

PATENTDIREKTORATET  
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 3230/82

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

C 08 F 210/02

(22) Indleveringsdag: 19 jul 1982

C 08 F 236/06

(41) Alm. tilgængelig: 30 jan 1983

(44) Fremlagt: 25 nov 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 29 jul 1981 IT 23212/81

(71) Ansøger: \*AGIP PETROLI S.P.A.; Via Laurentina 449; Rom, IT

(72) Opfinder: Antonio \*Carbonaro; IT, Cesare \*Ferrero; IT, Margherita \*Corbellini; IT

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af copolymere af ethylen og 1,3-butadien

(56) Fremdragne publikationerDE off.g.skrift nr. 2062382, 2721263, 3008833  
DE pat. nr. 2759512(57) Sammendrag:

3230-82

Fremgangsmåde til polymerisation og copolymerisation af  $\alpha$ -olefiner (derunder ethylen) også i nærværelse af konjugerede diolefiner og mere specielt til copolymerisation af ethylen med 1,3-butadien, baseret på anvendelsen af et fler-komponent katalysatorsystem hvor den ene af komponenterne er et nyt kompleks, der indeholder titan og magnesium. Fremgangsmåden giver, samtidig med udbytter højere end 200.000 gram polymer pr. gram elementært Ti, ethylen-butadien-copolymere med en fordeling af de monomere enheder, der er karakteristisk ved et særligt nyt  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum, en høj tilsyneladende vægtfylde og en sådan kornfordeling at det tørre produkt er strømningsdygtigt, og en sådan fordeling i nærværelse af svovl og acceleratorer, at der fås et gelindhold (fraktion uopløselig i kogende xylener) over 50%.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af copolymere af ethylen og 1,3-butadien med høj tilsyneladende vægtfylde, snæver molekylvægtsfordeling, ringe butadienumættethed og en struktur med stærk fremhersken af methylengrupper i  $\alpha$ -stilling ved en dobbeltbinding, hvorved de monomere bringes i kontakt med et flerkomponent katalytisk system bestående af:

- a) reaktionsproduktet mellem en titanforbindelse valgt blandt titanhalogenider og titanalkoholater, et elektropositivt og reducerende metal kondenseret ved lav temperatur, en halogeneret organisk eller uorganisk forbindelse og en alkohol;
- b) en trialkylaluminiumforbindelse svarende til den almene formel  $AlR_3$ , hvori R er en alkyl- eller alkarylgruppe; og
- c) et aluminiumhalogenid svarende til den almene formel  $AlR_nX_{3-n}$ , hvori X er Cl eller Br, og n ligger mellem 0 og 2.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendes et hidtil ukendt katalysatorsystem, der er baseret på en hidtil ukendt titanholdig komponent. Den katalysator, der fås ved forening af nævnte komponent med to andre komponenter, som det vil blive nærmere forklaret i det følgende, har en så særegen og overraskende optræden, at den blandt andet er effektiv ved fremstillingen af ethylen-butadien-copolymere, der har en ny fordeling af de monomere enheder, tillige med andre egenskaber som der vil blive gjort nærmere rede for i det følgende.

Polymerisation af ethylen ved hjælp af titanbaserede katalysatorer er blevet indgående beskrevet i patentlitteraturen. De i denne litteratur beskrevne fremgangsmåder er hovedsagelig baseret på de fordele, der frembydes af katalytiske systemer med en høj specifik virkning, ved hjælp af hvilke der er opnået vigtige forenklinger af polymerisationsprocesserne. Sådanne katalytiske systemer er i almindelighed karakteristiske ved en sådan opførsel. De netop omtalte katalysatorer kan ikke copolymerisere ethylen med

butadien i høje udbytter.

Man kender fremgangsmåder til fremstilling i høje udbytter i forhold til den anvendte katalysator af poly- $\alpha$ -olefiner og copolymere af ethylen med et polyumæt-  
5 tet carbonhydrid, blandt hvilke også 1,3-butadien forekommer (GB patentskrifter nr. 1.576.431 og 1.589.095 og GB patentansøgning nr. 8.006.838).

Ifølge ovennævnte patentskrifter og patentansøgning benyttes både titanbaserede katalytiske systemer  
10 og vanadiumbaserede systemer, men man kan ikke undvære rensningstrinet, hvorved slutpolymeren skilles fra metalliske rester. Det er f.eks. kendt, at vanadium udfolder en oxidativ virkning af katalytisk natur, der, for såvidt den finder sted i copolymermassen, på-  
15 virker dennes modstand mod ældning yderst skadeligt. Desuden viser nogle copolymere opnået ifølge den kendte teknik mikrostrukturelle fordelinger, som kan konstateres gennem  $^{13}\text{C}$ -NMR spektret, der er langt fra den optimale fordeling, hvad angår deres anvendelse ved  
20 efterfølgende reaktioner, såsom deres tværbinding ved indvirkning af svovl. Således vil en ethylen-butadien-copolymer med 3,3% af den sidstnævnte monomere, når den underkastes hærkning med svovl og acceleratorer, kun opnå 40% af den del, der er uopløselig i kogende  
25 xyliener (GB patentansøgning nr. 8.006.838).

Det har nu overraskende vist sig, at det er muligt, med meget høje udbytter i forhold til det anvendte overgangsmetal, at opnå krystallinske ethylen-butadien-copolymere med en yderst særpræget fordeling af de monomere enheder, en høj tilsyneladende vægtfylde og en snæver for-  
30 deling af molekylvægtene.

Aktiviteten af det katalytiske system er en sådan, at der produceres en polymermængde på mindst 200.000 g polymer pr. gram elementært titan i katalysatorsystemet og, ved passende udvælgelse af reaktions-  
35 betingelserne, tilmed mere end 1.000.000 g polymer pr. gram elementært Ti i katalysatorsystemet.

Aktiviteter af en sådan størrelse har hidtil været utænkelige ved ethylen-butadien-copolymerisation, når man tager butadiens kendte aktivitetsnedsættende virkning på den katalytiske aktivitet overfor monoolefiner i betragtning (se f.eks. D.L. Christman, 5 G.I. Keim, *Macromolecules*, 1, 358 (1968), M. Nowakowska, H. Macejewska, J. Oblog, J. Pilichowski, *Polimery*, 11, 320 (1966)).

De opnåede polymerisationsprodukter har ydermere 10 en sådan kornfordeling, at pulveret får den nødvendige strømningsdygtighed for alle førende teknologiske omdannelsesoperationer.

I overensstemmelse hermed er fremgangsmåden ifølge opfindelsen ejendommelig ved, at komponenten a) i det 15 katalytiske system er fremstilles ved en totrinsfremgangsmåde, hvorved man:

- aa) fordamper eller sublimerer det elektropositive og reducerende metal ved at opvarme dette metal i vakuum i nærheden af, men ikke i kontakt med de andre reagenser, omfattende titanforbindelsen, om ønsket også 20 den halogenerede forbindelse og alkoholen og om ønsket også et reaktionsindifferent carbonhydridfortyndingsmiddel, afkølet til en så lav temperatur, at partialtrykket for det elementære metal, der underkastes opvarmning, ikke overskrides, til opnåelse 25 af, at det fordampede eller sublimerede metal kondenserer ned i de andre reagenser; og at man, når hele mængden af metallet er fordampet eller sublimeret, efter tilsætning af eventuelt ikke tilstedeværende 30 halogeneret forbindelse og/eller alkohol
- bb) opvarmer de ovenfor opregnede reagenser til en temperatur mellem 50-100°C til opnåelse af reaktion mellem disse og dannelse af komponent a) på form af en suspension.

35 Foretrukne udførelsesformer for den omhandlede fremgangsmåde ses i underkravene.

Komponent a) er karakteristisk ved et ESR-spektrum (elektronspinresonans) indeholdende et bredt signal

( $\Delta H = \text{ca. } 100 \text{ Gauss}$ ) ved  $g$  (elektronspin "g" faktor) =  $1,89 (\pm 0,01)$  og ved snævrere signaler ( $\Delta H = \text{ca. } 30 \text{ Gauss}$ ) ved  $g = 1,945 (\pm 0,005)$ ,  $1,600 (\pm 0,005)$  og  $1,977 (\pm 0,005)$ , idet deres relative intensitet varierer med variationen af forholdet ROH/Ti: når dette forhold forøges, vil det bredere signal være tilbøjeligt til at tone ud.

Den ny katalytiske komposition er endvidere karakteriseret ved røntgenstrålediffraktionsmønstre, der indeholder en reflekteret  $d$  svarende til en Bragg afstand på ca.  $5,8 \text{ \AA}$  og/eller to yderligere reflekterede  $d_1$  og  $d_2$ , der angulært kommer før og følger efter den først reflekterede, idet  $d_1 = 2 d_2$  og intensiteten heraf stiger med forholdet ROH/Ti og med stigende sterisk fylde af gruppen R; herunder vil den først reflekterede  $d$  være tilbøjelig til at tone ud.

Eksempelvis skal anføres værdierne af  $d_1$  for  $R = \text{CH}_3$ ,  $\text{iso-C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ , hvilke værdier tilnærmelsesvis er henholdsvis  $8,0$ ,  $8,5$  og  $14,5 \text{ \AA}$ .

Blandt de titanforbindelser, der kan benyttes ved fremstillingen af den katalytiske komponent a), foretrækkes de forbindelser, hvori metallet er tetravalent som følge af deres opløselighed i carbonhydriderne. Som eksempler herpå kan nævnes  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  og  $\text{Ti}(\text{O-iso-C}_3\text{H}_7)_4$ .

Blandt halogenerede organiske forbindelser er alkylchloriderne særligt egnede, og blandt halogenerede uorganiske forbindelser foretrækkes chloriderne af tungmetaller, hvor metallet kan eksistere i mindst to oxidationstrin og som, på anvendelsestidspunktet, befinder sig i et trin over minimumstrinet.

Særlig vigtig er anvendelsen af en alkohol som bestanddel ved fremstillingen af reaktionskomponent a). Det kan være en primær, en sekundær eller en tertiær alkohol. Reaktiviteten påvirkes af den gruppe, der bærer alkoholfunktionen: således har f.eks. benzylalkohol vist sig at være mindre aktiv end de alkoholder, der har en rent alifatisk kæde.

Molforholdene udvælges, for opnåelse af optimal optræden som polymerisationskatalysatorer, indenfor følgende områder:

- mellem Mg og Ti-forbindelse fra 10 til 25 (gram-atom:grammol);
- 5 - mellem den halogenerede forbindelse og Ti-forbindelsen fra 10 til 60;
- mellem alkoholen og Ti-forbindelsen fra 1 til 20.

Komponenten b) i det katalytiske system består af en forbindelse af aluminium af typen  $AlR_3$ , hvor  
10 R er en alkyl- eller en alkarylgruppe. De simpleste forbindelser, der af denne grund foretrækkes, blandt medlemmerne af denne klasse, er triethylaluminium og triisobutylaluminium.

Komponenten c) i det katalytiske system er også  
15 en aluminiumforbindelse, men den er halogeneret. I praksis kan benyttes Al-trichlorid eller Al-tribromid og også monoalkyl- eller dialkylhalogeniderne såsom Al-diethylmonochlorid eller Al-isobutyldibromid.

Molforholdene mellem komponenterne a), b) og c)  
20 i det katalytiske system er ikke kritiske: alene med det formål at optimere aktiviteten vælges forholdene indenfor de nedenfor angivne områder:

- forhold mellem komponenten b) og Ti-forbindelsen (som indeholdt i komponent a)) fra 50 til 1000;
- 25 - forholdet mellem komponenterne c) og b) mellem 0,1 og 10.

For at regulere molekylvægtene i den polymere, hvis Melt Flow Index ( $MFI_{2.16}$ ) kan varieres indenfor meget vide grænser, kan der på sædvanlig måde benyttes  
30 hydrogen.

Med hensyn til polymerisationsbetingelserne er der ikke særlige træk herved, der adskiller sig fra de kendte fremgangsmåder. Polymerisationstemperaturen holdes sædvanligvis mellem  $50^{\circ}C$  og  $150^{\circ}C$ . Reaktionsproduktet  
35 kan udvindes ved et simpelt filtreringstrin eller ved centrifugering af reaktionsopslæmningen, og der kræves ikke nogen rensning før tørringstrinet.

Indholdene af butadien- og ethylenenheder i den copolymere varierer som funktion af de relative mængder, der indføres, men copolymere fremstillet ifølge opfindelsen med kun ringe butadien-umættethed, er særlig anvendelige i visse tilfælde, hvorved graden af butadien-umættethed svarer til, hvad der er tilstrækkeligt til at tillade en sædvanlig svovl-base-hærdning.

Ved f.eks. at indføre fra 1% til 5% (i mol) butadienenheder bibeholdes mange karakteristiske egenskaber hos high-density polybutadien i det store og hele, medens andre vigtige træk (f.eks. modstandsdygtigheden overfor høje temperaturer), der er forbundet med dannelsen af et gitter som resultat af hærdning forbedres.

Den tørre copolymer indeholder kun ubetydelige og uskadelige mængder af uorganiske katalysatorrester og har et tilfredsstillende kornfordelings-mønster, der sætter den i stand til at strømme frit, når den udhældes. Den har en tilsyneladende vægtfylde på 0,35 til 0,40 g pr. ml.

Mikrostrukturen tillader at skelne den ifølge foreliggende opfindelse fremstillede ethylen-butadien-copolymere fra copolymere opnået ifølge den kendte teknik.

Den ledsagende tegning viser den del af  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektret, der vedrører de mættede carbonatomer i en copolymer fremstillet ifølge den ovenfor beskrevne fremgangsmåde. Der kan iagttages tre toppe, der kan tilskrives methylengrupperne ( $-\text{CH}_2-$ ) i butadienenhederne, hvilke toppe, medens de befinder sig i de stillinger (32.6, 32.7 og 32.9 ppm for tetramethyldisiloxan), der allerede er angivet for lignende copolymere (GB patentansøgning nr. 8.006.838) angiver en fordeling af de monomere enheder, der aldrig før er iagttaget.

Tilstedeværelsen i det rå copolymerisationsprodukt af en stærk fremhersken af methylengrupperne i  $\alpha$ -stilling ved en dobbeltbinding, til forskel fra de methylengrupper, der findes i 1,4-trans-polybutadien og i ethylen-butadien-blokcopolymere (med 1,4-trans-

sekvens for butadien), tillader at vurdere den ved den omhandlede fremgangsmåde fremstillede copolymer, hvori alle eller næsten alle butadienenhederne stadig er af 1,4-transtypen, som en copolymer, der er forskellig fra 5 de tidligere beskrevne.

De med svovl og acceleratorer hærde produkter, der kan fremstilles med de copolymere fremstillet ifølge foreliggende opfindelse, er for mere end 50%'s vedkommende uopløselige i kogende xylene. De har en samling egenskaber, 10 der gør dem særlig egnede til et stort antal anvendelser, såsom de hvortil benyttes skum af tværbundet polyethylen, til rør beregnet for høje temperaturer og elektrisk isolation, der er modstandsdygtig overfor varmeknok.

15 Til nærmere belysning af opfindelsen vil der i det følgende blive givet nogle få eksempler, dels på katalytiske systemer og dels på copolymere af ethylen og 1,3-butadien, der kan opnås ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

20

#### Eksempel 1

Fremstilling af den katalytiske komponent a).

Det første trin af fremstillingen udføres i en roterende kolbe, i hvis midte der er anbragt en 25 spiralsnoet wolframtråd, der er forbundet med en kilde for elektrisk strøm.

Kolben neddykkes, i vandret stilling, i et koldt bad, medens apparatets øvre del er forsynet med indføringer for nitrogen og påsætning af vakuum.

30 Omkring wolframspiralen vindes 2,5 g magnesiumtråd (103 mg-atomer). Kolben fyldes under nitrogen med 300 ml dehydratiseret n-heptan, 1,17 ml tetrabutylorthotitanat (3,45 mmol) og 31,5 ml 1-chlorhexan (230 mmol). Kolben afkøles til  $-70^{\circ}\text{C}$ , der påsættes vakuum 35 indtil  $10^{-3}$  Torr, og spiralen opvarmes elektrisk, således at det metalliske Mg fordamper. Der dannes på denne måde en sort udfældning. Når fordampningen er afsluttet, hvilket tager ca. 20 minutter, indføres ni-

trogen i apparatet og til den stadig kolde opslæmning sættes 5,1 ml n-butanol (55 mmol). Kolben bringes atter på stuetemperatur, hvorefter dens indhold opvarmes til kogning og får lov at koge i 2 timer.

- 5           Analyse af det faste reaktionsprodukt har givet følgende sammensætning i vægt%:

Ti = 1,7%   Mg = 19,90%   Cl = 39,2%

OR = 39,7%.

10                                   Eksempel 2

- I en 5-liter autoklav forsynet med en ankeromrører indføres 2 liter vandfrit og afluftet n-heptan, 10 mmol Al(isobutyl)<sub>3</sub> og 5 mmol AlEtCl<sub>2</sub>. Temperaturen hæves til 70°C, hvorefter der indføres hydrogen under 15 2,9 bar (tryk), 230 g 1,3-butadien og ethylen til et manometertryk på 9,7 bar. Derpå indføres en mængde katalysatoropslæmning, fremstillet ifølge eksempel 1, svarende til 0,015 mg-atomer metallisk titan. Der tilføres til stadighed ethylen, således at der opretholdes 20 et konstant tryk i 2 timer.

Der opnås 245 g copolymer, svarende til 330.000 g pr. g metallisk titan.

Produktets data er følgende:

- Melt Flow Index med en belastning på 2,16 kg
- 25 (MFI<sub>2,16</sub>) ASTM D 1238/A) 0,40 g pr. 10 minutter
- vægtfylde (d) (ASTM D 1505) = 0,9421 kg/dm<sup>3</sup>
- butadien-trans-enheder = 2,96 mol% (IR-metode)
- maksimalt drejningsmoment på det hærdede produkt (ASTM 2084 71T) = 4,1 Nm.

- 30           Den benyttede vulkaniseringsrecept var som følger:

9

|    |                             |     |      |     |          |          |
|----|-----------------------------|-----|------|-----|----------|----------|
|    | Copolymer                   | 100 | dele | pr. | hundrede | kautsjuk |
|    | ZnO                         | 5   | "    | "   | "        | "        |
|    | Stearinsyre                 | 1   | "    | "   | "        | "        |
|    | 2,2-methylen-bis-           |     |      |     |          |          |
| 5  | 4-methyl-tert.butyl-        |     |      |     |          |          |
|    | phenol (0,02246)            | 1   | "    | "   | "        | "        |
|    | N-oxydiethylbenzothiazol-   |     |      |     |          |          |
|    | 2-sulfonamid (NOBS special) | 1,5 | "    | "   | "        | "        |
|    | Dibenzthiazoldisulfid       |     |      |     |          |          |
| 10 | (Vulkarit D.M.)             | 0,5 | "    | "   | "        | "        |
|    | Svovl                       | 3   | "    | "   | "        | "        |

Sammensætningen blev blandet ved 150°C på en åben valsemølle.

#### 15 Eksempel 3

Fremstilling af den katalytiske komponent a).

Der anvendes samme apparat og fremgangsmåde som beskrevet i eksempel 1.

Omkring wolframspiralen vindes 2,45 g magnesium-  
 20 tråd (100 mg-atomer). Kolben fyldes med 300 ml dehydratiseret n-heptan, 0,312 ml titantetrachlorid (2,85 mmol) og 30 ml 1-chlorhexan (220 mmol). Til den kolde opslemning sættes 4,95 ml isoamylalkohol. Kolben bringes tilbage på stuetemperatur, hvorefter den opvarmes til  
 25 kogning, og dens indhold får lov at koge i 2 timer. Analysen af det faste reaktionsprodukt har givet følgende sammensætning i vægt%:

30 Ti = 1,33%  
 Mg = 20%  
 Cl = 4,5%  
 OR = 33,2%

#### Eksempel 4

I en 5-liters autoklav forsynet med en anker-  
 35 omrører indføres 2 liter vandfri og afluftet n-hep-

tan, 10 mmol  $\text{Al}(\text{isobutyl})_3$  og 5 mmol  $\text{AlEtCl}_2$ , og temperaturen hæves til  $70^\circ\text{C}$ , hvorefter der indføres hydrogen ved et tryk på 2,9 bar, 230 g 1,3-butadien og ethylen indtil et manometertryk på 9,7 bar. Derpå indføres  
 5 en mængde opslemning fremstillet ifølge eksempel 3 svarende til 0,0250 milligramatomer metallisk titan. Ethylenindføringen fortsættes, således at trykket holdes konstant i 2 timer.

Der opnås 520 g copolymer, hvilket svarer til  
 10 430.000 g pr. gram metallisk titan.

Produktets data er følgende:

- Melt Flow Index med en belastning på 2,16 kg ( $\text{MFI}_{2,16}$ , ASTM standard D 1238/A): 0,66 g pr. 10 minutter;
- 15 - Vægtfylde (d) (ASTM standard D 1505): 0,9445  $\text{kg}/\text{dm}^3$ ;
- trans-butadienenheder: 4,05 mol%;
- udhældningsvægtfylde af det tørre pulver: (ASTM standard D 1895-69): 0,358  $\text{kg}/\text{dm}^3$ ;
- 20 - maksimalt drejningsmoment for det hærdede produkt (ASTM standard 2084 71 T): 5,0 Nm.

Angående vulkaniseringsrecepten se eksempel 2.

#### Eksempel 5

25 Fremstilling af den katalytiske komponent a).

Apparatet og fremgangsmåden er stort set som beskrevet i eksempel 1.

Omkring wolframspiralen vindes 2,4 g magnesiumtråd (98 mg-atomer). I kolben indføres 315 ml dehydrat  
 30 tiseret n-heptan, 0,360 ml titantetrachlorid (3,3 mmol) og 26,9 ml 1-chlorhexan (198 mmol); der sættes 2,7 ml ethanol til den kolde opslemning. Kolben bringes atter på stuetemperatur, hvorefter den opvarmes og dens indhold koges i 2 timer.

35 Analysen af det faste materiale har givet følgende sammensætning i vægt%:

11

Ti : 1,7%  
 Mg : 22,55%  
 Cl : 46,75%  
 OR : 29%

5

## Eksempel 6

I en 5-liters autoklav med en ankeromrører indføres 2 liter vandfri afluftet n-heptan, 10 mol Al (isobutyl)<sub>3</sub> og 5 mmol AlEtCl<sub>2</sub>, temperaturen hæves til 70°C, hvorefter der påsættes 2,9 bar hydrogentryk og indføres 230 g 1,3-butadien og ethylen indtil et manometertryk på 97 bar. Der tilsættes derpå en mængde katalysator, fremstillet ifølge eksempel 6, svarende til 0,0420 mg-atomer metallisk titan.

15 Ethylenindføringen fortsættes, således at der opretholdes et konstant tryk i 2 timer. Der opnås 420 g copolymer svarende til 4,8 dele pr. million resterende metallisk titan.

Produktets data er følgende:

- 20 - Melt Flow Index med en belastning på 2,16 kg (MFI<sub>2,16</sub>, ASTM standard D 1238/A): 0,28 g pr. 10 minutter;  
 - vægtfylde (d) (ASTM standard D 1505) : 0,9424 kg/dm<sup>3</sup>;  
 25 - trans-butadienenheder = 3,1% molært (IR-metode)  
 - maksimalt drejningsmoment for det hærdede produkt (ASTM 2084 71 T) = 5,0 Nm.

Vulkaniseringsrecepten og hærdbetingelserne er de samme som angivet i eksempel 2.

30

## P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til fremstilling af copolymere af ethylen og 1,3-butadien med høj tilsyneladende vægtfylde, snæver molekylvægtsfordeling, ringe butadienumættethed og en struktur med stærk fremhersken af methylen-  
 35 grupper i  $\alpha$ -stilling ved en dobbeltbinding, hvorved de monomere bringes i kontakt med et flerkomponent katalytisk system bestående af:

- a) reaktionsproduktet mellem en titanforbindelse valgt blandt titanhalogenider og titanalkoholater; et elektropositivt og reducerende metal kondenseret ved lav temperatur, en halogeneret organisk eller uorganisk forbindelse og en alkohol;
- b) en trialkylaluminiumforbindelse svarende til den almene formel  $\text{AlR}_3$ , hvori R er en alkyl- eller alkarylgruppe; og
- c) et aluminiumhalogenid svarende til den almene formel  $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$ , hvori X er Cl eller Br, og n ligger mellem 0 og 2;

k e n d e t e g n e t ved, at komponenten a) i det katalytiske system er fremstillet ved en totrinsfremgangsmåde, hvorved man:

- aa) fordamper eller sublimerer det elektropositive og reducerende metal ved at opvarme dette metal i vakuum i nærheden af, men ikke i kontakt med de andre reagenser, omfattende titanforbindelsen, om ønsket også den halogenerede forbindelse og alkoholen og om ønsket også et reaktionsindifferent carbonhydridfortyndingsmiddel, afkølet til en så lav temperatur, at partialtrykket for det elementære metal, der underkastes opvarmning, ikke overskrides, til opnåelse af, at det fordampede eller sublimerede metal kondenseres ned i de andre reagenser; og at man, når hele mængden af metallet er fordampet eller sublimeret, efter tilsætning af eventuelt ikke tilstedeværende halogeneret forbindelse og/eller alkohol
- bb) opvarmer de ovenfor opregnede reagenser til en temperatur mellem  $50-100^\circ\text{C}$  til opnåelse af reaktion mellem disse og dannelse af komponent a) på form af en suspension.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det elektropositive og reducerende metal nævnt under komponent a) er magnesium.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at forbindelsen a) i det katalytiske system fortrinsvis er fremstillet ved sublimering af magnesium i

et vakuum, under negative tryk, der varierer mellem 1 Torr og  $10^{-5}$  Torr, og ved en temperatur mellem  $300^{\circ}\text{C}$  og  $650^{\circ}\text{C}$ .

4. Fremgangsmåde ifølge et vilkårligt af de foregående krav, kendes det ved, at det eventuelt tilstedeværende reaktionsindifferente carbonhydridfortyndingsmiddel er valgt blandt alifatiske og aromatiske carbonhydrider.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 4, kendes det ved, at metaldampene kondenseres ved en temperatur mellem  $-100^{\circ}\text{C}$  og  $-10^{\circ}\text{C}$ .

6. Fremgangsmåde ifølge et eller flere af de foregående krav, kendes det ved, at den halogenerede organiske forbindelse vælges blandt alkylhalogenider.

7. Fremgangsmåde ifølge de foregående krav, kendes det ved, at den uorganiske halogenerede forbindelse fortrinsvis vælges blandt chlorider af tungmetaller, idet det pågældende metal er i stand til at eksistere i mindst 2 oxidationstrin og på anvendelsestidspunktet befinder sig på et trin over det minimale oxidationstrin.

8. Fremgangsmåde ifølge et vilkårligt af de foregående krav, kendes det ved, at alkoholen vælges blandt alifatiske alkoholer.

9. Fremgangsmåde ifølge et vilkårligt af de foregående krav, kendes det ved, at molforholdet mellem den organiske eller uorganiske halogenerede forbindelse og det fordampede metal er lig med eller højere end 1.

10. Fremgangsmåde ifølge et vilkårligt af de foregående krav, kendes det ved, at molforholdet mellem den organiske eller uorganiske halogenerede forbindelse og titanforbindelsen fortrinsvis holdes mellem 10 og 60.

11. Fremgangsmåde ifølge et vilkårligt af de foregående krav, kendes det ved, at molforholdet mellem alkoholen og titanforbindelsen er lig med eller højere end 1, fortrinsvis mellem 1 og 20.

12. Fremgangsmåde ifølge et vilkårligt af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at komponenten a) i det katalytiske system er opnået ved at omsætte det fordampede metal og titanforbindelsen i forhold 5 M/Ti, hvor M er det pågældende metal, udtrykt i gramatomer, der er lig med eller højere end 1, og fortrinsvis ligger mellem 10 og 25.

13. Fremgangsmåde ifølge et vilkårligt af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at mol- 10 forholdet mellem komponenten b) i det katalytiske system og titanforbindelsen i komponenten a) i det katalytiske system varierer fra 50 til 1000.

14. Fremgangsmåde ifølge et vilkårligt af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at mol- 15 forholdet mellem komponenterne c) og b) i det katalytiske system ligger mellem 0,1 og 10.

15. Fremgangsmåde ifølge et vilkårligt af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at copolymerisationsreaktionen udføres i nærværelse af et indifferent 20 opløsningsmiddel.

16. Fremgangsmåde ifølge krav 15, k e n d e t e g n e t ved, at det indifferente opløsningsmiddel fortrinsvis er valgt blandt alifatiske carbonhydrider.

17. Fremgangsmåde ifølge krav 15 og 16, k e n d e t e g n e t ved, at polymerisationsreaktionen udføres ved en temperatur mellem 50°C og 150°C. 25

18. Fremgangsmåde ifølge krav 15-17, k e n d e t e g n e t ved, at polymerisations- eller copolymerisationsreaktionen udføres under et tryk, der 30 varierer fra 1 til 50 atmosfærer.

19. Fremgangsmåde ifølge krav 15-18, k e n d e t e g n e t ved, at ethylen og 1,3-butadien polymeriseres uden tilstedeværelse af et indifferent fortyndingsmiddel.

