

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 45824

Kl. 39 ~~23/01~~

b4, 3/62

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Mediolan, Włochy

Sposób polimeryzacji monomerów akrylowych

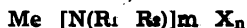
Patent trwa od dnia 25 czerwca 1960 r.

Pierwszeństwo: 30 czerwca 1959 r. (Włochy).

Wynalazek dotyczy sposobu polimeryzacji monomerów akrylowych i metakrylowych.

Typowymi monomerami, należącymi do tej grupy są np. estry kwasu akrylowego, takie jak akrylan metylu, akrylan izopropylu lub akrylan trzeciorzęd. butylu oraz estry kwasu metakrylowego, takie jak metakrylan metylu lub metakrylan izopropylu, amidy kwasu akrylowego i metakrylowego i w końcu związki typu nitryli akrylowych i metakrylowych.

Proponowano już wytwarzać krystaliczne polimery węglowodorów o wzorze $CH_2 = CHR$, w którym R oznacza wodór lub grupę węglowodorową, posiadające regularną budowę przez polimeryzację w obecności katalizatorów, zawierających związki amidowe metali należących do grup I, II i III układu periodycznego i związki metali podgrup IV, V, lub VI grupy układu periodycznego. Do tego celu proponowano związki aminowe, o wzorze:



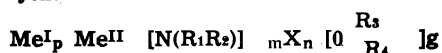
w którym Me oznacza lit, beryl, magnez lub glin, R_1 i R_2 są albo takie same albo różne i każdy z nich oznacza grupę alkilową, cykloalkilową, arylową lub alkiloarylową lub razem tworzą z atomem azotu pierścień heterocykliczny; X oznacza chlor, brom lub jod, n — może być zerem lub liczbą całkowitą, n + m jest równe wartościowości Me, przy czym m jest nie mniejsze od 1. Jako związki metali podgrup stosowano haloideki tytanu lub wanadu o wartościowości niższej od maksymalnych lub haloideki chromu i alkohole tytanu.

W szczególności proponowano prowadzenie tego procesu przy zastosowaniu takich katalizatorów do otrzymywania polimerów nieregularnej budowy posiadających końcowe podwójne wiązania, a więc wysokokrystalicznych polimerów etylenowych lub polimerów propylenowych, posiadających wysoką zawartość makrocząsteczek izotaktycznych i polimerów bu-

datienowych, posiadających szczególną budowę przestrzenną. Te katalizatory działają jako inicjatory polimeryzacji stereospecyficznych, które poprzednio prowadzono tylko z katalizatorami, zawierającymi związki metaloorganiczne (mającymi bezpośrednie wiązania metal — węgiel) takich samych metali. Jednakże wyżej wymienione związki amidowe nie wydają się działać same jako katalizatory polimeryzacji nienasyconych węglowodorów (to znaczy w nieobecności związków metalu podgrup).

Przedmiotem wynalazku jest sposób polimerizowania monomerów akrylowych, polegający na prowadzeniu polimeryzacji w obecności pojedynczego katalizatora.

Stwierdzono, że jak pojedynczy katalizator w stereospecyficznej polimeryzacji monomerów akrylowych działa związek amidowy o wzorze ogólnym:



w którym R_1 i R_2 oznaczają grupy alkilową, cykloalkilową, arylową, alkarylową lub aralkilową takie same albo różne lub razem z atomem azotu tworzą pierścień heterocykliczny; R_3 i R_4 oznaczają grupy alkilową, arylową lub aralkilową, Me^I oznacza metal alkaliczny, Me^{II} oznacza metal z grupy I, II lub III układu periodycznego, X oznacza wodór lub chlorowec, p oznacza zero lub jeden, n oznacza zero lub liczbę całkowitą, a $m + n$ równa się sumie wartościowości Me^I i Me^{II} , a g oznacza zero lub jeden. Korzystnie Me^I oznacza lit, a Me^{II} oznacza beryl, magnez lub glin. Bardzo aktywnym związkiem jest taki, w którym Me^I oznacza lit, Me^{II} oznacza Be, Mg lub Al, a X oznacza wodór. Np. można stosować jednowoderek związku kompleksowego trójamidu glinowo-litowego z eterem, w którym grupa amidowa (NR_2) zawiera grupy aromatyczne. Np. jednowoderek kompleksowy z $\text{LiAl}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3 \text{H}$ to znaczy $\text{LiAl}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3 \text{H} \cdot 0(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ jest bardzo aktywny w polimeryzacji monomerów akrylowych. Ta polimerizacja dzięki eterowi związanemu z katalizatorem jest wysoce stereospecyficzna.

Obecność atomów tlenu w monomerze ani nie niszczy ani nie zmniejsza aktywności katalitycznej tych związków katalitycznych w oczywistym przeciwieństwie do tego, co dzieje się, gdy metale tych katalizatorów są wprost związane z węglem zamiast z azotem.

Związki amidowe, stosowane jako katalizator, można otrzymywać z wysokim stopniem

czystości przez reakcję związku dwualkilo — lub dwuarylo z haloidkami trójkilkowymi lub alkilowymi odpowiednich metali.

Podczas gdy w przypadku dwuaryloamin można reakcję prowadzić we wrzącym benzynie, w przypadku dwualkiloamin korzystnie jest prowadzić reakcję w wyższych temperaturach (150—200°C) i pod ciśnieniem.

Szczegółowy opis wytwarzania niektórych związków amidowometalowych, objętych wzorem ogólnym według powyższej metody podany jest niżej:

Przykład A. 9 g Li Al H_4 (czystość objętościowa gazu 80%) wprowadza się w atmosferze azotu do jednolitrowej kolby szklanej, zaopatrzonej w mechaniczne mieszadło, chłodnicę zwrotną i wkraplacz z kurkiem i wytwarza zawiesinę w 150 ml bezwodnego eteru. Roztwór 170 g dwufenyloaminy rozpuszczonej w 300 ml bezwodnego eteru powoli wkrapla się podczas energicznego mieszania w celu utrzymania regularnego i nienadmiernego wydzielania wodoru. Po zakończeniu tej operacji ogrzewa się masę reakcyjną do temperatury wrzenia eteru, podczas mieszania w ciągu 6 godzin. Utworzony stały krystaliczny produkt dekantuje się i po usunięciu większej części górnej cieczy eterowej dodaje się 3200 ml benzenu i masę reakcyjną ogrzewa się aż do wrzenia w celu rozpuszczenia całkowitego stałego produktu. Roztwór po odsączeniu w atmosferze azotu przez porowatą płytkę, pozostawia się na kilka godzin, przy czym wydzielają się bezbarwne kryształy związku o następującym wzorze:



W celu zwiększenia wydajności krystalicznego produktu, roztwór macierzysty odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem aż do osiągnięcia małej objętości, po czym traktuje znowu 100 ml bezwodnego eteru. Otrzymuje się w ten sposób dużą ilość kryształów, posiadających taki sam skład i czystość poprzednio otrzymanego związku.

Całkowita wydajność wynosi 84 g powyższego produktu, którego analiza jest następująca:

Al = 4,28%	(teoretycznie) = 4,395%
Li = 1,15%	„ = 1,13%
N = 6,82%	„ = 6,85%
H (gaz objętościowo) = 0,165%	(teoretycznie = 0,164%)

Przykład B. Prowadzi się tego samego rodzaju reakcję jak w przykładzie I, stosując tę samą ilość Li Al H_4 , oraz 73 g dwuetylo-

aminy zamiast 170 g dwufenyloaminy. Po zakończeniu reakcji około 2% eteru usuwa się i roztwór przesącza się przez porowatą płytkę. Przy oziębianiu wydzielają się bezbarwne kryształy związku o następującym wzorze:



Wynik analizy jest następujący:

Al = 11,04% (teoretycznie) = 10,73% z
N = 16,45% (teoretycznie) = 16,72%
H₂ = (gaz objętościowo) = 0,388% (teoretycznie = 0,401%).

Przykład C. Stosuje się urządzenie analogiczne do wyżej opisanego; 32 g dwufenyloaminy rozpuszczonej w 100 ml bezwodnego benzenu wkrapla się powoli do roztworu, zawierającego 5,15 g dwuetyloberylu w 50 ml benzenu. Następnie mieszaninę ogrzewa się aż do wrzenia benzenu. Odbiera się przy tym 3,3 N litrów etanu (obliczone dla reakcji całkowitej wymiany wymagane jest 3,44 N litrów). Po ogrzewaniu do wrzenia w ciągu 2 godzin masę reakcyjną pozostawia się do oziębienia, przy czym powstaje biały osad, ważący 25 g. Przemysła się go cztery razy przez dekantację w atmosferze azotu, w całości 200 ml benzenu. Otrzymany związek posiada następujący wzór:



Wyniki analizy są następujące:

Be = 2,5 g (teoretycznie 2,61%)
N = 8,14 g (teoretycznie 8,11%)

Przykład D. Wytwarzanie trój-(dwumetyloamido)-glinu można prowadzić w następujący sposób:

Do litowego autoklawu wprowadza się w atmosferze azotu 42,5 g $\text{Al(i-C}_4\text{H}_9)_3$ rozpuszczonego w 70 ml n-heptanu, do którego dodaje się z wielką ostrożnością roztwór 60 g dwumetyloaminy w 100 ml n-heptanu. Uruchamia się mieszanie, przy czym temperatura gwałtownie podnosi się do 190–200°C. Po 15 godzinach przerywa się ogrzewanie i produkt reakcji wylewa się z zimnego, obróconego w dół autoklawu, w środowisku azotu, do szklanej kolby na 500 ml. Nadmiar aminy i większą część n-heptanu usuwa się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość oziębia się do temperatury 0°C.

Otrzymano bezbarwne kryształy związku o następującym wzorze:



jak wskazują na to dane analityczne:

Al = 16,58% (teoretycznie dla $\text{Al[N(CH}_3)_2]_3$ = 16,94%)

N = 26,15% (teoretycznie = 26,40%).

Krioskopowy ciężar cząsteczkowy = 320 (teoretycznie dla $\text{Al[N(CH}_3)_2]_3$ = 159,2)

Przykład E. Wytwarzanie $\text{Al[N(C}_2\text{H}_5)_2]_3 \text{ Cl}$ można prowadzić w następujący sposób:

Roztwór 23,2 g $\text{Al(C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ w 100 ml bezwodnego ksyleny reaguje w opisanym urządzeniu do wytwarzania $\text{Be [N(C}_2\text{H}_5)_2]_2$ z roztworem 68 g dwufenyloaminy w 200 ml bezwodnego ksyleny. Wywiązuje się podczas reakcji gazowy etan, którego ilość wynosi w temperaturze 20°C do 4,3 litra. Gdy dodawanie dwufenyloaminy zostanie zakończone, otrzymaną mieszaninę reakcyjną ogrzewa się najpierw do wrzenia w ciągu około 2 godzin, po czym, pod koniec wydzielania gazu, oziębia. Utworzony biały, w postaci proszku produkt, o składzie $\text{Al[N(C}_2\text{H}_5)_2]_3 \text{ Cl}$ odsącza się w atmosferze azotu, przemysła kilka razy bezwodnym benzenem i w końcu suszy.

Wyniki analizy są następujące:

Al = 6,82% (teoretycznie = 6,76%)

N = 6,92% (teoretycznie = 7,02%)

Cl = 8,87% (teoretycznie = 8,89 %).

Polimeryzację można prowadzić w urządzeniach zwykłego typu, stosowanych do polimeryzacji pod niskim ciśnieniem.

Korzystnie polimeryzację prowadzi się w obecności obojętnego rozcieńczalnika i najkorzystniej w temperaturze o zakresie od –100°C do +100°C.

Polimery otrzymane za pomocą tych katalizatorów z monomerów wyżej podanego rodzaju wykazują w widmie w podczerwieni wysoko regularną budowę, nieobecność odgałęzień w łańcuchu polimeru, wiązanie „głowa do ogona” i w pewnych przypadkach (jak wskazuje badanie promieni X) wyróżniającą się krystaliczność.

Krystaliczność polimerów jest skutkiem obecności budowy izotaktycznej w makrocząsteczkach.

Działnie stereospecyficzne katalizatorów, stosowanych w sposobie według wynalazku, okazuje się oczywiste w przypadku monomerów akrylowych, zawierających rozgałęzione grupy alkilowe w pozycji 1, takie jak np. akrylan izopropylu akrylanu trzeciorzęd. — butylu. W tych przypadkach rzeczywiście polimery wykazują wysoką krystaliczność.

Jeśli polimeryzuje się nierozgałęzione akrylany alkilu, otrzymane polimery mogą być bez-

postaciowe, lecz to niekoniecznie wskazuje na brak stereospecyficzności, ponieważ stereospecyficzność może być wykazana w wielu przykładach przez przekształcenie niekryształicznego izotaktycznego poliakrylanu w kryształiczny izotaktyczny poliakrylan przez alkoholizację z rozgałęzionym alkoholem; otrzymany poliakrylan posiada wyższą temperaturę topnienia i większą tendencję do kryształiczności.

Niektóre tak otrzymane poliakrylany, jak np. poliakrylan trzeciorzęd. — butylu, przedstawia wysoką kryształiczność i wysoką temperaturę topnienia, wyższe od poliakrylanów otrzymywanych innymi metodami. To wskazuje na wysoki stopień regularności budowy, w skutek czego polimery te mają wiele wartościowych zastosowań. Wysokokryształiczne akrylany można topić i tłoczyć na włókna, które można łatwo orientować albo przez rozciąganie na zimno lub korzystniej w temperaturze nieco wyższej od temperatury pokojowej. W ten sposób otrzymane włókna z kryształicznych polimerów posiadają niezwykle połysk. Mogą być one łatwo sprzężone przez alkoholizację z wielofunkcyjnymi alkoholami. Te włókna tekstylne są podatne na barwienie zwykle stosowanymi barwnikami do barwienia octanu celulozy. Przez częściowe zamydlenie grup estrowych obecnych we włóknach włókna mogą się stać bardziej hydrofilne i łatwiej barwić się.

Jakkolwiek bardziej kryształiczne włókna syntetyczne nie są hydrofilne, włókna kryształiczne metakrylanu mogą stać się hydrofilnymi do pożądanego stopnia za pomocą częściowego, regulowanego zamydlenia samych włókien. Ponadto częściowe połączenie z alkoholami lub wielowartościowymi aminami zmniejsza tendencję do pęcznienia w rozpuszczalnikach i chroni je od atakowania przez niektóre detergenty i czynniki powierzchniowo-czynne.

Przez całkowite zmydlenie wysokokryształicznych poliakrylanów można otrzymywać także niektóre wysokokryształiczne kwasy poliakrylowe i ich pochodne. W ten sposób możliwe jest otrzymywanie nowych klas związków izotaktycznych, o wysokiej kryształiczności.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek.

Przykład I. Do kolby na 100 ml, zaopatrzonej w mieszadło, wprowadza się w atmosferze azotu 0,05 g

$\text{Li Al N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{H} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ rozcieńczonego w 20 ml toluenu. Kolbę oziębia się do temperatury -70°C , po czym powoli dodaje się, mie-

szając w ciągu 1 godziny roztwór 10 g akrylanu trzeciorzęd. — butylu, rozcieńczonego w 30 ml toluenu. Gdy proces jest zakończony, mieszaninę miesza się dalej przez 2 godziny, po czym cały produkt polimeryzacji w postaci galaretowanej masy wlewa się do wrzącego acetonu, zawierającego parę mililitrów kwasu solnego. Po odsączeniu i wysuszeniu otrzymuje się 8 g polimeru w postaci białego proszku. Wykazuje on podczas badania promieni X kryształiczność około 60%. Widmo otrzymane na zorientowanym włóknie wykazuje okres identyczności $6,5^\circ$ wzdłuż łańcuchów polimerów, odpowiadających budowie izotaktycznej makrocząsteczek. Lepkość istotna oznaczona w chloroformie w temperaturze 30°C wynosi 6,1.

Przykład II. Postępując jak w przykładzie I, lecz utrzymując temperaturę 20°C i stosując 0,04 g $\text{Li Al N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{H}$ zawieszonego w 20 ml toluenu, otrzymuje się 9,6 g polimeru z 12 g akrylanu trzeciorzęd. — butylu.

Badanie promieniami X otrzymanego polimeru prowadzone metodą proszkową, wykazuje, że polimer jest kryształiczny.

Około 86% całego polimeru nie rozpuszcza się we wrzącym acetonie i wykazuje (badanie promieniami X) kryształiczność około 70%. Temperatura topnienia polimeru nierozpuszczalnego we wrzącym acetonie, oznaczona w polaryzacyjnym mikroskopie, wynosi około 160°C .

Przykład III. Postępując w sposób podany w przykładzie II, lecz stosując jako katalizator polimeryzacji 0,05 g $\text{Al N}(\text{CH}_3)_2$ otrzymuje się 4 g polimeru częściowo rozpuszczalnego we wrzącym acetonie.

Przykład IV. Prowadzi się polimeryzację 10 g akrylanu trzeciorzęd. — butylu w temperaturze -10°C , w obecności 0,05 g N-karbazylołitu ($\text{Li NC}_6\text{H}_5$), zawieszonego w 40 ml toluenu. Polimeryzacja zachodzi bardzo szybko i praktycznie ilościowo. Otrzymany polimer zawiera mniej niż 10% produktów dających się ekstrahować wrzącym acetonem.

Przykład V. Postępując jak w przykładzie I, lecz stosując jako monomer akrylan izopropylu zamiast akrylanu trzeciorzęd — butylu, otrzymuje się 9 g stałego, białego polimeru, wykazującego (w badaniu promieniami X) wysoką kryształiczność. Widmo dyfrakcyjne rozciągniętego włókna (w badaniu promieniami X) wykazuje, że kryształiczny produkt składa się z makrocząsteczek o budowie izotaktycznej, o okresie identyczności wzdłuż łań-

cucha 6,5° i spirali posiadającej symetrię potrójną.

Lepkość istotna oznaczona w chloroformie, w temperaturze 30°C równa się 1,4.

Przykład VI. Postępując jak w przykładzie V, lecz stosując jako katalizator polimeryzacji akrylanu izopropylowego 0,02 g karbazylolitu ($LiNC_4H_9$), otrzymuje się 8 g białego kłaczkowatego polimeru z 10 g monomeru, w ciągu 6 godzin polimeryzacji, prowadzonej w temperaturze -45°C.

Próbka tego polimeru, utrzymywana w ciągu dwóch godzin w temperaturze 135°C, w atmosferze azotu, a następnie wolno ochłodzona, wykazuje (w badaniu promieniami X) wysoką krystaliczność i budowę taką jak budowa polimeru otrzymanego w poprzednim przykładzie.

Lepkość istotna, oznaczona w chloroformie w temperaturze 30°C równa się 7,2.

Przykład VII. Stosując urządzenie z przykładu I oraz jako katalizator 0,1 g karbazylolitu ($LiNC_4H_9$) rozcieńczonego w 20 ml toluenu polimeryzuje się 20 g metakrylanu metylowego rozcieńczonego 20 ml bezwodnego toluenu.

Prowadząc proces w zwykły sposób po 4 godzinach wyosobnia się stały puszysty polimer przez wytrącanie metanolem. Po kilkakrotnym przemycaniu metanolem i wysuszeniu otrzymuje się polimer w ilości 18,5 g.

Próbka tego produktu, najpierw stopiona, po tym bardzo wolno oziębiona wykazuje widmo podczerwieni różne od widma stopionego polimeru i różne od widm polimerów normalnie wytworzonych z inicjatorami typu rodnikowego.

W widmie podczerwieni polimeru otrzymanego sposobem z tego przykładu są wyraźnie widoczne pasma absorpcyjne, które były już notowane przez R.C. Miller'a i innych (Chemistry and Industry 1958, 1323) 955 i 755 cm^{-1} i przypisywane przez tych autorów regularnej budowie makrocząsteczek (podczas gdy nie ma pasm 1063, 965, 913, 825 i 747 cm^{-1}).

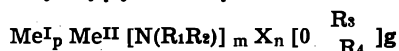
Przykład VIII. Postępując jak w przykładzie V, lecz stosując 0,05 g $Li Al [N(C_6H_5)_2]_3 H \cdot O(C_2H_5)_2$ i 20 g metakrylanu metylu otrzymuje się 10 g polimeru w postaci bardzo zbitych i przezroczystych grudek.

Przykład IX. Polimeryzację metakrylanu metylu prowadzi się w temperaturze pokojowej, stosując jako katalizator 0,15 g $Al [N(C_6H_5)_2]_3$. Otrzymuje się 17 g polimeru wychodząc z 20 g monomeru.

Przykład X. Stosując katalizator z przykładu VIII otrzymuje się wychodząc z 20 g monomeru 17 g stałego, sproszkowanego poliakrylonitrylu, o lepkości istotnej około 0,3 oznaczonej w dwumetyloformamidzie, w temperaturze 30°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób polimeryzacji monomerów akrylowych, znamieny tym, że polimeryzację prowadzi się w obecności katalizatorów, obejmujących związek o wzorze ogólnym:



w którym R_1 i R_2 oznaczają grupy alkilową, cykloalkilową, aryłową, alkaryłową lub aralkilową, takie same lub różne, lub tworzą razem z atomem azotu pierścień heterocykliczny; R_3 i R_4 oznaczają grupy alkilową, aralkilową lub aryłową, Me^I oznacza metal alkaliczny, Me^{II} oznacza metal z grupy I, II lub III układu periodycznego, X oznacza wodór lub chlorowec, p oznacza zero lub 1, n oznacza zero lub liczbę całkowitą, a $m+n$ równa się sumie wartościowości Me^I i Me^{II} , g oznacza zero lub jeden.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się związek, w którym Me^I oznacza lit.
3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się związek, w którym Me^{II} oznacza beryl, magnez lub glin.
4. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się związek, w którym X oznacza chlor.
5. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że proces prowadzi się w obecności związku o wzorze:
 $Li Al [N(C_6H_5)_2]_3 H \cdot O(C_2H_5)_2$.
6. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że proces prowadzi się w obecności związku o wzorze:
 $Li Al [N(C_6H_5)_2]_3 H$.
7. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że proces prowadzi się w obecności związku o wzorze:
 $Be [N(C_6H_5)_2]_3$.
8. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że proces prowadzi się w obecności związku o wzorze:
 $\{ Al [N(CH_3)_2]_3 \}_2$.

9. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że proces prowadzi się w obecności związku o wzorze:
 $\text{Li NC}_4\text{H}_9$.
10. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że proces prowadzi się w obecności związku o wzorze:
 $\text{Al}[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2]_3$.
11. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że proces prowadzi się w obecności związku o wzorze:
 $\text{Al}[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2]_3 \text{ Cl}$.
12. Sposób według zastrz. 1—11, znamienny tym, że jako monomer akrylowy stosuje się akrylan alkilu, w którym grupy alkilowe zawierają do 6 atomów węgla.
13. Sposób według zastrz. 12, znamienny tym, że stosuje się akrylan alkilu o rozgałęzionym łańcuchu.
14. Sposób według zastrz. 13, znamienny tym, że jako akrylan alkilu o rozgałęzionym łańcuchu stosuje się akrylan trzeciorzęd. — butylu.
15. Sposób według zastrz. 13, znamienny tym, że jako akrylan alkilu o rozgałęzionym łańcuchu stosuje się akrylan izopropylu.
16. Sposób według zastrz. 1—11, znamienny tym, że jako monomer akrylowy stosuje się akrylonitryl.
17. Sposób według zastrz. 1—16, znamienny tym, że polimeryzację prowadzi się w obecności obojętnego rozcieńczalnika.
18. Sposób według zastrz. 1—17, znamienny tym, że polimeryzację prowadzi się w temperaturze w zakresie od -100° do $+100^\circ\text{C}$.
19. Sposób według zastrz. 1—18, znamienny tym, że jako monomer akrylowy stosuje się ester akrylowy, przy czym otrzymany polimer poddaje się częściowemu lub całkowitemu zmydleniu.
20. Sposób według zastrz. 1—19, znamienny tym, że jako monomer akrylowy stosuje się ester niższego w łańcuchu prostym alifatycznego alkoholu zawierającego nie więcej niż 6 atomów węgla, przy czym otrzymany polimer poddaje się alkoholizacji z alifatycznym, o rozgałęzionym łańcuchu, alkoholem, zawierającym nie więcej niż 6 atomów węgla.

Montecatini Società Generale
per l'Industria Mineraria
e Chimica

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy

