

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 151893 B



(21) Patentansøgning nr.: 0488/75

(22) Indleveringsdag: 11 feb 1975

(41) Alm. tilgængelig: 16 aug 1975

(44) Fremlagt: 11 jan 1988

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 15 feb 1974 IT 41005/74

(51) Int.Cl.⁴

C 08 F 210/16

C 08 F 4/64

(71) Ansøger: *MONTEDISON S.P.A.; 31, Foro Buonaparte; Milano, IT

(72) Opfinder: Italo *Borghi; IT, Sergio *Foschi; IT, Paolo *Galli; IT

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Copolymerer af propylen med ethylen og fremgangsmåde til fremstilling deraf

(56) Fremdragne publikationer

DE off.g.skrift nr. 2230728, 2230752, 2230672

DK 151893 B

Opfindelsen angår copolymerer af propylen med ethylen, hvilke er anvendelige som termoplastiske gummimaterialer, og er af den i indledningen til krav 1 angivne art, samt en fremgangsmåde til fremstilling deraf.

På det område, der udgøres af termoplastiske gummiarter, d.v.s. de polymere, der bibeholder de behandlingsegenskaber, der er typiske for de termoplastiske polymere, og som samtidigt dermed og uden at kræve nogen vulkaniseringsbehandling er i stand til at udvise en elastisk opførsel, der er sammenlignelig med den elastiske opførsel af de vulkaniserede gummiarter, består de produkter, der hidtil har opnået en vis kommerciel succes, i det væsentlige af massepolymerisater af styren og butadien, der eventuelt er hydrogenet.

Termoplastiske gummiarter, der består af et produkt fremstillet ved partiel vulkanisering af blandinger fremstillet af amorfe copolymerer af ethylen og propylen, og som eventuelt indeholder en dien, og af krystallinske polymerer af alfa-alkener, er fornyligt bragt på markedet.

På det område, der omfatter de hidtil kendte krystallinske copolymerer af ethylen med alfa-alkener, består de eneste produkter, der kunne være af interesse på det område, der omfatter de termoplastiske gummiarter, af blok-copolymerer af A-B-A-typen, hvor A er en polymerblok, der har en isotaktisk struktur, f.eks. en polypropylen-blok, og hvor B er en blok, der har en struktur svarende til en randomiseret copolymer af ethylen og en alfa-alken (engelsk patent nr. 1,134,660).

I disse copolymerer er længden af blokkene A og B kritisk hvad angår de sluttelige elastomere egenskaber og de copolymerer kræver derfor meget nøjagtige fremstillingsmetoder. Blandt andet er den fremstillingsmetode, der er baseret på sekvenspolymerisationen af propylen med ethylen i nærværelse af stereospecifikke katalysatorer baseret på $TiCl_3$ i den gamma-krystallinske form, uden praktisk interesse på grund af den meget lave aktivitet af det anvendte katalysatorsystem og som følge deraf af de lave polymerudbytter.

Som altid på det område, der dækker de krystallinske blok-copolymerer af ethylen med alfa-alkener, har man også gjort fremstillingsforsøg hvad angår sekvenspolymerisationen af ethylen og propylen i nærværelse af katalysatorer, der ved propylenpolymerisationen fremmer dannelsen af hovedsageligt ataktisk polymer (USA patent nr. 3,378,606).

De polymerer, der er fremstillet under anvendelse af denne metode, udviser styrke-spændings-kurver, der er typiske for formstofmaterialer. Kun efter at være udsat for plastisk deformation udviser de polymerer elastiske egenskaber. Det er klart, at disse produkter ikke har nogen interesse som termoplastiske gummiarter.

På det område, der dækker de ethylen-propylen-blok-copolymerer, er det slutteligt kendt, at man ved at udsætte de to alkener for sekvenspolymerisation i nærværelse af stereospecifikke katalysatorer

og ved at arbejde under sådanne betingelser, hvor polymerisationen af en af alkenerne gennemføres i fravær af den anden, opnår plastiske polymere, der i det væsentlige bibeholder de mekaniske egenskaber af det krystallinske polypropylen, også ved store indhold (ca. 30 - 40 vægt-%) af polymeriseret ethylen (engelsk patent nr. 889,230).

Som bekendt fremkommer der ved direkte polymerisation af blandinger af propylen og ethylen i nærværelse af stereospicifikke katalysatorer, der er baseret på $TiCl_3$, produkter, hvis mekaniske egenskaber reduceres drastisk, så snart indholdet af polymeriseret ethylen overskrider 10 - 15 vægt-% (canadisk patent nr. 677.050). I dette tilfælde er reduktionen af de mekaniske egenskaber så markant, at forøgelsen af de elastiske egenskaber, der forekommer med det høje ethylenindhold, taber enhver praktisk interesse.

Af engelsk patent nr. 856,733 fremgår det slutteligt, at man ved at polymerisere blandinger af ethylen og propylen med katalysatorer fremkommet på basis af $TiCl_3$ og Al-alkyler, hvis alkylgrupper har over 3 carbonatomer, kan fremstille copolymere, der har en tilfældig fordeling af monomerenhederne, og som udviser egenskaber svarende til de ikke vulkaniserede gummiarter.

Fra det samme patent er det kendt, at man ved at polymerisere blandingerne med katalysatorer, der fremmer dannelsen af isotaktisk polypropylen (der henvises til systemet $TiCl_3/Al(C_2H_5)_3$) frembringer polymere med en ikke homogen sammensætning, der indeholder betydelige mængder af krystallinsk, homopolymert polypropylen.

Det er opfindelsens formål at angive copolymere af den i indledningen til krav 1 angivne art, som udviser bedre fysiske egenskaber end de hidtil kendte copolymere af denne type, herunder især hvad angår formændring efter spænding, brudstyrke, elasticitetskoefficient og forlængelse ved brud.

De copolymere ifølge opfindelsen er ejendommelige ved det i den kendetegnende del af krav 1 angivne. Det har overraskende vist sig, at de copolymere ifølge opfindelsen udviser fordelagtigere værdier for visse fysiske egenskaber, herunder især hvad angår formændring efter spænding, brudstyrke, elasticitetskoefficient og forlængelse ved brud.

Man kender ganske vist fra de tyske offentliggørelsesskrifter nr. 2 230 672, 2 230 728 og 2 230 752 en fremgangsmåde til fremstilling af copolymerer af propylen og ethylen, men disse indeholder ikke over 15% copolymeriseret ethylen. i modsætning til de copolymerer ifølge opfindelsen, der indeholder over 20% copolymeriseret ethylen. De copolymerer ifølge opfindelsen udviser i forhold til de kendte copolymerer betydeligt bedre elasticitetsegenskaber, hvilket manifesterer sig i værdierne for formændring efter spænding og formændring efter kompression.

En særlig foretrukken udførelsesform for de copolymerer ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 2 angivne. Disse copolymerer udviser en særlig ringe værdi af formændring efter spænding.

En særlig foretrukken udførelsesform for de copolymerer ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 3 angivne. Disse copolymerer udviser særligt fordelagtige værdier for brudstyrke, elasticitetskoefficient og forlængelse ved brud.

Fremgangsmåden til fremstilling af de copolymerer ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 4 angivne.

R-forholdet, som ligger mellem de ovenfor angivne værdier, er kritisk i forbindelse med muligheden af, at de polymerer samtidigt udviser gode mekaniske egenskaber og elastiske egenskaber.

De mekaniske egenskaber er utilfredsstillende, når R-forholdet er lavere end 2, og de er desto mere utilfredsstillende, jo højere propylenindholdet af den copolymerer er. De elastiske egenskaber af de copolymerer er på den anden side utilstrækkelige, når R-forholdet overskrider værdien 6. Dette forekommer, når propylenindholdet er større end 80 vægt-%. Indflydelsen af R-forholdet på den polymeres mekaniske og elastiske egenskaber kan forklares, når man tager i betragtning, at absorptionsbåndet ved 11,88 μm hidrører fra sekvenserne af propylenenheder, der er sammenkædet hovedtil-hale, og som har en trefoldig, spiralsnoet struktur. En tilstrækkelig høj værdi af R-forholdet for et givet ethylenindhold frembyder muligheden af at have krystalliserbare blokke af sekven-

ser af propylenenheder og derfor en vis krystallinitet af polypropylen-typen, der ellers er umulige. En for høj R-værdi (sådan som den forekommer i polymere, hvis indhold af propylenenheder er meget højt) fremmer på den anden side krystalliniteten, men på den anden side påvirker det de elastiske egenskaber af de polymere i ugunstig retning.

Det viser sig således overraskende og helt uventet, at R-forholdet i forbindelse med de copolymere ifølge opfindelsen kan opnå de ovenfor angivne, høje værdier, hvis man tager i betragtning, at trefoldige skrueformede spiralstrukturer af propylenenheder i de allerede kendte produkter, der er fremkommet ved polymerisation af blandinger af ethylen og propylen, er betydeligt reduceret og at R-forholdet som følge deraf ikke opnår høje værdier.

Som allerede anført i det foregående ligger krystalliniteten målt under anvendelse af Röntgen-stråler (målt på uorienterede prøver) mellem 3 og 50%, og den er af polypropylentypen eller af den type, der svarer til en blanding af polypropylen og polyethylen, eller kun af polyethylentypen.

Krystallinitet af polyethylentypen er under 20% og forekommer i almindelighed i de produkter, der har et indhold af propylenenheder, der er lavere end 65 vægt%.

Egenskaberne af de copolymere ifølge opfindelsen i forbindelse med ekstraktion med opløsningsmidler afhænger i høj grad af indholdet af og typen af krystallinitet samt af R-værdien.

Ved ekstraktion med xylen ved stuetemperatur eller med heptan ved kogepunktet fremkommer der en uopløselig remanens, der udgør henholdsvis de 40 - 75 vægt-% og de 20 - 70 vægt-% af den rå polymer, jævnfør angivelsen derom i hovedkravet.

I de hidtil kendte produkter, der er fremstillet ved at polymerisere blandinger af ethylen og propylen, har procentdelen af remanensen efter ekstraktionen med opløsningsmidler under de i det foregående angivne betingelser aldrig været så høj. Remanensen efter ekstraktionen med både xylen og heptan har et indhold af ethylenenheder, der er lidt lavere end af den rå polymer. Et sådant indhold lig-

ger i almindelighed mellem 10 og 25 vægt-%, især mellem 15 og 25 vægt-%.

Krystalliniteten bestemt under anvendelse af Röntgenstråler af remanensen, der er uopløselig i xylen, målt på prøver i den ikke-orienterede tilstand, varierer mellem 30 og 50% og er i almindelighed af polypropylentypen.

R-forholdet i det infrarøde spektrum af den uopløselige remanens af ekstraktionen enten med xylen ved stuetemperatur eller med n-heptan ved kogepunktet ligger mellem 4 og 6, især mellem 4,5 og 6. Den opløselige fraktion af de copolymerer ifølge opfindelsen afviger tydeligt fra den uopløselige remanens for begge de betydeligt lavere værdier af R-forholdet (under 1,8), og de mekaniske og elastiske egenskaber, der fremkommer, er langt ringere end ved den uopløselige fraktion.

Ethylenindholdet af den opløselige fraktion ligger mellem 25 og 45 vægt-%.

I almindelighed udviser den opløselige fraktion ikke nogen krystallinitet under anvendelse af Röntgenstråler. Når en sådan krystallinitet foreligger, er den lavere end 10 - 15% og er af polypropylentypen.

Værdien af R-forholdet som en funktion af indholdet af propylenenheder af visse copolymerer, der er repræsentative for opfindelsen, er sammenstillet i tabel 1. De mekaniske og elastiske egenskaber er også angivet for at understrege den exceptionelle kombination af de opnåede værdier.

Tabel 1

Eks.	R-forhold	Propylen-indhold vægt-%	Brudstyrke, kg/cm ²	300% modul	Forlængelse %	Formændring under spænding	$\frac{[\eta]}{dl/g}$
3	2,46	57,9	176	--	630	13	8,1
2	3,01	66,9	118	56	590	16	6,7
1	3,55	79,3	148	63	770	27	4,0
13	3,79	74,2	220	72	755	20	6,6

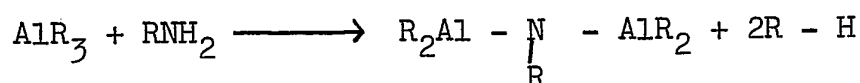
De copolymere, der har den gunstigste kombination af mekaniske og elastiske egenskaber, har i almindelighed et indhold af propylen, der ligger mellem 55 og 70 vægt-%, og et R-forhold mellem 2,2 og 3,5. De produkter, der indeholder 70 - 80 vægt-% propylen, og hvis R-forhold varierer mellem 3,5 og 5, er også interessante.

De copolymere ifølge opfindelsen fremstilles ved at polymerisere blandinger af propylen og ethylen i nærværelse af en katalysator, der består af det produkt, der fremkommer ved at omsætte følgende bestanddele a) og b):

a) produktet hidrørende fra additions- og/eller substitutionsreaktionen af en elektrondonorforbindelse (Lewis-base) med en Al-tri-alkyl-forbindelse, eller produktet fra additionsreaktionen af en elektrondonor-forbindelse med en Al-alkyl-forbindelse, der indeholder to eller flere aluminiumatomer, der er bundet til hinanden gennem et oxygen- eller nitrogenatom, hvorved bestanddel a) er karakteristisk ved, at den er fremstillet ved omsætning mellem 1 mol Al-alkyl-forbindelse og 0,1 - 1 mol af en Lewis-base, der er udvalgt fra esterne af organiske eller uorganiske oxygenerede syrer, polyaminforbindelserne og enhver Lewis-base med undtagelse af de før angivne estere og polyaminforbindelser, under den forudsætning, at bestanddel b) i det sidst angivne tilfælde fremstilles ud fra en halogeneret Ti-forbindelse i form af et kompleks med en polyamin;

b) det produkt, der fremstilles ved at bringe en additionsforbindelse af en halogeneret forbindelse af di-, tri- eller tetravalent Ti og en elektrondonor-forbindelse i kontakt med en bærer bestående af eller omfattende et vandfrit magnesiumdihalogenid, hvorved bestanddel b) er karakteristisk ved, at der i Röntgenstrålespektret for det pulverformede materiale forekommer en halo i stedet for den mest intense diffraktionslinie, der er karakteristisk for Röntgenstrålespektret for pulverformigt, normalt, ikke aktiveret magnesiumhalogenid, og yderligere derved, at mængden af Ti-forbindelse, der findes i denne bestanddel b), og hvilken er udtrykt som metallisk Ti, er under 0,3 g pr. mol af den totale mængde af den elektrondonor-forbindelse, der anvendes til fremstillingen af katalysatoren, og ved, at det molære forhold af den angivne Ti-forbindelse og Al-alkyl-forbindelsen ligger mellem 0,001 og 0,1.

Ved et produkt fra additions- eller substitutionsreaktionen af en elektrondonorforbindelse med en Al-alkyl-forbindelse, som defineret under a), forstår man et produkt, der består af eller omfatter henholdsvis et kompleks af elektrondonor-forbindelsen med Al-alkylforbindelsen, og produktet fra reaktionen mellem et Al-trialkyl og en elektrondonor-forbindelse, der indeholder aktiverede hydrogenatomer, der er i stand til at reagere med trialkyl-Al, i henhold til en substitutionsreaktion, der f.eks. er repræsenteret ved reaktionsskemaet:



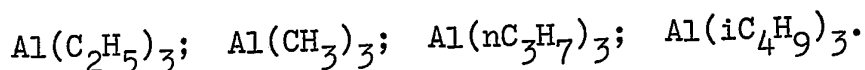
Enhver elektrondonor-forbindelse (Lewis-base), der er i stand til at danne en additions- eller substitutionsforbindelse med Al-alkylforbindelserne, som angivet under a), er velegnet til fremstilling af bestanddel a) af katalysatorerne.

Elektrondonor-forbindelser, der er velegnet til anvendelse til fremstilling af bestanddele a), kan være aminer, amider, ethere, estere, ketoner, nitriler, fosphiner, stibiner, arsiner, phosphoramider, thioethere, thioestere, aldehyder, alkoholater, amider og salte af de organiske syrer i den 1., 2., 3. og 4. gruppe af det periodiske system.

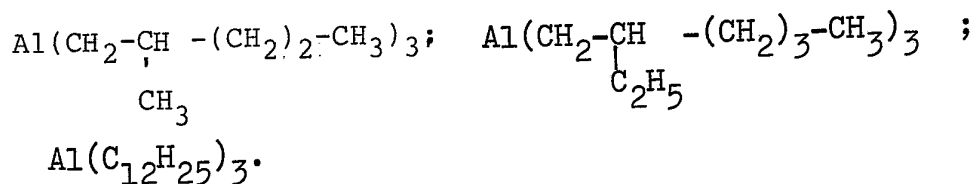
De mest interessante resultater er opnået ved anvendelse af bestanddel a) i form af et additionsprodukt af en Al-trialkyl-forbindelse med en elektrondonor-forbindelse udvalgt fra esterne og polyaminforbindelserne. Eksempler på disse forbindelser er ethylbenzoat, paramethoxyethylbenzoat, diethylcarbonat, ethylacetat, N,N,N',N'-tetramethylethylen-diamin, 1,2,4-trimethylpiperazin, dimethylmaleat, triethylborat, ethyl-o-chlorbenzoat, ethylnaphthoat, ethyltoluat, ethyl-p-butoxybenzoat, ethylcyclohexanoat og ethylpivalat.

Det anvendte molforhold i forbindelsen Lewisbase/organisk Al-forbindelse i bestanddel a) er under 1, idet det ligger mellem 0,3 og 0,5, når basen er en ester eller en diamin.

De følgende Al-trialkyl-forbindelser er særligt velegnet til fremstilling af bestanddel a):

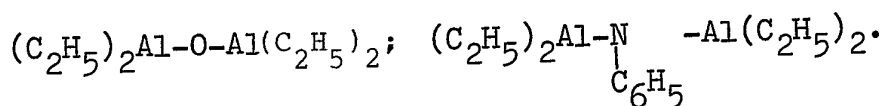


Eksempler på andre Al-trialkyler er:



De metalorganiske forbindelser, der indeholder to eller flere Al-atomer, der er bundet til hinanden via et O- eller N-atom, fremkommer ved at omsætte en Al-trialkyl-forbindelse med vand, ammoniak eller en primær amin i henhold til konventionelle metoder:

Nogle eksempler på disse forbindelser er:



Bestanddel a) af katalysatoren kan fremstilles i henhold til forskellige metoder, hvorved den foretrukne består i en præliminær reaktion mellem elektrondonor-forbindelsen og en organisk Al-forbindelse i et passende molært forhold, hvorefter der foretages en reaktion med bestanddel b).

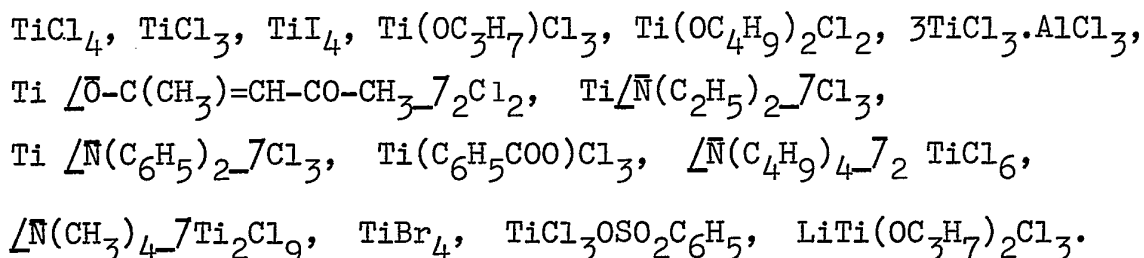
I henhold til en anden metode fremstilles bestanddel a) in situ ved at omsætte Al-trialkyl-forbindelsen med bestanddel b) og ved derpå at tilsætte Lewis-basen i en mængde, der er passende til dannelse af bestanddel a).

De elektrondonor-forbindelser, der kan anvendes til fremstilling af bestanddel b), kan enten være dem, der allerede er specificeret i forbindelse med fremstillingen af bestanddel a), eller herfra afvigende forbindelser. Også i dette tilfælde er enhver elektrondonor-forbindelse, der er i stand til at frembringe komplekser med en halogeneret Ti-forbindelse, velegnet til fremstilling af bestanddel b). Den eneste betingelse er, at elektrondonor-forbindelsen skal være en diamin eller en polyamin i tilfælde af, at de forbindelser, der anvendes til fremstilling af bestanddel a), er en anden forbindelse end en ester eller en di- eller polyamin-forbindelse.

Elektron-donor-forbindelser er f.eks.: N,N,N',N'-tetramethylethylen-diamin, veratrol, ethylbenzoat, acetone, 2,5-hexandion, dimethylmaleat, dimethylmalonat, tetrahydrofurfurylmethylether, nitrobenzen, diethyl-carbonat, acetophenon, 1,2,4-trimethyl-piperazin, ethyl-acetat. Diaminer har vist sig at være særligt velegnet. Også esterne frembringer interessante resultater, når den base, der anvendes til fremstilling af bestanddel a), udvælges fra den gruppe, der består af en ester og en diamin.

De anvendelige Ti-forbindelser omfatter enhver halogeneret forbindelse af divalent, trivalent og tetravalent titan.

Eksempler på disse forbindelser er:

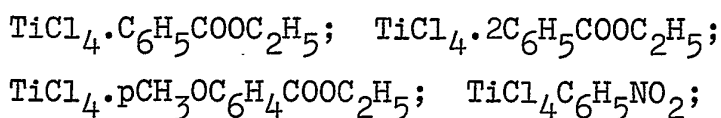


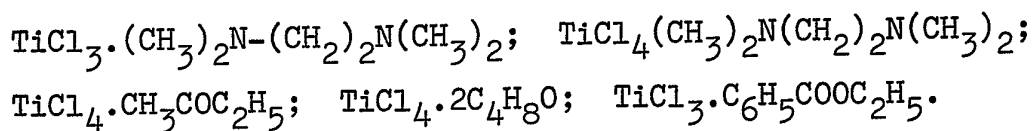
Den katalytiske bestanddel b) kan fremstilles i henhold til forskellige metoder. En af disse metoder, der også er den foretrukne, består i at kontakte magnesiumhalogenidet med en Ti-forbindelse, der tidligere er kompleksert med Lewis-basen under de betingelser, hvorunder det resulterende produkt har et overfladeareal, der overskrider $3 \text{ m}^2/\text{g}$. Dette resultat kan f.eks. opnås ved tør formaling (i fravær af opløsningsmidler) af bæreren i nærværelse af titan-forbindelsen.

Man kan også opnå interessante resultater ved blot at formale titan-forbindelsen med et forud aktiveret magnesiumhalogenid med et overfladeareal, der overskrider $3 \text{ m}^2/\text{g}$.

I almindelighed er overfladearealet af bestanddel b) større end $3 \text{ m}^2/\text{g}$, idet dette især kan have værdier mellem 20 og $50 \text{ m}^2/\text{g}$.

Eksempler på yderligere Ti-forbindelser er:





Mængden af titanforbindelser, der er tilstede på bæreren, ligger sædvanligvis mellem 0,1 og 10 vægt-%, udtrykt som metallisk titan.

Det molære forhold Ti/base/Al varierer fortrinsvis mellem 1:20:40 og 1:200:600. Magnesiumhalogenidet i den aktiverede tilstand, som foreligger i de katalysatorer, der anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, har et overfladeareal, der er større end $3 \text{ m}^2/\text{g}$ og/eller er karakteristisk ved, at der i Röntgenstrålespektret for det pulverformede produkt forekommer en halo i stedet for den mest intense diffraktionslinie af det ikke aktiverede Mg-halogenid.

Den foretrukne fremgangsmåde til aktivering af Mg-halogenidet består i at underkaste det ikke-aktiverede Mg-halogenid en findeling i henhold til kendt teknik. Findelingen gennemføres fortrinsvis i den tørre tilstand i en kuglemølle i fravær af indifferente fortyndingsmidler. Vandfrie forbindelser af grundstofferne af 1., 2., 3. og 4. gruppe i det periodiske system kan tilsættes til Mg-halogenidet uden i væsentligt omfang at reducere aktiviteten af de katalysatorer, der kan opnås fra disse forbindelser.

For at forhindre nogen væsentlig modifikation af den katalytiske aktivitet skal de før angivne vandfrie forbindelser fra den 1., 2., 3. og 4. gruppe af det periodiske system ikke reagere med magnesiumhalogenidet.

Typiske eksempler på de før angivne, anvendelige forbindelser er: LiCl , CaCO_3 , CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 , NaSO_4 , NaCO_3 , LiCrO_4 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_4$, CaSO_4 , BaCO_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, B_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , o.s.v.

Mængden af de materialer, der kan inkorporeres i det vandfrie magnesiumhalogenid, ligger indenfor et bredt interval, der f.eks. varierer mellem 30 og 70 vægt-%.

Foretrukne katalysatorer fremstilles ved at blande følgende to bestanddele:

- a) en Al-trialkyl-forbindelse, især Al-triethyl, Al-triisobutyl, komplekseret med 0,1 - 0,4 mol af en ester af en aromatisk syre, såsom f.eks. ethyl- eller butyl-benzoat, eller ethyl p-methoxybenzoat;
- b) det produkt, der fremstilles ved at understøtte et 1:1 eller 1:2 kompleks mellem $TiCl_4$ eller $TiCl_3$ og en ester af en aromatisk syre, især de før angivne estere, på $MgCl_2$, hvorved forholdet mellem antallet af g-atomer Ti og det totale antal mol af estere, der er anvendt til fremstilling af katalysatoren, ligger mellem 0,05 og 0,005, idet bestanddel b) er karakteristisk ved, at der i Röntgenstrålespektret forekommer en halo i stedet for den mest intense diffraktionslinie af spektret af normalt $MgCl_2$.

Bestanddel b) fremstilles ved at fremstille komplekset af $TiCl_4$ og organisk ester i henhold til kendte metoder og ved derpå at udsætte både kompleks og $MgCl_2$ for samtidig findeling, indtil den før angivne karakteristiske halo forekommer i spektret.

Polymerisation af blandingerne af ethylen og propylen gennemføres ved en temperatur, der ligger mellem -10 og $+80^\circ C$, fortrinsvis mellem 0 og $40^\circ C$, fortrinsvis ved at arbejde i flydende propylen som reaktionsmedium. Det er imidlertid muligt også at anvende indifferente carbonhydrid-fortyndingsmidler, såsom hexan, heptan, cyclohexan, benzen, toluen, o.s.v.

Polymerisation i nærværelse af fortyndingsmidler gennemføres fortrinsvis ved temperaturer mellem 40 og $80^\circ C$. For at opnå produkter, der har en så homogen sammensætning som muligt, må koncentrationen af de monomere holdes konstant under polymerisationen. Molekylvægten af de copolymere kan reguleres ved at anvende reguleringsmidler af den kendte type, såsom f.eks. hydrogen. For at opnå de bedste elastiske og mekaniske egenskaber bør grænseviskositetstallet af de copolymere (målt i tetralin ved $135^\circ C$) overskride 2 dl/g, og i almindelighed ligger det mellem 2 og 8 dl/g.

Hvis en vis grad af umættethed skal indføres i de copolymere for at meddele disse særlige reaktivitetsegenskaber, gennemføres polymerisationen af blandingerne af ethylen og propylen i nær-

værelse af carbonhydrider, der mindst indeholder to dobbeltbindinger. De diener og polyener, der anvendes på det område, der udgøres af EPDM-gummiarterne for at gøre disse vulkaniserbare med svovl, kan anvendes til et sådant formål.

Indholdet af enheder af umættet carbonhydrid ligger i tilfælde af, at de anvendes, mellem 1 og 10 vægt-%. Den copolymere udvindes fra reaktionsmediet og tørres i overensstemmelse med de metoder, der sædvanligvis anvendes på det område, der omfatter polymere og copolymere af alkener.

På grund af den høje aktivitet af de katalysatorer, der anvendes, er det i almindelighed ikke nødvendigt at rense den polymere for katalysatorremanenser. De andre efterbehandlingsoperationer (homogenisering og granulering) gennemføres også i henhold til konventionelle metoder. De fyldstoffer, der almindeligvis anvendes på gummiområdet, kan inkorporeres i de copolymere ifølge opfindelsen. Yderligere kan man inkorporere pigmenter, stabiliseringsmidler, smøremidler og andre additiver, samt polymere, såsom polyethylen og polypropylen.

Omdannelsen af de copolymere til tildannede genstande gennemføres i overensstemmelse med de teknologier, der sædvanligvis anvendes til formning af termoplastiske polymere. I sammenligning med de vulkaniserede gummiarter frembyder de copolymere ifølge opfindelsen den store fordel, at de ikke kræver nogen vulkaniseringsbehandlinger, og at de som følge deraf muliggør en genanvendelse af det behandlede materiale og af affaldet.

De copolymere er særligt velegnet til følgende anvendelsesformål: skosåler, dele til biler, såsom f.eks. kofangere, rør, pakninger og flexible sammenføjninger, sportsartikler, såsom hjelme, svømmefødder og undervandsmasker.

De følgende eksempler er angivet for bedre at illustrere den foreliggende industrielle opfindelse, uden at disse dog skal opfattes i begrænsende forstand.

Med mindre andet er angivet, er de mængder, der er angivet i eksemplerne, på vægtbasis; de målte værdier for brudstyrke, forlængelse ved brud, 300% modul og formændring under spænding ved 75% er blevet udført i henhold til standarden i ASTM D 412; i forbindelse med hårdhedsmålingen har man anvendt Shore A hårdhedsprøven ASTM D 676. Prøvestykkerne er blevet udskåret fra en plade fremstillet ved kompressionsstøbning i en presse ved 150°C i 15 minutter og påfølgende afkøling i 10 minutter med cirkulerende vand.

Grænseværdistallet $[\eta]$ er blevet bestemt i tetralin ved 135°C med en koncentration af den polymere på 0,1 vægt-%.

Forholdet R i det infrarøde spektrum er blevet bestemt på et polymert laminat med en tykkelse på ca. 0,10 - 0,15 mm, fremstillet ved kompressionsstøbning i en nitrogenatmosfære ved en temperatur på ca. 160°C, og ved derpå gradvist at afkøle til ca. 90°C mellem pladerne af pressen og under en svag nitrogenstrøm.

Absorptionsspektret af prøvestykket i intervallet mellem 10,6 og 13,2 μm er bestemt ved hjælp af et spektrofotometer.

Med henblik på beregningen trækker man en basislinie tangentielt til spektret i de to maximale transmissionspunkter, hvorved et er placeret omkring 11,35 μm og det andet omkring 12,9 μm .

Absorptionsevnen bliver derpå målt i forhold til denne basislinie ved 11,88 μm (minimalt transmissionspunkt) og ved 12,16 μm .

Der anvendes et instrument med optik i NaCl eller et ækvivalent dertil (f.eks. et PERKIN-ELMER spektrofotometer model 221).

Ethylenprocenten bestemmes i overensstemmelse med den spektrofotometriske metode på et polymert laminat med en tykkelse mellem 0,01 og 0,05 cm fremkommet ved kompressionsformning. Registrering forekommer i en celle, der er opvarmet til 120°C. Absorptionskurverne i zonen mellem 12,5 og 15 μm registreres. Med henblik på beregningen gør man brug af følgende formel:

$$\text{Vægt-\% ethylen} = \frac{D_{13,30} + D_{13,70} + D_{13,90}}{1,09 \cdot S} ,$$

hvor $D_{13,30}$, $D_{13,70}$, $D_{13,90}$ er de optiske tætheder ved henholdsvis 13,30, 13,70 og 13,90 μm , og hvor S er tykkelsen af prøvestykket (i cm). De optiske tætheder beregnes i forhold til en basislinie, der er en tangent til spektret i de to maximale transmissionspunkter, hvoraf et er anordnet omkring 12,9 μm og det andet omkring 14,6 μm .

Laminattykkelsen må være af en sådan art, at transmissionen i punktet for den minimale transparens ikke er under 20%.

Målingen med Röntgenstråler for at bestemme indhold og type af krystallinitet gennemføres på et laminat, der er formet i en presse ved 150°C i en nitrogenatmosfære, hærdet i 1 time ved 100°C og derpå gradvist afkølet.

EKSEMPEL 1

Til en opløsning af 83 g TiCl_4 i 450 ml n-hexan tilsættes der i løbet af 60 minutter ved 70°C en opløsning af ethylbenzoat (EB) i n-hexan (1/1 på volumenbasis) i en sådan mængde, at der forelå et slutteligt forhold TiCl_4/EB på 1,2 mol. Reaktionen gennemføres i yderligere 60 minutter. Opløsningen fordampes til tørhed ved 50°C. Komplekset (250 g) findeles i 36 timer sammen med vandfrit MgCl_2 (1000 g) i en vibrerende kuglemølle med et indhold på 6 liter. Ti-indholdet i det findelte produkt er ca. 3 vægt-%. 5000 cm^3 propylen indføres i en 6 liter autoklav, der er fremstillet af rustfrit stål, der er termoreguleret i kappen, afluftet og som er forsynet med en sabelomrører, en termometerbrønd, en trykmåler og en prøveprop til gaschromatografisk analyse.

Temperaturen i autoklaven indstilles på 10°C. Ethylen indføres deri gennem et dypperør, indtil der nås et tryk på 7,3 atm., og temperaturen holdes konstant ved 10°C. Separat fremstilles der en 2% opløsning af en blanding bestående af 5,7 g (50 millimol) Al-triethyl og af 3,35 g (18,3 millimol) ethylanisat i n-hexan. Man lader denne opløsning reagere ved stuetemperatur i 25 minutter før anvendelsen, og derpå indføres den i autoklaven under et tryk hidrørende fra en indifferent gas. 0,4 g af et pulver, der er fremstillet ved som beskrevet i det foregående at findele kom-

plexet TiCl_4 ·ethylbenzoat sammen med MgCl_2 , suspenderes i 35 cm^3 n-hexan og indføres derpå under tryk i autoklaven.

Under reaktionen holdes trykket konstant ved tilførsel af ethylen. Efter 60 minutters forløb standses reaktionen ved tilsætning af 50 cm^3 methanol, og den polymere, der er udtaget fra autoklaven i form af et pulver, befries for det opløsningsmiddel, der foreligger deri, ved hjælp af dampinjektion. På denne måde fremkommer der 400 g polymer, idet udbyttet er 33.300 g pr. g metallisk Ti.

Den polymere tilsættes sammen med 0,2 vægt-% af et stabiliseringsmiddel, n-octadecyl-(4-hydroxy-3,5'-ditert.-butyl-phenyl)propionat (Irganox 1076), i en kalender, og der homogeniseres i ca. 10 minutter ved en gennemsnitlig temperatur på 120°C .

Prøverne til bestemmelse af de mekaniske egenskaber, den infrarøde prøve og bestemmelsen af grænseviskositetstallet, af uopløseligheden i xylen ved stuetemperatur og af krystalliniteten under anvendelse af Röntgenstråler gennemføres på prøvestykker, der er fremstillet i overensstemmelse med kendt teknik.

De mekaniske egenskaber er som følger:

Brudstyrke	148 kg/cm^2
Forlængelse ved brud	770 %
Modul ved 300 %	63 kg/cm^2
Formændring under spænding ved 75 %	27 %
Mooney-viskositet (5+5) ved 190°C	34
SHORE A hårdhed ved 23°C	85
" " " " 150°C	10

De andre egenskaber for den polymere er:

$$[\eta] = 4,0 \text{ dl/g}$$

$$\text{Ethylen-indhold} = 20,7 \text{ vægt-\%}$$

$$\text{R-forhold} = 3,55$$

Krystallinitet af polypropylentypen under anvendelse af Röntgenstråler er 32%, og krystallinitet af polyethylentypen kan ikke bestemmes.

Ved ekstraktion med xylen ved 23°C forekommer der en opløselig fraktion (57,2%) og en uopløselig remanens (42,8%). Ved ekstraktion med n-heptan ved kogepunktet udgør den opløselige fraktion 61,5%, mens remanensen andrager 38,5%. Remanensen i xylen udviser følgende egenskaber:

$$[\eta] = 4,9 \text{ dl/g}$$

Ethylenindhold = 15,1 vægt-%

R-forhold = 5,45

Krystalliniteten af polypropylentypen andrager 50%, og man kan ikke konstatere nogen krystallinitet af polyethylentypen.

Egenskaberne af den fraktion, der er opløselig i xylen, er som følger:

$$[\eta] = 3,5 \text{ dl/g}$$

Ethylenindhold = 29,6%

R-forhold = 1,74

Krystalliniteten af polypropylentypen er under 10%, og man kan ikke bestemme nogen krystallinitet af polyethylentypen.

EKSEMPEL 2

Eksempel 1 gentages, men under anvendelse af et tryk på 8 atm. i stedet for 7,3 og under anvendelse af 0,240 g katalytisk bestanddel, bestående af 0,051 g af komplekset $\text{TiCl}_4 \cdot \text{ethylbenzoat}$ og af 0,189 g MgCl_2 . Ved slutningen af reaktionen arbejdes der som i eksempel 1.

De mekaniske egenskaber er som følger:

Brudstyrke	118 kg/cm ²
Forlængelse ved brud	590 %
Modul ved 300%	56 kg/cm ²
Formændring under spænding ved 75%	16 %
SHORE A hårdhed ved 23°C	80
" " " " 150°C	14

Grænsevæiskositetstallet $[\eta]$ er 6,7 dl/g. Krystalliniteten hidrørende fra propylenenheder bestemt under anvendelse af Röntgenstråler er 20%. Procentdelen af ethylen i det rå materiale andrager ca. 33,1 vægt-%, og i remanensen 15,1 vægt-%. Remanensen i xylen ved 23°C andrager 43,7 vægt-%.

R-forholdet i det rå produkt er 3,1, mens det i remanensen er 4,1. Den fraktion, der er opløselig i xylen, indeholder 63,2 vægt-% ethylen; der kan under anvendelse af Röntgenstråler ikke konstateres nogen krystallinitet.

EKSEMPEL 3

Man gør brug af en autoklav, der er fremstillet af rustfrit stål, der rummer 20 liter, hvoraf 15 liter er anvendelige, som er forsynet med et termoreguleringssystem, en omrører af kamtypen, en termometerbrønd og en prøveprop til gaschromatografisk analyse. Til autoklaven, der drives kontinuerligt, tilføres der propylen, ethylen, opløsningsmiddel og katalysatorer, og fra bunden udtager man den polymere og de ikke omdannede monomere, således at man holder niveauet konstant. Den polymere, der udtages fra bunden, separeres fra de monomere i en opsamlingstank, der indeholder vand, som holdes ved 100°C. I en sådan beholder destillerer man de monomere af, mens den polymere ekstraheres sammen med vandet i form af en dispersion. Til den før beskrevne reaktor tilfører man bestanddelen fra katalysatorsystemet på følgende måde.

En 10% opløsning af $AlEt_3$ i n-hexan sammen med en 2% opløsning af MB (methylbenzoat) i n-hexan indføres i reaktoren gennem et rør med lille diameter. Den gennemsnitlige opholdstid i røret (der holdes ved stuetemperatur) er ca. 26 minutter. Umiddelbart før indgangen i reaktoren tilføres der til røret en 2% suspension i n-hexan af et samtidigt findelt produkt af $TiCl_4$ -EB (ethylbenzoat) med $MgCl_2$ (Ti i det samtidigt findelte produkt andrager 3 vægt-%; findelingstiden er 36 timer).

Driftsbetingelserne af autoklaven er som følger:

Temperatur

ca. 13°C

Tryk 9,5 atm. (abs)
 Henstandstid ca. 104 minutter.

Tilførselsstrømmen består af følgende bestanddele:

Propylen	3,62 kg/h
Ethylen	0,568 kg/h
n-hexan	0,410 kg/h
AlEt ₃	9,31 g/h
MB	5,75 g/h
TiCl ₄ -EB + MgCl ₂	0,321 g/h

Det AlEt₃/MB molære forhold er 1,94.
 Det Al/Ti molære forhold er 406.

Den tid, der kræves af prøven, er 13,5 timer. Der er fremkommet 10 kg polymer, og udbyttet er 76.923 g polymer/g titan.

Produktets egenskaber:

Ethylenindhold = 42,1 vægt-%.

Krystalliniteten af polypropylentypen bestemt under anvendelse af Röntgenstråler er 7,5%; krystalliniteten af polyethylentypen er ca. 5%.

$[\eta] = 8,1$ dl/g

Mooney-viskositet (5'+5') ved 190°C = 44

R-forhold = 2,46

Mekaniske egenskaber:

Brudstyrke =	176 kg/cm ²
Forlængelse ved brud =	630 %
Formændring under spænding ved 75% =	13 %
SHORE A hårdhed ved 23°C =	77
" " " " 150°C =	20

EKSEMPEL 4

Forsøget i eksempel 3 er blevet gentaget, men man varierer driftsbetingelserne på følgende måde:

Driftsbetingelser:

temperatur = 15°C
 tryk = 9,5 atm. abs.
 henstandstid = 88 timer

Tilførte materialer:

propylen	=	3,95 kg/h
ethylen	=	0,515 kg/h
n-hexan	=	0,846 kg/h
hydrogen	=	1,25% på molbasis i gasfasen
AlEt ₃	=	9,456 g/h
MB	=	3,877 g/h
TiCl ₄ -EB + MgCl ₂	=	0,756 g/h
AlEt ₃ /MB molært forhold	=	2,91
Al/Ti	" "	= 175

Forsøget blev gennemført i 12 timer. Der fremkom 10,9 kg polymer, og udbyttet er 40.000 g/g titan.

Egenskaber af produktet:

Ethylenindhold = 36,7 vægt-%.

Krystalliniteten af polypropylentypen under anvendelse af Röntgenstråler = 10%; spor af krystallinitet af polyethylentypen.

$[\eta] = 3,8$ dl/g

Mooney viskositet (5'+5') ved 190°C = 46

R-forhold = 3,45

Brudstyrke = 126 kg/cm²

Forlængelse ved brud = 730%

Formændring under spænding ved 75% = 27%

SHORE A hårdhed ved 23°C = 84

" " " " 150°C = 16

EKSEMPEL 5 til 9

5000 cm³ propylen indføres i den i eksempel 1 angivne 6 liter autoklav. Temperaturen af autoklaven indstilles på den i forvejen fixerede værdi, hvorpå man indførte det i tabel 1 angivne

overtryk ved hjælp af ethylen. Nu indføres katalysatoren, der er blevet fremstillet separat under anvendelse af de i eksempel 1 angivne forholdsregler, idet man går ud fra 50 millimol aluminium-triethyl, ethylanisat i en mængde svarende til et molært forhold AlEt_3 /ethylanisat på 2,73, og 0,15 millimol af komplekset $\text{TiCl}_4 \cdot \text{ethylbenzoat}$ understøttet på MgCl_2 . I eksempel 8 og 9 har man sammen med ethylenet indført hydrogen i en procentdel af henholdsvis 1 og 3 volumen-%. Både reaktionsbetingelser og opnåede forsøgsresultater er angivet i tabel 2.

Tabel 2

	Eksempler				
	5	6	7	8	9
Ethylen-overtryk, atm.	0,5	1,0	1,2	1,2	1,2
Hydrogen, volumen-%	-	-	-	1	3
Temperatur, °C	0	20	10	10	10
Reaktionstid, minutter	75	60	60	60	60
Polymerudbytte, g/g Ti	9000	44100	34000	33000	28000
Ethylenindhold, vægt-%		25,8	32,7	34,3	35,9
Krystallinitet bestemt ved Röntgenstråler					
polyethylen-type %	spor	spor	ubestemmelig	spor	ubestemmelig
polyethylen-type %	30	20	15	10	5
$[\eta]$ dl/g	6,8	7,7	5,9	3,6	3,3
ML viskositet (5'+5') ved 190°C				40	28
R-forhold		2,44			
Fraktion uopløselig i xylene ved 23°C					
R-forhold af den uopløselige remanens					
Brudstyrke, kg/cm^2	149	106	158	112	102
Forlængelse ved brud, %	580	340	660	760	740
Modul ved 300 %, kg/cm^2	75	94	64	46	48
Formændring under spænding ved 75%	18	20	16	29	28
SHORE A hårdhed: ved 23°C	87	87	82	83	85
" " " ved 150°C	18	23	15	15	12

EKSEMPEL 10

Man gennemfører en polymerisation, generelt som angivet i eks. 5-9, under anvendelse af følgende parameterverdier:

ethylen-overtryk, atm.	0,5
hydrogen, volumen-%	-
temperatur, °C	20
reaktionstid, minutter	60

Dog anvendes methylbenzoat i stedet for ethylanisat i en mængde svarende til et molært forhold AlEt_3 /methylbenzoat lig 3.

Den fremkomne polymer andrager 25.000 g per g metallisk Ti.

Egenskaber af produktet:

Ethylenindhold = 22,6 vægt-%

Krystallinitet bestemt under anvendelse af Röntgenstråler af polypropylentypen = 15%, og af polyethylentypen ikke konstaterbar.

$[\eta] = 5,0$ dl/g

Mooney-viskositet (5+5) ved 190°C = 41

R-forhold = 3,89

Mekaniske egenskaber:

Brudstyrke = 147 kg/cm²

Forlængelse ved brud = 710 %

Modul ved 300% = 79 kg/cm²

Formændring ved spænding ved 75% = 30%

SHORE A hårdhed ved 23°C = 90

" " " " 150°C = 12

EKSEMPEL 11 og 12

Til en autoklav, der var fremstillet af rustfrit stål, som rummede 2 liter, som var afluftet, og som var forsynet med omrører, termometerbrønd, trykmåler og prøveprop til gaschromatografisk analyse, tilføres der en forud fixeret mængde propylen og i eksempel 11 og 12 n-heptan. Autoklavens temperatur indstilles på en bestemt

værdi, hvorpå et overtryk af ethylen indføres, som angivet i tabel 3. Under anvendelse af de i eksempel 1 angivne forholdsregler indfører man i autoklaven en katalysator, der er fremstillet separat under de i eksempel 1 angivne betingelser, og som består af 10 millimol aluminium-triethyl, 3,66 millimol ethyl-anisat og 0,05 millimol af et TiCl_4 -ethylbenzoat-komplex understøttet på MgCl_2 .

Mængderne af reagenserne, reaktionsbetingelserne og de opnåede reaktionsresultater er angivet i tabel 3.

Tabel 3

	Eksempler	
	11	12
Propylen, cm^3	450	450
n-heptan, cm^3	200	200
Ethylen-overtryk, atm.	1,0	0,5
Temperatur, °C	60	60
Reaktionstid, minutter	60	60
Polymerudbytte, g/g Ti	15000	23000
Ethylenindhold, vægt-%	32,3	25,3
Krystallinitet med Röntgenstråler: af polyethylen-typen %	ubestemmelig	spor
af polypropylen-typen, %	15	10
$[\eta]$, dl/g	5,6	4,6
Brudstyrke, kg/cm^2	160	107
Forlængelse ved brud, %	730	770
Modul ved 300 %, kg/cm^2	65	41
Formændring under spænding ved 75%, %	19	20

EKSEMPEL 13

Man gennemfører en polymerisation, generelt som angivet i eks. 5-9, under anvendelse af følgende parameterverdier:

ethylen-overtryk, atm. 0,5
hydrogen, volumen-% -

temperatur, °C	-10
reaktionstid, minutter	150

Der fremkom 38.000 g polymer pr. g metallisk Ti.

Produktets egenskaber :

Ethylenindhold = 25,8 vægt-%

Krystallinitet under anvendelse af Röntgenstråler: af polypropylentypen = 15%, af polyethylentypen : ikke konstaterbar

$[\eta] = 6,6$ dl/g

R-forhold = 3,79

Den opløselige fraktion, der fremkom ved ekstraktion med n-heptan ved kogepunktet, andrager 48,3%, mens remanensen er 51,7%.

Remanensen i n-heptan har et ethylenindhold på 19,5%.

De mekaniske egenskaber af det rå produkt er som følger:

Brudstyrke	220 kg/cm ²
Forlængelse ved brud	755 %
Modul ved 300 %	72 kg/cm ²
Formændring under spænding ved 75%	20 %
SHORE A hårdhed ved 23°C	85
" " " " 150°C	10

P a t e n t k r a v :

1. Copolymere af propylen med ethylen, der er velegnet som termoplastiske gummimaterialer, som indeholder mellem 50 og 80 vægt-% propylenenheder, og eventuelt fra 1 til 10 vægt-% enheder, der er afledt af carbonhydrider med mindst to dobbeltbindinger, og som ved Röntgenstråleundersøgelse i den ikke orienterede tilstand udviser en krystallinitet af polypropylen-typen og/eller af polyethylen-typen, idet krystalliniteten ligger mellem 3 og 50%, og krystalliniteten af polyethylen-typen er under 20%, k e n d e t e g n e t ved, at der i deres infrarøde spektrum foreligger et R-forhold mellem absorptionsintensiteten af båndet ved $11,88 \mu\text{m}$ og absorptionsintensiteten af båndet ved $12,16 \mu\text{m}$ på mellem 2 og 6, at R-forholdet er under 4, når indholdet af propylen i de polymere er lavere end 70 vægt-%, mens R-forholdet ligger mellem 3 og 6, når indholdet af propylen ligger mellem 70 og 80 vægt-%, og at de copolymere ved ekstraktion med xylen ved stuetemperatur udviser en uopløselig remanens, der andrager 40-75 vægt-% af den rå polymer.
2. Copolymere ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at de indeholder mellem 55 og 70 vægt-% propylenenheder, og at R-forholdet har en værdi mellem 2,2 og 3,5.
3. Copolymere ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at de indeholder mellem 70 og 80 vægt-% propylenenheder, og at R-forholdet har en værdi, der ligger i intervallet mellem 3,5 og 5,0.
4. Fremgangsmåde til fremstilling af copolymere ifølge krav 1 til 3, k e n d e t e g n e t ved, at blandingerne af propylen og ethylen ved en temperatur mellem -10°C og $+80^{\circ}\text{C}$, og eventuelt i nærværelse af små mængder af et carbonhydrid, der i det mindste indeholder to dobbeltbindinger, polymeriseres i nærværelse af en katalysator, der består af det produkt, der fremkommer ved at omsætte følgende bestanddele a) og b):
 - a) produktet hidrørende fra additions- og/eller substitutionsreaktionen mellem en elektrondonor-forbindelse (Lewis-base) og en Al-trialkyl-forbindelse, eller additionsreaktionsproduktet mellem en elektrondonor-forbindelse og en Al-alkyl-forbindelse, der inde-

holder to eller flere aluminiumatomer, der er bundet til hinanden gennem et oxygen- eller nitrogenatom, hvorved bestanddel a) er karakteristisk ved, at den fremstilles ved omsætning mellem 1 mol Al-alkyl-forbindelse og 0,1 - 1 mol af en Lewis-base udvalgt fra esterne af oxygenerede organiske eller uorganiske syrer, polyaminforbindelserne og enhver anden Lewis-base end de ovenfor angivne estere og polyaminforbindelser, under forudsætning af, at bestanddel b) i dette sidste tilfælde fremstilledes udgående fra en halogeneret Ti-forbindelse i form af et kompleks med en polyamin;

b) det produkt, der fremkommer ved at bringe reaktionsproduktet af en halogeneret forbindelse af di-, tri- eller tetravalent Ti og en elektrondonor-forbindelse i kontakt med en bærer bestående af eller omfattende et vandfrit magnesiumdihalogenid, hvorved bestanddel b) er karakteristisk ved, at der i dets Röntgenstrålespektrum af pulverformigt materiale viser sig en halo i stedet for den mest intense diffraktionslinie, der er karakteristisk for Röntgenstrålespektret af pulverformigt, normalt, ikke-aktiveret magnesiumhalogenid, og at mængden af Ti-forbindelse, der findes deri, udtrykt som metallisk Ti, er under 0,3 gram-atomer per mol af den totale mængde af den elektrondonor-forbindelse, der anvendes til fremstilling af katalysatoren, hvorved det molære forhold mellem Ti-forbindelsen og Al-alkyl-forbindelsen ligger mellem 0,001 og 0,1.