



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 08.10.70 (P. 143824)

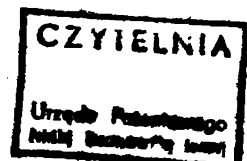
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 10.04.73

Opis patentowy opublikowano: 28.02.1977

MKP C08f 3/30

Int. Cl.²
C08F 114/06



Twórca wynalazku: _____

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

Sposób polimeryzacji chlorku winylu w reaktorze o złożu fluidalnym

1

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób polimeryzacji chlorku winylu w reaktorze o złożu fluidalnym.

W szczególności przedmiotem wynalazku jest sposób polegający na polimeryzacji chlorku winylu zaadsorbowanego na ziarnach polichlorku winylu zawierających inicjator typu rodnikowego, i utrzymywanych w stanie fluidalnym strumieniem gazowego chlorku winylu, przy jednoczesnym wprowadzaniu do reaktora chlorku winylu w stanie ciekłym, przy czym polimeryzację prowadzi się pod ciśnieniem niższym od prężności pary chlorku winylu w wybranej temperaturze.

Surowcem wyjściowym w sposobie według wynalazku są ziarna polichlorku winylu lub kopolimerów chlorku winylu z niewielką ilością innego komonomeru, dobrane tak, by tworzyły nośnik polimeryzacji dla chlorku winylu i miały taką postać i rozdrobnienie, które pozwalałoby stosować je w złożu fluidalnym.

Ziarna polimeru utrzymuje się w stanie fluidalnym strumieniem gazowym chlorku winylu rozcieńczonego ewentualnie gazem obojętnym.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że jeśli ciśnienie chlorku winylu w układzie jest niższe od prężności pary chlorku winylu w wybranej temperaturze, to uzyskuje się polimer o wiele większej porowatości ziaren niż w przypadku, gdy pracuje się pod ciśnieniem równym prężności pary chlorku winylu.

Wiadomo, że w przypadku żywicy polichlorowi-

2

nylowej porowatość jest bardzo ważną cechą o tyle, że z nią związana jest zdolność żywicy do adsorbowania specjalnych dodatków w etapach przetwórstwa przy zachowaniu postaci suchego proszku. Porowatość żywicy można wyrazić w cm^3 objętości par na 1 g żywicy lub wskaźnikiem PAR (Plasticizer Adsorption Rate = szybkość adsorpcji zmiękczacza), którego miarą jest czas potrzebny do zaadsorbowania zmiękczacza przez żywicę, ten zaś wzrasta ze spadkiem porowatości żywicy.

Zauważono, że na ogół polimeryzacja chlorku winylu w złożu fluidalnym na nośnikach typu handlowego polichlorku winylu powoduje równoległe ze wzrostem ciężaru w stosunku do wartości ciężaru początkowego, zmniejszanie porowatości, a przez to wzrost wartości wskaźnika PAR.

Pracując zgodnie z wynalazkiem pod ciśnieniem niższym od prężności pary nasyconej monomeru chlorku winylu w wybranej temperaturze wzrost wartości PAR okazuje się stosunkowo niewielki.

W tablicy 1 podano wartości PAR wyrażone w minutach i oznaczone metodą opisaną w przykładzie III dla żywic polichlorowinyliowych, otrzymanych przez polimeryzację w złożu fluidalnym na uprzednio uformowanych ziarnach zarówno pod ciśnieniem równym prężności pary monomeru chlorku winylu w wybranych temperaturach, jak i pod ciśnieniem niższym od prężności pary zgodnie z niniejszym wynalazkiem.

Należy zwrócić uwagę czemu przy pewnym da-

nym wzroście ciężaru żywicy polichlorowinylowej w stosunku do ciężaru pierwotnego nośnika następuje znacznie mniejszy wzrost wartości PAR w przypadku pracy zgodnie z wynalazkiem pod ciśnieniami niższymi od prężności pary chlorku winylu w wybranych temperaturach w porównaniu do żywicy otrzymanych pod ciśnieniami równymi tejże prężności pary.

Ponieważ wartość PAR żywicy nie powinna przekraczać pewnych granic ze względu na wymagane zastosowania, korzyści osiągane przy pracy sposobem według wynalazku są całkiem oczywiste, gdyż pozwalają uzyskać żywice polichlorowinyłowe o znacznie lepszych właściwościach technologicznych.

Innym szczególnie korzystnym warunkiem procesu według wynalazku jest fakt, że do złoża fluidalnego obok gazowego chlorku winylu wprowadza się również chlorek winylu ciekły. Pozwala to w prosty sposób regulować skutecznie temperaturę i stężenie monomeru w układzie, a przez to unikać ujemnych wpływów spowodowanych nierównomiernością temperatury i stężenia monomeru zarówno na przebieg kinetyczny samej polimeryzacji, jak też na właściwości technologiczne otrzymanego produktu takie, jak powinowactwo polimeru do różnych dodatków stosowanych w kolejnych etapach przerobu na produkt końcowy, wartość ciężaru cząsteczkowego itd.

Istotnie, przez wprowadzenie do złoża fluidalnego obok gazowego chlorku winylu również chlorku winylu ciekłego można skutecznie ograniczyć ciepło reakcji polimeryzacji chlorku winylu, a przez to uniknąć przegrzania cząstek polimeru i jego degradacji.

Problem, jak do złoża fluidalnego wprowadzić równomiernie w sposób ciągły monomer, który ma tendencję do znikania z granulek zarówno w efekcie polimeryzacji jak i wskutek parowania przy jednoczesnej regulacji temperatury w każdym punkcie złoża fluidalnego, został rozwiązany, jeśli pracuje się sposobem według wynalazku, wprowadzając do reaktora dwa oddzielne strumienie chlorku winylu, pierwszy w postaci gazowej przez dno reaktora w celu sfłuidyzowania złoża, drugi w postaci drobno rozpylonej cieczy przez jedną lub więcej dysz odpowiednio zamontowanych, których zadaniem jest utrzymywanie stałej temperatury i regulowanie stosunku monomeru do polimeru na rosnących ziarnach. Polimeryzacja chlorku winylu na samych tylko ziarnach powoduje lokalny wzrost temperatury, a przez to odparowanie części zaadsorbowanych monomeru. Wskutek tego następuje wzrost ciśnienia w złożu fluidalnym, które to ciśnienie obniża się przez wypuszczenie nieco gazowego monomeru z reaktora w celu przywrócenia początkowego ciśnienia.

Ilość ciekłego monomeru wprowadzanego do złoża fluidalnego ustala się tak, by utrzymać stałą temperaturę i stały stosunek monomeru do polimeru na ziarnach w reaktorze.

Dalsza korzyść, którą można uzyskać przez wprowadzanie do złoża fluidalnego ciekłego i gazowego monomeru sposobem według wynalazku polega na tym, że wraz ze strumieniem ciekłego monomeru można łatwo wprowadzić do złoża flu-

idalnego nowe cząstki uprzednio uformowanego polimeru.

Ponieważ proces polimeryzacji na uprzednio uformowanym podłożu powoduje wzrost wymiarów cząstek polimeru, jak też stopniowy wzrost ciężaru, jeśli więc chce się pracować w sposób ciągły, konieczne jest wprowadzanie do reaktora nowych cząstek uprzednio uformowanego polimeru. Odwrotnie polimeryzację należy przerwać skoro tylko ziarna polimeru w reaktorze osiągną wymiary, których nie powinno się przekraczać ze względu na późniejsze zastosowania, do których polimer ma być użyty.

Wprowadzanie części monomeru w stanie ciekłym sposobem według wynalazku pozwala prostą metodą wprowadzać do reaktora wraz z ciekłym monomerem również cząstki uprzednio uformowanego polimeru, który stanowi podłoże dla późniejszej polimeryzacji, dzięki czemu proces może być prowadzony w sposób ciągły.

Stosowana temperatura polimeryzacji związana jest z kinetyką rozkładu inicjatora użytego do tego celu; stosując powszechnie używane inicjatory pracuje się w granicach temperatur 0°—100°C, korzystnie 20°—75°C.

W celu przeprowadzenia procesu według wynalazku konieczne jest, by inicjator znajdował się w ziarnach polimeru obok zaadsorbowanego monomeru.

Inicjator ten jest typu rodnikowego i może być wybrany z grupy nadtlenczków, związków azowych itd. Używa się go w ilości w granicach 0,01—2% wagowych, korzystnie 0,05—0,5% w stosunku do pierwotnej ilości polimeru tworzącego złożo fluidalne. Inicjator można wprowadzać do cząstek tworzących złożo fluidalne różnymi sposobami, które nie wchodzi jednak w zakres niniejszego wynalazku.

Tak na przykład, ziarna wyjściowego polimeru można zmieszać przed ich wprowadzeniem do złoża fluidalnego razem z inicjatorem w stanie stałym, lub można je zadać inicjatorem w roztworze w chlorku winylu lub innym rozpuszczalniku. Rozpuszczalnik ten należy jednak usunąć przed wprowadzeniem polimeru do złoża fluidalnego.

Z drugiej strony można również wprowadzić inicjator rozpuszczony w monomerze chlorku winylu bezpośrednio do złoża fluidalnego wewnątrz reaktora zarówno przed jak i podczas polimeryzacji.

Stosując sposób według wynalazku, można wytworzyć polimery mające podobny ciężar cząsteczkowy jak polimery otrzymywane w normalnych procesach przemysłowych syntezy PCW.

Ewentualną regulację ciężaru cząsteczkowego można przeprowadzić znanymi metodami przez podwyższenie temperatury polimeryzacji lub przez wprowadzenie niewielkich ilości substancji działających jako przenośniki łańcucha.

W tym celu można stosować jako przenośniki łańcucha środki używane w polimeryzacji winylowej, jak np. trójchloroetylen, 1,2-dwuchloroetylen itp.

Przenośnik łańcucha, np. rozpuszczony w chlorku winylu można wprowadzić bezpośrednio do złoża fluidalnego przed lub podczas polimeryzacji,

lub domieszać go do ziaren tworzących pierwotne złoże fluidalne. Oczywiście mogą być stosowane również i inne metody dodawania przenośnika łańcucha.

Do prowadzenia procesu nadają się dostatecznie zwykłe urządzenia, jakie stosowane są do reakcji w złożu fluidalnym. Ten typ urządzenia jest bardzo prosty i tani w porównaniu ze znanymi aparatami stosowanymi do polimeryzacji chlorku winylu w masie.

Rzeczywiście, w obecności polimeru stałego potrzebne były na ogół urządzenia mieszające dla materiału sypkiego, które w realizacji stwarzały pewne trudności techniczne i były ekonomicznie raczej uciążliwe. Sposób według wynalazku i odpowiednie dla niego urządzenie daje przy tym następujące korzyści: łatwą regulację termiczną polimeryzacji, wytworzenie polimeru w postaci ziaren o regularnym rozdrobnieniu, co będzie omówione później w niniejszym opisie, brak skrustowacenia na wewnętrznych ściankach reaktora, wysoką czystość wytworzonego polimeru dzięki nieobecności środków dyspergujących, rozcieńczalników itp. w procesie polimeryzacji oraz ograniczonej ilości potrzebnego katalizatora.

Wdrożenie wynalazku, zgodnie z opisanymi warunkami pracy daje następujące korzyści: ziarna polichlorku winylu mogą zaabsorbować znaczne ilości monomeru winylowego, zachowując charakter suchego proszku dającego się wskutek tego fluidyzować gazem nośnym, chlorek winylu zaabsorbowany przez ziarna polimeru, zawierające niewielkie ilości inicjatora polimeryzacji, polimeryzuje bardzo łatwo i z dobrą wydajnością, jeśli temperatura jest odpowiednia, ziarna polimeru, stanowiące nośnik polimeryzacji wykazują regularny przyrost ciężaru i wymiarów w czasie polimeryzacji. Wskutek tego możliwe jest ustalenie wielkości ziarna produktu końcowego albo przez dobór stopnia rozdrobnienia polimeru wyjściowego albo przez regulację przyrostu ciężaru ziarna w trakcie procesu polimeryzacji. Przyrost ten można regulować przez zmianę czasu trwania operacji w stosunku do wybranych warunków polimeryzacji, otrzymany polimer wykazuje porowatość stosunkowo nie wiele niższą od wyjściowego polimeru, regulacji temperatury i stężenia polimeru w trakcie polimeryzacji dokonuje się łatwo, co pozwala uzyskać polimer o ściśle określonych właściwościach technologicznych, proces można łatwo prowadzić w sposób ciągły.

Poniższe przykłady podano jedynie w celu objaśnienia, bez ograniczenia istoty i zakresu niniejszego wynalazku.

Przykład I. Próbkę polimeryzacji przeprowadzono w złożu fluidalnym, stosując jako polimer wyjściowy PCW handlowy, otrzymany przez polimeryzację w masie.

Do cylindrycznego 6-litrowego szklanego autoklawu, zaopatrzonego u dna w otwór spustowy i mieszadło propellerowe dotykające ścian reaktora, załadowano 420 g PCW. Powietrze usunięto przez kilkakrotne przepłukanie zmniejszając na przemian ciśnienie i wprowadzając azot.

Następnie wprowadzono roztwór 2,2 g inicjatora

(nadtlenek laurylu LPO) w 1500 g chlorku winylu (CW). Tak otrzymaną mieszaninę mieszano w temperaturze 20°–25°C i większą część chlorku winylu usuwano przez odparowanie, aż ciśnienie w reaktorze osiągnęło wartość 1 atm. W ten sposób otrzymano proszek składający się z PCW, LPO (0,50 części wagowych w stosunku do polimeru) i niewielkiej ilości pozostałego CW. Proszek ten wyładowano przez otwór spustowy na dno reaktora do fluidyzacji wypełnionego uprzednio gazowym chlorkiem winylu.

Reaktor do fluidyzacji składał się z pionowej rury cylindrycznej o średnicy wewnętrznej 80 mm, zaopatrzonej w płaszcz cyrkulacyjny dla regulacji temperatury. Dno reaktora tworzyła płytka porowata ze stali nierdzewnej dla rozdzielania gazu fluidyzującego (CW).

Górną część reaktora tworzyła rura o zwiększonej średnicy do 160 mm dla zmniejszenia szybkości przepływu gazu i dla umożliwienia oddzielania się najdrobniejszych ziaren unoszonych strumieniem gazu. Na wylocie z reaktora założona była wibrująca tkanina filtracyjna w celu zapobieżenia wylotowi proszku z reaktora. Gaz fluidyzujący był zwracany do reaktora przy pomocy sprężarki membranowej.

Wszystkie rury, przez które przepływał CW poza obrebem złoża fluidalnego, były ogrzewane do temperatury równej lub wyższej od panującej w reaktorze. Reagujący monomer był zwracany zarówno w stanie gazowym jak i drobno rozpylonej cieczy bezpośrednio do złoża fluidalnego.

Polimeryzację w złożu fluidalnym prowadzono w temperaturze 60°C, utrzymując ciśnienie monomeru w granicach 7,6–8,0 ata. Po 6 godzinach chlorek winylu usunięto najpierw przez wyparcie go azotem, a następnie włączenie aparatu pod próżnię.

Z reaktora wyładowano 1150 g polimeru o ciężarze większym o 174% w stosunku do ciężaru wyjściowego polimeru. Lepkość istotną oznaczono w 0,1% wagowo roztworze cykloheksanonu w temperaturze 25°C, zaś wielkość ziaren oznaczano metodą według ASTM D-1921-63/A.

Lepkość istotna wynosiła:

$$\begin{aligned} \text{wyjściowego polimeru} &= 0,96 \text{ dl/g} \\ \text{otrzymanego polimeru} &= 0,95 \text{ dl/g} \end{aligned}$$

Pomiar ciężaru nasypowego polimeru wykonany według normy ASTM D-1895-67/A dał następujące wyniki:

$$\begin{aligned} \text{wyjściowego polimeru} &= 0,49 \text{ g/cm}^3 \\ \text{otrzymanego polimeru} &= 0,57 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

Rozrzut wielkości ziaren produktu podano w tabelicy 1.

Przykład II. Próbkę polimeryzacji przeprowadzono w sposób opisany w przykładzie I, jednakże przy użyciu niższego stężenia inicjatora.

600 g polimeru użytego w przykładzie I zmieszano z roztworem 1,2 g LPO w 1200 g CW (0,20% wagowych LPO w stosunku do ilości żywicy), a następnie CW odparowano. Tak otrzymany proszek wprowadzono do złoża fluidalnego. Następnie prowadzono polimeryzację przez 6 godzin w temperaturze 57°C, utrzymując ciśnienie 8,0–8,2 ata.

Wyladowano 1050 g polimeru o ciężarze większym o 92% wagowych w stosunku do ilości polimeru wyjściowego. Produkt poddano wszystkim podanym wyżej oznaczeniom, uzyskując następujące wyniki:

— zredukowana lepkość właściwa (oznaczona w 0,1%-owym wagowo roztworze w cykloheksanionie w temperaturze 25°C): 1,07 dl/g

— objętość nasypowa: 0,48 g/cm³

Rozrzut wielkości ziaren podano w tablicy 1.

Przykład III. Próbę polimeryzacji w złożu fluidalnym przeprowadzono w sposób opisany w przykładzie I, zmieniając jednakże sposób mieszania inicjatora z wyjściowym polimerem. 2 g drobno sproszkowanego LPO zmieszano z 20 g polimeru tak, by otrzymać dobre rozproszenie inicjatora w polimerze.

Mieszaninę tą dodano do 380 g tego samego polimeru, a potem wprowadzono do złoża fluidalnego. Stężenie inicjatora wynosiło 0,5% wagowych w stosunku do ilości polimeru.

Po usunięciu tlenu z reaktora przez kolejne przedmuchiwanie azotem i gazowym chlorkiem winylu mieszaninę polimeryzowano przez 7 godzin i 40 minut w temperaturze 57°C utrzymując ciśnienie CW 7,2—7,8 ata.

Wyladowano 1420 g polimeru o ciężarze większym

Vipla KR Produkt końcowy Rozrzut wielkości ziarna:		
Powyżej	60	oczek/cal
"	80	"
"	100	"
"	120	"
"	140	"
"	170	"
"	200	"
Poniżej	200	"

Przykład V. W doświadczeniu tym powtórzono próbę polimeryzacji opisaną w przykładzie III, stosując jednakże inny polimer wyjściowy. 1 g drobno sproszkowanego LPO zmieszano z 20 g polimeru emulsyjnego Vipla HS firmy Montedison, a otrzymaną mieszaninę dodano do 280 g tego samego polimeru. Mieszaninę zawierającą 0,33% wagowych LPO wprowadzono do złoża fluidalnego, na którym prowadzono polimeryzację przez 8 godzin i 45 minut w temperaturze 58°C pod ciśnieniem 8,0—8,2 ata. Uzyskano 620 g produktu o ciężarze większym o 107% od ciężaru początkowego załadowanego polimeru.

Przykład VI. Próbę polimeryzacji opisaną

Sicron FS (120 oczek/cal)
Wyladowany produkt

Rozrzut wielkości ziaren		
Powyżej	60	oczek/cal
"	80	"
"	100	"
"	120	"
"	140	"
"	170	"
"	200	"
Poniżej	200	"

szym o 250% w stosunku do ciężaru początkowego. Zredukowana lepkość właściwa wyladowanego produktu wynosiła 0,98 dl/g.

Na polimerze wyladowanym pod koniec próby dokonano oznaczenia szybkości adsorpcji zmiekczacza (PAR). Zgodnie z ogólnie przyjętą metodą wartość PAR oznaczono dodając do żywicy utrzymywanej w temperaturze 100°C odpowiednią ilość zmiekczacza (50 g ftalanu 2-etyloheksyloвого na 100 g PCW) i oznaczono przy pomocy stopera czas od dodania zmiekczacza do momentu osiągnięcia stanu suchości zmiekczonej żywicy.

Wartość PAR dla wyjściowego polimeru wynosiła 1 minutę 30 sekund, zaś dla wyladowanego polimeru 9 minut.

Przykład IV. W aparacie opisanym w przykładzie I przeprowadzono próbę, stosując inny polimer wyjściowy. W tym celu zmieszano 250 g polimeru suspensyjnego Vipla KR firmy Montedison z roztworem 1,25 g LPO w 800 g CW (0,5% wagowych w stosunku do ilości polimeru). CW następnie odparowano, a otrzymany proszek załadowano do reaktora fluidyzacyjnego. Polimeryzowano przez 12 godzin w temperaturze 58°C, utrzymując ciśnienie 8,4 ata. Uzyskano 1300 g polimeru przy wzroście ciężaru o 420% w stosunku do ilości wyjściowej. Własności produktu wyjściowego i końcowego były następujące:

Zredukowana lepkość właściwa	Ciężar nasypowy
0,60	0,50 g/cm ³
0,98	0,54 g/cm ³
Produkt wyjściowy	Produkt końcowy
—	37,3%
—	52,3%
—	7,0%
—	2,5%
12,3%	0,7%
51,2%	0,2%
17,0%	—
19,5%	—

w przykładzie I powtórzono, stosując inny polimer wyjściowy. 220 g przesianej frakcji poniżej 120 oczek/cal polichlorku winylu suspensyjnego Sicron FS firmy Montedison zadano roztworem 1,1 g LPO w 660 g CW w autoklawie w temperaturze 25°C. Chlorek winylu odparowano mieszając. Otrzymany proszek zawierający 0,5% wagowych inicjatora w stosunku do ilości polimeru wprowadzono do złoża fluidalnego. Polimeryzowano przez 7 godzin w temperaturze 57°C pod ciśnieniem 8,4 ata. Wyladowano 550 g polimeru o ciężarze większym o 110% w stosunku do ilości polimeru wyjściowego.

Własności wyladowanego produktu i produktu wyjściowego były następujące:

Zredukowana lepkość właściwa	Ciężar nasypowy
1,08 dl/g	0,45 g/cm ³
1,13 dl/g	0,45 g/cm ³
Sicron FS	Wyladowany produkt
—	0,4%
—	16,0%
—	31,8%
—	38,5%
5,8%	8,6%
50,7%	3,9%
27,0%	0,6%
18,5%	0,2%

Przykład VII. Próbe polimeryzacji opisaną w przykładzie I powtórzono, stosując inny polimer wyjściowy. W autoklawie zmieszano 470 g polimeru wytworzonego przez polimeryzację w masie z roztworem 2,35 g LPO w 1100 g CW w temperaturze 25°C. CW następnie odparowano stale mieszając. Tak otrzymany proszek zawierający 0,5% wagowych LPO w stosunku do ilości polimeru wy-

	Lepkość istotna
Produkt wyjściowy	0,71 dl/g
Produkt wyładowany	0,88 dl/g

Rozrzut wielkości ziaren

Powyżej	60	oczek/cal
"	80	"
"	100	"
"	120	"
"	140	"
"	170	"
"	200	"
o niżej	200	"

P

Przykład VIII. Próbe tę przeprowadzono w sposób opisany w przykładzie I, stosując jako polimer wyjściowy produkt uzyskany w poprzedniej polimeryzacji w złożu fluidalnym. W autoklawie w temperaturze 25°C zmieszano 470 g polimeru otrzymanego w przykładzie VII z roztworem 2,35 g LPO w 1200 g CW. Chlorek winylu odparowano, mieszając, i uzyskano proszek zawierający 0,5% wagowego LPO w stosunku do ilości polimeru. Po wprowadzeniu proszku do złoża fluidalnego polimeryzowano przez 10 godzin i 45 minut w temperaturze 56°C—57°C pod ciśnieniem 7,4—7,8 ata. Pod koniec polimeryzacji wyładowano 1900 g polimeru przy wzroście ciężaru o 305% w stosunku do ilości polimeru wyjściowego. Własności polimeru wyjściowego podano w przykładzie VII. Wyładowany produkt wykazał ciężar nasypowy 0,62 g/cm³ i zredukowaną lepkość właściwą 1,07 dl/g.

Rozrzut wielkości ziarna wynosił:

	Zredukowana lepkość właściwa
Sicron 530 (frakcja poniżej 120 oczek/cal	0,74 dl/g
Wyładowany produkt	0,95 dl/g

Rozrzut wielkości ziarna

Powyżej	60	oczek/cal
"	80	"
"	100	"
"	120	"
"	140	"
"	170	"
"	200	"
Poniżej	200	"

Przykład X. Powtórzono próbę polimeryzacji z przykładu VIII, stosując jako polimer wyjściowy produkt otrzymany w przykładzie IX. 1,5 g LPO zmieszano starannie z 20 g polimeru i do

ładowano do reaktora fluidyzacyjnego i polimeryzowano przez 7 godzin w temperaturze 57°—58°C pod ciśnieniem 6,4—6,8 ata. Pod koniec polimeryzacji wyładowano 1030 g polimeru o przyroście ciężaru o 120% w stosunku do ilości wyjściowego polimeru.

Własności produktów wyjściowego i wyładowanego były następujące:

	Ciężar nasypowy	Zredukowana lepkość właściwa
Produkt wyjściowy	0,57 g/cm ³	0,74 dl/g
Produkt wyładowany	0,59 g/cm ³	0,95 dl/g

Produkt wyjściowy

—	4,8%
1,0%	30,3%
5,4%	50,8%
66,5%	13,0%
23,7%	1,4%
2,5%	—
0,9%	—

Powyżej 40 oczek/cal

"	60	"	76,5%
"	80	"	18,5%
"	100	"	—
"	120	"	5,0%
"	140	"	—

Przykład IX. Powtórzono próbę polimeryzacji opisaną w przykładzie III, stosując jednakże inny wyjściowy polimer. 1,5 g drobno sproszkowanego LPO zmieszano starannie z 20 g polimeru suspenzyjnego Sicron 530 firmy Montedison, z którego użyto jedynie frakcję przechodzącą przez sito 120 oczek/cal. Do mieszaniny tej dodano 280 g tego samego polimeru, otrzymując przez to proszek zawierający 0,5% wagowego inicjatora w stosunku do ilości polimeru. Po polimeryzacji na tej mieszaninie przez 5 godzin pod ciśnieniem 8,2 ata i w temperaturze 58°C wyładowano 1000 g polimeru z wydajnością 235%.

	Ciężar nasypowy
Sicron 530	0,70 dl/g
Wyładowany produkt	0,92 dl/g

	Otrzymany produkt
—	0,7%
—	2,4%
—	36,4%
—	41,6%
16,5%	12,2%
56,2%	5,3%
18,3%	1,1%
9,0%	0,3%

mieszaniny tej dodano następnie 280 g tego samego polimeru. Otrzymany proszek załadowano do reaktora fluidyzacyjnego i polimeryzowano przez 7 godzin w temperaturze 58°C pod ciśnieniem 8,4 ata.

Po polimeryzacji wyładowano z reaktora 1365 g produktu przy wzroście ciężaru o 355% w stosunku do ilości wyjściowego polimeru. Własności produktu były następujące:

Zredukowana lepkość właściwa:	1,05 dl/g
Ciężar nasypowy:	0,49 g/cm ³
Rozrzut wielkości ziarna:	
Powyżej 60 oczek/cal	20,9%
" 80 "	74,4%
" 100 "	4,3%
" 120 "	0,4%
Poniżej 120 "	—

Przykład XI. Powtórzono próbę polimeryzacji z przykładu III, stosując jednakże inny polimer wyjściowy i mniejsze stężenie inicjatora. W tym celu mieszało 0,4 g inicjatora LPO z 20 g polimeru suspensyjnego Sicron 530 firmy Montedison, z którego wzięto jedynie frakcję poniżej 120 oczek/cal. Do mieszaniny tej dodano następnie 230 g tego samego polimeru. Stężenie inicjatora w stosunku do ilości proszku wynosiło 0,16% wagowego. Na mieszaninie tej polimeryzowano w reaktorze fluidyzacyjnym przez 16 godzin w temperaturze 57°C pod ciśnieniem 8,2 ata, uzyskując 520 g produktu. Własności wyładowanego polimeru były następujące:

Zredukowana lepkość właściwa:	0,90 dl/g
Ciężar nasypowy:	0,45 g/cm ³
Rozrzut wielkości ziarna:	
Powyżej 60 oczek/cal	2,5%
" 80 "	9,0%
" 100 "	22,8%
" 120 "	36,9%
" 140 "	8,8%
" 170 "	7,9%
" 200 "	1,9%
Poniżej 200 "	0,2%

Przykład XII. Powtórzono przykład III, prowadząc jednakże polimeryzację w obecności przenośnika łańcucha. Przygotowano mieszaninę 300 g polimeru z 1,5 g inicjatora LPO (stężenie inicjatora 0,5% wagowo). Proszek załadowano do reaktora i doprowadzono do stanu fluidyzacji w temperaturze 58°C i pod ciśnieniem 8,2 ata. Następnie do złoża fluidalnego wprowadzono roztwór 11 g trójchloroetyleny w postaci rozpylonej na mgłą cieczy w 50 g chlorku winylu. Utrzymując warunki temperatury i ciśnienia o różnych wyżej podanych wartościach mieszaninę poddawano polimeryzacji przez 6 godzin, pod koniec której uzyskano 680 g produktu z wydajnością 125% w stosunku do ilości wyjściowego polimeru. Produkt miał zredukowaną lepkość właściwą 0,75 dl/g i wskaźnik PAR około 6 minut.

Przykład XIII. Powtórzono tu próbę opisaną w przykładzie IX, prowadząc polimeryzację w obecności przenośnika łańcucha.

W tym celu sporządzono mieszaninę 300 g polimeru Sicron 530 (z którego wzięto tylko frakcję poniżej 120 oczek/cal) z 1 g LPO (stężenie 0,33% wagowego). Proszek załadowano następnie do reaktora fluidyzacyjnego i doprowadzono do stanu fluidyzacji w temperaturze 58°C i pod ciśnieniem

8,2 ata. Do złoża fluidalnego wprowadzono wtedy w postaci silnie rozpylonej cieczy roztwór składający się z 50 g chlorku winylu i 11 g trójchloroetyleny. Utrzymując stan fluidyzacji w wyjściowych warunkach polimeryzowano przez 7 godzin, uzyskano 600 g produktu z wydajnością 130%. Własności produktu:

Lepkość istotna:	0,67 dl/g
Ciężar nasypowy:	0,50 g/cm ³
Rozrzut wielkości ziarna:	
Powyżej 60 oczek/cal	1,8%
" 80 "	15,0%
" 100 "	20,0%
" 120 "	32,4%
" 140 "	18,1%
" 170 "	8,0%
" 200 "	2,6%
Poniżej 200 "	2,1%

Przykład XIV. Powtórzono próbę opisaną w przykładzie I, stosując jednakże inny rodzaj inicjatora.

W autoklawie mieszało razem 600 g polimeru z roztworem sporządzonym z 1000 g CW i 0,5 g inicjatora Perkadox IPP dostarczonego przez firmę Moury Italia (nadwęglan dwuizopropylowy).

Chlorek winylu odparowano, mieszając a otrzymany proszek wprowadzono do złoża fluidalnego. W masie tej polimeryzowano przez 11 godzin w temperaturze 57°C pod ciśnieniem 8,2 ata, uzyskując 900 g produktu o ciężarze większym o 50% w stosunku do wyjściowego polimeru.

Własności tego produktu były następujące:

Zredukowana lepkość właściwa:	1,1 dl/g
Ciężar nasypowy:	0,5 g/cm ³
Rozrzut wielkości ziaren: zobacz w tablicy 1.	

Przykład XV. Próbę opisaną w przykładzie XIV powtórzono, pracując jednak przy innej temperaturze i innym stężeniu inicjatora.

W autoklawie mieszało razem 290 g polimeru z roztworem sporządzonym z 1000 g CW i 0,88 g inicjatora Perkadox IPP. Po odparowaniu CW otrzymany polimer przeniesiono do reaktora fluidyzacyjnego.

Polimeryzację prowadzono przez 5 godzin w temperaturze 50°C pod ciśnieniem 7 ata, uzyskując 840 g produktu przy przyroście na wadze 190% w stosunku do początkowej ilości polimeru wprowadzonego do reaktora.

Przykład XVI. Próbę opisaną w przykładzie XIII powtórzono, stosując jednak inny rodzaj katalizatora.

W tym celu mieszało w autoklawie w temperaturze 25°C 400 g handlowego PCW z roztworem sporządzonym z 1,2 g inicjatora nadwęglanu dwu-/4-III rzęd.-butylcykloheksylu) marki Perkadox 16, dostarczonego przez firmę Noury Italia, 15 g trójchloroetyleny i 1000 g CW. Chlorek winylu następnie odparowano, mieszając, i otrzymano proszek zawierający 3,7% trójchloroetyleny i 0,3% katalizatora w stosunku do ilości polimeru. Polimeryzację prowadzono w złożu fluidalnym przez 22 godziny w temperaturze 50°C pod ciśnieniem 6,8 ata. Wyładowano 1600 g produktu o następujących własnościach:

Zredukowana lepkość właściwa: 1,01 dl/g
 Ciężar nasypowy: 0,62 g/cm³
 Rozrzut wielkości ziarna: zobacz w tablicy 1.

Przykład XVII. Powtórzono próbę opisaną w przykładzie I, zmieniając warunki mieszania inicjatora z polimerem.

W tym celu zmieszano w autoklawie w temperaturze 25°C 800 g polimeru z roztworem 2,4 g LPO w 100 g. Mieszanina ta miała wygląd proszku i dała się łatwo wprowadzić do złoża fluidalnego bez uprzedniego odparowywania monomeru. Polimeryzację prowadzono przez 6 godzin w temperaturze 57°C pod ciśnieniem 7,3—7,6 ata. Pod koniec polimeryzacji wyładowano z reaktora 1700 g produktu przy wzroście ciężaru o 115% w stosunku do polimeru wyjściowego. Własności produktu były następujące:

Zredukowana lepkość właściwa: 1,05 dl/g
 Ciężar nasypowy: 0,51 g/cm³
 Wskaźnik PAR: 5 minut

Rozrzut wielkości ziarna:

Powyżej 60 oczek/cal	0,6%
" 80 "	13,8%
" 100 "	51,8%
" 120 "	31,5%
" 140 "	2,1%
" 170 "	0,2%
Poniżej 170 "	—

Przykład XVIII. Próbę opisaną w przykładzie I powtórzono, stosując polimer otrzymany przez polimeryzację w masie bezpośrednio przed polimeryzacją w złożu fluidalnym.

W autoklawie ze stali nierdzewnej o pojemności około 6 l, zaopatrzonym w mieszadło kotwiczne, polimeryzowano 4 kg CW w obecności 4 g nadtlenu kapryloilu w ciągu 2 godzin w temperaturze 55°C. Tak otrzymaną mieszaninę polimeru i monomeru przeniesiono do szklanego autoklawu podobnego do opisanego w przykładzie I. Monomer następnie odparowano aż do uzyskania suchego proszku.

Polimeryzację 4 kg CW powtórzono w pierwszym autoklawie w tych samych warunkach; mieszaninę polimeru z monomerem przeniesiono do szklanego autoklawu, w którym znajdował się już polimer z poprzedniej polimeryzacji, po czym monomer odparowano aż do uzyskania suchego proszku.

Polimeryzację i odparowywanie monomeru powtórzono jeszcze 2 razy. Tak otrzymany polimer załadowano częściowo (350 g) do złoża fluidalnego, podczas gdy resztę użyto do zwykłych analiz.

5 Polimeryzację w złożu fluidalnym prowadzono przez 5 godzin w temperaturze 57°—59°C pod ciśnieniem 6,9 ata, uzyskując 1900 g produktu przy przyroście ciężaru o 450% w stosunku do załadowanego polimeru. Analizy produktu wprowadzonego do złoża fluidalnego i produktu końcowego dały następujące wyniki:

		Polimer końcowy wyładowany ze złoża fluidalnego	Polimer załadowany do złoża fluidalnego
5	Zredukowana lepkość właściwa	1,01 dl/g	0,93 dl/g
10	Ciężar nasypowy	0,51 g/cm ³	0,37 g/cm ³
15	Rozrzut wielkości ziarna:		
20	Powyżej 60 oczek/cal	22,6%	13,5%
	" 80 "	24,8%	17,0%
	" 100 "	16,9%	10,5%
	" 120 "	12,7%	8,0%
	" 140 "	13,4%	11,0%
25	" 170 "	6,6%	18,5%
	Poniżej 170 "	3,0%	21,5%

Przykład XIX. Przeprowadzono serię prób polimeryzacji w złożu fluidalnym w celu wykazania wpływu ciśnienia roboczego (zależnego od stosunku monomeru do polimeru) na zmianę stopnia porowatości polimeru w funkcji przyrostu ciężaru samego polimeru. Stopień porowatości oznaczano przez pomiar adsorpcji zmiękczacza przez polimer (PAR) w znormalizowanych warunkach jak opisano w przykładzie III. Jako polimer wyjściowy stosowano handlowy PCW otrzymany przez polimeryzację w masie i wskaźniku PAR około 2 minut. Na początku próby inicjator rozpuszczono w ciekle chlorku winylu. Roztwór ten dodawano do złoża fluidalnego tak, by równomiernie pokrył ziarna polimeru. Próby prowadzono w reaktorze o średnicy 100 mm. Podczas polimeryzacji monomeryczny chlorek winylu wprowadzono do reaktora częściowo w postaci gazowej, częściowo w postaci silnie rozpylonej cieczy.

45 W tablicy 2 podano wartości wskaźnika PAR oraz parametry robocze przykładów III, XII i XVII.

Tablica I

Fracja sitowa poniżej	Średnica ziaren poniżej	Fracje w % wagowych					
		Polimer wyjściowy		Produkt			
		Przykłady					
		XVI	I, II XIV	I	II	XIV	XVI
		%	%	%	%	%	%
50 oczek/cal	297 mikro- nów	—	—	—	0,2	0,3	2,6
60 „	250 „	—	—	—	0,8	0,6	2,0
70 „	210 „	1,0	0,2	41,2	5,0	0,5	90,7
80 „	177 „	5,4	1,7	40,2	34,3	2,5	4,6
100 „	144 „	66,5	51,5	14,8	52,5	25,0	—
120 „	125 „	23,7	36,8	1,8	6,0	57,0	—
140 „	105 „	2,5	8,6	2,0	1,0	13,0	—
170 „	88 „	0,9	2,0	—	0,1	1,4	—
200 „	74 „	—	—	—	—	0,2	—

Tablica 2

Próba	a)	b)	c)	d)	e)	Inicjator rodzaj g	f)	g)	PAR min
A	55	8,8	≈1	4	3	h) 3,5	1,95	65	4
B	55	8,8	≈1	10	3	h) 3,5	3,15	105	15
C	55	8,4	0,95	10	3	h) 3,5	3	100	4,5
D	55	8,4	0,95	6,5	3,5	i) 2	3	100	4,5
E	55	8,4	0,95	6	2,7	i) 3	5,15	190	7
F	55	8,4	0,95	13	2,3	i) 2,5	5,1	220	10,5
G	55	8,4	0,95	8	4	i) 2,5	7,5	300	15
III	57	7,5	0,80	7,66	0,4	LPO 2	1,02	250	9
XII	58	8,2	0,85	6	0,30	LPO 1,5	0,38	125	6
XVII	57	7,5	0,78	6	0,8	LPO 2,4	0,90	115	5

a) Temperatura, 0°C

b) Ciśnienie robocze, ata

c) Stosunek ciśnienia roboczego do prężności pary nasyconej

d) Czas trwania polimeryzacji, godz.

e) Wprowadzono PCW, kg

f) PCW otrzymany, kg

g) Procent przyrostu ciężaru wyjściowego polimeru

h) nadtlenek kaproilu

i) Perkadox

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób polimeryzacji chlorku winylu w reaktorze o złożu fluidalnym, **znamienny tym**, że polimeryzuje się chlorek winylu zaadsorbowany na ziarnach polimeru lub kopolimerów chlorku winylu zawierających inicjator typu rodnikowego, utrzymywanych w stanie fluidalnym strumieniem gazowego chlorku winylu z jednoczesnym wprowadzeniem do strefy reakcji chlorku winylu w stanie ciekłym, przy czym reakcję polimeryzacji prowadzi się pod ciśnieniem niższym od prężności pary chlorku winylu w wybranej temperaturze.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w strefie reakcji utrzymuje się temperaturę w granicach 0°—100°C, korzystnie 25°—75°C.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że chlorek winylu wprowadzony do strefy reakcji w stanie ciekłym zawiera uprzednio utworzone cząstki polichlorku winylu.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się inicjator z grupy związków azowych, nadtlennkowych i wodoronadtlenkowych, w ilościach 0,01—2,0% wagowych, korzystnie 0,05—0,5% wagowych w stosunku do ilości wyjściowego, uprzednio wytworzonego polimeru.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności przenośnika łańcucha znanego typu, wprowadzonego do strefy reakcji z początkiem polimeryzacji lub dodanego do uprzednio wytworzonego polimeru wyjściowego.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że strumień gazu wprowadzany do złoża fluidalnego składa się z mieszaniny chlorku winylu i gazu obojętnego.