



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8003828**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor de bereiding van elastomere terpolymeren van etheen, propeen en diënen, alsmede toepassing daarvan.**
- ⑤1 Int.Cl³.: C08F210/18, C08F2/34, C08F4/66.
- ⑦1 Aanvrager: Naphtachimie, Société Anonyme te Courbevoie, Frankrijk.
- ⑦4 Gem.: Ir. C.M.R. Davidson c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuyperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

- ②1 Aanvraag Nr. 8003828.
- ②2 Ingediend 2 juli 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 6 juli 1979.
- ③3 Land van voorrang: Frankrijk (FR).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 7917547 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

- ④3 Ter inzage gelegd 8 januari 1981.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

8003828

I. I. E.

JUL 1980

Werkwijze voor de bereiding van elastomere terpolymeren van etheen, propeen en diënen, alsmede toepassing daarvan.

5 De uitvinding heeft betrekking op de bereiding van elastomere terpolymeren van etheen, propeen en diënen met een werkwijze, waarin de monomere alkenen rechtstreeks gepolymeriseerd worden in de gasfase, in aanraking met een katalysator-systeem dat een of meer vaste verbindingen van titaan bevat. De verkregen terpolymeren worden gevormd als poeders, die gebruikt kunnen worden zonder een tussentijdse omzettingbewerking, voor de vervaardiging van gevormde of geëxtrudeerde voorwerpen.

10 Het is bekend, om terpolymeren van etheen, propeen en diënen, zoals 5-ethylideen-2-norborneen, te bereiden in een vloeibare koolwaterstof, die een katalytisch systeem met een vanadiumverbinding bevat. De polymerisatie leidt tot de vorming van een terpolymeer, dat is opgelost in de vloeibare koolwaterstof. Het terpolymeer wordt neergeslagen met water of waterdamp
15 in de vorm van gecoaguleerde deeltjes, terwijl de katalysator-resten worden opgelost in het water. De deeltjes van het terpolymeer worden geïsoleerd en daarna gedroogd; het is echter moeilijk om de scheidingsbewerking uit te voeren wegens de rubberachtigheid van het terpolymeer. Met deze methode is het ook noodzakelijk
20 de vloeibare koolwaterstof van de waterige suspensie te scheiden ten einde deze te kunnen recirkuleren.

Een werkwijze voor de bereiding van terpolymeren van etheen, propeen en diënen, met niet-geconjugeerde dubbele bindingen, is nu gevonden, die niet onderhevig is aan de bovengenoemde nadelen.
25

De uitvinding heeft nu betrekking op de bereiding van elastomere terpolymeren van etheen, propeen en diënen, waarin

het gewichtsgehalte van eenheden afkomstig van propeen en eenheden afkomstig van het dieen resp. 25-80% en 0,5-5% bedragen, door een werkwijze, waarin men een gasvormig mengsel van etheen, propeen en het dieen onder uitsluiting van vloeibare koolwaterstof in aanraking brengt met een katalysatorsysteem, dat een of meer vaste titaanverbindingen en een of meer organische metaalverbindingen van een metaal uit groep II of groep III van het Periodiek Systeem bevat.

De katalysatorsystemen die gebruikt kunnen worden bij de bereiding van de terpolymeren volgens de uitvinding kiest men uit systemen die in staat zijn etheen en propeen met overeenkomstige snelheden te polymeriseren. Deze kynetische eigenschappen van het katalysatorsysteem wat betreft de relatieve polymerisatiesnelheid van etheen en propeen, worden, bij de bereiding van een terpolymeer van etheen en propeen, beoordeeld, door de samenstelling, wat betreft monomeren, te vergelijken van het polymerisatiemedium en de samenstelling van het gevormde terpolymeer; de gebruikte katalysatorsystemen worden bij voorkeur zo gekozen, dat de samenstelling van het terpolymeer dicht ligt bij die van het monomeermengsel. Er is ook gevonden, dat de gebruikte katalysatorsystemen zonder nadeel sterk stereospecifiek kunnen zijn bij de polymerisatie van alleen maar propeen, waarbij de mate van stereospecificiteit kan worden gemeten aan het gedeelte van het gevormde polypropyleen, dat onoplosbaar is in kokend n-heptaan; het bovengenoemde gedeelte kan 95% en meer bereiken in het geval van katalysatorsystemen die sterk stereospecifiek zijn.

De diënen, die geschikt zijn om te worden gebruikt bij de bereiding van de terpolymeren volgens de uitvinding omvatten bij voorkeur alifatische of alicyclische diënen met niet-geconjugeerde dubbele bindingen, zoals hexa-1,4-dieen of 5-ethylideen 2-norborneen.

Bij voorkeur bevatten de terpolymeren, die bereid worden overeenkomstig de uitvinding, 33-66 gew.% aan eenheden afgeleid van propeen en 1-4 gew.% aan eenheden afgeleid van het dieen.

De vaste titaanverbindingen die bestanddelen vormen van het katalysatorsysteem worden bij voorkeur bereid door reductie van titaantetrachloride met behulp van een organische aluminiumverbinding bij een temperatuur van -10°C tot $+80^{\circ}\text{C}$, gevolgd door verhitten van het gevormde neerslag in aanwezigheid van een overmaat titaantetrachloride bij een temperatuur die tot 115°C kan bedragen, en deze bewerkingen worden uitgevoerd in aanwezigheid van elektronendonorverbinding, of gaat gepaard met een behandeling met een elektronendonorverbinding, zoals een alifatische ether met de formule $\text{R}'\text{-O-R}''$, waarin R' en R'' alkylgroepen met 2-5 koolstofatomen zijn. Dergelijke titaanverbindingen kunnen in het bijzonder worden bereid overeenkomstig de informatie die is vastgelegd in de Franse octrooiaanvragen 76.02898 en 77.05269, beide ten name van aanvraagster, door reductie van titaantetrachloride met behulp van een organische aluminiumverbinding, en gevolgd door verhitten van het verkregen neerslag, waarbij het gebruikte aantal mol. titaantetrachloride meer dan ten minste 20% bedraagt ten opzichte van het aantal organische groepen van de organische aluminiumverbinding en de bereidingsbewerking wordt uitgevoerd in aanwezigheid van, als elektronendonorverbinding, 2-5 mol. van een alifatische ether zoals hierboven gedefinieerd, per mol organische aluminiumverbinding.

De organische metaalverbindingen van een metaal uit groep II of groep III van het Periodiek Systeem bestaan bij voorkeur uit organische aluminiumverbindingen met de gemiddelde formule $\text{AlR}_x\text{Z}_{(3-x)}$, waarin R een alkylgroep met 2-12 koolstofatomen is, Z waterstof of een halogeen, zoals chloor of broom, is, en x gelijk is aan een waarde van 1-3. De organische metaalverbindingen worden met goed gevolg gebruikt in zodanige hoeveelheden, dat de atoomverhouding van metalen uit groep II en groep III van de cokatalysatoren tot het titaan van de titaanverbindingen 1-50 bedraagt.

De bestanddelen van het katalysatorsysteem kunnen op verschillende wijzen worden gebruikt.

De vaste titaanverbinding kan in het polymerisatie-

reaktievat worden gebracht samen met een drager, die bestaat uit vaste korrels of in de vorm is van een prepolymeer, dat bereid is door middel van een voorafgaande polymerisatie van etheen alleen, propheen alleen of een mengsel van etheen en propheen en mogelijk
5 ook een dieen, in aanwezigheid of afwezigheid van een vloeibaar verdunningsmiddel en in aanwezigheid van een katalysatorsysteem zoals hierboven gedefinieerd. Voor het bereiden van het prepolymeer is het voldoende om 20-5000 mol. alkeen per gat. titaan van het katalysatorsysteem te polymeriseren; derhalve blijven de gebruikte
10 hoeveelheden prepolymeer gering met betrekking tot de hoeveelheden van het terpolymeer die uiteindelijk worden gevormd en als gevolg daarvan hebben deze weinig invloed op de eigenschappen daarvan. Het prepolymeer waarin de titaanverbinding opgesloten blijft, kan direkt worden gebruikt overeenkomstig de uitvinding
15 als de vaste titaanverbinding, indien zulks geschikt is na afscheiding van het vloeibare verdunningsmiddel dat bij de prepolymerisatiestap gebruikt is; voor gebruik van het prepolymeer bij de werkwijze volgens de uitvinding kan het echter van voordeel zijn om het prepolymeer te onderwerpen aan een of meer extraktie-
20 trappen door middel van een oplosmiddel, zoals een alifatische koolwaterstof, ten einde porositeit te veroorzaken in de prepolymerkorrels. Dergelijke porositeit verhoogt de toegankelijkheid van de alkenen naar de katalytische plaatsen.

De organische metaalverbindingen van een metaal
25 uit groep II of groep III van het Periodiek Systeem kunnen ook rechtstreeks in het polymerisatiereaktievat worden gebracht. Deze verbindingen kunnen ook worden gebruikt in de vorm van een poreuze drager, die vooraf geïmpregneerd is met dergelijke verbindingen, in welk geval de poreuze drager gevormd kan zijn door
30 vaste korrels van organische of anorganische aard of een prepolymeer kan bevatten, zoals in de voorafgaande alinea genoemd.

De polymerisatie wordt uitgevoerd in afwezigheid van een vloeibaar koolwaterstof, zoals vloeibaar propheen of een verzadigde koolwaterstof, door rechtstreekse aanraking van de
35 monomeren in de gasfase, die bestaan uit etheen, propheen en dieen,

met vaste deeltjes van het terpolymeer gedurende het verloop van de vorming en met de bestanddelen van het katalysatorsysteem, gebonden aan een vaste korrelige drager of een prepolymeer. Deze bewerking wordt met goed gevolg uitgevoerd in een reaktievat, dat
5 wordt aangeduid als een "fluïdisatiereaktievat" door een opstijgende cirkulatie van de monomeren in de gasfase door een gefluïdiseerd bed van vaste deeltjes van het terpolymeer tijdens het verloop van de vorming.

Bovendien kan polymerisatie worden uitgevoerd in
10 aanwezigheid van een ketengroeibeeëindiger, in het algemeen waterstof, die gebruikt wordt in een hoeveelheid van 1-20 vol.%, betrokken op de alkenen, die aanwezig zijn in het polymerisatiemedium, ten einde een polymeer te vormen met de benodigde fluïditeitsindex.

De opwaartse snelheid, die verleend moet worden aan het gasvormige mengsel om het aanwezige terpolymeer in het reaktievat in een gefluïdiseerde toestand te houden, houdt verband met de fysische parameter van het terpolymeer en het gasvormige mengsel. Van dergelijke parameters zijn de voornaamsten
15 de grootte van de terpolymeerdeeltjes, de soortelijke massa van het terpolymeer en de viscositeit en de soortelijke massa van het gasvormige mengsel; opwaartse snelheden in de orde van enkele dm/sec. zijn de snelheden die het meest algemeen worden gebruikt.

De temperatuur in het reaktievat wordt hoog genoeg
25 gehouden om de polymerisatie snel te laten verlopen, zonder dat deze echter dicht bij de temperatuur ligt waarbij agglomeraten die de polymerisatie zouden storen of tot stilstand brengen, worden gebruikt. De temperatuur kan liggen in het traject van -40°C tot $+90^{\circ}\text{C}$ en bedraagt bij voorkeur $50-80^{\circ}\text{C}$.

De samenstelling van het gasvormige mengsel, dat
30 cirkuleert in het polymerisatiereaktievat, wordt gekozen in overeenstemming met de hoeveelheden van eenheden afkomstig van etheen, propeen en dieen, die nodig zijn voor het terpolymeer. De totale druk in het reaktievat ligt in het algemeen beneden 40
35 bar.

Het gasvormige mengsel is alleen maar in aanraking met het katalysatorsysteem in het reaktievat gedurende een korte tijdsduur, die in het algemeen minder dan enkele tienden van seconden bedraagt. Derhalve wordt slechts een gedeelte van de alkenen, die in het reaktievat worden gebracht, daarin gepolymeriseerd en is het derhalve noodzakelijk, dat het gasvormige mengsel, dat uit het reaktievat treedt, daarin wordt gerecirkuleerd met aanvullende alkenen, die gepolymeriseerd moeten worden. Om er voor te zorgen, dat het gasvormige mengsel niet deeltjes van het polymeer of de katalysator meesleept naar de uitlaat van het reaktievat, kan het reaktievat bijv. in het bovenste gedeelte voorzien zijn van een kamer, die wordt aangeduid als een rustkamer, en die een grotere doorsnede heeft dan het reaktievat. In de rustkamer is de stijgsnelheid van het gasvormige mengsel geringer dan in het reaktievat, waardoor ten minste een gedeelte van met het mengsel meegesleepte polymeer- of katalysatordeeltjes terug kunnen vallen in het reaktievat. De deeltjes, die worden meegesleept door het gasvormige mengsel kunnen ook worden afgescheiden in een cycloonscheider en worden teruggevoerd naar het reaktievat, bij voorkeur in het onderste gedeelte daarvan. Daar polymerisatie van de alkenen er toe leidt dat warmte wordt afgegeven, is het noodzakelijk om de gevormde warmte af te voeren ten einde een constante temperatuur in het reaktievat te kunnen handhaven; de warmteverwijderingsbewerking wordt bij voorkeur tot stand gebracht door het te recirkuleren gasvormige mengsel te cirkuleren door een warmteuitwisselaar, die buiten het reaktievat is opgesteld.

Om terpolymeren te bereiden, die de bovengenoemde kenmerken bezitten, verdient het de voorkeur, dat de verhouding tussen de hoeveelheden etheen, propeen en dieen, die aanwezig is in het polymerisatiemedium, op een nagenoeg konstante waarde wordt gehouden gedurende de polymerisatiebewerking. Deze omstandigheid kan worden verkregen door middel van een apparaat, dat enerzijds een analysator bevat voor het meten van de concentraties van resp. etheen, propeen en dieen in het polymerisatie-

reaktievat en anderzijds organen voor het invoeren van etheen, propeen en dieen in het reaktievat, waarbij deze organen worden geregeld afhankelijk van elkaar en door het analyseapparaat.

5 Polymerisatie van de alkenen overeenkomstig de uitvinding kan ook worden uitgevoerd in een aantal gefluïdiseerde bedreaktievaten, die in serie zijn opgesteld. In dat geval wordt slechts een gedeelte van de polymerisatiebewerking in ieder reaktievat uitgevoerd en het terpolymeer gedurende het verloop van de vorming cirkuleert van het eerste reaktievat naar het laatste reaktievat. In een andere vorm kunnen bepaalde reaktievaten parallel zijn opgesteld, zodat het terpolymeer gedurende het verloop van de vorming, afkomstig van een reaktievat, gebruikt wordt om twee of meer sekundaire reaktievaten te voeden.

15 Het gerede terpolymeer kan uit het reaktievat, waarin het bereid is, worden afgelaten door middel van verschillende mechanische of pneumatische inrichtingen. Een aflaatorgaan bestaat er uit dat het onderste deel van het reaktievat wordt voorzien van een opening, die gesloten kan worden, en in verbinding staat met een kamer, waarin een druk heerst, die geringer is dan die in het reaktievat. Openen van deze opening gedurende een bepaalde tijdsduur maakt het mogelijk om de gewenste hoeveelheid polymeer in de kamer te brengen. De opening kan dan weer worden gesloten, en het is dan voldoende om de kamer met de buitenwereld in verbinding te brengen om het terpolymeer te verzamelen.

25 De elastomere terpolymeren volgens de uitvinding kunnen hetzij alleen of vermengd met andere polymeren worden gebruikt voor de vervaardiging van geëxtrudeerde of gevormde voorwerpen, zoals verschillende verbindingen of afdichtingen, die gebruikt kunnen worden in de autoindustrie en in de bouwindustrie. De terpolymeren kunnen voor of tijdens hun omzetting tot gevormde of geëxtrudeerde voorwerpen, verknoopt worden, waarbij de gebruikelijke methoden uit de rubberindustrie worden gebruikt, bijv. door middel van zwavel in combinatie met een versneller en zinkoxyde.

De elastomere terpolymeren volgens de uitvinding kunnen ook worden gebruikt voor de bereiding van isotaktisch polypropyleensamenstellingen met een hoge slagsterkte. Dergelijke samenstellingen worden geschikt bereid door bij een temperatuur van 150-200° C een innig mengsel te vormen van ten hoogste 70 gew. dln. , bij voorkeur 5-50 gew.dln., terpolymeer en 100 gew.dln. isotaktisch polypropyleen. Bij gebruik van isotaktisch polypropyleen en terpolymeren in poeder- of korrelvorm wordt deze bewerking geschikt uitgevoerd in een menger, die een afschuifwerking veroorzaakt, zoals een kneder, een kalandar of een enkelschroefs of dubbelschroefs extrudeerapparaat. Deze bewerking kan worden uitgevoerd in een of meer doorgangen en kan ook worden voorafgegaan door een eenvoudige mengtrap. Gedurende het verloop van de bewerking kunnen toevoegsels, zoals gebruikelijke stabilisermiddelen aan het mengsel worden toegevoegd. De isotaktische polypropyleensamenstellingen, die op deze manier worden gevormd, kunnen in het bijzonder worden gebruikt in de uatoindustrrie voor het vervaardigen van bestanddelen, zoals bumpers.

De werkwijze volgens de uitvinding is uit verschillende oogpunten opmerkelijk. Hij maakt het toch mogelijk om rechtstreeks elastomere terpolymeren van etheen, propheen en dieen te bereiden in de vorm van poeders, zonder de noodzaak, zoals bij de stand van de techniek, om een arbeidsintensieve scheidingsoperatie uit te voeren voor het scheiden van het terpolymeer van de vloeibare koolwaterstof, waarin deze werd gevormd. Bovendien betekent het feit, dat het terpolymeer wordt gevormd in de vorm van een poeder, dat bestaat uit korrels van gelijkmatige grootte, met een afmeting van 0,2-1 mm middellijn, een aanmerkelijk voordeel, omdat het mengsel van het terpolymeer met de gebruikelijke bestanddelen uit de rubberindustrie of met isotaktisch polypropyleen gemakkelijk bereid kan worden. In tegenstelling daartoe zijn de terpolymeren, die bereid worden overeenkomstig de stand van de techniek, in de handel verkrijgbaar in de vorm van rubberachtige materialen, die gemalen moeten worden; derhalve is het moeilijker om het mengsel van dergelijke terpolymeren te bereiden

en uiteindelijk levert dat minder goede resultaten. Tenslotte is het opmerkelijk, dat katalysatorsystemen, die stereospecifiek zijn ten opzichte van het propeen, gebruikt kunnen worden bij de werkwijze volgens de uitvinding, en het daarbij mogelijk maken elastomere terpolymeren van etheen, propeen en diënen gemakkelijk te bereiden. Men had mogen verwachten, dat de katalysatorsystemen die stereospecifiek zijn ten opzichte van propeen en die leiden tot de vorming van kristallijn polypropyleen, niet geschikt zouden zijn voor de bereiding van elastomere terpolymeren.

De onderstaande voorbeelden dienen ter nadere toelichting van de uitvinding.

Voorbeeld I

a) Bereiding van een katalytische titaanverbinding

380 g (2 mol) titaantetrachloride, 120 ml watervrij n-heptaan en 27 g (170 mmol) diisoamylether worden in een 1 l roestvrij stalen reaktievat gebracht. Het mengsel wordt verwarmd op een temperatuur van 35° C en onder roeren wordt een mengsel van 30 g (250 mmol) diethylaluminiumchloride en 70 g (440 mmol) diisoamylether, opgelost in 180 ml n-heptaan, in 4 uur met een regelmatige stroomsnelheid toegevoegd.

Het gevormde neerslag wordt in de geroerde toestand gehouden gedurende 1 uur bij 35° C en daarna nog 2 uur bij 65° C. De vaste titaanverbinding wordt dan vijf keer gewassen door mengen met 500 ml n-heptaan bij 65° C en dekanteren. Hij wordt bewaard in n-heptaan en is aldus beschermd tegen lucht en vocht.

b) Bereiding van een prepolymeer uit propeen

3,4 g (28 mmol) diethylaluminiumchloride in molaire oplossing in n-heptaan en een hoeveelheid van de suspensie van de titaanverbinding als bereid onder a) hierboven, overeenkomende met 7,1 mgat. titaan worden in een 5 l reaktievat gebracht, dat 2 l watervrij n-heptaan bevat bij een temperatuur van 60° C.

Door het medium op 60° C te houden en te roeren, wordt propeen ingeleid met een konstante snelheid van 160 g/uur gedurende 3 uur en 10 minuten. Aan de suspensie van prepolymeer, die ontstaat, en die tot kamertemperatuur wordt gekoeld, worden

10,4 g (28,4 mmol) tri-n-octylaluminium in oplossing in n-heptaan onder vacuüm toegevoegd. Dit levert 500 g van een vloeïend poeder van prepolymer, dat een rose-violetten kleur heeft en bewaard wordt onder stikstof, beschermd tegen lucht en vocht.

5 c) Bereiding van een terpolymer

De bewerking wordt uitgevoerd in een gefluïdiseerd bedreactievat dat een diameter heeft van 15 cm en voorzien is van een aangrenzende onder druk staande houder, waarin het prepolymer bewaard wordt en een andere houder, waarin het gevormde polymer wordt afgelaten.

10 Het fluïdisatiegas dat uit het reaktievat treedt wordt gedeeltelijk gekoeld in een uitwisselaar en daarna gecirkuleerd naar het reaktievat door middel van een aanjager; het bestaat uit een mengsel van etheen, propheen en dieen bij een druk
15 van 20 bar. De samenstelling en druk van de gassen worden op konstante waarden gehouden door toevoeging van monomeren in hoeveelheden die overeenkomen met de hoeveelheden die gebruikt zijn tijdens de polymerisatiereactie, welke laatste bepaald worden door chromatografische analyse. Het etheen en propheen worden
20 continu in de gasfase toegevoegd in de recirkulatieleiding. Het dieen wordt iedere 10 minuten rechtstreeks in het reaktievat gebracht in vloeibare toestand; na aanraking met het gefluïdiseerde bed ondergaat het onmiddellijke verdamping.

De aard en de hoeveelheid van de monomeren en de
25 temperatuur van de polymerisatietrap worden vermeld in tabel A terwijl de eigenschappen van het gevormde terpolymer vermeld zijn in tabel B.

De temperatuur van het gefluïdiseerde bed wordt op een konstant niveau gehouden door regelen van de temperatuur
30 van het intredende gas.

Het reaktievat wordt gevoed door periodieke inleiding van kleine hoeveelheden prepolymer; een gedeelte van het gevormde terpolymer, overeenkomende met de produktie, wordt uit het reaktievat gehaald, bijv. iedere 10 minuten, ten einde het
35 bed op nagenoeg konstante hoogte te houden.

De gewichtshoeveelheid in het terpolymeer van eenheden afgeleid van propeen wordt gemeten door infra-roodspektrofotometrie bij de golfgetallen 720 cm^{-1} en 1150 cm^{-1} op een vel van het gesmolten copolymeer bij omstreeks 200° C . Deze methode is afgeleid van de methode beschreven door Th. Gössl (in Die Makromoleculare Chemie XLII - 1-10 - 1960, blz. 1).

De gewichtshoeveelheid aan eenheden afgeleid van dieen wordt ook gemeten met infra-roodspektrofotometrie bij de golfgetallen die overeenkomen met absorptie van de resterende onverzadigdheid van het betreffende dieen, met gebruikmaking van de methode als beschreven door C. Tosi en F. Ciampelli (in Advances in Polymer Science, Vol. 12, 1973, blz. 121).

De bestendigheid van het terpolymeer wordt beoordeeld met behulp van een Mooney-viscosimeter volgens de reactie die door het terpolymeer wordt geleverd tegen continue afschuifkrachten bij konstante snelheid, onder de omstandigheden als vermeld in de standaard ASTM D-1642-72.

Voorbeeld II - VI

De uitvoering geschiedt op dezelfde wijze als in voorbeeld I onder de omstandigheden als vermeld in tabel A, met de verkregen resultaten als vermeld in tabel B.

Het in voorbeeld III gebruikte prepolymeer wordt uit etheen onder de volgende omstandigheden bereid:

3,4 g (28,4 mmol) diethylaluminiumchloride in molaire oplossing in n-heptaan en een hoeveelheid van de suspensie van de katalysator bereid in a) hierboven, overeenkomende met 7,1 mgat. titaan, worden in een 5 l reaktievat gebracht, dat 2 l watervrij n-heptaan bij een temperatuur van 70° C bevat. Terwijl het medium op een temperatuur van 60° C wordt gehouden en geroerd wordt, wordt waterstof ingeleid tot er een partiële druk heerst van 6 bar, en daarna wordt etheen ingeleid bij een konstante snelheid van 160 g/uur gedurende 3 uur en 10 minuten. Aan de suspensie van prepolymeer, dat gevormd is, en die op kamertemperatuur is gekoeld, worden 10,4 g (28,4 mmol) tri-n-octylaluminium in oplossing in n-heptaan onder vakuüm toegevoegd. Dit leidt tot

480 g van een vloeïend prepolymeerpoeder, dat rose-violet van kleur is en bewaard wordt onder stikstof, beschermd tegen lucht en vocht.

8003828

Tabel A

Bereiding van de terpolymere

Voorbeeld	Temperatuur (°C)	Samenstelling van het gasmengsel (vol.%)		Bereiding van terpolymeer (g/uur)
		Propeen	Etheen	Dieen
I *	60	40	58	EMB 2
II *	60	40	58	EMB 2
III **	60	40	58	EMB 2
IV *	70	44	53	HXD 3
V *	70	41	56	HXD 3
VI *	70	41	55	HXD 4

* Polypropyleen prepolymeer

** Polyethyleen prepolymeer

EMB = 5-ethylideen-2-norborneen

HXD = hexa-1,4-dieen

Tabel B

Kenmerken van de terpolymere

Voorbeeld	Gemiddelde granulometrie (μm)	Gedeelte aan propaan (gew.%)	Gedeelte aan dieen (gew.%)	Mooney viskositeit bij 100° C
I	370	40	0,8	70
II	395	38	1	65
III	340	30	1,1	85
IV	550	34	1,2	85
V	460	35	1,5	85
VI	445	35,5	1,9	80

Conclusies

1. Werkwijze voor de bereiding van elastomere terpolymeren van etheen, propeen en dieen, waarin de gewichtshoeveelheden van eenheden afgeleid van propeen en eenheden afgeleid van dieen resp. 25-80% en 0,5-5% bedragen, met het kenmerk, dat men een gasvormig mengsel van etheen, propeen en dieen in aanraking brengt onder uitsluiting van een vloeibare koolwaterstof, met een katalysatorsysteem, dat een of meer vaste titaanverbindingen en een of meer organische metaalverbindingen van een metaal uit groep II of groep III van het Periodiek Systeem, bevat.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men de vaste titaanverbinding gebruikt, die verkregen is door reductie van titaantetrachloride met behulp van een organische aluminiumverbinding bij een temperatuur van -10°C tot $+80^{\circ}\text{C}$, gevolgd door verhitten van het verkregen neerslag in aanwezigheid van een overmaat titaantetrachloride bij een temperatuur van ten hoogste 115°C , in aanwezigheid van een elektronendonorverbinding of gevolgd door een behandeling met een elektronendonorverbinding, zoals een alifatische ether met de formule $\text{R}'\text{-O-R}''$, waarin R' en R'' alkylgroepen zijn met 2-5 koolstofatomen.

3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat men een vaste titaanverbinding gebruikt die bereid is in aanwezigheid van een overmaat titaantetrachloride van ten minste 20% betrokken op het aantal organische groepen in de organische aluminiumverbinding en in aanwezigheid van 2-5 mol. alifatische ether per mol organische aluminiumverbinding.

4. Werkwijze volgens een of meer van de voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat men als organische metaalverbindingen of verbindingen van een metaal uit groep II of groep III van het Periodiek Systeem een organische aluminiumverbinding gebruikt met de gemiddelde formule $\text{AlR}_x\text{Z}_{(3-x)}$, waarin R een alkylgroep met 2-12 koolstofatomen is, Z waterstof of een halogeen, zoals chloor of broom, is en x een getal is van 1-3.

5. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat men de katalysator gebruikt in de vorm van

een prepolymeer, dat bereid is door voorafgaande polymerisatie in aanwezigheid of afwezigheid van een vloeibaar verdunningsmiddel, van 20-500⁰ mol per gat. titaan van het katalysatorsysteem aan etheen alleen, propeen alleen of een mengsel van etheen, propeen en desgewenst een dieen.

6. Werkwijze volgens een of meer van de voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat men deze uitvoert door direkte aanraking van het etheen, propeen en dieen in gasfase met deeltjes terpolymeer gedurende het verloop van de vorming en met de bestand-
10 delen van het katalysatorsysteem, dat gebonden is aan een korrelige drager of een prepolymeer, in een fluïdisatiereaktievat, waarin de deeltjes terpolymeer gedurende de vorming en de deeltjes die het katalysatorsysteem bevatten, in gefluïdiseerde toestand worden ge-
houden door een opstijgende stroom van de monomeren in de gasfase.

15 7. Werkwijze volgens een of meer van de voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat men deze uitvoert onder een druk van minder dan 40 bar en bij een temperatuur van 40-90° C.

8. Werkwijze volgens een of meer van de voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat men als dieen een alifatisch of
20 alicyclisch dieen met niet-geconjugeerde dubbele bindingen gebruikt, zoals hexa-1,4-dieen of 5-ethylideen-2-norborneen.

9. Toepassing van de werkwijze volgens een of meer van de voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat men terpolymeren van etheen, propeen en dieen bereidt, die 33-66 gew.% eenheden
25 afgeleid van propeen en 1-4 gew.% eenheden afgeleid van dieen bevatten.

10. Werkwijze voor de bereiding van elastomere terpolymeren van etheen, propeen en dieen, zoals hierin beschreven.