



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

ISSN 0433-6461

(11)

210 696

Int.Cl.³

3(51)

C 08 F236/12

C 08 F 2/24

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F/ 2441 306

(22) 20.10.82

(44) 20.06.84

(71) VEB CHEMISCHE WERKE BUNA-SCHKOPAU, DD

(72) STEFFERS, FRANS, DIPL.-CHEM.; VOELZKE, WOLFGANG, DIPL.-CHEM.; HAEUSSLER, GERHARD, DIPL.-CHEM.;
NIKLAS, NORBERT, DIPL.-CHEM.; DD;

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES VERBUNDLATEX

(57) Die Erfindung betrifft die Herstellung eines Verbundlatex, der geeignet ist, Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung miteinander ohne Beeinträchtigung der Lösungsmittelbeständigkeit zu verbinden. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß 53 bis 54 Gew.-% Butadien, 42 bis 43 Gew.-% Acrylnitril, 3 bis 4 Gew.-% Monocarbonsäure zusammen mit einem Emulgatorgemisch bestehend aus 14 bis 17 Teilen eines anionogenen und 83 bis 86 Teilen eines nichtionogenen Emulgators so polymerisiert wird, daß 20 bis 25% der Monomeren mindestens 120 min unter 65°C reagieren und die restliche Menge der Monomeren danach allmählich bei 64 bis 66°C so dosiert wird, daß der Druck nicht mehr als 0,02 mPa pro 15 min zunimmt und nach maximal 24 Stunden alle Monomeren umgesetzt sind.



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

ISSN 0433-6461

(11)

210 696

Int.Cl.³

3(51)

C 08 F236/12

C 08 F 2/24

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F/ 2441 306

(22) 20.10.82

(44) 20.06.84

(71) VEB CHEMISCHE WERKE BUNA; SCHKOPAU, DD
(72) STEFFERS, FRANS, DIPL.-CHEM.; VOELZKE, WOLFGANG, DIPL.-CHEM.; HAEUSSLER, GERHARD, DIPL.-CHEM.;
NIKLAS, NORBERT, DIPL.-CHEM.; DD;

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES VERBUNDLATEX

(57) Die Erfindung betrifft die Herstellung eines Verbundlatex, der geeignet ist, Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung miteinander ohne Beeinträchtigung der Lösungsmittelbeständigkeit zu verbinden. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß 53 bis 54 Gew.-% Butadien, 42 bis 43 Gew.-% Acrylnitril, 3 bis 4 Gew.-% Monocarbonsäure zusammen mit einem Emulgatorgemisch bestehend aus 14 bis 17 Teilen eines anionogenen und 83 bis 86 Teilen eines nichtionogenen Emulgators so polymerisiert wird, daß 20 bis 25% der Monomeren mindestens 120 min unter 65°C reagieren und die restliche Menge der Monomeren danach allmählich bei 64 bis 66°C so dosiert wird, daß der Druck nicht mehr als 0,02 mPa pro 15 min zunimmt und nach maximal 24 Stunden alle Monomeren umgesetzt sind.

Zur PS Nr. 2.10.696

ist eine Zweitschrift erschienen.

(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs. 1 d. Änd.Ges.z.Pat.Ges.)

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung eines Verbundlatex

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines speziellen Verbundlatex, der insbesondere geeignet ist, Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung miteinander zu verbinden, ohne jedoch die vorhandene Lösungsmittelbeständigkeit nachteilig zu beeinflussen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es gibt eine Vielzahl bekannter Verbundhilfsmittel, die auf der Basis von Hochpolymeren hergestellt werden. Solche Verbundhilfsmittel werden auch noch Haftvermittler, Klebstoff oder ähnlich genannt. So wird z.B. nach DD-PS 152 568 zur Erhöhung der Haftung von Schaumbeschichtungen auf zu beflockenden oder bereits beflockten Trägermaterialien aus synthetischen Polymeren, vor allem aus Polyolefinen, als Haftvermittler eine Latexlösung mit 5 bis 80 Masse% Feststoff angewendet. Speziell wird ein Latex aus Butadien-Styrol mit 52 % Feststoff, Kreide, Vulkanisationspaste und Kalitextilseife vorgeschlagen. Dieser Methode haften jedoch mehrere Nachteile an. Durch Anwendung von u.a. Schwefel in der Vulkanisationspaste sind entweder höhere Vulkanisationstemperaturen notwendig, die jedoch den Trägermaterialien

aus synthetischen Fasern, die einen relativ niedrigen Schmelzpunkt haben, nicht zuträglich sind, oder die Vulkanisationstemperaturen werden unter etwa 140°C gehalten, was entweder zur ungenügenden Vulkanisation oder zu unwirtschaftlich langen Trocknungszeiten führt. Das gleiche Prinzip wird auch bei der Vorverfestigung von Teppichen oder Fußbodenbelägen angewendet, wonach meistens noch eine Schaumschicht aufgebracht wird. Diese Methode wird u.a. ausführlich in "De Tex 27" (1968) No. 1 (Januar) Seite 48 bis 53 beschrieben. In "Chemiefasern/Textilindustrie" März 1973 Seite 238 bis 243 wird u.a. auch die Verwendung synthetischer Latices mit Carboxylgruppen (Carboxyllatices) vorgeschlagen. In der DD-PS 152 376 wird die Herstellung von Kunstleder beschrieben. Dort wird die Anwendung einer Schaumzwischen-schicht, wie sie in DE-OS 2343 294 beschrieben ist, kritisiert. Auch die in DE-OS 2108 883 beschriebene polymere Schaumzwischen-schicht wird wegen mehrerer negativer Eigenschaften und wegen Unwirtschaftlichkeit verworfen. Insbesondere ist die ungenügende Schichtentrennfestigkeit ein großes Problem. Auch die Schnittkantenfestigkeit ist unzureichend.

Was meist nicht erkannt wird, sind die Folgen einer zu niedrigen Resistenz gegen Flüssigkeiten mit bestimmter Aggressivität. So werden z.B. Haftsichten von Kunstleder durch Schweiß abgebaut, wodurch die Haftung allmählich verloren geht. Bei Haftungsschichten, die in der Teppichindustrie angewendet werden, sind chemische Substanzen, die zur Reinigung eingesetzt werden, die Ursache des Ablösens von Schichten. Allmählich ist es dem Fachmann auch bewußt geworden, daß für spezielle Anwendungen und zur Erreichung spezieller Eigenschaften Polymerstoffe mit ganz bestimmten Eigenschaften notwendig sind. Solche Eigenschaften bewegen sich nur innerhalb sehr enger Grenzen. So haben z.B. solche Angaben wie Polymerisationstemperaturen zwischen 40°C und 100°C überhaupt keinen Wert, da Polymere mit gleicher Zusammensetzung, hergestellt bei 40°C , völlig verschiedene Eigenschaften aufweisen. Das trifft auch für Polymere, hergestellt bei 90°C , zu.

Auch sind Polymere mit 40 oder 50 % Butadien im Prinzip nicht miteinander zu vergleichen. Jede Änderung der Roh- und Hilfsstoffe in einer Polymerisationsrezeptur, des Fahrregimes und der Herstellungstechnologie führt trotz gleicher Einsatzstoffe zu Produkten mit unterschiedlichen Eigenschaften. Diese Erkenntnis setzt sich auch in Beschreibungen von Patentanmeldungen immer mehr durch. Auch die Reinheit der Rohstoffe spielt eine nicht unbedeutende Rolle; bestimmte Verunreinigungen, schon in ppm-Konzentrationen, ergeben Produkte mit anderen Eigenschaften. Ausführlich wird auf diese Probleme in "Metallges. A.G. Mitt. Arbeitsbereich N.F." Heft 12 (1968) Seite 33 bis 45 und in "Pulp und Paper Magazine of Canada" vom 19. Dezember 1969 Seite 79 bis 88 eingegangen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, einen speziellen Verbundlatex herzustellen, der geeignet ist, Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung miteinander zu verbinden ohne Beeinträchtigung der Lösungsmittelbeständigkeit.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundlatex zu entwickeln, der den obigen Anforderungen genügt. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein Kopolymerisatlatex wie folgt hergestellt wird:

In wäßriger Emulsion werden 53 bis 54 Gew.% 1,3-Butadien, 42 bis 43 Gew.% Acrylnitril, 3 bis 4 Gew.% Monocarbonsäure bzw. ein Gemisch von Monocarbonsäuren in Anwesenheit eines Emulgatorgemisches aus 14 bis 17 Teilen eines anionogenen Emulgators und 83 bis 86 Teilen eines Gemi-

sches von nichtionogenen Emulgatoren und weiteren bekannten Polymerisationshilfsstoffen so polymerisiert, daß 20 bis 25 % der Monomeren mindestens 120 min unter 65 °C umgesetzt werden und die restliche Menge der Monomeren bei 64 bis 66 °C allmählich so dosiert wird, daß der Druck pro 15 min nicht mehr als 0,02 mPa zunimmt und nach maximal 24 Stunden alle Monomeren umgesetzt sind.

Die angeführten Mengenangaben und Reaktionsbedingungen sind von wesentlicher Bedeutung für die erfindungsgemäße Herstellung des Verbundlatex. Abweichungen bei den Monomeren und/oder Reaktionsbedingungen führen zu Produkten, die wesentliche Nachteile im Vergleich mit dem erfindungsgemäßen Produkt aufweisen. So führen höhere Mengen Butadien zu einer Verschmierung der Verbundschichten, eine niedrigere Acrylnitrilmenge zu einer Verschlechterung der Beständigkeit gegen Lösungsmittel, ein höherer Acrylnitrilgehalt zu Sprödigkeit. Eine Abweichung des Emulgatorgemisches kann zu erhöhter Aufladung oder zu einer anderen Teilchengröße bzw. Teilchengrößenverteilung führen, die wiederum die Adhäsion und Kohäsion negativ beeinflussen. Ein anderes Temperaturfahrr regime führt zu Produkten mit völlig anderen Eigenschaften. So führen niedrigere Temperaturen zu einem zu niedrigen Vernetzungsgrad und zu hohen Temperaturen zu einem unvollständigen Acrylnitrileinbau, wodurch eine schlechtere Lösungsmittelresistenz und ein zu hoher Restacrylnitrilgehalt bewirkt wird. Dadurch wird eine weitere Verfahrensstufe zur Entfernung des giftigen Acrylnitrils erforderlich.

Beispiele anionogener Emulgatoren für das erfindungsgemäße Verfahren sind höhere Fettsäuren, Harzsäuren, höhere Fettalkoholsulfate, höhere Alkylsulfonate und Alkylacrylsulfonate sowie deren Kondensationsprodukte mit Form-

aldehyd, höhere Hydroxyalkylsulfonate, Salze der Sulfobernsteinsäureester und sulfatierte Ethylenoxidaddukte. Als nichtionogene Emulgatoren können z.B. die bekannten Umsetzungsprodukte des Ethylenoxids mit Fettalkoholen, mit Fettsäuren sowie deren Amiden und Alkylphenolen, wie Isononylphenol, Anwendung finden. Ferner können die Umsetzungsprodukte des Ethylenoxids mit Alkylmerkaptanen und Alkylthiophenolen oder analoge Umsetzungsprodukte veretherter oder veresterter Polyhydroxyverbindungen, wie Sorbitmonostearat, eingesetzt werden. Auch Blockcopolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid können verwendet werden.

Als Initiatoren eignen sich anorganische Peroxy-Verbindungen wie Wasserstoffperoxid, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxydisulfat, Peroxycarbonate und Boratperoxyhydrate, ferner Peroxyverbindungen wie Acylhydroperoxide, Diacylperoxide, Alkylhydroperoxide, Dialkylperoxide und Ester wie tert.-Butylperbenzoat.

Ausführungsbeispiele

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Verbundlatex wird anhand von Beispiel 1 erläutert. Beispiel 2 dient als Vergleich mit dem Stand der Technik.

Beispiel 1

In einem 35 l-Polymerisationsbehälter werden 15,6 l destilliertes Wasser, 145 g Natriumsulfat, 6 g Ethylen-diamintetraessigsäure, 60 g Natriumlaurylsulfat, 370 g Nonylphenoxypolyethoxyethanol mit 9 Ethoxygruppen, 465 g Methacrylsäure, 100 g Acrylsäure, 20 g Dodecylmerkaptan, 1256 g Acrylnitril, 1570 g Butadien und 30 g Kaliumpersulfat 150 min bei ca. 60 °C gerührt, wonach bei 65 °C ohne eine wesentliche Druckerhöhung allmählich eine Mischung aus 80 g Dodecylmerkaptan, 5030 g Acrylnitril und 6287 g Butadien zugegeben wird. Nach 22 Stunden waren alle Monomeren umgesetzt.

Beispiel 2

(Stand der Technik; nicht erfindungsgemäß)

In einem 35 l-Polymerisationsbehälter werden 15,6 l Kondensat, 145 g Natriumsulfat, 6 g Ethylendiamintetraessigsäure, 110 g Natriumsulfat, 120 g Nonylphenoxypolyethoxyethanol, 465 g Methacrylsäure, 100 g Acrylsäure, aber auch 15 % einer Mischung, bestehend aus 100 g Dodecylmerkaptan, 6286 g Acrylnitril und 7857 g Butadien mit 30 g Kaliumpersulfat, vorgelegt und ca. 30 min bei 65 °C anpolymerisiert, wonach innerhalb von 12 Stunden die restliche Menge Monomergemisch allmählich zugefahren wurde. Nach Ende der Zugabe wurde noch ca. 8 Stunden nachreagiert bis keine wahrnehmbare Reaktion mehr stattfand.

Beide Laticas wurden unter gleichen Bedingungen analysiert und geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

<u>Tabelle 1</u>	<u>Beispiel 1</u>	<u>Beispiel 2</u>
Gesamtfeststoff - %	47,6	45,1
Restmonomergehalt - %	unter 0,05	0,93
Viskosität mPa-s (Höpper)	12,9	13,2
Trennkraft (Naß) P	310	120
Zugfestigkeit mPa	52	47
Zugfestigkeit nach 24 Stunden in Perchloräthylen mPa	28,9	12,4

Beide Latices wurden nach bekannten Verfahren mit 40 % Kreide verschäumt und geprüft; die Ergebnisse folgen in Tabelle 2.

Tabelle 2

Beispiel 1

Beispiel 2

Trennkraft (Naß) P	220	55
Zugfestigkeit mPa	38	17
Zugfestigkeit nach 24 Stunden in Perchloräthy- len mPa	19,7	4,3

Aus den Ergebnissen sowohl der reinen Filme als auch der geschäumten Schichten gehen die hervorragenden Eigenschaften des erfindungsgemäßen Verbundlatex hervor.

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung eines Verbundlatex durch Emulsionspolymerisation von

53 bis 54 Gew.% Butadien,

42 bis 43 Gew.% Acrylnitril,

3 bis 4 Gew.% Monocarbonsäure in Anwesenheit bekannter Polymerisationshilfsstoffe in wäßriger Phase, gekennzeichnet dadurch, daß:

als Emulgator ein Gemisch aus 14 bis 17 Teilen eines anionogenen und 83 bis 86 Teilen eines nichtionogenen Emulgators eingesetzt wird, 20 bis 25 % der Monomeren mindestens 120 min unter 65 °C umgesetzt werden und die restliche Menge der Monomeren bei 64 bis 66 °C allmählich so dosiert wird, daß der Druck pro 15 min nicht mehr als 0,02 mPa zunimmt und nach maximal 24 Stunden alle Monomeren umgesetzt sind.