



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

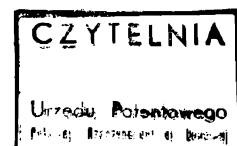
Int. Cl.³ C08F 218/08
C08F 214/06

Zgłoszono: 80 08 26 (P. 226407)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82 03 01

Opis patentowy opublikowano: 1985 11 30



Twórcy wynalazku: Edward Grzywa, Krystyna Płochocka, Jan Skarżyński
Ewa Makarewicz

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej,
Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania wodnych dyspersji kopolimerów na bazie octanu winylu

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania wodnych dyspersji polimerów na bazie octanu winylu przez kopolimeryzację emulsyjną octanu winylu z innymi, odpowiednio dobranymi, komonomerami. Dyspersje wodne polimerów na bazie octanu winylu znajdują zastosowanie jako składniki błonotwórcze farb emulsyjnych, klejów, dodatki do tynków itp.

Dyspersje wodne polimerów na bazie octanu winylu, a zwłaszcza dyspersje polioctanu winylu, otrzymuje się na skalę przemysłową w ogólnie znany sposób na drodze polimeryzacji emulsyjnej, to jest prowadząc reakcję w emulsji monomeru w roztworze wodnym koloidów ochronnych i/lub emulgatorów, wobec inicjatorów rodnikowych całkowicie lub częściowo rozpuszczalnych w wodzie. W wyniku polimeryzacji otrzymuje się stabilną wodną dyspersję polimeru, która po wysuszeniu tworzy ciągłą przezroczystą błonę. (St. Porejko, J. Fejgin, L. Zakrzewski „Chemia związków wielkocząsteczkowych“ WNT, Warszawa 1972, str. 50–53, 275).

Błony otrzymywane z dyspersji samego polioctanu winylu odznaczają się dobrymi właściwościami mechanicznymi, przyczepnością do podłoża o różnym charakterze i estetycznym wyglądem, jednak równocześnie wykazują nieodstateczną odporność na działanie alkaliów i wody, a więc są nieodporne na mycie i nietrwałe na podłożu lub w kompozycji o odczynie alkalicznym. Aby zmniejszyć te wady, proponuje się otrzymywanie dyspersji z kopolimerów octanu winylu z innymi komonomerami, zwłaszcza z chlorkiem winylu. Na przykład, zgodnie z opisem patentowym RFN 1 745 555, wodne dyspersje dające błony o korzystnych właściwościach można otrzymać poddając kopolimeryzację emulsyjnej 40 do 70 części wagowych octanu winylu, 15 do 30 części wagowych estru winylowego kwasu tłuszczowego, zawierającego 10 do 18 atomów węgla i 15 do 30 części wagowych chlorku winylu.

Kopolimeryzację wymienionych monomerów, prowadzi się wobec 0,5 do 4% wagowych mieszaniny środków dyspergujących, zawierającej emulgator anionowy oraz emulgator niejonowy, przy pH w zakresie 3 do 8, utrzymując temperaturę 40 do 60°C, aż do osiągnięcia stopnia przemiany 40 do 70%, a następnie podnosząc temperaturę do 70–110°C w ciągu 15–60 minut i utrzymując tę temperaturę do zakończenia reakcji.

Z cytowanego opisu patentowego wynika, że wprowadzenie chlorku winylu do kopolimeru ma na celu podniesienie odporności na działanie alkaliów i wody, zaś wprowadzenie estrów winylowych — plastyfikację błony. Sposób ten nie umożliwia dostosowywania do wymagań użytkowników takich ważnych własności dyspersji, jak własności reologiczne oraz zawartość nieprzereagowanego chlorku winylu.

Jak wiadomo, dyspersje wodne polimerów przesyła się grawitacyjnie lub przy pomocy pomp. a urządzenia do przesyłania wymagają określonej lepkości i określonej jej zmienności w funkcji szybkości ścinania. Te same własności reologiczne grają zasadniczą rolę przy produkcji farb i klejów, gdzie konieczna jest wysoka lepkość i własności tiksotropowe. Tak więc ze wszech miar pożądane jest znalezienie sposobu umożliwiającego — regulację własności reologicznych dyspersji.

Z badań lat ostatnich wynika, że monomeryczny chlorek winylu jest niebezpieczny dla zdrowia człowieka i stężenie jego w atmosferze w zakładach produkcyjnych, a także we wszystkich wyrobach stykających się z człowiekiem musi być ograniczone.

Przy zastosowaniu znanego sposobu według cytowanego opisu patentowego RFN 1 745 555 otrzymuje się dyspersje zawierające monomeryczny chlorek winylu w stężeniach rzędu tysięcy ppm, przy czym sfera gazowa po reakcji także zawiera chlorek winylu w wysokich stężeniach. Zmniejszenie stężenia monomerycznego chlorku winylu w dyspersjach otrzymywanych według znanego sposobu wymaga dodatkowych kłopotliwych operacji technologicznych, jak na przykład próżniowania, destylacji z parą wodną itp, zwykle przy użyciu złożonych i kosztownych urządzeń.

Celem niniejszego wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania wodnych dyspersji kopolimerów octanu winylu z chlorkiem winylu o zmniejszonej zawartości monomerycznego chlorku winylu i o dobrych własnościach reologicznych.

Istotą wynalazku jest prowadzenie kopolimeryzacji emulsyjnej octanu winylu z odpowiednio dobranymi komonomerami w wodnym roztworze koloidów ochronnych i ewentualnie emulgatorów oraz buforów w obecności inicjatorów rodnikowych rozpuszczalnych w wodzie, przy czym monomery dozuje się stopniowo do wodnego roztworu koloidów ochronnych, emulgatorów, buforów i inicjatorów. Całkowitą ilość chlorku winylu wprowadza się do układu reakcyjnego w pierwszym etapie razem lub równoległe z taką częścią octanu winylu i ewentualnie estru nienasyconego kwasu karboksylowego, aby czas dozowania chlorku winylu był krótszy o 10 do 70% od sumarycznego czasu dozowania całkowitej ilości monomerów, a następnie do układu reakcyjnego wprowadza się pozostałą ilość monomerów.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się wodne dyspersje polimerów na bazie polioctanu winylu w reakcji kopolimeryzacji 55–95, korzystnie 70–90, części wagowych octanu winylu, 5–30, korzystnie 10–25, części wagowych chlorku winylu i 0–25 części wagowych estru nienasyconego kwasu karboksylowego (w sumie 100 części wagowych), którą prowadzi się metodą emulsyjną w wodnym roztworze koloidów ochronnych i ewentualnie emulgatorów oraz buforów, wobec inicjatorów rodnikowych rozpuszczalnych w wodzie, przy czym monomery dodaje się stopniowo do roztworu wodnego środków pomocniczych w taki sposób, że całkowitą ilość chlorku winylu wprowadza się do układu reakcyjnego w pierwszym etapie, razem lub równoległe z taką częścią octanu winylu i ewentualnie estru nienasyconego kwasu karboksylowego, aby jego czas dozowania był krótszy o 10 do 70%, zwłaszcza 20 do 60%, od sumarycznego czasu dozowania całkowitej ilości monomerów, a następnie dodaje się pozostałą część monomerów.

Jako ester nienasycony kwasu karboksylowego w sposobie według wynalazku stosuje się estry kwasów jedno lub dwukarboksylowych, na przykład akrylowego, metakrylowego, maleinowego, fumarowego, itakonowego i innych oraz nasyconych alkoholi jednowodorotlenowych zawierających 1 do 12 atomów węgla, takich jak na przykład metylowy, etylowy, propynowy, butylowy, heksylowy, oktylowy, laurynowy i tym podobne, o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym. W sposobie według wynalazku wymienione estry nienasyconych kwasów mogą być stosowane oddzielnie lub w postaci mieszanin.

Korzystnymi własnościami wyróżniają się zwłaszcza wodne dyspersje polimerów na bazie octanu winylu zawierającej jako komonomer akrylan etylu, akrylan butylu, akrylan heksylu, akrylan 2-etyloheksylu i mieszaniny wymienionych akrylanów, metakrylan metylu, metakrylan etylu, metakrylan butylu i mieszaniny wymienionych metakrylanów, maleinian dwubutylu i fumaran dwubutylu.

Polimeryzację octanu winylu, chlorku winylu i ewentualnie estru nienasyconego kwasu karboksylowego prowadzi się w zawiesinie w wodnym roztworze znanych i powszechnie stosowanych koloidów ochronnych i ewentualnie emulgatorów. Jako koloidy ochronne w metodzie według wynalazku stosuje się polialkohol winylowy, pochodne celulozy, na przykład hydroksyetylocelulozę, sole polikwasów akrylowego lub metakrylowego i inne, a zwłaszcza polialkohol winylowy zawierający 10–30% grup octanowych.

Jako emulgatory, w metodzie według wynalazku, stosuje się emulgatory anionowe takie, jak sole kwasów tłuszczowych i metali alkalicznych, na przykład sole kwasu laurynowego, mirystynowego, palmitynowego, stearowego i ich mieszanin, sole kwasów żywicznych i metali alkalicznych, na przykład kwasu abietynowego, lewopimarowego, neoabietynowego, dehydrobietynowego, dwuwodoroabietynowego, czterowodorobietynowego i ich mieszanin, siarczyny i sulfoniany, na przykład alkilosiarczany, zwłaszcza laurylosiarczan sodu, alkiloarylosulfoniany sodu, emulgatory kationowe, na przykład sole alkiloamonowe takie, jak chlorek dodecyloamoniowy oraz emulgatory niejonowe takie, jak pochodne fenoli, alkoholi kwasów karboksylowych i amidów otrzymywane na drodze przyłączenia tlenu etylenu i inne. Ogólnie biorąc stężenie koloidów ochronnych i emulgatorów wynosi sumarycznie 0,5 do 10% wagowych, korzystnie — koloidów ochronnych 0,5–6% wagowych, zaś emulgatorów — 0,2–5% wagowych. W sposobie według wynalazku użycie emulgatorów nie jest konieczne.

W sposobie według wynalazku faza wodna mieszaniny reakcyjnej może zawierać, prócz koloidów ochronnych i ewentualnie emulgatorów także związki buforujące, utrzymujące pH w podanych granicach 3 do 6, zwłaszcza 4 do 5. Granice zakresu pH w metodzie według wynalazku zapewniają stabilność hydrolityczną octanu winylu i zdyspergowanego polimeru. Układem buforującym dla podanego pH może być korzystnie mieszanina $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$.

Inicjatorami rodnikowymi w sposobie według wynalazku mogą być nadsiarczany i nadborany sodu, potasu lub amonu, natlenek wodoru, a także układu redox na przykład nadsiarczany potasu — siarczyny potasu lub rongalit, nadtlenek wodoru — siarczany żelazawy i inne powszechnie znane inicjatory rodnikowe rozpuszczalne całkowicie lub częściowo w wodzie. Stężenie inicjatora wynosi zwykle 0,01–0,5% wagowych. Stosunek objętościowy mieszaniny monomerów do wody w sposobie wynalazku oscyluje wokół 1 i mieści się korzystnie w granicach 0,9–1,1. Reakcję prowadzi się w temperaturze 40 do 90°C, korzystnie 50 do 80°C.

Kopolimeryzację octanu winylu z chlorkiem winylu i ewentualnie estrem nienasyconego kwasu karboksylowego prowadzi się w metodzie według wynalazku, dozując stopniowo monomery lub ich mieszaninę do roztworu wodnego koloidów ochronnych i ewentualnie emulgatorów i buforów, przy czym całkowita ilość chlorku winylu jest wprowadzona do układu reakcyjnego w pierwszym etapie, razem lub równolegle z taką ilością octanu winylu i ewentualnie estru nienasyconego kwasu karboksylowego, aby jego czas dozowania był krótszy o 10 do 70%, zwłaszcza o 20 do 60%, od sumarycznego czasu dozowania całkowitej ilości monomerów.

Dzięki prowadzeniu procesu sposobem według wynalazku otrzymuje się stabilne wodne dyspersje polimerów o lepkości w granicach $2,0$ do $10,0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 20° i wyraźnie zaznaczonej tiksotropowości. Lepkość ta przy danym składzie dyspersji zależy od proporcji czasu dozowania chlorku winylu do sumarycznego czasu dozowania monomerów: im czas dozowania chlorku winylu krótszy, tym większa lepkość i tym mniejsza tiksotropowość dyspersji. Tak więc sposób według wynalazku, w przeciwieństwie do znanych sposobów, umożliwia regulację własności reologicznych dyspersji.

Otrzymane sposobem według wynalazku dyspersje wodne polimerów na bazie octanu winylu zawierają nie więcej niż 500 ppm, zwykle — nie więcej niż 300 ppm, monomerycznego chlorku winylu i to bez stosowania znanych metod odpędzania i desorpcji chlorku winylu. Zawartość monomerycznego chlorku winylu w dyspersji można zmniejszyć sposobem według wynalazku skracając czas dozowania chlorku winylu. Równolegle ze spadkiem stężenia nieprzereagowanego chlorku winylu w dyspersji maleje stężenie chlorku winylu w przestrzeni parowej nad mieszaniną reakcyjną, co przynosi dodatkową korzyść ze stosowania sposobu według wynalazku w postaci zmniejszenia niebezpieczeństwa emisji chlorku winylu do atmosfery w czasie rozprężania reaktora oraz strat chlorku winylu w granicach odlotowych.

Dyspersje wodne kopolimerów otrzymane metodą według wynalazku dają po wysuszeniu ciągle, przezroczyste błony. Minimalna temperatura tworzenia błony (MTTB) określana według

normy ISO, zależy w znacznej mierze od składu kopolimeru: rośnie ze wzrostem zawartości chlorku winylu, a maleje ze wzrostem zawartości estru nienasyconego kwasu karboksylowego. Jednak nawet wysoka MTTB nie ogranicza zakresu zastosowań omawianych dyspersji wodnych, ponieważ w razie potrzeby może być obniżona na drodze plastyfikacji.

Sposób według wynalazku ilustrują następujące przykłady:

Przykład I. Do ciśnieniowego reaktora laboratoryjnego o pojemności 2l wyposażonego w mieszadło ramowe, płaszcz wodny połączony z termostatem, czujnik temperatury połączony z regulatorem temperatury, dozownik ciśnieniowy monomerów i manometr, wlewo 725 ml wodnego roztworu, zawierającego 50 g/l polialkoholu winylu o stopniu hydrolizy grup octanowych równym około 88%, i bufor zapewniający utrzymanie w czasie reakcji pH w zakresie 4,0–4,5, złożony z CH_3COOH w ilości 1,06 ml/l i z CH_3COONa w ilości 1,0 g/l w celu usunięcia z układu tlenu, zawartość reaktora przedmuchano azotem, gaz ewakuowano przy pomocy pompy próżniowej i próżnię zredukowano azotem, powtarzając tę czynność 3 razy.

Następnie ogrzano zawartość reaktora do 70°C , dodano 4%-owy roztwór wodny $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ w ilości zapewniającej stężenie $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 1 g/l, uruchomiono mieszadło i rozpoczęto dozowanie monomerów z ciśnieniowego dozownika utrzymując temperaturę $70 \pm 2^\circ\text{C}$. W pierwszym etapie do reaktora stopniowo wdozowano mieszaninę 441,3 ml octanu winylu i 205,5 ml chlorku winylu w ciągu 4 godzin i 25 minut, ciśnienie w tym okresie wynosiło max. 5,2 atm. tj. $5,3 \cdot 10^{-1}$ MPa. W następnym etapie do reaktora wdozowano 161,7 ml octanu winylu w czasie 1 godziny i 5 minut, ciśnienie w tym okresie powoli zmniejszało się do wartości 2,8 atm. tj. $2,8 \cdot 10^{-1}$ MPa. Po zakończeniu dozowania monomerów mieszaninę reakcyjną mieszano i ogrzewano jeszcze 2 h, do chwili gdy ciśnienie w reaktorze spadło do zera.

Następnie zawartość reaktora ochłodzono do temperatury pokojowej. W podanym przykładzie sumaryczny skład mieszaniny monomerów wynosił 75 części wagowych octanu winylu i 25 części wagowych chlorku winylu, zaś czas dozowania chlorku winylu był krótszy o 20% od czasu dozowania całości monomerów. W wyniku reakcji otrzymano stabilną dyspersję wodną kopolimeru zawierającą 52,8% substancji stałej oraz 500 ppm nieprzereagowanego chlorku winylu.

Lepkość pozorna dyspersji mierzona wiskozymetrem obrotowym typu RV w temperaturze 20°C zależała od szybkości ścinania w następujący sposób:

Szybkość ścinania, V, 1/S	13,5	24,3	40,5	73	121,5	219
Lepkość pozorna, mPa · s wzrost V	5515	4492	4090	3895	3379	2466
Spadek V	—	3127	2931	2694	2669	2397
pH dyspersji 4,3						

Przykład II. W aparaturze jak w przykładzie I, stosując roztwór wodny polialkoholu winylowego, buforu i inicjatora oraz sposób postępowania, jak w tymże przykładzie, wdozowano w pierwszym etapie mieszaninę 117,6 ml octanu winylu i 205,5 ml chlorku winylu w ciągu 2 h i 24 min. (ciśnienie max. 6,8 atm. tj. $6,9 \cdot 10^{-1}$ MPa), a następnie w ciągu 3 h i 36 min. 484,5 ml octanu winylu (spadek ciśnienia do 0,1 atm.). Po zakończeniu dozowania mieszaninę reakcyjną wygrzewano z mieszaniem w temperaturze $70 \pm 2^\circ\text{C}$ przez 2h. Zawartość reaktora ochłodzono do temperatury pokojowej.

W podanym przykładzie sumaryczny skład mieszaniny monomerów wynosił 75 części wagowych octanu winylu i 25 części wagowych chlorku winylu (to jest jak w przykładzie I), zaś czas dozowania chlorku winylu był krótszy o 60% od czasu dozowania całkowitej ilości monomerów. W wyniku reakcji otrzymano stabilną dyspersję wodną kopolimeru, zawierającą 52,1% substancji stałej oraz 130 ppm nieprzereagowanego chlorku winylu.

Lepkość pozorna dyspersji mierzona wiskozymetrem obrotowym typu RV w temperaturze 20°C przedstawiała się następująco:

Szybkość ścinania, V, 1/S	13,5	24,3	40,5	73	121,5
Lepkość pozorna, mPa · s wzrost V	5872	5345	5028	5027	4588
Spadek V	5515	4890	4602	4585	4231

pH dyspersji 4,45

Przykład porównawczy A. W aparaturze i w sposób podany w przykładach I i II oraz stosując ten sam roztwór wodny substancji pomocniczych wprowadzano do układu reakcyjnego mieszaninę 603 ml octanu winylu i 205,5 ml chlorku winylu w jednym etapie. Ciśnienie max. 3,2 atm. tj. $3,2 \cdot 10^{-1}$ MPa zmalało pod koniec dozowania do 2,9 atm. tj. $2,9 \cdot 10^{-1}$ MPa.

Sumaryczny skład mieszaniny monomerów był taki sam jak w przykładzie I i II, zaś czas dozowania chlorku winylu był równy czasowi dozowania całej ilości monomerów. W wyniku reakcji otrzymano stabilną dyspersję zawierającą 52,5% suchej substancji oraz 1300 ppm nieprzereagowanego chlorku winylu, pH dyspersji wynosiło 3,5, lepkość dyspersji mierzona jak j.w. wynosiła:

Szybkość ścinania V, 1/S	13,5	24,3	40,5	73	121,5	219
Lepkość pozorna, mPa · s wzrost V	5872	4549	3750	3120	2726	2050
Spadek V	—	3269	2727	2363	2186	1987

Z porównania przykładów I, II i porównawczego A wynika, że przy tym samym składzie sumarycznym mieszaniny monomerów i tych samych pozostałych warunkach skrócenie czasu dozowania chlorku winylu, zgodnie ze sposobem według wynalaku, prowadzi do korzystnego w praktyce wzrostu lepkości i równocześnie do znacznego spadku stężenia toksycznego monomerycznego chlorku winylu.

Przykład III. W sposób opisany w przykładach I i II przeprowadzono kopolimeryzację 75 cz. wag. octanu winylu, 5 cz. wag. chlorku winylu i 10 cz. wag. maleinianu dwubutylu. W pierwszym etapie do układu reakcyjnego wprowadzono mieszaninę 458 ml octanu winylu, 57,7 ml maleinianu dwubutylowego i 123,3 ml chlorku winylu (ciśnienie max. 2,5 atm. tj. $2,5 \cdot 10^{-1}$ MPa) w ciągu 4h i 48 min., a następnie mieszaninę 84,5 ml octanu winylu i 10,6 ml maleinianu dwubutylowego (spadek ciśnienia do 0,9 atm. tj. $0,9 \cdot 10^{-1}$ MPa). Po 2h ogrzewania z mieszaniną w temperaturze $70 \pm 2^\circ\text{C}$ i ochłodzeniu do temperatury pokojowej otrzymano stabilną dyspersję zawierającą 51,4% suchej substancji i 380 ppm nieprzereagowanego chlorku winylu, o pH 4,15.

Lepkość pozorna dyspersji kopolimeru mierzona jak poprzednio była następująca:

Szybkość ścinania, V, 1/S	40,5	73	121,5	219
Szybkość pozorna, mPa · s wzrost V,	2182	1891	1658	1545
Spadek V	2130	1796	1618	1545

W powyższym przykładzie czas dozowania chlorku winylu był krótszy, o 20% od czasu dozowania całej ilości monomerów.

Przykład IV. W aparaturze i w sposób opisany poprzednio wykonano reakcję, w której w pierwszym etapie wprowadzono do układu reakcyjnego mieszaninę 174,6 ml octanu winylu, 123,3 ml chlorku winylu i 22 ml maleinianu dwubutylowego (ciśnienie max. 4,7 atm. tj. $4,8 \cdot 10^{-1}$ MPa), a w drugim etapie — mieszaninę 427,5 ml octanu winylu i 54 ml maleinianu dwubutylowego (spadek ciśnienia do 0,1 atm. tj. 0,01 MPa) i wygrzewano jeszcze 2h w temp. $70 \pm 2^\circ\text{C}$. Po ochłodzeniu otrzymano stabilną dyspersję kopolimeru zawierającą 51,2% suchej substancji i 130 ppm nieprzereagowanego chlorku winylu, o pH 4,1.

Lepkość pozorna dyspersji kopolimeru mierzona jak wyżej wynosiła:

Szybkość ścinania, V, 1/S	13,5	24,3	40,5	73	121,5	219
Lepkość, mPa · s wzrost V	5361	4406	3835	3384	3084	2601
Spadek V	5361	4406	3835	3309	3180	2649

W powyższym przykładzie czas dozowania chlorku winylu był o 60% krótszy niż czas dozowania całkowitej ilości monomerów, zaś sumaryczny skład mieszaniny monomerów był jak w przykładzie II. Z porównania przykładów III i IV wynika, że skrócenie czasu dozowania chlorku winylu prowadzi także i w tym układzie monomerów, do korzystnego wzrostu lepkości dyspersji i znacznego spadku zawartości chlorku winylu w dyspersji.

Przykład porównawczy B. W aparaturze jak w poprzednich przykładach przeprowadzono kopolimeryzację 602,1 ml octanu winylu, 123,3 ml chlorku winylu i 75,9 ml maleinianu dwubutylu tj. o składzie sumarycznym takim jak w przykładach III i IV, lecz całą ilość monomerów wdzowano w jednym etapie w postaci trójskładnikowego roztworu. W wyniku reakcji otrzymano dyspersję zawierającą 52,0% suchej substancji i 1380 ppm nieprzereagowanego chlorku winylu.

Porównanie przykładów III i IV oraz przykładu porównawczego B dowodzi, że sposób według wynalazku umożliwia 3–10 krotnie obniżenie zawartości nieprzereagowanego chlorku winylu w porównaniu ze znanym sposobem.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania wodnych dyspersji kopolimerów na bazie octanu winylu na drodze kopolimeryzacji emulsyjnej octanu winylu z odpowiednio dobranymi komonomerami w wodnym roztworze koloidów ochronnych i ewentualnie emulgatorów oraz buforów, wobec inicjatorów rodnikowych rozpuszczalnych w wodzie, **znamienny tym**, że kopolimeryzacji poddaje się 55–95 części wagowych, korzystnie 70–90 części wagowych octanu winylu, 5–30 części wagowych, korzystnie 10–25 części wagowych chlorku winylu i 0–25 części wagowych estru nienasyconego kwasu jedno lub dwukarboksylowego i nasyconego alkoholu alifatycznego o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, zawierającego 1–12 atomów węgla, zwłaszcza estru kwasu akrylowego, metakrylowego, maleinowego i fumarowego, przy czym udziały poszczególnych monomerów sumują się do 100 części wagowych i monomery dozują się stopniowo do wodnego roztworu koloidów ochronnych, emulgatorów, buforów i inicjatorów w taki sposób, że całkowitą ilość chlorku winylu wprowadza się do układu reakcyjnego w pierwszym etapie, razem lub równolegle, z taką częścią octanu winylu i ewentualnie estru nienasyconego kwasu karboksylowego, aby czas dozowania chlorku winylu był krótszy o 10 do 70%, zwłaszcza o 20 do 60% od sumarycznego czasu dozowania całkowitej ilości monomerów, a następnie do układu reakcyjnego wprowadza się pozostałą część monomerów.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako ester nienasyconego kwasu karboksylowego stosuje się akrylan etylu lub akrylan butylu, lub akrylan 2-etyloheksylu lub mieszaninę monomerów zawierających wymienione akrylany.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako ester nienasyconego kwasu karboksylowego stosuje się metakrylan metylu lub metakrylan etylu lub metakrylan butylu lub mieszaninę monomerów zawierających wymienione metakrylany.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako ester nienasycony kwasu karboksylowego stosuje się maleinian dwubutylowy.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że całkowitą ilość chlorku winylu przeznaczoną do kopolimeryzacji wprowadza się do układu reakcyjnego w roztworze w octanie winylu, ewentualnie w roztworze w mieszaninie octanu winylu z estrem nienasyconego kwasu karboksylowego.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako koloid ochronny stosuje się polialkohol winylowy zawierający 10–30% grup octanowych.