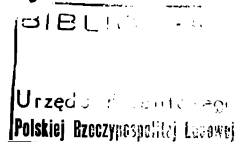


COB 1/28



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 44781

Kl. 39

64,1/28

25/01

Montecatini Società Generale per l' Industria Mineraria e Chimica

Mediolan, Włochy

Karl Ziegler

Mülheim-Ruhr, Niemiecka Republika Federalna

Sposób polimeryzowania nienasyconych węglowodorów

Patent trwa od dnia 18 grudnia 1958 r.

Pierwszeństwo: 23 grudnia 1957 r. (Włochy).

Wynalazek dotyczy polimeryzowania węglowodorów nienasyconych.

Znane są sposoby polimeryzowania etyleni, α -olefin i dwuolefin, zawierających co najmniej jedno podwójne wiązanie winylowe, w obecności katalizatorów otrzymanych przez reakcję związków metalu podgrupy ze związkami metaloorganicznymi.

Wiadomo również, że przebieg procesu polimeryzacji oraz właściwości polimerów zależą od właściwości zarówno związku metalu podgrupy jak i związku metaloorganicznego. Tak np. układ katalityczny $TiCl_4 - Al(C_2H_5)_3$ daje bardzo dobre wyniki w polimeryzacji etyleni, podczas gdy jest mniej korzystny w polimeryzacji propyleni i α -butenu. W przypadku butadienu

proceedzi do tworzenia się mieszanin polimerów o różnych możliwych strukturach.

W przypadku propyleni i innych α -olefin, bardziej korzystne wyniki otrzymuje się stosując układ katalityczny $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_3$. W tym układzie jeden ze składników $TiCl_3$ jest krystaliczny i nierozpuszczalny w węglowodorach, stosowanych jako rozpuszczalniki w tych procesach. Na przebieg polimeryzacji w praktyce, to znaczy zarówno szybkość polimeryzacji, jak i ilość otrzymanego polimeru przy danej ilości katalizatora, wpływa w znacznym stopniu początkowa wielkość kryształów $TiCl_3$. Katalizator oparty na $TiCl_3$ jest aktywny lub co najmniej staje się aktywnym po pewnym czasie od momentu w którym reagenty łącznie z olefi-

na, która ma być polimeryzowana zetkną się ze sobą i to daje w wyniku pewien okres nieczynności (okres indukcji), podczas którego mimo obecności olefiny polimeryzacja nie zachodzi, lub zachodzi z bardzo małą szybkością.

Opisywano już różne sposoby uniknięcia tych niedogodności i zwiększenia początkowej aktywności katalizatorów tego rodzaju.

Stwierdzono, że można otrzymać katalizatory o wysokiej aktywności, szczególnie w przypadku katalizatorów zawierających związki krystaliczne, takie jak $TiCl_3$, przez dodanie do składników katalizatora, lub także do katalizatora już utworzonego, małych ilości jednej lub kilku amin.

Jak stwierdzono, aminy tworzą ze związkami metalu podgrupy sole kompleksowe, rozpuszczalne w węglowodorach np. jeśli stosuje się 6 moli trójmetyloheksyloaminy na 1 mol $TiCl_3$, osiąga się całkowitą rozpuszczalność związku.

Związki metaloorganiczne tworzą także związki kompleksowe z aminami. Na przykład trójetyloglin i trójmetyloheksyloamina dają związek kompleksowy, przy stosunku molowym składników równym 1.

Dodatek amin jest szczególnie skuteczny jeśli stosuje się małe ilości 0,05 — 0,2 mola na każdy mol związku metalu podgrup.

Jeśli stosuje się większe ilości obserwuje się zmniejszenie aktywności katalizatora proporcjonalne do ilości dodanej aminy. Jednakże w tym przypadku katalizator można zaktywizować znowu, przez dalsze dodanie związku metaloorganicznego. Na przykład aktywność katalizatora składającego się z $Al(C_2H_5)_3$ i $TiCl_3$, w stosunku molowym 2:1, znacznie obniżoną przez dodanie trójmetyloheksyloaminy w stosunku 1 mol na 1 mol $TiCl_3$, przywraca się przez dodanie takiej ilości $Al(C_2H_5)_3$ żeby doprowadzić stosunek $Al(C_2H_5)_3$ do $TiCl_3$ do 3:1.

Z punktu widzenia praktycznego otrzymywane w ten sposób katalizatory okazują się szczególnie korzystne w polimeryzacji alifatycznych α — olefin takich jak propylen i buten — 1.

W obecności aminy okres wzbudzenia aktywności jest całkowicie lub prawie całkowicie wyeliminowany i polimeryzacja przebiega znacznie szybciej.

Dodawanie aminy można przeprowadzić każdym znanym sposobem, to znaczy albo przez

reakcję aminy ze związkiem metalu podgrupy przed reakcją tego ostatniego ze związkiem metaloorganicznym, albo przez traktowanie najpierw związku metaloorganicznego aminą i następnie dodanie związku metalu podgrupy lub przez dodanie aminy do już utworzonego katalizatora.

We wszystkich przypadkach obserwuje się wzrost aktywności.

Najlepsze jednak wyniki otrzymuje się przez reakcję aminy ze związkiem metalu podgrupy przed wprowadzeniem związku metaloorganicznego.

Jeśli związek metalu podgrupy jest nierozpuszczalny, można aminę poddać reakcji z zawieszoną w cieczy, mieszając całość w ciągu 15—30 minut przez dodanie związku metaloorganicznego.

Jeśli z drugiej strony, stosuje się rozpuszczalny związek metalu podgrupy, korzystnie jest przeprowadzić najpierw jego reakcję ze związkiem metaloorganicznym, a następnie dodawać aminę.

Na ogół można stosować aminy alifatyczne, cykloalifatyczne lub aromatyczne, szczególnie skuteczne w zmniejszeniu okresu pobudzenia w procesie polimeryzacji są pierwszorzędowe aminy, takie jak jednometyloamina, jednometryloamina, pierwszorzędowa trójmetyloheksyloamina, anilina, benzyloamina, beta-fenylamina lub benzydyna. Można również stosować drugorzędowe aminy, takie jak drugorzędowa trójmetyloheksyloamina, trzeciorzędowe aminy takie jak trzeciorzędowa trójmetyloheksyloamina lub dwumetyloanilina i związki cykliczne takie jak pirymidyna, piperidyna i chinolina.

W przypadku α -olefin polimery otrzymane za pomocą tych katalizatorów wykazują w niektórych przypadkach znaczny wzrost zawartości izotaktycznego polimeru. Odnosi się to szczególnie do propyleny i katalizatory wytworzone z pomocą związków aminy, takich jak pirydyna i chinolina. W innych przypadkach nie obserwuje się zasadniczych różnic we właściwościach otrzymanych polimerów, przy zachowaniu takich samych warunków, z dodaniem aminy lub bez dodatku aminy do układu katalitycznego z związku metalu podgrupy i związku metaloorganicznego.

W przypadku dwuolefin polimery otrzymane sposobem według wynalazku za pomocą ka-

talizatorów według wynalazku, posiadają jednolity wygląd i zachowanie zmieniające się z plastycznego w elastyczne zależnie od ilości i jakości zastosowanej w wytwarzaniu katalizatora aminy.

Polimery dwuolefin otrzymane bez dodawania aminy są na ogół ziarniste lub ziarniste, o niejednorodnym wyglądzie. Podczas, gdy polimery otrzymane przez zastosowanie aminy są łatwo rozpuszczalne w rozpuszczalnikach takich jak benzen, toluen, heptan i dwusiarczek węgla; polimery otrzymane bez stosowania amin są nierozpuszczalne lub trudno rozpuszczalne w rozpuszczalnikach, w których mają tylko skłonność do pęcznienia.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek.

Przykład I. Propylen polimeryzuje się w autoklawie stosując handlowy bezwodny heptan, jako czynnik dyspergujący katalizator.

Katalizator wytwarza się z 0,85 g trójtlenku tytanowego i 1,254 g trójtetyloglinu (stosunek molowy $Al:Ti = 2$) i jego stężenie w rozpuszczalnikach wynosi 3,1 g/litr. Polimeryzację prowadzi się pod ciśnieniem 6,5 atmosfer propylen w temperaturze $75^{\circ}C$, w ciągu 10 godzin.

Polimer wyjmuje się z autoklawu, myje i suszy, otrzymuje się 358 g, odpowiada to 170 g polipropylenu na 1 g stosowanego katalizatora. Polimer poddany ekstrakcji wrzącym heptanem w ciągu 24 godzin pozostawia nierozpuszczalną pozostałość wynoszącą do 84% .

Drugi proces prowadzi się w tych samych jak wyżej warunkach z wyjątkiem tego, że katalizator wytwarza się przez dodanie 0,224 g pirydyny do zawiesiny z 0,855 g trójtlenku tytanowego w 100 ml handlowego, bezwodnego heptanu (stosunek molowy $C_6H_5N:Ti = 0,5$) i mieszanie tej zawiesiny w ciągu 15–30 minut przed wprowadzeniem 1,264 g trójtetyloglinu.

Po polimeryzacji w ciągu 4 godzin po przemyciu i wysuszeniu otrzymuje się 534 g polimeru, odpowiada to 250 g polipropylenu na 1 g zastosowanego katalizatora.

Trzeci proces prowadzi się przez wytworzenie katalizatora w następujący sposób: 0,22 g pirydyny wprowadza się w reakcję z 1,261 g trójtetyloglinu w 100 ml handlowego bezwodnego heptanu i tak otrzymany roztwór dodaje się do 0,654 g trójtlenku tytanowego. Stosu-

nek molowy $Al:Ti = 2$, stosunek molowy $C_6H_5N:Ti = 0,5$.

Po polimeryzacji w ciągu 10 godzin otrzymuje się 363 g przemytego i wysuszonego polimeru, co odpowiada 172 g polipropylenu na 1 g zastosowanego katalizatora. Polimer poddany ekstrakcji wrzącym heptanem pozostawia $91,5\%$ nierozpuszczalnej pozostałości.

Przykład II. Katalizator wytwarza się w szklanej kolbie o 4 szyjkach, zaopatrzonej w mieszadło, wkraplacz na 100 cm^3 i termometr. Zarówno kolba jak i wkraplacz utrzymuje się pod ciśnieniem doskonale suchego wolnego od tlenu azotu w celu uniknięcia kontaktu składników katalizatora z powietrzem i wilgocią.

Przez wkraplacz wprowadza się do kolby 0,522 g trójmetyloheksyloaminy, rozcieńczonej 100 ml bezwodnego heptanu, po czym 1,686 g trójtetyloglinu rozcieńczonego 100 ml heptanu dodaje się kroplami tym samym wkraplaczem podczas mieszania.

W końcu 0,855 g trójtlenku tytanowego, zawieszonego w 100 ml heptanu wprowadza się przez wkraplacz i mieszaninę miesza się w ciągu kilku minut. Stosunek molowy aminy do tytanu wynosi 0,66, a stosunek molowy $Al:Ti = 2,66$.

Tak otrzymaną zawiesinę katalizatora wprowadza się unikając wszelkiego zetknięcia z powietrzem i wilgocią, do autoklawu na 1800 cm^3 , zawierającego 300 ml heptanu w temperaturze $65-70^{\circ}C$. Kolbą, która zawierała zawiesinę katalizatora przemywa się 125 ml heptanu, rozdzielonymi na 3 porcje i ciecz z przemycia wprowadza się do autoklawu w atmosferze azotu. Powietrze przed tym usunięto z autoklawu przez powtarzane przepłukiwanie propylenem.

Po wprowadzeniu całego katalizatora, zaczyna się wprowadzać propylen. Polimeryzację prowadzi się w temperaturze $65-70^{\circ}C$ pod ciśnieniem 6,5 atmosfer, w ciągu 2 godzin.

Następnie reakcję zatrzymuje się, pozostały propylen usuwa się i mieszaninę reakcyjną chłodzi. Polimer wyjęty z autoklawu przemywa się znanymi metodami do usuwania pozostałości katalizatora.

Otrzymuje się 73 g polimeru, o właściwościach podanych w tablicy 1 linia A.

Z katalizatorem otrzymanym w ten sam sposób lecz bez trójmetyloheksyloaminy otrzymuje się 55 g suchego polimeru, w tych samych warunkach. Właściwości tego polimeru podaje tablica 1 na linii B.

Tablica 1

	Lepkość właściwa w trójkloroetylenie w temperaturze 135 °C	Krystaliczność w promieniach X %	Temperatura, w której znika podwójne załamanie °C	Ekstrakcja w temperaturze wrzenia				g polimeru na g $TiCl_3$
				wyciąg acetonowy %	wyciąg eterowy %	wyciąg heptanowy %	pozostałość %	
A	3,1	50,4	165	0,94	9,47	4,38	85,21	85,3
B	2,98	50,6	165	0,99	9,11	4,35	85,55	64,7

Przykład III. Do autoklawu o 1,4 litrach pojemności zaopatrzonego w płaszcz i mieszadło i ogrzanego do temperatury 75°C, wprowadza się mieszaninę 1,7 g $TiCl_3$, 0,71 g chinoliny, 2,5 g trójetylologlinu w 1,5 litrach heptanu.

Następnie dodaje się propylen pod ciśnieniem 6 atmosfer i utrzymuje się temperaturę około 75°C. Zasilanie propylenem kontynuuje się w ciągu 7 1/2 godzin w temperaturze 75°C. Otrzymuje się 820 g suchego polimeru o ciężarze cząsteczkowym 210.000. Ekstrakcja eterem pozostawia 91% pozostałości, wrzącym heptanem — 84%.

Jeśli prowadzi się taki sam proces bez dodawania chinoliny, po 10 godzinach otrzymuje się tylko 750 g suchego polimeru o ciężarze cząsteczkowym 160.000, a pozostałość po ekstrakcji eterem wynosi 86%, a po ekstrakcji wrzącym heptanem 74%.

Przykład IV. 1,3 litry n-heptanu wprowadza się do autoklawu na 4 litry, zaopatrzonego w mieszadło i autoklaw ogrzewa się do temperatury 70°C.

Mieszaninę trójkloroku tytanowego, trójetylologlinu i pirydyny przygotowuje się oddzielnie następująco: żadaną ilość trójkloroku tytanowego zawiesza się w małej ilości (0,2 litra) w heptanie w temperaturze pokojowej, dodaje się pirydynę i całość miesza się w ciągu 15 minut, po czym dodaje się trójetylologlin. Po mieszanii jeszcze 5 minut, zawiesinę wprowadza się do autoklawu pod ciśnieniem azotu.

Następnie wprowadza się propylen i polimeryzację prowadzi się w ciągu 10 godzin, utrzymując stałe ciśnienie propylenu 5—7 atmosfer.

Potem autoklaw ostyga, pozostały propylen wypuszcza i polimer wyciąga z autoklawu, po czym przemycza się wodą i alkoholem

w celu rozłożenie pozostałego katalizatora.

Na tablicy 2 jest porównanie wyników otrzymanych (B) z wynikami otrzymanymi w procesie (A) bez dodania pirydyny do katalizatora.

Tablica 2

Proces	Katalizator			Warunki	
	Stosunek molowy Al/Ti	Stosunek molowy Ti/pirydyna	Całość katalizatora g/litr	Temperatura °C	Czas godzin
A	2	—	2,8	70—75	10
B	2	2	2,8	70—75	10

Proces	Otrzymany polimer			
	Wydajność w g na 1 g katalizatora	Ciężar cząsteczkowy	Pozostałość po ekstrakcji wrzącym heptanem	Szywność zginania
A	170	150,000	74	6900
B	210	210,000	85	8500

Przykład V. Do autoklawu na 3 litry, zaopatrzonego w mieszadło i płaszcz ogrzewczy, w którym krąży olej, wprowadza się 3,08 g $TiCl_3$ (0,02 mola) zawieszzonego w 1000 cm³ benzenu.

Następnie wprowadza się 6,84 g trójetylologlinu (0,06 mola) i 480 butanu — 1 dodaje się zaraz po tym.

Mieszaninę ogrzewa się szybko do temperatury 70°C, podczas mieszania. W około 4 godziny po rozpoczęciu reakcji obserwuje się, że ciśnienie zaczyna powoli zmniejszać się, wskazując, że rozpoczęła się polimeryzacja. Ciśnienie dalej obniża się aż stopniowo po 12½ godzinach dochodzi do zera.

W tym momencie rozkłada się katalizator przez wprowadzenie 50 cm³ metanolu do autoklawu. Następnie autoklaw otwiera się, polimer wytrąca się metanolem, po czym myje i suszy.

Otrzymuje się 380 g polibutenu (przemiana w 79,2%), o lepkości właściwej 2,55. Przy ekstrakcji 74,5% produktu pozostaje nierozpuszczalne w eterze etylowym.

W tym samym autoklawie prowadzi się 4 procesy polimeryzacji w tych samych warunkach, z wyjątkiem tego, że dodaje się małe ilości pierwszorzędowej 3, 5, 5 — trójmetyloheksyloaminy do TiCl₃, zawieszonego w benzenie i otrzymaną mieszaninę miesza się około 15 minut przed dodaniem trójetyloglinu i butenu—1.

Dodawano odpowiednio następujące ilości aminy w tych 4 procesach: 0,572 g (0,04 mola), 0,954 g (0,0066 mola), 1,43 g (0,01 mola) i 1,86 g (0,013 mola).

We wszystkich tych procesach, jak tylko zaczęło się ogrzewanie, widoczne było szybkie rozpoczęcie się reakcji tak, że wymagało sprawnego krążenia zimnego oleju w płaszczu otaczającym autoklaw, ażeby utrzymać temperaturę 70°C.

W tym samym czasie ciśnienie szybko spada i w 4—5 godzin po rozpoczęciu reakcji zmniejsza się do zera.

Po rozłożeniu katalizatora przez wprowadzenie 50 cm³ metanolu do autoklawu, polimer wytrąca się, przemywa metanolem, zbiera i poddaje zwykłym oznaczeniom fizykochemicznym. Wyniki tych procesów znajdują się w tablicy 3.

Przykład VI. W autoklawie opisanym w przykładzie I prowadzi się 2 procesy polimeryzacji, stosując następujące warunki: 3,85 g TiCl₃ (0,023 mola) zawieszonego w 1000 cm³ benzenu wprowadza się do autoklawu i 1,78 g (0,0166 mola) pierwszorzędowej

benzyloaminy dodaje się do pierwszego procesu, a 2,0 g (0,0166 mola) beta fenyletyloaminy — do drugiego procesu.

W obu procesach TiCl₃ i aminę miesza się w ciągu 15 minut przed dodaniem 9,12 g (0,08 mola) trójetyloglinu, a następnie około 500 g butenu — 1.

Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 70°C podczas mieszania. W obu przypadkach polimeryzacja zaczyna się prawie natychmiast, gdy temperatura osiągnie 70°C, sprawne chłodzenie jest niezbędne w celu zapobieżenia przekroczeniu pożądanej temperatury. Ciśnienie szybko spada i gdy dochodzi do zera, po około 6 godzinach reakcji, katalizator rozkłada się przez wprowadzenie około 50 cm³ metanolu do autoklawu. Otrzymany w obu procesach polibuten wytrąca się, przemywa metanolem i suszy w piecu w temperaturze 40°C. Przemiana w obu procesach wynosi 84,5% i 95%.

Właściwości tych polibutenów znajdują się w tablicy 3.

Przykład VII. W autoklawie takim samym jak w przykładzie IV, prowadzi się proces polimeryzacji w warunkach opisanych w tym przykładzie, z wyjątkiem tego, że dodaje się 0,41 g (0,013 mola) monoetyloaminy do TiCl₃ zawieszonego w benzenie. Otrzymaną mieszaninę miesza się w ciągu około 15 minut przed dodaniem 6,84 g (0,006 mola) trójetyloglinu i 490 g butenu — 1.

Reakcja zaczyna się tak szybko, natychmiast po rozpoczęciu ogrzewania, że można utrzymać tylko z wielkim trudem temperaturę reakcyjną 70°C. Tymczasem ciśnienie spada szybko i po 4½ godzinach zmniejsza się do zera.

Po rozłożeniu katalizatora, przez wprowadzenie 50 cm³ metanolu do autoklawu polimer wytrąca się, przemywa metanolem, suszy i waży. Otrzymuje się 457 g polibutenu (przemiana 93,2%), o lepkości właściwej 2,14.

Przez poddawanie produktu ekstrakcji 74,6% pozostaje nierozpuszczalne w eterze etylowym. Wyniki są zamieszczone w tablicy 3.

Wszystkie procesy były prowadzone w obecności benzenu (1000 cm³) w temperaturze 70°C.

Przykład VIII. Polimeryzuje się butadien za pomocą katalizatora wytworzonego przez

Tablica 3

Przykład	Stosunek molarowy $\frac{\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3}{\text{TiCl}_4}$	A m i n a		Stosunek molarowy amina TiCl_4	buten — 1 g	Okres indukcji	Czas reakcji godziny	wytworzony poli-buten g	przemiana	$[\eta]$	Rozdzielenie przez reakcję		
		Rodzaj	mole								rozpuszczalny w acetonie %	rozpuszczalny w eterze %	pozostałość %
III	3	—	—	—	480	4	12,30	380	79,2	2,55	1,80	23,70	70,30
III	3	3. 5. 5 — trójmetyloheksyloamina	0,004	0,2	500	0	4,15	450	90,0	2,54	3,80	21,00	75,20
III	3	„	0,0066	0,33	515	0	4,15	440	85,3	2,40	2,20	24,50	73,30
III	3	„	0,010	0,5	585	0	5	500	85,5	2,64	1,80	18,20	80,00
III	3	„	0,013	0,66	525	0	4	470	89,6	2,78	0,80	24,00	73,20
VI	3,2	benzylo-amino	0,0166	0,66	490	0,30	6	395	80,7	2,45	2,80	23,20	74,00
	32	betafenyloetyloamina	0,0166	0,66	505	1	6,15	480	95,0	2,09	2,00	24,20	73,80
VII	3	monometyloamina	0,013	0,66	490	0	4,30	457	93,2	2,14	3,60	21,80	74,60

dodanie kroplami roztworu 0,0182 mola trójetylologlinu w 100 cm³ bezwodnego heptanu do 0,0182 mola haloidku tytanowego w 150 cm³ bezwodnego heptanu w trakcie energicznego mieszania.

Do utworzonego osadu dodaje się aminę w roztworze heptanu, w ilości odpowiadającej około 0,1 mola w stosunku do ilości dodanego haloidku tytanowego. Mieszaninę miesza się w ciągu około 30 minut, w celu doprowadzenia do głębokiego wymieszania się stałego związku z aminą i przez dodanie 100 g butadienu polimeryzacja zaczyna się. Od chwili rozpoczęcia wprowadzania butadienu można zauważyć bardzo wysoką reakcję, ze wzrostu temperatury i spadania ciśnienia.

Polimeryzacja kończy się w różnych okresach czasu, w zależności od dodanej aminy, lecz zawsze znacznie krótszych od okresu czasu polimeryzacji prowadzonej bez stosowania amin.

Należy podkreślić, że polimery mają postać żelatynowatej masy i wygląd doskonale jednolity, są one szybko i całkowicie rozpuszczalne w zwykłych rozpuszczalnikach (heptan, benzen, toluen, dwusiarczek węgla, czterehydro-naftalen itd.). Ciężar cząsteczkowy surowych polimerów i frakcje otrzymywane z nich przez ekstrakcję eterem są takiego rzędu, który wskazuje, że polimeryzacja miała bardzo regularny przebieg. Właściwości i ilości otrzymywanych polimerów w różnych przypadkach są podane w tablicy 4, w porównaniu z wynikami otrzymanymi przez przygotowanie katalizatora w podobny sposób lecz bez dodatku aminy. Polimery otrzymane w tym przypadku mają na ogół niejednolity ziarnisty wygląd i są częściowo rozpuszczalne.

W obu przypadkach polimery są bezpostaciowe w badaniu promieniami X i rozmieszczenie ich jest podobne w obu przypadkach.

Tablica 4

Przykład	Katalizator	amina	Czas godzi- ny	Surowy polimer					Wyciąg eterowy				
				ciężar	Budowa w badaniu w podczerwieni			ciężar czą- stecz- kowy (con- vent)	% całoś- ci	ciężar czą- stecz- kowy (con- vent)	budowa w badaniu w podczerwieni		
					trans. 1.4 %	cis- 1.4 %	1.2 %				trans. 1.4 %	cis 1.4 %	1.2 %
VI	$\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	mono- etylo- amina	2	90	51,2	43,7	5,1	200000	34,9	195000	44	51	5
VII	" "	pierwszo- rzędowa trójmetry- loheksy- loamina	2	88	53,2	41,7	5,1	123000	23	110000	40,1	54,4	5,2
VIII	" "	drugorzę- dowa trójmetry- loheksy- loamina	4	80	51,4	37,6	5,9	180000	30	170000	56	38	6
IX	" "	trzecio- rzędowa trójmetry- loheksy- loamina	6	85	48	47,6	4,4	260000	22	250000	51	46	3
X	$\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	anilina	2	86	46,8	48,5	4,7	215000	43,6	200000	44,8	51,3	3,9
XI	" "	benzy- dyna	2	89	49,5	46,3	5,2	250000	37,9	240000	49,7	47	3,3
XII	" "	dwu- metrylo- anilina	5	82	36,9	37,9	5,2	230000	22,6	210000	55	41	4
XIII	" "	pirydyna	2	95	50,2	45	4,8	215000	31,5	210000	52,2	42	3,8
XIV	$\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	mono- etylo- amina	2	92	43,5	52	4,5	145000	36	140000	41	35,5	3,5
XV	$\text{TiBr}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	pirydyna	2	93	39,6	56,3	4,1	120000	23,2	115000	38,2	57,4	4,4
XVI	$\text{TiI}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	mono- etylo- amina	2	97	6,5	81	12,5	150000	72	145000	4,7	83	12,3
—	$\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	—	12	50	55	40,4	4,6	—	33,3	105000	44,6	49,6	5,8
—	$\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	—	12	30	42	53	5	—	30,6	100000	40	55	5
—	$\text{TiBr}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	—	12	40	33	64	3	—	12,6	193000	35,3	58,8	5,9
—	$\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	—	12	60	8	80	12	—	70	200000	6	82	12

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób polimeryzowania nienasyconych węglowodorów w obecności katalizatora wytworzonego przez reakcję związku metaloorganicznego ze związkiem metalu podgrupy, znamieny tym, że stosuje się katalizator wytworzony w obecności aminy.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się katalizator wytworzony przy użyciu 0,2 mola aminy na mol związku metalu podgrupy.
3. Sposób według zastrz. 1—2, znamieny tym, że stosuje się katalizator wytworzony przez reakcję związku metalu podgrupy z aminą, do którego następnie został dodany związek metaloorganiczny.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że jako związek metaloorganiczny stosuje się trójetyloglin.
5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tym, że jako związek metalu podgrupy stosuje się trójchlorek tytanowy.
6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamieny tym, że jako aminę stosuje się pierwszorzędową aminę.
7. Sposób według zastrz. 6, znamieny tym, że jako aminę stosuje się monometyloaminę, monoetyloaminę, pierwszorzędową trójmetyloheksyloaminę, anilinę, benzyloaminę, beta-fenyloetyloaminę lub benzydynę.
8. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamieny tym, że jako aminę stosuje się drugorzędową aminę.
9. Sposób według zastrz. 8, znamieny tym, że jako aminę stosuje się drugorzędową trójmetyloheksyloaminę.
10. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamieny tym, że jako aminę stosuje się trzeciorzędową aminę.
11. Sposób według zastrz. 10, znamieny tym, że jako aminę stosuje się trzeciorzędową trójmetyloheksyloaminę lub dwumetyloanilinę.
12. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamieny tym, że jako aminę stosuje się piperydynę, pirydynę lub chinolinę.
13. Sposób według zastrz. 1 — 12, znamieny tym, że jako nienasycony węglowodór stosuje się propylen lub buten — 1.
14. Sposób według zastrz. 1 — 13, znamieny tym, że jako nienasycony węglowodór stosuje się butadien.

Montecatini Società Generale per
l'Industria Mineraria e Chimica

Karl Ziegler

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy