



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 039 062** ⁽¹³⁾ **C1**
 (51) МПК⁶ **C 07 F 7/10, B 01 J 31/38, C 08 F 4/649**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
 ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 4830535/04, 25.07.1990
 (30) Приоритет: 26.07.1989 US 07/386183
 (46) Дата публикации: 09.07.1995
 (56) Ссылки: Патент США N 4347160, кл. C 08F 4/64, 1982. Патент США N 4657882, C 08F 4/64, 1987. Патент США N 4560671, кл. C 08F 4/62, 1982. Патент США N 4315835, кл. C 08F 4/64, 1982. Патент США N 4439540, кл. C 08F 4/64, 1982.

(71) Заявитель:
 Хаймонт Инкорпорейтед (US)
 (72) Изобретатель: Константин А. Стюарт [UA]
 (73) Патентообладатель:
 Хаймонт Инкорпорейтед (US)

(54) ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ И КАТАЛИЗАТОР ПОЛИМЕРИЗАЦИИ α -ОЛЕФИНОВ

(57) Реферат:
 Сущность изобретения: продукт -
 соединение ф-лы 1

$$\langle \text{CH}_3 \rangle_2 \text{SiR} \rangle \text{N} - \langle \text{CH}_2 \rangle_n - \text{R}_1$$
 где R
 C₁-C₄ алкил, бикаклопентил,
 4-метилпиперидил; R₁ водород или метил;
 n-4 7; катализатор

полимеризации α -олефинов. Последний содержит продукт реакции триэтилалюминия и соединения ф-лы 1, четыреххлористый титан и электронодонорное соединения (ЭД), причем два последних вещества нанесены на безводный диалогенид магния при молярном соотношении Al/Si (10 1) (80 1); Mg/Ti 1844 1; Ti/ЭД1, 44 1, Ti/SiO₂ 0153 1. 2 с.п. ф-лы, 6 табл.

RU 2 039 062 C1

RU 2 039 062 C1



(19) **RU**⁽¹¹⁾ **2 039 062**⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.⁶ **C 07 F 7/10, B 01 J 31/38, C 08 F 4/649**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 4830535/04, 25.07.1990

(30) Priority: 26.07.1989 US 07/386183

(46) Date of publication: 09.07.1995

(71) Applicant:
Khajmont Inkorporejted (US)

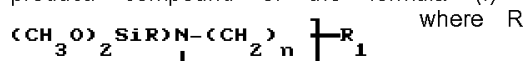
(72) Inventor: **Konstantin A.Stjuart[UA]**

(73) Proprietor:
Khajmont Inkorporejted (US)

(54) **ELECTRON-DONATING ORGANOSILICON COMPOUNDS, CATALYST OF α -OLEFINS POLYMERIZATION**

(57) Abstract:

FIELD: chemical technology. SUBSTANCE:
product: compound of the formula (I)



C₁-C₄-alkyl, bicycloheptyl, 4-methylpiperidyl;
R₁ hydrogen or methyl; n 4-7, catalyst of
alpha-olefins polymerization. The latter has

reaction product of triethylaluminium and
compound of the formula (I) α , titanium
tetrachloride and electron-donating
compound. Two latter substances were applied
on the anhydrous magnesium dihalide at the
molar ratio Al/Si (10:1)-(80:1); Mg/Ti
1844:1; Ti/electron-donating compound
1.44:1; Ti/Si 0.0153:1. EFFECT: improved
method of catalyst preparing. 3 cl, 6 tbl

RU 2 039 062 C1

RU 2 039 062 C1

Изобретение относится к новому классу электронодонорным кремнийорганическим соединениям для использования в качестве доноров электронов в нанесенных каталитических системах типа Циглера-Натта, особенно для таких каталитических систем, которые имеют в качестве носителя безводный активированный хлорид магния, для полимеризации альфа-олефинов.

Электроно-донорные соединения, известные такие как основания Льюиса, широко используются в каталитических системах (1) в качестве электроно-донора в твердом компоненте каталитической системы, состоящем из галоид-содержащего соединения титана, нанесенного на безводное активированное диалоидное магниевое соединение, и (2) в качестве электроно-донора с сокаталитическим компонентом, состоящим из металлоорганического соединения, чтобы обеспечить увеличение активности и стереоспецифичности катализатора полимеризации альфа-олефинов, в частности пропилена и высших альфа-олефинов.

Традиционные классы электроно-донорных соединений, известные на данном уровне техники, включают простые эфиры, кетоны, амины, спирты, фенолы, фосфины и силаны. Примеры таких электроно-донорных соединений и их использования в качестве компонента каталитической системы описаны [1]

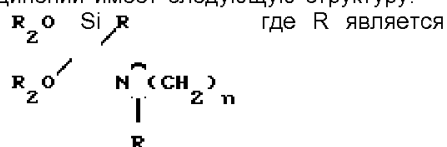
Электроно-донорные соединения, состоящие из кремнийорганических соединений, содержащих Si-OCOR, Si-OR или Si-NR₂ связи, имеющие кремний в качестве центрального атома, и R является алкилом, алкенилом, арилом, арилалкилом или циклоалкилом с 1-20 атомами углерода, известны на данном уровне техники [2, 3] где они использованы в качестве электроно-доноров в твердом компоненте катализатора и сокатализатора.

Однако для всех известных каталитических систем, в которых использовано кремнийорганическое соединение, не описаны кремнийорганические соединения, содержащие Si-N связи, где азот, связанный с атомом кремния, является азотом, содержащимся в гетероциклическом кольце.

Изобретение обеспечивает новый класс электронодонорных соединений, содержащих Si-N связь, где азот является гетероатомом 5-8-членного гетероцикла. Эти соединения используют в качестве электроно-донора с сокаталитическим компонентом нанесенной каталитической системой Циглера-Натта для полимеризации альфа-олефинов.

Использование новых соединений настоящего изобретения в таких каталитических системах приводит в результате к катализаторам с повышенной активностью и стереоспецифичностью.

Новый класс кремнийорганических соединений имеет следующую структуру:



C₁-C₄ линейным или разветвленным алкилом, 4-метилпиперидилом,

бициклогептилом, R₁ является водородом или метилом, R₂ является метилом, и n равно 4-7.

Типичными кремнийорганическими соединениями являются:
 5 трет-бутил((4-метилпиперидил)диметоксисилан,
 трет-бутил(3-метилпиперидил)диметоксисилан,
 трет-бутил(2-метилпиперидил)диметоксисилан,
 бис(4-метилпиперидил)диметоксисилан,
 10 циклогексил(4-метилпиперидил)диметоксисилан,
 2-бициклогептил-(4-метилпиперидил)диметоксисилан,
 фенил-(4-метилпиперидил)диметоксисилан,
 4-метилпиперидил-(изопропил)диметоксисилан,
 15 н-бутил(4-метилпиперидил)диметоксисилан и
 изобутил-(4-метилпиперидил)диметоксисилан

Было обнаружено, что новые кремнийорганические соединения изобретения при использовании их в качестве электроно-донорных добавок для сокатализатора и активатора нанесенной каталитической системы обеспечивают дополнительный контроль за полимеризацией альфа-олефинов. На данном уровне техники известно, что использование электроно-доноров с сокатализаторами обеспечивает повышение активности нанесенных катализаторов и контроль стереоспецифичности и молекулярной массы. При таком использовании кремнийорганические соединения настоящего изобретения, содержащие Si-N-связь, где азот является гетероатомом в 5-8-членном гетероцикле и неалкоксидный заместитель R имеет достаточный размер для обеспечения стерических препятствий, оказывают значительное действие на вышеупомянутые активности катализатора и свойства полученных на них полимеров по сравнению с традиционными кремнийорганическими соединениями, содержащими Si-OR или Si-OCOR или Si-NR₂ связи, где R является алкилом, арилом, алкенилом или арилалкилом, при использовании их подобным образом.

Успех новых кремнийорганических соединений настоящего изобретения в качестве электроно-доноров может быть отнесен за счет различных факторов, таких как размер группы R, присоединенной непосредственно к центральному атому кремния, где более стерически требующаяся группа R больше повышает активность и стереоспецифичность катализатора. Другими словами, как только увеличивается размер группы R, имеется повышение среднего выходного (грамм пропилена) (граммы катализатора) и стереоспецифичность. Имеется предел для размера группы R, присоединенной к атому кремния, при котором реализуется благоприятное повышение активности и стереоспецифичности. Избыточная стерическая масса приводит в результате к пониженной активности и снижению стереоспецифичности, которая доказывается повышением растворимости в ксилоле.

Наличие азотсодержащего гетероцикла, непосредственно связанного с атомом кремния через азот, также является фактором. Очевидно, что Si-N связь вносит

вклад в уменьшение растворимого в ксилоле полимера и в некоторых случаях повышает характеристическую вязкость (IV). Кроме указанных факторов очевидно, что наличие двух алкоксидных групп, непосредственно присоединенных к атому кремния, также вносит вклад в увеличение стереоспецифичности и среднего выхода по сравнению с кремнийорганическими донорными соединениями, содержащим только одну алкоксигруппу.

Полагают, что сочетание приведенных факторов вносит вклад в высокую IV полимеров, при еще остающейся высокой стереоспецифичности и среднем выходе, когда кремнийорганические соединения используют в качестве компонента сокатализатора.

Как общее правило, концентрация кремнийорганического соединения влияет на активность и стереоспецифичность катализатора и характеристическую вязкость полимера. На данном уровне техники известно, что концентрационный эффект донора меняется от донора к донору. Неожиданно оказалось, что кремнийорганические соединения по изобретению в качестве электроно-доноров для алюминийалкильных сокатализаторов могут быть использованы в меньших концентрациях, где молярное отношение Al Si составляет от 10:1 до 100:1, чем традиционные электроно-доноры с алюминийалкильными сокатализаторами, где молярное соотношение Al Si составляет от 10:1 до 40:1 и еще дают очень хороший стереорегулирующий контроль и повышение активности.

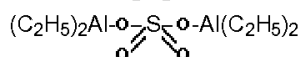
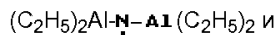
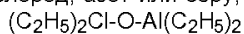
Кремнийорганические соединения по изобретению используют в качестве компонента каталитической системы типа Циглера-Натта, состоящей из реакционного продукта (A) Al-алкильного соединения, (B) кремнийорганического соединения настоящего изобретения и (C) твердого каталитического компонента, состоящего из титанового соединения, имеющего по крайней мере одну связь Ti-галоид, и электроно-донорного соединения, нанесенного на безводный Mg-дигалоид в активной форме.

Компоненты (A), (B) и (C) вводят в реакцию друг с другом в любом порядке, однако, предпочтительно предварительно смешивают компоненты (A) и (B) перед их контактированием с компонентом (C).

Предварительное смешивание (A) и (B) обычно проводят при температуре примерно 25-70°C.

Количество кремнийорганического соединения предпочтительно является таким, что по крайней мере 10% Al-алкильного соединения находится предпочтительно в форме комплекса с кремнийорганическим соединением изобретения.

Al-алкильные соединения, образующие компонент (A), включают Al-триалкилы, такие как триэтилалюминий, триизобутилалюминий, триизопропилалюминий, и соединения, содержащие два или более атомов алюминия, связанных друг с другом через кислород, азот или серу, такие как



В твердом образующем катализатор компоненте (C) подходящими примерами титановых соединений, имеющих по крайней мере одну Ti-галоидную связь, использованных в компоненте (C), являются тетрагалиды Ti, в частности $TiCl_4$. Однако также могут быть использованы галоид-алкоксиды.

Электроно-донорные соединения для получения компонента (C) включают сложные алкиловые, ариловые и циклоалкиловые эфиры ароматических кислот, в частности алкиловые эфиры бензойной, фталевой кислот и их производные. Типичные примеры включают этилбензоат, н-бутилбензоат, метил-п-толуат, метил-п-метоксibenзоат, диизобутилфталат и ди-н-бутилфталат. Кроме указанных выше эфиров в качестве электроно-доноров также могут быть использованы простые алкиловые или алкилариловые эфиры, кетоны, моно- или полиамины, альдегиды и фосфорные соединения, такие как фосфины и фосфорамиды.

Активные безводные дигалоиды магния, образующие носитель компонента (C), представляют собой дигалогениды магния, показывающие в рентгенограмме порошка компонента (C) расширение по крайней мере 30% наиболее интенсивной дифракционной линии, которая появляется в спектре порошка соответствующего дигалоида, имеющего площадь поверхности $1 м^2/г$, или являются диагалоидами магния, показывающими рентгенограмму порошка, в которой указанная наиболее интенсивная дифракционная линия заменена гало с интенсивным пиком, сдвинутым по отношению к межплоскостному расстоянию наиболее интенсивной линии, и/или являются дигалоидами магния, имеющими площадь поверхности более $3 м^2/г$. Активные формы могут быть приготовлены *in situ* из соединений магния, таких как $Mg(OEt)_2$, который является предшественников или может быть легко превращен в $Mg(X)_2$.

Измерение площади поверхности дигалоидов магния производится на компоненте (C) после обработки кипящим $TiCl_4$ в течение 2 ч. Найденная величина считается площадью поверхности дигалоида магния.

Очень активными формами дигалоида магния являются те, которые показывают рентгенограмму, у которой наиболее интенсивная дифракционная линия, возникающая в спектре соответствующего галоида, имеющего площадь поверхности $1 м^2/г$, уменьшается при относительной интенсивности и расширяется до формы гало, или те, у которых указанная наиболее интенсивная линия заменена гало, имеющим пик интенсивности, сдвинутый по отношению к межплоскостному расстоянию наиболее интенсивной линии. Обычно площадь поверхности указанных выше форм выше $30-40 м^2/г$, в частности, находится между $100-300 м^2/г$.

Активными формами являются также те, что происходят из указанных форм при термообработке компонента (с) в инертных углеводородных растворителях и показывают в рентгенограмме отчетливые линии дифракции вместо гало.

Отчетливая наиболее интенсивная линия этих форм показывает в любом случае расширение по крайней мере на 30% по отношению к соответствующей линии дигалоида магния, имеющего площадь поверхности $1\text{ м}^2/\text{г}$.

Предпочтительными дигалоидами магния являются дихлорид магния и дибромид магния. Содержание воды в дигалоидах обычно менее 1 мас.

Под дигалоидами титана или галоилкоксидами титана и электроно-донорами, нанесенными на активный дигалоид магния понимают указанные выше соединения, которые могут быть химически или физически на подложке и не экстрагируются из компонента (С) при его обработке кипящим 1,2-дихлорэтаном в течение 2 ч.

Компонент (С) может быть получен различными способами. Один из этих способов состоит из совместного измельчения дигалоида магния и электроно-донорного соединения до получения однородного продукта, после экстракции триэтилалюминия в стандартных условиях показывает площадь поверхности выше $20\text{ м}^2/\text{г}$, как представлено выше для спектра дигалоида магния, и после этого проводят реакцию измельченного продукта с титановым соединением.

Другие способа получения твердого каталитического компонента (С) описаны в патентах США N 4220554, 4294721, 4315835 и 4439540. Приведенные способы представляют собой уровень техники.

Во всех указанных способах компонент (С) содержит дигалоид магния, находящийся в активной форме, как показано выше.

Другие известные способы, которые приводят к образованию дигалоида магния в активной форме или к титан-содержащим магнийдигалоидным нанесенным компонентам, в которых дигалоид находится в активной форме, основаны на следующих реакциях:

(i) реакция реактива Гриньяра или MgR_2 соединения (R является углеводородным радикалом) или комплексов указанного MgR_2 соединения с триалкилалюминием с галоидирующими агентами, например, AlX_3 или AlR_mX_n соединениями (X является галогеном, R является углеводородом, $m + n \geq 3$, SiCl_4 или HSiCl_3).

(ii) реакция реактива Гриньяра с силанолом или полисилоксаном водой или спиртом и последующая реакция с галоидирующим агентом или TiCl_4 ,

(iii) реакция магния со спиртом и галоидводородной кислотой или магния с галоидуглеводородом и спиртом

(iv) реакция оксида магния с хлором или AlCl_3 ,

(v) реакция $\text{MgX}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (X галоген) с галоидирующим агентом или TiCl_4 , или

(vi) реакция моно- или диалкоксида магния

или карбоксилатов магния с галоидирующим агентом.

В компоненте (С) молярное отношение между дигалоидом магния и галоидированным соединением титана, нанесенным на него, находится между 1 и 500, а молярное отношение между указанным галоидированным соединением титана и электронодонорным соединением, нанесенным на дигалоид магния, находится между 0,1 и 50.

Катализаторы изобретения применяют для полимеризации альфа-олефинов в традиционных условиях полимеризации, т.е. при проведении полимеризации в жидкой фазе, или в присутствии или в отсутствии инертного углеводородного растворителя, или в газовой фазе, или также при сочетании, например, стадии полимеризации в жидкой фазе со стадией в газовой фазе.

Полимеризацию обычно проводят при температуре $40\text{--}70^\circ\text{C}$ и при атмосферном или более высоком давлении. В качестве регулятора молекулярной массы используют водород или другие известные регуляторы.

Подходящими олефинами, которые могут быть заподимеризованы по этому изобретению, являются олефины формулы $\text{CH}_2=\text{CHR}$, где R является H или C_{1-10} алкилом с прямой или разветвленной цепью, таким как этилен, пропилен, бутен-1, пентен-1, 4-метилпентен-1 и октиен-1.

Следующие примеры даны для иллюстрации изобретения и не предназначены для определения его области.

Все растворители являются свежеперегнанными и хранятся над активированными молекулярными ситами в инертной атмосфере.

Спектры ПМР и ^{13}C ЯМР снимали на приборе Вариан EM-390 и Николент NT-360 WB соответственно, используя CDCl_3 в качестве растворителя и Me_4Si в качестве внутреннего стандарта. Все ЯМР спектры приведены в миллионных долях (ппм).

Литийалкильные реагенты титруют для общего содержания лития, используя HCl и фенолфталеиновый индикатор.

Если нет других указаний, все реакции проводят в инертной атмосфере, используя ртутный манометр.

Пример 1. Этот пример иллюстрирует кремнийорганическое соединение изобретения и способ его получения.

(a) В реакционный сосуд, снабженный обратным холодильником и продутый аргоном, загружают 200 мл продутого аргоном метанола. Сосуд охлаждают до 0°C на ледяной бане и прибавляют в метанол 3,5 г (0,504 моля) литиевой проволоки, которая была нарезана на маленькие кусочки, в течение 1,5 ч. По окончании прибавления сосуду дают нагреться до комнатной температуры (примерно 23°C), затем кипятят с обратным холодильником в течение 3 ч. В результате образуется мутный, желтоватый раствор, вязкий. Раствор фильтруют через спеченое стекло средней пористости, используя целит диатомитовую землю в качестве вспомогательного средства для фильтрации. Прозрачный желтый раствор титруют HCl с фенолфталеином, получают 2,76 М раствора метоксид лития/метанол.

(б) В аргоне в реакционный сосуд,

снабженный загрузочной воронкой и мешалкой, загружают 200 мл диэтилового эфира и 7,3 мл 4-метилпиперидина (0,0615 моля) и начинают перемешивание. Через воронку загружают 32,4 мл (1,9 М) раствора н-бутиллитий/гексан в течение 1 ч и продолжают перемешивание в течение более 2 ч. Получают 0,30 М раствор 1-литий-4-метилпиперидина в диэтиловом эфире.

(в) В аргоне в реакционный сосуд, снабженный мешалкой, загружают 100 мл диэтилового эфира и 11,7 г трет-бутилтрихлорсилана (0,0615 моля) и начинают перемешивание. В этот сосуд прибавляют по каплям 6,34 г 1-литий-4-метилпиперидина в растворе диэтилового эфира на стадии (б) выше через канюлю в течение 10 мин и продолжают перемешивание в течение 16 ч. Сосуд снабжен конденсатором в реакционную смесь кипятят с обратным холодильником 1 ч и охлаждают до комнатной температуры. Раствор фильтруют через спеченое стекло средней пористости и промывают три раза осадок хлористого лития порциями по 20 мл диэтилового эфира. Диэтиловый эфир удаляют в вакууме и получают прозрачное желтое масло. Сырой продукт перегоняют в вакууме (60-68°C, 0,7 торр), получают 6,45 г светлого слегка мутного масла трет-бутил(4-метилпиперидил)дихлорсилана.

(г) В аргоне реакционный сосуд загружают 200 мл ТГФ и 6,45 г трет-бутил(4-метилпиперидил)дихлорсилана (0,0254 моля), полученного на стадии (в) выше. К раствору прибавляют 18,4 мл 2,76 М раствора MeOLi/MeOH (0,058 моля MeOLi) со стадии (а) по каплям через канюлю в течение 30 мин и смесь кипятят с обратным холодильником в течение 2 ч. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры и отгоняют растворители в вакууме, получают масло, содержащее белый осадок. Масло экстрагируют гексаном и удаляют гексан в вакууме, получают прозрачное бесцветное масло. Масло перегоняют в вакууме (46-49°C, 0,7 торр), получают 4 мл прозрачного бесцветного масла, трет-бутил(4-метилпиперидил)диметоксисилана, ПМР (CDCl₃) 0,9 (д, 1H), 1,0 (1, 9H), 1,5 (м, 3H), 2,6 (м, 4H), 3,2 (м, 4H), 3,5 (с, 6H), ¹³C¹H (CDCl₃), 19,1 (C/CH₃)₃ 22,7 (CH₃ кольцо), 26,6 (C/CH₃)₃, 31,8 (CH), 36,1 (CH₂), 45,7 (CH₂), 50,7 (OCH₃). ГХ-МС, m/z 245 ати (атомных единиц массы), НХ-анализ чистота; 98,6% C₁₂H₂₇NO₂Si.

Примеры 2-4. Повторяли процедуру, описанную в примере 1 с использованием аналогичных ингредиентов, за исключением случаев, указанных в табл. 1.

Пример 5. (а) В аргоне в реакционный сосуд, снабженный загрузочной воронкой и мешалкой, загружают 250 мл диэтилового эфира и 12 мл SiCl₄ (0,105 моля) и при перемешивании охлаждают до 0°C на ледяной бане. Затем в воронку загружают 80 мл эфира, 8,9 мл MeOH (0,291 моля, 5% молярный избыток) и 27,3 мл NEt₃ (0,291 моля, 5% молярный избыток) и 27,3 мл NEt₃ (0,291 моля, 5% молярный избыток), которые вводят в течение примерно 2 ч, за это время происходит образование

солянокислого триэтиламина. Для облегчения перемешивания добавляют еще 100 мл диэтилового эфира. Перемешивание реакционной смеси продолжают около 16 ч при комнатной температуре. Раствор фильтруют и солянокислый амин промывают 3 раза по 20 мл диэтилового эфира. Эфир удаляют в вакууме, получают светло-желтое масло. Продукт перегоняют при 101°C и атмосферном давлении, получают прозрачную бесцветную жидкость, 2,39 г диметоксидихлорсилана.

(б) В аргоне в реакционный сосуд загружают 100 мл диэтилового эфира и 2,3 г диметоксидихлорсилана (0,014 моля) в эфире. К этому раствору прибавляют по каплям раствор 1-литий-4-метилпиперидина в диэтиловом эфире из примера 1(б) (0,028 моля) в эфире. Реакционную смесь кипятят с обратным холодильником в течение 6 ч, затем охлаждают при комнатной температуре. Твердый продукт удаляют фильтрацией и отгоняют эфир в вакууме. Сырой продукт перегоняют в вакууме (84°C, 0,9 торр), получают 4 мл бис(4-метилпиперидил)диметоксисилана в виде прозрачного бесцветного масла. ПМР (CDCl₃) 1,0 (д, 1H), 1,1 (с, 3H), 1,3 (м, 2H), 2,5 (м, 2H), 3,0 (м, 4H), 3,4 (с, 3H). ГХ-анализ чистота 98,8% C₁₄H₃₀N₂O₂Si.

Пример 6. В азоте в реакционный сосуд загружают 150 мл диэтилового эфира и 33 мл 4-метилпиперидина (0,026 моля) и охлаждают до 0°C на ледяной бане при перемешивании. Сосуд снабжен дополнительной воронкой, в которую загружают 11 мл н-бутиллития (0,026 моля) и 50 мл гексана. Гексан/н-бутиллитий прибавляют по каплям в реакционную смесь и перемешивают еще 1 ч при 0°C, после чего ледяную баню удаляют и содержимому колбы дают нагреться до комнатной температуры. При нагревании до комнатной температуры перемешивание продолжают еще час и получают 2,68 г 1-литий-4-метилпиперидина.

В отдельном реакционном сосуде в азоте прибавляют 5,0 мл н-бутил(триметокси)силана (0,026 моля) вместе с 50 мл гексана. Сосуд охлаждают до 0°C на ледяной бане при перемешивании. К этому полученному охлажденному раствору н-бутил(триметокси)силан/гексан прибавляют через канюлю 2,68 г 1-литий-4-метилпиперидиновой суспензии из первого сосуда. По окончании добавления реакционной смеси дают нагреться до комнатной температуры и перемешивают 16 ч, затем нагревают до кипения с обратным холодильником в течение примерно 2 ч. Затем растворители отгоняют в вакууме и белый твердый продукт промывают 3 раза порциями по 20 мл гексана для удаления продукта. Гексан отгоняют от продукта в вакууме для получения масла.

Масло перегоняют на данной колонке в вакууме (47°C, 0,5 мм рт.ст.), получают 4,6 г н-бутил(4-метилпиперидил)диметоксисилана. По данным газовой хроматографии (ГХ) продукт имеет чистоту 98,5% ГХ-масс-спектрометр (MS) показывает целевой продукт, m/z (масса-заряд 245 ати) атомных единиц массы, 34% относительно содержания. ¹H-ЯМР (CDCl₃) 0,8 (м, 4H), 0,9 (м, 6H), 1,45 (м, 6H), 2,6 (м, 1H), 3,2

(м, 4Н), 3,5 (с, 6Н), ГХ-МС m/z 245 а.е.м. ГХ-анализ 98,5% чистоты. C₁₂H₂₇NO₂Si.

Пример 7. В азоте в реакционный сосуд загружают 200 мл диэтилового эфира и 36,7 мл 1,5 М раствора изопропилмагнийхлорида (0,055 моля), затем охлаждают до 0°C на ледяной бане при перемешивании. В отдельном сосуде смешивают вместе 11,86 г 4-метилпиперидил(триметокси)силана (0,054 моля) и 50 мл гексана. Гексановый раствор 4-метилпиперидил/триметоксисилана к

приготовленному выше реактиву Гриньяра через канюлю в течение примерно 1,5 ч. Затем реакционную смесь кипятят с обратным холодильником в течение 2 ч.

Отфильтровывают магниевые соли, используя спеченое стекло средней пористости и целит. К раствору прибавляют 2,3 г (0,027 моля) дихлорметана, чтобы ввести в реакцию остаток реактива Гриньяра. Реакционную смесь перемешивают, затем оставляют на 2 ч. Все растворители удаляют в вакууме, остается мутное масло, которое затвердевает за ночь.

К твердому продукту прибавляют 75 мл гексана и 9,2 мл (0,107 моля) диоксана, раствор перемешивают 30 мин и затем фильтруют. Гексан удаляют в вакууме. Оставшееся масло перегоняют на длинной колонке при пониженном давлении, получают 3,5 г прозрачного бесцветного масла изопропил(4-метилпиперидил)диметоксисилана собранного при 45°C (0,05 мм рт.ст.). ГХ показывает чистоту 96,5% ГХ-М показывает наличие ионов исходного соединения при 231.

¹H-ЯМР (CDCl₃): 1,0 (м, 7Н), 1,5 (м, 6Н), 2,6 (м, 3Н), 3,2 (м, 3Н), 3,5 (с, 6Н), ГХ/МС, m/z 231, ГХ-анализ: 96,5% чистоты, C₁₁H₂₅NO₂Si.

Пример 8. Готовят раствор 0,052 моля 1-литий-4-метилпиперидина по методике стадии (б) примера 1. В азоте в реакционную колбу загружают 75 мл гексана и 10 мл изобутил(триметокси)силана (0,052 моля). При перемешивании реакционный сосуд затем охлаждают до 0°C и прибавляют по каплям 1-литий-4-метилпиперидина через канюлю в течение примерно 2,5 часов. Ледяную баню удаляют и сосуд снабжают продуктым азотом обратным холодильником и кипятят 2 ч, охлаждают до комнатной температуры и перемешивают 16 ч.

Отфильтровывают метоксид лития и удаляют растворители в вакууме. Полученное в результате прозрачное желтое масло перегоняют на длинной колонке снова при пониженном давлении. После того как температура головной фракции достигает 40°C, отгоняют около 2 г продукта: изобутил(4-метилпиперидил)диметоксисилана, затем собирают оставшуюся фракцию. НХ показывает чистоту 97% (¹H-ЯМР (CDCl₃) 0,5 (м, 3Н), 1,8 (м, 11Н), 1,4 (м, 3Н), 1,7 (м, 1Н), 2,5 (м, 1Н), 3,1 (м, 2Н), 3,3 (с, 6Н), ГХ/МС, m/z 245 а.е.м, C₁₂H₂₇NO₂Si.

Пример 9. В азоте в реакционный сосуд загружают 7,61 г трет-бутил(пирролидин)дихлорсилана (0,0335 моля) и 150 мл тетрагидрофурана (ТГФ) и охлаждают до 0°C. Сосуд снабжают загрузочной воронкой, в которую загружают 24,5 мл метоксида лития (0,067 моля) и прибавляют по каплям к реакционной смеси.

По окончании прибавления раствор кипятят с обратным холодильником в течение 2 ч. ТГФ удаляют в вакууме до тех пор, пока хлорид лития не начнет выпадать из раствора. Используют примерно 100 мл гексана для дополнительной экстракции продукта из хлорида лития. Затем смесь фильтруют в вакууме и хлорид лития промывают второй раз примерно 100 мл гексана. Раствор снова фильтруют в вакууме, растворители снова удаляют в вакууме. Продукт, прозрачное светло зеленое масло, перегоняют в вакууме (0,01 торр) и собирают при 28°C, 5,78 г трет-бутил(пирролидин)диметоксисилана. ГХ анализ показывает чистоту 99,1% ГХ/МС, m/z 217 а.е.м, вычислено 217,38 ати, ¹H-ЯМР (CDCl₃) 9,9 (с, 9Н), 1,65 (м, 4Н), 3,0 (м, 4Н), 3,5 (с, 6Н), C₁₀H₂₃NO₂Si.

Пример 10. В азоте в реакционный сосуд загружают 4,6 мл гептаметиленимина (0,0368 моля) и 50 мл ТГФ. Сосуд снабжают дополнительной воронкой с 23,0 мл н-бутиллития (0,0368 моля) и прибавляют его в реакционную смесь по каплям в течение часа.

В отдельный реакционный сосуд загружают 5,3 мл метилтриметоксисилана (0,0368 моля) и 50 мл ТГФ. Прибавляют по каплям 4,3 г гептаметилениминлития в растворе ТГФ, приготовленного выше, к раствору метилтриметоксисилана через канюлю в течение часа. Полученную смесь кипятят с обратным холодильником в течение 2 часов и затем фильтруют в вакууме, используя диатомитовую землю в качестве фильтрующей добавки. Удаляют растворитель из фильтрата в вакууме, получают прозрачную светло зеленую жидкость. Попытка экстрагировать метоксид лития в гексане при 0 °C оказалась безуспешной. Сырой продукт перегоняют в вакууме (0,030 торр). Прозрачную бесцветную фракцию собирают при 33-35°C, 4,27 г гептаметиленимин(метил)диметоксисилана. ГХ-анализ показывает чистоту 97,8% ГХ-МС m/z 217 а.е.м. вычислено 217,38 а.е.м. C₁₀H₂₃NO₂Si. ¹H-ЯМР (CDCl₃) 0,2 (с, 3Н), 1,0 (м, 2Н), 1,35 (м, 2Н), 1,6 (м, 6Н), 3,0 (м, 4Н), 3,5 (с, 6Н).

Пример 11. В азоте в реакционный сосуд загружают 200 мл гексана и 2,10 мл пиперидина (0,0177 моля) и охлаждают до 0 °C. Через дополнительную воронку в реакционный сосуд загружают 11,06 мл н-бутиллития (1,6 М, 0,0177 моля), который по каплям прибавляют к смеси. После окончания прибавления раствор перемешивают при комнатной температуре около часа.

Во второй реакционный сосуд загружают 3,15 г трет-бутил-триметоксисилана (0,0177 моля) и 200 мл гексана. Прибавляют образовавшийся триметокси-трет-бутилсилан в первый реакционный сосуд по каплям через канюлю и кипятят с обратным холодильником в течение часа. Этот раствор фильтруют в вакууме через спеченое стекло средней пористости, используя диатомитовую землю в качестве фильтрующей добавки, и получают 5,89 г твердого трет-бутил(пиперидил)диметоксисилана. Растворитель удаляют из фильтрата в вакууме (0,01 торр) и продукт очищают перегонкой. Собирают одну фракцию при

78-79°C. ГХ-анализ показывает чистоту 98,7% ГХ-МС, m/z 231 а.е.м. вычислено 231,41 а.е.м. C₁₁H₂₄NO₂Si.

Реактор полимеризации до 70°C и продувают медленным током аргона в течение часа. Затем в реакторе создают давление 100 фунт/дюйм² (7,03 кг/см²) пропиленом и затем выпускают. Этот процесс повторяют более 4 раз. Затем реактор охлаждают до 30°C.

Отдельно в продукту аргоном загрузочную воронку вводят в следующем порядке: 75 мл гексана, 4,47 мл 1,5 М раствора триэтилалюминия (ТЭА) (0,764 г, 0,067 моля) в гексане, 3,4 мл 0,1М раствора трет-бутил(4-метилпиперидил)диметоксисилана (0,0835 г, 0,0034 моля) примера 1 и составляют на 5 мин. Из этой смеси 35 мл вводят в колбу. Затем прибавляют в колбу 0,0129 г FT₄S твердого каталитического компонента (TiCl₄) электронодонор (активный MgCl₂ каталитический компонент, коммерчески доступный от фирмы ХИМОНТ Италия С.п. а) и смешивают кружением в течение 5 мин. Полученный таким образом каталитический комплекс вводят при продувке аргоном в указанный выше полимеризационный реактор при комнатной температуре. Остальной раствор гексан ТЭА/силан затем сцеживают из воронки в колбу, колбу встряхивают кружением и сливают в реактор и закрывают впускной клапан.

Реактор полимеризации медленно загружают 2,2 мл жидкого пропилена при перемешивании и 0,25% молн.водорода. Затем реактор нагревают до 70°C и начинают полимеризацию в течение примерно 2 ч при постоянной температуре и давлении. После 2 ч перемешивание прекращают и медленно сдувают оставшийся пропилен. Реактор нагревают до 80°C, 10 мин продувают аргоном и охлаждают до комнатной температуры, затем открывают. Извлекают полимер и сушат его в вакууме при 80°C в течение часа.

Результаты этого полимеризационного опыта и других опытов полимеризации с использованием кремнийорганического соединения примера 1, проведенных согласно описанной выше процедуре, за исключением вариаций по количеству, представлены в табл.2.

Если специально не отмечено, характеристическая вязкость полимеров IV измерена в декалине при 135°C при концентрации 40 мг полимера в 36 мл растворителя. Средний выход полимера рассчитан согласно формуле:

$$\frac{\text{средний выход г полимера}}{\text{г катализатора}}$$

Процент растворимого в ксилоле полимера, XSRT, при комнатной температуре измерен растворением 2 г полимера в 200 мл ксилола при 135°C с последующим охлаждением раствора до комнатной температуры, фильтрованием, выпариванием и сушкой остатка.

$$\frac{\text{XSRT, г остатка} \times \text{мл растворителя} \times 100}{\text{г полимера} \times \text{мл фильтра}}$$

Проводят сравнительные опыты по полимеризации согласно описанной процедуре, но с дифенилдиметоксисилоном (DPMS) и дициклогексилдиметоксисилоном вместо трет-бутил(-4-метилпиперидил)диметоксисилана. Результаты приведены в табл.3.

Можно видеть, что кремнийорганическое соединение по изобретению в табл.2 при использовании его в качестве электроно-донора с сокаталитическим компонентом приводит к полимерам, имеющим более высокую IV и средние выходы с более низким количеством растворимого в ксилоле материала по сравнению со сравнимаемыми электроно-донорами из табл.3, использованными таким же образом.

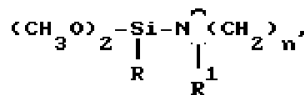
В табл.4 и 5, 6 представлены результаты опытов по полимеризации с использованием других кремнийорганических соединений настоящего изобретения и сравниваемых электроно-доноров. Полимеризации проводили по описанной выше методике за исключением вариаций в их количествах.

Как показано выше, полимеры, полученные с кремнийорганическими соединениями, имеют более высокую IV и средние выходы при более низком количестве растворимого в ксилоле материала.

В этом отношении, хотя конкретные варианты изобретения были описаны в деталях, вариации и модификации этих вариантов могут быть осуществлены без выхода из духа и области изобретения, как оно описано и заявлено.

Формула изобретения:

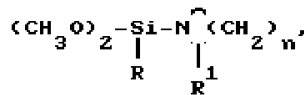
1. Электронодонорные кремнийорганические соединения общей формулы



где R линейный или разветвленный C₁-C₄-алкил, бициклогептил, 4-метилпиперидил; R' водород, метил; n=4-7.

2. Катализатор

полимеризации α-олефинов на основе четыреххлористого титана, дигалогенида магния, триэтилалюминия, электронодонорного соединения, отличающийся тем, что катализатор включает продукт реакции триэтилалюминия и кремнийорганического соединения общей формулы



где R линейный или разветвленный C₁-C₄-алкил, бициклогептил, 4-метилпиперидил; R₁ водород, метил; n 4-7,

четыреххлористый титан и электронодонорное соединение, оба нанесенные на безводный дигалогенид магния при молярном соотношении Al:Si 10-801; Mg:Ti 18,44 1; Ti ED 1,44 1; Ti Si 0,0153 1.

Таблица 1

Пример	Стадия процесса	Ингредиенты	Количество	Промежуточный продукт	Конечный продукт
2	(б)	3-Метилпиперидин раств. n-бутил- литий/гексан трет-бутилтри- хлорсилан	7,2 мл (0,0616 моля) 24,6 мл (2,5 моля)	1-Литий-3- метилпипери- дин в диэти- ловом эфире (6,31 г, 0,0600 моля)	*9 мл трет- бутил-(3-метил- пиперидил)ди- метоксисилан
	(в)	Промежуточный продукт, получен- ный на стадии (б)	11,7 г (0,0616 моля) 6,31 г (0,0600 моля)	трет-бутил- 3-метилпипе- ридил-дихлор- силан (11,8 г 0,0464 моля)	
	(г)	Промежуточный продукт, получен- ный на стадии (в) MeO/MeOH	11,8 г (0,0464 моля) 34,5 мл (2,69 M) (0,0928 моля) MeOSi)		
3	(б)	2-Метилпиперидин раствор n-бутил- литий/гексан	6,96 мл (0,0590 моля) 23,7 мл (2,5 M)	1-Литий-2- метилпипери- дин в диэти- ловом эфире (6,10 г, 0,058 моля)	**9 мл трет- бутил-(2-метил- пиперидин)ди- метоксисилан
	(в)	трет-Бутилтри- хлорсилан Промежуточный продукт, получен- ный на стадии (б)	11,3 г (0,0590 моля) 6,10 г (0,058 моля)	трет-Бутил- 2-метилпипе- ридил-дихлор- силан (11,6 г, 0,0456 моля)	
	(г)	Промежуточный продукт, получен- ный на стадии (в) MeOLi/MeOH	11,6 г (0,0456 моля) 33,8 мл (2,69 M) (0,0910 моля MeOSi)		
4	(в)	Диэтиловый эфир 2-бициклопеп- тилтрихлорсилан	200 мл 13,5 г (0,059 моля)	2-бициклопеп- тил-(4-метилпи- перидил)-ди- хлорсилан (4,4 г, 0,15 моля)	***1,4 г-2-би- циклопептил-(4- метилпипери- дил)-диметокси- силан
	(г)	1-литий-4-метил- пиперидин в диэти- ловом эфире Диэтиловый эфир Промежуточный продукт, получен- ный на стадии (в) выше MeO Li/MeOH	6,2 г (0,059 моля) 300 мл 4,4 г (015 моля) 68,2 мл (0,030 моля) 0,44 M		

* Данные анализа для трет-бутил(3-метилпиперидил)диметоксисилана (Пример 2): ^1H -ЯМР (СДСл₃) 0,7 (д, 3H), 0,9 (с, 9H), 0,9 (м, 1H), 1,3 (м, 3H), 1,65 (м, 1H), 2,1 (м, 1H), 2,45 (м, 1H), 3,05 (м, 2H), 3,4 (с, 6H), ГХ/МС m/z = 245 а.е.м., ГХ-анализ 98,5% чистоты, C₁₂H₂₇NO₂Si.

** Данные анализа для трет-бутил(2-метилпиперидил)диметоксисилана (пример 3): ^1H -ЯМР (СДСл₃) 0,8 (с, 9H), 1,1 (м, 3H), 1,2 (м, 6H), 2,8 (м, 2H), 3,38 (м, 1H), 3,42 (с, 3H), 3,44 (с, 3H), ГХ/МС m/z = 245 а.е.м., ГХ анализ: 98-5% чистоты: C₁₂H₂₇NO₂Si.

*** Данные анализа для 2-бициклопептил(4-метилпиперидил)-диметоксисилана (пример 4): ^1H -ЯМР (СДСл₃) 1,1 (м, 17H), 2,2 (м, 2H), 2,5 (м, 2H), 3,1 (м, 2H), 3,4 (с, 6H), ГХ-анализ: 98,9% чистоты, C₅H₂₉NO₂Si.

Таблица 2

% H ₂	Al/Si	Средний выход, г PP/г кат.	IV	% XSRT
0,15	10:1	38,200	6,37	2,58
0,25	10:1	41,700	4,40	1,67
0,00	20:1	21,00	11,80	3,67
0,10	20:1	33,600	4,43	1,79
0,15	20:1	35,800	4,50	1,83
0,25	20:1	42,800	3,96	1,93
0,30	20:1	54,800	3,31	1,41
0,00	40:1	23,900	11,80	3,49
0,15	40:1	37,600	3,37	2,66
0,25	40:1	39,500	4,43	2,50
0,35	40:1	44,100	3,85	2,58
0,00	60:1	25,300	11,50	4,13
0,35	60:1	46,900	3,96	2,69
0,55	60:1	52,500	2,81	3,02
0,00	80:1	26,500	8,74	4,93
0,35	80:1	46,700	3,68	3,59
0,55	80:1	51,200	2,75	3,68
0,35	100:1	44,100	3,47	4,68

Таблица 3

Донор электронов	% H ₂	Al/Si	Средний выход, (г PP/г кат.)	IV	% XSRT
Дифенилди- метоксисилан	0,00	10/1	23,700	6,69	1,54
	0,10	10/1	32,400	4,14	1,71
	0,30	10/1	42,900	2,27	1,64
	0,50	10/1	44,900	1,66	1,66
	0,00	20/1	25,000	8,28	4,73
	0,10	20/1	31,000	4,26	2,04
	0,15	20/1	39,400	3,38	3,39
	0,30	20/1	40,200	2,56	2,18
	0,50	20/1	41,600	1,83	2,19
	0,00	40/1	25,200	6,12	2,56
Дициклогек- силдиметок- сисилан	0,15	40/1	37,400	3,39	3,01
	0,30	40/1	40,700	2,89	2,99
	0,50	40/1	48,600	1,85	2,75
	0,00	20/1	16,800	4,23	3,07
	0,30	20/1	32,400	3,05	2,90
	0,50	20/1	37,300	2,23	2,74
	0,00	40/1	18,300	8,21	3,73
	0,30	40/1	34,600	3,45	3,03
	0,50	40/1	36,800	2,44	3,52

Таблица 4

Кремний органиче- ское соединение	% H ₂	Al/Si	Средний выход, (г PP/г кат.)	IV	% XSRT
Пример 4 2-Бициклогептил (4- метилпиперидил) ди- метоксисилан	0,25	10/1	28,100	4,09	3,52
	0,35	10/1	33,600	3,64	2,81
	0,45	10/1	34,700	3,18	2,26
	0,15	20/1	29,900	4,42	3,31
	0,35	20/1	35,700	3,90	3,33
	0,45	20/1	37,000	3,28	2,94
	0,25	40/1	33,400	4,18	3,68
	0,45	40/1	39,800	3,35	3,85

Кремний органическое соединение	% H ₂	Al/Si	Средний выход, (г PP/г кат.)	IV	% XSRT
Пример 7 Изопропил(4-метилпиперидил) диметоксисилан	0,00	20/1	15,600	5,97	2,03
	0,30		36,100	3,59	1,29
	0,75		48,000	1,96	1,19
Пример 9 трет-бутил(пирроллидил)диметоксисилан	0,00	10/1	21,000	6,26	1,23
	0,30	20/1	43,600	4,37	1,31
	0,50		48,800	2,89	1,18
	0,00		20,700	4,10	1,52
	0,30	40/1	41,400	4,18	1,05
	0,50		48,400	3,54	1,51
	0,00		24,600	3,74	1,81
	0,30	20/1	48,500	4,56	1,53
	0,50		55,200	2,85	1,34
Пример 10 Гептаметилен-имин(метил)диметоксисилан	0,30	20/1	38,200	2,30	1,34

Таблица 5

Донор электронов	% H ₂	Al/Si	Средний выход, (г PP/г кат.)	IV	% XSRT
Сравнительный пример 1 4-метилпиперидин	0,35	20/1	25,800	1,71	38,03
Сравнительный пример 2 Бис(диметиламино)диметоксисилан	0,35	20/1	17,700	2,10	19,10
Сравнительный пример 3 Фенилтриэтоксисилан	0,00	20/1	10,000	6,21	8,95
	0,35		33,800	1,93	5,04
	0,45		31,800	1,91	4,10
	0,55	40/1	35,200	1,75	3,32
	0,00		12,100	6,43	6,84
	0,30		30,900	1,91	3,96
	0,50	60/1	37,800	1,55	4,43
	0,00		12,600	5,19	6,61
	0,30		30,500	1,92	3,35
	0,50		36,000	1,58	4,26

Таблица 6

Mg/Ti	Ti/ED, моль	Al, ммоль	Si, ммоль	Катализа- тор, г	Ti, ммоль	Ti/Si моль	% H ₂	Al/Si	Средний выход кат. пр.	IV	% XSRT
18,44:1	1,44:1	6,7	0,67	0,0139	0,0059	0,0088	0,15	10/1	38,200	6,37	2,58
		6,7	0,67	0,0129	0,0055	0,0082	0,25		41,700	4,40	1,67
18,44:1	1,44:1	6,7	0,34	0,0160	0,0068	0,0199	0,00	20/1	21,900	11,80	3,67
		6,7	0,34	0,0123	0,0052	0,0153	0,10		33,600	4,43	1,79
		6,7	0,34	0,0135	0,0057	0,0168	0,15		35,800	4,50	1,83
		6,7	0,34	0,0123	0,0052	0,0153	0,25		42,800	3,96	1,93
		6,7	0,34	0,0087	0,0037	0,0108	0,30		54,800	3,31	1,41
18, 44:1	1,44:1	6,7	0,17	0,0137	0,0058	0,0342	0,00	40/1	23,900	11,80	3,49
		6,7	0,17	0,0117	0,0050	0,0292	0,15		37,600	3,37	2,66
		6,7	0,17	0,0140	0,0059	0,0349	0,25		39,500	4,43	2,50
		6,7	0,17	0,0128	0,0054	0,0319	0,35		44,100	3,85	2,58
18, 44:1	1,44:1	6,7	0,11	0,0135	0,0057	0,0520	0,00	60/1	25,300	11,50	4,13
		6,7	0,11	0,0129	0,0055	0,0497	0,35		46,900	3,96	2,69
		6,7	0,11	0,0091	0,0039	0,0351	0,55		52,500	2,81	3,02
18, 44:1	1,44:1	6,7	0,084	0,0134	0,0057	0,0676	0,00	80/1	26,500	8,74	4,93
		6,7	0,084	0,0109	0,0046	0,0550	0,35		46,700	3,68	3,59
		6,7	0,084	0,0106	0,0045	0,0535	0,55		51,200	2,75	3,68
18, 44:1	1,44:1	6,7	0,067	0,0129	0,0055	0,0816	0,35	100/1	44,100	3,47	4,68