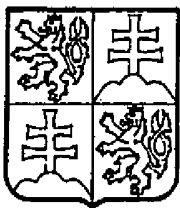


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 04012-91.C

(13) A3

(22) 23.12.91

(32) 03.03.88

(31) 88/8802900

(33) FR

(40) 13.05.92

5(51) C 08 F 4/642.
4/02.
10/00

(71) BP Chemicals Limited, London, GB

(72) Bailly Jean-Claude André, Martigues, FR
Sandis Stylianos, Aix-en-Provence, FR

(54) Ziegler-Nattův katalyzátor

(57)

Katalyzátor Ziegler-Nattova typu se připravuje a používá se pro preaktivovaný nosič, obsahujícího (a) 80 až 95 % molárních chloridu hořečnatého a (b) 5 až 20 % molárních alespoň jedné donorové sloučeniny, neobsahující labilní vodík ani esterovou funkci; preaktivovaný nosič je tvořen kulovými částicemi o hmotnostním středním průměru D_m 10 až 100 μm a s distribucí velikostí částic D_m/D_n menší než 2. Při přípravě katalyzátoru se (i) na preaktivovaný nosič působí alespoň jednou donorovou sloučeninou, obsahující labilní vodík, (ii), na takto aktivovaný nosič se popřípadě působí alespoň jedním esterem aromatické kyseliny, (iii) upravený nosič se impregnuje chloridem titaničitým a (iv) po promytí impregnovaného katalyzátoru se katalyzátor aktivuje chloridem titaničitým. Katalyzátor má vysoký obsah titanu a vysokou aktivitu při polymeraci olefinu.

Ziegler-Nattův katalyzátor

Číslo	0 0 7 3 4 7
datum	1 0 . 1 1 . 9 2
ÚŘAD PRŮMYŠLENÝ VĚSTNÍK	
Příloha	

Oblast techniky

Vynález se týká nosičového katalyzátoru pro polymeraci olefinů Ziegler-Nattova typu, nosiče, tvořeného kulovými částicemi chloridu hořečnatého, použitého pro tento katalyzátor, a způsobu přípravy tohoto katalyzátoru. Katalyzátor je extrémně vysoce aktivní při polymeraci olefinů a má vysoce stereospecifický charakter při polymeraci propylenu.

Dosavadní stav techniky

Je známo, že katalytické systémy Ziegler-Nattova typu jsou tvořeny kombinací katalyzátoru, obsahujícího alespoň jednu sloučeninu přechodového kovu, jako je titan, a kokatalyzátoru, obsahujícího alespoň jednu organokovovou sloučeninu kovu, jako je hliník. Dále je známo, že vlastnosti těchto katalyzátorů je možno značně ovlivnit, použije-li se sloučenina přechodového kovu s nosičem, tvořeným pevnou anorganickou sloučeninou, jako je chlorid hořečnatý. V technice přípravy nosičového katalyzátoru jsou pro charakteristiky katalyzátoru ~~velmi důležité vlastnosti nosiče a způsob přípravy katalyzá-~~

toru, obvykle spočívající ve fixaci sloučeniny přechodového kovu na uvedený nosič.

Podle evropské patentové přihlášky EP-A-0 098 196 je známo připravovat nosič katalyzátoru, obsahující kulové částice, v podstatě na bázi chloridu hořečnatého a obsahující donorovou sloučeninu v malém množství, obvykle méně než 3 % molární, vztaženo na chlorid hořečnatý. EP-A-0 099 773 popisuje katalyzátor, připravený tak, že se podobný nosič podrobí působení aromatického etheru nebo esteru aromatické kyseliny a pak se impregnuje chloridem titaničitým tak, že katalyzátor obsahuje 0,5 až 3 % atomů titanu na atom hořčíku.

Ukázalo se, že tento katalyzátor je schopen produkovat polyolefiny a zejména polypropylen se zbytkovým obsahem titanu ne nižším než 5 ppm, a že tudíž účinnost polymerace nepřesahuje přibližně 2 kg polymeru na gram katalyzátoru. Dále se zjistilo, že takto vyrobené polymery mají obsah zbytkového chloru, který je, jestliže použitý katalyzátor obsahuje málo titanu, příslušně vyšší. Navíc polypropylen, připravený s tímto katalyzátorem a s tavným indexem v rozmezí 2 g/10 min, má obsah polymeru, nerozpustného ve vroucím n-heptanu, obvykle pod 93 % hmotnostních.

Zdá se tudíž, že jedním z hlavních problémů, které je třeba vyřešit, je nalezení katalyzátoru, naneseného na kulových částicích chloridu hořečnatého, který by měl relativně vysoký obsah titanu. Dalším problémem je vyvinout katalyzátor, schopný polymerovat olefiny s velmi vysokou účinností a v důsledku toho vyrábět polymery s velmi nízkým zbytkovým obsahem katalyzátoru ve vztahu jak k titanu, tak ke chloru.

Kromě toho je možno očekávat, že při použití katalyzátoru s velmi vysokou aktivitou nastanou nové problémy. Jeden z těchto problémů se konkrétně vztahuje ke skutečnosti, že katalyzátor musí mít určitou schopnost odolávat enormnímu fyzikálnímu napětí v důsledku růstu částic během polymerace.

~~Je-li v důsledku tohoto vysoce účinného katalyzátoru růst~~
částic velmi rychlý a dosahuje vysoké úrovně, stává se obtížným zabránit praskání částic a zachovat sfericitu částic polymeru. Další problém souvisí se skutečností, že stereospecifický charakter katalyzátoru při polymeraci propylenu se obvykle při vzrůstající aktivitě tohoto katalyzátoru snižuje.

Nastala tedy potřeba vyvinout katalyzátor, schopný produkovat nejen vysoce kryštalické polymery, ale také amorfni nebo elastomerní kopolymery. Takový katalyzátor dále musí být adaptabilní na požadavky různých průmyslových procesů polymerace olefinů a zejména musí být adaptabilní jak na suspenzní

procesy v kapalném olefinu nebo v uhlovodíkovém rozpouštědle, tak na procesy v plynné fázi.

Nyní bylo zjištěno, že je možno připravit vysoce účinný katalyzátor, který je schopen odstranit nebo alespoň zmírnit uvedené nevýhody a splnit požadavky průmyslových polymeračních procesů.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je katalyzátor Ziegler-Nattova typu, použitelný při polymeraci olefinů, jehož podstata spočívá v tom, že obsahuje preaktivovaný nosič, obsahující 80 až 95 % molárních chloridu hořečnatého a 5 až 20 % molárních alespoň jedné donorové sloučeniny D_1 , neobsahující labilní vodík ani esterovou funkci, a tvořený kulovými částicemi o hmotnostním středním průměru 10 až 100 μm a s takovou distribucí velikostí částic, že poměr hmotnostního středního průměru D_m a číselného středního průměru D_n je nižší než 2, kterýžto preaktivovaný nosič byl následně podroben působení alespoň jedné donorové sloučeniny D_2 , obsahující labilní vodík, a pak popřípadě alespoň jednoho esteru aromatické kyseliny, načež byl impregnován chloridem titaničitým a pak promyt kapalným uhlovodíkem a aktivován chloridem titaničitým, přičemž obsahuje 4 až 12 % atomů titanu na atom hořčíku.

Podle vynálezu bylo překvapivě zjištěno, že pro přípravu nosičového katalyzátoru, který má vysoký obsah titanu a velmi vysokou aktivitu při polymeraci olefinů, je nutno používat určitý preaktivovaný nosič na bázi chloridu hořečnatého, preaktivovaný pomocí donorové sloučeniny. Preaktivovaný nosič je charakterizován tím, že obsahuje relativně velké množství donorové sloučeniny D_1 , prosté labilního vodíku a esterové funkce. Donor elektronů D_1 je známý jako takový nebo jako Lewisova báze a má relativně nízkou komplexotvornou schopnost.

Sloučenina D_1 se výhodně volí z etherů, sulfonů, sulfoxidů, thioetherů, aminů, amidů a fosfinů. Výslovně jsou vyloučeny donorové sloučeniny, obsahující labilní vodík, jako je voda nebo alkoholy, nebo obsahující esterovou funkci. Obecně řečeno, jsou vyloučeny donorové sloučeniny schopné reagovat s alkylhořečnatými sloučeninami. Sloučenina D_1 se výhodně volí z etherů.

Preaktivovaný nosič, používaný pro přípravu katalyzátoru, je charakterizován tím, že obsahuje relativně velké množství donorové sloučeniny D_1 . Tato charakteristika tvoří jednu z nezbytných podmínek pro získání nosičového katalyzátoru s vysokým obsahem titanu, který je navíc velmi aktivní při polymeraci. Složení preaktivovaného nosiče je takové, že obsahuje 80 až 95 % molárních chloridu hořečnatého a 5 až 20 % molárních sloučeniny D_1 . Výhodněji obsahuje 85 až 90 % molárních chloridů hořečnatého a 10 až 15 % molárních sloučeniny D_1 .

Bylo zjištěno, že nejlepších výsledků se dosáhne, je-li preaktivovaný nosič ve formě homogenní hmoty, tj. hmoty, v níž je sloučenina D_1 distribuována homogenně uvnitř částice chloridu hořečnatého od jádra k jejímu obvodu, nikoli pouze na jejím obvodu. Z toho vyplývá, že k přípravě preaktivovaného nosiče tohoto typu je vhodné použít techniku srážení.

Dále bylo zjištěno, že preaktivovaný nosič poskytuje vysoce účinný katalyzátor, schopný odolávat enormním tlakům růstu během polymerace, je-li struktura preaktivovaného nosiče v podstatě amorfní, tj. struktura, v níž v podstatě vymizely všechny formy krystalinity a v prášku neexistuje charakteristický rentgenový difrakční obrazec. Z toho vyplývá, že částice preaktivovaného nosiče je možno získat srážením, výhodně prováděným za relativně přesných podmínek.

Preaktivovaný nosič je dále charakterizován tím, že je tvořen kulovými částicemi, které mají hmotnostní střední prů-

měr 10 až 100, výhodně 20 až 50 μm . Částice preaktivovaného nosiče mají velmi úzkou distribuci velikostí částic, takže poměr D_m/D_n hmotnostního a číselného středního průměru je menší než 2. Konkrétně může být distribuce velikostí částic tak velmi úzká, že poměr D_m/D_n je 1,1 až 1,5 a nejsou zaznamenány částice s průměrem nad $1,5 \times D_m$ nebo pod $0,6 \times D_m$; distribuce velikostí částic může být rovněž vyjádřena skutečností, že více než 90 % částic ve stejné šarži se pohybuje v oblasti $D_m \pm 10 \%$.

Specifický povrch částic preaktivovaného nosiče může mít hodnotu 20 až 100, výhodně 30 až 60 m^2/g /BET/ a relativní hustota těchto částic je přibližně v rozmezí 1,2 až 2,1.

Preaktivovaný nosič, používaný podle vynálezu, je možno připravit zejména reakcí dialkylhořečnaté sloučeniny s organickou sloučeninou chloru v přítomnosti donorové sloučeniny D_1 . Jako dialkylhořečnatou sloučeninu je možno zvolit produkt vzorce $R_1\text{MgR}_2$, kde R_1 a R_2 jsou shodné nebo různé alkylové zbytky, obsahující 2 až 12 uhlíkových atomů. Jednou z důležitých vlastností této dialkylhořečnaté sloučeniny je, že je jako taková rozpustná v uhlovodíkovém médiu, v němž se provádí příprava nosiče. Jako organická sloučenina chloru se volí alkylochlorid vzorce $R_3\text{Cl}$, kde R_3 je sekundární nebo výhodně terciární alkylový zbytek, obsahující 3 až 12 uhlíkových atomů. Jako donorovou sloučeninu je výhodně používat ether vzorce $R_4\text{OR}_5$, kde R_4 a R_5 jsou shodné nebo různé alkylové zbytky, obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů.

Různé složky se při přípravě preaktivovaného nosiče používají za těchto podmínek:

- molární poměr $R_3\text{Cl}/R_1\text{MgR}_2$ je 1,5 až 2,5, výhodně 1,95 až 2,2 a

- molární poměr $D_1/R_1\text{MgR}_2$ je 0,1 až 1,2, výhodně 0,3 až 0,8.

Reakce mezi $R_1\text{MgR}_2$ a $R_3\text{Cl}$ v přítomnosti donorové slouče-

čeniny D_1 je srážení, které probíhá za míchání v kapalném uhlovodíku. Odborníkovi je známo, že v tomto případě jsou fyzikální faktory, jako je viskozita prostředí, typ a rychlost míchání a podmínky použití reakčních složek, schopny, za jinak nezměněného stavu, hrát hlavní roli, pokud jde o formu, strukturu, velikost a distribuci velikostí částic srážených částic. Nicméně k získání preaktivovaného nosiče, používaného podle vynálezu a charakterizovaného zejména amorfní strukturou a přítomností velkého množství donorové sloučeniny D_1 , se doporučuje provádět srážecí reakci za relativně nízké teploty v rozmezí 10 až 50, výhodně 15 až 35 °C. Dále se doporučuje, aby srážecí reakce probíhala velmi pomalu, po dobu alespoň 10 h, a výhodně po dobu v rozmezí 10 až 24 h, aby se umožnila dostatečná organizace vznikajícího pevného produktu, zejména zabudování velkého množství sloučeniny D_1 a její rovnoměrná distribuce ve srážené pevné látce.

Praktická příprava katalyzátoru z takto definovaného preaktivovaného nosiče zahrnuje tyto čtyři po sobě následující stupně:

a/ na preaktivovaný nosič se působí donorovou sloučeninou D_2 , obsahující labilní vodík, za vzniku aktivovaného nosiče,

b/ na uvedený aktivovaný nosič se popřípadě působí alespoň jedním esterem aromatické kyseliny,

c/ na takto ošetřený nosič se působí chloridem titaničitým, načež se impregnovaný nosič promyje kapalným uhlovodíkem,

d/ impregnovaný a promytý nosič se podrobí aktivaci chloridem titaničitým.

V prvním stupni se na preaktivovaný nosič působí donorovou sloučeninou D_2 , obsahující labilní vodík, za účelem získání aktivovaného nosiče, tj. nosiče schopného následné fixace velkého množství chloridu titaničitého. Provedení této ope-

race v praxi je komplikované, protože musí umožnit provést výměnnou reakci mezi donorovou sloučeninou D_1 a donorovou sloučeninou D_2 , obsahující labilní vodík, uvnitř preaktivovaného nosiče a za podmínek, umožňujících efektivní dokončení výměnné reakce, avšak beze změny existující struktury nosiče. Konkrétně musí sloučenina D_2 mít komplexační kapacitu pro chlorid hořečnatý větší než sloučenina D_1 . Je zcela překvapivé, že lze tuto operaci provést, aniž by byla pozorována krystalizace nosiče nebo desintegrace částic.

Konkrétně se tato operace provádí tak, že se preaktivovaný nosič uvede do styku se sloučeninou D_2 , která se použije v množství 0,2 až 1,2, výhodně 0,5 až 1,0 mol na mol chloridu hořečnatého. Navíc je žádoucí zejména, aby uvádění do styku probíhalo při teplotě 0 až 50, výhodně 10 až 35 °C, aby výměnná reakce mohla probíhat bez znatelné změny původního preaktivovaného nosiče. Dále je výhodné provádět tento styk za míchání v kapalném uhlovodíku, jako je n-hexan. V praxi je možno tento styk provádět různými možnými způsoby, například pomalým přidáváním sloučeniny D_2 do suspenze preaktivovaného nosiče, která se udržuje za míchání v kapalném uhlovodíku. Obvykle lze pozorovat, že sloučenina D_2 , použitá při této operaci, se snadno fixuje na nosič a nedochází k podstatné změně amorfni struktury ani morfologie nosiče. Nosič, takto aktivovaný sloučeninou D_2 , může být před dalším stupněm promyt jednou nebo vícekrát kapalným uhlovodíkem, jako je n-hexan.

Jako donorová sloučenina D_2 , obsahující labilní vodík, se výhodně volí voda, alkoholy, fenoly, thioly a sirovodík. Výhodně se použije alkohol s 1 až 12 uhlíkovými atomy. Konkrétně se jako sloučenina D_2 volí ethanol, propanol, n-butanol, n-pentanol nebo n-hexanol.

Nosič, takto aktivovaný donorovou sloučeninou, obsahující labilní vodík, se pak ve druhém stupni popřípadě podrobí

působení alespoň jednoho esteru aromatické kyseliny. Jako tento ester je možno volit například ethylbenzoát, methyl-p-toluát a dibutyl- nebo diisobutylftalát.

Působení alespoň jednoho esteru aromatické kyseliny je volitelné pro katalyzátor, který má být použit k homopolymeraci ethylenu nebo kopolymeraci ethylenu s menším množstvím, nejčastěji pod 20 % hmotnostních, alfa-olefinu se 3 nebo více uhlíkovými atomy. Katalyzátory pro homopolymeraci nebo kopolymeraci alfa-olefinů s 3 nebo více uhlíkovými atomy se výhodně působení alespoň jednoho esteru aromatické kyseliny podrobují. Pokud se používá, provádí se toto působení za takových podmínek, aby se zřetelně neměnila struktura ani morfologie nosiče. Může být zejména prováděno tak, že se aktivovaný nosič uvede do styku s esterem aromatické kyseliny v množství 0,1 až 1,0, výhodně 0,2 až 0,8 mol na mol chloridu hořečnatého. Kromě toho je zvláště žádoucí provádět tento styk při teplotě 0 až 60, výhodně 10 až 50 °C, aby mohl probíhat bez zřetelné změny původního nosiče. Tento styk je navíc možno provádět za míchání v kapalném uhlovodíku, jako je n-hexan. Tento styk se může prakticky uskutečňovat různými možnými způsoby, zejména pomalým přidáváním esteru aromatické kyseliny k suspenzi aktivovaného nosiče, udržované za míchání v kapalném uhlovodíku.

~~do dostatečné, jakožto katalyzátoru upravený nosič před dalším~~

stupněm promýt jednou nebo vícekrát kapalným uhlovodíkem, jako je n-hexan.

Ve třetím stupni se nosič, popřípadě ošetřený esterem aromatické kyseliny, impregnuje chloridem titaničitým, který může být použit v čisté formě nebo v roztoku v kapalném uhlovodíku, jako je n-hexan. Tuto impregnaci je možno provádět uvedením nosiče do styku s chloridem titaničitým v množství 1 až 25, výhodně 2 až 20 mol na mol chloridu hořečnatého. Navíc se doporučuje provádět impregnaci při teplotě v rozmezí 20 až 130, výhodně 70 až 120 °C, aby si nosič podržel relativně amorfni strukturu, která mu umožňuje dostatečně odolá-

vat vysokému pnutí v důsledku růstu během polymerace. Kromě toho je výhodné tuto imregnaci provádět za míchání v kapalném uhlovodíku, jako je n-hexan. V praxi je možno imregnaci provádět různými způsoby, zejména přidáváním chloridu titaničitého do suspenze nosiče, udržované za míchání v kapalném uhlovodíku, a mícháním takto získané směsi ještě po dobu 0,5 až 10, výhodně 1 až 4 h. Takto impregnovaný nosič se před dalším stupněm promyje jednou nebo vícekrát kapalným uhlovodíkem, jako je n-hexan. Během promývání se odstraní chlorid titaničitý, neimpregnovaný v nosiči, spolu s dalšími produkty, jako je donorová sloučenina D_2 .

Bylo překvapivě zjištěno, že počínaje tímto impregnačním stupněm obsahuje pevná látka, získaná po imregnaci, velké množství titanu v rozmezí 4 až 12 % atomů titanu na atom hořčíku. Navíc donorová sloučenina D_2 , obsahující labilní vodík, která byla původně přítomna v aktivovaném nosiči, z této pevné látky dokonale zmizela během impregnace a promývání.

V posledním stupni se impregnovaný nosič podrobí aktivačnímu působení chloridu titaničitého, které je podle vynálezu významné pro přípravu katalyzátoru s extrémně vysokou aktivitou při polymeraci olefinů. Pro informaci se odhaduje, že toto aktivační působení umožňuje zvýšit aktivitu katalyzátoru dvakrát až třikrát. Účinek tohoto aktivačního stupně je o to více překvapující, že morfologie i velikost částic takto získaného katalyzátoru jsou zřetelně identické jako u původně použitého preaktivovaného nosiče.

Aktivační působení spočívá v uvedení pevné látky, impregnované titanem, do styku s chloridem titaničitým, použitým v čisté formě nebo v roztoku v kapalném uhlovodíku, jako je n-hexan. Množství použitého chloridu titaničitého je v rozmezí 1 až 25, výhodně 2 až 20 mol na mol chloridu hořečnatého. Navíc se doporučuje provádět tento styk při teplotě 20 až 130, výhodně 70 až 120 °C. Je výhodné provádět aktivační stupeň za

míchání v kapalném uhlovodíku, jako je n-hexan. V praxi je možno uvádění do styku provádět různými způsoby, zejména přidáváním chloridu titaničitého do suspenze pevné látky, impregnované titanem, v kapalném uhlovodíku a mícháním takto získané směsi po dobu 0,5 až 10, výhodně 1 až 4 h. Takto upravená pevná látka se promyje jednou nebo několikrát kapalným uhlovodíkem, jako je n-hexan. Při aktivačním působení se uvádění do styku tohoto typu může 1 vícekrát opakovat.

Zvlášť překvapivé je zjištění, že účinek aktivačního působení nespočívá v pozorovatelném zvýšení obsahu titanu v katalyzátoru, který je již vysoký, ale jeho hlavním účinkem je značné zvýšení aktivity katalyzátoru během polymerace.

Pevný katalyzátor, připravený podle vynálezu, je tvořen částicemi, jejichž fyzikální vlastnosti, jako je kulový tvar, hmotnostní střední průměr a distribuce velikostí částic, jsou v podstatě identické jako u částic původního preaktivovaného nosiče, z nichž jsou odvozeny. Katalyzátor obsahuje 4 až 12, výhodně 5 až 10 a přednostně 6 až 9 % atomů titanu na atom hořčíku.

Takto získaný katalyzátor se používá při polymeraci olefinů v kombinaci s kokatalyzátorem, který se obvykle volí z organohlinitých, organohořečnatých nebo organozinečnatých sloučenin. Obvykle se používá jedna nebo více organohlinitých sloučenin, zvolených z trialkylaluminíí nebo alkylaluminiumhalogenidů. V konkrétním případě polymerace nebo kopolymerace propylenu se používá organohlinitá sloučenina, výhodně směs trialkylauminíí a alkylauminiumhalogenidů, v kombinaci s donorovou sloučeninou, vybranou z esterů aromatických kyselin a organických sloučenin křemíku, jako jsou silanové deriváty. Jestliže byl konkrétně aktivovaný nosič upraven esterem kyseliny ftalové, je výhodné použít jako kokatalyzátor jednu nebo více organohlinitých sloučenin v kombinaci s organokřemičitou sloučeninou. Ve všech případech, kde se používá kombi-

nace organohlinitých sloučenin s donorovou sloučeninou, je molární poměr této donorové sloučeniny k organohlinitým sloučeninám 0,1 až 0,5.

Relativní molární množství organohlinité sloučeniny, která je použita jako kokatalyzátor, ve vztahu k titanové sloučenině, přítomné v katalyzátoru, se může pohybovat ve velmi širokých mezích. Například atomový poměr Al/Ti se může pohybovat od 0,5 do 200.

V důsledku použití katalyzátoru podle vynálezu se polymerace olefinů provádí s extrémně vysokou účinností. Zejména při polymeraci kapalného propylenu může účinnost činit 15 až 20 kg polymeru na gram katalyzátoru. Zbytkový obsah titanu a chloru v polymeru tohoto typu je obecně pod 2 ppm titanu a 100 ppm chloru. Kryštalinita takto získaného polypropylenu je velmi vysoká, poněvadž obsah polymeru, nerozpustný ve vroucím n-heptanu, je rovný nebo vyšší než 96, 95, resp. 94 % hmotnostních, je-li index toku taveniny /MIS/190/ polypropylenu, měřený při 190 °C při zatížení 5 kg, roven 2, 6, resp. 10 g/10 min.

Kromě toho je výhodné zjištění, že v důsledku použití katalyzátoru podle vynálezu je vývoj jednotlivých částic během polymerace rovnoměrný a výsledkem je práškový polymer, tvořený kulovými částicemi, snadno manipulovatelný a s vysokou sypanou hmotností, konkrétně 0,40 až 0,50 g/cm³ v případě polyethylenů a polypropylenu.

Katalyzátor je vhodný pro všechny polymerační postupy, zvláště pro procesy v plynné fázi a v suspenzi v kapalném olefinu nebo v uhlovodíkovém rozpouštědle.

Při použití katalyzátoru podle vynálezu je možno za uspokojivých provozních podmínek průmyslově vyrábět velké množství polymerů a kopolymerů alfa-olefinů s velmi reprodukovatelnou kvalitou, například vysokohustotní polyethyleny /relativní hustota nad 0,940/, mezi nimiž jsou významné homopolymery a

kopolymery ethylenu a alfa-olefinů se 3 až 8 uhlíkovými atomy, nízkohustotní polyethyleny /relativní hustota pod 0,940/, tvořené kopolymery ethylenu a jednoho nebo více alfa-olefinů se 3 až 8 uhlíkovými atomy s obsahem více než 85 % jednotek, odvozených od ethylenu, elastomerní terpolymery ethylenu, propylenu a dienů, elastomerní kopolymery ethylenu a propylenu, které mají hmotnostní obsah jednotek, odvozených od ethylenu, přibližně 30 až 70 %, isotaktické polypropyleny a kopolymery propylenu a ethylenu nebo dalších alfa-olefinů, které mají hmotnostní obsah jednotek, odvozených od propylenu, nad 90 %, a kopolymery propylenu a 1-butenu, které mají hmotnostní obsah jednotek, odvozených od 1-butenu, mezi 10 a 40 %.

Způsob stanovení hmotnostního středního průměru /Dm/ a číselného středního průměru /Dn/ částic

Podle vynálezu se hmotnostní střední průměr /Dm/ a číselný střední průměr /Dn/ částic nosiče, katalyzátoru nebo polymeru měří z mikroskopických pozorování pomocí analyzátoru obrazu Optomax /Micro-Measurements Ltd., Velká Británie/. Princip měření spočívá v tom, že se z experimentálního studia populace částic s použitím optické mikroskopie získá tabulka distribuce frekvencí, která udává počet /n_i/ částic, náležejících do každé třídy /i/ průměrů, kde každá třída /i/ je charakterizována mezilehlým průměrem /d_i/, ležícím v mezích této třídy. Podle oficiální francouzské normy NF X 11-630 z června 1981 jsou Dm a Dn dány těmito vzorci:

$$\text{hmotnostní střední průměr } D_m = \frac{n_1/d_1^3 \cdot d_1}{n_1/d_1^3}$$

$$\text{číselný střední průměr } D_n = \frac{n_1 \cdot d_1}{n_1}$$

Poměr Dm/Dn charakterizuje distribuci velikostí částic; někdy

se označuje jako "šířka distribuce velikostí částic". Měření s použitím analyzátoru obrazu Optomax se provádí pomocí invertního mikroskopu, který umožňuje zkoumat suspenze částic nosiče, katalyzátoru nebo polymeru při zvětšení 16x až 200x. Obraz z invertního mikroskopu snímá televizní kamera a přenáší jej do počítače, který přijatý obraz analyzuje po jednotlivých čarách a bodech s ohledem na stanovení rozměrů nebo průměrů částic a jejich klasifikaci.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Příprava preaktivovaného nosiče

10,2 l směsi, obsahující 10 mol dibutylmagnesia v n-hexanu, 6,45 l n-hexanu a 1 l diisoamyletheru se během prvního stupně pod dusíkem při teplotě místnosti postupně zavede do 30l nerezového reaktoru, vybaveného míchacím systémem se 600 otáčkami za minutu a pláštěm. Ve druhém stupni, v němž se rychlost míchacího systému udržuje na 600 otáčkách za minutu a reakční teplota na 25 °C, se k takto získané směsi během 12 h konstantní rychlostí přidá 2,4 l terc.butylchloridu. Po uběhnutí této doby se reakční směs udržuje 3 h na 25 °C. Získaná sraženina se promyje 15 l n-hexanu. Promývání sraženiny se 6krát opakuje. Získaný pevný produkt tvoří preaktivovaný nosič /A/ na bázi chloridu hořečnatého, obsahující 12 % molárních diisoamyletheru, vztaženo na chlorid hořečnatý. Při zkoumání pod mikroskopem má preaktivovaný nosič /A/ formu kulových částic s hmotnostním středním průměrem 21 μm a extrémně úzkou distribucí velikostí částic, takovou, že poměr D_m/D_n částic je roven 1,4.

Specifický povrch preaktivovaného nosiče /A/ je přibližně 45 m^2/g /BET/. Struktura chloridu hořečnatého v preaktivovaném nosiči je v podstatě amorfni a v prášku nevykazuje cha-

rakteristický rentgenově difrakční obrazec.

Příklad 2

Příprava katalyzátoru

Suspenze preaktivovaného nosiče /A/, připraveného v příkladu 1, obsahující 4 mol chloridu hořečnatého v 6 l n-hexanu, se v dusíkové atmosféře uvede do 30l nerezového reaktoru, opatřeného míchacím systémem se 350 otáčkami za minutu. K této suspenzi se přidá 18 l n-hexanu za míchání při teplotě místnosti a pak pomalu během 30 min 0,365 l n-butanolu. Takto získaná suspenze aktivovaného nosiče se míchá 1 h při 25 °C. Po této době se zastaví míchání, aktivovaný nosič se nechá usadit, odstraní se kapalný supernatant a aktivovaný nosič se za míchání resuspenduje v 6 l n-hexanu.

Ve druhém stupni se k poslední suspenzi aktivovaného nosiče přidá 10 l n-hexanu, míchá se při 25 °C a pak se pomalu během 30 min přidá 0,46 l ethylbenzoátu. Suspenze takto upraveného nosiče se míchá 1 h při 25 °C. Po této době se míchání zastaví, upravený nosič se nechá usadit, kapalný supernatant se odstraní a upravený nosič se třikrát po sobě promyje při 25 °C vždy 20 l n-hexanu, přičemž pokaždé se suspenze míchá 15 min, pak se upravený nosič nechává 20 min usazovat, kapalný supernatant se slije a upravený nosič se resuspenduje. Nakonec se upravený nosič resuspenduje v 6 l n-hexanu.

Ve třetím stupni se k poslední suspenzi upraveného nosiče, stále míchané při 25 °C, přidá 6 l chloridu titaničitého. Takto získaná suspenze se ohřeje na 100 °C a při této teplotě se míchá 2 h. Po této době se suspenze takto impregnovaného nosiče za míchání ochladí na 50 °C, pak se zastaví míchání, impregnovaný nosič se nechá usadit, slije se kapalný supernatant a impregnovaný nosič se třikrát po sobě promyje při 50 °C vždy 20 l n-hexanu a pak dvakrát po sobě při 25 °C vždy 20

1 l n-hexanu. Impregnovaný nosič /B/ se nakonec resuspenduje v 6 l n-hexanu při 25 °C. Je tvořen kulovými částicemi, obsahujícími 6 % atomů titanu na atom hořčíku.

Ve čtvrtém stupni se k poslední suspenzi impregnovaného nosiče, míchané při 25 °C, přidá 9 l chloridu titaničitého. Takto získaná suspenze se zahřeje na 100 °C a na této teplotě se míchá 2 h. Po této době se takto získaná suspenze katalyzátoru za míchání ochladí na 50 °C, pak se míchání zastaví, katalyzátor se nechá usadit, slije se kapalný supernatant a katalyzátor se promyje třikrát po sobě 20 l n-hexanu při 50 °C a čtyřikrát po sobě 20 l n-hexanu při 25 °C.

Katalyzátor /C/ se izoluje a uchovává v dusíkové atmosféře. Obsahuje 6,5 % atomů titanu na atom hořčíku a je tvořen kulovými částicemi s hmotnostním středním průměrem D_m 21 μm a takovou distribucí velikostí částic, že poměr D_m/D_n částic je 1,4.

Příklad 3 /srovnávací/

Příprava katalyzátoru

Postupuje se přesně jako v příkladu 2, avšak neprovádí se čtvrtý stupeň a impregnovaný nosič /B/, získaný na konci třetího stupně, se použije jako katalyzátor.

Příklad 4 /srovnávací/

Příprava katalyzátoru

Postupje se přesně jako v příkladu 2, avšak místo preaktivovaného nosiče /A/ se použije nosič /D/ na bázi chloridu hořečnatého, obsahující pouze 1,5 % molárních diisoamyletheru, vztaženo na chlorid hořečnatý. Nosič /D/ se připraví přesně jako v příkladu 11 EP-A-0 098 196. Při mikroskopickém zkoumání má nosič /D/ formu kulových částic s hmotnostním

středním průměrem 20 μm a s tak úzkou distribucí velikostí částic, že poměr D_m/D_n částic je asi 1,3.

Specifický povrch nosiče /D/ je přibližně 40 m^2/g /BET/.

Takto se získá katalyzátor /E/, obsahující 1,4 % atomů titanu na atom hořčíku.

Příklad 5

Příprava katalyzátoru

Postupje se přesně podle příkladu 2, avšak ve druhém stupni se místo 0,46 l ethylbenzoátu použije 0,85 l diisobutylftalátu.

Tak se získá katalyzátor /F/, obsahující 6 % atomů titanu na atom hořčíku. Je tvořen kulovými částicemi, které jsou ve všech ohledech identické jako u katalyzátoru /C/.

Příklad 6

Polymerace v kapalném propylenu

Směs, obsahující 0,626 mmol triethylaluminia, 0,313 mmol diethylaluminiumchloridu a 0,313 mmol methyl-p-toluátu, katalyzátor v množství, obsahujícím 0,01 mmol titanu, vodík o objemu, odpovídajícím parciálnímu tlaku vodíku 0,2 MPa, a 700 g kapalného propylenu, se pod dusíkem při 5 $^{\circ}\text{C}$ zavede do 2,2l nerezového reaktoru, opatřeného míchacím zařízením s 350 otáčkami za minutu. Reaktor se vyhřeje na 70 $^{\circ}\text{C}$. Po 1,5 h reakce se odebere práškový polypropylen, jehož charakteristiky jako funkce použitého katalyzátoru jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1. Charakteristiky získaných polymerů

katalyzátor	C	B /srovn./	E /srovn./
účinnost /kg polymeru/g katal./	18	6	2
zbytkový obsah chloru /ppm/	40	280	620
zbytkový obsah titanu /ppm/	1,4	5	3
podíl polymeru, nerozpustný ve vroucím n-hexanu /% hm./	95,5	95	91
MI ₅ /190 /g/10 min/	6	5	5
sytná hmotnost /g/cm ³ /	0,45	0,45	0,46
hm. stř. průměr Dm /μm/	550	250	150
distribuce vel. částic Dm/Dn	1,6	1,6	1,7

Příklad 7

Postupuje se přesně jako v příkladu 6, avšak místo katalyzátoru /C/ se použije katalyzátor /F/ a místo směsi, obsahující triethylaluminium, diethylaluminiumchlorid a methyl-p-toluát, se použije směs, obsahující 1 mmol triethylaluminia a 0,2 mmol fenyltriethoxysilanu. Kromě toho se parciální tlak vodíku místo na 0,2 MPa nastaví na 0,10 MPa. Za těchto podmínek se získá polypropylen ve formě prášku s těmito charakteristikami:

- účinnost 15,6 kg polymeru/g katalyzátoru
- zbytkový obsah chloru 40 ppm
- zbytkový obsah titanu 1,9 ppm
- podíl nerozpustný ve vroucím n-heptanu 94,9 % hm.
- MI₅/190 14 g/10 min
- sytná hmotnost 0,43 g/cm³
- Dm 450 μm
- Dm/Dn 1,6

Příklad 8

Polymerace propylenu v plynné fázi

60 g práškového polypropylenu, pocházejícího z předchozí reakce, který je dokonale inertní a bezvodý, dále katalyzátor /C/, připravený v příkladu 2, v množství, obsahujícím 0,2 mmol titanu, 6 mmol triethylaluminia, 3 mmol diethylaluminiumchloridu, 3 mmol methyl-p-toluátu a vodík o objemu, odpovídajícím parciálnímu tlaku vodíku 0,02 MPa, se v dusíkové atmosféře zavede do 2,6l nerezového reaktoru, opatřeného míchacím zařízením s 250 otáčkami za minutu. Reaktor se zahřeje na 50 °C a do reaktoru se zavádí propylen do dosažení tlaku 0,30 MPa, který se během doby polymerace udržuje konstantní přidávkou propylenu. Po 5 h reakce se vyrobí 200 g propylenu ve formě prášku s těmito charakteristikami:

- účinnost 1,0 kg polymeru/mmol titanu
- $MI_5/190$ 11 g/10 min
- podíl nerozpustný ve vroucím n-heptanu 93 % hm.
- sypaná hmotnost 0,45 g/cm³
- D_m 150 μ m
- D_m/D_n 1,6

Příklad 9

Polymerace ethylenu v plynné fázi

60 g práškového polyethylenu, pocházejícího z předchozí reakce, dokonale inertního a bezvodého, dále katalyzátor /C/, připravený v příkladu 2, v množství, obsahujícím 0,1 mmol titanu, 2,5 mmol triethylaluminia a vodík o objemu, odpovídajícím parciálnímu tlaku vodíku 0,25 MPa, se v dusíkové atmosféře zavede do 2,6l nerezového reaktoru, opatřeného míchacím zařízením s 250 otáčkami za minutu. Reaktor se zahřeje na 70 °C a do reaktoru se přivádí ethylen do dosažení celkového

tlaku 0,75 MPa, který se udržuje během polymerace konstantní přídávkem ethyleny. Po přibližně 2 h reakce se získá 600 g polyethyleny ve formě prášku s těmito charakteristikami:

- účinnost 6 kg polymeru/mmol titanu
- $MI_5/190$ 1 g/10 min
- sypaná hmotnost 0,45 g/cm³
- D_m 270 μ m
- D_m/D_n 1,6

Příklad 10

Kopolymerace propyleny s 1-butenem v plynné fázi

60 g práškového kopolymeru propyleny a 1-buteny, pocházejícího z přechodí reakce, dokonale inertního a bezvodého, dále katalyzátor /C/, připravený v příkladu 2, v množství, obsahujícím 0,2 mmol titanu, 5 mmol triethylaluminia a 0,75 mmol methyl-p-toluátu se v dusíkové atmosféře zavede do 2l nerezového reaktoru, opatřeného míchacím zařízením pro suchý prášek s 250 otáčkami za minutu. Reaktor se zahřeje na 50 °C a přivádí se do něj plynná směs propyleny a 1-buteny v objemovém poměru 70/30 do dosažení tlaku 0,15 MPa, který se během doby polymerace udržuje konstantní přídávkem této plynné směsi. Po přibližně 5 h reakce se získá 235 g kopolymeru ve formě prášku s těmito charakteristikami:

- účinnost 1,2 kg kopolymeru/mmol titanu
- $MI_5/190$ 4,6 g/10 min
- hmotnostní obsah odvozených jednotek od 1-buteny v kopolymeru 30 %
- D_m 170 μ m
- D_m/D_n 1,6

Příklad 11

Kopolymerace ethylenů s propylenem v plynné fázi

60 g práškového kopolymeru ethylenů a propylenů, pocházejícího z předchozí reakce, dokonale inertního a bezvodého, dále katalyzátor /C/, připravený v příkladu 2, v množství, obsahujícím 100,05 mmol titanu, 1,5 mmol triethylaluminia, 0,33 mmol methyl-p-toluátu a vodík o objemu 50 ml se v dusíkové atmosféře zavede do 2,6l nerezového reaktoru, opatřeného míchacím zařízením pro suchý prášek s 250 otáčkami za minutu. Reaktor se zahřeje na 30 °C a přivádí se do něj plynná směs ethylenů a propylenů v objemovém poměru 50/50 do dosažení tlaku 2 MPa, který se během doby polymerace udržuje konstantní přidávkou této plynné směsi. Po 2 h reakce se získá 210 g kopolymeru ve formě prášku s těmito charakteristikami:

- účinnost 1,05 kg kopolymeru/mmol titanu
- $MI_5/190$ 0,1 g/10 min
- hmotnostní obsah jednotek, odvozených od ethylenů, v kopolymeru 49,5 %
- D_m 150 μm
- D_m/D_n 1,6

Příklad 12

Kopolymerace ethylenů s propylenem a 2-methyl-1,5-hexadienem v plynné fázi

60 g práškového kopolymeru ethylenů, propylenů a 2-methyl-1,5-hexadienu, pocházejícího z předchozí reakce, dokonale inertního a bezvodého, dále katalyzátor /C/, připravený v příkladu 2, v množství, obsahujícím 0,2 mmol titanu a 5 mmol triethylaluminia se v dusíkové atmosféře zavede do 2,6l nerezového reaktoru, opatřeného míchacím zařízením pro suchý prášek s 250 otáčkami za minutu. Reaktor se zahřeje na 20 °C a

po dobu 6 h se do něj přivádí ekvimolární směs ethyleny a propyleny stálou rychlostí 30 g/h. Na začátku reakce se přidá 3,3 ml 2-methyl-1,5-hexadienu a stejný objem této látky se přidá ještě po 2 a po 4 h reakce. Po 6 h reakce se získá 130 g kopolymeru ve formě prášku s těmito charakteristikami:

- účinnost 0,65 kopolymeru/mmol titanu
- $MI_5/190$ 4 g/10 min
- molární obsah jednotek, odvozených od ethyleny, v kopolymeru 49,9 %
- molární obsah jednotek, odvozených od 2-methyl-1,5-hexadienu, v kopolymeru 0,8 %
- D_m 170 μm
- D_m/D_n 1,7

Příklad 13

Suspenní kopolymerace ethyleny s propylenem v kapalném propyleny

Katalyzátor /C/, připravený v příkladu 2, v množství, obsahujícím 0,02 mmol titanu, 1,6 mmol triethylaluminia a 0,75 mmol methyl-p-toluátu se pod dusíkem zavede do 2l nerezového reaktoru, opatřeného míchacím systémem s 350 otáčkami za minutu. Reaktor se ochladí na 0 °C a přivede se do něj 500 g kapalného propyleny a ethylen v takovém množství, aby parciální tlak ethyleny byl 0,3 MPa. Teplota reaktoru se nastaví na 5 °C a po 90 min kopolymerace se získá 150 g práškového kopolymeru s těmito charakteristikami:

- účinnost 7,5 kg kopolymeru/mmol titanu
- viskozitní průměrná molekulová hmotnost $1,2 \cdot 10^6$
- hmotnostní obsah jednotek, odvozených od ethyleny, v kopolymeru 42 %
- D_m 290 μm
- D_m/D_n 1,6

Příklad 14

Suspenzní kopolymerace ethyleny s propylenem v n-hexanu

2 l n-hexanu, katalyzátor /C/, připravený v příkladu 2, v množství, obsahujícím 0,1 mmol titanu, 5 mmol triethylaluminia a 1 mmol methyl-p-toluátu se pod dusíkem zavede do 2l nerezového reaktoru, opatřeného míchacím systémem se 350 otáčkami za minutu. Reaktor se zahřeje na 70 °C a po dobu 1 h se do něj stálou rychlostí 130 g/h přivádí plynná směs ethyleny a propyleny v objemovém poměru 60/40. Po této době se získá 120 g kopolymeru ve formě prášku s těmito charakteristikami:

- účinnost 1,2 kg kopolymeru/mmol titanu
- viskozitní průměrná molekulová hmotnost $2 \cdot 10^5$
- hmotnostní obsah jednotek, odvozených od ethyleny, v kopolymeru 54 %

Dm 160 / μ m

- Dm/Dn 1,6

Příklad 15

Suspenzní kopolymerace ethyleny s propylenem v n-hexanu

Postupuje se přesně jako v příkladu 14, avšak místo zahřátí na 70 °C se reaktor ochladí na 3,5 °C. Po 1 h reakce se získá 70 g kopolymeru ve formě prášku s těmito charakteristikami:

- účinnost 0,7 kg kopolymeru/mmol titanu
- hmotnostní obsah jednotek, odvozených od ethyleny, v kopolymeru 84 %
- Dm 140 / μ m
- Dm/Dn 1,6

Příklad 16

Suspenzní kopolymerace ethyleny s propylenem a 4-methyl-1,4-hexadienem v n-hexanu

1 l n-hexanu, katalyzátor /C/, připravený v příkladu 2, v množství, obsahujícím 0,2 mmol titanu, a 5 mmol triethylaluminia se pod dusíkem zavede do 3l nerezového reaktoru, opatřeného míchacím systémem s 250 otáčkami za minutu. Reaktor se zahřeje na 70 °C a po dobu 1,5 h se do něj stálou rychlostí 60 g/h přivádí ekvimolární plynná směs ethyleny a propyleny. Do reaktoru se přidá 3,3 ml 4-methyl-1,4-hexadienu a stejný objem se přidá ještě po 0,5 a 1 h reakce. Po 1,5 h reakce se získá 75 g kopolymeru ve formě prášku s těmito charakteristikami:

- účinnost 0,375 kg kopolymeru/mmol titanu
- hmotnostní průměrná molekulová hmotnost $9 \cdot 10^4$
- molární obsah jednotek, odvozených od ethyleny, v kopolymeru 47,6 %
- D_m 110 μm
- D_m/D_n 1,6

Příklad 17

Kopolymerace ethyleny s 1-butenem v plynné fázi

60 g práškového kopolymeru ethyleny a 1-buteny, pocházejícího z předchozí reakce, dokonale inertního a bezvodého, dále katalyzátor /C/, připravený v příkladu 2, v množství, obsahujícím 0,05 mmol titanu, a 3,5 mmol triisobutylaluminia se v dusíkové atmosféře zavede do 2,6 l nerezového reaktoru, opatřeného míchacím zařízením pro suchý prášek s 250 otáčkami za minutu. Reaktor se zahřeje na 70 °C a přivádí se do něj plynná směs, obsahující 70 % objemových ethyleny, 10 % objemových 1-buteny a 20 % objemových vodíku, tak, aby celkový

tlak v reaktoru byl 1,3 MPa a byl udržován konstantní v průběhu celé kopolymerace. Po 5 h kopolymerace se získá 1,05 kg kopolymeru ethylenu s 1-butenem ve formě prášku s těmito charakteristikami:

- účinnost 21 kg kopolymeru/mmol titanu
- hustota 0,902
- $MI_5/190$ 1 g/10 min
- hmotnostní obsah jednotek, odvozených od 1-buteny, v kopolymeru 8,5 %
- D_m 500 μm
- sypná hmotnost 0,49 g/cm³

PRIL.	PROJEKTY A OBJEVY	ÚŘAD PRO VYÁLEZY	10 II 92	007047
-------	----------------------	---------------------	----------	--------

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Katalyzátor Ziegler-Nattova typu, vhodný pro polymeraci olefinů, vyznačující se tím, že obsahuje preaktivovaný nosič, obsahující 80 až 95 % molárních chloridu hořečnatého a 5 až 20 % molárních alespoň jedné donorové sloučeniny D_1 , neobsahující labilní vodík ani esterovou funkci, a tvořený kulovými částicemi o hmotnostním středním průměru 10 až 100 μ m a takovou distribucí velikostí částic, že poměr hmotnostního středního průměru D_m k číselnému střednímu průměru D_n je menší než 2, kterýžto preaktivovaný nosič byl následně podroben působení alespoň jedné donorové sloučeniny D_2 , obsahující labilní vodík, pak popřípadě alespoň jednoho esteru aromatické kyseliny a který, ^{pak} ~~poté~~ byl impregován chloridem titaničitým a pak promyt kapalným uhlovodíkem a podroben aktivačnímu působením chloridu titaničitého, obsahuje 4 až 12 % atomů titanu na atom hořčíku.

2. Katalyzátor podle nároku 1, vyznačující se tím, že obsahuje 5 až 10 % atomů titanu na atom hořčíku.

3. Způsob přípravy katalyzátoru podle nároku 1, vyznačující se tím, že zahrnuje tyto čtyři po sobě následující stupně:

a/ na preaktivovaný nosič se působí alespoň jednou donorovou sloučeninou D_2 , obsahující labilní vodík, v množství 0,2 až 1,2 mol na mol chloridu hořečnatého za účelem získání aktivovaného nosiče,

b/ na takto aktivovaný nosič se popřípadě působí alespoň jedním esterem aromatické kyseliny v množství 0,1 až 1,0 mol na mol chloridu hořečnatého,

c/ takto upravený nosič se impregnuje chloridem titani-

čítým v množství 1 až 25 mol na mol chloridu hořečnatého a impregnovaný nosič se promyje kapalným uhlovodíkem a

d/ takto upravený nosič se podrobí aktivačnímu působení chloridu titaničitého v množství 1 až 25 mol na mol chloridu hořečnatého.

4. Způsob podle nároku 3, vyznačující se tím, že ^{jako} donorová sloučenina D_2 , obsahující labilní vodík, se volí voda, alkoholy nebo fenoly.

5. Použití katalyzátoru podle nároku 1 při polymeraci ethylenu nebo propyleny, při kopolymeraci ethyleny s alespoň jedním dalším alfa-olefinem se 3 až 8 uhlíkovými atomy, při kopolymeraci ethyleny s propylenem a dienem nebo při kopolymeraci propyleny s 1-butenem.

6. Preaktivovaný nosič pro katalyzátory pro polymeraci olefinů, obsahující 80 až 95 % molárních chloridu hořečnatého a 5 až 20 % molárních donorové sloučeniny D_1 , neobsahující labilní vodík ani esterovou funkci, a tvořený kulovými částicemi o hmotnostním středním průměru 10 až 100 μm a s úzkou distribucí velikostí částic, vyjádřenou poměrem hmotnostního středního průměru D_m k číselnému střednímu průměru D_n menším než 2.

7. Preaktivovaný nosič podle nároku 6, vyznačující se tím, že má specifický povrch 20 až 100 m^2/g /BET/.

8. Preaktivovaný nosič podle nároku 6, vyznačující se tím, že jako donorová sloučenina D_1 se volí ethery, sulfony, sulfoxidy, thioethery, aminy, amidy nebo fosfiny.

9. Způsob přípravy preaktivovaného nosiče podle nároku 6 reakcí /a/ dialkylmagnesia vzorce $R_1\text{MgR}_2$, kde R_1 a R_2 jsou

stejně nebo různé alkylové zbytky s 2 až 12 uhlíkovými atomy, rozpustného v použitém kapalném uhlovodíku, s /b/ alkylchloridem vzorce R_3Cl , kde R_3 je sekundární nebo terciární alkylový zbytek se 3 až 12 uhlíkovými atomy, v molárním poměru R_3Cl : R_1MgR_2 od 1,5 do 2,5 v prostředí kapalného uhlovodíku v přítomnosti donorové sloučeniny D_1 , neobsahující labilní vodík ani esterovou funkci, vyznačující se tím, že molární poměr D_1 : R_1MgR_2 je 0,1 až 1,2 a reakce se provádí tak, že se R_1MgR_2 , R_3Cl a D_1 uvádí do styku v prostředí kapalného uhlovodíku při teplotě 10 až 45 °C za míchání po dobu alespoň 10 h.