



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 41263

64 3/04
Kl. 39 ~~20/01~~

Karl Ziegler

Mülheim/Ruhr, Niemiecka Republika Federalna

Sposób wytwarzania polietylenu o określonym stopniu polimeryzacji

Patent trwa od dnia 12 grudnia 1955 r.

W belgijskich opisach patentowych nr nr 533362, 534792 i 534888 podano sposoby wytwarzania wysokocząsteczkowych polietylenów, o charakterze mas plastycznych, przez polimeryzację etylenu w stosunkowo bardzo łagodnych warunkach pod względem temperatury i ciśnienia, w obecności katalizatorów, które otrzymuje się ze związków metaloorganicznych i związków metali ciężkich grup bocznych 4—6-tej grupy układu okresowego pierwiastków. Jako nadające się do tego celu związki metali ciężkich pod uwagę bierze się związki tytanu, cyrkonu, hafnu, wanadu, niobu, tantalu, chromu, molibdenu, wolframu, toru i uranu, najkorzystniej związki tytanu, cyrkonu i chromu.

Według opisu patentowego belgijskiego nr 533362 jako związki metaloorganiczne stosuje się trójalkiloglin.

Według opisu patentowego belgijskiego nr 534792 jako związki metaloorganiczne stosuje się związki glinu o ogólnym wzorze R_2AlX , w którym R oznacza wodór lub resztę węglowodorową, X — wodór, chlorowec, grupę alkoksy lub aryloksy, najkorzystniej halogenki dwualkiloglinu lub halogenki dwuaryloglinu. Przy stosowaniu tych związków glinu jako związki metali ciężkich, można stosować zamiast lub razem ze związkami metali bocznych grup 4—6-tej grupy układu okresowego pierwiastków łącznie z torem i uranem, również związki metali bocznej grupy 8-mej grupy układu okresowego lub związki manganu.

W opisie patentowym belgijskim nr 534888 proponuje się stosować jako związki metaloorganiczne, organiczne związki magnezu lub cynku, szczególnie alkilomagnez lub alkilocynk, związki Grignarda lub odpowiednie związki cynku.

Według sposobów podanych w opisach patentowych belgijskich nr nr 533362, 534792, 534888 etylen wprowadza się pod normalnym lub nieco

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są Karl Ziegler, Heinz Martin, Heinz Breil i Erhard Holzkamp.

zwiększonym ciśnieniem do odpowiedniego roz-
tworu lub zawiesiny katalizatora. Przy odpo-
wiedniej ilości katalizatora otrzymuje się we-
dług tych sposobów polietyleny o większej czę-
ścielności od tych polietylenów, które uważano do-
tąd jako górną granicę możliwą do osiągnięcia.
Granica ta leży mniej więcej przy ciężarach
cząsteczkowych wynoszących około 50.000, przy
czym liczba ta nie oznacza nic więcej jak daną,
że roztwory takich polietylenów posiadają okre-
śloną lepkość. Wylczenie liczby lepkości (η) (lep-
kość istotna) uzyskuje się w niniejszym wy-
nalezku na podstawie równania, które opisał
Schulz i Blaschke (Journal für Praktische Che-
mie tom 158 (1941) strony 130—135 równa-
nie = 5b strona 132), przy czym wspomniana
tam lepkość właściwa została poprawiona we-
dług Fox, Fox i Flory (Journal Am. Soc. tom
73 (1951) strona 1901). Z tej liczby lepkości wy-
liczono wyżej podany średni ciężar cząsteczko-
wy 50.000 za pomocą wzoru przekształconego
przez R. Houwink (Journal für Praktische Che-
mie, nowe wydanie 1937 (1940) strony 15—16
wzór (5).)

$$MG = K (\eta)^a$$

przy czym MG oznacza ciężar cząsteczkowy tego
nowego tworzywa przy stałych wynoszących
dla $K = 2,51 \cdot 10^4$ oraz dla $a = 1,235$.

Gdy zatem w treści opisu będzie mowa o cię-
żarach cząsteczkowych, to należy stale pod
uwagę brać jedynie takie ciężary cząsteczkowe,
które wylczono na podstawie pomiarów lep-
kości i należy pozostawić otwartą kwestię czy
liczby te w ścisłym znaczeniu słowa są rzeczy-
wiście prawdziwe czy nie. W sensie takiej de-
finicji ciężaru cząsteczkowego otrzymuje się za-
tem polietyleny o ciężarach cząsteczkowych od
10 000 do 3 000 000 i wyższych.

Ciężar cząsteczkowy otrzymywanych polime-
rów zależy od ilości katalizatora, która może
być rozmaita w zależności od rodzaju kataliza-
tora, przy czym przy większych ilościach katali-
zatora uzyskuje się z reguły polimery etylenu
o niższych ciężarach cząsteczkowych, zaś przy
mniejszych ilościach katalizatora — polimery
etylenu o wyższych ciężarach cząsteczkowych.
Zjawisko to nie jest tak zadziwiające i jest już
znane z innych polimeryzacji.

Wpływanie na ciężar cząsteczkowy przez
zmienianie ilości katalizatora posiada w tech-
nice swoje granice, ponieważ zwiększanie ilości
katalizatora prowadzi do zwiększonego zużycia
katalizatora, a więc podraża proces. Poza tym

polimery, otrzymywane przy użyciu dużej ilości
katalizatora, zawierają więcej popiołu aniżeli
przy niewielkiej ilości i muszą być wpraw-
dzie uwolnione od tego popiołu przez uciążliwe wy-
ługowywanie lub wymywanie rozpuszczalnikami.
Przy znacznym zmniejszeniu ilości katali-
zatora zmniejsza się oczywiście odpowiednio
szybkość reakcji polimeryzacji, a zatem i wy-
dajność przestrzenna w jednostce czasu. Ważne
szczególnie do stosowania w technice polimery
o ciężarach cząsteczkowych poniżej 100 000 są
przy użyciu tych zabiegów niemożliwe do osią-
gnięcia.

Według opisu patentowego belgijskiego nr
533362 stosunek ilościowy związku glinoorganicz-
nego do związku metalu ciężkiego zależy od ro-
dzaju metalu ciężkiego, a poza tym od jego
wartościowości. Dla układu trójalkiloglin —
związek metalu ciężkiego wskazany jest stosu-
nek, w którym na jeden mol związku metalu
o wzorze MeX_n , w którym Me oznacza metal
bocznej grupy 4—6-tej grupy układu okreso-
wego, łącznie z torem i uranem, X — niemeta-
liczną resztę, zaś n — wartościowość metalu,
przypada $2n - 3n$ moli trójalkiloglinu. Dla
układu trójalkiloglin — czterochlorek tytanu za-
leca się stosować 8—12 moli trójalkiloglinu na
jeden mol czterochloru tytanu.

To zalecenie opiera się na następującym
stwierdzeniu: podczas reakcji trójalkiloglinu
z czterochlorkiem tytanu zachodzi redukcja,
która jednakże nie doprowadza reakcji aż do
wytworzenia się tytanu metalicznego. Trójalki-
oglin reaguje tak, jak to ogólnie odpowiada
zdolności reakcyjnej związków organicznych gli-
nu, to znaczy najpierw tylko jedną grupą etylo-
wą, zatem do redukcji czterochloru tytanu zu-
żywa się nie więcej aniżeli 3 mole trójalkilogli-
nu. Zalecenie stosowania 8—12 moli daje zatem
prostu wskazówkę pracowania w obecności
nadmiaru trójalkiloglinu. To zalecenie jest szcze-
gólnie ważne w związku z faktem, że etylen
często jest zanieczyszczony na przykład parą
wodną, tlenem lub tym podobnymi zanieczy-
szczeniami, które to zanieczyszczenia uszkadzają
wrażliwe na działanie powietrza katalizatory
lub mogą przedwcześnie zakończyć ich działa-
nie. Nadmiar trójalkiloglinu przeciwdziała temu,
a utlenione przez te zanieczyszczenia katali-
zatory zostają zredukowane. Ogólnie mówiąc za-
nieczyszczenia zawarte w etylenie, które mogły-
by być niebezpieczne dla katalizatora, zostają
usunięte o tyle o ile reagują z trójalkiloglinem.

Stwierdzono obecnie, że w wymienionych sposobach otrzymywania polietyleny przez polimeryzację etyleny w obecności katalizatorów otrzymanych ze związków organicznych glinu, magnezu i cynku i związków metali ciężkich grup bocznych 4-tej grupy układu okresowego łącznie z torem i uranem, można osiągnąć pożądany określony stopień polimeryzacji etyleny przez odpowiednie nastawienie stosunku molowego związku metaloorganicznego do związku metalu ciężkiego.

Jako związek metaloorganiczny stosuje się związki glikoorganiczne o wzorze ogólnym $RAlXY$, w którym R oznacza wodór lub resztę węglowodorową, X oznacza R lub OR' , Y oznacza chlorowec lub OR' , a R' oznacza resztę węglowodorową, najkorzystniej związki glikoorganiczne o ogólnym wzorze R_2AlY w którym Y — oznacza chlorowec, zwłaszcza jednohalogenek dwujalkoglinu lub dwuaryloglinu.

Stosować można też związki organiczne magnezu lub cynku o wzorze ogólnym $RMeY$, w którym R i Y mają wyżej podane znaczenie a Me oznacza magnez lub cynk.

Jako związki metali ciężkich stosuje się związki tytanu, cyrkonu, hafnu, wanadu, niobu, tantalu, chromu, molibdenu, wolframu, toru i uranu, zwłaszcza związki tytanu, cyrkonu lub chromu. Najbardziej korzystne wyniki osiąga się, stosując związki metali ciężkich, które rozpuszczają się w obojętnych rozpuszczalnikach organicznych, np. w węglowodorach.

Do wszystkich katalizatorów znajduje zastosowanie reguła, według której do uzyskania wysokocząsteczkowych polietylenów zachować trzeba większe stosunki molowe związku metaloorganicznego do związku metalu ciężkiego, zaś do uzyskania niżej cząsteczkowych polietylenów — mniejsze stosunki molowe związku metaloorganicznego do związku metalu ciężkiego.

W tabeli I przedstawiono wyniki badań w układzie trójalktyloglin i czterochlorek tytanu. Badania te oraz dalsze badania z czterochlokiem tytanu przeprowadzano jak następuje: konieczną do każdego badania ilość trójalktyloglinu rozpuszczano w 250 ml oleju dieslowego, destylowanego z sodu (o temperaturze wrzenia 180° — 240° C), który otrzymano z syntezy Fischer-Tropsch'a. Następnie do tej mieszaniny wkraplano w temperaturze pokojowej przy odpowiednim mieszaniu 4,75 g cztero-

chloru tytanu. W zamkniętej i wypełnionej azotem aparaturze o pojemności 2 l, zaopatrzonej w mieszadło, masymano etylenem 2 l tego samego oleju dieslowego, a następnie wprowadzano do niego roztwór katalizatora.

Wychodząc na przykład z 12 moli organicznego związku glinowego i 1 mola czterochloru tytanu i następnie zmniejszając stopniowo ilość związku glinowego przy stałe tej samej ilości czterochloru tytanu stwierdza się, że wpływ tego zabiegu na ciężar cząsteczkowy otrzymywanych polimerów jest z początku mały. Aż do stosunku około 3 : 1 zachodzi stosunkowo słaby wzrost przeciętnego ciężaru cząsteczkowego polietyleny. Przy stosunku 2 : 1 ciężar cząsteczkowy polietyleny wzrasta jeszcze niekiedy do około 320 000. Następnie istnieje obszar, w którym nadzwyczaj małe zmiany wzmiankowanego stosunku wywierają zupełnie niewspółmiernie silny wpływ na ciężar cząsteczkowy uzyskiwanego polimeru. Wychodząc ze stosunku 2Al : 1 Ti i przechodząc do stosunku 1 : 1 — 0,5 : 1 i dalej, powoduje się zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego z 322 000 do 20 000. Wypływa stąd wniosek, że przez dokładne nastawienie stosunku organicznego związku glinowego do czterochloru tytanu wewnątrz tego obszaru wrażliwości można uzyskać polimer o dowolnym ciężarze cząsteczkowym między 20 000 a 320 000.

Liczby podane w tabeli I są ważne jedynie dla podanych warunków badania, ponieważ jak już wspomniano istnieją jeszcze inne czynniki, które wpływają na ciężar cząsteczkowy polietyleny. W zależności od tych szczególnych warunków sposobu, krzywe polimeryzacji mają rozmaite kształty, zwłaszcza początek obszaru wrażliwości może być przy dużym stosunku molowym trójalktyloglinu do czterochloru tytanu rozmaicie wysoki. Zwykle jednak, gdy obniża się stosunek molowy trójalktyloglinu do czterochloru tytanu, wkracza się w obszar wrażliwości, w którym dalsze zmiany stosunku molowego trójalktyloglinu do czterochloru tytanu albo mówiąc ogólnie związku metaloorganicznego do związku metalu ciężkiego umożliwiają uzyskiwanie polietyleny o pożądanym ciężarze cząsteczkowym. Granice obszaru wrażliwości dla szczególnie dużej zmiany ciężaru cząsteczkowego wynoszą 0,2 : 1 i 2 : 1. W odniesieniu do innych katalizatorów granice te układają się inaczej. Istota wynalazku nie polega tyle na ustaleniu dokładnych granic liczbowych obszaru wrażliwości dla każdego katalizatora, ile szcze-

gólnie na podstawowym spostrzeżeniu, że taki obszar w ogóle istnieje. Położenie jego jest dla zainteresowanego fachowca, gdy posiada on tę

wiadomość, nadzwyczaj łatwe do wyznaczenia za pomocą małej serii prób i ujęcia wyników tych prób odpowiednimi krzywymi.

Tabela I

Numer kolejny próby	Stosunek molowy $Al(C_2H_5)_3 : TiCl_4$	Barwa katalizatora	Wydajność po 4 godz. reakcji w gramach polietylenu	(μ) dl/g	Średni ciężar cząsteczkowy polietylenu
1	12	czarna	440	6,9	272 000
2	6	"	430	7,3	292 000
3	3	"	460	7,45	298 000
4	2	czarno-brunatna	530	7,9	322 000
5	1	czerwono-brunatna	440	7,15	284 000
6	0,83	" "	450	5,95	226 000
7	0,63	" "	480	4,5	160 000
8	0,59	" "	440	3,75	127 000
9	0,53	" "	460	1,46	40 000
10	0,50	" "	300	0,87	21 000
11	0,20	" "	10	1,19	31 000

Wyniki badań według tabeli I są podane na fig. 1. Widać bez trudności, że obszar wrażliwości znajduje się między 0,2 : 1 i 2 : 1. Gdy stosunek molowy jest większy, to ciężar cząsteczkowy polietylenu prawie się nie zmienia. Gdy stosunek ten jest mniejszy niż 0,2 : 1, również nie stwierdza się żadnego większego wpływu na ciężar cząsteczkowy utworzonego polietylenu. Wówczas jednakże wydajność przestrzenna w jednostce czasu bardzo szybko opada, przy czym szybko wkracza się w obszar, w którym

ekonomiczne otrzymanie polietylenu przy niskim ciśnieniu etylenu nie jest już możliwe. Przez zwiększenie ciśnienia etylenu można temu w dużym stopniu przeciwdziałać. Jednak przy stosowaniu tego sposobu nie osiąga się szczególnych korzyści technicznych.

W tabeli II przedstawiono wyniki badań dla układu chlorek dwuetyloglinu — czterochlorek tytanu. Wykazują one, że obszar wrażliwości leży między 0,67 : 1 i 3 : 1. Wyniki tych badań przedstawiono w górnej krzywej uwidocznionej na fig. 2.

Tabela II

Numer kolejny próby	Stosunek molowy $ClAl(C_2H_5)_2 : TiCl_4$	Barwa katalizatora	Wydajność po 4 godz. reakcji w gramach polietylenu	(μ) dl/g	Średni ciężar cząsteczkowy polietylenu
1	12	ciemno-brunatna	470	7,5	302 000
2	6	" "	500	7,65	309 000
3	3	brunatno-czerwona	480	7,85	318 000
4	2	czerwono-brunatna	400	6,8	268 000
5	1,7	" "	440	6,7	262 000
6	1,5	" "	450	5,15	188 000
7	1,3	" "	450	3,75	132 000
8	1	" "	510	1,87	54 000
9	0,67	" "	107	0,96	24 000

Tabela III dotyczy wyników badań z układem chlorek dwuizobutyloglinu — czterochlorek tytanu. W tym przypadku obszar wrażliwości leży

w granicach stosunków molowych 0,5 : 1—8 : 1. Również te wyniki przedstawione są w postaci krzywej na fig. 2.

Tabela III

Numer kolejny próby	Stosunek molowy $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2:\text{TiCl}_4$	Barwa katalizatora	Wydajność po 4 godz. reakcji w gramach	(μ) dl/g	Średni ciężar cząsteczkowy polietylenu
1	12	brunatno-czerwona	155	5,92	225 000
2	8,2	" "	166	5,61	210 000
3	6,67	" "	178	5,10	186 000
4	4,25	" "	200	2,55	80 000
5	2,1	" "	340	1,64	46 000
6	1	" "	230	1,35	36 000
7	0,5	" "	156	1,37	37 000

Tabela IV wykazuje wyniki badań w układzie trójdecylogin — czterochlorek tytanu. W tym przypadku obszar wrażliwości leży w granicach między 0,5 : 1 i 2 : 1. Również i te wyniki przedstawiono krzywą na fig. 1.

Tabela IV

Numer kolejny próby	Stosunek molowy $\text{Al}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_3:\text{TiCl}_4$	Barwa katalizatora	Wydajność po 4 godz. reakcji w gramach polietylenu	(μ) dl/g	Średni ciężar cząsteczkowy polietylenu
1	5,6	czarna	178	6,60	258 000
2	4	"	193	7,68	310 000
3	2	"	262	8,12	330 000
4	1,5	"	213	7,45	298 000
5	1	"	177	4,75	170 000
6	0,5	czarno-brunatna	250	1,03	26 000

Tabela V podaje stosunki w układzie trójizobutyloglin — czterochlorek tytanu. W tym przypadku obszar wrażliwości leży w granicach między 0,5 : 1 i 3 : 1. Wyniki tych badań są szczególnie ciekawe, gdyż w tym przypadku

ciężar cząsteczkowy polietylenu można wyregulować dokładnie między 50 000 i 1 000 000. Fig. 1 wykazuje nadzwyczaj ostry przebieg krzywej w obszarze wrażliwości.

Tabela V

Numer kolejny próby	Stosunek molowy $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3:\text{TiCl}_4$	Barwa katalizatora	Wydajność po 50 min. reakcji w gramach polietylenu	(μ) dl/g	Średni ciężar cząsteczkowy polietylenu
1	0,7	czarna	281	1,97	58 000
2	0,9	"	303	4,15	145 000
3	0,98	"	211	6,4	250 000
4	1	"	230	7,45	300 000
5	1,5	"	280	11,56	510 000
6	2	"	281	13,3	600 000
7	2	"	316	13,57	620 000
8	3	"	152	21,25	1 090 000
9	4	"	195	20,2	1 030 000
10	6	"	110	19,2	960 000
11	6	"	56	20,2	1 030 000

W końcu tabela VI podaje kilka granicznych prób z dalszymi związkami glinoorganicznymi i związkami metali ciężkich. W próbach ze związkami cyrkonu i chromu zastosowano każ-

dorazowo 12,3 g acetyloacetonianu cyrkonu albo 9 g acetyloacetonianu chromu. Te próby nie zostały przedstawione za pomocą krzywych.

Tabela VI

Numer kolejny próby	Stosunek molowy	Barwa katalizatora	Czas trwania reakcji	Wydajność w gramach polietylenu	(μ) dl/g	Średni ciężar cząsteczkowy polietylenu
1	6 $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3\text{:Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$	czerw.-brun.	4	6,2	8,17	330 000
2	8	"czarno-brun.	4	20	15,4	730 000
3	8 $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3\text{:Cl}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$		2	16	2,86	90 000
4	12	"brunatna"	2	5	7,0	276 000
5	12 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{:TiCl}_4$		4	415	7,28	290 000
6	1	czerw.-brun.	4	380	2,08	62 000
7	8 $\text{CH}_3\text{OAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{:TiCl}_4$	brunatna	4	395	7,60	306 000
8	1,2	czerw.-brun.	4	360	3,32	110 000
9	6 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{:TiCl}_4$	żółto-czarna	4	15	0,76	18 000
10	8	żółta	4	6	2,32	76 000

Uzyskane dzięki tym stwierdzeniom możliwości otrzymywania polietylenu o pożądanym ciężarze cząsteczkowym można oczywiście wykorzystać w całości jedynie przy stosowaniu bardzo czystego etylenu wyjściowego. Jeżeli etylen zawiera pewne zanieczyszczenia, to będą one powodowały zmniejszenie aktywności części tytanu, ogólnie mówiąc związku metalu ciężkiego lub znajdującego się w roztworze jeszcze aikaloglinu (lub odpowiedniego związku metaloorganicznego) a przez to będą zmieniały w każdym przypadku również stosunki tytanu do glinu lub ogólnie mówiąc składników reakcji w roztworze, o tyle o ile bierze się je pod uwagę jako związki działające katalitycznie lub kombinacje takich związków. Jeżeli nie stosuje się żadnego nadmiaru związków metaloorganicznych w roztworze, wówczas należy się liczyć z tym, że redukcja czterochloru tytanu nie nastąpi w dostatecznie dużym zakresie albo, że aktywny katalizator stanie się przedwcześnie nieaktywnym wskutek zanieczyszczeń zawartych w zastosowanym etylenie.

Tę niedogodność można jednakże łatwo obejść, gdy przed przeprowadzeniem sposobu według wynalazku, w którym stosunek ilościowy związku metaloorganicznego do związku metalu ciężkiego jest w granicach 0,2 : 1—8 : 1, przeznaczony do polimeryzacji etylenu albo zawierająca etylen mieszaninę przemycia się związkami metaloorganicznymi, zwłaszcza związkami organicznymi glinu, przed wprowadzeniem ich do właściwego naczynia reakcyjnego, w odróżnieniu od znanych sposobów z opisu patentowego belgijskiego nr 533362 według którego usuwa-

nie zanieczyszczeń z etylenu odbywa się w dwóch oddzielnych postępowaniach w naczyniu reakcyjnym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polietylenu o określonym stopniu polimeryzacji za pomocą polimeryzacji etylenu w obecności katalizatorów otrzymywanych z organicznych związków glinu, magnezu i cynku, zwłaszcza związków glikoorganicznych o ogólnym wzorze RAlXY , w którym R oznacza wodór lub resztę węglowodorową, X — oznacza R lub OR' , Y — oznacza R, chlorowec lub OR' a R' — oznacza resztę węglowodorową, i związków metali ciężkich bocznych grup 4—6-tej grupy układu periodycznego, łącznie z torem i uranem, znamieny tym, że na stopień polimeryzacji wpływa się nastawianiem stosunku molowego związku metaloorganicznego do związku metalu ciężkiego.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako organiczne związki glinu stosuje się związki o ogólnym wzorze R_2AlY w którym Y oznacza chlorowec, zwłaszcza halogenek dwualkiloglinu lub halogenek dwuaryloglinu.
3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako związki metalu ciężkiego stosuje się związki, tytanu, cyrkonu lub chromu.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że stosuje się rozpuszczalne w obojętnych

rozpuszczalnikach organicznych związki metali ciężkich, jak czterochlorek tytanu, acetyloacetonian cyrkonu i acetyloacetonian chromu.

5. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tym, że w celu uzyskania polietylenu o wyższym ciężarze cząsteczkowym zachowuje się większy stosunek molowy związku metaloorganicznego do związku metalu ciężkiego.
6. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tym, że w celu uzyskania polietylenu o niższym ciężarze cząsteczkowym zachowuje się mniejszy stosunek molowy związku metaloorganicznego do związku metalu ciężkiego.
7. Sposób według zastrz. 1—6, znamieny tym, że przy stosowaniu trójalkiloglinu i związków tytanu na stopień polimeryzacji polietylenu wpływa się nastawianiem stosunku molowego między trójalkiloglinem i związkiem tytanu w granicach 0,2 : 1—3 : 1.
8. Sposób według zastrz. 7, znamieny tym, że przy stosowaniu trójoktyloglinu i czterochloru tytanu na stopień polimeryzacji polietylenu wpływa się nastawianiem stosunku molowego trójoktyloglinu do czterochloru tytanu w granicach 0,2 : 1—2 : 1.
9. Sposób według zastrz. 7, znamieny tym, że przy stosowaniu trójdecyloglinu i czterochloru tytanu, na stopień polimeryzacji polietylenu wpływa się nastawianiem stosunku molowego trójdecyloglinu do czterochloru tytanu w granicach 0,5 : 1—2 : 1.
10. Sposób według zastrz. 7, znamieny tym, że przy stosowaniu trójizobutyloglinu i czte-

rochloru tytanu, na stopień polimeryzacji polietylenu wpływa się przez nastawianie stosunku molowego trójizobutyloglinu do czterochloru tytanu w granicach 0,5 : 1—3 : 1.

11. Sposób według zastrz. 1—6, znamieny tym, że przy stosowaniu chloru dwualkiloglinu i związków tytanu, na stopień polimeryzacji polietylenu wpływa się nastawianiem stosunku molowego chloru dwualkiloglinu do związku tytanu w granicach 0,5 : 1—8 : 1.
12. Sposób według zastrz. 11, znamieny tym, że przy stosowaniu chloru dwuetyloglinu i czterochloru tytanu, na stopień polimeryzacji polietylenu wpływa się nastawianiem stosunku molowego chloru dwuetyloglinu do czterochloru tytanu w granicach 0,67 : 1—3 : 1.
13. Sposób według zastrz. 11, znamieny tym, że przy stosowaniu chloru dwuizobutyloglinu i czterochloru tytanu, na stopień polimeryzacji polietylenu wpływa się nastawianiem stosunku molowego chloru dwuizobutyloglinu do czterochloru tytanu w granicach 0,5 : 1—8 : 1.
14. Sposób według zastrz. 1—13, znamieny tym, że poddawany polimeryzacji etylen w celu usunięcia zanieczyszczeń wymywa się w nieobecności związków metali ciężkich organicznymi związkami glinu, magnezu lub cynku, zwłaszcza związkami glinoorganicznymi.

Karl Ziegler

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych

