



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

196291
(11) (B2)

(22) Přihlášeno 08 12 75
(21) (PV 8317-75)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 06 12 74
(140793) Japonsko

(40) Zveřejněno 29 06 79

(45) Vydáno 15 12 82

(51) Int. Cl.³
C 08 F 4/64
C 08 F 10/00

(72)
Autor vynálezu INOUE MASUO, KANAGAWA [Japonsko]

(73)
Majitel patentu TOHO TITANIUM COMPANY LIMITED, TOKIO [Japonsko]

(54) Způsob výroby složky katalyzátoru pro polymeraci α -olefinů

1

Předmětem vynálezu je způsob výroby specifické složky katalyzátoru pro polymeraci α -olefinů, probíhající s vysokými výtěžky.

Je známo, že pro polymeraci α -olefinů, majících nejméně 3 atomy uhlíku, jako například propylenu, je možno použít katalytických složek, vyrobených rozmělněním čistého chloridu titanitého na prášek. Tyto složky se mohou získat redukcí chloridu titaničitého vodíkem nebo kovovým titánem, nebo rozmělněním tuhého chloridu na prášek, majícího složení odpovídající v podstatě vzorci $\text{Ti}_3\text{AlCl}_{12}$, který se získá redukcí chloridu titaničitého kovovým hliníkem, nebo rozmělněním na prášek směsi čistého chloridu titanitého nebo tuhého chloridu o složení odpovídajícím v podstatě vzorci $\text{Ti}_3\text{AlCl}_{12}$ s organickým etherem a/nebo s jinými známými složkami, jako jsou sloučeniny poskytující elektrony.

Zlepší-li se při přípravě polymeru α -olefinu, například polypropylenu, výtěžek krystalické formy vysokomolekulárního polymeru, dochází rovněž k souběžnému zlepšení výtěžku celkového výsledného produktu a rovněž ke zlepšení jeho jakosti. Při polymeraci α -olefinů je výtěžek krystalického polymeru obvykle více ovlivněn změnou vlastností katalytické složky než příslušně vý-

2

raznými změnami podmínek při polymeraci nebo změnou způsobu polymerace. Výtěžek je však do jisté míry ovlivněn volbou způsobu polymerace nebo podmínek při polymeraci. Je proto zlepšení vlastností katalytické složky důležitou otázkou nejen pro výrobce katalyzátorů, avšak též pro výrobce polypropylenu.

Je znám způsob přípravy katalytické složky pro polymeraci α -olefinů, který zahrnuje získání reakčního produktu k chloridu titaničitého s organickým etherem, přidání tohoto produktu k chloridu titanitému nebo ke směsi chloridu titanitého s halogenidem kovu, a konečně rozmělnění na prášek. I když se tímto postupem zlepší vlastnosti výsledného reakčního produktu, není přesto zcela uspokojivý. Bylo by proto žádoucí mít nový katalyzátor, který by ještě více zlepšil jakost produktu.

Je proto účelem vynálezu poskytnout složku katalyzátoru, používaného pro polymeraci α -olefinu, který umožňuje výrobu krystalických polymerů ve vysokých výtěžcích.

Tohoto cíle vynálezu, a také dalších, jak jsou uvedeny v dalším popisu, bylo dosaženo tím, že byl nalezen způsob polymerace α -olefinů, při němž se používá polymeračního katalyzátoru zahrnujícího katalytickou složku, získanou přidáním kyslíku a pro-

duktu reakce chloridu titaničitého s organickým etherem ke chloridu titanitému nebo ke směsi chloridu titanitého s halogenidem kovu (v dalším označované jako směs chloridu titanitého), a následným rozmělněním této katalytické složky na prášek. Použije-li se tohoto produktu jako katalyzátoru, zvýší se překvapivě podíl vzniklého krystalického polymeru z celkově vyrobeného polymeru ve srovnání s dřívějšími postupy, při nichž se používá běžných katalytických složek.

Předmětem vynálezu tedy je způsob výroby složky katalyzátoru pro polymeraci α -olefinů, který se vyznačuje tím, že se k chloridu titanitému nebo ke směsi chloridu titanitého s chloridem hliníovým přidá 0,1 až 5 molárních % kyslíku, vztaženo na počet molů chloridu titanitého nebo na počet molů směsi chloridu titanitého s chloridem hliníovým, jakož i 0,1 až 30 hmotnostních % — vztaženo na množství chloridu titanitého nebo směsi chloridu titanitého s chloridem hliníovým — produktu reakce chloridu titaničitého s organickým etherem, majícím nejmeně jednu etherovou skupinu v molekule, jako jsou dialkylethery, například diethylether, n-propylether, isobutylester, methylbutylether apod., alkylarylethery, jako jsou anisol, paraprophenylanisol apod., diarylethery, jako je difenylether apod., dioxany, jako jsou 1,4-dioxan, 2-methyl-1,3-dioxan apod., ethylenglykolmonoethylether nebo diethylenglykoldimethylether, přičemž množství chloridu titaničitého v reakčním produktu s organickým etherem je větší než 0, ale menší než 100 hmotnostních %, vztaženo na množství organického etheru, získaná směs se může po dobu nanejvýš 100 hodin při teplotě v rozmezí od -20 do $+80^\circ\text{C}$ v atmosféře inertního plynu, pokud se mletí neprovádí během přidávání kyslíku.

Vhodné směsi chloridu titanitého podle vynálezu zahrnují sloučeniny, získané redukcí chloridu titanu nejvyššího mocenství běžnými postupy. Vhodnými redukčními činidly jsou vodík, kovový titan, kovový hliník, hydridy kovů, jako jsou například hydrid sodíku, hydrid hořčíku nebo hydridy křemíku (silany) a organokovové sloučeniny, jako například organické sloučeniny hliníku zahrnující triethylhliník a dialkylaluminiumhalogenidy. Jako směs chloridu titanitého je obzvláště výhodný reakční produkt o složení, odpovídajícím v podstatě vzorci $\text{Ti}_3\text{AlCl}_{12}$, který se získá reakcí přibližně 3 molů chloridu titaničitého s přibližně 1 molem kovového hliníku.

Vhodnými organickými ethery pro použití při způsobu podle vynálezu jsou organické ethery, mající v molekule nejmeně jednu etherovou skupinu. Kvantitativní rozdíly ve výsledném produktu jsou způsobeny změnami typu použitého etheru. Nejlepšího výsledku se dosáhne, použije-li se nižších dialkyletherů, alkylaryletherů nebo organických

kých etherů získaných z alkylenglykolu nebo jeho polymeru.

Produkt reakce chloridu titaničitého a organickým etherem podle vynálezu se získá reakcí chloridu titaničitého a organického etheru při teplotách v rozmezí od teploty, při níž je ether v kapalném stavu, do teploty jeho bodu varu. Je výhodné, když chlorid titaničitý, který se má použít při způsobu podle vynálezu, je dostatečně čistý. Rovněž je výhodné, když se při způsobu podle vynálezu použije plynného kyslíku o vysoké čistotě.

Kyslík a uvedený reakční produkt se může přidat kdykoliv před mletím směsi chloridu titanitého, během něho nebo po něm, pokud směs chloridu titanitého, kyslíku a uvedeného reakčního produktu dostatečně zreaguje a rovnoměrně se promísí.

Vhodnými rozměňovacími zařízeními pro použití při mlecím postupu podle vynálezu jsou běžná rozměňovací zařízení, kterých se obvykle používá pro rozmělnění na jemný prášek, jako jsou kulový mlýn, vibrační mlýn, vzduchový mlýn, drtič věžového typu, okružní mlýn, nárazový drtič apod. Délka doby, potřebná pro rozmělnění, se může stanovit běžně známými metodami. Bude záviset na druhu použitého rozměňovacího zařízení a na rozměňované látce. Mlecí postup se s výhodou provádí v atmosféře netečného plynu při teplotě v rozmezí -20 až $+80^\circ\text{C}$, s výhodou od 0 do 60°C . Pracovat v atmosféře netečného plynu není samozřejmě nutné, provádí-li se mletí během přidávání kyslíku.

Molární koncentrace kyslíku má být v rozmezí 1,5 až 5 mol. %, vztaženo na počet molů chloridu titanitého. Přesáhne-li množství kyslíku 5 molárních %, sníží se prudce katalytická účinnost a zmenší se výtěžek krystalického polymeru. Klesne-li množství kyslíku pod 0,1 mol. %, nemá přídavek kyslíku žádný patrný účinek.

Množství uvedeného reakčního produktu, vztažené na množství směsi chloridu titanitého, má být v rozmezí 0,1 až 30 hmot. %, s výhodou 1 až 15 hmot. %. V reakčním produktu má být chlorid titaničitý přítomen v množství větším než 0 hmot. %, avšak menším než 100 hmot. %, s výhodou v rozmezí 1 až 70 hmot. %, vztaženo na množství organického etheru.

Katalytická složka podle vynálezu, tvořená sloučeninou titanu, je spolu s organickou sloučeninou hliníku katalyzátorem, známým jako složka katalyzátoru Zieglerova typu. Je jí možno použít jak se sloučeninou hliníku, tak popřípadě s jinými známými katalytickými složkami, jako jsou sloučeniny poskytující elektrony. Ve všech těchto formách je velmi účinná pro polymeraci α -olefinů.

Vynález je blíže objasněn dále uvedenými specifickými příklady, které však jeho rozsah nikterak neomezuji.

Příklad 1

200 g směsi chloridu titanitého o složení v podstatě odpovídajícím vzorci $\text{Ti}_3\text{AlCl}_{12}$ se vnese do vibračního mlýnu o vnitřním objemu 1 litru. Ve mlýnu je atmosféra plynného argonu a mlýn obsahuje 0,8 litru oceľových mlecích koulí o průměru 12 mm. Směs chloridu titanitého se mele při teplotě 35 °C po 30 hodin v argonové atmosféře. Pak se k obsahu mlýnu přidá produkt reakce 10 g diethyletheru se 2 g chloridu titanitého a v mletí se pak pokračuje po dalších 5 hodin při teplotě 35 °C. Potom se do mlýnu vpustí 1 mol. % plynného kyslíku, vztaženo na počet molů chloridu titanitého, a vše se dále mele při teplotě 35 °C po dalších 5 hodin. Získá se katalytická složka.

Do autoklávu z nerezavějící oceli o obsahu 1,5 litru se vpustí argon a vnese se 0,5 g získané katalytické složky, 0,75 g diethylaluminiummonochloridu a 500 ml n-heptanu. Autokláv se pak zahřeje na teplotu 70 °C a přidá se do něj 200 ml vodíku a propylen. Propylen se polymeruje při teplotě 70 °C po 2 hodiny při parciálním tlaku propylenu 0,6 MPa.

Polymerace se přeruší přidáním butanolu do autoklávu, potom se obsah autoklávu protřepe k rozložení katalyzátoru a zfiltruje. Tuhé reakční složky se promyjí směsí isopropanolu a methanolu a vysuší za sníženého tlaku, čímž se získá tuhý polymer. Množství získaného polymeru je uvedeno v přípojených tabulkách pod označením (B).

Pak se získaný tuhý polymer extrahuje po 6 hodin vroucím heptanem, čímž se získá polymer nerozpustný v heptanu. Množství polymeru nerozpustného v heptanu je v přípojených tabulkách označeno písmenem (C).

Množství polymeru, zbývajcí v rozpouštědle, je uvedeno jako (A). Výtěžek isotaktického polymeru (D) je tedy možno vypočíst podle vzorce

$$D = C/(A+B) \times 100.$$

Polymerační aktivitu (E) katalyzátoru je možno vypočíst podle vzorce

$$E = A+B/\text{množství katalyzátoru}.$$

Výtěžek ataktického polymeru je možno vypočíst podle vzorce

$$100-D$$

Výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

Příklad 2

Postupuje se stejně jako v příkladu 1, jen se 1 mol. % kyslíku, vztaženo na počet molů chloridu titanitého, přidá před počátkem mletí směsi chloridu titanitého. Pak mletí pokračuje po 35 hodin. Poté se přidá pro-

dukt reakce 8 g diethyletheru se 2 g chloridu titanitého a v mletí pokračuje po dalších 5 hodin, čímž se získá katalytická složka. Výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

Příklad 3

Postupuje se stejně jako v příkladu 1, jen se produkt reakce 18 g diethyletheru se 3 g chloridu titanitého přidá před mletím směsi chloridu titanitého o složení odpovídajícím v podstatě vzorci $\text{Ti}_3\text{AlCl}_{12}$.

Mletí se provádí po 10 hodin, potom se přidá 1 mol. % kyslíku, vztaženo na počet molů chloridu titanitého, a pak se v mletí pokračuje po dalších 30 hodin, čímž se získá katalytická složka. Výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

Příklad 4

Postupuje se jako v příkladu 1, jen se 1 mol. % kyslíku, vztaženo na počet molů chloridu titanitého, přidá před mletím směsi chloridu titanitého (o složení prakticky odpovídajícím vzorci $\text{Ti}_3\text{AlCl}_{12}$). Mletí probíhá po dobu 20 hodin. Pak se přidá produkt reakce 16 g diethyletheru s 4 g chloridu titanitého a v mletí se pokračuje po dalších 20 hodin, čímž se získá katalytická složka. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 5

Postupuje se stejně jako v příkladu 1, jen se produkt reakce 6 g diethyletheru se 3 g chloridu titanitého a 1 mol. % kyslíku, vztaženo na počet molů chloridu titanitého, přidá před mletím směsi chloridu titanitého (o složení, odpovídajícím prakticky vzorci $\text{Ti}_3\text{AlCl}_{12}$). Mletí probíhá po 40 hodin, čímž se získá katalytická složka. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 6

Postupuje se stejně jako v příkladu 1, jen se 1 mol. % kyslíku, vztaženo na počet molů chloridu titanitého, přidá před mletím směsi chloridu titanitého (o složení odpovídajícím prakticky vzorci $\text{Ti}_3\text{AlCl}_{12}$). Mletí probíhá po 20 hodin. Pak se přidá produkt reakce 12 g diethylglykoldimethyletheru se 2 gramy chloridu titanitého a v mletí se pokračuje po dalších 20 hodin, čímž se získá katalytická složka. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 7

Postupuje se jako v příkladu 1, jen se produkt reakce 10 g anisolu se 2 g chloridu titanitého přidá před mletím směsi chloridu titanitého (o složení, odpovídajícím v podstatě vzorci $\text{Ti}_3\text{AlCl}_{12}$). Mletí probíhá po 35 hodin, načež se přidá 1 mol. % kyslíku, vztaženo na počet molů chloridu

titanitého, a v mletí se pokračuje po dalších 5 hodin, čímž se získá katalytická složka. Výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

Příklad 8

Postupuje se stejně jako v příkladu 1, jen se přidá 0,15 mol. % plynného kyslíku, vztaženo na počet molů chloridu titanitého.

Příklad 9

Postupuje se stejně jako v příkladu 1, jen se přidá 5 mol. % plynného kyslíku, vztaženo na počet molů chloridu titanitého. Výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

Příklad 10

Postupuje se stejně jako v příkladu 1, jen se směs chloridu titanitého (o složení odpovídajícím prakticky vzorci $Ti_{3,5}AlCl_{13,5}$) mele po dobu 10 hodin. Pak se přidá produkt reakce 16 g diethyletheru se 2 g chloridu titaničitým a v mletí se pokračuje po dalších 25 hodin. Poté se přidá 1 mol. % plynného kyslíku, vztaženo na počet molů chloridu titanitého, a v mletí se dále pokračuje po dobu 5 hodin, čímž se získá katalytická složka. Výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

Příklad 11

Postupuje se stejně jako v příkladu 1, jen se 1 mol. % plynného kyslíku, vztaženo na počet molů chloridu titanitého, přidá před mletím směsi chloridu titaničitého (o složení odpovídajícím v podstatě vzorci $Ti_{2,5}AlCl_{10,5}$). Mletí probíhá po 30 hodin. Pak se přidá produkt reakce 18 g diethyletheru se 2 g chloridu titaničitého a v mletí se pokračuje po dalších 10 hodin, čímž se získá katalytická složka. Výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

Srovnávací příklad 1

Postupuje se stejně jako v příkladu 1, jen se směs chloridu titanitého (o složení odpovídajícím v podstatě vzorci Ti_3AlCl_{12}) podrobí mletí po dobu 35 hodin. Pak se místo kyslíku a produktu reakce diethyletheru s chloridem titaničitým přidá 5 g samotného diethyletheru. V mletí se pak pokračuje po dalších 5 hodin, čímž se získá katalytická složka. Výsledky jsou uvedeny v tabulce II.

Srovnávací příklad 2

Postupuje se stejně jako ve srovnávacím příkladu 1, jen se 20 g diethyletheru přidá před mletím směsi chloridu titanitého (o složení odpovídajícím prakticky vzorci Ti_3AlCl_{12}). Pak se v mletí pokračuje po dal-

ších 40 hodin, čímž se získá katalytická složka. Výsledky jsou uvedeny v tabulce II.

Srovnávací příklad 3

Postupuje se stejně jako v příkladu 1, jen se směs chloridu titanitého (o složení odpovídajícím v podstatě vzorci Ti_3AlCl_{12}) podrobí mletí po dobu 20 hodin. Pak se místo kyslíku a produktu reakce diethyletheru s chloridem titaničitým přidají odděleně, avšak současně 2 g chloridu titanitého a 8 g diethyletheru. V mletí se pokračuje po dalších 20 hodin, čímž se získá katalytická složka. Výsledky jsou uvedeny v tabulce II.

Srovnávací příklad 4

Postupuje se stejně jako ve srovnávacím příkladu 3, jen se směs chloridu titanitého (o složení odpovídajícím v podstatě vzorci Ti_3AlCl_{12}) podrobí mletí po dobu 30 hodin. Pak se jednotlivě, avšak současně přidá 16 gramů diethyletheru a 4 g chloridu uhličitého, načež se v mletí pokračuje po dalších 10 hodin, čímž se získá katalytická složka. Výsledky jsou uvedeny v tabulce II.

Srovnávací příklad 5

Postupuje se stejně jako v příkladu 1, jen se směs chloridu titanitého (o složení odpovídajícím v podstatě vzorci Ti_3AlCl_{12}) podrobí mletí po dobu 35 hodin. Pak se místo kyslíku a produktu reakce diethyletheru s chloridem titaničitým přidá 1 mol. % samotného kyslíku, vztaženo na počet molů chloridu titanitého. V mletí se pak pokračuje po dalších 5 hodin, čímž se získá katalytická složka. Výsledky jsou uvedeny v tabulce II.

Srovnávací příklad 6

Postupuje se stejným způsobem jako v příkladu 1, jen se směs chloridu titanitého (o složení odpovídajícím v podstatě vzorci Ti_3AlCl_{12}) podrobí mletí po 35 hodin. Pak se místo kyslíku a produktu reakce diethyletheru s chloridem titaničitým přidá produkt reakce 10 g diethyletheru s 2,1 g chloridu titaničitého. V mletí se pak pokračuje po dalších 5 hodin, čímž se získá katalytická složka. Výsledky jsou uvedeny v tabulce II.

Srovnávací příklad 7

Postupuje se stejným způsobem jako ve srovnávacím příkladu 6, jen se před mletím chloridu titanitého (o složení odpovídajícím v podstatě vzorci Ti_3AlCl_{12}) přidá produkt reakce 10 g diethyletheru se 2,1 g chloridu titaničitého. Mletí probíhá po 40 hodin, čímž se získá katalytická složka. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce II.

Srovnávací příklad 8

Postupuje se stejným způsobem jako ve srovnávacím příkladu 1, jen se přidá 0,05 mol. % kyslíku, vztaženo na počet molů chloridu titanitého. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce II.

Srovnávací příklad 9

Postupuje se stejným způsobem jako ve srovnávacím příkladu 1, jen se přidá 6 mol. procent plynného kyslíku, vztaženo na počet molů chloridu titanitého. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce II.

Z výsledků, uvedených v tabulkách I a II

je zřejmé, že provádí-li se polymerace za použití katalyzátoru, zahrnujícího katalytickou složku připravenou postupem podle vynálezu, dosáhne se podstatně vyššího výtěžku krystalického polymeru, než jakého se dosáhne, když se polymerace provádí za použití katalyzátoru, zahrnujícího katalytickou složku, připravenou způsobem nezahrnutým do rámce tohoto vynálezu.

Po podrobném popisu způsobu podle vynálezu, je i průměrnému odborníkovi zřejmé, že při způsobu podle vynálezu je možno provést mnoho změn a úprav, aniž by se překročil rámec vynálezu, tak jak byl v předchozím popsán.

Tabulka I

Výsledky pokusů

	příklad 1	příklad 2	příklad 3	příklad 4	příklad 5	příklad 6	příklad 7	příklad 8	příklad 9	příklad 10	příklad 11
Množství (A) g polymeru zbývajícího v polymeračním rozpouštědle	2,1	2,3	2,3	2,4	2,6	2,5	2,6	2,5	2,3	2,4	2,5
množství (B) g tuhého polymeru	211,2	206,8	207,5	200,4	203,3	201,8	204,2	209,5	195,0	201,9	201,8
množství (C) g polymeru, nerozpustného ve vroucím heptanu	209,5	204,9	205,4	198,3	200,8	200,1	201,8	207,1	202,0	199,8	199,4
výtěžek (D) %	98,2	98,0	97,9	97,8	97,5	97,9	97,6	97,7	97,4	97,8	97,6
isotaktického polymeru $\left(\frac{C}{A+B} \times 100 \right)$											
polymerační aktivita (E) katalyzátoru $\left(\frac{množství\ katalyzátoru}{A+B} \right)$	426,6	418,2	419,6	405,6	411,8	408,6	413,6	424,0	394,6	410,4	408,6
výtěžek, % ataktického polymeru [100-D]	1,8	2,0	2,1	2,2	2,5	2,1	2,4	2,3	2,6	2,2	2,4

Tabulka . II

Výsledky pokusů

	srovnávací příklad 1	srovnávací příklad 2	srovnávací příklad 3	srovnávací příklad 4	srovnávací příklad 5	srovnávací příklad 6	srovnávací příklad 7	srovnávací příklad 8	srovnávací příklad 9
Množství (A) g polymeru, zbývajícího v polymeračním rozpouštědle	5,5	5,7	4,0	3,6	7,6	2,9	3,2	3,5	6,0
množství (B) g tuhého polymeru	198,8	197,9	197,2	198,9	191,7	200,9	198,7	200,0	124,8
množství (C) g polymeru, nerozpuštěného ve vroucím heptanu	193,3	193,0	192,3	194,0	185,7	197,3	195,2	197,0	120,6
výtěžek (D) % isotaktického polymeru									
$\left(\frac{C}{A+B} \times 100 \right)$	94,6	94,8	95,6	95,8	93,2	96,8	96,7	96,8	92,2
polymerační aktivita (E) katalyzátoru,									
$\left(\frac{A+B}{\text{množství katalyzátoru}} \right)$	408,6	407,2	402,4	405,0	398,6	407,6	403,8	407,0	261,6
výtěžek, % ataktického polymeru (100-D)	5,4	5,2	4,4	4,2	6,8	3,2	3,3	3,2	7,8

196291

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby složky katalyzátoru pro polymeraci α -olefinů, vyznačující se tím, že se ke chloridu titanitému nebo ke směsi chloridu titanitého s chloridem hlinitým přidá 0,1 až 5 molárních % kyslíku, vztaženo na počet molů chloridu titanitého nebo na počet molů směsi chloridu titanitého s chloridem hlinitým, jakož i 0,1 až 30 hmotnostních % — vztaženo na množství chloridů titanitého nebo směsi chloridu titanitého s chloridem hlinitým — produktu reakce chloridu titaničitého s organickým etherem, majícím nejméně jednu etherovou skupinu v molekule, jako jsou dialkylethery například diethylether, n-propylether, isobutylether, methylbutylether apod., alkylarylethery, jako jsou anisol, paraprophenylanisol apod., diarylethery, jako je difenylether apod., dioxany, jako jsou 1,4-dioxan, 2-methyl-1,3-dioxan apod., ethylenglykolmono-

ethylether nebo diethylenglykoldimethylether, přičemž množství chloridu titaničitého v reakčním produktu s organickým etherem je větší než 0 ale menší než 100 hmotnostních %, vztaženo na množství organického etheru, a získaná směs se mele po dobu nanejvýš 100 hodin při teplotě v rozmezí od -20°C do $+80^{\circ}\text{C}$ v atmosféře inertního plynu, pokud se mletí neprovádí během přidávání kyslíku.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako směsi chloridu titanitého s chloridem hlinitým se použije tuhého chloridu o složení odpovídajícím v podstatě vzorci $\text{Ti}_3\text{AlCl}_{12}$.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že přídavek a mletí kyslíku a produktu reakce chloridu titaničitého s organickým etherem se provádějí individuálně.