

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT (11) 150148 B



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 3442/73

(51) Int.Cl.⁴: C 08 F 10/00

(22) Indleveringsdag: 21 jun 1973

C 08 F 4/62

(41) Alm. tilgængelig: 23 dec 1973

(44) Fremlagt: 15 dec 1986

(86) International ansøgning nr.: —

(30) Prioritet: 22. jun. 1972 LU 65587

(71) Ansøger: *SOLVAY & CIE SOCIETE ANONYME; Bruxelles, BE.

(72) Opfinder: Eugene *Berger; BE.

(74) Fuldmægtig: Patentbureauet Hofman-Bang & Boutard

(54) Fremgangsmåde til polymerisation eller copolymerisation af alfa-olefiner med 2 – 6 carbonatomer samt katalytisk kompleks til brug ved fremgangsmåden

LN 150148 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til lavtryks-polymerisation eller copolymerisation af α -olefiner med 2 - 6 carbonatomer samt et katalytisk kompleks til brug ved fremgangsmåden.

Det er kendt ved lavtrykspolymerisation af olefiner at anvende katalytiske systemer, der indeholder en overgangsmetalforbindelse samt en organometallisk forbindelse.

Fra belgisk patent nr. 650.679 er det kendt som overgangsmetalforbindelse i de nævnte katalytiske systemer at anvende et fast stof, der er opnået ved at omsætte en overgangsmetalforbindelse med et hydroxychlorid af et divalent metal, såsom $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$.

Fra belgisk patent nr. 730.068 er det kendt at anvende katalytiske systemer, hvor en af bestanddelene ligeledes er reaktionsproduktet mellem en overgangsmetalforbindelse og en fast bærer, der består af et hydroxyleret eller hydratiseret halogenid af et divalent metal.

I fransk patentskrift nr. 2.014.887 beskrives katalytiske systemer af samme art, hvor man anvender reaktionsproduktet mellem en overgangsmetalhalogenforbindelse og et halogenid af et divalent metal, der er kompleksbundet ved hjælp af en elektrondonor.

De ovenfor beskrevne katalytiske systemer er mere aktive end katalytiske systemer, hvor overgangsmetalforbindelsen anvendes alene. Imidlertid er deres aktivitet utilstrækkelig, eftersom de ved hjælp af disse systemer opnåede polyolefiner udviser for høje koncentrationer af katalysatorrester til visse anvendelser.

Det har nu vist sig, at man kan opnå katalytiske komplekser, der ligeledes fremstilles ud fra halogenider af divalente metaller, men som udviser væsentligt større aktiviteter end de kendte katalysatorer.

Den foreliggende opfindelse angår således en fremgangsmåde til polymerisation eller copolymerisation af α -olefiner med 2 - 6 carbonatomer, hvor man arbejder i nærværelse af et katalytisk system indeholdende en organisk forbindelse af et metal fra gruppe Ia, IIa, IIb, IIIb eller IVb i det periodiske system og et fast katalytisk kompleks indeholdende halogen, et divalent metal og et overgangsmetal fra gruppe IVa, Va eller VIa i det periodiske system, og fremgangsmåden er ejendommelig ved, at det katalytiske kompleks er fremstillet ved at omsætte:

- (1) et dihalogenid, et hydroxyhalogenid eller et alkylhalogenid af et divalent metal,
- (2) en halogenfri, oxygenholdig organisk forbindelse med den almene formel $[TO_x(OR)_y]_m$, hvori T betegner et metal fra gruppe IVa, Va eller VIa i det periodiske system, R er et carbonhydridradikal med 1 - 20 carbonatomer, x og y er vilkårlige tal, der er forligelige med valensen af T, hvorhos $x \geq 0$ og $y > 0$, og m er et helt tal, og
- (3) et aluminiumhalogenid med den almene formel AlR'_nX_{3-n} , hvori R' er et carbonhydridradikal med 1 - 20 carbonatomer, X er halogen,

og n er et tal, således at $0 \leq n < 3$, samt eventuelt yderligere

(4) en oxygenholdig organisk forbindelse af et metal fra gruppe IIIb eller IVb i det periodiske system.

Opfindelsen angår også et fast katalytisk kompleks, der er ejendommeligt ved det i krav 5's kendetegnende del anførte.

Som eksempler på dihalogenider af divalente metaller, der kan anvendes som komponent (1), og som giver gode resultater, kan nævnes MgF_2 , MgCl_2 , MgBr_2 , MgI_2 , CaCl_2 , ZnCl_2 , FeCl_2 , NiCl_2 og SnCl_2 .

Som eksempler på hydroxyhalogenider kan nævnes Mg(OH)Cl , Mg(OH)Br og Mn(OH)Cl , og som alkylhalogenid kan nævnes $\text{Hg(C}_2\text{H}_5\text{)Cl}$.

Man kan også anvende hydratiserede halogenider af divalente metaller. Blandt denne type forbindelser kan man især nævne hydratiserede dihalogenider, såsom $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{MgBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{MgI}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ og $\text{MgI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Blandt denne klasse af forbindelser kan man også regne dihalogenider af divalente metaller af den kommercielle type, der sædvanligvis benævnes "vandfri", men som i virkeligheden er hydratiserede dihalogenider indeholdende et molekyle vand eller mindre pr. molekyle dihalogenid af divalent metal. Kommercielle "vandfri magnesiumdihalogenider" er typiske eksempler på sådanne forbindelser.

Man kan endvidere naturligvis anvende hydrolyseprodukter af hydratiserede divalente metal-halogenider, når blot disse produkter stadig indeholder bindinger af typen divalent metal-halogen.

Man kan endvidere anvende blandede forbindelser indeholdende halogenider af divalente metaller. Typiske eksempler på sådanne forbindelser er basiske halogenider af magnesium, såsom $\text{MgCl}_2 \cdot \text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{MgO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ og $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{MgO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Endvidere kan man anvende flere halogenider af divalente metaller.

Som komponent (2) anvendes halogenfri, oxygenholdige organiske forbindelser med den almene formel $[TO_x(OR)_y]_m$, hvor T er et metal fra gruppe IVa, Va eller VIA i det periodiske system, R betegner et carbonhydridradikal med 1-20 carbonatomer, x og y er vilkårlige tal, der er forligelige med valensen af metallet T, og hvorhos $x \geq 0$ og $y > 0$, og m er et helt tal. Det foretrækkes at anvende forbindelser, hvor x er valgt således, at $0 \leq x \leq 1$, og m er valgt således, at $1 \leq m \leq 6$.

Blandt de oxygenholdige organiske forbindelser, der er anvendelige ifølge opfindelsen, kan man nævne:

alkoxider, såsom $Ti(OC_3H_7)_4$, $Ti(OC_4H_9)_4$, $V(OC_3H_7)_4$ og $Zr(OC_3H_7)_4$

phenoxider, såsom $Ti(OC_6H_5)_4$

oxyalkoxider, såsom $VO(OC_3H_7)_3$

kondenserede alkoxider, såsom $Ti_2O(OC_3H_7)_6$, og

enolater, såsom titanacetylacetonat.

Anvendelsen af oxygenholdige organiske forbindelser indeholdende flere forskellige organiske radikaler er også omfattet af opfindelsen. Det samme gælder for anvendelsen af flere forskellige oxygenholdige organiske forbindelser af samme metal, og anvendelsen af flere oxygenholdige organiske forbindelser af forskellige metaller.

Forbindelsen (3), der anvendes til fremstilling af de omhandlede katalytiske komplekser, er som nævnt et aluminiumhalogenid. Det vælges blandt aluminiumhalogenider med den almene formel AlR'_nX_{3-n} , hvori R' er et carbonhydridradikal indeholdende 1 - 20 carbonatomer, fortrinsvis 1 - 6 carbonatomer, X betegner et halogenatom, d.v.s. fluor, chlor, brom eller iod, og n er et vilkårligt tal, således at $0 \leq n < 3$. Fortrinsvis vælges R' blandt lineært eller forgrenet alkyl, cycloalkyl, arylalkyl, aryl og alkylaryl. De bedste resultater er opnået, når X betegner chlor, og n er valgt således, at $0 \leq n \leq 2$, og fortrinsvis $1 \leq n \leq 2$.

Som eksempel på anvendelige aluminiumhalogenider ifølge opfindelsen kan man nævne: $AlCl_3$, $Al(C_2H_5)Cl_2$, $Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$ og $Al(C_2H_5)_2Cl$.

Man kan også anvende flere forskellige aluminiumhalogenider.

En særlig fordelagtig udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen består i, at man ved fremstillingen af katalytiske komplekser udover de nævnte tre reaktanter anvender en reaktant (4), der består af en oxygenholdig organisk forbindelse af et metal B fra gruppe IIIb eller IVb i det periodiske system.

Hertil anvendes fortrinsvis en oxygenholdig organisk forbindelse af aluminium eller silicium. De bedste resultater er opnået med aluminiumforbindelser. Derudover er de anvendelige oxygenholdige organiske forbindelser som reaktant (4) på alle punkter i overensstemmelse med den ovennævnte definition og begrænsning af reaktanten (2). Eksempler på anvendelige oxygenholdige organiske forbindelser som reaktant (4) er $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ og $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$.

Ved gennemførelse af reaktionen til dannelse af det katalytiske kompleks kan reaktanterne anvendes:

i fast form, f.eks. i suspension i et inert fortyndingsmiddel eller i form af tørre partikler,
på væskeform, når operationsbetingelserne muliggør det,
i form af en opløsning, eller
i form af en damp eller gas.

Det foretrækkes at gennemføre reaktionen til fremstilling af komplekset i væskemedium. Hertil kan man arbejde i nærværelse af et fortyndingsmiddel. I dette tilfælde vælger man fortrinsvis et fortyndingsmiddel, hvori mindst én af reaktanterne er opløselig, og ofte hvori reaktanten (2) er letopløselig. Man kan hertil anvende alle de sædvanlige opløsningsmidler indenfor den organiske kemi. Det foretrækkes imidlertid at anvende alkaner og cycloalkaner indeholdende 4-20 carbonatomer, såsom isobutan, n-pentan, n-hexan, cyclohexan, methylcyclohexan og dodecanerne. Man kan også anvende alkoholer med 1-12 carbonatomer pr. hydroxylgruppe, såsom ethanol, butanol og cyclohexanol. Når man anvender et fortyndingsmiddel, foretrækkes det, at den totale koncentration af den eller de opløste reaktanter er over 5 vægt-%, fortrinsvis over 20 vægt-% i forhold til fortyndingsmidlet.

Man kan også gennemføre reaktionen i væskeformigt medium under udelukkelse af fortyndingsmiddel, og dette er en foretrukken udførel-

sesform, idet man så vælger temperatur- og trykbetingelserne, således at mindst én af reaktanterne befinder sig på væskeform. Ofte er reaktanten (2) på væskeform under relativt milde temperatur- og trykbetingelser. Når reaktanten (2) ikke er væskeformig eller ikke anvendes i tilstrækkelig mængde, er det dog muligt at undgå fortyndingsmiddel, når man anvender en reaktant (4), der er væskeformig.

Den temperatur, hvorved man foretager reaktionen, er ikke kritisk. Man vælger den i reglen således, at en af reaktanterne er væskeformig eller opløst i fortyndingsmidlet. Af bekvemmelighedsgrunde foretrækkes det at arbejde ved 20° - 300° C, og især mellem 50° - 200° C. Trykket er heller ikke kritisk; man arbejder i reglen i omegnen af atmosfæretryk. For at fremme homogeniseringen af reaktionsmediet omrøres dette i reglen under reaktionens varighed. Reaktionen kan gennemføres kontinuerligt eller diskontinuerligt.

Tilsætningsrækkefølgen for reaktanterne er vilkårlig. Det foretrækkes imidlertid at gå frem efter en af følgende metoder:

- 1) man starter med reaktant (1) og reaktant (2), idet man blander dem progressivt eller sætter den ene til den anden; på samme måde tilsættes eventuelt reaktanten (4), hvorpå man progressivt tilsætter reaktanten (3);
- 2) man blander, fortrinsvis hurtigt, reaktanten (2) og reaktanten (3), hvorpå man tilsætter reaktanten (1), eller
- 3) man blander simultant og progressivt alle reaktanterne.

Tilsætningshastigheden for reaktanterne er heller ikke kritisk. Den vælges i reglen således, at man ikke fremkalder en pludselig opvarmning af reaktionsmediet, fordi reaktionen eventuelt løber løbsk.

De fortrinsvis anvendte mængder reaktanter er angivet nedenfor.

Mængden af reaktanten (2) (halogenfri oxygenholdig organisk forbindelse af metal T fra gruppe IVa, Va eller VIa med den på side 2 anførte formel) fastlægges i forhold til mængden af halogenid af divalent metal M, der anvendes. Den kan variere indenfor vide grænser, men det foretrækkes, at der er 0,01 - 100 gram-atomer metal T tilstede i den oxygenholdige organiske forbindelse pr. gram-atom metal M tilstede i halogenidet. Man har observeret, at de

mest virksomme katalytiske komplekser (i henseende til produktivitet og specifik aktivitet) er de, hvori det atomare forhold T/M er 0,025 - 5 gramatom/gramatom. De bedste resultater er opnået, når forholdet er 0,05 - 2,5 gramatom/gramatom.

Når man anvender den variant, hvor man anvender en reaktant (4) (oxygenholdig organisk forbindelse af et metal B fra gruppe IIIb eller IVb), skal denne reaktant anvendes i sådanne mængder, at forholdet mellem mængden af metal B og mængden af metal T tilstede i reaktanten (2) er 0,01 - 100 gramatom/gramatom. Fortrinsvis er det atomare forhold B/T 0,1 - 50 gramatom/gramatom. De bedste resultater er opnået, når forholdet er 1 - 20 gramatom/gramatom.

Den mængde reaktant (3) (aluminiumhalogenid), der skal anvendes, beregnes i forhold til den anvendte mængde reaktant (2) og eventuelt reaktant (4). Den kan ligeledes variere indenfor vide grænser. Det foretrækkes, at der er 0,1 - 10 mol aluminiumhalogenid pr. gramækvivalent metal T tilstede i den oxygenholdige organiske forbindelse af et metal fra gruppe IVa, Va eller VIa og metallet B, tilstede i den oxygenholdige organiske forbindelse fra gruppe IIIb eller IVb. Ved gramækvivalent forstås man her vægten i gram af de metaller, der er i stand til at reagere med eller erstatte et gramatom hydrogen. Fortrinsvis er denne mængde 0,25 - 2,5 mol pr. gramækvivalent. De bedste resultater er opnået med 0,5 - 1,5 mol pr. gramækvivalent.

De omhandlede katalytiske komplekser er faste. De er uopløselige i de alkaner og cycloalkaner, der er anvendelige som fortyndingsmidler. De kan anvendes til polymerisationen, i den form, hvori de opnås, uden at man separerer dem fra reaktionsmediet. Det foretrækkes dog at separere dem fra reaktionsmediet ved en vilkårlig separationsproces. Når reaktionsmediet er væskeformigt, kan man f.eks. anvende filtrering, dekantering eller centrifugering.

Separeringen af de katalytiske komplekser fra reaktionsmediet fremkalder fordele, som ikke opnås, hvis de anvendes i den form, hvori de er fremstillet. Således muliggør denne separation først og fremmest en fjernelse af uomsatte reaktanter, hvis tilstedeværelse kan medføre en betragtelig nedgang af den katalytiske aktivitet, eftersom disse reaktanter ikke er særligt produktive.

Endelig muliggør anvendelsen af disse katalytiske komplekser på fast

form, og separeret fra reaktionsmediet, at man opnår polymere med en mere regelmæssig struktur, sandsynligvis på grund af en bedre orienteret inkorporering af monomerenhederne i de voksende polymerkæder i løbet af polymerisationsløbet.

Yderligere medfører separeringen af de katalytiske komplekser fra reaktionsmediet en betragtelig nedgang i mængden af fine partikler, der er tilstede i polymerisationsmediet, hvilket har den virkning, at det forbedrer den polymeres morfologi betragteligt. Man observerer således ikke under polymerisationen dannelsen af dunede eller lådne polymere, hvilket er særdeles ubehageligt for transporten, lagringen og anvendelsen af de polymere. Når endvidere reaktanten (1) (halogenid af divalent metal), der anvendes til fremstilling af de omhandlede katalytiske komplekser, er et fast stof, foretrækkes det at anvende et fast stof, hvis partikler har en regelmæssig form, og hvis granulometri er meget snæver. Man observerer faktisk en parallellitet mellem morfologien af det faste katalytiske kompleks og den polymere, hvilket muliggør, at man kan udøve en kontrol af sidstnævnte.

Endvidere er separeringen nødvendig, når polymerisationen af olefinerne foretages i den eller de monomere, holdt på væskeform eller især på gasform.

Efter separeringen kan de katalytiske komplekser vaskes, således at man fjerner overskydende reaktanter, hvormed de endnu kunne være imprægneret. Ved denne vaskning kan man anvende et hvilket som helst inert fortyndingsmiddel, og f.eks. de, der er anvendelige som bestanddele af reaktionsmediet, såsom alkaner og cycloalkaner. Efter udvaskningen kan de katalytiske komplekser tørres, f.eks. ved gennemblæsning af en tør nitrogenstrøm, eller i vakuum.

Reaktionsmekanismen ved dannelsen af de omhandlede katalytiske komplekser er ikke kendt. Elementær analyse af kompleksene efter separering og tørring viser, at det drejer sig om kemisk bundne komplekser, der er resultatet af kemiske reaktioner, og ikke blot blandinger eller adsorptionsfænomener. Det er således umuligt at dissociere den ene eller den anden af reaktanterne eller bestanddelene af disse komplekser ved anvendelse af rent fysiske separationsmetoder.

De omhandlede katalytiske komplekser, hvis eksakte natur ligeledes er ukendt, indeholder divalent metal, metal fra gruppe IVa, Va eller VIa, eventuelt metal fra gruppe IIIb eller IVb, samt aluminium og halogen i variable mængder.

De katalytiske systemer indeholder som anført en organisk forbindelse, der virker som aktivator. Hertil anvender man organiske derivater af metaller fra gruppe Ia, IIa, IIb, IIIb eller IVb, såsom organiske forbindelser af lithium, magnesium, zink, aluminium eller tin. De bedste resultater er opnået med organiske aluminiumforbindelser.

Man kan anvende totalt alkylerede forbindelser, hvis alkylkæder indeholder 1-20 carbonatomer og er ligekædede eller forgrenede, som f.eks. n-butyllithium, diethylmagnesium, diethylzink, trimethylaluminium, triethylaluminium, triisobutylaluminium, tris-n-butylaluminium, tris-n-decylaluminium, tetraethyltin og tetrabutyltin. Det foretrækkes dog at anvende trial kylaluminium-forbindelser, hvori alkylkæderne indeholder 1-10 carbonatomer og er ligekædede eller forgrenede.

Man kan ligeledes anvende alkylmetalhydrider, hvori alkylradikalerne ligeledes indeholder 1 - 20 carbonatomer, såsom diisobutylaluminiumhydrid og trimethyltinhydrid. Man kan også anvende genider, hvori alkylgrupperne indeholder 1 - 20 carbonatomer, såsom ethylaluminiumsesquichlorid, diethylaluminiumchlorid og diisobutylaluminiumchlorid.

Man kan endvidere anvende organoaluminium-forbindelser opnået ved at omsætte trial kylaluminiumforbindelser eller dialkylaluminiumhydrider, indeholdende 1 - 20 carbonatomer i alkylgrupperne, med diolefiner indeholdende 4 - 20 carbonatomer, og især de forbindelser, der benævnes isoprenylaluminiumforbindelser.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er anvendelig til polymerisation af α -olefiner med terminal umættethed, hvis molekyle indeholder 2 - 6 carbonatomer, såsom ethylen, propylen, buten-1, 4-methyl-

penten-1 og hexen-1. Den kan også anvendes til copolymerisation af disse olefiner indbyrdes.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er særligt velegnet til fabrikation af homopolymere af ethylen og copolymere indeholdende mindst 90 molprocent, fortrinsvis 95 molprocent ethylen.

Polymerisationen kan gennemføres på en hvilken som helst kendt måde: i opløsning eller suspension i et opløsningsmiddel eller et carbonhydrid-fortyndingsmiddel eller i gasfase. Ved fremgangsmåder i opløsning eller suspension anvender man opløsningsmidler eller fortyndingsmidler analoge med dem, der anvendes til vaskning af det katalytiske kompleks: det er fortrinsvis alkaner eller cycloalkaner, såsom butan, pentan, hexan, heptan, cyclohexan, methylcyclohexan, eller blandinger heraf. Man kan også foretage polymerisationen i den eller de monomere holdt i væskeformig tilstand.

Det foretrækkes dog at gennemføre polymerisationen i suspension. Det er både lettere og mere økonomisk at behandle polymersuspensioner med et højt indhold af faste stoffer end de særdeles viskose opløsninger, der opnås ved fremgangsmåder i opløsning. Endvidere gør den meget høje viskositet af disse opløsninger det meget besværligt at kontrollere polymerisationstemperaturen, og dermed kontrollere den polymeres smelteindex.

Polymerisationstrykket er i regelen mellem atmosfæretryk og 100 kg/cm², fortrinsvis 50 kg/cm². Temperaturen vælges i regelen mellem 20 og 200° C, fortrinsvis 60 - 120° C. Polymerisationen kan gennemføres kontinuerligt eller diskontinuerligt.

Den organometalliske forbindelse og det katalytiske kompleks kan sættes separat til polymerisationsmediet. Man kan også bringe dem i kontakt ved en temperatur på -40 -80° C i op til to timer, før de indføres i polymerisationsreaktoren. Man kan også bringe dem i kontakt i flere trin eller først sætte en del af den organometalliske forbindelse til reaktoren eller tilsætte flere forskellige organometalliske forbindelser.

Den totale mængde af den organometalliske forbindelse, der tages i arbejde, er ikke kritisk. Den er i regelen $0,02 - 50 \text{ mmol/dm}^3$ opløsningsmiddel, fortyndingsmiddel eller reaktorvolumen, fortrinsvis $0,2 - 5 \text{ mmol/dm}^3$.

Den anvendte mængde katalytisk kompleks bestemmes som funktion af indholdet af overgangsmetal i komplekset. Det vælges i reglen således, at koncentrationen er $0,001 - 2,5$, fortrinsvis $0,001 - 0,25 \text{ mg.at. metal/dm}^3$ opløsningsmiddel, fortyndingsmiddel eller reaktorvolumen. Forholdet mellem mængderne af organometallisk forbindelse og katalytisk kompleks er heller ikke kritisk. Man vælger det i reglen således, at forholdet organometallisk forbindelse/overgangsmetal udtrykt i mol/g atom er større end 1, fortrinsvis større end 10.

Middelmolekylvægten, og dermed smelteindexet, af de ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstillede polymere kan reguleres ved tilsætning af et eller flere modificeringsmidler for molekylvægten til reaktionsmediet, såsom hydrogen, zink, diethylcadmium, alkoholer eller carbondioxid.

Massefylden af de homopolymere fremstillet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan ligeledes reguleres ved tilsætning til polymerisationsmediet af et alkoxid af et metal fra gruppe IVa eller Va i det periodiske system. På denne måde kan man fremstille polymere med massefylder mellem massefylderne for polyethylenere fremstillet ved en klassisk højtryksproces og de klassiske HD-polyethylenere.

Blandt de anvendelige alkoxider til denne regulering er alkoxider af titan og vanadium, hvori radikalerne indeholder 1 - 20 carbonatomer hver, særligt effektive. Som eksempel kan nævnes $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_4$ og $\text{Ti}(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_4$.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen muliggør en fremstilling af polyolefiner med bemærkelsesværdigt høj produktivitet. Ved homopolymerisation af ethylen overskrider produktiviteten udtrykt i gram polyethylen per gram katalytisk kompleks taget i arbejde ofte 3000, og i mange tilfælde 10.000. Aktiviteten i forhold til den tilstedeværende mængde overgangsmetal i det katalytiske kompleks er ligeledes meget høj. Ved homopolymerisation af ethylen overskri-

der den regelmæssigt 10.000, og i mange tilfælde 100.000 gram polyethylen per gram overgangsmetal.

Som følge heraf er indholdet af katalysatorrester i de fremstillede polymere ekstremt lavt. Specielt er indholdet af residuelt overgangsmetal meget lavt. Det er imidlertid overgangsmetaldervaterne, der er generende i katalysatorresterne, på grund af de farvede komplekser, som de danner med de sædvanligvis anvendte phenoliske anti-oxidanter ved polyolefinfremstilling. Det er af denne årsag, at man ved de klassiske polymerisationsmetoder af olefiner ved hjælp af overgangsmetaldervater må rense de polymere for katalysatorrester, f.eks. ved hjælp af en alkoholbehandling. Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er indholdet af generende rester så lavt, at man kan spare rensningsbehandlingen, der er en kostbar fremgangsmåde, både hvad angår udgangsmaterialer og energi, og som kræver et betragetligt apparatur.

De ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstillede polyolefiner kan formes til færdige genstande på enhver kendt måde: ekstrudering, opblåsningsextrudering, sprøjtestøbning etx.. De kan f.eks. anvendes til fremstilling af transportgenstande, såsom bakker eller flaskekasser, til beholdere, såsom flasker, til folier og til bånd.

Opfindelsen illustreres nærmere ved nedenstående eksempler.

EKSEMPEL 1 - 6

Man anvender følgende reaktanter:

- (1) kommercielt vandfrit magnesiumdichlorid, 17 mg vand pr. kg.
- (2) Titantrabutylat $Ti(OC_4H_9)_4$.
- (3) Ethylaluminiumdichlorid $Al(C_2H_5)Cl_2$.

Man tilsætter 95 g magnesiumdichlorid til variable mængder titantrabutylat. Blandingen opvarmes i tre timer til ca. $160^{\circ}C$. Man konstaterer, at der sker en i det mindste delvis opløsning af magnesiumchloridet i titantrabutylatet.

Man lader blandingen afkøle til omgivelsestemperaturen, hvorpå man tilsætter 2 l hexan og varierende mængder ethylaluminiumdichlorid i form af en opløsning i hexan indeholdende 400 g/l.

Man observerer en exoterm reaktion og dannelsen af det katalytiske kompleks i form af et bundfald. Man opvarmer derpå i yderligere 1 time under tilbagesvaling (ca. 70° C).

Man separerer derpå det katalytiske kompleks fra ved filtrering og udvasker det med hexan. Det tørres derpå i vacuum ved 70° C til konstant vægt. Man indfører varierende mængder katalytisk kompleks og 100 g triisobutylaluminium $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ i en 1,5 l autoklav indeholdende 500 ml hexan. Temperaturen i autoklaven hæves derpå til ca. 85° C. Man indfører ethylen under et partialt tryk på 5 kg/cm² og hydrogen under et partialt tryk på 2 kg/cm².

Polymerisationen fortsættes i 1 time under omrøring, idet man holder det totale tryk konstant ved kontinuerlig tilledning af ethylen. Efter 1 time afgasses autoklaven, og man opsamler det fremstillede polyethylen.

Tabellen nedenfor viser de særlige betingelser ved hvert forsøg, samt de opnåede resultater. De atomare forhold Ti/Mg repræsenterer antallet af mol titantetrabutylat taget i arbejde per mol anvendt magnesiumchlorid. På grund af de indeholdte urenheder er nøjagtigheden $\pm 10\%$. Forholdet Al/Ti repræsenterer antallet af mol ethylaluminiumdichlorid taget i arbejde per gram ekvivalent titantetrabutylat. Dette forhold er ligeledes angivet med en nøjagtighed på $\pm 10\%$.

I eksemplerne 2 - 5 er den anvendte mængde triisobutylaluminium 200 mg i stedet for 100 mg.

TABEL 1

	Eks.1	Eks.2	Eks.3	Eks.4	Eks.5	Eks.6
Anvendt mængde $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ g	170	170	340	340	680	680
Atomart forhold Ti/Mg g.at./g.at.	0,5	0,5	1	1	2	2
Anvendt mængde $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ g	318	635	318	635	318	635
Forholdet Al/Ti mol/g.ækv.	1,25	2,5	0,63	1,25	0,31	0,63
Elementanalyse af katalytisk kompleks:						
Magnesium mg/g	112	118	93	111	60	48
Titan mg/g	108	137	132	136	147	172
Aluminium mg/g	19	16	13	20	11	13
Chlor mg/g	629	656	482	617	319	434
Anvendt mængde katalytisk komplex mg	7	10	11	6	24	5
Opnået mængde polyethylen g	90	46	119	58	76	71
Produktivitet gPE/g komplex	12 900	4600	10 800	9700	3200	14 200
Specifik aktivitet gPE/h x g Ti x kg/cm ² C ₂ H ₄	23 800	6700	16 400	14200	4300	16 500
Smelteindex for polyethylen (efter normen ASTM-D 1238-57 T) g/10 min.	0,31	0,12	0,26	0,21	1,29	0,88

De ovenstående resultater viser, at produktiviteten af de katalytiske komplekser (udtrykt som vægten af den opnåede polymer pr. g anvendt kompleks) og deres specifikke aktivitet (vægten af opnået polymer pr. time, pr. g metal fra gruppe IVa, Va eller VIa, der er anvendt, og pr. kg/cm² ethylen) når et maksimum for værdier af atomforholdet Ti/Mg på 0,05-2,5 g.at./g.at. og værdier for atomforholdet Al/Ti på 0,5-1,5 mol/g.ækv.

EKSEMPEL 7 og 8

Man anvender de samme reaktanter som i eksempel 1-6, plus:

(4) aluminiumtributylat $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$.

Man sætter 95 g magnesiumchlorid til en blanding af 246 g aluminiumtributylat og 34 g tintetrabutylat. Atomforholdet Ti/Mg er således 0,1 g.at./g.at. $\pm$ 10%.

Man opvarmer denne blanding i 6 timer til ca. 160°C . Man lader den derpå afkøle til omgivelsestemperaturen, og man opnår et fast stof, som man finknuser.

Det således knuste faste stof bringes i suspension i ca. 750 ml hexan, og man tilsætter progressivt variable mængder ethylaluminiumdichlorid i form af en opløsning i hexan indeholdende 400 g/l.

Man observerer en exotherm reaktion. Herpå opvarmes i 1 time under tilbagesvaling ved ca. 70°C .

Man separerer det således dannede katalytiske kompleks fra ved filtrering og udvasker det med hexan. Det tørres herpå under vakuum ved 70°C til konstant vægt.

Man indfører variable mængder katalytisk kompleks og 200 g triisobutylaluminium i en 1,5 liter autoklav indeholdende 500 ml hexan. Temperaturen i autoklaven hæves derpå til ca. 85°C . Man indfører ethylen ved et partialtryk på 10 kg/cm^2 og hydrogen ved et partialtryk på 4 kg/cm^2 .

Man fortsætter polymerisationen i 1 time under omrøring og holder totaltrykket konstant ved kontinuerlig tilsætning af ethylen. Efter 1 time afgasses autoklaven, og man opsamler det fremstillede polyethylen.

Tabel 2 nedenfor viser de specielle betingelser ved et forsøg, samt de opnåede resultater. Forholdet Al/Al + Ti er forholdet mellem den anvendte mængde ethylaluminiumdichlorid udtrykt i mol og den totale mængde titantetrabutylat og aluminiumtributylat udtrykt i g.ækv.

TABEL 2

	Eks. 7	Eks. 8
Anvendt mængde $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ g	318	635
Forholdet $\text{Al/ti} + \text{Al}$ mol/ækv.	0,74	1,47
Elementæranalyse af katalytisk kompleks		
Magnesium mg/g	142	80
Titan mg/g	16	17
Aluminium mg/g	79	154
Chlor mg/g	520	557
Anvendt mængde katalytisk kompleks mg	5	5
Opnået mængde polyethylen g	88	82
Produktivitet gPE/g kompleks	17 600	16 400
Specifik aktivitet $\text{gPE/h} \times \text{g Ti} \times \text{kg/cm}^2 \text{ C}_2\text{H}_4$	110 000	96 400
Smelteindex for polyethylen g/10 min	1,04	0,27

EKSEMPEL 9

Man anvender de samme reaktanter som i eksempel 1-6, bortset fra, at man erstatter magnesiumdichlorid med magnesiumhydroxychlorid $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ opnået ved opvarmning af magnesiumdichlorid-tetrahydrat til 290°C i 22 timer.

Man tilsætter 67 g magnesiumhydroxychlorid til 340 g titantetrabutylat. Blandingerne opvarmes i 6 timer til ca. 160°C . Det atomare forhold Ti/Mg i blandingen er 1 g.at./g.at. $\pm$ ca. 10%.

Blandingen henstår til afkøling til omgivelsestemperaturen, hvorpå man tilsætter 1200 ml hexan og 635 g ethylaluminiumdichlorid i form af en opløsning i hexan indeholdende 400 g/l. Forholdet Al/Ti er 1,25 mol/g.ækv. $\pm$ 10%. Fremstillingen af det katalytiske kompleks afsluttes derpå som angivet i eksempel 1-6.

Man foretager derpå et polymerisationsforsøg under samme betingelser som i eksempel 1-6. Man anvender 5 mg katalytisk kompleks med følgende elementæranalyse:

Magnesium : 61 g/kg
Titan : 155 g/kg
Aluminium : 28 g/kg
Chlor : 552 g/kg.

Man opsamler 64 g polyethylen med et smelteindeks på 0,16 g/10min.

Produktiviteten er således 12 800 gPE/g katalytisk kompleks og den specifikke aktivitet udtrykt som $\text{gPE/h} \times \text{g Ti} \times \text{kg/cm}^2 \text{ C}_2\text{H}_4$ er 16 500.

EKSEMPEL 10

Man anvender samme reaktanter som i eksempel 1-6, bortset fra at man erstatter magnesiumdichlorid med analysen calciumdichlorid CaCl_2 .

Man tilsætter 111 g calciumdichlorid til 340 g titantetrabutylat. Blandingen opvarmes i 6 timer til ca. 125°C . Det atomare forhold Ti/Ca i blandingen er 1 g.at./g.at. $\pm$ ca. 10%.

Man lader blandingen afkøle til omgivelsestemperaturen, hvorpå man tilsætter 1750 ml hexan og 635 ml ethylaluminiumdichlorid i form af en opløsning i hexan indeholdende 400 g/l. Det atomare forhold Al/Ti er 1,25 mol/g.ækv. $\pm$ ca. 10%. Fremstillingen af det katalytiske kompleks er afsluttet som i eksempel 1-6.

Man foretager et polymerisationsforsøg under samme betingelser som i eksempel 7 og 8. Man anvender 11 g katalytisk kompleks med følgende elementæranalyse:

Calcium : 48 g/kg
Titan : 70 g/kg
Aluminium : 56 g/kg
Chlor : 333 g/kg.

Man opsamler 32 g polyethylen med smelteindeks 0,11 g/10min. Produktiviteten er således 2900 gPE/g katalytisk kompleks og den specifikke aktivitet udtrykt som $\text{gPE/h} \times \text{g Ti} \times \text{kg/cm}^2 \text{ C}_2\text{H}_4$ er 4100.

EKSEMPEL 11

Man anvender samme reaktanter som i eksempel 4, bortset fra, at man erstatter titantetrabutylat med zirconiumtetrabutylat $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$. Dette anvendes i mængder på 383 g.

Det katalytiske kompleks fremstilles under samme betingelser som i eksempel 4.

Man foretager et polymerisationsforsøg under samme betingelser som i eksempel 7 og 8. Man anvender 12 g katalytisk kompleks med følgende elementæranalyse:

Magnesium	: 71 g/kg
Zirconium	: 223 g/kg
Aluminium	: 29 g/kg
Chlor	: 493 g/kg.

Man opsamler 21 g polyethylen med smelteindeks under kraftig belastning (21,6 kg) på 1,08 g/10min. Produktiviteten er således 1750 gPE/g katalytisk kompleks.

EKSEMPEL 12

Man foretager polymerisationsforsøg med et katalytisk kompleks fremstillet som i eksempel 6. Dette forsøg gennemføres under samme betingelser som i eksempel 6, bortset fra, at man erstatter triisobutylaluminium med trimethylaluminium $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$. Dette anvendes i en mængde på 72 mg. Man anvender 7 mg katalytisk kompleks.

Man opsamler 102 g polyethylen med smelteindeks 1,43 g/10min. Produktiviteten er således 14 600 gPE/g katalytisk kompleks.

EKSEMPEL 13

Man anvender samme reaktanter som i eksempel 1-6, bortset fra, at det kommercielle vandfri magnesiumdichlorid erstattes af hydratiseret magnesiumchlorid. Dette fremstilles ved progressivt at opvarme magnesiumdichlorid-tetrahydrat $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i 3,5 timer til 205 °C. Man opnår et magnesiumchlorid indeholdende 0,96 mol vand pr. g.at. magnesium.

Man fremstiller et katalytisk kompleks under samme betingelser som i eksempel 4. Der anvendes 111 g hydratiseret magnesiumchlorid.

Man foretager et polymerisationsforsøg under samme betingelser som i eksempel 4. Der anvendes 6 mg katalytisk kompleks med følgende elementæranalyse:

Magnesium	: 71 g/kg
Titan	: 149 g/kg
Aluminium	: 41 g/kg
Chlor	: 514 g/kg.

Man opsamler 74 g polyethylen med smelteindeks 0,19 g/10min. Produktiviteten er således 12 300 gPE/g katalytisk kompleks og den specifikke aktivitet udtrykt som $\text{gPE/h} \times \text{g Ti} \times \text{kg/cm}^2 \text{ C}_2\text{H}_4$ er 17 000.

EKSEMPEL 14

Man anvender de samme reaktanter som i eksempel 1-6, bortset fra, at det kommercielle vandfri magnesiumdichlorid erstattes af analyserent vandfrit manganchlorid.

Man fremstiller det katalytiske kompleks under samme betingelser som i eksempel 4. Der anvendes 126 g manganchlorid.

Man foretager et polymerisationsforsøg under samme betingelser som i eksempel 7-8, idet man anvender 12 mg katalytisk kompleks.

Man opsamler 92 g polyethylen med smelteindeks 0,31 g/10min. Produktiviteten er således 7660 gPE/g katalytisk kompleks.

EKSEMPEL 15

Man anvender samme reaktanter som i eksempel 1-6, bortset fra, at kommercielt vandfrit magnesiumdichlorid erstattes med analyserent vandfrit zinkchlorid.

Man fremstiller et katalytisk kompleks under samme betingelser som i eksempel 4, idet man anvender 136 g zinkchlorid.

Der foretages et polymerisationsforsøg under samme betingelser som i eksempel 7-8.

Man anvender 105 mg katalytisk kompleks. Man opsamler 55 g polyethylen med et smelteindeks 0,38 g/10min. Produktiviteten er således 520 gPE/g katalytisk kompleks.

EKSEMPEL 16

Man anvender samme reaktanter som i eksempel 1-6, bortset fra, at kommercielt vandfrit magnesiumdichlorid erstattes med magnesiumfluorid. Dette fremstilles ved indvirkning af gasformigt HF på hydromagnesit.

Man fremstiller det katalytiske kompleks under samme betingelser som i eksempel 4, idet man anvender 62 g magnesiumfluorid.

Der foretages et polymerisationsforsøg under samme betingelser som i eksempel 7 og 8.

Man anvender 12 mg katalytisk kompleks og opsamler 52 g polyethylen med smelteindeks 0,17 g/10min. Produktiviteten er således 4340 gPE/g katalytisk kompleks.

EKSEMPEL 17

Man anvender samme reaktanter som i eksempel 1-6, bortset fra, at titantetrabutylat erstattes med vanadylbutylat $\text{VO}(\text{OBu})_3$.

Dette anvendes i mængder på 238 g.

Man fremstiller det katalytiske kompleks under samme betingelser som i eksempel 4. Man foretager polymerisationsforsøg under samme betingelser som i eksempel 7 og 8, bortset fra, at hydrogenen indføres under et partialtryk på 1 kg/cm². Der anvendes 29 mg katalytisk kompleks, og man opsamler 42 g polyethylen med smelteindeks 0,13 g/10min. Produktiviteten er således 1450 g PE/g katalytisk kompleks.

EKSEMPEL 18

Man anvender samme reaktanter som i eksempel 1 - 6, bortset fra, at kommercielt vandfrit magnesiumdichlorid erstattes af ethylmagnesiumchlorid $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$.

Dette produkt anvendes i form af en 53 g/l opløsning i diethylether og sættes til en opløsning af 500 g/l $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ i samme opløsningsmiddel, således at atomforholdet Ti/Mg i blandingen er 1 g.at. $\pm$ ca. 10 %.

Man iagttager en exotherm reaktion og dannelsen af et bundfald. Blandingen henstår til afkøling til omgivelsernes temperatur, hvorpå man separerer bundfaldet fra ved hydrering, fjerner etheren og tørrer det faste stof under vacuum ved 70°C til konstant vægt. Det således opnåede faste stof bringes i suspension i 200 ml hexan, og man fortsætter fremstillingen af det katalytiske kompleks som angivet i eksempel 4.

Man foretager polymerisationsforsøg under samme betingelser som i eksempel 7 og 8.

Der anvendes 21 mg katalytisk kompleks. Man opsamler 67 g polyethylen med et smelteindex på 1,31 g/10 minutter. Produktiviteten er således 3200 g PE/g af det katalytiske kompleks.

EKSEMPEL 19

Man fremstiller et katalytisk kompleks med samme reaktanter og under samme betingelser som i eksempel 18.

Under anvendelse af 22 mg af det katalytiske kompleks foretager man et polymerisationsforsøg under samme betingelser som i eksempel 7 og 8, bortset fra, at man anvender 120 mg diethylaluminiumchlorid som aktivator.

Man opsamler 23 g polyethylen med et smelteindex 0,32 g/10 min. Produktiviteten er således 1050 g PE/g katalytisk kompleks.

EKSEMPEL 20

Dette eksempel illustrerer copolymerisationen af ethylen med propylen.

Man fremstiller et fast katalytisk kompleks som beskrevet i eksemplerne 1 - 5 ud fra magnesiumdichlorid-monohydrat, vanadylbutylat ($\text{VO}(\text{OBu})_3$) og ethylaluminiumdichlorid med den undtagelse, at den første reaktant sættes til den anden i varm hexan (ca. 60°C), der virker som fortyndingsmiddel. Mængderne af reaktanterne vælges således, at det atomare forhold V/Mg er omkring 0,5 g.at./g.at., og at forholdet Al/V er omkring 1 mol/g.eks. Det opnåede katalytiske kompleks indeholder 948 g vanadium pr. kg.

En copolymerisation af ethylen med propylen gennemføres under følgende generelle betingelser:

- autoklav af rustfrit stål med volumen 1,5 l
- fortyndingsmiddel: 0,5 l hexan
- temperatur: 85°C
- varighed: 1 time.

De specifikke forsøgsbetingelser samt forsøgsresultaterne fremgår af følgende tabel:

TABEL 3

Anvendt mængde comonomere	100 mol
Art og mængde af anvendt aktivator	triisobutylaluminium 0,5 mol
Partialtryk af ethylen: af hydrogen:	10 kg/cm ² 0,5 kg/cm ²
Anvendt mængde katalytisk kompleks:	35 mg
Produktion af copolymer pr. time	47 g
Specifik massefylde af copolymeren	0,943 kg/dm ³
Smelteindex for copolymeren	0,63 g/10 min
Produktivitet af katalysatoren (g copolymer/h x g kompleks)	1345
Specifik aktivitet af katalysatoren (g copolymer/ h x g-V)	14790

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåde til polymerisation eller copolymerisation af α -olefiner med 2-6 carbonatomer i nærværelse af et katalytisk system omfattende en organometallisk forbindelse af et metal fra gruppe Ia, IIa, IIb, IIIb eller IVb i det periodiske system samt et fast katalytisk kompleks indeholdende halogen, et divalent metal og et overgangsmetal fra gruppe IVa, Va eller VIa i det periodiske system, k e n d e t e g n e t ved, at det anvendte katalytiske kompleks er fremstillet ved omsætning af:

(1) et dihalogenid, et hydroxyhalogenid eller et alkylhalogenid af et divalent metal,

(2) en halogenfri, oxygenholdig organisk forbindelse med den almene formel $[TO_x(OR)_y]_m$, hvori T betegner et metal fra gruppe IVa, Va eller VIa i det periodiske system, R er et carbonhydridradikal med 1-20 carbonatomer, x og y er vilkårlige tal, der er forligelige med valensen af T, hvorhos $x \geq 0$ og $y > 0$, og m er et helt tal, og

(3) et aluminiumhalogenid med den almene formel AlR'_nX_{3-n} , hvori R' er et carbonhydridradikal med 1-20 carbonatomer, X er halogen, og n er et tal således, at $0 \leq n < 3$, samt eventuelt yderligere

(4) en oxygenholdig organisk forbindelse af et metal fra gruppe IIIb eller IVb i det periodiske system.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den anvendte mængde oxygenholdig organisk forbindelse af et metal fra gruppe IVa, Va og VIa i det periodiske system er valgt således, at det atomare forhold mellem den totale mængde metal fra gruppe IVa, Va og VIa og den totale mængde divalent metal er 0,01 - 100 g.at./g.at., fortrinsvis 0,025 - 5 g.at./g.at., og at den anvendte mængde aluminiumhalogenid er valgt således, at forholdet mellem den totale mængde aluminiumhalogenid og den totale mængde metal fra gruppe IVa, Va og VIa samt eventuelt

metal fra gruppe IIb og IVb er 0,1 - 10 mol/g.ækv., fortrinsvis 0,25 - 2,5 mol/g.ækv..

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at den anvendte mængde af den oxygenholdige organiske forbindelse af et metal fra gruppe IIb og IVb i det periodiske system er valgt således, at det atomare forhold mellem den totale mængde metal fra gruppe IIb og IVb og den totale mængde metal fra gruppe IVa, Va og VIa i det periodiske system er 0,1-100 g.at./g.at.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at der anvendes et aluminiumhalogenid, hvor R' er et carbonhydridradikal med 1-6 carbonatomer, X er chlor og n er et vilkårligt tal således, at $1 \leq n \leq 2$.

5. Fast katalytisk kompleks til brug ved fremgangsmåden ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at det er fremstillet ved omsætning af:

(1) et dihalogenid, et hydroxyhalogenid eller et alkylhalogenid af et divalent metal

(2) en halogenfri, oxygenholdig organisk forbindelse med den almene formel $[T O_x (OR)_y]_m$, hvori T betegner et metal fra grupperne IVa, Va og VIa i det periodiske system, R er et carbonhydridradikal med 1-20 carbonatomer, x og y er vilkårlige tal, der er forligelige med valensen af T, hvorhos $x \geq 0$ og $y > 0$, og m er et helt tal, og

(3) et aluminiumhalogenid med den almene formel $AlR'_n X_{3-n}$, hvori R' er et carbonhydridradikal med 1-20 carbonatomer, X er halogen, og n er et tal således, at $0 \leq n < 3$, samt eventuelt yderligere

(4) en halogenholdig forbindelse af et metal fra gruppe IIb eller IVb i det periodiske system.

Fremdragne publikationer:

FR patent nr. 2014887
BE patent nr. 730068