

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

49099

Patent dodatkowy _____
do patentu _____

Zgłoszono: 21.X.1961 (P 97 541)

Pierwszeństwo: 26.X.1960 Włochy

Opublikowano: 29.III.1965

Kl. 39 ^{64, 1/28} ~~25/81~~

MKP C 08

UKD

Współtwórcy wynalazku: Giulio Natta, Giorgio Mazzanti

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

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego

Sposób wytwarzania wielkocząsteczkowych bezpostaciowych kopolimerów etylenu z α — olefinami

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania elastomerycznych kopolimerów etylenu z α — olefinami, w szczególności z propylenem i butenem — 1, w obecności katalizatorów opartych na rozpuszczalnych w węglowodorach związkach wanadu i związkach alkiloglinowych.

Możliwość otrzymywania wysokocząsteczkowych liniowych bezpostaciowych kopolimerów etylenu z α — olefinami, zwłaszcza z propylenem i butenem — 1, przez polimeryzację w obecności układów metaloorganicznych, jest znana.

Opisano stosowanie do tego celu katalizatorów wytwarzanych ze związków metaloorganicznych, zwłaszcza związków alkiloglinu i związków metalu grup bocznych, przede wszystkim związków wanadu rozpuszczalnych w środowisku kopolimeryzacji.

Katalizatory te można podzielić na dwa podstawowe rodzaje. Do pierwszego rodzaju należą np. katalizatory wytwarzane z pochodnych alkiloglinu i rozpuszczalnych w węglowodorach chlorowych związków wanadu, takich jak czterochlorek i trójklorek wanadu.

Drugą grupę katalizatorów wytwarzanych ze związków metaloorganicznych stanowią układy złożone z monohalogenków dwualkiloglinu i związków wanadu, w których co najmniej część wartościowości metalu jest wysycona przez grupy organiczne takie jak grupy alkoksylowe lub acetyloacetonowe.

Katalizatory pierwszego rodzaju wykazują wy-

2

soką aktywność, która chociaż zmniejsza się z czasem, pozostaje jeszcze zadowalająca nawet po stosunkowo długim okresie od ich wytworzenia. Wskutek tego przez stosowanie takich układów katalitycznych można wytwarzać wielkocząsteczkowe, liniowe, bezpostaciowe kopolimery etylenu z wyższymi α — olefinami, uzyskując dużą wydajność produktu w stosunku do ilości użytego katalizatora.

W szczególności, w przypadku gdy polimeryzację prowadzi się w nieobecności obojętnego rozpuszczalnika organicznego, możliwe jest przy użyciu katalizatorów wytworzonych z VCl_4 lub VOCl_3 w krótkim okresie czasu wytworzenie 1000 części wagowych kopolimeru na 1 część wagową stosowanego katalizatora.

Jeżeli stosuje się w kopolimeryzacji etylenu z α — olefinami katalizatory drugiego rodzaju wytworzone np. z monohalogenku dwuetyloglinu i acetyloacetonianu wanadu lub ortowanadianu alkilu, otrzymuje się surowe kopolimery, z których przez frakcjonowanie wrzącymi rozpuszczalnikami, np. z acetonem, eterem etylowym, n — heksanem i n — heptanem oddziela się frakcje bliższe sobie składem od frakcji otrzymywanych z surowych kopolimerów wytwarzanych za pomocą katalizatorów pierwszego rodzaju. Również rozrzut ciężaru cząsteczkowego w surowych kopolimerach jest węższy.

Jednakże stosowanie układów katalitycznych wytwarzanych z ortowanadianów lub acetyloacetonia-

nów wanadyli jest niedogodne, ponieważ ilości otrzymywanych kopolimerów na jednostkę wagową katalizatora są znacznie mniejsze od otrzymywanych za pomocą katalizatorów pierwszego rodzaju.

Katalizatory wytwarzane z alkoholanów lub acetyloacetonianów wanadyli, gdy stosuje się podczas kopolimeryzacji temperatury bliskie pokojowej lub wyższe, wykazują w rzeczywistości znacznie niższą początkową aktywność, a ponadto ich aktywność zmniejsza się z czasem znacznie szybciej niż VCl_4 lub VOCl_3 .

Stwierdzono, że w kopolimeryzacji etylenu z alifatycznymi alfa — olefinami w obecności katalizatorów utworzonych przez zmieszanie roztworów halogenku dwualkiloglinu i trójacetyloacetonianu wanadu, acetyloacetonianu wanadyli lub chlorowcowanych acetyloacetonianów wanadyli, można osiągnąć wysoką wydajność kopolimeru na jednostkę wagową stosowanego katalizatora, jeżeli zarówno wytwarzanie katalizatora jak i kopolimeryzację prowadzi się w temperaturze od 0° do -80° , korzystnie od -10° do 50°C . W procesach prowadzonych w tych warunkach wymienione wyżej katalizatory wykazują wysoką aktywność, która jest znacznie wyższa od aktywności katalizatorów wytworzonych w wyższej temperaturze i pozostaje praktycznie stałą w czasie.

Stała aktywność, którą odznaczają się wyżej wymienione układy katalityczne, gdy są wytworzone i stosowane w temperaturze poniżej 0°C umożliwia otrzymywanie bardzo wysokich wydajności kopolimeru na jednostkę wagową stosowanego katalizatora.

W tablicy 1 podano porównanie szybkości kopolimeryzacji etylenu z propylenem w obecności n-heptanu jako rozpuszczalnika (przy tym samym stężeniu rozpuszczonych monomerów) w temperaturach 25°C i -20°C , za pomocą katalizatorów wytworzonych w temperaturze takiej samej jak temperatura kopolimeryzacji (przyjmuje się stężenie monomerów odpowiadające 1 molowi olefin rozpuszczonych w 1 litrze roztworu).

Bardzo wysoką wydajność kopolimeru można otrzymać jeżeli polimeryzację prowadzi się w fazie ciekłej, lecz w nieobecności jakiegokolwiek obcego rozpuszczalnika obojętnego, stosując monomery w stanie ciekłym, na przykład roztwór etylenu w propylenie lub butenie — 1.

Fakt, że można otrzymać wyższe wydajności prowadząc kopolimeryzację etylenu z wyższymi alfa-olefinami w temperaturze poniżej 0°C za pomocą wyżej opisanych katalizatorów wytworzonych w niższej temperaturze, był nieoczekiwany na podstawie tego, co dotychczas w tej dziedzinie było wiadome. Dotąd obserwowano, że na ogół szybkości polimeryzacji i wydajności polimeru zwiększają się wraz ze wzrostem temperatury, przy pozostawieniu innych warunków bez zmiany.

Wydaje się, że podczas reakcji acetyloacetonianu wanadu, acetyloacetonianu wanadyli lub chlorowcowanych acetyloacetonianów wanadyli z monohalogenkami dwualkiloglinu w temperaturach poniżej 0°C , korzystnie od -10°C do -50°C , tworzą się kompleksy, które mają bardzo wysoką aktywność i są nietrwałe w temperaturach powyżej 0°C .

Porównanie przeciętnej szybkości kopolimeryzacji etylenu z propylenem w temperaturach 25°C i -20°C , z katalizatorami $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} - \text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ (trójacetyloacetonian) wytworzonymi i utrzymywanymi w różnych okresach czasu w temperaturze polimeryzacji.

Warunki polimeryzacji: stosunek molowy $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4$ w doprowadzanej mieszaninie gazowej = 4; ciśnienie = 1 atm; 0,007 mola $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$; stosunek molowy $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ do $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ = 5; rozpuszczalnikiem jest 350 cm^3 n-heptanu.

Okres czasu pomiędzy wytworzeniem i użyciem katalizatora w minutach	g kopolimeru x litr g VAc_3 x godzina x mole ($\text{C}_2\text{H}_4 - \text{C}_3\text{H}_6$)	
	Temperatura = 25°C	Temperatura = -20°C
1	41,3	91
5	24	85
15	10,9	81,5

Przedmiotem wynalazku jest sposób kopolimeryzowania etylenu z alifatycznymi alfa-olefinami w temperaturze od 0°C do -80°C , korzystnie od -10°C do -50°C w obecności katalizatorów wytworzonych przez zmieszanie roztworów halogenku dwualkiloglinu i trójacetyloacetonianu wanadu, acetyloacetonianu wanadyli VOAc_2 lub chlorowcowanych acetyloacetonianów wanadyli VOAcX , VOAc_2X lub VOAcX_2 , w których X oznacza chlorowiec, a Ac — rodnik acetyloacetonowy, w temperaturze od 0°C do -80°C , korzystnie od -10°C do -50°C i nie narażonych na działanie wyższych temperatur przed zastosowaniem.

Aktywność katalizatorów stosowanych w procesie zmienia się ze stosunkiem molowym monohalogenku dwualkiloglinu do związku wanadowego. Stwierdzono, że przy stosowaniu monohalogenku dwuetyloglinu i jednego z wymienionych poprzednio związków wanadu, dogodne jest użycie katalizatorów, w których stosunek molowy AlR_2Cl i związku wanadu wynosi 2—30, korzystnie 4—20.

Katalizator może być wytwarzany różnymi sposobami jak np. przez zmieszanie halogenku alkiloglinu w rozpuszczalniku z roztworem związku wanadu i następnie wprowadzenie w zetknięcie z monomerami lub też korzystnie wytwarza się katalizator w obecności monomerów. Kopolimeryzację prowadzi się w sposób ciągły, a składniki katalizatora wprowadza się okresowo lub w sposób ciągły utrzymując stały stosunek stężeń monomerów w fazie ciekłej, w której zachodzi kopolimeryzacja.

Stały stosunek stężeń monomerów w fazie ciekłej osiąga się przez doprowadzanie w sposób ciągły mieszaniny o stałym składzie.

Prowadząc proces bez rozpuszczalnika wprowadza się w sposób ciągły etylen z nadmiarem propylenu, utrzymując stałe ciśnienie i temperaturę.

Jeżeli kopolimeryzację sposobem według wynalazku prowadzi się w obecności obojętnych rozpuszczalników, jako rozpuszczalniki stosuje się alifatyczne węglowodory takie jak n-heptan i izooktan

lub węglowodory aromatyczne takie jak benzen i toluen.

Całkowicie bezpostaciowe kopolimery etylenu z alfa — olefinami zwłaszcza z propylenem lub butenem, na ogół otrzymuje się przy zawartości etylenu w surowym kopolimerze nie wyższej od 70% wagowo. W celu osiągnięcia takiego wyniku konieczne jest utrzymanie podczas kopolimeryzacji wymienionego stosunku w składzie mieszaniny monomerów. Przy wytwarzaniu bezpostaciowego kopolimeru etylenu z propylenem, stosunek molowy propylenu do etylenu w ciekłej fazie reakcyjnej musi być równy 4 lub wyższy od 4.

Przy wytwarzaniu wysokocząsteczkowych, bezpostaciowych liniowych kopolimerów etylenu z butenem — 1, stosunek molowy butenu do etylenu w ciekłej fazie reakcyjnej podczas kopolimeryzacji musi być równy 25 lub wyższy od 25.

Skład kopolimeru może więc być zmieniany w szerokim zakresie przez zmianę stosunku molowego monomerów w fazie ciekłej.

Utrzymując stały stosunek monomerów w opisanych powyżej warunkach otrzymuje się bezpostaciowe kopolimery etylenu z alfa — olefinami, zwłaszcza z propylenem i butenem — 1. Kopolimery te frakcjonowane przez kolejne ekstrakcje wrzącymi cieczami o wzrastającej zdolności rozpuszczania, dają frakcje o bardzo zbliżonym składzie.

I tak np. przez kopolimeryzację etylenu z propylenem w temperaturze -10°C w nieobecności rozpuszczalnika, utrzymując ciekły propylen nasycony etylenem pod ciśnieniem 3,8 atm i wprowadzając do reaktora monohalogenek dwuetyloglinu i trójacetyloacetonian wanadu w takich ilościach, ażeby stosunek molowy $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})_3$ do $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ wynosił około 8, otrzymuje się bezpostaciowy kopolimer zawierający około 43,5% etylenu. Kopolimer ten daje się prawie całkowicie ekstrahować (powyżej 95%) wrzącym eterem i wykazuje wyjątkową jednorodność składu i bardzo wąski rozrzut ciężarów cząsteczkowych.

Dalsze dowody jednorodności składu produktu na podstawie charakterystyki rozpuszczalności w rozpuszczalnikach organicznych oraz na podstawie ograniczonego rozrzutu ciężarów cząsteczkowych podane są w przykładach.

Kopolimery otrzymane sposobem według wynalazku dają widma rentgenowskie i widma absorpcyjne w podczerwieni dokładnie takie same jak dotychczas znane wielkocząsteczkowe, bezpostaciowe kopolimery liniowe.

Ciężar cząsteczkowy kopolimerów wytworzonych sposobem według wynalazku można regulować znanymi sposobami stosowanymi do regulowania ciężaru cząsteczkowego w skoordynowanych anionowych procesach polimeryzacji. Kopolimeryzację można prowadzić, na przykład w obecności pewnych

związków metaloorganicznych takich jak dwualkilocynk, bądź dodając do mieszaniny monomerów niewielkie ilości wodoru.

Stosując wyżej wymienione katalizatory w podanych warunkach, otrzymuje się również wysokocząsteczkowe liniowe bezpostaciowe kopolimery o podwójnych wiązaniach, przez kopolimeryzację małych ilości sprzężonych dienów lub węglowodórów acetylenowych z etylenem i wyższym węglowodorem olefinowym. Kopolimery te dają się wulkanizować znanymi sposobami stosowanymi przy wulkanizowaniu nienasyconych kauczków. Bezpostaciowe kopolimery otrzymane sposobem według wynalazku są odpowiednie do różnych zastosowań w dziedzinie kauczków syntetycznych. Kopolimery o niewielkim rozrzucie ciężarów cząsteczkowych są szczególnie odpowiednie do wytwarzania elastomerów, a otrzymane z nich produkty wykazują doskonałe właściwości mechaniczne.

Utrzymując odpowiednie, różne od powyżej podanych stosunki między monomerami, można oczywiście wytwarzać również kopolimery etylenu z alfa — olefinami, wykazujące w badaniu rentgenograficznym krystaliczność wzrastającą ze wzrostem zawartości etylenu, które mogą być stosowane w dziedzinie tworzyw sztucznych.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek.

Przykład I. Urządzenie reakcyjne składa się z dużej probówki o pojemności 750 ml, o średnicy 5,5 cm, zaopatrzonej w rurkę do doprowadzania i odprowadzania gazów, mechaniczne mieszadło i pochwę z termometrem. Rura do wprowadzania gazów sięga do dna naczynia i jest zaopatrzona w porowatą diafragmę (średnica 3,5 cm). Urządzenie utrzymuje się w stałej temperaturze 20°C .

Do probówki wprowadza się 300 ml bezwodnego heptanu, po czym nasycza się rozpuszczalnik w temperaturze -20°C przez przepuszczenie przezeń mieszaniny zawierającej propylen i etylen w stosunku molowym 4 : 1, z prędkością przepływu 200 N litrów/godzinę. W międzyczasie w temperaturze -20°C wytwarza się katalizator przez mieszanie roztworu 7 milimoli monochloru dwuetyloglinu w 20 cm³ bezwodnego toluenu z roztworem 1,4 milimola trójacetyloacetonianu wanadu w 20 ml toluenu.

Tak wytworzony katalizator utrzymuje swoją aktywność na praktycznie stałym poziomie, co wykazuje tablica 2, która podaje wyniki procesów kopolimeryzacji różniących się między sobą tylko okresem czasu między wytworzeniem katalizatora a jego wprowadzeniem do naczynia reakcyjnego.

Z każdym z trzech doświadczeń wprowadza się w mieszaninę dwóch monomerów z prędkością 400 N litrów/godzinę, w ciągu 6 minut.

Otrzymane kopolimery oczyszcza się przez kolej-

Tablica 2

Nr doświadczenia	Czas utrzymywania katalizatora w temperaturze -20°C w minutach, w okresie między jego wytworzeniem a użyciem	g polimeru otrzymanego w ciągu 6 minut	C_2H_4 mole %	g kopolimeru na 1 godzinę i na 1 litr roztworu w odniesieniu do 1 g/litr VACs i 1 mola mieszaniny $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6$ rozpuszczonej w 1 litrze roztworu
1	1	9,6	37,2	91
2	5	8,9	39,7	85
3	15	8,6	36,0	81,5

ne traktowanie ich roztworów w heptanie kwasem solnym, przemywanie wodą i całkowite skoagulowanie acetonem i metanolem. Stwierdzono, że są one bezpostaciowe w badaniu promieniami X, że dają się ekstrahować wrzącym eterem etylowym do powyżej 95% i że nie tworzą pozostałości po eks-

trakcji wrzącym n — heksanem.

Postępując w warunkach podanych wyżej lecz prowadząc wytwarzanie katalizatora i kopolimeryzację w temperaturze 25°C zamiast -20°C, otrzymuje się wyniki podane w tablicy 3.

Tablica 3

Czas w minutach w okresie pomiędzy wytworzeniem katalizatora i użyciem	g polimeru otrzymanego w ciągu 19 minut	C ₂ H ₄ mole %	g kopolimeru wytwarzanego na godzinę i na litr roztworu w odniesieniu do 1 g/litr VAc ₃ i 1 mola mieszaniny C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆ rozpuszczonej w 1 litrze roztworu
1	3,8	50,2	41,5
5	2,2	53,5	24
15	1,0	53,0	10,9

Przykład II. Kopolimeryzację prowadzi się w warunkach z przykładu I, lecz zamiast trójacetyloacetonianu wanadu stosuje się do wytwarzania

katalizatora taką samą ilość dwuacetyloacetonianu wanadyli. Wyniki podaje tablica 4.

Tablica 4

Nr doświadczenia	Czas pomiędzy wytworzeniem i użyciem katalizatora	g kopolimeru otrzymanego w ciągu 6 minut	C ₂ H ₄ mole %	g kopolimeru na godzinę i na litr roztworu w odniesieniu do 1 g/litr VAc ₃ i 1 mola mieszaniny C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆ rozpuszczonej w 1 litrze roztworu
4	1	5,6	50,7	107
5	5	5,0	50,6	95,5
6	15	4,9	47,5	93,5

Prowadząc doświadczenia według nr 5, lecz wytwarzając katalizator i prowadząc polimeryzację w temperaturze 25°C zamiast -20°C, otrzymuje się 5,3 g kopolimeru etylenu z propylenem, co daje przeciętną wydajność

$$48,8 \text{ g kopolimeru} \times \text{litr}$$

$$\div \text{VOAc}_2 \times \text{godzina} \div 1 \times \text{mol mieszaniny (C}_2\text{H}_4 \div \text{C}_3\text{H}_6)$$

Przykład III. Do autoklawu z nierdzewnej stali, o pojemności 7000 cm³, utrzymywanego w temperaturze -10°C, zaopatrzonego w mechaniczne mieszadło, wprowadza się około 6000 cm³ ciekłego propylenu, który nasycza się etylenem, utrzymując w autoklawie ciśnienie 3,8 atm.

Następnie do autoklawu wprowadza się katalizator doprowadzając w sposób ciągły roztwór monochloru dwuetyloglinu w heptanie i, również w sposób ciągły, roztwór trójacetyloacetonianu wanadu w toluenie, tak że w autoklawie utrzymuje się zawsze stosunek molowy Al(C₂H₅)₂Cl do VAc₃ wynoszący 5 — 8. W sumie wprowadza się do autoklawu 0,37 g trójacetyloacetonianu wanadu.

Po 2 godzinach autoklaw wyładowuje się, a otrzymany produkt suszy pod zmniejszonym ciśnieniem.

Otrzymuje się 750 g bezpostaciowego kopolimeru, co odpowiada wydajności 200 g na g trójacetyloacetonianu wanadu.

Wytworzony kopolimer ma lepkość właściwą 4,0 oznaczoną w czterohydronaftalenie, w temperaturze 135°C i rozpuszcza się do powyżej 90% we wrzącym eterze. Próbkę kopolimeru zdyspergowaną w obojętnym nośniku frakcjonowano przez eluowanie mieszaninami rozpuszczalników o wzrastającej zdolności rozpuszczenia. Stosowano mieszaniny p — ksylenu i alkoholu 2-etyloheksylowy w różnych stosunkach.

Dane z frakcjonowania i wartości lepkości właściwej poszczególnych frakcji podane są w tablicy 5.

Tablica 5

%	[η]
9,8	3,2
11,0	3,30
11,6	3,51
12,4	3,97
10,0	4,09
7,8	4,47
11,6	4,47
6,1	4,53
7,2	4,32
12,5	4,52

Przykład IV. Do autoklawu z przykładu III, oziębionego do temperatury -10°C wprowadza się około 4000 cm³ ciekłego propylenu i nasycza radioaktywnym etylenem, utrzymując w autoklawie ciśnienie 3,8 atm. Następnie wprowadza się 5 cm³ roztworu zawierającego 6,9 g monochloru dwuetyloglinu na 100 cm³ n — heptanu oraz 5 cm³ roztworu zawierającego 2,5 g trójacetyloacetonianu wanadu na 100 cm³ toluenu.

Po 15 i 30 minutach dodaje się katalizator w ilościach odpowiadających każdorazowo połowie początkowej ilości. Po 45 minutach zawartość autoklawu wyładowuje się i wyosobnia 315 g kopolimeru zawierającego 43,5% molowych etylenu. Wydajność kopolimeru wynosi 1250 g na g trójacetyloacetonianu wanadu.

Otrzymany produkt ma lepkość właściwą 5,3 × 100 ml/g oznaczoną w czterohydronaftalenie w temperaturze 135°C i daje się ekstrahować wrzącym eterem do powyżej 98%.

Przykład V. Do urządzenia reakcyjnego z przykładu I uprzednio odpowietrzonego i utrzymywane-

go w stałej temperaturze -20°C wprowadza się 350 cm^3 n — heptanu w atmosferze azotu; następnie rozpuszczalnik nasycy się przepuszczając przez niego gazową mieszaninę propylenu i etylenu w stosunku molowych 4 : 1, z prędkością przepływu 200 N litrów/godzinę.

W tym samym czasie wytwarza się katalizator w temperaturze -20°C przez mieszanie roztworu $1,4$ milimola trójacetyloacetonianu wanadu w 25 cm^3 toluenu z roztworem 21 milimoli monofluorku dwuetyloglinu 25 cm^3 toluenu.

Po 5 minutach od wytworzenia katalizator wprowadza się do urządzenia reakcyjnego w atmosferze azotu.

Mieszaninę obu monomerów wprowadza się z szybkością przepływu 600 N litrów/godzinę w ciągu 6 minut, mieszając masę.

Proces zatrzymuje się przez wprowadzenie 50 cm^3 metanolu i otrzymany kopolimer oczyszcza się przez kolejne traktowanie kwasem solnym i koagulowanie acetonem i metanolem.

Otrzymuje się 14 g kopolimeru zawierającego 40% molowych etylenu według analizy radiochemicznej.

Średnia prędkość kopolimeryzacji wynosi

$$\frac{133\text{ g kopolimeru} \times \text{litr}}{\text{g VOAc}_2 \times \text{godziny} \times \text{mole } (\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6)}$$

Stosując te same warunki lecz prowadząc polimeryzację i wytwarzanie katalizatora w temperaturze 25°C zamiast -20°C , otrzymuje się $1,2\text{ g}$ kopolimeru w ciągu 18 minut ze średnią prędkością kopolimeryzacji

$$\frac{13,2\text{ g kopolimeru} \times \text{litr}}{\text{g VAc}_3 \times \text{godziny} \times \text{mole } (\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6)}$$

Przykład VI. Do urządzenia reakcyjnego z przykładu I uprzednio odpowietrzonego i utrzymywanego w stałej temperaturze -30°C wprowadza się 350 cm^3 butenu — 1, w atmosferze azotu, po czym ciekłą fazą nasycy się krążącym radioaktywnym etylenem, z szybkością przepływu 200 N litrów/godzinę.

Katalizator wytworzony w temperaturze -20°C przez zmieszanie roztworu $1,4$ milimoli trójacetyloacetonianu wanadu w 10 cm^3 toluenu z roztworem 21 milimoli monofluorku dwuetyloglinowego w 25 cm^3 toluenu wprowadza się do urządzenia reakcyjnego w minutę po wytworzeniu go.

Doprowadzanie radioaktywnego etylenu z szybkością przepływu 500 N litrów/godzinę kontynuuje się mieszając jednocześnie masę w temperaturze -30°C .

Po 10 minutach wprowadza się tę samą ilość katalizatora wytworzonego jak podano wyżej.

Po 20 minutach proces zatrzymuje się wprowadzając 30 cm^3 metanolu. Otrzymany kopolimer oczyszcza się w sposób podany w przykładzie I.

Otrzymuje się 19 g kopolimeru zawierającego 55% molowych etylenu, oznaczonego radiochemicznie. Kopolimer jest całkowicie rozpuszczalny we wrzącym eterze.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wielkocząsteczkowych, liniowych bezpostaciowych kopolimerów etylenu z alfa-olefinami przez kopolimeryzację w obecności katalizatora utworzonego przez zmieszanie roztworów halogenku dwualkiloglinu i trójacetyloacetonianu wanadu, acetyloacetonianu wanadylu lub chlorowcoacetyloacetonianu wanadylu, **znamienny tym**, że zarówno wytwarzanie katalizatora jak i kopolimeryzację prowadzi się w temperaturze od 0° do -80°C , zwłaszcza od -10° do -50°C .
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że składniki katalizatora wprowadza się w zetknięcie w obecności monomerów, które mają być kopolimeryzowane.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że stosuje się monomery w stanie ciekłym.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w sposób ciągły, a składniki katalizatora wprowadza się albo w sposób ciągły albo okresowo, utrzymując stały stosunek monomerów.
5. Sposób według zastrz. 1 — 4, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator, którego jednym ze składników jest chlorek dwuetyloglinu i w którym stosunek molowy chlorku dwualkiloglinu do związku wanadu wynosi $2 — 30$, zwłaszcza $4 — 20$.
6. Sposób według zastrz. 1 — 5, **znamienny tym**, że jako alfa — olefinę stosuje się propylen lub buten — 1.