



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년03월17일
(11) 등록번호 10-1021829
(24) 등록일자 2011년03월07일

(51) Int. Cl.
C08F 210/08 (2006.01) C08F 4/642 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7010235
(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년11월14일
심사청구일자 2008년10월31일
(85) 번역문제출일자 2005년06월04일
(65) 공개번호 10-2005-0089029
(43) 공개일자 2005년09월07일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/012944
(87) 국제공개번호 WO 2004/050713
국제공개일자 2004년06월17일
(30) 우선권주장
02080121.3 2002년12월04일
유럽특허청(EPO)(EP)
60/431,802 2002년12월09일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP62119213 A
KR1020010102158 A
EP0353318 A

(73) 특허권자
바젤 폴리올레핀 게엠베하
독일 50389 베셀링 브뤼러 스트라쎄 60
(72) 발명자
레스코니 루이지
이탈리아 이-44100 페라라 비아 아리아누오바 56 /비
펠리코니 안테오
이탈리아 이-45030 오키오벨로 비아 볼타 22
가라그나니 에네아
이탈리아 이-44100 페라라 비알레 몬스 나탈레 모
스코니 75
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 2 항

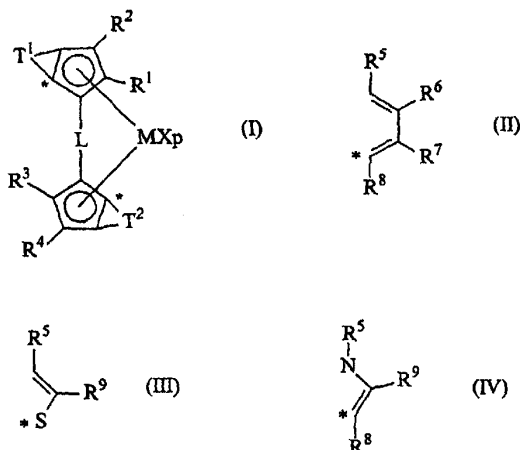
심사관 : 신귀임

(54) 1-부텐 공중합체 및 이들의 제조 방법

(57) 요약

하기 (A) 와 (B)를 접촉시켜 수득가능한 촉매계의 존재 하에, 중합 조건 하에서 1-부텐 및 하나 이상의 하기 알파-올레핀을 접촉시키는 것을 포함하는 화학식 $\text{CH}_2=\text{CHZ}$ (식 중, Z는 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 탄화수소기이다)의 하나 이상의 알파-올레핀으로부터 유도된 단위를 30 몰% 이하로 함유하는 이소택틱 1-부텐 공중합체의 제조 방법:

(A) 화학식 (I)의 메탈로센 화합물



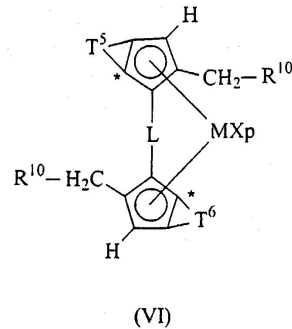
[(1) 식 중: M은 전이금속의 원자이고; p는 0 내지 3 의 정수이고; 서로 동일 또는 상이한 X는 수소 원자, 할로겐 원자, 또는 탄화수소기이고; L은 2가의 브릿지 기이고; R¹ 및 R³은 탄화수소기이고; R² 및 R⁴는 수소 원자 또는 탄화수소기이고; 서로 동일 또는 상이한 T¹ 및 T²는 화학식 (II), (III) 또는 (IV)의 부분이다: (식 중: * 기호로 표시된 원자는 화학식 (I)의 동일한 기호로 표시된 원자와 결합하고; 서로 동일 또는 상이한 R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ 및 R⁹는 수소이거나, 탄화수소기이다)]: 및 (B) 알킬메탈로센 양이온을 형성할 수 있는 알루미늄산 또는 화합물.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 a) 와 b) 를 접촉시켜 수득가능한 촉매계의 존재 하에, 중합 조건 하에서, 1-부텐과 화학식 $\text{CH}_2=\text{CHZ}$ (식 중, Z는 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 탄화수소기이다)의 하나 이상의 알파 올레핀을 접촉시키는 것을 포함하는, 하나 이상의 상기 알파-올레핀으로부터 유도된 단위를 30 몰% 이하로 함유하는 이소택틱 1-부텐 공중합체의 제조 방법:

a) 화학식 (VI)의 하나 이상의 메탈로센 화합물



[식 중,

M은 원소 주기율표에서 3, 4, 5, 6 족 또는 란탄 또는 악티늄족에 속한 전이금속이고;

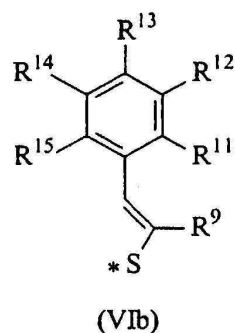
p는 금속 M-2 의 형식적 산화상태와 동일한, 0 내지 3 의 정수이며;

서로 동일 또는 상이한 X는 수소 원자, 할로젠 원자, 또는 R, OR, OSO_2CF_3 , OCOR, SR, NR_2 또는 PR_2 기 (식 중, R 은 원소 주기율표의 13-17 족에 속한 헤테로원자를 임의로 함유하는, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 시클로알킬, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 아릴, $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ 알킬아릴 또는 $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ 아릴알킬 라디칼이다)이거나; 또는 두 개의 X는 치환 또는 비치환 부타디에닐 라디칼 또는 $\text{OR}'\text{O}$ 기 (식 중, R'는 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬리텐, $\text{C}_6\text{-C}_{40}$ 아릴리텐, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ 알킬아릴리텐 및 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ 아릴알킬리텐 라디칼로부터 선택되는 2가 라디칼이다)를 임의로 형성할 수 있고;

L은 원소 주기율표의 13-17 족에 속한 헤테로원자를 임의로 함유하는, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬리텐, $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 시클로알킬리텐, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 아릴리텐, $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ 알킬아릴리텐 및 $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ 아릴알킬리텐 라디칼, 및 5 개 이하의 규소 원자를 함유하는 실릴리텐 라디칼로부터 선택된 2가의 브릿지 기이며;

서로 동일 또는 상이한 R^{10} 은 수소 원자이거나, 원소 주기율표의 13-17 족에 속한 헤테로원자를 임의로 함유하는, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 $\text{C}_1\text{-C}_{19}$ -알킬, $\text{C}_3\text{-C}_{19}$ -시클로알킬, $\text{C}_6\text{-C}_{19}$ -아릴, $\text{C}_7\text{-C}_{19}$ -알킬아릴, $\text{C}_7\text{-C}_{19}$ -아릴알킬 라디칼이고;

서로 동일 또는 상이한 T^5 및 T^6 는 화학식 (VIb)의 부분이다:



(식 중: *로 표시된 원자는 화학식 (VI)에서 동일한 기호 결합으로 표시된 원자에 결합되고;

R^9 , R^{11} , 및 R^{14} 는 C_1 - C_{20} -알킬 라디칼이며;

R^{12} , R^{13} 및 R^{15} 는 수소 원자이다)]; 및

b) 하나 이상의 알루미늄 산 또는 알킬메탈로센 양이온을 형성할 수 있는 화합물.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서, 공중합체 중의 상기 알파-올레핀 유도된 단위의 함량이 2 몰% 내지 20 몰%인 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 메탈로센 기체 촉매계를 사용하여 1-부텐의 공중합체 및 C_5-C_{22} 알파 올레핀을 제조하는 방법, 및 본 방법에 의해 수득된 공중합체에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 1-부텐 고급 알파-올레핀 중합체는 반경질(semi-rigid) 수지라고 알려져 있다. 이들의 우수한 투명도, 표면 비접착성 및 기타 인장 물성으로 인하여, 이들은, 예를 들어 포장 필름 또는 시트 또는 기타 용융-주조 물품용으로 사용될 수 있다. 당업계에서, 이들 공중합체는 티타늄 기체 촉매를 사용하여 수득된다. 예를 들어 EP 186 287은 마그네슘 클로라이드 상에서 지지된 티타늄 테트라클로라이드 및 비닐트리에톡시실란을 외부 공여체로 사용하여 수득된 1-부텐 랜덤 공중합체를 기술한다. EP 352 362는 티타늄 기체 촉매계, 디이소부틸 프탈레이트를 내부 공여체로, 또한 1,8 시네올을 외부 공여체로; 게다가 비교예에서는 비닐트리에톡시실란을 또한 외부 공여체로 사용하여 수득된 1-부텐 공중합체를 기술한다.

[0003] 티타늄 기체 촉매가 사용되었을 때, 상기 방법의 수율은 매우 낮다. 게다가, 공단량체의 분포가 디에틸 에테르에 가용성인 중합체의 분획에서 보이는 바와 같이 매우 우수하진 않으며, 개선될 여지가 있다.

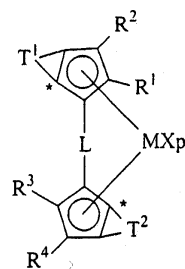
[0004] 최근, WO 02/16450 에서는, 메탈로센 기체 촉매계를 사용하여 수득된 저급 이소택틱 1-부텐 공중합체를 기술하였다. 이들 공중합체는 높은 수치의 이소택틱성을 부여받지 못한다.

[0005] 그러므로, 고수율 및 우수한 공단량체 분포를 갖고, 고분자량을 갖는 이소택틱 1-부텐 공중합체를 수득하게 하는 신규한 방법이 바람직하다.

발명의 상세한 설명

[0006] 본 발명의 목적은 하기를 접촉시켜 수득가능한 촉매계의 존재 하에, 중합 조건 하에서 1-부텐 및 하나 이상의 상기 알파-올레핀을 접촉시키는 것을 포함하는 화학식 $CH_2=CHZ$ (식 중, Z는 C_3-C_{20} 탄화수소기이다)의 하나 이상의 알파 올레핀으로부터 유도된 단위를 30 몰% 이하로 함유하는 이소택틱 1-부텐 공중합체의 제조 방법이다:

[0007] a) 화학식 (I)의 하나 이상의 메탈로센 화합물



[0008]

[0009] (I)

[0010] [식 중,

[0011] M은 원소 주기율표에서 3, 4, 5, 6 족에 또는 란탄 또는 악티늄족에 속한 전이금속이고; 바람직하게는 M은 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄이고;

[0012] p는 금속 M-2 의 형식적 산화상태와 동일한, 0 내지 3 의 정수, 바람직하게는 p는 2 이다;

[0013] 서로 동일 또는 상이한 X는 수소 원자, 할로겐 원자, R, OR, OSO_2CF_3 , OCOR, SR, NR_2 또는 PR_2 기이고 (식 중, R은 원소 주기율표의 13-17 족에 속한 헤테로원자를 임의로 함유하는, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20} 알킬, C_3-C_{20} 시클로알킬, C_6-C_{20} 아릴, C_7-C_{20} 알킬아릴 또는 C_7-C_{20} 아릴알킬 라디칼이다); 또는 두 개의 X는 치환 또는 비치환 부타디에닐 라디칼 또는 $OR'O$ 기를 임의로 형성하고 (식 중, R'는 C_1-C_{20} 알킬리덴, C_6-C_{40} 아

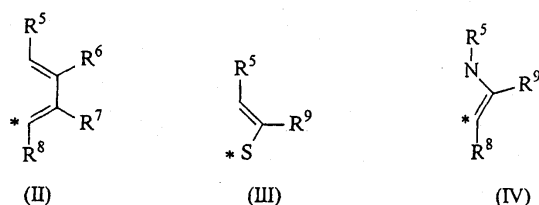
릴리텐, C_7-C_{40} 알킬아릴리텐 및 C_7-C_{40} 아릴알킬리텐 라디칼로부터 선택되는 2가 라디칼이다); 바람직하게는 X는 수소 원자, 할로젠 원자 또는 R기이고; 보다 바람직하게는 X는 염소 또는 메틸 라디칼이고;

[0014] L은 원소 주기율표의 13-17 족에 속한 헤테로원자를 임의로 함유하는, C_1-C_{20} 알킬리텐, C_3-C_{20} 시클로알킬리텐, C_6-C_{20} 아릴리텐, C_7-C_{20} 알킬아릴리텐 및 C_7-C_{20} 아릴알킬리텐 라디칼로부터 선택된 2가의 브릿지 기이고; 실릴리텐 라디칼은 5 개 이하의 규소 원자를 함유하는, 예를 들어 $SiMe_2$, $SiPh_2$ 이고; 바람직하게는 L은 $Si(CH_3)_2$, $SiPh_2$, $SiPhMe$, $SiMe(SiMe_3)$, CH_2 , $(CH_2)_2$, $(CH_2)_3$ 및 $C(CH_3)_2$ 으로 이루어지는 군에서부터 선택되고;

[0015] 서로 동일 또는 상이한 R^1 및 R^3 는 원소 주기율표의 13-17 족에 속한 헤테로원자를 임의로 함유하는, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20} 알킬, C_3-C_{20} 시클로알킬, C_6-C_{20} 아릴, C_7-C_{20} 알킬아릴 또는 C_7-C_{20} 아릴알킬 라디칼이고;

[0016] 서로 동일 또는 상이한 R^2 및 R^4 는 수소 원자이거나 원소 주기율표의 13-17 족에 속한 헤테로원자를 임의로 함유하는, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20} 알킬, C_3-C_{20} 시클로알킬, C_6-C_{20} 아릴, C_7-C_{20} 알킬아릴 또는 C_7-C_{20} 아릴알킬 라디칼이고; 바람직하게는 수소 원자이고;

[0017] 서로 동일 또는 상이한 T^1 및 T^2 는 화학식 (II), (III) 또는 (IV)의 부분이다:



[0018]

(식 중: *로 표시된 원자는 화학식 (I)에서 동일한 기호 결합으로 표시된 원자에 결합되고;

[0019]

[0020] 서로 동일 또는 상이한 R^5 , R^6 , R^7 , R^8 및 R^9 는 수소 원자이거나, 원소 주기율표의 13-17 족에 속한 헤테로원자를 임의로 함유하는, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20} 알킬, C_3-C_{20} 시클로알킬, C_6-C_{40} 아릴, C_7-C_{40} 알킬아릴 또는 C_7-C_{40} 아릴알킬 라디칼이고;

[0021] R^6 및 R^7 는 또한 결합하여 원소 주기율표의 13-16 족에 속한 헤테로원자를 임의로 함유하는 포화 또는 불포화 촉합 5 내지 7원 고리를 형성할 수 있다);

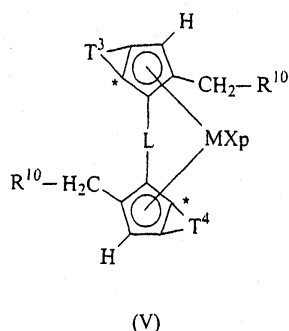
[0022] b) 하나 이상의 알루미늄 또는 알킬메탈로센 양이온을 형성할 수 있는 화합물; 및

[0023] c) 임의로 유기 알루미늄 화합물.

[0024] 화학식 (I)의 바람직한 메탈로센 화합물은 하기 하부족에 속한다:

[0025] 하부족(I)

[0026] 하부족(I)에 속하는 메탈로센 화합물은 하기 화학식 (V)을 갖는다:

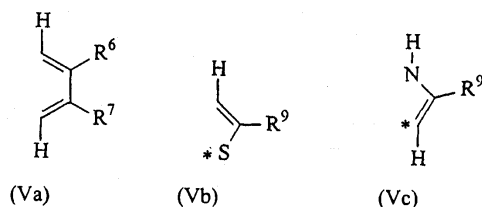


[0027]

[0028] [식 중, M, L, X 및 p는 상술하였고;

[0029] 서로 동일 또는 상이한 R^{10} 은 수소 원자이거나, 원소 주기율표의 13-17 족에 속한 헤테로원자를 임의로 함유하는, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1 - C_{19} 알킬, C_3 - C_{19} 시클로알킬, C_6 - C_{19} 아릴, C_7 - C_{19} 알킬아릴 또는 C_7 - C_{19} 아릴알킬 라디칼이고; 바람직하게는 R^{10} 은 수소 원자 또는 C_1 - C_{19} 알킬 라디칼이고, 보다 바람직하게는 R^{10} 은 수소, 메틸 또는 에틸이고;

[0030] 서로 동일 또는 상이한 T^3 및 T^4 는 화학식 (Va), (Vb) 또는 (Vc)의 부분이다:



[0031]

[0032] (식 중: *로 표시된 원자는 화학식 (V)에서 동일한 기호 결합으로 표시된 원자에 결합되고;

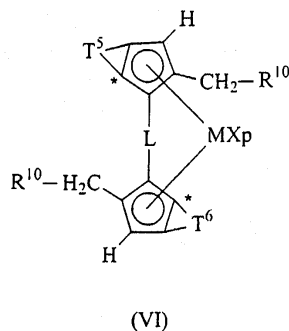
[0033] R^6 , R^7 및 R^9 은 상술하였고;

[0034] 바람직하게는 R^6 및 R^7 은 수소 원자이거나, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1 - C_{20} 알킬 라디칼이거나, 또는 이들은 원소 주기율표의 13-16 족에 속한 헤테로원자를 임의로 함유하는 포화 또는 불포화 5 또는 6원 고리를 형성하고;

[0035] 바람직하게는 R^9 은 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1 - C_{20} 알킬 라디칼이다)].

[0036] 하부족 (2)

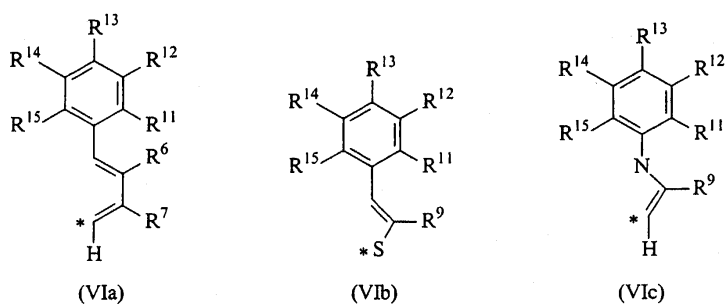
[0037] 하부족 (2)에 속하는 메탈로센 화합물은 하기 화학식 (VI)을 갖는다:



[0038]

[0039] [식 중, R^{10} , M, L, X 및 p는 상술하였고;

[0040] 서로 동일 또는 상이한 T^5 및 T^6 는 화학식 (VIa), (VIb) 또는 (VIc)의 부분이다:



[0041]

- [0042] (식 중: *로 표시된 원자는 화학식 (VI)에서 동일한 기호 결합으로 표시된 원자에 결합되고;
- [0043] R^6 , R^7 및 R^9 은 상술하였고;
- [0044] 바람직하게는 R^6 및 R^7 은 수소 원자이거나, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1 - C_{20} 알킬 라디칼이거나, 또는 이들은 원소 주기율표의 13-16 족에 속한 헤테로원자를 임의로 함유하는 포화 또는 불포화 5 또는 6원 고리를 형성하고;
- [0045] 바람직하게는 R^9 은 수소 원자이거나 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1 - C_{20} 알킬 라디칼이고;
- [0046] 서로 동일 또는 상이한 R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} 및 R^{15} 은 수소 원자이거나, 임의로 원소 주기율표의 13-17 족에 속하는 헤테로원자를 함유하는, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1 - C_{20} 알킬, C_3 - C_{20} 시클로알킬, C_6 - C_{20} 아릴, C_7 - C_{20} 알킬아릴 또는 C_7 - C_{20} 아릴알킬 라디칼이거나, 또는 두 개의 인접기는 원소 주기율표의 13-16 족에 속하는 헤테로원자를 임의로 함유하는 포화 또는 불포화 축합 5 또는 6원 고리를 함께 형성하고; 바람직하게는 R^{11} 은 C_1 - C_{20} 알킬 라디칼이고; 보다 바람직하게는 R^{11} 은 메틸 라디칼이고; 바람직하게는 R^{14} 은 수소 원자이거나 C_1 - C_{20} 알킬 라디칼이고; 보다 바람직하게는 R^{14} 은 메틸 라디칼이고; 바람직하게는 R^{12} , R^{13} 및 R^{15} 은 수소 원자이다)].
- [0047] 화학식 (I), (V) 및 (VI)에 속하는 메탈로센 화합물은 당업계에서 공지되었다; 특히 이들은 USP 5,145,819, EP-A-0 485 823, WO 98/22486, WO 01/44318, USP 5,786,432 및 EP 02080120.5에 기술되었다.
- [0048] 바람직하게는 화학식 (I)의 메탈로센 화합물은 라세미(rac)체이다.
- [0049] 본 발명에 따라 사용하기에 적합한 알루미늄의 예는 메틸알루미늄(MAO), 테트라-(이소부틸)알루미늄(TIBAO), 테트라-(2,4,4-트리메틸펜틸)알루미늄(TIOAO), 테트라-(2,3-디메틸부틸)알루미늄(TDMBAO) 및 테트라-(2,3,3-트리메틸부틸)알루미늄(TTMBAO)이다.
- [0050] 특히 흥미로운 조촉매는 WO 99/21899 및 W001/21674에 기술된 것으로, 여기서 알킬 및 아릴기는 특정 분지 패턴을 갖는다.
- [0051] WO 99/21899 및 W001/21674에 따른 알루미늄 화합물의 비제한적인 예는 다음과 같다:
- [0052] 트리스(2,3,3-트리메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2,3-디메틸-헥실)알루미늄, 트리스(2,3-디메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2,3-디메틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2,3-디메틸-헵틸)알루미늄, 트리스(2-메틸-3-에틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2-메틸-3-에틸-헥실)알루미늄, 트리스(2-메틸-3-에틸-헵틸)알루미늄, 트리스(2-메틸-3-프로필-헥실)알루미늄, 트리스(2-에틸-3-메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2-에틸-3-메틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2,3-디에틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2-프로필-3-메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2-이소프로필-3-메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2-이소부틸-3-메틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2,3,3-트리메틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2,3,3-트리메틸-헥실)알루미늄, 트리스(2-에틸-3,3-디메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2-에틸-3,3-디메틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2-이소프로필-3,3-디메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2-트리메틸실릴-프로필)알루미늄, 트리스(2-메틸-3-페닐-부틸)알루미늄, 트리스(2-에틸-3-페닐-부틸)알루미늄, 트리스(2,3-디메틸-3-페닐-부틸)알루미늄, 트리스(2-페닐-프로필)알루미늄, 트리스[2-(4-플루오르-페닐)-프로필]알루미늄, 트리스[2-(4-클로로-페닐)-프로필]알루미늄, 트리스[2-(3-이소프로필-페닐)-프로필]알루미늄, 트리스(2-페닐-부틸)알루미늄, 트리스(3-메틸-2-페닐-부틸)알루미늄, 트리스(2-페닐-펜틸)알루미늄, 트리스[2-(펜타플루오르페닐)-프로필]알루미늄, 트리스[2,2-디페닐-에틸]알루미늄 및 트리스[2-페닐-2-메틸-프로필]알루미늄 뿐만 아니라 해당 화합물로서 하나의 히드로카빌가가 수소 원자로 치환되고, 하나 또는 둘의 히드로카빌가가 이소부틸기로 치환된 화합물.
- [0053] 상기 알루미늄 화합물 중에서, 트리메틸알루미늄(TMA), 트리이소부틸알루미늄(TIBAL), 트리스(2,4,4-트리메틸-펜틸)알루미늄(TIOA), 트리스(2,3-디메틸부틸)알루미늄(TDMBA) 및 트리스(2,3,3-트리메틸부틸)알루미늄(TTMBA)가 바람직하다,
- [0054] 알킬메탈로센 양이온을 형성할 수 있는 화합물의 비제한적인 예는 화학식 D^+E^- 의 화합물이다 (식 중, D^+ 는 브룬스테드 산이고, 양성자를 공여하고, 화학식 (I)의 메탈로센의 치환체 X와 비가역적으로 반응할 수 있고, E^- 는

상용가능 음이온이고, 두 개의 화합물의 반응으로부터 유래하는 활성 촉매종을 안정화시킬 수 있고, 충분히 치환성(labile)일 수 있어 올레핀 단량체에 의해 제거될 수 있다. 바람직하게는, 음이온 E^- 는 하나 이상의 붕소 원자를 포함한다. 보다 바람직하게는, 음이온 E^- 는 화학식 $BAr_4^{(-)}$ 의 음이온이고, 여기서 동일 또는 상이할 수 있는 치환체 Ar은 아릴 라디칼, 예를 들어 페닐, 펜타플루오르페닐 또는 비스(트리플루오르메틸)페닐이다. 테트라키스-펜타플루오르페닐 보레이트는 WO 91/02012에 기술된 이들 화합물의 특히 바람직한 예이다. 게다가, 화학식 BAr_3 의 화합물은 용이하게 사용될 수 있다. 상기 유형의 화합물은 예를 들어 국제 특허출원 공보 WO 92/00333에 기술된다. 알킬메탈로센 양이온을 형성할 수 있는 화합물의 기타 예는 화학식 BAr_3P 의 화합물이고, 여기서 P는 치환 또는 비치환 피롤 라디칼이다. 이들 화합물은 W001/62764에 기술된다. 조촉매의 기타 예는 EP 775707 및 DE 19917985 에서 찾을 수 있다. 붕소 원자를 함유하는 화합물은 DE-A-19962814 및 DE-A-19962910 의 기술에 따라 용이하게 지지될 수 있다. 붕소 원자를 함유하는 이들 모든 화합물은 붕소와 메탈로센 금속간의 몰비가 약 1:1 내지 약 10:1; 바람직하게는 1:1 내지 2:1; 보다 바람직하게는 약 1:1로 포함되어 사용될 수 있다.

- [0055] 화학식 DE^{+} 의 화합물의 비제한적인 예는 다음과 같다:
- [0056] 트리에틸암모늄테트라(페닐)보레이트,
- [0057] 트리부틸암모늄테트라(페닐)보레이트,
- [0058] 트리메틸암모늄테트라(톨릴)보레이트,
- [0059] 트리부틸암모늄테트라(톨릴)보레이트,
- [0060] 트리부틸암모늄테트라(펜타플루오르페닐)보레이트,
- [0061] 트리부틸암모늄테트라(펜타플루오르페닐)알루미늄에이트,
- [0062] 트리프로필암모늄테트라(디메틸페닐)보레이트,
- [0063] 트리부틸암모늄테트라(트리플루오르메틸페닐)보레이트,
- [0064] 트리부틸암모늄테트라(4-플루오르페닐)보레이트,
- [0065] N,N-디메틸벤질암모늄-테트라키스펜타플루오르페닐보레이트,
- [0066] N,N-디메틸헥실암모늄-테트라키스펜타플루오르페닐보레이트,
- [0067] N,N-디메틸아닐리늄테트라(페닐)보레이트,
- [0068] 삭제
- [0069] N,N-디에틸아닐리늄테트라(페닐)보레이트,
N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오르페닐)보레이트,
- [0070] N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오르페닐)알루미늄에이트,
- [0071] N,N-디메틸벤질암모늄-테트라키스펜타플루오르페닐보레이트,
- [0072] N,N-디메틸헥실암모늄-테트라키스펜타플루오르페닐보레이트,
- [0073] 디(프로필)암모늄테트라키스(펜타플루오르페닐)보레이트,
- [0074] 디(시클로헥실)암모늄테트라키스(펜타플루오르페닐)보레이트,
- [0075] 트리페닐포스포늄테트라키스(페닐)보레이트,
- [0076] 트리에틸포스포늄테트라키스(페닐)보레이트,
- [0077] 디페닐포스포늄테트라키스(페닐)보레이트,
- [0078] 트리(메틸페닐)포스포늄테트라키스(페닐)보레이트,

- [0079] 트리(디메틸페닐)포스포늄테트라키스(페닐)보레이트,
- [0080] 트리페닐카르베늄테트라키스(펜타플루오르페닐)보레이트,
- [0081] 트리페닐카르베늄테트라키스(펜타플루오르페닐)알루미늄에이트,
- [0082] 트리페닐카르베늄테트라키스(페닐)알루미늄에이트,
- [0083] 페로세늄테트라키스(펜타플루오르페닐)보레이트,
- [0084] 페로세늄테트라키스(펜타플루오르페닐)알루미늄에이트,
- [0085] 트리페닐카르베늄테트라키스(펜타플루오르페닐)보레이트,
- [0086] N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오르페닐)보레이트.
- [0087] 화합물 c)로 사용된 유기 알루미늄 화합물은 상술한 화학식 H_3AlU_{3-j} 또는 $H_3Al_2U_{6-j}$ 의 것이다.
- [0088] 본 발명의 중합 방법은 액상에서 실시될 수 있다. 중합 매질은 임의로 비활성 탄화수소 용매의 존재 하에 1-부텐일 수 있다. 상기 탄화수소 용매는 방향족(예를 들어 톨루엔) 또는 지방족(예를 들어 프로판, 헥산, 헵탄, 이소부탄, 시클로헥산 및 2,2,4-트리메틸펜탄) 중 어느 하나 일 수 있다. 그렇지 않으면, 본 발명의 중합 방법은 기상에서 실시될 수 있다. 바람직하게는 중합은 액체 1-부텐을 중합 매질로 사용하여 실시된다 (벌크 중합).
- [0089] 본 발명의 촉매계는 비활성 담체 상에서 또한 지지될 수 있다. 이는 예컨대 실리카, 알루미늄, Al-Si, Al-Mg 혼합 옥사이드, 마그네슘 할라이드, 스티렌/디비닐벤젠 공중합체, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌과 같은 불활성 지지체 상에, 메탈로센 화합물 a) 또는 상기 화합물 a) 와 화합물 b) 의 반응 생성물, 또는 화합물 b) 및 다음으로 메탈로센 화합물 a) 를 위치시킴으로써 달성된다. 상기 지지화 방법은 톨루엔, 헥산, 펜탄 및 프로판으로부터 선택되는 탄화수소와 같은 불활성 용매 중, 및 0℃ 내지 100℃ 보다 바람직하게는 30℃ 내지 60℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0090] 상기 촉매계를 지지하기 위해 특히 적절한 방법은 W001/44319 에 기재되어 있으며, 이 방법은 하기 단계를 포함한다:
- [0091] (a) 가용성 촉매 성분을 함유하는 촉매 용액을 제조하는 단계;
- [0092] (b) 접촉용 용기 내에 하기를 도입하는 단계:
- [0093] (i) 입자 형태로서의 다공성 지지물질, 및
- [0094] (ii) 도입된 상기 다공성 지지물질의 총 세공 용적 이하의 촉매 용적;
- [0095] (c) 상기 용매를 증발시키는 조건 하에서, 단계 (b) 로부터 생성된 물질을 상기 접촉용 용기로부터 방출하고, 불활성 가체 흐름에서 부유시키는 단계; 및
- [0096] (d) 상기 단계 (c) 로부터 생성된 물질의 적어도 일부를, 재도입된 물질의 총 세공 용적 이하의 또다른 촉매 용적을 갖는 상기 접촉용 용기 내에 재도입하는 단계.
- [0097] 지지체의 적절한 종류는 활성 수소원자를 갖는 기로 관능화된 다공성 유기 지지체를 포함한다. 상기 유기 지지체가 부분적으로 가교된 스티렌 중합체인 것이 특히 적절하다. 이러한 유형의 지지체는 EP 633 272 에 기재되어 있다. 본 발명에 따른 용도를 위해 특히 적절한 불활성 지지체의 또다른 종류는 폴리올레핀 다공성 예비 중합체, 특히 폴리에틸렌이다.
- [0098] 본 발명에 따른 용도를 위한 불활성 지지체의 더욱 적절한 종류는 W0 95/32995 에 기재된 것과 같은 다공성 마그네슘 할라이드이다.
- [0099] 중합 온도는 바람직하게는 0℃ 내지 250℃ 의 범위이고, 바람직하게는 20℃ 내지 150℃, 보다 바람직하게는 40℃ 내지 90℃를 포함한다.
- [0100] 본 발명의 방법으로 수득된 중합체의 분자량 분포는, 상이한 메탈로센 화합물들의 혼합물 또는 화학식 (1) 의 화합물 및 지글러-나타 촉매의 혼합물을 사용하거나, 또는 상이한 중합 온도 및/또는 분자량 조절제의 상이한 농도 및/또는 상이한 단량체 농도에서, 여러 단계로 중합을 수행함으로써 변형될 수 있다.

- [0101] 중합 수율은 촉매 중의 전이금속 유기금속성 촉매 화합물 a) 의 순도에 의존하므로, 상기 화합물은 그대로 사용하거나 사용하기 전에 정제처리를 수행할 수 있다.
- [0102] 본 발명에 따른 방법에 의하면, 화학식 $\text{CH}_2=\text{CHZ}$ (식 중, Z 는 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 탄화수소기이다) 의 하나 이상의 알파-올레핀으로부터 유도된 단위를 30 중량% 이하로 함유하는 이소택틱 1-부텐 공중합체를 제조하는 것이 가능하다. 알파-올레핀의 예는 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 4,6-디메틸-1-헵텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센 및 1-에이코센이다. 바람직한 공단량체는 1-펜텐, 1-헥센 및 1-옥텐이고, 바람직하게는 상기 공단량체는 1-헥센이다.
- [0103] 상기 알파-올레핀 유도 단위의 함량은 바람직하게는 2 몰% 내지 20 몰%, 보다 바람직하게는 3 몰% 내지 17 몰%의 범위이다.
- [0104] 본 발명의 방법에 의해 수득된 1-부텐 공중합체는 높은 이소택틱성을 가지고, 높은 분자량을 나타내며, 이는 공업적으로 사용하기에 유용함을 제공한다. 더욱이, 본 발명의 대상인 1-부텐 공중합체는 양호한 공단량체 분포의 지표인 디에틸에테르 가용물질의 높은 함량을 특징으로 한다. 또한, 1-부텐의 4,1 위치삽입(regioinsertion)은 중합체 사슬에 존재한다. 상기 중합체 사슬을 통한 4,1 위치오류(regioerror)의 존재는 상기 공단량체 도입의 효과를 향상시키므로, 결정화도 정도는 낮다. 1-부텐의 4,1 삽입의 존재는 $^{13}\text{C-NMR}$ 에 의해 평가될 수 있다. 4,1 삽입은 Busico (V. Busico, R. Cipullo, A. Borriello, *Macromol. Rapid. Commun.* **1995**, *16*, 269-274)에 따라 제조될 수 있다.
- [0105] 따라서, 본 발명의 추가적 대상은 하기의 특성을 갖는 화학식 $\text{CH}_2=\text{CHZ}$ (식 중, Z 는 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 탄화수소기이다)의 하나 이상의 알파-올레핀으로부터 유도된 단위를 30 몰% 이하로 함유하는 이소택틱 1-부텐 공중합체이다:
- [0106] - 이소택틱 펜타드 (mmmm) >90%; 바람직하게는 >95%; 보다 바람직하게는 >98%; 및
- [0107] - 디에틸에테르 중의 가용성 분획의 백분율 (%SD) 및 중합체 사슬 중의 상기 알파-올레핀의 몰함량의 백분율 (%O) 이 하기 관계식을 만족함:
- [0108] $\%SD > 2.8\% O + 8$.
- [0109] 바람직하게는, 상기 관계식은 $\%SD > 2.8\% O + 10$ 이고; 보다 바람직하게는 $\%SD > 2.8\% O + 15$; 더욱 바람직하게는 $\%SD > 2.8\% O + 20$ 이다.
- [0110] 알파-올레핀의 함량을 10% 내지 30%으로 포함하는 경우, 본 발명에 의해 수득된 공중합체는 하기 특성에 의해 특징지어진다:
- [0111] - 이소택틱 펜타드 (mmmm) >90%; 바람직하게는 >95%; 보다 바람직하게는 >98%; 및
- [0112] - 디에틸에테르 중의 가용성 분획의 백분율 >92%; 바람직하게는 >94%.
- [0113] 바람직하게는, 알파-올레핀 유도 단위의 함량은 11% 내지 25%를 포함한다. 알파-올레핀의 함량이 5% 내지 12%을 포함하는 경우, 본 발명에 의해 수득된 공중합체는 하기의 특성에 의해 특징지어진다:
- [0114] - 이소택틱 펜타드 (mmmm) >90%; 바람직하게는 >95%; 보다 바람직하게는 >98%; 및
- [0115] - 디에틸에테르 중의 가용성 분획의 백분율 >41%; 바람직하게는 >46%.
- [0116] 본 발명에 의해 수득된 상기 1-부텐 공중합체는 상기 중합체 사슬 중의 4,1 삽입이 존재하는 것으로서 특징지어진다. 따라서, 본 발명의 추가적 대상은 하기의 특성을 갖는, 화학식 $\text{CH}_2=\text{CHZ}$ (식 중, Z 는 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 탄화수소기이다)의 하나 이상의 알파-올레핀으로부터 유도된 단위를 30 몰% 이하로 함유하는 이소택틱 1-부텐 공중합체이다:
- [0117] - 이소택틱 펜타드 (mmmm) >90%; 바람직하게는 >95%; 보다 바람직하게는 >98%; 및
- [0118] - 중합체 중에 4,1 삽입이 존재함.
- [0119] 바람직하게는, 상기 4,1 삽입은 0.02% 초과, 보다 바람직하게는 0.05% 내지 0.4% 로 포함된다.
- [0120] 본 발명의 대상인 1-부텐 공중합체는 또한 분자량 분포 $\text{Mw/Mn} < 4$; 바람직하게는 $\text{Mw/Mn} < 3$; 보다 바람직하게는 $\text{Mw/Mn} < 2.5$ 를 제공한다.

- [0121] 테카히드로나프탈렌 중에서 측정된 고유 점도 (I.V.) 는 1 dl/g 초과, 바람직하게는 1.25 dl/g 초과이다.
- [0122] 본 발명의 1-부텐 공중합체는 이소택틱 또는 신디오택틱 폴리프로필렌의 단독 및 공중합체, 1-부텐 단독 중합체, 및 에틸렌 단독 및 공중합체와 같은 다른 폴리올레핀과의 배합물 중의 성분으로 유리하게 사용될 수 있다.
- [0123] 하기의 실시예는 예시로서 주어지나, 본 발명을 제한하지는 않는다.

실시예

[0124] 실험 구분

- [0125] 고유점도 (I.V.) 는 135° 에서 테카히드로나프탈렌(DHN) 중에서 측정하였다. 중합체의 용점 (T_m) 은 Pyris 1 소프트웨어가 구비된 Perkin-Elmer DSC-7 열량계를 이용하여 측정하였다. 상기 기계는 요구되는 정확도에 맞추어 결정하는데 특히 유의하면서, 인듐 및 아연의 용점에서 보정되었다.
- [0126] 용점은 상기 중합에 의해 수득된 가중 시료 (4-8 mg)를 알루미늄 팬 중에서 밀봉한 다음, 상기 시료에 하기 열 처리를 수행하는, 하기 방법에 따라 측정되었다:
- [0127] i) 실온으로부터 180°C 까지 10°C/분의 스캐닝 속도로 1차 가열 작동시키고;
- [0128] ii) 180°C에서 5 분간 어닐링 작동시키고;
- [0129] iii) 조절된 조건 하에서 상기 시료를 결정화하기 위해, 10°C/분으로 180°C 로부터 0°C 까지 결정화 작동시키고;
- [0130] iv) 실온으로부터 180°C 까지 2차 가열 작동시킴.

[0131] 상기 2차 가열 작동에 있어서, 최대 피크 온도를 용점 (T_m) 으로 채택하였다.

[0132] 분자량 분포는 하기 크로마토그래피 조건을 이용하여 WATERS 150 C에서 측정되었다:

[0133] 칼럼: 3x SHODEX AT 806 MS; 1x SHODEX UT 807; 1x SHODEX AT-G;

[0134] 용매: 1,2,4 트리클로로벤젠 (+ 0.025% 2,6-디-tert.부틸-4-메틸-페놀);

[0135] 유속: 0.6 ~ 1 ml/분;

[0136] 온도: 135 °C;

[0137] 검출기: INFRARED AT $\lambda \approx 3.5 \mu\text{m}$;

[0138] 교정기 (Calibration): PS-Standards 를 갖춘 만능 교정기 (Universal Calibration).

[0139] ^{13}C -NMR 스펙트럼은 DPX-400 분광기 상에서 120 °C, 푸리에 변환 모드 (Fourier transform mode)에서 100.61 MHz 로 작동시켜 수득하였다. 2B_2 탄소 (Carman, C. J.; Harrington, R. A.; Wilkes, C. F. *Macromolecules* **1977**, *10*, 535 에 따른 명명법) 의 피크는 27.73에서 내부 기준으로 사용되었다. 상기 시료는 120 °C에서 1,1,2,2-테트라클로로에탄- d_2 중에 8 wt/v% 의 농도로 용해시켰다. ^1H - ^{13}C 커플링을 제거하기 위하여, 90° 펄스, 펄스 및 CPD (waltz 16) 사이의 15 초의 지연시간에서 각 스펙트럼을 수득하였다. 6000 Hz 의 분광 윈도우를 이용하여 32K 데이터 포인트에서 약 600 트랜지언트 (transients)를 저장하였다. 4,1 삽입 지정은 Busico (V. Busico, R. Cipullo, A. Bomello, *Macromol. Rapid. Commun.* **1995**, *16*, 269-274) 에 따라 수행되었다.

[0140] 디에틸 에테르의 용해도

[0141] 약 1 g 의 중합체를 마그네틱 교반기가 구비된 유리 플라스크에 옮겨 담고, 250cc 의 디에틸 에테르를 첨가하였다. 상기 용액을 N_2 하, 실온에서 24 시간 교반하여, 상기 중합체의 가용성 분획을 용해시켰다. 용해시킨 후, 상기 액체를 종이 여과지로 여과하여, 상기 용액으로부터 잔류하는 고체를 분리하고, 미리 칭량된 유리

플라스크로 옮겨 담았다. 상기 용매를 진공 하에서 제거하고, 수득된 중합체를 데워진 진공 오븐에서 1 일 간 건조하여 모든 잔존 용매를 제거하였다. 상기 플라스크를 칭량하고 용해된 중합체의 양을 측정하였다.

[0142] **촉매 성분의 제조**

[0143] 랙(rac) 디메틸실릴비스(2-메틸-인딜) 지르코늄 디클로라이드 (A-1)를 USP 5,145,819 에 따라 제조하였다. 디메틸실란디일비스-6-[2,5-디메틸-3-(2',5'-디메틸페닐)시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜]지르코늄 디클로라이드 (A-2)를 W001/44318 에 따라 제조하였다.

[0144] 상기 조촉매 메틸알루목산 (MAO) 은 시판되는 제품이었고, 이는 제공된 바와 같이 사용되었다 (Witco AG, 10 w/v% 의 톨루엔 용액, Al 중 1.7 M)

[0145] **촉매 용액의 제조방법**

[0146] 표 1 에 지시된 상기 메탈로센 화합물 3 mg을 메틸알루목산 (MAO 10 w/v%) 의 톨루엔 용액에 첨가하여, 원하는 MAO/Zr 비를 얻었다. 필요에 따라, 추가의 톨루엔을 최종 용량이 5~10 ml 가 되도록 첨가하여, 오토클레이브에 공급하기 용이하도록 하였다. 상기한 바와 같이 상기 촉매 용액을 스틸 실린더에 넣은 다음, 오토클레이브에 공급하였다.

[0147] **제조예 1 내지 8**

[0148] 마그네틱 교반성 앵커(anchor) (보통 교반속도 : 550 rpm), 및 1-부텐에 대해 9000 gr/h 의 최고 흐름속도를 갖는 흐름 기록 및 제어 시스템 (Flow Record & Control systems: FRC) 이 구비된 4.25 l 들이 스틸 오토클레이브를 뜨거운 질소로 퍼지하였다 (1.5 barg N₂, 70℃, 1 시간). 다음으로, 교반을 개시하고, 1-부텐 및 1-헥센을 상기 반응기에 공급하였다 (표 1 에 지시된 양). 이어서, 상기 반응기의 내부 온도를 30℃에서 70℃ 의 중합 온도로 승온하였다. 압력 및 온도가 일정하게 되었을 때, 상기 촉매 용액을 질소 과압을 이용하여 상기 반응기에 공급하고, 표 1 에 지시된 시간동안 중합반응을 수행하였다.

[0149] 다음으로, 교반을 멈추고, 오토클레이브 내의 압력을 질소를 이용하여 20 바-g 으로 승압하였다. 바닥 방출 밸브를 열고 공단량체/공중합체 혼합물을 70℃의 물을 함유하는 가열된 스틸 탱크 내로 방출하였다. 상기 탱크 가열 스위치를 내리고, 0.5 바-g 의 흐름으로 질소를 공급하였다. 1 시간 후, 실온으로 냉각하고, 상기 스틸 탱크를 열고 습윤 중합체를 수집하였다. 상기 습윤 중합체를 70℃ 의 질소 하의 오븐에서 건조하였다. 수득된 중합체의 중합 조건 및 특성 데이터를 표 1 에 기록하였다.

[0150] **공중합체의 특성**

[0151] 실시예 1 및 2 로부터 수득된 중합체의 시료, 및 PCT/EP02/06574 의 실시예 11 에 따라 제조된 에틸렌을 2.3 중량% 갖는 1-부텐/에틸렌 공중합체 시료 (비교를 위해 사용된 시료 A)를 180℃에서 1% 2,6-디-*t*-부틸-4-메틸 페놀 (BHT)과 함께 Brabender® 챔버 내에서 혼합한 다음, 200℃ 에서 30℃/분으로 냉각하면서 압축 몰딩을 통해 1.9 및 4 mm 두께의 플라크 내에서 변형하였다.

[0152] 1.9 mm 두께의 플라크로 장력 테스트 (ASTM D 638 방법에 따름)를 수행하고, 한편 4.0 mm 두께의 플라크로 ISO 178 방법에 따라 굴곡 탄성율을 측정하였다.

[0153] 인장 탄성율은 하기 식에 따라 계산되었다:

[0154] 인장 탄성율 = (1~3% 코드) = (T3%-T1%)/0.02 (식 중, T3% = 3% 변형에서의 응력, 및 T1% = 1% 변형에서의 응력)

[0155] 상기 결과를 표 2 에 기록한다.

표 1

[0156]

실시예	Met	Al/Zr	액체상 조성물		시간	활성	C ₆
		r	g				
			1-부텐	1-헥센	분	Kg/g _{met} * h	%몰 (NMR)
1	A-2	1000	1350	69	30	135.3	3.22
2	A-2	1000	1290	140	15	296.0	5.94
3	A-2	1000	1216	226	60	111.3	11.2

4	A-2	1000	1140	314	60	85.3	15.8
5	A-1	675	1350	69	60	139	3.6
6	A-1	675	1290	140	60	202	7.28
7	A-1	500	1216	226	60	70	9.34
8	A-1	675	1140	314	60	32	16.7

표 1연속

[0157]

실시예	4,1 삽입	I.V.	T _m (II)	△H _f	M _w /M _n	%SD	mmmm
	%	(DHN, dL/g)	℃	J/g		%	%
1	0.22	1.56	94.0	27.3	2.1	n.a.	>95
2	0.30	1.30	80.4	14.6	2.4	76.9	>95
3	n.a.	1.48	59.6	10.9	2.2	94.1	>95
4	0.26	1.44	54.9 ^{a)}	n.a.	2.1	n.a.	>95
5	0.25	1.50	82.2	21	2.3	n.a.	n.a.
6	0.20	1.34	67.1	17.8	2.1	n.a.	n.a.
7	0.29	1.49	60.1	15.2	2.3	n.a.	n.a.
8	0.25	1.43	48.7 ^{a)}	n.a.	2.2	n.a.	n.a.

n.a. = 이용 불능
a) 실온에서 30 일간 어닐링한 후

표 2

[0158]

실시예		A	1	2
에틸렌 함량	중량% (IR)	2.3	--	--
헥산 함량	중량% (NMR)	--	4.75	8.65
	몰% (NMR)	--	3.22	5.94
용융 흐름 속도	g/10'	5.0	3.9	4.5
T _m 형태 II	℃	75	93	80 ^a
△H _f 형태 II	J/g	n.a.	32 ^a	26 ^a
인장 탄성율 (1~3% 코드)	MPa	103	106	85
수율의 인장도	MPa	6.6	6.6	5.3
인장강도	MPa	37.1	36.7	33.2
파단 시 신장	%	434	366	444

n.a. = 이용 불능
a) 실온에서 30 일간 어닐링한 후

[0159]

종래 기술의 부텐-에틸렌 (2.3 중량% C₂, IR) 공중합체, 및 본 발명에 따른 부텐-헥센 공중합체 (4.75 중량% 의 C₆, ¹³C NMR)을 비교하면, 본 발명의 용융온도 및 용융 엔탈피가 높고, 다른 모든 물성은 동일하다.

[0160]

종래 기술의 동일한 부텐-에틸렌 (2.3 중량% 의 C₂, IR) 공중합체, 및 본 발명에 따라 더욱 변형된 부텐-헥센 공중합체 (8.65 중량% 의 C₆, ¹³C NMR)을 비교하면, 본 발명의 용융온도 및 유연성이 높고, 다른 모든 물성은 동일하다. 표 2 에서, 종래 기술의 부텐-에틸렌에 대한 본 발명에 따른 부텐-헥센 공중합체의 우월성은 내열성 및 고유연성으로 나타내고 있다.