

**POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA**



**URZĄD  
PATENTOWY  
PRL**

# OPIS PATENTOWY

**61196**

Patent dodatkowy  
do patentu 55002

Zgłoszono: 06 IV.1966 (P 113 913)

Pierwszeństwo: 14.X.1965 Francja

Opublikowano: 5.X.1970

**Kl. 39 b<sup>4</sup>, 3/30**

**MKP C 08 f, 3/30**

**UKD**

**Twórca wynalazku: Jean Claude Thomas**

**Właściciel patentu: Produits Chimiques Péchiney-Saint-Gobain, Paryż  
(Francja)**

## Sposób wytwarzania polimerów i kopolimerów chlorku winylu

1  
Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polimerów i kopolimerów chlorku winylu przez homopolimeryzację lub kopolimeryzację mieszanin monomerów przy prowadzeniu procesu homopolimeryzacji lub kopolimeryzacji w dwóch etapach.

Stanowi on ulepszenie sposobu objętego patentem nr 55002.

Według patentu nr 55002 sposób wytwarzania polimerów i kopolimerów chlorku winylu prowadzi się przez homopolimeryzację albo kopolimeryzację mieszanin monomerów w dwóch etapach, przy czym w pierwszym etapie proces prowadzi się w aparaturze wyposażonej w szybkoobrotowe mieszadło jako wstępną polimeryzację, aż do uzyskania stopnia przemiany monomeru lub monomerów rzędu 7–15%, najkorzystniej 8–12%, a w drugim etapie proces polimeryzacji uzupełniającej prowadzi się w jednym lub kilku aparatach wyposażonych w mieszadło wolnoobrotowe, przy wolnym mieszanin zapewniającym właściwe zachowanie temperatury środowiska reagującego aż do zakończenia homopolimeryzacji lub kopolimeryzacji, polegający na tym, że polimeryzację końcową w drugim etapie prowadzi się w zasadniczo pionowym autoklawie wyposażonym w mieszadło, którego element mieszający stanowi co najmniej jedna taśma zwinięta śrubowo, poruszająca się w pobliżu, względnie wzdłuż ścian autoklawu, przy czym mieszadło obraca się z taką prędkością, iż wskutek jego dział-

2  
łania powstaje w pobliżu ścian urządzenia polimeryzacyjnego ruch wznoszący masę reakcyjną podczas procesu polimeryzacji, natomiast w środkowej części urządzenia polimeryzacyjnego mieszanina reakcyjna opada w dół, zwłaszcza pod wpływem siły ciężkości.

Stwierdzono, że korzystne jest prowadzenie polimeryzacji według patentu nr 55002, jeżeli końcową polimeryzację monomerów przeprowadzi się w zasadniczo pionowym autoklawie, wyposażonym w mieszadło składające się co najmniej z jednej taśmy zwiniętej śrubowo w taki sposób, że średnica zewnętrzna zwoju taśmy jest znacznie mniejsza od średnicy autoklawu i najlepiej stanowi w przybliżeniu połowę średnicy autoklawu, przy czym taśma przytwierdzona jest za pomocą co najmniej jednego wspornika do obracającego się wału, przechodzącego przez autoklaw i usytuowanego wzdłuż jego osi i wykonuje wolne obroty aż do końca homopolimeryzacji lub kopolimeryzacji tak dobrane, że masa reakcyjna wykonuje ruch wznoszący w części środkowej autoklawu, a opada wzdłuż ścian autoklawu pod wpływem siły ciężkości. Uruchomienie mieszadła według wynalazku wymaga stosunkowo niewielkiej siły i nie wytwarza momentu obrotowego mniejszego niż mieszadła o dużej średnicy. Można oczywiście zachować cyrkulację masy, podobną do cyrkulacji przy zastosowaniu mieszadła o dużej średnicy, przez zwiększenie prędkości obrotów.

Sposobem według wynalazku zapewnia się prze-  
mieszczanie masy dwoma strumieniami, co łącznie  
z mieszaniem masy reakcyjnej, nadaje masie więk-  
szą jednorodność jak również zapewnia stałe oczy-  
szczanie ścian polimeryzatora. Prędkości mieszadła  
podczas polimeryzacji następującej po prepolime-  
ryzacji według niniejszego wynalazku, są w po-  
równaniu do prędkości stosowanych w technice po-  
limeryzacji sposobem klasycznym, zredukowane.  
Prędkości te zależne są od średnicy mieszadła, od-  
stępu między zwojami spirali oraz grubości taśmy.  
Prędkość obrotów mieszadła, odstęp zwojów i gru-  
bość taśmy dobierane są w taki sposób, aby cyr-  
kulacja składników mieszaniny reakcyjnej w auto-  
klawie była dostatecznie zapewniona.

Dzięki sposobowi, w którym proces polimeryzacji  
przeprowadza się w dwóch etapach, można otrzy-  
mywać za pomocą prepolimeryzacji i polimeryzacji  
końcowej w pionowym autoklawie zaopatrzonym  
w mieszadło w kształcie spirali, w którym zew-  
nętrzną średnicą zwoju jest mniejsza od średnicy  
autoklawu, polimer o zwiększonym pozornym cię-  
żarze właściwym, o granulacji mieszczącej się w  
węższych granicach, przy czym średnią wielkość  
ziaren można ustalać w zależności od prędkości  
mieszania w okresie prepolimeryzacji, a ponadto  
zużywa się znacznie mniej energii niż w procesie  
polimeryzacji sposobem tradycyjnym, jednostop-  
niowym, wykonywanym w jednej aparaturze z dużą  
prędkością.

Sposób według wynalazku umożliwia wykonanie  
końcowej polimeryzacji chlorku winylu albo komo-  
nomerów z chlorku winylu stosując mieszadło,  
które w przeciwstawieniu do mieszadeł opisanych  
w patencie nr 55002 nie musi przesuwac się w po-  
bliżu ścian autoklawu i wymaga do napędu sil-  
nika o słabej mocy, ponieważ ma do pokonania  
nieduży opór. Stosując sposób według wynalazku,  
utrzymuje się wewnętrzne ściany polimeryzatora  
zawsze w stanie czystym dzięki temu, że mie-  
szadło powoduje opadanie masy reakcyjnej w  
pobliżu ścian, zapobiegając w ten sposób tworze-  
niu się osadów na ścianie i zapewnia stałe prze-  
mieszczanie masy reakcyjnej w części środkowej  
autoklawu do części obwodowej z zachowaniem  
stałej temperatury.

Sposób według wynalazku pozwala na osiągnię-  
cie lepszych współczynników odnośnie napełniania  
aparatury w stadium polimeryzacji, dzięki temu,  
że nasadki rurowe, zabezpieczające i do odgazowy-  
wania znajdują się w górnej części pokrywy auto-  
klawu, a zatem w fazie gazowej, o ograniczonej  
objętości, co zabezpiecza polimer przed ewentual-  
nym wyrzuceniem. Zresztą nawet w przypadku  
gwałtownego odgazowania porywanie polimeru  
albo kopolimeru w postaci proszku praktycznie  
nie zachodzi.

W myśl sposobu według wynalazku, proces pre-  
polimeryzacji i następnie polimeryzacji prowadzi  
się w pionowym autoklawie z mieszadłem wyżej  
opisanym, w obecności katalizatorów, przy czym  
do procesu prepolimeryzacji stosuje się katalizator  
szybko rozkładający się, którego okres żywotności  
jest krótszy niż kilka godzin, jak np. nadtlenek  
acetylocykloheksanosulfonilu, a do końcowej poli-  
meryzacji katalizator wolno rozkładający się w

okresie żywotności 5 — 10 razy dłuższym niż okres  
jaki posiada katalizator szybko rozkładający się,  
jak np. dwunitryl kwasu azodwuwizomasłowego.

W dalszym ciągu opisu podaje się, w oparciu  
o załączony rysunek, przedstawiający tytułem przy-  
kładu aparaturę w przekroju pionowym, sposób  
wykonywania procesu według wynalazku.

Aparat do prepolimeryzacji 1, składa się za-  
sadniczo ze zbiornika 2, zaopatrzonego w szczelną  
pokrywę 3. Zbiornik 2 otoczony jest płaszczem 4,  
w którym cyrkuluje medium służące jako wymień-  
nik ciepła, wchodzący przewodem 5 do płaszcza  
i następnie przewodem 6 do węzownicy chłodniczej  
7, umieszczonej pod pokrywą prepolimeryzatora,  
i wreszcie wychodzący przewodem 8. Zbiornik  
2 prepolimeryzatora ma ponadto w części dolnej  
przewód 9, zaopatrzony w zawór 10 do wypusz-  
czania otrzymanej w wyniku prepolimeryzacji  
mieszaniny monomeru i polimeru. Pokrywa 3 pre-  
polimeryzatora ma w części górnej przewód 11,  
służący do załadunku monomeru, jak również prze-  
wód 12 do doprowadzania azotu. Pokrywa prepo-  
limeryzatora jest zaopatrzona ponadto w przewód  
13 połączony z urządzeniem do wytwarzania próż-  
ni. Przez pokrywę przechodzi wał 14, zaopatrzony  
na końcu w mieszadło turbinowe 15. Szczelność  
między pokrywą 3 i wałem 14 uzyskuje się przy  
pomocy dławnicy 16. Wał 14 jest napędzany przy  
pomocy silnika 17, zaopatrzonego w przekładnię  
prędkości albo skrzynkę biegów nie uwidocznioną  
na rysunku.

Jako mieszadło szybkoobrotowe w prepolimeryza-  
torze 1 stosuje się najlepiej mieszadło dwustożko-  
we. Obroty mieszadła w prepolimeryzatorze dobie-  
ra się w zależności od wymogów, jakie stawia się  
żywicy, odnośnie granulacji oraz w zależności od  
rodzaju mieszadła. Zwykle stosowane prędkości  
znajdują się w granicach 500 — 1500 obrotów na  
1 minutę, przy czym prędkości te nie stanowią  
wartości granicznych. Prepolimeryzator 1 stanowi  
urządzenie tradycyjne. Zaopatrzony on jest w przy-  
rządy pomiarowe, do mierzenia ciśnienia, tempera-  
tury itd., zawór i inne nie uwidocznione urządze-  
nia zapewniające bezpieczeństwo.

Do przewodu 9 usytuowanego w dolnej części  
przykrywy polimeryzatora przyłączony jest skośnie  
usytuowany przewód 18, który może być przyłą-  
czony do polimeryzatora nieruchomego, pionowego.  
Polimeryzator 19 nieruchomy pionowy jest otoczony  
płaszczem 20, w którym krąży medium do wymie-  
niany ciepła, wchodzące przewodem 21 i wycho-  
dzące przewodem 22; ma on w górnej części po-  
krywy 23 przewód 23a, służący do wprowadzania  
wsadu składającego się z polimeru i monomeru,  
wychodzącego z prepolimeryzatora, przy czym prze-  
wód 23a jest zaopatrzony w zawór 24 połączony  
z przewodem 18. Polimeryzator 19 ma ponadto w  
swej pokrywie 23, przewód 25, który usuwa się  
pod koniec procesu polimeryzacji nieprzereagowany  
monomer, jak również przewód 26, zaopatrzony w  
połączenie zabezpieczające. Rozumie się, iż uszczel-  
nienie między zbiornikiem i pokrywą polimeryza-  
tora zapewnione przez odpowiednie połączenie nie  
uwidocznione na rysunku. Polimeryzator 19 jest  
zaopatrzony w dolnej części w przewód 27, służą-  
cy do usuwania polimeru po zakończonej polime-

ryzacji. Polimeryzator 19 ma wzdłuż osi usytuowa-  
ny wał obracający się 28, przy czym uszczelnienie  
między wałem i przykrywą autoklawu 23 stanowi  
uszczelnienie 28a albo dławica nie uwidoczniiona na  
rysunku. Do wału obrotowego 28 jest przytwier-  
dzona za pomocą wsporników 29a, 29b i 29c itd.  
taśma 30 zwinięta śrubowo, której średnica zbliżona  
jest do wielkości promienia autoklawu, a której  
część dolna 31 i 31a znajduje się blisko dna auto-  
klawu.

Na początku cyklu roboczego wprowadza się do prepolimeryzatora monomer oraz katalizator. Przez odgazowanie pewnej ilości monomeru, usuwa się powietrze z prepolimeryzatora. Prędkość obrotów mieszadła typu turbinowego, jak również temperaturę medium stanowiącego wymiennik ciepła, ustala się w zależności od wymaganej jakości wytwarzanego prepolimeru. Po osiągnięciu założonego stopnia prepolimeryzacji łączy się prepolimeryzator z jednym z polimeryzatorów, przy czym transport odbywa się grawitacyjnie. Spadek przewodności między aparatami nie powinien wynosić więcej niż 10%. Proces wykonuje się w sposób tradycyjny dla osiągnięcia prawidłowej pracy polimeryzatora. Gdy stopień polimeryzacji osiągnie założoną wartość, najlepiej około 70%, przeprowadza się w sposób znany odgazowanie, włącza próżnię, przepuszcza azot i w końcu wypuszcza polimer.

Poniższe przykłady podają sposób przeprowadzenia procesu według wynalazku w różnych wariantach.

Przykład I. W przykładzie podano w celach porównawczych sposób wykonania polimeryzacji w sposób tradycyjny z pominięciem wstępnej polimeryzacji czyli prepolimeryzacji.

Do nieruchomego pionowego polimeryzatora o pojemności 2 m<sup>3</sup> zaopatrzonego w mieszkadło składające się z taśmy z nierdzewnej stali w postaci zwoju śrubowego, którego średnica zewnętrzna równa się połowie średnicy wewnętrznej autoklawu, wprowadza się 880 kg chlorku winylu po uprzednim przemyciu reaktora za pomocą 80 kg chlorku winylu. Jednocześnie wprowadza się do polimeryzatora 128 g czyli 0,016% w stosunku do monomeru, dwunitrylu kwasu azodwumazolowego jako katalizatora. Prędkość mieszkadła ustala się na 75 obrotów na minutę, a mieszanie odbywa się w taki sposób, iż produkt wznosi się w części środkowej, a spada wzdłuż ścian. Temperaturę polimeryzacji podnosi się szybko do 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,8 kG/cm<sup>2</sup> w polimeryzatorze. Czas trwania procesu polimeryzacji wynosi 14 godzin i 30 minut. W końcu polimeryzacji, po odpowietrzeniu, otrzymuje się z wydajnością 65% polimer w postaci proszku o wskaźniku K = 62 według Fikentschera, którego pozorny ciężar właściwy wynosi 0,350. Granulację produktu przedstawiono w tabelicy 1.

### Tablica I

|                                     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|-------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Wielkość oczek<br>w sicie (mikrony) | 630 | 500 | 400 | 315 | 250 | 200 | 160 | 100 |
| % przesiewu                         | 96  | 94  | 93  | 90  | 80  | 42  | 18  | 5   |

Jak wynika z tablicy wielkość ziaren polimeru waha się w szerokim zakresie.

Przykład II. Przykład ten służy również do celów porównawczych, przy czym zastosowano tu polimeryzator wskazany w opisie patentowym polskim nr 55002.

5 Do prepolimeryzatora o pojemności 1000 litrów ze stali nierdzewnej, zaopatrzonego w mieszadło turbinowe typu „Typhon”, o średnicy 300 mm, wykonujące 720 obrotów na minutę, wprowadza się 880 kg chlorku winylu i 144 g czyli 0,018% w stosunku do monomeru dwunitrylu kwasu azodwuwizmasłowego jako katalizatora. Napelnienie autoklawu poprzedzono oczyszczeniem tegoż za pomocą 80 kg chlorku winylu (monomeru) pobranego z całej ilości wsadu. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej podnosi się szybko do 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,5 kG/cm<sup>2</sup> w prepolimeryzatorze. Po dwóch godzinach prepolimeryzacji mieszaninę monomeru i polimeru przenosi się grawitacyjnie do polimeryzatora pionowego ze stali nierdzewnej o pojemności 2 m<sup>3</sup>, zaopatrzonego w mieszadło składające się z taśmy ze stali nierdzewnej w postaci zwoju śrubowego przesuwającego się przy wykonywaniu obrotów w pobliżu ścian autoklawu. Prędkość mieszadła ustala się na 20 obrotów na minutę w takim kierunku, iż produkty stałe wznoszą się w strumieniu obwodowej, a opadają w dół w części środkowej. Temperaturę polimeryzacji podnosi się szybko do 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,5 kG/cm<sup>2</sup> w polimeryzatorze. Całkowity czas trwania polimeryzacji wynosi 16 godzin. W wyniku polimeryzacji po odpowietrzeniu otrzymuje się z wydajnością 72% polimer w postaci proszku o wskaźniku K = 62 (Fikentscher) i pozornym ciężarze właściwym 0,55. Granulację otrzymanego polimeru przedstawiono w tabelicy II.

### Tablica II

|                   |     |     |     |     |     |     |     |     |  |
|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--|
| Wielkość oczek    |     |     |     |     |     |     |     |     |  |
| w sicie (mikrony) | 630 | 500 | 400 | 315 | 250 | 200 | 160 | 100 |  |
| % przesiewu       | 99  | 98  | 97  | 96  | 95  | 92  | 85  | 1   |  |

Jak wynika z tablicy wielkość ziaren polimeru mieści się w węższym zakresie.

45      Przykład III. Poniżej jest opisany proces  
polimeryzacji przeprowadzony sposobem według  
wynalazku.

Do prepolimeryzatora podobnego do opisanego w przykładzie II, wprowadza się 880 kg chlorku winylu i 144 g czyli 0,018% wagowych w odniesieniu do monomeru dwumetrylu kwasu azodwumazostowego jako katalizator. Napełnianie prepolimeryzatora poprzedzono oczyszczeniem tegoż za pomocą 80 kg chlorku winylu pobranego z całej ilości wsadu. Prędkość mieszadła w prepolimeryzatorze ustala się na 720 obrotów na minutę. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej w prepolimeryzatorze podnosi się szybko do 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,5 kG/cm<sup>2</sup>. Po dwóch godzinach prepolimeryzacji mieszaninę monomeru i polimeru przenosi się grawitacyjnie do pionowego polimeryzatora o pojemności 2 m<sup>3</sup> podobnego do opisanego w przykładzie I, po uprzednim oczyszczeniu go za pomocą 80 kg chlorku winylu. Operacja przenoszenia trwa około 1 minuty. Prędkość mieszadła w polimeryzatorze ustala się na 40 obrotów na minutę. Temperatura w cza-

sie procesu polimeryzacji utrzymuje się na poziomie 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,5 kG/cm<sup>2</sup>. Proces polimeryzacji trwa 14 godzin, co w rezultacie daje całkowity czas trwania reakcji (prepolimeryzacja plus polimeryzacja) 16 godzin. Otrzymuje się polimer z wydajnością 72%, w postaci proszku o wskaźniku K = 62 (Fikentscher) i pozornym ciężarze właściwym 0,56. Granulację otrzymanego produktu przedstawiono w tablicy III.

Tablica III

|                   |     |     |     |     |     |     |     |     |  |  |
|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--|--|
| Wielkość oczek    |     |     |     |     |     |     |     |     |  |  |
| w sicie (mikrony) | 630 | 500 | 400 | 315 | 250 | 200 | 160 | 100 |  |  |
| % przesiewu       | 99  | 99  | 98  | 98  | 96  | 92  | 87  | 1   |  |  |

Jak wynika z tablicy, otrzymany polimer posiada ziarna, których wielkość znajduje się w bardziej zawężonym zakresie jak granulacja produktu według przykładu II.

Przykład IV. W przykładzie tym opisany jest proces kopolimeryzacji wykonany sposobem według wynalazku.

Do prepolimeryzatora podobnego do opisanego w przykładzie II, wprowadza się 832 kg chlorku winylu, 48 kg octanu winylu i 184 g czyli 0,023% w odniesieniu do komonomerów dwunitrylu kwasu azodwuwizomasłowego jako katalizatora. Przed napełnieniem prepolimeryzatora oczyszcza się go przez odparowanie w nim 80 kg chlorku winylu pobranego z ogólnego wsadu. Prędkość mieszadła w prepolimeryzatorze ustala się na 720 obrotów na minutę. Temperatura mieszaniny reakcyjnej podnosi się szybko do 60°C, co odpowiada ciśnieniu 9 kG/cm<sup>2</sup>. Po prekopolimeryzacji, która trwa 2 godziny i 30 minut, mieszaninę przenosi się do polimeryzatora uprzednio odpowietrzonego za pomocą 80 kg chlorku winylu. Czas przenoszenia mieszaniny wynosi około 1 minutę. Prędkość mieszadła ustala się na 40 obrotów na minutę. Zastosowany polimeryzator opisany był szczegółowo w przykładzie I. Temperaturę kopolimeryzacji podnosi się i utrzymuje na poziomie 60°C, co odpowiada ciśnieniu 9 kG/cm<sup>2</sup>. Czas trwania kopolimeryzacji wynosi 10 godzin i 30 minut, czyli całkowity czas trwania reakcji (prekopolimeryzacja i kopolimeryzacja) wynosi 13 godzin. Odpowietrzenie i opróżnienie polimeryzatora odbywa się znanym sposobem. Otrzymuje się z wydajnością 70% kopolimer w postaci proszku o pozornym ciężarze właściwym 0,66 i wskaźniku K = 56 (Fikentscher).

Granulację otrzymanego produktu przedstawiono w tablicy IV.

Tablica IV

|                   |     |     |     |     |     |     |     |     |  |  |
|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--|--|
| Wielkość oczek    |     |     |     |     |     |     |     |     |  |  |
| w sicie (mikrony) | 630 | 500 | 400 | 315 | 250 | 200 | 160 | 100 |  |  |
| % przesiewu       | 99  | 98  | 97  | 96  | 91  | 90  | 27  | 1   |  |  |

Przykład V. Przykład dotyczy procesu polimeryzacji wykonanego w aparaturze opisanej w przykładzie III sposobem według niniejszego wynalazku.

Do prepolimeryzatora uprzednio odpowietrzonego przez odparowanie 80 kg chlorku winylu wprowadza się 880 kg chlorku winylu i 44,4 g nadtlenu acetylocykloheksanosulfonylu (A.C.S.P.) co odpowiada 0,0004% aktywnego tlenu. Temperaturę podnosi się szybko i utrzymuje na poziomie 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,5 kG/cm<sup>2</sup>. Prędkość mieszadła ustala się na 720 obrotów na minutę. Po 1 godzinie i 15 minutach prepolimeryzacji mieszaninę monomeru i polimeru przenosi się do polimeryzatora, uprzednio odpowietrzonego za pomocą 80 kg chlorku winylu i dodaje 128 g nitrylu kwasu azodwuwizomasłowego, co stanowi 0,016% w odniesieniu do monomeru. Temperaturę podnosi się szybko do 62°C i utrzymuje na tym poziomie, co odpowiada ciśnieniu 9,5 kG/cm<sup>2</sup>. Prędkość mieszadła ustala się na 40 obrotów na minutę. Proces polimeryzacji trwa 12 godzin i 30 minut, co w rezultacie daje całkowity czas trwania reakcji 13 godzin i 45 minut.

Otrzymuje się z wydajnością 70,7% polimer w postaci proszku o wskaźniku K = 62 (Fikentscher) i pozornym ciężarze właściwym 0,54.

Tablica V

|                   |     |     |     |     |     |     |     |     |  |  |
|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--|--|
| Wielkość oczek    |     |     |     |     |     |     |     |     |  |  |
| w sicie (mikrony) | 630 | 500 | 400 | 315 | 250 | 200 | 160 | 100 |  |  |
| % przesiewu       | 99  | 99  | 99  | 99  | 98  | 90  | 88  | 1   |  |  |

Jak z powyższego wynika otrzymany polimer ma ziarna, których wielkość mieści się w węższym zakresie, przy czym czas trwania reakcji jest znacznie krótszy przy takim samym stopniu przemiany, jak w przykładach poprzednich.

Przykład VI. Przykład ten dotyczy procesu kopolimeryzacji wykonanego według odmiany sposobu podanego w przykładzie V. Zastosowana aparatura podobna jest do aparatury z przykładu III.

Do prepolimeryzatora uprzednio odpowietrzonego przez odparowanie 76 kg chlorku winylu wprowadza się 836 kg chlorku winylu i 40 kg octanu winylu. Ponadto wprowadza się 44,4 g nadtlenu acetylocykloheksanosulfonylu, co odpowiada 0,0004% aktywnego tlenu. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej podnosi się szybko do 60°C i utrzymuje na tym poziomie, co odpowiada ciśnieniu 9,2 kG/cm<sup>2</sup>. Prędkość mieszadła ustala się na 720 obrotów na minutę. Po okresie prepolimeryzacji trwającym 1 godzinę i 15 minut, w którym to czasie katalizator jest praktycznie biorąc zużyty, otrzymany produkt przenosi się do polimeryzatora uprzednio odpowietrzonego za pomocą 80 kg chlorku winylu i dodatkowo wprowadza 144 g dwunitrylu kwasu azodwuwizomasłowego, co stanowi 0,018% w odniesieniu do monomeru. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej podnosi się szybko do 60°C i utrzymuje na tym poziomie, co odpowiada ciśnieniu 9,2 kG/cm<sup>2</sup>. Prędkość mieszadła ustala się na 40 obrotów na minutę. Proces kopolimeryzacji trwa 11 godzin, co w rezultacie daje całkowity czas trwania reakcji 12 godzin i 15 minut.

Otrzymuje się z wydajnością 73,2% kopolimer w postaci proszku o wskaźniku K = 56 (Fikentscher) i pozornym ciężarze właściwym 0,67.

Tablica VI

|                                     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|-------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Wielkość oczek<br>w sicie (mikrony) | 630 | 500 | 400 | 315 | 250 | 200 | 160 | 100 |
| % przesiewu                         | 99  | 98  | 97  | 94  | 92  | 90  | 25  | 0   |

Wynika z tego, że 90% polimeru ma wymiary ziaren mniejsze niż 200 mikronów oraz, że 65% polimeru ma wymiary ziaren mieszczące się w granicach 160 i 200 mikronów.

## Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania polimerów i kopolimerów chlorku winylu przez homopolimeryzację lub kopolimeryzację mieszanin monomerów przy prowadzeniu procesu homopolimeryzacji albo kopolimeryzacji w dwóch etapach, przy czym w pierwszym etapie proces prowadzi się w aparaturze wyposażonej w szybkoobrotowe mieszadło jako wstępną polimeryzację, aż do uzyskania stopnia przemiany monomeru lub monomerów rzędu 7–15%, najkorzystniej 8–10%, a w drugim etapie proces polimeryzacji uzupełniającej prowadzi się w jednym

lub kilku aparatach wyposażonych w mieszadło wolnoobrotowe taśmowe, przy wolnym mieszanu zapewniającym właściwe zachowanie temperatury środowiska reagującego aż do zakończenia homopolimeryzacji lub kopolimeryzacji, według patentu nr 55002, **znamienny tym**, że polimeryzację końcową w drugim etapie prowadzi się w zasadniczo pionowym autoklawie, wyposażonym w mieszadło składające się co najmniej z jednej taśmy zwiniętej śrubowo w taki sposób, że średnica zwoju utworzona przez krawędź zewnętrzną taśmy jest znacznie mniejsza od średnicy autoklawu i najlepiej stanowi w przybliżeniu połowę średnicy autoklawu, przy czym taśma przytwierdzona jest za pomocą co najmniej jednego wspornika do obracającego się wału, przechodzącego przez autoklaw i usytuowanego wzdłuż jego osi i wykonuje wolne obroty aż do końca reakcji homopolimeryzacji lub kopolimeryzacji, przy czym kierunek uzwojenia mieszadła (taśmy) i kierunek obrotu są tak dobrane, że masa reakcyjna wykonuje ruch wznoszący w części środkowej autoklawu, a opada wzdłuż ścian autoklawu pod wpływem siły ciężkości.

