



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 09.XI.1961 (P 97 640)

Pierwszeństwo: 14.XI.1960 Włochy

Opublikowano: 31.V.1965

Kl. 39 ^{64, 1/28} ~~39 05/01~~

MKP C 08 ^h

UKD ^{1/28} ~~EST~~ ^{OSTEK}

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Giulio Natta, Giorgio Marcanti, Alberto Valsassori, Guido Sartari, Giovanni Ciespi

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

Sposób wytwarzania liniowych bezpostaciowych kopolimerów

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania wysokocząsteczkowych, liniowych, bezpostaciowych kopolimerów etylenu lub alfa-olefin mających wzór ogólny $RCH=CH_2$, w którym R oznacza grupę zawierającą 1—6 atomów węgla, z niesprzężonymi dwuolefinami, zawierającymi co najmniej jedno podwójne wiązanie winylowe na końcu cząsteczki.

Te kopolimery składają się z bezpostaciowych makrocząsteczek, które zawierają wiązania nienasycone tylko w grupach bocznych.

Znane jest wytwarzanie kopolimerów, zawierających wiązania nienasycone przez kopolimeryzację etylenu lub alifatycznych alfa-olefin z dienami zawierającymi układ sprzężonych wiązań podwójnych, takimi jak butadien, lub izopren przy pomocy katalizatorów na bazie związków metali o wielu stopniach wartościowości i związków metaloorganicznych.

Znane jest również wytwarzanie kopolimerów etylenu, alfa-olefin z dwuolefinami o niesprzężonym układzie wiązań podwójnych w obecności katalizatorów takich jak halogenki metali o wielu stopniach wartościowości, zwłaszcza metali grup bocznych. Wobec tych znanych katalizatorów takich jak czterochlorek wanadu, trójtlenek wana-dylu lub czterochlorek tytanu i trójalkiloglin, cząsteczki dienów częściowo cyklizują i w przypadku heksadienu — 1,5 tworzą pierścień według wzoru 1, zaś w przypadku kopolimeryzacji z etylenem

2

tworzą się między innymi polimery przedstawione we wzorze 2. Na skutek powstawania takiego typu makrocząsteczek, pozbawionych wiązań nienasyconych, wulkanizacja kopolimerów wytwarzanych znanymi sposobami jest utrudniona. Surowe produkty kopolimeryzacji uzyskane znanym sposobem, składają się więc z mieszanin terpolimerów i kopolimerów, zawierających nasycone kopolimery monoolefin. Gdy poddaje się taki produkt wulkanizacji zwykłymi metodami stosowanymi wobec kauczuków o niskim stopniu nienasylenia jak na przykład kauczuk butylowy, otrzymuje się mało zwulkanizowany produkt, częściowo rozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych i wykazujący bardzo duże odkształcenie przy zrywaniu.

Poza tymi niedogodnościami, znany sposób nie zapewnia zadowalającej szybkości i wydajności kopolimeryzacji.

Przedmiotem wynalazku jest nowy sposób polimeryzacji nie wykazujących niedogodności.

Stwierdzono, że przy zastosowaniu układu katalizatorów według wynalazku można wytwarzać liniowe bezpostaciowe kopolimery podatne do wulkanizacji, o ciężarze cząsteczkowym wyższym od 20 000 z niesprzężonych dwuolefin, zawierających co najmniej jedno nienasycone wiązanie winylowe na końcu cząsteczki, z etylenem i(lub) alfa — olefinami, o wzorze ogólnym $RCH=CH_2$, w którym R oznacza grupę alkilową o 1 — 6 atomach

węgla. Kopolimery te składają się z makrocząstecek wytworzonych ze wszystkich stosowanych monomerów, przy czym jednostki dwuolefinowe wykazują przewagę wiązań nienasyconych w grupach bocznych, jeżeli do kopolimeryzacji zachodzącej w temperaturze $-80 \div 125^\circ\text{C}$ stosuje się jako katalizatory produkty reakcji monohalogenków dwualkiloglinu, dwuhalogenków monoalkiloglinu, halogenków alkiloberylu lub ich mieszanin ze związkami wanadu, w których co najmniej jedna z wartościowości metalu jest nasycona przez atom tlenu związany z grupą organiczną. Szczególnie odpowiednimi składnikami katalizatora są następujące związki: trójacetyloacetonian wanadu, dwuacetyloacetonian wanadyliu — chlorowcoacetyloacetoniany $[\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{X}]$, $[\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{X}_2]$, trójalkoholany i chlorowcoalkoholany wanadyliu.

Katalizatory stosowane w sposobie według wynalazku rozpuszczają się w węglowodorach takich jak na przykład n — heptan, benzen lub toluen albo ich mieszaniny, które mogą być stosowane jako środowisko kopolimeryzacji.

Nieoczekiwane efekty otrzymane przez prowadzenie kopolimeryzacji sposobem według wynalazku, jak nie występowanie cyklizacji dwuolefin, większa szybkość kopolimeryzacji, wyższa wydajność i większa jednolitość produktów, uzyskuje się dzięki stosowaniu katalizatorów, pobudzających polimeryzację dienów z monoolefinami tak, że praktycznie nie występuje cyklizacja dienów, wskutek czego jednostki te zachowują w łańcuchu wielocząsteczkowym podwójne wiązanie.

I tak na przykład w terpolimerach otrzymanych z etylenu, propylenu i heksadienu-1,5 wytworzonych sposobem według wynalazku, można zauważyć w widmie podczerwieni zarówno absorpcję pasma przy około 6μ jak i pasma przy 11μ przypisywaną podwójnemu wiązaniu winylowemu.

Również w widmie podczerwieni terpolimerów zawierających 2-metylo-heksadien-1,5 widoczna jest absorpcja przy 11,25 mikronach, przypisywana podwójnemu wiązaniu winyldenowemu.

Kopolimery otrzymane sposobem według wynalazku są całkowicie rozpuszczalne we wrzącym n-heptanie, są one jednorodne, co można stwierdzić na podstawie podobieństwa wszystkich frakcji uzyskanych przez frakcjonowane wytrącanie. Można je wulkanizować przy stosowaniu mieszanek i sposobów zwykle stosowanych w wulkanizacji nienasyconych kauczuków, korzystnie o niskim stopniu nienasylenia, jak na przykład kauczuk butylowy. Otrzymane wulkanizowane produkty są zupełnie nierozpuszczalne w organicznych rozpuszczalnikach i pęcznieją tylko w ograniczonym stopniu pod wpływem niektórych z tych rozpuszczalników. Ponadto tak otrzymane wulkanizowane kauczuki wykazują bardzo dobrą wytrzymałość mechaniczną i bardzo ograniczone deformacje przy zerwaniu (patrz na przykład wyniki prób mechanicznych prowadzonych na wulkanizowanych produktach, podane w przykładzie I).

Do wytwarzania kopolimerów według wynalazku mogą być zastosowane następujące niesprężone dwuolefiny: pentadien-1,4; 2-metylo-pentadien-1,4; heksadien-1,5; 2-metylo-heksadien-1,5; 2-fenyl-

-heksadien-1,5; heksadien-1,4; heptadien-1,4; heptadien 1,5; 2-metylo-heptadien-1,6; heptadien-1,6; oktadien-1,5; 2,6-dwumetylo-oktadien-1,7; 3,7-dwumetylo-oktadien 1,6.

Kopolimeryzację sposobem według wynalazku prowadzi się w temperaturze od -80°C do 125°C .

Gdy kopolimery są uzyskiwane za pomocą katalizatorów składających się z produktu reakcji trójacetyloacetonianu wanadu, dwuacetyloacetonianu wanadyliu lub chlorowcoacetyloacetonianu wanadyliu i wyżej wspomnianych związków metaloorganicznych, w celu otrzymania wysokich wydajności kopolimeru na jednostkę wagową katalizatora korzystnie jest prowadzić wytwarzanie katalizatora i kopolimeryzację w temperaturze od -10°C do -50°C . W tych warunkach katalizatory wykazują znacznie wyższą aktywność od takich samych układów katalitycznych wytworzonych w wyższych temperaturach. Ponadto w wyżej wymienionym zakresie temperatur aktywność katalizatorów pozostaje praktycznie stała podczas reakcji polimeryzacji.

Gdy polimeryzację prowadzi się za pomocą katalizatorów składających się z produktu reakcji wyżej wymienionych związków metaloorganicznych i trójacetyloacetonianu wanadu, trójalkoholanu wanadyliu lub chlorowcoalkoholanu wanadyliu w temperaturach 0°C — 125°C , w celu otrzymania wyższych wydajności kopolimeru, dogodnie jest prowadzić proces w obecności czynników kompleksujących, wybranych z eterów lub tioeterów, zawierających rozgałęzioną grupę alkilową lub pierścień aromatyczny lub cykloalifatyczny. Ilość czynnika kompleksującego wynosi korzystnie 0,05—1 mola na mol halogenku alkiloglinu.

Aktywność katalizatorów stosowanych w opisanym sposobie zmienia się ze stosunkiem molowym związków stosowanych do wytwarzania katalizatora. W przypadku monochloru dwuetyloglinu i trójacetyloacetonianu wanadu lub trójalkoholanu wanadyliu stosunek molowy AlR_2Cl do związku wanadowego wynosi 2—30, korzystnie 4—20. Jeżeli stosuje się monofluorek dwuetyloglinu, najwyższą aktywność uzyskuje się przy stosunku molowym monofluorku dwuetyloglinu do związku wanadu około 20.

Kopolimeryzację sposobem według wynalazku prowadzi się w obecności rozpuszczalnika węglowodorowego, na przykład butanu, pentanu, n-heptanu, toluenu, ksyleny lub ich mieszanin. Szczególnie wysokie wydajności kopolimeru otrzymuje się, jeżeli monomery stosuje się w stanie ciekłym. W celu otrzymywania kopolimerów o wysokiej jednorodności, dogodnie jest prowadzić proces kopolimeryzacji tak, aby utrzymywać stały lub możliwie stały stosunek stężeń monomerów w fazie ciekłej. W tym celu dogodnie jest prowadzić kopolimeryzację w sposób ciągły, dostarczając w sposób ciągły i ze znaczną szybkością mieszaninę monomerów o stałym składzie.

Katalizator można wytwarzać przed wprowadzeniem monomerów lub też wytwarzać w obecności kopolimeryzowanych monomerów, przy czym składniki katalizatora doprowadza się do polimeryzacji w sposób ciągły. Przez zmienianie składu

mieszaniny monomerów zmienia się skład kopolimerów w szerokich granicach. Gdy wytwarza się kopolimery z etylenu z niesprężonym diem, na przykład heksadienem-1,5, lub pentadienem-1,4, w celu otrzymania materiałów bezpostaciowych o właściwościach elastomerów skład mieszaniny monomerów dobiera się tak, aby otrzymać kopolimery o stosunkowo wysokiej zawartości dienu, korzystnie wyższej od 20% wagowo.

Gdy wytwarza się kopolimery trzech monomerów, z których jeden jest etylenem, na przykład kopolimer etylenu, propylenu i heksadienu-1,5 lub etylenu, butenu-1 i 2-metylo-heksadienu-1,5, dogodnie jest wprowadzać do łańcuchów polimeru mniejszą ilość dienu wynoszącą 1 do 20%, korzystnie 3–10% molowych. Tak wytworzone kopolimery można wulkanizować metodami normalnie stosowanymi dla nienasyconych kauczków i wykazują one wysoką odporność na starzenie i utlenianie, co jest osobliwe w przypadku elastomerów składających się zasadniczo z nienasyconych kauczków.

Przykład I. Reaktor stanowi duża probówka o pojemności 750 cm³ i średnicy 5,5 cm zaopatrzona w rurę doprowadzającą i odprowadzającą gazy, mechaniczne mieszadło i termometr w pochwie.

Rura doprowadzająca gaz sięga do dna probówki i zakończona jest porowatą przeponą (o średnicy 3,5 cm). Urządzenie utrzymuje się w stałej temperaturze –20°C.

Wprowadza się 350 cm³ bezwodnego n-heptanu i nasycą się ten rozpuszczalnik w –20°C przez przeprowadzenie przez niego mieszaniny zawierającej propylen i etylen w stosunku molowym 4:1, z szybkością przepływu 200 N litrów/godzinę.

Następnie wprowadza się 0,168 mola (20 cm³) heksadienu-1,5 (dwuallil). W międzyczasie wytwarza się katalizator w temperaturze –20°C przez zmieszanie roztworu 14 milimoli monochloru dwuetyloglinu w 20 cm³ bezwodnego toluenu z roztworem 2,8 milimoli trójacetyloacetonianu w nadu w 20 cm³ toluenu.

Katalizator wprowadza się do urządzenia w przybliżeniu w 1 minutę po jego wytworzeniu. Doprowadzenie katalizatora do mieszaniny etyleno-propylenowej prowadzi się z szybkością przepływu 300 N litrów/godzinę.

W 7 minut po wprowadzeniu katalizatora, wprowadza się do reaktora dalszych 0,067 mola (8 cm³) heksadienu-1,5.

Po 12 minutach od wprowadzenia katalizatora reakcję zatrzymuje się przez dodanie 20 cm³ metanolu, zawierającego 0,2 g przeciwutleniacza (fenylo-naftyloaminy).

Produkt oczyszcza się w atmosferze azotu, przez kolejne traktowanie wodnym kwasem solnym i wodą. Następnie koaguluje się produkt całkowicie przez dodanie nadmiaru mieszaniny acetonu i metanolu. Produkt wysuszony w próżni jest biały, w postaci stałej waży 25 g, ma właściwości żywicy. Stwierdzono w badaniu promieniami X, że jest bezpostaciowy. Lepkość właściwa oznaczona w tetrahydronaftalenie w temperaturze 135°C

wynosi 3,0. Całkowicie ekstrahuje się wrzącym n-heksanem.

W widmie podczerwieni produkt wykazuje pasma nienasyceń przy około 6,08 μ i pasma 10 μ i 11 μ , co wskazuje na obecność podwójnych wiązań winylowych. Istnienie przegięcia przy 6,9 μ wskazuje, że tylko mała część jednostek monomerycznych heksadienu-1,5 kopolimeryzuje z cyklizacją.

Z badania widma podczerwieni można wyliczyć, że kopolimer zawiera około 9–10% wagowo heksadienu-1,5.

100 części wagowych terpolimeru etylenu, propylenu i heksadienu-1,5 miesza się w laboratoryjnym mieszalniku walcowym z 1 częścią fenylo- β -naftyloaminy, 2 częściami kwasu laurynowego, 5 częściami tlenku cynku, 2 częściami siarki, 1 częścią dwusiarczku tetrametylotiuramu i 0,5 częściami merkaptobenzotiazolu. Otrzymaną mieszaninę wulkanizuje się w prasie w ciągu 30 minut, w temperaturze 150°C, otrzymując płytki o następujących właściwościach:

wytrzymałość na zerwanie	43 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	380%
moduł przy 300% wydłużenia	24 kG/cm ²
trwałe odkształcenie po zerwaniu	4%
twardość Shore'a, skala A	57
odbojność przy 25°C	65%

Oprócz wyżej wymienionych składników dodaje się także 50 części sadzy HAF i mieszaninę wulkanizuje się w takich samych warunkach. Otrzymuje się tworzywo o następujących właściwościach:

wytrzymałość na zerwanie	250 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	460%
moduł przy 300% wydłużenia	140 kG/cm ²
trwałe odkształcenie przy zerwaniu	77
odbojność przy 25°C	48%

Przykład II. Kopolimeryzację prowadzi się w warunkach takich samych jak w przykładzie I.

Do reaktora zawierającego 350 cm³ n-heptanu nasyconego w temperaturze –20°C gazową mieszaninę propylenu i etylenu w stosunku molowym 4:1, wprowadza się 0,084 mola (10 cm³) heksadienu-1,5.

Katalizator wytwarza się jak w przykładzie I. Po wyosobnieniu i oczyszczeniu produktu jak w przykładzie I daje 30 g białego ciała stałego o wyglądzie kauczuku, bezpostaciowego w badaniu promieniami X. Wykazuje on lepkość właściwą 2,5 oznaczoną w tetrahydronaftalenie w temperaturze 135°C i jest rozpuszczalny całkowicie we wrzącym n-heksanie.

W widmie podczerwieni produkt wykazuje pasma nienasyceń przy około 6,8 μ i pasma przy 11 μ , które wskazują na obecność podwójnych wiązań winylowych.

100 części wagowych uzyskanego terpolimeru miesza się w laboratoryjnym mieszalniku walcowym z 1 częścią fenylo- β -naftyloaminy, 2 częściami kwasu laurynowego, 5 częściami tlenku cynku, 2 częściami siarki, 1 częścią dwusiarczku tetrametylotiuramu i 0,5 częściami merkaptobenzotia-

zolu. Następnie mieszaninę wulkanizuje się w prasie w ciągu 30 minut, w temperaturze 150°C i przygotowuje się próbki ze zwulkanizowanego arkusza do badania na rozciąganie według ASTM D 412—51. Otrzymuje się tworzywo o następujących właściwościach oznaczonych w temperaturze 23°C.

wytrzymałość na zerwanie	33 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	830%
moduł przy 300% wydłużenia	7 kG/cm ²
trwałe odkształcenie przy zerwaniu	30%
twardość Shore'a, skala A	47
odbojność	58%

Jeżeli oprócz wyżej wymienionych składników dodaje się także 50 części sadzy HAF i mieszaninę wulkanizuje w temperaturze 150°C w ciągu 30 minut, otrzymuje się tworzywo o następujących właściwościach:

wytrzymałość na zerwanie	125 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	760%
moduł przy 300% wydłużenia	36 kG/cm ²
trwałe odkształcenie przy zerwaniu	35%
twardość Shore'a, skala A	62
odbojność	40%

Przykład III. Kopolimeryzację prowadzi się w warunkach takich samych jak w przykładzie I, lecz stosuje się heksadien-1,4. 0,07 mola heksadienu-1,4 wprowadza się do urządzenia reakcyjnego zawierającego 350 cm³ n-heptanu nasyconego w temperaturze -20°C gazową mieszaninę propylenu i etylenu w stosunku molowym 4:1.

Katalizator wytwarza się jak w przykładzie I. W 5 minut po wprowadzeniu katalizatora, wprowadza się dalsze 0,03 mola heksadienu-1,4. W 15 minut po wprowadzeniu katalizatora reakcję się zatrzymuje przez dodanie 20 cm³ metanolu zawierającego 0,2 g przeciwutleniacza (fenylo-naftyloaminy).

Po wyosobnieniu i oczyszczeniu produktu jak w przykładzie I otrzymuje się 20 g białego, stałego ciała o wyglądzie kauczuku bezpostaciowego w badaniu promieniami X. W widmie podczerwieni produkt wykazuje pasma przy około 6,08 μ .

100 części wagowych terpolimeru otrzymanego z etylenu, propylenu i heksadienu-1,4 miesza się w laboratoryjnym mieszalniku walcowym z 1 częścią fenylo- β -naftyloaminy, 2 częściami kwasu laurylowego, 5 częściami tlenku cynku, 2 częściami siarki, 1 częścią tetrametylotiuramu i 0,5 części merkaptobenzotiazolu.

Następnie mieszaninę wulkanizuje się w prasie w ciągu 30 minut w temperaturze 150°C, otrzymując wulkanizowaną płytkę o następujących właściwościach:

wytrzymałość na zerwanie	40 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	450%
moduł przy 300% wydłużenia	20 kG/cm ²
trwałe odkształcenie przy zerwaniu	8%
twardość Shore'a, skala A	50
odbojność	60%

Przykład IV. Kopolimeryzację prowadzi się w warunkach takich samych jak w przykładzie I, lecz stosuje się 2-metylo-heksadien-1,5.

0,09 mola (12 cm³) 2-metylo-heksadienu-1,5 wprowadza się do urządzenia reakcyjnego; zawierającego 350 cm³ n-heptanu nasyconego w temperaturze -20°C gazową mieszaninę propylenu i etylenu w stosunku molowym 4:1. Katalizator wytwarza się jak w przykładzie I. W 20 minut po wprowadzeniu katalizatora reakcję zatrzymuje się przez dodanie 20 cm³ metanolu zawierającego 0,2 g przeciwutleniacza (fenylo-naftyloaminy).

Po wyosobnieniu i oczyszczeniu produktu jak w przykładzie I daje 29 g białego ciała, stałego, o wyglądzie kauczuku, bezpostaciowego w badaniu promieniami X.

100 części wagowych terpolimeru otrzymanego z etylenu, propylenu i 2-metyloheksadienu-1,5 miesza się w laboratoryjnym mieszalniku walcowym z 1 częścią fenylo- β -naftyloaminy, 2 częściami kwasu laurylowego, 5 częściami tlenku cynku, 2 częściami siarki, 1 częścią dwusiarczku tetrametylotiuramu i 0,5 częściami merkaptobenzotiazolu. Następnie mieszaninę wulkanizuje się w ciągu 30 minut w temperaturze 150°C, otrzymując wulkanizowaną płytkę, o następujących właściwościach:

wytrzymałość na zerwanie	28 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	760%
moduł przy 300% wydłużenia	7 kG/cm ²
trwałe odkształcenie przy zerwaniu	20%

Przykład V. 50 cm³ n-heptanu wprowadza się do szklanej kolby o pojemności 250 cm³, zaopatrzonej w mechaniczne mieszadło, rurę do wprowadzania i odprowadzania gazów i termometr w pochwie. Aparat utrzymuje się w stałej temperaturze -20°C. Po nasyceniu rozpuszczalnika w temperaturze -20°C etylenem, wprowadza się 0,084 mola (10 cm³) heksadienu-1,5.

W tym samym czasie katalizator wytwarza się w temperaturze -20°C przez zmieszanie 14 milimoli monochloru dwuetyloglinu w 20 cm³ bezwodnego toluenu z roztworem 2,8 milimoli trójacetyloacetonianu wanadu w 20 cm³ toluenu. Tak wytworzony katalizator wprowadza się do kolby po około 30 sekundach. Doprowadzanie etylenu kontynuuje się z szybkością przepływu 200 N litrów/godzinę.

W 10 minut po wprowadzeniu katalizatora, reakcję zatrzymuje się przez dodanie 20 cm³ metanolu zawierającego 0,1 przeciwutleniacza (fenylo-naftyloaminy).

Produkt oczyszcza się przez kolejne traktowanie w atmosferze azotu kwasem solnym i wodą, po czym koaguluje, mieszaniną acetonu i metanolu. Otrzymuje się 7 g stałego produktu o wyglądzie kauczuku, który w badaniu promieniami X wykazuje bezpostaciowość. Ponieważ nie występuje krystaliczność typu polietylenowego, można stwierdzić, że nastąpiła kopolimeryzacja heksadienu-1,5 z etylenem.

W widmie podczerwieni produkt wykazuje pasma przy 6,08 μ i 11 μ , które wskazują na obecność podwójnych wiązań winylowych. Występuje

także przy $6,9 \mu$ absorpcja, która związana jest z pierścieniem cyklopentanowym.

Na podstawie stosunku intensywności tego pasma i pasm związanych z grupami winylowymi można stwierdzić, że nastąpiła kopolimeryzacja większości heksadienu-1,5 z ugrupowaniem 1,2.

Przykład VI. Kopolimeryzację prowadzi się jak w przykładzie I, lecz do wytwarzania katalizatora stosuje się trójetanolan wanadyli zamiast trójacetyloacetonianu wanadu, w temperaturze 25°C zamiast -20°C .

$0,084$ mola (10 cm^3) heksadienu-1,5 wprowadza się do urządzenia reakcyjnego zawierającego 350 cm^3 n-heptanu nasyconego w temperaturze 25°C gazową mieszaniną propylenu i etylenu w stosunku molowym 4:1.

Katalizator wytwarza się w temperaturze 25°C przez zmieszanie roztworu 14 milimoli monochlorku dwuetyloglinu w 20 cm^3 bezwodnego toluenu z roztworem $2,8$ milimoli trójetanolanu wanadyli w 20 cm^3 toluenu i wprowadza do urządzenia reakcyjnego w 30 sekund po wytworzeniu.

Po 10 minutach wprowadza się nową porcję katalizatora wytworzoną w wyżej podany sposób. Po 20 minutach dodaje się $0,84$ mola (10 cm^3) heksadienu-1,5. W 40 minut po wprowadzeniu katalizatora zatrzymuje się reakcję przez dodanie 20 cm^3 metanolu zawierającego $0,2 \text{ g}$ przeciwutleniacza (fenylonaftyloamina).

Produkt oczyszcza się i wyosobnia jak w przykładzie I. Otrzymuje się 20 g terpolimeru etylenu, propylenu i heksadienu-1,5, który jest ciałem stałym o wyglądzie kauczuku, bezpostaciowym w badaniu promieniami X.

W widmie podczerwieni produkt wykazuje pasma nienasyceń przy $6,08 \mu$ i pasma przy 11μ , które wskazują na obecność podwójnych wiązań winylowych.

Przykład VII. Kopolimeryzację prowadzi się w takich samych warunkach jak w przykładzie I, lecz do wytwarzania katalizatora stosuje się dwuacetyloacetonian wanadyli zamiast trójacetyloacetonianu wanadu.

$0,067$ mola (9 cm^3) heksadienu-1,5 wprowadza się do urządzenia reakcyjnego, zawierającego 350 cm^3 n-heptanu nasyconego w temperaturze -20°C gazową mieszaniną propylenu i etylenu w stosunku molowym 4:1.

Katalizator wytwarza się w temperaturze -20°C przez zmieszanie roztworu 14 milimoli monochlorku dwuetyloglinu w 20 cm^3 bezwodnego toluenu z roztworem $2,8$ milimoli dwuacetyloacetonianu wanadyli w 20 cm^3 toluenu i wprowadza do urządzenia reakcyjnego w 30 sekund po wytworzeniu go.

W 8 minut po tym wprowadza się katalizator i dodaje $0,033$ mole (4 cm^3) heksadienu-1,5, a po 10 minutach dodaje się ponownie katalizator wytworzony w sposób wyżej opisany w ilości takiej samej jak poprzednio.

Po 15 minutach dodaje się dalszych $0,17$ moli (2 cm^3) heksadienu-1,5. Po 30 minutach reakcję zatrzymuje się przez dodanie 20 cm^3 metanolu.

Produkt oczyszcza się i wyosobnia jak w przykładzie I. Otrzymuje się 28 g terpolimeru z etyle-

nu, propylenu i heksadienu-1,5 w postaci stałej, o wyglądzie kauczuku, bezpostaciowego w badaniu promieniami X.

W widmie w podczerwieni produkt wykazuje pasma nienasyceń przy $6,08 \mu$ i pasma przy 11μ , które wskazują na obecność podwójnych wiązań winylowych.

Otrzymany produkt wykazuje lepkość właściwą $2,0$ oznaczoną w tetrahydronaftalenie w temperaturze 135°C i nie pozostawia pozostałości przy ekstrakcji wrzącym n-heksanem.

Przykład VIII. Kopolimeryzację prowadzi się w takich samych warunkach jak w przykładzie I, lecz stosuje się pentadien-1,4 jako komonomer zamiast dwuallilu.

$0,098$ mola (10 cm^3) pentadienu-1,4 wprowadza się do urządzenia reakcyjnego, zawierającego 350 cm^3 n-heptanu nasyconego w temperaturze -20°C gazową mieszaniną propylenu i etylenu w stosunku molowym 4:1.

Katalizator wytwarza się w temperaturze -20°C przez zmieszanie roztworu 14 milimoli monochlorku dwuetyloglinu w 20 cm^3 bezwodnego toluenu z roztworem $2,8$ milimoli trójacetyloacetonianu wanadu w 20 cm^3 toluenu. W 15 minut po wprowadzeniu katalizatora wprowadza się dalsze $0,029$ mola pentadienu-1,4. Po 20 minutach dodaje się katalizator w ilości równej początkowej. Po 45 minutach reakcję zatrzymuje się przez dodanie 20 cm^3 metanolu, zawierającego $0,2 \text{ g}$ przeciwutleniacza (fenylonaftyloamina).

Produkt oczyszcza się i wyosobnia jak w przykładzie I. Otrzymuje się 15 g terpolimeru z etylenu, propylenu i pentadienu-1,4 w postaci stałej, o wyglądzie kauczuku, bezpostaciowego w badaniu promieniami X.

W widmie w podczerwieni produkt wykazuje pasma przy $6,08 \mu$ i pasma przy 11μ i około 10μ , które wskazują na obecność podwójnych wiązań winylowych.

Surowy kopolimer wulkanizuje przy zastosowaniu mieszaniny takiej samej jak w przykładzie III i w tych samych warunkach. Otrzymuje się płytkę o następujących właściwościach:

wytrzymałość na zerwanie	30 kg/cm^2
wydłużenie przy zerwaniu	600%
trwałe odkształcenie przy zerwaniu	20%

Przykład IX. Reaktor stanowi szklany cylinder o pojemności 1000 cm^3 z mechanicznym mieszadłem i termometrem w osłonie zaopatrzony w rurę do wprowadzania i odprowadzania gazów. Rura doprowadzająca gazy sięga dna cylindra i zakończona jest porowatą przeponą. Urządzenie utrzymuje się w stałej temperaturze -20°C . Wprowadza się 700 cm^3 bezwodnego n-heptanu i rozpuszczalnik nasyca w temperaturze -20°C przez przeprowadzenie przez niego z szybkością 200 litrów/godzinę mieszaniny etylenu, propylenu i wodoru, zawierającej $0,5\%$ wodoru, a etylen i propylen w stosunku molowym 4:1. Następnie wprowadza się 10 cm^3 2-metylo-heksadienu-1,5. Podczas tego przygotowuje się katalizator w temperaturze

—20°C, przez zmieszanie roztworu 14 milimoli monochloru dwuetyloglinu w 20 cm³ bezwodnego toluenu z roztworem 2,8 milimoli trójacetyloacetonianu wanadu w 20 cm³ toluenu.

Katalizator wprowadza się do urządzenia reakcyjnego w minutę po wytworzeniu. Mieszaninę etylenu i propylenu doprowadza się w sposób ciągły z szybkością przepływu 300 litrów/godzinę. W 20 minut po wprowadzeniu katalizatora reakcję zatrzymuje się przez dodanie 20 cm³ metanolu, zawierającego 0,2 g przeciwutleniacza (fenylo-beta-naftyloamina). Produkt oczyszcza się i wyosobnia jak w przykładzie I. Po wysuszeniu produktu w próżni otrzymano około 25 g białego ciała stałego, o wyglądzie kauczuku, bezpostaciowego w badaniu promieniami X. Wykazuje on lepkość właściwą 2,06 oznaczoną w toluenie w temperaturze 30°C i jest rozpuszczalny we wrzącym n-heksanie. Przez badanie widma w podczerwieni (pasmo przy 11,20 μ) można stwierdzić, że terpolimer zawiera 1,75% wagowo 2-metylo-heksadienu-1,5.

Wyniki tego procesu jako procesu 1 podaje tablica 1. Prowadząc proces w ten sam sposób, lecz stosując wzrastające ilości 2-metylo-heksadienu-1,5 w mieszaninie zasilaającej otrzymuje się wyniki podane w tablicy 1 jako wyniki procesów 2—6.

Tablica 1

Proces	Wprowadzony 2-metylo-heksadien — 1,5 w cm ³	Czas polimerizacji w minutach	Otrzymany terpolimer g	[η]	% wagowe 2-metylo-heksadienu — 1,5 w terpolimerze
1	10	20	25	2,06	1,75
2	20	32	20	1,96	3,32
3	25	25	15	1,63	3,90
4	30	32	22	1,74	4,86
5	40	30	25	1,62	5,75
6	60	45	20	1,80	7,70

Terpolimer etylenu propylenu i 2-metyloheksadienu-1,5 otrzymany w procesach 1—6 wulkanizuje się w prasie w temperaturze 150°C w ciągu 30 minut, przy czym skład mieszaniny jest następujący:

terpolimer	100	części
tlenek cynku	5	"
kwas stearynowy	2	"
merkaptobenzotiazol	0,5	"
przeciwutleniacz (fenylo-beta-naftyloamina)	1	"
siarka	2	"
dwusiarczek tetrametylotiuramu	1	"

Z arkuszy otrzymywanych po wulkanizacji sporządza się próbki stosowane do badania ASTM D 412 (amerykańskie normy sposobów badania).

Otrzymane wyniki podaje tablica 2. Jeżeli do wyżej wspomnianych składników dodaje się 50 części sadzy HAF, po czym mieszaninę wulkanizuje w tych samych warunkach, otrzymuje się próbki o właściwościach podanych w tablicy 2.

Tablica 2

Proces	% wagowy 2-metylo-heksadienu — 1,5	Wytrzymałość na zerwanie kG/cm ²	Wydłużenie przy zerwaniu %	Moduł przy 300% wydłużenia kG/cm ²	Trwałe odkształcenie %	Twardość Shore'a skala A	Odborność w 20°C %
1	1,75	60	750	10,5	20	66	76
2	3,32	21	550	10,0	15	62	75
3	3,90	24	510	11,8	10	56	66
4	4,86	33	465	14,5	8	64	76
5	5,75	34	460	15,2	5	65	80
6	7,70	25	325	21,5	4	68	80

Tablica 3

Proces	% wagowy 2-metylo-heksadienu — 1,5 w terpolimerze	Wytrzymałość na zerwanie kG/cm ²	Wydłużenie przy zerwaniu %	Moduł przy 300% wydłużenia kG/cm ²	Twardość Shore'a skala A	Odborność przy 20°C %
1	1,75	175	590	47	82	55
2	3,32	240	620	71	6	53
3	3,90	224	530	89	80	45
4	4,86	230	430	120	85	54
5	5,75	227	400	154	84	54
6	7,70	191	280	—	90	54

Przykład X. Proces prowadzi się w warunkach z przykładu II lecz stosuje się 2-metylo-pentadien-1,4 jako komonomer zamiast 2-metylo-heksadienu-1,5.

Do reaktora zawierającego 700 m³ n-heptanu nasyconego w temperaturze —20°C gazową mieszaniną propylenu i etylenu, o takim samym składzie jak w przykładzie II, wprowadza się 30 cm³ 2-metylo-pentadienu-1,4. Katalizator wytwarza się jak w poprzednim przykładzie. W 50 minut po wprowadzeniu katalizatora, reakcję zatrzymuje się przez dodanie 20 cm³ metanolu zawierającego 0,2% przeciwutleniacza (fenylo-beta-naftyloamina).

Po wyosobnieniu i oczyszczeniu produktu jak w przykładzie I otrzymuje się 20 g białego ciała stałego o wyglądzie kauczuku, bezpostaciowego w badaniu promieniami X. W widmie w podczerwieni oznaczono w terpolimerze zawartość 2-metylo-pentadienu-1,4, która wynosi 5,1%. Lepkość właściwa terpolimeru oznaczona w toluenie w temperaturze 30°C wynosi 1,65.

100 części wagowych terpolimeru otrzymanego z etylenu, propylenu i 2-metylo-pentadienu-1,4 miesza się w laboratoryjnym mieszalniku walcowym z 1 częścią fenylo-beta-naftyloaminy, 2 częściami kwasu laurylowego, 5 częściami tlenku cynku, 2 częściami siarki, 1 częścią dwusiarczku tetrametylotiuramu i 0,5 częściami merkaptobenzotiazolu.

Mieszaninę wulkanizuje się w prasie w ciągu 30 minut w temperaturze 150°C, otrzymując wulkanizowane płytki o następujących właściwościach:

wytrzymałość na zerwanie	27,1 kG/cm ²
moduł przy zerwaniu	515%
moduł przy 300% wydłużenia	14,1 kG/cm ²
trwałe odkształcenie	8%

Przykład XI. Do autoklawu z nierdzewnej stali o pojemności 6000 cm³, zaopatrzonego w mechaniczne mieszadło i utrzymywanego w temperaturze -15°C wprowadza się 2,8 litra ciekłego propylenu i 1,150 litra 2-metylo-pentadienu-1,4. Ciecz nasycy się etylenem utrzymując w autoklawie ciśnienie 3,6 atm. Katalizator wprowadza się do autoklawu przez ciągłe doprowadzanie roztworu monochloru dwuetyloglinu w heptanie i roztworu trójacetyloacetonianu wanadu w toluenie tak, że w autoklawie stosunek molowy Al(C₂H₅)Cl do V(C₅H₇O₂)₃ zawsze zawarty jest między 5 i 8. W sumie wprowadza się do autoklawu 0,96 g trójacetyloacetonianu wanadu. Po 2 godzinach 45 minutach autoklaw otwiera się, gazy uchodzą i produkt suszy się pod zmniejszonym ciśnieniem.

Otrzymuje się 360 g białego bezpostaciowego, stałego produktu, o wyglądzie niewulkanizowanego elastomeru. Produkt jest całkowicie rozpuszczalny we wrzącym n-heptanie. W widmie podczerwieni produkt wykazuje pasma widzialne przy 11,20 μ, które wskazują na obecność podwójnych wiązań typu winylidenowego.

Z widma podczerwieni można wnioskować, że polimer zawiera około 6,2% wagowo 2-metylo-pentadienu-1,4. 100 części wagowych terpolimeru otrzymanego z etylenu, propylenu i 2-metylo-pentadienu-1,4 miesza się w laboratoryjnym mieszalniku walcowym z 1 częścią fenilo-beta-naftyloaminy, 2 częściami kwasu stearynowego, 5 częściami tlenku cynku, 0,5 częściami merkaptobenzotiazolu, 1 częścią dwusiarczku tetrametylotiuramu i 2 częściami siarki.

Mieszaninę wulkanizuje się w prasie w temperaturze 150°C w ciągu 30 minut, otrzymując wulkanizowane płytki o następujących właściwościach:

wytrzymałość na zerwanie	26 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	370%
moduł przy 300% wydłużenia	23 kG/cm ²
trwałe odkształcenie przy zerwaniu	praktycznie żadne

Jeżeli do wyżej wspomnianych składników dodaje się dodatkowo 50 części sadzy HAF, wulkanizacja prowadzona w takich samych warunkach daje produkt o następujących właściwościach:

wytrzymałość na zerwanie	195 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	405%
moduł przy 300% wydłużenia	127 kG/cm ²
trwałe odkształcenie przy zerwaniu	praktycznie żadne

Przykład XII. Do autoklawu z poprzedniego przykładu, utrzymywanego w temperaturze -15°C wprowadza się 2,8 litrów ciekłego propylenu i 1150 litrów 2-metylo-pentadienu-1,4.

Ciecz nasycy się etylenem utrzymując autoklaw pod ciśnieniem 2,9 atm. Katalizator wprowadza się w taki sam sposób jak w przykładzie XI. W sumie wprowadza się 1,08 g trójacetyloacetonianu wanadu. Po 2 godzinach i 30 minutach autoklaw otwiera się, gazy wypuszcza i otrzymany produkt suszy pod zmniejszonym ciśnieniem.

Otrzymuje się bezpostaciowy biały, stały produkt, o wyglądzie niewulkanizowanego elastomeru.

Produkt jest całkowicie rozpuszczalny we wrzącym n-heptanie. W widmie w podczerwieni produktu są pasma przy 11,2 μ, które wskazują na obecność podwójnych wiązań typu winylidenowego. Z widma w podczerwieni można wnioskować, że kopolimer zawiera około 6,8% wagowo 2-metylo-pentadienu-1,4. Terpolimer otrzymany z etylenu, propylenu i 2-metylo-pentadienu-1,4 wulkanizuje się stosując takie same mieszaniny i sposób jak w przykładzie XI. Produkt wulkanizowany bez sadzy HAF posiada następujące właściwości:

wytrzymałość na zerwanie	20 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	400%
moduł przy 300% wydłużenia	14 kG/cm ²
odkształcenie trwałe przy zerwaniu	5%

Produkt wulkanizowany z dodatkiem sadzy HAF wykazuje następujące właściwości:

wytrzymałość na zerwanie	211 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	370%
moduł przy 300% wydłużenia	131 kG/cm ²
trwałe odkształcenie przy zerwaniu	8%

Przykład XIII. Proces prowadzi się w warunkach takich jak w przykładzie II lecz stosuje 3,7 g 2-metylo-oktadienu-1,6 jako komonomeru zamiast heksadienu-1,5.

Katalizator wytwarza się i produkt oczyszcza i wyosobnia jak w przykładzie I.

Otrzymuje się 12 g białego stałego produktu o wyglądzie kauczuku, bezpostaciowego w badaniu promieniami X, całkowicie rozpuszczalnego we wrzącym n-heptanie.

100 części wagowych terpolimeru etylenu, propylenu i 3,7-dwumetylo-oktadienu-1,6 miesza się w laboratoryjnym mieszalniku walcowym z 1 częścią fenilo-beta-naftyloaminy, 2 częściami kwasu laurynowego, 5 częściami tlenku cynku, 2 częściami siarki, 1 częścią dwusiarczku tetrametylotiuramu i 0,5 częściami merkaptobenzotiazolu.

Mieszaninę wulkanizuje się w prasie w temperaturze 150°C w ciągu 30 minut, z wulkanizowanego arkusza wycina się próbki do badania ASTM D 412 — 51, które dają następujące wartości oznaczone w temperaturze 25°C:

wytrzymałość na zerwanie	29 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	660%
moduł przy 300% wydłużenia	10 kG/cm ²
trwałe odkształcenie przy zerwaniu	10%

Przykład XIV. Stosując to samo urządzenie co w przykładzie V, wprowadza się do kolby w temperaturze -20°C 50 ml bezwodnego n-heptanu i 15 ml 2-metylo-pentadienu-1,4 i przepuszcza się słaby strumień etylenu. Katalizator przygotowuje się w temperaturze -20°C przez zmieszanie roztworu 7 milimoli monochloru dwuetyloglinu w 20 ml bezwodnego toluenu z roztworem 1,4 milimola mono-chloroacetyloacetonianu wanadylu w 200 ml bezwodnego toluenu.

Utworzony katalizator wprowadza się do kolby po 30 sekundach stale przepuszczając strumień etylenu. Po 25 minutach od wprowadzenia katalizatora reakcję zatrzymuje się przez dodanie 20 ml metanolu zawierającego 0,1 fenylo- β -naftyloaminy. Produkt oczyszcza się w atmosferze azotu, traktując kolejno kwasem solnym i wodą, a następnie koaguluje metanolem.

Otrzymuje się 5 g stałego produktu, podobnego do kauczuku, bezpostaciowego w promieniach X. W widmie w podczerwieni wyraźnie jest widoczne pasmo przy 11,25 μ , które wskazuje na obecność wiązań winylidenowych.

Przykład XV. Stosuje się urządzenie z przykładu I. 350 ml bezwodnego n-heptanu nasycy się w temperaturze 250°C gazem zawierającym propylen i etylen w stosunku molowym 4:1. Następnie dodaje się 15 ml 2-metylo-pentadienu-1,4.

Katalizator wytwarza się w temperaturze 25°C przez zmieszanie roztworu 14 milimoli monochloru dwuetyloglinu w 20 ml bezwodnego toluenu z roztworem 2,8 milimola chlorodwuetylanu w anadylu w 20 ml bezwodnego toluenu i wprowadza się do urządzenia reakcyjnego w 30 sekund po wytworzeniu.

Po 10 minutach dodaje się taką samą ilość katalizatora wytworzonego w ten sam sposób. Po 30 minutach od wprowadzenia katalizatora reakcję zatrzymuje się przez dodanie 20 ml metanolu zawierającego 0,2 g fenylonaftyloaminy.

Produkt oczyszcza się i wyosobnia jak w przykładzie I. Otrzymuje się 15 g terpolimeru z etylenu, propylenu i 2-metylo-pentadienu-1,4 podobnego do kauczuku, bezpostaciowego w promieniach X. Widmo w podczerwieni wykazuje przy około 11,25 μ pasmo świadczące o obecności wiązań winylidenowych.

Przykład XVI. 350 ml bezwodnego n-heptanu i 20 ml 2-metylo-pentadienu-1,4 wprowadza się do tego samego urządzenia jak w przykładzie I, utrzymywanego w temperaturze -20°C. Mieszaninę propylenu i etylenu w postaci gazu w stosunku molowym 4:1 wprowadza się rurą wpustową i powoduje obieg mieszaniny z szybkością 200 N litrów/godzinę. Katalizator zostaje wstępnie przygotowany w kolbie o pojemności 100 ml, utrzymywanej w temperaturze -20°C w atmosferze azotu, przez wprowadzenie do reakcji w 30 ml bezwodnego toluenu 1,4 milimoli trójacetyloacetonianu wanadyli i 14 milimoli chlorku metyloberylu. W ten sposób utworzony katalizator utrzymuje się przez pięć minut w temperaturze -20°C, po czym jest przelewany do reaktora w atmosferze azotu.

Mieszaninę etylenu i propylenu wprowadza się w sposób ciągły z szybkością 200 N litrów/godzinę. Po 30 minutach zatrzymuje się reakcję przez dodanie 10 ml metanolu zawierającego 0,2 g fenylo-beta-naftyloaminy.

Produkt oczyszcza się i wyodrębnia w sposób podany w przykładzie I.

Po suszeniu w próżni otrzymuje się 7 g produktu stałego, który jest bezpostaciowy w pro-

mieniach X, wygląda jak niewulkanizowany elastomer i jest rozpuszczalny w n-heptanie. Badanie w podczerwieni wykazuje obecność grup winylidenowych (pasmo przy 11,2 μ).

Stosunek molowy etylenu do propylenu wynosi mniej więcej 1:1. Zawartość dienu wynosi mniej więcej 5% wagowych.

Przykład XVII. 350 ml bezwodnego n-heptanu i 15 ml 2-metylo-pentadienu-1,4 wprowadza się do tego samego urządzenia co w przykładzie I, utrzymywanego w temperaturze -10°C. Mieszaninę butenu i etylenu w postaci gazu w stosunku molowym 4:1 wprowadza się rurą i powoduje obieg mieszaniny z szybkością 250 N litrów/godzinę. Katalizator zostaje wstępnie przygotowany w kolbie o pojemności 100 ml w temperaturze -10°C w atmosferze azotu przez wprowadzenie do reakcji w 30 ml bezwodnego toluenu 1,4 milimoli trójacetyloacetonianu wanadu i 7 milimoli monochloru dwuizobutyloglinu. W ten sposób utworzony katalizator utrzymuje się przez pięć minut w temperaturze -10°C po czym przelewa się do reaktora w atmosferze azotu. Mieszaninę etylenu i butenu przepuszcza się w sposób ciągły z szybkością 250 N litrów/godzinę.

Po 15 minutach zatrzymuje się reakcję przez dodanie 10 ml metanolu zawierającego 0,2 g fenylo-beta-naftyloaminy.

Produkt rozpuszcza się i wyodrębnia w sposób podany w przykładzie I.

Po wysuszeniu w próżni otrzymuje się 7 g ciała stałego o wyglądzie niewulkanizowanego elastomeru, bezpostaciowego w promieniach X, rozpuszczalnego w n-heptanie. Badanie w podczerwieni wykazuje obecność grup winylidenowych (pasmo przy 11,2 μ).

Stosunek molowy etylenu do butenu wynosi mniej więcej 5% wagowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania liniowych, bezpostaciowych kopolimerów przez polimeryzację etylenu i/lub alfa-olefin o 3-8 atomach węgla z niesprzężonymi dwuolefinami, zawierającymi na końcu cząsteczki podwójne wiązanie winylowe, w obecności katalizatorów będących związkami metali grup bocznych i związkami metaloorganicznymi, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w temperaturze -80 do 125°C wobec katalizatora będącego produktem reakcji między rozpuszczalnym w węglowodorze związkiem wanadu, wybranym z grupy trójalkoholanów wanadyli, chlorowcoalkoholanów wanadyli, dwuacetyloacetonianu wanadyli, chlorowcoacetyloacetonianu wanadyli i trójacetyloacetonianu wanadu a halogenkiem alkiloglinu i/lub halogenkiem alkiloberylu.

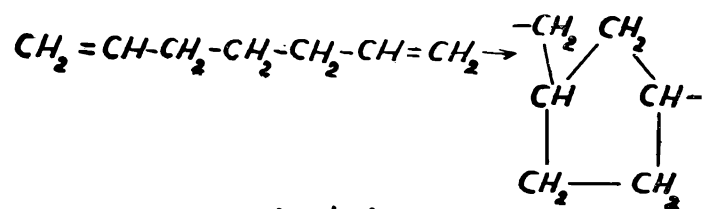
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszaninę monomerów polimeryzuje się za pomocą katalizatora składającego się z produktu reakcji pomiędzy monochlorkiem dwualkiloglinu a jednym z wymienionych związków wanadu, przy czym stosunek molowy związku glinu do

związku wanadu wynosi 2—30, najkorzystniej 4—20.

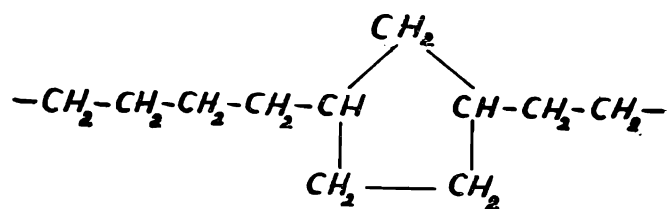
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że mieszaninę monomerów polimeryzuje się za pomocą katalizatora, uzyskanego z trójmetylo-
5 acetonianu wanadu, dwuacetyloacetonianu wanadyli lub chlorowcoacetyloacetonianów wanadyli, przy czym zarówno wytwarzanie katalizatora jak i polimeryzację prowadzi się w temperaturach od 0 do -80°C , najkorzystniej od
10 -10 do -50°C .
4. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że mieszaninę monomerów polimeryzuje się za pomocą katalizatora, uzyskanego z trójacetylo-
15 acetonianu wanadu, trójalkoholanów wanadyli lub chlorowcoalkoholanów wanadyli w tem-

peraturach od 0 do 125°C , przy czym polimeryzację prowadzi się w obecności czynników kompleksujących, wyodrębnionych z eterów i tioeterów zawierających przynajmniej jedną rozgałęzioną grupę alkilową albo pierścień aromatyczny.

5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się z monomerami w stanie ciekłym, w nieobecności rozpuszczalników obojętnych.
6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się sposobem ciągłym przez okresowe lub ciągle dodawanie składników katalizatora do układu i utrzymywanie stałego stosunku stężeń monomerów w fazie ciekłej.



Wzór 1



Wzór 2