



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 14.VIII.1963 (P 102 373)

Pierwszeństwo: 17.VIII.1962 Włochy

Opublikowano: 15.X.1966

Kl. 39 ^{64,1/32} ~~25/61~~

MKP C 08 ^α 1/32

UKD BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Giulio Natta, Giorgio Mazzanti, Alberto Valsassori, Guiso Sartori

Właściciel patentu: Montecatini Societa Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Mediolan (Włochy)

Sposób wytwarzania elastomerów

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowej klasy zasadniczo liniowych, bezpostaciowych, wysokocząsteczkowych, dających się wulkanizować kopolimerów.

Opisano już sposób wytwarzania bezpostaciowych, nienasyconych, dających się wulkanizować kopolimerów przez kopolimeryzację etylenu i (albo) alifatycznych alfa-olefin z dienami lub polienami. W szczególności we włoskich opisach patentowych nr 566 913 i 638 953 oraz w belgijskich opisach patentowych nr 623 698 i 623 741 opisano sposób wytwarzania dających się wulkanizować bezpostaciowych kopolimerów etylenu i (albo) wyższych alfa-olefin ze sprzężonymi, niesprzężonymi, liniowymi lub cyklicznymi dienami.

Wytwarzane tymi sposobami polimery nie zawsze dają się wulkanizować lub po wulkanizacji otrzymuje się elastomery o niezadawalających właściwościach mechanicznych.

Stwierdzono, że stosując katalizatory wytworzone ze związków metali przejściowych grupy V i metaloorganicznych związków lub wodorków metali grupy I, II lub III, albo metaloorganicznych kompleksowych związków lub kompleksowych wodorków metali grupy I i III, można wytworzyć liniowe, wysokocząsteczkowe, bezpostaciowe, nienasycone kopolimery z jednego lub kilku monomerów spośród wielopierścieniowych polienów o skondensowanych pierścieniach, w których każda para skondensowanych pierścieni

2

ma dwa atomy węgla wspólne i w których wiązania nienasycone występują tylko w pierścieniach, z jednym lub kilkoma monomerami spośród etylenu i alifatycznych alfa-olefin o ogólnym wzorze $R-CH=CH_2$, w którym R oznacza grupę alkilową o 1—6 atomach węgla. Kopolimery te składają się z makrocząsteczek zawierających wiązania nienasycone, zbudowanych z merów pochodzących od każdego z użytych monomerów.

Wyniku tego nie można było przewidzieć, ponieważ wiadomo, że koordynacyjne anionowe katalizatory stosowane przy kopolimeryzacji sposobem według wynalazku, nie wzbudzają procesu homopolimeryzacji wielopierścieniowych polienów należących do powyższej klasy. Można było więc oczekiwać, że monomery te nawet nie ulegną kopolimeryzacji z monomerami monoolefinowymi. Dlatego zaskakujący jest fakt, że są one zdolne nie tylko do tworzenia kopolimerów z etylenem i (albo) alfa-olefinami, lecz również produktów, które mogą być przekształcone drogą wulkanizacji w elastomery o dobrych właściwościach mechanicznych, mających korzystne zastosowanie we wszystkich dziedzinach zastosowań znanych kauczuków naturalnych i syntetycznych.

Ponieważ wielopierścieniowe polieny stosowane w sposobie według wynalazku, jak wspomniano wyżej, nie mogą tworzyć homopolimerów, mery ich nie będą się nigdy bezpośrednio łączyć w makrocząsteczkach kopolimeru; przeciwnie, będą

one rozproszone w łańcuchach. Ponieważ zaś każdy z merów wielopierścieniowego dienu lub polienu zachowuje w łańcuchu kopolimeru odpowiednio jedno lub kilka wolnych wiązań nienasyconych, wiązania nienasycone będą również rozproszone.

Stwierdzono, że w praktyce szczególnie dobre wyniki osiąga się stosując wielopierścieniowe po-

dwucyklo-(4,3,0)nonadien-3,7
 dwucyklo-(4,3,0)nonadien-2,8
 dwucyklo-(4,3,0)nonadien-2,7
 dwucyklo-(5,5,0)dodekadien-2,7(8)
 dwucyklo-(4,2,0)oktadien-3,7
 dwucyklo-(3,2,0)heptadien-2,6
 trójcyklo-(4,2,0,0²-5)oktadien-3,7
 5-metylo-dwucyklo-(4,3,0)nonadien-3,7
 3-4-dwumetylo-dwucyklo-(4,3,0)nonadien-3,7
 dwucyklo-(3,3,0)oktadien-2,6
 dwucyklo-(4,3,0)nonatrien-2,4,7
 2,3,4,5-czterofenyłodwucyklo-(4,3,0)nonatrien-2,4,7
 dwucyklo-(5,1,0)oktadien-2,5
 dwucyklo-(4,2,0)oktadien-2,7
 trójcyklo-(5,3,0,0²-6)dekadien-3,9
 czterofenylo-1,7,8,9,-trójcyklo-(5,2,0,0²-6)nonadien-3,8

Powyższe monomery można łatwo wytworzyć. Na przykład 4,7,8,9-czterowodoroinden można wytworzyć drogą kondensacji Dielsa-Aldera z cyklopentadienu i butadienu. Podobnie, stosując izopren lub dwumetylobutadien zamiast butadienu, można wytworzyć odpowiednie pochodne metylowe. Dwucyklo-(3,2,0)-heptadien-2,6 można wy-

tworzyć drogą fotoizomeryzacji cykloheptatrienu (patrz Daubey i Cargill, Tetrahedron 12 (1961) str. 186).

Olefinami, które mogą być zastosowane do wytwarzania kopolimerów przy użyciu wielopierścieniowych polienów są etylen i alifatyczne alfa-olefiny o ogólnym wzorze $R-CH=CH_2$, w którym R oznacza grupę alkilową o 1–6 atomach węgla, szczególnie propylen i buten-1.

Prowadząc kopolimeryzację, na przykład mieszaniny etylenu, propylenu i (albo) butenu-1 z 4,7,8,9-czterowodoroindenem w warunkach według wynalazku, które będą bliżej objaśnione w dalszym ciągu opisu, otrzymuje się surowy produkt składający się z makrocząstek, z których każda zawiera dowolnie rozłożone mery (z tym, że nie mogą wystąpić dwa kolejne mery czterowodoroindeny) etylenu, propylenu i (albo) butenu-1 i czterowodoroindeny. Każdy z merów pochodzący z polimeryzacji wielopierścieniowego dienu lub polieny zawiera jeden lub kilka wolnych wiązań nienasyconych. Badanie spektrograficzne w podczerwieni wykazuje obecność wiązań nienasyconych (w paśmie około 6 mikronów), które umożliwiają na przykład wulkanizowanie kopolimerów przy użyciu mieszanin zawierających siarkę, powszechnie stosowanych przy wulkanizowaniu kauczków.

Wiązania podwójne występujące w makrocząstkach, na przykład po utlenieniu ozonem mogą również pozwalać na tworzenie się grup polarnych, takich jak na przykład grupy karboksylowe, które można z kolei wykorzystać jako grupy reaktywne do kolejnych reakcji (na przykład wulkanizacji z wielowartościowymi substancjami zasadowymi) i wykorzystać dla zwiększe-

lieny, w których wiązania nienasycone nie występują w jednym pierścieniu, lecz są rozproszone w różnych pierścieniach.

Jako nieograniczające przykłady wielopierścieniowych polienów o skondesowanych pierścieniach, mających zastosowanie według niniejszego wynalazku, podać można:

(4,7,8,9-czterowodoroinden)
 (6,7,8,9-czterowodoroinden)
 (4,5,8,9-czterowodoroinden)
 (5-metylo-4,7,8,9-czterowodoroinden)
 (5,6-dwumetylo-4,7,8,9-czterowodoroinden)
 (1,4,7,8-czterowodoropentalen)
 (8,9-dwuwodoroinden)
 (4,5,6,7-czterofenylo-8,9-dwuwodoroinden)
 (3,4-homotropylden)

nia przylegania polimeru. Podwójne wiązania mogą być również wykorzystane w reakcjach przyłączania z wodorkami metali, na przykład LiH , $NaBH_4$, $AlH(C_6H_5)_2$. Utworzone w ten sposób wiązania pomiędzy metalem i węglem można również zastosować w dalszych reakcjach.

Kopolimery wytworzone sposobem według wynalazku mają liniową strukturę, co potwierdza fakt, że ich właściwości (szczególnie lepkość) są praktycznie te same co właściwości znanych liniowych kopolimerów, na przykład kopolimeru etylenu z alfa-olefiną.

Kopolimery wytworzone sposobem według wynalazku mają ciężar cząsteczkowy, oznaczony przy pomocy lepkościomierza, ponad 20000, odpowiadający lepkości zredukowanej ponad 0,5, oznaczonej w czterowodoronaftalenie w temperaturze 135° C lub w toluenie w temperaturze 30° C. Lepkość zredukowana kopolimerów może wahać się w granicach 0,5–10, lecz może być również wyższa. Dla celów praktycznych korzystne są kopolimery o lepkości zredukowanej 1–5.

Skład kopolimerów według wynalazku może być określony jako praktycznie jednorodny, a poszczególne mery rozłożone są dowolnie z tym, że dwa mery polienowe nigdy nie występują obok siebie. Jednorodność kopolimerów potwierdza łatwość z jaką np. z terpolimerów etylenowo-propylenowo-4,7,8,9-czterowodoroindenowych, otrzymuje się dobrze zwulkanizowany produkt metodami stosowanymi przy wulkanizacji kauczków, zwłaszcza o niskim stopniu nienasylenia, takich jak kauczuk butylowy. Dobre rozmieszczenie wiązań nienasyconych wzdłuż łańcucha potwierdza fakt, że wytworzone zwulkanizowane produkty (w odróżnieniu od niezwulkanizowanych polimerów, które są całkowicie rozpuszczalne we wrzącym n-heptanie), są całkowicie nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych, takich jak węglowodory alifatyczne i pęcznią tylko w ograniczonym stopniu w niektórych rozpuszczalnikach aromatycznych.

Ponadto wytworzone tym sposobem zwulkanizowane kauczuki wykazują bardzo dużą wytrzymałość mechaniczną i bardzo niewielkie trwałe odkształcenie przy zerwaniu.

Układy katalityczne stosowane według wynalazku są silnie rozproszone, lub bezpostaciowe rozproszone koloidalnie albo całkowicie rozpuszczone w węglowodorach, które mogą być zastosowane jako środowisko kopolimeryzacji, jak na przykład w węglowodorach alifatycznych, cykloalifatycznych lub aromatycznych lub w ich mieszaninach, a wytwarza się je przez zmieszanie metaloorganicznych związków lub wodorków metali grupy I, II lub III, albo metaloorganicznych związków kompleksowych lub kompleksowych wodorków metali grupy I i III ze związkami metali przejściowych grupy V.

Do wytworzenia katalizatora stosowanego według wynalazku można zastosować następujące związki metaloorganiczne lub wodorki: alkilolity, czteroalkilolitogliny, dwualkiloberyle, alkilohalogenki berylu, dwuaryloberyle, trójalkilogliny, dwualkilojednohalogenki glinu, jednoalkilodwuhalogenki glinu, alkenylogliny, alkilenogliny, cykloalkilogliny, cykloalkilalkilogliny, arylogliny, alkilarylogliny lub kompleksy powyższych glikoorganicznych związków z zasadami Lewisa, korzystnie słabymi, wodorek litu, alkilowodorki litoglinowe, wodorek lito-glinowy, alkilowodorki glinowe, halowodorki glinowe, wodorek cynkowy, wodorek wapniowy.

Mogą być również stosowane związki metaloorganiczne, w których metal jest związany głównie wartościami nie tylko z atomami węgla i (albo) chlorowca, lecz także z atomami tlenu związanymi z grupą organiczną, taką jak na przykład dwualkiloalkanolany glinu i alkiloalkoksyhalogenki glinu.

Nieograniczającymi przykładami związków metaloorganicznych lub wodorków, które można zastosować do wytworzenia katalizatora są: butylo-lit, czterobutylo-litoglin, czteroheksylo-litoglin, czterooktylo-litoglin, dwumetyloberyl, metylochlorek berylu, dwumetyloberyl, dwu-n-propyloberyl, dwuizopropyloberyl, dwu-n-butyloberyl, dwu-tert. butyloberyl, dwufenyloberyl, trójetyloglin, trójizobutyloglin, trójheksyloglin, dwumetylojednochlorek glinu, dwumetylojedno-jodek glinu, dwumetylojedno-fluorek glinu, dwuizobutylojednochlorek glinu, jednoetylodwu-chlorek glinu, butenylo-dwuetyloglin, izoheksenylo-dwuetyloglin, 2-metylo-1,4-dwu (dwuizobutyloglin)-butan, trój(cyklopentylometylo)glin, trój(dwumetylocyklopentylometylo)glin, trójfenyloglin, trójtoliloglin, dwu(cyklopentylometylo)jednochlorek glinu, dwufenylojednochlorek glinu, dwuizobutylojednochlorek glinu związany w postaci kompleksu z anizolem, jednochlorojednoetylojednoetanolan glinu, dwumetylopropanolan glinu, jednochlorojedno-propylojednoetanolan glinu, dwumetylojednowoderek glinowy, dwuizobutylojednowoderek glinowy, jednoetylodwu-woderek glinowy, dwuizobutylo-dwu-woderek lito-glinowy, chlorowoderek glinowy.

Jak podano wyżej, wraz z powyższymi związkami stosuje się również związki metali przejściowych grupy V układu okresowego pierwiastków, szczególnie związki niobu, tantalum lub wanadu.

Jako związki niobu i tantalum stosuje się halogenki lub tlenohalogenki oraz związki, w których niob lub tantal są sprzężone wiązaniem walencyjnym z heteroatomem, szczególnie azotu lub tlenu, związanym z grupą organiczną. Nieograniczającymi przykładami tych związków są: NbCl_5 , NbCl_4 , NbOCl_3 , NbBr_5 , TaCl_5 , TaCl_4 , TaOCl_3 , TaBr_5 , TaOBr_3 , $\text{NbAcCl}_2 \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{NbAcCl}_2(\text{OCH}_3)_2$, $\text{TaAcCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (Ac oznacza rodnik acetyloacetonowy).

Stwierdzono praktycznie, że najlepsze wyniki osiąga się zasadniczo przy zastosowaniu do wytworzenia katalizatora związków wanadu. Korzystnie stosuje się takie związki wanadu, które są rozpuszczalne w węglowodorach stosowanych jako środowisko kopolimeryzacji. Jako związki wanadu rozpuszczalne w węglowodorach stosowanych do wytworzenia katalizatora stosuje się halogenki i tlenohalogenki (na przykład VOCl_3 , VCl_4 , VBr_4) oraz związki, w których co najmniej jedna z wartościowości metalu jest nasycona heteroatomem (w szczególności tlenu lub azotu) połączonym z grupą organiczną, takie jak na przykład trójacetyloacetonian i trójbenzoiloacetonian wanadu, dwuacetyloacetonian i chlorowcoacetyloacetonian wanadylowe, trójalkanolany i chlorowcoalkanolany wanadylowe, czterowodorofuraniany, eterany, aminiany, pirydyniany i chinoliniany trój- i czterochloru wanadu oraz trójchloru wanadylowego. Można również zastosować związki wanadu nierozpuszczalne w węglowodorach, spośród soli organicznych, takie jak na przykład trójoctan, trójbenzoesan i trójstearynian wanadu.

Aby osiągnąć najlepsze wyniki należy prowadzić polimeryzację w obecności katalizatora zawierającego chlorowec, wytworzonego przez zmieszanie związku metalu przejściowego grupy V z metaloorganicznym związkiem lub wodorkiem metalu grupy I, II lub III, albo z metaloorganicznym związkiem kompleksowym lub kompleksowym wodorkiem metali grupy I i III, przy co najmniej jednej z wartościowości metalu przejściowego i (albo) co najmniej jednej z wartościowości metali grupy I, II i III nasyconej atomem chlorowca.

Tak więc przy użyciu związków metalu przejściowego zawierających chlorowec, wszystkie powyższe związki metaloorganiczne lub wodorki mogą być stosowane do wytworzenia katalizatora. Natomiast przy użyciu związków metalu przejściowego wolnych od chlorowca, do wytworzenia tego katalizatora trzeba zastosować związki metaloorganiczne lub wodorki zawierające chlorowec.

Proces kopolimeryzacji według wynalazku prowadzi się w temperaturze w granicach od -80°C do $+125^\circ \text{C}$. W przypadku stosowania katalizatorów wytworzonych z trójacetyloacetonianu wanadu, dwuacetyloacetonianu wanadylowego, chlorowcoacetyloacetonianów wanadylowych, czyli ogólnie ze związku wanadu w obecności alkilohalo-

genków glinu, w celu osiągnięcia wysokiej wydajności kopolimeru w stosunku do jednostki wagi stosowanych katalizatorów dogodnie jest prowadzić zarówno proces wytwarzania katalizatora jak i proces kopolimeryzacji w temperaturze od -80°C do 0°C , korzystnie w temperaturze od -50°C do -10°C .

Przy zachowaniu powyższych warunków, katalizatory wykazują znacznie większą aktywność niż te same katalizatory wytworzone w wyższej temperaturze. Ponadto, w powyższych warunkach aktywność katalizatorów praktycznie nie ulega zmianie w toku procesu.

W przypadku stosowania katalizatorów wytworzonych z trójacetyloacetonianu wanadu, trójalkanolanów lub chlorowcoalkanolanów wanadyliowych i z alkilohalogenku glinu w temperaturze 0° – 125°C , w celu osiągnięcia wysokiej wydajności kopolimerów korzystnie jest prowadzić reakcję w obecności specjalnych czynników kompleksujących spośród eterów, tioeterów, trzeciorzędowych amin lub trójpodstawionych fosfin zawierających co najmniej jedną rozgałęzioną grupę alkilową lub pierścień aromatyczny. Jako czynnik kompleksujący można zastosować eter o wzorze RYR_1 , w którym Y oznacza tlen lub siarkę a R i R_1 oznaczają liniowe lub rozgałęzione grupy alkilowe o 1–14 atomach węgla lub pierścienie aromatyczne o 6–14 atomach węgla, przy czym co najmniej jeden z symboli R i R_1 oznacza rozgałęzioną grupę alkilową lub pierścień aromatyczny.

Czynnikiem kompleksującym może być trzeciorzędowa amina o wzorze NRR_1R_2 lub fosfina o wzorze PRR_1R_2 , w których to wzorach R, R_1 i R_2 oznaczają grupy alkilowe o 1–14 atomach węgla lub pierścienie aromatyczne o 6–14 atomach węgla, przy czym co najmniej jeden z symboli R, R_1 i R_2 oznacza pierścień aromatyczny.

Ilość czynnika kompleksującego zawiera się korzystnie w granicach 0,05–1 mola na 1 mol alkilohalogenku glinu.

Aktywność katalizatorów stosowanych w opisanej reakcji waha się zależnie od stosunku molowego pomiędzy związkami użytymi do wytworzenia katalizatora.

Stwierdzono, że przy użyciu trójalkiloglinów i halogenków lub tlenohalogenków wanadu korzystne jest zastosowanie katalizatorów, w których stosunek molowy trójalkiloglinu do związku wanadu wynosi 1:1–5:1, korzystnie 2:1–4:1. Jeśli natomiast stosuje się dwuetylojednochlorok glinu $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ i trójacetyloacetonian wanadu VAc, to najlepsze wyniki osiąga się przy stosunku molowym $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ do VAc w granicach 2:1–20:1, korzystnie 4:1–10:1.

Kopolimeryzację sposobem według wynalazku można prowadzić w obecności alifatycznego, cykloalifatycznego lub aromatycznego rozpuszczalnika węglowodorowego, takiego jak na przykład butan, pentan, n-heptan, cykloheksan, toluen, ksylen lub ich mieszaniny. Jako rozpuszczalnik można również zastosować chlorowcowane węglowodory, takie jak na przykład chloroform, trójchlo-

roetylen, czterochloroetylen, chlorobenzeny, chlorek metylenu.

Szczególnie dużą prędkość kopolimeryzacji uzyskuje się prowadząc ją bez użycia obojętnego rozpuszczalnika, lecz z zastosowaniem samych monomerów w stanie ciekłym, to znaczy w obecności roztworu etylenu w mającej ulec kopolimeryzacji mieszaninie alfa-olefin i wielopierścieniowego polienu, utrzymywanego w stanie ciekłym.

W celu uzyskania kopolimerów o wysokojednorodnym składzie, należy w czasie kopolimeryzacji utrzymywać stały lub jak najbardziej stały stosunek stężeń kopolimeryzowanych monomerów zawartych w reagującej fazie ciekłej. Dla osiągnięcia tego celu może być dogodne prowadzenie kopolimeryzacji w sposób ciągły doprowadzając i odprowadzając mieszaninę monomerów o stałym składzie z dużą szybkością objętościową.

Skład kopolimerów można regulować w dużych granicach zmieniając skład mieszaniny monomerów. W przypadku dwuskładnikowych kopolimerów etylenu z wielopierścieniowym dienu (lub polienu) o skondensowanych pierścieniach, w celu uzyskania produktów bezpostaciowych o właściwościach elastomerów, należy tak ustalić mieszaninę monomerów, aby otrzymać kopolimery o stosunkowo dużej zawartości dienu lub polienu, korzystnie większej niż 25% molowych. O ile chce się otrzymać bezpostaciowe terpolimery wielopierścieniowego dienu lub polienu o skondensowanych pierścieniach z etylenem i propylenem, korzystne będzie utrzymywanie w ciekłej fazie reakcyjnej stosunku molowego etylenu do propylenu najwyżej 1:4. Odpowiada to stosunkowi molowemu etylenu do propylenu w fazie gazowej w normalnych warunkach, najwyżej 1:1. Stosunki molowe w fazie ciekłej w granicach 1:200–1:4 są zadowalające.

W przypadku zastosowania butenu-1 zamiast propylenu, stosunek etylenu do butenu w fazie ciekłej musi wynosić najwyżej 1:20, co odpowiada w normalnych warunkach stosunkowi w fazie gazowej najwyżej 1:1,5. Zadowalające są stosunki w fazie ciekłej w granicach 1:1000–1:20.

Przy zachowaniu powyższych warunków otrzymuje się bezpostaciowe terpolimery zawierające poniżej 75% molowych etylenu. Przy wyższej zawartości etylenu, terpolimer wykazuje krystaliczność typu polietylenowego. Dolna granica zawartości etylenu nie jest granicą krytyczną, chociaż zasadniczo korzystna jest zawartość co najmniej 50% molowych etylenu w terpolimerze. Zawartość alfa-olefiny w bezpostaciowym terpolimerze może się wahać w granicach 50%–95% molowych.

Ogólnie biorąc, korzystne jest, zwłaszcza ze względów ekonomicznych, wprowadzenie do terpolimeru dienu lub polienu w ilości niższej niż 20% molowych. Korzystna jest ilość dienu lub polienu w granicach 0,1–20%.

Kopolimery wytworzone sposobem według wynalazku wykazują takie właściwości niewulkanizowanych elastomerów jak niskie początkowe moduły sprężystości i bardzo duże wydłużenia

przy zerwaniu. Obecność nienasyconych wiązań w makrocząsteczkach kopolimerów powoduje, że można je wulkanizować, jak wspomniano wyżej, metodami zwykle stosowanymi przy kauczukach, szczególnie przy kauczukach o niskim stopniu nienasyżenia.

Zwulkanizowane produkty wykazują duże odwracalne wydłużenia elastyczne jak również, szczególnie przy zastosowaniu w mieszaninie wulkanizacyjnej napełniaczy wzmacniających jak sadza, dużą wytrzymałość na rozciąganie. Jako plastifikatory lub wypełniacze można stosować oleje skalne, korzystnie oleje parafinowe i naftenowe. Można również zastosować oleje aromatyczne.

Elastomery wytworzone przez wulkanizację kopolimerów według wynalazku, dzięki ich dobrym właściwościom mechanicznym mogą być korzystnie stosowane we wszystkich dziedzinach zastosowania naturalnych i syntetycznych kauczuków jak na przykład do wytworzenia takich artykułów jak wyroby kształtowane, rurki, przedzia elastyczna, dętki i tym podobne.

Następujące przykłady objaśniają wynalazek nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Aparat reakcyjny stanowi szklany cylinder o średnicy 5,5 cm i pojemności 750 ml, zaopatrzony w mieszadło oraz rurkę doprowadzającą i rurkę odprowadzającą gazy, zanurzony w kąpeli termostatycznej o temperaturze -20°C . Rurka doprowadzająca sięga dna cylindra i jest zakończona porowatą przegrodą (średnica 3,5 cm).

Do reaktora wypełnionego azotem wprowadza się 120 ml bezwodnego n-heptanu i 10 ml 4,7,8,9-czterowodoroidenu. Przez rurkę doprowadzającą wprowadza się gazową mieszaninę etylenowo-propylenową o stosunku molowym 1:8 i cyrkuluje z prędkością 200 N 1/godz. Katalizator wytwarza się w kolbie na 100 ml wypełnionej azotem, utrzymywanej w temperaturze -20°C , przez poddanie reakcji 2 milimoli czterochloru wanadu i 5 milimoli trójhksyloglinu w 30 ml bezwodnego n-heptanu. Utworzony w ten sposób katalizator przelewa się do reaktora za pomocą ciśnienia azotu. Doprowadzanie i odprowadzanie mieszaniny propyleno-etylenowej odbywa się z prędkością 400 N 1/godz. Po upływie 4 minut od momentu rozpoczęcia reakcji przerywa się ją dodając 20 cm³ metanolu zawierającego 0,1 g fenylo-beta-naftyloaminy. Następnie oczyszcza się produkt w rozdzielaczu w atmosferze azotu przez kilkukrotne traktowanie rozcieńczonym kwasem chlorowodorowym, a następnie wodą i koaguluje się go acetonem. Po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się 8,5 g produktu stałego, który okazuje się bezpostaciowy przy badaniu rentgenoskopowym, wygląda jak niewulkanizowany elastomer i jest całkowicie rozpuszczalny we wrzącym n-heptanie.

Spektrograficzne badanie w podczerwieni wykazuje obecność wiązań podwójnych w paśmie 6,17 mikronów, grup metylenowych w paśmie 7,25 mikronów i ciągów metylenowych różnej długości w pasmach 13,3—13,8 mikronów.

100 części wagowych powyższego kopolimeru etylenowo-propylenowo-czterowodoroidenowego miesza się w laboratoryjnym mieszalniku obrotowym z 1 częścią fenylo-beta-naftyloaminy, 2 częściami siarki, 5 częściami tlenku cynkowego, 1 częścią dwusiarczku czterometyliotiamuru i 0,5 części merkaptobenzotiazolu.

Wytworzoną w ten sposób mieszaninę wulkanizuje się w prasie przez 60 minut w temperaturze 150°C i otrzymuje się zwulkanizowaną płytkę o następujących właściwościach:

wytrzymałość na rozciąganie	40 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	670%
moduł przy 300% wydłużenia	20 kG/cm ²
trwałe odkształcenie przy zerwaniu	10%

Przykład II. Do reaktora z przykładu I utrzymywanego w temperaturze -20°C wprowadza się 120 ml bezwodnego n-heptanu i 10 ml 4,7,8,9-czterowodoroidenu. Przez rurkę doprowadzającą wprowadza się gazową mieszaninę propylenowo-etylenową o stosunku molowym 8:1 i cyrkuluje z prędkością 200 N 1/godz.

Katalizator wytwarza się w kolbie na 100 ml wypełnionej azotem, utrzymywanej w temperaturze -20°C przez poddanie reakcji 2,8 milimoli trójacetyloacetonienu wanadu i 14 milimoli dwuetylojednochloru glinu w 30 ml bezwodnego toluenu. Utworzony w ten sposób katalizator przelewa się do reaktora za pomocą ciśnienia azotu. Mieszaninę propylenowo-etylenową doprowadza się i odprowadza w sposób ciągły z prędkością 400 N 1/godz. Po upływie 15 minut od momentu rozpoczęcia reakcji przerywa się ją dodając 20 ml metanolu zawierającego 0,1 g fenylo-beta-naftyloaminy. Kopolimer oczyszcza się i wyosabia jak w przykładzie I i po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się 9 g produktu stałego, który okazuje się bezpostaciowy przy badaniu rentgenoskopowym, wygląda jak niewulkanizowany elastomer i jest całkowicie rozpuszczalny we wrzącym n-heptanie.

Spektrograficzne badanie w podczerwieni wykazuje obecność wiązań nienasyconych w paśmie 6,17 mikronów, grupy metylowej w paśmie 7,15 mikronów i ciągów metylenowych różnej długości w pasmach 13,3—13,8 mikronów.

Terpolimer wulkanizuje się stosując tę samą mieszaninę i te same warunki co w przykładzie I i otrzymuje się zwulkanizowaną płytkę o następujących właściwościach:

wytrzymałość na rozciąganie	17 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	320%
moduł przy 300% wydłużenia	15,5 kG/cm ²
trwałe odkształcenie przy zerwaniu	2%

O ile poza składnikami z przykładu I dodaje się 50 części wagowych sadzy HAF, a wulkanizację prowadzi się w warunkach z przykładu I, otrzymuje się zwulkanizowaną płytkę o następujących właściwościach:

wytrzymałość na rozciąganie	114 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	220%
moduł przy 100% wydłużenia	34,5 kG/cm ²
trwałe odkształcenie przy zerwaniu	4%

Przykład III. Do reaktora z przykładu I, utrzymywanego w temperaturze -20°C , wprowadza się 120 ml bezwodnego n-heptanu i 5 ml 4,7,8,9-czterowodoroinдену. Przez rurkę doprowadzającą wprowadza się gazową mieszaninę propylenowo-etylenową o stosunku molowym 4:1 i cyrkuluje ją z prędkością 200 N 1/godz.

Katalizator wytwarza się w kolbie na 100 ml wypełnionej azotem, utrzymywanej w temperaturze -20°C przez poddanie reakcji 2,8 milimoli trójacetyloacetonianu wanadu i 14 milimoli dwuetylojednochloru glinu w 30 ml bezwodnego toluenu. Wytworzony w ten sposób katalizator przelewa się do reaktora za pomocą ciśnienia azotu. Mieszaninę propylenowo-etylenową doprowadza się i odprowadza w sposób ciągły z prędkością 400 N 1/godz.

Po upływie 5,5 minut od momentu rozpoczęcia reakcji przerywa się ją dodając 20 ml metanolu zawierającego 0,1 g fenylo-beta-naftyloaminy. Produkt oczyszcza się i wyosabnia jak w przykładzie I i po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się 7,9 g produktu stałego, który okazuje się bezpostaciowy przy badaniu rentgenoskopowym, wygląda jak niezwulkanizowany elastomer i jest całkowicie rozpuszczalny we wrzącym n-heptanie.

Spektrograficzne badanie w podczerwieni wykazuje obecność wiązań podwójnych w paśmie 6,17 mikronów. Stosunek molowy etylenu do propylenu wynosi około 1:1.

Terpolimer etylenowo-propylenowo-czterowodoroinденowy wulkanizuje się stosując mieszaninę i warunki jak w przykładzie I. Otrzymuje się zwulkanizowaną płytkę o następujących właściwościach:

wytrzymałość na rozciąganie	13,2 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	320%
moduł przy 300% wydłużenia	11,5 kG/cm ²
trwałe odkształcenie przy zerwaniu	2%

Przykład IV. Do reaktora z przykładu I utrzymywanego w temperaturze -20°C wprowadza się 350 ml bezwodnego n-heptanu i 2,5 ml 4,7,8,9-czterowodoroinдену. Przez rurkę doprowadzającą wprowadza się gazową mieszaninę etylenowo-propylenową o stosunku molowym 1:2 i cyrkuluje ją z prędkością 200 N 1/godz.

Katalizator wytwarza się w kolbie na 100 ml wypełnionej azotem, utrzymywanej w temperaturze -20°C , przez poddanie reakcji w 30 ml bezwodnego n-heptanu 0,5 milimola czterochloru wanadu i 2,5 milimoli dwuetylojednochloru glinu. Wytworzony w ten sposób katalizator przelewa się do reaktora za pomocą ciśnienia azotu. Gazową mieszaninę etylenowo-propylenową doprowadza się i odprowadza w sposób ciągły z prędkością 400 N 1/godz.

Po upływie 2,5 minut od momentu rozpoczęcia reakcji przerywa się ją dodając 20 ml metanolu zawierającego 0,1 g fenylo-beta-naftyloaminy, po czym oczyszcza się produkt i wyosabnia jak w przykładzie I.

Po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się stały produkt, który okazuje się

bezpostaciowy przy badaniu rentgenoskopowym, wygląda jak niezwulkanizowany elastomer i jest całkowicie rozpuszczalny we wrzącym n-heptanie.

Spektrograficzne badanie w podczerwieni wykazuje obecność wiązań nienasyconych w paśmie 6 mikronów. Stosunek molowy etylenu do propylenu wynosi około 1:1. Terpolimer etylenowo-propylenowo-czterowodoroinденowy wulkanizuje się stosując mieszaninę i warunki z przykładu I i otrzymuje się zwulkanizowaną płytkę o następujących właściwościach:

wytrzymałość na rozciąganie	45 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	380%
moduł przy 300% wydłużenia	15 kG/cm ²
trwałe odkształcenie przy zerwaniu	6%

Przykład V. Do reaktora z przykładu I wprowadza się 350 ml bezwodnego n-heptanu i 1,5 ml 4,7,8,9-czterowodoroinдену. Przez rurkę doprowadzającą wprowadza się do aparatu utrzymywanego w temperaturze pokojowej gazową mieszaninę etylenowo-propylenową o stosunku molowym 1:4 i cyrkuluje się ją z prędkością 200 N 1/godz.

Katalizator wytwarza się w kolbie na 100 ml wypełnionej azotem w temperaturze pokojowej przez poddanie reakcji 1 milimola czterochloru wanadu i 5 milimoli dwuetylojednochloru glinu w 30 ml bezwodnego n-heptanu. Wytworzony w ten sposób katalizator przelewa się do reaktora za pomocą ciśnienia azotu. Mieszaninę etylenowo-propylenową doprowadza się i odprowadza w sposób ciągły z prędkością 400 N 1/godz.

Po upływie 15 minut od momentu rozpoczęcia reakcji przerywa się ją dodając 20 ml metanolu zawierającego 0,1 g fenylo-beta-naftyloaminy, po czym oczyszcza się produkt i wyosabnia jak w przykładzie I. Po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się 4 g produktu stałego, który okazuje się bezpostaciowy przy badaniu rentgenoskopowym, wygląda jak niezwulkanizowany elastomer i jest całkowicie rozpuszczalny we wrzącym n-heptanie.

Spektrograficzne badanie w podczerwieni wykazuje obecność wiązań nienasyconych w paśmie 6 mikronów.

Po zwulkanizowaniu terpolimeru etylenowo-propylenowo-czterowodoroinденowego z zastosowaniem mieszaniny i warunków z przykładu I, otrzymuje się zwulkanizowaną płytkę o następujących właściwościach:

wytrzymałość na rozciąganie	47,5 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	560%
moduł przy 300% wydłużenia	14 kG/cm ²

Przykład VI. Do 250 ml próbówki wprowadza się kolejno: 0,8 g NbCl₅ (2,8 milimoli), 20 ml toluenu, 80 ml n-heptanu, 1,8 ml Al(C₂H₅)₂Cl (14 milimoli).

Całość przelewa się następnie do 1-litrowego reaktora i kolejno wprowadza się 10 ml dwucyklo-(4,3,0)nonadienu-3,7, 75 g propylenu i 6 g etylenu, po czym autoklaw wprawia się w ruch na okres 10 godzin w temperaturze pokojowej.

Polimer oczyszcza się jak w przykładzie I i po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się 7 g produktu stałego, który okazuje się bezpostaciowy przy badaniu rentgenoskopowym, wygląda jak niezwulkanizowany elastomer i jest całkowicie rozpuszczalny we wrzącym n-heptanie.

Spektrograficzne badanie w podczerwieni wykazuje obecność wiązań nienasyconych w paśmie 6,17 mikronów, grup metylowych w paśmie 7,25 mikronów i ciągów metylenowych różnej długości w strefie 13–14 mikronów.

Przykład VII. Stosuje się reaktor jak w przykładzie I z tym, że ma on średnicę 7,5 cm i pojemność 1000 ml.

Do reaktora utrzymywanego w temperaturze -20°C wprowadza się 700 ml bezwodnego n-heptanu i 6 ml 4,7,8,9-czterowodoroidenu (dwucyklo)nonadienu-3,7).

Przez rurkę doprowadzającą wprowadza się gazową mieszaninę propylenowo-etylenową o stosunku propyleny do etylenu 4:1 i cyrkuluje ją z prędkością 400 N 1/godz. Równocześnie wprowadza się strumień gazowego wodoru i cyrkuluje go z prędkością 7,5 N 1/godz.

Katalizator wytwarza się w kolbie na 100 ml wypełnionej azotem w temperaturze -20°C przez reakcję w 35 ml bezwodnego n-heptanu, 0,5 milimola czterochloru wanadu z 2,5 milimolami dwuetylojednochloru glinu. Wytworzony katalizator przelewa się następnie do reaktora pod ciśnieniem azotu. Gazową mieszaninę propylenowo-etylenowo-wodorową doprowadza się i odprowadza w sposób ciągły z prędkością 400 N 1/godz. Po upływie 40 minut od momentu rozpoczęcia reakcji przerywa się ją dodając 20 ml metanolu zawierającego 0,1 g fenylo-beta-naftyloaminy.

Produkt oczyszcza się i wyosabia jak w przykładzie I i po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się 32 g produktu stałego, który okazuje się bezpostaciowy przy badaniu rentgenoskopowym, ma wygląd niezwulkanizowanego elastomeru i jest całkowicie rozpuszczalny we wrzącym n-heptanie.

Spektrograficzne badanie w podczerwieni wykazuje obecność wiązań nienasyconych w paśmie 6,17 mikronów. Lepkość Mooney'a (MI 1+4) w temperaturze 100°C wynosi 33.

Terpolimer wulkanizuje się stosując mieszaninę i warunki z przykładu I z tym, że dodaje się do niej 50 części wagowych sadzy HAF. Otrzymuje się zwulkanizowaną płytkę o następujących właściwościach:

wytrzymałość na rozciąganie	185 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	420%
moduł przy 300% wydłużenia	12 kG/cm ²
trwałe odkształcenie przy zerwaniu	8%

Przykład VIII. Stosuje się podobny reaktor jak w przykładzie I z tym, że ma on średnicę 7,5 cm i pojemność 1000 ml. Do aparatu tego, utrzymywanego w temperaturze -20°C , wprowadza się 700 ml bezwodnego n-heptanu i 0,5 ml dwucyklo-(3,2,0)-heptadienu-2,6.

Przez rurkę doprowadzającą wprowadza się ga-

zową mieszaninę propylenowo-etylenową o stosunku molowym propyleny do etylenu 4:1 i cyrkuluje ją z prędkością 250 N 1/godz.

Katalizator wytwarza się w kolbie na 100 ml wypełnionej azotem, utrzymywanej w temperaturze -20°C , poddając reakcji w 30 ml bezwodnego n-heptanu 0,5 milimola czterochloru wanadu z 2,5 milimolami dwuetylojednochloru glinu.

Wytworzony katalizator przelewa się następnie do reaktora pod ciśnieniem azotu. Gazową mieszaninę propylenowo-etylenową doprowadza się i odprowadza w sposób ciągły z prędkością 500 N 1/godz.

Po upływie 6 minut od momentu wprowadzenia katalizatora przerywa się reakcję dodając 20 ml metanolu zawierającego 0,1 g fenylo-beta-naftyloaminy.

Oczyszcza się produkt i wyosabia jak w przykładzie I i po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się 9 g produktu stałego, który okazuje się bezpostaciowy przy badaniu rentgenoskopowym, ma wygląd niezwulkanizowanego elastomeru i jest całkowicie rozpuszczalny we wrzącym n-heptanie.

Spektrograficzne badanie w podczerwieni wykazuje obecność wiązań nienasyconych w paśmie 6–6,5 mikronów.

Terpolimer etylenowo-propylenowo-dwucykloheptadienowy wulkanizuje się stosując mieszaninę i warunki z przykładu I. Otrzymuje się zwulkanizowaną płytkę o następujących właściwościach:

wytrzymałość na rozciąganie	21 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	380%
moduł przy 300% wydłużenia	14 kG/cm ²
trwałe odkształcenie przy zerwaniu	4%

Jeśli poza składnikami wymienionymi w przykładzie I doda się 50 części wagowych sadzy HAF i prowadzi się wulkanizację w warunkach z przykładu I, to otrzymuje się zwulkanizowaną płytkę o następujących właściwościach:

wytrzymałość na rozciąganie	219 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	440%
moduł przy 300% wydłużenia	144 kG/cm ²
trwałe odkształcenie przy zerwaniu	8,5%

Przykład IX. Do aparatu reakcyjnego z przykładu VIII, utrzymywanego w temperaturze -10°C , wprowadza się 700 ml bezwodnego n-heptanu i 0,5 ml dwucyklo-(3,2,0)-heptadienu-2,6.

Przez rurkę doprowadzającą wprowadza się gazową mieszaninę etylenu i butenu-1 w stosunku molowym 1:5 i cyrkuluje ją z prędkością 200 N 1/godz.

Katalizator wytwarza się w kolbie na 100 ml wypełnionej azotem, utrzymywanej w temperaturze -10°C , przez poddawanie reakcji w 30 ml bezwodnego n-heptanu 0,5 milimola czterochloru wanadu z 2,5 milimolami dwuetylojednochloru glinu. Wytworzony katalizator przelewa się do reaktora pod ciśnieniem azotu. Gazową mieszaninę doprowadza się i odprowadza w sposób ciągły z prędkością 400 N 1/godz.

Po upływie 6 minut od momentu wprowadzenia

katalizatora przerywa się reakcję dodając 10 ml metanolu zawierającego 0,1 g fenylo-beta-naftyloaminy.

Produkt oczyszcza się i wyosabnia jak w przykładzie I i po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się 7 g produktu stałego, który okazuje się bezpostaciowy przy badaniu rentgenoskopowym, ma wygląd niezwulkanizowanego elastomeru i jest całkowicie rozpuszczalny we wrzącym n-heptanie.

Spektrograficzne badanie w podczerwieni wykazuje obecność wiązań nienasyconych w paśmie 6–6,5 mikronów.

Po zwulkanizowaniu produktu przy zastosowaniu mieszaniny i warunków z przykładu I, otrzymuje się zwulkanizowaną płytkę o następujących właściwościach:

wytrzymałość na rozciąganie	28 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	400%
moduł przy 300% wydłużenia	13 kG/cm ²

Przykład X. Do aparatu reakcyjnego z przykładu VIII, utrzymywanego w temperaturze –20° C wprowadza się 700 ml bezwodnego n-heptanu i 7 ml 3-metylo-dwucyklo-(4,3,0)-nonadienu-3,8.

Przez rurkę doprowadzającą wprowadza się gazową mieszaninę etylenowo-propylenową w stosunku molowym 1:4 i cyrkuluje ją z prędkością 400 N 1/godz.

Katalizator wytwarza się w kolbie na 100 ml wypełnionej azotem, utrzymywanej w temperaturze –20° C, poddając reakcji w 30 ml bezwodnego n-heptanu, 0,5 milimola czterochloru wanadu z 2,5 milimolami dwuetylojednochloru glinu. Wytworzony katalizator przelewa się do reaktora za pomocą ciśnienia azotu. Gazową mieszaninę doprowadza się i odprowadza w sposób ciągły z prędkością 400 N 1/godz. Po upływie 10 minut od momentu wprowadzenia katalizatora przerywa się reakcję dodając 10 ml metanolu zawierającego 0,1 g fenylo-beta-naftyloaminy.

Produkt oczyszcza się i wyosabnia jak w przykładzie I i po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się 20 g produktu stałego, który okazuje się bezpostaciowy przy badaniu rentgenoskopowym, ma wygląd niezwulkanizowanego elastomeru i jest całkowicie rozpuszczalny we wrzącym n-heptanie. Terpolimer ten wulkanizuje się stosując mieszaninę i warunki z przykładu I z tym, że dodaje się 50 części wagowych sadzy HAF i otrzymuje się zwulkanizowaną płytkę o następujących właściwościach:

wytrzymałość na rozciąganie	180 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	380%
moduł przy 300% wydłużenia	143 kG/cm ²

Przykład XI. Do aparatu reakcyjnego z przykładu VIII, utrzymywanego w temperaturze –20° C, wprowadza się 700 ml bezwodnego n-heptanu i 0,5 ml dwucyklo-(4,2,0)-oktadienu-3,7.

Przez rurkę doprowadzającą wprowadza się gazową mieszaninę etylenowo-propylenową w stosunku molowym 1:4 i cyrkuluje ją z prędkością 400 N 1/godz.

Katalizator wytwarza się w kolbie na 100 ml wypełnionej azotem, utrzymywanej w temperaturze –20° C, poddając reakcji w 30 ml bezwodnego n-heptanu, 0,5 milimola czterochloru wanadu z 2,5 milimolami dwuetylojednochloru glinu. Wytworzony katalizator przelewa się do reaktora za pomocą ciśnienia azotu. Gazową mieszaninę doprowadza się i odprowadza w sposób ciągły z prędkością 500 N 1/godz.

Po upływie 5 minut od momentu rozpoczęcia reakcji, przerywa się ją dodając 20 ml metanolu zawierającego 0,1 g fenylo-beta-naftyloaminy.

Produkt oczyszcza się i wyosabnia jak w przykładzie I i po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się 7 g produktu stałego, który okazuje się bezpostaciowy przy badaniu rentgenoskopowym, ma wygląd niezwulkanizowanego elastomeru i jest całkowicie rozpuszczalny we wrzącym n-heptanie. Produkt ten wulkanizuje się stosując mieszaninę i warunki z przykładu X i otrzymuje się zwulkanizowaną płytkę o następujących właściwościach:

wytrzymałość na rozciąganie	200 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	420%
moduł przy 300% wydłużenia	160 kG/cm ²

Przykład XII. Do aparatu reakcyjnego z przykładu I, utrzymywanego w temperaturze –20° C, wprowadza się 700 ml bezwodnego n-heptanu i 5 ml czterowodoropentalenu (dwucyklo(3,3,0)oktadienu-2,6.

Przez rurkę doprowadzającą wprowadza się gazową mieszaninę etylenowo-propylenową w stosunku molowym 1:4 i cyrkuluje ją z prędkością 500 N 1/godz.

Katalizator wytwarza się w kolbie na 100 ml wypełnionej azotem, utrzymywanej w temperaturze –20° C, poddając reakcji w 30 ml bezwodnego n-heptanu, 0,5 milimola czterochloru wanadu z 2,5 milimolami dwuetylojednochloru glinu. Wytworzony katalizator przelewa się do reaktora za pomocą ciśnienia azotu. Gazową mieszaninę doprowadza się i odprowadza w sposób ciągły z prędkością 500 N 1/godz.

Po upływie 6 minut od momentu wprowadzenia katalizatora przerywa się reakcję dodając 10 ml metanolu zawierającego 0,1 g fenylo-beta-naftyloaminy.

Produkt oczyszcza się i wyosabnia jak w przykładzie I i po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się 18 g produktu stałego, który okazuje się bezpostaciowy przy badaniu rentgenoskopowym, ma wygląd niezwulkanizowanego elastomeru i jest całkowicie rozpuszczalny we wrzącym n-heptanie. Produkt ten wulkanizuje się stosując mieszaninę i warunki z przykładu X i otrzymuje się zwulkanizowaną płytkę o następujących właściwościach:

wytrzymałość na rozciąganie	160 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	410%
moduł przy 300% wydłużenia	135 kG/cm ²

Przykład XIII. Do aparatu reakcyjnego z przykładu I, utrzymywanego w temperaturze

—20° C, wprowadza się 350 ml bezwodnego n-heptanu i 3 ml dwucyklo-(4,3,0)nonadienu-3,7.

Przez rurkę doprowadzającą wprowadza się mieszaninę propylenowo-etylenową w stosunku 4:1 i cyrkuluje ją z prędkością 500 N 1/godz.

Katalizator wytwarza się w kolbie na 100 ml wypełnionej azotem i utrzymywanej w temperaturze —20° C, poddając reakcji 0,5 milimola czterochloru wanadu z 1,25 milimolami 2-metylo-1,4-dwu (dwuizobutyloglino)butanu, w 30 ml bezwodnego n-heptanu. Wytworzony katalizator przelewa się do reaktora za pomocą ciśnienia azotu. Mieszaninę etylenowo-propylenową doprowadza się i odprowadza w sposób ciągły z prędkością 500 N 1/godz.

Po upływie 6 minut od momentu rozpoczęcia reakcji przerywa się ją dodając 10 ml metanolu zawierającego 0,1 g fenylo-beta-naftyloaminy.

Produkt oczyszcza się i wyosabnia jak w przykładzie I i po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się 7 g produktu stałego, który okazuje się bezpostaciowy przy badaniu rentgenoskopowym, ma wygląd niezwulkanizowanego elastomeru i jest całkowicie rozpuszczalny we wrzącym n-heptanie.

Spektrograficzne badanie w podczerwieni wykazuje obecność wiązań nienasyconych.

Terpolimer etylenowo-propylenowo-dwucyklo-nonadienowy wulkanizuje się stosując mieszaninę i warunki z przykładu I i otrzymuje się zwulkanizowaną płytkę o następujących właściwościach:

wytrzymałość na rozciąganie	38 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	450%
moduł przy 300% wydłużenia	13 kG/cm ²

Przykład XIV. Do aparatu reakcyjnego z przykładu I, utrzymywanego w temperaturze —20° C, wprowadza się 250 ml bezwodnego n-heptanu i 3 ml dwucyklo-(4,3,0)nonadienu-3,7.

Przez rurkę doprowadzającą wprowadza się mieszaninę propylenowo-etylenową w stosunku molowym 4:1 i cyrkuluje ją z prędkością 300 N 1/godz.

Katalizator wytwarza się w kolbie na 100 ml wypełnionej azotem i utrzymywanej w temperaturze —20° C, poddając reakcji 4 milimole czterochloru wanadu z 3 milimolami dwuetyloberylu w 30 ml bezwodnego n-heptanu. Wytworzony katalizator przelewa się do reaktora za pomocą ciśnienia azotu. Mieszaninę propylenowo-etylenową doprowadza się i odprowadza w sposób ciągły z prędkością 300 N 1/godz.

Po upływie 5 minut od momentu rozpoczęcia reakcji przerywa się ją dodając 10 ml metanolu zawierającego 0,1 g fenylo-beta-naftyloaminy.

Produkt oczyszcza się i wyosabnia jak w przykładzie I i po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się 7 g produktu stałego, który okazuje się bezpostaciowy przy badaniu rentgenoskopowym, ma wygląd niezwulkanizowanego elastomeru i jest całkowicie rozpuszczalny we wrzącym n-heptanie.

Spektrograficzne badanie w podczerwieni wykazuje obecność wiązań nienasyconych w paśmie 6,17 mikronów. Stosunek molowy etylenu do propylenu wynosi w przybliżeniu 1:1.

Przykład XV. Do aparatu reakcyjnego z przykładu VIII, utrzymywanego w temperaturze —20° C, wprowadza się 700 ml bezwodnego n-heptanu i 6 ml dwucyklo-(4,3,0)nonadienu-3,7.

Przez rurkę doprowadzającą wprowadza się gazową mieszaninę propylenowo-etylenową w stosunku molowym 4:1 i cyrkuluje ją z prędkością 250 N 1/godz.

Katalizator wytwarza się w kolbie na 100 ml wypełnionej azotem i utrzymywanej w temperaturze —20° C, poddając reakcji, w 30 ml bezwodnego n-heptanu, 1 milimol VOCl₃ z 5 milimolami dwuetylojednochloru glinu. Wytworzony katalizator przelewa się do reaktora pod ciśnieniem azotu. Mieszaninę propylenowo-etylenową doprowadza się i odprowadza w sposób ciągły z prędkością 500 N 1/godz.

Po upływie 10 minut od momentu rozpoczęcia reakcji przerywa się ją dodając 10 ml metanolu zawierającego 0,1 g fenylo-beta-naftyloaminy.

Produkt oczyszcza się i wyosabnia jak w przykładzie I i po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się 22 g produktu stałego, który okazuje się bezpostaciowy przy badaniu rentgenoskopowym, ma wygląd niezwulkanizowanego elastomeru i jest całkowicie rozpuszczalny we wrzącym n-heptanie.

Spektrograficzne badanie w podczerwieni wykazuje obecność wiązań nienasyconych w paśmie 6,17 mikronów.

Stosunek molowy etylenu do propylenu wynosi około 1:1.

Produkt wulkanizuje się stosując mieszaninę i warunki z przykładu I i otrzymuje się zwulkanizowaną płytkę o następujących właściwościach:

wytrzymałość na rozciąganie	32 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	400%
moduł przy 300% wydłużenia	12 kG/cm ²

Przykład XVI. Do aparatu reakcyjnego z przykładu I, utrzymywanego w temperaturze —20° C, wprowadza się 350 ml bezwodnego n-heptanu i 3 ml dwucyklo-(4,3,0)nonadienu-3,7.

Przez rurkę doprowadzającą wprowadza się gazową mieszaninę propylenowo-etylenową w stosunku molowym 4:1 i cyrkuluje ją z prędkością 250 N 1/godz.

Katalizator wytwarza się w kolbie na 100 ml wypełnionej azotem i utrzymywanej w temperaturze —20° C, poddając reakcji, w 30 ml bezwodnego toluenu, 1,4 milimoli trójchloroczerwodorofuranianu wanadu z 7 milimolami dwuetylojednochloru glinu. Wytworzony katalizator przelewa się do reaktora za pomocą ciśnienia azotu. Mieszaninę propylenowo-etylenową doprowadza się i odprowadza w sposób ciągły z prędkością 250 N 1/godz.

Po upływie 30 minut od momentu rozpoczęcia reakcji przerywa się ją dodając 10 ml metanolu zawierającego 0,1 g fenylo-beta-naftyloaminy, po czym oczyszcza się produkt i wyosabnia go jak w przykładzie I i po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się 8 g produktu stałego, który okazuje się bezpostaciowy przy badaniu

rentgenoskopowym, ma wygląd niezwulkanizowanego elastomeru i jest całkowicie rozpuszczalny we wrzącym n-heptanie.

Spektrograficzne badanie w podczerwieni wykazuje obecność wiązań nienasyconych w paśmie 6,17 mikronów.

Stosunek molowy etylenu do propylenu wynosi około 1:1.

Przykład XVII. Do kolby na 100 ml z trzema szyjami, zaopatrzonej w miesządko i utrzymywanej w temperaturze -20°C wprowadza się 20 ml dwucyklo-(4,3,0)nonadienu-3,7. Przy pomocy bełkotki wprowadza się gazową mieszaninę promieniotwórczego etylenu i azotu (2 g etylenu rozcieńczonego 200 g N_2) i cyrkuluje ją z prędkością 30 N 1/godz.

Katalizator wytwarza się w kolbie na 100 ml wypełnionej azotem i utrzymywanej w temperaturze -20°C , poddając reakcji w 20 ml bezwodnego n-heptanu, 2 milimole czterochloru wanadu z 10 milimolami dwuetylojednochloru glinu. Wytworzony katalizator przelewa się następnie do reaktora za pomocą ciśnienia azotu. Mieszaninę promieniotwórczego etylenu i azotu doprowadza się i odprowadza w sposób ciągły z prędkością 30 N 1/godz.

Po upływie 5 godzin od momentu rozpoczęcia reakcji przerywa się ją dodając 10 ml metanolu zawierającego 0,1 g fenylo-beta-naftyloaminy, po czym oczyszcza się produkt i wyosabnia go jak w przykładzie I i po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się 1,8 g produktu stałego, który okazuje się bezpostaciowy przy badaniu rentgenoskopowym i jest całkowicie rozpuszczalny we wrzącym n-heptanie.

Spektrograficzne badanie w podczerwieni wykazuje obecność 24,8% wagowych czyli 58,6% molowych etylenu. Badanie rentgenoskopowe wykazuje szerokie pasmo charakterystyczne dla produktu bezpostaciowego.

Przykład XVIII. Do aparatu reakcyjnego z przykładu I, utrzymywanego w temperaturze -10°C , wprowadza się 700 ml bezwodnego n-heptanu i 6 ml dwucyklo-(4,3,0)-nonadienu-3,7.

Przez rurkę doprowadzającą wprowadza się gazową mieszaninę etylenu, propylenu i butenu-1 w stosunku 1:2:2 i cyrkuluje ją z prędkością 200 N 1/godz.

Katalizator wytwarza się w kolbie na 100 ml wypełnionej azotem i utrzymywanej w temperaturze -20°C , poddając reakcji, w 30 ml bezwodnego n-heptanu, 1 milimol czterochloru wanadu z 5 milimolami dwuetylojednochloru glinu. Wytworzony katalizator przelewa się następnie do reaktora za pomocą ciśnienia azotu. Mieszaninę gazową doprowadza się i odprowadza w sposób ciągły z prędkością 400 N 1/godz.

Po upływie 8 minut od momentu rozpoczęcia reakcji przerywa się ją dodając 10 ml metanolu zawierającego 0,1 g fenylo-beta-naftyloaminy, po czym oczyszcza się produkt i wyosabnia go jak w przykładzie I i po wysuszeniu pod zmniejszo-

nym ciśnieniem otrzymuje się 10 g produktu stałego, który okazuje się bezpostaciowy przy badaniu rentgenoskopowym, ma wygląd niezwulkanizowanego elastomeru i jest całkowicie rozpuszczalny we wrzącym n-heptanie.

Spektrograficzne badanie w podczerwieni wykazuje obecność wiązań nienasyconych w paśmie 6,17 mikronów, ciągów metylenowych różnej długości w strefie 13–14 mikronów, grup metylowych w paśmie 7,25 mikronów i grup etylowych w paśmie 12,95–13 mikronów w ilości odpowiadającej około 50% zawartości grup metylowych.

Przykład XIX. Do aparatu reakcyjnego z przykładu I, utrzymywanego w temperaturze -20°C , wprowadza się 700 ml bezwodnego n-heptanu i 6 ml dwucyklo-(4,4,0)nonadienu-3,7.

Przez rurkę doprowadzającą wprowadza się gazową mieszaninę etylenowo-propylenową w stosunku molowym 1:4 i cyrkuluje ją z prędkością 250 N 1/godz.

Katalizator wytwarza się w kolbie na 100 ml, wypełnionej azotem i utrzymywanej w temperaturze -20°C , poddając reakcji w 30 ml bezwodnego n-heptanu, 1 milimol czterochloru wanadu z 5 milimolami dwuetylojednochloru glinu. Wytworzony katalizator przelewa się następnie do reaktora pod ciśnieniem azotu. Mieszaninę propylenowo-etylenową wprowadza się i odprowadza w sposób ciągły z prędkością 400 N 1/godz.

Po upływie 7 minut od momentu rozpoczęcia reakcji, przerywa się ją dodając 10 ml metanolu zawierającego 0,1 g fenylo-beta-naftyloaminy, po czym oczyszcza się produkt i wyosabnia go jak w przykładzie I i po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się 20 g produktu stałego, który okazuje się bezpostaciowy przy badaniu rentgenoskopowym, ma wygląd niezwulkanizowanego elastomeru i jest całkowicie rozpuszczalny we wrzącym n-heptanie.

Spektrograficzne badanie w podczerwieni wykazuje obecność wiązań nienasyconych w paśmie 6,17 mikronów. Stosunek molowy etylenu do propylenu wynosi około 1:1.

Po zwulkanizowaniu produktu z zastosowaniem mieszaniny i warunków z przykładu I, otrzymuje się zwulkanizowaną płytkę o następujących właściwościach:

wytrzymałość na rozciąganie	34 kg/cm^2
wydłużenie przy zerwaniu	450%
moduł przy 300% wydłużenia	13 kg/cm^2

Przykład XX. Do aparatu reakcyjnego z przykładu VIII, utrzymywanego w temperaturze -20°C , wprowadza się 700 ml bezwodnego n-heptanu i 0,5 ml dwucyklo-(3,2,0)-heptadienu-2,6.

Przez rurkę doprowadzającą wprowadza się gazową mieszaninę propylenowo-etylenową w stosunku propylenu do etylenu 6:1 i cyrkuluje z prędkością 470 N 1/godz.

Katalizator wytwarza się w kolbie na 100 ml, wypełnionej azotem i utrzymywanej w temperaturze -20°C , poddając reakcji w 30 ml bezwodnego

toluenu, 1,4 milimoli trójacetyloacetonianu wanadu z 7 milimolami dwuetylojednochlorku glinu. Wytworzony katalizator utrzymuje się przez 5 minut w temperaturze -20°C i następnie przelewa się do reaktora za pomocą ciśnienia azotu. Mieszaninę propylenowo-etylenową doprowadza się i odprowadza w sposób ciągły z prędkością 470 N 1/godz.

Po upływie 5 minut od momentu rozpoczęcia reakcji przerywa się ją dodając 10 ml metanolu zawierającego 0,1 g fenylo-beta-naftyloaminy, po czym oczyszcza się produkt i wyosabnia go jak w przykładzie I i po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymuje się 4 g produktu stałego, który okazuje się bezpostaciowy przy badaniu rentgenoskopowym, ma wygląd niezwulkanizowanego elastomeru i jest całkowicie rozpuszczalny we wrzącym n-heptanie.

Spektrograficzne badanie w podczerwieni wykazuje obecność wiązań nienasyconych w paśmie 6–6,5 mikronów. Stosunek molowy etylenu do propylenu wynosi około 1:1.

Po zwulkanizowaniu terpolimeru z zastosowaniem mieszaniny i warunków z przykładu X, otrzymuje się zwulkanizowaną płytkę o następujących właściwościach:

wytrzymałość na rozciąganie	196 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	380%
moduł przy 300% wydłużenia	153 kG/cm ²
trwałe odkształcenie przy zerwaniu	12%

Przykład XXI. Do aparatu reakcyjnego z przykładu VIII, utrzymywanego w temperaturze -20°C , wprowadza się 700 ml bezwodnego n-heptanu i 0,5 dwucyklo-(3,2,0)-heptadienu-2,6.

Przez rurkę doprowadzającą wprowadza się mieszaninę propylenowo-etylenową w stosunku molowym 4:1 i cyrkuluje z prędkością 500 N 1/godz.

Katalizator wytwarza się w kolbie na 100 ml, wypełnionej azotem i utrzymywanej w temperaturze -20°C , poddając reakcji w 30 ml bezwodnego n-heptanu, 0,5 milimola czterochlorku wanadu z 1,25 milimolami trójheksyloglinu. Wytworzony katalizator przelewa się następnie do reaktora za pomocą ciśnienia azotu. Mieszaninę propylenowo-etylenową doprowadza się i odprowadza w sposób ciągły z prędkością 500 N 1/godz.

Po upływie 1 minuty od momentu rozpoczęcia reakcji, przerywa się ją dodając 10 ml metanolu zawierającego 0,1 g fenylo-beta-naftyloaminy, po czym oczyszcza się produkt i wyosabnia go jak w przykładzie I i po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymuje się 11 g produktu stałego, który okazuje się bezpostaciowy przy badaniu rentgenoskopowym, ma wygląd niezwulkanizowanego elastomeru i jest całkowicie rozpuszczalny we wrzącym n-heptanie.

Spektrograficzne badanie w podczerwieni wykazuje obecność wiązań nienasyconych w strefie 6–6,5 mikronów. Stosunek molowy etylenu do propylenu wynosi około 1:1.

Po zwulkanizowaniu terpolimeru z zastosowaniem mieszaniny i warunków z przykładu X,

otrzymuje się zwulkanizowaną płytkę o następujących właściwościach:

wytrzymałość na rozciąganie	195 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	430%
moduł przy 300% wydłużenia	133 kG/cm ²

Przykład XXII. Do aparatu reakcyjnego z przykładu VIII, utrzymywanego w temperaturze -20°C , wprowadza się 700 ml bezwodnego n-heptanu i 0,35 ml dwucyklo-(3,2,0)-heptadienu-2,6.

Przez rurkę doprowadzającą wprowadza się gazową mieszaninę etylenowo-propylenową w stosunku molowym 1:2 i cyrkuluje z prędkością 600 N 1/godz.

Katalizator wytwarza się w kolbie na 100 ml, wypełnionej azotem w temperaturze -20°C , poddając reakcji w 30 ml bezwodnego n-heptanu, 0,5 milimola czterochlorku wanadu z 2,5 milimolami dwuetyloeskwichlorku glinu. Wytworzony katalizator przelewa się następnie do reaktora pod ciśnieniem azotu. Mieszaninę etylenowo-propylenową doprowadza się i odprowadza w sposób ciągły z prędkością 600 N 1/godz.

Po upływie 2 minut od momentu rozpoczęcia reakcji przerywa się ją dodając 10 ml metanolu zawierającego 0,1 g fenylo-beta-naftyloaminy, po czym oczyszcza się produkt i wyosabnia go jak w przykładzie I i po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymuje się 8 g produktu stałego, który okazuje się bezpostaciowy przy badaniu rentgenoskopowym, ma wygląd niezwulkanizowanego elastomeru i jest całkowicie rozpuszczalny we wrzącym n-heptanie.

Spektrograficzne badanie w podczerwieni wykazuje obecność wiązań nienasyconych w strefie 6–6,5 mikronów, grup metylowych w paśmie 7,25 mikronów i ciągów metylenowych różnej długości w strefie 13–14 mikronów.

Po zwulkanizowaniu produktu z zastosowaniem mieszaniny i warunków z przykładu I, otrzymuje się zwulkanizowaną płytkę o następujących właściwościach:

wytrzymałość na rozciąganie	240 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	380%
moduł przy 300% wydłużenia	195 kG/cm ²
trwałe odkształcenie przy zerwaniu	4%

Przykład XXIII. Do aparatu reakcyjnego z przykładu IV, utrzymywanego w temperaturze -20°C , wprowadza się 700 ml bezwodnego n-heptanu i 0,5 ml dwucyklo-(3,2,0)-heptadienu-2,6.

Przez rurkę doprowadzającą wprowadza się gazową mieszaninę propylenowo-etylenową w stosunku molowym 4:1 i cyrkuluje ją z prędkością 250 N 1/godz.

Katalizator wytwarza się w kolbie na 100 ml, wypełnionej azotem w temperaturze -20°C , poddając reakcji w 30 ml bezwodnego n-heptanu, 0,5 milimola czterochlorku wanadu z 2,5 milimolami dwuizobutylojednowodorku glinowego. Wytworzony katalizator przelewa się następnie do reaktora pod ciśnieniem azotu. Mieszaninę etylenowo-propylenową doprowadza się i odprowadza w sposób ciągły z prędkością 500 N 1/godz.

Po upływie 6 minut od momentu wprowadzenia katalizatora przerywa się reakcję dodając 20 ml metanolu zawierającego 0,1 g fenylo-beta-naftyloaminy, po czym oczyszcza się produkt i wyosabia go jak w przykładzie I i po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymuje się 8 g produktu stałego, który okazuje się bezpostaciowy przy badaniu rentgenoskopowym, ma wygląd niezwulkanizowanego elastomeru i jest całkowicie rozpuszczalny we wrzącym n-heptanie.

Spektrograficzne badanie w podczerwieni wykazuje obecność wiązań nienasyconych w paśmie 6–6,5 mikronów. Stosunek molowy etyleny do propylenu wynosi około 1:1.

Po zwulkanizowaniu terpolimeru etylenowo-propylenowo-dwucykloheptadienowego z zastosowaniem mieszaniny i warunków z przykładu I, otrzymuje się zwulkanizowaną płytkę o następujących właściwościach:

wytrzymałość na rozciąganie	29 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	450%
moduł przy 300% wydłużenia	13 kG/cm ²

Przykład XXIV. Do aparatu reakcyjnego z przykładu IV, utrzymywanego w temperaturze –20° C, wprowadza się 700 ml bezwodnego n-heptanu i 6 ml dwucyklo-(4,3,0)-nonadienu-3,7.

Przez rurkę doprowadzającą wprowadza się gazową mieszaninę propylenowo-etylenową w stosunku molowym 4:1 i cyrkuluje z prędkością 250 N l/godz.

Katalizator wytwarza się w kolbie na 100 ml, wypełnionej azotem w temperaturze –20° C, poddając reakcji w 30 ml bezwodnego n-heptanu, 0,5 milimola czterochlorku wanadu z 2,5 milimolami dwuetylojednowodorku glinu. Wytworzony katalizator przelewa się następnie do reaktora pod ciśnieniem azotu. Mieszaninę etylenowo-propylenową doprowadza się i odprowadza w sposób ciągły z prędkością 500 N l/godz.

Po upływie 7 minut od momentu wprowadzenia katalizatora przerywa się reakcję dodając 20 ml metanolu zawierającego 0,1 g fenylo-beta-naftyloaminy, po czym oczyszcza się produkt i wyosabia go jak w przykładzie I i po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymuje się 18 g produktu stałego, który okazuje się bezpostaciowy przy badaniu rentgenoskopowym, ma wygląd niezwulkanizowanego elastomeru i jest całkowicie rozpuszczalny we wrzącym n-heptanie.

Spektrograficzne badanie w podczerwieni wykazuje obecność wiązań podwójnych w paśmie około 6 mikronów. Stosunek molowy etyleny do propylenu wynosi około 1:1.

Po zwulkanizowaniu terpolimeru etylenowo-propylenowo-dwucyklononadienowego z zastosowaniem mieszaniny i warunków z przykładu I, otrzymuje się zwulkanizowaną płytkę o następujących właściwościach:

wytrzymałość na rozciąganie	32 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	420%
moduł przy 300% wydłużenia	13 kG/cm ²

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania elastomerów, **znamienny tym**, że prowadzi się polimeryzację jednego lub kilku wielopierścieniowych poliolenów o skondensowanych pierścieniach, w których każda para skondensowanych pierścieni ma 2 atomy węgla wspólne, z jednym lub kilkoma monomerami spośród etyleny i alfa-olefiny o ogólnym wzorze $R-CH=CH_2$, w którym R oznacza grupę alkilową o 1–6 atomach węgla, do uzyskania wielkocząsteczkowych, liniowych, bezpostaciowych kopolimerów, w obecności jako katalizatora produktu reakcji pomiędzy związkami metalu przejściowego grupy V i metaloorganicznymi związkami lub wodorkami metali grupy I, II lub III układu okresowego pierwiastków albo metaloorganicznymi związkami kompleksowymi lub kompleksowymi wodorkami metali grupy I i III, a następnie ewentualnie wulkanizuje się otrzymane w ten sposób produkty stosując mieszaniny zawierające siarkę.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszaninę monomerów polimeryzuje się w obecności jako katalizatora zawierającego chlorowec produktu reakcji pomiędzy związkami metalu przejściowego grupy V i metaloorganicznymi związkami lub wodorkami metali grupy I, II lub III układu okresowego pierwiastków albo metaloorganicznymi związkami kompleksowymi lub kompleksowymi wodorkami metali grupy I i III, przy czym co najmniej jedna z wartościowości metalu przejściowego i (albo) metali grupy I, II i III jest nasycona atomem chlorowca.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator wytworzony ze związków wanadu, niobu lub tantalu.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator wytworzony ze związków wanadu rozpuszczalnych w węglowodorach.
5. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator wytworzony z rozpuszczalnych w węglowodorach związków wanadu spośród halogenków i tlenohalogenków wanadu oraz związków wanadu, w których co najmniej jedna z wartościowości metali jest nasycona heteroatomem, zwłaszcza tlenu lub azotu, związanym z grupą organiczną.
6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator wytworzony ze związków wanadu, takich jak czterochlorek wanadu, czterobromek wanadu, trójchlorek wanadylowy, trójacetyloacetonian wanadu, chlorowcoacetyloacetoniany wanadylowe, trójalkanolany wanadylowe oraz chlorowcoalkanolany, czterowodorofuraniany, eterany, aminiany, pirydyniany i chinoliniany trój- i czterochloru wanadu i trójchorku wanadylowego.
7. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator wytworzony ze związków wanadu nierozpuszczalnych w węglowodorach, takich jak sole organiczne, korzyst-

nie trójctan, trójbenzoesan i trójstearynian wanadu.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator wytworzony ze związków takich jak alkilolit, czteroalkilolitoglin, dwualkiloberyl, alkilohalogenki berylu, dwu-aryloberyl, trójalkiloglin, dwualkilojednohalogenki glinu, jednoalkilodwuhalogenki glinu, alkenyloglin, alkilenoglin, cykloalkiloglin, cykloalkiloalkiloglin, aryloglin, alkiloaryloglin; związki, w których glin jest związany nie tylko z atomem węgla i (albo) chlorowca lecz także z atomami tlenu związanymi z grupą organiczną, szczególnie dwualkiloalkanolanami glinu i alkiloalkoksyhalogenkami glinu oraz kompleksami powyższych związków glikoorganicznych, korzystnie ze słabymi zasadami Lewis'a; wodorek litowy, alkilowodorek litoglinowy, wodorek litoglinowy, alkilowodorek glinowy, chlorowcowodorek glinowy, wodorek cynkowy i wodorek wapniowy.
9. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator wytworzony przez reakcję związku wanadu zawierającego chlorowec ze związkiem metaloorganicznym lub wodorkiem metalu grupy I, II lub III, albo z metaloorganicznym związkiem kompleksowym lub kompleksowym wodorkiem metalu grupy I i III.
10. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator wytworzony przez reakcję związku wanadu wolnego od chlorowca ze związkiem metaloorganicznym lub wodorkiem zawierającym chlorowec.
11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w temperaturze od -80°C do $+125^{\circ}\text{C}$.
12. Sposób według zastrz. 1 i 11 **znamienny tym**, że stosuje się katalizator wytworzony ze związku wanadu i alkilohalogenku glinu, przy czym zarówno proces wytwarzania katalizatora jak i proces polimeryzacji prowadzi się w temperaturze od -80°C do 0°C , korzystnie od -50°C do -10°C .
13. Sposób według zastrz. 1 i 10, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator wytworzony ze związku wanadu takiego jak trójacetyloacetonian wanadu, trójalkanolany wanadylowe, chlorowcoalkanolany wanadylowe i halogenki alkiloglinowe, w temperaturze $0-125^{\circ}\text{C}$, w obecności co najmniej jednego czynnika kompleksującego.
14. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że stosuje się katalizatory, które jako czynnik

kompleksujący zawierają etery, tioetery albo trzeciorzędowe aminy lub trójpodstawione fosfiny zawierające co najmniej jedną rozgałęzioną grupę alkilową lub grupę aromatyczną.

15. Sposób według zastrz. 13 i 14, **znamienny tym**, że stosuje się katalizatory, które zawierają 0,05—1 mola czynnika kompleksującego na 1 mol alkilohalogenku glinowego.
16. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizatory wytworzone z trójalkiloglinów i halogenków lub tlenohalogenków wanadu, przy czym stosunek molowy trójalkiloglinu do związku wanadu wynosi 1:1—5:1, korzystnie 2:1—4:1.
17. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator wytworzony z dwuetylojednochlorku glinu i trójacetyloacetonianu wanadu, przy czym stosunek molowy dwuetylojednochlorku glinu do trójacetyloacetonianu wanadu wynosi 2:1—20:1, korzystnie 4:1—10:1.
18. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polimeryzacji poddaje się monomery w stanie ciekłym, bez stosowania obojętnego rozpuszczalnika.
19. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności obojętnego rozpuszczalnika.
20. Sposób według zastrz. 19, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności obojętnego rozpuszczalnika spośród alifatycznych, cykloalifatycznych lub aromatycznych węglowodorów lub ich mieszanin.
21. Sposób według zastrz. 19, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności chlorowcowanego rozpuszczalnika węglowodorowego.
22. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w sposób ciągły, wprowadzając do reakcji składniki katalizatora w sposób ciągły lub okresowo i utrzymując stały stosunek stężeń monomerów w fazie ciekłej.
23. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kopolimeryzuje się wielopierścieniowy polien, posiadający skondensowane pierścienie, z etylenem i propylenem, przy czym stosunek molowy etylenu do propylenu w reakcyjnej fazie ciekłej wynosi najwyżej 1:4.
24. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kopolimeryzuje się wielopierścieniowy polien, posiadający skondensowane pierścienie, z etylenem i butenem-1, przy czym stosunek molowy etylenu do butenu-1 w reakcyjnej fazie ciekłej wynosi najwyżej 1:20.