

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU 268 164 K PATENTU

(21) PV 4726-85 J
(22) Přihlášeno 27 06 85
(30) Právo přednosti od 29 06 84 JP
(59-134176)

(40) Zveřejněno 17 10 88
(45) Vydáno 01 10 90

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl. ⁴
C 08 F 2/20

(72) Autor vynálezu

ITOH KENICHI, CLUTE (US)
NOGUKI GENJI, SHINNANYO

(73) Majitel patentu

NAKAHARA MASANOBU, KASHIMA (JP)
SHIN-ETSU CHEMICAL Co. LTD., TOKIO (JP)

(54)

Způsob suspenzní polymerace vinylchloridu

(57) Způsob suspenzní polymerace vinylchloridu nebo monomerních směsí obsahujících více než 50 % hmot. vinylchloridu ve vodném polymeračním prostředí v přítomnosti neiontového povrchově aktivního činidla, radikálového polymeračního iniciátoru rozpustného v monomeru a suspenzního činidla, kterým je zesíťovaný kopolymer mající karboxylové skupiny v množství 0,01 až 2 dílů hmot. na 100 dílů hmot. vinylchloridu nebo monomerních směsí, spočívá v rozmíchání uvedeného suspenzního činidla ve vodném polymeračním prostředí v okamžiku, kdy konverze monomeru dosáhne 1 až 20 % hmot.

Vynález se týká způsobu suspenzní polymerace vinylchloridu ve vodném prostředí za přítomnosti polymeračního iniciátoru rozpustného v monomeru nebo zejména zlepšeného způsobu suspenzní polymerace vinylchloridu, kdy se může získat polyvinylchloridová pryskyřice vysoké jakosti o značně vysoké sypné hmotnosti a s neobyčejně nízkým počtem rybích ok.

Jak je známo, vyrábí se převážně část polyvinylchloridových produktů o vysoké produktivitě způsobem suspenzní polymerace monomeru ve vodném polymeračním prostředí za přítomnosti polymeračního iniciátoru rozpustného v monomeru. Polyvinylchloridové pryskyřičné produkty mají mít obecně co nejvyšší sypnou hmotnost, aby se dosáhlo co nejvyšší produktivity, to znamená vytlačitelného množství pryskyřice za jednotku času při výrobě tvrdých tvářených výrobků technikou vytlačování.

Je dobře známo, že při suspenzní polymeraci vinylchloridu ve vodném prostředí je sypná hmotnost obvykle závislá na typu dispergačního činidla a podmínkách míchání polymerační směsi během polymerační reakce. Byly proto učiněny různé návrhy, aby se získal polyvinylchloridový pryskyřičný produkt mající zvýšenou sypnou hmotnost. Dosavadní způsoby nejsou zcela uspokojivé následkem problému, že získaný pryskyřičný produkt má sníženou pórovitost a obsahuje ve zvýšené míře rybí oka.

Pórovitost polyvinylchloridové pryskyřice je důležitým faktorem jakosti z hlediska chování pryskyřice při želatinaci a absorpci změkčovadla při procesu tváření. Je také známo, že přidavek povrchově aktivního činidla k polymerní směsi má účinek na zvýšení pórovitosti pryskyřičného produktu. Problémem při tomto způsobu je však snížení sypné hmotnosti pryskyřičného produktu.

Proto existuje nepřímá úměrnost mezi zvýšením sypné hmotnosti a snížením pórovitosti polyvinylchloridového pryskyřičného produktu. Až dosud se předpokládalo, že je neobyčejně obtížné sloučit tyto dva požadavky. V nedávné době byly učiněny návrhy, aby se suspenzní polymerace vinylchloridu prováděla ve vodném prostředí obsahujícím kombinaci určitého zesíťovaného polymeru nerozpustného ve vodě obsahujícího karboxylové skupiny a neiontového povrchově aktivního činidla /viz například Japonský patent Kohyo 57-500614 a 57-500650/. Tento způsob je však nedostatečně účinný vzhledem k požadavku zvýšené pórovitosti a sníženého počtu rybích ok, i když ne zcela bez účinku na zvýšení sypné hmotnosti polyvinylchloridové pryskyřice. Velice důležitým jakostním parametrem polyvinylchloridové pryskyřice je zejména počet rybích ok, který má přímý nepříznivý vliv na jakost tvářených výrobků z pryskyřice.

Úkolem vynálezu je proto zajištění nového a zlepšeného způsobu suspenzní polymerace vinylchloridu ve vodném polymeračním prostředí za přítomnosti polymeračního iniciátoru rozpustného v monomeru a neiontového povrchově aktivního činidla, při kterém má získaný polyvinylchloridový pryskyřičný produkt mimořádně vysokou sypnou hmotnost a přesto obsahuje neobyčejně malý počet rybích ok bez nepříznivého vlivu na jiné vlastnosti pryskyřice.

Předmětem vynálezu je způsob suspenzní polymerace vinylchloridu nebo monomerních směsí obsahujících více než 50 % hmot. vinylchloridu ve vodném polymeračním prostředí v přítomnosti neiontového povrchově aktivního činidla, radikálového polymeračního iniciátoru rozpustného v monomeru a suspenzního činidla, kterým je zesíťovaný kopolymer mající karboxylové skupiny v množství 0,01 až 2 dílů hmot. na 100 dílů hmot. vinylchloridu nebo monomerních směsí, vyznačený tím, že se uvedené suspenzní činidlo ve vodném polymeračním prostředí rozmíchá v okamžiku, kdy konverze monomeru dosáhne 1 až 20 % hmot.

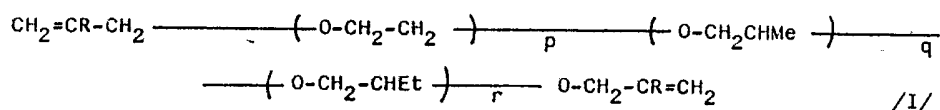
Rozumí se, že sklovité kuličky v polymerní pryskyřici na bázi vinylchloridu způsobující rybí oka se vytvoří jako výsledek nestejnoměrné disperzace polymeračního iniciátoru ve vinylchloridu v počátečním stupni polymerační reakce. Stejnóměrnost disper-

ze polymeračního iniciátoru v monomeru se může zlepšit několika způsoby, jako intenzivním mícháním polymerní směsi v době od zavedení polymeračního iniciátoru do polymeračního reaktoru do začátku polymerace zvýšením teploty nebo zaváděním polymeračního iniciátoru do polymeračního reaktoru ve formě předem připraveného roztoku v monomeru. Dřívejší způsob důkladného míchání není však vždy zcela účinným pro získání stejnoměrné disperze polymeračního iniciátoru, obzvláště když se vodné prostředí mísí s dispergačním činidlem majícím vysokou viskozitu, zatímco druhý způsob zavádění iniciátoru jako roztoku v monomeru je nevýhodným, poněvadž se při něm mohou usazovat inkrustace polymeru na stěnách rozpouštěcí nádrže, přírodního potrubí a jinde. Tento problém usazování inkrustací polymeru se nemůže vyřešit zcela stejnoměrnou disperzací polymeračního iniciátoru, ba ani omýváním stěn velkým objemem monomeru po zavedení iniciátoru do reaktoru ve formě roztoku v malém objemu monomeru.

Jak je popsáno výše, zlepšení spočívá ve smíchání vodného polymeračního prostředí se zesíťovaným kopolymerem obsahujícím karboxyl v určité koncentraci v okamžiku vztahujícím se k procentuální konverzi monomeru. Kopolymer se totiž přidává k polymerační směsi v okamžiku, kde je konverze monomeru v rozmezí 1 až 20 %. Když se přidá celé množství kopolymeru dříve, t.j. před začátkem polymerační reakce nebo v okamžiku, kdy je konverze monomeru menší než 1%, vytvoří se v polymerační směsi v poměrně velkém množství sklovité kuličky, takže výsledný pryskyřičný produkt může obsahovat velký počet rybích ok, ačkoliv mechanismus jejich vzniku není dobře známý. Když se přidá kopolymer do polymerační směsi v okamžiku, kdy konverze monomeru přesáhla 20%, může nastat na druhé straně v polymerační směsi slepování polymerových částic, takže pryskyřičný produkt má sníženou sypanou hmotnost při špatné stejnoměrnosti velikosti částic.

Zesíťovaný kopolymer obsahující karboxyl je podstatnou přísadou ve způsobu podle vynálezu pro získání pryskyřičného produktu majícího vysokou sypanou hmotnost. Když vodné polymerační prostředí obsahuje kopolymer, dosahuje se vynikajícího dispergačního a stabilizačního účinku na kapičky monomeru, takže pryskyřičný produkt má stejnoměrnou konfiguraci částic.

Zesíťovaný kopolymer obsahující karboxyl se může připravit síťovací kopolymerací karboxylové kyseliny a síťovadla, které je sloučeninou obsahující alespoň dvě polymerovatelné skupiny $\text{CH}_2 = \text{C} <$. Příkladem vhodného síťovadla je divynyl-naftalen, divynylbenzen, rozpustné polymerované dieny, například polybutadien, ethylenglykoldiakrylát, ethylenglykoldimethakrylát, allylakrylát, methylenbisakrylamid, divinylether, diallylether a polyvinylové nebo polyallylové deriváty pentaerytritu, mannitu, sorbitu, glukózy, sacharózy a podobně a polyoxyalkylenové sloučeniny obecného vzorce I



kde M je methylová skupina, Et je ethylová skupina, R je atom vodíku nebo methylová skupina a p, q a r je nula nebo kladné číslo s podmínkou, že $p+q+r$ je kladné číslo nepřesahující 500. Každý index p, q a r je nula nebo kladné číslo podle definice, ačkoliv může také být jako průměrná hodnota zlomkovým číslem.

Příkladem síťovadla vyjádřeného obecným vzorcem I je diethylenglykolbisallylether, t.j. sloučenina obecného vzorce I, kde R je atom vodíku, $p=2$, $q=0$ a $r=0$; diethylenglykolbismethallylether, t.j. sloučenina vzorce I, kde R je methylová skupina, $p=2$, $q=0$ a $r=0$; sloučenina vzorce I, kde R je methylová skupina, $p=4,5$ v průměru $q=0$ a $r=0$; sloučenina vzorce I, kde R je atom vodíku, $p=8$, $q=2,6$ v průměru a $r=0$; sloučenina vzorce I, kde R je atom vodíku, $p=0$, $q=17$ a $r=0$; a sloučenina vzorce I, kde R je methylová skupina, $p=0$, $q=2,6$ v průměru a $r=0$. Tato síťovadla se mohou použít buď jednotlivě nebo v kombinaci dvou nebo více druhů podle potřeby.

Příkladem polymerovatelné nenasyčené karboxylové kyseliny, která se má kopolymerovat s výše popsaným síťovadlem, je kyselina akrylová, methakrylová, itakonová, chlorakrylová, kyanakrylová, α -fenylakrylová, α -benzylakrylová, krotonová, maleinová, fumarová, sorbová a podobně. Tyto polymerovatelné karboxylové kyseliny se mohou použít buď jednotlivě nebo v kombinaci dvou nebo více druhů.

Síťovadlo se kopolymeruje s nenasyčenou karboxylovou kyselinou v množství 0,05 až 10 dílů hmot. nebo s výhodou 0,1 až 5 dílů hmot. na 100 dílů hmot. nenasyčené karboxylové kyseliny. Když je množství síťovadla menší, je stupeň zesíťení výsledného kopolymeru tak malý, že se žádaného účinku dosáhne pouze v nedostatečné míře, zatímco s nadměrně velkým množstvím síťovadla se získá nadměrně zesíťovaný kopolymer mající malý účinek jako dispergační činidlo.

Kopolymerace nenasyčené karboxylové kyseliny a síťovadla se může provádět v organickém rozpouštědle jako benzenu, toluenu, n-hexanu, ethylacetátu a podobně za přítomnosti polymeračního iniciátoru. Jako iniciátor se může použít azosloučenina, organický nebo anorganický peroxid nebo katalytický systém typu redox, například azobisisobutyronitril, 2,2'-azobis /2,4-dimethyl-4-methoxyvaleronitril/, benzoylperoxid, terc. butylhydroperoxid, anorganické persířany, kombinace persířanu a peruhličitanu, kombinace persířanu a siřičitanu a podobně.

Příkladem neiontového povrchově aktivního činidla, který má být obsažen ve vodném polymeračním prostředí, jsou polyoxyethylenalkylethery, polyoxyethylenalkylfenylethery, polyoxyethylenpolyoxypropylenové blokové kopolymery, parciální estery glycerinu s mastnou kyselinou, parciální estery sorbitanu s mastnou kyselinou, parciální estery pentaeryt-ritu s mastnou kyselinou, monoestery propylenglykolu s mastnou kyselinou, parciální estery sacharózy s mastnou kyselinou, parciální estery polyoxyethylensorbitanu s mastnou kyselinou, parciální estery polyoxyethylensorbitu s mastnou kyselinou, parciální estery polyoxyethylenglycerinu s mastnou kyselinou, estery mastné kyseliny polyethylenglykolu, parciální estery polyglycerinu s mastnou kyselinou, polyoxyethylenové adukty ricínového oleje, diethanolamidy mastné kyseliny, N,N-bis-/2-hydroxyalkyl/aminy, polyoxyethylenalkylamidy, estery mastné kyseliny triethanolaminu, trialkylaminoksidy a podobně. Tato povrchově aktivní činidla se mohou použít buď jednotlivě nebo jako kombinace dvou nebo více druhů podle potřeby.

Při provádění způsobu podle vynálezu se polymerační reakce vinylchloridového monomeru provádí ve vodném polymeračním prostředí obsahujícím výše uvedené povrchově aktivní činidlo a zesíťovaný kopolymer se přivádí do polymerační směsi v okamžiku, kdy procentuální konverze monomeru je ve stanoveném rozmezí. Množství povrchově aktivního činidla a zesíťovaného kopolymeru je v rozmezí 0,005 až 1 dílu hmot. nebo s výhodou 0,01 až 0,5 dílu hmot. a v rozmezí 0,01 až 2 dílů hmot. nebo s výhodou 0,02 až 0,5 dílu hmot. na 100 dílů hmot. monomeru nebo monomerní směsi dispergované v polymeračním prostředí.

Ačkoliv podstata vynálezu spočívá v přidání zesíťovaného kopolymeru k polymerní směsi v okamžiku, kdy konverze monomeru je v rozmezí 1 až 20%, může se malá část, t.j. v rozmezí 1 až 30% nebo s výhodou 1 až 20% celkového množství zesíťovaného kopolymeru zavést do polymerní směsi před začátkem polymerační reakce a zbytek, t.j. 99 až 70% nebo s výhodou 99 až 80% celkového množství, se zavede do polymerační směsi v okamžiku, kdy konverze monomeru je ve výše stanoveném rozmezí.

Polymerační reakce podle způsobu dle vynálezu se provádí za použití polymeračního iniciátoru rozpustného v monomeru. Příkladem iniciátoru jsou organické peroxidy zahrnující diisopropylperoxidikarbonát, di-2-ethylhexylperoxid, terc. butylperoxopivalát, benzoylperoxid a lauroylperoxid a azosloučeniny jako azobisisobutyronitril, azobis-2,4-dimethylvaleronitril a azobis-2,4-dimethoxy-2,4-dimethylvaleronitril.

Způsob podle vynálezu lze aplikovat na suspenzní polymeraci vinylchloridu, ale je také aplikovatelný na suspenzní kopolymeraci monomerní směsi hlavně složené z vinylchlo-

ridu s jedním nebo více kopolymerovatelných monomerů s podmínkou, že obsah vinylchloridu v monomerní směsi je 50% hmot. nebo více. Monomery kopolymerovatelné s vinylchloridem při způsobu podle vynálezu zahrnují vinylestery, například vinylacetát, vinylethery, akrylovou a methakrylovou kyselinu a jejich estery, akrylovou a fumarovou kyselinu a jejich estery, maleinanhydrid, aromatické vinylové sloučeniny, například styren, nenasycené nitrilové sloučeniny, například akrylonitril, vinylidenhalogenidy, například vinylidenfluorid a vinylidenchlorid, olefiny, například ethylen a propylen, a další.

Složení polymerné směsi, například množství přidaného polymeračního iniciátoru, a podmínky polymerační reakce, například teplota a doba polymerační reakce, mohou být v podstatě stejné jako při známých suspenzních polymeracích vinylchloridu.

Výhoda způsobu podle vynálezu spočívá nejen ve výše uvedeném snížení počtu rybích ok v polyvinylchloridovém pryskyřičném produktu, ale také v tom, že se sníží množství inkrustací polymeru usazených na vnitřních stěnách polymeračního reaktoru a povrchu míchadla a dalších částech přicházejících do styku s monomerem během polymerační reakce. Usazování polymerových inkrustací se může dále snížit přidávkou báze sloučeniny rozpustné ve vodě do vodného polymeračního prostředí v množství 0,1% hmot. nebo menším, vztaženo k množství monomeru nebo monomerů v polymerační směsi.

Způsob podle vynálezu je blíže objasněn v následujících příkladech a srovnávacích příkladech.

Příklad 1 a 2 a srovnávací příklad 1 a 2

V každém příkladu se zavede do 100 litrového polymeračního kotle z nerezavějící oceli 60 kg deionizované vody, 30 g poly /20/ oxyethylensorbitanmonooleátu jako neiontového povrchově aktivního činidla a 20 g di-2-ethylhexylperoxodikarbonátu a po evakuaci polymeračního reaktoru k vyloučení atmosférického kyslíku se dále zavede 30 kg vinylchloridu. Vzniklá polymerační směs se zahřeje za míchání na 57°C, aby se zahájila reakce.

Když konverze monomeru dosáhla hodnoty 2 až 15%, přidá se do polymerační směsi 6 litrů 0,5% hmot. vodného roztoku zesíťovaného kopolymeru I jak uvedené níže a pokračuje se dále v polymeraci.

Zesíťovaný kopolymer I: zesíťovaný kopolymer připravený ze 100 dílů hmot. akrylové kyseliny a 1 dílu hmot. diethylenglykolbisallyletheru.

Když tlak uvnitř polymeračního reaktoru klesne na 0,58 MPa, polymerační reakce se ukončí, nezreagovaný monomer se regeneruje a polymerní suspence se odstraní z reaktoru, odvodní se a suší se za vzniku polyvinylchloridového pryskyřičného produktu.

U pryskyřice se zjistí sytná hmotnost, absorpce změkčovadla a počet rybích ok. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1. Postup stanovení absorpce změkčovadla a počtu rybích ok je uveden v následujícím.

Absorpce změkčovadla: 10 g pryskyřice se smíchá s 20 g změkčovadla /dioktylftalátu/ a po jednogodinovém stání při teplotě místnosti se směs podrobí odstředivé separaci, aby se odstranilo neabsorbované změkčovadlo a vypočítalo se množství změkčovadla absorbovaného v pryskyřici v % hmot.

Počet rybích ok: 50 g pryskyřice se smíchá s 25 g změkčovadla, 0,3 g síranu olovnatého, 1,0 g kyseliny stearové a 0,005 g sazí a po třicetiminutovém stání se směs mele 7 minut při 140 °C ve válcovém mlýnu. Potom se vyjme z válce fólie o tloušťce 0,2 mm a na ploše 100 cm² se spočítají průsvitné částice.

Jak je zřejmé v tabulce 1, mají produkty získané v příkladu 1 a 2 vysokou kvalitu a sytnou hmotnost 0,53 g/ml nebo větší, s dostatečně velkou hodnotou absorpce změkčovadla a neobyčejně malým počtem rybích ok. Naopak pryskyřice získaná podle srovnávacího příkladu 1 má špatnou jakost vzhledem k absorpci plastifikátoru a počtu rybích ok, i když má vysokou sytnou hmotnost a pryskyřice získaná podle srovnávacího příkladu 2 má nízkou

sypnou hmotnost a velkou absorpci plastifikátoru a malý počet rybích ok.

Příklad 3 až 5

Experimentální podmínky v těchto příkladech jsou v podstatě stejné jako v předchozích příkladech s rozdílem, že se použije místo zesíťovaného kopolymeru I zesíťovaný kopolymer II, III a IV, jak uvedeno níže. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Zesíťovaný kopolymer II: zesíťovaný kopolymer připravený ze 100 dílů hmot. akrylové kyseliny a 2 dílů hmot. diethylenglykolbismethallyletheru.

Zesíťovaný kopolymer III: zesíťovaný kopolymer připravený ze 100 dílů hmot. akrylové kyseliny a 2 dílů hmot. diethylenglykolbisallyletheru.

Zesíťovaný kopolymer IV: zesíťovaný kopolymer připravený ze 100 dílů hmot. akrylové kyseliny a 3 dílů hmot. diethylenglykolbisallyletheru.

Tabulka 1

	Zesíťovaný kopolymer	Konverze monomeru % x/	Sypná hmot. g/ml	Absorpce změkčovad- la %	Počet ry- bích ok/ 100 cm ²
Příklad 1	I	2	0,55	25,0	3
Příklad 2	I	15	0,53	26,0	2
Srovn. př.1	I	0	0,53	20,0	340
Srovn. př.2	I	25	0,46	27,0	2
Příklad 3	II	2	0,54	25,0	2
Příklad 4	III	2	0,56	24,0	10
Příklad 5	IV	2	0,57	23,0	15
Příklad 6	V	2	0,53	23,0	35
Příklad 7	VI	2	0,53	24,0	40
Srovn. př.3	V	0	0,54	20,0	150

x/ Procento v okamžiku přidání zesíťovaného polymeru

Příklad 6 a 7

Experimentální podmínky v těchto příkladech jsou v podstatě stejné jako v příkladu 1 s rozdílem, že se použije místo zesíťovaného kopolymeru I zesíťovaný kopolymer V nebo VI, jak uvedeno níže.

Výsledky pokusu jsou uvedeny v tabulce 1

Zesíťovaný kopolymer V: zesíťovaný kopolymer připravený ze 100 dílů hmot. akrylové kyseliny a 0,3 dílů hmot. allylpentaerytritu.

Zesíťovaný kopolymer VI: zesíťovaný kopolymer připravený ze 100 dílů hmot. akrylové kyseliny a 1,3 dílů hmot. allylsacharózy.

Srovnávací příklad 3

Do stejného polymeračního katalyzátoru jako v příkladu 1 se zavede za míchání 60 kg deionizované vody, 30 kg Tween 80 jako neiontového povrchově aktivního činidla a 30 g zesíťovaného kopolymeru V použitého v příkladu 6 a reaktor se evakuuje. Potom se zavede 30 kg vinylchloridu obsahujícího 20 g rozpuštěného di-2-ethylhexylperoxodikarbonátu za vytvoření polymerní směsi, která se zahřeje na 57 °C k zahájení polymerační reakce.

Polymerní suspenze se zpracuje na suchý pryskyřičný produkt a podrobí se testům stejným způsobem jako v příkladu 1a. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2. V tomto případě byl zjištěn značný rozsah usazování inkrustací polymeru na dolním konci trysky, kterou se přivádí vinylchlorid obsahující polymerační iniciátor. Usazování inkrustací polymeru bylo také zjištěno na vnitřních stěnách potrubí.

Příklad 8 a 9

Podmínky polymerační reakce jsou v podstatě stejné jako v příkladu 1 s rozdílem, že celkové množství 30 g v příkladu 8 nebo 39 g v příkladu 9 zesíťovaného polymeru I se rozdělí do dvou částí rozpuštěných ve vodě a první část se přidá do polymerní směsi před začátkem polymerační reakce a druhá část se přidá v okamžiku, kdy je konverze monomeru v příkladu 8 2% a v příkladu 9 15%, jak uvedeno v následující tabulce 2. Vlastnosti pryskyřice jsou uvedeny ve stejné tabulce

Tabulka 2

Příklad č.	Zesíťovaný kopolymer I		Sypná hmotn. g/ml	Absorpce změkčovadla %	Počet rybích ok/ 100 cm ²
	První část g	Druhá část g			
8	3	27	0,58	23,0	2
9	9	30	0,56	25,0	3

Příklad 10

Postup polymerační reakce je stejný jako v příkladu 9 s rozdílem, že množství deionizované vody v počáteční dávce se sníží na 54 kg a množství vinylchloridu se zvýší na 36 kg a zesíťovaný kopolymer I se přidá k polymerní směsi v množství 10,8 g nejprve před začátkem polymerační reakce a potom v množství 36,0 g v okamžiku, kdy konverze monomeru byla 15%. Výsledkem bylo, že pryskyřice měla sypnou hmotnost 0,58 g/ml a absorpci změkčovadla 24,0% a počet rybích ok 3/100 cm².

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob suspenzní polymerace vinylchloridu nebo monomerních směsí obsahujících více než 50 % hmot. vinylchloridu ve vodném polymeračním prostředí v přítomnosti neiontového povrchově aktivního činidla, radikálového polymeračního iniciátoru rozpustného v monomeru a suspenzního činidla, kterým je zesíťovaný kopolymer mající karboxylové skupiny v množství 0,01 až 2 dílů hmot. na 100 dílů hmot. vinylchloridu nebo monomerních směsí, vyznačený tím, že se uvedené suspenzní činidlo ve vodném polymeračním prostředí rozmíchá v okamžiku, kdy konverze monomeru dosáhne 1 až 20 % hmot.