



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

252817

(11) (B2)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

B 01 J 27/08

(22) Přihlášeno 30 06 78  
(21) PV 4693-84  
(32) (31) (33) Právo přednosti od 30 06 77  
(25233 A/77) Itálie

(40) Zveřejněno 12 03 87

(45) Vydáno 15 07 88

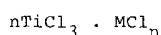
(72) Autor vynálezu CORBELLINI MARGHERITA, Milán, GAMBA ALESSANDRO, DALMINE (Bergamo),  
BUSETTO CARLO, PADOVA (Itálie)  
(73) Majitel patentu SNAMPROGETTI S.p.A., Milán (Itálie)  
ANIC S.p.A. PALERMO (Itálie)

## (54) Způsob polymerace nebo kopolymerace monoolefinů

Postup polymerace nebo kopolymerace monoolefinů se provádí v přítomnosti katalytického systému, jehož jednu složku tvoří derivát hliníku obecného vzorce:  $AlR_pX_{3-p}$  ve kterém R je uhlovodíkový zbytek, X je atom halogenu a p je číslo od 1 do 3, a druhá složka je na bázi trihalogenidu titanu a trihalogenidů jednoho nebo více kovů, která se získá ze sloučeniny čtyřmocného titanu, která se předem váže na pevnou nosičovou látku, a z par jednoho nebo více kovů vybraných ze skupiny zahrnující hořčík, hliník, titan, zirkon, molybden, vanad, mangan, chrom, železo a zinek, při teplotě v rozmezí od -80 do 50 °C v přítomnosti nebo v nepřítomnosti donoru halogenu a v přítomnosti inertního ředidla. Při této polymeraci se dosáhne vysokých výtěžků polymeru vzhledem k obsahu titanu v katalytickém systému.

Vynález se týká způsobu polymerace nebo kopolymerace monoolefinů, jako například etylenu nebo směsi etylenu s jedním nebo více alfa-olefiny, při kterém se používá katalytického systému na bázi derivátu hliníku a s katalytickou složkou obsahující trihalogenid titanu a trihalogenid jednoho nebo více dalších kovů.

Pokud se týče dosavadního stavu techniky, popisuje se v československých patentech č. 208 192, 208 193 a 208 194 způsob přípravy chloridu titanu a chloridu vanadu, modifikovaných v přítomnosti chloridu druhého kovu, přičemž tento druhý kov je vybrán ze skupiny zahrnující hořčík, hliník, titan, vanad, chrom, mangan a železo, dále katalyzátor pro přípravu alfa-olefinů a způsob polymerace alfa-olefinů samotných nebo ve směsi za použití výše uvedeného katalyzátoru. Tento postup přípravy katalyzátoru a konečný produkt je charakterizován tím, že poměr titanu k druhému kovu odpovídá následujícímu obecnému vzorci:



ve kterém M je jeden z výše uvedených kovů, a n je mocenství tohoto kovu.

Podle výše uvedeného československého patentu č. 208 192 se uvedené chloridy titanu a vanadu připraví odpařením kovu ze skupiny zahrnující hliník, hořčík, chrom, mangan, železo, vanad a titan a vzniklé páry se uvádějí do reakce se sloučeninou  $\text{MCl}_4$  při teplotě v rozmezí od  $-80$  do  $20^\circ\text{C}$ , přičemž odpaření kovu se provádí za vakua. Tímto postupem je možno připravit katalytické prostředky na bázi chloridu titaničitého a chloridu hořečnatého, ve kterých je poměr hořčíku k titanu vyšší než poměr ve výše uvedeném vzorci, který je uveden výše. Ve skutečnosti vždy nastane stav, kdy množství hořčíku je v přebytku, takže molární poměr hořčíku k titanu je vyšší než 1:2.

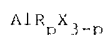
Podle dosavadního stavu techniky se produkt reakce mezi chloridem titaničitým, parami hořčíku a halogenovým donorem, uvádí následně do styku s pevným nosičovým materiálem, přičemž tato poslední složka byla předem podrobena se sloučeninou obecného vzorce  $\text{AlR}_3$ , kde R je uhlovodíkový zbytek.

Takto získané katalytické složky je možno použít společně s katalyzátorem, kterým jsou deriváty hliníku, k polymeraci alfa-olefinů, což je uvedeno v citovaných československých patentech.

Pokud se týče postupu polymerace alfa-olefinů a zvláště etylenu, resp. etylenu s dalšími vyššími alfa-olefiny, byly hledány další metody a katalytické systémy pomocí kterých by bylo možno dosáhnout vyšších hodnot aktivity, vyjádřené množstvím polymeru na množství použitého titanu v katalytickém systému za určitých podmínek.

Podle uvedeného vynálezu byl nalezen postup polymerace nebo kopolymerace monoolefinů, a zejména etylenu s dalšími alfa-olefiny, za využití katalytického systému, ve kterém je jednou složkou derivát hliníku a druhou složkou je katalytický prostředek na bázi trihalogenidu titanu a trihalogenidu jednoho nebo více kovů, přičemž obě tyto složky jsou vázány na pevnou nosičovou látku, při kterém je možno dosáhnout vyššího výtěžku polymeru vzhledem k přítomnému titanu ve srovnání s postupy podle dosavadního stavu techniky.

Podstata způsobu polymerace nebo kopolymerace monoolefinů, jako například etylenu nebo směsi etylenu s jedním nebo více alfa-olefiny, spočívá podle uvedeného vynálezu v tom, že se uvádí tento monoolefin nebo monoolefiny do styku s katalytickým systémem, který je tvořen derivátem hliníku následujícího obecného vzorce:



ve kterém znamená R uhlovodíkový zbytek,  
X představuje atom halogenu, a  
p je číslo od 1 do 3,

a katalytickou složkou na bázi trihalogenidu titanu a trihalogenidu jednoho nebo více kovů, která se získá ze sloučeniny čtyřmocného titanu, která se předem váže na pevnou nosičovou látku, a z par jednoho nebo více kovů vybraných ze skupiny zahrnující hořčík, hliník, titan, zirkon, molybden, vanad, mangan, chrom, železo a zinek, při teplotě v rozmezí od -80 do 50 °C, v přítomnosti nebo v nepřítomnosti sloučeniny, která je donorem halogenu, a v přítomnosti inertního ředidla.

Postup podle uvedeného vynálezu je výhodný v tom, že umožňuje dosažení vysokých výtěžků polymeru, které jsou podstatně vyšší, než výtěžky dosažitelné při postupech podle dosavadního stavu techniky, resp. při použití katalytických systémů podle dosavadního stavu techniky. Například je možno uvést, že podle vynálezu je možno při polymeraci dosáhnout výtěžků vyšších než 150 kilogramů polyetyleny na gram titanu, který se použije v daném katalytickém systému.

Další výhodou postupu podle uvedeného vynálezu je to, že při polymeraci etylenu, při které se nepoužije ředidla, jako například při polymeraci v plynné fázi, je možno rovněž dosáhnout vysokých výtěžků polymeru.

Ve výhodném provedení postupu polymerace nebo kopolymerace monoolefinů podle vynálezu se uvedená polymerační reakce provádí v přítomnosti uhlovodíkového rozpouštědla.

Reakční podmínky pro tento postup podle vynálezu se s výhodou pohybují v následujících rozmezích : teplota v rozmezí od 20 do 200 °C, tlak v rozmezí od 0,1 do 6 MPa.

Ve výhodném provedení postupu podle vynálezu se uvedená polymerační reakce provádí v plynné fázi v nepřítomnosti jakéhokoliv ředidla.

V uvedené katalytické složce na bázi trihalogenidu titanu a trihalogenidu jednoho nebo více kovů je uvedená nosičová látka vybrána z následujících sloučenin: - sloučeniny anorganické povahy, vybrané ze skupiny zahrnující halogenidy, oxihalogenidy, oxidy, hydroxidy a směsi těchto sloučenin, které jsou odvozené od prvků II.A, III.B. a IV.B skupiny periodické soustavy a od prvků vzácných zemin, - sloučeniny organické povahy vysokomolekulárního složení, které obsahují funkční skupiny.

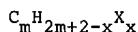
Výše uvedená citace skupin periodického systému byla provedena na základě publikace "Advanced Inorganic Chemistry", autorů Cottona a Wilkinsona, Interscience Publishers, 1965.

Výhodně se jako nosičové látky náležící do sloučenin anorganické povahy použije sloučeniny ze skupiny zahrnující kysličník hlinitý, kysličník křemičitý a kysličník hořečnatý, a jako nosičové látky náležící do sloučenin organické povahy se výhodně použije sloučeniny náležící do skupiny zahrnující polydiolefiny, butadienstyrenové kopolymery a polyvinylpyridiny.

Katalytická složka na bázi trihalogenidu titanu a trihalogenidů jednoho nebo více kovů se výhodně získá v přítomnosti sloučeniny, která je donorem halogenu, ať již organické nebo anorganické povahy.

Při provádění přípravy katalytické složky na bázi trihalogenidu titanu a trihalogenidů jednoho nebo více kovů je možno jako sloučenin, které jsou donorem halogenu, použít

organických halogenidů, a ve výhodném provedení tohoto postupu přípravy se použije sloučeniny obecného vzorce:

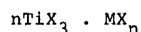


ve kterém znamená X atom chloru nebo bromu,  
m je číslo od 1 do 18, a  
x znamená číslo od 1 do 4,

příčemž sloučeniny tohoto obecného vzorce mohou současně sloužit jako ředidlo. V alternativním provedení přípravy této katalytické složky je možno použít anorganických halogenidů jako donorů halogenu, s vysokým mocenstvím prvků, od kterých jsou odvozeny, přičemž tyto prvky jsou schopné existence přinejmenším ve dvou oxidačních stupních, jako jsou například následující anorganické halogenidy:  $SnCl_4$ ,  $SbCl_5$ ,  $POCl_3$ ,  $VCl_4$ . Pokud se týče sloučeniny čtyřmocného titanu, potom je možno uvést, že tato sloučenina může být vybrána ze skupiny zahrnující chlorid titaničitý, halogenalkoholáty titanu, dicyklopentadienyldichloridy titanu, tetrabenzyllové deriváty titanu, tetrabenzylchloridové deriváty titanu, tetraallylové sloučeniny titanu, amidy titanu, chloramidy titanu a mnoho dalších podobných sloučenin.

Inertním ředidlem při přípravě výše uvedené katalytické složky na bázi trihalogenidu titanu a trihalogenidu jednoho nebo více kovů je s výhodou ze skupiny zahrnující alifatické a aromatické uhlovodíky a jejich směsi.

Tato uvedená katalytická složka je výhodná v tom, že obsahuje halogeny v poměru kteréhokoliv halogenu ke kterémukoliv halogenu ve velmi širokém rozmezí. Konkrétně je možno uvést, že v případě kdy není použit žádný halogenový donor, potom je u této katalytické složky molární poměr jednotlivých složek možno vyjádřit následujícím obecným vzorcem:



ve kterém znamená n mocenství kovu,  
M je uvažovaný kov, a  
X je atom halogenu.

Jestliže se naopak použije při přípravě katalytické složky na bázi trihalogenidu titanu a trihalogenidů jednoho nebo více kovů sloučenina, která je donorem halogenu, společně s přebytkem par jednoho nebo více kovů, potom se získají katalytické složky, jejichž poměr jednotlivých složek již není stechiometrický, přičemž v těchto produktech je požadovaný poměr M/Ti větší než 1:n, a tento poměr může dosahovat hodnot 50 nebo 100 nebo ještě vyšších hodnot.

Postup přípravy katalytické složky na bázi trihalogenidu titanu a trihalogenidů jednoho nebo více kovů je velmi jednoduchý, přičemž tato katalytická složka se získá za pomoci dvou následných reakcí, přičemž v první fázi se provádí za pomoci běžných způsobů zpracování sloučeniny čtyřmocného titanu s pevnou nosičovou látkou a ve druhé fázi se provádí reakce takto získaného produktu v první fázi s parami jednoho nebo více kovů, které jsou vybrány ze skupiny zahrnující hořčík, hliník, titan, molybden, zirkon, vanad, mangan, chrom, železo, zinek, v přítomnosti nebo v nepřítomnosti sloučeniny, která je schopná poskytnout atom nebo atomy halogenu.

Ve výhodném provedení postupu přípravy této katalytické složky se reakce provádí v přítomnosti organického ředidla, ve kterém se uvedená sloučenina titanu a sloučenina, která je donorem halogenu, v případě kdy je v postupu podle vynálezu přítomna, rozředí ještě předtím, než se uvedou do kontaktu s parami kovu.

Uvedené odpaření kovu se provádí při tlaku pohybujícím se v rozmezí od 0,133 kPa do 0,133 MPa, a při teplotě, která se pohybuje ve velmi širokém rozmezí a obvykle se pohybuje v rozmezí od 300 °C do 2 500 °C, v závislosti na použitém kovu.

Reakce takto připravených par se sloučeninou titanu, která se eventuálně provádí v přítomnosti nebo v nepřítomnosti sloučeniny, která je donorem halogenu, se provádí při relativně nízkých teplotách, které leží pod teplotou bodu varu použitého ředidla, za tlaku, který se přizpůsobí daným podmínkám, přičemž tato teplota obvykle leží v rozmezí od -80 do 50 °C.

Jak již bylo uvedeno je výhodné, jestliže se daná reakce přípravy uvedené katalytické složky provádí v přítomnosti organického ředidla, které se vybere z látek zahrnujících alifatické a aromatické uhlovodíky nebo jejich směsi.

Při praktickém provádění postupu přípravy katalytické složky na bázi trihalogenidů titanu a trihalogenidů jednoho nebo více kovů, při kterém se používá anorganické halogenidové sloučeniny jako donoru halogenu, je možné aby vedlejší produkty této reakce zůstaly pohlceny ve výsledných směsích, neboť tento fakt nepřispívá k jakýmkoliv významnějším modifikacím produktu při praktickém použití.

Použití katalytického prostředku na bázi trihalogenida titanu a trihalogenidů jednoho nebo více kovů, které jsou naneseny na pevném nosičovém materiálu, přičemž tato nosičová látka je anorganické povahy, jako například kysličník hlinitý, kysličník křemičitý a kysličník hořečnatý, nebo organické povahy a polymerní struktury, jako jsou například polydiolefiny, butadienstyrenové kopolymery, polyvinylpiridin, umožňuje dosáhnout výtěžků polymeru podstatně vyšších, než je tomu v případě katalytických systémů podle dosavadního stavu techniky. V konkrétním případě polymerace etylenu je možno dosáhnout podle vynálezu výtěžků vyšších než 150 000 gramů polyetyleny na gram titanu.

Polymeraci podle vynálezu je možno provést i v nepřítomnosti ředidla, jako je například polymerace nebo kopolymerace v plynné fázi, přičemž i při tomto provedení je možno dosáhnout vysokých výtěžků produktu.

V dalším je uvedeno několik konkrétních příkladů postupu podle vynálezu, při kterém se používá katalytického systému, který byl definován výše. Tyto příklady rozsah vynálezu nijak neomezuji.

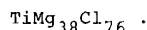
#### P ř í k l a d 1

Podle tohoto příkladu provedení se postupovalo tak, že se 3 gramy oxidu křemičitého o specifickém povrchu 285 m<sup>2</sup>/g, o průměru porů 16,6 nm a objemu porů 1,20 cm<sup>3</sup>/g, suší po dobu 7 hodin při teplotě 250 °C, přičemž potom v dalším postupu bylo provedeno zahřívání pod zpětným chladičem v atmosféře dusíku ve 150 mililitrech chloridu titaničitého po dobu 4 hodin. V dalším postupu podle tohoto příkladu byla provedena filtrace za horka a v dusíkové atmosféře na diafragmě ze sitrovaného skla, a získaný produkt by promyt na filtru normálním hexanem. Potom bylo provedeno vakuové sušení. Tímto shora uvedeným postupem byl získán produkt, který obsahoval 4,61 % titanu, což odpovídá celkové koncentraci 2,9 mM, a toto množství bylo vloženo do rotační nádoby zařízení na odpaření kovů za vakua.

V ose této nádoby bylo umístěno stočené wolframové vlákno (ve formě koše), které bylo připojeno ke zdroji elektrického proudu. Pod uvedenou nádobou byla umístěna chladičí nádoba, přičemž tato nádoba byla umístěna v horizontální poloze. Ve vrchní části této aparatury byl umístěn přívod dusíku a přívod na vytvoření vakua. Výše uvedený koš byl naplněn 2,7 gramy hořčíku, což odpovídá ekvivalentní koncentraci 112 mM, a do nádoby bylo

dále vloženo, kromě uvedeného sloučeniny titanu, 320 mililitrů oktanu a 33 mililitrů normálního chlorhexanu, což odpovídá ekvivalentní koncentraci 240 mM. V dalším postupu podle tohoto příkladu byla tato nádoba ochlazená na teplotu  $-50^{\circ}\text{C}$  a potom byla uvedena do rotace. Dále bylo vytvořeno vakuum o tlaku 1,33 Pa a uvedená spirála byla zahřáta za účelem odpaření kovu. Po tomto opatření vznikla hnědo-černá sraženina. Po dokončení odpařování, což bylo provedeno během 20 minut, byl do zařízení přiveden dusík, potom byla ponechána teplota v zařízení ustálit se na teplotě okolí a potom byla zahřáta na teplotu  $95^{\circ}\text{C}$  a při této teplotě byla udržována po dobu 2 hodin.

Pomocí chemické analýzy takto získaného produktu bylo zjištěno, že kromě přítomnosti oxidu křemičitého, je možno vyjádřit tento produkt obecným vzorcem:



Polymerace etylenu:

Podle tohoto provedení bylo postupováno tak, že se do dvoulitrového autoklávu, který byl vybaven kotvovým míchadlem, vložil 1 litr normálního heptanu (který byl odvzdušněn a dehydratován), 2 mM  $\text{Al}(\text{izobutylu})_3$  a celé množství katalytického prostředku, získaného shora uvedeným způsobem, které je ekvivalentní 0,005 mM titanu.

Potom byla teplota v autoklávu zvýšena na  $85^{\circ}\text{C}$  a dále byl přiveden vodík o tlaku 0,2 MPa a etylen o tlaku 0,25 MPa, přičemž tato fáze byla provedena tak, aby celkový tlak v uvedeném systému byl udržován konstantní po dobu dvou hodin. Tímto shora uvedeným způsobem bylo získáno 194 gramů polyetylenu, který má následující vlastnosti:

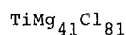
index toku taveniny = 0,45 g/10 min,  
hustota = 0,91 g/cm<sup>3</sup>.

Specifická aktivita činila 162 kilogramů polymeru na gram titanu, za hodinu a na 0,1 MPa etylenu.

Nosičová složka, která obsahovala 4,61 % titanu, která ale nebyla zpracována parami hořčíku a normálním hexanem, byla potom použita k provedení polymerace etylenu za stejných výše uvedených podmínek. Podle tohoto kontrolního provedení bylo dosaženo specifické aktivity pouze 200 gramů polymeru na gram titanu, za hodinu a na 0,1 MPa etylenu; hodnota indexu toku taveniny polymeru činila 0,02 g/10 min.

## Příklad 2

Postup podle tohoto provedení byl proveden stejným způsobem jako v příkladu 1, s tím rozdílem, že nosičovou látkou byla alumina, která měla specifický povrch 360 m<sup>2</sup>/g a objem porů byl 1,5 ml/g, přičemž tento materiál byl sušen po dobu 8 hodin při teplotě  $350^{\circ}\text{C}$ . Postupem podle tohoto provedení byl získán produkt, který obsahoval 2,39 % titanu, přičemž tento produkt byl zpracován potom odpařeným hořčíkem v přítomnosti normálního chlorhexanu, jak to bylo podrobně popsáno v postupu podle příkladu 1. Tímto shora uvedeným způsobem byl získán produkt odpovídající chemickému vzorci:



kromě použité aluminu. Tento produkt získaný shora uvedeným způsobem byl potom použit k polymeraci etylenu, která byla provedena za stejných podmínek jako v příkladu 1, přičemž bylo dosaženo specifické aktivity 30 kilogramů polymeru na gram titanu za hodinu a na 0,1 MPa etylenu. Tímto postupem byl získán polyetylen, jehož hodnoty jsou následující:

index toku taveniny = 0,65 g/10 min,  
hustota = 0,970 g/cm<sup>3</sup>.

Nosičová složka, která obsahovala 2,39 % titanu, která ale nebyla předem zpracována parami hořčíku a normálním chlorhexanem, vykazovala při polymeraci etylenu specifickou aktivitu asi 260 gramů polymeru na gram titanu za hodinu a na 0,1 MPa. Takto získaný polymer netekl ve stavu taveniny při zatížení 2,16 kilogramů.

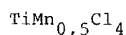
#### P ř í k l a d 3

Podle tohoto příkladu provedení se postupovalo tak, že se do jednolitrového autoklávu, který byl vybaven kotvovým míchadlem, a který se opatrně odvzdušnil a byl dehydratován za horka, přivedl pod atmosférou dusíku katalyzátor v množství, které bylo získáno postupem podle příkladu 1, přičemž toto množství odpovídalo 0,0075 miligramům titanu, a potom byla provedena impregnace za pomoci 2 mM Al(izobutyl)<sub>3</sub>. V dalším postupu se autokláv evakuoval za účelem odstranění dusíku, a potom byl do tohoto autoklávu přiveden etylen za tlaku 0,25 MPa, přičemž teplota byla zvýšena na hodnotu 80 °C. Při provádění tohoto polymeračního postupu byl přiveden etylen v takovém množství, aby tlak zůstal konstantní. Absorpce etylenu byla zjišťována rotametrem. Polymerace se zastavila po 5 hodinách, přičemž během tohoto intervalu byla absorpce konstantní. Podle tohoto shora uvedeného postupu bylo získáno 62 gramů polymeru, což odpovídá specifické aktivitě 14 kilogramů polymeru na gram titanu za hodinu a na 0,1 MPa etylenu.

#### P ř í k l a d 4

V postupu podle tohoto příkladu provedení bylo provedeno stejné zpracovávání jako v příkladu 1, přičemž bylo použito stejné nosičové látky v množství 2 gramy. Produkt, který obsahoval 4,5 % titanu, což odpovídá 1,86 mM v celkové koncentraci, byl vložen do rotační nádoby popsané v příkladu 1, přičemž v tomto provedení byla nahrazena spirála z wolframového vlákna molybdenovým člunkem, do kterého bylo vloženo 0,052 gramu manganu, což je množství, které odpovídalo koncentraci 0,94 mM, a do nádoby bylo potom v dalším postupu podle tohoto příkladu vloženo 150 mililitrů bezvodého a odvzdušněného oktanu. Tato výše uvedená nádoba byla potom ochlazena na teplotu -50 °C a evakuována za pomoci difuzní vývěvy na tlak 0,133 Pa, přičemž potom byl člunek zahřát za účelem odpaření manganu. Po dokončení odpařování, které trvalo 30 minut, byl do zařízení přiveden dusík a nádoba byla potom ponechána ochladit na teplotu okolí.

Produkt získaný tímto shora uvedeným postupem odpovídal chemickému vzorci:

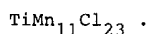


kromě oxidu křemičitého. Takto připravený produkt byl potom použit pro polymeraci etylenu, která byla provedena za stejných podmínek jako je to uvedeno v příkladu 1, přičemž koncentrace titanu byla ekvivalentní 0,02 mM a získaný specifický výtěžek byl pouze 3,1 kilogramů polymeru na gram titanu za hodinu a na 0,1 MPa etylenu. Takto získaný polymer měl následující charakteristiky:

index toku taveniny = 0,91 gramu/10 minut,  
hustota = 0,972 g/cm<sup>3</sup>.

## P ř í k l a d 5

V tomto příkladu provedení bylo postupováno stejným způsobem jako je to uvedeno v příkladu 1, přičemž byla použita stejná nosičová látka v množství 1 gram. Produkt, který obsahoval 4,5 % titanu, což odpovídá koncentraci 0,93 mM titanu celkem, byl vsazen do rotační nádoby, popsané v příkladu 1. Při tomto provedení bylo nahrazeno stočené wolframové vlákno molybdenovým člunkem, do kterého bylo vloženo 0,6 gramů manganu, což odpovídalo koncentraci 10,8 mM. Tato nádoba byla potom naplněna 150 mililitry oktanu a 3,3 mililitry normálního chlorhexanu, což odpovídá 24 mM. Potom byla nádoba ochlazena na teplotu  $-50^{\circ}\text{C}$  a potom byla evakuována za pomoci difuzní vývěvy na tlak 0,133 Pa a člunek byl zahřát za účelem odpaření kovu (manganu). Tímto postupem byla získána hnědá suspenze. Po dokončení odpaření, které bylo prováděno po dobu 30 minut, se do nádoby přivedl dusík a teplota byla upravena na hodnotu teploty okolí, přičemž potom byla nádoba opět zahřáta na teplotu  $90^{\circ}\text{C}$  a při této teplotě byla udržována po dobu 2 hodin. Na základě výsledků chemické analýzy bylo zjištěno, že konečný produkt odpovídá chemickému vzorci:

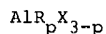


Takto získaná suspenze byla potom použita k polymeraci etylenu, která byla provedena za stejných podmínek jako v příkladu 1, přičemž specifická aktivita byla v tomto postupu 27 000 gramů polymeru na gram titanu za hodinu a na 0,1 MPa etylenu. Takto získaný polymer měl následující charakteristiky:

index toku taveniny = 0,35 g/10 minut,  
hustota =  $0,970 \text{ g/cm}^3$ .

## P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob polymerace nebo kopolymerace monoolefinů, jako například etylenu nebo směsí etylenu s jedním nebo více alfa-olefiny, vyznačující se tím, že se uvádí tento monoolefin nebo monoolefiny do styku s katalytickým systémem, který je tvořen derivátem hliníku následujícího obecného vzorce:



ve kterém znamená R uhlovodíkový zbytek,  
X představuje atom halogenu, a  
p je číslo od 1 do 3,

a katalytickou složkou na bázi trihalogenidu titanu a trihalogenidů jednoho nebo více kovů, která se získá ze sloučeniny čtyřmocného titanu, která se předem váže na pevnou nosičovou látku, a z par jednoho nebo více, kovů, vybraných ze skupiny zahrnující hořčík, hliník, titan, zirkon, molybden, vanad, mangan, chrom, železo a zinek, při teplotě v rozmezí od  $-80$  do  $50^{\circ}\text{C}$ , v případné přítomnosti sloučeniny, která je donorem halogenu, a v přítomnosti inertního ředidla.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že uvedená polymerační reakce se provádí v přítomnosti uhlovodíkového rozpouštědla.

3. Způsob podle bodů 1 až 2, vyznačující se tím, že uvedená polymerační reakce se provádí při teplotě pohybující se v rozmezí od  $20$  do  $200^{\circ}\text{C}$ .

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že se uvedená polymerační reakce provádí za tlaku v rozmezí od 0,1 do 6 MPa.

5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že se uvedená polymerační reakce provádí v plynné fázi v nepřítomnosti rozpouštědla.