(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.
C08F 10/08 (2006.01)
C08F 110/08 (2006.01)
C08F 210/08 (2006.01)
C08L 23/18 (2006.01)
C08F 110/08 (2006.01)
C08F 210/08 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0043798
(43) 공개일자 2007년04월25일

(21) 출원번호 10-2007-7001532
(22) 출원일자 2007년01월22일
심사청구일자 없음
번역문 제출일자 2007년01월22일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/052690
국제출원일자 2005년06월10일
(87) 국제공개번호 WO 2006/008212
국제공개일자 2006년01월26일

(30) 우선권주장
04103525.4 2004년07월22일 유럽특허청(EPO)(EP)
05100415.8 2005년01월24일 유럽특허청(EPO)(EP)
60/592,346 2004년07월28일 미국(US)
60/652,184 2005년02월10일 미국(US)

(71) 출원인 바젤 폴리올레핀 게엠베하
독일 50389 베셀링 브륄러 스트라쎄 60

(72) 발명자 톤티 마리아 실비아
이탈리아 아이-44100 페라라 비아 파글리아 21
레스코니 루이지
이탈리아 아이-44100 페라라 비아 팔레스트로 101

(74) 대리인 특허법인코리아나

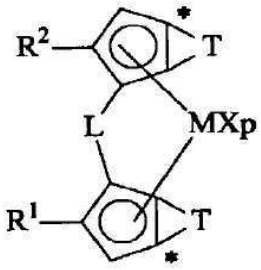
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 분획가능한 1-부텐 중합체의 제조방법

(57) 요약

하기를 접촉시킴으로써 수득할 수 있는 촉매 시스템의 존재 하에, 1-부텐의 중합 단계를 포함하는 1-부텐 중합체의 제조 방법:

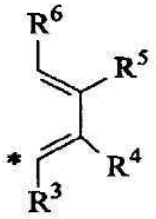
a) 하나 이상의 메조 (meso) 또는 메조-유사 (meso-like) 형태의 화학식 (I a) 의 메탈로센 화합물:



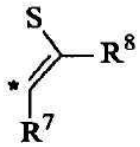
(Ia)

[식중:

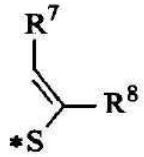
M 은 전이 금속 원자이고; p 는 0 내지 3 인 정수이고; X 는 동일하거나 상이하게, 수소 원자, 할로겐 원자, 또는 탄화수소기이고; L 은 2 가의 C_1-C_{40} 탄화수소 라디칼이고; R^1 및 R^2 는 서로 동일하거나 상이하게, C_1-C_{40} 탄화수소 라디칼이고; T 는 서로 동일하거나 상이하게, 화학식 (Ⅱa), (Ⅱb) 또는 (Ⅱc) 의 부분임:



(IIa)



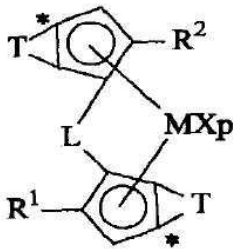
(IIb)



(IIc)

(R^3 및 R^5 는 C_1-C_{40} 탄화수소 라디칼이고; R^4 및 R^6 은 서로 동일하거나 상이하게, 수소 원자 또는 C_1-C_{40} 탄화수소 라디칼이고; R^7 및 R^8 은 서로 동일하거나 상이하게, 수소 원자 또는 C_1-C_{40} 탄화수소 라디칼임)];

b) 하나 이상의 라세미 (rac) 또는 라세미-유사 형태의 화학식 (Ⅰb) 의 메탈로센 화합물;



(Ib)

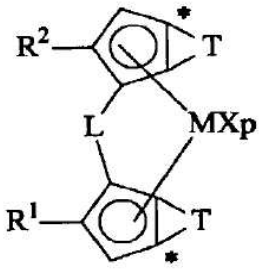
c) 알루목산 또는 알킬 메탈로센 양이온을 형성할 수 있는 화합물.

특허청구의 범위

청구항 1.

하기를 접촉시킴으로써 수득할 수 있는 촉매 시스템의 존재 하에, 1-부텐 및 선택적으로 에틸렌, 프로필렌 또는 하나 이상의 화학식 CH_2=CHZ 의 알파-올레핀 (식중 Z 는 C_3-C_{10} 알킬기임) 의 중합 단계를 포함하는 1-부텐 중합체의 제조방법:

a) 하나 이상의 메조 (meso) 또는 메조-유사 (meso-like) 형태의 화학식 (I a) 의 메탈로센 화합물:



(Ia)

[식중

M 은 원소주기율표의 3, 4, 5, 6 족 또는 란탄계열 또는 액티나이드 족에 속하는 것으로부터 선택된 전이 금속 원자이고;

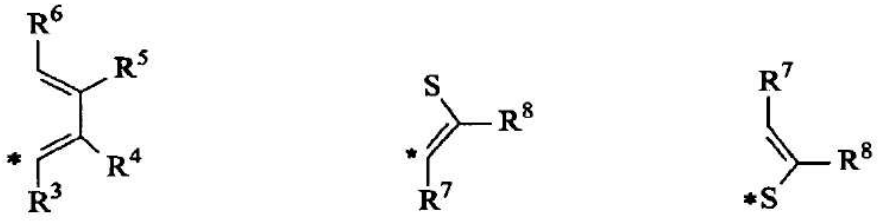
p 는 금속 M^{-2} 의 형식 산화 상태와 같은, 0 내지 3 인 정수이고;

X 는 동일하거나 상이하게, 수소 원자, 할로겐 원자, 또는 R, OR, OSO_2CF_3, OCOR, SR, NR_2 또는 PR_2 기 (식중 R 은 선형 또는 분지형, 고리형 또는 비고리형, C_1-C_{40}-알킬, C_2-C_{40}-알케닐, C_2-C_{40}-알키닐, C_6-C_{40}-아릴, C_7-C_{40}-알킬아릴 또는 C_7-C_{40}-아릴알킬 라디칼임) 이고; 원소주기율표의 13 내지 17 족에 속하는 헤테로원자를 선택적으로 함유하고; 또는 두 개의 X 는 치환 또는 비치환된 부타디에닐 라디칼 또는 OR'O 기 (식중 R' 은 C_1-C_{40} 알킬리덴, C_6-C_{40} 아릴리덴, C_7-C_{40} 알킬아릴리덴 및 C_7-C_{40} 아릴알킬리덴 라디칼로부터 선택된 2 가 라디칼임) 를 선택적으로 형성할 수 있고;

L 은 원소주기율표의 13 내지 17 족에 속하는 헤테로원자를 선택적으로 함유하는 2 가의 C_1-C_{40} 탄화수소 라디칼 또는 5 개 이하의 규소 원자를 함유하는 2 가의 실릴렌 라디칼이고;

R^1 및 R^2 는 서로 동일하거나 상이하게, 원소주기율표의 13 내지 17 족에 속하는 헤테로원자를 선택적으로 함유하는 C_1-C_{40} 탄화수소 라디칼이고;

T 는 서로 동일하거나 상이하게, 화학식 (Ⅱa), (Ⅱb) 또는 (Ⅱc) 의 부분임:



(IIa) (IIb) (IIc)

(식중 * 기호가 표시된 원자는 화학식 (I a) 의 화합물에서 같은 기호가 표시된 원자와 결합하고;

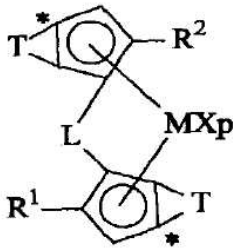
R^3 은 원소주기율표의 13 내지 17 족에 속하는 헤테로원자를 선택적으로 함유하는 C_1-C_{40} 탄화수소 라디칼이고;

R^4 및 R^6 은 서로 동일하거나 상이하게, 수소 원자 또는 원소주기율표의 13 내지 17 족에 속하는 헤테로원자를 선택적으로 함유하는 C_1-C_{40} 탄화수소 라디칼이고;

R^5 는 원소주기율표의 13 내지 17 족에 속하는 헤테로원자를 선택적으로 함유하는 C_1-C_{40} 탄화수소 라디칼이고;

R^7 및 R^8 은 서로 동일하거나 상이하게, 수소 원자 또는 원소주기율표의 13 내지 17 족에 속하는 헤테로원자를 선택적으로 함유하는 C_1-C_{40} 탄화수소 라디칼임)];

b) 하나 이상의 라세미 (rac) 또는 라세미-유사 형태의 화학식 (I b) 의 메탈로센 화합물:



(Ib)

(식중 R^1, R^2, T, L, M, X 및 p 는 상기에 기재되었고; 식중 * 기호가 표시된 원자는 화학식 (Ⅱa), (Ⅱb) 및 (Ⅱc) 의 화합물에서 같은 기호가 표시된 원자와 결합함); 및

c) 알루목산 또는 알킬 메탈로센 양이온을 형성할 수 있는 화합물.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 촉매 시스템은 d) 유기 알루미늄 화합물을 추가적으로 함유하는 방법.

청구항 3.

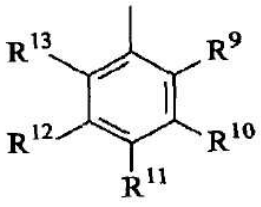
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 화학식 (I a) 또는 (I b) 의 M 은 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄이고; X 는 수소 원자, 할로겐 원자 또는 R 기 (식중 R 은 제 1 항과 같은 의미임) 이고; L 은 원소주기율표의 13 내지 17 족에 속하는 헤테로원자를 선택적으로 함유하는 C_1-C_{40} 알킬리덴, C_3-C_{40} 시클로알킬리덴, C_6-C_{40} 아릴리덴, C_7-C_{40} 알킬아릴리덴, 또는 C_7-C_{40} 아릴알킬리덴 라디칼, 및 5 개 이하의 규소 원자를 함유하는 실릴렌 라디칼로부터 선택된 2 가의 가교형 기이고; R^1 및 R^2 는 선형 또는 분지형, 고리형 또는 비고리형, C_1-C_{40} 알킬, C_2-C_{40} 알케닐, C_2-C_{40} 알키닐, C_6-C_{40} 아릴, C_7-C_{40} 알킬아릴 또는 C_7-C_{40} 아릴알킬 라디칼이고; 원소주기율표의 13 내지 17 족에 속하는 헤테로원자를 선택적으로 함유하는 방법.

청구항 4.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 (I a) 또는 (I b) 의 R^3 은 선형 또는 분지형, C_1-C_{20} 알킬, C_6-C_{40} 아릴, C_7-C_{40} 아릴알킬 라디칼이고; R^4 및 R^6 은 수소 원자이고; R^5 는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20} 알킬 라디칼이고; R^8 은 수소 원자 또는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20} 알킬 라디칼이고; 또한 R^7 은 수소 원자 또는 C_1-C_{40} 알킬, C_6-C_{40} 아릴 또는 C_7-C_{40} 아릴알킬 라디칼인 방법.

청구항 5.

제 4 항에 있어서, R^7 은 하기 화학식 (Ⅲ) 의 기인 방법:



(Ⅲ)

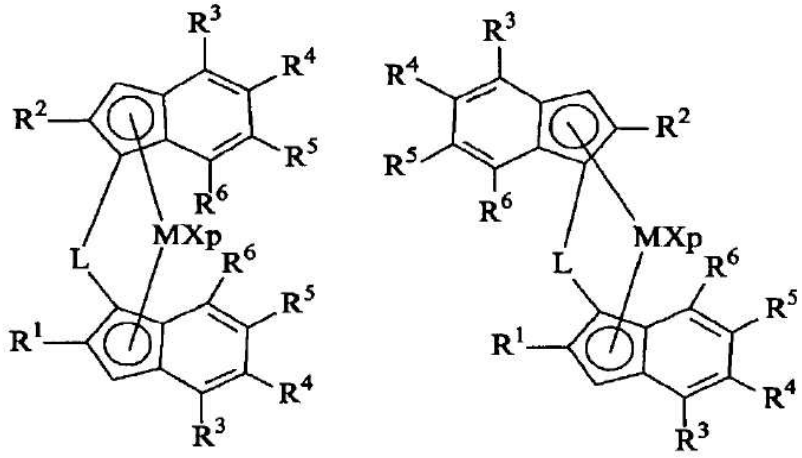
(식중 R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12} 및 R^{13} 은 서로 동일하거나 상이하게, 수소 원자 또는 선형 또는 분지형, 고리형 또는 비고리형, C_1-C_{20} 알킬, C_2-C_{20} 알케닐, C_2-C_{20} 알키닐, C_6-C_{20} 아릴, C_7-C_{20} 알킬아릴 또는 C_7-C_{20} 아릴알킬 라디칼이고; 원소 주기율표의 13 내지 17 족에 속하는 헤테로원자를 선택적으로 함유함).

청구항 6.

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 라세미 또는 라세미 유사 형태 (화학식 (Ⅰb) 의 화합물) 및 메조 형태 또는 메조-유사 형태 (화학식 (Ⅰa) 의 화합물) 간의 비율이 10 : 90 내지 90 : 10 인 방법.

청구항 7.

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 (Ⅰa) 및 (Ⅰb) 의 화합물은 각각 하기의 화학식 (Ⅳa) 또는 (Ⅳb) 인 방법:

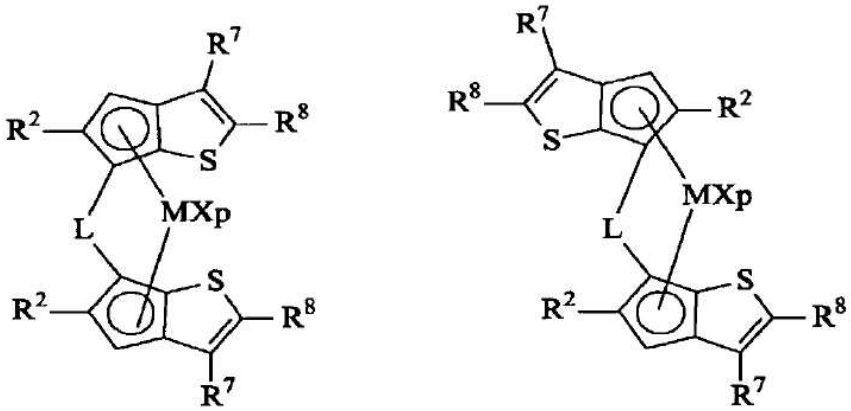


(Ⅳa) (Ⅳb)

(식중 M, X, p, L, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 및 R^6 은 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항과 같은 의미임).

청구항 8.

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 (Ⅰa) 및 (Ⅰb) 의 화합물은 각각 하기의 화학식 (Ⅴa) 또는 (Ⅴb) 인 방법:



(Va) (Vb)

(식중 M, X, p, L, R^1, R^2, R^7 및 R^8 은 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항과 같은 의미임).

청구항 9.

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 수소 또는 에틸렌의 존재 하에 수행되는 방법.

청구항 10.

제 9 항에 있어서, 1 ppm 내지 1000 ppm 범위의 수소 농도의 존재 하에 수행되는 방법.

청구항 11.

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 1-부텐 및 프로필렌 또는 하나 이상의 화학식 CH_2=CHZ 의 알파 올레핀 (식중 Z 는 C_3-C_{10} 알킬기임) 의 중합 단계를 포함하는 방법.

청구항 12.

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합 방법은 에틸렌, 프로필렌 또는 하나 이상의 화학식 CH_2=CHZ 의 알파 올레핀 (식중 Z 는 C_3-C_{10} 알킬기임) 이 0.1 내지 8 중량% 인 범위에서 선택적으로 존재 하에, 액체 1-부텐을 중합 매질로 이용함으로써 수행되는 방법.

청구항 13.

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 1-부텐 단일중합체가 생성되는 방법.

청구항 14.

0 ℃ 에서 자일렌을 이용하여 분획가능한 1-부텐 중합체 [여기서 자일렌 중 가용성 분획 (성분 a)) 은 혼성배열 (atactic) 단일중합체 또는 혼성배열 1-부텐 공중합체이고, 에틸렌, 프로필렌 또는 하나 이상의 화학식 CH_2=CHZ 의 알파 올레핀 (식중 Z 는 C_3-C_{10} 알킬기임) 으로부터 선택된 알파 올레핀 유도 단위체를 함유하고, 상기 성분 a) 는 하기의 특징을 갖고:

i) 4 이하의 분자량 분포 Mw / Mn;

ii) ^{13}C-NMR 로 측정된, 15 % 내지 35 % 에 포함되는 rr 트리아드 (triad);

iii) 시차주사열량계 (DSC) 로 탐지가능한 융해열이 없음;

iv) 135 ℃ 의 테트라히드로나프탈렌 (THN) 에서 측정된, 1.0 dl/g 내지 5.0 dl/g 에 포함되는 고유 점도 (IV); 및

v) 0.5 % 미만의 적외선 결정화도; 및

0 ℃ 에서 자일렌 중 불용성인 분획은 동일배열 (isotactic) 1-부텐 단일중합체 또는 1-부텐 공중합체이고, 에틸렌, 프로필렌 또는 하나 이상의 화학식 CH_2=CHZ 의 알파 올레핀 (식중 Z 는 C_3-C_{10} 알킬기임) 으로부터 선택된 알파 올레핀 유도 단위체를 함유하고, 상기 성분 b) 는 하기의 특징을 가짐:

i) 4 이하의 분자량 분포 Mw / Mn;

ii) ^{13}C-NMR 로 측정된, 90 % 초과인 동일배열 mmmm 트리아드;

iii) 135 ℃ 의 테트라히드로나프탈렌 (THN) 에서 측정된, 1.0 dl/g 내지 5.0 dl/g 에 포함되는 고유 점도 (IV)].

청구항 15.

제 14 항에 있어서, 5 % 내지 95 % 의 성분 a); 및 95 % 내지 5 % 의 성분 b) 를 함유하는 1-부텐 중합체.

청구항 16.

제 14 항 또는 제 15 항에 있어서, 혼성배열 성분 a) 의 고유 점도 (IV) 는 동일배열 성분 b) 의 고유 점도 (IV) 의 70 % 초과인 1-부텐 중합체.

청구항 17.

제 14 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서, 분자량 분포 (Mw / Mn) 가 4 미만인 1-부텐 중합체.

명세서

기술분야

본 발명은 메탈로센계 촉매 시스템을 이용하여 분획가능한 1-부텐계 중합체를 수득하는 방법 및 상기 방법에 의해 직접 수득가능한 중합체에 관한 것이다.

배경기술

1-부텐 중합체는 당업계에 공지되어 있다. 내압력성, 내크리프 (Creep) 성, 및 충격 강도의 양호한 특성의 측면에서, 이들은 예를 들어 금속 파이프 대체용 파이프, 용이하게 개봉되는 패키지 및 필름의 제조에서 광범위하게 사용된다.

메탈로센계 촉매 시스템을 이용하여 생성된 동일배열 (isotactic) 1-부텐계 중합체는 당업계에 공지되어 있고, 이들을 수득하기 위한 방법은 예를 들어 WO 02/100908, WO 02/100909 및 WO 03/014107 에 기재되어 있으나, 상기 수득 가능한 중합체는 매우 높은 동일배열지수 (isotacticity) 가 부여된다.

다른 측면에서 혼성배열 (atactic) 1-부텐 중합체는 당업계에 공지되어 있고, 그것은 접착제 조성물의 성분으로 주로 사용되는 점착성 (sticky) 중합체이다. 상기 중합체의 제조방법의 예는 US 6,288,192; EP 604908 및 EP 04101912.6 에 개시되어 있다.

특정 적용에서는 탄성체 특성을 갖는, 동일배열 1-부텐 중합체보다 연질인 물질이 필요하고, 상기 물질은 용이하게 제조가능해야 하며, 무엇보다 혼성배열 1-부텐 중합체처럼 점착성이 없어야 한다.

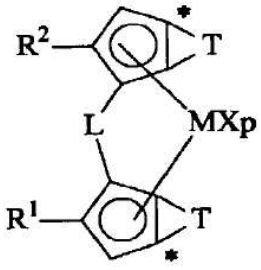
분획가능한 탄성체 1-부텐 중합체는 US 4,298,722 에 기재되어 있다. 상기 중합체는 유기지르코늄 화합물 예컨대 테트라네오필지르코늄 즉, 금속이 메탈로센 화합물이 갖는 π - 결합을 갖지 않는 화합물을 이용하여 수득한다. 상기 수득한 1-부텐 중합체는 디에틸에테르로 분획될 수 있고, 에테르 가용성 분획은 다른 특징 중에서 1 % 내지 15 % 를 포함하는 적외선 결정화도를 가진다. 상기 값은 본 발명의 1-부텐 중합체의 에테르 가용성 분획의 적외선 결정화도와 비교한다면 매우 높다.

1-부텐 단일중합체의 제조방법은 macromolecules Vol 33. No. 6, 2000 에 기재되어 있다. 상기 방법은 디메틸실릴비스(2-메틸-4-페닐인데닐) 지르코늄 디클로라이드, 디메틸실릴비스(인데닐) 지르코늄 디클로라이드, 또는 디메틸실릴비스(2-메틸-4,5-벤조인데닐) 지르코늄 디클로라이드의 라세미 (rac) 또는 메조 (meso) 혼합물을 이용한다. 혼성배열 1-부텐 중합체의 분자량은 매우 낮아 이의 범위는 200 kg/mol 내지 40 kg/mol 이고, 이는 상기 문헌 자체에 기재된 Mark-Houwink 식의 파라미터에 따라 데카히드로나프날렌에서 측정된 고유 점도가 0.95 dl/g 내지 0.27 dl/g 인 범위에 상응한다. 이 값은 테트라히드로나프탈렌에서 측정된 고유 점도 (IV) 가 약 0.83 dl/g 내지 0.23 dl/g 인 범위에 상응한다. 본 발명의 1-부텐 중합체 조성물에서, 1-부텐 중합체의 고유 점도는 상기 문헌에 기재된 0.83 dl/g 값 보다 높다. 더 높은 분자량 (즉 더 높은 값의 고유 점도) 은 상기 조성물에 보다 적은 점착성을 부여하여 후자를 보다 용이하게 제조하도록 한다. 본 발명의 목적은 이러한 중합체의 혼성배열 분획이 높은 분자량을 갖는 분획가능한 1-부텐계 중합체의 제조방법을 찾는 것이고, 동일배열 분획이 높은 분자량을 가질 때, 혼성배열 분획의 분자량은 동일배열 분획의 분자량의 70 % 초과인 혼성배열이다.

발명의 상세한 설명

따라서 본 출원인은 하기를 접촉시킴으로써 수득할 수 있는 촉매 시스템의 존재 하에, 1-부텐 및 선택적으로 에틸렌, 프로필렌 또는 하나 이상의 화학식 CH_2=CHZ 의 알파-올레핀 (식중 Z 는 C_3-C_{10} 알킬기임) 의 중합 단계를 포함하는 1-부텐 중합체의 제조방법을 발견하였다:

a) 하나 이상의 메조 또는 메조-유사 형태의 화학식 (I a) 의 메탈로센 화합물:



(Ia)

[식중

M 은 원소주기율표의 3, 4, 5, 6 족 또는 란탄계열 또는 액티나이드 족에 속하는 것들로부터 선택된 전이 금속 원자이고;
바람직하게 M 은 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄이고;

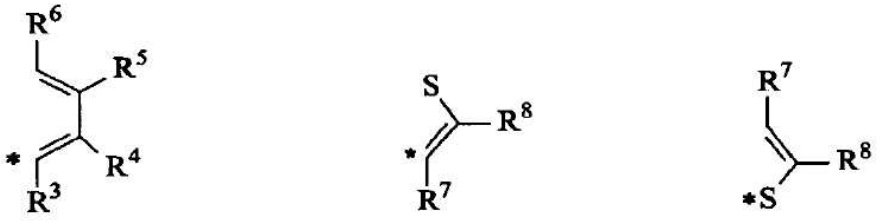
p 는 0 내지 3 인 정수, 바람직하게 p 는 금속 M^{-2} 의 형식 산화 상태와 같은 2 이고;

X 는 동일하거나 상이하게, 수소 원자, 할로겐 원자, 또는 R, OR, OSO_2CF_3, OCOR, SR, NR_2 또는 PR_2 기 (식중 R 은 선형 또는 분지형, 고리형 또는 비고리형, C_1-C_{40}-알킬, C_2-C_{40}-알케닐, C_2-C_{40}-알키닐, C_6-C_{40}-아릴, C_7-C_{40}-알킬아릴 또는 C_7-C_{40}-아릴알킬 라디칼임) 이고; 원소주기율표의 13 내지 17 족에 속하는 헤테로원자를 선택적으로 함유하고; 바람직하게 R 은 선형 또는 분지형 C_1-C_{20}-알킬 라디칼이고; 또는 두 개의 X 는 치환 또는 비치환된 부타디에닐 라디칼 또는 OR'O 기 (식중 R' 은 C_1-C_{40} 알킬리덴, C_6-C_{40} 아릴리덴, C_7-C_{40} 알킬아릴리덴 및 C_7-C_{40} 아릴알킬리덴 라디칼로부터 선택된 2 가 라디칼임) 를 선택적으로 형성할 수 있고; 바람직하게 X 는 수소 원자, 할로겐 원자 또는 R 기이고; 더욱 바람직하게 X 는 염소 또는 C_1-C_{10} 알킬 라디칼이고; 예컨대 메틸 또는 벤질 라디칼이고;

L 은 원소주기율표의 13 내지 17 족에 속하는 헤테로원자를 선택적으로 함유하는 2 가의 C_1-C_{40} 탄화수소 라디칼 또는 5 개 이하의 규소 원자를 함유하는 2 가의 실릴렌 라디칼이고; 바람직하게 L 은 원소주기율표의 13 내지 17 족에 속하는 헤테로원자를 선택적으로 함유하는 C_1-C_{40} 알킬리덴, C_3-C_{40} 시클로알킬리덴, C_6-C_{40} 아릴리덴, C_7-C_{40} 알킬아릴리덴, 또는 C_7-C_{40} 아릴알킬리덴 라디칼, 및 5 개 이하의 규소 원자를 함유하는 실릴렌 라디칼 (예컨대 $SiMe_2$, $SiPh_2$) 로부터 선택된 2 가의 가교형 기이고; 바람직하게 L 는 $(Z(R'')_2)_n$ 기 (식중 Z 는 탄소 또는 규소 원자이고, n 은 1 또는 2 이고, R'' 은 원소주기율표의 13 내지 17 족에 속하는 헤테로원자를 선택적으로 함유하는 C_1-C_{20} 탄화수소 라디칼이고; 바람직하게는 R'' 은 원소주기율표의 13 내지 17 족에 속하는 헤테로원자를 선택적으로 함유하는 선형 또는 분지형, 고리형 또는 비고리형, C_1-C_{20} 알킬, C_2-C_{20} 알케닐, C_2-C_{20} 알키닐, C_6-C_{20} 아릴, C_7-C_{20} 알킬아릴 또는 C_7-C_{20} 아릴알킬 라디칼임); 더욱 바람직하게 $(Z(R'')_2)_n$ 기는 $Si(CH_3)_2$, $SiPh_2$, SiPhMe, $SiMe(SiMe_3)$, CH_2, $(CH_2)_2$, 및 $C(CH_3)_2$ 이고;

R^1 및 R^2 는 서로 동일하거나 상이하게, 원소주기율표의 13 내지 17 족에 속하는 헤테로원자를 선택적으로 함유하는 C_1-C_{40} 탄화수소 라디칼이고; 바람직하게 이들은 선형 또는 분지형, 고리형 또는 비고리형, C_1-C_{40} 알킬, C_2-C_{40} 알케닐, C_2-C_{40} 알키닐, C_6-C_{40} 아릴, C_7-C_{40} 알킬아릴 또는 C_7-C_{40} 아릴알킬 라디칼이고; 원소주기율표의 13 내지 17 족에 속하는 헤테로원자를 선택적으로 함유하고; 더욱 바람직하게 R^1 및 R^2 는 선형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20} 알킬 라디칼이고; 더욱 바람직하게 R^1 및 R^2 는 메틸 또는 에틸 라디칼이고;

T 는 서로 동일하거나 상이하게, 화학식 (Ⅱa), (Ⅱb) 또는 (Ⅱc) 의 부분임:



(IIa) (IIb) (IIc)

(식중 * 기호가 표시된 원자는 화학식 (Ⅰa) 의 화합물에서 같은 기호가 표시된 원자와 결합하고;

R^3 은 원소주기율표의 13 내지 17 족에 속하는 헤테로원자를 선택적으로 함유하는 C_1-C_{40} 탄화수소 라디칼이고; 바람직하게 R^3 은 선형 또는 분지형, 고리형 또는 비고리형, C_1-C_{40} 알킬, C_2-C_{40} 알케닐, C_2-C_{40} 알키닐, C_6-C_{40} 아릴, C_7-C_{40} 아릴알킬 또는 C_7-C_{40} 알킬아릴 라디칼이고; 원소주기율표의 13 내지 17 족에 속하는 헤테로원자를 선택적으로 함유하고; 더욱 바람직하게 R^3 은 선형 또는 분지형, C_1-C_{20} 알킬, C_6-C_{40} 아릴, C_7-C_{40} 아릴알킬 라디칼이고; 보다 더욱 바람직하게 R^3 은 하나 이상의 C_1-C_{10} 알킬기가 선택적으로 치환된 C_6-C_{20} 아릴 라디칼이고;

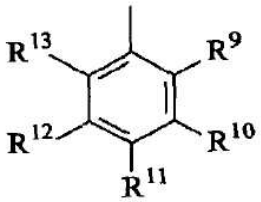
R^4 및 R^6 은 서로 동일하거나 상이하게, 수소 원자 또는 원소주기율표의 13 내지 17 족에 속하는 헤테로원자를 선택적으로 함유하는 C_1-C_{40} 탄화수소 라디칼이고; 바람직하게 R^4 및 R^6 은 서로 동일하거나 상이하게, 수소 원자 또는 선형 또는 분지형, 고리형 또는 비고리형, C_1-C_{40} 알킬, C_2-C_{40} 알케닐, C_2-C_{40} 알키닐, C_6-C_{40} 아릴, C_7-C_{40} 알킬아릴 또는 C_7-C_{40} 아릴알킬 라디칼이고; 원소주기율표의 13 내지 17 족에 속하는 헤테로원자를 선택적으로 함유하고; 바람직하게 R^4 및 R^6 은 수소 원자이고;

R^5 는 원소주기율표의 13 내지 17 족에 속하는 헤테로원자를 선택적으로 함유하는 C_1-C_{40} 탄화수소 라디칼이고; 바람직하게 R^5 는 선형 또는 분지형, 고리형 또는 비고리형, C_1-C_{40} 알킬, C_2-C_{40} 알케닐, C_2-C_{40} 알키닐, C_6-C_{40} 아릴, C_7-C_{40} 알킬아릴 또는 C_7-C_{40} 아릴알킬 라디칼이고; 원소주기율표의 13 내지 17 족에 속하는 헤테로원자를 선택적으로 함유하고; 더욱 바람직하게 R^5 는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20} 알킬 라디칼이고; 보다 더욱 바람직하게 R^5 는 메틸 또는 에틸 라디칼이고;

R^7 및 R^8 은 서로 동일하거나 상이하게, 수소 원자 또는 원소주기율표의 13 내지 17 족에 속하는 헤테로원자를 선택적으로 함유하는 C_1-C_{40} 탄화수소 라디칼이고; 바람직하게 R^7 및 R^8 은 수소 원자 또는 선형 또는 분지형, 고리형 또는 비고리형, C_1-C_{40} 알킬, C_2-C_{40} 알케닐, C_2-C_{40} 알키닐, C_6-C_{40} 아릴, C_7-C_{40} 알킬아릴 또는 C_7-C_{40} 아릴알킬 라디칼이고; 원소주기율표의 13 내지 17 족에 속하는 헤테로원자를 선택적으로 함유하고;

바람직하게 R^8 은 수소 원자 또는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20} 알킬 라디칼이고; 더욱 바람직하게 R^8 은 메틸 또는 에틸 라디칼이고;

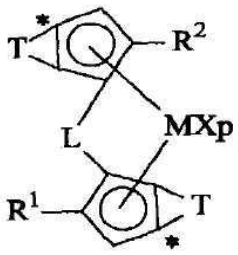
바람직하게 R^7 은 수소 원자 또는 C_1-C_{40} 알킬, C_6-C_{40} 아릴 또는 C_7-C_{40} 아릴알킬 라디칼이고; 더욱 바람직하게 R^7 은 하기 화학식 (Ⅲ) 의 기임:



(Ⅲ)

(식중 R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12} 및 R^{13} 은 서로 동일하거나 상이하게, 수소 원자 또는 선형 또는 분지형, 고리형 또는 비고리형, C_1-C_{20} 알킬, C_2-C_{20} 알케닐, C_2-C_{20} 알키닐, C_6-C_{20} 아릴, C_7-C_{20} 알킬아릴 또는 C_7-C_{20} 아릴알킬 라디칼이고; 원소주기율표의 13 내지 17 족에 속하는 헤테로원자를 선택적으로 함유하고; 바람직하게 R^9 및 R^{12} 는 수소 원자이고; 바람직하게 R^{10}, R^{11} 및 R^{13} 은 수소 원자 또는 선형 또는 분지형, 고리형 또는 비고리형 C_1-C_{10} 알킬 라디칼임))];

b) 하나 이상의 라세미 (rac) 또는 라세미-유사 형태의 화학식 (Ⅰb) 의 메탈로센 화합물:



(Ib)

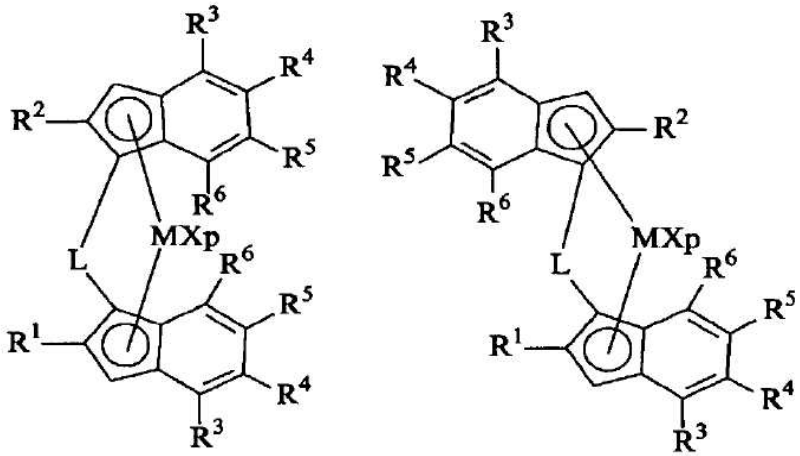
(식중 R^1, R^2, T, L, M, X 및 p 는 상기에 기재되었고; 식중 * 기호가 표시된 원자는 화학식 (Ⅱa), (Ⅱb) 및 (Ⅱc) 의 화합물에서 같은 기호가 표시된 원자와 결합함);

c) 알루목산 또는 알킬 메탈로센 양이온을 형성할 수 있는 화합물; 및

d) 선택적으로 유기 알루미늄 화합물.

바람직하게 라세미 또는 라세미 유사 형태 (화학식 (Ⅰb) 의 화합물) 및 메조 형태 또는 메조-유사 형태 (화학식 (Ⅰa) 의 화합물) 간의 비율이 10 : 90 내지 90 : 10; 더욱 바람직하게 20 : 80 내지 80 : 20; 보다 더욱 바람직하게 30 : 70 내지 70 : 30 의 범위이다.

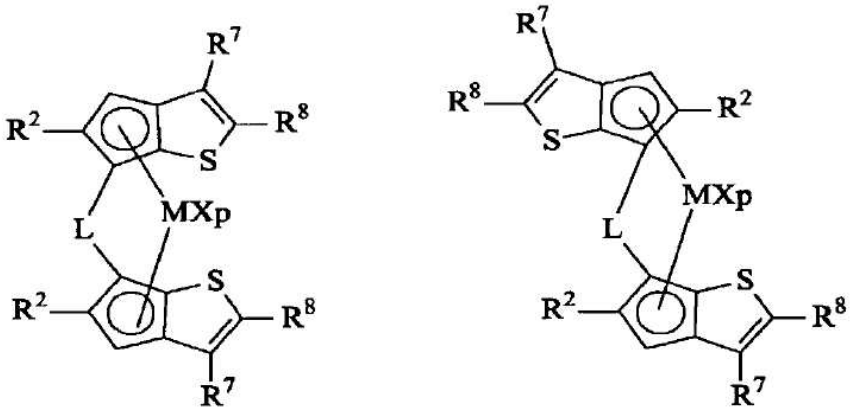
하나의 구현예에서 화학식 (Ⅰa) 및 (Ⅰb) 의 화합물은 각각 하기의 화학식 (Ⅳa) 또는 (Ⅳb) 를 가진다:



(IVa) (IVb)

(식중 M, X, p, L, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 및 R^6 은 상기 기재된 의미임).

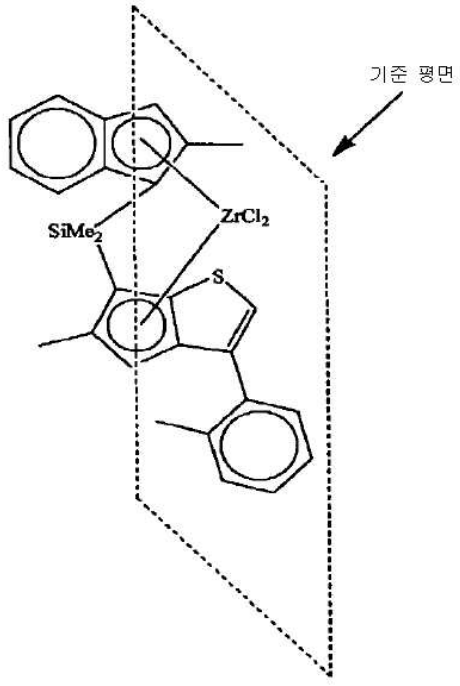
대체적인 구현예에서 화학식 (Ⅰa) 및 (Ⅰb) 의 화합물은 각각 하기의 화학식 (Ⅴa) 또는 (Ⅴb) 를 가진다:



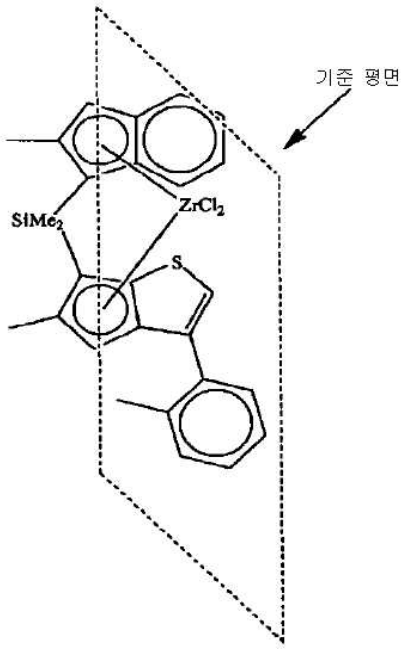
(식중 M, X, p, L, R^1, R^2, R^7 및 R^8 은 상기 기재된 의미임).

화학식 (I a) 및 (I b) 의 메탈로센 화합물은 당업계에 공지되어 있고, 이들은 공지된 절차에 따라 제조될 수 있으며, 예컨대 WO 01/44318, WO 03/045964, PCT/EP02/13552 및 DE 10324541.3 에 기재되어 있다.

본 발명의 목적에서 용어 "라세미 형태"는 두 개의 시클로펜타디에닐 부분 상의 동일한 치환체가 지르코늄을 함유하는 평면 및 상기 시클로펜타디에닐 부분의 중앙에 대해 반대편 상에 있다는 것을 의미한다. "라세미-유사 형태"는 메탈로센 화합물 상의 두 개의 시클로펜타디에닐 부분의 부피가 더 큰 (bulkier) 치환체가 하기 화합물에서 보는 바와 같이, 지르코늄을 함유하는 평면 및 상기 시클로펜타디에닐 부분의 중앙에 대해 반대편 상에 있다는 것을 의미한다.



본 발명의 목적에서 용어 "메조 형태"는 두 개의 시클로펜타디에닐 부분 상의 동일한 치환체가 지르코늄을 함유하는 평면 및 상기 시클로펜타디에닐 부분의 중앙에 대해 동일편 상에 있다는 것을 의미한다. "메조-유사 형태"는 메탈로센 화합물 위의 두 개의 시클로펜타디에닐의 부피가 더 큰 치환체가 하기 화합물에서 보는 바와 같이, 지르코늄을 함유하는 평면 및 상기 시클로펜타디에닐 부분의 중앙에 대해 동일편 상에 있다는 것을 의미한다.



본 발명의 목적인 1-부텐 중합체 조성물은 후술할 절차 (0 ℃ 에서 가용성인 자일렌) 에 따라 상기 조성물을 자일렌으로 분획되도록 하여 용이하게 분획될 수 있다. 이와 같은 방식에서, 혼성배열 성분 a) 수지가 용액에 남는 반면, 동일배열 성분 b) 는 0 ℃ 에서 불용성이다.

조성물을 디에틸 에테르 추출시킬 때, 단독으로 취해지는 혼성배열 성분 a) 는 상기 용매에 완전히 용해되고, 성분 b) 로부터 완전하게 분리할 수 없다. 이론에 구속됨 없이, 본 출원인은 성분 a) 및 성분 b) 가 매우 긴밀하게 혼합되어, 디에틸 에테르가 성분 b) 층상을 팽창시킬 수 없어, 조성물에 존재하는 모든 성분 a) 를 접촉하고 용해할 수 있다는 사실로 설명될 수 있다고 판단한다. 반대로 조성물이 후술할 절차에 따라 자일렌 분획될 때, 모든 조성물이 용해되기 때문에, 후속의 성분 a) 의 침전으로 분리가 완료된다.

상기 사실로 본 발명의 방법으로 수득 가능한 1-부텐 중합체의 성분 a) 및 성분 b) 가 완전하고 긴밀하게 분산되어 조성물이 두 성분의 최적 특성을 유지하도록 한다는 것이 확인된다. 실제로, 예를 들어 조성물은 성분 b) 의 융점을 유지한다.

본 발명의 방법으로 수득 가능한 1-부텐 중합체는 비록 두 개의 구별가능한 분획으로 구성된다 해도, 매우 좁은 분자량 분포가 부여된다. 상기 1-부텐 중합체의 분자량 분포 (Mw / Mn) 는 4 미만; 바람직하게 3 미만; 더욱 바람직하게 2.5 미만이다.

0 ℃ 에서 자일렌 추출로 수득된 성분 a) 는 바람직하게 적외선 결정화도 값을 0.5 % 미만; 더욱 바람직하게 적외선 결정화도를 0.3 % 미만; 보다 더욱 바람직하게 0.1 % 미만으로 가진다.

본 발명의 방법으로 수득 가능한 1-부텐 중합체에서, 성분 b) 에 대한 성분 a) 양은 라세미 또는 라세미-유사 형태 및 메조 또는 메조-유사 형태 간의 비율 및 화합물 (I a) 및 (I b) 의 중합 활성에 주로 의존한다. 따라서, 화합물 (I a) 및 (I b) 의 중합 활성이 알려지면, 성분 a) 및 성분 b) 간의 목적한 비율을 화학식 (I a) 및 (I a) 의 화합물의 비율을 계산하여 용이하게 찾을 수 있다. 본 발명의 방법의 추가적인 이점은 화학식 (I a) 및 (I b) 의 화합물이 동일한 메탈로센 화합물의 메조 또는 메조-유사 형태 및 라세미 또는 라세미-유사 형태일 때 이들의 중합 활성이 유사하다는 것이다. 따라서 성분 a) 및 성분 b) 간의 비율을 중합 방법의 수율의 실질적인 감소 없이 전체적인 범위, 즉 예를 들어 95 : 5 내지 5: 95 로 얻는 것이 가능하다. 이 효과는 선행 기술에 대하여 예측할 수 없는 것이다. 실제로, [macromolecules Vol 33. No. 6, 2000] 에서, 이용된 메탈로센 화합물의 라세미 및 메조 형태의 활성은 매우 다르고, 메조 형태는 라세미 형태보다 훨씬 활성적이어서, 예를 들어 동일배열 1-부텐 중합체가 다량인 조성물을 얻기 위해, 결과적으로 중합 방법의 수율을 감소시키며 라세미 형태가 보다 더욱 다량인 촉매 시스템을 이용하는 것이 필요할 것이다.

또한, 본 발명의 방법에서 성분 a) 및 성분 b) 의 비율을 중합 반응 중에 수소 및 에틸렌을 이용하여 미세하게 조정할 수 있다.

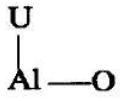
실제로, 수소를 첨가하여 화학식 (I a) 의 화합물의 수명 및/또는 활성을 증가시킴으로써 성분 a) 의 양을 증가시키는 것이 가능한 반면, 화학식 (I b) 의 화합물은 영향을 보다 적게 받는다. 유사한 효과는 또한 수소 대신 에틸렌을 이용하여 얻을 수 있다.

따라서 본 발명의 추가적인 목적은 상기에서 기재된 촉매 시스템의 존재 하에, 1-부텐 및 선택적으로 에틸렌, 프로필렌 또는 하나 이상의 화학식 CH_2=CHZ 의 알파 올레핀 (식중 Z 는 C_3-C_{10} 알킬기임) 의 중합 단계를 포함하는 1-부텐 중합체의 제조방법이고; 여기서 상기 방법은 수소 또는 에틸렌의 존재 하에 수행된다.

수소의 양은 1 ppm 내지 1000 ppm 의 범위일 수 있고; 바람직하게 5 ppm 내지 500 ppm 이고; 더욱 바람직하게 그것은 10 ppm 내지 400 ppm 이고; 보다 더욱 바람직하게 수소의 양은 20 ppm 내지 200 ppm 이고; 또 다른 바람직한 범위는 30 ppm 내지 100 ppm 이고, 여기서 ppm 은 액체 상 (벌크) 에서 백만분의 일 몰로써 정의된다. 반응기에서 도입되는 에틸렌에 대한 1-부텐의 비율을 다양하게 할 수 있어 에틸렌을 0.1 몰% 내지 8 몰% 를 함유하는 분획가능한 1-부텐 중합체가 수득되고; 더욱 바람직하게 0.1 몰% 내지 5 몰% 를 포함하고, 보다 더욱 바람직하게 0.1 몰% 내지 3 몰% 를 포함한다.

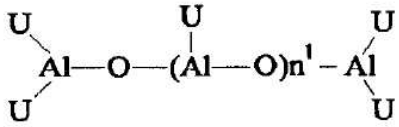
상기 방법에서 성분 c) 로 이용되는 알루목산은 물을 화학식 H_jAlU_{3-j} 또는 $H_jAl_2U_{6-j}$ (식중 U 치환체는 동일하거나 상이하게, 수소 원자, 할로겐 원자, C_1-C_{20} 알킬, C_3-C_{20} 시클로알킬, C_6-C_{20} 아릴, C_7-C_{20} 알킬아릴 또는 C_7-C_{20} 아릴알킬 라디칼이고, 규소 또는 게르마늄 원자를 선택적으로 함유하고, 단, 하나 이상의 U 는 할로겐과 상이하고, j 는 0 내지 1 의 범위이며, 또한 비정수임) 의 유기-알루미늄 화합물과 반응시킴으로써 수득될 수 있다. 상기 반응에서 Al / 물의 몰비는 바람직하게 1 : 1 내지 100 : 1 을 포함한다.

본 발명에 따른 방법에 이용된 알루목산은 하기 유형의 하나 이상의 기를 함유하는 선형, 분지형 또는 고리형 화합물이라 여겨진다:

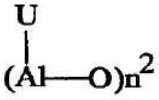


(식중 치환체 U 는 동일하거나 상이하게, 상기와 같이 정의됨).

특히, 하기 화학식의 알루목산은 선형 화합물의 경우에 사용될 수 있거나:



(식중 n^1 은 0 또는 1 내지 40 의 정수이고, 치환체 U 는 상기와 같이 정의됨); 또는 하기 화학식의 알루목산은 고리형 화합물의 경우에 사용될 수 있다:



(식중 n^2 는 2 내지 40 의 정수이고, U 치환체는 상기와 같이 정의됨).

본 발명에 따른 용도에 적합한 알루목산의 예는 메틸알루목산 (MAO), 테트라-(이소부틸)알루목산 (TIBAO), 테트라-(2,4,4-트리메틸-펜틸)알루목산 (TIOAO), 테트라-(2,3-디메틸부틸)알루목산 (TDMBAO) 및 테트라-(2,3,3-트리메틸부틸)알루목산 (TTMBAO) 이다.

특히, 알킬 및 아릴기가 특정 분지형 패턴을 갖는 흥미로운 공촉매가 WO 99/21899 및 WO 01/21674 에 기재되어 있다.

WO 99/21899 및 WO 01/21674 에 기재된, 물과 반응하여 적합한 알루목산 (b) 를 수득할 수 있는 알루미늄 화합물의 비제한적인 예는 하기와 같다:

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-플루오로-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-(펜타플루오로페닐)-프로필]알루미늄, 트리스[2,2-디페닐-에틸]알루미늄 및 트리스[2-페닐-2-메틸-프로필]알루미늄 뿐만 아니라, 하나의 히드로카르빌기가 수소 원자로 대체된 대응화합물 및 하나 또는 두 개의 히드로카르빌기가 이소부틸기로 대체된 대응 화합물.

상기 알루미늄 화합물 중에, 트리메틸알루미늄 (TMA), 트리이소부틸알루미늄 (TIBA), 트리스(2,4,4-트리메틸-펜틸)알루미늄 (TIOA), 트리스(2,3-디메틸부틸)알루미늄 (TDMBA) 및 트리스(2,3,3-트리메틸부틸)알루미늄 (TTMBA) 이 바람직하다.

알킬메탈로센 양이온을 형성할 수 있는 화합물의 비제한적인 예는 화학식 D^+E^- 의 화합물이고, 식중 D^+ 는 브뢴스테드 산으로, 양성자를 공여할 수 있고 화학식 (Ia) 및 (Ib) 의 메틸로센의 치환체 X 와 비가역적 반응을 할 수 있고, E^- 는 양립하는 음이온으로, 두 개의 화합물의 반응으로부터 유래되는 활성 촉매 종을 안정화시킬 수 있고, 충분히 불안정하여 올레핀 단량체에 의해 제거될 수 있다. 바람직하게, 음이온 E^- 는 하나 이상의 붕소 원자를 포함한다. 더욱 바람직하게, 음이온 E^- 는 화학식 $BAr_4^{(-)}$ 의 음이온이고, 식중 동일하거나 상이할 수 있는 치환체 Ar 은 아릴 라디칼 예컨대 페닐, 펜타플루오로페닐 또는 비스(트리플루오로메틸)페닐이다. 테트라키스-펜타플루오로페닐 붕산염은 WO 91/02012 에 기재된 바와 같이, 특히 바람직한 화합물이다. 또한, 화학식 BAr_3 의 화합물은 용이하게 사용될 수 있다. 상기 유형의 화합물은, 예를 들어, 국제 특허 출원 WO 92/00333 에 기재되었다.

알킬메탈로센 양이온을 형성할 수 있는 화합물의 다른 예는 화학식 BAr_3P (식중 P 는 치환 또는 비치환된 피롤 라디칼임)의 화합물이다. 상기 화합물은 WO 01/62764 에 기재되어 있다. 붕소 원자를 함유하는 화합물은 DE-A-19962814 및 DE-A-19962910 의 기재 내용에 따라 용이하게 지지될 수 있다. 붕소 원자를 함유하는 모든 상기 화합물은 약 1 : 1 내지 약 10 : 1; 바람직하게 1 : 1 내지 2.1; 더욱 바람직하게 약 1 : 1 을 포함하는 붕소 및 메탈로센 금속 간의 몰비로 사용될 수 있다.

화학식 D^+E^- 의 화합물의 비제한적인 예는 하기와 같다:

트리에틸암모늄테트라(페닐)붕산염,

트리부틸암모늄테트라(페닐)붕산염,

트리메틸암모늄테트라(톨릴)붕산염,

트리부틸암모늄테트라(톨릴)붕산염,

트리부틸암모늄테트라(펜타플루오로페닐)붕산염,

트리부틸암모늄테트라(펜타플루오로페닐)알루민산염,

트리프로필암모늄테트라(디메틸페닐)붕산염,

트리부틸암모늄테트라(트리플루오로메틸페닐)붕산염,

트리부틸암모늄테트라(4-플루오로페닐)붕산염,

N,N-디메틸벤질암모늄-테트라키스펜타플루오로페닐붕산염,

N,N-디메틸헥실암모늄-테트라키스펜타플루오로페닐붕산염,

N,N-디메틸아닐리늄테트라(페닐)붕산염,

N,N-디에틸아닐리늄테트라(페닐)붕산염,

N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)붕산염,

N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)알루민산염,

N,N-디메틸벤질암모늄-테트라키스펜타플루오로페닐붕산염,

N,N-디메틸헥실암모늄-테트라키스펜타플루오로페닐붕산염,

디(프로필)암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)붕산염,

디(시클로헥실)암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)붕산염,

트리페닐포스포늄테트라키스(페닐)붕산염,

트리에틸포스포늄테트라키스(페닐)붕산염,

디페닐포스포늄테트라키스(페닐)붕산염,

트리(메틸페닐)포스포늄테트라키스(페닐)붕산염,

트리(디메틸페닐)포스포늄테트라키스(페닐)붕산염,

트리페닐카르베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)붕산염,

트리페닐카르베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)알루민산염,

트리페닐카르베늄테트라키스(페닐)알루민산염,

페로세늄테트라키스(펜타플루오로페닐)붕산염,

페로세늄테트라키스(펜타플루오로페닐)알루민산염,

트리페닐카르베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)붕산염, 및

N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)붕산염.

화합물 d) 로 사용된 유기 알루미늄 화합물은 상기에 기재한 바와 같이 화학식 H_jAlU_{3-j} 또는 $H_jAl_2U_{6-j}$ 이다.

본 발명의 중합 방법은, 선택적으로 비활성 탄화수소 용매의 존재 하에, 액체 상에서 수행될 수 있다. 상기 탄화수소 용매는 방향족 (예컨대, 톨루엔) 또는 지방족 (예컨대, 프로판, 헥산, 헵탄, 이소부탄, 시클로헥산 및 2,2,4-트리메틸펜탄) 일 수 있다.

바람직하게, 본 발명의 중합 방법은 에틸렌, 프로필렌 또는 하나 이상의 화학식 CH_2=CHZ 의 알파 올레핀 (식중 Z 는 C_3-C_{10} 알킬기) 이 0 내지 50 중량%; 바람직하게 0 내지 40 중량%; 더욱 바람직하게 0 내기 30 중량% 인 범위에서 선택적으로 존재 하에 액체 1-부텐을 중합 매질로 이용함으로써 수행된다.

중합 온도는 바람직하게 20 ℃ 내지 150 ℃ 의 범위이고; 보다 더욱 바람직하게 40 ℃ 내지 90 ℃ 이고; 특히 바람직한 범위는 50 ℃ 내지 80 ℃ 이다.

바람직하게, 본 발명의 방법에서 1-부텐 단일중합체가 생성된다.

본 발명의 방법으로, 에틸렌, 프로필렌 또는 하나 이상의 화학식 CH_2=CHZ (식중 Z 는 C_3-C_{10} 알킬기임) 의 알파 올레핀으로부터 선택된 알파 올레핀 유도 단위체를 함유하는, 1-부텐 단일중합체 또는 1-부텐 공중합체를 수득하는 것 또한 가능하다. 에틸렌, 프로필렌 또는 하나 이상의 화학식 CH_2=CHZ 의 알파 올레핀 유도 단위체의 함량이 10 몰% 이하이고; 바람직하게 0.1 몰% 내지 10 몰% 의 범위이고; 더욱 바람직하게 0.1 몰% 내지 5 몰% 를 포함하고, 보다 더욱 바람직하게 0.1 몰% 내지 4 몰% 를 포함한다.

화학식 CH_2=CHZ 의 알파 올레핀의 예는 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 4,6-디메틸-1-헵텐, 1-데센 및 1-도데센이다.

본 발명의 방법으로 수득 가능한 1-부텐 중합체는 하기에 기재된 절차에 따라 0 ℃ 에서 자일렌을 이용함으로써 분획가능하다. 0 ℃ 에서 자일렌 중 가용성인 분획은 에틸렌, 프로필렌 또는 하나 이상의 화학식 CH_2=CHZ 의 알파 올레핀 (식중 Z 는 C_3-C_{10} 알킬기임) 으로부터 선택된 알파 올레핀 유도 단위체를 함유하는 혼성배열 단일중합체 또는 혼성배열 1-부텐 공중합체로 나타나고, 상기 기재된 성분 a) 는 하기의 특징을 가진다:

ⅰ) 4 이하의 분자량 분포 Mw / Mn;

ⅱ) ^{13}C-NMR 로 측정된, 15 % 내지 35 % 에 포함되는 rr 트리아드 (triad);

ⅲ) 시차주사열량계 (DSC) 로 탐지가능한 융해열이 없음;

ⅳ) 135 ℃ 의 테트라히드로나프탈렌 (THN) 에서 측정된, 1.0 dl/g 내지 5.0 dl/g 에 포함되는 고유 점도 (IV); 및

ⅴ) 0.5 % 미만의 적외선 결정화도.

바람직하게, 성분 a) 에서 분자량 분포 Mw / Mn 는 3 미만이고; 더욱 바람직하게 2.5 미만이다.

바람직하게, 성분 a) 에서 ^{13}C-NMR 로 측정된, rr 트리아드는 20 % 내지 30 % 를 포함한다.

바람직하게, 성분 a) 에서 135 ℃ 의 테트라히드로나프탈렌 (THN) 에서 측정된 고유 점도 (IV) 는 1.0 dl/g 내지 4.0 dl/g 을 포함하고; 바람직하게 1.1 dl/g 내지 3.0 dl/g 이고; 더욱 바람직하게 1.1 dl/g 내지 2.5 dl/g 이다.

바람직하게, 성분 a) 에서 적외선 결정화도가 0.3 % 미만이고; 더욱 바람직하게 0.1 % 미만이고; 보다 더욱 바람직하게 0.05 % 미만이다.

본 발명의 방법으로 수득 가능한 분획가능한 1-부텐 중합체의 성분 a) 는 높은 분자량 (IV) 이 부여된다. 성분 a) 의 고유 점도 (IV) 는 일반적으로 혼성배열 성분 b) 의 고유 점도 (IV) 의 70 % 초과이고, 바람직하게 혼성배열 성분 b) 의 고유 점도 (IV) 의 80 % 초과이다. 이와 같은 중요한 특징은, 혼성배열 성분의 점착성이 높아, 후자의 더 높은 분자량은 본 발명의 1-부텐 중합체의 점착성을 상당히 감소시키고, 따라서 용이하게 처리될 수 있는 효과를 발생시킨다.

0 ℃ 에서 자일렌 중 불용성인 분획은 에틸렌, 프로필렌 또는 하나 이상의 화학식 CH_2=CHZ 의 알파 올레핀 (식중 Z 는 C_3-C_{10} 알킬기임) 으로부터 선택된 알파 올레핀 유도 단위체를 함유하는 동일배열 1-부텐 단일중합체 또는 1-부텐 공중합체로 나타나고, 성분 b) 는 하기의 특징을 가진다:

ⅰ) 4 이하의 분자량 분포 Mw / Mn;

ⅱ) ^{13}C-NMR 로 측정된, 90 % 초과인 동일배열 mmmm 트리아드;

ⅲ) 135 ℃ 의 테트라히드로나프탈렌 (THN) 에서 측정된, 1.0 dl/g 내지 5.0 dl/g 에 포함되는 고유 점도 (IV).

바람직하게, 성분 b) 에서 분자량 분포는 3 미만이고; 더욱 바람직하게 2.5 미만이다. 바람직하게, ^{13}C-NMR 로 측정된 동일배열 mmmm 트리아드는 93 % 초과, 더욱 바람직하게 95 % 초과이다. 바람직하게, 성분 b) 에서 135 ℃ 의 테트라히드로나프탈렌 (THN) 에서 측정된 고유 점도 (IV) 는 1.0 dl/g 내지 4.0 dl/g 을 포함하고; 바람직하게 1.1 dl/g 내지 3.0 dl/g 이고; 더욱 바람직하게 1.2 dl/g 내지 2.5 dl/g 이다.

바람직하게, 분획가능한 1-부텐 중합체는 5 % 내지 95 % 의 성분 a) 를 함유하고; 바람직하게 20 중량% 내지 80 중량% 이고; 더욱 바람직하게 성분 a) 는 30 중량% 내지 70 중량% 의 범위이다. 바람직하게, 분획가능한 폴리(1-부텐) 중합체는 95 % 내지 5 % 의 성분 b) 를 함유하고; 바람직하게 성분 b) 는 80 중량% 내지 20 중량% 의 범위이고; 더욱 바람직하게 성분 b) 는 30 중량% 내지 70 중량% 의 범위이다.

하기 조성물 또한 가능하다:

성분 a)	성분 b)
10 - 20 중량%	90 - 80 중량%
20 - 30 중량%	80 - 70 중량%
30 - 40 중량%	70 - 60 중량%
40 - 50 중량%	60 - 50 중량%
50 - 60 중량%	50 - 40 중량%
60 - 70 중량%	40 - 30 중량%
70 - 80 중량%	30 - 20 중량%
80 - 90 중량%	20 - 10 중량%

본 발명의 목적인 1-부텐 중합체로, 예를 들어, 폴리비닐클로라이드, 폴리우레탄 또는 스티렌 블록 공중합체를 대체하기 위한, 다수의 적용에 사용될 수 있는 연질의 신규 물질을 수득하는 것이 가능하다. 더욱이 본 발명의 목적인 분획가능한 1-부텐 중합체의 성분 a) 및 b) 는 완전하게 양립가능하여 매우 균질한 최종 1-부텐 중합체를 수득하게 한다.

고유 점도 (I.V.) 는 135 ℃ 의 테트라히드로나프탈렌 (THN) 에서 측정되었다.

테트라히드로나프탈렌에서 측정된 고유 점도 및 데카히드로나프탈렌 (DHN) 에서 측정된 고유 점도 간의 전환은 하기 실험식에 의해 수행되었다

$$IV\ (THN) = 0.87\ IV\ (DHN)$$

상기 식은 수개의 폴리부텐 시료의 THN 및 DHN 에서 측정된 IV 를 분석하여 유도하였다.

중합체의 융점 (T_m) 을 표준 방법에 따라, Perkin Elmer DSC-7 기기로 시차주사열량계법 (D.S.C.) 으로 측정하였다. 중합반응으로부터 수득된 칭량 시료 (5 내지 7 mg) 는 알루미늄 팬으로 밀봉하고 10 ℃/분 에서 180 ℃ 까지 가열하였다. 상기 시료를 180 ℃ 에서 5 분간 유지하여, 모든 결정이 완전히 녹을 수 있도록 한 후, 10 ℃/분 에서 20 ℃ 까지 냉각시켰다. 20 ℃ 에서 2 분간 방치한 후, 상기 시료를 두 번째로 10 ℃/분 에서 180 ℃ 까지 가열하였다. 상기 두 번째 가열 조작에서, 피크 온도는 융해점 (T_m), 피크의 면적은 융해 엔탈피 (ΔH_f) 로 취하였다.

모든 상기 시료에 대한 분자량 파라미터 및 분자량 분포는 4 개의 혼합-겔 컬럼 PLgel 20 μm Mixed-A LS (Polymer Laboratories, Church Stretton United Kingdom) 가 장착된 Waters 150C ALC/GPC 기기 (Waters, Milford, Massachusetts, USA) 를 사용하여 측정하였다. 컬럼의 단위는 300 × 7.8 mm 였다. 사용된 용매는 TCB 이고 유량을 1.0 mL/분 으로 유지시켰다. 용액의 농도는 1,2,4 트리클로로벤젠 (TCB) 에서 0.1 g/dL 였다. 분해를 방지하기 위해 0.1 g/L 의 2,6-디-*t*-부틸-4메틸 페놀 (BHT) 를 첨가하였고, 주입 부피는 300 μL 였다. 모든 측정은 135 ℃ 에서 실시되었다. 1-부텐 중합체에 대한 특성화된 좁은 분자량 분포의 표준 기준물질의 입수가 용이하지 않아, GPC 교정은 복잡하다. 따라서, 분자량 분포가 580 내지 13,200,000 인 12 폴리스티렌 표준 시료를 사용하여 만능 교정 곡선을 수득하였다. Mark-Houwink 관계식의 K 값은 다음과 같다고 가정하였다: 각각 폴리스티렌에 대해서 $K_{PS} = 1.21 \times 10^{-4}$ dL/g 및 폴리-1-부텐에 대해서 $K_{PB} = 1.78 \times 10^{-4}$ dL/g. Mark-Houwink 의 지수 α 는 폴리스티렌에 대해서 0.706, 폴리-1-부텐에 대해서 0.725 로 가정하였다. 이러한 접근이, 비록 얻어진 분자 파라미터가 단지 각각의 체인의 유체역학적 부피의 추정치라 하더라고, 상대적인 비교를 가능하게 한다.

120 ℃ 의 푸리에 변환 모드인 100.61 MHz 에서 작동하는 DPX-400 분광계로 ^{13}C-NMR 스펙트럼을 얻었다. 시료를 120 ℃ 에서 8 중량%/v 농도로 1,1,2,2-테트라클로로에탄-d2 에 용해하였다. 각각의 스펙트럼은 ^{1}H-^{13}C 커플링을 제거하기 위해, 펄스 및 CPD (Waltz 16) 간에 15 초 동안 지연하여, 90 ° 펄스로 얻었다. 6000 Hz 스펙트럼 창을 사용하여 32 K 데이터 점으로 약 3000 개의 전이점을 저장하였다. 메탈로센-제조 PB 의 동일배열지수를 ^{13}C-NMR 로 측정하였고, 에틸 분지의 대각의 메틸렌의 mmmm 트리아드 피크의 상대적인 강도로서 정의되었다. 27.33 ppm 에서의 피크는 내부 기준으로 사용되었다. 펜타드 배정은 *Macromolecules, **1992**, 25,* 6814-6817 에 따라 주어졌다. 혼성배열 1-부텐 중합체 성분 a) 의 트리아드 함량은 26.92 ppm 내지 26.43 ppm 에서의 피크의 아크를 적분함으로써 수득하였다.

PB 스펙트럼의 측쇄 메틸렌 부분은 Bruker WIN-NMR 프로그램에 포함된 탈합성 (deconvolution) 을 위한 절차를 사용하여 피팅하였다. 상기 mmmm 펜타드 및 단일 단위체 오차 (mmmr, mmrr 및 mrrm) 와 관련된 펜타드는 선의 세기와 폭을 변화시키는, Lorenzian 선모양 (lineshapes) 을 사용하여 피팅하였다. 이에 따라, 이들 신호의 상대적인 세기를 수득하였다. 이들 결과는 거울상이성질체 (enantiomorphic) 자리 모델을 사용한 펜타드 분포의 통계적 모델링에 사용되어, 완전한 펜타드 분포를 수득하였고, 이로부터 트리아드 분포가 유도된다.

적외선 결정화도는 하기 식에서 1221 cm^{-1} 및 1151 cm^{-1} 에서의 흡수 A 를 이용한 중합체의 약 1 mm 박막의 적외선 흡수 스펙트럼으로부터 결정하였다.

$$\text{결정화도} = \frac{\left(\frac{A_{1221}}{A_{1151}}\right)_{\text{고체}} - 0.76}{5.43 - 0.76}$$

상기 식은 Nishioka 및 Yanagisawa 著 Chem. of High Polymers (Japan) 19, 667 (1962) 에 기재되어 있다.

본 발명의 목적인 1-부텐 중합체 조성물은 후술할 절차 (0 ℃ 에서 가용성인 자일렌) 에 따라 상기 조성물을 자일렌으로 분획되도록 하여 용이하게 분획될 수 있다. 이와 같은 방식에서, 혼성배열 성분 a) 수지가 용액에 남는 반면, 동일배열 성분 b) 는 0 ℃ 에서 불용성이다.

조성물을 디에틸 에테르 추출시킬 때, 단독으로 취해지는 혼성배열 성분 a) 는 상기 용매에 완전히 용해되고, 성분 b) 로부터 완전하게 분리할 수 없다. 이론에 구속됨 없이, 본 출원인은 성분 a) 및 성분 b) 가 매우 긴밀하게 혼합되어, 디에틸 에테

르가 성분 b) 층상을 팽창시킬 수 없어, 조성물에 존재하는 모든 성분 a) 를 접촉하고 용해할 수 있다는 사실로 설명될 수 있다고 판단된다. 반대로 조성물이 후술할 절차에 따라 자일렌 분획될 때, 모든 조성물이 용해되기 때문에, 다음의 성분 a) 침전물로 분리가 완료된다.

이 사실로 본 발명의 방법으로 수득 가능한 1-부텐 중합체의 성분 a) 및 성분 b) 가 완전하고 충실하게 분산되어 조성물이 두 성분의 최적 특성을 유지하도록 한다는 것이 확인된다. 사실 예를 들어, 조성물은 성분 b) 의 융점을 유지한다.

하기 실시예는 예시의 목적으로 주어진 것이며 본 발명의 제한을 의도하지 않는다.

실시예

0 ℃ 에서 가용성인 자일렌

상기에서 제조된 반응기 조성물의 2.5 의 시료를 미리 증류시킨 자일렌 250 ml 에 현탁시켰다. 혼합물을 가벼운 질소 흐름 하에 부드럽게 교반시키면서, 약 30 분간 가열시켜 온도가 135 ℃ 까지 도달되도록 하였다. 135 ℃ 의 온도에 도달하면, 시료의 용해를 완료시키기 위해, 상기 혼합물을 추가의 30 분간 135 ℃ 에서 유지한다.

용해 단계가 마무리되면, 용액을 약 100 ℃ 온도에 도달될 때까지 용액을 공기-냉각시킨다. 그 다음, 상기 용액을 함유하는 플라스크를 물 및 냉각 조 내서 보온병 (Dewar vessel) 에 두었고, 플라스크 내부의 온도는 0 ℃ 로 떨어진다. 용액을 1 시간 동안 교반하며 0 ℃ 로 유지시키고, 불용물의 결정화를 완료한다.

수득된 혼합물을 단목 (short stem) 깔대기 및 고속 여과지를 통해 여과시켰다. 여과액이 완전히 투명하지 않으면, 여과를 반복한다. 여과 단계 동안, 혼합물을 0 ℃ 로 유지시킨다. 여과가 종료되면, 여과액을 25 ℃ 에서 밸런스하고, 그 다음 두 개의 50-ml 분취량을 두 개의 부피 플라스크에 두었다.

두 개의 50-ml 분취 여과액 중 하나를 미리 보정된 알루미늄 팬 (알루미늄 팬을 사용 전에 500 ℃ 의 회화로 (muffle furnace) 에 30 분 동안 유지시킴) 에 옮긴다. 알루미늄 팬은 140 ℃ 로 가열되어, 가벼운 질소 흐름 하에 용매를 증발시키고, 동시에, 증발된 용매 증기를 수합하고 응축시킨다. 용매 증발이 완료되면, 팬을 75 - 80 ℃ 의 진공 (200 - 400 mbar) 오븐 및 질소 흐름 하에 두어, 일정 무게 (총 가용물) 까지 그 내용물을 건조시킨다. 이 절차를 50-ml 의 두 번째 분취량의 여과액에서 반복한다.

병행하여, 50 ml 분취량의 자일렌이 바탕 기준 (blank reference) 을 갖기 위해 동일한 증발 절차를 거치도록 한다.

0 ℃ 에서 o-자일렌의 가용성 분획 (총 가용물) 은 하기 일반식의 중량 퍼센트로 표현된다:

$$XS\% = \frac{\left(\left(\frac{M_{r_1} + M_{r_2}}{2}\right) - \left(M_b \times \left(\frac{V_r}{V_b}\right)\right)\right) \times V_i}{M_i \times V_r} \times 100 \quad (1)$$

(식중 기호는 하기를 의미한다:

$XS\%$ = 총 가용성 분획의 중량 퍼센트;

M_{r1} = 첫 번째 증발 분취량 잔류물;

M_{r2} = 두 번째 증발 분취량 잔류물;

M_b = 증발 바탕 잔류물;

M_i = 출발 시료 무게;

V_r = 증발된 용액 부피;

V_b = 증발된 바탕 부피;

V_i = 출발 용매 부피).

0 ℃ 에서 o-자일렌의 불용성 분획 (총 가용물) 은 하기 일반식의 중량 퍼센트로 표현된다:

$$XI\% = 100 - XS\% \quad (2)$$

(식중 기호는 하기를 의미한다:

XI % = 불용성 분획의 중량 퍼센트;

XS % = 총 가용물 중량 퍼센트).

메탈로센 화합물

라세미 및 메조 디메틸실란디일비스-6-[2,5-디메틸-3-(2'-메틸-페닐)시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜]지르코늄 디클로라이드 각각의 (A-1) 및 (A-2) 가 WO 01/44318 에 따라 제조되었다.

실시예 1

촉매 시스템

C-1 촉매 시스템은 EP 04101020.8의 "실시예 1 C-1 촉매 시스템의 제조"에 기재된 절차에 따라 제조되었고; A-1 및 A-2 가 1 : 1 이고; Al_{tot}/Zr 이 200 이고 및 메틸알루목산 (MAO)/트리이소부틸알루미늄 (TIBA) 의 비율이 2 : 1 인 혼합물 4.5 mg 을 이용하였다.

1-부텐 중합

자기 구동 교반기 및 Flow Record & Control system 이 장착된 4-L 의 재킷 스테인레스-스틸 오토클레이브가 사용되었다. 오토클레이브 내의 모든 유량, 압력 및 온도는 DCS PC 로 제어되었다. 개별 시험 전, 오토클레이브를 뜨거운 질소 (1.5 barg N_2, 70 ℃, 1 시간) 로 세척시켰다. 그 다음, Al(*i*-Bu)$_3$ 6 mmol (헥산 중 1 M 용액) 및 1-부텐 1350 g 을 실온에서 채웠다. 그 다음, 오토클레이브는 중합 온도에서 항온 유지되었고, 상기 제조된 촉매/공촉매 혼합물을 함유하는 용액을 스테인레스-스틸 바이알 (vial) 을 통해 질소 압력을 사용하여 오토클레이브에 주입하였다. 중합 반응은 1 시간 동안 70 ℃ 에서 수행되었다. 그 다음 교반을 중단시키고, 상기 오토클레이브로의 압력을 질소로 20 bar-g 까지 상승시켰다. 1-부텐/폴리-1-부텐 혼합물을 바닥으로부터 70 ℃ 의 물을 함유하는 가열된 스틸 탱크로 방출시켰다. 상기 탱크 가열을 끄고 0.5 bar-g 의 질소 흐름을 공급한다. 실온으로 냉각시킨 후, 스틸 탱크를 개방하고, 젖은 중합체를 수합하였다. 젖은 중합체를 70 ℃, 감압하에 오븐에서 건조한다. 상기 중합 조건 및 수득된 중합체의 특성 데이터를 표 1 에 나타낸다.

[표 1]

실시예	활성 Kg/ (g_{met}*h)	I.V. dL/g (THN)	M_w/M_n	T_m (II) ℃	ΔH_f (II) J/g	ΔH_c (II) J/g
1*	98.7	1.4	2.0	106.5	19.12	-18.3
* 24 시간 경과된 촉매 용액						

상기에서 제조된 반응기 조성물을 하기에 기재된 절차에 따라 0 ℃ 에서 자일렌 추출시켰다. 두 분획의 특성을 표 2 에 나타낸다.

[표 2]

	조성물	NMR %	I.V. dL/g (THN).	M_w/M_n	엔탈피 (ΔH_f) J/g	결정화도 (IR)	T_m. ℃
실시예 1	성분 a 43 %	rr 29	1.4	2.0	n.d.	0.030	n.d.
	성분 b 57 %	mmmm 98	1.4	2.0	32	n.a.	106.5
n.d. 탐지 불가 n.a. 이용 불가							

상기에서 수득한 반응기 조성물의 시료를 12 시간 동안 디에틸 에테르로 Soxhlet 추출시켰다. 추출물을 증발시켜 가용성 분획을 분리하였다. 상기 에테르 가용성 분획은 28 중량% 에 달하였고, 이는 0.024 % 의 결정화도 (IR) 을 갖는 완전한 혼성배열이고 또한 완전히 비결정이다.

실시예 2-4

C-2 촉매 시스템의 제조

20 Lt. 재킷 반응기에 실온에서 질소 대기 하에, 이소도데칸 (1.48 L) 중 110 g/Lt. 인 트리이소부틸 알루미늄 (TIBA) 용액 1130 g 및 톨루엔 중 30 % 중량/중량인 메틸알루목산 (MAO) 용액 390 mL 을 채웠다. 생성 알킬 혼합물을 50 ℃ 에서 1 시간 동안 교반시켰다. 그 다음 A-1 및 A-2 의 혼합물 (메조/라세미 = 40/60) 8.6 g (12.3 mmol) 을 실온에서 질소 대기 하에 반응기에 첨가하였다. 50 ℃ 에서 1 시간 동안 교반 후, 톨루엔은 진공 (5 mmHg) 하에 증류로 제거되었다. 그 다음 수득된 용액은 이소도데칸 0.96 Lt. (717 g) 으로 희석되어 용액 각 Lt. 당 104 g 의 총 촉매 (A-1 및 A-2 + MAO + TIBA) 의 농도에 도달하였다. 생성 촉매 용액은 반응기에서 방출되어 이와 같이 사용되었다. 상기 촉매 용액은 분석되었고, 하기와 같은 결과가 나타났다: Al_{TOT}/Zr = 209 (이론값 203), Al = 3.95 중량% (이론값 3.8), Zr = 637 ppm (이론값 636). 메탈로센의 농도는 용액 각 mL 당 3.76 mg 의 A-1 + A-2 로 나타났다. 생성된 촉매 용액은 이소도데칸 = 86.19 중량%, MAO = 4.97 중량%, TIBA = 8.4 중량% 및 메탈로센 A-1 + A-2 = 0.44 중량% 로 구성되었다.

파일로트 플랜트에서의 1-부텐 중합

액체 부텐-1 이 액체 매질을 구성하는 직렬로 연결된 두 개의 교반 반응기를 포함하는 파일로트 플랜트 (pilot plant) 에서 중합을 수행시켰다. 표 3 에 나타난 촉매 시스템을 8 - 10 g/h 의 도입 속도로 반응기에 주입하였고, 중합은 65 ℃ 의 중합 온도에서 연속적으로 수행되었다.

초기에는 플랜트는 수소 없이 조작되었고, 그 다음, 생성 주기가 일정하게 된 후, 수소 (벌크로 50 ppm) 가 반응기 모두에 도입되었다. 촉매 응답에 대한 수소의 효과를 평가하는 목적으로, 다른 모든 방법 조건은 불변이었다.

실시예 2 에 나타난 수소 없는 조작은 약 3200 g/g 의 촉매 사용량을 보였고, 1.6 dl/g 및 20 중량% 의 자일렌 가용성인 등급 Ⅳ 의 폴리부텐 (PB1) 을 생성하였다.

생성물에 대한 주된 기여는 총 생성물의 75 % 의 분할을 갖는 첫 번째 반응기로부터 유래된다.

실시예 3 에서, 수소가 도입될 때 촉매 사용량 10 - 15 % 의 증가가 관찰되었을 뿐만 아니라, 두 번째 반응기의 기여가 25 % 에서 35 % 로 상승하였다. 이러한 조건하에 생성된 PB1 등급은 Ⅳ (1.4 dl/g) 보다 낮고, 30 중량% 에서 안정한, 높은 자일렌 가용성을 가진다. 중합체의 분자량은 매우 안정하였고, 원활하게 제어되었다.

1-부텐 중합체는 용액으로부터 융해됨에 따라 회복되었고 펠렛에 컷팅되었다. 중합 조건은 표 3 에 나타낸다.

[표 3]

실시예	2		3	
	2-1	2-2	3-1	3-2
	첫 번째 반응기	두 번째 반응기	첫 번째 반응기	두 번째 반응기
촉매 시스템	C-2		C-2	
체류 시간 (분)	144	88	140	85
C4 도입 (kg/h)	86	50	80	50
H_2 ppm mol	0	0	50	55
분할 중량%	75	25	65	35
수율 g/g§	3200		3600	
§ 수율은 총 알루미늄 함량 g 중합체/g 알루미늄 총합을 나타냄				

표 3 에서 수소의 존재는 촉매의 활성을 증가시키고, 특히 (표 3 및 4) 이는 라세미가 매우 소량으로 영향받는 반면 메조 화합물의 활성을 증가시킨다는 명확한 결과를 나타낸다. 더욱이, 두 개의 반응기의 생산성의 비율을 기초로, 수소 존재 하에 촉매 붕괴가 저하된다는 결론을 내릴 수 있다. 실시예 2 및 3 에서 수득된 일부 중합체는 ISO 527-1 및 ISO 178 에 따라 특성화되었고, 그 자료를 표 4 에 나타낸다.

[표 4]

실시예	2	3
0 ℃ 에서 자일렌 가용물 중량%	20	30
IV (dl/g)	1.6	1.4
굽힘 계수(Flexural modulus) (MPa)	83	n.a.
파괴 응력 (Stress at break) (MPa)	27.9	n.a.
파괴 신장율 (Elongation at break) (%)	453	n.a.
융점 (℃)	105.9	105.7
n.a. 이용 불가		