

(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

211 792

Int.Cl.³ 3(51) C 08 F 2/22

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F/ 2449 442

(22) 17.11.82

(44) 25.07.84

(71) VEB CHEMISCHE WERKE BUNA; SCHKOPAU, DD

(72) STEFFERS, FRANS, DIPL.-CHEM.; HAEUSSLER, GERHARD, DIPL.-CHEM., DD;

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CARBOXYLLATEX

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Carboxyllatices durch Zulaufpolymerisation, die trotz der diskontinuierlichen Herstellung eine große Reproduzierbarkeit aufweisen. Die hohe Reproduzierbarkeit wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß neben dem Monomerenzulauf eine getrennte Lösung von ungesättigten Carbonsäuren laufend zugegeben wird, wodurch die am Anfang der Reaktion vorhandene Oberflächenspannung innerhalb ± 2 Dyn/cm konstant gehalten wird. Solche Latices sind insbesondere geeignet für Veredlungszwecke von Konsumgütern mit besonderen Gebrauchswerteigenschaften.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Carboxyllatex

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Carboxyllatex mit vorbestimmter Oberflächenspannung durch Zulaufemulsionspolymerisation insbesondere auf Basis von Butadien-1,3, ungesättigten Carbonsäuren und Styrol. Die erfindungsgemäß hergestellten Latices sind für spezielle Anwendungsgebiete, z. B. für Veredlungszwecke des Endproduktes, also überwiegend Konsumgüter, geeignet, wo besondere Gebrauchswerteigenschaften gefordert werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Überlicherweise werden bei der konventionellen Emulsionspolymerisation die Monomeren in Gegenwart eines freie Radikale liefernden Initiators und eines Emulgiermittels polymerisiert.

Weiter ist es bekannt, daß durch Variierung der Monomeren und/oder durch die Copolymerisation von kleineren Mengen Monomeren mit funktionellen Gruppen, wie z. B. ungesättigter Carbonsäuren, sehr verschiedene wertvolle Eigenschaften erreichbar sind.

In den letzten Jahren hat sich immer mehr die Produktion von sogenannten Speziallatices durchgesetzt. Solche Latices dienen unter anderem zur Herstellung von Überzügen, Imprägnierungen, Verklebungen oder als Bindemittel für Streichmassen auf den unterschiedlichsten Materialien, wie z. B. Papier, Leder, Textilien oder Metall. In Abhängigkeit des Einsatzgebietes, des Endproduktes und insbesondere auch der Verarbeitungsweise, wie Anwenderrezeptur und Verarbeitungsmaschinen, werden an solche Latices oft die unterschiedlichsten Forderungen gestellt, um einen bestimmten oder mehrere bestimmten Gebrauchswerteigenschaften zu erreichen. Da die Endprodukte meist Konsumgüter sind und der Mode entsprechen müssen, ist es verständlich, daß solche Speziallatices meistens "maßgeschneidert" sind und im Vergleich mit den sogenannten Massenprodukten nur in begrenzter Menge und daher nur in diskontinuierlichen Verfahren produziert werden.

Zahlreiche Veröffentlichungen sind daher bekannt, die spezielle Herstellungsmethoden oder besondere Mischungen von Monomeren beschreiben, die dem Latex sehr spezielle Eigen-

schaften verleihen. Verfahren der Zulaufpolymerisation werden von Williams, H. L., in Schildknecht, C. E. (ed.) "Polymer Processes" New York, Interscience Publishers Inc. 1956 beschrieben. Erfahrungsgemäß können jedoch bei einem diskontinuierlichen Verfahren sehr kleine Abweichungen der Parameter, z. B. der Aufheizgeschwindigkeit, des Reaktionsdruckes, der Rühr- und Zulaufgeschwindigkeit der Monomermischung zu größeren Eigenschaftsänderungen der Polymerisate führen. Auch minimale Verschiebungen im Phasenverhältnis Wasser : Kohlenwasserstoffe führen oft zu enormen Veränderungen der Gebrauchswerteigenschaften, obwohl die Standardmessungen der allgemeinen physikalischen Daten keine Unterschiede aufweisen. Da die Gebrauchswerteigenschaften jedoch erst beim Endprodukt erkennbar werden oder frühestens bei der Verarbeitung sich abzeichnen, kann dies zu großen Verlusten führen. Da die Verarbeitungsgeschwindigkeiten mit den immer schneller laufenden Maschinen zu einem enormen Produktionsausstoß führen, ist es verständlich, daß immer stärker nach Methoden gesucht wird, die geforderten Gebrauchswerteigenschaften für eine bestimmte Anwendung oder Verarbeitung zu gewährleisten.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, Carboxyllatices mit bestimmten festgelegten Gebrauchswerteigenschaften reproduzierbar herzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Carboxyllatex mit bestimmten Gebrauchswerteigenschaften reproduzierbar diskontinuierlich mittels Zulaufpolymerisation zu entwickeln.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die zu Beginn der Reaktion vorhandene Oberflächenspannung des Latex während der gesamten Polymerisationsdauer praktisch konstant gehalten bzw. nach Wunsch geändert wird. Dies wird durch einen getrennten Zulauf der ungesättigten Carbonsäuren erreicht. Bevorzugt werden wäßrige Lösungen ungesättigter Carbonsäuren, wobei die Dosierung der Monocarbonsäuren Acrylsäure oder Methacrylsäure kein Problem ist. Durch die Zugabe in verdünnter Form ist eine genaue Regulierung einfacher. Für Dicarbonsäuren kann eine geeigneten Lösungsform gewählt werden. So kann z. B. Fumarsäure in Wasser mit etwas Natriumbicarbonat gelöst werden, welcher Elektrolyt vielfach in Polymerisationsrezepturen angewendet wird.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß die Oberflächenspannung während der Reaktion durch den Säureanteil im Reaktionsmedium beeinflusst wird. In Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad in der wäßrigen Phase nimmt die Oberflächenspannung ab. Diese überraschende Feststellung wird gemäß der Erfindung benutzt, um bei der Herstellung carboxylierter Latices eine bestimmte gewünschte Oberflächenspannung einzuhalten.

Es stellte sich heraus, daß der Bildung von Grob- und Feinkoagulat und auch der Bildung von Stippen, eine Nebenerscheinung bei der Polymerisation carboxylierter Latices, weitestgehend vorgebeugt werden kann, wenn man die großen Schwankungen während der Polymerisation durch eine Regulierung der Carboxylgruppenhaltigen Monomeren ausgleicht.

Es wurde weiter gefunden, daß die Ausbildung von Koagulat nicht davon beeinflusst wird, wenn aus bestimmten Gründen

bei Ende der Zugabe der Monomeren noch nicht alle Carbonsäuren zugegeben sind. In diesem Falle muß die Zulaufgeschwindigkeit der Carboxylmonomeren unter Aufrechterhaltung der bisherigen Oberflächenspannung bis zum Schluß normal weiter beibehalten werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Latices zeigen eine überraschende mechanische und chemische Stabilität, und am Ende der Reaktion tritt kein oder nur sehr wenig Koagulat auf.

Aus der erhöhten Festigkeit der Filme dieser Latices im Vergleich mit Latices, die mit gleichen Komponenten gemäß dem Stand der Technik hergestellt wurden, ist ersichtlich, daß auch eine bessere Einpolymerisation der Carboxylgruppen stattfindet. Somit ist es möglich, mit weniger carboxylgruppenhaltigen Monomeren die gleichen Eigenschaften der Latices zu erreichen und außerdem weniger Koagulat- oder Stippenbildung in Kauf nehmen zu müssen, wobei die Latexstabilität höher ist.

Die Polymerisation wird erfindungsgemäß als eine Zulaufpolymerisation durchgeführt. Hierbei wird in eine wäßrige Phase mit oder ohne einen Teil der Monomeren die restliche Menge der Monomeren als Gemisch allmählich zugefahren. Weiter ist es möglich, auch weitere Hilfsstoffe, wie Initiator bzw. Katalysator, Regler, Emulgatoren oder sonstige Substanzen gesondert oder in Mischung zuzufahren.

Polymerisiert werden 12 bis 56 Gew.-% eines offenkettigen aliphatischen konjugierten Diens, 0,5 bis 6 Gew.-% einer ungesättigten Carbonsäure oder eines Gemisches ungesättigter Carbonsäuren und ein Rest zu 100 % eines monoalkenylaromatischen Monomeren mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen.

Die Polymerisation wird bei einer Temperatur über 50 °C, vorzugsweise bei 65 bis 85 °C, doch nicht über 95 °C initiiert. Das Verhältnis Wasser : Monomere wird so gewählt, daß Latices mit einem Feststoffgehalt von über 40 %, vorzugsweise von 48 bis 58 Gew.-%, entstehen.

Bevorzugte Emulgatoren sind anionische oder Gemische von anionischen und nichtionischen Emulgatoren. Beispiele solcher Emulgatoren sind ausführlich in "Emulsions: Theory and Practice, 2nd. Edition, Paul Becher usw. Reinhold Publishing Corporation, New York, USA, Chapman & Hall Ltd. London" insbesondere auf den Seiten 210 bis 220 und 221 bis 226, beschrieben.

Als Beispiele für ungesättigte Säuren, die bei der Erfindung benutzt werden können, seien Acrylsäure, Itakonsäure, Methacrylsäure oder Fumarsäure oder ein Gemisch aus diesen Säuren angeführt. Ein Teil der Säure oder des Säuregemisches wird zur Einstellung des gewünschten Anfangs-pH-Wertes und der Oberflächenspannung verwendet. Der Rest wird den übrigen Monomeren zugemischt.

Die Bezeichnung "monoalkenylaromatische Monomere" steht für Monomere, bei denen die Alkenylgruppe direkt an einem aus 6 bis 10 Kohlenstoffatomen bestehenden aromatischen Kern hängt. Diese Monomeren können alkyl- oder halogensubstituiert sein. Beispiele für solche Monomeren sind Styrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol, Isopropylstyrol und o,p-Dichlorstyrol. Es können auch Mischungen dieser Monomeren verwendet werden. Auf Grund ökonomischer Überlegungen und der Fähigkeit, hervorragende Polymerisate zu bilden, werden Styrol und Vinyltoluol als monoalkenylaromatische Monomere bevorzugt. Als "offenkettige aliphatische konjugierte Diene" sind beispielsweise Butadien-1,3, 2-Methylbutadien-1,3,

1,3-Piperylen und andere Kohlenwasserstoffhomologe des Butadiens-1,3 und zusätzlich substituierte Diene, wie 2-Chlorbutadien-1,3, substituierte geradkettige konjugierte Pentadiene und gerad- und verzweigt-kettige Hexadiene zu verstehen. Wegen ihrer Fähigkeit, besonders gute Polymerisate zu bilden, sind Butadien-1,3 Kohlenwasserstoffe und insbesondere Butadien-1,3 bevorzugt.

Als Polymerisationskatalysatoren werden die üblicherweise bei der Emulsionspolymerisation verwendeten Katalysatoren, z. B. wasserlösliche Perverbindungen oder andere Verbindungen mit einem ähnlichen Zerfallmechanismus, benutzt. Beispiele für geeignete wasserlösliche Katalysatoren sind Wasserstoffperoxid und Kaliumpersulfat. Es können aber auch andere bekannte Katalysatoren einschließlich Komplexkatalysatoren, verwendet werden, wie die sogenannten Redoxkatalysatoren, die aus einer Kombination eines Oxydations- und eines Reduktionsmittels bestehen.

Die Erfindung soll nachstehend an Ausführungsbeispielen erläutert werden, aus denen die erfindungsgemäßen Vorteile ersichtlich sind. Dabei dienen die Beispiele 2 und 6 bis 8 dem Vergleich mit dem Stand der Technik. Tabelle 1 zeigt die Zusammenfassung der Ergebnisse aus Beispiel 1 und 2, die Tabelle 2 die Ergebnisse der Reproduzierbarkeitsversuche des erfindungsgemäßen Verfahrens und Tabelle 3 zum Vergleich die Reproduzierbarkeit eines Verfahrens gemäß dem Stand der Technik. In den nachfolgenden Beispielen sind die angeführten Teile (T) Gewichtsteile, sofern nichts anderes vermerkt ist.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einem 35-l-emaillierten Stahlautoklav mit Rührer und Thermostat werden vorgelegt:

- 88 T Kondensat
- 1 T Tetrachlorkohlenstoff
- 0,8 T Kaliumpersulfat
- 0,6 T Natriumlaurylsulfat
- 0,9 T Polyoxyethylen-Polyoxypropylen-Blockcopolymerisat Mol.-Gew. 6200
- 7 T Styrol
- 0,8 T Acrylsäure
- 6 T Butadien

Die Innentemperatur des Autoklaven wurde auf 75 °C gebracht und nach 20 Minuten mit der Dosierung einer Monomermischung, bestehend aus

- 54,8 T Butadien
- 44,2 T Styrol

begonnen.

Die Zugabe war nach 6,5 Stunden beendet. Gleichzeitig wurde eine 8%ige Lösung von 3 T Acrylsäure mit solcher Geschwindigkeit zugefahren, daß die Oberflächenspannung von 46 Dyn/cm während der ganzen Zugabezeit der Monomermischung innerhalb \pm 2 Dyn/cm blieb. Die Zugabe der Acrylsäurelösung war nach 7 Stunden und 10 Minuten beendet. Die Reaktion wurde noch weitere 4 Stunden bei 82 °C gehalten.

Beispiel 2

Gemäß dem Stand der Technik wurde mit gleichen Rohstoffen hinsichtlich Qualität und Menge ein Latex hergestellt, wobei jedoch die gesamte Menge Acrylsäure in der Monomermischung enthalten war mit Ausnahme von 0,8 T, die auch vorgelegt wurde. Die Zugabe war in 6 Stunden und 55 Minuten beendet. Die Reaktion wurde noch 6 Stunden bei 82 °C weitergeführt.

Tabelle 1

	Beispiel 1	Beispiel 2
Gesamtfeststoffgehalt %	50,2	49,1
Restmonomergehalt %	0,06	0,85
Filmfestigkeit mPa	5,4	1,7
mechanische Stabilität	gut	gut
Zinkoxidstabilität	über 300	140
Koagulat %	0,002	0,28
Stippen	keine	einige

Beispiel 3 bis 5

Zur Prüfung der Reproduzierbarkeit wurde Beispiel 1 dreimal wiederholt.

Tabelle 2

	Beispiel 3	4	5
Gesamtfeststoffgehalt %	50,1	50,2	50,1
Restmonomergehalt %	0,07	0,05	0,05
Filmfestigkeit mPa	5,3	5,4	5,4
mechanische Stabilität	gut	gut	gut
Zinkoxidstabilität	über 300	über 300	über 300
Koagulat %	0,062	0,001	0,0018
Stippen	keine	keine	keine

Beispiele 6 bis 8 (nicht erfindungsgemäß)

Beispiel 2 wurde dreimal wiederholt.

Tabelle 3

	Beispiel 6	7	8
Gesamtfeststoffgehalt %	49,7	49,0	48,8
Restmonomergehalt %	0,6	0,9	1,1
Filmfestigkeit mPa	1,8	1,4	1,3
mechanische Stabilität	gut	gut	unstabil
Zinkoxidstabilität	120	170	90
Koagulat %	0,3	0,45	0,5
Stippen	keine	einige	sehr viele

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von Carboxyllatex mit vorbestimmter Oberflächenspannung durch Zulaufemulsionspolymerisation von 12 bis 56 Gew.-% eines offenkettigen aliphatischen konjugierten Diens, 0,5 bis 6 Gew.-% einer ungesättigten Carbonsäure oder eines Gemisches von ungesättigten Carbonsäuren und einem Rest zu 100 % eines monoalkenylaromatischen Monomeren mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenspannung während des Zulaufes der Monomermischung durch einen gesonderten Zulauf der ungesättigten Carbonsäure reguliert und konstant gehalten wird.