



(10) **DE 11 2005 002 454 B4** 2017.01.05

(12)

Patentschrift

(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2005 002 454.7**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/CN2005/001657**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2006/039860**
(86) PCT-Anmeldetag: **09.10.2005**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **20.04.2006**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **16.08.2007**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **05.01.2017**

(51) Int Cl.: **C08F 2/24 (2006.01)**
C08F 2/26 (2006.01)
C08F 36/04 (2006.01)
C08F 36/06 (2006.01)
C08F 236/04 (2006.01)
C08F 236/06 (2006.01)
C08F 236/10 (2006.01)
C08F 236/12 (2006.01)
C08F 279/00 (2006.01)
C08F 279/02 (2006.01)
C08F 279/04 (2006.01)
C08F 279/06 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität: 200410080805.8 12.10.2004 CN 200410080804.3 12.10.2004 CN	(74) Vertreter: Zeuner, Stefan, Dipl.-Phys.Univ. Dr.rer.nat., 80336 München, DE
(73) Patentinhaber: China National Petroleum Corporation, Beijing, CN; China National Petroleum Corporation Daqing Petro-Chemical Complex, Heilongjiang, CN	(72) Erfinder: Huang, Liben, Heilongjiang, CN; Wan, Zhiqiang, Heilongjiang, CN; Li, Yizhang, Heilongjiang, CN; Zhou, Jian, Heilongjiang, CN; Jiang, Xingcai, Heilongjiang, CN; Wang, Shufeng, Heilongjiang, CN; Li, Chengbao, Heilongjiang, CN; Lou, Yuliang, Heilongjiang, CN; Liu, Yan, Heilongjiang, CN

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Polybutadien-Latex mit kleiner Partikelgröße zur Verwendung bei der Herstellung von ABS**

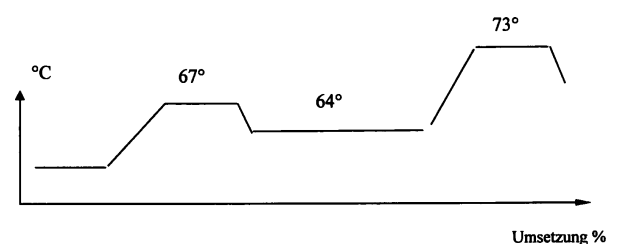
(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung von Polybutadien-Latex mit kleiner Partikelgröße zur Verwendung bei der Herstellung von ABS, das folgende Schritte umfasst:

– Bereitstellen von Inhaltsstoffen, die nach Gewicht enthalten:

Butadien	33,4–45,00%,
das zweite Monomer	0–6,0%,
entsalztes Wasser	52,11–63,13%,
Tert-Dodecylthiol (TDM)	0,12–0,22%,
Emulgiermittel	0,80–2,60%,
Elektrolyt	0,12–0,32%,
K ₂ S ₂ O ₈	0,06–0,20%,

– Eingeben der oben genannten Inhaltsstoffe einschließlich des Emulgiermittels in einen Polymerisationsreaktor, Rühren und Erhitzen zur Polymerisation,

– Regeln der Temperatur für die Polybutadien-Polymerisation im Bereich zwischen 60 und 75°C und
– Durchführen der Reaktion über 9 bis 12 Stunden bei Normaldruck,
wobei das Emulgiermittel durch Mischen von Kaliumoleat und Kaliumabietat im Mischungsverhältnis 1:0,2–8,0 hergestellt wird und das zweite Monomer aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat besteht.



Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft das technische Fachgebiet der Herstellung des technischen Kunststoffes ABS-Harz, insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von Polybutadien-Latex mit kleiner Partikelgröße zur Verwendung bei der Herstellung von ABS.

Allgemeiner Stand der Technik

[0002] ABS-Harz wird aus der Copolymerisation von Butadien, Styrol und Acrylnitril gewonnen. Es besitzt hervorragende physikalisch-mechanische Leistungseigenschaften und ist eines der wichtigen Harze unter den technischen Polymermaterialien. Bei der Herstellung von ABS-Harz wird weithin die chargenweise Emulsionspolymerisation angewendet. Zuerst wird Butadien zu Polybutadien-Latex (nachfolgend PB-Latex) polymerisiert. Dann wird der PB-Latex durch Pfropfen auf Styrol und Acrylnitril zu ABS-Pfropfpolymerpulver polymerisiert, welches schließlich mit SAN (binäres Copolymer von Styrol und Acrylnitril) zu ABS-Harzgranulaten vermischt wird. Die Partikelgröße des PB-Latex beeinflusst stark die Leistungseigenschaften des ABS-Produkts. Es wurde gezeigt, dass die Leistung von ABS das Höchstmaß erreicht, wenn die Partikelgröße des PB-Latex etwa 300 nm beträgt. Es gibt zwei Möglichkeiten, PB-Latex mit großer Partikelgröße herzustellen, nämlich Butadien-Direktpolymerisation und Agglomeration. Die Butadien-Direktpolymerisation, die mehrere Mängel aufweist, wurde allmählich von der Agglomeration abgelöst. Die Agglomeration, die derzeit weithin verwendet wird, umfasst, dass zuerst die Polymerisation von PB-Latex mit kleiner Partikelgröße von etwa 100 nm durchgeführt wird; dann wird ein Reagens verwendet, um den PB-Latex mit kleiner Partikelgröße zu agglomerieren; nach der Agglomeration steigt die mittlere Partikelgröße des PB-Latex auf mehr als 300 nm; dann wird der agglomerierte Latex durch Pfropfen auf Styrol und Acrylnitril zu ABS-Pulver polymerisiert. Die Firmen LG Company, Kumho Tire Inc. und Chi Mei Corporation of Taiwan verwenden alle das Verfahren der Agglomeration, um PB-Latex mit einer Partikelgröße von 300 nm herzustellen, obschon sich ihre Polymerisationstechnologien voneinander unterscheiden. Die LG Company verwendet Fettsäureseife und Abietinsäureseife als Emulgiermittel, um PB-Latex mit kleinen Partikelgrößen herzustellen. Die Polymerisationsdauer beträgt 17 Stunden, und die Monomerumsetzung beträgt bis zu 90%. Kumho Tire Inc. verwendet Abietinseife als Emulgiermittel, und in der Spätphase der Reaktion wird Oleinseife zugesetzt, um PB-Latex mit kleiner Partikelgröße herzustellen. Die Reaktionsdauer beträgt 20 Stunden, und die Monomerumsetzung beträgt mehr als 97%. Die chinesische Patentanmeldung Nr. 94109547.9 auf den Namen der Chi Mei Corporation of Taiwan, China, offenbart, dass Natriumlaurylsulfat als Emulgiermittel verwendet wird, um PB-Latex mit kleiner Partikelgröße zu synthetisieren. Die Reaktionszeit beträgt 12 Stunden, und die Monomerumsetzung beträgt bis zu 94%. Die europäische Patentanmeldung mit der Veröffentlichungsnummer EP 0 650 983 auf den Namen der GE Company aus den USA offenbart, dass nur Fettsäureseife Emulgiermittel verwendet wird. Die gesamte Reaktionszeit beträgt 14 Stunden und beinhaltet 9 Stunden für die Reaktion bei 63°C und 5 Stunden für die Reaktion bei 71°C. Die Monomerumsetzung erreicht 100%, und die Umsetzung im erweiterten Test beträgt mehr als 94%.

[0003] Außerdem werden die beiden Verfahren der Butadien-Direktpolymerisation und der chemischen Agglomeration bei der Polybutadien(PB)-Polymerisation verwendet, womit eine Partikelgröße des gewonnenen Latex von 300 nm erzielt wird. Der Zweck der chemischen Agglomeration besteht darin, die Produktivität zu verbessern und die Reaktionszeit zu verkürzen. In dem Maße, wie die Reaktionszeit für die PB-Polymerisation verkürzt wird, wird auch entsprechend die Exothermizitätszeit der PB-Polymerisation verkürzt. Insbesondere ist, wenn die Polymerisationszeit auf eine Dauer innerhalb von 10 Stunden verkürzt wird, die Exothermizität sehr heftig, so dass es wünschenswert ist, dass die Reaktionswärme gleichmäßig über die zehn Stunden freigesetzt wird. Die Eigenschaften der PB-Polymerisation sollen zeigen, dass, wenn die Umsetzung weniger als 40% beträgt, die Reaktionswärme gleichmäßig freigesetzt wird; liegt die Umsetzung im Bereich von 40%–80%, wird die Reaktionswärme außerordentlich heftig freigesetzt; beträgt die Umsetzung mehr als 80%, wird die freigesetzte Reaktionswärme mit dem Verbrauch der Monomere reduziert. Die derzeit weltweit verbreitete Temperatursteuerungskurve der PB-Polymerisation zeigt eine treppenförmige Anstiegskurve, und es ist erforderlich, Wärme aus dem Polymerisationssystem abzuführen, um die Temperatur zu steuern, auch ist es notwendig, dass das System leistungsstarke Wärmeabführungsmöglichkeiten aufweist, um die Temperatur zu stabilisieren. Es ist jedoch schwierig, Wärme aus dem Polymerisationsreaktor zu entfernen, und wie die Reaktionswärme der Polymerisation gleichmäßig abzugeben ist, ist der Schlüssel zur Stabilisierung der heftigen Wärmefreisetzung.

Kurzdarstellung der Erfindung

[0004] Der Zweck der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von Polybutadien-Latex mit kleiner Partikelgröße zur Verwendung bei der Herstellung von ABS bereitzustellen, das folgende Schritte umfasst:

Bereitstellen der Inhaltsstoffe, die nach Gewicht enthalten:

Butadien	33,4–45,00%,
das zweite Monomer	0–6,00%,
entsalztes Wasser	52,11–63,13%,
Tert-Dodecylthiol (TDM)	0,12–0,22%,
Emulgiermittel	0,80–2,60%,
Elektrolyt	0,12–0,32%,
$K_2S_2O_8$	0,06–0,20%;

[0005] Eingeben des Emulgiermittels und der oben genannten Inhaltsstoffe in einen Polymerisationsreaktor, die zur Polymerisation gerührt und erhitzt werden. Die Temperatur für die Polymerisation wird im Bereich von 60 bis 75°C geregelt.

[0006] Die Reaktionszeit beträgt 9–12 Stunden bei Normaldruck. Das Emulgiermittel wird hergestellt, indem Kaliumoleat und Kaliumabietat mit einem Mischungsverhältnis von 1:0,2–8,0 gemischt werden; das zweite Monomer wird aus der Gruppe ausgewählt, die aus Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat besteht.

[0007] Bei der Polymerisation wird ein Teil des Emulgiermittels optional zusammen mit den anderen Inhaltsstoffen zum Rühren und Erhitzen in den Reaktor gegeben, der übrige Anteil des Emulgiermittels wird dann zur Polymerisation in den Reaktor gegeben.

[0008] Bevorzugt werden 80–90% des Emulgiermittels und die anderen Inhaltsstoffe in den Reaktor gegeben, die Reaktionstemperatur wird im Bereich von 65 bis 70°C geregelt, wenn die Umsetzung 60–80% erreicht, werden die übrigen 10–20% des Emulgiermittels zugesetzt. Die Umsetzung wird sich auf mehr als 97% erhöhen.

[0009] Bei dieser Polymerisation ist das zweite Monomer bevorzugt Styrol, und das zweite Monomer Styrol wird in einer Menge von 1,2–3,5% zugesetzt.

[0010] Mit anderen Worten stellt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von PB-Latex mit kleiner Partikelgröße bereit, in dem eine gemischte Seife aus Kaliumoleat und Kaliumabietat als Emulgiermittel, Butadien und Styrol als gemischtes Monomer verwendet werden, wobei die Reaktionszeit 9–12 Stunden und die Monomerumsetzung mehr als 97% betragen.

[0011] In einer bevorzugten Ausführungsform werden 80–90% des Emulgiermittels und die oben genannten Inhaltsstoffe zur gleichen Zeit in den Reaktor gegeben; die Reaktionstemperatur wird im Bereich von 65 bis 70°C geregelt; wenn die Umsetzung 60–80% erreicht, werden die übrigen 10–20% Emulgiermittel zugesetzt; die Reaktionszeit beträgt 9–12 Stunden.

[0012] In einer anderen Ausführungsform wird als zweites Monomer Styrol zugegeben, und ein solcher Zusatz ändert die optische Qualität der fertigen ABS-Produkte.

[0013] Als weitere bevorzugte Ausführungsform wird Styrol als das zweite Monomer für die Polymerisation mit einer Menge von 1,2–3,5% zugesetzt.

[0014] Bei der Polymerisation werden folgende Ergebnisse erzielt:

Umsetzung: $\geq 97\%$;
 Reaktionszeit: 9–12 Stunden;
 Partikelgröße des Latex: 100–120 nm;
 Viskosität: ≤ 150 cps.

[0015] Die Auswirkungen der Verwendung von Hilfslatex auf die Agglomeration zeigt sich wie folgt: die Ausfällung beträgt $\leq 0,1\%$; die Agglomerationszeit beträgt nur 0,5 Stunden; die Partikelgröße des Latex nach der Agglomeration beträgt ≥ 300 nm.

[0016] Aus den vorstehend genannten Ergebnissen wird ersichtlich, dass das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von PB-Latex mit kleiner Partikelgröße gekennzeichnet ist durch eine kurze Polymerisationszeit, eine große Latex-Partikelgröße, eine hohe Monomerumsetzung und geringe Latex-Viskosität. Der erfindungsgemäße PB-Latex weist ausgezeichnete Agglomerationswirkungen auf. Das Verfahren zur Latexherstellung weist Vorteile mit hervorragenden Auswirkungen, hohe Umsetzung, kurze Reaktionszeit und geringe Viskosität auf.

[0017] Ein weiterer Zweck der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung eines Polybutadien-Latex mit kleiner Partikelgröße zur ABS-Herstellung bereitzustellen, wobei die Reaktionstemperatur in der Anfangsphase erhöht wird; die Reaktionstemperatur wird reduziert, um die Geschwindigkeit der Wärmefreisetzung zu verlangsamen, wenn die Umsetzung im Bereich zwischen 40% und 80% liegt; die Reaktionstemperatur wird auf das Höchstmaß gesteigert, wenn die Umsetzung mehr als 80% beträgt.

[0018] Insbesondere stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Polybutadien-Latex mit kleiner Partikelgröße zur ABS-Herstellung bereit. Bevor die Umsetzung 40% erreicht, wird die Reaktionstemperatur im Bereich zwischen 63 und 69°C geregelt; liegt die Umsetzung im Bereich zwischen 40% und 80%, wird die Reaktionstemperatur im Bereich zwischen 60 und 66°C geregelt; beträgt die Umsetzung mehr als 80%, wird die Reaktionstemperatur im Bereich zwischen 70 und 75°C geregelt.

[0019] In der vorliegenden Erfindung wird die Geschwindigkeit der Polymerisationsreaktion in der Anfangsphase erhöht, so dass mehr Wärme freigesetzt wird; liegt die Umsetzung im Bereich zwischen 40% und 80%, wird die Temperatur reduziert, um in der mittleren Phase die Geschwindigkeit der Wärmefreisetzung zu reduzieren; beträgt die Umsetzung mehr als 80%, wird die Reaktionstemperatur auf das Höchstmaß erhöht, um die Reaktion zu beschleunigen; so wird eine stabile Steuerung der Wärmefreisetzung bei der PB-Polymerisation erreicht, während die Reaktionszeit verkürzt wird.

[0020] In der vorliegenden Erfindung wird die Reaktionstemperatur in Abhängigkeit von der Umsetzung geregelt oder bestimmt, was zu sehr guten Wirkungen führt, die in Folgendem bestehen:

1. Liegt die Umsetzung im Bereich zwischen 40 und 80%, beträgt der Temperaturunterschied zwischen dem Reaktor und der Ummantelung 30°C, wenn die Reaktionstemperatur nicht reduziert ist, und der Temperaturunterschied zwischen dem Reaktor und der Ummantelung beträgt 20°C, wenn die Reaktionstemperatur reduziert ist.

2. Nach der Reduzierung der Reaktionstemperatur, wenn die Umsetzung im Bereich zwischen 40 und 80% liegt, sind die Eigenschaften des Latex offensichtlich besser als die, die mit dem treppenförmigen Temperaturverbesserungsverfahren erzielt werden:

1) Verringerte Viskosität: ohne dieses Verfahren beträgt die Viskosität 187 cps, während die Viskosität mit dem vorliegenden Verfahren 92 cps beträgt;

2) Verringertes Gel: ohne dieses Verfahren beträgt das Gel 88%, während das Gel mit dem vorliegenden Verfahren 85% beträgt;

Andere Eigenschaften sind die gleichen wie bei den Verfahren, in denen die Temperatur nicht reduziert wird. Die Eigenschaften des PB-Latex werden nicht nachteilig beeinflusst.

3. Die PB-Polymerisation wird unter relativ moderaten Bedingungen erzielt: bevor die Umsetzung 40% erreicht, wird der Temperaturunterschied zwischen dem Reaktor und der Ummantelung im Bereich von 5–15°C geregelt; liegt die Umsetzung im Bereich von 40–80%, wird der Temperaturunterschied zwischen dem Reaktor und der Ummantelung im Bereich von 18–25°C geregelt.

4. Die Anforderungen an das Kühlmittel werden reduziert, und es kann gewöhnliches zirkulierendes Wasser verwendet werden, um die Reaktionswärme abzuführen.

Beschreibung der Zeichnungen

[0021] Fig. 1 ist eine Temperatursteuerungskurve der Polymerisationsreaktion in Beispiel 9.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

Beispiel 1:

[0022] Die Polymerisation wird mit den folgenden Inhaltsstoffen, in Gewichtsanteilen, und Betriebsbedingungen durchgeführt:

1) Inhaltsstoffe und Gewichtsanteile (wie etwa Kilogramm) sind folgende:

Butadien:	142,5 (33,4%)
Styrol:	7,5 (1,76%)
Emulgiermittel:	42,75 (1,09%)
Tert-Dodecylthiol:	0,675 (0,16%)
Elektrolyt (K_2CO_3):	0,69 (0,16%)
$K_2S_2O_8$ (3%):	15 (0,11%)
Wasser:	217,5 (Rest)

2) Betriebsbedingungen und Schritte:

[0023] Kaliumoleat (10%) und Kaliumabietat (12%) wurden in einem Verhältnis von 24:18,75 gemischt, um das Emulgiermittel herzustellen. Die angegebenen Inhaltsstoffe wurden bis auf das Emulgiermittel alle in den Reaktor gegeben. 88% des Emulgiermittels wurden zur gleichen Zeit zugesetzt. Die Reaktionstemperatur wurde auf 67°C geregelt. Als die Umsetzung 30% erreichte, wurden die verbleibenden 12% des Emulgiermittels zugesetzt. Die Polymerisation wurde in zehn Stunden abgeschlossen.

3) Ergebnisse:

Reaktionszeit: 10 Stunden,
Partikelgröße des Latex: 103 nm,
Latex-Viskosität: 72 cps,
Monomerumsetzung: 99,5%.

Beispiel 2

[0024] Folgende Inhaltsstoffe und Gewichtsanteile (wie etwa Kilogramm) wurden verwendet:

Butadien:	142,5 (33,5%)
Styrol:	7,5 (1,76%)
Emulgiermittel:	41,25 (1,09%)
Tert-Dodecylthiol:	0,675 (0,16%)
Elektrolyt (K_2CO_3):	0,69 (0,16%)
$K_2S_2O_8$ (3%):	15 (0,11%)
Wasser:	217,5 (Rest)

[0025] Es wurde der gleiche Prozess wie in Beispiel 1 durchgeführt, nur dass das Verhältnis von Kaliumoleat (10%) zu Kaliumabietat (12%) in dem Emulgiermittel 15:26,25 betrug.

Ergebnisse:

Reaktionszeit: 9 Stunden,
Partikelgröße des Latex: 85 nm,
Latex-Viskosität: >250 cps,
Monomerumsetzung: 100%.

Beispiel 3:

[0026] Es wurden die gleichen Inhaltsstoffe und der gleiche Prozess wie in Beispiel 1 verwendet, nur wurde die Menge des Elektrolyts auf 0,75 erhöht.

Ergebnisse:

Reaktionszeit: 11 Stunden,
Partikelgröße des Latex: 115 nm,
Latex-Viskosität: 72 cps,
Monomerumsetzung: 99,5%.

Beispiel 4:

[0027] Es wurden die gleichen Inhaltsstoffe und der gleiche Prozess wie in Beispiel 1 verwendet, nur dass die Reaktionstemperatur auf $67 \pm 0,5^\circ\text{C}$ geregelt wurde.

Ergebnisse:

Reaktionszeit: 10 Stunden und 30 Minuten,
Partikelgröße des Latex: 109 nm,
Latex-Viskosität: 93,6 cps,
Monomerumsetzung: 99,5%.

Beispiel 5:

[0028] Es wurden die Inhaltsstoffe und das Verfahren wie in Beispiel 1 verwendet, nur wurde die in **Fig. 1** dargestellte Temperatursteuerungskurve zur Steuerung der Reaktionstemperatur während des gesamten Prozesses verwendet. Als die Umsetzung des PB-Latex mit kleiner Partikelgröße 40% erreichte, wurde die Reaktionstemperatur der Polymerisation auf 67°C geregelt.

[0029] Als die Umsetzung im Bereich von 40%–80% lag, wurde die Reaktionstemperatur auf 64°C geregelt; als die Umsetzung mehr als 80% betrug, wurde die Reaktionstemperatur auf 73°C geregelt. Infolgedessen betrug der maximale Temperaturunterschied zwischen dem Reaktor und der Ummantelung 27°C ; das Latex-Gel betrug 85%; die Latex-Viskosität betrug 72 cps.

Beispiel 6:

[0030] Die Polymerisation erfolgte gemäß der Temperatursteuerungskurve des Verfahrens des Beispiels 9, wobei die Reaktionstemperatur, bevor die Umsetzung 40% erreichte, auf 66°C geregelt wurde; als die Umsetzung im Bereich von 40%–80% lag, wurde die Reaktionstemperatur auf 64°C geregelt; als die Umsetzung mehr als 80% betrug, wurde die Reaktionstemperatur auf 73°C geregelt. Die Ergebnisse waren, dass der Temperaturunterschied zwischen dem Reaktor und der Ummantelung 25°C betrug; das Latex-Gel betrug 84%; die Latex-Viskosität betrug 116 cps.

Vergleichsbeispiel 1

[0031] Es wurde die gleiche Menge der Inhaltsstoffe in dem gleichen Prozess wie in Beispiel 1 verwendet, nur dass Styrol entfernt wurde bzw. dass die Mischung frei von Styrol war.

Ergebnisse:

Reaktionszeit: 7 Stunden,
Partikelgröße des Latex: 120 nm,
Latex-Viskosität: 172 cps,
Monomerumsetzung: 99,5%.

Vergleichsbeispiel 2:

[0032] Es wurden die gleichen Inhaltsstoffe und der gleiche Prozess wie in Beispiel 1 verwendet, nur wurde Fettsäure-Kalium als Ersatz für die gleiche Menge an Kaliumoleat in Beispiel 1 verwendet.

Ergebnisse:

Reaktionszeit: 11 Stunden,
Partikelgröße des Latex: 101,3 nm,
Latex-Viskosität: 346 cps,
Monomerumsetzung: 97%.

Vergleichsbeispiel 3:

[0033] Es wurden die gleichen Inhaltsstoffe und der gleiche Prozess wie in Beispiel 1 verwendet, nur dass die Reaktionstemperatur auf 64°C geregelt wurde.

Ergebnisse:

Reaktionszeit: 18 Stunden,
Partikelgröße des Latex: 110 nm,
Latex-Viskosität: 260 cps,
Monomerumsetzung: 93%.

Vergleichsbeispiel 4:

[0034] Es wurden die gleichen Inhaltsstoffe und der gleiche Prozess wie in Beispiel 1 verwendet, nur dass die Reaktionstemperatur auf 69°C geregelt wurde.

Ergebnisse:

Reaktionszeit: 15 Stunden,
Partikelgröße des Latex: 103 nm,
Latex-Viskosität: 182 cps,
Monomerumsetzung: 93%.

Vergleichsbeispiel 5:

[0035] Es wurden die gleichen Inhaltsstoffe und der gleiche Prozess wie in Beispiel 1 verwendet, nur dass 1,5 Anteile Natrium-Dodecylbenzensulfonat verwendet wurden, um Kaliumoleat zu ersetzen. Die Menge des übermäßig vorliegenden Kaliumabietats betrug 48 Anteile. Die Reaktionstemperatur betrug 62°C.

Ergebnisse:

Reaktionszeit: 14 Stunden,
Partikelgröße des Latex: 83 nm,
Latex-Viskosität: 350 cps,
Monomerumsetzung: 94%.

Vergleichsbeispiel 6:

[0036] Es wurden die gleichen Inhaltsstoffe und der gleiche Prozess wie in Beispiel 1 verwendet, nur dass die zugesetzte Menge an Tert-Dodecylthiol (TDM) auf 0,45 reduziert und die Reaktionstemperatur auf 67 ± 0,5°C geregelt wurde.

Ergebnisse:

Reaktionszeit: 16 Stunden,
 Partikelgröße des Latex: 110 nm,
 Latex-Viskosität: 70 cps,
 Monomerumsetzung: 95%.

Vergleichsbeispiel 7:

[0037] Es wurden die gleichen Inhaltsstoffe und der gleiche Prozess wie in Beispiel 1 verwendet, während die Reaktionstemperatur während des Prozesses stabil auf 67°C geregelt wurde. Das Ergebnis der Polymerisationsreaktion ergab, dass während der Zeit, als die Umsetzung im Bereich von 40%–80% lag, der Temperaturunterschied zwischen dem Reaktor und der Ummantelung 57°C betrug; das Latex-Gel betrug 89,4%; die Latex-Viskosität betrug 184 cps.

Vergleichsbeispiel 8

[0038] Es wurden die gleichen Inhaltsstoffe und der gleiche Prozess wie in Beispiel 1 verwendet, während die Reaktionstemperatur während des gesamten Prozesses auf 66°C geregelt wurde. Die Ergebnisse zeigten, dass während der Zeit, als die Umsetzung im Bereich von 40%–80% lag, der Temperaturunterschied zwischen dem Reaktor und der Ummantelung 41°C betrug; das Latex-Gel betrug 87%; die Latex-Viskosität betrug 120 cps.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polybutadien-Latex mit kleiner Partikelgröße zur Verwendung bei der Herstellung von ABS, das folgende Schritte umfasst:

– Bereitstellen von Inhaltsstoffen, die nach Gewicht enthalten:

Butadien	33,4–45,00%,
das zweite Monomer	0–6,0%,
entsalztes Wasser	52,11–63,13%,
Tert-Dodecylthiol (TDM)	0,12–0,22%,
Emulgiermittel	0,80–2,60%,
Elektrolyt	0,12–0,32%,
$K_2S_2O_8$	0,06–0,20%,

– Eingeben der oben genannten Inhaltsstoffe einschließlich des Emulgiermittels in einen Polymerisationsreaktor, Rühren und Erhitzen zur Polymerisation,

– Regeln der Temperatur für die Polybutadien-Polymerisation im Bereich zwischen 60 und 75°C und

– Durchführen der Reaktion über 9 bis 12 Stunden bei Normaldruck,

wobei das Emulgiermittel durch Mischen von Kaliumoleat und Kaliumabietat im Mischungsverhältnis 1:0,2–8,0 hergestellt wird und das zweite Monomer aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat besteht.

2. Verfahren zur Herstellung von Polybutadien-Latex mit kleiner Partikelgröße nach Anspruch 1, wobei ein Anteil des Emulgiermittels zusammen mit den anderen Inhaltsstoffen zum Rühren und Erhitzen in den Reaktor gegeben wird und dann das verbleibende Emulgiermittel zur Polymerisation in den Reaktor gegeben wird.

3. Verfahren zur Herstellung von Polybutadien-Latex mit kleiner Partikelgröße nach Anspruch 1 oder 2, wobei 80–90 Gewichts-% des Emulgiermittels zusammen mit den anderen Inhaltsstoffen in den Reaktor gegeben werden, die Reaktionstemperatur im Bereich zwischen 65 und 70°C geregelt wird und die verbleibenden 10–20 Gewichts-% des Emulgiermittels zugegeben werden, wenn die Umsetzung 60–80% erreicht.

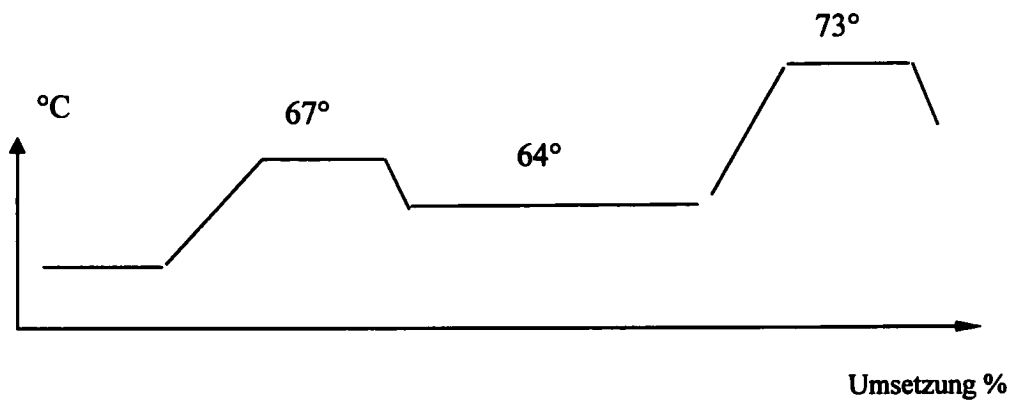
4. Verfahren zur Herstellung von Polybutadien-Latex mit kleiner Partikelgröße nach Anspruch 1, 2 oder 3, wobei das zweite Monomer Styrol ist.

5. Verfahren zur Herstellung von Polybutadien-Latex mit kleiner Partikelgröße nach Anspruch 4, wobei die zugegebene Menge des zweiten Monomers Styrol 1,2–3,5% beträgt.

6. Verfahren zur Herstellung von Polybutadien-Latex mit kleiner Partikelgröße nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Reaktionstemperatur der Polymerisation im Bereich zwischen 63 und 69°C geregelt wird, bevor die Umsetzung 40% erreicht, die Reaktionstemperatur der Polymerisation im Bereich zwischen 60 und 66°C geregelt wird, wenn die Umsetzung im Bereich zwischen 40% und 80% liegt und die Reaktionstemperatur der Polymerisation im Bereich zwischen 70 und 75°C geregelt wird, wenn die Umsetzung mehr als 80% beträgt.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



Figur 1