312

(51) Int. Cl.: C 08 f

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT

U 440/A

(52) Deutsche Kl.: 39 b4, 17/00

(10)
(11) # Offenlegungsschrift 1570976

(21) Aktenzeichen: P 15 70 976.9 (M 65683)
(22) Anmeldetag: 23. Juni 1965
(43) Offenlegungstag: 19. März 1970

Ausstellungspriorität: —

(30) Unionspriorität
(32) Datum: 26. Juni 1964
(33) Land: Italien
(31) Aktenzeichen: 14157-64

(54) Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Elastomeren

(61) Zusatz zu: 1 520 322

(62) Ausscheidung aus: —

(71) Anmelder: Montecatini Edison S. p. A., Mailand (Italien)

Vertreter: von Kreisler, Dr.-Ing. A.; Schönwald, Dr.-Ing. K.; Meyer, Dr.-Ing. Th.; Fues, Dr. J. F.; von Kreisler, Dipl.-Chem. A.; Keller, Dipl.-Chem. Carola; Klöpsch, Dr.-Ing. G.; Patentanwälte, 5000 Köln

(72) Als Erfinder benannt: Natta, Giulio; Mazzanti, Giorgio; Valvassori, Alberto; Sartori, Guido; Nazzareno, Cameli; Mailand (Italien)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 18. 4. 1969

ORIGINAL INSPECTED

● 3.70 009 812/1601 7/100

Patentanwälte
Dr.-Ing. von Kreisler Dr.-Ing. Schönwald
Dr.-Ing. Th. Meyer Dr. Fues Dr. Eggert Dipl.-Phys. Grave
Köln, Deichmannhaus

1570876

Dr. Expl.

Köln, den 12.4.1965
A 37 K Ax

Montecatini, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, 1-2, Largo Guido Donegani, Mailand, Italien

Verfahren zur Herstellung von Elastomeren

Zusatz zu Patent ....., Patentanmeldung M 57 878 IVd/39c

Gegenstand des Hauptpatents ..... (Patentanmeldung 57 878 IVd/39c) ist ein Verfahren zur Herstellung von Elastomeren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man polycyclische Polyene mit kondensierten Kernen, in denen jedes Paar der kondensierten Kerne zwei Kohlenstoffatome gemeinsam hat, und in denen die ungesättigten Bindungen nur im Kern vorliegen, mit Äthylen und/oder α-Olefinen der allgemeinen Formel $RCH=CH_2$, in der R einen Alkylrest mit 1-6 C-Atomen bedeutet, in Gegenwart von bekannten halogenhaltigen Katalysatoren polymerisiert, die durch Reaktion von

a) Verbindungen von Übergangsmetallen der V. Gruppe des Periodischen Systems mit
b) metallorganischen Verbindungen oder Hydriden von Metallen der I. bis III. Gruppe oder metallorganischen Komplexverbindungen oder komplexen Hydriden von Metallen der I. und III. Gruppe hergestellt worden sind,

wobei mindestens eine Wertigkeit der Übergangsmetalle und/oder der Metalle der I., II. oder III. Gruppe durch Halogenatom abgesättigt ist und daß man das gebildete, im wesentlichen lineare, amorphe ungesättigte Copolymere mit

BAD ORIGINAL

schwefelhaltigen Mischungen vulkanisiert

Gemäß der Erfindung wurde nun gefunden, daß bei der Herstellung der vorstehend genannten isotaktischen Katalysatoren, die aus Verbindungen von Übergangsmetallen der IV Gruppe und aus metallorganischen Verbindungen oder Hydriden von Metallen der I. bis III. Gruppe oder aus metallorganischen Komplexverbindungen oder komplexen Hydriden von Metallen der I. und III Gruppe hergestellt worden sind, ebenfalls mit guten Ergebnissen verwendet werden können. Zur Erzielung einer engen Molekulargewichtsverteilung werden Übergangsmetallverbindungen der IV. Gruppe, insbesondere Titanverbindungen, die in den als Polymerisationsmedium verwendeten Kohlenwasserstoffen löslich sind, vorzugsweise verwendet. Bevorzugt werden daher Titanverbindungen, z.B. die Tetrahalogenide (z.B. $TiCl_4$, TiJ_4, $TiBr_4$), und Verbindungen eingesetzt, in denen wenigstens eine der Metallvalenzen durch ein an eine organische Gruppe gebundenes Heteroatom, insbesondere Sauerstoff und Stickstoff, abgesättigt ist (z.B. Alkoxyde und Halogenalkoxyde, Acylacetonate, Tetrahydrofuranate, Ätherate, Aminate, Pyridinate und Chinolinate von Titantri- und -tetrachlorid).

Zusammen mit diesen Verbindungen werden gleichzeitig metallorganische Verbindungen oder Hydride von Metallen der I. bis III. Gruppe oder metallorganische Komplexverbindungen oder komplexe Hydride von Metallen der I. und III. Gruppe bei der Herstellung des Katalysators verwendet. Geeignet sind Lithiumalkyle, Lithiumhydride, Lithiumaluminiumtetraalkyle, Lithiumaluminiumhydride, Lithiumaluminiumalkylhydride, Berylliumdialkyle, Berylliumalkylhalogenide, Berylliumdiaryle, Zinkdialkyle, Zinkalkylhalogenide, Zinkhydride, Calciumhydride, Cadmiumdialkyle, Cadmiumdiaryle, Aluminiumtrialkyle, Aluminiumdialkylmonohalogenide, Aluminiummonoalkyldihalogenide, Aluminiumalkylsesquihalogenide, Aluminiumalkenyle, Aluminiumalkylene, Aluminiumcycloalkyle, Aluminiumcycloalkylalkyle, Aluminiumaryle, Aluminiumalkylaryle, Aluminiumalkylhydride, Aluminiumhalogenhydride,

BAD ORIGINAL

Aluminiumdialkylalkoxy, Aluminiumalkylalkoxyhalogenide und Kombinationen der vorstehend genannten Organoaluminiumverbindungen mit vorzugsweise schwachen Lewis-Basen.

Als Beispiele geeigneter metallorganischer Verbindungen seien genannt:

Aluminiumtriäthyl, Aluminiumtriisobutyl, Aluminiumtrihexyl, Aluminiumdiäthylmonochlorid, Aluminiumdiäthylmonojodid, Aluminiumdiäthylmonofluorid, Aluminiumdiisobutylmonochlorid, Aluminiummonoäthyldichlorid, Aluminiumäthylsesquichlorid, Aluminiumbutenyldiäthyl, Aluminiumisohexenyldiäthyl, 2-Methyl-1,4-di(diisobutylaluminium)buten, Aluminium-tri-cyclopentylmethyl, Aluminium-tri-dimethylcyclopentylmethyl, Aluminiumtriphenyl, Aluminiumtritolyl, Di(cyclopentylmethyl)aluminiummonochlorid, Diphenylaluminiummonochlorid, Aluminiumdiisobutylmonochlorid als Komplexverbindung mit Anisol, Aluminiummonoäthyldihydrid, Aluminiumchlorhydrid, Aluminiumdiäthylmonohydrid, Aluminiumdiisobutylmonohydrid, Lithiumbutyl, Lithiumaluminiumtetrabutyl, Lithiumaluminiumtetrahexyl, Lithiumaluminiumtetraoctyl, Lithiumaluminiumdiisobutyldihydrid, Berylliumdimethyl, Berylliummethylchlorid, Berylliumdiäthyl, Berylliumdiisopropyl, Beryllium-di-n-propyl, Beryllium-di-n-butyl, Beryllium-di-i-butyl, Berylliumdiphenyl, Cadmium-di-n-propyl, Cadmium-di-n-butyl, Cadmiumdiisobutyl, Cadmiumdiphenyl, Aluminiummonochlormonoäthylmonoäthoxyd, Aluminiumdiäthylpropoxyd, Aluminiumdiäthylamyloxyd, Aluminiummonochlormonopropylmonopropoxyd, Aluminiummonochlormonopropylmonoäthoxyd.

In der Praxis ist es zur Erzielung bester Ergebnisse notwendig, in Gegenwart von halogenhaltigen Katalysatorsystemen zu arbeiten, in denen wenigstens eine Komponente ein oder mehrere Halogenatome enthält.

Das Molverhältnis zwischen den Katalysatorkomponenten kann innerhalb weiter Grenzen liegen. In der Praxis wurde jedoch festgestellt, daß es bei Verwendung von Aluminiumtrialkylen und Titantetrahalogeniden bei der Herstellung

BAD ORIGINAL

des Katalysators zweckmäßig ist das Molverhältnis der Aluminiumverbindung zur Titanverbindung im Bereich zwischen 1 und 50, vorzugsweise zwischen 2 und 4 zu wählen.

Die Temperatur, bei der die Copolymerisation durchgeführt wird, kann ebenfalls innerhalb weiter Grenzen variieren. Sie liegt im allgemeinen zwischen -80°C und +250°C.

Das Copolymerisationsverfahren gemäß der Erfindung kann in Gegenwart von aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel durchgeführt werden. Geeignet sind beispielsweise Buten, Penten, Hexan, Hepten, Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol und deren Gemische. Halogenierte Kohlenwasserstoffe, z.B. Trichloräthylen, Tetrachloräthylen, Chloroform, Dichloräthan, Methylenchlorid, Chlorbenzole usw., können ebenfalls als Lösungsmittel verwendet werden.

Besonders hohe Copolymerausbeuten pro Gewichtseinheit des Katalysators können erzielt werden, wenn die Copolymerisation in Abwesenheit von inerten Lösungsmitteln unter Verwendung der Monomeren in flüssigen Zustand durchgeführt wird, z.B. im Falle der Herstellung eines Terpolymeren aus Äthylen, α-Olefin und Polyen wird in Gegenwart einer Lösung des Äthylens in dem im flüssigen Zustand gehaltenen und der Copolymerisation zu unterwerfenden Gemisch des α-Olefins und Polyens gearbeitet.

Um Copolymere mit sehr homogener Zusammensetzung zu erhalten, muß während der Copolymerisation das Verhältnis zwischen den Konzentrationen der in der reagierenden Flüssigphase vorhandenen, zu polymerisierenden Monomeren konstant oder zumindest so konstant wie möglich gehalten werden. Zu diesem Zweck kann es vorteilhaft sein, die Copolymerisation kontinuierlich unter kontinuierlicher Zufuhr und Abfuhr eines Monomerengemisches von konstanter Zusammensetzung durchzuführen und mit hohen Strömungsgeschwindigkeiten zu arbeiten.

BAD ORIGINAL

Das verwendete Katalysatorsystem kann in Abwesenheit der Monomeren hergestellt werden jedoch können die Katalysatorkomponenten auch in Gegenwart der zu polymerisierenden Monomeren gemischt werden. Sie können auch kontinuierlich während der Copolymerisation zugeführt werden.

Die für die Copolymerisation gemäß der Erfindung geeigneten Monomeren sind die gleichen, wie sie bereits in der Hauptanmeldung genannt wurden. Als Beispiele geeigneter Polyene seien genannt:

Bicyclo[4.3.0]nonadien-3,7 (4,7,8,9-Tetrahydroinden)
Bicyclo[4.3.0]nonadien-2,8 (6,7,8,9-Tetrahydroinden)
Bicyclo[4,3,0]nonadien-2,7 (4,5,8,9-Tetrahydroinden)
Bicyclo[5.3.0]dodecadien-3,7
Bicyclo[4,2,0]octadien-3,7
Bicyclo[3.2.0]heptadien-2,6
Tricyclo[4,2,0,0^{2,5}]octadien-3,7
3-Methyl-bicyclo[4.3.0]nonadien-3,7 (6-Methyl-4,7,8,9-tetrahydroinden)
3,4-Dimethyl-bicyclo[4.3.0]nonadien-3,7 (5,6-Dimethyl-4,7,8,9-tetrahydroinden).

Wie bereits in der Hauptanmeldung beschrieben, können ein oder mehrere Monomere aus der aus Äthylen und aliphatischen α-Olefinen bestehenden Gruppe der allgemeinen Formel $R\text{-}CH{=}CH_2$, in der R ein Alkylrest mit 1-6 C-Atomen ist, insbesondere Propylen und Buten-1, zusammen mit einem oder mehreren dieser polyenischen Monomeren copolymerisiert werden. Die Bedingungen, die einzuhalten sind, um amorphe Copolymere zu erhalten, sind die gleichen, die bereits in der Hauptanmeldung genannt wurden.

Wenn amorphe Copolymere eines der genannten polycyclischen Polyene mit Äthylen und Propylen gewünscht werden, muß ein Molverhältnis von Äthylen zu Propylen von weniger als 1:4 oder höchstens 1:4 in der reagierenden Flüssigphase aufrecht erhalten werden. Dies entspricht einem Äthylen/Propylen-Molverhältnis von weniger als 1:1 oder höchstens 1:1 in der Gasphase unter Normalbedingungen. Bevorzugt

BAD ORIGINAL

werden gewöhnlich Molverhältnisse zwischen 1:200 und 1:1 in der Flüssigphase.

Bei Verwendung von Buten-1 an Stelle von Propylen muß das Verhältnis von Äthylen zu Buten in der Flüssigphase unter oder höchstens bei 1:20 liegen. Dies entspricht einem Molverhältnis von Äthylen zu Buten-1 in der Gasphase von weniger als 1:1.5 oder höchstens 1:1.5 unter Normalbedingungen.

Wenn amorphe Copolymere des Äthylens mit einem Polyen oder Alkylpolyen gewünscht werden, darf der Äthylengehalt im Copolymeren 75 Mol -% nicht übersteigen.

Der Polyengehalt von Copolymeren des Äthylens mit α-Olefinen und polyenartigen Polyenen liegt im allgemeinen zwischen 0.1 und 20 Mol -% Polyenanteile von mehr als 20 Mol -% können ebenfalls eingeführt werden, jedoch ist es aus wirtschaftlichen Gründen nicht zweckmäßig diese Grenze zu überschreiten.

Die nach dem Verfahren gemäß der Erfindung erhaltenen Copolymeren lassen sich unter anwendung der Mischungen und der Methoden, die normalerweise für die Vulkanisation ungesättigter Kautschuktypen, insbesondere schwach ungesättigter Kautschuktypen, normalerweise angewendet werden, leicht vulkanisieren.

Die vulkanisierten Produkte lassen sich vorteilhaft für die Herstellung der verschiedensten Gebrauchsgegenstände verwenden, z.B. für Folien, Rohre und Schläuche, Fäden, Bänder, Luftschläuche usw.

Beispiel 1

Die Reaktionsapparatur besteht aus einen Glaszylinder mit einem Durchmesser von 5,5 cm und einen Fassungsvermögen von 750 cm^3, der mit einem Rührer und Gaseintritts- und -austrittsrohren versehen ist und in ein konstant bei -20°C gehaltenes Temperaturbad taucht. Das Gaseinführungs-

BAD ORIGINAL

rohr ist bis zum Boden des Zylinders geführt und läuft in eine Frittenscheibe (Durchmesser 3,5 cm) aus.

In den unter Stickstoff gehaltenen Reaktor werden 200 cm³ wasserfreies n-Heptan und 10 cm³ 3-Methylbicyclo[4,3,0]-nonadien-3,7 eingeführt. Durch das Caseinführungsrohr wird ein gasförmiges Gemisch von Äthylen und Propylen im Molverhältnis von 1:4 eingeführt und in einer Menge von 250 Nl/Std. umgewälzt.

Der Katalysator wird in einem unter Stickstoff gehaltenen 100 cm³-Kolben bei -20°C hergestellt, indem 2 Millimol Titantetrachlorid und 5 Millimol Aluminiumtriisobutyl in 30 cm³ wasserfreien n-Heptan umgesetzt werden. Der so gebildete Katalysator wird mit Stickstoff in den Reaktor gedrückt.

Das gasförmige Äthylen-Propylen-Gemisch wird in einer Menge von 300 Nl/Std kontinuierlich zugeführt und abgeführt. Die Reaktion wird 30 Minuten nach ihrem Beginn durch Zusatz von 20 cm³ Methanol, das 0,1 g Phenyl-β-naphthylamin enthält, abgebrochen.

Das Polymere wird in einen Scheidetrichter unter Stickstoff durch wiederholte Behandlung mit einer wässrigen Chlorwasserstoffsäurelösung und dann mit Wasser gereinigt und mit Aceton koaguliert. Nach dem Trocknen unter verminderter Druck werden 2,2 g eines festen Produkts erhalten, das gemäß Röntgenanalyse amorph und in siedendem n-Heptan vollständig löslich ist und wie ein unvulkanisiertes Elastomeres aussieht.

Die Infrarotanalyse zeigt die Anwesenheit von trisubstituierten Doppelbindungen (Banden bei 6,05 µ und 12,5 µ), von Methylgruppen (Bande bei 7,25 µ) und von Methylenfolgen verschiedener Länge (Banden zwischen 13,3 und 13,8 µ). Das Äthylen/Propylen-Molverhältnis beträgt etwa 1:1.

BAD ORIGINAL

100 Gew.-Teile des Terpolymeren von Äthylen, Propylen und 3-Methylbicyclo-4,3,0-nonadien-3,7 werden auf einem Laboratoriums-Walzenmischer mit 50 Teilen HAF-Ruß, 1 Teil Phenyl-ß-naphthylamin, 2 Teilen Schwefel, 5 Teilen Zinkoxyd, 1 Teil Tetramethylthiuramdisulfid und 0,5 Teilen Mercaptobenzthiazol gemischt. Die Mischung wird in einer Presse 60 Minuten bei 150°C vulkanisiert. Eine vulkanisierte Platte mit folgenden Eigenschaften wird erhalten:

Zugfestigkeit	116 kg/cm^2
Bruchdehnung	380%
Modul bei 300% Dehnung	91 kg/cm^2

Beispiel 2

In den in Beispiel 1 beschriebenen und bei -20°C gehaltenen Reaktor werden 350 cm^3 wasserfreies n-Heptan und 0,5 cm^3 Bicyclo-[2,2,1]-heptadien-2,6 gegeben. Durch das Gaseinführungsrohr wird ein Gemisch von Äthylen und Propylen im Molverhältnis von 1:6 eingeführt und in einer Menge von 350 Nl/Std. umgewälzt.

In einen 100 cm^3-Kolben wird der Katalysator bei -20°C unter Stickstoff hergestellt, indem 4 Millimol Titantetrachlorid und 10 Millimol Aluminiumtriisobutyl in 30 cm^3 wasserfreiem n-Heptan umgesetzt werden. Der so gebildete Katalysator wird mit Stickstoff in den Reaktor gedrückt.

Das Äthylen-Propylen-Gemisch wird kontinuierlich in einer Menge von 400 Nl/Std. zugeführt und abgeführt. Die Reaktion wird 5 Minuten nach der Zugabe des Katalysators abgebrochen, indem 20 cm^3 Methanol zugesetzt werden, das 0,1 g Phenyl-ß-naphthylamin enthält. Das Produkt wird auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise gereinigt und isoliert. Nach dem Trocknen unter verminderten Druck werden 1,2 g eines festen Produkts erhalten, das röntgenamorph ist, wie ein unvulkanisiertes Elastomeres aussieht und in siedenden n-Heptan vollständig löslich ist. Die Infrarotanalyse zeigt die Anwesenheit von ungesättigten Stellen (Zone zwischen 6 und 6,5 µ). Das

BAD ORIGINAL

Äthylen/Propylen-Molverhältnis beträgt etwa 1:1.

Das Äthylen-Propylen-Bicycloheptadien-Terpolymere wird in der gleichen Mischung und in der gleichen Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben, vulkanisiert. Eine vulkanisierte Platte mit folgenden Eigenschaften wird erhalten:

Zugfestigkeit	140 kg/cm^2
Bruchdehnung	220%
Modul bei 200% Dehnung	134 kg/cm^2
Formänderungsrest	8%

Beispiel 3

In den in Beispiel 1 beschriebenen und bei -20°C gehaltenen Reaktor werden 200 cm^3 wasserfreies n-Heptan und 6cm^3 4,7,8,9-Tetrahydroinden(bicyclo[4,3,0]nonadien-3,7) gegeben. Durch das Gaseinführungsrohr wird ein Gemisch von Äthylen und Propylen im Molverhältnis von 1:4 eingeführt und in einer Menge von 375 Nl/Std. umgewälzt.

In einen 100 cm^3-Kolben wird der Katalysator bei -20°C unter Stickstoff hergestellt, indem 2 Millimol Titantetrachlorid und 5 Millimol Aluminiumtrihexyl in 30 cm^3 wasserfreien n-Heptan umgesetzt werden. Der so hergestellte Katalysator wird mit Stickstoff in den Reaktor gedrückt.

Das Äthylen-Propylen-Gemisch wird kontinuierlich in einer Menge von 400 Nl/Std. zugeführt und abgeführt. Die Reaktion wird 30 Minuten nach ihrem Beginn abgebrochen, indem 20 cm^3 Methanol, das 0,1 g Phenyl-β-naphthylamin enthält, zugesetzt werden. Das Produkt wird auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise gereinigt und isoliert. Nach dem Trocknen unter verminderten Druck werden 5,2 g eines festen Produkts erhalten, das gemäß Röntgenanalyse amorph ist, wie ein unvulkanisiertes Elastomeres aussieht und in siedendem n-Heptan vollständig löslich ist.

Die Infrarotanalyse ergibt die Anwesenheit von ungesättigten

BAD ORIGINAL

Stellen (Bande bei 6,17 μ), von Methylgruppen (Bande bei 7,25 μ) und von Methylenfolgen unterschiedlicher Länge (Banden zwischen 13,7 und 13,8 μ).

Beispiel 4

In den in Beispiel 1 beschriebenen Reaktor werden 200 cm^3 wasserfreies n-Heptan und 12 cm^3 3,4-Dimethylbicyclo/4,3,0/-nonadien-3,7 gegeben. Durch das Gaseinführungsrohr wird ein gasförmiges Gemisch von Äthylen und Propylen im Molverhältnis von 1:4 eingeführt und in einer Menge von 250 Nl/Std. umgewälzt.

In einem 100 cm^3-Kolben wird der Katalysator bei -20°C unter Stickstoff hergestellt, indem 2 Millimol Titantetrachlorid und 5 Millimol Aluminiumtriisobutyl in 30 cm^3 wasserfreiem n-Heptan umgesetzt werden. Der so gebildete Katalysator wird mit Stickstoff in den Reaktor gedrückt.

Das gasförmige Äthylen-Propylen-Gemisch wird kontinuierlich in einer Menge von 300 Nl/Std. zugeführt. Die Reaktion wird 35 Minuten nach ihrem Beginn abgebrochen, indem 20 cm^3 Methanol zugesetzt werden, das 0,1 g Phenyl-β-naphthylamin enthält. Das Polymere wird auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise gereinigt und isoliert. Nach dem Trocknen unter verminderten Druck werden 4,9 g eines festen Produkts erhalten, das gemäß Röntgenanalyse amorph ist, wie ein unvulkanisiertes Elastomeres aussieht und in siedenden n-Heptan vollständig löslich ist. Die Infrarotanalyse ergibt die Anwesenheit von Methylgruppen (Bande bei 7,05 μ) und von Methylenfolgen unterschiedlicher Länge (Zone zwischen 13,3 und 13,8 μ). Das Äthylen/Propylen-Molverhältnis beträgt 1:1.

Das Äthylen-Propylen-Dimethylbicyclononadien-Terpolymere wird unter Verwendung der gleichen Mischung und nach der gleichen Methode, wie in Beispiel 1 beschrieben, vulkanisiert. Eine vulkanisierte Platte mit folgenden Eigenschaften

BAD ORIGINAL

wird erhalten:

Zugfestigkeit	114 kg/cm^2
Bruchdehnung	370%
Modul bei 300%Dehnung	88 kg/cm^2

BAD ORIGINAL

24

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Herstellung von Elastomeren und elastomeren Formkörpern aus Äthylen und/oder α-Olefinen der allgemeinen Formel $RCH=CH_2$, in der R einen Alkylrest mit 1 - 6 C-Atomen bedeutet, mit einem oder mehreren polycyclischen Polyenen mit kondensierten Kernen, in denen jedes Paar der kondensierten Kerne 2 Kohlenstoffatome gemeinsam hat, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomerenmischung in Gegenwart von Katalysatoren polymerisiert wird, die durch Reaktion von
(a) Verbindungen von Übergangsmetallen der IV. Gruppe des Periodischen Systems mit
(b) metallorganischen Verbindungen oder Hydriden von Metallen der I., II. oder III. Gruppe oder metallorganischen Komplexverbindungen oder komplexen Hydriden von Metallen der I. und III. Gruppe erhalten worden sind und das gebildete im wesentliche lineare, amorphe, ungesättigte Copolymere vulkanisiert wird.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Katalysatoren benutzt werden, bei deren Herstellung kohlenwasserstofflösliche Verbindungen der Metalle der IV. Gruppe verwendet wurden.

3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass Katalysatoren verwendet werden, bei deren Herstellung kohlenwasserstofflösliche Titanverbindungen verwendet wurden.

BAD ORIGINAL

4.) Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Titanverbindungen Tetrahalogenide oder Verbindungen einsetzt, in denen wenigstens eine der Metallbindungen durch ein an eine organische Gruppe gebundenes Heteroatom, insbesondere Sauerstoff und Stickstoff, abgesättigt ist.

5.) Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass Katalysatoren verwendet werden, in denen wenigstens eine der Komponenten ein oder mehrere Halogenatome enthalten.

6.) Verfahren nach Anspruch 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation bei Temperaturen zwischen -80° und + 125°C durchgeführt wird.

7.) Verfahren nach Anspruch 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in flüssiger Phase durchgeführt wird, indem man gegebenenfalls halogenierte aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder die Monomeren in flüssiger Phase als Lösungsmittel verwendet.

BAD ORIGINAL