로우 성형기, 성형온도: C1/C2/C3/C4/C5/A1/H1/D1/D2/LD1 = 155/156/157/158/159/160/159/158/159/156℃)에서 체적 20ℓ의 중공 용기를 성형하여 ESCR, 압축강도 및 적재강도를 하기와 같은 방법으로 평가하고 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[0040] [물성 평가 방법]

[0041] - 인장강도 : ASTM D638을 기준으로 측정하였다.

[0042] - 굴곡탄성율 : ASTM D790을 기준으로 측정하였다.

- [0043] - IZOD 충격강도(23℃) : ASTM D256을 기준으로 측정하였다.
- [0044] - 내환경응력균열저항성(ESCR) : ASTM D1693을 기준으로 측정하였다.
- [0045] - 압축강도 : Instron 장비를 이용하여 10KN load cell로 20mm/min 조건 하에 측정하였다.
- [0046] - 적재강도 : 용기 내부에 물(18ℓ) 충전 및 4단 적재하여, 30℃, 15일간 방치 후 용기의 적재 상태로 판정하되, 용기 크랙이 전혀 발생하지 않으며, 적재 용기 상태가 변화 없는 경우, '우수', 용기 크랙은 발생하지 않았으나, 적재 용기가 한쪽으로 기울어진 경우, '양호', 용기가 넘어지거나 크랙이 발생한 경우 '불량'으로 평가하였다.

표 2

| 구분 | 단위 | 실시예1 | 실시예2 | 실시예3 | 비교예1 | 비교예2 | 비교예3 |
|-----------|---------------------|--------|---------|--------|--------|--------|---------|
| 인장강도 | kgf/cm ² | 268 | 261 | 270 | 281 | 280 | 230 |
| 굴곡탄성율 | kgf/cm ² | 11,800 | 11,500 | 11,800 | 14,000 | 11,700 | 9,000 |
| IZOD 충격강도 | kgf-cm/cm | 28 | 23 | 30 | 33 | 38 | N.B |
| ESCR | hr | 480 | > 2,000 | 484 | 150 | 290 | > 2,000 |

[0047]

표 3

| 구분 | 단위 | 실시예1 | 실시예2 | 실시예2 | 비교예1 | 비교예2 | 비교예3 |
|------|-----|------|------|------|------|------|------|
| ESCR | hr | 60 | 408 | 62 | 20 | 29 | - |
| 압축강도 | kgf | 293 | 284 | 294 | 290 | 286 | - |
| 적재강도 | - | 우수 | 우수 | 우수 | 양호 | 양호 | - |

[0048]

[0049] 표 2 및 표 3을 참조하면, 본 발명에 따라 지글러-나타 촉매 및 멀티모달 공정으로 제조된 중공성형용 폴리에틸렌 수지로서, 최적의 분자량, 밀도 및 용융지수를 가질 경우(실시예 1 내지 3) 중형 용기에 적용 시 높은 내환경응력균열저항성(ESCR) 뿐만 아니라 우수한 압축강도, 적재강도 등 우수한 기계적 물성을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0050] 이에 대하여, 최적 수준의 물성을 벗어날 경우(비교예 1 내지 3) 폴리에틸렌 수지의 강도나 ESCR이 낮고, 이로부터 제조된 성형 용기에 있어서는 특히 ESCR이 현저히 저하되고, 적재강도도 저하된 것을 알 수 있다. 한편, 비교예 3의 경우에는 동일한 성형 조건에서 성형 시 높은 분자량으로 인해 용기 성형이 불가하였다.

[0051] 이상으로 본 발명의 바람직한 실시예를 상세하게 설명하였다. 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

[0052] 따라서, 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미, 범위 및 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.