



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

55002

64, 3/30

Kl. 39 ~~39/01~~

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 12.IV.1965 (P 108 369)

Pierwszeństwo: 30.IV.1964 Francja

MKP C 08 f 3/30

Opublikowano: 18.III.1968

CZYTELNIA

UKD
Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

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

Sposób wytwarzania polimerów i kopolimerów chlorku winylu

1

Proponowano już w 1963 r. sposób wytwarzania polimerów i kopolimerów w skali przemysłowej z chlorku winylu, polegający na tym, że proces homopolimeryzacji albo kopolimeryzacji, dzielono na etapy, doprowadzając w pierwszym etapie w urządzeniu zaopatrzonym w mieszadła szybkoobrotowe do polimeryzacji wstępnej aż do osiągnięcia przemiany monomeru albo monomerów w granicach od 7 do 15%, a najlepiej 8—10%, i następnie w drugim etapie do zakończenia procesu polimeryzacji w jednym lub kilku aparatach zaopatrzonych w mieszadła, które przystosowane są do małych obrotów, wystarczających jednak dla wyrównania ciepła w ośrodku reakcyjnym i tym samym zapewnienia przebiegu reakcji homopolimeryzacji albo kopolimeryzacji.

Zaproponowano też sposób polegający na prowadzeniu wstępnej polimeryzacji w urządzeniu zaopatrzonym w mieszadło o dużych obrotach zwłaszcza typu turbinowego o napędzie szybkoobrotowym, a następnie prowadzeniu polimeryzacji w jednym lub kilku autoklawach poziomych stałych zaopatrzonych w mieszadło typu „Ribbon Blender”.

Zaproponowano też odmianę tego sposobu polegającą na wstępnej polimeryzacji w autoklawie, zaopatrzonym w mieszadło szybkoobrotowe, najlepiej typu turbinowego, a następnie na prowadzeniu końcowej polimeryzacji w jednym lub kilku autoklawach poziomych, obrotowych zaopatrzonych w elementy mieszające jak pręty, kulki itd.

2

Zaproponowano wreszcie inny sposób prowadzenia tego procesu polegający na wykonaniu wstępnej polimeryzacji zestawu monomerów w urządzeniu zaopatrzonym w mieszadło o zwiększonych obrotach, najlepiej typu turbinowego i następnie po przeniesieniu wsadu złożonego z monomeru i polimeru, przeprowadzeniu procesu polimeryzacji końcowej w autoklawie nieruchomym zaopatrzonym w mieszadło ramowe wyposażone w jedną lub kilka ram osadzonych współosiowo na tym samym wale obrotowym usytuowanym wzdłuż osi autoklawu.

Zaproponowano również inny sposób polegający na wstępnej polimeryzacji mieszaniny monomerów w autoklawie zaopatrzonym w mieszadło szybkoobrotowe, najlepiej typu turbinowego i następnie po przeniesieniu wsadu monomer/polimer, przeprowadzeniu końcowej polimeryzacji w autoklawie poziomym nieruchomym, zaopatrzonym w mieszadło posiadające segmenty ram tworzące łopatki poruszające się w pobliżu ścian i dna autoklawu, przy czym wymienione segmenty ram osadzone były na wspólnym wale usytuowanym w autoklawie osiowo.

Zaobserwowano, że w stosunkowo krótkim czasie po przeniesieniu wsadu monomer/polimer z urządzenia wstępnej polimeryzacji do autoklawu polimeryzacji końcowej ośrodek reakcyjny poddawany tej polimeryzacji składa się z fazy stałej polimeru nad którą unosi się faza gazowa monomeru.

W toku drugiego etapu polimeryzacji ośrodek reakcyjny ma postać proszku i to suchego, monomer jest w tych warunkach zaadsorbowany na powierzchni stałego polimeru, gdy stopień przemiany osiąga 20—25%, przy czym ten stopień przemiany uzyskuje się w stosunkowo krótkim czasie po dokonaniu wspomnianego przeniesienia wsadu złożonego z monomeru i polimeru.

Opisane powyżej sposoby polegające na prowadzeniu polimeryzacji końcowej w autoklawie poziomym, zaopatrzonym w płaszcz, w którym krąży ciecz wymieniająca ciepło i w mieszadło typu „Rib-bon Blender” lub mieszadło posiadające elementy mieszające, takie jak kulki, ramy lub segmenty ram, wykazują tę niedogodność, że nie umożliwiają aby zimna ściana w górnej części wspomnianego autoklawu działała skutecznie w charakterze wymiennika ciepła, gdyż wytworzony polimer ma zawsze tendencję do opadania na dno autoklawu.

Celem wynalazku jest podanie sposobu, który zapewniłby stałe przemieszczanie ośrodka reakcyjnego wzdłuż ścian autoklawu, w którym odbywa się polimeryzacja końcowa.

Obecnie stwierdzono, że szczególnie korzystnie jest, gdy polimeryzację zestawu monomeru lub komonomeru z chlorku winylu prowadzi się w urządzeniu do wstępnej polimeryzacji, składającym się z autoklawu zaopatrzonego w mieszadło szybkoobrotowe, najlepiej typu turbinowego i następnie po przeniesieniu wsadu składającego się z monomeru i polimeru lub komonomeru i kopolimeru prowadzi się proces polimeryzacji końcowej w jednym lub kilku autoklawach, przy czym każdy z nich jest pionowy, nieruchomy, zaopatrzony w mieszadło składające się co najmniej z 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 dobrego wyrównania ciepła w ośrodku reakcyjnym, aż do zakończenia reakcji homopolimeryzacji albo kopolimeryzacji.

Charakterystyczną cechą sposobu według wynalazku jest stosowanie mieszadła z taśmy zwiniętej śrubowo w taki sposób i nadanie mu takiego ruchu obrotowego, iż ruch wznoszący przeniesiony zostaje na ośrodek w toku procesu polimeryzacji i ruch ten następuje w pobliżu ścian urządzenia polimeryzacyjnego, a opadanie ośrodka reakcyjnego następuje w części środkowej polimeryzatora w pobliżu obracającego się wału. W ten sposób zapewniony zostaje systematyczny ruch strumienia, powodujący mieszanie i homogenizację ośrodka reakcyjnego.

Odmianą sposobu według wynalazku jest mieszanie ośrodka reakcyjnego w autoklawie przy pomocy mieszadła składającego się z segmentów taśmowych stanowiących części zwojów śrubowych, połączonych z pionowym wałem obrotowym za pomocą pewnej ilości ramion nośnych.

Można też zastosować w autoklawie mieszadło składające się z kilku śrubowo zwiniętych taśm, połączonych z wałem obrotowym, przy czym taś-

ma albo taśmy usytuowane w części obwodowej autoklawu zapewniają ruch wstępujący ośrodka reakcyjnego, a taśma albo taśmy usytuowane w części środkowej polimeryzatora ułatwiają i przyspieszają w tej strefie ruch opadający ośrodka reakcyjnego pod wpływem ciężkości.

Taśmy ciągle zwinięte śrubowo zapewniające tak ruchy wstępujące jak również opadające ośrodka reakcyjnego można zastąpić przez elementy utworzone z części zwojów śrubowych połączonych z wałem obrotowym.

Prędkości stosowane do mieszania w czasie polimeryzacji końcowej po polimeryzacji wstępnej są według wynalazku znacznie mniejsze od prędkości mieszania stosowanych w klasycznych sposobach polimeryzacji. I tak na przykład można stosować prędkości 10 a nawet 20 razy mniejsze niż w metodach tradycyjnych.

Na przykład w autoklawie pionowym o pojemności 2 m³ stosuje się w klasycznym procesie polimeryzacji około 75 obrotów na minutę. Natomiast prowadząc proces w dwóch oddzielnych etapach, to znaczy w pierwszej polimeryzację wstępną i następnie drugą polimeryzację, według wynalazku stosuje się w czasie polimeryzacji w urządzeniu o takiej samej pojemności prędkości obrotowe mieszadła rzędu 3—10 obrotów/minutę.

Dzięki stosowaniu procesu polimeryzacji w dwóch etapach można wytwarzać przez polimeryzację wstępną i polimeryzację końcową w autoklawie pionowym z mieszadłem z elementami śrubowymi i/lub częściami zwojów śrubowych żywice o większym ciężarze właściwym, o granulacji regulowanej przez odpowiedni dobór prędkości mieszania w stadium wstępnej polimeryzacji. Zużywa się też znacznie mniejsze ilości energii w porównaniu do energii potrzebnej do procesu polimeryzacji sposobem klasycznym w jednym etapie prowadzonym w jednym urządzeniu przy dużych prędkościach mieszania.

Stosując sposób według wynalazku zachowuje się zawsze czyste ściany wewnętrzne autoklawu, a mieszadło działające w polimeryzatorze zapobiega rzucaniu polimeru na ściany i zapewnia stałe przemieszczanie ośrodka reakcyjnego w pobliżu ścian.

Sposób prowadzenia procesu według wynalazku umożliwia stosowanie większego napełnienia aparatury podczas polimeryzacji, gdyż można umieścić króciec bezpieczeństwa i odpowietrzający w górnej części pokrywy autoklawu, a zatem w strefie gazowej o zmniejszonej objętości, dzięki czemu zabezpieczony on jest przed zanieczyszczeniem polimerem. Nawet przy gwałtownym odpowietrzeniu porwanie polimeru albo kopolimeru sproszkowanego jest praktycznie niemożliwe.

Sposób według wynalazku objaśniono poniżej na podstawie rysunku przedstawiającego urządzenie do stosowania sposobu według wynalazku w przekroju pionowym.

Urządzenie do wstępnej polimeryzacji 1 o pionowej osi składa się z autoklawu 2 zaopatrzonego w szczelną pokrywę 3. Autoklaw do polime-

ryzacji wstępnej posiada płaszcz 4, w którym cyrkuluje medium służące do wymiany ciepła. Medium dopływa przewodem 5, następnie płynie przewodem 6 do węzownicy oziębiającej 7, usytuowanej pod pokrywą autoklawu, a wypływa przewodem 8. Płaszcz 2 autoklawu do polimeryzacji wstępnej posiada ponadto w części wewnętrznej rurę 9 zaopatrzoną w zawór zasuwo-
wy 10 do wyprowadzania mieszaniny monomer/
polimer, wytworzonej podczas polimeryzacji wstępnej.

Przykrywa 3 tego autoklawu posiada w górnej części rurę 11 służącą do wprowadzania monomeru i rurę 12 do wprowadzania azotu, oraz rurę 13 połączoną z urządzeniem próżniowym. Wewnątrz autoklawu znajduje się wał 14 zaopatrzony na końcu w mieszadło turbinowe 15. Szczelność między pokrywą 3 urządzenia do polimeryzacji wstępnej, a wałem 14 zabezpieczona jest dławnicą 16. Wał 14 napędzany jest silnikiem 17 zaopatrzonym w nie uwidocznioną na rysunku przekładnię bezstopniową albo skrzynkę biegów.

W przypadku stosowania w autoklawie 1 mieszadła szybkoobrotowego, najlepiej turbinowego o prostych kształtach geometrycznych albo mieszadła znanego pod nazwą dwustożkowego prędkości obrotów mieszadła w autoklawie wstępnym dobiera się w zależności od wymaganych cech polimeru, zwłaszcza jeśli chodzi o wielkość granulacji, oraz w zależności od rodzaju mieszadła. Najkorzystniejsze prędkości wynoszą od 500 do 1500 obrotów na minutę. Autoklaw 1 o znanej w zasadzie konstrukcji wyposażony jest w przyrządy kontrolne do mierzenia ciśnienia, temperatury itd., przy czym zawory zasuwo-
we i inne urządzenia zabezpieczające nie są przedstawione na rysunku.

Z rurą 9 umieszczoną w dolnej części autoklawu połączony jest przewód 18, który można przyłączać do autoklawu do polimeryzacji końcowej 19.

Autoklaw 19, nieruchomy, o osi pionowej otoczony jest płaszczem 20, w którym cyrkuluje medium służące do wymiany ciepła, wchodzące przewodem 21 i wychodzące przewodem 22. Posiada on osadzoną na części górnej pokrywy 23, rurę 23a, przeznaczoną do załadunku mieszaniny polimeru i monomeru wychodzącej z autoklawu 1, przy czym rura 23a posiada zawór zasuwo-
wy 24 połączony z przewodem 18. Autoklaw do polimeryzacji końcowej 19 posiada osadzoną na pokrywie 23 rurę 25, przez którą po skończonym procesie polimeryzacji usuwa się nieprereagowany monomer, jak również rurę 26 wyposażoną w zawór bezpieczeństwa. Między płaszczem autoklawu 19 i jego pokrywą 23 znajduje się uszczelka nie uwidoczniona na rysunku. Autoklaw 19 posiada w części dolnej rurę 27 do usuwania polimeru po ukończonej polimeryzacji. Autoklaw 19 zaopatrzony jest w pionowy wał obrotowy 28, przy czym uszczelnienie między wałem i pokrywą 23 autoklawu stanowi dławnica 28a. Na wale obrotowym 28 przymocowana jest za pomocą wsporników 29a, 29b, 29c taśma 30,

zawinięta w linie śrubową, której część dolna sąsiaduje z dnem autoklawu. Można ewentualnie wyposażyć całą śrubową taśmę lub część tej taśmy w skrobaki 31, 31a wykonane ze stali albo teflonu najlepiej uzbrojonego.

Na początku procesu wprowadza się do autoklawu do polimeryzacji wstępnej zestaw monomeru z dodatkiem katalizatora. Małą ilość monomeru odpędza się, żeby odpowietrzyć autoklaw. Prędkość obrotów mieszadła turbinowego jak również temperatura medium służącego do wymiany ciepła są regulowane w zależności od wymaganych cech polimeru wstępnego. Po osiągnięciu ustalonej polimeryzacji wstępnej łączy się autoklaw wstępny z jednym z autoklawów do końcowej polimeryzacji, przy czym przepływ między aparatami odbywa się najlepiej grawitacyjnie. Nachylenie przewodu między autoklawami jest wystarczające, jeśli wynosi około 10%. Gdy stopień polimeryzacji osiągnie żadaną wartość wynoszącą około 70%, dalsze postępowanie odbywa się w sposób znany, to jest prowadzi się odpowietrzanie, stosuje próżnię, przepuszcza strumień azotu i wyprowadza polimer.

Poniżej opisane są przykłady wykonania sposobu według wynalazku w praktyce, przy czym przykłady służą do objaśnienia procesu i nie stanowią ograniczenia wynalazku.

Przykład I. Przykład ten jest przytoczony dla celów porównawczych. Dotyczy on znanej technologii polimeryzacji, przeprowadzanej z pominięciem polimeryzacji wstępnej.

W autoklawie pionowym, stałym o pojemności 2 m³, zaopatrzonym w mieszadło składające się z taśmy z nierdzewnej stali, w postaci zwoju śrubowego, wprowadza się 800 kg monomeru chlor-
ku winylu po uprzednim przemyciu reaktora za pomocą 80 kg chloru winylu. Do autoklawu wprowadza się 128 g (to jest 0,016% w stosunku do monomeru) azodwuwizobutyronitrylu jako katalizatora. Prędkość mieszadła nastawia się na 75 obrotów na minutę. Temperaturę polimeryzacji podnosi się szybko do 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,5 atmosfer w autoklawie. Proces polimeryzacji trwa od 14 do 30 godzin.

W końcu polimeryzacji, po odpowietrzeniu, otrzymuje się z wydajnością 65% polimer o współczynniku K według Fikentscher'a wynoszącym 62. Pozorny ciężar właściwy żywicy wynosi 0,350. Granulację żywicy przedstawiono w tablicy 1. Procent przesiewu podano sumarycznie.

Tablica 1

Wielkość oczek w sicie (mikrony)	630	500	400	315	250	200	160	100
% przesiewu	96	94	93	90	79	39	17	6

Jak powyższego wynika, uziarnienie spolimerizowanej żywicy jest dość zróżnicowane.

W przykładzie opisany jest proces polimeryzacji sposobem według wynalazku.

Przykład II. W autoklawie do polimeryzacji wstępnej, pionowym o pojemności 1000 l, ze stali nierdzewnej, zaopatrzoną w mieszadło turbinowe typu „typhon” o średnicy 300 mm obracającym się z prędkością 720 obrotów na minutę, umieszczono 800 kg chlorku winylu i 144 g (to jest 0,018% w odniesieniu do monomeru) azodwuwizobutyronitrylu jako katalizatora. Napełnienie autoklawu poprzedzono oczyszczeniem tegoż przy pomocy 80 kg chlorku winylu (monomeru). Temperaturę mieszaniny reakcyjnej w autoklawie wstępnym podniesiono szybko do 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,5 kG/cm².

Po dwóch godzinach polimeryzacji wstępnej przeniesiono mieszaninę monomeru i polimeru grawitacyjnie do drugiego autoklawu pionowego o pojemności 2 m³ wykonanego ze stali nierdzewnej, jak opisano w przykładzie I. Czas przeniesienia mieszaniny trwał około jednej minuty. Prędkość obrotów mieszadła nastawiono na 10 obrotów/min. Temperatura w czasie polimeryzacji wynosiła 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,5 kG/cm². Proces polimeryzacji trwał 13 godzin, tak iż całkowity cykl (polimeryzacja wstępna i polimeryzacja właściwa) trwał 15 godzin.

Otrzymano polimer w postaci proszku z wydajnością 70,8%, wskaźnik K Fikentscher'a równał się 62. Ciężar właściwy żywicy wynosił 0,52. W tablicy 2 podano granulację produktu. Procent przesiewu podano sumarycznie.

Tablica 2

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

Otrzymana żywica posiadała granulki o dość wyrównanej wielkości, przy czym znaczna część granulek posiadała wymiary większe niż 100 a mniejsze niż 160 mikronów. Wyniki podane otrzymuje się jeśli prędkość mieszadła wynosi 5 obrotów na minutę.

Przykład III. W poniższym przykładzie opisano postępowanie przy znanej metodzie kopolimeryzacji to jest kopolimeryzacji w jednym etapie.

Do autoklawu już opisanego w przykładzie I o pojemności 2 m³ wprowadzono 752 kg chlorku winylu (monomeru) i 48 kg octanu winylu (komonomeru) jak również 168 g (0,021% w odniesieniu do monomeru), azodwuwizobutyronitrylu jako katalizatora. Przed napełnieniem autoklawu przemyto go za pomocą 75 kg chlorku winylu (monomeru). Prędkość obrotową mieszadła nastawiono na 75 obrotów na minutę. W procesie kopolimeryzacji stosowano temperaturę 60°C, co odpowiada ciśnieniu 9,0 kG/cm². Czas procesu kopolimeryzacji wynosił 12 do 15 godzin.

W wyniku procesu otrzymano kopolimer w postaci proszku o wydajności 69,8% o ciężarze właściwym 0,50.

W tablicy 3 przedstawiono granulację kopolimeru. Procent przesiewu podano sumarycznie.

Tablica 3

Wielkość oczek w sicie (mikrony)	630	500	400	315	250	200	160	100
% przesiewu	96	90	88	80	70	35	18	12

Jak wynika z tablicy 3 uziarnienie żywicy jest dość zróżnicowane.

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

Do autoklawu polimeryzacyjnego podobnego do opisanego w przykładzie II wprowadzono 752 kg chlorku winylu, 48 kg octanu winylowego z 184 g (czyli 0,023% w odniesieniu do monomeru) azodwuwizobutyronitrylu jako katalizatora. Przed napełnieniem autoklawu oczyszczono go przy pomocy 75 kg monomeru chlorku winylu. Prędkość mieszadła w autoklawie ustalono na 730 obrotów/min. Temperaturę podniesiono prędko do 60°C, co odpowiada ciśnieniu 9,0 kG/cm². Po 2½ godzinach wstępnej polimeryzacji przeprowadzono mieszaninę do autoklawu do polimeryzacji końcowej poprzednio oczyszczonego przy pomocy 80 kg chlorku winylu. Czas przeniesienia mieszaniny trwał około 1 minuty. Prędkość mieszadła w tym autoklawie nastawiono na 10 obrotów/minutę. Temperaturę kopolimeryzacji utrzymywano na poziomie 60°C, co odpowiada ciśnieniu 9 kG/cm². Czas trwania kopolimeryzacji wynosił 10½ godziny, to znaczy, że cały cykl (prepolimeryzacji i polimeryzacji końcowej) trwał 13 godzin.

Otrzymano kopolimer w postaci proszku z wydajnością 71,2%, którego ciężar właściwy wynosił 0,65.

W tablicy 4 podano granulację produktu. Procent przesiewu podano sumarycznie.

Tablica 4

Wielkość oczek w sicie (mikrony)	630	500	400	315	250	200	160	100
% przesiewu	98	97	95	94	92	88	60	1

Produkt ma więc granulację wyrównaną. Otrzymuje się 60% ziarenek o wymiarach mieszczących się w granicach 100 — 160 mikronów, 88% ziarenek kopolimeru o wymiarach w granicach 100 — 200 mikronów.

Wyniki wyżej podane otrzymuje się jeśli podczas polimeryzacji końcowej mieszadło obraca się z prędkością 5 obrotów na minutę.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polimerów i kopolimerów chlorku winylu przez homopolimeryzację albo kopolimeryzację mieszanin monomerów w dwu etapach, przy czym w pierwszym etapie proces prowadzi się w aparaturze wyposażonej w szybkoobrotowe mieszadło jako wstępną poli-

meryzację, aż do uzyskania stopnia przemiany monomeru lub monomerów rzędu 7—15%, najkorzystniej 8—12%, a w drugim etapie proces polimeryzacji końcowej prowadzi się w jednym lub kilku aparatach wyposażonych w mieszadła wolnoobrotowe, przy wolnym mieszaniu zapewniającym właściwe zachowanie temperatury środowiska reagującego aż do zakończenia homopolimeryzacji lub kopolimeryzacji, **znamienny tym**, że końcową polimeryzację monomerów przeprowadza się w pionowo ustawionym autoklawie 19 lub autoklawach, wyposażonym w mieszadło składające się co najmniej z jednej śrubowo zwiniętej taśmy 30, poruszającej się w pobliżu względnie wzdłuż ściany autoklawu i przytwierdzonej za pomocą co najmniej jednego wspornika 29 do wału napędowego 28, przy czym mieszadło obraca się z taką prędkością, iż wskutek jego działania powstaje w pobliżu ścian urządzenia polimeryzacyjnego ruch wznoszący masę reakcyjną podczas procesu polimeryzacji, natomiast w środkowej części urządzenia polimeryzacyjnego mieszana reakcyjna opada w dół, zwłaszcza pod wpływem siły ciężkości.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do mieszania środowiska reakcji stosuje się w autoklawie 19 mieszadło, którego elementy mieszające stanowią odcinki taśmy w postaci zwojów śrubowych, przytwierdzone przy pomocy licznych ramion nośnych 29a, 29b, 29c do wału mieszadła 28.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do mieszania ośrodka reakcyjnego w autoklawie 19 stosuje się mieszadło, którego elementy mieszające składają się z kilku taśm zwiniętych śrubowo i przytwierdzonych przy pomocy wsporników do obracającego się wału 28, przy czym taśma albo taśmy znajdujące się w obrębie obwodu przestrzeni wewnętrznej autoklawu są tak ukształtowane, iż powodują ruch wstępujący masy reakcyjnej w pobliżu ścian bocznych urządzenia polimeryzacyjnego, podczas gdy taśma albo taśmy znajdują się w obrębie środkowej części przestrzeni wewnętrznej urządzenia polimeryzacyjnego przyspieszają opadanie mieszaniny reakcyjnej w tej strefie.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do mieszania masy reakcyjnej w autoklawie 19 stosuje się mieszadło, którego elementy mieszające składają się z co najmniej jednej taśmy zwiniętej śrubowo i przebiegającej w sposób ciągły oraz z odcinków taśmy, które zwinięte są w spirale i połączone na stałe z obracającym się wałem.
5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że do końcowej polimeryzacji stosuje się autoklaw z mieszadłem, które ma co najmniej jedną zwiniętą śrubowo taśmę służącą jako element mieszający, przy czym stosuje się prędkości mieszania wynoszące 3—10 obrotów na 1 minutę.

