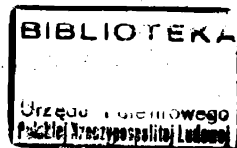


6084 128



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 44198

Kl. 39 ^{64, 1/28} ~~2, 2570~~

Montecatini Società Generale per l'Industria
Mineraria e Chimica Anonima

Medolian, Włochy

Karl Ziegler

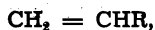
Mülheim-Ruhr, Niemiecka Republika Federalna

Sposób selektywnej polimeryzacji α -olefin

Patent trwa od dnia 25 listopada 1955 r.

Pierwszeństwo: 16 grudnia 1954 r. (Włochy).

Wynalazek dotyczy nowego sposobu selektywnej polimeryzacji nienasyconych węglowodorów na polimery krystaliczne lub bezpostaciowe lub ich mieszaniny o przeważającej części polimerów krystalicznych lub bezpostaciowych. Wynalazek dotyczy szczególnie sposobu selektywnej polimeryzacji α -olefin o ogólnym wzorze:



w którym R oznacza resztę alifatyczną nasyconą, alicykliczną lub aromatyczną, przy czym do polimeryzacji można stosować olefiny same lub w mieszaninach z sobą albo w mieszaninach z małymi ilościami innych substancji monomerycznych dających się polimeryzować. W patencie nr 43575 opisano sposób wytwarzania z węglowodorów nienasyconych poli-

merów liniowych typu „głowa do ogona”. Jak z tego patentu wynika, otrzymuje się mieszaniny polimerów liniowych typu „głowa do ogona” z rozgałęzieniami, które zasadniczo nie są dłuższe aniżeli R, i które składają się zarówno z polimerów bezpostaciowych jak i krystalicznych w różnych stosunkach ilościowych. W zależności od struktury przestrzennej i ciężaru cząsteczkowego, polimery te wykazują bardzo zróżnicowane właściwości. Polimery bezpostaciowe wykazują właściwości, które mieszczą się w granicach od wysokolepkich cieczy do niezwulkanizowanych nie dających się krystalizować elastomerów, podczas gdy stałe wysokokrystaliczne polimery mogą być orientowane przez rozciąganie i tworzą wysokowartościowe włókna.

Obydwa typy polimerów są liniowe, jak to wykazują ich widma w podczerwieni. Otrzymane według wynalazku polipropyleny, zarówno typu krystalicznego jak i bezpostaciowego, wykazują podobne widma podczerwone, które jednak są krańcowo odmienne od widm w podczerwieni znanych polipropylenów, zawierających rozgałęzienia dłuższe aniżeli R. Dotychczas znany był jedynie jeden polimer winylowy, który istniał zarówno w stanie bezpostaciowym jak i krystalicznym, były to etery poliwinylowe opisane przez Schildknechta i współpracowników (Ind. Eng. Chem. Tom 40 (1948) strona 2104 i Tom 41 (1949) strona 1998 i 2098). Te etery poliwinylowe są jednak całkowicie odmienne od produktów polimeryzacji według wynalazku.

W celu lepszego uzmysłowienia sobie stosunków przestrzennych, główny łańcuch atomów węgla można przedstawić w postaci zygzakowatej na płaszczyźnie. Dla każdej połączonej z asymetrycznym atomem węgla grupy R należy przyjąć dwa rozmaite kierunki, zależnie od tego czy grupa R leży ponad czy pod płaszczyzną. Gdy wszystkie grupy R znajdują się na tej samej stronie płaszczyzny, to asymetryczne atomy węgla łańcucha głównego mają co najmniej dla długich odcinków cząsteczki tę samą konfigurację przestrzenną, tak że otrzymuje się nadzwyczaj regularnie zbudowane poliolefiny z dużą skłonnością do krystalizacji. Pogląd ten został potwierdzony analizą za pomocą promieni Rentgena. Tak regularnie zbudowane polimery, które można otrzymać w postaci krystalicznej określa się jako „polimery izotaktyczne“.

W przeciwieństwie do tego, gdy asymetryczne atomy węgla obydwóch konfiguracji przestrzennych, a więc konfiguracji prawej i konfiguracji lewej, są rozdzielone statystycznie wzdłuż łańcucha głównego, jak to zwykle zachodzi we wszelkich dotąd znanych polimerach winylowych, a gdy podstawnik R jest większy aniżeli atom wodoru, to polimery takie są bezpostaciowe i nie dają się krystalizować. Takie polimery określa się jako „polimery nieizotaktyczne“.

Przedstawienie łańcuchów na jednej płaszczyźnie przeprowadzone było jedynie dla wyjaśnienia. W rzeczywistości w przypadku polimerów izotaktycznych łańcuchy główne nie przyjmują struktury płaskiej tylko strukturę spiralną, przy czym wzrost pochyłości spirali odpowiada pewnej określonej liczbie atomów węgla, zwykle trzem. W takich przypadkach wszelkie wiązania między grupami R a łań-

cuchem głównym wykazują ten sam kąt nachylenia pionowej płaszczyzny względem osi spiralnej.

Polimery izotaktyczne wykazują skłonność do krystalizacji przy stosunkowo małych ciężarach cząsteczkowych, np. już od 1000. Poza tą zdolnością do krystalizacji wykazują również większą gęstość, wyższą temperaturę mięknienia i topnienia i mniejszą rozpuszczalność niż polimery nieizotaktyczne o tym samym ciężarze cząsteczkowym. Temperatura topnienia krystalicznych polimerów zbiega się przeważnie z długością grupy R. Gdy grupy R, to znaczy łańcuchy boczne, uzyskują dostateczną długość, w porównaniu z odstępami atomów węgla w łańcuchu głównym i gdy posiadają one dużą ruchliwość, to przeszkadzają one w tworzeniu się kryształów. W przeciwieństwie do tego polimery o statystycznym rozdziale orientacji łańcuchów bocznych w stosunku do łańcucha głównego są stale produktami bezpostaciowymi.

Wyżej opisane krystaliczne i bezpostaciowe polimery nienasyconych węglowodorów otrzymuje się według patentu nr 43575 przez polimeryzację α -olefin w obecności katalizatorów, które otrzymuje się z połączenia metali podgrup 4–6-tej grupy układu okresowego, łącznie z torem i uranem, z organicznym związkiem metalu drugiej lub trzeciej grupy układu okresowego i które zawierają co najmniej na powierzchni wiązania między grupami alkilowymi i wielowartościowymi metalami.

Szczególnie aktywne katalizatory otrzymuje się według patentu 43575 w obecności wolnych węglowodorów nienasyconych, przy czym wytwarzanie przeprowadza się zwykle w obecności rozpuszczalników.

Stwierdzono, że polimeryzację α -olefin można prowadzić selektywnie w obecności katalizatora typu opisanego w patencie nr 43575 w kierunku otrzymywania głównie lub wyłącznie polimerów o izotaktycznej strukturze albo głównie lub wyłącznie polimerów o nieizotaktycznej strukturze albo też mieszanin obydwóch tych typów polimerów w pożądanym stosunku przez kierowanie procesem polimeryzacji za pomocą następujących czynników fizycznych lub ewentualnie chemicznych. Jako czynniki fizyczne brane są pod uwagę, stan skupienia katalizatora, zwłaszcza związków metali ciężkich stosowanych do jego wytworzenia oraz stopień rozproszenia katalizatora w rozpuszczalniku podczas polimeryzacji. Czynniki te są decydujące w kierowaniu polimeryzacją. Jako czynniki chemiczne brane są pod

uwagę, wartościowość metalu ciężkiego w związku metalu ciężkiego, stosowanym do wytworzenia katalizatora, rodzaj podstawników związanych z metalem ciężkim oraz rodzaj podstawnika związku metaloorganicznego. Czynniki te są o tyle ważne, o ile mogą wpływać na czynniki fizyczne.

Zależnie od doboru jednego lub więcej z tych czynników można kierować procesem polimeryzacji albo w kierunku wytwarzania polimerów o strukturze izotaktycznej albo w kierunku wytwarzania polimerów o strukturze nieizotaktycznej.

Do wytwarzania poliolefinów o właściwościach przeważnie lub wyłącznie krystalicznych i o strukturze izotaktycznej należy stosować stałe, najkorzystniej krystaliczne katalizatory, zaś do wytwarzania tych ostatnich — stałe, najkorzystniej krystaliczne związki metali ciężkich. Wychodząc np. ze stałego krystalicznego dwuchloru tytanu lub tróchloru tytanu, wytwarzanie katalizatora prowadzi się tak, by składał się on ze stałych części, które przynajmniej powierzchniowo związane są ze związkami metaloorganicznymi. Reakcję należy tak prowadzić, by pierwotna struktura krystaliczna związków ciężkich metali była możliwie jak najmniej uszkodzona.

Z drugiej strony do wytwarzania poliolefinów o właściwościach przeważnie lub wyłącznie bezpostaciowych i o strukturze nieizotaktycznej stosuje się ciekłe lub rozpuszczone katalizatory i odpowiednio do ich wytworzenia, wychodzi się również albo z ciekłych lub rozpuszczonych związków metali ciężkich podgrup 4—6-tej grupy układu okresowego. W przypadku gdy jako substancję wyjściową stosuje się związki metali ciężkich w postaci stałej, należy dbać o to, by przeszły one podczas wytwarzania katalizatora do roztworu. Wychodząc z ciekłego czterochloru tytanu, należy tak postępować, by redukcja zachodziła w takich warunkach, w których nie tworzą się wcale lub możliwie niewielkie ilości części krystalicznych.

Stopień rozproszenia katalizatorów wpływa znacznie na polimeryzację. Stwierdzono, że przy stosowaniu katalizatorów w postaci grubej rozproszyny, otrzymuje się poliolefiny przeważnie lub wyłącznie o właściwościach krystalicznych i o izotaktycznej strukturze, zaś przy stosowaniu katalizatorów o wysokim stopniu rozproszenia otrzymuje się poliolefiny przeważnie lub wyłącznie o właściwościach bezpostaciowych i nieizotaktycznej strukturze.

Stwierdzono poza tym, że katalizatory typu opisanego w patencie nr 43575 mogą być rozłożone na frakcje, z których frakcje zawierające cząstki mniej rozproszone lub grubo krystaliczne, służące jako katalizatory do polimeryzacji nienasyconych węglowodorów, prowadzą przeważnie i wyłącznie do polimerów izotaktycznych i krystalicznych, podczas gdy frakcje zawierające silniej rozproszone i mniej krystaliczne cząstki prowadzą do powstawania przeważnie lub wyłącznie polimerów bezpostaciowych, nie dających się krystalizować o przeważnie nieizotaktycznej strukturze.

Stopień rozproszenia katalizatorów, które stosuje się do wytwarzania polimerów izotaktycznych, można zmniejszyć w zwykły sposób, np. przez oddzielanie cząstek mniej rozproszonych przez filtrację, dekantację, sedimentację, odwirowywanie, flotację lub innymi metodami.

Z drugiej strony do wytwarzania poliolefinów o właściwościach bezpostaciowych i nieizotaktycznej strukturze stosuje się przeważnie lub wyłącznie katalizatory, których stopień rozproszenia zwiększono przez filtrację, dekantację, sedimentację, odwirowywanie, flotację lub innymi metodami.

Jako filtry do tego celu stosuje się np. płyty z porowatego szkła lub materiałów ceramicznych, które posiadają pory o 5—15 mikronach.

W tabeli I uwidoczniono wyniki polimeryzacji na katalizatorach otrzymywanych z czterochloru tytanu lub czterochloru wanadu i trójetyloglinu, w przypadkach gdy katalizatory nie były frakcjonowane oraz gdy zostały rozfrakcjonowane przez filtrację na grube rozproszyny i na przesącz. Tabela wykazuje, że przy stosowaniu katalizatora frakcjonowanego otrzymuje się polimer propylenowy składający się w 47,8% z produktu krystalicznego. Ten sam katalizator po rozfrakcjonowaniu na grube rozproszyny daje polimer o wyższej zawartości (około 54%) polimeru krystalicznego, przesącz zaś daje polimer zupełnie bezpostaciowy.

Tabela I

Katalizator	TiCl ₄	VCl ₄
węglowódór polimeryzowany	propylen	styren
katalizator niefrakcjonowany	47,8%	—
katalizator frakcjonowany	53,7%	68%
pozostałość po filtrowaniu	całkowicie bezpostaciowy	całkowicie bezpostaciowy
przesącz		

Gdy pozostałość na filtrze powtórnie rozrobi się w obojętnej cieczy i przefiltruje, to otrzymuje się pozostałość, w obecności której podczas polimeryzacji otrzymuje się produkt o wyższej zawartości produktów krystalicznych oraz przesącz, w obecności którego otrzymuje się polimer o mniejszej zawartości produktów krystalicznych.

Katalizator o dużym rozproszeniu można również otrzymać w ten sposób, że otrzymany w zwykły sposób katalizator zawiesza się w rozpuszczalniku olefinu poddawanego polimeryzacji tak, aby powstała zawiesina, która następnie rozdziela się sposobem mechanicznym lub fizycznym na część słabiej rozproszoną oraz na część składającą się ze stałego katalizatora. Ten ostatni stosuje się do wytwarzania polimerów krystalicznych. Pozostała zawiesina zawierająca jedynie jeszcze koloidalne cząstki nadaje się do wytwarzania bezpostaciowych nieizotaktycznych polimerów.

W celu wytworzenia polimerów krystalicznych jako substancję wyjściową do wytwarzania katalizatorów stosuje się nierozpuszczalne związki metali ciężkich, w których metal ciężki ma niższą wartościowość od wartościowości maksymalnej, jaką może posiadać zgodnie z jego położeniem w układzie okresowym.

Gdy do wytwarzania katalizatorów stosuje się związki metali ciężkich, w których metal ciężki ma większą wartościowość od tej jaką może posiadać zgodnie z jego położeniem w układzie okresowym, w produkcji polimeryzacji zwiększa się ilość polimerów bezpostaciowych.

Stosując do wytwarzania katalizatorów związek tytanu o niższej wartościowości, na przykład stały sproszkowany dwuchlorek tytanu lub czterochlorek tytanu postępuje się w ten sposób, że zawiesza się w węglowodorze i dodaje do niego związek metaloalkylowy, jak np. chlorek trójetyloglinu lub chlorek dwuetyloglinu, po czym mieszaninę ogrzewa się do temperatury 50—90°C. Wychodząc z trójlorku tytanu, mieszanina reakcyjna zachowuje tę samą fioletową barwę jak sam trójlork tytanu, przy czym otrzymuje się katalizator, który kieruje procesem polimeryzacji w kierunku tworzenia się produktów krystalicznych. Część polimerów izotaktycznych w otrzymanym produkcie jest na ogół tym większa, im czystszy stosowano do wytworzenia katalizatora trójlork tytanu, to znaczy, im mniej zawierał on czterochloru tytanu oraz jego produktów utlenienia lub hydratacji.

Trójbromek tytanu w przeciwieństwie do

trójlorku tytanu sprzyja tworzeniu się większych ilości nieizotaktycznych polimerów. Polega to na tym, że trójbromek tytanu jest w znacznym stopniu rozpuszczalny w używanym węglowodorze. Gdy reaguje on wówczas z związkiem metaloorganicznym, to co najmniej część jego rozpuszcza się w węglowodorze, przy czym katalizator, który powstaje z reakcji rozpuszczonego trójbromku tytanu z metaloalkylem nie różni się znacznie od katalizatorów, które otrzymuje się z wyżej wartościowych ciekłych lub rozpuszczalnych halogenków.

Stosując do wytwarzania katalizatorów związki metali ciężkich, których metal ma większą wartościowość, zwłaszcza wartościowość maksymalną, np. ciekły czterochlorek tytanu, wówczas w produkcji polimeryzacji stwierdza się nawet w nieobecności środków rozpraszających małą ilość polimerów izotaktycznych. Odpowiednimi środkami rozpraszającymi według wynalazku są między innymi nasycone węglowodory, które służyć mogą jako rozpuszczalniki do polimeryzacji. Te węglowodory działają jako rozpuszczalniki monomerów i rozpuszczalnych części katalizatora oraz stanowią poza tym środki rozpraszające dla nierozpuszczalnych części katalizatora. Obecność części krystalicznych i izotaktycznych w otrzymanym polimerze można wyjaśnić, przyjmując że w produkcie reakcji czterochloru tytanu ze związkiem metaloorganicznym, zawarty jest związek tytanowy o niższej wartościowości, który co najmniej częściowo posiada strukturę krystaliczną.

Czterochlorek tytanu zachowuje się podobnie jak czterochlorek tytanu, to znaczy daje on częściowo bezpostaciowe a częściowo krystaliczne polimery. Stosunkowo wysoka temperatura topnienia czterobromku tytanu nie ma tutaj znaczenia, ponieważ czterobromek tytanu w warunkach reakcji rozpuszcza się całkowicie w zastosowanym rozpuszczalniku. Stosunki te potwierdzają wyniki przedstawione w tabeli II, dotyczące wpływu halogenków w związkach metali ciężkich na proces tworzenia się polimerów krystalicznych. Tabela podaje części polimerów krystalicznych przy polimeryzacji propyleny z katalizatorami, które otrzymano z trójetyloglinu i trój- lub czterohalogenku tytanu.

T a b e l a II

Propylen	TiCl ₃	TiBr ₃	TiI ₃
Trójl. alogenek	85	44	10
Czterohalogenek (II próba)	47,8 (39,4)	42	46

Wynika z tego, że w przypadku bromku i jodku zmiana wartościowości metalu ciężkiego z 4 na 3 nie powoduje zwiększenia ilości produktów krystalicznych w polimerze, ponieważ w tych przypadkach decydujący jest stopień rozproszenia katalizatora w środowisku reakcji. Z tego wynika, że katalizator, który otrzymano z trójjodku tytanu, daje mniejsze ilości krystalicznych polimerów, aniżeli katalizator z czterojodku tytanu, ponieważ katalizator otrzymany z trójjodku tytanu jest w środowisku reakcyjnym więcej rozproszony, aniżeli uzyskany z czterojodku tytanu. W przypadku trójbromku tytanu i czterobromku tytanu rozmaite czynniki równoważą się, wskutek czego ilość polimerów krystalicznych w otrzymanym produkcie jest w obydwu przypadkach równa.

W podobny sposób wpływać można w utworzonym polimeryzacie na stosunek części bezpostaciowej do krystalicznej na korzyść tej ostatniej przez zastosowanie związków innych metali ciężkich bocznych grup 4—6-tej grupy układu okresowego o niższych wartościowościach, od tych jakie mogą posiadać zgodnie z ich położeniem w układzie okresowym pierwiastków.

Z drugiej strony otrzymuje się przeważnie i wyłącznie bezpostaciowe produkty polimeryzacji, gdy do wytwarzania katalizatorów jako związki metali ciężkich stosuje się związki o wyższych, zwłaszcza maksymalnych wartościowościach, np. czterochlorek wanadu lub chlorek wanadylu, czterochlorek cyrkonu lub chlorek chromylu. W tabeli III i IV uwidoczniło się wpływ katalizatora otrzymanego z halogenków metali ciężkich o rozmaitej wartościowości i trójetylologlinu na procentową zawartość krystalicznych polimerów w produkcie polimeryzacji propyleny (tabela III) i butenu-1 (tabela IV).

Tabela III

Wartość iowość	Ti	Zr	V	Cr	MoCl ₃ /MoCl ₅
III	85	55	73	36,4	
IV	47,8	51,5	48		50
V			32,4		
VI				21	

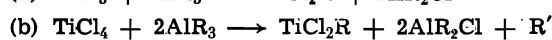
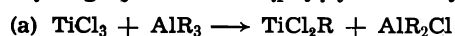
Tabela IV

Wartościowość	Ti	V
III	65	48,7
IV (II próba)	51,5 (46)	27,8

Najkorzystniejsza odmiana wykonania sposobu według wynalazku służąca do wytworzenia zasadniczo krystalicznych polimerów, odpowiednich katalizatorów, polega na tym, że jako materiał wyjściowy stosuje się stały, krystaliczny niskowartościowy związek ciężkiego metalu. Do aktywowania powierzchni katalizatorów można przy tym stosować mniejsze ilości związków metaloorganicznych.

Według patentu nr 43575 do wytwarzania katalizatorów stosować można 1—12 moli związku glinowego na 1 mol związku tytanowego. W sposobie według wynalazku stosunek moliowy związku metalu ciężkiego do związku alkyloglinowego w przypadku stosowania czterochloru tytanu lub związków innych metali ciężkich o wyższej wartościowości wynosi 2:1 do 10:1, zaś w przypadku stosowania tróchloru tytanu lub związków metali ciężkich odpowiednio niższej wartościowości 2:1 i niżej. To mniejsze zużycie związków metaloorganicznych przy wytwarzaniu katalizatorów w porównaniu do sposobu wytwarzania katalizatorów według patentu nr 43575 tłumaczy się jak następuje.

Według najkorzystniejszej postaci stosowania wynalazku związek metaloorganiczny np. trójetylologlin rozpuszcza się w nienasyconym węglowodorze poddawany polimeryzacji i poddaje reakcji ze związkiem metalu ciężkiego, np. stałym krystalicznym tróchlorkiem tytanu lub ciekłym czterochlorkiem tytanu w obecności olefinów. W tym przypadku zachodzą w zależności od zastosowanego związku metalu ciężkiego jedna z następujących reakcji.

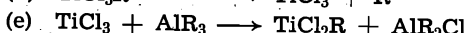
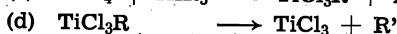
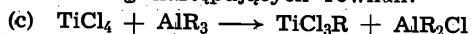


Z przebiegu tych reakcji wynika właśnie, że zapotrzebowanie na alkyloglin w drugim przypadku, to znaczy przy zastosowaniu metalu ciężkiego o wyższej wartościowości jest dwa razy większe niż w pierwszym przypadku, to znaczy przy zastosowaniu metalu ciężkiego o niższej wartościowości. Praktycznie biorąc zużycie związku metaloorganicznego jest nieco mniejsze, ponieważ przy stosowaniu stałego tróchloru tytanu reakcja ogranicza się do powierzchni kryształów tróchloru tytanu.

Dalsza korzyść polega na tym, że z reakcji według równania (a) otrzymuje się w jednym zabiegu od razu gotowy katalizator. W przeciwnieństwie do tego z reakcji według równania (b) otrzymuje się katalizator, który tylko wtedy nadaje się do polimeryzacji olefinów na polimery krystaliczne, gdy zostanie z niego wy-

dzielona w sposób mechaniczny część krystaliczna.

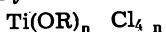
Z drugiej strony, jak wyżej wspomniano, przy zastosowaniu katalizatorów niefrakcjonowanych, które otrzymuje się ze związków metali ciężkich rozpuszczalnych lub ciekłych np. czterochlorku tytanu, czterobromku tytanu, czterochlorku wanału i tym podobnych otrzymuje się mieszaniny bezpostaciowych i krystalicznych polimerów. Podczas reakcji takich związków metali ciężkich ze związkami metaloorganicznymi zachodzi zmiana wartościowości związku metalu ciężkiego. W przypadku czterochlorku tytanu ta zmiana wartościowości zachodzi według następujących równań:



Równania (c) i (d) przebiegają szybko przy silnym wywiązywaniu się gazów, wskutek czego tworzący się trójklorek tytanu lub produkt o jeszcze niższej wartościowości nie może powstać w formie krystalicznej. Wszystkie sposoby wytwarzania katalizatorów, w których tworzenie dobrze krystalizujących produktów reakcji jest uniemożliwione, prowadzą do katalizatorów, które sprzyjają tworzeniu się polimerów bezpostaciowych.

Poza tym w kierowaniu procesem polimerizacji znaczenie posiadają podstawniki przy metalu ciężkim. Chemiczne własności anionu jak również wielkość jego cząsteczki wywierają wpływ na polimerizację, przy czym ze wzrostem cząsteczki anionu, który związany jest z metalem ciężkim, zwiększa się w otrzymywanym produkcie część polimerów bezpostaciowych.

Gdy jako produkty wyjściowe stosuje się związki tytanu, które obok lub zamiast atomów chlorowców zawierają grupy liofilowe lub grupy, które przeszkadzają krystalizacji, np. grupy alkoksyłowe lub grupy hydroksyłowe, np. związki o wzorze ogólnym:



w którym n oznacza liczbę od 1—4, to poddając te związki, przy wzrastającej liczbie grup liofilowych lub przeszkadzających krystalizacji reakcji ze związkami metaloorganicznymi otrzymuje się katalizatory, które posiadają mniej regularną strukturę oraz wysoki stopień rozproszenia wskutek czego sprzyjają tworzeniu się nieizotaktycznych bezpostaciowych polimerów. Zilustrowane to jest w tabeli V, która odzwierciedla stosunek części krystalicznych produktów polimerizacji, które otrzymuje się

przez polimerizowanie propyleny w obecności katalizatorów, otrzymanych ze związków tytanu o różnej wartościowości.

Tabela V

Związek metalu ciężkiego	Stan skupienia związku metalu ciężkiego w temperaturze pokojowej	Procent części krystalicznych w produkcie polimerizacji
TiCl_2	stały krystaliczny	80 — 90
TiCl_3	" "	80 — 90
TiCl_4	ciekły	40
$\text{TiCl}_2(\text{OR})_2$	"	35
$\text{TiCl}(\text{OR})_3$	"	10
Ti(OR)_4	"	ślady
Ti(OH)_4	stały bezpostaciowy	"

Tabela wykazuje, że przy zastosowaniu dwuchlorku tytanu, wykazującego najniższą wartościowość i charakteryzującego się strukturą krystaliczną otrzymuje się produkt o najwyższej krystaliczności. Z trójkchlorkiem tytanu uzyskuje się podobne wyniki. Przy wzrastającej wartościowości, zmianie stanu skupienia do ciekłego i zastąpieniu atomów chlorowca grupami alkoksyłowymi lub hydroksyłowymi, zmniejsza się część produktów krystalicznych, a wzrasta część produktów bezpostaciowych. Z kwasem ortotytanowym lub z czteroalkilotytanianami uzyskuje się wyłącznie produkty bezpostaciowe.

Na proces wytwarzania bezpostaciowych produktów polimerizacji można również korzystnie wpływać, stosując do wytwarzania katalizatorów organiczne związki metali 2-giej lub 3-ciej grupy układu okresowego, np. związki alkyloglinowe, których grupy alkyłowe wykazują silne właściwości liofilowe. Obecność takich grup sprzyja stopniowi dyspersji otrzymywanego katalizatora. Otrzymuje się dyspersje micelarno-koloidowe katalizatora w rozpuszczalniku. Szczególnie do tego celu nadają się związki, które jako grupy liofilowe posiadają grupy alkoksyłowe lub reszty alkiłowe o stosunkowo długich łańcuchach atomów węgla. Takie reszty alkiłowe winny zawierać więcej aniżeli cztery, najkorzystniej 6—16 atomów węgla.

Tabele VI i VII wskazują na wpływ grup liofilowych metaloorganicznej części katalizatora na tworzenie się krystalicznych i bezpostaciowych polimerów przy polimerizowaniu pro-

pylenu (tabela VI) i butenu-1 (tabela VII). Również i w tych tabelach podane są procentowe części produktów krystalicznych.

Tabela VI

Propylen	TiCl ₂	TiCl ₃	TiCl ₄	Ti(OC ₄ H ₉) ₂ Cl ₂	Ti(OC ₄ H ₉) ₃ Cl	Ti(OC ₄ H ₉) ₄ Ti(OC ₃ H ₇) ₄	Ti(OH) ₄
Trójetyloglin	75	85	47,8	35,1	10	ślady	ślady
Trójpropyloglin		77,5	50,95		4		
Trójbutyloglin			30				
Tsójheksyloglin		64	26,2				
Trójheksadecyloglin		59	16,2				

Tabela VII

Buten-1	TiCl ₃	TiCl ₄
Trójetyloglin (II próba)	65	46 (51,5)
Trójpropyloglin		36,8
Trójbutyloglin	67,7	47,3

Tabela VI wskazuje, że część polimeru bezpostaciowego zwiększa się wraz ze wzrostem atomów węgla w grupie alkylowej trójalkyloglinu. Przy stosowaniu do reakcji ze związkami metali ciężkich alkiloglinu z grupami alkilowymi o znacznej długości łańcucha i odpowiednio wysokich właściwościach liofilowych otrzymuje się katalizator w postaci roztworu koloidalnego. Z tych roztworów można oddzielić silnie rozproszone cząstki, np. przez filtrowanie.

Z tabeli VI wynika poza tym, że na tworzenie niekrystalicznych katalizatorów i ich stopień rozproszenia można również korzystnie wpłynąć przez stosowanie związków metali ciężkich zawierających grupy alkoksylowe o znacznej długości. Na przykład z dwuchloru dwubutoksytytanu i trójetyloglinu otrzymuje się katalizator, za pomocą którego otrzymuje się polimery przeważnie bezpostaciowe.

Tabela VII wykazuje, że te same chociaż osłabione prawidłowości, które stwierdzono w tabeli VI przy polimeryzacji propylenu, istnieją również przy polimeryzacji wyższych

α-olefin, jak np. butenu-1. W tym przypadku tworzenie się krystalicznych polibutenów przy stosowaniu katalizatora otrzymanego ze związku metaloorganicznego, zawierającego grupy butylowe jest łatwiejsze, aniżeli przy stosowaniu katalizatora, zawierającego grupy etylowe.

W tabelach VI i VII zauważyć można też wpływ wartościowości metalu ciężkiego na otrzymywany produkt.

Dalej tabela VIII wykazuje, że wynikające z tabeli VI wpływy długości łańcucha alkilowego w związku organicznym glinu ujawniają się również w innych związkach metali ciężkich aniżeli związki tytanu. W tabeli tej podano procentowy stopień krystaliczności polimerów, które otrzymano z propylenu lub z butenu-1 z udziałem katalizatorów, które otrzymano z czterochloru tytanu, cyrkonu lub wanadu lub trójchloru wanadu i chromu i alkiloglinu o rozmaitej długości łańcucha alkilu.

Tabela VIII

	Polimeryzacja propylenu						Polimeryzacja butenu-1
	TiCl ₄	ZrCl ₄	VCl ₄	VCl ₃	CrCl ₃	VCl ₄	
Trójetyloglin	47,8	51,5	48	32,4	36,4	27,8	
Trójpropyloglin	50,95		41				
Trójdecyloglin		12			10	10	
Trójheksadecyloglin	16,2			15			

Na proces polimeryzacji w kierunku wytwarzania poliolefinów przeważnie lub wyłącznie o właściwościach bezpostaciowych można również wpływać, stosując związki metaloorganiczne, które zawierają obok grup alkilowych atomy chlorowca. W tabeli IX podane są wyniki polimeryzacji propylenu w odniesieniu do procentowej zawartości polimerów krystalicznych przy zastosowaniu katalizatorów, które otrzymano z trójchloru tytanu i czterochloru tytanu oraz rozmaitych związków metaloorganicznych.

Tabela IX

	TiCl ₃	TiCl ₄
Trójetyloglin	85	47,8
Chlorek dwuetyloglinu (II próba)	68 (63,4)	22,6

Oddziaływanie katalizatorów na polimeryzację można objaśnić jak następuje.

Podczas reakcji związku metalu ciężkiego w postaci stałej ze związkami metaloorganicznymi powstają między związkiem metalu ciężkiego a alkanami związków metaloorganicznych co najmniej powierzchniowo wiązania. Wpierw zaadsorbowany monomeryczny olefin wnika na powierzchni katalizatora, a więc po stronie metalu ciężkiego, do łańcucha alkylowego, wskutek czego łańcuch alkylowy rośnie. Powstający łańcuch parafinowy jest mniej silnie adsorbowany na powierzchni katalizatora aniżeli monomeryczny olefin i dąży przy tym do tego, by oderwać się od powierzchni katalizatora. W podobny sposób wbudowuje się druga i dalsze cząsteczki monomeru zaadsorbowanego przez powierzchnię katalizatora i wbudowanego do łańcucha metaloalkilowego. Gdy druga i dalsze zaadsorbowane cząsteczki monomeru zostają w podobny sposób zorientowane jak pierwsza cząsteczka monomeru, to otrzymuje się produkt polimeryzacji o regularnej strukturze i dużej skłonności do krystalizacji. Zachodzi to wówczas, gdy katalizator jest stały i krystaliczny i wykazuje regularną powierzchnię, jak to ma miejsce w katalizatorach, które otrzymuje się z trójskorku tytanu i trójetyloaluminu.

Gdy druga i dalsze cząsteczki monomeru nie zostaną zorientowane, to powstaje bezpostaciowy nie dający się krystalizować produkt polimeryzacji. Powierzchnia katalizatora może, z uwagi na jej strukturę bezpostaciową, nie wywoływać jakiegokolwiek działania orientującego, np. gdy katalizator znajduje się w rozproszeniu micelnym w rozpuszczalniku i nie podaje cząsteczkom monomeru żadnej powierzchni orientującej.

Przykład I. $TiCl_2 + Al(C_2H_5)_3 +$ propylen.

W wypełnionym azotem autoklawie o pojemności 2150 ml umieszcza się dwie kule stalowe, ampulkę szklaną zawierającą 7,2 g krystalicznego dwuchorku tytanu oraz roztwór 11,4 g trójetyloglinu w 500 ml n-heptanu. Temperaturę podnosi się do 82°C i w tej temperaturze autoklaw wprawia się w ruch, rozbijając przy tym szklaną ampulkę.

Autoklaw utrzymuje się w ruchu przez 10 godzin w temperaturze 80–85°C, po czym wypuszcza się z niego nieprzereagowane gazy. Następnie do autoklawu wprowadza się metanol, wytrąca się polimer w postaci białego proszku, który po wyjęciu z autoklawu traktuje w zwykły sposób kwasem w celu usunięcia

obecnych związków nieorganicznych. Uzyskuje się 115 g polimeru w postaci białego proszku, co odpowiada przemianie 82% wprowadzonego propylenu.

Polimer rozdziela się następnie na frakcje przez traktowanie gorącymi rozpuszczalnikami.

Produkty oleiste, stanowiące do 5,8% ogólnej ilości uzyskanego polimeru i które odpowiadają produktom o niższym ciężarze cząsteczkowym, usuwa się przez wyekstrahowanie gorącym acetonem. Przez kolejne traktowanie gorącym eterem rozpuszcza się 8,3% polimeru; ta frakcja składa się z rentgenograficznie bezpostaciowego polipropylenu, który wykazuje w roztworze tetraliny w temperaturze 135°C lepkość graniczną 0,47.

Dalszą frakcję otrzymuje się przez traktowanie polimeru gorącym n-heptanem, odpowiada ona 10,4% całkowitej ilości otrzymanego polimeru i wykazuje lepkość graniczną 0,57. Frakcja ta składa się z ponad 50% polimeru krystalicznego.

Pozostałość po ekstrakcji, odpowiadająca 75%-om całkowitej ilości polimeru, składała się z polimeru rentgenograficznie wysoko krystalicznego o lepkości granicznej 1,86.

Uzyskany surowy polimer posiadał zatem krystaliczność co najmniej w 80%-tach.

Przykład II. $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3 +$ propylen.

W autoklawie o pojemności 435 ml umieszcza się szklane ampulki zawierające 2 g trójskorku tytanu w 30 ml n-heptanu i kulę stalową średnicy 1", służącą do rozbicia ampulek w chwili kiedy rozpocząć się ma polimeryzacja. Następnie do autoklawu wprowadza się w atmosferze azotu roztwór 5,7 g trójetyloglinu w 60 ml n-heptanu i podgrzewa autoklaw do temperatury 70°C, po czym wprowadza się 103 g ciekłego propylenu i zaraz potem autoklaw wprawia się w ruch wstrząsowy w celu rozbicia ampulek szklanych. Temperatura wówczas nieco wzrasta, podczas gdy ciśnienie powoli opada. Po 6 godzinach utrzymywania temperatury w granicach 80–90°C, gdy nie stwierdza się już więcej spadku ciśnienia do autoklawu wpompowuje się 50 ml metanolu w celu rozłożenia katalizatora a pozostałe 10 normalnych litrów gazów zawierających propylen, odprowadza. Z autoklawu wyjmuje się stałą, zbitą masę, którą obrabia się najpierw metanolem w sposób jak opisano w przykładzie I, a następnie oczyszcza stężonym roztworem kwasu solnego, przy czym masę spęcznia się wrzącym toluenem, następnie koaguluje się ją

metanolem, filtruje, przemywa metanolem i suszy na ciepło w próżni.

Otrzymano 82 g polimeru, co odpowiada polimeryzacji 79,6% zastosowanego propyleny i zawierającego 80% krystalicznego polipropylenu, który daje się oddzielić od niekrystalicznych produktów (15%) za pomocą ekstrakcji rozpuszczalnikami.

Część bezpostaciowa nie rozpuszcza się zupełnie w acetonie. Większa część jest rozpuszczalna na ciepło w eterze i posiada temperaturę mięknięcia 100°C, lepkość graniczną 0,685 i ciężar cząsteczkowy około 18 000. Część krystaliczna nierozpuszczalna w heptanie posiada temperaturę mięknięcia 160°C, lepkość graniczną 2,39, ciężar cząsteczkowy około 120 000.

Przykład III. $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3 + \text{propylen}$.

W autoklawie o pojemności 500 ml, zaopatrzonym w płaszcz do ogrzewania obiegającym olejem i w termostat do regulowania temperatury z dokładnością do 1°C, wprowadza się w atmosferze azotu 0,98 g tróchlorku tytanu i 220 ml bezwodnego n-heptanu. Następnie wytwarza się w autoklawie próżnię i rozpuszczalnik nasycy się czystym (98,5%-owym) propylenem przy nadciśnieniu 1000 mm słupa rtęci, przy czym autoklaw ogrzewa się do temperatury 70°C. Autoklaw utrzymuje się w temperaturze 70°C przez 90 minut w ruchu. Po tym czasie wprowadza się pod ciśnieniem propyleny roztwór 1 ml trójetylologlinu w 30 ml n-heptanu.

Następnie do autoklawu wprowadza się w sposób ciągły przy panującym stałym nadciśnieniu 1000 mm słupa rtęci w ciągu 4 godzin gazowy propylen. Szybkość polimeryzacji po około 2 godzinach od czasu wprowadzenia trójetylologlinu odpowiada absorpcji 11,5 g propyleny na godzinę na 1 g tróchlorku tytanu. Po wyżej podanym czasie produkt reakcji wyjmuje się z autoklawu i oczyszcza. Otrzymuje się 42 g polipropylenu zawierającego około 80% krystalicznego polimeru.

Przykład IV. $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3 + \text{propylen}$.

Do aparatury opisanej w poprzednim przykładzie wprowadza się w atmosferze azotu 1,05 g tróchlorku tytanu i roztwór 3,25 g trójetylologlinu w 250 ml n-heptanu. Autoklaw utrzymuje się w ruchu wstrząsowym w ciągu 4 godzin w temperaturze 70°C. Następnie z autoklawu usuwa się azot przy stałym nadciśnieniu 1000 mm słupa rtęci wprowadzając propylen. Po upływie 2 godzin szybkość polimeryzacji odpowiada absorpcji 11,4 g propyleny na godzinę

na 1 g tróchlorku tytanu. Ilość i typ otrzymanego polimeru odpowiadają wymienionym w przykładzie III.

Przykład V. $TiCl_3 + Al(C_3H_7)_3 + \text{propylen}$.

Do autoklawu wstrząsowego o pojemności 435 ml wprowadza się dwie nierdzewne kule stalowe oraz ampułkę szklaną zawierającą 1,85 g (0,012 mola) tróchlorku tytanu. Następnie wprowadza się w atmosferze azotu roztwór 3,9 g trójetylologlinu w 100 ml heptanu. Autoklaw ogrzewa się do 73°C i w tej temperaturze wprowadza się 90 g propyleny, po czym uruchamia się zaraz autoklaw, przez co wywołuje się rozbicie ampulek. Autoklaw utrzymuje się w ruchu w ciągu 10 godzin w temperaturze 70–75°C. Po upływie tego czasu z autoklawu wyjmuje się produkt reakcji w postaci stałej i bardzo ściślej masy nasyconej rozpuszczalnikami i traktuje go kwasem solnym w sposób opisany w przykładach I i II.

Uzyskuje się 72 g stałego białego polipropylenu, który frakcjonuje się przez ekstrakcję na gorąco rozpuszczalnikami. Ekstrakt acetonowy odpowiadał 3,5% uzyskanego polimeru i składał się z oleistych produktów o niższym ciężarze cząsteczkowym.

Ekstrakt eterowy odpowiadał 13,3% uzyskanego produktu i składał się z bezpostaciowego stałego polipropylenu o lepkości granicznej 0,725 (oznaczonej w tetralinie w temperaturze 135°C), która odpowiada ciężarowi cząsteczkowemu około 20 000. Ekstrakt heptanowy odpowiadał 11,4% uzyskanego produktu i składał się z polipropylenu o lepkości granicznej 0,9, która odpowiada ciężarowi cząsteczkowemu około 28 000. Ta frakcja prawdopodobnie składa się, sądząc z badań rentgenograficznych, z więcej aniżeli 50% krystalicznego polipropylenu.

Pozostałość po ekstrakcji odpowiadała 71,8% uzyskanego produktu i składała się z wysokokrystalicznego polipropylenu o lepkości granicznej 3,08, co odpowiada ciężarowi cząsteczkowemu około 180 000. Uzyskany surowy polipropylen zawiera zatem co najmniej 77,5% produktu krystalicznego.

Przykład VI. $TiCl_3 + Al(n-C_4H_9)_3 + \text{propylen}$.

Do autoklawu o pojemności 2 080 ml wprowadza się 3,7 g tróchlorku tytanu i roztwór 9,9 g trójetylologlinu w 250 ml heptanu. Następnie wprowadza się 220 g mieszaniny propyleny z propanem, o zawartości 92% propyleny i autoklaw ogrzewa, mieszając do temperatury 90°C. W temperaturze tej zachodzi szybki spadek ciśnienia. Autoklaw utrzymuje się w ruchu

w ciągu 5 godzin, a następnie wyjmuje się produkt polimeryzacji w ilości 190 g, który frakcjonuje się za pomocą ekstrakcji rozpuszczalnikami na ciepło na następujące frakcje:

	% całkowitego polimeru	lepkość graniczna	uwagi
ekstrakt acetonowy	11	—	bezpостaciowy
		—	niskocząsteczkowy polimer
ekstrakt eterowy	20,4	—	stały polimer
ekstrakt n-heptanowy	17,1	—	50% krystaliczny
pozostałość po ekstrakcjach	51,5	—	wysokokrystaliczna.

Uzyskany polimer wykazuje krystaliczność w około 60%.

Przykład VII. $\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3 + \text{propylen}$.

Do autoklawu o pojemności 435 ml wprowadza się dwie kule stalowe, szklaną ampulkę zawierającą 1,85 g tróchlorku tytanu oraz w atmosferze azotu roztwór 7,05 g (0,025 mola) trójheksyloglinu w 100 ml heptanu. Autoklaw ogrzewa się do temperatury 85°C, wprowadza 92 g propylenu, po czym wprawia się go niezwłocznie w ruch wstrząsowy. Utrzymuje się w nim temperaturę w granicach 95–100°C w ciągu 10 godzin, a po tym czasie wyładowuje się z niego produkt reakcji i oczyszcza w zwykły sposób. Otrzymuje się 83 g polipropylenu, który frakcjonuje się za pomocą ekstrakcji rozpuszczalnikami na gorąco. Ekstrakt acetonowy odpowiadał 11,8% uzyskanego polimeru i składał się z oleistych polimerów o niższym ciężarze cząsteczkowym. Ekstrakt eterowy odpowiadał 15% uzyskanego polimeru i składał się ze stałego bezpostaciowego polipropylenu o lepkości granicznej 0,57.

Ekstrakt heptanowy odpowiadał 19,2% uzyskanego polimeru i wykazywał lepkość graniczną 0,8 (w roztworze tetraliny w temperaturze 135°C). Frakcja ta, po zbadaniu rentgenograficznym, zawiera ponad 50% krystalicznego polimeru.

Pozostałość po ekstrakcji odpowiadała 54% uzyskanego polimeru i składała się z wysokokrystalicznego polipropylenu o lepkości granicznej 2,07. Uzyskany produkt zawiera zatem co najmniej 64% krystalicznego polipropylenu.

Przykład VIII. $\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_3 + \text{propylen}$.

Do autoklawu o pojemności 1100 ml wprowadza się w atmosferze azotu 1,85 g tróchlorku tytanu oraz roztwór 17,5 g trójalkyloglinu, o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym trójhек-

sadecyloglinu, w 100 ml n-heptanu. Następnie wprowadza się 130 g mieszaninę propylenu z propanem, zawierającą 91% propylenu. Całość ogrzewa się do temperatury 90°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu około 10 godzin. Po oczyszczeniu otrzymanego produktu uzyskuje się 115,2 g polipropylenu, który frakcjonuje się przez ekstrakcję w rozpuszczalnikach na gorąco. Ekstrakt acetonowy odpowiadał 11,4% uzyskanego polimeru i składał się z produktów oleistych o niższym ciężarze cząsteczkowym. Ekstrakt eterowy odpowiadał 19,5% uzyskanego polimeru i składał się ze stałego bezpostaciowego polipropylenu o lepkości granicznej 0,66 (oznaczonej w roztworze tetraliny w temperaturze 135°C). Ekstrakt heptanowy odpowiadał 20% uzyskanego polimeru i zawierał około 50% krystalicznego polipropylenu o lepkości granicznej 0,80. Pozostałość po ekstrakcji odpowiadała 49,1% uzyskanego polimeru i składała się z rentgenograficznie wysokokrystalicznego polipropylenu o lepkości granicznej 3,15. Uzyskany polimer zawiera zatem około 59% polipropylenu krystalicznego.

Przykład IX. $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3 + \text{propylen}$.

Do autoklawu o pojemności 1100 ml wprowadza się roztwór 10 g $\text{Al}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ w 150 ml n-heptanu, a następnie 200 g mieszaniny propylenu z propanem o zawartości 92% propylenu. Autoklaw ogrzewa się do temperatury 73°C i w tej temperaturze wprowadza się roztwór 3,8 g czterochloru tytanu w 20 ml n-heptanu. Temperatura wzrasta przy tym szybko do 95°C, zaś ciśnienie szybko opada.

Autoklaw utrzymuje się w ciągu około 4 godzin w ruchu wstrząsowym w temperaturze 80–90°C, a następnie wprowadza się do niego metanol. Po oczyszczeniu w zwykły sposób uzyskuje się 80 g białego stałego polipropylenu, który rozdziela się następnie na frakcje za pomocą gorących rozpuszczalników.

Przy frakcjonowaniu uzyskano następujące wyniki:

	% całkowitego polimeru	lepkość graniczna	uwagi
ekstrakt acetonowy	24,8	—	bezpостaciowy
ekstrakt eterowy	36	0,47	stały, bezpostaciowy
ekstrakt n-heptanowy	18,3	0,71	56% krystaliczny
pozostałość	20,9	1,47	wysokokrystaliczny

Surowy polimer wykazuje zatem krystaliczność w około 30%.

Przykład X. $TiCl_4 + Al(C_6H_{13})_3 +$ propylen.

Do wysuszonego autoklawu ze stali nierdzewnej o pojemności 2150 ml, w którym wytworzono próżnię do kilku mm Hg wprowadza się roztwór 500 ml n-heptanu, zawierający 28,2 g (1/10 mola) trójalkiloglinu, o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym odpowiadającym trójheksyloglinowi. Następnie wprowadza się 28,5 g ciekłego propylenu, a potem autoklaw wprawia się w ruch wstrząsowy. Autoklaw podgrzewa się do temperatury 80°C i w tej temperaturze wprowadza się roztwór z 3,8 g czterochloru tytanu w 40 ml n-heptanu. Następuje nagły wzrost temperatury, która w ciągu kilku minut osiąga 120°C i następnie powoli znów opada. Gdy temperatura opadnie z powrotem do 80°C, dodaje się drugą porcję 3,8 g czterochloru tytanu rozpuszczonego w 40 ml n-heptanu. Zachodzi przy tym dalszy wzrost temperatury, aczkolwiek mniejszy aniżeli za pierwszym razem. Autoklaw utrzymuje się w ciągu następnych 2 godzin w ruchu i po wypuszczeniu z niego produktów gazowych wprowadza się następnie około 100 ml metanolu w celu rozłożenia katalizatora. Gazy powstałe z rozkładu katalizatora również usuwa się. W autoklawie pozostaje stała lepka masa, którą wyjmuje się i oczyszcza przez traktowanie na gorąco eterem i kwasem solnym. Polimer po tej obróbce koaguluje się metanolem, filtruje i znów przemierza metanolem. Pozostałą na filtrze stałą masę suszy się następnie pod zmniejszonym ciśnieniem i w temperaturach poniżej 100°C.

Z 253 g uzyskanego polimeru, które odpowiadają przemianę 87% zastosowanego propylenu, 73,8% stanowią bezpostaciowy polimer, który jest w większej części rozpuszczalny na gorąco w eterze etylowym i wykazuje właściwość niewulkanizowanego elastomeru. Część rozpuszczalna w eterze i na gorąco w acetonie pozostawia przy ekstrakcji pozostałość, która posiada temperaturę mięknięcia w 75°C, lepkość graniczną 0,33 (oznaczoną w roztworach tetrafiny w temperaturze 135°C) i ciężar cząsteczkowy około 7000. Pozostałe 26,2% polimeru składa się z krystalicznego polipropylenu, którego największą część jest nierozpuszczalna w gorącym n-heptanie i posiada temperaturę mięknięcia 130°C, lepkość graniczną 1,22 i ciężar cząsteczkowy około 50 000.

Przykład XI. $TiCl_4 + Al(C_6H_{13})_3 +$ propylen.

Do autoklawu o pojemności 2150 ml, postępując jak w przykładzie X, wprowadza się 70,2 g trójalkiloglinu, o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym odpowiadającym trójheksadecyloglinowi, w 500 ml heptanu i 350 g ciekłego propylenu. Autoklaw ogrzewa się mieszając do temperatury 67°C. Następnie pod ciśnieniem azotu wprowadza się roztwór 3,8 g czterochloru tytanu w 40 ml heptanu. Temperatura wzrasta do 110°C. Gdy temperatura opadnie do 100°C wprowadza się jeszcze roztwór 3,8 g czterochloru tytanu w 40 ml heptanu. W 5 godzin po rozpoczęciu polimeryzacji wprowadza się do autoklawu 100 ml metanolu, a pozostałe gazy wypuszcza. Katalizator rozkłada się jak to podano w przykładzie X. Po oczyszczeniu otrzymanego produktu uzyskuje się 338,7 g stałego polimeru odpowiadającego 96,5% zastosowanego propylenu. Surowy produkt składa się w większej części (83,8%) z bezpostaciowego polimeru i jedynie z 16,2% krystalicznego polipropylenu, dającego się oddzielić od pozostałego polimeru za pomocą kolejnych ekstrakcji acetonem, eterem i n-heptanem.

Bezpostaciowa, nierozpuszczalna w acetonie, a rozpuszczalna w eterze część polimeru posiada temperaturę mięknięcia 70°C i wykazuje lepkość graniczną 0,5 oraz ciężar cząsteczkowy około 11000. Część krystaliczna, nierozpuszczalna w n-heptanie wykazuje temperaturę mięknięcia około 150°C, lepkość graniczną 1,09 i ciężar cząsteczkowy około 37000.

Przykład XII. $TiCl_4(OC_4H_9)_2 + Al(C_2H_5)_3 +$ propylen.

Do autoklawu o pojemności 2150 ml wprowadza się trzy kule stalowe oraz ampulkę szklaną, zawierającą 9 g dwuchloro - dwubutoksytytanu ($TiCl_2(OC_4H_9)_2$). Następnie do autoklawu wtłacza się w atmosferze azotu roztwór 11,4 g trójetyloglinu w 500 ml heptanu. Autoklaw podgrzewa się do temperatury 80°C, dodaje 275 g ciekłego propylenu i wprawia zaraz potem w ruch wstrząsowy. Temperaturę utrzymuje się w granicach 90—100°C.

Po około 10 godzinach, licząc od początku polimeryzacji, wpompowuje się do autoklawu metanol, a nieprzereagowane gazy odprowadza. Z autoklawu ekstrahuje się produkt reakcji, stanowiący stałą lepka brunatno-zieloną, zabarwioną masę, którą oczyszcza się w zwykły sposób. Po oczyszczeniu otrzymuje się 54,2 g

polimeru, który odpowiada 20% zastosowanego propylenu. Więcej aniżeli połowa (64,9%) używanego polimeru składa się z bezpostaciowego polipropylenu, który jest w większej części rozpuszczalny na gorąco w eterze etylowym. Pozostałość (35,1%) składa się z krystalicznego polipropylenu, który oddziela się od części bezpostaciowej za pomocą następujących po sobie ekstrakcji rozpuszczalnikami.

Przykład XIII. $Ti(OC_4H_9)_3Cl + Al(C_2H_5)_3$ + propylen.

Do autoklawu o pojemności około 2 l wprowadza się w atmosferze azotu roztwór 11,4 g trójetyloglinu w 500 ml heptanu i 190 g propylenu. Autoklaw ogrzewa się do temperatury 64°C i w tej temperaturze wprowadza się pod ciśnieniem roztwór 0,03 mola trójbutylojednochlorotytanu w 50 ml pentanu. Zawartość autoklawu miesza się w ciągu około 8 godzin w temperaturze 80—85°C. Po tym czasie produkt reakcji wyjmuje się, oczyszcza i suszy. Otrzymuje się 8 g stałego kauczukowatego polimeru zawierającego około 10% krystalicznego polipropylenu.

Przykład XIV. $Ti(OC_4H_9)_4 + Al(C_2H_5)_3$ + propylen.

Postępuje się w sposób opisany w przykładzie XIII. Otrzymuje się 5,4 g niskocząstkowego polimeru propylenowego, zawierającego jedynie ślady polipropylenu krystalicznego.

Przykład XV. $Ti(OC_3H_7)_4 + Al(C_2H_5)_3$ + propylen.

Do autoklawu o pojemności 2150 ml wypełnionego azotem wprowadza się 11,4 g trójetyloglinu w 200 ml heptanu oraz 200 g propylenu i mieszając ogrzewa do temperatury 81°C. Następnie wprowadza się doń roztwór 0,5 g czterozopropylanu tytanu i dalej miesza w ciągu około 15 godzin, utrzymując temperaturę w granicach 90°—100°C. Produkt reakcji oczyszcza się w zwykły sposób. Otrzymuje 6 g polimeru, który następnie rozdziela się za pomocą ekstrakcji gorącymi rozpuszczalnikami na następujące frakcje:

	% całkowitego polimeru		lepkosć tego graniczna	uwagi
ekstrakt acetonowy	60	—	—	bezpostaciowy
ekstrakt eterowy	33	0,37	—	stały bezpostaciowy
ekstrakt n-heptanowy	6	0,71	—	50% krystaliczny
pozostałość	1	—	—	wysokokrystaliczny

Uzyskany polimer wykazuje krystaliczność w 4%.

Przykład XVI. $Ti(OH)_4 + Al(C_2H_5)_3$ + propylen.

Do autoklawu o pojemności 435 ml wypełnionego azotem wprowadza się szklaną ampulkę zawierającą 0,7 g wodorotlenku tytanu oraz roztwór 5,7 g trójetyloglinu w 150 ml n-heptanu. Następnie wprowadza się 100 g mieszaniny propylenu z propanem o zawartości 90% propylenu i autoklaw ogrzewa do temperatury 90°C. W tej temperaturze wprawia się autoklaw w ruch wstrząsowy, a przez to rozbija ampulkę szklaną. Po 12 godzinach prowadzenia procesu z autoklawu wyjmuje się produkt reakcji i koaguluje w nim polimer przez dodanie metanolu i acetonu. Otrzymuje się 2 g stałego polimeru i 35 g oleistego produktu o niskim ciężarze cząsteczkowym.

Stale produkty wykazują przy badaniu rentgenograficznym krystaliczność w około 50%.

Przykład XVII. $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$ + buten.

Do autoklawu o pojemności 2150 ml wprowadza się trzy nierdzewne kule stalowe oraz ampulkę szklaną zawierającą 3,5 g trójchloru tytanu. Następnie autoklaw napełnia się azotem i wprowadza roztwór 11,4 g trójetyloglinu w 500 ml heptanu. Całość ogrzewa się do temperatury 70°C, po czym do autoklawu wprowadza 202 g butenu otrzymanego z alkoholu butylowego (70% butenu-1 i 30% butenu-2). Autoklaw utrzymuje się w temperaturze 70—80°C w ciągu 20 godzin przy stałym mieszaniu. Następnie do autoklawu wprowadza się metanol, a nieprzereagowane gazy odprowadza.

Z autoklawu wyjmuje się bardzo lepką masę, która po dodaniu do niej następnej porcji metanolu całkowicie się ścina i którą oczyszcza się w zwykły sposób. Otrzymuje się 29 g białego stałego polimeru, który frakcjonuje się przez ekstrakcję rozpuszczalnikami na gorąco. 65% uzyskanego produktu składa się z polibutenu krystalicznego o ciężarze cząsteczkowym powyżej 30.000. Pozostała część składająca się całkowicie z bezpostaciowego produktu posiada właściwość niewulkanizowanego elastomeru.

Gdy powtarza się próbę przy zastosowaniu mieszaniny czterochlorek tytanu-trójheksadecyloglin jako katalizatora, to otrzymuje się

produkt lepki, który jest więcej ciekły aniżeli w poprzednim przypadku przy użyciu trójkloru tytanu i składa się całkowicie z bezpostaciowego polibutenu.

Przykład XVIII. $TiCl_3 + Al(C_3H_7)_3 +$
buten.

Do autoklawu o pojemności 435 ml wprowadza się 1,85 g trójkloru tytanu, roztwór 3,9 g trójpropyloglinu w 100 ml heptanu i 85 g butenu-1. Polimeryzację przeprowadza się w temperaturze między 90–95°C. Otrzymuje się 60,5 g polibutenu, który rozdziela się na frakcje w zwykły sposób. Frakcja krystaliczna nierozpuszczalna w eterze odpowiada około 75% całkowicie uzyskanego produktu.

Przykład XIX. $TiCl_3 + Al(n-C_4H_9)_3 +$
buten.

Do autoklawu o pojemności 1100 ml wprowadza się szklaną ampulkę z 6,5 g trójkloru tytanu i dwie kule stalowe. Autoklaw wypełnia się azotem oraz wprowadza roztwór 19,8 g n-trójbutyloglinu w 500 ml n-heptanu. Całość ogrzewa się do temperatury 85°C, dodaje 115 g butenu-1 (bardzo czystego) i wprowadza autoklaw w ruch wstrząsowy w celu rozbicia ampulki szklanej. Temperatura szybko wzrasta do 95°C. Autoklaw utrzymuje się w ruchu przez 4 godziny, a następnie wyjmujemy zeń produkt reakcji, który oczyszcza w zwykły sposób. Otrzymuje się 109 g białego stałego polibutyleny o włóknistym wyglądzie, który przez frakcjonowanie za pomocą ekstrakcji gorącymi rozpuszczalnikami rozdziela się na następujące frakcje:

	% całkowitego polimeru	lepkość graniczna	uwagi
ekstrakt acetonowy	3,1	—	niższe oleiste polimery
ekstrakt eterowy	29,2	0,82	stały bezpostaciowy
ekstrakt n-heptanowy	67,7	2,12	krystaliczny

Przykład XX. $TiCl_4 + Al(C_3H_7)_3 +$
buten.

Do autoklawu o pojemności 435 ml wprowadza się roztwór z 8 g trójpropyloglinu w 29 ml n-heptanu i 47 g butenu-1 (bardzo czystego). Autoklaw ogrzewa się do 65°C i wprowadza roztwór z 3,8 g czterochloru tytanu w 30 ml n-heptanu pod ciśnieniem azotu. Temperatura podnosi się spontanicznie do około 75°C. Autoklaw utrzymuje się następnie w ruchu przez około 5 godzin w temperaturze 75–85°C.

Po oczyszczeniu produktu reakcji w zwykły sposób otrzymuje się 22 g białego stałego polibutyleny. Produkt ten rozdziela się za pomocą ekstrakcji gorącymi rozpuszczalnikami na następujące frakcje:

	% całkowitego polimeru	lepkość graniczna	uwagi
ekstrakt acetonowy	20	—	niskie polimery
ekstrakt eterowy	43,2	0,535	stały bezpostaciowy
ekstrakt n-heptanowy	36,8	1,07	wysokokrystaliczny

Przykład XXI. $TiCl_4 + Al(n-C_4H_9)_3 +$
buten.

Do autoklawu o pojemności 1100 ml wypełnionego azotem wprowadza się roztwór z 19,8 g trój-n-butyloglinu w 450 ml n-heptanu oraz 80 g butenu-1 (bardzo czystego). Autoklaw ogrzewa się do temperatury 85°C i w tej temperaturze wprowadza się roztwór 7,6 g czterochloru tytanu w 50 ml n-heptanu. Temperatura wzrasta szybko o około 10°C, podczas gdy ciśnienie opada. Autoklaw utrzymuje się w ruchu w temperaturze w granicach 85–95°C przez 4 godziny.

Produkt reakcji daje po zwykłym oczyszczeniu 44,2 g polibutenu, który rozdziela się za pomocą ekstrakcji gorącymi rozpuszczalnikami na następujące frakcje:

	% całkowitego polimeru	lepkość graniczna	uwagi
ekstrakt acetonowy	12,4	—	—
ekstrakt eterowy	40,3	0,28	bezpostaciowy stały
pozostałość	47,3	0,98	wysokokrystaliczny całkowicie rozpuszczalny w n-heptanie

Przykład XXII. $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_2Cl +$
propylen.

Do autoklawu o pojemności 2150 ml wprowadza się trzy kule stalowe i ampulkę, zawierającą 8 g trójkloru tytanu, a następnie w atmosferze azotu wprowadza się roztwór 12 g chloru dwuetyloglinu w 500 ml n-heptanu. Autoklaw ogrzewa się do temperatury 76°C i wprowadza 365 g technicznego propyleny (85% propyleny). Następnie autoklaw wprowadza się w ruch wstrząsowy, co powoduje rozbicie ampulki. Utrzymując temperaturę w granicach 80–90°C gdy nie stwierdza się już żadnego spadku ciśnienia, wypuszcza się zeń nieprzereagowa-

ne gazy. Następnie postępuje się jak opisano w przykładzie II. Otrzymuje się 235 g polimeru, co odpowiada przemianie 75% w przeliczeniu na zastosowany propylen. Uzyskany produkt składa się w większej części (84%) z krystalicznego polipropylenu, który wydziela się z produktów niekrystalicznych za pomocą ekstrakcji rozpuszczalnikami.

Przykład XXIII. $\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} + \text{propylen}$.

Do autoklawu ze stali szlachetnej, o pojemności 2080 ml, wprowadza się trzy kule stalowe, ampulkę zawierającą 7 g tróchlorku tytanu oraz roztwór 1,6 g (0,013 mola) chlorku dwuetyloglinu w 500 ml heptanu. Autoklaw ogrzewa się do temperatury 70°C i w tej temperaturze wtryskuje się 350 g propylenu. Następnie autoklaw wprawia się w ruch, przez co ampulka zostaje rozbita i w tym stanie utrzymuje się go w ciągu około 10 godzin w temperaturze 80–85°C. Obserwuje się przy tym stały spadek ciśnienia. Po tym czasie autoklaw opróżnia się, przy czym odbiera się 10 Nlitrów propylenu.

Z produktu reakcji po oczyszczeniu w zwykły sposób otrzymano 315 g stałego polimeru. Ekstrakt acetonowy odpowiadał 10,8% uzyskanego polimeru. Ekstrakt eterowy odpowiadał 16,2% i składał się ze stałego bezpostaciowego polipropylenu o lepkości granicznej 0,43. Ekstrakt heptanowy odpowiadał 9,5% otrzymanego polimeru i składał się z więcej aniżeli 50% krystalicznego polipropylenu o lepkości granicznej 0,955. Pozostałość po ekstrakcjach odpowiadała 63,4% uzyskanego polimeru i składała się z wysokokrystalicznego polipropylenu o lepkości granicznej 2,05.

Przykład XXIV. $\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3 + \text{propylen}$.

Do autoklawu wstrząsowego o pojemności 1100 ml wprowadza się dwie kule stalowe i ampulkę zawierającą 1,85 g tróchlorku tytanu. Następnie wprowadza się w atmosferze azotu roztwór 4,95 g trójizobutyloglinu w 100 ml heptanu. Autoklaw ogrzewa się do temperatury 85°C i w tej temperaturze wprowadza się 100 g propylenu, a następnie autoklaw wprawia się niezwłocznie w ruch. Temperaturę utrzymuje się w granicach 70–75°C w ciągu około 10 godzin, przy czym zauważa się znaczny spadek ciśnienia. Postępując w zwykły sposób, uzyskuje się 65,6 g polipropylenu, który frakcjonuje się gorącymi rozpuszczalnikami. Ekstrakt acetonowy odpowiadał 5,1% uzyskanego polimeru. Ekstrakt

eterowy odpowiadał 27,4% uzyskanego polimeru i składał się ze stałego bezpostaciowego polipropylenu o lepkości granicznej 0,895. Ekstrakt heptanowy odpowiadał 14,9% uzyskanego polimeru i składał się z ponad 50% krystalicznego polipropylenu o lepkości granicznej 1,17 (w roztworze tetraliny w temperaturze 135°C). Pozostałość odpowiadała 52,6% uzyskanego polimeru i składała się z wysokokrystalicznego polipropylenu, wykazującego lepkość graniczną 2,56. Uzyskany produkt posiada zatem zawartość krystalicznego polipropylenu co najmniej w 60%-tach.

Przykład XXV. $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3 + \text{propylen}$.

Do wypełnionego azotem autoklawu o pojemności 2150 ml wprowadza się roztwór 19,8 g trójizobutyloglinu w 500 ml n-heptanu i 290 g propylenu. Całość ogrzewa się do 66°C i następnie wprowadza się roztwór 7,6 g czterochlorku tytanu w 80 ml n-heptanu. Temperatura wzrasta gwałtownie do 95°C. Autoklaw po wprawieniu go w ruch utrzymuje się w tej temperaturze w ciągu około 7 godzin. Produkt oczyszcza się w zwykły sposób. Otrzymuje się 215 g stałego polimeru, który rozdzielić można przez ekstrakcję gorącymi rozpuszczalnikami na następujące frakcje:

	% całkowitego polimeru	lepkość graniczna	uwagi
ekstrakt acetonowy	18,7	—	oleiste polimery o niskim ciężarze cząsteczkowym
ekstrakt eterowy	43	0,41	bezpostaciowy stały
ekstrakt n-heptanowy	19	0,76	50% krystaliczny
pozostałość	19,3	1,87	krystaliczna

Surowy polimer wykazuje zatem krystaliczność w około 29%.

Przykład XXVI. $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2\text{Cl} + \text{propylen}$.

Postępuje się podobnie jak opisano w przykładzie X z tym, że stosuje się autoklaw o pojemności 435 ml, do którego wprowadza się roztwór 20 g (1/20 mola) chlorku dwuaukylloglinu, o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym odpowiadającym chlorkowi dwudodecylloglinu w 75 ml bezwodnego benzenu i 120 g ciekłego propylenu. Autoklaw ogrzewa się wstrząsając nim aż do temperatury 72°C i wtryskuje pod ciśnieniem azotu roztwór 1,9 g czterochlorku tytanu w 20 ml heptanu. Temperatura wzrasta nagle o kilka

stopni. Następnie wtryskuje się jeszcze roztwór 1,9 g czterochloru tytanu w 20 ml benzyny. Po około 10 godzinach od rozpoczęcia doświadczenia, katalizator rozkłada się metanolem. Uzyskuje się 68,5 g stałego polimeru, co odpowiada przemianie 57% zastosowanego polimeru. Polimer prawie całkowicie składa się z produktu bezpostaciowego (ponad 90%). Część nierozpuszczalna w acetonie a rozpuszczalna w eterze posiada temperaturę mięknięcia odpowiadającą 55°C i wykazuje lepkość graniczną 0,25 oraz ciężar cząsteczkowy około 5000.

Przykład XXVII. $\text{TiBr}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{propylen}$.

Do autoklawu o pojemności 435 ml wprowadza się w atmosferze azotu 3,4 g trójbromku tytanu oraz roztwór 2,85 g trójetyloglinu w 100 ml n-heptanu. Następnie wprowadza się 115 g mieszaniny propanu z propylenem, zawierającej 91% propyleny. Autoklaw ogrzewa się do temperatury 80–90°C i utrzymuje w niej w ciągu około 10 godzin, stosując mieszanie. Produkt polimeryzacji oczyszcza się jak w poprzednim przykładzie. Otrzymuje się 102 g stałego polimeru, który frakcjonuje się przez ekstrakowanie na gorąco rozpuszczalnikami.

Ekstrakt acetonowy odpowiadał 10% uzyskanego polimeru i składał się z produktów olejnych o niskim ciężarze cząsteczkowym. Ekstrakt eterowy odpowiadał 36% uzyskanego polimeru i składał się ze stałego bezpostaciowego polipropylenu. Ekstrakt heptanowy odpowiadał 20% uzyskanego polimeru i zawierał więcej aniżeli 50% krystalicznego polipropylenu. Pozostałość po ekstrakcji odpowiadała 34% uzyskanego polimeru i składała się z wysokokrystalicznego polipropylenu. Uzyskany produkt posiada zatem krystaliczność w co najmniej 44%.

Przykład XXVIII. $\text{TiJ}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{propylen}$.

Do autoklawu o pojemności 435 ml wprowadza się 5,15 g trójjodku tytanu i roztwór 2,85 g trójetyloglinu w 100 ml heptanu. Następnie wprowadza się 130 g mieszaniny propyleny z propanem o zawartości 91% propyleny i autoklaw ogrzewa się do temperatury 85–90°C, utrzymując go w tej temperaturze w ruchu w ciągu około 20 godzin.

Produkt polimeryzacji składał się z półstałej kleistej masy, którą oczyszczono i skoagulowano metanolem. Otrzymuje się 30 g stałego białego polipropylenu. Po odparowaniu rozpuszczalnika, zastosowanego podczas polimeryzacji i podczas

oczyszczania, otrzymuje się 54,3 g olejnego produktu o niskim ciężarze cząsteczkowym.

84,3 g całkowitej ilości otrzymanego produktu składało się zatem w 64,5% z produktów olejnych.

Stały polimer wydziela się za pomocą ekstrakcji gorącymi rozpuszczalnikami i rozdziela na frakcje. Otrzymuje się przy tym krystaliczny polipropylen w ilości odpowiadającej 10% całkowitej ilości polimeru.

Przykład XXIX. $\text{VCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{propylen}$.

Do autoklawu o pojemności 435 ml wprowadza się w atmosferze azotu dwie kule stalowe, ampulkę szklaną zawierającą 3,2 g (0,02 mola) tróchloru wanadu oraz roztwór 5,7 g trójetyloglinu w 100 ml n-heptanu. Autoklaw ogrzewa się do temperatury 87°C, wprowadza doń 98 g ciekłego czystego propyleny i następnie wprawia w ruch wstrząsowy. W ruchu tym utrzymuje się go w ciągu około 10 godzin, utrzymując równocześnie temperaturę w granicach 81–90°C, stwierdza się przy tym stałe i równomierne opadanie ciśnienia. Po wyżej wymienionym czasie do autoklawu wpompowuje się 50 ml metanolu, równocześnie odprowadzając z niego 6 Nlitrów gazu. Z autoklawu wyładowuje się stały polimer, który wpierw rozdrabnia się, a następnie traktuje na gorąco eterem i kwasem solnym, a ostatecznie koaguluje metanolem i odfiltrowuje. Ponieważ eter nie spęcznia na ciepło otrzymanego polimeru w dostatecznej mierze, koniecznym jest oczyścić go za pomocą gorącego benzenu (który go prawie całkowicie spęcznia) i kwasem solnym. Następnie polimer koaguluje się metanolem i acetonem, przemycwa i suszy w próżni, przy czym otrzymuje się 64 g białego stałego polimeru.

Uzyskany polimer frakcjonuje się jak w poprzednich przykładach. Ekstrakt acetonowy odpowiadał 12,6% uzyskanego polimeru i składał się z bezpostaciowych niskocząsteczkowych polimerów. Ekstrakt eterowy odpowiadał 21,4% uzyskanego polimeru i składał się z bezpostaciowego polipropylenu o lepkości granicznej 0,55. Ekstrakt heptanowy odpowiadał 24,1%, uzyskanego polimeru i jak wykazały badania promieniami Rentgena składał się z więcej aniżeli w 50% z krystalicznego polipropylenu. Frakcja ta posiada lepkość graniczną 0,85, która odpowiada ciężarowi cząsteczkowemu około 20 000. Reszta poekstrakcyjna składała się z wysokokrystalicznego polipropylenu o lepkości granicznej 1,78, co odpowiada ciężarowi cząsteczkowemu około

80 000. Uzyskany surowy polipropylen wykazuje zatem stopień krystaliczności co najmniej 54%.

Przykład XXX. $\text{VOCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{propylen}$.

Do autoklawu o pojemności 2000 ml wprowadza się w atmosferze azotu roztwór z 11,4 g trójetyloglinu w 400 ml n-heptanu i 350 g mieszaniny zawierającej 82% propylenu i 18% propanu. Autoklaw ogrzewa się, mieszając do temperatury 80°C, i w tej temperaturze wtryskuje się roztwór 6,8 g tróchlorku wanadylu w 100 ml n-heptanu. Temperatura wzrasta natychmiast do 87°C, podczas gdy ciśnienie szybko opada. Po około 5 godzinach do autoklawu wpompowuje się metanol, a następnie wyjmuje się z niego produkt polimeryzacji. Produkt oczyszcza się od zanieczyszczeń nieorganicznych przez traktowanie na ciepło eterem i kwasem solnym, następnie przez całkowite skoagulowanie metanolem.

Uzyskuje się 172,5 g polipropylenu, co odpowiada 60% zastosowanego propylenu. Polimer frakcjonuje się następnie przez ekstrakcję rozpuszczalnikami na gorąco. Ekstrakt acetonowy odpowiadał 29% uzyskanego polimeru i składał się z bezpostaciowego polipropylenu o niskim ciężarze cząsteczkowym. Ekstrakt eterowy odpowiadał 29,4% i składał się z bezpostaciowego polipropylenu o lepkości granicznej 0,52. Ekstrakt heptanowy o krystaliczności około 50% wykazywał lepkość graniczną 1,15. Pozostałość po ekstrakcjach składała się z wysokokrystalicznego polipropylenu i wykazywała lepkość graniczną 2,1. Uzyskany surowy polimer wykazywał zatem krystaliczność około 32,4%.

Przykład XXXI. $\text{CrCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{propylen}$.

Do autoklawu wstrząsowego z nierdzewnej stali o pojemności 435 ml wprowadza się dwie kule stalowe i ampulkę szklaną zawierającą 3,25 g tróchlorku chromu (0,02 mola). Następnie wprowadza się doń w atmosferze azotu roztwór 5,7 g (0,05 mola) trójetyloglinu w 100 ml n-heptanu. Autoklaw ogrzewa się w stanie spoczynku aż do temperatury 80°C, a następnie wprowadza się 115 g czystego ciekłego propylenu. Zaraz potem autoklaw wprawia się w ruch wstrząsowy, przez co powoduje się rozbicie ampulki. Autoklaw utrzymuje się następnie w ruchu w temperaturze w granicach 80–110°C. Po 40 godzinach, licząc od początku doświadczenia, opróżnia się autoklaw z nieprzereagowanego propylenu. Z uwolnionego przez wymycie metanolem i kwasem solnym od katalizatora produktu

reakcji, usuwa się rozpuszczalnik przez odparowanie. Przez ekstrakcję eterem otrzymuje się frakcję, która odpowiada 37% uzyskanego polimeru i jest całkowicie bezpostaciowa. Przez ekstrakcję wrzącym heptanem otrzymuje się frakcję, która odpowiada 44% uzyskanego polimeru. Frakcja ta jest w 50% krystaliczna i wykazuje lepkość graniczną 0,42. Pozostałość po ekstrakcji jest wysokokrystaliczna i wykazuje lepkość graniczną 0,765. Uzyskany produkt zawierał zatem około 41% krystalicznego polipropylenu.

Przykład XXXII. $\text{CrO}_2\text{Cl}_2 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{propylen}$.

Do autoklawu o pojemności 1100 ml wprowadza się w atmosferze azotu 5,7 g trójetyloglinu w 200 ml heptanu i 172 g propylenu. Całość ogrzewa się do temperatury 80°C i w tej temperaturze wtryskuje się roztwór 0,75 g chloru chromyłu w 50 ml heptanu. Autoklaw utrzymuje się w ruchu w ciągu 20 godzin, a następnie wyjmuje się z niego produkt, zawierający około 21% polimeru krystalicznego.

Przykład XXXIII. $\text{ZrCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{propylen}$.

Do autoklawu wstrząsowego o pojemności 435 ml wprowadza się w atmosferze azotu dwie kule stalowe, ampulkę szklaną zawierającą 2,36 g (0,012 mola) tróchlorku cyrkonu oraz roztwór 2,85 g trójetyloglinu w 100 ml n-heptanu. Autoklaw ogrzewa się nie mieszając do temperatury 73°C. W tej temperaturze do autoklawu wprowadza się 70 g mieszaniny propylenu z propanem, zawierającej 91% propylenu. Następnie autoklaw wprawia się natychmiast w ruch, przez co następuje rozbicie ampulki. Autoklaw utrzymuje się przez kilka godzin w temperaturze 80°C w ruchu. Polimer oczyszcza się jak zwykle i frakcjonuje rozpuszczalnikami na gorąco.

Przez ekstrakcję eterem na gorąco otrzymuje się frakcję odpowiadającą około 30% całkowitej ilości otrzymanego produktu, składającą się z bezpostaciowego polipropylenu. Ekstrakt heptanowy odpowiadał 10% uzyskanego produktu i składał się z polipropylenu o stopniu krystaliczności większym aniżeli 50%. Pozostałość po ekstrakcji składała się z wysokokrystalicznego polipropylenu.

Uzyskany produkt zawierał zatem około 50% krystalicznego polipropylenu.

Przykład XXXIV. $\text{WCl}_6 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{propylen}$.

Do autoklawu wstrząsowego o pojemności 2080 ml wprowadza się ampulkę szklaną zawie-

rającą 9 g sześciochloru wolframu i dwie kule stalowe. Autoklaw wypełnia się następnie azotem i wprowadza roztwór 11,4 g trójetyloglinu w 500 ml n-heptanu. Następnie ogrzewa się całość do 70°C i dodaje następnie 340 g mieszaniny propylenu z propanem o zawartości 90% propylenu i autoklaw wprawia się w ruch. Po około 10 godzinach prowadzenia procesu w temperaturze 90–95°C z autoklawu wyjmuje się produkt polimeryzacji. Składa się on z ciekłej, brunatnej masy. Po wymyciu kwasem i odparowaniu rozpuszczalnika otrzymuje się 38 g czystego oleistego produktu i 0,5 g stałego polimeru. Produkt stały przy badaniu rentgenograficznym wykazywał krystaliczność w około 50%-tach.

Przykład XXXV. $\text{VCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{buten}$.

Do autoklawu o pojemności 435 ml wprowadza się dwie kule stalowe i szklaną ampulkę zawierającą 3,2 g stałego tróchloru wanadu. Postępując według poprzednich przykładów wprowadza się następnie 5,7 g (równo 0,05 mola) trójetyloglinu rozpuszczonego w 100 ml heptanu. Autoklaw ogrzewa się następnie do temperatury 83°C i wprowadza 110 g mieszaniny butenu-1 z butenem-2 o zawartości 70% butenu-1, po czym autoklaw wprawia się w ruch, przez co następuje rozbięcie ampulki. Po około 10-godzinym wstrząsaniu w temperaturach w granicach 86–88°C z autoklawu wyjmuje się produkt polimeryzacji i postępuje dalej jak w poprzednich przykładach.

Otrzymuje się 42 g stałej białej włóknistej masy, której 21,5 g, co stanowi 51,3%, uzyskanego polimeru, dało się wyekstrahować eterem, a przy badaniu promieniami rentgenowskimi część ta okazała się zasadniczo bezpostaciowa. Pozostałość po ekstrakcji, która odpowiadała 48,7% stałego polimeru, okazała się przy badaniu promieniami rentgenowskimi jako wysoko-krystaliczny produkt i posiadała lepkość graniczną 1,1.

Przykład XXXVI. $\text{VCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{buten}$.

Do autoklawu o pojemności 2 l wprowadza się w atmosferze azotu roztwór 1,4 g trójetyloglinu w 400 ml heptanu. Następnie dodaje się 220 g mieszaniny składającej się w 70% z butenu-1 i w 30% z butenu-2. Autoklaw ogrzewa się do temperatury 75°C i w tej temperaturze pod ciśnieniem azotu wprowadza się roztwór: 7,7 g czterochloru wanadu w 100 ml pentanu. Autoklaw utrzymuje się w temperaturze w granicach

75–80°C, w ciągu około 10 godzin przy równoczesnym mieszanii. Otrzymany produkt wyjmuje się następnie i oczyszcza. Uzyskuje się 90,2 g polibutenu, który frakcjonuje się za pomocą ekstrakcji acetonem i eterem na gorąco.

Pozostałość po ekstrakcji eterem odpowiadała 27,8% uzyskanego polimeru i składała się z krystalicznego polibutenu. Frakcja ta wykazuje lepkość graniczną 1,65 (w roztworze tetraliny w temperaturze 135°C).

Przykład XXXVII. $\text{ZrCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_3 + \text{propylen}$.

Do autoklawu o pojemności 2150 ml wprowadza się dwie kule stalowe i ampulkę zawierającą 9,5 g (0,044 mola) czterochloru cyrkonu. Do zamkniętego autoklawu, w którym wytworzono próżnię, wprowadza się następnie przez zasysanie roztwór, składający się z 45 g (0,1 mola) związku trójalkiloglinu o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym odpowiadającym ciężarowi cząsteczkowemu trójdecyloglinu, w 450 ml bezwodnego benzenu. Autoklaw podgrzewa się do temperatury 82°C, po czym wprowadza się 222 g propylenu. Zaraz potem wprawia się w ruch, przez co rozbija się ampulkę. W ruchu tym utrzymuje się go w ciągu 14 godzin, utrzymując równocześnie temperaturę w granicach 82–118°C, stwierdza się przy tym stały spadek ciśnienia. Po upływie wymienionego okresu czasu do autoklawu wpompowuje się 100 ml metanolu. Z autoklawu pobiera się produkt reakcji silnie spęczniony benzenem. Tak uzyskany produkt zawierał znaczną część produktów o stosunkowo niskim ciężarze cząsteczkowym, które okazały się bezpostaciowe. Część nierozpuszczalna w eterze wynosiła 12% uzyskanego polimeru.

Przykład XXXVIII. $\text{VCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3 + \text{propylen}$.

Do autoklawu o pojemności 1100 ml wypełnionego azotem wprowadza się 8 g trójpropyloglinu rozpuszczonego w 200 ml heptanu i 200 g mieszaniny propylenu z propanem, o zawartości 91% propylenu. Całość ogrzewa się do temperatury 82°C i następnie wprowadza się pod ciśnieniem azotu 3,85 g czterochloru wanadu rozpuszczonego w 50 ml n-heptanu. Temperatura wzrasta szybko do 100°C, przy czym stwierdza się spadek ciśnienia. Autoklaw utrzymuje się w ciągu około 5 godzin w temperaturze w granicach 90–100°C w ruchu.

Produkt polimeryzacji składa się ze spęcznionej rozpuszczalnikami stałej masy. Oczyszcza się go przez wymywanie rozpuszczalnikiem, zakwa-

szonym kwasem solnym, a następnie koaguluje całkowicie metanolem. Otrzymuje się 150,8 g stałego białego polimeru, który rozdziela się za pomocą ekstrakcji gorącymi rozpuszczalnikami na następujące frakcje:

	% całkowitego polimeru	lepkość graniczna	uwagi
ekstrakt acetonowy	10	—	—
ekstrakt eterowy	35,8	0,52	—
ekstrakt n-heptanowy	26,5	1,3	50% krystaliczny
pozostałość	27,7	2,58	krystaliczny, ciężar cząsteczkowy około 140000

Produkt polimeryzacji zawiera zatem około 41% krystalicznego polimeru.

Przykład XXXIX. $\text{CrCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_3 + \text{propylen}$.

Do autoklawu o pojemności 435 ml wprowadza się dwie kule stalowe i ampulkę zawierającą 3,3 g (0,02 mola) trójtlenku chromu. Do autoklawu zasysa się następnie w atmosferze azotu roztwór składający się z 22,5 g związku trójalkiloglinowego, o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym, odpowiadającym ciężarowi cząsteczkowemu trójdecyloglinu, w 80 ml bezwonnego benzenu. Autoklaw ogrzewa się nie mieszając do temperatury 89°C, po czym wprowadza się 100 g propylenu. Zaraz potem autoklaw wprawia się w ruch, wskutek czego następuje rozbicie ampulki. Mieszanie kontynuuje się w ciągu 14 godzin przy utrzymaniu temperatury w granicach 89–105°C. Po upływie tego okresu czasu przystępuje się jak w przykładzie XXXV do oczyszczania i wydzielania uzyskanego polimeru. Polimer bogaty jest w produkty o niskim ciężarze cząsteczkowym i zawiera jedynie 14% produktu nierozpuszczalnego w eterze, który daje się wyekstrahować gorącym heptanem. Ostatnia frakcja zawierała około 50% krystalicznego polimeru.

Przykład XL. $\text{VCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_3 + \text{buten}$.

Do autoklawu o pojemności 2350 ml wprowadza się dwie kule stalowe i ampulkę zawierającą 7,8 g ciekłego czterochlorku wanadu. Następnie wtłacza się roztwór 45 g trójalkiloglinu o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym odpowiadającym trójdecyloglinowi, w 500 ml n-heptanu. Całość ogrzewa się do temperatury 87°C i wprowadza 260 g butenu (zawierającego około 70% butenu-1). Autoklaw wprawia się następnie w ruch i utrzymuje w nim w ciągu około 10 go-

dzin, równocześnie utrzymując temperaturę 87°C.

Postępując jak w poprzednich przykładach, uzyskuje się 113 g polimeru butenowego, zawierającego mniej aniżeli 10% produktu krystalicznego.

Przykład XLI. $\text{VOCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_3 + \text{propylen}$.

Do autoklawu o pojemności 2080 ml wypełnionego azotem wprowadza się roztwór 17,5 g $\text{Al}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_3$ w 200 ml n-heptanu. Następnie wprowadza się 280 g mieszaniny propylenu z propanem o zawartości 91% propylenu. Całość ogrzewa się do temperatury 80°C i wprowadza pod ciśnieniem azotu roztwór 2,2 g trójtlenku wanadylu w 50 ml heptanu. Temperatura wzrasta szybko do 90°C, podczas gdy ciśnienie spada. Autoklaw utrzymuje się w ciągu 5 godzin w ruchu. Uzyskany produkt wyjmuje się i oczyszcza w zwykły sposób. Po koagulacji dużą ilością metanolu otrzymuje się 90 g polipropylenu, który rozdziela się za pomocą ekstrakcji rozpuszczalnikami na gorąco na następujące frakcje:

	% całkowitego polimeru	lepkość graniczna	uwagi
ekstrakt acetonowy	47,6	—	—
ekstrakt eterowy	31,5	—	bezpostaciowy stały
ekstrakt n-heptanowy	11,8	—	50% krystaliczny
pozostałość	9,1	—	czysty krystaliczny

Uzyskany polimer zawierał zatem około 15% produktu krystalicznego.

Przykład XLII. $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{propylen}$.

11,4 g trójetiloglinu rozpuszcza się w 50 ml n-heptanu i dodaje do niego w temperaturze 70°C przy mechanicznym mieszanii 7,6 g czterochlorku tytanu w 20 ml n-heptanu. Mieszaninę reakcyjną przesącza się następnie w atmosferze azotu przez porowatą płytkę o średnicy por 5–15 mikronów i osad przemywa się na filtrze 12° ml 20%-owego roztworu trójetiloglinu w heptanie. Uzyskany osad zawieszają się następnie w 100 ml n-heptanu i mieszając napelnia nim w atmosferze azotu ampulkę szklaną, którą następnie zatapia się w płomieniu. Do autoklawu o pojemności 2150 ml wprowadza się trzy kule stalowe, wyżej omówioną ampulkę i roztwór 11,4 g trójetiloglinu w 400 ml n-heptanu. Całość ogrzewa się do temperatury 80°C i wprowadza 295 g ciekłego propylenu, a następnie autoklaw natych-

młast wprawia się w ruch. Autoklaw utrzymuje się w ruchu w temperaturze w granicach 80–90°C i gdy nie stwierdza się już spadku ciśnienia, wpompowuje się metanol i usuwa produkty gazowe. Produkt reakcji, który stanowi prawie całkowicie stałą masę, ekstrahuje się i oczyszcza się w zwykły sposób przez traktowanie równocześnie wrzącym toluenem i stężonym kwasem solnym. Po wytrąceniu i ponownym wymyciu metanolem, masę filtruje się i suszy. Otrzymuje się w ten sposób 111 g polimeru, co odpowiada przemianie 37,5% zastosowanego propylenu. Uzyskany polimer zawierał 53,7% krystalicznego polipropylenu, który można oddzielić za pomocą ekstrakcji rozpuszczalnikami od produktu niekrystalicznego.

Przykład XLIII. $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 +$ propylen.

Do autoklawu o pojemności 310 ml wprowadza się w atmosferze azotu 80 ml przesącza uzyskanego przy wytwarzaniu katalizatora, w sposób opisany w poprzednim przykładzie. Autoklaw ogrzewa się do temperatury 80°C, wprowadza doń 76 g ciekłego propylenu i wprawia w ruch. Po około 6 godzinach od rozpoczęcia polimerizacji, gdy nie spostrzega się już znacniejszego spadku ciśnienia, do autoklawu wpompowuje się metanol w celu rozłożenia katalizatora i równocześnie z autoklawu usuwa się produkty gazowe.

Z otwartego autoklawu ekstrahuje się produkt reakcji, który jest lepki, prawie bezbarwną cieczą. Przy traktowaniu metanolem otrzymuje się stały kauczukowaty produkt, który oczyszcza się w zwykły sposób. Produkt ten okazuje się przy badaniu rentgenograficznym całkowicie bezpostaciowy.

Przykład XLIV. $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 +$ styren.

Do roztworu 11 g trójetyloglinu w 70 ml heptanu dodaje się, mieszając w temperaturze 70°C roztwór 7,6 g czterochlorku tytanu w 20 ml heptanu. Tworzy się czarny osad przy równoczesnym wywiązywaniu się gazów. Osad odsącza się w atmosferze azotu na porowatej płytce (średnica por 5–15 mikronów) i kilkakrotnie przemycza heptanem zawierającym 2% trójetyloglinu. Osad zawieszają następnie w 250 ml heptanu, który z dodatkiem 11,4 trójetyloglinu i zawieszają lewaruje się w atmosferze azotu do kolby z trzema szybkami (kolba Witt'a) o pojemności 1000 ml, zaopatrzonej w mieszadło. Następnie do kolby wprowadza się przy ogrzewaniu do temperatury 65°C 150 g styrenu. Mieszaninę utrzymuje się w

ciągu 2,5 godzin w temperaturze 70–75°C mieszając. Uzyskaną mieszaninę chłodzi się, wstrząsa w metanolu w celu rozłożenia katalizatora i następnie traktuje kwasem solnym w celu rozpuszczenia obecnych związków nieorganicznych.

Mieszanina reakcyjna rozdziela się na dwie warstwy, z których górna składa się z heptanu i zawiera kłaczkowaty, dający się łatwo odsączyć polimer w zawiesinie. Ten stały oddzielony przez filtrowanie produkt oczyszcza się dalej, gotując go w acetonie zakwaszonym kwasem solnym, filtruje i wymywa acetonem. W tej operacji ciężar polimeru pozostaje praktycznie niezmieniony. Otrzymany polimer przy badaniu rentgenograficznym jest w wysokim stopniu krystaliczny i topi się dopiero powyżej 210°C.

Przykład XLV. $\text{VCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 +$ styren.

Do 11,4 g trójetyloglinu rozpuszczonego w 70 ml n-heptanu dodaje się w temperaturze 70°C przy mechanicznym mieszanin 7,3 czterochlorku wanadu rozpuszczonego w 20 ml n-heptanu. Otrzymuje się brunatną zawieszinę, którą sączy się w atmosferze azotu przez porowatą płytę o średnicy por 5–15 mikronów. Osad przemycza się trzykrotnie na filtrze 30 ml n-heptanu zawierającego 1% trójetyloglinu i następnie zawieszają go w 250 ml n-heptanu. Uzyskaną zawieszinę wprowadza się w atmosferze azotu przy mechanicznym mieszanin do szklanej kolby zaopatrzonej w mechaniczne mieszadło, wkraplacz i chłodnicę zwrotną. Do kolby, w której utrzymuje się atmosferę azotu wprowadza się 11,4 trójetyloglinu. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 70°C dodaje 150 g styrenu i mieszając ogrzewa dalej w ciągu 4 godzin w temperaturze 70–75°C. Po tym czasie przerywa się ogrzewanie i po ostygnięciu mieszaninę rozkłada katalizator metanolem, a następnie traktuje ją kwasem solnym. Otrzymuje się ciekłą masę zawierającą stały kłaczkowaty polimer w zawiesinie, który oddziela się przez filtrowanie. Stały polimer składa się z części rozpuszczalnej w acetonie i części nierozpuszczalnej. Część nierozpuszczalna, odpowiadająca 68% uzyskanego polimeru jest w wysokim stopniu krystaliczna, zaś część rozpuszczalna w acetonie jest bezpostaciowa.

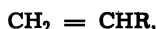
Przykład XLVI. $\text{VCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 +$ styren.

Do kolby o pojemności 1000 ml wprowadza się w atmosferze azotu przesącz uzyskany przy wytwarzaniu katalizatora z trójetyloglinu i cztero-

chlorku wanadu w sposób opisany w przykładzie XLV. Następnie do kolby wprowadza się 100 ml n-heptanu i ogrzewa ją do temperatury 80°C. W temperaturze tej wprowadza się mieszając 150 g styrenu. Całość utrzymuje się w ciągu 4 godzin, mieszając w temperaturze w granicach 70–75°C. Po ochłodzeniu produkt reakcji traktuje się metanolem i kwasem solnym. Z roztworu metanolewego wytrąca się następnie małe ilości polistyrenu, który okazuje się całkowicie bezpostaciowy. Fakt ten wskazuje na to, że podczas gdy mało rozproszony katalizator, który można oddzielić przez filtrowanie, jak to podano w przykładzie XLV daje przeważnie produkt krystaliczny, to część rozproszona, przechodząca przez filtr, przeciwnie daje polimer całkowicie bezpostaciowy.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób selektywnej polimeryzacji α -olefin, o ogólnym wzorze:



w którym R oznacza resztę alifatyczną nasyconą, alicykliczną lub aromatyczną, zwłaszcza propylen, na polimery liniowe typu „głowa do ogona” o ciężarze cząsteczkowym powyżej 1000, przy zastosowaniu katalizatorów, otrzymanych przez poddawanie reakcji związków metali podgrup 4–6-tej grupy układu okresowego pierwiastków, łącznie z torem i uranem, z organicznymi związkami metali 2 lub 3 grupy układu okresowego, zwłaszcza glinu, magnezu lub cynku, znamieny tym, że na proces polimeryzacji w kierunku otrzymania poliolefin o prawidłowym uszeregowaniu CH_2 i grup CHR na długie proste łańcuchy, w których asymetryczne atomy węgla łańcucha głównego posiadają dla długich odcinków cząsteczki tę samą przestrzenną konfigurację (polimery o strukturze izotaktycznej) o dużej skłonności do krystalizacji lub w kierunku wytworzenia poliolefinów bezpostaciowych, w których niesymetryczne atomy węgla obydwóch konfiguracji przestrzennych wykazują statystyczny rozdział wzdłuż łańcucha głównego (polimery o strukturze nieizotaktycznej) wpływa się zmianą stanów skupienia katalizatorów i(lub) stopniem ich rozproszenia oraz stosując do wytwarzania katalizatorów metale podgrup 4–6-tej grupy układu okresowego pierwiastków o różnej

wartościowości i(lub) dobierając podstawniki i(lub) pochodne związków metaloorganicznych.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że do wytwarzania poliolefinów o krystalicznych właściwościach i izotaktycznej strukturze stosuje się stały, najkorzystniej krystaliczny katalizator, który wytworzono za pomocą reakcji niskowartościowego związku metalu podgrup 4–6-tej grupy układu okresowego z najkorzystniej krystalicznym związkiem organicznym metalu 2 lub 3-ciej grupy układu okresowego.
3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że do wytwarzania poliolefinów o właściwościach krystalicznych i izotaktycznej strukturze stosuje się katalizatory o małym stopniu rozproszenia, które uzyskano przez rozdzielanie katalizatora np. przez filtrację, dekantację, odwirowywanie, flotację lub w inny sposób.
4. Sposób według zastrz. 2, znamieny tym, że do wytwarzania katalizatora stosuje się związek stały, najkorzystniej krystaliczny, jednego z metali podgrup 4–6-tej grupy układu okresowego, który jest nierozpuszczalny w rozpuszczalniku olefinu poddawanego polimeryzacji i reaguje jedynie na powierzchni z rozpuszczonym w tym rozpuszczalniku związkiem organicznym metalu 2-giej lub 3-ciej grupy układu okresowego pierwiastków.
5. Sposób według zastrz. 2, znamieny tym, że jako związek metalu podgrupy 4–6-tej grupy układu okresowego pierwiastków stosuje się halogenek, najkorzystniej chlorek trójwartościowego tytanu, cyrkonu, wanadu lub chromu.
6. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się związek metaloorganiczny, zawierający w alkilu mniej aniżeli 5 atomów węgla.
7. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że do wytwarzania poliolefinów o przeważnie lub wyłącznie właściwości bezpostaciowej i nieizotaktycznej strukturze stosuje się katalizatory do wytwarzania których użyto bezpostaciowe, ciekłe lub rozpuszczone związki metali grup bocznych 4–6-tej grupy układu okresowego pierwiastków.
8. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że do wytwarzania poliolefinów o przeważnie lub wyłącznie bezpostaciowej właściwości i nieizotaktycznej strukturze stosuje się ka-

talizatory o wysokim stopniu rozproszenia, które uzyskano przez rozdzielanie katalizatora, za pomocą filtracji, dekantacji, sedymentacji, odwirowania, flotacji lub innych sposobów.

9. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że do wytwarzania poliolefinów o przeważnie lub wyłącznie bezpostaciowym charakterze i nieizotaktycznej strukturze stosuje się katalizatory, których rozproszenie zwiększa się względem uzyskanych w zwykły sposób.
10. Sposób według zastrz. 8-9, znamienny tym, że w przypadku rozdzielania katalizatora przez filtrowanie stosuje się filtry, których pory wykazują wielkość od 1-15 mikronów.
11. Sposób według zastrz. 8-9, znamienny tym, że jako katalizator stosuje się zawiesinę otrzymanego w zwykły sposób katalizatora w rozpuszczalniku olefinu poddanego polimeryzacji, z której wydzielono w sposób mechaniczny lub fizyczny mniej rozproszone części stałego katalizatora.
12. Sposób według zastrz. 8-9, znamienny tym, że stosuje się wysokorozproszony katalizator, do wytwarzania którego stosuje się związek, np. związek tytanu zawierający silnie liofilowe grupy, np. grupy alkoksylowe, ułatwiające rozproszenie katalizatora do stanu mielarnego w stosowanym rozpuszczalniku.
13. Sposób według zastrz. 12, znamienny tym, że stosuje się związek metaloorganiczny zawierający grupy alkilowe o więcej aniżeli 4, najkorzystniej 6-16 atomach węgla.
14. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że do wytworzenia poliolefinów o przeważnie lub wyłącznie bezpostaciowej i nieizotak-

tycznej strukturze stosuje się katalizator, który otrzymuje się za pomocą reakcji wyżej wartościowościowego związku metalu podgrupy 4-6-tej grupy układu okresowego pierwiastków ze związkiem organicznym metalu 2-giej lub 3-ciej grupy układu okresowego pierwiastków.

15. Sposób według zastrz. 14, znamienny tym, że jako związek metalu podgrupy 4-6-tej grupy układu okresowego pierwiastków stosuje się halogenek, najkorzystniej oksyhalogenek lub alkoksyhalogenek czterowartościowego tytanu, cyrkonu, wanadu lub chromu.
16. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że do wytworzenia poliolefinów o charakterze bezpostaciowym i o strukturze nieizotaktycznej stosuje się związek metaloorganiczny, który zawiera obok grup alkilowych atomy chlorowca.
17. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że do wytworzenia katalizatora stosuje się mniej aniżeli 1 mol organicznego związku metalu 2-giej lub 3-ciej grupy układu okresowego, zwłaszcza glinu na 1 mol związku metalu podgrupy 4-6-tej grupy układu okresowego pierwiastków o niższej wartościowości od wartościowości maksymalnej.

Montecatini Società Generale
per l'Industria Mineraria
e Chimica Anonima
Karl Ziegler

Zastępca: dr Andrzej Au
rzecznik patentowy