

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 17.III.1966 (P 113 597)

Pierwszeństwo: 17.III.1965 Francja

Opublikowano: 5.X.1970

Kl. 39 b⁴, 3/30

MKP C 08 f, 3/30

UKD

Twórca wynalazku: Jean Claude Thomas

Właściciel patentu: Produits Chimiques Péchiney-Saint-Gobain, Paryż
(Francja)Sposób wytwarzania polimerów i kopolimerów chlorku winylu
przez polimeryzację w dwóch etapach

1

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

Proponowano już prowadzenie procesów polimeryzacji i kopolimeryzacji chlorku winylu w dwóch etapach, przy czym w pierwszym etapie polimeryzację prowadzi się w aparaturze, zaopatrzonej w mieszadło szybkoobrotowe, do 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 albo kilku aparatach zaopatrzonych w mieszadła wolnoobrotowe, jednak z prędkością wystarczającą dla wyrównania temperatury w ośrodku reakcyjnym. Niedogodnością tego procesu było to, że nie można było uzyskać polimerów lub kopolimerów chlorku winylu o korzystnej gęstości i składzie granulometrycznym. W celu uzyskania polimerów o wspomnianych właściwościach trzeba było całość monomerów spolimeryzować w pierwszym etapie polimeryzacji.

W opisie patentowym francuskim nr 1382072 podano sposób polimeryzacji prowadzonej w dwóch oddzielnych cyklach, który pozwala na uzyskanie polimerów i kopolimerów chlorku winylu o zwiększonej gęstości i o mniejszym rozrzucie wymiarów ziaren, jednakże natrafiono na trudności przy otrzymywaniu polimerów i kopolimerów o mniejszym rozrzucie wymiarów ziaren w zakresie ziaren o większych wymiarach.

2

Stwierdzono obecnie, że można uzyskać polimery i kopolimery chlorku winylu o własnościach podobnych do wyżej wspomnianych, a nawet o mało zróżnicowanym składzie granulometrycznym, jeżeli w pierwszym etapie prowadzi się polimeryzację części monomeru lub monomerów, a w drugim etapie prowadzi się polimeryzację mieszaniny polimeru z pierwszego etapu z dodatkową ilością monomeru lub monomerów. Dla uproszczenia w dalszym ciągu opisu proces polimeryzacji lub kopolimeryzacji w pierwszym etapie nazwano „prepolimeryzacją”, a aparaturę, w której prowadzi się ten proces – „prepolimeryzatorem”, zaś etap drugi, w którym wykonuje się polimeryzację lub kopolimeryzację uzupełniającą lub końcową nazwano „polimeryzacją końcową”, a aparaturę – „polimeryzatorem”.

Sposób według wynalazku wytwarzania w skali przemysłowej polimerów i kopolimerów chlorku winylu w dwóch etapach wykonywanych w oddzielnych urządzeniach przeznaczonych do przeprowadzania procesu polimeryzacji lub kopolimeryzacji, przy czym, że pierwszy etap prowadzi się w aparaturze wyposażonej w mieszadło szybkoobrotowe do uzyskania stopnia przemiany monomeru albo monomerów w granicach od 7 do 15%, najlepiej 8–10%, a następnie w drugim etapie do zakończenia procesu polimeryzacji w jednym lub kilku aparatach zaopatrzonych w mieszadła wolnoobrotowe, zapewniające wyrównanie ciepła w

ośrodkiem reakcyjnym, polega na tym, że w pierwszym etapie prowadzi się prepolimeryzację części monomeru albo monomerów, a w drugim etapie prowadzi się polimeryzację mieszaniny prepolimeru z dodatkową ilością monomeru lub monomerów. W procesie prepolimeryzacji według wynalazku stosuje się monomer w ilości stanowiącej co najmniej 1/3 część wagową masy reakcyjnej, złożonej z prepolimeru i dodatkowo wprowadzonego monomeru, przeznaczonej do polimeryzacji końcowej. Ilość monomeru stosowana w procesie prepolimeryzacji określona w wysokości 1/3 masy reakcyjnej przeznaczonej do końcowej polimeryzacji może podlegać wahaniom wwyż albo w dół w zależności od szybkości mieszania podczas procesu prepolimeryzacji, przy czym zmiana ilości znajduje się w odwrotnym stosunku do szybkości mieszania. W etapie prepolimeryzacji stosuje się monomer chlorku winylu w ilości od 1/3 do 1/2 ilości mieszaniny reakcyjnej poddawanej polimeryzacji końcowej. Przy zachowaniu warunków według wynalazku w czasie polimeryzacji masy reakcyjnej następuje jedynie wzrost wielkości cząstek polimeru.

Powyższy sposób przeprowadza się korzystnie stosując aparaturę i parametry podane w opisie patentowym francuskim nr 84258. Po przeprowadzonym procesie prepolimeryzacji aparaturę-prepolimeryzator przemywa się za pomocą części monomeru, który służy do uzupełnienia mieszaniny reakcyjnej poddawanej polimeryzacji końcowej. Zaletą sposobu według wynalazku, oprócz możliwości otrzymywania polimerów lub kopolimerów chlorku winylu o określonym składzie granulometrycznym, jest jeszcze to, że na skutek poddawania prepolimeryzacji tylko części monomeru lub monomerów, można stosować prepolimeryzator o mniejszej objętości, dzięki czemu zmniejsza się koszty inwestycyjne oraz powierzchnię produkcyjną. Również w aparaturze o mniejszej objętości łatwiej jest spowodować, przez prędkie mieszanie, znaczną turbulencję potrzebną w czasie prepolimeryzacji.

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 zaopatrzonego w mieszadło turbinowe „Typhon” o średnicy 180 mm, którego prędkość ustala się na 710 obrotów na minutę, wprowadza się 187 kg monomeru chlorku winylu, 30,6 g dwunitrylu kwasu azodwuzomaskowego jako katalizatora, co odpowiada 0,018% w odniesieniu do wprowadzonego monomeru. Przed procesem aparaturę odpowietrza się za pomocą 17 kg chlorku winylu. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej podnosi się szybko do 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,5 kG/cm² w prepolimeryzatorze. Po 3 godzinnej prepolimeryzacji mieszaninę złożoną z monomeru i prepolimeru przenosi się do polimeryzatora, który stanowi autoklaw poziomy nieruchomy o pojemności 500 litrów, wykonany ze stali nierdzewnej, zaopatrzony w mieszadło typu „Ribbon Blender”. Przed wprowadzeniem mieszaniny monomeru i prepolimeru, aby odpowiedzieć autoklaw, odparowuje się w nim 20 kg chlorku winylu. Czas przenoszenia mieszaniny z prepo-

limeryzatora do polimeryzatora wynosi niecałą minutę. Prędkość mieszadła w polimeryzatorze ustala się na 8 obrotów na 1 minutę. Temperaturę reakcji w polimeryzatorze utrzymuje się na 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,5 kG/cm². Czas trwania procesu polimeryzacji wynosi 12 godzin, co w rezultacie daje całkowity czas trwania reakcji 15 godzin. Otrzymuje się polimer z wydajnością 72% w postaci proszku o wskaźniku K = 62 według Fikentscher'a, o pozornym ciężarze właściwym 0,58 i granulacji jak niżej.

Tablica I

Wielkość oczek w sicie (mikrony)	630	500	400	315	250	200	160	100
% przesiewu	99,5	99	98	97	96	94	49	1

Przykład II. Poniżej przedstawiony jest sposób wykonania wynalazku, w którym do prepolimeryzacji stosuje się monomer w ilości równej połowie ilości mieszaniny reakcyjnej poddawanej polimeryzacji końcowej. Stosuje się aparaturę taką samą, jak w przykładzie I.

Do prepolimeryzatora odpowietrzonego za pomocą 10 kg chlorku winylu wprowadza się 100 kg chlorku winylu i 18 g dwunitrylu kwasu azodwuzomaskowego jako katalizatora, co odpowiada 0,018% w odniesieniu do wprowadzonego monomeru. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej podnosi się szybko do 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,5 kG/cm² w prepolimeryzatorze. Po 3 godzinnej prepolimeryzacji mieszaninę przenosi się do polimeryzatora, do którego uprzednio wprowadzono 100 kg chlorku winylu i 18 g dwunitrylu kwasu azodwuzomaskowego jako katalizatora, czyli 0,018% w stosunku do dodatkowo wprowadzonego monomeru celem uzupełnienia mieszaniny reakcyjnej poddawanej polimeryzacji. Aparaturę do polimeryzacji uprzednio odpowietrzono za pomocą 10 kg chlorku winylu. Czas przenoszenia mieszaniny z prepolimeryzatora wynosi niecałą minutę. Prędkość mieszadła w polimeryzatorze ustala się na 8 obrotów na 1 minutę. Temperaturę reakcji w polimeryzatorze podnosi się i utrzymuje na poziomie 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,5 kG/cm². Czas trwania procesu polimeryzacji wynosi 12 godzin, co w rezultacie daje całkowity czas trwania reakcji — 15 godzin. Otrzymuje się polimer z wydajnością 64,6% w postaci proszku o wskaźniku K = 62 według Fikentscher'a, o pozornym ciężarze właściwym 0,57 i granulacji jak niżej.

Tablica II

Wielkość oczek w sicie (mikrony)	630	500	400	315	250	200	160	100
% przesiewu	97	97	96	96	95	91	3	1

Podczas gdy, jak podano w tablicy I w przykładzie I, 49% polimeru ma wymiary ziaren mniejsze od 160 mikronów, to w tym przykładzie 88% polimeru ma wymiary ziaren w granicach 160 do 200 mikronów. Otrzymuje się w ten sposób zróżnicowanie granulacji oraz zwiększenie wymiarów cząstek.

Przykład III. W przykładzie tym opisano sposób wykonania procesu według wynalazku. Do pre-

polimeryzacji stosuje się monomer w ilości jednej trzeciej części masy reakcyjnej poddawany polimeryzacji końcowej. Aparatura stosowana w tym przykładzie jest taka sama, jak w przykładzie I.

Do prepolimeryzatora uprzednio odpowietrzonego za pomocą 8 kg chlorku winylu wprowadza się 75 kg chlorku winylu i 13,5 g dwunitrylu kwasu azodwuzomasłowego jako katalizatora, co odpowiada 0,018‰ w odniesieniu do wprowadzonego monomeru. Prędkość mieszadła w prepolimeryzatorze ustala się na 710 obrotów na minutę. Temperaturę reakcji podnosi się i utrzymuje na poziomie 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,5 kG/cm². Po 3 godzinnej prepolimeryzacji mieszaninę przenosi się do polimeryzatora, który uprzednio odpowietrzono za pomocą 15 kg chlorku winylu i wprowadza 150 kg chlorku winylu i 27 g dwunitrylu kwasu azodwuzomasłowego jako katalizatora czyli 0,018‰ w stosunku do wprowadzanego monomeru. Czas przeniesienia mieszaniny z prepolimeryzatora wynosi niecałą minutę.

Prędkość mieszadła w polimeryzatorze ustala się na 8 obrotów na minutę. Temperaturę reakcji w polimeryzatorze podnosi się i utrzymuje na poziomie 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,5 kG/cm². Czas trwania polimeryzacji wynosi 12 godzin, co w rezultacie daje całkowity okres trwania reakcji 15 godzin. Otrzymuje się polimer z wydajnością 70,4‰ w postaci proszku o wskaźniku K = 62 według Fikentscher'a, o pozornym ciężarze właściwym 0,54 i granulacji jak niżej.

Tablica III

Wielkość oczek w sicie (mikrony)	630	500	400	315	250	200	160	100
%przesiewu	100	99	98	97	95	20	7	1

Jak z tego wynika, otrzymany polimer różni się w granulacji w większym stopniu od polimeru z przykładu I niż z przykładu II, przy czym 75‰ polimeru ma wymiary ziaren w granicach od 200 — 250 mikronów.

Przykład IV. W przykładzie tym opisano ulepszony proces według wynalazku, w którym ilość uzupełniającą monomeru przeznaczonego do wytworzenia masy reakcyjnej wprowadza się do prepolimeryzatora w taki sposób, aby odpowietrzyć aparaturę. Stosuje się aparaturę taką samą, jak w przykładzie I.

Do prepolimeryzatora odpowietrzonego uprzednio za pomocą 8 kg chlorku winylu wprowadza się 75 kg chlorku winylu i 13,5 g dwunitrylu kwasu azodwuzomasłowego jako katalizatora, co odpowiada 0,018‰ w odniesieniu do wprowadzonego monomeru. Temperatura mieszaniny reakcyjnej podnosi się szybko do 62°C co odpowiada ciśnieniu 9,5 kG/cm² w prepolimeryzatorze. Po 3 godzinnej prepolimeryzacji mieszaninę przenosi się do polimeryzatora, który uprzednio odpowietrzono za pomocą 15 kg chlorku winylu i wprowadza 27 g dwunitrylu kwasu azodwuzomasłowego jako katalizatora, przy czym ilość tę obliczono w odniesieniu do ilości monomeru uzupełniającego. Po przeniesieniu mieszaniny z prepolimeryzatora do aparatury polimeryzacyjnej w czasie krótszym od jednej

minuty, zamyka się połączenie między prepolimeryzatorem i polimeryzatorom za pomocą zaworu umieszczonego przy wlocie do polimeryzatora. Następnie do prepolimeryzatora wprowadza się przy pomocy pompy 165 kg chlorku winylu. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej utrzymuje się na poziomie 62°C. Przeniesienie chlorku winylu wykorzystane jest do odpowietrzenia prepolimeryzatora. Całkowity czas przenoszenia i odpowietrzania wynosi 10 minut. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej w polimeryzatorze podnosi się i utrzymuje na poziomie 62°C, prędkość mieszadła w polimeryzatorze ustala się na 8 obrotów na minutę. Czas trwania procesu polimeryzacji wynosi 12 godzin i 30 minut, co w rezultacie daje całkowity czas trwania reakcji 15 godzin i 30 minut. Otrzymuje się polimer z wydajnością 69,6‰ w postaci proszku o wskaźniku K = 62 według Fikentscher'a, o pozornym ciężarze właściwym 0,55 i granulacji jak niżej.

Tablica IV

Wielkość oczek w sicie (mikrony)	630	500	400	315	250	200	160	100
%przesiewu	99	98	97	95	94	25	9	1

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

Poniżej przedstawia się dwa przykłady wykonania procesu według wynalazku w aparaturze o dużej pojemności.

Przykład V. Do pionowego prepolimeryzatora ze stali nierdzewnej o pojemności 2 m³, zaopatrzonego w mieszadło szybkoobrotowe turbinowe „Typhon” o średnicy 350 mm i prędkości obrotów ustalonej na 700 obrotów na minutę, wprowadza się 1700 kg chlorku winylu i 96,36 g nadtlenu acetylocykloheksanosulfonylu w skrócie „NACHS” jako katalizatora, co odpowiada 6,8 g albo 0,0004‰ aktywnego tlenu w odniesieniu do monomeru. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej podnosi się do 55°C, co odpowiada ciśnieniu 8 kG/cm². Po 1 godzinie i 15 minutach prepolimeryzacji, przy stopniu konwersji monomeru wynoszącym 9,2‰, mieszaninę monomeru i polimeru przenosi się do autoklawu nieruchomego poziomego ze stali nierdzewnej o pojemności 12 m³ wyposażonego w mieszadło typu „Ribbon Blender” obracającego się z prędkością 5 obrotów na minutę. Prepolimeryzator odpowietrza się za pomocą 500 kg chlorku winylu, który następnie przenosi się do polimeryzatora. W ten sposób aparatura przygotowana jest do ponownej prepolimeryzacji. Pozostałą część monomeru, czyli 1200 kg chlorku winylu przeznaczonego do uzupełnienia mieszaniny reakcyjnej poddawanej polimeryzacji wprowadza się do polimeryzatora o pojemności 12 m³ dodając równocześnie 2210 g nadtlenu lauroilu jako katalizatora, co odpowiada 0,065‰ w odniesieniu do całkowitej ilości wprowadzonego monomeru. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej podnosi się szybko do 55°C, co odpowiada ciśnieniu 8 kG/cm² w polimeryzatorze. Czas reakcji wynosi 17 godzin. Nieprzereagowany monomer usuwa się następnie przez odparowanie. Otrzymuje się polimer z wydajnością 70,3‰ w postaci proszku, o po-

zornym ciężarze właściwym 0,50 i wskaźniku $K = 68$ według Fikentscher'a i granulacji jak niżej.

Tablica V

Wielkość oczek w sicie (mikrony)	630	500	400	315	250	200	160	100
% przesiewu	99	99	99	98	98	98	96	21

Wynika z tego, że 75% polimeru ma wymiary ziaren w granicach od 100 – 160 mikronów, przy czym 96% polimeru ma wymiary ziaren poniżej 160 mikronów. Porównując wyniki te z wynikami z dwóch poprzednich przykładów widać, że średnie wymiary ziaren zależne są od stosowanej aparatury.

Przykład VI. Proces prowadzi się w aparaturze opisanej w przykładzie V. Do prepolimeryzatora wprowadza się taką samą ilość monomeru i katalizatora oraz stosuje tę samą technologię jak w przykładzie V. Stopień przemiany monomeru w chwili przenoszenia mieszaniny do polimeryzatora wynosi 9,6%. Odpowietrzenie prepolimeryzatora prowadzi się jak w przykładzie V za pomocą chlorku winylu, następnie wprowadza się 2800 kg monomeru celem uzupełnienia mieszaniny reakcyjnej. W rezultacie tylko jedną trzecią część monomeru poddaje się prepolimeryzacji. Do polimeryzatora wprowadza się 3,250 kg nadtlenu lauroilu jako katalizatora, czyli 0,065% w stosunku do całej ilości monomeru. Proces polimeryzacji prowadzi się przez 15 godzin i 30 minut w temperaturze 55°C, następnie odparowuje nie przereagowany monomer. Uzyskuje się polimer z wydajnością 73% o pozornym ciężarze właściwym 0,35, o wskaźniku $K = 68$ według Fikentscher'a i granulacji jak niżej.

Tablica VI

Wielkość oczek w sicie (mikrony)	630	500	400	315	250	200	160	100
% przesiewu	97	96	94	92	85	62	22	0,5

Zaznacza się, że stosowanie do prepolimeryzacji jednej trzeciej całkowitej ilości monomeru stanowi granicę dolną, której nie powinno się przekraczać. Pozorny ciężar właściwy otrzymanego polimeru jest wyraźnie niższy, a granulacja bardziej zróżnicowana. Część wad można wyeliminować stosując do procesu prepolimeryzacji zawsze 1/3 ogólnej ilości przerabianego monomeru, lecz przy większych szybkościach w prepolimeryzatorze na przykład przy zwiększonych dwukrotnie, otrzymuje się wyniki takie, jak w przykładach III i IV.

Przykład VII. Proces kopolimeryzacji chlorku winylu i octanu winylu prowadzi się w aparaturze opisanej w przykładzie. Najpierw odpowietrza się prepolimeryzator za pomocą 160 kg chlorku winylu, po czym wprowadza się 1579,6 kg chlorku winylu, 120,4 kg octanu winylu oraz 96,36 g katalizatora „NACHS”, co odpowiada 0,0049% aktywnego tlenu w odniesieniu do monomeru. Temperaturę mieszaniny komonomeru podnosi się do 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,7 kG/cm² w prepolimeryzatorze. Po 1 godzinie i 15 minutach prepolimeryzacji

uzyskuje się stopień przemiany komonomeru 9,5%. Mieszaninę z prepolimeryzatora przenosi się do polimeryzatora o pojemności 12 m³ w sposób dotychczas stosowany. Prepolimeryzator odpowietrza się za pomocą 500 kg chlorku winylu, który wprowadza się do polimeryzatora przewodem łączącym prepolimeryzator z polimeryzatorem. W ten sposób aparatura przygotowana jest do ponownej prepolimeryzacji.

Pozostałą ilość monomerów przeznaczoną do uzupełnienia mieszaniny reakcyjnej, to znaczy 1079,6 kg chlorku winylu i 120,4 octanu winylu, wprowadza się wraz z 612 g katalizatora wolno rozkładającego się, mianowicie dwunitrylu kwasu azodwuzomasłowego, czyli 0,18% w stosunku do całkowitego wsadu komonomerów. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się szybko do 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,7 kG/cm² w polimeryzatorze. Polimeryzację prowadzi się przez 11 godzin, przy czym prędkość mieszadła typu „Ribbon Blender” ustala się na 5 obrotów na minutę. Po odgazowaniu nieprzereagowanego komonomeru otrzymuje się kopolimer z wydajnością 76,2% w odniesieniu do całej mieszaniny komonomeru o wskaźniku $K = 53$ według Fikentscher'a i pozornym ciężarze właściwym 0,69. Granulację kopolimeru przedstawiono w tablicy VII.

Tablica VII

Wielkość oczek w sicie (mikrony)	630	500	400	315	250	200	160	100
% przesiewu	99	99	98	98	94	92	88	10

Wynika z tego, że 78% kopolimeru posiada wymiary ziaren w granicach od 100 do 160 mikronów oraz, że 92% polimeru ma wymiary ziaren poniżej 200 mikronów.

Przykład VIII. W przykładzie tym opisano sposób polimeryzacji chlorku winylu w obecności jednego tylko katalizatora, a proces prepolimeryzacji prowadzi się używając wsadu monomeru przeznaczonego do przygotowania mieszaniny reakcyjnej, którą poddaje się polimeryzacji w drugim etapie.

Do pionowego prepolimeryzatora o pojemności 1 m³ po uprzednim odpowietrzeniu go przez odparowanie 75 kg chlorku winylu, wprowadza się 825 kg chlorku winylu i 150 g nitrylu kwasu azodwuzomasłowego jako katalizatora czyli 0,02% w odniesieniu do wprowadzonego monomeru. Prepolimeryzator zaopatrzony jest w mieszadło turbinowe „Typhon” o średnicy 220 mm, przy czym prędkość obrotów ustala się na 720 obrotów na minutę. Po 2 godzinach i 45 minutach prepolimeryzacji pod ciśnieniem 9,5 kG/cm², w temperaturze 62°C, przenosi się mieszaninę monomeru i polimeru do poziomego polimeryzatora obrotowego o pojemności 3 m³ zaopatrzonego w kule. Urządzenie do mieszania stanowi 50 kul o średnicy 160 mm. Prędkość obrotów mieszadła w polimeryzatorze ustala się na 8 obrotów na minutę. Czas trwania reakcji w polimeryzatorze w temperaturze 62°C wynosi 11 godzin i 15 minut. Następnie zmniejsza się prędkość obrotów do 3 obrotów na 1 minutę i usuwa nie-

przereagowany monomer przez odparowanie. Otrzymuje się polimer z wydajnością 69,2% w odniesieniu do monomeru poddawanego reakcji w postaci proszku o wskaźniku $K = 62$ według Fikentscher'a i pozornym ciężarze właściwym 0,53. Granulację polimeru przedstawiono w tablicy VIII.

Tablica VIII

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

Otrzymuje się polimer, którego 82% ziaren ma wymiary mniejsze niż 160 mikronów.

Przykład IX. W aparaturze opisanej w przykładzie VIII prowadzi się proces według odmiany sposobu według wynalazku stosując tylko jeden katalizator wprowadzając do prepolimeryzacji chlorek winylu w ilości odpowiadającej całej ilości mieszaniny reakcyjnej poddawanej procesowi polimeryzacji w toku drugiego etapu.

Do prepolimeryzatora, uprzednio odpowietrzonego przez odparowanie 50 kg chlorku winylu wprowadza się 550 kg chlorku winylu i 100 g dwunitrylu kwasu azodwuzomasłowego jako katalizator, co stanowi 0,02% w stosunku do wprowadzonego monomeru. Po prepolimeryzacji trwającej 2 godziny i 45 minut mieszaninę reakcyjną przenosi się do polimeryzatora, do którego uprzednio wprowadzono 550 kg chlorku winylu i który odpowietrzono przez odparowanie 50 kg chlorku winylu. Równocześnie wprowadza się do polimeryzatora 100 g dwunitrylu kwasu azodwuzomasłowego jako katalizator, czyli 0,01% w odniesieniu do masy reakcyjnej poddawanej polimeryzacji w temperaturze 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,7 kG/cm². Proces polimeryzacji prowadzi się przez 11 godzin i 45 minut, następnie usuwa nieprzereagowany monomer otrzymując polimer z wydajnością 69,8%, którego pozorny ciężar właściwy wynosi 0,55. Granulację otrzymanego polimeru przedstawiono w tablicy IX.

Tablica IX

Wielkość oczek w sicie (mikrony)	630	500	400	315	250	200	160	100
% przesiewu	99	99	98	97	95	90	85	2

Wynika z tego, że granulacja otrzymanego polimeru mieści się w wąskich granicach, bowiem 85% polimeru ma wymiary ziaren mniejsze niż 160 mikronów, a 83% polimeru ma wymiary ziaren w granicach między 100 i 160 mikronów.

Przykład X. Wytwarzanie polimeru z chlorku winylu przeprowadza się w takiej samej aparaturze jak w przykładzie VIII, przy czym prepolimeryzację wykonuje się za pomocą monomeru w ilości stanowiącej tylko połowę monomeru użytego do przygotowania mieszaniny reakcyjnej poddawanej procesowi polimeryzacji końcowej, przy czym proces prepolimeryzacji prowadzi się w obecności katalizatora szybko rozkładającego się, a proces polimeryzacji w obecności katalizatora wolno rozkładającego się. Po odpowietrzeniu aparatury przez odparowanie w niej 50 kg chlorku winylu do pre-

polimeryzatora wprowadza się 550 kg chlorku winylu oraz 27,75 g nadtlenu acetylocykloheksanosulfonilu, co odpowiada 0,0004% aktywnego tlenu w odniesieniu do wprowadzonego monomeru. Po prepolimeryzacji trwającej 1 godzinę i 15 minut, prowadzonej w temperaturze 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,7 kG/cm² szybko rozkładający się katalizator ulega praktycznie biorąc zużyciu, mieszaninę reakcyjną przenosi się do polimeryzatora uprzednio poddanego odpowietrzeniu, a ponadto wprowadza do niego 500 kg chlorku winylu i 200 g dwunitrylu kwasu azodwuzomasłowego jako katalizatora wolno rozkładającego się, co odpowiada 0,02% w stosunku do mieszaniny reakcyjnej. Proces polimeryzacji prowadzi się przez 11 godzin w temperaturze 62°C co odpowiada ciśnieniu 9,7 kG/cm² w polimeryzatorze. Pod odparowaniem nieprzereagowanego monomeru otrzymuje się polimer z wydajnością 70,2%, którego pozorny ciężar właściwy wynosi 0,55. Granulację polimeru przedstawiono w tablicy X.

Tablica X

Wielkość oczek w sicie (mikrony)	630	500	400	315	250	200	160	100
% przesiewu	99	99	98	98	96	92	88	4

Porównując wyniki otrzymane w przykładach VIII, IX, X stwierdza się co następuje:

przy takim samym całkowitym stopniu przemiany całkowity czas trwania reakcji jest krótszy w przykładzie X, gdy proces prowadzi się w obecności dwóch katalizatorów, a granulacja otrzymanego według przykładu X polimeru mieści się w bardzo wąskich granicach, bowiem 88% polimeru ma wymiary ziaren poniżej 160 mikronów, a 84% polimeru ma wymiary ziaren w granicach 100–160 mikronów.

Przykład XI. W przykładzie tym stosuje się aparaturę opisaną w przykładzie VIII. Proces prepolimeryzacji prowadzi się stosując monomer z chlorku winylu w ilości stanowiącej 1/3 ilości mieszaniny reakcyjnej poddawanej następnie procesowi polimeryzacji. Ponadto stosuje się dwa katalizatory: katalizator szybko rozkładający się w procesie prepolimeryzacji i katalizator wolno rozkładający się w procesie polimeryzacji.

Do prepolimeryzatora po uprzednim odpowietrzeniu aparatury przez odparowanie 35 kg chlorku winylu, wprowadza się 385 kg chlorku winylu i 19,425 kg nadtlenu acetylocykloheksanosulfonilu, co odpowiada 0,0004% aktywnego tlenu w odniesieniu do wprowadzonego monomeru. Po prepolimeryzacji trwającej 1 godzinę i 15 minut prowadzonej przy mieszaniu z prędkością 720 obrotów na minutę w temperaturze 62°C oraz pod ciśnieniem wynoszącym 9,7 kG/cm² katalizator szybko rozkładający się ulega praktycznie biorąc zużyciu. Mieszaninę reakcyjną przenosi się do uprzednio odpowietrzonego polimeryzatora i wprowadza 700 kg chlorku winylu oraz 140 g nitrylu kwasu azodwuzomasłowego jako wolno rozkładający się katalizator. Reakcję prowadzi się przez 12 godzin w temperaturze 62°C pod ciśnieniem 9,7 kG/cm² w polimeryzatorze. Po odgazowaniu nieprzereagowane-

go monomeru, otrzymuje się polimer z wydajnością 69,3% w postaci proszku, którego pozorny ciężar właściwy wynosi 0,47. Granulację otrzymanego polimeru przedstawiono w tablicy XI.

Tablica XI

Wielkość oczek w sicie (milkrony)	630	500	400	315	250	200	160	100
% przesiewu	99	99	98	98	98	94	80	5

Porównując wyniki otrzymane według przykładów VIII, IX, X i XI stwierdza się, co następuje: pozorny ciężar właściwy polimeru otrzymanego według przykładu XI jest mniejszy od ciężarów podanych w przykładach VIII, IX i X. Granulacja polimeru otrzymanego według przykładu XI nie mieści się w wąskich granicach, a średnia wielkość ziarna polimeru jest wyższa, ponieważ tylko 80% polimeru ma wymiary ziaren mniejsze niż 200 mikronów, a 55% polimeru ma wymiary ziaren zawarte w granicach 160–200 mikronów. Prowadząc proces jak wyżej, lecz przy prędkości obrotów w czasie procesu prepolimeryzacji ustalonej na 1420 obrotów na minutę otrzymuje się produkt o granulacji przedstawionej w tablicy XI bis.

Tablica XI bis

Wielkość oczek w sicie (milkrony)	630	500	400	315	250	200	160	100
% przesiewu	99	99	99	98	96	90	80	5

Pozorny ciężar właściwy otrzymanego polimeru wynosi 0,47 lecz granulacja jego mieści się w węższych granicach niż polimeru przedstawiono w tablicy XI. Istotnie 90% polimeru ma wymiary ziaren mniejsze niż 200 mikronów, 80% polimeru ma wymiary ziaren mniejsze niż 160 mikronów, a 75% polimeru ma wymiary ziaren zawarte w granicach od 100 do 160 mikronów.

Przykład XII. W przykładzie tym w aparaturze stosowanej w przykładzie VIII prowadzi się proces kopolimeryzacji zestawu monomeru chlorku winylu oraz innego komonomeru, w danym przypadku octanu winylu. Do prepolimeryzacji stosuje się ilość zestawu komonomeru odpowiadającą połowie ilości mieszaniny reakcyjnej poddawanej kopolimeryzacji.

Do prepolimeryzatora odpowietrzonego przez odparowanie 50 kg chlorku winylu wprowadza się 525 kg chlorku winylu i 25 kg octanu winylu, oraz dodaje się 27,75 g nadtlenku acetyloheksanosulfonury, co odpowiada 0,0004% aktywnego tlenu w odniesieniu do wprowadzonego monomeru. Po prepolimeryzacji trwającej 1 godzinę i 15 minut prowadzonej przy prędkości obrotów mieszadła wynoszącej 720 obrotów na minutę, w temperaturze 62°C oraz pod ciśnieniem 9,7 kG/cm² katalizator szybko rozkładający się zostaje praktycznie biorąc zużyty. Mieszaninę reakcyjną wprowadza się do uprzednio odpowietrzonego polimeryzatora i dodaje 475 kg chlorku winylu, 25 kg octanu winylu oraz 200 g dwunitrylu kwasu azodwuwizomasłowego jako katalizatora, co odpowiada 0,02% w stosunku do wprowadzonego całego wsadu. Reakcję prowadzi się 10 godzin w temperaturze 62°C, co odpowiada

ciśnieniu 9,7 kG/cm², tak, iż całkowity czas trwania reakcji wynosi 11 godzin i 15 minut. Po odgazowaniu nieprzereagowanego monomeru, uzyskuje się kopolimer z wydajnością 73,2% o pozornym ciężarze właściwym 0,66, oraz wskaźniku K = 56 według Fikentscher'a. Granulację otrzymanego kopolimeru przedstawiono w tablicy XII.

Tablica XII

Wielkość oczek w sicie (milkrony)	630	500	400	315	250	200	160	100
% przesiewu	99	99	98	98	95	87	72	2

Przykład XIII. W przykładzie tym dla celów porównawczych podano proces polimeryzacji chlorku winylu w dwóch etapach, a mianowicie prepolimeryzacji i polimeryzacji właściwej wykonanych w obecności jednego katalizatora dla całej mieszaniny reakcyjnej.

Do pionowego prepolimeryzatora ze stali nierdzewnej o pojemności 200 litrów, zaopatrzonego w mieszadło turbinowe „Typhon” po uprzednim odpowietrzeniu aparatury przez odparowanie 17 kg chlorku winylu, wprowadza się 187 kg chlorku winylu i 30,6 g dwunitrylu kwasu azodwuwizomasłowego jako katalizatora, co stanowi 0,018% w stosunku do wprowadzonego monomeru. Prędkość obrotów mieszadła w prepolimeryzatorze ustala się na 720 obrotów na minutę. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej podnosi się szybko do 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,7 kG/cm² w prepolimeryzatorze. Po prepolimeryzacji trwającej 3 godziny mieszaninę monomeru i prepolimeru przenosi się grawitacyjnie przewodem z nierdzewnej stali o średnicy około 50 mm do polimeryzatora, którym jest nieruchomy autoklaw ze stali nierdzewnej, o pojemności 500 litrów o osi poziomej zaopatrzonej w mieszadło z ramą ciągłą. Prędkość mieszadła ustala się na 30 obrotów na minutę. Przed wprowadzeniem mieszaniny monomeru i prepolimeru, usuwa się z polimeryzatora tlen przez odparowanie 20 kg chlorku winylu. W podwójnym płaszczu polimeryzatora cyrkuluje zimna woda w celu osiągnięcia możliwie największego spadku temperatury w chwili przenoszenia mieszaniny prepolimeru i monomeru oraz spadku ciśnienia między prepolimeryzátorem i polimeryzátorem. Czas przenoszenia mieszaniny wynosi niecałą minutę. W chwili zakończenia przenoszenia, zamyka się połączenie między prepolimeryzátorem i polimeryzátorem za pomocą przewidzianego do tego celu zaworu. Temperaturę mieszaniny podnosi się szybko w czasie reakcji do 62°C i prowadzi proces polimeryzacji w ciągu 13 godzin. Po odparowaniu nieprzereagowanego monomeru, uzyskuje się polimer z wydajnością 70% w postaci proszku o wskaźniku K = 62 według Fikentscher'a, o pozornym ciężarze właściwym 0,56. Granulację produktu przedstawiono w tablicy XIII.

Tablica XIII

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

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

Do prepolimeryzatora, po uprzednim odpowietrzeniu aparatury przez odparowanie 10 kg chlorku winylu, wprowadza się 110 kg chlorku winylu, 20 g dwunitrylu kwasu azodwuzomasłowego jako katalizatora, co stanowi 0,02% w stosunku do części monomeru poddawanej prepolimeryzacji. Warunki reakcji, to jest temperatura, ciśnienie, prędkość obrotów mieszadła są takie same jak opisane w przykładzie XIII. Po prepolimeryzacji trwającej 2 godziny i 45 minut mieszaninę reakcyjną przenosi się do polimeryzatora uprzednio odpowietrzonego, po czym wprowadza się 100 kg chlorku winylu i 20 g nitrylu kwasu azodwuzomasłowego, co odpowiada 0,02% w odniesieniu do całej masy reakcyjnej. Prędkość mieszadła z ramą ciągłą ustala się na 30 obrotów na minutę. Proces polimeryzacji prowadzi się przez 12 godzin i 15 minut, co w rezultacie daje całkowity czas trwania reakcji 15 godzin. Po odgazowaniu nieprzereagowanego monomeru uzyskuje się polimer sproszkowany z wydajnością 71,8%, o wskaźniku $K = 62$ według Fikentscher'a, którego pozorny ciężar właściwy wynosi 0,55. Granulację otrzymanego polimeru przedstawiono w tablicy XIV.

Tablica XIV

Wielkość oczek w sicie (mikrony)	630	500	400	315	250	200	160	100
%przesiewu	99	99	98	97	95	93	90	1

Jak z powyższego wynika polimer stanowi produkt o granulacji mieszczącej się w węższych granicach i w pewnym stopniu korzystniejszej niż granulacja produktu otrzymanego według przykładu XIII. Praktycznie biorąc posiada 89% polimeru ma wymiary ziaren w granicach od 100 do 160 mikronów.

Przykład XV. Prepolimeryzację prowadzi się w obecności katalizatora szybko rozkładającego się, a polimeryzację mieszaniny reakcyjnej w obecności katalizatora wolno rozkładającego się, przy czym warunki reakcji stosuje się takie same jak w przykładzie XIV. Aparatura stosowana w tym przykładzie jest taka sama, jak w przykładzie XIII.

Do prepolimeryzatora, uprzednio odpowietrzonego przez oddestylowanie 10 kg chlorku winylu, wprowadza się 110 kg chlorku winylu i 5,55 g nadtlenu acetylocykloheksanosulfonylu jako katalizatora, co odpowiada 0,0004% aktywnego tlenu w odniesieniu do wprowadzonego monomeru. Podobnie jak w przykładach poprzednich ustala się prędkość mieszadła typu „Typhon” na 720 obrotów na minutę. Temperaturę podnosi się szybko i utrzymuje na poziomie 62°C, co odpowiada ciśnieniu w aparaturze 9,7 kG/cm². Po prepolimeryzacji trwającej 1 godzinę i 15 minut szybko rozkładający się katalizator ulega zniszczeniu i mieszaninę reakcyjną przenosi się do uprzednio odpowietrzonego polimeryzatora, do którego wprowadza się 100 kg chlorku winylu i 40 g dwunitrylu kwasu azodwuzomasłowego jako katalizatora wolno rozkładającego się,

co odpowiada 0,02% w stosunku do masy reakcyjnej poddawanej procesowi polimeryzacji. Prędkość mieszadła z ramą ciągłą ustala się na 30 obrotów na minutę. Temperaturę podnosi się i utrzymuje na 62°C, co odpowiada ciśnieniu w aparaturze 9,7 kG/cm². Proces polimeryzacji prowadzi się przez 11 godzin i 30 minut, co w rezultacie daje całkowity czas trwania reakcji 12 godzin i 45 minut. Po odgazowaniu nieprzereagowanego monomeru otrzymuje się polimer w postaci proszku z wydajnością 70,6%, o wskaźniku $K = 62$ według Fikentscher'a, którego pozorny ciężar właściwy wynosi 0,56. Granulację otrzymanego produktu przedstawiono w tablicy XV.

Tablica XV

Wielkość oczek w sicie (mikrony)	630	500	400	315	250	200	160	100
%przesiewu	99	99	99	98	97	92	90	2

Porównując wyniki uzyskane według przykładów XIII, XIV i XV stwierdza się co następuje: przy jednakowym stopniu przemiany osiąga się najkrótszy całkowity czas reakcji w przykładzie XV przy zastosowaniu dwóch katalizatorów, a poza tym granulacja polimeru otrzymanego według przykładu XV mieści się w bardzo wąskich granicach. I tak 90% polimeru ma wymiary ziaren mniejsze niż 160 mikronów, a 88% polimeru ma wymiary ziarna mieszczące się w granicach 100–160 mikronów.

Przykład XVI. W przykładzie tym stosuje się aparaturę opisaną w przykładzie XIII, a do procesu prepolimeryzacji stosuje się chlorek winylu w ilości stanowiącej 1/3 ilości mieszaniny reakcyjnej poddawanej później polimeryzacji. Ponadto stosuje się w tym procesie dwa katalizatory, jeden szybko rozkładający się przeznaczony do prepolimeryzacji, a drugi wolno rozkładający się do polimeryzacji.

Do prepolimeryzatora wprowadza się 77 kg chlorku winylu (odpowietrzenie aparatury przeprowadzono uprzednio przez odparowanie 7 kg chlorku winylu) i 3,885 g nadtlenu acetylocykloheksanosulfonylu, co odpowiada 0,0004% aktywnego tlenu w stosunku do wprowadzonego monomeru. Po prepolimeryzacji trwającej 1 godzinę i 15 minut przeprowadzonej przy prędkości mieszadła wynoszącej 720 obrotów na 1 minutę w temperaturze 62°C i przy ciśnieniu w aparaturze 9,7 kG/cm², katalizator szybko rozkładający się praktycznie zostaje zużyty, a mieszaninę reakcyjną przenosi się do polimeryzatora uprzednio odpowietrzonego, do którego wprowadzono 140 kg chlorku winylu i 42 g dwunitrylu kwasu azodwuzomasłowego jako katalizatora wolno rozkładającego się, co odpowiada 0,02% w odniesieniu do całkowitej ilości wprowadzonego monomeru. Reakcję prowadzi się 12 godzin i 30 minut w temperaturze 62°C, co odpowiada ciśnieniu w aparaturze 9,7 kG/cm². Po odparowaniu nieprzereagowanego monomeru uzyskuje się polimer z wydajnością 69,7% o pozornym ciężarze właściwym 0,49. Granulację otrzymanego produktu przedstawiono w tablicy XVI.

15
Tablica XVI

Wielkość oczek w sicie (mikrony)	630	500	400	315	250	200	160	100
% przesiewu	99	98	98	97	92	78	22	4

Porównując wyniki otrzymane w przykładach XIII, XIV, XV i XVI należy stwierdzić co następuje:

pozorny ciężar właściwy polimeru otrzymanego według przykładu XVI jest mniejszy, niż ciężar polimerów otrzymanych według przykładów XIII, XIV i XV. Granulacja polimeru otrzymanego według przykładu XVI mieści się w szerokich granicach, a średnia wielkość ziaren polimeru jest większa, ponieważ tylko 78% polimeru ma wymiary ziaren mniejsze niż 200 mikronów, a 56% polimeru posiada wymiary ziaren w granicach 160–200 mikronów.

Proces prowadzi się według parametrów wyżej podanych lecz stosuje mieszanie w czasie prepolimeryzacji z prędkością 1440 obrotów na minutę. Uzyskuje się przy tym polimer o granulacji przedstawionej w tablicy XVI bis.

Tablica XVI bis

Wielkość oczek w sicie (mikrony)	630	500	400	315	250	200	160	100
% przesiewu	99	99	99	98	97	91	78	4

Pozorny ciężar właściwy otrzymanego polimeru wynosi również 0,49, a granulacja polimeru mieści się w węższych granicach. I tak 91% polimeru posiada wymiary ziaren poniżej 200 mikronów, 78% poniżej 160 mikronów, a 74% polimeru ma wymiary ziaren w granicach od 100–160 mikronów.

Przykład XVII. Proces opisany w tym przykładzie prowadzi się w aparaturze opisanej w przykładzie XIII. Przykład ten dotyczy procesu kopolimeryzacji, zwłaszcza komonomeru składającego się z chlorku winylu i octanu winylu. Prekopolimeryzację prowadzi się stosując komonomer w ilości odpowiadającej połowie masy reakcyjnej poddawanej kopolimeryzacji.

Do prepolimeryzatora odpowietrzonego przez odparowanie 10 kg chlorku winylu wprowadza się 105 kg chlorku winylu, 5 kg octanu winylu i 5,55 g nadtlenu acetylocykloheksanosulfonylu, co odpowiada 0,0004% aktywnego tlenu w stosunku do przerabianych monomerów. Po prepolimeryzacji trwającej 1 godzinę i 15 minut prowadzonej przy prędkości mieszadła 720 obrotów na minutę, w temperaturze 62°C i ciśnieniu 9,7 kG/cm² katalizator szybko rozkładający się ulega praktycznie biorąc całkowitemu rozkładowi, mieszaninę reakcyjną przenosi się do polimeryzatora uprzednio odpowietrzonego, do którego wprowadza się 95 kg chlorku winylu, 5 kg octanu winylu i 40 g dwunitrylu kwasu azodwumazłowego jako katalizatora wolno rozkładającego się, co odpowiada 0,02% w odniesieniu do całego wsadu. Reakcję prowadzi się 10 godzin i 15 minut w temperaturze 62°C, co odpowiada ciśnieniu w aparaturze 9,7 kG/cm², co w rezultacie daje całkowity czas trwania reakcji 11 godzin i 30 minut. Po odpowietrzeniu i usunięciu nieprzereagowanego monomeru otrzymuje się kopolimer z wydajnością 75,2%, o pozornym ciężarze

właściwym 0,68 i wskaźniku K = 56 według Fikentscher'a. Granulację otrzymanego kopolimeru przedstawiono w tablicy XVII.

Tablica XVII

Wielkość oczek w sicie (mikrony)	630	500	400	315	250	200	160	100
% przesiewu	99	98	98	96	94	85	62	1

Wynika z tego, że 85% kopolimeru ma wymiary ziaren mniejsze niż 200 mikronów, a 61% kopolimeru ma wymiary ziaren w granicach 100–160 mikronów.

Przykład XVIII. W przykładzie tym podaje się dla porównania sposób polimeryzacji 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, zaopatrzonej w mieszadło turbinowe typu „Typhon” o średnicy 180 mm, przy czym prędkość mieszadła ustala się na 710 obrotów na minutę, wprowadza się 187 kg monomeru (odpowietrzenie prepolimeryzatora przeprowadza się przez odparowanie 17 kg chlorku winylu) oraz 30,6 g czyli 0,018% w stosunku do monomeru, dwunitrylu kwasu azodwumazłowego jako katalizatora. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej podnosi się szybko do 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,7 kG/cm² w prepolimeryzatorze. Po dwugodzinnej prepolimeryzacji wsad monomer/polimer przenosi się grawitacyjnie do polimeryzatora, który stanowi autoklaw poziomy nieruchomy o pojemności 500 litrów, zaopatrzony w mieszadło z ramą przerywaną, przy czym segmenty ramy posiadają skrobaki stykające się ze ścianami polimeryzatora. Przed wprowadzeniem zestawu monomer/polimer usuwa się tlen z polimeryzatora przez odgazowanie 20 kg chlorku winylu. W płaszczu polimeryzatora cyrkuluje zimna woda w celu uzyskania możliwie największego spadku temperatury oraz ciśnienie między aparatem do prepolimeryzacji i aparatem do polimeryzacji w czasie przenoszenia wsadu monomer/polimer. Czas przenoszenia wynosi niecałą minutę. Prędkość mieszadła podczas reakcji ustala się na 8 obrotów na minutę. Temperaturę mieszaniny utrzymuje się na poziomie 62°C i prowadzi polimeryzację w ciągu 14 godzin. Następnie usuwa się nieprzereagowany monomer i po opróżnieniu polimeryzatora otrzymuje się polimer w postaci proszku z wydajnością 72,6% w odniesieniu do monomeru, posiadający wskaźnik K = 0,62 według Fikentscher'a. Pozorny ciężar właściwy polimeru wynosi 0,58. Granulację polimeru przedstawiono w tablicy XVIII.

Tablica XVIII

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 XIX. Aparatura stosowana w tym przykładzie jest taka sama jak w przykładzie XVIII. Ilość chlorku winylu poddawanej prepolimeryzacji stanowi połowę mieszaniny reakcyjnej, którą następnie poddaje się polimeryzacji.

Do prepolimeryzatora uprzednio odpowietrzonego przez odparowanie 10 kg chlorku winylu wprowadza się 110 kg chlorku winylu oraz 20 g dwunitrylu kwasu azodwuzomasłowego jako katalizatora, co odpowiada 0,02% w odniesieniu do wprowadzonego wsadu. Warunki prepolimeryzacji, temperatura, ciśnienie, prędkość mieszania są takie same jak w przykładzie XVIII. Po 2,5 godzinach prepolimeryzacji przenosi się mieszaninę monomeru i polimeru do odpowietrzonego polimeryzatora i wprowadza się 100 kg chlorku winylu oraz 20 g dwunitrylu kwasu azodwuzomasłowego, co odpowiada 0,02% w odniesieniu do mieszaniny reakcyjnej. Prędkość mieszadła z ramą przerywaną podczas reakcji ustala się na 8 obrotów na minutę. Polimeryzację prowadzi się w ciągu 12 godzin i 45 minut, co w rezultacie daje całkowity czas trwania reakcji 15 godzin i 15 minut. Po odparowaniu nieprzereagowanego monomeru, otrzymuje się polimer w postaci proszku z wydajnością 70,7% o wskaźniku $K = 62$ według Fikentscher'a oraz o pozornym ciężarze właściwym 0,56. Granulację otrzymanego produktu przedstawiono w tablicy XIX.

Tablica XIX

Wielkość oczek w sicie (mikrony)	630	500	400	315	250	200	160	100
% przesiewu	99	98	98	97	94	92	89	2

Wynika z tego, że granulacja polimeru otrzymanego jest w tym przykładzie korzystniejsza od granulacji produktu otrzymanego według przykładu XVIII. Praktycznie biorąc 87% polimeru ma wymiary ziaren w granicach między 100–160 mikronów.

Przykład XX. Prepolimeryzację prowadzi się w obecności katalizatora szybko rozkładającego się, a polimeryzację mieszaniny reakcyjnej prowadzi się w obecności katalizatora wolno rozkładającego się w warunkach reakcji. W przykładzie tym stosuje się aparaturę opisaną w przykładzie XVIII.

Do prepolimeryzatora, uprzednio odpowietrzonego za pomocą 10 kg chlorku winylu, wprowadza się 110 kg chlorku winylu i 5,55 g nadtlenu acetyloheksanosulfonylu jako katalizatora, co odpowiada 0,0004% aktywnego tlenu w odniesieniu do wsadu monomeru, poddawane prepolimeryzacji. Podobnie jak w przykładach XVIII–XIX prędkość mieszadła „Typhon” ustala się na 710 obrotów na minutę. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej podnosi się szybko i utrzymuje na poziomie 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,7 kG/cm² w prepolimeryzatorze. Po 1 godzinie i 15 minutach prepolimeryzacji mieszaninę monomeru i polimeru przenosi się do odpowietrzonego polimeryzatora i wprowadza się 100 kg chlorku winylu i 40 g dwunitrylu kwasu azodwuzomasłowego jako katalizatora wolno rozkładającego się, co odpowiada 0,02% w odniesieniu do mieszaniny poddawanej polimeryzacji. Prędkość mieszadła z ramą przerywaną ustala się na 9 obrotów na minutę. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej podnosi się i utrzymuje na poziomie 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,7 kG/cm² w polimeryzatorze. Polimeryzację prowadzi się w ciągu 11 godzin i 15 minut, co daje w rezultacie całkowity czas trwania reakcji 12 godzin i 30 minut.

Po odparowaniu nieprzereagowanego monomeru, otrzymuje się polimer w postaci proszku z wydajnością 71,2% o wskaźniku $K = 62$ Fikentscher'a i pozornym ciężarze właściwym 0,56. Granulację otrzymanego produktu przedstawiono w tablicy XX.

Tablica XX

Wielkość oczek w sicie (mikrony)	630	500	400	315	250	200	160	100
% przesiewu	99	99	99	97	96	93	89	1

Porównując wyniki otrzymane w przykładach XVIII, XIX i XX stwierdza się, co następuje:

przy jednakowym stopniu przemiany krótszy jest czas trwania reakcji prowadzonej z dwoma katalizatorami jak w przykładzie XX. Granulacja polimeru otrzymanego według przykładu XX mieści się również w węższych granicach. I tak 89% polimeru ma wymiary ziaren mniejsze od 160 mikronów, a 88% polimeru ma wymiary ziaren mieszające się w granicach od 100 – 160 mikronów.

Przykład XXI. Proces opisany w tym przykładzie prowadzi się w aparaturze opisanej w przykładzie XVIII. Prepolimeryzację prowadzi się przy użyciu chlorku winylu w ilości wynoszącej 1/3 część mieszaniny reakcyjnej poddawanej następnie polimeryzacji. W danym przykładzie stosuje się dwa katalizatory, a mianowicie do prepolimeryzacji katalizator szybko rozkładający się, a do polimeryzacji właściwej katalizator wolno rozkładający się.

Do prepolimeryzatora uprzednio odpowietrzonego za pomocą 7 kg chlorku winylu wprowadza się 77 kg chlorku winylu i 3,885 g nadtlenu acetyloheksanosulfonylu, co odpowiada 0,0004% aktywnego tlenu w odniesieniu do wprowadzonego monomeru. Po prepolimeryzacji trwającej 1 godzinę i 15 minut, prowadzonej przy prędkości mieszadła wynoszącej 710 obrotów na minutę i w temperaturze 62°C pod ciśnieniem 9,7 kG/cm² mieszaninę monomeru i polimeru przenosi się do odpowietrzonego polimeryzatora i wprowadza się 140 kg chlorku winylu oraz 42 g dwunitrylu kwasu azodwuzomasłowego jako katalizatora, co odpowiada 0,02% w odniesieniu do całości wprowadzonego monomeru. Reakcja trwa 12 godzin i 45 minut w temperaturze 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,7 kG/cm² w polimeryzatorze. Pod odpowietrzeniem i usunięciu nieprzereagowanego monomeru otrzymuje się polimer z wydajnością 69,4% w odniesieniu do całkowitej ilości wprowadzonego monomeru, w postaci proszku, o pozornym ciężarze właściwym 0,48 i współczynnika Fikentscher'a $K = 62$. Granulację otrzymanego polimeru przedstawiono w tablicy XXI.

Tablica XXI

Wielkość oczek w sicie (mikrony)	630	500	400	315	250	200	160	100
% przesiewu	98	98	98	96	91	80	20	3

Porównując wyniki otrzymane w przykładach XVIII, XIX, XX i XXI stwierdza się, że:

pozorny ciężar właściwy polimeru otrzymanego według przykładu XXI jest mniejszy od pozornych ciężarów właściwych polimerów otrzymanych według przykładów XVIII, XIX, XX, a ponadto gra-

nulacja polimeru otrzymanego według przykładu XXI mieści się w nieco szerszych granicach i średnie wymiary ziaren są większe, bowiem tylko 80% polimeru ma wymiary ziaren większe niż 200 mikronów, a 60% polimeru ma wymiary ziaren w granicach 160–200 mikronów.

Proces prowadzi się w oparciu o wyżej podane parametry, lecz w czasie prepolimeryzacji stosuje się większą prędkość mieszadła, to jest 1420 obrotów na minutę. Granulację otrzymanego produktu przedstawiono w tablicy XXI bis.

Tablica XXI bis

Wielkość oczek w sicie (mikrony)	630	500	400	315	250	200	160	100
% przesiewu	99	99	99	97	97	92	75	5

Pozorny ciężar właściwy otrzymanego polimeru wynosi również 0,48, a granulacja jego mieści się w węższych granicach niż granulacja produktu przedstawionego w tablicy XXI. Okazuje się, że 92% polimeru ma wymiary ziaren mniejsze niż 160 mikronów, a 70% polimeru ma wymiary ziaren mieszczące się w granicach 100–160 mikronów.

Przykład XXII. Proces opisany w tym przykładzie prowadzi się również w aparaturze opisanej w przykładzie XVIII. W przykładzie tym prowadzi się kopolimeryzację chlorku winylu i octanu winylu. Do prepolimeryzacji stosuje się komonomer w ilości odpowiadającej połowie mieszaniny reakcyjnej poddawanej kopolimeryzacji.

Do prepolimeryzatora, uprzednio odpowietrzonego za pomocą 10 kg chlorku winylu, wprowadza się 105 kg chlorku winylu, 5 kg octanu winylu i 5,55 g nadtlenku acetylocykloheksanosulfonylu, co odpowiada 0,0004% aktywnego tlenu w odniesieniu do wprowadzonych monomerów. Po prepolimeryzacji trwającej 1 godzinę i 15 minut, prowadzonej przy prędkości mieszadła wynoszącej 710 obrotów na minutę, w temperaturze 62°C i pod ciśnieniem 9,7 kG/cm², mieszaninę monomerów i kopolimeru przenosi się do odpowietrzonego polimeryzatora i wprowadza się 95 kg chlorku winylu, 5 kg octanu winylu i 40 g dwunitrylu kwasu azodwuzomasłowego jako katalizatora wolno rozkładającego się, co odpowiada 0,02% w odniesieniu do całego wsadu. Reakcja trwa 10 godzin i 15 minut w temperaturze 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,7 kG/cm² w polimeryzatorze, co w rezultacie daje całkowity czas trwania reakcji 11 godzin i 30 minut. Po odparowaniu nieprzereagowanego monomeru otrzymuje się kopolimer z wydajnością 73,6% o pozornym ciężarze właściwym 0,66 o współczynniku Fikentscher'a K = 56. Granulację otrzymanego kopolimeru przedstawiono w tablicy XXII.

Tablica XXII

Wielkość oczek w sicie (mikrony)	630	500	400	315	250	200	160	100
% przesiewu	99	98	97	96	92	84	58	2

Wynika z tego, że 84% polimeru ma wymiary ziaren mniejsze od 200 mikronów, a 56% polimeru ma wymiary ziaren w granicach 100–160 mikronów.

Przykład XXIII. W przykładzie tym opisano

dla porównania sposób polimeryzacji chlorku winylu w dwóch etapach, a mianowicie prepolimeryzacji i polimeryzacji właściwej, w obecności tylko jednego katalizatora w całej masie reakcyjnej.

Do pionowego prepolimeryzatora ze stali nierdzewnej o pojemności 1000 litrów, zaopatrzonego w mieszadło typu „Typhon” o średnicy 300 mm i prędkości obrotów ustalonej na 720 obrotów na minutę (odpowietrzonego za pomocą 80 kg chlorku winylu) wprowadza się 880 kg chlorku winylu i 144 g czyli 0,018% w odniesieniu do monomeru dwunitrylu kwasu azodwuzomasłowego jako katalizatora. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej podnosi się szybko do 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,7 kG/cm² w prepolimeryzatorze. Po dwugodzinnej prepolimeryzacji mieszaninę monomeru i polimeru przenosi się grawitacyjnie do pionowego autoklawu nieruchomego ze stali nierdzewnej o pojemności 2 m³ wyposażonego w mieszadło składające się z taśmy ze stali nierdzewnej zwiniętej w postaci linii śrubowej poruszającej się w pobliżu ścian autoklawu. Przed wprowadzeniem mieszaniny monomeru i polimeru odpowietrza się autoklaw przez odparowanie w nim 80 kg chlorku winylu. Czas przenoszenia mieszaniny trwa około 1 minuty. Prędkość mieszadła w polimeryzatorze podczas reakcji ustala się na 10 obrotów na minutę. Temperaturę mieszaniny podnosi się do 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,7 kG/cm² w polimeryzatorze. Polimeryzacja trwa 13 godzin, co w rezultacie daje całkowity czas trwania reakcji 15 godzin. Otrzymuje się polimer w postaci proszku z wydajnością 70,8% o wskaźniku Fikentscher'a K = 62. Pozorny ciężar właściwy polimeru wynosi 0,52.

Granulację otrzymanego polimeru przedstawiono w tablicy XXIII.

Tablica XXIII

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

Granulacja otrzymanego polimeru mieści się w wąskich granicach, przy czym większa część polimeru ma wymiary ziaren większe od 100 mikronów, a mniejsze niż 160 mikronów. Podobne wyniki otrzymuje się ustalając prędkość mieszadła w polimeryzatorze na 5 obrotów na minutę.

Przykład XXIV. W przykładzie tym stosuje się aparaturę opisaną w przykładzie XXII. Ilość chlorku winylu wprowadzanego do prepolimeryzatora stanowi połowę ilości mieszaniny reakcyjnej poddawanej później procesowi polimeryzacji.

Do prepolimeryzatora uprzednio odpowietrzonego za pomocą 50 kg chlorku winylu, wprowadza się 550 kg chlorku winylu i 100 g dwunitrylu kwasu azodwuzomasłowego jako katalizatora, co odpowiada 0,02% w odniesieniu do ilości wprowadzonego monomeru. Warunki reakcji, temperatura, ciśnienie, prędkość mieszadła są takie same jak w przykładzie XXIII. Po dwugodzinnej prepolimeryzacji mieszaninę monomeru i polimeru przenosi się do odpowietrzonego polimeryzatora, do którego uprzednio wprowadzono 550 kg chlorku winylu i 100 g nitrylu kwasu azodwuzomasłowego, co odpowiada 0,01% w odniesieniu do mieszaniny reakcyjnej poddawanej polimeryzacji. Prędkość mieszadła,

składającego się z taśmy zwiniętej w postaci linii śrubowej poruszającej się w pobliżu ścian autoklawu, ustala się na 10 obrotów na minutę. Polimeryzacja trwa 12 godzin, co w rezultacie daje całkowity czas trwania reakcji 14 godzin. Po odpowietrzeniu i usunięciu nieprzereagowanego monomeru otrzymuje się polimer w postaci proszku z wydajnością 73,2%, o wskaźniku Fikentscher'a $K = 62$ i pozornym ciężarze właściwym 0,62. Granulację otrzymanego polimeru przedstawiono w tabeli XXIV.

Tabela XXIV

Wielkość oczek w sicie (mikrony)	630	500	400	315	250	200	160	100
% przesiewu	99	99	99	98	97	90	88	1

Porównując otrzymane wyniki z wynikami według przykładu XXII stwierdza się co następuje:

Pozorny właściwy ciężar polimeru otrzymanego według przykładu XXIV wyraźnie przewyższa pozorny ciężar właściwy polimeru według przykładu XXIII. Ponadto granulacja polimeru mieści się w węższych granicach. 88% polimeru ma wymiary ziaren mniejsze od 160 mikronów a 87% polimeru ma wymiary ziaren w granicach 100–160 mikronów.

Przykład XXV. W przykładzie tym prepolimeryzację prowadzi się w obecności katalizatora szybko rozkładającego się, a polimeryzację mieszaniny reakcyjnej w obecności katalizatora wolno rozkładającego się w jednakowych warunkach reakcji. Aparaturę stosuje się taką samą, jak w przykładzie XXIII.

Do prepolimeryzatora, uprzednio odpowietrzonego za pomocą 50 kg chlorku winylu, wprowadza się 500 kg chlorku winylu i 27,75 kg nadtlenu acetylocykloheksanosulfonylu jako katalizatora, co odpowiada 0,0004% aktywnego tlenu w odniesieniu do wprowadzonego monomeru. Tak jak w przykładach XXIII i XXIV prędkość mieszadła ustala się na 720 obrotów na minutę. Temperaturę mieszaniny podnosi się szybko i utrzymuje na wysokości 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,7 kG/cm² w prepolimeryzatorze. Po prepolimeryzacji trwającej 1 godzinę i 15 minut mieszaninę monomeru i polimeru przenosi się do odpowietrzonego polimeryzatora zawierającego 500 kg chlorku winylu i 200 g dwunitrylu kwasu azodwuwizomasłowego jako katalizatora wolno rozkładającego się, co odpowiada 0,02% w stosunku do całości wprowadzonego chlorku winylu. Prędkość mieszadła składającego się z taśmy zwiniętej w postaci linii śrubowej przesuwającej się w pobliżu ścian autoklawu ustala się na 10 obrotów na minutę. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej podnosi się i utrzymuje przy 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,7 kG/cm² w polimeryzatorze. Polimeryzacja trwa 11 godzin i 15 minut, co w rezultacie daje całkowity czas trwania reakcji 12 godzin i 30 minut. Po odpowietrzeniu i usunięciu monomeru nieprzereagowanego otrzymuje się polimer w postaci proszku z wydajnością 72,8%, o współczynniku Fikentscher'a $K = 62$ i pozornym ciężarze właściwym 63.

Granulację otrzymanego produktu przedstawiono w tabeli XXV.

Tabela XXV

Wielkość oczek w sicie (mikrony)	630	500	400	315	250	200	160	100
% przesiewu	99	99	98	98	98	93	91	2

Porównując otrzymane wyniki z wynikami otrzymanymi w przykładach XXIII i XXIV stwierdza się co następuje:

granulacja otrzymanego polimeru mieści się także w wąskich granicach. Większa część polimeru ma wymiary ziaren większe niż 100 mikronów, a mniejsze niż 160 mikronów. Ponadto dla uzyskania zbliżonego stopnia przemiany w przykładzie tym potrzebny jest krótszy czas reakcji przy zastosowaniu dwóch katalizatorów. Pozorny ciężar właściwy polimeru otrzymanego według przykładu XXV jest analogiczny do pozornego ciężaru właściwego otrzymanego według przykładu XXIV.

Przykład XXVI. W przykładzie tym stosuje się aparaturę opisaną w przykładzie XXIII. Proces prepolimeryzacji prowadzi się z monomerem chlorku winylu stosując ilość odpowiadającą 1/3 mieszaniny reakcyjnej poddawanej później procesowi polimeryzacji. W przykładzie tym stosuje się dwa katalizatory, jeden szybko rozkładający się w procesie prepolimeryzacji, a drugi wolno rozkładający się w procesie polimeryzacji.

Do prepolimeryzatora uprzednio odpowietrzonego za pomocą 35 kg chlorku winylu wprowadza się 385 kg chlorku winylu i 19,425 kg nadtlenu acetylocykloheksanosulfonylu, co odpowiada 0,0004% aktywnego tlenu w stosunku do wprowadzonego monomeru. Po prepolimeryzacji trwającej 1 godzinę i 15 minut prowadzonej przy prędkości mieszadła wynoszącej 720 obrotów na minutę, w temperaturze 62°C i ciśnieniu 9,7 kG/cm² mieszaninę monomeru i polimeru przenosi się do odpowietrzonego polimeryzatora i wprowadza się 700 kg chlorku winylu i 210 g dwunitrylu kwasu azodwuwizomasłowego jako katalizatora wolno rozkładającego się. Reakcja trwa 11 godzin 45 minut w temperaturze 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,7 kG/cm² w polimeryzatorze. Po odpowietrzeniu i usunięciu nieprzereagowanego monomeru otrzymuje się polimer sproszkowany z wydajnością 70,2% w stosunku do całkowitej ilości wprowadzonego monomeru, wykazujący pozorny ciężar cząsteczkowy 0,50 i którego wskaźnik Fikentscher'a $K = 62$.

Granulację otrzymanego polimeru przedstawiono w tabeli XXVI.

Tabela XXVI

Wielkość oczek w sicie (mikrony)	630	500	400	315	250	200	160	100
% przesiewu	99	98	98	97	92	80	25	2

Porównując otrzymane wyniki z wynikami otrzymanymi w przykładach XXIII, XXIV i XXV stwierdza się, co następuje:

pozorny ciężar właściwy polimeru otrzymanego według przykładu XXVI jest mniejszy niż polimeru otrzymanego według przykładów XXIV i XXV; granulacja polimeru z przykładu XXVI mieści się w szerszych granicach, gdy w pierwszym stadium stosuje się 1/3 całkowitej ilości monomeru podda-

wanego reakcji oraz gdy prędkość mieszadła typu „Typhon” ustala się tylko na 720 obrotów na minutę.

Przykład XXVII. Proces prowadzi się w wyżej podanych warunkach z tym, że podczas prepolimeryzacji stosuje się zwiększoną prędkość mieszania — 1440 obrotów na minutę. Otrzymuje się granulację przedstawioną w tablicy XXVI bis.

Tablica XXVI bis

Wielkość oczek w sicie (mikrony)	630	500	400	315	250	200	160	100
% przesiewu	99	99	99	98	95	90	80	1

Pozorny ciężar właściwy otrzymanego polimeru wynosi 0,50. Granulacja otrzymanego polimeru mieści się w węższych granicach niż produktu otrzymanego według przykładu XXVI. 80% polimeru ma wymiary ziaren mniejsze od 160 mikronów, a 78% polimeru ma wymiary ziaren w granicach 100–160 mikronów.

Przykład XXVIII. W przykładzie tym stosuje się aparaturę taką samą, jak w przykładzie XXIII i prowadzi proces kopolimeryzacji chlorku winylu i octanu winylu. Do prepolimeryzacji stosuje się komonomery w ilości odpowiadającej połowie mieszaniny reakcyjnej poddawanej kopolimeryzacji.

Do prepolimeryzatora, uprzednio odpowietrzonego za pomocą 50 kg chlorku winylu wprowadza się 525 kg chlorku winylu, 25 kg octanu winylu i 27,75 g nadtlenu acetylocykloheksanosulfonilu, co odpowiada 0,0004% aktywnego tlenu w odniesieniu do wprowadzonych monomerów. Po prepolimeryzacji trwającej 1 godzinę i 15 minut prowadzonej przy prędkości mieszadła wynoszącej 720 obrotów na minutę, w temperaturze 62°C i pod ciśnieniem 9,5 kG/cm² mieszaninę monomerów i kopolimeru przenosi się do uprzednio odpowietrzonego polimeryzatora, w którym znajduje się 475 kg chlorku winylu, 25 kg octanu winylu i 200 g dwunitrylu kwasu azodwuziomasłowego jako katalizatora wolno rozkładającego się, co odpowiada 0,02% w odniesieniu do całego wsadu. Reakcja trwa 9 godzin i 45 minut w temperaturze 62°C, co odpowiada ciśnieniu wewnątrz aparatury 9,5 kG/cm², co w rezultacie daje całkowity czas trwania reakcji 11 godzin. Po odpowietrzeniu i usunięciu nieprzereagowanych monomerów, otrzymuje się kopolimer z

wydajnością 74,1% o pozornym ciężarze właściwym 0,69 oraz wskaźniku Fikentscher'a K = 56.

Granulację otrzymanego kopolimeru przedstawiono w tablicy XXVIII.

Tablica XXVIII

Wielkość oczek w sicie (mikrony)	630	500	400	315	250	200	160	100
% przesiewu	99	99	98	98	95	90	75	1

Wynika z tego, że 90% polimeru ma wymiary ziaren mniejsze od 200 mikronów, a 74% polimeru ma wymiary ziaren w granicach od 100 do 160 mikronów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polimerów i kopolimerów chlorku winylu przez polimeryzację w dwóch etapach wykonywanych w dwóch oddzielnych urządzeniach, przy czym prepolimeryzację prowadzi się w autoklawie zaopatrzonej w mieszadło szybkoobrotowe do uzyskania stopnia przemiany monomeru albo monomerów w granicach od 7 do 15%, najliciej 8–10%, a następnie polimeryzację prowadzi się w jednym lub kilku aparatach zaopatrzonych w mieszadła wolnoobrotowe obracające się jednak z prędkością wystarczającą dla wyrównania temperatury w ośrodku reakcyjnym, aż do zakończenia polimeryzacji, **znamienny tym**, że w pierwszych etapach prowadzi się prepolimeryzację części monomeru albo monomerów, a w drugim etapie prowadzi się polimeryzację mieszaniny prepolimeru z dodatkową ilością monomeru albo monomerów.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w procesie prepolimeryzacji stosuje się monomer w ilości stanowiącej co najmniej 1/3 część wagową masy reakcyjnej, złożonej z prepolimeru i dodatkowo wprowadzonego monomeru, przeznaczonej do polimeryzacji końcowej.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że ilość stosowanego do prepolimeryzacji monomeru chlorku winylu wynosi od 1/3 do 1/2 ilości mieszaniny reakcyjnej poddawanej polimeryzacji końcowej.

4. Sposób według zastrz. 1–3, **znamienny tym**, że po procesie prepolimeryzacji przemywa się aparaturę, w której prowadzi się prepolimeryzację za pomocą części monomeru, który służy do uzupełnienia mieszaniny reakcyjnej poddawanej polimeryzacji końcowej.