

(19)



(10) **LT IP179 A**

(12) **PARAIŠKOS APRAŠYMAS**

- (21) Paraiškos numeris: **IP179** (51) Int. Cl. (2006): **C08F 2/04**
C08F 220/00
C08G 2/00
- (22) Paraiškos padavimo data: **1992 10 26**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **1994 11 25**
- (62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —
- (85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —
- (30) Prioritetas: **854924, 1992 03 20, US**
909931, 1992 07 07, US
940571, 1992 09 04, US
948667, 1992 09 25, US
- (71) Pareiškėjas:
ROHM AND HAAS COMPANY, Independence Mall West, Philadelphia, Pennsylvania 19105, US
- (72) Išradėjas:
Carl Rande SHERVIN, US
Philippe Paul Robert WETTERWALD, FR
- (74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
Liudmila GERASIMOVICH, IĮ „Liudmila Gerasimovič, Patentinis patikėtinis“, Vingrių g. 13-42, LT-01141 Vilnius, LT

- (54) Pavadinimas:
Polimerizacijos procesas, reguliuojantis molekulinio svorio pasiskirstymą polimeruose
- (57) Referatas:
—

POLIMERIZACIJOS PROCESAS, REGULIUOJANTIS MOLEKULINIO SVORIO PASISKIRSTYMĄ POLIMERUOSE

Šis išradimas nagrinėja polimerizacijos procesą, kurio metu gaunami polimerai su siauru molekulinės masės pasiskirstymu ir paremta polimerizacijos laipsnio kontroliavimu polimerizacijos metu. Tai yra psiekama, pasinaudojant priklausomybe tarp polimerizacijos laipsnio ir laisvųjų radikalų polimerizacijos kinetinių parametrų ir kontroliuojant iniciatoriaus koncentraciją monomero atžvilgiu laiko bėgyje. Šis procesas gali būti taikomas tiek pusiau-periodiniam, tiek pusiau-nepertraukiamam gamybos būdai, ypačiai, gaminant akrilato ir metakrilato kopolimerus.

Yra keletas metodų, leidžiančių gauti siaurą molekulinį masių pasiskirstymą: anijoninė polimerizacija, nepertraukiamo padavimo reaktorių su maišymu technologija, žemo konversijos laipsnio polimerizacija, tiesioginė monomero, iniciatoriaus ir tirpiklio kontrolė proceso metu, mechaninė polimero deformacija, pvz., homogenizavimas ir pan. Dauguma iš šių metodų reikalauja specialios aparatuūros, turi ribotas taikymo galimybes, naudojant tam tikrus monomerus, arba yra nenaudingi, kada reikalingas didelis monomero konversijos laipsnis.

Molekulinės masės pasiskirstymas (toliau sutrumpintai MMP) gali būti kontroliuojamas įvairiais metodais; vienas iš kurių paremtas monomero ir iniciatoriaus masių balanso diferencialinių lygčių taikymo laisvaradikalinės polimerizacijos kinetikoje. Hoffman ir kt. (Industrial and Engineering Chemistry, 56, 51-57, 1964) tyrinėjo polimerizacijos procesus su nepertraukiamu iniciatoriaus arba monomero padavimu, monomero arba iniciatoriaus padavimo greičio skaičiavimams taikydami matematinės lygtis, gautas iš polimerizacijos kinetikos. Toks sprendimas buvo naudingas, gaminant polimerus su siauru MMP, kai monomero konversijos laipsnis apie 50%. Chen ir kt. (Chemical Engineering Science, 36, 1295-1305, 1981) nustatinėjo minimalų stirolo polimerizacijos toluole laiką, leidžiantį pasiekti tam tirą MMP, panaudodami iniciatoriaus padavimo greitį, apskaiciuotą, remiantis polimerizacijos kinetikos matematinėmis lygtimis. Apskaiciuoti ir

praktiskai gauti duomenys gerai sutapo prie monomero konversijos laipsnių nuo 40% iki 70%.

Louie ir kt. (J. Applied Polymer Science, 30, 3707-3749, 1985) išdėstė strategiją, leidžiančią gauti polimetilmetakrilata su siauru MMP prie didelių monomero konversijos laipsnių, panaudodami kinetinį modelį, paremtą fotoiniciacija arba programuojamu tirpiklio įvedimu. Thomas ir kt. (Can.J.Chem.Eng., 62, 284-291, 1984) išdėstė strategiją, leidžiančią gauti polimetilmetakrilata su įvairiu MMP, monomero konversijos laipsniui siekiant iki 90%, panaudojant optimalios temperatūros ir iniciatoriaus pridėjimo metodus.

Tsoukas ir kt. (Chem.Eng. Science, 37, 1785-1795, 1982) ištyrė stirolo-akrilonitrilo kopolimerizacijos procesą, panaudodami kopolimero sudėties ir MMP kontroliavimui kintamus iniciatoriaus ir monomero pridėjimo metodus, paremtus homogeninio tirpalo ir žemo konversijos laipsnio polimerizacijos tūryje kinetiniais modeliais.

Iprasto laisvaradikalinės polimerizacijos proceso metu, polimerizacijos eigoje keičiantis santykinėms monomero ir iniciatoriaus koncentracijoms, paprastai gaunamas vis platesnis MMP. Šis išradimas įgalina išvengti šio MMP plėtėjimo efekto, pateikdamas būdą, leidžiantį palaikyti apytikriai pastovų polimerizacijos laipsnį polimerizacijos proceso metu.

Šis išradimas liečia polimerizacijos procesą, paremtą monomero ir iniciatoriaus pridėjimu į reakcijos indą tokiose polimerizacijos sąlygose, kur ir iniciatorius, ir monomeras yra pridedami tokiu greičiu, kad polimerizacijos metu yra palaikomas apytikriai pastovus polimerizacijos laipsnis.

Šis išradimas leidžia palaikyti apytikriai pastovų polimerizacijos laipsnį net tokiose sąlygose, kuriose polimerizacijos kinetika nukrypsta nuo idealios. Šios sąlygos yra praktiskai patenkinamos, itraukiant į kinetinį polimerizacijos proceso modelį polimerizacijos efektyvumo faktorių. Taigi, šis išradimas ne tik pateikia būdus, kaip palaikyti apytikriai pastovų polimerizacijos laipsnį, leidžiantį pasiekti siaurą polimero

151

molekulinių masių pasiskirstymą, bet ir parodo, kad būtina atsižvelgti į faktorius, kurie turi poveikį įprastinei polimerizacijos kinetikai polimerizacijos proceso metu bei aprašo, kaip tokius faktorius pritaikyti.

Siame išradime pateikiamas polimerizacijos procesas, kuris yra paremtas monomero ir iniciatoriaus pridėjimu į reakcijos indą polimerizacijos eigoje pagal tam tikrus monomero ir iniciatoriaus padavimo profilius. Šie padavimo profiliai yra parenkami taip, kad monomero ir iniciatoriaus koncentracijų santykis atitiktų polimerizacijos kinetikos lygtį, surisancia pasirinkta polimerizacijos laipsnį (X_n) prie tam tikrų polimero, monomero bei iniciatoriaus koncentracijų, ir reakcijos temperatūra. Kinetinėje lygtyje monomero ir iniciatoriaus koncentracijos santykis yra modifikuojamas, atsižvelgiant į polimerizacijos efektyvumo faktorių, siekiant gauti polimerizacijos eigoje apytikriai pastovų polimerizacijos laipsnį.

Siame išradime gali būti naudojama bet kokia kinetinė lygtis, aprašanti tam tikrą polimerizacijos procesą ir surisanti pasirinkta polimerizacijos laipsnį, monomero ir iniciatoriaus koncentracijas bei reakcijos temperatūrą. Siekiant atsižvelgti į nukrypimą nuo idealios kinetinės lygties, kinetinėje lygtyje yra naudojamas polimerizacijos efektyvumo faktorius. Siame išradime idealiomis kinetinėmis lygtimis yra laikomos lygtys, kurios adekvačiai aprašo tam tikrą stebimą kinetiką. Kada stebimi nukrypimai nuo idealios kinetinės lygties, polimerizacijos efektyvumo faktoriaus reikšmė bus mažesnė už vienetą visam polimerizacijos procesui arba kuriai nors jo daliai. Pavyzdžiui, procese, aprašytame išradime, kuriam nors polimerizacijos proceso etapui polimerizacijos efektyvumo faktorius gali būti mažesnis už vienetą ir gali būti empiriskai įvertintas.

Siame išradime, terminai "polimerizacijos kinetinė lygtis" ir "kinetinė lygtis" apjungia bet kokio grandinės pernesimo agento, naudojamo polimerizacijoje, ir monomero bei iniciatoriaus koncentracijas ir reakcijos temperatūrą.

Polimerizacijos efektyvumo faktorius, pavyzdžiui, gali būti išreiskiamas kaip reakcijos kintamųjų, turinčių įtaką iniciatoriaus efektyvumui, funkcija.

Konkrečiame išradimo pritaikyme, siekiant gauti polimerizacijos metu apytikriai pastovų polimero polimerizacijos laipsnį, proceso eigoje naudojamas pasirinktas monomero arba iniciatoriaus padavimo profilis, o kiti padavimo profiliai yra išskaičiuojami iš polimerizacijos kinetinės lygties, surisancios pasirinktą polimerizacijos laipsnį (X_n), monomero ir iniciatoriaus koncentracijas ir reakcijos temperatūrą bei polimerizacijos efektyvumo faktorių, (toliau, si polimerizacijos kinetikos lygtis, kartais bus žymimama kaip PMML).

Aprasant išradimą, bus kalbama apie monomero padavimo profilio pasirinkimą. Tačiau, suprantama, kad gali būti pasirenkamas bet kurio kito komponento padavimo profilis. Pagal pasirinktą padavimo profilį, sudedamas visas monomeras arba iniciatorius, arba jų dalis.

Polimerizacijos laipsnis, ir kaip pasekmė, susidariusio polimero molekulinė masė, priklauso nuo polimerizacijos greiti ir molekulinę masę apsprendžiančių parametru bei reagentų koncentracijų. Taigi, sis išradimas leidžia polimerizacijos metu palaikyti pastovų polimerizacijos laipsnį, kas leidžia gauti polimera, turinti siaurą molekulinės masės pasiskirstymą (MMP), kaip galima spręsti iš žemos polidispersiskumo indeksso reikšmės. Procesas, aprašytas siame išradime, taip pat gali būti naudojamas gauti polimerams su siauresniu MMP, negu būtų gaunamas, nenaudojant aprašyto proceso. MMP siaurumas arba platumas gali būti išreiskiamas vidutinės molekulinės masės (M_w) arba z-vidutinės molekulinės masės (M_z) ir bendros vidutinės molekulinės masės (M_n) santykiu, t.y, polidispersiskumo indeksu. Kada polidispersiskumo indeksas yra išreiskiamas M_w/M_n , polimerų, aprašytų siame išradime polidispersiskumo indeksai yra apytikriai nuo 1.5 iki 6, dažniausiai, apytikriai nuo 1.5 iki 4. Polidispersiskumo indeksas yra molekulinės masės pasiskirstymo platumo matas, kurio minimali reikšmė polimerams, pasižymintiems

siauriausiu MMP, yra, atitinkamai, 1.5 arba 2, kada polimero grandinės terminacijai vyksta pagal rekombinacijos arba disproporcionavimo mechanizmą. Didesnės M_w/M_n reikšmės atitinka platesni pasiskirstymą, pavyzdžiui, polimerai, gaunami anksciau žinomais metodais, gali turėti poli-dispersiskumo indeksus nuo 10 iki 20, priklausomai nuo monomero ir gavimo metodo. Polimerai, turintys siaurą MMP, yra labiau pageidautini, nes jie pasižymi labiau apibrėžtomis charakteringomis savybėmis, palyginus su polimerais su labai placiū MMP. Pavyzdžiui, polimero tirpalų klampumas bus lengviau įvertinamas polimerams su siauru MMP, negu polimerams su placiū MMP.

Procese, aprašytame siame išradime, polimerizacijos efektyvumo faktorius (f_p) išreiškia nukrypimus nuo idealių kinetinių lygių, surisanciu polimerizacijos laipsnį ir monomero bei iniciatoriaus koncentracijas ir reakcijos temperatūrą. Salygos, kurios apsprendžia nukrypimus, gali turėti įtakos, norint gauti reikiama polimerizacijos laipsnį, būtina siauram MMP. Šių nukrypimų nuo idealios kinetikos pavyzdžiai apima a) polimerizacijos mišinio klampumo padidėjimą dėl didelės polimero arba kietų medžiagų koncentracijos arba didelės molekulinės masės polimero susidarymo, b) indukuotą iniciatoriaus skilimą arba rekombinaciją gardelėje, c) grandinės pernešimo arba inhibicijos reakcijas ir kt. faktorius, kurie turi įtakos iniciatoriaus efektyvumui. Klampumo padidėjimas gali turėti poveikį masių pernešimui reakcijos inde, pavyzdžiui, trukdyti iniciatoriui kontaktuoti su monomeru. Tuo būdu, fizikinės salygos, susijusios su maišymu (pavyzdžiui, maišyklės tipas ir greitis, iniciatoriaus koncentracija padavimo misinyje, iniciatoriaus mišinio patekimo vieta ir t.t) gali būti tie faktoriai, kurie issaukia polimerizacijos metu nukrypimus nuo idealios kinetikos, susijusius su klampumo pasikeitimu.

Dėl šios priežasties, (f_p) yra susijęs tiek su elementais, aprašomais įprastiniu iniciatoriaus efektyvumo faktoriumi (f_1), tokiais kaip indukuotas skilimas ir rekombinacijos reakcijos dėl gardelės efekto, tiek su kitais faktoriais, tokiais kaip

klampumas, masių pernesimo reiškiniai (apsunkintas iniciatoriaus radikalų pernesimas dėl blogo maišymo) arba grandinės pernesimo reakcijos, kurios gali turėti itakos iniciatoriaus efektyvumui. Polimerizacijos efektyvumo faktorius yra naudojamas monomero ir iniciatoriaus koncentracijų santykiui kinetinėje lygtyje pakeisti, siekiant užtikrinti apytikriai pastovų polimerizacijos laipsnį polimerizacijos eigoje. Siame išradime f_p naudojamas atsizvelgiant į reiškinį, vykstantį realiose polimerizacijos sąlygose, veiksmingai keičiant iniciatoriaus kiekį, kuris teoriskai turėtų būti pridodamas polimerizacijos metu.

Procesas, aprašytas siame išradime yra iliustruojamas žemiau pateiktomis lygtimis 1 ir 2, kurios parodo polimerizacijos kinetikos ryšį su polimerizacijos laipsniu (X_n) ir monomero koncentracija $[M]$, iniciatoriaus koncentracija $[I]$, polimerizacijos temperatūra (T) ir polimerizacijos efektyvumo faktoriumi (f_p), siekiant gauti apytikriai pastovią X_n reikšmę ir su tuo susijusi siaura molekulinų masių pasiskirstymą tiksliniame polimere. Naudojant bendrą PMML lygties formą (lygtis 1), pasirenkama X_n reikšmė, f_p lygtis (lygtis 2), tinkamas monomero padavimo profilis ir reakcijos temperatūra. Po to lygtis 1 gali būti pertvarkyta, išsireikšiant iniciatoriaus koncentracija $[I]$, kas igalina parinkti ir kontroliuoti iniciatoriaus padavimo profilį. Tuo atveju, kada nėra grandinės pernesimo reakcijos ($[CTA] = 0$), paskutini nari lygtyje 1 galime atmesti. Lygtis 1 yra paremta tipiska modeline kinetine schema, besiremiančia stacionarios reakcijos būsenos prielaida, kuri galioja radikalinėms polimerizacijos reakcijoms, išskyrus tai, kad įtraukiamas polimerizacijos efektyvumo faktorius (f_p). Išskyrus polimerizaciją homogeniniame tirpale ir laisvaradikalinę polimerizaciją tūryje, kitoms sistemoms lygtyje 1 reikalingi papildomi nariai, kurie akivaizdūs specialistams. Lygtis 2 yra apibendrinta f_p išraiškos forma.

$$X_n = (k_p/k_t^{0.5})[M]/((2f_1 f_p k_d [I])^{0.5} + k_{tr}[CTA]) \quad [1]$$

$$f_p = a + \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^l b_{jk}(Y_j)^k \quad [2]$$

f_p = polimerizacijos efektyvumo faktorius

f_1 = iniciatoriaus efektyvumo faktorius

k_p = grandinės augimo greicio konstanta

= $A_p \exp(-E_p/RT)$

k_t = grandinės terminacijos greicio konstanta

= $A_t \exp(-E_t/RT)$

k_d = iniciatoriaus terminio skilimo greicio konstanta

= $A_d \exp(-E_d/RT)$

$[M]$ = monomero koncentracija

$[I]$ = iniciatoriaus koncentracija

$k_{tr}[CTA] =$ grandinės pernesimo greitis = $(k_{tr1}[CTA_1] +$

$k_{tr2}[CTA_2] + \dots)$

$CTA =$ grandinės pernesimo agentas

$A_p, A_d, A_t =$ susidoroimo dažnumo faktoriai grandinės

augimui, iniciatoriaus skilimui ir grandinės nutrūkimui

$E_p =$ grandinės augimo aktyvacijos energija

$E_t =$ grandinės terminacijos aktyvacijos energija

$E_d =$ iniciatoriaus skilimo aktyvacijos energija

$R =$ universali dujų konstanta = 1.98 kal/

mol-deg [8.29 J/(mol-deg)]

$T =$ temperatūra ($^{\circ}C + 273 = ^{\circ}K$)

$C =$ monomero konversijos laipsnis (0 ---> 1.0, kur 1.0

yra 100% konversija)

$a =$ atitikimo parametras

$b_{jk} =$ empiriskai nustatyta konstanta

$m, l =$ bet koks skaičius didesnis už nulį

$j, k =$ bet koks skaičius didesnis už nulį

$Y_j =$ reakcijos kintamasis = $n, MW, [P], X_n, C, t$ ir t.t.

$\eta =$ klampumas

$MW =$ molekulinis svoris

$[P] =$ polimero koncentracija

$t =$ laikas

Zemiau pateikiamas pavyzdys, kaip yra nustatomas

iniciatoriaus padavimo profilis ir kaip jis naudojamas siame

įsirašyme. Parinkus X_n reikšmę, apskaiciuojamas iniciatoriaus

padavimo profilis, suderintas su pasirinktu monomero padavimo

profilium taip, kad X_n reikšmė polimerizacijos metu yra palaikoma

pastovi (naudojant lygtį 1 ir atitinkamas $k_p, k_t, k_d, k_{tr}, f_1$, aktyvacijos energijos reikšmės ir pasirinkta f_p santyki).

Iniciatoriaus padavimo profilis polimerizacijos eigoje yra

nustatomas apskaiciuojant nauja $[I]$ reikšmę tam tikrais laiko

momentais, pavyzdžiui, apytikriai iki 100 kartų per minutę. Šiems

skaiciavimams atlikti tikslinga panaudoti kompiuterinę programą. Lygtis 3 atitinka pertvarkytą lygties 1 formą ir yra naudojama gauti [I] reiksmę, kada nėra grandinės pernesimo efekto:

$$[I] = (k_p[M])^2 / 2k_d k_t f_p (X_n)^2 \quad [3]$$

Pradinis iniciatoriaus kiekis, kuris turi būti pridėtas per pasirinktą laiko tarpą (pavyzdžiui, per 0.5–1 sekundę), apskaičiuojamas naudojant monomero koncentracijos reiksmę, atitinkantią monomero kiekį, kuris turėtų būti pridėtas pagal pasirinktą monomero padavimo profilį pasirinktu laiko momentu arba nustatyta monomero srauto greiti, temperatūra, monomero polimerizacijos ir iniciatoriaus skilimo greičio konstantų reikšmės. Po to, apskaičiuojama nauja monomero koncentracija sekanciam laiko tarpui, remiantis kiekiu, kuris turėtų būti pridėtas per antrą pasirinktą laiko intervalą, sutinkamai su pasirinktu monomero padavimo profiliumi, atsižvelgiant į susipolimerinusio monomero kiekį, atitinkanti polimerizacijos greiti prie tam tikros temperatūros, monomero polimerizacijos ir iniciatoriaus skilimo greičio konstantų reikšmės ir iniciatoriaus kiekį, pridėta per pirmą pasirinktą laiko tarpą. Nauja [M] reiksmė, apskaičiuota tam tikram laiko intervalui, toliau yra naudojama surasti naujai [I] reiksmei sutinkamai su PMML ir tokiu būdu surandamas sekantis taskas iniciatoriaus padavimo profilyje. Ši skaiciavimų seka (viena iteracija) yra pakartojama norimu dažnumu, pradedant nuo 0.5 sekundės iki apytikriai 5 minučių, pakankamu, kad būtų galima apibrėžti iniciatoriaus padavimo profilį visai polimerizacijos eigai. Apskaiciuotas iniciatoriaus padavimo profilis tada yra naudojamas realiame polimerizacijos procese sutinkamai su iš anksto pasirinktomis sąlygomis.

Polimerizacijos efektyvumo faktorius (f_p) yra išreiskiamas kaip funkcija vieno arba kelių reakcijos kintamųjų, pavyzdžiui, monomero konversijos laipsnio (C), klampumo (η), molekulinės masės (MW), polimero koncentracijos ($[P]$), X_n arba laiko (kur Y , lygtyje 2 yra reakcijos kintamasis. Jeigu reakcijos kintamuoju

pasirenkamas laikas, tai jis bus grįžtamai susijęs su monomero konversija pasirinktose sąlygose. Pavyzdžiui, kai reakcijos kintamuoju yra pasirenkama monomero konversija (C), lygtis 2 įgyja lygties 4 išraišką:

$$f_p = a + \sum_{k=1}^l b_{1k} C^k \quad [4]$$

kai $j, m = 1$ ir geriausiai atitinkantys parametrai a ir b_{1k} yra gauti empiriskai iš regresinės analizės, siekiant gauti geriausią atitikimą visame monomero konversijos (C) intervale FMML prie pasirinktos X_n reikšmės (j, k, m ir 1 reikšmės paprastai yra nuo 1 iki 3). f_p reikšmės gali keistis polimerizacijos metu nuo 1 iki apytikriai 0.01, dažniausiai apytikriai nuo 0.9 iki 0.3, priklausomai nuo to, koks yra naudojamas iniciatorius, monomero konversijos laipsnio, polimero (kietų dalelių) koncentracijos, polimero molekulinės masės, rekombinacijos reakcijų gardelėje laipsnio ir pan. Paprastai, f_p mažai keičiasi tuo metu, kada monomero konversija yra nuo 10 iki 30%, bet gali staigiai sumažėti, kada monomero konversija išauga nuo 50 iki 90%, arba daugiau. Atitinkamos f_p lygties išvedimas, atsižvelgiant į polimerizacijos sąlygas, ir iniciatoriaus padavimo profilio, paremto pasirinktu monomero padavimo profiliu polimerizacijos metu, sureguliuavimas, sudaro esmines proceso, aprasyto siame išradime, ypatybes.

Toliau pateikiama metodika parodo, kaip f_p lygtis gali būti nustatyta eksperimentiskai ir panaudota siame išradime. Kaip atskaitos taskas yra naudojama žinoma iš literatūros atitinkamo iniciatoriaus f_i reikšmė, f_p priskiriama pradinė reikšmė lygi 1, kuri kartu su polimerizacijos greičio konstantos reikšme (paimta iš literatūrinių šaltinių arba nustatyta eksperimentiskai) ir tinkamu monomero padavimo profiliu yra naudojami iniciatoriaus padavimo profilio (aprašyto žemiau) paskaičiavimui, atitinkamo monomero, tokio, kaip metilmetakrilatas, polimerizacijos proceso eigoje. Toliau yra atliekama polimerizacija, remiantis pasirinktu monomero ir apskaičiuotu iniciatoriaus padavimo profiliu. Polimerizacijos eigoje yra imami pavyzdžiai tolesnei monomero

konversijos, molekulinės masės ir MMP analizei. Remiantis gautomis molekulinės masės reikšmėmis ir MMP pasikeitimu, priklausomai nuo monomero konversijos, pakoreguojama pradžioje pasirinkta f_p išraiška, atsižvelgiant į nukrypimus nuo tikslinės konversijos arba MMP ir pasirenkama nauja tikslinė f_p reikšmė, panaudojant regresinę analizę. Koeficientai, gauti iš regresinės analizės, tampa konstantomis a ir $b_{j,k}$ lygtyje 2. Atliekama kita polimerizacija, panaudojant naują f_p išraišką ir, kaip ir anksčiau, yra imamai pavyzdžiai, siekiant palyginti konversijos ir MMP reikšmes su tikslinėmis reikšmėmis. Šis procesas kartojamas kol gaunama f_p išraiška, kuri leidžia pasiekti norimą MMP. Akivaizdu, kad gali būti naudojami kiti parametrai, kurie yra susiję su MMP. Galima pradėti f_p lygties nustatymo procesą, padarant prielaidą, kad egzistuoja tam tikra išraiška, tokia kaip linijinė lygties 2 forma (pavyzdžiui, $f_p (1-C)$) ir toliau pereiti prie modifikuotų versijų, kaip aprasyta aukščiau.

Į parinkta parametrai a ieina faktoriai, neįskaityti parenkant atskira kintamąjį Y_1 . Pavyzdžiui, pakeitimai į f_p arba f_p nustatymo išraiška (lygtis 2) gali įgyti sekancia forma:

$$f_p = (a-C)$$

kur a = funkcija (klampumas, MM, [P], X_n , salutinės reakcijos, kurios naudoja iniciatorių ir t.t.), $b_{1,1}$ yra - 1; Y_1 yra monomero konversija, C. Kita lygties 2 forma gali būti:

$$f_p = (a-(\eta_c/\eta_0))$$

kur a = funkcija (MM, [P], X_n , salutinės reakcijos, kurios naudoja iniciatorių ir t.t.), $b_{1,1}$ yra - 1, Y_1 yra η_c/η_0 , kur η_0 yra pradinis klampumas, η_c yra klampumas prie tam tikros monomero koncentracijos.

Dar kita forma lygtis 2 gali būti užrašyta:

$$f_p = (a + C - C^2 - [P])$$

kur a = funkcija (klampumas, MM, [P], X_n , salutinės reakcijos, kurios naudoja iniciatorių ir t.t.), $b_{1,1}$ yra 1; $b_{1,2}$ yra - 1; $b_{2,1}$ yra - 1; Y_1 yra monomero konversija, C, Y_2 yra polimero koncentracija, [P].

Viena iš lygties 2 išraiškos formų yra:

$$f_p = (a + b_{11}C + b_{12}C^2),$$

kur C yra monomero konversija ir a, b_{11} ir b_{12} yra konstantos.

Apibrėžus vieną kartą f_p išraišką ir monomero ir iniciatoriaus padavimo profilius tam tikrose sąlygose, polimerizacijos reakcija gali būti vykdoma pakartotinai, pagal pasirinktą monomero ir paskaiciuotą iniciatoriaus padavimo profilį, geriausia, panaudojant užprogramuotą reguliatorių. Gautas polimeras turės siaurą MMP, kuris gaunamas, palaikant pastovų polimerizacijos laipsnį polimerizacijos eigoje.

Polimerizacijos reakcijoms, kurių metu stebimas gelio arba Trommsdorfo efektas, greičio konstantos, k_p , k_t , įeinančios į lygtį 1, neatspindės realaus nagrinėjamo polimerizacijos proceso greičio. Šioms polimerizacijos reakcijoms būdinga tai, kad tam tikrame taske stebimas polimero radikalų difuzijos greičio sumažėjimas ir su tuo suristas grandinės nutrūkimo greičio sumažėjimas, kas salygoja žymų polimerizacijos reakcijos greičio padidėjimą arba autopagreitėjimą. Tokioms polimerizacijos reakcijoms, grandinės augimo ir nutrūkimo greičių reikšmės (k_p/k_t 0.5) gali būti gautos iš eksperimentinių monomero konversijos duomenų prie įvairių temperatūrų. Eksperimentiniai duomenys gali būti panaudoti matematiniam modeliavimui, panaudojant komerciskai prieinamas regresijos analizės ir modelio parinkimo kompiuterines programas, siekiant gauti kinetinius parametrus, naudojamus lygtyje 1. Šiuo atveju, k_p , k_t reikšmės ir aktyvacijos energijos reikšmės (E_p , E_t) atspindės polimerizacijos reakcijos kinetiką, atsižvelgiant į Trommsdorfo efektą. Tuo atveju, kada Trommsdorfo efektas pasireiškia polimerizacijos reakcijos viduryje, lygtis 1, aprašanti visą polimerizacijos procesą susidės iš dviejų dalių: pirmoje dalyje bus naudojami k_p , k_t , aktyvacijos energijos duomenys, aprašantys polimerizacijos reakciją iki 50% (arba 90%) konversijos laipsnio ir į sekanti nari įeis k_p , k_t , aktyvacijos energijos duomenys, aprašantys polimerizacijos reakciją nuo 50% (arba 90%) monomero konversijos laipsnio iki galo. f_p išraiškos formos suradimas, norint ją naudoti lygtyje 1, atliekamas tuo pačiu būdu, kaip aprasyta aukščiau.

Atliekant izotermine polimerizacija ir nepasireiskiant žymiam Trommsdorfo efektui, X_n polimerizacijos metu bus santykinai pastovus dydis, su sąlyga, jei $[M]/(f_i f_p [I])^{0.5}$ santykis yra palaikomas pastovus, parenkant monomero ir iniciatoriaus padavimo greičius ir f_p pagal lygtį 1 (kai nėra grandinės pernesimo efektų). Nenaudojant izoterminės polimerizacijos, pavyzdžiui, tuo atveju, kada yra reikalingi laipsniski temperatoriniai profiliai arba izoterminės sąlygos yra sunkiai pasiekiamos, k_p , k_t ir k_d keisis, priklausomai nuo temperatūros, ir, norint palaikyti pasirinkta X_n reikšmę, i tai būtina atsižvelgti, lygtyje 1 panaudojant aktyvacijos energijos reikšmes. Jei iniciatoriaus padavimo profilis yra išskaičiuojamas pasirinktai X_n reikšmei, naudojant PMML, skirtumas tarp monomero ir iniciatoriaus koncentracijų kitimo greičių polimerizacijos eigoje yra kintamas dydis, kuris salygoja MMP intervalo išsiplėtimą, ir tai yra stebima įprastinių polimerizacijos procesų metu, kada visi monomerai ir iniciatoriai sukraunami i reaktorių vienu metu.

k_d , k_p , k_t , k_{tr} ir f_i reikšmės ir jų temperatorinės priklausomybės (aktyvacijos energijos) gali būti surastos gerai žinomuose literatūriniuose šaltiniuose, tokiuose, kaip J. Bandrup ir E. H. Immergut Polymer Handbook (trečias leidimas, John Wiley and Sons, 1989) arba nustatytos žinomais eksperimentiniais metodais, aprašytais Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, v. 13, pp. 847-852 (antras leidimas, John Wiley and Sons, 1988) arba gautos iš eksperimentinių monomero konversijos duomenų, gautų prie skirtingų temperatūrų, panaudojant regresinės analizės ir matematinio modeliavimo metodus. Nurodant monomero, iniciatoriaus arba grandinės pernesimo agento ($[M]$, $[I]$, $[CTA]$), santykius arba koncentracijas, kaip, pavyzdžiui, lygtyje 1, jie yra pateikiami pradinėms naudojamų medžiagų formoms, pvz., nesureagavęs monomeras, nedisocijavęs iniciatorius (t.y., iniciatorius, kuris dar nesuskilęs) ir nesureagavęs grandinės pernesimo agentas, atitinkamai.

Siekiant reguliuoti polimero molekulinę masę, i polimerizacijos reakcijos misini taip pat gali būti pridėti

grandinės pernesimo agentai. Grandinės pernesimo agentai yra ypatingai naudingi, kada norima apriboti vidutini polimerizacijos laipsni, siekiant gauti mažos molekulinės masės polimerus, nors jie nebūtini, naudojant procesą, aprašytą šiame išradime. Siekiant palaikyti pasirinktą X_n reikšmę tuo atveju, kada naudojami grandinės pernesimo agentai, polimerizacijos metu turi būti apskaičiuojamas tiek iniciatoriaus, tiek grandinės pernesimo agento padavimo profilis, panaudojant PMML. PMML, [CTA] atitinka bet kokią medžiagą, kuri išsukia grandinės pernesimą, pvz., reaguoja arba nutraukia radikalų augimą ir perneša radikalus ant medžiagos, kuri veikia kaip grandinės nutraukimo agentas. Tuo būdu, k_t , [CTA] atitinka bendra grandinės pernesimo greitį, kuriame iškaičytos visos dalelės, kurios gali veikti kaip grandinės pernesimo agentai: monomerai, tirpikliai bei iprastiniai grandinės pernesimo agentai, kurie pridėjami specialiai, siekiant reguliuoti molekulinę masę. Šiame išradime pateikiamas polimerizacijos procesas susideda iš: a) polimerizacijos laipsnio parinkimo, b) monomero padavimo profilio parinkimo, pageidaujamam polimerui, c) iniciatoriaus padavimo profilio apskaičiavimo, remiantis sąryšiu tarp pasirinkto polimerizacijos laipsnio ir monomero koncentracijos, iniciatoriaus koncentracijos, reakcijos temperatūros ir polimerizacijos efektyvumo faktoriaus, kur empiriskai gaunamas polimerizacijos efektyvumo faktorius, gali būti išreikšiamas, pavyzdžiui, kaip reakcijos kintamųjų, kurie veikia iniciatoriaus efektyvumą, funkcija ir yra mažesnis už 1 bent tam tikrai polimerizacijos daliai, d) monomero pridėjimo i reakcijos indą sutinkamai su pasirinktu padavimo profiliu, e) iniciatoriaus pridėjimo i reakcijos indą sutinkamai su apskaičiuotu iniciatoriaus padavimo profiliu ir f) reakcijos sąlygų, užtikrinančių monomero ir iniciatoriaus reakciją, palaikymo tam tikrą laiką, po pilno jų sudėjimo, siekiant gauti apytikriai pastovų polimerizacijos laipsnį polimerizacijos eigoje. Naudojant procesą, aprašytą išradime, galima gauti didesnę negu 90% monomero konversiją (pagal svorį), su sąlyga, jei reakcijos

salygos yra palaikomos pakankamai ilgą laiką po pilno monomero ir iniciatoriaus sudėjimo.

Viename iš isradimo pritaikymo pavyzdžių, pastoviai registruojamas pridėto į reakcijos indą monomero ir iniciatoriaus kiekis, panaudojant priemones, kurios leidžia nustatyti pridėtus kiekius. Šie kiekiai yra lyginami su monomero ir iniciatoriaus kiekio reikšmėmis, atitinkanciomis užduota padavimo profilį priklausomai nuo laiko, ir monomero ir iniciatoriaus padavimo profiliai yra atitinkamai koreguojami, jeigu gaunamas skirtumas tarp reikšmės, nustatytos iš padavimo profilio ir pridėto kiekio, nėra lygus 0.

Atliekant polimerizaciją optimaliu metodu, iniciatoriaus ir monomero kiekiai, paduodami į reaktorių, yra pastoviai registruojami laiko bėgyje, lygiagrečiai su temperatūra, ir lyginami su užsiduotomis tikslinėmis reikšmėmis, gautomis iš PMML. Kiekvienas nukrypimas nuo monomero kiekio, iniciatoriaus kiekio ir temperatūros tikslinės reikšmės (pavyzdžiui, kada skirtumas tarp užsiduoto monomero ir iniciatoriaus profilio tikslinių reikšmių ir pridėtų kiekių yra nelygus 0) yra koreguojamas, keičiant monomero arba iniciatoriaus padavimo greitį, siekiant atstatyti reakcijos temperatūros profilio reikšmes (izoterminės polimerizacijos atveju) ir X_n . Dažnumas, kuriuo registruojamas monomero ir iniciatoriaus kiekis ir temperatūra gali būti įvairus, priklausomai nuo turimos tokiems matavimams įrangos ir prietaisų. Priemonės, kurios gali būti naudojamos matuoti monomero ir iniciatoriaus kiekiams bet kokių laiko momentu, apima sensorius, sujungtus su monomero ir iniciatoriaus padavimo talpomis per pakrovimo kameras, nepertraukiamus masės matuoklius ir panašius prietaisus. Tinkamiausias yra nepertraukiamas registravimas, tačiau matavimai, atliekami nuo 5-10 iki 30 kartų per minutę, atitinka pageidaujama dažnumo intervalą, atitinkamai koreguojant iniciatoriaus padavimo profilį. Stebimi monomero padavimo profilio arba reakcijos temperatūros nukrypimai nuo tikslinės profilio reikšmės yra naudojami polimerizacijos proceso eigoje, koreguojant iniciatoriaus padavimo greitį.

Tobulesnis X_n kontroliavimo metodas gali būti įgyvendintas, pastoviai matuojant tinkamomis priemonėmis monomero koncentraciją polimerizacijos eigoje ir koreguojant iniciatoriaus padavimo profilį, atitinkanti pasirinktą X_n reikšmę. Viena iš priemonių, kuri gali būti taikoma nepertraukiamam monomero koncentracijos registravimui proceso metu, yra, sujungta su reakcijos indu, pavyzdžio kilpa, per kuria pratekanti nedidelė reakcijos mišinio porcija patenka į kamera, sujungta su registravimo prietaisu, tokiu kaip ultravioletinis, lūžio rodiklio arba infraraudonas detektorius ir pan., ir vėl patenka į reakcijos indą. Kalibracinės kreivės, gautos remiantis spektroskopiniais duomenimis, gali būti naudojamos esamos monomero koncentracijos reikšmei įvertinti.

Analogišku būdu, panaudojant tinkamas matavimo priemones, gali būti nustatytas bendras reakcijos mišinio klampumas, jeigu reikalinga koreguoti iniciatoriaus padavimo profilį. Viena iš priemonių, kuri gali būti taikoma bendro klampumo nustatymui tam tikru laiko momentu, yra tiesiogiai prijungtas klampumo matuoklis, kurio pagalba nustatytas klampumas lyginamas su eksperimentinėmis koreliacijomis tarp klampumo, polimero koncentracijos, molekulinės masės ir temperatūros. Pavyzdžiui, panaudojant tinkamas matavimo priemones, gali būti nustatytas bendras reakcijos mišinio klampumas reaktoriuje ir, siekiant gauti norimą polimerizacijos laipsnį, atitinkamai polimerizacijos eigoje pakoreguoti monomero ir iniciatoriaus padavimo profiliai, panaudojant bendro klampumo reikšmę polimerizacijos greičio lygtyse, surisanciose polimerizacijos laipsnį su monomero bei iniciatoriaus koncentracijomis, reakcijos temperatūra ir polimerizacijos efektyvumo faktoriu.

Polimerizacija yra atliekama, sudėjus atskirai paruoštus monomero ir iniciatoriaus tirpalus į reakcijos indą. Reakcijos inde gali būti skiediklis. Pavyzdžiui, siekiant pagerinti maišymą ir šilumos pernesimą, reakcijos inde gali būti nedidelis skiediklio, tokio, kaip polimeras, tirpiklis ir papildomas monomeras arba jų mišinys, kiekis. Šis neprivalomas skiediklio panaudojimo procesas kartais yra vadinamas likutiniu procesu.

67

Likutis gali sudaryti apytikriai nuo 5 iki 30% bendro medžiagų, pridamų į reaktorių, kiekio, dažniausiai, apytikriai nuo 10 iki 20%. Tuo atveju, kai monomeras įeina į likutį kaip sudedamoji dalis, šis monomero kiekis yra ištraukiamas, skaičiuojant iniciatoriaus padavimo profilį, patenkinati FMML.

Monomero įkrova gali susidaryti iš vieno monomero arba monomerų misinio. Gali būti taikomas daugkartinis įvairių monomerų arba monomerų misinių padavimas. Pakartotinis monomerų padavimas gali būti atliekamas skirtingais greičiais, siekiant reguliuoti skirtingo reaktingumo monomerų, tokių kaip akrilo esteriai ir stirolo dariniai, įjungimą. Tuo atveju, turi būti išvesta sudėtingesnė polimerizacijos greičio lygtis, pvz., lygtis 1, sutinkamai su įprastine kopolimerizacijos lygtimi, besiremiančia monomerų reaktingumo santykiu ir tarpusavio grandinės nutrūkimo greičio konstantomis. (Polymer Handbook, ibid.). Kartais, į monomero įkrovą gali įeiti nedidelis iniciatoriaus kiekis, dažniausiai, nevirsijantis 10% pagal svorį nuo bendro iniciatoriaus kiekio, naudojamo polimerizacijos metu. Dažniausiai, monomero įkrovoje iniciatoriaus nebūna. Jeigu monomero įkrovoje būna tam tikras iniciatoriaus kiekis, šis kiekis yra įskaitomas, skaičiuojant iniciatoriaus padavimo profilį. Į monomero įkrovą gali įeiti nedidelis skiediklio kiekis, dažniausiai nevirsijantis 10-40% pagal svorį nuo bendro skiediklio kiekio, naudojamo polimerizacijos metu.

Analogiskai, į iniciatoriaus įkrovą gali sudaryti vienas iniciatorius arba iniciatorių misinys. Gali būti naudojamas taikomas daugkartinis įvairių iniciatorių padavimas. Pakartotinis iniciatorių padavimas gali būti atliekamas skirtingais greičiais, siekiant įvesti skirtingo reaktingumo iniciatorius. Tai būtų labiau tikslinga, naudojant laipsniskus temperatūros profilius, nei izoterminės polimerizacijos atveju. Tuo atveju, kai naudojamas pakartotinis iniciatorių padavimas, lygtyje 1, narys, atitinkantis iniciatorių, tampa nariu, atitinkančiu atskirus iniciatorius, suma, pvz., $2f_1f_p k_d[I] = (2f_{11}f_{p1}k_{d1}[I_1] + 2f_{12}f_{p2}k_{d2}[I_2] + \dots)$.

Monomeras ir iniciatorius nesudedami per vieną kartą. Pridėjimas gali būti atliekamas įvairiais būdais, pvz., nepertraukiamas padavimas arba daugkartinis staigus monomero arba iniciatoriaus padavimas porcijomis per tą patį laiką. Tinkamas monomero padavimo profilis gali būti toks, kuris leidžia parinkti iniciatoriaus padavimo profilį taip, kad yra patenkinamos PMML sąlygos, užtikrinančios norimą pastovų X_n polimerizacijos eigoje, nekeičiant reaktoriaus konstrukcinių parametru, pavyzdžiui, reguliuojančių polimerizacijos reakcijos egzotermiskumą. Tarp naudojamų šiame išradime monomero padavimo profilių formų yra tokios, kai monomeras pridedamas a) pastoviu greičiu per visą pridėjimo laiką, b) pridėjimo eigoje pastoviai augančiu arba mažėjančiu greičiu, c) tolygiai augančiu greičiu pradinėms porcijoms ir pridėjimo eigoje tolygiai mažėjančiu greičiu sekantioms porcijoms, d) pridėjimo eigoje besikaitaliojančiu didėjančiu ir mažėjančiu greičiu, e) pastoviai mažėjančiu greičiu pradinėms porcijoms ir pridėjimo eigoje pastoviai didėjančiu greičiu sekantioms porcijoms. Naudojant kitą monomero padavimo profilį, vadinamą daugiakopiu pridėjimu, gali būti naudojama aukščiau aprasytų padavimo profilių a), b), c) kombinacija, kuomet monomeras yra pridedamas į reakcijos indą keliais etapais, kurie susideda iš: 1) pirmo etapo, kurio metu per 10–40 minuciu pastoviai didėjančiu greičiu pridedama nuo 5 iki 20% pagal svorį bendro monomero kiekio, 2) antro etapo, kurio metu per 10–60 minuciu pastoviu greičiu pridedama nuo 30 iki 70% pagal svorį bendro monomero kiekio, ir 3) galutinio etapo, kurio metu per 20–120 minuciu pastoviai mažėjančiu greičiu pridedamas likęs monomero kiekis.

Sudėjus į reakcijos indą visą monomero ir iniciatorius kiekį, tam tikrą laiką yra palaikomos pastovios reakcijos sąlygos, kad iniciatorius pilnai suskiltų ir sureaguotų su monomero liekanomis. Tokiu būdu galima pasiekti aukštą monomero konversiją į polimerą, pavyzdžiui, virsijancia 90%, o geriau – 95% ar net 97% monomero pagal svorį. Didžiausia procentinė monomero konversija, kurią galima pasiekti, yra apsprendžiama termodinaminiais

faktoriais ir keičiasi, priklausomai nuo naudojamų monomerų ir polimerizacijos proceso temperatūros. Pridėjimo laikai, apie kuriuos kalbėta aukščiau, gali būti būdingi daugeliui polimerizacijos sistemų, bet tikslus pridėjimo laikas gali priklausyti nuo konkretaus naudojamo monomero ir bendro polimerizacijos greičio. Buvo pastebėta, kad daugiastadijinis monomero pridėjimas leidžia optimaliai kontroliuoti šilumos kiekį, išsiskirianti polimerizacijos metu ir yra tinkamiausias būdas, leidžiantis užtikrinti izotermines polimerizacijos sąlygas, panaudojant standartinio reakcijos indo šilumos išsklaidymo ir šildymo galimybes. Monomero padavimo profilis, aprašytas aukščiau, atitinka tipinį iš daugelio galimų profilių, tinkamų naudojimui, ir juo siame išradime neapsiribojama.

Atskiru atveju, polimerinant alkilakrilato ir alkilmetakrilato monomeras, monomero mišinys į reakcijos indą gali būti sudedamas per kelias stadijas. Firmos stadijos metu, pastoviai didėjančiu greičiu, sudedama nuo 5 iki 10% bendro monomero kiekio per apytikriai 10 – 15 minuciu, antros stadijos metu pastoviu greičiu sudedama apie 40 – 60% bendro monomero kiekio apytikriai per 20 – 40 minuciu, ir trečios stadijos metu, likęs monomeras sudedamas pastoviai mažėjančiu greičiu apytikriai per 45–60 minuciu. Tikslus monomero kiekis ir padavimo laikas gali truputį keistis, priklausomai nuo konkretaus naudojamo monomero ir pasirinktos polimerizacijos temperatūros. Kiekiai ir pridėjimo laikai, naudojami aukščiau aprašytame procese, yra tinkami, kada reakcijos temperatūra yra apytikriai nuo 100 iki 120°C. Jeigu polimerizacija atliekama kiek žemesnėje temperatūroje, turėtų būti naudojamas truputį lėtesnis pridėjimo greitis, siekiant palaikyti egzotermines sąlygas polimerizacijos metu.

Panaudojant išradime aprašytą procesą, polimerai gali būti gaunami labai įvairiomis sąlygomis. Pavyzdžiui, priklausomai nuo naudojamos monomerų ir iniciatoriaus sistemos, reakcija gali būti vykdoma inertinėje aplinkoje apytikriai 20–150°C temperatūroje. Gali būti naudojamas izoterminis, nustatytos temperatūros profilio arba egzoterminis procesas. Kaip yra pripažinta šios srities

specialistų, polimerizacijos reakcijos laikas ir temperatūra priklauso ir gali atitinkamai keistis, priklausomai nuo pasirinkto iniciatoriaus. Pavyzdžiui, emulsinės polimerizacijos atveju, naudojant tam tikrą redokso iniciatoriaus sistemą, reakcija gali būti atliekama kambario temperatūroje, pvz., apytikriai prie 20°C ir prie aukštesnių temperatūrų iki 80°C. Be to, emulsinės polimerizacijos atveju, temperatūrų intervale 20°C – 150°C, gali būti naudojami termiskai aktyvuojami iniciatoriai, tokie kaip persulfato druskos, tret-butilo peroksalatas, tret-butilo peroksidas.

Iniciatoriai, naudojami siame polimerizacijos procese, yra bet kurie gerai žinomi laisvus radikalus generuojantys junginiai, tokie kaip peroksi-, hidroperoksi-, ir azo- iniciatoriai, įskaitant acetilo peroksida, benzoilo peroksida, laurilo peroksida, tret-butilo peroksi-izobutirata, kaprilo peroksida, kumulo hidro-peroksida, 1,1-di(tret-butilperoksi)-3,3,5-trimetilcikloheksana, azobisiso-butironitrila ir tret-butilo peroktoata. Paprastai, iniciatoriaus yra naudojama nuo 0.025 iki 1% pagal svorį, atsižvelgiant į bendrą monomerų kiekį, dažniausiai, nuo 0.05 iki 0.5%, priklausomai nuo naudojamų monomerų.

Polimero molekulinio svorio kontrolei taip pat gali būti naudojami grandinės pernesimo agentai. Tinkami grandinės pernesimo agentai yra alkil merkaptanai, tokie kaip butil merkaptanas, lauril merkaptanas (dar žinomas kaip dodecil merkaptanas), tret-dodecil merkaptanas, anglies tetrachloridas ir panašūs. Naudojamos grandinės pernesimo agentų koncentracijos yra nuo 0 iki apytikriai 2% pagal svorį, didesnės koncentracijos naudojamos žemesnės molekulinės masės polimerams.

Skiedikliai, tinkami polimerizacijai yra aromatiniai angliavandeniliai (tokie kaip benzolas, toluolas, ksiluolas ir ligroinas), chlorinti angliavandeniliai (tokie kaip dichloretanas, chlorobenzolas ir dichlorobenzolas), esteriai (tokie kaip etilo propionatas arba butilo acetatas), alifatiniai angliavandeniliai, t.y. C₄-C₂₀-alifatiniai angliavandeniliai

(tokie kaip ciklo-heksanas, heptanas ir oktanas), naftos perdirbimo frakcijos (tokios kaip parafino ir naftalino alyvos) arba sintetinės alyvos. Sintetinės alyvos apima: polialkilmetakrilato tepalinės alyvos priedus; olefino kopolimero (OKP) tepalinės alyvos priedus, tokius kaip polietilen-propilenas arba poliizobutilenas; hidrintus stiroidieninius (HSD) kopolimerus, tokius kaip polistirolbutadienas ir panašius.

Skiedikliai gali būti sudėti į monomerų misinį, tuo atveju į reakcijos indą jie sudedami kartu su monomero įkrova. Tuo atveju, kada skiedikliai taip pat yra naudojami polimerizacijos metu kaip inertiniai tirpikliai, į reakcijos indą jie yra sudedami prieš monomero ir iniciatoriaus padavimą, kad reakcijos inde būtų palaikomas atitinkamas skystio toris, leidžiantis užtikrinti gera monomero ir iniciatoriaus sumaisymą, ypač pradinėje polimerizacijos dalyje. Naudojant kaip skiediklį tepalinę alyvą, reikia atsižvelgti į tai, kad ji gali turėti neprisotintų priemaisų, kurios gali trukdyti polimerizacijos procesui. Yra pageidautina sumažinti šių priemaisų lygį tepalinėse alyvose, siekiant apriboti pašalines reakcijas. Todėl yra tikslinga siame išradime naudoti kaip skiediklius tokias tepalines alyvas, kurių bromo skaičius yra mažesnis negu 12 (bromo skaičius yra standartinis analitinis neprisotintų junginių, esančių medžiagoje matas). Siekiant išvengti šalutinių reakcijų, tokių kaip grandinės pernešimas ir pan., ypač svarbu, kad medžiagos, parinktos kaip skiedikliai, nereaguotų su iniciatoriais arba tarpiniais polimerizacijos produktais. Tai ypač yra svarbu, kada norima gauti labai siaurą molekulinės masės pasiskirstymą. Skiedikliu taip pat gali būti bet kokia polimerinė medžiaga, kuri gali būti tirpikliu ir iš kitos pusės yra suderinama su naudojamais monomerais ir polimerizacijos ingredientais. Kaip tirpikliai ypač naudingi polimerai, kurie susidaro polimerinantis monomerams.

Siame išradime monomeriais gali būti naudojami bet kokie monomerai, galintys polimerintis tarpusavyje (homopolimerai) arba vienas su kitu (kopolimerai), kurie yra santykinai tirpos susidariusiame homopolimere ar kopolimere. Ypač tinkami monomerai

yra nesotos monoetileno eilės monomerai. Nesotos polietileniniai monomerai, linke polimerizacijos metu susisioti, yra nepageidaujami, kadangi tuo atveju, molekulinės masės reguliavimo savoka praranda savo prasmę. Neprisotinti polietileniniai monomerai, kurie polimerizacijos metu nesusisluva, arba susisluva nedideliu laipsniu, pvz., butadienas, yra patenkinami komonomerai. Mazi susisluvancio monomero kiekiai gali būti monomero misinyje iki tos ribos, kol jų buvimas nėra žymus molekulinės masės kontrolei ir MMP pagal PMWR.

Viena tinkama monoetileno eilės neprisotintų monomerų klasė, apima vinilaromatinis monomeras, kuriu tarpe yra, stirolas, alfa-metilstirolas, viniltoluolas, p-metilstirolas, etilvinilbenzolas, vinilnaftalinas, vinilksilolas ir panasus. Vinilaromatiniai monomerai taip pat apima atitinkamus jų pakeistus darinius, pvz., turincius viena arba kelis halogeno atomus, tokius kaip fluoro, chloro arba bromo, taip pat ir nitro-, ciano-, alkoksi-, haloalkoksi-, karboksi-, amino- ir alkilamino darinius ir panasiai.

Kita tinkama monoetileno neprisotintų monomerų klasė apima junginius, turincius azoto atoma ziede, tokius kaip vinilpiridinas, 2-metil-5-vinilpiridinas, 2-etil-5-vinil-piridinas, 3-metil-5-vinilpiridinas, 2,3-dimetil-5-vinil-piridinas, 2-metil-3-etil-5-vinilpiridinas, metilchinolinai ir izochinolinai, N-vinilkaprolaktamas, N-vinilkaprolaktamas, N-vinilbutirolaktamas, N-vinilopirolidonas ir pan.

Kita tinkama monoetileno nepakeistų monomerų klasė yra pakeisti etileno monomerai, tokie kaip vinilo acetatas, vinilo chloridas, vinilo fluoridas, vinilideno bromidas, akrilonitrilas, metakrilonitrilas, akrilinė rūgštis ir atitinkami amidai ir esteriai, metakrilinė rūgštis ir atitinkami amidai ir esteriai.

Ypatingai tinkamai akrilinės ir metakrilinės rūgscių darinių klasei priklauso alkilakrilatai, alkilmetakrilatai, pakeisti alkilakrilatai ir metakrilatai ir pakeisti akrilamido ir metakrilamido monomerai. Kiekvienas monomeras gali būti individualus junginys arba misinys, turintis skirtingą anglies

atomų skaičių alkilinėje grandinėje. Dažniausiai, monomerai yra parenkami iš grupės, į kurią įeina (C_1-C_{24}) alkilmetakrilatai, (C_1-C_{24}) alkilakrilatai, (C_2-C_6) hidroksialkilmetakrilatai, (C_2-C_6) hidroksialkilakrilatai, (C_2-C_6) alkildialkilamino metakrilatai, (C_2-C_6) alkildialkilamino akrilatai, (C_2-C_6) alkildialkilamino metakrilamidoai ir (C_2-C_6) alkildialkilamino akrilamidai. Alkilinė dalis kiekviename monomere gali būti linijinė arba sakota.

Ypač aktuali polimerų, naudojamų kaip tepalinės alyvos priedai su geromis dispersinėmis savybėmis arba kaip klampumo ir dispersijos charakteristikų pagerintojo, gamyba, kur į monomero sudėtį įeina nuo 70 iki 98 svorio procentų monomero, parinkto iš grupės (C_1-C_{24}) alkilmetakrilatų ir (C_1-C_{24}) alkil akrilatų ir apytikriai nuo 2 iki 30 svorio procentų monomero parinkto iš grupės (C_2-C_6) hidroksialkil-metakrilatų ir (C_2-C_6) hidroksialkilakrilatų, kuriuose anglies atomų skaičiaus vidurkis alkilo grupėje yra tarp 7 ir 14, ir gaunamo polimero molekulinės masės vidurkis (M_w) yra, pavyzdžiui, tarp 20,000 ir 1,000,000.

Kitame pavyzdyje, atskleidžiančiame išradimą, į monomero sudėtį įeina nuo 60 ir 100 svorio procentų monomerų sudarytų iš (C_1-C_{24}) alkilmetakrilatų ir (C_1-C_{24}) alkil-akrilatų, kur šiuose monomeruose gali būti a) nuo 0 iki 40% alkilmetakrilato, alkilakrilato arba jų mišinio, kuriuose alkilo grupė turi nuo 1 iki 6 anglies atomų, b) nuo 30 iki 90% alkilmetakrilato arba alkilakrilato arba jų mišinio, kuriuose alkilo grupė turi nuo 7 iki 15 anglies atomų, c) nuo 0 iki 40% alkilmetakrilato arba alkilakrilato arba jų mišinio, kuriuose alkilo grupė turi nuo 16 iki 24 anglies atomų ir d) nuo 0 iki 40% nesocijų monoetileno eilės monomerų. Visi procentai duoti svorio procentais, parentais bendru polimero svoriu ir bendra suma a), b), c) ir d) lygi 100 procentų polimero svorio.

Monomero (a) pavyzdys yra alkilmetakrilatas arba alkilakrilatas, kur alkilo grupė turi nuo 1 iki 6 anglies atomų (dar taip vadinami "trumpaisiais" alkilmetakrilatais arba alkilakrilatais) yra metilmetakrilato (MMA), metil- ir etilakrilatas,

131

propilmetakrilatas, butilmetakrilatas (BMA) ir akrilatas (BA), izobutilometakrilatas (IBMA), heksil- arba cikloheksilmetakrilatas, cikloheksilakrilatas ir jų kombinacijos. Geriausiai tinkami trumpieji alkilmetakrilatai yra metilmetakrilatas, butil-metakrilatas, izobutilmetakrilatas, arba jų misiniai. Ypač tinkami trumpieji alkilmetakrilatai yra metilmetakrilatas ir butilmetakrilatas.

Monomero (b) pavyzdys yra alkilmetakrilatas arba alkilakrilatas, kur alkilo grupė turi nuo 7 iki 15 anglies atomų (taip pat vadinami "vidutinieji" alkilmetakrilatai arba alkilakrilatai) yra 2-etilheksilakrilatas (EHA), 2-etilheksilmetakrilatas, oktilmetakrilatas, decilmetakrilatas, izodecilmetakrilatas (IDMA, kurio pagrinda sudaro sakotų (C_{10}) alkilo izomerų misinys), undecilmetakrilatas, dodecilmetakrilatas (žinomas dar kaip laurilmetakrilatas), tridecilmetakrilatas, tetradecilmetakrilatas (žinomas kaip miristilmetakrilatas), penta-decilmetakrilatas ir jų kombinacijos. Taip pat yra naudojami: dodecil-pentadecil-metakrilatas (DPMA), linijinių ir sakotų dodecil-, tridecil-, tetradecil- ir pentadecil- izomerinių metilakrilatų arba jų misinys ir laurilmiristil-metakrilatas (LMA), dodecil- ir tetradecil-metakrilatų misinys. Labiausiai tinkami vidutinieji alkil-metakrilatai yra 2-etilheksilmetakrilatai, izodecilmetakrilatai, dodecil-pentadecilmetakrilatai, lauril-miristilmetakrilatai arba jų misiniai ir ypač tinkami vidutinieji alkilmetakrilatai yra lauril-miristilmetakrilatai ir izodecilmetakrilatai.

Monomero (c) pavyzdys yra alkilmetakrilatai arba alkilakrilatai, kur alkilo grupė turi nuo 16 iki 24 anglies atomų (taip pat vadinami "ilgieji" alkilmetakrilatai arba alkilakrilatai) yra heksadecilmetakrilatai, heptadecil-metakrilatai, oktadecilmetakrilatai, nonadecilmetakrilatai, kozilmetakrilatai, eikozilmetakrilatai arba jų misiniai. Taip pat naudotini yra: cetil-eikozilmetakrilatas (CEMA), heksadecil-, oktadecil-, kozil- ir eikozilmetakrilatų misinys ir cetil-stearilmetakrilatas (SMA misinys), heksadecil- ir oktadecilmetakrilatų misinys. Labiausiai

tinkami ilgieji alkilmetakrilatai yra cetil-eikozil-metakrilatas ir cetil-stearilmetakrilatas arba jų misinys.

Vidutiniai ir ilgieji alkilmetakrilato ir alkil-akrilato monomerai, aprasyti aukščiau, pagrindinai yra gaunami pagal standartines esterifikacijos metodikas, naudojant techninio svarumo ilgos grandinės alifatinius alkoholius. Šie komerciskai prieinami alkoholiai yra misiniai įvairaus grandinių alkoholių, turinčių nuo 10 iki 15 arba nuo 16 iki 20 anglies atomų alkilinėje grandinėje. Todėl, siame išradime alkilmetakrilatas apima ne tik individualų alkilmetakrilato junginį, pavadintą siuo vardu, bet taip pat ir alkilmetakrilatų misinius, pavadintus vyraujancio atskiro alkilmetakrilato vardu.

Monomero (d) pavyzdžiai yra tokie alkilmetakrilatai ir akrilatai, kurie turi alkilo grandinėje vieną ar daugiau hidroksilinių grupių, ypatingai tie iš jų, kuriuose hidroksilo grupė yra randama alkilo grandinės beta-padėtyje (2-padėtyje). Labiausiai taikytini hidroksiaklilmetakrilato ir akrilato monomerai, kuriuose pakeista alkilo grupė yra sakotas arba linijinis (C_2-C_6) alkilo radikalas. Tarp hidroksialkilmetakrilatų ir akrilatų monomerų, tinkamų naudojimui siame išradime, yra 2-hidroksietilmetakrilatas (HEMA), 2-hidroksietilakrilatas, 2-hidroksipropilmetakrilatas, 1-metil-2-hidroksimetilmetakrilatas, 2-hidroksipropilakrilatas, 1-metil-2-hidroksietilakrilatas, 2-hidroksibutilmetakrilatas, 2-hidroksibutilakrilatas, arba jų misiniai. Labiausiai tinkami hidroksialkilmetakrilatų ir akrilatų monomerai yra HEMA, 1-metil-2-hidroksietilmetakrilatas ir 2-hidroksipropilmetakrilatas. Paskutiniųjų dviejų monomerų misinys yra paprastai vadinamas "hidroksi-propilmetakrilatu" arba HPMA. HPMA yra ypač tinkamas hidroksialkilmetakrilatas.

Papildomi monomero (d) pavyzdžiai yra tokie alkilmetakrilatų ir akrilatų monomerai, kurie turi dialkilamino grupę alkilo grandinėje, kaip, pavyzdžiui, dimetilaminoetilmetakrilatas, dimetilaminoetilakrilatas ir panašūs.

Kiti monomero (d) pavyzdžiai yra junginiai, turintys žiede azotą (aprasyti aukščiau) ir dialkilaminoalkilmetakrilamido ir

akrilamido monomerai, tokie kaip N,N-dimetilaminoetil-metakrilamidas, N,N-dimetilaminopropil-metakrilamidas, N,N-dimetilaminobutil metakrilamidas, N,N-dietilaminoetil-metakrilamidas, N,N-dietilaminopropil-metakrilamidas ir N,N-dietilaminobutilmetakrilamidas. Labiausiai tinkamas dialkilamino-alkilmetakrilamidas yra N,N-dimetilaminopropilmetakrilamidas. Kaip tepalinės alyvos priedas su geromis dispergatoriaus savybėmis arba pagerintomis dispersijos ir klampumo charakteristikomis, labiausiai yra tinkamas tas polimeras, kur kaip monomeras yra naudojamas (a) vienas metilmetakrilatas, butilmetakrilatas ir izobutilmetakrilatas arba keli iš jų, (b) vienas 2-etilheksilmetakrilatas, izodecilmetakrilatas, dodecil-pentadecilmetakrilatas ir lauril-miristilmetakrilatas arba keli iš jų, (c) vienas cetil-stearilmetakrilatas, cetil-eikozilmetakrilatas, ir monoetileno nepakeistas monomeras arba keli iš jų, (d) vienas 2-hidroksietilmetakrilatas, 2-hidroksietil akrilatas, 2-hidroksi-propilmetakrilatas, 1-metil-2-hidroksimetilmetakrilatas, 2-hidroksipropilakrilatas, 1-metil-2-hidroksietilakrilatas, 2-hidroksibutilmetakrilatas ir 2-hidroksibutilakrilatas arba keli iš jų.

Išradimo aprašyme pateiktuose pavyzdžiuose, polimerizacijos procesas yra panaudojamas gauti polimerams, naudojamiems kaip tepalinių alyvų priedai su geromis dispersiskumo arba pagerintomis dispersiskumo ir klampumo indekso charakteristikomis, kur tinkamiausias (a) kiekis polimere yra nuo 0 iki apytikriai 20%, labiausiai tinkamas nuo 0 iki apytikriai 10%; tinkamiausias (b) kiekis polimere yra nuo 45 iki apytikriai 85%, labiausiai tinkamas nuo 50 iki apytikriai 70%; tinkamiausias (c) kiekis yra nuo 5 iki apytikriai 35%, labiausiai tinkamas nuo 20 iki apytikriai 35%; ir tinkamiausias (d) kiekis nuo 4 iki apytikriai 20%, labiausiai tinkamas nuo 5 iki apytikriai 15%.

Poliakrilmetakrilato ir polialkilakrilato polimerai gauti pagal pateiktą išradime metodiką, turintys polidispersiskumo indeksus nuo 2 iki 6, dažniausiai, nuo 2 iki 4, naudojami kaip priedai, pagerinantys tepalinę alyvą, nes polimerai, turintys

siaura MMP, leidžia juos žymiai efektyviau naudoti kaip priedus, atsižvelgiant į skirtingus masinės alyvos klampumo specifikacijų reikalavimus, t.y., apytikriai nuo 10 iki 15% mažiau reikia priedų, kad gauti klampumą nuo $9 \cdot 10^{-3}$ iki $2 \cdot 10^{-2}$ Pa*s (apytikriai nuo 9 iki 20 centipuazų) (prie 100°C) 100N bazinėje alyvoje, lyginant su priedais, užtikrinanciais analogiską klampumo specifikaciją ir turinčiais polidispersiskumo indeksą apytikriai lygų 10.

Polimerai, pagaminti pagal pateikiama šiame išradime procesą, gali, turėti molekulinės masės vidurki, pavyzdžiui, nuo 20,000 iki 1,000,000.

Technologinis procesas, pateiktas išradime gali būti naudojamas gaminti polimerus bloke, tirpale arba emulsijose. Emulsinės polimerizacijos atveju, pagrindinėje lygtyje, aprašančioje polimerizacijos reakcijos greitį, įtraukiamas narys, įskaitantis susidarancių emulsijos dalelių skaičių. Lygtys, atitinkančios lygtį 1, emulsinės polimerizacijos atveju, gali būti išvestos, panaudojant gerai žinomus išraiškas, kurias galima surasti prieinamuose polimerų chemijos vadovėliuose. Suspenzinės polimerizacijos procesuose taip pat galima pritaikyti technologinio proceso, pateikto išradime, privalumus, jeigu yra pasiekiamas pakankamas iniciatoriaus srauto pernešimas iš vientisos fazės (dažniausiai vandeninės) į suspensijos daleles arba disperguotą fazę (dažnai vandenyje netirpstantią), kad būtų galima polimerizacijos metu palaikyti apytikriai pastovia konstantos X_n reikšmę.

Būdas, aprašytas išradime, gali būti pritaikytas gauti prepolimerams, kurie po to gali būti naudojami kaip substratai skiepytiems polimerams. Tuo būdu, siauro MMP polimerų privalumai gali būti išnaudoti skiepijant tuos pačius arba skirtingus monomerus prie polimerų, gautų pagal išradime aprašytą būdą. Tais atvejais, molekulinės masės charakteristikos gali būti nustatytas prepolimerui, gautam pagal išradime pateiktą būdą, bet galutiniam priskiepytam polimerui tai nebus lengva padaryti dėl polimero išsisakojimo, kuris atsiranda skiepijimo stadijoje.

Isradime aprasytu būdas gali būti naudojamas, gaunant polimerus pusiau-bunkeriniu arba pusiau-nepertraukiamu metodu. Kaip priimta šiame aprasyje, pusiau-bunkeriniu vadinamas procesas, kurio metu, sudėjus reagentus į reaktorių, vienas ar keli reagentai gali būti pridedami reakcijos metu ir susidarius polimeras yra pasalinamas kaip galutinis polimerizacijos produktas. Bunkerine polimerizacija vadinamas procesas, kada visi reagentai sudedami į reaktorių drauge nuo pat pradžios ir susidarius polimeras yra pasalinamas kaip galutinis produktas pasibaigus polimerizacijai. Nepertraukiama polimerizacija vadinamas procesas, kurio metu visi reagentai (tam tikrais santykiais vienas kito atžvilgiu) yra paduodami į reaktorių pastoviai ir polimero-reaguojančių medžiagų srovė yra taip pat pastoviai pasalinama tuo patiu greičiu, kuriuo pridedami reagentai. Pusiau-nepertraukiama polimerizacija šiame aprasyje vadinamas procesas, kurio metu naudojama eilė nepertraukiamo proceso reaktorių, sujungtu tokiu būdu, kad polimerų-reagentų mišinys iš vieno nepertraukiamo reaktoriaus yra paduodamas į sekancius reaktorius, kuriuose yra sudaromos skirtingos sąlygos, atitinkancios laipsnišką monomero santykio pasikeitimą, monomero padavimo greitį, iniciatoriaus ir monomero santykį arba iniciatoriaus padavimo greitį. Paskutiniame reaktoriuje susidarius polimerinis produktas turėtų būti analogiskas polimerui, kuris būtų gautas, naudojant vieną pusiau-bunkerinio tipo reaktorių.

1 Pavyzdys

Paruošiamas monomerų mišinys, susidedantis iš 150 gramų cetil-eikozilmetakrilato (100% bazinės medžiagos, 95% svarumo), 280 gramų izodecilmetakrilato (100% bazinės medžiagos, 98% svarumo), 45 gramų metilmetakrilato, 25 gramų hidroksilmetakrilato ir 40 gramų parafininės alyvos (100N alyva). Bendras monomero kiekis tapo lygus 500 gramų ir bendras monomero mišinio kiekis sudarė 554 gramų. Lygtys 1 ir 2 buvo pritaikytos monomero mišiniui ir parinktas monomero padavimo profilis (aprašyta žemiau) kartu su paskaiciuotu iniciatoriaus padavimo profiliu (aprašyta žemiau), paremtu pasirinktu X_n reikšme 700 ir iniciatoriaus efektyvumo

faktoriu (f₁) is 0.7 tret-butylperoktoatui. Inicialoriaus parametrai (konstantos, aktyvacijos energija) buvo paskaiciuotos pagal duomenys, pateiktus Polymer Handbook. ibid., arba pagal duomenys, pateiktus iniciatorių gamintojų arba tiekėjų. Grandinės augimo arba nutukimo greičio konstantų duomenys (k_p/k_t^{0.5}) monomero misiniui buvo paskaiciuoti is eksperimentiniu konversijos duomenų prie skirtingų temperatūrų. Siekiant gauti kinetinius parametrus, panaudotus lygtyje 1, duomenų analizei buvo panaudota SimuSolv kompiuterinė programa, platinama Dow Chemical Co. ("SimuSolv" yra prekinis zenklas). Siekiant supaprastinti skaičiavimus, monomero misinys buvo nagrinėjams kaip vienas "alkil" metakrilatas. Siame pavyzdyje buvo naudojama linijinė polimerizacijos efektyvumo faktoriaus forma, kuri atspindis pastovų f_p mažėjimą, didėjant monomero konversijai. Kada is pasirinktos f_p israiskos būdavo gaunama f_p reikšmė, mažesnė uz 0.1, likusiai polimerizacijos proceso daliai buvo naudojoma reikšmė 0.1. Žemiau pateiktos konstantų reikšmės ir kiti reikalingi duomenys, panaudoti 1 lygtyje.

$$\begin{aligned}
 k_p/k_t^{0.5} &= (3777)\exp(-5181/1.98T); E_p - E_t/2 = 5181 \\
 &\quad \text{cal/molui (21.693 * 10}^3 \text{ J mol}^{-1}\text{)} \\
 k_d &= (5 \cdot 10^{15})\exp(-29685/1.98T); E_d = 29685 \text{ cal/mol} \\
 &\quad (124.291 * 10^3 \text{ J mol}^{-1}) \\
 k_{tr}[CTA] &= 0 \quad 1 \text{ lygtyje} \\
 f_1 &= 0.7 \\
 f_p &= (1-c) = 2 \text{ lygtyje, kur } a \text{ yra } 1, b_{11} \text{ yra } -1 \text{ ir } Y; \\
 &\quad \text{yra } C \\
 T &= 120^\circ\text{C} + 273 = 393^\circ\text{K} \\
 X_n &= 700 \text{ (pasirinktas)} \\
 X_n &= \{ (3777)\exp(-5181/1.98T) \} [M] / \{ 2(0.7(1-C)) (5 \cdot 10^{15}) \\
 &\quad \exp(-29685/1.98T) \} [I] \}^{0.5} \\
 &= \text{lygtis 1}
 \end{aligned}$$

Monomero misinys buvo paduodamas i užpildyta azotu 1-litro talpos cilindrinį katilą (kuriame yra 100 gramų prieš tai pasildytos iki 120°C bazinės parafininės alyvos) su įtaisyta termopora ir laipsnišku temperatūros reguliatoriumi, grįžtamam vandens saldytuvu su azoto išleidimo anga, maisykliu, azoto išleidimo anga ir dviem piltuvais monomero ir inicialoriaus misinių padavimui. Monomero misinys buvo sudedamas per tris stadijas, naudojant sekanti monomero padavimo profilį: stadija 1 -

46 gramai sudedami per 10 minuciu taip, kad pridėjimo greitis pastoviai auga nuo 0 gramų per minute pradžioje iki apytikriai 9 g/min 10 minutės pabaigoje, stadija 2 – 277 gramai sudedami pastoviu apytikriai 9 g/min greičiu per 30 minuciu, stadija 3 – likusieji 231 gramai sudedami per 50 minuciu taip, kad pridėjimo greitis tolygiai augtu nuo apytikriai 9 g/min pradžioje iki 0 g/min, baigiantis 50-jai minutei.

Remiantis monomero padavimo profiliu, aprasytu aukščiau ir naudojant pasirinktą tikslinę X_n reikšmę 700 reikšmę X_n , is lygties buvo gauta [I], kas leido parinkti iniciatoriaus padavimo profilį. Kompiuterinė programa, naudojama iniciatoriaus padavimo profiliui paskaiciuoti buvo pritaikyta taip, kad nauja [I] reikšmė būtų galima perskaiciuoti 100 kartų per minute. Pavyzdžiui, naudojant monomero pridėjimo reikšmę, gauta is parinkto monomero pridėjimo profilio, buvo paskaiciuojama nauja [M] reikšmė, remiantis polimerizacijos greičiu, atsižvelgiant i temperatūra, monomero polimerizacijos ir iniciatoriaus skilimo greičio konstantų duomenis ir jau pridėto iniciatoriaus kiekį. Po to, nauja [M] reikšmė naudojama paskaiciuoti naujai [I] reikšmei sutinkamai su lygtimi 1 ir nustatomas atitinkamas iniciatoriaus padavimo profilis. Ši skaičiavimo seka (viena iteracija) kartojama kas 0.6 sekundės ir gautos naujos reikšmės [I] naudojamos sureguliuoti iniciatoriaus padavimą iki sekancio paskaiciavimo ir koregavimo.

Iniciatoriaus tirpalas, susidedantis is 1.2 gramų tret-butylperoktoato (tret-butylperoksi-2-etilheksanoatas) ir 5.0 gramų parafininės alyvos buvo taip pat paduodamas atskiru srautu ir prasidėdavo tuo paciu laiku kaip ir monomero padavimas. Iniciatorius buvo paduodamas keliomis stadijomis skirtingais greiciais (paremtais skaičiavimais, aprasytais aukščiau): 1 stadija – per pirmas 40 minuciu sudedama apie 1.6 gramai taip, kad pridėjimo greitis tolygiai augtu nuo apytikriai 0.02 g/min pradžioje iki apytikriai 0.07 g/min. baigiantis 40 minutei; stadija 2 – apie 1.35 gramai pridedami pastoviu greičiu apytikriai 0.07 g/min greičiu per sekancias 20 minuciu, stadija 3 –

48

apytikriai 1.4 gramai sudedami per sekamcias 30 minuciu tokiu greiciu, kad pridėjimo greitis tolygiai mažetu nuo apytikriai 0.07 g/min pradžioje iki 0.04 g/min baigiantis 30 minutei, stadija 4 - apytikriai 1.8 gramai sudedami per sekamcias 100 minuciu tokiu greiciu, kad pridėjimo greitis tolygiai mažetu nuo apytikriai 0.04 g/min pradžioje iki 0 g/min, baigiantis 100 minutei. Iniciatoriaus padavimas buvo tesiamas apytikriai nuo 1.5 iki 2 valandų po viso monomero misinio sudėjimo, kol buvo gauta nemazesne kaip 90% monomero konversija, nagrinėjamu atveju - 92% (nustatyta dializės pagalba). 1 lentelėje, pateiktoje zemiau, pateikiami monomero ir iniciatoriaus misiniu kiekliai, pridėti i reakcijos inda, priklausomai nuo laiko. Siekiant palaikyti polimerizacijos temperatūra 120°C, jeigu reikėjo, buvo saldoma arba kaitinama. Siekiant gauti teorinę 50% kietų polimero daleliu koncentracija alyvoje, apytikriai 360 gramu bazinės parafino alyvos buvo prideta i inda, . Pamaissius 30 minuciu prie 120°C, reakcijos misinys tapo homogeniniu ir polimerizacija buvo laikoma baigta.

Slyties stabilumo indeksas (SSI) yra parametras, kuris gali buti naudojamas charakterizuoti polimerams, naudojamiems kaip priedai, mechaniniam tepalu stabilumo padidinimui automobiliu pramonėje, ir yra tiesiogiai susijęs su polimero molekuline mase. SSI yra polimerinio priedo pridėjimo itakos procentiniam klampumo sumažėjimui dėl slities, matas ir gali buti nustatytas matuojant klampuma prieš ir po garso bangų poveikio pagal ASTM D-2603-91 (paskelbtas Amerikos kontrolės ir medziagu draugijos). Bendru atveju, didesnę molekuline masę turintiems polimerams stebimas didžiausias santykinis molekulinės masės sumažėjimas, esant zymios slities salygoms, ir, todėl, didesnės molekulinės masės polimerai pasizymi didesnėmis SSI reiksmėmis. Neisvalytas polimeras, gautas pagal pateiktą metoda, turi SSI 59.5%.

Molekulinės masės pasiskirstymas neisvalytame polimere buvo nustatytas gėl-filtracijos chromatografiniu metodu, naudojant kaip tirpikli tetrahidrofurana ir polimetilmetakrilato molekulinio svorio standartus. Neisvalyto polimero polidispersijos indeksas (santykis M_w su M_n) sudarė 4.39 (M_w buvo 1,039,000; M_n - 236,000).

Polimero tirpalas buvo prieš tai praskiestas Exxon 150N alyva ir homogenizuotas iki reikiamo klampumo.

1 Lentelė

Laikas (min)	Bendras Monomero misinio padavimas (g)	Bendras Iniciatoriaus misinio padavimas (g)
2	1.8	0.018
4	7.4	0.039
6	17	0.06
8	29	0.08
10	46	0.12
15	92	0.26
20	138	0.44
25	186	0.65
30	231	0.93
35	277	1.24
40	323	1.56
50	396	2.26
60	461	2.91
70	517	3.45
80	544	3.92
90	554	4.33
100	---	4.73
131	---	5.61
160	---	6.12
190	---	6.16

2 pavyzdys

Panašiu būdu, kaip kad aprasyta 1 pavyzdyje, supolimerinama 150 g cetil-stearilmetakrilato (100% bazinės medžiagos, 95% svarumo), 280 gramų izodecilmetakrilato (100% bazinės medžiagos, 98% svarumo), 45 gramai metilmetakrilato ir 25 gramai hidroksi-propilmetakrilato. Monomero misinio pridėjimo greitis buvo toks pat, bet iniciatoriaus kiekis buvo truputi padidintas, siekiant gauti truputi didesnės molekulinės masės polimera. 2 lentelėje, pateiktoje žemiau, pateikiama monomero misinio ir iniciatoriaus misinio pridėjimas į reakcijos indą priklausomai nuo laiko. Buvo pasirinkta X_n reikšmė lygi 500 ir naudojama kvadratinė polimerizacijos efektyvumo faktoriaus forma. f_p reikšmė buvo paremta eksperimentinės ir tikslinės monomero konversijos palyginimu ir toliau tikslinama kvadratinės regresijos analizės pagalba, siekiant gauti konstantas f_p išraiškoms, panaudotoms

95.5% (spektrofotometrinės analizės duomenys). X_n reikšmė buvo 700 ir parinktas f_p santykis buvo toks pat, kaip 1 pavyzdyje. Neisvalyto polimero $\bar{S}_I$ buvo 51.9%.

Molekulinės masės pasiskirstymas neisvalytame polimere buvo nustatytas gel-filtracijos chromatografijos metodo pagalba, naudojant tirpikliu tetrahidrofuraną ir polimetilmetakrilato molekulinės masės standartus. Neisvalyto polimero polidispersijos indeksas (santykis M_w su M_n) sudarė 4.23 (M_w buvo 784,000; M_n - 185,000).

4 pavyzdys

Panašiu būdu, kaip kad pateikta 1 pavyzdyje, paruošiamas monomero mišinys, turintis 240 gramų cetil-stearilmetakrilato (100% bazinės medžiagos, 98% svarumo), 448 gramų izodecil-metakrilato (100% bazinės medžiagos, 98% svarumo), 72 gramų metilmetakrilato, 40 gramų hidroksipropilmetakrilato ir 64 gramus parafininės alyvos (alyva 100N). Bendras monomero kiekis tapo 800 gramų ir bendras monomero mišinio kiekis buvo 886 gramai. Monomero mišinys buvo paduotas į prapuciama azoto srove 1.5-litro cilindrinį reakcijos indą, kuriame buvo 77 gramai polialkil-metakrilato tepalinės alyvos priedo (Acryloid 156, gautos iš Rohm and Haas Co. - "Acryloid" yra firmos prekinis ženklas) ir 83 gramai parafininės alyvos (alyva 100N), panaudojant padavimo greitį 1.6 karto didesni už monomero padavimo greitį, kuris buvo naudojamas 1 pavyzdyje. Iniciatoriaus mišinys buvo sudarytas 20% (svorio) tret-butil peroktoato parafininėje alyvoje (alyva 100N). X_n tikslinė reikšmė buvo 600 ir parinktas f_p santykis buvo toks pat kaip pavyzdyje 2. 3 lentelėje, pateiktoje žemiau, pateikiami į reakcijos indą pridėti monomero mišinio kiekiai ir iniciatoriaus mišinio kiekiai priklausomai nuo laiko. Polimerizacijos pabaigoje buvo pridėta apytikriai 540 gramai bazinės alyvos, kas leido gauti 50.8% kietų polimero dalelių kiekį alyvoje. 9.8 gramų iniciatoriaus tirpalo buvo sudėta per 329 minutes ir galutinė monomero konversija sudarė 96.1% (pagal dializės matavimus). Nevalyto polimero $\bar{S}_I$ buvo 56.9%.

siame pavyzdyje. f_p išraiška buvo sekanti: $f_p = (0.746 + 0.203C - 0.873C^2)$, lygtis 2, kur a yra 0.746, b_{11} yra 0.203, b_{12} yra -0.873 ir Y , yra C . 7.09 gramų iniciatoriaus tirpalo buvo sudėta per 170 minučių ir galutinė monomero konversija sudarė 96.7% (pagal dializės duomenis). Neišvalyto polimero SSI buvo 45.7%.

Molekulinės masės pasiskirstymas neišvalytame polimere buvo nustatytas pasinaudojant gėl-filtracijos chromatografijos metodu, naudojant tirpiklius tetrahidrofurą ir polimetilmetakrilato molekulinės masės standartus. Neišvalyto polimero polidispersijos indeksas (santykis M_w su M_n) sudarė 4.32 (M_w buvo 716,000; M_n - 166,000).

2 Lentelė

Laikas (min)	Bendras	Bendras
	Monomero misinio padavimas (g)	Iniciatoriaus misinio padavimas (g)
2	1.8	0.0005
4	7.4	0.007
6	17	0.01
8	29	0.06
10	46	0.16
15	92	0.46
20	138	0.81
25	186	1.16
30	231	1.50
35	277	1.88
40	323	2.26
50	396	3.06
60	461	3.70
70	517	4.39
80	544	4.96
90	554	5.41
100	---	5.75
130	---	6.43
160	---	6.89
170	---	7.09

3 Pavyzdys

Panašiu būdu, kaip aprasyta pavyzdyje 1, supolimerinama 140 gramai cetil-eikozilmetakrilato (100% bazinės medžiagos, 95% svarumo), 310 gramų izodecilmetakrilato (100% bazinės medžiagos, 98% svarumo), 50 gramų metilmetakrilato. Monomero misinio pridėjimo greitis buvo toks pat, 6.54 gramai iniciatoriaus misinio buvo sudėta per 210 minučių ir galutinė monomero konversija sudarė

3 Lentelė

Laikas (min)	Bendras	Bendras
	Monomero misinio padavimas (g)	Iniciatoriaus misinio padavimas (g)
2	3	0.0006
4	12	0.009
6	27	0.012
8	47	0.08
10	72	0.18
15	145	0.56
20	219	1.07
25	290	1.57
30	361	2.07
35	433	2.72
40	505	3.41
50	636	4.77
60	730	5.88
70	811	7.11
80	860	8.05
90	886	8.72
120	---	9.68
150	---	9.72
180	---	9.73
210	---	9.74
240	---	9.75
270	---	9.77
329	---	9.8

5 Pavyzdys

Panašiu būdu, kaip kad aprasyta 4 pavyzdyje, buvo paruoštas monomero misinys, turintis 240 gramų cetilstearilmetakrilato (100% bazinės medžiagos, 95% svarumo), 448 gramus izodecilmetakrilato (100% bazinės medžiagos, 98% svarumo), 72 gramus metilmetakrilato, 40 gramų hidroksipropilmetakrilato ir 64 gramus parafininės alyvos (alyva 100N). Monomero misinys buvo sudėtas į azoto srove prapučiamą 1.5-litro talpos cilindrinį reakcijos indą, kuriame buvo 160 gramų etileno-propileno kopolimero tepalinės alyvos priedo, (TLA 347A, 13.4% svorio procentų OCP parafininėje alyvoje, gauto iš Texaco Chemical Co. - "TLA" yra prekinis ženklas) vietoje polialkilmetakrilatinio tepalinės alyvos priedo. Monomero ir iniciatoriaus pridėjimo greičiai, tikslinė X_n ir parinktas f_p santykis buvo tokie pat, kaip 4 pavyzdyje. 4 lentelėje, pateiktoje žemiau, pateikiami pridėti į reakcijos indą monomero misinio ir iniciatoriaus misinio kiekiai, priklausomai nuo laiko. Galutinė kietų polimero dalelių koncentracija buvo 49.8%, 13.1 gramo

iniciatoriaus tirpalo buvo sudėtas per 310 minucių ir galutinė monomero konversija sudarė 96.8% (pagal dializės matavimus). Neisvalyto polimero SSI buvo 59.7%.

4 lentelė

Laikas (min)	Bendras	Bendras
	Monomero misinio padavimas (g)	Iniciatoriaus misinio padavimas (g)
2	3	0.0006
4	12	0.009
6	27	0.012
8	47	0.08
10	74	0.26
15	147	0.65
20	218	0.97
25	290	1.41
30	361	1.85
35	433	2.61
40	504	3.48
50	634	4.82
60	730	5.76
70	812	7.06
80	860	8.19
90	886	8.72
120	---	9.33
150	---	10.5
180	---	11.4
210	---	12.2
240	---	12.4
270	---	12.6
310	---	13.1

6 Pavyzdys

Panašiu būdu, kaip kad aprasyta 4 pavyzdyje, buvo paruoštas monomero misinys, turintis 240 gramų cetil-stearilmetakrilato (100% bazinės medžiagos, 95% svarumo), 448 gramų izodecil-metakrilato (100% bazinės medžiagos, 98% svarumo), 72 gramų metilmetakrilato, 40 gramų hidroksipropilmetakrilato ir 64 gramų parafininės alyvos (alyva 100N). Monomero misinys buvo paduotas į azoto srove prapuciama 1.5-litro talpos cilindrinį reakcijos indą, kuriame, vietoje polialkilmetakrilatinio tepalinės alyvos priedo buvo 160 gramų hidrinto stireno-dieno kopolimero tepalinės alyvos priedo (Shellvis 40, 6.0 % pagal svorį HSD parafininėje alyvoje, gauto iš Shell Chemical Co. – "Shellvis" yra prekybinis ženklas). Monomero ir iniciatoriaus pridėjimo greičiai, tikslinė X_n reikšmė ir parinktas f_p santykis buvo tokie kaip 4 pavyzdyje. Galutinė

kietų polimerinių produktų koncentracija sudarė 49.1%, 9.8 gramų iniciatoriaus tirpalo buvo sudėta per 310 minuciu, ir galutinė monomero konversija sudarė 96.7% (pagal dializės duomenis). Nevalyto polimero šSI buvo 60.2%.

Išradimo apibūrtis

1. Polimerizacijos procesas, apimantis monomero ir iniciatoriaus pridėjimą į reakcijos indą tokiomis polimerizacijos sąlygomis, kai naudojami monomero ir iniciatoriaus padavimo profiliai, kuriuose monomero koncentracijos santykis su iniciatoriaus koncentracija yra nustatomas sutinkamai su polimerizacijos kinetikos priklausomybėmis tarp pasirinkto polimerizacijos laipsnio ir polimero bei monomero koncentracijų, iniciatoriaus koncentracijos ir reakcijos temperatūros, kur monomero koncentracijos santykis su iniciatoriaus koncentracija kinetinėse priklausomybėse yra modifikuojamas atsižvelgiant į polimerizacijos efektyvumo faktorių, siekiant gauti apytikriai pastovų polimerizacijos laipsnį polimerizacijos metu.
2. Procesas, pagal p.1, kuriame polimerizacijos efektyvumo faktorius yra išreikšiamas kaip funkcija reakcijos kintamųjų, kurie turi įtakos iniciatoriaus efektyvumui.
3. Procesas, pagal p.1, kuriame iniciatorius į reakcijos indą yra pridedamas, naudojant parinktą iniciatoriaus pridėjimo profilį ir monomeras į reakcijos indą yra pridedamas, naudojant monomero pridėjimo profilį, paskaičiuota pagal polimerizacijos kinetikos priklausomybes tarp pasirinkto polimerizacijos laipsnio ir monomero koncentracijos, iniciatoriaus koncentracijos, reakcijos temperatūros ir polimerizacijos efektyvumo faktoriaus.
4. Procesas, pagal p.1, kuriame monomeras į reakcijos indą yra paduodamas, naudojant pasirinktą monomero pridėjimo profilį, ir iniciatorius į reakcijos indą yra paduodamas, panaudojant iniciatoriaus padavimo profilį, paskaičiuota pagal polimerizacijos kinetikos priklausomybes tarp pasirinkto polimerizacijos laipsnio ir monomero koncentracijos, iniciatoriaus koncentracijos, reakcijos temperatūros ir polimerizacijos efektyvumo faktoriaus.
5. Procesas, pagal p.1, kuriame bet kuriai nors polimerizacijos daliai polimerizacijos efektyvumo faktorius yra mažesnis už vieneta ir yra empiriskai išvedamas.

6. Procesas, pagal p.5, kuriame polimerizacijos efektyvumo faktorius yra išreikšiamas kaip monomero konversijos laipsnio funkcija:

$$f_p = (a + b_{11}C + b_{12}C^2)$$

kur f_p yra polimerizacijos efektyvumo faktorius, C yra monomero konversijos laipsnis ir a , b_{11} ir b_{12} yra konstantos, ir f_p yra nuo 1 iki apytiksliai 0.01.

7. Procesas, pagal p.1, kuriame monomero ir iniciatoriaus kiekiai, kurie pridėti į reakcijos indą, yra registruojami nepertraukiamu būdu, panaudojant priemonės, leidžiančias nustatyti pridėtus kiekius, šie pridėti kiekiai palyginami su apibrėžtomis monomero ir iniciatoriaus pridėjimo profilio reikšmėmis laiko bėgyje, ir monomero ir iniciatoriaus padavimo profiliai yra atitinkamai koreguojami, jei skirtumas tarp užsibrėžtų monomero ir iniciatoriaus padavimo profilio reikšmių ir pridėto kiekio yra nelygus nuliui.

8. Procesas, pagal p.1, kuriame monomero koncentracija reakcijos inde yra matuojama nepertraukiamu būdu, panaudojant priemonės, leidžiančias išmatuoti monomero koncentraciją, ir nustatyta monomero koncentracija po to yra naudojama polimerizacijos kinetikos priklausomybėse tarp polimerizacijos laipsnio ir monomero bei iniciatoriaus koncentracijų, reakcijos temperatūros ir polimerizacijos efektyvumo faktoriaus, siekiant sukoreguoti iniciatoriaus padavimo profilį polimerizacijos proceso metu.

9. Procesas, pagal p.1, kuriame reakcijos inde esančių komponentų bendras klampumas yra matuojamas nepertraukiamu būdu, panaudojant priemonės, leidžiančias išmatuoti klampumą, ir monomero bei iniciatoriaus padavimo profilis yra atitinkamai koreguojami polimerizacijos procese, panaudojant bendrą klampumą polimerizacijos kinetikos priklausomybėse tarp polimerizacijos laipsnio ir monomero koncentracijos, iniciatoriaus koncentracijos, reakcijos temperatūros ir polimerizacijos efektyvumo, kad pasiekti iš anksto pasirinktą polimerizacijos laipsnį.

10. Procesas, pagal bet kuri iš išdėstytų punktų, dar apimantis reakcijos sąlygas, palaikomas tam toki laiką po pilno monomero ir

iniciatoriaus sudėjimo, kai daugiau negu kaip 90% monomero konvertuojama į polimerą

11. Procesas, pagal bet kurį iš išdėstytų punktų, kuriame polimero polidispersiskumo indeksas yra apytikriai nuo 1.5 iki 6, kada polidispersiskumo indeksas išreiškiamas kaip molekulinės masės vidurkio ir molekulinų masių vidurkio pagal frakcijų skaičių, santykis.

12. Polimerizacijos procesas, kuris apima:

- a) polimero polimerizacijos laipsnio parinkimą;
- b) monomero, naudojamo polimerui gauti, padavimo profilio parinkimą;
- c) iniciatoriaus padavimo profilio paskaiciavimą pagal polimerizacijos kinetines išraiškas tarp pasirinkto polimerizacijos laipsnio ir monomero koncentracijos, iniciatoriaus koncentracijos, reakcijos temperatūros ir polimerizacijos efektyvumo faktoriaus, kur polimerizacijos efektyvumo faktorius, išreiškiamas kaip funkcija reakcijos kintamųjų, turinčių įtakos iniciatoriaus efektyvumui, yra išvedamas empiriskai ir yra mažesnis už vieneta bent kuriai nors polimerizacijos proceso daliai,
- d) monomero pridėjimą į reakcijos indą, esant tam tikroms polimerizacijos sąlygoms, sutinkamai su pasirinktu monomero padavimo profiliu etape b);
- e) iniciatoriaus pridėjimą į reakcijos indą, sutinkamai su paskaiciuotu iniciatoriaus padavimo profiliu etape c); ir
- f) reakcijos sąlygų palaikymą laiko tarpa, kad sureaguotų visas sudėtas monomero bei iniciatoriaus kiekis ir būtų galima gauti apytikriai pastovų polimeropolimerizacijos laipsnį polimerizacijos eigoje.

13. Procesas, pagal p.12, kuriame daugiau negu 90% monomero virsta polimeru.

14. Procesas, pagal p.12, arba p.13, kuriame polimero polidispersiskumo indeksas yra apytikriai nuo 1.5 iki 6, kada polidispersiskumo indeksas išreiškiamas kaip molekulinės masės

vidurkio ir molekulinų masių vidurkio pagal frakcijų skaičių, santykis.

15. Procesas, pagal bet kuri iš p. nuo 12 iki 14, kuriame polimerizacijos efektyvumo faktorius yra išreikšiamas kaip monomero konversijos laipsnio funkcija:

$$f_p = (a + b_{11}C + b_{12}C^2)$$

kur f_p yra polimerizacijos efektyvumo faktorius, C yra monomero konversijos laipsnis ir a , b_{11} ir b_{12} yra konstantos, gautos iš regresinės analizės, ir f_p yra nuo 1 iki 0.01.

16. Procesas, pagal bet kuri iš p. 12 iki 15, kuriame monomeras yra pridėdamas keliomis stadijomis, apimanciomis:

a) pirma stadija, kurios metu apytikriai nuo 5 iki 20 svorio procentų nuo bendro monomero kiekio yra sudedama apytikriai pastoviu greičiu per laiko tarpą apytikriai nuo 10 iki 40 minučių; ir

b) antra stadija, kurios metu apytikriai nuo 30 iki 70 svorio procentų nuo bendro monomero kiekio yra sudedama apytikriai pastoviu greičiu per laiko tarpą apytikriai nuo 10 iki 60 minučių; ir

c) baigiamąją stadiją, kurios metu likęs monomero kiekis yra sudedamas apytikriai pastoviai mažėjančiu greičiu per laiko tarpą apytikriai nuo 20 iki 120 minučių.

17. Procesas, pagal p. 16, kuriame pirmoje stadijoje a) monomero sudedama nuo apie 5 iki 10 svorio procentų nuo bendro monomero kiekio per apytikriai 10 – 15 minučių, antroje stadijoje b) monomero sudedama apytikriai nuo 40 iki 60 svorio procentų nuo bendro monomero kiekio per 20 – 40 minučių, ir paskutinėje stadijoje c) monomeras sudedamas per 45 – 60 minučių.

18. Procesas, pagal bet kuri iš p. 12 iki p. 17, kuriame monomeras sudarytas iš apytikriai 70 – 98 svorio procentų monomero, turincio (C_1-C_{24}) alkilmetakrilato ir (C_1-C_{24}) alkilakrilato grupės ir nuo 2 iki 30 svorio procentų monomero, parinktu iš grupės, sudarytos iš (C_2-C_4) alkilmetakrilato ir (C_2-C_4) hidroksialkilakrilato monomerų, kuriuose anglies atomų skaičius alkilinėje grupėje yra nuo 7 iki 14.

19. Procesas, pagal p.18, kur (C_1-C_{24}) alkilmetakrilato ir (C_1-C_{24}) alkilakrilato monomerai apima:

a) nuo 0 iki apytikriai 40 svorio procentų alkilmetakrilato arba alkilakrilato, kuriuose alkilinė grupė turi nuo 1 iki 6 anglies atomų, arba šių monomerų mišinį;

b) nuo 30 iki apytikriai 90 svorio procentų alkilmetakrilato arba alkilakrilato, kuriuose alkilinė grupė turi nuo 7 iki 15 anglies atomų, arba šių monomerų mišinį;

c) nuo 0 iki apytikriai 40 svorio procentų alkilmetakrilato arba alkilakrilato, kuriuose alkilinė grupė turi nuo 16 iki 24 anglies atomų, arba šių monomerų mišinį.

20. Procesas, pagal p.19, kur monomeras (a) yra metilmetakrilatas, butilmetakrilatas, izobutilmetakrilatas arba jų mišinys, monomeras (b) yra 2-etilheksilmetakrilatas, izodecilmetakrilatas, dodecil-pentadecilmetakrilatas, lauril-miristilmetakrilatas arba jų mišinys, monomeras (c) yra cetil-stearilmetakrilatas, cetil-eikozilmetakrilatas arba jų mišinys, ir kur (C_2-C_6) hidroksialkilmetakrilato ir (C_2-C_6) hidroksialkilakrilato monomeras yra 2-hidroksietilmetakrilatas, 2-hidroksietilakrilatas, 2-hidroksipropilmetakrilatas, 1-metil-2-hidroksietilmetakrilatas, 2-hidroksipropilakrilatas, 1-metil-2-hidroksietilakrilatas, 2-hidroksibutilmetakrilatas, 2-hidroksibutilakrilatas arba jų mišinys.

21. Procesas, pagal p.20, kur (C_2-C_6) hidroksialkilmetakrilato monomeras yra 2-hidroksipropilmetakrilato ir 1-metil-2-hidroksietilmetakrilato mišinys.

22. Procesas, pagal bet kuri iš p.19 - 21, kuriame monomero (a) yra nuo nulio iki apytikriai 20 svorio procentų, (b) nuo apytikriai 45 iki 85 procentų monomero pagal svorį, (c) nuo apytikriai 5 iki 35 svorio procentų ir (C_2-C_6) hidroksialkilmetakrilato monomero yra apytikriai nuo 4 iki 20% nuo 2-hidroksipropilmetakrilato ir 1-metil-2-hidroksietilmetakrilato mišinio svorio.

23. Procesas, pagal p. 22, kuriame monomero (a) yra nuo nulio iki apytikriai 10 svorio procentų, (b) nuo apytikriai 50 iki 70

procentų monomero pagal svorį, (c) nuo apytikriai 20 iki 35 svorio procentų ir (C_2-C_6) hidroksialkilmetakrilato monomero yra nuo apytikriai 5 iki 15% pagal svorį nuo 2-hidroksipropil- metakrilato ir 1-metil-2-hidroksietilmetakrilato misinio svorio.

24. Procesas, pagal p.16 arba p.17, kuriame monomeras apima nuo apytikriai nuo 60 iki 100 svorio procentų monomero parinkto iš (C_1-C_{24}) alkilmetakrilatų ir (C_1-C_{24}) alkilakrilatų ir nuo nulio iki apytikriai 40 svorio procentų monoetileninio neprisotinto monomero.

25. Procesas, pagal p.24, kur (C_1-C_{24}) alkilmetakrilato ir (C_1-C_{24}) alkilakrilato monomeras apima:

a) nuo nulio iki apytikriai 40 procentų pagal svorį alkilmetakrilato arba alkilakrilato, kuriuose alkilinės grupės turi nuo 1 iki 6 anglies atomų arba šių monomerų misinį;

b) nuo 30 iki apytikriai 90 procentų pagal svorį alkilmetakrilato arba alkilakrilato, kuriuose alkilinės grupės turi nuo 7 iki 15 anglies atomų arba šių monomerų misinį;

c) nuo nulio iki apytikriai 40 procentų pagal svorį alkilmetakrilato arba alkilakrilato, kuriuose alkilinės grupės turi nuo 16 iki 24 anglies atomų arba jų misinį; ir monoetileninį neprisotintą monomera, apimanti vinilaromatinių monomera, pakeistą etileno monomera, monomera, turinti azoto atoma žiede arba jų misinį.

26. Procesas, pagal bet kuri iš p.12 - p.25, kuriame polimeras turi molekulinės masės svorio vidurkį nuo apytikriai 20,000 iki 1,000,000, ir polidispersiskumo indeksą, išreikštą kaip molekulinės masės vidurkio ir molekulinių masių vidurkio pagal frakcijų skaičių, santykį, apytikriai nuo 2 iki 6.

27. Procesas, pagal bet kuri iš p.12 - 26, kuriame polimerizacijos metu yra reakcijos inde yra skiediklis.

28. Procesas, pagal p.27, kur skiediklis yra parinktas iš alifatinių angliavandenių, aromatinių angliavandenių, chlorintų angliavandenių, esterių, naftos ir sintetinių alyvų.

29. Procesas, pagal p.28, kur sintetinė alyva yra parinkta iš poli(alkilmetakrilato), olefino kopolimerų ir hidrinto stirolo-dieno kopolimero tepalinės alyvos priedų.
30. Procesas, pagal p.29, kur olefininis kopolimeras yra poli(etileno-propileno) tepalinės alyvos priedas.
31. Procesas, pagal p.29 arba p.30, kuriame hidrintas stirolo-dieno kopolimeras yra hidrintas poli(stirolo-butadieno) tepalinės alyvos priedas.
32. Polimerizacijos procesas, kuris apima:
- a) monomero pridėjimą į reakcijos indą, esant tam tikroms polimerizacijos sąlygoms, panaudojant parinktą monomero padavimo profilį; ir
 - b) iniciatoriaus pridėjimą į reakcijos indą, panaudojant iniciatoriaus pridėjimo profilį, kuris yra paskaiciuojamas iš polimerizacijos kinetikos lygčių, surisanciu pasirinkta polimerizacijos laipsnį ir monomero koncentraciją, reakcijos temperatūrą ir polimerizacijos efektyvumo faktorių, siekiant gauti apytikriai pastovų polimerizacijos laipsnį polimerizacijos proceso metu.
33. Polimeras, pagamintas panaudojant procesą, pagal bet kurį iš ankščiau paminėtų p.