



(19)

REPUBLIKA SLOVENIJA

Urad RS za varstvo industrijske lastnine

(10) **SI 9200264 A**

(12)

PATENT

(21) Številka prijave: **9200264**

(22) Datum prijave: **20.10.1992**

(51) MPK⁵: **C08F 220/06**, C08F 220/62,
C08F 212/08, C08L 33/06,
C08L 53/02, C08F 279/02,
C08F 265/06, C10M 145/14,
C10M 143/12, C10M 143/06

(45) Datum objave: **30.09.1993**

(30) Prednost: **20.03.1992 US 854924;**
07.07.1992 US 909931;
04.09.1992 US 940571;
25.09.1992 US 948667

(72) Izumitelj: **SHERVIN CARL RANDE, Warrington, Pennsylvania 18976, US;**
WETTERWALD PHILIPPE PAUL ROBERT, 60400 Noyon, FR

(73) Nosilec: **ROHM AND HAAS COMPANY, Independence Mall West, Philadelphia, Pennsylvania 19105, US**

(74) Zastopnik: **PATENTNA PISARNA D.O.O., Čopova 14, p.p. 322, 61000 Ljubljana, SI**

(54) POSTOPEK ZA KONTROLIRANJE PORAZDELITVE MOLEKULARNE MASE V POLIMERIH

(57) Predloženi izum zagotavlja polimerizacijski postopek za izdelavo polimerov z ozko porazdelitvijo molekulske mase, ki so uporabni kot aditivi mazalnih olj z dobrimi dispergirnimi lastnostmi. Le-ta obsega dodajanje monomera in iniciatorja v reakcijsko posodo ob uporabi polnitvenega profila monomera in polnitvenega profila iniciatorja, pri čemer so polnitveni profili taki, da razmerje koncentracije monomera proti koncentraciji iniciatorja določimo v skladu s po-

limerizacijsko kinetično soodvisnostjo med izbrano stopnjo polimerizacije in koncentracijo monomera, koncentracijo iniciatorja, reakcijsko temperaturo in faktorjem učinkovitosti polimerizacije, da dobimo približno konstantno stopnjo polimerizacije za polimer izdelan med polimerizacijskim postopkom. Faktor učinkovitosti polimerizacije utemeljuje odklone od idealnih kinetičnih soodvisnoti.

SI 9200264 A

Rohm and Haas Company

Postopek za kontroliranje porazdelitve molekularne mase v polimerih

Predloženi izum se nanaša na polimerizacijske postopke za izdelavo polimerov z ozko porazdelitvijo molekularne mase, ki temeljijo na kontroliranju stopnje polimerizacije med le-to. To je dosegljivo z uporabo soodvisnosti med stopnjo polimerizacije in parametri kinetike proste radikalske polimerizacije in kontroliranjem koncentracije iniciatorja glede na monomer kot funkcije časa. Ta postopek lahko uporabimo v polšaržnem ali polkontinuurnem načinu zlasti za izdelavo akrilatnih in metakrilatnih sopolimerov.

Nekateri poskusi za zagotovitev ozke porazdelitve molekulske mase so: anionska polimerizacija; tehnologija kontinuirnega polnjenja in mešanja v reaktorskem tanku (CFSTR); polimerizacija z nizko konverzijo; kontrola koncentracij monomera, iniciatorja ali topila v postopku (in - process); mehansko striženje polimera, npr. homogenizacija ipd. Mnogi ti postopki zahtevajo specialne priprave in imajo omejeno uporabo za specifične monomere ali niso uporabni za polimerizacije, ki zahtevajo visoko monomerno konverzijo.

Kontroliranje porazdelitve molekulske mase (zatem sklicevanje na to kot na MWD) lahko dosežejo z različnimi postopki od katerih eden temelji na aplikaciji diferencialnega ravnotežja monomernega in iniciatorskega materiala pri bazični prosti radikalski polimerizacijski kinetiki. Hoffman et al. (Industrial and Engineering

Chemistry, 56, 51-57, 1964) so študirali polimerizacije z uporabo kontinuirnega polnjenja bodisi iniciatorja ali monomera, utemeljene na matematičnih enačbah izpeljanih iz polimerizacijske kinetike, za izračun hitrosti polnitve monomera in iniciatorja; ta poskus je koristen za izdelavo polimerov z ozko MWD pri konverzijah monomera do približno 50 %. Chen et al. (Chemical Engineering Science, 36, 1295-1305, 1981) so študirali minimalne polimerizacijske čase za stiren v toluenu, da so dosegli specifično MWD z uporabo izračunane polnitvene hitrosti iniciatorja izpeljane iz matematičnih enačb za polimerizacijsko kinetiko; skladnost med teoretičnimi in dejanskimi rezultati je dobra za monomerne konverzije od 40 do 70 %.

Louie et al. (J. Applied Polymer Science, 30, 3707-3749, 1985) so razvili strategijo za izdelavo poli(metil metakrilatov) z ozko MWD pri visokih monomernih konverzijah z uporabo kinetičnih modelov utemeljenih na fotoinicijaciji ali programiranemu dodatku topila. Thomas et al. (Can. J. Chem. Eng., 62, 284-291, 1984) so razvili strategijo za variiranje MWD poli(metil metakrilata) z uporabo optimalne temperature in postopkov dodajanja iniciatorja za monomerne konverzije do 90 %.

Tsoukas et al. (Chem. Eng. Science, 37, 1785-1795, 1982) so študirali sopolimerizacije stirena-akrilonitrila z uporabo postopkov spremenljivega dodajanja iniciatorja in monomera, utemeljenih na homogeni raztopini in kinetične modele za prosto radikalsko polimerizacijo z nizko konverzijo mase, za kontroliranje širine porazdelitve sopolimernega sestavka in MWD.

Običajni postopki proste radikalske polimerizacije imajo tendenco, da proizvedejo vedno bolj široke MWD, ker polimerizacija napreduje zaradi sprememb relativnih koncentracij monomera in iniciatorja. Predloženi izum omogoča, da premagamo ta razširitveni efekt z zagotovitvijo sredstev za zadrževanje približno konstantne stopnje polimerizacije med le-to.

Predloženi izum vključuje polimerizacijski postopek, ki obsega dodajanje monomera in iniciatorja v reakcijsko posodo pri polimerizacijskih pogojih, pri čemer tako iniciator kot tudi monomer dodamo s tako hitrostjo, da vzdržujemo približno konstantno stopnjo polimerizacije med le-to.

Predloženi izum dopušča, da vzdržujemo približno konstantno stopnjo polimerizacije celo pri pogojih, ki povzročajo, da kinetika polimerizacije odstopa od idealne. Ti pogoji so praktično zagotovljeni z vgradnjo faktorjev učinkovitosti polimerizacije v

kinetični model polimerizacije. Torej predloženi izum ne zagotavlja samo sredstev za doseganje približno konstantne stopnje polimerizacije, ki omogoči, da dosežemo ozko porazdelitev molekulske mase polimera, ampak tudi spoznava potrebo po prilagoditvi faktorjev, ki povzročijo običajno polimerizacijsko kinetiko med polimerizacijo in opisuje kako prilagoditi take faktorje.

V skladu s predloženim izumom je zagotovljen polimerizacijski postopek, ki obsega dajanje monomera in iniciatorja v reakcijsko posodo pri polimerizacijskih pogojih z uporabo polnitvenega profila monomera in polnitvenega profila iniciatorja, pri čemer so polnitveni profili taki, da razmerje koncentracije monomera proti koncentraciji iniciatorja določimo v skladu z razmerjem polimerizacijske kinetične soodvisnosti med izbrano stopnjo polimerizacije (X_n) za polimer in koncentracijo monomera, koncentracijo iniciatorja in reakcijsko temperaturo, pri čemer razmerje koncentracije monomera proti koncentraciji iniciatorja kinetične soodvisnosti modificiramo s faktorjem učinkovitosti polimerizacije, da dobimo približno konstantno stopnjo polimerizacije med le-to.

Katerokoli kinetično soodvisnost, ki je odsev posebne polimerizacije in, ki je med izbrano stopnjo polimerizacije in koncentracijo monomera, koncentracijo iniciatorja in reakcijsko temperaturo, lahko uporabimo v predloženem izumu. Faktor učinkovitosti polimerizacije uporabimo v kinetični soodvisnosti, da izračunamo deviacije od idealne kinetične soodvisnosti. Za namene predloženega izuma so idealne kinetične soodvisnosti tiste, ki se obnašajo po posebni kinetični soodvisnosti, ki jo uporabimo. Če pride do deviacije od idealne kinetične soodvisnosti ima faktor učinkovitosti polimerizacije vrednost manj kot 1 za en del ali za vse dele polimerizacijskega postopka. Npr. v postopku v smislu izuma je faktor učinkovitosti polimerizacije lahko manj kot 1 za vsaj en del polimerizacije in je lahko empirično izpeljan.

Za namene predloženega izuma izraza "polimerizacijska kinetična soodvisnost" in "kinetična soodvisnost" vključujeta koncentracijo kateregakoli sredstva za verižni transfer, uporabljenega pri polimerizaciji, kot tudi koncentracijo monomera, koncentracijo iniciatorja in reakcijsko temperaturo.

Faktor učinkovitosti polimerizacije lahko npr. izrazimo kot funkcijo reakcijskih sprejemljivk, ki povzročijo učinkovitost iniciatorja.

V izvedbi v smislu predloženega izuma postopek obsega uporabo bodisi izbranega polnitvenega profila monomera ali izbranega polnitvenega profila iniciatorja in drugi polnitveni profil izračunamo iz polimerizacijske kinetične soodvisnosti med izbrano stopnjo polimerizacije (X_n) in koncentracijo monomera, koncentracijo iniciatorja, reakcijsko temperaturo in faktorjem učinkovitosti polimerizacije, da dobimo približno konstantno stopnjo polimerizacije za polimer, ki nastane med polimerizacijskim postopkom (zatem se na to polimerizacijsko kinetično soodvisnost občasno sklicujemo kot na PMVR).

Predloženi izum je opisan z izbiranjem polnitvenega profila monomera. Vendar je razumljivo, da lahko izberemo oba polnitvena profila. Izbran polnitveni profil vključuje dodatek monomerne ali iniciatorske polnitve kot celoten dodatek ali le del tega.

Stopnja polimerizacije in zatem molekulska masa nastalega polimera je funkcija parametrov, ki določajo hitrost polimerizacije, faktorjev, ki določajo molekulsko maso in koncentracij reaktantov. Torej predloženi izum dopušča, da vzdržujemo približno konstantno stopnjo polimerizacije med le-to, pri čemer nastane polimer z ozko porazdelitvijo molekulske mase (MWD) kot je prikazano z nizko vrednostjo polidisperznostnega indeksa. Torej postopek v smislu izuma lahko tudi uporabimo za izdelavo polimerov z ožjimi MWD kot bi nastale, če ne bi uporabili postopka v smislu izuma. Širino ali ozkost MWD lahko predstavimo z razmerjem masno povprečne molekulske mase (M_w) ali z-povprečne molekulske mase (M_z) proti številčno povprečni molekulski masi (M_n), t.j. polidisperznostnim indeksom. Če je polidisperznosti indeks predstavljen z M_w/M_n so polidisperznostni indeksi polimerov v smislu predloženega izuma od približno 1,5 do približno 6 in najbolj prednostno od približno 1,5 do približno 4. Polidisperznostni indeks je merilo širine porazdelitve molekulske mase z minimalno vrednostjo 1,5 in 2,0 za polimere z najožjo MWD, kjer pride do verižne zaključitve s kombinacijo oz. mehanizmi disproporcije. Višje vrednosti za M_w/M_n predstavljajo širše porazdelitve npr. polimeri narejeni s predhodnimi postopki imajo lahko polidisperznostne indekse od 10 do 20 ali več odvisno od uporabljenih monomerov in postopkov. Polimeri z ozko MWD so na splošno želeni zaradi lastnosti, ki se dajo bolj napovedati, ki označujejo te polimere napram tistim z zelo široko MWD. Npr. prispevke k viskoznosti polimerne raztopine se da bolj napovedati za polimere z ozko MWD kot za tiste s široko MWD.

V postopku v smislu predloženega izuma faktor učinkovitosti polimerizacije (f_p) prilagodi deviacije od idealnih kinetičnih soodvisnosti med stopnjo polimerizacije in koncentracijo monomera, koncentracijo iniciatorja in reakcijsko temperaturo. Pogoji, ki povzročajo deviacije lahko omogočijo, da dosežemo želeno konstantno stopnjo polimerizacije potrebno za ozke porazdelitve molekulske mase polimera. Primeri teh deviacij od idealnih kinetičnih so (a) porast viskoznosti polimerizacijske zmesi zaradi visokih koncentracij polimera ali trdnih snovi ali razvoj polimera z visoko molekulske maso, (b) induciran razpad ali kletkaste rekombinacijske reakcije iniciatorja in (c) verižni transfer ali reakcije inhibitorja ipd., kar povzroča učinkovitost iniciatorja. Porast viskoznosti lahko povzroči fenomen transporta materiala v reakcijski posodi, kot npr. prepreči iniciatorju, da ne pride v kontakt z monomerom. Ti fizikalni pogoji povezani z mešanjem (npr. tip in hitrost mešalnika, koncentracija iniciatorja v iniciatorski polnitveni zmesi, točka donosa iniciatorske zmesi itd.) so lahko faktorji, ki povzročijo deviacije od idealne kinetike zaradi sprememb v viskoznosti med polimerizacijo.

Torej f_p označuje elemente, ki so normalno razloženi z običajnim faktorjem učinkovitosti iniciatorja (f_i), kot npr. induciran razpad in kletkaste rekombinacijske reakcije in le-ta označuje tudi katerekoli druge faktorje, kot npr. viskoznost, fenomen transporta materiala (kot npr. slabo mešanje, ki da limitiran masni transfer radikalov iniciatorja) ali reakcije verižnega transfera, ki povzroča učinkovitost iniciatorja. Faktor učinkovitosti polimerizacije uporabimo, da modificiramo razmerje koncentracije monomera proti koncentraciji iniciatorja za kinetično soodvisnost, da vzdržujemo približno konstantno stopnjo polimerizacije med postopkom polimerizacije. Uporaba f_p v predloženem izumu utemeljuje fenomen, ki nastane pri dejanskih polimerizacijskih pogojih z učinkovito modificirano količino iniciatorja, ki naj bi ga teoretično dodali med polimerizacijo.

Postopek v smislu predloženega izuma je ponazorjen z enačbama 1 in 2 spodaj, ki prikazujeta polimerizacijsko kinetično soodvisnost med stopnjo polimerizacije (X_n) in koncentracijo monomera ($[M]$), koncentracijo iniciatorja ($[I]$), polimerizacijsko temperaturo (T) in faktorjem učinkovitosti polimerizacije (f_p); vse da dosežemo približno konstantno vrednost X_n in zatem ozko porazdelitev molekulske mase zelenega polimera. Vložek v splošno obliko PMWR (enačba 1) vključuje predhodni izbor: X_n in f_p soodvisnosti (enačba 2), primerne polnitvenega profila monomera in reakcijske temperature. Enačbo 1 lahko nato preuredimo, da dobimo rešitev za koncentracijo iniciatorja $[I]$ in tako zagotovimo osnovo za izbor in kontroliranje

polnitvenega profila iniciatorja. V primeru, kjer ni reakcij verižnega transfera ($[CTA] = 0$), zadnji izraz v enačbi 1 odpade. Enačba 1 je osnovana na shemah standardnega kinetičnega modela ob uporabi ustaljenih predpostavk, ustreznih za proste radikalske polimerizacije, razen za vključitev faktorja učinkovitosti polimerizacije (f_p). Za sisteme, ki niso homogene raztopine in postopke za prosto radikalsko polimerizacijo v masi so potrebni drugi izrazi v enačbi 1, ki so strokovnjakom jasni. Enačba 2 je splošna oblika f_p soodvisnosti.

$$X_n = (k_p/k_f^{0,5})[M]/(\{2f_i f_p k_d [I]\}^{0,5} + k_{tr}[CTA]) \quad [1]$$

$$f_p = a + \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^l b_{jk} (Y_j)^k \quad [2]$$

f_p = faktor učinkovitosti polimerizacije

f_i = faktor učinkovitosti iniciatorja

k_p = konst. hitrosti za širjenje verige

$$= A_p \exp(-E_p/RT)$$

k_t = konst. hitrosti za zaključitev polimerne verige

$$= A_t \exp(-E_t/RT)$$

k_d = konst. hitrosti za toplotno razgradnjo iniciatorja

$$= A_d \exp(-E_d/RT)$$

[M] = konc. monomera

[I] = konc. iniciatorja

$k_{tr}[CTA]$ = hitrost verižnega transfera

$$= \sum (k_{tr1}[CTA_1] + k_{tr2}[CTA_2] + \dots)$$

CTA = sredstvo za verižni transfer

A_p, A_d, A_t = kolizijski frekvenčni faktorji za širjenje verige, razgradnjo iniciatorja in zaključitev verige

E_p = aktivacijska energija za širjenje verige

E_t = aktivacijska energija za zaključitev verige

E_d = aktivacijska energija za razgradnjo iniciatorja

R = splošna plinska konst. = 1,98 cal K⁻¹mol⁻¹[8,29 JK⁻¹ mol⁻¹]

T = temperatura (°C + 273 = K)

C = stopnja konverzije monomera (0 ---> 1,0, kjer je 1,0 je 100 % konverzija)

a = prilagoditveni parameter

b_{jk} = empirično izpeljana konstanta

m, l = katerokoli celo število večje kot 0

j, k = katerokoli celo število večje kot 0

Y_j = reakcijske spremenljivke = η , MW, [P], X_n , C, t, itd.

η = viskoznost

MW = molekulska masa

[P] = konc. polimera

t = čas

Sledi primer kako določimo polnitveni profil iniciatorja in nato uporabimo v predloženem izumu. Po izbrani vrednosti za X_n izračunamo spremenljiv polnitveni profil iniciatorja, ki se ujema z izbranim polnitvenim profilom monomera, tako da X_n vrednost vzdržujemo konstantno med polimerizacijo (enačba 1 z uporabo ustreznih k_p , k_t , k_d , k_{tr} , f_p , vrednosti aktivacijske energije in predhodno izbrane f_p soodvisnosti). Polnitveni profil iniciatorja določimo z izračunom nove vrednosti za $[I]$ v izbranih časovnih intervalih med polimerizacijo npr. do približno 100-krat na minuto. Uporaba računalniškega programa je prednostna za te izračune. Če niso prisotni verižni transferni učinki, enačba 3 predstavlja preurejeno obliko enačbe 1 in jo uporabimo za izračun $[I]$:

$$[I] = (k_p[M])^2 / 2k_d k_{tr} f_p (X_n)^2 \quad [3]$$

Začetno vrednost za količino iniciatorja, ki jo dodamo med izbrano časovno periodo (npr., 0,5 do približno 1 sekunda), izračunamo za izbrano časovno periodo, pri čemer uporabimo vrednost za koncentracijo monomera, utemeljeno na količini, ki bi jo dodali v skladu z izbranim polnitvenim profilom monomera v izbranem časovnem intervalu ali z izmerjeno pretočno hitrostjo monomera, temperaturnimi podatki, podatki konstantne hitrosti polimerizacije monomera in podatki konstantne hitrosti razkroja iniciatorja. Nato izračunamo novo vrednost za koncentracijo monomera utemeljeno na količini, ki bi jo dodali med drugim izbranim časovnim porastom v skladu z izbranim polnitvenim profilom monomera za drugi izbrani časovni porast, pri čemer vzamemo v račun količino monomera polimeriziranega na osnovi hitrosti polimerizacije z uporabo temperaturnih podatkov, podatkov konstantne hitrosti polimerizacije monomera, podatkov konstantne hitrosti razkroja iniciatorja in količine iniciatorja, ki jo dodamo med prvim izbranim časovnim porastom. Novo vrednost za $[M]$ ki jo izračunamo za izbran časovni porast, nato uporabimo, da izračunamo novo vrednost za $[I]$ skladen s PMWR in naslednja točka v polnitvenem profilu iniciatorja je s tem definirana. To sekvenco izračunov (ena ponovitev) nato ponovimo pri katerikoli potrebnih ali želenih frekvenci, kot npr. vsakih 0,5 sekund do približno vsakih 5 minut, zadostni za nadaljnje definiranje polnitvenega profila iniciatorja za celotno polimerizacijo. Izračunani polnitveni profil iniciatorja nato uporabimo pri dejanski polimerizaciji v skladu s predhodno izbranimi pogoji.

Faktor učinkovitosti polimerizacije (f_p) izrazimo kot funkcijo ene ali več reakcijskih spremenljivk, npr. stopnje konverzije monomera (C), viskoznosti (η), molekulske mase (MW), koncentracije polimera ($[P]$), X_n ali časa (kjer Y_j v enačbi 2

predstavlja reakcijske spremenljivke). Če uporabimo čas, kot reakcijsko spremenljivko se le-ta odraža nazaj na konverzijo monomera za dano vrsto reakcijskih pogojev. Npr., če konverzijo monomera (C) izberemo kot reakcijsko spremenljivko potem ima enačba 2 obliko enačbe 4:

$$f_p = a + \sum_{k=1}^m b_{1k} C^k \quad [4]$$

če je $j, m = 1$ in kjer so ustrezni parametri a in b_{1k} empirično določeni z regresijsko analizo, da zagotovimo najboljšo prilagoditev čez celotno območje konverzije monomera (C) za PMWR pri izbrani X_n vrednosti (vrednosti za j, k, m in l so na splošno v območju od 1 do 3). Vrednosti f_p so lahko v območju od 1 do približno 0,01 med polimerizacijo, najbolj običajno od približno 0,9 do približno 0,3 odvisno od uporabljenega iniciatorja, stopnje konverzije monomera, koncentracije polimera (trdnih snovi), molekulske mase polimera, obsega kletkastih rekombinatnih reakcij ipd. Značilno se f_p spremeni samo rahlo v obdobju v katerem se pretvori 10 do približno 30 % monomera, vendar lahko enakomerno pade, če je napredek konverzije monomera od približno 50 do približno 90 % ali več. Izpeljava ustrezne soodvisnosti za f_p kot funkcije polimerizacijskih pogojev in prilagoditev polnitvenega profila iniciatorja utemeljenega na predhodno izbranem polnitvenem profilu monomera med polimerizacijo so bistvene lastnosti postopka v smislu predloženega izuma.

Naslednji postopek je primer kako f_p soodvisnost lahko eksperimentalno določimo in nato uporabimo v predloženem izumu. Kot začetno točko uporabimo znano literaturno vrednosti za f_i izbranega iniciatorja, začetno vrednost 1 uporabimo za f_p skupaj s podatki za konstantno polimerizacijsko hitrost (dobljeno iz standardnih literaturnih virov ali eksperimentalno določeno) in primeren predhodno izbran polnitveni profil monomera uporabimo, da izračunamo polnitveni profil iniciatorja (opisano zgoraj) za polimerizacijo monomera, kot npr. metil metakrilata. Polimerizacijo nato vodimo ob uporabi izbranega monomera in izračunanega polnitvenega profila iniciatorja in vzorce vzamemo med polimerizacijo za kasnejšo analizo konverzije monomera, molekulske mase in MWD. Če vzamemo za osnovo ugotovljene molekulske mase in spremembe v MWD kot funkcijo konverzije monomera, naredimo prilagoditve k originalno izbrani f_p soodvisnosti, da utemeljimo deviacije od želene konverzije ali ciljev MWD in izdelamo novo ciljno f_p soodvisnot z uporabo agresijske analize. Koeficienti iz regresijske analize postanejo konstante a in b_{jk} v enačbi 2. Drugo polimerizacijo nato izvedemo z uporabo nove f_p soodvisnosti in

vzorke vzamemo kot prej za primerjavo konverzije in MWD s ciljnim vrednostmi. Ta pristop ponavljamo dokler ne dobimo f_p soodvisnosti katere rezultat je, da dosežemo želene MWD. Strokovnjaku je jasno, da lahko uporabimo druge lastnosti, ki so soodvisne z MWD. Alternativno lahko pričnemo postopek za določevanje f_p soodvisnosti s privzemanjem posebne soodvisnosti, kot npr. linearne oblike enačbe 2 (npr., $f_p = \{1-C\}$) in nato razvijemo modificirane verzije kot je opisano zgoraj.

Prilagoditveni parameter a upošteva faktorje, ki niso upoštevani s posebno Y_j spremenljivko, ki je izbrana. Npr. modifikacije f_p ali določitev f_p soodvisnosti (enačba 2) ima lahko naslednjo obliko:

$$f_p = \{a - C\}$$

kjer je a = funkcija (viskoznosti, MW, $[P]$, X_n , stranskih reakcij, ki porabljajo iniciator itd.); b_{11} je - 1; Y_1 je konverzija monomera C. V drugi obliki je enačba 2 lahko:

$$f_p = \{a - (\eta_c/\eta_o)\}$$

kjer je a = funkcija (MW, $[P]$, C, X_n , stranskih reakcij, ki porabljajo iniciator itd.); b_{11} je - 1; Y_1 je η_c/η_o , kjer je η_o začetna viskoznost, η_c je viskoznost pri določeni konverziji monomera. V naslednji obliki je enačba 2 lahko:

$$f_p = \{a + C - C^2 - [P]\}$$

kjer je a = funkcija (viskoznosti, MW, X_n , stranskih reakcij, ki porabljajo iniciator itd.) b_{11} je 1; b_{12} je - 1; b_{21} je - 1; Y_1 je konverzija monomera, C; Y_2 je koncentracija polimera $[P]$.

Ena izvedba enačbe 2 je:

$$f_p = \{a + b_{11}C + b_{12}C^2\}$$

kjer je C konverzija monomera in so a , b_{11} in b_{12} konstante.

Ko enkrat definiramo f_p soodvisnost in polnitvene profile monomera in iniciatorja za določene pogoje, polimerizacijo lahko vodimo ponovljivo, prednostno s predhodno

programiranim regulatorjem z uporabo predhodno izbranega monomera in izračunanih polnitvenih profilov iniciatorja. Nastali polimer ima želeno ozko MWD, nastalo od konstantne stopnje polimerizacije, ki jo vzdržujemo med le-to.

Za polimerizacije z gelnim ali Trommsdorfovim učinkom k_p , k_t hitrostne konstante v enačbi 1 ne izražajo dejanskih polimerizacijskih hitrosti vseskozi v posebni polimerizaciji. Pri teh polimerizacijah je padec hitrosti difuzije polimernih radikalov pri neki točki, ki na ta način zniža učinkovito hitrost zaključitve in povzroči signifikanten porast celotne hitrosti polimerizacije ali samo pospeševanje. Podatke za hitrost širjenja in zaključitve ($k_p/k_t^{0.5}$) za te polimerizacije lahko izpeljemo iz eksperimentalnih podatkov konverzije monomera pri različnih temperaturah. Eksperimentalne podatke lahko podvržemo matematičnemu modeliranju z uporabo tržno dosegljivih regresijskih analiz in modelne simulacijske računalniške programske opreme, da dobimo kinetične hitrostne parametre, uporabljene v enačbi 1. Na ta način k_p , k_t podatki in podatki aktivacijske energije (E_p , E_t) izražajo polimerizacijsko kinetiko, ki šteje za Trommsdorfov učinek. V primeru, kjer pride do Trommsdorfovega učinka pri neki vmesni točki med polimerizacijo, npr. pri približno 50 ali 90 % konverziji monomera, ima enačba 1 dva dela, ki opisujeta celoten polimerizacijski postopek: prvi uporablja k_p , k_t podatke aktivacijske energije in predstavljajo polimerizacijo do 50 % (ali 90 %) konverzije in druga oblika uporablja k_p , k_t podatke aktivacijske energije in predstavljajo polimerizacijo od 50 % (ali 90 %) konverzije monomera do popolne. Določitev f_p soodvisnosti za uporabo v tej obliki enačbe 1 naredimo na enak način kot je opisano zgoraj.

Če vodimo izotoplotno polimerizacijo in ni signifikantnega Trommsdorfovega učinka, X_n ostane relativno konstanten med polimerizacijo, če $[M]/\{f_p[I]\}^{0.5}$ razmerje vzdržujemo konstantno z uravnoteženjem hitrosti polnitve monomera in iniciatorja in f_p v skladu z enačbo 1 (v odsotnosti verižnih transfernih učinkov). Če ne uporabimo izotoplotne polimerizacije, npr. če želimo stopenjske temperaturne profile ali če izotoplotnih pogojev ne dosežemo z lahkoto potem, k_p , k_t in k_d variirajo kot funkcija temperature in to moramo upoštevati pri vzdrževanju ciljne X_n vrednosti z uporabo aktivacijskih energij v zvezi z enačbo 1. Če polnitveni profil iniciatorja izračunamo z uporabo PMWR za izbran X_n je razlika med hitrostjo spremembe koncentracije monomera in iniciatorja med polimerizacijo spremenljiva, kar vodi do razširitve MWD kot opazimo pri običajnih postopkih, kjer vse monomere in vse iniciatorje šaržiramo v reaktor istočasno.

Vrednosti k_d , k_p , k_t , k_{tr} in f_i in njihove temperaturne odvisnosti (aktivacijske energije) lahko dobimo iz dobro znanih referenc iz literature, kot npr. Polymer Handbook od J. Bandrup and E.H. Immergut (tretja izdaja, John Wiley & Sons, 1989) ali določimo z ustaljenimi eksperimentalnimi postopki kot je opisano v Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volume 13, str. 847-852 (druga izdaja, John Wiley & Sons, 1988) ali proizvedemo iz eksperimentalnih podatkov konverzije monomera, dobljenih pri različnih temperaturah z uporabo regresijske analize matematičnih modelnih postopkov. Če se na koncentracije ali razmerja monomera, iniciatorja ali sredstva za verižni transfer ($[M]$, $[I]$, $[CTA]$) sklicujemo tako kot npr. v enačbi 1 le-to razumemo tako, da uporabimo trenutne koncentracije za te materiale t.j. nezreagirani monomer, nedisociirani iniciator (t.j. iniciator, ki še ni razgrajen) oz. nezreagirano sredstvo za verižni transfer.

Sredstva za verižni transfer tudi lahko dodamo k reakciji polimerizacije za kontroliranje velikosti molekulske mase polimera. Čeprav ni potrebno za postopek v smislu predloženega izuma pa so sredstva za verižni transfer posebno koristna za omejevanje povprečne stopnje polimerizacije, če želimo polimere z nizko molekulsko maso. Če uporabimo sredstvo za verižni transfer moramo izračunati tako polnitveni profil iniciatorja kot tudi polnitveni profil sredstva za verižni transfer med polimerizacijo z uporabo PMWR, da vzdržujemo ciljno X_n vrednost. V PMWR se $[CTA]$ nanaša na katerikoli material, ki povzroči, da pride do verižnega transfera, t.j. reagira z radikalom in zaključi njegovo širjenje in transferira radicalske vrste na material, ki deluje kot sredstvo za verižni transfer. Zato $k_{tr}[CTA]$ predstavlja srednjo hitrost verižnega transfera, ki vključuje vse vrste, ki lahko delujejo kot sredstva za verižni transfer: monomere, topila, kot tudi običajna sredstva za verižni transfer, ki so namensko dodana za kontroliranje molekulske mase.

V izvedbi v smislu izuma polimerizacijski postopek obsega (a) izbiranje stopnje polimerizacije, (b) izbiranje polnitvenega profila monomera za želen polimer (c) računanje polnitvenega profila iniciatorja, utemeljeno na soodvisnosti med izbrano stopnjo polimerizacije in koncentracijo monomera, koncentracijo iniciatorja, reakcijsko temperaturo in faktorjem učinkovitosti polimerizacije, kjer faktor učinkovitosti polimerizacije lahko npr. izrazimo kot funkcijo reakcijskih sprejemljivk, ki povzročijo učinkovitost iniciatorja, emperično izpeljemo in je manj kot ena za vsaj en del polimerizacije, (d) dodajanje monomera v reakcijsko posodo v skladu z izbranim polnitvenim profilom monomera, (e) dodajanje iniciatorja v reakcijsko posodo v skladu z izračunanim polnitvenim profilom iniciatorja in (f) vzdrževanje reakcijskih pogojev

zadostno časovno periodo po celotnem dodatku monomera in iniciatorja, da jim dopustimo, da vsi reagirajo, da dobimo približno konstantno stopnjo polimerizacije za polimer med polimerizacijskim postopkom. Postopek v smislu izuma omogoča, da dobimo več kot približno 90 % konverzijo (masno) monomera v polimer, če reakcijske pogoje vzdržujemo zadostno časovno periodo po celotnem dodatku monomera in iniciatorja.

V eni izvedbi v smislu izuma monomer in iniciator, ki ju dodamo v reakcijsko posodo, kontroliramo kontinuirno s sredstvi primernimi za določitev dodanih količin, dodane količine primerjamo s predhodno določenimi profilnimi vrednostmi za dodan monomer in dodan iniciator kot funkcijo časa in polnitveni profil monomera in iniciatorja ustrezno naravnamo kadar razlika med predhodno določenimi profilnimi vrednostmi za dodan monomer ali dodan iniciator in dodanimi količinami ni nič.

V prednostnem postopku vodenja polimerizacije količine monomera in iniciatorja, ki jih polnimo v reaktor pri kateremkoli danem času, konstantno kontroliramo skupaj s temperaturo in primerjamo s predhodno določenimi ciljnim vrednostmi vpeljanimi s PMWR. Pri katerem koli odstopanju od ciljnih vrednosti za dodan monomer, dodan iniciator in temperaturo (npr. kadar razlika med predhodno določenimi profilnimi (ciljnimi) vrednostmi za dodan monomer in iniciator in količinami, ki jih dodamo ni nič) nato postopamo z naravnavanjem hitrosti dodajanja monomera ali iniciatorja, da ponovno ustalimo profilne vrednosti za reakcijsko temperaturo (v primeru izotoplotne polimerizacije) in X_n . Frekvenca s katero kontroliramo količine monomera in iniciatorja in temperaturo lahko široko variira odvisno od naprav in pripomočkov, ki so na voljo za take meritve. Sredstva primerna za merjenje količin monomera in iniciatorja, ki jih dodamo pri kateremkoli danem času, vključujejo senzorce, vezane na vsebnike za polnitev monomera in iniciatorja, z obremenilnimi celicami, merilnimi metri in - line in podobnimi napravami. Najbolj prednostno je kontinuirno kontroliranje, vendar meritev narejena od 5 do 10 pa do približno 30 x na minuto predstavlja želeno frekvenčno območje z ustreznim naravnavanjem polnitvenega profila iniciatorja. Ugotovljene spremembe v polnitvenem profilu monomera ali reakcijski temperaturi od ciljnih profilnih vrednosti, uporabimo na kontinuirni osnovi med polimerizacijo, da uskladimo hitrost polnitve iniciatorja.

Bolj uglajen postopek za kontroliranje X_n lahko dosežemo z merjenjem koncentracije monomera s primernimi sredstvi na kontinuirni osnovi med polimerizacijo in prilagajanjem polnitvenega profila iniciatorja, da zadostimo izbrani X_n vrednosti.

Način primeren za merjenje koncentracije monomera v postopku (in-process) vključuje uporabo vzorčne zanke pritrjene na reakcijsko posodo, ki cirkulira majhen značilen del reakcijske zmesi skozi celico, ki vsebuje detekcijsko napravo, kot npr. ultravioletni ali IR detektor, detektor refrakcijskega indeksa in podobne in nato vrne vzorec reakcijske zmesi v glavno reakcijsko posodo. Kalibracijske krivulje, ki se nanašajo na spektroskopske rezultate koncentracije monomera uporabimo, da zagotovimo trenutno vrednost za koncentracijo monomera.

Na podoben način lahko izmerimo s primernimi sredstvi volumsko viskoznost vsebine reakcijske posode, da določimo, če so potrebne prilagoditve polnitvenega profila iniciatorja. Način primeren za merjenje volumske viskoznosti pri kateremkoli danem času vključuje uporabo in-line viskoznostnega poskusa in nato primerjavo izmerjene viskoznosti v masi z eksperimentalnimi soodvisnostmi viskoznosti, koncentracije polimera, molekulske mase in temperature. Npr. volumsko viskoznost za vsebino reakcijske posode lahko izmerimo na kontinuirni osnovi z načinom primernim za merjenje viskoznosti in polnitveni profil monomera in iniciatorja lahko ustrezno prilagodimo med postopkom polimerizacije, osnovano na uporabi volumske viskoznosti v polimerizacijski kinetični soodvisnosti med stopnjo polimerizacije in koncentracijo monomera, koncentracijo iniciatorja, reakcijsko temperaturo in faktorjev učinkovitosti polimerizacije, da zadostimo predhodno določenemu cilju za stopnjo polimerizacije.

Polimerizacije vodimo s pripravo ločenih polnitev monomerne zmesi in iniciatorske zmesi in dajanjem le-teh v reakcijsko posodo. Reakcijska posoda lahko vsebuje razredčilo. Npr., zato da pomagamo pri mešanju in toplotnem transferu vsebine reaktorja lahko reakcijska posoda vsebuje majhno količino razredčila, kot npr. polimera, topila ali dodatni monomer in njihove zmesi. Fakultativna uporaba razredčila na ta način je v tehniki včasih znana kot uravna (heel process) postopek. Uravnava (heel) lahko obsega od približno 5 do približno 30 % celotne količine materialov, ki jih damo v reaktor, prednostno od približno 10 do 20 %. V primeru, kjer monomer uporabimo kot katerikoli del uravnave je ta količina monomera vključena pri izračunu polnitvenega profila iniciatorja, potrebnega, da zadostimo PMWR.

Polnitev monomera lahko sestoji iz posameznega monomera ali zmesi monomerov. Uporabimo lahko mnogovrstno polnitev različnih monomerov ali monomernih zmesi. Mnogovrstne polnitve monomera imajo lahko različne polnitvene hitrosti,

zato da kontroliramo vgradnjo monomerov različnih reaktivnosti, kot npr. akrilnih estrov in stirenskih derivatov. V takem primeru moramo izpeljati bolj kompleksno obliko polimerizacijske kinetične soodvisnosti, npr. enačbo 1 moramo izpeljati v skladu z dobro znano enačbo sopolimera, osnovano na uporabi razmerij monomernih reaktivnosti in križnih zaključitvenih hitrostnih konstant (Polymer Handbook, ibid.). Polnitev monomera lahko vsebuje majhno količino iniciatorja, prednostno ne več kot do približno 10 mas.% celotnega iniciatorja, ki ga uporabimo pri polimerizaciji; najbolj prednostno polnitev monomera ne vsebuje iniciatorja. Če je v polnitvi monomera prisoten neki iniciator, potem to količino vzamemo v račun ko računamo polnitveni profil iniciatorja. Polnitev monomera lahko vsebuje tudi majhno količino razredčila, prednostno ne več kot približno 10 do približno 40 mas.% celotnega razredčila, ki ga uporabimo pri polimerizaciji.

Na podoben način lahko polnitev iniciatorja sestoji iz posameznega iniciatorja ali zmesi iniciatorjev. Uporabimo lahko mnogovrstne polnitve različnih iniciatorjev. Mnogovrstne polnitve iniciatorja imajo lahko različne polnitvene hitrosti, zato da zagotovimo iniciatorje različnih reaktivnosti; to je zlasti prednostno v primeru kjer raje uporabimo stopenjske temperaturne profile kot izotoplotne pogoje. V primeru, kjer uporabimo mnogovrstne polnitve iniciatorja izraz iniciator v enačbi 1 postane vsota individualnih izrazov za iniciatorje, t.j. $2f_p k_d [I] = \Sigma(2f_{i1} f_{p1} k_{d1} [I_1] + 2f_{i2} f_{p2} k_{d2} [I_2] + \dots)$.

Vsega monomera in iniciatorja ne damo istočasno. Dodatki so lahko v različnih oblikah, kot npr. kontinuirna polnitev ali več hitrih dodatkov deležev monomera ali iniciatorja v teku neke časovne periode. Primeren polnitveni profil monomera je lahko katerikoli profil, ki dopušča kasnejšo selekcijo polnitvenega profila iniciatorja, tako da lahko zadostimo pogojem PMWR za vzdrževanje želenega konstantnega X_n med polimerizacijo, ne da bi presegli meje namena reaktorja, npr. kontroliranja eksotermnosti polimerizacije. Med oblikami polnitvenih profilov monomera, koristnim v tem izumu, so tiste kjer monomer dodamo (a) pri nespremenjeni hitrosti vseskozi med njegovim dodajanjem, (b) pri stalno naraščajoči ali padajoči hitrosti vseskozi med njegovim dodajanjem, (c) pri stalno naraščajoči hitrosti za začetni del in pri stalno padajoči hitrosti za zadnji del med njegovim dodajanjem, (d) pri alternativno naraščajočih in padajočih hitrostih vseskozi med njegovim dodajanjem ali (e) pri stalno padajoči hitrosti za začetni del in pri stalno naraščajoči hitrosti za zadnji del med njegovim dodajanjem. V drugi obliki polnitvenega profila monomera na katerega se sklicujemo kot na večstopenjski dodatek, lahko uporabimo kombinacijo

polnitvenih profilov (a), (b) in (c) opisano zgoraj, kjer monomer dodamo v reakcijsko posodo v raznih stopnjah, ki obsegajo (i) prvo stopnjo v kateri dodamo približno 5 do približno 20 mas.% celotnega monomera pri približno konstantno naraščajoči hitrosti v periodi približno 10 do približno 40 minut, (ii) drugo stopnjo v kateri približno 30 do približno 70 mas.% celotnega monomera dodamo pri približno konstantni hitrosti v periodi približno 10 do približno 60 minut in (iii) končno stopnjo v kateri ostanek monomera dodamo pri približno konstantno padajoči hitrosti v periodi približno 20 do približno 120 minut.

Potem ko dodamo celotne polnitve monomera in iniciatorja v reakcijsko posodo, reakcijske pogoje vzdržujemo nek dodaten čas, da dopustimo, da se iniciator popolnoma razgradi in reagira s preostalim monomerom. Na ta način lahko dosežemo visoke konverzije monomera, npr. večje kot približno 90 mas.% monomera v polimer, prednostno večje kot približno 95 % in bolj prednostno večje kot približno 97 %. Zgornjo mejo odstotne konverzije monomera določimo s termodinamičnimi faktorji in variira odvisno od vsebovanih monomerov in uporabljenih temperatur v polimerizacijskem postopku. Časovne periode, dodajanja omenjene zgoraj, so značilne za mnoge polimerizacijske sisteme, toda točni časi dodajanja lahko široko variirajo odvisno od ekzaktnih monomerov in srednje hitrosti polimerizacije, ki so pri tem vključene. Za večstopenjsko dodajanje monomera smo ugotovili, da zagotavlja optimalno kontroliranje količine toplote, ki se razvije med polimerizacijo iz česar sledi v prednostnem postopku zagotavljanje izotoplotnih pogojev vseskozi med polimerizacijo v mejah oddajanja toplote in sposobnostih ohlajevanja običajnih reakcijskih posod. Polnitveni profili monomera opisani zgoraj so predstavniki širokega območja profilov, primernih za uporabo v predloženem izumu in niso namenjeni za omejevanje izuma.

V specifičnem primeru polimeriziranja alkil akrilatnih in alkil metakrilatnih monomerov lahko dodamo monomerno zmes v reakcijsko posodo v raznih stopnjah v katerih približno 5 do približno 10 % celotnega monomera dodamo pri konstantno naraščajoči hitrosti v teku približno 10 do približno 15 minut med prvo stopnjo, približno 40 do približno 60 % celotnega monomera dodamo pri enakomerni hitrosti v teku približno 20 do približno 40 minut med drugo stopnjo in ostanek monomera dodamo pri konstantno naraščajoči hitrosti v teku približno 45 do približno 60 minut med tretjo stopnjo. Točno količino monomera in polnitvene čase lahko rahlo variiramo odvisno od specifičnih uporabljenih monomerov in izbrane polimerizacijske temperature. Količine in hitrosti dodajanja, uporabljene zgoraj, so

primerne za reakcijske temperature približno 100 do 120 °C. Če kakorkoli uporabimo nižje temperature, rahlo počasnejšo hitrost dodajanja uporabimo za vzdrževanje kontroliranja eksotermnosti med polimerizacijo.

Polimere z uporabo postopka v smislu izuma lahko pripravimo s širokim izborom pogojev. Npr. reakcije lahko potekajo pri inertni atmosferi pri temperaturah od približno 20 do 150 °C odvisno od uporabljenih sistemov monomerov in iniciatorja. Uporabimo lahko izotoplotni stopenjski temperaturni profil ali eksotermne postopke. Kot je znano strokovnjakom, sta čas in temperatura polimerizacijske reakcije odvisna od izbire iniciatorja in ju lahko ustrezno variiramo. Npr. v primeru emulzijske polimerizacije lahko uporabimo temperature od sobne temperature, npr. približno 20 °C do približno 80 °C z določenimi redoks iniciatorskimi sistemi. Dodatno lahko uporabimo toplotno aktivirane iniciatorje, kot npr. persulfatne soli, terc.-butil peroksalat, terc.-butil perbenzoat in terc.-butil peroksid v temperaturnem območju približno 20 °C do približno 150 °C za emulzijske polimerizacije.

Iniciatorji koristni za ta polimerizacijski postopek so katerekoli od dobro znanih spojin, ki proizvajajo proste radikale, kot npr. peroksi, hidro peroksi in azo iniciatorji, ki vključujejo acetilni peroksid, benzoilni peroksid, lavroilni peroksid, terc.-butilni peroksiizobutirat, kaproilni peroksid, kumenski hidroperoksid, 1,1-di(terc.-butilperoksi)-3,3,5-trimetilcikloheksan, azobisizobutironitril in terc.-butilni peroktoat. Uporaba iniciatorja je normalno med 0,025 in 1 mas.% glede na celotno maso monomerov in bolj prednostno od 0,05 do 0,5 mas.% odvisno od vsebovanih monomerov.

Sredstva za verižni transfer tudi lahko uporabimo za kontroliranje molekulske mase polimera. Prednostna verižna transferna sredstva so alkil merkaptani, kot npr. butil merkaptan, lavril merkaptan (tudi znan kot dodecil merkaptan), terc.-dodecil merkaptan, ogljikov tetraklorid, ogljikov tetrabromid in podobno. Uporabljene koncentracije verižnega transfernega sredstva so od 0 do približno 2 mas.%, pri čemer višje koncentracije uporabimo za polimere z nižjo molekulsko maso.

Med razredčili primernimi za uporabo pri polimerizaciji so aromatski ogljikovodiki (kot npr. benzen, toluen, ksilen in aromatske nafte), klorirani ogljikovodiki (kot npr. etilen diklorid, klorobenzen in diklorobenzen), estri (kot etil propionat ali butil acetat), alifatski ogljikovodiki, npr. (C₆-C₂₀)alifatski ogljikovodiki (kot npr. cikloheksan, heptan in oktan), petrolejska bazna olja (kot npr. parafinska in naftenska olja)

ali sintetična bazna olja. Sintetična bazna olja vključujejo: poli-(alkilmetakrilatne) aditive mazalnega olja; olefinske sopolimerne (OCP) aditive mazalnega olja, kot npr. poli(etilen-propilen) ali poli(izobutilen); hidrogenirane sopolimere stirena-diena (HSD), kot npr. poli(stiren-butadien); in podobno.

Razredčila lahko dodamo k monomerni zmesi pri čemer jih v tem primeru dodamo v reakcijsko posodo skupaj z monomerno polnitvijo. Razredčila uporabimo tudi, da zagotovimo inertno topilno uravnava za polimerizacijo, pri čemer jih v tem primeru dodamo v reakcijsko posodo predno začnemo s polnitvami monomera in iniciatorja, da zagotovimo ustrezen volumen tekočine v reakcijski posodi, da izboljšamo dobro mešanje polnitev monomera in iniciatorja, zlasti v začetnem delu polimerizacije. Če uporabimo mazalno olje kot razredčilo lahko le-to vsebuje nenasičene nečistote, ki lahko motijo polimerizacijski postopek. Željeno je omejiti nivo teh nečistot v mazalnem olju, da minimiziramo stranske reakcije; zato so prednostna za uporabo kot razredčila v smislu izuma mazalna olja z bromovim številom manjšim kot približno 12 (bromovo število je standardno analitično merilo količine nenasičenih materialov prisotnih v materialu). Prednostno naj bodo materiali, ki jih izberemo kot razredčila v bistvu nereaktivni napram iniciatorjem ali intermedijem pri polimerizaciji, da minimiziramo stranske reakcije kot npr. verižni transfer in podobno. To je zlasti pomembno, če so želene zelo ozke porazdelitve molekulske mase. Razredčilo je lahko tudi katerikoli polimerni material, ki deluje kot topilo in je drugače kompatibilno z monomeri in polimerizacijskimi ingredientii, ki jih uporabimo. Zlasti prednostno kot razredčilo je polimer, ki nastane z uporabo monomerov, ki jih polimeriziramo.

Monomeri uporabljeni v predloženem izumu so lahko katerikoli monomeri sposobni polimerizacije sami s seboj (homopolimeri) ali somonomeri (sopolimeri) in ki so relativno topni v nastalem homopolimeru ali sopolimeru. Prednostno so monomeri monoetilensko nenasičeni monomeri. Polietilensko nenasičeni monomeri, ki vodijo do premreženja med polimerizacijo, pri čemer v tem primeru koncept kontroliranja molekulske mase izgubi svojo pomembnost, so na splošno neželeni. Polietilensko nenasičeni monomeri, ki ne vodijo do premreženja ali samo do premreženja majhne stopnje, npr. butadien, so zadovoljivi somonomeri. Majhne količine monomerov, ki se dajo premrežiti, so lahko prisotne v monomerni zmesi toliko časa, dokler njihova prisotnost ne vpliva znatno na kontroliranje molekulske mase in MWD v skladu s PMWR.

Ena vrsta primernih monoetilensko nenasičenih monomerov so vinilaromatski monomeri, ki vključujejo med drugim stiren, α -metilstiren, viniltoluen, p-metilstiren, etilvinilbenzen, vinilnaftalen, vinilksilen, in podobne. Vinilaromatski monomeri lahko vključujejo tudi njihove ustrezno substituirane nasprotke, kot npr. halogenirane derivate, t.j. take, ki vsebujejo eno ali več halogenskih skupin, kot npr. fluor, klor ali brom; in nitro, ciano, alkoksi, haloalkilne, karbalkoksi, karboksi, amino, alkilamino derivate in podobne.

Druga vrsta primernih monoetilensko nenasičenih monomerov so obročne spojine, ki vsebujejo dušik, kot npr. vinilpiridin, 2-metil-5-vinilpiridin, 2-etil-5-vinilpiridin, 3-metil-5-vinilpiridin, 2,3-dimetil-5-vinilpiridin, 2-metil-3-etil-5-vinilpiridin, z metilom substituirani kinolini in izokinolini, N-vinilkaprolaktam, N-vinilbutirolaktam, N-vinilpirolidon in podobni.

Druga vrsta primernih monoetilensko nenasičenih monomerov so substituirani etilenski monomeri, kot npr. vinil acetat, vinil klorid, vinilfluorid, vinil bromid, viniliden klorid, viniliden fluorid, viniliden bromid, akrilonitril, metakrilonitril, akrilna kislina in ustrezni amidi in estri, metakrilna kislina in ustrezni amidi in estri.

Zlasti prednostna vrsta derivatov akrilne in metakrilne kisline je predstavljena z alkil akrilatom, alkil metakrilatom, substituiranim alkil akrilatom in metakrilatom in substituiranimi akril amidnimi in metakril amidnimi monomeri. Vsak od monomerov je lahko posamezen monomer ali zmes z različnim številom ogljikovih atomov v alkilnem delu. Prednostno monomere izberemo iz skupine, ki sestoji iz (C_1 - C_{24})alkil metakrilatov, (C_1 - C_{24})alkil akrilatov, hidroksi(C_2 - C_6)alkil metakrilatov, hidroksi- (C_2 - C_6)alkil akrilatov, dialkilamino(C_2 - C_6)alkil metakrilatov, dialkilamino- (C_2 - C_6)alkil akrilatov, dialkilamino(C_2 - C_6)alkil metakrilamidov in dialkilamino(C_2 - C_6)alkil akrilamidov. Alkilni del vsakega monomera je lahko linearen ali razvejen.

Posebno zanimiva je izdelava polimerov za uporabo kot aditivi mazalnega olja z dobrimi dispergirnimi lastnostmi ali lastnostmiboljševalca indeksa disperznosti in viskoznosti, kjer monomer obsega od približno 70 do 98 mas.% monomera izbranega iz skupine, ki sestoji iz (C_1 - C_{24})alkil metakrilatov in (C_1 - C_{24})alkil akrilatov in od približno 2 do približno 30 mas.% monomera izbranega iz skupine, ki sestoji iz hidroksi(C_2 - C_6)alkil metakrilatov in hidroksi(C_2 - C_6)alkil akrilatov, kjer je število atomov ogljika v alkilnih skupinah v povprečju od približno 7 do približno 14 in ima polimer npr. masno povprečno molekulsko maso (M_w) od približno 20000 do

približno 1 000 000.

V drugi izvedbi v smislu izuma monomer obsega približno 60 do približno 100 mas.% monomera izbranega iz skupine, ki sestoji iz (C_1 - C_{24})alkil metakrilatov in (C_1 - C_{24})alkil akrilatov, kjer ti monomeri lahko obsegajo (a) 0 do približno 40 % alkil metakrilata ali alkil akrilata, v katerem alkilna skupina vsebuje od 1 do 6 atomov ogljika, ali njunih zmesi, (b) od približno 30 do približno 90 % alkil metakrilata ali alkil akrilata, v katerem alkilna skupina vsebuje od 7 do 15 atomov ogljika, ali njunih zmesi in (c) 0 do približno 40 % alkil metakrilata ali alkil akrilata, v katerem alkilna skupina vsebuje od 16 do 24 atomov ogljika, ali njunih zmesi; in 0 do približno 40 % monoetilensko nenasičenega monomera (d). Vsi odstotki so masni in bazirajo na celotni masi polimera in je celota (a), (b), (c) in (d) enaka 100 % mase polimera.

Primeri monomera (a), alkil metakrilata ali alkil akrilata, kjer alkilna skupina vsebuje od 1 do 6 atomov ogljika (tudi imenovani "kratki" alkil metakrilat ali alkil akrilat) so metil metakrilat (MMA), metil in etil akrilat, propil metakrilat, butil metakrilat (BMA) in akrilat (BA), izobutil metakrilat (IBMA), heksil in cikloheksil metakrilat, cikloheksil akrilat in njihove kombinacije. Prednostni kratki alkil metakrilati so metil metakrilat, butil metakrilat, izobutil metakrilat ali njihove zmesi. Bolj prednostna kratka alkil metakrilata sta metil metakrilat in butil metakrilat.

Primeri monomera (b), alkil metakrilata ali alkil akrilata kjer alkilna skupina vsebuje od 7 do 15 atomov ogljika (tudi imenovani "srednji" alkil metakrilati ali alkil akrilati), so 2-etilheksil akrilat (EHA), 2-etilheksil metakrilat, oktil metakrilat, decil metakrilat, izodecil metakrilat (IDMA, ki bazira na razvejeni (C_{10})alkilni izomerni zmesi), undecil metakrilat, dodecil metakrilat (tudi znan kot lavril metakrilat), tridecil metakrilat, tetradecil metakrilat (tudi znani kot miristil metakrilat), pentadecil metakrilat in njihove kombinacije. Koristni so tudi: dodecil-pentadecil metakrilat (DPMA), zmes linearnih in razvejenih izomerov dodecil, tridecil, tetradecil in pentadecil metakrilatov, in lavril-miristil metakrilat (LMA), zmes dodecil in tetradecil metakrilatov. Prednostni srednji alkil metakrilati so 2-etilheksil metakrilat, izodecil metakrilat, dodecil-pentadecil metakrilat, lavril-miristil metakrilat ali njihove zmesi. Bolj prednostna srednja alkil metakrilata sta lavril meristil metakrilat in izodecil metakrilat.

Primeri monomera (c), alkil metakrilata ali alkil akrilata, kjer alkilna skupina vsebuje od 16 do 24 atomov ogljika (tudi imenovani "dolgi" alil metakrilati ali alkil akrilati) so

heksadecil metakrilat, heptadecil metakrilat, oktadecil metakrilat, nonadecil metakrilat, kozil metakrilat, eikozil metakrilat in njihove kombinacije. Koristni so tudi: cetil-eikozil metakrilat (CEMA), zmes heksadecil, oktadecil, kozil in eikozil metakrilata; in cetilstearil metakrilat (SMA), zmes heksadecil in oktadecil metakrilata. Prednostna dolga alkil metakrilata sta cetil-eikozil metakrilat in cetil-stearil metakrilat ali njune zmesi.

Srednje in dolge alkil metakrilatne in alkil akrilatne monomere, opisane zgoraj, na splošno pripravimo s standardnimi esterifikacijskimi postopki ob uporabi dolgoveržnih alifatskih alkoholov tehnične stopnje in ti tržno dosegljivi alkoholi so zmesi alkoholov različnih dolžin verig, ki vsebujejo med 10 in 15 ali 16 in 20 atomov ogljika v alkilni skupini. Za namene predloženega izuma alkil metakrilat ne vključuje samo tako imenovani alkil metakrilatni produkt ampak vključuje tudi zmesi alkil metakrilatov s predominantno količino takoimenovanega posebnega alkil metakrilata.

Primeri monomerov (d) so tisti alkil metakrilatni in akrilatni monomeri z eno ali več hidroksilnih skupin v alkilnem radikal, posebno tisti, kjer se hidroksilna skupina nahaja v legi- β (lega 2) v alkilnem radikal. Hidroalkil metakrilatni in akrilatni monomeri v katerih je substituirana alkilna skupina (C_2-C_6)alkil, razvejen ali nerazvejen, so prednostni. Med hidroksialkil metakrilatnimi in akrilatnimi monomeri primernimi za uporabo v predloženem izumu so 2-hidroksietil metakrilat (HEMA), 2-hidroksietil akrilat, 2-hidroksipropil metakrilat, 1-metil-2-hidroksietil metakrilat, 2-hidroksipropil akrilat, 1-metil-2-hidroksietil akrilat, 2-hidroksibutil metakrilat, 2-hidroksibutil akrilat, ali njihove zmesi. Prednostni hidroksialkil metakrilatni in akrilatni monomeri so HEMA, 1-metil-2-hidroksietil metakrilat in 2-hidroksipropil metakrilat. Zmes zadnjih dveh monomerov je navadno imenovana kot "hidroksipropil metakrilat" ali HPMA. HPMA je bolj prednosten hidroksialkil metakrilat.

Dodatni primeri monomera (d) so tisti alkil metakrilatni in akrilatni monomeri z dialkilamino skupino v alkilnem radikal, kot npr. dimetilaminoetil metakrilat, dimetilaminoetil akrilat in podobni.

Drugi primeri monomera (d) so obročne spojine, ki vsebujejo dušik (predhodno opisane) in dialkilaminoalkil metakrilamidni in akrilamidni monomeri, kot npr. N,N-dimetilaminoetil metakrilamid, N,N-dimetilaminopropil metakrilamid, N,N-

dimetilaminobutil metakrilamid, N,N-dietilaminoetil metakrilamid, N,N-dietilaminopropil metakrilamid in N,N-dietilaminobutil metakrilamid. Prednosten dialkilaminoalkil metakrilamid je N,N-dimetilaminopropil metakrilamid.

Prednostni polimeri uporabni kot aditivi mazalnega olja z dobrimi dispergirnimi lastnostmi ali lastnostmi izboljševalca indeksa disperznosti in viskoznosti so tisti, kjer monomer (a) izberemo izmed enega ali več metil metakrilata, butil metakrilata in izobutil metakrilata, (b) izberemo izmed enega ali več 2-etilheksil metakrilata, izodecil metakrilata, dodecil-pentadecilmetakrilata in lavril-miristol metakrilata, (c) izberemo izmed enega ali več cetil-stearil metakrilata in cetil-eikozil metakrilata in monoetilenko nenasičen monomer (d) izberemo izmed enega ali več 2-hidroksietil metakrilata, 2-hidroksietil akrilata, 2-hidroksipropil metakrilata, 1-metil-2-hidroksietil metakrilata, 2-hidroksipropil akrilata, 1-metil-2-hidroksietil akrilata, 2-hidroksibutil metakrilata in 2-hidroksibutil akrilata.

V prednostni izvedbi v smislu izuma polimerizacijski postopek uporabimo za izdelavo polimerov, ki so uporabni kot aditivi mazalnega olja z dobrimi dispergirnimi lastnostmi in lastnostmi izboljševalca indeksa disperznosti in viskoznosti, kjer je količina (a) v polimeru prednostno od 0 do približno 20 % in bolj prednostno od 0 do približno 10 %; količina (b) je prednostno od približno 45 do približno 85 % in bolj prednostno od približno 50 do približno 70 %; količina (c) je od približno 5 do približno 35 % in bolj prednostno od približno 20 do približno 35 %; in količina (d) je prednostno od približno 4 do približno 20 % in bolj prednostno od približno 5 do približno 15 %.

Poli(alkilmetakrilatni) in poli(alkilakrilatni) polimeri izdelani s postopkom v smislu predloženega izuma s polidisperznostnimi indeksi od približno 2 do približno 6 in bolj prednostno od približno 2 do približno 4 so uporabni kot izboljšani aditivi mazalnega olja, ker polimeri z ozko MWD dopuščajo bolj učinkovito uporabo aditiva, da zadostijo posebni formulirani specifikaciji viskoznosti motornega olja, npr. do približno 10 do 15 % manj aditiva je lahko potrebno, da proizvedemo viskoznost približno 9×10^{-3} do 2×10^{-2} Pas (pri 100 °C) v 100 N baznemu olju v primerjavi z aditivom, ki zadošča enaki specifikaciji viskoznosti in ima polidisperznostni indeks približno 10.

Polimeri izdelani s postopkom v smislu predloženega izuma imajo lahko npr. masno povprečno molekulsko maso od približno 20 000 do približno 1 000 000.

Postopek predloženega izuma lahko uporabimo za izdelavo polimerov s tehnikami polimerizacije v masi, emulzijske ali raztopinske polimerizacije. V primeru emulzijske polimerizacije temeljne enačbe, ki definirajo odvisnost polimerizacijske hitrosti, vključujejo izraz, ki temelji na številu proizvedenih emulzijskih delcev. Enačbe, ki ustrezajo enačbi 1 lahko izpeljemo za emulzijsko polimerizacijo z uporabo dobro znane soodvisnosti, ki je na voljo v standardnih knjigah za polimere. Suspenzijskim polimerizacijskim postopkom tudi lahko koristi postopek v smislu predloženega izuma, če dosežemo adekvaten transfer polnitve iniciatorja iz kontinuirne faze (navadno vodna osnova) v suspenzijske delce ali dispergirano fazo (navadno v vodi netopno), tako da lahko vzdržujemo približno konstantno vrednost X_n med polimerizacijo.

Postopek predloženega izuma lahko uporabimo za izdelavo predpolimerov, ki jih zatem uporabimo kot substrate za cepljene polimere. To je, ugodnosti polimerov z ozko MWD lahko uporabimo pri cepljenju enakih ali različnih monomerov na polimer pripravljen s postopkom v smislu izuma. V teh primerih lastnost molekulske mase lahko določimo za predpolimer narejen s postopkom v smislu izuma, toda končnega cepljenega polimera ne moremo z lahkoto označiti zaradi polimernega razvejanja, ki nastane med stopnjo cepljenja.

Postopek v smislu izuma lahko uporabimo za izdelavo polimerov s polšaržnimi in polkontinuirnimi postopki. Kot uporabimo tukaj, se izraz polšaržno nanaša na postopke pri katerih reaktante damo v reaktor, pri čemer lahko enega ali več od teh reaktantov dodamo med potekom reakcije in izgotovljen polimer odstranimo, ko je končni produkt po polimerizaciji izpopolnjen. Šaržna polimerizacija se nanaša na postopke, pri katerih vse reaktante damo v reaktor na začetku in izgotovljen polimer odstranimo, ko je končni produkt po polimerizaciji izpopolnjen. Kontinuirna polimerizacija se nanaša na postopke pri katerih vse reaktante (v konstantni soodvisnosti eden proti drugemu) damo v reaktor kontinuirno in tok polimer - reaktant odstranimo kontinuirno z enako hitrostjo kot dodamo reaktante. Kot uporabimo tukaj, se izraz polkontinuirno nanaša na postopke pri katerih so reaktorji na kontinuirni način vezani v seriji, tako da nastalo zmes polimer-reaktant vsakega kontinuirnega reaktorja polnimo v naslednji reaktor v seriji in za vsak kontinuirni reaktor uporabljamo različno vrsto pogojev, ki predstavljajo stopenjske funkcijske spremembe v monomernih razmerjih, hitrostih polnitve monomera, razmerjih iniciatorja proti monomeru ali hitrostih polnitve iniciatorja; nastali polimerni produkt iz zadnjega reaktorja v seriji naj bi bil enak polimeru izdelanemu z delovanjem enega

reaktorja na polšaržni način.

Naslednji primeri so predstavljeni za ponazoritev prednostnih izvedb predloženega izuma. Primeri 1 do 6 ponazorjujejo uporabi postopka v smislu predloženega izuma za izdelavo polimerov. Primeri 4 do 6 nadalje ponazorjujejo uporabo predloženega izuma, če polimerizacije vodimo v prisotnosti polimernih aditivov, ki sestavljajo del razredčilnega medija. Vsa razmerja in odstotki so masni in vsi reagenti so dobre tržne kvalitete, če ni drugače navedeno.

PRIMER 1

Monomerno zmes pripravimo iz 150 g cetil-eikozil metakrilata (100 % osnova, 95 % čistota), 280 g izodecil metakrilata (100 % osnova, 98 % čistota), 45 g metil metakrilata, 25 g hidroksipropil metakrilata in 40 g parafinskega baznega olja (100 N olje). Celotna količina monomera je 500 g in celotna količina monomerne zmesi je 554 g. Enačbe, ki ustrezajo enačbam 1 in 2, vpeljemo za monomerno zmes in polnitveni profil monomera izberemo (opisano spodaj) skupaj z izračunanim polnitvenim profilom iniciatorja (opisano spodaj) temelječ na izbranem X_n 700 in faktorju učinkovitosti iniciatorja (F_i) 0,7 za terc.-butilperoktoat. Podatke za iniciator (konstante, aktivacijske energije) izpeljemo iz podatkov iz Polymer Handbook, ibid. ali podatkov dobavljenih od izdelovalca ali dobavitelja iniciatorja. Podatke hitrosti širjenja in zaključitve ($k_p/k_t^{0,5}$) za monomerno zmes izpeljemo iz eksperimentalnih konverzijskih podatkov pri različnih temperaturah. SimuSol v računalniški aplikacijski program (modelna in simulacijska programska oprema dosegljiva od Dow Chemical Co. - "SimuSolv" je blagovna znamka) uporabimo za analizo podatkov, da proizvedemo parametre kinetične hitrosti uporabljene v enačbi 1; monomerno zmes obdelamo kot posamezen "alkil" metakrilat za namene računa. Linearno obliko faktorja učinkovitosti polimerizacije, ki predstavlja stalno padanje f_p z naraščajočo monomerno konverzijo izberemo za uporabo v tem primeru. Kadarkoli z izbrano f_p soodvisnostjo izračunamo vrednost za f_p manjšo kot 0,1 v tem primeru, vrednost 0,1 uporabimo za preostanek polimerizacije. Vrednosti za konstante in sorodne podatke uporabljene v enačbi 1 in 2 so predstavljene spodaj:

$$k_p/k_t^{0,5} = (3777)\exp(-5181/1.98T); E_p - E_t/2 = 5181 \text{ cal/mol } (21.693 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1})$$

$$k_d = (5 \times 10^{15})\exp(-29685/1.98T); E_d = 29685 \text{ cal/mol } (124.291 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1})$$

$$k_{tr}[\text{CTA}] = 0 \text{ v enačbi 1}$$

$$f_i = 0,7$$

$$f_p = \{1 - C\} = \text{enačba 2 kjer je } a \text{ 1, } b_{11} \text{ je } -1 \text{ in } Y_j \text{ je } C$$

$$T = 120 \text{ }^\circ\text{C} + 273 = 393 \text{ K}$$

$$X_n = 700 \text{ (izbrano)}$$

$$X_n = \{(3777)\exp(-5181/1.98T)\}[M]/\{2\{0,7(1 - C)\}\{(5 \times 10^{15})\exp(-29685/1.98T)\}\{[I]\}^{0,5} = \text{enačba 1}$$

Monomerno zmes polnimo v 1-litrski cilindrični kotel, ki ga izpiramo z dušikom (vsebuje 100 g parafinskega baznega olja, ki smo ga predhodno segreli na 120 °C), opremljen s termoelementom in proporcionalno napravo za kontroliranje tempera-

ture, z vodo hlajenim refluksnim kondenzirjem z izpustom za dušik, mešalom, vpustom za dušik in dvema dodatnima lijakoma za kontroliranje dodatka monomernih in iniciatorskih zmesi. Monomerno zmes dodamo v treh stopnjah z uporabo naslednjega polnitvenega profila monomera: stopnja 1 - 46 g dodamo v teku 10 minut, tako da hitrost dodajanja stalno narašča od 0 g/min na začetku do približno 9 g/min po 10 minutah; stopnja 2 - 277 g nato dodamo pri enakomerni hitrosti približno 9 g/min v teku 30 minut; stopnja 3 - preostalih 231 g nato dodamo v teku 50 minut, tako da hitrost dodajanja stalno pada od približno 9 g/min na začetku do 0 g/min po 50 minutah.

Temelječ na polnitvenemu profilu monomera opisanemu zgoraj in z uporabo izbrane (ciljne) vrednosti 700 za X_n enačbo 1 rešimo za [I], da zagotovimo polnitveni profil iniciatorja. Računalniški program uporabljen za izračun polnitvenega profila iniciatorja naravnamo tako, da novo vrednost za [I] izračunamo 100-krat na minuto. Npr. za uporabo vrednosti za dodan monomer, ki temelji na izbranem polnitvenem profilu monomera izračunamo novo vrednost [M], ki temelji na hitrosti polimerizacije, pri čemer upoštevamo temperaturo, podatke konstantne hitrosti polimerizacije monomera, podatke konstantne hitrosti razgradnje iniciatorja in količino iniciatorja, ki smo ga že dodali. Novo vrednost za [M] nato uporabimo za izračun nove vrednosti za [I] skladno z enačbo 1 in polnitveni profil iniciatorja skladno naravnamo. To sekvenco izračunov (ena ponovitev) ponovimo vsake 0,6 sekunde in novo vrednost za [I] nato uporabimo, da naravnamo polnitev iniciatorja dokler ne pride do novega izračuna in prilagoditve.

Raztopino iniciatorja 1,2 g terc.-butil peroktoata (terc.-butilperoksi-2-etilheksanoat) in 5,0 g parafinskega baznega olja tudi polnimo kot ločeni tok, pri čemer pričnemo ob istem času kot polnitev monomera. Polnitev iniciatorja dodamo pri različnih hitrostih (temelječ na izračunih opisanih zgoraj) v več stopnjah: stopnja 1 - približno 1,6 g dodamo v teku prvih 40 minut, tako da hitrost dodajanja stalno narašča od približno 0,02 g/min na začetku do približno 0,07 g/min po 40 minutah; stopnja 2 - približno 1,35 g dodamo pri enakomerni hitrosti približno 0,07 g/min v teku naslednjih 20 minut; stopnja 3 - približno 1,4 g dodamo v teku naslednjih 30 minut, tako da hitrost dodajanja stalno pada od približno 0,07 g/min na začetku do približno 0,04 g/min po 30 minutah; stopnja 4 - približno 1,8 g dodamo v teku naslednjih 100 minut, tako da hitrost dodajanja stalno pada od približno 0,04 g/min na začetku do 0 g/min po 100 minutah. Polnitev iniciatorja razširimo preko celotnega dodajanja polnitve monomerne zmesi za približno 1,5 do 2 uri, dokler ne dosežemo vsaj 90 % konverzije

monomera, 92 % (dializna meritev) v tem primeru. Tabela 1 spodaj združuje količino monomerne zmesi in iniciatorske zmesi dodane v reakcijski kotel kot funkcije časov. Segrevanje ali ohlajevanje uporabimo, če je potrebno za vzdrževanje polimerizacijske temperature pri 120 °C. Približno 360 g baznega parafinskega olja iz zaloge nato dodamo, da privedemo šaržo do teoretičnih trdnih snovi 50 % polimera v olju. Po 30 minutah mešanja pri 120 °C je šarža homogena in za polimerizacijo smatramo, da je popolna.

Indeks strižne stabilnosti (SSI) je parameter, ki ga lahko uporabimo, da označimo polimere, ki so uporabni kot aditivi mazalnih olj v avtomobilski industriji za mehansko stabilnost in so lahko direktno povezani z molekulsko maso polimera. SSI je merilo odstotne izgube viskoznosti prispevane od polimernega aditiva zaradi striga in ga lahko določimo z merjenjem viskoznosti pred in po sonični iradiaciji po ASTM D-2603-91 (izdano od American Society for Testing and Materials). Na splošno polimeri z višjo molekulsko maso zapadejo večjemu relativnemu znižanju molekulske mase, če jih podvržemo visokim strižnim pogojem in zaradi tega polimeri z višjo molekulsko maso tudi izkazujejo večje SSI vrednosti. Surovi polimer od te priprave ima SSI 59,5 %.

Porazdelitev molekulske mase surovega polimera izmerimo z GPC (gelna permeacijska kromatografija) z uporabo topila tetrahidrofurana in standardov poli(metilmetakrilatne) molekulske mase. Surovi polimer ima polidisperznostni indeks (razmerje M_w proti M_n) 4,39 (M_w je 1 039 000; M_n je 236 000).

Polimerno raztopino nato dalje razredčimo z Exxon 150N oljem in homogeniziramo, da zadostimo specifikacijam viskoznosti.

TABELA 1

<u>Čas (min)</u>	<u>Celotna polnitev monomerne zmesi (g)</u>	<u>Celotna polnitev iniciatorske zmesi (g)</u>
2	1,8	0,018
4	7,4	0,039
6	17	0,06
8	29	0,08
10	46	0,12

15	92	0,26
20	138	0,44
25	186	0,65
30	231	0,93
35	277	1,24
40	323	1,56
50	396	2,26
60	461	2,91
70	517	3,45
80	544	3,92
90	554	4,33
100	---	4,73
131	---	5,61
160	---	6,12
190	---	6,16

PRIMER 2

Na način podoben primeru 1 polimeriziramo 150 g cetil-stearil metakrilata (100 % osnova, 95 % čistota), 280 g izodecil metakrilata (100 % osnova, 98 % čistota), 45 g metil metakrilata, in 25 g hidroksipropil metakrilata. Hitrosti dodajanja monomerne zmesi so enake in količino iniciatorja rahlo povišamo, da proizvedemo polimer z rahlo nižjo molekulsko maso. Tabela 2 spodaj združuje količino monomerne zmesi in iniciatorske zmesi dodane v reakcijski kotel kot funkcije časa. Ciljni X_n je 500 in uporabimo kvadratno obliko faktorja učinkovitosti polimerizacije. f_p vrednosti temeljijo na primerjavi trialnih eksperimentov s ciljnim vrednostmi za konverzijo monomera, čemur sledi vsaj kvadratna regresijska analiza popravljenih f_p podatkov, da dobimo konstante za f_p soodvisnost uporabljeno v tem primeru. f_p soodvisnost ima naslednjo obliko: $f_p = \{0,746 + 0,203C - 0,873C^2\}$, enačba 2 kjer je a 0,746, b_{11} je 0,203, b_{12} je - 0,873 in Y_j je C. Celotno 7,09 g raztopine iniciatorja dodamo v teku 170 minut in končna konverzija monomera je 96,7 % (dializna meritev). Surovi polimer ima SSI 45,7 %.

Porazdelitev molekulske mase surovega polimera izmerimo z GPC (gelna permeacijska kromatografija) z uporabo topila tetrahidrofurana in standardov poli(metilmetakrilatne) molekulske mase. Surovi polimer ima polidisperznosti indeks

(razmerje M_w proti M_n) 4,32 (M_w je 716 000; M_n je 166 000).

TABELA 2

<u>Čas (min)</u>	<u>Celotna polnitev monomerne zmesi (g)</u>	<u>Celotna polnitev iniciatorske zmesi (g)</u>
2	1,8	0,0005
4	7,4	0,007
6	17	0,01
8	29	0,06
10	46	0,16
15	92	0,46
20	138	0,81
25	186	1,16
30	231	1,50
35	277	1,88
40	323	2,26
50	396	3,06
60	461	3,70
70	517	4,39
80	544	4,96
90	554	5,41
100	---	5,75
130	---	6,43
160	---	6,89
170	---	7,09

PRIMER 3

Na način podoben primeru 1 polimeriziramo 140 g cetil-eikozil metakrilata (100 % osnova, 95 % čistota), 310 g izodecil metakrilata (100 % osnova, 98 % čistota), 50 g metil metakrilata. Hitrosti dodajanja monomerne zmesi so enake, 6,54 g iniciatorske zmesi dodamo v teku 210 minut in končna konverzija monomera je 95,5 % (spektroskopska analiza). Ciljni X_n je 700 in zbrana f_p soodvisnost je enaka kot tista v primeru 1. Surovi polimer ima SSI 51,9 %.

Porazdelitev molekulske mase surovega polimera izmerimo z GPC (gelna permeacijska kromatografija) z uporabo topila tetrahidrofurana in standardov poli(metilmetakrilatne) molekulske mase. Surovi polimer ima polidisperznostni indeks (razmerje M_w proti M_n) 4,23 (M_w je 784 000; M_n je 185 000).

PRIMER 4

Na način podoben primeru 1 pripravimo monomerno zmes, ki sestoji iz 240 g cetilstearyl metakrilata (100 % osnova, 95 % čistota), 448 g izodecil metakrilata (100 % osnova, 98 % čistota), 72 g metil metakrilata, 40 g hidroksipropil metakrilata in 64 g parafinskega baznega olja (100 N olje). Celotna količina monomera je 800 g in celotna količina monomerne zmesi je 886 g. Monomerno zmes polnimo v 1,5 litrski cilindrični kotel, ki ga izpiramo z dušikom in vsebuje 77 g poli(alkilmetakrilatnega) aditiva mazalnega olja (Acryloid 156, dosegljiv od Rohm and Haas Co. - "Acryloid" je blagovna znamka) in 83 g parafinskega baznega olja (100 N olje), pri čemer uporabimo polnilno hitrost, ki je 1,6-kratna hitrost polnitve monomera uporabljene v primeru 1. Iniciatorska zmes sestoji iz 20 % (masnih) terc.-butilperoktoata v parafinskem baznem olju (100 N olje). Ciljni X_n je 600 in izbrana f_p soodvisnost je enaka kot tista v primeru 2. Tabela 3 spodaj združuje količino monomerne zmesi in iniciatorske zmesi, dodane v reakcijski kotel kot funkcije časa. Približno 540 g baznega parafinskega olja iz zaloge dodamo na koncu polimerizacije, da privedemo šaržo do trdnih snovi 50,8 % polimera v olju. Celotno 9,8 g iniciatorske raztopine dodamo v teku 329 minut in končna konverzija monomera je 96,1 % (dializna meritev). Surovi polimer ima SSI 56,9 %.

TABELA 3

<u>Čas (min)</u>	<u>Celotna polnitev monomerne zmesi (g)</u>	<u>Celotna polnitev iniciatorske zmesi (g)</u>
2	3	0,0006
4	12	0,009
6	27	0,012
8	47	0,08
10	72	0,18
15	145	0,56
20	219	1,07
25	290	1,57
30	361	2,07
35	433	2,72
40	505	3,41
50	636	4,77
60	730	5,88
70	811	7,11
80	860	8,05
90	886	8,72
120	---	9,68
150	---	9,72
180	---	9,73
210	---	9,74
240	---	9,75
270	---	9,77
329	---	9,8

PRIMER 5

Na način podoben primeru 4 pripravimo monomerno zmes, ki sestoji iz 240 g cetilstearyl metakrilata (100 % osnova, 95 % čistota), 448 g izodecil metakrilata (100 % osnova, 98 % čistota), 72 g metil metakrilata, 40 g hidroksipropil metakrilata in 64 g parafinskega baznega olja (100 N olje). Monomerno zmes polnimo v 1,5 l cilindrični kotel, ki ga izpiramo z dušikom in vsebuje 160 g sopolimera etilena-propilena aditiva mazalnega olja (TLA 347A, 13,4 mas.% OCP v parafinskem baznem olju, dosegljiv

od Texaco Chemical Co.- "TLA" je blagovna znamka) namesto poli(alkilmetakrilatnega) aditiva mazalnega olja. Hitrosti polnitve monomera in iniciatorja, ciljni X_n in izbrana f_p soodvisnost, ki jih uporabimo, so enake kot tiste v primeru 4. Tabela 4 spodaj združuje količino monomerne zmesi in iniciatorske zmesi, ki jo dodamo v reakcijski kotel kot funkcijo časa. Končnih polimernih trdnih snovi je 49,8 %, celotno 13,1 g iniciatorske raztopine dodamo v teku 310 minut in končna konverzija monomera je 96,8 % (dializna meritev). Surovi polimer ima SSI 59,7 %.

TABELA 4

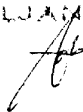
<u>Čas (min)</u>	<u>Celotna polnitev monomerne zmesi (g)</u>	<u>Celotna polnitev iniciatorske zmesi (g)</u>
2	3	0,0006
4	12	0,009
6	27	0,012
8	47	0,08
10	74	0,26
15	147	0,65
20	218	0,97
25	290	1,41
30	361	1,85
35	433	2,61
40	504	3,48
50	634	4,82
60	730	5,76
70	812	7,06
80	860	8,19
90	886	8,72
120	---	9,33
150	---	10,5
180	---	11,4
210	---	12,2
240	---	12,4
270	---	12,6
310	---	13,1

PRIMER 6

Na način podoben primeru 4 pripravimo monomerno zmes, ki sestoji iz 240 g cetilstearyl metakrilata (100 % osnova, 95 % čistota), 448 g izodecil metakrilata (100 % osnova, 98 % čistota), 72 g metil metakrilata, 40 g hidroksipropil metakrilata in 64 g parafinskega baznega olja (100 N olje). Monomerno zmes polnimo v 1,5 l cilindrični kotel, ki ga izpiramo z dušikom in vsebuje 160 g hidrogeniranega sopolimera stirena-diena aditiva mazalnega olja (Shellvis 40, 6,0 mas. % HSD v parafinskem baznem olju), dosegljivem od Shell Chemical Co.- "Shellvis" je blagovna znamka) namesto poli(alkilmetakrilatnega) aditiva mazalnega olja. Hitrosti polnitve monomera in iniciatorja, ciljni X_n in izbrana f_p soodvisnost, ki jih uporabimo, so enake kot tiste v primeru 4. Končnih polimernih trdnih snovi je 49,1 %, celotno 9,8 g iniciatorske raztopine dodamo v teku 310 minut in končna konverzija monomera je 96,7 % (dializina meritev). Surovi polimer ima SSI 60,2 %.

Za

Rohm and Haas Company:

PATRIKA PISARNA
LJUBLJANA

PATENTNI ZAHTEVKI

1. Polimerizacijski postopek označen s tem, da obsega dodajanje monomera in iniciatorja v reakcijsko posodo pri polimerizacijskih pogojih, pri čemer uporabimo polnitveni profil monomera in polnitveni profil iniciatorja, pri čemer so polnitveni profili taki, da razmerje koncentracije monomera proti koncentraciji iniciatorja določimo v skladu s polimerizacijsko kinetično soodvisnostjo med izbrano stopnjo polimerizacije za polimer in koncentracija monomera, koncentracijo iniciatorja in reakcijsko temperaturo, pri čemer razmerje koncentracija monomera proti koncentraciji iniciatorja kinetične soodvisnosti modificiramo s faktorjem učinkovitosti polimerizacije, da dobimo približno konstantno stopnjo polimerizacije med le-to.
2. Postopek po zahtevku 1, označen s tem, da faktor učinkovitosti polimerizacije izrazimo kot funkcijo reakcijskih spremenljivk, ki vplivajo na učinkovitost iniciatorja.
3. Postopek po zahtevku 1, označen s tem, da iniciator dodamo v reakcijsko posodo z uporabo izbranega polnitvenega profila iniciatorja in monomer dodamo v reakcijsko posodo z uporabo polnitvenega profila monomera, ki ga izračunamo iz polimerizacijske kinetične soodvisnosti med izbrano stopnjo polimerizacije in koncentracijo monomera, koncentracijo iniciatorja, reakcijsko temperaturo in faktorjem učinkovitosti polimerizacije.
4. Postopek po zahtevku 1, označen s tem, da dodamo monomer v reakcijsko posodo, pri čemer uporabimo izbran polnitveni profil monomera in dodamo iniciator v reakcijsko posodo, pri čemer uporabimo polnitveni profil iniciatorja, ki ga izračunamo iz polimerizacijske kinetične soodvisnosti med izbrano stopnjo polimerizacije in koncentracijo monomera, koncentracijo iniciatorja, reakcijsko temperaturo in faktorjem učinkovitosti polimerizacije.
5. Postopek po zahtevku 1, označen s tem, da je faktor učinkovitosti polimerizacije manj kot 1 za vsaj en del polimerizacije in ga empirično izpeljemo.
6. Postopek po zahtevku 5, označen s tem, da faktor učinkovitosti polimerizacije izrazimo kot funkcijo stopnje monomerne konverzije:

$$f_p = \{a + b_{11}C + b_{12}C^2\}$$

kjer je f_p faktor učinkovitosti polimerizacije, C je stopnja monomerne konverzije in a , b_{11} in b_{12} so konstante in je f_p od 1 do približno 0,01.

7. Postopek po zahtevku 1, označen s tem, da monomer in iniciator, ki ju dodamo v reakcijsko posodo, kontinuirno kontroliramo s sredstvi primernimi za določitev dodanih količin, dodane količine primerjamo s predhodno določenimi profilnimi vrednostmi za dodani monomer in dodani iniciator kot funkcijo časa in polnitveni profil monomera in iniciatorja skladno naravnamo kadarkoli razlika med predhodno določenimi profilnimi vrednostmi za dodani monomer ali dodani iniciator in dodanimi količinami ni nič.

8. Postopek po zahtevku 1, označen s tem, da koncentracijo monomera v reakcijski posodi merimo kontinuirno s sredstvi primernimi za merjenje koncentracije monomera in izmerjeno koncentracijo monomera uporabimo zatem v polimerizacijski kinetični soodvisnosti med stopnjo polimerizacije in koncentracijo monomera, koncentracijo iniciatorja, reakcijsko temperaturo in faktorjem učinkovitosti polimerizacije, da skladno naravnamo polnitveni profil iniciatorja med polimerizacijskim postopkom.

9. Postopek po zahtevku 1, označen s tem, da volumsko viskoznost za vsebino reakcijske posode merimo kontinuirno s sredstvi primernimi za merjenje viskoznosti in polnitveni profil monomera in iniciatorja skladno naravnamo med polimerizacijskim postopkom temelječ na uporabi volumske viskoznosti v polimerizacijski kinetični soodvisnosti med stopnjo polimerizacije in koncentracijo monomera, koncentracijo iniciatorja, reakcijsko temperaturo in faktorjem učinkovitosti polimerizacije, da zadostimo predhodno določenemu cilju za stopnjo polimerizacije.

10. Postopek po kateremkoli od prejšnjih zahtevkov, označen s tem, da nadalje obsega vzdrževanje reakcijskih pogojev zadostno časovno periodo po celotnem dodatku monomera in iniciatorja, tako da se več kot približno 90 % monomera pretvori v polimer.

11. Postopek po kateremkoli od prejšnjih zahtevkov, označen s tem, da ima polimer polidisperznostni indeks od približno 1,5 do približno 6, če je polidisperznostni indeks izražen kot razmerje masno povprečne molekulske mase proti številčno povprečni molekulski masi.

12. Polimerizacijski postopek označen s tem, da obsega:

- (a) izbiranje stopnje polimerizacije za polimer;
- (b) izbiranje polnitvenega profila monomera za monomer, ki ga uporabimo za izdelavo polimera;
- (c) računanje polnitvenega profila iniciatorja iz polimerizacijske kinetične soodvisnosti med izbrano stopnjo polimerizacije in koncentracijo monomera, koncentracijo iniciatorja, reakcijsko temperaturo in faktorjem učinkovitosti polimerizacije, pri čemer faktor učinkovitosti polimerizacije, ki ga izrazimo kot funkcijo reakcijskih spremenljivk, ki vplivajo na učinkovitost iniciatorja, empirično izpeljemo in je manj kot ena za vsaj en del polimerizacije;
- (d) dodajanje monomera v reakcijsko posodo pri polimerizacijskih pogojih v skladu z izbranim polnitvenim profilom monomera stopnje (b);
- (e) dodajanje iniciatorja v reakcijsko posodo v skladu z izračunanim polnitvenim profilom iniciatorja stopnje (c); in
- (f) vzdrževanje reakcijskih pogojev zadostno časovno periodo po celotnem dodatku monomera in iniciatorja, da jim dopustimo, da reagirajo;

da dobimo približno konstantno stopnjo polimerizacije za polimer med polimerizacijskim postopkom.

13. Postopek po zahtevku 12, označen s tem, da se več kot približno 90 % monomera pretvori v polimer.

14. Postopek po zahtevku 12 ali 13, označen s tem, da ima polimer polidisperznostni indeks od približno 1,5 do približno 6, če je polidisperznostni indeks izražen kot razmerje masno povprečne molekulske mase proti številčno povprečni molekulski masi.

15. Postopek po kateremkoli od zahtevkov 12 do 14, označen s tem, da faktor učinkovitosti polimerizacije izrazimo kot funkcijo stopnje monomerne konverzije:

$$f_p = \{a + b_{11}C + b_{12}C^2\}.$$

kjer je f_p faktor učinkovitosti polimerizacije, C je stopnja monomerne konverzije in so a , b_{11} in b_{12} konstante izpeljane z regresijsko analizo in je f_p od 1 do približno 0,01.

16. Postopek po kateremkoli od zahtevkov 12 do 15, označen s tem, da monomer dodamo v več stopnjah, ki obsegajo:

- (a) prvo stopnjo v kateri dodamo približno 5 do približno 20 mas.% celotnega monomera pri približno konstantno naraščajoči hitrosti v 10 do 40 minutni periodi;
- (b) drugo stopnjo v katero dodamo približno 30 do približno 70 mas.% celotnega monomera pri približno konstantni hitrosti v približno 10 do 60 minutni periodi; in
- (c) končno stopnjo v kateri dodamo preostanek monomera pri približno konstantno naraščajoči hitrosti v približno 20 do 120 minutni periodi.

17. Postopek po zahtevku 16, označen s tem, da je monomera, ki ga dodamo v prvi stopnji (a) od približno 5 do približno 10 mas.% celotnega monomera in ga dodamo v približno 10 do 15 minutni periodi, monomera, ki ga dodamo v drugi stopnji (b) od približno 40 do približno 60 mas.% celotnega monomera in ga dodamo v približno 20 do 40 minutni periodi in monomer v končni stopnji (c) dodamo v približno 45 do 60 minutni periodi.

18. Postopek po kateremkoli od zahtevkov 12 do 17, označen s tem, da monomer obsega od približno 70 do približno 98 mas.% monomera izbranega iz skupine, ki sestoji iz (C₁-C₂₄)alkil metakrilatov in (C₁-C₂₄)alkil akrilatov in od približno 2 do približno 30 mas.% monomera izbranega iz skupine, ki sestoji iz hidroksi(C₂-C₆)alkil metakrilatov in hidroksi(C₂-C₆)alkil akrilatov, pri čemer je povprečno število atomov ogljika v alkilnih skupinah od približno 7 do približno 14.

19. Postopek po zahtevku 18, označen s tem, da (C₁-C₂₄)alkil metakrilatni in (C₁-C₂₄)alkilakrilatni monomeri obsegajo:

- (a) od 0 do približno 40 mas.% alkil metakrilata ali alkil akrilata, pri čemer alkilna skupina vsebuje od 1 do 6 atomov ogljika, ali njunih zmesi;
- (b) od 30 do približno 90 mas.% alkil metakrilata ali alkil akrilata, pri čemer alkilna skupina vsebuje od 7 do 15 atomov ogljika, ali njunih zmesi;
- (c) od 0 do približno 40 mas.% alkil metakrilata ali alkil akrilata, pri čemer alkilna skupina vsebuje od 16 do 24 atomov ogljika, ali njunih zmesi.

20. Postopek po zahtevku 19, označen s tem, da je monomer (a) metil metakrilat, butil metakrilat, izobutil metakrilat ali njihova zmes, monomer (b) je 2-etilheksil metakrilat, izodecil metakrilat, dodecil-pentadecil metakrilat, lavril-miristol metak-

rilat ali njihova zmes, monomer (c) je cetil-stearil metakrilat, cetil-eikozil metakrilat ali njihova zmes, in pri čemer je hidroksi(C₂-C₆)alkil metakrilatni in hidroksi(C₂-C₆)alkil akrilatni monomer 2-hidroksietil metakrilat, 2-hidroksietil akrilat, 2-hidroksipropil metakrilat, 1-metil-2-hidroksietil metakrilat, 2-hidroksipropil akrilat, 1-metil-2-hidroksietil akrilat, 2-hidroksibutil metakrilat, 2-hidroksibutil akrilat ali njihova zmes.

21. Postopek po zahtevku 20, označen s tem, da je hidroksi(C₂-C₆)alkil metakrilatni monomer zmes 2-hidroksipropil metakrilata in 1-metil-2-hidroksi-etil metakrilata.

22. Postopek po kateremkoli od zahtevkov 19 do 21, označen s tem, da je monomer (a) od 0 do približno 20 mas.% monomera, (b) od približno 45 do približno 85 mas.% monomera, (c) od približno 5 do približno 35 mas.% in je hidroksi(C₂-C₆)alkil metakrilatni monomer od približno 4 do približno 20 mas.% zmesi 2-hidroksipropil metakrilata in 1-metil-2-hidroksietil metakrilata.

23. Postopek po zahtevku 22, označen s tem, da je monomer (a) od 0 do približno 10 mas.% monomera, (b) od približno 50 do približno 70 mas.% monomera, (c) od približno 20 do približno 35 mas.% in je hidroksi(C₂-C₆)alkil metakrilatni monomer od približno 5 do približno 15 mas.% zmesi 2-hidroksipropil metakrilata in 1-metil-2-hidroksietil metakrilata.

24. Postopek po zahtevku 16 ali 17, označen s tem, da monomer obsega od približno 60 do približno 100 mas.% monomera izbranega iz (C₁-C₂₄)alkil metakrilatov in (C₁-C₂₄)alkil akrilatov in od 0 do približno 40 mas.% monoetilensko nenasičenega monomera.

25. Postopek po zahtevku 24, označen s tem, da (C₁-C₂₄)alkil metakrilatni in (C₁-C₂₄)alkil akrilatni monomeri obsegajo:

- (a) od 0 do približno 40 mas. % alkil metakrilata ali alkil akrilata, pri čemer alkilna skupina vsebuje od 1 do 6 atomov ogljika, ali njunih zmesi;
- (b) od 30 do približno 90 mas.% alkil metakrilata ali alkil akrilata, pri čemer alkilna skupina vsebuje od 7 do 15 atomov ogljika, ali njunih zmesi;
- (c) od 0 do približno 40 mas.% alkil metakrilata ali alkil akrilata, pri čemer alkilna skupina vsebuje od 16 do 24 atomov ogljika, ali njunih zmesi;

in monoetilensko nenasičen monomer obsega vinilni aromatski monomer, sub-

stituiran etilenski monomer, monomer z obročem, ki vsebuje dušik ali njihove zmesi.

26. Postopek po kateremkoli od zahtevkov 12 do 25, označen s tem, da ima polimer masno povprečno molekulska maso od približno 20 000 do približno 1 000 000 in polidisperznostni indeks od približno 2 do približno 6, če polidisperznostni indeks izrazimo kot razmerje masno povprečne molekulske mase proti številčno povprečni molekulske mase.

27. Postopek po kateremkoli od zahtevkov 12 do 26, označen s tem, da je razredčilo prisotno v reakcijski posodi med polimerizacijo.

28. Postopek po zahtevku 27, označen s tem, da razredčilo izberemo izmed alifatskih ogljikovodikov, aromatskih ogljikovodikov, kloriranih ogljikovodikov, estrov, petrolejskih baznih olj in sintetičnih baznih olj.

29. Postopek po zahtevku 28, označen s tem, da sintetično bazno olje izberemo izmed poli(alkilmetakrilatnih), olefinskih sopolimernih in hidrogeniranih stirenski-dienskih sopolimernih aditivov mazalnih olj.

30. Postopek po zahtevku 29, označen s tem, da je olefinski sopolimer poli(etilenski-propilenski) aditiv mazalnega olja.

31. Postopek po zahtevku 29 ali 30, označen s tem, da je hidrogeniran stirenski-dienski sopolimer hidrogeniran poli(stirenski-butadienski) aditiv mazalnega olja.

32. Polimerizacijski postopek, označen s tem, da obsega:

- (a) dodajanje monomera v reakcijsko posodo pri polimerizacijskih pogojih ob uporabi izbranega polnitvenega profila monomera; in
- (b) dodajanje iniciatorja v reakcijsko posodo ob uporabi polnitvenega profila iniciatorja, ki ga izračunamo iz polimerizacijske kinetične soodvisnosti med izbrano stopnjo polimerizacije in koncentracijo monomera, koncentracijo iniciatorja, reakcijsko temperaturo in faktorjem učinkovitosti polimerizacije, da dobimo približno konstantno stopnjo polimerizacije med polimerizacijskim postopkom.

33. Polimer, označen s tem, da ga izdelamo s postopkom po kateremkoli od prejšnjih zahtevkov.

Za

Rohm and Haas Company:

**PATENTNA PISARNA
LJUBLJANA**



POVZETEK

Postopek za kontroliranje porazdelitve molekulske mase v polimerih

Predloženi izum zagotavlja polimerizacijski postopek za izdelavo polimerov z ozko porazdelitvijo molekulske mase, ki so uporabni kot aditivi mazalnih olj z dobrimi dispergirnimi lastnostmi. Le-ta obsega dodajanje monomera in iniciatorja v reakcijsko posodo ob uporabi polnitvenega profila monomera in polnitvenega profila iniciatorja, pri čemer so polnitveni profili taki, da razmerje koncentracije monomera proti koncentraciji iniciatorja določimo v skladu s polimerizacijsko kinetično soodvisnostjo med izbrano stopnjo polimerizacije in koncentracijo monomera, koncentracijo iniciatorja, reakcijsko temperaturo in faktorjem učinkovitosti polimerizacije, da dobimo približno konstantno stopnjo polimerizacije za polimer izdelan med polimerizacijskim postopkom. Faktor učinkovitosti polimerizacije utemeljuje odklone od idealnih kinetičnih soodvisnosti.