



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 17.III.1966 (P 113 598)

Pierwszeństwo: 17.III.1965 Francja

Opublikowano: 13.IX.1971

Kl. 39 b⁴, 3/30

MKP C 08 f, 3/30

UKD

Współtwórcy wynalazku: Jean Claude Thomas, Salomon Soussan

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

Sposób wytwarzania polimerów i kopolimerów chlorku winylu przez polimeryzację dwustopniową

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania polimerów i kopolimerów chlorku winylu przez polimeryzację dwustopniową w jednym aparacie.

Proponowano już prowadzenie procesów homopolimeryzacji albo kopolimeryzacji chlorku winylu stosując mieszanie z prędkością możliwie największą w taki sposób, aby w pierwszym stadium osiągnąć stopień przemiany monomeru lub monomerów rzędu 7—12%, a najlepiej około 10% i następnie redukując prędkość mieszania w czasie drugiego stadium reakcji do wartości możliwie najmniejszej, jednak wystarczającej do zapewnienia wyrównania temperatury w ośrodku reakcyjnym, przy czym aż do zakończenia reakcji prowadzi się proces homopolimeryzacji albo kopolimeryzacji chlorku winylu zarówno pierwszego jak i drugiego stadium w tej samej aparaturze w obecności katalizatora. Postępowanie takie umożliwiające otrzymanie polimerów albo kopolimerów o doskonałych cechach pod względem ciężaru właściwego i granulacji wymaga wykonania procesu polimeryzacji w pierwszym stadium przy użyciu całej ilości przerabianego monomeru lub przerabianych monomerów.

Sposób polimeryzacji wykonywany w dwóch stadiach opisany w opisie patentowym francuskim nr 1357736, aczkolwiek pozwala otrzymać polimery i kopolimery chlorku winylu o zwiększonym ciężarze właściwym i o węższym zakresie granulacji, to jednak występują przy tym pewne

2

trudności, jeśli zamierza się wytwarzać polimery i kopolimery o uziarnieniu mieszczącym się w szczególnie wąskim zakresie dla ziaren o dużych wymiarach.

Obecnie stwierdzono, że można otrzymać polimery albo kopolimery chlorku winylu, wykazujące cechy zbliżone do produktów wyżej wymienionych, lecz o granulacji mieszczącej się w węższym zakresie dla ziaren o dużych wymiarach.

Sposób według wynalazku wytwarzania polimerów i kopolimerów chlorku winylu polegający na polimeryzacji dwustopniowej w jednym aparacie, przy czym pierwsze stadium polimeryzacji prowadzi się do osiągnięcia stopnia przemiany monomeru w granicach od 7 do 15%, najlepiej 8—10% stosując maksymalną szybkość mieszania, a drugie stadium aż do zakończenia polimeryzacji stosując mieszanie wolne, jednak wystarczające do zapewnienia wyrównania temperatury w ośrodku reakcyjnym, wyróżnia się tym, że w pierwszym stadium polimeryzuje się część monomeru, a w drugim stadium prowadzi się reakcję dodatkowo wprowadzonego monomeru z mieszaniną monomeru i polimeru wytworzonego w pierwszym stadium.

Pierwsze stadium polimeryzacji prowadzi się w obecności katalizatora szybko rozkładającego się w warunkach reakcji, a drugie stadium w obecności katalizatora wolno rozkładającego się w warunkach polimeryzacji drugiego stadium.

W dalszym ciągu opisu określa się dla uproszczenia jako pierwsze stadium polimeryzacji wszystkie czynności czy to homopolimeryzacji lub kopolimeryzacji, a jako drugie stadium polimeryzacji odpowiednie czynności homopolimeryzacji lub polimeryzacji.

Oprócz szybkości obrotów w pierwszym stadium polimeryzacji, która wpływa na granulację produktu końcowego otrzymywanego dzięki procesowi polimeryzacji oraz na rozkład poszczególnych wielkości ziaren, oddziałuje jeszcze inny czynnik w sposób szczególny na wymienione cechy, i że w tym przypadku decyduje rodzaj i ilość zarodków polimerów zawartych w mieszaninie monomeru i polimeru, tworzącej część masy reakcyjnej przeznaczanej do polimeryzacji w drugim stadium, przy czym powyższe czynniki jakościowe i ilościowe „zarodków” w masie reakcyjnej nie oddziałują na ciężar właściwy otrzymanych żywic.

Korzystnie jest prowadzić sposób według wynalazku w ten sposób, iż pierwsze stadium polimeryzacji przeprowadza się ze związkiem monomerycznym w ilości stanowiącej co najmniej 1/3 wagową ilości mieszaniny reakcyjnej, jaką przeznaczają do procesu polimeryzacji w drugim stadium, a która składa się z monomeru i polimeru otrzymanego w pierwszym stadium oraz związku monomerycznego dodatkowo wprowadzonego na początku drugiego stadium polimeryzacji. Ilość powyższa stanowi dolną granicę ilości monomeru poddawanego polimeryzacji w pierwszym stadium polimeryzacji i stanowi wartość orientacyjną i korzystną dla procesu, jednak zgodnie z wynalazkiem dopuszczalne są odchylenia w górę i w dół w zależności od warunków reakcji stosowanych w obu stadiach polimeryzacji, a zwłaszcza w czasie pierwszego stadium polimeryzacji. Prędkość mieszania w czasie tego pierwszego stadium ma duże znaczenie. Dla pewnej określonej ilości związku monomerycznego poddawanego reakcji w pierwszym stadium polimeryzacji w miarę wzrostu prędkości mieszania wzrasta ilość cząstek stanowiących zarodki polimeru.

Stwierdzono ponadto, iż przy przestrzeganiu pewnych warunków prowadzenia sposobu, według wynalazku, nie następuje dalszy przyrost zarodków w drugim stadium polimeryzacji prowadzonym w całej masie reakcyjnej tak, iż w rzeczy samej drugie stadium polimeryzacji polega na powiększaniu i wzroście istniejących zarodków polimerów uzyskanych w pierwszym stadium polimeryzacji i wprowadzonych do masy reakcyjnej przeznaczonej do obróbki w drugim stadium polimeryzacji. A zatem, przy korzystnym wykonywaniu sposobu według wynalazku, pierwsze stadium polimeryzacji prowadzi się stosując chlorek winylu w ilości odpowiadającej 1/3 do 1/2 ilości masy reakcyjnej, którą przeznaczają się do polimeryzacji w drugim stadium procesu.

Przy wykonywaniu sposobu według wynalazku, stosuje się zwykle warunki ogólne i aparaturę opisane w opisie patentowym francuskim nr 1357736 oraz w opisach patentowych dodatkowych.

Proces wytwarzania polimerów i kopolimerów chlorku winylu o zwięzonym zakresie granulacji,

oraz o wymiarach mniej lub bardziej korzystnych, w sposób dowolnie nastawiany zgodnie z niniejszym wynalazkiem, ma jeszcze dalsze zalety. Podając monomer albo monomery polimeryzacji w pierwszym stadium, można prowadzić mieszanie z dużą prędkością dla uzyskania znacznej turbulencji w urządzeniu o ograniczonej pojemności za pomocą urządzeń wymagających stosunkowo małej siły napędowej. Mając mniejszą objętość monomeru, który poddaje się polimeryzacji w pierwszym stadium, można w czasie polimeryzacji mieszać z szybkością szczególnie dużą, zwłaszcza za pomocą mieszadła turbinowego o małej mocy, lecz obracającego się z dużą szybkością.

Sposób realizacji procesu wytwarzania polimerów i kopolimerów chlorku winylu przez polimeryzację dwustopniową według wynalazku wyjaśniają poniższe przykłady.

Przykład I. Przykład ten dotyczy sposobu polimeryzacji dwustopniowej prowadzonej w jednym aparacie, przy czym w obydwóch stadiach polimeryzuje się całą ilość monomeru w obecności jednego katalizatora.

Do autoklawu ze stali nierdzewnej o pojemności 500 litrów, zaopatrzonego w mieszadło z podwójną ramą ciągłą, uprzednio odpowietrzonego klasycznym sposobem, wprowadza się 200 kg chlorku winylu i 32 g dwunitrylu kwasu azodwuwizomastowego jako katalizator, co odpowiada 0,016% w odniesieniu do wprowadzonego monomeru. Prędkość mieszadła z ramą ciągłą w pierwszym stadium procesu polimeryzacji ustala się na 100 obrotów na minutę. Temperaturę masy reakcyjnej podnosi się szybko do 62°C i utrzymuje w tej temperaturze, co odpowiada ciśnieniu 9,5 kg/cm² w autoklawie. Po 3-godzinnej polimeryzacji w pierwszym stadium zmniejsza się prędkość mieszadła do 30 obrotów na minutę i utrzymuje tę prędkość w czasie drugiego stadium polimeryzacji, to znaczy przez 13 godzin. Następnie niespolimeryzowany monomer oddziela się od powstałego polimeru. Po opróżnieniu autoklawu otrzymuje się polimer w postaci proszku z wydajnością 68% w odniesieniu do monomeru o pozornym ciężarze właściwym 0,56. Granulację polimeru przedstawiono w tablicy I.

Tablica I

Wielkość oczek									
w sicie (mikrony)	630	500	400	315	250	200	160	100	
% przesiewu	97	95	94	93	87	73	65	0	

Przykład II. W pierwszym stadium polimeryzacji stosuje się połowę ilości monomeru wprowadzanego do procesu.

Do autoklawu o pojemności 500 litrów, po uprzednim odpowietrzaniu przez odparowanie 10 kg chlorku winylu, wprowadza się 100 kg chlorku winylu i 16 g dwunitrylu kwasu azodwuwizomastowego jako katalizatora, co stanowi 0,016% w odniesieniu do wprowadzonego monomeru w pierwszym stadium polimeryzacji. Prędkość mieszadła ustala się na 100 obrotów na minutę. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej podnosi się do 62°C utrzymując ją na tym poziomie. Po 3-godzinnej polimery-

zacji w pierwszym stadium procesu, wprowadza się 100 kg chlorku winylu w celu uzupełnienia masy reakcyjnej przed rozpoczęciem drugiego stadium, oraz 16 g dwunitrylu kwasu azodwumazolowego uzupełniając w ten sposób ilość katalizatora potrzebnego do prowadzenia polimeryzacji, co stanowi 0,016% w odniesieniu do całej masy reakcyjnej. Prędkość mieszaniny ustala się na 30 obrotów na minutę i utrzymuje ją w czasie drugiego stadium polimeryzacji, to jest w ciągu 13 godzin. Następnie niespolimeryzowany monomer oddziela się od powstałego polimeru. Po opróżnieniu autoklawu otrzymuje się polimer w postaci proszku z wydajnością 69,5% w odniesieniu do monomeru, o pozornym ciężarze właściwym 0,57 i wskaźniku $K=62$ (Fikentscher).

Granulację otrzymanego polimeru przedstawiono w tablicy II.

Tablica II

Wielkość oczek	630	500	400	315	250	200	160	100
w sicie (mikrony)	630	500	400	315	250	200	160	100
% przesiewu	99	99	98	97	92	89	75	1

Wynika z tego, że granulacja otrzymanego polimeru mieści się w wąskim zakresie i jest nieco korzystniejsza w porównaniu z granulacją polimeru według przykładu I.

89% polimeru ma wymiary ziaren mniejsze od 200 mikronów, a 74% polimeru ma wymiary ziaren znajdujące się w granicach 100–160 mikronów.

Przykład III. W pierwszym stadium polimeryzacji wprowadza się 1/3 ilości monomeru stosowanego w procesie. Aparaturę stosuje się taką samą jak w przykładzie I.

Do polimeryzatora, uprzednio odpowietrzonego przez odparowanie 7 kg chlorku winylu, wprowadza się 70 kg chlorku winylu, i 11,2 kg dwunitrylu kwasu azodwumazolowego jako katalizatora, co odpowiada 0,016% w odniesieniu do wprowadzonego monomeru. Prędkość mieszaniny ustala się na 100 obrotów na minutę, a temperaturę mieszaniny reakcyjnej podnosi się do 62°C utrzymując ją na tym poziomie, co odpowiada ciśnieniu 9,5 kG w polimeryzatorze. Po 3-godzinnej polimeryzacji w pierwszym stadium procesu wprowadza się w celu uzupełnienia mieszaniny reakcyjnej 140 kg chlorku winylu oraz 22,4 g dwunitrylu kwasu azodwumazolowego jako katalizatora, co odpowiada 0,016% w odniesieniu do całej masy reakcyjnej. Prędkość mieszaniny w drugim stadium polimeryzacji ustala się na 30 obrotów na minutę, utrzymując temperaturę na poziomie 62°C. Czas trwania reakcji w drugim stadium polimeryzacji wynosi 13 godzin i 30 minut, co w rezultacie daje całkowity czas trwania reakcji 16 godzin i 30 minut. Otrzymuje się z wydajnością 67,3% polimer w postaci proszku o wskaźniku $K=62$ (Fikentscher). Pozorny ciężar właściwy polimeru wynosi 0,54.

Granulację otrzymanego polimeru przedstawiono w tablicy III.

Tablica III

Wielkość oczek	630	500	400	315	250	200	160	100
w sicie (mikrony)	630	500	400	315	250	200	160	100
% przesiewu	99	98	97	94	90	80	30	2

Porównując wyniki otrzymane w przykładach I i II stwierdza się, że:

pozorny ciężar właściwy polimeru otrzymanego według przykładu III jest nieco mniejszy niż produktów otrzymanych według przykładów I i II, a granulacja polimeru otrzymanego według przykładu III mieści się w większym zakresie. I tak 80% polimeru ma wymiary ziarna mniejsze od 200 mikronów.

Przykład IV. W przykładzie tym opisano sposób według wynalazku, wykonany w aparaturze o dużej pojemności, przy zastosowaniu dwóch katalizatorów, przy czym jeden z nich szybko rozkładający się przeznaczony jest do pierwszego stadium polimeryzacji, a drugi wolno rozkładający się — do drugiego stadium, przy czym w pierwszym stadium polimeryzacji wprowadza się połowę ilości monomeru stosowanego w procesie.

Do poziomego autoklawu nieruchomego, o pojemności 13 m³, zaopatrzonego w mieszkadło z podwójną ramą ciągłą, po odpowietrzeniu aparatu przez odparowanie 300 kg chlorku winylu, wprowadza się 3000 kg chlorku winylu i 166,5 g nadtlenu acetylocykloheksanosulfonylu jako katalizatora, co odpowiada 0,0004% aktywnego tlenu w odniesieniu do wprowadzonego monomeru. Prędkość mieszaniny ustala się na 40 obrotów na minutę, a temperaturę mieszaniny reakcyjnej podnosi się szybko do 62°C i utrzymuje na tym poziomie, co odpowiada ciśnieniu 9,5 kG/cm² w autoklawie. Po upływie 1 godziny i 15 minut gdy stopień przemiany monomeru wynosi około 10% wprowadza się do polimeryzatora w celu uzupełnienia masy reakcyjnej 3000 kg chlorku winylu i 1200 g dwunitrylu kwasu azodwumazolowego jako katalizatora wolno rozkładającego się przeznaczonego dla drugiego stadium polimeryzacji. Następnie prędkość mieszaniny ustala się na 5 obrotów na minutę. Reakcja w drugim stadium polimeryzacji trwa 10 godzin i 15 minut, co w rezultacie daje całkowity czas trwania reakcji 11 godzin i 30 minut. Po zakończeniu procesu polimeryzacji i odpowietrzeniu i usunięciu nieprzereagowanego monomeru otrzymuje się polimer w postaci proszku z wydajnością 68,2% w odniesieniu do przerabianego monomeru o wskaźniku $K=62$ (Fikentscher) i pozornym ciężarze właściwym 0,56.

Granulację otrzymanego produktu przedstawiono w tablicy IV. Procent przesiewu podano sumarycznie.

Tablica IV

Wielkość oczek	630	500	400	315	250	200	160	100
w sicie (mikrony)	630	500	400	315	250	200	160	100
% przesiewu	99	99	98	96	94	90	78	1

Porównując otrzymane wyniki z wynikami z przykładów I, II, III i IV stwierdza się co następuje:

Przy zbliżonym ogólnym stopniu przemiany monomeru, czas trwania reakcji jest krótszy w procesie z przykładu IV realizowanym z dwoma katalizatorami. Granulacja polimeru otrzymanego według przykładu IV mieści się w wąskim zakresie. I tak 90% polimeru ma wymiary ziaren mniejsze od 200 mikronów, a 70% polimeru ma wymiary ziaren w granicach 100–160 mikronów.

Przykład V. Przykład ten dotyczy procesu kopolimeryzacji według wynalazku, przy czym w pierwszym stadium polimeryzacji stosuje się połowę ilości komonomeru poddawanego reakcji w procesie.

Do poziomego autoklawu nieruchomego wykonanego ze stali nierdzewnej o pojemności 500 litrów zaopatrzonego w mieszadło z ramą przerywaną, wprowadza się 95 kg (95%) chlorku winylu: 5 kg (5%) octanu winylu i 5,55 g nadtlenku acetylocykloheksanosulfonylu, co odpowiada 0,0004% aktywnego tlenu w odniesieniu do wprowadzonego komonomeru, jako katalizatora szybko rozkładającego się przeznaczonego dla pierwszego stadium kopolimeryzacji. Autoklaw odpowietrza się uprzednio przez odparowanie 10 kg chlorku winylu. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej podnosi się szybko do 62°C i utrzymuje na tym poziomie, co odpowiada ciśnieniu 0,5 kG/cm² w autoklawie. Prędkość mieszadła z ramą przerywaną ustala się na 100 obrotów na minutę.

Pierwsze stadium kopolimeryzacji trwa 1 godzinę i 15 minut, po czym do polimeryzatora wprowadza się 40 g dwunitrylu kwasu azodwuzomasiowego jako katalizatora wolno rozkładającego się, przeznaczonego do drugiego stadium kopolimeryzacji (co odpowiada 0,02% w odniesieniu do całego wsadu) i 95 kg chlorku winylu oraz 5 kg octanu winylu. Prędkość mieszadła ustala się na 30 obrotów na minutę. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej podnosi się do 62°C, utrzymując ją na tym poziomie w ciągu drugiego stadium kopolimeryzacji, które trwa 10 godzin i 30 minut, co w rezultacie daje całkowity czas reakcji 11 godzin i 45 minut. Następnie odgazowuje się mieszaninę reakcyjną i oddziela nieprzereagowane komonomery. Otrzymuje się kopolimer z wydajnością 74,2% o pozornym ciężarze właściwym 0,67 i wskaźniku K = 56 (Fikentscher). Granulację polimeru przedstawiono w tabelicy V.

Tabela V

Wielkość oczek									
w sicie (mikrony)	630	500	400	315	250	200	160	100	
% przesiewu	99	98	97	95	91	82	60	2	

82% polimeru ma wymiary ziaren mniejsze od 200 mikronów, a 58% polimeru ma wymiary ziaren w granicach 100–160 mikronów.

Przykład VI. Przykład dotyczy sposobu polimeryzacji według wynalazku wykonanego w pionowym autoklawie nieruchomym, zaopatrzonym w

szybkoobrotowe mieszadło turbinowe oraz wolnoobrotowe mieszadło kotwiczne poruszające się w pobliżu ścian autoklawu.

W pierwszym stadium polimeryzacji stosuje się monometr w ilości stanowiącej 1/3 część wagową całego wsadu monomeru przeznaczonego do reakcji. Autoklaw stosowany do polimeryzacji odpowietrza się uprzednio sposobem klasycznym przez odparowanie 10 kg chlorku winylu.

Do autoklawu o pojemności 200 litrów zaopatrzonego w mieszadło kotwiczne, którego prędkość ustala się na 25 obrotów na minutę, oraz w szybkoobrotowe mieszadło dwustożkowe, którego prędkość można ustalić na 720 obrotów lub 1440 obrotów na minutę, wprowadza się 35 kg chlorku winylu i 1,942 g nadtlenku acetylocykloheksanosulfonylu, co odpowiada 0,0004% aktywnego tlenu w odniesieniu do wprowadzonego monomeru, jako szybko rozkładającego się katalizatora przeznaczonego dla pierwszego stadium polimeryzacji.

Na początku pierwszego stadium polimeryzacji uruchamia się zarówno wolnoobrotowe mieszadło kotwiczne jak i mieszadło szybkoobrotowe, przy czym prędkość tego drugiego mieszadła ustala się na 720 obrotów na minutę. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej podnosi się i utrzymuje na poziomie 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,5 kG/cm² w autoklawie. Po 1 godzinie, po osiągnięciu stopnia przemiany monomeru około 8%, unieruchamia się mieszadło dwustożkowe i wprowadza 70 kg chlorku winylu, którym uzupełnia się mieszaninę reakcyjną przeznaczoną dla drugiego stadium polimeryzacji oraz 26,25 g dwunitrylu kwasu azodwuzomasiowego (co odpowiada 0,025% w odniesieniu do całej masy reakcyjnej) jako katalizatora wolno rozkładającego się. Reakcja w drugim stadium polimeryzacji trwa 10 godzin i 30 minut w temperaturze 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,5 kG/cm² w autoklawie. Wolne mieszanie zapewnia wyrównanie ciepła i homogenizację mieszaniny reakcyjnej. Po odpowietrzeniu i usunięciu nieprzereagowanego monomeru otrzymuje się polimer z wydajnością 76,4% w odniesieniu do monomeru, przy czym polimer ma postać proszku o pozornym ciężarze właściwym 0,50 i wskaźniku K = 62 (Fikentscher).

Granulację polimeru przedstawiono w tabelicy VI.

Tabela VI

Wielkość oczek									
w sicie (mikrony)	630	500	400	315	250	200	160	100	
% przesiewu	98	98	97	94	85	60	30	4	

Stwierdzono, że pozorny ciężar właściwy otrzymanego polimeru jest nieco mniejszy niż polimerów otrzymywanych w poprzednich przykładach. Granulacja polimeru mieści się w szerszych granicach, gdy do pierwszego stadium polimeryzacji użyto monomer w ilości stanowiącej 1/3 część wagową całkowitej ilości monomeru poddawanego reakcji i prędkość mieszadła szybkoobrotowego dwustożkowego wynosiła tylko 720 obrotów na minutę.

Polimeryzację dwustopniową prowadzi się w sposób wyżej podany stosując te same ilości monomeru i katalizatorów, lecz prędkość mieszadła w pierwszym stadium polimeryzacji ustala się na 1440 obrotów na minutę, zamiast 720 obrotów na minutę. Przez pobieranie próbek stwierdza się, że w pierwszym stadium polimeryzacji przy określonej ilości monomeru następuje większy wzrost zarodków polimeru niż w pierwszym przypadku, z mniejszą prędkością mieszadła przy zachowaniu pozostałych warunków bez zmian. Drugie stadium polimeryzacji prowadzi się w takich samych warunkach, jak wyżej podano. Granulację otrzymanego polimeru przedstawiono w tablicy VI bis.

Tablica VI bis

Wielkość oczek w sicie (mikrony)	630	500	400	315	250	200	160	100
% przesiewu	99	99	98	96	94	90	80	1

Pozorny ciężar właściwy otrzymanego polimeru wynosi 0,50. Stwierdzono wyraźne zawężenie zakresu granulacji w porównaniu z produktem przedstawionym w tablicy VI. I tak 90% polimeru ma wymiary ziaren mniejsze od 200 mikronów, a 79% polimeru ma wymiary ziaren w granicach od 100—160 mikronów.

Przykład VII. Przykład dotyczy sposobu kopolimeryzacji chlorku winylu według wynalazku prowadzonego w pionowym autoklawie nieruchomym zaopatrzonym w podwójny układ mieszadeł.

Do pionowego autoklawu nieruchomego ze stali nierdzewnej o pojemności 200 litrów, zaopatrzonego w kotwiczne mieszadło wolnoobrotowe, którego prędkość ustala się na 25 obrotów na minutę, oraz w szybkoobrotowe mieszadło „Typhon” o prędkości 700 obrotów na minutę, wprowadza się 47,5 kg chlorku winylu, 2,5 kg octanu winylu i 2,775 g nadtlenu acetylocykloheksanosulfonylu (co odpowiada 0,0004% aktywnego tlenu w odniesieniu do monomerów) jako katalizatora szybko rozkładającego się, stosowanego w pierwszym stadium kopolimeryzacji. Ilość komonomeru wprowadzonego do reakcji w 1-szym stadium kopolimeryzacji wynosi połowę całej ilości komonomerów poddawanych kopolimeryzacji. Na początku pierwszego stadium kopolimeryzacji, uruchamia się mieszadło szybkoobrotowe oraz mieszadło wolnoobrotowe kotwiczne poruszające się w pobliżu ścian autoklawu. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej podnosi się i utrzymuje na poziomie 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,5 kG/cm² w autoklawie. Po 1 godzinie zostaje ukończone pierwsze stadium kopolimeryzacji, przy czym stopień przemiany monomerów wynosi 8%. Następnie do autoklawu wprowadza się 47,5 kg chlorku winylu, 2,5 kg octanu winylu i 20 g dwunitrylu kwasu azodwuzomasłowego, co odpowiada 0,02% w odniesieniu do całkowitego wsadu. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej podnosi się i utrzymuje na poziomie 62°C, co odpowiada ciśnieniu 9,5 kG/cm² w autoklawie. Powolne mieszanie zapewnia wyrównanie temperatury i homogenizację mieszaniny reakcyjnej. Reakcja w drugim stadium kopolimeryzacji trwa 10 godzin i 15 minut, co w rezultacie daje całkowity czas trwania reakcji 11 godzin i 15 minut. Po odpowietrzeniu i usunięciu nieprzereagowanego monomeru otrzymuje się kopolimer w postaci proszku o pozornym ciężarze właściwym 0,62 z wydajnością 72,3%. Wskaźnik K według Fikentscher'a wynosi 56.

Granulację otrzymanego kopolimeru przedstawiono w tablicy VII.

Tablica VII

Wielkość oczek w sicie (mikrony)	630	500	400	315	250	200	160	100
% przesiewu	99	98	97	95	90	80	50	2

80% polimeru ma wymiary ziaren mniejsze od 200 mikronów, a 48% polimeru ma wymiary ziaren w granicach 100—160 mikronów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polimerów i kopolimerów chlorku winylu przez polimeryzację dwustopniową w jednym aparacie, przy czym pierwsze stadium polimeryzacji prowadzi się do osiągnięcia stopnia przemiany monomeru w granicach od 7 do 15%, najlepiej 8—10% stosując maksymalną szybkość mieszania, a drugie stadium aż do zakończenia polimeryzacji stosując mieszanie wolne, jednak wystarczające do zapewnienia wyrównania temperatury w ośrodku reakcyjnym, **znamienny tym**, że w pierwszym stadium polimeryzuje się część monomeru, a w drugim stadium prowadzi się reakcję dodatkowo wprowadzonego monomeru z mieszaniną monomeru i polimeru wytworzoną w pierwszym stadium.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w pierwszym stadium polimeryzuje się monomer w ilości stanowiącej co najmniej 1/3 część wagową całkowitej mieszaniny reakcyjnej polimeryzowanej w drugim stadium, a składającej się z mieszaniny monomeru i polimeru wytworzonej w pierwszym stadium oraz dodatkowo wprowadzonego monomeru na początku drugiego stadium polimeryzacji.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że pierwsze stadium polimeryzacji realizuje się stosując chlorek winylu w ilości stanowiącej od 1/3 do 1/2 części wagowej mieszaniny reakcyjnej przeznaczonej do obróbki w drugim stadium polimeryzacji.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że pierwsze stadium polimeryzacji prowadzi się w obecności katalizatora szybko rozkładającego się w warunkach reakcji, a drugie stadium w obecności katalizatora wolno rozkładającego się w warunkach reakcji polimeryzacji drugiego stadium.