



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

262452

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 F 4/62

(22) Přihlášeno 23 12 86

(21) PV 9837-86.Y

(40) Zveřejněno 17 12 87

(45) Vydáno 14 07 89

(75)
Autor vynálezu

SALAJKA ZDENĚK ing. CSc., HAMŘÍK OLDŘICH, GHEORGHU MIHNEA ing. CSc.,
KRATOCHVÍLA JAN ing. CSc., ŠINDELÁŘ PAVEL ing., PROSTĚJOV,
ŽALODÍK PETR RNDr. CSc., BRNO, LEGEZA VASIL ing., LITVÍNOV,
JANSA LADISLAV, TEPLICE

(54) Způsob výroby polymerů a kopolymerů 1-alkenů

Řešení se týká výroby polymerů a kopolymerů 1-alkenů polymerací za tlaku 0,5 až 4,0 MPa a teploty 50 až 150 °C na katalyzátorech vzniklých postupným zakotvením alespoň jedné organické sloučeniny hliníku, alespoň jedné sloučeniny titanu a/nebo vanadu a alespoň jedné organické sloučeniny hliníku a popřípadě parafinického uhlovodíku na inertní oxid prvků 3b nebo 4b skupiny periodické soustavy prvků. Molekulovou hmotnost polymeru lze regulovat přidávkou vodíku a katalyzátor lze pasivovat přidávkou parafinického uhlovodíku s teplotou tání 25 °C až 150 °C.

Vynález se týká způsobu výroby polymerů a kopolymerů 1-alkenů použitím jednofázových nosičových katalyzátorů na bázi sloučenin titanu, vanadu a hliníku.

Polymery a kopolymery 1-alkenů se obvykle připravují pomocí katalytických systémů na bázi přechodných kovů, které mohou být naneseny na nosiči, a jsou zpravidla aktivovány reakcí s kokatalyzátorem - alkylovou sloučeninou - přímo v polymeračním zařízení. Tyto katalyzátory vykazují vysokou produktivitu polymeru, vztaženou na přechodný kov, a snadno kopolymerují vyšší 1-alkeny. Podle typu zvoleného přechodového kovu a ligandů vázaných na přechodový kov lze ovlivnit distribuci molekulových hmotností i polymerační aktivitu. Přídavkem donorů elektronů ke katalytickému systému lze rovněž ovlivnit stereoregularitu procesu při polymeraci propenu. Zdrojem vážných technologických komplikací je aktivace katalyzátoru organokovovými sloučeninami v polymeračním reaktoru. Znamená to, že do reaktoru se zavádí dvě komponenty - katalytický prekursor, obvykle ve formě prášku a roztok organokovu. Volný organokov iniciuje oligomeraci olefinů, jež způsobují nežádoucí úsady na vnitřních stěnách polymeračního zařízení. Při interakci se vzdušným kyslíkem a vlhkostí (např. při netěsnosti polymeračního zařízení, při odstávce) se organokov rozloží až na kysličník hlinitý, jenž přispívá k další tvorbě úsad. Přítomnost volného organokovu rovněž negativně ovlivňuje kinetiku polymerace, neboť trvalým stykem organokovu s aktivními centry dochází k nežádoucím změnám katalyzátoru, což má za následek ztrátu aktivity a v konečném důsledku nevýhodnou distribuci velikosti částic polymeru, tj. vysoký obsah prachových podílů a částic s průměrem pod 0,1 μm . Katalytické systémy na bázi přechodových kovů s dodatečnou aktivací jsou popsány například v patentových spisech US 4 302 566, US 3 787 384, US 4 148 754, US 4 063 009, US 4 173 547, GB 1 484 254, GB 2 099 834, US 4 490 514A.

V posledních letech se vyvíjejí jednofázové katalytické systémy na bázi přechodových kovů 4a a 5a skupiny periodického systému prvků. Při polymeraci 1-alkenů na jednofázových katalyzátorech odpadají komplikace s dávkováním katalyzátorů, nedochází k tvorbě úsad na polymeračním zařízení a získaný polymer má požadovanou morfologii částic. Jednofázové katalytické systémy na bázi titanu a vanadu jsou popsány např. v patentových spisech BE 884 513, BE 866 420, JA 52 000 880 a v čs. AO č. 256 961, čs. AO č. 262 451 a v čs. AO č. 259 736.

Předmětem vynálezu je způsob výroby polymerů a kopolymerů 1-alkenů polymerací 1-alkenů s 2 až 10 uhlíkovými atomy na nosičových katalyzátorech na bázi sloučenin titanu, vanadu a hliníku, při kterém se alkeny obsahující do 20 % objemových vodíku za tlaku 0,5 až 4,0 MPa při teplotě 50 až 150 $^{\circ}\text{C}$ uvedou ve styk s katalyzátorem vzniklým postupným zakotvením alespoň jedné organické sloučeniny hliníku, alespoň jedné sloučeniny titanu a/nebo vanadu a alespoň jedné organohlinité sloučeniny na inertní oxid prvků 3b nebo 4b skupiny periodického soustavy.

Dále je předmětem vynálezu takový způsob výroby polymerů a kopolymerů 1-alkenů podle tohoto vynálezu, při kterém se katalyzátory před polymerací upraví 0,5 až 100% hmotnostními parafinického uhlovodíku o teplotě tání 25 až 150 $^{\circ}\text{C}$.

Pro katalyzátor použitelný k výrobě polymerů a kopolymerů 1-alkenů podle tohoto vynálezu je vhodným nosičem silika a/nebo alumina o měrném povrchu 50 až 500 m^2/g , objemu pórů 0,5 až 3,0 ml/g, která se dehydratuje při teplotách 200 až 950 $^{\circ}\text{C}$ proudem vzduchu a/nebo dusíkem ve fluidním loži po dobu alespoň 4 hodiny. Takto upravená silika obsahuje podle teploty dehydratace 0,3 až 3,0 mmol OH-skupin na 1 g.

V prostředí uhlovodíkového rozpouštědla nebo v plynné fázi se na nosič působí organohlinitou komponentou, například dialkylhliníkem, dialkylhalogenhliníkem, dialkylalkoxyhliníkem, alkyldihalogenhliníkem, popřípadě jejich směsí. Vznikají reakční produkty pevně fixované na povrchu nosiče. Molární poměr sumy organokovů I k -OH skupinám nosiče je v rozmezí 0,1 až 10, s výhodou 0,5 až 1,0. Kvůli rovnoměrnému nanesení organokovu I je nutné suspenzi nosiče nebo vrstvu nosiče intenzivně míchat. Teplota se během interakce může pohybovat

v širokém rozmezí v závislosti na tensi par organokovové sloučeniny o teplotě varu použitého uhlovodíku, výhodné je reakci provádět při 10 až 70 °C, případně při teplotě prostředí. V další fázi se na nosič se zakotvenou organohlinitou komponentou nanese alespoň jedna sloučenina titanu a/nebo vanadu, např. halogenid, halogenalkoxid, alkoxid, oxihalogenid vanadu a/nebo titanu II. Tuto reakci lze s výhodou uskutečnit v uhlovodíkovém prostředí nebo přímým kontaktem par sloučeniny titanu a/nebo vanadu s pevnou fází meziprojektu, s výhodou při laboratorní teplotě. Dochází k pevnému zakotvení sloučenin titanu a/nebo vanadu na nosiči a k jeho reakci s fixovanými reakčními produkty z předchozí reakce. Molární poměr sumy organohlinitých sloučenin I k sumě sloučenin II se udržuje v mezích 1 až 100, s výhodou 5 až 20.

Chemickým navázáním organokovu I na volné -OH skupiny nosiče se dosáhne modifikace jeho redukčních schopností a současně jeho imobilizace na povrchu nosiče. Volbou poměru organokovové sloučeniny (I) k hydroxylovým skupinám a poměru sloučenin titanu a/nebo vanadu (II) k organohlinité sloučenině se dosahuje vzniku aktivních struktur na povrchu nosiče, jež mají schopnost polymerovat 1-alkeny.

Podle AO č. 259 736 lze vlastnosti jednofázového katalyzátoru dále výrazně zlepšit použitím dalšího organokovu - organohydrogenatné sloučeniny. Podle tohoto vynálezu se podobného účinku dosáhne vytvořením další vrstvy pomocí organohlinité sloučeniny III, např. trialkylhliníku, dialkylhalogenhliníku, alkyldihalogenhliníku, dialkylalkoxyhliníku apod. Molární poměr III/II se udržuje v rozmezí 0,5 až 20, s výhodou 1 až 8. Vznik polymeračně aktivní formy sloučenin titanu a/nebo vanadu je tak rozdělen do dvou kroků, které umožňují podstatně citlivěji naladit redukci, resp. alkylaci sloučeniny přechodného kovu. Podmínky a způsob nanášení organohlinitých sloučenin jsou stejné jako u předchozích složek. Závěrečnou fází přípravy katalyzátoru je případné odsušení rozpouštědla proudem inertního plynu nebo evakuací.

Vlastnosti katalyzátoru se dále zlepší nanesením parafinického uhlovodíku na povrch částic katalyzátoru, podobně jako v čs. AO č. 262 451. Bod tání parafinického uhlovodíku leží mezi teplotou polymerace a maximální běžnou teplotou prostředí, ve kterém se katalyzátor vyrábí, skladuje a dopravuje. S výhodou lze použít parafin o teplotě tání 50 až 70 °C, ataktický polypropylen nebo jiné nasycené uhlovodíky o vhodné teplotě tání. Přítomnost násobných vazeb a heteroatomů v řetězcích parafinických uhlovodíků je nežádoucí, neboť snižují aktivitu katalyzátoru. Stejně negativně působí i nízkomolekulární nečistoty typu donorů elektronů. Parafinický uhlovodík lze nanést na hotový katalyzátor, suspendovaný v uhlovodíkovém rozpouštědle, nebo současně s poslední složkou katalyzátoru, tj. s organohlinitou sloučeninou III. Parafinický uhlovodík se nanáší tak, aby jeho obsah činil 0,5 až 50 % hmotnostních katalyzátoru, s výhodou 1 až 10 % hmotnostních. Principem působení parafinického uhlovodíku je obalení částic katalyzátoru a zabránění difuzi nečistot k aktivním polymeračním centrům během izolace, skladování, transportu a dávkování katalyzátoru. Vytvoření difuzní bariéry na povrchu katalyzátoru dále stabilizuje katalytický systém v nepřítomnosti monomeru. Reaktivita složek katalyzátoru se výrazně zmenší a velká část aktivních center vzniká až po roztání parafinického uhlovodíku v reaktorech.

Polymeraci 1-alkenů dle tohoto vynálezu na jednofázovém katalyzátoru lze provést ve fluidním loži, v mechanicky míchané vrstvě v plynné fázi v kapalném monomeru nebo v rozpouštědle. Polymeruje se při teplotě 50 až 150 °C; nižší teploty jsou výhodné při polymeraci vyšších 1-alkenů o nižším bodu měknutí, vyšší teploty lze použít při polymeraci etylenu ve fluidním loži (80 až 120 °C) a při roztokové polymeraci 1-alkenů v uhlovodíkovém rozpouštědle (110 až 150 °C). Při polymeraci v plynné fázi je nutno teplotu udržovat 5 až 10 °C pod teplotou tání polymeru, aby nedošlo k aglomeraci částic. Polymerační tlak bývá 0,5 až 4,0 MPa, optimální je 1,8 až 2,2 MPa, neboť při nižších tlacích monomeru je produktivita katalyzátoru nižší (je přímo úměrná tlaku monomeru) a při vyšších tlacích než 2,2 MPa pak rostou náklady na zařízení a provoz tlakových nádob a na kompresi pracovních medií. Polymeraci je výhodné provádět kontinuálně za konstantního tlaku a teploty s kontinuálním dávkováním katalyzátoru, monomeru nebo jejich směsi a vodíku a s kontinuálním odběrem produktu. Diskontinuální proces není ekonomicky výhodný.

Molekulovou hmotnost polymerů lze řídit dávkováním vodíku. Bez vodíku vznikají ultra-vysokomolekulární polymery (UHMW), s růstem obsahu vodíku silně klesá index toku taveniny polymeru. Při obsahu vodíku 10 % až 20 % objemových v monomerní směsi se dosahuje silně tekutých typů polymerů (vláknařské typy).

Dávkování katalyzátoru lze řídit pomocí okamžité rychlosti polymerace (dané teplotou polymerní vrstvy nebo roztoku). Katalyzátor lze dávkovat kontinuálně (např. čerpadlem s nastavitelným zdvihem) nebo šaržovitě, kdy lze měnit frekvenci jednotlivých dávek. Při polymeraci v plynné fázi je výhodné dávkovat práškový katalyzátor (nezvyšuje se obsah těžkavých podílů v polymeru), při polymeraci v kapalně fázi lze dávkovat suspenzi katalyzátoru v uhlovodíku (odpadá krok odsušení rozpouštědla během přípravy katalyzátoru).

Během polymerace vznikají kulovité částice polymeru, jež jsou tvarem podobné výchozím částicím katalyzátoru, a tedy i nosiče. Faktor zvětšení je 20 až 50x, při polymeraci dochází ke vzniku kompaktních částic o velikosti 0,5 až 5 mm v závislosti na době polymerace (u dis-kontinuálního procesu) nebo na pobytové době (u kontinuálního procesu). Běžná doba polymerace nebo pobytová doba bývá 1 až 8 h, s výhodou 2 až 6 h. Při kratších dobách polymerace je vyšší obsah popela u katalytických zbytků v polymeru, produktivita reaktoru je vysoká. Naopak při delších dobách polymerace se zlepšuje kvalita polymeru a snižuje produktivita reaktoru. Polymer se stabilizuje běžnými stabilizátory. Vzhledem k vysoké aktivitě katalyzátoru, a tedy malému obsahu katalytických zbytků, postačuje malé množství stabilizátorů. Katalyzátor se po výstupu z reaktoru dezaktivuje vzduchem, vodní parou a/nebo kyslíčnickem uhelnatým. Katalytické zbytky není nutno vypírat.

Výhodou způsobu výroby polymerů a kopolymerů 1-alkenů podle tohoto vynálezu je, že se používá aktivní katalytický systém, nevyžadující další aktivaci v polymeračním zařízení. Fixací komponent k nosiči je znemožněna jejich migrace a nežádoucí vedlejší reakce, vedoucí k zániku aktivních center. Fixovaná aktivní centra v pórech nosiče umožňují polymerovat vysokou rychlostí, aniž dochází k tvorbě nežádoucích protavených slepků polymeru.

Tím se dosahuje

- odstranění počáteční fáze prudkého vzestupu polymerační rychlosti a jejího následujícího poklesu;
- konstantní polymerační rychlosti po dobu 6 až 8 h, to je po zdržnou dobu katalyzátoru v kontinuálních reaktorech;
- zabránění vzniku úsad na vnitřních stěnách polymeračního zařízení;
- vysoké hmotnosti polymerního lože, zabezpečující vysokou produktivitu polymerace;
- nepřítomnosti prachového podílu v polymeru;
- vysoké sypné hmotnosti polymerního prášku (480 až 520 kg/m³);
- možnosti regulovat vlastnosti polymeru typem použitého katalytického systému a podmínkami polymerace.

Vynález osvětluje následující příklady:

P ř í k l a d 1 až 8

Do vyčištěného reaktoru, obsahujícího 50 ml dusíkem vystripovaného heptanu, byly v protiproudu čistého dusíku nasypány 2 g siliky (nosiče) a přidána příslušné množství organokovu (I) podle tabulky 1. Po 5 min míchání byla přidána sloučenina vanadu a/nebo titanu II podle tabulky 1, opět 5 min mícháno a dále byla přidána organokovová sloučenina III podle tabulky 1. Posledním krokem přípravy katalyzátoru bylo odstranění rozpouštědla (proudem dusíku nebo evakuací).

Katalyzátory připravené podle příkladů 1 až 8 lze získat ve formě suchých prášků, obsahujících rozpouštědla do maximální hodnoty cca 50 % hmotnostních. Nad tuto mez se získá lepivý prášek nebo kaše, jež nelze úspěšně pneumaticky dopravovat a dávkovat do polyme-

račního reaktoru. V případě polymerace v kapalně fázi lze použít přímo suspenzi katalyzátoru v uhlovodíku.

Během přípravy, skladování, transportu a dávkování katalyzátoru je nutno vyloučit přístup katalytických jedů typu donoru elektronů, jako například kyslíku, vody, dienu, kysličníků uhlíku apod. Všechny operace a manipulace s katalyzátorem je nutno provádět v inertní atmosféře, např. v proudu čistého dusíku nebo argonu.

T a b u l k a 1

Příklad	Obsah -OH skupin nosiče mmol/g	Organokov I mmol/g nosiče	Sloučenina Ti,V II mmol/g nosiče	Organokov III mmol/g nosiče
1	0,55	AlEt ₃ (0,30)	TiCl ₄ (0,1)	Al(OEt)Et ₂ (0,15)
2	0,55	AlEt ₂ Cl (5,5)	TiCl ₄ (0,01) VCl ₄ (0,05)	AlEt ₃ (0,9) AlIBu ₃ (0,3)
3	0,75	AlEt ₃ (0,25) AlEt ₂ Cl (0,25)	Ti(OEt) ₄ (0,1)	Al(OBu)Bu ₂ (0,2) AlEt ₂ Cl (0,1)
4	0,75	AlEt ₃ (0,25) AlEt ₂ Cl (0,25)	TiBuCl ₃ (0,1)	AlIBu ₃ (0,15)
5	0,75	AlEt ₂ Cl (0,08)	VOCl ₃ (0,1) VCl ₄ (0,05)	AlEt ₃ (0,2)
6	0,80	AlEt ₃ (0,3) AlEt ₂ Cl (0,3)	TiCl ₄ (0,1)	Al(OEt)Et ₂ (0,2)
7	2,80	Al(OEt)Et ₂ (2,7)	Ti(OEt) ₄ (2,7)	AlIBu ₃ (1,3)
8	2,80	AlHex ₃ (1,03)	TiCl ₃ Et (1,03)	AlIBu ₃ (2,1)

Poznámky

- Zkratky: Et = ethyl
OEt = ethoxid
Bu = n-butyl
OBu = n-butoxid
Hex = hexyl
iBu = isobutyl

2. Jako nosič byla použita silika DAVISON 952 o měrném povrchu 250 až 300 m²/g, o objemu pórů 1,6 ml/g s maximem poloměru pórů 11 nm, aktivovaná při teplotě 800 °C (příklady 1 a 2), 600 °C (příklady 3 až 5) a 200 °C (příklady 7 a 8) a alumina o měrném povrchu 150 m²/g, objemu pórů 1,0 ml/g, o maximu poloměru pórů 40 nm, vysušená při teplotě 800 °C (příklad 6).

Polymerace byly prováděny podle následujících příkladů (molární poměry složení monomerní směsi a vlastnosti polymeru - viz tabulka 2):

P ř í k l a d 9

Práškový katalyzátor se dávkovacím zařízením pomocí přetlaku dusíku dávkuje do spodní části kontinuálního poloprovozního reaktoru. Polymerace probíhá ve fluidním loži, skládajícím se ze směsi práškového polymeru a katalyzátoru, udržovaného ve vzhledu průtokem monomerní směsi. Rychlost průtoku směsi je 3 až 6krát vyšší než je minimální rychlost nutná k fluidizaci. Udržuje se ustálený stav, definovaný tlakem 1,8 až 2,0 MPa a teplotou v rozmezí 70 až 110 °C. Vzniká polymer, který se v závislosti na rychlosti tvorby diskontinuálně vypouští z reaktoru. Produktivita reaktoru závisí na pobytové době (bývá 2 až 6 h), na účinnosti chlazení recyklující monomerní směsi (dáno konstrukčními parametry) a na aktivitě a koncentraci katalyzátoru (max. produktivita 20 kg/h).

P ř í k l a d 10

Laboratorní reaktor o objemu $1,5 \text{ dm}^3$, umožňující přípravu 300 g polymeru, byl průtokem 500 ml/min ultračistého dusíku profukován 16 h, poté při teplotě polymerace tlakován 10krát dusíkem na 0,6 MPa a nakonec 2krát propláchnut etylenem. Teplota reaktoru byla udržována na požadované polymerační teplotě pomocí temperace pláštěm reaktoru. Do reaktoru byla napuštěna směs monomerů (popř. vodíku). Polymerace byla zahájena rozbitím skleněné baničky s 50 až 150 mg katalyzátoru. Fluidní vrstva byla udržována ve vzhledu mechanickým mícháním pomocí dvojchodné spirály, rychlost polymerace byla měřena ze spotřeby doplňované monomerní směsi. Po cca 4 h byl reaktor odtlakován, otevřen a polymer dále zpracován (stabilizace apod).

P ř í k l a d 11

V laboratorním reaktoru o objemu $1,5 \text{ dm}^3$ bylo vystripováno rozpouštědlo (n-hexan, n-heptan, 1-hexen nebo 1-decen) proudem ultračistého dusíku tak, aby se odpařilo více než 15 % hmotnostních rozpouštědla. Poté byl tlak v reaktoru nastaven nadávkováním monomerní směsi při teplotě polymerace, jež byla zahájena rozbitím skleněné ampulky s katalyzátorem a probíhala po dobu 4 h. Po otevření reaktoru byl polymer izolován odpařením rozpouštědla a vysušením v sušárně.

Polymery je nutno po deaktivaci katalyzátoru (např. vzduchem) stabilizovat proti UV záření a proti oxidaci za vyšší teploty běžnými stabilizátory. Lze použít např. směs stéricky bráněného fenolického antioxidantu a tri(nonylphenyl)fosfitu v hmotnostním poměru 1:0,5 až 1,5 v množství 0,01 až 0,03 % hmotnostní na polymer. Vzhledem k vysoké aktivitě katalyzátoru je potřebné množství stabilizátoru nízké. Polymer je tvořen převážně velkými částicemi (většinou 0,5 mm a větší) a proto jej není nutno před zpracováním granulovat.

T a b u l k a 2

Poly- merace	Kataly- zátor	Pří- klad	Teplo- ta °C	H ₂	C ₂	C ₃	Polymerace			Produkti- vita kg polyme- ru/g Ti, h	Hustota kg/m ³	Sypná hm. kg/m ³	IT	Vlastnosti polymeru	
							C ₄	C ₆	C ₁₀					MFR	Podíl na síť- (mm) ¹⁰⁰
1	1	10	90	-	1,9	-	0,1	-	-	250	945	490	0,03	36	92,2 - 7,5 - 0,3
2	2	9	90	0,1	1,8	-	0,1	-	-	230	935	500	0,15	45	93,3 - 6,5 - 0,2
3	2	10	80	0,2	1,8	-	-	-	-	240	940	495	0,10	40	94,6 - 5,2 - 0,2
4	3	11	120	0,1	1,8	-	-	0,1	-	380	860	510	0,45	60	93,8 - 6,0 - 0,2
5	4	10	90	0,1	1,8	0,1	-	-	-	410	922	485	0,20	55	95,7 - 4,2 - 0,1
6	5	11	150	0,1	1,8	0,1	-	-	-	420	910	480	0,22	45	98,0 - 2,0 - 0,0
7	6	9	90	0,1	1,7	0,2	-	-	-	250	920	520	0,15	35	95,2 - 4,7 - 0,1
8	6	10	50	0,1	1,8	-	-	-	0,1	180	910	515	0,18	88	96,4 - 3,6 - 0,0
9	7	10	60	0,1	1,8	-	-	-	0,1	130	915	520	0,26	42	93,2 - 6,7 - 0,1
10	8	10	50	0,1	1,8	-	-	-	0,1	210	920	490	0,16	55	94,4 - 5,3 - 0,3

Poznámky:

C₂, C₃, C₄, C₆ a C₁₀ značí postupně etylen, propen, 1-buten, 1-hexen a 1-decenIT_{2,3} - index toku při 190 °C a zatížení 2,3 kg

MFR - poměr indexů toku při zatížení 23 kg a 2,3 kg

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. způsob výroby polymerů a kopolymerů 1-alkenů polymerací 1-alkenů s 2 až 10 uhlíkovými atomy na nosičových katalyzátorech na bázi sloučenin titanu, vanadu a hliníku vyznačený tím, že 1-alkeny obsahující do 20 % objemových vodíku se za tlaku 0,5 až 4,0 MPa a teplotě 50 až 150 °C uvedou ve styk s katalyzátorem připravitelným postupným zakotvením alespoň jedné organické sloučeniny hliníku, alespoň jedné sloučeniny titanu a/nebo vanadu a alespoň jedné organické sloučeniny hliníku na inertní oxid prvků 3b nebo 4b skupiny periodické soustavy prvků.

2. způsob výroby polymerů a kopolymerů 1-alkenů polymerací 1-alkenů s 2 až 10 uhlíkovými atomy na nosičových katalyzátorech podle bodu 1 vyznačený tím, že katalyzátory se před polymerací upraví přídavkem 0,5 až 100 % hmotnostních parafinického uhlovodíku o teplotě tání 25 až 150 °C.