



(19) REPUBLIKA HRVATSKA  
DRŽAVNI ZAVOD ZA  
INTELEKTUALNO VLASNIŠTVO

(10) Identifikator  
dokumenta:



HR P930852 A2

HR P930852 A2

# (12) PRIJAVA PATENTA

(51) MKP<sup>5</sup>: **C 08 F 10/00**  
**C 08 F 4/642**

(21) Broj prijave: P930852A

(22) Datum podnošenja prijave patenta: 04.05.1993.

(43) Datum objave prijave patenta: 31.12.1994.

(31) Broj prve prijave: 09200413 (32) Datum podnošenja prve prijave: 04.05.1992. (33) Država ili organizacija podnošenja prve prijave: BE

(62) Broj i datum prvobitne prijave u slučaju podjele patenta:

(71) Podnositelj prijave:

(72) Izumitelj:

**Solvay (Societe Anonyme), 33, rue du Prince Albert, 1050 Bruxelles, BE**  
**Jean-Louis Costa, Vinkenstraat 38, 1850 Grimbergen, BE**  
**Sabine Pamart, Avenue d'Hyon, 54, 7000 Mons, BE**  
**Herve Collette, Chemin des Passereaux, 1, 5810 Namur, BE**  
**Serge Bettonville, Rue du 1er Mai, 4/04, 4102 Ougree (Seraing), BE**  
**Hraste & Partneri odvjetničko društvo, Zagreb, HR**

(74) Zastupnik:

(54) Naziv izuma:

**KATALITIČKI SUSTAV KOJI SE MOŽE KORISTITI ZA STEREOSPECIFIČNU  
POLIMERIZACIJU  $\alpha$ -OLEFINA, POSTUPAK ZA PROVEDBU TE POLIMERIZACIJE I DOBIVENI  
POLIMERI**

(57) Sažetak: Katalitički sustav koji se može koristiti za polimeriziranje  $\alpha$ -olefina koji sadrži najmanje:

- jednu krutu komponentu na bazi kompleksnog triklorida titana, u vidu  $\delta$  kristala,
- jedan organski spoj aluminija,
- jedan organski spoj silicija s kisikom,

naznačen time, što je organski spoj aluminija spoj koji ne sadrži halogene.

HR P930852 A2

Prikazani izum se odnosi na jedan katalitički sustav koji se može koristiti za stereospecifičnu polimerizaciju alfa-olefina i na postupak za provedbu te polimerizacije.

- 5 Poznata je polimerizacija alfa-olefina pomoću katalitičkog sustava koji ima jednu krutu komponentu na bazi triklorida titana i jedan opći katalizator izabran iz organskih spojeva grupa Ia, IIa i IIa periodnog sustava (verzija objavljena u Handbook of Chemistry and Physics, 50. izdanje).

10 Od spomenutih katalitičkih sustava, oni koji sadrže krut katalizator na bazi kompleksnog triklorida titana, u obliku  $\delta$  kristala i jedan halogenid dialkilaluminija, naročito dietil aluminij klorid, pokazuju maksimalno djelovanje i maksimalnu stereospecifičnost [K.Y. Choi i W.H. Tay, rev. Macromol. Chem. Phys., C 25 (1), str. 69-71 (1985) i P.C. Barbe, G. Decchin, L. Noristi, Advances Polym. Sc., 81, str., 19 (1987)]. U praksi ti sustavi sadrže veliki višak halogenida dialkilaluminija u odnosu na spoj titana [vidjeti, na primjer, patent BE-A-780758 i patentnu prijavu EP-A-261727 (Solvay)].

15 Primjena ovih katalitičkih sustava ipak ima nedostataka. Zapravo, dobiveni polimeri sadrže relativno veliku količinu zaostalog klora, uglavnom od općeg katalizatora, koji, ako se ne ukloni, daje polimeru korozivna svojstva i mijenja mu stabilnost.

20 Primjena općih katalizatora bez halogena omogućava da se riješi ovaj problem, ali dovodi do dobivanja smola koje sadrže veliki udio amorfnog polimera.

Činjeni su pokušaji da se korigira taj nedostatak dodavanjem tom katalitičkom sustavu jedne treće komponente koja je obično neki spoj koji odaje elektrone, poželjno neki spoj na bazi amina ili neki organski spoj fosfora [Patent GB-A1486194 (Imperial Chemical Industries)]. Ostvareno poboljšanje stereospecifičnosti je nedovoljno i dolazi do opadanja kapaciteta katalizatora.

Utvrdeno je da je kombinacija izvjesnih krutih katalizatora na bazi kompleksnog triklorida titana, u vidu  $\delta$  kristala, sa jednim općim katalizatorom organskog spoja aluminija bez halogena i jedne posebne treće komponente da je katalitički sustav sa vrlo malo halogena, koji nema nedostatke opisanih sustava.

Prikazani izum se odnosi, prema tomu, na jedan katalitički sustav koji se može koristiti za polimeriziranje alfa-olefina, koji sadrži najmanje:

- 35 (a) krutu komponentu na bazi kompleksnog triklorida titana, u vidu  $\delta$  kristala,  
(b) jedan organski spoj aluminija,  
(c) organski spoj silicija s kisikom,

40 karakterističan po tome, što je organski spoj aluminija spoj koji ne sadrži halogene.

U ovom izumu je kao organski spoj silicija sa kisikom [spoj (c)] naznačen spoj silicija čiji molekul sadrži najmanje jednu hidrokarbiloški grupu.

Ovi se spojevi najčešće biraju od spojeva predstavljenih općom formulom:



gdje

- 50 – R' predstavlja atom vodika ili ugljikovodikov radikal koji ima 1 do 20 atoma ugljika biran, na primjer, od alkila, cikloalkila, alkenila, arila, alkiralila ili arilalkila, kao radikala koji mogu imati supstituente kao što su amino grupe. Poželjno je da se R' bira od radikala kao što su alkil, aril ili cikloalkil koji poželjno sadrže 1 do 18 atoma ugljika,  
– R'' predstavlja ugljikovodikov radikal koji sadrži 1 do 12 atoma ugljika, jednak ili različit od R', izabran, na primjer, od radikala kao što su alkil, cikloalkil, alkenil, aril, alkilaril ili arilalkil koji mogu biti supstituirani grupama kao što su alkoksi grupe. Poželjno je da se R'' bira između alkila i arila koji sadrže 1 do 8 atoma ugljika.  
55 – n je cijeli broj i to  $0 \leq n \leq 3$ .

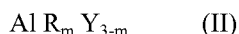
spojevima (c), n radikala R' i (4-n) radikala R'' mogu neovisno jedan od drugoga predstavljati organske radikale jednake ili različite. Pored toga, katalitički sustav prema izumu može sadržati jedan ili više spojeva (c).

Primjeri silicijevih organskih spojeva (c), koji se mogu koristiti u katalitičkim sustavima prema izumu, jesu tetra-, tri- i dimetoksilani i tetra-, tri- i dietoksilani, eventualno supstituirani radikalima kao što su alkil, cikloalkil ili aril, jednakim ili različitim, biranim, na primjer, između metila, etila, n-propila, izopropila, n-butila, izobutila, tercijarnog butila, n-amila, izoamila, ciklopentila, n-heksila, cikloheksila, fenila.

Spojevi (c) koji se preporučljivo koriste kod katalitičkog sustava prema izumu, jesu spojevi koji odgovaraju formuli (I) i koji sadrže jedan ili dva supstituenta (OR"), u kojima su radikali R", jednaki ili različiti, birani između ugljikovodikovih radikala koji imaju 1 do 3 atoma ugljika, i najmanje jedan supstituent R' biran između radikala kao što su alkil ili cikloalkil koji sadrže najmanje jedan sekundarni ili tercijarni atom ugljika. Spojevi (c) koji su dali najbolje rezultate jesu dimetoksi i dietoksilani supstituirani najmanje jednim alkilnim ili cikloalkilnim radikalom koji sadrži, na poziciji  $\alpha$ ,  $\beta$  ili  $\gamma$ , jedan sekundarni ili tercijarni atom ugljika.

Kao primjeri spojeva (c) mogu se navesti diizobutilmetoksisilan, diterbutilmetoksisilan, diizopropildimetoksisilan, dicikloheksildimetoksisilan, diizopropildimetoksisilan, dicikloheksil-dimetoksisilan, cikloheksilmetildimetoksisilan, izobutildimetildimetoksisilan.

Katalitički sustav prema izumu sadrži, pored ostalog, organski spoj aluminijski bez halogena [spoj (b)] koji odgovara formuli:



gdje

- R predstavlja jedan ugljikovodikov radikal koji ima 1 do 18 atoma ugljika, poželjno 1 do 12 atoma ugljika, izabran između radikala kao što su alkil, aril, arilalkil, alkilaril ili cikloalkil,

-Y predstavlja grupu biranu između  $-\text{OR}^1$ ,  $-\text{SR}^1$  i  $\text{NR}^1\text{R}^2$  gdje su  $\text{R}^1$  i  $\text{R}^2$  po jedan ugljikovodikov radikal, jednak ili različit, biran između radikala kao što su alkil, aril, arilalkil, alkilaril ili cikloalkil, koji poželjno sadrže i do 20 atoma ugljika,

-m je broj za koji važi  $0 \leq m \leq 3$ .

Kao primjeri spojeva (b) koja se mogu koristiti u katalitičkom sustavu prema izumu, mogu se navesti trialkilaluminiji kao što su, na primjer, trimetilaluminij, tripropilaluminij, triizopropilaluminij, tributilaluminij, triizobutilaluminij, trioktilaluminij, tridodecilaluminij i alkoksialuminij kao što je, na primjer, dietiletoksialuminij.

Organski spojevi (b) aluminijski bez halogena, koji se isto tako mogu koristiti u katalitičkim sustavima prema izumu jesu oligomeri tipa aluminoksana u prstenastom i/ili linearnom obliku, koji se mogu predstaviti općim formulama:



gdje R ima značenje koje ima i u formuli (II), a n' je cijeli broj koji je između 2 i 50. Kao primjeri spojeva (b) formula (III) i (IV) mogu se navesti metil-, etil- i butilaluminoksani.

Podrazumijeva se da katalitički sustavi prema izumu mogu imati jedan ili više spojeva (b).

Preporučljivo je da se spojevi (b) biraju između trialkilaluminija i alkilalkoksialuminija i njihovih mješavina.

Katalitički sustavi koji najbolje funkcioniraju sadrže, kao spoj (b) jedan trialkilaluminij ili mješavinu trialkilaluminija. Na kraju, trialkilaluminij čiji alkilni radikali imaju više od 2 atoma ugljika, imaju tu prednost da mogu djelovati unutar jednog širokog opsega omjera između aluminijski iz spoja (b) i titana iz spoja (a) a da se ne uoče promjene svojstava polimera koji se njima dobiva.

Osim organskog spoja (b) aluminijski i organskog spoja (c) silicija sa kisikom, katalitički sustav prema izumu sadrži jedan kruti katalizator na bazi kompleksnog trikloida titana, u vidu  $\delta$  kristala [spoj (a)]. U opsegu ovog izuma, pod spojem (a) podrazumijevaju se kruti katalizatori na bazi kompleksnog triklorida titana, u obliku  $\delta$  kristala, u suštini bez magnezija, koji se dobivaju postupkom koji obuhvaća redukciju jednog spoja titana nekim redukcijским sredstvom na bazi organskog spoja aluminijski.

Ovi kruti katalizatori na bazi triklorida titana poprimaju oblik  $\delta$  kristala koji je definiran, na primjer, u Journal of Polymer Science 51, str. 399-410 (1961). Te krute tvari obično imaju ljubičastu boju.

Prema prikazanom izumu, poželjno je da se koriste dvije vrste spojeva (a) koji su karakteristični polimerizacije načinu njihovog dobivanja [spojevi a (a1) i (a2)].

Spoj (a1) koji se može koristiti u katalitičkom sustavu prema izumu dobiva se obradom, postupnom ili kombiniranom, krutog rezultata redukcije te tetraklorida ili tetraalkoksida titana jednim redukcijским sredstvom (1) na bazi organskog spoja aluminijskog, spojem (2) koji odaje elektrone i jednim halogenim spojem (3).

Redukcijska sredstva (1) na bazi organskog spoja aluminijskog, koja su preporučljiva za dobivanje sastojka (aluminijskog) jesu spojevi koji sadrže najmanje jedan ugljikovodikov radikal pričvršćen izravno na atom aluminijskog. Primjeri spojeva te vrste su mono-, di i trialkilaluminijski, čiji alkilni radikali sadrže 1 do 12, poželjno do 6 atoma ugljika, kao što su kloridi alkilaluminijskog, trialkilaluminijskog i alkilalkoksialuminijskog. Kao primjeri takvih spojeva mogu se navesti klorid dietilaluminijskog, trietilaluminijskog, izoprenilaluminijskog, hidrat diizobutilaluminijskog, dietiletoksialuminijskog i heksaklorid etilaluminijskog. Najbolji su rezultati postignuti kloridima dialkilaluminijskog, a posebno kloridom dietilaluminijskog.

Spoj (2) koji odaje elektrone bira se, poželjno, iz porodice alifatskih etara, posebno između onih koji imaju alifatske radikale koji sadrže polimerizacije 2 do 8 atoma ugljika, poželjno 4 do 6 atoma ugljika. Jedan tipičan primjer alifatskog etra koji je dao vrlo dobre rezultate jeste diizomilni etar, n-butilni etar se isto tako dobro pokazao.

Halogeni spoj (3) je biran između neorganskih halogenih spojeva, međuhalogenih spojeva i halogena. Od tih spojeva (3), mogu se navesti:

- kao neorganski halogeni spojevi, halogenidi metala i nemetala, kao što su halogenidi titana ili silicija, na primjer, a posebno tetraklorid titana,
- kao organski halogeni spojevi, hidrokarbonati halogena kao što su halogeni alkani i tetrahalogenidi ugljika, na primjer, a posebno heksakloreten,
- kao međuhalogeni spojevi, kloridi i bromidi joda, na primjer,
- kao halogeni, klor, brom ili jod.

Halogeni spojevi, organski i neorganski, dobro su se pokazali.

Najbolji rezultati su dobiveni sa neorganskim halogenskim spojevima, a posebno sa tetrakloridom titana.

Preporučljivo je da se obrada halogenskim spojem (3) vrši istodobno sa obradom spojem koji odaje elektrone i najčešće u prisustvu jedne povećane količine ovog drugog. Ovaj višak može da dovede do djelomičnog uklanjanja otopine korištene tokom obrade spojem koji odaje elektrone, ili dodavanja naknadne količine spoja koje odaje elektrone tokom obrade halogenskim spojevima.

Gore opisane faze i obrade kod pripremanja spoja (a1) mogu se obaviti u nekom inernom ugljikovodikovom otapalu, obično biranom između tekućih alifatskih, cikloalifatskih i aromatskih ugljikovodika, kao što su tekući alkani, cikloalkani ili izoalkani ili benzol. Isto tako su pogodni i mješavine ovih otapala.

Spojevi (a1) ove vrste, posebno pogodni za izradbu katalitičkih sustava prema izumu, opisani su u patentu BE-A-780758 čiji je sadržaj uključen u ovaj opis kao literatura.

U ma kom trenutku njenog pripremanja, poslije faze redukovanja, ili poslije obrade spojem (2) koji odaje elektrone, ili nakon obrade halogenskim spojem (3), ali preporučljivo nakon faze reduciranja, kruta komponenta na bazi  $TiCl_3$  može se izložiti jednoj obradi predviđenoj da se smanji krhkost čestica koje je sačinjavaju. Ta obrada, nazvana "pretpolimerizacija", sastoji se u tome, da se ova kruta komponenta dovede u dodir sa jednim alfa-olefinom, kao što je na primjer, propilen ili olefin, u uvjetima za polimeriziranje, tako da se dobiva kruta tvar koja sadrži obično od oko 5 do 500% (mas.) "pretpolimeriziranog" alfa olefina u odnosu na masu titanovog triklorida.

Kruti katalizator na bazi titanovog triklorida, u obliku  $\delta$  kristala, tipa (a1) može se isto tako aktivirati dovođenjem u dodir sa nekim sredstvom za aktiviranje, tako da se održi stabilnost i/ili poveća stereospecifičnost. Ova obrada za aktiviranje sastoji se u dovođenju krute materije na bazi kompleksnog titanovog triklorida u obliku  $\delta$  kristala, poželjno izdvojenog iz sredine u kojoj je pripremljen i ispranog u jednom tečnom ugljikovodikovom razrjeđivaču kao što je naprijed definiran, u dodir sa nekim agensom za aktiviranje biranim između organskih spojeva aluminijskog i proizvoda reagiranja nekog organskog spoja aluminijskog nekim spojem biranim između hidroksiaromatskih spojeva čija je hidroksilna grupa prostorno blokirana. Organski spoj aluminijskog se, poželjno bira između trialkilaluminijskog i klorida alkilaluminijskog. Od tih spojeva najbolji su rezultati postignuti trietilaluminijskim i kloridom dietilaluminijskog. Hidroksiaromatični spoj čija je hidroksilna grupa prostorno blokirana bira se, poželjno, između di-tert-alkilnih fenola u poziciji orto u odnosu na hidroksilnu grupu i

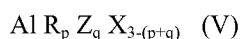
estara 3-(3',5'-di-tert-butil-4'-hidroksifenil)propionske kiseline. Od ovih spojeva, najbolji su rezultati postignuti 2,6-di-tert-butil-4-metil-fenolom i n-oktadecilnim 3-(3',5'-di-tert-butil-4'-hidroksifenil)propionatom.

Drugi detalji u vezi sa gore definiranim dodatnim aktiviranjem, posebno u vezi sa prirodom organskih spojeva aluminija i sa radnim uvjetima u kojima se ono realizira, opisani su u patentnoj prijavi EP-A-261727 (SOLVAY) i u patentu BE-A-803875 (SOLVAY), čiji su sadržaji uključeni u ovaj opis kao literatura.

Aktivirani spojevi (a1) koji su dali najbolje rezultate jesu oni dobiveni postupkom za pripremanje opisanim u patentnoj prijavi EP-A-262727. Njihove komponente proizlaze iz procesa aktiviranja krutog katalizatora (a1) na bazi kompleksnog titanovog klorida, u vidu  $\delta$  kristala, dobivenog prema spomenutom patentu BE-A-780578 i poželjno je da su izloženi obradi pretpolimerizacijom.

Kada katalitički sustav prema ovom izumu ima jedan krut katalizator na bazi titanovog triklorida, u vidu  $\delta$  kristala, izloženog ili aktiviranju i/ili pretpolimerizaciji, količine spojeva (a1), (b) i (c) u procesu su one, kod kojih je molekularni omjer između aluminija iz (d) i titana iz (a1) u opsegu od 1 do 50. Te su količine one kod kojih se molekularni omjer između tog aluminija i silicijuma (c) mijenja od 0,1 do 50. Posebno dobri rezultati se dobivaju ako je molekularni omjer između aluminija u (b) i titana u (a1) veći ili jednak oko 1,5, posebno ako je veći ili jednak oko 2. S druge strane taj molekularni omjer je najčešće manji ili jednak oko 25, poželjno manji ili jednak oko 20. Katalitički sustavi te vrste koji imaju dobre performanse obično imaju molekularni omjer između aluminija iz spoja (b) i silicija iz spoja (c) veći ili jednak oko 1, poželjno veći ili jednak oko 1,5. Taj omjer je najčešće manji ili jednak oko 10, a preporučljivo je da bude manji ili jednak oko 5.

Katalitički sustav prema izumu može također sadržati, kao krut katalizator na bazi kompleksnog titanovog triklorida, u obliku  $\delta$  kristala, spoj (a2) dobiven termičkom obradom, u prisustvu jednog halogenog agensa (3) kakav je prije definiran, tekućeg materijala dobivenog miješanjem  $\text{TiCl}_4$ , prethodno obrađenog spojem (2) koji odaje elektrone, koji je također prije definiran, sa spojem (O) koji odgovara općoj formuli:



gdje:

- R predstavlja jedan ugljikovodikov radikal koji je prije definiran u vezi sa formulom (II),
- Z predstavlja jednu grupu biranu između  $-\text{OR}^4$ ,  $\text{SR}^4$  i  $\text{NR}^4\text{R}^5$ , gdje  $\text{R}^4$  i  $\text{R}^5$  svaki za sebe predstavlja jedan ugljikovodikov radikal ili jedan atom vodika,
- X predstavlja jedan halogenski atom,
- p predstavlja jedan broj za koji važi  $0 < p < 3$ ,
- q predstavlja jedan broj za koji važi  $0 < q < 3$ ,
- pri čemu za zbir (p+q) važi  $0 < (p+q) \leq 3$ .

U formuli (V) poželjno je da je X klor, da je R birano između alkilnih radikala, lineranih ili račvastih, koji imaju 2 do 8 atoma ugljika, da je Z birano iz grupe  $-\text{OR}^4$  kod kojih je  $\text{R}^4$  jedan alkilni radikal, linearni ili račvasti, koji ima 1 do 12 atoma ugljika, ili aril eventualno supstituiran, koji ima 6 do 35 atoma ugljika. Jedan radikal R koji je posebno pogodan jeste etil. Radikali  $\text{R}^4$  koji su posebno poželjni jesu etil i amil, kao što su izoamili i n-amili.

u formuli (V), preporučljivo je da p bude  $1 \leq p \leq 2$  a q  $0,1 \leq q \leq 2$ .

Spojevi (O) mogu biti posebni kemijski spojevi ili mješavine spojeva. Formulu (V) treba shvatiti kao formulu grube strukture koja predstavlja spomenute spojeve, ili, u slučaju mješavina, koja predstavlja neki prosječni sastav istih.

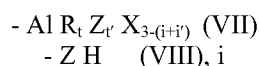
Spojevi (O) mogu se pripremati miješanjem:

- jednog organskog spoja (A) aluminija opće formule:



sa

- spojem (B) biranim između spojeva opće formule:



- oligomerima tipa aluminoksana formule (III) i (IV)

u odgovarajućim omjerima za dobivanje jednog spoja (D) koji odgovara naprijed navedenoj formuli (V).

U navedenim formulama (VI), (VII) i (VIII) R, Z i X imaju značenja koja su imali i u vezi sa formulom (V). U formuli (VI) r je broj čija je vrijednost  $0 < r \leq 3$ , a u formuli (VII) t je broj čija je vrijednost  $0 \leq t < 3$ , i t' je broj čija je vrijednost  $0 < t' \leq 3$ , a za zbir (t+t') važi  $0 < (t+t') \leq 3$ .

Spojevi (A) su poželjno kloridi dialkilaluminija, posebno klorid dialkilaluminija. Spojevi (B) formule (VII) poželjno su alkilalkoksialuminiji i njihovi kloridi, a naročito dietiletoksialuminij i monokloridi etiletoksialuminija ili etilizopentoksialuminija. Kao primjeri spojeva (B) formule (VIII) mogu se navesti alkoholi, tioalkoholi, fenoli, tiofenoli i sekundarni amini. Posebno pogodni spojevi (B) formule (VIII) jesu alifatski alkoholi, a posebno etanol i izoamilni i n-aminilni alkoholi.

Jedan način, posebno pogodan i jednostavan, za pripravljanje kompozicije (O), je miješanje jednog spoja (A), kao što je jedan alkilni spoj aluminija, sa jednim spojem (B) kao što je jedan alifatski alkohol, tako da omjer aluminija sadržanog u spoju (A) i ugljovodoničnog radikala sadržanog u spoju (B) bude između 1/0 i 1/3.

Drugi način za pripravljanje koji daje dobre rezultate, obuhvaća dovodenje u dodir jednog spoja (a), kao što je jedan alkilni spoj aluminija, sa jednim spojem (B) kao što je jedan alkilalkoksialuminij, tako da omjer aluminija sadržanog u spoju (A) i alkoksi radikala sadržanog u spoju (B) bude između 1/0 i 1/10.

Za pripravljanje spoja (a2) koji se može koristiti u katalitičkom sustavu prema ovom izumu, kompozicija (D) se miješa sa  $TiCl_4$ , koji je prethodno obrađen spojem (2) koji odaje elektrone, kako je prije definiran. Tipičan primjer spoja (2) koji odaje elektrone i koji daje vrlo dobre rezultate, opet je diizoamilni etar. Jednako je pogodan i n-butilni etar.

Molekularni omjer između  $TiCl_4$  i spoja (2) koji odaje elektrone može se mijenjati u širokim granicama. On je obično u granicama od 0,01 mol do 20 mol  $TiCl_4$  po molu spoja koji odaje elektrone.

Opći uvjeti za realiziranje dodira između  $TiCl_4$  prethodno obrađenog spojem koji odaje elektrone, kako je gore opisano (u daljnjem skraćeno naznačenog kao "pripremljen  $TiCl_4$ ") i kompozicije (O) nisu kritični toliko kao oni koji dovode do tvorenja tekućeg materijala koji je u suštini homogen i bez krutih primjesa. Kompozicija (O) i pripremljen  $TiCl_4$  miješaju se u količinama koje omogućuju bar djelomičnu redukciju  $TiCl_4$  bez nekog značajnijeg istodobnog tvorenja krutog taloga. U tom cilju je količina kompozicije (O) koja se miješa sa pripremljenim  $TiCl_4$  tolika da je atomski omjer između aluminija sadržanog u kompoziciji (O) i titana sadržanog u pripremljenom  $TiCl_4$  obično 0,05 do 10, poželjno.

Temperatura na kojoj se obavlja miješanje kompozicije (O) i pripremljenog  $TiCl_4$  obično je od 0 do 60°C, poželjno od 10 do 40°C.

Da bi se pripravili kruti katalizatori prema izumu, tekući materijal, dobiven kako je naprijed opisano, treba se pretvoriti u krute čestice. U tom se cilju taj materijal izlaže termičkoj obradi koja obično traje od 5 do 150 minuta, u prisustvu jednog halogenskog spoja (3), koji je prije definiran, tako da izazove taloženje krutih čestica kompleksnog titanovog triklorida.

U tom se cilju tekući materijal unosi postepeno, kontinuirano ili polimerizacije stupnjevima, na temperaturi koja ne prelazi točku kipljenja tekućeg materijala, i koja je najčešće između 80 i 120°C.

Pogodni halogenski spoj (3) za pripremanje spoja (a2) jeste tetraklorid titana. On se može dodati tekućem materijalu u bilo kom momentu termičke obrade.

Posebno kada se koristi  $TiCl_4$  kao halogenski spoj (3), pogodno je da se dobije višak nereduciranog  $TiCl_4$  od koga se pripravlja kruti katalizator prema izumu.

Količina halogenskog spoja (3) koja se koristi, izražena u odnosu na količinu titanovog triklorida koji se nalazi u tekućem materijalu, obično je od 0,1 do 20 mola halogenskog spoja (3) polimerizacije molu titanovog triklorida.

Ovako dobivene krute čestice se izlažu stabiliziranju koje se obavlja na temperaturi dostignutoj pri kraju termičke obrade, potom se izdvajaju iz sredine u kojoj su pripremljene i na kraju ispiraju nekim inertnim ugljikovodikovim otapalom, kao što su ona gore opisana, i koja se isto tako koriste za pripravu krutog materijala na bazi kompleksnog titanovog triklorida [spoj (a2)].

Drugi detalji u vezi sa radnim uvjetima u kojima se obavlja sinteza spoja (s2) opisani su u belgijskoj patentnoj prijavi 9001054, podnijetoj 8. listopada 1990., koja je u ovaj opis unesena kao literatura.

5 Ovako dobiveni spoj (a2) ima oblik krutih čestica kompleksnog titanovog triklorida, u vidu  $\delta$  kristala, obično je ljubičaste boje, približno sferičnog općeg oblika, ograničene raspodjele veličine čestica, a srednji omjer im je između 5 i 150  $\mu\text{m}$ . Njegov sadržaj titanovog triklorida je obično veći od 50% njegove mase, a njegov sadržaj spoja koji odaje elektrone obično je manji od 15 mas. u odnosu na ukupnu masu čestica.

10 Poroznost čestica spoja (a2) ovisi od izbora radnih uvjeta pri njihovoj izradbi. Utvrđeno je da, pri svim ostalim uvjetima praktično nepromjenjenim, povećanje sadržaja grupa Z kompozicije (O) pravi izmjenu poroznosti čestica krutog katalizatora u smislu povećanja zapremine unutarnjih šupljina ovih čestica načinjene spomenutim porama, čija je veličina od 1000 do 15000 Å (u daljnjem tekstu nazvana jednostavno VPI). Zahvaljujući postupku izradbe krutih katalizatora prema izumu, moguće je namjestiti njihovu poroznost, posebno VPI, od vrijednosti tako malih kao što je oko 0,02  $\text{cm}^3/\text{g}$ , pa do povećanih vrijednosti od oko 0,4  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

15 Primjena u katalitičkom sustavu prema izumu spoja (a2) povećane poroznosti posebno se dobro pokazala kod izradbe kopolimernih vrsti veoma otpornih na udare, dobivenih uključivanjem u jedan polimer propilena pripremljen u prvoj fazi značajne količine jednog elastomera propilena pripremljenog u jednoj drugoj fazi.

20 U suštini povećanje poroznosti spoja (a2) u zoni pora, koje je gore opisano, izaziva povećanu poroznost kod polimera alfa-olefina, što omogućava uključivanje povećane količine elastomernih proizvoda a da se ne jave problemi slijepljivanja.

Druga je prednost primjene ovih spojeva (a2) u tome, što omogućavaju dobivanje polimera kod kojih je uključivanje aditiva kao što su pigmenti ili stabilizatori posebno lako.

25 Moguće je unijeti razne varijante u postupak za dobivanje spoja (a2) a da se ne izađe iz njegova opsega.

30 Prva varijanta (i) izvođenja sastoji se u dobivanju u sredinu u kojoj se pripremlja kruti katalizator na bazi kompleksnog  $\text{TiCl}_4$ , u bilo kom trenutku, ali poželjno prije termičke obrade tekućeg materijala, jedne organske ili neorganske podloge (S), koja ima tanku poroznu strukturu, da se krute čestice kompleksnog titanovog triklorida talože po površini podloge (S) ili se izlučuju u unutrašnjosti njenih pora.

Kao primjeri podloge (S) mogu se navesti prethodno oblikovani polimeri, oksidi silicija, aluminijska, magnezijeva, titana, cirkonijeva kao i mješavine tih oksida.

35 Druga varijanta (ii) izvedbe sastoji se u izlaganju čestica krutog katalizatora na bazi kompleksnog titanovog triklorida, u obliku  $\delta$  kristala, eventualno pripremljenih u prisustvu podloge (S), pretpolimerizaciji, kako je prije opisano u vezi sa spojevima tipa (a1).

40 Treća varijanta (iii) izvedbe sastoji se u izlaganju tih krutih čestica katalizatora na bazi kompleksnog titanovog triklorida, eventualno pripremljenog u prisustvu podloge (S), aktiviranju identičnom onom koje je prije opisano u vezi sa dobivanjem komponenata (a1).

Također je moguće kombinirati opisane varijante (ii) i (iii), tj. izložiti krute čestice katalizatora, eventualno pripremljene u prisustvu podloge (S), obradi dodatnog aktiviranja istodobno sa obradom "pretpolimeriziranja".

45 Isto tako se mogu kombinirati varijante (ii) i (iii) tako što će se realizirati jedna za drugom.

Detalji koji se odnose na ove varijante isto se mogu naći u patentnoj prijavi BE-A-9001054.

50 Kada katalitički sustav prema prikazanom izumu sadrži jedan spoj (a2) kao krutu materiju na bazi kompleksnog titanovog triklorida, oblika  $\delta$  kristala, upotrebene količine spojeva (a2), (b) i (c) su takve, da je molekularni omjer između aluminijskog iz (b) i titana iz (a2) od 1 do 50. Titana uvjeti, osim drugog, takvi, da je molekularni omjer između aluminijskog iz (b) i silicijevog iz (c) od 0,1 do 50. Posebno se dobivaju dobri rezultati kada je molekularni omjer između aluminijskog iz (b) i titana iz (a2) veći ili jednak oko 1,5, a naročito kada je veći ili jednak 2. Taj molekularni omjer je najčešće manji ili jednak oko 25, poželjno manji ili jednak oko 20. Katalitički sustavi ove vrste koji imaju dobra radna svojstva imaju obično molekularni omjer između aluminijskog iz spoja (b) i silicijevog iz spoja (c) veći ili jednak oko 1, a poželjno veći ili jednak oko 1,5. Taj je omjer najčešće manji ili jednak oko 10, a najbolji manji ili jednak oko 5.

60 Mogu se koristiti i veći molekularni omjeri između aluminijskog i silicijevog kada se mogu dobiti polimeri manje izotaktičnosti. Ovi se polimeri obično dobivaju koristeći molekularne omjere između aluminijskog iz (b) i silicijevog iz (c) veće od oko 4.

U tom slučaju je taj omjer obično manji ili jednak oko 30, a poželjno je manji ili jednak oko 25. Postupci za polimeriziranje koji su posebno pogodni za dobivanje ovih polimera manje izotaktičnosti, jesu postupci polimerizacije u plinovitoj fazi.

- 5 Ovako definirani katalitički sustavi primjenjuju se za polimeriziranje olefina sa nezasićenim krajevima, kao što su alfa-olefini sa molekulom koji sadrži od 2 do 18, a najbolje od 2 do 6 atoma ugljika, a posebno etilen, propilen, 1-buten, 1-pen- ten, 1-metilbuteni, 1'heksan, 3- i 4-metil-1-penteni.

10 Dalje se izum isto tako odnosi na jedan postupak za homopolimerizaciju i/ili kopolimerizaciju, dovođenjem jednog ili više prije pomenutih monomera u uvjete polimeriziranja u prisustvu jednog od dva gore opisana katalitička sustava. Jedan posebno interesantan postupak polimerizacije odnose se na stereospecifičnu polimerizaciju propilena, 1-butena i 4-metil-1-pentena u kristalne polimere. Katalitički sustavi se isto tako mogu primjeniti na kopolimerizaciju ovih alfa-olefina sa najmanje jednim komonomerom koji nije isti, izabranim između naprijed opisanih alfa-olefina i diolefina koji sadrže od 4 do 18 atoma ugljika. Poželjno je da su ti diolefini nekonjugovani alifatski diolefini, kao što su 15 heksadien-1,4, nekonjugovani monociklični diolefini, kao što je 4-vinil-cikloheksan, aliciklični diolefini koji imaju jedan endociklični most, kao što je diciklopentadien, metilennorbornen i etilidennorbornen i konjugovani alifatski diolefini kao što su butadien ili izopren.

20 Oni se primjenjuju i za izradbu takozvanih blok kopolimera koji se početno sastoje od alfa-olefina i/ili diolefina. Ovi blok kopolimeri sastoje se od pojedinačnih blokova različitog sastava. Svaki se blok sastoji od jednog homopolimera jednog alfaolefina ili od jednog prosječnog (statističkog) kopolimera koji sadrži jedan alfa-olefin i najmanje jedan komonomer biran između alfa-olefina i diolefina. Alfa-olefini i diolefini se biraju između onih koji su prije spomenuti.

25 Katalitički sustavi prema izumu posebno su pogodni za izradbu homopolimera propilena kao i njegovih kopolimera koji sadrže ukupno najmanje 50% mas. propilena, a poželjno najmanje 60% mas. propilena.

U ovom slučaju je temperatura polimerizacije između 20 i 200°C, poželjno od 50 do 100°C, a najbolji rezultati se dobivaju od 65 do 95°C. Tlak se bira između atmosferskog i 60 bar, najpogodnije od 10 do 50 bar. Ovaj je tlak u funkciji od temperature na kojoj se obavlja polimerizacija.

30 Polimerizacija je kontinuirana ili nekontinuirana.

Polimerizacija se može obavljati prema ma kom od poznatih postupaka: u rastvoru ili suspenziji u nekom inertnom ugljikovodonikovom razrjeđivaču, kao što su oni definirani u vezi sa pripravljanjem spoja (a). Razrjeđivač koji se koristi 35 poželjno tokom polimerizacije, obično se bira između butana, izobutana, heksana, heptana, cikloheksana, metilcikloheksana ili njihovih mješavina. Također se može obaviti polimerizacija u monomeru ili u jednom od monomera održavanom u tekućem stanju ili čak u plinovitoj fazi.

40 Količina pojedinih spojeva katalitičkog sustava prema izumu, koja se koristi za ovu polimerizaciju, nije kritična ukoliko se poštivaju omjeri između pojedinih spojeva (a), (b) i (c).

Obično se radi tako, da je ukupna količina organskog spoja (b) metala veća od 0,1 mol/l otapala, tekućeg monomera ili zapremine reaktora, a poželjno veća ili jednaka 0,5 mol/l.

45 Spojevi (a), (b) i (c) se obično posebno unose u sredinu gdje se obavlja polimerizacija. Redoslijed unošenja ovih spojeva nije kritičan. Ipak se može pokazati pogodnim da se spoj (a) unese zadnji.

Isto tako se može obaviti prethodno miješanje spoja (b) i spoja (c), ili spoja (a) sa jednim od spojeva (b) ili (c), ili se mogu sva tri spoja pomiješati prije nego se upotrijebe za polimerizaciju.

50 Takvo jedno miješanje se obično obavlja na temperaturi koja je od -40 do +80°C u trajanju koje ovisi od te temperature a koje može biti od nekoliko sekundi do nekoliko sati, pa i do nekoliko dana.

U svakom slučaju, kada prethodno miješanje obuhvaća spoj (a), pogodno je da trajanje miješanja bude ograničeno na 55 nekoliko sekundi do nekoliko minuta.

Srednja molekularna masa polimera proizvedenih postupkom prema izumu može se namjestiti dodavanjem u sredini u kojoj se obavlja polimerizacija jednog ili više agenasa za reguliranje srednje molekularne mase, kao što su vodik, dietilcink, alkoholi, etri i halogenidi alkila. Vodik se pokazao.

Katalitički sustavi prema izumu mogu se prije svega koristiti za proizvodnju, sa posebno visokim stupnjem korisnosti, polimera propilena širokog opsega stereospecifičnosti.

Pored ostalog, katalitički sustavi su posebno dobro prilagođeni za polimerizaciju propilena na visokoj temperaturi. U tim se uvjetima zapaža posebno visok stupanj korisnosti polimerizacije bez značajnijeg smanjenja stereospecifičnosti.

Primjena katalitičkih sustava prema izumu omogućuje dobivanje, uz dobre stupnjeve korisnosti, polimera koji sadrže manju količinu klora od one izmjerene kod polimera dobivenih tradicionalnim katalitičkim sustavima na bazi titanovog triklorida. Činjenica je da su ovako dobiveni polimeri stabilniji i da njihova izradba ne izaziva pojavu korozije korišćenih u tu svrhu. Osim toga, stabiliziranje ovih polimera zahtijeva najmanje količine aditiva, što ne samo da predstavlja ekonomsku prednost, već isto tako omogućava primjenu ovih polimera u svrhe gdje se zahtijeva velika čistoća.

Katalitički sustavi prema izumu također omogućavaju, kada se koriste kod postupaka polimerizacija u plinovitoj fazi, izbjegavanje formiranja u reaktoru za polimerizaciju, ili u instalaciji za cirkuliranje plinovitih monomera, polimera male molekularne mase, u vidu viskoznih ulja ili polukrutih tvari, koji mogu da remete dobro funkcioniranje reaktora za polimerizaciju. Zbog toga je takva primjena katalitičkog sustava prema izumu posebno pogodna.

Na kraju, katalitički sustavi prema izumu omogućavaju dobivanje, uz veoma visok stupanj korisnosti, polimera propilena vrlo velike srednje molekularne mase. Prema izumu, kada se zahtijevaju za polimere vrlo velike molekularne mase, polimeri propilena imaju srednju molekularnu masu ( $M$ ) od najmanje  $8 \times 10^5$  g/mol. Poželjno je da je srednja molekularna masa veća od  $1,0 \times 10^6$  g/mol, a mogu se postići vrijednosti veće od  $1,2 \times 10^6$  g/mol. Polimeri propilena koji se mogu dobiti postupcima polimerizacije prema izumu, jesu homopolimeri propilena i kopolimeri istog koji su prije definirani. Ovi se polimeri dobivaju, uz dobar stupanj korisnosti, raznim postupcima polimerizacije, ako sredina u kojoj se vrši polimerizacija ne sadrži agens za reguliranje molekularne mase.

Slijedeći primjeri služe da prikažu izum.

Značenja oznaka primijenjenih u tim primjerima, jedinice kojima se izražavaju veličine koje se spominju i postupci za mjerenje tih veličina, razjašnjeni su u slijedećem tekstu.

|           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| VPI =     | zapremina nutarnjih šupljina krutog katalizatora, mjerena u području pora koje imaju između 1000 i 15000 Å i izražena u $\text{cm}^3/\text{g}$ , koja se mjeri postupkom penetracije žive pomoću porozimetra koji prodaje tvrtka Carlo Erba Co.                                                                                                                                                      |
| act. =    | katalitička aktivnost, konvencionalno izražena u gramima dobivenog polimera polimerizacija satu i polimerizacija gramu $\text{TiCl}_3$ sadržanog u krutom katalizatoru. Ova se aktivnost procjenjuje posredno, polazeći od određivanja sadržaja zaostalog titana u polimeru pomoću rendgenske fluorescencije.                                                                                        |
| PSA =     | prividna specifična masa netopivog polimera, izražena u $\text{g}/\text{dm}^3$ .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| fTri =    | koeficijent izostatčnosti polimera, procijenjen preko molekularnog udjela izotaktičnih trijada (vezani niz tri monomerne jedinice propilena u mezo konfiguraciji) u cjelokupnom polimeru. Ova je vrijednost određena preko nuklearne rezonance preko $^{13}\text{C}$ , kako je opisano u <i>Macromolecules</i> , vol. 6, br. 6, strane 925-926 (1973) i u literaturi pod (3) i (9) iste publikacije. |
| I.I =     | koeficijent izostatčnosti polimera, procijenjen preko udjela istog, izraženog u masenim % u odnosu na ukupnu količinu dobivenog polimera, netopivog u kipućem heptanu.                                                                                                                                                                                                                               |
| MFI =     | koeficijent kapljivosti u rastaljenom stanju, mjereno za jednu šaržu od 2,16 kg na $230^\circ\text{C}$ i izražen u $\text{g}/10 \text{ min}$ (standard ASTM D 1238).                                                                                                                                                                                                                                 |
| $\eta$ =  | vlastiti viskozitet polimera mjereno u otopini u tetralinu na $140^\circ\text{C}$ i izražen u $\text{g}/\text{dl}$ .                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| M =       | srednja molekularna masa izražena u $\text{g}/\text{mol}$ , mjerena neprostornom hromatografijom u 1,2,4-triklorbenzolu na $135^\circ\text{C}$ , na kromatografu WATERS type 150C.                                                                                                                                                                                                                   |
| TEAL =    | triethylaluminij.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| TBAL =    | tributylaluminij.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| DIBDMS =  | di-izobutildimetoksisilan.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| nPTMS =   | n-propiltrimetoksisilan.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| ET =      | etilni radikal ili $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| izoamil = | izoamilni radikal ili $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$ .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |

### **Primjer 1**

Primjer 1 prikazuje jedan katalitički sustav prema izumu koji sadrži, kao krutu tvar na bazi kompleksnog  $\text{TiCl}_3$  u obliku  $\delta$  kristala, spoj (a1) koji nije izlagan ni pretpolimeriziranju, ni aktiviranju.

A - Pripremanje spoja (a1)

U reaktor zapremine 800 ml, opremljen miješalicom sa 2 krila koja se okreću sa  $400 \text{ min}^{-1}$ , unosi se u atmosferi dušika 90 ml suhog heksana i 60 ml čistog  $\text{TiCl}_4$ . Ova otopina heksana i  $\text{TiCl}_4$  hladi se na  $0 (\pm 1)^\circ\text{C}$ . Tokom 4 sata dodaje se otopina koja se sastoji od 190 ml heksana i 70 ml klorida dietilaluminija (DEAC) uz održavanje u rektoru temperature od  $0 (\pm 1)^\circ\text{C}$ .

Nakon dodavanja otopine DEAC-heksana, reagirajuća smjesa, koja se sastoji od suspenzije finih čestica, održava se, uz miješanje, 15 min na  $1 (\pm 1)^\circ\text{C}$ , nakon čega se tokom 1 sata dovodi na  $24^\circ\text{C}$  i održava 1 sat na toj temperaturi, a zatim se tokom 1 sata dovodi na  $65^\circ\text{C}$ . Smjesa se održava 2 sata, uz miješanje, na  $65^\circ\text{C}$ .

Potom se tekuća faza odvaja od krute i kruti se proizvod pere suhim heksanom.

Ovako dobiveni kruti zaostatak je suspendiran u 456 ml razrjeđivača (heksan) pa je dodano 86 ml diizoamilnog etra (EDIA).

Suspenzija je miješana na  $250 \text{ min}^{-1}$  u trajanju od 1 sata, a na  $50^\circ\text{C}$ , nakon čega je istaložena. Nakon uklanjanja plivajućeg sloja, kruta se tvar ponovo suspendira u 210 ml heksana, pa se doda 52 ml  $\text{TiCl}_4$ , suspenzija se potom održava, uz miješanje ( $150 \text{ min}^{-1}$ ), na  $75^\circ\text{C}$  tokom 2 sata. Tekuća faza se potom uklanja filtriranjem, a kruta tvar na bazi kompleksnog titanovog triklorida se ispira heksanom, a potom suši ne jednom fluidiziranom sloju pod dušikom na  $70^\circ\text{C}$ .

Ovako dobiveni kruti katalizator, ljubičaste boje, sadrži, polimerizacija 1 kg, 875 g  $\text{TiCl}_3$  u obliku  $\delta$  kristala i 85 g EDIA.

#### B - Polimerizacija propilena suspendiranog u monomeru (Standardni uvjeti)

U autoklavu zapremine 5 l, prethodno osušenu, unosi se u struji suhog dušika:

- 228 mg (2 mmol) TEAL (u obliku otopine u heksanu od 200 g/l),
- 176,8 mg DIBDMS (u obliku otopine u heksanu od 0,384 mol/l),
- 59 mg spoja (a1) pripravljenog u fazi A.
- količina vodika koja daje tlak od oko 1 bar,
- 3 l tečnog propilena,

tako da molekularni omjer između aluminija i TEAL i titana iz spoja (a1) bude jednak 6, a molekularni omjer između aluminija iz TEAL i silicija iz DIBDMS da bude jednak 2,3.

Rektor se održava na  $80^\circ\text{C}$  uz miješanje tokom 2 sata.

Potom se uklanja višak plinovitog propilena i dobiva se sazdani polimer, pri čemu 664 g suhog polipropilena sadrži 18 ppm titana, 40 ppm klora i ima slijedeće karakteristike:

PSA = 467,  
fTri = 93,  
I.I. = 96,3,  
MFI = 0,44.  
Aktivnost  $\alpha$  spoja (a1) je 8626.

#### Uporedni primjer 2R

Ovaj primjer prikazuje polimeriziranje propilena pomoću jednog katalitičkog sustava koji sadrži 70 mg spoja (a1) opisanog u primjeru 1 i 480 mg klorida dietilaluminija (DEAC).

Ispitivanje polimerizacije u tečnom propilenu (3 sata,  $80^\circ\text{C}$ ) omogućilo je dobivanje, uz aktivnost od 3700, polimera koji sadrži 28 ppm titana, 270 ppm klora i ima slijedeća svojstva:

PSA = 480,  
I.I. = 95,8,  
MFI = 2,5.

Usporedba ovog primjera i primjera 1 jasno pokazuje da su katalitički sustavi prema izumu posebno aktivni. Mimo drugog, katalitički sustavi prema izumu, uz istu produktivnost, proizvode jedan polimer koji sadrži oko 4,3 puta manje klora.

**Primjeri 3 do 10**

Primjeri 3 do 10R prikazuju katalitičke sustave koji sadrže spoj (a1) koji je izložen pretpolimerizaciji i aktiviranju. Primjeri 3 do 9 su priređeni prema izumu. Primjer 10R je primjer za usporedbu.

**Primjeri 3 i 4****A - Pripremanje spoja (a1)**

Kruta tvar na bazi kompleksnog titanovog triklorida pripravlja se kako je opisano u primjeru 1. U svakom slučaju, nakon obrade suspenzije isitnjene krute tvari, uz miješanje, tokom 2 sata na 65°C i hlađenja na oko 55°C, unosi se u plinski poklopac reaktora propilen pod tlakom od 2 bar. ovo unošenje se obavlja u vremenskom intervalu dovoljnom (oko 45 min) da se dobije, polimerizacija kg konačne krute materije, 65 g polimeriziranog propilena. Ovako pretpolimerizirana suspenzija krute materije se potom ohladi na 40°C i ispere suhim heksanom. Priprema se potom nastavlja kako je opisano u primjeru 1, dio A.

Ovako dobivena kruta tvar na bazi kompleksnog  $TiCl_3$  se ponovo suspendira u heksanu (u omjeru od 4 ml heksana polimerizacija gramu krute materije) i pomiješati sa 120 ml otopine koja sadrži, polimerizacija litru heksana, 80 g DEAC i 176,2 g 3-(3',5'-di-tert-butil-4'-hidroksifenil)propionata n-oktadecila, koji isporučuje tvrtka CIBAGEIGI pod nazivom IRGANOX 1076.

Ovako dopunjena suspenzija se održava 1 sat na 30°C uz miješanje.

Nakon izdvajanja taloženjem, dobiven aktivan kruti katalizator se ispira suhim heksanom, uz vraćanje krute materije u suspenziju.

Ovako dobiven aktivan kruti katalizator sadrži, polimerizacija 1 kg, 720 g  $ToCl_3$  i 40 g EDIA.

**B - Polimerizacija propilena u suspenziji u tekućem monomeru**

Karakteristike korištenih katalitičkih sustava prikazane su u Tabeli I, kao i rezultati proba polimeriziranja (standardni uvjeti) obavljenih u prisustvu spoja (a1).

**Tabela 1**

| Primjeri                               | 3      | 4    |
|----------------------------------------|--------|------|
| <b><u>Katalitički sustavi</u></b>      |        |      |
| spoj (b)                               | TEAL   |      |
| spoj (c)                               | DIBDMS |      |
| količina (b) (mol)                     | 2      | 2    |
| molekularni omjer Al/Ti                | 4,6    | 11,4 |
| molekularni omjer Al/Si                | 1,8    | 2,0  |
| <b><u>Rezultati polimerizacije</u></b> |        |      |
| act.                                   | 9703   | 6750 |
| PSA                                    | 502    | 494  |
| fTri                                   | 92     | 93   |
| I.I.                                   | 97,9   | 97,4 |
| MFI                                    | 0,2    | 1,7  |
| Cl u polimeru (ppm)                    | 36     | 51   |

**Primjer 5**

Primjer 5 prikazuje dobivanje propilena velike molekularne mase pomoću spoja (a1) opisanog u primjeru 3. Polimerizacija je obavljena u uvjetima iz primjera 1, dio B, ali uz održavanje temperature polimerizacije od 65°C tokom 2 sata i uz izostavljanje uvođenja vodika. Karakteristike tog ispitivanja su date u slijedećoj tabeli II.

Tabela II

|                                 |             |
|---------------------------------|-------------|
| Primjer                         | 5           |
| <u>Katalitički sustavi</u>      |             |
| spoj (b)                        | TEAL        |
| spoj (b)                        | DIBDMS      |
| količina (b) (mol)              | 2           |
| molekularni omjer Al/Ti         | 8,6         |
| molekularni omjer Al/Si         | 2,0         |
| <u>Rezultati polimerizacije</u> |             |
| act.                            | 5544        |
| PSA                             | 490         |
| fTri                            | 90          |
| I.I.                            | 95,8        |
| MFI                             | nemjerljivo |
| $\eta$                          | 1,07        |
| M <sub>w</sub>                  | 1175000     |

5 **Primjeri 6 i 7**

Ovi primjeri pokazuju primjenu različitih spojeva silicija kod ispitivanja polimeriziranja koja su opisana u primjeru 5 (65°C - 2 sata) ali uz uvođenje vodika u količini koja daje tlak od oko 1 bar.

- 10 Sastav katalitičkih sustava i rezultati ispitivanja polimeriziranja prikazani su u sljedećoj Tabeli III.

Tabela III

|                                 |        |       |
|---------------------------------|--------|-------|
| Primjer                         | 6      | 7     |
| <u>Katalitički sustavi</u>      |        |       |
| spoj (b)                        | TEAL   | TEAL  |
| spoj (b)                        | DIBDMS | DPDMS |
| količina (b) (mol)              | 2      | 2     |
| molekularni omjer Al/Ti         | 6,5    | 7,3   |
| molekularni omjer Al/Si         | 2,0    | 2,0   |
| <u>Rezultati polimerizacije</u> |        |       |
| act.                            | 4704   | 3528  |
| PSA                             | 472    | 436   |
| fTri                            | 92     | 91    |
| I.I.                            | 95,2   | 93,8  |
| MFI                             | 3,7    | 2,8   |

15 **Primjeri 8 i 9**

Ovi primjeri prikazuju polimeriziranje propilena pomoću katalitičkih sustava koji sadrže jedan trialkilaluminij [spoj (b)] sa alkilnim radikalima koji sadrže više od dva atoma ugljika.

- 20 Karakteristike tih katalitičkih sustava, kao i rezultati ispitivanja polimeriziranja ostvarenih u uvjetima primjera 1, dio B, prikazani su u sljedećoj tabeli IV.

Tabela IV

|                            |        |        |
|----------------------------|--------|--------|
| Primjer                    | 8      | 9      |
| <u>Katalitički sustavi</u> |        |        |
| spoj (b)                   | TEAL   | TEAL   |
| spoj (b)                   | DIBDMS | DIBDMS |
| količina (b) (mol)         | 2      | 2      |
| molekularni omjer Al/Ti    | 8,5    | 15     |
| molekularni omjer Al/Si    | 3,3    | 3,2    |

| <u>Rezultati polimerizacije</u> |       |       |
|---------------------------------|-------|-------|
| act.                            | 10720 | 11516 |
| PSA                             | 498   | 487   |
| fTri                            | 90    | 89    |
| I.I.                            | 96,6  | 95,5  |
| MFI                             | 0,6   | 1,9   |
| C1 u polimeru                   | 32    | 30    |

**Primjer 10R**

5 Primjer 10R prikazuje polimeriziranje propilena pod uvjetima identičnim onima iz primjera 5, ali pomoću katalitičkog sustava koji sadrži 2,1 mol (240 mg) TEAL (spoj b) i 42 mg spoja (a1) opisanog u primjeru 4, tj. 0,19 mmol  $\text{TiCl}_3$ .

Ovo ispitivanje omogućava dobivanje, sa aktivnošću 5971, jednog viskoznog polimera koji se ne može dalje koristiti.

10 Može se zaključiti usporedbom primjera 3 do 9 sa primjerom 10R da prisustvo organskog spoja silicija sa kisikom u katalitičkim sustavima prema izumu omogućava dobivanje stereospecifičnih polimera.

**Primjeri 11 do 15R**

15 Ovi su primjeri namijenjeni da ilustriraju katalitičke sustave prema izumu, koji sadrže jedan spoj (a2) kao krutu tvar na bazi kompleksnog titanovog triklorida u obliku  $\delta$  kristala. Primjeri 11, 12 i 14 su načinjeni prema izumu, a primjeri 13R i 15R su dati kao usporedba.

**Primjer 11**

20 A - Pripravljanje čvrstog katalizatora [spoj (a2)]

25 Kompozicija (O) je dobivena miješanjem, u inertoj atmosferi i na  $50^\circ\text{C}$ , 800 ml ISOPAR H (smjesa alifatskih ugljikovodika koji kipe na  $175^\circ\text{C}$ , tvrtke EXXON CHEMICALS), 170 ml DEAC i 82 ml izoamilnog alkohola. Ova kompozicija (O), empirijske formule  $\text{A1 Et}_{1,45}(\text{OR}^4)_{0,55}\text{Cl}$ , gdje  $\text{R}^4$  predstavlja jedan izoamilni radikal, konzervira se na temperaturi okolne sredine pod slojem dušika, na 16 sati prije njene upotrebe.

30 U suhi reaktor, zapremine 5 l, opremljen miješalicom sa jednom lopaticom koja se okreće sa  $220 \text{ min}^{-1}$  unosi se 1 l ISOPAR H i 150 ml  $\text{TiCl}_4$ . U ovaj rastvor  $\text{TiCl}_4$ , koji se održava na  $30^\circ\text{C}$ , dodaje se polako (30 min) 690 ml EDIA a zatim 970 ml gore opisane kompozicije (O). Unošenje kompozicije (O) vrši se tokom 60 min. Pošto se brzina miješanja smanji na  $85 \text{ min}^{-1}$  unosi se, nakon 50 min potrebnih da se temperatura povisi do  $100^\circ\text{C}$ , 450 ml  $\text{TiCl}_4$  tokom 20 min. Suspenzija se održava dva sata na  $100^\circ\text{C}$ , a dobivena kruta tvar se izdvaja taloženjem a zatim ispira 7 puta sa 2 l suhog heksana.

Ovaj kruti katalizator ljubičaste boje sadrži, polimerizacija 1 kg, 830 g  $\text{TiCl}_4$ , 1 g aluminija i 58 g g EDIA; pri čemu je VPI jednaka  $0,095 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

35 Cjelokupna količina ove krute tvari (znači oko 317 g krute tvari na bazi kompleksnog  $\text{TiCl}_3$ ) suspendira se u 1,8 l heksana na  $30^\circ\text{C}$ , uz miješanje brzinom od  $150 \text{ min}^{-1}$ .

Unosi se lagano (30 min) 780 ml otopine heksana koja sadrži, polimerizacija 1 l, 89 g DEAC i 176 g IRGANOX 1076, a onda 240 ml propilena tokom 30 min. Suspenzija se miješa još daljnjih 30 min.

40 Nakon izdvajanja taloženjem, dobiveni pretpolimeriziran kruti katalizator se ispira suhim heksanom, uz ponovno vraćanje u suspenziju, nakon čega se suši mlazom dušika na fluidiziranom sloja tokom 2 sata, a na  $70^\circ\text{C}$ .

Ovako dobivena kruta tvar sadrži 535 g  $\text{TiCl}_3$ , 18 g EDIA i 228 g pretpolimeriziranog propilena.

45 B - Polimeriziranje propilena suspendiranog u tekućem monomeru

U autoklavu zapremine 5 l, prethodno osušenu, unosi se pod slojem suhog dušika:

50 - 228 mg (2 mmol) TEAL (u obliku otopine u heksanu koja sadrži 200 g/l) koji prodaje tvrtka SCHERING,  
 - 202,8 mg DIBDMS (u vidu otopine u heksanu koja sadrži 0,383 mol/l)  
 - 67,7 mg spoja (a2) pripravljenog kako je gore opisano,

- količina vodika koja daje tlak od oko 1 bar,
- 3 l tečnog propilena,

tako da molekularni omjer između aluminija iz TEAL i titana iz spoja (a1) bude jednak 8,5, a molekularni omjer između aluminija iz TEAL i silicija iz DIBDMS bude jednak 2.

5

Reaktor se uz miješanje održava na 65°C tokom 4 sata, nakon uklanjanja viška plinovitog propilena, dobiva se, uz aktivnost od 2673, polimer kod koga je PSA jednaka 343, koji ima, mimo toga, MFI jednak 6, tFri jednak 92, i koji sadrži 64,5 ppm klora.

## 10 **Primjer 12**

Ovaj primjer prikazuje polimerizaciju propilena održavanog u plinovitom stanju. Kruti katalizator na bazi kompleksnog titanovog triklorida, u obliku  $\delta$  kristala [spoj (a2)], dobiven je kao u primjeru 11.

15 U autoklavu od 5 l, korištenu prema primjeru 1, dio B, unosi se u struju dušika i uz miješanje:

- 106 mg (0,93 mmol) TEAL,
- 38 mg (0,10 mmol) DIBDMS,
- 90 mg spoja (a2), pripremljenog kao prije, odnosno 48 mg  $\text{TiCl}_3$ ,
- 1 l tečnog propilena.

20

Zatim se podiže temperatura dok ne dostigne 50°C i u tim se uvjetima obavlja polimeriziranje tokom 10 m. U autoklavi se snizi tlak na 11 bar apsolut, a temperatura se povisi do 75°C.

25 Pri ovoj temperaturi se istovremeno unose u autoklavu vodik i propilen u plinovitom stanju sve dok se ne dostigne ukupan tlak na spomenutoj temperaturi od 20 bar apsolut. Nakon 3 sata polimeriziranja pod ovim uvjetima, reakcija se prekida unošenjem 25 ml otopine 1 mol/l kaustične sode.

Aktivnost spoja (a2) je 2870, PSA polimera je 343, njegov MFI je 0,83, a tFri je 92.

30

## **Primjer 13R**

Ovaj primjer prikazuje polimeriziranje propilena u plinovitoj fazi pomoću jednog katalitičkog sustava koji sadrži 60 mg jednog spoja (a2) opisanog u primjeru 11 i 250 mg DEAC.

35

Opitna polimerizacija učinjena u uvjetima iz primjera 12, dala je, uz aktivnost od 1833, jedan polimer koji je sadržao 44 ppm titana, 540 ppm klora, i čije su druge karakteristike:

PSA = 344,  
MFI = 6,  
tFri = 95.

40

Usporedba primjera 13R sa primjerom 12, sprovedenim prema izumu, ponovno pokazuje da su katalitički sustavi prema izumu veoma aktivni i da daju polimere koji sadrže veoma malo klora.

## 45 **Primjer 14**

Kruti katalizator na bazi kompleksnog titanovog triklorida, u vidu  $\delta$  kristala, koji se koristi u katalitičkom sustavu ovog primjera, jeste jedan spoj (a2) nanesen na jednu podlogu.

### 50 A - Pripravljjanje spoja (a2)

Kompozicija (O) je dobivena postepenim unošenjem u bocu zapremine 1 l, prethodno očišćenu dušikom, 300 ml ISOPAR H, 43,2 ml DEAC i 20 ml  $\text{Al}(\text{OR}^4)\text{EtCl}$ , gdje  $\text{R}^4$  predstavlja izoamil (prethodno dobiven ekvimolarnim miješanjem DEC i izoamilnog alkohola).

55

U autoklavu zapremine 5 l, opremljenu miješalicom sa jednom lopaticom koja se okreće brzinom 250  $\text{min}^{-1}$ , obrađenu dušikom, unosi se jedno za drugim 1600 ml ISOPAR H, 200 ml  $\text{TiCl}_4$ , 230 ml ADIA i 310 g podloge od silicij dioksida (prodaje tvrtka GRACE pod oznakom SG 532). Ova se suspenzija održava na 30°C, a dodaje joj se tokom 1 sata 363 ml gore opisane kompozicije (O). Povišuje se temperatura tako da nakon 1 sata dostigne 100°C.

Reagirajuća smjesa se održava na toj temperaturi tokom 2 sata a zatim se svodi na temperaturu okolne sredine.

Unosi se lagano (30 min) 780 ml otopine u heksanu, koja sadrži, polimerizacija 1 l, 80 g DEAC a zatim 240 ml propilena tokom 30 min.

Suspenzija se miješa još daljnjih 30 min.

Nakon izdvajanja taloženjem, dobiven pretpolimeriziran kruti katalizator se ispira suhim heksanom, uz vraćanje u suspenziju poslije svakog ispiranja, zatim se suši u struji dušika u fluidiziranom sloju tijekom 2 sata, a na 70°C. Ovaj spoj (a2) sadrži, polimerizacija 1 kg, 341 g  $\text{TiCl}_3$ . Njegova VPI je 0,08  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

#### B - Polimeriziranje propilena u plinovitoj fazi

Izložen ispitivanju polimeriziranja, jednakom onom opisanom u primjeru 12, katalitički sustav koji je sadržao 82 mg (0,72 mmol) TEAL, 36,7 mg DIBDSM i 98,5 mg ovog spoja (a2), tvorio je, uz aktivnost od 2199, jedan polimer koji je imao PSA jednaku 413, nemjerljiv MFI i fTri jednak 93.

#### Primjer 15R

Primjer 15R prikazuje polimeriziranje propilena u uvjetima identičnim onima iz primjera 10R, ali pomoću spoja (a2) pripremljenog kako je opsano u primjeru 14.

Primjenjeni katalitički sustav je sadržao 1,9 mmol TEAL i 69,7 mg spoja (a2), odnosno 23,7 mg  $\text{TiCl}_3$ .

Ovo istraživanje je omogućilo, uz aktivnost od 3981 dobivanje jednog viskoznog polimera koji se nije mogao dalje obrađivati.

Usporedba primjera 11, 12 i 14 sa primjerom 15R omogućava da se uoči uloga koju ima u katalitičkim sustavima prema izumu organski spoj silicija sa kisikom.

#### Primjer 16

Ovaj primjer prikazuje polimeriziranje propilena u jednom neutralnom ugljikovodikovom razrjeđivaču (heksan) pomoću jednog katalitičkog sustava koji sadrži jedan spoj (a1) pripremljen prema primjeru 3, TEAL i ciklopentil dimetoksilan (DCPDMS) kao spoj (c).

Polimeriziranje je obavljeno na slijedeći način.

U autoklavu zapremine 5 l, prethodno osušenu, unosi se pod slojem suhog dušika:

- 1 l heksana,
- 157 mg TEAL
- 143 mg DCPDMS,
- 48 mg spoja (a1),

Molekulrani omjeri Al/Ti i Al/Si su jednaki 7 i 2.

Nakon što je temperatura povišena na 70°C, unose se jedan za drugim:

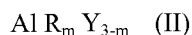
- količina vodika koja daje tlak od oko 1 bar, i
  - količina propilena koja daje tlak od oko 20 bar
- prije obavljanja polimeriziranja na toj temperaturi održavajući konstantan tlak odvođenjem propilena.

Nakon 3 sata, polimerizacija se prekida dodavanjem 250 ml vode koja sadrži 25 mmol sode. Polimer se dobiva u obliku suspenzije koja se filtrira. Kruta frakcija polimera se suši, a frakcija polimera otopiva u heksanu od polimerizacije izdvaja se isparavanjem.

Ovako dobiveni polimer ima PSA jednaku 499, MFI jednak 1,1. Aktivnost spoja (a1) kod ovog ispitivanja je 3393. Frakcija polimera otopiva u heksanu od polimerizacije iznosi 1% mas. u odnosu na ukupnu masu oformljenog polimera.

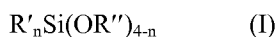
## PATENTNI ZAHTEJEVI

- 5 1. Katalitički sustav koji se može koristiti za polimeriziranje alfa-olefina koji sadrži najmanje:  
 - jednu krutu komponentu na bazi kompleksnog triklorida titana, u vidu  $\delta$  kristala,  
 - jedan organski spoj aluminija,  
 - jedan organski spoj silicija sa kisikom,  
**naznačen time**, što je organski spoj aluminija spoj koji ne sadrži halogene.
- 10 2. Katalitički sustav prema zahtjevu 1, **naznačen time**, što organski spoj aluminija bez halogena odgovara formuli:



gdje

- 15 - R predstavlja jedan ugljikovodikov radikal koji ima 1 do 18 atoma ugljika,  
 - Y predstavlja grupu biranu između  $-\text{OR}^1$ ,  $-\text{SR}^1$  i  $-\text{NR}^1\text{R}^2$  gdje su  $\text{R}^1$  i  $\text{R}^2$  polimerizacija jedan ugljikovodikov radikal, jednak ili različit, biran između radikala kao što su alkil, aril, arilalkil, alkilaril i cikloalkil, koji poželjno sadrže 1 do 20 atoma ugljika,  
 - m je broj za koji važi  $0 \leq m \leq 3$ .
- 20 3. Katalitički sustav prema zahtjevu 2, **naznačen time**, što se organski spoj aluminija bira između trialkilaluminija i njihovih smjesa.
4. Katalitički sustav prema zahtjevima 1 do 3, **naznačen time**, što se organski spoj silicija sa kisikom bira od spojeva predstavljenih općom formulom:

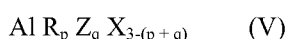


gdje

- R' predstavlja atom vodika ili ugljikovodikov radikal koji ima 1 do 20 atoma ugljika,  
 - R'' predstavlja ugljikovodikov radikal koji sadrži 1 do 12 atoma ugljika, jednak ili različit od R',  
 - n je cijeli broj i to  $0 \leq n \leq 3$ .

n radikala R' i (4-n) radikala R'' mogu nezavisno jedan od drugoga predstavljati organske radikale jednake ili različite.

5. Katalitički sustav prema zahtjevu 4, **naznačen time**, što organski spoj silicija sa kisikom formule (I) sadrži jedan ili dva supstituenta (OR''), u kojima su radikali R'', jednaki ili različiti, birani između ugljikovodikovih radikala koji imaju 1 do 3 atoma ugljika, i najmanje jedan supstituent R' biran između radikala kao što su alkil ili cikloalkil koji sadrže najmanje jedan sekundarni ili tercijarni atom ugljika.
6. Katalitički sustav prema zahtjevu 5, **naznačen time**, što se organski spoj silicija sa kisikom bira između dimetoksi i dietoksisilana najmanje jednim alkilnim ili cikloalkilnim radikalom koji sadrži, na poziciji  $\alpha$ ,  $\beta$  ili  $\gamma$ , jedan sekundarni ili tercijarni atom ugljika.
7. Katalitički sustav prema zahtjevima 1 do 6, **naznačen time**, što je kruta tvar na bazi kompleksnog triklorida titana, u obliku  $\delta$  kristala, jedna kruta tvar, u suštini bez magnezija, koja se dobiva postupkom koji obuhvaća redukciju jednog spoja titana nekim redukcijским sredstvom na bazi organskog spoja aluminija.
8. Katalitički sustav prema zahtjevu 7, **naznačen time**, što se kruta tvar na bazi kompleksnog triklorida titana, u obliku  $\delta$  kristala, dobiva obradom, postupnom ili kombiniranom, krutog rezultata redukcije tetraklorida ili tetraalkoksida titana jednim redukcijским sredstvom na bazi organskog spoja aluminija, spojem koji odaje elektrone i jednim halogenim spojem.
9. Katalitički sustav prema zahtjevu 7, **naznačen time**, što je kruta tvar na bazi kompleksnog titanovog triklorida, u obliku  $\delta$  kristala, dobivena termičkom obradom, u prisustvu jednog halogenog agensa, tekućeg materijala dobivenog dovođenjem u dodir  $\text{TiCl}_4$ , prethodno obrađenog jednim spojem koji odaje elektrone spojem (O) koji odgovara općoj formuli:



gdje:

- 55 - R predstavlja jedan ugljikovodikov radikal koji sadrži od 1 do 18 atoma ugljika,  
 - Z predstavlja jednu grupu biranu između  $-\text{OR}^4$ ,  $-\text{SR}^4$  i  $-\text{NR}^4\text{R}^5$ ,  
 gdje  
 $\text{R}^4$  i  $\text{R}^5$  svaki za sebe predstavljaju jedan ugljikovodikov radikal ili jedan atom ugljika,  
 - X predstavlja jedan halogenski atom,  
 - p predstavlja jedan broj za koji važi  $0 < p < 3$ ,

- q predstavlja jedan broj za koji važi  $0 < q < 3$ ,  
pri čemu za zbir  $(p+q)$  važi  $0 < (p + q) \leq 3$ .

10. Katalitički sustav prema zahtjevu 9, **naznačen time**, što se kruta tvar na bazi kompleksnog titanovog triklorida u obliku  $\delta$  kristala dobiva dodavanjem u sredinu u kojoj se priprema ta kruta tvar, u bilo kom trenutku, jedne organske ili neorganske podloge (S).
11. Katalitički sustav prema ma kom od zahtjeva 7 do 10, **naznačen time**, što je kruta tvar na bazi kompleksnog titanovog triklorida, u obliku  $\delta$  kristala, u ma kom trenutku pripravljanja pretpolimerizaciji jednim alfa-olefinom.
12. Katalitički sustav prema ma kom od zahtjeva 7 do 11, **naznačen time**, što se kruta tvar na bazi kompleksnog titanovog triklorida u obliku  $\delta$  kristala aktivira miješanjem sa jednim agensom za aktiviranje biranim između organskih spojeva aluminija i proizvoda reagiranja jednog organskog spoja aluminija spojem biranim između hidroksiaromatskih spojeva čija je hidroksilna grupa prostorno blokirana.
13. Katalitički sustav prema zahtjevima 1 do 12, **naznačen time**, što je molekularni omjer između aluminija iz organskog spoja aluminija bez halogena i titana iz krute tvari na bazi kompleksnog titanovog triklorida u vidu  $\delta$  kristala u opsegu od 1 do 50.
14. Katalitički sustav prema zahtjevima 1 do 13, **naznačen time**, što je molekularni omjer između aluminija iz organskog spoja aluminija i silicija iz organskog spoja silicija sa kisikom u opsegu od 0,1 do 50.
15. Katalitički sustav prema zahtjevu 8, **naznačen time**, što je molekularni omjer između aluminija iz organskog spoja aluminija bez halogena i titana iz krute materije na bazi kompleksnog triklorida u vidu  $\delta$  kristala, u opsegu od 1,5 do 20.
16. Katalitički sustav prema zahtjevu 8, **naznačen time**, što je molekularni omjer između aluminija iz organskog spoja aluminija bez halogena i silicija iz organskog spoja silicija sa kisikom u opsegu od 1 do 5.
17. Katalitički sustav prema zahtjevu 9, **naznačen time**, što je molekularni omjer između aluminija iz organskog spoja aluminija bez halogena i titana iz krute materije na bazi kompleksnog titanovog klorida u vidu  $\delta$  kristala, u opsegu od 1,5 do 25.
18. Katalitički sustav prema zahtjevu 9, **naznačen time**, što je molekularni omjer između aluminija iz organskog spoja aluminija bez halogena i silicija iz organskog spoja silicija sa kisikom u opsegu od 1 do 20.
19. Postupak za polimeriziranje alfa-olefina izveden u prisustvu jednog katalitičkog sustava koji sadrži najmanje:
  - jednu krutu komponentu na bazi kompleksnog triklorida titana, u vidu  $\delta$  kristala,
  - jedan organski spoj aluminija,
  - jedan organski spoj silicija sa kisikom,**naznačen time**, što je organski spoj aluminija spoj koji ne sadrži halogene.
20. Postupak prema zahtjevu 19, **naznačen time**, što je primjenjeni katalitički sustav u skladu sa jednim ma kojim od zahtjeva 2 do 18.
21. Postupak prema zahtjevima 19 i 20, **naznačen time**, što se primjenjuje na polimerizaciju propilena.
22. Postupak prema ma kom od zahtjeva 19 do 21, **naznačen time**, što je primijenjen na izradu polimera propilena čija je molekularna masa veća od  $8 \times 10^5$  g/mol.
23. Polimeri propilena, **naznačeni time**, što su dobiveni prema postupku iz bilo kog od zahtjeva 19 do 22.
24. Polimeri propilena **naznačeni time**, što im je srednja molekularna masa najmanje  $8 \times 10^5$  g/mol.

## SAŽETAK

Katalitički sustav koji se može koristiti za polimeriziranje alfa-olefina koji sadrži najmanje:

- jednu krutu komponentu na bazi kompleksnog triklorida titana, u vidu kristala,
- jedan organski spoj aluminija,
- jedan organski spoj silicija s kisikom,

naznačen time, što je organski spoj aluminija spoj koji ne sadrži halogene.