(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월16일
(11) 등록번호 10-1473202
(24) 등록일자 2014년12월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 17/00 (2006.01) *C08F 210/12* (2006.01)
C08F 4/52 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7013874
(22) 출원일자(국제) 2006년10월31일
심사청구일자 2011년10월27일
(85) 번역문제출일자 2008년06월09일
(65) 공개번호 10-2008-0081270
(43) 공개일자 2008년09월09일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2006/010453
(87) 국제공개번호 WO 2007/054224
국제공개일자 2007년05월18일
(30) 우선권주장
05/11393 2005년11월09일 프랑스(FR)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020050101157 A
US05312881 A
전체 청구항 수 : 총 26 항

(73) 특허권자
미쉐린 러쉐르슈 에 떼크니크 에스.에이.
스위스 그랑즈-빠꼬 씨에이취-1763 루트 루이-브하일르 10
꽁빠니 제네날 드 에따블리세망 미쉘린
프랑스 63000 끌레르몽-페랑 꾸르 사블롱 12
(뒷면에 계속)
(72) 발명자
튈리에 쥘리엥
프랑스 에프-63100 끌레르몽-페랑 뤼 쉴리 32
브와송 크리스토프
프랑스 에프-01390 뜨라모예 뤼 드 레글리즈 303 비스
스피츠 로제
프랑스 에프-69006 리용 뤼 쟝 보로깽 30
(74) 대리인
장훈

심사관 : 이연주

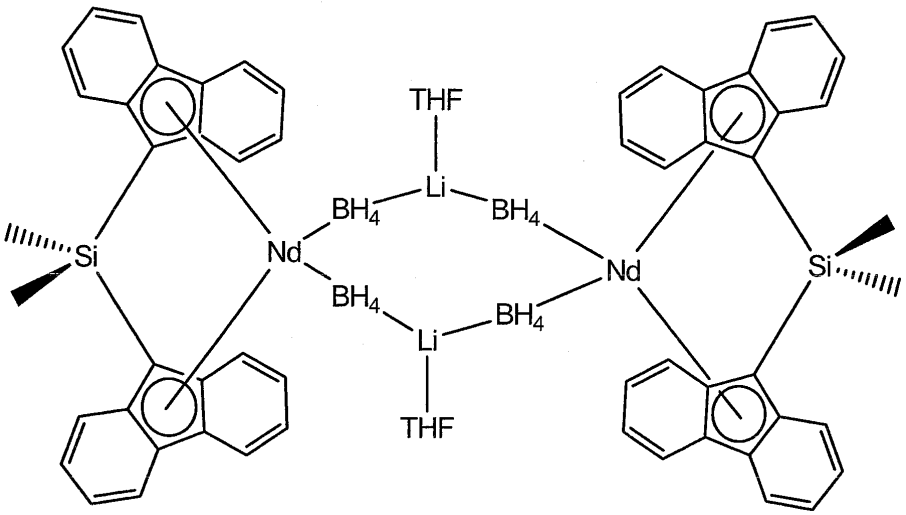
(54) 발명의 명칭 **란타나이드의 보로하이드라이드 메탈로센 착물, 상기 착물을 포함하는 촉매 시스템, 이를 사용하는 중합방법 및 상기 방법을 사용하여 수득되는 에틸렌/부타디엔 공중합체**

(57) 요 약

본 발명은 란타나이드의 보로하이드라이드 메탈로센 착물, 이의 제조방법, 상기 보로하이드라이드 메탈로센 착물을 포함하는 촉매 시스템, 상기 촉매 시스템을 사용하는 올레핀의 공중합방법 및 상기 방법으로 수득되며 부타디엔 단위가 1,2-사이클로헥산 쇄 또는 1,2- 및 1,4-사이클로헥산 쇄를 갖는 에틸렌/부타디엔 공중합체에 관한 것

(뒷면에 계속)

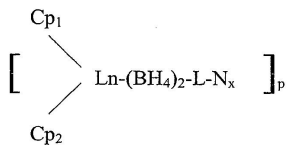
대 표 도 - 도1



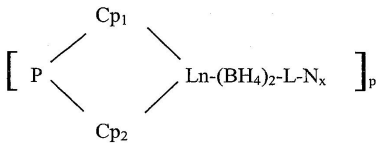
이다.

본 발명의 착물은 화학식 A 및 B 중의 하나에 상응한다.

화학식 A



화학식 B



위의 화학식 A 및 B에서,

화학식 A에서는, 플루오레닐 그룹으로 각각 이루어진 두 개의 리간드 분자 Cp_1 및 Cp_2가 란타나이드 Ln, 예를 들면, Nd에 결합되고,

화학식 B에서는, 화학식 MR_1R_2의 브릿지 P(여기서, M은 IVa족 원소, 예를 들면, Si이고, R_1 및 R_2는 동일하거나 상이하며, 탄소수 1 내지 20의 알킬 그룹이다)를 통해 서로 결합되어 있는 두 개의 플루오레닐 그룹 Cp_1 및 Cp_2로 이루어진 리간드 분자가 란타나이드 Ln에 결합되며,

L은 알칼리 금속, 예를 들면, Li이고,

N은 THF와 같은 착화 용매의 분자이고,

x는 0 초과의 정수 또는 비정수이며,

p는 1 이상의 정수이다.

(73) 특허권자

토탈 페트로케미컬스 프랑스

프랑스 에프-92800 뿌또 뤼 뒤 제네랄 르끌레르 1

상뜨르 나시오날 드 라 리쉐르쉐 샹띠피끄

프랑스, 75794 파리 세덱스 16, 뤼 미셸-앙즈 3

에꼴 쉬페리외르 드 쉬미-피지끄-엘렉뜨로니끄 드 리용(쎄뻬에)

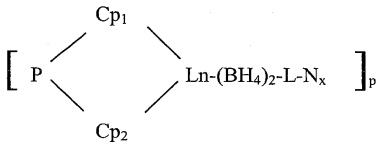
프랑스 에프-69616 빌뢰르반느 세덱 브와 포스딸 2077 불바르 뒤 11 노방브르 1918 43

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 B에 상응함을 특징으로 하는, 란타나이드의 보로하이드라이드 메탈로센 착물.

화학식 B



위의 화학식 B에서,

Ln은 원자번호 57번 내지 71번의 란타나이드이고,

탄소수 1 내지 20의 알킬 그룹으로 치환되거나 치환되지 않고 화학식 MR_1R_2의 브릿지 P를 통해 서로 결합되어 있는 두 개의 동일하거나 상이한 플루오레닐 그룹 Cp_1 및 Cp_2로 이루어진 리간드 분자가 란타나이드 Ln에 결합되는데, 이때 M은 원소 주기율표의 IVa족 원소이고, 동일하거나 상이한 R_1 및 R_2는 탄소수 1 내지 20의 알킬 그룹이고,

L은 리튬, 나트륨 및 칼륨으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 알칼리 금속이고,

N은 착화 용매의 분자이고,

x는 0 초과의 정수 또는 비정수이며,

p는 1 또는 2의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서, L이 리튬임을 특징으로 하는, 란타나이드의 보로하이드라이드 메탈로센 착물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, N이 테트라하이드로푸란임을 특징으로 하는, 란타나이드의 보로하이드라이드 메탈로센 착물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, x가 1이고, p가 2이며, 상기 착물이 이량체임을 특징으로 하는, 란타나이드의 보로하이드라이드 메탈로센 착물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, Cp_1 및 Cp_2가 화학식 $C_{13}H_8$에 상응하는 치환되지 않은 동일한 플루오레닐 그룹으로 이루어짐을 특징으로 하는, 란타나이드의 보로하이드라이드 메탈로센 착물.

청구항 6

삭제

청구항 7

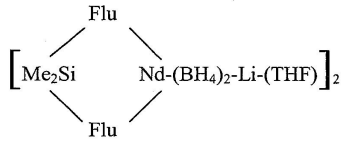
제1항에 있어서, 상기 화학식 MR_1R_2의 브릿지 P에 포함된 원소 M이 규소임을 특징으로 하는, 란타나이드의 보로하이드라이드 메탈로센 착물.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 착물이 하기 화학식 B'에 상응함을 특징으로 하는, 란타나이드의 보로하이드라이드 메탈

로센 착물.

화학식 B'



위의 화학식 B'에서,

Flu는 화학식 $C_{13}H_8$의 치환되지 않은 플루오레닐 그룹이고,

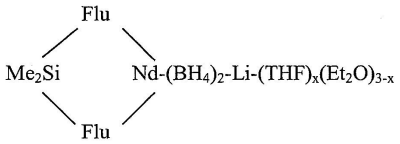
Me는 메틸 그룹이며,

Si는 규소이고, Nd는 네오디뮴이며, Li는 리튬이고, THF는 테트라하이드로푸란이다.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 착물이 하기 화학식 B"에 상응함을 특징으로 하는, 란타나이드의 보로하이드라이드 메탈로센 착물.

화학식 B"



위의 화학식 B"에서,

Flu는 화학식 $C_{13}H_8$의 치환되지 않은 플루오레닐 그룹이고,

Me는 메틸 그룹이며,

Si는 규소이고, Nd는 네오디뮴이며, Li는 리튬이고, THF는 테트라하이드로푸란이고,

x는 0 내지 3의 정수이다.

청구항 10

제7항 내지 제9항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 착물이 단결정 형태임을 특징으로 하는, 란타나이드의 보로하이드라이드 메탈로센 착물.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 단결정이 단사정 격자 시스템에 상응함을 특징으로 하는, 란타나이드의 보로하이드라이드 메탈로센 착물.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 단결정이 삼사정 격자 시스템에 상응함을 특징으로 하는, 란타나이드의 보로하이드라이드 메탈로센 착물.

청구항 13

착화 용매에 용해된 화학식 $Ln(BH_4)_3N_3$의 란타나이드 Ln 트리스(보로하이드라이드)의 용액과 화학식 $P\text{-}Cp_1Cp_2\text{-}L_2$의 리간드 염을 반응시킴을 포함하는, 제1항 또는 제2항에 기재된 착물의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 리간드 염이 화학식 Me_2SiFlu_2-Li_2에 상응하고, 이때 Flu가 탄소수 1 내지 20의 알킬 그룹으로 치환되거나 치환되지 않은 플루오레닐 그룹이며, 상기 란타나이드 트리스(보로하이드라이드)가 화학식 $Nd(BH_4)_3(THF)_3$에 상응하고, 이때 THF가 테트라하이드로푸란임을 특징으로 하는, 착물의 제조방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 실온에서, 또 다른 용매에 용해된 상기 리간드 염을 이러한 용매에 용해된 형태의 란타나이드 트리스(보로하이드라이드)의 용액에 가함을 포함함을 특징으로 하는, 착물의 제조방법.

청구항 16

한편으로는 란타나이드의 메탈로센 착물을 포함하고, 다른 한편으로는 알킬마그네슘, 알킬리튬, 그리냐드 시약, 및 알킬리튬과 알킬알루미늄과의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 공촉매를 포함하는, 하나 이상의 올레핀과 하나 이상의 공액 디엔의 공중합에 사용될 수 있는 촉매 시스템으로서,

상기 착물이 제1항에 기재된 란타나이드의 보로하이드라이드 메탈로센 착물임을 특징으로 하는 촉매 시스템.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 공촉매가 부틸옥틸마그네슘임을 특징으로 하는 촉매 시스템.

청구항 18

제17항에 기재된 촉매 시스템을 사용하여 에틸렌과 부타디엔을 공중합시켜 부타디엔으로부터 생성된 단위가 1,2-사이클로헥산 형태의 결합을 포함하는 공중합체를 수득함을 포함함을 특징으로 하는, 촉매 시스템을 사용한 올레핀의 공중합방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 공중합체 중의 부타디엔으로부터 생성된 단위의 몰량이 10% 초과임을 특징으로 하는 공중합방법.

청구항 20

제18항 또는 제19항에 있어서, 부타디엔으로부터 생성된 상기 공중합체 단위 중의 1,2-사이클로헥산 결합의 몰량이 20% 이상임을 특징으로 하는 공중합방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 부타디엔으로부터 생성된 상기 공중합체 단위 중의 1,2-사이클로헥산 결합의 몰량이 25% 이상임을 특징으로 하는 공중합방법.

청구항 22

제17항에 기재된 촉매 시스템을 사용하여 에틸렌과 부타디엔을 공중합시켜 부타디엔으로부터 생성된 단위가 1,4-사이클로헥산 형태의 결합을 포함하는 공중합체를 수득함을 특징으로 하는, 올레핀의 공중합방법.

청구항 23

제17항에 기재된 촉매 시스템을 사용하여 에틸렌과 부타디엔을 공중합시켜 부타디엔으로부터 생성된 단위가 1,2-사이클로헥산 및 1,4-사이클로헥산 형태의 결합을 포함하는 공중합체를 수득함을 특징으로 하는, 올레핀의 공중합방법.

청구항 24

제18항, 제19항, 제22항 또는 제23항 중의 어느 한 항에 있어서, 공촉매/착물 몰 비가 10 이하로 되도록 선택됨을 특징으로 하는 공중합방법.

청구항 25

제24항에 있어서, 공촉매/착물 몰 비가 5 이하로 되도록 선택됨을 특징으로 하는 공중합방법.

청구항 26

제25항에 있어서, 공촉매/착물 몰 비가 2 이하로 되도록 선택되고, 상기 중합을 8bar 이상의 압력하에서 수행하여 200,000g/mol 이상인 상기 공중합체의 수 평균 분자량(Mn)을 수득함을 특징으로 하는 공중합방법.

청구항 27

제18항, 제19항, 제22항 또는 제23항 중의 어느 한 항에 있어서,

(i) 착물과 공촉매를 반응시켜 상기 촉매 시스템을 예비제조한 다음,

(ii) 중합시키고자 하는 에틸렌과 부타디엔의 존재하에서 상기 (i)에서 수득된 촉매 시스템을 -20 내지 120℃의 온도에서 탄화수소 용매 중의 현탁액 또는 용액에서 반응시킴을 포함함을 특징으로 하는 공중합방법.

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

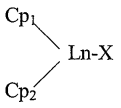
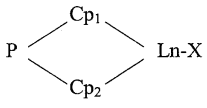
청구항 31

삭제

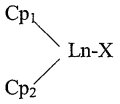
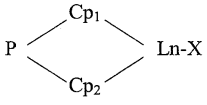
명 세 서

[0001] 본 발명은 란타나이드의 보로하이드라이드 메탈로센 착물, 이의 제조방법, 상기 착물을 포함하는 촉매 시스템, 상기 촉매 시스템을 사용하는 두 개 이상의 올레핀계 단량체의 공중합방법 및 상기 방법을 사용하여 수득되는, 부타디엔으로부터 생성된 단위가 1,4-사이클로헥산 결합 또는 1,2-사이클로헥산 결합을 포함하는 에틸렌과 부타디엔의 공중합체에 관한 것이다.

[0002] 에틸렌과 공액 디엔을 공중합시키기 위해 란타나이드의 할로겐화 메탈로센 착물을 기본으로 하는 촉매 시스템을 사용하는 것은 공지되어 있다.

[0003] 유럽 공개특허공보 제1 092 731호에는 에틸렌과 공액 디엔의 공중합체를 제조하는데 있어서, 한편으로는, 화학식  및 화학식  중의 하나로 나타내어지는 유기 금속 착물[여기서, Ln은 원자번호가 57번 내지 71번일 수 있는 란타나이드 금속이고, X는 염소, 불소, 브롬 또는 요오드일 수 있는 할로겐이며, Cp_1 및 Cp_2는 각각 치환되거나 치환되지 않은 사이클로펜타디에닐 또는 플루오레닐 그룹을 포함하고, P는 화학식 MR_1R_2의 브릿지(여기서, M은 원소 주기율표의 IVa족 원소이고, R_1 및 R_2는 탄소수 1 내지 20의 알킬 그룹이다)이다]을 포함하고, 다른 한편으로는, 알킬마그네슘, 알킬리튬, 알킬알루미늄, 그리냐드 시약 및 이들 구성분의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 공촉매를 포함하는 촉매 시스템의 용도가 교시되어 있다.

[0004] 출원인을 대표하여 국제 공개공보 제WO-A-2004/035639호에는 에틸렌과 부타디엔의 공중합체를 제조하는 데 있어

서, (i) 화학식  또는  로 나타내어지는 란타나이드 메탈로센 착물[여기서, Ln은 원자번호가 57번 내지 71번일 수 있는 란타나이드 금속이고, X는 염소, 불소, 브롬 또는 요오드일 수 있는 할로겐이며, 첫번째 화학식에서는, 각각 치환되거나 치환되지 않은 플루오레닐 그룹으로 이루어진 두 개의 동일하거나 상이한 리간드 분자 Cp_1 및 Cp_2가 금속 Ln에 결합되고, 두번째 화학식에서는, 치환되거나 치환되지 않고 화학식 MR_1R_2의 브릿지(여기서, M은 원소 주기율표의 IVa족 원소이고, R_1 및 R_2는 탄소수 1 내지 20의 알킬 그룹이다)를 통해 서로 결합되어 있는 두 개의 동일하거나 상이한 플루오레닐 그룹 Cp_1 및 Cp_2로 이루어진 리간드 분자가 금속 Ln에 결합된다] 및 (ii) 알킬마그네슘, 알킬리튬, 알킬알루미늄, 그리냐드 시약 및 이들 구성분의 혼합물로 이루어진 그룹에 속하는 공촉매를 포함하는 촉매 시스템의 용도가 교시되어 있다.

[0005] 란타나이드 보로하이드라이드 유형의 모노사이클로펜타디에닐 착물을 기본으로 하는 또 다른 촉매 시스템은 특히 디올레핀의 단독중합을 위한 문헌에 공지되어 있다.

[0006] 예를 들면, 문헌[참조: the paper by D. Barbier-Baudry, O. Blacque, A. Hafid, A. Nyassi, H. Sitzmann and M. Visseaux, European Journal of Inorganic Chemistry 2000, 2333-2336]를 언급할 수 있으며, 상기 문헌은 유기 리튬형의 공촉매에 의한 알킬화 후의 이소프렌 또는 스티렌의 단독중합을 위한, 이소프로필 그룹(iPr)으로 치환된 모노사이클로펜타디에닐 리간드를 포함하는 화학식 $(C_5H(iPr)_4)Ln(BH_4)_2(THF)$의 착물(여기서, THF는 테트라하이드로푸란이다)을 언급하고 있다.

[0007] 보다 최근에, 문헌[참조: the paper by F. Bonnet, M. Visseaux, A. Pereira and D. Barbier-Baudry, Macromolecules, 2005, 38, 3162-3169]은 디알킬마그네슘 유형의 공촉매에 의한 알킬화 후의 이소프렌의 입체특이적 1,4-트랜스 중합에 있어서의 오치환된 모노사이클로펜타디에닐 리간드를 포함하는 화학식 $(C_5Me_4(nPr))Nd(BH_4)_2(THF)_2$의 유사한 착물(여기서, nPr은 n-프로필 그룹이다)의 용도를 기재하고 있다.

[0008] 이러한 란타나이드의 보로하이드라이드 모노사이클로펜타디에닐 착물은 모노올레핀과 공액 디엔의 공중합에는 지금까지 사용된 바 없음을 주지해야 한다.

[0009] 중국 특허 제1 286 256호에는 폴리메타크릴레이트의 합성을 위한 중합 촉매로서, 화학식 $\{[(X_1)_2(R_7)(C_5R_1R_2R_3R_4)(C_{13}H_6R_5R_6)]MX_2(L)_n\}_m$(여기서, X_1은 탄소수 1 내지 4의 알킬 그룹 또는 페닐 그룹이고, X_2는 Cl, BH_4, H, 탄소수 1 내지 4의 알킬 그룹, $N[Si(CH_3)_3]_2$, $CH_2[Si(CH_3)_3]$ 또는 테트라하이드로푸란이며, R_1, R_3 및 R_4는 H 또는 CH_3 라디칼이고, R_2는 H이며, R_5 및 R_6은 H, 탄소수 1 내지 4의 알킬 그룹 또는 $Si(CH_3)_3$이고, R_7은 Si, C, Ge 또는 Sn이며, M은 란타나이드, 이트륨 또는 스칸듐이고, L은 $Si(CH_3)_3$, $Li(THF)_4$, [크라운 에테르 Y] 또는 [크라운 에테르 Y]-2,4-에폭시헥사사이클이며, n은 0 또는 1이고, m은 1 또는 2(m = 2이면, n = 0)이고, Y는 1가 금속이다)의 플루오레닐 그룹으로 이루어진 리간드 분자를 포함하는 란타나이드의 보로하이드라이드 메탈로센 촉매가 기재되어 있다.

[0010] 또 다른 최신 연구 노선은 두 개의 사이클로펜타디에닐 그룹을 기본으로 하는 리간드를 포함하는 란타나이드의 보로하이드라이드 메탈로센 착물에 관한 것이다. 예를 들면, 문헌[참조: S. M. Cendrowski-Guillaume et al., Organometallics, 2000, 19, 5654-5660; 및 Macromolecules, 2003, 36, 54-60]을 언급할 수 있으며, 상기 문헌에는 개환 반응에 의한 ε-카프로락톤의 중합을 특이적으로 촉매하기 위한 화학식 $(C_5Me_5)_2Sm(BH_4)(THF)$의 메탈로센 착물(여기서, Me는 메틸 그룹이고, Sm은 사마륨이다)의 용도가 기재되어 있다.

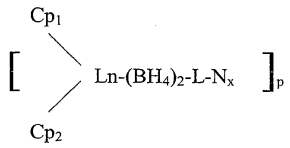
[0011] 또한, 문헌[참조: M. Visseaux et al., Journal of Organometallic Chemistry, 691 (2006), pages 86-92]을 언급할 수 있는데, 상기 문헌에는 메탈로센 $Cp^*_2Nd(BH_4)(THF)$은, 부틸에틸마그네슘과 함께 사용되는 경우, 매우 과량의 THF의 존재하에서도 에틸렌에 매우 활성인 촉매를 구성하며, 화학양론량의 부틸에틸마그네슘의 존재하에서는 이소프렌의 입체특이적 1,4-트랜스 중합을 가능케 하는 것으로 기재되어 있다.

[0012] 지금까지, 란타나이드의 보로하이드레이트 메탈로센 착물을 사용하여 올레핀과 공액 디엔을 공중합시키는 것에 대해 기재된 바 없으며 달성하고자 하는 과제로 남아있다.

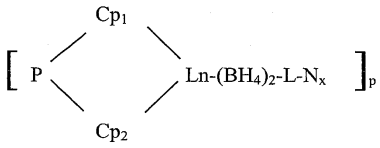
[0013] 본 발명의 한가지 목적은 상기한 단점을 극복하는 것이며, 이러한 목적은 예기치않게도 출원인이 두 가지 화학

식 A 및 B 중의 하나에 상응하는 신규한 란타나이드의 보로하이드라이드 메탈로센 착물이 올레핀의 공중합, 특히 모노올레핀과 공액 디엔의 공중합에 사용될 수 있고, 보다 구체적으로 부타디엔으로부터 생성된 단위가 1,2-사이클로헥산 결합을 포함하는 에틸렌과 부타디엔의 공중합체를 높은 촉매 활성으로 제조하는 데 사용될 수 있음을 밝혀내어 달성되었다.

화학식 A

[0014] 

화학식 B

[0015] 

[0016] 위의 화학식 A 및 B에서,

[0017] Ln은 원자번호 57번 내지 71번의 란타나이드이고,

[0018] 화학식 A에서는, 치환되거나 치환되지 않은 플루오레닐 그룹으로 각각 이루어진 두 개의 동일하거나 상이한 리간드 분자 Cp_1 및 Cp_2가 Ln에 결합되고,

[0019] 화학식 B에서는, 치환되거나 치환되지 않고 화학식 MR_1R_2의 브릿지 P(여기서, M은 원소 주기율표의 IVa족 원소이고, R_1 및 R_2는 동일하거나 상이하며, 탄소수 1 내지 20의 알킬 그룹이다)를 통해 서로 결합되어 있는 두 개의 동일하거나 상이한 플루오레닐 그룹 Cp_1 및 Cp_2로 이루어진 리간드 분자가 금속 Ln에 결합되며,

[0020] L은 리튬, 나트륨 및 칼륨으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 알칼리 금속이고,

[0021] N은 에테르와 같은 착화 용매의 분자이고,

[0022] x는 0 초과의 정수 또는 비정수이며,

[0023] p는 1 또는 2의 정수이다.

[0024] 본 발명에 따르는 이러한 란타나이드의 보로하이드라이드 메탈로센 착물은, 출원인이 아는 한에는, 알칼마그네슘, 알킬리튬, 그리냐드 시약, 및 알킬리튬과 알킬알루미늄의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 알킬화 공촉매와 함께 사용하는 경우, 1,2-사이클로헥산 결합을 포함하는, 하나 이상의 올레핀과 하나 이상의 공액 디엔의 공중합체의 합성을 가능케 하는 최초의 것임을 주지해야 한다.

[0025] 상기 화학식 A 및 B로부터 보이는 바와 같이, 본 발명에 따르는 란타나이드 메탈로센 착물(당해 기술분야의 숙련가들에게는 "란타나이도센"이라고도 공지되어 있음)은 특히, 한편으로는, 란타나이드에 결합된 두 개의 플루오레닐 및 보로하이드라이드 그룹을 포함하고, 다른 한편으로는, 착화 용매 N(바람직하게는 테트라하이드로푸란(THF)으로 이루어진다)의 분자와 결합된 알칼리 금속 L, 바람직하게는 리튬을 포함한다는 것을 주지해야 한다.

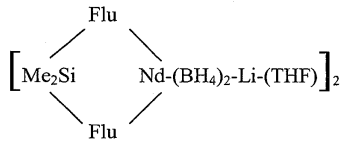
[0026] 바람직하게는, Cp_1 및 Cp_2는 각각 화학식 A 또는 B에서 $C_{13}H_9$ 또는 $C_{13}H_8$에 상응하는 치환되지 않은 동일한 플루오레닐 그룹으로 이루어진다.

[0027] 또한, 바람직하게는 화학식 A 및 B에서 x는 1이고 p는 2로 되도록 하면, 본 발명에 따르는 착물은 두 가지 경우 모두에서 이량체이다.

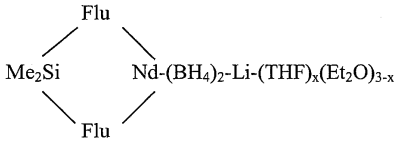
[0028] 본 발명의 특히 유리한 양태에 따르면, 상기 착물은 특히 화학식 B에 상응하며, 이 경우 화학식 MR_1R_2의 브릿지(여기서, M은 바람직하게는 규소이고, R_1 및 R_2는 유리하게는 메틸 그룹이다)를 통해 브릿징된다.

[0029] 보다 유리하게는, 본 발명에 따르는 착물은 하기 화학식들 중의 하나에 상응한다:

[0030] [화학식 B']

[0031] 

[0032] [화학식 B"]

[0033] 

[0034] 위의 화학식 B' 및 B"에서,

[0035] Flu는 착물 B'에서는 화학식 $C_{13}H_8$의 치환되지 않은 플루오레닐 그룹을 나타내거나, 그룹 B"에서는 탄소수 1 내지 20의 알킬 그룹으로 치환된 플루오레닐 그룹을 나타내고,

[0036] Me는 메틸 그룹을 나타내며,

[0037] Si는 규소이고,

[0038] Nd는 네오디뮴이며,

[0039] Li는 리튬이고,

[0040] Et_2O는 에테르이며,

[0041] x는 0 내지 3의 정수이다.

[0042] 본 발명의 또 다른 유리한 특징에 따르면, 상기 착물은 단결정 형태로 분리할 수 있으며, 이것은 특히 결정학적 데이타를 수득하기 위해 X선 회절 기술(첨부된 부록 1 참조)에 의해 분석할 수 있다. 보다 구체적으로는, 출원인은 본 발명에 따르는 착물 B'의 단결정이 단사정 격자 시스템에 따라 배열되어 있음을 확립할 수 있었다.

[0043] 본 발명에 따르는 상기 착물은 유리하게는 착화 용매에 용해된 화학식 $Ln(BH_4)_3N_3$의 란타나이드 Ln 트리스(보로하이드라이드)와 화학식 $P\text{-}Cp_1Cp_2\text{-}L_2$의 리간드 염의 반응을 포함하는 제조방법으로 수득된다.

[0044] 바람직하게는, 본 발명에 따르는 화학식 B'와 관련하여, 상기 리간드 염은 화학식 $Me_2SiFlu_2\text{-}Li_2$에 상응하고, 란타나이드 트리스(보로하이드라이드)는 화학식 $Nd(BH_4)_3(THF)_3$에 상응한다.

[0045] 본 발명의 한 가지 양태에 따르면, 본 발명의 제조방법은 주위 온도에서 디에틸 에테르와 같은 또 다른 용매에 용해된 상기 리간드 염을 이러한 용매에 용해된 형태의 란타나이드 트리스(보로하이드라이드)의 용액에 넣고, 용액을 주위 온도에서 교반하며, 교반된 용액을 여과하고, 여액을 농축하고/하거나 착물을 건조시키고, 임의로 빈용매를 농축물에 가하여 착물을 침전시킴을 포함한다.

[0046] 본 발명에 따르는 촉매 시스템은, 한편으로는, 앞서 정의한 바와 같은 란타나이드의 보로하이드라이드 메탈로센 착물을 포함하고, 다른 한편으로는, 알킬마그네슘, 알킬리튬, 그리냐드 시약, 및 알킬리튬과 알킬알루미늄의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 공촉매를 포함한다.

[0047] 유리하게는, 공촉매는 부틸옥틸마그네슘이다.

[0048] 앞서 주지한 바와 같이, 본 발명에 따르는 이러한 촉매 시스템은 유리하게는, 란타나이드 보로하이드라이드 유형의 메탈로센 착물을 기본으로 하는 선행 기술의 촉매 시스템으로는 불가능하였던 모노올레핀 및 디올레핀과 같은 몇 가지 올레핀의 공중합을 가능케 한다.

[0049] 또한, 상기 란타나이드의 보로하이드라이드 메탈로센 착물은, 본 발명에 따르는 촉매 시스템에, 에틸렌과 같은 모노올레핀과 부타디엔과 같은 공액 디엔의 공중합을 위한 촉매 활성을 부여하며, 이러한 촉매 활성은 동일한

공중합 반응을 위한 상기 특허문헌인 국제 공개공보 제WO-A-2004/035639호의 할로겐화 메탈로센 착물에 의해 제공되는 것보다 훨씬 높다.

[0050] 모노올레핀 및/또는 디올레핀과 같은 두 개 이상의 올레핀성 단량체의 본 발명에 따르는 공중합방법은 상기 단량체의 존재하에서의 촉매 시스템의 반응을 포함하며, 상기 반응은 바람직하게는 -20 내지 120℃의 온도에서 톨루엔과 같은 탄화수소 용매 중의 현탁액 또는 용액에서 수행한다.

[0051] 상기 반응은 변압하에서, 바람직하게는 1 내지 50bar 범위의 압력에서, 또한 바람직하게는 20 내지 90℃의 온도에서 수행할 수 있다.

[0052] 공중합방법은 바람직하게는

[0053] (i) 상기 착물을 상기 공촉매와 반응시킴으로써 중합 매질없이 촉매 시스템을 예비제조한 다음,

[0054] (ii) 중합시키고자 하는 단량체의 존재하에 상기 (i)에서 수득된 촉매 시스템을 반응시킴을 포함한다.

[0055] 그러나, 또 다른 형태에서는, 촉매 시스템이 동일 반응계내에서 중합 매질에서 형성될 수 있음을 주지해야 한다.

[0056] 본 발명의 특히 유리한 양태에 따르면, 상기 방법은 에틸렌/부타디엔 공중합체를 수득하기 위한 에틸렌과 부타디엔의 공중합을 포함하며, 여기서

[0057] - 부타디엔으로부터 생성되는 단위의 몰량은 유리하게는 10% 초과, 보다 유리하게는 25% 이상이고,

[0058] - 부타디엔으로부터 생성되는 단위는 통상의 트랜스-1,4 (비닐) 결합 및 트랜스-1,2 (비닐) 결합 이외에 1,2-사이클로헥산 형태의 사이클릭 결합을 포함한다.

[0059] 유리하게는, 공중합체 단위 중의 부타디엔으로부터 생성되는 1,2-사이클로헥산 결합의 몰량은 20% 이상, 보다 유리하게는 25% 이상이다. 몇몇 경우에는, 이러한 1,2-사이클로헥산 결합의 수준이 35%를 초과할 수 있음을 주지해야 한다.

[0060] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 50,000g/mol 이상의 상기 공중합체의 수 평균 분자량(Mn)을 수득하기 위해, 공촉매/착물 몰 비를 10 이하, 유리하게는 5 이하로 사용한다.

[0061] 보다 유리하게는, 이러한 공촉매/착물 몰 비는 2 이하로 선택되며, 200,000g/mol 이상의 상기 공중합체의 수 평균 분자량(Mn)을 수득하기 위해서는, 8bar 이상, 예를 들면, 10bar의 압력하에서 공중합을 수행한다.

[0062] 앞서 정의한 공중합방법으로 수득할 수 있는 본 발명에 따르는 에틸렌과 부타디엔의 공중합체는 유리하게는 다음의 둘 다를 나타낸다:

[0063] (a) 부타디엔으로부터 생성되는 단위의 몰량 25% 이상

[0064] (b) 부타디엔으로부터 생성되는 단위 중의 1,2-사이클로헥산 결합의 몰량 25% 이상.

[0065] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 이러한 에틸렌과 부타디엔의 공중합체는, 상기한 두 가지 특성(a)와 (b) 이외에, 30,000g/mol 이상의 수 평균 분자량 Mn을 나타낸다.

[0066] 유리하게는, 본 발명에 따르는 이러한 공중합체는 추가로 3.5 미만, 보다 유리하게는 2.5 이하의 다분산 지수(PI)를 나타낸다. 분자량(Mn)의 예에 따라, 다분산 지수(PI)는 본 명세서에서 입체 배제 크로마토그래피(첨부된 부록 2 참조)에 의해 측정하였다.

[0067] 본 발명에 따르는 공중합체는 바람직하게는 -10℃ 미만의 유리 전이 온도(Tg)를 나타낸다. 보다 구체적으로는, 이들 공중합체는, 예를 들면, -20 내지 -50℃의 Tg 온도를 나타낸다. 이러한 Tg 온도는 본 명세서에서 시차 주사 열량계(DSC) 기술로 측정한다. 보다 구체적으로, 이러한 열분석은 "세타람(Setaram) 131" 열량계에서 실시하였다. 샘플을 10℃.min^{-1}의 속도로 -100℃에서 100℃로 2회 온도 상승시켰다. 온도의 두 번째 상승시의 데이타를 사용하여 중합체의 열 특성을 측정하였다.

[0068] 본 발명의 상기한 특성들과 그 외의 특성들은 첨부된 도면을 참조하여 하기의 본 발명의 몇 가지 예시적인 양태의 설명을 판독하면 보다 잘 이해될 것이다.

[0069] 도 1은 본 발명에 따르는 란타나이드의 보로하이드라이드 메탈로센 착물의 화학식을 확대하여 나타낸 것이다.

[0070] 도 2는 도 1의 착물에 의해 본 발명에 따라 제조한 에틸렌과 부타디엔의 공중합체에 부타디엔으로부터 생성된

단위를 삽입시킴을 특징으로 하는 다양한 결합을 나타낸다.

[0071] 도 3 및 도 4는 각각 도 1의 본 발명에 따르는 착물을 특징짓는 X선 회절에 의해 관찰된 단결정의 구조를 나타낸다.

[0072] 도 5는 도 1의 본 발명에 따르는 착물에 대한 ^{1}H NMR 스펙트럼이며 높은 필드(high field) 범위만 나타낸 것이다(BH_4 그룹에 대한 신호는 나타내지 않았으며 대략 100ppm에서 보인다).

[0073] 도 6은 본 발명에 따르는 또 다른 란타나이드의 보로하이드라이드 메탈로센 착물의 화학식을 확대하여 나타낸 것이다.

[0074] 도 7 및 도 8은 각각 도 6의 본 발명에 따르는 착물을 특징짓는 X선 회절에 의해 관찰된 단결정의 구조를 나타낸다(보다 명확하도록, 에테르의 탄소원자는 표시로부터 생략하였다).

[0075] 하기의 모든 실시예에서, 절차는 아르곤하에서 실시하였으며, 사용되는 용매는 나트륨과 반응시킨 다음 증류하거나 아르곤으로 수세하면서 3Å 분자체에서 사전에 건조시켰다.

[0076] 아래에서 합성된 모든 메탈로센 착물은 300MHz의 주파수에서 "Bruker DRX 300" 분광계를 사용하여 22℃의 온도에서 d_8-THF에서 ^{1}H NMR로 분석하였으며, 추가로, 본 발명에 따르는 보로하이드라이드 착물의 경우, 첨부된 부록 1에 기재된 X선 회절 기법으로 분석하였다.

[0077] 이들 실시예에서 수득된 각각의 공중합체의 미세구조는 ^{1}H NMR 및 ^{13}C NMR 기술로 측정하였다. 이를 위해, ^{1}H NMR 기법에서는 400MHz, ^{13}C NMR 기법에서는 100.6MHz의 주파수에서 "Bruker DRX 400" 분광계를 사용한다. 스펙트럼은 363K의 온도에서 5mm "QNP" 프로브를 사용하여 획득하였다. 테트라클로로에틸렌/퍼듀테로벤젠(용적비 2:1)을 용매로서 사용하였다.

[0078] **1) 본 발명에 따르는 화학식 $[Me_2SiFlu_2Nd(BH_4)_2Li(THF)]_2$의 란타나이드 보로하이드라이드 메탈로센 유형의 착물 1의 합성**

[0079] a) 화학식 $Me_2SiFlu_2Li_2$의 염(여기서, Me 및 Flu는 각각 메틸 그룹 및 치환되지 않은 플루오레닐 그룹이다)을 유럽 공개특허공보 제1 092 731호에 기재된 바와 같이 합성하였다.

[0080] 이를 위해, 제1 단계에서, 화학식 $Me_2Si(C_{13}H_9)_2$의 화합물을 합성하였다. 이를 수행하기 위해, $C_{13}H_{10}$ 18mmol과 수소화나트륨 18mmol을 THF에서 밤새 환류하에 교반하였다. 이어서, Cl_2SiMe_2 8.1mmol을 상기 혼합물에 가한 다음, 수득된 용액을 주위 온도에서 3시간 동안 교반하였다. 그후, THF의 일부를 증발시킨 다음, 헵탄을 가하였다. 수득된 유기 상을 가수분해시키고, NH_4Cl 포화 수용액으로 수차례 추출하였다. 이어서, 용매를 증발시키고, 추출물을 60℃에서 진공하에 건조시킨 후, 최종적으로 화학식 $Me_2Si(C_{13}H_9)_2$의 화합물을 회수하였다.

[0081] 그후, 화학식 $Me_2Si(C_{13}H_9)_2$의 화합물 4.4mmol과 BuLi 13mmol을 주위 온도에서 밤새 톨루엔에서 교반한 다음 50℃에서 3시간 동안 교반하였다. 화학식 $Me_2SiFlu_2Li_2$의 염으로 이루어진 침전물이 수득되며, 이를 헵탄으로 세척한 다음 진공하에 건조시켰다.

[0082] b) 추가로, 화학식 $Nd(BH_4)_3(THF)_3$의 네오디뮴 보로하이드라이드를 문헌[참조: the paper by S. M. Cendrowski-Guillaume, G. Le Gland, M. Nierlich and M. Ephritikhine, Organometallics, 2000, 19, 5654-5660]에 기재된 바와 같이 합성하였다.

[0083] c) 이어서, 본 발명에 따르는 착물 1을 다음의 방법으로 합성하였다.

[0084] 디에틸 에테르 75ml에 용해된 화학식 $Me_2SiFlu_2Li_2$의 염 515mg(1.3mmol)을 주위 온도에서 디에틸 에테르 75ml에

용해된 $Nd(BH_4)_3(THF)_3$ 521mg(1.3mmol)를 포함하는 용액에 넣었다.

[0085] 수득된 용액을 주위 온도에서 12시간 동안 교반하여 여과한 다음, 수득된 여액을 총 용적이 125ml로 되도록 농축시켰다. 이어서, 펜탄 200ml를 교반하면서 가하였다. 확산된 혼탁이 보이면, 교반을 중단하였다.

[0086] 12시간 동안 정치시킨 후에 암적색 결정(360mg, 0.56mmol)이 형성되었다.

[0087] 따라서, 이 반응은 주위 온도에서, 분자식 $[Me_2SiFlu_2Nd(BH_4)_2Li(THF)]_2$의 본 발명에 따르는 네오디뮴 착물 1을 생성하며, 이의 확대된 화학식이 도 1에 도시되어 있다. 이러한 착물 1은 45% 수율로 단결정 형태로 분리되었다.

[0088] 착물 1의 이러한 단결정을 도 3과 도 4 및 첨부된 부록 1에 도시된 바와 같이 X선 회절 및 ^1H NMR로 특성화한 결과, 특히 이러한 단결정이 단사정 격자 시스템에 따라 배열되어 있음을 보여준다.

[0089] X선 회절(도 3 및 도 4)에 의해 특성화된 바와 같이, 화학식 $[Me_2SiFlu_2Nd(BH_4)_2Li(THF)]_2$의 본 발명에 따르는 착물 1은 이량체 형태로 존재한다.

[0090] 이량체의 몰 질량 M_1은 1279.10g.mol^{-1}이다. ^1H NMR 분석으로 착물 1의 구조를 확인하였으며, 착물 1에 대해 다음과 같이 확인되었다:

[0091] (d_8-THF, 22℃): 97.5 ppm, 8H, BH_4; 13.15 ppm, 6H, $Si(CH_3)_2$; 5 ppm, 4H, Flu; -2.35 ppm, 2*4H, Flu.

[0092] **2) 화학식 $[Me_2SiFlu_2]NdCl$의 란타나이드 할로겐화 메탈로센 유형의 선행 기술의 "대조군" 착물 2의 합성**

[0093] THF 50ml에 용해된 $Me_2SiFlu_2Li_2$ 1090mg(2.8mmol)을 주위 온도에서 THF 100ml 중의 $NdCl_3$ 620mg(2.5mmol)의 용액에 넣었다($NdCl_3$ 현탁액은 사전에 12시간 동안 환류하에 가열하였다). 혼합물을 12시간 동안 환류시킨 다음, 용매를 증발시켰다. 생성물을 톨루엔으로 추출하고, 염을 여과에 의해 제거하였다. 여액을 증발시킨 후, 몰 질량(M)이 566.27g/mol인 화학식 $[Me_2SiFlu_2]NdCl$의 클로로(μ-디메틸실릴)비스(η^5-플루오레닐)네오디뮴인 조 착물 1390mg(2.4mmol)이 수득되었다.

[0094] 이러한 반응은 반응 매질을 환류시키는 것을 필요로 하며, 조 생성물의 형태로 분리된 착물 2를 생성하였다. 이러한 착물 2에 대해서는 단결정이 수득될 수 없으므로 착물 2의 X선 회절 분석은 불가능하였다. 네오디뮴의 상자성(paramagnetism)으로 인해, d_8-THF에서든 d_5-피리딘에서든 ^1H NMR에 의해 착물 2에 대한 신호를 관찰할 수 없었다.

[0095] **3) 저압 공중합 시험 (출발 압력 = 4bar)**

[0096] 두 가지 착물 1 및 2 각각을 에틸렌과 부타디엔의 공중합을 위해 알킬화 공촉매로서 부틸옥틸마그네슘("BOMAG"로서 약칭됨)과 함께 사용하였다. Mg 공촉매/Nd 착물 몰 비를 1.9 내지 10.4로 변화시키면서 공촉매 "BOMAG"에 의해 상응하는 착물 1 또는 2의 사전 활성화를 수행함으로써 각각의 촉매 시스템 1 및 2(각각 본 발명에 따름 및 "대조군")를 제조하였으며, 이때 활성화 시간은 다음과 같다:

[0097] - 시험 3-1, 3-2, 3-3 및 3-6의 경우 15분

[0098] - 시험 3-4의 경우 12시간

[0099] - 시험 3-5의 경우 1시간

[0100] 중합은 250ml의 유리 반응기 속에서 80℃의 온도 및 4bar의 출발 압력하에 톨루엔 200ml에서 수행하였다. 단량체는 30%의 부타디엔을 포함하는 가스 혼합물의 형태로 매질에 도입하였다.

[0101] 반응 시간 t(분)후, 반응기를 냉각 및 탈기시켜 공중합 반응을 중단시킨 다음, 메탄올로부터 침전시켜 공중합체를 수득한다. 건조시킨 후, 중량 w(g)의 공중합체가 수득된다.

[0102] 다양한 시험의 결과가 하기 표 1 내지 3에 제시되어 있다.

표 1

중합 조건

시험	착물	착물 (mg)	[Nd] ($\mu mol.l^{-1}$)	[Mg] ($\mu mol.l^{-1}$)	[Mg]/[Nd]	공중합체의 중량 w (g)	시간 (분)
3-1	1	10.0	78	266	3.4	1.10	60
3-2	1	26.9	210	1064	5.1	11.00	180
3-3	1	13.1	102	1064	10.4	7.5	180
3-4	1	13.0	102	1064	10.4	7.8	180
3-5	1	27.7	217	418	1.9	12.6	180
3-6	2 (대조군)	33.0	194	388	2	8.50	240

[0103]

표 2

착물의 활성 및 공중합체의 마크로구조

시험	활성 ($g.mol^{-1}.h^{-1}$)	활성 ($g.g^{-1}.h^{-1}$)	Mn ($g.mol^{-1}$)	PI	Tg (°C)
3-1	70 500	110	50 800	2.59	-40.2
3-2	87 300	136	46 150	1.60	-36.0
3-3	122 550	191	33 300	1.68	-35.3
3-4	127 450	200	37 400	1.69	-37.1
3-5	96 800	152	74 850	1.54	-33.0
3-6 (대조군)	36 500	64	110 000	2.30	-37.0

[0104]

[0105] 여기서, $g.mol^{-1}.h^{-1}$ 및 $g.g^{-1}.h^{-1}$로 표현된 컬럼은 착물 몰당(각각 g당) 및 시간당 수득된 공중합체의 g수를 나타내며, 따라서 착물 1 및 2의 촉매 활성의 지표를 구성한다.

표 3

공중합체의 미세구조의 ^{13}C NMR 특성화

시험	부타디엔 단위 (몰 %)	1,4-트랜스 결합 (몰 %)	1,2 결합 (몰 %)	1,2-사이클로헥산 결합 (몰 %)
3-2	26.7	31.8	35.2	33.0
3-3	28.0	32.3	38.9	28.8
3-4	28.4	32.1	38.8	29.1
3-5	25.3	31.9	31.9	36.1
3-6(대조군)	19.3	28.9	27.9	43.2

[0106]

[0107] 도 2는 이렇게 하여 제조된 에틸렌/부타디엔 공중합체에서의 부타디엔 단위의 삽입에 대해 관찰된 각종 결합의 개략도이다.

[0108] 표 2에 비추어 볼 때, 본 발명에 따르는 란타나이드의 보로하이드라이드 메탈로센 착물 1은, 일단 공촉매에 의해 알킬화되면, "대조군" 착물 2보다도 훨씬 더 높은 촉매 활성($g.g^{-1}.h^{-1}$)을 나타낸다는 것이 자명하며, 이것은 란타나이드 할로겐화 메탈로센 유형의 "대조군" 착물(시험 3-6 참조)과 비교하여 실질적으로 2배 이상, 심지어 3배 이상(시험 3-3 및 3-4 참조)에 이른다.

[0109] 표 3에 비추어 볼 때, 본 발명에 따르는 착물 1은 부타디엔으로부터 생성된 단위가 25% 초과의 몰량으로 존재하고 부타디엔으로부터 생성된 단위인 1,2-사이클로헥산 결합을 25% 이상, 심지어 30% 이상의 비교적 높은 몰량으로 항상 포함하는 에틸렌/부타디엔 공중합체를 수득할 수 있음이 자명하다.

[0110] 따라서, 본 발명에 따르는 시험 3-4는 1,2-사이클로헥산 결합 29.1%를 포함한 부타디엔으로부터 생성된 단위 28.4%를 포함하는 공중합체를 "대조군" 착물 2에 대해서는 단지 $64g.g^{-1}.h^{-1}$인데 반해 사용된 착물 1에 대해서는 $200g.g^{-1}.h^{-1}$의 촉매 활성으로 제조한다.

[0111] 또한, 본 발명에 따르는 시험 3-5는 공촉매/착물 몰 비를 2 미만으로 선택함으로써 에틸렌/부타디엔 공중합체에

대해 비교적 높은 수 평균 분자량(70,000g/mol 초과)을 수득할 수 있음을 보여준다.

[0112] **4) 고압 공중합 시험(출발 압력 = 10bar)**

[0113] 두 가지 착물 1 및 2 각각을 에틸렌과 부타디엔의 공중합을 위해 동일한 Mg 공촉매/Nd 착물 몰 비를 2로 하여 알킬화 공촉매로서 "BOMAG"와 함께 사용하였다. 15분 동안 공촉매 "BOMAG"에 의해 상응하는 착물 1 또는 2의 사전 활성화를 수행하여 각각의 촉매 시스템 1 및 2(각각 본 발명에 따름 및 "대조군")를 제조하였다.

[0114] 중합은 스테인리스 강으로 만들어진 1ℓ 금속 반응기 속에서 80℃ 및 10bar의 출발 압력에서 톨루엔 600ml에서 수행하였다. 공급 가스 혼합물 중의 부타디엔의 분율을 변화시키면서 부타디엔 및 에틸렌 단량체(각각 "Bd" 및 "E"로 약칭함)를 매질에 도입하였다.

[0115] 다양한 시험의 결과가 하기 표 4 내지 6에 제시되어 있다.

표 4

중합 조건

[0116]

시험	착물	착물 (mg)	[Nd] (μmol.l^{-1})	Bd (g)	E (g)	Bd 공급 (%)	공중합체의 중량 w(g)	중합 시간
4-1	**1**	33.3	87	8.1	24.95	14.4	25.6	1h 00
4-2	**1**	34.0	88	22.6	24.35	32.5	31.7	2h 45
4-3	**2 (대조군)**	22.0	65	8	≈ 25	≈ 14	5.9	3h 00
4-4	**2 (대조군)**	47.2	138	18	≈ 25	≈ 30	15.8	2h 20

표 5

착물의 활성 및 공중합체의 마크로구조

[0117]

시험	활성 (g.mol^{-1}.h^{-1})	활성 (g.g^{-1}.h^{-1})	Mn (g.mol^{-1})	PI	Tg (°C)
4-1	492 300	769	297 000	3.16	-36.0
4-2	217 500	339	281 000	1.92	-45.6
4-3 (대조군)	50 400	89	378 600	2.8	-43.2
4-4 (대조군)	81 600	143	70 700	2.0	-45.7

[0118] 여기서, g.mol^{-1}.h^{-1} 및 g.g^{-1}.h^{-1}로 표현된 컬럼은 착물 몰당(각각 g당) 및 시간당 수득된 공중합체의 g수를 나타내며, 따라서 착물 1 및 2의 촉매 활성의 지표를 구성한다.

표 6

공중합체의 미세구조의 ^{1}H NMR 특성화

[0119]

시험	공급물 중의 Bd (몰%)	공중합체 중의 Bd (몰%)	1,4-트랜스 결합 (몰%)	1,2 결합 (몰%)	1,2-사이클로헥산 결합 (몰%)
4-1	14.4	12.9	25.3	39.6	35.1
4-2	32.5	30.8	29.6	50.3	20.2
4-3 (대조군)	≈ 14	20	26.7	44.5	28.8
4-4 (대조군)	≈ 30	30.4	27.8	53.5	18.7

[0120] 표 5에 비추어 볼 때, 본 발명에 따르는 란타나이드의 보로하이드라이드 메탈로센 착물 1은, 일단 공촉매에 의해 알킬화되면, "대조군" 착물 2보다도 훨씬 더 높은 촉매 활성(g.g^{-1}.h^{-1})을 나타낸다는 것이 자명하며, 이것은 란타나이드 할로겐화 메탈로센 유형의 "대조군" 착물(시험 4-3 및 4-4 참조)과 비교하여 2배 이상, 심지어 4배

이상(시험 401 및 4-2 참조)에 이른다.

[0121] 표 6에 비추어 볼 때, 본 발명에 따르는 착물 1은 부타디엔으로부터 생성된 단위가 10% 초과, 심지어 30% 초과의 몰량으로 존재하고 1,2-사이클로헥산 결합을 20% 초과, 심지어 30% 초과의 비교적 높은 몰량으로 항상 포함하는 에틸렌/부타디엔 공중합체를 수득할 수 있음이 자명하다.

[0122] 따라서, 본 발명에 따르는 시험 4-2는 1,2-사이클로헥산 결합 20.2%를 포함한 부타디엔으로부터 생성된 단위 30.8%를 포함하는 공중합체를, 대략 30%의 부타디엔 공급(표 4 참조)의 결과로, 시험 4-2에서와 유사한 중합 조건하에서 수행된 시험 4-4에서 시험된 "대조군" 착물 2에 대해서는 단지 143g.g^{-1}.h^{-1}인데 반해 사용된 착물 1에 대해서는 339g.g^{-1}.h^{-1}의 촉매 활성으로 제조한다.

[0123] 또한, 감소된 Mg 공촉매/Nd 착물 몰 비(2에 상응함)를 사용한 고압(10bar) 중합은 본 발명의 착물 1로 하여금 시험 4-4의 유사한 조건하에서 "대조군" 착물 2(70,700g/mol)에 의해 제공되는 것보다 훨씬 더 높은 몰 질량 Mn(281,000g/mol 초과)을 시험 4-2에서 수득된 공중합체에 부여할 수 있게 한다.

[0124] 결론적으로, 본 발명에 따르는 란타나이드의 보로하이드라이드 메탈로센 착물 1은 매우 높은 촉매 활성을 갖는 1,2-사이클로헥산을 나타내는 에틸렌과 부타디엔의 공중합체를 제조할 수 있으며, 이것은 출원인이 아는 한에서 지금까지 공지된 것중 가장 높다.

[0125] **5) 저압 단독중합 시험(출발 압력 = 4bar)**

[0126] 에틸렌의 중합을 위해 알킬화 공촉매로서 부틸옥틸마그네슘("BOMAG"라고 약칭함)과 함께 착물 1을 사용하였다. 본 발명에 따르는 촉매 시스템은 활성화 시간을 15분으로 하고 Mg 공촉매/Nd 착물 몰 비를 10.4로 하여 공촉매 "BOMAG"에 의해 착물 1의 사전 활성화를 수행함으로써 제조하였다.

[0127] 중합은 250ml 유리 반응기 속에서 80℃의 온도와 4bar의 압력에서 톨루엔 200ml 중에서 수행하였다.

[0128] 25분간 반응시킨 후, 반응기를 냉각 및 탈기시킴으로써 중합을 중단한 다음, 메탄올로부터 침전시켜 중합체를 수득하였다.

[0129] 건조시킨 후, Mn = 7700g.mol^{-1}이고 다분산 지수(PI) = 1.98인 폴리에틸렌 7.1g이 수득된다.

[0130]

시험	착물	착물 (mg)	[Nd] (μmol.l^{-1})	[Mg] (μmol.l^{-1})	[Mg] /[Nd]	단독중합체의 중량 w(g)	시간 (분)
5-1	1	13.1	102	1065	10.4	7.1	25

[0131] 본 발명에 따르는 란타나이드의 보로하이드라이드 메탈로센 착물 1은, 일단 공촉매에 의해 알킬화되면, 831,900g.mol^{-1}.h^{-1}의 촉매 활성을 나타낸다.

[0132] **6) 화학식 $Me_2SiFlu'_2Nd(BH_4)_2Li(에테르)_3$(Flu'= 2,7-$^tBu_2C_{13}H_6$)의 본 발명에 따르는 란타나이드의 보로하이드라이드 메탈로센 유형의 착물 3의 합성**

[0133] a) 화학식 $[Me_2SiFlu'_2]Li_2(THF)_2$의 염을 합성하였다(Me 및 Flu'는 각각 메틸 그룹 및 2,7-디(3급 부틸플루오레닐 리간드)이다).

[0134] 이를 위해, 제1 단계에서, 화학식 [2,7-$^tBu_2C_{13}H_7$][Li]의 화합물을 합성하였다. BuLi 용액 17.8ml(1.6M, 28.4mmol)를 톨루엔(50ml) 중의 2,7-$^tBu_2C_{13}H_8$(7.54g, 27.1mmol)의 용액에 넣었다. 혼합물을 주위 온도에서 15시간 동안 교반한 다음, 2시간 동안 60℃로 되게 하였다. 침전된 염을 여과에 의해 회수하였다. 이어서, [2,7-$^tBu_2C_{13}H_7$][Li]을 헵탄으로 세척한 다음, 진공하에 건조시켰다(5.88g, 76%).

[0135] [2,7-$^{t}Bu_2C_{13}H_7$][Li] 3.64g(12.8mmol)을 THF(150ml)에 용해시켰다. 용액을 -50℃로 냉각시킨 다음, $SiMe_2Cl_2$를 가하였다(6.4mmol). 혼합물을 주위 온도로 되게 한 다음, 15시간 동안 교반하였다. THF를 증발시킨 다음 생성물을 톨루엔 50ml로 추출하였다. 용매를 증발시켜, 화학식 $Me_2Si(2,7-^{t}Bu_2C_{13}H_7)_2$의 베이지색 고체를 수득하였다. 이어서, 화학식 $Me_2Si(2,7-^{t}Bu_2C_{13}H_7)_2$의 화합물을 THF 50ml에 용해시켰다. 용액을 0℃로 냉각시킨 다음, BuLi 용액(1.6M, 12.8mmol) 8.0ml를 가하였다. 혼합물을 주위 온도로 되게 한 다음, 15시간 동안 교반하였다. THF를 증발시키고, 생성물을 냉각된 헵탄으로 세척하였다. 화학식 $[Me_2Si(2,7-^{t}Bu_2C_{13}H_6)_2]Li_2(THF)_2$의 이리튬 염 4.8g이 수득된다(97%).

[0136] 생성물을 양성자 NMR로 특성화하였으며, 이의 분자식은 $[Me_2Si(2,7-^{t}Bu_2C_{13}H_6)_2]Li_2(THF)_2$(MW = 769.10 $g.mol^{-1}$)이다.

[0137] ^{1}H NMR (d_8-THF, 22℃): 0.96 ppm (s, 6H, $SiMe_2$); 1.39 ppm (s, 36H, *t*-Bu); 1.78 및 3.62 ppm (m, 2*8H, 2*THF); 6.65 ppm (d, J = 8 Hz, 4H, FluH); 7.78 ppm (d, J = 8 Hz, 4H, FluH); 8.02 ppm (s, 4H, FluH).

[0138] b) 추가로, 화학식 $Nd(BH_4)_3(THF)_3$의 네오디뮴 보로하이드라이드를 문헌[참조: the paper by S. M. Cendrowski-Guillaume, G. Le Gland, M. Nierlich and M. Ephritikhine, Organometallics, 2000, 19, 5654-5660]에 기재된 바와 같이 합성하였다.

[0139] c) 본 발명에 따르는 화합물 3을 다음의 방법으로 합성하였다:

[0140] THF 75ml에 용해된 화학식 $[Me_2Si(2,7-^{t}Bu_2C_{13}H_6)_2]Li_2(THF)_2$의 염(6.4mmol)을 주위 온도에서 THF 75ml에 용해된 $Nd(BH_4)_3(THF)_3$ 2.59g(6.4mmol)을 포함하는 용액에 넣었다. 혼합물을 15시간 동안 교반한 다음, 용매를 증발시켰다. 적갈색 잔류물이 수득된다. 이어서, 디에틸 에테르(175ml)를 첨가한다. 수득된 용액을 여과한 다음, 여액을 총 용적이 대략 75ml로 되도록 농축시킨다(혼탁해 보임). 이어서, 펜탄 75ml를 교반하면서 가한다. 교반을 중단하고, 용액을 정치시킨다. 오일과 함께, 결정이 형성된다. 상청액을 제거하고, 진공하에서 매우 장시간 건조를 수행한다. 결정과 혼합된 고체 잔류물이 수득된다(2.45g).

[0141] 따라서, 상기 반응은 주위 온도에서, 분자식 $[Me_2Si(Flu')_2Nd(BH_4)_2Li(에테르)_3]$의 본 발명에 따르는 네오디뮴 착물 3을 생성하며, 이의 확대된 화학식이 도 6에 도시되어 있다.

[0142] 착물 3의 단결정은 도 7 및 도 8에 도시된 바와 같이 X선 회절로 특성화되었으며, 상기 도면들은 특히 결정이 삼사정 격자 시스템에 따라 배열되어 있음을 보여준다. 본 발명에 따르는 착물 3은 추가로 단량체 형태로 존재하며, 단위 격자는 두 개의 결정학적으로 독립적인 착물을 포함한다.

[0143] 이의 몰 질량 M_3은 구조의 에테르 분자가 THF, 디에틸 에테르 또는 이들 두 가지의 혼합물인지에 따라 1008 내지 1012$g.mol^{-1}$이다.

[0144] **7) 저압 공중합 시험**

[0145] 에틸렌과 부타디엔의 공중합을 위해 알킬 공촉매로서 부틸옥틸마그네슘("BOMAG"라고 약칭함)과 함께 착물 3을 사용하였다. 모든 시험 7-1 내지 7-5에 대해 활성화 시간을 15분으로 하고 Mg 공촉매/Nd 착물 몰 비를 5로 하여 공촉매 "BOMAG"에 의해 착물 3을 사전 활성화시킴으로써 촉매 시스템 3을 제조하였다.

[0146] 중합은 250ml의 유리 반응기 속에서 80℃의 온도 및 4bar 또는 시험 7-5의 경우에는 2bar의 출발 압력에서 톨루엔 200ml에서 수행하였다. 단량체를 10, 20 및 30% 부타디엔을 포함하는 가스 혼합물 형태로 매질에 도입하였다.

[0147] 시험 시간 t(분) 후, 반응기를 냉각 및 탈기시켜 중합을 중단한 다음, 메탄올로부터 침전시켜 공중합체를 수득한다. 건조시킨 후, 중량 w(g)의 중합체가 수득된다.

표 7

중합 조건(착물 3)

시험	착물 (mg)	[착물] ($\mu mol.l^{-1}$)	[Mg] ($\mu mol.l^{-1}$)	Bd 공급 (%)	최종 p (bar)	공중합체 중량 w(g)	중합 시간
7-1	50.0	247	1235	30	2.8	7.61	4h 00
7-2	49.6	246	1230	30	2.7	7.66	4h 00
7-3	54.4	269	1345	20	4	9.74	2h 10
7-4	51.8	256	1280	10	4	9.19	1h 40
7-5	55.0	272	1370	10	2	8.90	6h 20

[0148]

표 8

착물 3의 활성 및 공중합체의 마크로구조

시험	활성 ($g.mol^{-1}.h^{-1}$)	활성 ($g.g^{-1}.h^{-1}$)	Mn ($g.mol^{-1}$)	PI	Tg (°C)
7-1	38 400	38	31 600	1.69	-28.3
7-2	38 900	39	29 550	1.50	-28.2
7-3	83 300	82	26 950	1.52	-35.7
7-4	107 300	106	11 885	1.65	-33.6
7-5	25 750	26	1 600	1.56	-

[0149]

표 9

공중합체의 미세구조의 ^{13}C NMR 특성화

시험	공급물 중의 Bd 단위 (몰 %)	공중합체 중의 Bd 단위(몰 %)	1,4-트랜스 결합 (몰 %)	1,2 결합 (몰 %)	T-1,2-Cy 결합 (몰 %)	C-1,2-Cy 결합 (몰 %)	1,4-Cy 결합 (몰 %)
7-1	30	32.1	21.5	57.5	19.0	1.9	*
7-3	20	21.6	19.2	32.8	34.3	4.2	9.6
7-4	10	12.8	17.5	20.2	41.9	5.5	14.7
7-5	10	10.2	25.4	7.6	45.9	5.2	15.9

[0150]

[0151] * 1,4-αCy 신호는 낮은 강도 및 새로운 작은 신호의 중첩으로 인해 기록할 수 없었다. 1,4-사이클로헥산 단위의 수준은 삽입된 부타디엔 단위의 5% 미만을 나타냄을 추정할 수 있다.

[0152] 표 9에서,

[0153] T-1,2-Cy는 공중합체 쇄의 트랜스-1,2-사이클로헥산 단위를 의미한다.

[0154] C-1,2-Cy는 공중합체 쇄의 시스-1,2-사이클로헥산 단위를 의미한다.

[0155] 1,4-Cy는 공중합체 쇄의 1,4-사이클로헥산 단위를 의미한다.

[0156] 착물 3을 사용하여 수득된 공중합체는 1,4-사이클로헥산 및 1,2-사이클로헥산 형태의 결합을 포함하는 부타디엔으로부터 생성된 단위를 나타낸다.

[0157] **부록 1:**

[0158] **X선 회절 기술에 의한 본 발명에 따르는 란타나이드의 보로하이드라이드 메탈로센 착물의 분석**

[0159] X선 회절에 의한 분석을 150K의 온도에서 그라파이트 단색화 장치(파장 0.71069Å)가 제공된 MoKα 공급원을 사

용하여 회절계에서 수행하였다.

[0160] 샘플의 결정을 아르곤 대기하에 글로브박스에서 작은 페트리 디쉬로 옮겨 파라톤-N(제조원; Hampton Research)으로 덮었다. 이어서, 작은 단편들을 절단하고 "Bruker AXS"로부터의 "KappaCCD" 회절계를 사용하여 분석하였다. 회절 강도는 몰리브덴의 Kα 파장에서 φ 및 ω 스캐닝을 갖는 "Collect" 소프트웨어를 사용하여 150K에서 측정하였다. 수득된 이미지를 통합하고, "Denzo-SMN" 프로그램 패키지를 사용하여 강도의 크기를 평가하였다.

[0161] 구조는 직접적인 방법으로 결정하였다:

[0162] - "SIR97" 프로그램, 문헌 참조[the paper by A. Altomare, M.C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, G. Polidori and R. Spagna, "SIR97, An integrated package of computer programs for the solution and refinement of crystal structures using single crystal data"] 및

[0163] - "SHELXL" 프로그램을 사용한 최소 제곱 정밀화, 문헌 참조[the paper by G.M. Sheldrick: SHELXL-97, Universitat Gottingen, Gottingen, Germany, 1997].

[0164] 결정학적 데이타가 아래 표에 요약되어 있다:

[0165] 란타나이드의 보로하이드라이드 메탈로센 착물 1의 결정학적 데이타

분자식	$C_{32}H_{38}B_2LiNdOSi$
분자량	639.51 g/mol
결정면	오렌지 블록
결정의 치수(mm)	0.22x0.22x0.18
결정계	단사정
스페이스 그룹	$P2_1/c$
a(Å)	10.4230(10)
b(Å)	14.5290(10)
c(Å)	19.5760(10)
α(°)	90.00
β(°)	100.8500(10)
γ(°)	90.00
V(ÅP^{3P})	2911.5(4)
Z	4
d(g-cmP^{-3P})	1.459
F(000)	1300
μ(cmP^{-1P})	1.848
흡수도 보정	멀티스캐닝; 0.6866 min, 0.7321 최대
사용된 회절계	"KappaCCD"
X선 공급원	MoKα
λ(Å)	0.71069
단색화 장치	그라파이트
T (K)	150.0(1)
스캐닝 모드	Phi 및 omega 스캔
θ 최대	30.02
"HKL" 범위	-14 14; -18 20; -27 27
측정된 반사	13551
독특한 데이터	8443
"Rint"	0.0192
사용된 반사	6770
기준	I > 2σI)
정밀화 유형	Fsqd
수소원자	혼합
정밀화된 파라미터	373
반사/파라미터	18
wR2	0.0841
R1	0.0317
중량 a, b	0.0454; 0.0000
GoF	1.033
피크/홀 차이(e ÅP^{-3P})	1.747(0.094)/-0.901(0.094)

[0166]

[0167] **부록 2:**

[0168] **공중합체의 입체 배제 크로마토그래피에 의한 분석**

[0169] a) 주위 온도에서 테트라하이드로푸란(THF)에 가용성인 공중합체의 경우, THF에서 입체 배제 크로마토그래피에 의해 몰 질량을 측정하였다. 샘플을 1ml.min^{-1}의 유속에서 "Waters 717" 주입기 및 "Waters 515 HPLC" 펌프를 사용하여 일련의 "폴리머 라보라토리즈(Polymer Laboratories)" 컬럼에 주입하였다.

[0170] 45℃로 자동 온도 조절된 챔버에 배치된 이러한 일련의 컬럼은 다음과 같이 구성된다:

[0171] - 1개의 예비컬럼: PL Gel 5㎛,

[0172] - 2개의 컬럼: PL Gel 5㎛ 혼합 C,

[0173] - 1개의 컬럼: PL Gel 5㎛ 500Å.

[0174] 검출은 "Waters 410" 굴절계를 사용하여 실시하였다.

[0175] "폴리머 라보라토리즈"에 의해 공인된 폴리스티렌 표준을 사용한 상대 보정(relative calibration)에 의해 몰 질량을 측정하였다.

[0176] 절대적인 방법은 아니지만, SEC로 중합체의 분자량 분포를 파악할 수 있다. 표준인 시판품으로부터 출발하여, 상이한 수 평균 분자량(Mn) 및 중량 평균 분자량(Mw)을 측정할 수 있으며, 다분산 지수를 계산할 수 있다(PI = Mw/Mn).

[0177] b) 주위 온도에서 테트라하이드로푸란에 불용성인 공중합체의 경우, 1,2,4-트리클로로벤젠에서 몰 질량을 측정하였다. 이들을 먼저 가열 조건(400h 00, 150℃)하에서 용해시킨 다음, 150℃에서 1ml.min^{-1}의 유속으로 3개의 "Styragel" 컬럼(2개의 "HT6E" 컬럼 및 1개의 "HT2" 컬럼)이 장착된 "Waters Alliance GPCV 2000" 크로마토그래프에 주입하였다.

[0178] 검출은 "Waters" 굴절계를 사용하여 실시하였다.

[0179] "폴리머 라보라토리즈"에 의해 공인된 폴리스티렌 표준을 사용한 상대 보정에 의해 몰 질량을 결정하였다.

[0180] **부록 3**

[0181] **에틸렌과 부타디엔의 공중합체에 삽입된 부타디엔 단위의 미세구조의 ^{1}H 및 ^{13}C NMR 측정**

[0182] ^{1}H의 관측을 위해 400MHz의 주파수에서 그리고 ^{13}C의 관측을 위해 100.6MHz의 주파수에서 Bruker DRX 400 분광광도계를 사용하여 고해상도 NMR 분광분석을 실시하였다. 1D 스펙트럼은 363K의 온도에서 5-mm QNP 프로브를 사용하여 수득하였다. 2D 스펙트럼을 위해서는, z축을 따라 필드 경사(field gradient)를 갖는 광대역 프로브를 사용하였다. ^{1}H-^{1}H 상관성은 COSY-GS 서열로 결정하고, ^{1}H-^{13}C 상관성은 HMQC-GS 및 HMBC-GS 서열로 결정하였다. 테트라클로로에틸렌(TCE)과 퍼듀테로벤젠(C6D6)의 혼합물(2/1 용적비)을 용매로서 사용하였다. 분석용 중합체의 농도는 10 내지 15%(w/w)이다. 화학적 이동(δ)은 내부 기준으로서 테트라메틸실란(TMS)을 사용하여 ppm 단위로 제공된다; TMS의 부재하에서는, 폴리에틸렌의 공명(δ에서 "PE" = 30.06ppm)이 내부 기준으로서 사용된다.

[0183] 표기법

[0184] 당해 부록의 모든 도표 및 표에는 다음의 부호들이 사용된다:

[0185] T: 트랜스-1,4로서 삽입된 부타디엔 또는 이소프렌 단위

[0186] C: 시스-1,4로서 삽입된 부타디엔 또는 이소프렌 단위

[0187] L: 시스-1,4 또는 트랜스-1,4로서 삽입된 부타디엔 단위

[0188] V: 1,2(비닐)로서 삽입된 부타디엔 단위

[0189] E: 에틸렌 단위

[0190] B: 부타디엔 단위(미세구조에는 차이가 없음)

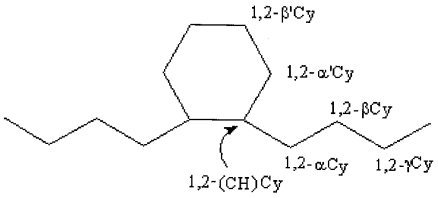
[0191] T-1,2-Cy: 트랜스-1,2-사이클로헥산 단위

[0192] C-1,2-Cy: 시스-1,2-사이클로헥산 단위

[0193] 1,4-Cy: 1,4-사이클로헥산 단위

[0194] 1,2 (V) 및 트랜스-1,4 (T) 부타디엔 단위와 트랜스-1,2-사이클로헥산 (T-1,2-Cy) 단위로부터 생성된 신호에 대하여, 문헌[the paper "Investigation of Ethylene/Butadiene Copolymers Microstructure by ^{1}H and ^{13}C NMR": M.F. Llauro, C. Monnet, F. Barbotin, V. Monteil, R. Spitz, C. Boisson, Macromolecules, 2001, 34, 6304]을 참조해야 한다.

[0195] 도표 1: 공중합체 쇄에서 분리된 형태의 1,2-사이클로헥산 단위의 다양한 탄소를 나타내는데 사용된 부호

[0196] 

[0197] 표 1 : 트랜스-1,2-사이클로헥산 단위에 대한 탄소의 화학적 이동

[0198]

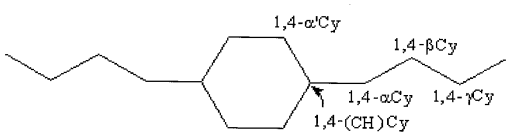
탄소의 유형	δ (ppm)
T-1,2-αCy	33.96
T-1,2-βCy	27.00
T-1,2-γCy	30.59
T-1,2-α'Cy	32.26
T-1,2-β'Cy	26.66
T-1,2-(CH)Cy	42.01

[0199] 표 2 : 시스-1,2-사이클로헥산 단위에 대한 탄소의 화학적 이동

[0200]

탄소의 유형	δ (ppm)
C-1,2-αCy	28.14
C-1,2-βCy	29.25
C-1,2-γCy	
C-1,2-α'Cy	30.50
C-1,2-β'Cy	24.22
C-1,2-(CH)Cy	39.67

[0201] 도표 2 : 공중합체 쇄에서 분리된 형태의 1,4-사이클로헥산 단위의 다양한 탄소를 나타내는데 사용된 부호



[0202]

[0203] 표 3 : 1,4-사이클로헥산 단위에 대한 탄소의 화학적 이동

탄소의 유형	**δ (ppm)**
1,4-αCy	37.90
1,4-βCy	27.30
1,4-γCy	30.40
1,4-α'Cy	33.90
1,4-(CH)Cy	38.40

[0204]

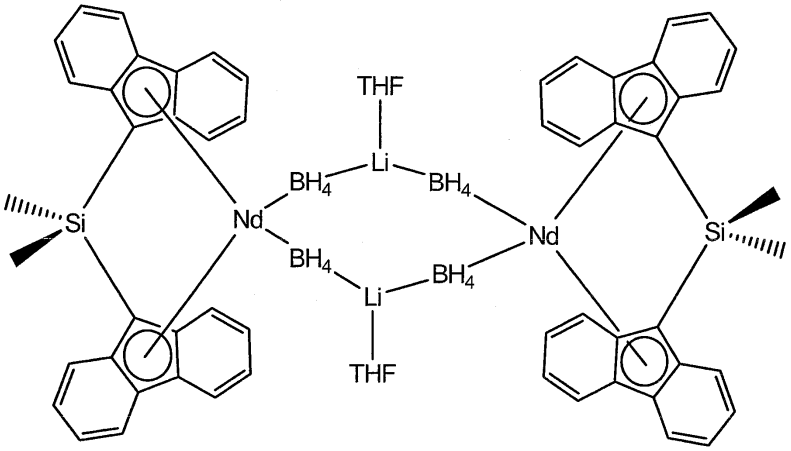
[0205] 착물 3의 결정학적 데이타

분자식	$C_{56}H_{86}B_2LiNdO_3Si$
분자량	1008.18 g/mol
결정면	**황색 블록**
결정의 치수 (mm)	0.20x0.18x0.15
결정계	삼사정
스페이스 그룹	P –1
a(Å)	16.5340(10)
b(Å)	18.0490(10)
c(Å)	21.2150(10)
α(°)	75.0600(10)
β(°)	71.0500(10)
γ(°)	71.2000(10)
V($ÅP^{3P}$)	5584.9(5)
Z	4
d(g-cmP^{-3P})	1.189
F(000)	2100
μ(cmP^{-1P})	0.990
흡수도 보정	멀티스캐닝; 0.8267 min, 0.8658 max
사용된 회절계	KappaCCD
X선 공급원	MoKα
λ(Å)	0.71069
단색화 장치	그라파이트
T (K)	150.0(1)
스캐닝 모드	Phi 및 omega 스캔
θ 최대	27.48
"HKL" 범위	-21 19; -23 22; -27 22
측정된 반사	41244
독특한 데이터	21641
"Rint"	0.0174
사용된 반사	14863
기준	I > 2σI)
정밀화 유형	Fsqd
수소원자	혼합
정밀화된 파라미터	1025
반사/파라미터	14
wR2	0.2107
R1	0.0656
중량 a, b	0.0961; 36.570
GoF	1.024
피크/홀 차이 (e $ÅP^{-3P}$)	5.506(0.147)/-3.370(0.147)

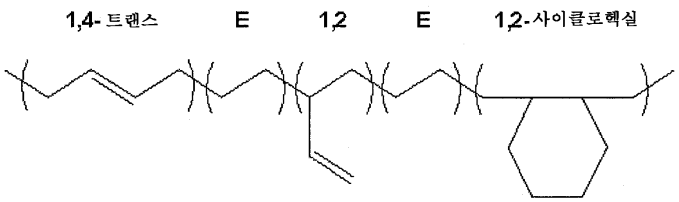
[0206]

도면

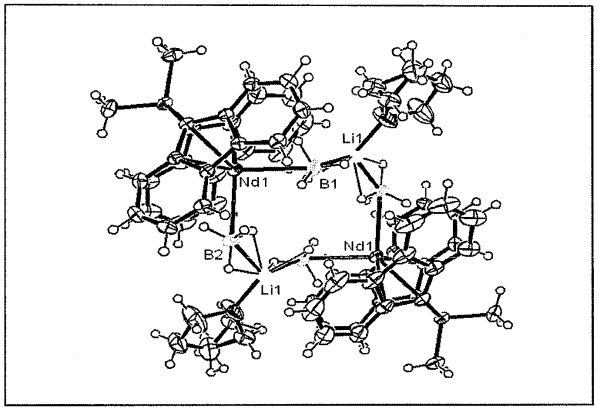
도면1



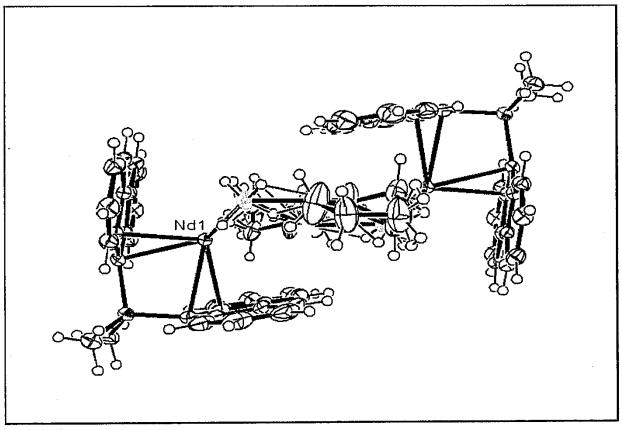
도면2



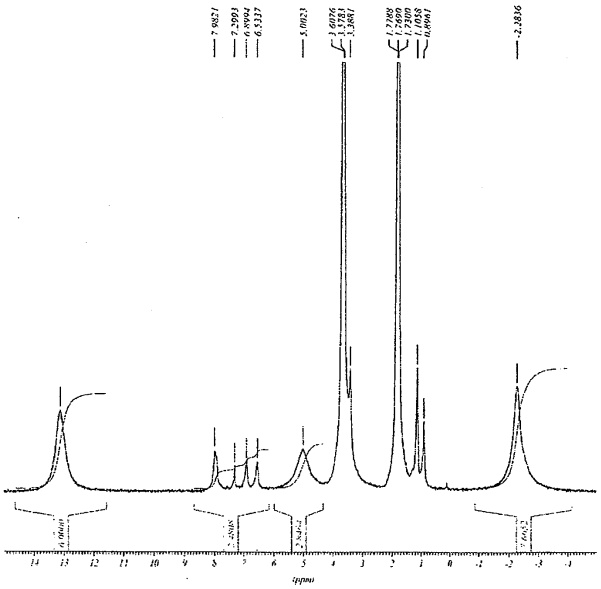
도면3



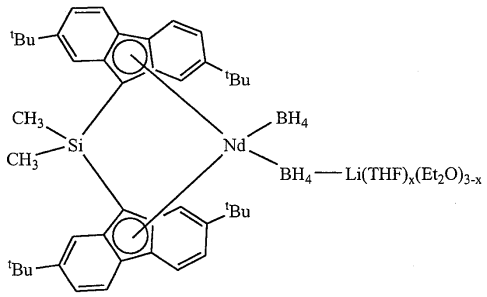
도면4



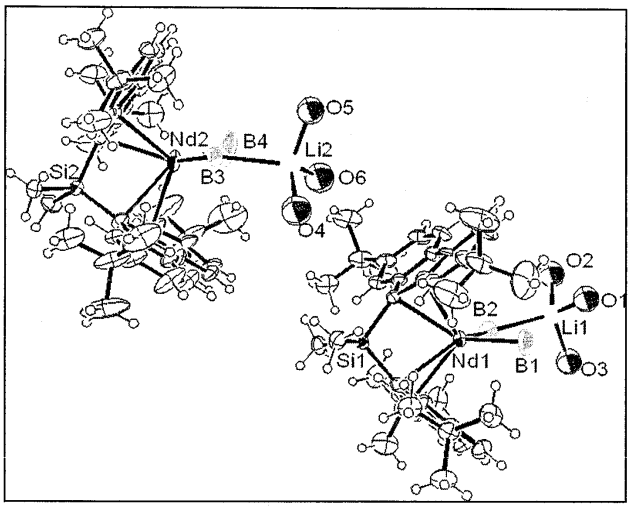
도면5



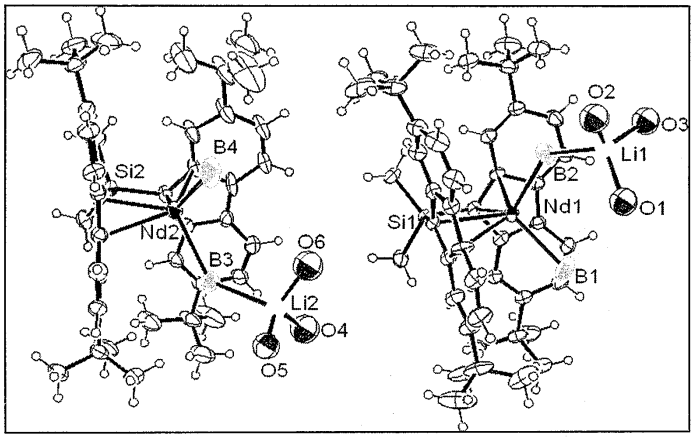
도면6



도면7


O5
Nd2
B4
Li2
Si2
B3
O6
O4
O2
O1
B2
Li1
Si1
Nd1
B1
O3

도면8


O2
O3
B4
Li1
Si2
B2
Nd1
O1
Si1
Nd2
O6
B3
B1
Li2
O4
O5