



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 26.06.76 (P. 190740)

Pierwszeństwo: 27.06.75 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 25.04.77

Opis patentowy opublikowano: 31.05.1980

Int. Cl.² C08L 27/06
C08K 3/30



Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: M & T Chemicals Inc., Rahway (Stany
Zjednoczone Ameryki)

**Sposób stabilizowania lepkości stopionych sztywnych kompozycji
zawierających polimer chlorku winylu**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób stabilizowania lepkości stopionych sztywnych polimerów chlorku winylu.

Sposób umożliwia wydłużenie czasu, w którym można poddawać obróbce stopione sztywne polimery chlorku winylu. Polichlorek winylu i większość kopolimerów chlorku winylu są materiałami termoplastycznymi, które topnieją i płyną w odpowiednich warunkach temperatury i ciśnienia i w związku z tym można z nich formować różne użyteczne wyroby.

Konwencjonalne metody kształtowania obejmują kalandrowanie, formowanie przez wtryskanie i prasowanie oraz wytłaczanie. Stosowane w tych technikach kształtowania polimerów chlorku winylu temperatury są zazwyczaj 200°C i wyższe.

Utrzymanie zasadniczo stałej lepkości stopu podczas formowania jest krytycznym parametrem, jeżeli przy dużej szybkości formowania chce się otrzymać wyroby o jednolitym wymiarze, ciężarze oraz innych parametrach fizycznych. Tak np. zmiany lepkości stopu podczas wydmuchiwania butelek prowadzą do otrzymania butelek o różnej grubości ścianek.

Przy wytłaczaniu rur otrzymuje się różne grubości ścian, co osłabia wytrzymałość tych rur. Jeżeli lepkość się obniża, szybkość wytłaczania również się obniża, co z kolei zmniejsza wydajność procesu; natomiast podwyższenie lepkości powoduje zużycie większej ilości mocy do obsługi urządzenia.

Przy niektórych polimerach, opartych na chlorku winylu, zwiększona lepkość prowadzi do zwiększenia ciepła tarcowego i w konsekwencji do depolimeryzacji polimeru.

2

Depolimeryzacja ta może być widoczna w postaci zmian koloru, kruchości, a nawet w krańcowych przypadkach polimer może przestać się wydostawać z urządzenia, wzrośnie ciśnienie wsteczne i urządzenie może zostać uszkodzone.

5 Sposoby stabilizowania polimerów chlorku winylu opisane są w opisach patentowych St. Zjedn. Am. nr nr 2 557 474 (Sanderson i in.), 2 476 862 (Cox i in.), 3 890 226 (Stapler i in.) oraz w publikacji Cherassus, Dodson i in., 10 The Stabilization of Polyrinyl Chloride, 1963, str. 11—30.

W publikacjach tych opisano zastosowanie monosiarczków alkalicznych jako inhibitorów degradacji termicznej polichlorku winylu, objawiającej się stopnicwą zmianą koloru z białego przez brązowy do czarnego. Zmiana koloru 15 jednak świadczy jedynie o stabilności termicznej.

W przypadku polichlorku winylu i innych polimerów, formowanych przez wytłaczanie, bardzo istotną sprawą jest aby lepkość stopu polimeru była stosunkowo stała w okresie przed rozpoczęciem się zmiany koloru.

20 Stwierdzono, że przez dodanie nieorganicznych polisiarczków do polichlorku winylu okres czasu, w którym lepkość stopu jest stosunkowo stała, poważnie wzrasta.

Celem niniejszego wynalazku jest opracowanie sposobu regulowania lepkości stopu materiałów termoplastycznych 25 podczas ich obróbki za pomocą odpowiednich dodatków. Dodatki te mogą poprawić również inne właściwości, np. kolor. Ponadto cechy fizyczne gotowych wyrobów stają się bardziej jednolite.

30 Stwierdzono, że pewne nieorganiczne i organiczne polisiarczki, zawierające liniowe łańcuchy trzech lub więcej;

3

atomów siarki, stanowią skuteczne czynniki regulacji lepkości stopu dla polimerów chlorku winylu. W związkach tych z dwoma końcowymi atomami siarki w łańcuchu związane są również pierwiastki lub rodniki organiczne. Te dodatkowe atomy lub grupy mogą nadawać i inne pożądane cechy polimerowi chlorku winylu.

Sposób według wynalazku polega na tym, że do kompozycji zawierających polimer chlorku winylu wprowadza się, w ilości 0,1—10% w odniesieniu do ciężaru polimeru chlorku winylu, liniowy polisiiarczek o ogólnym wzorze $A_x(S_z)_y$, w którym A oznacza pierwiastek o ciężarze atomowym 6,9—209, o wartościowości v, która może oznaczać liczby 1—5, przy czym te pierwiastki wybrane są z grup I-A, I-B, II-A, II-B, III-A, IV-B, V-A, VI-B, VII-B i VIII układu okresowego, cynę lub ołów, albo A oznacza jedno-wartościowy rodnik o wzorze $RC-$, $ROOCR'-$, $(RCOO)_{v'-1}$

||
O

M — lub R_2N- , w których to wzorach x oznacza liczbę 1, gdy v jest parzyste, oraz x oznacza liczbę 2, gdy v jest nieparzyste, y oznacza liczbę 1, gdy v oznacza liczbę 1 lub 2, y oznacza liczbę 2, gdy v oznacza liczbę 4 i y jest równe v gdy v oznacza liczbę 3 lub 5, z oznacza liczbę całkowitą 3—8, M oznacza wielowartościowy pierwiastek wybrany z grup I-B, II-A, II-B, III-A, IV-B, V-A, VI-B, VII-B i VIII układu okresowego i posiadający wartościowość o absolutnej wartości v', R oznacza rodnik alkilowy o 1—12 atomach węgla, rodnik alkenylowy lub alkinyłowy o 2—12 atomach węgla, rodnik cykloalkilowy, aryłowy, alkiloaryłowy lub aryloalkilowy, a R' oznacza rodnik alkilenowy o 1—12 atomów węgla.

Stosowane w sposobie według wynalazku polisiiarczki znane są z literatury jako sole sulfanów o wzorze $(HS_zH)_x$, w którym z oznacza liczbę całkowitą 3—8. Dwa atomy wodoru sulfanu zastąpione są wyżej opisanym rodnikiem A, który oznacza wyżej wymieniony pierwiastek lub resztę

||
O

kwasu karboksylowego $(R-C-)$, $(ROOCR'-)$ lub aminę, A może też oznaczać resztę soli kwaśnej lub częściowej kwasu karboksylowego oraz wielowartościową metaliczną zasadę Lewisa, taką jak wapń lub glin. Dla tych pierwiastków metalicznych (M) o wartościowości 3 lub wyższej, oczywiste jest, że pozostałe wartościowości, nie wykazane

O O
|| ||

w ogólnym wzorze $R-COM_zMOCR$, wysyczone są wiązaniami łańcucha siarkowego lub reszty kwasu karboksylowego, w zależności od zastosowanej stechiometrii reagentów (bezwodnika kwasowego i polisiiarczku) użytych do wytworzenia produktu.

Polisiiarczki metali alkalicznych i ziem alkalicznych, zwłaszcza sól i wapń są opisane i scharakteryzowane w literaturze chemicznej. Związki te dogodnie wytwarza się przez ogrzewanie wodnego środowiska zawierającego odpowiednią sól, tlenek lub wodorotlenek metalu oraz siarkę w postaci bardzo drobno sproszkowanej. Polisiiarczek wapnia przedstawiony może być wzorem CaS_m , w którym m oznacza liczbę 4 lub 5.

Liczba atomów siarki w podanym wzorze oczywiście oznacza wartość średnią, ponieważ uważa się, że w roztworze wodnym wytwarza się stan równowagi obejmujący międzycząsteczkową wymianę atomów siarki i wytwarzanie jonów tiosiarczanych. Pomimo, że powyższy wzór może nie dokładnie odpowiadać substancji, która rzeczy-

4

wiście istnieje w polisiiarczках, nie zmienia to faktu, że związki te otrzymane w sposób podany w niniejszym opisie i przykładach, są skutecznymi stabilizatorami polimerów chlorku winylu.

Nieorganiczne polisiiarczki, stosowane w sposobie według wynalazku, wytwarza się korzystnie przez ogrzewanie do temperatury pomiędzy 40°C i temperaturą wrzenia, wodnej mieszaniny, zawierającej bardzo drobno sproszkowaną siarkę oraz tlenek, wodorotlenek lub inną łatwo dostępną sól pożądanego pierwiastka. Odpowiednimi solami są chlorki, siarczany, siarczki i azotany, ale mogą być stosowane również inne sole. Ponieważ wiele polisiiarczków jest niestabilnych w wodnych środowiskach, nie należy stosować soli hydrolizujących z wytworzeniem kwaśnego roztworu.

Reakcja pomiędzy solą metalu i siarką jest stosunkowo powolna i może wymagać 2—3 godzin lub więcej do całkowitego jej zakończenia. Pewne polisiiarczki, zwłaszcza polisiiarczki metali alkalicznych i wapnia, mogą być nietrwałe w suchym stanie. Te związki oraz inne polisiiarczki można dodawać do polimerów chlorku winylu w postaci wodnych roztworów.

Wytwarzanie polisiiarczków z niektórych tiofenolanów metali ciężkich, zwłaszcza ołowiu, cynku, kadmu, rtęci, miedzi, arsenu, antymonu i bizmutu, przez reakcję tych związków z siarką, jest opisane w literaturze chemicznej. Polisiiarczki te mogą być również otrzymane metodami opisanymi w poniższych przykładach.

Polisiiarczki organiczne można wytwarzać przez reakcję siarki lub chlorku siarki z solami kwasów tiokarboksylowych, np. tiobenzoesanu potasu lub z solami merkaptostroów. Można też stosować bezwodniki kwasów jedno- lub dwukarboksylowych. Bezwodników rozpuszczonych w wodzie, takich jak bezwodniki octowy lub propionowy, nie powinno stosować się w roztworach wodnych, a raczej w bezwodnych cieczach organicznych, takich jak węglowodory lub etery lub ich mieszaniny.

Korzystny typ polisiiarczku zawiera zarówno organiczny jak i nieorganiczny rodnik związany z końcowymi atomami siarki. Otrzymuje się go poddając reakcji nieorganiczny polisiiarczek, taki jak siarczek wapnia, z bezwodnikiem kwasu karboksylowego. Stosuje się korzystnie taką samą ilość moli bezwodnika jak ilość moli wapnia lub innego metalu, tak, że połowa całej liczby wiązań metal-siarka zawartych w oryginalnym polisiiarczku zastępowana jest wiązaniami metal-tlen. Gdy metal (M) jest dwuwarto-

O
||
MOCR.

ściowy, uważa się, że powstaje produkt o wzorze $RCOM_z$

W sposobie według wynalazku stosuje się powyższe rodzaje polisiiarczków do stabilizowania lepkości stopów polimerów chlorku winylu.

Określenia „polimer chlorku winylu” obejmuje homopolimery chlorku winylu oraz kopolimery, w których co najmniej 50% powtarzających się merów pochodzi z chlorku winylu. Pozostałe powtarzające się mery stanowią związki etylenowo nienasycone, które kopolimeryzują z chlorkiem winylu. Odpowiednie komonomery obejmują nienasycone węglowodory, takie jak etylen, propylen i styren, nienasycone kwasy, takie jak kwas akrylowy lub maleinowy i ich estry, estry winylowe, np. octan winylu,

oraz inne etylenowo nienasycone związki takie jak akrylonitryl i l-winylopirydyna.

W zależności od żadanego stopnia stabilizacji i temperatury obróbki stopionego polimeru, stężenie polisiarczku w kompozycji polimerowej wynosi 0,1–10%, w odniesieniu do ciężaru polimeru.

Polisiarczek korzystnie dodaje się do polimeru chlorku winylu razem z innymi dodatkami, jak smary, pigmenty i antyutleniacze. Otrzymaną kompozycję ogrzewa się następnie do uzyskania jednorodnego stopu, po czym formuje się go przez wytłaczanie, odlewanie, kalandrowanie lub innym sposobem.

W celu ułatwienia posługiwania się polisiarczkami i osłaniania ich roztworów wodnych, roztwory te można absorbować na ziemi okrzemkowej, lub innym silnie porowatym stałym matariale, który następnie wprowadza się do kompozycji polimerowej.

Przykłady bliżej wyjaśniają wynalazek, nie ograniczając jego zakresu. Uzyskane części i procenty oznaczają części i procenty wagowe, o ile nie wskazano inaczej.

Przykład I. Wytwarzanie polisiarczku wapnia. Tlenek wapnia (28 g), 64 g siarki o stopniu czystości według Farmakopei USA i 500 cm³ wody ogrzewano mieszając. Kolor zawiesiny zmieniał się od żółtego do zielonego przy 85°C. Gdy temperatura osiągnęła 98°C, zawiesina stała się brązowa. Przy 130°C faza stała zniknęła, i wytworzył się ciemnobrązowo-pomarańczowy roztwór, który następnie pozostawiono, mieszając, do ostudzenia do temperatury otoczenia. Dodano 75 cm³ wody, aby uzupełnić utratę przez parowanie; otrzymaną ciecz przefiltrowano i uzyskano 500 g roztworu o kolorze wina. Roztwór zawierał 9,69% siarki i 3,14% wapnia. Stosunek wagowy wapnia do siarki wynosił 0,324. Obliczony stosunek dla CaS₂ wynosi 0,313, co wskazuje na znaczną procentową zawartość tej cząsteczki w roztworze.

Przykład II. Wytwarzanie polisiarczku baru. 38,3 g tlenku baru dodano do wody destylowanej, którą ogrzano uprzednio do temperatury 96–98°C. Po uzyskaniu ponownie temperatury wody 96–98°C, dodano 32 g siarki. Mieszaninę utrzymywano w tej temperaturze 1 godzinę, mieszając, w tym czasie kolor roztworu zmieniał się od żółtego do pomarańczowo brązowego. Mieszaninę reakcyjną pozostawiono do oziębienia do temperatury otoczenia i wydzielono fazę stałą. Substancja stała ważyła w stanie suchym 22,37 g.

Przykład III. Wytwarzanie polisiarczku magnezu. Do 250 cm³ wody destylowanej w temperaturze 95–96°C dodano 10 g tlenku magnezu. Po 15 minutach dodano 32 g siarki. Ogrzewanie i mieszanie kontynuowano 1 godzinę, w tym czasie tworzył się żółty osad. Osad wyodrębniono po ochłodzeniu mieszaniny do temperatury otoczenia.

Przykład IV. Wytwarzanie polisiarczku glinu. 32 g bardzo drobno zmielonej siarki dodano do wodnej zawiesiny zawierającej 250 cm³ wody i 19,5 g wodorotlenku glinu. Zawiesinę ogrzano do temperatury pomiędzy 96–98°C przed dodaniem siarki. Otrzymaną mieszaninę ogrzewano przez następną godzinę; w tym czasie tworzył się biały osad. Osad wyodrębniono i zbadano następnie w charakterze stabilizatora lepkości. Osad ważył 50,7 g.

Przykład V. Wytwarzanie polisiarczku ołowiu. 32 g siarki dodano wodnej zawiesiny, zawierającej 250 cm³ wody i 55,8 g tlenku ołowiu (PbO), mieszając. Zawiesinę utrzymywano w temperaturze pomiędzy 94 i 95°C przed dodaniem siarki i jedną godzinę po dodaniu siarki. Następnie

oddzielono fazę stałą, którą zbadano następnie w charakterze stabilizatora lepkości. Stała substancja ważyła 87,35 g.

Przykład VI. Wytwarzanie polisiarczku antymonu. 32 g siarki dodano do zawiesiny zawierającej 250 cm³ wody i 132,9 g trójsiarczku antymonu, mieszając. Zawiesinę utrzymywano w temperaturze 94–95°C przed dodaniem siarki i w ciągu 1,5 godziny po dodaniu. pH otrzymanego roztworu nastawiono na wartość pomiędzy 9 a 10 wodnym wodorotlenkiem amonu. Fazę stałą nierozpuszczalną w wodzie wyodrębniono i odrzucono. Po odparowaniu wody otrzymano jeszcze 76,2 g stałej substancji. Tę stałą substancję rozpuszczalną w wodzie zbadano następnie w charakterze stabilizatora lepkości.

Przykład VII. Wytwarzanie polisiarczku dwubenzoilu. Do roztworu zawierającego 18 g (0,056 mole) tiobenzoesanu potasu i 200 g chloroformu w temperaturze otoczenia wkropiono 7,7 g (0,056 mola) monochlorku siarki. Wytworzył się czerwony osad, ważący po wyodrębnieniu przez filtrację 10,7 g. Stosowano go bez dalszego oczyszczania.

Przykład VIII. Wytwarzanie polisiarczku manganu. Roztwór zawierający 42,2 g jednowodnianu siarczku manganu i 250 cm³ wody w temperaturze 94°C połączono z 32 g siarki. Otrzymaną mieszaninę utrzymywano w 94°C i mieszano w ciągu 1 godziny; następnie dodano stały wodorotlenek sodu w takiej ilości, aby nastawić pH na wartość między 9 a 10. Mieszanina stała się brązowo-żółta. Ogrzewano i mieszano jeszcze przez godzinę, a następnie odfiltrowano 36,1 g stałej substancji. Otrzymano dodatkowo 47 g substancji przez odparowanie wody.

Przykład IX. Wytwarzanie polisiarczku dwubutylocyny. 32 g siarki dodano do wodnej zawiesiny, zawierającej 250 cm³ wody i 61,2 g tlenku dwubutylocyny w temperaturze 94–6°C. Otrzymaną mieszaninę utrzymywano w tej temperaturze, mieszając, przez 2 godziny, po czym wyodrębniano fazę stałą przez filtrowanie. Stała substancja ważyła 105,9 g.

Przykład X. Ocena nieorganicznych i organicznych polisiarczków jako czynników regulujących lepkość.

Skuteczność polisiarczków opisanych w podanych przykładach jako czynników regulujących lepkość polichlorku winylu oceniano przy użyciu reometru mierzącego moment obrotowy, który może symulować warunki termiczne i ciśnieniowe, występujące w wytłaczarkach, wtryskarkach, kalandrach i innych, powszechnie używanych do obróbki stopionych termoplastycznych polimerów, urządzeniach. Reometr mierzący moment obrotowy składa się z komory do mieszania, zawierającej parę ślimakowych łopatek, umieszczonych wzdłuż równoległych osi. Łopatki obracają się w przeciwnych kierunkach ze stałą, określoną uprzednio, szybkością.

Kompozycję polimerową, zwykle w postaci bardzo drobnego proszku, wprowadza się do ogrzewanej komory do mieszania. Otrzymany stop ogrzewa się lub oziębia według potrzeby, aby uzyskać żadaną temperaturę. Obrotowe łopatki połączone są zwykłym połączeniem z dynamometrem, który mierzy i zapisuje moment obrotowy potrzebny do utrzymania uprzednio określonej szybkości. Szybkość ta wynosiła 40–80 obrotów na minutę podczas szeregu prób zestawionych w tablicach. Moment obrotowy mierzono w metrach gramach; jest on wprost proporcjonalny do lepkości stopu polimeru. Najkorzystniej jest gdy moment obrotowy pozostaje względnie stały w czasie okresu, gdy polimer znajduje się w stanie stopionym. Polisiarczki z przykładów II–VII i IX stosowano w stanie stałym. Polisiarczek wapnia dodawano do kompozycji

7
Tablica I

A	polichlorek winylu o średnim ciężarze cząsteczkowym wosk parafinowy	100 części 1 część
B	polichlorek winylu (PCW) o średnim ciężarze cząsteczkowym wosk węglowodorowy (XL-165 S) stearynian wapnia obrabiany powierzchniowo wę- glań wapnia (Omyalite ^R 90 T) dwutlenek tytanu	100 części 1 część 1 część 3 części 2 części
C	PCW o wysokim ciężarze cząsteczkowym krzemian wapnia	100 części 2,3 części
D	PCW o średnim ciężarze cząsteczkowym krzemian wapnia	100 części 2,3 części
E	PCW o niskim ciężarze cząsteczkowym krzemian wapnia	100 części 2,3 części
F	Homopolimer chlorku winylu modyfikowany propylenem krzemian wapnia	100 części 2,3 części
G	Kopolimer chlorek winylu (octan winylu (90)10) stearynian wapnia krzemian wapnia	100 części 1 część 2,3 części

Tablica II

Stabilizator z przykładu (części)	Kom- pozy- cja	Czas topnienia (min)	Moment obrotowy stopu (metry gramy)	Okres stałej lepkości (min)
bez stabiliza- tora (kontrola)	A	1,4	2800	6,5
2 (2)	A	2,0	2650	19,6
3 (1)	A	1,7	2650	17,0
4 (2)	A	3,0	2650	14,3
5 (2)	A	1,2	2650	20,0
6 (2)	A	2,0	2750	10,0
9 (2)	A	1,5	2600	14,1
bez (kontrola)	B ₃	4,7	1800	3,7
1 (0,5)	B ₄	2,0	2230	19,3
polisiarczek sodu (0,4)	B	3,0	1800	17,0
7 (2,0)	B	5,0	2400	19,6
TTBI ² (2,0)	B	3,5	2050	18,0
Bez	C	1,3	2900	4,8
1 (0,5)	C	2,2	2900	7,0
Bez	D	1,4	2800	6,5
1 (0,5)	D	0,7	2500	8,0
polisiarczek sodu	D	0,4	2350	8,0
Bez	E	0,2	1650	10,8
1 (0,5)	E	0,3	1700	23,2
Bez	F	0,5	2100	11,6
1 (0,5)	F	0,5	1800	50,0
bez	G	0,5	2300	6,0
1 (0,5)	G	0,4	2300	19,2

Uwagi: 1 — oznacza średnią wartość obserwowaną po stopieniu a przed początkiem depolimeryzacji

8

- 2 — octan czterotio-bis- (izooktylu)
3 — zawiera 2 części krzemianu wapnia
4 — zawiera 0,8 części krzemianu wapnia

polimerowej jako roztwór wodny. Wszystkie prócz dwóch kompozycji polimerowych zawierały syntetyczny uwodniony krzemian wapnia, który absorbował roztwór polisiarczku i ułatwiał wprowadzenie go do kompozycji polimerowej. Stosowano 0,75 i 1,25 g krzemianu wapnia na każdy gram roztworu polisiarczku. Kompozycje polimerowe stosowane do oceny zestawiono w tablicy I.

Wszystkie, prócz jednego, polisiarczki, opisane w powyższych przykładach 1—9 oceniano w jednej lub więcej kompozycji A-G.

W tablicy II zestawiono czas potrzebny do całkowitego stopienia mieszaniny w komorze do mieszania reometru, początkowy moment obrotowy oraz czas pomiędzy stopniem i początkiem depolimeryzacji, która objawia się nagłym wzrostem momentu obrotowego.

O ile nie zaznaczono inaczej, polisiarczki stosowano w ostatecznej postaci opisanej w odpowiednim przykładzie. Polisiarczek wapnia stosowany w kompozycji B łączony był z 2,2 częściami krzemianu wapnia przed połączeniem go z innymi składnikami kompozycji.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób stabilizowania lepkości stopionych sztywnych kompozycji zawierających polimer chlorku winylu, **znamienny tym**, że do kompozycji wprowadza się w ilości 0,1—10% w odniesieniu do ciężaru polimeru chlorku winylu liniowy polisiarczek o ogólnym wzorze $A_x(S_z)_y$, w którym A oznacza pierwiastek o ciężarze atomowym 6,9—209, o wartościowości v , która może oznaczać liczby 1—5, przy czym te pierwiastki wybrane są z grup I-A, I-B, II-A, II-B, III-A, IV-B, V-A, VI-B, VII-B i VIII układu okresowego, cynę lub ołów, albo A oznacza jednowartościowy rodnik o wzorze R-C-, ROOCR'-, $(RCOO)_{v-1}$ M- lub

||
O

R_2N -, w których to wzorach x oznacza liczbę 1, gdy v jest parzyste, oraz x oznacza liczbę 2, gdy v jest nieparzyste, y oznacza liczbę 1, gdy v oznacza liczbę 1 lub 2, y oznacza liczbę 2, gdy v oznacza liczbę 4 i y jest równe v gdy v oznacza liczbę 3 lub 5, z oznacza liczbę całkowitą 3—8, M oznacza wielowartościowy pierwiastek wybrany z grup I-B, II-A, II-B, III-A, IV-A, IV-B, V-A, VI-B, VII-B i VIII układu okresowego i posiadający wartościowość o absolutnej wartości v' , R oznacza rodnik alkilowy o 1—12 atomach węgla, rodnik alkenyowy lub alkinyowy o 2—12 atomach węgla, rodnik cykloalkilowy, aryłowy, alkiloaryłowy, lub aryloalkilowy, a R' oznacza rodnik alkilenowy o 1—12 atomach węgla.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się związek o wzorze ogólnym $A_x(S_z)_y$, w którym A oznacza wapń, sód, bar, magnez, glin, ołów, antymon lub magnan.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się związek o wzorze ogólnym $A_x(S_z)_y$, w którym A oznacza rodnik RC-, w którym R oznacza rodnik alkilowy o 1—12

||
O

atomach węgla lub rodnik fenylowy.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się związek o wzorze ogólnym $A_x(S_z)_y$, w którym A oznacza rodnik ROOCCH₂-, w którym R oznacza rodnik alkilowy o 1—12 atomach węgla.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako polimer chlorku winylu stosuje się homopolimer lub kopolimer chlorku winylu z propylenem, etylenem lub octanem winylu.