

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWAURZĄD  
PATENTOWY  
PRL

## OPIS PATENTOWY

60278

Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 20.XII.1965 (P 112 126)

Pierwszeństwo: 30.XII.1964 Francja

Opublikowano: 15.VII.1970

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

MKP C 08 f, 3/30

UKD

Twórca wynalazku: inż. Jean Claude Thomas

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

## Sposób wytwarzania polimerów i kopolimerów chlorku winylu

1

Wynalazek dotyczy udoskonalenia sposobu wytwarzania w skali przemysłowej polimerów i kopolimerów chlorku winylu prowadzonego w dwóch etapach.

Proponowano już prowadzenie procesu polimeryzacji albo kopolimeryzacji chlorku winylu w dwóch etapach, przy czym polimeryzację wstępną albo prepolimeryzację prowadzi się w aparaturze wyposażonej w mieszadło szybkoobrotowe do uzyskania stopnia konwersji monomeru w granicach od 7 do 15%, a najlepiej 8—10% i następnie w drugim etapie doprowadza się proces polimeryzacji do końca w jednym lub kilku aparatach zaopatrzonych w mieszadła wolnoobrotowe, jednak z prędkością wystarczającą dla wyrównania temperatury w ośrodku reakcyjnym. Polimeryzację wstępną i polimeryzację właściwą prowadzi się w obecności tego samego katalizatora.

Kłopotliwe jest jednak określenie z wystarczającą dokładnością momentu, w którym należy przenieść wsad monomer/polimer z prepolimeryzatora, w którym prowadzono wstępną polimeryzację do aparatury w której odbywa się polimeryzacja właściwa.

Znane są dwa sposoby umożliwiające określenie tego momentu. Pierwszy sposób polega na określeniu ilości ciepła wydzielonego w trakcie polimeryzacji wstępnej, następnie ciężaru cząsteczkowego utworzonego polimeru i tym samym stopnia przemiany monomeru. Przrzędy zwykle stosowa-

2

wane okazały się nie wystarczające do określenia z wymaganą dokładnością ilości wydzielonego ciepła, przy czym dodatkowym źródłem błędów są straty ciepła przez promieniowanie. Drugi sposób określenia stopnia wstępnej polimeryzacji polega na pobieraniu próbek z mieszaniny reakcyjnej i na określaniu zawartości polimeru na podstawie oznaczenia suchej substancji. Chociaż pomiary są dokładne, to jednak sposób posiada tę wadę, że wyniki otrzymuje się z opóźnieniem.

W związku z tym, poszukiwano sposobów umożliwiających zatrzymanie procesu polimeryzacji wstępnej, gdy osiągnięto się pożądaný stopień konwersji monomeru wymagany przy przenoszeniu wsadu monomer/polimer z aparatury do wstępnej polimeryzacji do aparatury do polimeryzacji właściwej. Reakcje związane z polimeryzacją wstępną są silnie egzotermiczne, tak, iż zatrzymanie reakcji można śledzić przez pomiar temperatury mieszaniny reakcyjnej.

Według wynalazku sposób wytwarzania polimerów i kopolimerów chlorku winylu dotyczy procesu, w którym pierwszy etap prowadzi się w aparaturze wyposażonej w mieszadło szybkoobrotowe do uzyskania stopnia przemiany monomeru albo monomerów w granicach od 7 do 15%, najlepiej 8 do 10%, a następnie w drugim etapie do zakończenia procesu polimeryzacji w jednym lub kilku aparatach zaopatrzonych w mieszadła wolnoobro-

towe zapewniające wyrównanie ciepła w ośrodku reakcyjnym.

Sposób według wynalazku wyróżnia się tym, że pierwszy etap polimeryzacji wstępnej wykonuje się w obecności katalizatora szybko rozkładającego się, którego półokres żywotności jest krótszy niż kilka godzin w temperaturze, w której odbywa się polimeryzacja wstępna oraz tym, że drugi etap zabezpieczający całkowitą polimeryzację wykonuje się w obecności katalizatora wolno rozkładającego się o półokresie żywotności 5—10 razy dłuższym niż odpowiedni półokres katalizatora szybko rozkładającego się stosowanego w etapie polimeryzacji wstępnej.

W sposobie według wynalazku do polimeryzacji wstępnej stosuje się katalizatory, których półokres żywotności wynosi 1 godzinę i 30 minut albo mniej w warunkach w jakich prowadzi się polimeryzację wstępną. W tych warunkach polimeryzacja wstępna trwa 1 do 2 godzin i osiąga się stopień konwersji monomeru w granicach od 7 do 10%. Główną część katalizatora szybko rozkładającego się zostaje rozłożona w czasie polimeryzacji wstępnej i reakcja zatrzymuje się samorzutnie, co umożliwia utrzymanie masy reakcyjnej w stanie bezreakcyjnym w temperaturze polimeryzacji bez obawy przebiegu niekontrolowanej reakcji.

W procesie polimeryzacji właściwej stosuje się katalizatory rozkładające się wolno w celu osiągnięcia około 70—80% konwersji monomeru w takim czasie, aby całkowity czas reakcji obejmujący prepolimeryzację i polimeryzację właściwą zawarty był w granicach od 9 godzin do 15 godzin. Półokres żywotności katalizatorów wolno rozkładających się wynosi od 10 do 40 godzin.

Przy realizacji sposobu według wynalazku można na początku procesu prepolimeryzacji dodać katalizator szybko rozkładający się i katalizator wolno rozkładający się, przy czym ten ostatni nie bierze udziału w procesie prepolimeryzacji, jak również prawie wcale w okresie pośrednim między etapem prepolimeryzacji i etapem polimeryzacji, pod warunkiem, że posiada odpowiednio długą żywotność.

Najczęściej dodaje się katalizatory oddzielnie, przy czym katalizator wolno rozkładający się dodaje się w czasie przenoszenia masy z prepolimeryzatora do polimeryzatora, względnie wprost do urządzenia, w którym przeprowadzi się polimeryzację. Jako katalizatory szybko rozkładające się stosuje się takie związki jak nadtlenek acetyloksyheksanosulfonylu zwany w dalszym ciągu w skrócie „NACHS”, nadtlenek dwuchloroacetylu i nadtlenek tróchloroacetylu.

Zgodnie z wynalazkiem proces prepolimeryzacji można prowadzić w temperaturze 55°C i wówczas półokres żywotności „NACHS” wynosi 1 godzinę i 15 minut, a czas prepolimeryzacji wynosi 3 godziny. Natomiast w temperaturze 62°C, półokres żywotności NACHS wynosi 40 minut i w tym przypadku prepolimeryzacja trwa od 60 do 75 minut.

Podobnie, jeśli jako katalizatory szybko rozkładające się stosuje się nadtlenek dwuchloroacetylu albo nadtlenek tróchloroacetylu prowadzi się reakcję prepolimeryzacji w takiej temperaturze, w któ-

rej półokres żywotności katalizatora jest krótszy niż 1 godzina i 30 minut.

Można zmieniać temperaturę prowadzenia prepolimeryzacji stosując ten sam katalizator do prepolimeryzacji, ale prowadzi to do zmiany czasu trwania reakcji.

Można także dokonać wyboru katalizatora do prepolimeryzacji w zależności od temperatury występującej w czasie procesu.

Jako katalizatory wolno rozkładające się stosuje się nitryl kwasu azodwumazowego, nadtlenek lauroilu, ester izopropylowy kwasu nadwęglowego, przy czym półokres żywotności tych katalizatorów zależy od temperatury, w której prowadzi się polimeryzację.

W skali przemysłowej polimeryzację i kopolimeryzację chlorku winylu w dwóch etapach prowadzi się w oddzielnych aparatach.

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że czas trwania procesu prepolimeryzacji w obecności katalizatora szybko rozkładającego się jest znacznie zredukowany, co pozwala na zasilanie kilku autoklawów do polimeryzacji właściwej przy zastosowaniu jednego urządzenia do prepolimeryzacji.

Przy wykonywaniu procesu według wynalazku rozróżnia się dwa etapy wytwarzania polimerów i kopolimerów chlorku winylu, przy czym każdy z tych procesów realizuje się w warunkach najkorzystniejszych i to niezależnie od średniego ciężaru cząsteczkowego wytwarzanego polimeru. W tym celu stosuje się najlepiej zawsze ten sam katalizator szybko rozkładający się i tak dobiera temperaturę reakcji, aby osiągnąć maksymalne wykorzystanie katalizatora. Następnie ustala się warunki końcowej polimeryzacji w zależności od rodzaju wytwarzanego polimeru. Wybór temperatury polimeryzacji, a także wybór katalizatora wolno rozkładającego się, jaki ma być zastosowany zależy od żadanego średniego ciężaru cząsteczkowego produktu końcowego.

W procesie prepolimeryzacji i polimeryzacji końcowej stosuje się ogólne warunki reakcji i urządzenia wskazane w opisie patentowym francuskim nr 1 382 072.

Według jednego ze sposobów prowadzenia procesu według wynalazku pierwszy etap, to jest prepolimeryzację prowadzi się w obecności katalizatora szybko rozkładającego się w urządzeniu do prepolimeryzacji zaopatrzonem w mieszadło szybkoobrotowe, zwłaszcza typu turbinowego, następnie drugi etap końcowej polimeryzacji prowadzi się w obecności katalizatora wolno rozkładającego się w poziomym nieruchomym autoklawie zaopatrzonem w wolnoobrotowe mieszadło typu „Ribbon Blender”.

Szczególnie korzystne jest prowadzenie polimeryzacji wstępnej zestawu monomerów w obecności katalizatora szybko rozkładającego się w urządzeniu składającym się z autoklawu zaopatrzonego w mieszadło szybkoobrotowe, zwłaszcza typu turbinowego i następnie przeniesienie wsadu złożonego z monomeru i polimeru albo komonomerów i kopolimerów i prowadzeniu procesu polimeryzacji końcowej w obecności katalizatora wolno rozkładającego się w autoklawie poziomym, obrotowym

zaopatrzonym w elementy mieszające jak kule, pręty itd. Powyższy sposób prowadzi się korzystnie stosując aparaturę i parametry podane w opisie patentowym francuskim nr 842 58.

Według innego sposobu realizacji procesu według wynalazku prepolimeryzację zestawu monomerów w obecności katalizatora szybko rozkładającego się prowadzi się w urządzeniu składającym się z autoklawu zaopatrzonego w mieszadło szybkoobrotowe, zwłaszcza typu turbinowego i następnie przenosi się wsad złożony z monomeru i polimeru albo komonomerów i kopolimerów i prowadzi proces polimeryzacji właściwej w obecności katalizatora wolno rozkładającego się w autoklawie poziomym nieruchomym zaopatrzonym w mieszadło ramowe z ramą ciągłą. Powyższy sposób prowadzi się korzystnie stosując warunki reakcji prepolimeryzacji i polimeryzacji, aparaturę i parametry określone w opisie patentowym francuskim nr 84965.

Inny sposób realizacji procesu według wynalazku polega na prowadzeniu prepolimeryzacji zestawu monomerów w obecności katalizatora szybko rozkładającego się w urządzeniu składającym się z autoklawu zaopatrzonego w mieszadło szybkoobrotowe, zwłaszcza typu turbinowego i następnie po zakończeniu reakcji prepolimeryzacji i przeniesieniu wsadu monomeru i polimeru albo komonomerów i kopolimerów prowadzi się proces polimeryzacji właściwej w obecności katalizatora wolno rozkładającego się w autoklawie poziomym nieruchomym zaopatrzonym w mieszadło ramowe z ramą przerywaną. Powyższy sposób prowadzi się korzystnie stosując warunki reakcji prepolimeryzacji i polimeryzacji, aparaturę i parametry określone w opisie patentowym francuskim nr 84966.

Inny sposób realizacji procesu według wynalazku polega na prowadzeniu procesu prepolimeryzacji zestawu monomerów w obecności katalizatora szybko rozkładającego się w urządzeniu składającym się z autoklawu zaopatrzonego w mieszadło szybkoobrotowe zwłaszcza typu turbinowego, a następnie po przeniesieniu wsadu złożonego monomeru i polimeru albo komonomerów i kopolimeru przeprowadzeniu polimeryzacji właściwej w obecności katalizatora wolno rozkładającego się w autoklawie pionowym, nieruchomym zaopatrzonym w mieszadło składające się z co najmniej jednej taśmy zwiniętej w postaci linii śrubowej poruszającej się w pobliżu ścian autoklawu i przymocowanej za pomocą przynajmniej jednego wspornika na wale obrotowym przechodzącym przez pokrywę autoklawu i usytuowanym wzdłuż osi autoklawu. Mieszadło to obraca się powoli z prędkością wystarczającą dla zapewnienia wyrównania ciepła w ośrodku reakcyjnym, aż do zakończenia reakcji homopolimeryzacji albo kopolimeryzacji.

W tym przypadku korzystne jest stosowanie aparatury i parametrów według opisu patentowego polskiego nr 55002.

Sposób realizacji procesu wytwarzania w skali przemysłowej polimerów i kopolimerów chlorku winylu w dwóch etapach według wynalazku wyjaśniają poniższe przykłady.

Przykład I. Do pionowego prepolimeryzatora ze stali nierdzewnej o pojemności 200 litrów, za-

opatrzonego w mieszadło turbinowe „Typhon” wprowadza się 170 kg chlorku winylu i 4,71 g nadtlenu acetylocykloheksanosulfonolu oznaczanego w skrócie „NACHS” jako katalizatora, co odpowiada 0,0004% aktywnego tlenu w odniesieniu do monomeru.

Prędkość mieszadła w aparaturze do prepolimeryzacji ustala się na 720 obrotów/minutę.

Temperaturę mieszaniny reakcyjnej podnosi się szybko do 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,5 kG/cm<sup>2</sup> w prepolimeryzatorze.

Po 1 godzinie 15 minutach prepolimeryzacji „NACHS” jest praktycznie rozłożony, wsad monomer/polimer przenosi się grawitacyjnie przewodem ze stali nierdzewnej o średnicy około 50 mm do aparatury polimeryzacyjnej, którą stanowi autoklaw poziomy nieruchomy o pojemności 500 litrów, wykonany ze stali nierdzewnej zaopatrzony w mieszadło typu „Ribbon Blender”. Przed wprowadzeniem mieszaniny monomeru i polimeru, aby odpowiedzieć autoklaw odparowuje się w nim 20 kg chlorku winylu. Do polimeryzatora wprowadza się jako katalizator 27,2 g nitrylu kwasu azadwuzomowego, co odpowiada 0,016% w odniesieniu do wprowadzonego wsadu.

W płaszczu polimeryzatora cyркуluje zimna woda w celu uzyskania możliwie największego spadku temperatury oraz ciśnienia między aparatem do prepolimeryzacji i aparatem do polimeryzacji w czasie przenoszenia wsadu monomer/polimer. Czas przenoszenia trwa niecałą minutę.

Prędkość mieszadła podczas reakcji ustala się na 8 obrotów/minutę. Temperaturę mieszaniny podnosi się szybko do 62°C i prowadzi polimeryzację w ciągu 12 godzin i 45 minut.

Następnie usuwa się nie przereagowany monomer, który odzyskuje się przez skraplanie po przejściu przez cyklon i przez filtr w celu oddzielenia uniesionych ziaren polimeru. Ostatnie ślady monomeru zaabsorbowane przez ziarna polimeru usuwa się przez dwukrotne podłączenie polimeryzatora z próżnią, przy czym przed przyłączeniem próżni, przepuszcza się strumień azotu. Otrzymany polimer przenosi się do instalacji do przesiewania.

Uzyskuje się sproszkowany polimer z wydajnością 71% w odniesieniu do monomeru o wskaźniku K = 62 według Fikentscher'a. Pozorny ciężar właściwy polimeru wynosi 0.56. Granulację polimeru przedstawiono w tablicy I. Procent przesiewu podano sumarycznie.

Tablica I

| Wielkość oczek w sicie (mikrony) | 630 | 500 | 400 | 315 | 250 | 200 | 160 | 100 |
|----------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| % przesiewu                      | 99  | 98  | 98  | 97  | 94  | 85  | 50  | 3   |

Wynika z tego, że 94% ziaren polimeru ma granulację poniżej 250 mikronów i że prawie cały produkt ma granulację zawartą w granicach 250 i 100 mikronów.

Przykład II. Poniżej przedstawiony jest sposób według wynalazku w zastosowaniu do kopolimeryzacji zestawu chlorku winylu i komonomeru.

Do pionowego prepolimeryzatora o pojemności 200 litrów, opisanego w przykładzie I, wprowadza

się 95 kg chlorku winylu oraz 5 kg octanu winylu. Jako katalizator dodaje się 2,77 g „NACHS” co stanowi 0,0004% aktywnego tlenu w odniesieniu do wprowadzonego komonomeru.

Warunki prepolimeryzacji są takie same jak w przykładzie I, przy czym reakcja trwa 1 godzinę i 15 minut. Jak zaznaczono w przykładzie I mieszaninę kopolimeru i komonomerów otrzymaną w wyniku prepolimeryzacji przenosi się do odpowietrzonej aparatury polimeryzacyjnej. Do polimeryzatora dodaje się jako katalizator 20 g nitrylu kwasu azodwuwizomasłowego, co odpowiada 0,02% katalizatora w odniesieniu do wprowadzonego kopolimeru i komonomerów. Po 10 godzinach kopolimeryzacji w temperaturze 62°C, odgazowaniu i odprowadzeniu nie przereagowanego monomeru uzyskuje się kopolimer z wydajnością 71% o wskaźniku K wynoszącym 56 według Fikentscher'a. Pozorny ciężar właściwy kopolimeru wynosi 0,67.

Granulację kopolimeru przedstawiono w tablicy II.

Tablica II

|                                  |     |     |     |     |     |     |     |     |
|----------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Wielkość oczek w sicie (mikrony) | 630 | 500 | 400 | 315 | 250 | 200 | 160 | 100 |
| % przesiewu                      | 97  | 95  | 94  | 92  | 91  | 90  | 35  | 1   |

Jak z tego wynika 90% cząstek kopolimeru ma granulację poniżej 200 mikronów, a 55% cząstek ma wymiary w granicach od 160 do 200 mikronów.

Przykład III. W przykładzie tym opisano dla porównania sposób polimeryzacji chlorku winylu w obecności tylko jednego katalizatora. Do pionowego prepolimeryzatora odpowietrzonego, o pojemności 1 m<sup>3</sup> wprowadza się 750 kg monomeru chlorku winylu i 150 g czyli 0,02% w stosunku do monomeru nitrylu kwasu azodwuwizomasłowego.

Aparat do prepolimeryzacji zaopatrzony jest w mieszadło turbinowe „Typhon” o średnicy 220 mm, przy czym ilość obrotów prepolimeryzatora ustala się na 720 obrotów na minutę.

Po prepolimeryzacji w czasie 2 godzin 45 minut, pod ciśnieniem 9,5 kG/cm<sup>2</sup> przeprowadzonej w temperaturze 62°C, przenosi się mieszaninę monomeru i polimeru do aparatu polimeryzacyjnego poziomego, obrotowego o pojemności 3 m<sup>3</sup> zaopatrzonego w elementy mieszające — kulki i odpowietrzonego za pomocą 25 kg monomeru chlorku winylu.

Urządzenie do mieszania składa się z 50 kul o średnicy 160 mm. Prędkość obrotów polimeryzatora ustala się na 8 obrotów na minutę.

Czas reakcji w polimeryzatorze w temperaturze 62°C wynosi 11 godzin i 15 minut. Następnie zmniejsza się ilość obrotów polimeryzatora do 3 obrotów na minutę i usuwa nieprzereagowany monomer. Uzyskuje się polimer w postaci proszku z wydajnością 68,2% w odniesieniu do monomeru poddanego reakcji o wskaźniku K = 62 według Fikentscher'a i pozornym ciężarze właściwym 0,53. Granulację polimeru przedstawiono w tablicy III.

Tablica III

|                                  |     |     |     |     |     |     |     |     |
|----------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Wielkość oczek w sicie (mikrony) | 630 | 500 | 400 | 315 | 250 | 200 | 160 | 100 |
| % przesiewu                      | 97  | 96  | 94  | 92  | 90  | 86  | 82  | 3,5 |

Jak z tego wynika 82% polimeru ma wymiary ziaren mniejsze niż 160 mikronów.

Przykład IV. W takiej samej aparaturze jak podano w przykładzie III przeprowadza się polimeryzację w dwóch etapach w temperaturze 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,5 kG/cm<sup>2</sup> i zgodnie z postępowaniem według niniejszego wynalazku w obecności dwóch katalizatorów, a mianowicie „NACHS” w procesie prepolimeryzacji i nitrylu kwasu azodwuwizomasłowego w procesie polimeryzacji.

Do prepolimeryzatora wprowadza się 750 kg monomeru chlorku winylu oraz 41,62 g „NACHS” co odpowiada 0,0004% aktywnego tlenu w stosunku do monomeru.

Po 1 godzinie i 15 minutach prepolimeryzacji mieszaninę monomeru i polimeru przenosi się do odpowietrzonego polimeryzatora i wprowadza się 135 g nitrylu kwasu azodwuwizomasłowego, to jest 0,018% w odniesieniu do mieszaniny poddawanej polimeryzacji. Reakcja trwa 11 godzin. Po odpowietrzeniu i usunięciu nieprzereagowanego monomeru otrzymuje się z wydajnością 75% polimer o pozornym ciężarze właściwym 0,52. Granulacja otrzymanego produktu przedstawiona jest w tablicy IV.

Tablica IV

|                                  |     |     |     |     |     |     |     |     |
|----------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Wielkość oczek w sicie (mikrony) | 630 | 500 | 400 | 315 | 250 | 200 | 160 | 100 |
| % przesiewu                      | 98  | 96  | 95  | 91  | 91  | 85  | 40  | 2   |

Otrzymuje się więc w ciągu 12 godzin i 15 minut, zamiast po 14 godzinach jak w przykładzie II, polimer o pozornym ciężarze właściwym zbliżonym, lecz o granulacji znacznie różniącej się. W tym przypadku 40% polimeru ma wymiary ziaren mniejsze niż 160 mikronów, a 45% w granicach od 160 do 200 mikronów.

Przykład V. W tym przykładzie prowadzi się proces w warunkach identycznych jak w przykładzie IV, natomiast nitryl kwasu azodwuwizomasłowego jako katalizator wolno rozkładający się zastępuje się w aparacie polimeryzacyjnym 262 g nadtlenu lauroilu, co stanowi 0,0035% w odniesieniu do monomeru.

Czas trwania reakcji prepolimeryzacji i polimeryzacji jest taki sam, przy czym otrzymuje się polimer o wskaźniku K = 62 według Fikentscher'a. Pozorny ciężar właściwy polimeru wynosi 0,53. Granulację żywicy przedstawiono w tablicy V.

Tablica V

|                                  |     |     |     |     |     |     |     |     |
|----------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Wielkość oczek w sicie (mikrony) | 630 | 500 | 400 | 315 | 250 | 200 | 160 | 100 |
| % przesiewu                      | 99  | 97  | 96  | 93  | 91  | 85  | 47  | 3   |

Wynika z tego, że granulacja jest analogiczna do przedstawionej w tablicy V.

Przykład VI. Aparatura stosowana w tym przykładzie jest taka sama jak w przykładzie III. Warunki prepolimeryzacji są identyczne z opisanymi w przykładach IV i V. Do prepolimeryzatora wprowadza się 750 kg chlorku winylu i 41,62 g ka-

talizatora „NACHS” co stanowi 0,0004% tlenu aktywnego w odniesieniu do monomeru.

Temperatura mieszaniny reakcyjnej wynosi 62°C. Prędkość mieszadła turbinowego „Typhon” wynosi 720 obrotów na minutę.

Po 1 godzinie i 15 minutach prepolimeryzacji przenosi się mieszaninę monomeru i polimeru do polimeryzatora, uprzednio odpowietrzonego, do którego wprowadza się 86,9 g estru izopropylowego kwasu nadwęglowego, zwanego dalej NWI, co odpowiada 0,0009% tlenu aktywnego w odniesieniu do zestawu polimeryzacyjnego. Polimeryzację prowadzi się przez 13 godzin w temperaturze 53°C, co odpowiada ciśnieniu 7,3 kG/cm<sup>2</sup>, przy czym polimeryzator wykonuje 8 obrotów na minutę.

Otrzymuje się polimer w postaci proszku z wydajnością 74%, o wskaźniku K = 70 według Fikentscher'a, o pozornym ciężarze właściwym 0,46 i granulacji jak niżej.

Tablica VI

|                                  |     |     |     |     |     |     |     |     |
|----------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Wielkość oczek w sicie (mikrony) | 630 | 500 | 400 | 315 | 250 | 200 | 160 | 100 |
| % przesiewu                      | 98  | 97  | 96  | 95  | 94  | 90  | 86  | 12  |

Jak z tego wynika, otrzymany polimer zawiera 86% ziaren o wymiarach mniejszych niż 160 mikronów, 74% o wymiarach w granicach od 100—160 mikronów.

Przykład VII. Aparatura stosowana w tym przykładzie jest podobna do aparatury według przykładu III. Warunki reakcji są takie same jak w przykładzie VI, za wyjątkiem stężenia drugiego katalizatora. W danym przykładzie dodaje się w etapie polimeryzacji 123,53 g estru izopropylowego kwasu nadwęglowego, co odpowiada 0,0013% tlenu aktywnego w odniesieniu do monomeru pierwotnego. Temperatura polimeryzacji wynosi 39°C, co odpowiada ciśnieniu 4,8 kG/cm<sup>2</sup>.

Autoklaw z kulkami wykonuje 8 obrotów na minutę. Czas reakcji w prepolimeryzatorze wynosi 14 godzin, wydajność polimeru wynosi 69,5% w stosunku do wprowadzonego pierwotnie monomeru.

Pozorny ciężar właściwy polimeru wynosi 0,36, a współczynnik K według Fikentscher'a wynosi 80. Granulacja podana jest w tablicy VII.

Tablica VII

|                                  |     |     |     |     |     |     |     |     |
|----------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Wielkość oczek w sicie (mikrony) | 630 | 500 | 400 | 315 | 250 | 200 | 160 | 100 |
| % przesiewu                      | 96  | 94  | 93  | 92  | 90  | 79  | 56  | 2   |

Przykład VIII. W przykładzie opisany jest sposób kopolimeryzacji w skali przemysłowej chlorku winylu i octanu winylu wykonywany w dwóch etapach, lecz w obecności tylko jednego katalizatora.

Do pionowego prepolimeryzatora wykonanego ze stali nierdzewnej o pojemności 200 litrów zaopatrzonego w mieszadło turbinowe „Typhon” o średnicy 160 mm wprowadza się 100 kg monomeru chlorku winylu, z czego 5 kg służy do odpowietrzania aparatury, 5 kg octanu winylu i 23 g nitrylu

kwasu azodwuzomasłowego jako katalizatora. Stanowi to 0,023% wagowych w stosunku do wsadu monomeru. Mieszadło wykonane ze stali nierdzewnej ma maksymalną prędkość 700 obrotów na minutę. Ciśnienie w autoklawie wynosi 9,5 kG/cm<sup>2</sup>, a czas trwania procesu polimeryzacji wynosi 2 godziny i 30 minut. Uzyskuje się stopień przemiany monomeru około 8,7%.

Następnie przenosi się mieszaninę monomerów i kopolimeru do autoklawu poziomego, obrotowego o pojemności 200 litrów, wyposażonego w 18 kul ze stali nierdzewnej o średnicy 90 mm i ciężarze jednostkowym 3 kg.

Przed przeniesieniem wsadu z prepolimeryzatora do polimeryzatora odpowietrza się polimeryzator za pomocą 25 kg chlorku winylu. Uzyskuje się ciśnienie robocze 9,5 kG/cm<sup>2</sup>. Czas trwania procesu kopolimeryzacji w polimeryzatorze wynosi 11 godzin i 30 minut, co w rezultacie daje całkowity czas trwania reakcji 14 godzin. Ciśnienie spada przy tym do 9,2 kG/cm<sup>2</sup>.

Otrzymuje się kopolimer z wydajnością 70% o pozornym ciężarze właściwym 0,64. Pozorny właściwy ciężar najmniejszych ziaren wynosi 0,62. Granulację otrzymanego kopolimeru przedstawiono w tablicy VIII.

Tablica VIII

|                                  |     |     |     |     |     |     |     |     |
|----------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Wielkość oczek w sicie (mikrony) | 630 | 500 | 400 | 315 | 250 | 200 | 160 | 100 |
| % przesiewu                      | 96  | 94  | 92  | 91  | 90  | 88  | 68  | 1   |

Ziarna kopolimeru są na ogół kuliste, a granulacja mieści się w wąskich granicach, 88% ziaren polimeru ma wymiary poniżej 200 mikronów.

Przykład IX. Do prepolimeryzatora pionowego o pojemności 200 litrów według przykładu VIII, wprowadza się po uprzednim odpowietrzeniu 95 kg chlorku winylu i 5 kg octanu winylu. Jako katalizator procesu prepolimeryzacji stosuje się 5,55 g „NACHS”, co odpowiada 0,0004% aktywnego tlenu w odniesieniu do wprowadzonego monomeru. Czas trwania prepolimeryzacji w temperaturze 62°C wynosi 1 godzinę i 15 minut. Następnie mieszaninę monomerów i polimeru przenosi się do poziomego polimeryzatora obrotowego z kulami opisanego w przykładzie VIII, w którym znajduje się 20 g (0,02%) nitrylu kwasu azodwuzomasłowego jako katalizatora wolno rozkładającego się.

Reakcja przebiega w temperaturze 62°C w ciągu 10 godzin. Po odprowadzeniu nieprzereagowanych monomerów otrzymuje się kopolimer o współczynniku K według Fikentscher'a wynoszącym 56 i o pozornym ciężarze właściwym 0,64. Granulacja otrzymanego kopolimeru przedstawiona jest w tablicy IX.

Tablica IX

|                                  |     |     |     |     |     |     |     |     |
|----------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Wielkość oczek w sicie (mikrony) | 630 | 500 | 400 | 315 | 250 | 200 | 160 | 100 |
| % przesiewu                      | 97  | 95  | 93  | 91  | 90  | 88  | 68  | 1   |

Wynika z tego, że w ciągu 11 godzin i 15 minut zamiast w ciągu 14 godzin można otrzymać kopolimer o granulacji analogicznej jak granulacja uzyskana sposobem według przykładu VIII.

Przykład X. W przykładzie tym podaje się dla porównania sposób polimeryzacji w skali przemysłowej chlorku winylu w dwóch etapach obejmujących procesy prepolimeryzacji i polimeryzacji właściwej wykonane w obecności tylko jednego katalizatora.

Do pionowego prepolimeryzatora o pojemności 200 litrów wykonanego ze stali nierdzewnej zaopatrzonego w mieszadło typu „Typhon”, wprowadza się ogółem 187 kg chlorku winylu (odpowietrzenie prepolimeryzatora przeprowadza się za pomocą 17 kg chlorku winylu) oraz 30,6 g czyli 0,018% w stosunku do monomeru nitylu kwasu azodwumazowego jako katalizatora.

Prędkość mieszadła „Typhon” w prepolimeryzatorze ustala się na 720 obrotów na minutę.

Temperaturę reakcji podnosi się szybko do 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,48 kG/cm<sup>2</sup> w prepolimeryzatorze.

Po 3 godzinach prepolimeryzacji przenosi się mieszaninę monomeru i polimeru grawitacyjnie przewodem ze stali nierdzewnej o średnicy około 50 mm do aparatury polimeryzacyjnej, którą stanowi autoklaw poziomy nieruchomy o pojemności 500 litrów, wykonany ze stali nierdzewnej, zaopatrzony w mieszadło z ramą ciągłą, którego prędkość ustala się na 30 obrotów na minutę.

Przed wprowadzeniem mieszaniny monomeru i polimeru, aby odpowietrzyć autoklaw odparowuje się w nim 20 kg chlorku winylu. W płaszczu polimeryzatora cyrkuluje zimna woda w celu uzyskania możliwie największego spadku temperatury między prepolimeryzatorem a polimeryzatorem w czasie przenoszenia wsadu monomer/polimer. Czas przenoszenia trwa mniej niż 1 minutę.

Temperaturę mieszaniny podnosi się szybko do 62°C i prowadzi polimeryzację w ciągu 13 godzin, co w rezultacie daje całkowity czas trwania reakcji 16 godzin.

Po odpowietrzeniu i usunięciu nieprzereagowanego monomeru, otrzymuje się z wydajnością 70% polimer w postaci proszku o wskaźniku K = 62 według Fikentscher'a i o pozornym ciężarze właściwym 0.56.

Granulację otrzymanego produktu przedstawiono w tablicy X.

Tablica X

|                        |     |     |     |     |     |     |     |     |  |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--|
| Wielkość oczek w sicie |     |     |     |     |     |     |     |     |  |
| (mikrony)              | 630 | 500 | 400 | 315 | 250 | 200 | 160 | 100 |  |
| % przesiewu            | 98  | 98  | 97  | 95  | 95  | 93  | 82  | 7   |  |

Przykład XI. Aparatura stosowana w tym przykładzie jest taka sama, jak w przykładzie X.

Do prepolimeryzatora wprowadza się 187 kg chlorku winylu (po uprzednim odpowietrzeniu go za pomocą 17 kg chlorku winylu) oraz 9,435 g „NACHS” jako katalizatora, co stanowi 0,0004% tlenu aktywnego w odniesieniu do wprowadzonego monomeru. Jak w poprzednim przykładzie prędkość mieszadła turbinowego ustala się na 720 obrotów na minutę.

Po 1 godzinie i 15 minutach prepolimeryzacji mieszaninę monomeru i polimeru przenosi się do uprzednio odpowietrzonego polimeryzatora, przez

odparowanie w nim 20 kg chlorku winylu i wprowadza się katalizator wolno rozkładający się, a mianowicie 27,2 g nitylu kwasu azodwumazowego, to jest 0,016% w odniesieniu do mieszaniny poddawanej polimeryzacji. Prędkość mieszadła z ramą ciągłą ustala się na 30 obrotów na minutę i prowadzi polimeryzację w ciągu 12 godzin i 45 minut, co w rezultacie daje całkowity czas trwania reakcji 14 godzin.

Po odpowietrzeniu i usunięciu nieprzereagowanego monomeru otrzymuje się z wydajnością 72% polimer w postaci proszku o wskaźniku K = 62 według Fikentscher'a o pozornym ciężarze właściwym 0.57.

Granulację otrzymanego produktu przedstawiono w tablicy XI.

Tablica XI

|                        |     |     |     |     |     |     |     |     |  |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--|
| Wielkość oczek w sicie |     |     |     |     |     |     |     |     |  |
| (mikrony)              | 630 | 500 | 400 | 315 | 250 | 200 | 160 | 100 |  |
| % przesiewu            | 99  | 98  | 98  | 97  | 94  | 92  | 80  | 4   |  |

Porównując dane z przykładów X i XI, widać, że sposobem według wynalazku uzyskuje się z lepszą wydajnością polimer o pozornym ciężarze właściwym nieco zwiększonym i o granulacji podobnej jak w przykładzie X, lecz przy całkowitym czasie trwania reakcji znacznie skróconym.

Przykład XII. W przykładzie podany jest sposób kopolimeryzacji zestawu złożonego z chlorku winylu i jednego komonomeru.

Aparatura stosowana w tym przykładzie podobna jest do aparatury opisanej w przykładzie X.

Do prepolimeryzatora uprzednio odpowietrzonego przez odparowanie w nim 10 kg chlorku winylu wprowadza się 105 kg chlorku winylu i 5 kg octanu winylu. Jako katalizator wprowadza się 5,55 g „NACHS” co stanowi 0,0004% aktywnego tlenu w stosunku do wprowadzonego komonomeru. Prędkość mieszadła „Typhon” w prepolimeryzatorze ustala się na 720 obrotów na minutę.

Temperaturę mieszaniny podnosi się szybko do 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,48 kG/cm<sup>2</sup> w prepolimeryzatorze.

Po 1 godzinie i 15 minutach prepolimeryzacji mieszaninę komonomerów i kopolimerów przenosi się do uprzednio odpowietrzonego polimeryzatora i wprowadza się jako katalizator wolno rozkładający się nityl kwasu azodwumazowego w ilości 20 g, co stanowi 0,02% w stosunku do mieszaniny kopolimeru i komonomerów poddawanej polimeryzacji.

Po 10 godzinach i 30 minutach kopolimeryzacji w temperaturze 62°C (co w rezultacie daje całkowity czas trwania reakcji 11 godzin i 45 minut), odgazowaniu i odprowadzeniu nieprzereagowanego monomeru uzyskuje się kopolimer z wydajnością 75% o wskaźniku wynoszącym K = 56 według Fikentscher'a i pozornym ciężarze właściwym 0.68.

Granulację otrzymanego kopolimeru przedstawiono w tablicy XII.

Tablica XII

|                        |     |     |     |     |     |     |     |     |  |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--|
| Wielkość oczek w sicie |     |     |     |     |     |     |     |     |  |
| (mikrony)              | 630 | 500 | 400 | 315 | 250 | 200 | 160 | 100 |  |
| % przesiewu            | 98  | 96  | 95  | 93  | 90  | 87  | 25  | 0   |  |

Jak z tego wynika otrzymany polimer zawiera 87% ziaren o wymiarach mniejszych niż 200 mikronów, 62% o wymiarach w granicach od 160 do 200 mikronów.

Przykład XIII. Poniżej podano dla porównania opis sposobu polimeryzacji chlorku winylu w dwóch etapach obejmujących prepolimeryzację i polimeryzację właściwą wykonanych w obecności jednego katalizatora.

Do pionowego prepolimeryzatora wykonanego ze stali nierdzewnej o pojemności 200 litrów zaopatrzonego w mieszadło turbinowe „Typhon”, o średnicy 180 mm, wprowadza się 187 kg monomeru chlorku winylu, z czego 17 kg służy do odpowietrzania aparatury oraz 30,6 g nitrylu kwasu azodwuzomastowego jako katalizatora 30,6 g. Stanowi to 0,018% wagowych w stosunku do wsadu monomeru. Mieszadło wykonane ze stali nierdzewnej ma maksymalną prędkość 720 obrotów na minutę. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej podnosi się szybko do 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,48 kG/cm<sup>2</sup> w prepolimeryzatorze.

Po 3 godzinach prepolimeryzacji przenosi się mieszaninę monomeru i polimeru grawitacyjnie przewodem ze stali nierdzewnej o średnicy ca 50 mm do aparatury polimeryzacyjnej, która stanowi autoklaw poziomy, nieruchomy o pojemności 500 litrów, wykonany ze stali nierdzewnej zaopatrzony w mieszadło posiadające segmenty ramek zaopatrzone w skrobaki stykające się ze ścianami autoklawu.

Przed wprowadzeniem mieszaniny polimeru i monomeru, aby odpowietrzyć autoklaw odparowuje się w nim 20 kg chlorku winylu.

W podwójnym płaszczu polimeryzatora cyrkuluje zimna woda w celu uzyskania możliwie największego spadku temperatury i ciśnienia między prepolimeryzatorem a polimeryzatorem w czasie przenoszenia wsadu monomer/polimer. Czas przenoszenia wynosi niecałą minutę.

Prędkość mieszadła ustala się na 8 obrotów na minutę.

Temperaturę mieszaniny w polimeryzatorze utrzymuje się na poziomie 62°C w ciągu 14 godzin trwania procesu polimeryzacji. Całkowity czas trwania reakcji wynosi 17 godzin.

Następnie odgazowuje się i odprowadza nieprzereagowany monomer i otrzymuje polimer w postaci proszku z wydajnością 72,6% monomeru o wskaźniku K = 62 według Fikentscher'a. Pozorny ciężar właściwy proszku polimeru wynosi 0,52.

Granulację polimeru przedstawiono w tablicy XIII.

Tablica XIII

|                                  |      |     |     |     |     |      |     |     |
|----------------------------------|------|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|
| Wielkość oczek w sicie (mikrony) | 630  | 500 | 400 | 315 | 250 | 200  | 160 | 100 |
| % przesiewu                      | 99,5 | 99  | 98  | 96  | 96  | 84,5 | 27  | 1   |

Przykład XIV. Aparatura stosowana w tym przykładzie jest taka sama jak w przykładzie XIII.

Do prepolimeryzatora uprzednio odpowietrzonego przez odparowanie w nim 17 kg chlorku winylu wprowadza się 187 kg chlorku winylu i 9,435 g „NACHS” jako katalizatora, co odpowiada 0,0004%

aktywnego tlenu w odniesieniu do wprowadzonego monomeru. Jak w poprzednim przykładzie prędkość mieszadła turbinowego ustala się na 720 obrotów na minutę.

Po 1 godzinie i 15 minutach prepolimeryzacji mieszaninę monomeru i polimeru przenosi się do polimeryzatora, w którym uprzednio umieszczono 27,2 g nitrylu kwasu azodwuzomastowego, czyli 0,016% w odniesieniu do mieszaniny poddawanej polimeryzacji. Prędkość mieszadła z ramą przerywaną ustala się na 8 obrotów na 1 minutę i prowadzi polimeryzację w ciągu 12 godzin i 45 minut, co w rezultacie daje całkowity czas trwania reakcji 14 godzin.

Po odpowietrzeniu i usunięciu nieprzereagowanego monomeru otrzymuje się z wydajnością 76% polimer w postaci proszku o wskaźniku K = 62 według Fikentscher'a którego pozorny ciężar właściwy wynosi 0,59.

Granulację otrzymanego produktu przedstawiono w tablicy XIV.

Tablica XIV

|                                  |     |     |     |     |     |     |     |     |
|----------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Wielkość oczek w sicie (mikrony) | 630 | 500 | 400 | 315 | 250 | 200 | 160 | 100 |
| % przesiewu                      | 99  | 99  | 99  | 98  | 97  | 90  | 30  | 1   |

Z porównania danych z przykładów XIII i XIV wynika, że sposobem według wynalazku uzyskuje się z lepszą wydajnością polimer o zwiększonym pozornym ciężarze właściwym i o granulacji podobnej jak w przykładzie XIII, lecz przy znacznie skróconym całkowitym czasie trwania reakcji.

Przykład XV. W przykładzie opisano sposób wykonania wynalazku w zastosowaniu do kopolimeryzacji zestawu chlorku winylu i komonomeru.

Aparatura stosowana w tym przykładzie podobna jest do aparatury opisanej w przykładzie XIII.

Do prepolimeryzatora uprzednio odpowietrzonego przez odparowanie w nim 10 kg chlorku winylu wprowadza się 105 kg chlorku winylu i 5 kg octanu winylu. Jako katalizator wprowadza się 6,55 g „NACHS”, co stanowi 0,0004% aktywnego tlenu w stosunku do wprowadzonych monomerów.

Prędkość mieszadła „Typhon” w prepolimeryzatorze ustala się na 720 obrotów na minutę.

Temperaturę mieszaniny podnosi się szybko do 62°C co odpowiada ciśnieniu 9,48 kG/cm<sup>2</sup> w prepolimeryzatorze.

Po 1 godzinie i 15 minutach prepolimeryzacji mieszaninę komonomerów i kopolimerów przenosi się do uprzednio odpowietrzonego polimeryzatora i wprowadza jako katalizator wolno rozkładający się nitryl kwasu azodwuzomastowego w ilości 20 g, co stanowi 0,02% w stosunku do wprowadzonego wsadu kopolimer/komonomer.

Po 10 godzinach i 45 minutach kopolimeryzacji w temperaturze 62°C w rezultacie daje całkowity czas trwania reakcji 12 godzin i po usunięciu nieprzereagowanego monomeru, uzyskuje się kopolimer z wydajnością 77% o wskaźniku K = 56 według Fikentscher'a i pozornym ciężarze właściwym 0,69.

Granulację otrzymanego kopolimeru przedstawiono w tablicy XV.

Tablica XV

|                                        |     |     |     |     |     |     |     |     |
|----------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Wielkość<br>oczek w sicie<br>(mikrony) | 630 | 500 | 400 | 315 | 250 | 200 | 160 | 100 |
| % przesiewu                            | 98  | 97  | 93  | 92  | 90  | 85  | 23  | 1   |

Wynika z tego, że otrzymany polimer zawiera 85% ziaren o wymiarach mniejszych niż 200 mikronów, a 62% o wymiarach w granicach od 160 do 200 mikronów.

Przykład XVI. W przykładzie tym opisano dla porównania sposób polimeryzacji chlorku winylu wykonany w dwóch etapach obejmujących prepolimeryzację i polimeryzację właściwą, w obecności tylko jednego katalizatora.

Do prepolimeryzatora pionowego wykonanego ze stali nierdzewnej o pojemności 1000 litrów zaopatrzonego w mieszadło turbinowe „Typhon” o średnicy 300 mm, wprowadza się 880 kg chlorku winylu, z czego 80 kg chlorku winylu służy do odpowietrzenia aparatury oraz 144 g nitrylu kwasu azodwuzomasiowego jako katalizatora, co stanowi 0,18% wagowych w stosunku do wsadu monomeru. Mieszadło wykonane ze stali nierdzewnej ma maksymalną prędkość 720 obrotów na minutę. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej podnosi się szybko do 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,48 kG/cm<sup>2</sup> w prepolimeryzatorze.

Po 2 godzinach prepolimeryzacji, przenosi się mieszaninę monomeru i polimeru grawitacyjnie do pionowego polimeryzatora wykonanego ze stali nierdzewnej o pojemności 2 m<sup>3</sup>, zaopatrzonego w mieszadło składające się z taśmy wykonanej również ze stali nierdzewnej, zwiniętej w postaci linii śrubowej poruszającej się w pobliżu ścian polimeryzatora.

Przed przeniesieniem mieszaniny polimeru i monomeru polimeryzator odpowietrza się przez odparowanie w nim 80 kg chlorku winylu. Czas przeniesienia trwa około 1 minuty.

Prędkość mieszadła w polimeryzatorze ustala się na 10 obrotów na minutę. Temperaturę mieszaniny w procesie polimeryzacji utrzymuje się na poziomie 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,48 kG/cm<sup>2</sup>.

Czas trwania procesu polimeryzacji wynosi 13 godzin, co w rezultacie daje całkowity czas trwania reakcji obejmującej prepolimeryzację i polimeryzację 15 godzin.

Otrzymuje się polimer z wydajnością 70,8% o wskaźniku K = 62 według Fikentscher'a. Pozorny ciężar właściwy polimeru wynosi 0,52.

Granulację polimeru przedstawiono w tablicy XVI.

Tablica XVI

|                                        |     |     |     |     |     |     |     |     |
|----------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Wielkość<br>oczek w sicie<br>(mikrony) | 630 | 500 | 400 | 315 | 250 | 200 | 160 | 100 |
| % przesiewu                            | 99  | 98  | 98  | 98  | 97  | 93  | 90  | 1   |

Jak z tego wynika, wielkość ziaren polimeru mieści się w dość wąskich granicach. Przeważająca ilość ziaren ma wymiary większe od 100 mikronów, a mniejsze od 160 mikronów.

Uzyskane wyniki podobne są do wyników jakie otrzymuje się przy stosowaniu w polimeryzatorze mieszadła o prędkości 5 obrotów na minutę.

Przykład XVII. Aparatura stosowana w tym przykładzie jest taka sama jak w przykładzie XVI.

Do prepolimeryzatora wprowadza się 880 kg chlorku winylu (odpowietrzenie prepolimeryzatora przeprowadza się za pomocą 80 kg chlorku winylu) oraz jako katalizator 44,4 g „NACHS”, co odpowiada 0,0004% aktywnego tlenu w stosunku do wprowadzonego monomeru. Jak w przykładzie poprzednim prędkość mieszadła „Typhon” ustala się na 720 obrotów na 1 minutę.

Po 1 godzinie i 15 minutach prepolimeryzacji mieszaninę monomeru i polimeru przenosi się do polimeryzatora, w którym umieszczono katalizator wolno rozkładający się, a mianowicie 128 g nitrylu kwasu azodwuzomasiowego, co stanowi 0,016% w stosunku do wsadu polimer/monomer. Prędkość mieszadła z taśmy zwiniętej śrubowo ustala się na 10 obrotów na minutę, a reakcję polimeryzacji prowadzi się 12 godzin i 15 minut, tak, że całkowity czas trwania reakcji wynosi 13 godzin i 30 minut.

Po usunięciu nieprzereagowanego monomeru uzyskuje się z wydajnością 72,2% polimer w postaci proszku o wskaźniku K = 62 według Fikentscher'a, którego pozorny ciężar właściwy wynosi 0,53.

Granulację otrzymanego produktu przedstawiono w tablicy XVII.

Tablica XVII

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

Zaznacza się, że całkowity czas trwania reakcji jest krótszy niż w przykładzie XVI oraz, że można w zależności od potrzeb zmieniać czas rozpoczęcia polimeryzacji właściwej, przy czym masa reakcyjna aż do wprowadzenia drugiego katalizatora znajduje się w tym okresie w stanie nieczynnym.

Przykład XVIII. Poniżej opisano przykład dotyczący kopolimeryzacji zestawu złożonego z chlorku winylu i komonomeru.

Aparatura jest podobna do aparatury stosowanej w przykładzie XVI.

Do prepolimeryzatora wprowadza się 836 kg chlorku winylu (odpowietrzenie aparatu przeprowadza się za pomocą 76 kg chlorku winylu) i 40 kg octanu winylu. Jako katalizator stosuje się 44,4 g „NACHS”, co stanowi 0,0004% aktywnego tlenu w stosunku do wprowadzonych monomerów.

Prędkość mieszadła „Typhon” ustala się na 720 obrotów na minutę.

Temperaturę mieszaniny reakcyjnej podnosi się szybko do 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,48 kG/cm<sup>2</sup> w prepolimeryzatorze.

Po 1 godzinie i 15 minutach prepolimeryzacji mieszaninę komonomeru/kopolimeru wprowadza się do uprzednio odpowietrzonego polimeryzatora.

Jako katalizator wolno rozkładający się stosuje się nitryl kwasu azodwuzomasiowego, który wprowadza się do polimeryzatora w ilości 144 g, co stanowi 0,018% w stosunku do wprowadzonego wsadu kopolimer/monomer.

Po 11 godzinach kopolimeryzacji w temperaturze 62°C co w rezultacie daje całkowity czas trwania reakcji 12 godzin i 15 minut i po usunięciu nieprzereagowanego monomeru, otrzymuje się kopolimer z wydajnością 72,6% o wskaźniku  $K = 56$  według Fikentscher'a i pozornym ciężarze właściwym 0.68. Granulację otrzymanego kopolimeru przedstawiono w tablicy XVIII.

Tablica XVIII

|                        |     |     |     |     |     |     |     |     |  |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--|
| Wielkość oczek w sicie |     |     |     |     |     |     |     |     |  |
| (mikrony)              | 630 | 500 | 400 | 315 | 250 | 200 | 160 | 100 |  |
| % przesiewu            | 99  | 98  | 97  | 95  | 92  | 90  | 30  | 0   |  |

Wynika z tego, że 90% ziaren otrzymanego polimeru ma wymiary mniejsze niż 200 mikronów, a 60% ma wymiary w granicach od 160 do 200 mikronów.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polimerów i kopolimerów chlorku winylu w dwóch etapach wykonywanych w oddzielnych urządzeniach, przy czym w pierwszym etapie w aparaturze zaopatrzonej w mieszadło szybkoobrotowe prowadzi się prepolimeryzację do osiągnięcia stopnia przemiany monomeru albo monomerów od 7 do 15%, a najlepiej w granicach 8—10%, a następnie w drugim etapie prowadzi się końcową polimeryzację w jednym lub kilku aparatach zaopatrzonych w mieszadła wolnoobrotowe, obracające się jednak z prędkością wystarczającą dla wyrównania temperatury w ośrodku reakcyjnym aż do zakończenia reakcji, **znamienny tym**, że pierwszy etap prepolimeryzacji prowadzi się w obecności

katalizatora szybko rozkładającego się, o półokresie żywotności mniejszym od kilku godzin w temperaturze, w której przebiega proces prepolimeryzacji, zaś drugi etap zapewniający zakończenie polimeryzacji prowadzi się w obecności katalizatora wolno rozkładającego się o półokresie żywotności w warunkach polimeryzacji 5 do 10 razy dłuższym niż półokres żywotności katalizatora szybko rozkładającego się stosowanego w etapie prepolimeryzacji.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w procesie prepolimeryzacji stosuje się katalizatory, których półokres żywotności w warunkach reakcji wynosi 1 godzinę 30 minut albo mniej.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że w procesie polimeryzacji jako katalizator szybko rozkładający się stosuje się nadtlenek acetylocykloheksanosulfonylu, nadtlenek dwuchloroacetylu albo nadtlenek tróchloroacetylu.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w czasie drugiego etapu zwanego procesem końcowej polimeryzacji, stosuje się katalizatory, których półokres żywotności w warunkach reakcji wynosi od 10 do 40 godzin.
5. Sposób według zastrz. 1 i 4, **znamienny tym**, że w drugim etapie zwanym procesem końcowej polimeryzacji, stosuje się katalizatory wolno rozkładające się jak nitryl kwasu azodwuizomaskowego, nadtlenek lauroilu, ester izopropylowy kwasu nadwęglowego.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że katalizator wolno rozkładający się dodaje się do mieszaniny reakcyjnej równocześnie z katalizatorem szybko rozkładającym się na początku procesu prepolimeryzacji.

Dokonano jednej poprawki

