SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**

ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(22) Dátum podania: 21.12.90

(31) Číslo prioritnej prihlášky: 22826 A/89

(32) Dátum priority: 22.12.89

(33) Krajina priority: IT

(40) Dátum zverejnenia: 02.12.98

(86) Číslo PCT:

(21) Číslo dokumentu:

6588-90

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[6] :

C 08F 4/654
C 08F 4/651
C 08F 10/00

(71) Prihlasovateľ: Himont Incorporated, New Castle County, DE, US;

(72) Pôvodca vynálezu: Albizzati Enrico, Novara, IT;
Morini Giampiero, Dr., Pavia, IT;
Giannini Umberto, Dr., Milano, IT;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Katalytická zložka a katalyzátor na polymerizáciu olefínov**

(57) Anotácia:
Katalytická zložka tvorená pórovitým oxidom kovu, na ktorom je nanesený halogenid horečnatý a halogenid titánu, alebo halogénalkoholát titánu a zlúčenina obsahujúca dve alebo viacero éterových skupín, ktoré majú špecifické reaktívne vlastnosti vzhľadom na $MgCl_2$ a $TiCl_4$. Katalyzátor na polymerizáciu olefínov s obsahom uvedenej katalytickej zložky a alkylovej zlúčeniny.

PV 6588-90

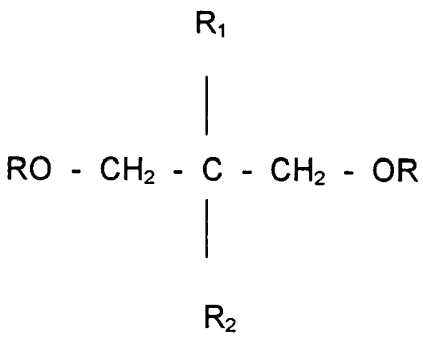
KATALYTICKÁ ZLOŽKA A KATALYZÁTOR NA POLYMERIZÁCIU OLEFÍNOV

Oblasť techniky

Vynález sa týka katalytických zložiek na polymerizáciu olefínov a katalyzátorov, ktoré sa získajú z týchto katalytických zložiek.

Doterajší stav techniky

Pokiaľ sa týka doterajšieho stavu techniky potom je možné odkázať na predchádzajúci patent majiteľa predmetného patentu a síce na európsky patent č. ZP-A-0361494, v ktorom je chránená katalytická zložka na polymerizáciu olefínov, pričom táto katalytická zložka sa získava tak, že sa na nosičový materiál, ktorým je bezvodý halogenid horčíka nanesie v aktívnej forme halogenid titanu a zlúčenina predstavujúca elektrónový donor, ktorá je vybraná zo skupiny zlúčenín obsahujúcich dve alebo viac éterových skupín a ktorá prejavuje špecifickú reaktivitu voči chloridu horečnatému a chloridu titaničitému. Medzi tieto vyššie uvedené étery patria ako typické zlúčeniny látky nasledujúceho všeobecného vzorca :



v ktorom majú substituenty R, R_1 a R_2 rovnaký význam alebo sú navzájom odlišné substituenty a predstavujú uhľovodíkové zvyšky a substituenty R_1 a R_2 môžu rovnako znamenať atóm vodíka.

Podstata vynálezu

Cieľom uvedeného vynálezu je vyvinúť katalytické zložky a katalyzátory, ktoré by mali vyššiu účinnosť pri polymerizácii olefínov.

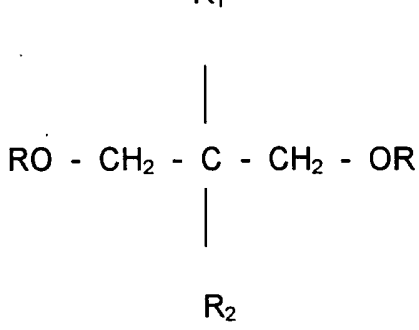
Podstata katalytickej zložky na polymerizáciu olefínov podľa uvedeného vynálezu spočíva v tom, že je tvorená poréznym oxidom kovu, na ktorom je

nanesený halogenid horečnatý a halogenid titanu alebo halogenalkoholát titanu a ďalej zlúčenina predstavujúca elektrónový donor, ktorá obsahuje dve alebo viac éterových skupín, pričom uvedená zlúčenina predstavujúca elektrónový donor je schopná tvoriť komplex s bezvodým chloridom horečnatým v množstve maximálne 60 mmolov na 100 gramov chloridu horečnatého $MgCl_2$ a je nereaktívna vzhľadom k chloridu titaničitému $TiCl_4$ tak, aby došlo k substitučným reakciám alebo je táto zlúčenina schopná reagovať vo vyššie uvedenom zmysle v rozsahu menšom ako 50 % molov.

Vo výhodnom uskutočnení podľa uvedeného vynálezu je vo vyššie uvedenej katalytickej zložke halogenidom titanu chlorid titaničitý, halogenidom horečnatým je chlorid horečnatý a molárny pomer Mg/Ti sa pohybuje v rozpätí od 0,5 : 1 do 10 : 1, molárny pomer Ti/elektrónový donor sa pohybuje v rozpätí od 0,5 : 1 do 3 : 1 a uvedený oxid kovu je prítomný v množstve väčšom ako 40 % hmotnostných vzhľadom k celkovej hmotnosti uvedených zložiek.

Vyššie uvedený oxid kovu sa vo výhodnom vyhotovení podľa vynálezu vyberie zo skupiny zahrňujúcej oxid kremičitý, oxid hlinitý a zmesi týchto látok.

Uvedená zlúčenina obsahujúca éterové skupiny sa vo výhodnom vyhotovení podľa uvedeného vynálezu vyberie zo zlúčenín nasledujúceho všeobecného vzorca



v ktorom znamenajú R, R_1 a R_2 rovnaké alebo rozdielne substituenty, ktoré sú vybrané zo skupiny zahrňujúcej alkylové skupiny obsahujúce 1 až 18 atómov uhlíka, cykloalkylové skupiny obsahujúce 3 až 18 atómov uhlíka, arylové skupiny obsahujúce 6 až 18 atómov uhlíka, aralkylové skupiny obsahujúce 7 až 18 atómov uhlíka alebo alkarylové skupiny obsahujúce 7 až 18 atómov uhlíka, pričom uvedené substituenty R_1 a R_2 môžu rovnako predstavovať atóm vodíka. Podľa ešte výhodnejšieho vyhotovenia je substituentom R metylová skupina a substituenty R_1 a R_2 sú rovnaké alebo rozdielne, pričom sú vybrané zo skupiny zahrňujúcej metylovú

skupinu, etylovú skupinu, propylovú skupinu, izopropylovú skupinu, butylovú skupinu, izobutylovú skupinu, terciárnu butylovú skupinu, cyklohexylovú skupinu, metylcyklohexylovú skupinu, fenylovú skupinu a benzylovú skupinu. Vo výhodnom vyhotovení ak substituentom R_1 je atóm vodíka, potom substituentom R_2 je etylová skupina, butylová skupina, sekundárna butylová skupina, terciárna butylová skupina, 2-etylhexylová skupina, cyklohexylová skupina, difenylmetylová skupina, p-chlórfenylová skupina, 1-naftylová skupina a 1-dekahydronaftylová skupina.

Tieto vyššie uvedené zlúčeniny obsahujúce éterové skupiny sa vo výhodnom vyhotovení podľa uvedeného vynálezu vyberú zo skupiny zahrňujúcej 2,2-diizobutyl-1,3-dimetoxypropán, 2-izopropyl-2-izopentyl-1,3-dimetoxypropán, 2,2-di-n-propyl-1,3-dimetoxypropán, 2,2-diizopentyl-1,3-dimetoxypropán a 2,2-dicyklohexyl-1,3-dimetoxypropán.

Do rozsahu uvedeného vynálezu rovnako patrí katalyzátor na polymerizáciu olefínov, ktorý je tvorený reakčným produktom vyššie uvedených katalytických zložiek, t.zn. poréznym oxidom kovu, na ktorom je nanesený dihalogenid horčíka a halogenid titánu alebo halogenalkoholát titánu a zlúčenina predstavujúca elektrónový donor obsahujúci dve alebo viac éterových skupín o vyššie špecifikovaných charakteristických vlastnostiach a Al-alkylovou zlúčeninou. Vo výhodnom vyhotovení je uvedenou Al-alkylovou zlúčeninou Al-trialkylová zlúčenina.

Podľa uvedeného vynálezu bola nájdená možnosť prípravy vysoko aktívnych a stereošpecifických katalyzátorov na polymerizáciu olefínov, pričom sa vychádza z pevnej katalytickej zložky, ktorá sa získa reakciou halogenidu titánu alebo halogenalkoholátu titánu a zlúčeniny predstavujúcej elektrónový donor, ktorá je vybraná zo skupiny zlúčenín obsahujúcich dve alebo viacero éterových skupín, ako je to uvedené v európskom patente EP-A-0361494, s pevnou zložkou získanou impregnovaním porézneho oxidu kovu, ako je napríklad oxid kremičitý alebo oxid hlinitý, alebo zmesou týchto látok s roztokom dihalogenidu horčíka alebo zlúčeniny horčíka, ktorá môže byť prevedená na tento dihalogenid reakciou s halogenačným činidlom.

Podľa uvedeného vynálezu bolo celkom neočakávane zistené, že tieto katalyzátory sú omnoho aktívnejšie a prejavujú vyššiu stereošpecifičnosť než katalyzátory nanesené na oxidoch kovu a získané zo zlúčenín predstavujúcich

elektrónový donor, ktoré sú iné ako uvedené éterové zlúčeniny použité v katalyzátoroch podľa uvedeného vynálezu.

Ako už bolo vyššie uvedené, katalytické zložky podľa uvedeného vynálezu sú tvorené poréznym oxidom kovu, na ktorom je nanesený dihalogenid horčíka a halogenid titánu alebo halogenalkoholát titánu a zlúčenina predstavujúca elektrónový donór obsahujúci dve alebo viac éterových skupín, pričom uvedená zlúčenina predstavujúca elektrónový donor je schopná vytvoriť komplexnú zlúčeninu s bezvodým chloridom horečnatým v množstve maximálne 60 mmolov na 100 gramov chloridu horečnatého a ďalej táto zlúčenina je nereaktívna s chloridom titaničitým $TiCl_4$ tak, aby nastala substitučná reakcia, alebo je schopná reagovať vyššie uvedeným spôsobom v rozsahu menej ako 50 % molov.

Vyššie uvedenými zlúčeninami titánu a horčíka a uvedenými zlúčeninami predstavujúcimi elektrónový donor, ktoré sú nanesené na poréznom oxide kovu sa rozumejú také zlúčeniny, ktoré sú fyzikálne viazané na uvedenom oxide kovu a/alebo sú vo forme chemickej zlúčeniny s uvedeným oxidom kovu, prípadne môžu byť rovnako uvedené zlúčeniny titánu a horčíka a zlúčeniny predstavujúce elektrónový donor, ktoré sú nanesené na poréznom oxide kovu chemicky navzájom zlúčené.

Pokiaľ sa týka vyššie uvedených nanesených zložiek potom molárny pomer Mg/Ti sa pohybuje v rozpätí od 0,5 : 1 do 10 : 1, najmä je tento pomer v rozpätí od 4 : 1 do 6 : 1 a molárny pomer Ti/zlúčenina predstavujúca elektrónový donor sa pohybuje v rozpätí od 0,5 : 1 do 3 : 1. Uvedený oxid kovu je prítomný v množstve väčšom ako 40 % hmotnostných, vzťahujúc na celkovú hmotnosť uvedených zložiek.

Vyššie uvedené oxidy kovu majú porozitu väčšiu ako 0,3 cm^3/g, vo výhodnom vyhotovení podľa uvedeného vynálezu je táto porozita v rozpätí od 1 do 3 cm^3/g. Povrchová plocha tohto nosičového materiálu je väčšia ako 30 m^2/g (zistená metódou BET) a najmä je väčšia ako 100 m^2/g.

Vo výhodnom vyhotovení podľa uvedeného vynálezu je týmto oxidom kovu oxid kremičitý a oxid hlinitý, ktoré majú všeobecne povrchovú plochu v rozpätí od 100 m^2/g do 400 m^2/g.

Tieto uvedené oxidy kovov všeobecne obsahujú hydroxylové povrchové skupiny (napríklad v množstve v rozpätí od 1do 5 mmolov/g oxidu), pričom ale ich nemusí obsahovať. Vo výhodnom vyhotovení podľa vynálezu sú tieto oxidy použité v

bezvodom stave, to znamená, že neobsahujú vodu, ktorá nie je chemicky viazaná. Voda, ktorá nie je chemicky viazaná avšak môže byť prítomná a síce v množstve menšom ako 30 mmolov/gram uvedeného oxidu kovu. Túto vodu je možné odstrániť tak, že sa tieto oxidy podrobia zahrievaniu pri teplote v rozpätí od 150° C do 250° C. Množstvo hydroxylových skupín je možné kontrolovať kalcináciou uvedených oxidov pri teplotách obvykle v rozpätí od 250° C do 900° C (čím vyššia je použitá teplota tým je menšie množstvo hydroxylových skupín prítomné).

Na prípravu uvedenej katalytickej zložky je možné použiť rôzne metódy. Jedna z výhodných metód spočíva v tom, že sa impregnuje oxid kovu suspendovaním v

1) roztoku chloridu horečnatého v organickom rozpúšťadle, ako je napríklad alkohol alebo éter, alebo

2) v uhlovodíkovom roztoku (ako je napríklad hexán alebo heptán) $MgCl_2$. n $Ti(OR)_4$ komplexe, kde n je číslo od 1 do 3 a substituentom R je alkylová skupina obsahujúca 2 až 8 atómov uhlíka, cykloalkylová skupina obsahujúca 3 až 8 atómov uhlíka alebo arylový zvyšok obsahujúci 6 až 8 atómov uhlíka, pričom potom sa použité rozpúšťadlo odparí. Takto získaný oxid sa potom uvedie do reakcie s prebytočným množstvom chloridu titaničitého $TiCl_4$ obsahujúcim éterovú zlúčeninu, ktoré sú vo forme roztoku, pri teplotách pohybujúcich sa v rozpätí od 60° do 135° C. Takto získaný pevný podiel sa potom oddelí za horúca od uvedeného prebytočného množstva chloridu titaničitého $TiCl_4$ a potom sa pevná látka premyje riadne hexánom alebo heptánom, dokiaľ v premývacej kvapaline nie sú žiadne ionty chlóru. Vyššie uvedené spracovanie chloridom titaničitým $TiCl_4$ je možné opakovať.

Rovnako je možné do reakcie uvádzať oxid kovu impregnovaný horčíkom pričom najprv sa táto látka uvádza do reakcie s éterovou zlúčeninou a potom s chloridom titaničitým.

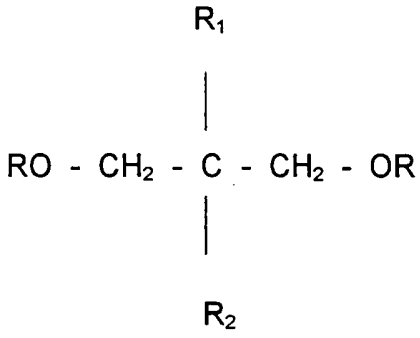
Uvádzaná éterová zlúčenina môže byť rovnako pridávaná počas impregnovania oxidu kovu alebo môže byť uvádzaná do reakcie po reakcii so zlúčeninou titánu. V tomto prípade je najlepšie uskutočňovať uvedenú reakciu v prítomnosti aromatického rozpúšťadla, ako je napríklad benzén alebo toluén.

V prípade že sa k reakcii oxidov kovov so zlúčeninou horčíka použijú iné roztoky zlúčeniny horčíka ako sú halogenidy horčíka, potom je najlepšie previesť

uvedené zlúčeniny na halogenidy reakciou týchto zlúčenín s halogenačnými činidlami, ako sú napríklad chlorid kremičitý $SiCl_4$, Al-alkylhalogenidy a Cl_3SiR.

Uvedenými zlúčeninami horčíka, ktoré sú iné ako halogenidy horčíka, môžu byť látky zo skupiny zahrňujúcej RMgX, MgR_2, $Mg(OR)_2$, XMgOR, $MgX_2nTi(OR)_4$, v ktorých substituentom R je alkylová skupina obsahujúca 1 až 18 atómov uhlíka alebo cykloalkylová skupina obsahujúca 3 až 18 atómov uhlíka a n je číslo od 1 do 4.

Vo výhodnom vyhotovení podľa uvedeného vynálezu sa ako éterových zlúčenín používa zlúčenín všeobecného vzorca :



v ktorom znamenajú substituenty R, R_1 a R_2 rovnaké alebo navzájom odlišné substituenty, ktoré sú vybrané zo skupiny zahrňujúcej alkylové skupiny obsahujúce 1 až 18 atómov uhlíka, cykloalkylové skupiny obsahujúce 3 až 18 atómov uhlíka, arylové skupiny obsahujúce 6 až 18 atómov uhlíka a aralkylové skupiny obsahujúce 7 až 18 atómov uhlíka a aralkylové skupiny obsahujúce 7 až 18 atómov uhlíka, pričom substituenty R_1 a R_2 môžu byť rovnako atómi vodíka.

Konkrétne je možné uviesť, že substituentom R môže byť alkylová skupina obsahujúca 1 až 6 atómov uhlíka, pričom vo výhodnom vyhotovení podľa uvedeného vynálezu je to metylová skupina. Okrem toho je treba uviesť, že v prípade, že substituentom R_1 je metylová skupina, etylová skupiny, propylová skupina alebo izopropylová skupina, potom substituentom R_2 môže byť etylová skupina, propylová skupina, izopropylová skupina, butylová skupina, izobutylová skupina, t-butylová skupina, 2-etylhexylová skupina , cyklohexylová skupina, metylcyklohexylová skupina, fenylová skupina alebo benzylová skupina;

v prípade, že substituentom R_1 je atóm vodíka, potom substituentom R_2 môžu byť etylová skupina, butylová skupiny, sekundárna butylová skupina, terciárná butylová

skupina, sekundárna butylová skupina, 2-etylhexylová skupina, cyklohexyletylová skupina, difenylmetylová skupina, p-chlórfenylová skupina, 1-naftylová skupina alebo 1-dekahydronaftylová skupina;

ďalej substituenty R_1 a R_2 môžu byť tiež rovnaké a pritom predstavujú etylovú skupinu, propylovú skupinu, izopropylovú skupinu, butylovú skupinu, izobutylovú skupinu, t-butylovú skupinu, neopentylovú skupinu, fenylovú skupinu, benzylovú skupinu alebo cyklohexylovú skupinu.

Ako reprezentatívne príklady éterových zlúčenín, ktoré spadajú do rozsahu vyššie uvedeného všeobecného vzorca je možné uviesť nasledujúce zlúčeniny :

2-(2-etylhexl)-1,3-dimetoxypropán,

2-izopropyl-1,3-dimetoxypropán,

2-butyl-1,3-dimetoxypropán,

2-sek.-butyl-1,3-dimetoxypropán,

2-cyklohexyl-1,3-dimetoxypropán,

2-fenyl-1,3-dimetoxypropán,

2-terc.-butyl-1,3-dimetoxypropán,

2-kumyl-1,3-dietoxypropán,

2-(2-fenyletyl)-1,3-dimetoxypropán,

2-(2-cyklohexyletyl)-1,3-dimetoxypropán,

2-(p-chlórfenyl)-1,3-dimetoxypropán,

2-(difenylmetyl)1,3-dimetoxypropán,

2-(1-naftyl)-1,3-dimetoxypropán,

2-(p-fluórfenyl)-1,3-dimetoxypropán,

2-(1-dekahydronaftyl)1,3-dimetoxypropán,

2-(p-t-butylfenyl)-1,3-dimetoxypropán,

2,2-dicykohexyl-1,3-dimetoxypropán,

2,2-dietyl-1,3-dimetoxypropán,

2,2-dipropyl-1,3-dimetoxypropán,

2,2-dibutyl-1,3-dimetoxypropán,

2,2-dietyl-1,3-dietoxypropán,

2,2-dipropyl-1,3-dietoxypropán,

2,2-dibutyl-1,3-dietoxypropán,

2-metyl-2-etyl-1,3-dimetoxypropán,

2-metyl-2-propyl-1,3-dimetoxypropán,
2-metyl-2-benzyl-1,3-dimetoxypropán,
2-metyl-2-metylcyklohexyl-1,3-dimetoxypropán,
2,2-bis(p-chlórfenyl)-1,3-dimetoxypropán,
2,2-bis(2-fenyletyl)-1,3-dimetoxypropán,
2,2-bis(2-cyklohexyletyl)-1,3-dimetoxypropán,
2-metyl-2-izobutyl-1,3-dimetoxypropán,
2-metyl-2-(2-etylhexyl)-1,3-dimetoxypropán,
2,2-bis(2-etylhexyl)1,3-dimetoxypropán,
2,2-bis(p-metylfenyl)1,3-dimetoxypropán,
2-metyl-2(2-etylhexyl)-1,3-dimetoxypropán,
2,2bis(2-etylhexyl)-1,3-dietoxypropán,
2,2-bis(p-metylfenyl)-1,3-bimetoxypropán,
2-metyl-2-izopropyl-1,3-dietoxypropán,
2,2-diizobutyl-1,3-dimetoxypropán,
2,2-difenyl-1,3-dimetoxypropán,
2,2-bis(cyklohexlmetyl)-1,3-dimetoxypropán,
2,2-diizobutyl-1,3-dietoxypropán,
2,2-diizobutyl-1,3-dibutoxypropán,
2-izobutyl-2-izopropyl-1,3-dimetoxypropán,
2,2-di-sek.-butyl-1,3-dimetoxypropán,
2,2-di-sek.-butyl-1,3-dimetoxypropán,
2,2-diterc.-butyl-1,3-dimetoxypropán,
2,2-dineopentyl-1,3-dimetoxypropán,
2-izopropyl-2-izopentyl-1,3-dimetoxypropán,
2-fenyl-2-benzyl-1,3-dimetoxypropán,
2-cyklohexyl-2-cyklohexylmetyl-1,3-dimetoxypropán.

Vo výhodnom vyhotovení podľa uvedeného vynálezu tieto éterové zlúčeniny vytvárajú komplexy s chloridom horečnatým v množstve zodpovedajúcom 20 až 50 mmolov na 100 gramov chloridu horečnatého $MgCl_2$ a reagujú s chloridom titaničitým v množstve menšom ako 30 % molov.

Medzi ďalšie éterové zlúčeniny, ktoré je možné použiť podľa uvedeného vynálezu patria nasledujúce zlúčeniny :

2,3-difenyl-1,4-dietoxybután,

2,3-dicyklohexyl-1,4-dietoxybután,

2,3-dibenzyl-1,4-dietoxybután,

2,3-dibenzyl-1,4-dimetoxybután,

2,3-dicyklohexyl-1,4-dimetoxybután,

2,3-diizopropyl-1,4-dimetoxybután,

2,3-diizopropyl-1,4-dietoxybután,

2,2-bis(p-metylfenyl)-1,4-diemetoxybután,

2,3-bis(p-chlórfenyl)-1,4-dimetoxybután,

2,3-bis(p-fluórfenyl)-1,4-dimetoxybután,

2,4-difenyl-1,5-dimetoxypentán,

2,5-difenyl-1,6-dimetoxyhexán,

2,4-diizopropyl-1,5-dimetoxypentán,

2,5-difenyl-1,6-dimetoxyhexán,

2,5-difenyl-1,6-dimetoxyhexán,

3-metoxymetyltetrahydrofurán-3-metoxymetyldioxán,

1,1-dimetoxymetyl-1,2,3,4-tetrahydronaftalén,

1,1-dimetoxymetyldekahydronaftalén,

1,1-dimetoxymetylindán,

2,2-dimetoxymetlindán,

1,1-dimetoxymetyl-2-izopropyl-5-metylcyklohexán,

1,3-diizobutoxypropán,

1,2-diizobutoxyetán,

1,3-diizoamyloxypropán,

1,2-dizoamyloxyetán,

1,3-dineopentoxypropán,

1,2-dineopentoxyetán,

2,2-tetrametylán-1,3-dimetoxypropán,

2,2-pentametylén,1,3-dimetoxypropán,

2,2-hexametylén-1,3-dimetoxypropán,

1,2-bis(metoxymetyl)cyklohexán,

2,8-dioxaspiro[5,5]indekán,

3,7-dioxabicyklo[3,3,1]nonán,

3,7-dioxabicyklo[3,3,0]oktán,

3,3-diizobutyl-1,5-dioxán,

6,6-diizobutyldioxepán,

1,1-bis(metoxymetyl)cyklohexán,

1,1-bis-(metoxymetyl)bicyklo[2,2,1]heptán,

1,1-dimetoxymetylcyklopentán,

2-metyl-2-metoxymetyl-1,3-dimetoxypropán.

Najmä výhodnými éterovými zlúčeninami sú podľa vynálezu 1,3-diéterové zlúčeniny, v ktorých je substituentom R metylová skupina a substituenty R_1 a R_2 sú rovnaké alebo rozdielne navzájom, pričom predstavujú izopropylovú skupinu, izobutylovú skupinu, terciárnu butylovú skupinu, cyklohexylovú skupinu, izopentylovú skupinu, cyklohexyletylovú skupinu. Najmä výhodnými éterovými zlúčeninami sú podľa uvedeného vynálezu 2,2-diizobutyl-1,3-dimetoxypropán, 2-izopropyl-2-izopentyl-1,3-dimetoxypropán a 2,2-bis(2-cyklohexylmetyl)-1,3-dimetoxypropán.

Test na tvorbu komplexov uvedených éterových zlúčenín s chloridom horečnatým $MgCl_2$ je možné uskutočniť nasledujúcim spôsobom :

do 100 mililitrovej sklenej nádobky vybavenej mechanickým miešadlom s pevnými lopatkami sa zavedú v nasledujúcom poradí pod atmosférou dusíka nasledujúce látky :

- 70 mililitrov bezvodého n-heptánu,
- 12 mmolov bezvodého chloridu horečnatého $MgCl_2$, ktorý bol aktivovaný postupom, ktorý bude popísaný v ďalšom texte,
- 2 mmoly éterovej zlúčeniny.

Takto pripravená zmes potom reaguje pri teplote 60° C po dobu 4 hodín (rýchlosť miešania 400 otáčok za minútu). Táto zmes sa potom sfiltruje a premyje pri teplote miestnosti 100 mililitrov n-heptánu a potom sa uskutoční sušenie pomocou mechanického čerpadla.

Ešte prv ako sa zistí charakteristické zloženie získanej pevnej látky sa táto látka spracuje 100 mililitrami etanolu, pričom analýza sa uskutoční plynovou chromatografickou kvantitatívnou analýzou, pri ktorej sa zisťuje množstvo viazanej éterovej zlúčeniny.

Test na reakciu s chloridom titaničitým $TiCl_4$ sa uskutočňuje nasledujúcim spôsobom:

do 25 militrovej testovacej trubice, vybavenej mechanickým miešadlom, sa pod atmosférou dusíka zavedú nasledujúce látky v uvedenom poradí :

- 10 mililitrov bezvodého n-heptánu,
- 5 mmolov chloridu titaničitého $TiCl_4$,
- 1 mmol donoru.

Táto zmes sa potom ponechá zreagovať pri teplote 70° C po dobu 30 minút, pričom potom sa ochladí na teplotu 25° C a rozloží prídavkom 90 mililitrov etanolu.

Takto získané roztoky sa analyzujú plynovou chromatografickou metódou, pričom sa použije metóda s vnútorným štandardom a zariadenie, ktorým je plynový chromatograf HRGC Mega Series Carlo Erba a 25 metrovou kapilárnou kolónou Chrompack CP-SIL.

Chlorid horečnatý, ktorý sa použije na uskutočnenie testu na tvorbu komplexu s uvedenou éterovou zlúčeninou, sa pripraví nasledujúcim spôsobom :

Do jednolitrovej nádoby vo vibračnom mlyne (zariadenie Vibratrom firmy Siebtechnik), ktorá obsahuje 1,8 kilogramu ocelových gulí s priemerom 16 milimetrov sa vloží 50 gramov bezvodého chloridu horečnatého $MgCl_2$ a 6,8 mililitra 1,2 dichlóretánu (DCE) pod atmosférou dusíka.

Táto látka sa potom rozomiela pri teplote miestnosti po dobu 96 hodín, pričom takto získaná pevná látka sa udržuje pod vákuom v priestore mechanického čerpadla po dobu 16 hodín pri teplote 50° C.

Charakteristika tejto pevnej látky je nasledujúca :

- polovičná šírka píku odrazu D110 = 1,15 cm,
- prítomnosť halogénu s maximálnou intenzitou pri 2ϑ = 32,1° C,
- povrchová plocha (B.E.T.) = 125 m^2/g,
- DCE zvyšok = 2,5 hmotnostných (DCE = 1,2-dichlóretán, ako už bolo uvedené).

Katalytické zložky podľa uvedeného vynálezu tvoria s Al-alkylovými zlúčeninami katalyzátory, ktoré je možné použiť na polymerizáciu olefínov všeobecného vzorca

$CH_2 = CHR$

v ktorom substituent R je vodík alebo alkylová skupina obsahujúca 1 až 6 atómov uhlíka alebo arylová skupina.

V prípade stereoregulárnych polymerizácií olefínov, najmä v prípade polymerizácie propylénu, môže byť v niektorých prípadoch výhodné spoločne s Al-alkylovými zlúčeninami rovnako použiť zlúčeninu predstavujúcu elektrónový donor, ktorá je zvolená zo skupiny zahrňujúcej 2,2,6,6-tetrametylpiperidín a silikónové zlúčeniny alebo zlúčeniny kremíka, ktoré obsahujú prinajmenšom jednu Si-OR väzbu, kde substituentom R je uhľovodíková skupina.

Vo výhodnom vyhotovení podľa uvedeného vynálezu sú uvedenými silikónovými zlúčeninami látky všeobecného vzorca

$$R^{I}R^{II}Si(OR^{III})OR^{IV}$$

v ktorom znamená R^{I} a R^{II} rovnaké alebo navzájom rozdielne substituenty, ktoré predstavujú rozvetvené skupiny alkylové obsahujúce 3 až 12 atómov uhlíka alebo cykloalifatické skupiny obsahujúce 3 až 12 atómov uhlíka alebo arylové skupiny obsahujúce 6 až 12 atómov uhlíka a R^{III} a R^{IV} nezávisle predstavujú alkylové skupiny obsahujúce 1 až 6 atómov uhlíka.

Ako reprezentatívne príklady uvedených silikónových zlúčenín je možné uviesť nasledujúce látky :

terc.$(butyl)_2Si(OCH_3)_2$,

$(cyklohexyl)_2Si(OCH_3)_2$,

$(cyklopentyl)_2Si(OCH_3)_2$,

$(izopropyl)_2Si(OCH_3)_2$,

$(sek.butyl)_2Si\ O(CH_3)_2$.

Ako príklad ostatných silikónových zlúčenín použitelných podľa uvedeného vynálezu je možné uviesť nasledujúce látky :

fenyltrietoxysilan,

etyltrietoxysilan,

propyltrietoxysilan,

chlóretyltrietoxysilan,

chlórfenyltrietoxysilan,

neopentyltrietoxysilan,
oktyltrimetoxysilan,
izopropyltrietoxysilan,
n-butyltrietoxysilan a
n-oktyl-trimetoxysilan.

Do skupiny vyššie uvedených Al-alkylových zlúčenín je možné zahrnúť Al-trialkylové zlúčeniny, ako sú napríklad Al-trietyl, Al-triizobutyl, Al-trin.-butyl. Rovnako je možné použiť lineárne alebo cyklické Al-alkylové zlúčeniny obsahujúce 2 alebo viac Al atómov, ktoré sú navzájom spojené atómami kyslíka, dusíka alebo síry.

Ako príklad týchto zlúčenín je možné uviesť nasledujúce látky :

$(C_2H_5)_2Al\text{-}O\text{-}Al(C_2H_5)_2$

$(C_2H_5)_2Al\text{-}N(C_6H_5)\text{-}Al(C_2H_5)_2$

$CH_3(Al\text{-}O)_n Al(CH_3)_2$

$(Al\text{-}O\text{-})_3$

v ktorých n je číslo od 1 do 20.

Vyššie uvedené Al-alkylové zlúčeniny sa používajú v takom množstve, že molárny pomer Al/Ti sa obvykle pohybuje v rozpätí od 1 do 1000.

Tieto al-alkylové zlúčeniny môžu byť použité v zmesi s Al-alkylhalogenidovými zlúčeninami, ako je napríklad $AlEt_2Cl$.

Molárny pomer medzi Al-alkylovou zlúčeninou a elektrónovým donorom, ktorý sa pridáva k tejto Al-alkylovej zlúčenine, je obvykle v rozpätí od 5 : 1 do 100 : 1.

Ako už bolo uvedené, katalyzátory podľa uvedeného vynálezu sú vhodné na polymerizáciu alebo kopolymerizáciu olefínov všeobecného vzorca

$CH_2 = CHR$

v ktorom má R už hore uvedený význam, a najmä sú tieto katalyzátory vhodné na homopolymerizáciu a kopolymerizáciu propylénu za vzniku izotaktického polypropylénu, na prípravu kryštalických kopolymérov propylénu s malým podielom etylénu a prípadne buténu a na prípravu podobných vyšších alfa-olefínov, alebo na prípravu polypropylénu s dobrou rázovou húževnatosťou, ktorý sa získa polymerizáciou propylénu samotného alebo s etylénom a/alebo s iným alfa-olefínom, pričom potom nasleduje prinajmenšom ďalší polymerizačný stupeň, pri ktorom sa pripraví olefinický elastomérny polymér. Tieto katalyzátory podľa uvedeného vynálezu je možné použiť na prípravu HDPZ, LLDFE a elastomérnych etylén-propylénových kopolymérov, obsahujúcich prípadne malé množstvo diónu (ako napríklad EP a EPDM kaučuky).

Táto polymerizácia olefínov sa uskutočňuje známymi metódami podľa doterajšieho stavu techniky, pričom sa pracuje v kvapalnej fáze tvorenej monomérom alebo monomérmi a ich roztokmi v uhľovodíkových rozpúšťadlách, ako je napríklad hexán a heptán, alebo sa pracuje v plynnej fáze alebo sa použije metóda s použitím obidvoch fáz, to znamená plynnej a kvapalnej.

Teplota polymerizácie sa obvykle pohybuje v rozpätí od 0° C do 150° C, vo výhodnom vyhotovení sa táto teplota pohybuje v rozpätí od 60° C do 100° C a polymerizácia sa uskutočňuje pri atmosférickom tlaku alebo tlaku vyššom.

Tieto katalyzátory môžu byť dopredu kontaktované s malým množstvom olefínov (to znamená, je možné uskutočniť predpolymerizáciu alebo predbežnú polymerizáciu) za účelom zlepšenia katalytickej aktivity a/alebo morfológie polyméru.

Táto predpolymerizácia sa uskutočňuje tak, že sa katalyzátor udržuje v suspenzii v uhľovodíkovom médiu (ako je napríklad hexán, heptán, atď) a potom sa nechá pretekať touto suspenziou malé množstvo monomérov, pričom sa teplota udržiava na hodnote v rozpätí od teploty prostredia do 60° C a táto predpolymerizácia sa uskutočňuje tak dlho, pokiaľ množstvo polymérov takto pripravených nezodpovedá 0,5 až 3 násobku hmotnosti pevnej katalytickej zložky. Táto predpolymerizácia môže byť rovnako uskutočnená v kvapalnom monomére alebo v plynnej fáze pri teplotných podmienkach uvedených vyššie, pričom vznikne

množstvo polymérov, ktoré sú až 1 000 násobkom hmotnosti pevnej katalytickej zložky.

V nasledujúcom sú uvedené praktické príklady vyhotovenia, ktoré ilustrujú uvedený vynález bez toho, aby ho nejakým spôsobom obmedzovali.

Príklady vyhotovenia vynálezu

Príklady 1 - 9

Príprava katalytickej zložky podľa vynálezu.

Pri uskutočňovaní postupu podľa týchto príkladov bolo postupované tak, že 15 gramov oxidu kremičitého (Grace 952) bolo kalcinované pri teplote 150° C po dobu 8 hodín a potom bolo spracovaných 90 mililitrov $(CH_3)_3SiCl$ použitím refluxu po dobu 16 hodín. Táto látka bola potom sfiltrovaná a premytá bezvodým n-heptánom pri teplote 60° C pokiaľ neboli elimované všetky stopy $(CH_3)_3SiCl$, pričom potom bola usušená mechanickým čerpadlom.

Potom bolo 30 gramov alumíny, čo je oxid hlinitý, (Ketjen, akosť B) kalcinované použitím vákua pri teplote 150° C po dobu 6 hodín.

Potom bola na takto spracovaný oxid kremičitý a oxid hlinitý nanesená zlúčenina horčíka, pričom bolo postupované podľa nasledujúcich metód.

Metóda A

Podľa tohto postupu bolo 3,8 gramu vopred spracovaného oxidu kremičitého suspendované pod inertnou atmosférou v 20 mililitroch bezvodého n-heptánu. Potom bolo pridané 17,5 mmolu $MgCl_2$. 2,2 $Ti(OBu)_4$, pripraveného rozpustením vhodného množstva $MgCl_2$ v $Ti(OBu)_4$ pri teplote 140° C po dobu 4 hodín. Táto zmes potom reagovala po dobu 4 hodín pri teplote 90° C v rotačnej odparovacej nádobe a potom bolo použité rozpúšťadlo odparené použitím vákua.

Metóda B

Podľa tohto vyhotovenia boli 4 gramy vopred spracovaného oxidu kremičitého suspendované v 30 mililitroch bezvodého etanolu, ktorý obsahoval 18 mmolov $MgCl_2$. Táto zmes potom reagovala po dou 4 hodín pri teplote 70° C v rotačnej

odparovacej nádobe, pričom potom bol odparený etanol až do okamžiku, kedy bol dosiahnutý zvyškový obsah 3 molov v etanole na mol $MgCl_2$.

Metóda C

Podľa tohto vyhotovenia boli 4 gramy vopred spracovaného oxidu kremičitého suspendované v 30 mililitroch bezvodého hexánu, ktorý obsahoval 18 mmolov $Mg(n\text{-hexyl})_2$. Táto zmes bola potom ponechaná reagovať po dobu 4 hodín pri teplote 70° C v rotačnej odparovacej nádobe a potom bol použitý hexán odparený. Takto získaná pevná látka bola potom spracovaná 50 mililitrami chloridu kremičitého za refluxu, čo bolo uskutočnené po dobu 4 hodín, potom bola získaná látka sfiltrovaná, premytá hexánom a sušená použitím vákua.

Metóda D

Podľa tohto vyhotovenia boli 4 gramy vopred spracovaného oxidu hlinitého suspendované pod inertnou atmosférou v 20 mililitroch bezvodého n-heptánu a potom bolo pridaných 18 mmolov $MgCl_2$. 2,2 $Ti(OBu)_4$. Táto zmes bola potom ponechaná reagovať po dobu 4 hodín pri teplote 70° C v rotačnej odparovacej nádobe a potom bolo použité rozpúšťadlo odparené použitím vákua.

Reakcia s chloridom titaničitým $TiCl_4$

Vyššie uvedené oxidy kremičité (metódy A, B a C) a oxid hlinitý (metóda D), na ktoré boli nanesené zlúčeniny horčíka, boli potom pridané pod inertnou atmosférou, pomaly za miešania a teplote miestnosti do 200 mililitrov chloridu titaničitého, pričom potom bolo pridané 5,85 mmolu zlúčeniny obsahujúcej éterové skupiny. Takto pripravená zmes bola potom zohriata na 100° C, pričom reakcia pri tejto teplote prebiehala po dobu 2 hodín, na čo bola reakčná zmes sfiltrovaná.

Potom bolo pridaných ďalších 200 mililitrov chloridu titaničitého $TiCl_4$ a spracovanie bolo opakované pri teplote 100° C po dobu 2 hodín, pričom po tomto spracovaní bola reakčná zmes sfiltrovaná a produkt bol premytý dvakrát bezvodým n-heptánom pri teplote 60° C a potom trikrát pri teplote miestnosti. Premývanie bolo uskutočňované tak dlho pokiaľ v premývacej kvapaline neboli zistiteľné žiadne chlórové ióny. Éterové zlúčeniny použité na prípravu uvedených katalytických zložiek a zloženie uvedených katalytických zložiek je uvedené v tabuľke č. 1.

Príklady 10 až 18

Polymerizácia propylénu.

Metóda 1

Podľa tejto metódy bolo do koroziivzdorného, oceľového autoklávu o objeme 2000 mililitrov, ktorý bol vybavený kotvovým miešadlom, vložené 1000 mililitrov n-heptánu, 2,5 mmolu $Al(C_2H_5)_3$ a zodpovedajúce množstvo pevnej katalytickej zložky spoločne s prúdom plynného propylénu, čo bolo uskutočnené pri teplote 20° C. Po tom čo dosiahol tlak 0,1 Mpa bol tento autokláv uzatvorený a potom bol privedený vodík až do dosiahnutia pretlaku 0,02 Mpa.

Táto zmes bola potom zahriata na teplotu 70° C a celkový tlak bol zvýšený privádzaním propylénu na 0,7 Mpa. Polymerizácia prebiehala po dobu 2 hodín za kontinuálneho privádzania monoméru a teplota bola pritom udržiavaná na 70° C.

Takto získaný polymér bol potom izolovaný odfiltrovaním a potom bol usušený. Polymér zostávajúci v odfiltrovanom produkte bol potom vyzrážaný metanolom, usušený použitím vákua a tento podiel bol zobratý do úvahy pri stanovení celkového podielu po uskutočnení n-heptánovej extrakcie.

Výsledky tejto polymerizácie a vlastnosti takto získaných polymérov sú uvedené v tabuľke č. 2.

Metóda 2

Podľa tejto metódy bolo do autoklávu podľa metódy 1 zavedených 20 mililitrov heptánovej suspenzie obsahujúcej zodpovedajúce množstvo pevnej katalytickej zložky, 5 mmolov $Al(C_2H_5)_3$, 800 mililitrov vodíka a 500 gramov propylénu, čo bolo uskutočnené za teploty 20° C a za vákua, a potom bol autokláv zahriaty na 70° C a polymerizácia bola uskutočnená po dobu dvoch hodín. Takto získaný polymér bol usušený a analyzovaný.

Výťažky polymerizácie a vlastnosti získaných polymérov sú uvedené v tabuľke č. 2.

Tabuľka 1

Príklad č.	Éterová zlúčenina	Syntézny postup	Zloženie katalytickej zložky (hmot. %)		
			Mg	Ti	Donor
1	2,2-diizobutyl-1,3-dimetoxypropán	A	4,7	1,9	9,3
2	2-izopropyl-2-izopentyl-1,3-dimetoxypropán	A	4,4	1,5	9,2
3	2,2-di-n-propyl-1,3-dimetoxypropán	A	4,1	1,3	11,5
4	2-etyl-2-butyl-1,3-dimetoxypropán	A	4,2	2,0	9,1
5	2,2-diizopentyl-1,3-dimetoxypropán	A	4,3	1,8	10,1
6	2,2-dicyklohexyl-1,3-dimetoxypropán	A	4,5	2,2	10,4
7	2-izopropyl-2-izopentyl--1,3-dimetoxypropán	B	5,5	1,9	6,1
8	2-izopropyl-2-izopentyl--1,3-dimetoxypropán	C	5,1	2,3	5,2
9	2-izopropyl-2-izopentyl-1,3-dimetoxypropán	D	3,6	2,4	6,7

Tabuľka 2

Príklad č.	Metóda č.	Katalyzátor podľa príkl. č. (množst.)(mg)	Výťažok gPP/g	I.I. (%)	V.I. (dl/g)	Sypná hmotnosť (g/ml)
10	1	1 (60)	2800	95,3	1,71	0,42
11	1	2 (55)	3000	98,5	1,82	0,41
12	1	3 (58)	3400	95,0	1,94	0,41
13	1	4 (62)	2500	91,0	1,87	0,42
14	1	5 (50)	4100	96,1	1,90	0,41
15	1	6 (51)	4300	95,7	1,78	0,42
16	1	7 (58)	3700	94,2	1,80	0,42
17	1	8 (60)	2600	93,4	1,84	0,40
18	2	9 (12)	14000	97,0	1,42	0,41

Príklad 19

Polymerizácia etylénu.

Podľa tohto príkladu bola do koroziivzdorného ocelového autoklávu o objeme 2000 mililitrov, ktorý bol vybavený kotvovým miešadlom zavedená suspenzia obsahujúca v 1000 mililitroch n-heptánu 2,5 mmolu $Al(C_2H_5)_3$ a 25 miligramov pevnej katalytickej zložky podľa príkladu 2, čo bolo uskutočnené použitím vákua a pri teplote 65° C. Potom bol do tohto autoklávu privedený vodík o tlaku 0,45 MPa a etylén o tlaku 0,45 MPa a ich privádzanie bolo uskutočňované tak dlho, pokiaľ celkový tlak v autokláve nedosiahol 1,15 MPa. Takto pripravená zmes bola potom polymerizovaná pri teplote 75° po dobu 3 hodín za súčasného kontinuálneho privádzania monoméru. Potom bol získaný produkt odfiltrovaný a usušený, pričom podľa tohto vyhotovenia bolo získaných 125 gramov polyetylénu s vnútornou viskozitou 1,8 dl/g, pričom sypná hmotnosť tohto produktu bola 0,41 g/ml.

Príklad 20

Propylén/etylénová polymerizácia.

Podľa tohto príkladu boli do autoklávu, ktorý bol popísaný v príklade 17 zavedené za vákua pri teplote 20° C nasledujúce zložky :
500 gramov propylénu, 5 mmolov $Al(izo\text{-}C_4H_9)_3$ a etylén za dosiahnutia pretlaku 0,35 MPa.

Potom bola do reaktora nastrieknutá heptánová suspenzia obsahujúca 30 miligramov katalytickej zložky podľa príkladu 2, čo bolo uskutočnené pod tlakom argónu. Polymerizácia bola potom vykonávaná pri teplote 20° C za súčasného privádzania etylénu po dobu 1 hodiny. Po odstranení nezreagovaných monomérov bolo získaných 75 gramov polyméru (40 % propylénu, 4 % kryštalinita, zistené röntgenovou analýzou).

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Katalytická zložka na polymerizáciu olefínov, **vyznačujúca sa tým**, že je tvorená poréznym oxidom kovu, na ktorom je nanesený halogenid horečnatý a halogenid titánu alebo halogénalkoholát titánu, a zlúčenina predstavujúca elektrónový donor obsahujúci dve alebo viac éterových skupín, pričom uvedená zlúčenina predstavujúca elektrónový donor je schopná tvorby komplexu s bezvodým chloridom horečnatým v množstve maximálne 60 mmólov na 100 gramov chloridu horečnatého a je nereaktívna vzhľadom ku chloridu titaničitému $TiCl_4$ za vzniku substitučných reakcií, alebo je schopná reakcie týmto spôsobom v rozsahu menšom ako 50 % mólov,

pričom komplexačný test éteru s chloridom horečnatým sa vykonáva nasledovne:

do 100 mililitrovej sklenenej nádobky vybavenej mechanickým miešadlom s pevnými lopatkami sa zavedú v nasledujúcom poradí pod atmosférou dusíka nasledujúce látky:

- 70 mililitrov bezvodého n-heptánu,
- 12 mmólov aktivovaného bezvodého chloridu horečnatého,
- 2 mmóly éterovej zlúčeniny,

uvedené zložky sa zahrievajú pri teplote 60 °C po dobu 4 hodín, pri rýchlosti miešania 400 otáčok za minútu, potom sa zmes prefiltruje a premyje pri teplote miestnosti 100 mililitrami n-heptánu a usuší sa mechanickým čerpadlom,

a množstvo éteru v komplexe sa stanoví po spracovaní tejto pevnej látky 100 mililitrami etanolu kvantitatívnou plynovou chromatografickou analýzou;

aktivovaný chlorid horečnatý použitý pri komplexačnom teste s étermi sa pripraví nasledujúcim spôsobom:

do jednolitrovej nádoby vo vibračnom zariadení Vibratrom, Siebtechnik, obsahujúcom 1,8 kilogramu oceľových gulí s priemerom 16 milimetrov sa vloží 50 gramov bezvodého chloridu horečnatého a 6,0 mililitrov 1,2-dichlóretánu pod atmosférou dusíka,

- obsah sa rozomieľa pri teplote miestnosti po dobu 96 hodín, a nato sa takto získaná pevná látka udržuje pod vákuom v priestore mechanického čerpadla po dobu 16 hodín pri teplote 50 °C, pričom jej charakteristika je nasledujúca:

- polovičná šírka špičky odrazu D110 = 1,15 centimetra,
- prítomnosť halogénu s maximálnou intenzitou pri 2 Θ = 32,1 °,
- povrchová plocha B.E.R. = 125 m^2/g,
- 1,2-dichlóretánový zvyšok = 2,5 % hmotnostného,

a test na reaktivitu éterov s $TiCl_4$ sa vykoná nasledujúcim spôsobom:

- do 25 mililitrovej testovacej trubice s magnetickým miešadlom sa zavedú pod atmosférou dusíka nasledujúce látky v uvedenom poradí:

- 10 mililitrov bezvodého n-heptánu,
- 5 mmólov $TiCl_4$,
- 1 mmól éterového donora,

tieto zložky sa zahrievajú pri teplote 70 °C po dobu 30 minút, a potom sa ochladia na 25 °C a rozložia sa 90 mililitrami etanolu,

a takto získaný roztok sa analyzuje plynovou chromatografickou metódou za použitia metódy s vnútorným štandardom a zariadenia Carlo Erba HRGC 5300 Mega Series gas chromatograph s 25 metrovou kapilárnou kolónou Chrompack CP-SIL,

kde molárny pomer Mg/Ti v katalytických zložkách sa pohybuje v rozmedzí od 0,5:1 do 10:1, molárny pomer Ti ku zlúčenine predstavujúcej elektrónový donor je v rozmedzí od 0,5:1 do 3:1 a oxid kovu je prítomný v množstve väčšom ako 40 % hmotnostných, vztiahnuté na celkovú hmotnosť tejto zložky.

2. Katalytická zložka podľa nároku 1, **vyznačujúca sa tým**, že uvedeným halogenidom titánu je chlorid titaničitý a halogenidom horečnatým je chlorid horečnatý.

3. Katalytická zložka podľa nároku 1, **vyznačujúca sa tým**, že uvedený oxid kovu je vybraný zo skupiny zahrňujúcej oxid kremičitý, oxid hlinitý a zmesi týchto látok.

4. Katalytická zložka podľa nároku 1, **vyznačujúca sa tým**, že zlúčenina obsahujúca éterové skupiny je vybraná zo skupiny zlúčenín všeobecného vzorca

$$RO - CH_2 - CR_1R_2 - CH_2 - OR$$

v ktorom znamenajú:

R, R_1 a R_2 rovnaké substituenty alebo navzájom odlišné substituenty, pričom tieto substituenty sú vybrané zo súboru zahrňujúceho alkylové skupiny obsahujúce 1 až 18 atómov uhlíka, cykloalkylové skupiny obsahujúce 3 až 18 atómov uhlíka, arylové skupiny obsahujúce 6 až 18 atómov uhlíka, aralkylové skupiny obsahujúce 7 až 18 atómov uhlíka alebo alkylarylové skupiny obsahujúce 7 až 18 atómov uhlíka, pričom substituenty R_1 a R_2 môžu byť rovnako atómy vodíka.

5. Katalytická zložka podľa nároku 4, **vyznačujúca sa tým**, že substituent R je metylová skupina, pričom substituenty R_1 a R_2 sú rovnaké alebo navzájom odlišné a sú vybrané zo súboru zahrňujúceho metylovú skupinu, etylovú skupinu, propylovú skupinu, izopropylovú skupinu, butylovú skupinu, izobutylovú skupinu, terc. butylovú skupinu, izopentylovú skupinu, 2-etylhexylovú skupinu, cyklohexylovú skupinu, metylcyklohexylovú skupinu, fenylovú skupinu a benzylovú skupinu, a v prípade, že substituent R1 je atóm vodíka, potom substituent R_2 je etylová skupina, butylová skupina, sekundárna butylová skupina, terciárna butylová skupina, 2-etylhexylová skupina, cyklohexylová skupina, difenylmetylová skupina, p-chlórfenylová skupina, 1-naftylová skupina alebo 1-dekahydronaftylová skupina.

6. Katalytická zložka podľa nároku 5, **vyznačujúca sa tým**, že zlúčenina obsahujúca éterové skupiny je vybraná zo súboru zahrňujúceho 2,2-diizobutyl-1,3-dimetoxypropán, 2-izopropyl-2-izopentyl-1,3-dimetoxypropán, 2,2-di-n-propyl-1,3-dimetoxypropán, 2,2-diizopentyl-1,3-dimetoxypropán, a 2,2-dicyklohexyl-1,3-dimetoxypropán.

7. Katalyzátor na polymerizáciu olefínov, **vyznačujúci sa tým**, že je tvorený reakčným produktom katalytickej zložky podľa nároku 1 a A1-alkylovej zlúčeniny.

8. Katalyzátor na polymerizáciu olefínov, **vyznačujúci sa tým**, že je tvorený reakčným produktom katalytickej zložky podľa nároku 3 a A1-alkylovej zlúčeniny.

9. Katalyzátor na polymerizáciu olefínov, **vyznačujúci sa tým**, že je tvorený reakčným produktom katalytickej zložky podľa nároku 5 a A1-alkylovej zlúčeniny.

10. Katalyzátor na polymerizáciu olefínov, **vyznačujúci sa tým**, že je tvorený reakčným produktom katalytickej zložky podľa nároku 6 a A1-alkylovej zlúčeniny.