



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 15.VII.1964 (P 105 201)

Pierwszeństwo: 31.VII.1963 Włochy

Opublikowano: 28.II.1968

Kl. 39 ~~40~~

MKP C 08 f 1, 3/00

Właściciel patentu: Societa Edison S. p. A., Settore Chimico, Mediolan
(Włochy)

Sposób polimeryzowania monomerów winylowych i/albo winyldenowych

1

Wynalazek dotyczy sposobu polimeryzowania monomerów winylowych i/albo winyldenowych w roztworze w obecności trójskładnikowego układu katalitycznego, szczególnie czynnego w niskiej temperaturze.

Wiadomo, że nienasycone monomery można polimeryzować stosując układy katalityczne składające się z pochodnej czteroalkiloołowiu i soli metalu, w temperaturze pokojowej lub w wyższej.

Wiadomo również, że można polimeryzować monomery winylowe, takie jak chlorek winylu stosując jako inicjator reakcji sól miedzi lub ogólniej sól pierwiastka z grupy I B układu okresowego wraz ze związkiem metaloorganicznym metalu należącego do grup I, II, III układu okresowego, przy czym ten ostatni związek może być ewentualnie związany kompleksowo ze związkiem organicznym.

Jednakże takie układy katalityczne wykazują duże wady w zastosowaniu praktycznym wskutek trudności w obchodzeniu się ze związkami alkilometalowymi, zwłaszcza związkami metali z I, II i III grupy układu okresowego w wyniku ich łatwej zapalności i wybuchowości. Proponowano również katalityczne układy typu redox, składające się z nadtlenków organicznych i substancji redukujących, albo z nadtlenku wodoru i soli żelazowych, albo z nadtlenków organicznych i związków zawierających siarkę, lecz układy te nie dały pozytywnych wyników.

2

Ponadto wiadomo, że w celu otrzymania polimerów winylowych, takich jak polimery chloru winylu, mających budowę w wysokim stopniu stereoregularną, należy prowadzić polimeryzację w bardzo niskich temperaturach, w których szybkość polimeryzacji w obecności wyżej wspomnianych układów katalitycznych jest tak niska, że procesy te w skali przemysłowej nie mogą być stosowane.

Przedmiotem wynalazku jest sposób polimeryzowania lub kopolimeryzowania w niskich temperaturach monomerów winylowych i/albo winyldenowych w celu otrzymania polimerów lub kopolimerów o budowie bardziej stereoregularnej niż można by otrzymać postępując według znanych metod.

Według wynalazku polimeryzację prowadzi się w roztworze, w bardzo niskiej temperaturze, monomerów winylowych i/albo winyldenowych zwłaszcza chlorku winylu, w obecności układu katalitycznego zawierającego co najmniej jeden czteroalkiloołów, co najmniej jedną sól miedziową i co najmniej jedną organiczną pochodną kwasu fosforowego, która może być zastąpiona związkiem organicznym zawierającym co najmniej jedną grupę —CN.

Stwierdzono, że przez stosowanie układu katalitycznego składającego się z czteroalkiloołowiu, z soli miedziowej i z trzeciego składnika, takiego jak np. dwunitryl kwasu karboksylowego można

osiągnąć nieoczekiwanie dużą szybkość polimeryzacji, nawet w niskich temperaturach znacznie wyższą od szybkości jaką można by otrzymać w takich samych warunkach, stosując układ katalityczny składający się tylko z soli miedziowych i czteroalkiloolowiu.

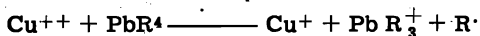
Do monomerów, które same lub w mieszaninie ze sobą można polimeryzować sposobem według wynalazku należą: chlorek winylu, octan winylu, metakrylan metylu, akrylonitryl, metakrylonitryl, kwas akrylowy itp.

Polimeryzację prowadzi się w roztworze stosując rozpuszczalniki polarne, a zwłaszcza związki organiczne zawierające tlen, takie jak metanol, czterohydrofuran, biorąc bardziej ogólnie — niższe alkohole alifatyczne i etery; w takiej ilości, żeby środowisko reakcyjne na początku reakcji było całkowicie jednorodne.

Proces według wynalazku prowadzi się w zwykłe stosowanym urządzeniu, w obojętnej atmosferze, w temperaturach od -10°C do $+40^{\circ}\text{C}$ pod ciśnieniem atmosferycznym lub wyższym od atmosferycznego wywołanym ciśnieniem pary monomeru w temperaturze procesu.

Najlepsze wyniki otrzymuje się stosując alkilowe pochodne ołowiu takie jak czterometylo- i czteroetylołów. Do soli miedziowych stosowanych korzystnie w układzie katalitycznym według wynalazku należą mrówczań, octan, chloran, nadchloran, azotan i siarczan, z których szczególnie korzystne są: nadchloran miedziowy i azotany miedziowe $\text{Cu}/\text{NO}_3/2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Cu}/\text{NO}_3/2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Należy sądzić, że trzeci składnik układu katalitycznego wykonuje funkcję kompleksowania i koordynowania jonów miedziowych utworzonych przez redukcję soli miedziowych za pomocą pochodnej alkiloolowiu według następującego przypuszczalnie schematu reakcji:



w ten sposób jony miedziawe zostają wyłączone z układu reakcyjnego w postaci kompleksów z trzecim składnikiem.

Szybkość tworzenia się rodników ($\text{R}^{\cdot}$) i w następstwie tego szybkość samej polimeryzacji znacznie wzrasta wskutek wydzielania się z układu reakcyjnego jednego z produktów reakcji — jonu miedziawego.

Przykładami organicznych pochodnych kwasów fosforawych i organicznych związków zawierających co najmniej jedną grupę CN, są organiczne estry kwasu fosforawego, o wzorze ogólnym 1, w którym R^1 , R^2 i R^3 są takie same lub różne i oznaczają rodniki węglowodorowe alkilowy, aryłowy, cykloalkilowy lub aryloalkilowy korzystnie fosforan trójfenyli $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$; nityle alifatycznych i aromatycznych kwasów monokarboksylowych, takich jak kwas octowy, propionowy, masłowy, fenylloctowy, benzoesowy, toluiłowy (orto, meta, para); mono- lub dwunitryle alifatycznych kwasów dwukarboksylowych, takich jak kwas malonowy, bursztynowy, glutarowy, adypinowy, pimelinowy, suberynowy, azelainowy, maleinowy, jabłkowy, mono- i dwunitryle kwasów dwukarboksylowych szeregu cykloheksanu; oraz mono- i dwunitryle

aromatycznych kwasów dwukarboksylowych, takich jak kwas ortoftalowy; mono- i dwunitryle aryloalkilowych kwasów dwukarboksylowych o wzorze ogólnym 2, w którym $n=1-5$.

W układzie katalitycznym według wynalazku stosunek molowy związku miedziowego do czteroalkiloolowiu wynosi 0,1—2, a zwłaszcza 0,3—1.

Stosunek molowy związku miedziowego do trzeciego składnika — związku organicznego zdolnego do tworzenia kompleksów wynosi 0,05—5, a zwłaszcza 0,1—0,5.

W procesie polimeryzacji według wynalazku układ katalityczny można stosować w ilościach różnych w szerokim zakresie. Najlepsze wyniki otrzymuje się stosując układ katalityczny w ilości 0,1—2% wagowych w przeliczeniu na sól miedziową w stosunku do monomeru lub mieszaniny monomerów.

Według korzystnej postaci wynalazku monomer, który ma być polimeryzowany, umieszcza się w autoklawie do polimeryzacji, z którego usunięto całkowicie powietrze zastępując go azotem. Następnie wprowadza się układ katalityczny, najpierw czteroalkiloolów, potem związek miedziowy rozpuszczony w organicznym rozpuszczalniku i trzeci składnik układu katalitycznego. Autoklaw i jego zawartość utrzymuje się przez pewien czas w temperaturze polimeryzacji (przy polimeryzacji chlorku winylu temperatura ta wynosi od -60° do 0°C). Następnie zawartość autoklawu wyładowuje się. Otrzymany polimer lub kopolimer oddziela się od nieprzereagowanego monomeru i od pozostałych składników układu katalitycznego. Otrzymuje się polimer, który w przypadku polichlorku winylu wykazuje bardzo dobre właściwości chemiczne i fizyczne, które pozwalają na wykorzystywanie go w produkcji włókien i błon o bardzo dobrej jakości.

Prowadząc proces polimeryzacji sposobem według wynalazku w przypadku polichlorku winylu można otrzymywać polimery o wysokim ciężarze cząsteczkowym 60 000—150 000.

Następujące przykłady wyjaśniają w jaki sposób można prowadzić proces według wynalazku. Jednakże przykłady te mają na celu jedynie wyjaśnienie wynalazku, a w żadnej mierze nie ograniczają jego zakresu do cytowanych w nich warunków.

Przykład I. W małej szklanej kolbce, w temperaturze -78°C kondensowano w atmosferze azotu 15 g chlorku winylu uprzednio osuszonego nad bezwodnym chlorkiem wapnia. Następnie w strumieniu azotu wprowadzono kolejno 0,46 cm³ czteroetylołowiu, 0,36 g $\text{Cu}/\text{NO}_3/2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i 0,475 g dwunitrylu kwasu bursztynowego. Kolbkę umieszczono w kąpeli termostatycznej o temperaturze -15°C i utrzymywano przy stałym mieszaniu w ciągu 5,5 godzin. Następnie naczynie otworzono, jego zawartość przesączono i przemyto zakwaszonym metanolem, po czym rozcieńczonym kwasem azotowym, aż do całkowitego zniknięcia śladów ołowiu, i znów czystym metanolem, aż do zniknięcia reakcji kwaśnej.

Otrzymano polimer, którego ilość, po wysuszeniu w próżni w temperaturze 50°C wynosiła 4,6 g.

przy konwersji monomeru 30,7%. Lepkość właściwa roztworu polimeru wynosiła 1,65 dl/g, co odpowiada przeciętnemu ciężarowi cząsteczkowemu 95 000.

Ciężar cząsteczkowy polimeru w przypadku polichlorku winylu oznacza się za pomocą pomiaru lepkości właściwej roztworów polimeru w cykloheksanonie, przy zawartości polimeru w ilości 1% wagowego, w temperaturze 25°C.

Stosunek pomiędzy ciężarem cząsteczkowym polimeru i lepkością właściwą jest następujący:

$$(\eta) = 2,4 \times 10^{-4} (\overline{M}_n)^{0,77}$$

(η) oznacza lepkość właściwą roztworu polimeru w dl/g, $\overline{M}_n$ = liczbowy średni ciężar cząsteczkowy.

W spektrograficznej analizie w podczerwieni stosunek pomiędzy pasmami absorpcyjnymi przy 635 cm⁻¹ i 692 cm⁻¹ wynosił 2,2. Stosunek ten nazywany jest powszechnie indeksem syndiotaktycznym.

W istocie regularność przestrzenną polichlorku winylu oznacza się na podstawie pomiarów widma podczerwieni polimeru, ponieważ w widmie podczerwieni polichlorku winylu stopień regularności przestrzennej łańcucha makro-cząsteczkowego daje najsilniejszy efekt w zakresie 600–700 cm⁻¹, przy czym występują dwa szczególnie interesujące pasma przy 635 i 692 cm⁻¹. Pierwsze dotyczy płaszczyzny konfiguracji syndiotaktycznej, a drugie — konfiguracji izotaktycznej lub ataktycznej.

Doświadczalne pomiary prowadzi się rozpuszczając polimer w cykloheksanonie w temperaturze około 120°C w ciągu 15 minut, otrzymuje się roztwór zawierający 0,8–1% wagowego polimeru. Roztwór szybko oziębia się i odparuje w temperaturze 50°C w próżni (10 mm Hg) na powierzchni szklanej płytki. Otrzymuje się błony o grubości 20–30 mikronów, odpowiednie do analizy w podczerwieni prowadzonej za pomocą spektrofotometru (Perkin-Elmer mod. 21, o podwójnym promieniu i przyzmacie z KBr).

Prowadząc proces w takich samych warunkach lecz stosując układ katalityczny utworzony tylko ze związku miedziowego i czteroetyloolowiu, otrzymano 0,5 g polimeru, przy czym przemiana wynosiła 3,3%, co stanowi praktycznie dziesiątą część tego, co może być otrzymywane za pomocą układu katalitycznego według wynalazku.

Przykład II. W małej szklanej kolbce w temperaturze –78°C, w atmosferze azotu kondensowano 15 g chlorku winylu, uprzednio wysuszonego nad bezwodnym chlorkiem wapnia. Następnie w strumieniu azotu wprowadzono 0,46 cm³ czteroetyloolowiu, 0,36 g Cu/NO₃·2·3H₂O i 0,475 g dwunitrylu kwasu bursztynowego, przy czym te dwa ostatnie składniki były rozpuszczone w metanolu.

Kolbkę umieszczono w kąpeli termostatycznej o temperaturze –3°C i utrzymywano przy stałym mieszanii w ciągu 5,5 godzin.

Następnie postępując jak w przykładzie I otrzymano 1,0 g polimeru. Konwersja monomeru wynosiła 6,6%.

Lepkość właściwa, oznaczona w sposób wyżej

opisany wynosiła 1,9 dl/g, co odpowiada średniemu ciężarowi cząsteczkowemu 115 000.

Na podstawie analizy spektrograficznej w podczerwieni otrzymano stosunek pomiędzy intensywnością pasm absorpcyjnych przy 635 i 692 cm⁻¹ wynoszący 2,3.

Prowadząc proces w takich samych warunkach w obecności katalizatora utworzonego tylko ze związku miedziowego i czteroetyloolowiu otrzymano jedynie ślady polimeru.

Przykład III. W małej szklanej kolbce w atmosferze azotu, w temperaturze –78°C kondensowano 15 g chlorku winylu, uprzednio osuszonego bezwodnym chlorkiem wapnia. Następnie w strumieniu azotu wprowadzono 0,46 cm³ czteroetyloolowiu, 0,29 g Cu/NO₃·2·3H₂O rozpuszczonego w metanolu i 0,63 cm³ nitrylu kwasu octowego CH₃CN.

Kolbkę umieszczono w łaźni termostatycznej o temperaturze –15°C i utrzymywano przy stałym mieszanii w ciągu 5,5 godzin.

Prowadząc proces w takich samych warunkach jak w poprzednim przykładzie otrzymano 1,5 g polimeru, przy 10%-wej konwersji monomeru.

Lepkość właściwą oznaczono jak wyżej i wynosiła 1,25 dl/g, co odpowiada średniemu ciężarowi cząsteczkowemu 6800.

Na podstawie analizy spektrograficznej w podczerwieni otrzymano stosunek pomiędzy intensywnością pasm absorpcyjnych przy 635 i 692 cm⁻¹ równy 2,2.

Przykład IV. Prowadzono proces w warunkach takich samych jak w przykładzie III, z tym, że do małej szklanej kolbki wprowadzono 0,34 g dwunitrylu kwasu glutarowego zamiast 0,63 cm³ acetonitrylu. Kolbkę umieszczono w łaźni termostatycznej o temperaturze –15°C i utrzymywano przy stałym mieszanii w ciągu 4 godzin. Prowadząc proces w takich samych warunkach jak w poprzednich przykładach otrzymano 4 g polimeru przy konwersji monomeru 26,6%.

Lepkość właściwa oznaczona jak wyżej wynosiła 1,7 dl/g, co odpowiada średniemu ciężarowi cząsteczkowemu 100 000.

Po analizie spektrograficznej w podczerwieni otrzymano stosunek pomiędzy intensywnością pasm absorpcyjnych przy 635 i 692 cm⁻¹ równy 2,1.

Przykład V. W autoklawie do polimeryzacji o pojemności 250 cm³ powietrze całkowicie zastąpiono azotem, po czym w temperaturze –78°C kondensowano 100 g chlorku winylu, uprzednio osuszonego bezwodnym CaCl₂. Następnie również w atmosferze azotu wprowadzono 3,0 cm³ czteroetyloolowiu, 1,9 g Cu/NO₃·2·3H₂O rozpuszczonego w metanolu i 7,0 cm³ beznonitrylu.

Temperaturę –5°C w autoklawie utrzymywano w ciągu 2,5 godzin, w ciągu całego tego czasu zawartość autoklawu mieszano.

Następnie mieszaninę zatrzymano, zawartość autoklawu przesączono, przemyto metanolem zakwaszonym kwasem azotowym aż do usunięcia całkowitego czteroetyloolowiu i znowu przemywano czystym metanolem aż do zaniku reakcji kwaśnej.

Ilość otrzymanego polimeru po wysuszeniu w

temperaturze 50°C w próżni, wynosiła 18 g przy konwersji monomeru 18%-wej.

Przykład VI. Prowadzono proces w takich samych warunkach jak w poprzednim przykładzie stosując 4 g dwunitrylu kwasu ftalowego zamiast benzonitrylu, rozpuszczonego w metanolu. Otrzymano 37 g polimeru po 2 godzinach polimeryzacji i w temperaturze -5°C.

Przykład VII. Prowadzono proces w takich samych warunkach jak w przykładzie III, stosując 0,15 cm³ fosforynu trójfenylu P/OC₆H₅ zamiast 0,63 cm³ acetonitrylu. Po 5,5 godzinach i polimeryzacji w temperaturze -15°C otrzymano po wysuszeniu 1,5 g polimeru. Konwersja monomeru była około 10%-wa.

Lepkość właściwa oznaczona w sposób wyżej wspomniany wynosiła 1,3 dl/g, co odpowiada średniemu ciężarowi cząsteczkowemu 7000.

Na podstawie spektrograficznej analizy w podczerwieni otrzymano stosunek pomiędzy intensywnością pasm absorpcyjnych przy 635 i 692 cm⁻¹ wynoszący 2,2.

Przykład VIII. W małej szklanej kolbce w atmosferze azotu w temperaturze -78°C kondensowano 15 g chlorku winylu. Następnie w atmosferze azotu wprowadzono 0,16 cm³ czterometylooliu, 0,36 g Cu/NO₃·3H₂O i 0,24 g dwunitrylu kwasu bursztynowego rozpuszczonego w metanolu.

Kolbkę zamknięto i umieszczono w łaźni termostatycznej o temperaturze -60°C, utrzymując mieszanie w tej temperaturze w ciągu 6 godzin. Prowadząc dalej operację w tych samych warunkach jak w poprzednich przykładach, otrzymano 0,44 g wysuszonego polimeru, przy konwersji monomeru 2,9%-wej. Lepkość właściwa wynosiła 2,3 dl/g, co odpowiada średniemu ciężarowi cząsteczkowemu około 15000. Stosunek pomiędzy intensywnością pasm absorpcyjnych przy 635 i 692 cm⁻¹ wyniósł 2,2.

Przykład IX. W małym autoklawie do polimeryzacji w atmosferze azotu kondensowano 100 g chlorku winylu uprzednio osuszonego bezwodnym chlorkiem wapnia, w temperaturze -78°C. W atmosferze azotu wprowadzano kolejno 2,06 g czterometylooliu 2,06 g Cu/NO₃·3H₂O i 1,7 g dwunitrylu kwasu bursztynowego odpowiednio rozpuszczonych w 8 i 5 cm³ metanolu. Całość utrzymywano stale mieszając w temperaturze -40°C w ciągu 4 godzin.

Prowadząc dalsze operacje w takich samych warunkach jak w przykładzie poprzednim otrzymano 11 g osuszonego polimeru.

Lepkość właściwa wynosiła 1,9 dl/g co odpowiada średniemu ciężarowi cząsteczkowemu 115000. Stosunek pomiędzy intensywnością pasm absorpcyjnych przy 635 i 692 cm⁻¹ wyniósł 2,4.

Przykład X. Prowadząc proces jak opisano w przykładzie IX, do małego autoklawu wprowadzono 100 g chlorku winylu uprzednio osuszonego nad CaCl₂, 1,8 g czterometylooliu, a następnie 1,7 g Cu/NO₃·3H₂O rozpuszczonego w 8 cm³ metanolu i 1,4 g dwunitrylu kwasu jabłkowego rozpuszczonego w 3 cm³ metanolu.

Zawartość autoklawu utrzymywano stale mieszając w temperaturze -4°C w ciągu 4 godzin, po czym postępując w takich samych warunkach

jak w poprzednich przykładach otrzymano 9 g wysuszonego polimeru.

Lepkość właściwa roztworu w cykloheksanonie wynosiła 1,7 dl/g, co odpowiada średniemu ciężarowi cząsteczkowemu 10000 i stosunkowi pomiędzy intensywnością pasm absorpcyjnych przy 635 i 692 cm⁻¹ równy 2,35.

Przykład XI. Prowadząc proces w sposób opisany w przykładzie IX dla 100 g chlorku winylu uprzednio osuszonego nad CaCl₂, stosowano 3 g Cu/ClO₄·6H₂O rozpuszczonego w 12 cm³ metanolu zamiast 1,7 g Cu/NO₃·3H₂O.

Otrzymano 8,5 g wysuszonego polimeru o lepkości właściwej 1,8 dl/g, co odpowiada średniemu ciężarowi cząsteczkowemu 10700 i stosunkowi pomiędzy intensywnością pasm absorpcyjnych przy 635 i 692 cm⁻¹ równemu 2,4.

Przykład XII. 100 g świeżo przedestylowanego metakrylanu metylu wprowadzono do małej szklanej kolbki o pojemności 30 cm³. Następnie wprowadzono 0,11 g Cu/NO₃·3H₂O rozpuszczonego w 0,6 cm³ metanolu, 0,09 g dwunitrylu kwasu bursztynowego rozpuszczonego w 0,25 cm³ metanolu i 0,07 cm³ czterometylooliu.

Kolbkę umieszczono w termostatycznej łaźni, w temperaturze -50°C i utrzymywano przy stałym mieszaniu w ciągu 2 godzin. Otrzymany polimer wytrącono wlewając zawartość kolbki do 50 cm³ metanolu.

Całość przesączono, po czym wysuszone w próżni, w temperaturze 50°C. Otrzymano 5,3 g polimeru.

Jego ciężar cząsteczkowy oznaczony wiskozymetrycznie wynosił 53000. Stosunek pomiędzy lepkością właściwą roztworu polimeru w cykloheksanonie i ciężarem cząsteczkowym polimeru był następujący:

$$(\eta) = 5,12 \times 10^{-5} \overline{Mn}^{0,76}$$

przy czym $\overline{Mn}$ oznacza średni ciężar cząsteczkowy, a (η) oznacza lepkość właściwą roztworu polimeru w dl/g.

Prowadząc proces w takich samych warunkach w obecności układu katalitycznego składającego się z dwóch składników Cu/NO₃·3H₂O i Pb/CH₃CO otrzymano tylko ślady polimeru.

Zastrzeżenia patentowe

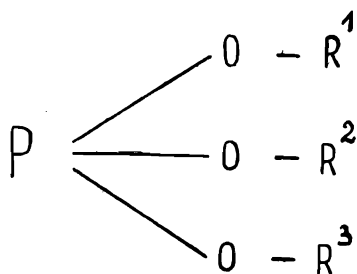
1. Sposób polimeryzowania monomerów winylowych i/albo winylidenowych w rozpuszczalnikach polarnych, w temperaturze od -100° do +40°C, pod ciśnieniem atmosferycznym lub wyższym od atmosferycznego wywołanym ciśnieniem par monomeru w temperaturze prowadzonego procesu, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności układu katalitycznego, zawierającego co najmniej jeden czteroalkiloołów, co najmniej jedną sól miedziową i co najmniej jedną organiczną pochodną kwasu fosforowego, która może być zastąpiona związkiem organicznym zawierającym co najmniej jedną grupę -CN.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalniki polarne stosuje się zwią-

ki organiczne zawierające tlen, wybrane z grupy obejmującej niższe alkohole alifatyczne i etery, takie jak metanol i czterowodorfuren, przy czym rozpuszczalnik stosuje się w takiej ilości, żeby środowisko reakcyjne na początku reakcji było zupełnie jednorodne.

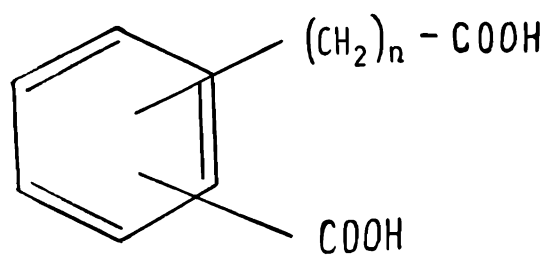
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się układ katalityczny, w którym stosunek molowy związku miedziowego do czteroalkiloolowiu wynosi 0,1—2, korzystnie 0,3—1.
4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się układ katalityczny, w którym stosunek molowy związku miedziowego do pochodnej kwasu fosforowego lub do związku nitrylowego wynosi 0,05—5, korzystnie 0,1—0,5.
5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że układ katalityczny stosuje się w ilościach w przeliczeniu na związek miedziowy, wynoszących 0,1—3% wagowych w stosunku do monomeru lub mieszaniny monomerów, poddawanych polimeryzacji.
6. Sposób według zastrz. 1—5, znamienny tym, że jako czteroalkiloolów stosuje się czterometyloolów.
7. Sposób według zastrz. 1—5, znamienny tym, że jako czteroalkiloolów stosuje się czteroetyloolów.
8. Sposób według zastrz. 1—7, znamienny tym,

że jako związek miedziowy stosuje się związki z grupy obejmującej octan, mrówczan, chlozan, nadchloran, azotan, siarczan itp.

9. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako organiczne pochodne kwasu fosforowego stosuje się organiczne fosforyny o wzorze ogólnym 1, w którym R^1 , R^2 , R^3 są takie same lub różne i oznaczają węglowodorowe rodniki alkilowe, aryłowe, cykloalkilowe i aryloalkilowe.
10. Sposób według zastrz. 9, znamienny tym, że jako organiczny fosforyn stosuje się fosforyn trójfenylu $P/OC_6H_5/3$.
11. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako związek organiczny zawierający co najmniej jedną grupę CN, stosuje się związek wybrany z grupy obejmującej nitryle alifatycznych i aromatycznych kwasów monokarboksylowych, takich jak kwas octowy, propionowy, masłowy, fenylooctowy, benzoesowy, toluilowy (orto, para i meta); mono- i dwunitryle alifatycznych kwasów dwukarboksylowych, takich jak malonowy, bursztynowy, jabłkowy; mono- i dwunitryle aromatycznych kwasów dwukarboksylowych, takich jak kwas o-ftalowy; mono- i dwunitryle kwasów dwukarboksylowych szeregu cykloheksanu; mono- i dwunitryle kwasów aryloalkilodwukarboksylowych, o wzorze ogólnym 2, w którym $n=1—5$.



Wzór 1



Wzór 2