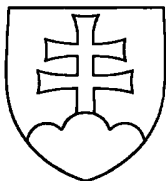


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

**ZVEREJNENÁ
PATENTOVÁ PRIHLÁŠKA**

- (22) Dátum podania prihlášky: **10. 9. 1999**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **98203176.7**
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **21. 9. 1998**
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **EP**
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **3. 12. 2001**
Vestník ÚPV SR č.: **12/2001**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky
v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky
podľa PCT: **PCT/EP99/06728**
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky
podľa PCT: **WO00/17245**

(11), (21) Číslo dokumentu:

398-2001

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁷ :

**C08F 14/06,
C08F 4/34**

(71) Prihlasovateľ: **Akzo Nobel N.V., Arnhem, NL;**

(72) Pôvodca: **Van Swieten Andreas Petrus, Velp, NL;
Westmijze Hans, Bathmen, NL;
Schut Jacobus, Deventer, NL;**

(74) Zástupca: **Majlingová Marta, Ing., Bratislava, Sk;**

(54) Názov: **Spôsob polymerizácie vinylchloridového monoméru, vinylchloridový (ko)polymér získaný týmto spôsobom a jeho použitie**

(57) Anotácia:
Spôsob polymerizácie vinylchloridového monoméru, v ktorom sa peroxidy dávajú do polymerizačnej zmesi, pričom prakticky všetok použitý organický peroxid má polčas 0,05 hodiny až 1,0 hodinu pri polymerizačnej teplote. Dávkovanie takého peroxidu umožňuje presnú kontrolu rýchlosti polymerizácie a týmto spôsobom sa získa polymér s nízkou hladinou reziduálneho peroxidu.

Spôsob polymerizácie vinylchloridového monoméru, vinylchloridový (ko)polymér, získaný týmto spôsobom a jeho použitie

Oblasť techniky

Súčasný vynález sa týka spôsobu polymerizácie jedného alebo viacerých monomérov prostredníctvom jedného alebo viacerých organických peroxidov, ktoré sa dávajú do polymerizačnej zmesi pri reakčnej teplote.

Doterajší stav techniky

Takýto spôsob je známy z DE-OS-1 570 963. Tam sa opisuje dávkovanie iniciátora, voliteľne zmiešaného s rozpúšťadlom, do zmesi, ktorá sa má polymerizovať prúdom vody. Organické peroxidy, ktoré sú uvedené v tejto patentovej prihláške ako príklad, sú peroxydikarbonáty a acetyl-cyklohexyl-sulfonyl-peroxid (ACSP). Používajú sa pri teplote 54 °C. Je známe, že počas peroxydikarbonátov pri 54 °C je rôzny, 3,5 až 4,5 hodiny, v závislosti od typu použitého peroxydikarbonátu.

Zistilo sa, že tento spôsob z patentu DE-OS-1 570 963 vyriešil v priemysle množstvo problémov. Spôsob však stále trpí nedostatočnou kontrolou vrcholnej teploty polymerizačnej reakcie, menej ako optimálnym používaním reaktora, dosť slabou účinnosťou iniciátora, vysokými hladinami reziduálneho peroxidu vo vytvorenej živici, najmä peroxydikarbonátov, a/alebo používaním nežiadúceho iniciátora ako je napríklad ACSP, ktorý v živici vedie okrem iných aj ku vzniku „rybích očí“. Predpokladá sa, že vysoká koncentrácia reziduálneho peroxidu, najmä ACSP, koreluje s nízkou termálnou stabilitou živice, ktorá ho obsahuje, čo naopak súvisí so zmenou sfarbenia živice po ďalšom spracovaní. Z toho vyplýva, že je potrebný odlišný spôsob, ktorý netrpí týmito nevýhodami.

Podobne, patent EP-A-0 096 365 opisuje pridávanie peroxidu v troch častiach počas polymerizácie. Aj v tomto prípade sú problémny s kontrolou následne generovanej teploty.

Podstata vynálezu

Súčasný vynález sa týka nového spôsobu, v ktorom sa tieto problémy zväčša vyriešili. Zistilo sa, že výberom správneho organického peroxidu a správnych dávkovacích podmienok je možné získať polymerizačnú reakciu, v ktorej je polymerizačné teplo skutočne konštantné celý čas, čo umožňuje optimálny výťažok medzi priestorom reaktoru a časom, veľmi účinné využitie peroxidu, čo vedie k vysokým výťažkom polyméru na iniciátori, k veľmi nízkym hladinám reziduálneho peroxidu v živici po polymerizácii, nízkym hladinám rybích očí v živici a nízkemu znečisteniu reaktora. Podobne, získala sa živica so zlepšenou tepelnou stabilitou a nízkou hladinou rybích očí, kým čas polymerizácie sa mohol skrátiť.

Podstatou vynálezu je spôsob polymerizácie vinylchloridového monoméru a voliteľne ďalších monomérov s použitím jedného alebo viacerých organických peroxidov, pričom aspoň časť peroxidu sa dávkuje k polymerizačnej zmesi pri reakčnej teplote, v ktorom sa v podstate všetok organický peroxid použitý v spôsobe polymerizácie má polčas 0,05 hodiny až 1,0 hodinu pri polymerizačnej teplote a dávkuje sa priebežne alebo prerušovane počas 0,17 hodiny alebo dlhšie s podmienkou, že polymerizácia nie je kopolymerizácia vinylchloridového monoméru a propylénu s použitím α -kumylperoxyneodekanoátu ako iniciátora.

Toto umožňuje presnú kontrolu rýchlosti polymerizácie a s ňou súvisiace generovanie polymerizačného tepla kontrolou rýchlosti dávkovania peroxidu, výsledkom čoho je tiež vysoký výťažok živice s nízkymi hladinami reziduálneho peroxidu a rybích očí.

Spôsob podľa vynálezu je mimoriadne vhodný na polymerizáciu zmesí monomérov obsahujúcich vinylchloridový monomér (VCM). Výhodne, spôsob podľa vynálezu zahŕňa polymerizáciu zmesí monomérov obsahujúcich aspoň 50 % hmotn. VCM, vzťahnuté na hmotnosť všetkého monoméru.

Ko-monoméry, ktoré sa môžu použiť, sú konvenčného typu a zahŕňajú vinylidénchlorid, vinylacetát, etylén, propylén, akrylonitril, styren a (met)akryláty. Výhodnejšie, aspoň 80 % hmotn. polymerizovaného monoméru (monomérov) sa skladá z VCM, kým v najvýhodnejšom spôsobe monomér pozostáva v podstate

z VCM. Ako je to v problematike známe, teplota polymerizácie počas takýchto spôsobov do značnej miery určuje molekulovú hmotnosť výslednej živice.

V spôsobe podľa vynálezu možno použiť jeden alebo viacero peroxidov, pokiaľ v podstate všetky použité peroxidy spĺňajú požiadavky na polčas. Poznamenáva sa, že v patente JP-A-07082304 sa dávkuje aj peroxid s polčasom v rozpätí 0,05 až 1,0 hodina pri polymerizačnej teplote. Avšak podľa tejto referencie sa od začiatku polymerizácie používa iný, stabilnejší peroxid. Tento stabilnejší peroxid nespĺňa špecifikované požiadavky na polčas, a pozorovali sme, že výsledná živica obsahuje neprijateľne veľa zvyšku tohto peroxidu a v dôsledku toho bude trpieť nízkou tepelnou stabilitou, ktorá sa typicky pozoruje vo forme zmeny sfarbenia počas ďalšieho spracovania živice.

Výhodné príklady peroxidov, ktoré sa majú použiť v spôsobe podľa vynálezu, sú nasledovné:

- 1,1,3,3-tetrametylbutylperoxymetoxycetát na polymerizačné reakcie pri 35 až 50 °C, výhodne pri 40 až 45 °C.
- diizobutanoylperoxid, bis(*tert*-butylperoxy)oxalát alebo 2,2-bis(2,2-dimetylpropanoylperoxy)-4-metylpentán na polymerizačné reakcie pri 40 až 65 °C, výhodne pri 45 až 60 °C.
- α -kumylperoxyneodekanoát, 2-(2,2-dimetylpropanoylperoxy)-2-(2-etylhexanoylperoxy)-4-metylpentán alebo 2,4,4-trimetylpentyl-2-peroxyneodekanoát pri polymerizačných teplotách 53 až 79 °C, vhodne pri 60 až 75 °C, a
- *tert*-amyl, *tert*-butylperoxyneodekanoát alebo peroxydikarbonáty pri polymerizačných teplotách 58 až 87 °C, výhodne pri 75 až 80 °C.

Možno použiť aj iné peroxidy. Možno ich zaradiť do ktorejkoľvek z vyššie uvedených kategórií na základe polčasov medzi 0,05 až 1,0 hodinou, podľa stanovenia konvenčnými štúdiami tepelného rozkladu u monochlórbenzénu, ako je v problematike dobre známe (pozri napríklad brožúru „Initiators for high polymers“ s kódom 10737, ktorú možno získať od Akzo Nobel). Ako je to uvedené vyššie, spôsob podľa vynálezu vyžaduje, aby sa v podstate všetok peroxid použil pri polymerizačnej teplote, pri ktorej polčas peroxidu je medzi 0,05 až 1,0 hodinou. Výhodnejšie, v podstate všetok použitý peroxid má polčas 0,05 až 0,8 hodiny, ešte

výhodnejšie 0,08 až 0,5 hodiny, najvýhodnejšie 0,08 až 0,35 hodiny pri polymerizačnej teplote.

Vo výhodnom uskutočnení sa vynález týka spôsobu, v ktorom polymerizačná zmes sa formuluje pri teplote pod reakčnou (polymerizačnou) teplotou a následne sa ohreje tak, aby sa dosiahla uvedená požadovaná reakčná teplota. V takomto spôsobe so studeným začiatkom je výhodne aspoň 10 % hmotn., výhodnejšie 20 až 40 % hmotn. peroxidu vzťahnuté na celkovú hmotnosť peroxidu použitého počas polymerizácie je prítomných na začiatku ohrievacej fázy, kým zvyšok sa dávkuje počas aspoň 1 hodiny, výhodne 2 hodín, a výhodnejšie 2 až 4 hodín, v závislosti od času polymerizácie. Výhodnejšie, zvyšok peroxidu sa dávkuje od toho času, kedy sa teplota reakčnej zmesi kontroluje pri požadovanej reakčnej teplote. Použitie malého množstva peroxidu od začiatku umožňuje rýchle ohriatie a začatie polymerizácie, pretože tento peroxid sa už (čiastočne) rozloží počas ohrievania polymerizačnej zmesi. Keď polymerizačná zmes dosiahne polymerizačnú teplotu, zvyšok peroxidu možno dávkovať do zmesi na kontrolu ďalšej rýchlosti polymerizácie. Dávkovanie je výhodne priebežné, pretože umožňuje najpresnejšiu kontrolu rýchlosti polymerizácie a konštantný výstup polymerizačnej teploty, čo zabezpečuje najvyššiu účinnosť a kvalitu živice. Dávkovací čas 1 až 6 hodín umožňuje veľmi účinné použitie iniciátora. S použitím takých dávkovacích časov sa dosiahli vysoké výťažky kvalitného polyméru.

V ďalšom výhodnom uskutočnení sa reakčná zmes formuluje pri polymerizačnej teplote alebo blízko nej. V tomto spôsobe, ktorý ďalej označujeme ako spôsob s teplým začiatkom, nie je potrebné na začiatku pridávať určité množstvo peroxidu, kým zvyšok sa dávkuje neskôr. Avšak aj v tomto spôsobe s teplým začiatkom môže byť užitočné pridať až 20 % hmotn. celého peroxidu bezprostredne po vytvorení reakčnej zmesi, pričom zvyšok sa dávkuje neskôr. Aj v tomto spôsobe s teplým začiatkom výhodne aspoň 10 % hmotn. všetkého peroxidu je prítomných od času, kedy reakčná zmes dosiahne požadovanú reakčnú (polymerizačnú) teplotu. Ak sa použije tento spôsob, peroxid podľa vynálezu sa výhodne pridá ako posledná zložka. Tento spôsob je zvlášť výhodný, ak je v reakčnej zmesi prítomné určité množstvo polymerizačného inhibítora (na vychytávanie radikálov). Ak je takýto vychytávač radikálov prítomný, napríklad pretože sa zavedie s monomérom,

v ktorom sa typicky používa ako stabilizátor, peroxid dávkaný ma začiatku bude reagovať s uvedeným vychytávačom, čím zabráni oneskorenému začiatku polymerizačnej reakcie.

Množstvo použitého peroxidu v spôsobe podľa vynálezu v rámci rozpätia konvenčne používaného v spôsoboch polymerizácie. Používa sa typicky 0,01 až 1 % hmotn. peroxidu, výhodnejšie 0,01 až 0,5 % hmotn. monoméru (monomérov) použitého na polymerizáciu.

Peroxid sa dávkuje do reaktora v čistej forme alebo, výhodne, vo forme zriedeného roztoku alebo disperzie. Na zriedenie peroxidu možno použiť jeden alebo viacero rozpúšťadiel. Také rozpúšťadlá sa dajú ľahko odstrániť počas krokov pri spracovávaní polyméru po polymerizácii, alebo sú takej povahy, že je prijateľné ponechať ich vo finálnom polyméri ako zvyšok. Okrem toho také rozpúšťadlá výhodne neovplyvňujú nepriaznivo termálnu stabilitu peroxidu obsiahnutého v nich; dá sa to dokázať analýzou teploty polčasu peroxidu v uvedenom rozpúšťadle. Prikladom vhodného rozpúšťadla je izododekán. Ak sa dávkuje peroxidová disperzia, potom disperzia sa môže skladať buď z peroxidu samotného, alebo to môže byť roztok peroxidu, výhodne v uvedených vhodných rozpúšťadlách. Výhodne, disperzia je vodná disperzia. Výhodne, peroxid sa dávkuje v koncentrácii 1 až 50 % hmotn., výhodnejšie 1,5 až 25 % hmotn., a najvýhodnejšie 2 až 10 % hmotn.. Zriedenejšie peroxidové roztoky alebo disperzie zabezpečujú rýchle zmiešanie peroxidu a polymerizačnej zmesi, čo vedie k účinnejšiemu využívaniu peroxidu.

Spôsob polymerizácie možno vykonať buď ako hmotnostný spôsob, v ktorom reakčná zmes je hlavne monomér, alebo ako suspenzný spôsob, v ktorom reakčná zmes je typicky suspenzia monoméru vo vode, alebo ako emulzný alebo mikroemulzný spôsob, v ktorom monomér je typicky emulgovaný vo vode. V týchto spôsoboch budú musieť byť použité obvyklé prísady. Napríklad ak monomér je prítomný vo forme suspenzie vo vode, môžu byť prítomné obvyklé prísady ako je napríklad povrchovo aktívna látka (látky), ochranný koloid (koloidy), prostriedok (prostriedky) proti znečisteniu, roztok (roztoky) na tlmenie pH, atď. V závislosti od typu požadovaného polyméru, výhodný môže byť každý z uvedených spôsobov. Spôsob podľa vynálezu je zvlášť vhodný pre hmotnostné a suspenzné postupy.

Po polymerizácii výsledný (ko)-polymér (alebo živica) sa spracuje ako je to v problematike obvyklé. Polyméry získané suspenznou polymerizáciou podľa vynálezu budú napríklad predmetom obvyklých sušiacich a triediacich krokov. Výsledná živica je výhodne charakterizovaná tak, že obsahuje menej ako 50 ppm reziduálneho peroxidu, výhodnejšie menej ako 40 ppm, a najvýhodnejšie menej ako 25 ppm peroxidu, bezprostredne po sušení počas 1 hodiny pri 60 °C a triedení. Zistilo sa, že živica má výbornú tepelnú stabilitu podľa merania v testovacej peci Metrastat® PSD260 podľa spôsobu ISO 182-2 (1990E). Zlepšená tepelná stabilita dokázala, že živica sotva zmenila sfarbenie, ak sa testovala na spracovanie topením, napríklad pri výrobe tvarovaných predmetov.

Príklady uskutočnenia vynálezu

V štandardnom suspenznom polymerizačnom experimente 5-litrový Büchiho reaktor z nehrdzavejúcej ocele a s nastaviteľnou teplotou vybavený jednu priehradkou, trojčepeľovým miešadlom, meničom tlaku, prívodom VCM, prefukovacou hadicou na dusík a hadicou na odoberanie vzoriek z plynnej fázy sa naplnil:

2600 g deionizovanej vody,

1 g Na_2HPO_4 a 1 g tlmivého roztoku NaH_2PO_4 (Baker),

a s použitím dusíka sa v ňom zvýšil tlak na 1,5 MPa (15 barg). Ak sa nezistí nijaký únik, reaktor sa evakuuje a dusíkom sa v ňom trikrát zvýši tlak na 0,5 MPa (5 barg), aby sa z neho vyplavil všetok vzduch. Ak sa nepridal všetok peroxid, potom sa pridá požadované množstvo peroxidu. V ďalšom kroku sa reaktor evakuoval a pridalo sa 675 g VCM (Akzo Nobel Salt & Basics) a 3,4 g *n*-butánu (Praxair) (najprv sa premiešal s VCM), potom sa reaktor ohrial tak, aby reakčná zmes bola po 1 hodine pri požadovanej polymerizačnej teplote. Desať minút po začatí ohrievania sa pridalo do reakčnej zmesi roztok 1,0125 g Gohsenolu KP-08 (Nippon Gohsei) v 100 g deionizovanej vody. Od tejto chvíle sa konverzia monitorovala analyzovaním plynnej fázy reaktora, ako je to v problematike známe. Po poklese tlaku v reaktore, alebo 7,5 hodinách reakčného času (podľa toho, čo je kratšie) polymerizácia pokračovala ďalšiu polhodinu, a reaktor sa ochladil na 20 až 25 °C, evakuoval sa a odstránilo sa

z neho skutočne všetko VCM. Polymér sa získal filtráciou, premývaním a vysušením (pri 60 °C 1 hodinu s použitím fluidizovaného lôžka).

Použité peroxidy, dávkované množstvá, a výsledky polymerizácie sú uvedené v nasledujúcich tabuľkách I až VII. Vrchol najvyššej teploty koreluje s maximálnym sklonom konverznej/časovej krivky. Čím je vrchol teploty vyšší, tým viac tepla sa generuje v danom čase, a tým ťažšie bude kontrolovať teplotu reakčnej zmesi. Výhodný je nízky vrchol najvyššej teploty spolu s vysokými výťažkami polyméru, pretože vtedy sa dá dosiahnuť optimum v priestorovo-/časovom výťažku reaktora. Pokiaľ sa neuvádza inak, peroxid sa dávkuje od začatia ohrievania.

Tabuľka I

Príklad	1	A
Iniciátor	2,4,4-trimetyl-pentyl-2-peroxymetoxycetát	
Polčas pri 42 °C	0,21 hodiny	
Množstvo	0,1 % hmotn. VCM	
Dávkovacia forma	Zriedené so 100 g izododekánu	n.
Pridané na začiatku/dávkované (hmotnostný pomer)	0/100	100/0
Dávkovací čas (hodiny)	3	n.
Polymerizačná teplota (°C)	42	42
Výška vrcholu teploty	55	20
Výťažok polyméru (%)	90	Príliš nízky (<<90)

n. = nehodí sa

Tabuľka II

Príklad	2	3	B
Iniciátor	Diizobutanoylperoxid (Trigonox 187-C30, Akzo Nobel)		
Polčas pri 57 °C	0,1 hodiny		
Množstvo	0,1 % hmotn. VCM		
Dávkovacia forma	zriedené so 100 g izododekánu		n.
Pridané na začiatku/dávkované (hmotnostný pomer)	0/100	0/100	100/0
Dávkovací čas (hodiny)	2	4	n.
Polymerizačná teplota (°C)	57	57	57
Výška vrcholu teploty	74	78	5
Výťažok polyméru (%)	80	90	46

Tabuľka III

Príklad	4	5	C
Iniciátor	2,4,4-trimetyl-pentyl-2-peroxyneodekanoát (Trigonox 423-C70, Akzo Nobel)		
Polčas pri 72 °C	0,13 hodiny		
Množstvo	0,05 % hmotn. VCM		
Dávkovacia forma	zriedené so 100 g izododekánu		n.
Pridané na začiatku/dávkované (hmotnostný pomer)	0/100	0/100	100/0
Dávkovací čas (hodiny)	0,17	4	n.
Polymerizačná teplota (°C)	72	72	72
Výška vrcholu teploty	39	45	25
Výťažok polyméru (%)	68	83	40

Tabuľka IV

Príklad	6	D
Iniciátor	Bis(terc-butylperoxy)oxalát	
Polčas pri 57 °C	0,16 hodiny	
Množstvo	0,075 % hmotn. VCM	
Dávkovacia forma	zriedené so 100 g izododekánu	n.
Pridané na začiatku/dávkované (hmotnostný pomer)	0/100	100/0
Dávkovací čas (hodiny)	2	n.
Polymerizačná teplota (°C)	57	57
Výška vrcholu teploty	75	18
Výťažok polyméru (%)	79	Príliš nízky

Tabuľka V

Príklad	7	8	9	E
Iniciátor	Terc-butylperoxyneodekanoát (Trigonox 23-C75, Akzo Nobel)			
Polčas pri 80 °C	0,15 hodiny			
Množstvo	0,05 % hmotn. VCM			
Dávkovacia forma	zriedené so 100 g izododekánu			n.
Pridané na začiatku/dávkované (hmotnostný pomer)	0/100	0/100	0/100	100/0
Dávkovací čas (hodiny)	0,42	2	4	n.
Polymerizačná teplota (°C)	80	80	80	80
Výška vrcholu teploty	29	67	57	43
Výťažok polyméru (%)	58	77	87	66

Je jasné, že správna voľba dávkovacieho času ovplyvňuje dosiahnuteľný výťažok. Ďalej sa pozorovalo, že v týchto testoch, v ktorých je znečistenie povrchu reaktora obvykle značné, okrem iných aj v dôsledku vysokej teploty steny reaktora sa pozorovalo menšie znečistenie vtedy, keď peroxid sa dávkoval počas 2 alebo 4 hodín.

Tabuľka VI

Príklad	10	
Iniciátor	2,2-bis-(2,2-dimetylpropanoylperoxy)-4-metylpentán	
Polčas pri 53 °C	0,18 hodiny	
Množstvo	0,12 % hmotn. VCM	
Dávkovacia forma	Zriedené so 100 g izododekánu	n.
Pridané na začiatku/dávkované (hmotnostný pomer)	42/58	
Dávkovací čas (hodiny)	1 hodina po začatí ohrievania počas 2 hodín	
Polymerizačná teplota (°C)	53	
Výška vrcholu teploty	39	
Výťažok polyméru (%)	88	

Tabuľka VII

Príklad	11	F
Iniciátor	Trigonox 187-C30	di-2-etylhexylperoxy dikarbonát (Trigonox EHP-C70) a Trigonox 187-C30
Polčas pri 42 °C	0,1 hodiny	3,1 resp. 0,1 hodiny
Množstvo	0,1 % hmotn. VCM	0,06 % hmotn. VCM
Dávkovacia forma	zriedené so 100 g izododekánom	
Pridané na začiatku/dávkované (hmotnostný pomer)	40/60	0,05 % hmotn. EHP na začiatku 0,01 % hmotn. 187 dávkované (83/17)
Dávkovací čas (hodiny)	15 minút po začatí ohrievania počas 3 hodín	2,5 hodín po začatí ohrievania počas 1 hodiny
Polymerizačná teplota (°C)	57	57
Výška vrcholu teploty	34	45
Výťažok polyméru (%)	81	90
Reziduálny peroxid	< 32 ppm*	150 ppm**

* = vo finálnej živici podľa výsledkov jodometrickej titrácie na aktívnom kyslíku, vyjadrené ako Trigonox 187, ihneď po vysušení a triedení.

** = vo finálnej živici podľa výsledkov jodometrickej titrácie na aktívnom kyslíku, vyjadrené ako Trigonox EHP, ihneď po vysušení a triedení.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob polymerizácie vinylchloridového monoméru a voliteľne ďalších monomérov s použitím jedného alebo viacerých organických peroxidov, pričom aspoň časť peroxidu sa dávkuje k polymerizačnej zmesi pri reakčnej teplote, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že v podstate všetok organický peroxid použitý v spôsobe polymerizácie má polčas 0,05 hodiny až 1,0 hodinu pri polymerizačnej teplote a dávkuje sa priebežne alebo prerušovane počas 0,17 hodiny alebo dlhšie s podmienkou, že polymerizácia nie je kopolymerizácia vinylchloridového monoméru a propylénu s použitím α -kumylperoxyneodekanoátu ako iniciátora.

2. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že peroxid dávkovaný pri reakčnej teplote je dávkovaný priebežne.

3. Spôsob podľa nároku 1 alebo 2, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že aspoň 10 % hmotn. celkového množstva iniciátora je prítomných na začiatku polymerizačnej reakcie, buď pred ohriatím reakčnej zmesi na požadovanú reakčnú teplotu, ako to je v spôsobe so studeným začiatkom, alebo keď teplota reakčnej zmesi je pri uvedenej reakčnej teplote, ako to je v spôsobe s teplým začiatkom.

4. Spôsob podľa nároku 3, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že 10 až 40 %, výhodnejšie 20 až 40 % hmotn. celkového množstva peroxidu je prítomných na začiatku polymerizácie.

5. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 4, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že peroxid, alebo zvyšok peroxidu, sa dávkuje počas 1, výhodne 2, a výhodnejšie 4 hodín pri reakčnej teplote.

6. Vinylchloridový (ko)polymér, pripraviteľný ktorýmkoľvek zo spôsobov podľa nárokov 1 až 5, pričom obsahuje menej ako 50 dielov hmotn. reziduálneho peroxidu, vzťahnuté na jeden milión dielov hmotn. (ko)polyméru, ak sa meria hneď po polymerizácii a sušení (ko)polyméru počas 1 hodiny pri 60 °C.

7. Použitie vinylchloridového (ko)polyméru podľa nároku 6 na tvarovanie zahŕňajúcom ohrievanie (ko)polyméru nad teplotu topenia.