



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2021년01월14일  
(11) 등록번호 10-2203007  
(24) 등록일자 2021년01월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08F 2/00 (2006.01) C08F 2/34 (2006.01)  
C08F 4/659 (2006.01) C08F 4/6592 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C08F 2/001 (2013.01)  
C08F 2/34 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2019-0066412  
(22) 출원일자 2019년06월05일  
심사청구일자 2019년06월05일  
(65) 공개번호 10-2021-0002368  
(43) 공개일자 2021년01월08일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020150057974 A\*  
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자  
대림산업 주식회사  
서울특별시 종로구 종로1길 36 (수송동)  
(72) 발명자  
유승택  
경기도 화성시 동탄대로 469-12, 101동 4004호  
박중남  
대전광역시 유성구 가정로 63 108동 503호 (신성동, 럭키하나아파트)  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인 신우

전체 청구항 수 : 총 13 항

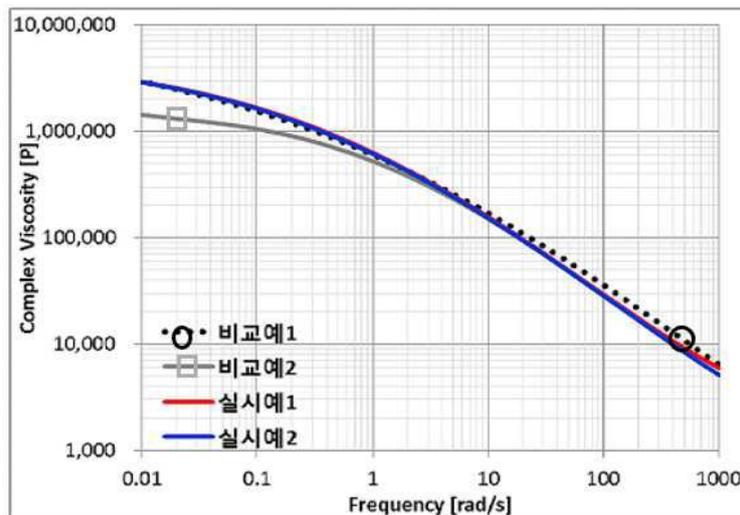
심사관 : 한정석

(54) 발명의 명칭 **다단계 연속 중합 방법을 이용한 멀티모달 폴리올레핀 제조방법**

**(57) 요약**

용융강도가 높고, 성형성, 기계적 강도, 가공성 및 외관이 우수한 멀티모달 폴리올레핀 수지를 제조하기 위하여, 다단계 연속 중합 방법을 이용한 멀티모달 폴리올레핀 제조방법이 개시된다. 상기 제1 반응기에 서로 다른 2개 이상의 촉매를 포함한 촉매 조성물의 존재 하에, 단량체를 투입하여, 고분자 바이모달 중합체를 중합하는 단계 및 상기 제1 반응기에서 제조한 고분자 바이모달 중합체를 연속적으로 제2 반응기에 투입한 후, 상기 제1 반응기에 사용한 촉매 조성물의 존재 하에, 단량체를 투입하여, 저분자 바이모달 중합체를 중합하여 멀티모달 폴리올레핀을 중합하는 단계를 포함하며, 상기 멀티모달 폴리올레핀은 고분자 바이모달 중합체와 저분자 바이모달 중합체가 동시에 존재하는 다단계 중합 반응을 이용한 멀티모달 폴리올레핀 제조방법을 포함한다.

**대표도** - 도2



(52) CPC특허분류

*C08F 4/65904* (2013.01)  
*C08F 4/65912* (2013.01)  
*C08F 4/65916* (2013.01)  
*C08F 4/65927* (2013.01)  
*C08F 2500/05* (2013.01)  
*C08F 2500/12* (2013.01)  
*C08F 2500/18* (2013.01)

(72) 발명자

**조영신**

대전광역시 유성구 가정로 65 108동 608호 (신성동, 대림두레아파트)

**전용재**

대전광역시 유성구 계룡로 55 101동 2903호 (봉명동, 유성자이)

**손병길**

대전시 유성구 가정로 43, 109동 502호

**강성우**

대전광역시 서구 둔산로 201 505동 902호 (둔산동, 국화아파트)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020060063873 A\*  
KR1020180043898 A\*  
KR1020160147888 A  
KR1020060083313 A  
KR1020190055107 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

제1 반응기에 서로 다른 2개 이상의 촉매를 포함한 촉매 조성물의 존재 하에, 단량체를 투입하여, 고분자 바이모달 중합체를 중합하는 단계; 및

상기 제1 반응기에서 제조한 고분자 바이모달 중합체를 연속적으로 제2 반응기에 투입한 후, 상기 제1 반응기에 사용되었던 촉매 조성물의 존재 하에, 단량체를 투입하여, 저분자 바이모달 중합체를 중합하여 멀티모달 폴리올레핀을 중합하는 단계를 포함하며,

상기 제1 반응기에서의 수소 농도보다 상기 제2 반응기에서의 수소 농도가 더 높고,

상기 고분자 바이모달 중합체는 겔투과 크로마토그래피(GPC)로 분자량을 측정하여, 오른쪽으로 갈수록 분자량이 증가하는 분자량 분포 그래프를 도시하였을 때, 2개의 봉우리가 나타나고, 상기 2개의 봉우리 중에서 오른쪽 봉우리가 크고,

상기 저분자 바이모달 중합체는 겔투과 크로마토그래피(GPC)로 분자량을 측정하여, 오른쪽으로 갈수록 분자량이 증가하는 분자량 분포 그래프를 도시하였을 때, 2개의 봉우리가 나타나고, 상기 2개의 봉우리 중에서 왼쪽 봉우리가 크며,

상기 촉매 조성물은 하기 (i) 내지 (iii)의 성분을 포함하며,

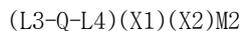
- (i) 하기 화학식 1로 표시되는 적어도 하나의 제1 메탈로센 화합물;
- (ii) 하기 화학식 2로 표시되는 적어도 하나의 제2 메탈로센 화합물; 및
- (iii) 하기 화학식 3, 4 및 5로 표시되는 알루미늄산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 조촉매.

[화학식 1]



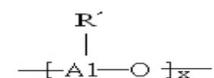
상기 화학식 1에서, M1은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 hafnium(Hf)이고; (L1) 및 (L2)는 독립적으로, 하나 이상의 2차 또는 3차 탄소가 포함된 탄소수 3 내지 10의 탄화수소 치환기를 가지는 사이클로펜타디에닐기이고; (X1) 및 (X2)는 독립적으로 F, Cl, Br, I 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이다.

[화학식 2]

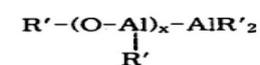


상기 화학식 2에서, M2는 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 hafnium(Hf)이고; (L3)는 3차 탄소가 포함된 탄소수 4 내지 10의 탄화수소 치환기를 2개 이상 가지는 플루오레닐기이고; (L4)는 하나 이상의 탄소수 4 내지 10의 탄화수소 치환기를 가지는 사이클로펜타디에닐기이고; (Q)는 화학식 Q1R1R2로 표현되는 가교 작용기로서, Q1는 탄소(C) 원자, 규소(Si) 원자 또는 게르마늄(Ge) 원자이고, R1 및 R2는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고; (X1) 및 (X2)는 독립적으로 F, Cl, Br, I 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이다.

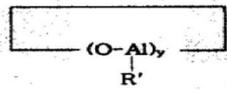
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



상기 화학식 3, 4 및 5에서, R'은 탄화수소기이고, x는 1 내지 70의 정수이고, y는 3 내지 50의 정수이다;

상기 멀티모달 폴리올레핀은 고분자 바이모달 중합체와 저분자 바이모달 중합체가 동시에 존재하는 것인, 다단계 중합 반응을 이용한 멀티모달 폴리올레핀 제조방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 고분자 바이모달 중합체는 하기 (1) 내지 (5)의 물성을 모두 만족하고;

- (1) 밀도(d): 0.930 내지 0.965 g/cm<sup>3</sup>,
- (2) 용융흐름지수(MIF, 190 °C, 21.6 kg 하중 조건): 0.01 내지 20 g/10분,
- (3) 겔투과 크로마토그래피(GPC)로 측정된 중량평균 분자량(Mw): 200,000 g/mol 이상
- (4) 겔투과 크로마토그래피(GPC)로 측정된 중량평균 분자량(Mw)과 수평균 분자량(Mn)의 비(Mw/Mn, Molecular weight distribution(MWD)): 5 내지 50
- (5) 겔투과 크로마토그래피(GPC)로 분자량을 측정하였을 때, 2개 이상의 봉우리(peak)가 나타남;

상기 저분자 바이모달 중합체는 하기 (6) 내지 (10)의 물성을 모두 만족하며;

- (6) 밀도(d): 0.910 내지 0.965 g/cm<sup>3</sup>,
- (7) 용융흐름지수(MIF, 190 °C, 21.6 kg 하중 조건): 10 내지 200 g/10분,
- (8) 겔투과 크로마토그래피(GPC)로 측정된 중량평균 분자량(Mw): 200,000 g/mol 이하
- (9) 겔투과 크로마토그래피(GPC)로 측정된 중량평균 분자량(Mw)과 수평균 분자량(Mn)의 비(Mw/Mn, Molecular weight distribution(MWD)): 5 내지 50
- (10) 겔투과 크로마토그래피(GPC)로 분자량을 측정하였을 때, 2개 이상의 봉우리(peak)가 나타남;

상기 멀티모달 폴리올레핀은 하기 (11) 내지 (14)의 물성을 모두 만족하는 것인, 다단계 중합 반응을 이용한 멀티모달 폴리올레핀 제조방법.

- (11) 밀도(d): 0.930 내지 0.965 g/cm<sup>3</sup>,
- (12) 용융흐름지수(MIF, 190 °C, 21.6 kg 하중 조건): 0.1 내지 50 g/10분,
- (13) 겔투과 크로마토그래피(GPC)로 측정된 중량평균 분자량(Mw): 100,000 내지 600,000 g/mol
- (14) 겔투과 크로마토그래피(GPC)로 측정된 중량평균 분자량(Mw)과 수평균 분자량(Mn)의 비(Mw/Mn, Molecular weight distribution(MWD)): 10 내지 60;

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 제1 반응기의 중합온도가 제2 반응기의 중합온도보다 높은 것인, 다단계 중합 반응을 이용한 멀티모달 폴리올레핀 제조방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 제1 반응기의 중합온도와 제2 반응기의 중합온도의 차이가 1 내지 20°C인 것인, 다단계 중합 반응을 이용한 멀티모달 폴리올레핀 제조방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 상기 제1 반응기에서의 수소 농도는 0 내지 300 g/ton C2 이며, 제2 반응기에서의 수소 농도는 300 내지 2,000 g/ton C2인 것인, 다단계 중합 반응을 이용한 멀티모달 폴리올레핀 제조방법.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 상기 고분자 바이모달 중합체를 중합하기 전에, 1개 이상의 반응기에서 선중합(pre-polymerization) 공정을 거치는 단계를 더욱 포함하는 것인, 다단계 중합 반응을 이용한 멀티모달 폴리올레핀 제조방법.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 상기 제1 반응기 및 제2 반응기는 모두 슬러리상 공정(Slurry Phase) 또는 기상 공정(Gas Phase)인 것인, 다단계 중합 반응을 이용한 멀티모달 폴리올레핀 제조방법.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 상기 제1 반응기 및 제2 반응기는 슬러리상 공정(Slurry Phase)과 기상 공정(Gas Phase)이 혼합된 것인, 다단계 중합 반응을 이용한 멀티모달 폴리올레핀 제조방법.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 상기 반응기는 2개 이상인 것을 더욱 포함하는 것인, 다단계 중합 반응을 이용한 멀티모달 폴리올레핀 제조방법.

**청구항 10**

제1항에 있어서, 상기 단량체는 에틸렌, 프로필렌 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 탄소수 4 내지 10의  $\alpha$ -올레핀으로부터 유도되는 구성 단위를 더욱 포함하여, 이로부터 중합체가 단독 중합체 또는 공중합체를 형성하며, 상기  $\alpha$ -올레핀의 함량은 전체 중합체 100 중량%에 대하여, 0.01 내지 10.0 중량%인 것인, 다단계 중합 반응을 이용한 멀티모달 폴리올레핀 제조방법.

**청구항 11**

제1항에 있어서, 상기 저분자 바이모달 중합체를 중합하는 단계에서 공단량체(comonomer)를 더욱 포함하며, 상기 공단량체의 함량은 전체 중합체 100 중량%에 대하여, 0.01 내지 30.0 중량%인 것인, 다단계 중합 반응을 이용한 멀티모달 폴리올레핀 제조방법.

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

제1항에 있어서, 상기 촉매 조성물은 유기 또는 무기 담체에 담지되어 있는 것인, 다단계 중합 반응을 이용한 멀티모달 폴리올레핀 제조방법.

**청구항 15**

제14항에 있어서, 상기 촉매 조성물의 알루미늄 성분의 담지량은 상기 담체 100 중량부에 대하여, 5 내지 30 중량부이고, 상기 촉매의 전이금속 성분의 담지량은 담체 100 중량부에 대하여, 0.01 내지 2 중량부인 것인, 다단계 중합 반응을 이용한 멀티모달 폴리올레핀 제조방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

본 발명은 다단계 연속 중합 방법을 이용한 멀티모달 폴리올레핀 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 용융강도가 높고, 성형성, 기계적 강도, 가공성 및 외관이 우수한 멀티모달 폴리올레핀 수지를 제조하기 위하여, 다단계 연속 중합 방법을 이용한 멀티모달 폴리올레핀 제조방법에 관한 것이다.

[0001]

**배경 기술**

- [0002] 특정 용도에 폴리올레핀 수지를 이용하기 위해서는, 폴리올레핀 수지의 인성, 강도, 환경 응력, 내균열성 등이 우수하여야 한다. 이와 같은 특성들은 폴리올레핀 수지(중합체)의 분자량을 증가시킬 경우, 비교적 쉽게 향상시킬 수 있지만, 중합체의 분자량이 증가하면 수지의 성형성이 나빠지기 때문에, 다른 물성을 가지는 폴리올레핀 수지들을 복합하여 사용하는 것보다 단일 물성을 가지는 폴리올레핀 수지를 단독으로 사용하면서 중합체의 구조를 적절히 조정하거나, 적절한 가공조제를 사용하는 것이 바람직하다. 그러나, 통상적으로, 지글러-나타 및 메탈로센 촉매를 이용하여 제조된 폴리에틸렌 수지는 분자량 분포가 좁기 때문에, 단독으로 사용할 경우, 여러 가지 문제점이 발생할 수 있다. 따라서, 넓은 분자량 분포 또는 멀티모달 분자량 분포를 갖는 중합체를 사용할 경우, 인성, 강도, 환경 응력, 내균열성 등의 특성을 유지할 뿐만 아니라, 성형성이 개선되어, 분자량 분포가 좁은 폴리올레핀 수지의 단점을 해소할 수 있다.
- [0004] 멀티모달 분자량 분포를 갖는 폴리올레핀은, 분자량이 상이한 2 가지 이상의 성분을 포함하는 폴리올레핀으로서, 예를 들면, 고분자량의 폴리올레핀 및 저분자량의 폴리올레핀을 비교적 균형있게 포함하는 폴리올레핀을 의미한다.
- [0005] 종래에는 넓은 분자량 분포 또는 멀티모달 분자량 분포를 갖는 폴리올레핀을 제조하기 위한 많은 연구가 진행되어 왔다. 그 중 한 방법으로는 2 가지 이상의 상이한 분자량을 갖는 폴리올레핀을 가공 전 또는 가공 중에 함께 블렌딩하는 후-반응기법(post-reactor) 또는 용융 블렌딩법이 있다. 예를 들면, 미국특허 제4,461,873호에는, 이점점 중합체성 블렌드를 제조하기 위해, 2가지 상이한 물성의 중합체를 물리적으로 블렌딩하는 방법이 개시되어 있다.
- [0006] 그러나, 이러한 물리적인 블렌드를 이용하면, 겔 함량이 높은 성형체가 만들어지기 쉽고, 겔 성분에 의한 제품의 외관 불량으로 인하여, 필름 등의 용도로는 사용될 수 없으며, 상기 물리적 블렌딩 방법은 완전한 균일화를 필요로 하므로, 제조 비용이 증가하는 등의 단점이 있다.
- [0008] 멀티모달 분자량 분포를 갖는 폴리올레핀, 예를 들면, 바이모달 분자량 분포를 갖는 폴리올레핀을 제조하는 다른 방법으로는, 다단계 반응기를 사용하는 방법이 있다. 상기 다단계 반응기를 사용하는 방법은 2개 또는 그 이상의 반응기를 사용하는 것으로서, 제1 반응기에서 상기 바이모달 중합체의 2가지 상이한 분자량 분포 중 하나를 갖는 제1 중합체 성분을 일정 조건에서 제조하고, 제조된 제1 중합체 성분을 제2 반응기로 이송시키고, 제2 반응기에서 상기 제1 중합체 성분과 상이한 분자량 분포를 갖는 제2 중합체 성분을 제1 반응기의 반응 조건과 상이한 조건에서 제조한다. 상기 다단계 반응기를 사용하는 방법은 상기 겔과 관련된 문제점을 해결할 수 있지만, 다중 반응기를 사용하므로, 효율이 떨어지거나, 제조 비용이 높아질 우려가 있고, 고분자량 성분이 제1 반응기에서 제조되는 경우, 제2 반응기에서 저분자량 성분이 만들어지지 않아, 최종 생산된 폴리올레핀 입자가 고분자량 성분으로만 이루어질 수 있는 문제점이 있다.
- [0010] 넓은 분자량 분포 또는 멀티모달 분자량 분포를 갖는 폴리올레핀을 제조하는 또 다른 방법으로는, 단일 반응기에서 촉매 혼합물을 사용하여 폴리올레핀을 중합하는 방법이 있다. 최근, 해당 기술분야에서는, 단일 반응기에서, 2가지 이상의 상이한 촉매를 사용하여, 넓은 분자량 분포 또는 멀티모달 분자량 분포를 갖는 폴리올레핀을 제조하기 위한 다양한 시도가 이루어지고 있다. 이와 같은 방법을 사용하면, 수지 입자가 하위입자(subparticle) 수준으로 균일하게 혼합되어, 서로 다른 분자량 분포를 갖는 수지 성분들이 동일상에서 존재하게 된다. 예를 들어, 미국특허 제4,530,914호 및 제4,935,474호에는, 서로 다른 반응전개 및 종결 속도 상수를 갖는 2종 이상의 메탈로센 및 알루미늄산을 포함하는 촉매 시스템의 존재 하에, 에틸렌 또는 보다 고급의 알파-올레핀을 중합함으로써, 넓은 분자량 분포의 폴리올레핀을 제조하는 방법이 개시되어 있고, 미국특허 제6,841,631호 및 제6,894,128호에는, 적어도 2종의 금속 화합물을 포함하는 메탈로센 촉매를 이용하여, 이점(bimodal) 또는 다점(multimodal) 분자량 분포를 갖는 폴리에틸렌을 제조하고, 이를 필름, 파이프, 중공성형품 등의 제조에 사용하는 것이 개시되어 있다. 이와 같이 제조된 폴리에틸렌은 가공성이 양호하지만, 단위 입자 내의 분자량별 폴리에틸렌 성분의 분산 상태가 균일하지 못해, 비교적 양호한 가공 조건에서도, 외관이 거칠고, 물성이 안정적이지 못한 단점이 있다.
- [0011] 미국특허 제4,937,299호에는, 중합되는 단량체에 대해 상이한 반응비를 갖는 2종 이상의 메탈로센을 포함하는 촉매 시스템을 사용하여 폴리올레핀을 제조하는 것이 개시되어 있고, 미국특허 제4,808,561호에는, 담지체의 존재 하에, 메탈로센을 알루미늄산과 반응시켜 담지 촉매를 제조하는 것이 개시되어 있다. 상기 메탈로센은 담지체에 담지되어 고체 분말 촉매를 형성한다. 상기 담지체로는 실리카, 알루미늄, 실리카-알루미늄, 마그네시아,

티타니아, 지르코니아 및 이들의 혼합물 등의 무기 산화물 및 폴리올레핀(예를 들어, 미분된 폴리에틸렌) 등의 수지성 물질을 사용하였고, 상기 메탈로센 및 알루미늄산은 탈수된 담지체 물질 상에 침착되었다.

[0012] 미국특허 제10,053,522호에는, 한 종의 메탈로센 촉매를 이용하여 두 개의 루프 슬러리(Loop Slurry) 반응기에서 바이모달 분자량 분포를 갖는 폴리올레핀 제조방법을 소개하였다. 분자량이 높은 고밀도폴리에틸렌(HDPE)을 제조할 경우, 분자량이 충분히 높은 촉매를 사용하여, 초고분자량 영역과 저분자량 영역을 동시에 만족시켜야 하지만, 이 방법을 이용할 경우 초고분자량 영역을 제조하기에는 어려운 단점이 있다.

[0013] 한국특허 제10-1747401호에는, 공단량체 반응성 및 분자량이 상이한 두 종의 메탈로센 촉매를 이용하여 두 개의 hexane slurry상의 continuous stirred tank reactor(CSTR) 반응기에서 멀티모달 분자량 분포를 갖는 폴리올레핀 제조방법을 소개하였다. 이 방법을 이용할 경우 제1 반응기에서 분자량이 낮은 고밀도 폴리에틸렌이 제조되고 연속적으로 제2 반응기에서 분자량이 높은 저밀도 폴리에틸렌이 제조되어, 전체적으로 멀티모달 형태의 폴리에틸렌을 제조하였다. 이와 같은 방법을 사용할 경우, 제1 반응기에서 수소를 매우 많이 주입해야 하기 때문에, 중합체 입자의 상태가 불안정해질 가능성이 높으며, 공정 트러블이 일어날 가능성이 높다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0014] 따라서, 본 발명의 목적은 다단계 중합공정에서 제1 반응기에서 고분자 바이모달 중합체를 제조한 후, 연속적으로 제2 반응기에서 저분자 바이모달 중합체를 제조하여, 하나의 중합체 입자에 분자량이 높은 바이모달 중합체와 분자량이 낮은 바이모달 중합체가 동시에 존재하는 멀티모달 폴리올레핀을 제공한다.

[0015] 본 발명의 다른 목적은 사슬들의 분포가 고르게 형성된 적절한 범위의 분자량 및 넓은 분자량 분포, 분자량이 5,000,000g/mol을 초과하는 높은 초고분자 영역, 낮은 변형율에서 높은 복합점도를 갖는 특성을 가지고, 우수한 외관 특성 및 기계적 강도를 가지는 멀티모달 폴리올레핀 수지 성형체를 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0016] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 제1 반응기에 서로 다른 2개 이상의 촉매를 포함한 촉매 조성물의 존재 하에, 단량체를 투입하여, 고분자 바이모달 중합체를 중합하는 단계 및 상기 제1 반응기에서 제조한 고분자 바이모달 중합체를 연속적으로 제2 반응기에 투입한 후, 상기 제1 반응기에 사용한 촉매 조성물의 존재 하에, 단량체를 투입하여, 저분자 바이모달 중합체를 중합하여 멀티모달 폴리올레핀을 중합하는 단계를 포함하며, 상기 멀티모달 폴리올레핀은 고분자 바이모달 중합체와 저분자 바이모달 중합체가 동시에 존재하는 다단계 중합 반응을 이용한 멀티모달 폴리올레핀 제조방법을 제공한다.

**발명의 효과**

[0017] 본 발명에 따른 다단계 연속 중합 방법을 이용한 멀티모달 폴리올레핀 제조방법은 다단계 중합공정에서 제1반응기에서 고분자 바이모달 중합체를 제조한 후, 연속적으로 제 2반응기에서 저분자 바이모달 중합체를 제조하여, 하나의 중합체 입자에 분자량이 높은 바이모달 중합체와 분자량이 낮은 바이모달 중합체가 동시에 존재하는 멀티모달 폴리올레핀을 포함하므로, 넓은 분자량 분포, 높은 초고분자 영역, 낮은 변형율에서 높은 복합점도를 갖는 특성을 가지는 멀티모달 폴리올레핀 수지를 제조할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0018] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 겔투과 크로마토그래피 분자량 분포를 나타낸 도면.

도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 용융강도(Melt Strenght) 분석도를 나타낸 도면.

도 3은 본 발명의 참고예에 따른 겔투과크로마토그래피 분자량 분포를 나타낸 도면.

도 4는 본 발명의 참고예에 따른 용융강도(Melt Strenght) 분석도를 나타낸 도면.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0019] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 이하의 설명에서, 필요에 따라, 폴리올레핀 수지를 단순히 폴리머 또는 폴리올레핀으로 부르거나, 에틸렌계 폴리머, 중합체, 고분자, 올레핀 중합체 등으로 부르기도 한다.

- [0021] 본 발명에 따른 폴리올레핀 제조방법으로는, 제1 반응기에 서로 다른 2개 이상의 촉매를 포함한 촉매 조성물의 존재 하에, 단량체를 투입하여 고분자 바이모달 중합체를 중합하는 단계 및 상기 제1 반응기에서 제조한 고분자 바이모달 중합체를 연속적으로 제2 반응기에 투입한 후, 제1 반응기에 사용한 촉매 조성물의 존재 하에, 단량체를 투입하여 저분자 바이모달 중합체를 중합하여 멀티모달 폴리올레핀을 중합하는 단계를 포함하여, 하나의 중합체 입자(particles)에서 분자량이 높은 바이모달 중합체와 분자량이 낮은 바이모달 중합체가 동시에 존재하는 중합체를 형성한다.
- [0022] 본 발명은 두 개 이상의 다단계(cascade) 반응기로 연속중합하여, 멀티모달 폴리올레핀을 제조하는 방법으로서, 제1 및 제2 중합 반응기의 캐스케이드로 수행될 수 있고, 추가적으로 다수의 반응기를 더욱 포함할 수 있으며, 이들의 반응기는 임의의 특정한 디자인에 제한되지는 않는다.
- [0023] 구체적으로, 제1 반응기에 서로 다른 2가지의 촉매 및 중합체(올레핀)를 투입하여 중합시킴으로서, 용융지수, 분자량, 분자량 분포, 바이모달성(bimodality) 등을 조절하여, 상대적으로 분자량이 큰 고분자 바이모달 중합체를 형성할 수 있다.
- [0024] 상기 공정에서 중합 온도를 조절함으로써, 원하는 물성의 고분자 바이모달 중합체를 형성할 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 반응기에서의 공정에서, 중합 온도가 다른 반응기에서의 공정에 비해 높은 온도에서 중합함으로써, 고분자 바이모달 중합체를 형성하는 것이 특징이다.
- [0025] 더욱 구체적으로, 상기 제1 중합 반응기에서의 중합 온도는 60 내지 110℃, 바람직하게는 65 내지 100℃ 이며, 제1 반응기에서의 압력은 대기압 내지 500 kgf/cm<sup>2</sup>, 바람직하게는 대기압 내지 60 kgf/cm<sup>2</sup>, 더욱 바람직하게는 10 내지 60 kgf/cm<sup>2</sup>이며, 상기 중합은 배치식, 반연속식 또는 연속식으로 수행될 수 있다.
- [0026] 또한, 필요에 따라, 수소(H<sub>2</sub>)를 주입하지 않거나 약 200ppm까지 주입할 수 있으며, 구체적으로, 상기 제1 중합 반응기에서의 수소(H<sub>2</sub>)의 농도는 0 내지 1,000 g/ton C<sub>2</sub>, 바람직하게는 0 내지 300 g/ton C<sub>2</sub>이다.
- [0027] 상기 제조된 고분자 바이모달 중합체는 하기의 물성을 만족한다.
- [0028] (1) 밀도(d): 0.930 내지 0.965 g/cm<sup>3</sup>, (2) 용융흐름지수(MIF, 190 °C, 21.6 kg 하중 조건): 0.01 내지 20 g/10 분, (3) 겔투과 크로마토그래피(GPC)로 측정된 중량평균 분자량(Mw): 200,000 g/mol 이상, (4) 겔투과 크로마토그래피(GPC)로 측정된 중량평균 분자량(Mw)과 수평균 분자량(Mn)의 비(Mw/Mn, Molecular weight distribution(MWD)): 5 내지 50, (5) 겔투과 크로마토그래피(GPC)로 분자량을 측정하였을 때, 2개 이상의 봉우리(peak)가 나타남;
- [0030] 상기 제1 반응기에서 제조한 고분자 바이모달 중합체를 연속적으로 제2 반응기에 투입한 후, 상기 고분자 바이모달 중합체를 제조할 때 사용했던 동일한 촉매, 다량의 수소(H<sub>2</sub>) 및 중합체(올레핀)를 투입하여, 중합체의 용융지수, 분자량, 분자량 분포, 바이모달성(bimodality) 등을 조절함으로써, 상대적으로 분자량이 적은 저분자 바이모달 중합체를 연속적으로 형성하므로, 하나의 중합체 입자(particles)에 분자량이 높은 바이모달 중합체와 분자량이 낮은 바이모달 중합체가 동시에 존재하는 멀티모달 폴리올레핀을 형성한다.
- [0032] 상기 공정에서 수소(H<sub>2</sub>)의 농도(양) 및 중합 온도를 조절함으로써, 최종 생성되는 중합체의 분자량 및 분자량 분포를 조절하여, 원하는 물성의 폴리올레핀을 형성할 수 있다. 상기 제2 중합 반응기에서의 수소 농도는 제1 중합 반응기 보다 높게 설정하여 100ppm 내지 5,000ppm까지 주입할 수 있으며, 저분자량의 바이모달 중합체를 중합할 수 있다.
- [0033] 구체적으로, 상기 제2중합 반응기에서의 수소(H<sub>2</sub>)의 농도는 100 내지 5,000, 바람직하게는 200 내지 3,000 g/ton C<sub>2</sub>, 더욱 바람직하게는 300 내지 2,000 g/ton C<sub>2</sub>이며, 중합 온도는 60 내지 110, 바람직하게는 65 내지 100℃ 이고, 제2 반응기에서의 압력은 대기압 내지 500 kgf/cm<sup>2</sup>, 바람직하게는 대기압 내지 60 kgf/cm<sup>2</sup>, 더욱 바람직하게는 10 내지 60 kgf/cm<sup>2</sup>이며, 상기 중합은 배치식, 반연속식 또는 연속식으로 수행될 수 있다.
- [0034] 상기 제1 반응기의 중합온도는 제2 반응기의 중합온도보다 높은 온도에서 수행되는 것이 바람직하며, 이때, 상기 제1 반응기와 제2 반응기의 중합온도의 차이는 1 내지 20℃이며, 상기 범위를 벗어난 경우, 원하고자 하는 물성의 멀티모달 폴리올레핀 수지를 형성하는 데 어려움이 있다.
- [0035] 구체적으로, 본 발명은 2개의 반응기를 사용하며, 서로 다른 촉매 2종을 사용하기 때문에, 분자량이 다른 총 4개의 peak가 형성되는데, 상기 촉매 2종의 활성이 같지 않고, 온도에 따른 활성 증감이 서로 다르며, 활성 감소(decay) 속도 또한 다르기 때문에, 제 1 반응기에서 만들어지는 중합체의 2개의 peak 중에서 오른쪽 봉우리가

크고, 제 2반응기에서 만들어지는 중합체의 2개의 peak 중에서 왼쪽 봉우리가 크도록 만들어져야 제품의 원하는 물성 및 가공성을 나타낼 수 있다. 즉, 이와 같은 물성을 얻기 위해, 제 1 반응기에서는 온도를 높여 상대적으로 높은 분자량의 촉매의 활성을 보다 증가시켜 오른쪽 봉우리를 크게 하는 것이고, 제 2 반응기에서는 온도를 낮추어 상대적으로 높은 분자량의 촉매의 활성을 감소시켜 오른쪽 봉우리를 낮게 할 수 있다.

[0037] 상기 제1 반응기 및 제2 반응기에서 폴리올레핀 수지를 중합하는데 사용하는 중합체(올레핀) 단량체로는, 탄소수 2 내지 12, 바람직하게는 2 내지 10의 선형 지방족 올레핀, 탄소수 3 내지 24, 바람직하게는 3 내지 18의 환상 올레핀, 디엔(diene)류, 트리엔(triene)류, 스티렌(styrene)류 등을 사용할 수 있다. 상기 선형 지방족 올레핀으로는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 3-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-아이토센, 4,4-디메틸-1-펜텐, 4,4-디에틸-1-헥센, 3,4-디메틸-1-헥센 등을 예시할 수 있다. 상기 환상 올레핀으로는, 시클로펜텐(cyclopentene), 시클로부텐, 시클로헥센, 3-메틸시클로헥센, 시클로옥텐, 테트라시클로데센, 옥타시클로데센, 디시클로펜타디엔, 노보넨, 5-메틸-2-노르보르넨, 5-에틸-2-노르보르넨, 5-이소부틸-2-노르보르넨, 5,6-디메틸-2-노르보르넨, 5,5,6-트리메틸-2-노르보르넨 및 에틸렌노르보르넨, 에틸리덴노보넨, 노보나디엔, 페닐노보넨, 비닐노보넨 등을 예시할 수 있다. 상기 디엔류 및 트리엔류로는, 2개 또는 3개의 이중결합을 갖는 탄소수 4 내지 26의 폴리엔이 바람직하며, 구체적으로 1,3-부타디엔, 1,4-부타디엔, 1,5-부타디엔, 1,4-펜타디엔, 1,5-펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔, 1,6-헥사디엔, 1,9-데카디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔 등을 예시할 수 있다. 상기 스티렌류로는 스티렌 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 할로젠기, 아민기, 실릴기, 할로젠화알킬기 등으로 치환된 스티렌 등으로서, 예를 들면, 스티렌, 알파-메틸스티렌, 디비닐벤젠 및 3-클로로메틸스티렌이 바람직하다. 상기 올레핀 단량체는 단독 중합되거나 교대(alternating), 랜덤(random) 또는 블록(block) 공중합될 수 있다.

[0038] 본 발명에 따른 폴리올레핀 수지는, 주성분이 에틸렌, 프로필렌 및 이들의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택되고, 나머지 보조 성분으로서, 탄소수 4 내지 10, 예를 들면 탄소수 6 내지 8의  $\alpha$ -올레핀으로부터 유도되는 구성 단위를 전체 중합체 100 중량%에 대하여, 0.01 내지 3.0 중량% 함유하는 것이 바람직하다.

[0039] 상기 저분자 바이모달 중합체를 중합하기 위하여, 제2 중합 반응기에 공단량체(comonomer,  $\alpha$ -올레핀)를 포함할 수 있다. 상기 공단량체로는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 3-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-펜텐 등의 탄소수 2 내지 20의  $\alpha$ -올레핀류, 바람직하게는 탄소수 4 내지 10의  $\alpha$ -올레핀류 등을 포함할 수 있다. 상기 공단량체의 함량은 전체 중합체 100 중량%에 대하여, 0 내지 30, 바람직하게는 0 내지 20 중량%이다.

[0040] 상기 제조된 저분자 바이모달 중합체는 하기의 물성(요건)을 만족한다.

[0041] (6) 밀도(d): 0.910 내지 0.965 g/cm<sup>3</sup>, (7) 용융흐름지수(MIF, 190 °C, 21.6 kg 하중 조건): 10 내지 200 g/10분, (8) 겔투과 크로마토그래피(GPC)로 측정된 중량평균 분자량(Mw): 200,000 g/mol 이하, (9) 겔투과 크로마토그래피(GPC)로 측정된 중량평균 분자량(Mw)과 수평균 분자량(Mn)의 비(Mw/Mn, Molecular weight distribution(MWD)): 5 내지 50, (10) 겔투과 크로마토그래피(GPC)로 분자량을 측정하였을 때, 2개 이상의 봉우리(peak)가 나타남;

[0043] 본 발명에 따른 다단계 중합 방법은 상이한 반응 조건을 갖는 두 가지 이상의 단계로 수행되며, 두 개 이상의 연속 반응기 모두 슬러리상 공정(Slurry Phase)이거나, 기상 공정(Gas Phase)일 수 있으며, 상기 각 반응기를 다른 상으로 혼합하여 중합할 수 있다. 예를 들어 제1 반응기가 슬러리상이면, 제2 반응기는 기상일 수 있고, 반대로, 제1 반응기가 기상이면, 제2 반응기는 슬러리상일 수 있다.

[0044] 또한, 상기 반응기에서의 중합이 슬러리상 공정에서 실시되는 경우, 용매 또는 올레핀 자체를 매질로 사용할 수 있다. 상기 용매로는 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 옥탄, 데칸, 도데칸, 시클로펜탄, 메틸시클로펜탄, 시클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 디클로로메탄, 클로로에탄, 1,2-디클로로에탄, 클로로벤젠 등을 예시할 수 있으며, 이들 용매를 일정한 비율로 섞어 사용할 수도 있다. 상기 중합이 기상에서 실시되는 경우, 불활성 가스를 사용할 수 있으며, 이는 질소, 에탄, 프로판 등을 예시할 수 있다.

[0046] 본 발명에 따른 멀티모달 폴리올레핀 제조를 위한 촉매 조성물은, 다수의 반응기에 동일하게 사용되며, 서로 다른 분자량의 중합체를 제조하는 2개 이상의 메탈로센 촉매와 1개 이상의 조촉매를 포함한다. 구체적으로, 상기 촉매는, 필름, 파이프 등의 성형에 사용되는 멀티모달 폴리올레핀, 구체적으로는, 넓은 분자량 분포 또는 바이모달 분자량 분포를 갖는 폴리올레핀을 중합하기 위한 것으로서, (i) 상대적으로 저분자량의 중합체를 형성하는

하기 화학식 1로 표시되는 적어도 하나의 제1 메탈로센 화합물, (ii) 상대적으로 고분자량의 중합체를 형성하는 하기 화학식 2로 표시되는 적어도 하나의 제2 메탈로센 화합물 및 (iii) 하기 화학식 3, 4 및 5로 표시되는 알루미늄옥산으로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상의 조촉매를 포함한다.

[0047] [화학식 1]

[0048] (L1)(L2)(X1)(X2)M1

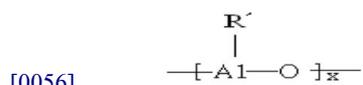
[0049] 상기 화학식 1에서, M1은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 hafnium(Hf)이고; (L1) 및 (L2)는 독립적으로, 하나 이상의 2차 또는 3차 탄소가 포함된 탄소수 3 내지 10의 탄화수소 치환기(hydrocarbonyl group), 바람직하게는 알킬기를 가지는 사이클로펜타디에닐기이고; (X1) 및 (X2)는 독립적으로 F, Cl, Br, I 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이다. 여기서, 상기 (L1) 및 (L2)는 서로 다르고, 하나 이상의 2차 또는 3차 탄소를 포함하지만, 아릴기를 포함하지 않는, 탄소수 3 내지 10의 탄화수소 치환기(바람직하게는, 알킬기)를 가지는 사이클로펜타디에닐기일 수 있다. 상기 (L1) 및 (L2)는 서로 동일하고, 하나 이상의 2차 또는 3차 탄소를 포함하지만, 아릴기를 포함하지 않는, 탄소수 3 내지 10의 탄화수소 치환기(바람직하게는, 알킬기)를 가지는 사이클로펜타디에닐기일 수 있다. 여기서, 상기 탄화수소 치환기에 포함된 2차 또는 3차 탄소는 입체 장애 효과를 나타내기 위한 부분이다. 필요에 따라, 상기 사이클로펜타디에닐기는, 상기 입체 장애를 나타내는 치환기 외에, 1 내지 4개의 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기(치환기)로 더욱 치환될 수 있으며, 인접하는 상기 치환기들은 서로 연결되어 고리 구조를 형성할 수 있다. 예를 들면, 사이클로펜타디에닐기에 치환된 2개의 탄화수소기가 서로 연결되어, 전체적으로, 인데닐기를 형성하거나(하기 화학식 1h 참조), 시클로hexan 고리를 형성할 수 있다(하기 화학식 1i 참조).

[0051] [화학식 2]

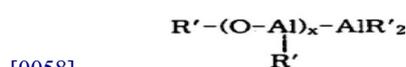
[0052] (L3-Q-L4)(X1)(X2)M2

[0053] 상기 화학식 2에서, M2는 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 hafnium(Hf)이고; (L3)는 3차 탄소가 포함된 탄소수 4 내지 10의 탄화수소 치환기를 2개 이상, 바람직하게는 2개 가지는 플루오레닐기이고; (L4)는 하나 이상의 탄소수 4 내지 10의 탄화수소 치환기를 가지는 사이클로펜타디에닐기이며, 바람직하게는 아릴기를 포함하지 않는 하나 이상의 탄소수 4 내지 10의 탄화수소 치환기를 가지는 사이클로펜타디에닐기이며, 더욱 바람직하게는 아릴기를 포함하지 않는 하나의 탄소수 4 내지 7의 탄화수소 치환기를 가지는 사이클로펜타디에닐기이며; (Q)는 화학식 Q1R1R2 로 표현되는 가교 작용기로서, Q1는 탄소(C) 원자, 규소(Si) 원자 또는 게르마늄(Ge) 원자이고, R1 및 R2는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기, 예를 들면, 알킬기 또는 아릴기이고, 바람직하게는 R1 및 R2는 서로 동일하고 탄소수 6 내지 10의 아릴기이고; (X1) 및 (X2)는 독립적으로 F, Cl, Br, I 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이다. 여기서, 상기 탄화수소 치환기에 포함된 3차 탄소는 입체 장애 효과를 나타내기 위한 부분이다.

[0055] [화학식 3]



[0057] [화학식 4]



[0059] [화학식 5]



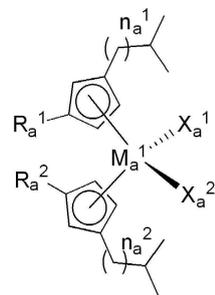
[0061] 상기 화학식 3, 4 및 5에서, R'은 탄화수소기로서, 탄소수 1 내지 10의 선상 또는 가지상의 알킬기인 것이 바람직하고, 상기 R'의 대부분이 메틸기이면 더욱 바람직하며, x는 1 내지 70의 정수, 바람직하게는 1 내지 50의 정수, 더욱 바람직하게는 10 내지 40의 정수이고, y는 3 내지 50의 정수, 바람직하게는 10 내지 40의 정수이다.

[0063] 본 발명에 사용되는 올레핀 중합용 촉매 조성물에 있어서, (i) 상기 제1 메탈로센 화합물은 입체장애 효과를 나

타내는 2차 및 3차 탄소가 포함된 치환기를 가지며, 브릿지되지 않은, 저분자량 폴리올레핀 형성용 촉매이고, (ii) 상기 제2 메탈로센 화합물은, 중합 활성이 우수하고, LCB(Long Chain Branch) 감소에 효과가 있는 탄소수 4 내지 10의 탄화수소 치환기를 갖는 사이클로펜타디에닐기와 브릿지된 플루오레닐기를 포함하며, 고분자량 폴리올레핀 형성용 촉매이다.

[0065] 이하, 상기 화학식 1로 표시되는 제1 메탈로센 화합물에 대해 구체적으로 설명한다. 멀티모달 또는 바이모달 폴리올레핀을 중합하기 위해서는, 상대적으로 저분자량의 중합체를 형성하는 촉매가 필요하며, 이를 위하여 상기 제1 메탈로센 화합물이 사용된다. 상기 제1 메탈로센 화합물에 의하여 중합되는 저분자량 중합체의 밀도가 높을수록, 즉, 공단량체의 함량이 낮을수록, 중합체의 성형시 압출 부하가 적고, 압출량이 많아 생산성이 우수하며, 파이프 형태로 성형 시, 충격 강도 및 장기 내수압 물성이 향상된다. 상기 제1 메탈로센 화합물은, 하나 이상의 2차 또는 3차 탄소가 포함된 탄화수소 치환기를 가지는 리간드(입체장애 효과를 나타내는 리간드)를 포함함으로써, 공단량체의 접촉시, 입체 장애를 통해, 공단량체가 중심 금속에 배위하는 것을 억제하여, 저분자량 중합체의 밀도를 증가시킨다. 상기 화학식 1로 표시되는 제1 메탈로센 화합물의 바람직한 예로는, 하기 화학식 1a 내지 1l로 표시되는 화합물을 예시할 수 있다.

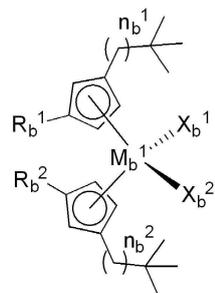
[0066] [화학식 1a]



[0067]

[0068] 상기 화학식 1a에서, Ma1은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 hafnium(Hf)이고, Ra1 및 Ra2는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고, Xa1 및 Xa2는 독립적으로 F, Cl, Br, I 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이며, na1 및 na2는 독립적으로 0 내지 7의 정수이다.

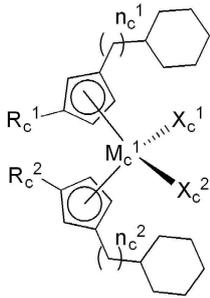
[0069] [화학식 1b]



[0070]

[0071] 상기 화학식 1b에서, Mb1은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 hafnium(Hf)이고, Rb1 및 Rb2는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고, Xb1 및 Xb2는 독립적으로 F, Cl, Br, I 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이며, nb1 및 nb2는 독립적으로 0 내지 6의 정수이다.

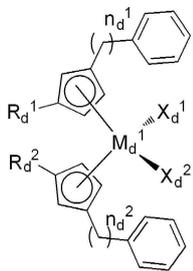
[0072] [화학식 1c]



[0073]

[0074] 상기 화학식 1c에서, Mc1은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고, Rc1 및 Rc2는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고, Xc1 및 Xc2는 독립적으로 F, Cl, Br, I 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이며, nc1 및 nc2는 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

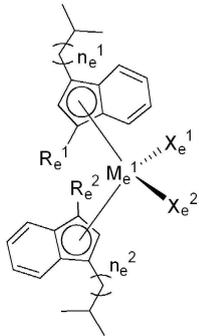
[0075] [화학식 1d]



[0076]

[0077] 상기 화학식 1d에서, Md1은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고, Rd1 및 Rd2는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고, Xd1 및 Xd2는 독립적으로 F, Cl, Br, I 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이며, nd1 및 nd2는 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

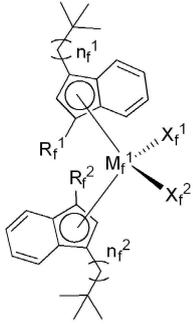
[0078] [화학식 1e]



[0079]

[0080] 상기 화학식 1e에서, Me1은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고, Re1 및 Re2는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고, Xe1 및 Xe2는 독립적으로 F, Cl, Br, I 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이며, ne1 및 ne2는 독립적으로 0 내지 7의 정수이다.

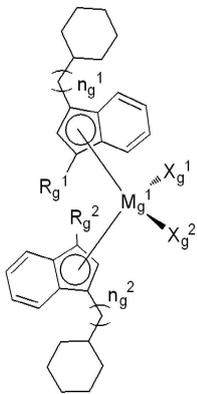
[0081] [화학식 1f]



[0082]

[0083] 상기 화학식 1e에서, Mf1은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고, Rf1 및 Rf2는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고, Xf1 및 Xf2는 독립적으로 F, Cl, Br, I 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이며, nf1 및 nf2는 독립적으로 0 내지 6의 정수이다.

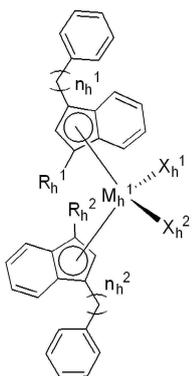
[0084] [화학식 1g]



[0085]

[0086] 상기 화학식 1g에서, Mg1은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고, Rg1 및 Rg2는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고, Xg1 및 Xg2는 독립적으로 F, Cl, Br, I 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이며, ng1 및 ng2는 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

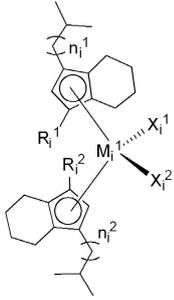
[0087] [화학식 1h]



[0088]

[0089] 상기 화학식 1h에서, Mh1은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고, Rh1 및 Rh2는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고, Xh1 및 Xh2는 독립적으로 F, Cl, Br, I 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이며, nh1 및 nh2는 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

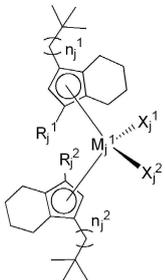
[0090] [화학식 1i]



[0091]

[0092] 상기 화학식 1i에서, Mj1은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 hafnium(Hf)이고, Rj1 및 Rj2는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고, Xj1 및 Xj2는 독립적으로 F, Cl, Br, I 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이며, ni1 및 ni2는 독립적으로 0 내지 7의 정수이다.

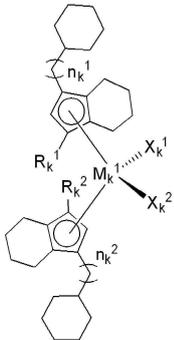
[0093] [화학식 1j]



[0094]

[0095] 상기 화학식 1j에서, Mj1은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 hafnium(Hf)이고, Rj1 및 Rj2는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고, Xj1 및 Xj2는 독립적으로 F, Cl, Br, I 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이며, nj1 및 nj2는 독립적으로 0 내지 6의 정수이다.

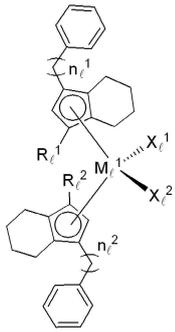
[0096] [화학식 1k]



[0097]

[0098] 상기 화학식 1k에서, Mk1은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 hafnium(Hf)이고, Rk1 및 Rk2는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고, Xk1 및 Xk2는 독립적으로 F, Cl, Br, I 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이며, nk1 및 nk2는 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

[0099] [화학식 11]



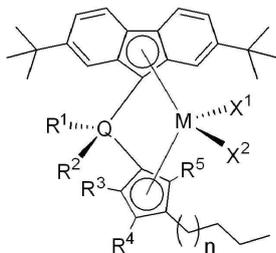
[0100]

[0101] 상기 화학식 11에서, M1은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고, R1 및 R2는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고, X1 및 X2는 독립적으로 F, Cl, Br, I 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이며, n1 및 n2는 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

[0103] 상기 화학식 2로 표시되는 제2 메탈로센 화합물에 대해 구체적으로 설명한다. 멀티모달 또는 바이모달 폴리올레핀을 중합하기 위해서는, 상대적으로 고분자량의 중합체를 형성하는 촉매가 필요하며, 이를 위하여 제2 메탈로센 화합물이 사용된다. 상기 제2 메탈로센 화합물에 의하여 중합되는 고분자량 중합체의 밀도가 낮을수록, 즉, 공단량체의 함량이 높을수록, 분자 사슬 내 SCB(Short Chain Branch) 간의 묶임 현상으로, 성형체의 충격 강도 및 장기 내수압 물성이 우수한 폴리올레핀 수지를 형성할 수 있다. 반면, 고분자량 중합체(영역)의 분자 사슬 내 LCB(Long Chain Branch)가 많아지면, 사슬 내부에 유연한 부분들이 불규칙하게 생성되고, 따라서 장기 내수압 물성이 감소한다. 상기 제2 메탈로센 화합물은, (i) 3차 탄소가 포함된 탄소수 4 내지 10의 탄화수소 치환기를 2개 이상 가지는 플루오레닐기 및 (ii) 하나 이상의 탄소수 4 내지 10의 탄화수소 치환기를 가지는 사이클로펜타디에닐기를 포함하며, 상기 두가지 리간드가 브릿지되도록 함으로써, 올레핀 중합과정 중에, 공단량체와 접촉 시, 입체 장애를 통해, 분자사슬이 큰 LCB가 중심 금속에 배위되는 것을 억제함으로써, 중합체의 고분자량 영역에서, LCB의 도입을 억제하고, SCB의 함량을 증가시킬 수 있다. 보다 자세하게는, 상기 제2 메탈로센 화합물의 사이클로펜타디에닐기에 결합된 치환기에 따라, 중합체의 활성 및 분자량 조절이 가능하며, 적어도 탄소수 4 이상의 탄화수소기를 가진 화합물이 상기 제1 메탈로센 화합물과 효과적으로 조합되었다(하기 실시예 참조). 보다 더 자세하게는, 플루오레닐기에 입체 장애 효과를 나타내는 치환기가 존재함에도 불구하고, 리간드들이 브릿지되어 있으므로, 모노머의 반응 공간이 넓어지며, LCB 도입이 완전히 차단되지 않는다. 따라서, LCB의 도입을 더욱 억제하기 위하여, 상기 제2 메탈로센 화합물은 사이클로펜타디에닐기에 적어도 탄소수 4 이상의 탄화수소기를 가진다. 상기 화학식 2로 표시되는 제2 메탈로센 화합물들은, 입체장애 효과를 나타내는 리간드를 포함하므로, 폴리올레핀 분자 사슬 내, LCB의 도입을 억제하고, 상대적으로 작은 SCB의 도입은 방해하지 않는다. 또한, 상기 제2 메탈로센 화합물은, 제1 메탈로센 화합물과 비교하여, 소정의 활성 및 분자량 차이를 나타내는 고분자량 중합체를 형성한다.

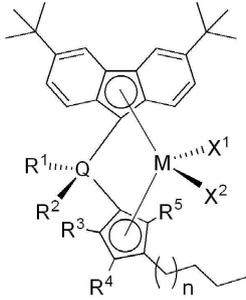
[0105] 상기 화학식 2로 표시되는 제2 메탈로센 화합물의 바람직한 예로는, 하기 화학식 2a 내지 2c로 표시되는 화합물을 예시할 수 있다.

[0106] [화학식 2a]



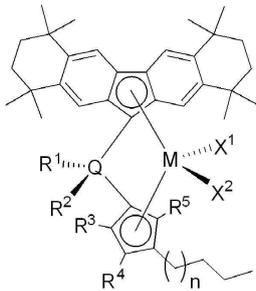
[0107]

[0108] [화학식 2b]



[0109]

[0110] [화학식 2c]



[0111]

[0112] 상기 화학식 2a 내지 2c에서, M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 hafnium(Hf)이고; R1 및 R2는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고; R3, R4 및 R5는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고; Q는 탄소 원자, 규소 원자 또는 게르마늄 원자이고; X1 및 X2는 독립적으로 F, Cl, Br, I 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이며; n은 1 내지 7의 정수이다.

[0114] 본 발명에 따른 올레핀 중합용 촉매 조성물에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 제1 메탈로센 화합물 1몰에 대하여, 상기 화학식 2으로 표시되는 제2 메탈로센 화합물의 사용량은 0.01 내지 100몰, 바람직하게는 0.1 내지 20몰, 더욱 바람직하게는 1 내지 10몰이다. 여기서, 상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물의 사용량이 제2 메탈로센 화합물의 사용량에 비해 상대적으로 너무 적으면, 주로 고분자량의 중합체가 만들어질 우려가 있고, 너무 많으면, 주로 저분자량의 중합체가 만들어질 우려가 있다.

[0116] 본 발명에 따른 촉매 조성물에 사용되는 상기 화학식 3, 4 및 5로 표시되는 알루미늄옥산은 활성체 기능 및 불순물 제거를 위한 것으로, 선상, 환상 또는 그물(Network) 구조를 가질 수 있고, 예를 들어, 선상 알루미늄옥산은 상기 화학식 4로 표시될 수 있고, 환상 알루미늄옥산은 상기 화학식 5로 표시될 수 있다. 본 발명에서는 통상적으로 시판되는 알킬알루미늄옥산을 사용할 수 있으며, 상기 알킬알루미늄옥산의 비한정적인 예로서, 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 부틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, 헥실알루미늄옥산, 옥틸알루미늄옥산, 데실알루미늄옥산 등을 예시할 수 있다. 또한, 상기 알루미늄옥산은 여러 가지 형태의 탄화수소 용액 상태로 시판되고 있는데, 그 중에서 방향족 탄화수소 용액 알루미늄옥산을 사용하는 것이 바람직하며, 톨루엔에 용해된 알루미늄옥산 용액을 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 본 발명에서 사용되는 알루미늄옥산은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 알킬알루미늄옥산은 트리알킬알루미늄에 적량의 물을 첨가하거나, 물을 포함하는 탄화수소 화합물 또는 무기 수화물 염과 트리알킬알루미늄을 반응시키는 등 통상의 다양한 방법으로 제조할 수 있으며, 일반적으로 선상과 환상의 알루미늄옥산이 혼합된 형태로 얻어진다.

[0118] 본 발명에 따른 촉매 조성물에 있어서, 상기 알루미늄옥산의 사용량은, 상기 화학식 1로 표시되는 제1 메탈로센 화합물 및 화학식 2으로 표시되는 제2 메탈로센 화합물 합계 1 몰에 대하여, 알루미늄옥산의 알루미늄이 1 내지 100,000몰, 바람직하게는 1 내지 5,000몰, 더욱 바람직하게는 1 내지 2,500몰, 가장 바람직하게는 1 내지 1,000몰 혼합되도록 사용될 수 있다. 예를 들면, 상기 제1 메탈로센 화합물 1몰에 대하여, 알루미늄이 1 내지 100,000몰, 바람직하게는 1 내지 5,000몰 사용되도록, 상기 제1 메탈로센 화합물 및 알루미늄옥산을 혼합한 용액과, 상기 제2 메탈로센 화합물 1몰에 대하여, 알루미늄이 1 내지 100,000몰, 바람직하게는 1 내지 5,000몰 사용되도록, 상기 제2 메탈로센 화합물 및 알루미늄옥산을 혼합한 용액을 제조하고, 상기 두 용액을 서로 혼합함으로써, 본 발명에 따른 올레핀 중합용 촉매를 제조할 수 있다.

[0120] 상기 촉매 성분의 혼합은 특별한 제한 없이 임의로 수행될 수 있다. 예를 들면, 상기 제1 및 제2 메탈로센 화합물 및 알루미늄옥산을 동시에 5분 내지 24시간, 바람직하게는 15분 내지 16시간 동안 혼합시킬 수 있다. 상기 혼합은 또한, 상기 제1 메탈로센 화합물과 알루미늄옥산을 5분 내지 10시간, 바람직하게는 15분 내지 4시간 동안 먼저 혼합시킨 다음, 이를 상기 제2 메탈로센 화합물과 알루미늄옥산을 5분 내지 10시간, 바람직하게는 15분 내지 4시간 동안 혼합시킨 용액에 첨가하여, 5분 내지 24시간, 바람직하게는 15분 내지 16시간 동안 혼합하는 방식일 수 있다. 상기 혼합은 질소 또는 아르곤의 불활성 분위기하에서, 용매를 사용하지 않거나, 헵탄, 헥산, 벤젠, 톨루엔, 크실렌(xylene) 등의 불활성 탄화수소 용매 또는 그 혼합물의 존재 하에서, 수행될 수 있으며, 상기 혼합 과정의 온도는 0 내지 150 °C, 바람직하게는 10 내지 100 °C이다. 상기 탄화수소 용매 등에 균일하게 용해된 용액 상태의 촉매는 그대로 사용되거나, 용매를 제거시킨 고체분말 상태로 사용될 수 있으며, 상기 고체분말 상태의 촉매는 용액 상태의 촉매를 침전화 반응시킨 후, 침전물을 고체화시키는 방법으로 제조할 수도 있다.

[0122] 본 발명에 사용되는 촉매 조성물에 있어서, 상기 제1 및 제2 메탈로센 화합물 및 알루미늄옥산은 유기 또는 무기 담체(carrier)에 담지되어 있는 것일 수 있다. 따라서, 본 발명에 사용되는 촉매는, 고체 분말 또는 균일 용액 상태의 촉매뿐만 아니라, 유기 또는 무기 다공성 담체(실리카, 알루미늄, 실리카-알루미늄 혼합물 등)에 담지된 형태 또는 담체의 불용성 입자 형태로 존재하는 촉매를 포함한다. 상기 용액 상태의 촉매를 상기 다공성 담체에 접촉(담지)시키는 방법은 다음과 같으나, 하기 방법에 한정되지는 않는다. 상기 담지 방법은, 상기 제1 및 제2 메탈로센 화합물 및 알루미늄옥산을 혼합시켜 제조된 용액 상태의 촉매를, 상기 다공성 담체(예: 50 내지 500 Å의 세공크기 및 0.1 내지 5.0 cm<sup>3</sup>/g의 기공부피를 갖는 실리카 담체)와 접촉시켜 슬러리 상태로 만드는 단계; 상기 슬러리 상태의 혼합물에 1 내지 10,000 kHz, 바람직하게는 20 내지 500 kHz 주파수 범위의 음향파 또는 진동파를 0 내지 120 °C, 바람직하게는 0 내지 80 °C에서 0.1 내지 6 시간, 바람직하게는 0.5 내지 3 시간 동안 작용시켜, 상기 촉매 성분들을 상기 다공성 담체의 미세 세공 깊숙이 균일하게 침투시키는 단계; 및 상기 다공성 담체의 미세 세공에 침투된 촉매 성분들을 진공 처리 또는 질소 흐름에서 건조시키는 단계를 포함하며, 상기 단계를 거쳐 고체분말 형태의 촉매를 제조할 수 있다. 상기 음향파 또는 진동파는 초음파(ultrasonic waves)인 것이 바람직하다. 상기 촉매와 담체의 접촉방법(담지 방법)은 상기 음향파 또는 진동파를 가한 다음, 헵탄, 헥산, 헵탄, 이소파라핀, 톨루엔, 크실렌 및 그들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 탄화수소를 사용하여 상기 담지 촉매를 세척하는 공정을 더욱 포함할 수 있다.

[0124] 상기 다공성 담체로는 미세한 세공(pore) 및 넓은 표면적을 지닌 다공성 무기물, 무기염 또는 유기 화합물을 제한 없이 사용할 수 있다. 상기 다공성 담체 중 무기(무기염 또는 무기물) 담체의 형태는 상기 담지 촉매 제조를 위한 공정에서 소정의 형태를 얻을 수 있는 것이라면, 제한 없이 사용할 수 있으며, 분말, 입자, 플레이크, 호일, 섬유 등의 형태를 예시할 수 있다. 상기 무기 담체의 형태와 상관없이, 무기 담체의 최대 길이는 5 내지 200 μm, 바람직하게는 10 내지 100 μm이고, 상기 무기 담체의 표면적은 50 내지 1,000 m<sup>2</sup>/g이고, 공극 체적은 0.05 내지 5 cm<sup>3</sup>/g인 것이 바람직하다. 일반적으로 상기 무기 담체는 사용 전에 물 또는 하이드록시기 제거 과정을 거쳐야 하는데, 상기 과정은 공기나 질소, 아르곤 등의 불활성 기체 분위기에서 담체를 200 내지 900 °C의 온도로 소성시킴으로써 수행될 수 있다. 상기 무기염 또는 무기물의 비한정적인 예로는 실리카, 알루미늄, 보오크사이트(Bauxite), 제올라이트, 염화마그네슘(MgCl<sub>2</sub>), 염화칼슘(CaCl<sub>2</sub>), 산화마그네슘(MgO), 산화지르코늄(ZrO<sub>2</sub>), 산화티탄(TiO<sub>2</sub>), 산화붕소(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 산화칼슘(CaO), 산화아연(ZnO), 산화바륨(BaO), 산화토륨(ThO<sub>2</sub>) 또는 이들의 혼합물로서 실리카-산화마그네슘(SiO<sub>2</sub>-MgO), 실리카-알루미늄(SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 실리카-산화티탄(SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>), 실리카-오산화바나듐(SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 실리카-산화크롬(SiO<sub>2</sub>-CrO<sub>3</sub>), 실리카-산화티탄-산화마그네슘(SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-MgO) 또는 이들 화합물에 소량의 카보네이트(carbonate), 설페이트(sulfate) 또는 나이트레이트(nitrate)가 포함된 화합물 등을 예시할 수 있고, 상기 유기 화합물의 비한정적인 예로는 전분, 시클로덱스트린, 합성 폴리머 등을 예시할 수 있다. 상기 용액 상태의 촉매를 상기 다공성 담체와 접촉시킬 때 사용되는 용매는 헵탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 운데칸, 도데칸 등의 지방족 탄화수소계 용매, 벤젠, 모노클로로벤젠, 디클로로벤젠, 트리클로로벤젠, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소계 용매, 디클로로메탄, 트리클로로메탄, 디클로로에탄, 트리클로로에탄 등의 할로겐화 지방족 탄화수소 용매를 사용할 수 있다. 본 발명에 사용되는 올레핀 중합용 촉매가 담체에 담지될 경우, 상기 촉매의 각 성분 조성은 용액 또는 고체 상태의 촉매 조성과 동일하며, 상기 올레핀 중합용 촉매의 알루미늄 성분은, 상기 담체 100 중량부에 대하여, 5 내지 30 중량부, 바람직하게는 7 내지 20 중량부이고, 상기 촉매의 전이금속 성분은 0.01 내지 2 중량부, 바람직하게는 0.05 내지 1.5 중량부이다.

[0125] 본 발명에 따른 다단계 연속 중합 방법을 이용한 멀티모달 폴리올레핀 제조방법에서 사용되는 촉매 조성물은 유기 또는 무기 다공성 담체에 담지된 형태 또는 담체의 불용성 입자 형태로 존재 또한 각각의 중합반응 조건은

담지된 형태 또는 담체 종류, 중합 방법(슬러리 중합, 기상중합), 목적하는 중합결과 또는 중합체의 형태에 따라 적절히 변형될 수 있다.

- [0127] 제1 및 제2 메탈로센 화합물의 양은 특별히 한정되지 않지만, 중합에 사용되는 반응계 내에서 상기 제1 및 제2 메탈로센 화합물의 중심 금속 농도가  $10^{-8}$  내지  $10 \text{ mol/l}$  인 것이 바람직하며,  $10^{-7}$  내지  $10^{-2} \text{ mol/l}$  이면 더욱 바람직하다.
- [0129] 본 발명에 따른 멀티모달 폴리올레핀 제조방법에 있어서, 예비 중합 및 본중합 공정을 더욱 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 반응기에서 고분자량 바이모달 중합체를 중합하기 전에, 1개 이상의 반응기에서 선중합(pre-polymerization) 공정을 거치는 단계를 더욱 포함할 수 있다. 상기 선중합 공정은 예를 들면, 촉매를 예비 중합시킨 공정으로서, 소량의 촉매와 소량의 단량체를 사용하여, 1차적으로 중합시키는 것을 포함할 수 있다. 1차적으로 촉매를 미리 중합시키면, 공정안정성을 증가시킬 수 있으며, 더 넓은 범위의 운전조건이 가능해지기 때문에 바이모달 제품을 제조하기에 용이하다.
- [0130] 상기 예비중합 공정에서 사용되는 촉매와 중합체는 제1 반응기와 제2 반응기에서 중합 시에 사용되는 것과 동일한 것을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 예비중합 공정에서, 올레핀 중합체 또는 공중합체는 상기 올레핀 촉매 1 g당 0.05 내지 500 g, 바람직하게는 0.1 내지 300 g, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 100 g으로 제조되는 것이 바람직하다. 상기 예비중합 공정에 사용 가능한 올레핀류로는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 3-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-펜텐 등의 탄소수 2 내지 20의  $\alpha$ -올레핀류, 바람직하게는 탄소수 4 내지 10의  $\alpha$ -올레핀류 등을 포함할 수 있다.
- [0132] 본 발명에 따른 다단계 중합반응으로 제조된 멀티모달 폴리올레핀 중합체는, 하나의 중합체 입자(particles)에서 분자량이 높은 바이모달 중합체와 분자량이 낮은 바이모달 중합체가 동시에 존재함으로써, 넓은 분자량 분포, 높은 초고분자 영역, 낮은 변형율에서 높은 복합점도를 갖는 등의 특성을 갖는 중합체를 형성한다. 상기 최종적으로 중합된 멀티모달 폴리올레핀은 하기의 물성(요건)을 만족한다.
- [0133] (11) 밀도(d): 0.930 내지 0.965  $\text{g/cm}^3$ , (12) 용융흐름지수(MIF, 190  $^{\circ}\text{C}$ , 21.6 kg 하중 조건): 0.1 내지 50 g/10분, (13) 겔투과 크로마토그래피(GPC)로 측정된 중량평균 분자량(Mw): 100,000 내지 600,000  $\text{g/mol}$  및 (14) 겔투과 크로마토그래피(GPC)로 측정된 중량평균 분자량(Mw)과 수평균 분자량(Mn)의 비(Mw/Mn, Molecular weight distribution(MWD)): 10 내지 60.
- [0135] 본 발명에 따른 다단계 중합반응(cascade)으로 제조된 멀티모달 폴리올레핀 중합체는, 중합체의 공정안정성을 증가하기 위해, 제1 반응기에서 상대적으로 높은 분자량 및 높은 밀도의 바이모달 중합체를 제조하여, 보다 간단한 중합체 입자를 제공함으로써, 제2 반응기에서 상대적으로 낮은 분자량의 바이모달 중합체를 제조할 때, 보다 안정적으로 중합체를 형성할 수 있다. 또한, 종래에 반응기 하나로 촉매 2개를 사용하여 폴리올레핀 수지를 중합할 때 보다, 원하는 물성의 폴리올레핀 수지를 형성하는데 더욱 효과적이다. 즉, 상기 연속 중합 반응을 이용하여 멀티모달 폴리올레핀을 제조함으로써, 형성하고자 하는 중합체의 물성에 따라, 초고분자 영역, 매트릭스 영역 및 저분자 영역을 갖는 멀티모달 중합체를 제조할 수 있다. 상기 초고분자 영역은 무게평균분자량(Mw)이 5,000,000 $\text{g/mol}$ 을 초과하는 것을 의미하며, 매트릭스 영역은 무게평균분자량(Mw)이 20,000 내지 200,000 $\text{g/mol}$  사이를 의미하며, 저분자 영역은 무게평균분자량(Mw)이 20,000 $\text{g/mol}$  이하의 영역을 의미한다.
- [0136] 상기 다단계 중합반응(cascade)으로 제조된 멀티모달 폴리올레핀 중합체는, 하나의 입자에 고분자 바이모달 중합체와 저분자 바이모달 중합체가 고르게 분포되어 있으며, 이로 인해, 총 4개의 봉우리를 얻을 수 있다. 다만, 겔투과 크로마토그래피(GPC) 결과 상, 고분자 바이모달의 왼쪽 봉우리와 저분자 바이모달의 왼쪽 봉우리 값이 유사하여 하나로 합쳐지고, 반대로 고분자 바이모달의 오른쪽 봉우리와 저분자 바이모달의 오른쪽 봉우리 값이 유사하여 하나로 합쳐지기 때문에, 총 2개의 봉우리만 얻는 것처럼 보일 수 있다.
- [0138] 종래에는 지글러-나타 촉매 및 메탈로센 촉매를 사용하여 다단계 반응을 보낼 경우, 제1 반응기에서 저분자 중합체를 중합한 후, 연속적으로 제2 반응기에서 고분자 중합체를 중합하여 멀티모달 폴리올레핀을 제조하는 것이 특징인 반면, 본원발명에 따른 다단계 중합반응에서는 제1 반응기에서 고분자 바이모달 중합체를 제조한 후, 연속적으로 제2 반응기에서 저분자 바이모달 중합체를 제조하여 멀티모달 폴리올레핀을 제조하므로, 공정안정성을 증가시킬 수 있으며, 하나의 중합체 입자에 분자량 분포가 상이한 총 4개의 폴리올레핀이 고르게 분산되어 있는 것이 특징이다.
- [0140] 또한, 두 개 이상의 분자량이 서로 다른 메탈로센 촉매를 이용한 단일 반응기에서 바이모달 폴리올레핀을 제조할 경우, GPC 상의 저분자 봉우리와 고분자 봉우리 각각의 분자량 분포(Molecular Weight Distribution)가 매

우 좁은 특징이 있다. 이는 메탈로센 촉매의 분자량 분포가 좁은 특성 때문이며, 이 경우 매트릭스 영역이 부족하게 되며, 고분자량 영역과 저분자량 영역의 원활한 분산(dispersion) 또는 분포(distribution)이 어려워지고, 이에 가공시 높은 에너지(shear energy)를 받을 경우 고분자량 영역과 저분자량 영역이 분리되는 문제가 발생하기 쉽다.

[0141] 하지만, 다단계로 고분자 바이모달, 저분자 바이모달을 연속적으로 중합하여 폴리올레핀을 제조할 경우, 고분자 바이모달의 왼쪽 봉우리와 저분자 바이모달의 왼쪽 봉우리가 하나로 합쳐지고, 반대로 고분자 바이모달의 오른쪽 봉우리와 저분자 바이모달의 오른쪽 봉우리가 하나로 합쳐지기 때문에 각 봉우리의 분자량 분포(Molecular Weight Distribution)가 넓어지게 되며, 이로 인해 매트릭스 영역이 증가되는 효과가 있다. 이와 같은 제품은 최종 제품의 고분자량 영역과 저분자량 영역의 분산 또는 분포가 용이해지며, 제품 가공이 용이해진다.

[0142] 본 발명은 또한, 상기 폴리올레핀의 중합 방법으로 제조한 폴리올레핀 공중합체 및 상기 폴리올레핀 공중합체를 포함하는 성형체를 제공한다. 상기 성형체로는 블로우 몰딩 성형체, 인플레이션 성형체, 캐스트 성형체, 압출 라미네이트 성형체, 압출 성형체, 발포 성형체, 사출 성형체, 시이트(sheet), 필름(film), 섬유, 모노필라멘트, 부직포, 파이프 등을 예시할 수 있다.

[0144] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0145] 하기 제조예, 실시예, 비교예 및 참고예에서, 촉매는 공기와 수분이 완전히 차단된 슈렌크(Schlenk) 기법으로 제조되었고, 구체적으로, 공기-민감성 시약 및 물질의 처리 및 조작용 슈렌크 관(Schlenk line)을 사용하거나, 질소가 채워진 글러브박스에서 수행되었다. 시약은 전형적으로 Sigma-Aldrich Chemical Company로부터 구입하여, 추가 정제없이 사용하였고, 불활성 기체로서 정제 건조된 질소를 사용하였다. 지르코늄(IV) 클로라이드(99.5%) 및 노멀부틸리튬은 Boulder Scientific 및 Aldrich Chemical Company로부터 구입하여, 그대로 사용하였다. 비스[이소-부틸사이클로펜타디에닐]지르코늄 디클로라이드는 및 비스[노멀-부틸사이클로펜타디에닐]지르코늄 디클로라이드는 Chemtura 등으로부터 상업적으로 구입하였다. 또한, 모든 용매는 불활성 질소 분위기의 나트륨 금속 및 칼슘하이드라이드를 사용하여 건조하였다. 본 명세서의 실시예, 비교예 및 참고예에 있어서, 각 물질의 측정 방법은 다음과 같다.

[0147] (1) 밀도: ASTM 1505 및 ASTM D 1928에 따라 측정

[0148] (2) 용융 지수(MIE, 2.16 kg/10분): 190 °C에서 ASTM D1238에 따라 측정

[0149] (3) 중하중 용융 지수(MIP, 5.0 kg/10분): 190 °C에서 ASTM D1238에 따라 측정

[0150] (4) 고하중 용융 지수(MIF, 21.6 kg/10분): 190 °C에서 ASTM D1238에 따라 측정.

[0151] (5) 용융 지수비(SR): MIF/MIE, MIF/MIP

[0152] (6) 분자량 및 분자량 분포(다분산도): 겔투과 크로마토그래피(GPC, Polymer Laboratory\_Inc. 220 system)을 사용하여 이하와 같이 측정하였다. 분리 컬럼으로서 Olexis 2개, Guard 1개를 사용하였고, 컬럼 온도는 160 °C로 유지하였다. 캘리브레이션은 Polymer Laboratory Inc의 표준 폴리스티렌 세트를 사용하여 수행하였으며, 용액으로서 0.0125 중량%의 BHT(산화 방지제)가 함유된 트리클로로벤젠을 사용하였다. 시료는 0.1 ~ 1 mg/ml의 비율로 준비하였고, 주입량은 0.2 ml였으며, 주입 시간은 30분, 펌프 유속은 1.0 ml/min을 유지하여, 30 ~ 60분간 측정하였다. 폴리스티렌 표준물질인 Easical A와 Easical B(Agilent사 제품)를 사용하여 유니버설 교정한 후, 폴리에틸렌으로 환산하여, 수평균 분자량(Mn), 중량평균 분자량(Mw), 및 z 평균 분자량(Mz)을 측정하였다. 검출기로는 굴절율(RI, Refractive Index) 검출기를 사용하였다. 분자량 분포(Mw/Mn)는 중량평균 분자량과 수평균 분자량의 비율을 나타낸다.

[0153]

[0154] [제조예 1] 촉매의 제조

[0155] 질소 분위기에서, 150 L 반응기에 제1 메탈로센 화합물(성분 1)로서 비스(이소부틸사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드((iBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>), 제2 메탈로센 화합물(성분 2)로서 디페닐메틸리텐(노말부틸사이클로펜타디에닐)(2,7-디-터트-부틸플루오렌-9-일)지르코늄 디클로라이드(Ph<sub>2</sub>C(2,7-t-BuFlu))(nBu-Cp)ZrCl<sub>2</sub> 및 메틸알루미늄 산(MAO, Albemarle사 제품, 10% 톨루엔 용액)을 혼합하고, 60 °C에서 60분 동안 교반하여 촉매용액을 제조하였다. 상기 용액에 250 °C에서 소성된 실리카(SiO<sub>2</sub>)를 넣고, 1시간 동안 초음파를 가한 후, 상층액을 제거하였다.

다음으로 잔존하는 고체 입자를 헥산으로 2회 세척한 후, 진공으로 건조하여 자유롭게 흐르는 고체 분말의 담지 촉매를 제조하였다.

[0157] [실시에 1 내지 2] 멀티모달 폴리올레핀 수지

[0158] 일반적으로 잘 알려진 연속적으로 중합이 가능한 두 개의 기상 중합 반응기에서 실시하였으며, 상기 제조예 1로부터 얻어진 혼성 담지 메탈로센 촉매를 사용하여 예비중합을 실시하였고, 예비중합된 촉매는 연속적으로 제1 반응기에 투입되었다. 제1 반응기에서는 상대적으로 수소를 적게 사용하였고, 공단량체를 사용하지 않아 분자량이 높은 고밀도 폴리에틸렌을 제조하였고, 이는 연속적으로 제2 반응기에 투입되었으며 상대적으로 많은 수소와 공단량체를 사용하여 제 1 반응기에서 중합한 중합체 대비 상대적으로 분자량이 낮은 저밀도 폴리에틸렌을 제조하였고, 공단량체로는 1-헥센을 사용하였고, 하기 표 1의 조건이 되도록 조절하여 폴리에틸렌을 연속적으로 수득하였다.

[0159] 얻어진 폴리에틸렌 공중합체에 1차 산화방지제(Ethanox 330, 알버말) 1000 ppm, 1차 및 2차 산화방지제 블렌드 제품(S12B, 송원산업) 3000 ppm과 가공조제(Zn-St, 송원산업) 1500 ppm을 첨가하고, 이축 압출기를 사용하여 170 ~ 210 °C의 압출 온도에서 제립하였다. 폴리에틸렌 중합체의 원료 물성 및 제품 제반 물성(Mw/1000(중량평균 분자량/1000), 용융지수(Melt Index: MIE, MIF), 용융 흐름 지수비(SR (MIF/MIE, MIF/MIP)) 및 밀도를 상술한 특성 평가 방법에 따라 평가하였으며, 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0161] [비교예 1 내지 2] 폴리올레핀 수지

[0162] 비교예 1은 Z/N(지글러-나타) 촉매를 사용하여 연속반응기에서 제조된 종래에 알려진 대한유화(KPIC)의 HDPE 제품(상업명 P600)을 사용하였고, 상기 실시예 1 내지 2의 제반 물성들과 비교한 결과를 하기 표 2에 기재하였다.

[0163] 비교예 2는 제조예 1에서 얻어진 촉매를 사용하여 단일 반응기에서 상기 실시예 1 내지 2와 유사한 용융점도와 바이모달성(bimodality)을 갖도록 준비한 폴리에틸렌 중합체이며, 상기 실시예 1 내지 2의 제반 물성들과 비교한 결과를 하기 표 2에 기재하였다.

표 1

중합조건	실시에 1		실시에 2	
	제1반응기	제2반응기	제1반응기	제2반응기
반응기				
중합 온도(°C)	75	70	78	73
에틸렌 Mol%	15.0	30.0	12.0	20.0
1-헥센 mol%	0.00	0.05	0.00	0.05
수소(g/ton C2)	80	180	85	190
Run time(min.)	120	120	120	120

표 2

중합조건	비교예 1	비교예 2	실시에 1		실시에 2	
			단일반응기	제1반응기	제2반응기	제1반응기
MIE <sub>2.16kg</sub> (dg/min)	0.047	0.063	0.014	0.080	0.008	0.06
MIP <sub>5.0kg</sub> (dg/min)	0.213	0.248	0.080	0.350	0.050	0.270
MIF <sub>21.6kg</sub> (dg/min)	6.296	8.134	3.1	14.7	1.8	13.3
SR(MIF/MIE)	135.4	129.1	219.3	183.8	220.0	221.7
SR(MIF/MIP)	29.6	32.8	38.4	42.0	35.2	49.3
Density(g/cc)	0.9481	0.9473	0.9540	0.9521	0.9533	0.9517
Mw(10 <sup>3</sup> g/mol)	283	206	407	268	410	285
Mz(10 <sup>3</sup> g/mol)	1,498	965	2,054	1,478	1,890	1,626
MWD(Mw/Mn)	24.63	10.77	14.15	14.22	13.57	16.12
MWD(Mz/Mw)	5.29	4.68	5.05	5.51	4.61	5.71
LMW Fraction (%)	61.3	67.6	65.2	68.3	62.0	64.2
η <sub>0</sub> 10 <sup>8</sup> (190°C) mPa·s	6.26	1.50	ND (측불)	4.82	ND (측불)	5.00

[0166] 비교예 1은 지글러-나타 촉매를 연속반응기를 통해 바이모달 제품을 제공한 것으로써, 메탈로센촉매를 사용한 제품 대비 넓은 분자량 분포와 높은 초고분자 영역을 포함하며, 이 영향으로 낮은 변형율에서의 복합점도가 매우 높은 특성을 나타내며, 비교예 2와 같이 기존의 단일반응기에서 메탈로센촉매를 이용한 바이모달 제품 대비 하나의 중합체 입자(particles)에서 분자량이 높은 바이모달 중합체와 분자량이 낮은 바이모달 중합체가 동시에 존재하는 실시예 1 내지 2의 중합체는 넓은 분자량 분포, 높은 초고분자 영역, 낮은 변형율에서의 높은 복합점도 등을 갖기 때문에 개선된 가공성과 물성을 갖는 중합체를 제공한다.

[0167] 도 1은 상기 실시예 1 내지 2의 겔투과크로마토그래피 분자량 분포를 나타낸 것이며, 도 2는 상기 실시예 1 내지 2의 용융강도(Melt Strenght) 분석도를 나타낸 것이다. 하기 도 1에서 나타낸 바와 같이 GPC상에서 비교예 1과 실시예 1 내지 2의 초고분자영역( $M_w > 5,000,000$ )이 유사한 것을 확인할 수 있고, 하기 도 2에서 나타낸 바와 같이, 상기 실시예 1 내지 2는 비교예 1과 유사한 낮은 변형율에서의 복합점도값을 나타낸다. 반면, 높은 변형율에서는 비교예 1 대비 낮은 복합점도값을 나타내는데, 이는 압출가공시 높은 변형율 조건인 압출기의 환경에서 보다 낮은 점도를 기대할 수 있으며, 이를 통해 우수한 압출량 및 모터부하 등을 기대할 수 있는 요소가 된다.

[0168] 상기 표 2에서 나타낸 바와 같이 비교예 2 대비 실시예 1 내지 2의 용융지수(MIP5.0kg(dg/min))가 더욱 높은 반면에, 하기 도 1에서 나타낸 바와 같이, GPC 그래프 상에서, 비교예 2 대비 실시예 1 내지 2의 초고분자영역이 ( $M_w > 5,000,000$ ) 많은 것을 확인할 수 있다. 또한 하기 도 2에서 나타낸 바와 같이 낮은 변형율에서의 복합점도 값이 비교예 2 대비 높은 것을 확인할 수 있다. 이는 실시예 1 내지 2가 비교예 2 대비 높은 용융지수 및 흐름성을 보이기 때문에 가공이 용이한 반면, 초고분자량을 보다 많이 포함하고 있기 때문에 제품의 기계적 물성이 높아질 수 있는 장점을 가지고 있다. 또한, 도 2에서 낮은 변형율에서의 복합점도 값이 비교예 2 대비 높기 때문에 대구경 파이프 및 필름 성형시 가공 안정성을 증가시킬 수 있다.

[0169] 본 발명에서 제공하는 바이모달 촉매를 이용한 다단계 연속중합 방식(Cascade)을 이용한 멀티모달 폴리올레핀 제조방법은 가공 종류 및 제품 종류에 따라 목적하는 바를 촉매를 변경하지 않고 운전조건만 소폭 변경하여 다양하게 제조할 수 있고, 공정안정성을 증가하기 위해 제 1 반응기에서 상대적으로 높은 분자량 및 높은 밀도의 바이모달 중합체를 제조하기 때문에 보다 단단한 중합체 입자를 제공하여 제 2 반응기에서 상대적으로 낮은 분자량의 바이모달 중합체를 제조할 때 보다 안정적인 조업이 가능하다.

[0171] [참고예 1 내지 7] 제조예 1에서 제조된 촉매의 파일럿 평가

[0172] 상기 제조예 1로부터 얻어진 혼성 담지 메탈로센 촉매를 사용하여 예비중합을 실시하였고, 예비중합된 촉매는 연속적으로 기상 파일럿 반응기에 투입되었다. 공단량체로는 1-헥센을 사용하였고, 하기 표 3의 조건이 되도록 조절하여 폴리에틸렌을 연속적으로 수득하였다. 폴리에틸렌 중합체의 제품 제반 물성( $M_w/1000$  (중량평균 분자량/1000), 용융지수(Melt Index: MIE, MIF), 용융 흐름 지수비(SR (MIF/MIE, MIF/MIP)) 및 밀도를 상술한 특성 평가 방법에 따라 평가하였으며, 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 3

[0173]

중합조건	참고예 1	참고예 2	참고예 3	참고예 4	참고예 5	참고예 6	참고예 7
중합 온도 (°C)	71	71	68	71	76	80	80
에틸렌 Mol%	15.0	15.0	15.5	14.0	14.5	14.8	14.0
1-헥센 Mol%	0.01	0.01	0.01	0.05	0.05	0.05	0.01
수소 (g/ton C2)	50	235	300	385	480	950	1,100
Run time (min.)	120	120	120	120	120	120	120
촉매 활성 (gPE/gCat-hr)	1,160	1,310	1,250	1,330	1,380	1,715	1,425

표 4

[0174]

중합체분석	참고예 1	참고예 2	참고예 3	참고예 4	참고예 5	참고예 6	참고예 7
MIE <sub>2.16kg</sub> (dg/min)	-	-	-	0.61	0.26	0.56	0.55
MIP <sub>5.0kg</sub> (dg/min)	0.006	0.036	0.250	-	-	-	-
MIF <sub>21.6kg</sub> (dg/min)	0.2	0.7	6.3	79.5	25.2	24.5	19.3
SR (MIF/MIE)	-	-	-	130.0	96.9	43.8	35.1
SR (MIF/MIP)	33.3	19.7	25.2	-	-	-	-
Density (g/cc)	0.9448	0.9514	0.9525	0.9517	0.9483	0.9475	0.9524
Mw 10 <sup>3</sup> g/mol	685	432	240	133	171	132	149
Mz 10 <sup>3</sup> g/mol	2,465	1,709	995	615	776	428	468
MWD Mw/Mn	10.89	18.20	17.70	15.46	17.82	18.31	17.83
MWD Mz/Mw	3.60	3.95	4.15	4.62	4.54	3.24	3.14
LMW fraction %	51.3	42.6	55.4	66.3	55.7	40.1	26.0
미세입자, 50 $\mu$ m 이하 (Fines, %)	0.4	1.2	2.5	3.5	5.4	6.8	9.7

[0175]

상기 표 3 내지 4에 나타낸 바와 같이, 참고예 1 내지 3은 고분자량 바이모달 중합체, 참고예 4 내지 7은 저분자량 바이모달 중합체를 제조하였다. 상기 실험에서 수소 주입량이 증가할수록 분자량이 낮아지며, 미세입자(50  $\mu$ m 이하)의 함량이 증가함을 알 수 있다. 이와 같이 수소 주입량에 따라, 중합체 입자들이 불안정해지는 것을 확인할 수 있고, 증가한 미세입자들에 의해 정전기 증가 및 중합 열교환의 저하로 인해 중합과정시 트러블을 일으킬 수 있다.

[0176]

이로 인해, 제 1 반응기에서 촉매 입자가 충분히 성장하지 않은 상태에서 수소를 증가시켜 저분자량 바이모달을 제조하게 되면 중합과정시 트러블 가능성이 높으며, 상대적으로 촉매 입자가 제 1 반응기에서 고분자량 바이모달을 제조하여 충분히 성장된 후 제 2 반응기에서 수소를 증가시켜 저분자량 바이모달을 제조하는 것이 미세입자 및 공정안정성 측면에서 훨씬 유리하다.

[0177]

다만, 상기 참고예 1 내지 7는 하나의 촉매를 이용하고, 서로 다른 중합조건을 적용하면, 다양한 분자량 및 분자량 분포, 바이모달성(bimodality), 초고분자 영역 등을 목적하는 데로 조절이 가능하다. 예로써, 상기 참고예 1에서는 상대적으로 수소를 적게 주입하여 초고분자 영역을 생성할 수 있어, 대구경 파이프 및 대폭 필름 가공에 반드시 필요한 zero shear viscosity를 높이는 데 효과적일 수 있으며, 상기 참고예 4는 저분자량 함량이 높아 가공성에 효과적일 수 있는 중합체를 제공할 수 있다.

[0179]

[참고예 8 내지 15] 참고예 1 내지 7의 중합체들의 배합(blend) 평가

[0180]

상기 참고예 1 내지 3으로부터 얻어진 분자량이 높은 고분자량 중합체들과 참고예 4 내지 7로부터 얻어진 분자량이 낮은 저분자량 중합체들을 하기 표 5에 기재된 비율로 압출기를 이용하여 배합하였다. 배합 중에 1차 산화방지제(Ethanox 330, 알버말) 1000 ppm, 1차 및 2차 산화방지제 블렌드 제품(S12B, 송원산업) 3000 ppm과 가공조제(Zn-St, 송원산업) 1500 ppm을 첨가하고, 이축 압출기(W&P Twin Screw Extruder, 75 파이, L/D = 36)를 사용하여 170 ~ 220  $^{\circ}$ C의 압출 온도에서 제립하였다. 배합된 폴리에틸렌 중합체의 제품 제반 물성(Mw/1000 (중량 평균 분자량/1000), 용융지수(Melt Index: MIE, MIF), 용융 흐름 지수비(SR (MIF/MIE, MIF/MIP)) 및 밀도를 상

술한 특성 평가 방법에 따라 평가하였으며, 결과를 하기 표 3, 도면 3(GPC 분석 비교) 및 도면 4(Rheology 분석 비교)에 나타내었다.

표 5

[0181]

구분	비교예1	참고예8	참고예9	참고예10	참고예11	참고예12	참고예 13	참고예 14	참고예 15
Blend 종류	P600	실시예1/ 실시예 4	실시예2/ 실시예 4	실시예1 /실시예 4	실시예 1 /실시예 5	실시예 2 /실시예 5	실시예 3 /실시예 6	실시예 4 /실시예 7	실시예3 /실시예 5
blend ratio	-	50/50	50/50	40/60	40/60	40/60	40/60	40/60	40/60
MIE <sub>2.16kg</sub> (dg/min)	0.047	0.013	0.040	0.0295	0.019	0.068	0.098	0.618	0.137
MIP <sub>5.0kg</sub> (dg/min)	0.213	0.068	0.168	0.156	0.102	0.285	0.36	2.053	0.53
MIF <sub>21.6kg</sub> (dg/min)	6.296	2.833	4.887	5.329	2.984	5.973	7.02	39.1	12.24
SR (MIF/MIE)	135.4	226.7	123.7	180.6	157.1	87.8	71.6	63.3	89.3
SR (MIF/MIP)	29.6	41.7	29.2	34.2	29.4	21.0	19.5	19.0	23.1
Density (g/cc)	0.9481	0.9492	0.9509	0.949	0.9486	0.9507	0.9505	0.9511	0.9505
Mw 10 <sup>3</sup> g/mol	283	407	316	350	371	258	217	138	213
Mz 10 <sup>3</sup> g/mol	1,498	2,246	1,552	2,302	2,164	1,404	955	555	1,083
MWD Mw/Mn	24.63	25.84	27.32	26.70	28.57	30.18	24.54	19.44	25.36
MWD Mz/Mw	5.29	5.52	4.91	6.58	5.83	5.44	4.40	4.02	5.08
LMW Fraction %	61.3	64.0	54.3	81.1	41.6	48.6	50.7	56.9	53.0
$\eta^0$ 10 <sup>-8</sup> (190℃) mPa·s	6.26	22.30	4.48	18.19	28.28	3.70	2.02	0.28	1.59

[0182]

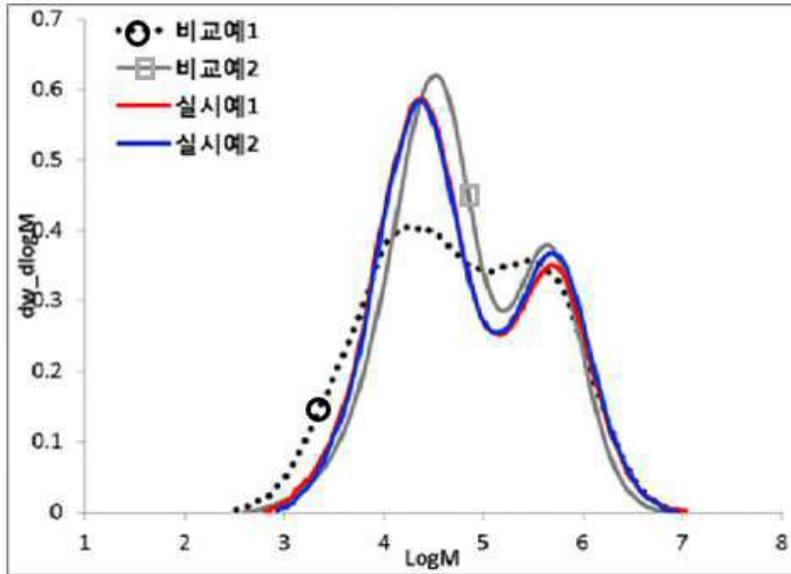
상기 참고예 8 내지 15에서, 상대적으로 높은 분자량을 갖는 바이모달 중합체와 상대적으로 낮은 분자량을 갖는 바이모달 중합체의 배합을 통해 목적하는 물성 및 가공성을 갖는 제품을 제조할 수 있다. 예를 들어, 종래에 상업적으로 잘 알려진 대구경 파이프용 비교예 1 중합체와 도면 2와 같이 GPC 분석 결과를 비교할 경우 비교예 1 대비 실시예 8 내지 11은 보다 많은 초고분자 영역을 포함하고 있으며, 도면 3과 같이 낮은 변형율(shear rate) 영역에서 복합점도(Complex Viscosity)가 비교예 1 대비 실시예 8, 10, 11이 보다 높은 값을 갖는다. 이와 같이 낮은 변형율에서 복합점도가 높은 중합체들은 대구경 파이프와 대구경 필름 가공에 있어 물성 및 가공성 등이 보다 유리할 수 있다. 또한, 실시예 12 내지 15와 같이 비교예 1 대비 초고분자 영역이 적고 용융지수가 상대적으로 높은 중합체들은 가공속도가 보다 중요한 중소구경 파이프, 중소폭 필름, 스몰블로우몰딩(Small Blow Molding), 사출 제품들에 있어서 보다 유리할 수 있다.

[0183]

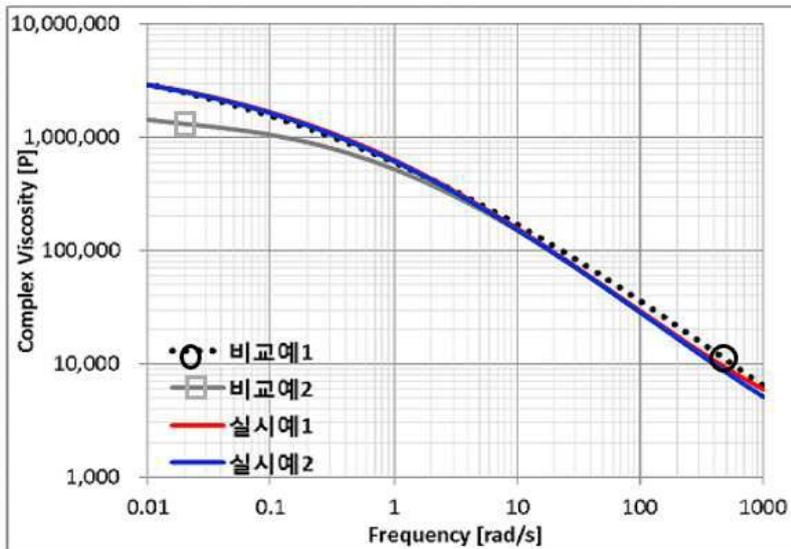
다만, 상기와 같은 방법은 수동적으로 고분자 바이모달 중합체와 저분자 바이모달 중합체의 비율에 따라 혼합하므로, 공정이 비교적 복잡해지며, 비용이 증가하는 단점이 있다. 그러나 분원발명에 따른 다단계 중합반응에 의하면, 제1반응기와 제2반응기에서 중합되는 중합체의 비율을 보다 쉽게 조절할 수 있으므로, 원하는 물성의 멀티모달 폴리올레핀 수지를 형성할 수 있다.

도면

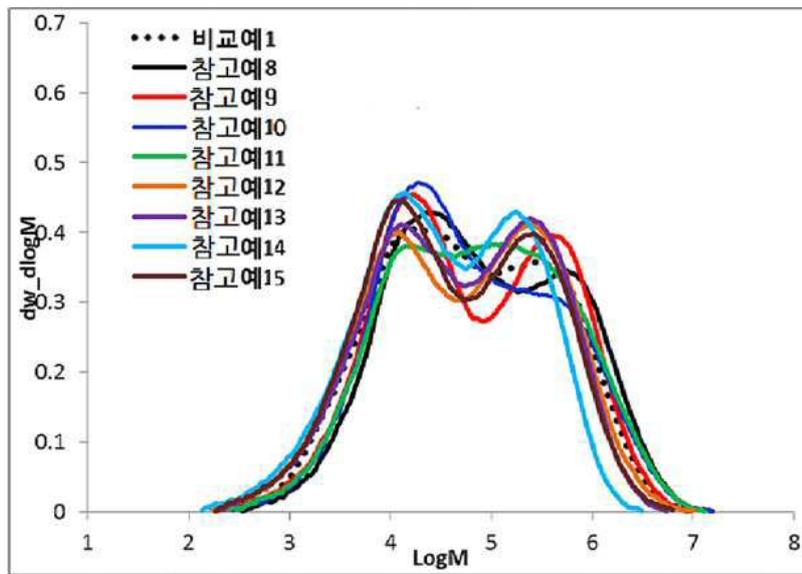
도면1



도면2



도면3



도면4

