



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) **177996**

(13) B

(51) Int Cl⁶ C 07 F 7/10, C 08 F 4/656

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	902887	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	28.06.90	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	28.06.90	(30) Prioritet	26.07.89, US, 386183
(41) Alm. tilgj.	28.01.91		
(44) Utlegningsdato	25.09.95		

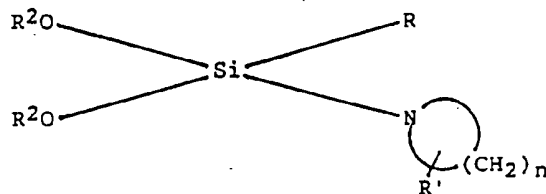
(71) Patentsøker	Himont Inc, P.O. Box 15439, Wilmington, DE 19850-5439, US
(72) Oppfinner	Constantine A. Stewart, Wilmington, DE, US
(74) Fullmektig	Kari O. Hanssen, Bryns Patentkontor AS, Oslo

(54) **Benevnelse** **Organosilanforbindelser**

(56) **Anførte publikasjoner** US 4424157

(57) **Sammendrag**

Det er beskrevet organosilanforbindelser som har strukturformelen



hvor R er en lineær eller forgrenet C₁₋₄ alkyl, 4-metylpiperidyl, aryl eller cykloalkyl; R' er hydrogen, metyl eller etyl; R² er metyl eller etyl og n er 4 til 7.

Disse organosilanforbindelsene er nyttige som elektron-donorer i Ziegler-Natta type katalysatorsystemer.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en ny klasse av organosilanforbindelser. Disse forbindelsene er nyttige for anvendelse som elektrondonorer i Ziegler-Natta understøttede katalysatorsystemer, spesielt for slike katalysatorsystemer som har en vannfri, aktivert $MgCl_2$ som bærer, for polymerisasjon av α -olefiner.

Elektrondonorforbindelser, også kjent som Lewis-baser, har vært meget anvendt i katalysatorsystemer (1) som en elektrondonor i den faste komponenten av katalysatorsystemet omfattende en halogen-holdig Ti forbindelse båret på en vannfri, aktivert Mg-dihalogenidforbindelse og (2) som en elektrondonor med ko-katalysatorkomponenten omfattende en organometallisk forbindelse, for å øke aktiviteten og stereospesifisiteten av katalysatoren for polymerisasjonen av α -olefiner, spesielt propylen og høyere α -olefiner.

Konvensjonelle klasser av elektrondonorforbindelser kjent innen teknikken innbefatter etere, ketoner, aminer, alkoholer, fenoler, fosfiner og silaner. Eksempler på slike elektrondonorforbindelser og deres anvendelse som komponent av katalysatorsystemer er beskrevet i US-patent nr. 4 107 414, 4 186 107, 4 226 963, 4 347 160, 4 382 019, 4 435 550, 4 465 782, 4 472 524, 4 473 660, 4 522 930, 4 530 912, 4 532 313, 4 560 671 og 4 657 882.

Elektrondonorer bestående av organosilanforbindelser, inneholdende Si-OCOR, Si-OR eller Si-NR₂ bindinger, som har silisium som det sentrale atomet, og R er en alkyl, alkenyl, aryl, arylalkyl eller cykloalkyl med 1-20 karbonatomer er kjente innen teknikken. Slike forbindelser er beskrevet i US patentene 4 347 160, 4 382 019, 4 435 550, 4 465 782, 4 473 660, 4 530 912 og 4 560 671 hvor de benyttes som en elektrondonor i den faste katalysatorkomponenten og US patentene 4 472 524, 4 522 930, 4 560 671, 4 581 342 og 4 657 882 hvor de benyttes som en elektrondonor med kokatalysatoren.

(isopropyl)-dimetoksysilan, n-butyl(4-metylpiperidyl)-
dimetoksysilan og isobutyl(4-metylpiperidyl)-dimetoksysilan.

5 Det er funnet at de nye organosilanforbindelsene ifølge foreliggende oppfinnelse, når de benyttes som en elektron-
donor med ko-katalysatoren eller aktivatoren i understøttede
katalysatorsystemer, tilveiebringer ytterligere kontroll over
polymerisasjonen av α -olefiner. Det er kjent innen teknikken
at anvendelsen av elektrondonorer med ko-katalysatoren
10 tilveiebringer en økning i aktiviteten av understøttede
katalysatorer og kontroll av stereospesifisiteten og
molekylvekten. Når de benyttes på denne måten har organo-
silanforbindelsene ifølge foreliggende oppfinnelse inne-
holdende en Si-N binding, hvori nitrogenet er en 5-8 leddet
15 nitrogenholdig heterocyklisk ring og ikke-alkoksysubstitu-
enten, R, er av tilstrekkelig størrelse til å tilveiebringe
sterisk hindring, en betydelig effekt på de tidligere nevnte
aktivitetene av katalysatoren og egenskaper for polymeren
fremstilt derav sammenlignet med konvensjonelle organosilan-
20 forbindelser inneholdende Si-OR eller Si-OCOR eller Si-NR₂
bindinger, hvor R er alkyl, aryl, alkenyl eller arylalkyl,
når de benyttes på en tilsvarende måte.

Suksessen for de nye organosilanforbindelsene ifølge fore-
25 liggende oppfinnelse som elektrondonorer synes å kunne
tilskrives forskjellige faktorer så som størrelsen av R-
gruppen knyttet direkte til det sentrale silisiumatomet,
hvorved jo mer sterisk krevende undergruppen R er, jo større
er økningen i aktivitet og stereospesifisitet for katalysa-
30 toren. Med andre ord, når gruppen R øker i størrelse er det
en økning i ytelse (mileage) (gram polypropylen/gram
katalysator) og stereospesifisitet. Det er en grense for
størrelse av gruppen R knyttet til silisiumatomet hvorved
fordeler med forøket aktivitet og stereospesifisitet oppnås.
35 For stort sterisk volum resulterer i en redusert aktivitet og
en reduksjon av stereospesifisiteten, hvilket manifesterer
seg ved en forøkning i silenopløselige bestanddeler.

Nærværet av den nitrogenholdige heterocykliske ringen bundet direkte til silisiumatomet via nitrogenatomet er også en viktig faktor. Det synes som Si-N bindingen bidrar til reduksjonen i silenopløselig polymer og i noen tilfeller en økning i egenviskositet (IV). I tillegg til de ovenfor nevnte faktorene synes det som nærværet av to alkoksygrupper direkte knyttet til silisiumatomet også bidrar til en økning i stereospesifisiteten og ytelsen sammenlignet med organosilan forbindelser som bare inneholder en alkoksygruppe.

Det antas at kombinasjonen av de ovenfor angitte faktorene bidrar til polymerene med høy egenviskositet, mens de samtidig bevarer høy stereospesifisitet og ytelse når organosilanforbindelsene ifølge foreliggende oppfinnelse benyttes med ko-katalysatorkomponenten.

Som en generell regel påvirker konsentrasjonen av organosilanet aktiviteten og stereospesifisiteten for katalysatoren og egenviskositeten for polymeren. Det er kjent innen teknikken at konsentrasjonseffekter av donoren varierer fra donor til donor. Overraskende kan organosilanet ifølge foreliggende oppfinnelse som elektrondonorer med aluminiumalkyl ko-katalysatoren anvendes i lavere konsentrasjoner enn de konvensjonelle elektrondonorene med aluminiumalkyl ko-katalysatoren og fremdeles gi meget god stereoregulerende kontroll og økning i aktivitet.

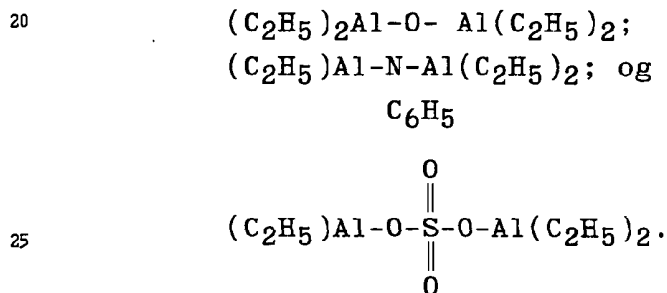
Organosilanforbindelsene ifølge foreliggende oppfinnelse kan benyttes som en komponent i katalysatorsystem av Ziegler-Natta typen omfattende reaksjonsproduktet av (A) en Al-alkylforbindelse, (B) en organosilanforbindelse ifølge foreliggende oppfinnelse og (C) en fast katalysatorkomponent omfattende en Ti-forbindelse som har minst en Ti-halogenbinding og en elektrondonorforbindelse båret på et vannfritt Mg-dihalogenid i aktiv form.

Komponentene i (A), (B) og (C) bringes til å reagere med hverandre i en hvilken som helst rekkefølge; fortrinnsvis forblandes imidlertid komponentene (A) og (B) før de bringes i kontakt med komponent (C).

5 Forblandingen av (A) og (B) gjennomføres typisk ved temperaturer på 25°C til 170°C.

10 Mengden av organosilanforbindelsen er fortrinnsvis slik at minst 10% av Al-alkylforbindelsen foreligger i form av et kompleks med organosilanforbindelsen ifølge foreliggende oppfinnelse.

15 Al-alkylforbindelsene som utgjør komponent (A) innbefatter Al-trialkylforbindelser, så som Al-trietyl, Al-triisobutyl, Al-triisopropyl og forbindelser inneholdende to eller flere Al-atomer forbundet med hverandre via oksygen, nitrogen og svovel heteroatomer, så som:



I den faste katalysatordannende komponent (C) er egnede eksempler på Ti-forbindelsen som inneholder minst en Ti-halogenbinding anvendt i komponent (C) Ti-tetrahalogenider, spesielt $TiCl_4$. Imidlertid kan halogenalkoholater også anvendes.

35 Elektrondonorforbindelsene for fremstilling av komponent (C) innbefatter alkyl-, aryl- og cykloalkylestere av aromatiske syrer, spesielt alkylestere av benzosyre, ftalsyre og deres derivater. Spesifikke eksempler innbefatter etylbenzoat, n-

butylbenzoat, metyl-p-toluat, metyl-p-metoksybenzoat, di-
isobutylftalen og di-n-butylftalat. I tillegg til de ovenfor
nevnte esterne kan også alkyl- eller alkylaryl etere,
ketoner, mono- eller polyaminer, aldehyder og P-forbindelser,
5 så som fosfiner og fosforamider anvendes som elektrondonor.

De aktive, vannfrie Mg-dihalogenidene som utgjør bæreren av
komponent (C) er Mg-dihalogenidene, som i røntgenspekteret av
komponent (C) viser en utbredning på minst 30% av den mest
10 intense diffraksjonslinjen som kommer til syne i pulverspek-
teret for det tilsvarende dihalogenidet, og som har et over-
flateareal på $1 \text{ m}^2/\text{g}$ eller er Mg-dihalogenider som viser et
røntgenpulverspektrum, hvori den mest intense diffraksjons-
linjen er erstattet med en ring med intensitetstoppen
15 forskjøvet med hensyn til den interplanare avstanden for den
mest intense linjen og/eller er magnesium-dihalogenidene som
har et overflateareal større enn $3 \text{ m}^2/\text{g}$. De aktive formene
kan fremstilles in situ fra Mg-forbindelser, så som $\text{Mg}(\text{OEt})_2$,
som er forstadier, eller lett kan omdannes til $\text{Mg}(\text{X})_2$.

20 Målingen av overflatearealet for Mg-dihalogenidene utføres på
komponent (C) etter behandling med kokende TiCl_4 i 2 timer.
Den oppnådde verdien betraktes som overflatearealet av
magnesium-dihalogenidet.

25 Meget aktive former av Mg-dihalogenider er de som viser et
røntgenpulverspektrum hvori den mest intense diffraksjons-
linjen som kommer til syne i spekteret for det tilsvarende
halogenidet som har $1 \text{ m}^2/\text{g}$ overflateareal, er redusert i
30 relativ intensitet og utvidet slik at det dannes en ring,
eller de hvori den nevnte mest intense linjen er erstattet
med en ring, som har sin intensitetstopp forskjøvet med
hensyn til den interplanare avstanden for den mest intense
linjen. Generelt er overflatearealet for de ovenfor nevnte
35 formene større en $30\text{-}40 \text{ m}^2/\text{g}$, og er spesielt i området 100-
 $300 \text{ m}^2/\text{g}$.

Aktive former er også de som er avledet fra de ovenfor nevnte formene ved varmebehandling av komponent (C) i et inert hydrokarbonoppløsningsmiddel og som i røntgenspekteret viser skarpe diffraksjonslinjer istedet for linjer.

5

Den skarpe, mest intense linjen for disse formene viser i et hvert tilfelle en utbredning på minst 30% med hensyn til den tilsvarende linjen for Mg-dihalogenidet som har et overflateareal på $1 \text{ m}^2/\text{g}$.

10

Foretrukne Mg-dihalogenider er Mg-diklorid og Mg-dibromid. Innholdet av vann i dihalogenidene er generelt mindre enn 1 vekt-%.

15

Med Ti-halogenider eller Ti-halogenalkoholater og elektron-donorer understøttet på aktivt Mg-dihalogenid menes de ovenfor nevnte forbindelsene, som kan være kjemisk eller fysikalsk fiksert på bæreren, og som ikke kan ekstraheres fra komponent (C) ved behandling av denne ved koking, 1,2-diklorethan i to timer.

20

Komponent (C) kan fremstilles ved forskjellige fremgangsmåter. En av disse fremgangsmåtene består i samtidig maling av Mg-dihalogenidet og elektrondonorforbindelsen inntil produktet, etter ekstraksjon med Al-trietyl under standardbetingelser, viser et overflateareal høyere enn $20 \text{ m}^2/\text{g}$, som angitt ovenfor for spekteret av Mg-dihalogenidet, og deretter omsettes det valgte produktet med Ti-forbindelsen.

25

30

Andre fremgangsmåter for fremstilling av den faste katalysatordannende komponenten (C) er omtalt i US patentene 4 220 554, 4 294 721, 4 315 835 og 4 439 540.

35

I alle de ovenfor nevnte fremgangsmåtene inneholder komponent (C) et magnesium-dihalogenid tilstede i den aktive formen, som angitt ovenfor.

Andre kjente fremgangsmåter fører til dannelsen av Mg-dihalogenid i aktiv form eller til Ti-holdige Mg-halogenid understøttede komponenter, hvori di-halogenidet er tilstede i aktiv form, disse fremgangsmåtene er basert på følgende reaksjoner:

- i) omsetning av en Grignard reagens eller MgR_2 -forbindelse (R er en hydrokarbylrest) eller komplekser av nevnte MgR_2 forbindelser med Al-trialkylforbindelser, med halogeneringsmidler, som AlX_3 eller AlR_mX_n forbindelser (X er halogen, R er hydrokarbyl, $m + n = 3$, $SiCl_4$ eller $HSiCl_3$);
- ii) omsetning av en Grignard reagens med en silanol eller polysiloksan, H_2O eller med en alkohol og videre omsetning med et halogeneringsmiddel eller med $TiCl_4$;
- iii) omsetning av Mg med en alkohol og en hydrohalogensyre eller av Mg med et hydrokarbylhalogenid og en alkohol;
- iv) omsetning av MgO med Cl_2 eller $AlCl_3$;
- v) omsetning av $MgX_2 \cdot 6H_2O$ (X = halogen) med et halogeneringsmiddel eller $TiCl_4$; eller
- vi) omsetning av Mg-mono- eller dialkoholater eller Mg-karboksylater med et halogeneringsmiddel.

I komponent (C) utgjør molforholdet mellom Mg-dihalogenidet og den halogenerte Ti-forbindelsen båret derpå mellom 1 og 500, og molforholdet mellom den halogenerte Ti-forbindelsen og elektrondonoren understøttet på Mg-dihalogenidet utgjør mellom 0,1 og 50.

Katalysatorene som oppnås med forbindelsene ifølge oppfinnelsen anvendes for polymerisasjon av α -olefiner under

konvensjonelle polymerisasjonsbetingelser, det vil si ved å utføre polymerisasjonen i flytende fase, enten i nærvær eller fravær av et inert hydrokarbonopløsningsmiddel eller i gassfasen eller også ved å kombinere, for eksempel, et
5 polymerisasjonstrinn i flytende fase med et trinn i gassfase.

Polymerisasjonen utføres generelt ved en temperatur på fra 40°C til 70°C og ved atmosfæretrykk eller ved et høyere trykk. Som en molekylveksregulator anvendes hydrogen eller
10 regulatorer av kjent type.

Egnede olefiner som kan polymeriseres ved anvendelse av forbindelsene ifølge oppfinnelsen innbefatter olefiner av formelen $\text{CH}_2=\text{CHR}$, hvor R er H eller C_{1-10} rettkjedet eller
15 forgrenet alkyl, så som etylen, propylen, buten-1, penten-1, 4-metylpenten-1 og okten-1.

I de etterfølgende eksemplene var alle oppløsningsmidler nydestillerte og lagret over aktiverte molekylarsikter under en inert atmosfære.
20

^1H NMR- og ^{13}C NMR-spektra ble registrert på en "Varian EM-390" og en "Nicolent NT-360WB" ved anvendelse av CDCl_3 som oppløsningsmiddel og Me_4Si som referanse. Alle NMR spektra er angitt i ppm.
25

Alkylitium reagensene ble titrert for totalt litiuminnhold ved å anvende HCl og en fenolftaleinindikator.

30 Med mindre annet er angitt ble alle reaksjoner utført under en inert atmosfære, ved anvendelse av en kvikksølv bobleinnretning.

Eksempel 1

35 Dette eksemplet illustrerer en organosilanforbindelse ifølge oppfinnelsen og en fremgangsmåte for fremstilling av denne.

- a) Til en reaksjonsbeholder utstyrt med en tilbakeløpskjøler og spylt med argon ble det tilsatt 200 ml argonspylt metanol. Beholderen ble avkjølt til 0°C i et isbad og 3.5 g (0.504 mol) litiumbånd som var skåret i små stykker ble tilsatt til metanolen i løpet av et tidsrom på 1.5 timer. Etter at tilsatsen var fullført ble beholderen tillatt å varmes til romtemperatur (ca. 23°C), deretter oppvarmet til tilbakeløp i 3 timer. En uklar, svakt gul viskøs oppløsning oppsto. Oppløsningen ble filtrert igjennom en fritte med middels porøsitet ved anvendelse av "Celite" diatoméjord som et filterhjelpemiddel. Den klare, svakt gule oppløsningen ble titrert med HCl og fenolftalein og ga en 2.76 M oppløsning av metoksyllitium/metanol.
- b) Under argon ble en reaksjonsbeholder utstyrt med en trakt og rører fylt med 200 ml dietyleter og 7.3 ml 4-metylpiperidin (0.0615 mol) og røringen startet. Gjennom trakten ble 32.4 ml n-butyllitium/heksanoppløsning (1.9 M) tilsatt i løpet av 1 time og omrøringen ble fortsatt i 2 ytterligere timer. En 0.30 M oppløsning av 1-litium-4-metylpiperidin i dietyleter ble oppnådd.
- c) Under argon ble en reaksjonsbeholder utstyrt med en rører fylt med 100 ml dietyleter og 11.7 g t-butyltriklorsilan (0.0615 mol) og omrøringen ble startet. Til denne beholderen ble det dråpevis tilsatt 6.34 g 1-litium-4-metylpiperidin i dietyleteroppløsning fra (b) ovenfor via en kanyle i løpet av et tidsrom på 30 minutter og røringen ble fortsatt i 16 timer. Beholderen ble utstyrt med en kondensator, og reaksjonsblandingen ble oppvarmet til tilbakeløp i 1 time og avkjølt til romtemperatur. Oppløsningen ble filtrert gjennom en fritte av middels porøsitet og LiCl-bunnfallet ble vasket tre ganger med 20 ml porsjoner av dietyleter. Dietyleteren ble fjernet i vakuum slik at man fikk en klar gul olje. Råproduktet ble destillert under vakuum (60-68°C ved 0.7 torr) slik at

man fikk en klar, noe sløret olje av 6.45 g t-butyl(4-metylpiperidyl)-diklorsilan.

5 d) Under argon ble en reaksjonsbeholder fylt med 200 ml THF og 6.45 g t-butyl(4-metylpiperidyl)diklorsilan (0.0254 mol) oppnådd fra (c) ovenfor. Til denne oppløsningen ble det tilsatt 18.4 ml 2.76 M MeOLi/MeOH oppløsning (innhold som angitt) fra trinn (a) dråpevis via en kanyle i løpet av et tidsrom på 30 minutter og blandingen ble oppvarmet 10 til tilbakeløp i 2 timer. Reaksjonen fikk avkjøles til romtemperatur og oppløsningsmidlene ble splittet under vakuum slik at man fikk en olje inneholdende et hvitt bunnfall. Oljen ble ekstrahert i heksan og heksanen fjernet under vakuum slik at man fikk en klar, fargeløs 15 olje. Oljen ble destillert under vakuum (46-49°C ved 0.7 torr) slik at man fikk 4 ml av en klar, fargeløs olje av t-butyl(4-metylpiperidyl)-dimetoksysilan ^1H NMR (CDCl_3) 0.9 (d,1H), 1.0 (s,9H), 1.5 (m,3H), 2.6 (m,4H), 3.2 (m,4H), 3.5 (s,6H), ^{13}C NMR (CDCl_3) 19.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 22.7 (CH_3 ring), 26.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.8 (CH), 36.1 (CH_2), 45.7 (CH_2), 20 50.7 (OCH_3).

Eksemplene 2 til 4

25 Fremgangsmåten og bestanddelene fra eksempel 1 ble gjentatt med følgende unntak, angitt i Tabell 1.

30

35

TABELL 1

Eksempel	Prosess trinn	Bestanddeiler	Mengder	Mellomprodukt	Sluttprodukt
2	(b)	3-metylpiiperidin	7.2 ml (0.0616 mol)	1-lito-3-metylpiiperidin i	9 ml t-butyl- (3-metylpiiper- idyl)dimetoksy sillan
		n-butylilitium/heksanoppl.	24.6 ml (2.5 M)	dietyleter (6.31 g 0.0600 mol)	
	(c)	t-butyltriklorsillan	11.7 g (0.0616 mol)	t-butyl-3-metylpiiperidyl-	9 ml t-butyl- (2-metylpiiper idyl)dimetoksy sillan
		mellomprodukt oppnådd fra trinn (b)	6.31 g (0.0600 mol)	diklorsillan (11.8g, 0.0464 mol)	
(d)	mellomprodukt oppnådd fra trinn (c)	11.8 g (0.0464 mol)			
3	(b)	MeOLi/MeOH	34.5 ml (2.69 M) (0.0928 mol MeOLi)		12
		2-metylpiiperidin	6.96 ml (0.0590 mol)	1-lito-2-metylpiiperidin i	
	(c)	n-butylilitium/heksanoppl.	23.7 ml (2.5 M)	dietyleter (6.10 g, 0.058 mol)	9 ml t-butyl- (2-metylpiiper idyl)dimetoksy sillan
		t-butyltriklorsillan	11.3 g (0.0590 mol)	t-butyl-2-metylpiiperidyl-	
	(d)	mellomprodukt oppnådd fra trinn (b)	6.10 g (0.058 mol)	diklorsillan (11.6 g, 0.0456 mol)	
		mellomprodukt oppnådd fra trinn (c)	11.6 g (0.0456 mol)		
	MeOLi/MeOH	33.8 ml (2.69 M) (0.0910 mol MeOLi)			

177996

TABELL 1 (forts.)

Eksempel	Prosess trin	Bestandeler	Mengder	Mellomprodukt	Sluttprodukt
4	(c)	Dietyleter 2-bicykloheptyltri-kloro- silan 1-litio-4-metylpi-peridin i dietyleter	200 ml 13.5 g (0.059 mol) 6.2 g (0.059 mol)	2-bicykloheptyl (4-metylpi-peridin)- diklorosilan (4.4 g, 0.15 mol)	
	(d)	Dietyleter mellomprodukt oppnådd fra trinn (c) over MeOLi/MeOH	300 ml 4.4 g (0.15 mol) 68.2 ml (0.030 mol, 0.44 M)		1.4 g 2-bicyklo- heptyl(4-metyl- pi-peridin)- dimetoksysilan

Eksempel 5

a) Under argon ble en reaksjonsbeholder utstyrt med en trakt og rører, beholderen ble fylt med 250 ml dietyleter og 12 ml SiCl_4 (0.105 mol) og ble under omrøring avkjølt til 0°C i et isbad. Deretter ble trakten fylt med 80 ml eter, 8.9 ml MeOH (0.291 mol, 5% molart overskudd) og 27.3 ml NEt_3 (0.291 mol, 5% molart overskudd) som ble tilsatt i løpet av et tidsrom på 2 timer, ved hvilket tidsrom dannelsen av trietylaminhydroklorid fant sted. Ytterligere 100 ml dietyleter ble tilsatt for å lette omrøringen. Omrøring av reaksjonsblandingen ble fortsatt i ca. 16 timer ved romtemperatur. Oppløsningen ble filtrert og aminhydrokloridet vasket 3 ganger med 20 ml dietyleter. Eteren ble fjernet i vakuum og man fikk en blek gul olje. Produktet ble destillert ved 101°C , atmosfæretrykk, slik at man fikk en klar, fargeløs væske av 2.39 g dimetoksydiklorsilan.

b) Under argon ble en reaksjonsbeholder fylt med 100 ml dietyleter og 2.3 g dimetoksydiklorsilan (0.014 mol) i eter. Til denne oppløsningen ble det dråpevis tilsatt en oppløsning av 1-litium-4-metylpiperidin i dietyleter fra eksempel 1 (b) (0.028 mol) i eter. Reaksjonsblandingen ble oppvarmet til tilbakeløp i 6 timer, deretter avkjølt til romtemperatur. Det faste stoffet ble fjernet ved filtrering og eteren spaltet av under vakuum. Råproduktet ble destillert under vakuum (84°C ved 0.9 torr) slik at man fikk 4 ml bis(4-metylpiperidyl)-dimetoksysilan som klar, fargeløs olje. ^1H NMR (CDCl_3) 1.0 (d,1H), 1.1 (s,3H), 1.3 (m,2H), 2.5 (m,2H), 3.0 (m,4H), 3.4 (s,3H).

Eksempel 6

Under nitrogen ble en reaksjonsbeholder fylt med 150 ml dietyleter og 33 ml 4-metylpiperidin (0.026 mol) og avkjølt til 0°C i et isbad under omrøring. Beholderen ble utstyrt med en ytterligere trakt som ble fylt med 11 ml n-butyllitium (0.026 mol) og 50 ml heksan. Heksan/n-butyllitium ble tilsatt dråpevis til reaksjonsblandingen og omrørt i en

ytterligere time ved 0°C, ved hvilket tidspunkt isbadet ble fjernet og innholdet av flasken fikk oppvarmes til romtemperatur. Etter oppvarming til romtemperatur ble omrøring fortsatt i en ytterligere time og 2.68 g 1-litium-4-metylpiperidin ble oppnådd.

I en separat reaksjonsbeholder under nitrogen ble 5.0 ml n-butyl(trimetoksy)silan (0.026 mol) tilsatt sammen med 50 ml heksan. Beholderen ble avkjølt til 0°C i et isbad under omrøring. Til denne oppnådde avkjølte n-butyl(trimetoksy)silan/heksanoppløsningen ble det via kanylen tilsatt 2.68 g 1-litium-4-metylpiperidin suspensjon fra den første beholderen. Etter at tilsatsen var fullført fikk reaksjonen oppvarmes til romtemperatur og ble omrørt i ca. 16 timer, deretter oppvarmet til tilbakeløp i ca. 2 timer. Oppløsningsmidlene ble deretter fjernet i vakuum og det hvite faste stoffet ble vasket tre ganger med 20 ml porsjoner av heksan for å fjerne produktet. Heksanen ble spaltet fra produktet under vakuum slik at man fikk en olje.

Oljen ble destillert på en kolonne med langt løp under vakuum (47°C, 0.5 mm Hg) slik at man fikk 4.6 g n-butyl(4-metylpiperidyl)metoksysilan. Gasskromatograf (GC) viser at produktet er 98.5% rent. GC-massespektrometer (MS) indikerer det ønskede produktet, m/z (masse/ladning) = 245 amu (Atom Mass Unit), utbytte (abundance) 34%.

Eksempel 7

Under nitrogen ble en reaksjonsbeholder fylt med 200 ml dietyleter og 36.7 ml av en 1.5 M oppløsning av isopropyl magnesiumklorid (0.055 mol), deretter avkjølt til 0°C i et isbad under omrøring. I en separat reaksjonsbeholder ble 11.86 g 4-metylpiperidyl(trimetoksy)silan (0.054 mol) og 50 ml heksan blandet sammen. 4-metylpiperidyl(trimetoksy)silan i heksanoppløsning ble tilsatt til Grignard-forbindelsen via en kanyle i løpet av et tidsrom på ca. 1.5 timer. Reaksjons-

blandingen ble deretter oppvarmet til tilbakeløp i ca. 2 timer.

5 Magnesiumsaltene ble deretter filtrert ut ved å anvende en fritte av middels porøsitet og "Celite". Diklormetan (2.3 g, 0.027 mol) ble tilsatt til oppløsningen for å reagere med den gjenværende Grignard-forbindelsen. Reaksjonen ble omrørt, deretter sedimentert i to timer. Alle oppløsningsmidlene ble fjernet i vakuum og etterlot en uklar olje som størknet over
10 natten.

Heksan (75 ml) ble tilsatt til det faste stoffet og dioksan (9.2 ml, 0.107 mol), oppløsningen ble omrørt i 30 minutter og deretter filtrert. Heksanen ble fjernet ved vakuumpumping.
15 Den gjenværende oljen ble destillert på en ekstra lang destillasjonskolonne under redusert trykk slik at man fikk 3.5 g av en klar, fargeløs olje av isopropyl(4-metylpiperidyl)dimetoksysilan samlet ved 45°C (0.05 mm Hg). GC indikerte 96.5% renhet. GC-MS viste en "parention" ved 231.

20 Eksempel 8

En oppløsning av 1-litium-4-metylpiperidin (0.052 mol) ble fremstilt som i trinn (b) fra eksempel 1. Under nitrogen ble en reaksjonskolbe fylt med 75 ml heksan og 10 ml isobutyl-
25 (trimetoksy)silan (0.052 mol). Under omrøring ble beholderen deretter avkjølt til 0°C og 1-litium-4-metylpiperidinet ble tilsatt dråpevis via en kanyle i løpet av et tidsrom på ca. 2.5 timer. Isbadet ble fjernet fra reaksjonsblandingen og beholderen ble utstyrt med en nitrogenspylt tilbakeløpskjøler og oppvarmet til tilbakeløp i to timer, avkjølt til rom-
30 temperatur og omrørt i ca. 16 timer.

Metoksyllitium ble filtrert og oppløsningsmidlene ble fjernet i vakuum. Den resulterende klare, gule oljen ble destillert
35 på en kolonne med langt løp under redusert trykk (0.06 mm Hg) ved 40°C slik at man fikk 10.1 g av en klar, fargeløs olje av

isobutyl(4-metylpiperidyl)dimetoksysilan (79% utbytte). GC indikerer 93.1% renhet.

5 Prøven ble redestillert ved anvendelse av en kolonne med langt løp, igjen under redusert trykk. Etter at topptemperaturen nådde 40°C fikk ca. 2 g produkt passere, deretter ble den gjenværende fraksjonen samlet. GC indikerte 97% renhet.

Eksempel 9

10 Under nitrogen ble en reaksjonsbeholder fylt med 7.61 g t-butyl(pyrrolidin)diklorsilan (0.0335 mol) og 150 ml tetrahydrofuran (THF) og avkjølt til 0°C. Beholderen ble utstyrt med en ytterligere trakt som ble fylt med 24.5 ml metoksyli-
15 tium (0.067 mol) og tilsatt dråpevis til reaksjonsblandingen. Etter at tilsatsen var fullført ble oppløsningen oppvarmet til tilbakesløp i 2 timer. THF ble fjernet under vaku-
20 um inntil litiumklorid begynte å falle ut av oppløsningen. Heksan (ca. 100 ml) ble benyttet for ytterligere å ekstrahere produktet fra litiumkloridet. Blandingen ble
25 deretter filtrert under vaku-
um, og LiCl ble vasket en andre gang med ca. 100 ml heksan. Oppløsningen ble igjen filtrert under vaku-
um, og oppløsningsmidlet ble også fjernet under vaku-
um. Produktet, en klar, svakt grønn olje ble destillert under vaku-
um (0.01 torr) og 5.78 g t-butyl(pyrrolidyl)dimetoksysilan ble samlet ved 28°C. GC analyse indikerte 99.1%
renhet, GC-MS, m/z=217 amu; beregnet 217.38 amu.

Eksempel 10

30 Under nitrogen ble en reaksjonsbeholder fylt med 4.6 ml heksametylenimin (0.0368 mol) og 50 ml THF. Beholderen ble utstyrt med en ytterligere trakt, fylt med 23.0 ml n-butyllitium (0.0368 mol) og tilsatt til reaksjonsbeholderen dråpevis i løpet av et tidsrom på 1 time.

35 En separat reaksjonsbeholder ble fylt med 5.3 ml metyltrimetoksysilan (0.0368 mol) og 50 ml THF. 4.3 g heptametyleniminlitium i THF oppløsningen fremstilt ovenfor ble tilsatt

til metyltrimetoksysilanoppløsningen dråpevis via en kanyle i løpet av et tidsrom på 1 time. Den resulterende blandingen ble oppvarmet til tilbakeløp i 2 timer og deretter filtrert under vakuum, ved anvendelse av diatoméjord som et filtreringshjelpemiddel. Oppløsningsmidlet ble fjernet fra filtratet under vakuum, slik at det oppsto en klar, gul-grønn væske. Et forsøk på å ekstrahere metoksyllitium i heksan ved 0°C var mislykket. Råproduktet ble destillert under vakuum (0.032 torr). En klar fargeløs fraksjon ble samlet ved 33-35°C, av 4.27 g heptametylenimin(metyl)-dimetoksysilan. GC analyse indikerte 97.8% renhet, GC-MS, m/z=217 amu; beregnet 217.38 amu.

Eksempel 11

Under nitrogen ble en reaksjonsbeholder fylt med 200 ml heksan og 2.10 ml piperidin (0.0177 mol) og avkjølt til 0°C. En ytterligere trakt av reaksjonsbeholderen ble fylt med 11.06 ml n-butyllitium (1.6 M, 0.0177 mol) som ble tilsatt dråpevis til blandingen. Etter at tilsatsen var fullført ble oppløsningen omrørt ved romtemperatur i ca. 1 time.

En andre reaksjonsbeholder ble fylt med 3.15 g t-betyltrimetoksysilan (0.0177 mol) og 200 ml heksan. t-betyltrimetoksysilan dannet ble tilsatt til den første reaksjonsbeholderen dråpevis via en kanyle og oppvarmet til tilbakeløp i 1 time. Denne oppløsningen ble filtrert under vakuum gjennom en fritte av middels porøsitet, ved anvendelse av diatoméjord som et filtreringshjelpemiddel og 5.89 g t-butyl(piperidyl)-dimetoksysilan faststoff ble oppnådd. Oppløsningsmidlet ble fjernet fra filtratet under vakuum (0.01 torr) og produktet ble rensert ved destillasjon. En fraksjon ble samlet ved 78-79°C. GC analyse indikerte 98.7% renhet; GC-MS, m/z=232 amu; beregnet, 231.41 amu.

Polymerisasjonsreaktoren ble oppvarmet til 70°C og spylt med en langsom argonstrøm i 1 time. Reaktoren ble deretter satt under et trykk på opptil 790.9 kPa med argon ved 70°C og

deretter utluftet. Denne fremgangsmåten ble gjentatt ytterligere fire ganger. Reaktoren ble deretter satt under et trykk på opptil 1790.9 kPa med propylen og deretter utluftet. Denne fremgangsmåten ble gjentatt ytterligere fire ganger. Reaktoren ble deretter avkjølt til 30°C.

Separat, i en argonspylt ytterligere trakt ble det innført i følgende rekkefølge: 75 ml heksan, 4.47 ml 1.5 M oppløsning av trietylaluminium (TEAL) (med innhold som angitt) i heksan, 3.4 ml 0.1 M oppløsning av t-butyl(4-metyl-piperidyl)dimetoksysilan (0.0835 g, 0.0034 mol) fra eksempel 1, og dette fikk stå i 5 minutter. Av denne blandingen ble 35 ml tilsatt til en kolbe. Deretter ble 0.0129 g av FT4S fast katalysator-komponent (en TiCl_4 /elektron donor/aktiv MgCl_2 katalysator-komponent kommersielt tilgjengelig fra HIMONT Italia S.p.A.) tilsatt til kolben og blandet ved omvirvling i et tidsrom på 5 minutter. Det katalytiske komplekset som derved ble oppnådd ble under argonspyling innført i den ovenfor nevnte polymerisasjonsreaktoren ved romtemperatur. Den gjenværende heksan/TEAL/silanoppløsningen ble deretter tømt for den tilsatte ekstrakten til kolben, kolben ble omvirvlet og tømt i reaktoren og injeksjonsventilen ble lukket.

Polymerisasjonsreaktoren ble langsomt fylt med 2.2 l flytende propylen, under omrøring, og 0.25 mol-% H_2 . Deretter ble reaktoren oppvarmet til 70°C og polymerisasjonen ble startet i ca. 2 timer ved konstant temperatur og trykk. Etter ca. 2 timer ble omrøringen stoppet og det gjenværende propylenet ble langsomt utluftet. Reaktoren ble oppvarmet til 80°C, spylt med argon i 10 minutter og deretter avkjølt til romtemperatur og åpnet. Polymeren ble fjernet og tørket i en vakuumovn ved 80°C i 1 time.

Resultatene fra denne polymerisasjonen og andre polymerisasjonsforsøk ved anvendelse av organosilanforbindelsen fra eksempel 1 utført ved den ovenfor angitte fremgangsmåten,

bortsett fra variasjoner i mengdene derav, er angitt i Tabell 2.

Med mindre annet er angitt er egenviskositeten for polymerene, IV, målt i dekalin ved 135°C ved anvendelse av konsentrasjoner på 40 mg polymer i 36 ml oppløsningsmiddel. Ytelsen av polymerene beregnes ifølge formelen:

$$\text{ytelse} = \frac{\text{gram polypropylen}}{\text{gram katalysator}}$$

Prosentandelen xylenoppløselige bestanddeler ved romtemperatur, % XSRT, av polymeren måles ved å oppløse 2 g polymer i 200 ml xylen ved 135°C, deretter avkjøle oppløsningen til romtemperatur, filtrering, inndamping og tørking av resten.

% XSRT ble beregnet i henhold til formelen:

$$\% \text{ XSRT} = \frac{\text{gram rest} \times \text{ml oppløsningsmiddel} \times 100}{\text{gram polymer} \times \text{ml filtrat}}$$

TABELL 2

<u>H₂</u> %	<u>Ytelse</u> g PP/g katalysator	<u>IV</u>	<u>% XSRT</u>
0.00	21.000	11.80	3.67
0.10	33.600	4.43	1.79
0.15	35.800	4.50	1.83
0.25	42.800	3.96	1.93
0.30	54.800	3.31	1.41

Sammenlignende polymerisasjonsforsøk ble utført ved fremgangsmåten ovenfor, men med difenyldimetoksysilan (DPMS) og dicykloheksyldimetoksysilan istedet for t-butyl(4-metyl-piperidyl)dimetoksysilan benyttet ovenfor. Resultatene er angitt nedenfor i Tabell 3.

TABELL 3

	<u>Elektron donor</u>	<u>H₂ %</u>	<u>Ytelse g PP/g kat.</u>	<u>IV</u>	<u>% XSRT</u>
5	Difenyl- dimetoksysilan	0.00	25.000	6.28	4.73
		0.15	39.400	3.38	3.39
		0.30	41.100	2.55	2.43
	Dicykloheksyl- dimetoksysilan	0.00	16.800	4.23	3.07
		0.30	32.400	3.05	2.90

10 Det fremgår at organosilanforbindelsen ifølge foreliggende
oppfinnelse i Tabell 2, når den benyttes som elektrondonor
med ko-katalysatorkomponenten ga polymerer med høyere
egenviskositeter og ytelse med lavere prosentandeler xylen
15 oppløselig materiale sammenlignet med sammenligning for
elektrondonorene i Tabell 3 benyttet på samme måte.

Angitt i tabellene 4 og 5 er resultater fra polymerisa-
sjonsforsøk med anvendelse av andre organosilanforbindelser
ifølge foreliggende oppfinnelse og sammenlignende elektron-
20 donorer. Polymerisasjonene ble utført på samme måte som
beskrevet ovenfor, bortsett fra variasjoner i de anvendte
mengdene.

25

30

35

TABELL 4

	<u>Organosilan forbindelse</u>	<u>H₂ %</u>	<u>Ytelse g PP/g av katal.</u>	<u>IV</u>	<u>% XSRT</u>
5	<u>Eks. 4</u>				
	2-bicykloheptyl-	0.15	29.900	4.42	3.31
	(4-metylpiperi-	0.35	35.700	3.90	3.33
	dyl)dimetoksy-	0.45	37.000	3.28	2.94
	silan (0.095 g, 0.335 mol)				
10	<u>Eks. 7</u>				
	Isopropyl-	0.00	15.600	5.97	2.03
	(4-metylpiperi-	0.30	36.100	3.59	1.29
	dyl)dimetoksy-				
	silan (0.078 g, 0.0335 mol)				
15	<u>Eks. 9</u>				
	t-butyl-	0.00	20.700	4.10	1.52
	(pyrolidyl)-	0.30	41.400	4.18	1.05
	dimetoksysilan	0.50	48.400	3.54	1.51
	(0.073 g, 0.335 mol)				
20	<u>Eks. 10</u>				
	Heptametylen-	0.30	38.200	2.30	1.34
	imin(metyl)-				
	dimetoksysilan				
	(0.073 g, 0.335 mol)				

TABELL 5

	<u>Elektron donor</u>	<u>H₂ %</u>	<u>Ytelse g PP/g katal.</u>	<u>IV</u>	<u>% XSRT</u>
25	<u>Sammenlignings eksempel 1</u>				
	4-metylpiperidin	0.35	25.800	1.71	38.03
30	<u>Sammenlignings eksempel 2</u>				
	Bis(dimetylamino) dimetylsilan	0.35	17.700	2.10	19.10
	<u>Sammenlignings eksempel 3</u>				
	Fenyltrietoksysilan	0.35	33.800	1.93	5.04

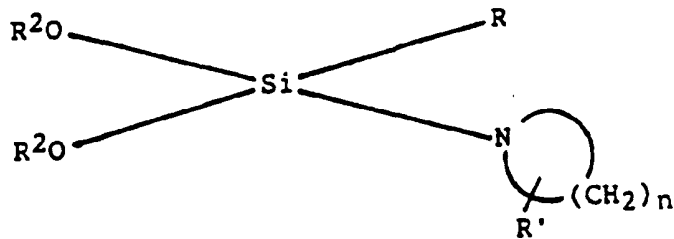
35

Som demonstrert ovenfor ga organosilanforbindelsene polymerer med høyere egenviskositeter og ytelse sammen med lavere prosentandel av xylenoppløselig materiale.

P a t e n t k r a v

1.

Organosilanforbindelser, karakteriseret ved
 5 den generelle formel:



hvor

R er en lineær eller forgrenet C₁₋₄ alkyl, 4-metylpiperidyl,
 fenyl, eventuelt substitueret i parastilling med halogen eller
 15 C₃₋₇-cykloalkyl;

R' er hydrogen, metyl eller etyl;

R² er metyl eller etyl og n er fra 4 til 7.

2.

20 Forbindelse ifølge krav 1, karakteriseret
 ved at R er en lineær eller forgrenet C₁₋₄ alkyl og n er
 4.

3.

25 Forbindelse ifølge krav 2, karakteriseret
 ved at R er t-butyl.

4.

30 Forbindelse ifølge krav 1, karakteriseret
 ved at n er 5.

5.

35 Forbindelse ifølge krav 4, karakteriseret
 ved at R er en lineær eller forgrenet C₁₋₄ alkyl og R' er
 hydrogen eller metyl.

6.

Forbindelse ifølge krav 5, karakteriseret
ved at R er isopropyl og R' er metyl.

5 7.

Forbindelse ifølge krav 5, karakteriseret
ved at R er t-butyl og R' er metyl.

8.

10 Forbindelse ifølge krav 5, karakteriseret
ved at R er n-butyl og R' er metyl.

9.

15 Forbindelse ifølge krav 4, karakteriseret
ved at R er 4-metylpiperidyl.

10.

Forbindelse ifølge krav 4, karakteriseret
ved at R er 2-bicykloheptyl.

20

11.

Forbindelse ifølge krav 1, karakteriseret
ved at n er 7 og R er en lineær eller forgrenet C₁₋₄
alkyl.

25

12.

Forbindelse ifølge krav 1, karakteriseret
ved at n er 6 og R er en lineær eller forgrenet C₁₋₄
alkyl.

30

35