

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

90 068

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

MKP C08f 25/00

Zgłoszono: 19.06.73 (P. 163448)

Pierwszeństwo: 21.06.72 Włochy

Int. Cl.² C08F 210/16

Zgłoszenie ogłoszono: 02.11.74

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1977

CZYTELNIJA

Urząd Patentowy
Miejscowość i data

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Snamprogetti S.p.A., Mediolan (Włochy)

Sposób wytwarzania nowych kopolimerów olefinowych dających się wulkanizować

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych kopolimerów olefinowych dających się wulkanizować znanymi sposobami.

Trójskładnikowe polimery olefinowe zawierające w cząsteczce podwójne wiązania i dające się wulkanizować za pomocą środków zawierających siarkę są znane. Wiadomo jednak, że prędkość procesu wulkanizacji tych polimerów w porównaniu z prędkością wulkanizacji elastomerów dienowych, takich jak naturalny kauczuk, poliizopropen, polibutadien, kopolimery butadienu ze styrenem lub butadienu z izoprenem, jest niewielka, toteż w praktyce nie można ich stosować w mieszaninach z elastomerami dienowymi. Z drugiej zaś strony dające się wulkanizować mieszanki złożone z trójskładnikowego polimeru o niskim stopniu nienasylenia i z polimeru lub kopolimeru dienowego mogą stanowić cenny produkt wyjściowy w przemyśle opon samochodowych, ponieważ obecność polimeru o niskim stopniu nienasylenia zwiększa odporność wyrobów na starzenie i na działanie czynników utleniających.

Do wytwarzania takich mieszanek stosowano terpolimery, to jest trójskładnikowe polimery o dużej zawartości znanych termonomerów, wynoszącej do 18% wagowych. Jednakże, niezależnie od trudności polimeryzowania takich produktów wyjściowych, wysokiego zużycia katalizatora i dużej straty rozpuszczalnika na skutek wtórnych reakcji, otrzymane terpolimery mają z reguły nie-

2

korzystne właściwości mechaniczne i złą jakość, powodowaną szybką przemianą szklaną otrzymanego elastomeru, a poza tym nie mają one jednak dobrej odporności na starzenie i na działanie czynników utleniających.

Z włoskiego opisu patentowego nr 843 706 znane są terpolimery, które oprócz etylenu i propylenu albo innej α -olefiny zawierają policykliczny polien mający układ endometylenowy skondensowany w pozycji orto z innym pierścieniem węglowodoru, w którym dwa atomy węgla wspólne dla obu pierścieni należą do jednego sprzężonego układu dienowego, którego podwójne wiązania są w pierścieniu nie będącym pierścieniem endometylenowym. Aczkolwiek proces wulkanizacji tych polimerów trójskładnikowych, a także proces ich kowulkanizacji z elastomerami dienowymi, nawet przy małej zawartości termonomeru polienowego, przebiega bardzo szybko, to jednak wadą tych produktów jest ich stosunkowo wysoki koszt, spowodowany tym, że koszt stosowanych w tym procesie termonomerów jest wyższy od kosztu zwykłych monomerów, takich jak dwucyklopentadien, heksadien-1,4, cyklooktadien, czterowodorinden, winylcykloheksan itp.

Istotą wynalazku jest sposób wytwarzania nowych kopolimerów olefinowych dających się wulkanizować, polegający na tym, że mieszaninę etylenu, α -olefiny o co najmniej 3 atomach węgla, jednego lub większej liczby monomerów stosowa-

nych zwykle do wytwarzania polimerów trójskładnikowych takich jak endo-dwucyklopentadien, egzo-dwucyklopentadien, heksadien-1,4, 4-winylocykloheksen-1, cyklooktadien-1,5 i/lub metyloterowodoroindeny, w ilości 1—10% wagowych oraz dwucykliczny trien, w ilości 0,1—2% wagowych, zawierający pierścień węglowodorowy z wiązaniem endometylenowym skondensowany w pozycji orto z innym pierścieniem węglowodorowym i którego 2 atomy węgla wspólne dla obu pierścieni należą do sprzężonego układu dienowego, w którym podwójne wiązania są w pierścieniu nie zawierającym wiązania endometylenowego, poddaje się procesowi polimeryzacji w obecności katalizatora, zawierającego trójacetyloacetonian wanadu i alkilochloroglin o ogólnym wzorze RA_1X_2 , w którym R oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1—10 atomach węgla, a X_1 i X_2 są jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru, atomy chlorowca, rodniki alkilowe o 1—10 atomach węgla, przy czym proces ten prowadzi się w temperaturze -60° do $+100^\circ\text{C}$ pod ciśnieniem 1—80 atm.

Według wynalazku polimeryzacji poddaje się korzystnie mieszaninę zawierającą dwucykliczny trien, w ilości 0,5—1,5% wagowych oraz monomery zwykle stosowane do wytwarzania polimerów trójskładnikowych, takie jak endo-dwucyklopentadien, egzo-dwucyklopentadien, heksadien-1,4, 4-winylocykloheksen-1, cyklooktadien-1,5 i/lub metyloterowodoroindeny korzystnie w ilości 3—7% wagowych.

Jako dwucykliczne trieny zawierające układ endometylenowy z podwójnym wiązaniem skondensowanym w pozycji orto z innym pierścieniem węglowodorowym zawierającym dwa sprzężone wiązania podwójne stosuje się np. takie związki jak dwuwodorodwucyklopentadien lub 4,7-endometyleno-4,7-dwuwodoroinden o wzorze 1, 5,8-endometyleno-2,3,5,8-czterowodoronaftalen o wzorze 2, 2,3-dwumetylo-5,8-endometyleno-2,3,5,8-czterowodoronaftalen o wzorze 3, 2,4-dwumetylo-4,7-endometyleno-4,7-dwuwodoroinden o wzorze 4, 1,3-dwumetylo-4,7-endometyleno-4,7-dwuwodoroinden o wzorze 5, 1-metylo-4,7-endometyleno-4,7-dwuwodoroinden o wzorze 6, 1,2,3,4-czterometylo-4,7-endometyleno-4,7-dwuwodoroinden o wzorze 7, 1,4-dwumetylo-5,8-endometyleno-2,3,5,8-czterowodoronaftalen o wzorze 8, 2-metylo-4,7-endometyleno-4,7-dwuwodoroinden o wzorze 9, 1,2-dwumetylo-4,7-endometyleno-4,7-dwuwodoroinden o wzorze 10, 1,2,3-trójmetylo-4,7-endometyleno-4,7-dwuwodoroinden o wzorze 11, 2,2-dwumetylo-4,7-endometyleno-4,7-dwuwodoroinden o wzorze 12 i 1,2,3-czterometylo-4,7-endometyleno-4,7-dwuwodoroinden o wzorze 13.

W sposób według wynalazku otrzymuje się stosunkowo niskim kosztem kopolimery o bardzo dobrych właściwościach elastomerów mających niski stopień nienasyżenia, a mianowicie odpornych na starzenie i na działanie czynników utleniających. Szczególną zaletą kopolimerów wytwarzanych tym sposobem jest to, że można je łatwo wulkanizować, a także kowulkanizować z elastomerami dienowymi.

Fakt ten jest tym bardziej nieoczekiwany, gdyż

w przypadku wytwarzania trójskładnikowych polimerów zawierających zwykle monomery w ilości takiej samej lub wyższej od sumy monomerów stosowanych zgodnie z wynalazkiem, wówczas nie otrzymuje się produktów dających się szybko wulkanizować lub kowulkanizować z elastomerami dienowymi. Również jeżeli stosuje się mieszanki różnych terpolimerów, a mianowicie terpolimer zawierający znany monomer i terpolimer zawierający dwucykliczny trien o wyżej podanych cechach, to także nie otrzymuje się polimerów o takich właściwościach, jakie wykazują polimery czteroskładnikowe wytwarzane sposobem według wynalazku.

Polimery wytwarzane sposobem według wynalazku można łatwo wulkanizować w mieszaninach ze znanymi nienasyconymi kauczkami, takimi jak kauczuk naturalny, polibutadien, poliizopren, kopolimery butadienu z izoprenem, butadienu z akrylonitrylem lub butadienu ze styrenem.

Proces kopolimeryzacji sposobem według wynalazku prowadzi się w obecności katalizatora składającego się z trójacetyloacetonianu wanadu i alkilochloroglinu o ogólnym wzorze $AlRX_2$, w którym R oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1—10 atomach węgla, a X_1 i X_2 są jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru, rodniki alkilowe o 1—10 atomach węgla lub atomy chlorowca. Jako związek glinowy można też stosować glinowodurek poliiminy opisany we włoskim opisie patentowym nr 778 353. Polimeryzację można prowadzić w obecności obojętnego rozpuszczalnika węglowodorowego albo w nadmiarze monomerów α -olefinowych w postaci cieczy. Katalizator można wytwarzać w środowisku reakcyjnym lub uprzednio, ewentualnie w obecności jednego z monomerów. Proces polimeryzacji prowadzi się w temperaturze zwykle stosowanej w tego typu procesach, to jest -60° do $+100^\circ\text{C}$, pod ciśnieniem dostosowanym do utrzymania co najmniej części monomerów w stanie ciekłym, korzystnie pod ciśnieniem 1—80 atm.

Trójskładnikowe polimery wytwarzane sposobem według wynalazku można mieszać z kauczkami dienowymi o wysokim stopniu nienasyżenia i mieszanki te wulkanizować znanymi sposobami. W mieszankach tych stosunek wagowy czteroskładnikowego polimeru do kauczuku dienowego o wysokim stopniu nienasyżenia może wahać się w szerokich granicach, a korzystnie stosuje się mieszanki zawierające 3—80% wagowych czteroskładnikowego polimeru. Mieszanki te mają po zwulkanizowaniu bardzo dobre właściwości, toteż produkty zwulkanizowane mogą być stosowane w przemyśle opon samochodowych oraz jako kauczuki tak zwanego ogólnego zastosowania.

Przykład I. 2,5 litra bezwodnego toluenu, przedestylowanego nad wodorku litu, umieszcza się w obojętnej atmosferze w wysuszonym uprzednio reaktorze o pojemności 3 litrów, wyposażonym w silne mieszadło mechaniczne, termometr i rurki doprowadzające i odprowadzające gazy. W temperaturze 0°C toluen nasyca się etylenem i propylenem, przeprowadzając przez rozpuszczalnik z prędkością 1100 litrów na godzinę mieszaninę pro-

pyleny z etylenem w stosunku molowym 1,8:1. Równocześnie do reaktora dodaje się mieszając roztwór 2 ml (14,8 milimola) endo-dwucyklopentadienu i 0,39 g (3,0 milimola) dehydro-dwucyklopentadienu w 5 ml toluenu, jak również 0,5 milimola trójacetyloacetonianu wanadu i 4,0 mole $Al/C_2H_5/Cl$. Proces polimeryzacji rozpoczyna się natychmiast po rozpoczęciu wprowadzania gazowego monomeru. Podczas reakcji dodaje się porcjami co minutę roztwór toluenowy mieszaniny zawierającej 9,5 milimola dehydro-dwucyklopentadienu, 37,1 milimola endo-dwucyklopentadienu i 1,2 milimola bezwodnej pirydyny.

Proces polimeryzacji zatrzymuje się po upływie 20 minut dodając 10 ml n-butanolu, po czym roztwór polimeru uwalnia się od pozostałości katalizatora przemywając dużą ilością zdejonizowanej wody, zawierającej 0,1% emulgatora. Otrzymaną emulsję rozбивa się zakwaszając kwasem octowym do wartości $pH=5$, po czym oddziela fazę wodną i roztwór polimeru traktuje nadmiarem wodnego roztworu soli dwusodowej kwasu etylenodwuaminocterooctowego i przemywa zdejonizowaną wodą aż do uzyskania obojętnego odczynu.

Polimer wydziela się koagulując roztwór toluenowy nadmiarem acetonu zawierającego 0,10% fenolowego antyutleniacza, po czym polimeryczną masę rozpuszcza w n-heptanie i wytrąca polimer w wyżej opisany sposób, a następnie suszy go w temperaturze pokojowej pod zmniejszonym ciśnieniem w ciągu 15 godzin. Otrzymuje się 85 g produktu o barwie białej, który w postaci niewulkanizowanego elastomeru ma następujące właściwości:

zawartość etylenu 62% wagowych
zawartość dehydro-dwucyklopentadienu ustalona metodą spektrofotometryczną przy długości fali 242 milimikrony 0,55% wagowych
zawartość endo-dwucyklopentadienu ustalona jodometrycznie (JBr) 4,3% wagowych
 $[\eta]_{\text{toluen}}^{30^\circ C} = 2,07 \text{ dl/g}$

lepkość według Mooney'a $ML_{1+4/100^\circ C} = 98$.

Skład otrzymanego elastomeru potwierdzają wyniki prób frakcjonowania przeprowadzonych w separatorze typu Kumagawa, stosując trzy różne rozpuszczalniki. Wyniki prób podano w tablicy 1; przy czym w tablicy tej, jak i w dalszych przykładach, jeżeli na ~~zaznaczono~~ inaczej, procenty oznaczają procenty wagowe, endo-dwucyklopentadien oznaczono liczbą I, a dehydrodwucyklopentadien oznaczono liczbą II.

Tablica 1

	Zawartość %	$[\eta]$ dl/g	Zawartość procentowa		
			I	II	C_2H_4
Surowy polimer	100	2,07	4,3	0,55	62
Wyciąg eterowy	12,7	0,91	3,8	0,38	56
Wyciąg n-pentanowy	29,7	1,88	4,5	0,60	61
Wyciąg n-heksanowy	57,6	2,15	4,5	0,55	62
Pozostałość	0	—	—	—	—

Dwie próbki otrzymanego polimeru poddano procesowi wulkanizacji w temperaturze $145^\circ C$, przy czym w pierwszej próbce, oznaczonej dalej symbolem A_1 , 100 części wagowych produktu zmieszano z następującymi składnikami w stosunku wagowym:

sadza węglowa HAF	50 części
olej naftenowy	5 części
tlenek cynku	5 części
kwas stearynowy	1 część
Vulkacit CZC	1 część
siarka	1,7 części
AO — 2246	1 część.

W drugiej próbce, oznaczonej symbolem A_2 , 75 części wagowych produktu zamieszano z 25% polizoprenu i tę mieszaninę wulkanizowano razem z wyżej podanymi składnikami. Właściwości obu otrzymanych produktów wulkanizowanych podano w tablicach 2 i 3. W tablicach tych podano również właściwości innych omówionych niżej i oznaczonych literami B, C, D, E, F, G, H, I, L i M, przy czym próbki oznaczone dodatkowo liczbą 1 zawierają sam kopolimer otrzymany sposobem według wynalazku, zmieszany z podanymi wyżej składnikami wulkanizacyjnymi, zaś próbki oznaczone dodatkową liczbą 2 zawierają 75% kopolimeru otrzymanego sposobem według wynalazku i 25% polizoprenu, zmieszane z takimi samymi składnikami wulkanizacyjnymi.

Próbki B_1 i B_2 zawierają po 5% endo-dwucyklopentadienu, ich lepkość Mooney'a wynosi 68, a zawartość $C_2H_4=54\%$.

Próbki C_1 i C_2 zawierają po 50% terpolimeru zawierającego 5,2% endodwucyklopentadienu o 0,58% dehydro-dwucyklopentadienu. Wyniki podane w tablicach 2 i 3 świadczą o tym, że właściwości obu próbek A są korzystniejsze od odpowiednich właściwości obu próbek B. Porównanie próbek A z próbkami C wykazuje, że sposobem według wynalazku wytwarza się prawdziwy tetrapolimer, który po wulkanizowaniu ma właściwości, jakich nie można osiągnąć przez mieszanie dwóch polimerów zawierających takie monomery, które występują w produkcie otrzymanym sposobem według wynalazku.

Przykład II. Proces prowadzi się w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I, lecz zamiast endo-dwucyklopentadienu stosuje się egzodwucyklopentadien, oznaczany dalej symbolem III. Do reaktora wprowadza się 10,0 milimoli egzodwucyklopentadienu, a 30,0 milimoli tego składnika dodaje się podczas procesu polimeryzacji. Pozostałe składniki i warunki procesu stosuje się takie, jak w przykładzie I. Po upływie 20 minut otrzymuje się 98 g suchego elastomeru, mającego następujące właściwości:

zawartość etylenu 60%
zawartość dehydro-dwucyklopentadienu 0,51%
zawartość egzodwucyklopentadienu 4,9%
 $[\eta]$ 1,89 dl/g
lepkość Mooney'a $ML_{1+4/100^\circ C} = 84$.

Elastomer ten wulkanizowano sam i z poliizoprenem, w sposób opisany w przykładzie I, otrzymując próbki D_1 i D_2 , których własności podane

w tablicach 2 i 3 są nie tylko lepsze od odpowiednich właściwości wspomnianych w przykładzie I, próbek B₁ i B₂, ale również od właściwości próbek D₁ i D₂ zawierających po 0,65% egzo-dwucyklopentadienu, mających lepkość $ML_{1+4/100^\circ C} = 81$ i zawierających 61% etylenu.

Przykład III. Postępuje się w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I, lecz w reaktorze umieszcza się 2,93 ml (25,0 milimoli) 1,4-heksadienu, oznaczonego dalej symbolem IV, 0,39 g (30 milimoli) dehydro-dwucyklopentadienu, 0,75 milimola trójacetyloacetonianu wanadu i 7,5 milimola AlC_2H_5Cl . Polimeryzację prowadzi się w temperaturze $-10^\circ C$ i podczas reakcji dodaje 50,0 milimoli składnika IV, 9,0 milimoli składnika II i 2,5 milimola bezwodnej pirydyny. Po upływie 20 minut otrzymuje się 79 g suchego kopolimeru, który ma następujące właściwości:

zawartość etylenu	63%
zawartość dehydro-dwucyklopentadienu	0,51%
zawartość 1,4-heksadienu	3,1%
$[\eta]$	1,84 dl/g
$ML_{1+4/100^\circ C}$	80.

W tablicach 2 i 3 podano właściwości próbek F₁ i F₂ otrzymanych po zwulkanizowaniu tego produktu w sposób opisany w przykładzie I. Właściwości te są korzystniejsze niż odpowiednie właściwości próbek G₁ i G₂, zawierających polimer mający 4,2% 1,4-heksadienu.

Przykład IV. Postępuje się w sposób opisany w przykładzie I, lecz umieszczając w autoklawie 6,48 ml (50,0 milimoli) 4-winylocykloheksenu-1, zwanego dalej składnikiem V, 0,39 g (3,0 milimole) dehydro-dwucyklopentadienu, 0,80 milimola trójacetyloacetonianu wanadu i 8,0 milimoli $Al/C_2H_5/Cl$. Proces polimeryzacji prowadzi się w ciągu 30 minut w temperaturze $0^\circ C$, dodając porcjami 100 milimoli 4-winylocykloheksenu-1, 9,0 milimoli dehydro-dwucyklopentadienu i 2,5 milimola bezwodnej pirydyny. Otrzymuje się 84 g suchego polimeru o następujących właściwościach:

zawartość etylenu	66%
zawartość dehydro-dwucyklopentadienu	0,59%
zawartość 4-winylocykloheksenu-1	3,7%
$ML_{1+4/100^\circ C}$	78
$[\eta]$	1,83 dl/g.

Próbki tego polimeru zwulkanizuje się (próbka H₁) i zwulkanizuje razem z poliizoprenem (próbka H₂) w sposób opisany w przykładzie I. Właściwości tych próbek zwulkanizowanych podano w tablicy 2 i w tablicy 3, przy czym wyniki podane w tablicach świadczą o tym, że właściwości tych próbek są bardzo dobre w porównaniu z właściwościami próbek E₁ i E₂ oraz próbek I₁ i I₂, zawierających 41% 4-winylocykloheksenu-1.

Przykład V. Postępuje się w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I, lecz w autoklawie umieszcza się roztwór 0,39 g (3,0 milimole) dehydro-dwucyklopentadienu w 5 ml toluenu, 30 ml (0,244 mola) cykloheptadienu-1,5 zwanego dalej składnikiem VI, 0,95 milimola trójacetyloacetonianu wanadu i 9,5 milimola $Al/C_2H_5/Cl$. Polimeryzację prowadzi się w ciągu 20 minut, dodając w tym czasie 9,0 milimoli składnika II, 0,537 mola składnika VI i 3,3 milimola pirydyny. Otrzymuje

się 63 suchego polimeru o następujących właściwościach:

zawartość etylenu	60%
zawartość dehydro-dwucyklopentadienu	0,58%
zawartość cykloheptadienu-1,5	4,5%
$[\eta]$	1,68 dl/g
$ML_{1+4/100^\circ C}$	60.

Próbki tego polimeru zwulkanizuje się w sposób opisany w przykładzie I, otrzymując próbki L₁ i L₂, których właściwości podano w tablicach 2 i 3. W tablicach tych, w celach porównawczych, podano również właściwości próbek M₁ i M₂, zawierających po 5,10% 4-winylocykloheksenu-1.

Przykład VI. Postępuje się w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I, ale zamiast składnika II stosuje się składnik VII, to jest 1- lub 2-metyłodwuwodorodwucyklopentadien. Stosując ilości katalizatora i monomerów podane w przykładzie I i prowadząc polimeryzację w temperaturze $-10^\circ C$ w ciągu 30 minut, otrzymuje się 101 g suchego polimeru o następujących właściwościach:

zawartość etylenu	59%
zawartość składnika I	4,4%
zawartość składnika VII	0,75%
$[\eta]$	1,82 dl/g
$ML_{1+4/100^\circ C}$	81.

Właściwości tego produktu zwulkanizowanego lub kowulkanizowanego z poliizoprenem w sposób opisany w przykładzie I są nieco lepsze od odpowiednich właściwości próbek D₁ i D₂ podanych w tablicach 1 i 2.

Przykład VII. Postępuje się w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I, lecz zamiast endo-dwucyklopentadienu stosuje się mieszaninę zawierającą 70% izomeru egzo i 30% izomeru endo, zaś pozostałe składniki stosuje się jak w przykładzie I. Po upływie 20 minut otrzymuje się 81 g suchego elastomeru o następujących właściwościach:

zawartość etylenu	60%
zawartość dehydro-dwucyklopentadienu	0,53%
zawartość endo- i egzo-dwucyklopentadienu	5,1%
$[\eta]$	1,93 dl/g
$M_{1+4/100^\circ C}$	85.

Próbki otrzymanego elastomeru zwulkanizowane w sposób podany w przykładzie I mają właściwości bardzo podobne do właściwości próbek D₁ i D₂ podanych w tablicach 2 i 3.

Przykład VIII. Postępuje się w sposób opisany w przykładzie I, lecz zamiast endo-dwucyklopentadienu stosuje się mieszaninę produktu otrzymanego przez kondensację butadienu z cyklopentadienem w temperaturze $170^\circ C$, zawierającą 8% endo-dwucyklopentadienu, 28% 4,5,8,9-czterowodoroidenu i 54% 4-winylocykloheksenu-1. Po upływie 20 minut otrzymuje się 63 g suchego elastomeru o następujących właściwościach:

zawartość etylenu	66%
zawartość dehydro-dwucyklopentadienu	0,51%
zawartość dimerów butadienu, cyklopentadienu i mieszanych produktów addycji	3,5%

Tablica 2

Technologiczne właściwości homowulkanizowanych produktów otrzymanych sposobami opisanymi w przykładach I—V

Numer przykładu i symbol próbki	Moduł 200% kG/cm ² po wulkanizacji w ciągu minut			Wytrzymałość na rozciąganie kG/cm ² po wulkanizacji w ciągu minut			Wydłużenie przy zerwaniu w % po wulkanizacji w ciągu minut			Trwałe odkształcenie po rozciąganiu po wulkanizacji w ciągu minut			Wydzielanie ciepła °C po wulkanizacji w ciągu minut		
	15	30	60	15	30	60	15	30	60	15	30	60	15	30	60
I A ₁	37	59	80	190	280	321	505	480	460	28	20	15	n o	41	35
I B ₁	13	25	36	101	200	210	580	560	550	75	40	35	n o	n o	n o
I C ₁	19	32	38	119	183	205	550	524	515	65	38	31	n o	n o	n o
II D ₁	35	58	78	181	275	305	480	465	440	35	24	19	n o	44	41
II E ₁	22	38	41	139	167	203	520	490	485	49	36	29	n o	57	46
III F ₁	30	47	59	149	218	281	510	495	480	36	28	21	n o	46	43
III G ₁	22	31	40	130	175	208	560	545	530	50	37	35	n o	57	45
IV H ₁	32	48	61	160	220	280	550	515	495	38	30	25	n o	43	42
IV I ₁	10	19	26	88	145	180	605	580	560	65	60	55	n o	n o	n o
V L ₁	35	55	60	170	265	305	495	480	465	30	23	19	n o	42	37
V M ₁	15	24	45	102	250	255	540	560	550	45	35	30	n o	n o	48

„n o” oznacza, że wartości tej nie oznaczano, gdyż próbka uległa rozerwaniu podczas prób.

Tablica 3

Technologiczne właściwości wulkanizowanych mieszanin zawierających 75% polimerów otrzymanych sposobami opisanymi w przykładach I—V i 25% poliizoprenu

Numer przykładu i symbol próbki	Moduł 200% kG/cm ² po wulkanizacji w ciągu minut			Wytrzymałość na rozciąganie kG/cm ² po wulkanizacji w ciągu minut			Wydłużenie przy zerwaniu w % po wulkanizacji w ciągu minut			Trwałe odkształcenie po rozciąganiu po wulkanizacji w ciągu minut			Wydzielanie ciepła °C po wulkanizacji w ciągu minut		
	15	30	60	15	30	60	15	30	60	15	30	60	15	30	60
I A ₂	35	52	61	135	175	225	590	535	482	33	24	18	n o	43	38
I B ₂	12	22	25	33	48	60	970	790	650	50	45	45	n o	n o	n o
I C ₂	17	33	35	68	88	110	820	700	615	47	40	38	n o	n o	n o
II D ₂	33	54	65	150	190	240	600	580	495	31	25	21	49	46	42
II E ₂	22	30	35	95	124	150	670	595	590	42	37	31	n o	58	47
III F ₂	25	43	46	101	129	153	570	515	495	43	36	30	n o	51	45
III G ₂	20	32	37	39	77	103	710	605	550	53	45	37	n o	n o	n o
IV H ₂	30	39	44	88	117	145	595	555	530	51	48	37	n o	49	46
IV I ₂	11	20	22	18	28	36	990	820	790	75	68	60	n o	n o	n o
V L ₂	29	49	55	109	168	200	605	555	490	36	27	22	53	46	39
V M ₂	10	23	30	38	50	58	900	805	620	70	40	39	n o	n o	50

[η]

1,54 dl/g

ML_{1+4/100°C/}

45.

Próbki tego elastomeru poddane procesowi wulkanizacji w sposób opisany w przykładzie I wykazują właściwości lepsze od odpowiednich właściwości polimerów składających się tylko z dehydro-dwucyklopentadienu lub mieszaniny dienów otrzymanej przez kondensację butadienu z cyklopentadienem.

Zastrzeżenia patentowe

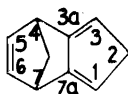
1. Sposób wytwarzania nowych kopolimerów olefinowych dających się wulkanizować, **znamien-**

ny tym, że mieszaninę etylenu, α-olefiny o co najmniej 3 atomach węgla, jednego lub większej liczby monomerów stosowanych zwykle do wytwarzania polimerów trójskładnikowych, takich jak endo-dwucyklopentadien, egzo-dwucyklopentadien, heksadien-1,4, 4-winylocykloheksen-1, cyklooktadien-1,5 i/lub metyloczterowodoroideny w ilości 1—10% wagowych oraz dwucykliczny trien, w ilości 0,1—2% wagowych, zawierający pierścień węglowodorowy z wiązaniem endometylenowym skondensowany w pozycji orto z innym pierścieniem węglowodorowym i którego 2 atomy węgla wspólne dla obu pierścieni należą do sprzężonego układu dienowego, w którym podwójne wiązania są w pierście-

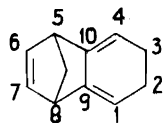
niu nie zawierającym wiązania endometylenowego poddaje się procesowi polimeryzacji w obecności katalizatora, zawierającego trójacetyloacetonian wanadu i alkilochloroglin o ogólnym wzorze $RAIX_1X_2$, w którym R oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1—10 atomach węgla, a X_1 i X_2 są jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru, atomy chlorowca, rodniki alkilowe o 1—10 atomach węgla, przy czym proces ten prowadzi się w temperaturze -60° do $+100^\circ\text{C}$ pod ciśnieniem 1—80 atm.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polimeryzacji poddaje się mieszaninę zawierającą dwucykliczny trien w ilości 0,5—1,5% wagowych.

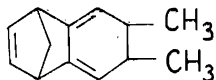
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polimeryzacji poddaje się mieszaninę zawierającą monomery zwykle stosowane do wytwarzania polimerów trójskładnikowych, takie jak endo-dwucyklopentadien, egzo-dwucyklopentadien, heksadien-1,4, 4-winylocykloheksen-1, cyklooktadien-1,5 i/lub metyloczterowodoroindeny w ilości 3—7% wagowych.



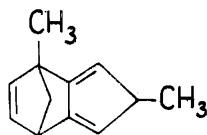
Wzór 1



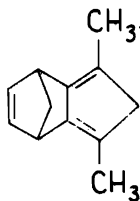
Wzór 2



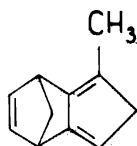
Wzór 3



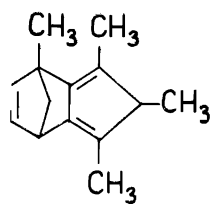
Wzór 4



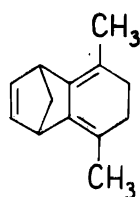
Wzór 5



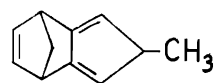
Wzór 6



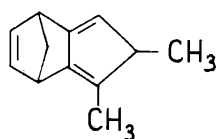
Wzór 7



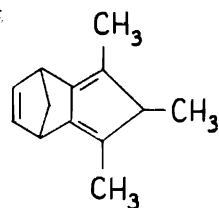
Wzór 8



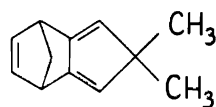
Wzór 9



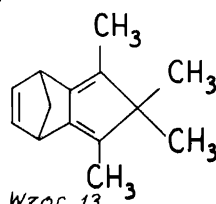
Wzór 10



Wzór 11



Wzór 12



Wzór 13