

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

70 979

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 39b⁴, 15/40

Zgłoszono: 21.01.1971 (P. 145 758)

Pierwszeństwo: 22.01.1970 Włochy

MKP C08f 15/40

Zgłoszenie ogłoszono: 10.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 01.12.1975



Twórcy wynalazku: Sergio Arrighetti, Arnaldo Roggero, Eugenia Vajna,
Sebastiano Cesca

Uprawniony z patentu: Snam Progetti S.p.A., Mediolan (Włochy)

Sposób wytwarzania nowych zdolnych do sieciowania bezpostaciowych terpolimerów olefinowych z α -olefin i polienów zawierających dwa sprzężone wiązania podwójne

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych zdolnych do sieciowania bezpostaciowych terpolimerów olefinowych z α -olefin i polienów zawierających dwa sprzężone wiązania podwójne, a zwłaszcza nowych terpolimerów o ogólnym wzorze $A-[C(R_o)_2]_n-(CH)_m=B$ składających się z dwóch α -olefin i węglowodoru polienowego zawierającego dwa sprzężone wiązania podwójne.

W powyższym wzorze A oznacza rodnik składający się z pierścienia zawierającego grupę endometylenową, B oznacza liniowy rodnik alkenowy lub cykloalkenowy, R_o oznacza atom wodoru, rodnik aryłowy lub alkilowy, n oznacza liczbę 0–3, a m oznacza 0 lub 1, przy czym $m=0$ gdy n jest różne od 0, podczas gdy m może oznaczać 0 lub 1 jeżeli n = 0.

Jeżeli we wzorze ogólnym n jest różne od 0, to A oznacza rodnik o wzorze 1, w którym $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ i R_7 oznaczają zwykle atomy wodoru, ale mogą również oznaczać rodnik alkilowy, cykloalkilowy lub aryłowy, a B oznacza rodnik alkadienowy zawierający dwa sprzężone wiązania podwójne, taki jak rodnik o wzorze $-CR'=CR''-CR'''=C/R_2$ lub o wzorze $(R')_2C=C-CR''=C(R'')_2$, w którym R oznacza zawsze rodnik alkilowy, a R', R'' i R''' oznaczają atom wodoru, rodnik alkilowy lub aryłowy.

Jeżeli we wzorze ogólnym $n=0$ i $m=1$, to A oznacza rodnik o wzorze 2, natomiast jeżeli $m=0$, A oznacza rodnik o wzorze 9. W obu przypadkach $R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}$ i R_{14} oznaczają zwykle atom wodoru, ale mogą również oznaczać rodnik alkilowy zawierający 1–5 atomów węgla, zaś B oznacza rodnik o wzorze $-C(R'_o)-CH=C(R''_o)$, rodnik o wzorze 4 lub 5, w których R'_o, R''_o, R'''_o i R'_oV_o mogą oznaczać atom wodoru lub rodnik alkilowy zawierający 1–5 atomów węgla.

Znane są terpolimery otrzymywane z etylenu, propylenu lub innych olefin i związków dienowych.

Stwierdzono, że dla takich terpolimerów wysoki jest stopień wykorzystania monomeru dienowego. Terpolimery te, wykazujące bardzo dużą odporność na działanie środków chemicznych a zwłaszcza na działanie ozonu i wpływy atmosferyczne, odznaczają się raczej małą szybkością sieciowania ze względu na niski stopień nienasycenia, co jest ich wadą. Ponadto, czasami reakcja wulkanizacji takich produktów zachodzi stale już nawet podczas eksploatacji. Wada ta wpływa niekorzystnie na właściwości terpolimerów i znacznie ogranicza możliwość ich stosowania. Wpływa ona bowiem nie tylko na właściwości samego polimeru ale uniemożliwia skuteczną kowulkanizację z innymi elastomerami odznaczającymi się dużą szybkością wulkanizacji.

Stwierdzono, że jeżeli jako monomer użyje się polieny wymienione powyżej, szybkość wulkanizacji otrzymanego terpolimeru jest ponad 100% większa niż szybkość wulkanizacji terpolimeru otrzymanego tradycyjnie ze związków dienowych.

Terpolimery, będące przedmiotem wynalazku można otrzymywać znanymi sposobami polimeryzacji.

Jako odpowiednie α -olefiny używa się etylen, propylen, buteny, penteny, metylo-penteny, hekseny, itp., korzystnie mieszaninę etylenu i propylenu.

Jako odpowiednie termonomery stosuje się 2-(2',4'-dwumetylo-pentadien-1,3'-ylo)(norbornen-5 o wzorze 6, 2-(1'-metyleno-3'-metylo-buten-2'-ylo)(norbornen-5 o wzorze 7, 2-/2'-metyleno-4'-metylopenten-3'-ylo)(norbornen-5 o wzorze 8, 2-/1'-etylideno-2'-metylo-buten-2'-ylo)(norbornen-5 o wzorze 9, 2-/1'-etylideno-buten-2'-ylo)(norbornen-5 o wzorze 10, 2-/1'-metylo-pentadien-1,3'-ylo)(norbornen-5 o wzorze 11, 2-/pentadien-1,3'-ylo-2-metylo-norbornen-5 o wzorze 12, 2-/1'-metylo-heksadien-2,4'-ylo)(norbornen-5 o wzorze 13, 2-/propen-1'-ylo-etylideno)(norbornen-5 o wzorze 14, 2-/3'-metylo-cyklopenten-2'-ylideno-1'/norbornen-5 o wzorze 15, /norbornen-5-ylo-2-/3,5,5'-trójmetylocykloheksen-2'-ylideno-1'/metan o wzorze 16, 2-/3,4,6-trójmetylo-cykloheksen-2'-ylideno-1'/norbornen-5 o wzorze 17 i 2-/buten-2'-ylideno-1'/norbornen-5 o wzorze 18. Można również, zamiast pojedynczego termonomeru stosować mieszaniny wymienionych powyżej związków polienowych.

Termonomery stosowane w sposobie według wynalazku można łatwo i tanio otrzymać, na przykład sposobem opisanym w związanym z niniejszym opisem patentowym.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku mieszaninę dwóch różnych α -olefin i polieny poddaje się polimeryzacji w obecności katalizatora polimeryzacji.

Jako odpowiednie katalizatory polimeryzacji stosować można związki metali przejściowych z grup IV–VIII układu okresowego pierwiastków i redukujące związki glinowe o ogólnym wzorze $AlYX_1X_2 \cdot n_1Z$, w którym Y oznacza atom wodoru lub rodnik węglowodorowy zawierający 1–10 atomów węgla, X_1 i X_2 , mogą być takie same lub różne i oznaczają atom wodoru, rodnik węglowodorowy zawierający 1–10 atomów węgla, atom chlorowca lub resztę drugorzędowej aminy, Z oznacza zasadę Lewisa, a n_1 równa się 0,1 lub 2.

Jako związki glinowe można również stosować poliiminoalany opisane we włoskim opisie patentowym nr 778353. Reakcję polimeryzacji można prowadzić w obecności obojętnego rozpuszczalnika węglowodorowego lub w samych monomerach (α -olefinach) utrzymywanych w stanie ciekłym. Katalizator może utworzyć się w ewentualnej obecności jednego monomeru lub może tworzyć się in situ.

W reakcji prowadzonej sposobem według wynalazku utrzymuje się temperaturę zwykle stosowaną w tego typu reakcjach, na przykład, w granicach od -60° do $+100^\circ C$. Reakcję tę prowadzi się w szerokim zakresie ciśnień od ciśnienia niezbędnego do utrzymania przynajmniej części monomerów w fazie ciekłej, do 100 atn, korzystnie od 1 do 80 atn.

W przypadku zastosowania etylenu i propylenu jako dwóch olefin korzystny stosunek między nimi mieści się w granicach od 1:4 do 4:1, zwłaszcza od 1,5:1 do 1:3. Korzystnie jest również jeżeli polien stanowi 1–25% wagowych terpolimeru.

W przykładach przebieg reakcji wulkanizacji badano rejestrując moment obrotowy w trakcie wulkanizacji za pomocą reometru typu Zwicka z oscylującą płytką. Moment obrotowy jest proporcjonalny do stopnia wulkanizacji. Założono, że maksymalna zmiana momentu jest różnicą pomiędzy momentem zmierzonym po pierwszych 250 minutach wulkanizacji i momentem zmierzonym na początku reakcji, to znaczy $G_{250} - G_{min} = G_{max}$. Ponadto założono, że liczba wiązań podwójnych w czasie t jest równa $G_{250} - G_t$, to znaczy jest równa różnicy pomiędzy założonym maksimum momentu i momentem w czasie t. Szybkość wulkanizacji, mierzona w pewnych warunkach, przy nadmiarze siarki, zależy znacznie tylko od liczby wiązań podwójnych.

Szybkość reakcji wulkanizacji opisać można równaniem kinetycznym drugiego rzędu o następującej postaci:

$$\frac{dG_t}{dt} = K/G_{max} - G_t^2$$

Stającą szybkość reakcji wulkanizacji K można wyznaczyć z równania

$$K = \frac{1}{G_{max} \cdot t_{90}}$$

w którym t_{90} oznacza czas niezbędny do uzyskania 90% $G_{max} - G_{min}$.

Przykład I. Szklany reaktor o pojemności 800 ml wyposażony w silne mieszadło, wkraplacz i osłone termometru napełniona 500 ml bezwodnego n-heptanu w atmosferze azotu i wstawiono do termostatu o temperaturze 0°C. Taką temperaturę utrzymywano w ciągu całego czasu trwania polimeryzacji.

W ciągu około 30 minut do n-heptanu wdmuchiowano z prędkością 600 N litrów/godz. gazową mieszaninę zawierającą propylen i etylen w stosunku molowym 2,5 : 1. W celu ułatwienia osiągnięcia nasycenia równowagowego rozpuszczalnik mieszano, a mieszaninę gazową wprowadzano w taki sposób, by osiągała dno reaktora. Reaktor miał odpowiedni kształt, ułatwiający szybkie rozprrowadzenie gazów w n-heptanie.

Następnie do reaktora wprowadzono mieszając AlEt_2Cl w ilości 2,4 mmole/litr, a po sekundzie – 2,7 ml roztworu związku o wzorze 6 w heptanie.

Reakcję terpolimeryzacji zapoczątkowano wprowadzając VAc_3 (trójacetyloacetonian wanadowy) w ilości 0,4 mmole/litr.

W tym samym czasie gazowy strumień etylenu i propylenu o składzie poprzednio opisanym i z taką samą prędkością przepuszczano ciągle przez roztwór zawierający katalizator. Co 1 minutę wkraplano 4 ml wyżej wymienionego roztworu heptanowego. Polimeryzację prowadzono w ciągu 15 minut, po czym zatrzymywano ją dodając kilka ml n-butanolu.

Otrzymany roztwór przemywano 500 ml H_2O zawierającej 1% środka powierzchniowo-czynnego o nazwie Drezinate. Uzyskaną emulsję mieszano energicznie w ciągu 30 minut, a następnie rozbijano ją przez dodanie 50 ml czystego kwasu octowego.

Fazę wodną usuwano, a roztwór polimeru przemywano dalej 500 ml H_2O zawierającej 6 g soli sodowej EDTA (kwasu etylenodwuaminoczeroctowego), utrzymując wartość pH około 4,5 przez dodanie kwasu octowego. Otrzymaną mieszaninę mieszano energicznie w ciągu 30 minut, i znowu przemywano dwukrotnie wodą. W ten sposób usunięto części nieorganiczne z warstwy organicznej.

Roztwór terpolimeru koagulowano dodając nadmiar acetonu. Po wysuszeniu uzyskano 17,5 g bezbarwnego elastomeru zawierającego mniej niż 100 ppm tlenków – pozostałości katalizatora.

Analiza rentgenograficzna wykazała, że polimer jest całkowicie bezpostaciowy i zawiera 59% C_2 . Graniczna liczba lepkościowa $[\eta]$ mierzona w toluenie w temperaturze 30°C wynosiła 1,3 dl/g. Badania w nadfiolecie próbki terpolimeru oczyszczonego przez wielokrotne rozpuszczenie i wytrącenie wykazywały obecność sprzężonych wiązań podwójnych ($\lambda_{\text{max}} = 230 \mu\text{m}$). Z widma można było też obliczyć zawartość termonometru, która wynosiła 11% wagowych. Te same ilości otrzymuje się za pomocą miareczkowania roztworu terpolimeru w mieszaninie CCl_4 i CHCl_3 (60 : 40), wykonywanego przy użyciu JBr.

Część terpolimeru poddano sieciowaniu w temperaturze 145°C w reometrze Zwicka z oscylującą płytką o kącie skreśtu $\alpha = 1,5$, stosując mieszaninę zawierającą 100 części polimeru, 50 części HAF (sadza), 5 części ZnO , 5 części Circosolu 4240, 0,5 części MBT (merkaptobenzotriazol), 1 część TMTD (dwusiarczek czterometyloliuramu i 2 części siarki).

Uzyskano następujące wyniki:

t_i (czas indukcji) = 30 sekund

t_{50} (czas potrzebny do uzyskania 50% maksymalnego modułu) = 4 minuty 30 sekund

t_{90} (czas potrzebny do uzyskania 90% maksymalnego modułu) = 23 minuty

K (stała szybkość dla całkowitej reakcji wulkanizacji) = $0,838 \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ kg}^{-1}$

G_{max} (maksymalny moment mierzony na końcu reakcji wulkanizacji) = 0,345 m kg

G_{min} = 0,08 m kg.

Przykład II. Postępowano w sposób opisany w przykładzie I, przy czym roztwór heptanowy dodawany co minutę zawierał 1,65 ml związku o wzorze 6 i 48,5 ml n-heptanu, a stężenie składników katalizatora wynosiło dla AlEt_2Cl 1,8 mmola/litr, a dla VAc_3 – 0,3 mmola/litr. Po 17 minutach terpolimeryzacji otrzymano 19,5 g produktu zawierającego 6% wagowych termonometru.

Oznaczona w toluenie graniczna liczba lepkościowa $[\eta]$ otrzymanego produktu, wynosiła 2,86 dl/g. Zawartość C_2 w produkcie wynosiła 59%. Dla powyższego produktu oznaczono następujące wielkości: $K = 0,388 \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ kg}^{-1}$, $T_i = 3 \text{ min } 20 \text{ sek}$, $t_{90} = 28 \text{ min}$, $G_{\text{max}} = 0,435 \text{ m kg}$.

Dla porównania przygotowano w tych samych warunkach próbkę terpolimeru zawierającego dwucyklopentadien. Dla tej próbki $[\eta] = 2,60 \text{ dl/g}$, a zawartość dwucyklopentadienu = 6,5%. Po wulkanizacji prowadzonej w sposób opisany powyżej otrzymano: $K = 0,128 \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ kg}^{-1}$, $t_i = 5 \text{ min}$, $t_{90} = 101 \text{ min } 30 \text{ sek}$, $G_{\text{max}} = 0,488 \text{ m kg}$.

Z zamieszczonych danych wynika, że większą szybkość wulkanizacji uzyskano w przypadku terpolimeru zawierającego związku o wzorze 6.

Przykład III. Postępowano w sposób opisany w powyższych przykładach, przy czym roztwór heptanowy termonometru zawierał 3,5 ml związku o wzorze 7 w 46,5 ml heptanu, a stężenie AlEt_2Cl i VCl_4

wynosiło odpowiednio 2,4 mmole/litr i 0,4 mmola/litr. Po 15 minutach w temperaturze -20°C uzyskano 15,1 g produktu zawierającego 11,8% wagowych termonomeru.

Analiza w świetle ultrafioletowym potwierdziła powyższy stopień nienasycenia. Widmo wykazało istnienie sprzężonych wiązań podwójnych w makrocząsteczkach.

Dla tej próbki $[\eta]$ oznaczona w toluenie wynosiła 3,1 dl/g, a zawartość C_2 – 58%. Oznaczone wielkości technologiczne wynosiły: $K = 1,145 \text{ m}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ kg}^{-1}$, $t_1 = 3 \text{ min } 40 \text{ sek}$, $t_{50} = 4 \text{ min } 30 \text{ sek}$ i $t_{90} = 22 \text{ min}$.

Przykład IV. Postępowano w sposób opisany w przykładzie III, z tą różnicą, że stosowano związek o wzorze 9, zamiast związku o wzorze 7. Po 10 min. polimeryzacji uzyskano 9,8 g elastomeru o $[\eta] = 3,50 \text{ dl/g}$, zawierającego 60% wagowych C_2H_4 i 9,2% wagowe termonomeru. Zawartości te określono drogą miareczkowania JBr.

Widma w świetle ultrafioletowym dla roztworów terpolimeru w heksanie były typowe dla sprzężonych wiązań podwójnych występujących w związku o wzorze 9.

Przykład V. Szklany reaktor, pojemności 800 ml wyposażony w silne mieszadło, wkraplacz i osłonę do termometru napełniono 500 ml bezwodnego n-heptanu w atmosferze azotu. Reaktor wstawiono do termostатовanej łaźni o temperaturze 0°C i taką temperaturę utrzymywano przez cały czas trwania polimeryzacji.

Przez n-heptan przepuszczano w ciągu 30 minut, z szybkością 600 n litrów/godzinę strumień gazu zawierający etylen i propylen w stosunku molowym 1:2,5. W celu ułatwienia osiągnięcia nasycenia równowagowego rozpuszczalnik mieszano, a mieszaninę gazów wpuszczano w taki sposób, by gaz osiągał dna reaktora o specjalnym kształcie ułatwiającym szybkie rozprzodzenie gazów w n-heptanie. Do reaktora wprowadzono następnie AlEt_2Cl w ilości 2,8 mmola/litr, cały czas energicznie mieszając a po sekundzie 2,7 ml roztworu związku o wzorze 17 w heptanie. Roztwór zawierał 20 ml związku o wzorze 14 w 50 ml n-heptanu.

Reakcję terpolimeryzacji zapoczątkowano wprowadzając VAc_3 w ilości 0,4 mmola/litr. Równocześnie przepuszczano mieszaninę etylenu i propylenu w tym samym stosunku molowym i z tą samą prędkością. Co minutę wkraplano 4 ml wyżej wymienionego roztworu heptanowego. Polimeryzację prowadzono w ciągu 15 minut i przerwano dodając kilka ml n-butanolu.

Uzyskany roztwór przemylano 500 ml H_2O zawierającej 1% środka powierzchniowo-czynnego o nazwie Drezinate. Utworzyła się emulsja, którą mieszano energicznie w ciągu 30 minut, a następnie rozbito ją dodając 50 ml czystego kwasu octowego. Fazę wodną usunięto, a roztwór polimeru przemylano jeszcze 500 ml H_2O zawierającej 6 g soli sodowej EDTA utrzymując wartość pH około 4,5 przez dodanie kwasu octowego.

Otrzymaną mieszaninę mieszano energicznie w ciągu 30 minut, a następnie przemylano dwukrotnie wodą, usuwając w ten sposób z warstwy organicznej wszelkie zanieczyszczenia nieorganiczne.

Roztwór terpolimeru koagulowano dodając nadmiar acetonu. Po wysuszeniu uzyskano 22,3 g bezpostaciowego elastomeru zawierającego 60% wagowych C_2 i 6,3% związku o wzorze 14, o organicznej liczbie lepkościowej $[\eta] = 2,24 \text{ dl/g}$.

Przykład VI. Postępowano w sposób opisany w przykładzie V stosując jako katalizator 0,8 mmola/litr VAc_3 i 5,6 mmola/litr AlEt_2Cl i prowadząc reakcję w temperaturze 0°C . W reakcji zużyto 3 ml związku o wzorze 14, przy czym 1 ml dodano od razu na początku reakcji, a resztę w ciągu trwania polimeryzacji.

Po 12 minutach uzyskano 17,5 g elastomeru o $[\eta] = 2,90 \text{ dl/g}$ zawierającego 59% wagowych C_2H_4 i 12,1% związku o wzorze 14. Oznaczenia wykonano stosując miareczkowanie JBr.

Część terpolimeru poddano sieciowaniu w temperaturze 145°C w reometrze Zwicka z oscylującą płytką o kącie skrętu $\alpha = 1,5^{\circ}$, stosując mieszaninę zawierającą 100 części polimeru, 50 części HAF, 5 części ZnO , 5 części Circosol 4240, 0,5 części MBT, 1 część TMTD i 2 części siarki. Uzyskano następujące wyniki: $t_1 = 3 \text{ min } 50 \text{ sek}$, $t_{50} = 2 \text{ min } 50 \text{ sek}$, $t_{90} = 16 \text{ min } 40 \text{ sek}$, $G_{\text{max}} = 0,320 \text{ m kg}$ i $K = 1,74 \text{ m}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

Przykład VII. Postępowano w sposób opisany w przykładzie VI stosując termonomer o wzorze 15 i prowadząc reakcję w ciągu 10 minut. Uzyskano 19,7 g elastycznego polimeru o wyglądzie utwardzonej gumy, posiadającego sprzężone wiązanie podwójne, co wynikało z widma uzyskanego w świetle ultrafioletowym. Graniczna liczba lepkościowa wynosiła 3,28 dl/g, a zawartość C_2 – 63% wagowych.

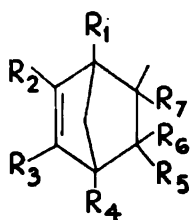
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych, zdolnych do sieciowania, bezpostaciowych terpolimerów olefinowych o dużej szybkości sieciowania, składających się z etylenu, α -olefiny zawierającej 3–10 atomów węgla i węglowodoru polienowego zawierającego dwa sprzężone wiązania podwójne odpowiadające ogólnemu wzorowi $\text{A}-\text{C}(\text{R}_o)_2\text{n}-(\text{CH})_m=\text{B}$, w którym A oznacza rodnik pierścieniowy zawierający grupę endometylenową, B oz-

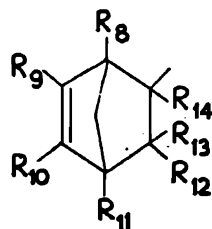
nacza liniowy rodnik alkadienowy lub ewentualnie podstawiony rodnik aryłowy lub rodnik alkilowy, n oznacza liczbę od 0 do 3, a m oznacza 0 lub 1, przy czym m oznacza 0 jeżeli n jest różne od 0 natomiast m oznacza 0 lub 1 jeżeli n oznacza 0, przy czym jeżeli we wzorze ogólnym n jest różne od 0, A oznacza rodnik o wzorze 1, w którym $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ i R_7 oznaczają atom wodoru, rodnik alkilowy, cykloalkilowy lub aryłowy, a B oznacza rodnik alkadienowy zawierający dwa sprzężone wiązania podwójne, taki jak rodnik o wzorze $-CR' = CR'' - CR'' = C(R)_2$ lub rodnik o wzorze $(R')_2C = C - CR'' = C(R'')_2$ w których R oznacza zawsze rodnik alkilowy a R', R'' i R''' , oznaczają atom wodoru, rodnik alkilowy lub aryłowy, a jeżeli we wzorze ogólnym n oznacza 0, A oznacza rodnik o wzorze 2 jeżeli m oznacza 1, a jeżeli m oznacza 0, A oznacza rodnik o wzorze 3, przy czym we wzorach 2 i 3 $R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}$ i R_{14} oznaczają atom wodoru lub rodnik alkilowy zawierający 1–5 atomów węgla, a B oznacza rodnik o wzorze $-C(R'_o)-CH = C(R''_o)_2$, rodnik o wzorze 4 lub o wzorze 5, w których R'_o, R''_o, R'''_o i R^{IV}_o oznaczają atom wodoru lub rodnik alkilowy zawierający 1–5 atomów węgla, znamienny tym, że polimeryzuje się mieszaninę dwóch różnych α -olefin i polienu w obecności katalizatora zawierającego związek metalu przejściowego z IV–VIII grupy układu okresowego pierwiastków oraz redukujący związek glinu o wzorze $AlYX_1X_2 \cdot n_1Z$, w którym Y oznacza atom wodoru lub rodnik węglowodorowy zawierający 1–10 atomów węgla, X_1 i X_2 , takie same lub różne, oznaczają atom wodoru, rodnik węglowodorowy zawierający 1–10 atomów węgla, atom chlorowca lub drugorzędową grupę aminową, Z oznacza zasadę Lewisa a n_1 oznacza 0,1 lub 2.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako redukujący związek glinu stosuje się poliiminoalan.
3. Sposób według zastrz. 1–2, znamienny tym, że reakcję polimeryzacji prowadzi się w temperaturze od -60° do $+100^\circ$ i pod ciśnieniem od 1 do 80 atm.
4. Sposób według zastrz. 1–3, znamienny tym, że reakcję polimeryzacji prowadzi się w obecności obojętnego rozpuszczalnika węglowodorowego.
5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tym, że jako obojętny rozpuszczalnik stosuje się n -heptan.
6. Sposób według zastrz. 1–3, znamienny tym, że reakcję polimeryzacji prowadzi się bez rozpuszczalnika, a jako środowisko reakcji występuje monomer.
7. Sposób według zastrz. 1–6, znamienny tym, że stosuje się terpolimery składające się z mieszaniny związków polienowych.
8. Sposób według zastrz. 1–6, znamienny tym, że jako α -olefiny stosuje się propylen, buteny, penteny, metylopenteny i hekseny.
9. Sposób według zastrz. 1–6, znamienny tym, że stosuje się terpolimer o zawartości polienu w elastomerze w ilości 1–25% wagowych.
10. Sposób według zastrz. 1–6, znamienny tym, że stosuje się terpolimer, w którym stosunek etylenu i propylenu zawarty jest w granicach 1 : 4–4 : 1, korzystnie 1,5 : 1–1 : 3.

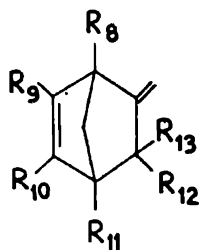




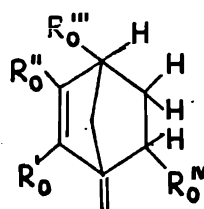
Wzor 1



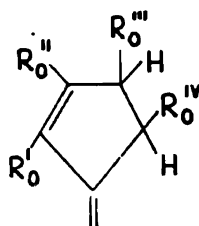
Wzor 2



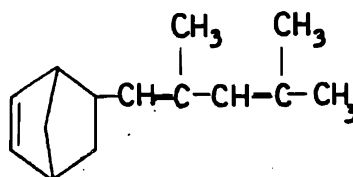
Wzor 3



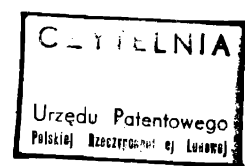
Wzor 4

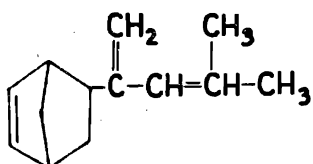


Wzor 5

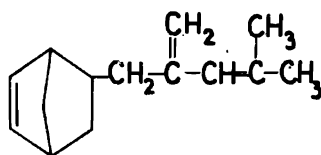


Wzor 6

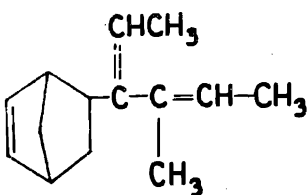




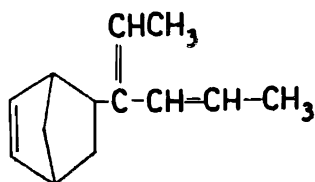
Wzór 7



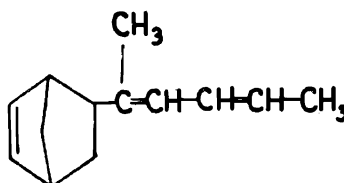
Wzór 8



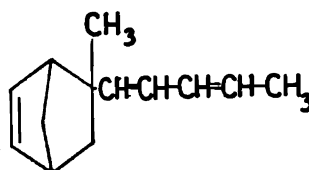
Wzór 9



Wzór 10

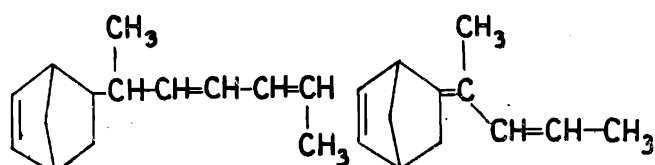


Wzór 11



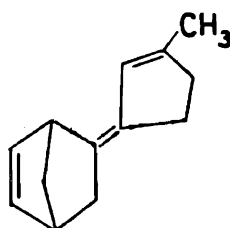
Wzór 12



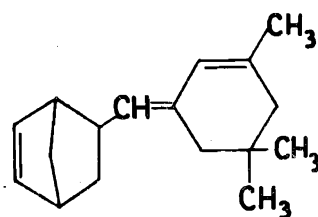


Wzór 13

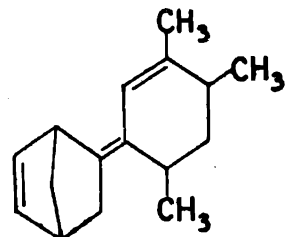
Wzór 14



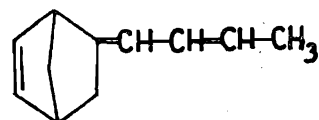
Wzór 15



Wzór 16



Wzór 17



Wzór 18

