



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년04월27일

(11) 등록번호 10-2391191

(24) 등록일자 2022년04월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 4/659 (2006.01) *C08F 110/02* (2006.01)
C08F 4/642 (2006.01) *C08F 4/643* (2006.01)
C08F 4/655 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
C08F 4/65912 (2013.01)
C08F 110/02 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2016-7033581
 (22) 출원일자(국제) 2015년06월09일
 심사청구일자 2020년05월15일
 (85) 번역문제출일자 2016년11월30일
 (65) 공개번호 10-2017-0018310
 (43) 공개일자 2017년02월17일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2015/034861
 (87) 국제공개번호 WO 2015/191552
 국제공개일자 2015년12월17일
 (30) 우선권주장
 14/304,358 2014년06월13일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2011511135 A*
 (뒷면에 계속)

(73) 특허권자
 피나 테크놀로지, 인코포레이티드
 미국 텍사스주 휴스턴 피.오.박스 674412 (우:
 77267-4412)
 (72) 발명자
 장, 레이
 미국, 텍사스 77573, 리그 시티, 왁스윙 드라이브
 2246
 로우서, 데이비드
 미국, 텍사스 75601, 룡뷰, 오아시스 드라이브
 2516
 (74) 대리인
 박경재

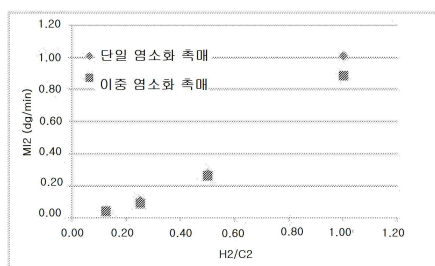
전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 한정석

(54) 발명의 명칭 지글러-나타 촉매의 형성

(57) 요약

지글러-나타 촉매 성분을 형성하는 방법이 개시된다. 상기 방법은 마그네슘 디알콕사이드 화합물을 형성하도록 알킬 마그네슘 화합물을 알콜 및 제1 유기 알루미늄 화합물과 접촉시키는 단계와, 반응 생성물 "A"를 형성하도록 상기 마그네슘 디알콕사이드 화합물을 티타네이팅제(titanating agent)와 접촉시키는 단계를 포함한다. 상기 방법은 반응 생성물 "B"를 형성하도록 반응 생성물 "A"를 할로젠화제와 반응시키는 단계와, 단일 할로젠화 촉매 성분을 형성하도록 반응 생성물 "B"를 제2 유기 알루미늄 화합물과 반응시키는 단계를 더 포함한다.

대표도 - 도1

(52) CPC특허분류

C08F 4/6421 (2013.01)

C08F 4/6435 (2013.01)

C08F 4/6555 (2013.01)

C08F 2500/07 (2021.01)

C08F 2500/12 (2013.01)

C08F 2500/18 (2013.01)

C08F 2500/24 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

US20070225390 A1

US20070299224 A1

US20080275197 A1

US20120202955 A1

US20120282422 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

지글러-나타 촉매 성분을 형성하는 방법으로서,

마그네슘 디알콕사이드 화합물을 형성하도록 알킬 마그네슘 화합물을 알콜 및 제1 유기 알루미늄 화합물과 접촉시키는 단계와;

반응 생성물 "A"를 형성하도록 상기 마그네슘 디알콕사이드 화합물을, 할로겐화제와는 접촉시키지 않고, 티타네이팅제(titanating agent)와 접촉시키는 단계로서, 상기 티타네이팅제는 $Ti(OR^5)_4$ 의 화학식으로 표현되고, 상기 R^5 는 C_2 내지 C_{20} 알킬기로부터 선택되는 것인, 상기 티타네이팅제와 접촉시키는 단계와;

반응 생성물 "B"를 형성하도록 반응 생성물 "A"를 할로겐화제와 반응시키는 단계와;

단일 할로겐화 촉매 성분을 형성하도록 반응 생성물 "B"를 제2 유기 알루미늄 화합물과 반응시키는 단계를 포함하는, 지글러-나타 촉매 성분의 형성 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 제1 유기 알루미늄 화합물은 트리메틸 알루미늄(TMA), 트리이소부틸 알루미늄(TIBA1), 트리에틸 알루미늄(TEA1), 또는 트리-n-옥틸알루미늄(TNOA1)인, 지글러-나타 촉매 성분의 형성 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 제2 유기 알루미늄 화합물은 트리메틸 알루미늄(TMA), 트리이소부틸 알루미늄(TIBA1), 트리에틸 알루미늄(TEA1), 또는 트리-n-옥틸알루미늄(TNOA1)인, 지글러-나타 촉매 성분의 형성 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 알킬 마그네슘 화합물은 부틸에틸마그네슘(BEM), 디에틸 마그네슘, 디프로필 마그네슘 또는 디부틸 마그네슘인, 지글러-나타 촉매 성분의 형성 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 알콜은 부탄올, 이소부탄올 또는 2-에틸헥산올인, 지글러-나타 촉매 성분의 형성 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 티타네이팅제(titanating agent)는 $Ti(OiPr)_4$ 또는 $Ti(Obu)_4$ 이며,

iPr는 이소프로필기이고, Bu는 부틸기인, 지글러-나타 촉매 성분의 형성 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 할로겐화제는 티타늄 할로겐화물인, 지글러-나타 촉매 성분의 형성 방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 할로겐화제는 티타늄 테트라클로라이드(TiCl_4)인, 지글러-나타 촉매 성분의 형성 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 단일 할로겐화 촉매 성분을 활성제와 접촉시키는 단계를 더 포함하는, 지글러-나타 촉매 성분의 형성 방법.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 활성제는 TiBAI 인, 지글러-나타 촉매 성분의 형성 방법.

청구항 11

폴리올레핀을 형성하는 방법으로서,

마그네슘 디알콕사이드 화합물을 형성하도록 알킬 마그네슘 화합물을 알콜 및 제1 유기 알루미늄 화합물과 접촉시키는 단계와,

반응 생성물 "A"를 형성하도록 상기 마그네슘 디알콕사이드 화합물을, 할로겐화제와는 접촉시키지 않고, 티타네이팅제와 접촉시키는 단계로서, 상기 티타네이팅제는 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 의 화학식으로 표현되고, 상기 R⁵는 C_2 내지 C_{20} 알킬기로부터 선택되는 것인, 상기 티타네이팅제와 접촉시키는 단계와,

반응 생성물 "B"를 형성하도록 반응 생성물 "A"를 할로겐화제와 반응시키는 단계와,

단일 할로겐화 촉매 성분을 형성하도록 반응 생성물 "B"를 제2 유기 알루미늄 화합물과 반응시키는 단계에 의해 제조된 지글러-나타 촉매 성분을 포함하는 지글러-나타 촉매를 공급하는 단계와;

상기 폴리올레핀을 형성하도록 반응기 조건하에 반응기에서 상기 지글러-나타 촉매를 올레핀 단량체와 접촉시키는 단계를 포함하는, 폴리올레핀의 형성 방법.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 올레핀 단량체는 에틸렌이고, 상기 폴리올레핀은 폴리에틸렌인, 폴리올레핀의 형성 방법.

청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 폴리에틸렌의 플러프 벌크 밀도(fluff bulk density)는 0.33 g/mL 내지 0.37 g/mL 인, 폴리올레핀의 형성 방법.

청구항 14

제 12항에 있어서,

상기 폴리에틸렌의 플러프 미립량(fluff % fines)($<63\mu\text{m}$)은 1.5% 내지 10%인, 폴리올레핀의 형성 방법.

청구항 15

제 12항에 있어서,

상기 폴리에틸렌의 플러프 평균 입도(D50)는 $105\mu\text{m}$ 내지 $150\mu\text{m}$ 인, 폴리올레핀의 형성 방법.

청구항 16

제 12항에 있어서,

상기 폴리에틸렌의 분자량 분포(M_w/M_n)는, 겔 침투 색층분석(gel permeation chromatography)에 의해 측정된바, 4.5 내지 6인, 폴리올레핀의 형성 방법.

청구항 17

제 12항에 있어서,

ASTM D-792에 의해 측정된바, 상기 폴리에틸렌의 밀도는 0.95 g/cc 내지 0.965 g/cc인, 폴리올레핀의 형성 방법.

청구항 18

제 12항에 있어서,

ASTM D-1238에 의해 측정된바, 상기 폴리에틸렌의 용융 지수(MI₂)는 0.30 dg/min 내지 11 dg/min인, 폴리올레핀의 형성 방법.

청구항 19

제 12항에 있어서,

상기 폴리에틸렌의 고 하중 용융 지수(high load melt index (HLMI))는 ASTM D-1238에 의해 측정된바, 10 dg/min. 내지 300 dg/min인, 폴리올레핀의 형성 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 이 출원서는, 그의 전체가 참조로 여기에 병합된, 2014년 6월 13일 출원한 미국특허출원 제14/304,358호의 우선권을 주장한다.

[0002] 본 개시는 일반적으로, 지글러-나타 촉매 조성물을 형성하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 지글러-나타 촉매 시스템은 예를 들어, 촉매 지지체, 공촉매 및/또는 하나 이상의 전자 공여체와 같은 하나 이상의 추가 성분과, 금속 성분(예컨대, 촉매 전구체)의 결합으로부터 형성될 수 있다.

[0004] 일 예시의 지글러-나타 촉매는 화학식:

[0005] MR_x^A 로 나타내어지는 금속 성분을 포함하며,

[0006] 여기서, M은 전이 금속이고, R^A는 할로젠, 알콕시 또는 하이드로카르복실기 이며, x는 상기 전이 금속의 원자가이다. 예를 들어, x는 1 내지 4일 수 있다. 상기와 같은 촉매 시스템은 폴리올레핀 조성물을 형성하도록 사용될 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 개시의 일 측면은 지글러-나타 촉매를 형성하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 지글러-나타 촉매 성분을 형성하는 방법이 개시된다. 상기 방법은 마그네슘 디알콕사이드 화합물을 형성하도록 알킬 마그네슘 화합물을 알콜 및 제1 유기 알루미늄 화합물과 접촉시키는 단계와, 반응 생성물 "A"를 형성하도

록 상기 마그네슘 디알콕사이드 화합물을 티타네이팅제(titanating agent)와 접촉시키는 단계를 포함한다. 상기 방법은 반응 생성물 "B"를 형성하도록 반응 생성물 "A"를 할로겐화제(halogenating agent)와 반응시키는 단계와, 단일 할로겐화 촉매 성분을 형성하도록 반응 생성물 "B"를 제2 유기 알루미늄 화합물과 반응시키는 단계를 더 포함한다.

[0009] 다른 실시형태에서, 폴리올레핀을 형성하는 방법이 개시된다. 상기 방법은 지글러-나타 촉매 성분을 포함하는 지글러-나타 촉매를 공급하는 단계를 포함한다. 상기 지글러-나타 촉매 성분은 마그네슘 디알콕사이드 화합물을 형성하도록 알킬 마그네슘 화합물을 알콜 및 제1 유기 알루미늄 화합물과 접촉시키는 단계와, 반응 생성물 "A"를 형성하도록 상기 마그네슘 디알콕사이드 화합물을 티타네이팅제(titanating agent)와 접촉시키는 단계에 의해 제조된다. 상기 지글러-나타 촉매 성분을 제조하는 단계는 반응 생성물 "B"를 형성하도록 반응 생성물 "A"를 할로겐화제와 반응시키는 단계와, 단일 할로겐화 촉매 성분을 형성하도록 반응 생성물 "B"를 제2 유기 알루미늄 화합물과 반응시키는 단계를 더 포함한다. 상기 폴리올레핀의 형성 방법은 상기 폴리올레핀을 형성하도록 반응기 조건하에 반응기에서 상기 지글러-나타 촉매를 올레핀 단량체와 접촉시키는 단계를 더 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0010] 본 개시는 첨부 도면과 함께 판독하는 경우에, 다음의 상세한 설명으로부터 가장 잘 이해된다. 도면은 실시예들에 일치하는 H2/C2 대 MI2 (dg/min)의 구성(plot)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 정의

[0012] 상세한 설명이 지금 제공될 것이다. 다음 개시는 특정 실시형태, 버전 및 예시를 포함하지만, 상기 개시는, 이러한 개시의 정보가 이용가능한 정보 및 기술과 결합하는 경우에 본 기술분야의 당업자가 실시형태들을 생성하고 사용할 수 있도록 포함된 이들 실시형태, 버전 또는 예시에 제한되지는 않는다.

[0013] 여기 사용된 다양한 용어들이 하기 나타내어진다. 청구항에 사용된 용어가 하기 정의되지 않는 한, 이러한 용어는 본 기술분야의 당업자가 인쇄된 공보문 및 공표된 특허에 반영된 것으로서 제공하는 가장 광범위한 정의로 제공되어야 한다. 또한, 달리 명시되지 않는 한, 여기 기술된 모든 화합물들은 대체되거나 또는 대체되지 않을 수 있을 수 있으며, 화합물 목록은 그의 유도체를 포함한다.

[0014] 용어 "활성도"는 표준 조건에서 반응 시간마다 공정에 사용되는 촉매의 중량당 생성된 생성물의 중량을 언급한다.

[0015] 용어 "치환된"은 화합물의 수소를 대체하는 원자 또는 기(radical 또는 group)를 언급한다.

[0016] 용어 "혼합물(blend)"은 다른 화합물과 접촉하기 전에 혼합된 화합물들의 혼합물을 언급한다.

[0017] 여기 사용된, "밀도"는 ASTM-D-792에 의해 측정된다.

[0018] 여기 사용된, "용융 흐름 지수"는 ASTM-D-1238-01(방법 A - 자르고 무게 재기)에 의해 측정된다.

[0019] 용어 "당량(equivalent)"은 두 성분의 몰 비를 언급한다.

[0020] 여기 사용된, "분자량 분포"는 중합체의 수 평균 분자량에 대한 중량 평균 분자량의 비율(M_w/M_n)이다.

[0021] 여기 사용된, "실내 온도"는 약 20°C 내지 약 28°C(68°F 내지 82°F)의 온도를 포함한다. 그러나, 실내 온도 측정은 일반적으로, 공정 온도의 정밀 모니터링을 포함하지 않으며, 따라서, 상기과 같은 설명은 임의의 소정 온도 범위로 여기 기술된 실시형태들을 결합하는 것을 의도로 하지 않는다. 또한, 몇 도의 온도 차이는 제조 방법과 같은, 조사중인 현상에 문제 되지 않는다.

[0022] 여기 사용된, "공중합체"는 두 개 이상의 상이한 단량체를 포함하는 임의의 중합 물질을 언급한다.

[0023] 특정 예시의 지글러-나타 촉매는 화학식:

[0024] MR_x^A 로 나타내어지는 금속 성분을 포함하며,

[0025] 여기서, M은 전이 금속이고, R^A는 할로젠, 알콕시 또는 하이드로카르복실기이며, x는 상기 전이 금속의 원자가

이다. 예를 들어, x는 1 내지 4일 수 있다.

- [0026] 상기 전이 금속은, 예를 들어, IV 내지 VIB 그룹(예를 들어, 티타늄, 바나듐 또는 크롬)으로부터 선택될 수 있다. 하나 이상의 실시형태에서, R^A는 염소, 브롬, 탄산염, 에스테르 또는 알콕시기로부터 선택될 수 있다. 금속 성분의 예시는 TiCl₄, TiBr₄, Ti(OC₂H₅)₃Cl, Ti(OC₃H₇)₂Cl₂, Ti(OC₆H₁₃)₂Cl₂, Ti(OC₂H₅)₂Br₂ 및 Ti(OC₁₂H₂₅)Cl₃를 포함한다.
- [0027] 본 기술분야의 당업자는 촉매가 중합반응을 촉진하는데 유용하기 전에 일부 경우 "활성화"될 수 있다는 것을 인지할 것이다. 하기 추가 거론된 바와 같이, 활성화는 상기 촉매를 일부 경우에 "공촉매"로 언급되기도 하는 지글러-나타 활성제(Z-N 활성제)와 접촉시킴에 의해 달성될 수 있다. 상기 Z-N 활성제의 실시형태는, 예를 들어, 트리메틸 알루미늄(TMA), 트리에틸 알루미늄(TEA1) 및 트리이소부틸 알루미늄(TIBA1)과 같은 유기 알루미늄 화합물을 포함한다.
- [0028] 상기 지글러-나타 촉매 시스템은 내부 전자 공여체 및/또는 외부 전자 공여체와 같은 하나 이상의 전자 공여체를 더 포함할 수 있다. 내부 전자 공여체는 결과한 중합체의 어택틱(atactic) 형태를 줄이기 위해 사용될 수 있으며, 따라서 상기 중합체에서 크실렌 수용성 물질의 양을 감소시킬 수 있다. 상기 내부 전자 공여체는, 예를 들어, 아민, 아마이드, 에스테르, 케톤, 니트릴, 에테르, 포스핀, 디에테르, 숙시네이트, 프탈레이트, 또는 디알콕시벤젠을 포함할 수 있다 (여기에 참조로 병합된, 미국특허 제5,945,366호 및 미국특허등록 제6,399,837호 참조).
- [0029] 외부 전자 공여체는 생성된 어택틱(atactic) 중합체의 양을 추가로 제어하는데 사용될 수 있다. 상기 외부 전자 공여체는 단관능성 또는 다관능성 카르복실산, 카르복실산 무수물, 카르복실 에스테르, 케톤, 에테르, 알콜, 락톤, 유기인산 화합물 및/또는 유기 규소 화합물을 포함할 수 있다. 일 실시형태에서, 상기 외부 공여체는, 예를 들어, 디페닐디메톡시실란(DPMS), 시클로헥시메틸디메톡시실란(CDMS), 디이소프로필디메톡시실란 및/또는 디시클로펜틸디메톡시실란(CPDS)을 포함할 수 있다. 상기 외부 공여체는 상기 사용된 내부 전자 공여체와 동일할 수도 다를 수도 있다.
- [0030] 상기 지글러-나타 촉매 시스템(예를 들어, 촉매, 활성제 및/또는 전자 공여체)의 구성성분들은 지지체와 연관되거나 연관되지 않을 수 있으며, 서로 결합할 수 있거나 또는 서로로부터 분리될 수 있다. 지지 물질은 예를 들어, 마그네슘 디클로라이드 또는 마그네슘 디브로마이드와 같은 마그네슘 디할라이드(magnesium dihalide), 또는 실리카를 포함할 수 있다.
- [0031] 이중 할로젠화 촉매(double halogenated catalyst)를 형성하기 위한 반응식 1의 대표적인, 비제한적인 실례는 다음과 같이 도시될 수 있다:
- [0032] 1) $MgR^1R^2 + AlR^7_3 + 2 R^3OH \rightarrow Mg(OR^3)_2$
- [0033] 2) $Mg(OR^3)_2 + Ti(OR^5)_4 \rightarrow "A"$
- [0034] 3) $"A" + TiCl_4 \rightarrow "B"$
- [0035] 4) $"B" + TiCl_4 \rightarrow "C"$
- [0036] 5) $"C" + AlR^6_3 \rightarrow$ 이중 할로젠화 촉매
- [0037] 단일 할로젠화 촉매(single halogenated catalyst)를 형성하기 위한 반응식 2의 대표적인, 비제한적인 실례는 다음과 같이 도시될 수 있다:
- [0038] 1) $MgR^1R^2 + AlR^7_3 + 2 R^3OH \rightarrow Mg(OR^3)_2$
- [0039] 2) $Mg(OR^3)_2 + Ti(OR^5)_4 \rightarrow "A"$
- [0040] 3) $"A" + TiCl_4 \rightarrow "B"$
- [0041] 4) $"B" + AlR^6_3 \rightarrow$ 단일 할로젠화 촉매

- [0042] 주요한 반응 성분들이 상기 도시된 한편, 추가 성분들은 반응 생성물이거나 또는 상기와 같은 반응들에 사용될 수 있으며 위에 도시되지 않을 수 있다는 것을 유의하여야 한다. 또한, 주요 반응 단계들의 측면에서 여기 기술되었지만, 본 기술분야의 당업자는, 추가 단계가 여기 기술된 상기 반응식 및 공정들(예를 들어, 세정, 여과, 건조 또는 상충분리 공정들)에 포함될 수 있다는 것을 알 수 있는 한편, 다른 단계들은 일부 실시형태들에서 제거될 수 있다는 것을 더 고려한다.
- [0043] 상기와 같은 방법은 일반적으로, 마그네슘 디알콕사이드 화합물을 형성하도록 알킬 마그네슘 화합물을 알콜 및 제1 유기 알루미늄 화합물과 접촉시키는 단계를 포함한다. 그러한 반응은, 예를 들어, 실내 온도 내지 약 90℃ 범위의 반응 온도에서 약 10시간까지의 시간 동안 발생할 수 있다.
- [0044] 반응식 1 및 반응식 2 모두와 관련하여, 상기 알콜이, 상기 알킬 마그네슘 화합물에, 예를 들어, 약 0.5 내지 약 6 또는 약 1 내지 약 3의 당량(equivalent)으로 첨가될 수 있다.
- [0045] 상기 알킬 마그네슘 화합물은 다음 화학식:
- [0046] MgR^1R^2 로 나타내어질 수 있으며,
- [0047] 여기서, R^1 및 R^2 는 C_1 내지 C_{10} 알킬기로부터 독립적으로 선택된다. 알킬 마그네슘 화합물의 비제한적인 실례는, 예를 들어, 부틸에틸마그네슘(BEM), 디에틸 마그네슘, 디프로필 마그네슘 및 디부틸 마그네슘을 포함한다.
- [0048] 상기 알콜은 다음 화학식:
- [0049] R^3OH 로 나타내어질 수 있으며,
- [0050] 여기서, R^3 는 C_2 내지 C_{20} 알킬기로부터 선택된다. 알콜의 비제한적인 실례는 일반적으로, 예를 들어, 부탄올, 이소부탄올 및 2-에틸헥산올을 포함한다. 상기 알콜은 상기 알킬 마그네슘 화합물에, 예를 들어, 약 1.0 내지 약 4 또는 약 2 내지 약 3의 당량으로 첨가될 수 있다.
- [0051] 상기 제1 유기 알루미늄 화합물은 다음 화학식:
- [0052] AlR^7_3 을 가지는 알루미늄 알킬을 포함할 수 있으며,
- [0053] 여기서, R^7 는 C_1 내지 C_{10} 알킬 화합물이다. 상기 알루미늄 알킬 화합물의 비제한적인 실례는, 일반적으로, 예를 들어, 트리메틸 알루미늄(TMA), 트리이소부틸 알루미늄(TIBA1), 트리에틸 알루미늄(TEA1), 트리-n-옥틸알루미늄(TNOA1), n-옥틸 알루미늄 및 n-헥실 알루미늄을 포함한다. 상기 유기 알루미늄 화합물은 상기 알킬 마그네슘 화합물에, 예를 들어, 약 1.0 내지 약 2 또는 약 0.5 내지 약 1.2의 당량으로 첨가될 수 있다.
- [0054] 상기 알콜과 상기 제1 유기 알루미늄 화합물은 상기 알킬 마그네슘 화합물에 순차적으로 또는 다 함께 첨가될 수 있다. 첨가 순서는 상기 알콜에 뒤이어 상기 제1 유기 알루미늄 화합물일 수 있거나 또는 상기 제1 유기 알루미늄 화합물에 뒤이어 상기 알콜일 수 있다.
- [0055] 다음으로, 반응식 1 또는 반응식 2에 따른 상기 방법은, 반응 생성물 "A"를 형성하도록, 상기 마그네슘 디알콕사이드 화합물을 티타네이팅제(titanating agent)와 접촉시키는 단계를 포함할 수 있다. 본 개시의 일부 실시형태들에서, 상기 티타네이팅제(titanating agent)는 단일 티타늄 화합물이며, 즉, 티타늄을 함유하는 화합물들의 혼합물이 아니다.
- [0056] 상기 티타네이팅제(titanating agent)와 상기 마그네슘 디알콕사이드 화합물의 반응은 불활성 용매의 존재하에 발생할 수 있다. 상기 불활성 용매는 탄화수소일 수 있다. 선택된 탄화수소는 반응 온도에서 액상의 형태로 남아있어야만 하며, 촉매 조성을 형성하도록 사용되는 성분들은 적어도 부분적으로 상기 탄화수소에 용해가능해야만 한다. 이에 따라, 일부 실시형태들에서, 상기 성분들이 상기 탄화수소에서 단지 부분적으로만 용해 가능하더라도, 상기 탄화수소는 여기서 용매로 간주된다.
- [0057] 적합한 탄화수소 용매는 치환 및 비치환된 지방족 탄화수소와 치환 및 비치환된 방향족 탄화수소를 포함한다. 예를 들어, 상기 불활성 용매는 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 톨루엔, 크실렌, 디클로로메탄, 클로로포름, 1-클로로부탄 또는 그의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0058] 상기 티타네이팅제는 반응 생성물 "A"에, 예를 들어, 약 0.25 내지 약 2, 또는 약 0.5 내지 약 1 또는 약 0.75

의 당량으로 첨가될 수 있다.

[0059] 상기 티타네이팅제는 다음 화학식:

[0060] $Ti(OR^5)_4$ 로 나타내어질 수 있으며,

[0061] 여기서, R^5 는 C_2 내지 C_{20} 알킬기로부터 선택된다. 티타네이팅제의 비제한적인 실례는 $Ti(OiPr)_4$ 또는 $Ti(Obu)_4$ 와 같은 티타늄 알콕사이드를 포함한다. 여기서 iPr은 이소프로필기이고, Bu는 부틸기이다.

[0062] 다음으로, 양쪽 반응식 1 및 반응식 2의 상기 방법은 반응 생성물 "B"를 형성하도록 반응 생성물 "A"를 제1 할로겐화제와 반응시키는 단계를 포함할 수 있다. 반응 생성물 "B"는 고체일 수 있다. 본 개시의 일부 실시형태들에서, 상기 제1 할로겐화제는 단일 할로겐화 화합물이며, 즉, 화합물들의 혼합물이 아니다.

[0063] 상기 제1 할로겐화제와 반응 생성물 "A"의 반응은 불활성 용매의 존재하에 발생할 수 있다. 상기 불활성 용매는, 예를 들어, 여기 이전에 거론된 용매들 중의 어떠한 것도 포함할 수 있다. 상기 반응은, 예를 들어, 실내 온도에서 더 발생할 수 있다.

[0064] 상기 제1 할로겐화제는 상기 반응 생성물 "A"에, 예를 들어, 약 0.1 내지 약 5 또는 약 0.25 내지 약 4 또는 약 0.45 내지 약 4.5의 당량으로 첨가될 수 있다.

[0065] 상기 제1 할로겐화제의 비제한적인 실례는 티타늄 할로겐화물을 포함한다. 상기 티타늄 할로겐화물은, 예를 들어, 티타늄 테트라클로라이드($TiCl_4$)와 같은, 어떠한 티타늄 할로겐화물도 포함할 수 있다. 상기 제1 할로겐화제는 예를 들어, 약 0.1 내지 약 5, 또는 약 0.25 내지 약 4 또는 약 0.45 내지 약 4.5의 당량으로 첨가될 수 있다.

[0066] 상기 이중 할로겐화 촉매를 형성하기 위한 상기 반응식 1에서, 반응 생성물 "B"는 반응 생성물 "C"를 형성하도록 제2 할로겐화제와 반응될 수 있다. 이러한 반응은 불활성 용매의 존재하에 발생할 수 있다. 상기 불활성 용매는 예를 들어, 여기 이전에 거론한 용매들 중 어떠한 것도 포함할 수 있다. 상기 반응은 예를 들어, 실내 온도에서 발생할 수 있다. 반응 생성물 "C"는 고체일 수 있다. 본 개시의 일부 실시형태들에서, 상기 제2 할로겐화제는 단일 티타늄 화합물이며, 즉, 티타늄을 함유하는 화합물들의 혼합물이 아니다.

[0067] 상기 제2 할로겐화제는 상기 반응 생성물 "B"에, 예를 들어, 약 0.1 내지 약 5, 또는 약 0.25 내지 약 4 또는 약 0.45 내지 약 4.5의 당량으로 첨가될 수 있다. 상기 제2 할로겐화제는 여기 이전에 기술된 어떠한 할로겐화제도 포함할 수 있다.

[0068] 상기 이중 할로겐화 촉매를 형성하기 위한 상기 반응식 1에서, 상기 방법은, 다음으로, 상기 이중 할로겐화 촉매 성분을 형성하도록 반응 생성물 "C"를 제2 유기 알루미늄 화합물과 접촉시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0069] 상기 제2 유기 알루미늄 화합물은 상기 반응 생성물 "C"에, 예를 들어, 약 0.1 내지 약 2 또는 약 0.5 내지 약 1.2의 당량으로 첨가될 수 있다. 제2 유기 알루미늄 화합물의 비제한적인 실례는 다음 화학식:

[0070] AlR^6_3 을 가지는 알루미늄 알킬을 포함할 수 있으며,

[0071] 여기서, R^6 는 C_1 내지 C_{10} 알킬 화합물이다. 상기 알루미늄 알킬 화합물의 비제한적인 실례는 일반적으로, 예를 들어, 트리메틸 알루미늄(TMA), 트리이소부틸 알루미늄 (TIBA1), 트리에틸 알루미늄(TEA1), 트리-n-옥틸알루미늄(TNOA1), n-옥틸 알루미늄 및 n-헥실 알루미늄을 포함한다. 상기 제2 유기 알루미늄 화합물은 상기 제1 유기 알루미늄 화합물과 동일할 수도 또는 다를 수도 있다.

[0072] 반응식 1에 따른 반응식의 비제한적인 예시는 반응식 1(a):

[0073] 1) $BEM + 0.25$ 당량의 TEA1 + 2.85 당량의 2-에틸헥산올 \rightarrow Mg(2-EHO)₂

[0074] 2) $Mg(2-EHO)_2 + 0.75$ 당량의 $Ti(OiPr)_4 \rightarrow$ 용액 A

[0075] 3) 용액 A + 3.0 당량의 $TiCl_4 \rightarrow$ 고체 B

[0076] 4) 고체 B + 2.0 당량의 $TiCl_4 \rightarrow$ 고체 C

[0077] 5) 고체 C + 0.16 당량의 TEA1 --> 촉매 성분 1(a) 이다.

[0078] 단일 할로젠화 촉매를 형성하기 위한 상기 반응식 2에서, 상기 방법은 단일 할로젠화 촉매 성분을 형성 하도록 반응 생성물 "B"를 상기 제2 유기 알루미늄 화합물과 접촉시키는 단계를 포함할 수 있다. 반응식 2에 따 른 반응식의 비제한적인 예시는 반응식 2(a):

[0079] 1) BEM + 0.25 당량의 TEA1 + 2.85 당량의 2-에틸헥산을 --> $Mg(2-EHO)_2$

[0080] 2) $Mg(2-EHO)_2$ + 0.75 당량의 $Ti(OiPr)_4$ --> 용액 A

[0081] 3) 용액 A + 3.0 당량의 $TiCl_4$ --> 고체 B

[0082] 4) 고체 B + 0.16 당량의 TEA1 --> 촉매 성분 2(a)이다.

[0083] 일부 실시형태들에서, 반응식 2는 예를 들어, $TiCl_4$ 와의 제2 염소화 단계를 포함하지 않는다.

[0084] 본 개시에 따른 촉매 조성물은 활성화될 수 있다. 일부 실시형태들에서, 이러한 활성화는 위에 도시된 반응식들 에 따라 제조된 촉매 조성물에, 유기 알루미늄 화합물과 같은, 활성제를 첨가함에 의해 실행될 수 있다. 일부 비제한적인 실시예에서, 이러한 활성제는 $TiBAI$ 이다.

[0085] 폴리올레핀 조성물

[0086] 여기 기재된 상기 촉매 시스템은 폴리올레핀 조성물을 형성하도록 사용될 수 있다. 일단 상기 촉매 시스템이 위 에 기술된 바와 같이 및/또는 본 기술분야의 당업자에게 공지된 바와 같이 제조되면, 다양한 공정들이 이러한 조성물을 사용하여 실행될 수 있다. 중합 공정에 사용되는 장비, 공정 조건, 반응제, 첨가제 및 기타 물질들은 주어진 공정에서, 소망하는 조성물 및 형성되는 중합체의 특성에 따라 달라질 것이다. 그러한 공정은, 예를 들 어, 용액상, 기체상, 슬러리상, 벌크상(bulk phase), 고압 공정 또는 그의 조합을 포함할 수 있다(여기에 참조로 병합된, 미국특허 제5,525,678호; 미국특허 제6,420,580호; 미국특허 제6,380,328호; 미국특허 제6,359,072 호; 미국특허 제6,346,586호; 미국특허 제6,340,730호; 미국특허 제6,339,134호; 미국특허 제6,300,436호; 미 국특허 제6,274,684호; 미국특허 제6,271,323호; 미국특허 제6,248,845호; 미국특허 제6,245,868호; 미국특허 제6,245,705호; 미국특허 제6,242,545호; 미국특허 제6,211,105호; 미국특허 제6,207,606호; 미국특허 제 6,180,735호 및 미국특허 제6,147,173호 참조).

[0087] 일부 실시형태들에서, 상술한 공정들은 중합체를 형성하기 위해 하나 이상의 올레핀 단량체를 중합시키는 단계 를 포함한다. 상기 올레핀 단량체는, 예를 들어, C_2 내지 C_{30} 올레핀 단량체, 또는 C_2 내지 C_{12} 올레핀 단량체(예 를 들어, 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 펜텐, 메틸펜텐, 헥센, 옥텐 및 데센)을 포함할 수 있다. 다른 단량체는, 예 를 들어, 에틸렌성 불포화 단량체, C_4 내지 C_{18} 디올레핀, 공액 또는 비공액 (conjugated or nonconjugated) 디 엔, 폴리엔, 비닐 단량체 및 시클로 올레핀을 포함한다. 다른 단량체의 비제한적인 예시는 예를 들어, 노보넨, 노보나디엔, 이소부틸렌, 이소프렌, 비닐벤조시클로부탄, 스티렌, 알킬 치환된 스티렌, 에틸리텐 노보넨, 디시 클로펜타디엔 및 시클로펜텐을 포함할 수 있다. 상기 형성된 중합체는 예를 들어, 단일 중합체, 공중합체, 또는 삼원 중합체(terpolymers)를 포함한다.

[0088] 반응식 1에 따라 제조된 촉매 시스템은 약 30,000 g PE/g cat 내지 70,000 g PE/g cat, 또는 약 36,000 g PE/g cat 내지 61,000 g PE/g cat의 폴리에틸렌을 제조하는 경우에 촉매 활성도를 가질 수 있다.

[0089] 반응식 2에 따라 제조된 촉매 시스템은 약 10,000 g PE/g cat 내지 35,000 g PE/g cat, 또는 약 13,000 g PE/g cat 내지 32,000 g PE/g cat의 폴리에틸렌을 제조하는 경우에 촉매 활성도를 가질 수 있다.

[0090] 용액 공정의 예는 여기에 참조로 병합된, 미국특허 제4,271,060호, 미국특허 제5,001,205호, 미국특허 제 5,236,998호 및 미국특허 제5,589,555호에 기재된다.

[0091] 기체상 중합 공정의 일 예는 연속 순환 시스템을 포함하며, 순환 기체 스트림(재순환 스트림 또는 유동 매체로 도 알려진)은 중합반응의 열에 의해 반응기에서 가열된다. 상기 열은 상기 반응기의 외부에 있는 냉각 시스템에 의해 사이클의 다른 부분에서 상기 순환 기체 스트림으로부터 제거된다. 하나 이상의 단량체를 포함하는 상기 순환 기체 스트림은 촉매의 존재하에 반응 조건에서 유동층을 통해 연속 순환된다. 상기 순환 기체 스트림은 일 반적으로 상기 유동층으로부터 회수되어 상기 반응기로 다시금 재순환된다. 동시에, 중합체 생성물이 상기 반응 기로부터 회수될 수 있으며, 새로운 단량체가 추가되어 상기 중합화된 단량체를 대체하도록 첨가될 수 있다. 기

체상 공정의 반응기 압력은, 예를 들어, 약 100 psig 내지 약 500 psig, 약 200 psig 내지 약 400 psig, 또는 약 250 psig 내지 약 350 psig로 변화할 수 있다. 기체상 공정의 상기 반응기 온도는, 예를 들어, 약 30℃ 내지 약 120℃, 약 60℃ 내지 약 115℃, 약 70℃ 내지 약 110℃, 또는 약 70℃ 내지 약 95℃로 변화할 수 있다(여기 참조로 병합된, 미국특허 제4,543,399호; 미국특허 제4,588,790호; 미국특허 제5,028,670호; 미국특허 제5,317,036호; 미국특허 제5,352,749호; 미국특허 제5,405,922호; 미국특허 제5,436,304호; 미국특허 제5,456,471호; 미국특허 제5,462,999호; 미국특허 제5,616,661호; 미국특허 제5,627,242호; 미국특허 제5,665,818호; 미국특허 제5,677,375호 및 미국특허 제5,668,228호 참조).

[0092] 슬러리상 공정은 일반적으로, 단량체와, 선택적으로, 촉매와 함께 수소가 그리고 선택적으로, 공촉매가 첨가되는 액상의 중합 매체에서 고체성 미립자 중합체의 현탁액을 형성하는 것을 포함한다. 상기 현탁액(희석액을 포함할 수 있는)은 휘발성 성분이 상기 중합체로부터 분리될 수 있는 상기 반응기로부터 간헐적으로 또는 연속적으로 제거될 수 있으며, 선택적으로, 증류 이후에, 상기 반응기로 재순환될 수 있다. 상기 중합 매체에 사용된 액화 희석액은, 예를 들어, C₃ 내지 C₇ 알칸 (예를 들어, 헥산 또는 이소부탄)을 포함할 수 있다. 상기 사용된 매체는 일반적으로 중합 조건하에 액상이며 비교적 불활성이다. 벌크상 공정은 슬러리 공정의 것과 유사하다. 그러나, 공정은 예를 들어, 벌크 공정, 슬러리 공정 또는 벌크 슬러리 공정일 수 있다.

[0093] 일 실시형태에서, 슬러리 공정 또는 벌크 공정은 하나 이상의 루프 반응기에서 연속적으로 실행될 수 있다. 슬러리로서 또는 건조한 자유 유동성 파우더로서, 상기 촉매가 예를 들어, 희석액에서 성장하는 중합체 입자들의 순환하는 슬러리로 그 자체 충전될 수 있는 상기 반응기 루프에 정기적으로 주입될 수 있다. 선택적으로, 예를 들어, 결과한 중합체의 분자량을 제어하기 위해 상기 공정에 수소가 첨가될 수 있다. 상기 루프 반응기는, 예를 들어, 약 27 바 내지 약 45 바의 압력 및 약 38℃ 내지 약 121℃의 온도에서 유지될 수 있다. 반응 열은, 예를 들어, 이중 외피(double jacketed) 파이프를 통해 본 기술분야의 당업자에게 공지된 임의의 방법에 의해 루프 벽을 통해 제거될 수 있다.

[0094] 일 실시형태에서, 헤히스트(Hoechst) 공정(참조로 여기 병합된, 커크 오스머의 "Encyclopedia of Chemical Technology", 17권, 4호, 735-737장 (1996) 참조)과 같은 연속 교반형(continuous stirred) 탱크 반응기를 사용한 슬러리 공정이 실행될 수 있다. 헥산이 상기 희석액으로 사용된다. 상기 반응기는 75℃ 내지 95℃ 및 1 atm 내지 12.5 atm의 전압에서 동작할 수 있다. 에틸렌 코노모너, 용매, 촉매 성분, 수소가 상기 반응기에 연속적으로 공급된다. 상기 촉매의 체류시간은 1시간 내지 6시간이다. 선택적으로, 수소는, 예를 들어, 결과한 중합체의 분자량을 제어하기 위해 상기 공정에 첨가될 수 있다. 선택적으로, 부텐과 같은 다른 단량체가 상기 공정에 첨가될 수도 있다.

[0095] 중합체 생성물

[0096] 여기 기재한 공정들을 통해 형성된 중합체(및 그의 혼합물)는 예를 들어, 선형의 저밀도 폴리에틸렌, 엘라스토머, 플라스틱머, 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리프로필렌 공중합체를 포함할 수 있지만, 그에 제한되지는 않는다.

[0097] 여기 달리 지정하지 않는 한, 모든 실험 방법들은 출원 시에 통용된 방법들이다.

[0098] 상기 중합체는 협소한 분자량 분포(M_w/M_n)를 가질 수 있다. 여기 사용된 바와 같이, 상기 용어 "협소한 분자량 분포"는 겔 침투 색층분석(gel permeation chromatography)에 의해 측정된 바와 같은, 예를 들어, 약 1.5 내지 약 8, 또는 약 2.0 내지 약 7.5, 또는 약 2.0 내지 약 7.0, 또는 약 4.5 내지 약 6의 분자량 분포를 가지는 중합체를 언급한다.

[0099] 하나 이상의 실시형태에서, 상기 중합체는 에틸렌계 중합체를 포함한다. 여기 사용된 바와 같이, 상기 용어 "에틸렌계"는 용어 "에틸렌 중합체" 또는 "폴리에틸렌"과 교환 사용되며, 예를 들어, 중합체의 전체 중량에 대하여 적어도 약 50 wt.%, 또는 적어도 약 70 wt.%, 또는 적어도 약 75 wt.%, 또는 적어도 약 80 wt.%, 또는 적어도 약 85 wt.% 또는 적어도 약 90 wt.%의 폴리에틸렌을 갖는 중합체를 언급한다.

[0100] 상기 에틸렌계 중합체는 협소한 분자량 분포(M_w/M_n)를 가질 수 있다.

[0101] 상기 에틸렌계 중합체는, 예를 들어, 약 0.86 g/cc 내지 약 0.98 g/cc, 또는 약 0.88 g/cc 내지 약 0.965 g/cc, 또는 약 0.90 g/cc 내지 약 0.965 g/cc, 또는 약 0.925 g/cc 내지 약 0.97 g/cc, 또는 약 0.95 g/cc 내지 약 0.965 g/cc의 밀도(ASTM D-792에 의해 측정된 바와 같은)를 가질 수 있다.

[0102] 상기 에틸렌계 중합체는, 예를 들어, 약 0.01 dg/min 내지 100 dg/min., 또는 약 0.01 dg/min. 내지 25 dg/min., 또는 약 0.03 dg/min. 내지 15 dg/min., 또는 약 0.05 dg/min. 내지 10 dg/min, 또는 0.30 dg/min 내지 11 dg/min의 용융 지수(MI₂)(ASTM D-1238에 의해 측정된 바와 같은)를 가질 수 있다. 상기 에틸렌계 중합체는 ASTM D-1238에 의해 측정된바, 1 dg/min. 내지 500 dg/min., 또는 10 dg/min. 내지 300 dg/min의 고 하중 용융 지수(high load melt index (HLMI))를 가질 수 있다.

[0103] 반응식 1에 따라 제조된 폴리에틸렌의 플러프 벌크 밀도(Fluff bulk density)는 약 0.39 g/mL 내지 약 0.41 g/mL 범위일 수 있다. 반응식 1에 따라 제조된 폴리에틸렌의 플러프 미립량(Fluff percent fines)($<63\mu\text{m}$)은 약 0% 내지 약 25% 범위일 수 있다. 반응식 1에 따라 제조된 폴리에틸렌의 플러프 평균 입도 (D50)는 90 μm 내지 약 200 μm 범위일 수 있다.

[0104] 반응식 2에 따라 제조된 폴리에틸렌의 플러프 벌크 밀도(Fluff bulk density)는 약 0.33 g/mL 내지 약 0.40 g/mL 범위일 수 있다. 반응식 2에 따라 제조된 폴리에틸렌의 플러프 미립량(Fluff percent fines)($<63\mu\text{m}$)은 약 0% 내지 약 10% 범위일 수 있다. 반응식 2에 따라 제조된 폴리에틸렌의 플러프 평균 입도 (D50)는 100 μm 내지 약 150 μm 범위일 수 있다.

[0105] 실시예

[0106] 다음 실시예들은 단지 본 개시의 일부 실시형태들을 도시하고, 그의 실행과 이점들을 입증하기 위해 제공되는 것이다. 상기 실시예들은 실례로서 제공되며 본 명세서 또는 청구항의 범위를 어떠한 방식으로도 제한하는 것을 의도하지는 않는다.

[0107] 약간의 실험 방법들이 상기 수치 및 최종-용도 생성물의 물리적 특성들을 결정하는데 사용되었다. 이러한 실험 방법들은 하기 열거되며 본 기술분야의 당업자에게 쉽게 이용 가능하다.

[0108] 상기 수치에 계속된 실험들은 ASTM D1238 (A)를 이용한 용융 지수와 ASTM D792를 이용한 밀도를 포함하였다.

[0109] 다음 실시예들에서, 상기 지글러-나타 촉매 화합물들은 4개의 모르텐 인덴션(Morten' s indentions)과 하나의 적하 깔때기, 세 개-블레이드 교반기 및 격막을 구비한 500 mL의 반응기에서 제조되었다.

[0110] 실시예 1

[0111] 폴리에틸렌은 반응식 1(a)에 따라서 형성된 촉매를 사용하여 제조되었다. TiBAI 활성제가 사용되었다. 반응 특징들은 표 1에 도시된다.

[0112] [표 1]

실험 #	주입된 촉매의 g	촉매의 Mg (wt. %)	알루미늄 (mol/L)	H ₂ /C ₂	수율 (g)
1	0.0069	10.2	0.25	0.125	420
2	0.0069	10.2	0.25	0.250	347
3	0.0069	10.2	0.25	0.500	269
4	0.0069	10.2	0.25	1.000	187

[0113]

[0114] 생성된 상기 폴리에틸렌의 특징들은 표 2에 도시된다.

[0115] [표 2]

실험 #	플러프 벌크 밀도 (Fluff bulk density) (g/mL)	플러프 평균 입도 - D50 (μm)	플러프 % 미립량 (<63μm)	생산성 (g/g/h)	M12 (dg/min)	HLM1 (dg/min)	밀도 (g/cc)
1	0.39	156	3.8	60729	0.39	12.9	0.9568
2	0.40	145	4.5	50174	0.91	29.7	0.9581
3	0.40	134	4.0	38895	2.63	89.3	0.9620
4	0.40	95	22.4	27039	8.89	293.9	0.9645

[0116]

[0117] 폴리에틸렌은 반응식 2(a)에 따라 형성된 촉매를 사용하여 제조되었다. TiBA1 활성제가 사용되었다. 반응 특징들은 표 3에 도시된다.

[0118] [표 3]

실험 #	주입된 촉매의 g	촉매의 Mg (wt. %)	알루미늄 (mol/L)	H ₂ /C ₂	수율 (g)
5	0.0132	8.4	0.25	0.125	420
6	0.0132	8.4	0.25	0.250	347
7	0.0132	8.4	0.25	0.500	269
8	0.0132	8.4	0.25	1.000	187

[0119]

[0120] 생성된 상기 폴리에틸렌의 특징들은 표 4에 도시된다.

[0121] [표 4]

실험 #	플러프 벌크 밀도 (Fluff bulk density) (g/mL)	플러프 평균 입도 - D50 (μm)	플러프 % 미립량 (<63μm)	생산성 (g/g/h)	M12 (dg/min)	HLM1 (dg/min)	밀도 (g/cc)
5	0.37	142	1.9	31335	0.43	11.5	0.9535
6	0.35	138	2.4	26252	1.09	29.5	0.9564
7	0.36	123	4.3	19120	2.78	76.7	0.9600
8	0.33	109	8.4	13657	10.13	290.4	0.9624

[0122]

[0123] 반응식 1(a) 및 반응식 2(a)에 따라 제조된 촉매는 도면에 도시된 바와 같이, 비교할만한 수소 반응을 보였다.

[0124] 전술한 기재가 본 개시의 실시형태를 가리킨 것이지만, 본 개시의 다른 추가 실시형태가 그의 기본 범위로부터 벗어나지 않고 고안될 수 있으며, 상기 개시의 범위는 뒤따르는 청구항들에 의해 결정된다.

도면

도면1

