



F1000095471B

(B) (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLAGGNINGSSKRIFT 95471
C (45) **Patentti myönnetty**
Patent meddelat 12 02 1996

(51) Kv.1k.6 - Int.cl.6

C 07F 7/18, C 08F 4/646

SUOMI-FINLAND**(FI)****Patentti- ja rekisterihallitus**
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus - Patentansökning	903670
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	20.07.90
(24) Alkuperäisyys - Löpdag	20.07.90
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	27.01.91
(44) Nähtävöskipsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.10.95
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
26.07.89 US 386183 P	

(71) Hakija - Sökande

1. **Himont Incorporated**, 2801 Centerville Road, P.O. Box 15439, Wilmington, DE 19850-5439,
USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. **Stewart, Constantine A.**, 2703 Skylark Road, New Castle County, Wilmington, DE 19808, USA, (US)(74) Asiamies - Ombud: **Oy Kolster Ab**

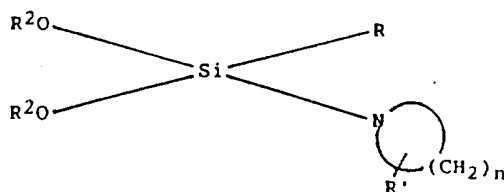
(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Organosilaaniyhdiste ja tätä sisältävät alfa-olefiinien polymerointikatalyytit
Organosilanförening och polymeriseringskatalyter för alfa-olefiner innehållande denna

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

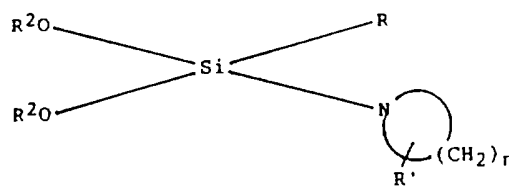
DE A 3229315 (C 08F 10/00)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee organosilaaniyhdisteitä,
joiden rakennekaava on

missä R on lineaarinen tai haaroitunut C₁₋₄-alkyyli, 4-metyylipiperidyyli, aryyli tai sykloalkyyli; R' on vety, metyyli tai etyyli; R² on metyyli tai etyyli; ja n on 4 - 7. Nämä organosilaaniyhdisteet ovat käyttökelpoisia elektronidonoreina Ziegler-Natta-tyypin katalyyttisysteemeissä.

Keksintö koskee myös α-olefiinien polymeroinnissa käytettävää katalyyttisysteemiä, joka koostuu organosilaaniyhdisteestä, alumiinialkyylistä sekä titaanihalogenidista MgCl₂-kantajalla.

Uppfinningen avser organosilanföreningar
med strukturformeln

vari R är linjär eller förgrenad C₁₋₄-alkyl, 4-metyl-piperidyl, aryl eller cykloalkyl; R' är väte, metyl eller etyl; R² är metyl eller etyl och n är 4 - 7. Dessa organosilanföreningar är användbara som elektronavgivare i katalysatorsystem av Ziegler-Natta-typ.

Uppfinningen avser även ett katalysatorsystem för polymerisering av α-olefiner, bestående av organosilanförening, alumiinialkyl samt titanhalogenid på MgCl₂-bärare.

Organosilaaniyhdiste ja tätä sisältävät alfa-olefiinien
polymerointikatalyytit

5 Tämä keksintö koskee uutta organosilaaniyhdisteiden
luokkaa käytettäväksi elektronidonorina kantaja-aineella
olevissa Ziegler-Natta-katalyyttisysteemeissä, erityisesti
sellaisissa katalyyttisysteemeissä, joissa on kantaja-ai-
neena vedetön aktivoitu MgCl_2 , alfa-olefiinien polymeroin-
nissa.

10 Elektronidonoriyhdisteitä, jotka tunnetaan myös
Lewisin emäksinä, on laajalti käytetty katalyyttisys-
teemeissä (1) elektronidonorina sellaisen katalyyttisys-
teemin kiinteässä komponentissa, joka koostuu halogeenipi-
toisesta Ti-yhdisteestä vedettömällä aktivoitulla Mg-diha-
15 lidikantaja-aineella, sekä 2) elektronidonorina sellaisen
kokatalyyttikomponentin kanssa, joka koostuu organometal-
liyhdisteestä, lisäämään katalyytin aktiivisuutta ja ste-
reospesifisyyttä alfa-olefiinien, erityisesti propeenin ja
korkeampien alfa-olefiinien polymeroinnissa.

20 Tavanomaisia alalla tunnettuja elektronidonoriyh-
disteiden luokkia ovat eetterit, ketonit, amiinit, alkoho-
lit, fenolit, fosfiinit ja silaanit. Esimerkkejä tällai-
sista elektronidonoriyhdisteistä ja niiden käytöstä kata-
lyyttisysteemin komponentteina on kuvattu US-patenteissa
25 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 ja 4 657 882.

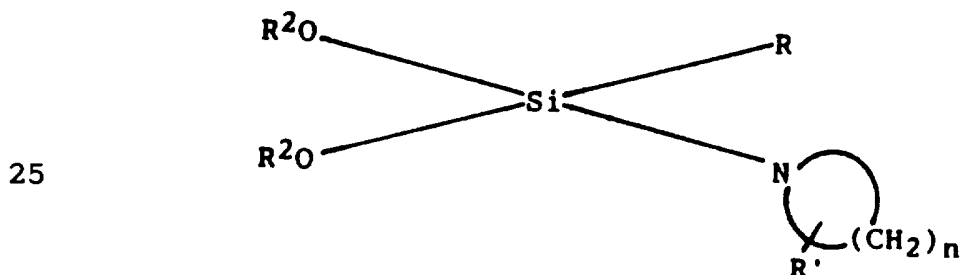
Elektronidonorit, jotka koostuvat organosilaaniyh-
disteistä, jotka sisältävät Si-OCOR-, Si-OR- tai Si-NR₂-
30 sidoksia, joissa pii on keskusatomina ja R on alkyyli, al-
kenyyli, aryyli, aryylialkyyli tai sykloalkyyli, jossa on
1 - 20 hiiliatomia, ovat tunnettuja alalla. Tällaisia yh-
disteitä on kuvattu US-patenteissa 4 347 160, 4 382 019,
4 435 550, 4 465 782, 4 473 660, 4 530 912 ja 4 560 671,
35 joissa niitä on käytetty elektronidonorina kiinteässä ka-

talyyttikomponentissa, sekä US-patenteissa 4 472 524, 4 522 930, 4 560 671, 4 581 342 ja 4 657 882, joissa niitä on käytetty elektronidonorina kokatalyytin kanssa.

5 Mikään aikaisemmista katalyyttisysteemeistä, joissa käytetään organosilaaniyhdistettä, ei kuitenkaan kuvaa organosilaaniyhdisteitä, jotka sisältävät Si-N-sidoksia, missä piiatomiin sitoutunut tyyppi on tyypeä sisältävän heterosyklisen renkaan tyyppi.

10 Tämä keksintö tuottaa uuden luokan organosilaani-elektronidonoriyhdisteitä, jotka sisältävät Si-N-sidoksen, jossa tyyppi on 5 - 8 atomisen tyypeä sisältävän heterosyklisen renkaan jäsen. Näitä yhdisteitä käytetään elektronidonorina kantaja-aineella olevien Ziegler-Natta-katalyyttisysteemien kokatalyyttikomponentin kanssa alfa-olefiinien polymeroinnissa. Tämän keksinnön mukaisten uusien yhdisteiden käyttäminen tällaisissa katalyyttisysteemeissä tuottaa tuloksena katalyyttejä, joiden aktiivisuus ja stereospesifisyys on suurempi.

20 Uudella organosilaaniyhdisteiden luokalla on seuraava rakenne:



30 jossa R on lineaarinen tai haaroitettu C₁₋₄-alkyyli, 4-metyylipiperidyyli, aryyli tai sykloalkyyli; R¹ on vety, metyyli tai etyyli; R² on metyyli tai etyyli; ja n on 4 - 7.

35 Tyypillisiä organosilaaniyhdisteitä ovat: t-butyyl-(4-metyylipiperidyyli)dimetoksisilaani, t-butyyl-(3-metyylipiperidyyli)dimetoksisilaani, t-butyyl-(2-metyylipiperidyyli)dimetoksisilaani, bis(4-metyylipiperidyyli)-

dimetoksisilaani, sykloheksyyli(4-metyylipiperidyyli)-
dimetoksisilaani, 2-bisykloheptyyli(4-metyylipiperidyyli)-
dimetoksisilaani, fenyyli(4-metyylipiperidyyli)dimetoksi-
silaani, 4-metyylipiperidyyli(isopropyyli)dimetoksisilaa-
5 ni, n-butyli(4-metyylipiperidyyli)dimetoksisilaani sekä
isobutyli(4-metyylipiperidyyli)dimetoksisilaani.

On havaittu, että tämän keksinnön mukaiset uudet
organosilaaniyhdisteet käytettyinä elektronidonoreina ko-
katalyytin tai aktivaattorin kanssa kantaja-aineella ole-
10 vissa katalyyttisysteemeissä antavat lisää kontrollia al-
fa-olefiinien polymerointiin. Alalla on tunnettua, että
elektronidonorien käyttö kokatalyytin kanssa lisää kanta-
ja-aineella olevien katalyyttien aktiivisuutta sekä ste-
reospesifisyyden ja molekyylipainon kontrollia. Käytetty-
15 nä tällä tavoin on tämän keksinnön mukaisilla organosilaa-
niyhdisteillä, jotka sisältävät Si-N-sidoksen, missä tyyppi
on 5 - 8-jäsenisen tyyppiä sisältävän heterosyklisen ren-
kaan jäsen ja ei-alkoksisubstituentti R on kooltaan riit-
tävän iso tuottamaan steerisen esteen, merkittävä vaikutus
20 katalyytin edellä mainittuihin ominaisuuksiin ja sillä
tuotetun polymeerin ominaisuuksiin, verrattuna tavanomai-
siin organosilaaniyhdisteisiin, jotka sisältävät Si-OR-,
Si-OCOR- tai Si-NR₂-sidoksia, joissa R on alkyyli, aryyli,
alkenyyli tai aryylialkyyli, käytettyinä samalla tavalla.

25 Tämän keksinnön mukaisten uusien organosilaaniyh-
disteiden menestykseen elektronidonorina näyttävät vaikut-
tavan useat tekijät, kuten sen R-ryhmän koko, joka on
kiinnittynyt suoraan keskuksena olevaan piiatomiin, jol-
loin mitä vaativampi steerisesti R-ryhmä on, sitä suurempi
30 on katalyytin aktiivisuuden ja stereospesifisyyden kasvu.
Toisin sanoen, kun R-ryhmä kasvaa kooltaan, kasvavat saan-
to (grammaa polypropeenaa/grammaa katalyyttiä) ja stereo-
spesifisyys. Piiatomiin kiinnittyneen R-ryhmän koolle on
olemassa raja, jolla lisääntyneen aktiivisuuden ja stereo-
35 spesifisyyden edut tavoitetaan. Liika steerinen koko joh-

taa aktiivisuuden alenemiseen ja stereospesifisyyden pienemiseen, mikä ilmenee siten, että ksyleeniin liukeneva osuus suurenee.

5 Suoraan piiatomiin typen kautta sitoutuneen tyyppä sisältävän heterosyklisen renkaan läsnäolo on myös eräs tekijä. Näyttää siltä, että Si-N-sidos pienentää ksyleeniin liukenevan polymeerin määrää ja joissakin tapauksissa suurentaa rajaviskositeettia (IV). Edellä mainittujen tekijöiden lisäksi näyttää siltä, että kahden piiatomiin 10 suoraan kiinnittyneen alkoksiryhmän läsnäolo vaikuttaa myös stereospesifisyyden ja saannon kasvuun verrattuna sellaisiin organosilaani-donoriyhdisteisiin, jotka sisältävät ainoastaan yhden alkoksiryhmän.

Uskotaan, että edellä mainittujen tekijöiden yhdistelmä saa aikaan korkean IV-arvon polymeerejä samalla kun säilytetään korkea stereospesifisyys ja saanto käytettäessä tämän keksinnön mukaisia organosilaaniyhdisteitä yhdessä kokatalyyttikomponentin kanssa.

Yleensä organosilaanin konsentraatio vaikuttaa katalyytin aktiivisuuteen ja stereospesifisyyteen sekä polymeerin rajaviskositeettiin. Alalla tiedetään, että donorin konsentraation vaikutukset vaihtelevat donorista donoriin. Yllättäen tämän keksinnön mukaisia organosilaaneja elektronidonoreina alumiinialkyylikokatalyytin kanssa voidaan 20 käyttää alemmissa konsentraatioissa kuin tavanomaisia elektronidonoreita alumiinialkyylikokatalyytin kanssa, ja silti ne antavat erittäin hyvän stereosäännöllisyyden kontrollin ja lisäyksen aktiivisuuteen.

Tämän keksinnön mukaisia organosilaaniyhdisteitä 30 käytetään komponenttina Ziegler-Natta-tyyppisessä katalyyttisysteemissä, joka koostuu A) Al-alkyyliyhdisteen, B) tämän keksinnön mukaisen organosilaaniyhdisteen ja C) kiinteän katalyyttikomponentin, joka koostuu Ti-yhdisteestä, jossa on ainakin yksi Ti-halogeeni-sidos, ja elektronidonoriyhdisteestä, jotka ovat vedettömällä aktiivisessa 35

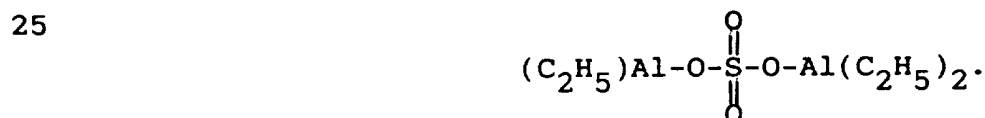
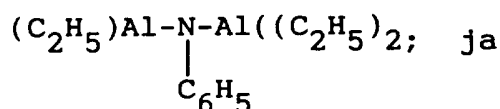
muodossa olevalla Mg-dihalogenidikantaja-aineella, reaktiotuotteesta.

Komponenttien A), B) ja C) annetaan reagoida keskenään missä tahansa järjestyksessä; edullisesti kuitenkin
 5 komponentit A) ja B) esisekoitetaan ennen kontaktointia komponentin C) kanssa.

A):n ja B):n esisekoittaminen suoritetaan tyypillisesti lämpötiloissa noin 25 - 70 °C.

Organosilaaniyhdisteen määrä on edullisesti sellainen, että vähintään 10 % Al-alkyyliyhdisteestä on kompleksimuodossa tämän keksinnön mukaisen organosilaaniyhdisteen
 10 kanssa.

Komponentin A) muodostavia Al-alkyyliyhdisteitä ovat Al-trialkyyli, kuten Al-trietyyli, Al-tri-isobutyryyli, Al-tri-isopropyyli, sekä sellaiset yhdisteet, jotka
 15 sisältävät kaksi tai useampia Al-atomeja sitoutuneena toisiinsa happi-, typpi- tai rikkiheteroatomien välityksellä, kuten:



Komponentin C) muodostavassa kiinteässä katalyytissä sopivia esimerkkejä Ti-yhdisteestä, jossa on vähintään
 30 yksi komponentissa C) tarvittava Ti-halogeenisidos, ovat Ti-tetrahalogenidit, erityisesti TiCl_4 . Halogeenialkoholilaitteja voidaan kuitenkin myös käyttää.

Komponentin C) valmistuksessa käytettäviä elektro-
nidonoriyhdisteitä ovat aromaattisten happojen alkyyli-,
aryyli- ja sykloalkyyliesterit, erityisesti bentsoehapon,
ftaalihapon ja niiden johdannaisten alkyyliesterit. Eri-
tyisiä esimerkkejä ovat etyylibentsoaatti, n-butyylibent-
soaatti, metyyli-p-toluaatti, metyyli-p-metoksibentsoaat-
ti, di-isobutyyliftaleeni ja di-n-butyyliftalaatti. Edellä
mainittujen esterien lisäksi voidaan elektronidonarina
käyttää myös alkyyli- tai alkyyli-aryylieettereitä, keto-
neja, mono- tai polyamiineja, aldehydejä tai P-yhdistei-
tä, kuten fosfiineja tai fosforiamideja.

Komponentin C) kantaja-aineen muodostavia aktiivi-
sia vedettömiä Mg-dihalogenideja ovat ne Mg-dihalogenidit,
joilla komponentin C) pulveriröntgenspektrissä esiintyy
vähintään 30 %:n leventymä intensiivisimmässä diffraktio-
viivassa, joka näkyy vastaavan dihalogenidin, jonka pinta-
ala on $1 \text{ m}^2/\text{g}$, pulverispektrissä, tai ne ovat niitä Mg-di-
halogenideja, joilla on sellainen pulveriröntgenspektri,
jossa mainittu intensiivisin diffraktioviiva on korvautu-
nut valorenkaalla intensiteettiäkin ollessa siirtyneenä
intensiivisemmän viivan tasojenvälisen etäisyyden suhteen,
ja/tai ne ovat niitä Mg-dihalogenideja, joilla pinnan ala
on suurempi kuin $3 \text{ m}^2/\text{g}$. Aktiiviset muodot voidaan valmis-
taa in situ Mg-yhdisteistä, kuten $\text{Mg}(\text{OEt})_2$, jotka ovat
Mg(X)₂:n esimuotoja tai voidaan helposti muuttaa siksi.

Mg-dihalogenidien pinta-alan mittaus suoritetaan
komponentista C) sen jälkeen, kun sitä on käsitelty kiehu-
valla TiCl_4 :lla 2 tunnin ajan. Saatua arvoa pidetään Mg-
dihalogenidin pinnan alana.

Erittäin aktiivisia Mg-dihalogenidien muotoja ovat
ne, joilla on sellainen pulveriröntgenspektri, jossa vas-
taavan halogenidin, jonka pinta-ala on $1 \text{ m}^2/\text{g}$, spektrissä
näkyvä intensiivisimmän diffraktion viiva on alentunut
suhteelliselta intensiteetiltään ja leventynyt muodostaen
valorenkaan, tai niitä, joilla mainittu intensiivisin vii-

va on korvautunut valorenkaalla ja intensiteetti-
siirtynyt suhteessa intensiivisimmän viivan tasojen väli-
seen etäisyyteen. Yleensä edellä mainittujen muotojen pin-
nan ala on suurempi kuin noin 30 - 40 m²/g, ja erityisesti
5 se on välillä 100 - 300 m²/g.

Aktiivisia muotoja ovat myös ne, jotka on johdettu
edellä mainituista muodoista lämpökäsittelmällä kompo-
nenttia C) inerteissä hiilivetyliuottimissa ja joiden
röntgenspektrissä näkyy terävät diffraktioviivat valoren-
10 kaiden paikalla.

Näiden muotojen terävässä, intensiivisimmässä vii-
vassa näkyy jokaisessa tapauksessa vähintään 30 %:n leven-
tymä verrattuna sellaisen Mg-dihalogenidin vastaavaan vii-
vaan, jonka pinnan ala on 1 m²/g.

15 Edullisia Mg-dihalogenideja ovat Mg-dikloridi ja
Mg-dibromidi. Näiden dihalogenidien vesipitoisuus on
yleensä alle 1 paino-%.

Aktiivisella Mg-dihalogenidikantaja-aineella ole-
villa Ti-halogenideilla tai Ti-haloalkoholaateilla ja
20 elektronidonoreilla tarkoitetaan edellä mainittuja yhdis-
teitä, jotka voidaan kemiallisesti tai fysikaalisesti
kiinnittää kantaja-aineelle, eivätkä ole uutettavissa kom-
ponentista C) käsittelemällä sitä kiehuvalle 1,2-dikloori-
etaanilla 2 tunnin ajan.

25 Komponentti C) voidaan valmistaa erilaisilla mene-
telmillä. Yksi näistä menetelmistä käsittää Mg-dihalogeni-
din ja elektronidonoriyhdisteen jauhamisen yhdessä, kunnes
tuotteella, Al-trietyylillä standardiolosuhteissa tehdyn
uuton jälkeen, on pinnan ala suurempi kuin 20 m²/g, kuten
30 edellä määriteltiin Mg-dihalogenidin spektrille, ja sen
jälkeen jauhetun tuotteen reaktion Ti-yhdisteen kanssa.

Muita menetelmiä kiinteän katalyytin muodostavan
komponentin C) valmistamiseksi on kuvattu US-patenteissa
4 220 554, 4 294 721, 4 315 835 ja 4 439 540. Nämä mene-
35 telmät sisällytetään tähän viitteinä.

Kaikissa edellä mainituissa menetelmissä komponentti C) sisältää Mg-dihalogenidia, joka on läsnä aktiivisessa muodossa, kuten edellä esitettiin.

5 Muut tunnetut menetelmät, jotka johtavat Mg-dihalogenidin muodostukseen aktiivisessa muodossa tai Ti-pitoisiin Mg-dihalogenidikantaja-aineella oleviin komponentteihin, joissa dihalogenidi on läsnä aktiivisessa muodossa, perustuvat seuraaviin reaktioihin:

10 i) Grignardin reagenssin tai MgR_2 -yhdisteen ($R:n$ ollessa hiilivetyradikaali) tai mainittujen MgR_2 -yhdisteiden Al-trialkyylien kanssa muodostamien kompleksien reaktio halogenoivan aineen, kuten AlX_3 - tai AlR_mX_n -yhdisteiden kanssa (X on halogeeni, R on hiilivetyradikaali, $m + n = 3$) tai $SiCl_4:n$ tai $HSiCl_3:n$ kanssa;

15 ii) Grignardin reagenssin reaktio silanolin, polysiloksaanin tai $H_2O:n$ kanssa tai reaktio alkoholin ja edelleen halogenoivan aineen tai $TiCl_4:n$ kanssa;

20 iii) $Mg:n$ reaktio alkoholin ja halogeenihydridihapon kanssa tai $Mg:n$ reaktio hiilivetyhalogenidin ja alkoholin kanssa;

iv) $MgO:n$ reaktio $Cl_2:n$ tai $AlCl_3:n$ kanssa;

v) $MgX_2 \cdot 6H_2O:n$ (X = halogeeni) reaktio halogenoivan aineen tai $TiCl_4:n$ kanssa; tai

25 vi) Mg-mono- tai dialkoholaattien tai Mg-karboksy-laattien reaktio halogenoivan aineen kanssa.

30 Komponentissa C) moolisuhde Mg-dihalogenidin ja sillä olevan halogenoidun Ti-yhdisteen välillä on 1 - 500, ja moolisuhde mainitun halogenoidun Ti-yhdisteen ja elektronidonoriin, jotka ovat Mg-dihalogenidikantaja-aineella, välillä on 0,1 - 50.

35 Tämän keksinnön mukaisia katalyyttejä käytetään polymeroitaessa alfa-olefiineja tavanomaisissa polymerointiolosuhteissa, eli suorittamalla polymerointi nestefaasissa, joko inertin hiilivetyliuottimen läsnäollessa tai ilman sitä, tai kaasufaasissa tai myös yhdistämällä esi-

merkiksi polymerointivaihe nestefaasissa ja vaihe kaasufaasissa.

Polymerointi suoritetaan yleensä lämpötilassa 40 - 70 °C ja ilmakehän paineessa tai kohotetussa paineessa.
5 Molekyyllipainon säätäjinä käytetään vetyä tai tunnettuja säätöainetyyppejä.

Sopivia olefiineja, joita voidaan polymeroida tämän keksinnön mukaisesti, ovat kaavan $\text{CH}_2=\text{CHR}$ mukaiset olefiinit, missä R on H tai suoraketjuinen tai haaroittunut
10 C_{1-10} -alkyyli, kuten eteeni, propeeni, 1-buteeni, 1-penteeni, 4-metyyli-1-penteeni ja 1-okteeni.

Seuraavat esimerkit on esitetty kuvaamaan tätä keksintöä.

Kaikki liuottimet olivat vastatislattuja ja varastoituja aktivoitujen molekyylliseulojen kanssa inertissä kaasukehässä.
15

^1H -NMR- ja ^{13}C -NMR-spektrit ajettiin Varian EM-390- ja Nicolent NT-360WB -laitteilla käyttäen vastaavasti CDCl_3 :a liuottimena ja Me_4Si :a referenssiaineena. Kaikki
20 NMR-spektrit on ilmoitettu ppm:issä.

Alkyyllilitiumreagensseista titrattiin kokonaislitiumpitoisuus käyttäen HCl :a ja fenoliftaleiini-indikaattoria.

Ellei muuta ole ilmoitettu, suoritettiin kaikki reaktiot inertissä kaasukehässä, käyttäen elohopeakupli-
25 jaa.

Esimerkki 1

Tämä esimerkki kuvaa tämän keksinnön mukaista organosilaaniyhdistettä ja sen valmistusmenetelmää.

30 a) Reaktioastiaan, joka oli varustettu palautusjäähdyttimellä ja huuhdeltu argonilla, lisättiin 200 ml argonilla huuhdeltua metanolia. Astia jäähdytettiin 0 °C:seen jäähauteessa, ja metanoliin lisättiin 3,5 g (0,504 mol) litiumlankaa, joka oli leikattu pieniksi paloiksi, 1,5 tunnin aikana. Kun lisäys oli lopetettu, an-
35

nettiin astian lämmitä huoneen lämpötilaan (noin 23 °C), ja keitettiin palautusjäähdytyksellä 3 tunnin ajan. Tuloksena oli samaa, kellahtava viskoosi liuos. Liuos suodatettiin keskihuokoisen sintterin läpi käyttäen Celite-piimaa-
5 ta suodatinapuna. Kirkas, vaalean keltainen liuos titrattiin HCl:lla ja fenoliftaleiinilla, jolloin tuloksena oli 2,76 M liuos metoksilitium/metanolia.

b) Reaktioastiaan, joka oli varustettu suppilolla ja sekoittimella, panostettiin argonkehässä 200 ml dietyylieetteriä ja 7,3 ml 4-metyylipiperidiiniä (0,0615 mol),
10 ja sekoitus aloitettiin. Suppilon läpi lisättiin 32,4 ml n-butyylilitium/heksaaniliuosta (1,9 M) 1 tunnin aikana, ja sekoitusta jatkettiin vielä noin 2 tunnin ajan. Saatiin 0,30 M liuos 1-litio-4-metyylipiperidiiniä dietyylieetterissä.
15 rissä.

c) Reaktioastiaan, joka oli varustettu sekoittimella, panostettiin argonkehässä 100 ml dietyylieetteriä ja 11,7 g t-butyylitrikloorisilaania (0,0615 mol), ja sekoitus aloitettiin. Tähän astiaan lisättiin tiipoittain
20 6,34 g b) kohdassa edellä valmistettua 1-litio-4-metyylipiperidiiniä dietyylieetteriliuoksessa putken kautta 30 min jakson aikana, ja sekoitusta jatkettiin noin 16 tunnin ajan. Astiaan liitettiin jäähdytin, ja reaktioseosta keitettiin palautusjäähdytyksellä 1 tunnin ajan ja jäähdytettiin huoneenlämpötilaan. Liuos suodatettiin keskihuokoisen sintterin läpi, ja LiCl-sakka pestiin kolme kertaa 20 ml:n annoksilla dietyylieetteriä. Dietyylieetteri
25 poistettiin tyhjössä, jolloin saatiin kirkasta keltaista öljyä. Raakatuote tislattiin tyhjössä (60 - 68 °C, @ 0,7 torr), jolloin saatiin kirkas, hieman samaa öljy, joka käsitti 6,45 g t-butyylidi(4-metyylipiperidyyli)di-
30 kloorisilaania.

d) Reaktioastiaan panostettiin argonkehässä 200 ml THF:a ja 6,45 g edellä c) kohdassa saatua t-butyylidi(4-metyylipiperidyyli)dikloorisilaania (0,0254 mol). Tähän
35

liuokseen lisättiin 18,4 ml vaiheessa a) saatua 2,76 M MeOLi/MeOH-liuosta (0,0508 mol MeOLi) tipoittain putken kautta 30 min jakson aikana, ja seosta keitettiin palautusjäähdytyksellä 2 tunnin ajan. Reaktioseoksen annettiin
5 jäähtyä huoneen lämpötilaan ja liuottimet stripattiin tyhjössä jolloin saatiin öljyä, joka sisälsi valkoista sakkaa. Öljy uutettiin heksaanilla ja heksaani poistettiin tyhjössä, jolloin saatiin kirkas, väritön öljy. Öljy tislattiin tyhjössä (46 - 49 °C, @ 0,7 torr), jolloin saatiin
10 4 ml kirkasta väritöntä öljyä, t-butyyl(4-metyylipiperidyyli)dimetoksisilaania. ¹H-NMR (CDCl₃) 0,9 (d, 1H), 1,0 (s, 9H), 1,5 (m, 3H), 2,6 (m, 4H), 3,2 (m, 4H), 3,5 (s, 6H), ¹³C¹H (CDCl₃) 19,1 (C(CH₃)₃), 22,7 (CH₃-rengas), 26,6 (C(CH₃)₃), 31,8 (CH), 36,1 (CH₂), 45,7 (CH₂), 50,7 (OCH₃).

15 Esimerkit 2 - 4

Esimerkin 1 menettely toistettiin samoin aineksien taulukossa 1 esitetyn seuraavien poikkeuksien.

Taulukko 1

<u>Esi-</u> <u>merk-</u> <u>ki</u>	<u>Proses-</u> <u>sivai-</u> <u>he</u>	<u>Ainekset</u>	<u>Määrät</u>	<u>Välituote</u>	<u>Lopputuote</u>
2	b)	3-metyylipiperidiini n-butyylilitium/heksaaniliuos	7,2 ml (0,0616 mol) 24,6 ml (2,5 M)	1-litio-3-metyylipiperidiini dietyylieetterissä (6,31 g, 0,0600 mol)	
	c)	t-butyylitrikloorisilaani vaiheessa b) saatu välituote	11,7 g (0,0616 mol) 6,31 g (0,0600 mol)	t-butyylipiperidyyli- dikloorisilaani (11,8 g, 0,0464 mol)	
	d)	vaiheessa c) saatu välituote MeOLi/MeOH	11,8 g (0,0464 mol) 34,5 ml (2,69 M) (0,0928 mol MeOLi)		9 ml t-butyylipipe- (3-metyylipipe- ridyyli)- dimetoksisilaani
3	b)	2-metyylipiperidiini n-butyylilitium/heksaaniliuos	6,96 ml (0,0590 mol) 23,7 ml (2,5 M)	1-litio-2-metyylipiperidiini dietyylieetterissä (6,10 g, 0,058 mol)	
	c)	t-butyylitrikloorisilaani vaiheessa b) saatu välituote	11,3 g (0,0590 mol) 6,10 g (0,058 mol)	t-butyylipiperidyyli- dikloorisilaani (11,6 g, 0,0456 mol)	
	d)	vaiheessa c) saatu välituote MeOLi/MeOH	11,6 g (0,0456 mol) 33,8 ml (2,69 M) (0,0910 mol MeOLi)		9 ml t-butyylipipe- (2-metyylipipe- ridyyli)- dimetoksisilaani
4	c)	dietyylieetteri 2-bisyykloheptyylitrikloorisilaani 1-litio-4-metyylipiperidiini dietyy- lieetterissä	200 ml 13,5 g (0,059 mol) 6,2 g (0,059 mol)	2-bisyykloheptyyli- (4-metyylipiperidyyli)- dikloorisilaani (4,4 g, 0,15 mol)	
	d)	dietyylieetteri edellä vaiheessa c) saatu välituote MeOLi/MeOH	300 ml 4,4 g (0,15 mol) 68,2 ml (0,030 mol) (0,44 M)		1,4 g 2-bisyyklo- heptyyli(4-metyyli- piperidyyli)-dime- toksisilaani

Esimerkki 5

a) Reaktioastiaan, joka oli varustettu suppilolla ja sekoittimella, panostettiin argonkaasukehässä 250 ml dietyylieetteriä ja 12 ml SiCl_4 :a (0,105 mol) ja sekoittaen
5 jäähdytettiin jäähauteessa 0 °C:seen. Sitten suppiloon laitettiin 80 ml eetteriä, 8,9 ml MeOH:a (0,291 mol, 5 % molaarinen ylimäärä) ja 27,3 ml NEt_3 :a (0,291 mol, 5 % molaarinen ylimäärä), jotka lisättiin noin 2 tunnin jakson aikana seokseen, jona aikana tapahtui trietyyliamiinihydrokloridin muodostuminen. Ylimääräinen 100 ml dietyylieetteriä lisättiin sekoituksen helpottamiseksi. Reaktioseoksen sekoittamista jatkettiin noin 16 tunnin ajan huoneen lämpötilassa. Liuos suodatettiin ja amiinihydrokloridi pestiin 3 kertaa 20 ml:lla dietyylieetteriä. Eetteri poistettiin tyhjössä, jolloin saatiin vaalean keltainen öljy. Tuote tislattiin 101 °C:ssa ilmakehän paineessa, jolloin saatiin kirkas väritön neste, 2,39 g dimetoksidikloorisilaania.

b) Reaktioastiaan panostettiin argonkaasukehässä
20 100 ml dietyylieetteriä ja 2,3 g dimetoksidikloorisilaania (0,014 mol) eetterissä. Tähän liuokseen lisättiin tipoit-
tain 1-litio-4-metyylipiperidiiniä dietyylieetterissä (0,028 mol) esimerkistä 1b) eetteriliuoksena. Reaktioseosta keitettiin palautusjäähdytyksellä 6 tunnin ajan, sitten
25 se jäähdytettiin huoneen lämpötilaan. Kiintoaine poistettiin suodattamalla ja eetteri stripattiin pois tyhjössä. Raakatuote tislattiin tyhjössä (84 °C, @ 0,9 torr), jolloin saatiin 4 ml bis(4-metyylipiperidyyli)dimetoksisilaania kirkkaana värittömänä öljynä. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 1,0 (d, 1H), 1,1 (s, 3H), 1,3 (m, 2H), 2,5 (m, 2H), 3,0 (m, 4H),
30 3,4 (s, 3H).

Esimerkki 6

Reaktioastiaan panostettiin typpikaasukehässä 150 ml dietyylieetteriä ja 33 ml 4-metyylipiperidiiniä (0,026
35 mol) ja jäähdytettiin jäähauteessa 0 °C:seen samalla se-

koittaen. Astiaan kiinnitettiin lisäyssuppilo, johon panostettiin 11 ml n-butyylilitiumia (0,026 mol) ja 50 ml heksaania. Heksaani/n-butyylilitium lisättiin tipoit-
5 0 °C:ssa, jonka ajan kuluttua jäähaude poistettiin ja kolvin sisällön annettiin lämmetä huoneen lämpötilaan. Kun se oli lämmennyt huoneen lämpötilaan, jatkettiin sekoitusta vielä tunnin ajan, ja saatiin 2,68 g 1-litio-4-metyylipiperidiiniä.

10 Erillisessä reaktioastiassa typpikaasussa lisättiin 5,0 ml n-butyyli(trimetoksi)silaania (0,026 mol) 50 ml:aan heksaania. Astia jäähdytettiin 0 °C:seen jäähauteessa sekoittaen samalla. Tähän jäähdytettyyn n-butyyli(trimetoksi)silaani/heksaaniliuokseen lisättiin putken kautta
15 2,68 g 1-litio-4-metyylipiperidiinisuspensiota ensimmäisestä astiasta. Kun lisäys oli suoritettu, annettiin reaktioseoksen lämmetä huoneenlämpötilaan ja sekoitettiin noin 16 tunnin ajan, sitten sitä lämmitettiin kunnes tapahtui palautusjäähdytystä, noin 2 tunnin ajan. Sitten liuottimet
20 poistettiin tyhjössä ja valkea kiintoaine pestiin 3 kertaa 20 ml:n annoksilla heksaania tuotteen poistamiseksi. Heksaani stripattiin tuotteesta tyhjössä, jolloin saatiin öljyä.

Tämä öljy tislattiin pitkäkaulaisessa kolonnissa
25 tyhjössä (47 °C, 0,5 mmHg), jolloin saatiin 4,6 g n-butyylili(4-metyylipiperidyyli)dimetoksisilaania. Kaasukromatografia (GC) osoitti tuotteen olevan 98,5 %:isesti puhdas. GC-massaspektrometri (MS) ilmaisee halutun tuotteen, m/z (massa/varaus) = 245 amu (atomimassayksikköä), intensiteetti 34 %.

30

Esimerkki 7

Reaktioastiaan panostettiin typpikaasussa 200 ml dietyylieetteriä ja 36,7 ml 1,5 M isopropyylimagnesiumkloridiliuosta (0,055 mol), sitten jäähdytettiin 0 °C:seen
35 jäähauteessa sekoittaen. Erillisessä reaktioastiassa se-

koitettiin keskenään 11,86 g 4-metyylipiperidyyli(trimetoksi)silaania (0,054 mol) ja 50 ml heksaania. 4-metyylipiperidyyli(trimetoksi)silaani heksaaniliuoksessa lisättiin edelliseen Grignard-reagenssiin putken kautta noin 1,5 tunnin jakson aikana. Sitten reaktioseosta keitettiin palautusjäähdytyksellä noin 2 tunnin ajan.

Magnesiumsuolat suodatettiin pois käyttäen keskihuokoista sintteriä ja Celiteä. Liuokseen lisättiin dikloorimetaania (2,3 g, 0,027 mol) reagoimaan lopun Grignard-reagenssin kanssa. Reaktioseoksen annettiin sekoitua, sitten laskeutua 2 tunnin ajan. Kaikki liuottimet poistettiin tyhjössä, jolloin jäljelle jäi samaa öljy, joka kiinteytyi yön yli seistytään.

Kiintoaineeseen lisättiin heksaania (75 ml) ja dioksaania (9,2 ml, 0,107 mol), liuoksen annettiin sekoittua 30 min ajan, ja sitten se suodatettiin. Heksaani poistettiin tyhjöpumpulla. Jäljelle jäänyt öljy tislattiin erikoisen pitkällä tislauskolonnilla alennetussa paineessa jolloin saatiin 3,5 g kirkasta, väritöntä öljyä, isopropyli(4-metyylipiperidyyli)dimetoksisilaania, joka erotettiin 45 °C:ssa (0,05 mmHg). GC ilmaisi 96,5 %:n puhtauden. GC-MS osoitti molekyyli-ionin kohdassa 231.

Esimerkki 8

Valmistettiin 1-litio-4-metyylipiperidiinin (0,052 mol) liuos kuten esimerkin 1 vaiheessa b). Reaktioastiaan panostettiin typpikaasussa 75 ml heksaania ja 10 ml isobutyli(trimetoksi)silaania (0,052 mol). Sekoittaen jäähdytettiin astia sitten 0 °C:seen ja 1-litio-4-metyylipiperidiini lisättiin tipoitain putken kautta noin 2,5 tunnin jakson aikana. Jäähaude poistettiin reaktioseoksen ympäriltä ja astiaan kiinitettiin typpellä huuhdeltu palautusjäähdytin ja keitettiin palautusjäähdytyksellä 2 tunnin ajan, jäähdytettiin huoneenlämpötilaan ja sekoitettiin noin 16 tunnin ajan.

Metoksilitium suodatettiin ja liuottimet poistettiin tyhjössä. Saatu kirkas keltainen öljy tislattiin pitkäkaulaisessa kolonnissa alennetussa paineessa (0,06 mmHg) 40 °C:ssa, jolloin saatiin 10,1 g kirkasta väritöntä öljyä, isobutyylimetoksi-
5 sisilaania (saanto 79 %). GC ilmaisi 93,1 %:n puhtautta.

Näyte tislattiin uudelleen käyttäen taas pitkäkaulaista kolonnia alennetussa paineessa. Sen jälkeen kun
10 pää lämpötila saavutti arvon 40 °C, annettiin noin 2 gramman tuotetta mennä, minkä jälkeen loput fraktiosta otettiin talteen. GC ilmaisi 97 %:n puhtauden.

Esimerkki 9

Reaktioastiaan panostettiin typpikaasussa 7,61 g t-butyylimetoksi-
15 ja 150 ml tetrahydrofuraania (THF) ja jäähdytettiin 0 °C:seen. Astiaan liitettiin lisäyssuppilo, johon oli panostettu 24,5 ml metoksilitiumia (0,067 mol), joka lisät-
tiin tipoittain reaktioseokseen. Kun lisäys oli loppunut, annettiin seoksen kiehua palautusjäähdytyksellä kahden
20 tunnin ajan. THF poistettiin tyhjössä, kunnes litiumkloridia alkoi erottua liuoksesta. Heksaania (noin 100 ml) käytettiin tuotteen edelleen erottamiseksi litiumkloridista. Sitten seos suodatettiin tyhjössä, ja LiCl pestiin toisen
25 kerran noin 100 ml:lla heksaania. Liuos suodatettiin jälleen tyhjössä, ja liuotin poistettiin myös tyhjössä. Tuote, kirkas vaaleanvihreä öljy, tislattiin tyhjössä
(0,01 torr) ja erotettiin 5,78 g t-butyylimetoksi-
dimetoksisilaania 28 °C:ssa. GC-analyysi ilmaisi 99,1 %:n
puhtauden, GC-MS, m/z = 217 amu; laskettu 217,38 amu.

Esimerkki 10

Reaktioastiaan panostettiin typessä 4,6 ml heptametyyleeni-
35 tyyli-imiiniä (0,0368 mol) ja 50 ml THF:a. Astiaan liitettiin lisäyssuppilo, johon oli pantu 23,0 ml n-butyylimetoksi-
litiumia (0,0368 mol) ja tämä lisättiin reaktioastiaan tipoittain yhden tunnin aikana.

Erillinen reaktioastia panostettiin 5,3 ml:lla metyyli-
trimetoksisilaania (0,0368 mol) ja 50 ml:lla THF:a.
4,3 g edellä valmistettua heptametyleenimiinilitiumia
THF-liuoksessa lisättiin metyyli-
trimetoksisilaaniliuokseen
5 tipoitain putken kautta yhden tunnin aikana. Saatua seos-
ta keitettiin palautusjäähdytyksellä kahden tunnin ajan ja
sitten se suodatettiin tyhjössä käyttäen piimaata suoda-
tinapunaaineena. Liuotin poistettiin suodoksesta tyhjössä,
jolloin jäljelle jäi kirkas, kellanvihreä neste. Yritys
10 uuttaa metoksilitium heksaaniin 0 °C:ssa epäonnistui. Raa-
katuote tislattiin tyhjössä (0,030 torr). Erotettiin kir-
kas, väritön fraktio 33 - 35 °C:ssa, 4,27 g heptametylee-
niimiini(metyyli)dimetoksisilaania. GC-analyysi ilmaisi
97,8 %:n puhtauden, GC-MS, m/z = 217 amu; laskettu
15 217,38 amu.

Esimerkki 11

Reaktioastiaan panostettiin tyypessä 200 ml hek-
saania ja 2,10 ml piperidiiniä (0,0177 mol), ja se jäähdy-
tettiin 0 °C:seen. Reaktioastian lisäyssuppiloon panostet-
tiin 11,06 ml n-butyylilitiumia (1,6 M, 0,0177 mol), joka
20 lisättiin tipoitain seokseen. Kun lisäys loppui, sekoi-
tettiin liuosta huoneenlämpötilassa vielä tunti.

Toiseen reaktioastiaan panostettiin 3,15 g t-butyyl-
i-
trimetoksisilaania (0,0177 mol) ja 200 ml heksaania.
25 Muodostunut t-butyylitrimetoksisilaani lisättiin ensimmäi-
seen reaktioastiaan tipoitain putken kautta ja keitettiin
palautusjäähdytyksellä tunnin ajan. Tämä liuos suodatet-
tiin tyhjössä keskihuokoisen sintterin läpi käyttäen pii-
maata suodatusapuna, ja saatiin 5,89 g t-butyyli(piperi-
30 dyyli)dimetoksisilaania kiinteänä. Liuotin poistettiin
suodoksesta tyhjössä (0,01 torr), ja tuote puhdistettiin
tislaamalla. Erotettiin yksi fraktio 78 - 79 °C:ssa.
GC-analyysi ilmaisi 98,7 %:n puhtauden; GC-MS, m/z =
232 amu; laskettu 231,41 amu.

Polymerointireaktori lämmitettiin 70 °C:seen ja sitä huuhdeltiin hitaalla argonvirtauksella 1 tunnin ajan. Sitten reaktori paineistettiin argonilla 100 psig:iin 70 °C:ssa ja kaasutettiin. Tämä menettely toistettiin vielä 4 kertaa. Sitten reaktori paineistettiin 100 psig:iin propeenilla ja kaasutettiin. Tämä menettely toistettiin vielä 4 kertaa. Sitten reaktori jäähdytettiin 30 °C:seen.

Erillään syötettiin argonilla huuhdeltuun lisäys-suppiloon seuraavassa järjestyksessä: 75 ml heksaania, 4,47 ml 1,5 M trietyylialumiinin (TEAL) (0,764 g, 0,0067 mol) heksaaniliuosta, 3,4 ml 0,1 M esimerkin 1 mukaista t-butyyl(4-metyylipiperidyyli)dimetoksisilaania (0,0835 g, 0,0034 mol), ja näiden annettiin seistä 5 minuutin ajan. Tästä seoksesta laskettiin 35 ml kolviin. Sitten tähän kolviin lisättiin 0,0129 g FT4S-kiinteää katalyyttikomponenttia (TiCl_4 /elektronidonori/aktiivinen MgCl_2 -katalyyttikomponentti, jota valmistaa HIMONT Italia S.p.A.), ja sekoitettiin heilutteleamalla 5 minuutin jakson ajan. Näin saatu katalyyttinen kompleksi lisättiin argonvirrassa edellä kuvattuun polymerointireaktoriin huoneenlämpötilassa. Sitten jäljelle jäänyt heksaani/TEAL/silaaniliuos laskettiin lisäyssuppilosta kolviin, kolvia heilutettiin ja se tyhjennettiin reaktoriin, ja syöttöventtiili suljettiin.

Polymerointireaktoriin syötettiin hitaasti 2,2 l nestemäistä propeenaa samalla sekoittaen, sekä 0,25 mol-% H_2 :ä. Sitten reaktori lämmitettiin 70 °C:seen ja polymeeroitiin noin 2 tunnin ajan vakio- H_2 -lämpötilassa ja -paineessa. Noin 2 tunnin kuluttua sekoitus pysäytettiin ja jäljellä oleva propeeni kaasutettiin hitaasti. Reaktori lämmitettiin 80 °C:seen, huuhdeltiin argonilla 10 minuutin ajan, jäähdytettiin huoneenlämpötilaan ja avattiin. Polymeeri poistettiin ja kuivattiin tyhjöuunissa 80 °C:ssa 1 tunnin ajan.

Tämän polymerointiajon ja muiden polymerointiajojen, joissa käytettiin esimerkin 1 mukaista organosilaaniyhdistettä ja jotka suoritettiin edellä kuvatun menettelytavan mukaan lukuunottamatta käytetyissä määrissä esiintyvää vaihtelua, tulokset on esitetty taulukossa 2.

Ellei muuta ole mainittu, on polymeerien rajaviskoositeetti, IV, mitattu dekaliinissa 135 °C:ssa käyttäen konsentraationa 40 mg polymeeriä 36 ml:ssa liuotinta. Polymeerien saanto on laskettu kaavasta:

$$\text{saanto} = \frac{\text{grammaa polypropeenä}}{\text{grammaa katalyyttiä}}$$

Polymeerin ksyleeniin liukenevan osan osuus huoneen lämpötilassa, % XSRT, on mitattu liuottamalla 2 g polymeeriä 200 ml:aan ksyleeniä 135 °C:ssa, sitten jäähdyttämällä liuos huoneenlämpötilaan, suodattamalla, haihduttamalla ja kuivaamalla jäännös. % XSRT-arvo laskettiin seuraavasta kaavasta:

$$\% \text{ XSRT} = \frac{\text{grammaa jäännöstä} \times \text{ml liuotinta} \times 100}{\text{grammaa polymeeriä} \times \text{ml suodosta}}$$

Taulukko 2

<u>H₂ %</u>	<u>saanto g PP/g kat.</u>	<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

Vertailun vuoksi suoritettiin polymerointiajoja edellä kuvatun menettelytavan mukaan, mutta käyttäen edellä käytetyn t-butyyli(4-metyylipiperidyyli)dimetoksisilaanin sijasta difenyylidimetoksisilaania (DPMS) ja disykloheksyylidimetoksisilaania. Tulokset on esitetty alla taulukossa 3.

Taulukko 3

	<u>elektroni-</u> <u>donori</u>	<u>H₂ %</u>	<u>saanto</u> <u>g PP/g kat.</u>	<u>IV</u>	<u>% XSRT</u>
5	difenylyli-	0,00	25 000	6,28	4,73
	dimetoksisilaani	0,15	39 400	3,38	3,39
		0,30	41 100	2,55	2,43
10	disykloheksyyli-	0,00	16 800	4,23	3,07
	dimetoksisilaani	0,30	32 400	3,05	2,90

15

Voidaan nähdä, että tämän keksinnön mukainen organosilaaniyhdiste taulukossa 2, käytettynä elektronidonori-
na yhdessä kokatalyyttikomponentin kanssa, tuotti polymeerejä, joilla on korkeammat IV-arvot ja saannot ja alemmat
ksyleeniin liukenevat osuudet verrattuina taulukon 3 vertailuelektronidonoreihin, joita käytettiin samalla tavalla.

20

25

Alla on taulukoissa 4 ja 5 esitetty tulokset polymerointiajoista, joissa on käytetty muita tämän keksinnön mukaisia organosilaaniyhdisteitä ja vertailuelektronidonoreita. Polymeroinnit suoritettiin samalla tavalla kuin edellä kuvattiin lukuunottamatta niissä käytetyissä määrissä esiintyvää vaihtelua.

30

Taulukko 4

	<u>organosilaa-</u> <u>niyhdiste</u>	<u>H₂ %</u>	<u>saanto</u> <u>g PP/g kat.</u>	<u>IV</u>	<u>% XSRT</u>
	<u>Esim. 4</u>				
35	2-bisykloheptyyli-	0,15	29 900	4,42	3,31
	(4-metyylipiperidyyli)dimetoksisilaani (0,095 g, 0,335 mol)	0,35	35 700	3,90	3,33
		0,45	37 000	3,28	2,94
40	<u>Esim. 7</u>				
	isopropyli(4-metyylipiperidyyli)-	0,00	15 600	5,97	2,03
	dimetoksisilaani (0,078 g, 0,335 mol)	0,30	36 100	3,59	1,29
45					

<u>Esim. 9</u>					
5	t-butyyli(pyrroli-	0,00	20 700	4,10	1,52
	dyyli)dimetoksi-	0,30	41 400	4,18	1,05
	silaani (0,073 g,	0,50	48 400	3,54	1,51
	0,335 mol)				
<u>Esim. 10</u>					
10	heptametyyleeni-	0,30	38 200	2,30	1,34
	imiini(metyyli)- dimetoksisilaani (0,073 g, 0,335 mol)				

Taulukko 5

15	<u>elektroni-</u> <u>donori</u>	<u>H₂ %</u>	<u>saanto</u> <u>g PP/g kat.</u>	<u>IV</u>	<u>% XSRT</u>
20	<u>Vertailuesim. 1</u> 4-metyylipiperi- diini	0,35	25 800	1,71	38,03
25	<u>Vertailuesim. 2</u> bis(dimetyyli- amino)dimetyyli- silaani	0,35	17 700	2,10	19,10
30	<u>Vertailuesim. 3</u> fenyylietri- etoksisilaani	0,35	33 800	1,93	5,04

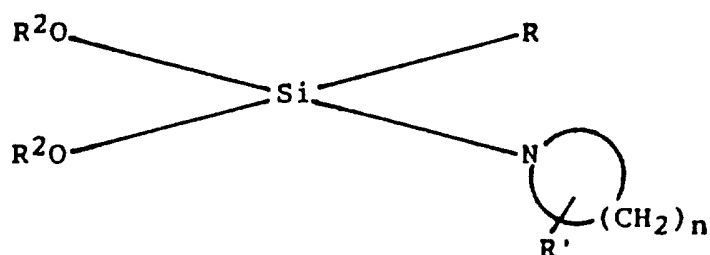
35 Kuten edellä on osoitettu, tuottivat organosilaa-
ninyhdisteet polymeerejä, joilla on korkeammat IV-arvot ja
saannot sekä alhaisemmat ksyleeniin liukenevan aineen
osuudet.

Patenttivaatimukset:

1. Organosilaaniyhdisteet, tunnettu siitä, että niillä on yleinen kaava

5

10



jossa R on lineaarinen tai haaroittunut C_{1-4} -alkyyli, 4-metyylipiperidyyli, aryyli tai sykloalkyyli; R' on vety, metyyli tai etyyli; R^2 on metyyli tai etyyli; ja n on 4 - 7.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, tunnettu siitä, että R on lineaarinen tai haaroittunut C_{1-4} -alkyyli ja n on 4.

20 3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen yhdiste, tunnettu siitä, että R on t-butyli.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, tunnettu siitä, että n on 5.

25 5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen yhdiste, tunnettu siitä, että R on lineaarinen tai haaroittunut C_{1-4} -alkyyli ja R' on vety tai metyyli.

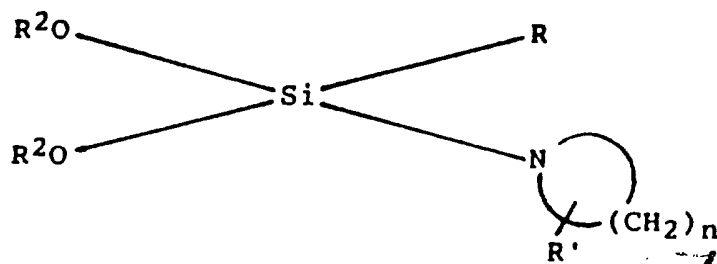
6. Patenttivaatimuksen 4 mukainen yhdiste, tunnettu siitä, että R on 2-bisykloheptyyli.

30 7. Alfa-olefiinien polymerointikatalyytit, tunnettu siitä, että ne koostuvat seuraavien aineiden reaktiotuotteesta:

A) alumiinialkyyliyhdiste;

B) organosilaaniyhdiste, joka on kaavan

5



10 jossa R on lineaarinen tai haaroittunut C_{1-4} -alkyyli, 4-metyylipiperidyyli, aryyli tai sykloalkyyli; R' on vety, metyyli tai etyyli; R² on metyyli tai etyyli; ja n on 4 - 7; sekä

15 C) kiinteä komponentti, joka koostuu titaaniyhdisteestä, jossa on vähintään yksi Ti-halogeenisidos, sekä elektronidonoriyhdisteestä, jotka molemmat ovat aktivoitulla vedettömällä Mg-dihalogenidikantaja-aineella.

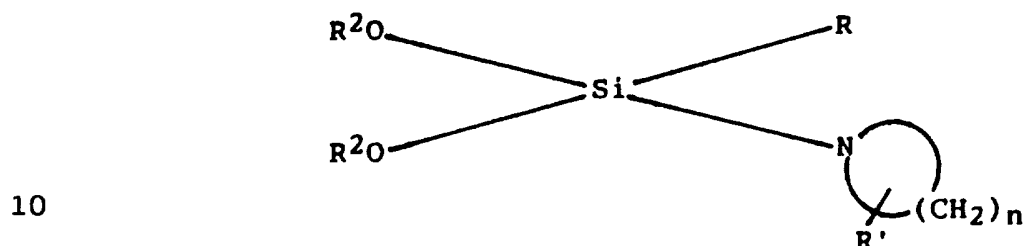
20 8. Patenttivaatimuksen 7 mukaiset katalyytit, tunnetaan siitä, että organosilaaniyhdiste on yhdiste, jossa n on 4 ja R on t-butyyl.

9. Patenttivaatimuksen 7 mukaiset katalyytit, tunnetaan siitä, että organosilaaniyhdiste on yhdiste, jossa n on 5, R on t-butyyl ja R' on metyyli.

25 10. Patenttivaatimuksen 7 mukaiset katalyytit, tunnetaan siitä, että organosilaaniyhdiste on yhdiste, jossa n on 5, R on 4-metyylipiperidyyli ja R' on metyyli.

1. Organosilanföreningar, k ä n n e t e c k n a d
därav, att de har den allmänna formeln

5



vari R är en linjär eller förgrenad C₁₋₄-alkyl, 4-metylpiperidyl, aryl eller cykloalkyl; R' är väte, metyl eller etyl; R² är metyl eller etyl; och n är 4 - 7.

15

2. Förening enligt patentkrav 1, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att R är en linjär eller förgrenad
C₁₋₄-alkyl och n är 4.

3. Förening enligt patentkrav 2, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att R är t-butyl.

20

4. Förening enligt patentkrav 1, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att n ä r 5.

5. Förening enligt patentkrav 4, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att R är en linjär eller förgrenad
C₁₋₄-alkyl och R' är väte eller metyl.

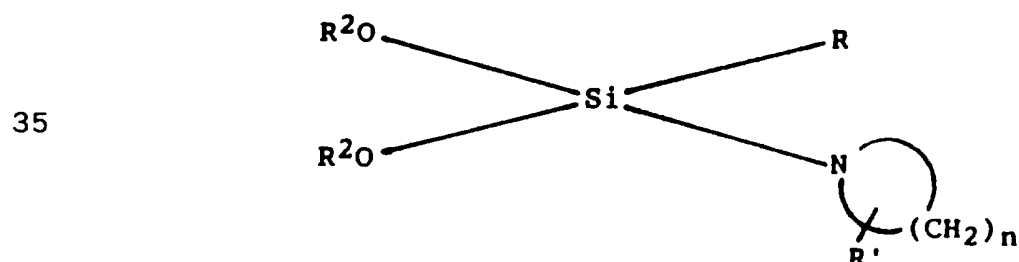
25

6. Förening enligt patentkrav 4, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att R är 2-bicykloheptyl.

7. Polymeriseringskatalyter för alfa-olefiner,
k ä n n e t e c k n a d därav, att de består av en reaktionsprodukt av följande material:

30

- A) en aluminiumalkylförening;
B) en organosilanförening med formeln



vari R är en linjär eller förgrenad C_{1-4} -alkyl, 4-metylpiperidyl, aryl eller cykloalkyl; R' är väte, metyl eller etyl; R² är metyl eller etyl; och n är 4 - 7; och

5 C) en fast komponent som består av en titanförening, vilken har minst en Ti-halogenbindning, och en elektrondonorförening, vilka bägge ligger på ett aktiverat vattenfritt Mg-dihalogenidbärrämne.

8. Katalyter enligt patentkrav 7, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att organosilanföreningen är en fö-
10 rening, vari n är 4 och R är t-butyl.

9. Katalyter enligt patentkrav 7, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att organosilanföreningen är en fö-
rening, vari n är 5, R är t-butyl och R' är metyl.

10. Katalyter enligt patentkrav 7, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att organosilanföreningen är en fö-
rening, vari n är 5, R är 4-metylpiperidyl och R' är me-
tyl.