



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 247 909 A1

4(51) C 08 F 279/02
C 08 F 257/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 F / 253 485 8	(22)	28.07.83	(44)	22.07.87
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau, DD
(72)	Neupert, Hans-Joachim, Dr. Dipl.-Chem.; Arnold, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; Klodt, Sabina, Dipl.-Chem.; Schönrogge, Uwe, Dipl.-Chem.; Rothenhäußer, Bernd, Dr. Dipl.-Chem.; Rossow, Uwe, Dipl.-Ing., DD

(54)	Verfahren zur Herstellung von thermoelastischen Polymeren
------	---

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von thermoelastischen Polymeren auf Basis Butadien-Styren. Es wird eine Pfropfcopolymerisation bei einer Temperatur zwischen 60 und 120 °C in Gegenwart von Diakyl- oder Diacylperoxiden als Initiator mit Konzentrationen von 4,5–15 % durchgeführt, wobei als Pfropfgrundlage ein Butadien-Styren-Copolymer mit einem Styrengehalt von 20–31 % benutzt wird. Der Anteil an gepfropftem Styren liegt zwischen 60 und 80 %. Durch dieses Verfahren wird es möglich, Polymere herzustellen, die eine Zugfestigkeit zwischen 8 und 20 MPa bei Dehnungen zwischen 800 und 500 % besitzen.

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung von thermoelastischen Polymeren auf Basis Butadien-Styren durch radikalische Pfcopolymerisation in Emulsion in Gegenwart von Initiatoren, **gekennzeichnet dadurch**, daß auf ein Butadien-Styren-Copolymeres mit einem Styrengehalt von 20 bis 31 % 25 bis 125 %, bezogen auf Polymeres, Styren und/oder Styrenabkömmlinge bei Temperaturen zwischen 60 und 120°C, vorzugsweise 75 bis 95°C, unter Verwendung von Initiatoren vom Typ der Dialkyl- und/oder Diacylperoxide und/oder Perester bei Konzentrationen von 4,5 bis 15 %, vorzugsweise 6 bis 8 %, aufgefropft werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung thermoelastischer Polymerer auf Basis Butadien-Styren durch radikalische Pfcopolymerisation in Emulsion, die sich als Spritzgußmassen verarbeiten lassen. Solche Polymere werden beispielsweise in der Schuhindustrie als Hauptkomponente von spritzgußfähigen Sohlencompounds eingesetzt. Sie zeichnen sich durch eine hohe Zugfestigkeit bei gutem Dehnungsniveau im unvulkanisierten Zustand aus.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung thermoelastischer Polymerer ist bekannt. Sie werden üblicherweise durch anionische Lösungspolymerisation hergestellt und bestehen, wie z. B. im US-PS 3265765 beschrieben, aus Styren-Butadien-Dreiblockcopolymeren des Aufbaus Styren-Butadien-Styren.

Diese Struktur wird erhalten, indem man entweder bifunktionelle Lithiuminitiatoren zuerst mit Butadien und dann mit Styren umsetzt, Polystyren-Polybutadienyl-Lithium-Einheiten mit bifunktionellen Substanzen koppelt oder das Polymere, ausgehend von einem monofunktionellen Initiator, in drei Schritten aufbaut.

Alle Verfahren zeichnen sich dadurch aus, daß Polymere mit einer sehr engen Molmassenverteilung der Blöcke erhalten werden.

Die bei solchen Polymeren erreichbaren Zugfestigkeiten hängen u. a. stark davon ab, inwieweit es gelingt, einen hohen Anteil an Dreiblockpolymeren zu erhalten. Diese so hergestellten Polymeren zeigen unterhalb des oberen Glasübergangsbereiches technologische Eigenschaften, die sich durch ein hohes Elastizitätsniveau bei einer hohen Zugfestigkeit auszeichnen. Sie verhalten sich wie ein vulkanisierter Elast. Oberhalb dieses Temperaturbereiches zeigen sie thermoplastisches Verhalten. Die Eigenschaften der Dreiblockcopolymeren mit einem Styren-Butadien-Styren-Aufbau lassen sich dadurch erklären, daß unterhalb der Glastemperatur der Polystyrenblöcke diese zu Polystyrendomänen zusammentreten. Diese Bereiche sind über die Butadiensegmente der Moleküle untereinander verbunden. Es handelt sich also um eine Kautschukmatrix, in die Polystyrenbereiche eingelagert sind.

Oberhalb der Glastemperatur löst sich die Struktur jedoch auf. Bereits ab 60°C beginnen die Polystyrenblöcke, die mit den Butadienblöcken teilweise verträglich sind, zu erweichen. Es zeigt sich also eine Erniedrigung des Erweichungsbereiches des Polystyrens durch das Polybutadien. Hierin liegt ein Nachteil solcher Systeme begründet.

Ein entscheidender Nachteil der bekannten Verfahren ist der hohe technologische Aufwand zur Herstellung dieser Polymerer, da das anionische Lösungspolymerisationsverfahren außerordentlich empfindlich gegen Verunreinigungen aller Art ist.

Bekannt ist weiterhin die Herstellung thermoelastischer Polymerer durch Pfcopolymerisation von Monomeren auf vorgebildete Elastomere in wäßriger Emulsion auf radikalischem Wege. So werden beispielsweise in der DE-OS 2853572 thermoelastische Pfcopolymere beschrieben, die durch Pfcopfung von Vinylaromaten auf hochvernetzte Kautschuke erhalten werden. Als Pfcopgrundlage werden Latices auf Basis Polybutadien, Butadien-Styren-Copolymere und Butadien-Acrylnitril-Copolymere verwendet mit Gelgehalten zwischen 80 und 100 %. Die entsprechenden Pfcopmonomeren sind Styren, Alkylderivate des Styrens und Acrylate, die bei einer Reaktionstemperatur von 63–65°C mittels 1 bis 3,5 Gew.-%, bezogen auf Pfcopmonomeres, Kaliumpersulfat umgesetzt werden. Auf diese Weise erhält man z. B. Pfcoppolymerisate mit einem Gesamtstyrengehalt von 50 Gew.-% mit einer Zugfestigkeit von 17,5 MPa und einer Dehnung von 415 %. In der DE-OS 2853570 dagegen wird das Gel während der Pfcopfung erzeugt. Man erreicht eine Zugfestigkeit von 12,5 MPa bei einer Dehnung von 415 % und einer Härte (Shore A, 23°C) von 70 für ein Pfcoppolymeres derselben Zusammensetzung. Diese Polymerisate besitzen eine um ca. 15°C höhere Wärmebeständigkeit als ein in der Zusammensetzung vergleichbares Styren-Butadien-Styren-Dreiblockcopolymerisat, wie es auf anionischem Weg erhalten wird.

Ein Nachteil dieser Polymerer ist jedoch ihr ungünstiges Zugfestigkeits-Dehnungsniveau, wobei mit steigender Zugfestigkeit die Dehnungswerte bedeutend abnehmen. Bei relativ hoher Zugfestigkeit liegen z. B. die Dehnungswerte solcher Produkte bei 400 %. Das sind Werte, die für viele Anwendungszwecke unzureichend sind.

Dies ist bei den beschriebenen Verfahren auf die hohe Vernetzungsdichte der Pfcoppolymeren zurückzuführen, die sich durch den Einsatz einer hochvernetzten Pfcoppolymerisation selbst, die durch hohen Umsatz gekennzeichnet ist, ausbildet. Es wäre möglich, zur Einstellung höherer Dehnungswerte die Vernetzung zu unterdrücken, indem man die Reaktion nur bis zu niedrigen Umsätzen führt. Dies hat jedoch zur Folge, daß damit auch der Pfcopgrad und die Pfcopausbeute sinken. Dies wiederum führt zu Produkten mit einem niedrigen Zugfestigkeitsniveau.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, auf radikalischem Weg durch Pfcoppolymerisation thermoelastische Polymere mit einem Zugfestigkeits-Dehnungsniveau herzustellen, das bei Zugfestigkeiten zwischen 8 und 20 MPa durch Dehnungswerte zwischen 800 und 500 % gekennzeichnet ist.

Die Erfindung soll die Vorteile der anionisch hergestellten Produkte mit denen der radikalisch hergestellten verbinden, die bekannten Nachteile jedoch vermeiden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung thermoplastischer Polymerer auf radikalischem Wege zu entwickeln, das den obigen Anforderungen genügt.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Pfcopolymerisation bei Temperaturen zwischen 60°C und 120°C, vorzugsweise 75–95°C, und einer Initiatorkonzentration von 4,5 bis 15%, vorzugsweise 6 bis 8%, bezogen auf Pfcopolymeres, durchgeführt wird, wobei als Pfcopolymergrundlage Butadien-Styren-Copolymere mit Styrengelhalt zwischen 20 und 31% eingesetzt werden. Als Initiatoren werden erfindungsgemäß Dialkylperoxide, Diacylperoxide und/oder Perester wie Ditertiärbutylperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Ethylperhexanoat allein oder als Gemische eingesetzt. Als Pfcopolymermonomere werden vorzugsweise Styren, alpha-Methylstyren und kernalkylierte Styrene verwendet. Die Reaktion selbst wird bis zum nahezu vollständigen Monomerumsatz geführt. Der Anteil an gepfcopftem Monomer liegt dabei zwischen 60 und 80%. Dadurch lassen sich Produkte herstellen, die bei hohen Festigkeitswerten Dehnungen über 500% aufweisen. Dies war nicht zu vermuten, da bei der beschriebenen Reaktionsführung hohe Vernetzungsdichten zu erwarten waren, die niedrige Dehnungswerte zur Folge haben müßten.

Die Vorteile des Verfahrens liegen darin, daß mit einem radikalischen Verfahren Produkte hergestellt werden können, deren Eigenschaften sonst nur durch das aufwendigere anionische Polymerisationsverfahren erreicht werden.

Die Erfindung soll an nachstehenden Ausführungsbeispielen erläutert werden, aus denen die erfindungsgemäßen Vorteile ersichtlich sind.

Die Beispiele 1 und 2 dienen der Dokumentation des Standes der Technik. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Ausführungsbeispiele

Die Polymerisate werden nach der Pfcopfung mit 1,0% (bezogen auf Pfcopfcopolymerisat) 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol stabilisiert und der Latex anschließend bei 60°C mit Natriumchlorid und Schwefelsäure koaguliert. Die Trocknung erfolgt bei 50°C. Die Bestimmung der mechanischen Kennwerte erfolgt an Prüfkörpern nach 10minütigem Verwalzen bei 120°C. Die angeführten Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1:

In einem 3-l-Kolben werden 2000 Teile eines Styren-Butadien-Copolymer-Latex (Styrengelhalt 24%, Teilchengröße 200 nm, Feststoffgelhalt 30%) vorgelegt und mit

312 Tl. Styren
31,2 Tl. disproportionierter Abietinsäure (Na-Salz 70%) sowie
10,8 Tl. Kaliumpersulfat

versetzt. Die Mischung läßt man 1 Std. bei Raumtemperatur rühren und heizt dann auf 64°C auf. Die Polymerisationszeit beträgt 8 Stunden, dann wird, wie oben beschrieben, aufgearbeitet.

Beispiel 2:

Es wird verfahren wie in Beispiel 1, mit dem Unterschied, daß ein Styren-Butadien-Copolymer-Latex mit den Analysenwerten

Teilchengröße	150 nm
Gelgelhalt	85 %
Feststoffgelhalt	30 %
Styrengelhalt	24 %

eingesetzt wird.

Beispiel 3:

In einem 3-l-Kolben werden 2000 Teile eines Styren-Butadien-Copolymer-Latex (Styrengelhalt 26%, Teilchengröße 150 nm, Feststoffgelhalt 30%) vorgelegt und mit

288 Tl. Styren
30 Tl. disproportionierter Abietinsäure (Na-Salz 70%) sowie
22 Tl. Dibenzoylperoxid

versetzt. Die Mischung läßt man eine Stunde bei Raumtemperatur rühren und heizt dann auf die Reaktionstemperatur (s. Tab. 1) auf. Die Polymerisationszeit beträgt 5 Stunden. Dann wird, wie oben beschrieben, aufgearbeitet.

Beispiel 4:

Es wird verfahren wie in Beispiel 3, mit dem Unterschied, daß

386 Tl. Styren und
30 Tl. Dibenzoylperoxid

verwendet werden.

Beispiel 5:

Es wird verfahren wie in Beispiel 3, mit dem Unterschied, daß

288 Tl. Styren und
20 Tl. Dilauroylperoxid

verwendet werden.

Beispiel 6:

Es wird verfahren wie in Beispiel 3, mit dem Unterschied, daß

386 Tl. Styren und
31 Tl. Dilauroylperoxid

verwendet werden.

Beispiel 7:

Es wird verfahren wie in Beispiel 3, mit dem Unterschied, daß

386 Tl. Styren und
31 Tl. Di-tert.-butylperoxid

verwendet werden.

Beispiel 8:

Es wird verfahren wie in Beispiel 3, mit dem Unterschied, daß

510 Tl. Styren und
46 Tl. Di-tert.-butylperoxid

verwendet werden.

Beispiel 9:

Es wird verfahren wie in Beispiel 3, mit dem Unterschied, daß

510,0 Tl. Styren und
68,9 Tl. Dibenzoylperoxid

verwendet werden.

Tabelle 1

Bei- spiel	Gesamt- Styren (%)	Pfropf- styren (%)	Ini- tiator- art ^{x)}	Ini- tiator- menge (%)	Poly- meris. Temp. (°C)	Festig- keit (MPa)	Deh- nung (%)	Gel (%)	Quell- index
1	50	34,2	KPS	3,5	64	12,3	400	96	0,72
2	50	34,2	KPS	3,5	64	16,5	380	88	0,68
3	50	32,4	BPO	7,5	85	16,3	630	88	0,20
4	55	39,2	BPO	7,5	90	18,1	580	82	0,17
5	50	32,4	LPO	7,0	70	16,4	600	80	0,20
6	55	39,2	LPO	8,0	80	16,8	620	84	0,21
7	55	39,2	DBO	8,0	95	11,1	500	90	0,25
8	60	50,0	DBO	9,0	95	14,5	550	90	0,19
9	60	49,2	BPO	13,5	80	15,6	520	86	0,28

x) KPS = Kaliumpersulfat

BPO = Dibenzoylperoxid

LPO = Dilauroylperoxid

DBO = Di-tert.-butylperoxid

Gel = unlösliche Bestandteile im Toluol

Quellindex = $V_{\text{Kautschuk roh}} / V_{\text{Kautschuk gequollen in Dioxan}}$ als Maß für die Vernetzungsdichte