

POLSKA
IZEGZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

50452

Patent dodatkowy
do patentu 49450

Zgłoszono: 12.XII.1962 (P 100 289)

Pierwszeństwo: 15.XII.1961 Włochy

Opublikowano: 18.XII.1965

Kl. 39 ^{64/1/28}

MKP C 08 ^{f 1/28}

UKD

BIBLIOTEK

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej

Współtwórcy wynalazku: Giulio Natta, Alberto Valvassori, Giorgio Mazzanti Guido Sartori

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

Sposób wytwarzania bezpostaciowych zdolnych do wulkanizacji kopolimerów

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania bezpostaciowych zdolnych do wulkanizacji kopolimerów.

W opisie patentowym Nr 49450 opisano sposób wytwarzania liniowych, bezpostaciowych wielko-
cząsteczkowych kopolimerów etylenu lub alfa-
olefin przez kopolimeryzację etylenu lub α -olefin
o wzorze ogólnym $R-CH=CH_2$, w którym R
oznacza grupę alkilową o 1—6 atomach węgla,
z niesprzężonymi dwuolefinami zawierającymi co
najmniej jedno wiązanie winylowe na końcu czą-
steczki.

Otrzymane polimery stanowią bezpostaciowe ma-
krocząsteczki zawierające wiązania nienasycone
tylko w grupach bocznych, w których występują
monomeryczne jednostki wszystkich stosowanych
monomerów.

Polimery te są jednorodne, ponieważ wiązania
nienasycone są rozmieszczone jednolicie wzdłuż
łańcuchów polimerycznych i nie występują ani ich
zagęszczenia ani niepożądane zbyt rzadkie roz-
mieszczenie.

Potwierdzenie tego stanowi fakt, że opisane po-
limery można wulkanizować stosując mieszaniny
i metody ogólnie stosowane w wulkanizacji kau-
czuków, zwłaszcza kauczuków o niskim stopniu
nienasyceń, na przykład butylowych.

W opisie patentowym nr 49450 ponadto opisano
sposób wytwarzania tych kopolimerów przez sto-

2

sowanie układów katalitycznych rozpuszczalnych w
środku polimeryzacji, otrzymanych ze związków
wanadu, w których co najmniej jedna warto-
ściowość metalu jest wysycona atomem tlenu, zwią-
zanym z grupą organiczną i z halogenków alkilo-
glinu, halogenków alkiloberylu lub ich mieszanin.

Do wymienionej grupy związków wanadu należą
na przykład trójacetyloacetonian wanadu, trój-
benzoiloacetonian wanadu, dwuacetyloacetonian
i chlorowcoacetyloacetoniany wanadyli, trójalko-
holany wanadyli i chlorowcoalkoholany wanadyli,
trój- i czterochlorek wanadu lub trójchlorek
czterohydrofuranianu wanadyli i związki kom-
pleksowe z eterem.

Stwierdzono, że takie same wyniki można osią-
gnąć, jeżeli zamiast wyżej wymienionych związków
wanadu do wytwarzania katalizatora stosuje się
związki wanadu, w których co najmniej jedna
z wartościowości metalu jest wysycona atomem
azotu związanym z grupą organiczną. W celu otrzy-
mania wysokich wydajności kopolimeru na jed-
nostkę wagową użytego katalizatora, należy za-
równo wytwarzanie katalizatora jak i kopolimery-
zację prowadzić w temperaturach od 0° do -80°C,
korzystnie od -10° do -50°C. W tych warunkach
katalizatory mają aktywność wyższą od takich
samyh układów katalitycznych wytworzonych
w temperaturach wyższych. Ponadto w tym za-
kresie temperatury, aktywność katalizatora pozo-

staje praktycznie nie zmieniona w czasie prowadzenia procesu.

Spośród tego rodzaju związków wanadu szczególnie korzystne do prowadzenia procesu według wynalazku są: pirydyniany, aminiany takie jak na przykład trójmetylo- trójetylo- i dwumetyloetyloaminian, chinoliniany trój- i czterochloru wanadu i trójchloru wanadyli.

Aktywność stosowanego w sposobie według wynalazku katalizatora jest różna w zależności od stosunku molowego związków stosowanych przy wytwarzaniu katalizatora.

Stwierdzono, że odpowiedni stosunek molowy związku metaloorganicznego glinu lub berylu do związku wanadu wynosi 2—30, korzystnie 4—20.

Kopolimeryzację sposobem według wynalazku można prowadzić w obecności alifatycznego lub aromatycznego rozpuszczalnika węglowodorowego, na przykład butanu, pentanu, n-heptanu, toluenu, ksylenu lub ich mieszanin.

Szczególnie wysokie wydajności kopolimeru można otrzymywać w przypadku, gdy kopolimeryzację prowadzi się stosując monomery w stanie ciekłym, mianowicie w obecności roztworu etylenu w mieszaninie alfa-olefin i niesprężonej dwuolefiny, utrzymywanej w stanie ciekłym.

W celu otrzymywania kopolimerów o bardzo jednorodnym składzie należy pracować w takich warunkach, aby podczas kopolimeryzacji stosunek monomerów występujących w fazie ciekłej podczas reakcji był stały lub co najmniej prawie stały.

W tym celu można zalecić prowadzenie polimeryzacji w sposób ciągły przez stałe doprowadzanie mieszaniny monomerów o stałym składzie, z wysoką prędkością objętościową. Stosowany układ katalityczny można wytwarzać w nieobecności monomerów, ale również składniki katalizatora można mieszać w obecności monomerów, które mają być kopolimeryzowane.

W sposobie według wynalazku można stosować korzystnie następujące niesprężone dwuolefiny, kopolimeryzowane z etylenem i/lub z wyższymi alfa-olefinami: pentadien-1,4; 2-metylo-pentadien-1,4; heksadien-1,5; 2-metylo-heksadien-1,5; 2-fenylo-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; 3,5-dwumetylo-oktadien-1,7; 3,7-dwumetylo-oktadien-1,6.

Stwierdzono, że w praktyce, gdy do wytwarzania opisanych kopolimerów stosuje się katalizatory z halogenków metali grup bocznych, takich jak na przykład czterochlorek wanadu, czterochlorek tytanu, i z trójalkilglinu, wymienione wyżej niesprężone dwuolefiny mają skłonność do tworzenia podczas kopolimeryzacji jednostek cyklicznych i wytwarzania kopolimerów, w których jednostki dienowe są w postaci cyklicznej. Stanowi to znaczną niedogodność, ponieważ kopolimer ma w cząsteczce zamiast potrzebnych do wulkanizacji nienasyconych wiązań pierścienie nasycone typu cykloalifatycznego, które nie dają się wulkanizować.

Katalizator stosowany w sposobie według wynalazku kopolimeryzuje dieny za pomocą odmiennego mechanizmu, który nie prowadzi zasadniczo do cyklizacji dienów. W przypadku, gdy cyklizacja zachodzi, stopień jej jest nieznaczny i nie stanowi przeszkody przy wulkanizacji.

Przez zmianę składu mieszaniny monomerów można zmieniać w szerokich granicach skład kopolimerów. W przypadku gdy kopolimery wytwarza się z etylenu i niesprężonego dienu takiego jak 2-metylo-pentadienu-1,4, należy w celu otrzymania produktów bezpostaciowych, o właściwościach elastomerów, regulować skład mieszaniny monomerów tak, żeby otrzymać kopolimery o stosunkowo wysokiej zawartości dienów, krzyżnie wyższej od 20% molowych.

Natomiast w przypadku, gdy wytwarza się kopolimery z trzech monomerów, z których jednym jest etylen, takie jak kopolimery etylenu, propylenu i 2-metylo-pentadienu-1,4 lub etylenu, butenu-1 i 2-metylo-heksadienu-1,5, korzystnie jest wprowadzić do łańcuchów polimerów dieny w ilości niższej od 20% molowych. Ponadto, w przypadku kopolimerów dwuolefin z etylenem i propylenem lub z etylenem i butenem-1 zaleca się, w celu otrzymania kopolimerów bezpostaciowych, utrzymywanie w ciekłej fazie reakcyjnej stosunku molowego etylenu do propylenu lub etylenu do butenu-1 niższego lub co najwyżej równego 1:4 i odpowiednio 1:20.

Otrzymane w ten sposób kopolimery mają takie same właściwości jak opisane w opisie patentu głównego. Składają się one z makrocząsteczek zawierających wiązania nienasycone wyłącznie w łańcuchach bocznych. Każda z makrocząsteczek jest utworzona z jednostek monomerycznych pochodzących z polimeryzacji wszystkich stosowanych monomerów. Budowę kopolimerów oznacza się za pomocą analizy w podczerwieni. Widmo w podczerwieni wykazuje (w przypadku alfa, omega-dwuolefin) pasma adsorpcyjne wskazujące na obecność wiązań winylowych lub wiązań winylidenowych na końcu łańcuchów, a więc na obecność niecyklizowanych jednostek dienowych.

Na przykład w terpolimerach etylenu, propylenu i dwuallilu, wytworzonych sposobem według wynalazku, w widmie w podczerwieni, jest wyraźnie widoczne pasmo przy 11,0 μ , które można przypisywać podwójnym wiązaniom typu winylowego.

Fakt ten wskazuje, że dwuallil został w większej części spolimeryzowany wiązaniem 1,2 i że wiązania nienasycone występują w grupach bocznych.

Podobnie w widmie w podczerwieni terpolimerów zawierających 2-metyloheksadien-1,5 lub 2-metylopentadien-1,4 jest wyraźnie widoczna absorpcja przy 11,2 μ , związana z podwójnymi wiązaniami typu winylidenowego.

Ponadto wszystkie kopolimery są bezpostaciowe w badaniu promieniami X i są jednorodne wskutek jednolitego rozmieszczenia wzdłuż łańcuchów polimerów wiązań nienasyconych. Można je łatwo wulkanizować stosując mieszaniny i metody powszechnie stosowane do wulkanizowania kauczu-

ków o niskiej zawartości wiązań nienasyconych, a po wulkanizacji otrzymuje się elastomery o dobrych właściwościach mechanicznych.

Wulkanizowane kopolimery odznaczają się wysoką odpornością na starzenie i utlenianie, co jest właściwością elastomerów składających się z zasadniczo nasyconych kopolimerów.

Wulkanizowane produkty można korzystnie stosować do wytwarzania różnego rodzaju wyrobów, na przykład płyt, rur, dętek i tak dalej.

Wynalazek wyjaśniają następujące przykłady nie ograniczające jego zakresu.

Przykład I. Urządzenie reakcyjne stanowi szklany cylinder o 750 cm³ pojemności, o średnicy wewnętrznej 5,5 cm, zaopatrzony w rurkę do wprowadzania i usuwania gazów oraz w mieszadło mechaniczne i termometr w osłonie. Rurka do wprowadzania gazów sięga dna urządzenia reakcyjnego i zakończona jest porowatą diafragmą o średnicy 3,5 cm. Urządzenie utrzymuje się w stałej temperaturze -20°C. Wprowadza się 200 cm³ n-heptanu jako rozpuszczalnika, który nasycy się w temperaturze -20°C przepuszczając mieszaninę propylenu i etylenu o stosunku molowym 4:1, z szybkością przepływu 250 N litrów/godzinę. Następnie wprowadza się 0,084 mola (10 cm³) 1,5-heksadienu (dwuallil).

W tym samym czasie wytwarza się katalizator w temperaturze -20°C przez zmieszanie roztworu 7 milimoli monochloru dwuetyloglinu w 20 cm³ bezwodnego toluenu z roztworem dwu (trójmetyloaminianu) trójkloru wanadu VCl₃ [(CH₃)₃N]₂ w 20 cm³ toluenu. Katalizator wprowadza się do urządzenia reakcyjnego w około 1 minutę po wytworzeniu. Mieszaninę etylenowo-propylenową doprowadza się w sposób ciągły z szybkością przepływu 250 N 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 przez kolejne traktowanie w atmosferze azotu wodnym roztworem kwasu solnego i wodą. Następnie produkt koaguluje się całkowicie nadmiarem mieszaniny acetonu i metanolu. Produkt wysuszony w próżni waży 9 g i ma postać białego produktu stałego, o wyglądzie kauczuku. W badaniu promieniami X jest całkowicie bezpostaciowy.

Lepkość właściwa mierzona w toluenie w 30°C równa się 2,13. Całkowicie ekstrahuje się wrzącym n-heksanem. Badanie widma w podczerwieni wykazuje obecność pasm przy około 6,08 μ i pasm przy 10 i 11 μ, które wskazują na obecność wiązań podwójnych typu winylowego. Badanie widma w podczerwieni prowadzi do wniosku, że kopolimer zawiera około 50% wagowych heksadienu-1,5.

100 części wagowych terpolimeru etylenu, propylenu i heksadienu-1,5 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 czterometyloturamu i 0,5 częściami merkaptobenzotiazolu.

Następnie mieszaninę wulkanizuje się w prasie, w ciągu 30 minut, w temperaturze 150°C.

Z wulkanizowanej płytki pobiera się próbki i bada w temperaturze 25°C według ASTM. Otrzymuje się następujące wyniki:

wytrzymałość na rozciąganie	34 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	510%
moduł przy 300% wydłużenia	15,6 kG/cm ²
trwałe odkształcenie przy zerwaniu	8%

Przykład II. Proces prowadzi się w takich samych warunkach jak w przykładzie I, lecz stosuje się 2-metylo-pentadien-1,4 jako komonomer zamiast heksadienu-1,5.

Do reaktora zawierającego 200 cm³ n-heptanu, nasyconego w temperaturze -20°C gazową mieszaninę propylenu i etylenu w stosunku molowym 4:1, wprowadza się 10 cm³ 2-metylo-pentadienu-1,4. Katalizator wytwarza się w sposób opisany w przykładzie I.

W 20 minut po wprowadzeniu katalizatora reakcję zatrzymuje się przez dodanie 20 cm³ metanolu zawierającego 0,2 g przeciwutleniacza (fenylo-beta-naftyloaminy). Produkt oczyszczony i wyosobniony jak w przykładzie I waży 11 g jest stały o wyglądzie kauczuku, bezpostaciowy w badaniu promieniami X. Lepkość właściwa mierzona w toluenie w temperaturze 30°C równa się 2,26. Można go całkowicie ekstrahować wrzącym n-heksanem. Widmo produktu w podczerwieni wykazuje pasma przy 11,20 μ, co wskazuje na obecność podwójnych wiązań typu winylidenowego. Badanie w podczerwieni prowadzi do wniosku, że kopolimer zawiera około 4,2% wagowo 2-metylo-pentadienu-1,4.

100 części wagowych terpolimeru 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, 0,5 częściami merkaptobenzotiazolu, 1 częścią dwusiarczku czterometyloturamu i 2 częściami siarki.

Mieszaninę wulkanizuje się w prasie w ciągu 30 minut w temperaturze 150°C i otrzymuje wulkanizowaną płytkę o następujących właściwościach:

wytrzymałość na rozciąganie	24 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	465%
moduł przy 300% wydłużenia	11,8 kG/cm ²
trwałe odkształcenie przy zerwaniu	10%

Przykład III. Proces prowadzi się w takich samych warunkach jak w przykładzie II, lecz do wytworzenia katalizatora stosuje się monofluorek dwuetyloglinu zamiast monochloru dwuetyloglinu. Do reaktora zawierającego 200 cm³ n-heptanu nasyconego w temperaturze -20°C gazową mieszaninę propylenu i etylenu w stosunku molowym 4:1 wprowadza się 10 cm³ 2-metylo-pentadienu-1,4. Katalizator wytwarza się w temperaturze -20°C przez zmieszanie roztworu 21 milimoli monofluorku dwuetyloglinu w 20 cm³ bezwodnego toluenu z roztworem 1,4 milimola dwu (trójmetyloaminianu) trójkloru wanadu w 20 cm³ toluenu i wprowadza do reaktora w 30 sekund po wytworzeniu. W 25 minut po wprowadzeniu katalizatora reak-

cję zatrzymuje się przez dodanie 20 cm³ metanolu zawierającego 0,2 g przeciwutleniacza (fenylo-beta-naftyloaminy).

Produkt oczyszcza się i wyosobnia jak w przykładzie I. Otrzymuje się 10 g terpolimeru etylenu-propylenu i 2-metylo-pentadienu-1,4. Produkt jest stały, biały, o wyglądzie kauczuku i bezpostaciowy w badaniu promieniami X.

W widmie w podczerwieni produkt wykazuje wyraźnie pasma nienasyceń typu winylidenowego przy 11,2 μ .

Otrzymany terpolimer wulkanizuje się jak w przykładzie I i otrzymuje wulkanizowaną płytkę o następujących właściwościach:

wytrzymałość na rozciąganie	33 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	460%
moduł przy 300% wydłużenia	15,2 kG/cm ²
trwałe odkształcenie przy zerwaniu	8%

Przykład IV. Do reaktora opisanego w przykładzie I, uprzednio odpowietrzonego i utrzymanego w stałej temperaturze -20°C, wprowadza się w atmosferze azotu 350 cm³ n-heptanu. Następnie rozpuszczalnik nasycza się w temperaturze -20°C przepuszczając przez niego gazową mieszaninę propylenu i etylenu o stosunku molowym 4:1, z szybkością przepływu 250 N litrów/godzinę, po czym dodaje 0,168 mola (20 cm³) heksadienu - 1,5. Równolegle przygotowuje się katalizator w temperaturze -20°C przez zmieszanie roztworu 14 milimoli monochloru dwuetyloglinu w 20 cm³ toluenu z roztworem 2,8 milimola trójpirdynianu trójlchloru wanadu VCl₃ · [C₅H₅N]₃ w 20 cm³ toluenu.

Katalizator wprowadza się do reaktora w około 1 minutę po wytworzeniu. Mieszaninę etylenu i propylenu doprowadza się w sposób ciągły z prędkością przepływu 250 N litrów/godzinę. Po 15 minutach od wprowadzenia katalizatora reakcję zatrzymuje się przez dodanie 20 cm³ metanolu zawierającego 0,2 g przeciwutleniacza (fenylo-beta-naftyloamina). Produkt oczyszczony i wyosobniony jak w przykładzie I waży 20 g i jest ciałem stałym, białym, o wyglądzie kauczuku, bezpostaciowym w badaniu promieniami X. Lepkość właściwa mierzona w toluenie w temperaturze -30°C wynosi 1,8. Ekstrahuje się całkowicie wrzącym n-heksanem. W widmie w podczerwieni występują pasma wiązań nienasyconych typu winylowego.

100 części wagowych terpolimeru etylenu, propylenu i heksadienu-1,5 miesza się w laboratoryjnym walcowym młynku z 1 częścią fenylo-beta-naftyloaminy, 2 częściami kwasu laurylowego, 5 częściami tlenku cynku, 2 częściami siarki, 1 częścią dwusiarczku czterometylotiamu, 0,5 częściami merkaptobenzotiazolu.

Mieszaninę wulkanizuje się w prasie w ciągu 30 minut w temperaturze 150°C. Z wulkanizowanej płytki pobiera się próbki według ASTM D 412 — 51 T i otrzymuje następujące wyniki:

wytrzymałość na rozciąganie	38 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	620%
moduł przy 300% wydłużenia	14 kG/cm ²
trwałe odkształcenie przy zerwaniu	11%

Przykład V. Proces prowadzi się w takich samych warunkach jak w przykładzie IV, lecz stosuje się jako komonomer 2-metylo-heksadienu-1,5, zamiast heksadienu-1,5.

Do reaktora zawierającego 350 cm³ n-heptanu nasyconego w temperaturze -20°C mieszaninę gazową propylenu i etylenu o stosunku molowym 4:1, wprowadza się 20 cm³ 2-metylo-heksadienu-1,5. Katalizator wytwarza się jak w przykładzie IV. W 20 minut po wprowadzeniu katalizatora reakcję zatrzymuje się przez dodanie 20 cm³ metanolu, zawierającego 0,2 g przeciwutleniacza (fenylo-beta-naftyloaminy). Oczyszczony i wyosobniony produkt jak w przykładzie I waży 15 g i jest stały, biały, o wyglądzie kauczuku, bezpostaciowy w badaniu promieniami X. W widmie w podczerwieni występują pasma przy 11,2 μ , które wskazują na obecność podwójnych wiązań typu winylidenowego.

Terpolimer z etylenu, propylenu i 2-metylo-heksadienu-1,5 wulkanizuje się jak w przykładzie IV i otrzymuje wulkanizowaną płytkę, o następujących właściwościach:

wytrzymałość na rozciąganie	46 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	620%
moduł przy 300% wydłużenia	11 kG/cm ²
trwałe odkształcenie przy zerwaniu	14%

Przykład VI. Proces prowadzi się w warunkach takich jak w przykładzie III, lecz do wytwarzania katalizatora stosuje się trójpirdynian trójlchloru wanadu VCl₃ · [C₅H₅N]₃ zamiast dwu (trójmetyloaminianu) trójlchloru wanadu. Po 30 minutach otrzymuje się 9 g terpolimeru etylenu, propylenu i 2-metylo-pentadienu-1,4, stałego, o wyglądzie kauczuku, bezpostaciowego w badaniu promieniami X.

W widmie w podczerwieni wyraźnie widoczne są pasma odpowiadające wiązaniom nienasyconym typu winylidenowego przy 11,2 μ .

Przykład VII. Proces prowadzi się w takich samych warunkach jak w przykładzie V, lecz i wytwarzanie katalizatora i polimeryzację prowadzi się w temperaturze 25°C zamiast w -20°C. Do urządzenia reakcyjnego utrzymanego w stałej temperaturze 25°C wprowadza się 350 cm³ n-heptanu, po czym rozpuszczalnik nasycza się w temperaturze 25°C mieszaniną propylenu i etylenu o stosunku molowym 4:1, z prędkością przepływu 250 N litrów/godzinę, następnie wprowadza 20 cm³ metylo-pentadienu-1,5. Równolegle sporządza się katalizator w temperaturze 25°C przez zmieszanie roztworu 14 milimoli monochloru dwuetyloglinu w 20 cm³ bezwodnego toluenu z roztworem 2,8 milimola trójpirdynianu trójlchloru wanadu VCl₃ · [C₅H₅N]₃ w 20 cm³ bezwodnego toluenu.

Katalizator wprowadza się do reaktora zaraz po wytworzeniu. Mieszaninę etylenu i propylenu doprowadza się w sposób ciągły z szybkością przepływu 250 N litrów/godzinę. W 27 minut po wprowadzeniu dodaje się katalizator wytworzony jak poprzednio w ilości równej ilości początkowo wprowadzonej. Po godzinie reakcję zatrzymuje się przez dodanie 20 cm³ metanolu zawierającego 0,2 g prze-

ciwutleniacza (fenylo-beta-naftyloaminy). Produkt oczyszcza się i wyosobnia jak w przykładzie I. Otrzymuje się 0,4 g niskocząsteczkowego produktu, o wyglądzie olejnym, nie posiadającego właściwości elastomeru.

Przykład VIII. Do reaktora opisanego w przykładzie I, utrzymywanego w temperaturze -20°C wprowadza się 350 cm^3 bezwodnego n-heptanu i 20 cm^3 2-metylopentadienu-1,4. Przez wlotową rurkę do gazu wprowadza się mieszaninę propylenu i etylenu o stosunku molowym 1:4, która krąży z prędkością przepływu 200 N litrów/godzinę. Katalizator wytwarza się w kolbie na 100 cm^3 w temperaturze -20°C w atmosferze azotu, przez reakcję w 30 cm^3 bezwodnego toluenu 1 milimola dwupirydynianu czterochloru wanadu ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 \cdot \text{VCl}_4$ i 5 milimoli monochloru dwuetyloglinu.

Utworzony katalizator pozostawia się na 5 minut w temperaturze -20°C , po czym wprowadza do reaktora pod ciśnieniem azotu. Mieszaninę etylenu i propylenu wprowadza się w sposób ciągły i usuwa z prędkością 400 N litrów/godzinę. W 10 minut po rozpoczęciu reakcję zatrzymuje się przez dodanie 20 cm^3 metanolu zawierającego 0,1 g fenylo-beta-naftyloaminy. Produkt oczyszcza się i wyosobnia jak w przykładzie I. Po wysuszeniu otrzymuje się 11 g stałego produktu, bezpostaciowego w promieniach X o wyglądzie niewulkanizowanego elastomeru, całkowicie rozpuszczalnego we wrzącym n-heptanie. Badanie w podczerwieni wykazuje obecność podwójnych wiązań typu winylideno-
wego (pasmo przy $11,2\mu$).

Terpolimer z etylenu, propylenu i metylopentadienu wulkanizuje się jak w przykładzie I. Wulkanizowany produkt ma następujące właściwości:

wytrzymałość na rozciąganie	28 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	380%
moduł przy 300% wydłużenia	13 kG/cm ²
trwałe odkształcenie przy zerwaniu	6%

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania bezpostaciowych, zdolnych do wulkanizacji kopolimerów według patentu nr 49 450 przez kopolimeryzację etylenu i/lub

alfa-olefin o 3—8 atomach C z nienasyconymi dwuolefinami o co najmniej jednym wiązaniu nienasyconym na końcu cząsteczki, **znamienny tym**, że mieszaninę monomerów polimeryzuje się w obecności katalizatora stanowiącego produkt reakcji halogenku alkiloglinu lub halogenków alkiloberylu lub ich mieszanin i związków wanadu rozpuszczalnych w węglowodorach, w których co najmniej jedna z wartościowości metalu jest wysycona atomem azotu związanym z grupą organiczną, przy czym wytwarzanie katalizatora i kopolimeryzację prowadzi się w temperaturze od 0° do -80°C , zaś kopolimeryzację prowadzi się w obecności alifatycznego lub aromatycznego węglowodoru jako rozpuszczalnika.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wytwarzanie katalizatora i kopolimeryzację prowadzi się w temperaturze od -10°C do -50°C .
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się związek wanadu wybrany z grupy obejmującej pirydyniany, aminiany, chinoliniany trój- i czterochloru wanadu i trójchloru wanadyli.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że do wytwarzania katalizatora stosuje się związek metaloorganiczny i związek wanadu w stosunku molowym 2:30, zwłaszcza 4:20.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się rozpuszczalnik wybrany z grupy obejmującej butan, pentan, n-heptan, toluen, ksylen lub ich mieszaniny.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się mieszaninę monomerów w stanie ciekłym.
7. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w sposób ciągły przez okresowe lub ciągłe dodawanie składników katalizatora do układu i utrzymywanie stałego stosunku stężeń monomerów w fazie ciekłej.

