



Patent dodatkowy _____
do patentu

Zgłoszono: 13.X.1962 (P 99 833)

Pierwszeństwo: 18.X.1961 Włochy

Opublikowano: 31.III.1970

64, 1/28
Kl. 39 ~~25/01~~

MKP C 08 f 1/28

UKD

Współtwórcy wynalazku: Gulio Natta, Alberto Valvassori, Nazareno Cameli, Giorgio Mazzanti, Guido Sartori

Właściciel patentu: Montecatini Edison S.p.A., Mediolan (Włochy)

**Sposób wytwarzania bezpostaciowych, wielkocząsteczkowych
kopolimerów liniowych**

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania dających się wulkanizować za pomocą siarki, bezpostaciowych, liniowych, wielkocząsteczkowych kopolimerów etylenu z propylenem i/lub butylenem-1 i z monocyklicznymi niesprężonymi dienaniami albo z niesprężonymi monocyklicznymi alkilodienami. Sposobem według wynalazku otrzymuje się kopolimery, które zawierają w każdej makrocząsteczce jednostki mnomeryczne pochodzące od każdego ze stosowanych monomerów.

Znana jest możliwość wytwarzania nienasyconych kopolimerów przez kopolimeryzację etylenu i alifatycznych alfa-olefin z niesprężonymi dienaniami zawierającymi co najmniej jedno podwójne wiązanie usytuowane na końcu łańcucha.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że kopolimery etylenu z propylenem i/albo butenem-1 i z cyklodienami można wytwarzać w obecności katalizatora otrzymanego ze związków wanadu i metaloorganicznych związków glinu, poddając mieszaninę monomerów polimeryzacji w fazie ciekłej.

Koordinacyjne katalizatory anionowe stosowane w sposobie według wynalazku nie są zdolne do pobudzania homopolimeryzacji cykloolefin i niesprężonych pierścieniowych polienów. Wynika stąd, że w kopolimerach wytworzonych sposobem według wynalazku dwa mery pierścieniowego dienu nie mogą być bezpośrednio ze sobą połączone. W wyniku tego otrzymuje się wulkanizowane produkty o dobrych właściwościach mechanicznych.

2

Następujące niesprężone pierścieniowe dieny można stosować w procesie kopolimeryzacji prowadzonej sposobem według wynalazku: cykloheptadien-1,4; cyklooktadien-1,5; cyklooktadien-1,4; cyklododekadien-1,7. Można również stosować niesprężone alkilocyklodieny jak na przykład 1-metylocyklopentadien-1,5; 3-metylocyklooktadien-1,5; 3,7-dwumetylocyklooktadien-1,5.

W cząsteczce kopolimeru każdy z merów cyklo-dienów zawiera jeszcze wolne podwójne wiązanie. Oznacza to, że tylko jedno z podwójnych wiązań bierze udział w polimeryzacji. Otrzymane makrocząsteczki są wskutek tego zasadniczo liniowe i zawierają nienasycone grupy pierścieniowe.

Polimery otrzymywane sposobem według wynalazku są zasadniczo liniowe, a więc wykazują lepkość podobną, jak niektóre znane liniowe kopolimery, na przykład liniowy kopolimer etylenowo-propylenowy.

Kopolimery otrzymywane sposobem według wynalazku można określić jako jednorodne. Potwierdza to na przykład łatwość wytwarzania z nich wulkanizowanych produktów metodami stosowanymi zwykle w przypadku wulkanizowania kauczków wykazujących niską zawartość podwójnych wiązań, na przykład kauczuku butylowego. Wskazuje to również na zadowalające rozmieszczenie nienasyconych wiązań wzdłuż łańcucha. Wulkanizowane produkty są całkowicie nierozpuszczalne w organicznych rozpuszczalnikach i zdolne tylko do

nieznacznego pęcznienia w niektórych organicznych rozpuszczalnikach, na przykład w węglowodorach aromatycznych, w przeciwieństwie do niezwiązanych polimerów, które można całkowicie wyekstrahować wrzącym n-heptanem.

Wulkanizaty kopolimerów otrzymanych według wynalazku wykazują bardzo dobrą wytrzymałość mechaniczną i bardzo niskie resztkowe odkształcenia przy zerwaniu.

W sposobie według wynalazku stosuje się układy katalityczne w stanie bardzo rozproszonym, na przykład w postaci zawiesin koloidalnych albo całkowicie rozpuszczone w węglowodorach, które nadają się do stosowania jako środowisko kopolimeryzacji, jak na przykład n-heptan, benzen, toluen lub ich mieszaniny.

Do wytwarzania katalizatora według wynalazku jako metaloorganiczne związki glinu stosuje się: trójalkiloglin, halogenki dwualkiloglinu, dwuhalogenki alkiloglinu, alkilenoglin, alkenyloglin, cykloalkiloglin, cykloalkiloalkiloglin, aryloglin, alkiloaryloglin, kompleksowe związki powyższych związków glinu z zasadami Lewis'a.

Tytułem nieograniczających przykładów można wymienić następujące metaloorganiczne związki glinu, stosowane do wytwarzania katalizatorów: trójetyloglin, trójizobutyloglin, trójheksyloglin, monochlorek dwuetyloglinu, monochlorek dwuizobutyloglinu, monojodek dwuetyloglinu, monofluorek dwuetyloglinu, dwuchlorek monoetyloglinu, butenyldwuetyloglin, izo-heksenyldwuetyloglin, związek kompleksowy jednochloru dwuizobutyloglinu z anizolem, trój-(cyklopentylometylo)-glin, trój-(dwumetylocyklopentylometylo)glin, trójfenyloglin, trójtoliloglin, monochlorek dwu-(cyklopentyl)-glinu, monochlorek dwufenyloglinu, monochlorek dwuetyloglinu, monochlorek dwufenyloglinu, monochlorek dwuizobutyloglinu, dwuwodorek monoetyloglinu.

Do wytwarzania katalizatora stosuje się przede wszystkim takie związki wanadu, które są rozpuszczalne w węglowodorach.

Rozpuszczalnymi w węglowodorach związkami wanadu, które można stosować do wytwarzania katalizatorów, są halogenki i tlenohalogenki (na przykład VCl_4 , $VOCl_3$, VBr_4) i takie związki, w których co najmniej jedna z wartościowości metalu jest wysycona heteroatomem (zwłaszcza tlenem lub azotem) związanym z grupą organiczną, jak na przykład trójacetyloacetonian i trójbenziloacetonian wanadu, dwuacetyloacetonian i chlorowcoacetyloacetoniany wanadyli, trójalkoholany i chlorowcoalkoholany wanadyli, czterowodorofuraniany, związki kompleksowe eterów, aminiany trój- i czterochloru wanadu i trójchloru wanadyli i pirydyniany trój- i czterochloru wanadu i trójchloru wanadyli. Można również stosować do wytwarzania katalizatora związki wanadu nierozpuszczalne w węglowodorach, takie jak na przykład trójoctan, trójbenzoesan i trójstearynian wanadu.

Wszystkie wyżej wymienione związki glinoorganiczne w przypadku halogenków i tlenohalogenków

wanadu mogą być stosowane do wytwarzania katalizatora, natomiast w przypadku takich związków wanadu, w których co najmniej jedna z wartościowości metalu jest wysycona atomem tlenu lub azotu związanym z grupą organiczną stwierdzono, że najlepsze wyniki otrzymuje się stosując do wytwarzania katalizatora związki glinoorganiczne zawierające chlorowec.

Proces kopolimeryzacji według wynalazku można prowadzić w temperaturach od -50°C do $+25^\circ\text{C}$. Jeżeli w celu uzyskania wysokiej wydajności kopolimeru w stosunku do użytego katalizatora stosuje się katalizatory wytworzone z trójacetyloacetonianu wanadu, dwuacetyloacetonianu wanadyli, chlorowcoacetyloacetonianu wanadyli w obecności halogenku dwualkiloglinu, korzystnie jest prowadzić wytwarzanie katalizatora i kopolimeryzację w temperaturach pomiędzy 0°C i -50°C , najkorzystniej między -10°C i -50°C . W tych warunkach katalizatory wykazują znacznie wyższą aktywność od katalizatorów otrzymywanych w wyższych temperaturach. Ponadto w wyżej podanym zakresie niskich temperatur aktywność katalizatorów nie zmienia się w ciągu długiego czasu.

W przypadku stosowania katalizatorów z trójacetyloacetonianu wanadu i halogenków alkiloglinu wytworzonych w temperaturze od 0°C do 25°C , w celu uzyskania wysokich wydajności kopolimeru korzystnie jest prowadzić wytwarzanie katalizatora lub polimeryzację, albo też oba te procesy w obecności czynników kompleksujących, takich jak etery, tioetery, trzeciorzędowe aminy lub trójpodstawione fosfiny, zawierające co najmniej jedną rozgałęzioną grupę alkilową lub pierścień aromatyczny. Korzystnie stosuje się czynnik kompleksujący w ilości 0,05 — 1 mola na mol halogenku alkiloglinu.

Aktywność stosowanych katalizatorów jest różna w zależności od stosunku molowego związków stosowanych w wytwarzaniu katalizatora. Stwierdzono, że na przykład w przypadku użycia trójalkiloglinu i halogenków lub tlenohalogenków wanadu korzystnie jest stosować takie katalizatory, w których stosunek molowy trójalkiloglinu do związku wanadowego zawarty jest w granicach między 1 i 5, najkorzystniej 2 i 4. Gdy stosuje się monochlorek dwuetyloglinu i trójacetyloacetonian wanadu, najlepsze wyniki otrzymuje się przy stosunku molowym zawartym w granicach 2 i 20, korzystnie 4 i 10.

Kopolimeryzację sposobem według wynalazku można prowadzić, stosując jako rozpuszczalnik węglowodór alifatyczny, cykloalifatyczny lub aromatyczny, na przykład butan, pentan, n-heptan, toluen lub ksylen, albo ich mieszaniny. Szczególnie wysoką wydajność kopolimeru osiąga się, prowadząc kopolimeryzację bez użycia obojętnego rozpuszczalnika, stosując same monomery w stanie ciekłym, to znaczy w obecności roztworu etylenu w mieszaninie alfa-olefiny z cyklicznym dienem, przy zachowaniu stanu ciekłego.

W celu otrzymania kopolimerów o jednorodnym układzie, korzystnie jest, aby podczas kopolimery-

zacji stosunek stężeń monomerów poddawanych kopolimeryzacji, występujący w ciekłej fazie reagentów, był stały lub przynajmniej na tyle stały, na ile to jest możliwe. W tym celu korzystnie jest prowadzić kopolimeryzację w sposób ciągły, doprowadzając i odprowadzając mieszaninę monomerów o stałym składzie w sposób ciągły i z dużą szybkością objętościową.

Układ katalityczny można wytwarzać w nieobecności monomerów lub też można mieszać ze sobą składniki katalizatora w obecności monomerów, które mają być poddane polimeryzacji. Składniki katalizatora mogą być również doprowadzane w sposób ciągły w czasie polimeryzacji.

Cieźar cząsteczkowy kopolimerów, otrzymywanych sposobem według wynalazku, można regulować za pomocą znanych metod, na przykład wodorem, halogenkami alkilu, alkilocynkiem itd.

Skład kopolimerów można zmieniać w różnych granicach, zmieniając skład mieszaniny monomerów. Chcąc otrzymać bezpostaciowe kopolimery pierścieniowego dienu z etylenem i propylenem, korzystnie jest utrzymywać w ciekłej fazie reagentów stosunek molowy etylenu do propylenu niższy lub co najwyżej równy 1:4. Natomiast w przypadku zastosowania butenu-1 zamiast propylenu stosunek etylenu do butenu musi być mniejszy lub co najwyżej równy 1:20. W tych warunkach otrzymuje się bezpostaciowe kopolimery, zawierające mniej niż 80% molowych etylenu.

Na ogół wskazane jest wprowadzanie do kopolimeru pierścieniowego dienu w ilości 0,1 — 20% molowych. Górna granica może być podwyższona, jednakże wprowadzenie do kopolimeru dienu w ilości wyższej od 20% molowych jest nieekonomiczne.

Kopolimery otrzymane sposobem według wynalazku odznaczają się właściwościami niewulkanizowanych elastomerów w tym sensie, że wykazują niski początkowy moduł sprężystości i bardzo wysokie graniczne wydłużenie. Obecność podwójnych wiązań w makrocząsteczkach powoduje, że mogą one być wulkanizowane w zwykły sposób, stosowany wobec kauczuków, zwłaszcza takich, które mają małą ilość nienasyconych wiązań.

Wulkanizowane produkty wykazują wysokie odwracalne sprężyste wydłużenia, zaś przy stosowaniu w mieszanice wzmacniających wypełniaczy, takich jak sadza, mają również wysoką wytrzymałość na zerwanie.

Następujące przykłady objaśniają wynalazek, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Urządzenie reakcyjne składa się ze szklanego cylindra zaopatrzonego w miesznadło, rurę doprowadzającą i rurę odprowadzającą gazy, zanurzonego w termostatycznej łaźni o temperaturze -20°C . Rura doprowadzająca gaz sięga dna cylindra i jest zakończona porowatą diafragmą. Do reaktora wprowadza się 350 ml n-heptanu i 15 ml cyklooktadienu-1,5 w atmosferze azotu.

Rurą wlotową wpuszcza się gazową mieszaninę propylenu i etylenu, w stosunku molowym 2:1, cynkującą z szybkością objętościową 200 N li-

trów/godzinę. Katalizator wytwarza się uprzednio w kolbie o pojemności 100 ml w temperaturze -20°C przez reakcję 0,8 milimola czterochloru wanadu i 4 milimoli monochloru dwuetyloglinu w 50 ml n-heptanu. Otrzymany katalizator wprowadza się do reaktora za pomocą syfonu pod ciśnieniem azotu.

Reakcja polimeryzacji zaczyna się natychmiast, na co wskazuje zwiększenie lepkości masy reakcyjnej. Doprowadzanie i odprowadzanie mieszaniny propylenu i etylenu następuje z szybkością 400 N litrów/godzinę. W 10 minut po rozpoczęciu reakcji zatrzymuje się przez dodanie 20 ml metanolu, zawierającego 0,2 g fenylo-beta-naftyloaminy.

Polimer oczyszcza się w rozdzielniku w atmosferze azotu przez kilkakrotne traktowanie rozcieńczonym kwasem solnym a następnie wodą i podaje się koagulacji za pomocą acetonu. Po wysuszeniu w próżni otrzymuje się 13,5 g stałego produktu, który w badaniu promieniami X wykazuje strukturę bezpostaciową i wygląda jak niewulkanizowany elastometr. Lepkość istotna kopolimeru oznaczona w czterowodoronaftalenie w temperaturze 135°C wynosi 2,35.

100 części wagowych polimeru miesza się za pomocą laboratoryjnej walcarki z 1 częścią fenylo-beta-naftyloaminy, 2 częściami siarki, 5 częściami tlenku cynku, 1 częścią dwusiarczku czterometylo-

Otrzymaną mieszaninę wulkanizuje się w prasie w ciągu 30 minut w temperaturze 150°C . Otrzymuje się zwulkanizowaną płytkę o następujących właściwościach:

Wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu	26 kG/cm ²
Wydłużenie przy zerwaniu	500%
Moduł przy 300% wydłużenia	12 kG/cm ²
Trwałe odkształcenie po zerwaniu	8%

Dodając do wyżej wymienionych składników 50 części sadzy HAF i wulkanizując mieszaninę w takich samych warunkach, otrzymuje się płytkę o następujących właściwościach:

Wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu	210 kG/cm ²
Wydłużenie przy zerwaniu	540%
Moduł przy 300% wydłużenia	80 kG/cm ²
Trwałe odkształcenie po zerwaniu	15%

Przykład II. Kopolimeryzację prowadzi się w takich samych warunkach, jak w przykładzie I, stosując 50 ml cyklooktadienu-1,5. Katalizator wytwarza się uprzednio jak w przykładzie I, jednak zamiast monochloru dwuetyloglinu stosuje się 2 milimole trójhksyloglinu. Po 4 minutach polimeryzacji otrzymuje się 7,5 g stałego produktu, wykazującego bezpostaciową strukturę w badaniu promieniami X, o wyglądzie podobnym do niewulkanizowanego elastomeru. Produkt ten wulkanizuje się w sposób podobny do wyżej podanego. Wulkanizowany produkt wykazuje następujące właściwości:

Wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu	40,7 kG/cm ²
Wydłużenie przy zerwaniu	520%
Moduł przy 300% wydłużenia	14,2 kG/cm ²
Trwałe odkształcenie po zerwaniu	4%

Przykład III. Kopolimeryzację prowadzi się jak w przykładzie I, jednakże stosuje się przy wytwarzaniu katalizatora zamiast monochloru dwuetyloglinu 2 milimole 2-metylo-1,4-dwu(dwuizobutyloglino)-butanu. Po 4 minutach polimeryzacji otrzymuje się 8,5 g stałego produktu, który w badaniu promieniami X wykazuje strukturę bezpostaciową i ma wygląd niewulkanizowanego elastomeru. Produkt ten wulkanizuje się w warunkach podobnych jak w przykładzie I. Wulkanizowany produkt wykazuje następujące właściwości:

Wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu	51,5 kG/cm ²
Wydłużenie przy zerwaniu	540%
Moduł przy 300% wydłużenia	8,9 kG/cm ²
Trwałe odkształcenie po zerwaniu	15%

Przykład IV. 350 ml bezwodnego n-heptanu i 15 ml cyklooktadienu-1,5 wprowadza się do urządzenia opisanego w przykładzie I, w którym utrzymuje się temperaturę -20°C. Gazową mieszaninę zawierającą propylen i etylen w stosunku molowym 4:1 cyркуluje się z szybkością 400 litrów/godzinę. Katalizator wytwarza się w temperaturze -20°C przez rozpuszczenie 1,4 milimola trójacetyloacetonienu wanadu w 30 ml bezwodnego toluenu i dodanie do otrzymanego roztworu 7 milimoli monochloru dwuetyloglinu. Otrzymany katalizator wprowadza się do reaktora za pomocą syfonu. Doprrowadzenie i odprowadzanie gazowej mieszaniny zachodzi z szybkością 400 litrów/godzinę. Po 9 minutach reakcja zostaje przerywana.

Otrzymuje się 7,5 g stałego, bezpostaciowego produktu, wyglądającego jak niewulkanizowany elastomer, który wulkanizuje się tak jak w przykładzie I, otrzymując wulkanizowaną płytkę o następujących właściwościach:

Wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu	25,7 kG/cm ²
Wydłużenie przy zerwaniu	600%
Moduł przy 300% wydłużenia	12 kG/cm ²
Trwałe odkształcenie po zerwaniu	17%

Przykład V. Kopolimeryzację prowadzi się jak w przykładzie I, lecz wytwarzanie katalizatora i polimeryzację prowadzi się w temperaturze 25°C. W ciągu 15 minut otrzymuje się 4,5 g stałego bezpostaciowego produktu wyglądającego jak niewulkanizowany elastomer, który wulkanizuje się jak w przykładzie I. Wulkanizowany produkt ma następujące właściwości:

Wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu	40 kG/cm ²
Wydłużenie przy zerwaniu	520%
Moduł przy 300% wydłużenia	15 kG/cm ²
Trwałe odkształcenie po zerwaniu	10%

Przykład VI. 200 ml bezwodnego n-heptanu i 10 ml radioaktywnego cykloktadienu-1,5 wprowadza się do reaktora opisanego w przykładzie I, w temperaturze -20°C. Rozpoczyna się mieszanie i wprowadza rurą wlotową gazową mieszaninę propyleny i etyleny o stosunku molowym 2:1, cyркуlującą z szybkością przepływu 200 N litrów/godzinę. Katalizator wytwarza się uprzednio w kolbie o pojemności 100 ml w temperaturze -20°C przez reakcję 1 milimola czterochloru wanadu w 30 ml n-heptanu i 5 milimoli monochloru dwuetyloglinu.

Otrzymany katalizator wprowadza się syfonem pod ciśnieniem azotu do reaktora. Zasilanie i odprowadzanie mieszaniny propyleny i etyleny zachodzi z szybkością przepływu 400 N litrów/godzinę. Po 7 minutach od rozpoczęcia reakcję zatrzymuje się przez dodanie 20 ml metanolu, zawierającego 0,1 g fenylo-beta-naftyloaminy. Polymer oczyszcza się i wydziela jak w przykładzie I. Po wysuszeniu w próżni otrzymuje się 12,9 g stałego produktu, wykazującego w badaniu w promieniach X strukturę bezpostaciową i mającego wygląd podobny do niewulkanizowanego elastomeru.

Analiza radiochemiczna wykazuje obecność cykloktadienu w ilości 1,86% wagowych. Lepkość właściwa oznaczona jak w przykładzie I wynosi 1,05.

Wulkanizację terpolimeru etylenowo-propylenowo-cykloktadienowego prowadzi się, stosując mieszaninę (zawierającą 50 części sadzy HAF) i metodę z przykładu I. Wulkanizowana płytka wykazuje następujące właściwości:

Wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu	133 kG/cm ²
Wydłużenie przy zerwaniu	520%
Moduł przy 300% wydłużenia	74 kG/cm ²
Trwałe odkształcenie po zerwaniu	28%

Przykłady VII—X. Prowadząc proces w takich samych warunkach jak w przykładzie VI, stosuje się zwiększając się ilości radioaktywnego cykloktadienu-1,5.

W następującej tablicy podana jest zawartość cyklopentadienu (oznaczona metodą radiochemiczną w terpolimerach oraz właściwości wulkanizowanych produktów (wulkanizację prowadzono jak w przykładzie VI).

4 g terpolimeru etylenowo-propylenowo-cykloktadienowego z przykładu IX, zawierającego 2,9% wagowych cykloktadienu, pozostawia się do spiecznienia w 1000 ml czterochloru węgla w temperaturze 30°C, po czym ogrzewa się, mieszając mechanicznie, do temperatury 40—50°C. Otrzymany przezroczysty roztwór oziębia się do temperatury 30°C, po czym dodaje się czystego metanolu, mieszając aż do zmętnienia. Osad rozpuszcza się znowu przez ogrzewanie roztworu do temperatury około 40°C, po czym temperaturę tę powoli obniża się do 30°C, osad oddziela się utrzymując zawieszoną w termostatycznej łaźni w temperaturze 30° ± 0,1°C.

Tablica 1

Procesy polimeryzacji etyleny, propyleny i wzrastających ilości cyklooktadienu.

Przykład	Warunki procesu		Produkt		Właściwości wulkanizowanych produktów			
	Cyklooktadien ml	czas minuty	g	Cyklo-oktadien % wagowy	Wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu kG/cm ²	Wydłużenie przy zerwaniu %	Moduł przy 300% wydłużenia kG/cm ²	Trwałe odkształcenie po zerwaniu %
VII	12,5	8	14	2,25	172	480	103	14
VIII ^{*)}	15	7	13,6	2,8	165	420	103	12
IX ^{**)}	17,5	5,5	12,5	2,9	163	380	118	10
X ^{***)}	20	7	11,5	3,18	194	320	170	4

*) $[\eta] = 1,2$ **) $[\eta] = 1,5$ ***) $[\eta] = 0,97$

Po osadzeniu się osadu przezroczysty roztwór oddziela się, koaguluje żel, suszy w próżni w piecu w temperaturze około 60°C i waży. Roztwór macierzysty zadaje się znowu metanolem, aż do zmętnienia, po czym postępuje jak wyżej i oddziela się drugą frakcją. Powtarzając tę operację wielokrotnie, otrzymuje się 14 frakcji. Zawartość cykloktadienu w każdej frakcji oznacza się za pomocą analizy radiochemicznej.

Wyniki podane są w tablicy 2.

Tablica 2

Frakcja nr	CH ₃ OH ml	Wytrącony polimer g	Cykloktadien % wagowo
1	172	0,1679	2,4
2	6	0,1243	2,8
3	5	0,0805	2,8
4	8	0,2804	2,9
5	8	0,1825	2,8
6	8,5	0,2723	2,9
7	11	0,2685	2,9
8	12	0,3232	2,7
9	13	0,2184	2,8
10	15	0,4082	2,8
11	20	0,2139	2,6
12	35	0,4691	2,6
13	50	0,3547	2,6
14	60	0,0850	2,4

Z tablicy wynika, że zawartość cykloktadienu w różnych frakcjach jest prawie stała, to znaczy, że dien jest równomiernie rozmieszczony we wszystkich makrocząsteczkach.

Przykład XI. 20 ml bezwodnego n-heptanu i 20 ml cykloktadienu-1,5 wprowadza się do reaktora opisanego w przykładzie I, utrzymywanego w temperaturze -25°C. Uruchamia się mieszadło i wprowadza gazową mieszaninę, zawierającą propylen i etylen w stosunku molowym 3:1. Katalizator wytwarza się uprzednio w temperaturze -20°C w atmosferze azotu przez reakcję 2 milimoli trójklororku wanadylu i 10 milimoli monochlororku dwuetyloglinu w 30 ml bezwodnego n-heptanu. Utworzony katalizator syfonuje się do reaktora pod ciśnieniem azotu. Zasilanie i odprowadzanie gazowej mieszaniny zachodzi z szybkością 400 N litrów/godzinę. Po 6 minutach od rozpoczęcia reak-

cję zatrzymuje się przez dodanie 20 ml metanolu, zawierającego 0,1 g fenylo-beta-naftyloaminy. Produkt oczyszcza się i wydziela jak w przykładzie I. Po wysuszeniu w próżni otrzymuje się 13,5 g stałego bezpostaciowego produktu, który ma wygląd podobny do elastomeru niewulkanizowanego i rozpuszcza się całkowicie w n-heptanie. Badanie spektrograficzne w podczerwieni wykazuje obecność podwójnych wiązań (pasmo przy 6 mikronach). Stosunek molowy etylen/propylen wynosi około 1:1.

Terpolimer etylenowo-propylenowo-cykloktadienowy wulkanizuje się w sposób opisany w przykładzie I. Otrzymuje się wulkanizowaną próbkę o następujących właściwościach:

Wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu	20,6 kG/cm ²
Wydłużenie przy zerwaniu	340%
Moduł przy 300% wydłużenia	15 kG/cm ²
Trwałe odkształcenie po zerwaniu	4%

Przykład XII. 200 ml bezwodnego n-heptanu i 20 ml cykloktadienu-1,5 wprowadza się do reaktora opisanego w przykładzie I, utrzymywanego w temperaturze -20°C. Uruchamia się mieszadło i wprowadza mieszaninę gazową, zawierającą propylen i etylen w stosunku molowym 2:1. Katalizator wytwarza się uprzednio w temperaturze -20°C w atmosferze azotu przez reakcję 1 milimola czterochlororku wanadu i 5 milimoli monochlororku dwuizobutyloglinu w 30 ml bezwodnego n-heptanu. Utworzony katalizator syfonuje się do reaktora pod ciśnieniem azotu. Zasilanie i odprowadzanie gazowej mieszaniny zachodzi z szybkością przepływu 400 N litrów/godzinę. Po 7 minutach od rozpoczęcia reakcję zatrzymuje się przez dodanie 20 ml metanolu, zawierającego 0,1 g fenylo-beta-naftyloaminy.

Produkt oczyszcza się i wyosobnia jak w przykładzie I. Po wysuszeniu w próżni otrzymuje się 13 g stałego bezpostaciowego produktu, wyglądającego podobnie jak niewulkanizowany elastomer i rozpuszczającego się całkowicie we wrzącym n-heptanie. Badanie spektrograficzne w podczerwieni wykazuje obecność podwójnych wiązań (pasmo przy 6 mikronach). Stosunek molowy etylen do propyleny wynosi 1:1.

Terpolimer etylenowo-propylenowo-cykloktadienowy wulkanizuje się, jak opisano w przykładzie

I. Otrzymuje się wulkanizowaną płytkę o następujących właściwościach:

Wytrzymałość na rozciąganie	
przy zerwaniu	23,0 kG/cm ²
Wydłużenie przy zerwaniu	350%
Moduł przy 300% wydłużenia	14 kG/cm ²
Trwałe odkształcenie po zerwaniu	4%

Przykład XIII. 300 cm³ n-heptanu i 50 cm³ cyklooktadienu-1,5 wprowadza się do reaktora opisanego w przykładzie I. Uruchamia się mieszadło i wprowadza mieszaninę gazową, zawierającą propylen i etylen w stosunku molowym 2:1, cyrkulującą z szybkością przepływu 200 N litrów/godzinę. Katalizator wytwarza się uprzednio w kolbie o pojemności 100 ml w temperaturze -20°C w atmosferze azotu przez reakcję 0,8 milimola czterochlorku wanadu i 2 milimoli trój(3-metylobutylo)-glinu w 30 ml bezwodnego n-heptanu. Utworzony katalizator syfonuje się do reaktora pod ciśnieniem azotu. Zasilanie i odprowadzanie mieszaniny propylenu i etylenu zachodzi z szybkością przepływu 400 N litrów/godzinę. Po 5 minutach od rozpoczęcia reakcję zatrzymuje się przez dodanie 20 ml metanolu zawierającego 0,1 fenylo-beta-naftyloaminy. Polimer oczyszcza się i wydziela jak w przykładzie I. Po wysuszeniu w próżni otrzymuje się 8 g stałego bezpostaciowego produktu wyglądającego podobnie jak niewulkanizowany elastomer i rozpuszczającego się całkowicie we wrzącym n-heptanie.

Badanie spektrograficzne w podczerwieni wykazuje obecność podwójnych wiązań (pasmo przy 6 mikronach). Terpolimer etylenowo-propylenowo-cyklooktadienowy wulkanizuje się jak w przykładzie I. Wulkanizowana płytka wykazuje następujące właściwości:

Wytrzymałość na rozciąganie	
przy zerwaniu	35 kG/cm ²
Wydłużenie przy zerwaniu	450%
Moduł przy 300% wydłużenia	13 kG/cm ²
Trwałe odkształcenie po zerwaniu	5%

Przykład XIV. 200 ml bezwodnego n-heptanu i 25 ml cyklooktadienu-1,5 wprowadza się do reaktora opisanego w przykładzie I, utrzymywanego w temperaturze -20°C. Przez rurę wlotową wprowadza się gazową mieszaninę propylenu i etylenu w stosunku molowym 4:1, która cyrkuluje z szybkością przepływu 200 N litrów/godzinę.

Katalizator wytwarza się uprzednio w kolbie o pojemności 100 ml w temperaturze -20°C przez reakcję 2,8 milimoli pirydynianu trójchlorku wanadu i 14 milimoli monochlorku dwuetyloglinu, w 30 ml bezwodnego toluenu. Otrzymany katalizator pozostawia się w ciągu 5 minut w temperaturze -10°C, po czym syfonuje się do reaktora pod ciśnieniem azotu. Zasilanie i odprowadzanie mieszaniny propylenu i etylenu następuje z szybkością przepływu 400 N litrów/godzinę. Po 30 minutach od rozpoczęcia reakcję zatrzymuje się przez dodanie 20 ml metanolu, zawierającego 0,1 g feny-

lo-naftyloaminy. Polimer oczyszcza się i wydziela jak w przykładzie I. Po wysuszeniu w próżni otrzymuje się 7,4 g stałego bezpostaciowego produktu, całkowicie rozpuszczalnego we wrzącym n-heptanie, mającego wygląd niewulkanizowanego elastomeru.

Badanie spektrograficzne w podczerwieni wykazuje obecność podwójnych wiązań (pasmo przy 6 mikronach). Stosunek molowy etylenu do propylenu wynosi 1:1.

Terpolimer etylenowo-propylenowo-cyklooktadienowy wulkanizuje się jak w przykładzie I. Wulkanizowana płytka wykazuje następujące właściwości:

Wytrzymałość na rozciąganie	
przy zerwaniu	40 kG/cm ²
Wydłużenie przy zerwaniu	620%
Moduł przy 300% wydłużenia	8,5 kG/cm ²

Przykład XV. Stosuje się reaktor podobny do opisanego w przykładzie I, lecz o średnicy 7,5 cm i pojemności 1000 ml. Do tego reaktora o temperaturze -20°C wprowadza się 700 ml bezwodnego n-heptanu i 50 ml cyklooktadienu-1,5. Przez rurę wlotową wprowadza się gazową mieszaninę etylenu i propylenu w stosunku molowym 1:2, która krąży z szybkością przepływu 500 N litrów/godzinę. Katalizator wytwarza się uprzednio w kolbie o pojemności 100 ml, w temperaturze -20°C, w atmosferze azotu przez reakcję 1 milimola czterochlorku wanadu i 5 milimoli monochlorku dwuetyloglinu w 30 ml bezwodnego n-heptanu. Utworzony katalizator syfonuje się do reaktora pod ciśnieniem azotu. Mieszaninę etylenu i propylenu doprowadza się i usuwa z szybkością przepływu 500 N litrów/godzinę. W 20 minut po rozpoczęciu reakcję zatrzymuje się przez dodanie 20 ml metanolu, zawierającego 0,1 g fenylo-beta-naftyloaminy. Produkt oczyszcza się i wydziela jak w przykładzie I. Po wysuszeniu w próżni otrzymuje się 40 g stałego bezpostaciowego produktu, całkowicie rozpuszczalnego we wrzącym n-heptanie, o wyglądzie podobnym do niewulkanizowanego elastomeru. Lepkość Mooney'a ML(1+4) wynosi 54.

100 części wagowych terpolimeru etylenowo-propylenowo-cyklooktadienowego miesza się w laboratoryjnej walcierce z 50 częściami sadzy HAF, 1 częścią fenylo-beta-naftyloaminy, 2 częściami siarki, 5 częściami tlenku cynku, 1 częścią dwusiarczku czterometylotiuamu i 0,5 części merkaptobenzotiazolu. Mieszaninę wulkanizuje się w prasie w temperaturze 150°C w różnych okresach czasu. Właściwości wulkanizowanych produktów jako funkcję okresu czasu wulkanizacji podaje tablica 3.

Przykład XVI. Polimeryzację prowadzi się jak opisano w przykładzie XV, lecz oddzielnie wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej czysty wodór, z szybkością przepływu 25 N litrów/godzinę. Czas polimeryzacji wynosi 20 minut. Otrzymuje się 40 g produktu, o lepkości Mooney'a HL(1+4) 20.

13
Tablica 3

Czas wulkanizacji w minutach	Wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu kG/cm ²	Wydłużenie przy zerwaniu %	Moduł przy 300% wydłużenia kG/cm ²	Trwałe odkształcenie po zerwaniu %
30	230	420	149	7
60	234	420	150	6,25
120	208	340	174	5,25

*) Po 1 godzinie rozciągania przy 200% wydłużenia i temperaturze 20°C, odczyt po 1 minucie.

Terpolimer etylenowo-propylenowo-cyklooktadienowy wulkanizuje się w temperaturze 150°C w ciągu różnych okresów czasu w sposób opisany w poprzednim przykładzie. Właściwości wulkanizowanych produktów podaje tablica 4.

Tablica 4

Czas wulkanizacji w minutach	Wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu kG/cm ²	Wydłużenie przy zerwaniu %	Moduł przy 300% wydłużenia kG/cm ²	Trwałe odkształcenie po zerwaniu %
30	203	520	116	9
60	208	460	124	7,5
120	203	460	133	8

*) Po 1 godzinie rozciągania przy 200% wydłużenia i temperaturze 20°C, odczyt po 1 minucie.

Przykład XVII. 200 ml bezwodnego n-heptanu i 20 ml cyklooktadienu-1,5 wprowadza się do reaktora opisanego w przykładzie I, utrzymwanego w temperaturze -10°C. Przez rurę wlotową wprowadza się mieszaninę gazową etylenu i butenu-1, w stosunku molowym 1:3, krążącą z prędkością przepływu 200 N litrów/godzinę. Katalizator wytwarza się w kolbie o pojemności 100 ml, w temperaturze -20°C w atmosferze azotu, przez reakcję 1 milimola czterochloru wanadu i 5 milimoli monochloru dwuetyloglinu w 30 cm² bezwodnego n-heptanu. Wytworzony katalizator syfonuje się do reaktora podciśnieniem azotu. Zasilanie i usuwanie gazowej mieszaniny etylenu i butenu-1 zachodzi z prędkością przepływu 400 N litrów/godzinę. W 5 minut po rozpoczęciu reakcję zatrzymuje się przez dodanie 20 ml metanolu, zawierającego 0,1 g fenylo-beta-naftyloaminy. Polimer oczyszcza się i wyosobnia jak w przykładzie I. Po wysuszeniu otrzymuje się 12 g stałego produktu wykazującego w badaniu promieniami X strukturę bezpostaciową, o wyglądzie niewulkanizowanego elastomeru.

Badanie produktu w podczerwieni wykazuje obecność wiązań nienasyconych (pasmo przy 6 mikronach) i sekwencje metylenowe o różnej długości (pasma pomiędzy 13 i 13,8 mikrona).

Terpolimer etylenowo-butenowo-cyklooktadienowy wulkanizuje się jak opisano w przykładzie I. Otrzymana wulkanizowana płytka wykazuje następujące właściwości:

5	Wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu	34 kG/cm ²
	Wydłużenie przy zerwaniu	450%
	Moduł przy 300% wydłużenia	12 kG/cm ²
10	Trwałe odkształcenie po zerwaniu	28%

Przykład XVIII. Stosuje się autoklaw o pojemności 20 litrów zaopatrzony w grzebieniowe mieszadło, zewnętrzny płaszcz chłodzący z krążącym amoniakiem i kulowy zawór do wyładowywania polimeru z dna autoklawu. Do reaktora starannie oczyszczonego 3%-owym roztworem chloru dwuetyloglinu w n-heptanie i opróżnionego, wprowadza się 4500 ml cyklooktadienu-1,5 i 7500 ml propylenu.

Temperaturę obniża się do -10°C i do reaktora wprowadza się etylen do ciśnienia 0,55 atm, co odpowiada 4%-owemu stężeniu etylenu w fazie ciekłej. Następnie wprowadza się do autoklawu następujące składniki: 2,3 g chloru dwuetyloglinu w n-heptanie o stężeniu 10%, 0,72 g VCl₄ w n-heptanie o stężeniu 2% jako składniki katalizatora i 1,2 g ZnEt₂ w n-heptanie (10%-owe stężenie) jako regulator ciężaru cząsteczkowego. Reakcja rozpoczyna się natychmiast, jak na to wskazuje podniesienie się temperatury i obniżenie stężenia etylenu, stale odprowadzanego podczas reakcji. Podczas polimeryzacji, która trwa 90 minut, wprowadza się całkowitą ilość 2,3 g chloru dwuetyloglinu i 0,72 g VCl₄ porcjami, co 20 minut. Otrzymuje się 630 g produktu o następujących właściwościach:

$$ML(100^{\circ}C \ 1 + 4) = 30$$

$$C_3 \ \% \text{ molowy} = 45$$

100 części wagowych polimeru miesza się w laboratoryjnej walcenicy z 50 częściami sadzy HAF, 1 częścią fenylo-beta-naftyloaminy, 2 częściami siarki, 5 częściami tlenku cynku, 1 częścią dwusiarczku tetrametylotiuramu, 0,5 częściami merkaptobenzotiazolu. Mieszaninę wulkanizuje się w prasie w ciągu 30 minut w temperaturze 150°C. Wulkanizowany produkt ma następujące właściwości:

50	Wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu	200 kG/cm ²
	Wydłużenie przy zerwaniu	460%
	Moduł przy 300% wydłużenia	100 kG/cm ²
	Trwałe odkształcenie po zerwaniu	9,5%

Przykład XIX. Polimeryzację prowadzi się w warunkach podanych w przykładzie XVIII, z wyjątkiem tego, że zamiast ZnEt₂ stosuje się wodór jako regulator ciężaru cząsteczkowego. Wodór wprowadza się razem z etylenem, przy czym stężenie wodoru w etylenie wynosi 2%. Otrzymuje się po 90 minutach 670 g polimeru o wyglądzie niewulkanizowanego elastomeru i o następujących właściwościach:

$$ML \ 100^{\circ}C \ (1 + 4) = 16$$

$$C_3 \ \% \text{ molowy} = 50$$

Produkt wulkanizuje się jak w poprzednim przykładzie. Wulkanizowany produkt ma następujące właściwości:

Wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu	210 kG/cm ²
Wydłużenie przy zerwaniu	440%
Moduł przy 300% wydłużenia	110 kG/cm ²
Trwałe odkształcenie po zerwaniu	8%

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania bezpostaciowych, liniowych, wielkocząsteczkowych kopolimerów liniowych etyleny z propylenem i/lub butenem-1, i z monocyklicznymi niesprężonymi dienami albo z niesprężonymi monocyklicznymi alkilodienami, **znamienny tym**, że poddaje się polimeryzacji w fazie ciekłej mieszaninę monomerów, stosując katalizator otrzymany ze związków wanadu i metaloorganicznych związków glinu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator otrzymany ze związków wanadu rozpuszczalnych w węglowodorach.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator otrzymany z halogenków lub tlenohalogenków wanadu.

4. Sposób według zastrz. 1 i 3, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator otrzymany z czterochloru lub czterobromku wanadu.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator otrzymany ze związku wanadu, w którym co najmniej jedna z wartościowości metalu jest wysycona przez heteroatom, w szczególności atom tlenu lub azotu, związany z grupą organiczną.

6. Sposób według zastrz. 1, 2 i 5, **znamienny tym** że stosuje się katalizator otrzymany ze związków wanadu, wybrany z grupy obejmującej trójacetyloacetonian i trójbenzoiloacetonian wanadu, dwuacetyloacetonian i chlorowcoacetyloacetonian wanadyli, trójalkoholany i chlorowcoalkoholany wanadyli, czterowodorofurany, związki kompleksowe eterów, aminiany trój- i czterochloru wanadyli i trójchloru wanadyli, pirydyniany trój- i czterochloru wanadu i trójchloru wanadyli.

7. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że stosuje się katalizator otrzymany z trójoctanu, trójbenzoesu lub trójstearynianu wanadu.

8. Sposób według zastrz. 1—7, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator otrzymany ze związków glikoorganicznych wybranych z grupy obejmującej trójalkiloglin, halogenki dwualkiloglinu, dwuhalogenki alkiloglinu, alkilenoglin, alkenyloglin, cykloakiloglin, cykloalkilo-alkiloglin, aryloglin, alkiloaryloglin, kompleksowe związki powyższych związków glinu z zasadami Lewis'a.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator otrzymany ze związków wanadu, w których co najmniej jedna z wartościowości wanadu jest nasycona atomem tlenu lub azotu związanym z grupą organiczną, i z metaloorganicznych związków glinu zawierających chlorow-

10. Sposób według zastrz. 1—6 i 8—9, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator otrzymany z trójacetyloacetonianu wanadu, dwuacetyloacetonianu wanadyli, chlorowco-acetyloacetonianów wanadyli, czterochloru wanadu, trójchloru wanadyli i halogenku dwualkiloglinu.

11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w temperaturze od -50°C do +25°C.

12. Sposób według zastrz. 10 i 11, **znamienny tym**, że zarówno polimeryzację jak i otrzymywanie katalizatora prowadzi się w temperaturze od -50°C do 0°C, korzystnie od -50°C do -10°C.

13. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizatory, otrzymane z trójacetyloacetonianu wanadu i halogenków alkiloglinu w temperaturze od 0° do 25°C w obecności przynajmniej jednego czynnika kompleksującego wybranego spośród eterów, tioeterów, trzeciorzędowych amin, lub trójpodstawionych fosfin zawierających co najmniej jedną rozgałęzioną grupę alkilową lub pierścień aromatyczny.

14. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że czynnik kompleksujący stosuje się w ilości 0,05 do 1 mola na 1 mol halogenku alkiloglinu.

15. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że stosuje się katalizator otrzymany z trójalkiloglinu i halogenków lub tlenohalogenków wanadu, przy czym stosunek molowy trójalkiloglinu do związku wanadu zawarty jest w granicach 1 do 5, korzystnie 2 do 4.

16. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator otrzymany z chloru dwuetyloglinu i trójacetyloacetonianu wanadu, przy zachowaniu stosunku molowego chloru dwuetyloglinu do trójacetyloacetonianu wanadu w granicach 2 do 20, korzystnie 4 do 10.

17. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że monomery poddaje się polimeryzacji w obecności nieczynnego rozpuszczalnika.

18. Sposób według zastrz. 17, **znamienny tym**, że jako nieczynny rozpuszczalnik stosuje się butan, pentan, n-heptan, toluen lub ksylen albo ich mieszaninę.

19. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w sposób ciągły.

20. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w sposób ciągły, wprowadzając składniki katalizatora do układu okresowo lub w sposób ciągły i utrzymując stały stosunek stężeń monomerów w fazie ciekłej.

21. Sposób według zastrz. 20, **znamienny tym**, że w celu otrzymania kopolimeru pierścieniowego niesprężonego dienu z etylenem i propylenem zachowuje się stosunek molowy między etylenem i propylenem w fazie ciekłej niższy lub co najmniej równy 1 : 4.

22. Sposób według zastrz. 20, **znamienny tym**, że w celu otrzymania kopolimeru pierścieniowego niesprężonego dienu z etylenem i butenem-1 zachowuje się stosunek molowy między etylenem i butenem-1 niższy lub co najmniej równy 1 : 25.