

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

51952

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 25.IV.1963 (P 101 399)

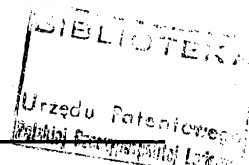
Pierwszeństwo: 27.IV.1962 Włochy

Opublikowano: 15.X.1966

Kl. 39 ~~25/00~~ ^{64,25/00}

MKP C 08 ~~1~~ ^{15/00}

UKD



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

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

Sposób wytwarzania liniowych bezpostaciowych kopolimerów nadających się do wulkanizacji

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowego typu dających się wulkanizować, zasadniczo liniowych, bezpostaciowych, wielkocząsteczkowych kopolimerów olefin przy użyciu katalizatorów działających ze skoordynowanym mechanizmem anionowym.

Znane są dające się wulkanizować kopolimery olefin, jednak nie wszystkie znane kopolimery dają po wulkanizacji elastomery o dobrych właściwościach mechanicznych.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowego typu kopolimerów, które drogą wulkanizacji przerabia się na elastomery o dobrych właściwościach mechanicznych.

Sposób według wynalazku polega na wytwarzaniu dających się wulkanizować wielkocząsteczkowych, zasadniczo liniowych, bezpostaciowych kopolimerów z jednego lub kilku monomerów takich jak etylen i alifatyczne alfa-olefiny o wzorze ogólnym $R-CH=CH_2$, w którym R oznacza grupę alkilową o 1—6 atomach węgla oraz z co najmniej dwóch monomerów wybranych z dwóch lub więcej grup składających się z niesprzężonych cyklicznych dienów, alkenylocykloalkenów i dwu- lub więcej wielo-alkenylocykloalkenów uzyskując w ten sposób produkty kopolimeryzacji zawierające w każdej makrocząsteczce mery każdego z użytych monomerów.

Do monomerów z grupy niesprzężonych cyklicznych dienów stosowanych w sposobie według wy-

2

nalazku należą między innymi: cyklopentadien-1,4, cyklooktadien-1,5, cyklooktadien-1,4 cykloheksadien-1,6, cyklododekadien-1,7, 1-metylocyklooktadien-1,5, 3-metylocyklooktadien-1,5, 3,4-dwumetylocyklooktadien-1,5.

Do monomerów z grupy alkenylocykloalkenów należą między innymi: 1-winylocykloheksen-1; 4-winylocykloheksen-1 1-heksenylo-5-cykloheksen-1; 3-metylo-4-allilocykloheksen-1; 1-butenylo-cykloheksen-1; 1-allilocykloheksen-1; 3-butenylo-3-cyklopenten-1; 1-pentenylo-4-cyklopenten-1; 3-metylo-1-butenylo-3-cyklopenten-1; 2, 3, 3-trójmetylo-4-winylocyklopenten-1; 3,4-dwumetylo-5-winylocykloheksen-1; 3,5-dwumetylo-4-winylocykloheksen-1; 3-metylo-4-propenylo-1-cykloheksen-1; 3-pentenylo-4-cyklopenten-1; 1,2-dwuwinylocyklookten-5; 1,2-dwuwinylo-4,5-dwumetylocykloheksen-4; 2-metylo-alkilo-cyklopenten-1.

Do monomerów z grupy dwu- i wieloalkenylocykloalkenów należą między innymi: trans-1,2-dwuwinylocyklobutan; cis-1,2-dwuwinylocyklobutan; 1,2-dwuwinylocyklopentan; trans-dwuwinylocyklopropan; trans-1,2-dwuwinylocykloheksan, trójwinylocykloheksan.

Wiadomo, że trzy typowe z powyższych monomerów, mianowicie cis-cis-cyklooktadien-1,5; 4-winylocykloheksen-1 i trans-1,2-dwuwinylocyklobutan znajdują się w różnych proporcjach w mieszaninie wytworzonej przez termiczną lub katalityczną dimeryzację butadienu.

W szczególności, drogą termicznej dimeryzacji butadienu [patrz Reed, J. Chem. Soc. 635 (1951)], w odpowiednich warunkach otrzymuje się mieszaninę zawierającą:

4-winylocykloheksenu-1	91%
trans-1,2-dwuwinylocyklobutanu	5%
cis-cis-cyklooktadienu-1,5	4%

Natomiast drogą katalitycznej dimeryzacji butadienu [patrz Reed, J. Chem. Soc. 1931 (1954); opisy patentowe Stanów Zjednoczonych nr nr 2686 208, 2686 209, 2964 575, 2972 640, 2991 317, 3004 081 i brytyjskie opisy patentowe nr nr 701 106 i 882 400] w odpowiednich warunkach otrzymuje się mieszaninę zawierającą:

4-winylocykloheksenu-1	20—30%
cis-cis-cyklooktadienu-1,5	70—80%
dwuwinylocyklobutanu	<1%

Stwierdzono, że w sposobie według wynalazku obok etylenu i alifatycznych alfa-olefin można stosować mieszaniny monomerów wytworzone drogą termicznej lub katalitycznej dimeryzacji butadienu. Na przykład przez kopolimeryzację etylenu i propylenu z mieszaniną monomerów wytworzoną drogą termicznej dimeryzacji butadienu i zawierającą cis-cyklooktadien-1,5, 4-winylocykloheksen-1 i trans-1,2-dwuwinylocyklobutan, otrzymuje się sposobem według wynalazku surowy produkt kopolimeryzacji składający się z makrocząsteczek, z których każda zawiera dowolnie rozłożone mery etylenu, propylenu, cyklooktadienu-1,5; 4-winylocykloheksen-1 i trans-1,2-dwuwinylocyklobutanu.

Uzyskany wynik jest nieoczekiwany, ponieważ z teorii kopolimeryzacji wiadomo jest, że w przypadku kopolimeryzacji jonowej istnieją znaczne różnice reaktywności poszczególnych monomerów, wskutek czego w celu wprowadzenia do kopolimeru odpowiednich ilości monomerów, niezbędny jest dokładny dobór ich względnych stężeń.

Według niniejszego wynalazku cała mieszanina uzyskana drogą dimeryzacji butadienu, oczyszczona przez destylację od frakcji niezdimerizowanej, ma zastosowanie w wytwarzaniu kopolimerów bez konieczności wyosobniania poszczególnych składników w stanie czystym drogą kosztownej rektyfikacji.

Dalszą zaletą sposobu według wynalazku jest obecność winylocykloheksenu w mieszaninie użytych dimerów. Winylocykloheksen nie zmniejsza znacznie wydajności polimeryzacji, zmniejsza on natomiast ciężar cząsteczkowy i umożliwia wytwarzanie kopolimerów o dostatecznie niskiej lepkości Mooneya i dobrej obrabialności.

Poza mieszaninami wytworzonymi drogą termicznej lub katalitycznej dimeryzacji butadienu (w których jak wspomniano wyżej, głównymi składnikami są: cyklooktadien-1,5 4-winylocykloheksen-1 i 1,2-dwuwinylocyklobutan) stosuje się mieszaniny wytworzone przez zmieszanie w różnych stosunkach mieszaniny uzyskanej w wyniku termicznej dimeryzacji z mieszaniną uzyskaną drogą dimeryzacji katalitycznej lub z frakcjami wytworzonymi przez destylację mieszanin dimeryzacyjnych, składającymi się zasadniczo z dwóch spośród trzech powyższych dienów. Na przykład frakcje niskowrzące zawierają trans-1,2-dwuwinylocyklobutan

i 4-winylocykloheksen-1 w różnych stosunkach, a wysokowrzące frakcje zawierają 4-winylocykloheksen-1 i cis-cis-cyklooktadien-1,5 w różnych stosunkach.

Jako olefiny odpowiednie do wytwarzania kopolimerów sposobem według wynalazku stosuje się obok etylenu alifatyczne alfa-olefiny o ogólnym wzorze $R-CH=CH_2$, w którym R oznacza grupę alkilową o 1—6 atomach węgla, szczególnie propylen i (albo) buten-1.

Kopolimery wytworzone sposobem według wynalazku można określić jako kopolimery o praktycznie jednorodnym składzie. Mają one ciężar cząsteczkowy, określony przy pomocy lepkościomierza, ponad 20000, odpowiadający lepkości istotnej 0,5 w roztworze czterowodoronaftalenu w temperaturze 135°C lub toluenu w temperaturze 30°C. [G. Moraglio La Chimica e l'Industria 41, 10(1959) str. 984—987]. Lepkość istotna kopolimerów waha się w granicach 0,5—10 lub więcej. Dla celów praktycznych, korzystne są kopolimery o lepkości istotnej 1,0—5,0.

Jednorodny charakter tych kopolimerów potwierdza łatwość z jaką wytwarza się dobrze zwulkanizowane produkty sposobem zwykle stosowanym do wulkanizowania nienasyconych kauczków, korzystnie o niskim stopniu nienasyżenia, takich jak np. kauczuk butylowy. Świadczy to, że wiązania nienasycone, a co za tym idzie mery użytych dwuolefin, są dobrze rozłożone w łańcuchu.

Wytworzone w ten sposób zwulkanizowane produkty (w odróżnieniu od niezawulkanizowanych kopolimerów, całkowicie rozpuszczalnych we wrzącym n-heptanie), są całkowicie nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych i pęcznieją tylko w ograniczonym stopniu w niektórych organicznych rozpuszczalnikach aromatycznych. Ponadto, wytworzone w ten sposób zwulkanizowane produkty wykazują bardzo dużą wytrzymałość mechaniczną i niewielkie trwałe odkształcenie przy zerwaniu.

Kopolimeryzację sposobem według wynalazku prowadzi się wobec katalizatorów wytwarzanych przez zmieszanie ze związkami wanadu metaloorganicznych związków glinu lub berylu albo kompleksów litowo-glinowych. Katalizatory stosuje się w formie bezpostaciowej koloidalnie zdyspergowanej lub całkowicie rozpuszczonej w węglowodorach, które są rozpuszczalnikami monomerów użytych do kopolimeryzacji (n-heptan, benzen, toluen lub ich mieszaniny).

W szczególności do wytworzenia katalizatora mającego zastosowanie w sposobie według wynalazku stosuje się związki metaloorganiczne, takie jak trójalkiloglin, dwualkilomonohalogenki glinu, jednoalkilodwualkalogenki glinu, alkenyloglin, alkilenoglin, cykloalkiloglin, cykloalkiloalkiloglin, aryloglin, alkiloaryloglin, dwualkiloalkoksydki glinu, alkiloalkoksyhalogenki glinu, czteroalkilki litowo-glinowe, alkiloberyle, alkilohalogenki berylu, aryloberyle lub kompleksy powyższych organicznych związków glinowych ze słabymi zasadami Lewisa oraz związki wanadu.

W celu uzyskania wąskiego rozkładu ciężarów cząsteczkowych stosuje się związki wanadu rozpuszczalne w rozpuszczalnikach węglowodorowych.

Jako związki metaloorganiczne, mające zastosowanie w wytwarzaniu katalizatora, stosuje się np. trójetyloglin, trójizobutyloglin, trójheksyloglin, dwuetylojednochlorok glinowy, dwuetylojednoiodok glinowy, dwuetylojednofluorok glinowy, dwuizobutylojednochlorok glinowy, jednoetylodwuchlorok glinowy, butenylodwuetilloglin, izoheksenylodwuetilloglin, 2-metylo-1,4-(dwiizobutyloglino)butan, trój(cyklopentylometil)glin, trój(dwumetylocyklopentylometil)glin, trójfenyloglin, trójtolilloglin, dwufenylojednochlorok glinowy, dwucyklopentylometil/jednochlorok glinowy, dwuizobutylojednochlorok glinowy w kompleksie z anizolem, czteroheksylek litowo-glinowy, jednochlorojednoetylojednoetanolan glinowy, dwuetylopropoksydek glinowy, dwuetyloamylotlenek glinowy, jednochlorojednopropylojedno-propoksydek glinowy, jednochlorojednoetanolan glinowy, dwuetyloberyl, metylochlorek berylowy, dwumetyloberyl, dwu-n-propyloberyl, dwuizopropyloberyl, dwu-n-butyloberyl, dwu-tert.butyloberyl, dwufenyloberyl.

Jako związki wanadu rozpuszczalne w węglowodarach, mające zastosowanie do wytwarzania katalizatora, stosuje się halogenki i tlenohalogenki (takie jak VCl_4 , VOCl , VBr_4) i związki w których co najmniej jedna z wartościowości metalu jest nasycona heteroatomem (zwłaszcza tlenem i azotem), połączonym z grupą organiczną, takie jak trójacetyloacetonian wanadu, trójbenzoiloacetonian wanadu, dwuacetyloacetonian wanadylowy i chlorowcoacetyloacetoniany, trójalkoksydki wanadyłowe i chlorowcoalkoksydki, czterowodorofuraniany, eterany, aminiany, chinoliniany i pirydyniany trój- i czterochloru wanadu i trójchloru wanadyłowego.

Do wytwarzania katalizatora można również stosować nierozpuszczalne w węglowodarach związki wanadu spośród soli kwasów organicznych, np. trójoctan, trójbenzoesan lub trójstearynian wanadu.

Chociaż wszystkie powyższe związki metaloorganiczne mogą być zastosowane do wytwarzania katalizatora z halogenkami i tlenohalogenkami wanadu, to przy użyciu związków wanadu wolnych od chlorowca, a zwłaszcza związków, w których wartościowości metalu są nasycone atomem tlenu lub azotu, połączonym z grupą organiczną, najlepsze wyniki osiąga się stosując związki metaloorganiczne zawierające chlorowiec.

Kopolimeryzację sposobem według wynalazku prowadzi się w temperaturze w granicach od -80° do $+125^\circ\text{C}$. W przypadku zastosowania katalizatorów wytworzonych z trójacetyloacetonianu wanadu, dwuacetyloacetonianu wanadyłowego, chlorowcoacetyloacetonianu wanadyłowego i ogólnie ze związku wanadowego w obecności alkilohalogenków glinu, w celu osiągnięcia wysokiej wydajności kopolimeru w stosunku do jednostki wagowej użytego katalizatora zarówno wytwarzanie katalizatora jak i kopolimeryzację prowadzi się w temperaturze w granicach od 0°C do -80°C , korzystnie w granicach od -10°C do -50°C .

Wytwarzane w tych warunkach katalizatory wykazują znacznie wyższą aktywność od katalizatorów wytworzonych w wyższej temperaturze. Ponadto, przy prowadzeniu procesu w niskiej tempe-

raturze, jak wyżej, aktywność katalizatora praktycznie nie ulega zmianie w miarę upływu czasu.

Przy zastosowaniu katalizatorów wytworzonych z alkilohalogenku glinu i z trójacetyloacetonianu wanadu, trójalkoksydów wanadyłowych lub halogenoalkoksydów wanadyłowych w temperaturze 0°C — 125°C , w celu osiągnięcia wysokiej wydajności kopolimeru korzystne jest prowadzenie kopolimeryzacji w obecności specjalnych czynników kompleksujących jak etery, tioetery, trzeciorzędowe aminy lub trójpodstawione fosfiny, zawierające co najmniej jedną rozgałęzioną grupę alkilową lub pierścień aromatyczny.

Jako czynnik kompleksujący stosuje się: eter o wzorze RYR_1 , w którym Y oznacza tlen lub siarkę, a R i R_1 oznaczają linową lub rozgałęzioną grupę alkilową o 1—14 atomach węgla albo rodnik pierścieniowy aromatyczny o 6—14 atomach węgla, przy czym jeden z podstawników R i R_1 musi być rozgałęzioną grupą alkilową lub rodnikiem aromatycznym; trzeciorzędową aminę o wzorze NRR_1R_2 lub fosfinę o wzorze PRR_1R_2 , w których R, R_1 i R_2 oznaczają grupę alkilową o 1—14 atomach węgla lub rodnik pierścieniowy aromatyczny o 6—14 atomach węgla, przy czym jeden z podstawników R, R_1 i R_2 musi być rodnikiem aromatycznym albo rozgałęzioną grupą alkilową.

Ilość czynnika sprzęgającego wynosi korzystnie 0,05—1 mola na 1 mol alkilohalogenku glinu.

Aktywność katalizatorów stosowanych według wynalazku waha się w zależności od stosunku molowego związków użytych do wytwarzania katalizatora.

Stwierdzono, że przy zastosowaniu np. trójalkiloglinów i halogenków lub tlenohalogenków wanadu, korzystne jest użycie katalizatorów w których stosunek molowy trójalkiloglinu do związku wanadu wynosi od 1:1 do 5:1, najkorzystniej od 2:1 do 4:1.

Jeśli natomiast stosuje się dwuetylojednochlorok glinu $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ i trójacetyloacetonian wanadu VAc_3 , to najlepsze wyniki osiąga się przy stosunku molowym $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ do VAc_3 w granicach od 2:1 do 20:1, korzystnie od 4:1 do 10:1.

Kopolimeryzację sposobem według wynalazku można przeprowadzić w obecności, jako rozpuszczalnika, alifatycznego, cykloalifatycznego lub aromatycznego węglowodoru takiego jak np. butan, pentan, heptan, cykloheksan, toluen, ksylen lub ich mieszaniny.

Szczególnie wysoką wydajność kopolimeru w stosunku do wagowej jednostki zastosowanego katalizatora osiąga się prowadząc kopolimeryzację bez rozpuszczalnika obojętnego lecz stosując te same monomery w stanie ciekłym np. poddając kopolimeryzacji roztwór etylenu w mieszaninie alfa-olefin i dienów.

Jako rozpuszczalniki można również stosować chlorowcowane węglowodory nie reagujące z katalizatorem w warunkach polimeryzacji, takie jak np. chloroform, trójchloroetylen, czterochloroetylen, chlorobenzen.

W celu uzyskania kopolimerów o wysoko jednolitym składzie, należy utrzymywać jak najbardziej stały stosunek monomerów w reagującej fazie

cieklej. Dogodne jest zatem prowadzenie kopolimeryzacji w sposób ciągły przez ciągłe doprowadzanie i odprowadzanie mieszaniny monomerów o niezmiennym składzie z dużą szybkością objętościową.

Skład kopolimerów może być szeroko zróżnicowany zależnie od składu mieszaniny monomerów.

Pomimo różnej reaktywności poszczególnych monomerów tworzących mieszaninę uzyskaną w wyniku dimeryzacji butadienu, otrzymuje się kopolimer zawierający mery każdego z dwuolefin w tym samym stosunku, odpowiadającym ich stosunkowi w surowej mieszaninie dimeryzacyjnej, o ile proces kopolimeryzacji prowadzi się w sposób ciągły, wprowadzając do reaktora ilość mieszaniny dimerów odpowiadającą ilości, która ma być wprowadzona do kopolimeru i jeśli wszystkie niespolimeryzowane dimery zawraca się do obiegu.

Przy kopolimeryzacji w tych warunkach, zróżnicowanie składu kopolimeru następuje tylko na początku procesu lecz skład ten ustala się po ustaleniu się warunków procesu. Ponieważ dwuolefiny mają bardzo słabą reaktywność, dąży się do osiągnięcia już w ustalonych warunkach reakcji wysokiego stężenia dwuolefin.

Na przykład, w celu otrzymania kopolimeru o całkowitej zawartości molowej dienu = 5% przy zastosowaniu mieszaniny uzyskanej przez termiczną dimeryzację butadienu, trzeba prowadzić proces pod ciśnieniem zbliżonym do pokojowego, a w mieszaninie zasilającej stosunek

liczba moli dwuolefin

liczba moli C_2H_5 + liczba moli C_3H_6

powinien wynosić w fazie ciekłej 40:1 — 1:1.

Wskutek słabej reaktywności dwuolefin, można również otrzymać kopolimery o pożądanym składzie przez okresowe doprowadzanie mieszaniny dienów, np. przez wprowadzenie do reaktora najpierw nadmiaru roztworu dienów, a następnie ciągle doprowadzanie mieszaniny etylenu i alfa-olefin pod odpowiednim ciśnieniem.

Ponieważ reaktywność propylenu jest znacznie niższa od reaktywności etylenu, kopolimery o pożądanym składzie można także otrzymać przez wprowadzenie do reaktora nadmiaru roztworu dienów i propylenu, a następnie regulowanie ciśnienia etylenu i temperatury.

Przy kopolimeryzacji etylenu i propylenu z mieszaniną otrzymaną drogą katalitycznej dimeryzacji butadienu i zawierającej cyklooktadien-1,5 i 4-winylocykloheksen-1 w stosunku 4:1 oraz przy pomocy katalizatora będącego produktem reakcji alkiloglinu i rozpuszczalnego związku wanadu, takiego jak VCl_4 , stosunek reaktywności etylenu, propylenu, cyklooktadienu i winylocykloheksenu wynosi w przybliżeniu

1:0,1:0,013:0,004

Jeśli chce się otrzymać kopolimer zawierający 5% molowych dienów oraz równocześnie iłkości etylenu i propylenu, to proporcjonalne zawartości molowe etylenu, propylenu, cykloktadienu i winylocykloheksenu powinny wynosić

47,5:47,5:4:1

W celu wytworzenia kopolimeru o takim składzie należy, zastosować wyjściową ciekłą mieszaninę zasilającą, zawierającą etylen, propylen, cykloktadien i winylocykloheksen o stosunku stężeń molo-

wych 4,5:45:27:23. Po rozpoczęciu reakcji wprowadza się ciekłą mieszaninę, w której zawartości molowe etylenu, propylenu, cykloktadienu i winylocykloheksenu są te same co w kopolimerze, czyli wyrażają się stosunkiem 47,5:47,5:4:1. Stosując ten ostatni sposób, stałe warunki osiąga się od razu w reaktorze.

W celu wytworzenia bezpostaciowych kopolimerów etylenu i co najmniej dwóch dienów, trzeba wprowadzić do kopolimeru ilość dienu większą niż 20% molowych.

W celu wytworzenia bezpostaciowych kopolimerów z etylenu, propylenu i dwóch lub więcej dienów z powyższych grup, stosunek molowy etylenu do propylenu w reagującej fazie ciekłej powinien wynosić najwyżej 1:4, co odpowiada molowemu stosunkowi etylenu do propylenu 1:1 w normalnych warunkach w fazie gazowej. W ciekłej fazie zadowalające są stosunki molowe 1:200 — 1:4.

Natomiast przy zastosowaniu butenu-1 zamiast propylenu stosunek molowy etylenu do butenu musi wynosić najwyżej 1:20. Odpowiadający temu stosunkowi stosunek molowy w normalnych warunkach w fazie gazowej = 1:1,5. W fazie ciekłej stosunek molowy może się wahać w granicach 1:1000—1:20.

W tych warunkach otrzymuje się bezpostaciowe terpolimery zawierające mniej niż 75% molowych etylenu.

Przy przekroczeniu podanych stosunków otrzymuje się kopolimer krystaliczny typu polietylenu.

Dolna granica zawartości etylenu nie jest granicą krytyczną, ale korzystne jest, aby kopolimery zawierały co najmniej 5% molowych etylenu. Zawartość alfa-olefin w bezpostaciowych kopolimerach może się wahać korzystnie od minimum 5% molowych do maksymalnej zawartości 95% molowych. Całkowita zawartość dienów w kopolimerze waha się 0,1—20% molowych. Górną granicę można podwyższyć lecz wprowadzenie do kopolimeru dienów w ilości ponad 20% molowych nie jest dogodne.

Kopolimery wytworzone sposobem według wynalazku wykazują właściwości niewulkanizowanych elastomerów, ponieważ mają bardzo niski początkowy współczynnik sprężystości i bardzo duże wydłużenie przy zerwaniu. Obecność wiązań nienasyconych w makrocząsteczkach tych kopolimerów umożliwia ich wulkanizowanie sposobami zwykle stosowanymi do nienasyconych kauczków o niskim stopniu nienasycenia.

Zwulkanizowane produkty wykazują wysoko odwracalne wydłużenie, zwłaszcza przy zastosowaniu w mieszaninie napelniaaczy wzmacniających, takich jak sadza, oraz wysoką graniczną wytrzymałość na rozciąganie.

Elastomery wytworzone drogą wulkanizacji kopolimerów według wynalazku, dzięki ich dobrym właściwościom mechanicznym, mają duże zastosowanie w wytwarzaniu różnego rodzaju wyrobów, takich jak np. wyroby kształtowane, rury, płyty, opony, włókna elastyczne itp.

Jako napelniaacze lub zmiekczacze stosuje się zwykle oleje, najlepiej oleje parafinowe i nafteno-

we, chociaż można również stosować oleje aromatyczne.

Przykład I. Aparat reakcyjny stanowi szklany cylinder o średnicy 7,5 cm i pojemności 1000 cm³, zaopatrzony w mieszadło oraz w rurkę doprowadzającą i rurkę odprowadzającą gaz, zanurzony w kąpeli termostatycznej o temperaturze -20 °C. Rurka doprowadzająca gaz sięga do dna cylindra i jest zakończona półprzepuszczalną przegrodą (średnica 3,5 cm).

Do reaktora wprowadza się w atmosferze azotu 700 cm³ n-heptanu i 50 cm³ mieszaniny wytworzonej drogą katalitycznej dimeryzacji butadienu, zawierającej cis, cis-cyklooktadien-1,5 i 4-winylocykloheksan-1 w stosunku objętościowym 4:1. Następnie przez rurkę doprowadzającą wprowadza się gazową mieszaninę propyleno-etylenową o stosunku molowym propylenu do etylenu 2:1 i cyrkuluje ją z prędkością 200 N litrów/godzinę.

W kolbie o pojemności 100 cm³ utrzymywanej w temperaturze -20 °C wytwarza się katalizator drogą zmieszania w atmosferze azotu 1 milimola czterochlorku wanadu z 5 milimolami dwuetylojednochlorku glinowego w 30 cm³ bezwodnego n-heptanu. Katalizator ten wtryskuje się następnie do reaktora pod ciśnieniem azotu.

Gazową mieszaninę etylenowo-propylenową doprowadza się w sposób ciągły z prędkością przepływu 400 N litrów/godz. Po upływie 16 minut od momentu rozpoczęcia reakcji, przerywa się ją dodając 20 cm³ metanolu zawierającego 0,1 g fenylo-beta-naftyloaminy.

Następnie oczyszcza się produkt w rozdzielaczu w atmosferze azotu drogą kilkakrotnego traktowania rozcieńczonym kwasem chlorowodorowym a następnie wodą, po czym koaguluje się go w acetonie.

Po wysuszeniu w próżni otrzymuje się 38 g stałego produktu, który okazuje się bezpostaciowy przy badaniu rentgenoskopowym, ma wygląd niezwulkanizowanego elastomeru i jest całkowicie rozpuszczalny we wrzącym n-heptanie. Lepkość istotna produktu określona w toluenie w temperaturze 30 °C wynosi 2,3.

Widmo w podczerwieni wykazuje obecność pasm przypisywaną obecności winylocykloheksenu (pasmo 15,25 mikronów) i stosunek molowy etylenu do propylenu 1:1.

Oznaczenie ilości cyklooktadienu w kopolimerze przeprowadzono drogą analizy radiochemicznej na podstawie próby przeprowadzonej z mieszaniną monomerów sztucznie wytworzoną przy użyciu promieniotwórczego cyklooktadienu.

Lepkość Mooneya polimeru w temperaturze 100 °C wynosi 53,5 (stosunek molowy 4:1).

100 części wagowych kopolimeru miesza się w laboratoryjnym mieszalniku obrotowym z 50 częściami sadzy HAF, 1 częścią fenylo-beta-naftyloaminy, 2 częściami siarki, 3 częściami dwutlenku cynku, 1 częścią dwusiarczku czterometyloturamu i 0,5 części merkaptobenzotiazolu.

Wytworzoną w ten sposób mieszaninę wulkanizuje się w prasie przez 30 min w temperaturze 150 °C po czym otrzymuje się zwulkanizowaną płytkę o następujących właściwościach

wytrzymałość na rozciąganie	220 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	340 %
moduł przy 300% wydłużenia	186 kG/cm ²
trwałe odkształcenie przy zerwaniu	8 %

Przykład II. Do aparatu z przykładu I utrzymywanego w temperaturze -20 °C wprowadza się 700 cm³ bezwodnego n-heptanu i 80 cm³ mieszaniny zawierającej 4-winylocykloheksen-1 i cis, cis-cyklooktadien-1,5 w stosunku objętościowym 1:1. Przez rurkę doprowadzającą wprowadza się następnie gazową mieszaninę propyleno-etylenową o stosunku molowym propylenu do etylenu 2:1 i cyrkuluje z prędkością 200 N litrów/godzinę.

W kolbie o pojemności 100 cm³ utrzymywanej w temperaturze -20 °C wytwarza się katalizator drogą zmieszania w atmosferze azotu 1 milimola czterochlorku wanadu i 5 milimoli dwuetylojednochlorku glinowego w 30 cm³ bezwodnego n-heptanu. Katalizator ten wtryskuje się następnie do reaktora pod ciśnieniem azotu.

Gazową mieszaninę propyleno-etylenową doprowadza się i odbiera w sposób ciągły z prędkością 400 N litrów/godz. Po upływie 1 godziny od momentu rozpoczęcia reakcji przerywa się ją dodając 20 cm³ metanolu zawierającego 0,1 g fenylo-beta-naftyloaminy. Produkt oczyszcza się i wyosobnia jak w przykładzie I. Po wysuszeniu w próżni otrzymuje się 21 g produktu stałego, który okazuje się bezpostaciowy przy badaniu rentgenoskopowym, ma wygląd niezwulkanizowanego elastomeru i jest całkowicie rozpuszczalny we wrzącym n-heptanie.

Kopolimer wulkanizuje się jak w przykładzie I i otrzymuje się zwulkanizowaną płytę o następujących właściwościach:

wytrzymałość na rozciąganie	305 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	540 %
moduł przy 300% wydłużenia	125 kG/cm ²
trwałe odkształcenie przy zerwaniu	14 %

Przykład III. Do aparatu podobnego do opisanego w przykładzie I, lecz o pojemności 700 cm³ i średnicy 5,5 cm utrzymywanego w temperaturze -20 °C wprowadza się 200 cm³ bezwodnego n-heptanu i 25 cm³ mieszaniny składającej się z trans-1,2-dwuwinylocyklobutanu i 4-winylocykloheksenu-1 w stosunku objętościowym 1:4 (główna frakcja mieszaniny uzyskanej drogą termicznej dimeryzacji butadienu).

Przez rurkę doprowadzającą wprowadza się następnie gazową mieszaninę propyleno-etylenową o stosunku molowym propylenu do etylenu 2:1 i cyrkuluje z prędkością 200 N litrów/godzinę.

W kolbie o pojemności 100 cm³ utrzymywanej w atmosferze azotu wytwarza się katalizator w temperaturze -20 °C przez zmieszanie 2 milimoli czterochlorku wanadu z 10 milimolami dwuetylojednochlorku glinowego w 30 cm³ bezwodnego n-heptanu. Katalizator ten wtryskuje się do reaktora pod ciśnieniem azotu. Mieszaninę propyleno-etylenową doprowadza się i odbiera w sposób ciągły z prędkością 400 N litrów/godzinę. Po upływie 37 minut od momentu rozpoczęcia reakcji przerywa się ją, dodając 20 cm³ metanolu zawierającego 0,1 g fenylo-beta-naftyloaminy.

Produkt oczyszcza się i wyosobnia jak w przykładzie I i po wysuszeniu w próżni otrzymuje się

19 g produktu stałego, który okazuje się bezpostaciowy przy badaniu rentgenoskopowym, ma wygląd niezwulkanizowanego elastomeru i jest całkowicie rozpuszczalny we wrzącym n-heptanie. Lepkość istotna produktu mierzona w toluenie w temperaturze 30 °C wynosi 2,5.

Widmo w podczerwieni wykazuje pasma 10 i 11 mikronów przypisywane grupom winylowym, pasma przypisywane pierścieniom cyklobutanowym oraz pasmo 15,25 mikronów wynikające z obecności winylocykloheksenu.

Stosunek molowy etylenu do propylenu w wytworzonym kopolimerze wynosi 1:1.

100 części wagowych kopolimeru miesza się w laboratoryjnym mieszalniku obrotowym z 1 częścią fenylo-beta-naftyloaminy, 2 częściami siarki, 5 częściami tlenku cynku, 1 częścią dwusiarczku czterometylioturamu i 0,5 części merkaptobenzotiazolu.

Wytworzoną w ten sposób mieszaninę wulkanizuje się w prasie w temperaturze 150 °C przez 30 minut, po czym otrzymuje się zwulkanizowaną płytkę o następujących właściwościach:

wytrzymałość na rozciąganie	25 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	400 %
moduł przy 300% wydłużenia	10 kG/cm ²
trwałe odkształcenie przy zerwaniu	4 %

Przykład IV. Do aparatu z przykładu III utrzymywanego w temperaturze -20 °C wprowadza się 100 cm³ bezwodnego n-heptanu i 100 cm³ mieszaniny monomerów uzyskanej drogą termicznej dimeryzacji butadienu, zawierającej 5 części objętościowych trans-1,2-dwuwinylocyklobutanu, 91 części objętościowych 4-winylocykloheksenu-1 i 4 części objętościowe cis, cis-cyklooktadienu-1,5.

Przez rurkę doprowadzającą wprowadza się następnie gazową mieszaninę propylenowo-etylenową o stosunku molowym propylenu do etylenu 2:1 i cyrkuluje z prędkością 200 N litrów/godzinę.

W kolbie o pojemności 100 cm³ utrzymywanej w atmosferze azotu wytwarza się katalizator w temperaturze -20 °C przez zmieszanie 2 milimoli czterochlorku wanadu z 10 milimolami dwuetylojednochlorku glinowego w 30 cm³ bezwodnego n-heptanu. Katalizator ten wtryskuje się do reaktora pod ciśnieniem azotu. Mieszaninę propylenowo-etylenową doprowadza się i odbiera w sposób ciągły z prędkością 400 N litrów/godzinę.

Po upływie 24 minut od momentu rozpoczęcia reakcji przerywa się ją dodając 20 cm³ metanolu zawierającego 0,1 g fenylo-beta-naftyloaminy. Produkt oczyszcza się i wyosobnia jak w przykładzie I i po wysuszeniu w próżni otrzymuje się 10 g produktu stałego, który okazuje się bezpostaciowy przy badaniu rentgenoskopowym, ma wygląd niezwulkanizowanego elastomeru i jest całkowicie rozpuszczalny we wrzącym n-heptanie.

Widmo w podczerwieni wykazuje obecność pasma 10 i 11 mikronów, przypisywaną obecności grup winylowych i pasmo 15,25 mikronów wynikające z obecności winylocykloheksenu.

Obecność cyklooktadienu w kopolimerze stwierdzono jak w przykładzie I.

Kopolimer wulkanizuje się jak w przykładzie III i otrzymuje się zwulkanizowaną płytkę o następują-

cych właściwościach:

wytrzymałość na rozciąganie	28 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	420 %
moduł przy 300% wydłużenia	12 kG/cm ²
trwałe odkształcenie przy zerwaniu	4 %

Przykład V. Do aparatu z przykładu III utrzymywanego w temperaturze -20 °C wprowadza się 100 cm³ heptanu i 100 cm³ mieszaniny uzyskanej drogą termicznej dimeryzacji butadienu zawierającej około 3 części objętościowe trans-1,2-dwuwinylocyklobutanu, 93 części objętościowe 4-winylocykloheksenu-1 i 4 części objętościowe cis, cis-cyklooktadienu-1,5.

Przez rurkę doprowadzającą wprowadza się następnie gazową mieszaninę propylenowo-etylenową o stosunku molowym propylenu do etylenu 2:1 i cyrkuluje z prędkością 200 N litrów/godzinę.

W kolbie o pojemności 100 cm³ utrzymywanej w atmosferze azotu wytwarza się katalizator w temperaturze -20 °C przez zmieszanie 2 milimoli czterochlorku wanadu z 5 milimolami trójhksyloglinu w 30 cm³ bezwodnego n-heptanu. Katalizator ten wtryskuje się do reaktora pod ciśnieniem azotu. Mieszaninę propylenowo-etylenową doprowadza się i odbiera w sposób ciągły z prędkością 400 N litrów/godzinę.

Po upływie 15 minut od momentu rozpoczęcia reakcji przerywa się ją dodając 20 cm³ metanolu zawierającego 0,1 g fenylo-beta-naftyloaminy.

Produkt oczyszcza się i wyosobnia jak w przykładzie I i po wysuszeniu w próżni otrzymuje się 12 g produktu stałego, który okazuje się bezpostaciowy przy badaniu rentgenoskopowym, ma wygląd niezwulkanizowanego elastomeru i jest całkowicie rozpuszczalny we wrzącym n-heptanie.

Widmo w podczerwieni wykazuje obecność pasm 10 i 11 mikronów, przypisywaną obecności grup winylowych i pasmo 15,25 mikronów wynikające z obecności winylocykloheksenu.

Obecność cykloheptadienu w kopolimerze stwierdzono jak w przykładzie I.

Kopolimer wulkanizuje się jak w przykładzie III i otrzymuje się zwulkanizowaną płytkę o następujących właściwościach:

wytrzymałość na rozciąganie	33 kG/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	500 %
moduł przy 300% wydłużenia	13 kG/cm ²
trwałe odkształcenie przy zerwaniu	10 %

Przykład VI. Do reaktora z przykładu III utrzymywanego w temperaturze -20 °C wprowadza się 200 cm³ bezwodnego n-heptanu i 28 cm³ mieszaniny składającej się z trans-1,2-dwuwinylocyklobutanu i 4-winylocykloheksenu-1 w stosunku objętościowym 1:3. (główna frakcja mieszaniny uzyskanej drogą termicznej dimeryzacji butadienu).

Przez rurkę doprowadzającą wprowadza się następnie gazową mieszaninę propylenowo-etylenową o stosunku molowym propylenu do etylenu 4:1 i cyrkuluje z prędkością 200 N litrów/godzinę.

W kolbie o pojemności 100 cm³ utrzymywanej w temperaturze -20 °C w atmosferze azotu, wytwarza się katalizator przez zmieszanie 2,8 milimoli trójacetyloacetonianu wanadu z 14 milimolami dwuetylojednochlorkiem glinowym w 30 cm³ bezwodne-

go toluenu, po czym katalizator ten wtryskuje się do reaktora pod ciśnieniem azotu.

Gazową mieszaninę etylenowo-propylenową doprowadza się i odbiera w sposób ciągły z prędkością około 400 N litrów/godzinę.

Po upływie 15 minut od momentu rozpoczęcia reakcji, wytwarza się powtórnie taką samą ilość katalizatora i wtryskuje go do reaktora.

Po upływie 1 godziny od momentu rozpoczęcia reakcji przerywa się ją, dodając 20 cm³ metanolu zawierającego 0,1 g fenilo-beta-naftyloaminy.

Produkt oczyszcza się i wyosobnia jak w przykładzie I i po wysuszeniu w próżni otrzymuje się 8 g produktu stałego, który jest bezpostaciowy przy badaniu rentgenoskopowym ma wygląd niezwulkanizowanego elastomeru i jest całkowicie rozpuszczalny we wrzącym n-heptanie.

Widmo w podczerwieni wykazuje obecność pasm 10 i 11 mikronów, przypisywaną obecności grup winylowych i pasmo 15,25 mikronów wynikające z obecności winylocykloheksenu. Stosunek molowy propylenu do etylenu wynosi około 1.

Kopolimer wulkanizuje się jak w przykładzie III i otrzymuje się zwulkanizowaną płytkę o następujących właściwościach:

wytrzymałość na rozciąganie	15 kG/cm ²
wydluzenie przy zerwaniu	540 %
moduł przy 300% wydłużenia	9 kG/cm ²
trwałe odkształcenie przy zerwaniu	10 %

Przykład VII. Do aparatu z przykładu I utrzymywanego w temperaturze -20°C wprowadza się 700 cm³ bezwodnego n-heptanu 20 cm³ 4-winylocykloheksenu-1, 15 cm³ promieniotwórczego cyklooktadienu-1,5 i 15 cm³ 1,2,4-trójwinylocykloheksanu.

Przez rurkę doprowadzającą wprowadza się gazową mieszaninę butenu-1 i propyleny w stosunku molowym 3:1 i cyrkuluje z prędkością 200 N litrów/godzinę.

W kółbie o pojemności 100 cm³, utrzymanej w atmosferze azotu wytwarza się katalizator w temperaturze -20°C przez zmieszanie 2 milimoli czterochloru wanadu z 10 milimolami dwuetylojednochloru glinowego w 30 cm³ bezwodnego n-heptanu. Katalizator ten wtryskuje się do reaktora pod ciśnieniem azotu.

Mieszaninę butenowo-etylenową wprowadza się i odbiera w sposób ciągły z prędkością 400 N litrów/godzinę.

Po upływie 20 minut od momentu rozpoczęcia reakcji przerywa się ją, dodając 20 cm³ metanolu zawierającego 0,1 g fenilo-beta-naftyloaminy. Produkt oczyszcza się i wyosobnia jak w przykładzie I i po wysuszeniu w próżni otrzymuje się 11 g produktu stałego, który okazuje się bezpostaciowy przy badaniu rentgenoskopowym, ma wygląd niezwulkanizowanego elastomeru i jest całkowicie rozpuszczalny we wrzącym n-heptanie.

Analiza radiochemiczna wykazuje obecność około 1% wagowo cyklooktadienu. Spektrograficzne badanie w podczerwieni wykazuje obecność ciągów metylenowych o różnych długościach (w strefie 13-13,8 mikronów), grup metylenowych (w pasmie 7,25 mikronów), grup winylowych (w pasmach 10 i 11 mikronów) i pasmo 15,25 mikronów, przypisywane obecności winylocykloheksenu.

Kopolimer wulkanizuje się jak w przykładzie I i otrzymuje się zwulkanizowaną płytkę o następujących właściwościach:

wytrzymałość na rozciąganie	26 kG/cm ²
wydluzenie przy zerwaniu	480 %
moduł przy 300% wydłużenia	12 kG/cm ²

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania liniowych, bezpostaciowych, nadających się do wulkanizacji przez kopolimeryzację jednego lub kilku monomerów, wybranych z grupy obejmującej etylen i alifatyczne alfa-olefiny o ogólnym wzorze $R-CH=CH_2$, w którym R oznacza grupę alkilową o 1-6 atomach węgla, z niesprzężonymi cyklicznymi dienami, alkenylocykloalkanami dwualkenylocykloalkanami lub wieloalkenylocykloalkanami, znamienny tym, że do kopolimeryzacji z monomerami lub monomerami olefinowymi stosuje się jednocześnie co najmniej dwa monomery, z których każdy należy do innej grupy spośród niesprzężonych cyklicznych dienów alkenylocykloalkanów, dwualkenylocykloalkanów i wieloalkenylocykloalkanów, przy czym mieszaninę monomerów w fazie ciekłej kopolimeryzuje się w obecności jako katalizatora produktu reakcji między związkami wanadu a metaloorganicznymi związkami glinu lub berylu albo kompleksami litowo-glinowymi.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się katalizator otrzymany ze związków wanadowych rozpuszczalnych w węglowodorach.
3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że stosuje się katalizator otrzymany z takich związków wanadowych rozpuszczalnych w węglowodorach jak halogenki, tlenohalogenki i związki, w których co najmniej jedna wartościowość metalu jest nasyciona heteroatomem, zwłaszcza atomem tlenu lub azotu połączonym z grupą organiczną.
4. Sposób według zastrz. 3, znamienny tym, że stosuje się katalizator otrzymany z czterochloru wanadu, czterobromku wanadu, trójchloru wanadu, trójacetyloacetonianu wanadu, trójbenzoiiloacetonianu wanadu, dwuacetyloacetonianu wanadylowego, chlorowcoacetyloacetonianów wanadylowych, trójalkoksydków i chlorowcoalkoksydków wanadylowych, czterowodorofuranianów, eteranów, aminianów, pirydynianów i chinolinianów trój- i czterochloru wanadu i trójchloru wanadylowego.
5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się katalizator otrzymany ze związków wanadu nierozpuszczalnych w węglowodorach.
6. Sposób według zastrz. 5, znamienny tym, że stosuje się katalizator otrzymany z takich związków wanadu nierozpuszczalnych w węglowodorach jak sole kwasów organicznych korzystnie z trójoctanu, trójbenzoesanu i trójstearynianu wanadowego.
7. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się katalizator otrzymany z metaloorganicznych związków glinu lub berylu albo z kom-

pleksów litowo-glinowych, takich jak trójalkiloglin, dwualkilojednohalogenki glinu, jednoalkiłodwuhalegenki glinu, alkenyloglin, alkileno-glin, cykloalkiloglin, cykloalkiloalkiloglin, aryloglin, alkiloaryloglin, dwualkiloalkoksydki glinu alkiłalkoksyhalogenki glinu, alkiłoberyl, alkiłohalegenki berylu, aryłoberyl, czteroalkilki litowo-glinowe oraz kompleksy tych organicznych związków glinu z zasadami Lewisa.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się produkt reakcji między związkami wanadu rozpuszczalnymi w węglowodorach, w których wartościowości metalu są nasycone atomami tlenu lub azotu połączonymi z grupą organiczną a metaloorganicznymi związkami glinu lub berylu zawierającymi chlorowec.
9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w temperaturze od -80°C do $+125^{\circ}\text{C}$.
10. Sposób według zastrz. 1 i 8, **znamienny tym**, że zarówno proces wytwarzania katalizatora jak i polimeryzację prowadzi się w temperaturze od 0 do -80°C , korzystnie od -10° do -50°C .
11. Sposób według zastrz. 1—8, **znamienny tym**, że katalizatory wytworzone z alkiłohalegenków glinu i trójacetyloacetonianu wanadu, trójalkoksydków i chlorowcoalkoksydków wanadylowych, stosuje się przy prowadzeniu procesu w temperaturze 0°C — 125°C w obecności co najmniej jednego czynnika kompleksującego, jak etery, tioetery, trzeciorzędowe aminy, lub trójpodstawione fosfiny zawierające przynajmniej jedną rozgałęzioną grupę alkiłową albo rodnik aromatyczny.
12. Sposób według zastrz. 11, **znamienny tym**, że stosuje się 0,05—1 mola czynnika sprzęgającego na 1 mol alkiłojednohalogenku glinu.
13. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizatory wytworzone z trójalkiloglinów i halegenków lub tlenohalegenków wanadu, przy czym stosunek molowy trójalkiloglinu do związku wanadu wynosi od 1:1 do 5:1, korzystnie od 2:1 do 4:1.
14. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator wytworzony z dwuetylojednochlorku glinu i trójacetyloacetonianu wanadu, przy czym stosunek molowy dwuetylojednochlorku glinu do trójacetyloacetonianu wanadu wynosi od 2:1 do 20:1, korzystnie od 4:1 do 10:1.
15. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że

polimeryzację prowadzi się z monomerami w stanie ciekłym, bez stosowania żadnego obojętnego rozpuszczalnika.

16. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności obojętnego rozpuszczalnika węglowodorowego spośród węglowodorów alifatycznych, cykloalifatycznych lub aromatycznych.
17. Sposób według zastrz. 16, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności butanu, pentanu, heksanu n-heptanu, cykloheksanu, toluenu, ksylenu lub ich mieszanin jako obojętnego rozpuszczalnika.
18. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności chlorowcowanego rozpuszczalnika węglowodorowego, obojętnego w stosunku do katalizatora w warunkach reakcji.
19. Sposób według zastrz. 18, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności chloroformu, trójchloroetyleny, czterochloroetyleny lub chlorobenzenu jako chlorowcowanego rozpuszczalnika węglowodorowego.
20. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w sposób ciągły przez okresowe lub ciągłe dodawanie katalizatora i utrzymywanie stałego stosunku stężeń monomerów w fazie ciekłej.
21. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kopolimeryzuje się etylen z jedną lub więcej alifatyczną alfaolefiną o ogólnym wzorze $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$, w którym R oznacza grupę alkiłową o 1—6 atomach węgla oraz przynajmniej dwoma monomerami spośród produktów dimeryzacji butadienu, zawartych w mieszaninach uzyskanych drogą termicznej i /albo katalitycznej dimeryzacji i/lub ich mieszaninach i/lub frakcjach destylacyjnych.
22. Sposób według zastrz. 21, **znamienny tym**, że jako produkty dimeryzacji butadienu stosuje się cis, cis-cyklooktadien-1,5 4-winylocykloheksen-1 lub trans-1,2-dwuwinylocyklobutan.
23. Sposób według zastrz. 21, **znamienny tym**, że jako alfa-olefinę stosuje się propylen.
24. Sposób według zastrz. 21 i 23, **znamienny tym**, że stosunek molowy etylenu do propylenu w reakcyjnej fazie ciekłej wynosi najwyższej 1:4.
25. Sposób według zastrz. 21, **znamienny tym**, że jako alfa-olefinę stosuje się buten-1.
26. Sposób według zastrz. 21 i 25, **znamienny tym**, że stosunek molowy etylenu do butenu-1 w reakcyjnej fazie ciekłej wynosi najwyższej 1:20.