

CO81 1/28



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 45861

64, 1/28
Kl. 39 ~~25/01~~

Montecatini Società Generale per l'Industria
Mineraria e Chimica

Mediolan, Włochy

Karl Ziegler

Mülheim — Ruhr, Niemiecka Republika Federalna

Sposób wytwarzania polimerów α -olefinowych o optycznej aktywności w roztworze

Patent trwa od dnia 11 stycznia 1960 r.

Pierwszeństwo: 15 stycznia 1959 r. (Włochy).

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania polimerów α -olefinowych o optycznej aktywności w roztworze.

Wiadomo, że izotaktyczne polimery nieczynnych optycznie α -olefin nie wykazują optycznej aktywności w roztworze, ponieważ składają się z makrocząsteczek, które z punktu widzenia klasycznej chemii organicznej, powinny być traktowane jako związki o budowie mezo i niska aktywność, którą można przewidzieć dla każdej makrocząsteczki, z różnicą w grupach końcowych, równoważy się przez aktywność o znaku odwrotnym innych obecnych cząsteczek.

Znaczna optyczna aktywność, która mogłaby pochodzić z obecnej w roztworze budowy podobnej do spirali, z rodzaju obserwowanego dla

protein, nie może jednak istnieć u izotaktycznych polimerów, otrzymanych za pomocą zwykłych katalizatorów, ponieważ w roztworze, optyczna aktywność makrocząsteczek skręconych w jednym kierunku jest zrównoważona obecnością takiej samej liczby makrocząsteczek skręconych w odwrotnym kierunku.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że przez polimerizowanie α -olefin wykazujących optyczną aktywność za pomocą pewnych katalizatorów można otrzymać polimery, które niespodziewanie wykazują wysoką skręcalność. Bardzo wysoka skręcalność może być przypisywana tylko obecności asymetrycznych atomów węgla w łańcuchach bocznych. Tę wysoką skręcalność można wyjaśnić przez założenie, że cząsteczki

polimeru utrzymują ich skręconą postać w roztworze i że przeważa jedna z dwóch postaci skręconych i w ten sposób dostarcza w znacznym rozmiarze optycznej aktywności roztworom.

Stwierdzono, że z pośród optycznie czynnych α -olefin, do wytwarzania tego rodzaju polimerów szczególnie odpowiednie są (+)-(S)-3-metylopenten-1, (—)-(S)-4-metyloheksen-1, (+)-3-fenylopenten-1 i (+)-5-metylohepten-1, lub ich optyczne antypody.

Według wynalazku poddaje się polimeryzacji optycznie czynną α -olefinę, o wzorze ogólnym: $CH_2=CHR$, w którym R oznacza rozgałęzioną grupę alkilową o 4—8 atomach węgla, z których co najmniej jeden jest asymetryczny lub grupę alkiloarylową, w której grupa alkilowa zawiera co najmniej jeden asymetryczny atom węgla, w obecności katalizatora utworzonego przez reakcję związku metalu z podgrup IV, V lub VI grupy układu okresowego pierwiastków ze związkiem metaloorganicznym metalu z grupy I, II lub III. Katalizator wytwarza się korzystnie przez reakcję trójalkiloglinu z tróchlorkiem tytanu.

Ponieważ synteza optycznie czynnych α -olefin natrafia nieraz na trudności, możliwość wytwarzania polimerów o optycznej aktywności w roztworze z optycznie nieczynnych α -olefin jest szczególnie interesująca.

Stwierdzono, że można to osiągnąć przez stosownie w polimeryzacji α -olefin katalizatorów, wytwarzanych przez reakcję związku metalu i optycznie czynnego związku metaloorganicznego o ogólnym wzorze:



w którym Me oznacza metal z grupy I, II lub III, korzystnie Al , Be , Mg lub Li , n oznacza wartościowość tego metalu, a R' oznacza rodnik węglowodorowy, zawierający co najmniej jeden asymetryczny atom węgla taki jak 2-metylo- n -butylowy, 3-metylo- n -pentylowy, 3-fenylo- n -pentylowy i 4-metylo- n -heksylowy.

Z optycznie czynnych związków metaloorganicznych, szczególnie korzystny przy wytwarzaniu polimerów o wysokiej optycznie aktywności w roztworze jest związek kompleksowy eteru z (+)-tris-(S)-2-metylobutyloglinem.

Polimery otrzymane tymi sposobami, są mieszaninami wysoko krystalicznych makrocząstek, przypuszczalnie o budowie izotaktycznej, makrocząstek składających się z krystalizujących i niekrystalizujących części łańcucha

i bezpostaciowych makrocząstek dających się wyosobnić za pomocą szeregu selektywnych rozpuszczalników.

Wiadomo również, że w takich samych warunkach polimeryzacji, optycznie czynne α -olefiny polimeryzują łatwiej od odpowiednich racemicznych olefin. Polimery (S)-4-metyloheksenu-1, otrzymuje się z wysokim stopniem konwersji przez prowadzenie procesu w temperaturze pokojowej, podczas gdy w podobnych warunkach racemiczny 4-metyloheksan-1 daje tylko ślady polimeru.

Krystaliczne polimery optycznie czynnych monomerów, o optycznej aktywności w roztworze, wykazują na ogół w stanie stałym znacznie wyższą krystaliczność od odpowiednich polimerów optycznie nieczynnych w roztworze, otrzymanych z racemicznych monomerów, podczas gdy przeciwnie, temperatura topnienia tych dwóch rodzajów polimerów nie różni się bardzo.

Nowe polimery wskutek ich bardzo wysokiej krystaliczności są szczególnie odpowiednie do wytwarzania włókien o bardzo wysokiej mechanicznej wytrzymałości.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek.

Przykład I. 3,38 g $Al(i-C_4H_9)_3$, przed zastosowaniem przedestylowanego w próżni, wprowadzono podczas mieszania do kolby ze szlifem o pojemności 100 ml zawierającej 0,88 g $TiCl_3$ (otrzymanego przez redukcję $TiCl_4$ za pomocą H_2) i zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i boczne zawory, przy czym górny koniec kolby jest połączony przez rurkę z $CaCl_2$ ze zbiornikiem napełnionym czystym azotem. Stosunek $Al(i-C_4H_9)_3$ do $TiCl_3$ wynosił około 3. Temperaturę regulowano za pomocą łaźni olejowej, w której kolba była zanurzona w czasie polimeryzacji. Gdy wytwarzanie katalizatora zostało zakończone do kolby wprowadzono w atmosferze azotu (+)-(S)-3-metylopenten-1. W celu zapobieżenia stratom olefin (temperatura wrzenia $54^\circ C$) w trakcie polimeryzacji przez chłodnicę krążył metanol oziębiony w węzownicy zanurzonej w mieszaninie oziębiającej z lodu i soli. Polimeryzację prowadzono w przeciętnej temperaturze $80^\circ C$.

W miarę postępu polimeryzacji mieszanie stopniowo zmniejszono aż zaprzestano całkowicie, ogrzewanie masy przedłużono aż do zaniku flegmy, po czym zatrzymano je. Podczas oziębiania kolby mieszaniną lodu z solą, dodano małymi porcjami 50 cm³ absolutnego alkoholu etylowego, w atmosferze azotu.

Następnie wylano masę reakcyjną do litrowej kolby, w której ogrzewano ją do wrzenia w atmosferze azotu w ciągu kilku godzin z 200—300 cm³ 95%-owego etanolu.

W końcowym wyniku tego procesu otrzymano biały polimer. Odsączono go, pozostałość zebrano, suszono na łaźni wodnej pod ciśnieniem 20 mm Hg, aż do osiągnięcia stałej wagi i wreszcie zważono.

Prowadząc proces z 6,92 g olefiny po polimeryzacji trwającej 490 minut otrzymano po oczyszczeniu 3,16 g (+)-poli-(S)-3-metylopentenu-1. Konwersja wynosiła 45,7%. (Otrzymany surowy polimer jednakże zawierał dalej znaczne ilości nieorganicznych związków i dlatego oczyszczano go znowu traktując kwasem solnym i metanolem).

Tak otrzymany polimer porównywano z polimerem otrzymanym wychodząc z racemicznego 3-metylopentenu-1.

Polimeryzację racemicznego 3-metylopentenu-1 prowadzono w ten sam sposób: otrzymano 2,61 g polimeru po 515 minutach z 6,68 g monomeru, co odpowiada konwersji 39,1%.

Tablica 1 przedstawia wyniki ekstrakcji rozpuszczalnikami dwóch surowych polimerów, prowadzonej w ekstraktorze Kumagawy.

Tablica 1

Otrzymane frakcje	Polimer otrzymany z (+) — (S) — 3 — metylopentenu — 1	Polimer otrzymany z racemicznego 3 — metylopentenu — 1
wyciąg acetonowy	1,6%	3,5%
„ eterowy	4,9% (°)	3,5% (°)
„ izooktanowy	2,8% (°)	1,7% (°)
ekstrakt benzenowy	4,9% (°)	1,7% (°)
pozostałość	85,8% (°°)	89,6% (°°)

(°) = częściowa krystaliczność

(°°) = wysoka krystaliczność

Frakcje polimerów w ten sposób wyekstrahowane wyosobniono przez odparowanie rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem, następnie suszono aż do osiągnięcia stałej wagi

Tablica 2

Analizowane frakcje	Polimer nietraktowany HCl				Oczyszczony polimer (x)			
	g/100 ml	α_D^{27} 1 = 1	$[\alpha]_D^{27}$	$[M]_D^{27}(xx)$	g/100 ml	α_D^{25} 1 = 1	$[\alpha]_D^{25}$	$[M]_D^{25}(xx)$
Wyciąg acetonowy	0,220	+ 0,100 ⁰	+ 45,4 ⁰	+ 38,1 ⁰	0,114	+ 0,055 ⁰	+ 48,2 ⁰	+ 40,5 ⁰
„ eterowy	0,365	+ 0,355 ⁰	+ 97,3 ⁰	+ 81,7 ⁰	0,207	+ 0,245 ⁰	+ 118 ⁰	+ 99,1 ⁰
„ benzenowy	0,595	+ 0,220 ⁰	+ 36,9 ⁰	+ 30,9 ⁰	0,108	+ 0,040	+ 37,0 ⁰	+ 31,1 ⁰
Wyciąg otrzymany po traktowaniu w autoklawie w temperaturze 200° C w ciągu 14 godzin	0,040	+ 0,035 ⁰	+ 87,5 ⁰	+ 73,5 ⁰	—	—	—	—
Pozostałość po traktowaniu w autoklawie, oczyszczoną metanolem i HCl jak opisano w przykładzie	0,080	+ 0,090 ⁰	+ 112 ⁰	+ 94,1 ⁰	—	—	—	—
Pozostałość po ekstrakcji	praktycznie nie rozpuszczalna w dekahydro-naftalenie	—	—	—	0,017	+ 0,020 ⁰	+ 117 ⁰	98,3 ⁰

Objaśnienia do tablicy 2.

(x) Oczyszczanie prowadzono przez długotrwałe ogrzewanie pozostałości zawierającej jeszcze ślady nieorganicznych zanieczyszczeń, do temperatury wrzenia w atmosferze azotu najpierw ze stężonym HCl a następnie z metanolem, w celu usunięcia kwasowości. Wreszcie pozostałość odsączono, przemyto metanolem i osuszono przez ogrzewanie w próżni.

(xx) Molowa aktywność optyczna odnosi się do ciężaru cząsteczkowego jednostki monometrycznej. Optycznie czynne i optycznie nieczynne polimery 3-metylopentenu-1, oczyszczone jak wyżej, mają następujące temperatury topnienia:

poli-3-metylopenten-1 otrzymany z aktywnej olefiny topnieje w temperaturze $277^{\circ}C$,
poli-3-metylopenten-1 otrzymany z racemicznej olefiny topnieje w temperaturze $268^{\circ}C$.

na łaźni wodnej, pod ciśnieniem około 30 mm Hg. Wszystkie w ten sposób otrzymane frakcje poddano badaniom ich optycznej aktywności w roztworach dekahydronaftalenu o różnych rozcieńczeniach.

Podobno badania przeprowadzono także z roztworami polimeru, otrzymanego przez traktowanie dekahydronaftalenem pozostałości po ekstrakcji benzenowej w autoklawie wstrząsowym (czas = 14 godzin, średnia temperatura = $280^{\circ}C$).

Proces ten prowadzono w celu zmniejszenia ciężaru cząsteczkowego polimeru, zwiększając w ten sposób jego rozpuszczalność.

Urządzenie stosowane do oznaczenia optycznej aktywności stanowił polarymetr Lippoch'a, o czułości $0,005^{\circ}$.

Wszystkie frakcje polimeru (+)-(S)-3-metylopentenowego-1 wykazywały optyczną aktywność w roztworze jak to przedstawia tablica 2, na której podano wartość kątów na polarymetrze oraz wydedukowane stąd przybliżone wartości skręcalności właściwej i molowej w stosunku do ciężaru cząsteczkowego jednostki monometrycznej.

Badanie promieniami X sproszkowanych polimerów wykazało, że optycznie czynny polimer ma znacznie wyższy stopień krystaliczności od polimeru racemicznego.

Przykład II. 1,44 g (+)-(S)-3-metylopentenu-1, o optycznej czystości co najmniej 90%-owej i $n_D^{20} = 1,3845$, zatopiono w szklanej fiolce z 0,197 g $TiCl_4$ i 0,679 g uprzednio przedestylowanego $Al(i-C_4H_9)_3$.

Polimeryzacja przebiegała gwałtownie w temperaturze pokojowej i po około 1 godzinie nie pozostało nic cieczy w fiolce.

Otrzymany produkt oczyszczono za pomocą kolejnego traktowania w atmosferze azotu, stężonym roztworem HCl i metanolem. Oczyszczony polimer ważył 0,862 g, dalsze 0,043 g polimeru otrzymano z pozostałości po odparowaniu stosowanych w stadium oczyszczania rozpuszczalników.

Tablica III przedstawia wyniki otrzymane przez ekstrahowanie otrzymanego stałego polimeru organicznymi rozpuszczalnikami, mierzone kąty skręcalności wykazywane przez roztwory benzenowe różnych frakcji i skręcalność właściwą wyliczoną z nich.

Tablica 3.

Frakcje	%	g/100 ml w C_6H_6	α_D	$[\alpha]_D$
wyciąg acetonowy	1,5	0,118	+ 0,065° w temperaturze $20^{\circ}C$ (l = 1)	+ 55°
wyciąg eterowy	1,8	0,290	+ 0,365° w temperaturze $20^{\circ}C$ (l = 1)	+ 126°
wyciąg izooktanowy	1,6	0,058	+ 0,260° w temperaturze $60^{\circ}C$ (l = 1)	+ 112°
pozostałość	95,1	—	—	nie oznaczono

2,40 g racemicznego 3-metylopentenu-1, o $n_D^{20} = 1,3845$ zatopiono w szklanej fiolce z 0,325 g $TiCl_4$ i 1,126 g uprzednio przedestylowanego $Al(i-C_4H_9)_3$.

Polimeryzacja przebiegała gwałtownie w temperaturze pokojowej i po 2 godzinach nie pozostało cieczy w fiolce, którą otworzono i otrzymany produkt oczyszczono przez kolejne trak-

towanie w atmosferze azotu stężonym roztworem HCl i CH_3OH .

Polimer zawierający także frakcje olejowe rozpuszczony w rozpuszczalnikach stosowanych w procesie oczyszczania i z nich odzyskany przez odparowanie i ekstrakcję benzenem ważył 1,04 g. Frakcje olejowe razem z wyciągiem acetonowym oznaczonym przez ekstraktowanie oczyszczonego polimeru w ekstraktorze Kumagawy odpowiadały 18,1%, wagowym otrzymanego polimeru.

Przykład III. 1,4 g (—)-(S)-4-metyloheksenu-1, o optycznej czystości około 90%

i $n_D^{20} = 1,4003$ oraz $[\alpha]_D^{20} = -2,52^\circ$ zamknięto w szklanej fiołce z 0,15 g $TiCl_3$ i 0,58 g trójizobutyloglinu, który przedestylowano przed zastosowaniem. Olefinę polimeryzowano w temperaturze $20^\circ C$ w ciągu 4 dni, po czym fiołkę otworzono i polimer oczyszczono przez długotrwałe ogrzewanie do wrzenia z metanolem i stężonym HCl w atmosferze azotu. Otrzymano 0,67 g oczyszczonego polimeru. Następnie frakcjonowano go w ekstraktorze Kumagawy i zmierzono optyczne aktywności otrzymanych różnych frakcji. Dane odnoszące się do wyciągów eterowego i acetonowego przedstawia tabela 4.

Tablica 4.

Frakcje	g	%	$[\eta]$
wyciąg acetonowy	0,071	11,3	—
„ eterowy	0,388	61,8	1,8(a), 2,9 — 3,1(b)
pozostałość (różnica)	0,169	26,9	7,7 — 9,4(a)
oczyszczony polimer poddany ekstrakcji	0,628	100,0	—

(a) w benzenie, w temperaturze $20^\circ C$.

(b) w czterohydronaftalenie, w temperaturze $120^\circ C$.

Tablica 5 podaje mierzone kąty skręcalności i skręcalność właściwą molową wyliczoną z nich dla różnych frakcji:

Tablica 5.

Frakcje	g/100 ml	$[\alpha]_D^{19}$ (l = 2)	$[\alpha]_D^{19}$	$[M]_D^{19}$	Rozpuszczalnik
wyciąg acetonowy	0,336	+ 0,70°	+ 104°	+ 102°	benzen
wyciąg eterowy	0,924	+ 4,95°	+ 268°	+ 263°	eter
pozostałość	0,043	+ 0,24°	+ 279°	+ 275°	benzen

Temperatura topnienia pozostałości wynosiła $178^\circ C$.

Optycznie czynny polimer, otrzymany jako pozostałość po ekstrakcji wykazuje w badaniu promieniami X znacznie wyższą krystaliczność od racemicznego poli-metyloheksenu-1, o takiej samej temperaturze topnienia.

Przykład IV. 2,79 g racemicznego 4-metyloheksanu-1, o $n_D^{20} = 1,4002$, zamknięto w szklanej fiołce z 0,12 g $TiCl_3$ i 0,96 g związku kompleksowego (+) — tris — (S) — 2 — metylo-

butylo — glinu i eteru, przedestylowano przed zastosowaniem ($[\alpha]_D^{27} = +23,89^\circ$) Fiołkę trzymano w temperaturze pokojowej (około $18^\circ C$) w ciągu 7 dni po czym ogrzano w ciągu 41 godzin średnio w temperaturze $90^\circ C$. Po tym okresie czasu fiołkę otworzono i polimer oczyszczono przez dłuższe ogrzewanie do wrzenia, w atmosferze azotu, z metanolem i stężonym kwasem solnym. Tak otrzymany oczyszczony polimer ważył 0,75 g. Frakcjonowanie eterem i acetonem w ekstraktorze Kumagawy dało wyniki przedstawione na tablicy 6.

Tablica 6

Frakcje	g	%	$[\eta]$ w czterohydrotaftale nie w temperaturze 120°C
wyciąg acetonowy	0,151	21,9	—
wyciąg eterowy	0,198	28,6	0,56
wysoko krystaliczna pozostałość	0,342	49,5	2,5
oczyszczony polimer poddany ekstrakcji	0,591	100,0	—

Wyciąg acetonowy dał w benzenie $[M]_D^{17} = +2,98^\circ$ (w odniesieniu do wagi jednostki monomerycznej) a wyciąg eterowy w benzenie przedstawiał $[M]_D = +0,5^\circ$ (również w odniesieniu do jednostki monomerycznej).

Związek kompleksowy eteru z (+) — tris — [(S) — 2 — metylobutylo] — glinem otrzymano jak następuje:

W 2000 ml kolbie stożkowej ze szlifem zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło 60,8 g magnezu (2,5 gramoatomów) zawieszonego w bezwodnym eterze traktowano w atmosferze azotu 266 g (2,5 mola) (+) — (S) — 1 — chloro — 2 metylobutanu w roztworze eteru, o $n_D^{20} = 1,4127$ i $[\alpha]_D^{20} = +1,637$ (optyczna czystość 96,3%), otrzymanego przez reakcję (—) — (S) — 2 — metylobutanol o $[\alpha]_D^{16} = -5,57^\circ$ (optyczna czystość 97,4%) z chlorkiem tionyłu. Wprowadzanie chlorku alkilu, po rozpoczęciu reakcji przez lekkie ogrzewanie i wprowadzenie małego kryształka jodu tak wyregulowano, żeby otrzymać stałe powolne wrzenie. Końcowa objętość wynosiła około 950 ml. Reakcję zakończono przez dalsze mieszanie w ciągu 2 godzin. 75,5 g chlorku glinu (0,566 moli) rozpuszczono w bezwodnym eterze i wprowadzono do kolby. Dodawanie roztworu eterowego $AlCl_3$ do odczynnika Grignarda prowadzono powoli podczas

energicznego mieszania roztworu eterowego odczynnika Grignarda i oziębiania kolby reakcyjnej lodem. Gdy dodawanie skończono, mieszanie kontynuowano w ciągu 1 godziny.

Z roztworu eterowego, zawierającego związek kompleksowy eteru z (+) — tris — [(S) — 2 — metylobutylo] — glinem, odparowano eter przed zmniejszonym ciśnieniem (pozostałe ślady usunięto przez lekkie ogrzewanie kolby reakcyjnej), po czym dodano eter naftowy wolny od olefin (temperatura wrzenia 40—50°C) przedestylowany w atmosferze azotu, z nad sodu. Po zdekanowaniu, warstwę przezroczystą ściągnięto pod czystym, suchym azotem.

Tę operację powtórzono 5 razy i z wyciągów zebranych razem oddestylowano prawie zupełnie eter naftowy przez destylację w najniższej temperaturze, w atmosferze azotu. Ostatnie ślady usunięto pod zmniejszonym ciśnieniem.

Surowy produkt dał po destylacji w próżni związek kompleksowy (+) — tris — [(S) — 2 — metylobutylo] — glinu z eterem, o temperaturze wrzenia 87—89°C (0,6 mm Hg) i $[\alpha]_D^{27} = +23,89^\circ$.

Przykład V. 4,22 g (+) — (S) — 5-metyloheptanu — 1 o $n_D^{25} = 1,4078$ i $[\alpha]_D^{20} = +9,80^\circ$, zamknięto w szklanej fiołce z 0,04 g $TiCl_3$ i 0,26 g trójizobutyloglinu, przedestylowanego przed zastosowaniem. Polimeryzacja trwała 19 dni, w trakcie tego okresu fiołkę ogrzewano w ciągu 69 godzin w średniej temperaturze 50°C. Następnie fiołkę otworzono i polimer oczyszczano przez dalsze ogrzewanie do wrzenia w atmosferze azotu z metanolem i stężonym kwasem solnym. Po tym traktowaniu otrzymano 0,82 g polimeru, który poddano ekstrakcji rozpuszczalnikiem w ekstraktorze Kumagawy.

Okazało się, że polimer zawierał 33% oleistych niskocząsteczkowych frakcji, rozpuszczalnych w acetonie. Pozostałość rozpuszczała się całkowicie w eterze. Tablica 7 przedstawia zmierzone skręcalności i z nich wyliczono wartości skręcalności właściwej i molowej, w odniesieniu do wyciągu acetonowego i pozostałości rozpuszczalnej w eterze.

Tablica 7

Frakcje	g, 100 ml	$[\alpha]_D^{16}$ (l = 2)	$[\alpha]_D^{16}$	$[M]_D^{16}$	Rozpuszczalnik
wyciąg acetonowy	1,154	+ 0,27°	+ 11,7°	+ 13,1°	benzen
pozostałość	0,602	+ 0,71°	+ 59,0°	+ 66,1°	„

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polimerów α — olefinowych, o optycznej aktywności w roztworze, znamienny tym, że polimeryzuje się optycznie czynną α — olefinę o wzorze ogólnym $CH_2 = CHR$ w którym R oznacza rozgałęzioną grupę alkilową o 4 — 8 atomach węgla, z których co najmniej jeden jest asymetryczny lub grupę alkiloarylową, w której grupa alkilowa posiada co najmniej 1 asymetryczny atom węgla, w obecności katalizatora utworzonego przez reakcję związku metalu z podgrup IV, V lub VI grupy układu periodycznego ze związkiem organicznym metalu z grupy I, II lub III tego układu.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się katalizator wytworzony przez reakcję trójalkiloglinu z trójchlorkiem tytanu.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, zamienny tym, że jako α — olefinę stosuje się (+) — (S)-3-metylopenten — 1.
4. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tym, że jako α — olfeinę stosuje się (—) — (S) — 4-metyloheksen — 1.
5. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tym, że jako α — olfeinę stosuje się (+) — 3-fenylopenten — 1.
6. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tym, że jako α — olefinę stosuje się (+) — (S) — 5-metylohepten — 1.

7. Odmiana sposobu według zastrz. 1, w przypadku stosowania do procesu polimeryzacji nieczynnej optycznie α olefiny, znamienna tym, że proces prowadzi się w obecności katalizatora wytworzonego przez reakcję związku metalu z podgrupy IV, V lub VI grupy układu periodycznego z optycznie czynnym związkiem metaloorganicznym o wzorze ogólnym:



w którym Me oznacza metal z grupy I, II lub III korzystnie Al , Be , Mg lub Li , n , oznacza wartościowość metalu, a R' oznacza rodnik węglowodorowy, zawierający co najmniej jeden asymetryczny atom węgla.

8. Sposób według zastrz. 7, znamienny tym, że stosuje się katalizator wytworzony przez reakcję haloidku tytanu ze związkiem kompleksowym eteru z (+) — tris — [(S)-2-metylobutylo] — glinem.
9. Sposób według zastrz. 7, 8, znamienny tym, że jako α — olefinę stosuje się 4-metyloheksen — 1.

Montecatini, Società
Generale per l'Industria
Mineraria e Chimica
Karl Ziegler
Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy